

천연가스 열분해 반응기의 성능개선 연구

장훈, 임종성, 이병권, 최대기, 백영순*

한국과학기술연구원, 한국가스공사*

A study on the enhancement of reactor performance
for natural gas pyrolysis

Hun Jang, Jong Sung Lim, Byung Gwon Lee, Dae Ki Choi and Young Soon Baek*

Korea Institute of Science and Technology, Korea Gas Corporation*

1 서론

수소에너지 기술은 21세기의 에너지 문제와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 유일한 대안으로서 제조, 저장 및 이용기술의 확립을 위해 미국, 일본, 유럽 등을 비롯한 기술 선진국들의 주도하에 전 세계적으로 관련연구가 매우 활발히 진행되는 단계에 있다. 궁극적으로 수소를 석탄이나 천연가스와 같은 화석연료보다 태양광을 비롯한 대체에너지를 활용하여 물로부터 수소를 제조하는 것이 더 바람직할 것으로 평가되고 있으나, 현재로서는 경제적 측면에서 가까운 장래에 대량생산 가능성은 의문시되고 있으며 기술수준 또한 기초 연구단계를 크게 벗어나지 못하고 있다. 따라서 현재는 화석연료를 사용해서 수소 제조하는 방법이 활발히 연구되고 있다. 수소는 21세기의 주요한 에너지원의 하나가 될 것이다. 연소와 산화를 하더라도 오염물 방출하지 않고 수송기관에 필요한 충분한 에너지를 공급해주고 또 다른 여러 가지 용도로도 사용할 수 있다.

2 실험

2-1 실험

Fig1.은 실험 장치를 보여준다. 실험 시작하기 전에 preheater와 electric furnace를 원하는 실험온도로 가열한다. furnace의 전기적인 용량을 고려하여 10-12시간 동안 천천히 실험온도에 도달하도록 하였다. Preheater와 electric furnace가 원하는 실험온도로 유지되면 mass flow controller (M.J.Tech. Model MR300)를 통하여 feedstock을 일정유량으로 system에 도입시켰다. 메탄(천연가스)은 inconel 재질의 preheater를 통해 900 °C로 가열되어 반응기로 들어간다. 반응관은 알루미늄 튜브를 사용했으며 단일관으로 외경 2.5 cm, 내경 2 cm의 알루미늄 튜브를 사용했다.

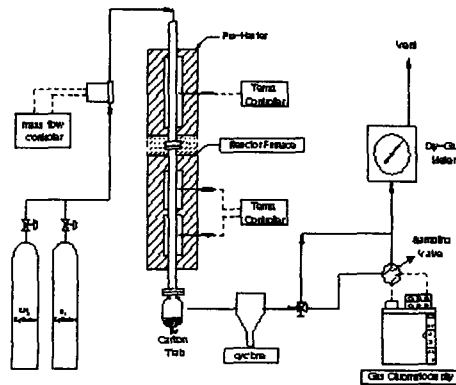


Fig.1 Schematic flow diagram of experimental apparatus.

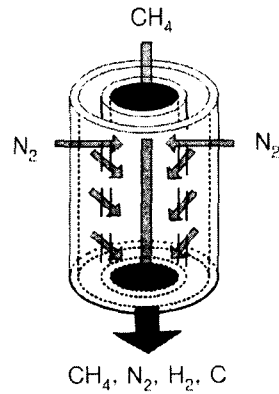


Fig.2 Schematic diagram of fluid wall reactor^[1].

반응기의 온도는 외벽에 위치한 electric furnace에 의해 실험온도(950-1300 ℃)를 등온상태로 유지하였다. 반응기 온도는 PID temperature controller (Yokogawa, Model UT 550)로 정밀하게 조절하였다. 반응 후 유출 가스는 반응기 하단에 위치한 carbon trap과 전기 집진기를 통과하여 흐르는데, 여기에서 반응기에 의해 발생된 탄소입자가 분리된다. 유출 가스는 gas-chromatograph (GOW-MAC Instrument Co., Series 580)와 연결되어 분석된다.

