



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년09월27일  
 (11) 등록번호 10-1660472  
 (24) 등록일자 2016년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C10L 3/08 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)  
 C07C 9/04 (2006.01) C10K 1/00 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C10L 3/08 (2013.01)  
 B01D 53/02 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0065411  
 (22) 출원일자 2015년05월11일  
 심사청구일자 2015년05월11일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020130130972 A\*  
 KR1020140085671 A\*  
 WO2011060556 A1\*  
 KR1020140119520 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 고려대학교 산학협력단  
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
 (72) 발명자  
 이기봉  
 서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호 (돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)  
 임수익  
 인천광역시 연수구 해돋이로6번길 7, 113동 1203호 (송도동, 아이파크송도아파트)  
 (74) 대리인  
 이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이경열

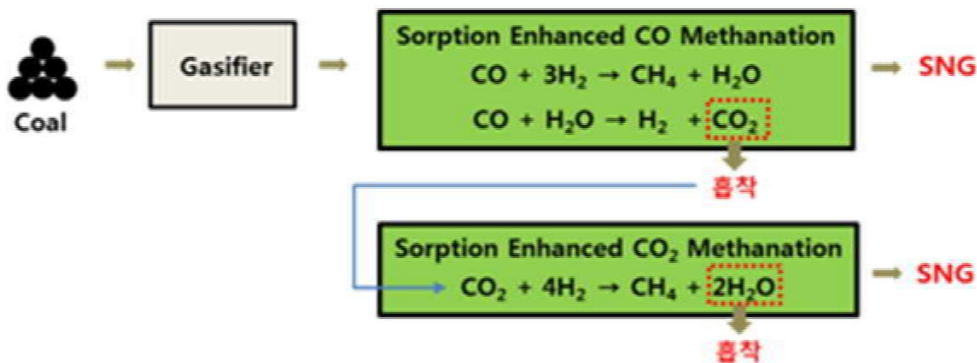
(54) 발명의 명칭 **흡착부와 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법**

(57) 요약

본 발명은 흡착부와 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 석탄가스 및 바이오매스 메탄화 과정에서 발생하는 이산화탄소를 흡착제를 이용하여 제거하며, 수성가스전환 반응을 동시에 수행하여 메탄화반응에 수소를 공급하고, 흡착제에 의해 포집된 이산화탄소는 다시 이산화탄소 메탄화 반응에 이용되어 이산화탄소의 발생량과 수소가스의 사용량을 크게 줄인 합성천연가스의 생산방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 흡착부와 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법은 배출되는 이산화탄소의 양과 소모되는 수소의 양이 줄어들어 온난화를 방지하고, 경제적인 합성천연가스의 생산에 유용하다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C07C 9/04* (2013.01)

*C10K 1/00* (2013.01)

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다음의 단계를 포함하는 흡착부과 메탄화 반응(sorption-enhanced methanation)을 이용한 합성천연가스의 생산 방법;

(a) 원료를 가스화하여 수득된 합성가스를 이산화탄소 흡착제가 충전된 반응기에 공급하여 촉매 존재하에서 일산화탄소 메탄화 반응과 수성가스전환 반응을 동시에 수행하되, 상기 수성가스전환 반응에서 생성된 이산화탄소를 상기 이산화탄소 흡착제로 흡착시키는 단계; 및

(b) 상기 이산화탄소가 흡착된 이산화탄소 흡착제에서 이산화탄소를 분리하여 수소가스와 함께 물흡착제가 충전된 이산화탄소 메탄화 반응기에 투입하여 촉매 존재하에서 이산화탄소를 메탄으로 전환하고, 생성되는 물(H<sub>2</sub>O)을 상기 물 흡착제에 흡착시켜 메탄을 생산하는 단계.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 일산화탄소 메탄화 반응에서 생성된 물(H<sub>2</sub>O)을 수성가스전환 반응에 사용하고, 상기 수성가스전환 반응에서 생성되는 수소를 일산화탄소 메탄화 반응에 사용하는 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 원료는 석탄 또는 바이오매스인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 합성가스는 H<sub>2</sub>/CO의 비가 0.5~1.5인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는 하이드로탈사이트(hydrocalcite), 알칼리 금속을 함유한 하이드로탈사이트, 알칼리 토금속 산화물 또는 지르코네이트(zirconate)인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 알칼리 금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 또는 프랑슘(Fr)인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

#### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 산화물은 산화베릴륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화바륨

또는 산화라듐인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 상기 지르코네이트는  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Ru}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ , 또는  $\text{Fr}_2\text{ZrO}_3$  인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 (a)단계는 200~600℃의 온도와 1~50atm의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 반응기에 공급되는  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ 의 비가 3~5인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 물 흡착제는 제올라이트X, 제올라이트Y 또는 금속유기골격(metal organic framework, MOF)인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 200~600℃의 온도와 1~50atm의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계의 촉매는 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 세륨(Ce), 또는 규소(Si)를 포함하는 금속화합물인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 촉매는  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{SiC}$ ,  $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ni}/\text{MgO}$ ,  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_4\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}_4\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Mo}/\text{CeO}_2$ 인 것을 특징으로 하는 합성천연가스의 생산방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 흡착부와 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 석탄가스 및 바이오매스 메탄화 과정에서 발생하는 이산화탄소를 흡착제를 이용하여 제거하며, 수성가스전환 반응을 동시

[0001]

에 수행하여 메탄화반응에 수소를 공급하고, 흡착제에 의해 포집된 이산화탄소는 다시 이산화탄소 메탄화 반응에 이용되어 이산화탄소의 발생량과 수소가스의 사용량을 크게 줄인 합성천연가스의 생산방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 석탄은 석유, 천연가스와 같은 화석연료와 비교하여 매장량이 풍부하나 직접적인 연소를 통해 사용하게 되면 지구 온난화의 주범인 이산화탄소 및 환경오염 물질인 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>가 다량으로 발생한다. 석탄을 보다 청정하게 사용하기 위한 기술로, 간접적인 연소 방식으로 석탄을 고온에서 가스화하면 일산화탄소, 수소, 이산화탄소가 포함된 합성가스(syngas)가 생성되고, 이러한 합성가스를 반응물로 메탄화 반응(methanation)을 거쳐서 메탄을 생성하여 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG)를 생산하는 시도가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 기존의 합성천연가스 생산 방법은 도 1과 같은데, 우선 석탄 가스화를 통해 생성된 합성가스는 탈황 공정을 거친 후 수성가스전환(water gas shift, WGS) 반응에 의해 수소와 일산화탄소의 비를 메탄화 반응의 양론비인 H<sub>2</sub>/CO=3으로 맞춘다. 이후 수성가스전환 반응을 통해 생성된 부산물인 이산화탄소를 제거하고, 이렇게 얻어진 가스를 니켈 계열의 촉매를 이용하여 300° C 부근에서 일산화탄소 메탄화 반응을 진행시키고 건조 과정을 거치면 합성천연가스의 주성분인 고순도의 메탄이 생성된다. [한국 공개특허 제10-2004-00157590]

[0005] 한편, 기존의 메탄화 반응 공정을 개선하려는 연구가 진행되어 왔는데, [한국 공개특허 제10-2010-0136840]에서는 수성가스전환 반응 이후 이산화탄소를 제거하지 않고 메탄화 반응기에 넣어주어서 일산화탄소 메탄화 반응과 함께 이산화탄소 메탄화 반응도 같이 진행시키는 것을 제안하였다. 또한 [한국 공개특허 제10-2011-0009839]에서는 수성가스전환 반응을 메탄화 반응 공정 중간에 포함시켜서 메탄화 반응의 높은 반응열을 제어하고자 하였다. 하지만, 이러한 공정들 모두 수성가스전환 반응과 메탄화 반응에서 각각 생성된 부산물인 이산화탄소와 물을 추가적인 분리공정을 거쳐서 제거해야 하는 단점이 있다.

