

## 메탄 개질반응에서 압력변화에 대한 영향

조종훈 · 정순관 · 백일현 · 박상도

한국에너지기술 연구원

## Influence of Pressure on Methane Steam Reforming

Jong-Hun Jo, Soon-Kwan Jeong, Il-Hyun Baek, Sang-Do Park

Korea Institute of Energy Research

## 서론

본 연구의 목적은 중질탄소원으로부터 생성된 메탄을 수소로 전환시키는 메탄 개질반응(Methane Steam Reforming ; MSR) 진행과정에서 생성되는 이산화탄소를 고온 고압 조건하에 흡착제를 이용하여 흡착 및 탈착시키면서 효율적으로 이산화탄소를 원천 포획하는 공정개발이다. 이러한 공정은 기존 공정과는 달리 전 공정이 고온 고압 하에서 진행된다. 그러나 고온 고압 조건하에서 메탄 개질반응에 대한 기존 연구자료의 불충분으로 본 연구에서는 반응기내 압력변화에 따른 메탄의 전환율과 생성물의 조성에 대하여 각각 고찰하여 이산화탄소 원천포획에 대한 기초자료를 얻고자 한다.

## 본론

메탄의 개질반응은 탄화수소를 수증기와 반응시켜서 수소로 전환시키는 것으로 그 반응식은 식(1)과 (2)와 같이 가역 반응으로 진행된다.



식(1)은 Reforming reaction이며, 식(2) water-gas shift reaction(WGS) 이다. 식(1) reforming reaction은 강한 흡열반응으로 높은 온도와 낮은 압력에서 잘 이루어진다[1]. 식(2) WGS은 발열반응으로 낮은 온도에 유리하며, 압력 변화에 큰 영향을 받지 않는다.

MSR에 대한 온도의 영향은 메탄의 전환율과 지수 함수적인 관계에 있어 온도가 증가하면 메탄의 전환율에 급격히 증가하게 되며, 수증기와 메탄의 비가 일정한 상태에서는 메탄의 전환율이 접촉시간에 비례하여, 즉 반응물의 비가 일정할 때는 반응물이 촉매에 접촉하는 시간이 증가하면 할수록 메탄의 전환율이 증가하게 된다[2,3,4].

반응물인 수증기와 메탄의 비에 대한 메탄의 전환율은 수증기와 메탄의 비가 증가하면 전환율 또한 증가하지만 그 비가 너무 크게 되면 생성되는 이산화탄소와 수증기가 반응하여 이산화탄소 개질반응으로 진행 될 수도 있고, 촉매의 활성점을 감소시키는 촉매에 탄소 침적현상 유발되어 촉매 활성을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 일반적으로 화학 양론적 이론 값은 1몰의 수증기와 1몰의 메탄이 반응하여 1몰의 일산화탄소와 3몰의 수소를 생성하지만 실제 실험에서는 보다 많은 양의 수증기를 공급하여 그 비가 2.5가 적절한 비로 알려져있다[5,6].

압력에 대한 MSR은 민감하게 반응한다. 높은 압력에서는 식(1)은 정반응속도만 증가하는 것이 아니라, 역반응 속도도 증가하여 높은 압력 하에서의 반응은 메탄개질 반응에 좋은 결과를 얻을 수 없다[1,2,3,7]. 그러나 낮은 압력에서는 촉매의 표면에 탄소 침적현상

이 일어나 촉매의 활성이 저하된다. 따라서 가장 효율적 MSR의 반응조건은 높은 온도와 탄소침적현상이 발생하지 않는 고압 조건하에서 이루어진다.[1,6].

본 연구에 사용된 수증기 개질반응의 시스템은 Fig. 1에 나타내었다. 시스템은 고압에서 실험하였기 때문에 모든 시스템의 장치들을 고압용으로 구성하였다. 반응물로서는 증류수와 메탄가스를 사용했으며, 촉매는 약 3mm의 pellet 형인 상업용 촉매 ICI 57-5 (Ni/Ca/Al)를 사용하였다.

