

[논문] 한국태양에너지학회 논문집  
*Journal of the Korean Solar Energy Society*  
Vol. 21, No. 4, 2001

## 화학축열을 통한 태양열 저장을 위한 메탄의 스팀개질 반응 특성(Part 2. 조업변수의 영향)

양동현\*, 정찬화\*, 한귀영\*\*, 서태범\*\*, 강용혁\*\*\*

\* 성균관대학교 화학공학과

\*\* 인하대학교 기계공학과

\*\*\* 한국에너지기술연구원

## Steam Reforming of Methane for Chemical Heat Storage As a Solar Heat Storage (Part 2. Parameters Effect on Methane Conversion)

D.H. Yang<sup>\*</sup>, C.H. Chung<sup>\*</sup>, G.Y. Han<sup>\*\*</sup>, T.B. Seo<sup>\*\*</sup>, Y.H. Kang<sup>\*\*\*</sup>

\* *Dept. of Chemical Eng., Sungkyunkwan University, Suwon, Korea*

\*\* *Dept. of Mech. Eng., Inha University, Incheon, Korea*

\*\*\* *Korea Institute of Energy Research, Taejeon, Korea*

<sup>+</sup> *corresponding author, gyhan@skku.ac.kr*

### 요 약

고온의 태양열을 저장하기 위한 한 방법으로 화학반응을 이용한 태양에너지의 화학에너지로의 변환공정을 고려하였다. 태양에너지의 저장은 메탄의 수증기 개질반응으로 선정하였으며, 이 흡열반응에서 메탄의 전환율에 영향을 미치는 조업변수의 영향을 살펴보았다. 반응기는 직경 0.635 cm 그리고 길이 30 cm 인 스테인레스 관을 코일형태로 제작하였다. 메탄의 수증기 개질반응에서 반응물의 공간속도, 그리고 스팀/메탄 비율에 따라서 메탄의 전환율과 CO의 선택도가 영향을 받음을 알 수 있었다. 이 실험을 통하여

최적의 수증기/메탄 비율을 확인하였다.

## Abstract

The chemical heat storage as the one way of utilization for high temperature solar energy was considered. The steam reforming reaction of methane was chosen for endothermic reaction. The reactor was made of stainless steel tube and its dimension was 0.635 cm I.D. and 30 cm long, coiled tube because of the geometry requirement of solar receiver. The effects of space velocity and reactants mole ratio on the methane conversion and CO selectivity were examined. From the experimental results, the optimum steam/methane mole ratio was determined.

## 1. 서 론

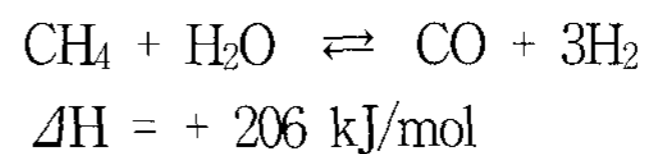
화학축열(thermochemical heat storage)은 가역화학반응을 이용하여 흡수기에서 흡열반응을 수행하여 열에너지를 화학에너지로 변환한 후 이것을 상온에서 최종 열소비처까지 수송한 후, 최종 소비처에서 발열반응을 수행하여 열에너지를 회수하는 기술이다. 이 기술의 가장 큰 장점은 집열부와 발열부 간의 에너지 수송시 현열에 의한 열손실이 거의 없다는 것이다. 따라서 집광부의 온도가 높을수록 기존의 열매체 방식의 에너지 저장 및 수송에서 발생하는 수송관의 보온비용, 그리고 현열손실에 따른 에너지의 낭비를 크게 줄일 수 있다는 장점이 있다<sup>1,2)</sup>. 최근 미국의 Sandia National Lab.에서 발표한 연구결과를 보면, 400°C 이상의 온도에서 화학축열이 열매체 방식보다 에너지 회수 효율이 매우 높다고 하였다. 따라서 태양열 집열기술이 발전할수록 얻을 수 있는 열원의 온도는 높아지게 되며, 이 경우 화학축열 기술이 매우 중요한 열회수 기술로 부각될 것이다.

화학축열의 또 다른 장점으로는 흡수기에서 수행되는 흡열반응을 통하여 화학공업에 필수적인 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있다는 점이다. 즉,

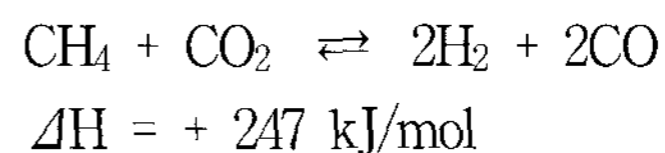
메탄이 주종을 이루는 천연가스를 흡수기에 설치된 반응기에서 reforming하여 화학공업에서 필수적인 원료인 수소, 일산화탄소 생성 반응기로 활용할 수 있다는 점이다<sup>3)</sup>.

태양열을 이용한 화학축열에 있어서 상업화에 유리한 반응은 메탄의 수증기 개질과 메탄의 이산화탄소 개질반응이라고 여겨진다.

