한국에너지공학회지(2003), 제12권 제2호
Energy Engg. J(2003), Vol. 12, No. 2, pp. 145~153

개질촉매를 이용한 고압에서 메탄 수증기 개질 특성연구

조종훈 · 백일현
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부
E-mail : ihbaek@kier.re.kr

Study on the Characterization of the Methane Stream Reforming in the High Pressure Using Reforming Catalyst

Jong-Hun Jo and Il-Hyun Baek
Clean Energy Department, Korea Institute of Energy Research 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu Daejeon, Korea

요 약

석탄이용 무공해 발전공정의 핵심기술인 탄화공정을 개발하기 위하여, 본 공정의 주반응인 메탄 수증기 개질에 대한 특성을 조사하였다. 개질촉매를 이용한 메탄수증기 개질에서는 공간속도, 수증기/탄소-비, 압력에 대한 영향을 조사하였다. 공간속도 7,000 hr^{-1} 이하에서 평형 전화율을 얻었다. 혼성반응으로 구성된 탄화공정 중 메탄 수증기 개질 반응조건인 700~800°C, 수증기/탄소-비 2.5~3에서 생성물 조성분포는 상압에서 수소 75~78%, 이산화탄소 8~10%, 1~30 기압에서 수소 60~78%, 이산화탄소 9~11%를 얻었다.

Abstract — In order to develop the carbonation process as a core technology of zero emission coal power plant, study on characterization of methane steam reforming (MSR) which is main reaction of this process was carried out. The effects of gas hourly space velocity (GHSV), steam/carbon (S/C) ratio and pressure in the MSR using reforming catalyst were investigated. The equilibrium composition of the gases produced in the MSR were obtained below GHSV 7,000 hr^{-1}. The operating conditions of carbonation process using hybrid reaction (MSR+CO_2 adsorption using CaO) were 700~800°C and S/C ratio of 2.5~3. The equilibrium mixture of gases composed of 75~78% H_2 and 8~9% CO_2 at atmospheric pressure and 60~78% H_2 and 9~11% CO_2 at 1~30 atm respectively under above operating conditions.

1. 서 론

지구 환경보호를 위한 전 세계적인 노력에 의하여 이미 오존층 파괴물질의 규제를 비롯하여, 지구 온난화 현상을 가속시키는 대기 오염물질에 대한 배출규제가 국제협약을 통하여 제어되고 있다. 지구 온난화 현상에 대한 기여도가 대부분인 이산화탄소에 대한 배출실태 파악과 함께 이를 효과적으로 제어하기 위한 방법에 관하여 지속적으로 연구가 진행되고 있다. 이산화탄소를 제어하기 위한 수단으로 제안되고 있는 방안 중에는 기존의 에너지 이용 시스템을 유지하면서 이산화탄소의 배출을 억제하는 방법과 기존의 에너지 이용 시스템의 변형을 요구하는 저탄소 에너지원으로 전환하는 방법으로 구분할 수 있다. 이러한 방법 중에서 지구 온난화 방지를 위하여 이산화탄소 배출 억제만을 고려한 방법은 경제적 활동 위축과 에너지 이용 시스템의 혼란을 야기함으로 최종 대응기술로 이산화탄소를 분리하여 전환/저장하는 것이 바람직하다.

이산화탄소 분리를 위해 현재 기술개발로는 연소 후 연소배가스 중 이산화탄소를 분리하는 post-combustion decarbonization 기술로서 흡수, 흡착, 막분리, Hybrid 등을 들 수 있으며, 이와 같이 재래식 공정은 Table 1에서 보는 바와 같이 분리비용이 톤당 $30~$170이다. 분리된 이산화탄소를 처리하기 위하여 해양투기(deep ocean sequestration)시 톤당 $0.75~$3.68로 흡수법+해양투기(최저비용)를 이용한 이산화탄소 분리·저장시 톤당 $30.75~$33.68의 비용이 소요된다. 한편 미국의 시나리오별 온실가스 저감비용 산출(Janet Yellen, CRA Report, 1998)[1]에서 온실가스의 Global Trading일 때 톤당 $6.27(23/TC)로 추정하고 있다. 결론적으로 현재 공정으로는 경

Table 1. Economic evaluation of pre-combustion decarbonization.

공정		효율 (%)	발전비용 (Cent/kWh)	회수가격 ($/ton)	회수율 (%)
흡수법		29.1	7	30	80
흡착법	PSA	28.5	11	60	95
	TSA	29.5	18	170	70
분리막법		31.1	8	40	90
Hybrid (막+흡수)		29.7	7	30	80

*근거자료 : RITE Annual Report (1993).

제성 문제로 인하여 이산화탄소 감축국으로 될 경우에 활용하기가 어렵다는 결론을 얻을 수 있다.

따라서 미국을 비롯한 선진국에서 재래식 기술의 한계를 극복한 연소 및 반응과정 중 이산화탄소를 분리하는 pre-combustion decarbonization 기술(Fig. 1) 개발에 박차을 가하고 있다[2]. 본 기술은 Table 2에 나타낸 것과 같이 기존 기술에 비하여 많은 장점을 가지고 있다. 특히 재래식 기술은 연소배가스 중 6~15%의 CO_2의 조성을 높이기 위하여 CO_2 분리장치가 필요하지만 신개념의 기술은 본 장치가 필요하지 않으므로 장치비 및 운전비를 저감할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

특히 석탄이용 무공해 발전공정[3]은 저가의 비용으로 CO_2를 분리하고, 수소 생산성을 증진시켜 경제성 있는 석탄이용 기술로 전망됨에 따라 기후변화협약 대응기술 기술로 주목을 받고 있다. 따라서 미국에는 효율적인 석탄이용을 위한 2000년부터 기존 Clean Coal Technology (CCT)를 개편한 Vision 21 사업을 수행하고 있으며, 본 기술이 주요과제로 포함되어 있다.

