

## 선택적 산소투과막을 이용한 합성가스제조

김중원, 박기배, 이기성\*, 이상국\*  
수소에너지연구센터, 에너지재료연구팀\*  
에너지신소재응용연구부 한국에너지기술연구원

### Synthesis Gas Production from Partial Oxidation of Methane using Oxygen Permeation Membrane

Jong-Won Kim, Kee-Bae Park, Kee-Sung Lee\*, Sang-Kuk Woo\*  
Hydrogen Energy Research Center, Energy Material Research Team\*

Advanced Energy Materials & Application Reserach Dep., KIER, Daejeon, 305-343 Korea

#### 서론

수소는 공업적으로 중요한 가스이며, 대부분 천연가스의 수증기 개질로 만들거나 정유 공장의 off-gas의 정제로 생산된다. 소량의 수소(약 1MMSCFD 규모)를 필요로 할 때에는 이렇게 만들어진 수소를 공급받는 것이 경제적이거나, 이보다 큰 용량인 경우는 수요처에서 직접 생산하는 것이 유리하다.

미국의 Air Products & Chemicals 는 DOE와 함께 수소제조 비용 저감을 위한 요소 기술로서 이온전도막 개발과제를 현재 9년째 수행하고 있으며, 9천만\$를 DOE에서 지원 받고 있는데, 천연가스로부터 저가로 수소나 합성가스를 만드는 새로운 분리막 반응시스템을 개발 및 실증하는데 그 목적이 있다. 이 프로젝트에는 이밖에 펜실바니아대학 등의 대학교와 Battelle 연구소, ceramatec, ChevronTexaco 사 등 11개 기관이 참여하고 있으며, 기술의 타당성 검토에서 상업화에 이르기까지 망라되어 있다. 현재로는, 150MMSCFD 규모의 합성가스 (수소: 일산화탄소 = 2:1) 생산설비를 기준으로 autothermal reformer와 cryogenic 산소 공급설비를 갖춘 기존 설비와 비교하여 33% 정도의 투자비 절감이 이루어질 잠재력이 있는 것으로 평가하고 있다.[1]

Praxair에서도 Argon National Lab과 함께 OTM (Oxygen transport membrane) 과 HTM (Hydrogen transport membrane) 등을 이용한 합성가스 생산 기술을 연구중이며, 1997년 저가격의 합성가스 생산을 목표로 발족된 OTM syngas alliance에는 BP Amoco, Sasol(남아프리카), Statoil(노르웨이), Praxair가 참여하고 있다. 1999년 12월 Phase 1이 끝나고, 2000년부터 Phase II가 시작되었으며, 합성가스 생산용 bench scale 까지를 목표로 하고 있다. 하지만, HTM 기술은 OTM에 비하여 아직 낮은 수준의 단계에 있다. [2]

당 연구그룹에서는 지난 3년동안 합성가스 생산을 목적으로 분리막 반응기를 개발하여 왔는데[3-6], 본 발표에서는 페롭스카이트상의 혼합 이온전도체인  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  (LSGF)을 합성하여, 산소만을 선택적으로 투과시킬 때의 투과율을 측정하고, 메탄의 부분 산화로 합성가스 제조 실험 결과를 요약하였다.

#### 실험방법

먼저  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  (LSGF)의 조성을 갖는 산화물 분말을 고상반응법으로 합성하였다. 출발물질로서  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 을 몰 비율에 따라 칭량한 후, 24시간 습식 ball milling하여 분쇄 및 혼합하고, 이 혼합분말을 1250℃에서 5시간동안 하소하여 페롭스카이트 단일상을 합성하였다. 일축가압과 냉간정수압(CIP)을 통해 disk형태로 성형한 후, 1400℃이상의 온도에서 소결하였다. 산소투과과정의 표면반응촉매로서  $\text{LaSrCoO}_3$  (이하 LSC)을, 메탄 부분산화반응의 촉매로서 Ni을 사용하였으며, 유기물이 함유된 paste로부터 소결체의 표면에 screen printing법으로 코팅하였다. 이때 코팅층의 미세구조를 달

