New & Renewable Energy 2021. 3 Vol. 17, No. 1
ISSN 1738-3935 (Print)
ISSN 2713-9999 (Online)
https://doi.org/10.7849/ksnre.2021.2028

Check for updates

[2021-3-ST-005]

태양열 이용 바이오메탄 분해 해석연구

김하늘[1),2)] · 이상남[3)] · 이상직[4)] · 김종규[5)*]

Simulation Analysis of Bio-Methane Decomposition Using Solar Thermal Energy

Haneol Kim[1),2)] · Sangnam Lee[3)] · Sang Jik Lee[4)] · Jongkyu Kim[5)*]

Received 20 September 2020 **Revised** 21 February 2021 **Accepted** 23 February 2021 **Published online** 19 March 2021

ABSTRACT In this study, the optical properties, heat transfer capabilities and chemical reaction performance of a methane thermal decomposition reactor using solar heat as a heat source were numerically analyzed on the basis of the cavity shape. The optical properties were analyzed using TracePro, a Monte Carlo ray tracing-based program, and the heat transfer analysis was performed using Fluent, a CFD program. An indirect heating tubular reactor was rotated at a constant speed to prevent damage by the heat source in the solar furnace. The inside of the reactor was filled with a porous catalyst for methane decomposition, and the outside was insulated to reduce heat loss. The performance of the reactor, based on cavity shape, was calculated when solar heat was concentrated on the reactor surface and methane was supplied into the reactor in an environment with a solar irradiance of 700 W/m^2, a wind speed of 1 m/s, and an outdoor temperature of 25°C. Thus, it was confirmed that the heat loss of the full-cavity model decreased to 13% and the methane conversion rate increased by 33.5% when compared to the semi-cavity model.

Key words Methane(메탄), Decomposition(분해), Reactor(반응기), Cavity shape(캐비티 형상), Numerical simulation(수치 시뮬레이션), Optical property(광학 특성), Hydrogen(수소), Chemical reaction(화학 반응)

Nomenclature

A : area, m^2

E_a : activation energy, kJ/mol

F_{kj} : view factor

H^o : standard enthalpy, kJ/mol

k_0 : pre-exponential factor, s^{-1}

k_r : rate constant, s^{-1}

Q : heat transfer rate, W

q : heat flux, W/m^2

R : gas constant, J/kg-K

T : temperature, K

ε : emissivity

η : efficiency

ρ : reflectivity

σ : Stefan-Boltzmann constant, W/m^2-K^4

1) Ph.D. Candidate, Department of Mechanical Engineering, Inha University

2) Research Student, Renewable Heat Integration Laboratory, Korea Institute of Energy Research

3) Principal Technician, Renewable Heat Integration Laboratory, Korea Institute of Energy Research

4) Principal Researcher, Renewable Heat Integration Laboratory, S-Connect

5) Principal Researcher, Renewable Heat Integration Laboratory, Korea Institute of Energy Research

***Corresponding author:** rnokim@kier.re.kr
Tel: +82-42-860-3477

Subscript

AC : activated carbon
CB : carbon black
CFD : computational fluid dynamics
DNI : direct normal irradiance
S2S : surface to surface

1. 서 론

화석연료 사용에 따른 지구온난화 문제가 현실화됨에 따라 온실가스 배출을 줄이기 위해 재생에너지의 활용 영역 확대가 요구되고 있다. 이러한 재생에너지 중 수소는 연소 시 오염물질을 발생하지 않는 친환경 에너지원으로서 주목받고 있다. 특히 한국에서는 수소경제 선도국가로 도약하기 위해 수소차 및 연료전지 기반의 산업생태계를 구축하고 탄소배출 없는 수소 생산 및 공급시스템을 조성하려고 추진 중에 있다. 수소는 일반적으로 메탄 리포밍, 수전해, 열분해 등을 통해 생산되는데 이 과정에서 열 또는 전기를 공급하기 위해 화석연료를 사용하게 되면 오염 물질인 탄소가 배출되게 된다. 이러한 수소제조 공정 중 열을 이용하는 경우 고온의 열원이 필요한데, 집광된 태양에너지를 이용할 경우 탄소 배출 없이 메탄에서 수소를 생산할 수 있는 에너지를 제공할 수 있다. 직접 열분해를 통해 메탄에서 적절한 수율을 얻기 위해서는 1,200℃ 이상의 온도가 필요하다. 여기에 촉매가 사용되면 열분해 온도를 상당히 낮출 수 있다.[1~4]

본 논문은 촉매를 이용하여 1,000℃ 대의 온도 환경에서 태양열 메탄 분해 반응기를 개발하기 위한 사전단계로서 광학 시뮬레이션 및 전산유체역학을 수행하였다. 태양로와 같은 고온 환경에서 사용되는 흡수기, 반응기와 같은 흡수체에 대한 시뮬레이션은 실험 결과를 예측하고 이를 분석함으로서 다음 단계의 실험적 실증을 준비하는데 있어 시간과 비용적인 측면에서 효율적이다.

