

낮은 수소농도에서 합성천연가스 생산을 위한 상업용 촉매의 반응특성; 스팀과 CO₂에 대한 영향

강석환, 김진호, 김효식, 류재홍, 정기진, 유영돈*, 김광준[†]

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
449-863 경기 용인시 처인구 백암면 고안리 633-2
[†]포스코

135-777 서울특별시 강남구 대치4동 892

(2013년 11월 1일 접수; 2013년 12월 15일 수정본 접수; 2013년 12월 16일 채택)

Catalytic Performance for the Production of Synthetic Natural Gas (SNG) on the Commercial Catalyst in Low Hydrogen Concentration; Influence of Steam and CO₂

Suk-Hwan Kang, Jin-Ho Kim, Hyo-Sik Kim, Jae-Hong Ryu, Ki-Jin Jeong, Young-Don Yoo*, and Kwang-Jun Kim[†]

Plant Engineering Center, Institute for Advances Engineering
633-2 Goan-ri, Baegam-myeon, Yongin-si, Gyeonggi 449-863, Korea
[†]POSCO Center

892 Daechi4-dong, Gangnam-gu, Seoul 135-777, Korea

(Received for review November 1, 2013; Revision received December 15, 2013; Accepted December 16, 2013)

요 약

본 연구에서는 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG)를 생산하기 위한 공정 개발을 위해 H₂/CO 비가 낮은 합성가스를 이용하여 스팀과 함께 메탄화 반응을 수행하였다. 본 실험과 같은 조건에서는 수성가스 전환반응과 메탄화 반응이 동시에 일어나며, 스팀양이 적을 경우 촉매의 비활성화가 발생할 수 있다. 때문에, 스팀 양에 대한 반응특성을 수행하였으며, 더불어 고농도의 CO₂가 함유된 합성가스에 대한 메탄화 반응특성도 함께 고찰하였다. 그 결과, 스팀의 공급으로 인하여 촉매 층내의 온도를 낮출 수 있었으며, 메탄화 반응과 수성가스전환반응이 동시에 일어났음을 확인할 수 있었다. 고농도의 CO₂가 함유된 합성가스의 메탄화 반응에서는 조금 낮은 메탄 수율을 보였지만, 장기운전(1,000 h) 결과로부터 본 연구에서 수행한 합성가스의 조건을 SNG 공정에 적용이 가능할 것으로 확인되었다.

주제어 : 합성천연가스, 합성가스, 메탄화반응, 수성가스전환

Abstract : In this work, we performed the methanation with steam and synthesis gas of a low H₂/CO ratio to develop a process for producing SNG (synthetic natural gas). In this experiment conditions, the water gas shift reaction and the methanation reaction take place at the same time, and insufficient supply of steam might cause the deactivation of the catalyst. Therefore, the reaction characteristics with the amount of steam was performed, and the methanation on syngas containing CO₂ of the high concentration were studied. As a result, the temperature in the catalyst bed decreased by the supply of steam, and the methanation and the water gas shift reaction occurred at the same time. Although methane yield slightly decreased at the methanation using syngas containing CO₂ of the high concentration, the long-term operation (1,000 h) in the experimental conditions of this study indicates that this condition is suitable for the new commercial scale SNG process.

Keywords : Synthetic natural gas (SNG), Syngas, Methanation, Water gas shift (WGS)

1. 서 론

최근에 유가와 연동된 천연가스 가격의 상승과 변동성 때

문에, 안정적인 청정 에너지원의 확보 전략에 의해 국내는 물론 중국 등에서 석탄가스화 기술을 기반으로 한 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG) 사업에 대한 관심이 더욱 커져가고 있다[1,2].

현재, 상업용 규모로는 1984년부터 운전되고 있는 미국 North Dakota의 great plains synfuel plant (GPSP)가 유일하며, 중국에서는 50개의 SNG 프로젝트가 진행 중이거나 계획되

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ydnyoo@iae.re.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.1.057

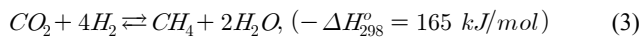
pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

어 있다[3]. 한편, 국내의 경우에는 2015년 가동을 목표로 연간 50만톤의 SNG를 생산할 수 있는 규모의 상업용 플랜트가 건설 중에 있다[4].

SNG 생산을 위해서는 석탄이나 바이오매스와 같은 탄소화합물이나 탄화수소 유기화합물로부터 가스화(gasification) 또는 개질(reforming)과 같은 일련의 전환반응을 거쳐 생산된 합성가스(CO, H₂)를 이용하여 촉매반응을 통하여 생산할 수 있다[5]. 석탄이나 바이오매스로부터 SNG를 얻는 방법은 i) 가스화를 통해 얻어진 합성가스를 촉매를 사용하여 메탄화반응을 통해 얻는 방법(CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O), ii) 연료를 직접 수소와 반응시켜 가스화반응과 동시에 얻는 방법(C + 2H₂ → CH₄) 그리고 iii) 연료를 촉매 하에서 증기와 반응시켜 얻는 방법(2C + 2H₂O → CH₄ + CO₂) 등이 있다[6].

