삼중개질반응의 균일반응계에 대한 연구

김형규, 신동근, 조원준
한국가스공사 연구개발원

A Study of Homogeneous Reaction Section for Tri-reforming reaction

Hyung Gyu Kim, Dong Gun Shin, Wonjun Cho
KOGAS R&D Division, Incheon 406-130, Korea
e-mail : tntkim777@kornet.net

요 약

합성가스는 C1화학을 시작하는 반응원료 물질로 최근 DME(dimethyl-ether), 메탄올, GTL(gas to liquid), CTL(coal to liquid), 암모니아 생성 공정 등 많은 화학공정에 사용되고 있다. 합성가스를 생산하는 방법은 천연가스 개질반응과 석탄의 가스화반응, 그리고 원유의 정제 등을 통해 얻을 수 있다.

삼중개질반응은 천연가스와 산소, 수증기, 이산화탄소를 원료로 1000℃ 이상의 고온에서 반응시켜 합성가스를 생산하며, 균일반응계와 불균일반응계로 이루어져 있다. 균일반응계에서는 천연가스와 산소가 주로 반응하며, 원료로 투입된 대부분의 산소는 균일반응계에서 소모되어 일산화탄소와 이산화탄소를 생성한다. 삼중개질반응의 균일반응계에서는 산소와 천연가스와의 반응으로 많은 발열이 발생하여 전체 반응계의 온도를 유지할 수 있도록 해준다. 본 연구에서는 산소로 인한 삼중개질반응의 온도 조절과 균일반응계의 온도 분포를 위치에 따라 관찰해 보았으며, 실험과 모사를 통해 비교해 보았다.

key words : Tri-reforming, homogeneous reaction, synthesis gas, syngas

서론

메탄올[1,2]과 디메틸에테르(dimethyl-ether; DME)[3,4]는 C1 화학의 중요한 1차 생산물이며, 메탄올은 각종 화학반응의 원료 알코올로 쓰여 진다. C1 화학공업에서 메탄올이나 DME를 생산함에 있어 공정에 투입되는 합성가스의 조성과 이를 만들어내는 개질반응기는 전체 공정의 조건을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 합성가스는 석탄 개질, 석유 개질, 천연가스 개질 등의 방법으로 만들어진다. 최근 석유자원의 한계 및 정치, 경제적 환경 변화로 고유가 시대로 접어들면서 석유를 이용한 합성가스 생산보다 천연가스를 이용한 합성가스의 생산이 경제성이 높아졌다. 천연가스의 개질반응은 부분산화반응, 스팀개질반응이 주로 쓰여 왔으나, H_2/CO의 비율이 2.0 이하가 되는 합성가스를 생산하지 못한다는 단점이 있다.

삼중개질반응은 다음의 식 1)~3)이 각각 표현하는 메탄의 부분산화반응[5], 수증기개질반응[6], 이산화탄소 개질반응[7]을 포함하고 있기 때문에 원료물질의 조성을 조절함으로써 합성가스의 H_2/CO의 비율을 최저 1.0까지 낮출 수 있다.

1) $CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2$
2) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$
3) $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ H_2$

낮은 H_2/CO 생성비율을 만들어 내는 삼중개질반응을 한국가스공사에서 개발한 촉매

(KDS-1)를 이용하여 실험해 보았다. 본 연구에서는 삼중개질 반응기의 균일계 반응에서 일어나는 현상에 대해 실험과 모사를 통해 살펴보았다.

실험 및 결과

실험을 위하여 Fig. 1.과 같은 실험 설비를 구축하였으며, Fig. 2.와 같은 시창구를 설치하여 반응기 내부의 균일계 반응에 대하여 관찰하였다. 균일계 반응계와 불균일계 반응계에 각각의 온도계를 설치하여 반응 온도를 측정하였다.

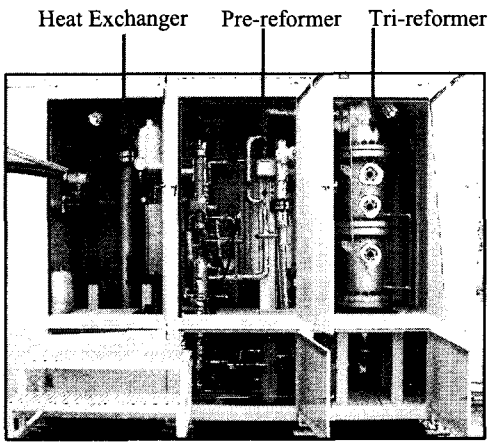

Fig. 1. 실험 설비 전경

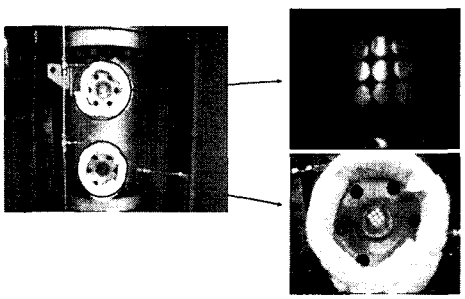

Fig. 2. 균일계 반응 사진

균일계 반응에 대하여 모사를 통해 유체의 흐름속도, 온도 분포에 대해서 알아보았다. Fig. 3.의 그림은 개질 반응기 내의 균일 반응계에서 유체의 속도분포를 나타내었다. 산소 노즐에서 가장 빠른 유속을 보이며, 점차 유속이 느려짐을 볼 수 있다. 산소의 흐름이 느려진 부분에서는 산소와 천연가스가 만나는 경계로 와류가 형성되어 활발하게 섞이는 것을 볼 수 있었다.