본 연구에서는 석탄이용 무공해 발전공정 중 pre-combustion decarbonization의 핵심기술인 탄화/소성 단위공정을 개발하고자 하며, 이를 위해 탄화공정의 주반응인 메탄 수증기 개질반응 특성을 조사하고자 한다. 개질반응에 대한 대표적인 국내연구로 박 등[4]은 유동층 수증기 개질에 의한 수소제조, 김[5], 윤 등[6]은 연료전지용 수소를 생산하기 위하여 고정층 반응기를 이용한 메탄 수증기 개질반응과 수성가스 변위반응 그리고 선택적 메탄화반응의 속도론적 연구가 수행되었으며, 이는 상압조건에서 제조된 촉매의 반응특성에 대한 연구에 국한되고 있다. 그러나 본 연구에서는 연료전지용 소형촉매를 이용하여 30기압까지 반응특성을 조사하였으며, 이를 이용한 탄화공정의 조업조건 선정시 기초자료로 활용하고자 한다. 따라서 수증기개질 반응실험에서는 공간속도, 수증기/탄소-비, 압력에 대한 반응생성물 조성을 조사하였다.

2. 석탄이용 무공해 발전공정

본 공정은 Fig. 1와 같이 4개의 단위공정으로 구성되

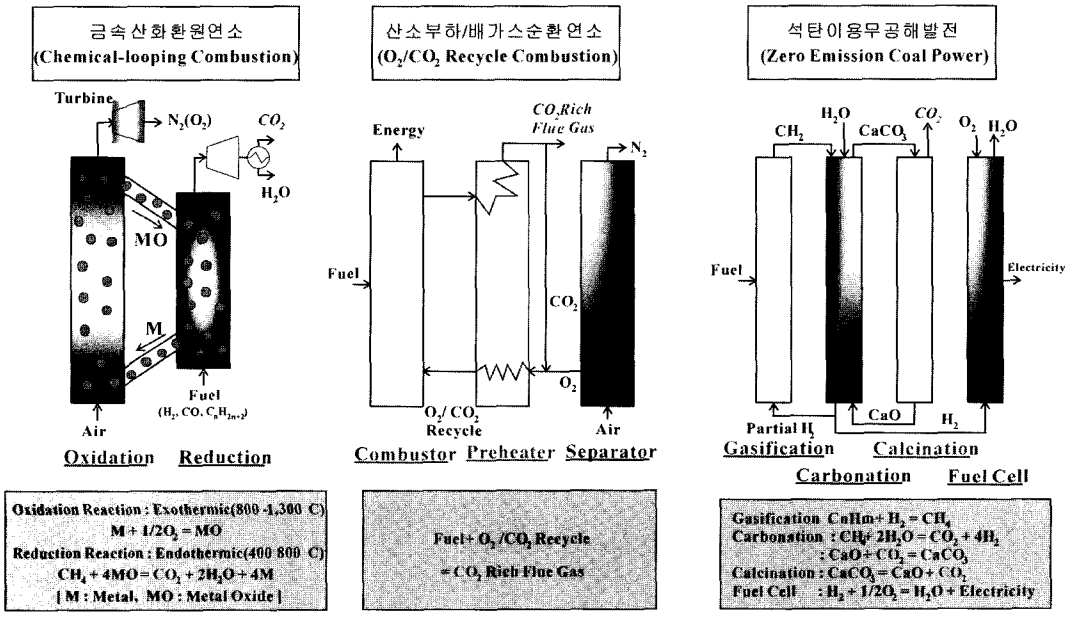

Fig. 1. Pre-combustion decarbonization technologies.

Table 2. Comparison between post- and pre-combustion decarbonization.

기술	기술명	장 점	단 점
Postcombustion decarbonisation	• 흡수법 • 흡착법 • 막분리법 • 심냉법 • Hybrid법	• 고도 CO_2 분리 • 다른 제품으로 활용 가능	• 반응물질(흡수제, 흡착제, 분리막)이 연소배가스 중 미량의 불순물(SOx, NOx, etc)에 민감하므로 철저한 전처리공정 필요 • 분리효율 증가를 위한 연소배가스 온도를 낮추어야 함 • 흡착된 CO_2 분리를 위한 다량 에너지 소모 • 연소배가스 중 CO_2 농도가 6~15% 이므로 분리를 위한 대규모 장치가 필요함
Precombustion decarbonisation	• 금속산화환원 연소 • 산소부하/배가스 순환연소 • 석탄이용 무공해 수소발전	• 경제성이 높음 • 흡착열을 공정열로 사용함으로 에너지 이용 극대화 • CO_2 분리를 위한 소규모 장치 사용• CO_2 대량 처리를 위한 Sequestration 개념에 적합함	• 저순도 또는 소량의 불순물을 함유하고 있어 타제품으로 활용이 어려움

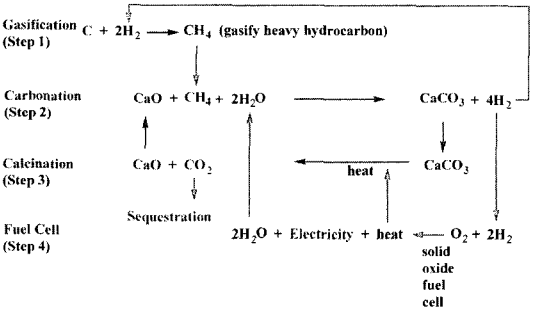

Fig. 2. The major reactions involved in the overall zero emission coal concept.