[0006] 본 발명에서 제안된 흡착부과 메탄화 반응을 위해서 사용 가능한 흡착제는 하이드로탈사이트(hydrotalcite)와 NaX 제올라이트(zeolite)를 들 수 있다. 하이드로탈사이트는 이산화탄소 흡착제로 수성가스전환 반응과 메탄화 반응이 잘 일어나는 온도 조건인 300° C 에서 높은 이산화탄소 흡착능을 보인다. 하이드로탈사이트는 층 구조로 되어 있으며 기본 화학식은 [M<sub>I-x</sub><sup>II</sup>M<sub>x</sub><sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>][A<sub>x/n</sub><sup>n-</sup>]<sub>m</sub>H<sub>2</sub>O로 M<sub>II</sub>와 M<sub>III</sub>는 각각 2가와 3가 금속이온이며 A는 하이드로탈사이트 내부 층에 존재하는 음이온이다. 대표적인 하이드로탈사이트에는 Mg와 Al을 금속이온으로 하는 Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>·4(H<sub>2</sub>O)이 있다. 하이드로탈사이트는 그 자체만으로는 이산화탄소 흡착능이 높지 않지만 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 첨가하여 흡착능을 증진시킬 수 있다. 한편, 제올라이트는 알루미늄, 실리콘, 산소로 이루어져 있는 알루미늄실리카 물질로 다공성의 독특한 구조로 인해서 흡착제로 널리 쓰이고 있다. 다양한 제올라이트 소재 중 NaX 제올라이트가 고온에서 수분 흡착능을 가지고 있는 것으로 알려져 있다 (Carvill et al., 1996).

[0007] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 석탄가스의 메탄화 반응에서 발생하는 이산화탄소를 흡착제로 흡착하여 제거함과 동시에 수성가스 전환반응을 진행하여 메탄화 반응에 수소를 공급하는 합성 천연가스의 제조방법을 완성하였으며, 상기 제조방법으로 합성 천연가스 제조 공정 모사를 진행한 결과 이산화탄소의 배출량과 수소가스의 사용량이 크게 줄어든 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명의 목적은 흡착부과 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 원료를 가스화하여 수득된 합성 가스를 이산화탄소 흡착제가 충전된 반응기에 공급하여 촉매 존재하에서 일산화탄소 메탄화 반응과 수성가스전환 반응을 동시에 수행하되, 상기 수성가스전환 반응에서 생성된 이산화탄소를 상기 이산화탄소 흡착제로 흡착시키는 것을 특징으로 하는 흡착부과 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, (a) 원료를 가스화하여 수득된 합성 가스를 이산화탄소 흡착제가 충전된 반응기에 공급하여 촉매 존재하에서 일산화탄소 메탄화 반응과 수성가스전환 반응을 동시에 수행하되, 상기 수성가스전환 반응에서 생성된 이산화탄소를 상기 이산화탄소 흡착제로 흡착시키는 단계; 및 (b) 상기 이산화탄소가 흡착된 이산화탄소

흡착제에서 이산화탄소를 분리하여 수소가스와 함께 물 흡착제가 충전된 이산화탄소 메탄화 반응기에 투입하여 촉매 존재하에서 이산화탄소를 메탄으로 전환하고, 생성되는 물(H<sub>2</sub>O)을 상기 물 흡착제에 흡착시켜 메탄을 생산하는 단계를 포함하는 흡착부과 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0014] 본 발명에 따른 흡착부과 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법은 배출되는 이산화탄소의 양과 소모되는 수소의 양이 줄어들어 온난화를 방지하고, 경제적인 합성천연가스의 생산에 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0016] 도 1은 기존의 메탄화 반응 공정을 도시한 것이다.  
 도 2는 흡착부과 메탄화 반응공정을 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0018] 본 발명에서는, 석탄가스 및 바이오매스의 메탄화 반응에서 발생하는 이산화탄소를 흡착제로 흡착하여 제거함과 동시에 수성가스전환 반응을 진행하여 메탄화 반응에 수소를 공급하여 합성천연가스를 생산하였으며, 상기 흡착된 이산화탄소를 분리하여 이산화탄소 메탄화 반응을 통하여 합성천연가스를 생산하는 공정을 수치 모사하였다. 그 결과 생성되는 합성천연가스에 포함된 이산화탄소의 함량이 크게 감소하였으며, 사용되는 수소가스의 양도 크게 줄어든 것을 확인하였다.

