2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

원자력 수소 생산을 위한 Methane-Methanol-Methanal Cycle 평가

Evaluation of the Methane-Methanol-Methanal Cycle for Nuclear Hydrogen Production

신영준, 정흥석, 장종화
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

고온기체냉각로(HTGR)에서 생산되는 열 에너지 특성을 이용하여 수소를 생산한다는 기본 가정 하에 지속 가능(Sustainable)한 후보 대안 공정들을 몇 가지 선정한 바 있으며 Methane-Methanol-Methanal(3M) 공정이 그 중 하나이다. 본 연구에서는 3M 공정을 구성하고 있는 화학 반응식들에 대한 열역학 관점에서의 가능성을 검토하고 실험적으로 평가하였다. 4단계로 구성된 화학 반응식 중 Methanal의 메탄 전환 반응은 메탄올 형성 경쟁 반응을 동반할 것이고 725 ℃ 이상의 반응 온도를 유지하였을 때 경쟁 우위를 지킬 것이라는 열역학 해석 결과를 얻었으며 이에 대한 실험적 검증을 상온에서 일부 확인하였다.

Abstract

Based on the hydrogen production by using the thermal energy of a high temperature gas-cooled reactor, applicable alternatives have been selected and proposed. One of the alternatives is the methane-methanol-methanal(3M) cycle. The realization probability of the 3M cycle has been analyzed in chemical reaction thermodynamic aspects and evaluated experimentally in this study. As a result, it was expected the methane formation from methanal in the 3M cycle would be accompanied with a methanol formation as competitive reaction, and such competitive reaction should be overcome by maintaining high reaction temperature(> 725 ℃). The experimental verification has been also conducted partially at room temperature.

1. 서론

수소 생산 및 활용에 대한 관심은 1973년 석유파동이래 1998년 3월 16일부터 1999년 3월 15일에 걸쳐 교토 의정서에 대한 유엔 본부에서의 세계 여러 나라들의 가입 서명으로 더욱 고조되었고, 수소 그 자체는 선진 각 국과 개발도상국들의 이에 대한 구체적 정책 및 이행 계획이 모습을 드러내면서 수송 및 산업에서 지금까지 의존하여 온 석유 및 화석연료의 중/장기적 대체 에너지로서 자리 바꿈을 시도하고 있다.

수소 생산 체계를 여러 형태로 분류할 수 있겠으나 지금까지 발표된 논문과 특허 자료를 기준으로 분류하면 다음과 같이 분류할 수 있다. 즉 원료 물질 관점에서는 탄화수소로부터의 수소생산과 물로부터의 수소 생산이 있겠고 생성 반응 관점에서는 열화학적, 전기화학적, 생화학적, 광화학적 또는 이들의 조합에 의한 하이브리드 수소 생산이 있겠다.

탄화수소 특히 메탄으로부터의 수소 생산은 생산 수율 측면에서 가장 매력적이나 이산화 탄소의 근원을 내부적으로 갖는다는 것이 단점으로 부각되고, 물로부터의 수소 생산은 이상적인 청정 에너지 생산이라는 장점이 있는 반면 생산 수율이 전자에 비하여 떨어질 염려가 있을 뿐만 아니라 기술의 성숙도가 아직 미진하다는 단점이 있다.

수소 생산의 역사적인 관점에서 볼 때, 가성소다 제조를 위한 소금물의 전기분해 법인 아말감 공정에서의 부산물로 얻어지는 수소가 오랜 역사를 갖는 성숙 기술이라 할 수 있겠으나 경제성은 없는 것이 일반적 시각이다.

또한 생화학적 및 광화학적 방법에 의한 수소 생산은 에너지 소비 원가를 최소화 할 수 있는 미래 지향적 기술로서 현재로서는 극히 초보적 연구 개발 단계에 있는 것으로 판단한다.

