[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 27, No. 1, 2007

SiC foam에 코팅된 상용 촉매에서의 집광된 태양열을 이용한 메탄 수증기개질 반응 연구

김기만*, 한귀영*, 서태범**, 강용혁***

*성균관대학교 화학공학과(gyhan@skku.ac.kr)
**인하대학교 기계공학부(seotb@inha.ac.kr)
***한국에너지기술연구원(yhkang@kier.re.kr

Steam reforming of methane in a solar receiver reactor

Kim, Ki-Man*, Han, Gui-Young*, Seo, Tae-Beom**, Kang, Yong-Heack***

*Dept. of Chemical Eng, Sungkunkwan University(gyhan@skku.ac.kr)
**Dept. of mechanical Eng. Inha University(seotb@inha.ac.kr)
***Korea Inst. of Energy Research(yhkang@kier.re.kr)

Abstract

Steam reforming of methane using Xe-arc solar simulator was studied for the application of concentrated solar energy into chemical reaction. The reactor, a volumetric absorber, consisted of a porous ceramic foam disk coated with commercial reforming catalyst. Operating temperature was in the range of 450 - 550 ℃ and the excess steam ratio to methane was from 3.0 to 5.0. At the steady-state condition, the conversion of methane increased with temperature in the range of 15 % - 30 % and the experimentally determined conversion was found to be close to theoretical equilibrium conversion. It was also found that the CO selectivity slightly decreased with excess steam ratio. Finally, the conversion of methane decreased significantly with space velocity of reactants.

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

접수일자:2007년 2월 14일, 심사완료일자:2007년 3월 12일

1. 서 론

현재 인류는 화석연료를 주 에너지원으로 사용하고 있으나 화석연료는 자원의 유한성과 화석연료의 사용에 따른 환경오염 등의 큰 문제점을 안고 있다. 특히 화석연료의 연소과정에서 발생하는 이산화탄소는 지구 온난화 현상의 주범으로 지목되고 있어 대기 중 이산화탄소 통도를 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1] 이러한 화석연료에 따른 문제를 해결하기 위해 태양에너지를 대체에너지원으로 활용하려는 연구가 수행되고 있다. 세계 각국에서는 고온 태양열에 대한 관련 기술의 개발이 급속하게 진행되고 있는데, 집열된 고온 태양열이 최종 소비처까지 고온 열전달 매체의 수송과정에서 열손실이 매우 크다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하는 방편으로 화학축열 기술을 응용한 흡수기가 최근에 연구되고 있다.[2] 화학축열(thermochemical heat storage)은 가역화학반응을 이용하여 흡수기에서 흡열반응을 수행하여 열에너지를 화학에너지로 변환한 후 이것을 상온에서 열소비처까지 수송한 후, 최종 소비처에서 발열반응을 수행하는 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 보온 비용, 그리고 현열 손실에 따란 에너지 낭비를 크게 줄일 수 있다는 장점이 있다.[3] 고온 태양열의 열 화학 반응가운데 가장 각광받는 기술이 천연가스의 개질 반응이다 대표적으로 각광받는 반응을 아래와 같이 나타내었다.

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H_{298K} = +206\ kJ/mol \qquad (1)$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO \quad \Delta H_{298K} = +247\ kJ/mol \qquad (2)$$

가혹한 조건, 복잡한 반응 및 다양한 기술적 애로점을 가지고 있는 열화학반응들과 달리 화석연료인 천연가스를 태양열을 이용하여 개질하여, 열함량이 높은 연료를 얻거나 수소/메탄올 등의 연료로 전환시키는 공정은 중, 단기적으로 가장 현실성있는 태양에너지활용 열화학반응 응용분야라 할 수 있다.

