REVIEW PAPER 총설

혐기소화에 의한 Biogas 생산과 Biomethanol 전환에 관한 고찰

남재작, 신중두, 홍승길, 함현식*, 박우균, 소규호†
농업과학기술원, 명지대학교 화학공학과*
(2006년 10월 22일 접수, 2006년 12월 12일 채택)

Biomethanol Conversion from Biogas Produced by Anaerobic Digestion

Jae Jak Nam, Joung Du Shin, Seung Gil Hong, Hyun Sik Hahm*, Woo Kyun Park, Kyu Ho So†
National Institute of Agricultural Science & Technology, Suwon, 441-707, Korea, Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

ABSTRACT

Biogas is a byproduct after anaerobic digestion of organic materials and has been used as an energy source for heating and generating electricity. Demands of methanol for fuel mixed with gasoline and reactant in biodiesel production are steadily being increased. In this review, we summarized recent advancements in direct partial oxidation of methane to methanol with the brief history of methanol synthesis. The steam reforming and the catalytic oxidation of methane to methanol were compared, the former of which are mainly used in industrial scale and the latter in a stage of research and development. On the basis of this review, the possibility of methanol conversion from biogas was proposed in the aspects of the technological feasibility and the economical practicability.

Keywords : Biogas, Biomethanol conversion, anaerobic digestion

초 록

바이오가스는 유기물의 혐기소화과정에서 생기는 부산물로 열에너지와 전기에너지로 사용되어왔다. 바이오디젤생산의 반응물과 연료로 사용되고 있는 메탄올의 수요는 꾸준히 증가하고 있다. 본 총설에서는 메탄을 메탄올로 전환하는 직접부분산화법의 최근 발전 동향을 간략한 메탄올합성의 역사와 함께 다루었으며, 산업 규모에서 주로 사용되고 있는 증기개질반응과 현재 연구단계에서 발전하고 있는 촉매산화법을 비교하였다. 이 총설에서는 바이오가스로부터 메탄올전환의 가능성이 기술적인 측면과 경제적 실용성 면에서

†Corresponding author (kyuhosho@rda.go.kr)

제시되었다

핵심용어 : 바이오가스, 바이오메탄올 전환, 혐기소화

1. 서론

혐기소화(anaerobic digestion)는 공기가 적은 조건에서 세균에 의해 유기물이 자연적으로 바이오가스(biogas)로 전환되는 과정으로 정의될 수 있다. 유기산과 메탄을 생성하는 세균은 산소가 없는 혐기상태에서 유기물을 분해하여 최종적으로 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)를 생성한다. 농업분야에서 바이오가스는 주로 가축분뇨의 혐기소화 산물로서 발생되며, 이렇게 발생된 바이오가스는 잠재적 에너지 자원으로서 직접적으로 전기발전이나 가정용 연료 자원으로 사용될 수 있다[1].

가축분뇨를 혐기소화함으로써 얻는 환경적 이점은 악취와 해충 및 병원균을 감소시킬 수 있고, 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)과 온실가스 배출을 줄이는데도 기여를 한다. 그 외에도 최종 배출액 중의 생물학적 산소요구량(BOD)을 감소시키고 배출폐액을 안정화시켜 후처리를 용이하게 한다. 이 때 발생되는 바이오가스는 주로 농가의 연료자원으로 사용되거나 잉여 바이오가스는 발전기를 사용하여 전기를 생산하는데 이용되어 왔다. 1970년대 우리나라와 덴마크 등지에서 시도된 소규모 바이오가스 생산시설은 전적으로 에너지 위기에 대응하여 연료자원을 확보하기 위한 목적으로 시도되었다[2, 3]. 이후에는 매립지와 가축분뇨 처리 시설에서 대량으로 발생된 잉여 바이오가스로부터 전기를 생산하는 방법이 사용되어 왔다. 최근에는 우리나라에서도 바이오가스를 활용하여 디젤유와 혼합하여 발전기를 가동시켜 전기를 생산하는 연구가 농업과학기술원(NIAST)에서 진행된바 있다[4]. 이러한 바이오가스를 이용한 발전시스템은 영국, 스웨덴, 덴마크 등지에서 일부 보급되고 있다[3]. 하지만 바이오가스 발전의 활성화를 위해서는 생산된 잉여전기의 판매와 경제성 문제와 관련하여 대체에너지에 대한 정부의 정책이 중요한 역할을 차지하고 있다.

바이오가스를 처리할 수 있는 또 하나의 대안으로서 바이오가스를 부분 산화시켜 메탄올(CH_3OH)로 전환하여 운반과 취급을 용이하게 하는 시스템에 대한 연구도 진행되고 있다. 국내에서는 주로 천연가스를 이용해서 메탄올로 전환하는 C1 화학관련 연구와 폐기물의 산화 후 발생하는 CO_2를 이용한 메탄올 전환연구가 일부 진행되고 있지만 바이오가스를 이용하여 메탄올로 전환하는 연구는 아직 수행되고 있지 않다.

