

고압 분위기에서 CH₄/O₂ 혼합기의 2단 다공체 내 부분산화 개질에 관한 실험적 연구

곽영태* · 이대근*[†] · 김승곤 · 고창복* · 박종호*

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

Young Tae Guahk*, Dae Keun Lee*[†], Seung Gon Kim, Chang-Bog Ko*, Jong-Ho Park*

ABSTRACT

Synthesis gas such as hydrogen and carbon monoxide was produced from CH₄/oxygen mixture using insulated pressurized porous media combustor. Experimentally, two cylindrical SiC foams with the different pore density were piled up in a quartz tube and fully premixed mixture was supplied in the axial direction. After stabilizing fuel-rich flame at the interface of the two foams at several pressure conditions, mole fractions of synthesis gases were measured by gas chromatography. Heat recirculation through the inner foam structure could extend the flow velocity of stable region over the laminar burning velocity. As the pressure increased, the rich flammability limit, H₂/CO ratio, and module M increased.

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

미국을 중심으로 개발되기 시작한 셰일 가스는 그 풍부한 매장량과 낮은 가격으로 인해 큰 이슈가 되고 있다. 하지만 미국 내에서의 수송비 등의 이유로 동남아 천연가스에 비해 가격 메리트가 크게 없는 상황이다. 그래서 현지에서 메탄올로 전환한 후 수입하는 방법이 논의되고 있다. 메탄올의 경우 상온에서 액체 상태로 존재하여 수송비용이 낮고, 기초유분으로도 사용될 수 있기에 쓰임새가 크기 때문이다.

Haldor-Topsoe사는 천연가스를 원료로 하고 Autothermal reforming(ATR)방법을 이용하는 메탄올 전환 공정을 상용화하여 운전 중이다[1]. 반응기로 swirl을 이용한 비예혼합 연소기를 채용하였으며 운전조건은 30 bar, 당량비 3.3~3.6, steam to carbon(S/C) ratio 0.6이다. 높은 당량비 운전으로 필연적으로 발생하는 다량의 soot가 메탄올 반응 촉매층에 축적되는 문제를 해결하기 위해 steam을 필요이상 공급하고 있다. 그래서 최적의 전환율 달성을 위해서는 M값 $[(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)]$ 가 2의 값을 가져야 하나, 실제로는 1.7정도의 값을 달성하고 있다.

M값이 2에 근접하기 위해서는 평형상태 기준

으로 당량비 3.6 이상에서 운전해야 하는데 이는 가연한계 당량비 3.0 (CH₄/O₂ 혼합기)을 초과하는 값이다. 또한 soot 저감을 위하여 비예혼합화염 방식보다는 예혼합방식이 효과적이므로 예혼합 초과엔탈피 연소[2]가 적합한 방법이다.

이전 연구[3]에서 SiC 재료의 foam(30 ppi, 직경 20 mm, 길이 80 mm)을 열재순환 매개체로 하는 2단 다공체 연소기에 대한 실험결과를 보고하였다. 단열하지 않은 상태에서 CH₄/air, CH₄/O₂ 혼합기에 대하여 화염을 다공체의 interface에 위치시킨 후 안정화지도를 작성하고, H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈ 등의 농도를 GC(ACME 6000, 영린)를 이용하여 계측하였다. 그 결과 층류연소속도 이상의 유속에서도 화염이 안정적으로 유지되어 초과엔탈피 화염이 형성되었음을 확인하였고, M값도 평형상태의 결과에 근접함을 확인하였다.

본 연구에서는 이전 연구에 이어 단열 상태에서의 안정화지도와 합성가스 조성을 측정하였으며, 고압 하에서도 개질 성능을 파악하였다.

Fig. 1은 2단 다공체 고압 연소기의 개략도이다.

