



MCFC용 프리컨버터 수증기 개질반응의 수치연구

변도현¹, 손창현^{*1}

NUMERICAL STUDY OF STREAM REFORMING IN PRECONVERTER FOR MCFC

Do-Hyun Byun¹ and Chang-Hyun Sohn^{*1}

In this paper, various operating parameters of stream reforming process from methane in preconverter for MCFC is studied by numerical method. Commercial code is used to simulated the porous catalyst with user subroutine to model three dominant chemical reactions which are Stream Reforming(SR), Water-Gas Shift(WGS), and Direct Stram Reforming(DSR). The hydrogen production is tested with different wall temperature, Gas Hourly Space Velocity(GHSV), and different reactor shapes.

Key Words : 프리컨버터(Preconverter), 수증기 개질 반응(Stream Reforming Reaction), 연료전지(Fuel Cell), 수소 생산(Hydrogen Production), 촉매 표면 반응(Catalyst Surface Reaction)

1. 서 론

연료전지는 수소와 공기를 이용하여 전기에너지로 변환하는 에너지 변환기구로서 효율이 높고, 배출가스가 순수한 물이기 때문에 오염물질을 발생시키지 않는다는 장점이 있다.[1] 그러나 연료전지의 작동을 위해서는 우선 수소생산기술이 확보되어야 한다. 현재 수소생산을 위한 기반시설이 구축되어 있지 않으므로 이미 인프라가 갖춰진 화석연료에서 수소를 생산하는 탄화수소 연료개질법이 가장 실용적이다.[2]

다양한 연료개질법 중 수증기 개질법은 수소의 생산량이 상대적으로 많고 안정적인 운전이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 다른 연료개질반응들이 발열반응인 것에 반해 수증기 개질반응은 흡열반응이기 때문에 외부에서 에너지를 공급해야 한다. 프리컨버터는 연료전지에서 발생된 폐열을 이용하여 수소를 생산하는 일종의 개질기이다. 본 논문에서는 프리컨버터의 개발을 위해 먼저 순수 개질기의 해석 프로그램을 개발하고 기존 해석 결과와의 비교를 통해 해석의 정확도를 검증하고자 한다.

해석을 위하여 열유동해석 상용프로그램인 ESI사의

CFD-ACE를 이용하였으며 화학반응률 계산은 사용자 부프로그램을 사용하였다.

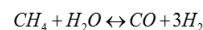
2. 수치해석 모델

2.1 지배방정식

지배방정식은 질량보존방정식, 운동량보존방정식, 에너지보존방정식 및 화학종방정식이 사용되며, 수증기 개질기는 촉매가 충전층 형태로 채워진 다공성 매질로 계산하였다. 다공성 매질은 균질모델을 이용하였고,[8] 다공성 매질 내부의 압력강하를 계산하기 위해 사용하는 식이 (1)에 나타나 있다[6]. 계산에 있어서 기존 결과와의 비교를 위해다공성은 0.3, 투과율은 9.4E-011를 사용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho U) + \nabla \cdot (\epsilon\rho U^2) = -\epsilon\nabla p - \nabla \cdot (\epsilon\tau) + \epsilon B - \frac{\epsilon^2 \mu}{\kappa} U - \frac{\epsilon^3 C_f \rho}{\sqrt{\kappa}} U^2 \quad (1)$$

Steam Reforming(SR) reaction



$$\Delta H_{(298)} = 2.06 \times 10^5 \text{ kJ / kmol} \quad (2)$$

1 경북대학교 기계공학부

* TEL : (053) 950-5570

* E-mail: chsohn@knu.ac.kr

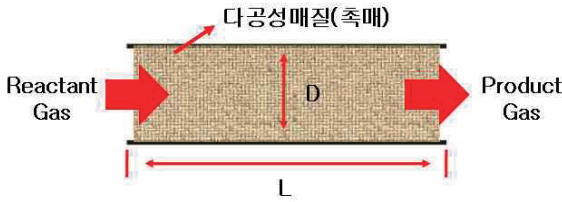
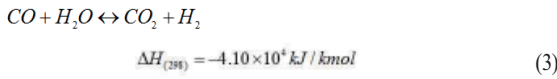
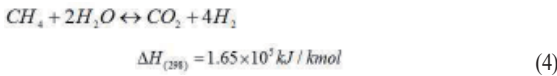