메탄의 메탄올 전환연구는 오랜 역사를 가지고 있는데 주로 천연가스의 메탄을 이용하여 메탄올을 제조하는데 이용되고 있다. 현재 상업적으로 이용되고 있는 시스템은 고온과 고압상태에서 증기개질 반응을 이용하여 메탄을 합성가스(syngas)로 전환하고 이를 메탄올로 전환하는 방법이 주로 사용되고 있다. 최근에는 선박에서 사용할 수 있는 모듈식 시스템, 직접부분산화법 및 촉매산화법 등이 메탄의 메탄올 전환에 필요한 반응에너지 장벽을 낮추기 위해 시도되고 있다. 그렇지만 현재까지도 대부분의 메탄올은 에너지 전환 효율이 낮은 전통적인 고온 · 고압상태에서의 증기개질반응을 통하여 주로 사용되고 있다.

최근 들어 바이오 에너지에 대한 관심이 커지면서 메탄올에 대한 수요 역시 크게 증가하고 있다. 메탄올은 바이오디젤을 생산하는데 주로 사용되는 반응물질이고, 엔진의 변경 없이 자동차 연료로서 첨가될 수 있으며 공해물질의 배출도 줄여주는 효과를 지니고 있고, 연료전지의 에너지원으로도 사용 가능하여 그 수요가 증가하고 있다. 이에 따라 에너지 효율성을 개선하기 위한 메탄의 메탄올 전환연구는 더욱더 활발하게 진행되고 있다. 미국의 Smithfield Foods에서는 2천만 달러를 투자하여 지역의 가축 사육농가에서 발생하는 가축분뇨를 이용하여 메탄을 생산하고 이렇게 생산된 바이오

가스(메탄)를 메탄올로 전환하고, 다시 메탄올을 유지작물의 기름과 반응시켜 바이오디젤을 생산하는 친환경적 에너지 생산 시스템을 구현하려는 첫 번째의 상업적인 시도가 진행되고 있다[5].

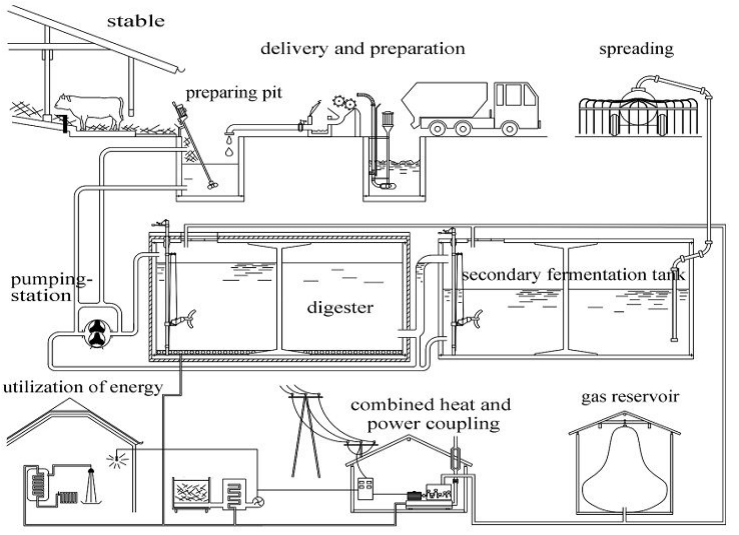
바이오가스의 메탄올 전환에는 많은 기술적인 난제들이 잠재하고 있다. 먼저 35−40%에 이르는 이산화탄소의 처리방법과 그 양은 작지만 생산시설에 치명적인 해를 미치는 황화수소(H_2S)의 제거 등이 천연가스에 비해 요구되는 선결조건이다. 경제성 있는 공정체계를 수립하는 것 또한 중요한 문제이다. 본 논문에서는 현재까지 이루어지고 있는 메탄의 메탄올 전환연구에 대한 여러 방법들에 대하여 논하고, 향후에 바이오가스의 메탄올 전환에 대한 기술적 가능성과 과제에 대해 고찰하고자 한다.

2. 본 론

2.1 바이오가스의 발생

가축분뇨를 혐기소화시켜 처리하는 기술은 그 처리효율과 운전의 용이성으로 인해 오랫동안 사용되어 왔다. 바이오가스는 〔Fig. 1〕과 같이 가축분뇨를 수집하고 고액비율을 적절한 수준으로 맞춘 후 1차 혐기 발효조로 도입한다. 1차 혐기발효조에서 일정시간 체류 후 2차 발효조로 보내지며 여기에서 나머지 유기물들은 분해되어 도입 시 약 30,000 mg L−1이던 BOD를 약 300 mg L−1 수준 이하로 처리하여 폐액을 방류한다[4]. 이 폐액은 폐수처리시설로 보내지거나 액비로 재활용된다. 이 때 분해 조건은 산소가 공급되지 않는 혐기성 상태에서 혐기성 미생물들에 의한 분해가 주로 이루어지면 중간 산물인 유기산 (acetic acid, propionic acid, butyric acid 등)을 거쳐서 최종적으로는 메탄 생성균에 의해 메탄으로 분해된다. 이렇게 생산된 바이오가스는 가스 포집조에 모인 후 용도에 따라 활용된다.

