

CO₂ 원천분리 수소 제조 공정을 위한 이동층 반응기의 개념 설계 및 수력학적 특성박동규[†], 조원철^{†,‡}, 서명원[†], 고강석[†], 김상돈^{†*}, 강경수[†], 박주식[†][†]카이스트 생명화학공학과 에너지환경 연구센터

305-701 대전시 유성구 과학로 335

[‡]한국에너지기술연구원 수소제조 연구센터

305-343 대전시 유성구 가정로 152

(2011년 2월 22일 접수; 2011년 3월 8일 수정본 접수; 2011년 3월 10일 채택)

Conceptual Design and Hydrodynamic Properties of a Moving Bed Reactor for Intrinsic CO₂ Separation Hydrogen Production ProcessDong Kyoo Park[†], Won Chul Cho^{†,‡}, Myung Won Seo[†], Kang Seok Go[†],
Sang Done Kim^{†*}, Kyoung Soo Kang[†] and Chu Sik Park[†][†]Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Energy and Environment Research Center,

Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 335 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

[‡]Hydrogen Production Research Center, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received for review February 22, 2011; Revision received March 8, 2011; Accepted March 10, 2011)

요약

CO₂ 원천 분리 수소제조 반응시스템은 금속 산화물의 산화/환원 반응을 이용하여 기존의 수증기-메탄 개질 반응을 3단계의 반응시스템으로 분리함으로써 메탄 연소 시 발생하는 CO₂를 원천적으로 분리함과 동시에 고 순도 수소를 별도의 후단 공정 없이 직접 생산해 내는 신 개념의 수소 생산 기술이다. 반응 시스템은 크게 연료(즉, CH₄)가 공급되는 연료반응기(FR: Fuel Reactor), 수증기가 공급되는 수증기반응기(SR: Steam Reactor) 및 공기가 공급되는 공기반응기(AR: Air Reactor)로 구성되며, 다른 반응기와 비교하여 반응 매체의 전환율과 선택도를 높이기 위하여 긴 체류 시간을 확보할 수 있는 두 개의 이동층(FR, SR)으로 구성되었다. 본 연구에서는 200 L/h의 수소를 생산할 수 있는 매체 순환식 이동층 반응기 제작을 목적으로 수소 발열량 기준 0.55 kW급 이동층 반응기의 개념 설계 및 cold model을 설계 제작하고 주요 운전 변수에 따른 수력학적 특성을 결정하였다. 개념 설계 결과 원하는 매체 전환율을 얻기 위해 필요한 고체 순환 속도 범위(20~100 kg/m²s)를 결정하였다. Cold-model 실험 결과, loop-seal의 유속이 증가함에 따라 고체 순환 속도가 증가하였으며 이를 통하여 고체 순환 속도 조절이 가능하였다. 반응 시스템의 안정적인 조업을 위해서는 이동층(FR, SR) 조업 조건을 최소 유동화 속도 부근으로 유지하는 것이 좋은 것으로 나타났다. 이동층 내 고체 체류량은 기상 유속 및 고체 순환 속도 증가에 따라 감소하였다. 본 연구를 통하여 조업 조건에서 개념 설계에서 원하는 고체 순환 속도 및 흐름 특성을 얻을 수 있음을 확인하였다.

주제어 : CO₂ 원천분리, 수소제조공정, 개념 설계, 이동층, 수력학

Abstract : The intrinsic CO₂ separation and hydrogen production system is a novel concept using oxidation and reduction reactions of oxygen carrier for both CO₂ capture and high purity hydrogen production. The process consists of a fuel reactor (FR), a steam reactor (SR) and an air reactor (AR). The natural gas (CH₄) is oxidized to CO₂ and steam by the oxygen carrier in FR, whereas the steam is reduced to hydrogen by oxidation of the reduced oxygen carrier in SR. The oxygen carrier is fully oxidized by air in AR. In the present study, the chemical looping moving bed reactor having 200 L/h hydrogen production capacity is designed and the hydrodynamic properties were determined. Compared with other reactors, two moving bed reactors (FR, SR) were used to obtain high conversion and selectivity of the oxygen carrier. The desirable solid circulation rates are calculated to be in the range of 20~100 kg/m²s from the conceptual design. The solid circulation rate can be controlled by aeration in a loop-seal. To maintain the gas velocity in the moving beds (FR, SR) at the minimum fluidization velocity is found to be suitable for the stable operation. The solid holdup in moving beds decrease with increasing gas velocity and solid circulation rate.

Keywords : Intrinsic CO₂ separation, Hydrogen production process, Conceptual design, Moving bed, Hydrodynamics

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimsd@kaist.ac.kr

1. 서론

수소는 암모니아, 메탄올 및 석유화학 제품생산을 위한 대규모 산업용 및 화학공정용 원료로 사용되어왔으나, 최근 연료전지를 이용한 수송 및 발전 기술의 진보와 더불어 화석연료를 대체할 친환경적 연료로써 그 가치가 매우 주목받고 있다. 전 세계적으로 수소의 생산은 약 96%가 화석연료 개질에 의존하고 있으며, 나머지는 전기분해 방식을 통해 생산되고 있다. 이 가운데 가장 큰 비중을 차지하고 있는 천연가스 개질을 통한 수소제조 방식은 경제성 평가를 통해 가장 경제적인 대용량 수소제조 공정으로 분석되어 이미 상업화 되어 있다. 하지만, 재생에너지를 이용한 물 전기분해의 경우 아직 경제성이 낮아 2030~2040년경에 실용화에 진입할 것으로 예측하고 있다. 따라서 단기적인 수소에너지 공급 초점은 석탄과 천연가스 그리고 바이오매스의 개질 방식을 이용한 수소제조가 구체적으로 활용될 것으로 예측하고 있다[1].

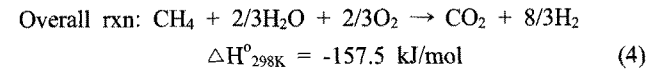
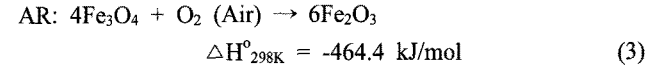
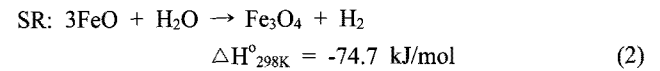
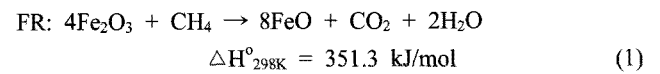
수증기 메탄 개질(SMR: Steam Methane Reforming)에 의한 수소제조는 탈황, 수성가스전환 반응(WGS: Water-Gas Shift reaction), 고 순도 수소생산을 위한 분리 및 정제, CO₂ 분리 및 Ni 촉매 표면의 카본 침적의 문제로 인하여 공정의 효율 및 수소 생산성이 저해되고 있다. 특히, 수성가스 전환 반응과 수소 분리 및 정제 공정은 전체 공정비용의 약 30%에 달하는 큰 비중을 차지하기 때문에 기존 반응공정의 개선을 통한 비용절감이 요구된다[2]. 현존 기술에 의한 CO₂ 포집 비용은 50~60 €/ton이며 이를 20~30 €/ton, 90% 포집을 정도로 얻을 수 있는 기술 개발이 요구된다[3].