물로부터의 청정 에너지, 수소의 생산 기술로 가장 이상적 기술이라 할 수 있는 열화학적 방법은 몇 단계의 화학반응 폐쇄 주기 구성에 의해 물의 분해로부터 수소와 산소를 생산하는 체계로 되어 있지만 현재까지 엔지니어링 연구 단계에 머무르고 있는 실정이다.

탄화수소를 원료물질로 하거나 물을 원료물질로 하거나 간에 앞에서 언급한 모든 수소 생산 기술들을 열역학 제2법칙 관점에서 살펴볼 때, 정도 차이는 있겠으나 일반적으로 대량의 고온 에너지 또는 전기 에너지를 요구하며 이의 완화를 위해서는 또 다른 형태의 화학반응 촉매가 수요되거나 아니면 Enzyme 및 Bacteria의 기능에 의존해야 한다.

1988년 조사 자료[1]에 의하면 메탄의 수증기 개질(Steam reforming)과 열분해(Thermal cracking)에 의해 생산하는 수소량이 총 공급량의 48%에 달하며 납사 개질과 중유의 부분 산화법에 의하여 생산하는 수소량이 총 공급량의 30%, 석탄의 기화법이나 부분 산화법에 의하여 생산하는 수소량이 총 공급량의 18%, 그리고 나머지 4%가 전기 분해법에 의해 생산하는 수소량이다.

고온 기체 냉각로(HTGR)에서 생산되는 열 에너지 특성을 이용하여 수소를 생산[2]한다는 기본 가정하에 그 장점을 극대화 할 수 있는 적용 기술 범위를 선정했을 때, 탄화수소 물질이나 물을 원료 물질로 하는 열화학적 방법과 하이브리드 방법으로 집약된다.

따라서 본 연구에서는 집약된 적용 가능한 HTGR 연계 수소생산 방법들 중 3M 공정을 대상으로 단위 화학반응들에 대한 열역학적 해석을 통하여 기술의 난이도를 예측하고 실험적 검증이 필요한 부분을 도출하여 접근 방법이 비교적 용이한 범위에 한해 실험적 검증을 예비 성격으로 수행하였다.

2. 열역학적 해석

적용된 열역학 해석은 각 반응물 및 생성물들의 상전이 온도 및 잠열을 기초 입력 자료로 하고 정압 열용량 식을 온도의 함수로 정의한 경험식을 이용하여 Kirchoff's Law를 적용하여 고온가스냉각로가 제공할 수 있는 온도 범위인 298 K로부터 1,298 K의 반응 온도 영역에서 표준 반응 엔탈피(△H)를 계산하고 다시 Gibbs 식을 이용하여 표준 반응 깁스 자유 에너지(△G)를 계산한 후 반응 평형값(K)을 예측함으로써 각 화학 반응식들이 갖는 반응의 용이성과 난제를 파악하였다.

CO/CO_2-free 폐쇄 주기을 형성하는 3M 공정의 기본 화학 반응식은 다음 4단계로 구성된다.

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \quad (2)$$

$$CH_3OH = CH_2O + H_2 \quad (3)$$

$$CH_2O + H_2 = CH_4 + 1/2O_2 \quad (4)$$

본 공정의 특징은 부식성 물질인 황산과 같은 무기산 용액을 사용하지 않고 모두 탄소 화합물과 물만으로 구성된 닫힌 계의 화학 반응식들을 이용한다는 것이 장점이라고 일찍이 독일의 RWTH Aachen 연구진과 KFA Julich 연구진들이 공동으로 소개한 바 있으나 실제 이에 대한 실험이 어느 정도였는지는 밝혀진 바

없다.

반응식 (1), (2), (3), (4)에 대한 표준 반응 Gibbs 자유 에너지와 엔탈피를 살펴보았을 때, Fig. 1 및 2와 같은 결과를 나타냈다.

