

# 니켈촉매를 이용한 온도 및 공간속도 변화에 따른 메탄화 반응 특성

김수현\*, 유영돈\*\*, 류재홍, 변창대, 임효준, 김형택

## Methanation with Variation of Temperature and Space Velocity on Ni Catalysts

Syhyun Kim\*, Youngdon Yoo\*\*, Jaehong Ryu, Changdae Byun, Hyojun Lim and Hyungtaek Kim

### Abstract

Syngas from gasification of coal can be converted to SNG(Synthesis Natural Gas) through gas cleaning, water gas shift, CO<sub>2</sub> removal, and methanation. One of the key technologies involved in the production of SNG is the methanation process. In the methanation process, carbon oxide is converted into methane by reaction with hydrogen. Major factors of methanation are hydrogen-carbon oxide ratio, reaction temperature and space velocity. In order to understand the catalytic behavior, temperature programmed surface reaction (TPSR) experiments and reaction in a fixed bed reactor of carbon monoxide have been performed using two commercial catalyst with different Ni contents (Catalyst A, B). In case of catalyst A, CO conversion was over 99% at the temperature range of 350~420°C and CO conversions and CH<sub>4</sub> selectivity were lower at the space condition over 3000 1/h. In case of catalyst B, CO conversion was 100% at the temperature over 370°C and CO conversions and CH<sub>4</sub> selectivity were lower at the space condition over 4700 1/h. Also, conditions to satisfy CH<sub>4</sub> productivity over 500 ml/h.g-cat were over 2000 1/h of space velocity in case of catalyst A and over 2300 1/h of space velocity in case of catalyst B.

### Key words

SNG(Synthesis Natural Gas)(합성천연가스), Methanation(메탄화), Ni catalyst(니켈촉매), Syngas(합성가스), Gasification(가스화)

(접수일 2010. 12. 6, 1차 수정일 2011. 1. 5, 2차 수정일 2011. 1. 17, 게재확정일 2011. 1. 17)

\* 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

■ E-mail : shkim0605@iae.re.kr ■ Tel : (031)219-2678 ■ Fax : (031)216-9125

\*\* 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

■ E-mail : ydnyoo@iae.re.kr ■ Tel : (031)219-2686 ■ Fax : (031)216-9125

## Nomenclature

$F_{CO}^0$  : feed molar flow rate of CO(kmol/h)

$F_{CO}$  : product molar flow rate of CO(kmol/h)

$Y_{H_2}^0$  : mole fraction of H<sub>2</sub> in feed syngas

$Y_i$  : mole fraction of component  $i$

$Y_{CO}^0$  : mole fraction of CO in feed syngas

$Q_{out,d}$  : flow rate produced after reaction(ml/h)

$Y_{CH_4}$  : mole fraction of  $CH_4$   
 $M_{cat}$  : loading weight of catalyst(g)  
 $Q_{in}$  : input flow rate of syngas( $m^3/h$ )  
 $V_{cat}$  : loading volume of catalyst( $m^3$ )

**subscrip**

SNG : Synthesis Natural Gas  
 FEED : Front End Engineering Design  
 GPSP : Great Plains Synfuel Plant  
 EOR : Enhanced Oil Recovery

**1. 서론**

석탄을 연료화 하는 기술 중 하나인 석탄 가스화 기술은 최근 석탄을 활용한 청정하면서도 효율적인 에너지원의 확보를 위한 다양한 접근 방법으로 개발이 이루어지고 있으며, 석탄을 사용한 발전뿐만 아니라 기체 및 액체연료의 확보에 대한 많은 기술 개발 연구가 수행되고 있다. 이러한 기술 중의 하나로 석탄 SNG(Synthetic Natural Gas, 합성천연가스) 제조 기술을 들 수 있는데, 석탄 SNG 제조 기술은 석탄 가스화를 통해 발생된 CO, H<sub>2</sub>가 주성분인 합성가스를 촉매반응을 이용하여 메탄을 합성함으로써 천연가스를 대체할 수 있는 메탄 주성분의 합성 천연가스를 생산하는 기술이다. 석탄 SNG 제조 기술은 1차, 2차 오일파동을 겪으면서 1970년대 후반에서 1980년대 초반까지 미국을 중심으로 기술개발이 시작되었고 bench-scale plant, pilot plant 개발을 통한 연구가 활발히 진행되어 많은 실증 프로젝트들이 계획되었다. 그러나 석유가격 및 천연가스 가격의 안정화에 따른 경제성 문제로 1980년 이후 석탄으로부터 SNG 제조 연구는 거의 진행되지 않고, 당시 계획되었던 실증 프로젝트들도 대부분 취소되었다. 그 중 유일하게 1984년 미국 North Dakota의 Beulah에 Dakota Gasification Company의 Great Plains Synfuels Plant(GPSP)가 건설되었으며, 1984년 이래 지금까지 안정적으로 상용운전이 이루어지고 있다. GPSP는 Lurgi의 고정층 가스화기를 사용하고, 1일 약 15,000~18,000 톤의 갈탄을

사용하여 약 452.8 만 m<sup>3</sup>/d(연간 300일 가동 기준시 97만톤/년에 해당)의 SNG를 생산하고 있으며, 2000 년도부터는 플랜트에서 발생되는 CO<sub>2</sub>를 인근의 EOR로 공급하여 CCS 적용 플랜트의 좋은 사례가 되고 있다<sup>(3)</sup>.

최근 고유가 전망 및 이에 따른 천연가스 가격 상승 전망, 에너지 안보 경쟁, 청정 석탄 기술에 대한 시장기대 등의 요인으로 석탄을 이용한 SNG 제조 프로젝트들이 계획되고 있으며, 미국에서는 상용급 규모의 석탄 SNG 제조 프로젝트가 10여건 진행되고 있다. 현재까지는 대부분 사전타당성 조사, 개념설계, FEED의 단계로 진행중이며, 전형적인 가스화 공정과 메탄합성공정의 조합, 촉매가스화, hydrogasification 등 다양한 방법을 적용한 SNG 제조 공정이 고려되고 있다. 중국에서도 현재 추진중인 석탄 SNG 제조 프로젝트가 10건 정도로 알려져 있고, 총 규모는 연간 200억 Nm<sup>3</sup>의 SNG를 생산하는 것으로 석탄 화학 산업 분야의 투자처가 되고 있다. 중국에서는 내몽고와 신장(Xinjian)지역에 풍부한 석탄 자원을 활용하여 천연가스를 생산하고 이를 바로 공급할 수 있게 되면, 석탄 발전, Coal-to-Petroleum, Coal-to-Olefin에 뒤이은 중요한 전략적 선택이 Coal-to-SNG가 될 것이라고 전망하고 있다<sup>(4)</sup>. 국내에서도 LNG 신규수요 증가에 따른 안정적, 경제적인 공급 대책의 일환으로 매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 석탄을 이용하여 LNG와 유사한 성분의 합성천연가스를 생산, 공급하는 사업의 필요성이 대두되었다. 특히, 제철소, LNG 발전소 등에서 LNG 수요가 많은 포스코에서 연간 50만톤 규모의 SNG 제조 플랜트 건설을 추진중이다.

