

집광된 태양열을 이용한 메탄의 수증기 개질 반응 연구

김기만, 남우석, 한귀영, 서태범*, 강용혁**
성균관대학교, *인하대학교, **한국에너지기술연구원

study on Methane Steam Reforming utilizing Concentrated Solar Energy

Kim Ki Man, Nam Woo Seok, Han Gui Young, Seo Tae Beom*, Kang Yong Heack**

*Sungkyunkwan University, *Inha University, **Korea Inst. of Energy Research*

1. 서론

1-1. 연구현황

태양은 엄청난 양의 에너지를 가지고 있다. 일년 동안 지구에 방사되는 태양에너지의 양은 세계 에너지 소비량의 15000배이다. 그러나 태양에너지의 강도가 약하기 때문에 태양 복사 에너지를 쉽게 사용할 수 있는 에너지형태로 바꾸는 것이 과제이다. 한 가지 기대되는 발상은 메탄을 혼합가스(CO와 수소의 혼합가스)로 만드는 것과 같이 연료를 업그레이드 할 때에 집중된 태양에너지를 사용하는 것이다. 이것은 일반적으로 많이 사용되는 되는 공정으로, 예를 들어 수소제조와 같은 것이다. 혼합 가스는 전기를 발생시키기 위해 가스터빈에 사용될 수 있다. 그것은 또한 다양한 화학 생산물에 대한 초기 물질로 사용되어 질 수 있다.

수 많은 연구들이 촉매에 태양열이 직접 방사되는 발전된 반응기에 대해 관심을 갖고 있다. Levy et al.은 solar furnace에서 alumina honeycomb 에 담지된 Rh 촉매로 태양열 반응을 연구하였다. 최고의 반응온도는 1173K 였다. Worner와 Tamme는 alumina와 SiC로 만들어진 세라믹 폼에 담지된 Rh 촉매를 사용한 태양열 반응을 묘사하였다. 이 반응기는 절대압력 3.5 atm에서 973-1173K의 온도에서 운전되었다. 최근에는, 촉매가 담지된 세라믹 폼에 직접태양열이 방사되는 반응기가 태양열이 400kW 주입되어 9atm 1098K에서 운전되었다. parabolic solar concentrator에 위치한 the catalytically enhanced solar absorption receiver(CAESAR)라 불리워 지는 매우 큰 규모의 반응기가 Muir et al. 에 의해서 시험 가동되었다. 이 연구는 메탄의 CO₂ 개질을 실시하였다. 이 반응기의 촉매 흡수기는 Rh촉매가 코팅된 다층의 알루미늄 폼이 설치되었다. 최고 메탄 전환율은 70%였다. 다공성 matrix와 촉매의 분해와 침식의 문제원인이 sintering에 의한 것으로 보고되었다. Bick et al과 Anikeev et al은 촉매가 코팅된 폼타입의 흡수기에 기초한 발전된 개질기의 다른 연구들을 설명하였다.

1-2 메탄의 수증기 개질 반응

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

Steam Reforming of methane



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 ΔG < 0 이다. 따라서 이산화탄소 개질 반응 시 코크생성 부반응이 억제되고 합성가스로의

전환이 우세해지기 위해서는 700 ~ 800 °C 이상의 고온이 필요하다. 메탄의 수증기 개질 반응은 610 °C 이상에서 $\Delta G < 0$ 이며, 반응 온도 700 °C에서는 수증기 개질 반응과 함께 수성 가스 전환 반응, 메탄의 탄소 형성 반응이 유리하게 일어날 수 있다. 본 연구에서는 수소의 생성량이 많고, 비교적 운전 조건이 양호한 메탄의 수증기 개질 반응을 화학 축열의 흡열 반응으로 선정하였다. 한편 흡열 화학 반응이 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 촉매 활성의 노화와 촉매층에 침적된 탄소에 의한 유로의 폐색을 일으키기 쉽다. 이 때문에 니켈계 촉매는 수증기와 탄소의 비를 높여서 탄소의 침적을 억제하고 반응 활성을 유지한다.

