

장거리 열수송을 위한 메탄올 분해/합성 반응 최적화 조건의 실험적 연구

윤석만* · 문승현** · 이승재** · 최순영***

*한국지역난방공사, **한국에너지기술연구원, ***아주대학교 대학원
(2010년 7월 29일 접수, 2010년 9월 23일 수정, 2010년 9월 23일 채택)

An Experimental Study on the Optimal Conditions of Decomposition/ Synthesis of Methanol for Heat Transport from Long Distance

Seok-Mann Yoon*, Seung-Hyun Moon**, Seung-Jae Lee** and Soon-Young Choi***

*Korea District Heating Corporation, **Korea Institute of Energy Research,
***Graduate School of Ajou University

(Received 29 July 2010, Revised 23 September 2010, Accepted 23 September 2010)

요 약

최근 국내 연간 1차 에너지 사용량의 약 30% 이상이 폐열로 손실되어지고 있다. 이러한 현실을 타개하기 위하여, 본 논문에서는 장거리 열수송시 에너지 손실을 최소화할 수 있는 신기술로 화학 열변환을 이용한 장거리 열수송 기술을 채택하여, 화학 열변환에 있어서의 최적조건 도출을 목적으로 하였다. 화학 열변환을 위한 반응에 대해서는 많은 연구와 기술개발이 이루어지고 있으며, 그 중 물질이 안정하고, 값이 저렴하며, 생성물이 가스인 메탄올 분해·합성 반응이 가장 타당한 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 장거리 열수송 기술 개발에 필요한 메탄올 분해·합성 반응 촉매를 각각 선정하여, 열수송 시스템 구축을 위한 메탄올 분해·합성 반응의 최적화 조건 도출을 위한 실험 연구를 수행하였다. 메탄올 합성 반응에서는 온도, 압력, H₂/CO ratio, 공간 속도, 촉매 형태에 따른 영향을 보았고, 메탄올의 분해 반응에서는 온도, 공간속도, 촉매 형태를 변수로 하여 상압에서 영향을 분석하여 메탄올 분해·합성 반응의 최적화 조건을 제시하였다.

주요어 : 화학열변환, 장거리 열수송, 메탄올 분해반응, 메탄올 합성반응

Abstract— A third of primary energy is lost as a waste heat. To improve this inefficient use of energy, systems using chemical reaction have been suggested and studied. In this study, methanol decomposition/synthesis reaction as a chemical reaction was selected for long time heat storage and long distance heat transport system because of safe, cheap and gaseous product. The purpose of this study is to find the optimal conditions in the methanol decomposition and synthesis reactions for long distance heat transport. Several parameters such as reaction temperature, pressure, H₂/CO ratio, space velocity, catalyst particle size were tested to find the effects on the reaction rates for the methanol synthesis. And the reaction temperature, space velocity, catalyst particle size were tested to find the effects on the production concentration for the methanol decomposition.

Key words : chemical heat conversion, long distance heat transport, methanol decomposition, methanol synthesis

[†]To whom corresponding should be addressed.

한국지역난방공사 기술연구소

District Heating Technology Research Institute, Korea District Heating Corporation, 732 Suseo-dong, Gangnam-gu, Seoul 135-886, KOREA

Tel : 02-2040-1240; E-mail : smyoon@kdhc.co.kr

1. 서 론

화석 연료 고갈에 관한 문제는 이미 오래 전부터 제기되어 왔지만 갈수록 늘어나는 에너지 수요로 인하여 범세계적으로 에너지 사용은 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 최근 국내 연간 1차 에너지 사용량의 약 30% 이상이 폐열로 손실되어지고 있다 [1]. 그리하여 발생하는 폐열의 활용을 늘리기 위하여 공정에서 배출되는 폐열의 발생 억제, 열 교환에 의한 회수, cascade형 열 이용 등 많은 노력을 기울였음에도 불구하고, 폐열 발생처와 수요처와의 거리 및 시간적인 차이로 인하여 그 효과가 미미하였다. 따라서 보다 적극적인 폐열의 회수, 이용이 필요하게 되었는데, 그에 따라 장거리 열수송에 이용될 수 있는 화학반응이 제시되었고, 그 중 안정하고, 값이 저렴하며, 생성물이 가스인 메탄을 분해·합성 반응이 타당한 것으로 조사되어, 이에 대한 많은 연구와 기술개발이 이루어지고 있다. 일본에서는 저온 폐열을 회수하여 이용하는 방안으로 1993년부터 Energy Network System 구축 연구를 시도하였고, 그에 일환으로 메탄올의 분해·합성 반응을 이용한 장거리 열수송 기술이 연구 중이다 [2].

