

매립지가스(LFG)로부터 합성가스 제조를 위한 개질반응 연구

조옥상^{1†} · 윤중섭¹ · 박성규² · 모용기³ · 백영순³

¹수원대학교 환경에너지공학과, ²(주)케이에프, ³한국가스공사 연구개발원

A Study on Reforming Reaction for Preparation of Synthesis Gas from Land-Fill Gas

WOOKSANG CHO^{1†}, JUNGSUP YOON¹, SUNGGYU PARK², YONGKI MO³, YOUNGSOON BAEK³

¹Department of Environment and Energy, the University of Suwon, Geonggi-do, Korea

²KF CO.,LTD.

³Korea Gas Corporation R&D Division, Incheon, Korea

Abstract >> LFG (Land-Fill Gas) includes components of CH₄, CO₂, O₂, N₂, and water. The preparation of synthesis gas from LFG as a DME (Dimethyl Ether) feedstock was studied by methane reforming of CO₂, O₂ and steam over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ catalyst. Our experiments were performed to investigate the effects of methane conversion and syngas ratio on the amount of LFG components over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ catalyst. Results were obtained through the activity reaction experiments at the temperature of 900°C and GHSV of 4,000. The results were as following; it has generally shown that methane conversion rate increased with the increase of oxygen and carbon dioxide amounts. Highly methane conversion of 92~93% and syngas ratio of approximately 1.0 were obtained in the feed of gas composition flow-rate of 243ml/min of CH₄, 241ml/min of CO₂, 195ml/min of O₂, 48ml/min of N₂, and 360ml/min of water, respectively, under reactor pressure of 15 bar for 50 hrs of reaction time. Also, it was shown that catalyst deactivation by coke formation was reduced by excessively adding oxygen and steam as an oxidizer of the methane reforming.

Key words : Methane reforming(메탄 개질반응), CO₂ Dry Reforming, DME Synthesis(DME 합성), Synthesis Gas(합성가스), NiO/Al₂O₃ catalyst, LFG(매립가스)

1. 서 론

현재 공업적으로 합성가스를 얻는 가장 주된 방법은 메탄과 수증기를 고온의 촉매 상에서 반응시키는 수증기 개질공정으로 1926년 처음 개발된 이래 현재 까지 세계적으로 널리 사용되고 있다. 최근 개질공정

은 습식에서 건식으로, 흡열반응에서 발열반응으로, 짧은 반응시간으로, 단순하고 소형반응기로 변화가 되고 있다. 건식 개질공정으로서 메탄의 부분산화에 의한 합성가스의 제조는 1946년 Prettre 등에 의하여 시작되었는데 메탄의 부분 산화반응은 반응속도가 빠르고 한 단계 반응으로도 높은 선택도를 얻을 수 있을 뿐 아니라 에너지 사용에 있어서 효율적인 방법이기 때문에 합성가스 제조에 있어서 투자비용과 운전비용을 상당히 줄일 수 있다고 보고되고 있다.

[†]Corresponding author : wscho@suwon.ac.kr

[접수일 : 2014.12.03 수정일 : 2014.12.24 게재확정일 : 2014.12.31]

Copyright © 2014 KHNES

짧은 접촉시간을 갖는 직접산화공정은 수증기를 사용하지 않는 장점이 있으며 기존의 수증기 개질반응보다 반응기의 크기가 작아 대용량화가 편리하여 수증기 개질공정을 대체할 수 있는 것으로 보고되어 있다. 최근의 연구에서 천연가스의 부분산화를 이용한 메탄올 제조공정은 수증기 개질공정에 비해 10~15% 에너지 저감, 25~30% 초기투자비가 낮아 앞으로 천연가스로부터 값싸게 액체연료를 제조를 위한 공정으로 여겨지고 있다.