Fig. 1의 계산 결과를 바탕으로 각 단계별 화학 반응식을 고찰하면, 메탄의 수증기 개질 반응인 (1)식은 이미 잘 알려진 바대로 반응 온도가 높을 수록 높은 반응도를 기대할 수 있는 반면 일산화 탄소의 수소화 반응에 의한 메탄올 전환 반응식 (2)는 저온에서의 반응이 바람직할 것으로 기대되지만 그 반응 속도와 전환율에 있어서 실용화의 관점에서 볼 때, 회의적인 결과의 개연성도 없지 않아 있기 때문에 신중한 관찰이 요구된다 하겠다. 다행스러운 것은 반응식 (1)과 (2)에 관한 연구들은 많은 과학/기술자들의 노력으로 현재 경제성을 지니는 성숙 기술 단계에 있거나 그 턱밑에 있을 정도의 수준까지 도달한 상태라는 것이며 효율 증대를 위하여 많은 과학자들에 의하여 지속적인 신규 촉매 개발이 경쟁적으로 소개되고 있다는 것이다. 반응식 (3)의 메탄올 분해 반응은 거의 문제가 없을 것으로 여겨지지만 부반응에 의한 기타 물질들의 생성에 기인하는 반응 선택도 상의 문제가 염려된다.

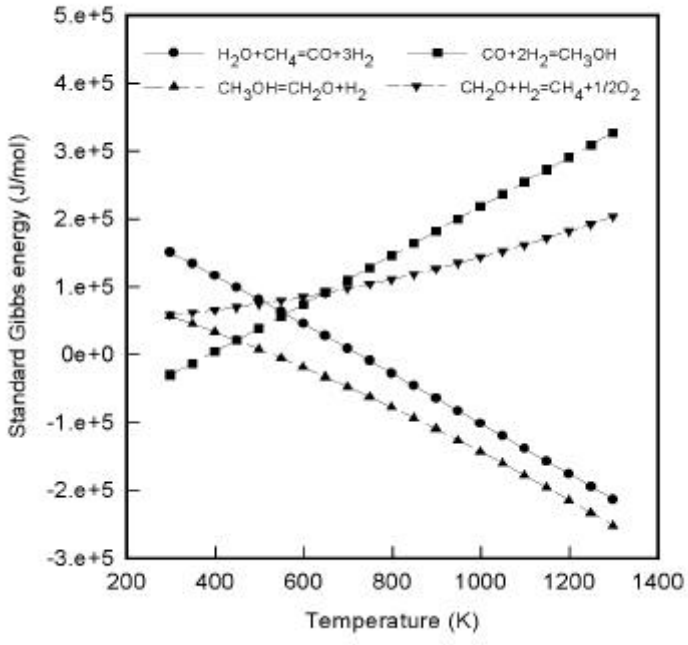

Fig. 1. Standard Gibbs energies in the methane-methanol-methanal cycle.

이와는 달리 Gibbs 자유 에너지의 값을 기준으로 하였을 때, 3M 공정에 있어서 가장 큰 난맥상은 반응식 (4)에 있을 것으로 여겨졌다. 특히 본 반응식은 반응 온도만의 조절에 의한 음의 Gibbs 자유 에너지 값 도모는 대단히 어려울 것으로 판단되었으며 이러한 이유로 정 반응의 촉진을 위해서는 전기 화학적 또는 광 화학적 방법이 요구될 뿐만 아니라 반응 속도론적 관점에서의 실용성 여부가 관심의 대상이 된다.