[0019] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 원료를 가스화하여 수득된 합성가스를 이산화탄소 흡착제가 충전된 반응기에 공급하여 촉매 존재하에서 일산화탄소 메탄화 반응과 수성가스전환 반응을 동시에 수행하되, 상기 수성가스전환 반응에서 생성된 이산화탄소를 상기 이산화탄소 흡착제로 흡착시키는 것을 특징으로 하는 흡착부과 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 생산방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명은 다른 관점에서 (a) 원료를 가스화하여 수득된 합성가스를 이산화탄소 흡착제가 충전된 반응기에 공급하여 촉매 존재하에서 일산화탄소 메탄화 반응과 수성가스전환 반응을 동시에 수행하되, 상기 수성가스전환 반응에서 생성된 이산화탄소를 상기 이산화탄소 흡착제로 흡착시키는 단계; 및 (b) 상기 이산화탄소가 흡착된 이산화탄소 흡착제에서 이산화탄소를 분리하여 수소가스와 함께 물 흡착제가 충전된 이산화탄소 메탄화 반응기에 투입하여 촉매 존재하에서 이산화탄소를 메탄으로 전환하고, 생성되는 물(H<sub>2</sub>O)을 상기 물 흡착제에 흡착시켜 메탄을 생산하는 단계를 포함하는 흡착부과 메탄화 반응을 이용한 합성천연가스의 제조방법에 관한 것이다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 일산화탄소 메탄화 반응에서 생성된 물(H<sub>2</sub>O)을 수성가스전환 반응에 사용하고, 상기 수성가스전환 반응에서 생성되는 수소를 일산화탄소 메탄화 반응에 사용하는 것을 특징으로 할 수 있다. 기존의 메탄화 반응에서는 도1에 나타난 바와 같이 물이 부생성물로 생산된다. 또한 수소의 지속적인 소모로 인하여 수소를 지속적으로 공급해줘야 한다. 하지만 수소가스는 폭발의 위험성이 있으며, 가격도 고가여서 전체적인 생산 비용을 상승시킨다. 본 발명에서는 일산화탄소 메탄화 반응에서 생성되는 물을 이용하여 일산화탄소를 수성전환 반응에 사용하며, 이때 생성되는 수소를 일산화탄소 메탄화 반응에 사용하는 것으로 수소의 사용량을 최소한으로 줄일 수 있다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 원료는 석탄 또는 바이오매스인 것을 특징으로 할 수 있다. 합성천연가스의 생산에는 석탄을 가스화 시킨 합성가스가 많이 사용된다. 합성가스는 대부분 일산화탄소와 수소, 이산화탄소로 구성되며, 합성가스에는 황이 많이 포함되어 있으므로 탈황공정을 거쳐 사용하는 것이 바람직하다. 또한 상기와 같은 조성을 가지는 가스는 제한 없이 사용 가능하지만 바람직하게는 석탄 또는 바이오매스를 원료로 사용할 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 합성가스는 H<sub>2</sub>/CO의 비가 0.5~1.5인 것을 특징으로 할 수 있다. 석탄 가스화에 의해 생성되는 합성가스는 H<sub>2</sub>/CO의 비가 0.5~1.5로 기존의 합성천연가스 생산 공정에서는 양론비인 3을 맞추기 위하여 수소를 추가로 공급하였다. 하지만 본 발명에서는 수성가스전환 반응으로 수소를 공급하므로 추가적인 수소의 공급이 최소화 된다. 또한 상기 H<sub>2</sub>/CO의 비는 0.5~1.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 H<sub>2</sub>/CO의 비는

0.5~1일 수 있다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는 하이드로탈사이트(hydrotalcite,  $M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2[A_{x/n}^{n-}]_mH_2O$ ), 알칼리 금속을 함유한 하이드로탈사이트, 알칼리 토금속 산화물 또는 지르코네이트(zirconate)인 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소를 흡착 가능한 물질이면 제한 없이 사용 가능하지만 본 발명의 반응온도는 300℃ 부근에서 수행되므로 상기 온도에서 안정성을 가지는 하이드로탈사이트(hydrotalcite,  $M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2[A_{x/n}^{n-}]_mH_2O$ ) 또는 알칼리 금속을 함유한 하이드로탈사이트, 알칼리 토금속 산화물 또는 지르코네이트(zirconate)를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 상기 하이드로탈사이트는 Mg와 Al을 금속이온으로 하는  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4(H_2O)$ 인 것이 바람직하고, 상기 알칼리 금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 또는 프랑슘(Fr)일 수 있으며, 상기 알칼리 토금속 산화물은 산화베릴륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화바륨 또는 산화라듐일 수 있고, 상기 지르코네이트는  $Li_2ZrO_3$ ,  $Na_2ZrO_3$ ,  $K_2ZrO_3$ ,  $Ru_2ZrO_3$ ,  $Cs_2ZrO_3$ , 또는  $Fr_2ZrO_3$ 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 알칼리 금속을 함유한 Mg와 Al을 금속이온으로 하는 하이드로탈사이트( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4(H_2O)$ ), 가장 바람직하게는 칼륨을 함유한 Mg와 Al을 금속이온으로 하는 하이드로탈사이트( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4(H_2O)$ )를 사용할 수 있다.