태양열을 이용한 메탄 열분해 연구는 2000년대 초반부터 지금까지 진행되어 왔다.[5~13]

Abanades et al.은 반응기 본체가 스테인리스강이며 내부에는 흑연 관이 장착되어 있으며 쿼츠(quartz)를 통해 집광된 태양열이 내부에 흑연 관을 직접 가열하는 메탄 분해 반응기를 개발하고 실험을 수행하였다. 또한 성능 예측 모델을 개발하고 실험결과와 비교하여 검증하였다.[5,6]

Magg et al.은 원형 개구부의 쿼츠가 장착되고 원통형 캐비티 형상을 한 5 kW급 직접 가열식 태양열 메탄 분해 반응기를 개발하고 실험을 수행하였다.[7] 또한 동일한 반응기에서 Hirsch et al.은 반응기 내부 벽면에 나선형 캐비티를 추가하여 개선된 반응기를 통한 실험을 수행하였다.[8] 이때 Ozalp et al.은 반응기 내부의 나선형 캐비티 유무에 따른 메탄 분해에 대한 시뮬레이션을 수행하여 성능을 비교하였다.[9] Yeheskel et al.은 CFD를 통해 최적화된 직접 가열식 체적 반응기를 개발하였는데, 높은 반응온도, 쿼츠 보호 및 경계층 분리가 없는 방향성 흐름(directional flow)이 특징인 반응기를 이용하여 메탄을 수소와 탄소 입자로 생산하는 실험을 수행하였다.[10]

간접식 반응기는 대부분 관형 형식인데, Rodat et al.은 집광된 태양열이 개구부를 통과한 후 흑연 캐비티 내에 위치한 흑연 관 반응기를 가열하고 이 관에 메탄이 흐르면서 고온 환경에서 분리되는 10 kW급 반응기를 이용하였다. 열유동해석을 통해 열전달 및 반응을 계산하였고 이를 실험결과와 비교하였다.[11,12] 이후 1 MW 규모의 태양로용 메탄 분해 반응기로 확장하여 연구를 수행하였으며 좀 더 많은 유량에서 72%~100%의 전환율을 달성하였다.[12] Valdes-Parada et al.은 집광된 태양열을 흡수하는 쿼츠가 있는 육면체의 캐비티 내부의 흑연 관이 수직으로 장착된 반응기를 개발하였다. 반응 관 내 유로를 개선하여 체류시간을 확보하였으며 각 관은 두 개의 이중 관으로 구성된다. 아르곤-메탄 혼합물을 공급될 때 온도분포 및 메탄 전환율에 대하여 수치적으로 시뮬레이션을 수행하였고 이를 실험결과와 비교하여 온도분포에 따른 전환율과의 관계를 설명하였다. 이를 바탕으로 경질 탄화수소용 반응기 개발에 활용하고자 하였다.[14]

직접 가열식 반응기는 내부로 태양열이 직접 전달되므로 열전달 측면에서 반응물을 가열하는데 유리하다. 그러나 반응기로 조사된 태양열의 투과거리가 길지 않기 때문에 반응기 내부 길이방향으로 온도 차이가 크다. 또한 내부로 빛을 투과시키기 위해 장착된 윈도우에 반응 시 생성된 입자가 침착되는 문제로 인하여 태양광의 투과율이 감소하고

윈도우 온도 증가로 인한 손상이 있다. 또한 윈도우 제작상 크기의 한계가 있기 때문에 대용량 반응기 제작에 제한이 따른다.

일반적으로 간접 가열식은 앞서 언급한 연구에서와 같이 반응기 외부에 보온을 위한 캐비티가 있으며 내부에 주로 흑연 재질의 관형 다발관 형태의 반응기가 설치되고 반응기 내부에 서 메탄 또는 메탄 혼합물이 반응할 수 있도록 하였으며 열손실을 줄이기 위해 캐비티의 밀폐율을 높이고자 하였다.

본 연구에서는 이와 달리 세라믹 소재의 캐비티 내에 설치한 하나의 관형 반응기로서 집광된 태양열을 주로 반응기가 직접 공급받도록 하였으며 반응기를 일정 속도로 회전시켜 고열유속에 따른 반응기 손상을 최소화하였다.

메탄 분해방식으로 메탄을 생산하기 위해서는 1,200℃ 이상의 고온이 필요하다. 여기에 촉매를 사용하면 활성화 에너지 감소로 인해 반응 온도를 낮출 수 있으며 이에 반응기에서 발생하는 열 손실 및 손상을 줄일 수 있다. 이를 위한 촉매로 주로 카본블랙(CB)나 활성탄(AC)촉매가 사용되며 이에 대한 연구도 진행되어왔다.[15~19] AC촉매의 경우 초기 반응속도가 높으나 불활성화 전까지 생성되는 탄소의 양이 작으며 CB촉매는 AC 촉매와 달리 초기 반응속도가 낮지만 불활성화 전까지 생성되는 탄소의 양이 상대적으로 많다. Suelves et al.은 CB와 AC촉매에 대해 메탄의 열촉매 분해시 시간에 따른 질량 변화를 모니터링 했으며 촉매 중 CB 계열인 BP-2000이 불활성화 전에 가장 많은 양의 탄소가 침착됨을 입증하였다.[16] BP-2000은 CABOT사에서 만든 순수 카본블랙 제품으로 플라스틱이나 고무에 대한 첨가제로 주로 사용되지만 입자가 매우 미세하며 표면적이 크고 전도성이 높아 앞서 언급한 대로 여러 CB 촉매 중 하나로 다양한 연구에 사용되었다.

본 논문에서는 촉매를 이용하는 간접가열 방식의 메탄 분해 태양열 반응기 개발을 목표로 광학 특성 및 열전달, 화학 반응을 각각 시뮬레이션 하였다. 이를 통하여 대용량이 가능한 회전형 반응기에서의 메탄 전환율을 계산하였으며 간접가열식에 따른 열손실을 줄이기 위한 방안을 찾기 위하여 Full-cavity, Semi-cavity의 2가지 캐비티를 적용하였다.

2. 메탄 분해반응 시스템

태양열을 이용한 메탄 분해반응 시스템은 태양에너지를 공급하는 태양열 집광시스템과 여기서 열에너지를 공급받아 메탄을 분해하는 반응기 및 메탄을 공급하는 배관으로 구성되어 있다. 본 연구는 메탄 분해반응의 해석적 연구로서 태양열 집광시스템은 광학계산으로 수행하였고 반응기는 열유동 해석 소프트웨어를 사용하였다.

