

## 고정층 반응기에서 합성가스 생성에 미치는 반응온도와 반응물 유속의 영향

김상범 · 김영국 · 황재영 · 김명수 · 함현식<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2003년 11월 13일 접수 ; 2003년 12월 22일 채택)

### Effect of Temperature and Reactants Flow Rate on the Synthesis Gas Production in a Fixed Bed Reactor

Sang-Bum Kim · Young-Kook Kim · Jae-Young Hwang  
Myung-Soo Kim · Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

<sup>†</sup>e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received November 13, 2003 ; Accepted December 22, 2003)

**Abstract** : The effects of reaction temperature and flow rate of reactants on the methane conversion, product selectivity, product ratio, and carbon deposition were investigated with 13wt% Ni/MgO catalyst. Reaction temperatures were changed from 600 to 850°C, and reactants flow rates were changed from 100 to 200 mL/min. There were no significant changes in the methane conversion observed in the range of temperatures used. It is possibly stemmed from the nearly total exhaustion of oxygen introduced. The selectivities of hydrogen and carbon monoxide did not largely depend on the reaction temperature. The selectivities of hydrogen and carbon monoxide were 96 and 90%, respectively. Carbon deposition observed was the smallest at 750°C and the largest at 850°C. It is found that the proper reaction temperature is 750°C. The best reactant flow rate was 150 ml/min.

**Keywords** : carbon deposition, partial oxidation of methane, supported Ni catalysts.

### 1. 서론

합성가스는 Fischer-Tropsch 공정을 통한 가솔린의 제조, 연료전지 등 상업적인 연료 분야 및 메탄올 합성공정 등의 원료로서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 아울러 다양한 화합물의 제조 원료로서 매우 중요한 위치를 차지하고

있다[1].

합성가스 제조에 사용되는 반응기를 살펴보면, 우선 대부분의 반응은 고정층 반응기에서 진행되었다. 이는 촉매반응에서 가장 쉽게 이용할 수 있는 반응기의 형태이나 합성가스 제조 시에는 반응물인 메탄과 산소가 동시에 공급되는 관계로 탄소 침적이나 반응기 안의 풀러깅에

의해 반응물이 원활히 흐르지 못할 경우 폭발의 위험을 항상 안고 있기 때문에 여러 연구자들은 폭발의 위험을 벗어 날 수 있는 반응기 형태의 응용에 관심을 가지게 되었다. 그 첫 번째가 멤브레인 반응기이다[2-8]. 멤브레인 반응기는 촉매에 도달하기 전까지 반응물인 메탄과 산소를 분리하여 공급함으로써 폭발의 위험을 배제할 수 있다. 그러나 아직까지는 좋은 결과들을 얻지 못하고 있다. 이는 멤브레인을 통과하여 촉매 층에 도달하는 산소의 공급이 원활히 이루어지지 못하기 때문이다. 따라서 이 반응기는 좀 더 연구되어야 할 것으로 생각된다. 다른 형태로 사용되는 반응기로는 유동층 반응기가 있다[9-13]. 이 반응기의 장점은 고정층 반응기에서 반응 시 탄소 침적과 플라깅에 의한 폭발의 위험을 제거할 수 있으며, 촉매의 소결과 팽창에 의한 압력 강하의 문제를 해결할 수 있다는 것이다. 그러나 아직까지는 많은 연구가 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 그렇지만 부분 산화에 의한 합성가스 제조공정이 상업화되기 위해서는 유동층 반응기에서의 연구는 필수적이라고 할 수 있다.

본 반응은 반응온도가 낮으면 반응이 잘 일어나지 않는 반면 온도가 너무 높으면 발열반응으로 인하여 폭주 현상이 발생하여 안정적인 조업을 할 수 없는 상태에 빠진다. 따라서 반응온도에 따른 촉매능 및 선택도를 조사해 보았다. 그리고 본 반응의 반응기구는 크게 두 가지로 구분되는데, 그 첫 번째는 직접전환에 의해 합성가스가 생성된다고 주장하는 반응기구이다[1, 14-16]. 그리고 두 번째는 본 반응이 다음과 같이 두 단계로 일어난다는 주장이다. 먼저 메탄과 산소에 의해 완전산화반응이 일어나서 이산화탄소와 물이 생성된 후 생성된 물과 이산화탄소가 미반응의 메탄과 개질반응을 하여 합성가스가 생성된다는 반응기구이다[17-20]. 처음의 반응기구를 따른다면 반응물의 유속이 빠를수록 합성가스의 생성에 유리한 반면, 두 번째 반응기구를 따른다면 반응물의 유속이 느릴수록 유리하다. 따라서 반응물의 유속이 합성가스 생성에 미치는 영향을 조사하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