SNG 합성 반응(메탄화 반응)은 보통 수성가스 전환 공정과 가스 정제 공정을 거친 합성가스를 CH<sub>4</sub>로 전환하는 것으로 석탄을 이용한 SNG 제조 공정에서 가장 핵심 공정이라 할 수 있다. 메탄화 반응은 높은 발열반응으로 주로 니켈 촉매를 사용한다. 석탄을 이용한 SNG 제조 공정에서 가장 핵심 공정인 메탄화 반응은 강한 발열반응이 수반되어 발열을 적절히 제어할 수 있는 열추출장치가 필요하며, 공급되는 합성가스의 조성(H<sub>2</sub>/CO 비), 공급되는 합성가스의 유량과 반응기에 충전된 촉매의 부피와의 관계를 나타낸 공간속도, 반응온도, 반응기의 형식, 촉매의 종류 등 조건에 따라 반응 특성이 달라질 수 있다. 현재까지 상용화된 SNG 합성공정은 단열반응기(Adiabatic reactor)의 조합으로 구성된 공정으로 Lurgi, Davy Process Technology, Haldor Topsøe 등의 기술보유

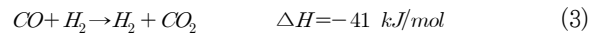
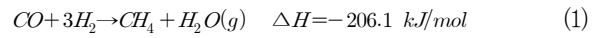
사가 있으며, 공정개발사별로 반응기 개수, 공정구성 방법, 적용촉매 등이 다르다. 또한 SNG 합성공정은 단일반응기의 조합이외에 등온반응기(Isothermal reactor)와 단일반응기의 조합, 유동층 반응기 등이 적용될 수 있다.

SNG 공정을 설계하기 위해서는 반응조건에 따른 메탄화 반응 특성을 파악하는 것이 중요한데, 본 연구에서는 반응 조건에 따른 SNG 합성반응(메탄화 반응)의 특성을 파악하기 위하여 Lab-scale 규모의 고정층 반응기를 이용하여 국내에서 확보 가능한 Ni 함량이 다른 2종류의 상용 촉매를 대상으로 반응 온도 및 공간속도 변화에 따른 CO 전환율(CO conversion), CH<sub>4</sub> 선택도(CH<sub>4</sub> selectivity), CH<sub>4</sub> 생산성(CH<sub>4</sub> productivity) 변화를 파악하였다. 또한 SNG 합성반응(메탄화 반응)에 대하여 상용 공정 해석 프로그램(ASPEN PLUS)을 이용하여 단일반응기에서 평형모델을 적용하였을 경우의 메탄화 반응 특성을 계산하였으며, 메탄화 반응의 실험결과와 평형반응에 의한 메탄화 반응 해석 결과와의 비교를 수행하였다.

## 2. 주요 반응 특성 및 이론

석탄을 이용하여 SNG를 제조하는 공정 중 핵심 공정 중의 하나인 메탄화 공정은 수성가스 전환공정과 가스정제 공정을 거친 합성가스를 CH<sub>4</sub>로 전환하는 최종 공정으로 높은 발열반응이며, 촉매의 종류에 따라 초기 활성 온도와 CO 전환율, CH<sub>4</sub> 선택도 등이 다르다. 메탄화 반응에 대한 촉매의 활성도는 Ni, Ru, Pd, Co Fe, Mo, Pt, Rh등의 순으로 높은 것으로 알려져 있고<sup>(6)</sup>, 상용공정에서는 대부분 니켈촉매를 사용한다. 현재 판매되거나 생산되고 있는 상용메탄화 촉매의 니켈 함량은 제조사와 모델별로 차이가 있으며, 보통 10~45% 범위이다. 이전의 연구결과에 따르면 지지체로 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 사용한 메탄화 촉매에서 Ni 함량이 1.8~15.0 wt.%로 변화함에 따라 H<sub>2</sub>와 CO의 흡착량이 증가하고 따라서 CH<sub>4</sub>의 생산량이 증가하는 것으로 나타났다<sup>(14)</sup>.

메탄화 공정에서 일어나는 주요 반응식은 다음의 식 (1)~(3)<sup>(13)</sup>과 같으며, 메탄화 반응은 공급되는 합성가스의 조성(H<sub>2</sub>/CO 비), 공간속도(SV, 공급되는 합성가스의 유량과 반응기에 충전된 촉매의 부피와의 관계를 나타냄), 반응온도, 반응압력 등의 조건에 따라 반응 특성이 달라질 수 있다.



메탄화 반응은 식 (1)~(3)에 나타난 바와 같이 강한 발열반응으로 메탄화 반응의 진행으로 반응기의 온도가 급격히 상승하게 되고, 온도의 상승은 메탄화 반응 효율 저하 및 촉매 비활성화 촉진을 야기시키게 된다. 따라서, 메탄화 반응이 진행됨에 따른 급격한 온도 증가를 방지하기 위하여 여러 가지 다양한 방법을 적용한 반응기 설계 및 운전이 제시되고 있다. 메탄화 공정에서 SNG의 요구조건을 만족하기 위한 전환율을 얻기 위해서 단일 고정층 반응기를 사용하는 경우 3~5개의 반응기를 직렬로 연계하여 순차적으로 반응이 진행되도록 구성하는 경우가 일반적이다. 이 경우는 반응기의 급격한 온도 상승을 방지하기 위하여 메탄화 반응이 진행된 이후의 가스 중 일부를 재순환 하거나 메탄화 반응기로 유입되는 합성가스를 여러개의 반응기로 나누어 공급하는 가스 분배 방법을 사용한다. 또한, 이러한 운전상의 방법 이외에도 고온에서의 활성과 내구성을 유지할 수 있는 촉매를 개발하여 메탄화 반응으로 인해 상승되는 반응온도에 견딜수 있도록 하는 방법이 제시되고 있다. 즉, 단일 반응기의 경우 메탄화 반응의 효율을 높이기 위하여 반응기의 개수, 메탄화 반응기로 유입되는 온도, 재순환 비율, 촉매 개선 등의 방법을 적용 할 수 있다. 메탄화 반응은 온도가 낮을수록 압력이 높을수록 잘 일어나는 반응특성을 가지고 있기 때문에 단일반응기의 조합 이외에 강제적으로 메탄화 반응에서 발생하는 열을 추출하여 메탄화 반응의 온도를 제어하는 등온반응기(Isothermal Reactor)를 적용할 수도 있다. 메탄화 반응의 성능을 좌우 하는 요인으로는 반응기의 온도, 공간속도(Space velocity), H<sub>2</sub>/CO 공급비(H<sub>2</sub>/CO ratio), 반응기의 압력 등이며, 메탄화 반응의 평가는 주로 CO 전환율(CO conversion), CH<sub>4</sub> 선택도(CH<sub>4</sub> selectivity), CH<sub>4</sub> 생산성(CH<sub>4</sub> productivity)을 이용한다. 본 연구에서 적용한 메탄화 반응의 주요 변수 및 성능평가 인자에 대한 정의는 다음과 같다.

