

메탄 수증기 개질반응기에서 연소, 열전달 및 개질반응 특성 연구

서용석[†] · 서동주 · 서유탉 · 윤왕래

Numerical Investigation on Combustion, Heat Transfer and Reforming Reaction for Methane Steam Reformer

Yong-Seog Seo^{*}, Dong-Joo Seo, Yu-Taek Seo and Wang-Lai Yoon

ABSTRACT

The aim of this study is to numerically investigate a compact reformer system currently under development and to design a better reforming system with more efficient heat transfer and reforming reactions. Numerical models were established separately for both the combustion part and the reforming reaction part. A comparison between the calculation results and experimental data showed that the concentration of the reformat at the exit of the reforming system was in good agreement with the measured data, but for the temperature at the exit little difference between them was found. After checking the validity of the numerical models, the heat transfer between the combustion gas and reforming catalysts was estimated and the behavior of the catalyst bed was investigated as a function of the operation parameters.

Key Words : Reformer system, Numerical simulation, Methane steam reforming, Heat transfer, Combustion

기 호 설 명

α gas absorption coefficient [1/m]	R universal gas constant [8.314 J/mol-K]
D_p Diameter of catalyst particle [m]	R_i gas reaction rate of species i , [mol/m ³ -s]
E total energy [J]	s radiation ray direction [-]
h_i enthalpy of species i [J/kg]	W_i molecular weight of species i [kg]
I radiation intensity [W/m ²]	Y_i mole fraction of species i [-]
J_i diffusion flux of species i [kg/m ² -s]	ε dissipation rate of turbulent kinetic energy
k thermal conductivity [w/m-K]	ϕ porosity [-]
k_{eff} effective thermal conductivity [w/m-K]	η_i effectiveness of species i [-]
k_f thermal conductivity of fluid [w/m-K]	κ turbulent kinetic energy
k_s thermal conductivity of solid [w/m-K]	ν' stoichiometric coefficient for reactant [-]
k_1, k_2, k_3 reaction rate constants [see Table 1]	ν'' stoichiometric coefficient for product [-]
K_i constants [see Table 1]	σ Stefan-Boltzmann constant [5.672 x 10 ⁻⁸ W/m ² -K ⁴]
m_i mass fraction of species i [-]	τ stress tensor [-]
m_p mass fraction of product species p [-]	
m_R mass fraction of reactant species R [-]	

1. 서 론

연료전지 기술은 수소경제사회를 실현하는 데

있어서 핵심기술이 되고 있다. 수소를 연료로 하는 연료전지는 여러 가지 타입이 개발되고 있다. 연료전지를 성공적으로 상업화하기 위해서는 수소연료를 안정적이며 저가로 공급하는 것이 필요하다. 수소제조를 위하여는 많은 기술들이 개발되고 있다. 수소제조를 위한 가장 좋은 방법은 태양에너지, 풍력 등과 같은 신재생에너지로부터 수소를 얻는 방법이다. 그러나 신재생에너지

[†] 한국에너지기술연구원, 수소 연료전지 연구부
E-mail: ysseo@kier.re.kr

이용한 수소제조기술은 아직 비싼 제조 가격으로 인하여 사용이 어려운 여건이다. 그래서 화석연료를 이용한 수소제조 기술이 수소생산을 위한 대안으로 간주되고 있다. 화석연료 중에서 천연가스로부터 수소제조는 가장 경제적인 수소제조 기술로 판단하고 있다. 천연가스의 주요성분은 메탄이며, 따라서 천연가스를 수소로 전환하기 위한 연구에서 천연가스는 통상적으로 순수 메탄으로 취급되고 있다.

메탄으로부터 수소를 제조하는 기술은 다음의 3가지 기술이 사용되고 있다. 첫째, 수증기 개질반응(steam methane reforming, SMR), 둘째, 부분 산화반응(partial oxidation, POX), 세 번째, 자열개질반응(autothermal reforming, ATR)이다. 수증기 개질반응(SMR)은 가장 오래되고 가장 많이 이용되고 있는 기술이다. 그러나, 운전시에 기동시간이 길어서 연료전지 자동차와 같이 빠른 기동을 필요로 하는 곳에는 적합지 못한 결점을 가지고 있다. SMR은 암모니아 생산공장, 석유화학공장에서 많이 사용되고 있다[1]. 이러한 공장에서 SMR은 대형 크기로 설치되며, 크기나 공간상 제한을 받지 않는다.