촉매 제조를 위하여  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Junsei Co., 97%),  $\text{MgO}$  (Duksan Co., 98%),  $\text{BaO}$  (Kanto Co., 98%), 및  $\text{CaO}$  (Junsei Co., 98%) 등을 사용하였으며, 반응을 위하여  $\text{He}$  (99.999%),  $\text{CH}_4$  (99.97%), 및  $\text{O}_2$  (99.99%) 등의 기체를 사용하였다. 실험에 사용한 모든 촉매는 함침법으로 제조하였다. 담지시키고자 하는 시약을 순도를 고려하여 계산된 양을 증류수에 충분히 녹인 후에 담체를 넣고 교반하여 담지시킨 후 열을 가하면서 서서히 건조시키고, 완전하게 건조시키기 위하여 건조기에서  $120^\circ\text{C}$ 로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매는 공기를  $30 \text{ mL/min}$ 의 유속으로 흘려주면서  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소성하였다. 일정한 크기의 촉매를 만들기 위해 소성된 촉매는 프레스를 이용하여 태블릿으로 만든 후 그라인딩하고 sieve를 이용하여 60~80 mesh의 촉매만을 선별하였다. 선별된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2. 실험장치 및 실험방법

반응기는 미분형 고정층 반응기로 길이가 50 cm, 지름이 3/8 in인 석영관을 사용하였으며, 촉매는 유리섬유를 사용하여 촉매 상·하층을 채워서 고정하였다. 반응기 온도는 반응기 내에 열전대를 촉매층 상층부에 위치시킨 후 온도 조절기를 사용하여 반응온도를 제어하였다. 각 기체의 유입압력은 2.5 기압으로 유지시키고, 각 가스의 유속은 비누거품유량계를 이용하여 mass flow controller에서 실제 흐르는 유속을 측정하여 보정한 후 조절하였고, 반응출구의 실제 유출되는 유속을 측정하기 위하여 비누거품유량계를 설치하였다. 미반응물과 생성물을 분석하기 위하여 GC column 물질로 carbosphere (Alltech,  $\phi 1/8 \text{ in} \times 2 \text{ m}$ )를 사용하였고, 매회 분석하는 시료의 양의 일정한 채집을 위해 반응기와 가스크로마토그래피 중간에 6-port sampling valve를 연결하였으며, 생성물 중 물을 제거하기 위하여 반응기와 sampling valve 사이에 ice bath와 실리카겔을 충전한 moisture trap을 설치하였다.

고정층 반응기에 촉매 0.1 g을 채운 후 반응기 내부로 촉매층 상층부에까지 열전대를 고정시킨 후에 반응물의 혼합비율  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$ 로 하여 반응물을 반응기 위에서 아래로 공급하였다. 1시간 간격으로 생성물과 미반응물의 분

석을 GC로 실시하였다. 탄소의 침적량을 알아보기 위하여 TGA를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응온도에 따른 전환율 및 선택도

이전 실험에서 가장 좋은 결과를 보여준 13wt% Ni/MgO 촉매를 800°C에서 2시간동안 수소를 30 mL/min의 속도로 흘려주면서 환원시킨 것을 사용하여 반응온도에 따른 메탄 전환율과 H<sub>2</sub>, CO 선택도를 알아보았다. Fig. 1에 반응온도에 따른 메탄 전환율을 나타내었다. Fig. 1을 살펴보면 반응온도 750°C~850°C 사이의 메탄 전환율은 거의 비슷하게 나타나고 있다. 750°C에서 반응 시 약 79%의 메탄 전환율로써 800°C와 850°C에 반응시킨 것보다 약 1~2%정도 차이가 나지만 반응온도에는 거의 영향을 받지 않는다고 할 수 있다. 산소 전환율은 모든 온도에서 99%이상으로 나타났다. Fig. 2는 반응온도에 따른 H<sub>2</sub> 선택도를 나타낸 그림이다. 이 그림을 보면 800°C 반응 시 약 98%의 H<sub>2</sub> 선택도를 얻었고 750°C에서는 약 94%의 H<sub>2</sub> 선택도를 얻을 수 있었다. H<sub>2</sub> 선택도 또한 반응온도에 따라 많은 차이가 나지 않음을 볼 수 있다. Fig. 3은 반응온도에 따른 CO 선택도를 나타낸 그림이다. 이 그림을 보면 반응온도에 따라서 CO 선택도는 차이가 거의 없음을 볼 수 있다.