합성가스로부터 SNG로의 전환반응은 일반적으로 식 (2)의 수성가스 전환공정(water gas shift, WGS)을 통하여 H₂/CO의 비를 3.0으로 조절하고, CO₂를 제거한 후 SNG 반응기에 공급한다.



현재까지 개발된 대부분의 SNG 공정들은 단열반응기들로 구성되어 있으며, 반응기내 온도조절을 위해 1차 또는 2차 메탄합성 반응기 후단에서 생성가스의 일부를 압축하여 재순환하는 방식을 사용하거나 합성가스를 분급하여 재순환하는 방

식을 사용하고 있다[6-9]. 이외에 강제적으로 열을 제거하는 방식의 재순환이 없는 shell & tube 형 메탄합성 반응기와 단열반응기 조합으로 구성된 공정도 제안되었지만 단열반응기로 구성된 공정들과 비교하여 비용과 고압의 스팀을 생산하는 측면에서는 불리한 단점을 가지고 있다.

한편, 메탄합성 촉매의 비활성화는 낮은 온도(250 °C 미만)에서 일산화탄소에 노출되면 니켈카보닐(Ni(CO)₄)이 생성되며, H₂/CO 비가 낮거나 고온에 노출되면 탄소침적이나 코킹에 의해 활성이 현저하게 감소한다[9].

본 연구에서는 기존의 수성가스 전환공정이 포함된 메탄합성공정과 달리 수소 함량이 낮은 합성가스를 사용하고, 여기에 스팀을 공급하여 메탄합성과 동시에 수성가스 전환반응을 유도하여 공정을 단순화시키는데 목적을 두고 있다. 또한 스팀을 공급함으로써 반응기내의 온도를 제어하여 기존의 재순환공정이 필요하지 않기 때문에 경쟁력 있는 공정을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

SNG 합성을 위한 촉매는 니켈이 43% 함유되어 있는 상업용 촉매를 사용하였다. 반응기에 촉매를 충전한 후 8% H₂를 공급하여 400 °C에서 4시간 동안 환원하였으며, 이후 실험 조건별 압력으로 가압하고 온도를 조절하여 실험을 수행하였다. 반응기로 유입되는 합성가스는 모사가스를 사용하였으며, 합성가스의 조성은 미국 C사의 가스화기에서 생산된 조성인 H₂/CO = 0.93과 22% CO₂가 포함된 합성가스로 mass flow controller (MFC)를 통하여 공급하였다[10]. 스팀은 HPLC 펌프로 증류수를 기화하여 주입하였다. 반응기는 1/4인치 튜브 타입의 고정층 반응기를 사용하여 외부 열손실, 편류 등의 외란인자들을 최소화 하였으며, 촉매층의 온도를 측정하기 위해 20 mm와

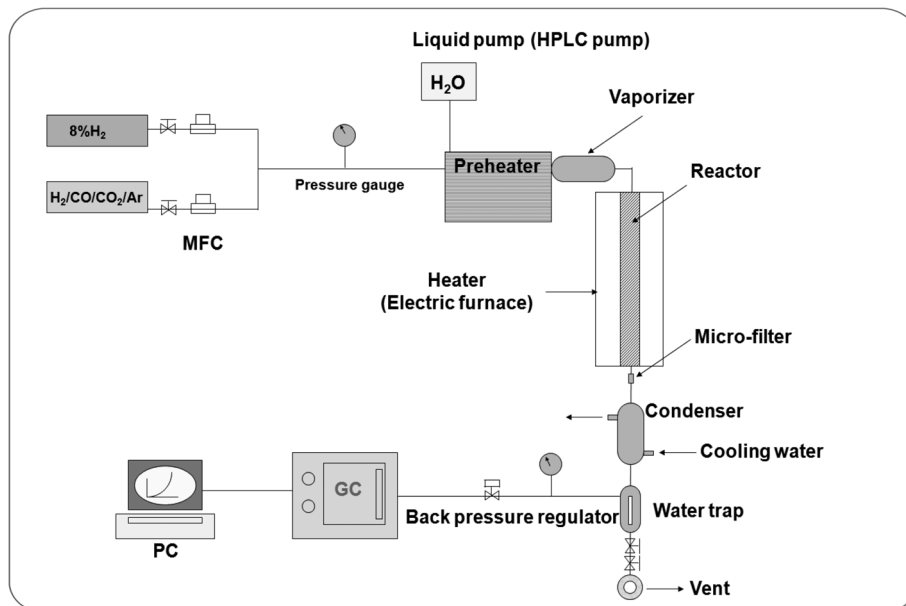


Figure 1. Experimental apparatus for SNG synthesis from syngas.

