

# 바이오가스 개질 반응으로부터 합성가스 제조를 위한 반응 모사 연구

한단비 · 백영순<sup>†</sup>

수원대학교 환경에너지공학과

## A Simulation Study on the Synthesis of Syngas from the Reforming Reaction of Biogas

DANBEE HAN, YOUNGSOON BAEK<sup>†</sup>

Department of Environment-Energy, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong 18323, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
ysbaek@suwon.ac.kr

Received 12 February, 2018

Revised 25 February, 2018

Accepted 28 February, 2018

**Abstract** >> The amount of biogas increases as the amount of organic waste increases. Recently, biogas from organic waste have been made much efforts to utilize as a energy. In particular, the concentration of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> generated from sewage sludge and livestock manure treatment are 60-70% and 30-35%, and CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> generated from food wastes are 60-80% and 20-40%. In case of landfill gas, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> have a concentration of 40-60% and 40-60% respectively. Therefore, in order to use the biogas more widely, it is necessary to convert the biogas to methanol, LNG or DME. In this study, experiments were conducted to produce hydrogen and carbon monoxide through various biogas reforming reactions on Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The experiment of synthetic gas synthesis was carried out on a wide concentrations of methane and carbon dioxide, which were the major constituents of biogas from various organic wastes. The effect of (O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)/CH<sub>4</sub> (=R') on the yields of hydrogen and carbon monoxide, the conversion rate of methane and carbon dioxide was investigated. Also simulation for syngas synthesis on the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> was computed by employing total Gibbs free energy minimization method using PRO/II simulator, and compared with the experimental results on wet and dry reforming reaction of biogas.

**Key words** : Biogas(바이오가스), Synthesis gas(합성가스), Organic waste(유기성 폐기물), Simulation(모사), Reforming reaction(개질반응)

## Nomenclature

K : equilibrium constant

$\Delta G^\circ$  : Standard Gibbs free energy change of reaction(kJ/mol)

R' : (CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)/CH<sub>4</sub>

## Subscripts

RFS : renewable Fuel Standard

ADG : anaerobic digestion gas

## 1. 서론

지구온난화, 미세먼지 등과 같은 환경문제가 증가하면서 신재생에너지와 에너지 신기술에 관심이 집중되고 있으며 바이오매스는 좋은 재생에너지원으로 평가받으며 성장하고 있다. 바이오매스의 자원에는 나무, 농산물, 농산 부산물, 축산폐기물, 도시고형폐기물 등이 있다. 경제성장과 인구활동이 증가하면서 유기성폐기물이 증가하고 있어 바이오매스는 지속적으로 생산가능한 자원이라고 할 수 있다.

국내에서 발생하는 대표적인 유기성 폐기물은 하수슬러지, 음식물 폐기물, 가축분뇨 등이 있으며 이와 같은 폐기물 처리방법과 관리에 대한 기준이 국제협약을 통해 직매립 금지, 해양투기 금지 등과 같은 환경규제가 강화되고 있다. 유기성 폐기물 자원을 확대하기 위한 노력으로 신재생에너지 혼합의 무화제도(RFS)를 실시하고 있으며 바이오매스를 원료로 한 재생연료, 바이오메탄 등의 사용을 위한 법을 개정하였다. 이러한 노력으로 현재 신재생에너지 보급량은 폐기물-바이오에너지가 84.3%를 차지하고 있다. 대부분 폐기물을 고형연료화하거나 바이오가스를 생산하여 연료로 사용하고 있다. 유기성 폐기물에서 발생하는 바이오가스의 조성은 대부분  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 로 이루어져 있으며 폐기물의 종류에 따라 조성비가 다양하다. 하수슬러지나 축산분뇨를 처리하는 소화조에서 발생하는 소화조가스(ADG)의 경우  $\text{CH}_4$  60-70%,  $\text{CO}_2$  40-60% 범위로 발생한다. 발생하는 바이오가스는 바로 연료로 사용가능하지만  $\text{CO}_2$ 의 비율이 가스발전에 이용되는 천연가스(NG)에 비해 높은 편이며,  $\text{CO}_2$ 는 온실가스로서 지구 온난화에 영향을 끼치게 된다. 따라서 바이오가스를 바로 연료로 사용하기보다는 개질반응을 통하여 합성가스 등의 형태로 이용하는 기술이 주목을 받고

있다.

합성가스는 대부분 천연가스(NG)의 개질반응으로부터 제조하고 있으며, Fischer-Tropsch 합성반응(F-T 합성반응)에 의한 탄화수소 및 알코올류 제조와  $\text{NH}_3$  합성, MeOH 합성, Oxo 공정에 의한 DME, 아세트산 등의 합성에 기초물질로 사용된다. 또한  $\text{H}_2$  에너지의 원료로 이용되기도 하며 합성가스의 활용 목적에 따라 합성가스 제조방법이 달라진다. 합성가스 제조반응에는 부분산화 개질반응(partial oxidation, POX), 수증기 개질반응(steam methane reforming, SMR), 이산화탄소 개질반응(carbon dioxide reforming, CDR), 삼중 개질반응(tri-reforming of methane, TRM), 자열 개질반응(auto thermal reforming, ATR), 수증기- $\text{CO}_2$  개질반응(steam- $\text{CO}_2$  reforming, SCR) 등이 있다.

