

천연가스의 수증기 및 이산화탄소 복합 개질을 이용한 수소 생산 공정 개발

서 유택¹⁾, 서 동주¹⁾, 노 현석¹⁾, 정 운호¹⁾, 구 기영²⁾, 장 원진³⁾, 윤 왕래^{1)*}

Development of hydrogen production process using combined steam and CO₂ reforming of natural gas

Yutaek Seo¹⁾, Hyun-Seog Roh¹⁾, Un Ho Jeong¹⁾, Kee Young Koo²⁾, Wonjin Jang³⁾, Wang-Lai Yoon^{1)*}

Key words : combined reforming(복합 개질), natural gas(천연가스), syngas(합성가스), carbon deposition(탄소 침적), nickel(니켈)

Abstract : 천연가스의 수증기 및 이산화탄소 복합 개질은 탄화수소화합물과 이산화탄소를 원료로 사용하여 수소를 생산하는 공정으로, 온실가스로 지목되고 있는 주요 화합물을 수소와 일산화탄소 혼합 가스로 전환시켜 합성 반응 또는 연료전지에 사용할 수 있도록 해준다. 본 연구에서는 MgAl₂O₄를 지지체로 하는 니켈계 촉매를 제조하여 수증기 및 이산화탄소 복합 개질 반응에 사용하였으며, 기존의 수증기 개질 촉매 적용 시 문제가 되었던 탄소 침적에 의한 촉매 비활성화를 피할 수 있었다. 개발된 촉매 레시피를 바탕으로 펠릿 촉매를 제조하여 0.1 bpd규모의 Fischer-Tropsch 합성 반응에 적용 가능한 튜브형 반응기에 적용하여 수증기 및 이산화탄소 복합 개질 반응을 실시하였으며, 반응기의 온도 구배, 가스 조성 변화를 관찰하였다. 반응 조건에 따른 촉매 및 반응기의 성능 최적화를 실시하여 최적 촉매 및 반응기 성능을 모색하고자 하였다.

1. 서 론

천연가스의 수증기 개질을 이용한 수소 생산 공정은 지금까지 알려진 수소 제조 방법 중 가장 경제적이고 대량 생산이 가능한 공정이다. 1920년대부터 상용 공장에서의 운전과 연구 개발이 병행되어져왔기 때문에 기술적으로 매우 성숙되어있는 것이 사실이지만, 최근 수소-연료전지 시스템의 시장 진입에 따른 기술 수요는 지속적인 연구 개발을 요구하고 있다. 즉, 연료전지를 이용한 분산 발전 시스템이 에너지의 중앙 집중화를 피하고 고효율 에너지 시스템을 실현할 수 있는 대안으로 대두되면서 연료전지의 연료인 수소를 제조하는 방법으로 천연가스 또는 탄화수소 연료의 수증기 개질에 대한 중요성이 제기되었고, 이러한 중소규모 발전 시스템(1-250kW)에 적합한 수증기 개질 촉매와 반응기에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

이와 더불어 천연가스를 이용한 청정 합성 연료유 제조 공정의 개발이 차세대 신에너지 산업

으로 대두되면서 천연가스와 Fischer-Tropsch 합성 공정 또는 DME 합성 공정을 연결해주는 리포밍 공정의 중요성도 부각이 되고 있다. 리포밍 공정은 천연가스를 하류의 Fischer-Tropsch 합성 또는 DME 합성 공정에 적합한 최적 조성의 합성가스로 전환시켜 주는 공정으로 주로 수소와 일산화탄소의 비율이 2가 되도록 해주는 것이 중요하다. 수증기 개질, 자열개질, 부분 산화 등 여러 가지 방법을 이용한 리포밍 공정이 제시되고 있는데, 최근 주목을 받고 있는 방법 중 하나가 천연가스의 수증기 및 이산화탄소 복합 개질을 실시해 합성가스를 생산하는 공정이다. 이 공정은 기존의 천연가스 수증기 개질 공정에 원료로서 이산화탄소를 첨가하여 생산물 중의 일산화탄소 비율을 증가시키고, 수소를 감소시키는 공정으로

1) *에너지기술연구원, 수소 연료전지 연구부
E-mail : ytseo@kier.re.kr
Tel : (042) 860-3607 Fax : (042)860-3309
2) KAIST 생명화학공학과
3) 충남대학교 화학공학과

온실가스로 지목되고 있는 이산화탄소를 원료로 사용해 산업적으로 유용한 합성가스로 전환할 수 있다는데 그 중요성이 있다. 최근의 연구 동향으로는 바이오 가스 중에 포함된 메탄과 이산화탄소의 개질을 통해 수소와 일산화탄소를 생산하고, 이 합성가스를 SOFC에서 발전 원료로 사용하는 기술도 제안이 되고 있다.

