J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 21, No. 3. September, 2004. 225~230

유동층 반응기에서 합성가스 생성에 미치는 반응온도와 반응물 유속의 영향

김상범 · 김영국 · 황재영 · 김명수 · 박홍수 · 함현식†

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 6월 1일 접수 ; 2004년 8월 18일 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
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm†

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
†e-mail : hahm@mju.ac.kr
(Received June 1, 2004 ; Accepted August 18, 2004)

Abstract : Synthesis gas is a high valued compound as a basic chemicals at various chemical processes. Synthesis gas is mainly produced commercially by a steam reforming process. However, the process is highly endothermic so that the process is very energy-consuming process. Thus, this study was carried out to produce synthesis gas by the partial oxidation of methane to decrease the energy cost. 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 in a fluidized bed reactor. With the fluidized bed reactor, CH_4 conversion was 91%, and H_2 and CO selectivities were both 98% at 850℃ and total flow rate of 100 mL/min. These values were higher than those of fixed bed reactor. From this result, we found that with the use of the fluidized bed reactor it was possible to avoid the disadvantage of fixed bed reactor (explosion) and increase the productivity of synthesis gas.

Keywords : carbon deposition, partial oxidation of methane, supported Ni catalysts, fluidized bed reactor.

1. 서 론

부분산화에 의하여 합성가스를 제조하는 공정은 steam reforming 공정과 CO_2 reforming 공정에 비하여 많은 장점을 가지고 있다[1-5]. 이 반응은 발열반응으로서 에너지 비용을 절감함으로서 현재 에너지를 절감하는 쪽으로 공정들이 개선되어지는 추세에 대해 부합하며, 생성물인 CO : H_2 의 몰비가 1 : 2 로서 몰비 조정이 없이 바로 다른 반응에 이용이 가능하다는 장점들을 가지고 있는 공정이다. 따라서 이 공정이 상업화가 된다면 에너지 부분이나 경제성

부분에서 많은 비용 절감효과를 가져올 수 있을 것으로 기대된다.

합성가스 제조에 사용되는 반응기를 살펴보면, 우선 대부분의 반응은 고정층반응기에서 진행되었다. 이는 촉매반응에서 가장 쉽게 이용할 수 있는 반응기의 형태이나 합성가스 제조 시에는 반응물인 메탄과 산소가 동시에 공급되는 관계로 탄소 침적이나 반응기 안의 플러깅에 의해 반응물이 원활히 흐르지 못할 경우 폭발의 위험을 항상 안고 있기 때문에 여러 연구자들은 폭발의 위험을 벗어 날 수 있는 반응기 형태로의 응용에 관심을 가지게 되었다. 다른 형태의 반응기로는 유동층반응기가 있다[6-10]. 이 반응기의 장점은 고정층반응기에서 반응 시 탄소 침적과 plugging에 의한 폭발의 위험을 제거할 수 있으며, 촉매의 소결과 팽창에 의한 압력강하의 문제를 해결할 수 있다는 것이다. 그러나 아직까지는 많은 연구가 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 그렇지만 부분산화에 의한 합성가스 제조공정이 상업화가 이루어지기 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 유동층 반응기를 이용하여 반응온도 및 반응물 유속에 따른 전환율 및 선택도를 조사해 보았다. 아울러 탄소침적에 관한 조사를 TGA를 이용하여 하였으며, 유동층 반응기에서 최적의 반응조건을 조사해 보았다.

2. 실 험

2.1. 촉매제조

촉매 제조를 위하여 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei Co., 97%), MgO (Duksan Co., 98%), BaO (Kanto Co., 98%), 및 CaO (Junsei Co., 98%) 등을 사용하였으며, 반응을 위하여 He (99.999%), CH_4 (99.97%), 및 O_2 (99.99%) 등의 기체를 사용하였다. 실험에 사용한 모든 촉매는 함침법으로 제조하였다. 담지시키고자 하는 시약을 순도를 고려하여 계산된 양을 증류수에 충분하게 녹인 후에 담체를 넣고 교반하여 담지시킨 후 열을 가하면서 서서히 건조시키고, 완전하게 건조시키기 위하여 건조기에서 120℃로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매는 공기를 30 mL/min의 유속으로 흘려주면서 800℃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