Fig. 1 The computational domain of the steam reformer

Water-Gas Shift(WGS) reaction



Direct Steam Reforming(DSR) reaction



2.2 화학반응모델 (Chemical Reaction Model)

화학반응이 일어나기 위하여 기체상태의 반응물이 고체상태의 촉매 표면에 흡착하고 화학반응을 일으킨 후 탈착하는 단계를 거치며 촉매표면의 화학반응이 전체 반응속도를 결정한다고 가정한다[3].

이러한 가정하에 랭뮤어-힌셜우드(langmuirhinshelwood)모델을 이용하여 화학반응율을 계산한다. 수증기 개질기 내부에서 10 가지 이상의 화학반응이 존재하지만 식 (2), (3), (4) 에 제시되어있는 세가지 화학반응이 결정적인 영향을 미친다고 가정한다.[7] 수증기 개질(2) (steam reforming, SR) 반응은 연료와 물이 반응하여 수소와 일산화탄소를 만들어내는 반응으로서 흡열반응이다. 수증기 개질 반응을 통해 만들어진 일산화탄소는 다시 물과 반응하여 수소와 이산화탄소를 만들어내며,

Table 1 Reaction Rate Equations

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

$$r_1 = \frac{k_1 (P_{CH_4}P_{H_2O} - P_{H_2}^3P_{CO} / K_{e1})}{P_{H_2}^{2.5} DEN^2} \quad (5)$$

$$r_2 = \frac{k_2 (P_{CO}P_{H_2O} - P_{H_2}P_{CO_2} / K_{e2})}{P_{H_2} DEN^2} \quad (6)$$

$$r_3 = \frac{k_3 (P_{CH_4}P_{H_2O}^3 - P_{H_2}^4P_{CO_2} / K_{e3})}{P_{H_2}^{3.5} DEN^2} \quad (7)$$

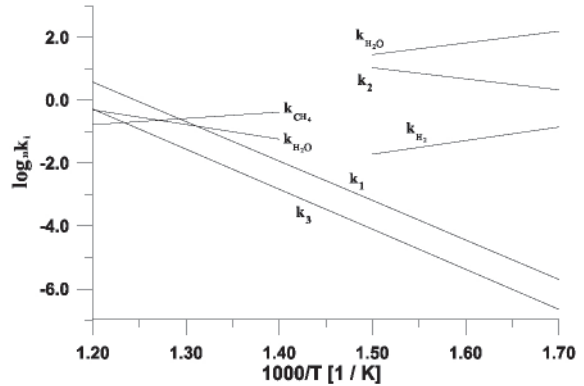


Fig. 2 Parameter of intrinsic rate graph[5]

이것이 수성가스 전환(3) (water-gas shift, WGS) 반응이다. 연료와 물이 반응하여 수소를 만들어내는 또 다른 메커니즘으로서 직접 수증기 개질(4) (direct steam reforming, DSR) 반응이 있다.

화학반응율을 계산함으로써 온도 및 농도변화를 예측할 수 있다. 수증기 개질 반응율, 수성가스전환 반응율, 직접 수증기 개질 반응율의 계산식은 (5)-(7)식과 같으며 Xu and Froment 가 제안하였다[5]. 반응율 계산을 위해 사용한 계수 및 계수의 검증은 Fig 2 에 나타내었다. 수증기 개질기의 해석영역은 Fig. 1 과 같이 원통형이며, 반응기 길이는 전체길이를 1로 한 상대길이로 표현하였다. 해석을 위한 경계조건은 Table 2 에 제시하였다.