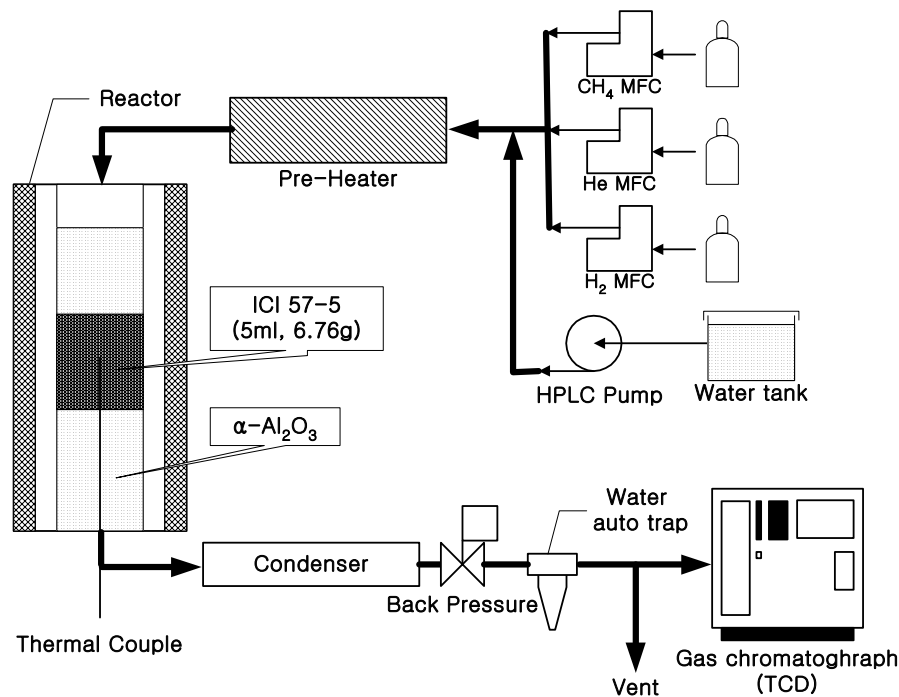


Fig.1 Methane Steam Reforming System

반응기는 길이 60 cm의 1/2 inch stainless steel관으로 사용하였으며, 촉매는 반응기의 중간에 충전 하였다. 촉매층의 상단부와 하단부에 반응물의 분산과 촉매를 고정시키기 위해  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 충전 하였다. Thermal couple은 촉매층의 중간부분에 위치하도록 하여 촉매층의 내부 온도를 일정하게 유지 할 수 있도록 하였다.

메탄가스와 촉매를 환원시키기 위해 사용된 수소가스는 고압용 Mass Flow Controller (MFC)를 사용하여 각각 정량적으로 공급하였다. MFC를 거쳐 나온 가스들은 고압으로 인해 가스의 역류를 방지하기 위한 체크 밸브를 통해 길이 50 cm, 외경1/4 inch 의 stainless steel관으로 된 예열기를 통해 반응기 내부로 들어간다.

한편, 증류수는 426 HPLC Pump(AIITECH 사)를 사용하여 정량적으로 공급되며, 증류수가 반응기 내부에 들어가기 전에 예열기를 지나 수증기 상태로 전환되어 반응물로서 촉매층에 공급된다.

반응 실험 후 반응기에서 나온 모든 가스를 냉각기, water auto trap과 CaSO<sub>4</sub>를 지나게 하여 미반응 한 수증기를 분석기(TCD Gas Chromatography ; 도남 DS6200)에 들어가지 않게 회수하였다. 냉각기 뒷부분에 back pressure regulator를 설치하여 고압 조건이 가능하게 하였다.

분석기는 Porapark N column에서는 이산화탄소를 분석하고, molecular sieves column에서는 수소, 메탄, 일산화탄소를 분석은 이중 column을 사용하였다. GC 분석 조건은 oven 온도를 70°C, injector 와 detector 는 100°C로 하여 분석하였다.

촉매의 환원은 800°C에서 10%의 수소 분위기에서 12시간을 수행하였으며, 800°C까지의 승온 속도는 5°C/min을 유지하였다.

### 결론

본 고온 고압에서의 수증기 개질반응에 대한 실험적 변수를 온도, 수증기와 메탄의 비 (Steam/Methane ; S/M), 공간속도(Gas Hourly Space Velocity ; GHSV), 압력에 두었고, 5cc의 촉매량을 일정하게 유지하였다.

