

더블 레이어 흡수기를 이용한 고온 태양열 메탄-이산화탄소 개질반응

김동연*, 이진규**, 이주한***, 서태범****

*인하대학교 대학원 기계공학과(daniel_424@naver.com),
**인하대학교 대학원 기계공학과(roking928@gmail.com),
인하대학교 대학원 기계공학과(leejuhan@empal.com), *인하대학교 기계공학과(seotb@inha.ac.kr)

Solar CO₂-Reforming of Methane Using a Double-Layer Absorber

Kim, Dong-Yeon*, Lee, Jin-Gyu**, Lee, Ju-Han***, Seo, Tae-Beom****

*Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University(daniel_424@naver.com),
**Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University(roking928@gmail.com),
***Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University(leejuhan@empal.com),
****Dept. of Mechanical Engineering., Inha University(seotb@inha.ac.kr)

Abstract

Solar reforming of methane with CO₂ was successfully tested with a direct irradiated absorber on a parabolic dish capable of 5kWth solar power. And the new type of double-layer absorber - the front layer, porous metal foam which absorbs the radiation and transfers the heat from material to gas, and the back layer, catalytically-activated metal foam - was prepared, and its activity was tested by using electric furnace. Ni was applied as the active metal on the gamma - Al₂O₃ coated Ni metal foam for the preparation of the catalytically-activated metal foam layer. Compared to conventional direct irradiation of the catalytically activated metal foam absorber, this new type of double layer absorber is found to exhibit a superior reaction and thermal storage performance at the fluctuating incident solar radiation. In addition, unlike direct irradiation of the foam absorber, double layer absorber has better thermal resistance, which prevents the emergence of cracks caused by mechanical or thermal shock. The total solar power absorbed reached up to 3.25kW and the maximum CH₄ conversion was almost 59%.

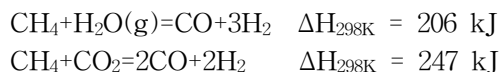
Keywords : 수소생산(Hydrogen production), 접시형 태양열 장치(Dish type solar thermal system), 열화학 변환(Thermo-chemical conversion), 메탄의 이산화탄소 개질반응(CO₂ Reforming of Methane), 개질촉매(Reforming catalyst)

기 호 설 명

X_{CH_4}	CH ₄ 의 전환율(%)
y_{CH_4}	CH ₄ 의 몰분율
y_{CO}	CO의 몰분율
y_{H_2}	H ₂ 의 몰분율
W_{chem}	chemical enthalpy로 저장된 에너지(kW)
F_{0,CH_4}	CH ₄ 의 몰유량(mol/s)
W_{inc}	총 입사량(kW)
ρ	흡수기 평균 플러스 밀도(kW/m ²)
x	역 수성가스 전환반응의 기여도

1. 서 론

고온 태양열 에너지의 효율적인 활용은 현재의 중요한 연구 관심사이다. 메탄의 증기 또는 이산화탄소 개질반응은 태양열 열화학 과정으로서 연구되어 오고 있다. 수소생산의 가장 일반적인 과정인 천연가스 개질반응은 낮은 탄화수소와 스팀 또는 이산화탄소 간의 아래와 같은 촉매반응이다.[1,2,3]



불행하게도, 경제적이고 환경적인 이익에도 불구하고 메탄의 이산화탄소 개질반응을 이용한 산업기술이 아직은 없다. 이에 대한 주요 원인은 급격히 비활성화되는 촉매의 탄소형성 반응 때문이다. 탄소 형성을 방지하기 위해서는 작동온도가 제한온도(870°C)보다 높아야 한다. 그러나 높은 온도에서는 니켈합금이 니켈기반 촉매의 표면에 형성될 수가 있으며 이에 따라 상위 온도제한은 그 형태를 방지하기 위해 필요하다. CO₂/CH₄ = 1:1의 비율에서, 최적 온도는 870°C와 1040°C 사이이다.[4,5]

메탄의 태양열 이산화탄소 개질반응의 또 다른 주요 문제는 열유속의 이질적인 분포와

태양 복사의 변동이다. 메탄의 이산화탄소 개질반응은 항상 안정적인 온도를 필요로 한다. 효율적인 축열 시스템은 높은 열용량, 작은 무게와 크기, 빠른 응답성, 낮은 비용을 가져야 한다.[6,7]

