

메탄의 무촉매 부분산화를 통한 합성가스 제조 연구

나익환*, 양동진*, 최신영*, 채태영*, 방병열*, 양 원*[†]

*한국생산기술연구원

A Study on Syngas Production By Noncatalytic Partial Oxidation of Methane

IKHWAN NA*, DONGJIN YANG*, SINYEONG CHOI*, TAEYOUNG CHAE*,
BYOUNGYEOL BANG*, WON YANG*[†]

*Researcher, KITECH.

Korea Institute of Industrial Technology, 35-3,
Hongcheon-ri, Ijang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungam 331-825, Korea

ABSTRACT

Noncatalytic partial oxidation of methane for producing synthesis gas was studied in a lab-scale experimental apparatus. Partial oxidation developed for high-temperature, fuel-rich combustion and it is exothermic process. but Steam reforming and Caron reforming is highly endothermic process to need much energy. Noncatalytic partial oxidation of methane is affected by temperature and equivalent ratio, so we studied effect about composition of synthesis gas at lab scale reactor. We used electronic heater to control the temperature of reactor. The quality of synthesis gas is improved and reduced heat value to require at Noncatalytic partial oxidation because the reacting temperature is lower at oxy condition.

KEY WORDS : Synthesis gas(합성가스), Noncatalytic(무촉매), Partial oxidation(부분산화)

1. 서 론

고유가 시대에 접어들면서 에너지에 대한 관심은 급속도로 증가하고 있고, 이에 따라 기존 화석 연료를 중심으로 한 에너지 정책의 변화가 불가피한 상황이 되고 있다. 이를 위해서는 에너지 절약 및 효율 향상과 더불어 신재생 에너지 또는 대체 에너지 기술 개발이 매우 중요하며, 이의 일환으로

저급 연료의 가스화를 통해 합성가스를 제조하고 이를 이용하는 기술이 활발하게 진행되고 있다¹⁾. 합성가스는 수소(H₂)와 일산화탄소(CO)의 혼합물을 의미하는데 실제 합성가스에는 가연성 가스인 메탄과 불연성 가스인 이산화탄소 등 여러 가지 가스가 포함되어 있다. 또한 가스화에 공기를 사용하는 경우에는 질소가 50% 이상 포함된다. 그러므로, 합성가스의 발열량 역시 10MJ/Nm³ 이하로 매우 낮고 특히 공기를 사용하는 가스화 공정의 합성가스는 5-6MJ/Nm³ 이하로 발열량이 떨어지게 된다.

[†]Corresponding author : yangwon@kitech.re.kr

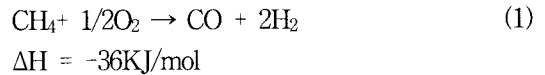
이러한 합성가스를 이용하는 기술로는 가스 엔진 등을 통해 바로 전기를 생산하는 방법, F-T 공정과 같은 별도의 촉매 공정을 활용하여 액체 연료를 만드는 방법, 기존의 보일러에 바로 투입하여 연료비를 절감하는 방법 등이 있는데²⁾, 이들의 개발을 위해서는 정제되어 있는 다양한 성분의 합성가스를 확보해야 한다. 이를 현실적으로 기존의 저급연료에서 만들어내는 어려우며, 이에 따라 메탄이나 LNG와 같은 가스 연료에서 합성가스를 제조하는 것이 현실적인 방법으로 보여진다. 또한 가스 연료에서 합성가스를 제조하여 이용하는 기술 역시 현 시점에서는 액체 연료를 만들어내는 상용공정으로서 사용될 수 있다는 점에서 활용가치가 충분하다.