$$H_2/CO \text{ ratio} = \frac{Y_{H_2}^0}{Y_{CO}^0}$$

$$SV(\text{Space Velocity})(1/h) = \frac{Q_{in}}{V_{cat}}$$

$$CO\ conversion = \frac{F_{CO}^0 - F_{CO}}{F_{CO}^0} \times 100$$

$$CH_4\ selectivity = \frac{\text{moles } CH_4\ \text{produced}}{\text{total moles of } CO\ \text{converted}} \\ = \frac{Y_{CH_4}}{Y_{CH_4} + Y_{CO_2}} \times 100$$

$$CH_4\ productivity = \frac{Q_{out,d} \times Y_{CH_4}}{M_{out}}$$

### 3. 실험조건

본 연구에서는 석탄으로부터 가스화 반응을 통해 생성되는 합성가스를 이용한 SNG 제조공정 중 핵심 공정인 SNG 합성 공정의 주요 반응인 메탄화 반응의 특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. 메탄화 반응 특성 실험은 니켈의 함량이 다른 2가지 종류(촉매 A, 촉매 B)의 상용촉매를 사용하였으며, 반응온도 변화, 공간속도 변화에 따른 CO 전환율, CH<sub>4</sub> 선택도, CH<sub>4</sub> 생산성을 평가하였다. 반응특성을 파악하기 위한 실험장치는 2가지를 사용하였는데, 2가지 장치 모두 고정층 반응기로서 장치 1은 TPSR(Temperature Programmed Surface Reaction) 분석장비로 온도를 프로그램하여 촉매의 반응 특성을 파악할 수 있는 장치이고 장치 2는 자체 제작한 고정층 반응기로 상압과 가압조건에서 사용가능한 장치이다. 장치 1과 장치 2를 구분하여 실험을 한 이유는 장치 1은 가압조건에서는 실험이 불가능하고, 최대 공급가능한 가스 유량이 70ml/min로 공간속도 변화를 충분히 주면서 실험을 하기에는 유량의 한계가 있다. TPSR 분석 장비의 이러한 제약을 해결하기 위하여 장치 2는 상압뿐만 아니라 가압조건에서도 실험이 가능하도록 구성하였으며, 공급가능한 합성가스 유량도 최대 200 ml/min로 공간속도 변화에 대해서도 넓은 범위에서 실험이 가능하도록 제작하였다. 촉매 A는 장치 1과 장치 2에서, 촉매 B는 장치 2에서 실험을 수행하였으며, 촉매 A와 촉매 B는 국내에서 확보가능한 상용촉매로 촉매 A의 니켈함량은 35%, 촉매 B의 니켈함량은 43%로 촉매 A의 니켈함량이 촉매 B에 비하여 약 8% 정도 낮다. 장치 1을 이용한 실험에서는 촉매 A를 대상으로 반응온도 350℃, 공간속도 720 1/h 조건에서 H<sub>2</sub>/CO 비를 1.5에서 3.5까지 변경하였을 경우 생성되는 가스의 조성을 분석하였고, 이를 바탕으로 CO 전환율과 CH<sub>4</sub>

Table 1. 메탄화 반응 실험장치 개요 및 실험조건

구분	사항 및 조건	
장치 1	장치사양	상압 최대 70ml/min 반응기 1개로 구성
	사용촉매	상용니켈촉매(촉매 A)
	반응온도	350℃
	합성가스 유입조건(H <sub>2</sub> /CO 비)	1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5
	공간속도 (SV)	720 (1/h)
장치 2	장치사양	상압, 가압 최대 200ml/min 반응기 3개까지 직렬 연결가능
	사용촉매	상용 니켈 촉매(촉매 A, 촉매 B)
	반응온도	250~425 ℃
	합성가스 유입조건(H <sub>2</sub> /CO 비)	3.0
	공간속도(SV)	650~6,500(1/h)

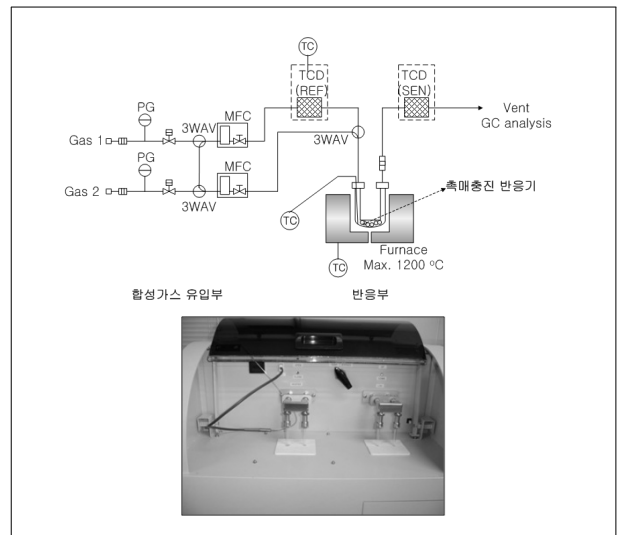


Fig. 1 장치 1 : TPSR 메탄화 반응 실험 장치

선택도를 계산하였다. 장치 2를 이용한 실험에서는 촉매 A와 촉매 B를 대상으로 H<sub>2</sub>/CO 비 3.0 조건에서 반응온도와 공간속도 변화에 따른 합성가스 조성을 분석하고, 이를 바탕으로 CO 전환율과, CH<sub>4</sub> 선택도, CH<sub>4</sub> 생산성을 계산하였다. 장치 1과 장치 2의 개요 및 메탄화 반응 실험조건을 Table 1에 각 장치의 사진을 Fig. 1, Fig. 2에 나타내었다. 메탄화반응에서 생성되는 가스의 조성은 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 분석하였다.