최근에 SMR은 연료전지를 위하여 개발되고 있으며, 이경우에는 크기, 이용 공간, 무게 등에 제약이 받게 된다[2,3]. 이러한 상황은 수증기 개질반응기의 새로운 특성을 요구하게 된다. 즉, 빠른 기동 특성과 소형이며, 신뢰성이 우수한 제품을 요구하고 있다. 예를 들어, 가정용 연료전지에 사용될 SMR은 용량이 1~10 Nm³/h의 소용량을 필요로 하고 있다.

SMR은 강한 흡열반응을 갖기 때문에 열원으로부터 개질 촉매에 효과적인 열전달 특성을 요구하고 있다. 우수한 개질 촉매 이외에도, 열전달에 있어서 고효율을 얻는 것이 필요하다. 일반적으로 열원으로는 가스버너가 이용되고 있다. 고온의 연소가스는 촉매층 주위를 흘러서 촉매층에서 필요한 열을 공급하게 된다. 촉매층 주위를 통과한 연소가스는 아직 잉여의 열을 가지고 있으며, 이것은 효과적으로 회수되어야 한다. 대부분의 경우, 연소가스에 남아 있는 잉여의 열은 열교환을 통하여 회수되고 있다.

고성능의 SMR을 개발하기 위해서는 열원으로부터 개질 촉매층으로 효과적으로 열을 전달하는 것이 매우 중요하다. 이와 함께 개질 촉매층과의 열전달 후에 연소가스에 남아있는 열을 효과적으로 회수하는 것이 필요하다. 수치해석은 새로운 SMR을 개발하는 데 효과적일 수 있다. 수치해석으로 사용함으로써 설계 및 운전변수의 효과를 저렴하게 조사할 수 있으며, 이들 결과는 실험이나 설계 개선의 단서가 될 수 있다.

본연구의 목표는 20 Nm³/h 용량의 제조성능을

갖는 고효율 천연가스 개질반응기를 개발하는 것이다. 개질반응기는 70% 이상의 열효율과 90% 이상의 메탄 전환율을 목표로 하고 있다. 이를 위하여 원통형 타입의 SMR을 설계하였고, 이는 연소가스와 개질 촉매층과의 열전달을 개선하리라 기대하고 있다. 실험과 계산이 동시에 수행되고 있으며, 본 논문에서는 주로 계산결과를 기술할 것이다. 수치해석을 위하여, SMR에 적용할 수 있는 수치 모델을 정립하고, 계산결과를 실험 데이터와 비교하여 계산결과와 타당성을 점검하였다. 수치계산의 타당성을 점검한 후, 열전달과 메탄 전환율 등에 대한 분석을 수행하였다. 이러한 분석의 결과로서, 열효율과 메탄 전환율이 우수한 SMR 시스템의 설계자료를 제안하고자 한다.

2. 실험장치

SMR 시스템은 개질 반응기, 탈황기, 수증기 발생기, 열교환기, 가스버너 등으로 구성된다. 연료인 천연가스는 메탄이 90.2%로 주성분이고, 에탄, 프로판, 부탄, 그리고 소량의 황성분이 부취제로 들어있다. 황성분은 개질촉매의 성능을 저하시키므로, 개질촉매를 보호하기 위하여 사전에 제거되어야 한다. 이를 위하여 탈황흡착제를 사용하였다.

수증기 개질반응은 매우 강렬한 흡열반응이다. 따라서 이에 필요한 고온의 에너지는 가스버너를 통하여 공급된다. [그림1]은 본 실험에 사용한 SMR 시스템의 개념도와 사진을 보여주고 있다. 고온의 연소가스로부터 개질 촉매층에 열을 효과적으로 전달하기 위하여 좁은 유동 채널이 촉매층과 접하여 설치되고, 이 채널을 흐르는 연소가스가 필요한 열에너지를 촉매층에 공급한다. 천연가스와 스팀의 혼합기는 연소가스와 열교환되어 연소가스의 잉여열을 회수하도록 설계하였다.

3. 수치 계산

SMR 시스템의 수치해석을 위하여 시스템을 2개 부분으로 구분하였다. 하나는 열을 공급하는 가스버너 부분이고, 다른 하나는 개질반응 영역이다. 본 연구에서는 두 부분에 대하여 수치 모델을 세웠다. 다음은 각각의 수치 모델에 대하여 기술하고 있다.

