

고농도 메탄의 합성천연가스 생산을 위한 상업용 촉매의 반응특성; 운전조건에 대한 영향

김진호^{1,*}, 류재홍¹, 강석환¹, 유영돈¹, 김준우², 고동준², 정 문³, 이종민³

¹고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
17180 경기 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

²포항산업과학연구원
57801 전남 광양시 금호로 187-12

³썬씨이에스
15850 경기 군포시 고산로 166

(2017년 11월 14일 접수; 2017년 12월 26일 수정본 접수; 2018년 1월 17일 채택)

Catalytic Performance for the Production of CH₄-rich Synthetic Natural Gas (SNG) on the Commercial Catalyst; Influence of Operating Conditions

Jin-Ho Kim^{1,*}, Jae-Hong Ryu¹, Suk-Hwan Kang¹, Young-Don Yoo¹,
Jun-Woo Kim², Dong-Jun Go², Moon Jung³, and Jong-Min Lee³

¹Plant Engineering Center, Institute for Advances Engineering(IAE)
175-28 Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Yongin-si, Gyeonggi, Korea

²Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST)
187-12 Geumho-ro, Gwangyang-si, Jeollanam-do, Korea

³Construction & Engineering Service(CES)
166, Gosan-ro, Gunpo-si, Gyeonggi, Korea

(Received for review November 14, 2017; Revision received December 26, 2017; Accepted January 17, 2018)

요 약

본 연구에서는 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG)를 생산하기 위한 공정 개발을 위해 RIST-IAE에서 제안한 공정의 4차 반응기에 대하여 합성가스(H₂/CO₂)를 이용하여 메탄화 반응을 수행하였다. 실험의 조건은 온도, 압력, 공간속도 등을 변화시켰으며, 이때 CO₂ 전환율, CH₄ 선택도, 반응 후 H₂의 농도에 대해 고찰하였다. 그 결과 CO₂ 메탄화반응에 의한 CH₄의 선택도는 공간속도가 낮을수록, 그리고 압력이 높을수록 증가하였다. 한편, 온도의 경우에는 320 °C에서 최대 값을 보였다. 이러한 결과로부터 SNG 공정에 적합한 4차반응기의 최적 조건을 얻을 수 있었다.

주제어 : 합성천연가스, 합성가스, 메탄화반응, CO₂, 운전조건

Abstract : In this work, we performed the methanation reaction using synthesis gas (H₂/CO₂) for the process to produce synthetic natural gas (SNG) for 4th methanation reactor in SNG process proposed by RIST-IAE. Experimental conditions were changed with temperature, pressure and space velocity. At this time, CO₂ conversion, CH₄ selectivity and H₂ concentration after reaction were investigated. As a result, CH₄ selectivity by the CO₂ methanation increased with lower space velocity and higher pressure. On the other hand, in the case of temperature, the maximum value was shown at 320 °C. From these results, it was found that the optimum condition of the fourth reactor suitable for the SNG process was obtained.

Keywords : Synthetic natural gas (SNG), Syngas, Methanation, CO₂, Operation conditions

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jinho@iae.re.kr; Tel: +82+031-330-7883; Fax: +82+031-330-7850

doi: 10.7464/ksct.2018.24.2.099 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

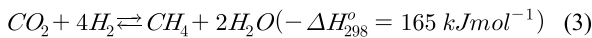
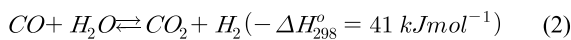
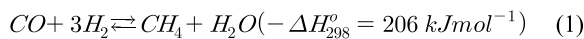
연료나 화학원료를 기반으로 하는 산업의 대부분은 최근까지 대부분의 국가에서 연료나 화학원료의 생산은 일부의 천연가스를 제외하고는 석유산업을 기반으로 하고 있으며, 이러한 천연가스와 석유의 가채년 수는 40~60년으로 알려져 있으나 원유의 채굴기술 개발과 셰일가스의 출현으로 인하여 가채년 수는 증가할 것으로 추정된다[1].

반면에 석탄의 가채 매장량은 다른 화석연료와 달리 150년 이상으로 보고되고 있으며, 가격 상승과 온실가스 배출문제가 야기되고 있지만 탄소포집 및 저장(CCS) 기술의 개발과 석탄의 가스화로부터 전력, 수소, 합성석유 및 합성천연가스 등의 다양한 전환기술을 통하여 효율을 상승시키기 위한 많은 노력이 진행되고 있다. 특히, 석탄의 소비량은 중국을 중심으로 점점 증가할 것으로 예상되고 있다[2].