3. 검증

Fig. 3 는 실험결과와 해석결과의 압력강하를 비교하였다 [4]. 압력강하 비교를 통하여 사용한 다공도와 투과율이 올바른 값을 검증할 수 있다. CFD-ACE의 계산은 식 (1)을 사용하여 계산하고 참고문헌[4]의 계산은 다공 물질의 압력강하를 운동량방정식의 소스항으로 처리하는 점이 다르다. L/D가 12.5 이하에서는 비교적 두 결과가 일치하는 경향을 보였으나 L/D가 큰 경우에는 차이를 보여 주고 있다. 본 계산 결과는

Table 2 Boundary Conditions

Reformer inlet	$x = 0$	$T = T_{in}$	$C = C_m$	(8)
----------------	---------	--------------	-----------	-----

Reformer outlet	$x = L$	$\partial T / \partial x = 0$	$\partial C / \partial x = 0$	(9)
-----------------	---------	-------------------------------	-------------------------------	-----

Reformer inlet	$x = 0$	$\partial T / \partial r = 0$	$\partial C / \partial r = 0$	(10)
----------------	---------	-------------------------------	-------------------------------	------

Reformer outlet	$x = L$	$T_{wall} = Const$	$\partial C / \partial r = 0$	(11)
-----------------	---------	--------------------	-------------------------------	------

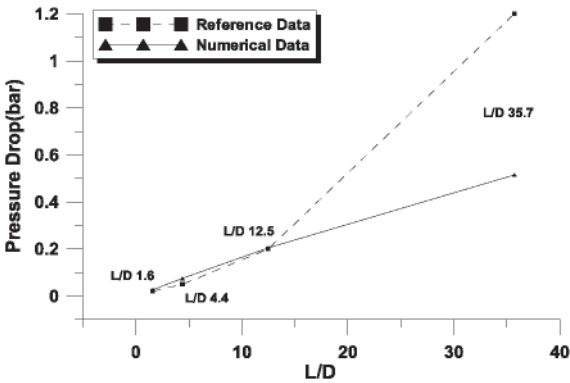


Fig. 3 Pressure drop at the center line

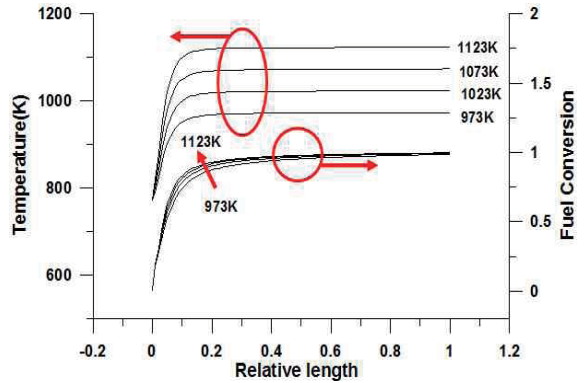


Fig. 5 Temperature and fuel conversion under various wall temperatures (L/D=12.5, GHSV=2500/h)

