

## 수증기 개질 반응기 내의 열 및 물질전달 특성에 관한 연구

이 신구<sup>1)</sup>, 임 성광<sup>2)</sup>, 배 중면<sup>3)</sup>

### Heat and mass transfer characteristics in steam reforming reactor

Shinku Lee, Sungkwang Lim, Joongmyeon Bae

**Key words** : Hydrogen(수소), Steam reforming(수증기 개질), Heterogeneous reactor model(이상반응모델)

**Abstract** : In this paper, heat and mass transfer characteristics through experimental and numerical study are extensively investigated in steam reforming reactor under given operating conditions. In order to get simulated data at outlet of the reformer, heterogeneous reactor model is incorporated. As the reaction also takes place in porous media, two medium approach is used to take into account thermally non-equilibrium phenomena between catalyst and bulk gas. In steam reforming reaction, heat transfer issue is so significant that geometrical configuration study is also conducted.

#### Nomenclature

SR : steam reforming  
ATR : autothermal reforming  
S/C : steam to carbon ratio  
RWGS : reverse water gas shift reaction

#### 1. 서론

환경오염의 심각성 및 유용자원의 고갈에 따른 대체 에너지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서도 친환경적인 연료전지에 대한 연구는 새로운 에너지 변환장치로서 정치용 및 이동, 수송용 동력원으로 사용하기 위해 선진국에서는 이에 대한 연구 및 투자가 증가추세에 있다.

개질반응에는 흡열반응인 수증기 개질반응(Steam reforming) 및 부분산화(Partial oxidation)과 두 반응이 조합된 자율개질반응(Autothermal reaction)이 있다. 이 중 수증기 개질반응은 흡열반응이기 때문에 외부로부터 열공급이 필요하여, 개질기에 열공급을 효율적으로 해 주는 것이 연구 관건이다. 이러한 열전달 문제가 대두되어 수증기 반응 개질시스템은 크기가 다른 시스템에 비해 큰 편이다. 시스템을 설계하기에 앞서 수증기 반응에 대한 기초적인 실험을 통해 화학반응 및 열전달에 대한 기초적 특성 연구가 요구된다. 이러한 기초실험 및 수치 시뮬레이션

을 통한 결과를 토대로 효율적인 시스템을 디자인하고, 더 나아가 자율개질 반응에 대한 기초자료로 응용 될 수 있다.<sup>(1)</sup>

#### 2. 실험

수증기 개질반응에 대한 촉매 특성을 알아보기 위해 아래 Fig.1과 같이 실험장치를 완성하였다.

##### 2.1 실험장치 구성도

Fig.1은 전기로의 온도에 따른 개질특성을 나타낸 것이다. 수증기/매탄의 비는 3.0이며, 공간속도는 5,000/h로 실험결과를 Fig. 2와 3에서 볼 수 있듯이 그 열역학 데이터와 잘 일치함을 알 수 있다. 결과에서 알 수 있듯이 650 °C 이상에서는 수소에 대한 개질반응 특성이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 하지만, 여전히 CO 및 CO<sub>2</sub>의 변화는 보인다.

- 
- 1) 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공  
E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3085 Fax : (042) 869-8203
  - 2) 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공  
E-mail : Bpitt@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3085 Fax : (042) 869-8203
  - 3) 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공  
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3045 Fax : (042) 869-3210

