

메탄 개질 반응기 분석

김형규*, 서정철, 오영삼, 신명옥, 백영순
한국가스공사 연구개발원
(tntkim@hitel.net*)

Methane Reforming Reactor Analysis

Hyung Gyu Kim*, Jung Chul Suh, Young Sam Oh, Myung Uk Shin, Young-Soon Baek
Research & Development Division, Korea Gas Corporation
(tntkim@hitel.net*)

서론

선택적인 투과성을 나타내는 막(membrane)을 이용한 반응기는 화학평형의 한계(chemical equilibrium limit)를 넘어서는 전환율을 얻을 수 있는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 막반응기는 별도의 장치 없이 원하는 생성물을 선택적으로 분리해 내는 것이 가능하기 때문에 추가적인 장치비용과 운전비용이 들어가지 않아 경제적으로도 우수한 것으로 알려지고 있다. 메탄은 천연가스에 90% 이상 포함되어 있는 천연 연료이며, 메탄 개질반응을 통해서 생산되는 합성가스(synthesis gas; syngas)는 C1 화학의 기초 물질로서 일산화탄소, 수소, 메탄올, 에탄올, DME(dimethylether) 등을 만드는 아주 중요한 물질이다. 메탄개질반응은 많이 알려져 있는 반응으로서 상업적으로도 많이 이용되고 있는 반응이다. 본 연구에서는 메탄개질반응의 주요 생성물인 수소를 막을 이용하여 분리해냄으로써 전체적인 전환율과 CO의 선택도를 올리는 반응에 대하여 모사해 보았다.

이론

메탄개질반응은 여러 가지의 반응들로 이루어져 있으며, 대표적인 반응들로는 연소, 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응, 수성가스 전환반응 등이 있다.

1. 연소반응 : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. 부분산화반응 : $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
3. 수증기 개질반응 1 : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
4. 수증기 개질반응 2 : $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
5. 이산화탄소 개질반응 : $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
6. 수성가스 전환반응 : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

메탄과 산소와 스팀을 모두 이용하는 개질반응은 이들 반응들이 동시에 일어나며 반응물과 생성물이 서로 얽혀있어 단일 반응의 반응 속도를 알아내기는 매우 어렵다. 따라서 메탄개질반응을 해석할 때 대부분 주요한 몇몇 반응들만을 가정하여 속도식을 측정하고 있다.

막반응기의 해석에 고려되어야 할 사항은 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 그 첫 번째는 반응에 대한 해석이고, 두 번째는 분리막에 대한 해석이다. 막반응기 내부에서는 이러한 반응과 막에 의한 분리가 동시에 일어나므로 실제 해석은 매우 복잡해진다. 만일 막반응기를 plug flow 반응기를 고려하고, 반응기 내부에서 흐름의 속도가 일정하다고 가정한다면, 반응은 반응기 길이 방향에 대해 간단한 수식으로 표현할 수 있다. 마찬가지로 막의 투과에 대해서도 반응기 길이 방향으로 동일한 위치에서 각 물질의 농도가 일정하다

고 가정하면, 그림 1과 같은 CELL 모델을 세울 수 있다[1].

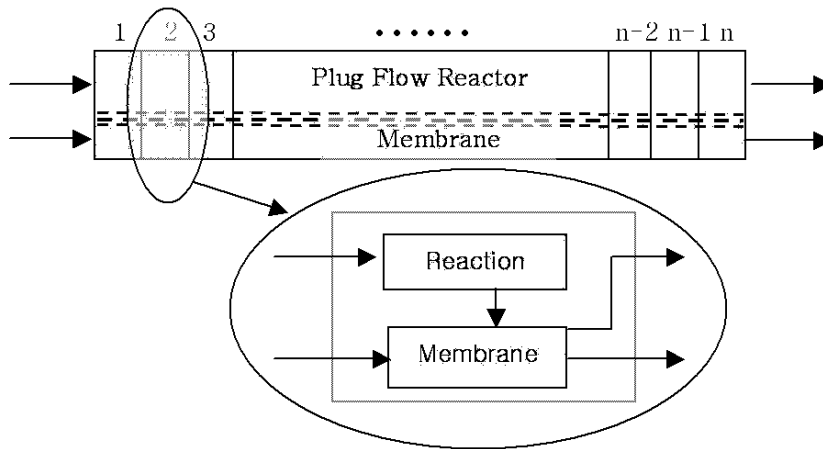


그림 1. 막반응기 해석을 위한 CELL 개념도

CELL모델의 장점은 반응부와 막분리부를 상호 독립적으로 계산하므로 단순한 계산이 반복되어 복잡한 미분방정식의 문제를 간단히 해결 할 수 있으며, 분리막의 모듈만 개발된다면 어떤 상업용 소프트웨어에서도 적용이 가능하다는데 있다.