1991년에 DLR과 Sandia National Laboratories에서는 parabolic dish를 이용하여 CAESAR(Catalytically Enhanced Solar Absorption Receiver)라는 이름의 반응기에서 연구가 수행되었는데, 150 kW급의 parabolic dish에서 Rh가 코팅된 다공성 알루미나 폼 디스크를 이용한 메탄의 CO_2개질이 성공적으로 연구되었다. 1998년에 이스라엘의 Weizmann Institute에서는 Solar Tower를 이용하여 메탄의 CO_2개질 반응이 수행되었다. 반응온도는 700 ~ 860 ℃, 3.5 bar의 절대압력에서 메탄의 전화율이 80%이상에 도달하였다. 촉매는 α-Al_2O_3와 SiC ceramic foam에 Rh를 담지하여 사용하였다. 2005년에 Weizmann Institute에서 ceramic pin형태의 촉매 흡수기를 사용한 반응기가 개발되었다. 이 실험의 반응온도는 비교적 높은 1000 ~ 1100 ℃였다.

본 연구는 실험실 규모의 solar receiver를 이용한 메탄의 수증기 개질을 실험하였다. 광원은 태양을 모사한 Xe-arc lamp를 사용하였다. 촉매는 ICI 사의 메탄 개질용 Ni 촉매인 ICI 46-6, 46-3을 사용하였고, 촉매지지대는 SiC ceramic foam을 사용하였다. 실험의 조업조건은 반응온도

1) 성기돈, 이진석, 박순철, 미세조류에 의한 CO_2 고정화연구 1995년도 춘계학술발표회 초록집, pp. 82, 1995
2) 김진수, 강용혁, 고온태양열 이용 열화학반응 응용분야에 대한 고찰, 2003 한국태양에너지학회 추계 학술 발표회 논문집, pp. 120-126, 2003
3) K. Lovegrove, A. Luzzi, M. McCann and O. Freitag, Energy analysis of ammonia-based solar thermochemical power system, Solar Energy, 66, 2, 1999, pp. 103-105

450 ~ 550 ℃, CH_4 : H_2O의 비율 1:3, 4, 5, 공간속도 GHSV 10000 ~ 20000 h-1이다. 이러한 조건에서 메탄의 전화율과 CO의 선택도의 결과를 통하여 상업적으로 진행되는 개질반응의 경향과 빛을 매체로 한 개질반응의 경향을 비교하고 재현가능성에 대해서 살펴보고자 한다.

2. 실 험

2.1 실험장치

실험장치는 **그림** 1과 같이 MFC(mass flow controller)를 포함한 기체공급장치, 액체용 미량 펌프와 furnace steam generator, Xenon-Arc lamp, 반응기, data logger, 수분트랩과 GC(gas chromatograph)로 구성되어 있다. 수증기 개질에 있어서 반응물의 비율은 반응결과를 결정짓는데 매우 중요한 변수이므로, MFC를 사용하여 정확한 양의 기체를 공급하였다. 수증기 개질 반응에서 수증기를 공급할 때에 증류수를 기화시켜 주입하여야 한다. 이를 위해서 코일 형태의 1/4 in SUS tube가 furnace steam generator를 통과하게 하고, 그 속으로 물을 흘림으로 수증기를 만들게 된다. 이 때에 steam generator의 온도는 400 ℃이다. Steam generator에 제공되는 증류수는 정확한 양을 흘려야 하므로 액체용 미량 펌프를 사용하였다. Xenon-Arc lamp는 1.2 kW용량으로 lamp에서 조사되는 빛을 lamp housing 전면의 집광 렌즈를 통하여 집중시켜 촉매층에 열을 전달하는 역할을 하게 된다. 이 램프에서 조사되는 빛의 파장대가 태양빛의 파장대와 비슷하여 solar simulator로 선정하게 되었다. 반응기 밖으로 배출된 기체는 10 %의 황산수용액을 삼각플라스크에 주입한 수분 트랩에 통과시켜 미반응 수증기를 제거하였다. 수분트랩을 통과한 기체 중 100μl를 실린지로 수집하여 GC(carrier - hellium, column - Carboxen 1006, detector - TCD)로 분석하였다.