30 mm 간격으로 온도계를 반응기 측면에 설치하였다. 또한, 촉매층의 온도편차를 줄이기 위해 금속 블럭으로 반응기를 감쌌으며, 후단에는 응축기를 두어 반응 중 생성되거나 미반응된 물을 제거하였다. 반응기의 압력은 응축기 후단에 있는 back pressure regulator (BPR)을 통하여 조절하였으며, 반응기를 거쳐 나온 가스는 GC를 통하여 전환율 및 반응성을 실시간으로 분석하였다. 합성가스 내에는 4%의 Ar을 포함시켜 반응물과 생성물들을 정량화하기 위한 내부표준가스(internal standard gas)로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

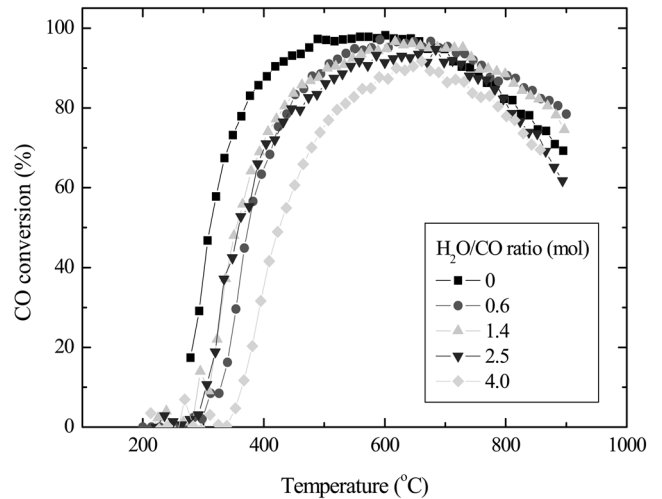
메탄합성 반응은 식 (1)과 같은 양론비에서 압력이 증가하고, 반응온도가 낮을수록 CO 전환율과 메탄의 수율은 증가한다. 반면에 수소 함량이 낮은 합성가스에 대한 연구는 보고된 바 없다. 본 연구에서는 수소 함량이 낮은 합성가스를 이용하여 압력을 2.0 MPa로 고정하고, 360, 500, 600, 700 °C 등의 반응온도와 합성가스내 CO₂의 농도에 따라 반응특성을 비교 평가하였다.

3.1. H₂/CO = 3.0인 조건에서의 스팀에 대한 메탄화반응

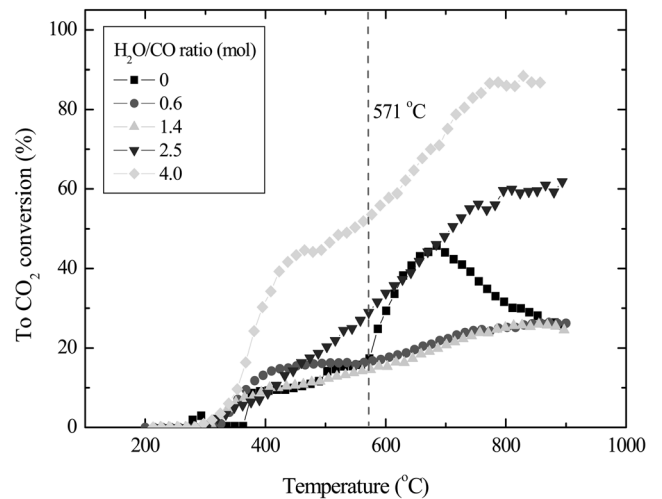
SNG 생산을 위한 CO와 H₂를 양론비인 3.0으로 공급하고, 여기에 스팀의 양을 변화시키면서 1 °C/min의 속도로 온도를 증가시키면서 2.0 MPa, 20,000 mL/g·h, H₂O/CO = 0~4.0의 조건에서 반응특성을 관찰하였다.

Figure 2에는 반응기 표면의 온도증가에 따라 CO 전환율, CO₂로의 전환율과 CH₄의 수율을 나타내었다. 여기서, CO의 전환율은 CO₂와 CH₄로의 전환율의 합이다. Figure 2(a)에서 보는바와 같이 온도증가에 따라 CO 전환율은 600 °C를 정점으로 감소하는 것을 볼 수 있으며, 스팀양의 증가에 따라서는 초기 활성온도가 증가하고 CO 전환율에 대한 최고점이 감소하였다.

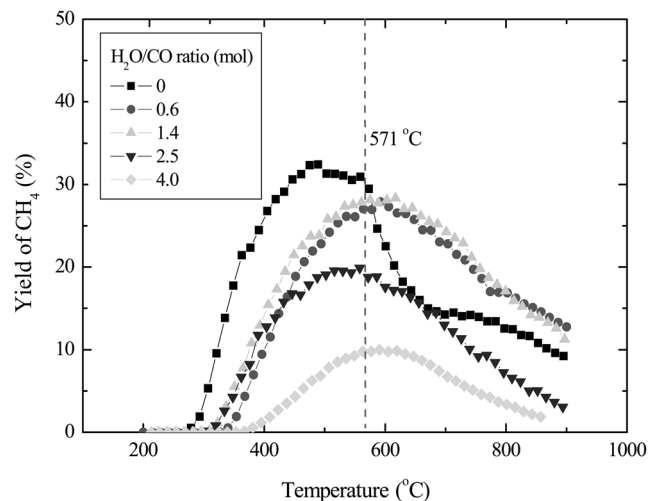
한편, 700 °C 이상에서는 H₂O/CO의 비가 0.6과 1.4인 조건에서 높은 CO 전환율을 보였는데, 본 연구에서 사용하고 있는 상업용 촉매의 허용온도는 700 °C 미만으로 알려져 있어 높은 온도에서의 활성은 촉매의 코킹이나 소결에 의한 비활성화가 발생하지 않고 있다는 것을 반증하는 것이다[11]. Figure 2(b)에서는 CO₂로의 전환율을 나타내었는데, 스팀이 없는 조건의 571 °C부터 급격하게 CO₂로의 전환율이 증가하였다. 이는 메탄합성반응보다 수성가스 전환반응이 우세하기 때문이다. 또한 680 °C 이상에서는 역수성가스 전환과 탄소의 침적으로 인하여 CO₂로의 전환율이 급격하게 감소하였다. 두 그림에서와 같이 스팀의 증가에 따라 초기 활성온도가 증가한 것을 볼 수 있으며, H₂O/CO의 비가 2.5에서는 500 °C부터 선형적으로 CO₂로의 전환율이 증가하였으며, 특히 H₂O/CO의 비가 4.0에서는 400 °C 미만에서부터 CO₂로의 전환율이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었다. 한편 Figure 2(c)의 온도증가에 따른 CH₄의 수율변화는 스팀이 없는 조건에서 가장 높았