유동층반응기로는 3/8" 석영관을 사용하였고 100 ㎛의 세공크기를 갖는distributor를 통하여 반응물을 공급하였다. 촉매는 0.2 g을 사용하였으며 반응물의 혼합비를 $CH_4 : O_2 = 2 : 1$로 하여 반응물을 반응기 아래에서 위로 공급하였다. 반응온도는 750~850℃이었으며, 반응물의 총 유속은 100~200 mL/min이었고 매 약 1 시간 간격으로 생성물과 미반응물을 GC로 분석하였다. 미반응물과 생성물을 분석하기 위하여 GC column 물질로 carbosphere (Alltech, Φ1/8 in× 2 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 충진한 moisture trap을 설치하였다. 탄소의 침적 량을 알아보기 위하여 TGA를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유속에 따른 전환율 및 선택도

800℃에서 2시간 동안 수소를 30 mL/min으로 흘려주면서 환원시킨 13wt% Ni/MgO 촉매를 가지고 유동층반응기에서 반응온도와 유속의 영향을 알아보았다. Fig. 1은 반응물 유속에 따른 메탄 전환율을 나타낸 그림이다. 이 그림을 살펴보면 유속이 100 mL/min 일 때 약 70%의 메탄 전환율을 보이고 있고 유속이 150 mL/min 일 때는 반응초기 약 60%의 메탄 전환율을 보이다가 감소됨을 볼 수 있다. 유속이 200 mL/min 일 때는 약 37%의 메탄 전환율을 보이고 있다. 유속에 따른 산소 전환율은 세 조건 모두 산소가 거의 소모됨을 보여주었다. Fig. 2는 유속에 따른 H_2 선택도를 나타낸 그림이다. 유속이 100 mL/min 일 때는 약 90%의 H_2 선

택도를 얻을 수 있었지만 유속이 200 mL/min 일 때는 H_2 선택도가 유동적임을 알 수 있다. 유속 150 mL/min 에서는 약 85%의 H_2 선택도를 얻을 수 있었다. 유속에 따른 CO 선택도는 Fig. 3에 나타내었다. 유속이 100 mL/min 일 때는 약 82%의 CO 선택도를 얻을 수 있었다. 유속 150 mL/min 에서는 약 68%의 CO 선택도가 얻어졌으며 유속 200 mL/min 에서는 약 30%의 CO 선택도로써 가장 낮은 값을 얻었다.

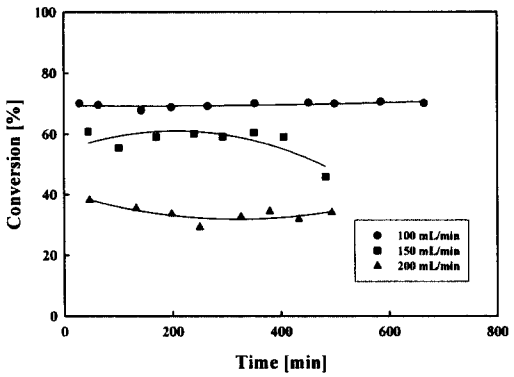

Fig. 1. Methane conversion as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

