

[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 25, No. 4, 2005

태양열을 이용한 메탄의 수증기 개질 반응기 연구

Part 1. 수증기 개질 반응에서의 최적 반응 조건 탐색

김기만, 남우석, 한귀영, 강용혁*

성균관대학교 화학공학과(gyhan@skku.ac.kr), *한국에너지기술연구원

Study on Methane Steam Reforming utilizing Concentrated Solar Energy

Part 1. In search of the best reaction condition for
steam reforming of methane

Kim, Ki-Man, Nam, Woo-Seok, Han, Gui-Young, Kang, Yong-Heack*

*Dept. of Chemical Eng, Sungkunkwan University(gyhan@skku.ac.kr),

*Korea Inst. of Energy Research

Abstract

The reaction of steam reforming of methane with commercial catalysts was conducted for thermochemical heat storage. The reaction conditions were investigated for temperature range of 700 to 900 °C and steam to carbon mole ratios between 3.0 and 5.0. The reactor was made of stainless steel and its dimension was 12 cm inside diameter and 6cm long. The effects of space velocity and reactants mole ratio and temperature on the methane conversion and CO selectivity were examined. Optimum reaction condition was determined. There was not a significant difference of methane conversion and CO selectivity compared to conventional reactor.

Keywords : 화학축열(Thermochemical heat storage), 메탄의 수증기개질(Methane Steam Reforming), 태양열 저장(Solar Heat Storage), 수소제조(hydrogen production)

1. 서론

현재 인류는 화석에너지를 주 에너지원으로 사용

하고 있으나 화석연료는 자원의 유한성과 화석연료의 사용에 따른 환경오염 등의 큰 문제점을 안고 있다. 화석연료의 연소과정에서 발생하는 이산화탄

소는 지구 온난화 현상의 주범으로 지목되고 있어 대기 중 이산화탄소 농도를 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 연구들 중에서 화석 연료의 사용에 따른 문제점을 해결하기 위한 여러 가지 연구들 중에서 태양에너지를 대체 에너지원으로 활용하려는 연구가 비교적 활발히 수행되고 있다.¹⁾

화학적 축열은 가역적 화학반응을 이용하여 흡수기에서 흡열 반응을 수행하여 열에너지를 화학에너지로 변환시키고 이것을 상온에서 최종 열소비처까지 수송한 후, 최종 소비처에서 발열 반응을 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 현열 손실에 따른 에너지 낭비를 크게 줄일 수 있다는 장점이 있다.²⁾ 1987년 미국의 Sandia National Lab.에서 발표한 연구결과를 보면 400 °C 이상의 온도에서 화학 축열이 열매체 방식보다 에너지 회수 효율이 매우 높다고 하였다. 따라서 태양열 집열 기술이 발전 할수록 얻을 수 있는 열원의 온도는 높아지게 되며, 이 경우 화학 축열 기술이 매우 중요한 열회수 기술로 부각될 것이다.

화학 축열의 또 다른 장점으로서는 흡수기에서 수행되는 흡열 반응을 통하여 화학 공업에 필수적인 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있다는 점이다. 즉 메탄이 주종을 이루는 천연가스를 태양열 집열기가 설치된 반응기에서 steam reforming 하여 화학 공업에 필수적인 원료인 수소, 일산화탄소 생성 반응기로 활용할 수 있다.³⁾

메탄의 태양열 개질은 지난 20년 넘게 발전되어져 왔다. 집중된 태양열 발산의 특별한 특성 때문에 태양열 개질 공정에 대하여 이전부터 일반적으로 사용된 반응 시스템은 변형될 필요가 있었다. 태양열 개질 반응에서, receiver와 개질기의 역할을 동시에 할 수 있는 태양열 직접흡수 방법이 제안되었다. 이러한 시스템은 독일의 German Aerospace Research Center (DLR)와 미국의 Sandia National Laboratories와 이스라엘의 Weizmann institute of Science(WIS)에 의해서 실현되었다. 1990년에 Sandia National Laboratories와 DLR에 의해서 Volumetric 반응시스템을 이용한 이산화탄소 개질이 가장 먼저 실시되었다. 또한, WIS에서 메탄의 이산화탄소 개질에 대하여 200-300kW급 Volumetric 반응기를 실현하였다. 그 외에도 일본의 Niigata 대학에서 Bench-scale의 quartz 반응기를 이용하여 다양한 촉매하에 이산화탄소 개질을 연구 중에 있다. 국내에서는 현재 태양열을 이용한 개질반응에 대한 연구가 진행되고 있지 않다.

