

접시형 고온 태양열 화학 반응기의 열전달 및 수소생산 성능 분석

양 승 복^{*†}, 고 만 석, 오 상 준, 서 태 범^{*}
 인하대학교 기계공학과, ^{*}인하대학교 기계공학과

Performance Analysis of Heat Transfer Characteristic and Hydrogen Product for Dish Type Solar Chemical Reactor

Seung-Bok Yang, Kil Dong Hong^{*†}, Im-Dang Sa^{*}

Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University, Inchoen 402-751, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Inha University, Inchoen 402-751, Korea*

ABSTRACT: The purpose of this research is to develop the high performance of solar chemical reactor for producing hydrogen by methane reforming reaction with steam. Two shape of chemical reactor is suggested: first type is filled with porous material and second type is spiral type. These reactors is installed on the dish-type thermal system of Inha University, Inha Dish-1. Performance analysis of these two reactors is conducted from getting methane conversion.

Key words: Solar chemical reactor(태양열 화학반응기), Methane steam reforming(메탄의 수증기 개질), Spiral type reactor(나선형 반응기), Porous metal reactor(다공성물질 반응기), Solar radiation(태양 복사)

기 호 설 명

ΔH : 반응엔탈피 [kJ/mol]

\dot{Q} : 열전달률 [kW]

\overline{h}_f^o : 생성엔탈피 [kJ/mol]

n_e : 연료 몰 당 반응물 몰수

n_i : 연료 몰 당 생성물 몰수

P : 생성물 (Product)

R : 반응물 (Reactant)

1. 서 론

전 세계적으로 에너지의 수요는 계속적으로 증가하고 있고⁽¹⁾, 에너지는 국가의 안전 및 경제 사회발전을 이룩하는데 있어 절대적인 요소이자, 미래 산업을 유지하는 원동력이다. 따라서 에너지 자원이 부족한 우리나라에서의 신재생에너지 기술 개발은 우선적으로 다루어져할 연구 분야이다.

현재 사용되는 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며 연소 시 발생하는 각종 공해물

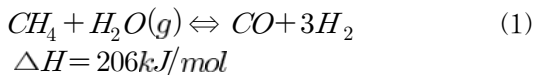
하 침 자

[†] Corresponding author

Tel.: +82-32-860-7327; fax: +82-32-873-7327

E-mail address: seungbock1@nate.com

질로 인해 환경문제를 야기 시킨다. 따라서 화석 연료의 의존에서 벗어나 자원이 무한하고, 깨끗하며 안전한 대체에너지에 대한 개발로 새로운 에너지 시스템을 구축하여 이를 사회 전반에 정착시켜야 한다. 이러한 맥락에서 차세대 이상적인 대체에너지로써 가장 주목을 받는 것이 바로 수소에너지이다.



현재 생산되는 수소 대부분은 화석연료로부터 비롯되며 이중 가장 널리 사용되는 것이 식 (1)과 같은 메탄의 스팀 개질방식이다. 메탄의 스팀 개질반응은 오랫동안 연구되어 기술적으로 가장 발달되어있고, 현재의 수요를 충족할 수 있는 가장 안정된 수소공급이 가능하며 여러 수소생산 방법들 중에서 생산 단가가 가장 낮다⁽²⁾.

여기에서 기대되는 발상은 메탄 가스를 청정에너지인 수소로 전환시키는 에너지를 연료를 업그레이드 할 때에 집중된 태양에너지를 사용하는 것이다. 천연가스의 스팀개질반응은 1000K 이상에서 90%이상의 전환이 이루어진다. 이 온도를 얻기 위하여 태양열을 이용하는 경우 기존의 화석연료를 이용할 때 보다 약 20% 정도의 CO₂ 배출을 감소시킬 수 있다⁽³⁾.

따라서 낮은 밀도의 태양 복사에너지를 고집광하여, 개질반응이 일어나는 반응기를 최적화하는 연구가 필요하다.

현재 국내 관련 연구 상황으로 2007년에 Kim et al. 이 실험실 수준에서의 인공 광원을 에너지원으로 SiC foam에 코팅된 촉매를 사용하여 메탄의 수증기 개질 반응을 실험했다. 이로서 촉매층 온도 변화에 따른 특성을 알아보고 각 반응조건에 따른 반응 특성에 대해 연구했다.