### 1) Steam reforming of methane



### 2) Carbon dioxide reforming of methane



메탄의 이산화탄소 개질 반응은 640°C 이상에서  $\Delta G^\circ$  가 음의 값을 가지며, 이산화탄소 개질시 부반응인 수성가스화 반응과 Boudouard 반응은 각각 815°C 이하와 710°C 이상에서  $\Delta G^\circ < 0$  이다. 따라서, 이산화탄소 개질 반응시 코크생성 부반응이 억제되고 합성가스로의 전환이 우세해지기 위해서는 700~800°C 이상의 고온이 필요하다. 메탄의 수증기 개질 반응은 610°C 이상에서

$\Delta G^\circ < 0$  이며, 반응온도  $700^\circ\text{C}$  에서는 수증기 개질 반응과 함께 수성가스 전환반응, 메탄의 탄

소형성 반응이 유리하게 일어날 수 있다<sup>4)</sup>.

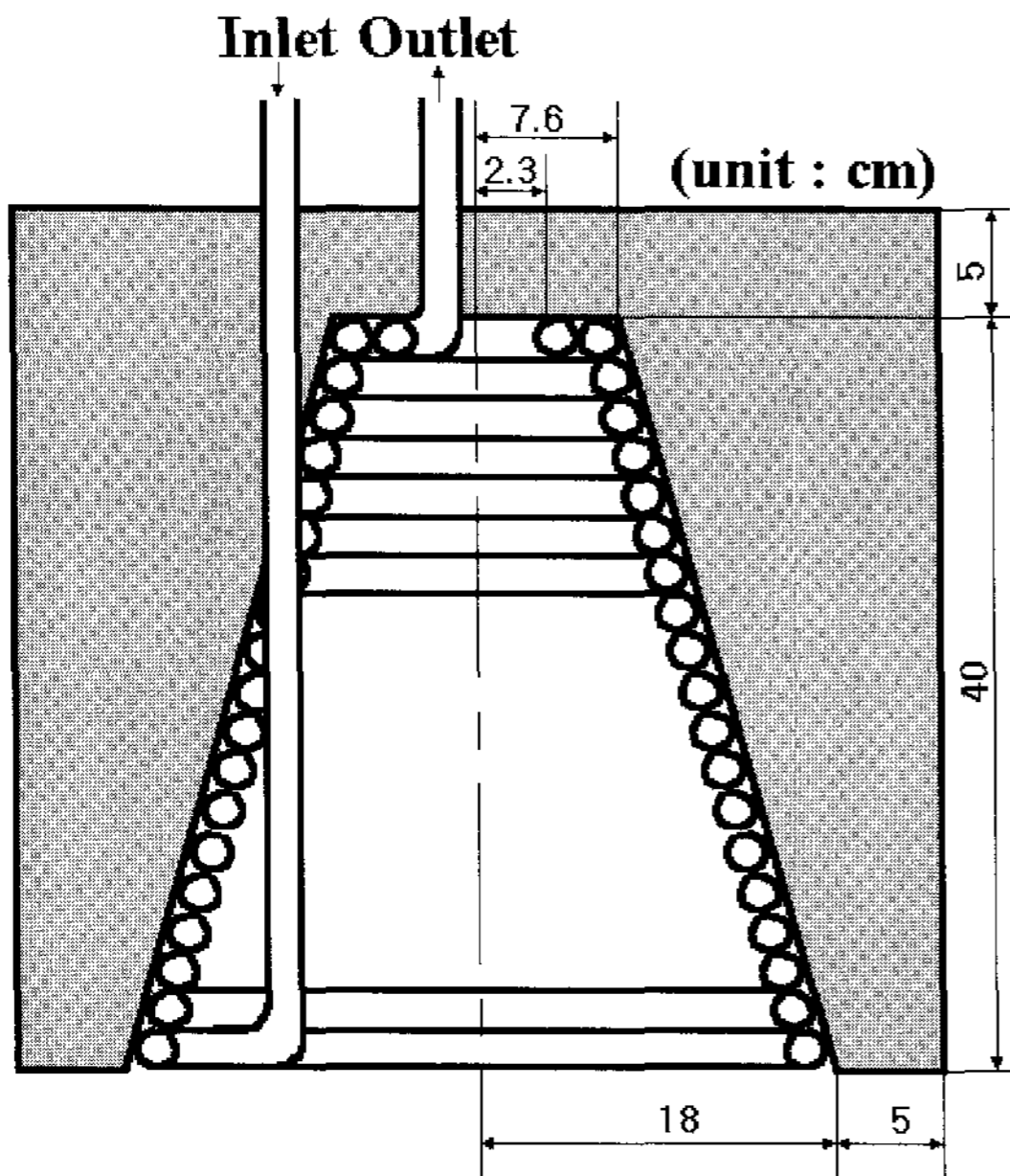
본 연구에서는 수소의 생성량이 많고, 비교적 운전조건이 양호한 메탄의 수증기 개질반응을 화학축열의 흡열반응으로 선정하였다. 한편 흡열 화학반응이 일어나는 반응기는 태양열 집열의 흡수기(receiver)에서 이루어지므로, 이 경우에 반응기의 형태는 태양열 흡수기의 형태에 크게 의존하게 된다.

