

고온 태양열 화학 반응기의 열전달 성능 분석

정영국*, 이주한*, 서태범**

*인하대학교 대학원 기계공학과(jyk1212@nate.com), **인하대학교 기계공학과(seotb@inha.ac.kr),

Analysis of Heat Transfer Performance for a Solar Chemical Reactor

Jung, Young-Guk*, Lee, Ju-Han*, Seo, Tae-Beom**

*Dept. of Mechanical Eng., Graduate School, Inha University(jyk1212@nate.com),

**Dept. of Mechanical Eng., Inha University(seotb@inha.ac.kr)

Abstract

The purpose of the research is to develop the high performance solar chemical reactor for producing hydrogen using steam reforming reaction of methane. A specific shape chemical reactor is suggested: spiral type reactor. The reactor is installed on the dish-type solar thermal system of Inha University. The temperatures, CH₄ conversion rates are measured. At specific condition, CH₄ conversion rates of the spiral type reactor are about 92%. The spiral type reactor gives reasonably good performance without any problems caused by highly concentrated solar radiation.

Keywords : 태양열 화학반응기(Solar chemical reactor), 나선형 반응기(Spiral type reactor), 메탄의 수증기 개질 (Methane steam reforming), 태양 복사(Solar radiation)

기 호 설 명

\dot{Q}_{cv}	: 검사체적에서의 열전달률 [W]
\dot{Q}_{inra}	: 반응기 내부로 유입되는 열전달률 [W]
\dot{Q}_{loss}	: 반응기 외부로 유입되는 열전달률 [W]
n_{CH_4}	: 메탄 연료의 몰 수
\overline{h}_f	: 유입가스의 생성엔탈피 [kJ/kg]
$\Delta \overline{h}$: 유입가스의 비엔탈피 변화값 [kJ/kg]

1. 서 론

에너지는 국가의 산업과 경제를 발전시키는데 있어 절대적인 요소이다. 현재 사용되고 있는 에너지 중에 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며 연소 시 발생하는 각종 공해물질로 인해 환경문제를 야기 시킨다. 따라서 에너지 자원이 부족한 우리나라에서의 신재생에너지 기술 개발은 우선적으로 다루어져야 할 연구 분야이다.

태양열을 이용한 발전 시스템은 화석연료를 대체할 신재생에너지 중에서도 가장 경쟁력이 있는 분야로 기대되고 있다.¹⁾ 이러한 태양열 발전 시스템을 활용하는 방법으로서 가장 주목을 받는 것이 바로 수소에너지의 생산이며, 현재 생산되는 수소 대부분이 메탄-수증기 개질 방식을 택하고 있다.²⁾ 메탄가스의 수증기 개질 반응은 1000K 이상에서 90% 이상의 전환이 이루어진다. 태양열을 이용해서 1000K 이상의 온도를 충당할 경우, 기존의 화석연료를 이용할 때 보다 약 20% 정도의 CO₂ 배출을 감소시킬 수 있다.³⁾

본 연구에서는 수소 생산을 위한 태양열 화학 반응기를 개발하는 것을 목적으로 하고 있으며, 그 중에서도 Spiral 형상의 태양열 화학 반응기 내부에 대한 열전달 특성을 분석하였다.

Muir et al.⁴⁾은 parabolic solar concentrator에 위치한 매우 큰 규모의 반응기(CAESAR)

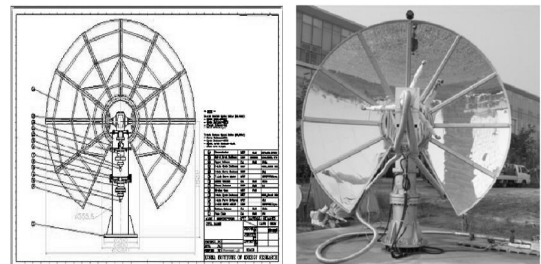
를 시험 가동하여 메탄의 CO₂ 개질 반응을 분석하였다. 이 반응기의 촉매 흡수기는 Rh 촉매가 코팅된 다층의 알루미늄 폼이 설치되었다. 메탄 전환율은 최고 70%까지 확인되었으며, 다공성 매트릭스와 촉매의 분해·침식의 원인이 sintering에 의한 것으로 보고되었다. Moeller et al.⁵⁾은 촉매가 담지된 세라믹 폼에 직접 태양열이 방사되는 반응기를 운용하였고, 태양열이 400kW 주입되어 9atm, 1098K의 조건에서 반응기가 운전되었다.