해외의 경우 Hirsch and Steinfeld⁽⁴⁾는 내부에 vortex 유동을 발생시키기 위해 나선형의 유로로 제작한 5kW급 prototype 반응기를 이용하여 실험하였다. 나선형의 유로는 vortex 유동을 발생시킨다. 이 반응기를 이용하여 각 Radiation source, carbon type, 반응기의 설치 방향(수직 혹은 수평)을 변수로, 각 조건을 바꾸어 가며 반응기의 특성을 조사하였다. M. Roeb et al.⁽⁵⁾은 aerosol receiver 반응기와 Porous absorber 반응기를 제

작하여 온도 분포 및 수득률 등의 특성을 알아내었다.

이와 같은 연구들은 실제 태양열을 에너지원으로 실험된 것이 아닌 인공 furnace를 사용하였다. 이는 변수가 많은 실제 상황과는 차이가 있다. 따라서 본 연구에서는 인천 송도 신도시에 실제 설치되어 가동 중인 Inha Dish-1에 반응기를 설치하여, 실제 태양을 에너지원으로 실험을 수행하였다. 또한 반응기 내에는 각각 나선형 유로와 다공성 물질을 삽입하여 각 형상에 따른 특성을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

Fig. 1-(a)는 반응기가 설치된 태양열 집열기의 실제 모습이다. 용량은 총 5kW이며 포물선형 반사경 10개를 사용하여 다른 에너지원에 비해 상대적으로 낮은 태양열 밀도를 집적시킨다.

Fig. 1-(b)는 메탄의 수증기 개질반응이 일어나는 실제 태양열 화학반응기의 외부 형상이다. 반응기 제작에는 SUS-304, SUS-305 계열을 사용했다. 이 금속은 실험환경에 부합하는 강성과 변형률을 가지며 소재가 다루기 쉽고 구하기 쉬워 적합한 반응기 재질로 판단했다.

반응기의 입구 직경은 Flux mapping 실험을 통하여 태양 복사열을 90% 이상 흡수할 수 있도록 100mm로 최적화하였다. 또한 반응기의 대류열손실을 최소화시키기 위해 투과율이 좋고 고온에서 견딜 수 있는 석영유리(quartz window)를 반응기의 전면부에 부착하고, 외부 단열을 위해 세라믹 섬유(thermal ceramic fiber)를 사용하였다. 스팀과 메탄은 정확한 유량제어를 위해 서로 다른 유입구로 공급되도록 했고, 반응기 내부의 온도를 측정하기 위해, K-type 열전대(model : TT-30 OMEGA Co.)를 사용했다.

2.1.1 다공성 물질 삽입 반응기

Fig. 2-(a)는 다공성 물질이 반응기 내부에 삽입된 모습이고, Fig. 2-(b)는 다공성물질의 모습이다. 촉매를 코팅한 다공성 물질 삽입 반응기는 스팀과 메탄 혼합물의 거주시간을 증대시키고 부



Fig. 1 (a)Dish type solar collector, Inha Dish-1
(b) Solar Chemical Reactor

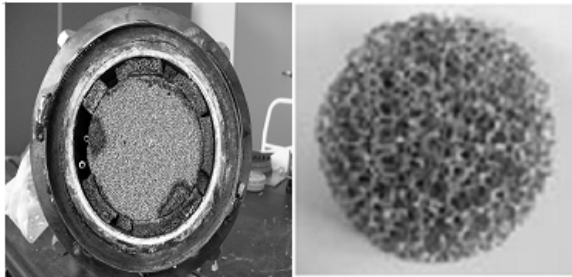


Fig. 2 (a) Cross section of porous material reactor (b) Porous material

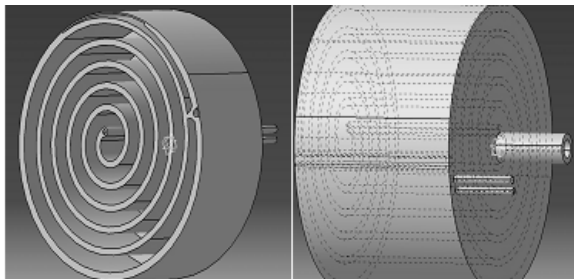


Fig. 3 Cross section of spiral type reactor

피대비 높은 열전달 효율을 가지므로 제안되었다. 다공성 물질의 다공도는 압력강하와 코킹에 의한 효율 감소를 고려하여 20ppi로 정하였고, 중심부와 반응기 내부 벽면과의 내부 이격 또한 다공성 물질로 채웠다. Ni-Cr 다공성 물질은 다른 일반적인 다공성 물질에 비해 열에 대한 내구성이 높고 수명이 보장되어 본 실험에 사용되었다. 수증기와 메탄은 석영유리(Quartz window) 전면부로 방출되도록 하여 Porous metal 영역 전체에서 혼합 및 반응이 이루어지도록 했다.

