

메탄올의 분해/합성 반응을 이용한 장거리 열수송 네트워크
구축 가능성에 대한 실험적 연구

문승현, 박성열, 박민아, 한귀영*, 안용모**, 윤석만**
한국에너지기술연구원 *성균관대학교, **한국지역난방공사

An Experimental Study on the Feasibility of Long Distance Heat
Transport Network Using Decomposition/Synthesis of Methanol

Moon Seung Hyun, Park Sung Youl, Park Min A, Han Gui Young*, An Yong Mo**, Yoon Seok Mann**
Korea Institute of Energy Research, *Sung Kyun Kwan University, **Korea District Heating Corporation

1. 서론

국내에서 사용되는 1차에너지의 약 30%가 매년 폐열로 손실되고 있다. 이러한 폐열은 종류가 다양하고 온도가 낮으며 발생원이 산재해 있다는 점과 폐열 발생원과 열수요처가 시간적, 공간적으로 차이가 있다는 점 등으로 인하여 회수, 활용되는 사례가 극히 일부에 지나지 않고 있다. 이러한 문제는 에너지의 비효율적인 이용 뿐 만 아니라 과도한 에너지 사용으로 인한 환경오염문제가 필히 발생하게 되므로 사용된 에너지를 최대한 활용하는 기술의 개발은 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 방안이 될 수 있다

일본에서는 저온 폐열을 회수, 이용하는 방안으로 1993년부터 에너지 Network system 구축 연구를 시도하였고 메탄올의 분해/합성 반응을 이용한 장거리 열수송 기술도 그 중의 하나로 연구되었다. 본 연구에서는 장거리 열수송 기술 개발에 필요한 메탄올 분해반응 촉매와 메탄올 합성반응 촉매 개발 그리고 열수송 시스템 구축 가능성을 평가하기 위한 실험적 연구를 수행하였다

본 연구는 흡열반응인 메탄올의 분해반응으로 폐열을 회수하고 생성물인 수소와 일산화탄소를 장기간 저장하거나 장거리 수송하여 저장 또는 수송 중의 열손실을 최소화하며 열수요처 인근 지점까지 수송되어온 수소와 일산화탄소를 이용하여 발열반응인 메탄올의 합성반응을 진행시켜 원하는 열을 획득하고 생성물인 메탄올은 다시 폐열발생처로 되돌리는 기술로서 폐열의 회수, 이용과 장거리 열수송이 가능하며 원천적으로 환경오염물질의 발생이 없는 시스템이다. 본 연구에서는 열수송 시스템의 실증화(열수송 거리 100m)에 주력하여 시제품을 완성하였다. 메탄올을 열수송에 이용할 때 에너지 수송량의 측면에서 비교하면 기존의 온수 수송의 경우, 물 1mol을 수송할 때 얻을 수 있는 에너지는 약 0.9kcal/mol(공급되는 온수와 회수되는 물의 온도차를 50°C로 할 때)인 반면에 메탄올의 분해/합성을 이용하여 에너지를 수송할 경우에는 메탄올 1mol당 약 21kcal/mol의 열 에너지(물을 매체로 할 때에 비하여 약 25배)가 수송된다.

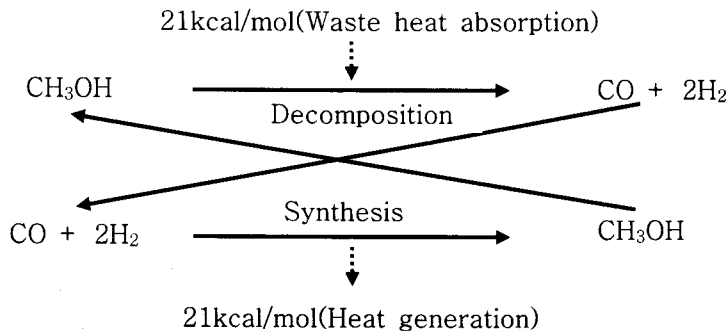


Fig. 1. Conceptual diagram of heat transport system using methanol decomposition/synthesis.