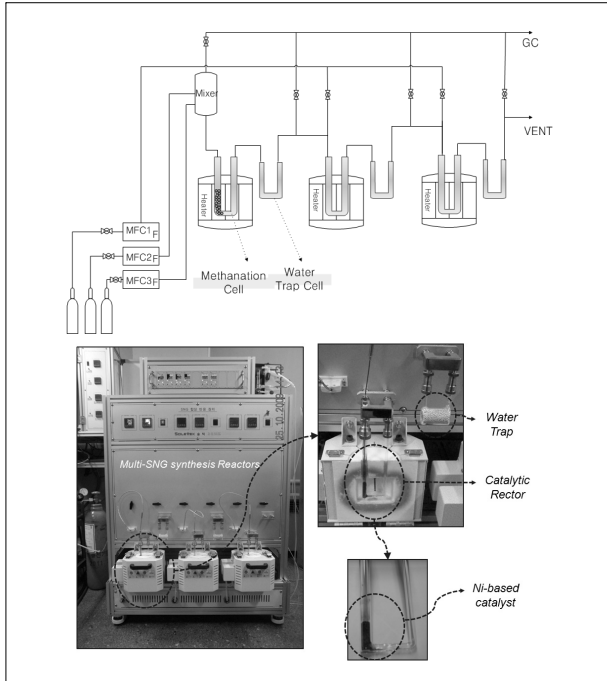


Fig. 2 장치 2 : 자체제작 고정층 메탄화 실험 장치

#### 4. 실험 결과

장치 1을 이용한 메탄화 반응 실험결과를 Fig. 3~Fig. 8에 나타내었다.  $H_2/CO$  비 변화에 따른 메탄화 반응 후의 가스 조성을 살펴보면, CO의 경우는 대부분  $CH_4$  또는  $CO_2$ 로 전환되어  $H_2/CO$  비의 변화에 따라 큰 차이가 없었지만,  $H_2$ 는  $H_2/CO$  비가 낮을수록  $CO_2$ 는  $H_2/CO$  비가 높을수록 농도가 낮아 반대의 경향을 나타내었다. 또한  $CH_4$ 의 경우는  $H_2/CO$  비가 증가함에 따라 농도가 증가하여  $H_2/CO$  비가 3.0일 때

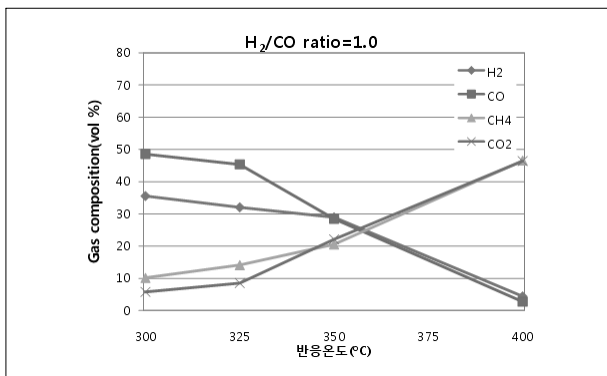


Fig. 3 온도에 따른 메탄화 반응 특성( $H_2/CO$  비=1.0, 장치1, 촉매 A)

최대로 나타났다. CO 전환율의 경우는 메탄화 반응기로 유입되는  $H_2/CO$  비가 높을수록 전환율이 높아지며, 반응온도 325°C, 유입되는 합성가스의  $H_2/CO$  비가 2.0 이상인 경우에는 CO 전환율이 90% 이상 나타났다.  $CH_4$  선택도의 경우에는 유입되는 합성가스의  $H_2/CO$ 비가 2.5 이상의 조건에서 90% 이상으로 나타났다. 즉, 유입합성가스의 비가 메탄합성 반응

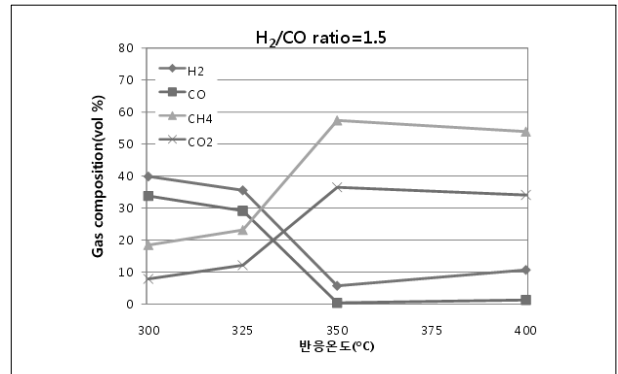


Fig. 4 온도에 따른 메탄화 반응 특성( $H_2/CO$  비=1.5, 장치1, 촉매 A)

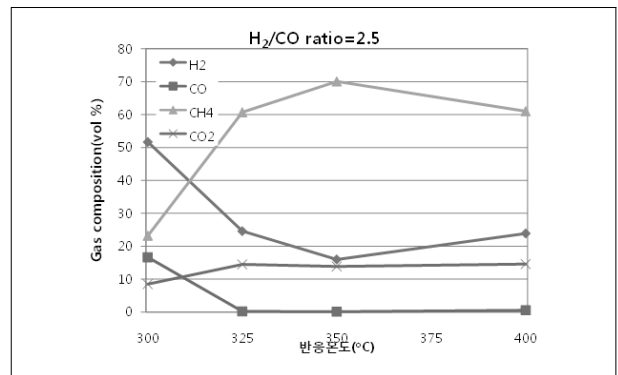


Fig. 5 온도에 따른 메탄화 반응 특성( $H_2/CO$  비=2.5, 장치1, 촉매 A)

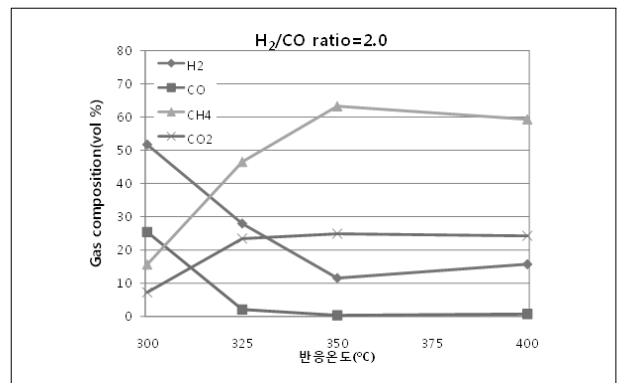


Fig. 6 온도에 따른 메탄화 반응 특성( $H_2/CO$  비=2.0, 장치1, 촉매 A)

식에서 요구되는 비보다 낮을 경우 동일한 반응온도에서 CO 전환율이 떨어짐을 알 수 있다. Fig. 9~Fig. 14는 Fig. 3~Fig. 8의 결과를 이용하여 반응온도와 H<sub>2</sub>/CO 비에 대한 CO,

CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 농도와 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도를 contour 로 나타낸 것으로 H<sub>2</sub>/CO 비와 온도변화에 따른 메탄화 반응 후의 가스농도와 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도를 확인할 수 있으며, Contour 형태로 표현함으로써 SNG를 생산하는 관점에서 H<sub>2</sub>/CO 비와 온도변수를 동시에 고려하였을 경우의 각 결과들을 살펴봄으로써 적절한 반응조건을 선택하기 위한 자료로 활용할 수 있다.