2.1.2 나선형 유로 반응기

Fig. 3은 나선형 유로 반응기의 단면과 외부

형상이다.

나선형으로 고안된 반응기의 내부 형상은 나선형의 유로를 따라 메탄-수증기 혼합물이 지나가면서 열전달을 받게 된다. 이때 반응기 내부로 갈수록 높은 열을 받게 되고 반응기의 중심부에 위치한 출구에서 최고 온도에 도달하도록 설계하였다.

이러한 나선형 형태의 유로형상은 고온에 대한 내구성을 가지며, 높은 가우시안 분포의 heatflux를 반응 경로에 전체적으로 전달한다. 또한 비교적 제작이 용이하다는 장점을 가진다.

2.2 실험결과 처리 방법

두 가지 형상의 성능을 비교해보기 위해 메탄과 스팀의 몰 비를 1:1부터 1:4까지 변화시켜가며 각 비율에서 계산된 유량에 따라 투입하였다. 유량은 에너지 평형식을 이용하여 식 (2), (3)과 같이 계산했다.

$$\dot{Q}_{cv} = \dot{Q}_{intra} - \dot{Q}_{loss} \quad (2)$$

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

이에 따라 계산된 반응물의 유량은 Table 1과 같다.

Table 1 Reactant flux

	CH ₄ :H ₂ O mole ratio	mole/ sec	g/sec
CH ₄	-	0.0025	0.045
H ₂ O	1:1	0.0025	0.045
H ₂ O	1:2	0.005	0.09
H ₂ O	1:3	0.0075	0.135
H ₂ O	1:4	0.01	0.18

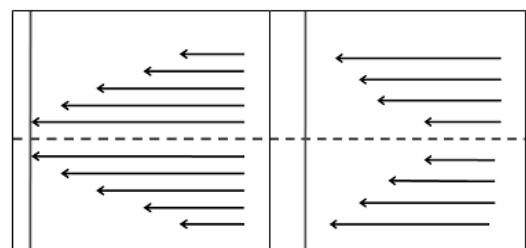


Fig. 4 The position of thermo-couple of porous metal type reactor.

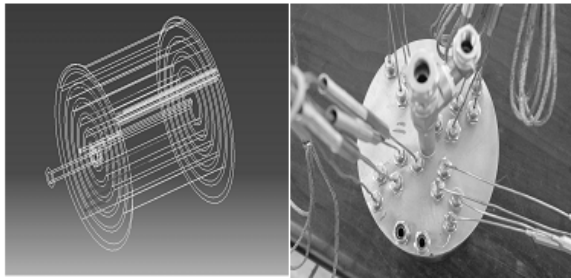


Fig. 5 The position of thermo-couple of spiral type reactor.

다공성 물질을 삽입한 반응기의 경우 Fig. 4와 같이 총 18개의 열전대를 길이방향으로 삽입하였다. Fig. 4-(a)는 지면에 수평하게 자른 단면으로 10개의 열전대를 후면부에서 길이방향으로 2cm 간극으로 삽입하였고, Fig. 4-(b)의 경우 지면에 수직하게 자른 단면으로 내부 표면으로부터 안쪽으로 동일 간극으로 삽입하였다.

나선형 유로 반응기는 Fig. 5와 같이 직교하는 두 축방향을 설정하여 2cm 간극으로 총 18개의 열전대를 삽입하였다.

개질반응에 의해 생성되는 생성 가스는 GC(Gas Chromatography)기기를 사용하여 메탄의 전환율을 식 (4)로 산출하였다.

$$CH_4 \text{ Conversion} = \frac{\text{공급 } CH_4 \text{ 몰수} - \text{생성 } CH_4 \text{ 몰수}}{\text{공급 } CH_4 \text{ 몰수}} \quad (4)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 개질반응 실험결과

실험은 메탄의 몰 비를 1로 고정하고 수증기의 몰 비를 1부터 4까지 변화시켜가며 실행되었다. 본래 메탄의 수증기 개질 반응의 양론계수는 수증기/메탄의 몰 비는 1.0이지만, 이에 맞춰 반응을 진행시키면 Boudourd반응이 진행되어 coke 생성반응이 촉진되어 유로를 막고 촉매의 활성을 저하시키게 된다.