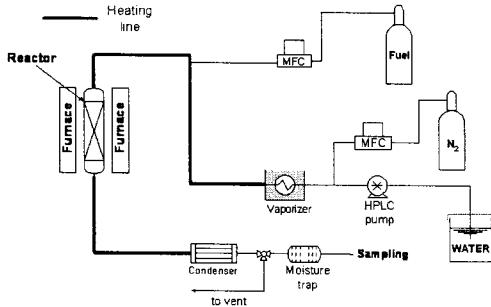


Fig.1 Schematic diagram of experimental set up

## 2.2. 실험 결과

### 2.2.1 온도의 영향

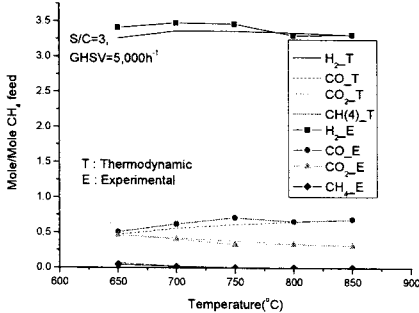


Fig. 2 Effect of furnace temperature on reformed gas compositions

### 2.2.2 S/C(Steam to carbon)의 영향

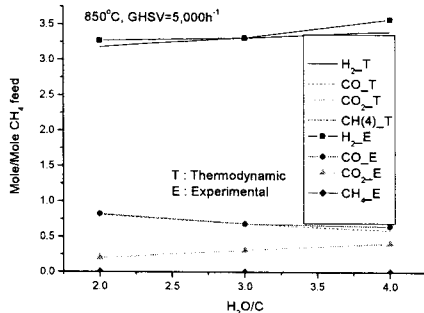


Fig.3 Effect of S/C on reformed gas compositions

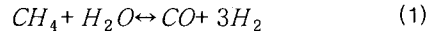
## 3. 지배 방정식

수증기 개질반응은 촉매표면 반응을 포함하여, 열 및 물질 전달현상에 의해 지배되므로, 이에 대한 충분한 고찰이 필요하다. 실험을 통해 얻어진 결과들에 대한 예측 및 열전달 현상에 대한 해석을 하기 위해 다공성 매질 내에서 발생하는 열 및 물질 전달 현상에 대한 시뮬레이션 결과를 수치해석 방법을 도입하여 얻었다. 본 연구에서는 촉매층과 유동층사이의 상호 열전달을 고려하기 위해 이상매질접근법(Two-medium approach)을 도입하였다.<sup>(2)</sup>

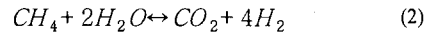
### 3.1 화학반응식 및 지배방정식

본 연구에서 사용된 화학방정식은 Xu와 Froment가 제안한 화학반응을 고려하였다.<sup>(3)</sup>

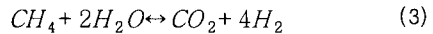
#### 1) Steam reforming reaction



#### 2) Direct steam reforming reaction



#### 3) Water gas shift reaction



또한 위 반응에 대한 kinetics는 Langmuir Hinshelwood 형태로 유동층에서의 화학종이 촉매 활성표면(active site)에 흡착 및 반응 그리고 탈착에 대한 반응기구(reaction mechanism)식을 이용하여 얻었다.

한편, 지배방정식은 일반적으로 알려진 다공성 매질 내에서 이루어지는 보존방정식을 참고하면 된다. 촉매층과 유동층과의 열교환 및 물질전달에 관한 모델은 Bird가 제안한 관계식을 이용하였다.<sup>(4)(5)</sup>

### 3.3 운전조건

수증기 개질 반응기의 운전조건은 아래와 같다.

Table 1 Operating conditions

운전항목	운전범위
S/C	3, 3.5, 4.0
입구온도(°C)	400, 500, 600
개질기 벽 온도(°C)	600, 650, 700
GHSV(1/H)	5,000, 10,000, 15,000, 20,000

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 수치해석 결과

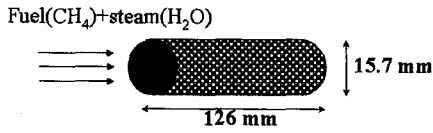


Fig.4 Schematic of Steam reforming reactor

아래 Fig. 5는 Fig.4 에 대한 수치해석 결과이다. 운전조건으로 입구온도는 500도, 전기로 온도는 650 °C며 S/C=3.0 이다. 아래 결과에서 보듯 수치해석 결과가 대부분은 실험결과와 잘 일치하고 있으나, 앞단에서 일어나는 온도 하강이 보인다. 이는 개질기 벽면으로부터 열전달이 원활히 일어나지 않고 벽면근처에서 활발한 개질반응이 일어나고 있기 때문으로 사료된다.