(a) CO conversion



(b) To CO₂ conversion



(c) CH₄ yield

Figure 2. Effect of steam for SNG synthesis at H₂/CO = 3.0.

으며 스팀의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 대부분의 SNG 공정의 경우 다수의 반응기들로 구성되어 있기 때

문에 1차 반응기에서 최대의 SNG를 생산하는 것이 아니라 가능한 온도를 조절하면서 고압의 스팀을 회수하는데 목적을 두고 있어 후단 연계반응기에서 CH₄ 수율이 증가될 수 있도록 공정을 설계한다.

3.2. CO₂ 농도가 낮은 합성가스의 메탄화반응

상용촉매 2 g을 충전한 후 H₂/CO의 비가 0.93이고, CO₂가 1.32% 포함된 합성가스를 공급하여 SNG를 합성하였다. 합성가스의 조성은 가스화기에서 생산된 합성가스내 포함된 황화합물들과 CO₂는 대부분 제거된 것으로 고려하였다.

Figure 3에는 360 °C, 2.0 MPa, 7,000 mL/g·h의 조건에서 H₂O/CO 비를 5에서 1까지 변화시키면서 SNG 반응특성과 촉매층내의 온도편차를 측정하여 나타내었다. 여기서, 촉매층의 온도측정 위치는 반응기 하부로부터의 거리이며, 각각 TC1 (100 mm), TC2 (70 mm), TC3 (50 mm), TC4 (20 mm), TC5 (0mm) 등에 설치되어 있다. 그림에서와 같이 H₂O/CO 비가 감소함에 따라 촉매층의 상부(TC1) 온도는 410 °C에서 420 °C까지 증가하였으며, H₂O/CO 비가 2.5 이하에서 최상부의 온도는 차이가 없었다. TC1과 TC5 위치와 온도편차는 150 °C 이상으로 측정되어 온도별 등온실험에서는 반응기 외부에 메탈 블록을 설치하여 온도편차를 줄였다.

Figure 3의 반응에서 CO 전환율, CH₄ 및 CO₂ 선택도를 Table 1에 정리하여 나타내었다. CO 전환율은 100%로써 모

두 반응에 참여하였으며, 360 °C의 저온에서 반응하였기 때문에 CH₄의 선택도는 45.3-47.4% 범위로 스팀의 양에 크게 영향을 받지 않은 것으로 확인되었다.

Table 1에서와 같이 H₂O/CO 비는 촉매의 활성화에 크게 영향을 미치지 않았지만, 상업용 SNG 공정을 고려할 경우 스팀 양의 증가는 전체공정의 효율을 감소시키는 요인이 된다[12]. 반면에 스팀양이 감소하면 본 연구에서 고려하고 있는 단일반응기의 출구온도가 촉매의 비활성화 온도인 700 °C 이상까지 증가하여 촉매의 수명을 단축시킬 수 있다. 또한, CO₂의 농도가 증가하면 고온에서 메탄의 건식 개질(dry reforming)에 의한 탄소 침적으로 인하여 촉매의 비활성화가 발생할 수 있다. 따라서, Table 1의 조건을 ASPEN plus로 공정모사(평형모델을 근거로 수행)를 하였는데 그 결과 H₂O/CO 비가 2.5인 조건에서 촉매의 성능과 비활성화 역제가 가능한 조건으로 보고되었다[13].