2. 이론(실험 및 방법)

2-1. 태양열 집열 메탄 수증기 개질 반응시스템

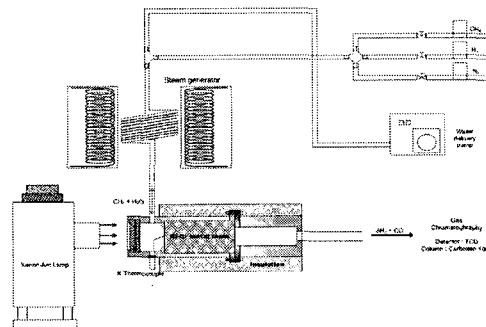


그림 1. 태양열 모사램프를 이용한 반응시스템

실험 장치는 Xenon lamp, reactor, steam generator, mass flow controller, data logger, Gas Chromatography로 구성되어 있다. Xenon lamp는 태양광과 비슷한 파장대의 빛을 발산하며, focusing을 할 경우 고온의 열에너지를 제공하므로 solar simulation으로 채택하기에 적합하였다. steam generator는 SUS tube로 coil을 제작하여 furnace에 물을 통과시켜 수증기로 전환 시켜주는 역할을 한다. mass flow controller는 H₂, N₂, CH₄의 유량을 정량적으로 유지시킴으로써 실험에 적합한 반응물을 제공한다. Data logger와 k-type thermocouple을 이용하여 촉매층의 온도를 측정하였다.

2-2. 촉매지지대

발포성 구조체인 foam은 일반 pellet형 촉매보다 표면적이 넓을 뿐 아니라 압력강하가 걸리지 않아 본 연구에 적합하다. 두 가지 종류의 foam을 사용하였는데, 한 가지는 촉매 분야에서 보편적으로 많이 쓰이는 SiC ceramic foam과 고온에서도 잘 견디는 Ni-Cr합금 metal foam을 사용하였다. 이 두 foam을 비교해 볼 때, 각각의 장점이 있다. SiC foam은 표면적이 metal foam에 비해서 넓기 때문에 비교적 많은 양의 촉매가 담지되고 화학적 반응에 안정하지만, stress에 취약하여 아주 작은 충격에도 파손되는 것을 볼 수 있었다. 반면에

Ni-Cr합금은 기계적 강도는 매우 강하지만 촉매 담지량을 늘리기가 쉽지 않았다. 담지량을 늘리기 위하여 sol-gel법을 사용하여 실험하여 보았으나 sol성분이 촉매 활성성분을 덮어버리기 때문에 반응이 일어나지 않았다. 그래서 가장 일반적으로 많이 쓰이는 washcoat법으로 담지 하였다. washcoat의 횟수를 늘려 담지량을 증가시켰다. 기계적 강도가 매우 약한 SiC ceramic foam은 파손이 잘 되어 반응에 지장을 줄 수 있으므로 지지대로 Ni-Cr metal foam을 선택하였다.

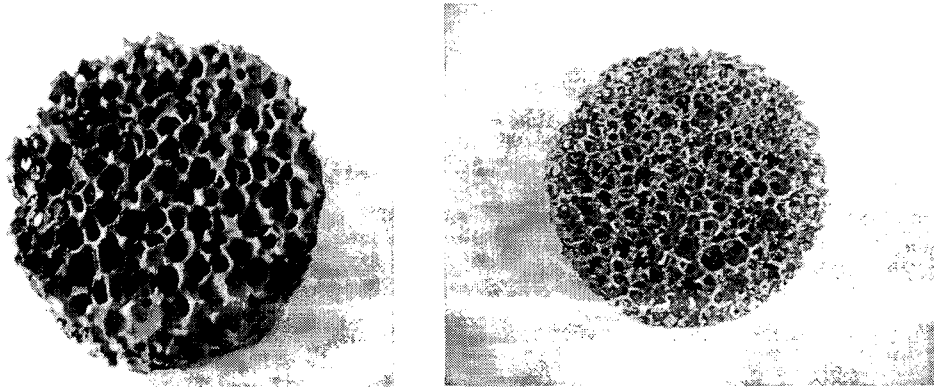


그림 2. SiC ceramic foam(좌)과 Ni-Cr metal foam(우)

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

2-3. 실험방법

. 실험 시작시에 질소 분위기에서 천천히 내부 온도를 상승시키고 산소를 purging 시킨 후 수소를 50 ml/min으로 반응온도보다 200℃ 낮은 온도에서 3시간 정도 흘려주어 촉매를 환원시킨다. 반응실험 전에 촉매의 전처리 과정으로서 촉매를 환원 시켜주어야만 한다. 이는 ICI 46-6 촉매 성분인 니켈이 NiO상태로 존재하는 것을 다시 활성성분인 Ni로 환원시키기 위함이다

촉매의 활성화 이후, 수소의 유입을 중단하고 질소분위기에서 수소가스를 제거한 후에 수분과 메탄을 정량적으로 반응기에 공급한다. CH₄, N₂, H₂는 Mass Flow Controller (MFC)를 사용하여 반응기 내부로 조건에 따라서 정량적으로 공급하였다. 수증기는 메탄가스와 의 비율로 주입하였다.