현재 연구에서는 이러한 문제들을 해결하기 위해 새로운 방식의 더블 레이어 흡수기 - 복사에너지 흡수하고, 흡수한 복사 에너지를 반응 기체에 전달해주는 금속 다공성 물질인 전면 레이어와 촉매층으로써 실제 반응이 활성화되는 후면 레이어로 구성된 흡수기 - 를 이용해 환원기를 통한 실험을 수행하였다. 용적 흡수 원리에 따르면, 가열된 가스의 온도가 출구 쪽의 온도보다 낮다. 공급 가스는 다공성 금속물질을 통해 공급되고, 800~1000°C의 온도로 지지체와 접촉함으로써 가열된다. 따라서, 전면 레이어(다공성 금속물질)는 후면 레이어(촉매물질)의 비활성을 완화하기로 기대된다. 그리고 다공성 물질의 축열 능력이 여러 가지 측면에서 매우 흥미롭게 입증되었다.[8,9,10,11]

2. 실험 준비

2.1 촉매 지지체의 제작

Table 1.은 이번 실험에서 사용된 흡수기를 설명한다. 본 연구에 사용된 촉매 금속 지지체를 제작하기 위해 내열성이 우수하다고 알려진 Ni-Cr 금속 지지체(Pore-tech Ltd.)가 사용되었다. 이 지지체는 Ni에 30-40%의 Cr을 고용해 제작하였으며 직경은 100mm이고, 10mm 길이에 20개의 셀이 형성되어 있다. 이번 실험에서 사용된 담층은 γ -Al₂O₃ (Sigma Aldrich, SBET=190m²/g)이다. 전구체로써 Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich)을 사용하며 초기 습식 함침법으로 촉매를 제작했다.[12,13,14,15]

Ni-Cr 금속 지지체를 γ -Al₂O₃로 코팅한 후, Ni(NO₃)₂·6H₂O 수용액을 이용해 촉매를 담지했다. 그 후 30% N₂, 70% H₂ (0.1Ndm³/min) 분위기 하에서 대기온도부터 550°C까지 10°C

/min의 비율로 증가시키며 촉매를 환원시켰다. 최종 온도에서 1시간 동안 유지하였고, 지지체에 담지된 Ni의 함량은 지지체의 질량에 대하여 30wt%이다.

Table 1. Absorber of the catalytically-activated foam.

Foam absorber	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -metal
Foam disk	Ni-Cr
Dimensions ^a (mm)	100×10
Porosity (ppi)	20
Support coating ^b (wt%)	10
Ni loading ^c (wt%)	30

a: Diameter×thickness

b: With respect to the mass of the foam matrix.

c: With respect to the mass of the support material.

2.2 전기로 내에서의 흡수기 실험

Fig 1.은 개질반응 실험장치의 구조와 축열 성능 테스트를 나타낸다. 반응기의 내부에는 금속촉매(Ni/ γ -Al₂O₃-metal)가 들어있고, 공급가스의 예열과 축열을 위해 반응기 하단에는 다공성 금속물질(Ni-Cr, 20ppi, 100×10mm, 1layer, Pore-tech Ltd.)로 설치되었다. 전기로 내에서 반응기 내부는 850℃까지 가열되었다. 850℃로 가열된 후에는 1:3의 비율로 메탄과 이산화탄소가 반응기 내부로 공급되었다. 공간속도는 152.8h⁻¹로 설정되었다. 개질반응 성능테스트(850℃, 20min) 이후, 냉각시간(30min)동안 축열 성능을 관찰하기 위해 메탄과 이산화탄소를 통과 시키면서 전기로의 전원을 차단했다. 반응기로부터 빠져나온 가스 내의 증기는 배출구와 연결된 water trap