Fig. 15~Fig. 18은 장치 2를 사용한 메탄화 반응 실험결과를 나타낸 것으로 Fig. 15, Fig. 16은 촉매 A와 촉매 B에 각

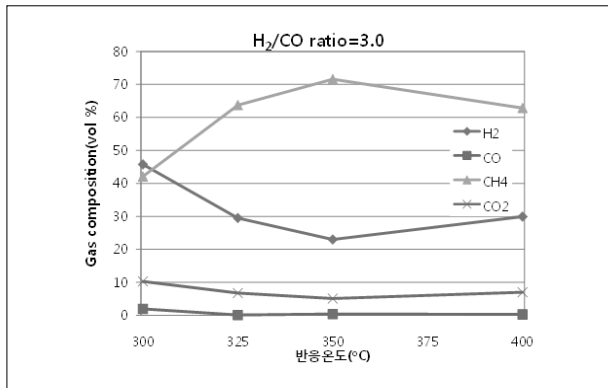


Fig. 7 온도에 따른 메탄화 반응 특성(H<sub>2</sub>/CO 비=3.0, 장치1, 촉매 A)

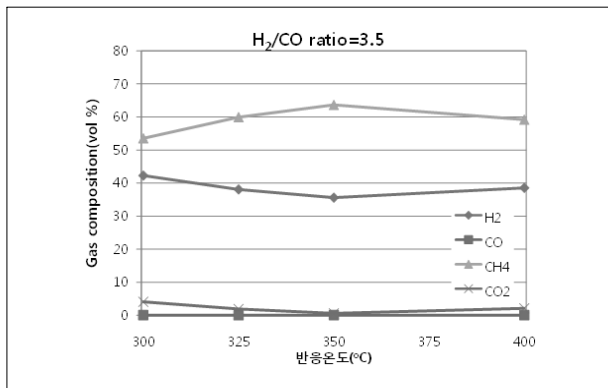


Fig. 8 온도에 따른 메탄화 반응 특성(H<sub>2</sub>/CO 비=3.5, 장치1, 촉매 A)

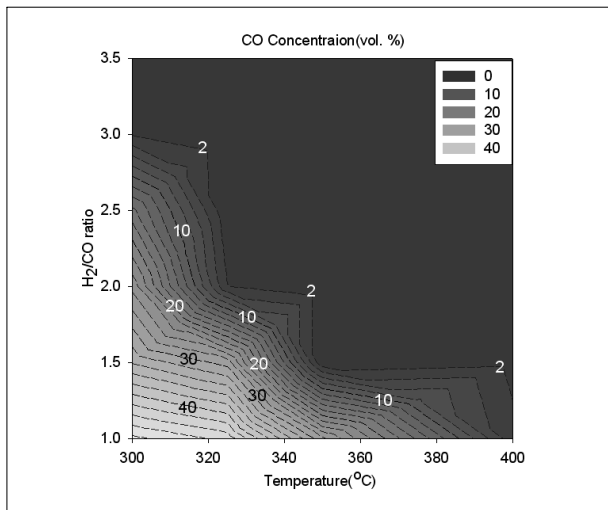


Fig. 9 온도, H<sub>2</sub>/CO 비변화에 따른 CO 농도(장치 1, 촉매 A)

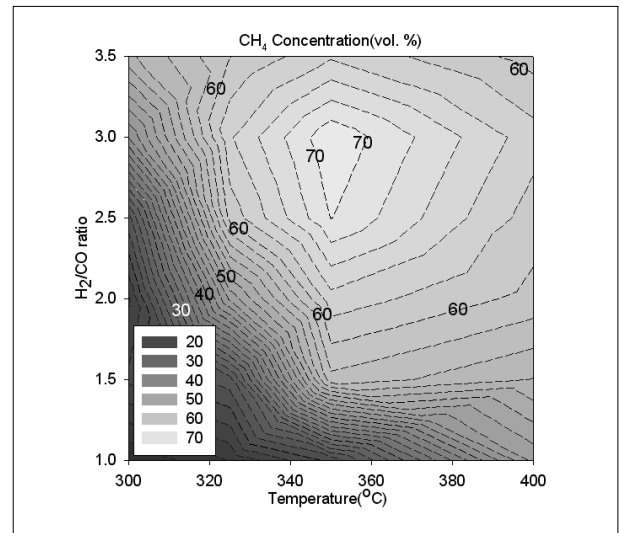


Fig. 10 온도, H<sub>2</sub>/CO 비변화에 따른 CH<sub>4</sub> 농도(장치 1, 촉매 A)

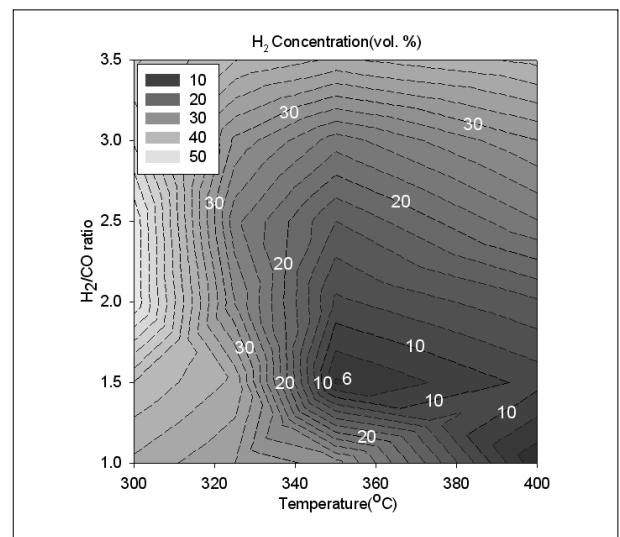


Fig. 11 온도, H<sub>2</sub>/CO 비변화에 따른 H<sub>2</sub> 농도(장치 1, 촉매 A)

각에 대한 온도변화에 따른 메탄화 반응 실험 결과( $H_2/CO$  비=3.0, 촉매 A 공간속도=2,021 1/h, 촉매 B 공간속도=1,754 1/h)이고, Fig. 17, Fig. 18은 촉매 A와 촉매 B 각각에 대한 공간속도 변화( $H_2/CO$  비=3.0, 반응온도=350°C)에 따른 메탄화 반응 실험 결과이다. 온도변화에 따른 메탄화 반응 특성 결과 촉매 A의 경우 350~420°C 범위에서 CO 전환율은 99.99% 이상이었고,  $CH_4$  선택도는 91.04~93.76%,  $CH_4$  생산성은 503~525ml/g·h를 나타내었다. 촉매 B의 경우는 240~420°C 범위에서 실험을 수행하였으며, 300°C 이상에서 촉매 활성을

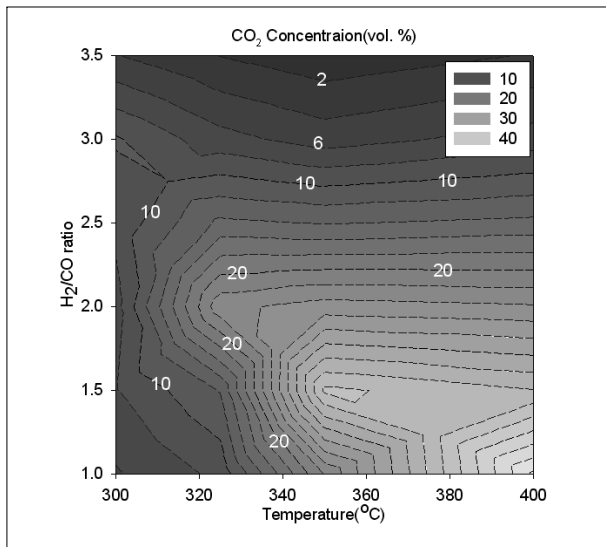


Fig. 12 온도,  $H_2/CO$  비변화에 따른  $CO_2$  농도(장치 1, 촉매 A)