이 때 발생되는 가스의 종류 및 함량은 시설의 운전조건과 재료의 특성에 따라 달라지지만 일반적으로 55−70%의 메탄과 30−45%의 이산화탄소로 구성되어 있으며, 그 외 미량으로 황화수소 등이 포함되어 있다〔Table 1〕. 이러한 바이오가스는 메탄을 90 % 이상 함유하고 있는 천연가스〔Table 2〕에 비해 메탄은 적은 반면 이산화탄소 함량이 높아서 이산화탄소를 처리해야 하고, 또한 미량 발생하지만 유해한 황화수소도 포집해서 제거해야 하는 문제점을 안고 있다. 이렇게 발생된 바이오가스는 그 조성이 일정치 않으므로 그 활용



〔Fig. 1〕 Model of a typical agricultural biogas plant[8].

〔Table 1〕 Biogas Compositions in % of Volume

Name	Content in Biogas Plant(%)[a]	General Content(%)[b]
CH_4	50~70	55~70
CO_2	25~50	30~45
NH_3	~ 0.05[d]	
H_2S	~ 1.0[d]	0.15~0.4[c]
N_2	0.3~3	
H_2	1~5	

* Adapted from [a]Bari (1996)[9], [b]Krich et al.(2005)[1], [c]Komiyama et al.(2006)[7], and [d]Truong and Abatzoglou(2005)[10].

〔Table 2〕 Natural Gas Composition in % of Volume*

Name	Content (%)
Methane	92.0408
Ethane	3.2406
Propane	0.654
Butane	0.0157
Pentane	0.0999
C_6^+	0.111
Nitrogen	3.0079
Carbon dioxide	0.587

* Adapted from the data of Huang and Crookes (1998)[6].

에는 제약이 따르는데, 주로 생산시설이나 주변 농가의 난방용 연료로 사용된다. 하지만 잉여가스는 연소시켜 처리되는데 이를 활용하기 위하여 가스터빈 엔진이나 디젤-바이오가스 혼합엔진을 사용한 전기생산에도 활용된다[6, 7].

우리나라에서도 바이오가스를 이용하여 전기를 생산하고자 하는 시도가 농업과학기술원에서 시도되었고, 파일럿 플랜트가 건설되어 활용 중에 있다[4]. 이의 상용화를 위해서는 생산된 전기를 판매할 수 있는 제도적 장치와 함께 생산된 전기를 송전시설에 통합시키는 노력들이 필요하며 이를 위해서는 경제적인 규모의 시설과 안정적인 "바이오가스-전기" 생산체계를 확립하려는 노력이 필요하다.

2.2 메탄가스의 메탄올 전환 역사

메탄은 C-H 결합의 높은 안정성으로 인해 촉매(catalytically) 및 열적 (thermally)으로 대단히 안정한 분자구조를 가지고 있다[11]. 1902년 메탄을 메탄올로 전환하는 반응이 Bone과 Vheeler에 의해서 처음 제안되었다[12]. 이 반응은 메탄의 증기개질(steam reforming)반응을 이용하여 메탄올로 직접 전환하는 기술로서 고온과 고압 하에서 이루어 졌다. 1934년에는 Wiezevich와 Frolich가 고압하에서 flow system을 통한 메탄산화법을 도입하였다[13]. 이 이후로 대부분 메탄의 메탄올 전환은 flow system을 이용하고 있다. 1937년에는 Boomer 등이 구리를 촉매로 사용한 촉매산화법을

보고하였다[14]. 그러나 이후의 메탄올 전환 연구는 많이 지체가 되었는데 이는 메탄올의 수율이 좋지 않았고 석유산업이 본격적으로 활성화되었기 때문이다. 1980년대 들어서는 석유위기와 풍부한 메탄의 매장량에 따라 메탄의 전환기술에 대한 관심이 새롭게 고조되었다. Lunsford와 Gesser는 각각 촉매산화법과 비촉매 산화법에 대한 연구결과를 보고하였지만 이후에 괄목할만한 연구의 진전은 없었다[15, 16].

2.3 메탄올의 산업적 중요성

메탄올은 산업용 화학물질 중 가장 중요한 화합물 가운데 하나로, 주로 용매로 사용되거나 혹은 연료나 연료첨가제에 사용되는 다른 화학물질들의 화학반응의 중간체 및 formaldehyde 및 acetic acid의 합성 등에 사용된다. 메탄올에 대한 수요는 최근에 크게 증가하였는데 이는 methyl tertiary butyl ether (MTBE)의 생산에 사용되기 때문이다. 또한 메탄올은 가솔린과도 혼합되어 엔진의 구조변경 없이도 사용 가능하다.

연간 3억 2천만 톤의 메탄올이 천연가스로부터 합성되며 이 양은 계속적으로 증가하고 있다[17]. 메탄올은 바이오디젤의 생산에 있어서도 필수적인 반응물질이다. 유지작물에서 추출된 기름을 바이오디젤로 전환하는 과정에서 에스테르화 반응의 원료물질로 사용된다. 미국 Smithfield Foods에서 시도되고 있는 바이오메탄올 생산시설은 바이오디젤 생산에 필요한 메탄올의 수요를 잉여 바이오가스를 활용하여 생산함으로써 환경보전과 경제성을 모두 갖추려는 시도로 보여진다. 하지만 가축분뇨에서 발생된 바이오가스를 이용하여 메탄올을 생산하고자 하는 최초의 상업적인 시도로서 그 경제적 가능성 여부에 많은 관심이 집중되고 있다.

