

## 메탄 개질 막반응기에 대한 모사결과와 실험결과의 비교

서정철\*, 김형규, 백영순, 김광제<sup>1</sup>한국가스공사 연구개발원, <sup>1</sup>한국화학연구원

(jcsuh@kogas.re.kr\*)

**Comparison of Simulation Result with Experiment  
for Methane Reforming Membrane Reactor**

Jung Chul Suh<sup>\*</sup>, Hyung Gyu Kim, Young Soon Baek, Kwang Jae Kim<sup>1</sup>

KOGAS Research & Development Division, <sup>1</sup>Korea Research Institute of Chemical Technology

(jcsuh@kogas.re.kr\*)

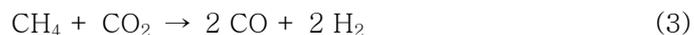
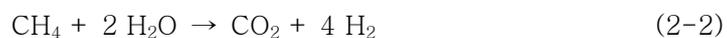
서론

합성가스는 천연가스의 개질 반응, 납사의 열분해, 석탄의 수증기 개질 반응 등으로 생성되며, C1 화학공업의 기초 합성원료로 사용된다. 메탄 개질 반응은 반응물의 종류 또는 조성으로 CO/H<sub>2</sub>의 비율을 조절 할 수 있다.

고정층 반응기에 생산물의 일부 혹은 전체를 선택적으로 분리 가능한 막을 도입한 막반응기는 평형의 이동(equilibrium shift)을 통해 열역학적 한계(thermodynamic equilibrium limit)를 넘어서는 반응을 제작할 수 있어 최근 많은 연구가 수행되고 있다. 본 연구에서는 반응기 제작에 기본적으로 수행되는 모사를 실험 결과와 비교하고, 차이점을 분석하여 보았다.

본론

메탄 개질 반응을 이루는 주요 반응은 연소반응, 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응, 수성 가스 전환반응이 있으며, 각 반응은 반응식(1)~(4)로 나타내어 진다[1].



앞선 실험에서 이 중 연소반응, 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응을 선택하여 속도식을 식(5)~(7)과 같이 정하고 속도상수를 구하였다. 모사에 사용된 막은 Pd 투과막을 대상으로 하였으며, 투과도 상수  $Q_0 = 1.305 \times 10^{-4} \text{ mol.m/m}^2.\text{s.pa}$  이며,  $E_a = 23.38 \text{ kJ/mol}$  이다. CELL기법을 사용하여 막반응기를 모사하였으며, 분할 단 수는 5단으로 하였다.

$$r_c = 1.10 \times 10^{10} P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2} \exp\left(-\frac{20000}{T}\right) \quad (5)$$

$$r_{CDR} = k_{CDR} \frac{K_{CH_4} P_{CH_4} K_{CO_2} P_{CO_2} - \frac{(K_{CO} P_{CO} K_{H_2} P_{H_2})^2}{K_{eq}}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2})^4} \quad (6)$$

$$r_S = k_S \frac{\left( \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} - \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{CO}}{K_{eq}} \right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}})^2} \quad (7)$$

표 1. 속도식에 사용된 각 물질의 흡착평형상수

흡착평형상수 $K_i = \exp(A / T(K) + B)$						
물질	H2	CO	CO2	CH4	O2	H2O
A	1469.247	402.512	1977.531	4608.282	0	-10666.346
B	-3.431	-1.326	-3.138	-7.316	-10.045	12.084

모사에 사용된 흡착평형상수는 표1에 나타내었다. 반응속도상수는  $k_i = \exp(A / T(K) + B)$ 의 형태를 가진 식으로 표현되며, 이산화탄소 개질반응에 대한 상수  $A=-74192.854$ , 상수  $B=91.823$  이고, 수증기 개질반응에 대한 상수  $A=-36739.397$ , 상수  $B=33.783$ 이다. 반응평형상수는  $K_{eq} = \exp(A / T(K) + B)$ 로 나타내어지며, 이산화탄소 개질반응에 대한 상수  $A=-31230.0$ , 상수  $B=34.124$ 이고, 수증기 개질반응에 대한 상수  $A=-26830.0$ , 상수  $B=30.089$ 이다. 여기에서  $r_i$ 은 반응  $i$ 의 반응 속도,  $P_i$ 는 물질  $i$ 의 분압,  $K_{eq}$ 는 각 반응의 반응 평형상수,  $K_i$ 는 물질  $i$ 의 흡착평형상수,  $k_i$ 는 반응  $i$ 의 반응속도상수를 나타낸다. 아래 첨자  $C, CDR, S$ 는 각각 연소반응, 이산화탄소 개질반응, 수증기 개질반응을 나타낸다.