기존의 연구들에서는 압력강하 방지와 효과적인 표면적증가, 촉매활성을 위해서 담지체로 ceramic foam을 사용하여 왔다. 하지만, 열적 stress로 인해서 담지체가 쉽게 파괴되고, 빛에 의한 부반응으로 코크가 생기는 단점을 발견하였다.

본 연구에서는 화학 축열 기술 중 한가지인 메탄의 수증기 개질 반응을 태양열을 집광하여 수행하고자 하며, 우선적으로 고온의 태양열과 빛에 의한 부식과 침식이 없고 안정적인 메탄의 전화를 유도하는 촉매의 모듈을 개발하고, 반응에 적합한 조건을 탐색하며, 그 성능을 화학열 반응기에서 실험하고 비교하였다.

2. 태양열 집열 수증기 개질 반응

태양열을 이용한 화학 축열에 있어서 상업화에 유력한 반응은 탄화수소의 steam reforming과

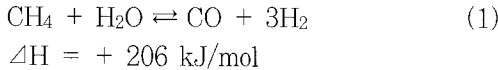
1) 성기돈, 이진석, 박순철, 1995년도 춘계학술발표회 초록집, 82

2) K. Lovegroove, A. Luzzi and O. Freitag, Solar Energy, 66, 1999, 103.

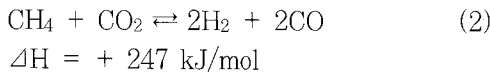
3) O. Yamazaki, K. Tomishige, and K. Fujimoto, Applied Catalysis, A., General 136, 1996, 49.

CO₂ reforming 이라고 여겨진다.

1) Steam Reforming of methane



2) Carbon dioxide reforming of methane



메탄의 이산화탄소 개질 반응은 640 °C 이상에서 ΔG 가 음의 값을 가지며, 이산화탄소 개질시 부반응인 수성가스화 반응과 Boudouard반응은 각각 815 °C이하와 710 °C이상에서 $\Delta G < 0$ 이다. 따라서 이산화탄소 개질 반응 시 코크생성 부반응이 억제되고 합성가스로의 전환이 우세해지기 위해서는 700 ~ 800 °C 이상의 고온이 필요하다. 메탄의 수증기 개질반응은 610 °C 이상에서 $\Delta G < 0$ 이며, 반응온도 700 °C에서는 수증기 개질 반응과 함께 수성가스 전환반응, 메탄의 탄소형성 반응이 유리하게 일어날 수 있다.⁴⁾ 본 연구에서는 수소의 생성량이 많고, 비교적 운전조건이 양호한 메탄의 수증기 개질반응을 화학 축열의 흡열반응으로 선정하였다. 한편 흡열 화학반응이 일어나는 반응기는 태양열 집열기에서 이루어지므로, 이 경우에 반응기의 형태는 태양열 흡수기의 형태에 크게 의존하게 된다.

Steam reforming 반응기에서 요구되는 사항은 다음과 같다. 첫째, 반응기 출구에서는 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 탄소 석출을 억제하며 또한 기계적 강도를 가져야 한다.

일반적으로 주기율표에서 VIII족 금속들이 수증기 개질 반응성을 나타내고 있다. 종래의 천연가스, 납사, LPG 등의 탄화수소의 수증기 개질 촉매로 보통 니켈계 촉매가 사용되어 왔다. 니켈계 촉매는 활성도가 높고 값이 저렴하다는 데에 장점이 있지만, 반응 도중 탄소 석출이 쉽고 촉매활성의 노화와 촉매층에 침적된 탄소로 인한 유로의 폐색을 일으키기 쉽다. 이 때문에 니켈계 촉매는 수증기와 탄소의 비를 높여서 탄소의 침적을 억제하고 반응 활성을 유지한다.⁵⁾

