

Fischer-Tropsch 합성용 SCR(Steam Carbon Dioxide Reforming) 공정 최적화 연구

김용현* · 구기영** · 송인규*[†]

*서울대학교 화학생명공학부
151-744 서울시 관악구 신림동 관악로 599
**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2009년 8월 21일 접수, 2009년 9월 1일 채택)

A Simulation Study on SCR(Steam Carbon Dioxide Reforming) Process Optimization for Fischer-Tropsch Synthesis

Yong Heon Kim*, Kee Young Koo** and In Kyu Song*[†]

*School of Chemical & Biological Engineering, Seoul National University, 599 Gwanak-ro, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-343, Korea

(Received 21 August 2009; accepted 1 September 2009)

요 약

GTL(gas-to-liquid) 합성유 제조용 SCR(steam carbon dioxide reforming) 공정의 시뮬레이션 연구를 수행하였다. 온도 및 CH₄/steam/CO₂ 반응물 비와 같은 변수를 바꾸어 가면서 SCR 공정을 위한 최적 운전조건을 살펴보았다. 공정 시뮬레이션을 위해 Aspen Plus를 사용하였다. 또한 정상상태 가정하의 열역학적 물성치 계산을 위해 Aspen Plus의 RSK (Redlich-Kwong-Soave) 상태방정식을 사용하였다. FT 공정을 위한 H₂/CO 비, CH₄ 전환율, CO₂ 전환율을 살펴봄으로써 최적의 온도와 최적의 반응물 비를 결정하였다. 시뮬레이션 결과, SCR reformer 촉매층 출구 최적온도는 상압에서 850 °C였으며, 이 온도에서 CH₄ 전환율은 99%, CO₂ 전환율은 49%로 계산되었고, CH₄/steam/CO₂ 최적 반응물 비율은 1.0/1.6/0.7로 나타났다.

Abstract – A simulation study on SCR(steam carbon dioxide reforming) in gas-to-liquid(natural gas to Fischer-Tropsch synthetic fuel) process was carried out in order to find optimum reaction conditions for SCR experiment. Optimum operating conditions for SCR process were determined by changing reaction variables such as temperature and CH₄/steam/CO₂ feed ratio. Simulation was carried out by Aspen Plus. During the simulation, overall process was assumed to proceed under steady-state conditions. It was also assumed that physical properties of reaction medium were governed by RKS(Redlich-Kwong-Soave) equation. Optimum simulation variables such as temperature and feed ratio were determined by considering H₂/CO ratio for FTS(Fischer-Tropsch synthesis), CH₄ conversion, and CO₂ conversion. Simulation results showed that optimum reaction temperature and CH₄/steam/CO₂ feed ratio in SCR process were 850 °C and 1.0/1.6/0.7, respectively. Under optimum temperature of 850 °C, CH₄ conversion and CO₂ conversion were found to be 99% and 49%, respectively.

Key words: Natural Gas, Steam Carbon Dioxide Reforming, Synthesis Gas, Fischer-Tropsch Synthesis

1. 서 론

GTL(gas-to-liquid) 기술은 천연가스를 원료로 액상 석유제품을 생산하는 기술을 통칭한다[1]. 일반적으로 GTL 기술은 천연가스로부터 합성유를 제조하는데 이용되며, 황이나 방향족 함량이 적기 때문에 GTL 합성유는 청정에너지로 주목 받고 있다[2,3]. 또한 GTL 기술은 최근들어 고유가로 인해 고부가가치 에너지 전환공정기술로 크게 각광 받고 있다.