2.1 태양열 집광시스템

광학해석 대상인 태양열 집광시스템은 Fig. 1과 같이 한국에너지기술연구원에 설치되어 있는 40 kW_{th}급 태양로의 사양을 적용하였다.[20] 태양로는 크게 헬리오스타트, 포물반사경, 블라인드로 구성된다. 태양을 추적하는 헬리오스타트를 통해 태양광이 포물반사경으로 전달되고 최종적으로 초점부에 위치한 반응기에 집광되어 고온의 열이 발생한다. 블라인드는 헬리오스타트와 포물반사경 사이에 위치하여 개폐율 조절을 통해 집광되는 태양광의 양을 조절한다. 본 해석에서는 헬리오스타트로부터 반사된 태양광이 포물반사경의 모든 면을 비추고 블라인드를 완전히 개방한다고 가정하여 포물반사경만을 시뮬레이션에 적용하였다. 대신 헬리오스타트의 반사율과 블라인드 두께로 인한 반사면적 손실을 고려하여 광학효율을 산정하였다. 즉, 분광측색계로 측정한 헬리오스타트와 포물반사경의 반사율은 각각 84%, 94%이며 블라인드에 의한 유효면적 비율은 85%로서 계산시 67%의 총괄 광학효율을 포물반사경에 적용하였다.

포물반사경은 Fig. 2와 같이 외경은 9.0 m, 내경은 1.5

Fig. 1. 40 kW_{th} solar furnace

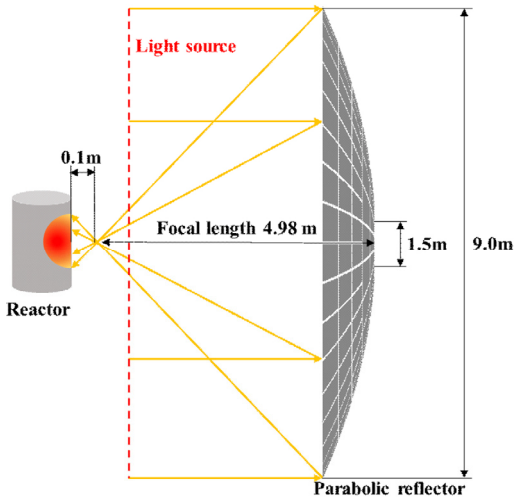

Fig. 2. Parabolic reflector

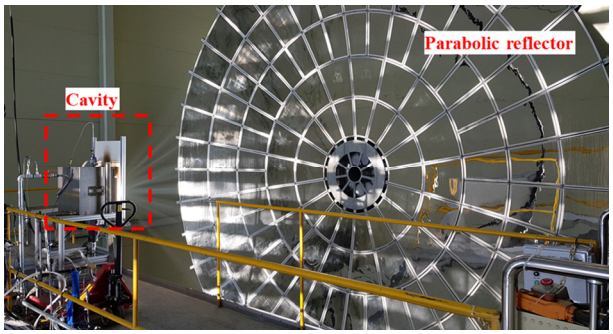

Fig. 3. Installed reactor in solar furnace

m로 태양광 반사에 사용되는 순수 거울면적은 55.38 m^2이며 초점거리는 4.98 m이다. 반응기를 집광 초점에 위치할 경우 가열 면적이 좁고 최고 열유속이 높음으로 인해 열적 피로도가 높아 반응기의 내구성이 낮아짐으로 이를 개선하고자 최고 열유속을 낮추고 가열 면적을 확대하기 위하여 반응기를 초점위치에서 100 mm 뒤에 위치하였다. 실제 태양로에 설치한 반응기는 Fig. 3과 같으며 Semi-cavity 방식이다.

2.2 반응기 및 캐비티

반응기는 내경 208.3 mm, 높이가 315 mm이고 두께 4 mm인 원통형으로 재료는 STS 310S로 내부는 촉매로 채워지고 외부는 캐비티로 쌓여져 있다. 반응기의 집광 위치가 고정되어 지속적인 노출에 따른 급격한 열손상이 발생하는 문제를 해결하고 반응기의 원주방향으로 균일한 열유

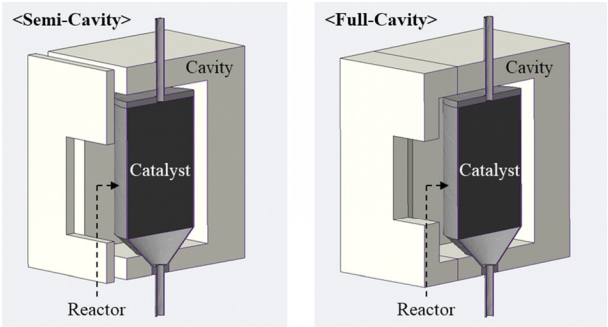

Fig. 4. Reactor and cavity model (vertical section)

속을 공급하기 위하여 반응기를 회전하였다. 실제 반응기 시스템에서 구동모터와 감속기 회전수를 고려한 실제 회전 속도는 2.54 rad/s이며 해석결과 회전 속도에 따른 열손실과 반응률 영향은 없는 것으로 파악하였다. 간접가열 형식의 반응기로 인하여 고온 환경에서 반응기의 열손실을 줄이기 위해 50 mm이상의 세라믹 보드로 캐비티 내부를 채웠다. 이때 반응기 일부가 외기와 직접적으로 닿아 있는 Semi-cavity와 집광된 태양광이 입사되는 개구부를 제외한 모든 면이 닫혀있는 형태의 Full-cavity를 각각 Fig. 4에 나타내었다. Semi-cavity에서 대류 및 복사 열손실을 줄이기 위하여 Fig. 4와 같이 개구부의 면적을 줄이고 외부에 노출된 공간을 단열재로 채운 Full-cavity 형식으로 보완하여 모델링하였다. 복사손실은 주로 개구부를 통하여 발생하므로 개구부의 크기를 최적화 하였는데, 이는 먼저 수행된 Semi-cavity에서의 광학 계산에 기반하여 태양로의 초점에서의 집광 열량의 99%가 직경 150 mm이내에 포함됨으로 Full-cavity의 개구부를 200 × 200 mm로 Semi-cavity 개구부 면적 대비 38% 줄였다. 광학 및 반응해석을 위해 각 모델에 대해 Fig. 4와 같이 3D 모델링을 수행하였으며 2개의 3D 모델 중앙 절단한 형상을 비교하였다.