본 연구에서는 위에서 언급한 다양한 바이오가스로부터 합성가스를 제조하고 활용하는 데 있어 합성가스 활용용도에 따른 최적의 조건을 찾기 위해 PRO/II를 이용한 모사를 수행하였으며 모사 결과와 Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 개질 반응기에서 실험한 결과를 비교하였다. 바이오가스의 주성분인  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 를 reforming 반응으로부터 합성가스를 제조함에 있어서  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 의 전환율,  $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}$  수율에 미치는 산소의 비( $\text{O}_2/\text{CH}_4$ )의 영향, 반응온도와 수증기 첨가 등의 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 개질반응에 대한 이론

Dry reforming 반응은 바이오가스의  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 에 열원을 주입하여 합성가스( $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}$ )를 얻는 개질반응으로 높은 흡열반응이며, 합성가스를  $\text{H}_2:\text{CO}$  몰비를 1:1로 얻을 수 있는 반응이다. 바이오가스의 dry reforming 반응에서는 다음과 같은 반응들이 일어난다<sup>1,2)</sup>.

주 반응으로는 Table 1의 반응 1번과 같이 바이오가스의 주성분인  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 가 반응하여 합성가스

**Table 1.** Reactions in dry reforming and wet reforming of biogas

No.	Reaction	$\Delta H_{298}$ (kJ/mol)
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41
3	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106
4	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2
5	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	165
6	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4
7	$\text{C} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$	110
8	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131
9	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9
10	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136
11	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90.6
12	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.1
13	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-90
14	$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3
15	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 2\text{H}_2$	258.4
16	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136
17	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8
18	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37
19	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206.2
20	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	164.9
21	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.2

를 생성하는  $\text{CH}_4$ 의  $\text{CO}_2$  dry reforming 반응이 일어나고, 부반응으로 반응식 reverse water-gas shift (RWGS) 반응 2번, methanation 반응 4-5번, boudouard 반응 6번, carbon oxidation 반응(반응 7번), carbon gasification 반응(반응 8번), methane cracking 반응(반응 9번) 등이 일어날 수 있으며 dry reforming 반응공정의 성능은  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 생산 수율에 영향을 미친다. 촉매상에서 바이오가스의 dry reforming 반응이 일어날 때, boudouard 반응, methane cracking 반응으로 인해 carbon이 발생하게 되면 촉매층의 공극이 막히게 된다. 이러한 현상은 개질 반응기내 반응물이 촉매와 접촉할 수 있는 면이 감소하면서 촉매활성이 떨어지게 된다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 촉매상에서 반응이 진행될 때, 촉매가 carbon 발생으로 멎치지 않고 높은 활성을 유지할 수 있는 기술 개발이 필요하다.

Wet reforming 반응은 바이오가스의  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 에 열원과 수증기를 주입하여 합성가스를 얻는 개질 반응으로 높은 흡열 반응이며, 많은 양의  $\text{H}_2$ 를 얻을 수 있는 반응이다. 수증기가 첨가되면서 dry reforming에서 일어나는 반응과 19-21번의 반응이 추가로 일어난다. Wet reforming 반응은 water-gas shift (WGS;  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) 반응을 촉진시켜 합성가스 중의  $\text{H}_2$  농도를 증가시키나, 흡열반응으로 인해 반응속도가 저하된다. 수증기가 첨가되는 반응은 외부로부터 열을 보충하거나  $\text{O}_2$ 에 의한 연소열을 이용하여 heat balance를 취할 필요가 있다<sup>3)</sup>.

Wet reforming 반응에서 얻어지는 합성가스 생성비율( $\text{H}_2/\text{CO}$ )=3으로 높은 수소함량을 갖기 때문에  $\text{H}_2$  생산에 이용되기도 하고, 여러 단계 반응공정을 거쳐  $\text{H}_2/\text{N}_2=3$ 의 몰비를 필요로 하는  $\text{NH}_3$  합성에도 이용되고 있다. SMR 반응을 통한 메탄올 합성공정에서 합성에 필요한 합성가스 생성 몰비는 ( $\text{H}_2/\text{CO}$ )=2이므로  $\text{H}_2/\text{CO}$  비율을 낮추기 위해 WGS 반응을 연계하여  $\text{H}_2$  농도를 낮추거나 자열개질(ATR)과 같은 이차 개질반응에서 낮은 합성가스 생성 몰비( $\text{H}_2/\text{CO}$ )로 조절하기도 한다.

수증기가 첨가되는 반응은 촉매상에서 반응을 할 때 수증기의 양이 많아지면 촉매가 젖어 멎어버릴 수 있다는 문제점을 가지고 있다. 특히 반응 중에 발생하는 C (carbon)가 수증기와 멎쳐버리고, 촉매 사이의 공극을 막게 되면 반응기 내부에서 반응가스의 흐름을 방해할 수 있다.

