

# 수증기 개질 반응기 내의 열 및 물질전달 특성에 관한 연구

이신구\*, 임성광, 배중면

## Heat and mass transfer characteristics in steam reforming reactor

Shinku Lee, Sungkwang Lim, Joongmyeon Bae

**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. From various parametric studies, significance of heat transfer is emphasized in steam reforming reaction.

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

\* 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공

□E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr □Tel : (042) 869-3085 □Fax : (042) 869-8203

### Nomenclature

ATR : autothermal reforming  
 $c_{pg}$  : heat capacity of gas (J/kg sec)  
 $D$  : diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s)  
 $f(x)$  : wall temperature profile  
 GHSV : gas hourly space velocity  
 $h_M$  : mass transfer coefficient (m/s)  
 $h_T$  : heat transfer coefficient  
 $k$  : thermal conductivity (W/m<sup>2</sup>K)  
 $M$  : molecular weight (kg/kmol)  
 $r$  : conversion rate of specie (kmol / (kg<sub>cat</sub> s))  
 $R_r$  : reaction rate (kmol / (kg<sub>cat</sub> s))  
 $s$  : interstitial surface area (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)  
 S/C : steam to carbon ratio  
 SR : steam reforming  
 $T$  : bulk gas temperature (K)  
 $u$  : z-directional velocity (m/s)  
 $v$  : r-directional velocity (m/s)  
 WGS : water gas shift reaction

$y$  : mass fraction  
 $\Delta H_r$  : heat of reaction (kJ/kmol)  
 $\rho$  : density (kg/m<sup>3</sup>)

### subscripts

cat : catalyst  
 fe : effective for fluid  
 g : bulk gas  
 se : effective for solid  
 s : solid  
 T : heat transfer  
 wall : reformer wall

### Superscript

in : inlet

## 1. 서론

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

개질반응에는 흡열반응인 수증기 개질반응(Steam reforming) 및 부분산화(Partial oxidation)와 두 반응이 조합된 자열개질반응 (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 시뮬레이션을 통한 결과를 토대로 효율적인 시스템을 디자인하고, 더 나아가 자열개질 반응에 대한 기초자료로 응용 될 수 있다.<sup>(1)</sup>

## 2. 실험

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

### 2.1 실험장치 구성도

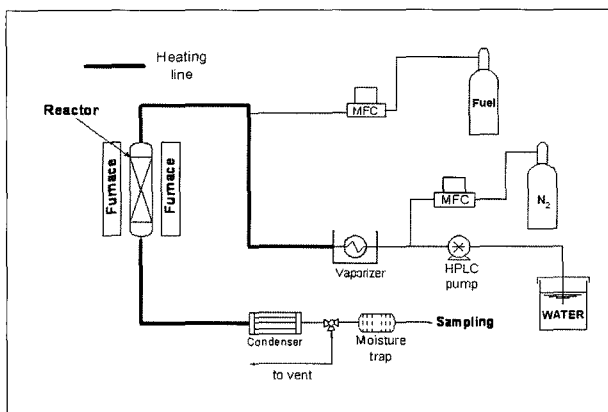


Fig.1 Schematic diagram of experimental set up

Fig.1 은 전기로의 온도에 따른 개질특성을 나타낸 것이다. 수증기/메탄의 부피 비는 3.0이며, 공간속도(GHSV)는 5,000/h로 실험결과는 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.

## 2.2. 실험 결과

### 2.2.1 온도의 영향

Fig.2는 전기로 온도 변화에 따른 개질된 가스의 몰비를 Gibbs free energy minimization에 의해 구한 화학적 평형 (Chemical equilibrium) 상태하에 결과와 비교한 것이다. 촉매입자 형상에 따른 영향을 최소화하기 위해 250~450 $\mu$ m의 촉매를 실험에 사용하였다. 또한, 본 실험에서는 열전달에 의한 개질특성에 대한 영향을 배제하기 위해 충분히 낮은 공간속도로 연료와 물을 공급하였다.