2.3 촉매

메탄을 열분해하면 식 (1)과 같이 카본블랙과 수소를 얻을 수 있다. 이를 위해서는 일반적으로 1,200℃ 이상의 고온이 필요하지만 촉매를 이용하면 메탄 분해를 위한 활성화 에너지를 낮출 수 있고 이로 인해 반응 온도가 감소한다. Fig. 5는 촉매로 BP-2000을 사용할 경우 활성화 에너지

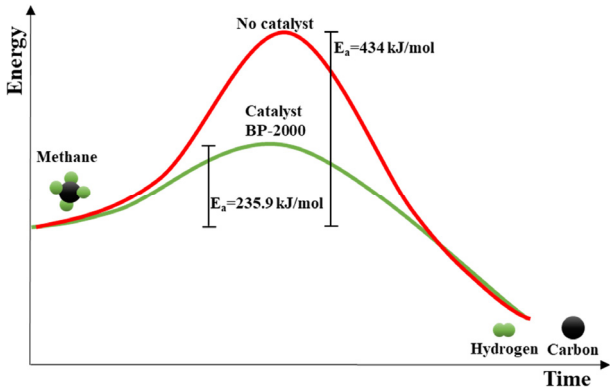

Fig. 5. Difference of activation energy by catalyst

Table 1. Properties of BP-2000

Item	Value
Surface area (m^2/g)	1,500
Pre-exponential factor, k_o (s^{-1})	4.3×10^9
Activation energy, E_a (kJ/mol)	235.9

의 차이를 보여주고 있다.[14,17] 본 연구에서는 다른 촉매들보다 비활성화 전까지 높은 메탄 - 카본블랙, 수소 전환율 보이고 상업제품으로 판매되고 있어 CB 촉매인 BP-2000를 채택하여 이의특성을 반영하여 해석하였다. BP-2000의 특성을 Table 1에 나타내었다.[15]

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \qquad \triangle H^o = 75.6\ kJ/mol \tag{1}$$

3. 해석방법

해석은 광학해석과 반응해석의 2단계로 진행하였다. 우선 태양열을 반응에너지로 활용하기 위한 집광 열량을 광학해석을 통하여 구하였으며 그 결과를 반응해석을 위한 입력값으로 전환하여 사용하였다.

3.1 광학해석

포물반사경을 통해 반응기에 집광되는 열량을 계산하기 위해 Monte-Carlo ray tracing method에 기반한 광학소프트웨어인 TracePro를 사용하였다. 반응기가 설치된 해당지역의 일사 조건을 고려했을 때 청명일이 연간 100일 정도이며 이때 남중 시간대 800 W/m^2이상을 유지하는 경우가 대부분을 보이므로 청명일 하루 동안의 평균 직달 일사 값으로 700 W/m^2을 설정하였다. 실제 태양광은 태양에서부터 일정하게 방사되지 않고 중심에서 반경방향으로 갈수록 세기가 감소한다. 이를 주연감광이라 하고 빛의 세기는 태양의 각 반지름에 대한 함수가 된다. 본 연구에 사용된 TracePro소프트웨어는 Allen 모델을 사용하였다.[21] 포물반사경의 반사율은 앞에 언급한 총괄광학효율 67% 이며 반응기 및 세라믹 단열재의 방사율은 열 및 화학 반응계산 시 복사손실 부분에 적용되므로 제외한다. 간단하게 표현하면 반응기 시스템에 집광되는 열량은 식 (2)와 같이 계산될 수 있다.

$$Q(W) = DNI(W/m^2) \times A_{ref}(m^2) \times \eta_{optic} \tag{2}$$

태양로의 광학초점과 반응기 위치에 따른 열유속 분포를 Fig. 6과 Table 2와 같이 나타내었다. 일사량이 700 W/m^2

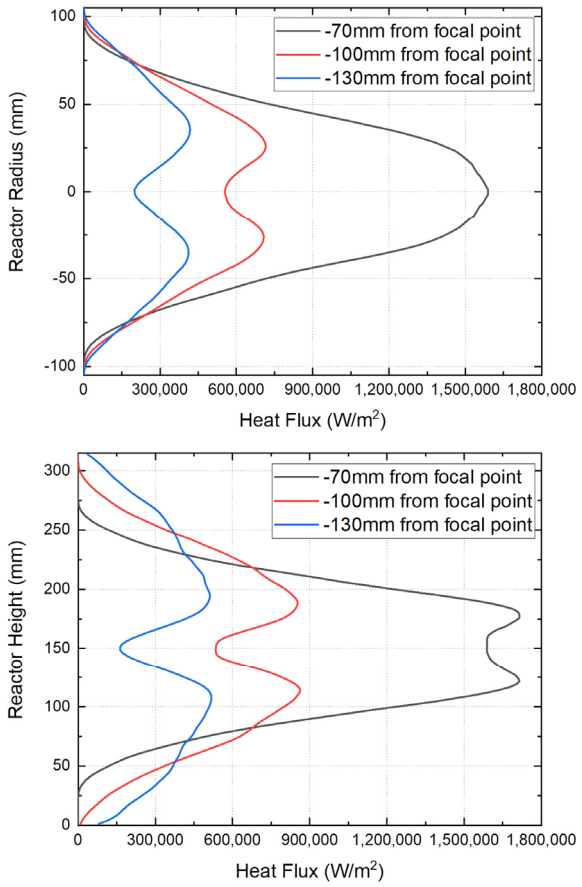

Fig. 6. Profiles of heat flux at the reactor surface depending on the focal distance