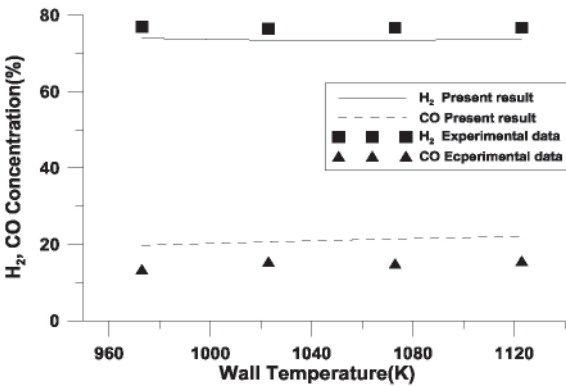


Fig. 4 Species at the outlet of the steam reformer

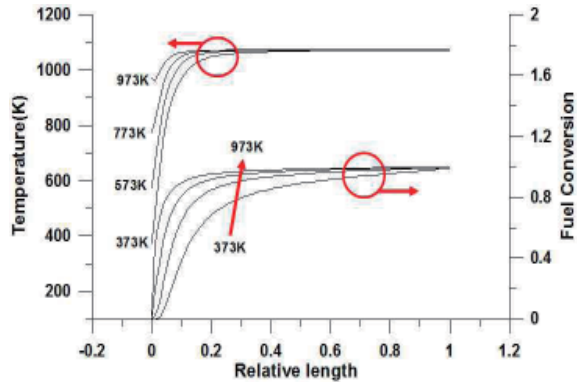


Fig. 6 Temperature and fuel conversion under various inlet temperatures

길이의 증가에 따라 압력 손실이 선형적으로 변화하여 타당한 결과라 판단되나 두 결과의 차이는 다공성 물질을 계산하는 방법의 차이에 기인한다고 판단된다.

Fig. 4는 개질기 벽 외부 온도가 변할 때, 반응기 출구의 가스조성 중 수소와 일산화탄소 농도를 비교하였다. 본 계산상의 벽면 온도는 개질기 외부의 공기 온도와 동일하다고 가정하여 계산하였으나 실제 측정된 실험의 벽면 온도는 입구에서 출구로 벽온도가 선형적으로 변화한다. 일정 벽면 온도 조건으로 계산한 경우의 실험치와 해석결과의 오차는 H₂의 경우 약 4% 이다. 수소의 농도는 약 73~75%이며 이것은 열역학적 값에 근접하고 있다.

4. 결 과

4.1 벽면 온도의 영향

Fig. 5는 L/D=12.5인 경우 벽온도가 973K, 1023K, 1073K, 1123K로 변화하는 경우의 반응기 중심의 온도 및 연료전환율

을 나타내었다. 반응기 중심의 온도는 입구 근처에서 반응물의 농도가 가장 높기 때문에 촉매와 만나는 순간 수증기 개질 반응이 활발히 일어난다. 내부 온도 및 연료전환율은 상대길이 0에서부터 0.1 지점까지 급격하게 상승한다. 벽온도 조건이 973K인 경우에도 L/D=12.5는 충분한 반응기 길이임을 알 수 있다.

4.2 입구온도의 영향

Fig. 6은 입구온도를 373K, 573K, 773K, 973K로 변화시킨 경우의 결과이다. 입구에서 연료전환율의 상승폭은 다르지만 출구에서 모두 연료전환율 1에 도달한다. 이것은 공급되는 반응물의 유량에 비해 반응기의 길이가 충분히 길기 때문에 발생하는 현상이다. 공급되는 유량을 유지하면서 반응기의 길이가 현재의 1/2로 줄어든다면 상대길이 0.5 지점에서 보여지는 결과와 같이 연료전환율의 차이가 발생할 것이다. 입구온도가 973K인 경우는 흡열반응인 수증기 개질 반응의 높은

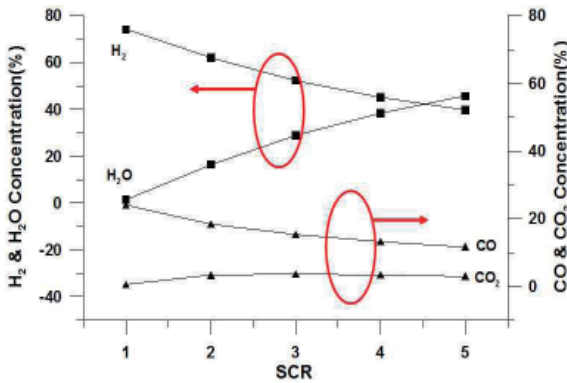
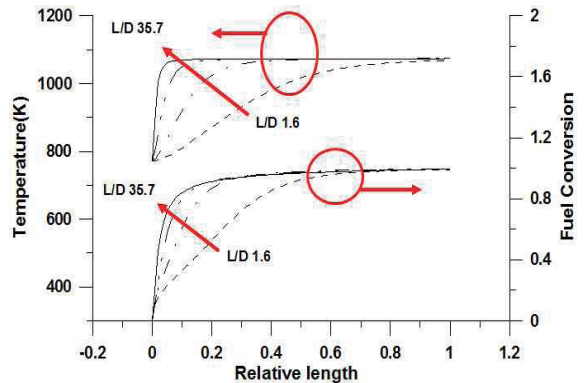