* 한국에너지기술연구원

[†] 연락처, dklee@kier.re.kr

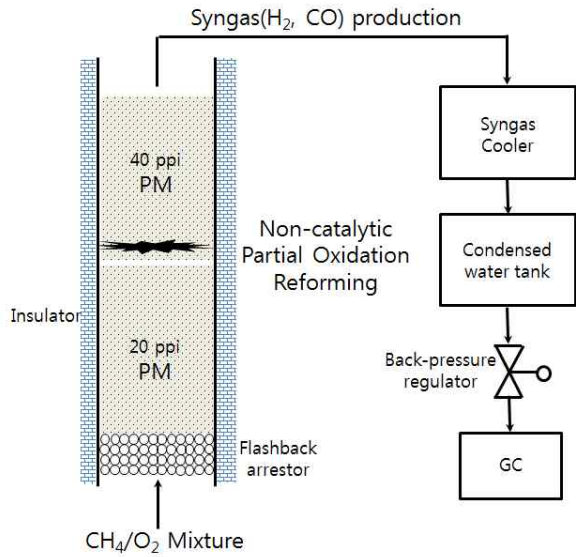


Fig 1. Diagram of pressurized porous media combustor

상류에는 40 ppi, 하류에는 20 ppi의 SiC foam (직경 20 mm, 길이 80 mm)을 사용하였고, 석영튜브 내부에 설치하였다. 역화방지를 위해 직경 1 mm의 알루미늄 비드를 두 foam의 상류에 위치시켰다. 화염의 거동은 k-type 열전대로 측정된 온도 profile로 예측하였다. 산화제로는 산소를, 연료로는 순도 99.95 %의 CH₄을 사용하였다. 실험은 절대압력 1.0~6.0 bar, 당량비 2.8~4.0, 예혼합기 평균 유속 20~50 cm/s의 범위에서 수행하였다. 화염은 1.0 bar에서 적절한 점화 절차를 통해 두 foam의 하류에서 점화시키고 두 단의 다공체 사이에 위치시킨 후 관찰조건으로 변화시켜 관찰하였다.

Fig. 2는 1.0 bar에서의 안정화선도를 나타낸다. 층류연소속도보다 높은 유속, CH₄/O₂ 혼합기의 가연한계 3.0을 넘어서는 당량비 3.5에서도 화염이 안정화되는 것으로부터 열재순환 효과가 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 3는 압력에 따른 M값과 H₂/CO비율을 나타낸다. 압력이 증가할수록 H₂는 증가, CO는 감소하는 경향을 보이며, 그 결과 M값과 H₂/CO 비율은 증가하는 것을 확인하였다. 이는 압력이 증가함에 따라 열손실 대비 열발생량이 증가해 내부온도가 상승하기 때문으로 판단된다.

향후에는 실험적으로 압력 조건과 유속 조건을 다양화하여 H₂, CO 발생 데이터를 획득하고 계산과의 비교를 통하여 부분산화 개질 특성 연구를 진행할 계획이다.

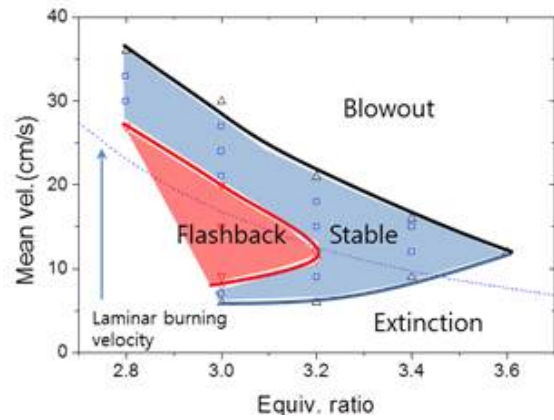


Fig. 2 Stability diagram of two-section porous media combustor at atmospheric pressure

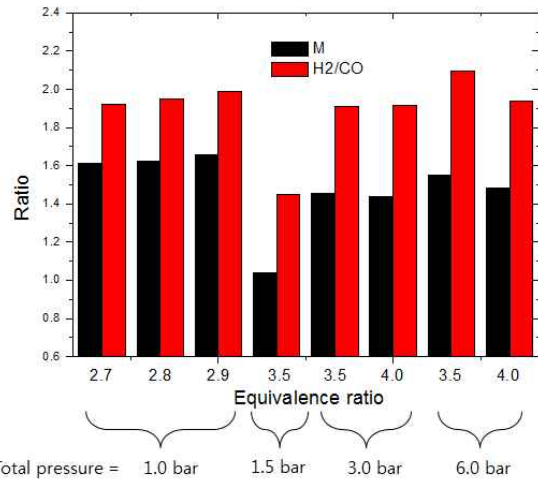


Fig. 3 H₂/CO ratio and module M with respect to pressure conditions

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원 기관고유사업의 일환으로 수행되었습니다(B5-2445).

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.
 [3] 광영태, 이대근, 고창복, CH₄/O₂ 혼합기의 2단 다공체 내 부분산화 개질에 관한 실험적 연구