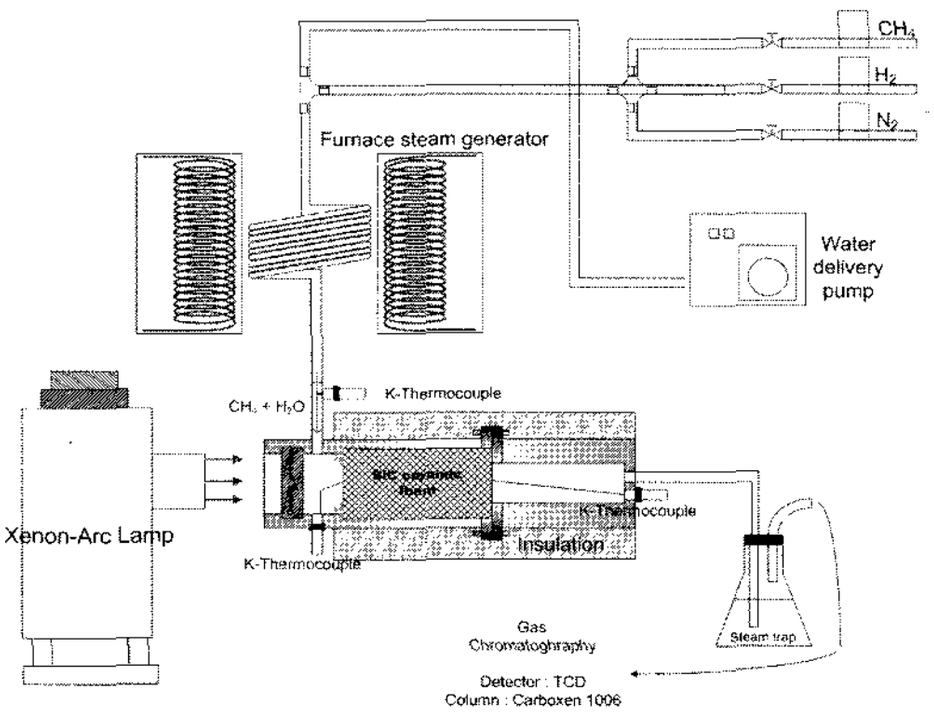

그림 1. 태양열 개질 반응시스템

2.2 catalytic absorber

본 실험에서 반응에 필요한 열은(흡열반응) 빛을 매체로 전달되기 때문에 촉매 표면에 빛이 도달하는 부분과 도달하지 않는 부분의 온도구배가 매우 커지게 된다. 그래서 다공성의 촉매지지체를 사용하게 되면 빛이 지지체 내부까지 닿을 수 있을 뿐만 아니라 기체가 지지체 내부로 통과하면서 온도를 상승시키는 효율이 좋아지게 된다.

본 실험에서는 SiC ceramic foam을 사용하였(**그림 2**)으며, 형태는 지름 4cm, 두께 1cm의 실린더형태이다. ceramic foam의 무게는 평균적으로 약 3.5g이다. 촉매는 상업용 개질 촉매인 ICI 46-3과 46-6을 사용하였다.

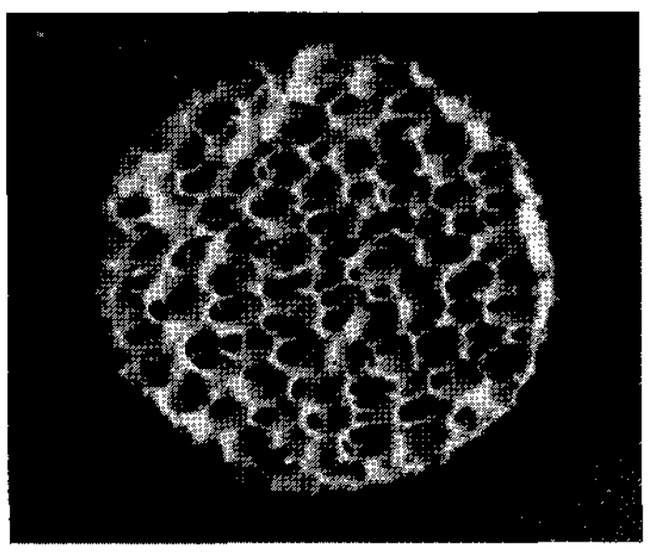

그림 2. SiC ceramic foam

촉매에 대한 물성은 **표** 1에 나타내었다. 촉매는 미세분말형태로 분쇄하여 washcoat하였다.