리하기 위하여 후열처리 온도를 800°C ~ 1250°C의 범위 내에서 변화시켰다. 또한, 주사전자현미경(SEM)으로 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 1에 보인 바와 같은 측정 및 반응장치에서 메탄분압, 산소분압, 반응온도 등을 조절하면서 산소투과유속 및 메탄의 부분산화반응을 통해 생성된 가스의 양을 측정하였다. 측정을 위한 시편은 지름 20mm 및 두께 1.7mm의 디스크 형태로 제작하였으며, 표면을 10 $\mu$ m까지 미세연마하였고, Ag을 이용하여 알루미늄 튜브에 접합하였다. 산소투과유속 측정을 위해, 시편 상부로 He을, 시편 하부로 공기를 각각 115, 100ml/min의 유속으로 흘려주었다. 선택적으로 투과된 산소의 양은 기체크로마토그래피(GC)를 이용하여 측정하였다. 또한, 메탄의 부분산화 반응에 의해 생성된 가스의 양을 측정하기 위해 시편 상부로는 메탄과 He을, 시편 하부로는 공기를 흘려주면서 950°C에서 생성되는 기체를 GC를 이용하여 분석하였으며 메탄의 전환율, H<sub>2</sub> 및 CO의 수율, CO 선택도는 다음과 같이 정의하여 구하였다.

$$\text{메탄전환율(\%)} = (\text{CH}_4, \text{ in} - \text{CH}_4, \text{ out})/\text{CH}_4, \text{ in} \quad (1)$$

$$\text{CO 수율(\%)} = \text{CO, out}/\text{CH}_4, \text{ in} \quad (2)$$

$$\text{H}_2 \text{ 수율(\%)} = \text{H}_2, \text{ out}/2\text{CH}_4, \text{ in} \quad (3)$$

$$\text{CO 선택도(\%)} = \text{CO, out}/(\text{CO}_2, \text{ out} + \text{CO, out}) \quad (4)$$

## 결과 및 고찰

표면에서의 산소분자-이온간의 교환반응이 우수한 것으로 알려진 LSC를 LSGF의 양 표면에 코팅하여 측정된 산소투과 유속의 온도에 따른 변화를 LSC로 코팅되지 않은 LSGF의 데이터와 함께 Fig. 2에 나타내었다. 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 작동온도가 증가함에 따라 산소투과율이 증가하였고, LSGF에 LSC가 코팅됨에 따라 산소투과율이 증가하였다. 한편 서로 다른 미세구조를 갖는 LSC 코팅층을 도입하여 이를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Porous하게 코팅된 경우 표면 위에서 미세구조를 고찰한 결과 큰 기공들이 형성되어 있음을 알 수 있고 측면에서 관찰한 결과 5 $\mu$ m 이하의 다공성 코팅층이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다. 또한 치밀하게 코팅된 미세구조를 그림에서 확인할 수 있다. 이와 같이 서로 다른 미세구조로 코팅된 경우 Fig. 2에서와 같이 서로 다른 산소투과특성을 나타내었다. 즉 보다 다공성을 갖는 LSC층이 코팅됨(P-LSC/GF)에 따라 산소투과율이 크게 증가하여, 최고 950°C에서 약 0.5 cc/min·cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 LSGF계 자체로서는 재료 내부에서의 산소이온의 확산속도는 크나, 표면 교환반응속도는 매우 낮기 때문으로 생각된다.

각각 1400°C와 1500°C에서 소결한 시편 모두 97.5% 이상의 높은 상대밀도를 나타내었으나, 입경의 크기는 크게 차이를 나타내어 보다 높은 소결온도에서 소결한 경우 조대한 입자로 구성된 미세구조를 나타낸다. 소결온도에 따른 LSGF 시편의 산소투과유속을 측정된 결과를 보면, 입경이 크고 상대적으로 입계의 분율이 적은 1500°C 소결시편이 1400°C 소결시편에 비해 전 온도범위에서 높은 산소투과유속을 나타내고 있다. 이온전도성 산화물의 경우 산화물 내부에서의 산소는 이온의 형태로 전도되는데, 그 경로는 주로 결정립 내부가 되므로 산소이온전도의 장애물이 될 수 있는 입계의 분율이 상대적으로 적은 경우에 투과유속이 높게 측정되는 것으로 생각된다[7].

