

“고온개질기; 열가의수소생산기술”
A HIGH TEMPERATURE REFORMER;
It's application to gasification of carbonaceous wastes

김 현 영*

WAGATEC.COM-서울시 강남구 대치동 889-5. 상계리제센터 2004호

1. 서론

일반 화학에서 개질반응이라 함은 화학반응(3)~(6)(화학방정식)을 말한다. 개질반응은 열분해 반응이나 산화반응(소각, 연소) (1)~(2) 와 (7)~(8) 반응식과는 분리되어야 한다. 산화반응은 산소가 있어야하고, 개질반응은 물과 CO₂가 있어야 한다. 탄화물질(Carbonaceous substance)은 소각 및 연소에서 (1)~(2) 와 같이 산화하고, 개질반응에서는 탄화물질의 탄소와 수소가 CO와 H₂로 환원되는 반응을 말한다. 탄화물질은 1200°C 이상에서 개질되고, 그 이하에서는 아주 더디다는 것이 최근에 알려졌다⁽¹⁾. 여기에서 탄화물질은 모든 유기물질, 석탄, 합성수지 등이 포함된다. 더욱 많은 폐기물이 탄화물질에 속하고, 순수한 물질 뿐만 아니라 혼합물도 여전히 1200°C 이상에서 모든 탄소와 수소 원자가 증기 및 CO₂와 반응하여 CO와 H₂ 분자로 빠르게 환원된다. CO와 H₂가스 혼합물은 합성가스(syngas)로서 화학공업의 기초 물질이다. 개질반응에서는 소각이나 열분해와 달리 중간 생성물이 없다. 합성가스 외 다른 생성물이 없다. 고로 고질의 합성가스를 얻을 수 있다.

개질반응은 알려진지 100년이 넘고, 최근에는 '석탄가스화' 라는 주제 하에 활발한 연구가 계속 되어왔다. 개질반응 (3)~(6)은 환원반응으로서 흡열반응이다. 고로 반응속도가 더디고 상당한 activation energy를 가지고 있어 꽤 고온에서 일어난다. 개질반응을 지속하기 위해서는 이러한 열역학적 조건이 충족되어야 한다. 최근에 처음으로 Rate vs Temperature data가 아래 <도1>과 같이 측정되었다⁽¹⁾. 개질반응은 1200°C 이상에서 촉매 없이 반응이 빠르게 일어난다. 개질대상 물질도 다양하다. 기체, 액체 및 고체를 포함하여 모든 탄소와 수소 원자는 CO와 H₂로 환원된다. 지금까지의 연구 실험들을 보면 이 열역학적 조건이 충족되지 못하였기 때문에 지속적인 개질반응을 구하지 못했다. 촉매를 써서 좀 낮은 온도에서 성공한 예도 있지만 제한된 환경에서 이루어졌다(메탄가스에 제한되었고, 촉매를 쓰기 때문에 액체와 고체는 적용되지 않는다. 촉매는 빨리 탄소로 포장 [carbon poisoning] 되기에 효율도 저하되고 자주 바꾸어 주어야 한다). 첫째 과제는 개질반응로를 1200°C 이상으로 올리는 것이다. 그러나 제철소, 용광로 외 몇몇 정유소를 제외하고는 성공하지 못하였다.

2000년에 저자(KR Patent 0391121/US Patent 6,790,383 B2)는 syngas(CO+H₂)를 반응 (7)~(8)과 같이 개질로에 연통되어 있는 syngas 버너에서 연소하여 발생하는 초고온

(>2000°C)의 H₂O와 CO₂ 가스를 개질로 내로 주입하여 로 온도를 1200°C 상하로 자유롭게 설정할 수 있게 하였다. 그런 환경에서는 개질반응 (5)~(6)이 <도1> 에서 보여주듯이 쉽게 진행된다. >1200°C에서 H₂O와 CO₂ 가스는 모든 탄소와 수소 원자를 CO와 H₂분자로 환원시킨다. <도2>의 개질기에서는 산소가 환원반응로 안으로는 일절 주입되지 않는다. Syngas burner에 투입된 산소는 syngas를 소각하는데 완전히 소모된다. 산소가 없는 상태에서 유기폐기물을 개질하면 합성가스 외에 산화된 이차 오염 물질이 생성되지 않는다.