지구온난화와 관련하여 이산화탄소를 이용한 합성가스 제조에 대한 관심이 높아지고 있는데 이산화탄소 개질반응은 탄소집적 가능성이 수증기 개질반응보다 커서 코크집적문제는 이산화탄소 개질공정 개발에 있어서 큰 문제점으로 작용하고 있다. Haldor-Topsoe에서는 코크형성을 막고 경제적으로 합성가스를 제조하기 위하여 메탄 개질반응의 산화제로서 수증기와 이산화탄소를 함께 사용하는 이른바 SPARG (Sulfur Passivated Reforming) 공정을 제안한 바 있으며, Mleczko 등은 이산화탄소 개질반응에 있어서 필요한 반응열을 Ni/ α -Al₂O₃ 촉매 상에서 메탄의 연소로 하여 발생하는 열을 이용하는 연구가 보고 되는 등 이산화탄소를 유용한 물질로 전환하려는 노력들이 계속적으로 이루어지고 있다.

최근에는 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응, 그리고 메탄의 부분산화반응 등의 다른 공정들이 원하는 합성가스 비를 얻기 위해 복합개질반응에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 수증기 개질반응과 메탄의 산화반응을 복합한 GHR(Gas Heated Reforming) 개질공정이 ICI사에 의해 제안되었으며, Exxon 사에서는 단일 반응기를 이용한 복합 개질반응 공정인 CAR(Combined Autothermal Reforming)이 제시되었다¹⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 쓰레기 매립지에서 발생하는 LFG (Land Fill Gas)로부터 합성가스를 제조하고자 실험을 하였다. LFG 성분은 메탄, 이산화탄소, 질소, 산

소가 45%, 45%, 9%, 1% 비율과 약간의 수분으로 구성되었다. 화학적으로 매우 안정된 두 물질(CO₂와 CH₄)을 통하여 소위 CO₂ dry reforming과 산소와 수증기를 첨가하여 혼합 개질반응(mixed reforming 반응)으로부터 H₂ : CO = 1 : 1인 합성가스를 얻어 DME 원료로서 활용하기 위한 기초연구를 수행하고자 한다.

2. 이론적 고찰

합성가스(H₂/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응으로 크게 수증기 개질공정(steam reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation) 그리고 이산화탄소 개질(CO₂ reforming) 등으로 분류할 수 있다. 반응의 종류에 따라서 합성가스의 조성이 다르므로 적용범위가 조금씩 다르게 되는데 Fischer-Tropsch(F-T) 반응에 의한 탄화수소 및 알콜류 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 적용의 예이다.

개질공정의 촉매 시스템은 니켈 금속이 효과적인 촉매로 알려져 있으며 백금 등의 8족 전이금속 담지 촉매들도 반응이 우수한 것으로 알려져 있다. 이산화탄소 개질반응은 H₂/CO=1인 반응으로 메탄올이나 DME 등 함산소물(oxygenates)을 제조하는데 적합한 공정으로 알려져 있다. CO₂/CH₄ 개질반응의 상용화를 위해서는 개질반응시 생성되는 코크(coke)의 형성으로 인한 촉매 비활성화(deactivation)를 최소화 하는 것이 매우 중요하다. 메탄 개질반응이 일어날 때 촉매에 침적되는 탄소는 열역학적으로 예측할 수 있는 메탄의 분해 또는 일산화탄소의 불균형(Boudaourt reaction)에 의한 것으로 알려졌다.



특히 Ni based 촉매는 귀금속을 담지한 촉매보다 coking이 보다 쉽게 발생하는 것으로 알려져 있으며, 문헌에서 의하면 이 반응에 대한 귀금속 촉매(Ru, Rh, Ir 등)는 대규모 상업화 응용단계에서는 가격과 사용 가능성에 대해서 한계가 있다. 그러므로 우선적으로 코크에 의한 촉매의 비활성화를 방지하기 위한 방법을 찾아내는 것이 이산화탄소 개질반응에서 촉매 개발의 핵심기술이라고 하겠다. 최근에는 탄소 침적을 방지하기 위한 연구로 황 성분을 촉매 표면에 사전 doping하여 탄소침적을 예방하거나, ZrO₂ 담체에 이원촉매(Pt-Ni)를 이용하여 탄소침적을 최소한으로 줄이는 노력이 계속되고 있다.