Table 2. Thermal amount at the reactor surface according to the focal distance

Distance from focus (mm)	Total power (kW)	Peak flux (kW/m^2)
70	20.4	1,720.6
100	17.2	865.5
130	14.4	527.3

일 때 포물반사경으로부터 반사되는 총 열량은 24.71 kW이다. 초점에서 70 mm 뒤에 반응기 표면이 위치한 경우 이중 총 20.4 kW의 열량이 반응기로 집광된다. 하지만 열량분포가 가우시안 형태을 보이고 있으므로 집광 중앙부위에 열량이 편중되며 이때 최고 열유속이 1,720.6 kW/m^{2}로 매우 높다. 이에 반응기를 균일하게 가열하기가 어렵고 높은 열유속으로 인해 짧은 시간 내에 반응기 표면 손상을 일으킬 수 있다. 이에 초점에서 130 mm뒤에 반응기를 위치한 경우 최고 열유속이 527.3 kW/m^{2}로 낮아져서 반응기 내구성 측면에서는 유리하지만 포물반사경에서 공급되는 열량 중 약 58%만 반응기에 집광되기에 때문에 비효율적이다. 반응기를 초점위치에서 100 mm 뒤에 위치한 경우는 앞선 두 경우의 중간 위치이며 비교적 반응기 표면에서 열유속 분포가 균일하며 포물반사경에서 반사되는 열량 중 약 70%가 반응기에 집광된다.

두 캐비티 모델에서 초점거리가 100 mm일 때 반응기 및 반응기 좌, 우측에 인접한 캐비티 내벽으로 도달하는 태양광 분포는 Fig. 7과 같다. 계산을 위해 각 모델당 약 2백만개의 태양광선(ray)이 사용되었다. 두 모델 모두 개구부의 크기가 초점에서 집광면적보다 크므로 차단되는 태양광선이 없이 반응기와 캐비티로 전달된다. 공급 열량의 분포를 보면 전체 태양광선 중 약 70%는 반응기에 분포하고 나머

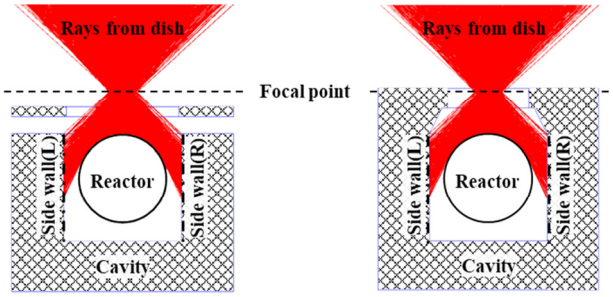

Fig. 7. Distribution of sun rays in semi-cavity (left) and full-cavity (right)

Table 3. Thermal amount according to location

Item	Flux (kW)	
	Semi-cavity	Full-cavity
Reactor	16.88	17.23
Inner wall (left)	3.60	3.65
Inner wall (right)	3.60	3.65
Etc	0.63	0.18
Total	24.71	24.71

지 약 30%는 캐비티 좌, 우측 내벽에 분포하게 된다. 두 모델은 반응기 형상, 초점 거리 및 캐비티 측면 내벽의 형상이 동일하기 때문에 전체 열량 및 각 부위별 열량은 Table 3과 같이 거의 같다. Semi-cavity 모델을 기준으로 전체 열량 24.71 kW 중 반응기에는 16.88 kW, 좌, 우측 캐비티 내벽에는 각각 3.60 kW의 열량이 집광된다. 이 결과를 열전달 및 화학 반응 시뮬레이션을 위해 3차원 열유속 분포로 변환하였다.

3.2 반응해석

반응기시스템의 메탄분해 반응을 계산하기 위해 상용 프로그램인 Ansys Fluent 19.0을 사용하였다. 전체 도메인의 크기는 반응기 시스템의 10배 이상인 6 m × 6 m × 6 m로 설정하였다. 약 7,000,000개의 tetrahedral mesh가 계산을 위해 사용되었다. 격자의 skewness는 평균값 0.25, 최대값은 0.85이며 orthogonal quality는 평균값 0.85, 최소값은 0.20 이다.

광학해석을 통해 얻은 반응기 표면에서의 3차원 열량 분포를 Fluent 해석을 위한 입력값으로 사용하였다. 또한 고온의 반응기 및 캐비티에서 대류 및 복사로 인한 열손실을 계산하기 위해 외기 온도와 바람의 방향 및 풍속을 설정하였다. 캐비티는 태양로 내부에 위치에 있어 블라인드를 제외한 주위가 모두 막혀있는 공간이기 때문에 일반적인 실내 기준을 적용하여 풍속은 1 m/s 정도의 저속으로 가정하였으며 풍향은 상대적으로 열손실이 높을 수 있는 측면방향으로 하였다. 이때 외기온도는 25℃로 설정 하였다. 반응기는 중심축을 기준으로 실제 시스템과 동일하게 2.54 rad/s의 속도로 일정하게 회전하도록 하였다. 반응기 내부에는 공극율이 0.76인 BP-2000 촉매가 채워진 것으로 설정하였다. 메탄 분해를 위해 반응기 입구로 25℃, 실험유량과

동일한 5 Nm^3/h의 메탄이 공급된다. 반응기 내/외부의 난류 유동장의 계산을 위해 standard k-epsilon 모델을 사용하였다.

