

집광된 태양열을 반응기에서의 메탄 수증기개질 연구

김 기만, 남 우석, 한 귀영¹⁾, 서 태범²⁾, 강 용혁³⁾

Steam Reforming of Methane in a Solar Concentrated Receiver Reactor

Kiman, Kim, Wooseok, Nam, Guiyoung, Han, Taebeom, Seo, Yongheack, Kang

Key words : Thermochemical heat storage(화학축열), Steam reforming of methane(메탄의 수증기 개질), Solar Heat storage(태양열 저장), Hydrogen production(수소 제조)

Abstract : Steam reforming of methane using Xe-arc solar simulator was studied for converting solar radiation into energy foam that one can readily utilize. The Xe-arc lamp produce a spectrum similar to that of the sun. SiC ceramic foam, resist high temp.($>900^{\circ}\text{C}$), is used to catalytically active foam absorber, and to support of reforming catalyst. The catalyst on the surface of foam were directly irradiated with solar simulated xe-light in order to carry out the steam reforming of methane. The reactor was made of stainless steel and quartz window was located on a place of the xe-light irradiation and temperature was controlled using K-type thermocouple in contact with catalyst located inside the reactor. The result show that a possibility of solar reforming using catalytically active foam absorber is exist.

1. 서 론

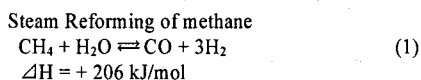
태양은 엄청난 양의 에너지를 가지고 있다. 일년 동안 지구에 도달하는 태양에너지의 양은 세계 에너지 소비량의 약 15000배이다. 그러나 태양에너지의 강도가 약하기 때문에 태양 복사에 에너지를 쉽게 사용할 수 있는 에너지형태로 바꾸는 것이 과제이다. 한 가지 기대되는 발상은 메탄을 혼합가스(CO와 수소의 혼합가스)로 만드는 것과 같이 연료의 형태를 변환할 때 집광된 태양 에너지를 사용하는 것이다. 이것은 일반적으로 많이 사용되는 공정으로, 예를 들어 수소제조와 같은 것이다. 혼합 가스는 전기를 발생시키기 위해 가스터빈에 사용될 수 있다. 그것은 또한 다양한 화학 생산물에 대한 기초 물질로 사용되어 질 수 있다.

수 많은 연구자들이 촉매표면에 태양열을 사용하는 발전된 반응기에 대해 관심을 갖고 있다. Levy et al.¹⁾ 은 solar furnace에서 alumina honeycomb에 담지된 Rh 촉매로 태양열 반응기를 연구하였다. 최고 반응온도는 1173K였다. Worner²⁾ 와 Tamme는 alumina 와 SiC로 만들어진 세라믹 폼에 담지된 Rh촉매를 사용한 태양열 반응기를 묘

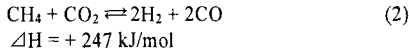
사하였다. 이 반응기는 절대 압력 3.5atm에서 973-1173K의 온도에서 운전되었다. parabolic solar concentrator에 위치한 the catalytically enhanced solar absorption receiver(CAESAR)라 불리워 지는 매우 큰 규모의 반응기가 Muir et al.³⁾ 에 의해서 시험 가동되었다. 이 연구는 메탄의 CO₂ 개질을 실시하였다. 이 반응기의 촉매 흡수기는 Rh촉매가 코팅된 다층의 알루미늄이 폼이 설치되었다. 최고 메탄 전환율은 70%였다. 다공성 matrix와 촉매의 분해와 침식의 문제원인이 sintering에 의한 것으로 보고되었다. Bick et al과 Anikeev et al.⁴⁾은 촉매가 코팅된 폼타입의 흡수기에 기초한 발전된 개질기의 다른 연구들을 설명하였다.

2. 태양열 집열 수증기 개질 반응

태양열을 이용한 화학 축열에 있어서 상업화에 유력한 반응은 탄화수소의 steam reforming과 CO₂ reforming 이라고 여겨진다.