현재 국내의 에너지기술연구소에서 개발중인 dish형 태양열 집열기의 흡수기의 형태는 dome 및 conical 의 두 가지가 고려되고 있다. 그림 1에 태양열 흡수기의 형상을 나타내었다. Dome형 흡수기(그림 1(b))는 conical형 흡수기(그림 1(a))에 비해서 내부 표면적이 크므로 전도 및 대류 그리고 내부 표면의 방사에 의한 복사 손실은 크나 들어오는 태양 복사열을 가둘 수 있는 능력이 커 흡수기 내부 표면의 반사에 의한 복사 손실은 줄일 수 있는 장점이 있다. 따라서, dome형 흡수기를 사용하기 위해서는 흡수기 내부 표면적 증가에 의한 추가적인 열손실의 증가에 비해 표면에서 반사된 태양 복사열의 재흡수 능력에 의한 열손실의 감소가 커야 됨을 알 수 있다. 따라서, 고집광 태양열 반사판으로부터 조사된 태양열을 받아드리는 흡수기의 형태를 고려하여 흡수기 내부에 코일형태의 반응기의 삽입해야 하므로 본 연구에서도 반응기의 형태를 코일형으로 제작하였다.

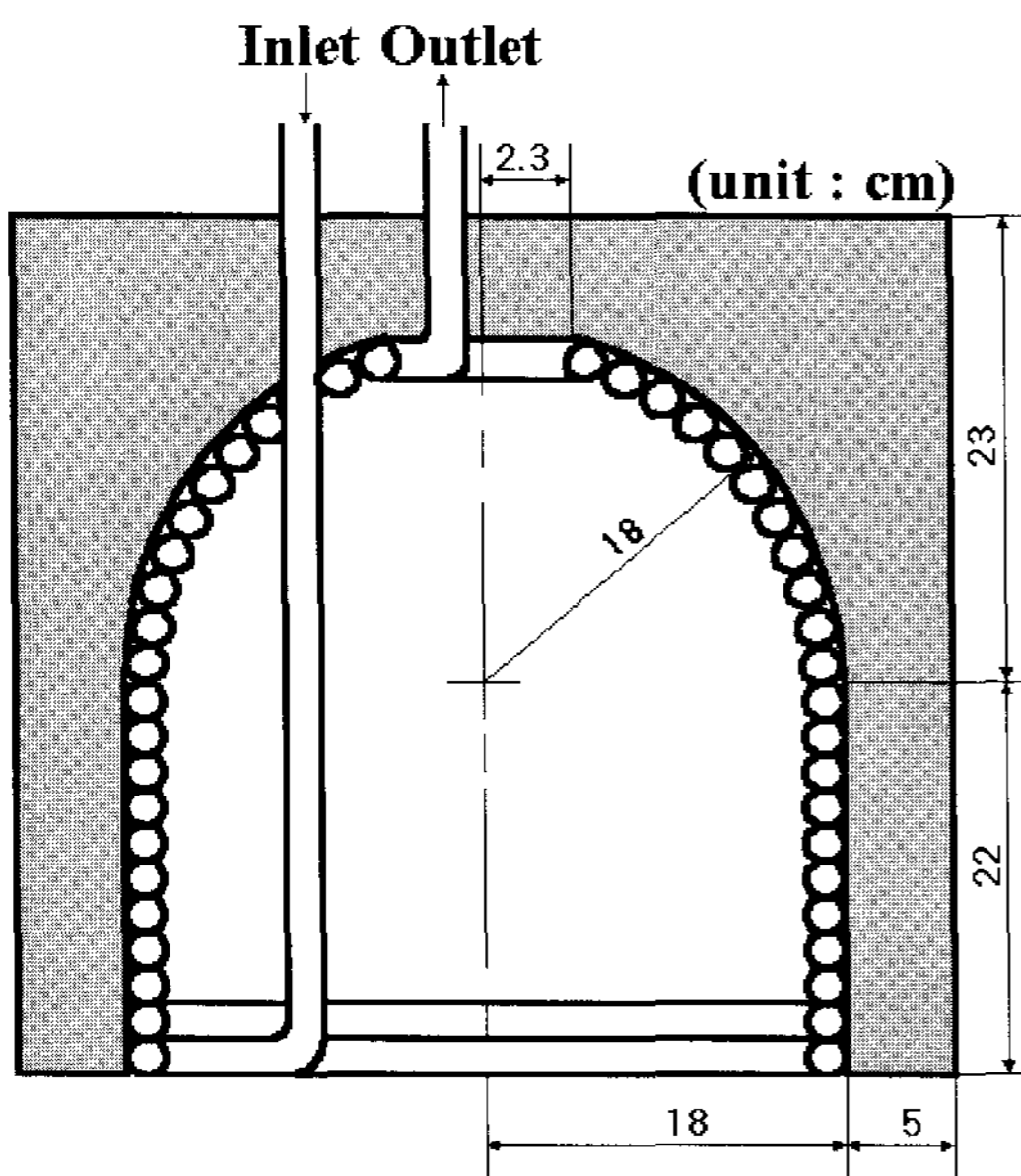
본 연구는 양 등<sup>4)</sup>이 연구한 화학축열을 위한 메탄의 스팀 개질반응 연구의 연속 연구로서 메탄의 전환율과 CO의 선택도에 대한 반응물의 몰비, 그리고 체류시간의 영향에 대하여 알아보하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 실험장치에 대한 개략도는



(a) Conical type



(b) Dome type

Fig. 1. Two types of Receiver.

그림 2에 나타내었다. 실험에 대한 상세한 내용은 앞서 발표된 양 등<sup>5)</sup>의 논문에 기술되어 있고, 여기서는 간략하게 언급하고자 한다.