고압에서의 수증기 개질반응에 앞서 상압에서의 수증기 개질반응 실험을 온도와 S/M 비 그리고 공간속도에 대해서 실험하였다.

Fig. 2는 온도와 S/M에 따른 메탄 전환율을 나타낸 결과이며 Fig. 3는 공간속도 (GHSV)에 따른 메탄 전환율을 나타낸 결과이다. 수증기 개질반응은 흡열반응이기 때문에 전환율의 증가는 온도 증가에 비례한다는 문헌에서의 결과처럼 반응온도와 S/M의 비가 증가하면 할수록 메탄의 전환율도 증가하는 결과로 나타났다. 그러나 S/M 비가 2.5~3.5일 때의 메탄 전환율은 큰 차이를 보이지 않고, 온도도 850°C보다 800°C에서 더 좋은 결과를 얻었다. 이 결과는 너무 높은 온도와 S/M 비의 증가는 촉매의 활성점을 감소시키는 촉매의 소결과 탄소침적의 원인이 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에서의 공간속도의 변화에 따른 메탄의 전환율은 10000h<sup>-1</sup>까지는 비슷하지만 그 이상에서는 전환율이 저하되는 것을 볼 수 있었다. Fig 3은 MSR은 흡열반응이기 때문에 너무 큰 GHSV는 촉매반응에 역효과를 보여준다.

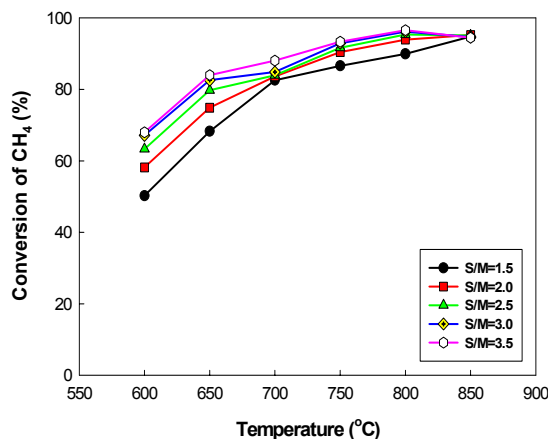


Fig 2. Conversion of CH<sub>4</sub>  
(GHSV = 10000h<sup>-1</sup>, P = 1atm, volume of catalyst=5cc)

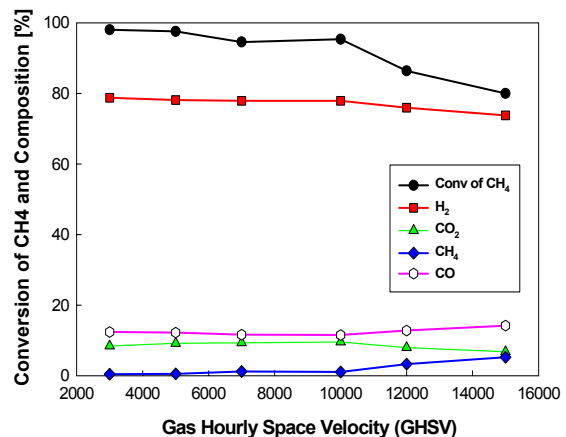
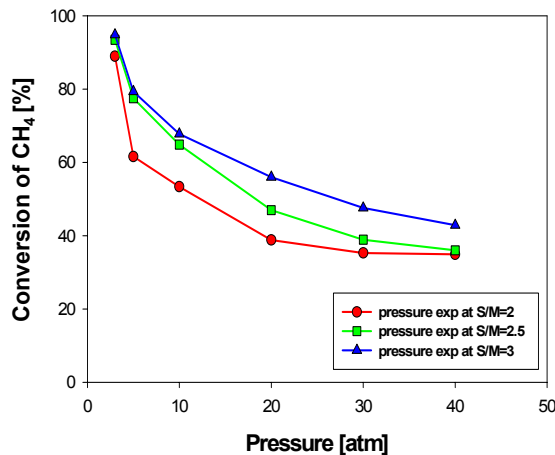