따라서 천연가스를 원료로 한 스팀 개질 기술은 현재까지 보유한 기술 및 인프라를 통해 대량의 수소생산이 가능하지만 CO₂의 분리 및 회수로 인한 비용의 증가는 중·장기적인 관점에서 이를 개선하기 위한 공정 기술개발이 요구된다.

본 연구에서 개발하고자 하는 CO₂ 원천 분리 수소제조 반응시스템은 금속 산화물의 산화/환원 반응을 이용하여 기존

의 스팀메탄 개질 반응을 3단계의 반응시스템으로 분리함으로써 메탄 연소 시 발생되는 CO₂를 원천적으로 분리함과 동시에 고 순도의 수소를 후단 공정 없이 직접 생산해 내는 신개념의 수소 생산 기술이다. 시스템에서 배출되는 물질은 H₂O, 순수한 CO₂ 및 H₂ 뿐이므로 전체 시스템의 zero-emission 구현 가능과 CO₂ 원천분리 및 고 농도 수소제조에 응용 가능하다.

CO₂ 원천 분리 수소제조 반응시스템은 공정 구성에 따라 크게 연료(메탄)가 공급되는 연료반응기(FR: Fuel Reactor), 스팀이 공급되는 스팀반응기(SR: Steam Reactor) 및 공기가 공급되는 공기반응기(AR: Air Reactor)로 구성되며, 산소공여 입자(금속산화물)가 이러한 반응기 사이를 반복적으로 순환하는 구조를 가진다. 금속산화물은 먼저 FR에서 메탄에 의해 환원되고 SR에서 수증기와 반응하여 재 산화된다. 이때 FR에서는 메탄의 연소 생성물로서 CO₂와 H₂O가 발생하며 SR에서는 water splitting에 의한 수소가 생성된다. 그리고 금속산화물에 따라 Figure 1과 같이 SR 이후에 AR를 추가적으로 배치하여 공정상에 필요한 열을 회수할 수 있다. 각 반응기 내 화학 반응의 물질 수지와 표준 엔탈피는 아래와 같다.



결과적으로 본 CO₂ 원천 분리 수소제조 반응시스템을 이

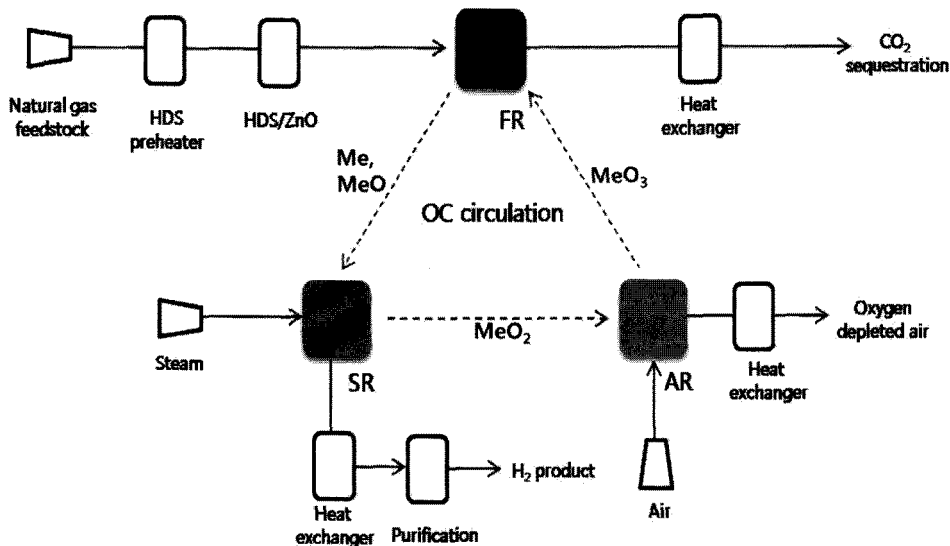


Figure 1. Schematic diagrams of the one-step hydrogen production process.

용하면 각각의 반응기에서 고농도의 수소와 이산화탄소를 쉽게 분리 생산할 수 있다. 이와 관련된 국외 기술 동향 및 수준을 살펴보면 매체 선정 및 특성 평가에 대한 연구로 Steinfeld et al.[4]이 1기압 1,027°C에서 고상 Fe₃O₄를 CH₄ 가스와 반응시키면 67%의 수소와 33%의 CO 가스 상이 생성됨을 밝혀냈다. 그리고 1기압 900~1,000 °C의 solar furnace에서 Fe₃O₄를 이용하며 메탄 개질을 수행하였다. Fe₃O₄ 또는 ZnO에 의한 메탄 개질 반응이 1,000 °C 이상에서 열역학적으로 유리함을 보였으나 환원된 금속은 그 온도에서 sintering 현상이 일어났다.

Kodama et al.[5]은 2단계의 열화학 메탄 열화학 개질 WO₃/W, In₂O₃/In, SnO₂/Sn, V₂O₅/V, MoO₃/Mo, Fe₃O₄/Fe redox systems을 연구하였다. 적외선 반응기에서 ZrO₂를 지지체로 한 WO₃의 활성을 보고하였으며, 이 물질은 1,000 °C에서 메탄 전환율 70%와 CO 선택도 86%를 달성하였다.

Chiesa et al.[3]은 산화철을 매체로 한 one-step 수소제조 시스템의 공정해석을 통해 산화철을 이용한 one-step 수소 생산과 CO₂ 원천분리 및 발열 공정이 가능하며 환경적인 측면을 고려할 때 기존 SMR 공정에 비하여 수소생산에 보다 경제성이 있음을 보고한 바 있다. 그러나 이러한 경제성은 산화 환원 사이클 반응이 반복되는 점을 고려할 때 고온에서 반응성 및 내구성이 우수한 매체의 개발이 매우 중요하다. 특히 산화철에 치환 금속을 첨가하여 반응성을 향상시키고 지지체를 사용하여 매체의 내구성 향상시키는 연구가 필요하다.

Ishida et al.[6]에 의해 처음 개발되기 시작한 매체 순환식 가스연소시스템(CLC: Chemical looping combustion)은 본 반응 시스템과 개념적으로 흡사하다. 하지만 본 반응 시스템은 연소기와 달리 물 분해 수소생산 반응을 포함하기 때문에 열역학적 분석 및 전체 시스템의 열수지 검토를 고려하여 효율적 반응공정 구성이 이루어져야 하며, 이에 따른 차별화된 매체순환 반응기의 개발이 요구된다. 금속 산화물을 이용한 물 분해 수소제조 연구는 ferrite 계열 혹은 iron oxide를 사용하여 연구를 계속 진행 중이나 실질적으로 환원에 필요한 온도가 매우 높으므로 선진국의 경우도 본 기술개발과 같은 환원 기체를 사용하는 방향으로 연구가 진행되는 추세이다. 기술적 성숙도 측면에서 금속산화물 산화 환원 반응을 이용한 CO₂ 원천분리 및 고농도 수소생산과 관련한 기술은 현재까지 매체를 개발하는 초기 단계에 있으며, 반응기 및 반응공정과 관련된 연구는 미흡한 실정이다.

