

## 1 Nm<sup>3</sup>/h 규모 합성천연가스(SNG) 합성 시스템의 운전 특성

김진호 · 강석환 · 류재홍 · 이선기 · 김수현 · 김문현 · 이도연 · 유영돈<sup>†</sup> · 변창대\* · 임효준\*

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터  
449-863 경기도 용인시 처인구 백암면 고안리 633-2  
\*포스코  
135-777 서울시 강남구 대치 4동 892  
(2010년 11월 18일 접수, 2010년 12월 21일 채택)

## Operating Characteristics of 1 Nm<sup>3</sup>/h Scale Synthetic Natural Gas(SNG) Synthetic Systems

Jin-Ho Kim, Suk-Hwan Kang, Jae-Hong Ryu, Sun-Ki Lee, Su-Hyun Kim, Mun-Hyun Kim, Do-Yeon Lee, Yong-don Yoo<sup>†</sup>, Chang-dae Byun\* and Hyo-jun Lim\*

Plant Engineering Center, Institute for Advances Engineering, 633-2 Baegam-myeon, Yongin-si, Gyeonggi 449-863, Korea  
\*POSCO Center, 892 Daechi4-dong, Gangnam-gu, 135-777 Seoul, Korea  
(Received 18 November 2010; accepted 21 December 2010)

### 요 약

본 연구에서는 CO, H<sub>2</sub>가 주성분인 모사합성가스를 이용하여 합성천연가스(SNG, Synthetic Natural Gas) 제조공정을 평가하기 위하여, 3종류의 SNG 합성반응시스템을 제안하였다. 제시된 공정은 다단 단열반응시스템, 재순환이 있는 다단 단열반응시스템 그리고 강제냉각방식의 수냉각반응시스템이다. 3개의 연속된 반응기로 구성된 다단 단열반응시스템에서의 1차반응기에서는 온도가 최대 800 °C까지 상승하였으며, 이로 인한 수성가스전환반응으로 인해 CO<sub>2</sub>가 다른 시스템에 비해 많이 생성되었으며, SNG 내의 CH<sub>4</sub> 농도는 90.1% 정도를 얻었다. 다단 단열반응시스템의 문제점을 해결하기 위해 재순환이 있는 다단 단열반응시스템에서는 반응기의 온도제어를 위해 일부 전환가스를 재순환한 것으로, CH<sub>4</sub>는 최대 96.3%를 얻었다. 이러한 다수개의 반응기로 구성된 단열반응기의 단점을 해결하여 반응기 개수를 줄일 수 있는 셸과 튜브 형태의 반응기로 구성된 강제냉각방식의 수냉각시스템에서는 셸 측으로 냉각수를 공급하여 반응열을 흡수하는 형태로, 공급되는 냉각수의 유량과 압력에 의해 온도를 제어할 수 있다. 이 시스템에서는 최대 CH<sub>4</sub>는 최대 99.2%를 얻었으며, 1차 반응기인 강제냉각방식의 수냉각반응기 출구에서의 97% 이상의 CH<sub>4</sub> 농도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

**Abstract** – In this work, we proposed the three different reactor systems for evaluating of synthetic natural gas(SNG) processes using the synthesis gas consisting of CO and H<sub>2</sub> and reactor systems to be considered are series adiabatic reaction system, series adiabatic reaction system with the recirculation and cooling wall type reaction system. The maximum temperature of the first adiabatic reactor in series adiabatic reaction system raised to 800. From the these results, carbon dioxide in product gas as compared to other systems was increased more than that expected due to water gas shift reaction(WGSR) and the maximum CH<sub>4</sub> concentration in SNG was 90.1%. In series adiabatic reaction system with the recirculation as a way to decrease the temperature in catalyst bed, the maximum CH<sub>4</sub> concentration in SNG was 96.3%. In cooling wall type reaction system, the reaction heat is absorbed by boiling water in the shell and the reaction temperature is controlled by controlling the amount of flow rate and pressure of feed water. The maximum CH<sub>4</sub> concentration in SNG for cooling wall type reaction system was 97.9%. The main advantage of the cooling wall type reaction system over adiabatic systems is that potentially it can be achieve almost complete methanation in one reactor.

Key words: SNG, Methanation, Adiabatic Reaction System, Cooling Wall Type Reaction System, Recirculation

### 1. 서 론

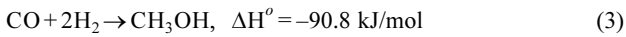
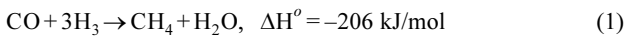
석탄, 바이오매스 등과 같은 다양한 탄화수소(hydrocarbon) 유기 화합물로부터 가스화(gasification) 또는 개질(reforming)과 같은 일

련의 전환반응을 거쳐 생산된 합성가스로(CO, H<sub>2</sub>가 주성분)부터 얻어진 합성천연가스(Synthetic Natural Gas: SNG)는 고유가, 석유에 너지 고갈 우려, 환경 문제의 대두 및 편리한 연료 사용 등으로 인해 최근에 더욱 관심을 받고 있는 분야이다[1]. 2000년 후반부터 유가와 연동된 천연가스 가격의 상승과 변동성 때문에, 안정적인 청정 에너지원의 확보 전략에 의해 미국과 중국 등을 위주에 석탄가

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ydnyoo@iae.re.kr

스화 기술을 기반으로 한 SNG 사업이 활발하게 진행되고 있다[2].

