한국신·재생에너지학회 2008년도 춘계학술대회논문집 pp.507~510

수소생산을 위한 자열개질기 작동조건의 수치해석 연구

*박 준근[1], 이 신구[2], 임 성광[3]**, 배 중면[4]

Numerical study on operating parameters of autothermal reformer for hydrogen production

*Joonguen Park, Shinku Lee, Sungkwang Lim, **Joongmyeon Bae

Key words : hydrogen production(수소생산), autothermal reformer(자열개질기), fuel cell(연료전지), reforming reaction(개질반응)

Abstract : Characteristics of an autothermal reformer at various operating parameters have been studied in this paper. Numerical method has been used, and simulation model has been developed for the analysis. Full Combustion reaction, Steam Reforming(SR) reaction, Water-Gas Shift(WGS) reaction, and Direct Steam Reforming(DSR) reaction are assumed as dominant chemical reactions in the autothermal reformer. Simulation results are compared with experimental results for code validation. Operating parameters of the autothermal reformer are inlet temperature, Oxygen to Carbon Ratio(OCR), Steam to Carbon Ratio(SCR), and Gas Hourly Space Veolcity(GHSV). SR reaction rate decreases with low inlet temperature. If OCR is increased, H_2 yield is increased but optimal point is suggested. WGS reaction is activated with high SCR. When GHSV is increased, reforming efficiency is increased but pressure drop may decrease the system efficiency.

Nomenclature

$F_{h,j}$: diffusional energy flux in direction j
$F_{m,j}$: diffusional flux component
K_{ej} : equilibrium constant of reaction j
K_i : absorption constant of species i
K_{oi} : constant
r_i : conversion rate of species i[kmol/kg.s]
S_E : energy source
S_i : momentum source
S_s : rate of mass production or consumption
τ_{ij} : stress tensor components

subscrip

OCR: oxygen to carbon ratio
SCR: steam to carbon ratio
GHSV : gas hourly space velocity

1. 서 론

차세대 에너지원으로 각광받고 있는 수소는 청정에너지이며 높은 에너지 밀도를 지니고 있다. 현재 수소를 생산하기 위한 가장 실용적인 방법은 화석연료를 개질하는 것이며 이를 위한 방법으로는 수증기개질반응, 부분산화반응, 자열개질반응 등이 있다[1]. 이 중 자열개질반응장치는 외부 열원을 필요로하지 않기 때문에 휴대용 및

1) 한국과학기술원 기계항공시스템학부
E-mail : joonguen@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
2) 한국과학기술원 기계항공시스템학부
E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
3) 한국과학기술원 기계항공시스템학부
E-mail : bpitt@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
4) 한국과학기술원 기계항공시스템학부
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207

소형개질장치로 사용된다. 그러나 자열개질기 내부에서는 발열반응 및 흡열반응이 동시에 존재하기 때문에 정교한 작동조건 제어 및 운전기술이 필요하다. 그러므로 자열개질기의 작동조건에 따른 특성변화를 연구를 연구할 필요가 있다.

2. 수학적 정식화

2.1 지배방정식

지배방정식은 Eq.1-4와 같다. 연속방정식, 운동량보존 방정식, 에너지보존 방정식 및 종 방정식이 적용되었다. 화학반응으로 인한 발열량 및 흡열량과 생성 및 소모되는 물질량을 모사하기위하여 source term이 계산되었다. 자열개질기는 충진층 형태의 촉매 반응기이다. 그러므로 다공성 매질 내부의 열 및 물질이동을 해석하기 위하여 준균질모델(Pseudo-homogeneous model)을 사용하였으며 압력강하 계산을 위하여 Ergun equation(Eq.5)[2]을 이용하였다.

Continuity equation

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho u_j\right)=0 \quad (1)$$

Momentum balance equation

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho u_j u_i-\tau_{ij}\right)=-\frac{\partial p}{\partial x_i}+S_i \quad (2)$$

Energy balance equation

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho h u_j+F_{h,j}\right)=u_j\frac{\partial p}{\partial x_j}+\tau_{ij}\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+S_E \quad (3)$$

Species balance equation

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho Y_m\right)+\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho u_j Y_m+F_{m,j}\right)=S_S \quad (4)$$

$$\frac{dp}{dx_j}=-\frac{150\mu(1-\chi)^2 u}{\chi^3 D_p^2}-\frac{1.75\rho(1-\chi)u^2}{\chi^3 D_p} \quad (5)$$

2.2.화학반응식

자열개질기 내에서 다양한 화학반응이 존재하지만 가장 결정적인 화학반응은 다음의 네가지 화학반응이라고 가정하였다(Eq.6-9)[3]. 완전연소(Full Combustion)반응은 연료와 산소가 반응하는 발열반응으로서 자열개질기 전단부에서 발생한다. 수증기개질(SR)반응과 직접수증기개질(DSR)반응은 연료에서 수소를 생산하는 반응으로서 흡열반응이다. 수성가스전환(WGS)반응은 SR반응의 생성물인 일산화탄소에서 수소를 만들어내는 반응이며 발열반응이다..