[0025] 상기 이산화탄소 흡착제는 수성가스 전환반응에서 생성되는 이산화탄소를 흡착하여 르샤틀리에의 법칙에 따라 일산화탄소가 메탄으로 전환되는 정반응을 촉진하게 되며, 이에 따라 기존의 메탄화 반응의 양론비인  $H_2/CO=3$  이하인  $H_2/CO=1$ 에서도 높은 반응 전환율을 얻을 수 있다. 또한 생성되는 물과 이산화탄소가 각각 수성가스전환 반응과, 이산화탄소 메탄화 반응으로 소모되므로, 생성가스를 추가적인 분리공정 없이 합성천연가스로 사용 가능하다.

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계는 200~600℃의 온도와 1~50atm의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 도 2에 나타난 바와 같이 일산화탄소 메탄화 반응은 기체의 물수가 감소하는 반응이므로 르샤틀리에의 법칙에 의하여 고압에서 수행하는 경우 많은 양의 메탄을 수득 가능하다. 또한 메탄화 반응의 경우 발열반응이므로 반응기 내부의 온도가 낮을수록 메탄의 수득량이 증가하지만, 반응속도를 일정수준 이상으로 유지하기 위하여 일정수준 이상의 고온에서 반응하는 것이 바람직하다. 따라서 바람직하게는 200~600℃의 온도와 1~60atm의 압력에서 수행하며, 더욱 바람직하게는 350℃의 온도와 10atm의 압력에서 수행할 수 있다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계에서 반응기에 공급되는  $H_2/CO_2$ 의 비가 3~5인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 흡착제에 의하여 흡착된 이산화탄소는 추가적으로 공급되는 수소와 함께 이산화탄소 메탄화 반응에 사용된다. 이때 일산화탄소 메탄화 반응과 이산화탄소 메탄화 반응은 동시에 일어나지 않는 경쟁반응이므로 합성천연가스의 수율을 높이기 위하여 따로 분리하여 반응을 진행하는 것이 바람직하다. 아울러 이산화탄소 메탄화 반응에서 생성되는 물은 물 흡착제를 이용하여 제거하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 물 흡착제는 제올라이트X, 제올라이트Y 또는 금속 유기골격(metal organic framework, MOF)인 것을 특징으로 할 수 있다. 이산화탄소 메탄화 반응에서 사용되는 물 흡착제는 물을 흡착 가능한 흡착제라면 제한없이 사용가능하지만, 이산화탄소 메탄화 반응은 300℃ 내외의 고온에서 일어나므로 고온에서 안정한 제올라이트X, 제올라이트Y 또는 금속유기골격(metal organic framework, MOF)를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 NaX 제올라이트를 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계는 200~600℃의 온도와 1~50atm의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 이산화탄소 메탄화 반응 또한 일산화탄소 메탄화 반응과 같이 기체의 물수가 감소하는 반응이므로 르샤틀리에의 법칙에 의하여 고압에서 수행하는 경우 많은 양의 메탄을 수득 가능하다. 다만, 일산화탄소는 고압에서 액화되어 버리므로 대기압 수준의 압력에서 반응을 진행하는 것이 더욱 바람직하다. 또한 메탄화 반응의 경우 발열반응 이므로 반응기 내부의 온도가 낮을수록 메탄의 수득량이 증가하지만, 반응속도를 일정수준 이상으로 유지하기 위하여 일정수준 이상의 고온에서 반응하는 것이 바람직하다. 따라서 바람직하게는 200~600℃의 온도와 1~50atm의 압력에서 수행하며, 더욱 바람직하게는 275℃의 온도와 1atm의 압력에서 수행할 수 있다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 세륨(Ce), 또는 규소(Si)를 포함하는 금속화합물인 것을 특징으로 할 수 있다. 일산화탄소 메탄화 반응과 이산화탄소 메탄화 반응은 동일한 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 이때 사용

되는 촉매는 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru) 또는 몰리브덴(Mo)을 포함하는 금속화합물일 수 있으며, 조촉매로서 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 세륨(Ce), 또는 규소(Si)를 포함할 수 있다. 또한 이들 금속 촉매의 지지체(supporter)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>를 사용 가능하다. 상기 촉매는 더욱 바람직하게는 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiC, Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/MgO, Ni/CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>4</sub>Ni/SiO<sub>2</sub>, Co<sub>4</sub>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/CeO<sub>2</sub>, Mo/TiO<sub>2</sub>, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo/CeO<sub>2</sub>를 사용할 수 있다.