또한 촉매의 비활성화를 감소시키기 위하여 공정을 개선하는 연구가 계속되는데, 합성가스 비를 만족시키면서 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 수증기개질 또는 이산화탄소 개질공정에 부분산화 반응공정을 혼합한 자연개질반응(autothermal reforming) 또는 혼합개질반응(mixed reforming 또는 combination reforming)이 제시되고 있으며, 특히 이산화탄소 개질반응과 수증기 개질반응을 연결시켜 메탄 개질반응의 산화제로 이산화탄소와 수증기를 같이 사용한 혼합개질반응 공정이 유력한 대안 기술로 제안되고 있다.

3. 촉매 제조 및 반응 실험

합성가스를 제조하기 위한 실험으로는 이산화탄소 개질반응(Carbon dioxide reforming; CDR)과 수증

Table 1 Experimental condition of Model gases

| Component | CH ₄ | CO ₂ | O ₂ | N ₂ | Steam |
|---------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-------|
| Standard | 243 | 241 | 195 | 81 | - |
| Model Gas Condition | 243 | 161 | 150 | 32 | 360 |
| | | 81 | 100 | 16 | 290 |
| | | 0 | 50 | 0 | 230 |
| | | - | - | - | 190 |
| | | - | - | - | 160 |

기를 첨가한 수증기-이산화탄소 개질반응(Steam-Carbon dioxide reforming ; SCDR)을 수행하여 촉매반응 활성을 반응촉매 NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ 촉매(KOGAS 제공)를 사용하였으며, CO₂의 촉매 개질반응(CDR)은 고압 INCONEL 반응기에서 Table 1과 같은 모델 가스 조건에서 CH₄ 개질반응을 수행하였다. 즉 메탄 243ml 고정으로 하고 영향분석을 하고자 하는 성분을 제외하고는 기준 가스 양을 넣어 실험을 실시하였다. 이 연구 반응에 사용된 가스는 메탄으로는 한국산업가스에서 제공하는 99.95% CH₄를 사용하였으며, 고순도 이산화탄소와 산소를 사용하였다. 수증기는 혼합기 전단에서 항온조에 의해서 물의 포화온도에 따라서 습도 조절방법으로 사용하였다.

반응기는 내경 1“(25.4mm), 길이 150mm의 fixed-bed 반응기를 사용하였으며, 촉매는 7g을 장착하여 실험을 수행하였다. Fig. 1은 촉매 개질반응을 위한 실험 개략도를 나타내었다.

반응기 상·중·하 부위에 온도센서와 압력센서를 각각 설치하고 촉매 개질반응에 의해서 생성되는 물을 분리하기 위해서 separator를 설치하였으며 생성 가스는 in-situ GC(영린기기, M600D)로 분석하였다. carboxen 1000 컬럼과 TCD 검출기를 사용하였다. GC는 반응기의 출구와 온라인으로 연결하여 사용하였으며, 샘플링 밸브로 주입되기 전에 응축을 방지하

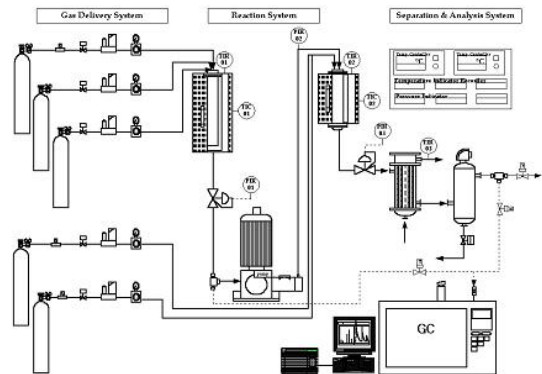


Fig. 1 Experimental apparatus for testing reforming reaction of NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ Catalyst

기 위하여 수분 제거 장치를 통과하도록 하였다.