석탄을 이용하여 합성천연가스를 얻는 방법에는, i) 석탄 가스화를 통해 얻어진 합성가스를 촉매를 사용하여 메탄화 반응을 통해 얻는 방법, ii) 석탄을 직접 수소와 반응시켜 가스화반응과 동시에 합성 천연가스( $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ )를 얻는 방법 그리고 iii) 석탄을 촉매 하에서 증기와 반응시켜 합성천연가스( $2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$ )를 얻는 방법 등이 있다[3]. 현재까지 상업화 또는 상업화 가능한 수준에 도달된 공정들은 먼저 가스화를 통해 합성가스를 생산한 후 정제된 합성가스를 니켈(Ni)계 촉매를 이용하여 얻는 공정이 대부분이다. 합성가스를 이용하여  $CH_4$ 를 얻는 반응은 식 (1)과 같으며, 식 (2)의 피셔-트롭쉬 합성반응과 식 (3)의 메탄올 합성반응에 비해 발열량이 매우 크므로 반응열의 추출과 제어를 통해 반응기 내의 온도를 적절한 수준으로 유지하는 것이 가장 큰 어려움으로 인식되고 있다[4-6].



이러한 이유로 현재까지 상업화한 대부분의 공정들은 단일반응기로 구성되어 있으며, CO 전환율과  $CH_4$  수율을 높이기 위하여 반응기 내의 온도를 최적의 온도로 유지할 수 있도록 i) 반응가스를 각각의 반응기에 분배하거나 ii) 반응기로 공급되는 미반응 합성가스와 생성물인  $CH_4$ 의 일부를 재순환하고 이를 혼합하여 반응기로 공급하거나 iii) 후단에 다수의 단일반응기를 추가하여 반응열을 분산시키는 방법을 적용한다[3,5,7-10].

따라서, 본 연구에서는 1 Nm<sup>3</sup>/h 규모의 세 가지 형태의 메탄합성 반응시스템(다단 단일반응시스템, 재순환이 있는 다단 단일반응시

스템 그리고 강제냉각방식의 수냉각반응시스템)을 제안하였으며, 각각의 시스템에 대한 메탄화반응시 반응기 내의 온도분포와  $CH_4$  선택도에 대해 고찰하여 각각의 시스템들에 대한 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용한 1 Nm<sup>3</sup>/h 규모의 합성천연가스 반응시스템은 각각 Fig. 1과 2에 나타내었다. 먼저 Fig. 1은 다단 단일반응시스템과 재순환이 있는 다단 단일반응시스템을 동시에 나타낸 것으로, 재순환 압축기의 가동여부에 따라 재순환 여부가 결정된다. 시스템은 합성가스공급부(①, ②), 합성천연가스 합성(④, ⑤, ⑥) 및 수분 제거부(⑦), 생성가스의 분석부(⑧, ⑨) 등으로 구성되며, 반응기는 단열된 반응기 3개(1차, 2차 그리고 3차 반응로) 구성하였다. 재순환을 할 경우에는 1차 단일반응기를 통과한 후 일부는 압축기(⑩)를 사용하여 재순환되고 1차 반응기 전단으로 재순환하므로써, 1차 반응기로 공급된 합성가스와 혼합하여 공급하므로써, 1차 반응기 내의 온도를 제어할 수 있다. 1차 반응기에서 미전환된 CO, H<sub>2</sub>는 2차 단일반응기와 3차 단일반응기를 거치면서 추가로 메탄화 반응이 진행된다. 이 경우에는 반응기 개수, 재순환 유량 그리고 각각의 반응기에서 배출된 가스의 냉각 정도에 의해 전체 시스템의 특성이 결정된다.

Fig. 2는 강제냉각방식의 수냉각반응시스템으로 2개의 반응기(1차 반응기는 강제냉각방식, 2차 반응기는 단열 방식)로 구성되었다. 1차 반응기(④)는 셸(shell)과 튜브(tube) 형태의 반응기로, 다수개의 촉매 충전관(tube)을 내측에 포함하고 있는 셸 측으로 냉각수(포화수 형태로 공급, ⑤)를 공급해서 반응열을 증발잠열로 추출하고 포화 증기로 배출하는 방식이고, 2차 반응기(⑧)에서는 미전환된 합성가스를  $CH_4$ 로의 전환율을 높이기 위한 단열방식을 채택하였다. 이