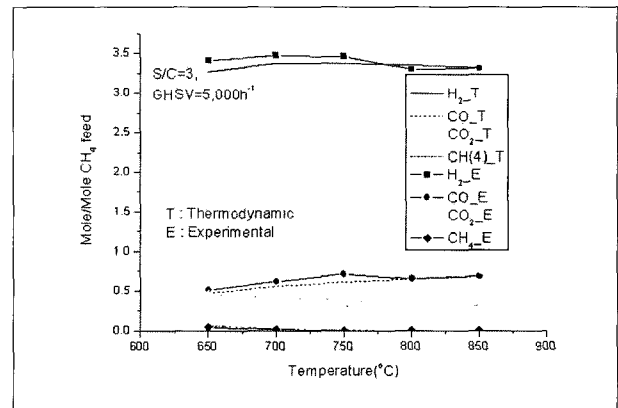


Fig. 2 Effect of furnace temperature on reformed gas compositions

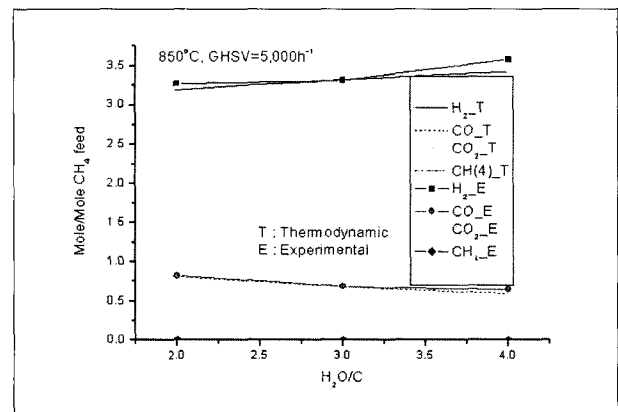


Fig.3 Effect of S/C on reformed

### 2.2.2 S/C(Steam to carbon)의 영향

위 Fig.3은 수증기/메탄의 부피 비에 따른 개질가스의 성분을 유입되는 메탄의 몰수로 나눈 값이다. S/C의 비율이 증가할수록 이론의 경향과 마찬가지로 메탄 1몰에 대한 수소의 생산량도 증가한다. 이는 S/C의 비율이 높아질수록 WGS반응이 일어났음을 뒷받침한다

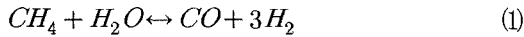
## 3. 수학적 정식화

수증기 개질반응은 촉매표면 반응을 포함하여, 열 및 물질 전달현상에 의해 지배되므로, 이에 대한 충분한 고찰이 필요하다. 실험을 통해 얻어진 결과들을 토대로 개질 반응 및 열전달 현상에 대한 해석을 하기 위해 다공성 매질 내에서 발생하는 열 및 물질 전달에 대한 수치해석 방법을 이용하였다. 또한 본 연구에서는 촉매층과 유동층사이의 상호 열전달을 고려하기 위해 이상매질접근법(Two-medium approach)을 도입하였다.<sup>(2)</sup>

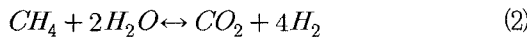
### 3.1 화학반응식

수증기 개질반응을 모델링 하기 위해 사용된 화학방정식은 Xu와 Froment가 제안한 촉매 화학반응을 고려하였다.<sup>(3)</sup>

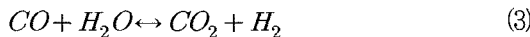
1) Steam reforming reaction



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.

### 3.2 지배방정식

수증기 개질 반응기 내부를 지배하는 방정식은 일반적으로 다공성 매질 내에서 복잡하게 일어나는 표면 화학 반응과 열 및 물질 전달에 대한 메커니즘을 수반한 것으로 아래와 같이

모델링 할 수 있다. 또한 앞에서 언급하였듯이 에너지 방정식에는 벌크 가스와 촉매 표면사이에서 발생하는 열적 상호작용을 고려하였다. 이는 이상반응에서 발생하는 지역적 열불균형(Local thermal non-equilibrium)현상을 모델링하기 위함이다.

### 3.2.1 Energy equation

- Gas phase

$$u \frac{\partial(\rho_g c_{pg} T_g)}{\partial z} + v \frac{\partial(\rho_g c_{pg} T_g)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{fe} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k_{fe} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + h_{TS} T (T_s - T_g) \quad (4)$$

- Solid phase

$$0 = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{se} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k_{se} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + h_{TS} T (T_g - T_s) + \rho_{cat} \sum_{r=1}^N (-\Delta H_r) R_r \quad (5)$$

위 방정식에 살펴보면 알 수 있듯이, 시간에 대한 비정상 항은 정상상태라는 가정에 의해 무시되었다.

### 3.2.2 Species equation

- Gas phase

$$u \frac{\partial(\rho_g y_i)}{\partial z} + v \frac{\partial(\rho_g y_i)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{fe,i} \frac{\partial(\rho_g y_i)}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_{fe,i} \frac{\partial(\rho_g y_i)}{\partial r} \right) + \rho_g h_{M^S M} (y_{si} - y_g) \quad (6)$$

- Solid phase

$$\rho_{cat} r_i = \rho_g h_{M^S M} (y_{si} - y_i) \quad (7)$$

### 3.2.3 경계조건

앞에서 언급된 방정식을 풀기 위한 개질기 입구 및 벽에 대한 경계조건은 아래와 같다.