3. 실험장치

3.1 태양열 집열 메탄 수증기 개질 반응기

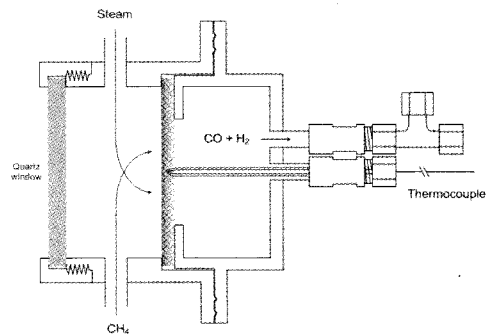


그림 1. 태양열 집열기를 이용한 steam reforming 반응기의 개념도

그림 1의 반응기는 태양빛을 집광하여 내부온도를 600 ~ 800 °C로 유지하고 이때 집열된 태양에너지를 이용하여 메탄의 수증기 개질반응을 유도할 반응기의 개념도이다. 재질은 SUS이며, 집광된 태양광이 직접적으로 비추어지는 부분은 quartz

4) 정태섭, 성균관대학교 석사학위논문, 1-8, 1999.

5) L. M. Aparicio, Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts, Journal of Catalysis, 165, 1997, 268.

window를 이용하였다. Steam reforming 반응은 촉매층과 quartz window 사이의 mixing zone 양쪽으로 steam과 CH₄가 주입되어 혼합되고 촉매층에 이르러 반응이 일어나도록 설계하였다. 기체 진행방향은 혼합된 후에 바로 촉매층으로 통과하도록 설계되었으며 집열된 태양에너지가 촉매층에 직접 복사되도록 하여 반응 온도를 유지하였다. 촉매층의 온도를 측정할 수 있도록 촉매층 부위에 thermocouple을 설치하고 data logger를 통하여 온도 변화를 측정할 수 있도록 하였다.

본 반응에서는 태양열 집광의 모사로 furnace를 이용하였다. Furnace의 용량은 3kW급이며, 반응물로서는 2차 증류수와 CH₄를 사용하였다. 반응기의 재원은 지름 12 cm의 원형으로 높이는 6 cm이며 SUS로 구성되어 있다. 촉매의 위치는 수증기와 CH₄가 혼합되어 들어오는 반응기의 주입구에 위치한다. 온도는 K-typed의 thermocouple을 이용하여 혼합기체의 주입구, 반응기 내부 및 촉매의 온도를 data logger를 통하여 실시간으로 측정하였다.

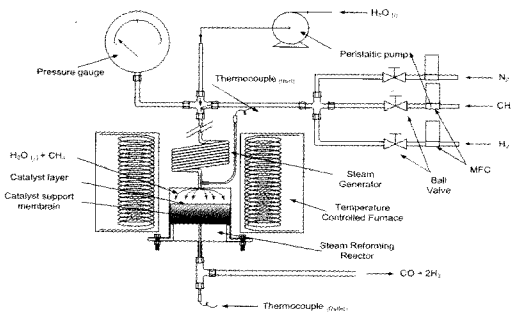


그림 2. Furnace를 이용한 steam reforming 반응기 구조

실제 태양열을 이용한 반응기에서는 상업용 촉매를 이용할 수 없다. 따라서 다공성이며 높은 반응 표면적을 가질 수 있도록 다공성의 담지체를 이용하거나 모듈화 시켜야 한다. 본 실험에서는 촉매를 다양한 방법으로 다공성 모듈로 제조하고 메탄

반응에 앞서 수소를 사용하여 환원시켰다. 또한 반응기 내부의 잔류 산소를 purging하기 위해 질소를 사용하였다. 가스의 역류를 방지하기 위하여 check valve를 설치하였다. 2차 증류수는 반응기 상부로 공급되며 coil 형 기화기에서 기화된 수증기는 메탄과 충분히 혼합되어 반응기로 유입된다.

3.2 촉매

촉매는 I.C.I사의 naphtha 수증기 개질 촉매인 ICI 46-3을 사용하였으며 조성(wt%)은 NiO 22 %, SiO₂ 15 % MgO 14 K₂O 7 % 이다. 촉매는 적당한 크기로 분쇄하여 9 μm 이하의 입자는 다공성 SiC ceramic foam에 담지하고, 평균 850 μm의 입경을 갖는 촉매는 지름 40 mm와 높이 34 mm의 cylinder 형태의 촉매홀더로 고정화 하였다. 홀더는 열전도도가 뛰어나고, 많은 양의 촉매를 주입가능한 장점이 있다.