본 연구에서는 장거리 열수송 기술 개발에 필요한 메탄올 분해·합성 촉매를 선정하여, 열수송 시스템 구축을 위한 메탄올 분해·합성 반응의 최적화 조건에 관하여 실험적인 연구를 수행하였다.

2. 메탄올 분해·합성 반응 최적화 실험

2-1. 실험장치 제작

본 실험에서는 메탄올 분해·합성 반응에 대한 micro reactor를 각각 제작하였다. Fig. 1은 본 연구를 수행하기 위해서 사용된 반응 실험 장치로 메탄올 합성 반응 시스템과, 메탄올 분해 반응 시스템에 대한 반응기, 메탄올 저장소, 가스 저장소, 온도 조절기, 유량 조절기 및 기타부대 설비 등을 나타내고 있으며, Fig. 2 및 Fig. 3는 사용된 메탄올 분해·합성 촉매이다.

2-2. 메탄올 합성 반응

메탄올 합성 촉매는 Sud-Chemie사에서 생산, 판매되고 있는 MegaMax 700을 선정하였다. 이 촉매는 대형 메탄올 생산 공장에서 사용되고 있으며 강도가 높고, 반응 효율과 선택성이 우수한 것으로 알려져

있다. 메탄올 합성반응은 고압저온의 반응조건에서 유리하기 때문에, 합성반응 실험 장치는 열역학적으로 고압에서 장시간동안 실험을 수행할 수 있는 반응 장치로 구성되어야 한다. 본 연구에서 설계 제작한 연속흐름 고압 반응장치의 개략적인 구성은 Fig. 4에 나타내었다.

압력, 온도, 공간 속도, H₂/CO ratio와 같은 반응조건과 촉매의 크기 등이 촉매 반응에 미치는 영향에 대하여 정확한 실험결과를 얻기 위해서는 촉매 내·



메탄올 합성/분해 System

Fig. 1. 메탄올 분해(오른쪽)·합성(왼쪽) 반응 시스템 실험 장치.



Fig. 2. 메탄올 합성 촉매.
(Sud-Chemie MegaMax 700. C79-7)



Fig. 3. 메탄올 분해 촉매.
(Sud-Chemie KMA RS)

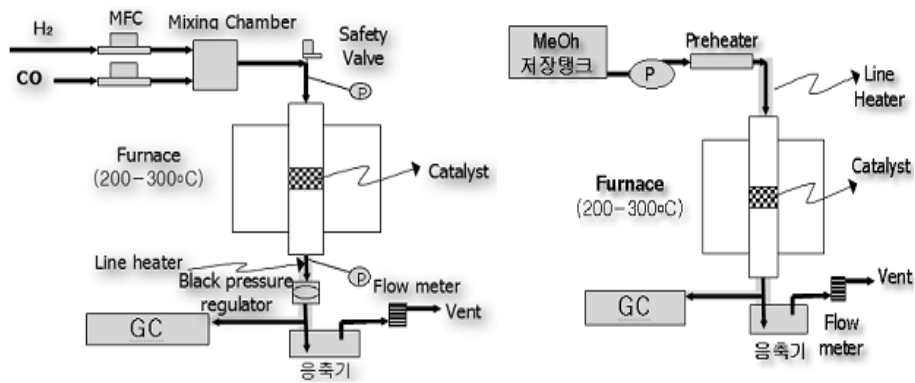


Fig. 4. 메탄을 합성(왼쪽) · 분해(오른쪽) 반응기 개략도.

외부의 물질 및 열전달 저항이 무시될 수 있도록 설계하여야 한다. 이러한 조건을 충족시키기 위하여 반응기의 내경 26 mm, 두께 9 mm, 길이 370 mm를 갖는 외경 35 mm의 stainless관을 반응기로 사용하였다. 반응기에 충전되는 촉매의 크기는 6×4 mm pellet 형태이고, 촉매의 양은 30g로 하였다. 촉매를 희석시키기 위하여 불활성이며 크기가 20~30 mesh되는 glass bead와 섞었다. 또한, 관형 반응기의 출구부분에는 충전물의 지지를 위하여 pyrex wool과 60 μm의 filter gasket을 끼워 넣었으며, 촉매 충전층과 반응기의 입·출구 부분 사이에는 반응물과 수소의 혼합 및 유동의 균일성을 확보하기 위하여 크기가 10~12 mesh인 비활성 glass bead를 충전하였다.