3.1 연소 및 열전달 모델

여기서는 연소모델, 열전달 모델에 대해서 기

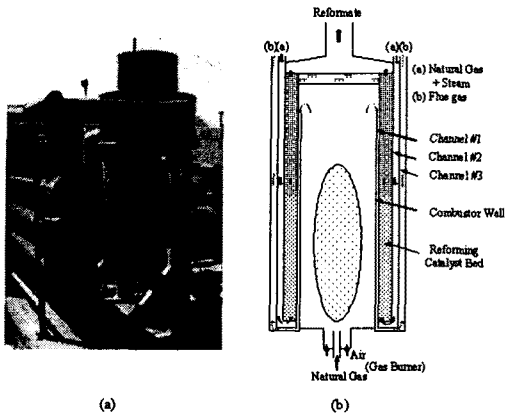


Figure 1. (a) photograph and (b) schematic of a steam methane reforming system using natural gas as the feedstock and heat source.

술한다, 계산영역은 리포밍 시스템이 원통형 구조인 것을 고려하여 축대칭으로 구성하였다. 지배방정식들을 다음과 같다.

Continuity equation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

Momentum equation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \vec{\tau} + \rho \vec{g}$$

Energy Equation

$$\nabla \cdot (\vec{u} (\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T + \sum h_i \vec{J}_i + (\vec{u} \cdot \vec{\tau}_{eff})) + \sum h_i R_i + \nabla \cdot \vec{q}_{rad}$$

Species equation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} m_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i$$

State equation

$$p = \rho RT \sum \frac{Y_i}{W_i}$$

위의 지배방정식에서, 난류는 RNG k-ε 모델을 사용하였다[4]. 가스버너의 연소는 finite-chemistry 모델(eddy-dissipation model, EDM)을 사용하였다 [5]. 이 모델은 다음의 두 식으로 계산하여 더 작은 값은 반응속도로 사용하게 된다.

$$R_i = \nu_i' W_i A \rho \frac{\varepsilon}{\kappa} \min \left(\frac{m_R}{\nu_i' W_R} \right)$$

$$R_i = \nu_i' W_i A B \rho \frac{\varepsilon}{\kappa} \sum \frac{m_P}{\sum \nu_i' W_i}$$

여기서 A와 B는 상수로서 각각 4.0, 0.5의 실험값이다.

가스화열은 1000°C 이상의 고온으로 복사전열의 영향이 크기 때문에 수치계산에 있어서 복사전열을 포함하여야 한다. 본 수치계산에서 복사전열을 계산하기 위하여는 discrete transfer radiation model(DTRM)[6,7]를 이용하였다. 또한 복사전열의 계산에 있어서 물성치의 선택이 중요하게 된다. 이것 중의 하나가 연소가스의 흡수계수이다. 연소가스의 흡수계수는 WSGGM 모델 [8,9]을 사용하여 계산하였다.

3.2 개질 반응 모델

개질 촉매층은 직경 5mm 이하의 구형 촉매로 채워져 있기 때문에 다공질로 취급하였다. 촉매층에서의 에너지 방정식을 계산하는 데 있어서, homogeneous 상태를 가정하였다. 즉, 촉매층과 주위 기체의 온도는 동일하다고 가정하였다. 지배방정식은 다음과 같다.

Continuity equation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

Momentum equation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \vec{\tau} - \frac{150}{D_p^2} \frac{(1-\phi)^2}{\phi^3} \mu \vec{u}$$

Energy Equation

$$\nabla \cdot (\vec{u} (\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T + \sum h_i \vec{J}_i + (\vec{u} \cdot \vec{\tau}_{eff})) + \sum h_i R_i$$

where $k_{eff} = \phi k_p + (1-\phi)k_s$

Species equation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} m_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + \eta_i R_i$$

State equation

$$p = \rho RT \sum \frac{Y_i}{W_i}$$

위에서 에너지방정식과 species 방정식에는 촉매층에서의 촉매반응에 대한 계산이 필요하다. 메탄 수증기 개질 반응은 다음 식으로 표현할 수 있다.



메탄 수증기 개질기 반응의 반응속도(kinetics)는 여러 사람에 의하여 제안되었다[10~12]. 본 연구에서는 Xu 등이 제안한 결과[10]를 사용하였

다. Xu 등이 제안한 반응속도 식은 다음과 같다.