지금까지 지속적인 연구 개발에도 불구하고 천연가스의 이산화탄소 개질 반응은 상용화에 이르지 못하고 있었다. 우선 이산화탄소 개질 반응은 탄소 침적을 심각하게 유발할 수 있기 때문에 촉매 개발과 반응기 개발에 어려움이 있었고, 반응 원료인 이산화탄소를 별도의 공정을 이용해 확보하는데 필요성을 느끼지 못했기 때문이다. 그러나 최근 일본 JOGMEC이 1999년부터 지속된 연구개발을 통해 GTL 공정에 천연가스의 수증기 및 이산화탄소 복합 개질 공정을 적용하였고, Johnson Matthey도 Fischer-Tropsch 합성 또는 메탄올 합성 공정에 수증기 및 이산화탄소 복합 개질 공정을 적용하기 위한 촉매 및 반응기 연구도 파일럿 규모에서 좋은 결과를 보이고 있다. 또한 바이오 가스의 주성분인 메탄과 이산화탄소의 개질을 통해 SOFC에 공급하고자 하는 연구가 유럽 국가들을 중심으로 꾸준히 진행되어지고 있다. 특히 기존의 수증기 개질 촉매에 대하여 탄소 침적 저항성을 강화하여 이산화탄소 개질 반응에도 적용이 가능한 촉매 연구와 기존의 수증기 개질 반응기를 개선한 수증기 및 이산화탄소 개질 반응기 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 본고에서는 지지체로 $MgAl_2O_4$ 를 이용한 니켈계 촉매의 수증기 및 이산화탄소 복합 개질에 대한 성능을 제시하고, 성능 향상을 위해 소량의 루테튬을 증진제로 첨가한 결과를 제시하고자 한다. 아울러 펠릿으로 제조한 니켈계 촉매를 약 $5Nm^3/hr$ 의 합성가스 생산이 가능한 튜브형 반응기에 충전하고 개질 반응을 실시한 결과를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 촉매 제조 및 특성분석

담체는 $MgAl_2O_4$ (spinel)을 800 °C에서 6시간 동안 소성한 후, 주 활성 성분인 Ni을 담지하기 위한 전구체로 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (97%, Aldrich)을 사용하였으며, 담체에 니켈을 담지하는 방법으로는 함침법 중의 하나인 incipient wetness 방법을 이용하였다. 니켈의 담지량은 12 wt%로 고정하였으며, 공기 분위기 하에서 1 °C/min의 속도로 승온시켜 800 °C에서 6시간 동안 소성시킨다. 같은 방법으로 소성 과정을 거친 $Ni(12)/MgAl_2O_4$ 에 각각 0.1, 0.3, 0.5 wt%의 Ru를 각각 담지한

후 소성하였다. 이때 전구체로는 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (99.9+, Aldrich)을 사용하였다. 소성 후 촉매 입자는 개질 반응 실험을 위해 60-100 mesh의 크기로 만들었다.

제조된 촉매의 BET 표면적은 Micromeritics사의 ASAP2000을 이용하였으며 분석 전 0.2g 가량의 시료를 300 °C에서 12 시간 이상의 전처리를 통한 수분 제거 후, -192 °C 조건 하의 N_2 흡착법으로 측정하였다. H_2 흡착법에는 BEL Japan사의 BEL-METAL-3이 사용되었으며, 30 mg의 시료를 700 °C에서 1시간 동안의 전처리를 거친 후 50 °C에서 분석을 하였다. 또한 이 결과를 통해 금속의 결정크기는 Scherrer equation을 이용하여 계산하였다.