완전연소(Full Combustion)반응 (6)

$$CH_4+2O_2 \xrightarrow{R_1} CO_2+2H_2O$$

$$\Delta H_{298}=-802\times10^3\,kJ/kmol$$

수증기개질(SR)반응 (7)

$$CH_4+H_2O \xleftrightarrow{R_2} CO+3H_2$$

$$\Delta H_{298}=206\times10^3\,kJ/kmol$$

수성가스전환(WGS)반응 (8)

$$CO+H_2O \xleftrightarrow{R_3} CO_2+H_2$$

$$\Delta H_{298}=-41\times10^3\,kj/kmol$$

직접수증기개질(DSR)반응 (9)

$$CH_4+2H_2O \xleftrightarrow{R_4} CO_2+4H_2$$

$$\Delta H_{298}=165\times10^3\,kJ/kmol$$

3. 검증

해석결과의 검증을 위하여 실험결과와 비교 하였다. 반응기의 작동조건은 Table 1과 같다. Oxygen to Carbon Ratio(OCR)을 변화시켰을 때 반응기 중심의 온도(Fig.1)와 출구의 가스조성(Fig.2)을 비교하였다. 반응기는 전기로 안에서 동작하며 측정된 반응기 벽온도가 해석을 위한 경계조건으로 사용되었다. 반응기 전단에서 완전연소반응으로 인해 온도가 상승하며 이후 수증기개질반응으로 인해 온도가 감소한다. OCR 0.5의 경우 반응기 뒷단에서 온도가 상승한다. 이것은 수증기개질반응이 완료된 이후 전기로에서 열을 공급받기 때문이다. 출구가스조성의 경우 해석결과의 H2, CO가 높고 CO2는 낮다. 이것은 실험에 비해 해석시 SR 반응률이 높고 WGS 반응률이 낮

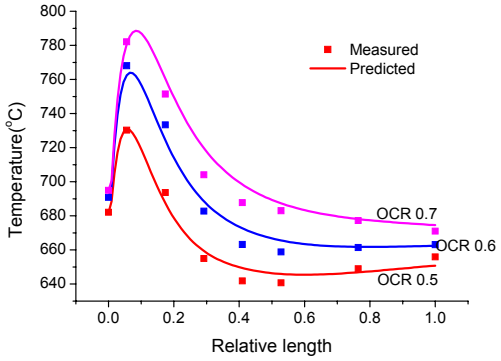

Fig.1 반응기 중심의 온도분포

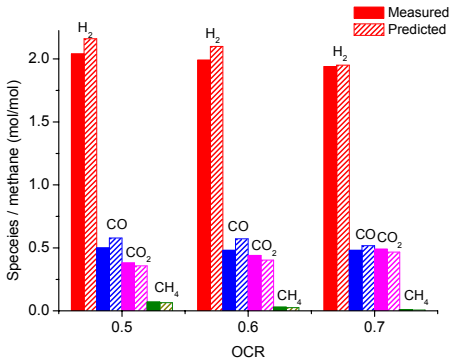

Fig.2 반응기 출구의 가스조성

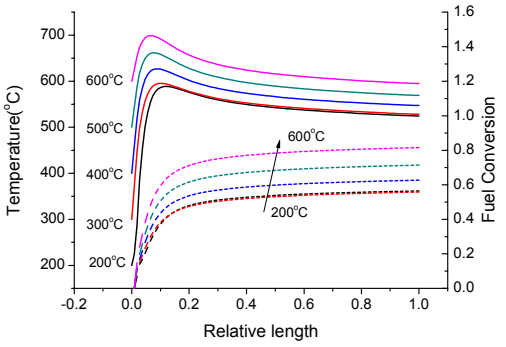

Fig.3 입구온도 변화시 온도 및 연료전환율

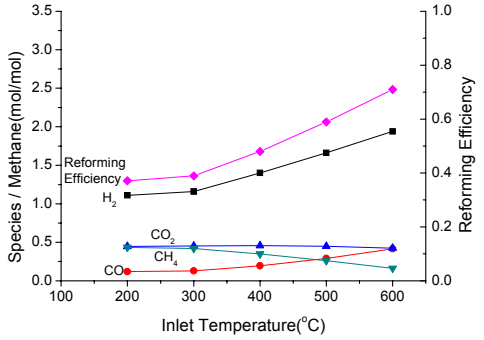

Fig.4 입구온도 변화시 개질효율 및 가스조성

기 때문이다.