어 있으며, 전체 반응 및 열흐름은 Fig. 2와 같다. 단계별 공정특성은 다음과 같다.

■ 가스화 공정(Gasfication)

중질탄소원으로 석탄을 이용할 경우 예를 들면, 가스화제로 수소를 이용한 석탄가스화는 발열과정(74.9 kJ/mol C)이므로 추가적인 외부 열원의 공급 없이 반응이 자발적으로 진행되고 가스화 공정으로 유입되는 물 혹은 수증기로 반응기의 온도를 제어할 수 있다.

$$C(coal)+2H_2 \rightarrow CH_4+74.9\ kJ/mole\ C \quad (1)$$

■ 탄화공정(Carbonation)

가스화공정에서 생성된 메탄과 물을 이용하여 수소를 생성하는 수증기 개질(steam reforming)공정이며, 이때 생성된 이산화탄소는 CaO를 이용하여 분리한다. 수증기 개질공정은 식(2)의 수성가스 생성반응(water gas production reaction)과 식(3)의 수성가스 변위반응(water gas shift reaction)으로 구분할 수 있다. 두 반응을 결합한 총괄반응은 식(4)이며 흡열반응으로 외부에서 열을 공급하여야 한다. 동시에 생석회에 의한 이산화탄소 흡수반응인 식(5)는 발열반응으로 열이 생성된다. 따라서 식(4)와 식(5)가 동시에 일어날 때 상호 열을 주고 받을 수 있으므로 외부에서 열 공급을 최소화할 수 있다.

$$C+H_2O(liquid) \rightarrow CO+H_2 \quad (endothermic) \quad (2)$$

$$CO+H_2O(liquid) \rightarrow CO_2+H_2 \quad (exothermic) \quad (3)$$

$$C+2H_2O(liquid) \rightarrow CO_2+2H_2 \quad (endothermic) \quad (4)$$

$$CaO+CO_2 \rightarrow CaCO_3 \quad (exothermic) \quad (5)$$

■ 소성공정(Calcination)

대용량 발전에 적합한 연료전지 형태인 고체 산화물 연료전지의 조업온도는 약 1,050°C이므로 그 폐열을 이용하여 석회석을 소성시켜 이산화탄소를 분리할 수 있다(소성온도 950°C). 다시 생석회는 탄화공정으로 순환시켜 이산화탄소를 흡수하며, 이때 발생된 열을 수소제조 반응열로 사용할 수 있다.

■ 연료전지(Fuel Cell)

연료전지는 수소와 산소를 이용한 발전하고 이때 발생된 열의 일부를 $CaCO_3$ 소성열로 제공한다.

3. 실 험

3-1. 실험장치

Fig. 3은 본 연구에서 이용한 메탄개질장치로 모사가

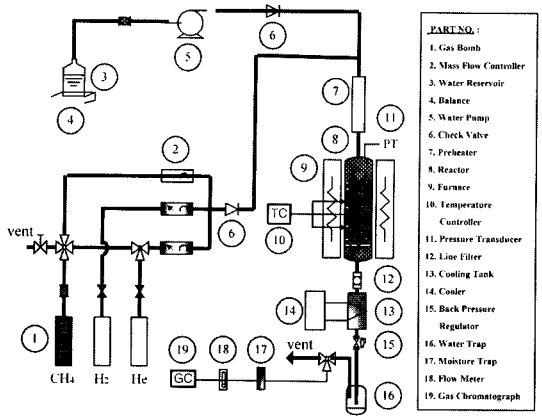

Fig. 3. Experimental apparatus for methane steam reforming.

스 주입장치, 수증기 개질장치, 분석장치로 구성되어 있다. 모사가스 주입장치는 가스 및 물 주입부로 구분할 수 있으며, 가스 주입부는 개질실험에 필요한 메탄, 수소, 질소 봄베를 설치하고 고압용 regulator를 통하여 1차 유량을 조절한 후 최종적으로 주입가스 유량 조절을 위하여 mass flow controller(Brooks, 100 cc/min)를 이용하였다. 물 주입부는 물을 저장할 수 있는 계량눈금이 새겨진 water reservoir를 제작하였으며, 물 주입량을 연속적으로 측정하기 위하여 reservoir 하단에 balance를 설치하였다. 또한 반응기내에 일정한 물을 공급할 수 있는 고압용 HPLC pump(AIITECH, 16~332 *l*)을 설치하였다. 각 가스 주입라인에는 check valve를 달아 반응 중 반응물의 역류를 방지하고자 하였다.

수증기 개질장치는 preheater와 반응기로 구분할 수 있으며, preheater는 주입가스 및 물이 반응기에 도달하기 전 충분히 가열시켜 가스상태를 유지할 수 있도록 하였으며 furnace(20φ×300 m) 내부에 코일형의 heating line으로 구성되어 있다. 개질반응의 주반응기는 1,200°C까지 온도를 올릴 수 있는 furnace(34φ×490 mm)와 로의 내부에 장착할 수 있는 반응기(10φ×600 mm)로 구성되어 있다. 반응기 내의 온도를 측정하기 위하여 K-type thermocouple를 부착하였다. 또한 반응기 내의 압력은 pressure transducer(Valcon, 100atm), 압력을 조절하기 위하여 back pressure regulator(Tescom, 1,500 psi)를 설치하였다.