표 1. 개질용 상용 촉매 물성

		ICI 46-3	ICI 46-6
Composition (wt.%)	NiO	22	18
	SiO_2	15	0.15
	MgO	14	
	K_2O	7	

2.3 촉매의 환원

Ni촉매는 평상시 NiO로 존재하기 때문에 Ni로 환원시켜야 한다. 일반적으로 개질 반응에서는 반응이 시작하기 전에 반응기 내부에서 환원을 시키게 된다. 현재 사용하는 램프의 용량이 부족하여 수소를 통과시킬 때 촉매를 환원시키기에 충분한 온도까지 도달할 수 없다. 그래서 반응기에 삽입하기 전에 별도로 1차로 환원시켜야 한다. 환원 후에는 산화막 처리를 통하여 표면에 얇은 막을 제외한 본체의 대부분 활성성분이 공기 중 산소에 의해 표면의 얇은 막을 제외한 본체(bulk)의 대부분 활성성분이 공기 중 산소에 의해 다시 산화되는 것을 방지함으로써 반응기 내에서 반응기체에 의해 표면의 얇은 산화막이 빨리 쉽게 다시 환원하도록 하였다.

2.4 반응 전화율 및 CO 선택도 계산

반응 후의 기체를 GC로 분석하여 아래의 식으로 methane 전화율과 CO 선택도를 계산하였다.

$$CH_4 \text{ conversion } (\%) = ([CH_4]in - [CH_4]out)/[CH_4]in \times 100 \quad (3)$$

$$CO \text{ selectivity } (\%) = ([CO]out) / ([CO]out+[CO_2]out) \quad (4)$$

3. 결과

3.1 촉매층 온도 변화 특성

반응 중 온도를 효과적으로 제어하기 위해서 복사열의 온도변화 특성을 알아보았다. 실험은 램프 출력 1.2 kW에서 각각의 기체를 흘리면서 촉매층의 전면 부위 최고온도를 측정하였다. 모든 기체는 400 ℃로 유지되는 pre-heater를 통과하였다. 질소분위기에서 램프에서 빛이 조사된 후 온도가 급격히 상승하여 10분이 지난 후 600 ℃에 도달하여 일정하게 유지되었다. 같은 조건에서 수소를 흘렸을 때, 온도가 약 200 ℃하락하였고, 다시 질소를 흘리면 온도가 다시 600 ℃로 상승하였다. 메탄과 수증기를 흘려 반응할 때에는 온도가 600 ℃에서 약 100 ℃하락하였다.