반응실험 및 분석방법은 촉매의 환원반응이 우선 수행되고 CO 수소화 반응이 진행된다. 충전된 촉매는 운송 및 보관과정에서 이물질의 흡착이나 공기에 의한 산화가 진행되었을 가능성이 매우 크므로 수소를 흘리면서 낮은 속도로 300°C까지 온도를 상승시킨 다음 300°C에서 2시간동안 환원처리 시킨 후 다시 온도를 상온까지 내렸다. 이후 원하는 수소와 일산화탄소의 비로 고정시켜 일정한 유량으로 흘려보낸 뒤 back pressure regulator를 조절하여 압력을 일정하게 유지하면서 반응실험에 필요한 반응온도까지 상승시킨다. 반응온도를 유지하면서 일정한 간격으로 시료를 채취하여 G.C.로 분석한다.

2-3. 메탄올 분해 반응

메탄올 분해 촉매는 Sud-Chemie사의 KMA-K 촉매를 선정하였다. 이 촉매의 형상은 3.2×3.2 mm 크기의 pellet 형태이고, 화학조성은 Zn/Cr(mol/mol) = 1.8~

2.2 이며 K₂O가 1.0 ± 0.1 wt% 포함되어 있다. 겉보기 비중은 1.7 kg/L이며, 파괴 강도는 25 N으로 다소 높은 편이다.

메탄올의 분해반응은 메탄올의 합성 반응과는 달리 상압에서 진행되므로 실험이 보다 용이하였다. 반응기는 메탄올 합성 반응기와 유사한 형태로 구성하였고, 온도 조절은 전기히터를 PID 방식으로 조절하여 사용하였다. 액상의 메탄올을 주입하기 위하여 펌프를 이용하였다. 메탄올이 저장조에서 반응기로 이송되는 과정에 메탄올을 기화시키기 위해 line heater를 설치하였으며, 순수한 메탄올을 공급하기 위하여 반응기 후단에 약한 진공을 가하여 메탄올이 저장조-반응기-응축기로 흐름을 가질 수 있게 하였다. 3방 밸브를 설치하여 반응 전·후로 유로 변경을 가능하게 하였으며, 배출 가스는 가스크로마토그래피의 주입구로 직접 들어가도록 하였다. 이때 모든 유로에는 line heater를 사용하여 약 140°C로 가열하여 반응 후 가스 중의 물과 메탄올 등의 응축을 방지하였다.

2-4. GC 분석

메탄올 합성 반응과 분해 반응에서 분석이 필요한 가스는 거의 동일하므로 하나의 가스크로마토그래피를 사용하였다. GC의 주입구 온도와 유량은 200°C와 20 ml/min으로 하였다. 검출기는 TCD를 사용하였으며, 검출기의 온도와 유량은 200°C와 20 ml/min으로 각각 고정하였다. 오븐의 온도는 Table 1.과 같이 2단계로 설정하여, 반응물과 생성물이 명확하게 분리되도록 하였다.

반응물과 생성물의 분리를 위해 “Porapak Q”와 “Molecular sieve 5A” 두 가지 컬럼을 사용하였다.

Porapak Q 컬럼은 반응물인 CO와 H₂로부터 CH₃OH를 분리하며, Molecular sieve 5A는 CO와 H₂를 분리하는데 사용된다. 그러나 CH₃OH가 Molecular sieve 5A를 오염시킬 수 있기 때문에 샘플링 밸브 두 개를 병렬로 연결하였다.

컬럼의 순서는 Porapak Q, Molecular sieve 5A의 순서로 배치하여, Table 2. 와 같이 샘플링 밸브를 작동하여 CO, H₂, CH₃OH를 각각 분리하도록 하였다. 여기서 반응가스의 샘플링을 위하여, 250 µl의 sample loop를 첫 번째 샘플링 밸브에 장착하였다. 또한 분석 중 컬럼 변경시 생기는 압력의 차를 줄이기 위해 두 번째 샘플링 밸브에는 니들 밸브를 장착하였다.

초기 상태에서 샘플링 밸브는 off 상태에 놓여 있으며, 1단계에서 1번 샘플링 밸브를 on 상태로 바꾸어 반응된 가스를 GC 내로 주입한다. 주입된 샘플 가스의 CO와 H₂는 Porapak Q 컬럼에서 분리되지 않고 Molecular sieve 5A 컬럼을 통과하면서 4.5 분의

체류시간 내에 분리된다. 이후 2단계에서 2번 샘플링 밸브가 on 상태로 바뀌어, Porapak Q 컬럼에 의해 분리된 CH₃OH가 Molecular sieve 5A 컬럼에 도달하지 않도록 한다. 3단계에서는 2번째 샘플링 밸브를 off 상태로 바꾸고, 4단계에서 1번째 샘플링 밸브를 off 하여, 다음 샘플링을 위한 준비 상태로 전환한다. 이와 같은 조건에서 분리된 CO와 H₂, CH₃OH의 체류시간은 Table 3.에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 메탄올 합성 반응

본 실험은 메탄올 합성 반응에서 최적의 운전 조건을 도출하기 위하여 반응 온도, 압력, H₂/CO ratio, 공간속도와 같은 변수를 Table 4와 같이 변화시키면서 실험하였다. 메탄올 합성 반응의 기준 조건은 압력 30 bar, 온도 240°C, 공간속도 2000 h⁻¹, H₂/CO

Table 1. GC의 오븐 온도 설정.