합성가스의 제조 방법에는 수증기 개질법, 이산화탄소 개질법, 부분산화 개질법 등이 있는데 수증기 개질법은 주로 수소를 생산하기 위해 상용화된 기술로써 메탄과 고온의 수증기를 혼합하여 촉매 반응기에서 반응하는 시스템으로 높은 흡열반응이며 일정량의 탄화수소에서 다량의 수소를 얻을 수 있는 장점을 갖는 기술이다. 이산화탄소 개질법은 수증기 개질에 비해 보다 격렬한 흡열 반응으로 생성물로 수소뿐만 아니라 높은 함량의 일산화탄소를 동시에 얻을 수 있는 특징을 가지고 있고 8족 전이금속 촉매를 사용할 때 높은 활성이 나타난다³⁾. 그리고 부분산화 개질법은 수증기 개질법이나 이산화탄소 개질법과 달리 부분산화에서 발생하는 열로 인해 에너지 비용을 현격히 줄일 수 있는 발열반응이다. 수증기 개질법과 이산화탄소 개질법은 반응을 활성화시키기 위하여 촉매가 필수적이지만 부분산화 개질법은 촉매가 없는 무촉매 상태에서 고온, 고압 조건에서 반응을 일으킨다. 수증기 개질법과 이산화탄소 개질법의 대안으로 에너지 소비도 적은 무촉매 부분산화법의 연구가 필요하다 하겠다. 아직까지는 촉매를 이용한 부분산화가 어느 정도 활발하게 연구되고 있지만⁴⁻⁷⁾ 무촉매 부분산화법을 통한 개질에 대해서는 연구결과가 매우 제한적으로 발표되었다⁸⁾. 무촉매 부분산화 연구결과 부분산화는 넓은 범위의 온도에서 반응

하는 것으로 나타나고 있는데 본 연구에서도 우선 고압의 조건을 배제하고 온도와 당량비를 조절함으로써 반응을 살펴보고자 한다. 우선적으로 실험을 통해 무촉매 부분산화의 기술을 축적하고자 전기히터를 이용하여 고온반응 분위기를 형성하고 최적의 부분산화 조건을 찾기 위해 실험을 수행하였다.

2. 부분산화법(POX : Partial Oxidation)

메탄의 부분산화공정은 아래와 같이 메탄을 완전 연소 시키지 않고 부족하게 공급된 산소의 빠른 부분산화 반응과 그로 인해 발생하는 열로 인한 수소와 일산화탄소의 생성반응이다.

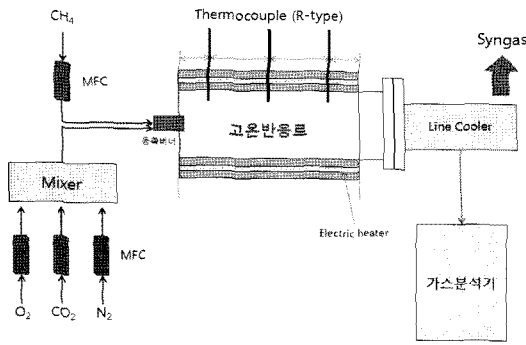


이 반응은 높은 온도와 압력의 특정 조건에서 유지되는 반응으로 최소의 에너지비용으로 부분산화 반응을 일으킬 수 있는 장점이 있다. 부분산화공정은 무촉매 부분산화공정과 촉매부분산화공정으로 나눌 수 있는데 무촉매 부분산화공정은 모든 종류의 탄화수소를 원료로 사용할 수 있으며 30~100 atm에서 산소를 산화제로 하여 1,300℃ 이상의 고온에서 반응이 진행된다. 이에 반해 촉매부분산화공정은 무촉매의 경우보다 낮은 온도에서 반응하며 주로 사용되는 촉매는 Ni와 Co, 귀금속 계열(Pd, Ir, Ru, Rh, Pt), perovskite계열(GdCoO₃, LaNiO₃) 촉매가 있는데 이 중 Rh 촉매가 가장 활성화, 선택성 및 안정성이 있는 것으로 알려져 있다. 반응 생성물로 수소와 일산화탄소 외에 소량의 CO₂, H₂O, C(soot) 등이 생성된다^{3,9)}.