이와 같은 고온 태양열 반응기를 이용한 화학반응의 응용에 있어서 보다 깊이 고려되어야 할 점은 열효율을 높이는 것과 화학반응을 위한 최적화된 반응기의 설계 기술을 정립하는 것이다. 따라서 실제 Dish형 집열기에 Spiral 형상 반응기를 설치하여 메탄가스의 수증기 개질 반응 실험을 수행했다. 이를 기초로 화학반응에 적합한 최적의 반응기를 설계할 수 있는 기법을 개발하고, 성능실험을 통해 검증하고자 한다.

2. 실험 장치

2.1 태양열 집광 시스템

메탄-수증기 개질 반응기의 요구조건을 충족하는 반응기를 설계하기 위하여 반응기 내부의 온도를 측정하여 화학 반응에 적합한 온도 분포를 가질 수 있도록 실험 장치를 설치하였다.



(a) (b)
그림 1. 접시형 고온 태양열 시스템

본 연구에서 사용된 접시형(Dish-type) 고온 태양열 시스템은 그림 1과 같다. (a)는 Dish type solar collector, (b)는 Inha Dish-1 design 실물사진이다. 태양열 집열기의 총용량은 $5kW_{th}$ 이다.

또한 전체 시스템은 그림 2와 같이 구성하였다. 실험에 요구되는 정확한 범위의 CH_4 의 제어를 위하여 MFC(KITS-C-130, MFC for Methane)를 이용하여 CH_4 의 입력 양을 제어하였다. 사용범위는 $0\sim 0.85g/sec$ 의 유량범위를 지니고 공급압력은 4bar이며 허용오차는 $\pm 1\%$ 이다. 또한 전기적으로 계·폐를 제어할 수 있는 솔레노이드 밸브를 통하여, CH_4 와 N_2 가 각각의 파이프에서 이송되어 하나의 Y-type 배관에 연결될 수 있도록 실험 장비를 구성하였다.

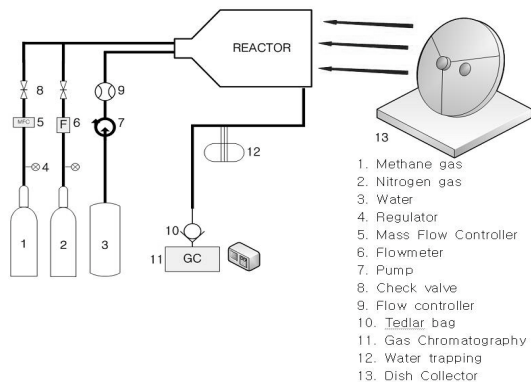


그림 2. 반응시스템의 개략도

본 연구에 의해 진행되는 실험은 유량의 변화를 주면서 수소 수율을 비교할 수 있도록 다양한 값의 유량을 충족시키는 스팀의 공급방법이 요구되었다. 또한 태양열 집열기의 특성상 고정된 장비가 아니라 시간에 따른 구동부를 동반하는 실험 장비이므로 구동 시에도 정확한 유량의 공급을 해주어야 한다. 따라서 넓은 범위의 유량을 제어할 수 있는 정밀한 펌프가 요구되고, 실시간으로 유량을 인디케이터에 표시해주며 안정적인 토출압에서 작동하는 펌프를 선정하였다.

2.2 반응기 형상

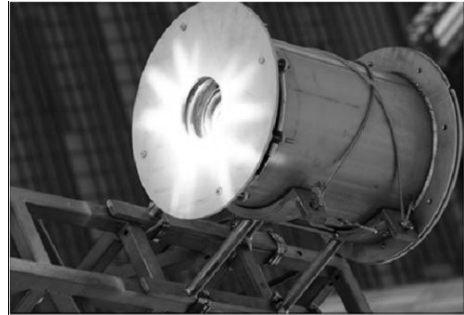


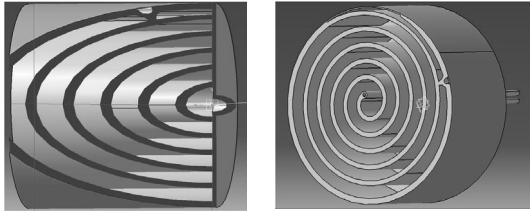
그림 3. 태양열 화학반응기

그림 3은 태양열 화학반응기 외부 형상이다. 반응기의 외부 재질은 고온에 견딜 수 있는 SUS 304로 제작했으며 반응기의 입구는 Flux mapping 실험을 통하여 태양 복사열을 90% 이상을 흡수할 수 있도록 100mm로 정하였다.