Fig. 7 Species concentration at the reformer outlet under various SCR



(a)

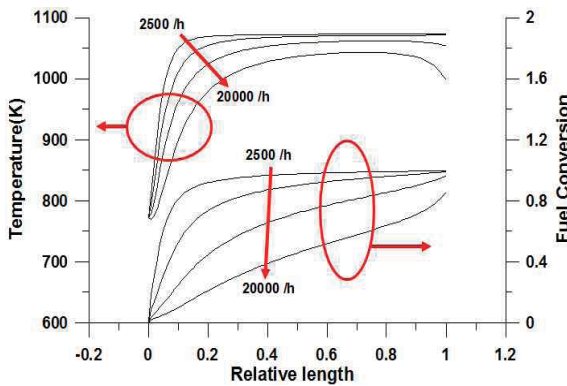
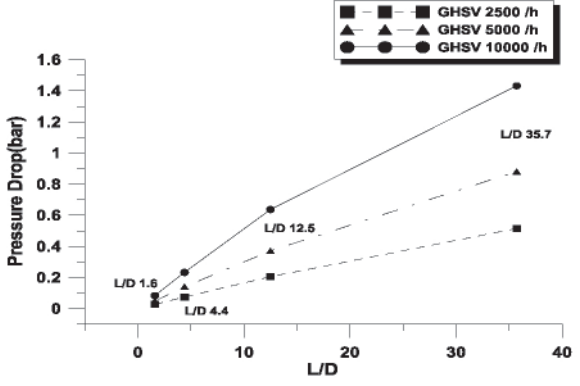


Fig. 8 Temperature and fuel conversion under various GHSVs



(b)

Fig. 9 Temperature and fuel conversion (a), pressure drop (b) under various L/Ds

반응성으로 인해 유입초기 온도가 감소하는 현상이 보인다. 상대길이 일정 지점 이후에는 대부분의 연료가 소모되는 수증기 개질반응이 완료되어 온도가 일정하게 유지된다. 입구온도가 373K로 낮은 경우 반응물이 가진 유입열량이 부족하므로 반응기 전단에서 흡열반응이 활발하지 않고 온도는 지속적으로 상승한다.

4.3 공급되는 물과 탄소의 몰비(SCR)의 영향

Fig. 7은 SCR을 1, 2, 3, 4, 5로 변화시켰을 때 반응기 출구의 가스조성이다. SCR이 높다는 것은 연료대비 공급되는 물의 비율이 증가한다는 것을 의미한다. 유입되는 가스의 전체 유량이 일정하므로, SCR이 증가할수록 공급되는 물의 양이 증가하고 연료의 양이 적어지게 된다. 공급되는 연료의 양이 적어지므로 생성되는 수소의 절대양도 줄어든다.

Fig. 7을 통해 SCR의 증가가 출구에서 수소의 농도가 감소하는 것을 통해 확인할 수 있다. 또한 SCR이 증가할수록 일

산화탄소의 농도가 줄어듦을 알 수 있다. 이것은 수성가스 전환 반응의 반응물인 물이 증가함으로 인해 수성가스 전환 반응이 활성화되기 때문이다.