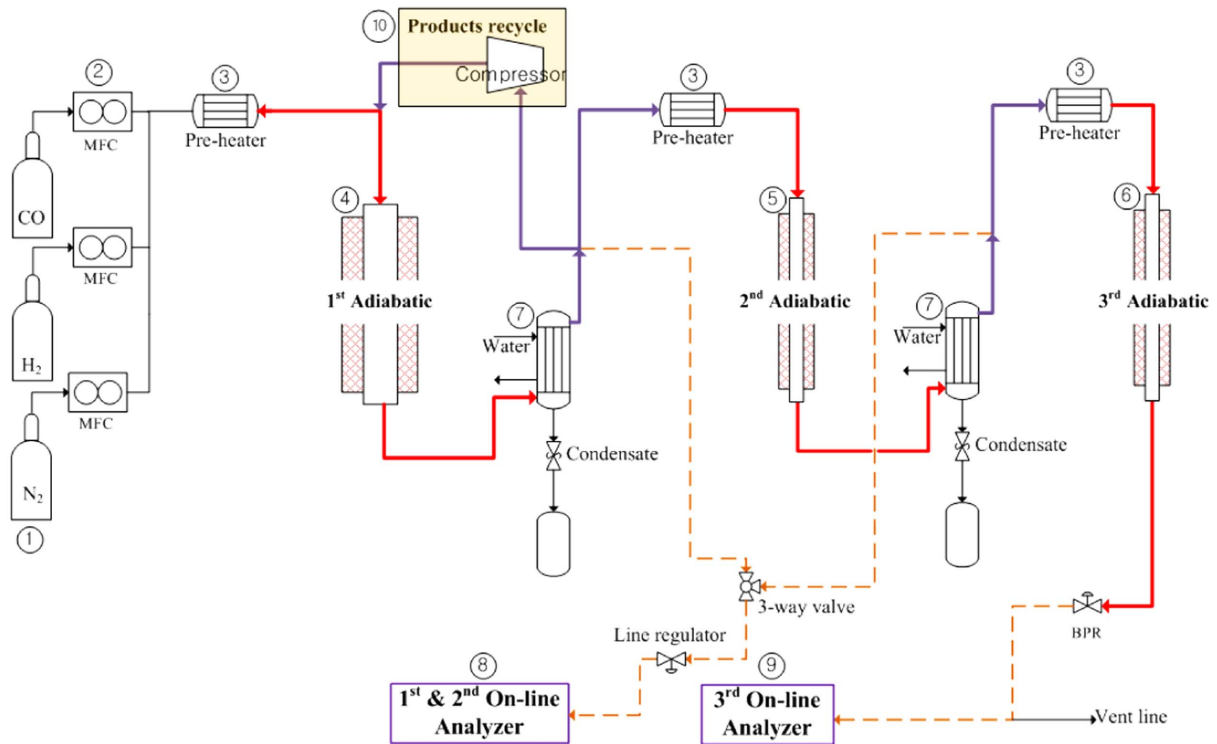


Fig. 1. Series adiabatic reaction system with or without recirculation.

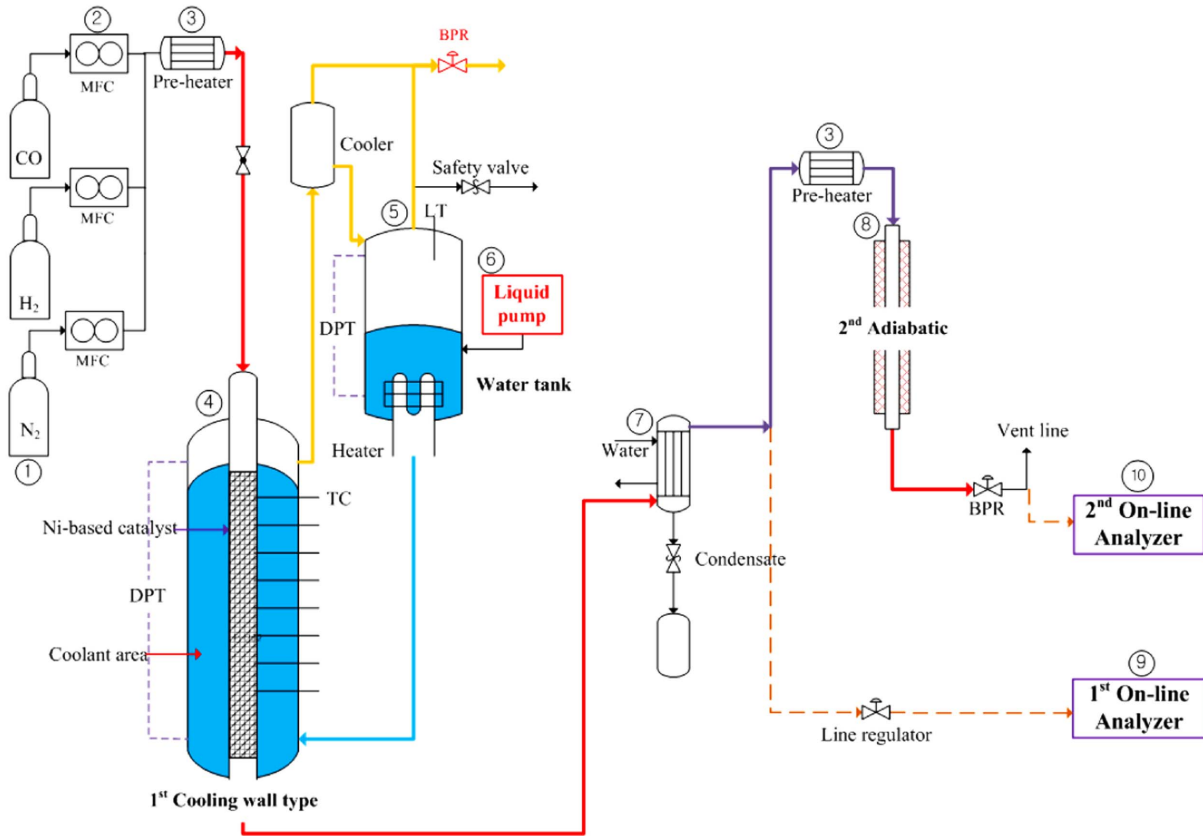


Fig. 2. Cooling wall type reaction system.

시스템에서는 재순환 시스템이 필요 없고, 냉각수의 유량 및 압력에 의해 반응기 내의 온도를 제어할 수 있는 장점이 있으며, 저온에서 CH<sub>4</sub>으로의 전환율이 높기 때문에 반응기 내의 온도를 임의로 조절이 가능하여 반응기 개수를 줄이더라도 원하는 CH<sub>4</sub> 농도를 얻을 수 있는 특징이 있다.