<도2>의 개질기에서는 폐유기물을 안전하게 가스화하여 생산되는 합성가스를 화학반응 (9)를 거침으로서 수소가스와 CO₂ 가스로 변한다. 수소가스와 CO₂ 가스를 분리함으로써 수소가스가 생산된다. 합성가스 버너에서 수소가스 하나를 연소한 열로서 수소가스 세 개를 얻게 되므로 외부의 에너지 주입없이 열가로 수소가스를 생산할 수 있다. 생산량도 많고, 반응로도 간단하다. feed stock이 광범위 하다. 석탄가스화는 물론이고, 폐합성수지 및 폐유 등등이 좋은 feed stock이 된다.

2. 실험

<도2> 고온 개질기를 점화할 때는 syngas(또는 수소가스)와 산소를 syngas burner 안에서 18번 구멍을 통해서 점화한다. feed stock은 고체나 액체 유기물을 하부에서 screw press feeder를 통해서 개질로 안으로 주입시킨다. syngas가 점화되면 고온의 H₂O와 CO₂가 생성되고 개질로 안으로 이동하면서 '로'의 내부의 온도가 상승하기 시작한다. '로'의 내부 온도가 ~1000°C 가까이 되면 4번 출구에서 수소가스가 검출되고 검은 연기(free carbon)가 같이 나온다. '로' 온도가 계속 상승하여 1200°C를 넘으면 검은 연기가 없어지고 CO가스가 검출된다. 즉 이 시점에서 개질반응이 완료되는 것이다. <도1>은 4번 출구의 가스 배출량과 개질로 온도를 측정된 data를 plot 한 것이다. >1200°C에서 개질반응의 급격한 변화가 일어나고 있는 것을 보여준다. stock feed의 종류에 상관없이 모든 탄화 물질(carbonaceous material)은 일률적으로 <도1>의 현상을 나타낸다. 즉 Reforming reaction mechanism의 마지막 반응이 C+H₂O 이고, 이 반응이 >1200°C 이상에서 일어난다. <도2>에서 개질로의 내부 구조는 ceramic lining이다. ceramic lining과 외부 steel case 150mm 두께의 단열벽은 castable mold로서 조성되었다. 2주 정도의 상온 setting time이 지나면 아주 견고하고 상온에서 ~1500°C 까지 몇 번이고 온도 변화가 있어도 thermal cracking이 일어나지 않고 잘 견딘다.

<도3>은 연료전지를 위한 소형개질기의 모형이다.

<도2>에서 합성가스와 산소를 합성가스 버너에 주입시켜 산화반응을 하지 않고, 연료전지의 전해질과 산소를 통하여 합성가스를 산화시키면 연료전지에서 생산된 전력 일부를 사용하여 환원반응로를 1200°C를 유지하면 되기 때문에 2~3리터의 병 크기로 제작 될 수 있다고 본다. 자동차 또는 가정용으로 편리하다. 이 개질기술은

촉매가 필요 없기 때문에 개질 효율이 월등하고 촉매 때문에 일어나는 모든 문제점이 없다. 그리고 기체뿐만 아니라 액체/고체도 쓸 수 있어 편리하다.

3. 결론 및 고찰

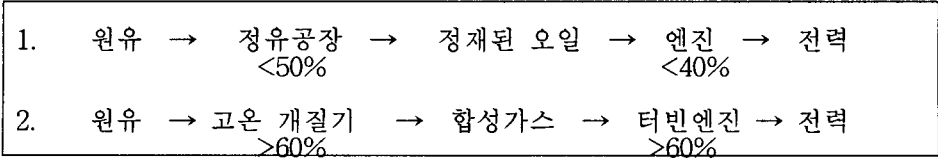
1) 개질반응의 마지막 단계는 $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ 반응으로서 이 반응은 $1200^\circ C$ 에서 <도1>과 같이 급격하게 일어난다. 개질로의 내부 온도가 $>1200^\circ C$ 가 되지 않으면, 개질반응은 일어나지 않는다. 모든 탄화물질(carbonaceous material)은 $>1200^\circ C$ 에서 개질된다. $1200^\circ C$ 이하에서는 열분해 및 기타 반응이 일어나지만 $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ 반응은 일어나지 않는다. 예를 들어 CH_4 가스를 $900^\circ C$ 이하에서 여러 가지 metallic 촉매를 이용하여 열분해에 의한 H_2 가스는 탐지할지 모르나 개질반응은 일어나지 않는다. '로' 안에 남은 free carbon을 처분하지 못한다. free carbon이 metallic 촉매의 표면을 빠르게 coating 하기 때문에 자주 교환해주어야 하는 문제가 발생한다. 촉매를 재생시키는 데는 바로 $>1200^\circ C$ 에서 H_2O 와 반응하는 것이다.