[0032] [실시예]

[0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0036] **실시예 1: 공정 수치 모사**

[0037] 본 발명인 합성천연가스 생산을 위한 흡착부과 메탄화 반응 공정의 타당성을 검증하기 위해 MATLAB 프로그램을 이용한 공정 수치 모사를 진행하였다. 이 때 촉매는 Ni 계열 촉매를 사용하였고, 위의 3가지 반응에 대한 반응 속도 식은 Xu and Froment 식(1989)을 이용하였다.

$$r_{CO} = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} (P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} K_1) \frac{1}{DEN^2}$$

[0038]

$$r_{WGS} = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) \frac{1}{DEN^2}$$

$$r_{CO_2} = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2} K_1}{K_3} \right) \frac{1}{DEN^2}$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}$$

[0039]

[0040] 위 식에서  $r_{CO}$ ,  $r_{WGS}$ ,  $r_{CO_2}$ 는 각각 일산화탄소 메탄화 반응, 수성가스전환 반응, 이산화탄소 메탄화 반응에 대한 반응식이다. 또한  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ 는 반응속도상수이고,  $p_i$ 는  $i$  성분의 기체상에서의 부분압을 의미한다. 평형상수인  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 는 Twigg (1989)에 의해 제시된 문헌값을 이용하였다.  $K_1$ 는 평형상태에서의  $i$  성분의 표면 흡착 값으로 온도에 의해 변하는 값이다.

[0041] 이산화탄소 흡착제는 탄산칼륨( $K_2CO_3$ )이 첨가된 하이드로탈사이트를 사용하였고 흡착 모델은 Lee et al., (2007)이 제시한 다음과 같은 흡착 모델을 사용하였다.

$$n_{CO_2}^*(P_{CO_2}, T) = \frac{m K_c P_{CO_2} [1 + (a + 1) K_R P_{CO_2}^a]}{1 + K_c P + K_c K_R P_{CO_2}^{a+1}}$$

$$K_c = K_c^0 \exp\left(\frac{Q_c}{RT}\right)$$

$$K_R = K_R^0 \exp\left(\frac{\Delta H_R}{RT}\right)$$

[0042]

[0043] 여기서,  $n^*$ 은 특정 온도 T와 압력 P에서의 흡착된 이산화탄소의 양이고,  $m$ 은 흡착제 표면에 흡착된 이산화탄소의 포화량이며,  $a$ 는 흡착 메커니즘에서 흡착제와 이산화탄소의 반응비를 나타낸다.  $P_{CO}$ 는 기체상태의 이산화탄소의 부분압을 의미한다.  $K_c$ 와  $K_R$ 은 온도에 의존하는 표면 흡착 반응에 대한 평형 상수 값으로,  $K_c^0$ 와  $K_R^0$ 는 상수이고,



$q_c$ 는 등량 몰 흡착열 (molar isosteric heat of adsorption)을 의미하며,  $\Delta H_R$ 은 표면 흡착열을 나타낸다.

[0044] 한편, 물 흡착제로는 NaX 제올라이트를 사용하였으며 275° C에서의 물 흡착 모델은 다음과 같다. (B. T. Carvill et al., 1996)

$$n_{H_2O}^*(P_{H_2O}) = \frac{\alpha P_{H_2O}}{\beta + P_{H_2O}} + \frac{\gamma P_{H_2O}}{\delta + P_{H_2O}}$$

[0045] 여기서  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ 는 실험적으로 결정된 상수이며 값은 다음과 같다.

[0047]  $\alpha=1.4877$ ,  $\beta=7.2868 \times 10^{-3}$ ,  $\gamma=2.9691$ ,  $\delta=0.1574$

[0048] 위에서 주어진 반응식과 흡착 모델을 이용하여 반응기를 모델화 하였다. 수치모델에서는 반응기를 CSTRs in series로 가정하였고, 반응하는 기체들이 이상기체 거동을 보이며, 반응기 축 방향으로의 확산이나 내부의 압력 감소는 없고, 반응기 내부에서 고체의 공극율(porosity)는 일정하다고 가정하였다. 이 가정들을 이용한 지배방정식(governing equation)은 다음과 같다.