현재의 메탄올 가격은 계약기준으로 약 USD 310$/MT로서 여기에 운송비용이 추가된다. 만약 바이오가스 플랜트에서 메탄올을 생산한다면 제조원가는 메탄올 변환 과정에만 국한될 것이다. 하지만 별도의 가스정제시설이 요구되고 바이오가스 생성량에 따른 경제성 분석 역시 이루어지지 않아 기술적 가능성에도 불구하고 그 성공을 낙관할 수만은 없다.

2.4 메탄의 메탄올 전환기술

2.4.1 증기개질 반응

현재까지 대부분의 산업적 규모의 메탄올은 천연가스의 증기개질 (steam reforming) 반응에 의해서 생산된다[18]. 이 반응공정은 낮은 에너지 효율성과 높은 시설투자비 및 운영유지비 때문에 이를 개선하기 위한 많은 노력이 있어왔다. 메탄의 완전산화에 필요한 산소보다 적은 양의 산소를 공급하여 부분적으로 산화시키는 부분산화반응(partial oxidation)과 (반응 1) 메탄과 수증기를 고온/고압 하에서 반응시키는 증기개질반응을 (반응 2) 통하여 메탄올 합성에 사용되는 합성가스(syngas)를 생산한다. 이렇게 생산된 CO는 반응 1 (또는 2)에서 생산된 수소와 반응하여 메탄올로 전환되는 과정이 메탄올 합성과정이다 (반응 5).

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad (1)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (2)$$

현재 syngas의 합성기술은 기본적으로 반응 1, 2를 기준으로 다음과 같이 분류되고 있다.

- 비촉매 부분산화법(Non-catalytic partial oxidation)
- 촉매부분산화법(Catalytic partial oxidation)
- 증기개질 (steam reforming)
- 복합개질 (Combined reforming)

여기서 기존 방법에 주로 사용되는 증기개질 반응은 아주 큰 흡열반응으로, 촉매하에서 튜브형 개질 회화로에서 일어난다. 사용되는 열은 외부에서 여분의 천연가스를 연소에 의하여 공급되며, 이 반응은 증기개질 반응(반응 2)과 같이 water/gas 전이 반응이 동시에 일어난다 (반응 3).

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (3)$$

증기개질반응기에서는 높은 증기/탄소비(steam/carbon ratio)가 요구되는데, 이는 촉매에 탄소가 침착되는 것을 막아 촉매활성 저하를 방지하기 위해서 이다 (반응 4). 이러한 높은 증기/탄소비는 수증기화를 위한 높은 에너지 소비를 수반하는데

이는 또한 water/gas전이 반응으로 인해 수소의 생산량을 증가시킨다 (반응 3).

$$2CO \rightarrow CO_2 + C \qquad (4)$$

이에 대한 대안으로 촉매(또는 비촉매) 부분산화를 통하여syngas를 생산하는 반응이 제안되었다. 반응 1은 발열반응으로서 추가적인 열을 필요로 하지 않는다. 하지만 이 반응은 고순도 산소를 대기로부터 생산하기 위한 공기분리장치 사용에 에너지가 소모된다. Syngas로부터 메탄올의 합성과정은 높은 흡열반응으로 반응식은 다음과 같다.

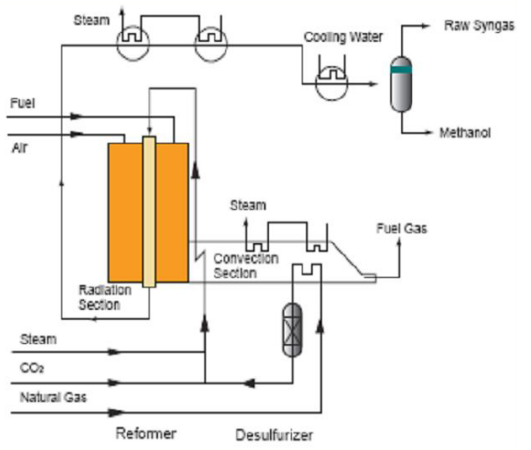
$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \qquad (5)$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \qquad (6)$$

메탄올 생산을 위한 이상적인 syngas조성은 다음의 식에서 그 비가 2이상 일 때이며, 이 비는 CO_2를 추가하여 조절할 수가 있다 (식 1).

$$Ratio = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \qquad (Eq.\ 1)$$

천연가스의 증기개질 시스템의 개략적인 모식도를 〔Fig. 2〕에 나타내었다. 증기, CO_2 및 천연가스를 반응기질로 사용하여 고온/고압에서 증기개질 반응을 통하여 합성가스를 생산하고 이어서 메탄올로 합성한 후 냉각관을 통과시켜서 메탄올을 회수하고 여분의 syngas는 다시 반응기로 돌려보게 된다. 이 때 증기개질에 사용되는 열은 여분의 천연가스를 연소하여 발생시킨다.



〔Fig. 2〕 Schematic diagram of a steam reformer, showing the radiation and convection sections (adapted from various sources).