Table 1에는 합성천연가스 반응시스템들을 구축하기 위한 설계 자료와 운전조건들을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 촉매는 43.23% Ni, 5.14% Mg, 4.1% Ca, 8.96% Al, 1.84% Si 등의 함량으로 구성되어 있는 상업용 SNG 촉매를 모든 반응기에서 사용하였다. 촉매의 환원은 수소 2 l/min과 질소 2 l/min로 350 °C에서 400 °C 범위로 예열하여 단열반응기로 공급하였으며, 유입된 수소 농도와 동일한 값으로 배출될 경우, 환원이 종료되었음을 판단하였

다. 강제냉각방식의 수냉각반응시스템에서는 250 °C에서 300 °C 범위에서 수행하였다. 최종적으로 배출되는 수소의 농도를 측정하여 환원이 종료되었음을 판단하였다. 가스 분석은 두 대의 온라인 분석기(A&D system사의 A&D 9000 series)를 사용하여 단열반응기 1차 반응기 및 수냉각형반응기 후단에서 나오는 가스 및 단열반응기 3차 반응기 및 강제냉각방식의 수냉각반응시스템에서 2차 단열반응기 후단의 가스를 실시간으로 측정하고 이를 데이터 수집장치(Yokogawa, MV-1000, GRAPHTEC, GL-800)를 이용하여 실시간으로 가스 농도를 모니터링하였다. 분석결과로부터 CO 전환율, CH<sub>4</sub>로의 전환율 및 CH<sub>4</sub>의 선택도는 식 (4)~(6)에 의해 계산하였다. 여기서, F<sub>CO</sub><sup>0</sup>는 유입되는 CO의 몰유속(kmol/h)이며, F<sub>CO</sub>와 F<sub>CH<sub>4</sub></sub>는 반응 후 배출되는 CO와 CH<sub>4</sub>의 몰유속(kmol/h)이고, Y<sub>n</sub>는 생성가스

Table 1. Experimental conditions of each reactor for producing the synthetic natural gas(SNG)

Reactor type	Series adiabatic reactors			Cooling wall and Adiabatic reactors	
	first	second	third	first	second
Gas composition					
Diameter (I.D.), m	0.0527	0.0355	0.0355	0.025	0.0355
Shell size (I.D.), m	-	-	-	0.078	-
loading, kg	1.3	0.37	0.28	0.9	0.28
Catalyst Bulk density, kg/m <sup>3</sup>			1,280		
type (size)			Cylindrical (4 mm ID × 4 mm H)		
GHSV, ml/g·h	770 <sup>1)</sup> 1,500 <sup>2)</sup>	-	-	1,100 2,200	-
Temperature (shell), °C				>280(250)	
Pressure (shell), bar		20		20(40)	20
H <sub>2</sub> /CO ratio	2.96~2.98	-	-	2.88~3.36	-

<sup>1)</sup>without the recirculation; <sup>2)</sup>with the recirculation (recycle ratio = 0.6 ~ 0.7)

에서 i성분에 대한 몰분율이다.

$$\text{CO conversion(\%)} = \frac{F_{CO}^0 - F_{CO}}{F_{CO}^0} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{To CH}_4 \text{ conversion(\%)} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO}^0} \times 100 \quad (5)$$

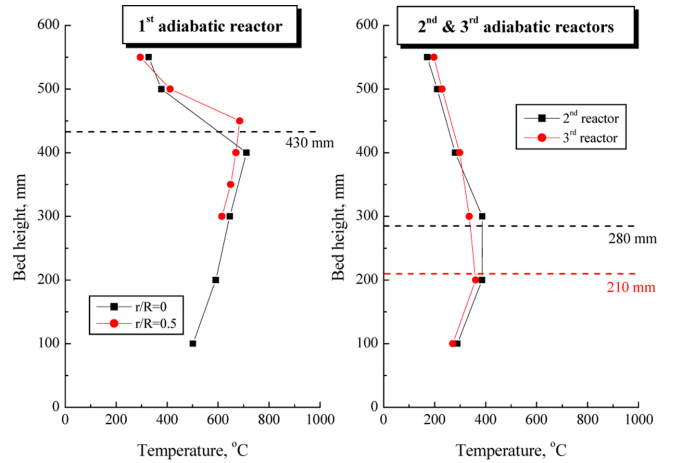
$$\text{CH}_4 \text{ selectivity(\%)} = \frac{Y_{CH_4}}{Y_{H_2} + Y_{CO} + Y_{CO_2} + Y_{CH_4}} \times 100 \quad (6)$$