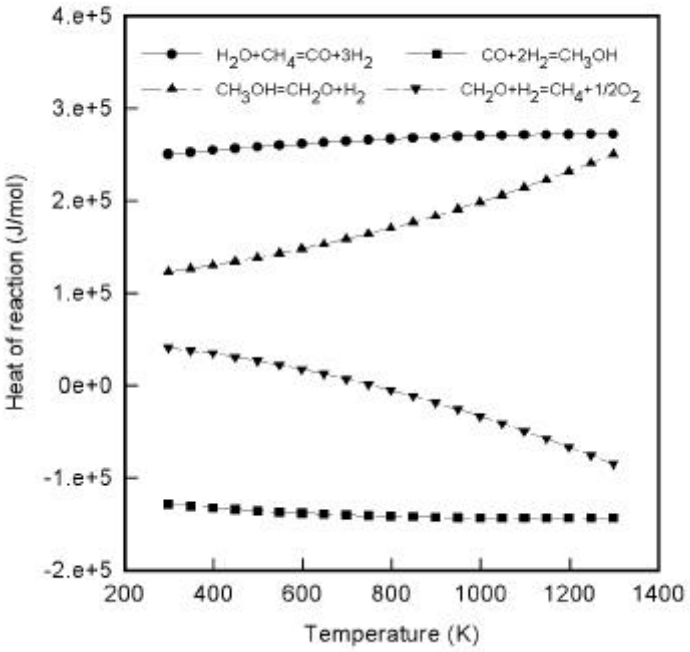

Fig. 2. Heats of reactions in the methane-methanol-methanal cycle.

3. 포름알데하이드의 상온 전기환원 실험

3M 공정을 구성하고 있는 4단계의 화학 반응식 중 이론적 해석 결과에서 나타난 기술의 난맥상인 포름알데히드의 메탄 전환 단계, 반응식 (4)에 대한 실험적 검증을 전기환원 방법을 이용하여 Fig. 3의 장치에서 다음의 조건으로 시행하였다.

- 양극; Nilaco Co. 제조 99.99% Indium plate(10 mm x 10 mm x 1 mm)
- 음극; 99.9% Pt wire(Φ 1 mm x L 10 mm)
- 기준전극; SCE

- **초기 양극실 용액 조성**
  1) 1 M HCHO - 1 M KCl - pH 9
  2) 5 M HCHO - 1 M KCl - pH 9
- **적용 전압**; -3.0 V vs. SCE
- **운전 모드**; Cyclic voltammogram **획득 후 정전압 운전**
- **분석 항목**; HCHO, CH_3OH, CH_4, CO, CO_2
  ((주)**도남인스트루먼트 제작** GC DS6200, **사용컬럼** Carbon 1000+Propak T)

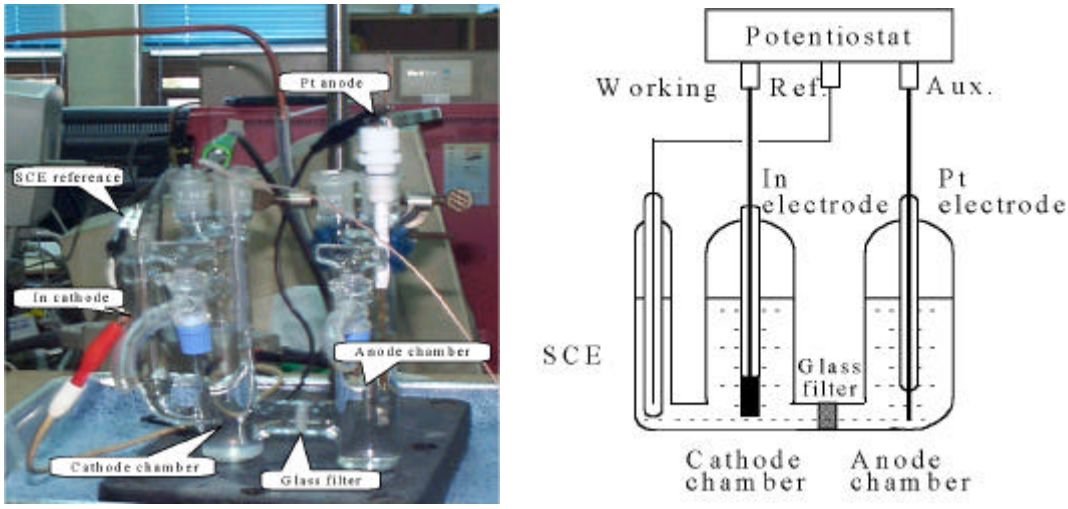

Fig. 3. Electrolysis system of formaldehyde at room temperature.