아래 그림은 개질된 가스의 성분에 대한 수치해석결과를 실험결과와 비교한 것이다. 결과는 부피비를 나타낸 것으로 실험값과 계산값이 상당히 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

본 연구에서는 수증기/메탄의 부피비, 유입가스의 입구온도, 개질기 벽온도 변화에 따른 개질된 가스의 조성에 대해 알아보았다.

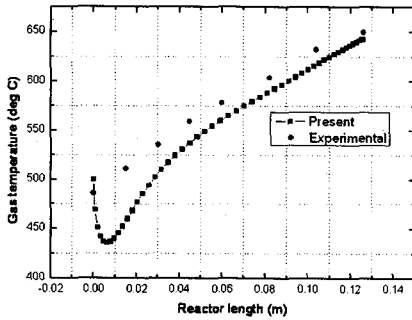


Fig.5 Comparison of numerical simulation results with experimental data (Temperature)

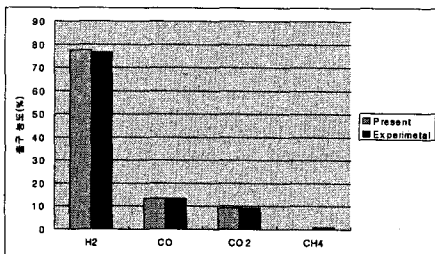


Fig.6 Comparison of numerical simulation results with experimental data (Reformed gas compositions)

#### 4.2 S/C ratio effect

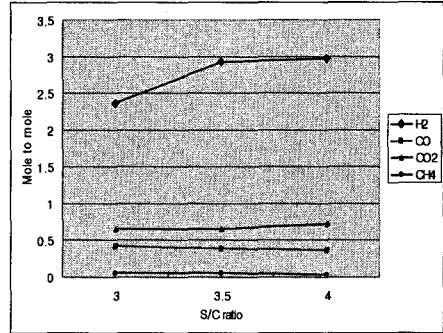


Fig.7 Reformed gas against S/C ratio (입구온도:500 °C, 벽온도: 600 °C)

위 그림은 수증기/메탄의 부피비에 따른 개질 가스 성분의 변화이다. 유입가스의 온도가 500도이며, 개질기 벽온도가 600 °C 로 유지되고 있다. 수증기/메탄의 부피비가 증가할수록 메탄 1몰에 대한 수소의 수급률은 증가하나, CO의 수급률은 감소한다. 이는 화학평형상태에서 WGS (Water gas shift) 반응이 일어났음을 말해준다.

#### 4.3 Effect of inlet temperature

이번 절에서는 유입가스의 온도에 따라 수소의 수급률에 대해 알아보았다.

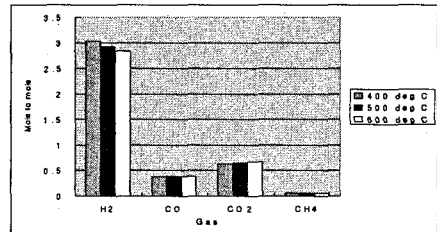


Fig.8 Reformed gas against inlet temperature (Wall temperature, 600°C)

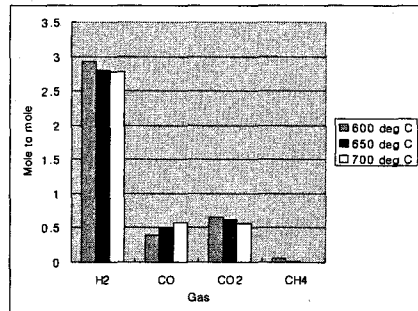


Fig.9 Reformed gas against wall

temperature (Inlet temperature, 500°C)

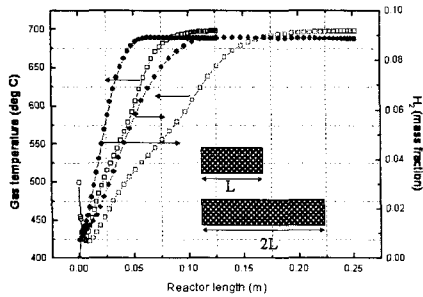


Fig.10 Temperature and hydrogen (mass fraction) distribution under same GHSV

위 Fig.8는 유입가스 온도에 따른 개질가스의 부피비에 대한 결과이다. 입구온도가 올라갈수록 수소의 수득이 떨어지는 이유는 벽근처에서 입구 온도가 상승 할수록 강한 RWGS(Reverse Water Gas Shift)반응이 일어나기 때문이다.

