

CH₄/O₂ 혼합기의 2단 다공체 내 부분산화 개질에 관한

실험적 연구

곽영태* · 이대근** · 고창복*

Experimental Study on the Partial Oxidation Reforming of CH₄/O₂ Mixture in Two-Section Porous Media

Young Tae Guahk*, Dae Keun Lee**, Chang-Bog Ko

ABSTRACT

Synthesis gas such as hydrogen and carbon monoxide was produced from CH₄/oxygen mixture using two-section porous media combustor. Heat recirculation through the inner foam structure could extend the flow velocity of stable region over the laminar burning velocity. H₂/CO ratio and module M from concentration of flue gas measured by Gas Chromatography was similar to those calculated by equilibrium. But it was made sure that the heat loss effect becomes more influential than heat recirculation effect as the mixture gets richer. To generate synthesis gas appropriate for methanol production, insulated pressurized porous media combustor will be designed and built in the future.

Key Words : Premixed flame, Porous media, Heat recirculation, Synthesis gas, methanol production

최근 미국을 중심으로 개발되기 시작한 셰일 가스는 그 풍부한 매장량과 낮은 가격으로 인해 큰 이슈가 되고 있다. 하지만 현재 미국으로부터 액화 셰일가스 도입이 논의되고 있는 Sabin Pass는 지역적으로 미국의 중남부에 위치하여 수송거리가 길다. 결과적으로 수송비용이 많이 들어 동남아에서 들어오는 천연가스 가격과 큰 차이가 없어 큰 메리트가 없다고 알려져 있다. 그래서 액화 셰일가스를 수입하는 대신에 현지에서 메탄올로 전환한 수 수입하는 방법이 논의되고 있다. 메탄올의 경우 상온에서 액체 상태로 존재하므로 수송비용이 저렴하고, 기초유분으로 변환할 수도 있어 납사 기반의 우리나라 석유화학 산업에도 도움이 될 수 있다.

Haldor-Topsoe사는 천연가스로부터 메탄올로 전환하는 공정을 상용화하여 운전 중이다[1]. 합성가스 제조를 위하여 천연가스와 산소를 원료로 하는 Autothermal reforming(ATR)방법을 사용하고 있다. 반응기로 swirl을 이용한 비예혼합 연소기를 채용하였으며 운전조건은 30 bar, 당량비 3.3~3.6, steam to carbon(S/C) ratio 0.6이다. 당량비가 높은 조건에서 운전하기 때문에 발생하는 다량의 soot가 메탄올 반응 촉매층에 축적되고

촉매성능이 저하되어 steam을 필요이상 공급하고 있다. 최적의 전환율 달성을 위해서는 M수치 $[(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)]$ 가 2의 값을 가져야 하나, soot생성을 막기 위해 낮은 당량비 운전, 과량의 수증기 공급으로 실제로는 1.7정도의 값을 달성하고 있다.

soot저감을 위하여 비예혼합화염 방식보다는 예혼합방식이 효과적이고, 운전가능영역 확대를 위해 열재순환 효과가 필요하므로 다공체 연소(porous media combustion)이 적합할 것으로 판단된다. 다공체로는 foam형태나 honeycomb 형태가 사용되는데, 일반적으로 많이 사용되는 다공체 cell 사이즈는 1 mm전후이다. 이는 예혼합기의 소염 거리(quenching distance)와 유사하다. 이러한 메소 스케일의 채널 내부에 화염이 존재할 때 그 거동은 벽면의 영향을 크게 받는 것이 알려져 있다[2]. 채널의 크기가 작아짐에 따라 뜨거운 기연가스로부터 벽면으로의 대류 열전달이 증가하고, 뜨거운 벽면은 전도 및 복사 열전달에 의해 미연가스를 예열하는 열 재순환이 발생하기 때문이다.

S/C ratio를 0.6에서 0.4로 낮추면 열효율은 5% 정도 증가하고, 합성가스 생산공정과 산소분리 공정의 투자비는 24%가량 줄어드는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 soot생성 억제, S/C ratio 0.6