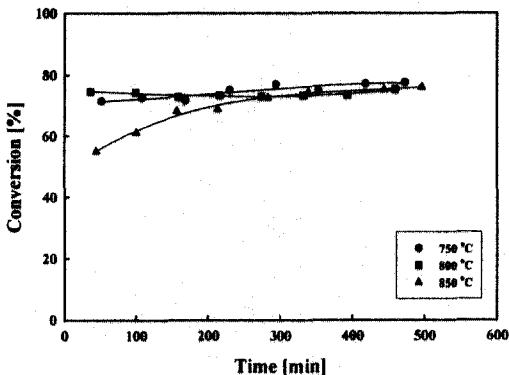


Fig. 1. Methane conversion as a function of time on stream at various temperature on 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

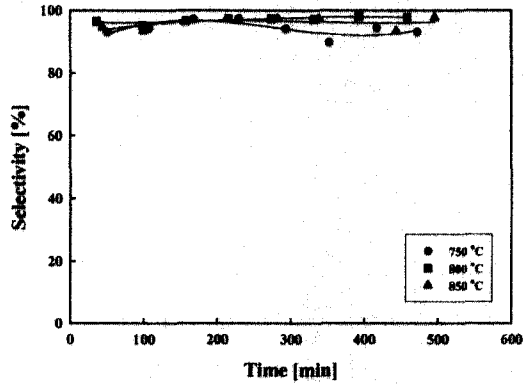


Fig. 2. H<sub>2</sub> selectivity as a function of time on stream at various temperature on 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

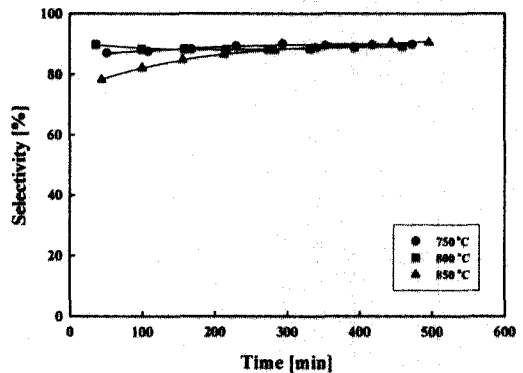


Fig. 3. CO selectivity as a function of time on stream at various temperature on 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

#### 3.2. 반응온도에 따른 H<sub>2</sub>/CO Ratio 및 탄소 침적량 비교

Fig. 4에 나타낸 H<sub>2</sub>/CO 몰비는 양론 비인 2에 모두 근접하고 있음을 알 수 있다. 위 결과들을 종합해 볼 때 반응온도가 많은 영향을 주지 않는다고 볼 수 있겠다. 그러나 반응온도에 따른 탄소 침적량을 나타낸 Fig. 5를 살펴보면 750°C에서 가장 적은 무게 감량을 보이고 있고 850°C에서 반응시킨 경우가 가장 많은 무게 감량을 나타내고 있음을 알 수 있으므로 최적 반응온도는 750°C인 것으로 판단된다.

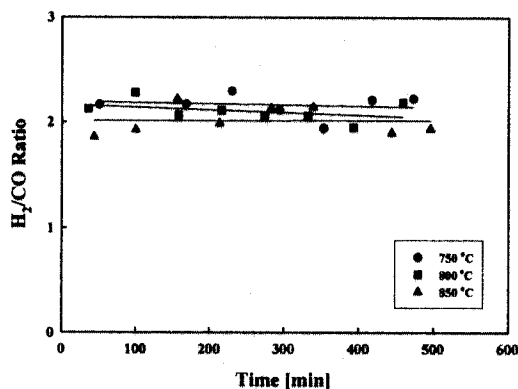


Fig. 4. H<sub>2</sub>/CO molar ratio as a function of time on stream at various temperature on 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

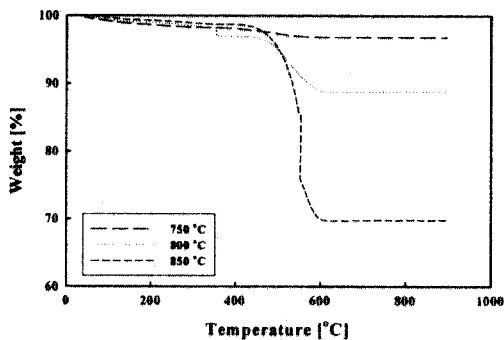


Fig. 5. TGA curves as a function of reaction temperature for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