메탄가스는 mass flow controller를 경유하여 직경 0.635 cm인 테프론 관과 스테인레스 관을 통하여 반응기 내로 정량적으로 공급하였으며 질소가스와 수소가스는 유량계를 통과하여 공급되도록 하였다. 이들 가스는 역류를 방지하기 위하여 각각 check valve를 반응기 앞부분에 설치하였다.

한편, 증류수는 solvent delivery pump 통하여 정량적으로 공급되며, 외경 0.16 cm의 스테인레스 관을 반응기 상부에서 하부로 약 10 cm 깊이 까지 주입하여, 공급된 증류수가 메탄가스와 잘 혼합이 되면서 완전히 수증기로 증발될 수 있도록 하였다. 반응기는 스테인레스 스틸로 제작이 되었고, 반응기는 총 길이 188 cm 인 관을 구부려서 코일형태로 만들었으며, 촉매가 충전될 수 있는 코일부분의 길이는 97 cm 이었다.

본 실험에 사용한 촉매는 I.C.I 사에서 만든 Naphtha 수증기 개질 촉매인 ICI 46-3을 사용하였으며 니켈을 주성분으로 하는 상업용 촉매이다. 실험에서는 Pellet 형의 촉매를 적당한 크기로 분쇄한 후 체에 담아서 sieving machine으로 약 5 분간 체질 하여 14~16 mesh 크기의 촉매를 분류하였다.

촉매 충전은 외경 0.625 cm의 코일형 반응기에 glasswool을 약 0.5~1cm 정도의 높이만큼 채워 넣은 후 그 위에 촉매 3 g을 충전하였으며 코일의 하부에 열전대를 꽂아 반응기내의 온도를 측정하였다. 열전대는 K-type을 사용하였고, 흡열반응에 필요한 열은 반응기 외부의 furnace로 공급하였다. 반응온도 조절은 반응기내의 온도가 원하는 온도가 될 때까지 furnace의 온도를 조절하여 실험을 수행하였다.