Table 2에는 H₂O/CO 비가 2.5이고, 2.0 MPa, 32,500 mL/g·h의 조건에서 온도에 따른 CO 전환율의 변화와 촉매의 비활성화도를 나타내었다. CO 전환율은 반응 후 10시간과 150시간이 경과된 시점을 비교하였으며, 비활성화도는 10시간이 경과된 시점에서의 CO 전환율을 기준으로 150시간이 경과된 후의 CO 전환율이 감소된 비를 %로 나타낸 것이다. 360 °C에서 CO 전환율은 98.7%에서 98.6%로 비활성화도가 0.10%였으며, 700 °C에서는 79.3%에서 78.9%로 0.05%의 비활성화도로 계산되었다. 반응온도의 증가에 따라 CO 전환율은 현저하게

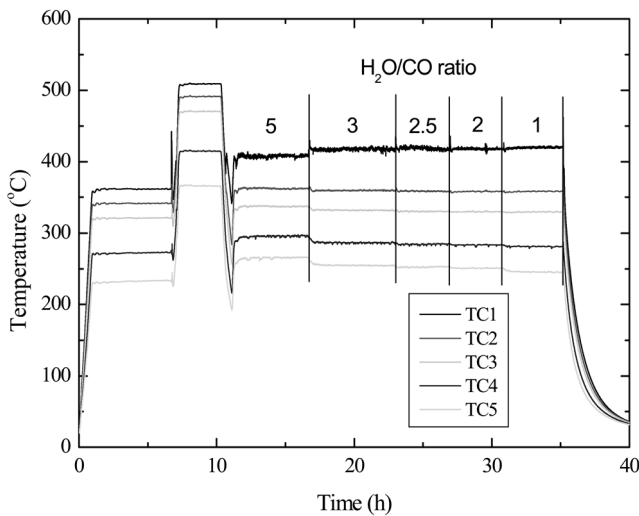


Figure 3. Effect of H₂O/CO ratio for SNG synthesis at H₂/CO = 0.93 and CO₂ 1.32%.

Table 1. Conversion and selectivity with changing of H₂O/CO ratio at H₂/CO = 0.93 and CO₂ 1.32%

Items	H ₂ O/CO ratio				
	5	3	2.5	2	1
CO conversion (%)	100	100	100	100	100
CH ₄ selectivity (%)	45.3	45.6	47.0	46.7	47.4
CO ₂ selectivity (%)	37.6	37.5	37.8	37.3	37.4

Table 2. Conversion and deactivation with the different temperature at H₂/CO = 0.93 and CO₂ 1.32%

Number	CO conversion (%)		Deactivation (%)	Temp. (°C)
	After 10 h	After 150 h		
1	98.7	98.6	0.10	360
2	96.7	96.5	0.21	500
3	91.0	90.8	0.22	600
4	79.3	78.9	0.50	700

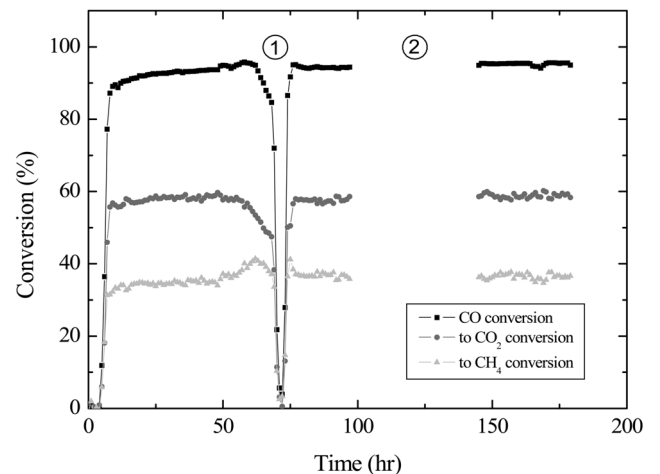


Figure 4. Time on stream for SNG synthesis at H₂/CO = 0.93, CO₂ 1.32% and 500 °C.

감소하였으며, 촉매의 비활성화도는 증가하였다. 따라서, 단열반응기에서 동일한 실험조건으로 운전할 경우 700 °C 이상의 온도에서는 전환율뿐만 아니라 촉매의 비활성화도에 크게 미칠 수 있기 때문에 반응기내의 온도조절이 매우 중요한 요소가 될 수 있다.

Figure 4에는 Table 2에서 보여준 결과 중 500 °C 조건의 time on stream (TOS)를 나타내었다. 여기서, ①과 ② 영역은 분석용 가스크로마토그래피(gas chromatograph, GC)에서 운반(carrier) 가스 부족과 시료의 자동주입을 위한 밸브의 작동불능이다. 반응시작 후 140 h이 경과한 시점에서 재분석을 진행하였으며, 그림과 같이 안정적인 CO 전환율과 CO₂ 및 CH₄로의 전환율을 보였다. 180 h 시간이 경과한 후 CO 전환율은 94.2%, CO₂와 CH₄로의 전환율은 각각 59.0%와 36.4%의 값을 얻었다.

3.3. CO₂ 농도가 높은 합성가스의 메탄화반응

미국 C사의 가스화기에서 생산된 합성가스의 조성은 일반적으로 H₂/CO = 0.93이고, CO₂가 22% 포함된 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 절에서는 22%의 CO₂가 포함된 합성가스를 사용하여 스팀과 동시에 공급하여 SNG를 생산할 수 있는지에 대한 연구를 수행하였다. 스팀이 없는 조건에서 높은 CO 농도로 공급(H₂/CO 비가 낮음)할 경우 Ni계 촉매의 비활성화(소결 또는 탄소침적 등)에 관한 연구는 이미 보고된 바 있다 [11]. 하지만 높은 CO₂ 농도에서의 비활성화에 대한 연구는 미비한 실정이다. 합성가스내에 높은 농도의 CO₂가 포함되면 희석효과(1차 메탄합성 반응기)와 함께 전체공정에서 CO₂ 제거설비의 위치가 SNG 공정의 전단에서 SNG 공정내로 위치가 변경되어 경제성 측면에서 유리할 것으로 판단된다[14].