2.2 실험 장치

촉매 반응 실험은 내경 4mm의 석영관으로 만들어진 고정층 반응기에서 수행되었다. 5 mg의 촉매를 100 mg $MgAl_2O_4$ (MG30, SASOL, pre-calcined at 1100 °C, 6hr)와 혼합하여 반응기에 충전하였다. Thermocouple이 촉매 충전층의 중앙부에 위치하여 이에 따라 반응 온도가 제어된다. 촉매는 10 % H_2/N_2 분위기 하에 700 °C에서 1시간 동안 환원 처리를 거친 후 실험에 사용하였다. 750 °C부터 50 °C 단위로 각 온도별로 전환율을 측정하였으며 매 온도마다 1시간 씩 유지하였다. 반응물은 H_2O , CO_2 , CH_4 로 구성되었으며, 그 비율 (H_2O+CO_2)/ CH_4 은 1.2로 고정시켰다. N_2 의 경우는 전처리 공정과 개질 반응이 진행되는 동안 diluent gas로 이용되었다. GHSV(gas hourly space velocity)는 1,060,000 ml/h.g_{cat}으로 하였다. 물은 micro syringe pump(KDScientific, KDS 220)로 공급하여 150 °C의 예열기 내부에서 증발시켜 반응기 상부에서 기상 반응물들과 혼합되어 공급하였다. 반응 후 생성 가스는 반응기 출구와 chiller를 거쳐 GC(HP 6890N)를 이용하여 분석하였다. 컬럼으로는 Carboxen 1006과 HP-molesieve를 검출부로는 TCD(H_2 , N_2 분석)와 FID(CO , CH_4 , CO_2 분석)를 이용하였다.

튜브형 반응기는 내경 70mm의 SUS 310으로 만들어진 반응기이며, 내부 튜브를 삽입해 bayonet 형으로 제작하였다. 약 1.2리터의 펠릿 촉매를 충전하였으며, 전기 퍼니스를 이용하여 반응 온도를 유지시켜 주었다. 원료인 천연가스는 탈황제를 거친 후 예열기를 통과해 수증기 발생기에서 배출된 수증기와 혼합된 후 prereformer를 통과하면서 C_2+ 이상의 탄화수소 가스들을 메탄으로 전환시켰다. 이산화탄소는 예열기를 거친 후 prereformer 후단에서 원료 가스와 혼합된 후 튜브형 반응기 입구로 공급되었다. 튜브형 반응기

에는 촉매층을 따라 온도와 가스 시료를 채취할 수 있는 포트를 설치했으며, 내부 튜브를 통해 배출된 합성가스는 열교환기와 기액 분리기를 거쳐 최종 합성가스가 얻어졌다. 합성가스 조성 분석은 상기한 GC를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성 분석

Ni/MgAl₂O₄촉매와 Ru/Ni/MgAl₂O₄촉매의 BET surface area와 H₂-chemisorption 결과를 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. Ni/MgAl₂O₄촉매에 비해 Ru을 증진제로 첨가한 Ru/Ni/MgAl₂O₄촉매가 더 넓은 BET surface area를 나타내고 있는 것을 알 수 있으며, Ru content를 0.3wt%로 정한 경우가 가장 표면적이 넓었다. Ru 0.5wt%의 경우에는 표면적이 0.3일때에 비해 적긴 하지만 역시 Ni/MgAl₂O₄촉매에 비해 넓었다. 이러한 표면적의 증가는 H₂-chemisorption에서도 확인이 가능하다. Ni/MgAl₂O₄에 0.5wt%의 Ru을 증진제로 첨가한 경우 표면적이 약 1.7배 증가하였으며, dispersion이 증가하면서 입자 크기는 17.8nm로 작아졌다. 따라서 Ru을 증진제로 첨가하는 경우 니켈 입자가 지지체 표면에 작은 크기의 입자로 고분산 되도록 유도해주는 것이 가능함을 확인하였다.