Table 1 실험조건

벽온도	입구온도	OCR	SCR	GHSV
700℃	670℃	0.5,0.6,0.7	1.1	5000/h

4. 결과

해석결과로서 반응기 중심의 온도, 연료전환율, 개질효율, 출구의 가스조성이 제시되었다. 반응기 길이는 상대길이로 표현하였으며 개질효율을 위한 식은 다음과 같다 (Eq.10).

$$\frac{(H_2+CO)\times LHV_{H_2}}{CH_4\times LHV_{CH_4}} \qquad (10)$$

4.1 입구온도

입구온도가 높은 경우 전단에서 발열반응과 흡열반응이 동시에 활발이 발생한다 (Fig.3). 그러므로 입구온도에서 최고온도까지 증가폭은 작지만 연료전환율은 가장 높다. 입구온도가 낮은 경우 전단에서 발열반응이 일어나기 때문에 온도증가폭은 크다. 그러나 반응기 내부온도가 600℃ 이하이므로 흡열반응인 SR반응률이 작아지며 출구에서 연료전환율 역시 작아진다. 입구온도가 이 증가한다 (Fig.4). 그러나 CO_2량은 유사한 수준을 유지한다. CO_2 는 완전연소반응과 WGS반응으로부터 주로 생성된다. 완전연소반응률은 산소에 의해 결정되기 때문에 입구온도에 관계없이 유사한 수준을 가진다. 작동온도 400℃ 이하의 경우 발열반응인 WGS반응이 일어나기 유리하지만 반응물인 CO량이 적고, 400℃ 이상의 경우 CO량은 많지만 온도가 높아서 WGS반응이 일어나기 불리한 조건이다. 그러므로 전체적으로 CO_2량은 입구온도에 따라 큰 차이를 보이지 않는다.

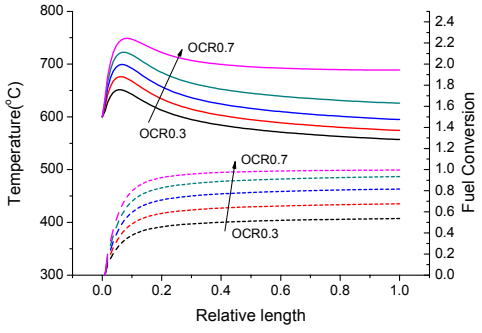

Fig.5 OCR 변화시 온도 및 연료전환율

4.2 OCR(Oxygen to Carbon Ratio)

연료대비 공급되는 산소량을 변화시킨다.산소량이 증가할수록 완전연소반응이 활발히 일어나기 때문에 최고온도가 증가한다 (Fig.5). 작동온도가 높을수록 SR반응률이 높아지므로 연료전환율 역시 증가한다. OCR 0.6까지는 수소생성량이 증가하지만 OCR 0.7에서는 감소한다 (Fig6). 이것은 완전연소반응시 많은 연료를 소모하기 때문에 SR반응을 위한 연료가 부족해지기 때문이다. 또한 높은 작동온도로 인해 WGS반응률이 작아지므로 CO는 OCR 0.7에서도 계속 증가한다.

4.3 SCR(Steam to Carbon Ratio)

연료대비 공급되는 수증기량을 변화시켰다. SCR 변화값은 0.5, 1.0, 2.0, 3.0이다. 물의 양이 많을수록 흡열반응이 활발히 일어나므로 최고온도가 낮아진다 (Fig.7). 그러나 SCR 변화에 관계없이 반응기 뒷단의 온도는 유사한 값을 가진다. 전체적으로 자열개질기는 OCR 변화에 비해 SCR 변화시 특성변화가 크지 않다. 물의 양이 많