2.4.2 산화법

메탄 부분산화의 어려움은 메탄의 강한 C−H 결합에 기인한다. 메탄분자는 완벽한 정사면체 구조로서 네 개의 C−H 결합은 완전히 동일하여 탄화수소 중 가장 안정한 구조를 가지고 있다. 메탄 C−H 결합의 첫 번째 해리에너지는 440 kJ/mol인데 반해 생성물인 메탄올의, H−CH_2OH, 해리에너지는 393 kJ/mol로서 H−CH_3 결합의 경우 보다 47 kJ/mol이 더 낮다. 같은 조건이라면 메탄올이 메탄보다 더 쉽게 산화되어 더 산화된 형태인 CO와 CO_2로 된다. 또한 메탄올은 산소원자를 가지고 있어서 메탄올은 강한 극성을 띠고 있다. 하지만 메탄분자는 극성이 전혀 없으므로 메탄올은 촉매의 표면이나 반응용기의 벽에 더 쉽게 부착하여 활성화 된다. 그러므로 메탄의 산화에 의한 메탄올 생성은 열역학적으로 가능하지만, 이 보다 먼저 carbon oxides가 생성되기 때문에, 이 산화반응을 제어하여 열역학적으로 더 안정한 형태인 CO_2로 완전히 산화하기 전에 메탄올에서 반응이 멈추게 하는 것이 무엇보다 중요하다. 그러므로 적절한 반응단계에서 산화반응을 멈추어 메탄올을 회수하는 것이 부분산화법 연구의 주요한 관심사 중 하나이다. 메탄의 메탄올 직접산화반응은 제어방법에 따라 기상균질산화(gas phase homogeneous oxidation)와 촉매산화 두 가지 방법으로 크게 나누고 있다.

(1) 기상균질 산화

메탄의 메탄올 직접 산화 반응은 제어방법에 따라 기상균질산화(gas phase homogenous oxidation)와 촉매산화 두 가지 방법으로 크게 나누고 있다. 특정 온도와 압력하에서 촉매 없이도 산소와 반응하는 메탄의 특성을 이용한 방법으로, 기상균질 산화법은 현재까지 직접산화법 중 가장 효과적인 방법이다[19]. 반응 온도와 압력이 반응 수율과 선택성 결정에 있어서 중요한 인자이며 반응용기 또한 산화반응 제어에 중요한 역할을 한다. 초기에는 반응용기로 스테인리스스틸이 주로 사용

되었는데, 이는 강한 압력에 견딜 수 있기 때문이었다. 이 때 메탄올의 수율은 많이 낮았는데, 이는 추가적인 산화반응이 반응용기 금속표면에서 발생하여 CO와 CO_2로 추가적인 산화반응을 일으키기 때문이다. 많은 연구들에서 스테인리스스틸 용기의 사용은 메탄올의 선택성을 떨어뜨리는 것으로 확인되었는데, 이러한 효과를 최소화 하기 위해 quartz와 Pyrex lining을 사용하여 메탄올 수율을 향상시키는 연구도 수행되었다[20, 21]. 이러한 노력들을 통하여 대개의 경우 약 2−5%의 메탄→메탄올 변환수율에서 약 40−50%의 메탄 선택성을 보여주는 것이 일반적인 결과이다. 이러한 선택성과 수율은 연구결과마다 다른데 낮은 재현성이 메탄 부분산화법의 최대의 약점이기도 하다. 다른 많은 연구들도 반응용기의 개선에 모아지고 있는데, 반응용기의 금속표면 효과를 제거하는 것이 메탄올의 수율과 선택성에 영향을 크게 미치므로 이를 제거하는 것이 중요하다.

메탄의 기체균질 산화에 있어서 반응온도, 압력, 도입단계에서의 methane/oxygen 비 및 총 가스 유속(residence time) 등을 조절하여 조절 반응을 제어할 수 있다.

반응온도. 메탄 부분산화법은 주로 300−500℃ 사이에서 수행되었는데, 이 온도는 산소가 전이상태에 도달하는 온도범위이다. 메탄올은 산소의 전이온도(transition temperature)까지 상승하기 전에는 생성되지 않는데 이는 이 반응이 전형적인 자유라디칼(free radical) 메커니즘으로 일어난다는 것을 의미한다[22, 23]. 이 전이온도는 압력과 methane/oxygen비에 따라 영향을 받는다. 만약 전이온도보다 높은 온도로 반응온도를 상승시키면 CO와 CO_2로 변환되어 계속 산화되어 버리기 때문에 메탄올의 수율은 급격히 떨어진다. 메탄의 기체상 산화의 주요산물로는 CH_3OH, CO, CO_2, H_2O, HCHO 등이 보고되고 있다. 이외에도 H_2, C_2H_6 등이 생성된다.

압력. 압력 또한 중요한 요소 중의 하나이다. 압력을 높임으로써 전이온도를 낮추는 효과가 있는데, 압력이 1.0 MPa에서 3.0 MPa로 올리면 전이온도는 30℃이상 감소한다[22]. 하지만 압력을 5 MPa이상 올리게 되면 전이온도를 낮추는 효과는 극히 미미해진다. 일반적으로 압력을 올리게 되면 메탄 선택성은 높아지게 되고, 압력이 낮아지면 CO와 CO_2의 생성이 비약적으로 늘어난다.

메탄/산소비. 반응기에 공급하는 가스에서 메탄/산소비를 조절함으로써 메탄의 부분산화반응을 제어할 수 있다. 메탄/산소비를 낮추면(산소공급을 늘리면) 일반적으로 메탄의 전환 수율은 높아지지만 메탄의 선택성은 감소한다. 메탄의 전환율과 선택성이 모두 중요하기 때문에 메탄/산소비를 조절하는 데는 많은 제약도 따른다.