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} (P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1}) / (DEN)^2$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2}) / (DEN)^2$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3}) / (DEN)^2$$

with the denominator

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

반응속도식을 계산하는 데 필요한 상수값들은 <표1>에 정리되어 있다. 촉매층에서의 개질반응을 계산하는 데 있어서, effectiveness factor(η)의 계산이 필요하다. 본 연구에서는 homogeneous 모델을 사용하였기 때문에 이 값을 직접 구할 수 없는 여건이어서, 다른 연구자들이 제안한 값을 사용하였으며[13,14], 특별히 0.05를 사용하였다.

Table 1. Parameters for the kinetic model for methane steam reforming.

Reaction rate constants for Arrhenius expression: $k_i = A_i \exp(-\frac{E_i}{RT})$

	Pre-exponential Factor (A_i) (dimension of k)	Activation energy (E_i) [kJ/mol]
k_1 [(kmol bar ^{0.5})/(kgcat h)]	4.225×10^{15}	240.1
k_2 [(kmol)/(bar kgcat h)]	1.955×10^6	67.13
k_3 [(kmol bar ^{0.5})/(kgcat h)]	1.020×10^{15}	243.9

Constants for Van't Hoff equation: $K_i = B_i \exp(-\frac{\Delta H_i}{RT})$

	Pre-exponential factor (B_i) (dimension of K)	Enthalpy change of adsorption (ΔH_i) [kJ/mol]
K_{CO} [bar ⁻¹]	8.23×10^{-5}	-70.61
K_{H_2} [bar ⁻¹]	6.12×10^{-9}	-82.90
K_{CH_4} [bar ⁻¹]	6.65×10^{-4}	-38.28
K_{H_2O} [-]	1.77×10^5	88.68

연소와 개질반응에 대한 수립된 지배방정식을 푸는 데 상용프로그램인 FLUENT[15]를 사용하였다. 연소와 개질반응은 상호 연결되어 있으며, 이들의 지배방정식은 동시에 계산하였다.

4. 결과 및 토의

먼저, 연소가스로부터 촉매층으로의 열전달과 촉매층에서의 개질반응에 대하여 조사하였다. 계산을 위한 입력값은 실험조건과 같게 하였다. [그림2]는 연소실과 촉매층 내에서의 온도분포를 보여주고 있다. 연소실 내에서 최고온도는 연소

실 중심 보다는 벽면 쪽에서 나타난다. 이것은 연료가스와 공기에 선회가 포함되어있기 때문이다. 이러한 분석은 개질반응기를 소형화하기 위하여 연소실을 과도하게 작게 만들면 화염이 연소실벽에 부딪쳐 연소실 벽이 고온으로 인한 소손이 발생할 가능성이 있게 되는 것을 암시한다. 따라서 연소실의 크기는 주의를 가지고 적절한 크기로 선정되어야 한다.

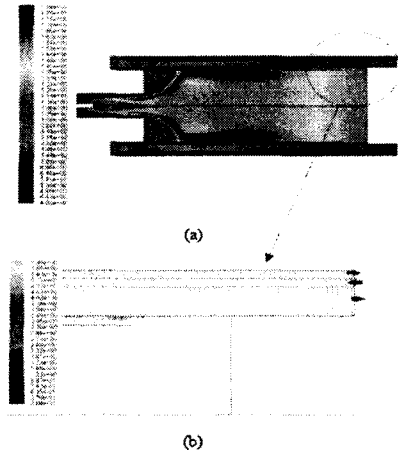


Figure 2. (a) Temperature distribution and (b) velocity vector in the combustion chamber and the catalyst bed.

고온의 연소가스는 [그림1]의 채널#1를 따라서 흐르고, 이때 개질반응에 필요한 거의 모든 열을 촉매층에 공급한다. 촉매층에 열을 공급한 후, 연소가스는 채널#3를 통하여 외부로 방출된다. 이 과정에서 연소가스는 잉여의 열을 메탄과 수증기의 혼합기가 들어오는 채널#2에 공급하게 된다. 이렇게 하여, 연소가스의 열은 최대한으로 회수되도록 하며, 이를 통하여 SMR 시스템이 고효율이 되도록 하였다.