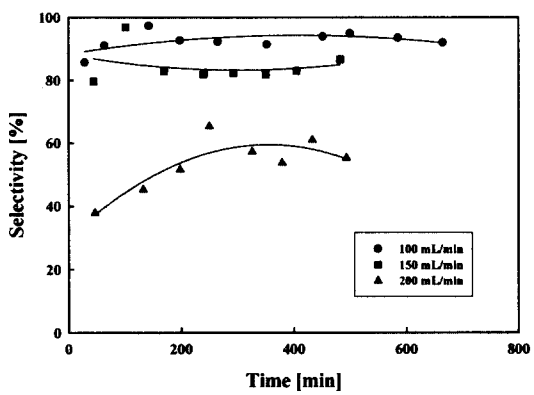

Fig. 2. H_2 selectivity as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

3.2. 유속에 따른 H2/CO Ratio 및 탄소 침적량 비교

Fig. 4는 유속에 따른 H_2/CO 몰비를 나타낸 그림이다. 유속이 100 mL/min 일 때 양론비에

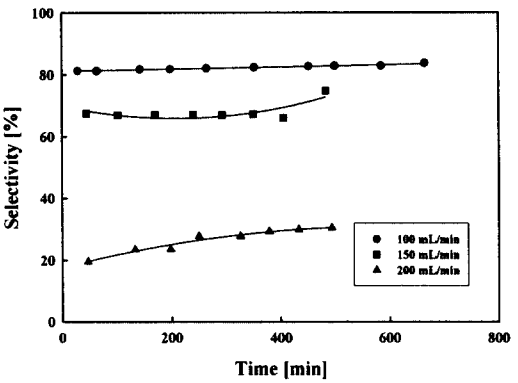

Fig. 3. CO selectivity as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

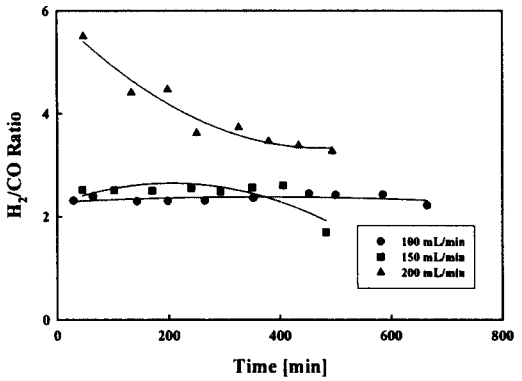

Fig. 4. H_2/CO molar ratio as a function of total flow rate for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

가장 근접하고 있지만 유속 200 mL/min 수소의 몰 비가 높게 나옴을 알 수 있었으며 유속 150 mL/min 는 양론비를 따라 가려는 경향을 보임을 알 수 있었다. Fig. 5는 유속에 따른 carbon deposition의 양을 상대적으로 나타낸 그림이다. 유속이 200 mL/min 일 때 무게 감량%가 가장 적으나 메탄 전환율이 낮음으로 인하여 발생된 것이라 판단된다. 유속 150 mL/min 와 100 mL/min 비교시 유속 100 mL/min이 무게 감량%가 적음을 알 수 있었다. 위의 결과들을 종합해 볼 때 유속 100mL/min 가 가장 적절한 조건임을 알 수 있었다. 고정층 반응기와 유동층 반응기에서 유속에 따른 촉매의 활성이 다르게 나타났다. 고정층 반응기에서

hot spot은 탄화수소의 산화를 촉진시키며 유속이 증가할수록 hot spot의 영향이 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 hot spot 으로 인해 탄화수소의 산화 촉진은 물론 촉매의 소결을 이끌어 촉매의 활성을 떨어뜨리는 것으로도 알려져 있다[11]. 이러한 hot spot 현상으로 인하여 고정층 반응기에서는 hot spot의 영향을 받았으며, 유동층 반응기에서는 반응기의 고른 온도 분포로 인하여 유속에 따른 촉매의 활성이 고정층 반응기와 비교할 때, 반대되는 결과를 이끈 것으로 추측된다.

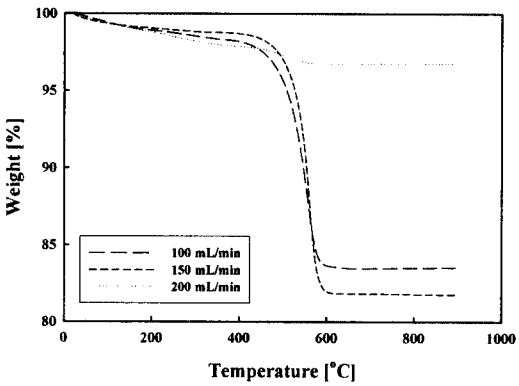

Fig. 5. TGA curves for carbon deposited 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