XRD(X-Ray Diffraction) 회절장치를 사용하여 개질촉매의 XRD patterns를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 보듯이 주 활성점인 NiO 피크가 $2\theta=37.2^\circ, 43.1^\circ$ 에서 잘 나타났으며, ZrO_2, MgO, CeO_2 성분들을 확인하였다. 이때 사용한 선원은 Cu-Ka 선을 이용하고 주사속도는 $0.5^\circ C/min$ 의 조건으로 측정하였으며, 출력은 40kV, 100mA로 했다. Table 2에 촉매의 표면적과 밀도를 측정하여 나타냈다. 질소의 물리흡착에 의한 표면적 및 세공 구조 분석은 BET(Autosorb-1 / Quantachrome, Brunauer-Emmett-Teller) 분석법을 사용하였다.

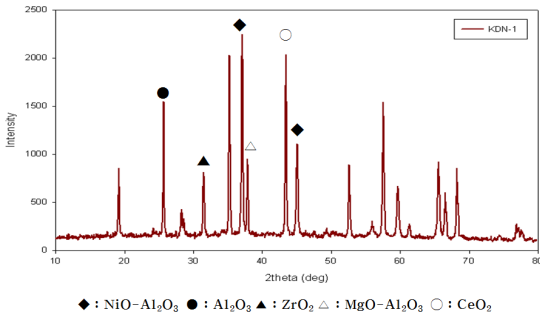


Fig. 2 XRD Pattern of NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ Catalyst

Table 2 Surface area of Catalyst

| B.E.T (m ² /g) | Bulk density (g/L) |
|---------------------------|--------------------|
| 3.8 | 1.9 |

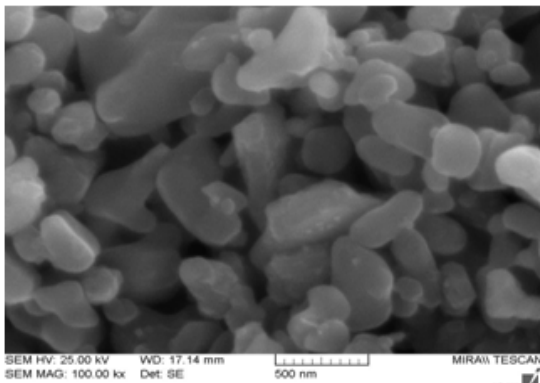


Fig. 3 SEM(x10,000) Photograph of NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ Catalyst

사용한 촉매를 10,000 배율로 하여 SEM 사진을 촬영하여 Fig. 3에 나타냈으며, 비교적 균일한 촉매 입자를 얻었다.

4. 결과 및 토론

4.1 수증기의 영향

매립지 가스에서는 메탄을 포함하여 이산화탄소, 산소, 질소성분으로 이루어져 있다. 메탄 개질반응에 수증기, 이산화탄소 그리고 산소에 의한 반응이 일어나기 때문에 이에 적합한 촉매를 제조하여 실험하였다. 먼저 수증기의 영향을 보기 위해 수증기양을 160 (=0.66mole), 190(=0.78mole), 230(=1.0mole), 290 (=1.2 mole), 360(=1.5mole)ml로 변화하여 메탄 개질반응 실험을 하여 Fig. 4에 메탄 전환율과 H₂/CO 비율 변화로 나타냈다. 그림에서 보는 것과 같이 8, 15bar 하에서는 높은 메탄 전환율과 합성가스 비율은 약간 증가하다 감소하여 1.0~2.0 값을 나타내고 있다. 8, 15bar에서 전환율과 합성가스 비율에 있어서 DME (Dimethyl ether) 제조하는 합성가스 원료로 사용하기에는 합성가스 비율이 낮은 수증기 360m(1.5mole)에서 가장 좋은 반응조건으로 사료된다. 특히 합성가스 비율이 상대적으로 낮아지는 이유는 수증기 증가