GTL 공정은 합성가스 제조공정과 Fischer-Tropsch(FT) 합성공정으로 크게 나눌 수 있다. 합성가스 제조공정에는 auto-thermal reforming [4], steam methane reforming[5], partial oxidation[6] 등이 있으며, CH₄, steam, CO₂를 반응물로 하여 합성가스를 제조하는 SCR(steam carbon dioxide reforming)은 CO₂가 많이 포함된 가스전에 적용할 경우 경제적으로 합성가스를 생산할 수 있는 공정이다[7]. 전세계의 85%가 중소형 가스전이고, 동남아시아의 경우 많은 가스전이 CO₂를 다량 함유하고 있으므로, 이런 경우 SCR 공정의 적용이 합리적일 수 있다. 또한, CO₂가 다량 배출되는 LNG 공정에서의 적용도 합리적이다. FT 합성공정은 합성가스를 원료로 FT 합성반응으로 FT 합성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: inksong@snu.ac.kr

유를 제조하는 공정이다[8]. 특히, H₂/CO 비가 2인 합성가스의 공급이 FT 합성공정에 가장 최적으로 알려져 있다[9]. FT 합성공정은 Sasol사의 슬러리반응 시스템과 Shell사의 고정층반응 시스템이 상용화 기술을 주도하고 있으며, Co 촉매계는 low temperature Fischer-Tropsch(LTFT) 합성으로 tubular 반응기나 슬러리 반응기에 사용되고, Fe 촉매계는 high temperature Fischer-Tropsch(HTFT) 합성으로 fluidized bed 반응기에 사용되고 있다. 합성유 정제품을 생산하기 위해서는 생성된 GTL 합성유를 Upgrading하는 공정이 필요하다. 이 공정을 거쳐 디젤, 납사, 가솔린등의 제품을 생산할 수 있다.

본 연구에서는 GTL 공정 중 합성가스 공정인 SCR 공정의 최적화를 수행하였으며, FT 합성공정에 최적 조건인 H₂/CO ratio=2를 만족하는 합성가스 리포머의 출구온도와 최적 반응물 비의 공정변수에 초점을 맞추어 시뮬레이션을 수행하였다. 공정변수인 reformer 출구온도 대비 CH₄ 전환율, CO₂ 전환율을 비교하여 최적화 모델을 구축하였다. 이를 위해 Aspen Plus software를 사용하였다. 이렇게 얻어진 시뮬레이션 결과는 향후 파일럿 규모의 GTL 플랜트의 운전을 위한 시뮬레이션 모델로 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

2. 공정모사

GTL 플랜트는 크게 두가지 주요 공정으로 이루어진다. 천연가스를 합성가스로 전환하는 합성가스 제조공정과 합성가스를 합성유로 전환하는 FT 합성공정이 그것이다. 본 연구에서는 합성가스 제조공정 중 SCR 공정에 대한 시뮬레이션을 수행하였다.

Fig. 1은 실험을 위한 SCR 복합개질 반응 시스템 구성도이다. 전체 시스템은 반응물 공급부와 예열기, 예비개질기(pre-reformer), SCR reformer와 전기가열로, 열교환기와 응축기로 이루어져 있다. 반응물인 천연가스는 탈황기를 거쳐 예열된 후 steam 발생기에서 생성된 steam과 함께 예비개질기(pre-reformer)를 거치게 된다. 예비개질반응을 거친 가스는 SCR reformer 입구에서 예열된 CO₂와 혼합되어 reformer로 들어가게 된다. 반응온도는 촉매층 출구온도를 기준으로 800~900 °C로 제어된다. 반응기 출구 후단에서 생성되는 가스는 열교환기를 거쳐 냉각된 후 separator를 통과하며, 생성된 합성가스는 GC를 통해 조성 분석이 이루어진다.

Fig. 2는 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 SCR 공정의 simulation PFD이다. 반응 시스템 구성도에 따라 천연가스와 steam이 mixer에서 혼합되어 예비개질기(pre-reformer)를 거치고 후단의 생성물은 CO₂와 mixer에서 혼합되어 reformer에서 합성가스가 생성된다.