국내의 매체 순환 식 반응기 개발은 2000년대 초부터 연소기 개발을 목적으로 연구를 수행해 오고 있으나[7,8] 수소생산에 적합한 매체 순환 식 반응기의 개발은 아직까지 연구된 바가 거의 없다[9]. 따라서 CO₂의 원천분리가 가능하며 고농도의 수소 생산에 적합한 매체 순환 식 반응기의 설계 및 운전기술개발이 필요하다.

본 연구에서는 200 L/h의 수소를 생산할 수 있는 매체 순환 식 이동 층 반응기 설계를 목적으로 0.55 kW급(수소 발열량 기준) CO₂ 원천 분리 및 고 순도 수소생산을 위한 이동 층 반응기의 개념설계 및 Cold model을 제작하고, 주요 운전 변수에 따른 수력학적 특성을 파악하였다.

2. 개념 설계

CO₂ 원천 분리 수소제조 기술의 개념도는 Figure 1에서 살펴 본 바와 같이 크게 3개의 반응기 즉, 공기 반응기(AR), 연료 반응기(FR), 스팀 반응기(SR)로 구성된다. AR에서 금속 산화물(MeO₂)이 공기와 반응(발열)하여 MeO₃으로 변환 되어 산화도가 증가되며 MeO₃과 CH₄는 FR에서 반응하여 각각 MeO 그리고 CO₂와 수증기로 전환된다. FR에서 생성된 CO₂와 수증기는 폐열회수 후 수증기는 응축되어 분리되고 남은 CO₂는 분리/저장된다. MeO는 SR에서 수증기와 반응하여 MeO₂이 되고 결과적으로 물이 분해되어 수소가 발생된다.

기존의 SMR은 수성 가스 전환 반응기(water gas shift reactor), 이산화탄소 분리(CO₂ separation), 수소 정제(H₂ purification) 등 추가적인 공정이 필요한데 반해 위의 공정은 3개의 반응공정이 하나의 loop로 구성된 시스템으로 CO₂의 원천분리 및 고 순도의 수소 생산이 가능한 것이 장점이다. 제안된 수소제조공정을 구현하기 위해서는 반응 매체의 개발, 매체의 안정화 기술, 반응특성 해석, 반응기설계, 공정 설계, 공정 최적화 등의 연구가 요구된다.

핵심 기술인 금속 산화물의 개발에 있어 가장 우선적인 후보는 물 분해가 가능한 철 산화물 계(Fe_xO_y)이며 반응이 고온에서 진행되기 때문에 매체의 열안정성 및 각기 다른 3가지의 반응에 적합한 반응특성 향상이 주요 과제이다. 열역학 분석에 의한 매체 screening, 담체 선정 용융점, CH₄ 및 수증기와 반응 깎스 에너지변화, 평형 전환율을 고려한 매체를 선정하여 Fe₂O₃, WO₃, CeO₂ 등을 선정하였으며 지지체로는 비열 및 화학적 안정성이 뛰어나며 기존 문헌에서 선정된 활성물질과 solid solution을 형성하지 않는 것으로 보고된 MgAl₂O₄, ZrO₂를 선정하였다.

개념 설계 측면에서 3개의 반응기로 구성된 CO₂ 원천 분리 수소제조 기술의 수소 생산량에 가장 영향을 주는 인자를 파악하기 위하여 Kang et al.[10]은 수증기 전환율, 공기반응기 출구 산소농도, 공기반응기 출구 가스 온도에 따른 수소 생산량 변화 실험을 TGA (Thermo-Gravimetric Analyzer, 열 중량 분석기)를 사용하여 수행하였다. 그 결과 수소 제조 공정에서 수소의 생산량은 약 2.4~2.7 mol-H₂/mol-CH₄ 범위이며, 수증기분해 반응은 수증기 전환율에 따라 수소 생산량이 가장 민감하게 변화하는 것을 알 수 있었다.

또한, 각 반응기에 존재하는 매체의 반응성은 각 반응기로 들어오는 반응 매체의 양과 각 반응의 전환율의 함수로 표시될 수 있다[10,11]. 본 매체 순환 CO₂ 원천분리 수소제조 공정에서 매체의 전환율 및 활성물질 함량에 따른 매체 순환 량과 이에 따른 연료반응기에서 온도강하를 조업 온도에서의 열수지 계산결과 예측할 수 있었으며 매체에 따른 적절한 조업 범위는 Figure 2와 같이 결정된다[10]. 그림에서 볼 수 있듯이, 입자의 전환율 값이 증가할수록 필요한 고체 순환량의 값은 줄어들음을 확인할 수 있다. 고체 순환속도 측면에서 금속 산화물의 여러 후보군 중에서 철 산화물(Fe₂O₃)이 가장 유리하며 원하는 매체 전환율을 얻기 위해서는 고체 순환 속도가 대략

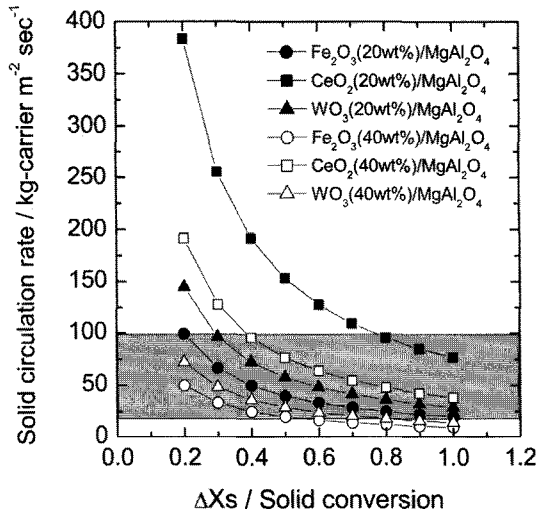


Figure 2. Effect of solid conversion on solid circulation rate in the FR [10].

20~100 kg/m²s 범위를 만족하여야 함을 알 수 있다. 따라서 이를 바탕으로 하여 이후 cold-bed 실험에서의 고체 순환 속도 기준치를 정할 수 있다. 위에서 살펴본 금속 산화물의 반응 특성을 기초로 하여 각 반응기의 필요 사항을 정리하여 보면 다음과 같다.

- 1) FR (CH₄의 연소 반응): 이동 층 반응 시스템에서의 반응 매체의 plug flow 흐름을 유도하여 반응 매체와 counter-current 흐름을 갖는 CH₄의 완전 연소가 이루어져야 함.
- 2) SR(수증기의 환원 반응): 매체의 전환율과 선택도를 높이기 위해 이동 층 반응기로 구성되어야 함.
- 3) AR(공기의 산화 반응): 반응속도가 상대적으로 빠르고, 반응 매체의 추진력을 얻기 위해 상승 관(riser)으로 구성함.