3.2.1 복사모델

계산 도메인 내에서 각 벽면 간의 크기, 거리, 방향에 따른 복사열전달을 계산하기 위해 S2S(Surface-to-Surface) 모델을 적용하였다. 각 표면은 회체 및 확산표면이란 가정 하에 방사율과 흡수율은 동일하고 복사광은 들어오는 방향과 상관없이 모든 방향으로 균일하게 방사한다. S2S 모델을 통해 주어진 표면 k에서의 방사되는 에너지 $q_{out,k}$는 식 (3)과 같으며 각 표면에서의 view factor를 계산하는 방식으로 본 연구에서는 반응기에서 외부로 방출되는 복사손실을 계산하기 위하여 사용하였다. 또한 반응기에서 외부로의 view factor를 줄이는 방향으로 개구부 형상 및 크기를 조절하였다.

$$q_{out,k} = \epsilon_k \sigma_k T_k^4 + \rho_k \Sigma_{j=1}^{N} F_{kj} q_{out,j} \quad (3)$$

여기서, F_{kj}는 벽면 j에서 k로의 view factor이다.

3.2.2 반응모델

반응기 내에서 촉매에 의한 메탄 분해 반응을 계산하기 위해 species transport and finite model을 사용하였다. 이에 chemical species에 대한 보존 방정식을 사용하였으며 화학 반응에서 단위시간당 반응물의 농도 변화인 반응속도(reaction rate)를 계산하기 위해 식 (4)와 같이 1-step 아레니우스식을 적용하여 속도상수 k_r을 구하였다. 이때 전지수인자인 k_0와 활성화 에너지인 E_a는 Table 1과 같이 각각 4.3×10^9 s^{-1}과 235.9 kJ/mol을 각각 사용하였다.

$$k_r = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

4. 해석결과

4.1 열손실

각 반응기 모델에서 복사 및 대류 열손실을 Table 4와 같이 나타내었다. Semi-cavity의 경우 복사 및 대류 열손실로 각각 9.33 kW, 8.15 kW가 발생하였고 Full-cavity의 경우 각각 9.44 kW, 5.85 kW가 발생하였다. 이를 분석하기 위하여 두 반응기 모델 단면의 온도분포를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. Semi-cavity 모델의 경우 캐비티 상부의 열린 공간으로 반응기 주변의 고온의 공기가 외기로 나가고 이를 채워주기 위해 저온의 외기가 유입되므로 반응

Table 4. Heat loss according to cavity shape

Item	Thermal amount (kW)	
	Semi-cavity	Full-cavity
Radiation heat loss	9.33	9.44
Convection heat loss	8.15	5.85

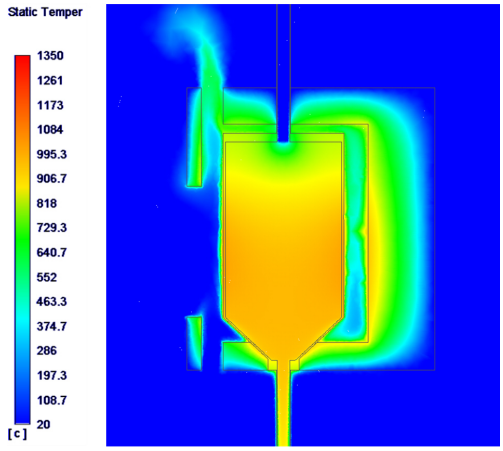

Fig. 8. Temperature contour of semi-cavity (center vertical cross section)

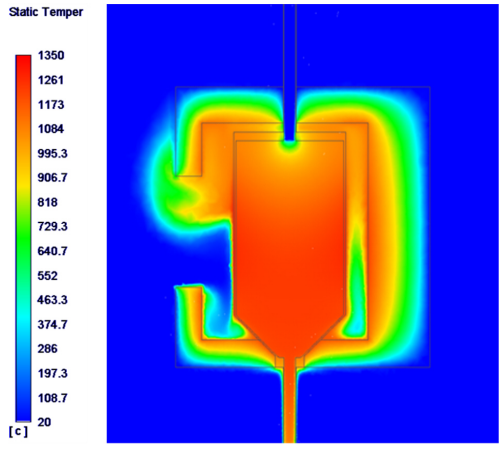

Fig. 9. Temperature contour of full-cavity (center vertical cross section)

기 벽면의 온도가 낮아지는 현상이 발생한다. Full-cavity 모델은 개구부를 제외한 반응기 전체가 캐비티로 둘러싸여 있어 내부에서 데워진 공기가 바로 외기로 누출되지 않고 상부 공간에 체류하게 된다. 이로 인하여 반응기와 캐비티 내부 공간에 좀 더 높은 온도 환경이 제공되고 이로 인하여 반응기 자체의 온도가 높게 유지된다. 반응기 외벽 온도의 경우 Semi-cavity 모델의 외벽 평균 온도가 993℃인데 반하여 Full-cavity 모델에서는 외벽 평균온도 1,213℃로 높다. 따라서 대류 손실은 Full-cavity 방식이 Semi-cavity 보다 약 2.3 kW 감소하였다.