그림 4는 본 연구의 주요부인 반응기의 내부 형상을 나타냈다. (a)는 나선형의 구조를 가지는 Spiral 형상 반응기의 중심축을 기준으로 45° 방향 횡단면을 나타냈고, (b)는 반응기의 좌측면도를 나타냈다.

물에 대한 수증기로의 전환 및 수증기와 메탄의 반응효율을 높이기 위해 반응경로의 설계와 형상에 대한 최적설계를 했다. Spiral 형태로 고안된 반응기의 내부 형상은 나선형의 유로를 따라 혼합물이 경로를 진행하면서 Heat flux를 받게 된다. Heat flux에 의해 스팀과 메탄의 혼합물은 Spiral 형상 반응기의 내부로 갈수록 높은 열을 받게 되며 출구에서 최고온도에 이르게 된다.

또한 Spiral 형상 반응기는 고온에 대한 내구성이 뛰어나고 제작이 용이하며, 압력 손실이 매우 낮은 특성을 지니 고온에서 많은 양의 메탄과 수증기의 투입 및 수소 생산이 가능하다.



(a) (b)
그림 4. 반응기 내부 형상

3. 실험 방법

3.1 온도 측정 방법

본 실험은 메탄-수증기 개질 반응기의 요구조건을 충족하는 반응기를 설계하기 위하여 반응기 내부의 열전달 특성을 확인하였다. 실제 반응을 주입하기 전 질소가스(Research Purity 99.99%)를 반응기 내부로 주입하여 내부의 산소 및 기타 기체성분을 제거하였고, 반응기내 반응물의 거주시간을 향상시키기 위하여 유로 방향을 나선형으로 제작하였다.

그림 5에서 보는바와 같이, 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 K-type 열전대(model : TT-30 OMEGA Co.)를 설치하였다. 축 방향을 두 개로 설정하여 반응기 내부의 전범위에 걸친 온도분포를 얻기 위하여 후면부에서 열전대를 삽입 위치를 결정하였다. 각 포인트마다 2cm의 간격을 주어서 모든 부위를 측정하였다. 또한 하루의 일사량 측정이 시스템의 성능에 미치는 영향이 크기 때문에 직달 일사량계를 정남쪽에 위치시켜,

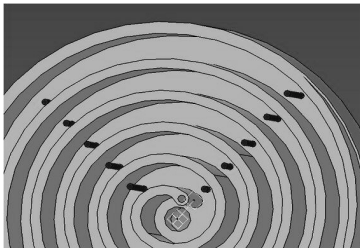


그림 5. 열전대의 위치

일출 시간부터 일몰 시간까지의 일사량을 측정하였다. 데이터의 수집은 데이터로거(model:34970A)와 모듈(model:34901A 20channel multiplexer)를 사용하였다.

3.2 성능 분석 방법

수소를 생산하기 위한 메탄-수증기 개질 반응 실험은 유입되는 메탄과 수증기의 유량 비율에 변화를 주어 포집한 가스를 GC(Gas Chromatography)기기를 사용하여 메탄의 전환율을 산출하였다.