3.3. 반응온도에 따른 영향

유속을 100 mL/min으로 고정 시키고 반응온도에 따른 영향을 알아보았다. Fig. 6은 반응온도에 따른 메탄 전환율을 나타낸 그림이다. 반응온도 750℃에서는 약 70%의 메탄 전환율을 얻었고 반응온도 800℃에서는 약 91%의 메탄 전환율을 얻을 수 있었다. 반응온도 850℃가 가장 좋은 조건임을 알 수 있었다. 반응온도에 따른 산소 전환율은 모든 반응온도 조건에서 산소가 거의 소모됨을 알 수 있었다. Fig. 7은 반응온도에 대한 H_2 선택도를 나타낸 그림이다. 반응온도 750℃에서 약 90%의 H_2 선택도를 보이고 있고 반응온도 800℃에서는 약 97%의 H_2 선택도를 나타내고 있다. 반응온도 850℃에서는 약 98%의 H_2 선택도를 보이고 있다. Fig. 8은 반응온도에 따른 CO 선택도를 나타낸 그림이다. Fig. 8을 살펴보면 반응온도 750℃에서는 약 82%의 CO 선택도를 얻었고 반응온도 800℃에

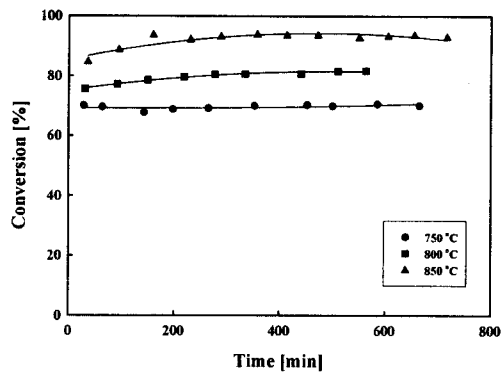

Fig. 6. Methane conversion as a function of reaction temperature for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

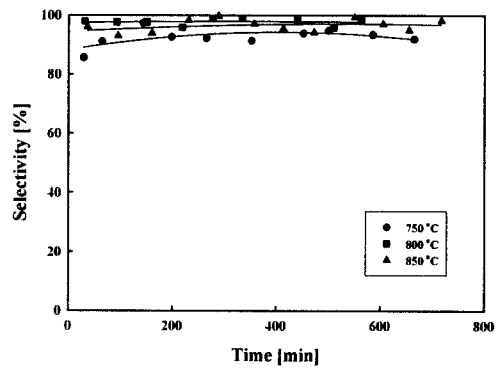

Fig. 7. H_2 selectivity as a function of reaction temperature for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

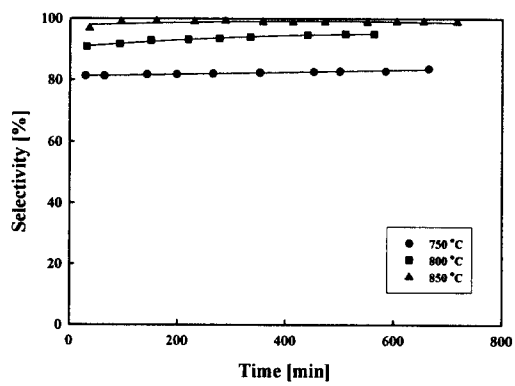

Fig. 8. CO selectivity as a function of reaction temperature for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

서는 약 92%의 CO 선택도를 얻었으며 850℃에서는 약 98%의 CO 선택도를 얻을 수 있었다. Fig. 9는 반응온도에 따른 H_2/CO 몰비를 나타낸 그림이다. 이 그림을 살펴보면 반응온도 850℃ 일 때 양론비에 가장 근접함을 알 수 있다. 위의 결과들을 종합해 볼 때 유동층반응기에서 유속 100 mL/min, 반응온도 850℃가 최적 조건임을 알 수 있었다.