### 3. 결과 및 고찰

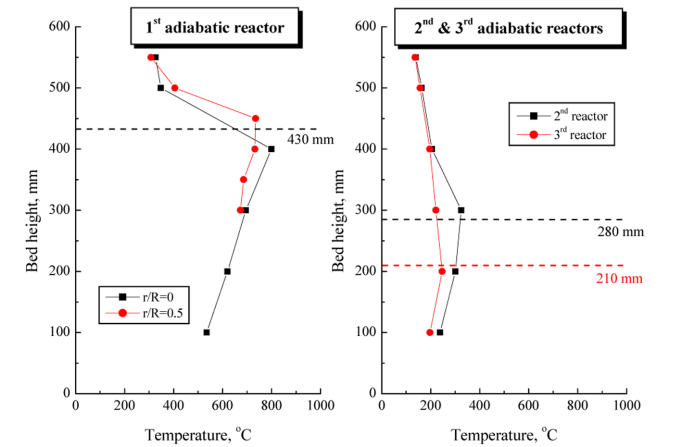
#### 3-1. 다단 단열반응시스템

Fig. 3a와 3b에는 재순환이 없는 다단 단열반응시스템을 이용하여 합성가스 1 Nm<sup>3</sup>/h(H<sub>2</sub>/CO=2.98), 20 bar의 운전조건에서 메탄화 반응에 대한 1차, 2차 및 3차반응기의 촉매층 높이에 따른 r/R=0, r/R=0.5인 지점의 온도 분포를 나타내었다. 여기서, R은 반응기의 내부반경을 나타낸다. Fig. 3으로부터 1차 단열반응기 내의 촉매층 온도 분포를 보면 점선으로 표시된(점선 아래부터 촉매가 채워져 있음) 촉매의 위치부터 메탄화반응에 의한 발열로 인해 온도가 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 한편, 2차 단열반응기와 3차 단열반응기는 1차 단열반응기와는 달리 메탄화 반응에 따른 반응열을 낼 수 있는 H<sub>2</sub>와 CO가 상대적으로 적기 때문에 촉매층의 온도 상승이 낮은 것을 볼 수 있다. Fig. 3a는 메탄화반응이 1시간 경과한 후의 온도분포이며 최대온도는 711이다. 정상상태에 도달한 시점인 3.5 시간이 경과한 후의 온도분포는 Fig. 3b에 나타내었는데, 반응기 내의 최대온도는 800 °C이다.

Table 2에는 상기의 다단 단열반응시스템에서 메탄화 반응에 대한 1차 단열반응기와 3차 단열반응기 후단의 생성가스 농도를 나타내었다. 1시간이 경과한 후의 반응가스는 1차 단열반응기에서 84.5%의 CH<sub>4</sub> 선택도를 얻었으며, 최종적으로 3차 단열반응기를 통과한 후 98.4%의 높은 CH<sub>4</sub> 선택도를 얻었다. 여기서, CH<sub>4</sub> 선택도는 식 (4)와 같이 최종생성물 중 CH<sub>4</sub> 몰농도 %이다. 그러나 3.5시간이 경과한 후에는 1차 단열반응기 이후에 71.9%와 3차 단열반응기 이후에 90.1%의 CH<sub>4</sub> 선택도를 얻었는데, 이는 Fig. 3의 1차 단열반응기의 온도분포와 같이 촉매층 온도가 약 800 °C까지 상승되어 메탄화반응뿐만 아니라, 수성가스전환반응에 의해 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 생성 때문에 상대적으로 CH<sub>4</sub> 선택도는 낮은 값을 보인 것으로 판단된다[11]. 수성가스전환으로 생성된 CO<sub>2</sub>의 일부는 응축기에서 물에 용해되며, 2차와 3차의 단열반응기를 통과하면서 CO<sub>2</sub>의 수소화반응으로 인해 일부가 CH<sub>4</sub>으로 전환된다. Table 2의 결과로부터 높은 CH<sub>4</sub> 선택도를 얻기 위해서는 반응기 내에서 메탄화 반응에 따른 발



(a) temperature profile after SNG synthesis of 1 h



(b) temperature profile after SNG synthesis of 3.5 h

Fig. 3. Axial temperature profile of series adiabatic reaction system without recirculation(1 m<sup>3</sup>/h).

열량을 효율적으로 제어할 수 있는 시스템을 적용하는 것이 촉매의 활성을 유지하는 것과 더불어 매우 중요하다고 판단된다. 그렇지 않으면, ICI[12]의 Koppers process와 같이 고온에 적용이 가능하며 활성이 낮은 촉매를 1차 단열반응기에 사용하는 것도 하나의 해결 방법이 될 수 있다.

#### 3-2. 재순환이 있는 다단 단열반응시스템

재순환이 포함된 다단 단열반응시스템은 Fig. 1에서와 같이 다단 단열반응시스템에서 재순환 압축기를 가동하여 1차 반응기에서 배출되는 가스의 일부를 재순환하였다. 1차 단열반응기에서 배출된 전환가스는 냉각된 후 생성가스의 60~70%는 재순환펌프로 23 bar

Table 2. SNG synthesis in series adiabatic reaction system without recirculation(Syngas flow rate : 1 Nm<sup>3</sup>/h, H<sub>2</sub>/CO : 2.98)

Gas composition	After the reaction time of 1 hour		After the reaction time of 3.5 hour	
	1 <sup>st</sup> reactor	3 <sup>rd</sup> reactor	1 <sup>st</sup> reactor	3 <sup>rd</sup> reactor
H <sub>2</sub>	11.2	1.6	21.4	8.4
CO	4.3	0.0	6.5	0.0
CO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.2	1.5
CH <sub>4</sub>	84.5	98.4	71.9	90.1
CO conversion	95.2	100	91.7	100
To CH <sub>4</sub> conversion	92.2	99.6	85.6	96.2

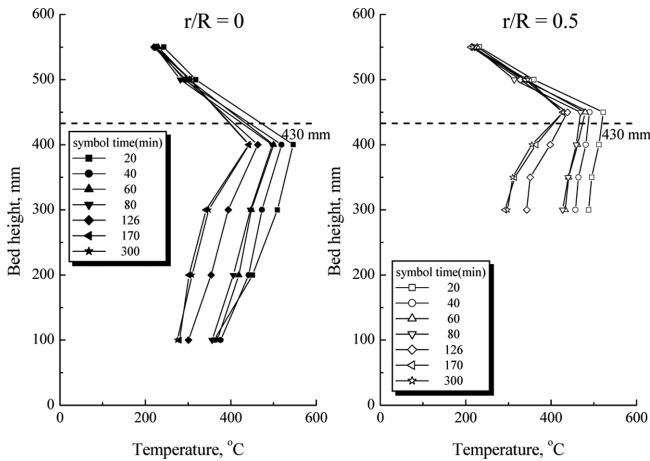


Fig. 4. Axial temperature profile according to the recirculation time in adiabatic reactors(0.5 m<sup>3</sup>/h).