따라서 이러한 부반응을 막기 위해 주로 수분의 양을 증가시켜 coke의 침적을 방지하는데, 기존의 수증기개질의 많은 연구들에서 메탄과 수증기의 최적 몰 비가 3이라고 알려져 있다. 이를 실제 태양에너지를 에너지원으로 하여 실험적으

로 검증하기 위해 몰 비를 변화시키며 실험을 수행하였다.

또한 반응 시 수성가스화 반응 등 여러 부반응으로 인해 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 가 모두 생성되는데 이들 중 화학공업에 필수적인 원료인 수소나 일산화탄소⁽⁶⁾의 생성을 증가시키고 온실효과의 원인인 이산화탄소의 감소하도록 하는 최적화된 수렴점이 필요하다. 이를 위한 하나의 조건으로 몰 비를 선택하였다.

본 연구에서는 두 종류의 반응기 실험을 내부 온도 $800^\circ C$ 의 환경에서 시행하였다.

이는 주반응인 메탄의 수증기 개질 반응이 $610^\circ C$ 이상에서 $\Delta G < 0$ 이 되고 $700^\circ C$ 이상에서 부반응인 수성가스 전환반응, 메탄의 탄소형성 반응이 유리하게 일어날 수 있다는 점에 기초하였다.⁽⁷⁾ 그에 더해 이론적으로 열역학 평형 전환율로부터 $800^\circ C$ 에서 메탄의 수증기 개질반응은 100%의 전환율을 가진다. Han et al.에 의하면 $600\text{--}800^\circ C$ 에서는 민감한 반응을 보이며 100%에 미치지 못하는 전환율로 반응하지만 $800^\circ C$ 이상에서는 온도의 증가에 대한 전환율의 증가가 미소하므로 경제적, 기술적인 다른 요인에 비추어보아 최적화하여 일정 온도 조건을 정하였다.⁽⁸⁾

3.2 다공성 물질 삽입 반응기 실험결과

다공성 물질을 삽입한 반응기의 경우 메탄-수증기의 몰 변화에 따른 메탄 전환율은 Table 2와 같다. 메탄 전환율은 전체적으로 99% 이상의 전환율을 보여, $800^\circ C$ 일 때 이론상 전환율인 100%에 근접한 값을 나타냈다. Fig. 5에서는 메탄 전환율의 몰 비율 변화에 따른 경향성을 나타내고 있다.

Table 2 CH_4 conversion of porous material form type reactor

React Temperature	$CH_4:H_2O$ mole ratio	CH_4 conversion (%)
$800^\circ C$	1:1	99.11
	1:2	99.34
	1:3	99.53
	1:4	99.77

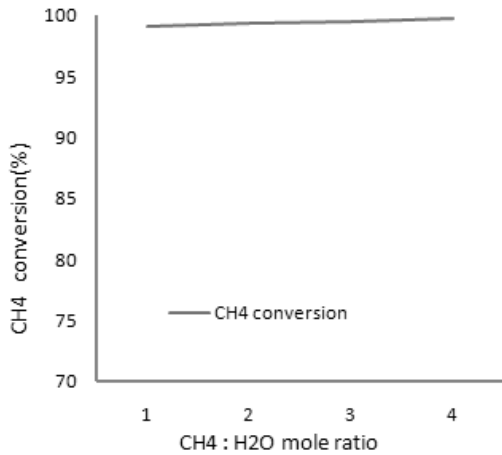


Fig. 6 CH₄ conversion by variable mole ratio.

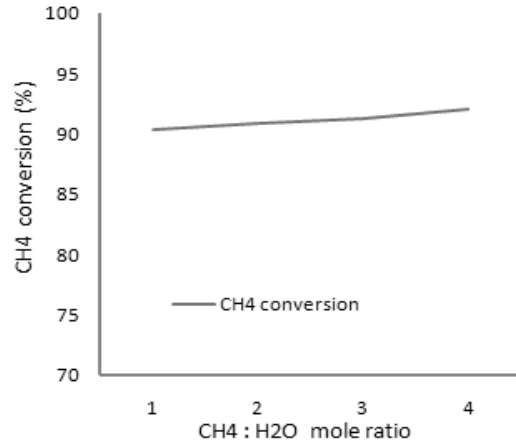


Fig. 7 CH₄ conversion by variable mole ratio.

3.3 나선형 유로 반응기 실험결과

Table 3에서는 Spiral 형태 삽입 반응기의 몰 비율 변화에 따른 메탄 전환율을 나타낸다. 전체적인 경향성은 다공성 물질을 삽입한 반응기의 경우와 같이, 메탄 전환율은 몰 비율이 증가함에 따라 함께 증가하였다.