개질반응 후 반응기에서 배출되는 가스 중 불순물을 제거하기 위하여 line filter를 설치하였으며, 반응 중 미반응된 스팀을 제거하기 위하여 cooling tank를 설치한 후 circulating cooler에서 생성된 냉각수를 tank내로 순환시켜 생성가스의 온도를 낮추었다. 또한 응축된 물은 back pressure regulator 후단에 설치된 water trap에 의하여 수시로 제거되었으며, 후단에 moisture trap을 설치하여 완전히 제거하였다. 최종적으로 반응물에 대한 정성 및 정량 분석을 위하여 가스크로마토그래프(DONAM)를 이용하였다.

3-2. 실험방법

본 실험에서는 연료전지용 소형촉매인 KATALCO 57-7를 사용하였으며, 본 촉매는 Synetix사가 기존 상용 수증기 개질 촉매를 연료전지용으로 소형화한 것이다. 본 촉매는 니켈을 주성분으로 하고 있으며, 자세한 특성은 Table 3과 같다. 본 촉매를 이용하여 메탄 수증기 개질 반응은 다음과 같은 방법으로 하였다.

① 반응기의 하단부로부터 thermocouple를 넣어 반응기 중반부에 위치하도록 하였다.

② 반응기 중간부분에 반응촉매를 충진할 수 있도록 촉매를 중심으로 상·하부분에 반응성이 없는 지지대(α-Al_2O_3 볼, 1,200°C)를 충진하였다. 충진순서는 반응기 하단부분에 지지대를 충진하고 촉매 5 m*l*를 충진한 다음 다시 지지대를 충진하였다. 반응기 상단에 일정량의 지지대의 충진은 반응물이 촉매와 접촉하기 전 반응온도로 일정시간 동안 가열시켜 반응성을 촉진시켰다.

③ 충진된 반응기는 본 실험장치에 장착시켜 실험 준비를 완료하였다.

④ 본 실험에 앞서, 본 연구에서 사용한 메탄 수증기 개질 촉매의 활성화를 시키기 위하여 촉매 환원실험을 수행하였다. 환원실험은 헬륨 balance의 수소 10%를 환원제로 하여 반응기내로 유속 100 m*l*/min으로 흘려보냈으며, 상온에서 800°C까지 5°C/min로 승온시킨 후 800°C에서 12시간 환원반응을 수행하였다.

⑤ 환원과정이 종료되면 반응기내의 수소공급을 중단하고, 비활성기체인 질소로 반응기내를 세척하면서 설정 반응온도로 반응기내 온도를 조절한다.

⑥ 온도가 반응온도에 도달하면 비활성기체의 분위기하에서 물을 공급한 후 반응기내의 온도의 변화를 확인하여 일정한 온도가 유지될 때 메탄을 공급하였다. 충

Table 3. Preperties of synetix catalyst (KATALCO 57-7).

Catalyst	Formulation	Shape	Normal size (dia×l mm)	Typical bulk density (kg/*l*)	Typical application
57-7	Ni/Ca/Al	cylinders	3.2×3.2	1.1	reforming gas

Table 4. GC Column and operation conditions.

Variables	Conditions
Column	Porapak N : CO_2 - 80/100 mesh, 12'×1/8"×0.085"SS, max. temp : 190°C Molecular sieve 5A : H_2, CH_4, CO - 60/100 mesh, 6'×1/8"×0.085"SS, max. temp : 500°C
Operating temperature	Injector : 100°C, Detector : 70°C, Detector : 100°C
Carrier gas	8% H_2 in He base

분한 preheating으로 메탄이 공급되는 시점으로부터 메탄 수증기 개질 반응이 이루어지나 충분한 반응을 고려하여 반응이 시작한 후 30분이 경과한 다음 시료를 채취하여 반응물의 조성을 분석하였다.

⑦ 고압 실험에서는 실험순서 ⑥에서 반응기내에 수증기를 공급한 후 back pressure regulator를 이용하여 반응기 내에 압력을 조절하여 설정압력을 맞추었다.

⑧ 최종적으로 2-column system 및 6 port valve를 사용하는 switching valve system을 장착한 GC를 이용하여 생성물을 분석하였으며, 분석조건은 Table 4와 같다.

4. 실험결과

석탄이용 무공해 수소발전 중 탄화공정에 연계된 수증기 개질 반응실험은 상압에서 개질반응을 수행한 후 이를 토대로 압력을 증가시키면서 개질반응을 수행하였다. 일반적으로 촉매 반응공정에서는 공간속도를 사용하고 있으며, 가스를 주입유체로 사용할 경우에는 공간속도를 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)로 표현하고 있다. GHSV는 다음과 같이 정의한다.

$$GHSV=[\text{유속(liter/hr)}/\text{촉매체적(liter)}]=Vo/V \quad (6)$$

4-1. 상압에서 메탄 수증기 개질반응

4-1-1. GHSV에 대한 반응생성물 조성변화

GHSV에 따른 메탄 평형전화율 얻기 위하여 수증기/탄소-비를 2~3까지 변화시키면서 GHSV 1,000~12,000 hr^{-1}에서 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4의 (a)와 (b)에 나타내었다. 그림에서 메탄 전화율(CH_4 conversion)은 식(7), 수증기/탄소-비(S/C ratio)는 식(8)로 계산하였다[4][5].

$$CH_4\ \text{Conversion}(\%)=\left(1-\frac{\text{미반응 } CH_4 \text{ 몰 수}}{\text{공급된 } CH_4 \text{ 몰 수}}\right)*100 \quad (7)$$

$$(S/C)\text{ratio}=\frac{\text{공급된 } H_2O \text{ 몰 수}}{\text{공급된 } CH_4 \text{ 몰 수}} \quad (8)$$

