

# 마이크로 연료전지용 수소개질기내 전달현상 특성 연구

서정세<sup>†</sup>

경상대학교 기계항공공학부

## Transport Phenomena in a Steam Methanol Microreformer for Fuel Cell

Jeong-Se Suh<sup>†</sup>

**Abstract:** Effect of external heating rate on the conversion efficiency for the steam reforming of methanol is investigated numerically considering both heat and mass transfer of the species in a packed bed microreactor. In a results from the numerical simulation, the conversion efficiency of methanol has been obtained for the external heating rate. The axial variation of mole fraction of methanol has been additionally presented for several cases of external heating rates. The results show that for the constant inlet temperature condition the conversion efficiency of methanol increases with external heating rate over the range of operating conditions.

**Key Words:** Steam reforming(수증기 개질), Catalyst porosity(촉매 다공성), Conversion efficiency of methanol(메탄올 변환효율)

기 호 설 명

- $D$  : 확산계수
- $F$  : 혼합물의 주입속도
- $k$  : 열전도율
- $k'''$  : 체적반응상수
- $H$  : 반응 엔탈피
- $m$  : 질량분률
- $q'''$  : 체적당 열발생률
- $r$  : 반경좌표
- $T$  : 온도
- $x$  : 몰분률
- $\rho$  : 밀도 [ $\text{kg/m}^3$ ]
- $\sigma$  : 표면장력 [ $\text{N/m}$ ]
- $z$  : 길이좌표
- $\epsilon$  : 다공률
- $\eta$  : 변환효율

- $\mu$  : 동점성계수
- $\rho$  : 밀도

### 1. 서 론

휴대용 전자장비의 고효율 소형화를 위한 시스템에서 에너지 공급을 위한 소형 연료전지용 수소 생산이 큰 관심사이며, 따라서 효율적인 마이크로 개질기(reformer)를 개발하는 것이 중요한 문제이다.<sup>(1)</sup>

기존의 많은 연구에서 메탄올은 연료전지 분야에 관심이 높은 연료로서 인식되어 왔다. 이는 낮은 탄소 결합력과 더불어 가솔린에 비해 높은 탄소소비율을 가지고 있기 때문에 메탄올은 적정온도(200~300°C)에서 수소를 효율적으로 생산할 수 있다.<sup>(2)</sup> 본 연구는 촉매개질과정동안 메탄올로부터 생산된 수소의 변환 효율을 조사하는데 있다. 메탄올의 수증기 개질은 적정온도의 촉매기에서 화학 반응에 통해 이루어지며, 그러한 개질 과정은 작동온도, 수증기/메탄올 혼합물질의 반응 속도, 그리고 촉매질량 등에 의해 특징지을 수

<sup>†</sup> Corresponding author  
 Tel: +82-55-751-5312; fax: +82-55-757-5622  
 E-mail address: jssuh@gsnu.ac.kr

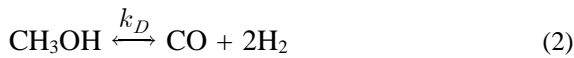
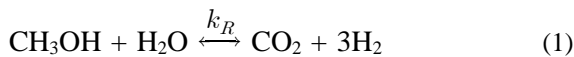
있다.

이전 연구에서는 수증기-메탄올 생성 반응기의 열성능 및 열전달에 대한 통찰을 제공하고자 수행되었으며, 이에 대한 많은 동역학적 모델이 제시되었다.<sup>(3-8)</sup> Amphlett등<sup>(3)</sup>은 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 의한 수증기-메탄올 생성과정에서 플러그 유동 반응기의 수학적 반응율이 포함된 준실험적 동역학모델을 제안하였다. Park등<sup>(9)</sup>은 Amphlett의 반응동역학적 모델을 사용하여 수증기 메탄올 리포밍에서의 물질전달에 관한 1차원 해석을 수행하였다. Karim등<sup>(10)</sup>은 충전 베드 반응기에서 2차원 모사균일(pseudo-homogeneous) 해석을 수행하였다. 이 모델에서는 반응 과정동안 가스혼합물의 확산계수를 상수로 적용하였고, 메탄올 변환에서 측정된 실험 결과에 기초하여 열전달 효과를 중점적으로 기술하였다. Park등<sup>(11)</sup>은 실리콘 웨이퍼에서의 3차원 열전달 해석을 결부시켜 수증기-메탄올 개질기 내 반응 유동의 준 3차원 해석을 수행하였다. Yuan등<sup>(12)</sup>은 촉매화학 반응을 고려하여 메탄올-수증기 개질기 덕트 내에서의 열 및 물질전달에 관한 3차원 모델을 수치해석하였다.