반응실험 후 반응기에서 나오는 생성가스 중 수증기는 반응기의 출구로부터 60cm 되는 곳에

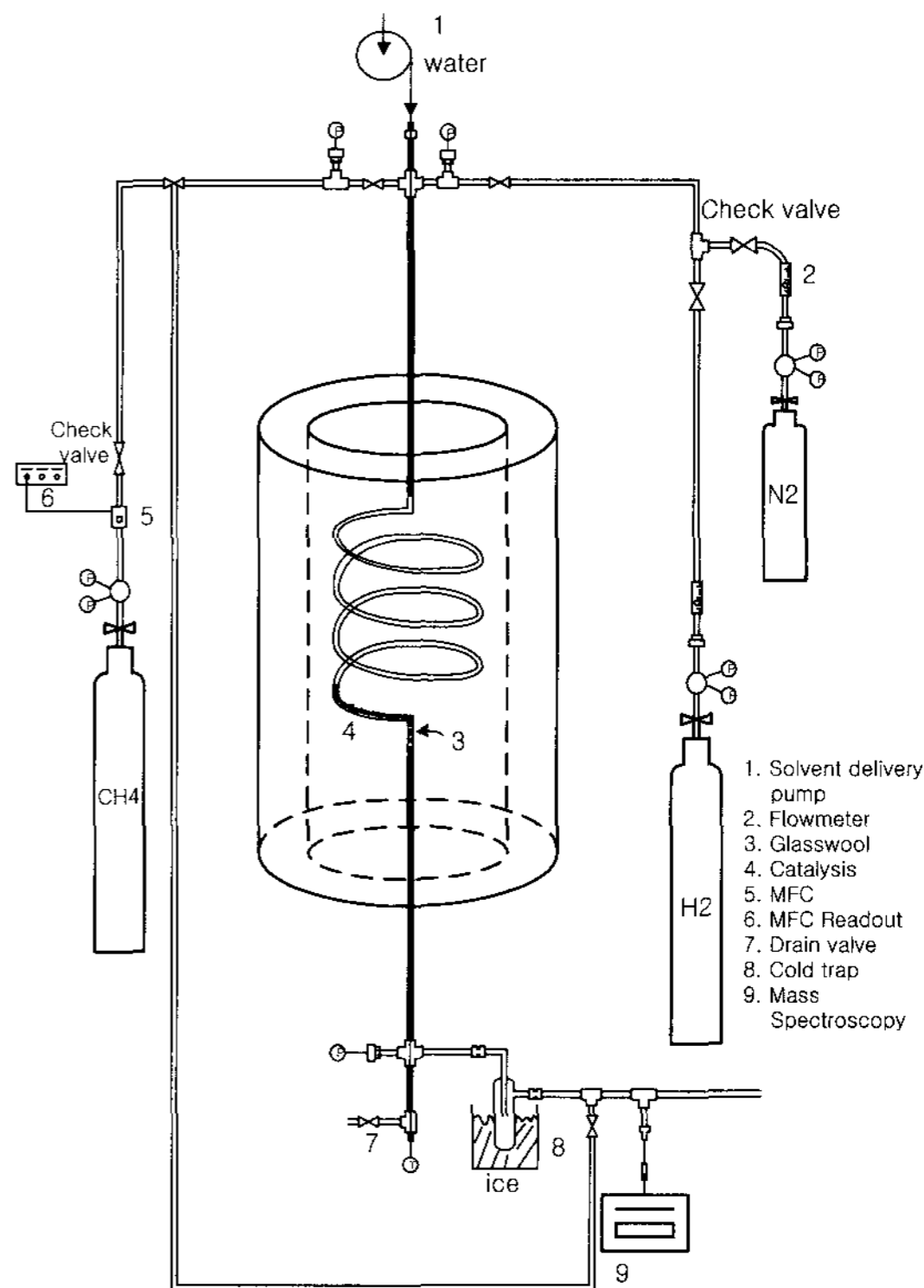


Fig. 2. Schematic Diagram of Experimental Set-up

cold trap을 설치하여 응축이 되도록 하였다. 한편 반응생성물의 성분을 분석하기 위하여 cold trap 뒤에 mass spectroscopy를 설치하고, 반응 생성물을 on-line 으로 sampling 하여 시간의 경과에 따른 배출가스의 성분을 실시간으로 PC에 저장하였다.

### 3. 반응 생성물의 분석방법

메탄의 수증기 개질반응 실험에서 생성된 반응 생성물은 quadropole mass spectroscopy를 사용하여 정성적으로 분석하였다. 예비실험을 통하여, 실험하고자 하는 전체 유량을 각각 일정하게 유지하며 메탄, 이산화탄소 그리고, 질소 가스를 각각 흘려보냈다. 즉, 전체 유량을 200cc/min으로

하였을 때 이산화탄소를 0~50까지 각각 5단위로 CO<sub>2</sub>의 이온값을 측정하여 전체 유량에 대한 이산화탄소의 검량선을 작성하였으며, 동일한 실험 방법에 기준하여 메탄가스의 steady-state 상에서의 평균 이온값을 얻었다.

메탄의 경우, 메탄 유량이 0일 때와 조성비에 맞는 유량에서의 차이를 100%라고 하고 반응생성물 중 메탄의 이온값을 이용하여 메탄의 전환율을 구하였다. 또한, 일산화탄소의 값은 coking의 발생이 없다는 전제 하에 이산화탄소의 검량선과 메탄의 전환율, 그리고 다른 반응에 의한 미세한 탄소생성을 무시하여 C source를 기준으로 간접 추정하였다.

CO 및 CO<sub>2</sub>의 선택도는 다음과 같이 계산하였다.

$$CO\text{의 선택도}(\%) = \frac{\text{생성물중의 } CO\text{의 양}}{\text{생성물중의 } CO\text{의 양} + \text{생성물중의 } CO_2\text{의 양}} \times 100$$

본 실험은 각 조건에 대하여 반응이 정상상태에 도달하였을 때부터 약 2시간 가량 실험한 후 메탄의 평균 전환율과 CO와 CO<sub>2</sub>의 선택도를 계산하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 몰 비에 따른 반응특성

메탄의 수증기 개질반응의 양론계수를 살펴보면, 수증기/메탄의 몰비는 1.0 이다. 하지만 반응식의 양론계수에 맞게 반응을 진행하면, Boudouard 반응(2CO = CO<sub>2</sub> + C)에 의한 코크 생성반응이 촉진되어 촉매의 활성을 저하시키는 문제가 발생한다<sup>6)</sup>. 일반적으로 알려진 수증기/메탄 몰비는 3.0~3.5가 적합한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 코일형 반응기라는 새로운 반응기 형태에서 반응물의 몰비에 따른 메탄의 전환율 및 CO의 선택도를 살펴보고자 하였다. 본

실험에서는 수증기/메탄의 몰비를 1.0~9.0으로 변화시키면서 반응특성을 살펴보았다. 본 실험에서는 앞서의 양 등의 연구<sup>5)</sup>에서 얻어진 실험결과를 바탕으로 메탄 전환율이 높은 ICI 46-3 촉매를 사용하였다.

그림 3은 반응온도 700°C에서 수증기/메탄의 몰비가 변함에 따른 메탄의 전환율을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 수증기/메탄의 몰비가 3.0