* 한국에너지기술연구원

† 연락처, dklee@kier.re.kr

이하로 저감, M수치 2에 근접을 목표로 세라믹 다공체 연소를 채용하여 연구하였다. 다공체의 열 재

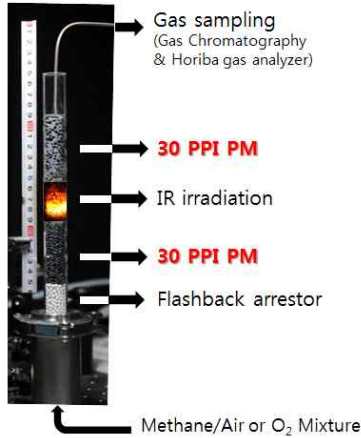


Fig. 1. Direct photograph of two section-porous media combustor

순환 효과로 인해 mixture가 예열되는 효과가 있어 일반적인 가연한계 이상의 범위에서도 안정적인 반응을 유지할 수 있고, 단위 면적당 반응열도 높아 compact한 구조의 반응기 구현 가능하고 soot의 발생도 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 1은 ATR반응을 위해 제작한 2단 다공체 연소기 사진이다. 열재순환을 위한 다공체로 SiC 재질의 foam(30 ppi, 직경 20 mm)을 사용하였고, 보업을 위하여 2단으로 나누어 석영튜브 내부에 설치하였다. 화염의 거동은 직접사진과 두 단의 foam 사이에 설치된 열전대로 관찰하였고, 역화방지를 위해 직경 1 mm의 알루미늄 비드를 두 foam의 상류에 사용하였다. CH₄, CO₂, O₂의 실시간 계측을 위하여 가스분석기(PG-250, Horaba)와 H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈계측을 위하여 GC(ACME 6000, 영린)를 이용하였다. 산화제로는 공기나 산소를, 연료로는 순도 99.95 %의 CH₄을 사용하였다. 실험은 메탄/공기 연소의 경우 당량비 0.8~1.3, 메탄/산소 연소의 경우 2.2~2.6, 예혼합기 평균 유속 20~100 cm/s의 범위에서 수행하였다. 화염은 적절한 점화 절차를 통해 입구에서 점화시키고 두 단의 다공체 사이에 위치킨 후 관찰조건으로 변화시켜 화염의 안정화, flashback, blowout 여부를 관찰하였다. blowout영역은 두 foam의 inter-face기준 하류로 10 mm 이상, flashback영역은 상류로 10 mm 이상 벗어났을 때를 기준으로 하였다.

Fig. 2(a)는 산화제로 공기를 사용했을 때의 안정화선도를 나타낸다. 당량비 0.8~1.2조건에서는 증류연소속도보다 높은 유속에서 화염이 안정화되는 것으로부터, 열재순환 효과가 존재함을

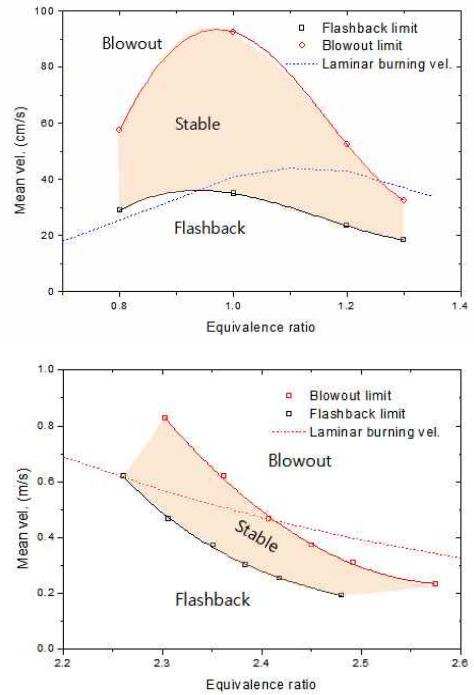


Fig. 2. Stability diagram of two-section porous media combustor ; (a) methane/air combustion, (b) methane/oxygen combustion.

확인할 수 있다. 하지만 당량비 1.3조건에서는 증류연소속도 이하에서 화염이 안정화되는 것으로 보아 열재순환보다는 열손실 효과가 큰 것으로 생각된다. 이로 인해 당량비 1.4 이상에서는 화염을 안정화시킬 수 없었다. Fig. 2(b)는 산화제로 산소를 사용했을 때의 안정화선도를 나타낸다. 당량비 2.2~2.4조건에서는 열재순환 효과로 증류연소속도보다 높은 유속에서 화염이 안정화되었다. 하지만 당량비 2.5에서는 열손실 효과로 증류연소속도보다 낮은 유속에서 화염이 안정화되었고, 당량비 2.6 이상에서는 화염을 안정화시킬 수 없었다.

Fig. 3는 배가스 농도 계측치와 해당조건에서 Chemkin equil. code로부터 계산한 수소/일산화탄소 비율과 M수치를 나타낸다. 당량비 2.3과 2.4에서는 이론치 경향과 유사하게 증가함을 볼 수 있으나, 당량비 2.5에서는 이론치와 측정치 격차가 벌어짐을 확인할 수 있다. 이 또한 열손실로 인한 미반응 가스 생성이 원인일 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 연료과농 조건에서 열순환효과가 존재함을 확인하였고 수소와 일산화탄소 이루어진 합성가스도 그 비율이 이론값과 유사하게 생성됨을 확인하였다. 하지만 운전조건의 확

장을 위해서는 단열이 필수적임을 확인하였다.

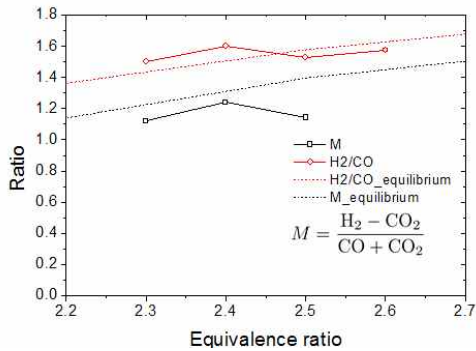


Fig. 3. H_2/CO ratio and module M as a function of equivalence ratio.

그래서 향후에는 가압조건에서 실험가능한 단열 실험장치를 제작하여 합성가스 최적생성 조건과 soot발생 정도를 확인할 계획이다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원 기관고유사업의 일환으로 수행되었습니다(B4-2433-01).

참고 문헌

- [1] A.P. Kim, C.S. Nielsen, I. Dybkjær, J. Perregaard, Large Scale Methanol Production from Natural Gas, Technical report from Haldor Topsoe
- [2] D.K. Lee, K. Maruta, Heat recirculation effects on flame propagation and flame structure in a mesoscale tube, Combust. Theory Model., 16, 507-536, 2012.