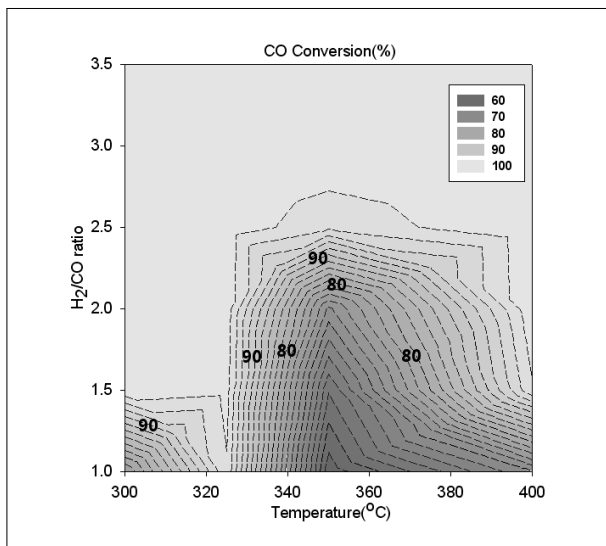


Fig. 13 온도,  $H_2/CO$  비변화에 따른 CO 전환율(장치 1, 촉매 A)

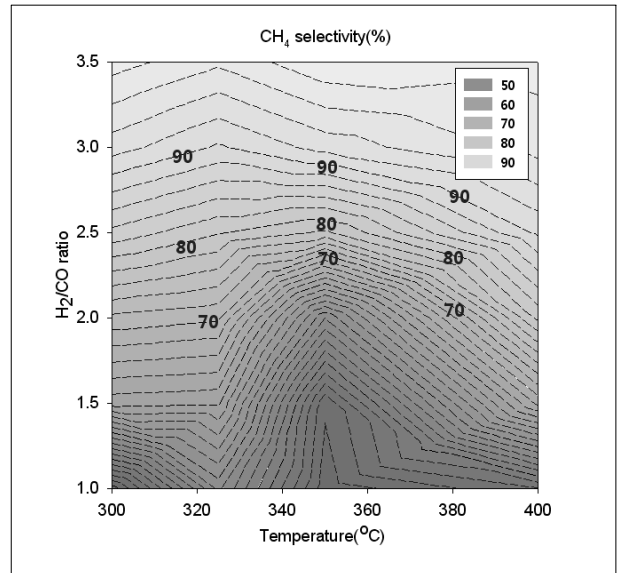


Fig. 14 온도,  $H_2/CO$  비변화에 따른  $CH_4$  선택도(장치 1, 촉매 A)

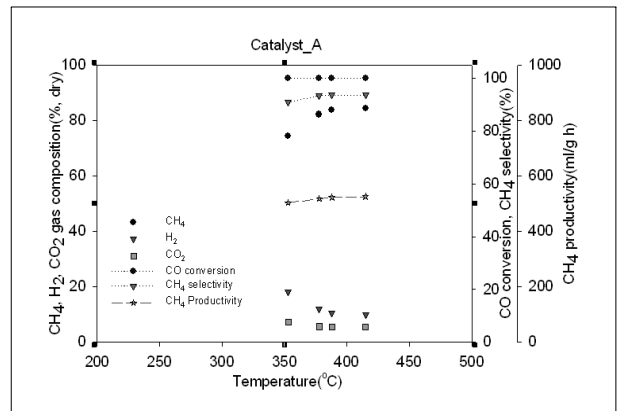


Fig. 15 온도에 따른 메탄화 반응 특성(장치 2, 촉매 A)

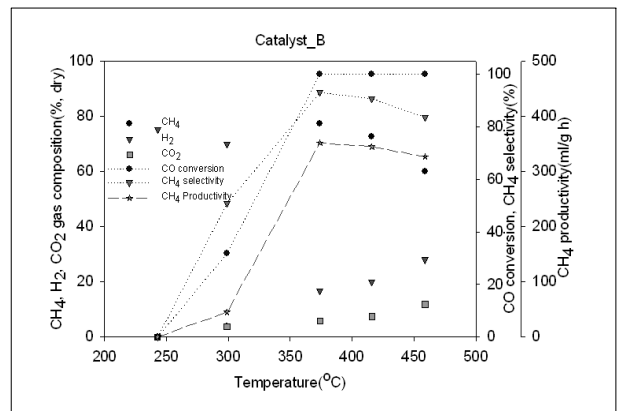


Fig. 16 온도에 따른 메탄화 반응 특성(장치 2, 촉매 B)

보이는 것으로 나타났으며, 370°C 이상에서 CO 전환율 100%, CH<sub>4</sub> 선택도 90.75~93.11%, CH<sub>4</sub> 생산성은 345~352 ml/g·h 로 나타났다. 즉, 촉매 B의 경우 적절한 활성을 유지하면서 정상상태의 메탄화 반응 조건에 도달하기 위해서는 350°C 이상을 유지해야 할 것으로 판단된다. 공간속도 변화에 따른 메탄화 반응 특성 결과 촉매 A의 경우 643~3997 1/h 범위에서 실험하였으며, CH<sub>4</sub> 농도 78.8~84.9%, H<sub>2</sub> 9.49~14.55%, CO<sub>2</sub> 5.21~6.51% 로 나타났고, 공간속도 3,000 1/h 이상의 조건에서는 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도가 낮아지는 것으로 파악되었다. 촉매 B의 경우 2356~6536 1/h 범위에서 실험하였고, CH<sub>4</sub> 농도 72.21~80.63%, H<sub>2</sub> 16.12~21.89%, CO<sub>2</sub> 2.89~5.9% 로 나타났고, 4,700 1/h 이상의 조건에서 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도가 낮아지는 것으로 나타났다. 촉매 A의 경우 공간속도 2,000 1/h 이상에서, 촉매 B의 경우 공간속도 2300 1/h 이상에서 CH<sub>4</sub> 생산성은 500ml/g·h 이상을 만족하는 것으로

나타났다. 또한, 촉매 A(Ni 함량 35%)와 촉매 B(Ni 함량 43%)에 대하여 동일한 조건(SV=3,000 1/h, 반응온도=400°C)에 대한 CO 전환율, CH<sub>4</sub> 선택도를 비교한 결과, 촉매 A의 경우 CO 전환율 99.84%, CH<sub>4</sub> 선택도 92.85%였고, 촉매 B의 경우 CO 전환율 100%, CH<sub>4</sub> 선택도 96.3%로 Ni 함량이 많은 촉매 B의 경우가 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도가 다소 높은 것으로 나타났다.