결과

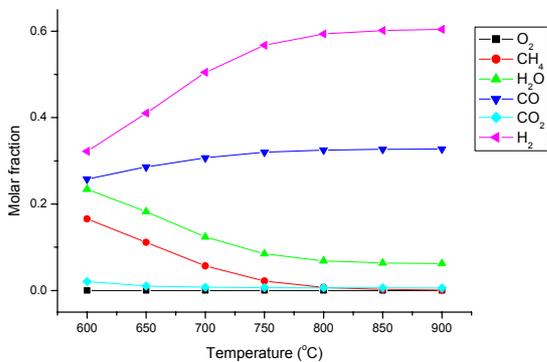


그림 1. 메탄개질 PF반응기 실험 결과

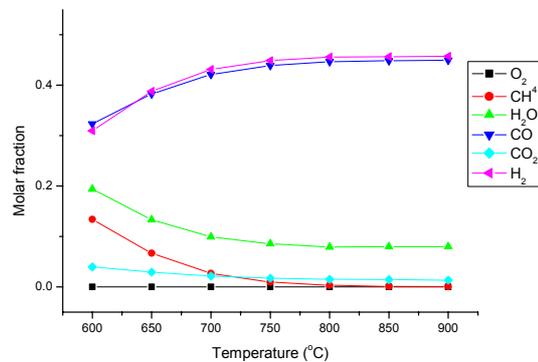


그림 2. 메탄개질 PF반응기 모사 결과

고정층 반응기를 이용하여 1atm 압력에서 CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>를 1.0:0.6:0.4의 비율로 GHSV 13,000으로 공급하며 온도를 600~900°C로 변화시켜 실험하였다. 그림 1과 2에 실험결과와 모사 결과를 각각 나타내었다. 모사 결과가 실험 결과를 잘 반영하고 있음을 알 수 있다. 실험 결과의 H<sub>2</sub>O의 양은 측정이 불가능하여 계산에 의한 값으로 대체하여 오차가 발생하였다.

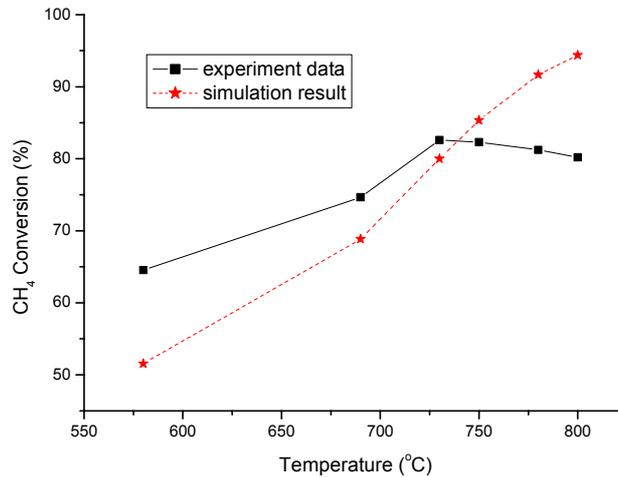


그림 3. 메탄개질 막반응기에 대한 실험결과와 모사결과의 비교

Pd 분리막으로 수소를 선택적으로 분리해 내는 막반응기를 제작하여 메탄개질반응에 대한 실험을 실시하고, 모사 결과와 비교 분석하여 그림 3에 나타내었다. 일정 온도까지는 유사한 경향을 나타내며 증가하였으나, 실제 실험결과는 80% 이상에서 더 이상 증가하지 못하고 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