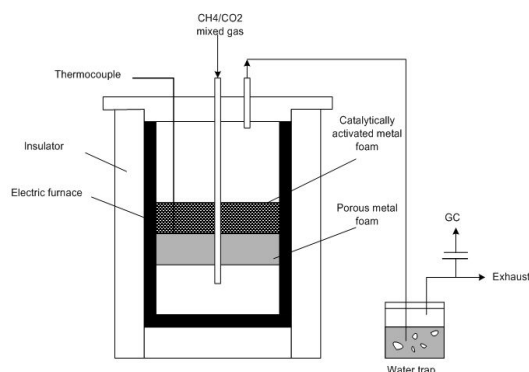


Fig 1. Schematic of experimental setup-Electric furnace

에서 응축되었다. 건조해진 배출가스의 분석은 TCD가 장착된 가스 크로마토그래피(Agilent 9083)에서 실행되었고, H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂를 분리하기 위하여 Carboxen 1006이 사용되었다. 비교하기 위하여, 같은 실험조건 하에서 다공성 금속물질이 없는 반응기의 실험(싱글 레이어 흡수기)도 수행되었다.

2.3 접시형 태양열 시스템

이번 실험에 사용되었던 접시형 태양열 시스템의 사진이 Fig 2.에 나타나있다. 접시의 직경은 3.2m, 표면적은 5.90m², 초점거리는 약 2m이다. 10개로 구성된 포물선의 거울의 용량은 약 5kW_{th}이다. 이 시스템의 사양은 Table 2.에서 나타난다.



Fig 2. Solar Dish System (INHA-DISH)

Table 2. Specification of Dish system

Reflectivity of reflector	Above 90%
Diameter of reflector	3.2m
Focal length	2m
Total area of reflectors	5.90m ²
Rim angle	43.85°
Thermal capacity	5kW _{th}

용적형 반응기를 이용해 흡수기의 촉매 활성도를 실험했다. 실험장치는 Fig 3.에 나타내었다. 고온을 유지하기 위해서 반응기는 306SS로 제작하였다. Quartz window는 공기의 유출을 막고, 대류에 의한 열 손실을 최소화하기 위해 반응기 전면부에 설치하였다. Quartz window의 직경은 100mm이고, 두께는 대략 3mm이다. 반응에 사용되는 가스는 반응기로 유입되어 지지체를 통과하여 흐르도록 설계되었다. 메탄과 이산화탄소 혼합가스가 반응기 안으로 유입되고 그 후, 5kW 용량의 태양열 집광장치에 의해 가열된다. 최대 온도는 촉매 지지체의 중앙부에 위치한

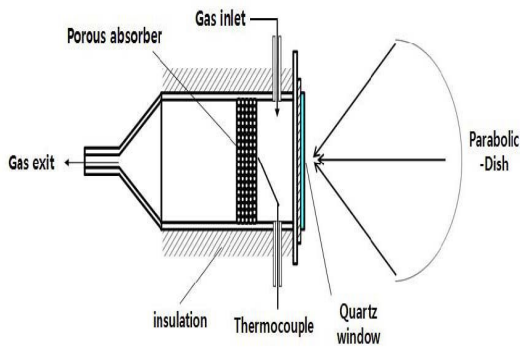


Fig 3. Schematic of experimental setup-Dish type solar thermal system

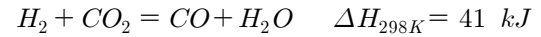
K-type 열전대를 사용하여 측정된다. 메탄과 이산화탄소는 1:3의 비율로 혼합시켜 반응기로 공급하였고, 공간속도는 152.8h⁻¹로 설정하였다.

2.4 효율 계산

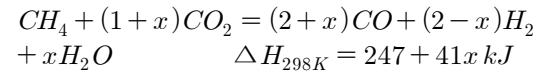
CH₄ 전환율(X_{CH₄})는 아래 식을 이용해 계산하였고[10], y_{CH₄}, y_{CO}, y_{H₂}는 CH₄, CO, H₂ 각각의 몰분율이다.

$$X_{CH_4} = \frac{yCO + yH_2}{4yCH_4 + yCO + yH_2}$$

Chemical storage efficiency는 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 기체 상태에서 일어나는 전체 반응은 실험 데이터로부터 결정된다. 메탄의 이산화탄소 개질반응은 역 수성가스 전환반응과 밀접하게 연관되어 있다는 점을 이용한다.



이를 통해 H₂가 반응하여 CO가 생성되기 때문에 생성가스의 H₂/CO 비는 화학 반응비 1보다 작아진다. 이런 경우에 기체 상태로 일어나는 전체 반응은 다음에 표현한 바와 같다.