단계	초기 온도 (°C)	초기 시간 (min)	승온 온도 (°C)	최종 온도 (°C)	최종 시간 (min)
1	90	4.5	30.0	150	5.0
2	150	5.0	50.0	205	2.0

Table 2. 샘플링 밸브의 작동 설정.

단계	시간(min)	작동 상태	
		샘플링 밸브 1	샘플링 밸브 2
초기	-	off	off
1	0	on	off
2	4.5	on	on
3	14.5	on	off
4	15.5	off	off

Table 3. 샘플링 밸브의 작동 설정.

분석 가스	체류시간 (min)
H ₂	1.17
CO	3.25
CH ₃ OH	7.19

Table 4. 메탄올 합성 반응 조건.

Pressure (bar)	10	20	30	40	50
Temperature (°C)	180	210	240	270	300
GHSV (per hr)	500	1000	1500	2000	-
H ₂ /CORatio	0.5	1.2	2.0	3.0	-

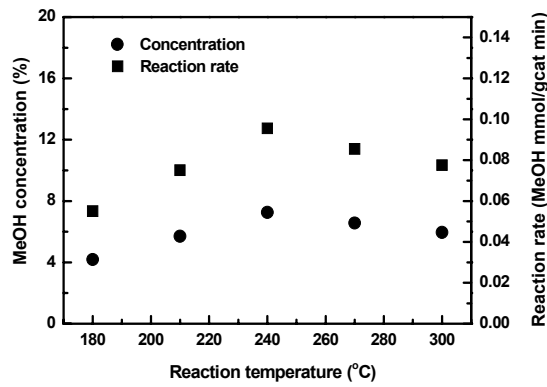


Fig. 5. 메탄올 합성 반응시 온도의 영향.

ratio 2.0으로 하였으며, 촉매의 크기에 대한 영향 분석은 6×4 mm 크기의 pellet을 그대로 사용한 경우와 이를 1.0~2.36 mm 크기로 분쇄한 powder 경우를 비교하였다.

3-1-1. 반응온도의 영향

Fig. 5는 반응 온도를 180°C에서 300°C까지 30°C 간격으로 변화시키면서 메탄올의 농도와 반응 속도를 살펴본 것이다. 압력은 30 bar, 공간속도 2000 h⁻¹, H₂/CO ratio 2.0으로 고정시키고, 촉매형태는 pellet을 사용하여 실험하였다. 그 결과 180°C에서 240°C 사이에서는 반응 온도가 높을수록 메탄올의 생성 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 240°C에서 메탄올의 생성 농도와 반응 속도가 최고인 것을 볼 수 있는데, 이것은 메탄올 합성 반응이 대부분 200~250°C에서 이루어지는 것과 부합된다고 볼 수 있다. 240°C 이후에는 메탄올의 생성 농도와 반응 속도가 감소하는 경향을 보이는데, 이는 메탄올의 합성 반응이 발열 반응으로 온도가 높아질수록 메탄올의 합성 반응이 감소하는 기상 반응과 높은 온도에서 활성이 증가하는 촉매 표면의 특성이 함께 반영된 결과로 볼 수 있다. 즉, 낮은 온도에서는 반응 온도의 상승에 따른 촉매 표면의 활성 증가가 더 큰 영향을 미치지만 고온으로 갈수록 발열 반응에 의한 기상 반응 속도의 감소가 지배적으로 작용하기 때문에 메탄올의 생성 농도는 240°C에서 최대값을 나타낸다. 이것은 240°C에서 평형에 달했다는 것을 알 수 있다. 따라서 메탄올 합성 반응의 최적 온도는 240°C로 볼 수 있다.