4. 실험결과 및 고찰

포름알데히드의 전기 환원 방법에 의한 메탄의 생성 가능성 여부를 확인하기 위하여, 우선 접근하기 쉬운 상온 전기화학 실험을 수행하였다.

첫번째 확인 작업으로 Cyclic Voltammogram**을 측정하여 포름알데히드의 환원 전위를 관찰하고 그 전위에서의 정전압 운전 방식을 채택하여 장시간의 운전 후 메탄의 생성 여부를 확인하였다.**

4.1. Cyclic Voltammogram 측정

두 종의 화학시스템 1M HCHO/1M KCl/pH 9, 5M HCHO/1M KCl/pH 9**을 이용하고 인듐 양극과 백금 음극을 사용한 전기 분해 장치에서** 8**회에 걸친** Cyclic Voltammogram**을 측정하였다.**

1) CV-1 ; **역 전위 범위** -0.6V -1.5V vs. SCE
2) CV-2 ; **역 전위 범위** -0.6V -1.5V vs. SCE(1**번의 재현성 확인 실험**)

3) CV-3 ; **역 전위 범위** -0.6V -2.0V vs. SCE
4) CV-4 ; **역 전위 범위** -0.6V -2.2V vs. SCE
5) CV-5 ; **역 전위 범위** -0.6V -2.5V vs. SCE
6) CV-3-1 ; **역 전위 범위** -0.6V -2.0V vs. SCE(3**번의 재현성 실험**)
7) CV-3-2 ; **역 전위 범위** -0.6V -2.0V vs. SCE
(4000**초 운전 후, 인디움양극 표면** Image**관찰 후 재현성 재실시**)
8) CV-6 ; **역 전위 범위** -0.6V -3.0V vs. SCE
(**새로운 환원** peak **생성 여부 관찰용**)

Fig. 4**는** 6)**번** Cyclic Voltammogram**의 측정 결과를 보여 주는 것으로** -1.0V**에서 인디움 전극의 산화/환원** peak**가 보였고** -1.4V**에서 용액의 전기분해 반응** peak**를 발견하였다. 적용 전압** -3.0V**까지 확장시켜 관찰한 결과 새로운 환원** peak**는 나타나지 않았다**.

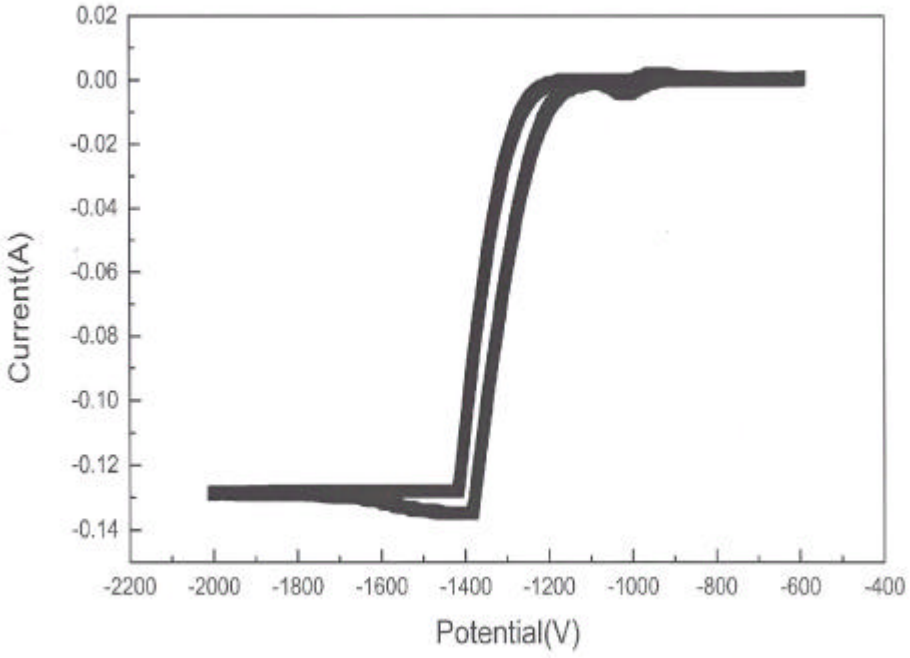

Fig. 4. Cyclic voltammogram of an indium electrode in the 1M HCHO-1M KCl and pH 9 chemical system.