합성천연가스(이하 SNG로 사용) 생산을 위해서는 석탄이나 바이오매스를 가스화(gasification) 또는 개질(reforming)을 거쳐 생산된 합성가스(CO, H₂)를 이용하여 촉매반응을 통하여 생산할 수 있다[3].

석탄이나 바이오매스로부터 SNG를 얻는 방법은 i) 원료 물질을 고온 고압의 가스화기를 통해 얻어진 합성가스를 촉매를 사용하여 메탄화 반응을 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[4].

합성가스로부터 SNG로의 전환반응은 일반적으로 Equation (1)을 반응하기 위해서 먼저 Equation (2)의 수성가스 전환공정(water gas shift, WGS)을 통하여 H₂/CO의 비를 3.0으로 조절하고, 이후 열교환을 통해 물을 제거 후에 CO₂를 제거한 후 SNG 반응기에 공급한다[5].



현재까지 개발된 대부분의 SNG 공정들은 단열반응기들을 연속적으로 연결하거나 공정가스를 분기하는 방식으로 구성되어 있다. 이와 함께 반응기내에서 촉매의 비활성화를 방지하기 위해 반응기내의 온도를 조절하기 위한 방법으로 i) 1차 또는 2차 메탄합성 반응기 후단에서 공정가스의 일부를 압축하여 재순환하는 방식을 사용하거나 ii) 합성가스를 분급하여 반응기를 거치는 공정가스에 합성가스를 희석하는 방식을 사용하거나 iii) 합성가스와 스팀을 공급하여 반응기 내에서 온도 조절을 하고 있다[4-16].

고온에서 반응하는 1차 반응기의 경우 메탄화반응이 고온에서 장기간 지속될 경우 촉매의 주성분인 니켈이 소결되어 촉매의 활성점을 잃을 수 있다[17]. 때문에 촉매를 장기간 사용하기 위해서는 촉매를 고온에 노출되지 않도록 공정을 개

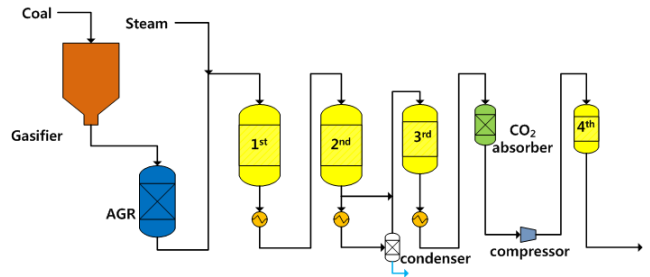


Figure 1. SNG process diagram proposed by RIST-IAE.

발하는 것이 필요하다. 이와 함께 천연가스 배관을 수소취성으로부터 안전하게 사용하기 위해서는 SNG의 수소 농도가 낮은 것이 유리하다[18-20].

한편, 포항산업과학연구원(RIST)과 고등기술연구원(IAE)에서는 Figure 1에서 보는바와 같이 H₂/CO의 비(0.93)가 낮은 조건에서 스팀(H₂O/CO = 2.5)과 함께 22% CO₂가 포함된 합성가스가 공급되며, 재순환공정이 없는 단열반응기들로 구성된 합성천연가스 생산 공정을 제안하였다[21].

이 공정은 2차 단열반응기 후단에서 일부의 응축수를 제거한 후 3차 단열반응기로 유입되며, 이후 대부분의 CO₂가 제거된 후 공정가스에 CH₄ 농도를 높이기 위해 소량의 CO₂를 공급하게 된다. 이때 4차 반응기로 공급되는 공정가스의 조성은 CH₄/CO₂/H₂ = 88.75/2.81/8.44로 보고되었다.