또한, 석탄으로부터 가스화 반응을 통해 생성되는 합성가스를 이용한 SNG 제조공정 중 핵심 공정이라고 할 수 있는 SNG 합성반응(메탄화 반응)에 대하여 상용 공정 해석 프로그램(ASPEN PLUS)을 이용하여 단일반응기에서 평형모델을 적용하였을 경우의 메탄화 반응 특성을 계산하였으며, 계산 결과를 실험결과와 비교하였다. 메탄화 반응 해석 조건은 Table 2에 나타내었다.

SNG 합성반응(메탄화 반응)에 대한 단일반응기에서의 평형모델 적용 계산결과와 장치 1을 이용한 촉매 A의 메탄화 반응 실험결과와 비교한 그림을 Fig. 19에 나타내었다. 350°C미만의 조건에서는 실험결과와 해석결과에 차이가 많이 있으나 350°C 이상의 구간에서는 실험결과와 해석결과가 거의 일치하였다. 이는 350°C 이상의 온도에서는 메탄화 반응 특성이 평형반응에 가까워짐을 의미하는 것으로, 350°C 이상의 구간에 대해서는 평형모델을 적용한 계산결과로부터 메탄화 반응 특성의 해석이 가능함을 의미한다. 또한 압력에 대한 메탄화 반응의 영향을 파악하기 위하여 1~50 기압까지 반응기의 압력을 변경하였을 경우 생성되는 CH<sub>4</sub> 농도 변화를 살펴보고 있으며, Fig. 20에 나타낸바와 같이 압력이 증가할수록 CH<sub>4</sub> 농도는 증가하였으나 20 기압이상에서는 증가폭이 미미하였다. 즉, CH<sub>4</sub>의 생성농도를 증가시키기 위해서는 반응압력을 높

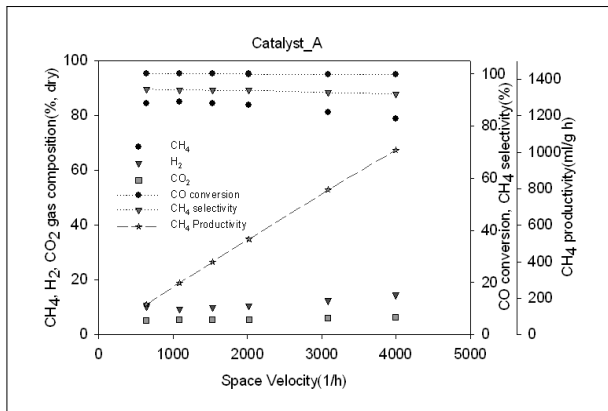


Fig. 17 공간속도에 따른 메탄화 반응 특성(장치 2, 촉매 A)

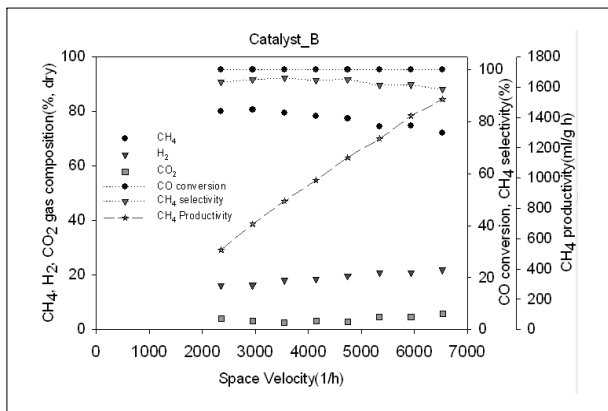


Fig. 18 공간속도에 따른 메탄화 반응 특성(장치 2, 촉매 A)

Table 2. 메탄화 반응 해석 조건

구분		조건
메탄화 반응기 온도		300 ~ 400°C(25°C 간격)
H <sub>2</sub> /CO 비		3.0
유량(Nm <sup>3</sup> /h)		1
해석 방법	Reactor Condition	Phase & Chemical Equilibrium
	Property Method	Ideal
적용 반응식		$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$



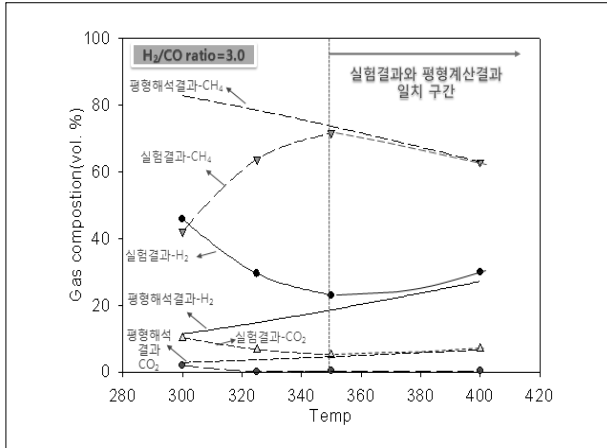


Fig. 19 실험결과(장치 1, 촉매 A)와 평형계산 결과 비교(H<sub>2</sub>/CO 비=3.0)

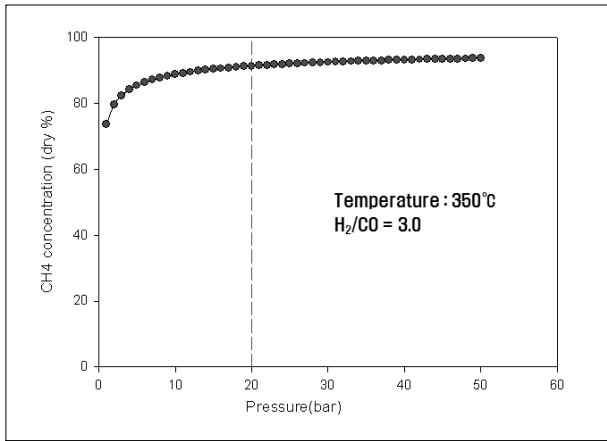


Fig. 20 압력변화에 따른 메탄화 반응 특성 해석 결과(CH<sub>4</sub> 농도)

이는 것이 효과적이거나, CH<sub>4</sub> 농도는 20기압 이상의 조건에서 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다.