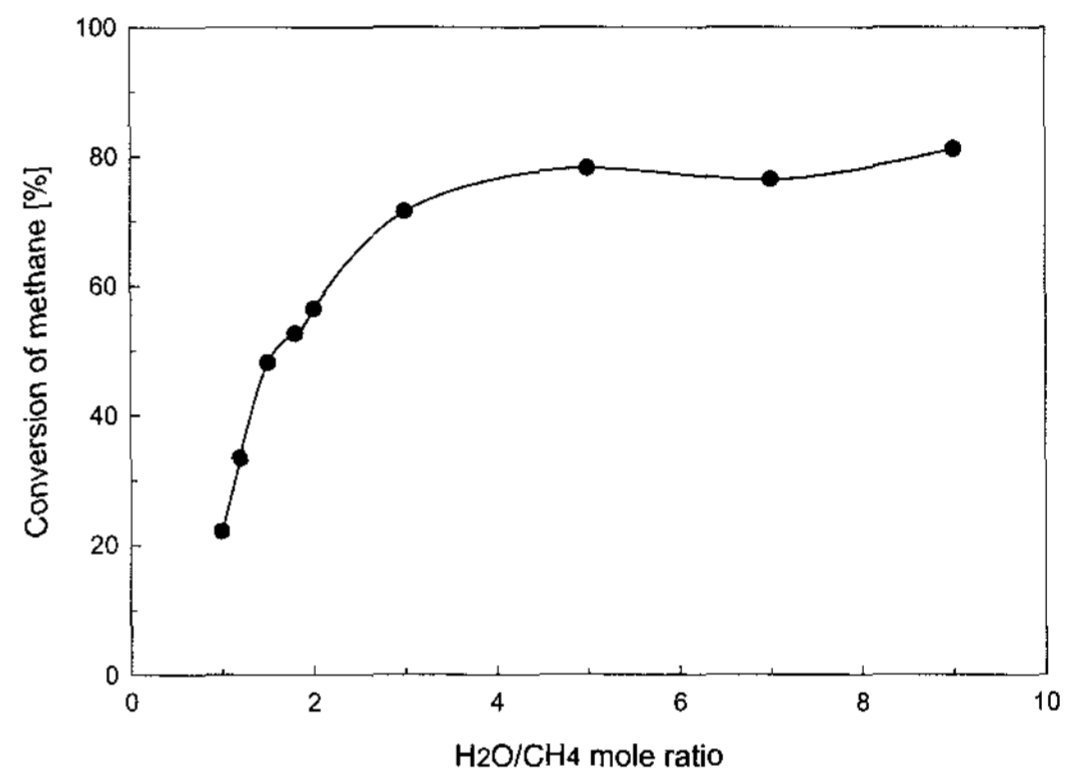


Fig. 3. Methane conversion as a function of Steam/Methane mole Ratios ; reaction temperature [700°C], catalyst loading [3g], flowrate [200 ml/min]

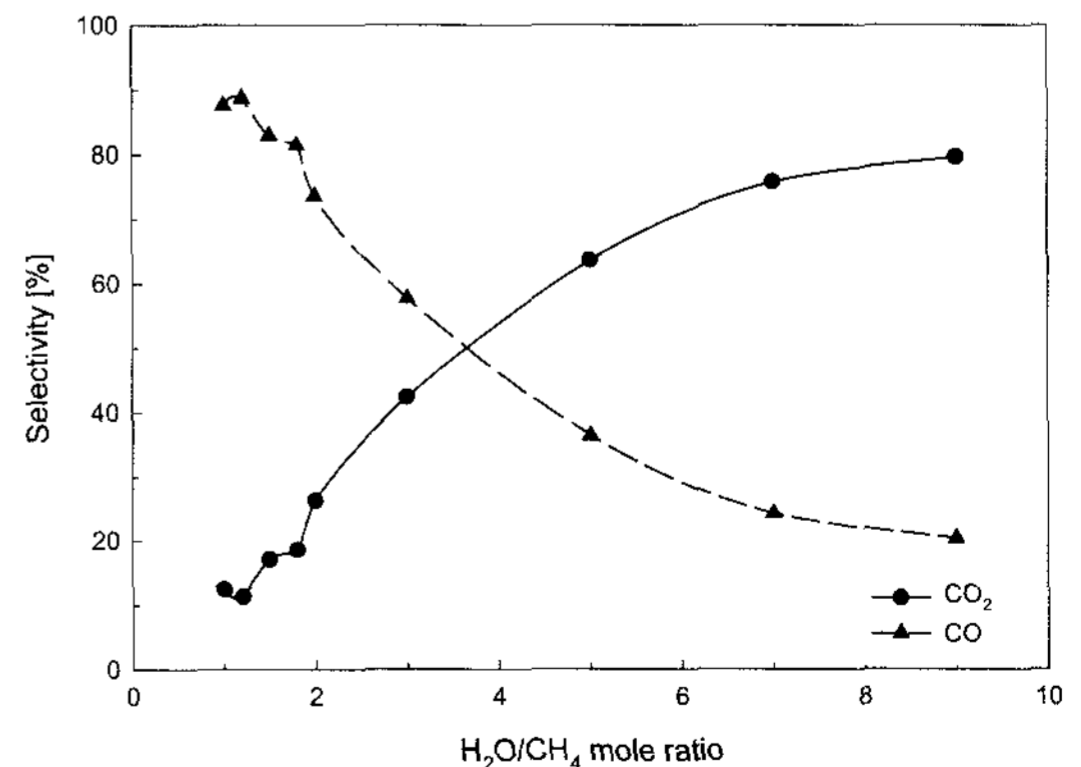


Fig. 4. CO selectivity as a function of Steam/Methane mole Ratios ; reaction temperature [700°C], catalyst loading [3g], flowrate [200 ml/min].