Carbon dioxide reforming of methane



수증기 개질 반응기에서 요구되는 사항은 다음과 같다. 첫째, 반응기 출구에선 거의 완전한 반응물의 전화가 이루어져야 한다. 둘째, 반응기의 수명을 길게 하기 위해서 반응기의 온도가 되도록 낮아야 한다. 셋째, 전체 공정 중에 일정한 압력강하가 유지되고 흐름이 반응기 전체에 걸쳐서 균일하게 분포되어야 한다. 위와 같은 목적을 위해서 촉매는 충분한 활성을 가져야 하고 탄소석출을 억제하며, 또한 기계적 강도를 가져야 한다.

일반적으로 주기율표에서 VIII족 금속들이 수증기 개질 반응성을 나타내고 있다. 중래의 천연가스, 납사, LPG 등의 탄화수소의 수증기 개질 촉매로 보통 니켈계 촉매가 사용되어 왔다. 니켈계 촉매는 활성도가 높고 값이 저렴하단데에 장점이 있지만, 반응 도중 탄소 석출이 쉽고 촉매 활성의 노화와 촉매층의 침적된 탄소로 인한 유로의 폐색을 일으키기 쉽다. 이 때문에 니켈계 촉매는 수증기와 탄소의 비를 높여서 탄소의 침적을 억제하고 반응 활성을 유지한다.

3. 실험장치

3.2 태양열 집열 매탄개질 반응시스템

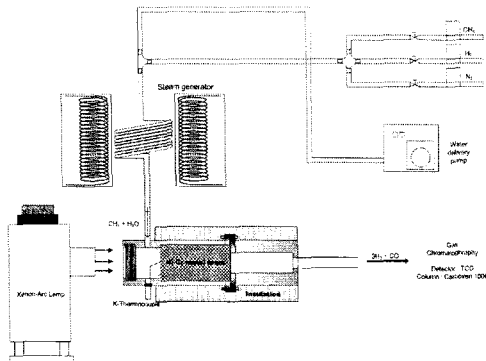


fig. 1. 태양열 집열기를 이용한 반응시스템

실험장치는 Xe-arc lamp, receiver reactor, steam generator, mass flow controller, data logger, GC로 구성되어 있다. Xe-arc lamp는 태양광과 비슷한 파장대의 빛을 발산하며, focusing을 할 경우 고온의 열에너지를 제공하므로 solar simulation으로 채택하기에 적합하였다. steam generator는 SUS tube로 coil을 제작하여 furnace에 증류수를 통과시켜 수증기로 전환시켜주는 역할을 한다. mass flow controller는 H₂, N₂, CH₄의 유량을 정량적으로 유지시킴으로써 실험에 적합한 반응물을 제공한다. Data logger와 K-type thermocouple을 이용하여 촉매층의 온도를 측정하였다.

3.3 촉매지지대

촉매는 발포성 구조체인 foam에 코팅하여 담지하였다. 일반적인 촉매의 형태보다 표면적이 넓은 장점이 있다. 또한, 태양열은 빛의 형태로 전달되기 때문에 빛이 도달하는 부분과 도달하지 않는 부분의 온도 구배가 매우 크다. 하지만 다공성 형태의 폼을 사용하게 되면 기체의 흐름에 의해 열전달이 잘 이루어질 수 있다. 본 실험에서는 SiC ceramic foam을 사용하였다. SiC foam은 고온에서 안정하며, 사슬모양의 metal foam에 비해서 많은 양의 촉매를 담지할 수 있다. 촉매는 washcoat법을 사용하여 코팅하였다.

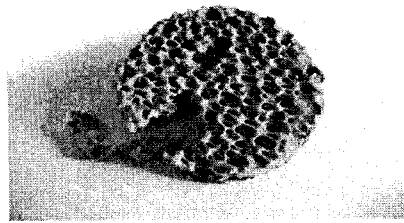


Fig. 2. ICI 촉매가 코팅된 SiC ceramic foam

촉매는 I.C.I 사의 naphtha 수증기 개질 촉매인 ICI 46-6을 사용하였으며, 조성(wt%)는 NiO 18%, SiO₂ 0.15%이다.