따라서 본 매체 순환 CO₂ 원천분리 수소제조 공정에서 반응 매체 순환속도 조절은 비 기계적인 밸브인 loop-seal의 aeration 양에 의해 조절 하며, 앞서 살펴본 바와 같이 FR과 SR의 조업 유속은 최소 유동화 속도(U_{mf}) 부근, AR의 조업 유속은 고속 유동층의 전이 속도(U_{tr}) 이상의 조건에서 조업하여야 한다.

3. 실험

앞서 살펴본 매체 순환 CO₂ 원천분리 수소제조 공정 개념 설계를 통하여 제작한 이동 층 반응기의 개략 도를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 두 개의 이동 층 반응기(FR, SR)와 하나의 상승 관(AR)으로 구성되며 각 영역의 매체 순환은 두 개의 loop-seal을 통해 이루어진다. 이제까지 대부분의 매체 순환식 연소로 혹은 순환 유동층 반응기의 경우 고속의 상승관의 한 개 혹은 두 개의 기포 유동층이 연결된 형태인 것에 비하여[11,12], 본 반응기는 반응 매체의 전환율과 선택도를 높이기 위하여 긴 체류 시간을 확보할 수 있

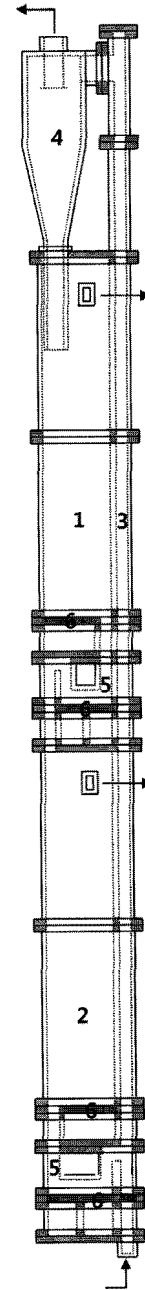


Figure 3. Schematic diagrams of moving bed reactors for intrinsic CO₂ separation and hydrogen production: 1. Fuel reactor (FR), 2. Steam reactor (SR), 3. Air reactor (AR), 4. Cyclone, 5. Loop-seal, 6. Distributor.

는 두 개의 이동 층을 갖고 있는 특징이 있다. 또한 반응기가 사각 일체 형으로 구성되어 열손실이 적고 유지, 보수 및 scale-up이 쉬운 장점이 있다[13]. FR 하부에는 sintered plate type의 분산 판이 장착되어 있고, loop-seal을 통하여 하부의 SR로 반응 입자가 전달되며 또한 SR에도 같은 type의 분산판과 loop-seal이 있다. 하부 loop-seal을 통과한 반응 매체는 상승 관(AR)을 통하여 고속으로 상부로 이동하며 사이클론을 통하여 다시 FR로 유입되게 된다. FR과 AR에는 각각 기-고분리를 위한 사이클론이 장착되어 있다. 전체 반응기는 모두 내부를 관찰할 수 있도록 아크릴 소재로 제작되었다.

Table 1. Design parameters and the reactor dimension

	FR	SR	AR
Inventory [kg]	7.6	7.5	1.5
Width [m]	0.06	0.06	0.06
Length [m]	0.16	0.16	0.03
Height [m]	0.8	0.8	2.5
L_{bed} [m]	0.34	0.33	2.17
T_{rxn} [K]	1185	1070	1240

Table 2. Physical properties of zirconia

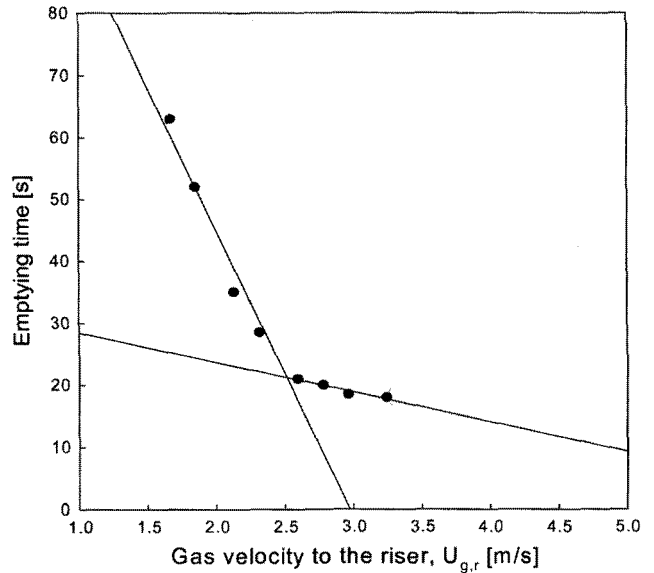
Properties	Value
Mean diameter, d_p (μm)	94
Particle density, ρ_s (kg/m^3)	3850
Minimum fluidization velocity, U_{mf} (m/s)	0.015
Voidage at U_{mf} , ϵ_{mf} (-)	0.50
Terminal velocity*, U_t (m/s)	0.79

*Calculated from Haider and Levenspiel [15]

각 반응기 영역의 설계 수치는 Table 1에 나타내었다. 반응 온도에 따른 반응 Gibbs 에너지 변화를 고려하여 FR, SR, 그리고 AR에서의 반응온도를 결정하였으며, 열역학적으로 타당한 범위임은 Go et al.[14]에 의해 밝혀진 바 있다. Cold-model 반응기에서의 수력학적 특성을 살펴보기 위하여 향후 반응 매체로 사용할 산화철(Fe_2O_3)의 지지체로 이용될 Zirconia (ZrO_2)를 반응 입자로 사용하였다. 실험에 사용된 Zirconia의 물성을 Table 2에 나타내었다. 반응기 내의 압력 차를 측정하기 위하여 이동 층 반응기(FR, SR), 상승 관(AR) 및 loop-seal의 각 영역에 압력 탭을 고르게 분포하여 설치하였다. 온라인 차압계 시스템(DPLH series, Sensys)을 이용하여 실시간으로 압력 차를 측정하였으며, 이 결과는 상승 관내의 고체 체류량 및 고체 순환 속도(G_s)를 결정하는데 사용되었다. 고체 순환 속도의 측정은 반응 시스템이 정상상태에 도달한 이후에 FR 하부의 loop-seal 유속을 정지하여 SR에서 FR로의 고체 순환만이 일어난 상태에서 각각 FR과 SR에 걸리는 압력을 측정하여 SR에서 감소한 압력과 FR에서 늘어난 압력으로 입자의 양을 계산하고 이의 평균값을 사용하였다.