#### 4.4 Effect of wall temperature

Fig 9의 결과는 개질기 벽온도의 변화에 따른 개질가스 조성의 비를 나타낸 것이다. 입구온도의 변화와 마찬가지로 벽온도가 상승할 수록 RWGS 반응에 의해 수소의 수급률이 떨어짐을 알 수 있다.

#### 4.5 Geometric configuration

##### 4.5.1 Same GHSV

Fig.10의 결과는 동일한 유량에 따른 해석 결과이다. 촉매층의 길이를 기존에 비해 두 배 늘렸을 때, 온도 및 수소 가스의 분포이다. 개질기 내에 머무르는 가스의 체류시간 (residence time)이 동일한 조건에서는 두 결과는 동일하였다.

##### 4.5.2 Aspect ratio effect

수증기 개질 반응은 외부로부터 열을 공급받아야 하는 시스템이기 때문에 열전달에 대한 심층적 연구가 필요하다. 본 절에서는 동일한 GSHVE에서 기하학적 특성에 따라 열전달이 어떻게 이루어지는 알아보았다. Fig.12에서 결과를 보면 반경이 큰 개질기의 개질특성이 악화되었다. 이는 벽면으로부터 전달되는 열전달이 원활이 이루어지지 않았기 때문으로 사료된다.

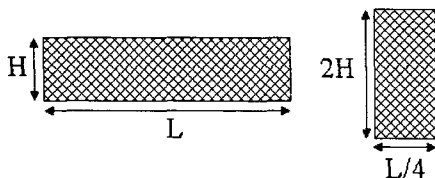


Fig. 11 Geometric configurations under same GHSV

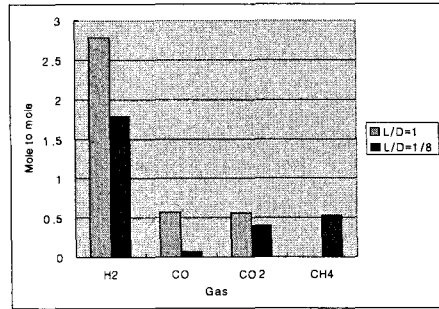


Fig.12 Reformed gas composition against different geometric configuration

## 5. 결론

이상에서 본 바와 같이 SR 반응기의 모델을 개발하였다. 이상 반응의 속도식과, 운동량, 에너지 보전 관계식이 모델에 포함되었다. 실험을 통해 얻어진 촉매 온도 분포, 반응 생성물 등이 개발된 모델의 검증에 사용되었고, 해석 결과와 상당부분 일치하여 모델의 적정성이 확인되었다. 더 나아가 입구온도, 벽면 온도에 따른 반응 특성을 살펴 보았고 높은 온도에 따른 RWGS반응에 의해 수소 생성량의 감소를 확인하였다.

추후 본모델을 통하여 반응기 형상에 따른 영향을 살펴보기로 한다.

## 후기

본 연구는 수소스테이션 국산화 기술개발 사업 및 산업자원부의 최우수 실험실 사업 출연금으로 수행한 것입니다.

## References

- [1] Larminie J., Dicks A. 2003, 2nd edition, "Fuel Cell Systems Explained" pp 229-246, Wiley
- [2] Kaviany M. 1995, 2nd edition, "Principles of Heat Transfer in Porous Media" pp 391-424, Springer
- [3] Xu J. Froment G.F. 1989, "Methane steam reforming methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics," AIChE J. Vol 35, pp 88-96
- [4] Bird R.B. Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002, 2nd edition, "Transport Phenomena," pp 441-446, Wiley
- [5] Lee S., Bae J., Lim S., 2006, "Numerical heat and mass analyses of autothermal reformer, Irvine California, 4th International Conference on FUEL CELL SCIENCE, ENGINEERING and TECHNOLOGY