

천연가스 열분해과정에서 발생된 Deposit Carbon 문제점 해결 방안 모색

장훈, 이병권, 최대기, 임종성*

한국과학기술연구원 청정기술 연구센터

(limjs@kist.re.kr*)

An Attempt to Solve Deposited Carbon Problem during Thermal Decomposition of Natural Gas

Hun Jang, Byung-Gwon Lee, Dae-Ki Choi, Jong-Sung Lim*

Clean Technology Research Center, KIST

(limjs@kist.re.kr*)

서론

수소에너지 기술은 21 세기의 에너지 문제와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 유일한 대안으로서 전 세계적으로 관련연구가 매우 활발히 진행되는 단계에 있다. 본 연구는 천연가스를 사용하여 수소를 제조하는 과정에서 문제점으로 발생된 반응관내에 탄소 퇴적현상을 효과적으로 제거할 수 있는 방안을 모색했다.

실험

1. 실험 장치

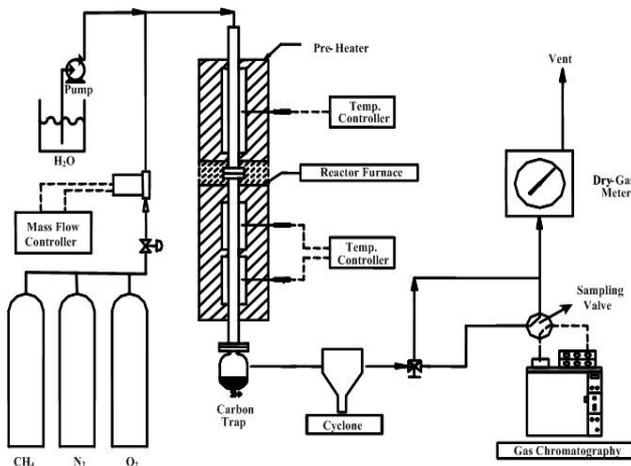
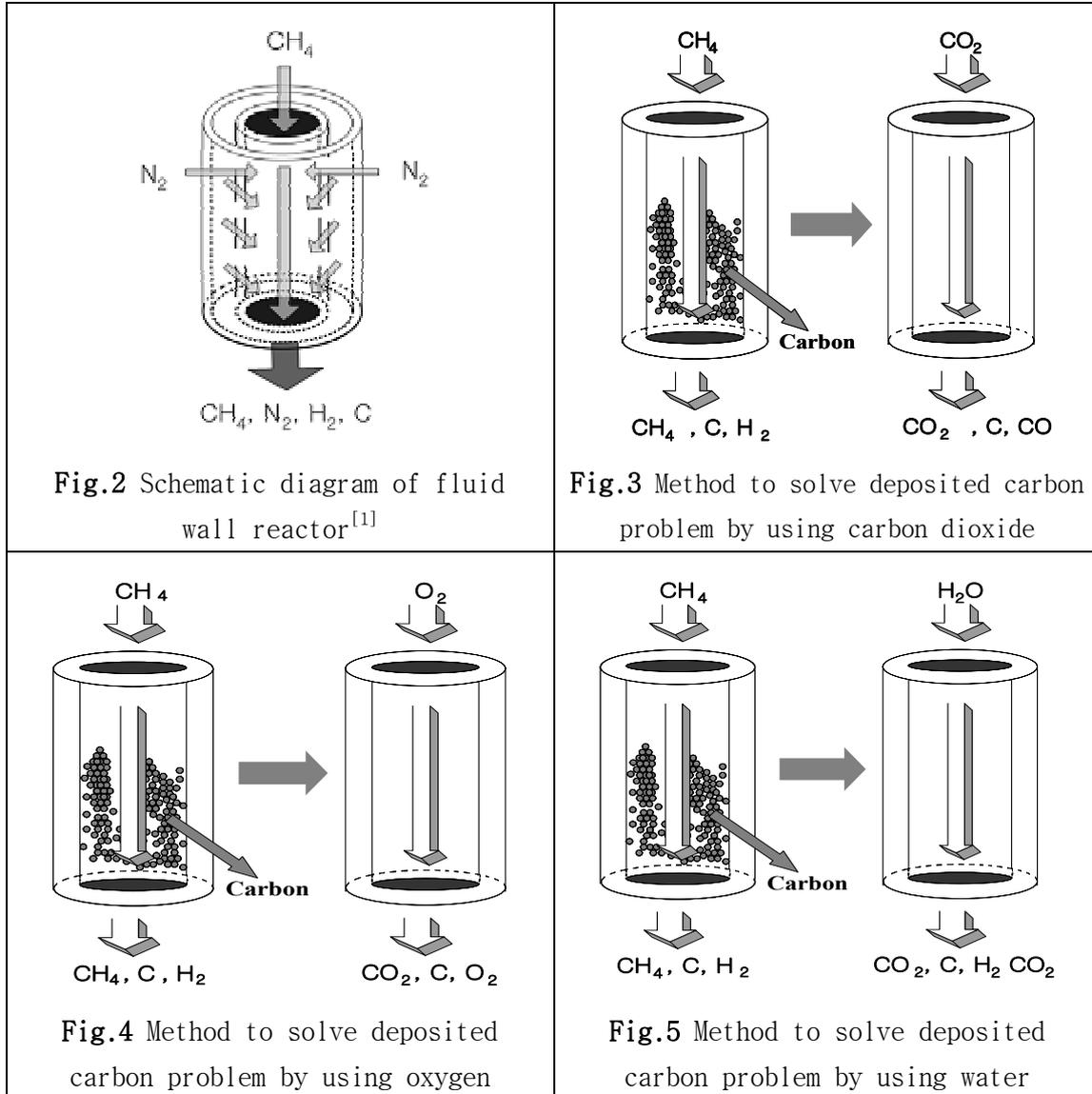


