

Solar Simulator를 이용한 메탄의 수증기 개질 반응

*도 한빈¹⁾, **한 귀영²⁾

Solar Steam Reforming of Methane utilizing Solar Simulator

Han Bin Do, Gui Young Han

Key words : Hydrogen(수소), Steam reforming(수증기 개질), Solar energy(태양 에너지), Methane(메탄), Ni catalyst(니켈 촉매), Thermochemical heat storage(화학축열)

Abstract : Solar simulator를 이용한 메탄의 수증기 개질은 집광된 태양에너지를 이용하기 위한 목적으로 수행되었다. 본 연구에서는 이와 같은 태양열에너지의 화학적 축열을 실시하기 위해 Solar Simulator를 이용한 메탄의 수증기 개질을 연구하였다. 태양열 모사 램프로 1.2kW급 Xenon-arc lamp를 사용하였다. 반응기는 앞면의 Quartz Window와 촉매지지층으로 구성되어 있다. 램프의 빛은 Quartz Window를 통하여 촉매층에 직접적으로 방사되고, 방사된 빛으로 촉매지지층에서 흡열반응이 일어난다. 메탄의 수증기개질 반응은 고온에서 일어나기 때문에 촉매지지체를 열에 강한 SiC로 만들어진 Ceramic foam을 사용하였다. 이 촉매지지체에 촉매를 Wash-coat하여 사용하였으며, 담지된 촉매는 Ni을 활성성분으로 하는 ICI 46-6을 사용하였다. 반응기는 318 SUS 재질로 제작되었으며, 반응기 외부는 Insulation을 하여 열손실을 감소시켰다. 실험은 온도와 공간속도에 따른 Solar Steam reforming의 반응특성을 분석하였다.

Nomenclature

ΔH : enthalpy of reaction (kJ/mol)
[X]in : input of Component X
[X]out : output of Component X
h : hour
g_{cat} : mass of catalyst

Subscrip

VHSV : volume hourly space velocity
WGS : water gas shift
MFC : mass flow controller
GC : gas chromatography
TCD : thermal conductivity detector
RMR : relative molar response factor

1. 서론

태양으로부터 지구로 방사되는 엄청난 양의 에너지를 이용하고자 하는 방법들은 지금까지 여러 가지의 방법으로 시도되어 왔다. 이러한 방법중의 하나인 집열된 태양에너지를 사용한 수증기개질 반응은 화학축열이란 측면에서 아주 관심있는 부분이라 할 수 있다.

이러한 집열된 태양에너지를 이용한 수증기 개질 반응은 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. 대표적인 연구로는 Levy et al.¹⁾은 solar furnace에서 alumina honeycomb에 담지된 Rh 촉매로 태양열 반응기를 연구하였다. 최고 반응온도는 1173K였다.

Worner²⁾와 Tamme는 alumina와 SiC로 만들어진 세라믹 폼에 담지된 Rh촉매를 사용한 태양열 반응기를 연구하였다. 이 반응기는 절대 압력 3.5 atm에서 973~1173K의 온도에서 운전되었다.

Parabolic solar concentrator에 위치한 the catalytically enhanced solar absorption receiver (CAESAR)라 불리는 매우 큰 규모의 반응기가 Muir et al.³⁾에 의해서 시험 가동되었다. 이 연구는 메탄의 CO₂ 개질을 실시하였다. 이 반응기의 촉매 흡수기는 Rh촉매가 코팅된 다층의 알루미늄 폼이 설치되었고 최고 메탄 전환율은 70%였다. 다공성 matrix와 촉매의 분해와 침식의 문

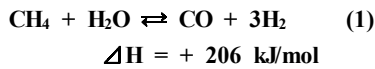
1) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : gyhan@skku.ac.kr
Tel : (031)290-7249 Fax : (031)1290-7272

제원인이 sintering에 의한 것으로 보고되었다. Bick et al과 Anikeev et al.4)은 촉매가 코팅된 폼 타입의 흡수기에 기초한 발전된 개질기의 다른 연구들을 설명하였다.

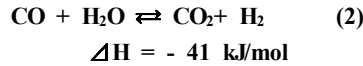
2. Steam reforming of methane

태양열을 이용한 화학축열에 있어서 가장 효과적인 반응은 탄화수소의 Steam reforming이다. 여기서 WGS는 Steam reforming 반응에서 부반응으로 일어나면서 CO₂를 생성하게 된다.