[그림3]은 각 유동 채널에서의 온도 분포를 계산한 값이다. 고온의 연소가스가 흐르는 채널#1의 온도는 750°C에서 600°C로 떨어지게 되는 데, 이것은 촉매층의 개질반응에 필요한 열을 제공하기 때문이다. 채널#1에 접하고 있는 촉매층의 온도는 500°C에서 약 600°C로 증가한다. 특히 촉매층 입구부분에서의 온도가 급격히 하락하며, 이것은 이 부분에서 흡열반응인 개질반응이 급격히 일어나는 것을 의미한다. 만약 열전달 속도가 충분히 크다면 촉매층의 온도는 더 작게 떨어질 것이며, 개질반응 속도는 더욱 증가할 것이다. 촉매층 출구 근방에서 온도는 최대값에 도달하고 있어서 약간 감소하는 패턴을 보인다. 이처럼 온도가 약간 감소하는 것은 이지역에서는 연소가스

로부터 촉매층에 열전달은 없는 반면에, 촉매층으로부터 채널#2로 열전달이 일어나기 때문이다.

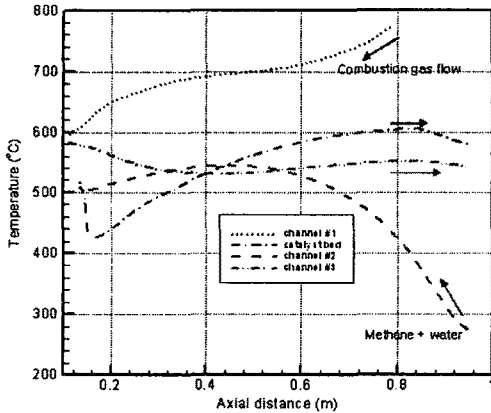


Figure 3. Temperature distribution along each channel of the reforming system.

개질원료(메탄+증기)가 공급되는 채널#2에서의 온도는 공급온도인 276°C에서 500°C로 급격히 증가한다. 채널#2에서의 이같은 온도증가는 채널#3과 촉매층으로부터의 전열에 의한 것이다. 한편, 채널#3의 온도는 580°C에서 550°C로 약간 감소한다.

각각의 채널에서의 온도값을 비교함으로써, 각 채널간의 열의 이동방향을 판단할 수 있다. 촉방향 0.45m를 기준으로 채널간의 열유동 패턴은 급격하게 변동하는 것을 볼 수 있다. 0.45m의 앞부분에서는 열은 채널#3에서 채널#2로 흐르고, 이어서 채널#2에서 촉매층으로 흐른다. 반면에 0.45m의 뒷 부분에서는 촉매층과 채널#3에서 모두 채널#2로 흐르는 것으로 나타났다.

[그림4]는 촉매층 양쪽 벽면에서의 열유속(heat flux)을 보여주고 있다. 그림에서 양(+)의 값은 열이 촉매층 내로 흐르는 것을 의미하고 부(-)의 값은 반대로 촉매층에서 주위의 채널로 열이 빠져나가는 것을 의미한다. 채널#1에 접한 촉매층 벽에서의 열유속은 최대 37kW/m²의 값을 보이고, 채널#2에 접한 촉매층 벽에서의 열유속은 -12.0~8.0kW/m²의 값을 보인다. 채널#2에 접한 벽에서는 열유속의 방향이 도중에 바뀌는 것을 보여준다. 벽의 상류쪽에서는 열이 촉매층내로 흐르는 것으로 나타나고, 하류쪽에서는 반대로 촉매층에서 주위의 채널로 열이 빠져나가는 것으로 나타났다.

양쪽 벽으로부터 촉매층으로 전달된 총열량은 15.54kW로 계산되었다. 이것은 가스버너로 공급된 열량의 약 58%에 해당하는 열량이다. 다시말

하여 가스버너로 공급된 열에너지의 약 1/2 정도만이 촉매반응에 직접적으로 이용되고 있는 것을 의미한다. 따라서 나머지 열에너지는 SMR 시스템의 열효율을 높이기 위하여 추가의 열교환기를 통하여 효과적으로 회수되어야 하는 것을 의미하고 있다.

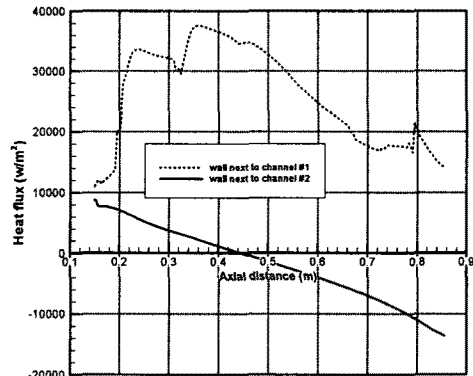


Figure 4. Distribution of heat flux on two walls of the catalyst bed.