본 논문에서는 각 성분의 구성물이 개질기를 통과할 때, 메탄올-수증기 개질기의 2차원 변화를 고려한 가스 혼합물의 수송 및 열적 특성의 해석을 수행하였다. 개질기 내 메탄올 전환효율에 미치는 외부가열의 영향 및 일산화탄소 생성 등이 물-메탄올 혼합물의 공급율 및 촉매질량의 변화에 따라 연구되었다.

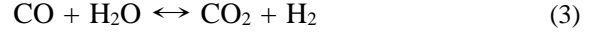
## 2. 수증기-메탄올 개질공정의 해석

메탄올은 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로 충전된 개질기에서 Amphlett등<sup>(3)</sup>이 기술한대로 두 가지 총합반응에 의해 개질된다.



여기서 하첨자 'R'은 수증기개질을 의미하고 'D'는 분해를 의미한다. 메탄올은 개질이라 불리는 반응 (1)을 통해 1차적으로 개질된다. 메탄올의

일부는 반응 (2)을 통해 CO로 직접 분해된다. 또한, 물-가스 전환 반응(shift reaction)은 생성가스의 구성을 조절한다.



물-가스 shift reaction[반응 (3)]은 Amphlett[3]에 의해 기술된 것처럼 메탄올 농도의 정확도에서 물질손실없이 무시될 수 있다. 충전된 베드에 대한 화학반응율은 반응율 상수 및 메탄올 농도의 관점에서 표현될 수 있다.

$$r_R''' = (1 - \epsilon)\rho_S k_R''' c_1, \quad r_D''' = (1 - \epsilon)\rho_S k_D''' \quad (4)$$

여기서,  $\rho_S$ 는 촉매의 고체밀도,  $k_R'''$ 는 개질 비율상수이고  $k_D'''$ 는 분해 비율상수이다.

반응율상수는 촉매표면특성 및 온도에 의존된다. 이 양들은 다음의 Arrhenius 관계식으로부터 유도된 Amphlett등<sup>(3)</sup>의 비율상수와 관련될 수 있다.

$$k_R''' = C_R(A_R + B_R \ln SMR)e^{(-E_R/\bar{R}T)}, \quad (5)$$

$$k_D''' = C_R A_D e^{(-E_D/\bar{R}T)} \quad (6)$$

SMR은 메탄올에 대한 수증기의 몰비이고,  $A_R$ ,  $B_R$  및  $A_D$ 는 개질 및 분해반응에서의 Amphlett 상수<sup>(3)</sup>이다.  $C_R$  및  $C_D$ 는 개질 및 분해반응의 보정계수이며 촉매의 활성화도 및 유효도로부터 실험적으로 결정될 수 있다.

BASF F3-01 촉매에 대한 실험치<sup>(13)</sup>로부터 보정계수는 개질반응에서 5.5의 값을, 분해반응에서 5.5의 값을 가지는 것으로 결정된다.

메탄올 개질반응은 수증기-메탄올 혼합물의 개질과정 동안 충전 베드 내의 촉매입자에서 발생하고 충전된 촉매 다공질 내에서 열 및 물질전달을 포함한다. 질량 전달은 반응율을 조절하는 반면에, 열전달은 반응열이 제거될 때의 비율을 조정, 결국 반응온도를 조절하게 된다. 반응율에 대한 본 해석은 자유흐름으로부터 촉매 펠릿(pellet)의 표면속도로 펠릿의 세공까지의 물질 확산을 고려하였다.