막을 투과하는 물질의 양은 flux로 계산되어지며 일반적으로 압력 제곱근의 차에 비례하며, 온도가 증가함에 따라 그 양은 감소하는 경향을 가지고 있다. 모사에 사용되어질 Pd막의 수소 투과량은 다음의 식에서 계산되었다.

$$J_{H_2} = \frac{1}{t} Q_0 e^{-\frac{E_t}{RT}} (P_{H_2}^{\frac{1}{2}} - P'_{H_2}^{\frac{1}{2}})$$

실험

본 연구에서는 많은 메탄개질반응 중에서 연소반응과 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응 등 총 3가지의 반응이 일어난다고 가정을 하였다. Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용한 반응을 대상으로 하였으며, Blank 등[2]과 Tsai[3]가 제안한 속도식을 모사에 적용하였다.

$$r_1 = 1.1 P_{CH_4} P_{O_2} \exp\left(\frac{-1.66 \times 10^4}{RT}\right)$$

$$r_3 = 4.19 \times 10^{-9} P_{CH_4} P_{H_2O} \exp\left(\frac{-2.9 \times 10^4}{RT}\right) \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{K_3 P_{CH_4} P_{H_2O}}\right)$$

$$r_5 = 2.42 \times 10^{-9} P_{CH_4} P_{CO_2} \exp\left(\frac{-2.37 \times 10^4}{RT}\right) \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_5 P_{CH_4} P_{CO_2}}\right)$$

실험을 위하여 메탄개질반응에 포함된 각 반응들에 대해서 반응 속도를 계산할 수 있는 모듈을 제작하였으며, Pd 막의 투과량을 계산할 수 있는 모듈을 개발하였다. 앞서 설명한 CELL의 개념에 개발된 각각의 모듈을 도입하여 각 물질의 유량과 온도를 변화시키며 모사를 실시하였다.

사용되어진 막반응기는 길이 1.73cm, 직경 0.5cm, 사용된 촉매의 밀도는 0.732 g/cm³이

다. 사용된 Pd 투과막의 두께는 $60\mu\text{m}$ 이다. 공급되는 공기의 양은 100ml/min 의 속도로 공급하였으며, 불활성기체는 58ml/min 으로 공급하였다. 메탄은 CSV(carbon space velocity)를 변수로 하여 변화시켜가며 공급하였다.

막을 사용하지 않은 PF반응기를 비교를 위하여 모사하였으며, 막반응기에 사용되어진 CELL의 단수는 5단으로 설정하였다. 반응의 조건은 압력 1atm , 온도 1153K 로 하였다.

결과 및 토론

PF반응기를 이용하여 메탄의 유량을 변화시켜가며 모사를 실시하여 그림 2.에 나타내었다. 메탄의 유량이 증가함에 따라 메탄의 전환율은 어느 일정한 선을 통과하면서 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 반면 CO의 선택도는 낮은 수준에서 출발하여 어느 일정한 선에서 100%에 근접하는 값을 나타내고 있다. 메탄의 전환율이 감소하는 시점과 CO의 선택도가 100%에 근접하는 시점이 비슷하게 나타나고 있는데, 이 부분에서의 C/O 비는 약 1/2임을 알 수 있다.

메탄개질반응에 막반응기를 적용하여 모사를 실시하여 그림 3.과 그림 4.에 나타내었다. 메탄의 전환율이 급격히 감소하는 $\text{CSV} \approx 2\text{min}^{-1}$ 의 지점에서 막반응기의 전환율이 높게 나오음을 볼 수 있다. 전체적으로도 막반응기의 전환율이 조금 더 높게 나오고 있다. 그러나 예상한 만큼 많은 양의 증가를 보이고 있지 않다. 이는 메탄개질반응이 1153K 에서의 반응속도가 매우 빨라 더 이상 막반응기의 효율을 기대하기 어렵기 때문인 것으로 판단된다.

그림 4.에 나타낸 CO의 선택도는 오히려 CSV가 낮은 부분에서 막반응기의 효과가 더욱 잘 나타나고 있음을 알 수 있다. $\text{CSV} < 2\text{min}^{-1}$ 의 부분은 산소의 양이 메탄의 양보다 많은 부분으로 연소반응이 일어나는 부분으로 해석할 수 있다. 따라서 CO가 발생하는 부분산화반응보다 CO_2 가 발생하는 연소반응이 더 활발히 일어나는 부분이지만, 막을 이용해 수소를 뽑아냄으로써 더 많은 양의 CO를 생산할 수 있는 것으로 판단되어진다.

DME의 생산에서 이론적인 CO/H_2 의 비는 2이다. 즉, 메탄개질 반응과 수증기개질반응으로 생산할 수 있는 CO/H_2 의 비보다 낮은 수치이며 생성하기 어렵다. 이러한 반응에서 CO의 선택도가 더욱 잘 나온다는 것은 커다란 장점으로 나타날 수 있다.

이후 산소 투과막을 이용하여 공기에서 산소만을 선택적으로 분리해 공기 대신 공급하는 막반응기에 대해서 모사를 실시하고자 한다.