• 입구조건:  $T_g = T_g^{in}; y_i = y_i^{in}; \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0 \quad (8)$

• 출구 조건 :  $\frac{\partial T}{\partial z} = 0; \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0$  (9)

• 개질기 벽조건 :  $T_g = f(x)$  or  $T_g = T_{wall}$  (10)

• 축대칭 조건 :  $\frac{\partial T}{\partial r} = 0; \frac{\partial y_i}{\partial r} = 0$  (11)

또한, 개질기 내부에서 일어나는 유동에 대해서는 plug flow 모델을 적용하였다. 있다. 한편 벌크가스의 밀도, 점도, 열전달계수는 온도 및 조성성분비에 따라 구하였다. 촉매층과 유동층과의 열교환 및 물질전달에 관한 모델은 Bird가 제안한 관계식을 이용하였다.<sup>(4)(5)</sup>

### 3.3 운전조건

수증기 개질 반응기의 운전조건은 Table 1에 명시 되었다.

Table.1 Operating conditions

운전형목	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

아래 Fig. 5는 Fig.4 에 대한 수치해석 결과이다. 운전조건으로 입구온도는 480°C, 전기로 온도는 700°C며 수치해석에 이용한 개질기 벽면의 경계조건은 실험을 통하여 얻은 온도 분포를 위치에 대한 다항식으로 근사하여 구한 것이다 또한 입구 가스 조성비인 S/C=3.0이다. 아래 결과에서 보듯 수치해석 결과가 대부분은 실험결과와 잘 일치하고 있으나, 앞단에서 일어나는 온도 하강이 보인다. 이는 개질기 벽면으로부터 열전달이 원활히 일어나지 않고 입구근처에서 활발한 개질반응이 일어나고 있기 때문으로 사료된다. 개질기 전단부와 후단부에서 각각 약 12% 및 5% 이내의 오차를 보이고 있다. 이는 실험의 오

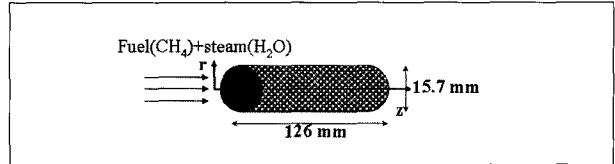


Fig.4 Schematic of Steam reforming reactor

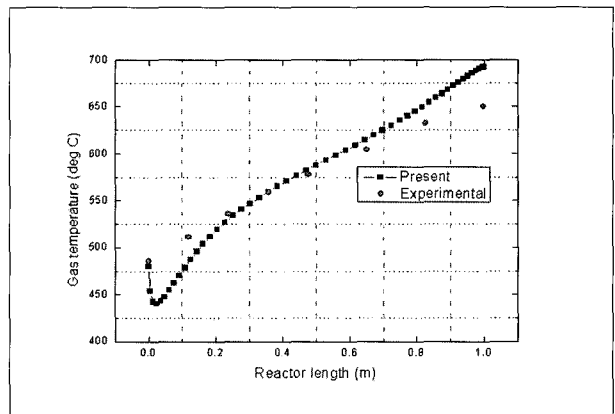


Fig.5 Comparison of numerical simulation results with experimental data (Temperature)

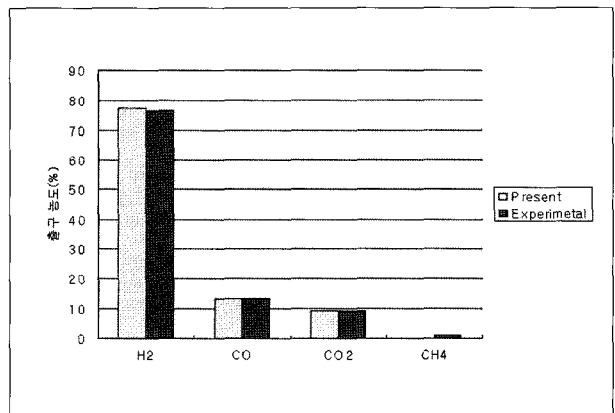


Fig.6 Comparison of numerical simulation results with experimental data (Reformed gas compositions)

차뿐만 아니라 수치해석에 필요한 정확한 물리량들의 측정이 어려워 선행 연구의 결과들을 인용한데 기인한다.

아래 Fig.6은 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 변화, 벌크가스와 촉매층의 열전도 계수의 비, 공간속도 및 L/D에 따른 온도 분포 및 개질된 가스의 조성에 대해 알아보았다.