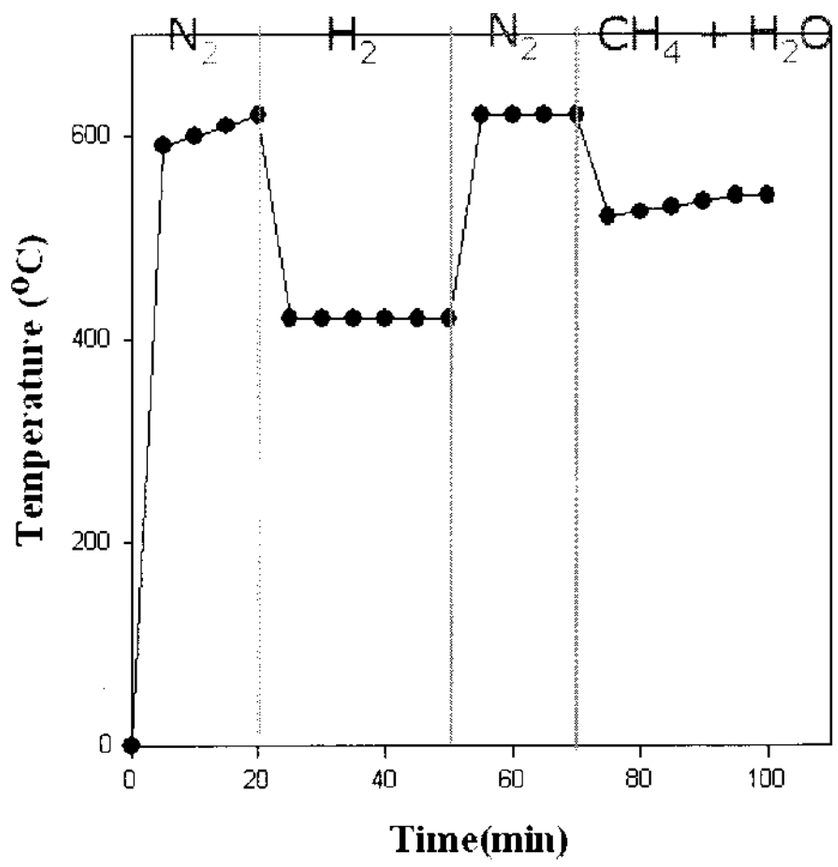

그림 3. 주입 기체에 따른 촉매층 온도변화 (Flow rate : 100 sccm, H_2O/CH_4 ratio : 3. SiC ceramic foam, lamp power : 1.2 kw)

이 것은 흐르는 기체의 종류에 따라 열전도도가 틀리고, 수증기와 메탄을 통과 시킬때에는 흡열반응으로 인하여 촉매층 온도가 변하는 것으로판단된다. 또한, 램프의 빛이 조사되는 부분 중 중심에 가장 높은 온도를 나타내고, 외곽은 보다 낮은 온도를 나타냈다.

3.2 반응온도에 따른 반응특성

태양열을 이용한 수증기 개질 반응에서 반응온도의 영향을 알아보기 위해 SiC ceramic foam에 ICI 46-3과 46-6을 담지한 촉매를 사용하여

450, 500, 550 ℃의 반응온도에서 실험하였다. 반응온도는 촉매층에서 조사부분의 최고온도로 표현하였다. **그림 4**은 반응온도에 따른 전화율과 CO의 선택도를 나타낸 것이다. 반응온도가 450 ℃에서 550 ℃로 증가할 때 전화율이 15 % 증가하였다. 열역학적 평형전화율과 비교하면, 실험에서 반응온도 550 ℃에서의 결과가 400 ℃에서의 평형전화율과 비슷하다. 이것은 실험에서 나타낸 반응온도는 조사되는 부분의 중심온도이고 외곽과 온도구배가 있기 때문이다. ICI 46-3은 반응온도가 450 ℃에서 550 ℃로 증가 할수록 CO의 선택도 4 %에서 7%으로 증가하였고, ICI 46-6은 450 ℃에서 550 ℃로 증가할수록 1 %에서 2 %로 증가하였다. 이는 각각촉매의 성분의 차이로 인해서 이와 같은 결과가 나타나는 것으로 예상된다.