## 2.2 Gibbs free energy 식

Gibbs free energy 최소화 방법을 통해 단일상의 개질반응 시스템을 함수로써 나타낼 수 있다. 단일상의 Gibbs free energy는 고체, 액체, 기체상의 시스템에서 계산이 가능하며 온도와 압력에 의한 함수로 나타낼 수 있다. 고체상에서 반응은 탄소의 침적을 가정하고 25°C, 대기압의 임의의 상태에서 고체상은 일부만 활성화되는 것으로 표현된다. 평형상태의 기체상에서 탄소의 화학적 포텐셜의 평형을 고려하고

탄소침적에 대한 가정과 함께 각 반응의 Gibbs free energy 변화는 온도의 변화에 따라 식 (1)에 의해 계산된다.

$$\Delta G_r = \sum_i \gamma_i \Delta G_{fi}^{\circ} \quad (1)$$

$\Delta G^\circ$ 가 음수의 값을 가질 때, 반응이 일어나고  $\Delta G^\circ$ 가 양수의 값을 가질 때 반응이 억제된다. 평형상수(K)는  $\Delta G^\circ$ 의 지수함수로 나타나고 식 (2)를 이용하여 구할 수 있으며 K값을 통해 반응이 일어나는 정도를 알 수 있다.

$$K = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT) \quad (2)$$

K값이 1보다 큰 경우 반응물의 몰비 변화로 역반응이 일어나지 않는다. 하지만 K값이 1부근의 값을 가지는 경우 몰비 변화에 따라 생성물이 달라질 수 있다.  $\Delta G^\circ$ 가 음수일 때, Ln(K)값이 클수록 반응이 더 쉽게 발생할 수 있다<sup>4,6)</sup>.

### 2.3 시뮬레이션 열역학 방정식

PRO/II를 이용하여 반응을 모사할 때 계산에 사용한 열역학 방정식은 Soave Ridlich Kwong (SRK) 방정식을 사용하였다. SRK 방정식은 탄화수소 계열 성분의 상평형을 추산하는 데 주로 쓰이는 모델식이다. SRK 모델은 Ridlich-Kwong 방정식 식 (3)에 편심인자  $\omega$ 를 적용하여 변형된 방정식이다. 편심인자  $\omega$ 는 순수한 성분의 끓는점, 분자량, 극성 등의 특성을 포괄적으로 나타내는 인자로서 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (3)$$

$$\omega = -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r} \quad (4)$$

여기서 압력은 P, 온도는 T, 부피는 V, R은 기체 상수,  $a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ ,  $b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$  으로 정의된다.

Ridlich-Kwong 방정식을 약간 수정한 형태인 식

(3)에  $\alpha$ 를 식 (5)와 같이  $\omega$ 를 이용하여 정의한 다음 적용하였다.

$$\alpha = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (5)$$

이렇게 정리된 SRK 상태방정식은 편심인자를 도입함으로써 반데르발스 방정식이나 Ridlich-Kwong 방정식보다 액체의 증기압 추산을 개선시켜 기존의 방정식보다 정확한 계산이 가능하다<sup>7)</sup>.

## 3. 반응모사 및 실험 방법

### 3.1 반응모사 방법

공정모사기인 PRO/II를 이용하여 바이오가스의 dry reforming 반응과 wet reforming 반응에 대하여 모사하였다. CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율, H<sub>2</sub>와 CO 생산율에 변수가 미치는 영향을 조사하기 위하여 열역학 상태 방정식으로 SRK를 사용하고, Gibbs free energy 최소화 방법을 적용하였다<sup>4)</sup>. Gibbs 반응기에서 다양한 바이오가스의 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub>의 조성을 참고하여 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 비를 정하고, 반응기로 들어가는 feed의 설정은 바이오가스를 주로 이루고 있는 메탄에 대한 mole ratio로 설정해 주었다. 또한 CH<sub>4</sub>를 분해하는 반응에 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가 참여할 수 있으므로 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 양을 합한 값을 CH<sub>4</sub>의 양으로 나눈 것을 R'값 ( $= [O_2 + CO_2] / CH_4$ )으로 정의하였다.

Table 2와 같이 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 비를 0.5로 고정하고, 700-900°C에서 온도에 따른 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율, H<sub>2</sub>와

**Table 2.** Simulation and experimental condition for dry and wet reforming reaction

Condition	Wet reforming			
	Dry reforming			H <sub>2</sub> O (steam)
O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (R' value)	CH <sub>4</sub> (mole ratio)	CO <sub>2</sub> (mole ratio)	O <sub>2</sub> (mole ratio)	
0.1 (0.6)	1	0.5	0.1	1.04
0.2 (0.7)	1	0.5	0.2	1.04
0.4 (0.9)	1	0.5	0.4	1.04

CO 수율 변화를 나타내었다. 여기서 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 비에 따른 영향을 알아보기고자 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 비를 0.1-0.4의 범위로 변화시켜 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율과 H<sub>2</sub>와 CO 수율의 변화를 보았다. 그리고 위와 같이 정의한 R'값을 850°C에서 0.6-0.9의 범위로 변화시켜 메탄과 반응하는 물질의 양의 영향을 알아보았다. 또한 수증기가 첨가되었을 때의 영향을 보기 위해 수증기(H<sub>2</sub>O)의 mole ratio를 1.04로 첨가하여 wet reforming 반응시 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율, H<sub>2</sub>와 CO 수율에 미치는 영향을 알아보았다.