[0049] Ideal gas law

$$n_t = \frac{V_{stage} \epsilon P}{RT}$$

[0050] "

[0051] Molar balance in the solid phase (linear driving force model)

$$\frac{dn_{ads,j}}{dt} = k_{ads,j}(n_{ads,j}^* - n_{ads,j})$$

[0052] "

[0053] Overall molar balance in the gas phase

$$N^{out}A = N^{in}A - \rho_b V_{stage} \left[ \sum_i \sum_j f_{cat} R_{i,j} + \sum_j (1 - f_{cat}) R_{ads,j} \right] - \frac{dn_t}{dt}$$

[0054] "

[0055] Component molar balance

$$\frac{dY_j}{dt} = \frac{1}{n_t} \left[ N^{in}A(Y_j^{in} - Y_j) + \rho_b V_{stage} \left\{ \sum_i f_{cat} R_{i,j} + (1 - f_{cat}) R_{ads,j} \right\} - y_j \rho_b V_{stage} \left\{ \sum_i \sum_j f_{cat} R_{i,j} + \sum_j (1 - f_{cat}) R_{ads,j} \right\} \right]$$

[0056] "

[0057] Energy balance

$$\eta \rho_b V_{stage} c_{ps} \frac{dT}{dt} = N^{in} A c_{pg} (T^{in} - T) - \rho_b V_{stage} \left[ \sum_i f_{cat} \Delta H_i R_i + \sum_j (1 - f_{cat}) \Delta H_{ads,j} R_{ads,j} \right] + \pi d_c L_{stage} U_0 (T_w - T)$$

[0058] "

[0059] 여기서,  $n_t$ 와  $\epsilon$ 은 각각 기체의 총 몰수와 공극율(void fraction)을 의미한다.  $N$ 은 기체의 총 유량 flux,  $A$ 는

반응기의 단면적,  $\rho_b$ 는 고체의 밀도,  $y_j$ 는  $j$  성분의 몰분율을 의미하며  $R_i$ 는  $i$  반응식에 대한 반응속도를 의미한다. 한편  $R_{ads}$ 는 이산화탄소의 흡착 속도를 나타낸 것이고,  $f_{cat}$ 은 고체 중 촉매의 비율을 나타낸 것이며,  $L_{stage}$ 와  $V_{stage}$ 는 각각 CSTR stage의 길이와 부피를 나타낸 것이다.  $c_{ps}$ 와  $c_{pg}$ 는 각각 고체와 기체의 열용량을,  $\eta$ 는 열교환기 튜브와 본체의 열용량을 나타내는 인자이다.  $d_c$ 는 반응기의 내부 지름을 의미하고,  $T_{in}$ 와  $T_w$ 은 각각 주입 기체의 온도와 반응기 벽의 온도를 나타내며,  $U_0$ 는 총괄 열전달 계수이다.  $n_{ads}$ 와  $n_{ads}^*$ 는 각각 이산화탄소 흡착량 및, 평형상태에서의 이산화탄소 흡착량을 의미한다.  $k_{ads}$ 는 선형 추진력 (linear driving force)모델의 물질 전달 계수를 의미한다.

[0060] 위의 미분방정식은 MATLAB 함수인 ODE15s를 이용하여 수치해석으로 풀 수 있으며 이로부터 결과값을 구하였다. 이 계산에 쓰인 모델 파라미터(parameter) 값은 표 1에 나타내었다.

[0061] [표 1] 공정 모사에 쓰인 파라미터 값

파라미터	값
$m$ (mol/kg)	0.25
$a$	$0.285 \exp(12.2/RT)$
$K_c^0$ (atm <sup>-1</sup> )	0.878
$K_r^0$ (atm <sup>-1</sup> )	0.00134
$q_c$ (kJ/mol)	21.0
$\Delta H_R$ (kJ/mol)	42.2
$\epsilon$	0.75
$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.824
$d_c$ (cm)	1.73

[0062]

[0064] **실시예 2: 공정 모사를 통한 합성천연가스 생산 공정 모사**

[0065] 위에서 제시한 식들을 이용하여 공정 수치 모사를 수행하였다. 일산화탄소 메탄화 반응은 350℃, 10atm, H<sub>2</sub>/CO=1의 조건에서 진행하였으며, 이 반응에서 흡착된 고농도 이산화탄소를 다시 이산화탄소 메탄화 반응의 반응물로 이용하였다. 이산화탄소 메탄화 반응은 275℃, 1atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4의 조건에서 진행하였다. 공정 모사 결과는 표 2와 같다.