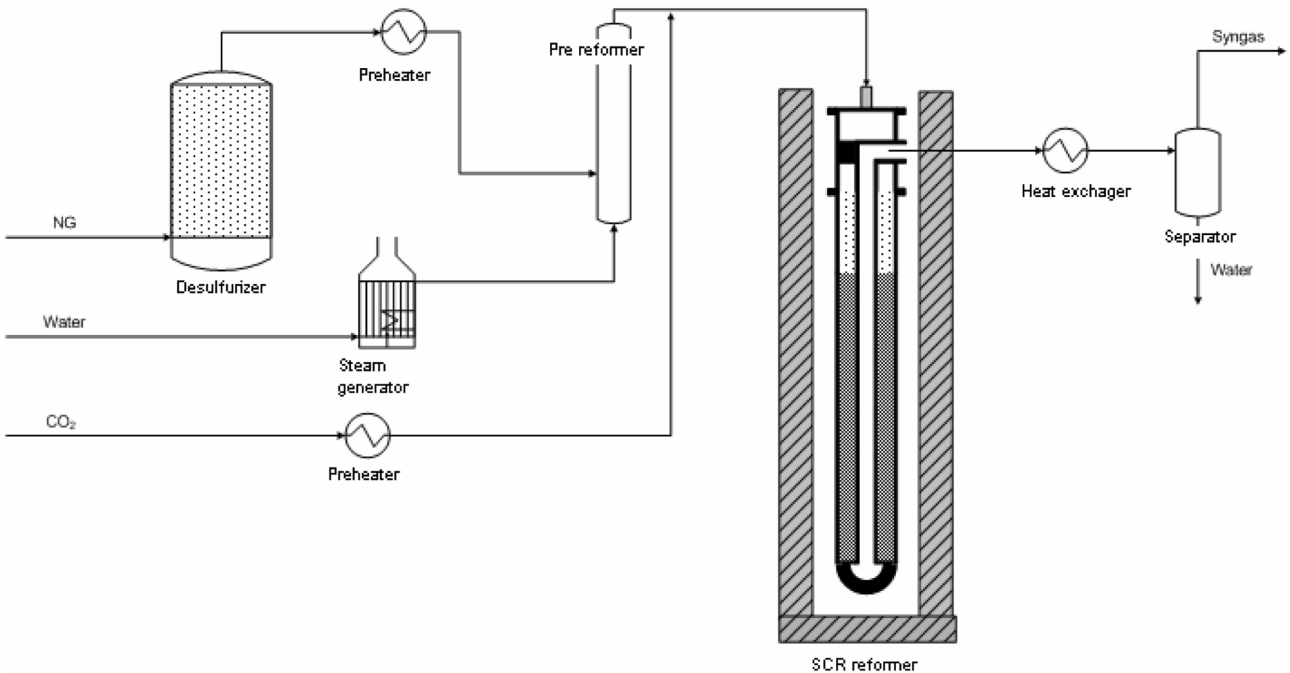


Fig. 1. Scheme for SCR process experiment.

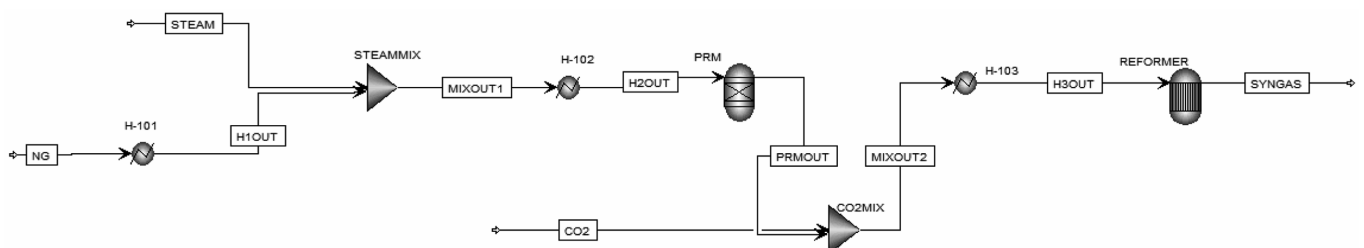
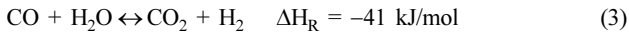
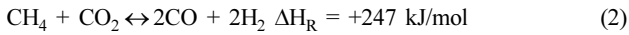
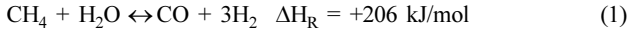


Fig. 2. Simulation PFD(process flow diagram) of SCR process.

2-1. SCR 공정의 반응기구

SCR 공정은 steam methane reforming, CO₂ reforming 그리고 water gas shift reaction으로 이루어져 있다. SCR reformer에서 일어나는 주요한 반응식은 아래와 같다[5].