2-4. 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. 위의 RF값으로 측정값에 대한 생성물의 조성을 알 수 있다. 아래의 식을 통하여 CH₄의 Conversion을 구할 수 있다.

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

또한, H₂/CO ratio를 통하여 반응중에 부반응이 얼마나 일어나는 지를 예측할 수 있다.

본 실험에서는 각 조건에 대하여 반응이 정상상태에 도달하였을 때부터 약 3 시간 정도 실험한 후 결과를 계산하였다.

3. 실험(결과 및 고찰)

3-1. 온도에 따른 반응특성

490 - 550℃에서 실험을 실시하였다. 문헌에 따르면 약700℃이상에서 부반응보다 정반응이 우세하게 일어나고, 전환율이 100%에 근접한다고 나타나 있다. 하지만 램프의 용량이 기대치보다 낮기 때문에 최고온도 550℃이하에서 반응특성을 살펴보았다. 촉매의 양은 0.1g으로 균일하였고, S/C ratio(Steam/Methane ratio)는 3으로 하였다. 반응물의 유량은 100cm³/min이었다. 결과는 550℃에서 약18%정도였고, 490℃에서는 11%의 전환율을 나타내었다. 온도의 증가에 따라 전환율이 증가하였고, 개질반응의 비율이 증가함을 알 수 있다.

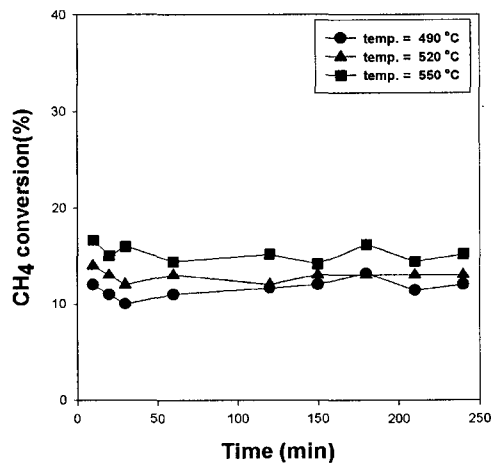


그림 3. 온도에 따른 메탄의 전환율

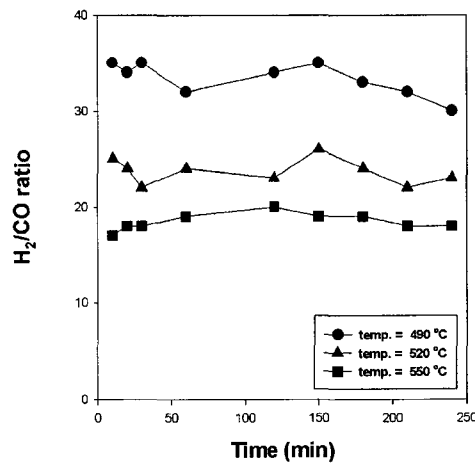


그림 4. 온도에 따른 H₂/CO의 비율

3-2. S/C ratio에 따른 반응특성

S/C ratio 3, 4, 5에서 실험하였다. 보통 일반적으로 양론적인 반응물의 비율은 1:1이지만 수증기를 과량 집어넣게 되면, 부반응으로 인한 카본의 생성을 억제시키고, 반응의 안정성을 꾀할 수 있다. 촉매의 양은 0.1g이고 반응온도는 550℃였다. 반응물의 유량은 100cm³/min이었다. S/C ratio가 3일 경우 전환율이 18%였는데, S/C ratio 5였을 때, 24%까지 증가되었다.

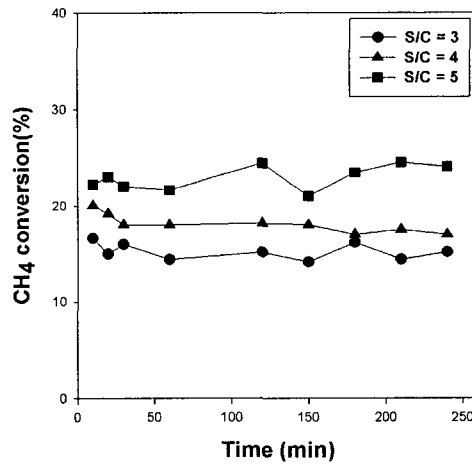


그림 5. S/C 비율에 따른 전환율

H_2/CO ratio를 통해서 반응의 경향을 알아볼 수 있는데, S/C ratio가 증가됨에 따라 H_2/CO ratio가 감소되었다. 이것은 메탄이 분해되면서 나오는 카본이 수증기의 산소와 결합하여 CO가 많은 양 생성된다.