[0066] [표 2] 메탄화 반응 생성물 조성과 반응 성능

		일산화탄소 메탄화 반응	이산화탄소 메탄화 반응
생성물 조성 (%)	CO	0.15	~0
	H <sub>2</sub>	0.07	5.53
	CH <sub>4</sub>	96.89	93.08
	H <sub>2</sub> O	0.04	~0
	CO <sub>2</sub>	2.85	1.39
반응물 전환율 (%)		99.94	98.82
CH <sub>4</sub> (SNG) 순도 (%)		96.89	93.08

[0067]

[0068] 공정 모사 결과, 첫 번째 반응인 일산화탄소 메탄화 반응에서는 96.89%의 고순도 메탄을 생산하였다. 또한 흡착된 이산화탄소를 이용하여 이산화탄소 메탄화 반응을 진행한 결과 93.08%의 메탄 순도를 얻었고 98.82%의 이산화탄소가 이 반응을 통해서 제거되었다.

[0070] **비교예 1: 공정 모사를 통한 흡착부과 메탄화 반응과 일반적인 메탄화 반응의 비교**

[0071] 실시예를 통해 얻은 새로운 흡착부과 메탄화 반응 공정과 기존의 일반적인 메탄화 반응과 반응 성능 측면에서 비교를 해보았다. 흡착부과 메탄화 반응의 반응물 전환율과 메탄의 순도는 위의 표 2에서 나온 일산화탄소와 이산화탄소 메탄화 반응의 결과값을 평균 하였다. 한편 이산화탄소 배출량을 두 메탄화 반응에서 나오는 이산화탄소의 합으로 계산하였다. 흡착부과 메탄화 반응과 일반적인 메탄화 반응 모두 온도와 압력은 350℃, 10 atm으로

일정하게 하였고 결과 비교는 표 3에 나타내었다.

[0072] [표 3] 흡착부와 메탄화 반응과 일반적인 메탄화 반응과 비교

	흡착부와 메탄화 반응	일반적인 메탄화 반응
반응물 전환율 (%)	99.38	99.15
CH <sub>4</sub> (SNG) 순도 (%)	94.99	49.40
이산화탄소 배출량 (%)	4.24	48.98
H <sub>2</sub> 사용량 감소율 (%)	22	-

[0073]

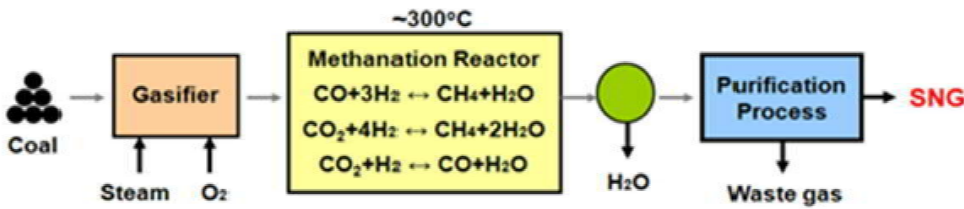
[0075] 반응물 전환율에서는 흡착부와 메탄화 반응과 일반적인 메탄화 반응 공정이 큰 차이가 나지 않는 것을 확인 할 수 있으나 메탄의 순도(49.40%→94.99%)와 반응 이후의 이산화탄소 배출량(48.98%→4.24%) 측면에서는 흡착부와 메탄화 반응 공정이 일반적인 메탄화 반응에 비해 우수한 성능을 보이는 것을 알 수 있다.

[0076] 또한, 기존의 메탄화 반응에서는 지속적으로 수소를 공급하여 반응을 수행하였지만, 본 발명의 흡착부와 메탄화 반응에서는 사용되는 수소를 수성가스전환 반응에 의하여 공급하므로 기존의 메탄화 반응에 비하여 수소 사용량을 22% 줄일 수 있다.

[0078] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