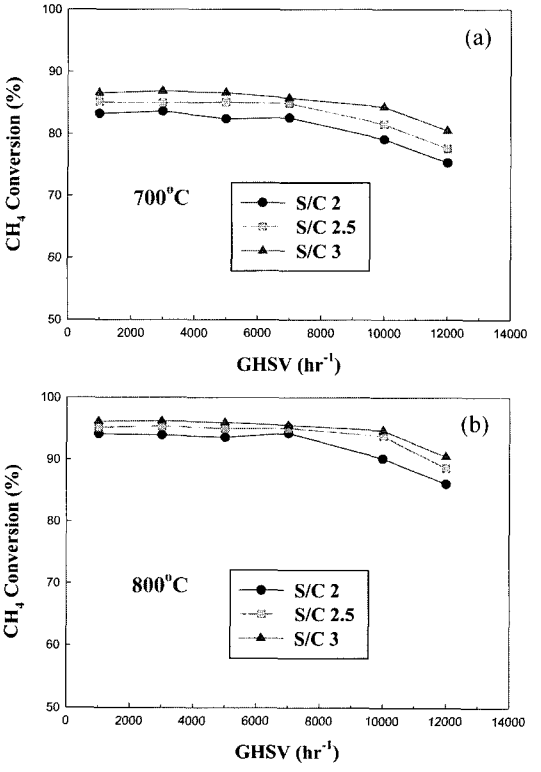

Fig. 4. (a) CH_4 conversion according to GHSV at 700°C. (b) CH_4 conversion according to GHSV at 800°C.

본 실험은 반응기내 5 ml의 촉매를 고정시킨 후 전체 유량을 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 충분한 반응시간을 고려하여 반응 후 1시간이 경과한 후 샘플을 채취하여 분석하였다. 그림에 GHSV 변화에 따른 메탄 전화율은 GHSV가 증가함에 따라 일정한 전화율을 보이다가 GHSV 7,000 hr^{-1} 이후 서서히 감소함을 보이고 있다. 따라서 본 실험에서 평형전화율을 얻기 위하여는 GHSV 7,000 hr^{-1} 이하에서 수증기 개질반응을 수행하여야 한다.

4-1-2. 온도 및 S/C 변화에 따른 반응 생성물 조성

GHSV 실험결과를 토대로 평형 전환율을 얻기 위하

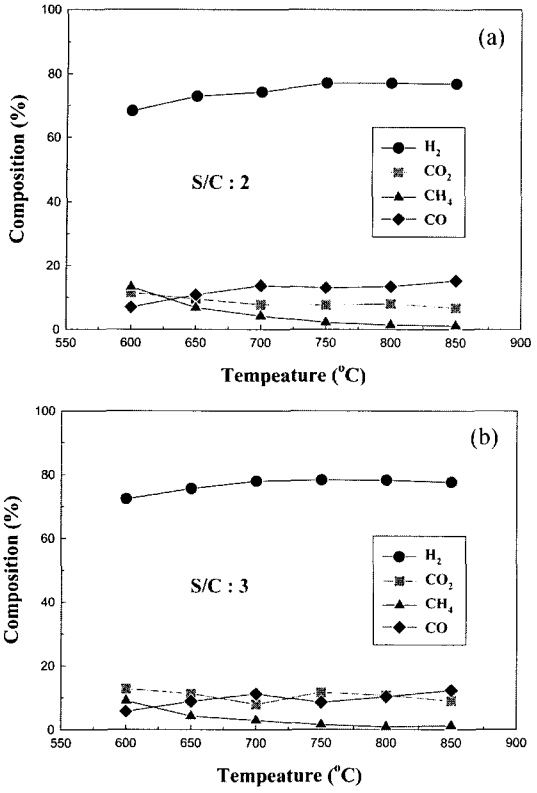

Fig. 5. (a) The composition of the gases produced according to temperature when S/C is 2. (b) The composition of the gases produced according to temperature when S/C is 3.

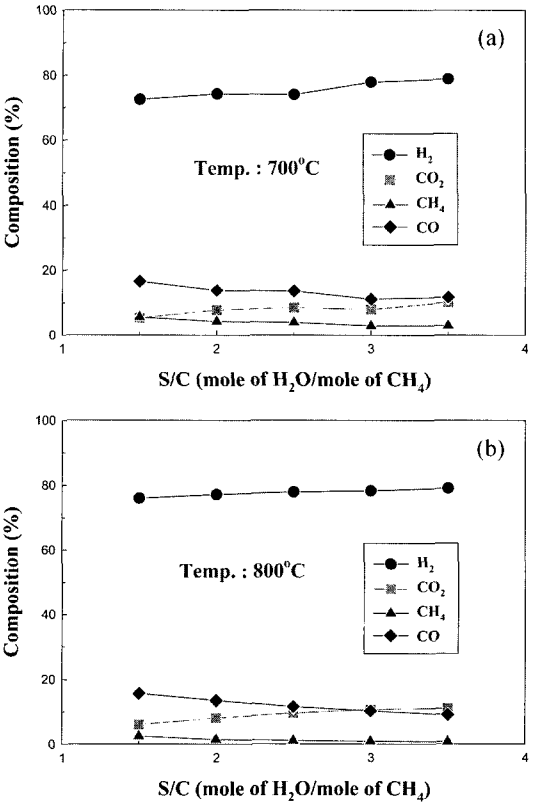

Fig. 6. (a) The composition of the gases produced according to S/C at 700°C. (b) The composition of the gases produced according to S/C at 800°C.