까지 압축하여 1차 단열반응기 전단으로 공급되는 합성가스과 혼합하여 1차 단열반응기로 공급되도록 하였다[8].

Fig. 4에는 재순환이 있는 다단 단열반응시스템을 이용한 메탄화 반응에서 1차 단열반응기 후단의 생성가스 농도를 시간에 따라 나타내었다. 공급되는 합성가스는 1 Nm<sup>3</sup>/h로 일정하지만, 재순환가스(미반응된 H<sub>2</sub>와 CO 및 생성된 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 등이 포함)와 혼합되므로 반응기 내로 유입하므로 반응가스가 갖는 총 열량은 증가하지만 단위 반응기로 유입되는 가스의 체적당 발생하는 발열량은 감소한다. 실험 초기에는 20 bar 압력으로 수소를 250 °C까지 예열하여 공급하였으며 점차 CO 공급량을 증가시켜 H<sub>2</sub>/CO비를 3.0으로 맞추었다. H<sub>2</sub>/CO비가 3.0으로 증가되면 반응열에 의해 촉매층의 온도가 증가되기 때문에 재순환 압축기를 가동하여 재순환비를 조정하여 촉매층의 온도를 제어하였다. 배출가스의 일부가 재순환이 시작되면서 재순환 가스에 의해 반응기로 유입되는 CO와 H<sub>2</sub>의 농도가 낮아지고, 공간속도 증가로부터 반응기내의 온도가 서서히 감소되는 것을 Fig. 4에서 볼 수 있다. 이 반응시스템에서의 정상상태는 반응기 내의 온도가 안정적으로 유지되고, 생성가스의 농도가 일정하게 유지되는 조건인 재순환 후 5시간이 경과한 시점으로 선정하였다. 재순환하지 않았을 때의 최고온도인 800 °C에 비하여 재순환 하였을 때에는 최고온도는 420 °C로 재순환에 의해 반응기 내의 온도가 낮아짐을 알 수 있었다.

재순환이 없는 다단 단열반응시스템에 비하여 재순환이 있는 다단 단열반응시스템의 1차 단열반응기 후단과 3차 단열반응기 후단의 생성가스 농도를 Table 3에 나타내었는데, 재순환이 없는 다단

Table 3. Synthesis in series adiabatic reaction system with recirculation (after the reaction time of 5 h. Syngas flow rate : 0.5 Nm<sup>3</sup>/h, H<sub>2</sub>/CO : 2.96)

Gas composition	1 <sup>st</sup> reactor	3 <sup>rd</sup> reactor
H <sub>2</sub>	9.0	3.1
CO	4.3	0.0
CO <sub>2</sub>	0.0	0.6
CH <sub>4</sub>	86.7	96.3
CO conversion	95.3	100
To CH <sub>4</sub> conversion	93.0	98.6

단열반응시스템의 1차 단열반응기의 CH<sub>4</sub> 농도가 Table 2에서와 같이 3.5시간이 경과한 후 71.9%까지 감소되는 반면에 Table 3에서 볼 수 있듯이 5시간이 경과한 후에도 86.7%의 CH<sub>4</sub> 선택도를 보였다. 이와 같이 1차 단열반응기의 생성가스의 일부를 재순환함으로써 반응기 내의 온도를 낮게 유지할 수 있었으며, 미반응가스는 2차와 3차 단열반응기에서의 메탄화반응으로부터 높은 CH<sub>4</sub> 선택도를 얻을 수 있었다.

### 3-3. 강제냉각방식의 수냉각형반응시스템

강제냉각방식의 수냉각형반응시스템은 다단 단열반응시스템과 달리 메탄화 반응에서 발생하는 열을 연속적으로 제거하여 반응기 내의 온도를 유지하는 방식이며, 후단에 단열반응기를 연결하여 미반응된 CO와 수성가스전환으로 생성된 CO<sub>2</sub>의 수소화반응을 진행시킬 수 있도록 구성하였다. 냉각수는 Fig. 2에서와 같이 연속적으로 고압펌프로 공급하여 자연 순환할 수 있도록 구성되어 있으며, 이때 물의 온도와 압력은 각각 250 °C와 40 bar이었다[13,14].

Fig. 5에는 합성가스의 유량이 1 Nm<sup>3</sup>/h이고, 20 bar의 압력조건에서 수냉각 반응기 내의 축방향 온도분포를 나타내었다. 이때 수냉각 반응기 내로 유입되는 합성가스 내의 H<sub>2</sub>/CO 비는 2.88에서 3.36까지 변화하여 H<sub>2</sub>/CO의 영향을 파악하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 모든 조건에서 촉매층(1,640 mm) 바로 아래 부분에서 급격한 고온영역이 형성되어 최대온도를 나타내고 있다. 이 지점 이외의 반응기내 온도에서는 축방향 및 H<sub>2</sub>/CO 비의 변화에 따라 온도차가 크지 않았으며, 쉘에서도 온도 편차는 2 °C 이내로 측정되었다.