2. 열수송 시스템 제작

메탄올 분해반응과 합성반응에 대한 micro reactor를 각각 제작하였고 이 실험을 통하여 열수송 시스템에 적용할 촉매를 선정하였다 그러나 열수송 시스템에 적용하기 위해서는 반응열의 출입이 측정할 만한 양이 되어야 하고 또한 장거리 수송을 위해서도 반응생성물이 확보되어야 한다. 따라서 합성반응의 경우에는 반응열을 회수, 이용할 수 있도록 반응기를 설계, 제작하였다. 반응기는 2" tube를 사용하였고 반응열 회수를 위하여 반응기 내부에 1/8" tube를 shell & tube형식으로 배치하여 냉각수를 공급하고 온수 또는 스팀을 회수 하였다. 반응기 내에 촉매는 40~50mesh 크기로 38g 충전하였는데 hot spot의 발생을 억제하고 균일한 반응을 유지하기 위하여 35~60mesh 크기의 실리카겔 42g과 혼합하여 충전하였다. 반응기 상부와 하부는 1.5mm와 3.0mm의 glass bead로 충전하여 반응가스를 예열하고 촉매의 유동을 방지하였다.

메탄올 분해반응은 합성반응에 비하여 상대적으로 전환율이 높다. 그러나 기존의 분해반응 연구들에서는 carrier가스를 사용하였는데 이는 메탄올 분압이 증가하면 전환율이 현저히 감소하였기 때문이다. 즉, 순수한 메탄올만 사용하여야 하는 본 연구에서는 기존 연구에서 얻은 전환율보다 현저히 낮은 전환율이 예상되고 합성반응과 연계하여야 한다. 따라서 35~60mesh 크기의 촉매 4g을 충전하였고 촉매층 상,하부에 glass bead를 채웠다. 분해반응으로부터 생성된 CO/H₂가스를 100m 거리에 있는 합성반응기로 보내어 반응열로 회수하기 위하여 1/4" 스테인레스 tube를 직경 30cm인 원형으로 만들어 수송관으로 사용하였으며 합성반응으로부터 생성된 메탄올을 분해반응에 이용하기 위해서 수송관으로 3/8" 스테인레스 tube를 사용하였다. Fig. 2에는 상기의 반응기들과 수송관, 메탄올 저장조, 가스저장조, 온도조절기, 유량조절기 및 기타 부대설비등을 설치한 열수송 시스템 실험장치를 나타내었다

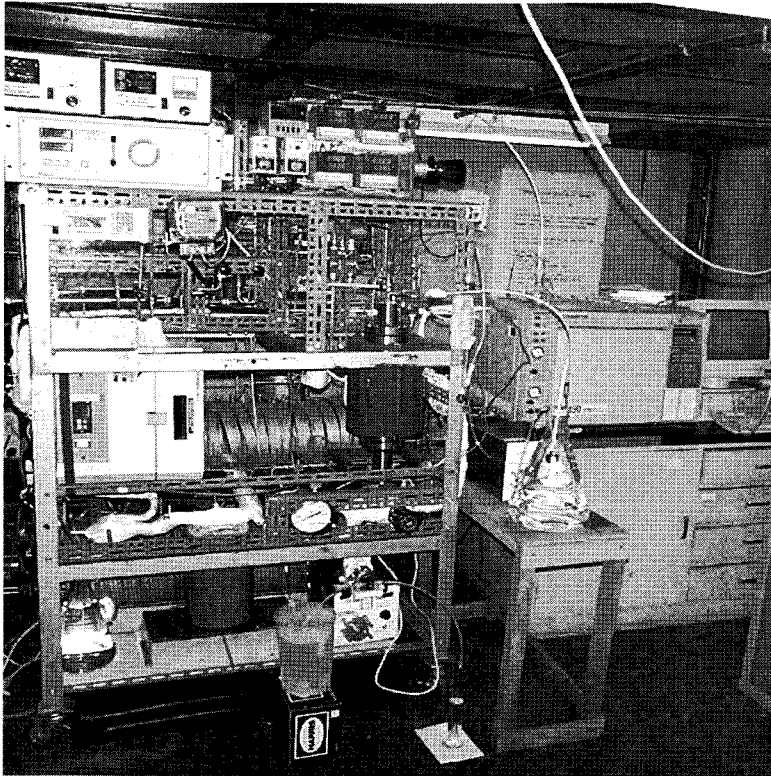


Fig. 2. Experimental apparatus for heat transport.

3. 실험(결과 및 고찰)

앞에서 보인 열수송 시스템 실험장치에서 메탄올의 분해반응과 합성반응실험을 동시에 수행하면서 생성물을 100m 거리에 있는 반응기로 수송하는 실험을 수행하였다. Fig. 3은 250°C, 500psi에서 메탄올 합성반응 결과를 보인 것으로 반응초기에는 활성이 낮지만 1.5시간 이후부터는 15% 전후의 안정한 전환율을 나타내고 있다. 생성물은 G.C.와 Gas analyser로 동시에 분석하였는데 반응물인 CO, H₂와 생성물인 메탄올을 제외한 부산물 생성은 무시할 정도의 양으로서 열수송을 위한 용도에 적절한 것으로 평가되었다.