2) <도2>의 개질기는 합성가스와의 산소가 반응하여 생성되는 고온($>2000^\circ C$)의 H_2O 와 CO_2 가 개질로의 내부온도를 $>1200^\circ C$ 로 유지하기 때문에, 산소가 일절 주입되지 않는다. 고로 폐유기물을 가스화 하였을 때 폐유기물이 산화되어 이차오염 물질을 생성하지 않는다. 폐유기물(유해물질 포함)을 안심하고 가스화 하여 재자원화 할 수 있는 방법이다.

3) 개질 반응을 사용하여 수소가스를 생산한다고 보고, 화학식 (5)와 (7)을 사용하면 ($-CH_2-$) 하나를 가지고 H_2 세개를 만든다. 필요한 열은 H_2 하나를 화학식 (7)에서 충당한다. 그러면 수소생산량의 1/3만 syngas 버너에서 태우면 되는 것이다. 특히 폐유나 폐플라스틱을 feed stock으로 사용했을 때 환경 부담금 까지 받는다면 원하는 마이너스 아니겠는가? 이렇게 염가로 수소가스를 생산하는 방법은 없다.

4) New energy paradigm:

위에서 설명한 개질반응은 화석연료에서 고품질의 에너지를 추출하는데 가장 효율적인 화학반응이다. 화석연료에서 합성가스($CO+H_2$)로 전환하는데 30~40%의 화석연료가 소모된다. 이에 비교해서 재래식 원유를 정제 하는 데는 >50%의 원유 소모가 필요하다. 다음 합성가스에서 동력을 얻는데 터빈 엔진을 사용한다면, 그 효율은 >70%에 달할 수 있지만, 정유를 사용하면 <40%밖에 얻지 못한다. 만일 미국 텍사스에서 oil이 오늘 발견 되었다면 틀림없이 오늘의 정유공장을 거치지 않고, 일차적으로 전부 합성가스화 하여 모든 필요한 연료들이 합성되었을 것이고, 가스터빈 엔진을 사용하여 전력생산이 이루어졌을 것이다. 현재의 정유 과정에서 경제성이 없는 원유들도 개질 반응에서는 유효한 원유들이 많이 방치되어 있다. 개질 가능한 화석연료의 폭을 더욱 넓힐 수 있다.



5) 신재생 에너지

수소가스를 단순한 열에너지로 활용하였을 때, 그리고 폐 고체 합성수지물을 가스화 한다고 하였을 때 대체에너지 효과를 계산하면(환경부 2003년 통계자료에서 년 폐 합성수지, 폐 플라스틱류는 1,000만 톤에 달한다) 이 양 중에서 10%만 수거되어 가스화 한다면,

<p>1.0ton의 PE(-CH₂-)는 3H₂(429kg=4.8x10⁶L=4.8x10³m³)를 발생한다. q(1.0m³ H₂ gas)=2,597kcal (1.0ton의 PE)=12.46x10⁶ kcal(TOE=10⁴kcal=1.0 드럼 오일) =1.2x10³ TOE</p>

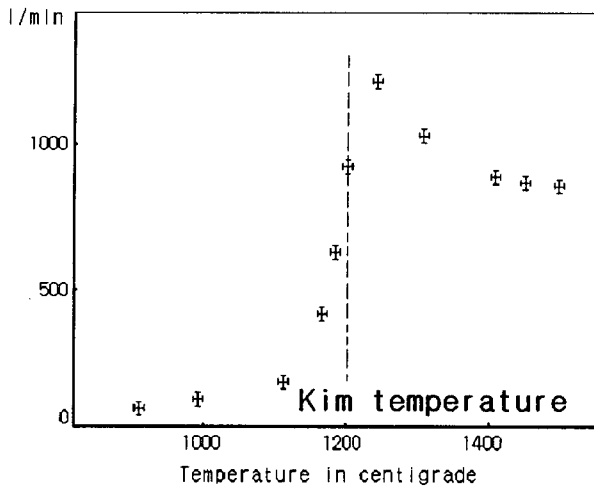
(10x10⁴톤)x(1.2x10⁴TOE/톤)=1.2x10⁹TOE

(우리나라 년 에너지 소비량은 2.08x10⁸TOE)에 비교해 보십시오.

환경부 통계가 좀 빗나갔다고 생각해도, 이 결과는 엄청난 것입니다.