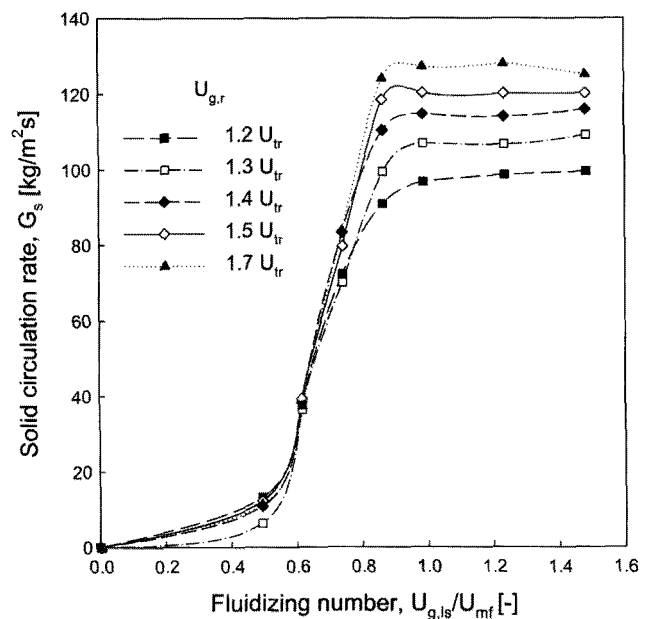
4. 결과 및 고찰

매체 순환 CO₂ 원천분리 수소제조 반응기 내에서의 일정한 고체 순환 속도를 유지하기 위하여 AR에서 기상 유속은 고속 유동층으로의 전이속도(transport velocity, U_{tr}) 이상에서 조업해야 한다. 전이 속도를 정의하는 방법에는 여러 가지가 있지만, 본 연구에서는 'empty time method'를 이용하여 이를 결정하였다[16]. 상승 관의 모든 입자가 사이클론으로 넘어가는 데 걸리는 시간을 기상 유속의 함수로 나타낸 그림을 Figure 4에 도시하였다. 낮은 유속과 높은 유속에서의 각각 시간을 연결한 기울기가 만나는 교점이 전이 속도이며 그림

**Figure 4.** Emptying time of particle as a function of gas velocity in the riser.

에서 보는 바와 같이, 2.5 m/s로 결정할 수 있다. 따라서 안정적인 조업을 위하여 AR에서의 기상 유속($U_{g,r}$)을 이 유속 이상에서 유지하여야 한다.

본 반응 시스템에서의 고체 순환은 비기계적 밸브인 loop-seal을 통해 조절된다. 특히 이동 층(SR) 하부의 loop-seal은 입자를 상승 관(AR)으로 넘겨주는 역할을 하며 전체 고체 순환 속도에 가장 큰 영향을 주게 된다. Figure 5는 상승 관 유속($U_{g,r}$)이 3 m/s ($1.2 U_{tr}$)에서 4.25 m/s ($1.7 U_{tr}$)까지 변할 때, loop-seal 유속($U_{g,ls}$)에 따른 고체 순환 속도의 변화를 나타낸 것이다.

**Figure 5.** Effect of gas velocity in the SR loop-seal ($U_{g,ls}$) on solid circulation rate (G_s) at different gas velocity to the riser ($U_{g,r}$).

이 때, SR에서의 유속($U_{g,s}$)은 0.018 m/s ($1.2 U_{mf}$)로 유지하였다. 그림에서 볼 수 있듯이, U_{gr} 및 $U_{g,s}$ 가 증가함에 따라 고체 순환 속도는 선형적으로 증가하다가 $U_{g,s}$ 가 최소 유동화 속도 (U_{mf}) 이상이 되면서 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지된다[17]. 따라서 본 매체 순환 CO₂ 원천분리 수소제조 반응기의 고체 순환 속도 조절은 loop-seal의 유속 조절로 가능하며, loop-seal의 유속이 최소 유동화 속도 이상이 되면 고체 순환 속도는 일정해지는 경향을 보인다.

Figure 6(a)에는 각각의 다른 SR의 유속($U_{g,b}$)에서 일정한 상승 관 유속($U_{gr} = 3$ m/s) 조건일 때, loop-seal의 유속에 따른 고체 순환 속도의 변화를 나타내었다. Figure 5와 마찬가지로

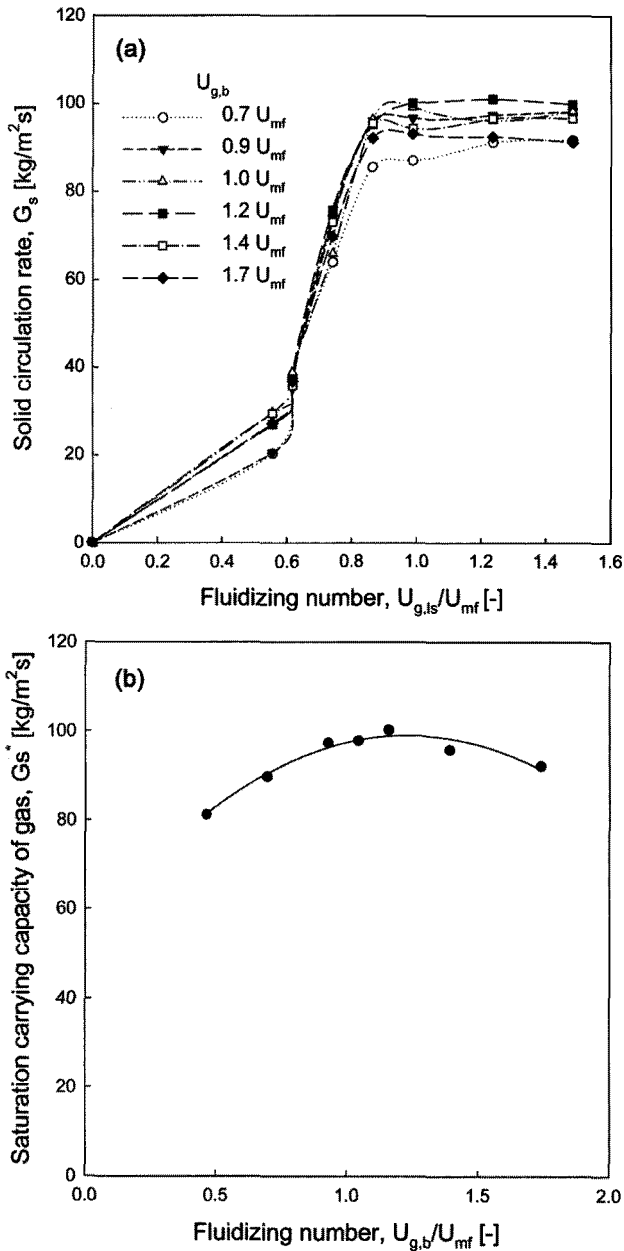


Figure 6. (a) Effect of gas velocity in the loop-seal on solid circulation rate at different gas velocity in the SR bed and (b) effect of gas velocity in the SR bed on saturation carrying capacity of the gas.

loop-seal의 유속이 증가함에 따라 고체 순환 속도는 증가하였으며, 최소 유동화 속도(U_{mf})가 되면서 일정해지는 경향을 보였다. 이동 층(SR)로 주입되는 유속은 조업 범위($0.7 \sim 1.7 U_{mf}$)에서는 큰 변화가 없었으며 안정적인 조업을 위해서는 최소 유동화 속도 이상으로 유지한다. 이동 층으로 주입되는 유속에 따른 고체순환특성을 좀 더 자세하게 알아보기 위하여 Figure 6(b)에는 x축에 SR로의 유속($U_{g,b}$)을 대입하였다. y축에는 조업 조건에서 얻을 수 있는 최대 이송 용량(G_s^* , Saturation carrying capacity)을 나타내었다. G_s^* 는 순환 유동층 내에서 추가적인 적층 없이 입자를 이송할 수 있는 가스의 최대 용량으로 정의된다[18]. 본 실험 조건에서 G_s^* 값은 80~100 kg/m²s 범위를 가졌으며 이동 층 주입 유속($U_{g,b}$)이 최소 유동화 속도 부근에서 최댓값을 갖고 그 이상의 유속에서는 흐름이 불안정해지면서 다소 감소하는 경향을 보였다. 따라서 본 매체 순환 CO₂ 원천분리 수소제조 반응기의 안정적인 조업을 위해서는 이동 층(FR, SR) 조업 조건을 최소 유동화 속도 부근으로 유지하는 것이 좋은 것으로 나타났다.