여 GHSV 6,000 hr^{-1}에서 수증기 개질반응 1시간 후 반응 생성물의 조성을 분석하였다.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 S/C 2 및 3에서 온도변화에 따른 반응생성물 조성변화를 나타내고 있는데, 반응온도 600°C에서 850°C로 증가함에 따라 수소 및 일산화탄소의 조성은 증가하고 있으며, 이산화탄소는 일정한 조성을 유지하며 미반응 메탄의 조성은 감소함을 보이고 있다. 일반적으로, 메탄 수증기 개질반응은 크게 주반응인 수성가스 생성반응($CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2$, $\Delta H=+206$ kJ/mole)과 부반응인 수성가스 변위반응($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$, $\Delta H=-41$ kJ/mole)로 구분할 수 있다. 주 반응은 고온 흡열반응으로 온도가 높고 압력이 낮을 때 생성물로의 전화율이 높으며, 부반응은 발열반응으로 온도가 낮을수록 유리하나 압력에는 영향이 없다. 전 과정($CH_4+2H_2O \rightarrow CO_2+4H_2$, $\Delta H=+165$ kJ/mole)은 주반응과 유사한 반응특성을 가지고 있다. 이와 같은 반응특성은 Le Chaterlier 법칙으로, 메탄 수증기 개질반응은 반응온도가 높을수록, 반응압력 낮을수록, 수증기/탄소비가 높을수록 수소 생성율이 증가한다. 본 실험결과와 비교할 때, 반응온도가 증가할수록 수소 및 일산화탄소의 조성의 증가는 주반응인 수성가스 생성반응이 부반응인 수성가스 변위반응보다 반응속도가 빠름을 알 수 있다. 또한 전체적인 반응특성은 Le Chaterlier 법칙에 일치하고 있음을 보이고 있다[7].

Fig. 6 의 (a)와 (b)는 700°C 및 800°C에서 S/C 1.5에서 3.5로 증가할 때 반응생성물을 나타내고 있으며, S/C가 증가될수록 수소 및 이산화탄소의 조성은 증가되나 일산화탄소 및 미반응 메탄은 감소되고 있음을 보이고 있다. 이는 일정한 S/C에서 온도의 증가보다 일정한 온도에서 S/C 증가가 주반응인 수성가스 생성반응보다 부반응인 수성가스 변위반응을 촉진시킴을 보이고 있다. 이는 원료 중 일산화탄소 조성이 낮아야만 되는 고분자 연료전지 경우에는 일산화탄소 조성을 낮추기 위하여 온도조절보다는 S/C 조절이 효과적임을 보이고 있다.

온도 및 S/C 조절은 메탄 수증기 개질반응의 중요한 조업요소가 된다. 온도의 상승은 강한 흡열반응인 개질

반응의 운전을 위하여 많이 열이 공급되어야 한다. 또한 S/C 증가는 메탄과 수증기와의 반응의 촉진 및 탄소 생성을 억제할 수 있다는 장점을 가지고 있으나 이 또한 정량반응 이상의 물을 공급에 따른 스팀제조에 많은 에너지가 소모된다는 단점을 가지고 있다.

4-1-3. 온도 및 S/C 변화에 따른 H_2 및 CO_2 조성분포

Fig. 7의 (a)는 온도 및 S/C 변화에 따른 수소생성 조성분포를 나타내고 있는데, 온도 및 S/C 증가는 수소의 증가를 나타내고 있다. 그림에서 76% 이상의 수소를 얻기 위하여는 온도와 S/C가 700°C에서 2.7, 750°C에서 2.6, 800°C에서 1.5 이상이 되어야 한다. 이는 온도와 S/C가 서로 상관관계를 가지고 있음을 보이고 있다. 따라서 수소조성 증가를 위한 온도와 S/C 증가 중 상호 열에너지 수지를 계산한 후 조업조건을 선정하여야 한다. 또한 고려 사항은 개질반응 중 생성되는 탄소이다. 이는 반응촉매에 침적되어(carbon deposition) 촉매의 내구성 및 반응성을 저하시키고 있다[5].

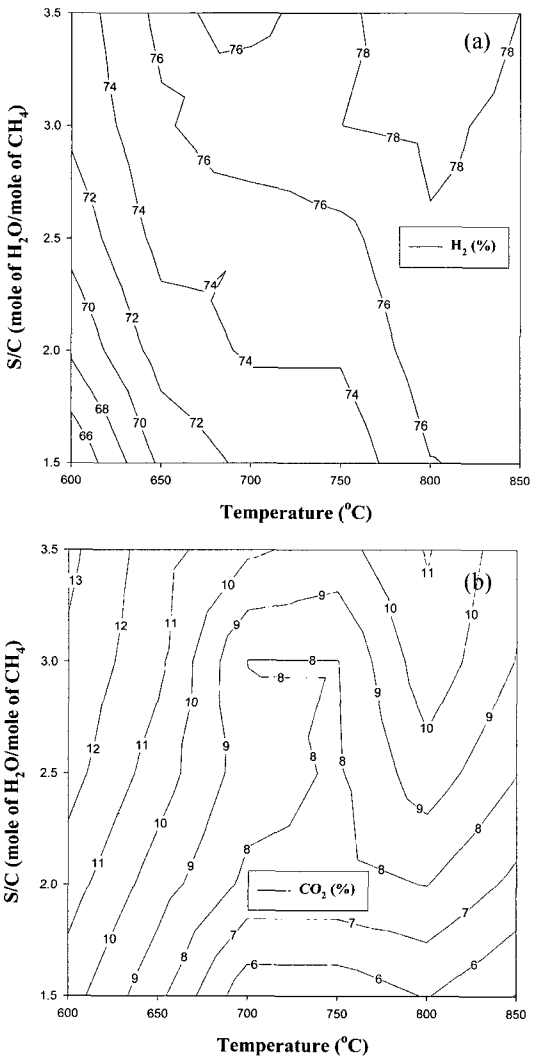

Fig. 7. (a) Isopleths of H_2 composition according to temperature and S/C. (b) Isopleths of CO_2 composition according to temperature and S/C.