4. 실험방법

4.1 반응물의 분석

메탄의 수증기 개질 반응 실험에서 생성된 반응물은 두 대의 gas chromatography를 사용하여 분석하였는데, CH₄/H₂는 Ar 가스를 Carrier gas로 사용하는 GC를 사용하고 CO/CO₂는 헬륨가스를 Carrier gas로 사용하는 GC를 통하여 분석하였다. 분석 전에 syringe로 각각의 기체별 조성에 대한 Response Factor (RF)를 구한다. 위의 RF 값으로 측정값에 대한 생성물의 조성을 알 수 있다. 아래의 식을 통하여 CH₄의 Conversion, CO Selectivity를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 \text{ Conversion} \\ = \frac{([\text{CH}_4]_{\text{IN}} - [\text{CH}_4]_{\text{OUT}})}{[\text{CH}_4]_{\text{IN}}} \times 100 \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CO Selectivity} \\ = \frac{[\text{CO}]_{\text{OUT}}}{([\text{CO}]_{\text{OUT}} + [\text{CO}_2]_{\text{OUT}})} \times 100 \quad (4) \end{aligned}$$

본 실험에서는 각 조건에 대하여 반응이 정상상태에 도달하였을 때부터 약 3 시간 정도 실험한 후 methane conversion과 CO Selectivity를 계산하였다.

4.2 methane steam reforming

반응실험 전에 촉매의 전처리 과정으로서 촉매를 환원 시켜주어야만 한다. 이는 ICI 46-3 촉매 성분인 니켈이 NiO상태로 존재하는 것을 다시 활성성분인 Ni로 환원시키기 위함이며 질소 분위기에서 천천히 내부 온도를 상승시키고 산소를 purging 시킨 후 수소를 50 ml/min으로 반응 온도보다 200°C 낮은 온도에서 3시간 정도 흘려주어 촉매를 환원시킨다.

촉매의 활성화 이후, 수소의 유입을 중단하고 수분과 메탄을 정량적으로 반응기에 공급한다. CH₄, N₂, H₂는 Mass Flow Controller (MFC)를 사용하여 반응기 내부로 조건에 따라서 정량적으로 공급하였다. 반응은 반응기의 온도에 따른 반응특성과 반응물의 혼합비에 대한 영향을 평가하였으며 각각의 조건에 따라서 furnace의 온도를 조절하고 수분은 solvent pump를 이용하여 조절하였다

5. 실험결과

5.1 반응온도에 따른 반응특성

그림 3에 나타난 바와 같이 반응온도의 증가에 따라 메탄의 전환율이 증가하였고, 700 ~ 800°C에서는 전환율의 증가폭이 최대 40%에서 78%까지 컸으나, 800°C 이상의 고온에서는 온도증가에 대한 전환율 증가 폭이 78%에서 90%로 전환율의 증가가 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

이것은 태양열 집열 반응조건에서 시간에 따른 반응기 내부의 온도의 구배가 일어나더라도 내부 온도를 800°C 정도로 유지할 수 있으면 전체 반응수율에 대한 영향은 크지 않음을 의미한다.

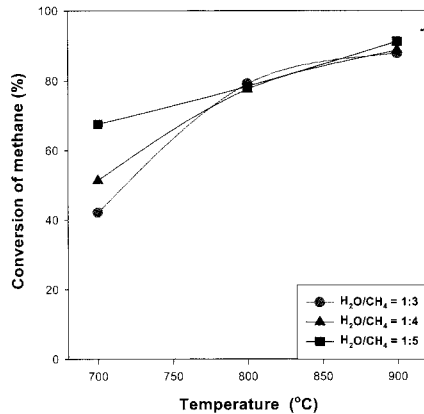


그림 3. 온도에 따른 메탄 수증기 개질의 반응성 평가

5.2 반응물의 mole ratio에 따른 반응특성

반응물의 몰 비는 수증기 개질 반응에서 매우 중요한 변수이다. 메탄의 수증기 개질반응의 양론계수를 살펴보면, 수증기/메탄의 몰 비는 1.0이다. 하지만 반응식의 양론계수에 맞게 반응을 진행하면, Boudouard 반응 ($2CO = CO_2 + C$)에 의한 coke 생성반응이 촉진되어 촉매의 활성을 저하시키는 문제가 발생한다. 따라서 부반응 막기 위해서 주로 수분의 양을 증가시켜서 coke의 침적을 방지한다. 그러나 저온에서는 수분의 영향에 따라서 반응율이 크게 변화하는 것을 그림 3에서 알 수 있었다. 그러나 반응 온도를 800°C 이상으로 유