일반적인 순환 유동층 반응기의 전체 시스템을 구성하는 상승 관, 사이클론, 하강 관, loop-seal의 압력 수치는 다음과 같은 식을 만족하며 조업된다[19].

$$\Delta P_{downcomer} = \Delta P_{riser} + \Delta P_{cyclone} + \Delta P_{loop-seal} \quad (5)$$

고체 순환 속도에 따른 각 반응기에서의 압력수치 변화를 Figure 7에 나타내었다. Loop-seal에서의 주입 유속($U_{g,b}$)이 일정한 상태에서 상승 관의 유속(U_{gr})을 증가시키기에 따라 고체 순환 속도를 증가시켰다. 따라서 고체 순환 속도가 증가함에 따라 상승 관에서의 압력($\Delta P_{riser} = P_{ARB} - P_{ART}$)은 점차 감소한다. 고체 순환 속도가 작을 경우에는 더 많은 입자가 상승 관에서 체류하기 때문에 상승 관의 절대적인 압력은 고체 순환 속도가 클 때에 비하여 큰 편이다. 상승 관을 순환한 입자는 FR에 도달하는데 FR 하부에서의 압력(P_{FRB})은 고체 순환 속

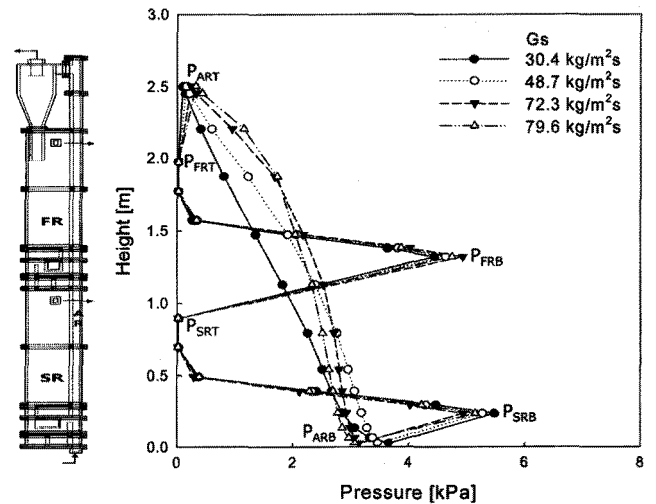


Figure 7. Overall static pressure profile around the CFB loop as a function of solid circulation rate.

도가 클 때 더 큰 값을 갖는다. $U_{g,b}$ 이 동일한 상태이므로 SR 하부와 AR 하부의 압력 차($P_{SRB} - P_{ARB}$)는 고체 순환 속도와는 상관없이 일정한 값을 갖게 된다.

반응기 내의 고체 체류량(ϵ_s)은 압력 차를 이용하여 계산할 수 있으며, 기체의 밀도는 고체의 밀도에 비해 상대적으로 매우 작기 때문에 이를 무시하면, 다음과 같은 식을 이용하여 표현할 수 있다.

$$\Delta P / \Delta L = \rho_s \epsilon_s g \quad (6)$$

위 식에서 ΔL 은 반응기 내 측정 부분간의 거리 차, ρ_s 는 고체입자의 밀도, g 는 중력 가속도를 나타낸다. Figure 8(a)에는 일정한 상승 관 유속($U_{g,r} = 3 \text{ m/s}$)에서 고체 순환 속도에 따른 축 방향 고체 체류량의 변화를 나타내었다. 일반적으로 층 높이가 증가함에 따라 고체 체류량은 감소하는 것으로 알려져 있으며, 이는 하부 고체 재순환부에서 주입되는 고체의 영향, 비산되는 입자의 segregation, wall effect 등에 의한 입자의 내부 순환에 따른 복합적인 결과로 볼 수 있다. 상승 관 전체는 아래 부분의 농후 상 영역, 윗부분의 희박 상 영역과 두 영역 사이의 interface로 나눌 수 있다. 농후 상과 희박

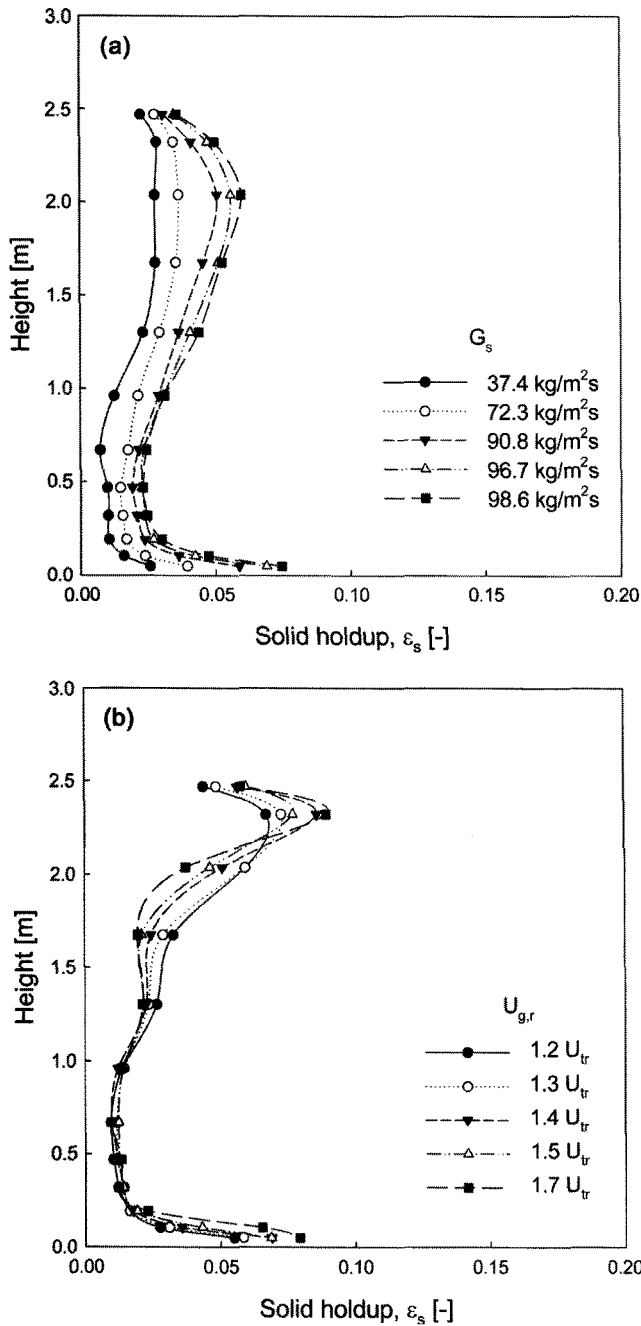


Figure 8. (a) Effect of solid circulation rate on solid holdup at a constant $U_{g,r}$ (3 m/s) and (b) effect of gas velocity in the riser on solid holdup at a constant solid circulation rate (78 $\text{kg/m}^2\text{s}$).