4.2. **정전압 운전 모드에 의한 포름알데히드 용액 환원 실험**

Cyclic Voltammogram**의 측정에서 발견된 용액의 전기분해 전압** -1.4V**를 적용 정전압으로 하여 약** 4,000**초에 걸친 전기 환원 실험을 몇 차례 시행한 결과 전류**

의 변화는 - 140 mA와 - 120 mA사이를 나타냈고 실험 종료 후 양극실과 음극실에서의 용액과 기체를 채취하여 분석한 결과 각각 다음과 같은 결과를 보였다.

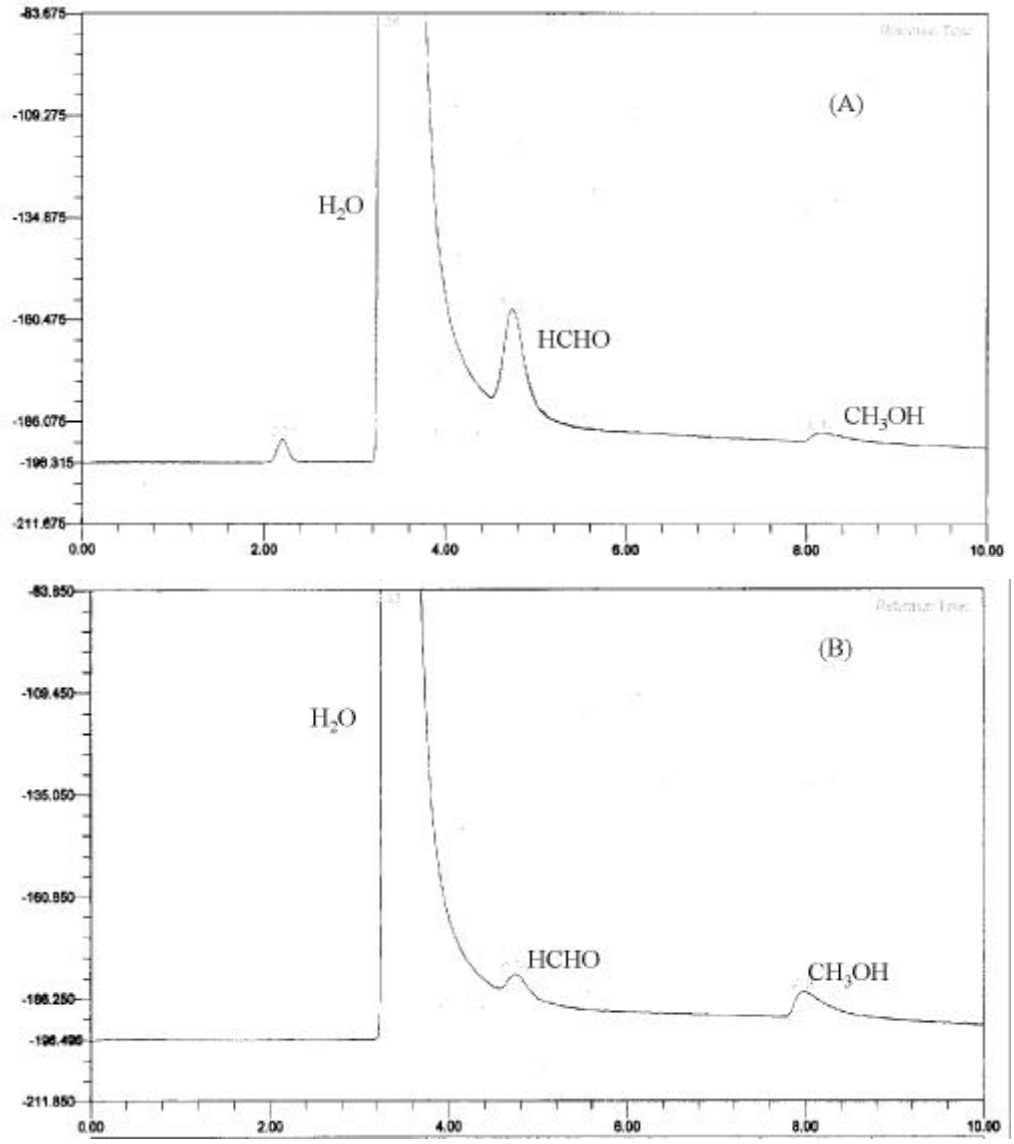

Fig. 5. GC spectrum of electrolyte solution in a cathodic chamber, (A); before electrolysis, (B); after electrolysis.

양극실의 액체 조성을 분석한 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 초기 농도 대비 포름알데히드의 농도는 현격히 떨어지고 상대적으로 메탄올이 생성된 반면 메탄은 발견되지 않았다.