4. 실험방법

4.1 반응물의 분석

기체의 분석은 Gas Chromatography를 사용하였다. GC는 He을 carrier gas로 사용하고 detector로 TCD를, column으로 carboxen 1006을 사용하였다. 분석 전에 syringe로 각각의 기체별 조성에 대한 Response Factor(RF)를 구한다. RF를 이용해 측정값에 대한 생성물의 조성을 알 수 있다. 아래의 식을 통하여 CH₄의 conversion, CO selectivity를 구할 수 있다.

$$\text{methane conversion}(\%) = \frac{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{CO selectivity}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{\text{out}}}{([\text{CO}]_{\text{out}} + [\text{CO}_2]_{\text{out}})} \times 100 \quad (4)$$

본 실험에서는 각 조건에 대하여 반응이 정상 상태에 도달하였을 때부터 4시간 실험한 후 결과를 계산하였다.

4.2 methane steam reforming

반응실험 전에 촉매의 전처리 과정으로서 촉매를 환원시켜주어야만 한다 이는 ICI 46-6 촉매 활성성분이 니켈이 NiO로 존재하는 것을 다시 활성성분인 Ni로 환원시키기 위함이며 질소분위기에서 천천히 내부 온도를 상승시키고 산소를 purge 시킨 후 수소를 550°C에서 30분정도 흘려

주어 촉매를 환원시킨다. 하지만, 본 실험에서는 반응물에 따라 빛에 의해 전달되는 촉매층의 온도가 달라진다. 그래서 기존에 방식과는 다르게 실험전에 미리 환원을 시킨 후 반응기에 삽입하게 된다. 증류수를 미량펌프를 이용하여 정량적으로 주입하고, 기체는 Mass Flow Controller(MFC)를 사용하여 주입하였다.

5. 실험결과

5.1 반응에 대한 온도의 영향

본 연구에서는 500, 550℃에서 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:3$, $\text{GHSV} = 5000/\text{h}$ 의 조건으로 실험을 실시하였다. 반응 온도 500℃에서 전환율은 약 55%이었고, 550℃에서는 약 62%의 전환율을 나타내었다. 열역학적으로 계산된 전환율은 500℃에서 60%, 550℃에서 70%이다. 결과를 비교하면, 실험적으로 얻은 전환율이 이론적인 수치보다 다소 떨어지지만 비슷한 결과를 나타낸다. CO의 선택도는 반응 온도가 증가함에 따라 증가하지만 두 온도의 결과가 비슷하게 나타나는 데, 이것은 500~550℃에서 부분 반응이 본 반응보다 우세하게 일어나서 개질 반응으로 일어난 CO가 CO_2 로 활발히 전환되기 때문이다.

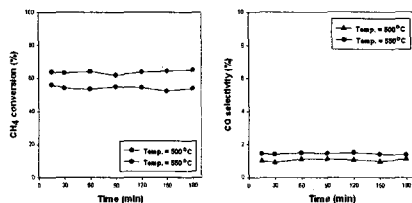


fig. 3. 반응에 대한 온도의 영향

5.2 반응에 대한 반응물 비율의 영향

550℃에서 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:3, 1:4, 1:5$ 의 비율로 실험하였다. 1:3에서 1:5로 수증기의 비율이 증가할수록 전환율이 60~70%로 증가하였고, CO 선택도는 수증기의 비율이 증가할수록 감소하였다. 이것은 반응물 중에 수증기가 많이 주입될수록 수성가스전환 반응이 활발히 일어나서 수소와 이산화탄소의 비중이 늘어나기 때문이다.

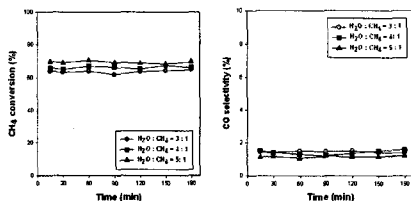


fig. 4. 반응에 대한 반응물 비율의 영향

5.3 반응에 대한 공간속도의 영향

공간속도 변수는 반응물과 촉매가 접촉하는 시간의 척도가 된다. 550℃, $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:3$ 의 조건에서 공간속도 5000/h, 10000/h로 실험하였다. 두 조건 중 접촉시간이 긴 5000/h의 결과가 높은 메탄전환율과 CO선택도를 나타내었다.