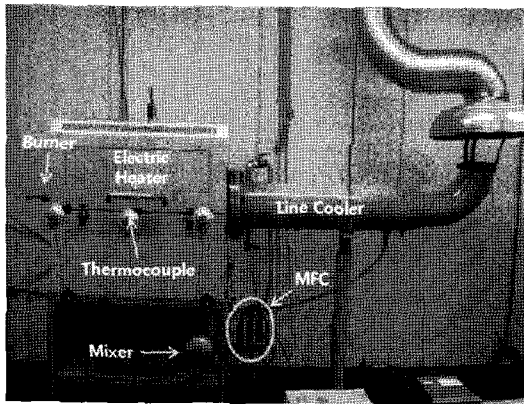
3. 실험 장치 및 방법

3.1 실험 장치

Fig. 1에는 본 연구에서 사용한 실험 장치의 개념도 및 사진을 나타내었다. 본 실험에서 사용한



(a) Schematic diagram



(b) Picture

Fig. 1 Schematic diagram(a) and picture(b) of the syngas reactor.

버너는 non-swirl 동축버너로 버너사이즈는 메탄의 완전연소시를 기준으로 메탄(CH₄) 30lpm, 산화제(Oxidizer) 60lpm을 최대 공급유량으로 설계하였다. 실험시 안전을 위해 메탄(CH₄)과 산소(O₂) 라인에는 역화방지기를 설치하여 혹시 발생할지 모르는 사고에 대비하였다. 메탄은 MFC(mass flow controller)를 통해 바로 투입되고 산화제는 공기(air)와 산소(O₂)가 MFC를 지나 믹서(mixer)에서 혼합된 후 버너로 투입되도록 설계하였다. 믹서는 산화제의 버퍼탱크 역할을 한다. 반응로는 연료와 산화제가 충분히 혼합되어 반응 할 수 있는 크기로 제작하였고 고온에서 견딜 수 있는 STS310으로 제작하여 산소부하로 실험을 할 경우 고온으로 인한

반응로의 변형가능성을 배제하였다. 또한 1300℃까지 승온할 수 있는 전기 히터를 반응로 외부에 설치하여 메탄의 부분산화 반응시 반응로 내부를 실험조건에 적합한 분위기를 조성하여 반응이 잘 이루어지도록 설계하였다.

온도센서를 반응로의 전단, 중단, 후단에 설치하여 반응이 실험을 하는 동안 반응로 내부의 온도변화를 측정하여 합성가스의 반응이 어느 부분에서 이루어지는 지를 판단할 수 있도록 설계하였다. 반응로에서 발생한 가스는 고온이기 때문에 반응로 후단에 라인쿨러를 설치하여 합성가스의 온도를 떨어뜨려 배출하도록 하였다. 또한 라인쿨러 후단의 샘플포트를 통해 가스분석기(IR)에서 합성가스의 조성을 확인하도록 하였다. 가스분석기에서는 산소(O₂), 수소(H₂), 이산화탄소(CO₂), 일산화탄소(CO), 메탄(CH₄)을 측정하는데 가스분석기에서 나온 값으로 합성가스의 질을 판단 할 수 있고 반응이 잘 일어났는지를 판단 할 수 있다.

3.2 실험 방법

Table 1과 Table 2에 나타낸 바와 같이 실험은 크게 두 가지로 구분하여 실시하였다. 우선 공기조건에서의 부분산화 실험을 먼저 수행하여 부분산화 결과 합성가스의 조성이 가장 좋은 조건을 찾고 그 조건을 기본으로 공기의 양을 감소시키고 산소의 양을 증가시키면서 당량비가 변함에 따라 합성가스의 조성과 반응로 내부의 온도분포가 어떻게 변하는지 실험하였다. 공기조건 실험은 Table 1에서 보듯이 메탄의 유량을 5lpm으로 고정하고 공기의 양을 변화시키면서 실험하였다. 이때 반응로의 온도를 900℃부터 1300℃까지 100℃ 간격으로 승온하여 실험을 반복하였다.