### 3.3. 반응물 유속에 따른 영향

반응물 유속에 따른 실험은 반응온도 750 °C에서 시행하였다. Fig. 6은 반응물 유속에 따른 메탄 전환율을 나타낸 그림이다. Fig. 6을 살펴보면 알 수 있듯이 유속이 100 mL/min 일 때 약 77%의 메탄 전환율을 얻었고 유속이 150 mL/min 일 때는 약 87% 메탄 전환율을 얻었다. 유속이 200 mL/min 일 때는 메탄 전환율이 약 82%였다. 유속에 따른 메탄 전환율은 반응물의 유속이 150 mL/min 일 때 가장 좋음을 알 수 있었다. 유속에 따른 산소 전환율은 사용된 유속에서 모두 99% 이상이였다. Fig. 7은 유속에 따른 H<sub>2</sub> 선택도를 나타낸 그림이다. 이 그림을 보면 유속이 150과 200 mL/min 일 때

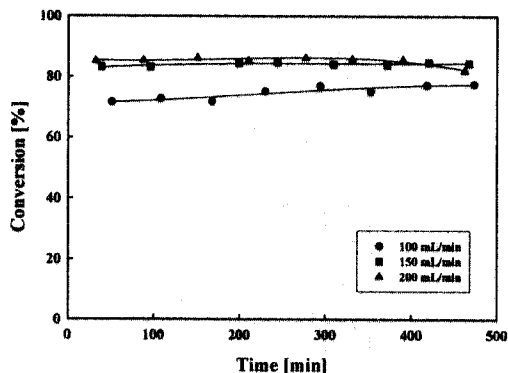


Fig. 6. Methane conversion as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

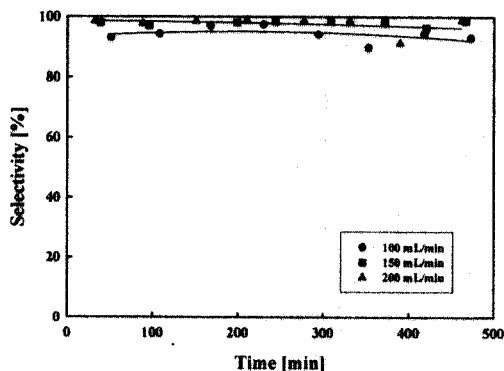


Fig. 7. H<sub>2</sub> selectivity as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

98%의 H<sub>2</sub> 선택도를 나타내고 있고 유속이 100 mL/min 일 때는 약 96%의 H<sub>2</sub> 선택도를 나타내고 있다. Fig. 8은 반응물 유속에 따른 CO 선택도를 나타내었다. 유속이 100 mL/min 에서는 약 90%의 CO 선택도를 얻었고 150 mL/min 에서는 약 97%의 CO 선택도를 얻을 수 있었다. 유속이 200 mL/min 일 때는 약 98%의 CO 선택도를 얻을 수 있었다. Fig. 9에 나타낸 유속에 따른 H<sub>2</sub>/CO 몰 비는 유속이 150 mL/min 일 때 양른 비에 가장 근접하고 있음을 알 수 있다. 위의 결과들을 종합해 보면 반응물의 유속이 150 mL/min 일 때 가장 좋음을 알 수 있다. Fig. 10은 반응물 유속에 따른 탄소 침적을 나타낸 그림이다. 유속이 100 mL/min 일 때 무게

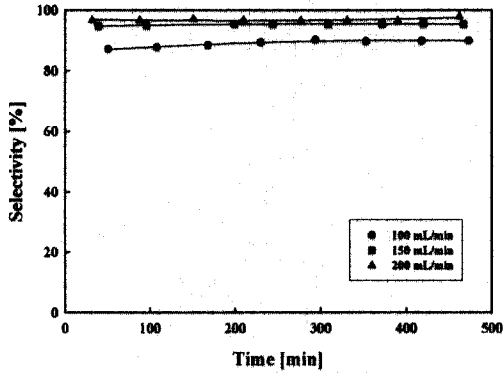


Fig. 8. CO selectivity as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

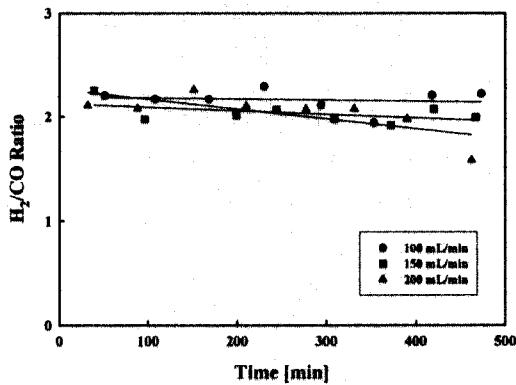


Fig. 9. H<sub>2</sub>/CO molar ratio as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