3-1-2. 압력의 영향

Fig. 6은 반응 온도 240°C에서 압력에 대한 영향을

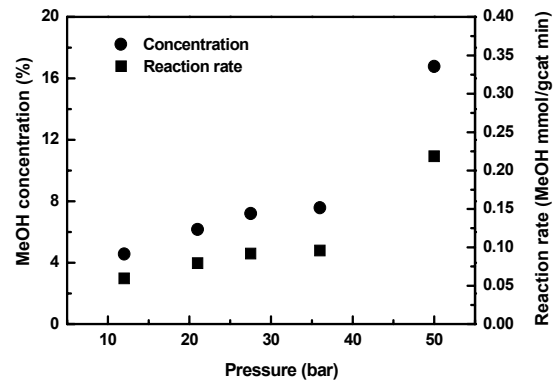


Fig. 6. 메탄올 합성 반응시 압력의 영향.

분석한 것으로 50bar에서 가장 많은 메탄올을 얻을 수 있는 것을 볼 수 있다. 과거 메탄올 합성 반응은 300 bar 이상의 높은 압력에서 이루어졌는데 1960~1970년에 촉매의 발달로 현재는 40~100 bar 정도의 압력에서 반응이 가능해졌다. 하지만 메탄올의 합성 반응과 분해 반응이 같이 이루어지는 장거리 열수송 시스템에서는 두 반응의 압력 차이가 클수록 높은 압축기 전력이 필요하게 된다. Matsumura 등에 의한 연구³⁾에서 제시된 바와 같이 메탄올 합성 반응의 압력을 10.13 bar로 낮추어 분해와 합성 반응의 압력차를 줄여 실험한 결과 기존의 방식보다 압축기의 전력이 작고, 에너지 효율과 COP가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 압축기의 전력을 줄이기 위해서는 메탄올 합성 반응 압력을 낮추는 것이 중요하기 때문에 50bar보다 낮은 조건에서 최적이 되도록 더 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

3-1-3. H₂/CO ratio의 영향

기준 조건에서 H₂/CO ratio만 변화시켜 메탄올의 생성 농도와 반응 속도를 알아본 결과는 Fig. 7과 같다. 반응물인 H₂, CO와 생성물인 메탄올을 제외한 부산물 생성은 무시할 정도의 양이므로 H₂와 CO의 농도비에 따른 메탄올의 농도를 비교해 본 결과 생성된 메탄올의 농도는 H₂/CO ratio가 2.0일 때 다소 높게 나타나지만 다른 몰 비의 결과와 비교하여 큰 차이를 보이지는 않고 있다. 이론적인 관점에서 메탄올 합성 반응의 당량비로 보면 H₂/CO ratio가 2.0일 때 현저히 높은 메탄올 생성 농도를 나타내어야 하지만, 이와 같이 큰 차이를 보이지 않는 것은 메탄올의 합성 반응 속도가 낮기 때문에 미반응된 CO와 H₂가 풍부하여 H₂/CO ratio의 변화에 크게 영향을 받지 않는

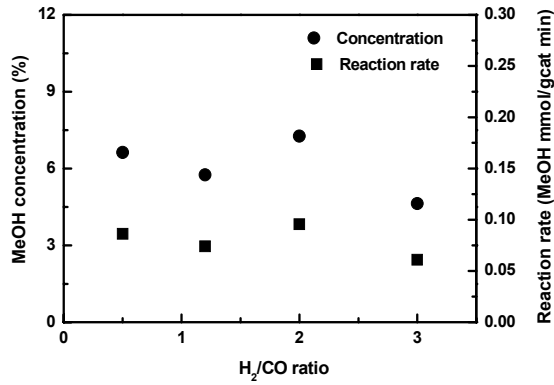


Fig. 7. 메탄올 합성 반응시 H₂/CO ratio의 영향.

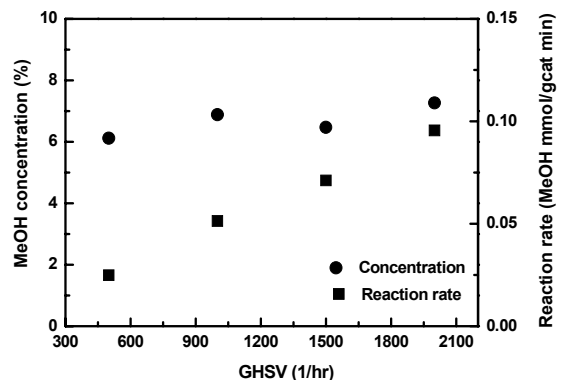


Fig. 8. 메탄올 합성 반응시 공간 속도의 영향.

것으로 판단된다.