위 반응에서 x는 역 수성가스 전환반응의 기여도를 나타낸다. x값은 생성가스의 H₂/CO 비를 이용해 구할 수 있다. 따라서 전체 반응에 의해 chemical enthalpy로 저장된 에너지(W_{chem})는 chemical storage efficiency를 이용해 실험적으로 구할 수 있으며 다음과 같이 정의된다.

$$W_{chem} = F_{0,CH_4} \cdot X_{CH_4} \cdot \Delta H_{298K(overall)}$$

F_{0,CH_4} 는 메탄의 몰유량을 나타낸다. P_d 는 화학반응에서 흡수된 에너지(W_{chem})에서 지지체 표면적을 나눈 것으로 정의된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원기를 이용한 실험

Fig 4.는 가열 및 냉각 상태에서 다공성 금속 물질이 있을 때와 없을 때의 환원기 내부 온도를 나타낸 것이다. 축열 매체로 금속 다공성 물질을 사용했을 때, 다공성 물질의 방열에 의한 보온 효과 때문에 온도 감소 시간을 지연시킬 수 있었다. 그리고 가열 조건에서 더블 레이어 방식이 기존의 싱글 레이어 방식보다 환원기 내부의 평균 온도를 높게 유지할 수 있었고, 촉매의 비활성화를 완화할 수 있었다. 이 실험 결과는 금속 다공성 물질에 저장된 열이 효과적으로 촉매층에 전달된다는 것을 보여준다.

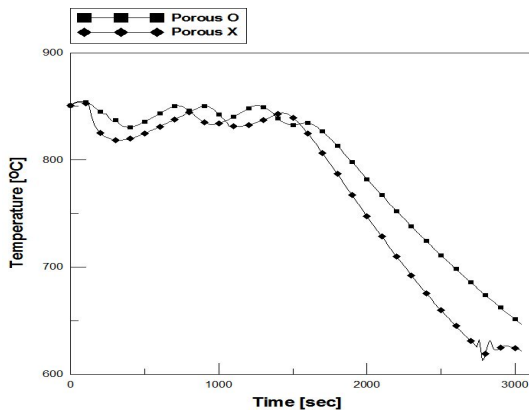


Fig 4. Temperature profiles of inside the reactor

Fig 5.는 시간에 따른 CH_4 전환율과 H_2/CO 의 비를 나타낸 것이다. 더블 레이어 방식에 사용된 다공성 금속 물질이 기존의 싱글 레이어 방식보다 CO_2 와 CH_4 의 온도를 더 많이 상승시켜준다. 그 결과 금속 다공성 물질이 있는 환원기에서 오랫동안 더 높은 CH_4 전환율을 유지할 수 있었다.

Fig 6.은 화학반응에서 흡수된 에너지 밀도

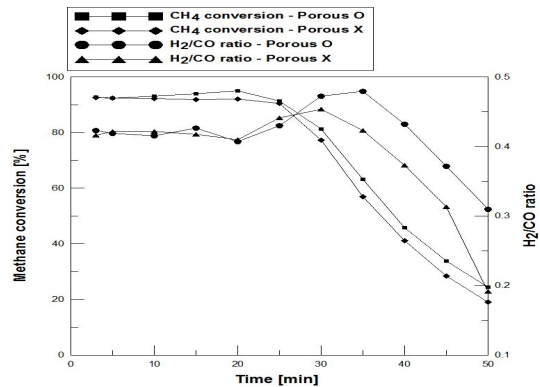


Fig 5. Time variations of methane conversion and H_2/CO ratio

(P_d)를 나타낸다. 더블 레이어 흡수기의 P_d 값은 $112kW/m^2$ 이고, 싱글 레이어 흡수기의 P_d 값은 $108kW/m^2$ 으로 더블 레이어 흡수기에서 더 큰 P_d 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 금속 다공성 물질은 열전달 특성이 우수하기 때문에 더 균일하고 높은 온도분포를 얻을 수 있고, 결과적으로 에너지 성능이 향상되었다고 판단할 수 있다.