4.4 공급되는 반응물의 유량과 촉매 부피의 비(GHSV)의 영향

GHSV가 높을수록 높은 속도의 유량이 공급된다는 것을 의미한다. Fig. 8은 GHSV를 2500/h, 5000/h, 10000/h, 20000/h로 변화시킨 경우의 결과이다. 유속이 빨라질수록, 즉 2500/h에서 20000/h로 커질수록 내부 중심 온도가 낮은 것을 알 수 있다. 그 이유는 유체의 속도가 증가할수록 벽면으로부터 반응물에 전달되는 열량이 낮아지기 때문이다. 개질기 내부 촉매의 온도가 낮으면 수증기 개질 반응을 일으키기 위한 활성을 지니지 못하기 때문에 GHSV가 높을수록 반응기의 성능이 낮아지는 현상을 Fig. 8의 연료전환율의 결과로부터 알



수 있다.

4.5 L/D(반응기의 길이)의 영향

효율적이고 대용량의 반응기 설계를 위해서 반응기의 길이와 직경이 성능에 미치는 영향에 대한 해석을 수행하였다. 촉매의 부피와 공급되는 반응물의 양을 일정하게 유지하고 L/D를 1.6, 4.4, 12.5, 35.7로 변화시킨 경우의 반응기 중심 온도 및 연료전환율을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)의 결과로부터 L/D가 1.6에서도 연료전환율이 100%에 도달함을 알 수 있으며, 더 이상의 큰 길이는 반응에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. Fig. 9(b)는 L/D에 따른 반응기 입구와 출구의 압력강하를 나타내었다. 반응기 길이가 길어질수록 압력강하가 증가한다. 압력강하가 클수록 전체 시스템의 효율을 떨어뜨리게 된다.

5. 결 론

작동조건 및 형상의 변화가 수증기 개질기에 미치는 영향을 분석하기 위하여 수치해석 기법을 이용하여 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 벽면온도가 증가할수록 연료전환율이 증가하였으며, 반응기의 길이비가 12.5인 경우에 입구온도의 변화는 연료전환율에 큰 영향을 주지 않았다. SCR이 증가하면 단위시간당 생성되는 수소량이 감소하였으며, GHSV가 증가하면 반응에 참여하지 못하고 반응기를 빠져나가는 연료량이 증가하여 연료전환율을 감소시킨다.

후 기

본 연구는 지식경제부, 한국산업기술진흥원, 대경광역경제

권 선도산업지원단의 대경광역경제권 선도산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

- [1] 2006, O'ayre, R., Cha, S-W., Colella, W. and Prinz, F.B., *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, pp.292-306.
- [2] 2003, Larminie, J. and Dicks, A., *Fuel Cell System Explained*, Second Edition, John Wiley & Sons, pp.229-279.
- [3] 2008, Lee, S., *Numerical Analysis of Fuel Reforming Systems for Efficient Hydrogen Production*, KAIST, Daejeon, KOREA.
- [4] 2009, "천연가스로부터 수소를 생산하기 위한 수증기 개질기의 작동조건과 형상에 대한 수치해석 연구," *대한기계 논문집 B권* 제 33권 제 1호, pp.60-67.
- [5] 1989, Xu, J. and Froment, G.F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift I. Intrinsic Kinetics," *J. of AiChE.*, Vol.35, No.1, pp.88-96.
- [6] 2009, *CFD-ACE+ V2009.2 User Manual*, ESI CFD Inc.,
- [7] 2008, Lee, S., Bae, J., Lim, S. and Park, J., "Improved Configuration of Supported Nickel Catalysts in a Steam Reformer for Effective Hydrogen Production from Methane," *J. Power Source*, Vol.180, No.1, pp.506-515.
- [8] 2006, Seo, Y.-S., Seo, D.-J., Seo, Y.-T. and Yoon, W.-L., "Investigation of the Characteristics of a Compact Steam Reformer Integrated with a Water-Gas Shift Reactor," *J. Power Source*, Vol.161, No.2, pp.1208-1216.