촉매제내 충전된 촉매의 이질반응율  $r_R'''$ 은

Schmit<sup>(14)</sup> 및 Hill<sup>(15)</sup>에 의해 표현될 수 있다.

$$r_R''' = (1 - \epsilon) \frac{S_p r_R''}{V_p} \quad (7)$$

$S_p$ 는 베드 내에 충전된 촉매 펠릿의 표면적이며,  $V_p$ 는 펠릿의 체적이고,  $r_R''$ 은 펠릿 표면에서 메탄올의 몰플럭스이다. 메탄올-수증기 혼합물이 펠릿의 세공으로 확산될 때, 두 저항이 있다. 하나는 자유 흐름과 펠릿 표면사이의 대류 저항이고 다른 하나는 펠릿 세공 내에서의 확산 저항이다. 몰플럭스  $r_R''$ 는 펠릿 표면에서 메탄올의 농도와 언급한 두 저항<sup>(16)</sup>에 좌우된다.

$$r_R'' = \frac{c_1}{\frac{1}{(V_p a_p / S_p) \eta_p k_R''} + \frac{D_h}{Sh D_{lm}}} \quad (8)$$

$c_1$ 은 펠릿들 간의 자유흐름에서 메탄올 농도이며,  $a_p$ 는 펠릿의 단위 체적당 다공표면적이다.  $D_h$ 은  $D_h = \epsilon d_p / (1 - \epsilon)$ 로 정의되는 충전베드에서 확산특성길이이고,  $\eta_p$ 는 촉매 펠릿의 유효도이며,  $k_R''$ 은 반응의 1차 운동율 상수이다.

식 (8)에서 운동율 상수  $k_R''$ 은 펠릿의 단위 표면적당 고체 밀도와 식 (5)에서의 반응율 상수  $k_R'''$ 의 곱으로  $k_R'' = k_R''' \rho_s / a_p$ 로 정의된다.

메탄올-수증기 개질기 형상은 Fig. 1과 같이 축대칭이며 연속적으로 분포된 등방성 촉매를 포함한 것으로 설정하였다. 비활성 충전 베드 내에서 수증기-메탄올 혼합물의 유동은 반경방향으로 균일한 정상류이다.

다섯 가지의 성분으로 구성된 혼합물은 이상기체로 가정될 수 있고, 촉매와 함께 이질적으로 반응한다. 촉매와 다섯 혼합물의 열적 상태는 국부적으로 평형상태이고, 모든 성분에 대한 Lewis 수는,  $Le = \rho_g c_{p,g} D_{lm} / k_g$ , 1로 동일하게 가정하였다.

Fig. 1과 같이, 유동영역의 정점을  $z$ 축으로 일치한 직교원통좌표계를 사용하였다. 가스혼합물의 질량보존식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d}{dz}(\epsilon \rho_g U) = 0 \quad (9)$$

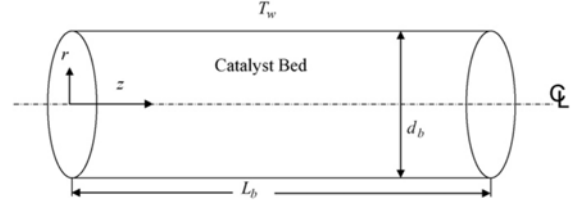


Fig. 1. Schematic of the modeling domain in the reactor.

여기서,  $U$ 는 가스혼합물의 평균속도이고,  $\epsilon$ 은  $\epsilon = 1 - (V_s / V)$ 로 주어지는 촉매다공율이다. 에너지 보존 방정식은

$$\epsilon \rho_g c_{p,g} U \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k_m \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_m \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_m''' \quad (10)$$

여기서,  $k_m$ 은 촉매물질과 가스혼합물의 체적-가중평균전도도이고,  $q_m'''$ 은 가스혼합물과 촉매간의 이종반응으로부터 생성되는 다공질의 체적 열원이다.

$$k_m = (1 - \epsilon) k_s + \epsilon k_g \quad (11)$$

$$q_m''' = -\Delta H_R r_R''' - \Delta H_D r_D''' \quad (12)$$

가스혼합물의 비열  $c_{p,g}$ 는 각 성분의 질량-가중평균  $c_{p,g} = \sum_{i=1}^5 m_i c_{p,i}$ 으로부터 얻어진다.<sup>(16)</sup> 가스혼합물의 열전도도  $k_g$ 는 Wilke의 혼합법칙으로부터  $\mu_g$ 로서 같은 방법으로 계산된다.<sup>(18)</sup> 성분  $i$ 에 대한 질량보존방정식은 Nield<sup>(19)</sup>로 요약된다.

$$\epsilon \rho_g U \frac{\partial m_i}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho_g D_m \frac{\partial m_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g D_m \frac{\partial m_i}{\partial z} \right) + m_{g,i}''' \quad (13)$$