Figure 5에는 360 °C, 2.0 MPa, 7,000 mL/g·h의 조건에서 H₂O/CO 비를 2에서 5까지 변화시키면서 SNG 반응특성과 촉매층내의 온도편차를 측정하여 나타내었다. 그림에서와 같이 H₂O/CO 비가 증가함에 따라 촉매층의 상부(TC1) 온도는 455 °C에서 370 °C까지 감소하였으며, H₂O/CO 비가 2인 조건에서도 안정적으로 촉매층의 온도가 유지되었다. TC1을 기준으로 Figure 2의 조건(CO₂ 1.32%)과 비교하면 스팀량의 변화에 따라 온도의 편차가 매우 크게 나타났는데, 이는 스팀이 공급되는 CO를 기준으로 계산되며 실질적으로 22%의 CO₂가 포함된 합성가스보다 1.32%인 합성가스를 사용할 경우 스팀은 1.27배나 더 반응에 공급되기 때문이다.

Figure 5의 반응에서 CO 전환율, CH₄ 및 CO₂ 선택도는 Table 3에 정리하여 나타내었다. CO 전환율은 100%로써 모든 CO가 반응에 참여하였으며, CH₄의 선택도는 H₂O/CO 비가 5에서 18.9%로 가장 낮았으며, H₂O/CO 비가 4 이하의 조건에서는 21.3~21.8% 범위로 스팀의 양에 크게 영향을 받지 않은 것으로 확인되었다.

Table 1과 동일하게 Table 3에 대하여 ASPEN plus로 공정모사(평형모델을 근거로 수행)를 하였는데 그 결과 H₂O/CO 비가 2.5인 조건에서 촉매의 성능과 비활성화 억제가 가능한 조건으로 보고되었다[13].

Table 4에는 H₂O/CO 비가 2.5이고, 22%의 CO₂가 포함되어

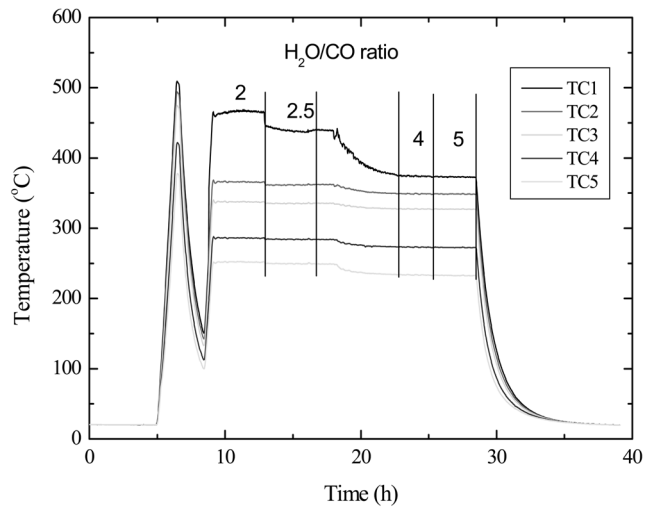


Figure 5. Effect of H₂O/CO ratio for SNG synthesis at H₂/CO = 0.93 and CO₂ 22%.

Table 3. Conversion and selectivity with changing of H₂O/CO ratio at H₂/CO = 0.93 and CO₂ 22%

Items	H ₂ O/CO ratio			
	5	4	2.5	2
CO conversion (%)	100	100	100	100
CH ₄ selectivity (%)	18.9	21.8	21.6	21.3
CO ₂ selectivity (%)	55.8	56.5	56.5	56.8

Table 4. Conversion and deactivation with the different temperature at H₂/CO = 0.93 and CO₂ 22%

Items Number	CO conversion (%)		Deactivation (%)	Temp. (°C)
	After 10 h	After 150 h		
1	96.1	96.0	0.10	360
2	94.6	94.2	0.42	500
3	85.1	84.9	0.24	600
4	72.3	71.4	1.24	700

있는 합성성가스를 사용하여 2.0 MPa, 32,500 mL/g·h의 조건에서 온도에 따른 CO 전환율의 변화와 촉매의 비활성화도를 나타내었다. CO 전환율은 반응 후 10시간과 150시간이 경과된 시점을 비교하였으며, 360 °C에서 CO 전환율은 96.1%에서 96.0%로 비활성화도가 0.10%였으며, 700 °C에서는 72.3%에서 71.4%로 1.24%의 비활성화도로 계산되었다. 반응온도의 증가에 따라 CO 전환율은 현저하게 감소하였으며, 촉매의 비활성화도는 증가하였다. 전반적으로 Table 2의 결과(1.23% CO₂ 포함)와 비교하여 22%의 CO₂가 합성가스내에 포함되면 CO 전환율은 낮았지만 600 °C 이하에서의 비활성화도는 유사한 결과를 얻었다. 즉, 높은 농도의 CO₂가 합성가스내에 존재하더라도 촉매의 비활성화에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 확인되었으며, CO의 전환율 측면에서는 SNG 공정의