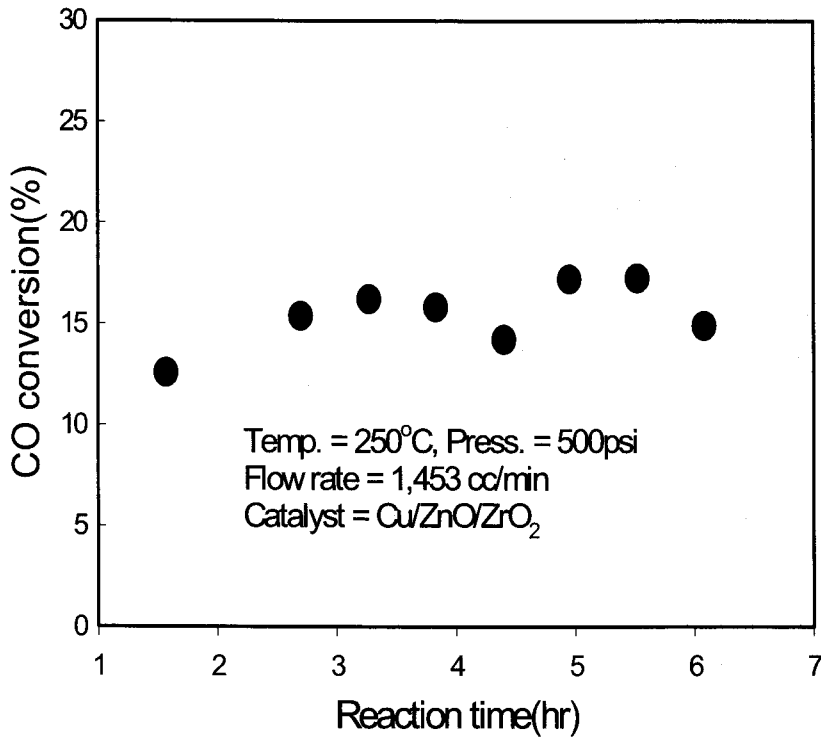


Fig. 3. CO conversion of methanol synthesis reaction as time on stream (Flow rate : 1,453cc/min).

촉매량을 변화시키지 않고 가스 공급 유량을 1/10로 하였을 때 메탄올 합성반응 결과를 Fig. 4에 보였는데 10시간까지는 35%이상의 CO전환율을 나타내다가 그 이후에 약 30% 정도의 전환율로 약간의 촉매 활성저하가 있었지만 가스 공급 유량을 감소시켜 CO 전환율을 높일 수 있었다.

그러나 반응생성물로 메탄올이외의 부산물 생성이 많지 않아 생성물의 분리가 용이하므로 전환율보다는 수율이 더욱 중요하다. 따라서 반응가스의 공급량을 증가시키는 것이 타당하다고 판단되며 시제품의 제작에는 가능한 한 가스 공급 유량을 크게 하는 방향으로 고려하였다.