### 3.2 반응실험 장치 및 방법

본 연구에서 사용한 개질반응장치는 플러그 흐름 반응계(plug-flow system, PFS)로 실험용 니켈촉매를 충전하여 정상상태에서 온도를 올려 일정하게 유지된 등은 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용된 반응장치는 Fig. 1과 같이 구성되어 있으며 반응이 일어나는 촉매층 관의 반경은 8 mm, 길이 150 mm 4 g의 실험용 촉매를 반응기 중심부에 충전하고, 촉매층을 지지하기 위해 메쉬망을 넣었다. 전기로에서 온도 조절을 하였으며, 반응압력(1-15 bar)은 조절 가능하도록 구성하였다. 반응기(reformer)의 재질은 Ni 80%, Cr 14%, Fe 6%로 이루어진 Inconel 800HT를 적용하였으며 gas hourly space velocity (GHSV; 공간속도)는 아래 식 (6)으로 결정하였다.

$$GHSV = \frac{Q}{V} \tag{6}$$

여기서 총유량(volumetric flowrate)을 Q, 촉매층 용량(bulk volume)을 V로 나타냈다.

반응기 내로 N<sub>2</sub>를 약 40 mL/min 정도로 보내면서 500°C까지 올려주었으며 이후 촉매의 활성을 위하여 초기에는 CH<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>를 각각 50 mL/min, 50 mL/min로 흘려주며 800°C에서 활성화되게 하였다. 반응실험은 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 비를 0.5인 바이오가스과 유사한 모델가스를 만들어 이용하였다. 반응실험은 모사한 조건과 같은 조건으로 진행하였으며 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O 성분들의 유량은 각각 12-48, 60, 120 mL/min, 공간속도 2,800-5,300/hr 범위에서 총 가스유량 192-353 mL/min로 실험을 수행하였다. 반응온도(T)는 반응기 내부에 설치한 thermocouple로부터 반응온도를 측정하였으며, 700-900°C의 온도범위에서 실험하였다. 여기에서 R'값은 CH<sub>4</sub>의 산화제인 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>를 하나로 묶어 정의하였다.

Dry reforming 반응은 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 유량을 각각 120 mL/min과 60 mL/min로 일정하게 하였고, O<sub>2</sub>의 유량은 각각 12, 24, 48 mL/min로 변화시켰다. R'값에 대한 영향을 알아보기 위해 모사한 조건과 같은 850°C의 온도에서 0.6-0.9의 범위에서의 실험값을 통해 알아보았다. 또한 수증기 첨가에 대한 reforming 반응의 영향을 알아보기 위해 물(수증기)의 유량을 0.1 mL/min (125 mL/min)로 첨가하여 반응실험을 진행하였다.

## 4. 결과 및 토론

### 4.1 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub> 전환율에 미치는 인자들의 영향

바이오가스의 dry reforming 반응에서 온도와 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비에 따른 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율의 영향을 Fig. 2에 나타냈다. CH<sub>4</sub> 전환율은 온도가 증가하면서 증가하여 850°C 이상에서 100%를 얻었고, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비율도 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 Auraam 등<sup>3)</sup>의 실험 결과와 같은 결과를 얻었다.

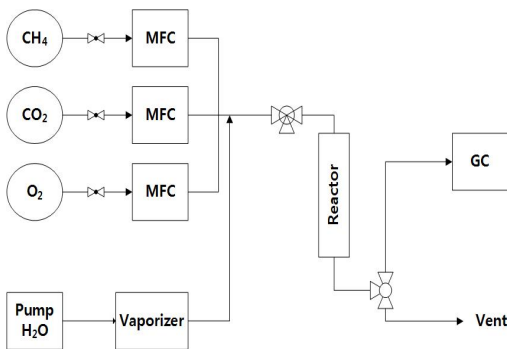


Fig. 1. Flow diagram of experimental apparatus



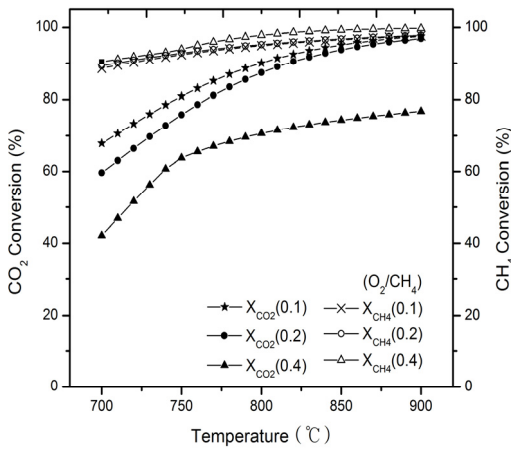


Fig. 2. Effect of temperature and O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion with the simulation of dry reforming reaction

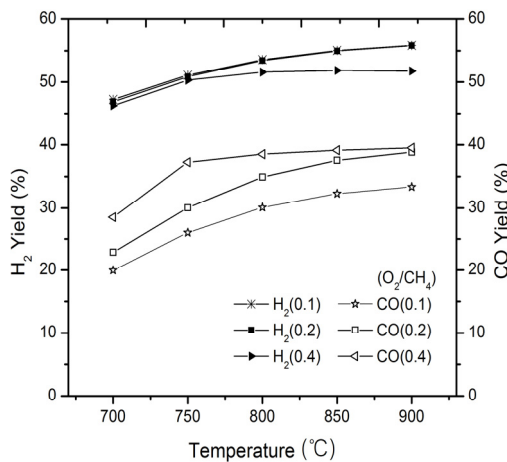


Fig. 3. Effect of temperature and O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio on H<sub>2</sub> and CO yield with the simulation of dry reforming reaction