SCR 공정은 CO₂를 반응물로 하기 때문에, 다른 합성가스 공정과는 다른 특징이 있다. CO₂가 다량 함유된 가스전에 적용할 경우, CO₂ 분리공정이 필요 없으며 CO₂ 저감에도 도움이 된다.

2-2. 모사방법

Aspen Plus를 이용하여 SCR 공정을 시뮬레이션 하기 위해 상태 방정식이 적용된 thermodynamic parameter를 이용하는 것이 필요하다. 시뮬레이션 연구에 있어서 VLE (vapor-liquid equilibrium) calculation model의 정확한 선정은 필수적이다. 많은 상태방정식이 개발되었으나, 실제 기체에 잘 맞는 상태방정식은 많지 않다. 그러나 VLE의 열역학적 물성을 계산하기 위해서, RKS (Redlich-Kwong-Soave)이 잘 맞다고 알려져 있다. 본 SCR 공정 시뮬레이션에서 RKS를 governing equation으로 사용하여 thermodynamic parameter를 결정하였다. RKS equation은 다음과 같다[10].

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT}{v(v+b)} \quad (4)$$

where, $a(T) = \{1 + m(1 - T_r^{0.5})\}^2$, $m = 0.480 + 1.574\omega - 0.17\omega$

2-3. 모사를 위한 가정

SCR 공정의 시뮬레이션을 위해 다음과 같은 가정을 하였다.

- 공정은 정상상태이며 등온 조건이다.
- 유입되는 천연가스의 유량은 일정하다.
- H₂S에 의한 반응기나 촉매의 피독은 없다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 출구온도 변화에 따른 H₂/CO 조성 변화

Fig. 3은 SCR reformer 촉매층 출구 온도변화에 따른 생성되는 합성가스의 H₂/CO 비의 변화를 나타낸 그래프이다. H₂/CO 비는 생성된 합성가스의 H₂와 CO의 몰비를 뜻하며, 다음 식 (5)로 계산된다.

$$\text{H}_2/\text{CO ratio} = \frac{\text{mole of product H}_2}{\text{mole of product CO}} \quad (5)$$

Fig. 3에 나타낸 바와 같이, H₂/CO 비는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. 시뮬레이션은 Aspen Plus의 RGibbs 반응기를 사용하여 수행하였다. SCR reforming에서 주요 반응은 식 (1)~(3)에서와 같이 steam methane reforming, CO₂ reforming, water gas shift reaction이 있다. 식 (1)의 steam methane reforming과 식 (2)의 CO₂ reforming은 흡열반응이므로, 온도가 높아질수록 정반응으로 평형이동이 유리해진다. 식 (3)의 water gas shift reaction은 온도가 높아질수록 역반응으로의 평형이동이 유리하여, CO가 많이 생성될

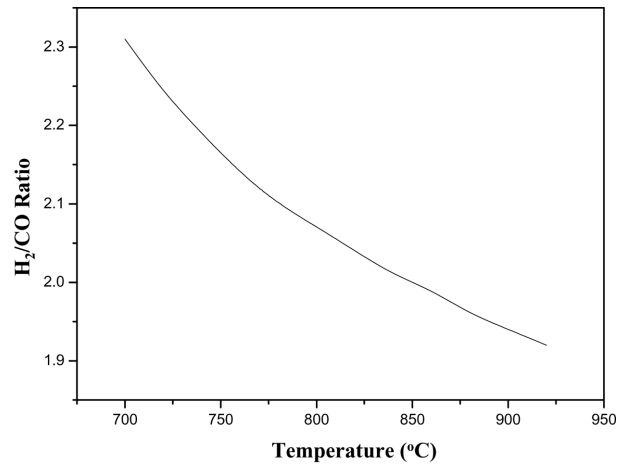


Fig. 3. Effect of temperature on H₂/CO ratio in SCR process.