본 연구에서는 RIST-IAE에서 제안한 SNG 공정에서 4차 반응기의 최적 운전조건을 선정하기 위해 온도, 압력 및 공간속도 등에 따른 상용촉매의 반응특성을 고찰하여 신규의 SNG 공정을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

SNG 합성을 위한 촉매는 니켈이 43% 함유되어 있는 S사의 상업용 고효율성 촉매를 사용하였다. 반응기에 촉매를 충전한 후 8% H₂ (N₂ balance)를 공급하여 400 °C에서 4시간 동안 환원하였으며, 이후 실험 조건별 압력으로 가압하고 온도를 조절하여 실험을 수행하였다(Figure 2) [5]. 이때 온도는 280,

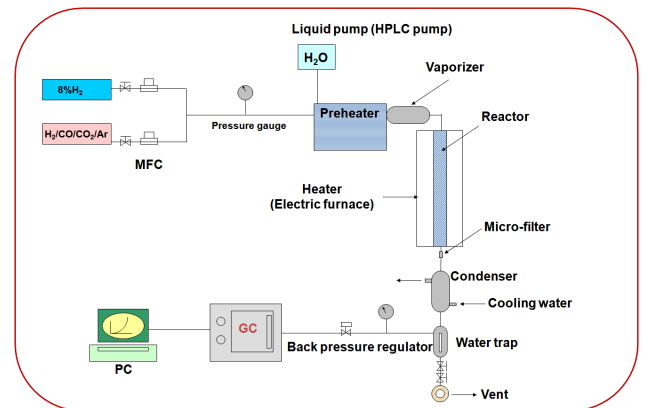


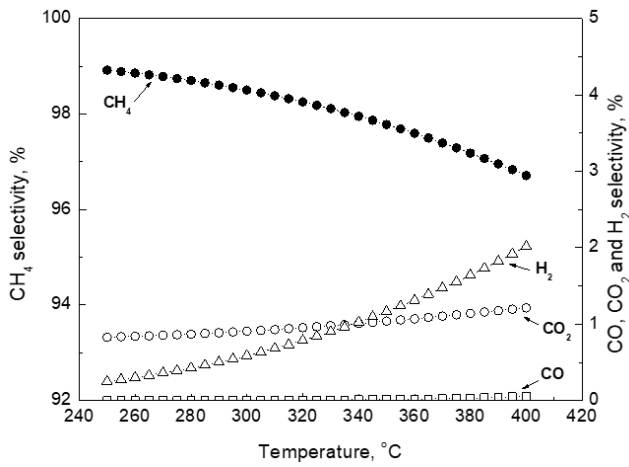
Figure 2. Experimental apparatus for SNG synthesis from syngas.

320, 360, 400 °C, 압력은 5, 10, 20, 25 bar, 공간속도는 1,840, 3,680, 7,360, 14,720 mL g⁻¹ h⁻¹ 등으로 실험하였다. 반응기로 유입되는 합성가스는 Ar/CO₂/H₂/CH₄ = 4.0/2.7/8.1/85.2의 조성(Figure 1의 4차 반응기 유입조건)인 모사가스를 사용하였으며, MFC를 통하여 공급하였다. 합성가스내에는 4%의 Ar을 포함시켜 반응물과 생성물들을 정량화하기 위한 내부표준가스(internal standard gas)로 사용하였다. 반응기의 압력은 응축기 후단에 있는 BPR (Back Pressure Regulator)을 통하여 조절하였으며, 반응기를 거쳐 나온 가스는 GC를 통하여 전환율 및 반응성을 실시간으로 분석하였다.

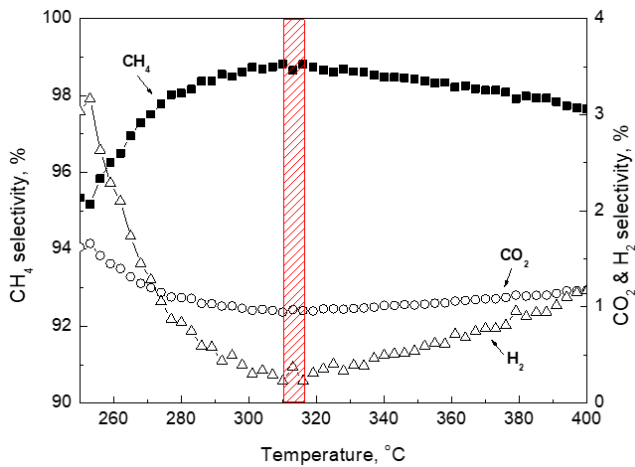
3. 결과 및 고찰

3.1. 평형과 승온반응의 비교

Figure 3(b)에는 모사가스를 이용하여 20 bar, 14,400 mL⁻¹ g_{cat}.h의 조건에서 온도를 250 °C에서 400 °C까지 0.1 °C min⁻¹의 승온속도에 대해 상용촉매의 반응특성 결과를 나타내었



(a) Equilibrium curve



(b) Experimental result

Figure 3. Equilibrium curve by HSC chemistry tool and experimental result of methanation using process gas (Ar/CO₂/H₂/CH₄ = 4.0/2.7/8.1/85.2).