단, 다공성 물질을 삽입한 반응기의 경우보다 메탄 전환율이 동일 몰비에서 낮은 값으로 나타났다.

Fig. 8에서는 복사량과 반응기 내부의 온도를 고온부, 중온부, 저온부로 분류하여 시간에 따른 그래프로 나타내었다. 반응기의 중심부인 고온부가 약 750°C 가까이 올라가는 것을 확인할 수 있다.

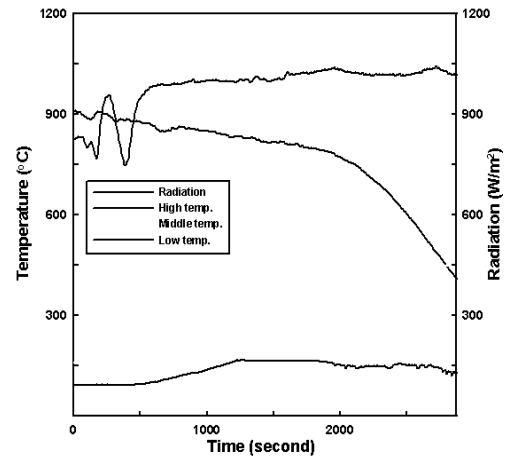


Fig. 8 Reactor temperature and radiation by time

Table 3 CH₄ conversion of spiral type reactor

React Temperature	CH ₄ :H ₂ O mole ratio	CH ₄ conversion (%)
800°C	1:1	90.32
	1:2	90.86
	1:3	91.26
	1:4	92.11

4. 결론

본 실험에서는 다공성 물질을 삽입한 반응기와 나선형 유로 반응기를 비교 실험하였다. 실험 조건은 내부 온도 800°C를 기준으로 하였으며 메탄 : 수증기의 몰 비율을 1:1부터 1:4까지 변화시켜 가며 메탄의 전환율을 분석하였다.

그 결과 각 몰 비에 따른 메탄의 전환율의 전체적인 경향성은 같았지만, 다공성 물질을 삽입한 반응기의 경우에 각 전환율이 높게 나타났다.

하지만 나선형 유로 반응기가 다공성 물질 삽입 반응기보다 제작이 용이하고, 내구성 및 지속성이 뛰어나다는 것을 실험을 통해 확인하였다.

결국 나선형 유로 반응기의 성능이 다공성 물질을 삽입한 반응기에 비해 다소 떨어지지만 경제적인 면을 고려해 봤을 때, 수소생산을 위한 태

양열 화학 반응기에 보다 적합하다는 결론을 얻을 수 있다.

본 실험이 인공 방사원이 아닌 실제 태양을 사용하여 실질적인 변수들로 인하여 몰 비율의 변화에 따른 성능 분석의 결과를 얻었다. 향후 본 실험을 기반으로 하여 일산화탄소 및 이산화탄소 선택도, 수소 발생량 반응기 내부 및 외부 온도, 공간속도를 변수로 하여 분석한 성능 결과를 통해 반응기 설계의 최적화 가능성이 기대된다.

참고문헌

1. Kang, Y.H., 1999, Flux Distribution of The Dish Concentrator, Journal of The Korean Solar Energy Society.
2. F. Mueller-Langer, 2007, Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. Int J of Hydrogen Energy. Vol. 32, pp. 3797-3810.
3. T. Kodama et al. 2000, Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system. Energy. Vol. 20, pp. 411-425.
4. D. Hirsch and A. Steinfeld, 2004, Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor, International journal of hydrogen energy, Vol. 29, pp. 47-55.
5. M. Roeb, A. Noglik HYTHEC : Development of a dedicated Solar receiver reactor for the Decomposition of Sulphuric Acid, Proceedings of EHEC conference in Zaragoza, Spain, 2005.
6. Steinburg M., 1999, Fossil Fuel Decarbonization Technology for Mitigating Global Warming, International Hydrogen Energy, Vol. 24, pp. 771-777.6. Han, G. Y., Seo, T. B. and Kang, Y. H., -,Steam Reforming of Methane for Chemical Energy Storage as a Solar Thermal Energy.
7. Kim, K. M., Nam, W. S., Han, G. Y., Seo, T. B., and Kang, Y. H., 2006, Study on Methane Steam Reforming utilizing Concentrated Solar Energy, Proceedings of the KSES, pp.33-37.
8. Han, G. Y., Seo, T. B. and Kang, Y. H., -,Steam Reforming of Methane for Chemical Energy Storage as a Solar Thermal Energy.