$m_i$ 은  $m_i = \rho_i / \rho_g$ 에 의해 정의된 가스성분  $i$ 의 질량분율이다.  $D_m$ 은 공극매개체에서 가스혼합물의 평균확산이다.  $D_m$ 는 가스성분  $i$ 의 질량발생이다.

$$D_m = \epsilon D_{lm} \quad (14)$$

$$m_{g,i}''' = M_i r_i''' \quad (15)$$

관의 외벽으로부터 일정 열유속의 가열이 이루어졌다. 각 성분의 물질전달은 튜브 벽을 통해 불침투적이며, 즉  $\partial m_i / \partial r|_{r=d_b/2} = 0$ 이다. 물과 메탄올의 액체혼합물은 예열되어  $z=0$ 에서 가스혼합물의 상태로 충전된 촉매 내로 유입된다. 물과 메탄올의 물비는 정의되어 가스혼합물의 속도는 일정하다. 물리적 변수와 기본 작동 조건은 표1에 나타내었으며, 다른 각 성분의 물리적 가스 특성은 참고문헌<sup>(16,20-24)</sup>에 언급되었다.

지배방정식들은 Karki 및 Patankar의 수치해석 기법을 사용하여 해석하였다.<sup>(25-26)</sup>

Table 1. Geometric parameters and physical properties

Descriptions	Specifications
Diameter of catalyst bed ( $d_b$ )	$1.0 \times 10^{-3}$ m
Axial length of catalyst bed ( $L_b$ )	$10 \times 10^{-3}$ m
Diameter of pellet ( $d_p$ )	$150 \times 10^{-6}$ m
Porous surface area of pellet ( $a_p$ )	$1.92 \times 10^8$ m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>
Pore size of pellet ( $r_{pore}$ )	$1.0 \times 10^{-7}$ m
Density of catalyst ( $\rho_s$ )	1300 kgm <sup>-3</sup>
Thermal conductivity of catalyst ( $k_s$ )	0.3 Wm <sup>-1</sup> K
Void-tortuosity ratio factor ( $\varepsilon_p / \tau_p$ )	0.2 [Mills <sup>(16)</sup> ]
Lennard Jones parameter	[Mills <sup>(16)</sup> A.26]
Lennard Jones parameter	[Mills <sup>(16)</sup> A.28]
Molar ratio of steam to methanol (SMR)	1.1

### 3. 결과 분석 및 고찰

본 연구에서는, BASF F3-01(CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 촉매제로 충전된 원형관 메탄올 수증기 개질기에 대해 여러 결과들을 다음의 조건 범위에서 얻었다. 조건의 범위는  $160^\circ\text{C} \leq T_{in} \leq 200^\circ\text{C}$ ,  $0.25 \leq \varepsilon_s \leq 0.4$ ,  $10 \mu\text{l}/\text{min} \leq F_{1,0} \leq 20 \mu\text{l}/\text{min}$ 이다.

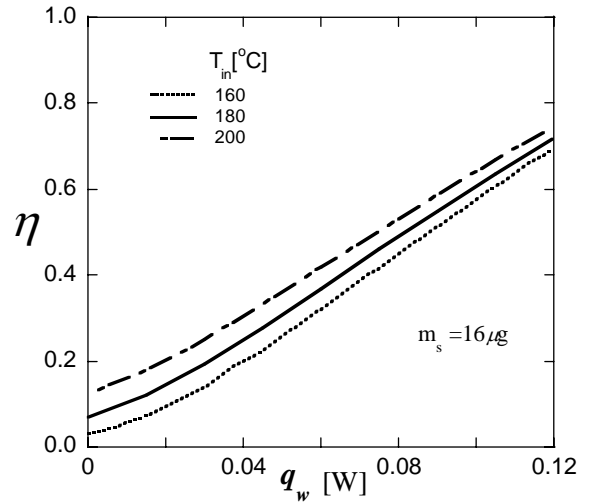


Fig. 2. Conversion efficiency of methanol for three cases of inlet temperatures for the feed water-methanol flow rate of  $15 \mu\text{l min}^{-1}$ .