수 있는 환경이 조성된다. 따라서, 온도가 높아질수록 H₂/CO 비가 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이, FT 합성유 제조의 최적조건인 합성가스 주입조건 H₂/CO ratio=2를 만족하는 reformer 촉매층 최적 출구 온도는 850 °C임을 알 수 있다. 최적 온도를 찾기 위해 H₂/CO 비에 영향을 미칠 수 있는 다른 변수들은 고정하여 시뮬레이션을 수행하였다. 즉, steam methane reforming에서의 steam의 유량, CO₂ reforming에서의 CO₂의 유량은 H₂/CO 비에 영향을 줄 수 있으나, 그 값을 고정하여 주요 공정변수인 reformer 촉매층 출구 온도를 계산하였다.

3-2. 출구온도 변화에 따른 CH₄ 전환율 변화

Fig. 4는 reformer 촉매층 출구 온도에 따른 CH₄ 전환율을 나타낸 것이다. 본 연구에서 CH₄ 전환율은 다음 식 (6)에 의해 계산하였다.

$$\text{CH}_4/\text{Conversion} = \frac{\text{mole of CH}_4 \text{ reacted}}{\text{mole of CH}_4 \text{ in feed stream}} \quad (6)$$

출구온도의 실험영역인 700~950 °C 사이에서 시뮬레이션을 수행하였다. Reformer 촉매층 출구 온도가 높아질수록 CH₄ 전환율은 높

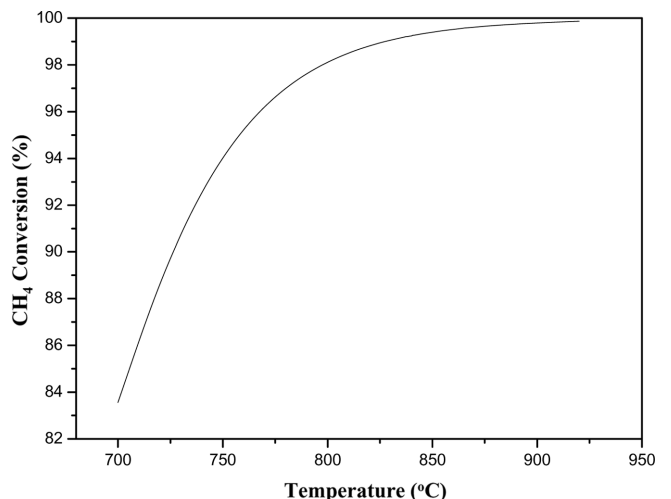


Fig. 4. Effect of temperature on CH₄ conversion in SCR process.

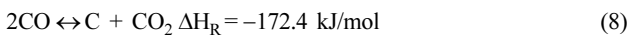
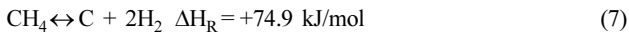
아진다. Reformer 촉매층 출구 온도 950 °C 부근에서 CH₄ 전환율 100%에 수렴한다. SCR reforming에서 주요 반응중 식 (1), (2)의 steam methane reforming, CO₂ reforming에서 CH₄가 반응물이며, 식 (1), (2)의 반응은 흡열반응으로 온도가 높아질수록 정반응으로 평형이동이 유리하다.

FT 합성반응에 공급될 최적 합성가스 조건인 H₂/CO ratio=2의 조건에 맞는 최적온도를 미리 시뮬레이션을 하여, 최적온도 하의 CH₄ 전환율 및 CO₂ 전환율을 계산하여 최적온도의 적정성을 검토해 볼 수 있다. 최적온도 850 °C의 CH₄ 전환율은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 99%이다. CH₄ 조성이 대부분을 차지하는 천연가스 반응물에서 CH₄ 전환율 99%를 보이는 출구 온도 850 °C는 최적온도로 타당성이 있다고 할 수 있다.

3-3. CH₄/steam/CO₂ 조성 변화에 따른 H₂/CO 조성 변화

Table 1은 SCR의 반응물인 CH₄/steam/CO₂ 비가 최적온도 850 °C에서 H₂/CO 비에 미치는 영향을 살펴보기 위해 실험값과 시뮬레이션 값을 각각 나타낸 표이다. FT 합성반응을 위한 최적 H₂/CO ratio=2를 만족하기 위한 반응물의 비는 Table 1에 나타난 바와 같이 실험값과 시뮬레이션값을 모두 만족하는 조건으로 CH₄/steam/CO₂ 비가 1.0/1.4/0.6인 경우와 1.0/1.6/0.7의 경우가 적절하다.