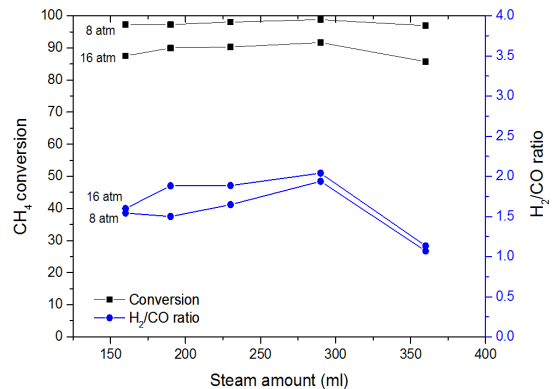


Fig. 4 The effects of steam amount on methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

로 인하여 수증기의 산소 성분이 CO 생성을 촉진시키는 반면 수소를 낮아지게 하는 현상이 동시에 발생되기 때문인 것으로 사료된다.

이는 Ni 촉매의 경우 수증기에 의해서 탄소침적 반응인 일산화탄소 불균형반응(Boudart 반응)에 의한 반응경로에서 합성가스제조하기 용이한 반응경로를 제공하는 것으로 사료된다. 또한 steam의 양이 증가할수록 탄소침적이 급격하게 감소하는 것으로 나타나, 최적조건에서는 탄소의 침적이 거의 일어나지 않고 대부분의 반응물이 합성가스 반응에 참여하는 것으로 보여진다.

4.2 산소의 영향

산소량을 10(=0.04mole), 50(=0.2mole), 100(=0.4mole), 150(=0.62mole), 195(=0.8mole)하여 매립지 가스에 포함되어 있는 최대값까지 변화하여 실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 산소량이 증가함에 따라 메탄 전환율이 약 96%을 얻었으며, 합성가스 비율은 큰 변동 없이 약 2.2 부근에서 유지하였다. 반면 메탄 활성화도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 즉 산소량이 증가할수록 수소와 일산화탄소 생성량이 감소하나 이산화탄소량은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 산소에 의해서 생성된 일산화탄소의 일부가 산소에 의해 이산화탄소로 가역반응이 일어나므로 인해 합

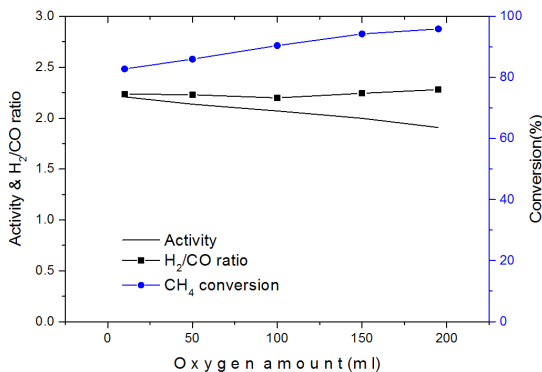


Fig. 5 The effects of oxygen amount on methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

성가스 비율은 낮아지고 활성화도는 낮아지는 현상으로 사료된다.

4.3 질소의 영향

질소량을 0, 16(=0.07mole), 32(=0.13mole), 48ml (=0.2mole)로하여 매립지 가스에 포함되어 있는 최대 값까지 변화하여 실험한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 질소량에 대해서는 메탄 전환율과 H₂/CO 비율에 대해서는 영향을 받지 않으나 메탄 활성화도에 대해서는 약간 영향을 받는 것으로 나타났다. 이는 질소가 비활성가스이므로 인해 많이 들어갈수록 반응기 체적 내 비활성가스가 차지하는 비율의 증가로 인하여 메탄 활성화도는 낮아지는 것으로 보인다.