Table 4는 수냉각형 반응시스템을 이용한 메탄화 반응에 대한 H<sub>2</sub>/CO의 비(H<sub>2</sub>/CO=2.88, 3.01, 3.20, 3.36)를 변화하여 1차 수냉각형 반응기를 통과한 생성가스 농도와 2차 단열반응기를 통과한 생성가스 농도를 나타내었다. H<sub>2</sub>/CO=3.01인 조건에서 최종적인 CH<sub>4</sub>의 선택도는 97.4%를 얻었으며, 2.88인조건에서는 96.9%의 선택도를 보였다. 상기의 실험조건에서 H<sub>2</sub>/CO의 비가 2.85 미만인 조건에서는 탄소침적으로 인해 촉매의 비활성화가 일어날 수 있기 때문에 H<sub>2</sub>/CO의 최저비를 2.88로 하였다[15]. Table 4에서와 같이 H<sub>2</sub>/CO의

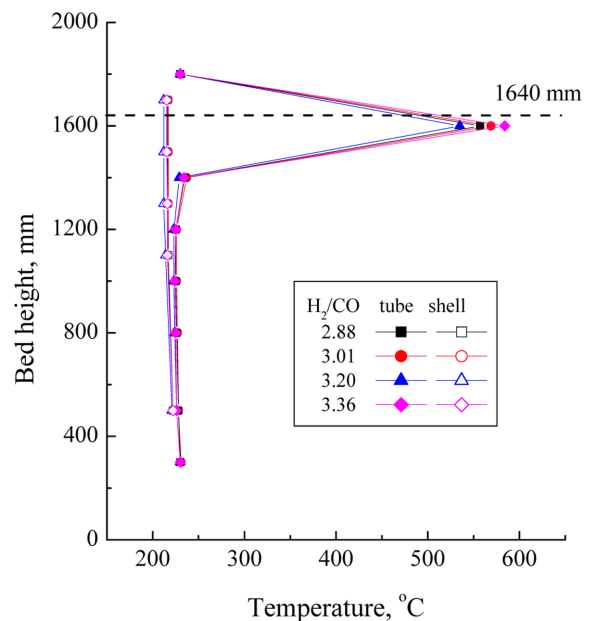
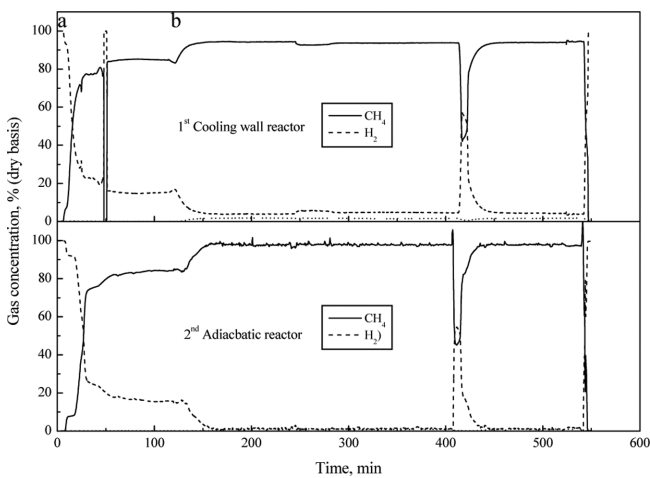


Fig. 5. Axial temperature profile of cooling wall type reaction system.

**Table 4. SNG synthesis in cooling wall type reaction system with changing H<sub>2</sub>/CO ratio (Syngas flow rate : 1 Nm<sup>3</sup>/h)**

		H <sub>2</sub> /CO ratio			
Reactor		2.88	3.01	3.20	3.36
1 <sup>st</sup> Cooling wall reactor	H <sub>2</sub>	1.9	5.6	18.6	31.7
	CO	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO <sub>2</sub>	5.3	1.0	0.2	0.2
	CH <sub>4</sub>	92.8	93.4	81.2	68.1
	CO conversion	100	100	100	100
	To CH <sub>4</sub> conversion	94.1	97.5	94.4	89.3
2 <sup>nd</sup> Adiabatic reactor	H <sub>2</sub>	0.2	2.4	17.3	27.3
	CO	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO <sub>2</sub>	2.9	0.2	0.2	0.2
	CH <sub>4</sub>	96.9	97.4	82.5	72.5
	CO conversion	100	100	100	100
	To CH <sub>4</sub> conversion	97.1	99.2	94.8	91.2

**Fig. 6. Time on stream on the product gas in cooling wall type reaction system (2 Nm<sup>3</sup>/h).**

비가 3.0 이하에서는 미반응된 H<sub>2</sub>의 농도는 낮지만 수성가스전환으로 인한 CO<sub>2</sub>의 농도가 증가하여 CH<sub>4</sub>의 선택도는 낮으며, 반면에 H<sub>2</sub>/CO의 비가 3.0 이상에서 미반응된 H<sub>2</sub>의 농도 때문에 상대적으로 CH<sub>4</sub>의 선택도는 감소하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6에는 2 Nm<sup>3</sup>/h(H<sub>2</sub>/CO=2.97)의 합성가스를 20 bar의 압력에서 수순환 반응기 및 단열반응기를 통과한 생성가스의 분석결과를 시간에 따라 나타내었다. Fig. 6에 나타난 환원 후 H<sub>2</sub>로 반응기 내의 압력을 20 bar까지 상승시킨 다음 H<sub>2</sub>는 0.75 Nm<sup>3</sup>/h의 유량을 초기부터 주입하였으며, ①지점부터 CO를 0.25 Nm<sup>3</sup>/h의 유량으로 주입하였으며, ②지점에서는 CO 유량을 0.5 Nm<sup>3</sup>/h로 상승시켜 전체 합성가스의 유량을 2 Nm<sup>3</sup>/h로 증가한 시점이다. Table 5에는 각각

**Table 5. SNG synthesis in cooling wall type reaction system(Syngas flow rate : 2 Nm<sup>3</sup>/h, H<sub>2</sub>/CO : 2.97)**