Full-cavity가 Semi-cavity와 비교하여 외부로 방사손실 되는 면적이 줄어듦에도 불구하고 복사열손실량은 비슷하게 나타났다. 이는 앞서 언급한 것과 같이 Full-cavity의 반응기 외벽 온도가 평균 220℃ 높고 복사량이 온도의 4승에 비례한다는 것을 감안하면 Full-cavity의 경우 약 1.9배 복사 손실이 증가할 수 있으나 view factor가 0.1423에서 0.0670으로 감소한 것을 고려하면 고온을 유지하면서도 복사손실이 유사하다는 관점에서 효과적이라고 볼 수 있다. 결과적으로 Full-cavity와 Semi-cavity를 비교할 때 열손실의 차이는 2.19 kW이며 반응기 공급열량 중 9%의 효과를 보이고 있고 이로 인한 반응기 자체의 고온 유지는 메탄전환에 더욱 효과적으로 작용할 것으로 판단하였다.

4.2 메탄 전환 반응

Semi-cavity 모델에서 반응기 입구로부터 출구까지의 거리에 따른 온도 및 메탄 전환율을 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. BP-2000 촉매 특성상 촉매 온도가 1,000℃, 체류시간이 4초일 때 메탄의 전환율은 97% 이상이다. 반응기내에서 메탄의 체류시간은 3.9초 이지만 반응기 거리 60~120 mm 구간에서 대부분 온도가 1,000℃ 미만이라 이로 인해 전환율은 10% 보다 낮다. 실질적으로 1,000℃ 이상으로 유지되는 영역은 180~300 mm 구간이며 여기서부터 촉매가 점진적으로 활성화되어 최종적으로 출구에서의 메탄 전환율은 66.5%이다.

Full-cavity 모델에서 반응기 입구로부터 출구까지의 거리에 따른 온도 및 메탄 전환율은 Fig. 12와 Fig. 13과 같다. 거리 60 mm에서 중심부를 제외한 직경 110 mm 이상 구간부터 온도가 1,000℃ 이상으로 상승하며 내벽의 온도가 약 1,100℃로 유지된다. 여기서 메탄 분해도 약 1,000℃인 영역부터 발생하여 평균 메탄 전환율은 26.8%이다. 이

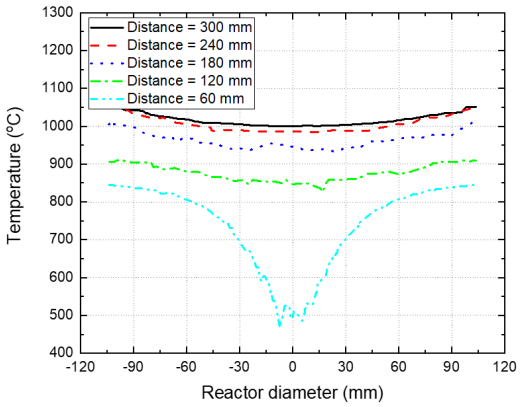

Fig. 10. Temperature distribution by distance in reactor (Semi-cavity)

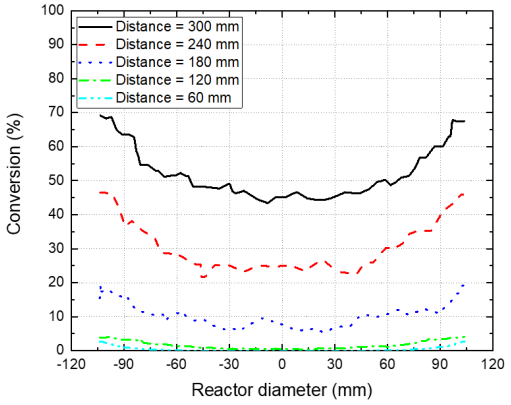

Fig. 11. Methane conversion rate by distance in reactor (Semi-cavity)

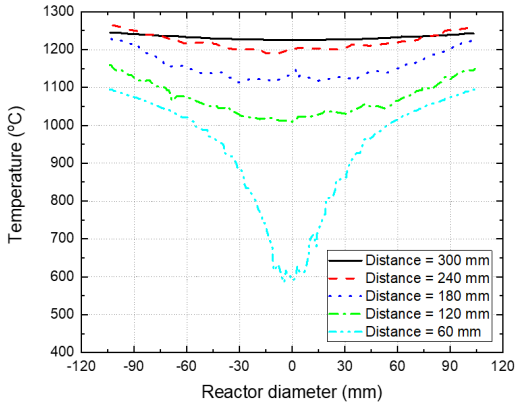

Fig. 12. Temperature distribution by distance in reactor (Full-cavity)

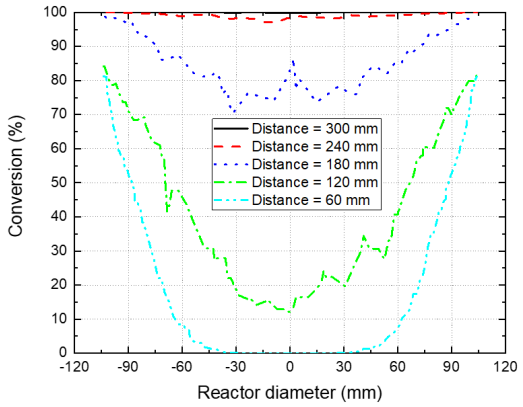

Fig. 13. Methane conversion rate by distance in reactor (Full-cavity)

후 나머지 구간의 촉매온도도 1,000℃이상으로 유지되고 거리 240 mm에서 대부분의 메탄이 전환된다. 최종적으로 출구에서의 메탄 전환율은 99.99% 이다.

5. 결 론

본 논문에서는 촉매를 이용하는 간접가열 방식의 메탄 분해 태양열 반응기 개발을 위해 광학특성, 열전달, 화학반응에 대한 성능을 캐비티 형상에 따라 수치적으로 계산하였다.

캐비티 형상은 Full-cavity, Semi-cavity로 나뉘며 동일한 공급열원 및 외기조건에서 두 모델에 대한 열손실 및 메탄 전환률을 비교하였다.