Steam Reforming of methane



Water Gas Shift (WGS)



Solar Steam Reforming Reactor의 요구사항은 첫째, 외부로부터 빛이 완전히 촉매표면에 조사되어야 한다. 둘째, 충분한 온도를 유지할 수 있도록 빛의 집광되어야 한다. 셋째, 충분한 시간 동안 반응성을 나타낼 수 있도록 촉매와 지지체의 내구성이 확보되어야 한다. 넷째, 외부로의 열에너지 손실을 최소화 하여 반응기 내부의 온도 차이를 최소화 하여야 한다.

본 실험에서 사용하는 촉매인 ICI 46-6은 Ni을 활성성분으로 하는 촉매이다. Ni계 촉매는 활성도가 높고 값이 저렴하다는 장점이 있지만, 반응도중 탄소 석출이 쉽게 일어난다. 이 때문에 Ni계 촉매는 Steam/Methane Ratio(≥3)를 높여서 탄소의 침적을 억제하고 반응 활성을 유지해야 한다.⁵⁾

3. Experiment

3.1 실험장치

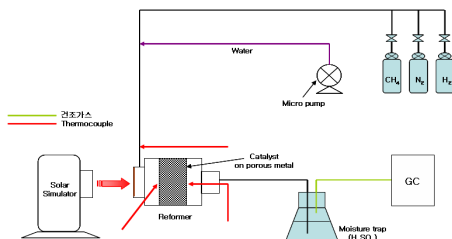


fig. 1 Solar Simulator를 이용한 반응System

실험장치는 Solar Simulator, Reformer, MFC, Data logger, GC, Micro-pump로 구성되어 있다. Solar Simulator는 태양광과 비슷한 파장대의 빛을 발산하고, 이를 집광할 경우 고온의 열에너지(최고온도:약850℃)를 제공한다.

MFC로 H₂, Ar, CH₄의 유량을 조절하고, Micro-Pump를 이용하여 Steam의 유량을 조절하였다.

Data logger와 K-type thermocouple을 이용하여 촉매층의 온도를 측정하였다.

3.2 촉매지지체

본 실험에 필요한 에너지는 빛을 매체로 전달된다. 빛의 형태로 전달되는 에너지는 빛이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분의 온도구배가 크게 나타나는데 이는 후면부에서의 반응성의 감소를 초래한다. 이러한 빛의 조사에 따른 온도구배를 최소화하고 넓은 표면적을 제공하는 SiC ceramic foam을 사용하였다.

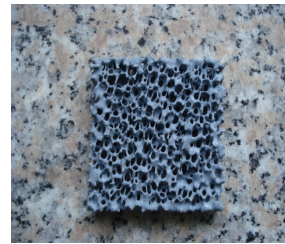


fig. 2. SiC ceramic foam

3.3 실험방법

3.3.1 촉매의 환원

Ni을 활성성분으로 하는 ICI 46-6촉매는 상온에서 NiO의 형태로 존재하기 때문에 반응전에 충분한 환원과정을 거쳐야 한다. 따라서 실험 시작전에 500℃에서 H₂를 흘려주면서 30분간 환원을 실시하였다.

Table.1 ICI 46-6 촉매성분

Name		ICI 46-6
Composition(wt.%)	NiO	18
	SiO ₂	0.15
	MgO	
	K ₂ O	
Bulk density		860 kg/m ³

3.3.2 반응물의 분석

기체의 분석은 Gas Chromatography(GC)를 사용하였다. GC는 Ar을 Carrier gas로 사용하고 Detector로 TCD를 사용하여 분석하였다. Data의 분석은 각각의 기체에 대한 Relative Response Factor(RMR)를 구하고, RMR을 이용해 측정값에 대한 생성물의 조성을 분석하였다.

CH₄ Conversion, H₂ Yield, CO Selectivity는 아래의 식을 통하여 구하였다.

$$\text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{([\text{H}_2]_{\text{out}}/3)}{([\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{CO Selectivity (\%)} = \frac{([\text{CO}]_{\text{out}})}{([\text{CO}]_{\text{out}} + [\text{CO}_2]_{\text{out}})} \times 100 \quad (5)$$

4. 실험결과

4.1 반응온도에 따른 반응특성

4.1.1 CH₄ Conversion

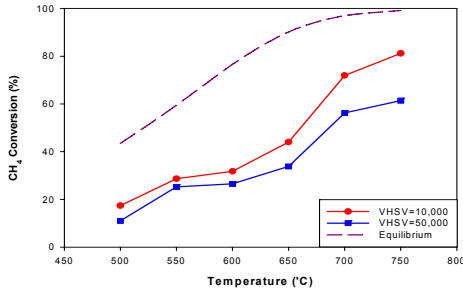


fig. 3 반응온도에 따른 CH₄ Conversion (Steam/Methane=3)

위 그래프에서 온도가 올라감에 따라 메탄 전환율이 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 흡열반응인 정반응(Steam Reforming of methane)이 증가하기 때문이다.