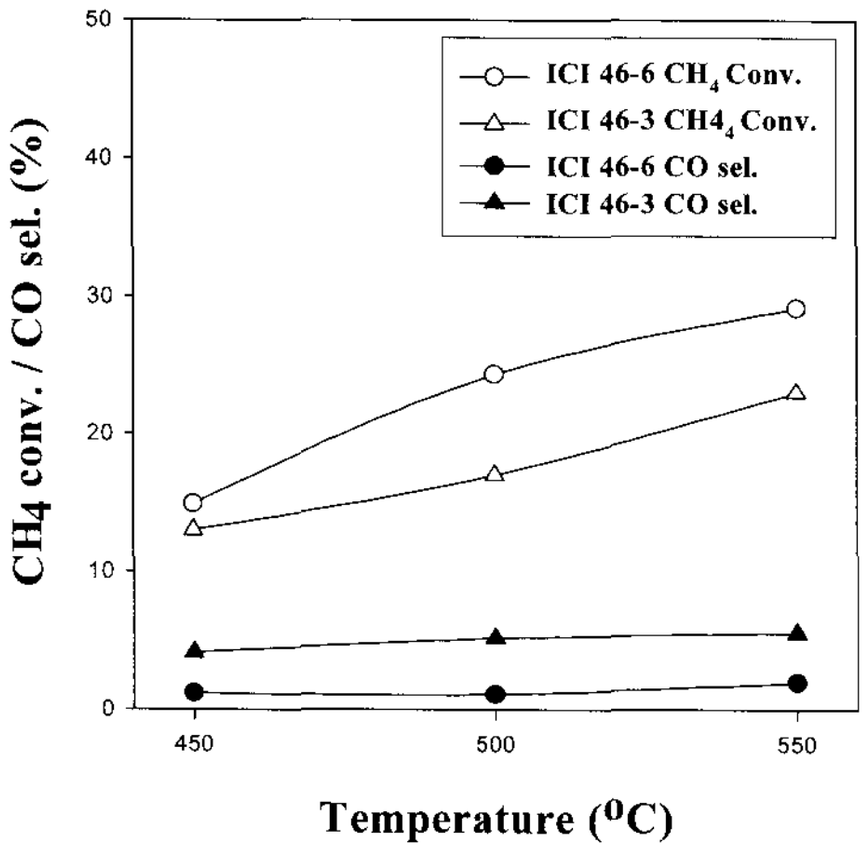

그림 4. 반응온도에 따른 반응특성
(CH_4 : H_2O = 1 : 3, 촉매량 1g, GHSV 10000h-1)

3.3 반응물 비율에 따른 반응특성

메탄의 수증기 개질반응에서 메탄과 수증기의 비율은 매우 중요한 변수이다. 일반적으로 기존의 개질반응의 많은 연구들에서 메탄과 수증기의 최적의 몰 비는 3이라고 알려져 있다. 빛을 매체로 반응열이 공급되는 태양열 수증기개질 반응기에서 반응물 비율별로 어떠한 결과를 나타내는지 알아보기 위해 실험을 실시하였다. **그림 5**는 반응물 비율에 따른 전화율과 CO 선택도이다. 메탄과 수증기의 비율에서 수증기의 비율이 3에서 5로 증가할 수록 전화율이 소폭상승하였지만 미미하였다. ICI 46-3은 수증기의 비율이 증가할 수록 CO의 선택도가 2%가량 감소하였고, ICI 46-6은 1%가량 감소하였다. 이것은 수증기의 비율이 증가함에 따라서 수성가스전환반응이 많이 일어나지만, CO의 발생량이 적기 때문에 반응물 비율변화에 따라서 결과의 변화도 적은 것으로 예상된다.