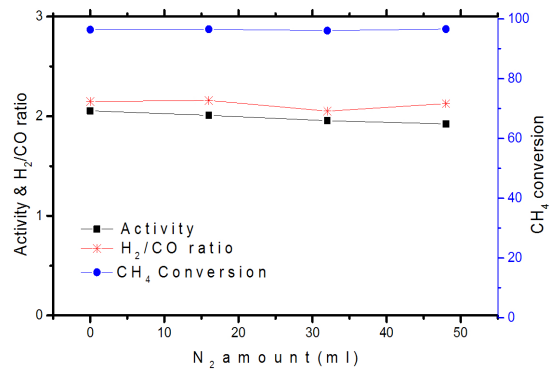


Fig. 6 The effects of N₂ amount on methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

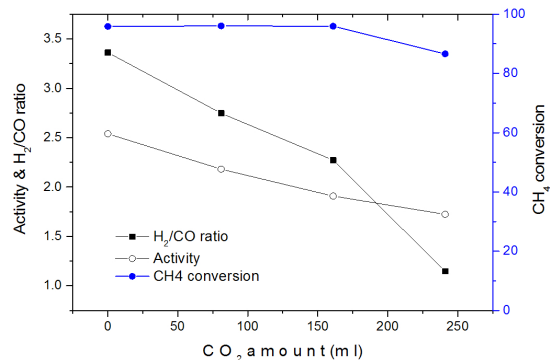


Fig. 7 The effects of CO₂ amount on methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

4.4 이산화탄소의 영향

이산화탄소량을 0, 81(=0.33mole), 161(=0.67mole), 241(=1mole)ml하여 매립지 가스에 포함되어 있는 최대 값까지 변화하여 실험한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 이산화탄소량이 증가할수록 메탄 전환율이 일정히 유지하다가 160ml 이상에서는 감소하는 경향을 나타내고 있으며, H₂/CO 비율과 메탄 활성도는 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 메탄과 이산화탄소의 원료 비율이 1:1 부근에서 H₂/CO 비율이 1.0 부근으로 DME(Dimethylether)의 원료로서 최적의 조건을 얻을 수 있었다.

4.5 반응압력의 영향

반응기의 반응압력을 0, 8, 15bar로 변화 하여 반응 실험한 결과를 Fig. 8에 나타냈다.

Fig. 8에서 보듯이 압력이 증가하면서 메탄 활성도는 비례적으로 증가하나 메탄 전환율은 15bar에서는 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 압력 증가에 따른 반응물 증가로 단위 촉매량에 대한 활성 감소로 인하여 메탄 전환율이 감소한 것으로 보이며, 메탄 활성도는 메탄이 합성가스 등으로 전환되는 양으로 표현한 것으로 메탄 활성도는 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다.

4.6 최적조건에서의 반응시험

앞서 실험한 결과로부터 메탄전환율과 합성가스 비율이 좋은 Feed gas의 조성, 즉 CH₄, CO₂, O₂, N₂, 수증기 양이 243, 241, 195, 48, 360ml로 압력 15bar 하에서 약 50시간 반응 실험한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 그림에서 보듯이 메탄 전환율은 약 92~93%이며, 합성가스 비율은 약 1.5로 디메틸에테르를 제조하기 비교적 양호한 합성가스를 얻었다.

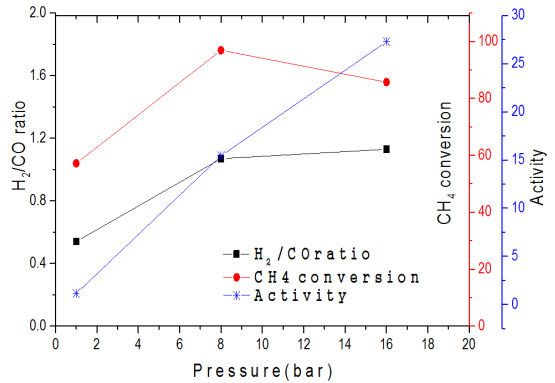


Fig. 8 The effects of pressure on methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