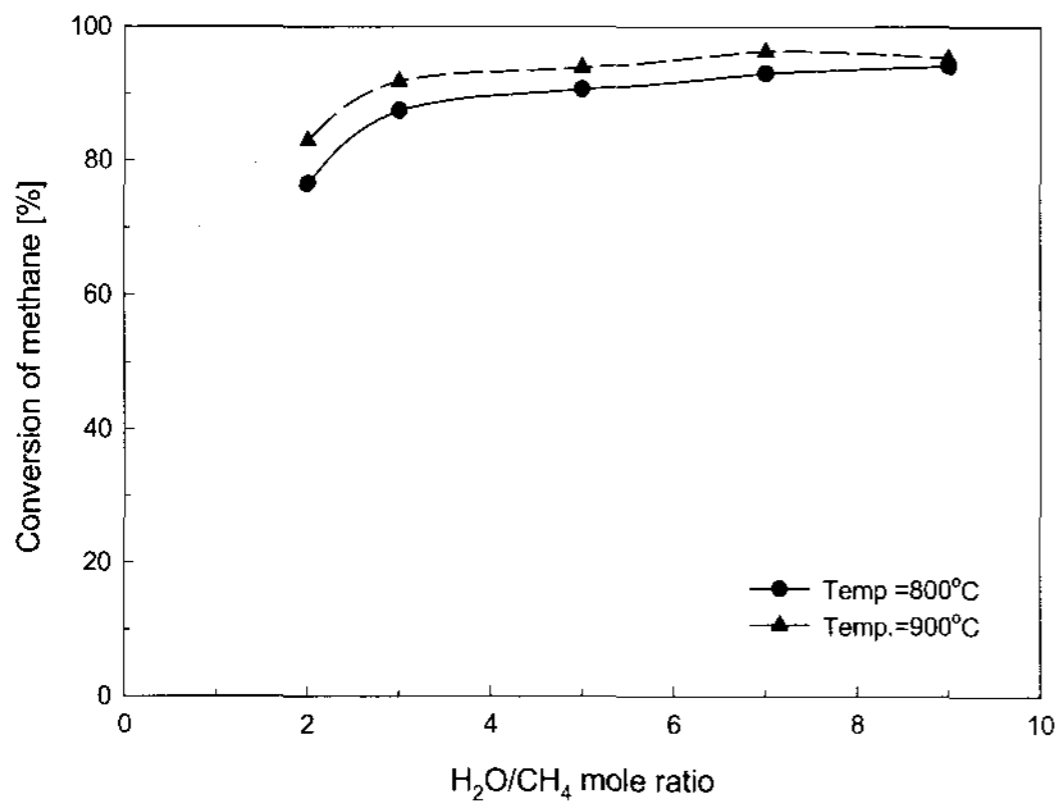


Fig. 5. Methane Conversion as a function of Steam/Methane Ratios reaction temperature [800, 900°C], catalyst loading [3g], flowrate [200 ml/min]

미만의 조건에서는 메탄의 전환율이 매우 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 코일형 반응기에서도 낮은 수증기 몰비에서는 Boudouard 반응에 의한 메탄의 전환율의 감소를 알 수 있었다. 한편 수증기/메탄의 몰비가 3.0 이상의 조건에서는 수증기의 양을 증가시켜도 메탄의 전환율은 80 % 정도에서 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

그림 4는 반응온도 700 °C에서 수증기/메탄의 몰비 변화에 따른 CO의 선택도를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 수증기의 양이 증가함에 따라서 CO의 양은 감소하고, CO<sub>2</sub>의 양이 증가함을 볼 수 있다. 이것은 메탄의 수증기 개질반응과 동시에 부반응인 수성가스 전이반응( $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ )이 일어나서 CO<sub>2</sub>의 양이 증가하고 있다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 반응온도 800, 900 °C에서 수증기/메탄의 몰비가 증가함에 따른 메탄의 전환율 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, 반응온도가 높을수록 메탄의 전환율이 증가함을 볼 수 있었고, 앞의 반응온도 700 °C의 경우와 마찬가지로 수증기/메탄의 몰비가 3.0 이상일때는 메탄의 전환율에 큰 변화가 없단 것을 볼 수 있었다. 또

한 700 °C의 반응온도와 비교하여, 낮은 수증기/메탄 몰비의 조건에서도 비교적 높은 전환율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 CO<sub>2</sub> 생성의 주요 반응이었던 수성가스 전이반응이 반응온도가 증가함에 따라 상대적으로 반응이 억제되기 때문으로 여겨진다. 한편 800, 900 °C의 반응조건에서 CO의 선택도는 700 °C의 경우와 유사하게 수증기/메탄의 몰비가 증가함에 따라 감소하였다. 한편 700 °C의 경우와 달리 800 °C 이상의 반응온도에서는 수증기/메탄의 몰비가 1.5 미만에서는 실험을 수행할 수 없었는데, 그 이유는 이 반응온도 범위에서 Boudouard 반응이 일어나서 생성된 코크가 촉매 표면에 흡착되어 agglomerate를 형성하여 반응 기체가 흐를 수 없게 되었고, 이 현상은 갑작스런 반응기의 압력상승으로 관찰되었다.

따라서 최적의 수증기/메탄 몰비는 3.0 으로 확인되었다.

#### 4.2 유속변화에 따른 반응특성

반응속도에 영향을 미치는 변수의 하나로서, 반응물의 체류시간을 고려할 수 있다. 반응물의 체류시간은 반응기의 크기 설계에 있어서 매우 중요한 설계변수가 되기 때문에 유속변화에 따른 반응특성을 살펴보았다.

본 실험에서는 반응기내로 흐르는 반응물의 유량을 200 ~ 1000 ml/min 으로 변화시키면서 메탄의 전환율 변화를 살펴보았다.