다. 이와 함께 Figure 3(a)에는 동일한 조건에 대해 평형반응으로 “HSC chemistry” 프로그램을 사용한 결과를 보여주었다. 310 °C 이하에서는 촉매의 반응온도가 낮기 때문에 평형반응과 실험결과의 서로 반대경향을 보이지만 310 °C 이후에서는 평형반응과 실험결과와 유사한 경향을 보인다. Figure 3(b)에서 보느바와 같이 20 bar에서의 변곡점을 지나는 최적 온도범위는 310 ~ 316 °C임을 보여주었다.

3.2. 반응 온도에 따른 영향

Figure 4에는 모사가스를 이용하여 7,360 mL⁻¹ g_{cat}.h와 5, 20 bar의 조건에 대해 온도를 280, 320, 360, 400 °C로 변경하면서 얻은 CO₂의 전환율과 CH₄의 선택도를 나타내었다. 압력이 5 bar에의 결과와 비교하여 20 bar인 경우 더 높은 CO₂의 전환율을 보였으며, CH₄의 선택도도 전반적으로 높은 것으로 확인되었다. 이때 Figure 3의 결과와 유사하게 320 °C에서 가장 높은 CO₂ 전환율을 보여 최적의 반응온도로 확인되었다.

CO₂의 메탄화반응에 있어 이론적으로 필요한 H₂의 비는

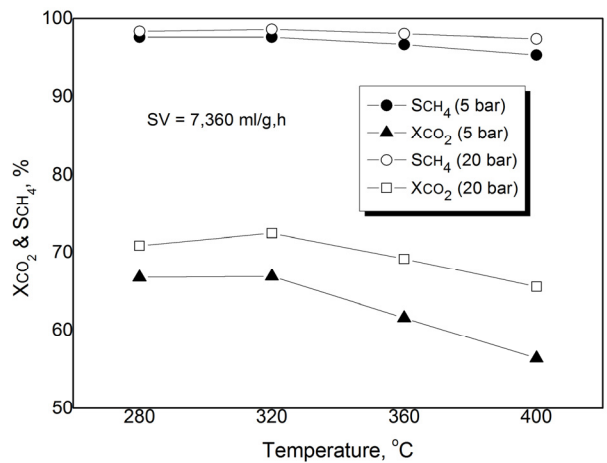


Figure 4. The effect of temperature on the CO₂ conversion and CH₄ selectivity of methanation for SNG synthesis.

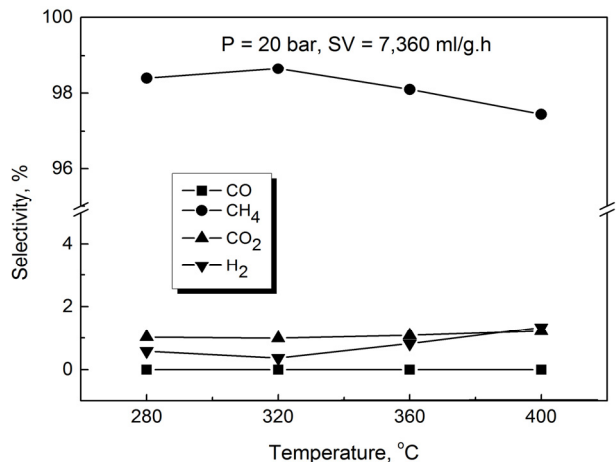


Figure 5. The effect of temperature on the selectivity of production for SNG synthesis.

Equation (3)과 같이 4.0이지만, Figure 1의 4차 반응기에 유입되는 공정가스에는 85% 이상의 CH₄이 포함되어 반응물(CO₂ + H₂)의 농도는 12% 미만이며 H₂/CO₂ = 3의 비율인 조건에서 생성물의 CH₄ 농도가 가장 높은 것으로 확인되었다[21]. Figure 5에는 반응온도에 따른 생성물들의 선택도를 나타내었다. CH₄의 선택도의 경우에도 Figure 4에서와 같이 최대값을 나타냈으며, H₂의 경우에는 0.36%로 최소값을 보였다. 이때 CO는 전혀 검출되지 않아 본 연구의 실험조건에서는 CO₂의 역수성가스전환(reverse water gas shift, RWGS)에 의한 CO가 생성되지 않았다.