CH₄/steam/CO₂ 비는 SCR 반응에 있어서 코크(coke)의 형성과 관련이 깊다 [11]. SCR 반응의 상용화의 주요 관건은 촉매의 비활성화를 유발하는 코크의 형성을 억제하는 데 있다. 열역학적으로 코크 형성은 CH₄ 분해반응(decomposition of methane)과 CO 불균등화반응(disproportionation of CO, the Boudouard reaction)이 주요한 원인이며 아래 반응식과 같다[12].



CH₄ 분해반응(decomposition of methane)과 CO 불균등화반응(disproportionation of CO, the Boudouard reaction)에 의한 열역학적 코크 형성의 억제를 위하여 CH₄/steam/CO₂ 비를 고려해야 한다. H₂/CO ratio=2와 코크 형성 억제를 모두 고려하면, CH₄/CO₂ 비가 0.6 이상이 되어야 한다[11]. 따라서, CH₄/steam/CO₂ 비가 1.0/1.4/0.6인 경우와 1.0/1.6/0.7의 경우가 H₂/CO ratio=2와 코크 형성 억제를 모두 고려한 조건이 된다. 실험적으로 코크 형성 억제가 증명된다면, 상용화 공정에서는 steam을 더 적게 쓰는 CH₄/steam/CO₂ 비가 1.0/1.4/0.6인 경우가 경제적으로 유리할 수 있다. H₂/CO ratio=2와 이론상의 코크 형성 억제를 고려한다면, CH₄/steam/CO₂ 비가 1.0/1.6/0.7일 경우가 최적 반응물 비율이 된다.

Table 1. Effect of CH₄/steam/CO₂ ratio on H₂/CO ratio

CH ₄ /steam/CO ₂ ratio	H ₂ /CO ratio (experiment)	H ₂ /CO ratio (simulation)
1.0/1.1/0.4	2.01	2.08
1.0/1.3/0.5	2.02	2.07
1.0/1.4/0.6	2.01	2.00
1.0/1.5/0.6	2.06	2.05
1.0/1.6/0.7	2.01	1.99

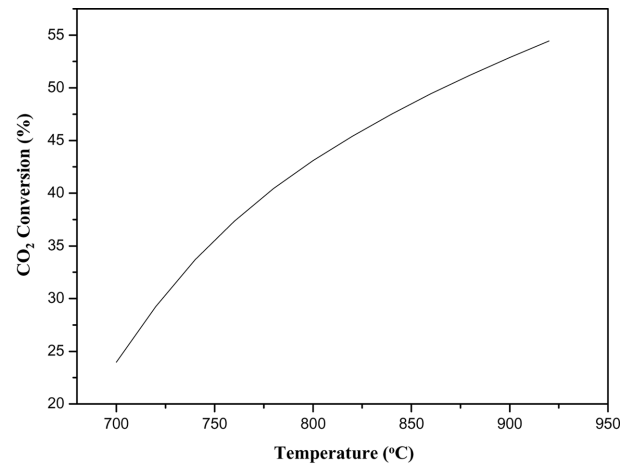


Fig. 5. Effect of temperature on CO₂ conversion in SCR process.

3-4. 출구 온도 변화에 따른 CO₂ 전환율 변화

Fig. 5는 reformer 촉매층 출구 온도에 따른 CO₂ 전환율을 나타냈다. 본 연구에서 CO₂ 전환율은 다음 식 (9)에 의해 계산하였다.

$$\text{CO}_2 \text{ Conversion} = \frac{\text{mole of CO}_2 \text{ reacted}}{\text{mole of CO}_2 \text{ in feed stream}} \quad (9)$$

SCR reforming반응에서 반응물은 천연가스, steam 그리고 CO₂이다. CO₂의 반응물 비율은 합성가스의 H₂/CO 비와 밀접한 관계를 이루고 있다. 식 (7), (8)의 CH₄ 분해반응(decomposition of methane)과 CO 불균등화반응(disproportionation of CO, the Boudouard reaction)으로 인한 코크 생성을 억제하기 위하여, 열역학적으로 CH₄/CO₂ 비가 0.6 이상이 되어야 하는 제한 조건이 생긴다[11]. 따라서, CO₂ 전환율 값도 제한적이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, FT 합성유 제조를 위한 reformer 촉매층 출구 최적온도 850 °C에서 CO₂ 전환율은 코크 생성 억제를 전제로 하여 시뮬레이션 결과 49%가 나왔다.