2-2 실험

실험2는 실험1에서 나타난 문제점을 해결하기 위한 실험이다. 실험2는 실험1과 실험방법은 같으나 반응관 사용에 있어서 단일관이 아닌 이중관을 사용했다. Fig.2는 이중관은 알루미늄 튜브를 사용했으며 외관은 외경 2.5 cm, 내경 2 cm의 알루미늄 튜브를 사용했고 내관은 외경 1.5 cm, 내경 1 cm의 Porous 튜브를 사용했다

2-3 실험

실험3 또한 실험1에서 나타난 문제점을 해결하기 위한 실험이다. 실험1과 실험 방법은 같으나 feedstock으로 실험1에서는 메탄만 넣어주었지만 실험3에서는 주기적으로 메탄 반응 후에 air를 넣어준다. 실험은 메탄 500 ml/min으로 10분 반응 후에 air 4000 ml/min으로 5분간 반응시키기를 반복된다. 여기서 air는 반응기 내벽에 달라붙는 pyrocarbon을 태우기 위해서 사용하였다.

3 실험 결과

3-1 실험1 결과

실험1은 기존의 수소제조 방법에 비해 이산화탄소 발생을 줄이면서 수소를 제조할 수 있는 공정을 개발하는 것이 목적으로 효과적인 반응기를 개발하는 과제를 실행하기에 기초적인 데이터를 얻는데 있다. 천연가스의 열분해는 천연가스(메탄)를 고온에서 여러 가지 방법으로 분해시켜주면 완벽하게 수소와 carbon으로 전환한다. 천연가스 열분해 기술의 가장 큰 특징은 천연가스로부터 이산화탄소의 발생 없이 수소를 제조하고 또한 고 순도의 carbon black을 얻을 수 있다는 데 있다. $CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 + 75.6 \text{ kJ}$

천연가스 고온 열분해반응은 상압 조건하에서 반응온도 950-1300 ℃, 메탄유량 250-1500 ml/min의 범위에서 수행되었다. 또한 우리는 반응온도 및 유량변화에 따라 수소평형조성, 메탄의 전환율, 수소생산량에 따른 영향성 등을 고찰하였다.

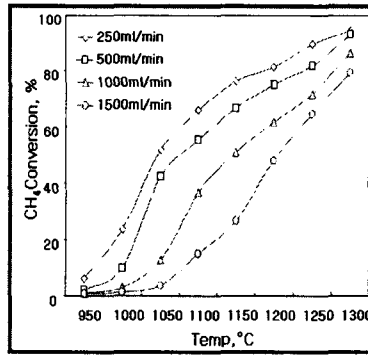


Fig. 3 Effects of temperature and flow rate on CH₄ conversion

(1) 반응온도와 유량에 따른 CH₄ 전환율 변화

Fig.3은 반응조건의 변화에 따른 메탄 전환율을 나타낸다. 실시된 실험조건범위 내에서 반응온도가 증가할수록 또 메탄의 유량이 낮아질수록 메탄의 전환율은 높게 나타났다. 1300 °C에서 유량변화에 따라 메탄의 전환율은 약 78-92 % 정도를 나타내었다.

(2) 반응온도와 유량에 따른 H₂농도 변화

Fig.4는 온도와 유량에 따른 수소의 농도변화를 나타낸다. 수소의 농도는 유량변화에 관계없이 반응온도가 높아짐에 따라 증가함을 알 수 있었다. 유량 200 ml/min조건에서 수소의 농도 기울기는 900-1050°C 사이 온도범위에서는 온도가 증가함에 따라 급한 기울기로 상승하는 것을 볼 수 있었지만, 1050 °C이후의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 기울기는 점점 감소하는 경향을 보이면서 1300 °C에서 수소농도는 97 mol%를 보였다. 그러나 유량 1500 ml/min 조건에서는 수소의 농도 기울기는 900-1150 °C 변화가 거의 없었으며 그이상의 온도로 올렸을 때 기울기가 급격히 증가하면서 1300 °C에서는 유량 200 ml/min 조건의 수소의 농도와 10 % 정도 차이만을 보였다. 이러한 정보로 유량을 많이 사용할 때는 온도를 좀 더 올려 볼 필요성이 있음을 알 수 있었다.

(3) 1300 °C에서 유량에 따른 H₂ 생산성 영향

Fig.5는 반응온도 1300°C에서의 유량변화에 따른 수소생산량을 나타낸 그림이다. 유입 메탄량이 증가함에 따라 수소생산량은 계속 증가하여 1500 ml/min의 조건하에서 수소생산량은 약 2700 ml/min에 이르고 있으며 이는 시간당 생산량으로 환산할 경우 약 0.16 Nm³/hr에 이르고 있다.