촉매층 내에서의 CH₄, H₂, CO 성분의 분포를 [그림5]에 표시하였다. 촉매층 입구 근방에서 개질반응은 급격히 일어나서 메탄의 농도는 급격히 감소한다. 촉매층 출구부근에서 메탄 농도는 최소값으로 감소한 후, 이어서 약간 증가하는 패턴을 보이고 있다. CO와 H₂는 메탄의 개질 전환에 의하여 생성되며, 메탄 농도분포와 반대의 패턴을 보이고 있다. 즉, 촉매층 입구에서 최소값을, 출구부근에서 최대값을 나타낸다.

[그림6]은 촉매층의 중심선상에서의 각각 성분의 분포를 나타내고 있으며, 이를 통하여 각 성분의 분포상황을 더 명확히 확인할 수 있다. 메탄의 전환은 촉매층 상류부에서 급격히 발생하며, 전환율은 하류로 갈수록 점점 감소하여 촉매층 출구 부근에서 최소값에 도달하고 있다. H₂와 CO의 분포는 메탄과 반대의 형태를 보이고 있다. 촉매층 출구에서 메탄은 7.0%, H₂는 72.9%, CO는 7.2%로 계산되었다. 그림에서 촉매층 출구 근방(0.85~0.95m)에서 메탄의 물분율은 약간 증가하는 것을 보이고, H₂와 CO는 약간 감소하는 것을 보인다. 이것은 앞에서 분석한 바와 같이 이부분에서 촉매층 온도가 약간 감소하기 때문이다. 촉매층 온도가 낮아짐에 따라서 메탄 전환은 이에 대응하는 평형으로 이동하게 되어 메탄의 전환율이 감소하게 된다.

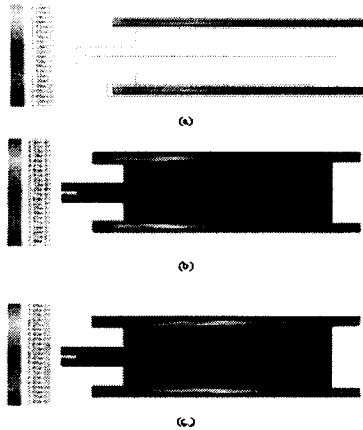


Figure 5. Distribution of the mole fraction of (a) CH₄, (b) H₂ and (c) CO within the catalyst bed.

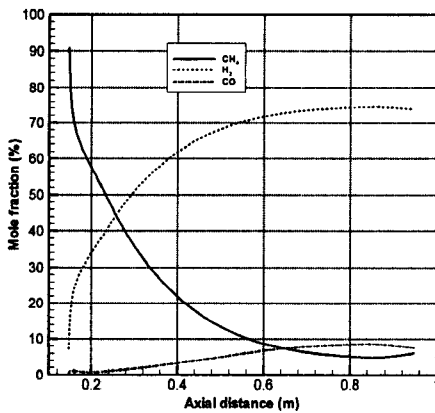


Figure 6. Profiles of the mole fraction of CH₄, H₂ and CO along the centerline of the catalyst bed.

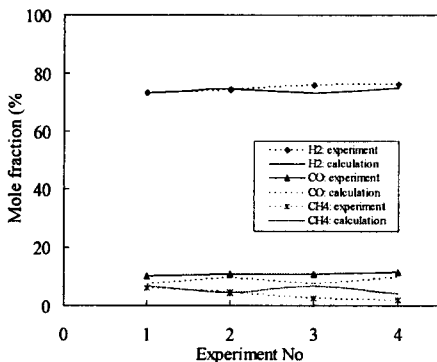


Figure 7. Comparison of the concentration of CH₄, H₂ and CO between calculation and experiment at several operation conditions.

Table 2. Operation conditions for experiment, and temperature comparison at the exit of the catalyst bed between experiment and calculation.

Experimental No.	Gas burner		Reforming catalyst			Temperature at the outlet of the catalyst bed	
	Natural gas (Nm ³ /h)	Air (Nm ³ /h)	Natural gas (Nm ³ /h)	Steam (kg/h)	Inlet temperature (K)	Experiment	Calculation
1	2.11	30.38	6.61	17.5	549	652	574
2	2.38	34.27	6.66	16.6	561	683	603
3	2.07	29.80	6.57	16.7	574	702	580
4	2.38	34.27	6.55	16.3	582	724	611

수치해석 결과의 타당성을 검토하기 위하여, 계산결과를 실험 데이터와 비교하였다. [그림7]은 측정자료와 계산결과를 비교한 결과이다. 실험은 <표2>에 표기된 조건에서 수행되었다. 상호 비교결과, 촉매층 출구에서의 CH₄, CO, H₂의 계산 결과는 실험과 잘 일치하는 것을 보여주고 있다.