O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비의 증가는 O<sub>2</sub>의 양이 증가하는 것을 의미하는 것으로 O<sub>2</sub>의 양이 많아질수록 바이오가스 reforming 반응에 부분산화반응(partial oxidation [POX], CH<sub>4</sub>+1/2O<sub>2</sub>↔CO+2H<sub>2</sub>)이 동시에 일어나는 양호한 조건으로 CH<sub>4</sub>의 전환율이 증가한다. CH<sub>4</sub>는 약 600°C 이상에서 methane cracking 반응(CH<sub>4</sub>↔C+2H<sub>2</sub>)에 동시에 일어나기 때문에 CH<sub>4</sub>의 높은 전환율을 나타냈다.

CO<sub>2</sub> 전환율의 경우, 온도가 증가함에 따라 증가하며, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비가 증가함에 따라 감소하는 경향이

나타났는데, 이는 O<sub>2</sub> 양이 많을수록 생성된 CO와의 재반응으로 CO<sub>2</sub> 전환율이 감소하는 것으로 사료된다. 특히 850°C 이상에서 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비가 0.1과 0.2일 때, CO<sub>2</sub> 전환율이 90% 이상을 나타내고 있으나, 0.4의 경우는 전환율이 약 80%로서 상대적으로 낮게 나타났다.

#### 4.2 H<sub>2</sub>와 CO 수율에 미치는 인자들의 영향

Dry reforming 반응에서 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비의 변화에 따른 합성가스(H<sub>2</sub>+CO) 수율에 대한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. CO 수율의 경우 온도가 증가하고 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비가 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 CH<sub>4</sub>의 POX 반응에서 CH<sub>4</sub>가 O<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>와 반응하면서 CO가 생성되므로 CO의 수율이 증가한다.

H<sub>2</sub>의 수율의 경우 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이는 고온에서 methane cracking 반응으로부터 생성되는 H<sub>2</sub> 양이 증가되기 때문이다. O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 비가 증가함에 따라 H<sub>2</sub> 수율이 감소하는데 이는 O<sub>2</sub>의 양이 많아지면서 생성된 H<sub>2</sub>가 O 원자와 만나 H<sub>2</sub>O가 생성되면서 H<sub>2</sub> 수율이 감소하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Auraam 등<sup>3)</sup>의 결과에도 유사하게 나타났다.

생성된 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO ratio에 따라 합성가스 활용방법이 달라지는데, dry reforming 반응에서 온도에 따른 H<sub>2</sub>/CO ratio는 800°C 이상부터 일정하며, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비가 증가할수록 H<sub>2</sub>/CO ratio는 감소하였고, 1.25-2.0의 값을 얻었다. 이를 통해 H<sub>2</sub>:CO=1:1의 비율로 합성하는 DME 합성반응에 dry reforming 반응이 적합하다고 볼 수 있다.

#### 4.3 수증기(H<sub>2</sub>O)가 반응에 미치는 영향

바이오가스에 수증기를 첨가하여 wet reforming 반응 조건에서 모사한 결과를 Figs. 4 and 5에 나타냈다. 그림에서 보듯이 CO<sub>2</sub> 전환율의 경우 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 비가 증가할수록 전환율이 감소하였으며, dry reforming 반응보다 낮은 전환율을 보였다. 이는 첨가된 수증기로부터 다량의 O<sub>2</sub> 분자가 발생하여 많은

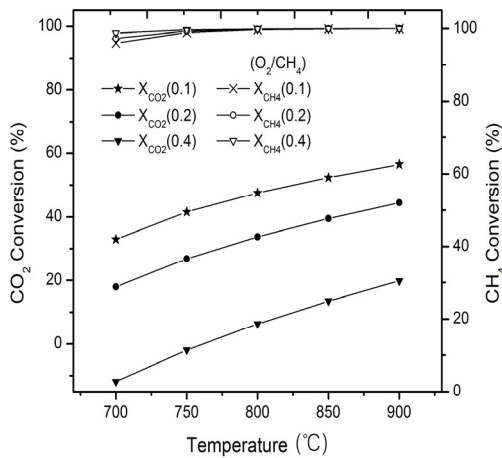


Fig. 4. Effect of temperature and O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion with the simulation wet reforming rxn

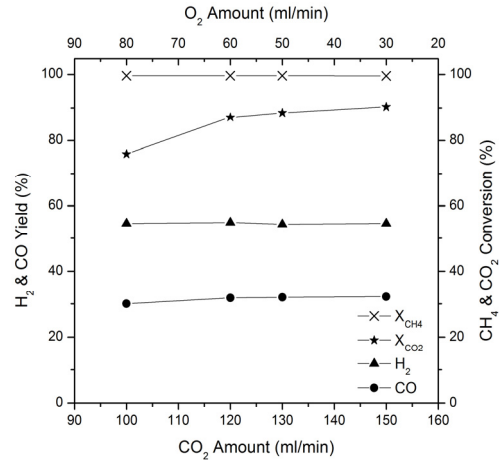


Fig. 6. Effect of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> amount on CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion at R'=0.75