Table 1 BET surface area of Ru/Ni/MgAl₂O₄ catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)
Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	36.7
Ru(0.1)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	34.5
Ru(0.3)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	41.1
Ru(0.5)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	38.3

Table 2 H₂-chemisorption results

Catalyst	S. A. (m ² /g)	dispersion (%)	particle size (nm)
Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	2.83	3.54	28.6
Ru(0.5)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	4.82	5.89	17.3

3.2 촉매 활성 분석

Fig. 1과 Table 3은 GHSV = 1,060,000 ml/g_{cat}·h 일 때 Ni/MgAl₂O₄촉매와 Ru/Ni/MgAl₂O₄촉매의 활성을 측정하고, 측정 온도별로 메탄 전환율을 나타낸 것이다. MgAl₂O₄촉매의 경우 750°C에서 93%의 메탄 전환율을 나타냈으며, 온도가 낮아짐에 따라 메탄 전환율이 낮아지는 것을 확인할 수 있

다. 이에 반해 0.1 wt%의 Ru을 첨가한 촉매를 제외하고 나머지 Ru 첨가 촉매들은 Ni/MgAl₂O₄에 비해 더 높은 CH₄ 전환율을 보였다. Ru을 각각 0.3, 0.5 wt% 첨가한 촉매는 700°C에서도 90% 이상의 CH₄ 전환율에 도달한 것을 확인할 수 있다. 따라서 700°C이상의 높은 온도 범위에서는 Ni/MgAl₂O₄촉매를 이용하는 것이 문제가 되지 않지만, 600°C 이하의 낮은 온도에서는 Ru을 증진제로 첨가한 Ru/Ni/MgAl₂O₄촉매를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 일반적으로 튜브형 반응기의 경우 입구에서 출구까지 촉매층의 온도 구배가 600~900°C 까지 나타나기 때문에 적절한 온도 영역에 적절한 촉매를 배치하는 것이 리포머 성능을 향상시키는데 유리할 수 있음을 본 연구결과를 통해 확인하였다.

Table 3 CH₄ conversion with temperature

Catalyst	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	25.5	42.7	62.7	82.3	92.8
Ru(0.1)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	20.5	35.3	54.3	76.0	90.3
Ru(0.3)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	25.5	43.8	65.2	90.9	97.0
Ru(0.5)/Ni(12)/MgAl ₂ O ₄	27.4	48.2	74.2	92.9	95.9

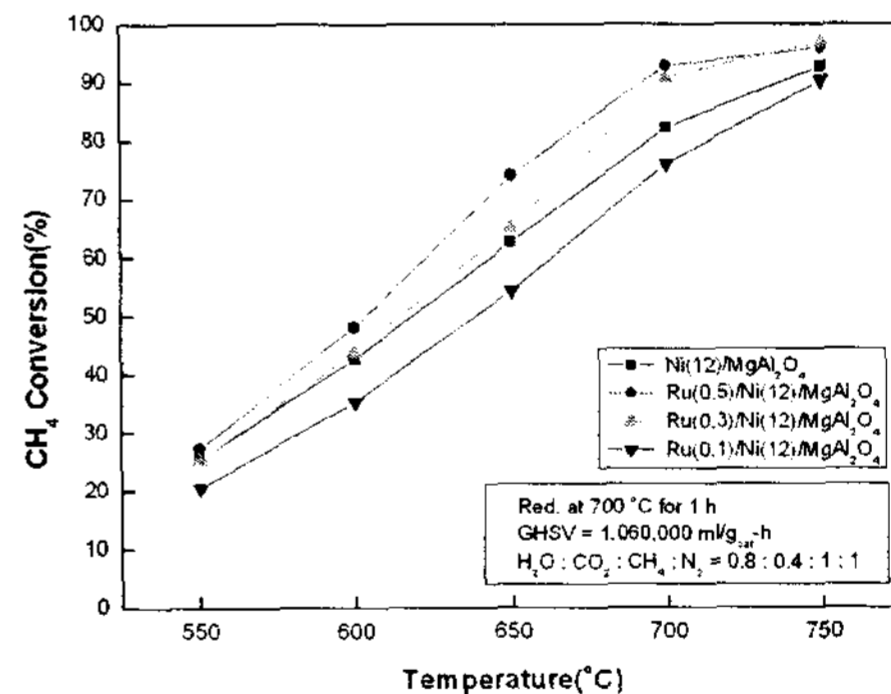


Fig. 1 CH₄ conversion with temperature over Ru in Ni-based catalyst (T = 550~750°C, GHSV = 1,060,000 ml/g_{cat}·h, H₂O/CO₂/CH₄/N₂ = 0.8/0.4/1.0/1.0).