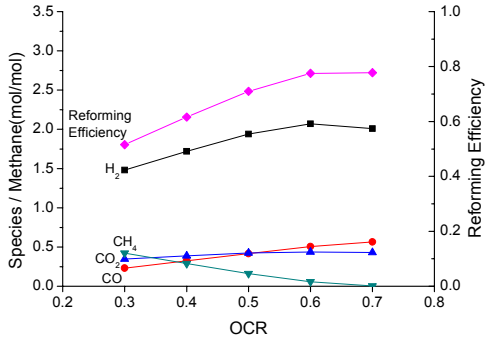

Fig.6 OCR 변화시 개질효율 및 가스조성

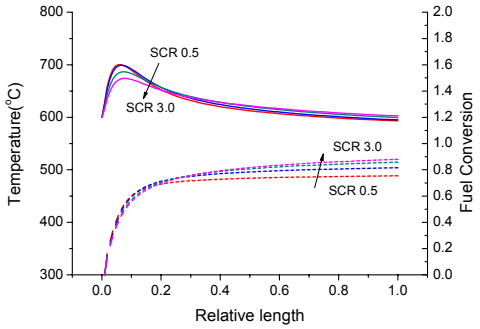

Fig.7 SCR 변화시 온도 및 연료전환율

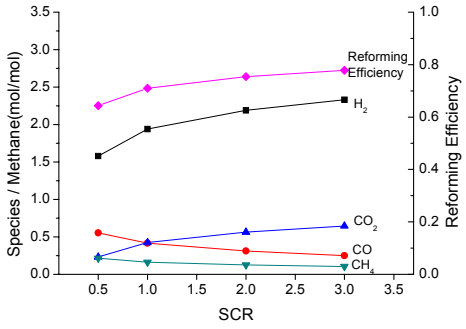

Fig.8 SCR 변화시 개질효율 및 가스조성

아지면 WGS반응이 활발해진다. 이로인해 SCR이증가할수록 CO량이 줄어들고 H_2 및 CO_2량이 증가한다 (Fig.8).

4.4 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)

GHSV는 촉매부피 대비 공급되는 가스량을 의미한다. GHSV가 증가하면 반응물의 양이 증가하므로 발열반응이 활발히 일어나게 되어 작동온도가 증가한다 (Fig.9). 증가한 작동온도로 인해 SR반응률이 증가하며 연료전환율이 상승한다. 작동온도 증가로 인해 생성되는 수소량 및 CO량이 증가하므로 개질효율이 상승한다 (Fig10). 그러나 GHSV 증가는 반응기 내부를 흐르는 유속이 증가한다는 것을 의미하며 이로인해 차압이 증가하게 된다. 높은 압력으로 가스를 공급하기 위해서는 블로워의 출력이 높아져야하며 이것은 시스템 전체 효율을 감소시킬 수 있다.

6. 결 론

휴대용 수소생산장치에 활용되는 자열개질기의 특성변화를 분석하기 위하여 수치해석기법을 이용하였다. 해석모델의 검증을 위하여 천연가스를 이용한 실험결과와 비교하였다.
입구온도가 증가할수록 반응기 작동온도가 증가한다. 높은 작동온도는 SR반응률을 높이며 이로인해 개질효율이 상승한다. 입구온도 300℃ 이하에서는 큰 경향변화를 보이지 않는다.

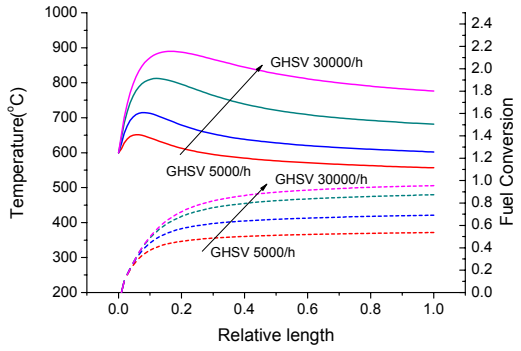

Fig.9 GHSV 변화시 온도 및 연료전환율

OCR 증가는 최고온도의 증가를 가져온다. 그러나 OCR 0.7 이상에서는 완전연소반응시 많은 양의 연료를 사용하므로 개질효율은 감소한다.
SCR 증가는 OCR 변화에 비해 큰 온도변화를 보이지 않는다. 물의 양이 증가하면 WGS 반응이 활발히 일어나므로 CO량이 줄어들고 H_2 및 CO_2량이 증가한다.
GHSV 증가는 개질기 작동온도를 증가시키며 개질효율의 증가를 가져온다. 그러나 반응기 내부의 차압이 커지는 단점이 발생한다.

후 기

본 과제는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업 및 수소스테이션 국산화 기술개발 사업의 연구결과입니다.

References

[1] R. O'Hayre, S-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, 2006 first edition, "Fuel Cell Fundamentals", p292-323, WILEY
[2] R.K. Niven, 2002, "Physical insight into the Ergun and Wen&Yu equations for fluid flow in packed and fluidised beds" J. of Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp. 527-534, 2002.
[3] J. Xu, G.F. Froment, 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I.Intrinsic Kinetics" J. of AIChE, Vol. 35, No. 1, pp. 88-96

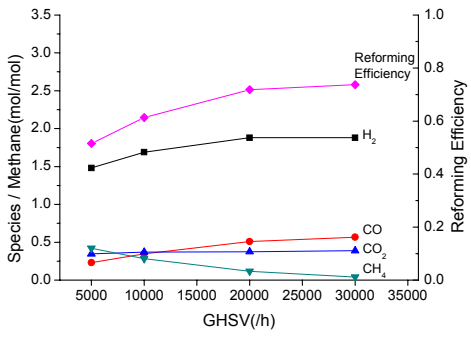

Fig.10 GHSV 변화시 온도 및 연료전환율