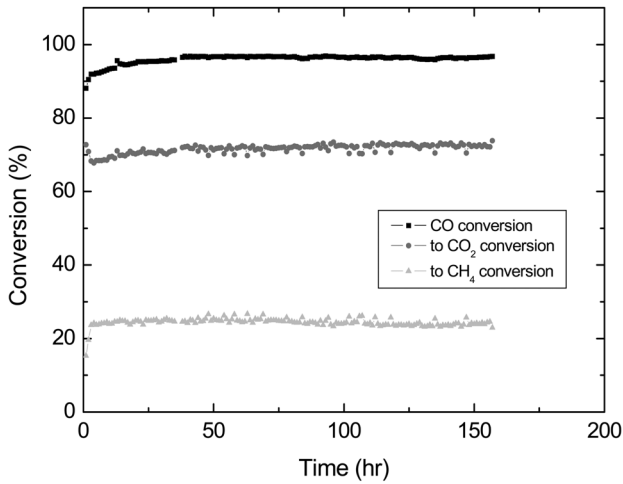


Figure 6. Time on stream for SNG synthesis at $H_2/CO = 0.93$, CO_2 22% and 500 °C.

경우 다수의 단일반응기로 구성되어 있기 때문에 1차 메탄합성 반응기에서 모든 CO를 전환시킬 필요가 없기 때문에 문제가 되지 않는 것으로 판단된다.

Figure 6에는 Table 4에서 보여준 결과 중 500 °C 조건의 time on stream (TOS)를 나타내었다. 반응시작 후 160 h이 경과하여도 안정적인 CO 전환율과 CO_2 및 CH_4 로의 전환율을 보였다. 이때 CO 전환율은 96.5%, CO_2 와 CH_4 로의 전환율은 각각 72.4%와 24.1%의 값을 얻었다.

3.4. 메탄화 반응을 위한 장기운전

상기와 같이 H_2/CO 비가 낮은 조건에서도 스팀을 공급하여 수성가스 전환반응과 동시에 메탄화 반응을 수행하는데 촉매의 비활성화가 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 특히, 높은 농도의 CO_2 가 포함되어 있는 합성가스의 경우에도 촉매의 비활성화가 진행되지 않았다.

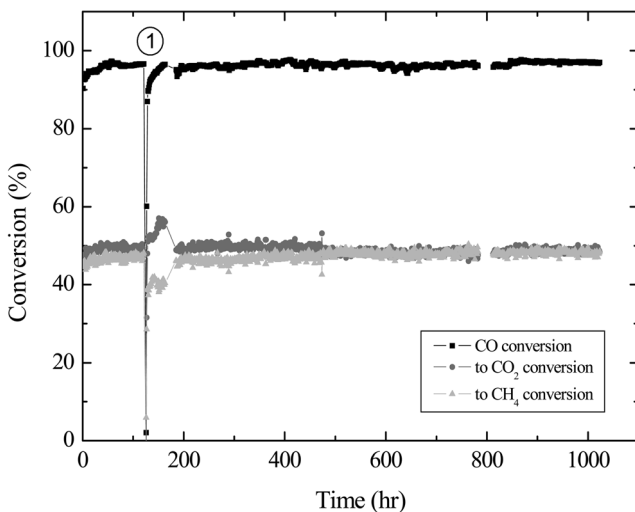


Figure 7. Long-run test for SNG synthesis at $H_2/CO = 0.93$, CO_2 22% and 360 °C.

Table 5. Conversion and selectivity according to reaction time at $H_2/CO = 0.93$, $H_2O/CO = 2.5$ and CO_2 22%

Items	Time (h)						
	270	460	600	750	940	1020	
CO conversion (%)	96.02	96.65	96.59	96.75	97.12	96.87	
To CO_2 conversion (%)	50.02	49.65	48.24	48.02	49.23	48.93	
To CH_4 conversion (%)	46.00	47.00	48.35	48.73	47.89	47.94	
Products (mol%)	CH_4	21.85	22.62	23.91	24.23	23.35	23.45
	CO_2	51.97	52.48	53.22	53.42	52.94	52.97
	CO	1.89	1.61	1.68	1.62	1.40	1.53
	H_2	24.29	23.29	21.19	20.73	22.31	22.05

Figure 7에는 360 °C, 2.0 MPa, 32,500 mL/g·h의 조건에서 H_2O/CO 비를 2.5로 공급하여 1,000 h 동안의 반응특성을 나타내었다. ①영역은 반응시스템의 문제로 인하여 일시 정지한 후 다시 SNG 반응을 진행하였다. 그림에서와 같이 1,000 h이 경과하더라도 CO 전환율과 CO_2 및 CH_4 로의 전환율은 큰 변화 없이 유지되었다. 이때, 1,000 h이 경과된 후 CO 전환율은 96.87%, CO_2 와 CH_4 로의 전환율은 48.93%와 47.94%였으며, 생성물내의 CH_4 , CO_2 , CO, H_2 등의 농도(mol%)는 23.45, 52.97, 1.53, 22.05%였다.