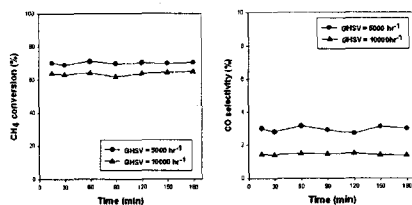


fig. 5. 반응에 대한 공간속도의 영향

6. 결론

550~550℃에서 집광된 태양열을 이용한 메탄의 수증기 개질 반응을 실험하였다. 지금의 반응 온도가 최적의 온도에는 미치지 못하지만 결과적으로 볼 때 이론적인 열역학적 전환율과 비슷한 결과를 나타낸다.

1. 반응에 대한 온도의 영향은 반응 온도가 높을수록 메탄의 전환율이 상승하며 CO의 선택도가 높아진다. 이는 반응 온도가 높을수록 개질 반응이 더욱 활발히 진행됨을 알 수 있다.

2. 반응에 대한 반응물 비율의 영향에서 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ 의 비율이 1:3에서 1:5로 증가할수록 메탄의 전환율은 증가하고 CO의 선택도는 감소한다. 이는 반응물 중에서 수증기의 비율이 증가함에 따라 수성가스 전환 반응이 잘 일어나기 때문이다.

3. 공간속도가 작아지면 촉매와 반응물이 접촉하는 시간이 길어져서 메탄의 전환율이 증가한다.

References

- [1] Levy, M.; Levitan, R.; Rosin, H.; Rubin, R. "Solar energy storage via a closed-loop chemical heat pipe.", *Solar Energy*, 1993, 50(2), p. 179-89.
- [2] Antje Wörner and Rainer Tamme, "CO₂ reforming of methane in a solar driven volumetric receiver-reactor", *Catalysis today*, 1998, 46, p. 165-174.
- [3] Muir, J. F.; Hogan, R. E., Jr.; Skocypec, R. D.; Buck, R. "The CAESAR project: Experimental and modeling investigations of methane reforming in a Catalytically Enhanced Solar Absorption Receiver on a parabolic dish.", *Solar Energy*, 1994, 52, p. 467-477.
- [4] V. I. Anikeev, V. N. Parmon, V. A. Kirillov and K. I. Zamaraev, "Theoretical

and experimental studies of solar catalytic power plants based on reversible reactions with participation of methane and synthesis gas", I, int. J. Hydrogen Energy, 1990, 15, p. 275-286

- [5] Berman, A.; Karn, R. K.; Epstein, M. "Kinetics of steam reforming of methane on Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides.", Applied Catalysis, A: General, 2005, 282(1-2), p. 73-83.
- [6] Kodama, T.; Kiyama, A.; Moriyama, T.; Yokoyama, T.; Shimizu, K-I.; Andou, H.; Satou, N., "Ni-Mg-O Catalyst Driven by Direct Light Irradiation for Catalytically-Activated Foam Absorber in a Solar Reforming Receiver-Reactor.", Energy & Fuels, 2003, 17(4), p. 914-921.
- [7] Tanashev, Yu. Yu.; Aristov, Yu. I.; Fedoseev, V. I.; Pushkarev, V. V.; Parmon, V. N. "Direct high-power irradiation of catalysts in hydrogen production from methane.", Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, Proceedings of the HYPOTHESIS Symposium, 2nd, Grimstad, Norway, Aug. 18-22, 1997 (1998), Meeting Date 1997, p.137-142.
- [8] Lovegrove, K.; Luzzi, A.; Kreetz, H., "A solar-driven ammonia-based thermochemical energy storage system.", Solar Energy, 2000, Volume Date 1999, 67(4-6), p. 309-316.