3-1-4. 공간 속도의 영향

기존 조건에서 공간 속도만 500~2000 hr⁻¹ 변화시켜 메탄올의 생성 농도와 반응 속도를 알아본 결과는 다음 Fig. 8과 같다. 공간 속도가 증가한다는 것은 동일한 규모의 촉매와 반응기 및 시설을 사용하여 더 많은 양을 처리한다는 의미이므로 생산 단계에서는 매우 의미 있는 자료가 된다. 일반적인 경우에는 공간 속도가 증가하면 체류 시간이 감소하므로 반응이 진행될 시간이 짧아져서 전환율이 감소하는 경향이지만 본 연구 결과에서는 공간 속도가 증가하여도 메탄올의 생성 농도는 변화가 거의 없거나 오히려 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 그 이유로는 메탄올의 합성 반응은 강한 발열 반응이고 온도가 낮을수록 유리한 반응이므로 공간 속도가 증가함에 따라 반응기 내의 온도 상승이 억제되어 반응을 촉진하는 것으로 볼 수 있다. 이는 Fig. 8에서 공간 속도의 증가와 비례하여 반응 속도가 높아지는 결과와도 부합한다. 따라서 공간 속도의 증가는 합성 반응에 의한 반응기 내부의 온도 상승을 억제하고 이로 인하여 반응이 촉진된다고 볼 수 있다. 하지만 공간속도가 더 증가하게 되면 반응에 필요한 체류시간 확보가 어려워질 수 있으므로 일정한 값에서 최대 반응율을 나타내는 결과가 도출될 것으로 판단된다. 메탄올 합성 반응에서 최적의 반응율을 나타내는 공간 속도는 본 연구에서 실험한 공간속도 범위 500~2000 hr⁻¹ 이상이라고 볼 수 있다. 한편 메탄올의 합성 반응 속도는 공간 속도의 증가에 따라 증가함에도 불구하고 생성된 메탄올의 농도에 큰 변화가 없는 것은 높은 공간속도에서는

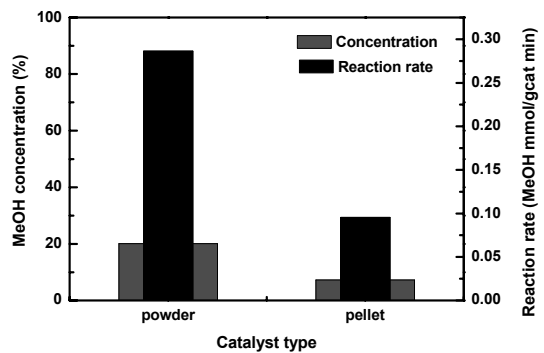


Fig. 9. 메탄올 합성 반응시 촉매형태에 의한 영향.

반응되지 않은 가스가 더 많이 배출되기 때문에 유발된 희석효과로 인한 것이라 할 수 있다.

3-1-5. 촉매 형태에 의한 영향

촉매의 반응은 일반적으로 표면에서 진행되므로 촉매의 표면적을 넓히는 것은 반응율을 향상시킬 것으로 기대되며 압력 강하와 함께 고려되어 최적 촉매 입자 크기를 결정한다. 본 실험에서는 모든 조건은 기존 조건과 같게 하고 Sud-Chemie사의 MegaMax 700를 6×4 mm의 pellet 형태와 이를 분쇄하여 1.0~2.36 mm크기로 제조한 powder 형태의 촉매에 대한 영향을 관찰하였다. 실험 결과 powder 형태 촉매일 때 메탄올의 생성 농도와 반응 속도가 약 3배 정도 증가됨을 보였다. 6×4 mm의 pellet 형태의 촉매를 분쇄하여 1.0~2.36 mm크기(평균 직경 1.68 mm)의 원형 powder 형태로 전환되었다고 가정하면 촉매의 표면적은 약 2.68배로 증가하게 된다. 이와 같이 표면적이 증가하게 되면 반응속도가 빨라지는 효과와 더불어 발열반응으로 유발된 촉매의 온도 상승을 더욱

Table 5. 메탄을 분해 반응 조건.

Temperature (°C)	240	270	300	330	360
GHSV (per hr)	1000	2000	3000	-	-

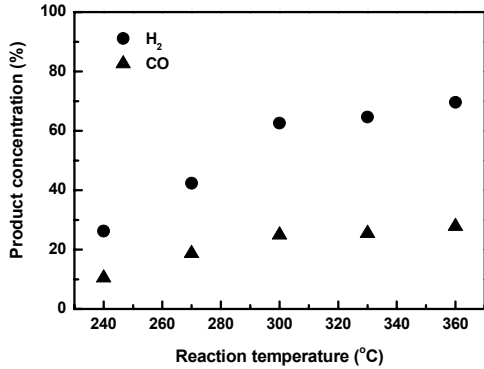


Fig. 10. 메탄을 분해 반응시 온도의 영향.