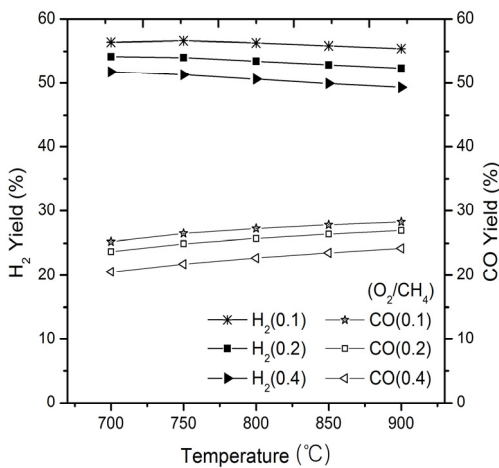


Fig. 5. Effect of temperature and O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio on H<sub>2</sub> and CO yield with the simulation wet reforming rxn

O<sub>2</sub>가 존재하는 분위기에서 CO와의 재산화반응으로 CO<sub>2</sub>가 재생성되어 CO<sub>2</sub> 전환율이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

또한 H<sub>2</sub>와 CO의 수율에 대한 영향은 온도가 증가함에 따라 CO의 수율이 증가하는 경향을 보이고 있지만 증가율이 작으며, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비의 증가에 따른 수율은 감소한다. 이는 wet reforming 반응에서 다량의 수증기 첨가로부터 dry reforming 반응과 달리 O<sub>2</sub>가 한계반응물로 작용하지 않고 생성물 CO가 수증기의 O<sub>2</sub>와 반응하면서 CO<sub>2</sub>로 전환되는 WGS 반응

(CO+H<sub>2</sub>O↔CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)으로 CO<sub>2</sub> 전환율이 감소하는 것으로 사료되며, Avila-Neto 등<sup>8)</sup>의 실험 결과와 유사하였다.

H<sub>2</sub> 수율의 경우 Fig. 5에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다.

이러한 결과는 Auraam 등<sup>3)</sup>의 결과와 유사하였으며, 동일한 반응에서 CH<sub>4</sub> 전환율은 증가하는 것으로 보아 생성된 H<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>와 반응하는 RWGS 반응 (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>↔CO+H<sub>2</sub>O)으로 인해 H<sub>2</sub>O로 전환되기 때문에 O<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 H<sub>2</sub>의 수율이 감소한다.

#### 4.4 R' (= (O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)/CH<sub>4</sub>)값에 따른 인자들의 영향

바이오가스의 주성분인 CH<sub>4</sub>를 분해하는 산화제인 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 양의 합이 동일한 조건(R'=0.75)에서 CO<sub>2</sub>양 증가(O<sub>2</sub> 양은 감소)와 무관하게 CH<sub>4</sub> 전환율은 100%에 가까운 값을 나타내며, CO<sub>2</sub> 전환율은 점점 증가하는 경향을 보인다(Fig. 6). 일정한 R'값에서 O<sub>2</sub>의 양이 감소하면 CDR 반응과 CO<sub>2</sub> OCM (2CH<sub>4</sub>+ CO<sub>2</sub>↔C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+CO+H<sub>2</sub>O) 반응으로 인해 CO<sub>2</sub> 전환율이 증가하는 것으로 사료된다<sup>9)</sup>.

CO<sub>2</sub>양 증가(O<sub>2</sub> 양이 감소)할 때 H<sub>2</sub>와 CO 수율은 큰 변화를 보이지 않았다. 따라서 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 양이

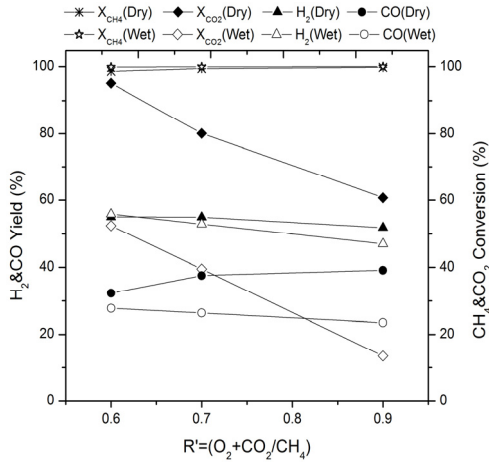


Fig. 7. Effect of R' on CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion and H<sub>2</sub> and CO yield with the simulation of reforming reaction

수율에 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 따라서 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>가 개질반응 내에서 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 양에 따른 영향은 (O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)/CH<sub>4</sub>으로 정의하여 R'값에 대한 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율과 H<sub>2</sub>와 CO 수율에 대한 영향을 알아보았다. CH<sub>4</sub>의 반응으로부터 생성된 H<sub>2</sub>와 CO가 다른 생성물로 재반응하기 때문으로 사료된다<sup>10)</sup>.