그림 6은 반응온도 700 °C에서 반응물 유속의 변화에 따른 메탄의 전환율 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 수증기/메탄의 몰비가 증가하면 메탄의 전환율이 증가함을 알 수 있고, 반응물의 유속이 증가하면(반응기 체류시간이 짧아지면) 전환율이 감소함을 알 수 있다. 한편 유속의 증가에 따른 전환율의 감소는 앞에서 실험한 온도 또는 수증기/메탄의 몰비의 영향보다 메탄 전환율의 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것을

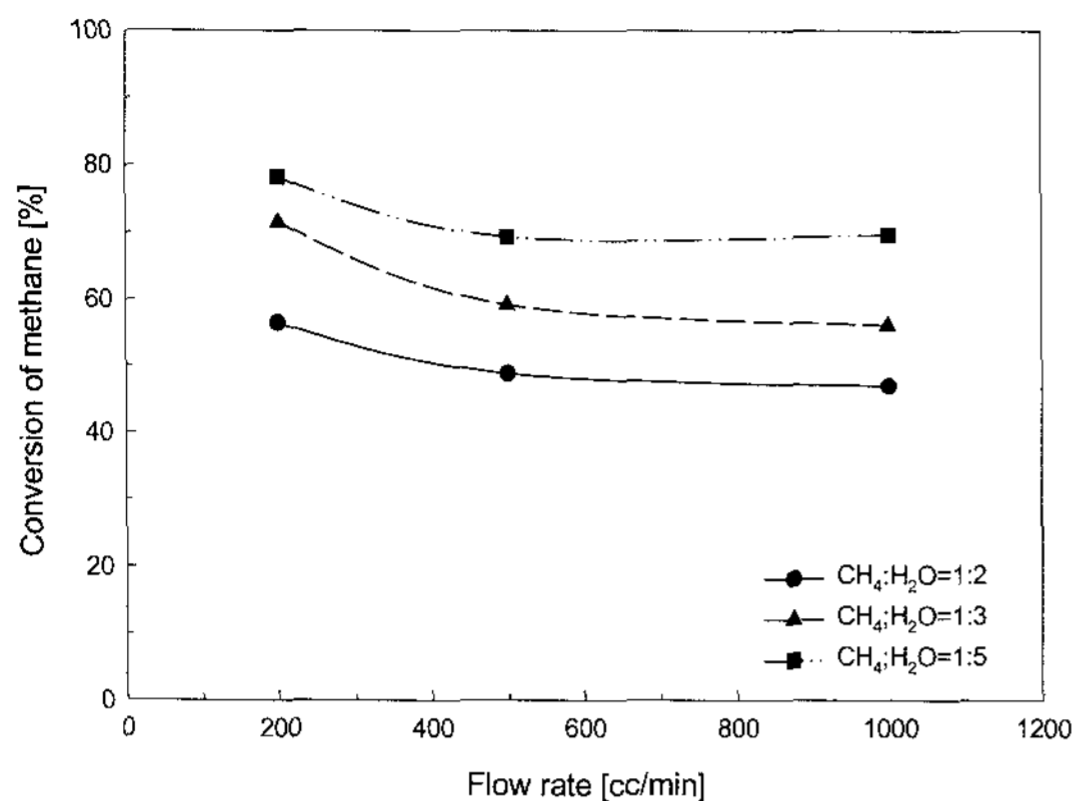


Fig. 6. Methane Conversion as a function of Flowrate ; reaction temperature [700°C], catalyst loading[3g]

알 수 있다. 이것은 촉매반응에 있어서 반응물이 촉매 표면으로 확산되는 물질전달이 촉매 표면에서의 반응보다 반응의 율속 단계이기 때문인 것으로 여겨진다. 아울러 반응물 유량증가에 따른 CO 선택도 또한 메탄의 전환율 결과와 유사하게 다소 감소되는 경향의 실험결과를 얻었다. 따라서 본 연구에서 수행한 유량범위 내에서 유속 변화에 따른 전환율의 변화는 미미하다는 결과를 얻었다. 하지만 높은 유량의 경우 반응기내에 압력강하가 1 atm에서 1.5 atm으로 측정되었다. 따라서 압력강화에 따른 동력의 손실과 반응기 단위 체적당 처리되는 반응기체의 량에 대한 경제성 검토를 통하여 최적의 조업조건을 결정하여야 할 것이다.

## 5. 결 론

1. 수증기/메탄의 몰비가 증가함에 따라 메탄의 전환율은 증가하였고, 몰비가 3.0 이상에서는

전환율의 증가는 큰 변화가 없었다.

2. 반응온도가 800 °C 이상에서는 수증기/메탄의 몰비가 전환율에 미치는 영향은 반응온도 700 °C 의 반응조건보다 작았으며, 수증기/메탄의 몰비가 1.5 미만의 경우에는 코크의 형성으로 반응이 진행되지 못하였다.
3. 메탄의 수증기 개질반응에서 최적의 수증기/메탄 몰비는 3.0 으로 확인되었다.
4. 유속의 변화에 따른 메탄의 전환율은 큰 변화가 없었으며, 유속 증가에 따른 압력강하는 다소 높게 나타났다.

## 감 사 의 글

본 연구는 에너지자원기술개발센터의 대체에너지기술개발사업 연구비로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

1. K. Lovegroove, A. Luzzi and O. Freitag: Solar Energy, **66**, (1999), 103.
2. T. A. Chubb : Solar Energy, **24**, (1980), 341.
3. O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto: Applied Catalysis, A., General, **136**, (1996), 49.
4. 정태섭: 성균관대학교 석사학위논문, 1999.
5. 양동현, 정찬화, 한귀영, 서태범, 강용혁 : 태양에너지, **21**, No. 4 (2001).
6. W. W. Akers and C. P. Camp : *AIChE J.*, **4**, (1955), 471.