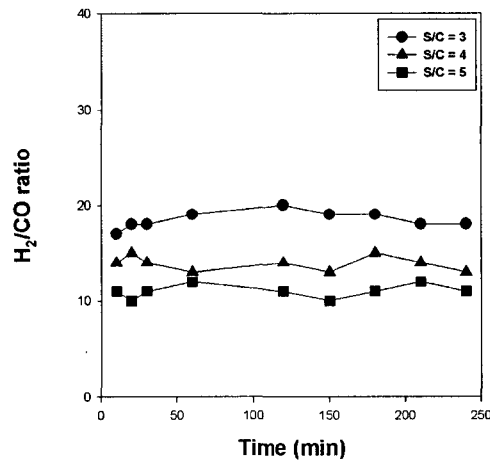


그림 6. S/C 비율에 따른 H_2/CO 의 비율

4. 결론

태양열 모사 램프를 이용한 메탄 개질반응의 온도별, 반응물 비율별 반응특성을 알아보았다. 온도는 $490 \sim 550^\circ C$ 에서 실험하였고, steam/methane의 비율은 3, 4, 5에서 실험하였다. $490^\circ C$ 에서 전환율이 11%였고, $550^\circ C$ 에서 18%의 전환율을 나타내는 것으로 보아 반응온도가 증가함에 따라 전환율도 증가하였고 H_2/CO ratio는 감소하였다. 이것은 반응온도가 최적의 온도보다 낮아서 온도가 증가할 수록 전환율이 증가하고, 부반응이 지배적이지만 점차 개질반응의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. S/C ratio가 증가할 수록 부반응때문에 생성되는 carbon이 수증기 분자의 산소와 결합하여 CO를 많이 만들게 되어 H_2/CO 의 비율이 낮아진다. 발포성 구조체인 foam은 일반 pellet형 촉매보다 표면적이 넓을 뿐 아니라 압력강하가 걸리지 않아 본 연구에 적합하다. SIC foam과 Ni-Cr foam을 사용하였는데, SIC

foam이 Ni-Cr foam보다 표면적이 넓고 화학적으로 안정하지만 기계적 강도가 매우 약하여 파손되기 쉬웠다. 그래서 물리적 충격에도 강하고 열에도 강한 Ni-Cr foam으로 지지대를 선택하였다. 본 실험은 다소 미흡한 조건에서 실험이 진행되었으나 국내에서는 전혀 실시되지 않았던 태양열의 화학적 축열의 가능성을 확인 하였다. 차후에는 태양열 모사램프의 용량을 증가시키고 열손실을 최소화하여 최적의 온도조건에서 유량, 반응물 비율에 따른 실험을 실시할 예정이다. 또한 메탄의 수증기 개질뿐 아니라 propane 개질이나 혹은 메탄의 CO₂ 개질을 실시하여 태양열하에서 메탄의 수증기 개질과 어떤 반응 특성 차이를 보이는지 비교하는 것도 좋을 것이다.

5. 참고문헌

1. A. Berman; Rakesh. K K; Michael. E; American Chemical Society, 2005, 7.5
2. T. Kodama, A. Kiyama, K-I. Shimizu, Energy & Fuels, 2003, 17, 13-17
3. Y. Y. Tanashev, V. I. Fedoseev, Y. I. Aristov, Catalysis Today, 1997, 39, 251-260
4. O. Yokota, Y. Oku, T. Sano, N. Hasegawa, J. Matsunami, M. Tsuji, Y. Tamaura, Int'l J. of Hydrogen Energy, 2000, 25, 81-86
5. K. Lovegroove, A. Luzzi and O. Freitag, Solar Energy, 1999, 66, 103
6. O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto, Applied Catalysis, A., 1996, General 136, 49
7. V. I. Anikeev, A. S. BOBRIN, J. ORTNER, Solar Energy, 1998, 63, pp. 97-104, 2
8. Reiner Buck, Solar Energy Materials, 1991, 24, 449-463
9. J. Frauhammer, G. Eigenberger, L. V. Hippel and D. Arntz, Chemical Engineering Science, 1999, 54, 3665-3666
10. Anikeev V. I. proceedings of International Solar Energy Conference, Washington, DC, 27-30 April. Solar Engineering, New York, 1997 pp. 269-275
11. J. R. Anderson and M. Boudart, Catalysis science and technology, 1981, 1, 23-24
12. V. R. Choudhary, B. S. Uphade and A. S. Mamman, Journal of Catalysis, 1997, 172, 281-282
13. M. A. Pena, J. P. Gomez and J. L. G. Fierro, Applied Catalysis A, 1996, General 144, 12-14