<도1> Total gas output measured with a gas flowrate meter

Int'l. J. of Hydrogen Energy, Vol. 28/11, pp.1179~1186)

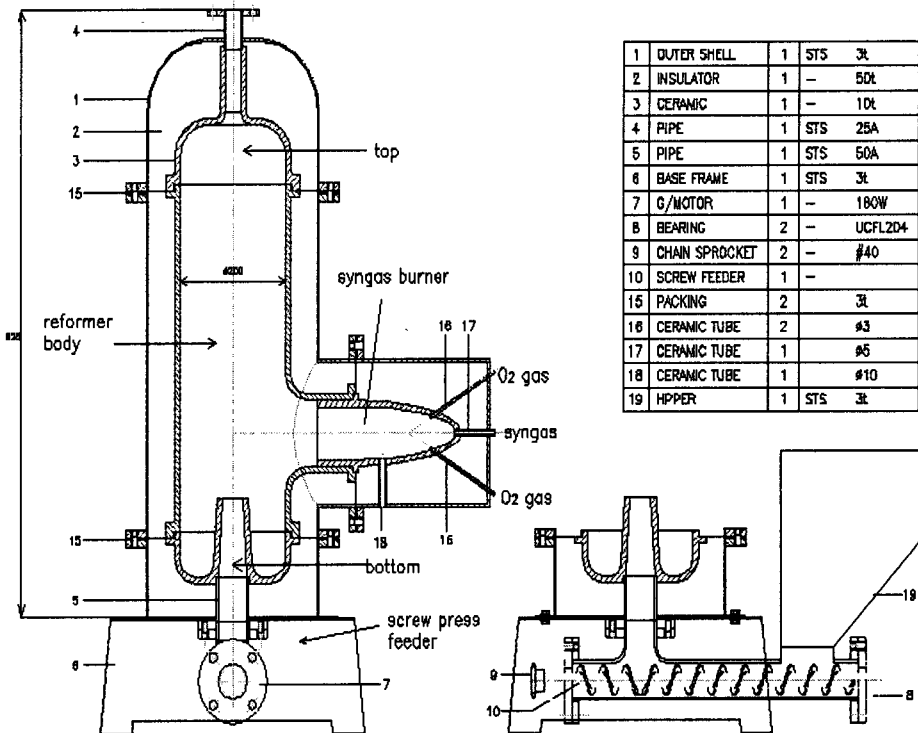


<화학방정식>

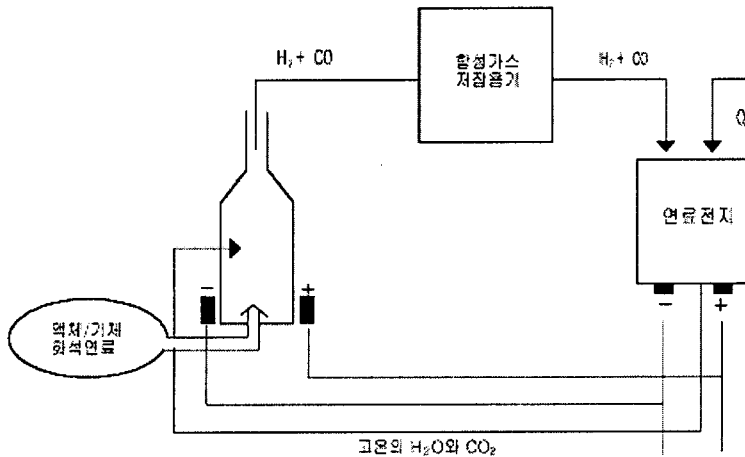
	$\Delta H(25^{\circ}\text{C})\text{KJ/mol}^5$
(1) $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-393.51
(2) $(-\text{CH}_2)_n + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	*-802.61
(3) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131.28
(4) $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	172.45
(5) $(-\text{CH}_2)_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	*205.80
(6) $(-\text{CH}_2)_n + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$	*246.97
(7) $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-241.81
(8) $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-282.98
(9) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-41.17

('*' = in the case of CH_4)

<도2> 고온개질기



<도3>



<참 고>

- * 미주리대 물리화학 명예교수, khy@wagatec.com
- 2nd i-CIPEC [International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control], (2002.09.05) Jeju, S. Korea
- 6th NESC [International Conference on New Energy Systems and Conversions] (2003.11.9~13) BEXCO, Busan, Korea
- ⁽¹⁾ Int'l J. of Hydrogen Energy, vol.28/11, pp.1179 -1186. 2003
- 수소연료전지 공동심포지움 (2004/06/18) 연세대학교 공학원
- 한국폐기물학회 추계학술발표 (2004/11/11~12) 부경대
- KR Patent 0391121(2003/06/30), - US Patent 6,790,383 B2(2004/09/14)
- KR 10-2005-0026655(2005/03/30), -US11/100,764(2005/04/06)
- 2005-112080JP(2002/08/12), 2002-549811JP(2005/04/08)
- 01804839.0CN(2002/08/12), 200510064773.7CN(2005/04/11)
- 05252260.4EU(04/11/2005)