Fig.1 Schematic flow diagram of experimental apparatus

Fig.1 은 실험 장치를 보여준다. 실험 시작하기 전에 preheater 와 electric furnace 를 원하는 실험온도로 가열한다. Preheater 와 electric furnace 가 원하는 실험온도로 유지되면 mass flow controller (M.J.Tech. Model MR300)를 통하여 feedstock 을 일정유량으로 system 에 도입시켰다. 반응기의 온도는 외벽에 위치한 electric furnace 에 의해 실험온도(950-1300 ℃)를 등온상태로 유지 하였다. 반응 후 유출 가스는 반응기 하단

에 위치한 carbon trap 과 전기 집진기를 통과하여 흐르는데, 여기에서 반응기에 의해 발생된 탄소입자가 분리된다. 유출 가스는 gas-chromatograph (GOW-MAC Instrument Co., Series 580)와 연결되어 분석된다.



2. 실험(1)

실험(1)은 기존의 수소제조 방법에 비해 이산화탄소 발생을 줄이면서 수소를 제조할 수 있는 공정을 개발하는 것을 목적으로 효과적인 반응기 개발 과제를 실행하기에 기초적인 데이터를 얻는데 있다. 실험(1)에서는 feedstock 으로 메탄만 사용했다. 메탄(천연가스)은 inonel 재질의 preheater 를 통해 900 °C로 가열되어 반응기로 들어간다. 반응관은 알루미늄 튜브를 사용했으며 단일관으로 외경 2.5 cm, 내경 2 cm 의 알루미늄 튜브를 사용했다.

3. 실험(2)

실험(2)는 실험(1)에서 발생된 deposit carbon 문제점을 해결하기 위한 방법이다. 실험방법은 실험(1)과 같고, 반응관 사용에 있어서 단일관이 아닌 이중관을 사용했다. Fig.2 는 이중관은 알루미늄 튜브를 사용했으며 외관은 외경 2.5 cm, 내경 2 cm 의 알루미늄 튜브를 사용했고 내관은 외경 1.5 cm, 내경 1 cm 의 Porous 튜브를 사용했다

4. 실험(3)

실험(3)은 deposited carbon 문제를 해결하기 위한 또 다른 방법이다. (Fig.3) 반응관은 실험(1) 에서 사용한 단일관을 사용했으며, feedstock 으로 메탄과 이산화탄소를 각각 주기적으로 주입했다. 이산화탄소 사용은 deposited carbon 과 반응하기 위함이다. 반응식은 다음과 같다. $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ [2]

5. 실험(4)

실험(4)는 deposited carbon 문제를 해결하기 위한 또 다른 방법이다. (Fig.4) 반응관은 실험(1)에서 사용한 단일관을 사용했으며, feedstock 으로 메탄과 공기를 각각 주기적으로 주입했다. 공기의 사용은 deposited carbon 을 태우기 위함이다. 반응식은 다음과 같다. $C + O_2 \rightarrow CO_2$

6. 실험(5)

실험(5)는 deposited carbon 문제를 해결하기 위한 또 다른 방법이다. (Fig.5) 반응관은 실험(1)에서 사용한 단일관을 사용했으며, feedstock 으로 메탄과 물을 각각 주기적으로 주입했다. 물의 사용은 deposited carbon 과 반응하기 위함이다. 반응식은 다음과 같다. $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$

결과

1. 실험(1)결과

실험(1) 열분해반응은 상압 조건하에서 반응온도 950-1300 °C, 메탄유량 250-1500 ml/min 의 범위에서 수행되었다. 또한 우리는 반응온도 및 유량변화에 따라 수소평형조성, 메탄의 전환율, 수소생산량에 따른 영향성 등을 고찰하였다.