이러한 분석 결과로부터 양극실에서의 포름알데히드 전기 환원 반응은 포름알데히드의 수소와의 반응에 의한 메탄 생성(반응식 4)보다는 메탄올 생성(반응식 5)으로 그 반응 경로가 이룩되고 있음을 유추케 한다.

$$CH_2O + H_2 = CH_4 + 1/2O_2 \quad (4)$$

$$CH_2O + H_2 = CH_3OH \quad (5)$$

본 현상을 바탕으로 반응식 (4)와 (5)에 대한 Gibbs 자유 에너지를 다시 계산하여 경쟁 반응 관계를 조사한 결과, Fig. 6과 같은 결과를 보였으며 이로부터 상온에서의 포름알데히드 전기 환원으로부터 메탄을 생성시킨다는 것은 극히 어려우며 그 반응 온도를 적어도 725 ℃ 이상으로 하였을 때 경쟁 우위를 달성할 것으로 예측되나 여전히 메탄의 생성 반응 수율에 대해서는 불확실성이 많다.

양극실에서의 기체 채취 및 성분 분석은 전기분해 실험 전 과정을 통하여 너무나 미량의 기체가 발생된 관계로 성공하지 못하였다.

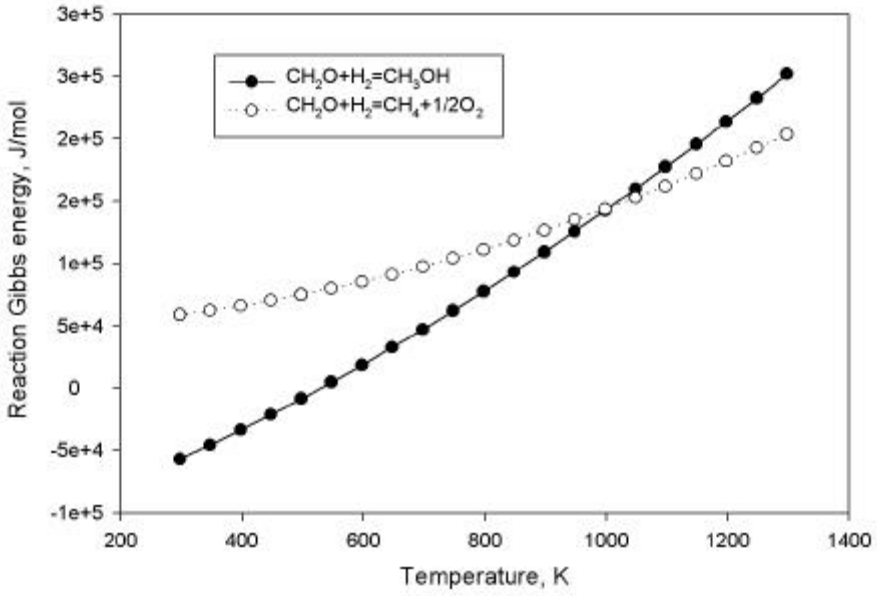

Fig. 6. Gibbs free energy as a function of temperature in the parallel chemical reactions of hydrogen and formaldehyde.