Table 5에는 Figure 7의 반응결과에서 경과시간(270, 460, 600, 750, 940, 1020 h)에 따른 CO 전환율, CO_2 및 CH_4 로의 전환율을 포함하여 반응 후 생성물내의 CH_4 , CO_2 , CO, H_2 등의 결과를 나타내었다. 전환율들은 시간이 경과함에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며, 생성물들의 선택도도 전환율과 더불어 안정적인 값을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 상업용 SNG 촉매를 이용하여 H_2/CO 비가 낮은 합성가스에 대한 반응특성을 평가하기 위해 스팀과 CO_2 를 추가로 공급하여 반응온도에 따른 CO 전환율과 CH_4 선택도에 대해 비교하였다. 본 연구의 합성가스 조건에서 스팀의 공급은 촉매 층내의 온도를 낮출 수 있었으며, 메탄화 반응과 함께 수성가스전환반응이 동시에 일어났음을 확인할 수 있었다. CO_2 의 농도가 낮은 합성가스 조건에서는 스팀량의 증가에 따라 CO 전환율과 CH_4 의 수율은 크게 변화하지 않았지만, 반응온도의 증가는 낮은 CO 전환율과 촉매의 비활성화도를 증가시켰다.

한편, 고농도의 CO_2 가 함유된 합성가스의 조건에서도 스팀량의 증가에 따라 CO 전환율과 CH_4 의 수율은 크게 변화하지 않았으며, 장기운전(1,000 h) 결과로부터 새로운 SNG 공정(1차 메탄합성 반응기)에 적용이 가능할 것으로 확인되었다. 또한, 상기와 같이 CO_2 의 농도가 증가하더라도 반응온도를 700 °C 미만으로 유지하면 안정적인 메탄화 반응을 유도할 수 있는 것으로 확인되었다.

감사

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2011 T100200036)으로 수행되었습니다.

References

- 1 Yoo, Y. D., Kim, S. H., Yun Y., and Jin, K. T.. "Conversion Technology from Coal to Synthetic Natural Gas," *KIC News*, **12**(3), 38-57 (2009).
- 2 Ding, Y., Han W., Chai Q., Yang S., and Shen W., "Coal-based Synthetic Natural Gas (SNG): A Solution to China's Energy Security and CO₂ Reduction?," *Energy Policy*, **55**, 445-453 (2013).
- 3 GPGP, "Practical Experience Gained during the First Twenty Years of Operation of the Great Plains Gasification Plant and Implications for Future Projects," Technical Report, Dakota Gasification Company Prepared for US Department of Energy -Office of Fossil Energy; 2006.
- 4 Keeler, C., and Lynch, T., "POSCO Gwangyang Project for Substitute Natural Gas (SNG)," Gasification Technologies Conference Washington, DC, November (2010).
- 5 Nagase, S., Takami, S., Hirayama, A., and Hirai, Y., "Development of a High Efficiency Substitute Natural Gas Production Process," *Catal. Today*, **45**(1-4), 393-397 (1998).
- 6 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**(8), 1763-1783 (2010).
- 7 Haldor Topsoe, "From Coal to Substitute Natural Gas Using TREMP," Technical Report, Haldor Topsoe, 2008.
- 8 Kim, J. H., Kang, S. H., Ryu, J. H., Lee, S. K., Kim, S. H., Kim, M. H., Lee, D. Y., Yoo, Y. D., Byun, C. D., and Lim, H. J., "Operating Characteristics of 1 Nm³/h Scale Synthetic Natural Gas (SNG) Synthetic Systems," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(4), 491-497 (2011).
- 9 Kim, S. H., Yoo, Y. D., Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., Kim, M. H., Koh, D. J., Lee, H. J., Kim, K. J., and Kim, H. T., "Operating Characteristics of a 0.25 MW Methanation Pilot Plant with Isothermal Reactor and Adiabatic Reactor," *Clean Technol.*, **19**(2), 156-164 (2013).
- 10 Cortés, C. G., Tzimas, E., and Peteves, S. D., "Technologies for Coal based Hydrogen and Electricity Co-production Power Plants with CO₂ Capture," JRC Scientific and Technical Reports, EUR 23661 EN, 2009.
- 11 Hoehlein, B., Menzer, R., and Range, J., "High Temperature Methanation in the Long-distance Nuclear Energy Transport System," *Appl. Catal.*, **1**(3-4), 125-139 (1981).
- 12 Vitasari, C. R., Jurascik, M., and Ptasinski, K. J., "Exergy Analysis of Biomass-to-synthetic Natural Gas (SNG) Process via Indirect Gasification of Various Biomass Feedstock," *Energy*, **36**(6), 3825-3837 (2011).
- 13 Kim, J. H., Kang, S. H., Young D. Y., Baik, J. H., and Koh, D. J., "Methanation for SNG Production at Low H₂/CO Ratio; H₂O Effect," *Theories Appl. Chem. Eng.*, **17**(2), 1688 (2011).
- 14 Baik, J. H., Yoo, Y. D., Kang, S. H., Koh, D. J., Kim, J. H., Kim, S. H., and Ryu, J. H., "Apparatus and Method for Producing Synthetic Natural Gas Using Synthesis Gas of Low H₂/CO Ratio," KR. Patent No. 1020120153905 (2012).