4. 결 론

GTL(gas-to-liquid) 합성유 제조용 SCR(steam carbon dioxide reforming) 공정의 시뮬레이션 연구를 수행하였다. Aspen Plus를 사용하고, SCR reformer 촉매층 출구 온도대비 CH₄ 전환율, CO₂ 전환율을 비교하여 공정 시뮬레이션을 수행하였다. FT(Fischer-Tropsch) 합성유 제조 조건에 최적인 H₂/CO 비가 2에 가까운 온도 및 반응물 비율을 고려하여 최적 공정 변수를 예측한 결과, H₂/CO ratio=2를 위한 SCR reformer 촉매층 출구 최적온도는 상압에서 850 °C이었으며, 이 온도에서 CH₄ 전환율은 99%, CO₂ 전환율은 49%로 계산되었고, 코크 생성억제를 고려한 최적 반응물 비율은 CH₄/steam/CO₂ 비가 1.0/1.6/0.7인 것으로 나타났다.

감 사

이 논문은 2006년 지식경제부의 재원으로 한국에너지관리공단의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Schanke, D., Lian, P., Eri, S., Rytter, E., Sannaes, B. H. and Kinari, K. J., "Optimization of Fischer-Tropsch Reactor Design and Operation in GTL Plant," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **136**, 239-244(2001).
2. Rostrup-Nielsen, J. R., "Production of Synthesis Gas," *Catal. Today*, **18**, 305-324(1993).
3. Knottenbelt, C., "Moss gas Gas-to-Liquid Diesel Fuels-An Environmentally Friendly Option," *Catal. Today*, **71**, 437-445(2002).
4. Rostrup-Nielsen, J. R., "Syngas in Perspective," *Catal. Today*, **71**, 243-247(2002).
5. Aasberg-Petersen, K., Bak Hansen, J.-H., Christensen, T. S., Dybkjaer, I., Christensen, P. S., Nielsen, C. S., Winter Madsen, S. E. L. and Rostrup-Nielsen, J. R., "Technologies for Large-Scale Gas Conversion," *Appl. Catal. A*, **221**, 379-387(2001).
6. Requies, J., Cabrero, M. A., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Güemez, M. B., Arias, P. L., La Parola, V., Peña, M. A. and Fierro, J. L. G., "Nickel/Alumina Catalysts Modified by Basic Oxides for the Production of Synthesis Gas by Methane Partial Oxidation," *Catal. Today*, **116**, 304-312(2006).
7. Wakasuki, T., Morita, Y., Okado, H., Inaba, K., Hirayama, H., Shimura, M., Kawazuishi, K., Iwamoto, O. and Suzuki, T., "Development of a High Efficiency GTL Process Based on CO₂/Steam Reforming of Natural Gas and Slurry Phase FT Synthesis," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **136**, 117-122(2001).
8. Dry, M. E., "The Fischer-Tropsch Process: 1950-2000," *Catal. Today*, **71**, 227-241(2002).
9. Wilhelm, D. J., Simbeck, S. R., Karp, A. D. and Dickenson, R. L., "Syngas Production for Gas-to-Liquids Applications: Technologies, Issues and Outlook," *Fuel Process Technol.*, **71**, 139-148(2001).
10. Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203(1972).
11. Rostrup-Nielsen, J. R., "Syngas for C₁-Chemistry: Limits of the Steam Reforming Process," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 73-781(1988).
12. Guo, J., Lou, H. and Zheng, X., "The Deposition of Coke from Methane on a Ni/MgAl₂O₄ Catalyst," *Carbon*, **45**, 1314-1321(2007).