3.3. 반응 압력에 따른 영향

Figure 6에는 320 °C의 온도에서 1,840과 14,720 mL⁻¹ g_{cat}.h의 공간속도인 조건으로 압력을 각각 5, 10, 20, 25 bar으로 변경하면서 CO₂의 전환율과 CH₄의 선택도를 나타내었다. 압력이 증가할수록 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도는 증가하였지만,

14,720 mL⁻¹ g_{cat}.h에서는 20 bar 이상 압력이 증가하면 증가폭은 크지 않은 것으로 확인되었다. 반면 낮은 공간속도인 1,840 mL⁻¹ g_{cat}.h에서는 25 bar에서 오히려 감소하였다. 한편, CH₄ 선택도는 10 bar 이상부터 크게 변화하지 않았다.

Figure 7에는 280 °C, 14,720 mL⁻¹ g_{cat}.h의 조건에서 5, 15, 20, 25 bar의 압력 변화에 따른 선택도를 나타내었다. 압력이 증가할수록 CH₄의 선택도는 확연하게 증가함을 확인할 수 있었으며, CO₂와 H₂의 선택도는 감소하였다.

3.4. 공간속도에 따른 영향

Figure 8에는 320 °C와 5, 20 bar의 압력조건에 대해 공간속도를 각각 1,840, 3,680, 7,360, 14,720 mL⁻¹ g_{cat}.h으로 변경하면서 CO₂의 전환율과 CH₄의 선택도를 나타내었다. 공간속도가 증가할수록 CO₂의 전환율과 CH₄의 선택도가 감소하였고, 공간속도가 14,720 mL⁻¹ g_{cat}.h이어도 20 bar에서의 CO₂의 전환율은 70% 이상을 유지하였다. 반면 5 bar에서의 CO₂의 전

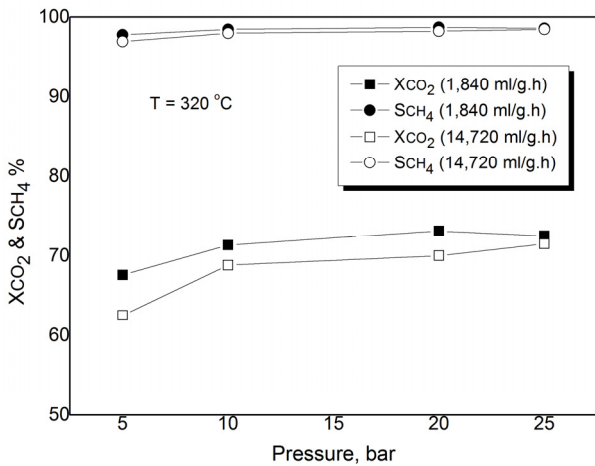


Figure 6. The effect of pressure on the CO₂ conversion and CH₄ selectivity of methanation for SNG synthesis.

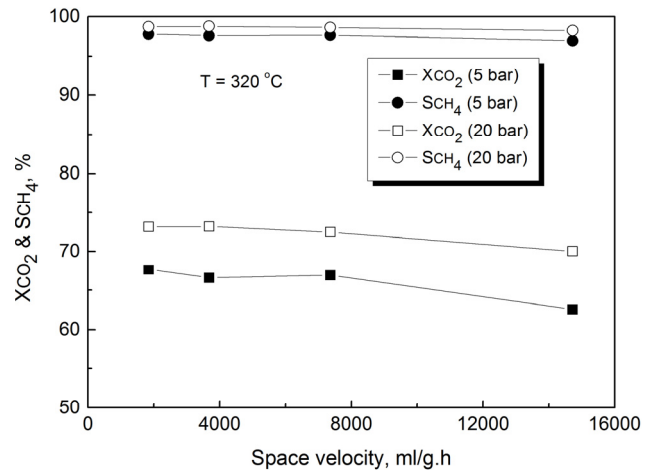


Figure 8. The effect of space velocity on the CO₂ conversion and CH₄ selectivity of methanation for SNG synthesis.