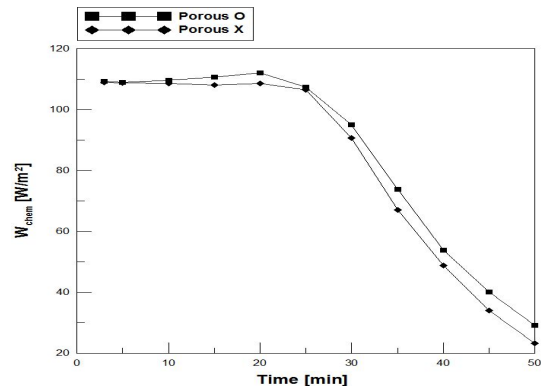


Fig 6. Chemically-absorbed power density

3.2 접시형 태양열 시스템을 이용한 실험

Fig 7.은 시간에 따른 일사량과 지지체 중앙부의 온도를 나타낸 것이다. 정상상태 작동구간은 실험 시작 후 약 20분부터 실험이 종료될 때까지 약 30분간 유지되었다. 이 때 지지체 중앙부의 온도는 $900\sim 1000^\circ C$ 이며, 실험 시작 후 50분부터 실험이 종료될 때 까

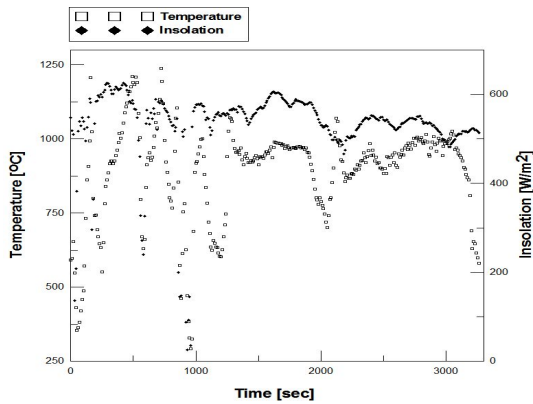


Fig 7. Temperature at the center of the irradiated surface of the absorber

지는 900°C에서 550°C로 감소했다. 정상상태 조건에서 반응기로 입사된 태양에너지의 총량(W_{inc})은 3.25kW이고, 평균 플럭스 밀도(ρ)는 413.8kW/m²이다.

Fig 8.은 정상상태 조건에서의 CH₄ 전환율을 나타낸 것이다. 정상상태일 때, 일사량은 약 515~605.8W/m²로 유지되었고, CH₄ 전환율과 온도는 증가하는 것을 확인할 수 있다.

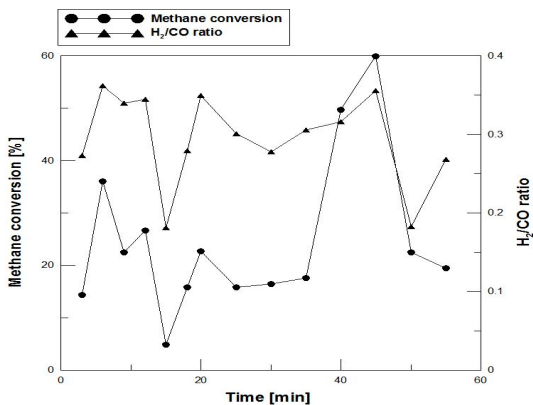


Fig 8. Time variation of CH₄ conversion

4. 결론

새로운 방식의 더블 레이어 흡수기를 이용해 환원기를 통한 실험을 수행하였다. 축열 매체로 금속 다공성 물질을 사용했을 때, 다공성 물질의 방열에 의한 보온 효과 때문에

온도 감소 시간을 지연시킬 수 있었다. 가열 조건에서 더블 레이어 방식이 기존의 싱글 레이어 방식보다 환원기 내부의 평균 온도를 높게 유지할 수 있었고, 촉매의 비활성화를 완화할 수 있었다. 그 결과 금속 다공성 물질이 있는 환원기에서 오랫동안 더 높은 CH₄ 전환율을 유지할 수 있었다.

더블 레이어 방식을 적용한 반응기를 제작해 5kW 용량의 태양열 실험 장치로 실험을 수행하였다. 정상상태 조건에서 반응기로 입사된 태양에너지의 총량(W_{inc})은 3.25kW이고, 평균 플럭스 밀도(ρ)는 413.8kW/m²이다. 이때의 일사량은 약 515~605.8W/m²로 유지되었고, CH₄ 전환율과 온도는 증가하는 것을 확인할 수 있다.