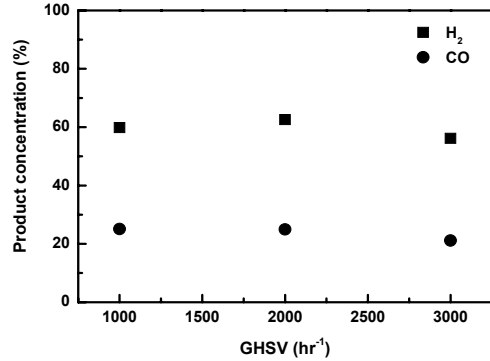


Fig. 11. 메탄을 분해 반응시 공간 속도의 영향.

빠르게 제거하는 효과도 얻을 수 있기 때문에 powder 형태의 촉매에서 큰 반응을 증가로 이어지게 된다.

3.2. 메탄을 분해 반응

본 실험은 메탄을 분해 반응에서 최적의 운전 조건을 도출하기 위하여, Table 5와 같이 반응 온도를 240~360°C, 공간속도를 1000~3000 hr⁻¹, 촉매 형태의 따른 영향은 3.2×3.2 mm pellet과 1.0~2.36 mm 크기로 분쇄한 powder 경우를 비교하였다.

3-2-1. 반응 온도의 영향

메탄올의 분해 반응은 흡열 반응이므로 반응 온도가 증가함에 반응율이 높아진다. 따라서 생성물의 농도가 증가하게 된다. 반응물인 메탄올과 생성물인 H₂, CO를 제외한 부산물 생성은 무시할 정도의 양이므로 H₂와 CO의 ratio가 정확히 2 : 1을 만족하여야 한다. Fig. 10에서 보면 H₂와 CO의 ratio가 모든 반응온도에서 정확하게 2 : 1을 만족하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 순수한 메탄올의 분해 반응만 진행된 것으로 보인다. 반응 온도가 240~300°C일 때까지는 생성물의 농도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 300°C 이후에는 생성물의 농도가 크게 변화하지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 300°C에서 평형에 도달하였음을 알 수 있는 결과이고, 반응 온도를 300°C 이상 올리는 것은 의미가 없다고 말할 수 있다. 따라서 압력은 상압, 공간속도 2,000 hr⁻¹인 경우일 때, 메탄

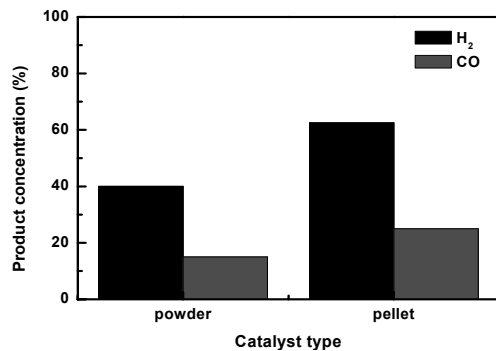


Fig. 12. 메탄을 분해 반응시 촉매 형태에 의한 영향.

올 분해 반응의 최적 반응 온도는 300°C라 할 수 있다.

3-2-2. 공간 속도의 영향

반응기 전단에서 메탄올을 기화하여 분해 반응기로 공급하는 속도를 공간속도로 환산하여 1,000~3,000 hr⁻¹범위에서 변화시키면서 반응 속도에 미치는 영향을 검토하였다. 반응 온도는 300°C이고 압력은 상압을 유지하였을 때 결과는 Fig. 11과 같다. 공간속도의 변화에도 생성되는 H₂와 CO의 농도에는 크게 변화가 없지만 공간 속도 3,000 hr⁻¹에서 다소 감소하는 모양을 나타내고 있다. 공간 속도의 증가는 반응물이 촉매와 접촉하는 시간을 단축시키므로 반응율이 감소하게 되지만, 본 연구에서 검토한 공간속도의 변화 범위는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