결과적으로 5 Nm^3/h의 메탄이 반응기로 공급될 때, Full-cavity 및 Semi-cavity에서의 복사 및 대류에 의한 손실은 각각 15.29 kW, 17.48 kW이며 메탄 전환율은 각각 99.99%, 66.5% 이다. Full-cavity 모델이 Semi-cavity 모델보다 고온 환경임에도 열손실이 12.5% 감소하였고 반응기 내부 온도 1,000℃ 이상인 영역이 기존 대비 약 88% 확대됨으로 인해 메탄 전환율이 33.5% 증가하였다.

따라서 대류와 복사손실 감소를 위한 캐비티 형상 설계가 반응기 성능 향상에 미치는 영향이 큼을 알 수 있었으며 향후 개구부 최적화, 캐비티 형상 최적화 등을 통하여 좀 더 나은 결과를 얻을 거라 기대된다. 또한 광학계산 결과로부터 경계조건을 찾고 이를 반응계산에 활용하는 수치적 연구가 가능함에 따라 다양한 조건에 대한 선제적 연구를 통해 실험적 연구 단계로 진행할 때 유용하게 활용할 수 있을 것으로 판단한다.

실험적으로 Semi-cavity 내의 위치한 실제 반응기의 0.3 Nm^3/h의 메탄을 공급했을 때 전환율은 97.6%이다. 이는 유량이 수치 계산시 적용된 유량 5 Nm^3/h의 6%에 불과하기 때문에 열손실을 제외하고도 메탄 분해를 위한 열량이 반응기에 충분히 공급됐기 때문이라 판단된다. 향후 해석결과를 기반으로 캐비티 형상을 보완하고 유량을 단계적으로 증가시키며 실험을 수행할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 환경부 '글로벌탑 환경기술개발사업'의 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호: 2017002410010).

References

[1] Abbas, H.F., and Daud, W.W., 2010, "Hydrogen production by methane decomposition: a review", Int. J. Hydrog. Energy, **35**(3), 1160-1190.

[2] Ngoh, S.K., and Njomo, D., 2012, "An overview of hydrogen gas production from solar energy", Renew. Sustain. Energy Rev., **16**(9), 6782-6792.

[3] Villafán-Vidales, H.I., Arancibia-Bulnes, C.A., Riveros-Rosas, D., Romero-Paredes, H., and Estrada, C.A., 2017, "An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities", Renew. Sustain. Energy Rev., **75**, 894-908.

[4] Kim, J.K., Lee, D.M., Pack, C.K., Yim, E.S., Jung, C.S., Kim, K.D., and Oh, Y.S., 2011, "Study on potential feasibility of biomethane as a transport fuel in Korea", New, Renew. Energy., **7**(3), 17-28.

[5] Abanades, S., and Flamant, G., 2006, "Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor", Solar Energy, **80**(10), 1321-1332.

[6] Abanades, S., and Flamant, G., 2007, "Experimental

study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking", Int. J. Hydrog. Energy, **32**(10-11), 1508-1515.

[7] Maag, G., Zanganeh, G., and Steinfeld, A., 2009, "Solar thermal cracking of methane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon", Int. J. Hydrog. Energy, **34**(18), 7676-7685.

[8] Hirsch, D., and Steinfeld, A., 2004, "Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor", Int. J. Hydrog. Energy, **29**(1), 47-55.

[9] Ozalp, N., and JayaKrishna, D., 2010, "CFD analysis on the influence of helical carving in a vortex flow solar reactor", Int. J. Hydrog. Energy, **35**(12), 6248-6260.

[10] Yeheskel, J., and Epstein, M., 2011, "Thermolysis of methane in a solar reactor for mass-production of hydrogen and carbon nano-materials", Carbon, **49**(14), 4695-4703.

[11] Rodat, S., Abanades, S., Coulié, J., and Flamant, G., 2009, "Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor", Chem. Eng. J., **146**(1), 120-127.

[12] Rodat, S., Abanades, S., Sans, J. L., and Flamant, G., 2009, "Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype", Solar Energy, **83**(9), 1599-1610.

[13] Rodat, S., Abanades, S., Sans, J. L., and Flamant, G., 2010, "A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting", Int. J. Hydrog. Energy, 35(15), 7748-7758.

[14] Valdés-Parada, F.J., Romero-Paredes, H., and Espinosa-Paredes, G., 2011, "Numerical simulation of a tubular solar reactor for methane cracking", Int. J. Hydrog. Energy, **36**(5), 3354-3363.

[15] Muradov, N., 2000, "Thermocatalytic CO2-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels", Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890.

[16] Muradov, N., Smith, F., and Ali, T., 2005, "Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction", Catalysis Today., **102**, 225-233.

[17] Suelves, I., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., and Moliner, R., 2008, "Carbonaceous materials as catalysts for decomposition of methane", Chem. Eng. J., **140**(1-3), 432-438.

[18] Ashik, U.P.M., Daud, W.W., and Hayashi, J.I., 2017, "A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield", Renew. Sustain. Energy Rev., **76**, 743-767.

[19] Abanades, S., Kimura, H., and Otsuka, H., 2015, "Kinetic investigation of carbon-catalyzed methane decomposition in a thermogravimetric solar reactor", Int. J. Hydrog. Energy, **40**(34), 10744-10755.

[20] Lee, H., Chai, K., Kim, J., Lee, S., Yoon, H., Yu, C., and Kang, Y., 2014, "Optical performance evaluation of a solar furnace by measuring the highly concentrated solar flux", Energy, **66**, 63-69.

[21] Allen, C.W., 1973, "Astrophysical Quantities", 3rd ed., Athlone Press, London, pp. 169-171.