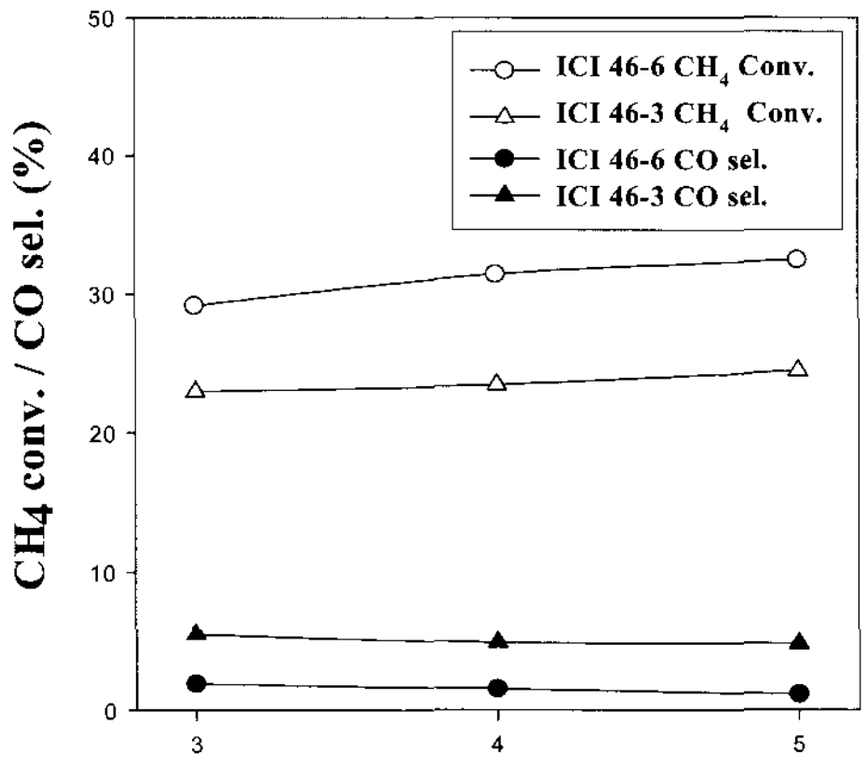

그림 5. 반응물 비율에 따른 반응특성
(반응온도 550 ℃, 촉매량 1g, GHSV 10000 h-1)

3.4 공간속도에 따른 반응특성

공간속도의 변화는 반응물과 촉매가 접촉하는 시간의 증감을 나타낸다. 공간속도는 반응물의 표준조건하의 체적을 촉매의 체적으로 나눈 GHSV 값으로 나타내었다. **그림 6**는 공간속도에 따른 메탄의 전화율과 CO 선택도를 나타낸 것이다. 공간속도가 10000 h-1에서 20000 h-1로 증가함에 따라 전화율이 약 15 %정도 감소하였다. 이 결과는 상업적인 메탄의 수증기개질반응보다 전화율이 급속히 하락하였는데, 반응열이 빛으로 전달되어 온도구배가 있기 때문에 공간속도를 증가시킬 경

우 촉매와 반응물간의 접촉면적이 급속히 감소하는 것으로 예상된다. 공간속도가 증가함에 따라 ICI 46-3의 경우 CO의 선택도가 증가하였고, ICI 46-6은 감소하였다.