(1) 반응온도와 유량에 따른 CH₄ 전환율 변화

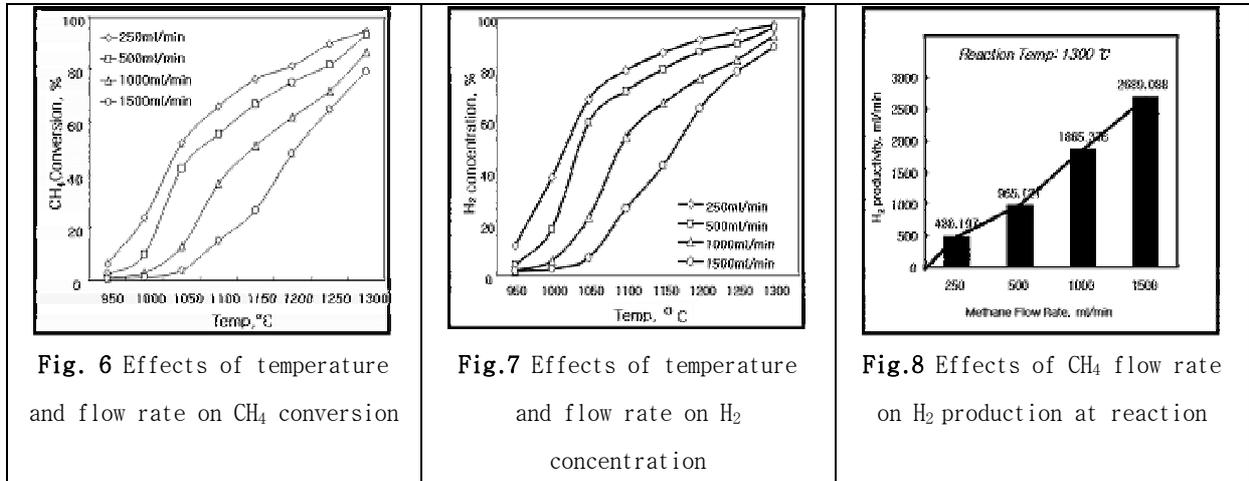
Fig.6 은 반응온도의 변화에 따른 메탄 전환율을 나타낸다. 반응온도가 증가할수록 또 메탄의 유량이 낮아질수록 메탄의 전환율은 높게 나타났다.

(2) 반응온도와 유량에 따른 H₂ 농도 변화

Fig.7 은 반응온도와 유량에 따른 수소의 농도변화를 나타낸다. 수소의 농도는 유량변화에 관계없이 반응온도가 높아짐에 따라 증가함을 알 수 있었다.

(3) 1300 °C에서 유량에 따른 H₂ 생산성 영향

Fig.8 은 반응온도 1300℃에서의 유량변화에 따른 수소생산량을 나타낸 그림이다. 유입 메탄양이 증가함에 따라 수소생산량은 계속 증가한다.



2. 실험(2)결과

실험 2 는 메탄이 열분해 되면 수소와 탄소가 분해 되는데 여기서 생성된 탄소가 반응관에 달라붙어 결국에는 반응관을 막아버리는 현상을 해결하기 위해서 이중관을 사용하였다. 이중관은 외관으로부터 내관으로 나오는 질소가스에 의해서 free volume 을 형성하게 되어 원천적으로 탄소가 반응기 내벽에 붙지 않게 하는 원리이다. 그러나 불행히도 실험결과는 carbon 이 반응기 내벽에 달라붙었다.

3. 실험(3,4,5)결과

실험(3,4,5) 또한 열분해에 의해 생성된 탄소에 의해서 반응관을 막아버리는 현상을 해결하기 위해서 이산화탄소, 공기, 물을 사용하였다. 본 실험은 반응관내에 달라붙어있는 탄소를 반응을 시켜서 탄소가 아닌 다른 물질로 만들어 문제점 해결을 시도했다. 이산화탄소를 사용하여 실험을 했을 때는 deposited carbon 의 30%정도 탄소가 제거됨을 볼 수 있었으며, 물을 사용하여 실험을 했을 때는 deposited carbon 의 50%정도 탄소가 제거됨을 볼 수 있었으며, 공기를 사용했을 때는 deposited carbon 의 95%이상 제거됨을 볼 수 있었다.

참고문헌

1. Byung Gwon Lee: "Characteristics of Hydrogen and Carbon Production In Tubular Reactor by Thermal Decomposition of Methane", Trans. of the Korea Hydrogen Energy Society, Vol.13, No.2, pp.101-109, (2002)
2. A.Effendi: "Characterisation of carbon deposits on Ni/Sio₂ in the reforming of CH₄-CO₂ using fixed- and fluidized-bed reactors. Catalysis Communications 4 (2003) 203-207