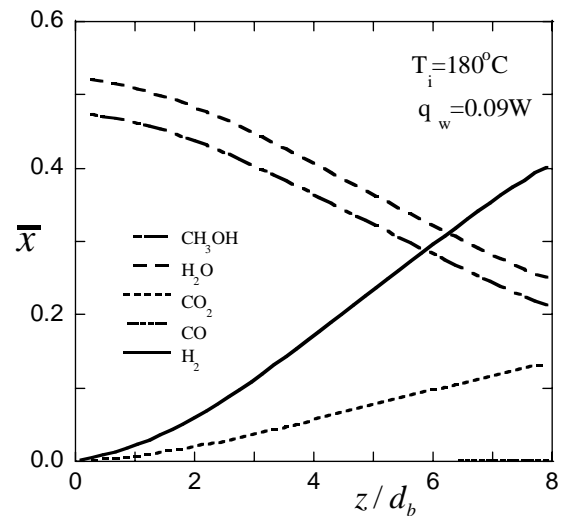


Fig. 3 Axial variation of each species for a feed water-ethanol flow rate of  $15 \mu\text{l min}^{-1}$ .

Fig. 2는 분당  $15\mu\text{l}$ 의 급수-메탄올 유량에 대해 외부가열량에 따른 변환효율의 변화를 나타낸 것이다. 기본적으로 반응기의 온도가 증가함에 따라 촉매제의 활성화에 따른 변환율이 증가하고 있으며, 이는 촉매제의 온도가 가열량의 증가에 따라 증가함으로써 촉매변환 반응이 활발히 이루어지는 것에 기인한다고 볼 수 있다.

물-메탄올 혼합물이 분당  $15\mu\text{l}$  유량으로 반응기로 유입시 외부가열량이  $0.09\text{W}$ 일 때 촉매반응에 따른 길이방향 성분들의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 반응물인 메탄올과 물의 물분율이 길이방향으로 급격히 줄어드는 것을 확인할 수 있으며, 반면 생성물인 수소, 이산화탄소, 일산화탄소 등이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 외부가열량에 따른 길이방향 메탄올의 물분율 변화를 나타낸 것이다. 가열량이 증가할수록 길이방향으로 메탄올의 물분율이 급격히 줄어드는 것으로 확인할 수 있다. 이는 외부가열량이 증가되면서 혼합물이 촉매 충전베드내에서 촉매반응이 급격히 이루어지고 있기 때문에 기인하는 것이다. 한편, 가열량에 따라 원통개질기의 입구로부터  $z/d_b=3$ 이후에 메탄올의 물분율이 급격히 떨어지는 것으로 확인할 수 있다. 이는 개질기내의 온도가  $z/d_b=3$ 이후부터 촉매제의 반응이 활발히 이루어질 수 있는 온도로 상승함으로써 비롯되었음을 확인할 수 있다.

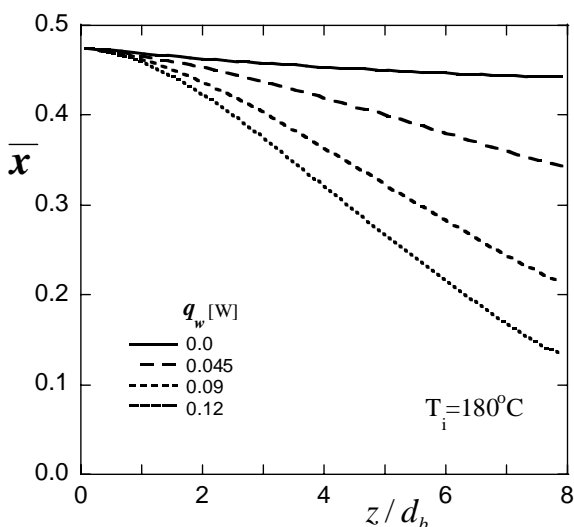


Fig. 4 Axial variation of each species for several case of heating rates in a feed water-ethanol flow rate of  $15\mu\text{l min}^{-1}$ .

## 4. 결 론

상용 촉매인 BASF F3-01으로 충전된 미소반응기에서 메탄올의 수증기 개질의 전환 특성을 각 성분들의 열 및 물질전달을 고려하면서 수치적 해석으로 연구하였다. 수치해석의 결과로부터 운전조건의 범위에서 메탄올의 변환효율 등의 변화 경향을 제시하였다.

해석결과는 외부가열량에 따라 메탄올의 변환율이 상당히 많이 변화되는 것을 파악하였으며, 개질기의 입구로부터  $z/d_b=3$ 이상에서 변환이 급격히 이루어지는 것으로 확인하였다.