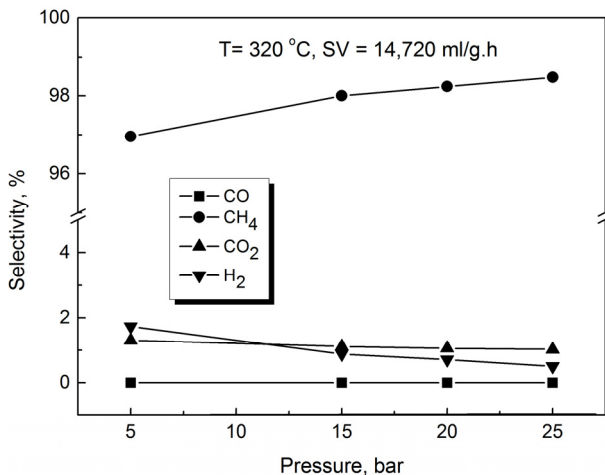


Figure 7. The effect of pressure on the selectivity of production for SNG synthesis.

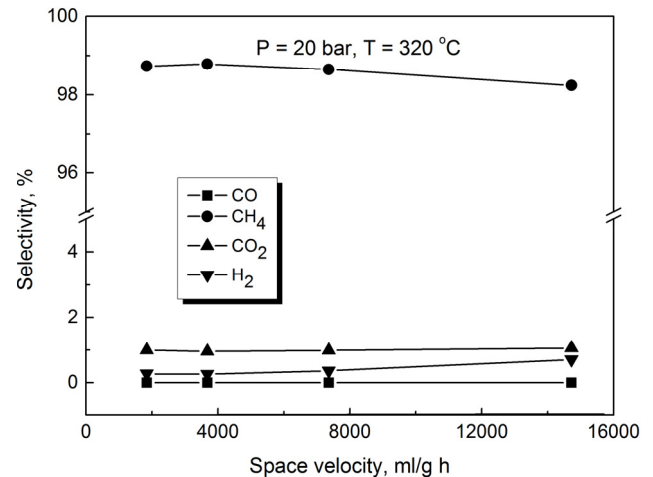


Figure 9. The effect of space velocity of production for SNG synthesis.

환율은 14,720 mL⁻¹ g_{cat}.h의 공간속도에서 61%까지 감소하였다. 전반적으로 3,680 mL⁻¹ g_{cat}.h까지의 공간속도 증가는 CO₂의 전환율과 CH₄의 선택도에 큰 영향을 주지 않은 것으로 확인되었다.

Figure 9에는 320 °C, 20 bar의 조건으로 공간속도 변화에 따른 생성물들의 선택도를 나타내었다. 1,840와 3,680 mL⁻¹ g_{cat}.h의 공간속도에서는 CH₄과 H₂의 선택도 변화가 없었으며, 더 공간속도를 증가시키면 CO₂의 선택도는 감소하고 H₂의 선택도는 서서히 증가하였음을 확인할 수 있다.

3.5. CO₂ 메탄화반응의 최적운전조건

320 °C와 20 bar의 압력에 대한 생성물의 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 이때 CO₂ 전환율은 75%에 근접한 값으로써 대부분 반응에 참여하여 3,680 mL g⁻¹ h⁻¹에서 메탄 선택도는 최대값을 얻었으며, 이에 따라 수소의 농도도 가장 낮았다. 이의 결과는 Figure 3(a)의 평형 값들과 비교하여 가장 유사한 값으로 확인되었다.

Table 1. CO₂ conversion, CH₄ selectivity and H₂ concentration of production with changing of space velocity at 320 °C and 20 bar

Items	Space velocity (mL ⁻¹ g·h)			
	1,840	3,680	7,360	14,720
CO ₂ conversion (%)	73.16	73.20	72.47	70.02
CH ₄ selectivity (%)	98.73	98.79	98.65	98.24
H ₂ concentration (%)	0.27	0.25	0.36	0.70

Figure 1에서의 반응기들은 단열반응기로 구성되어 있어 4차 반응기의 출구 온도가 약 320 °C로 유지되면 최적조건의 평형에 도달할 수 있으며, 4차 반응기의 입구는 촉매 반응의 최소 온도인 250 °C 이상 되어야 한다.