3.3 튜브형 반응기 성능

Bayonet 튜브형 반응기에서 원료인 천연가스화 이산화탄소, 수증기의 비율을 달리하면서 생산된 합성가스의 조성구분과 반응기 성능을 Table 4에 나타내었다. 반응물 중 수증기의 양이 감소함에 따라 합성가스의 CO 농도가 증가하고, 수소 농도가 감소하였으며, Fischer-Tropsch에 적합한 H₂/CO=2의

농도는 원료 비율 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2=1.0/0.8/0.4$ 일 때 가장 근접하였다.

Table 4. Performance of tubular reactor with feed ratio

Feed ratio ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$)	H_2/CO ratio	CH_4 conversion	CO_2 conversion
1/2.0/0.0	4.15	95.7	-
1/2.0/0.41	3.05	92.61	-
1/1.5/0.41	2.58	93.41	24.40
1/1.15/0.41	2.32	92.14	45.79
1/0.8/0.41	2.20	94.27	51.75

반응기 운전 중 촉매층의 위치별 합성가스 조성 과 메탄 전환율, 이산화탄소 전환율, H_2/CO 을 Fig. 2에 나타내었다. 촉매층 입구에서 출구로 갈수록 메탄 전환율과 이산화탄소 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 주목할 점은 촉매층 중간 부분에서 이미 $\text{H}_2/\text{CO}=2.1$ 에 도달했다는 점이다. 이는 반응이 대부분 촉매층 입구부에서 활발히 일어나는 것을 의미하며, 따라서 반응기 입구부에 활성이 우수한 촉매를 배치하는 것이 유리할 것으로 판단 된다.

본 실험 결과를 통해 실험실에서 제조한 $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 촉매를 펠릿으로 제조해 튜브형 반응기에 충전하여 실험할 결과 Fischer-Tropsch 합성 반응에 적합한 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 의 합성가스 생산이 가능했고, 반응기 운전 중 촉매 표면에 탄소 침적 현상이 일어나지 않았음을 SEM image 분석을 통해 확인하였다. 앞서 촉매 활성 실험에서 제시한 바와 같이 600°C 이하의 온도 영역에서는 귀금속을 증진제로 사용한 $\text{Ru}/\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 가 $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 에 비해 우수한 촉매 활성을 나타내기 때문에, 이 촉매를 펠릿으로 제조하여 반응기의 입구부에 충전하여 촉매 활성과 반응기 성능 변화를 살펴보고자 한다.

4. 결론

천연가스의 수증기 및 이산화탄소 복합 개질이 가능한 $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 촉매와 여기에 Ru을 증진제로 사용한 $\text{Ru}/\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 촉매를 제조하여 촉매 특성과 활성을 분석하였다. $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 촉매도 750°C 이상의 온도에서는 90% 이상의 메탄 전환율을 보여 우수한 활성이 확인되었으나, 600°C 이하의 낮은 온도 영역에서는 $\text{Ru}/\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 촉매가 더 우수함이 확인되었다. 또한 $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 촉매를 펠릿으로 제조하여 $5\text{Nm}^3/\text{hr}$ 의 합성가스 생산이 가능한 튜브형 반응기에 충전하여 성능을