두 번째 실험은 공기조건 실험에서 합성가스의 조성 결과가 가장 좋았던 당량비가 0.31(메탄 5lpm, 공기 15lpm)인 경우를 기준으로 산소부하조건을 만들기 위해 Table 2와 같이 공기량을 10lpm으로 감소시키고 공기조건 실험과 당량비가 유사하도록 산소량을 변화시키면서 실험을 실시하였

Table 1 Experimental cases (Air)

유량(ℓ/min)		유속(m/s)		산소 농도(%)	당량비
CH ₄	Air	CH ₄	Air		
5	15	2.5	6.6	21	0.31
5	20	2.5	8.7	21	0.42
5	25	2.5	10.9	21	0.52
5	30	2.5	13.1	21	0.63
5	35	2.5	15.3	21	0.73
5	40	2.5	17.5	21	0.84

Table 2 Experimental cases (Oxygen-enriched air)

유량(ℓ/min)			유속(m/s)		산소 농도(%)	당량비
CH ₄	Air	O ₂	CH ₄	Oxidizer		
5	10	1	2.5	4.8	28.2	0.31
5	10	2	2.5	5.3	34.2	0.41
5	10	3	2.5	5.7	39.3	0.51
5	10	4	2.5	6.1	43.6	0.61
5	10	5	2.5	6.6	47.4	0.71

다. 공기조건과 당량비는 유사하지만 전체 산화제 중 산소농도를 높여 합성가스 조성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 하였다. 메탄과 산화제의 유속은 안전한 실험을 위해 산화제가 약 2배 이상 빠르게 하였다.

3.3 실험 결과

3.3.1 공기조건 실험결과

Fig. 2에는 당량비 변화에 따른 반응기 내 온도 분포를 나타내었다. 공기조건 실험을 위해 전기히터로 반응로를 승온하면 전기히터의 특성상 입구와 출구쪽의 온도가 중간보다는 낮은 온도분포를 보였다. 반응로 입구측 온도가 약 1173K 이상인 경우에는 산화제중 산소가 메탄과의 반응이 활성화 되어 반응로 내부 온도가 일정하게 변하는 경향을 보였다.

반응로 입구측 온도가 1073K 이상에서는 부분산화 반응이 반응로 입구측 즉, 버너 출구 앞에서

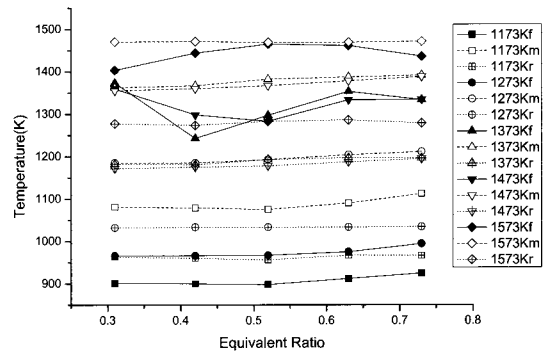


Fig. 2 Distribution of reactor temperature for various equivalent ratios (oxidizer : air, f:front, m:middle, r:rear, front, middle, rear is location of thermocouple in reactor).

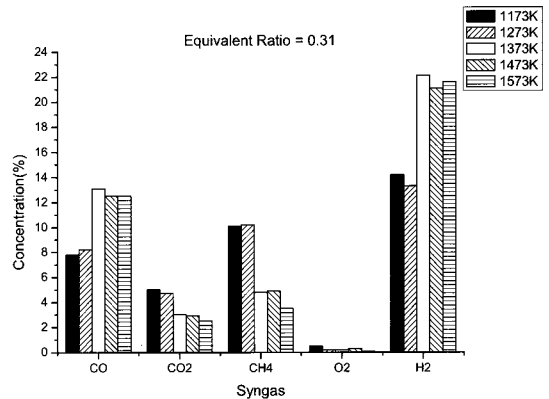


Fig. 3 Syngas concentration for various initial temperatures (Oxidizer : Air).