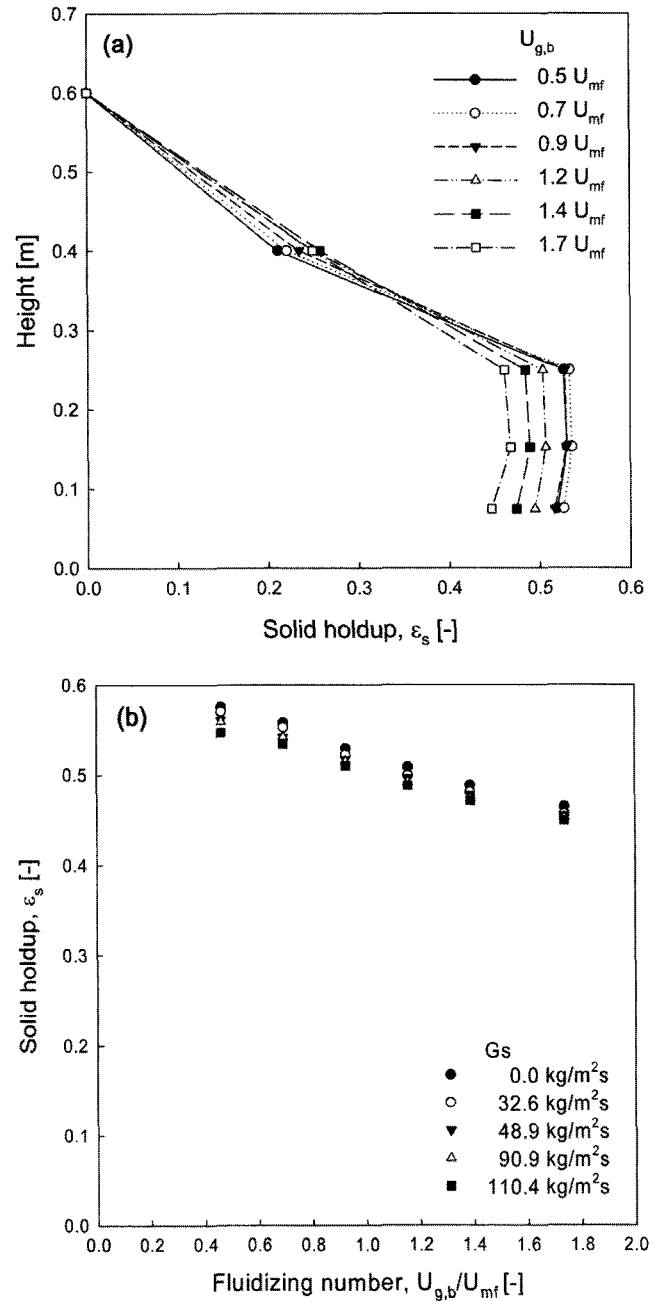


Figure 9. Axial solid holdup distribution in the SR bed as a function of (a) gas velocity in the bed and (b) solid circulation rate.

상 영역 사이의 interface는 기포 유동층과 같이 명확하게 구분되지 않고 높은 유속으로 인한 층 팽창으로 인하여 광범위하게 분포한다. 일정한 기상 유속에서 순환되는 고체의 양이 증가하면 층 내로 주입되는 입자의 양이 증가하게 되고, 전체적인 고체 체류량은 증가하게 된다. 이와 더불어 고체 순환 속도가 커짐에 따라 상승 관 상부의 출구 근처에서의 고체 체류량이 상승 관 하부보다 큰 값을 갖는데, 이는 본 연구에 사용된 직사각형 형태의 end effect에 기인한다[20]. 이때 기체가 재 주입되는 고체를 모두 이송시키기가 어려워지면서 일부 고체 입자들이 반응기의 하부에 축적되는 것이다. 한편, Figure 8(b)에는 일정한 고체 순환속도($G_s = 78 \text{ kg/m}^2\text{s}$)에서 상승 관의 기상 유속에 따른 축 방향 고체 체류량의 변화를 나타내었다. 상승 관의 유속은 3 m/s ($1.2 U_{mf}$)에서 4.25 m/s ($1.7 U_{mf}$)까지 변화시켰으며 그림에서 보는 바와 같이, 고체 체류량은 일정한 고체 순환속도 조건에서 기상유속이 증가할수록 비산되는 입자량의 증가로 인해 감소하는 경향을 보였다. 이는 입자표면에서 항력이 증가하여 입자의 상승속도가 증가될 뿐 아니라, 비산 속도가 증가되기 때문으로 생각할 수 있다[16]. Figure 8(a)와 마찬가지로, 상승 관 상부에서는 end effect가 관찰되었으며 기상유속이 클수록 싸이클론으로 넘어가지 못하고 축적된 고체의 양이 증가하면서 고체 체류량 또한 증가하였다.

Figure 9에는 이동 층 반응기(SR)내의 기상 유속 및 고체순환속도에 따른 고체 체류량 분포를 나타내었다. 이동 층 반응기의 특성 상 조업 유속은 0.0075 m/s ($0.5 U_{mf}$)에서 0.0255 m/s ($1.7 U_{mf}$) 범위에서 조업하였다. 기상 유속이 증가함에 따라 고체 체류량은 감소하는 경향을 보였으며, 최소 유동화 속도 이전($0.5 \sim 0.9 U_{mf}$)에서는 고체 체류량이 0.52 정도의 일정한 값을 갖다가 최소 유동화 속도 이상의 조건에서 0.5 이하로 감소하였다. 이는 일반적인 기포 유동층 반응기의 고체 체류량 분포와 비슷하다[21]. 한편 Figure 9(b)에서 보는 바와 같이 고체 순환 속도가 증가할 때, 이동 층 내의 고체 체류량은 감소하는 경향을 보였다. 이는 고체 순환 속도가 증가할수록 SR 반응기에서 빠져나간 고체의 순환량이 증가하고 이에 따라 이동 층 반응기내의 고체량이 감소하기 때문인 것으로 판단한다. 하지만, 고체 순환 속도에 따른 고체 체류량의 감소폭은 그리 큰 편이 아님을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 200 L/h의 수소를 생산할 수 있는 매체 순환식 이동 층 반응기 설계를 목적으로 수소 발열량 기준 0.55 kW급 이동 층 반응기의 개념 설계 및 cold model을 제작하고, 주요 운전 변수에 따른 수력학적 특성을 결정하였다.