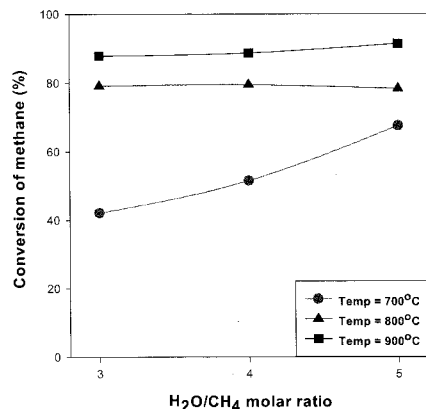


그림 4. 메탄과 수분의 몰 비에 따른 반응성 평가

지하게 되면 반응물 수증기/메탄의 몰 비가 3.0 이상으로 수증기의 양을 증가 시켜도 메탄의 전환율은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 보다 명확하게 나타내기 위해서 반응물의 몰 비에 대한 영향에 대한 함수로 그림 4를 나타내었다.

온도에 따른 메탄의 전체 반응율의 차이가 80°C 이상에서는 10% 이내인 것을 알 수 있다..

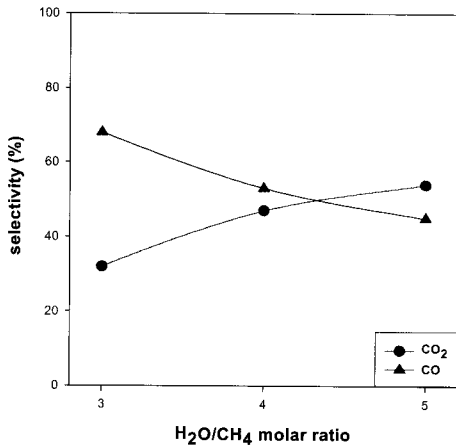


그림 5. 수분과 메탄의 몰 비에 따른 CO 선택성 평가 (Reaction Temp. = 800 °C, gas flow rate = 500 sccm)

그러나 그림 5에 나타난 바와 같이 700 °C 이상의 조건에서 수증기의 양을 증가시키면 CO의 양은 감소하고 CO₂의 양이 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 수성가스 전이 반응 (CO+H₂O → CO₂ + H₂)이 일어나서 CO₂의 양이 증가한다.

즉 높은 반응은 수성 가스 전환반응을 유도하므로 전체반응에서 CO의 선택성이 나빠지게 된다.

5.3 유량에 의한 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. 수증기/메탄의 반응비율 3.0에서 온도가 증가하면 메탄의 전환율

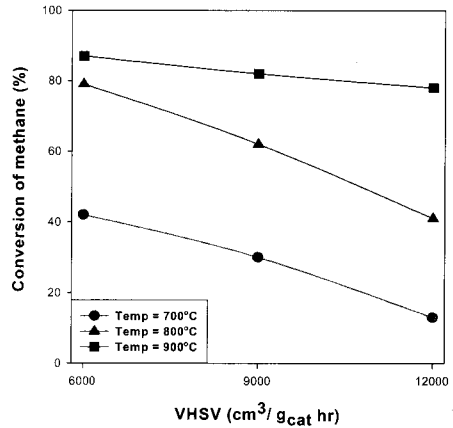


그림 6. 유량에 따른 메탄의 전환율 비교

이 증가함을 알 수 있고, VHSV 6000cm³/g_{cat}hr에서 800°C와 900°C의 경우 80~90%의 높은 전환율을 나타내지만, VHSV 9000cm³/g_{cat}hr에서는 800°C의 경우 60%까지 전환율이 하강하고 그 이후에는 더욱 더 급격하게 하강한다. 이것은 촉매 반응에 있어서 반응물이 촉매 표면으로 확산되는 물질전달이 촉매 표면에서의 반응보다 반응의 율속 단계이기 때문이다. 이 그림에 나타난 VHSV는 촉매양에 대한 반응물의 양을 나타낸다. 이것은 촉매의 양에 따라서 반응성이 달라지기 때문에 일정한 촉매양과 반응물의 비율에서 유량에 따른 비교를 위해서 기준이 되는 단위이다.