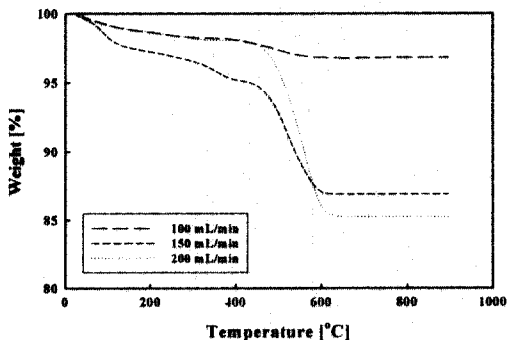


Fig. 10. TGA curves as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO; (CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2:1).

감량이 가장 적음을 볼 수 있다. 유속이 150 mL/min 일 때는 약 8%의 무게 감량이 일어났을 수 있다. 비록 100 mL/min 일 때가 무게 감량이 적으나 위의 결과들을 종합해 본다면 8%의 무게 감량이 많은 양은 아니므로 유속이 150 mL/min 일 때가 가장 좋은 조건이라고 판단된다.

#### 4. 결론

Ni 담지촉매를 이용하여 반응온도 및 반응물 유속에 따른 전환율, 선택도, 생성물의 비, 촉매의 안정성 및 탄소 침적 등을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

메탄의 전환율은 본 연구에서 이용한 온도범위에서는 별로 차이를 보이지 않았다. 이는 산소가 거의 소진된 것에 기인한다고 볼 수 있겠다. 수소와 일산화탄소의 선택도도 온도의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있었다. 수소는 96%, 일산화탄소는 90% 정도의 선택도를 나타내었다. 온도에 따른 H<sub>2</sub>/CO 몰 비의 변화는 거의 관측되지 않았고 모든 온도에서 양론 비인 2에 근접함을 알 수 있었다. 그러나 반응온도에 따른 탄소 침적량은 750°C에서 가장 적었고 850°C에서 가장 큼을 알 수 있었다. 따라서 최적 반응온도는 750°C인 것으로 판단된다. 반응물의 유속이 150 mL/min 일 때 본 반응에서 가장 좋음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. G. A. Foulds and J. A. Lapszewicz, "Catalysis", p. 431, vol. 11, Springer-Verlag, Cambridge, (1994).
2. U. Balachandran, J. J. Dusek, and P. S. Maiya, *Catal. Today*, **36**, 83 (1998).
3. J. Galuszks, R. N. Pandey, and S. Ahmed,

- Catal. Today*, **46**, 83 (1998).
4. J. Coronas and J. Santamaria, *Catal. Today*, **51**, 377 (1999).
  5. W. Jin, S. Li, P. Huang, N. Xu, J. Shi, and Y. S. Lin, *J. Mem. Sci.*, **166**, 13 (2000).
  6. H. Dong, Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, S. Sheng, and W. Yang, *Catal. Today*, **67**, 3 (2001).
  7. A. Basile and L. Paturzo, *Catal. Today*, **67**, 55 (2001).
  8. A. Basile, L. Paturzo, and F. Lagana, *Catal. Today*, **67**, 65 (2001).
  9. L. Mleczko and T. Warzel, *Chem. Eng. J.*, **66**, 193 (1997).
  10. T. S. Pugsley and S. Malcus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4567 (1997).
  11. T. Ostrowski, A. G. Fendler, C. Mirotatos, and L. Mleczko, *Catal. Today*, **40**, 181 (1998).
  12. K. J. Marschall and L. Mleczko, *Chem. Eng. Tech.*, **23**, 31 (2000).
  13. Y. Ji, W. Li, H. Xu, and Y. Chen, *Appl. Catal. A : Gen.*, **213**, 25 (2001).
  14. M. A. Pena, J. P. Gomez, and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A : Gen.*, **144**, 7 (1996).
  15. C. T. Au, M. S. Liao, and C. F. Ng, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3959 (1998).
  16. S. Tand, J. Lin, and K. L. Tan, *Catal. Lett.*, **55**, 83 (1998).
  17. E. Ruckenstein and Y. H. Hu, *Appl. Catal. A : Gen.*, **183**, 85 (1999).
  18. K. H. Hofstad, J. H. B. J. Hoebink, A. Holmen, and G. B. Marin, *Catal. Today*, **40**, 157 (1998).
  19. A. Piga and X. E. Verykios, *Catal. Today*, **60**, 63 (2000).
  20. K. Nakagawa, N. Ikenaga, Y. Teng, T. Kobayashi, and T. Suzuki, *J. Catal.*, **186**, 405 (1999).