우선 개념 설계를 통하여 반응 매체 선정과 원하는 매체 전환율을 얻기 위한 고체 순환 속도가 범위 등을 파악하였으며, 반응 매체의 전환율과 선택도를 높이기 위하여 긴 체류 시간을 확보할 수 있는 두 개의 이동 층(FR, SR)과 하나의 상승 관(AR)으로 구성된 반응기를 설계/제작하였다. 실제 제

작된 반응기에서 금속 산화물의 지지체로 사용될 Zirconia 입자($d_p = 94 \mu\text{m}$, $\rho_s = 3,850 \text{ kg/m}^3$)를 선정하여 수력학적 특성을 결정할 결과, loop-seal 유속 및 상승 관의 유속이 증가함에 따라 고체순환속도가 증가하였으며 loop-seal 유속이 최소유동화속도 이상에서 고체순환속도가 일정해지는 경향을 확인하였다. 조업 변수에 따른 압력 수치 변화는 일반적인 순환 유동층 반응기와 동일한 특성을 나타내었으며, 상승 관에서는 안정적인 고체 체류량 분포를 나타내었다. 이동 층 내 고체 체류량은 기상 유속 증가에 따라 감소하였으며 이와 더불어 고체 순환 속도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 수력학적 특성은 향후 hot-model 제작 및 새로운 반응 시스템 개발을 위한 기초 자료로 사용될 것이며 최적의 반응 조업조건을 도출에 이용할 수 있다.

사용기호

d_p	: Mean diameter of particle [μm]
g	: Acceleration of gravity [m/s^2]
G_s	: Solid circulation rate [$\text{kg/m}^2\text{s}$]
G_s^*	: Saturation carrying capacity [$\text{kg/m}^2\text{s}$]
ΔL	: Height difference between two measurement points [m]
ΔP	: Pressure difference across the system [Pa]
L_{bed}	: Height of the bed [m]
P_{ARB}	: Pressure at bottom of the air reactor [Pa]
P_{ART}	: Pressure at top of the air reactor [Pa]
P_{FRB}	: Pressure at bottom of the fuel reactor [Pa]
P_{FRT}	: Pressure at top of the fuel reactor [Pa]
P_{SRB}	: Pressure at bottom of the steam reactor [Pa]
P_{SRT}	: Pressure at top of the riser [Pa]
T_{rxn}	: Reaction temperature [K]
U_{mf}	: Minimum fluidizing velocity [m/s]
$U_{g,b}$: Gas velocity to the bed [m/s]
$U_{g,ls}$: Gas velocity to the loop-seal [m/s]
$U_{g,r}$: Gas velocity to the riser [m/s]
U_t	: Terminal settling velocity [m/s]
U_{tr}	: Transport velocity [m/s]
ΔX_s	: Solid conversion in the reactor [-]
ϵ_{mf}	: Voidage at minimum fluidizing velocity [-]
ϵ_s	: Solid hold up [-]
ρ_s	: Density of the solid particles [kg/m^3]

감사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2009T100100424)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. International energy outlook 2009. ([http://www.eia.doe.gov/oiac/ico/pdf/0484\(2009\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiac/ico/pdf/0484(2009).pdf))

2. Dimitris, K., "Production of Hydrogen for Fuel Cells by Steam Reforming of Ethanol over Supported Noble Metal Catalysts," *Appl. Catal. B: Environmental*, **43**(4), 345-354 (2003).
3. Chiesa, P., Lozza, G., Malandrino, A., Romano, M., and Piccolo, V., "Three-reactors Chemical Looping Process for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(9), 2233-2245 (2008).
4. Steinfeld, A., Kuhn, P., and Kami, J., "High-temperature Solar Thermochemistry: Production of Iron and Synthesis Gas by Fe₃O₄-reduction with Methane," *Energy*, **18**(3), 239-249 (1993).
5. Kodama, T., Ohtake, H., Matsumoto, S., Aoki, A., Shimizu, T., and Kitayama, Y., "Thermochemical Methane Reforming Using a Reactive WO₃/W Redox System," *Energy*, **25**(5), 411-425 (2000).
6. Ishida, M., Zheng, D., and Akehata, T., "Evaluation of a Chemical-looping-combustion Power-generation System by Graphic Exergy Analysis," *Energy*, **12**(2), 147-154 (1987).
7. Ryu, H. J., and Jin, G. T., "Conceptual Design of 50 kW Thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables," *Energy Engg. J.*, **12**(4), 289-301 (2003).
8. Son, S. R., and Kim, S. D., "Chemical-Looping Combustion with NiO and Fe₂O₃ in a Thermobalance and Circulating Fluidized Bed Reactor with Double Loops," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(8), 2689-2696 (2006).
9. Go, K. S., Son, S. R., Kim, S. D., Kang, K. S., and Park, C. S., "Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(3), 1301-1309 (2009).
10. Kang, K. S., Kim, C. H., Bae, K. K., Cho, W. C., Kim, S. H., and Park, C. S., "Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(22), 12246-12254 (2010).
11. Son, S. R., Go, K. S., and Kim, S. D., "Hydrodynamic Properties of Interconnected Fluidized Bed Chemical-Looping Combustors," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(2), 185-192 (2010).
12. Lyngfelt, A., Leckner, B., and Mattisson, T., "A Fluidized-bed Combustion Process with Inherent CO₂ Separation; Application of Chemical-Looping Combustion," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(10), 3101-3113 (2001).
13. Seo, M. W., Goo, J. H., Kim, S. D., Lee, S. H., and Choi, Y. C., "Gasification Characteristics of Coal/biomass Blend in a Dual Circulating Fluidized Bed Reactor," *Energy Fuels*, **24**(5), 3108-3118 (2010).
14. Go, K. S., Kim, S. D., Choi, J. H., and Park, C. S., "Chemical-looping autothermal reforming of methane for hydrogen production," *KJChE Fall Meeting*, Oct. **21**, Ilsan (2009).
15. Haider, A., and Levenspiel, O., "Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Nonspherical Particles," *Powder Technol.*, **58**(1), 63-70 (1989).
16. Goo, J. H., Seo, M. W., Park, D. K., Kim, S. D., Lee, S. H., Lee, J. G., and Song, B. H., "Hydrodynamic properties in a cold-model dual fluidized-bed gasifier," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**(7), 686-690 (2008).
17. Kim, S. W., and Kim, S. D., "Effects of Particle Properties on Solids Recycle in Loop-seal of a Circulating Fluidized Bed," *Powder Technol.*, **124**(1-2), 76-84 (2002).
18. Xu, G., Hartge, E.-U., Werther, J., and Gao, S., "Saturation Carrying Capacity at High Archimedes Number of Vertical Concurrent Gas-Particle Flow," *Chem. Eng. Sci.*, **61**(21), 7115-7124 (2006).
19. Rhodes, M. J., and Laussman, P., "A Study of the Pressure Balance around the Loop of a CFB," *Can. J. Chem. Eng.*, **70**(4), 625-630 (1992).
20. Namkung, W., "Hydrodynamic Characteristics and Flow Regime in a Circulating Fluidized Bed," Ph.D. Dissertation, KAIST (Korea Advanced Institute of Science and Technology), Daejeon, 1998.
21. Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, U.S.A, 1991, pp. 137-164.