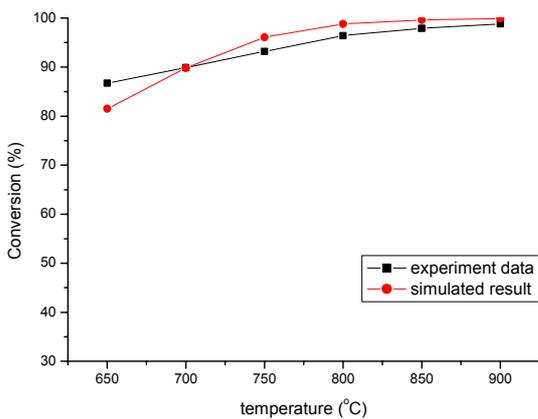


그림 4. 고정층반응기의 메탄 전환율

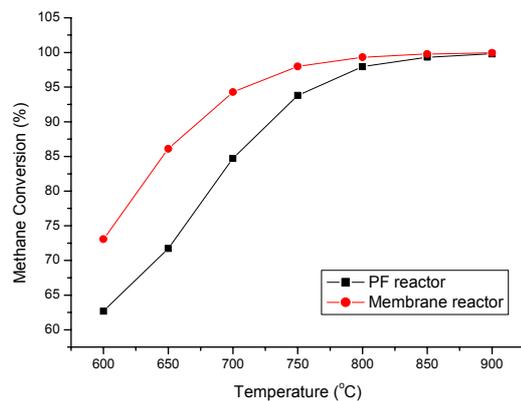


그림 5. 막반응기와 PF반응기의 메탄 전환율

그림 4는 고정층반응기에서 메탄의 전환율에 대한 실험 결과와 모사 결과를 비교하여

나타낸 그림이다. 전체적인 온도범위에서 5% 내의 오차를 보이며 매우 근접한 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과를 토대로 실시한 막반응기 모사에서 그림 5에 나타난 바와 같이 메탄전환율은 낮은 온도에서 15% 이상 증가하였다. 이는 800°C 이상의 높은 온도범위에서는 90% 이상의 전환율을 보여 더 이상 증가하기 어려운 반면, 낮은 온도범위에서 메탄개질반응의 전환율이 상대적으로 낮아 막반응기의 효과가 극대화 되는 것으로 보인다.

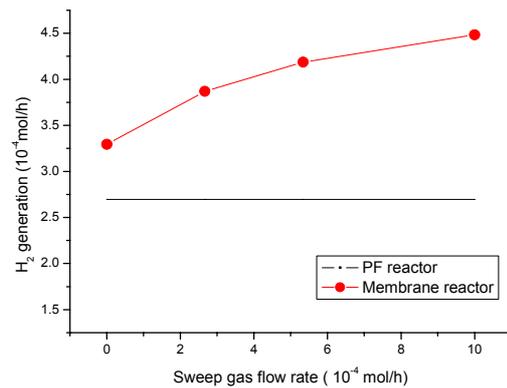
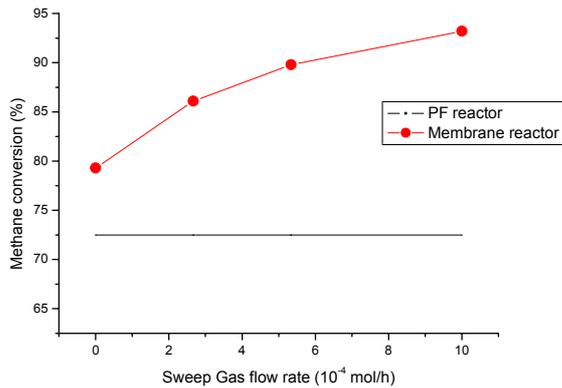


그림 6. 메탄전환율에 대한 sweep gas의 영향    그림 7. sweep gas의 수소 생성에 대한 영향

650°C에서 막반응기를 이용한 메탄개질반응을 수행할 경우 Sweep gas의 양에 따른 메탄전환율의 변화를 그림 6에 나타내었다. 일정 온도에서 sweep gas의 양이 많아질수록 메탄전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이때의 수소 생성량 변화를 그림 7에 나타내었다. 메탄전환율이 높아질수록 수소의 생성량은 비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 막을 통해 지속적으로 수소가 빠져 나와 부반응이 일어나지 않는 것을 보여준다.

## 결론

실험과 모사를 비교해 볼 때, 메탄개질반응에 대한 막반응기의 적용은 낮은 온도에서 메탄 전환율이 15% 이상 증가하는 매우 높은 효율을 보였고, 막반응기를 도입하지 않아도 높은 전환율을 보이는 높은 온도의 범위에서는 그 효과가 미미했다. Sweep gas는 많은 양을 흘려보낼 때 막반응기의 최대 효과를 얻어낼 수 있는 것으로 나타났다.

## 감사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(M102KP010001-03K1601-00611)으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] M.J.M. Vermeiren, E. Blomsma, P.A. Jacobs, Catalytic and Thermodynamic Approach of the Oxyreforming Reaction of Methane, *Catalysis Today*, **13**(1992), 427~436