반응이 일어나 일정한 온도분포를 보여주었다. 또한 공기량이 늘어남에 따라 반응이 불안해지는 경향을 보였다. 하지만 반응로 내부의 온도가 전체적으로 1273K가 넘는 고온에서는 반응이 안정적임을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 반응기 내 초기 온도 변화에 따른 합성가스의 조성비를 나타내었다. 열량이 가장 좋은 당량비 0.31에서의 온도별 합성가스의 농도를 보면 반응로의 온도가 높아질수록 메탄의 농도는 낮아지는 반면 일산화탄소와 수소의 농도가 증가하여 합성가스의 열량이 높아짐을 알 수 있다. 이는 반응로의 온도가 높아짐에 따라 부분산화 반응

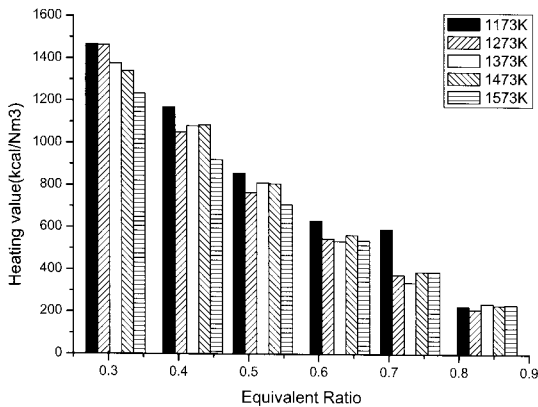


Fig. 4 Syngas heating value for various equivalent ratios (Oxidizer : Air).

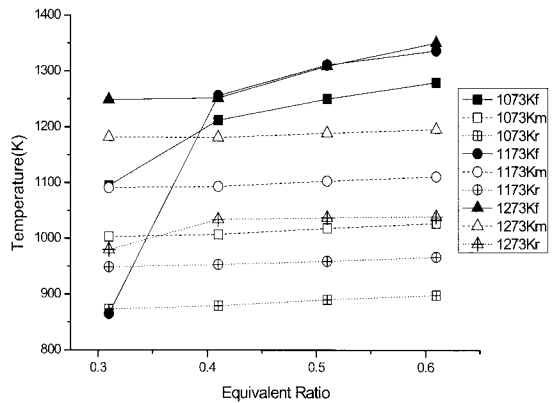


Fig. 5 Distribution of reactor temperature for various equivalent ratios (Oxidizer : O₂-enriched air, f:front, m:middle, r:rear).

이 활성화 되어 합성가스의 질이 향상됨을 의미한다. 여기에서 합성가스 농도의 합이 100%가 되지 못하는 것은 반응하지 않은 질소의 농도가 빠져있기 때문이다.

Fig. 4에는 당량비 변화에 따른 합성가스의 발열량 변화를 나타내었다. 당량비 별 합성가스의 열량을 보면 대체로 반응로 온도가 증가할수록 합성가스의 열량이 감소하고 당량비가 0.31일 때 가장 높은 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 반응로 온도가 낮을수록 메탄의 부분산화 반응이 적게 일어나서 일부 메탄이 반응하지 않고 반응로를 거쳐 그대로 흘러나오기 때문에 합성가스 중 메탄의 농도가 높아져 전체 합성가스의 열량을 높이는 이유라 하겠다. 이러한 결과를 볼때 반응로 내부의 온도가 높아질수록 반응로 내부에서의 부분산화 반응이 활성화되어 합성가스의 질도 좋아짐을 알 수 있다.

3.3.2 산소부화조건 실험결과

Fig. 5에는 산소부화 공기를 사용한 경우 당량비 변화에 따른 반응기 내 온도분포를 나타내었다. 공기조건과 당량비를 비슷하게 유지하면서 산화제 중 공기의 양은 줄이고 산소의 양을 점차 늘리면서 반응 시킨 결과 공기조건 실험과 달리 반응로의 전체적인 온도가 낮아도 반응이 활발하게 일어나는 것을 볼 수 있었다. 낮은 온도에서도 일단 반응이