6. 결론

태양열 수증기 개질반응을 위한 최적의 반응 조건을 탐색하기 위해서 조건에 따른 결과를 비교하였다.

(1) 온도별 비교에서, 700~800°C에서는 전환율의 증가가 급격하였으나, 800~900°C에서는 다소 밋밋한 증가를 보였다. 이는 태양열 집열 반응조건에서 시간에 따른 반응기 내부의 온도의 구배가 일어나더라도 내부온도를 800 °C 정도로 유지할 수 있으면 전체 반응

수율에 대한 영향은 크지 않음을 의미한다.

- (2) 수증기와 메탄의 몰 비는 양론계수에 따라 1:1로 하게 되면 코크가 발생되어 촉매의 성능 저하에 큰 영향을 미친다. 과량의 수증기를 넣어서 코크의 침적을 방지하여야 한다., 700℃에서는 수증기의 양을 3이상으로 증가시키면 전환율이 증가하지만, 800℃이상에서는 전환율의 증가가 미비하게 되고, CO의 선택도는 나빠지게 된다. 몰 비3으로 할 때에, 전환율과 CO선택도에서 좋은 결과를 나타낸다.
- (3) 유량을 증가시키에 따라 가장 높은 유량에서 가장 좋은 전환율을 최적유량으로 선택할 수 있다. 실험결과를 살펴보면, VHSV 6000cm³/g_{cat}hr조건에서 800℃전환율이 80%에 가깝지만, 9000cm³/g_{cat}hr과 12000cm³/g_{cat}hr으로 갈 수록 급격하게 감소하였다. 이 실험에 사용된 반응기의 체적에 대한 최적의 유량은 6000cm³/g_{cat}hr인 것을 알 수 있다. 이 결과에 의해서 반응기의 체류시간을 유추할 수 있다. 이 체류시간을 통해서 태양열 집열 반응기의 최적의 유량을 계산한다.

본 실험결과를 태양열 집열 system을 이용한 반응에 대한 기본 반응 조건으로 하여 최적의 반응 조건을 실험하고 bench scale 반응기의 설계 자료를 수집하고자 한다.

참 고 문 헌

1. 성기돈, 이진석, 박순철, 미세조류에 의한 CO 고정화연구, 1995년도 춘계학술발표회 초록집, 82
2. K. Lovegroove, A. Luzzi and O. Freitag, Solar Energy, 66, 1999, 103.
3. T. A. Chubb, Solar Energy, 24, 1980, 341.
4. O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto, Applied Catalysis, A., General 136, 1996, 49.
5. V. I. Anikeev, A. S. BOBRIN, J. ORTNER, Solar Energy, 63, pp. 97-104, 1998, 2.
6. Reiner Buck, Solar Energy Materials, 24, 1991, 449-463.
7. J. Frauhammer, G. Eigenberger, L. V. Hippel and D. Arntz, Chemical Engineering Science, 54, 3665-3666, 1999.
8. 양동현, 성균관대학교 석사학위논문, "Coil형 반응기를 이용한 메탄의 수증기 개질 반응에 관한 연구", 2000
9. Anikeev V. I. proceedings of International Solar Energy Conference, Washington, DC, 27-30 April. Solar Engineering, New York, pp. 269-275, 1997
10. J. R. Anderson and M. Boudart, Catalysis science and technology, 1, 23-24, 1981.
11. V. R. Choudhary, B. S. Uphade and A. S. Mamman, Journal of Catalysis, 172, 281-282, 1997.
12. M. A. Pena, J. P. Gomez and J. L. G. Fierro, Applied Catalysis A, General 144, 12-14, 1996
13. T. A. Chubb, Solar Energy, 24, 341, 1980
14. L. M. Aparicio, Journal of Catalysis, 165, 268-272, 1997.