제조된 디스크 형상의 소결체 (p-LSC/LSGF/Ni)를 이용하여 메탄 부분산화반응을 700시간까지 수행한 결과를 Fig.4에 나타내었는데, 반응조건에서 메탄전환율은 60%수준, 수소의 수율은 40% 수준을 유지하였으며, CO의 선택도는 거의 100%에 이르렀다.

## 결론

고상반응법을 통해 LSGF 페롭스카이트 분말을 합성하여 디스크 형태의 소결체를 제조하였다. 소결온도에 따라 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 최대의 상대밀도를 갖는 온도범위를 결정할 수 있었다. LSC 코팅층, LSGF 결정립의 크기 및 입계분율은 산소투과유속에 영향을 끼쳐, 높은 상대밀도를 갖는 조건에서 결정립이 크고 입계의 분율이 적은 경우와 다공성을 함유한 LSC층이 코팅될 경우 높은 투과유속을 나타내어 최고 약  $0.5 \text{ cc/min}\cdot\text{cm}^2$ 의 투과율을 나타내었다. 또한, 제조된 산소투과 분리막을 사용한 메탄의 부분산화반응 실험결과 60%이상의  $\text{CH}_4$  전환율과 40%이상의 수율을 갖는 CO 및  $\text{H}_2$  합성가스를 얻을 수 있었다.

### 참고문헌

1. Michael F. Carolan, Chrisopher M. Chen and Steven W. Rynders, Proceedings of the 2002 US DOE hydrogen program review, NREL/CP-610-32405, Engineering development of ceramic membrane reactor systems for converting natural gas to hydrogen and synthesis gas for liquid transportation fuels, Air Products and Chemicals, Inc. (2002).
2. Minish M. Shah and Raymond F. Drnevich, Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890, Integrated ceramic membrane system for hydrogen production, (2000)
3. 김종원, 이상호, 심규성, 김은선, 선택적 산소투과용 페롭스카이트 소재의 특성, 한국공업화학회, 전문대(1999년 5월1일).
4. K. S. Lee, S. W. Lee, J. W. Kim and S. K. Woo, Desalination 147 (2002) 439-444.
5. S. W. Lee, K. S. Lee, S. K. Woo, J. W. Kim, T. Ishihara and D. K. Kim, "Oxygen Permeating Property of LaSrBFeO<sub>3</sub> (B=Co, Ga) Perovskite Membranes Surface-Modified by LaSrCoO<sub>3</sub>," Solid State Ionics, submitted, (2002).
6. 임경태, 조통래, 이기성, 우상국, 박기배, 김종원, 한국수소에너지학회지, 12[2] 137-146 (2001).
7. Tschope, E. Sommer, R. Birringer, Solid State Ionics, 139 (2001) 255

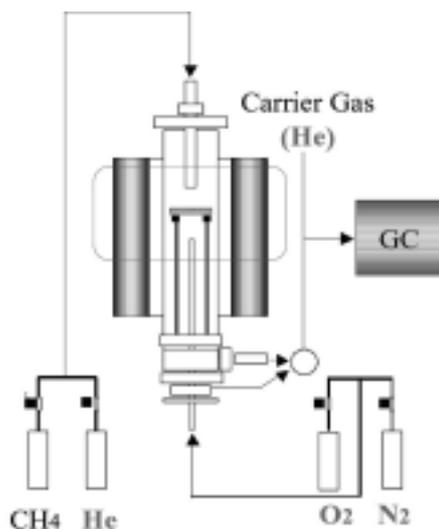


Fig. 1 Schematic diagram of the membrane reaction apparatus.