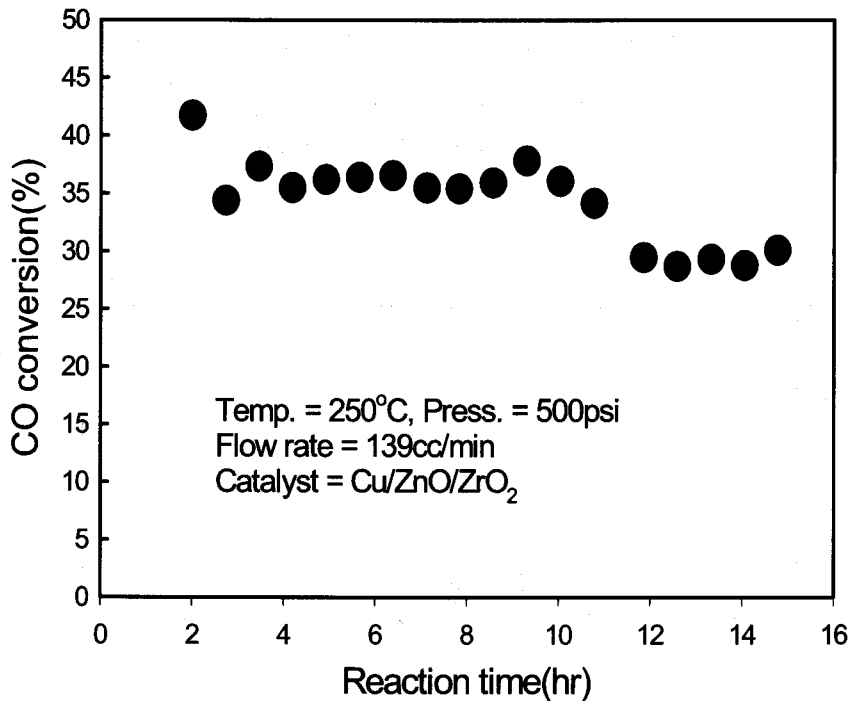


Fig. 4. CO conversion of methanol synthesis reaction as time on stream
(Flow rate : 139cc/min)

메탄올 분해반응 실험은 촉매 4g을 1/2" Tube에서 반응온도와 반응물 공급속도에 대하여 수행 하였다. Fig. 5는 반응온도를 250°C에서 350°C까지 25°C 간격으로 변화시키면서 메탄올의 분해반응 전환율을 살펴본 것으로서 반응온도가 높을수록 전환율이 증가하는 경향을 나타낸다. 특히 300°C까지는 반응온도 증가에 따른 전환율 증가가 두드러지다가 이후의 온도에서는 완만하게 증가한다. 한편 각 반응온도에서 전환율의 오차가 큰 것은 메탄올의 기화에 따른 압력변동 때문인 것으로 판단되며 시제품의 제작시 이러한 영향을 최소화할 수 있도록 설계해야 할 것이다.

Fig. 6은 반응온도 300°C에서 메탄올의 공급속도에 대한 영향을 분석한 것으로서 액상의 메탄올 공급속도가 약 2.5cc/min이상이 되면 전환율이 급격히 감소하는 경향을 보인다 따라서 메탄올 분해 반응 촉매의 경우에는 일정한 공간속도 이상에서는 효율이 급격히 감소하게 되므로 반응물의 공급속도가 매우 중요한 변수가 되고 그 값은 0.6cc/g·min이 적절하다고 판단되었다.

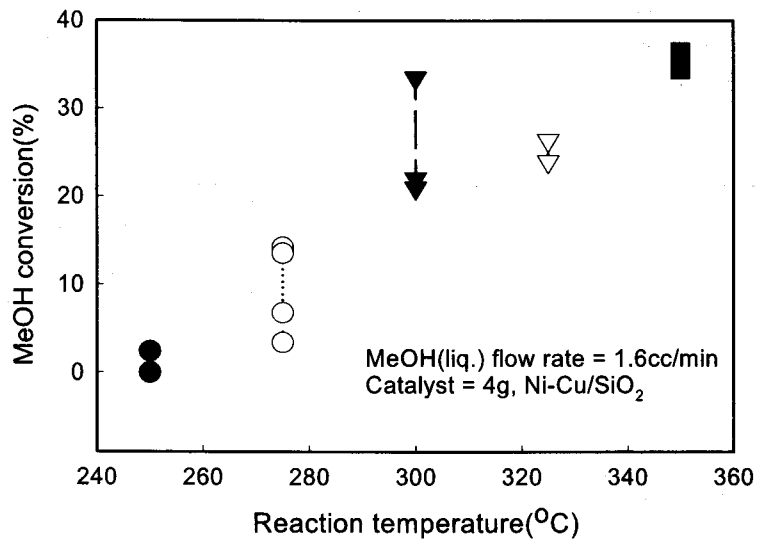


Fig. 5. Temperature effect on the conversion of methanol decomposition.