가스유량. 공급되는 총 가스 유량을 제어함으로써 체류시간(residence time)을 조절하여 반응을 제어할 수 있다. 하지만 압력과 온도 메탄/산소비 등이 결정된 상태에서 가스유량의 변동은 메탄올의 수율과 선택성에 그리 큰 영향을 미치지는 않는 것으로 여겨지고 있다.

이 외에도 반응에 첨가제를 도입함으로써 반응온도를 낮추거나 메탄올 선택성을 높이고자 하는 시도도 있다. 그리고 메탄가스 속에 포함되어 있는 다른 가스들도 전이온도를 변화시키는 역할을 하기도 하는데, 5%의 ethane가 포함되어 있을 때는 전이온도를 50℃를 낮추었다는 보고가 있었다[24]. H2와 다른 탄화수소화합물들은 H−donor로써 메탄올 선택성을 높이는데 효과가 있고, NO와 NO_2도 methane−oxygen 시스템에 반응 개시제로 사용되기도 하였다. 이것은 질소원자가 산소원자보다 C−H 결합을 끊는데 더 효과적이어서 메탄의 산화반응을 개시하는 효과를 보였기 때문으로 추측된다.

부분산화법을 이용하여 고순도의 메탄올을 얻기 위해서는 반응용기가 촉매로 작용하여 메탄올의 계속적인 산화반응을 방지할 필요가 있으며, 공급되는 산소가 완전히 반응할 수 있도록 설정하고 높은 압력과 낮은 온도로 설정하는 것이 메탄올의 선택성과 수율에 중요하다. 비록 기상 메탄 부분산화법이 좋은 결과를 보여주기는 하지만 이 반응은 자유라디칼 반응 메커니즘에 의해 일어나기 때문에 반응을 제어하는 것이 대단히 어렵다. 또한 이 반응은 반응조건의 개선을 통해서 메탄올의 수율이나 선택성을 높이는데도 한계가 있다. 이러한 한계

를 촉매의 사용을 통해서 극복하고자 하는 노력도 진행되고 있다.

(2) 촉매산화

촉매를 이용한 메탄의 직접 부분산화법에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔다. 지금까지 연구된 촉매의 종류로는 금속류, 단일금속산화물(single－metal oxides), 다금속산화물(multi－metal oxides), zeolite와 균일착물촉매(homogenous complex catalysts)등이 있다. 하지만 촉매를 이용하여 보고된 결과들은 기상균질반응에서 얻어진 것에 비해 결과가 더 뛰어나다고는 할 수 없으며, 생성된 산화물은 메탄올 보다는 포름알데히드가 대부분을 차지하고 있다.

비균질 촉매산화 (Heterogeneous catalytic oxidation). MoO_3에 기반한 촉매가 메탄의 비균질 촉매산화법에 광범위하게 적용되었다. 비균질촉매의 oxide 부분은 탄화수소의 산화를 촉매하고, 다른 부분에서는 알켄의 수화(hydration)를 순차적으로 촉진 함으로써 반응을 완결시킨다[25]. 메탄올 생산에 있어서 가장 활성이 높은 촉매는 $Fe_2O_3(MoO_3)$로 알려져 있다. 촉매표면에서 반응생성물이 빠른 시간 내에 제거하는 것이 메탄올 선택성에 큰 영향을 미친다고 보고되었다[26].

액상 균질촉매 산화. 낮은 온도에서 메탄을 선택적으로 활성화 시키거나 부분산화생성물들을 선택적으로 보존하여 반응을 제어하는 방법들이 액상 균질촉매를 사용하여 시도되었다. 액상촉매를 사용한 반응 중 가장 우수한 결과는 Periana 등에 의해 보고되었는데, 농축황산을 사용하여 친전자성 치환과 금속이온을 사용하여 메탄에 대해 선택적 산화를 시키는 방법이 개발되었다. 생성물인 메탄올은 중간산물인 methyl bisulphate를 가수분해하여 얻는다. 이 때 수은촉매를 사용하여 43%의 메탄올 생성이 가능하였으며 batch mode에서 반응온도는 180℃였다. 후에 이 반응은 메탄올 수율을 70% 이상까지 달성하였다[27, 28].

이 외에도 초임계유체 추출법, 레이저의 조사에 의한 방법, 반응분리 반응기 등을 이용하여 메탄올의 추가적인 산화를 방지하여 수율을 높이는 방법 등이 시도되었지만 여전히 해결해야 될 많은 기술적 과제들을 가지고 있다[29, 30]. 다른 접근방법으로는 산화제로서 산소를 대신하여 아산화 질소(N_2O)를 사용하여 선택성과 수율을 높이고자 하는 시도도 있었다[15]. 하지만 아산화질소의 높은 가격과 강한 부식성 때문에 실용화 전망은 그리 밝아 보이지 않는다. 각 방법의 장단점을 정리하면 〔Table 3〕과 같다.