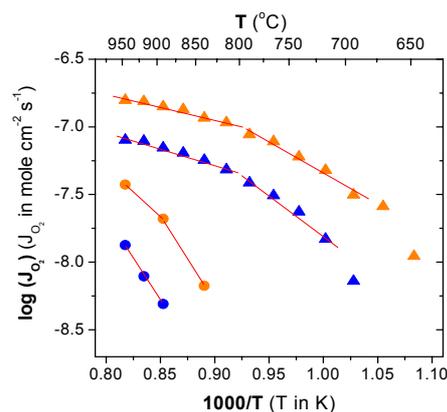


Fig.2. Comparison of activation energy for bulk diffusion ( $\blacktriangle$  P-LSC/GF thick  $\blacktriangle$  P-LSC/GF thin  $\blacksquare$  GF thick  $\blacksquare$  GF thin)

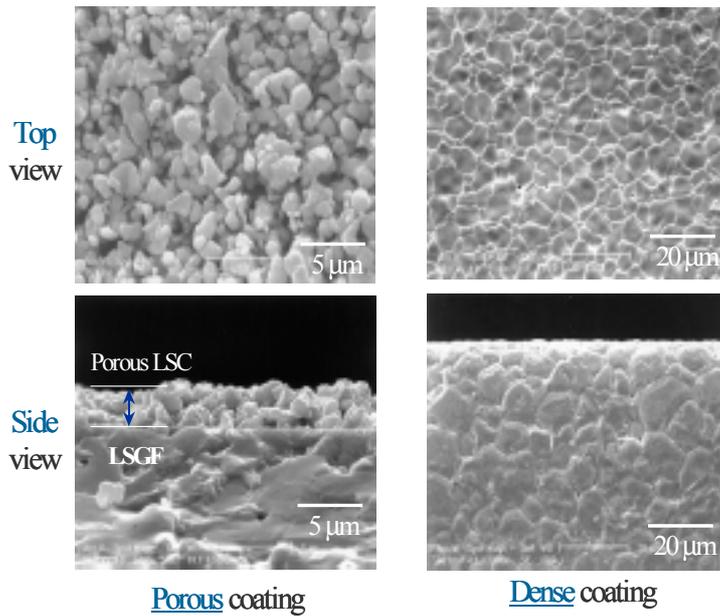


Fig. 3 Morphology of LSC Coated LSGF.

➤ Effect of long-time duration

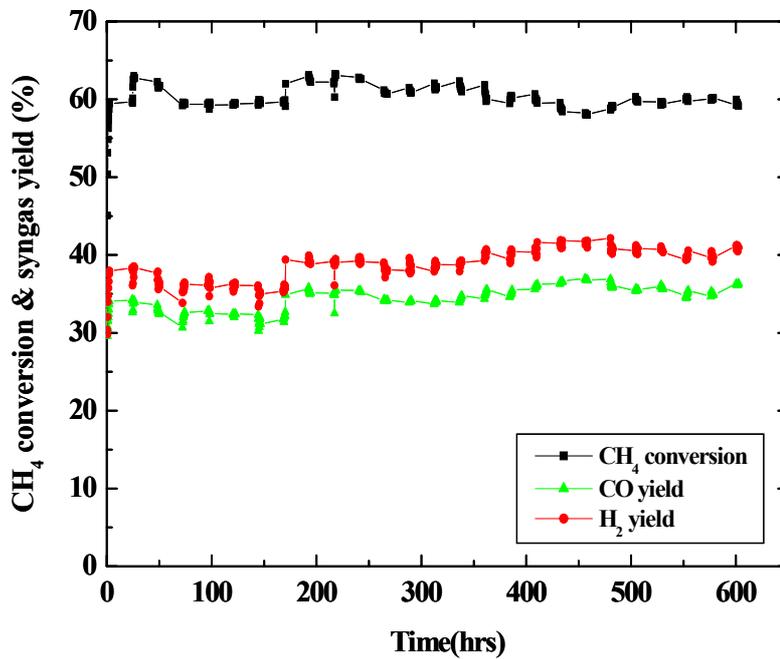


Fig.4. Test of synthesis gas production from ITM reactor during 700hrs