Gas composition	Reactor	
	cooling wall	adiabatic
H <sub>2</sub>	4.5	1.1
CO	0.0	0.0
CO <sub>2</sub>	1.6	1.0
CH <sub>4</sub>	93.9	97.9
CO conversion	100	100
To CH <sub>4</sub> conversion	97.2	98.7

의 반응기 출구에서의 가스조성 값을 나타내었다. 수냉각형 반응기를 통과한 합성가스는 메탄화 반응에 의해 93.9%의 CH<sub>4</sub> 선택도를 보였으며, CO의 전환율은 100%였다. 수성가스전환으로 인한 일부의 CO<sub>2</sub>는 응축수와 함께 제거되고 남은 CO<sub>2</sub>는 2차 단열반응기에서 미반응된 H<sub>2</sub>와 수소화반응으로 CH<sub>4</sub>를 생성한다. 이때 CH<sub>4</sub> 선택도는 97.9%로 Table 4에서 보여준 합성가스의 유량이 1 Nm<sup>3</sup>/h인 조건과 유사한 결과를 얻었다. 공간속도의 증가(합성가스의 유량 증가는 메탄화 반응으로 인한 발열량이 증가하는 것과 직접적으로 연관이 있으며, 공간속도를 두 배로 증가시켰음에도 불구하고 Table 4와 5에서 보는바와 같이 수냉각형 반응기와 단열반응기로 구성된 반응시스템에서는 반응기 내에서 발생하는 열량을 수냉각형 반응기에서 충분히 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 상업용 메탄합성 촉매를 이용하여 다단 단열반응시스템, 재순환이 있는 다단 단열반응시스템 및 강제냉각방식의 수냉각형반응시스템 등에서 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 다단 단열반응시스템에서는 1차 단열반응기의 촉방향에 대한 최고온도가 800 °C까지 상승하였으며, 이로 인한 수성가스전환반응으로 CO<sub>2</sub>가 다량 생성되어 90.1%의 낮은 CH<sub>4</sub> 선택도를 얻었다. 이로부터 메탄화반응에서는 발열량을 효율적으로 제어할 수 있는 시스템이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

(2) 재순환이 있는 다단 단열반응시스템에서는 재순환 시간이 경과함에 따라 반응가스 내 CH<sub>4</sub> 농도가 증가(상대적으로 CO의 농도가 낮아짐)하고, 공간속도의 증가로 인해 CH<sub>4</sub> 선택도는 재순환이 없는 다단 단열반응시스템의 경우보다 6.2% 높은 CH<sub>4</sub> 선택도(96.3%)를 보였다.

(3) 강제냉각방식의 반응시스템에서는 수순환을 통해 반응기 내의 온도를 안정적으로 유지할 수 있어 재순환이 있는 다단 단열반응시스템보다도 7.8%가 높은 97.9%의 CH<sub>4</sub> 선택도를 얻었다. 또한 강제냉각방식의 수냉각방식의 방식 시스템에서는 1개의 반응기만으로도 97% 이상의 CH<sub>4</sub> 농도를 얻을 수 있어 다단 단열반응시스템보다 반응기의 개수를 줄일 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2009T-100100674)으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Nagase, S., Takami, S., Hirayama, A. and Hirai, Y., "Development of a High Efficiency Substitute Natural Gas Production Process," *Catalysis Today*, **45**, 393(1998).
2. NETL, A Current Perspective On the Gasification Industry, 2005 <[http://www.netl.doe.gov/publications/brochures/pdfs/Gasification\\_Brochure.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/brochures/pdfs/Gasification_Brochure.pdf)>.
3. Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. and Biollaz, S. M. A., "Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Dry Biomass A Technology Review from 1950 to 2009," *Fuel*, **89**, 1763(2010).
4. Gassner, M. and Marechal, F., "Thermo-economic Process Model for Thermochemical Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Lignocellulosic Biomass," *Biomass Bioenergy*, **33**, 1587 (2009).
5. Kang, S. H., Bae, J. W., Sai Prasad, P. S., Oh, J. H., Jun, K. W., Song, S. L. and Min, K. S., "Influence of Ga Addition on the Methanol Synthesis Activity of Cu/ZnO Catalyst in the Presence and Absence of Alumina," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 665(2009).
6. Kang, S. H., Woo, K. J., Bae, J. W., Jun, K. W. and Kang, Y., "Hydrogenation of CO on Supported Cobalt  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Fixed Bed and Slurry Bubble Column Reactors," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1533(2009).
7. Hoehlein, B., Menzer, R. and Range, J., "High Temperature Methanation in the Long-distance Nuclear Energy Transport System," *Appl Catal.*, **1**, 125(1981).
8. Haldor Topsoe, From coal to substitute natural gas using TREMP, Technical report, Haldor Topsoe, 2008.
9. Lohmueller, R., Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, **41**, 3(1977).
10. Yoo, Y. D., Kim, S. H., Yun, Y. S. and Jin, G. T., "Conversion Technology from to Coal to Synthetic Natural Gas," *KIC News*, **12**, 38(2009).
11. Seglin, L., Methanation of Synthesis Gas, American Chemical Society, 1974.
12. Twigg, M. V., Catalyst handbook, Wolfe Publishing Ltd., 1989.
13. de Deugd, R. M., Kapteijn, F. and Moulijn, J. A., "Trends in Fischer-Tropsch Reactor Technology-opportunities for Structured Reactors," *Top. Catal.*, **26**, 29(2003).
14. Davis, B. H., "Fischer-Tropsch Synthesis: Overview of Reactor Development and Future Potentialities," *Top. Catal.*, **32**, 143(2005).
15. Bartholomew, C. H., "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation," *Catal. Rev.*, **24**, 67(1982).