Fig 3. Conversion of CH<sub>4</sub> and Compositions by GHSV  
(Temp = 800°C, S/M = 2.5, volume of catalyst = 5cc, P=1atm)

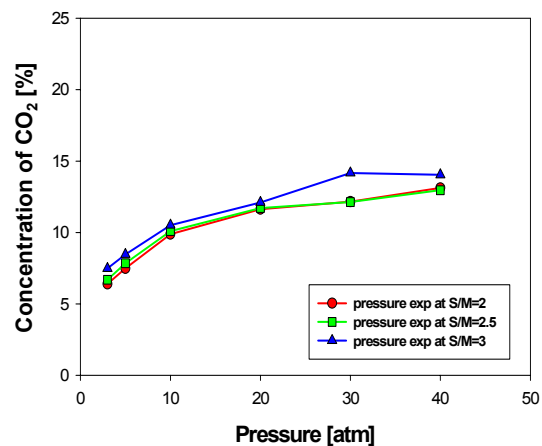
따라서 압력에 따른 수증기 개질반응의 실험조건은 상압에서의 실험결과를 참고로 하여 선택하였다. 즉, 온도를 800°C, S/M 비를 2.5 그리고 상압에서 GHSV가 10000hr<sup>-1</sup>일 때의 접촉시간(contact time = 0.05sec)으로 선정하여 실험하였다.

고압에서의 실험 결과는 Fig. 4와 Fig. 5로 나타내었다.

Fig. 4에서 압력의 증가로 인하여 메탄의 전환율이 급격히 저하되는 것을 볼 수 있었다. 이는 수증기 개질반응이 고압에서는 정반응의 반응속도만 증가하는 것이 아니라 역반응의 반응속도도 증가하기 때문이다. 즉, 수증기 개질반응은 고온 저압에 잘 이루어진다는 결론을 얻을 수 있다.

Fig 4. Convesion of CH<sub>4</sub> on Pressure experiment

(Temp=800°C, S/M=2 - 3, Contact time=0.05sec)

Fig 5. Concentration of CO<sub>2</sub> on Pressure experiment

(Temp=800°C, S/M=2 - 3, Contact time=0.05sec)

Fig. 5에서 CO<sub>2</sub>의 생성량은 압력의 증가에 따라 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 본 연구에서 WSR이 압력에 무관하게 반응하는 문헌과는 다른 결과를 얻었다. 이 결과는 압력이 증가하면서 MSR에서 미 반응한 수증기의 양이 많아지면서 생성된 CO와 반응하여 WSR에 의해 CO<sub>2</sub>를 생성을 증가시킨 것으로 예상된다.

고압의 조건에서 S/M 비가 상압상태에서와 같이 2.5~3 사이에서는 증가하면 할수록 메탄 전환율이 증가하는 결과를 얻을 수 있다.

고온 고압에서의 수증기 개질반응에 관한 본 연구로 인해 CO<sub>2</sub> 원천포획 공정의 조업조건에서 개질반응에 의해 CO<sub>2</sub>의 생성 조건을 파악 할 수 있었으며, 이를 이용하여 CO<sub>2</sub> 흡착조건 설계 변수를 도출할 수 있다.

### 참고문헌

- [1] Martyn, V. and Twigg. : "Catalyst handbook", 2nd ed., Wolfe Publishing Ltd, Cleveland, England.
- [2] Kaihu, H. and Fonald, H. : *Chem. Eng. J* 82 331 (2001).
- [3] Shiyong, L., Yoshizo, S. and Hirogulei, H. : *Presented at the 3rd Int. Conf. on Coal Utilization technologies*, 1-2, Tokyo(1999).
- [4] Moon, K. I., Kim, C. H., Choi, J. S., Lee, S. H., Kim, Y. G. and Lee, J. S. : *HWAHAK KONGHAK* 35, 883(1997).
- [5] Hufto, J., Weigel, S., Waldron, W., Nataraj, S., Rao, M. and Sircar, S. : *Proceedings of the 1999 U.S DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-26969
- [6] Wee, J. H. and Chun, H. S. : *HWAHAK KONGHAK.*, 3, 419(1997).
- [7] Nakagawa, N., Sagara, H. and Kato, Kunio. : *Journal of Power Sources* 92 88(2001).