Fig. 7에서 두 reforming 반응에서 CH<sub>4</sub> 전환율은 모든 R'값에서 거의 100%의 전환율을 얻었다. 이는 850°C에서 CH<sub>4</sub>의 부분산화/산화 반응과 함께 methane cracking 반응이 충분히 일어나기 때문에 R'값에 따른 CH<sub>4</sub>가 약 100%의 높은 전환율을 나타내고 있다. CO<sub>2</sub> 전환율의 경우 두 반응에서 R'값이 증가함에 따라 감소하는데 이는 R'값이 증가하면 O<sub>2</sub>의 양이 증가하게 되어 CH<sub>4</sub>로부터 생성된 CO와 C(Carbon)가 O<sub>2</sub>와 만나 CO<sub>2</sub>가 생성되면서 CO<sub>2</sub> 전환율이 감소하게 된 것으로 보인다. Wet reforming 반응에서 CO<sub>2</sub> 전환율이 dry reforming에 비해 낮게 나타나는 것은 공급되는 수증기로 인해 WGS 반응이 촉진되기 때문이다.

H<sub>2</sub>의 수율의 경우 dry Reforming 반응에서 R'값이 증가에 따라 일정하다가 R'값이 0.7 이후로 감소하는 경향이 나타나고 있다. 이는 850°C에서 가능한 CH<sub>4</sub>의 반응으로부터 발생하는 H<sub>2</sub>와 R'값의 증가로 반응할 수 있는 O<sub>2</sub>의 양이 증가하면서 H<sub>2</sub>O가 생

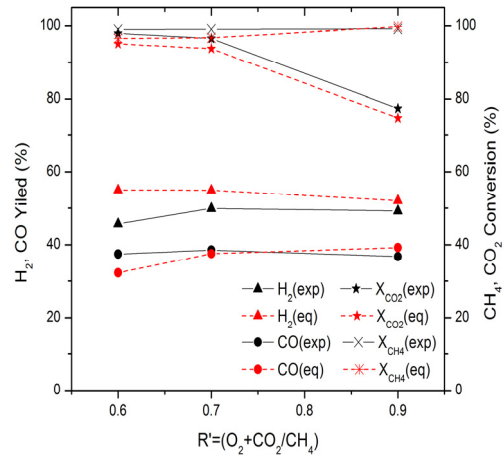


Fig. 8. Comparison between experiment and simulation result at dry reforming reaction

성되기 때문으로 사료된다. CO 수율의 경우 R'값이 증가함에 따라 수율이 증가하는 경향이 나타났으며, 이는 R'값이 증가함에 따라 O<sub>2</sub>의 양이 증가하면서 CH<sub>4</sub>로부터 생성된 C(carbon)과 CO<sub>2</sub>로부터 생성된 CO가 O<sub>2</sub>와 O이온이 만나 CO<sub>2</sub>를 생성하므로 CO의 수율이 감소한다.

Wet reforming 반응에서는 R'값이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>와 CO 수율이 감소하며 dry reforming 반응에 비해 낮은 수율을 나타낸다. 이는 앞서 언급한 것처럼 H<sub>2</sub>가 R'값이 증가함에 따라 O<sub>2</sub>의 양이 증가하면서 H<sub>2</sub>O가 생성되는데 수증기가 첨가되면서 H<sub>2</sub>O 생성이 촉진되기 때문으로 사료된다<sup>2)</sup>. CO 수율의 경우 산소가 증가함에 따라 CO가 O이온과 반응하여 CO가 감소되거나, Carbon이 O<sub>2</sub>와 반응하여 CO<sub>2</sub>로 전환되면서 CO 수율이 감소하는 것으로 사료된다.

#### 4.5 모사 결과와 실험 결과의 비교 분석

두 반응에서 R'값의 변화에 따른 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율, H<sub>2</sub>와 CO의 수율에 대한 모사 결과와 실험 결과를 Figs. 8 and 9에 나타내었다. Fig. 8에서 보듯이 dry reforming 반응에서 R' 증가에 따른 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율은 모사와 실험 결과가 비슷하게 나타났다.