2.4.3 산화방법 간의 비교

증기개질법은 60% 정도의 비용이 증기개질 반응을 이용한 합성가스를 생산하는데 들어간다. 직접산화법은 상대적으로 적은 에너지와 적은 시설비용이 들어가는 장점이 있으며 촉매와 반응조건

Table 3. Advantages and Disadvantages of Two Methanol Conversion Processes

	Drawbacks	Advantages
Direct partial oxidation (non catalytic and catalytic)	not commercialized extra cost for the reaction materials low reproducibility of conversion rate and selectivity soot can easily emerge	simple reactor structure lower energy consumption the selectivity can be improved by adopting catalyses (up to 80%) drastically reduce production costs in the future
Steam reforming	exceedingly large loss of energy higher construction cost	Commercially available stable conversion rate and constant selectivity (5% conversion rate with 50% selectivity)

을 최적화 함으로써 생산비용을 줄일 수 있다. 하지만 현재의 기술적 가능성에도 불구하고 실용화되고 있지 못한데 이는 주로 안정적이지 못한 전환수율과 선택성에 기인한다. 각 산화방법의 장단점에 대해 〔Table 3〕에 정리하였다.

그 외 각 방법들 간의 경제성 분석에서는 직접산화법이 증기개질법에 비하여 30% 정도 비용이 절감되었으며 CO_2의 배출 또한 35% 정도 줄일 수 있었다[31]. 그렇지만 직접산화법은 아직까지 산업적으로 적용되고 있지 못한 것이 최대의 단점으로 남아 있으며, 최적의 운전조건과 효과적인 촉매의 선택 등을 통하여 안정적인 메탄올 전환 수율과 선택성을 갖도록 하는 것이 무엇보다 선행되어야 할 것이다.

2.4 바이오가스 정제

바이오가스는 천연가스와는 달리 메탄 이외에도 이산화탄소, 암모니아, 황화수소 등을 포함하고 있다(〔Table 2〕 참조). 30-50%에 이르는 CO_2는 증기 개질로에서 syngas의 조성비를 변화시켜 반응효율을 떨어뜨린다 (식 1 참조). 그러므로 개질로에 도입되기 전에 CO_2를 적정수준 이하로 제거할 필요가 있으며, 황화수소(H_2S) 역시 시설물을 손상시키고 촉매활성을 저하시키므로 사전에 반드시 제거할 필요가 있다.

CO_2를 선택적으로 제거하는 데는 주로 흡수제를 이용하는 방법과 cellulose acetate와 같은 폴리머 재질의 막을 이용한 분리방법이 사용되고 있다[32]. 흡수제로는 실리카, 활성탄소, 알루미나, 제올라이트 등 여러 종류의 흡수제를 혼합하여 제거효율을 높이는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 황화수소의 제거에는 생물학적 제거방법[33]과 산화철을 바탕으로 한 흡수제를 사용하는 건식 제거방법 등이 사용되고 있다[10]. 두 방법 간에 제거효율은 큰 차이가 없으나 건식 제거방법이 상대적으로 높은 운영비가 들어간다[7].

바이오가스를 연소하는데 있어서도 낮은 CH_4/CO_2비는 반응열량을 떨어뜨려 효율을 낮게 하지만, 전기발전과 메탄올 합성의 반응기질로 사용하기 위해서도 메탄 이외 CO_2 및 H_2S 등을 제거할 필요가 있다. 이 때 사용되는 바이오가스 정제 기술은 현재 실용화에는 별 어려움이 없을 것으로 판단되며 운전조건과 경제성을 고려하여 적절히 선택하면 될 것이다.

3. 결 론

기존의 메탄올 생산시설에서 채택되고 있는 증기개질 반응과 합성가스를 통한 바이오가스의 메탄올 전환시설은 높은 반응 온도와 압력 등으로 인해 필연적으로 대형화 될 수밖에 없고, 아직 촉매를 이용한 전환기술은 상용화되기 까지 많은 시간이 필요할 것으로 예상된다. 전기발전의 경우에는 마이크로 터빈이나 가스-디젤엔진과 소규모 가스정제 시설만 있으면 바로 활용이 가능하고 이러한 시도는 유럽과 중국 등에서 상업적인 규모의 프로젝트로 진행되고 있다. 하지만 바이오가스를 이용한 메탄올의 전환 시설은 대규모 축산단지나 매립지와 같이 일정 규모 이상이 된다면 어느 정도의 경제성 확보도 가능할 것으로 생각된다. 증기개질 반응이 에너지 다 소비형이라는 단점도 있지만 메탄올을 합성하고 이때 발생한 열을 이용하여 다량의 스팀을 주변지역에 공급할 수 있는 장점도 있다.

아직까지 대규모 바이오가스 생산시설이 없는 우리나라에서 증기개질 시스템을 통한 바이오가스 전환에는 규모와 경제성 면에서 적합하지 않을 것으로 판단되며, 이에 대한 대안으로 촉매를 사용하는 직접 산화법의 도입이 시설설치의 규모와 경제성 면에서 유리할 것으로 보여진다. 이를 위해서는 효과적인 촉매의 선발과 공정시스템의 설계, 그리고 파일럿 플랜트를 통한 경제성 분석 등의 연구가 선행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. Krich, K., Augenstein, D., Batmale, J., Benemann, J., RUtledge, B., and Salour, D., Biomethane from Dairy Waste, Western United Dairymen, CA, USA (2005).