한편 음극실에서의 전기 화학 반응은 포름알데히드의 산화 반응이 일어난 것으로 추정되며 이를 확인하기 위하여 음극실에서 발생된 기체를 채취하여 성분을

분석한 결과, Fig. 7에서 보는 바와 같이 포름알데히드의 산화물인 일산화 탄소와 이산화 탄소의 GC peak가 각각 발견되었다.

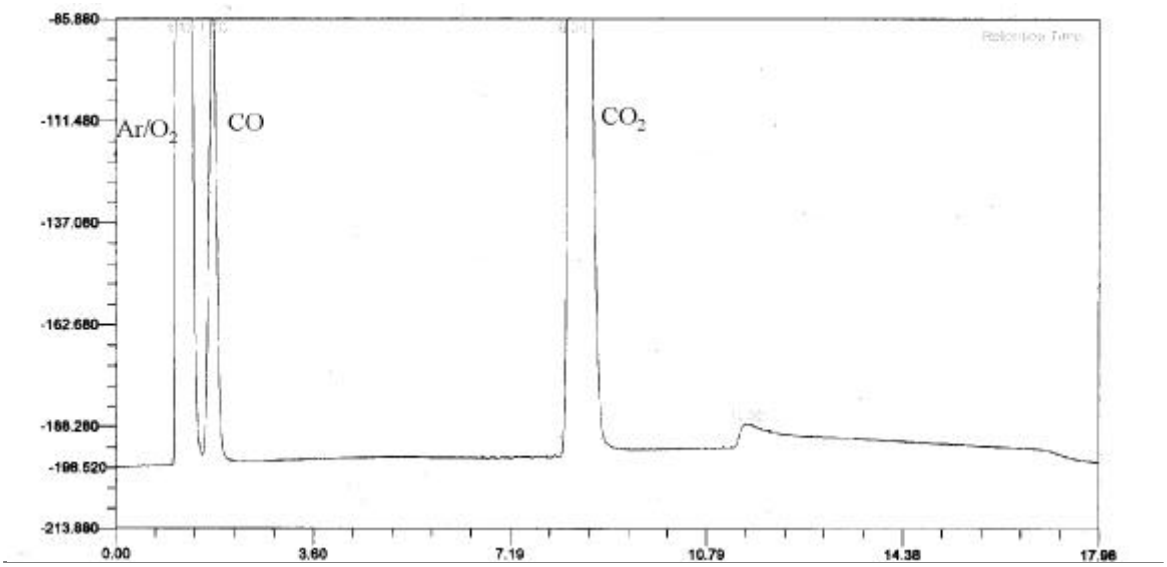

Fig. 7. GC spectrum of the gas phase sampled from an anodic chamber.

5. 결론 및 건의 사항

- 3M 공정에 대한 열역학 해석 결과, 4단계로 구성된 화학 반응식 중 마지막 단계에 해당되는 전기화학 반응에 의한 Methanal(Formaldehyde)의 메탄 전환 반응이 본 기술의 성패를 좌우할 것으로 판단되었으며.

- 이러한 판단을 기초로 우선 접근하기 쉬운 상온 전기화학 반응에 대한 실험적 검증을 시행한 결과, 상온 전기화학 반응에서는 메탄의 생성 대신 메탄올의 생성이 발견되었고,

- 두 경쟁 반응에 대한 열역학 해석을 재 시행한 결과, 메탄올의 생성반응보다 메탄의 생성이 우위에 있을 수 있는 전기화학 반응 온도 조건(725 ℃ 이상)을 발견하였다.

<참고문헌>

[1] IAEA, "Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power", IAEA-TECDOC-1085, 2001.

[2] 장종화, 류건중, 박창규, “원자력을 이용한 수소제조 기술현황”, KAERI/AR-600/2001, 2001.