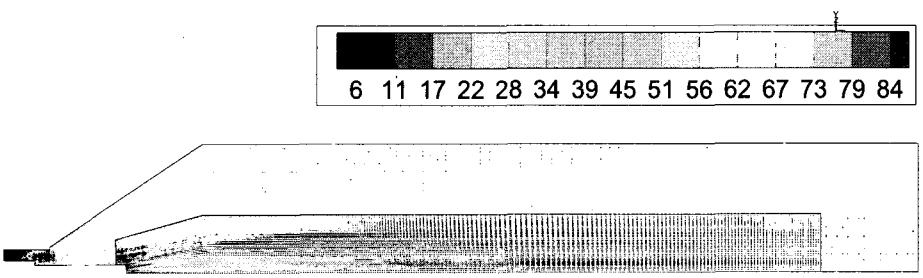

Fig 3. 개질 반응기 균일계 반응부의 유속 분포

모사를 통하여 개질 반응기의 균일계 반응부에서의 온도분포도 조사하여 보았다. 모사의 조건은 외벽을 단열재로 감싸 온도를 일정하게 유지하는 조건으로 모사를 실시하였다. 모사 결과를 Fig. 4.로 나타내었다. 산소가 분사되는 산소 노즐 중앙부위에서 2000℃ 이상의 매우 고온이 형성되어 있으며, 주위로 갈수록 온도가 급격히 하락하는 것으로 나타났다.

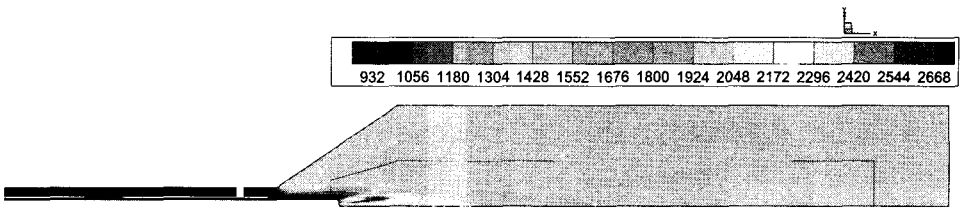

Fig. 4. 개질 반응기 균일계 반응부의 온도 분포

이러한 모사 결과와 실험 결과를 비교 분석하여 Fig 5.으로 나타내었다. 일부 오차는 발생하지만, 유사한 실험 결과를 얻을 수 있었으며, 발생한 오차는 모사 수행 때에 가정한 외부 온도 조건과 반응 속도의 계산 등에서 발생한 것으로 판단된다.

또한, 온도 분포의 모사는 대류와 전도의 영향만 고려한 경우와 복사의 열을 고려한 경우 모사 결과가 상당히 차이가 나는 결과를 얻을 수 있었다. 실제 실험 결과에 근접한 결과 값은 복사열을 고려한 경우가 더 유사한 값을 얻을 수 있었으며, 이러한 결과를 종합해 볼 때 반응기의 균일계에서 일어나는 열전달에서 복사열을 무시할 수 없음을 알 수 있었다.

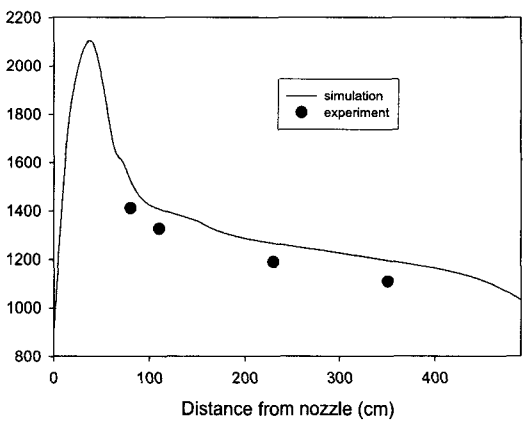

Fig. 5. 온도에 대한 모사와 실험 결과 비교

결론

모사와 실험을 통하여 알아본 삼중개질 반응기의 균일계 반응은 천연가스에 산소를 분사하여 연소반응이 일어났으며, 연소반응과 부분산화반응 등이 2000℃ 이상의 매우 고온에서 일어남을 알 수 있었다.

이러한 고온의 반응은 마치 공기 중의 연소반응과 유사한 경향을 띄었으며, 산소와 천연가스가 혼합되는 불꽃의 경계는 와류 현상으로 매우 활발하게 반응물이 섞이는 현상을 관찰할 수 있었다. 투입된 산소의 대부분은 불꽃의 시작 부분에서 반응하여 고온을 발열을 일으키고 소모됨을 알 수 있었으며, 그 외의 부분에서 산소의 농도는 매우 낮았다.

반응열은 전도와 대류뿐만 아니라 복사열로 상당 부분이 전파되고 있음을 확인할 수 있었고, 반응기 설계 또는 버너의 설계에서 이러한 복사열로 인한 온도 상승까지 고려하여 설계하여야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] M. Sahibzada, I.S. Metcalfe, D. Chadwick, J. of Catal., **174**, 111-118 (1998)
[2] K.M. Vanden Bussche, G.F. Froment, J. of Catal. **161**, 1-10 (1996)
[3] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, Y. Ohno, J. of Natural Gas Chem., **12**, 219-227 (2003)
[4] G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, Chem. Eng. Sci., **43**, 3185-3195 (1988)
[5] P. Pantu, G.R. Gavalas, Appl. Catal. A, **223**, 253-260 (2002)
[6] S.H: Chan, H.M. Wang, Fuel Processing Tech., **64**, 221-239 (2000)
[7] U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, Appl. Catal. A, **193**, 173-183 (2000)