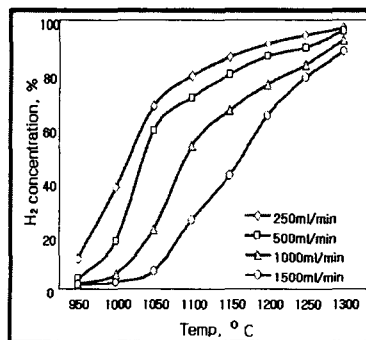


Fig.4 Effects of temperature and flow rate on H₂ concentration

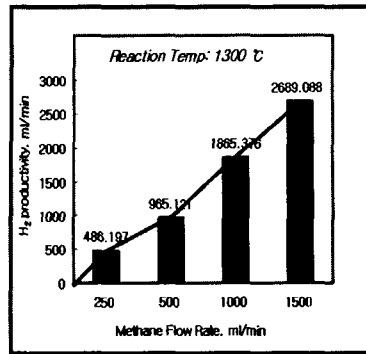


Fig.5 Effects of inlet CH₄ flow rate on H₂ production at reaction temperature 1300 °C

3-2 실험2 결과

실험2는 메탄이 열분해 되면 수소와 탄소가 분해 되는데 여기서 생성된 탄소가 반응관에 달라붙어 결국에는 반응관을 막아버리는 현상을 해결하기 위해서 이중관을 사용하였다. 이중관은 외관으로부터 내관으로 나오는 질소가스에 의해서 free volume 을 형성하게 되어 원천적으로 탄소가 반응기 내벽에 붙지 않게 하는 원리이다. 그러나 불행히도 실험결과는 carbon이 반응기 내벽에 달라붙었다. 이유는 아마도 질소가 반응관 안쪽으로 들어갈 때 수많은 구멍을 모두 똑같은 압력으로 넣어주어야 되지만 현실적으로 어느 한쪽은 상대적으로 강한 압력이 들어가고 또 어느 한쪽은 약한 압력이 들어가게 된다. 따라서 질소가스의 압력이 약한 부분을 통해서 탄소가 반응기 내벽에 달라붙었으며 그곳을 토대로 시간이 지남에 따라 더욱 달라붙어서 결국에는 반응기를 막아버리는 것 같다.

3-3 실험3 결과

실험3의 목적은 반응기 내벽에 달라붙어 있는 탄소를 주기적으로 air로 탄소를 태워주면서 carbon deposit 현상을 막는데 있다. 결과는 반응기 내벽에 붙어있는 탄소를 완전히 제거하면서 계속적으로 수소와 탄소를 제조할 수 있었다. 그러나 air로 태우는 과정에서 약간의 CO₂가 생성된다. 하지만 이 방법은 기존의 수소 제조방법인 Steam reforming 에서 발생하는 CO₂의 양과는 비교할 수 없을 정도로 적은 CO₂가 생성됨을 알 수 있었다.

4 결론

본 연구는 기존의 수소제조 방법에 비해 이산화탄소 발생을 줄이면서 수소를 제조할 수 있는 공정을 개발하는 것이 목적으로 효과적인 반응기를 개발하는 과제를 실행하기에 기초적인 데이터를 얻고 나아가 문제점의 해결책을 찾아보고자 했다. 열역학적으로 압력에 따른 메탄의 평형농도를 계산한 결과 저압으로 갈수록 평형농도 값이 작은 것으로 보아 저압에서 운전하는 것이 열역학적으로 유리하다는 사실을 알게 되었다.^[2] 실험변수로서 온도와 유량을 변화시켜주면서 H₂ 농도와 CH₄ 전환율을 조사한 결과는 고온으로 갈수록 H₂ 농도와 CH₄ 전환율이 좋은 결과를 나타낸다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 이상적인 반응기를 만들기 위해서는 pyrocarbon이 반응관에 deposit되는 문제를 적절히 해결할 수 있는 형태의 반응기의 제조가 필수적이라는 것을 알 수 있었으며 해결책으로 방법으로 이중관과 air를 사용해서 실험해보았다. 이중관을 사용해서 실험한 결과는 carbon deposit 현상을 해결할 수 없었지만 air를 사용해서 carbon을 태우는 실험은 비록 적은양의 이산화탄소가 생성되지만 carbon deposit문제를 해결할 수 있다는 결과는 알 수 있었다.

5 참고문헌

1. Byung Gwon Lee: "Characteristics of Hydrogen and Carbon Production In Tubular Reactor by Thermal Decomposition of Methane", Trans. of the Korea Hydrogen Energy Society, Vol.13, No.2, pp.101-109, (2002)
2. Abraham Kogan: "Production of Hydrogen and Carbon by Solar Thermal Methane Splitting. I. The Unseeded Reactor", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.28, pp.1187-1198, (2003)