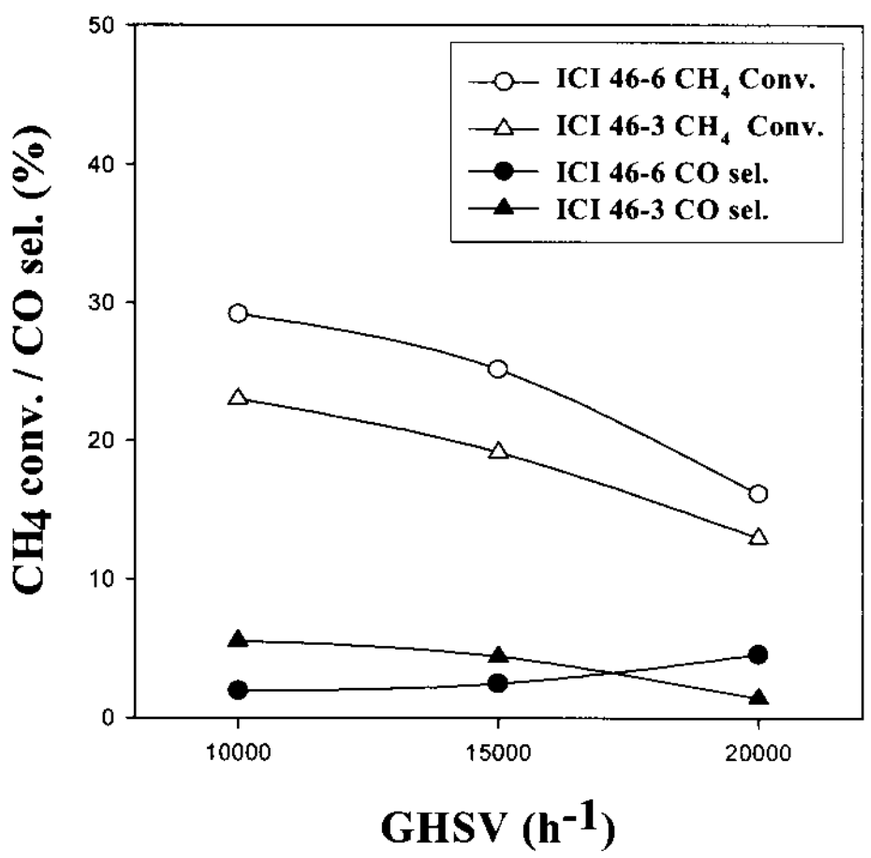

그림 6. 공간속도에 따른 반응특성
(반응온도 550 ℃, CH_4 : H_2O = 1:3, 촉매량 1g)

4. 결 론

메탄개질용 상용촉매를 사용하여 태양열 모사 램프를 이용한 메탄의 수증기 개질 반응에 관하여 연구한 본 논문은 결론적으로 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 태양열 모사 램프를 이용한 실험에서는 반응시에 흡열반응에 의해서 반응온도가 하락하였고, 빛이 집적되는 지점의 중심에서 외부로 갈수록 온도가 감소한다.
2. 반응온도가 450 ℃에서 550 ℃로 증가할 때 전화율이 15% 증가하였다 ICI 46-3 촉매에서는 반응온도가 450 ℃에서 550 ℃로 증가하였을 때, CO의 선택도가 7 %증가하였고, ICI 46-6은 2 %증가하였다.
3. 메탄과 수증기의 비율에서 수증기의 비율이 3에서 5로 증가할 수록 전화율이 소폭상승하였지만 미미하였다. ICI 46-3은 수증기의 비율이 증가할 수록 CO의 선택도가 2%가량 감소하였고, ICI 46-6은 1%가량 감소하였다.
4. 공간속도를 10000 h-1에서 20000 h-1로 증가시켰을 때, 전화율이 약 15%정도 감소하였다. CO의 선택도는 ICI 46-3은 증가하였고, ICI 46-6은 감소하였다.

참 고 문 헌

1. S. H. Clarke, A. L Dicks, Kevin, Pointon, T. A. Smith and A. Swann, Catalytic aspect of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells, Catalysis Today, 38, 1997, pp. 411-413
2. 차진규, 중앙대학교 석사학위 논문, 상업용 촉매상에서의 메탄의 수증기 개질 반응에 관한 연구, 1988, pp. 1-8
3. T. A. Chubb, Characteristics of CO_2 -CH_4 reforming methanation cycle relevant to the Solchem Thermochemical Power System, Solar Energy, 24, 1980, pp. 341
4. 양동현, coil형 반응기를 이용한 메탄의 수증기 개질에 관한 연구, 성균관대학교 석사학위 논문, 1988, pp. 1-8
5. T. A. Chubb, Analysis of gas dissociation solar thermal power system, Solar Energy, 17, 1975, pp. 129-130
6. J Frauhammer, G. Eigenberger, L. V. Hippel and D. Arntz, A new reactor concept for endothermic high- temperature reactions, Chemical Engineering Science, 54, 1999, pp. 3665-3666
7. R. Buck, J. F. Muir, R. E. Hogan and R. D. Skocypec, Carbon dioxide

reforming of methane in a solar volumetric receiver/ reactor : the CAESAR project, Solar Energy Material, 24, 1991, pp. 449-463

8. T. Kodama, H. Ohtake, K-I. Shimizu and Y. Kitayama, Nickel catalyst driven by direct light irradiation for solar CO_2-reforming of methane, Energy & Fuels, 16, 2002, pp. 1016-1023

9. A. Worner and R. Tamme, CO_2 reforming of methane in a solar driven volumetric receiver-reactor, Catalysis Today, 46, 1998, pp. 165-174

10. V. I. Anikeev, A. S. Bobrin, J. Ortner, S. Schmidt, K-H. Funken, N. A. Kuzin, Catalytic thermochemical reactor/ receiver for solar reforming of natural gas: design and performance, Solar Energy, Vol. 63, No. 2, 1998, pp. 97-104