Fig. 7의 (b)는 온도 대 S/C에 대한 이산화탄소 조성분포로 온도 600~850°C, S/C 1.5~3.5일 때 6~12%의 이산화탄소 조성이 분포되어 있음을 나타내고 있다.

차후 수증기 개질반응과 이산화탄소 흡착반응이 결합된 탄화공정에서는 수증기 개질 반응시 생성물 중 수소와 이산화탄소 조성은 운전조건을 결정하는 중요한 요소이다. Kyaw 등[8]은 TGA를 이용한 CaO에 대한 CO_2의 흡착실험에서 최대 흡착량은 700~800°C에서 나타내고 있다. 따라서 이와 같은 온도영역, S/C 1.5~3.5에서 수소는 74~78%, 이산화탄소는 6~11%를 나타내고 있다.

4-2. 고압에서 메탄 수증기 개질반응

고압 수증기 개질반응 실험에서는 CaO 흡착제의 흡착성능과 상압실험 결과를 토대로, 온도 700~800°C, S/C 3에서 실험하였다. 또한 압력실험은 석탄이용 무공해 수소발전 중 탄화공정의 조업영역[3][9]을 고려하여 1~30기압에서 수행하였다. 일정한 유량으로 원료를 주입할 때 압력이 증가함에 따라 질량유속이 변하므로, 본 실험에서는 압력이 증가해도 일정한 질량속도를 유지할 수 있도록 압력증가에 따른 주입유량을 조절하였다. 즉, 반응물인 메탄과 물을 일정한 질량유속으로 주입함으로써 촉매와의 질량반응을 일정하게 하였다. 따라서 반응물은 상압에서 운전조건인 GHSV 6,000 hr^{-1}로 주입하였으며, 압력의 증가에 따른 원료 주입유량은 식(9)로 계산하였다.

$$V[ml] \propto \frac{T[^\circ C]}{P[atm]} \tag{9}$$

Fig. 8의 (a)와 (b)는 S/C 3에서 700°C와 800°C시 반응생성물의 조성변화를 나타내고 있다. 압력이 증가함에 따라 수소 및 일산화탄소 조성은 감소하고 있으며, 이산화탄소 조성은 변화폭이 매우 낮으나 미반응 메탄은 급속히 증가하고 있다. 이는 메탄 수증기 개질반응의 주반응인 수성가스 생성반응은 Le Chaterlier 법칙에 의하여 압력이 높을수록 정반응이 지연되기 때문이다.

Fig. 9의 (a)와 (b)는 S/C 3에서 압력 및 온도 변화에 따른 수소 및 이산화탄소 조성분포를 나타내고 있다. 그림에서 S/C 3, 700~800°C, 1~30기압에서 수소조성분포는 60~78%이며, 이산화탄소 조성은 9~11%를 나타내고 있다. 이산화탄소 조성변화는 수소조성보다 변화폭이 낮음을 보이고 있다.

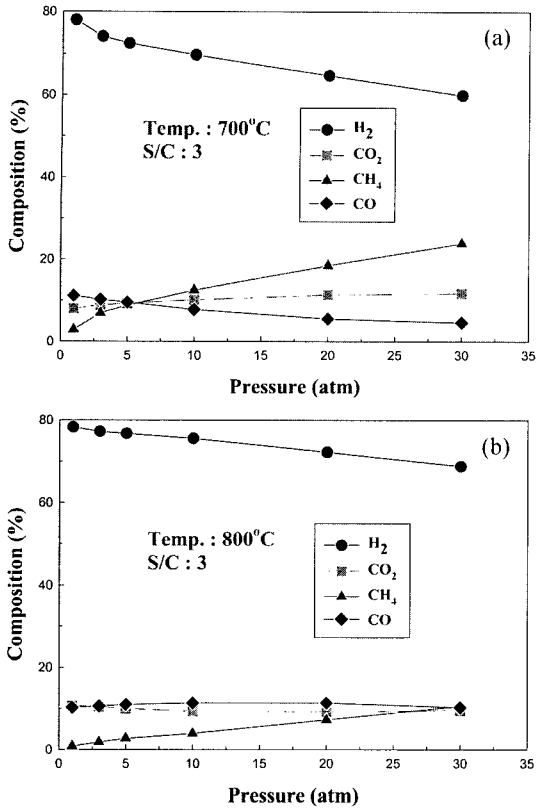

Fig. 8. (a) The composition of the gases produced according to pressure at 700°C and when S/C is 3. (b) The composition of the gases produced according to pressure at 800°C and when S/C is 3.