H<sub>2</sub>와 CO의 수율도 모사 결과와 실험 결과가 비슷



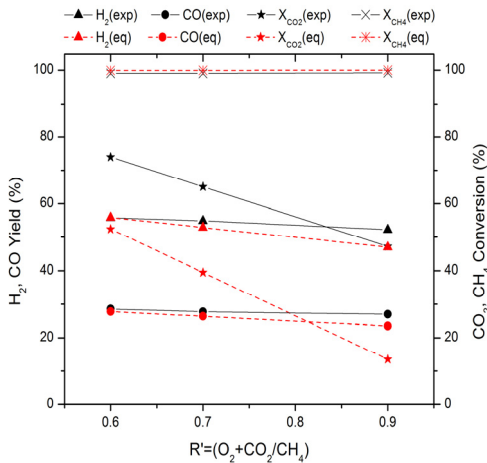


Fig. 9. Comparison of experiment and simulation result at wet reforming reaction

한 경향성을 나타내고 있다. CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율과 CO 수율이 실험 결과가 모사 결과보다 조금 높게 나타나는 것은 실험에서 사용한 합성가스 제조 촉매가 일반 반응에 비해 활성화 에너지가 낮아 생성물이 많이 생성되었기 때문이다. H<sub>2</sub> 수율의 경우 모사 결과가 더 높은 수율을 나타내는데 이는 합성가스 촉매에 의해 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>가 반응하여 H<sub>2</sub>O로 전환되는 역반응에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 9와 같이 wet reforming 반응에서 R'값의 변화에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율과 H<sub>2</sub>와 CO 수율이 모사 결과와 실험 결과가 유사하게 나타났다. CO<sub>2</sub> 전환율의 경우 경향성은 비슷하지만 모사 결과보다 실험 결과가 높게 나타났으며 두 결과가 약 20%의 차이를 보였다. CO<sub>2</sub> 전환율에서 모사 결과와 실험 결과 값이 차이나는 것은 반응실험에서 사용되는 촉매에 의해 CO<sub>2</sub>의 전환율이 높게 나타나는 것으로 사료된다. H<sub>2</sub>와 CO의 수율은 모사 결과가 실험값보다 조금 낮게 나타났다. 이러한 결과 역시 실험에 사용한 촉매의 영향으로 촉매가 활성화 에너지를 낮춰주어 더 높은 수율이 나타난 것으로 사료된다.

### 5. 결론

바이오가스의 주성분인 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>으로부터 dry/wet

개질반응으로부터 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>가 0.5일 때, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>가 0.1-0.4, 온도 700-900℃의 범위에서 모사 결과는 다음과 같다.

1) Dry reforming 반응에서 온도와 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio가 높을수록 CH<sub>4</sub> 전환율은 증가하였으며 100%에 가까운 전환율을 얻었다. CO<sub>2</sub> 전환율의 경우 온도가 높을수록 증가하며, 최대 90-98%를 얻었고, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비가 높을수록 감소하였다. 이는 O<sub>2</sub>가 증가하면 CO<sub>2</sub>가 산화제로써 작용하지 못하기 때문이다.

2) Dry reforming 반응에서 온도가 높을수록 H<sub>2</sub> 수율이 증가하여 45-55%를 얻었으며, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio가 높을수록 H<sub>2</sub> 수율이 감소하였다. CO 수율의 경우 온도가 높을수록 CO 수율이 증가하며, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio가 높을수록 CO 수율이 증가하여 34-40%를 얻었다. 이는 O<sub>2</sub>가 증가하면서 CH<sub>4</sub>과 반응하여 CO를 생성하였기 때문이다.

3) Wet reforming 반응에서 최대 CO<sub>2</sub> 전환율은 56%로 dry reforming 반응보다 낮은 것은 수증기로부터 생성되는 O 원자로 인하여 CO<sub>2</sub>가 산화제로 이용되지 못하였기 때문이다. H<sub>2</sub> 수율은 50-57%로 나타나는데 수증기로부터 분해되어 나온 H<sub>2</sub>에 의해 dry reforming 반응보다 높다.

4) R'값의 증가에 따라 850℃에서 CH<sub>4</sub> 전환율은 약 100%이며, dry reforming에서는 H<sub>2</sub> 수율은 감소하지만 CO 수율은 증가하고, wet reforming에서는 합성가스 수율이 감소하였다. CO<sub>2</sub> 전환율의 경우 두 반응에서 감소하였으며, 이는 반응할 수 있는 O<sub>2</sub> 양이 증가하기 때문이다.

5) 모사 결과와 촉매상의 반응실험 결과를 비교하였을 때, dry reforming 반응은 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub> 전환율이 유사하게 나타났고, wet reforming 반응에서는 CO<sub>2</sub> 전환율이 모사 결과가 낮게 나타났다.

### 후 기

본 연구는 환경부산하 친환경자동차기술개발사업단의 “모노리스타입 13인치급 매연여과장치(DPF)

필터 개발”의 과제로 지원을 받아 수행한 연구결과이다.

## References

1. M. A. Goula, N. D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsiaoussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula, and I. V. Yentekakis, “Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO<sub>2</sub> or La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 19, 2017, pp. 13724-13740.
2. M. H. Halabi, M. H. J. M de Croon, J. van der Schaaf, P. D. Cobden, and J. C. Schouten, “Modeling and analysis of auto thermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 137, No. 3, 2005, pp. 568-578.
3. D. G. Auraam, T. I. Halkides, D. K. Liguras, O. A. Bereketidou, and M. A. Goula, “An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 9818-9827.
4. M. K. Nikoo and N. A. S. Amin, “Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2010, pp. 678-691.
5. N. A. S. Amin and T. C. Yaw, “Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, pp. 1789-1798.
6. M. Farniei, M. Abbasi, H. Rahnama, M. R. Rahimpour, A. Shariati, “Syngas production in a novel methane dry reformer by utilizing of tri-reforming process for energy supplying: Modeling and simulation”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 20, 2014, pp. 132-146.
7. J. H. Cho, R. H. Kim, “The design of process for energy saving”, Ajin publisher, 2007.
8. C. N. Avila-Neto, S. C. Dantas, F. A. Silva, T. V. Franco, L. L. Romanielo, C. E. Hori, and A. J. Assis, “Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment and autothermal reactor design”, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, Vol. 1, No. 6, 2009, pp. 205-215.
9. I. Istadi and N. A. S. Amin, “Co-Generation of C<sub>2</sub> Hydrocarbons and synthesis Gases from Methane and carbon Dioxide: a Thermodynamic analysis”, *J. Natural Gas Chemistry*, Vol. 14, 2005, pp. 140-150.
10. D. H. Kho, “A study on the reaction optimization for the chemical utilization of carbon dioxide from biogas”, Suwon university, MD, 2016.