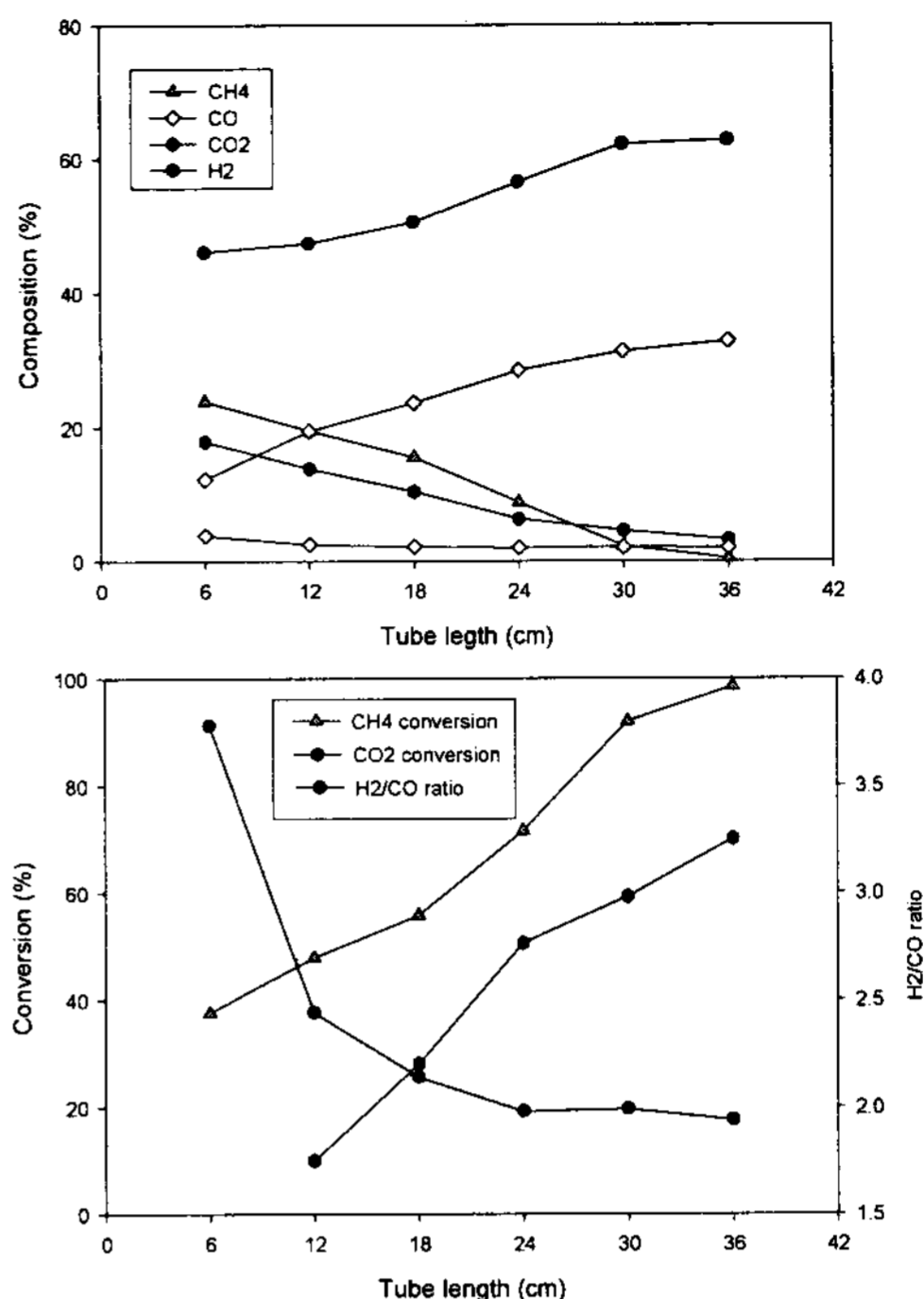


Fig. 2. Composition of syngas, CH_4 conversion, CO_2 conversion, and H_2/CO ratio at catalyst bed.

측정하였다. 반응물의 조성을 변화하며 성능을 측정한 결과 모든 조성에서 메탄 전환율은 90% 이상이 얻어졌으며, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2=1.0/0.8/0.4$ 의 조건에서 합성가스의 조성이 Fischer-Tropsch 합성에 적합한 $\text{H}_2/\text{CO}=2.0$ 에 근접함을 확인하였다. 촉매층에서 위치별로 합성가스 조성 변화를 측정한 결과 반응기 입구부에서 50% 이상의 메탄 전환율과 H_2/CO 비율의 변화가 나타났다. 이를 바탕으로 반응기 스케일 업 연구를 진행하고자 한다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 주관하고 에너지관리공단 지원한 에너지·자원 기술개발 사업의 수행결과입니다.

References

- [1] Roh, H. S.; Koo, K. Y.; Jeong, J. H.; Seo, Y. T.; Seo, D. J.; Seo, Y. S.; Yoon, W. L.; Park, S. B., 2007, "Combined reforming of methane over supported Ni catalysts", Catalysis Letters, Vol. 117, 85-90.