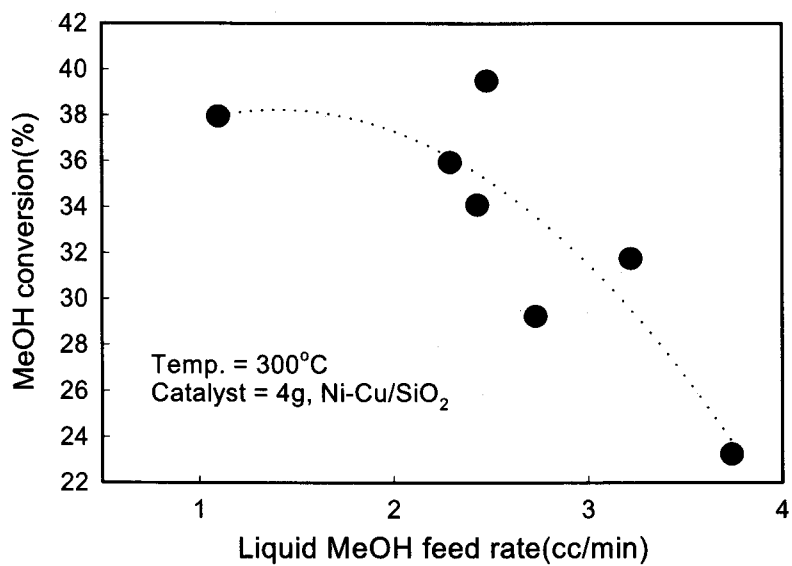


Fig. 6. Effect of liquid methanol flow rate on the conversion of methanol decomposition.

10,000cal/hr의 열량을 회수, 수송, 이용하기 위해서 필요한 반응물의 공급속도를 아래와 같이 구하였다. 메탄올의 분해반응시 21.7kcal/mol의 열을 흡수하고 전환율이 38%이므로 공급해야 할 메탄올의 양은 1.21mol/hr이고 이는 38.8g/hr, 48.5cc/hr(액상 메탄올의 비중은 20℃에서 약 0.8g/cc)에 해당하는 양이다. 즉, 액상의 메탄올 0.81cc/min가 공급되어야 한다. 한편 합성반응 전환율을 15%로 고려하면 정상상태에서 아래와 같은 물질수지가 성립하며 단위는 모두 mol/hr이다.

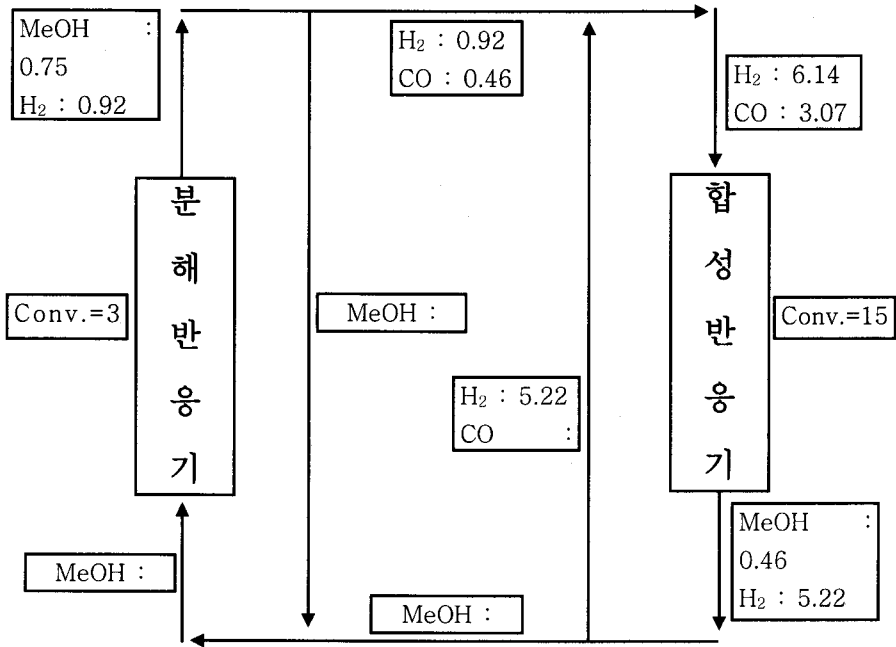


Fig. 7. Mass balance of heat transport system (capacity : 10,000cal/hr).

4. 결론

열의 수요처와 생산처의 지역적분리와 시간적차이 극복을 통하여 쾌적한 사회(Eco-Energy City)를 구현하기 위한 장거리 열수송방안의 하나로 메탄올의 분해/합성반응을 선택하였다. 3년에 걸친 연구 결과, ① 메탄올의 분해반응에 우수한 성능을 보이는 촉매개발 ② 메탄올 합성반응 효율이 상용촉매보다 우수한 촉매의 개발 ③ 100m의 수송거리를 가지는 열수송 시스템 개발을 달성하였다.

5. 참고문헌

1. 윤기준, 정경숙, 이재의 : 화학공학, 31(5), 569(1993)
2. 주오심, 한성환, 엄성진 : 한국화학공학회 1991년도 춘계 학술발표회 논문초록집, (1991).