메탄의 전환율을 구할 때 쓰인 식은 다음과 같다.

$$CH_4 \text{ Conversion} = ([CH_4]_{IN} - [CH_4]_{OUT}) / [CH_4]_{IN} \times 100 \quad (1)$$

또한, 반응기 내부로 유입되는 유량은 에너지 평형식을 사용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{cv} &= \dot{Q}_{irra} - \dot{Q}_{loss} \quad (2) \\ \frac{\dot{Q}_{cv}}{n_{CH_4}} &= \sum_P (n_e (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h}))_e \\ &\quad - \sum_R n_i (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h})_i \quad (3) \end{aligned}$$

4. 결과 및 고찰

4.1 반응기 내부의 온도 분포

그림 6은 시간에 따른 일사량과 spiral 형상 반응기 내부의 온도 분포를 나타낸 것이다. 일사량이 $800W/m^2$ 이상 측정되는 청명한 날씨에서 실험을 수행하였다. 반응기 내부에 있는 총 20개의 온도 측정 포인트 중에서 고온, 중온, 저온으로 구분하여 3개의 대표온도를 그래프로 나타내었다. 온도가 가장 높게 측정되는 포인트가 반응기 전면부 온도이며 $900-1000^\circ C$ 이상 측정되는 것을 알 수 있다.

이는 전면부에서 반응에 필요한 온도가 유

지됨으로서 반응이 전면부에서 활성화 된 것이라고 예상된다. 반응기의 중앙부가 다른 위치보다 온도가 높는데 이는 Flux mapping 실험을 통해 검증된 바와 같이 중앙부에서 반경방향으로 갈수록 입사되는 태양열이 가우시안 분포를 띄기 때문이다. 또한 시간에 따른 일사량의 분포가 증감을 보이며 우하향하고 있음을 볼 수 있는데 그 이유는 구름으로 인한 태양복사의 산란으로 인한 국부적인 일사량의 증감과 시간에 따른 태양고도의 변화 때문이다. 일사량이 감소하더라도 반응기 내부의 온도가 일정하게 유지된다. 그 이유는 반응기 내부의 온도가 태양 복사열에 의해 상승함에 따른 단열 효과에 의해서 내부 온도가 일정 시간 동안 유지되기 때문이다.

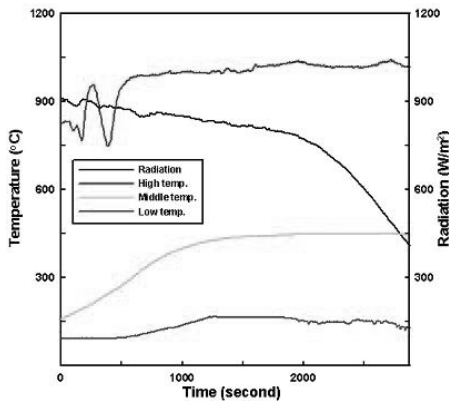


그림 6. 일사량에 따른 반응기 내부 온도분포

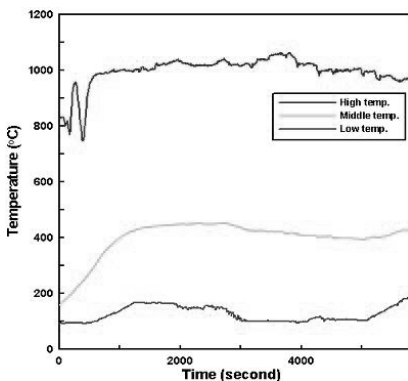


그림 7. 반응기 내부 평균 온도분포

그림 7은 반응기 내부의 온도 분포만을 나타내었다. 그래프에서와 같이 3개의 온도 포인트를 고온, 중온, 저온으로 구분하여 나타내었다. 실험을 수행하는 동안 고온부의 온도가 1000°C 이상 유지됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 고온 태양열 기술이 수소생산을 위한 메탄-스팀 리포밍, 물 분해 수소생산 등에 적합한 기술임을 보여준다.

4.2 수소 전환율에 따른 성능 분석

표 1은 spiral 형상 반응기에 투입된 메탄가스와 수증기의 몰 비에 따른 유량조건을 나타냈다. 실험에서 설정된 메탄의 유량(0.0025mole/sec)은 반복적인 실험을 통해 결정된 본 반응기에서 전환시킬 수 있는 메탄의 최대량이다. 메탄과 수증기의 투입 비율은 1:1-1:4의 범위를 설정하였는데 이는 투입된 메탄과 수증기가 모두 반응할 수 있는 최소 비율인 1:1에서부터 기존 국·내외 연구결과들이 보여주고 있는 실질적으로 화학반응 효율이 가장 높은 1:3의 비율까지 실험조건에 포함하기 위함이다.