3-2-3. 촉매 형태에 의한 영향

Sud-Chemie사의 KMA RS를 3.2×3.2 mm의 pellet 형태와 이를 분쇄하여 1.0~2.36 mm크기로 분쇄한 powder 형태의 촉매를 가지고 300℃, 상압, 공간속도 2,000 hr⁻¹에서 촉매 입자 크기에 대한 영향을 비교하였다. 일반적으로 촉매의 표면적을 넓히면 반응율이 향상되는 것으로 알려져 있지만 이번 분해 반응 실험에서는 그와 반대의 결과가 나왔다. 이는 메탄올의 분해 반응은 강한 흡열 반응으로서 반응 온도가 높을수록 반응 효율이 증가하는데서 기인한다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 충전형 흐름 반응기를 사용하였고, 기화된 메탄올이 촉매층을 통과하면서 분해 반응이 진행되는 데 미반응 메탄올과 생성된 H₂ 및 CO가 촉매층을 통과하면서 가열된 상태로 배출된다. 따라서 공간속도가 크거나 촉매의 입자가 작아지게 되면 손실되는 열량이 증가하게 되어 촉매 자체의 온도는 상대적으로 낮아지게 된다. 즉, 입자가 클수록 열용량이 커지게 되고 이로 인하여 외부로 흐르는 기체에 손실되는 열량이 적으므로 촉매 자체의 온도는 상대적으로 높게 유지된다. 따라서 촉매의 입자가 클수록 촉매의 입자 표면(촉매 내부에 존재하는 미세 기공의 표면 포함)에서 진행되는 반응속도는 높게 유지될 수 있기 때문에 이와 같은 결과가 나온 것으로 보인다.

4. 결 론

장거리 열수송을 위한 메탄올 분해·합성 반응에서 여러 변수에 따른 반응율의 변화를 관찰하여 봄으로써, 최적 조건을 찾는 실험을 수행하였다.

메탄올 합성 반응에서는 온도, 압력, H₂/CO ratio, 공간속도, 촉매 형태에 따른 영향을 보았고, 그 결과 온도는 240℃, 압력은 50 bar, 공간속도는 2000 hr⁻¹에 가장 높은 반응율을 보이는 것을 확인할 수 있었고, 촉매 형태는 powder 형태가 pellet 형태에 비해 동일 조건에서 높은 반응율을 보였다. 반면, 메탄올의 분해 반응에서는 온도, 공간속도, 촉매 형태를 변수로 하여 상압에서의 영향을 분석하였고, 그 결과 온도 300℃, 공간속도 2000 hr⁻¹에서 가장 높은 반응율을 보였고, 촉매 형태는 pellet 형태가 powder 형태에 비해 동일 조건에서 높은 반응율을 보였다.

위와 같은 결과는 메탄올의 분해와 합성 반응 실험에서 동일한 양의 촉매를 사용한 결과로서, 메탄올의 분해와 합성을 결합한 장거리 열수송의 경우에는 두

가지 반응이 하나로 결합되어야 한다. 따라서 비슷한 규모로 열의 출입이 있기 위해서는 메탄올 합성 반응기의 규모가 약 13배 정도 크게 구성되어야 할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부와 한국에너지기술평가원의 에너지자원기술개발사업-효율향상분야 중대형과제인 “광역에너지이용 장거리 열수송 및 저장 최적화 기술”과제(과제번호 : 2007-E-ID25-P-04-0-000)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. 문승현, 외 4인 : 메탄올의 분해/합성 반응을 이용한 장거리 열수송 네트워크 구축 가능성에 대한 실험적 연구, 한국에너지공학회 2007년도 추계학술발표회 논문집, 2007, 175-179.
2. 문승현, 외 7인 : 메탄올의 분해/합성 반응을 이용한 장거리 열수송 네트워크 구축 가능성에 대한 이론적 연구, 한국에너지공학회 2007년도 추계학술발표회 논문집, 2007, 187-192.
3. Matsumura, Y., W. J Shen, Y. Ichihashi, M. Okumura, Low temperature methanol synthesis catalyzed over Pd/CeO₂, Chemistry Letters, 1999b, 1101-1102.
4. 윤기준, 정경숙, 이재의 : 화학공학, 1993, 31(5), 569.
5. 주오심, 한성환, 엄성진 : 한국화학공학회 1991년도 춘계 학술발표회 논문 초록집, 1991.
6. S. Lee, *Methanol Synthesis Technology*, CRC Press, Inc., Florida, 1990, p. 2.
7. Idem, R. O. and Bakhshi, N. N. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33, 2047; *ibid*, 1994, 33, 2056.
8. Q. Ma, L. Luo, R. Z. Wang, G. Sauce, A review on transportation of heat energy over long distance: Exploratory development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 1532-1540.
9. S. Shizaki, H. Kametama, I. Nagashima, Energy performance analysis of heat transport system using methanol decomposition and synthesis, *Journal of chemical Engineering of Japan*, 2001, 34(11), 1449-1454.
10. S. Shizaki, M. Sakurai, H. Kametama, I. Nagashima, K. Iwata, Thermal performance of the plate fin type reactor with anodized alumina catalyst for methanol decomposition, *Journal of chemical Engineering of Japan*, 2001, 34(11), 1455-1460.
11. Q. Liu, A. Yabe, S. Shizaki, K. Fukuda, A review of study on thermal energy transport system by synthesis and decomposition reactions of methanol, *JSME International Journal*, 2002, 45(3), 473-480.