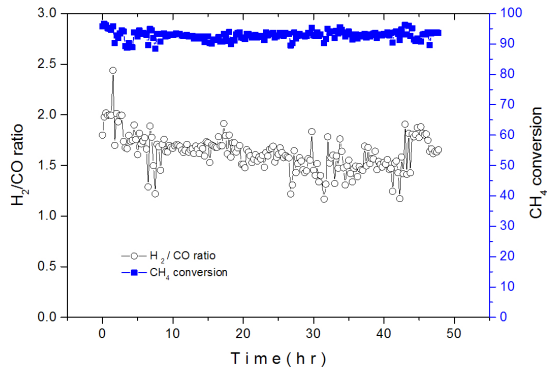


Fig. 9 The effects of CO₂ amount on methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

5. 결론

본 연구에서는 매립지가스를 촉매 개질반응에 의해 합성가스를 제조하는 연구를 수행하였다. 매립지 가스성분이 매립시간 경과에 따라 변화하고 있기 때문에 메탄, 이산화탄소, 산소, 물로 이루어진 매립가스의 각각 성분들이 변화함에 반응에 미치는 영향을 연구하였으며, 또한 최적의 조건인 가스 성분 하에서 약 50시간 반응하여 얻은 메탄 전환율과 합성가스 비율에 대한 결과는 다음과 같다.

- 1) 8, 15bar 하에서 수증기 변화량에 대한 실험으로부터 CH₄:CO₂:H₂O = 1.0:1.0:1.5mole비에서 메탄 전환율은 95% 이상, 합성가스 비율은 약 1.0를 얻

었다.

- 2) 산소량에 대해서는 증가하면서 메탄 전환율이 증가하나 합성가스 비율에는 거의 영향이 없었다.
- 3) 질소량에 대해서는 메탄 전환율과 합성가스 비율에 대한 영향이 거의 없었다.
- 4) 이산화탄량이 증가하면서 메탄 전환율은 약간 증가하나, 합성가스 비율은 감소하여 $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1.0:1.0$ 에서 약 1.0을 얻을 수 있었다.
- 5) 반응압력이 증가하면서 메탄전환율과 합성가스 비율이 증가하는 경향으로 나타났고, 특히 16기압에서는 메탄 전환율이 낮아지는 결과를 얻었다.
- 6) 좋은 Feed gas의 조성, 즉 CH_4 , CO_2 , O_2 , N_2 , 수증기 양이 243, 241, 195, 48, 360ml으로 압력 15bar 하에서 약 50시간 반응 실험한 결과에서 메탄 전환율은 약 92~93%이며, 합성가스 비율은 약 1.5로 디메틸에테르를 제조하기 비교적 양호한 합성가스를 얻었다.

후 기

본 연구는 환경부 “Non- CO_2 온실가스저감 기술개발” 사업의 일환으로 지원되어 수행되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

References

1. J. H. Kim, D. J. Suh, T. J. Park, and K. L. Kim, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 197, 2000, pp. 191-200.
2. J. S. Chang, S. E. Park, and Hakze Chon, *Applied Catalysis A, General*, Vol. 145, 1996, pp. 111-124.
3. V. R. Choudhary, B. S. Uphade, and A. S. Mammam, *Applied Catalysis A : General*, Vol. 168, 1998, pp. 33-46.
4. Hyun-Seong, K. W. Jun, and Y. S. Baek, Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane *Catalysis Letters*, Vol. 74, No. 1-2, 2001. pp. 31-36.
5. MOCIE, “R&D Planning for manufacture of Liquid Fuel from natural gas, 97-E-ID02-P-14, 1998.
6. J. H. Bitter, W. Hally, K. Seeshan, J. G. van Ommen, and J. A. Lercher, *Catalysis Today*, Vol. 29, 1996, pp. 349-353.
7. P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J. A. Anderson, and A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A : General*, Vol. 202, 2000, pp. 183-196.
8. Y. Amenomiya, Y. Morikawa, G. Pleizier, and J. Catal. Vol. 46, 1977, p. 431.
9. S. H. Lee, and Y. S. Baek, Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether, *Catalysis Today*. Vol. 87, 2003, pp 133-137.
10. W. I. Cho, Y.S. Baek, Methane reforming reation by CO₂ and steam for the synthesis of syngas, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society* (2004.12), Vol. 15(4), pp 301-308.