본 연구 결과를 바탕으로 향후 더블 레이어 반응기에서의 열전달과 화학반응에 대한 수치해석을 수행하고, 반응기를 재설계하고자 한다. 이를 토대로 설계된 반응기를 집시형 태양열 실험 장치에 설치해 축열과 개질 성능에 대한 실험을 수행하고자 한다.

후 기

본 연구는 한국연구재단의 연구비 지원으로 이루어졌습니다. (과제번호 : 2009-0077435)

참 고 문 헌

1. Wörner, A., Tamme, R., 1998, "CO₂ Reforming of Methane in a Solar Driven Volumetric Receiver-reactor", Catalyst Today, 46, pp. 165-174.
2. R.D. Skocypec, R.E. Hogan, Jr., 1994, "Investigation of a Direct Catalytic Absorption Reactor for Hazardous Waste Destruction", Journal of Solar Energy Engineering, 116, pp. 14-18.
3. J.H. Edwards, A.M. Maitra, 1995, "The chemistry of methane reforming with

- carbon dioxide and its current and potential applications”, *Fuel Processing Technology*, 42, pp. 269-289.
4. Shaobin Wang, G.Q Lu, 1996, “Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art”, *Energy & Fuel*, 10, pp. 896-904.
 5. Shaobin Wang, G.Q.M. Lu, 1998, “CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, pp. 269-277.
 6. N. Gokon, D. Nakano, S. Inuta, T. Kodama, 2008, “High-temperature carbonate/MgO composite materials as thermal storage media for double-walled solar reformer tubes”, *Solar Energy*, 82, 1145-1153.
 7. Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Shin-ichi Inita, Shingo Yamashita, Taebeom Seo, 2009, “Molten-Salt Tubular Absorber/Reformer (MoSTAR) Project: The Thermal Storage Media of Na₂CO₃-MgO Composite Materials”, *Journal of Solar Energy Engineering*, 131, pp. 041013-1-041013-8.
 8. C. Albanakis, D. Missirlis, N. Michailidis, K. Yakinthos, A. Goulas, H. Omar, D. Tsipas, B. Granier, 2009, “Experimental analysis of the pressure drop and heat transfer through metal foams used as volumetric receivers under concentrated solar radiation”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33, pp. 246-252.
 9. Thomas Fend, Robert-Pitz-Pall, Oliver Reutter, Jörg Bauer, Bernhard Hoffschmidt, 2004, “Two novel highporosity materials as volumetric receivers for concentrated solar radiation”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 84, pp. 291-304.
 10. Stephan Möller, Dario Kaucic, Christian Sattler, 2006, “Hydrogen Production by Solar Reforming of Natural Gas: a Comparison study of Two Possible Process Configurations”, *Journal of Solar Energy Engineering*, 128, pp. 16-23.
 11. M. Becker, Th. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter, V. Stamatov, M. Steven, D. Trimis, 2006, “Theoretical and numerical investigation of flow stability in porous materials applied as volumetric solar receivers”, *Solar Energy*, 80, pp. 1241-1248.
 12. Ali Siahpush, James O'Brien, John Crepeau, 2008, “Phase Change Heat Transfer Enhancement Using Copper Porous Foam”, *Journal of Heat Transfer*, 130, pp. 082301-1 - 082301-11.
 13. Nobuyuki Gokon, Yusuke Osawa, Daisuke Nakazawa, Tatsuya Kodama, 2009, “Kinetics of CO₂ reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver-reactors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-14.
 14. Tatsuya Kodama, Atsushi Kiyama, Takuya Moriyama, Osamu Mizuno, 2004, “Solar Methane Reforming Using a New Type of Catalytically-Activated Metallic Foam Absorber”, *Journal of Solar Energy Engineering*, 126, pp. 808-811.
 15. T. Kodama, H. Ohtake, K-I. Shimizu, Y. Kitayama, 2002, “Nickel Catalyst Driven by Direct Irradiation for Solar CO₂-Reforming of Methane”, *Energy & Fuels*, 16, pp. 1016-1023.