4. 결론

본 연구에서는 CH₄의 선택도를 증가시키기 위해 RIST-IAE에서 제안한 SNG 공정의 4차 반응기에 대해 다양한 운전조건으로 실험하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

온도에 대한 영향의 경우 평형과 달리 메탄화반응은 320 °C에서 최대의 CH₄ 선택도를 얻었으며, 이에 따라 4차 반응기는 등온반응기를 적용하는 것이 바람직하다. 압력에 대한 영향은 20 bar까지 CH₄ 선택도가 증가하였지만, 25 bar에서는 큰 변화가 없었다. 공간속도의 증가는 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도를 감소시켰으며, 3,680 mL g⁻¹ h⁻¹ 이하에서는 큰 변화가 없었다. 이때, 320 °C, 20 bar, 3,680 mL⁻¹ g⁻¹ h⁻¹의 운전조건에서 최적의 CH₄ 선택도(98.79%)를 얻었다.

감사

본 연구는 산업통상자원부 에너지기술개발사업의 일환(2017-3010050110)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**, 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. Nagase, S., Takami, S., Hirayama, A., and Hirai, Y., "Development of a High Efficiency Substitute Natural Gas Production Process," *Catal. Today*, **45**, 393-397 (1998).
4. 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**, 1763-1783 (2010).
5. Kang, S. H., Kim, J. H., Kim, H. S., Ryu, J. H., Yoo, Y. D., and Kim, K. J., "Catalytic Performance for the Production of Synthetic Natural Gas (SNG) on the Commercial Catalyst in Low Hydrogen Concentration; Influence of Steam and CO₂," *Clean Technol.*, **20**, 57-63 (2014).
6. Haldor Topsoe, "From Coal to Substitute Natural Gas Using TREMP," Technical Report, Haldor Topsoe, 2008.
7. 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**, 491-497 (2011).
8. 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**, 156-164 (2013).
9. Hoehlein, B., Menzer, R., and Range, J., "High Temperature Methanation in the Long-Distance Nuclear Energy Transport System," *Appl. Catal.*, **1**, 125-139 (1981).
10. 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**, 3825-3837 (2011).
11. 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 and Applicat. Chem. Eng.*, **17**, 1688 (2011).
12. Rabou, P. L. M., and Bos, L., "High Efficiency Production of Substitute Natural Gas from Biomass," *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 456-460 (2012).
13. Meijden, C. M., Veringa, H. J., and Rabou, P. L. M., "The Production of Synthetic Natural Gas (SNG): A Comparison of Three Wood Gasification Systems for Energy Balance and Overall Efficiency," *Biomass and Bioenergy*, **34**, 302-311 (2010).
14. Mangena, S. J., Bunt, J. R., Waanders, F. B. M., and Baker,

- G., "The Production of Synthetic Natural Gas (SNG): Identification of Reaction Zones in a Commercial Sasol-Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Gasifier Operating on North Dakota Lignite," *Fuel*, **90**, 167-173 (2011).
15. Tian, D., Liu, Z., Li, D., Shi, H., Pan, W., and Cheng, Y., "Bimetallic Ni-Fe Total-Methanation Catalyst for the Production of Substitute Natural Gas Under High Pressure," *Fuel*, **104**, 224-229 (2013).
 16. Bassano, C., Deiana, P., Pacetti, L., and Verdone, N., "Integration of SNG Plants with Carbon Capture and Storage Technologies," *Fuel*, **161**, 355-363 (2015).
 17. Rostrup-Nielsen, J. R., Pedersen, K., and Sehested, J., "High Temperature Methanation Sintering and Structure Sensitivity," *Appl. Catal. A: General*, **330**, 134-138 (2007).
 18. Jang, S. Y., and Yoon, K. B., "Study on Hydrogen Embrittlement for API 5L X65 Steel Using Small Punch Test I : Base Metal," *J. Energy Eng.*, **18**(1), 49-55 (2009).
 19. Kim, H. S., Hong, S. M., and Hwang, T. Y., "Comparative Evaluation of Environmental Availability for Hydrogen Supply System with Existing Natural Gas Pipeline," *KIGAS*, **13**(3), 28-32 (2009).
 20. Kim, W. S., and Jang, J. I., "The Effect of Hydrogen on Mechanical Properties of Gas Pipeline Material : I Tensile Property," *KIGAS*, **15**(3), 67-73 (2011).
 21. 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).