시작되면 공기조건에서보다 전체 산화제의 양이 감소하여 반응로의 온도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 1173K에서의 반응시 당량비 0.31에서 0.41로 변화시 온도가 급격하게 높아지는 것은 낮은 온도에서 반응이 시작되어 반응이 활발해져서 온도가 급격히 상승한 것으로 보인다. 이 결과로 볼 때 반응구간의 온도 상승이 급격하게 이루어져 반응성 또한 공기조건보다 좋아진 것을 알 수 있다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 산소부화에서는 공기조건보다 낮은 온도 조건에서도 공기조건보다 합성가스의 열량이 높은 결과를 보였는데 이는 반응되지 않은 메탄의 양이 많은 것이 아니고 수소와 일산화탄소의 농도가 공기조건 실험시보다 높아져 결과적으로 합성가스의 질이 향상된 결과로 보인다. 전체적인 열량은 Fig. 7에서 보이듯 비슷해 보이지만 1073K의 경우 합성가스 중 메탄의 농도가 높아서 1173K와 1273K의 경우와 비슷한 열량이 나타난 것이다. 당량비 0.51에서 1073K의 열량이 높게 나타난 것도 같은 이유로 보인다.

당량비 별 열량을 보면 당량비에 따라 열량 변화가 큰 공기조건에서의 결과와 달리 당량비가 변해도 열량의 차이가 적은 것을 볼 수 있는데 이것도 합성가스의 수소와 일산화탄소의 농도가 높아진 결과라 할 수 있다. 공기조건에서의 결과와 다

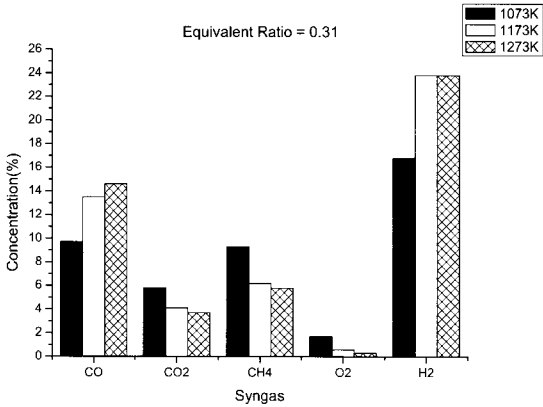


Fig. 6 Syngas concentration for various equivalent ratios(Oxidizer : O₂-enriched air).

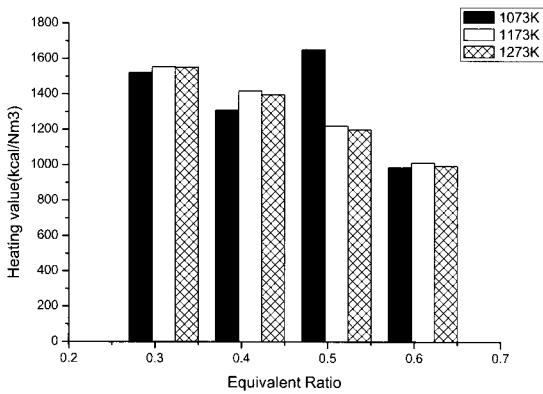


Fig. 7 Syngas heating value for various equivalent ratios(Oxidizer : O₂-enriched air).

른 점으로 일부 산소가 반응하지 않고 나오는 것을 알 수 있는데 이것은 반응로 내에서 메탄과 산화제가 충분히 혼합되지 못한 결과로 보인다. 이점은 Fig. 8에서 나타낸 바와 같이 메탄의 전환율에서도 알 수 있는데 당량비와 온도가 높아질수록 메탄의 전환율이 높아짐을 볼 수 있다. 하지만 일정 온도 이상에서는 그 편차가 적게 나타난다. 이와 마찬가지로 온도별 합성가스의 농도를 보면 1173K로 승온한 경우와 1273K로 승온한 경우의 결과가 비슷함을 알 수 있는데 1173K이상의 승온은 실험결과에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 따라