촉매층 출구에서의 온도에 대해서도 비교 검토하였다(<표2> 참조). 촉매층 출구에서 계산된 온도는 측정값에 비하여 100°C 정도 낮게 나타났다. 이러한 낮은 예측은 연소가스와 촉매층 사이의 열전달의 부정확 또는 촉매층 내에서의 촉매 반응의 부정확한 계산에 의한 것으로 생각된다. 그러나, 이같은 차이에도 불구하고, 현재의 수치해석 연구는 다양한 설계 및 운전 변수의 영향을 저비용으로 쉽게 분석할 수 있는 유용한 도구가 되고 있다.

주어진 SMR 시스템에 대한 연소열량 부하를 적절하게 선정하는 것은 매우 중요하므로 이에 대한 분석을 수행하였다. <표2>의 실험#1을 기준조건으로 하고, 이것에 대하여 연소열량 부하를 0.5, 1.5, 2.0 배로 변화시키면서 분석을 수행하였으며, 그 결과를 [그림8]과 [그림9]에 정리하였다.

촉매층의 온도는 열부하량이 증가할수록 증가한다. 온도 증가량은 촉매층 후단부에서 두드러진다. 열부하량이 2배로 증가하였을 때, 촉매층 입구 부근에서는 약 80°C 만이 증가하는 것에 비하여 촉매층 후단부에서는 약 260°C가 증가한다. 촉매층의 온도 분석에 있어서 중요한 관점은 촉매의 열적 내구성에 대한 점검이다. 일반적으로 메탄 수증기 개질에 사용하는 촉매는 니켈촉매를 사용하고 있는데, 이것의 안정적인 내열 온도는 800°C 이하이다. 만약 이 이상으로 증가하면 촉매가 고온으로 인하여 소결(sintering)이 발생하여 촉매의 성능을 잃게 된다. [그림8]의 해석결과에 따르면, 열부하량이 2배가 되면, 촉매층 온도가

800°C 이상으로 증가한다. 따라서 실험#1 조건에서 적절한 최대 열부하량은 기준조건의 1.5배를 넘어가지 않도록 해야 한다.

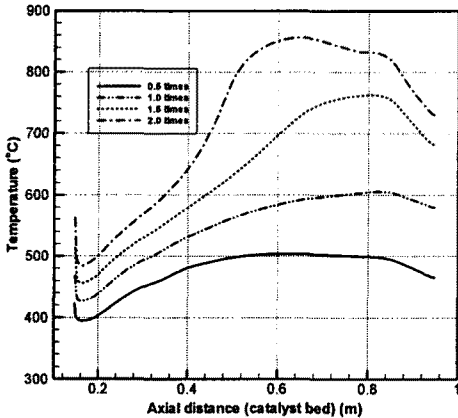


Figure 8. Numerical calculation of temperature distributions in the catalyst bed. The input conditions for the calculation were taken from experiment #1 in Table 1.

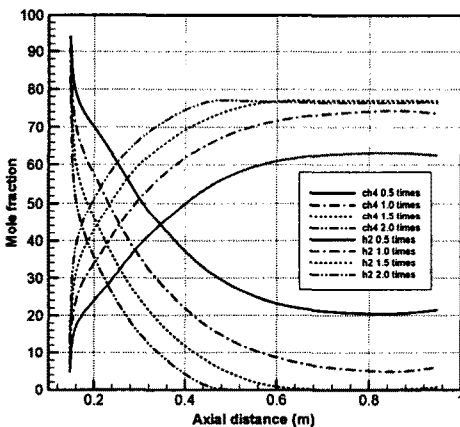


Figure 9. Numerical calculation of the concentration distributions of CH₄ and H₂ in the catalyst bed.

촉매층 내에서의 온도분포와 함께, 촉매층 내에서의 메탄과 수소의 농도분포를 분석하였다 ([그림9] 참조). 열부하량이 1.5, 2.0배로 증가할 때, 메탄은 완전히 전환되는 것을 보여준다. 메탄을 완전히 전환시키는 것을 SMR 시스템의 또 하나의 설계 기준으로 삼고 있다. 분석결과는 메탄을 완전히 전환시키기 위해서는 열부하량은 1.5배가 되면 충분한 것을 보여준다. 1.5배 이상으로

열부하량이 증가해도 더 이상의 개선은 나타나지 않는다.