2. Pankhurst, E. S., The prospects for biogas A European point of view Biomass, 3, 1 (1983).
3. Raven, R. P. J. M., and Gregersen, K. H., Biogas plants in Denmark: successes and setbacks, Renewable and Sustainable Energy Reviews, in press (2006).
4. NIAST, National Livestock Research Institute, and Ltd., K. E. a. C. C., Development of Biogas Utilization Technology for Treating Methane Fermentation of Livestock Manure, National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon, Korea (2002).
5. Allcott, W., Smithfield Foods to build waste to energy facility (2003).
6. Huang, J., and Crookes, R. J., Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine Fuel, 77, 1793 (1998).
7. Komiyama, M., Misonou, T., Takeuchi, S., Umetsu, K., and Takahashi, J., Biogas as a reproducible energy source: Its steam reforming for electricity generation and for farm machine fuel, International Congress Series, 1293, 234 (2006).
8. Amon, T., Graf, W., Jungling, G., Boxberger, J., Lindworsky, J., and ÖKL Arbeitsgruppe Energie, Landwirtschaftliche Biogasanlagen. in Technisches ÖKL Merkblatt Nr. 61, ÖKL, Wien, Austria (1997).
9. Bari, S., Effect of carbon dioxide on the performance of biogas/disel duel fuel engine, Renewable Energy, 9, 1007 (1996).
10. Truong, L. V. A., and Abatzoglou, N., A H2S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector, Biomass and Bioenergy,, 29, 142 (2005).
11. Lunsford, J. H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century, Catal. Today, 63, 165 (2000).
12. Bone, W. A., and Vheeler, R. V., The slow oxidation of methane at low temperatures, J Chem Soc London, 81, 535 (1902).
13. Wiezevich, P. J., and Frolich, P. K., Direct Oxidation of Saturated Hydrocarbons at High Pressures, Vol. 26, American Chemical Society, pp. 268 (1934).
14. Boomer, E. H., and Thomas, V., The Oxidation of Methane at High Pressures, Vol. 15, pp. 414 (1937).
15. Liu, H. F., Liu, R. S., Liew, K. Y., Johnson, R. E., and Lunsford, J. H., Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica, J. Am. Chem. Soc., 106, 4117 (1982).
16. Zhang, Q., He, D., and Zhu, Q., Recent Progress in Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol, Journal of Natural Gas Chemistry, 12, 81 (2003).
17. Chemlink Pty Ltd, Methanol (methyl alcohol), Vol. 2006 (1997).
18. Roan, V., Betts, D., Twining, A., Dinh, K., Wassink, P., and Simmons, T., An Investigation of the feasibility of coal based methanol for application in transportation fuel systems, University of Florida, Gainesville,

Florida, USA (2004).
19. Foulds, G. A., and Gray, B. F., Homogeneous gas phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde, Fuel Process. Technol, 42, 129 (1995).
20. Walsh, D. E., Martenak, D. J., Han, S., and Palermo, R. E., Direct oxidative methane conversion at elevated pressure and moderate temperatures, Vol. 31, American Chemical Society, pp. 1259 (1992).
21. Chun, J. W., and Anthony, R. G., Partial oxidation of methane, methanol, and mixtures of methane and methanol, methane and ethane, and methane, carbon dioxide, and carbon monoxide, 32, 788 (1993).
22. Foulds, G. A., Gray, B. F., Miller, S. A., and Walker, G. S., Homogeneous gas phase oxidation of methane using oxygen as oxidant in an annular reactor, Vol. 32, American Chemical Society, pp. 780 (1993).
23. Chun, J. W., and Anthony, R. G., Catalytic oxidations of methane to methanol, 32, 259 (1993).
24. Burch, R., Squire, G. D., and Tsang, S., Direct conversion of methane into methanol, J Chem Soc, Faraday Trans I, 85, 3561 (1989).
25. Dowden, D. A., and Walker, G. T., Oxygenated Hydrocarbons Production, Vol. Br. Pat. 11244001, UK (1971).
26. Spencer, N. D., and Pereira, C. J., Partial Oxidation of CH4 to HCHO over a MoO_3 SiO_2 Catalyst: A Kinetic Study, AIChE Journal, 33, 1808 (1987).
27. Periana, R. A., Taube, D. J., Gamble, S., Taube, H., Satoh, T., and Fujii, H., Platinum catalysts for the high yield oxidation of methane to a methanol derivative, Science, 280, 560 (1998).
28. Periana, R. A., Mirinov, O., Taube, D. J., and Gamble, S., High yield conversion of methane to methyl bisulfate catalyzed by iodine cations, Chemical Communications, 20, 2376 (2002).
29. Yu, L., Yuan, S., Wu, Z., Wan, J., Gong, M., Pan, G., and Chen, Y., Partial oxidation of methane into formaldehyde on a catalysis separation reactor, Applied Catalysis A, 171, 171 (1998).
30. Yu, J., and Savage, P. E., Kinetics of MnO 2 catalyzed acetic acid oxidation in supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., , 39, 4014 (2000).
31. Japan Petroleum Energy Center, Synthetic gas production technology by catalytic partial oxidation of natural gas, Japan Petroleum Energy Center (1999).
32. Kayhanian, M., and Hills, D. J., Membrane purification of anaerobic digester gas Biological Wastes, 23, 1 (1988).
33. Strevett, K. A., Vieth, R. F., and Grasso, D., Chemo autotrophic biogas purification for methane enrichment: Mechanism and kinetics The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 58, 71 (1995).