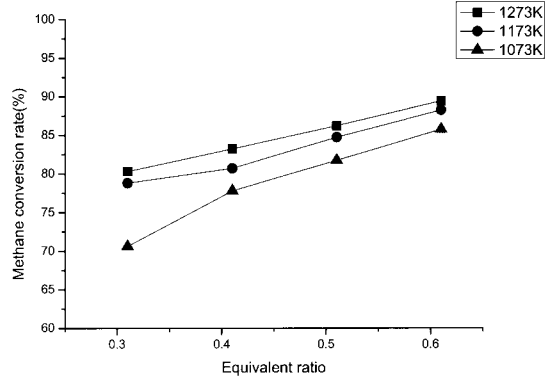


Fig. 8 Methane conversion rate for various equivalent ratio.

서 반응에 적합한 온도 조건을 찾아낸다면 외부에서 공급해야할 열량을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론 및 향후 연구 방향

메탄의 무촉매 부분산화를 통해 합성가스를 제조하기 위한 기초적인 실험으로 공기와 메탄의 적절한 혼합비율과 온도조건을 찾아보았다. 이 결과를 기초로 산화제의 공기량을 줄이고 산소량을 늘려서 반응이 잘 일어나는 조건을 찾기 위해 실험을 한 결과 산화제에 산소가 포함되면 반응로의 초기 온도를 공기조건에서 보다 낮게 하여도 반응이 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 비록 생성된 합성가스 중 수분과 탄소의 함량을 알 수는 없었지만 합성가스의 농도와 열량이 실험을 통해 얻고자 한 결과에 적합하였다. 하지만 전기히터를 사용하여 반응로의 온도를 높이는 데 에너지의 소모가 너무 크기에 차후 실험에서는 외부점화원을 사용하여 가스연소를 통해 부분산화에 필요한 반응로의 온도를 올리고 단열재를 통해 단열을 통해 외부로 방출되는 에너지를 차단하여 실험이 가능하도록 하여야 할 것이고 버너 설계시 반응로 안에서 메탄과 산화제의 혼합이 더욱 용이하도록 버너에 swirl을 주거나 그에 상응하는 대책이 필요할 것이다. 차후에 이 무촉매 부분산화를 통한 합성가스 제조를 상업적으로 이용하기 위해서도 에너지의 소모가 최소화되

고 상업운전이 가능한 설비가 되도록 실험을 계속해야 할 것이다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 최신영, 양동진, 채태영, 양원, 송병호, 박주원, “저급연료 합성가스의 보일러 혼합연소를 위한 기초연구”, 한국연소학회 논문집, 2008, pp. 134-139.
- 2) 심성훈, 노선아, “저품위 에너지자원 고도화 복합 플랜트”, 2009, 기계와 재료 21권 제1호 pp. 68-75.
- 3) 최재호, 이영우, 강경석, 최상진, 김종욱, “수소제조 기술특성 및 특허분석에 의한 기술동향”, 한국 수소 및 신에너지학회 논문집, 2007, 제18권 제4호.
- 4) 윤왕래, “합성가스 제조를 위한 촉매 부분산화 반응”, 기술현황분석.
- 5) 우성웅, 강 용, 강경수, 김창희, 김철성, 박주식, “CuFe₂O₄을 이용한 메탄부분산화 특성연구”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 6, December, 2008, pp. 1113-1118.
- 6) “Synthetic gas production technology by catalytic partial oxidation of natural gas”, 1997, http://www.pecj.or.jp/japanese/report/research/report-pdf/H11_1999/99surv7-e.pdf.
- 7) Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou, Subbarao Varigonda Lars M. Pedersen, Shubhro Ghosh, Hwei Peng, “Control of Natural Gas Catalytic Partial Oxidation for Hydrogen Generation in Fuel Cell Applications”, IEEE Transaction on control technology, 2003.
- 8) Alexander A. Konnov, Jian Ning Zhu, John H. Bromly and Dong-ke Zhang, “Noncatalytic partial oxidation of methane into syngas over a wide temperature”, 2004, pp. 1094-1095.
- 9) 김지동, “천연가스이용 수소제조기술” 기술동향분석보고서, 2003.