고효율의 SMR 시스템을 개발하기 위하여는 고온의 연소가스로부터 촉매층으로의 열전달속도를 가능한 최대로 증가시켜야 하는 것이 필요하다. 이와 함께 시스템 밖으로 빠져나가는 연소가스의 잉여열을 최대한 회수하여야 한다. 본 연구에서는 이같은 목표를 달성할 수 있는 우수한 시스템을 설계하기 위하여, [그림1]의 SMR 시스템 이외에 구조가 다른 2개의 SMR 시스템에 대한 분석을 수행하였다. 이것의 결과는 구두발표를 통하여 제시될 예정이다.

5. 결론

본 연구에서는 고효율의 SMR 시스템을 개발하기 위하여 수치해석을 수행하였다. 수치해석 모델은 열공급 부분과 개질 반응 부분으로 구분하여 수립하였다. 열공급 부분은 연소 모델과 열전달 모델이 필요하였고, 개질 촉매층은 homogeneous를 가정한 다공질 매체로 가정하였다. 수치해석결과를 실험 자료와 비교하였을 때, 촉매층 출구에서의 가스성분 농도는 잘 일치하였으나 촉매층의 출구온도는 약간의 차이가 나타났다.

현재 개발 중인 SMR 시스템에 대한 분석을 위하여, 연소가스와 촉매층 사이의 열전달과 촉매층 내에서의 개질반응 거동에 대하여 고찰하였다. 분석결과, SMR 시스템을 빠져나가는 연소가스의 열은 더욱 효과적으로 회수되어야 하고, 촉매층 출구 온도는 가능한 고온으로 유지되어야 하는 것으로 나타났다.

열전달과 개질반응을 개선하기 위하여, 현재 개발하고 있는 시스템 외에 2개의 다른 구조에 대하여도 분석을 수행하였다. 이를 통하여, SMR 시스템의 열효율을 높이고 촉매층 출구온도를 높일 수 있는 시스템에 대한 설계방안을 제시하였다.

후 기

본연구는 “고효율 수소에너지 제조, 저장 이용 기술개발 사업단”의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- [1] Ib Dybkjaer. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 85-107.
- [2] E. A. Polman, J. M. Kinderen and F. M. Thuis. Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating. *Catalysis Today*, 47 (1999) 347-351.
- [3] J. Mathiak, A. Heinzl, J. Roes, T. Kalk, H. Kraus and H. Brandt, Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 112-119.
- [4] D. Choudhury. Introduction to the Renormalization Group Method and Turbulence Modeling. *Fluent Inc. Technical Memorandum TM-107*, 1993.
- [5] B. F. Magnussen and B. H. Hjertager. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. 16th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute, 1976.
- [6] M. G. Carvalho, T. Farias, and P. Fontes. Predicting Radiative Heat Transfer in Absorbing, Emitting, and Scattering Media Using the Discrete Transfer Method. *Fundamentals of Radiation Heat Transfer*, 160 (1991) 17~26, ASME HTD.
- [7] N. G. Shah. A New Method of Computation of Radiant Heat Transfer in Combustion Chambers. PhD thesis, Imperial College of Science and Technology, 1979.
- [8] A. Coppalle and P. Vervisch. The Total Emissivities of High-Temperature Flames. *Combustion and Flame*, 49 (1983) 101~108.
- [9] T. F. Smith, Z. F. Shen, and J. N. Friedman. Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model. *J. Heat Transfer*, 104 (1982) 602~608.
- [10] J. Xu and G. F. Froment. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE J.* 35 (1989) 88-96.
- [11] K. Hou and R. Hughes. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 82 (2001) 311-328.
- [12] T. Nugaguchi and K. Kikuchi. Intrinsic kinetics and design simulation in a complex reaction network: steam-methane reforming. *Chemical Engineering Science*, 43 (1988) 2295.
- [13] J. Xu and G. F. Froment. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation. *AIChE J.* 35 (1989) 97-103.
- [14] M. N. Pedernera, J. Pina, D. O. Borio and V. Bucala., Use of a heterogeneous two-dimensional model to improve the primary steam reformer performance. *Chemical Engineering Journal* 94 (2003) 29-40.
- [15] Fluent software. *FLUENT User's guide*. Fluent Incorporated, <http://www.fluent.com>, 2005.