또한 VHSV = 10,000cm³/h · g_{cat}에서 VHSV = 50,000cm³/h · g_{cat}으로 상승함에 따라 메탄 전환율이 감소하게 되는데 공간속도가 증가함에 따라 체류시간이 감소하기 때문인 것으로 보인다. 이것은 촉매반응에 있어서 반응물이 촉매표면으로 확산되는 물질전달이 반응속도에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

4.1.2 CO Selectivity

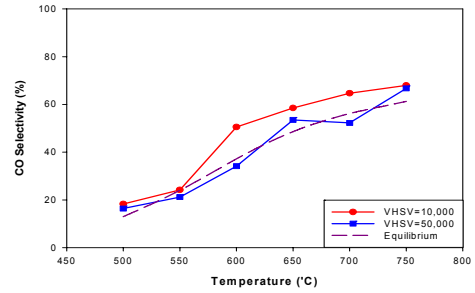


fig. 4 반응온도에 따른 CO Selectivity (Steam/Methane=3)

온도가 증가함에 따라 부반응인 WGS (발열반응)가 감소하고 흡열반응인 정반응 (Steam Reforming of methane)이 우세하게 일어나게 된다. 따라서 온도가 증가함에 따라 CO selectivity가 증가하게 된다. 또한 CO Selectivity는 공간속도에 변화에 상관없이 일정한 값을 보이고 있다. 공간속도는 전환율에 영향을 미치지만 선택도에는 영향을 미치지 않는다고 보인다.

4.1.3 H₂ Yield

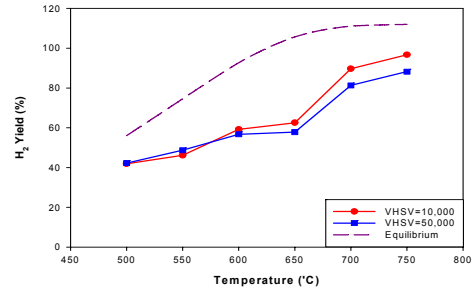


fig. 5 반응온도에 따른 H₂ yield (Steam/Methane=3)

수소 수율은 온도가 증가함에 따라 상승하게 되는데 이는 정반응으로 생성되는 수소의 양(3H₂)이 부반응으로 생성되는 수소의 양(H₂)보다 많기 때문에 부반응이 감소하면서 감소하는 수소의 양보다 정반응으로 생성되는 수소의 양이 많기 때문이다.

5. 결론

1. 메탄 전환율은 약17%~81% (550°C~750°C, VHSV = 10,000cm³/h · g_{cat})이었으며 공간속도가 증가함(VHSV = 50,000cm³/h · g_{cat})에 따라 11%~61%로 감소하였다.

2. CO Selectivity는 온도가 증가함(550℃~750℃)에 따라 약18%~60%까지 증가하였다. 이는 온도증가로 인하여 부반응이 감소된 것으로 보인다.

3. 주요 반응 생성물인 H₂는 온도가 증가함에 따라 H₂ Yield가 증가하였다.

이는 현재 상용화되어 있는 대규모 석유화학 공업에서 운전되는 Reformer에 비하여 다소 낮은 전환율을 보였다.

앞으로 Solar Steam reforming의 추가적인 연구의 방향을 첫째, 여러 가지 촉매에 대한 반응성 평가 둘째, 장시간에 걸친 촉매의 내구성 평가 셋째, Reciever의 형태에 따른 에너지 효율로 잡고 이에 대한 연구를 계속 수행하고자 한다.

References

- [1] Levy, M.; Levitan, R.; Rosin, H.; Rubin, R. "Solar energy storage via a closed-loop chemical heat pipe.", *Solar Energy*, 1993, 50(2), p. 179-89.
- [2] Antje Wörner and Rainer Tamme, "CO₂ reforming of methane in a solar driven volumetric receiver - reactor", *Catalysis today*, 1998, 46, p. 165-174.
- [3] Muir, J. F.; Hogan, R. E., Jr.; Skocypec, R. D.; Buck, R. "The CAESAR project: Experimental and modeling investigations of methane reforming in a Catalytically Enhanced Solar Absorption Receiver on a parabolic dish.", *Solar Energy*, 1994, 52, p. 467-477.
- [4] V. I. Anikeev, V. N. Parmon, V. A. Kirillov and K. I. Zamaraev, "Theoretical and experimental studies of solar catalytic power plants based on reversible reactions with participation of methane and synthesis gas", *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, 15, p. 275-286
- [5] L. M. Aparicio; Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts, *Journal of Catalysis*, 165, (1997), 268.