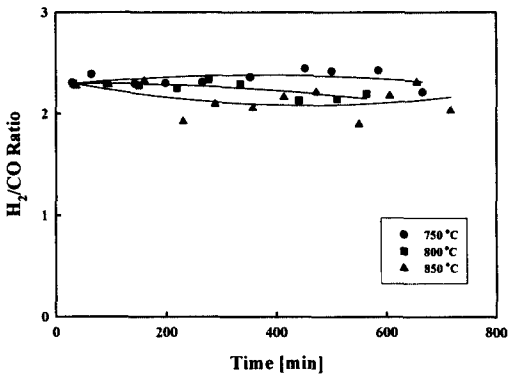

Fig. 9. H_2/CO molar ratio as a function of reaction temperature for 13wt% Ni/MgO catalyst; (CH_4 : O_2 = 2 : 1).

4. 결 론

13wt% Ni/MgO 촉매를 이용하여 유동층반응기에서 합성가스를 제조하는 반응에서 반응온도 및 반응물 유속에 따른 전환율, 선택도, 생성물의 비, 촉매의 안정성 및 탄소 침적 등을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

유동층반응기에서 유속은 100 mL/min에서, 온도는 850℃에서 메탄의 전환율과 선택도가 제일 좋았다, 반응물 유속 100 mL/min, 850℃에서 91%의 메탄 전환율, 98%의 H_2 및 CO 선택도를 얻을 수 있었다. 유동층반응기에서 고정층반응기 보다 더 좋은 결과를 얻을 수 있었으며 이로써 유동층반응기의 응용가능성을 확인할 수 있었다. 고정층반응기와 유동층반응기의 유속에 대한 차이는 유동층반응기에서는 온도가 고루 분포된 반면 고정층반응기에서는 hot spot의 발생으로 인하여 유속이 빠를수록 좋은 결과가 나온 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. D. Grunwaldt, L. Basini, and B. S. Clausem, In Situ EXAFS Study of Rh/Al2O3 Catalsts for Catalytic Partial Oxidation of Methane, J. Catal., 200, 321 (2001).
2. C. Elmasides and X. E. Verykios, Mechanistic Study of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Modified Ru/TiO2 Catalyst, J. Catal., 203, 477 (2001).
3. Y. Ji, W. Li, H. Xu, and Y. Chen, A Study on the Ignition Process for the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by MS-TPR Technique, Catal. Lett., 71(1-2), 45 (2001).
4. Z. W. Liu, H. S. Roh, K. W. Jun, S. E. Park, and T. Y. Song, "Partial oxidation of methane over Ni/Ce-ZrO2/θ-Al2O3", Korean J. Chem. Eng., 19(5), 742 (2002).
5. K. L. Hohn and L. D. Schmidt, Partial Oxidation of Methane to Syngas at High Space Velocities over Rh-Coated Spheres, Appl. Catal. A:Gen, 211, 53 (2001).
6. L. Mleczko and T. Warzel, Experimental Studies of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in a Bubbling-Bed Reactor, Chem. Eng. J., 66, 193 (1997).
7. T. S. Pugsley and S. Malcus, Partial Oxidation of Methane in a Circulating Fluidized-Bed Catalytic Reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 4567 (1997).
8. T. Ostrowski, A. G. Fendler, C. Mirodatos, and L. Mleczko, Comparative Study of the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in Fixed-Bed

and Fluidized-Bed Membrane Reactors: A Modeling Approach, Catal. Tod., 40, 181 (1998).
9. K. J. Marschall and L. Mleczko, Experimental Investigations of Catalytic Partial Oxidation of Methane Fluidized-Bed Reactors, Chem. Eng. Tech., 23, 31 (2000).
10. Y. Ji., W. Li, H. Xu, and Y. Chen, Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni/γ-Al2O3 Catalyst in a Fluidized-Bed, Appl. Catal. A : Gen., 213, 25 (2001).
11. S. H. Taylor, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutahings, R. W. Joyner, and C. W. Lembacher, The partial Oxidation of Methane to Methanol : An Approach to Catalyst Design, Catal. Tod., 42, 217 (1998).