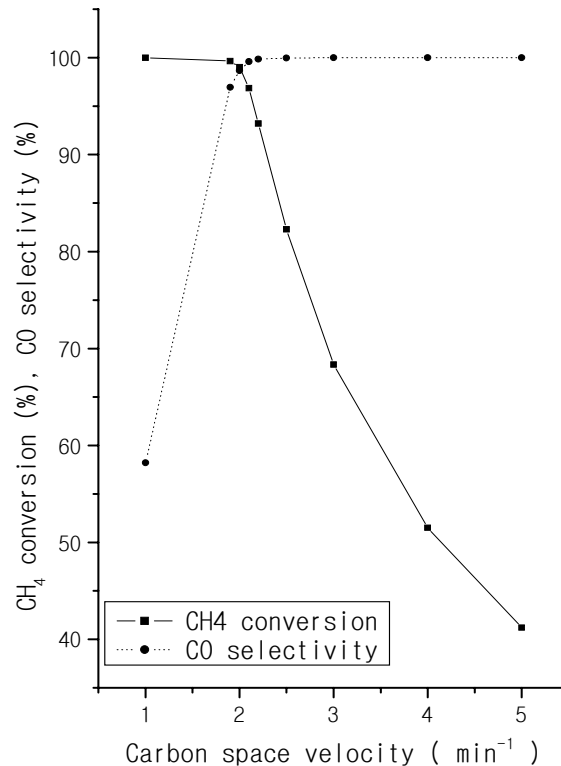


그림 2. PF반응기에서의 메탄 유량변화에 따른 메탄의 전환율 및 CO의 선택도

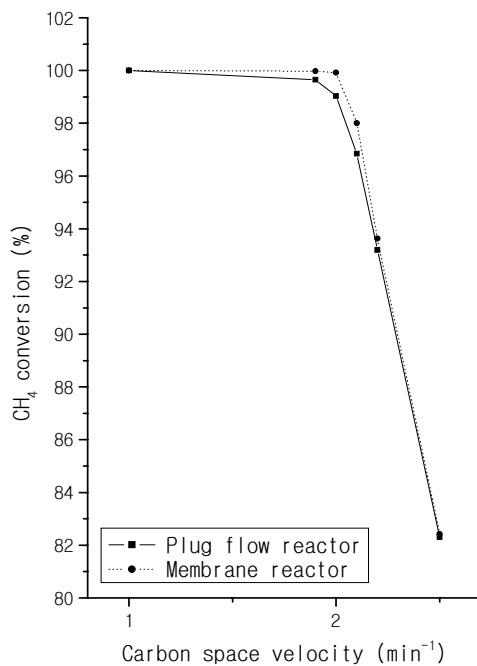


그림 3. 메탄의 유량변화에 따른 막반응기 및 PF반응기의 메탄 전환율

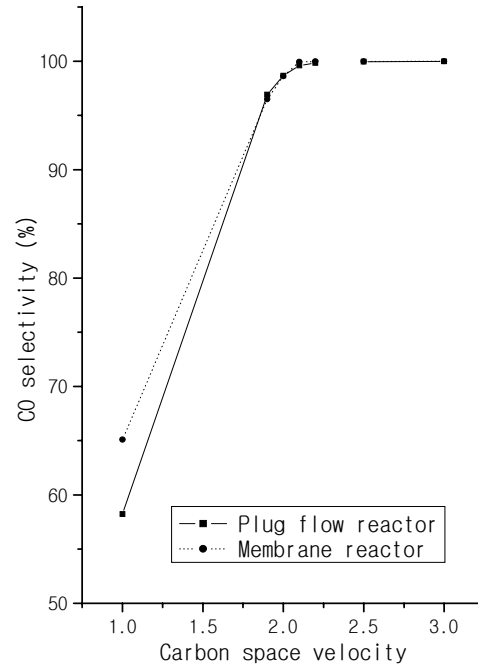


그림 4. 메탄의 유량변화에 따른 막반응기 및 PF반응기의 CO 선택도

감사의 글

이 논문은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

사용된 기호

J_{H_2}	수소 투과량 (mol/m ² ·s)	R	기체상수 (8.314 J/mol·K)
K	반응평형상수	r_i	i 반응에 대한 반응속도 (mol/g _{cat} ·s)
P_i	i 물질의 튜브측 분압 (kPa)	T	온도 (K)
P'_i	i 물질의 셸측 분압 (kPa)	t	막의 두께 (m)
Q	투과도 (mol·m/m ² ·s·kPa)		
Q_0	투과도 상수 (mol·m/m ² ·s·kPa)		

참고문헌

1. 김형규, 서정철, 신명욱, 조원일, 백영순, 김광제, “막반응기를 이용한 수성가스 전환반응의 모사”, *Proceedings of '03 KIGAS Spring Conference*, 252-255 (2003)
2. R. F. Blank, T. S. Witting, & D. A. Peterson, Bidirection adiabatic synthesis gas generator, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2407-2413 (1990)
3. C. Y. Tsai, *Perovskite dense membrane reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas*, Ph.D. dissertation, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA. USA (1996)