## 5. 후 기

본 연구의 일부는 2단계 BK21 대학원육성사업, 지방대학혁신역량강화사업의 지원으로 이루어졌으며, 관계자에게 감사드립니다.

## 참고문헌

1. A.F. Ghenciu., 2002, "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6, pp. 389~399
2. L.F. Brown, 2001, "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles," *Int. J. Hydrogen Energy* 26, pp. 381~397.
3. J.C. Amphlett, K.A.M. Creber, J.M. Davis, R.F. Mann, B.A. Peppley, D.M. Stokes, 1994, "Hydrogen-production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel-cells," *Int. J. Hydrogen Energy* 19, pp. 131-137.
4. B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns, R.F. Mann, 1999, "Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - part 1: The reaction network," *Appl. Catal.* 179, pp. 21-29.
5. B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M.Kearns, R.F. Mann, 1999, "Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts - part 2: A comprehensive kinetic model," *Appl. Catal. A-Gen.*179, pp. 31-

- 39.
6. J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, 2002, "Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: A kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation," *J. Power Sources* 106, pp. 249-257.
  7. J.K. Lee, J.B. Ko, D.H. Kim, 2004, "Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Kinetics and effectiveness factor," *Appl. Catal. A-Gen.* 278, pp. 25-35.
  8. Y.T. Choi, H.G. Stenger, 2005, "Kinetics, simulation and optimization of methanol steam reformer for fuel cell applications," *J. Power Sources* 142, pp. 81-91.
  9. H.G. Park, M.T. Lee, F.K. Hsu, C.P. Grigoropoulos, R. Greif, 2004, "Transport in a methanol steam reformer as the fuel processor for fuel cell systems," *Proc. IMECE 2004*, pp. 1-7.
  10. A. Karim, J. Bravo, A. Datye, 2005, "Nonisothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol," *Appl. Catal. A: Gen.* 282, pp. 101-109.
  11. H.G. Park, J.A. Malen, W.T. Piggott, J.D. Morse, R. Greif, C.P. Grigoropoulos, M.A. Havstad, R. Upadhye, 2006, "Methanol steam reformer on a silicon wafer," *J. Microelectromech. Syst.* 15, pp. 976-985.
  12. J. Yuan, F. Ren, B. Sunden, 2007, "Analysis of chemical-reaction-coupled mass and heat transport phenomena in a methane reformer duct for PEMFC," *Int. J. Heat Mass Transfer* 50, pp. 687-701.
  13. M.T. Lee, R. Greif, C.P. Grigoropoulos, H.G. Park, F.K. Hsu, 2007, "Transport in packed-bed and wall-coated steam-methanol reformers," *J. Power Sources* 166, pp. 194-201.
  14. L.D. Schmidt, 2005, "The Engineering of Chemical Reactions," Oxford University Press, New York.
  15. C.G. Hill, 1977, "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design," John Wiley and Sons.
  16. A.F. Mills, 2001, *Mass Transfer*, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J..
  17. A.F. Mills, 1999, *Heat Transfer*, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J..
  18. C.R. Wilke, 1950, "A viscosity equation for gas mixtures," *J. Chem. Phys.* 18, pp. 517-519.
  19. D.A. Nield, A. Bejan, 2006, "Convection in Porous Media," Springer Science-Business Media, New York.
  20. N.B. Vargaftik, 1975, *Tables of Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, McGraw-Hill, New York.
  21. F.P. Incropera, D.P. Dewitt, 2002, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley and Sons.
  22. Y.S. Touloukian, 1970, *Thermal Conductivity: Nonmetallic Solids*, IFI/Plenum, New York.
  23. J.S. Suh, M.T. Lee, R. Greif, C.P. Grigoropoulos, 2007, "A study of steam methanol reforming in a microreactor," *J. Power Sources*, Vol. 173, pp.458-466.
  24. J.S. Suh, M.T. Lee, R. Greif, C.P. Grigoropoulos, 2008, "Transport phenomena in a steam methanol reforming microreactor with internal heating," *Int. J. Hydrogen Energy*, in press.
  25. K.C. Karki, S.V. Patankar, 1988, "Calculation procedure for viscous incompressible flows in complex geometries," *Numerical Heat Transfer* Vol. 14, pp. 295-307.
  26. S.V. Patankar, 1980, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere, Washington, DC.