### 5. 결론

본 연구에서는 SNG 제조를 위한 핵심 반응 중의 하나인 메탄화 반응 특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. 메탄화 반응은 니켈 촉매를 주로 사용하며 본 연구에서도 니켈함량이 다른 상용 메탄화 촉매 2종을 대상으로 실험을 수행하였다. 메탄화 반응 특성을 파악하기 위하여 2가지 종류의 고정층 형식의 장치를 사용하였으며, 장치 1에서는 촉매 A의 반응 특성을, 장치 2에서는 촉매 A와 촉매 B에 대한 반응 특

성을 살펴보았다. 메탄화 반응 특성은 H<sub>2</sub>/CO 비, 반응온도, 공간속도 변화에 따른 CO 전환율, CH<sub>4</sub> 선택도, CH<sub>4</sub> 생산성을 평가하였다. H<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>/CO 비가 낮을수록 CO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>/CO 비가 높을수록 농도가 낮았으며, CH<sub>4</sub>의 경우는 H<sub>2</sub>/CO 비가 증가함에 따라 농도가 증가하여 H<sub>2</sub>/CO 비가 3.0일 때 최대 나타났다. 즉, 유입합성가스의 비가 메탄합성 반응식에서 요구되는 비보다 현저히 낮을 경우 동일한 반응온도에서 CO 전환율이 떨어짐을 알 수 있다. 공간속도의 변화에 대한 실험결과 촉매 A의 경우 643~3997 1/h 범위에서 실험하였으며, CH<sub>4</sub> 농도 78.8~84.9%, H<sub>2</sub> 9.49~14.55%, CO<sub>2</sub> 5.21~6.51%로 나타났고, 공간속도 3,000 1/h 이상의 조건에서는 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도가 낮아지는 것으로 파악되었다. 촉매 B의 경우 2356~6536 1/h 범위에서 실험하였고, CH<sub>4</sub> 농도 72.21~80.63%, H<sub>2</sub> 16.12~21.89%, CO<sub>2</sub> 2.89~5.9%였으며, 4,700 1/h 이상의 조건에서 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도가 낮아지는 것으로 나타났다. 즉, 촉매 A는 공간속도가 3000 1/h 이상이 되면 전환율이 낮아지므로 전환율이 낮아지는 것을 방지하기 위해서는 3000 1/h이하의 공간속도를 유지해야 한다. 반면, 촉매 B의 경우는 공간속도 4700 1/h까지의 조건에서는 전환율이 유지되므로, 필요한 촉매의 충전 부피를 촉매 A보다 낮출 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 동일한 조건에서 Ni 함량이 높은 촉매 B가 촉매 A보다 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도가 다소 높은 것으로 나타났다.

메탄화 반응에 대한 단일반응기에서의 평형모델 적용 계산결과와 장치 1을 이용한 촉매 A의 메탄화 반응 실험결과를 비교한 결과 350°C이상의 구간에서는 실험결과와 해석결과가 거의 일치하여, 350°C 이상의 온도에서는 메탄화 반응이 평형반응에 가까워짐을 알 수 있었다. 즉, 상용공정에서의 메탄화 반응은 보통 350°C 이상의 구간에서 이루어지므로 상용공정에 대한 설계과정에서는 평형반응에 의한 계산결과를 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 압력에 대한 계산결과 CH<sub>4</sub>의 생성농도를 증가시키기 위해서는 반응압력을 높이는 것이 효과적이거나 20기압 이상의 조건에서 큰 변화가 없으므로, 메탄화 공정의 운전 압력은 20기압 정도면 충분할 것으로 판단된다. 메탄화 반응은 여러 가지 반응이 상호 복합적으로 일어나지만, 해석결과와 실험결과를 살펴보면 온도가 낮을수록 메탄으로의 전환율이 높아지지만, 촉매의 특성에 따라 활성시작 온도가 다르므로 촉매의 활성을 유지하면서도 낮은 온도

에서 반응이 진행 되도록 하는 것이 가장 관건일 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2009T100100674)으로 수행되었습니다.

## References

- [1] A.E.COVER 외 : "Review of Selected Shift and Methanation Process for SNG Production", Kellogg Rust Synguels, INC.(1985).
- [2] Haldor Topsoe : "From Coal to Subsititute Natural Gas using TREMP", Haldor Topsoe.
- [3] DOE : "Practical experience gained during the first twenty years of operation of the Great Plains Gasification Plant and implication for future projects", DOE(2006).
- [4] <http://www.cecic-consulting.com.cn/english/news.asp?keyno=92&pageno=1>
- [5] C.R.Davis, et. al. Methanation plant design for HTGR Process heat, GE, 1981.
- [6] W.L.Lom and A.F.Willaims : "Substitute Natural Gas : Manufacture and properties", John Wiley & Sons(1976).
- [7] 김수현 외 : "석탄으로부터 대체천연가스(SNG)를 제조하기 위한 합성가스의 메탄화 반응 특성 분석", 한국에너지공학회 추계학술발표회(2008).
- [8] Suhyun Kim et al : "Methanation of Syngas on Ni-based catalyst for the development of SNG(Substitute Natural Gas) Process from coal", pp. 415-420, 1st ASCON(2008).
- [9] Shaik A. Qader, Natural Gas Substitutes from Coal and Oil, 1985.
- [10] W. L. Lom ; A. F. Williams, Substitute Natural Gas (Manufacture and Properties), 1976.
- [11] 김수현; 유영돈 외, 석탄차로부터 대체천연가스(SNG)를 얻기 위한 가스화 및 메탄화 반응 특성, 신재생에너지학회 춘계 학술 발표회, 2008.
- [12] 김수현, 유영돈, 서민혜, 김형택, "석탄 이용 SNG 제조 공정 설계를 위한 단일 고정층 반응기에서의 CO 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도 특성", 에너지공학회 2009년 춘계 학술발표회.
- [13] Kayvan. et al. "Modeling and simulation of methanation catalytic reactor in ammonia unit", Petroluem & Coal, 2007.
- [14] Keith B. KESTER. et.al. "Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Effects of nickel loading", Applied catalysis, 22(1986).

**김수현**



1999년 아주대학교 환경공학과 공학사  
2001년 아주대학교 에너지공학과 공학석사  
2006년 아주대학교 에너지공학과 박사수료

현재 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 선임연구원  
(E-mail : shkim0605@iae.re.kr)

**유영돈**



1986년 경희대학교 기계공학 학사  
1988년 한국과학기술원 기계공학 공학석사  
1994년 한국과학기술원 기계공학 공학박사

현재 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 연구위원보  
(E-mail : ydnyoo@iae.re.kr)

**류재홍**



1999년 순천향대학교 화학공학과 공학사  
2001년 고려대학교 화학공학과 공학석사  
2008년 고려대학교 화공생명공학과 공학박사

현재 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 선임연구원  
(E-mail : jhryu@iae.re.kr)

**변창대**



1983년 영남대학교 화학공학 공학사

현재 포스코 에너지사업실 석탄가스화사업추진반 추진반장  
(E-mail : changdae@posco.com)

**임호준**



1997년 한양대학교 기계공학과 공학사  
1999년 한양대학교 기계공학과 공학 석사

현재 포스코 에너지사업실 석탄가스화사업추진반 총괄직  
(E-mail : batsuu@posco.com)

**김형택**



1976년 연세대학교 화학과 이학사  
1978년 연세대학교 물리화학과 이학석사  
1983년 미국펜실바니아 주립대학교 연료공학  
공학석사  
1985년 미국펜실바니아 주립대학교 연료공학  
공학박사

현재 아주대 에너지시스템학부 교수  
(E-mail : htkim@ajou.ac.kr)