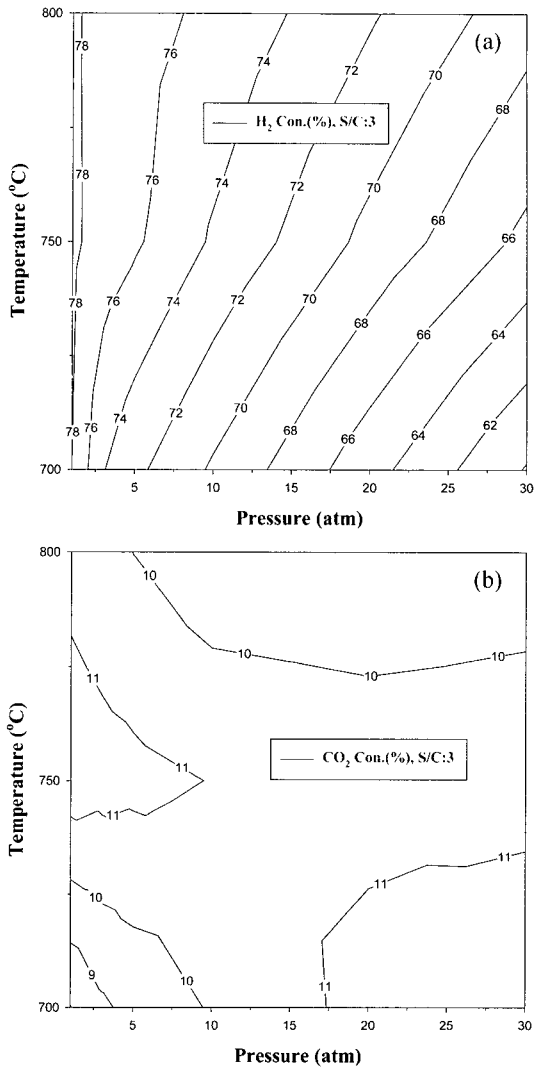

Fig. 9. (a) Isopleths of H_2 composition according to pressure and temperature. (b) Isopleths of CO_2 composition according to pressure and temperature.

이상과 같이 상압 및 고압에서의 메탄 수증기 개질반응을 통하여 탄화공정의 최적 조업조건은 다음과 같은 반응 시스템의 분석을 통하여 설정하여야 한다.

일반적으로 수증기 개질반응은 700~800°C의 고온에서 일어나는 매우 큰 흡열반응으로서 이 반응이 진행되기 위해서는 많은 반응열의 공급이 필요하다. 일반적으로 이 반응열은 공급되는 천연가스의 일부를 태워서 발생하는 열을 이용하는데 공급되는 천연가스의 22%를 연소시킬 때 발생하는 열이 필요한 열량의 이론적 최저치이다. 그러나 실제 시스템에서는 열전달 효율, 열손실 등으로 말미암아 공급되는 천연가스의 41%를 연소시키고 있다[5]. 공정개선을 통하여 연소되는 천연가스의 양을 줄일 수 있다면 이는 수소생산 공정의 열효율을 그만큼 증대시키는 것이 되고 또한 바로 연료전지 발전시스템 전체효율의 향상을 가져오게 된다.

따라서 상용 메탄 수증기 개질공정은 고압에서 운전하고 미반응 메탄은 개질반응의 공정열로 활용하고 있으나, 석탄이용 무공해 수소발전 중 탄화 단위공정에서는 수증기 개질반응에서 생성된 이산화탄소를 CaO 흡착제를 이용하여 분리하고 있으며 분리과정 중 CaO가 이산화탄소와의 흡착과정 중 발생하는 열을 이용하여 공정열 손실을 최소화하고자 하는 것이다. 즉, CaO가 소성과정에서 흡수한 열을 탄화과정(메탄 수증기 개질반응 +CaO 이용 이산화탄소 흡착) 중 수증기 개질반응시 요구되는 반응열로 공급하는 것이다. 이는 미반응 메탄의 활용을 줄일 수 있으므로 대량의 미반응 메탄의 생성은 공정 효율을 저하시킬 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 석탄이용 무공해 수소발전 중 탄화 단위공정에서 메탄 수증기 개질반응 특성을 조사하기 위하여, 연료전지용 소형 상용 촉매인 KATALCO 57-7(φ3.2×3.2 mm)를 이용하여 상압 및 고압에서 개질반응 실험을 수행하여 탄화공정에서 CaO 이용 CO_2 흡착 성능과 연계한 메탄 수증기 개질반응의 최적조업조건을 다음과 같이 구하였다.

1) GHSV에 따른 평형전화율 변화를 조사하기 위하여 700~800°C, S/C 2~3, GHSV 1,000~12,000 hr^{-1}에서 실험한 결과, GHSV 7,000 hr^{-1} 이하에서 일정한 전화율을 얻었다.

2) 상압 메탄 수증기 개질반응에서 GHSV 6,000 hr^{-1}, 700~800°C, S/C 2.5~3에서 실험한 결과, 생성물 중 수소 75~78%, 이산화탄소 8~10%를 얻었다.

3) 고압 메탄 수증기 개질반응에서 700~800°C, S/C 3, 1~30기압에서 실험한 결과, 생성물 중 수소 60~78%, 이산화탄소 9~11%를 얻었다.

사 사

이연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행하는 중점기술개발사업(온실가스저감 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 강윤영: "기후변화협약 및 교토의정서 대응전략 연구", 에너지경제연구원 연구보고서 (2000.12).
2. Bajura, R.A.: "Technological Options to Address Global Climate Change", First National Conference on Carbon Sequestration, USA (2002).
3. Ziock, H.J., Lackner, K.S. and Harrison, D.P.: "Anaerobic Hydrogen Production, Precursor to Zero Emission Coal", LA-UR-00-1850 (2000).
4. 박달근 등: "유동층 수증기 개질에 의한 수소제조", 과학기술부 보고서 (1990).
5. 김장희: "메탄 수증기 개질반응에 관한 연구", 영남대학교 박사학위 논문 (1993).
6. 윤왕래, 김창수, 한명완: "연료전지 심포지움 2000 논문집", SK(주) 대덕기술원 (2000).
7. Twigg, M.V.: "Catalyst Handbook", Wolfe Publishing Ltd. (1989).
8. Kyaw Kyaw, Michito Kanamori, Hitoki Matsuda and Matsuda Hasatani: "Study of Carbonation Reaction of Ca-Mg Oxides for High Temperature Energy Storage and Heat Transformation", J. of Chemical Engineering of Japan, 29(1), 112-118 (1996).
9. Ziock, H.J. and Lackner, K.S.: "Zero Emission Coal", LA-UR-00-3573 (2000).