표 2는 각각의 유량비에 따른 메탄과 수소의 전환율 및 배출가스 내의 수소 분포를 나타냈다. Table에 설정된 반응온도 800°C는 반응기 내부 출구측의 온도이다. 실험 결과 반응기 내부에서는 1100°C-1300°C까지의 온도분포를 보이는데 700°C 이하에서는 투입물(CH₄)에서의 탄소성분이 모두 CO로 전환되지 못하고 일부 C(graphite)로 전환되기 때문에 반응기 내에서의 출구의 위치를 800°C의 온도분포를 보이는 곳에 설치하였다.

반응결과를 보면 투입비율 1:1-1:4 모두 CH₄ Conversion이 90% 이상으로 이론값(100%)에 근접한 결과를 보여준다.

표 1. 반응물 투입 유량

	CH ₄ :H ₂ O mole ratio	mole/ sec	g/ sec	g/min	l/sec	l/min
CH ₄		0.0025	0.04	2.4	0.056	3.36
H ₂ O	1:1	0.0025	0.045	2.7	0.056	0.002
H ₂ O	1:2	0.005	0.09	5.4	0.112	0.004
H ₂ O	1:3	0.0075	0.135	8.1	0.168	0.006
H ₂ O	1:4	0.01	0.18	10.8	0.224	0.008

표 2. 반응조건에 따른 결과

반응온도 (°C)	ratio CH ₄ : H ₂ O	CH ₄ Conversion (%)
800	1 : 1	90.32
	1 : 2	90.86
	1 : 3	91.26
	1 : 4	92.11

그림 8은 표 2의 결과를 그래프로 나타낸 것으로서, 메탄의 전환율을 나타낸 그래프이다. 투입되는 반응물의 몰 비가 증가할수록 전환율이 순차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

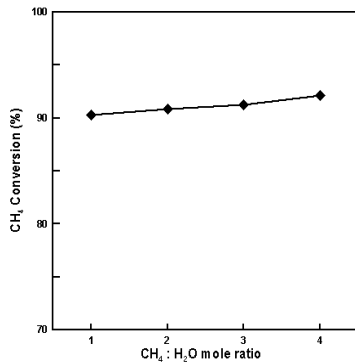


그림 8. 몰 비에 따른 메탄 전환율

5. 결론

본 연구에서는 반응기 내부 유로를 Spiral 형상으로 제작한 반응기를 제안하였다. 반응기 내부에 투입되는 유량은 CH₄과 H₂O의 조성비를 기준으로 1:1-1:4로 나누어 실험을 진행했다. 다음은 본 연구에 대한 결론이다.

(1) 실험을 수행하는 동안 Spiral 형상 반응기 내부의 고온부 온도가 1000°C 부근에서 형성된다. 이는 고온 태양열 기술이 수소 생산을 위한 메탄-수증기 개질 반응에 적합하다는 사실을 입증한다.

(2) 반응기 내부의 온도분포가 일정하게 유지되지 못하는 이유는 구름으로 인한 태양열 복사의 산란과 태양 고도의 변화 때문이다.

(3) 메탄과 수증기의 투입비율이 1:1에서 1:4까지 증가 할수록 메탄 전환율이 증감했고, 1:4의 투입비율일 때 가장 높은 메탄 전환율인 92.11%을 나타낸다.

(4) 반응온도가 800°C일 때, 1:3 이상의 투입비율에서 전환율의 증가가 미비하므로 CO의 선택도를 반영한 1:3의 투입비율이 가장 효과적인 결과를 나타낸다.

참 고 문 헌

1. Kang, Y.H., Flux Distribution of The Dish Concentrator, Journal of The Korean Solar Energy Society, 1999.
2. Hydrogen Production and Distribution, IEA Energy Technology Essentials, 2007.
3. T. Kodama, Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Energy, 2000, Vol. 20, pp. 411-425.
4. Muir, J.F., Hogan, R.E., Scocipes, R.D., and Buck, R., Solar energy, 1994, Vol. 52, pp. 467-477.
5. Moeller, S., Buck, R., Tamme, R., Epstein, M., Libermann, D., Mery, M., Fisher, U., Rotstein, A., and Sugarman, C., In Proceedings of the 11th SolarPACES International Symposium on Concentration Solar Power and Chemical Energy Technologies, 2002, pp. 231-237.