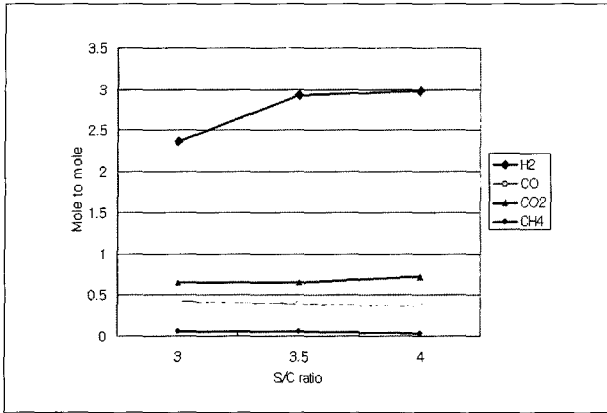


Fig.7 Reformed gas against S/C ratio  
(입구온도: 500 °C, 벽온도: 600 °C)

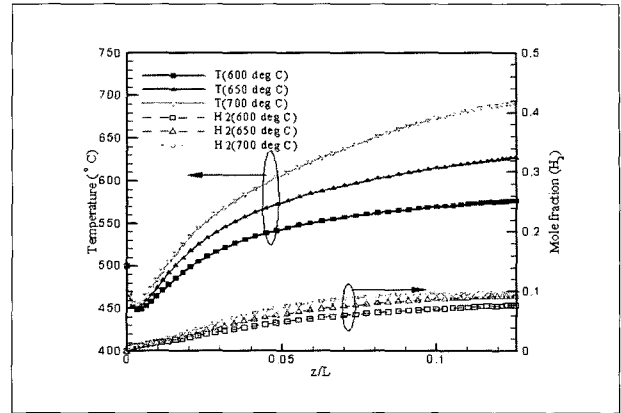


Fig.9 Temperature and hydrogen(mole fraction) distribution  
against wall temperature (Inlet temperature, 500 °C)

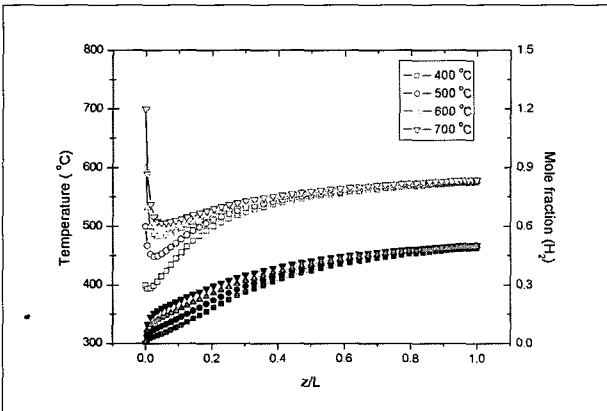


Fig.8 Temperature and hydrogen(mole fraction) distribution  
against inlet temperature (Wall temperature, 600 °C)

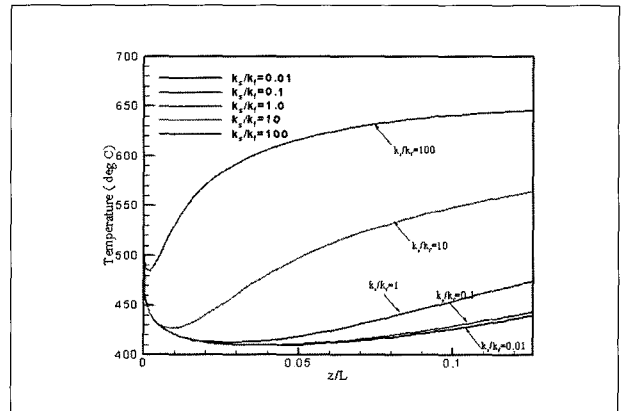


Fig. 10 Temperature distribution against thermal conductivity ratios

## 4.2 S/C ratio effect

Fig.7은 수증기/메탄의 부피비에 따른 개질가스 성분의 변화이다. 유입가스의 온도가 500°C이며, 개질기 벽온도가 600°C로 유지되고 있다. 수증기/메탄의 부피비가 증가할수록 메탄 1몰에 대한 수소의 공급률은 증가하나, CO의 공급률은 감소한다. 이는 화학평형상태에서 WGS(Water gas shift) 반응이 일어났음을 뒷받침하고 있다.

## 4.3 Effect of inlet temperature

이번 절에서는 유입가스의 온도에 따라 수소의 생산량에 대해 알아보았다. 입구온도의 변화는 개질기 벽면의 온도(600°C)

보다 낮은 400°C로부터 개질기 벽면의 온도 보다 높은 700°C까지 변화시켜 보았다. 아래 Fig.8에서 알 수 있듯이 입구 온도가 증가할수록 유입되는 에너지가 많음에 따라 입구 전단부에서 강한 흡열반응과 함께 온도가 하강함을 알 수 있으며, 수소의 생산도 함께 증가함을 볼 수 있다.

## 4.4 Effect of wall temperature

위 Fig.9는 개질기 벽의 온도 변화에 따른 내부 온도 분포 및 수소의 생산을 나타낸 것이다. 개질기 벽의 온도가 증가 할수록 더 많은 에너지가 개질기 내부로 전달되기 때문에 수소의 생산성은 증대된다.

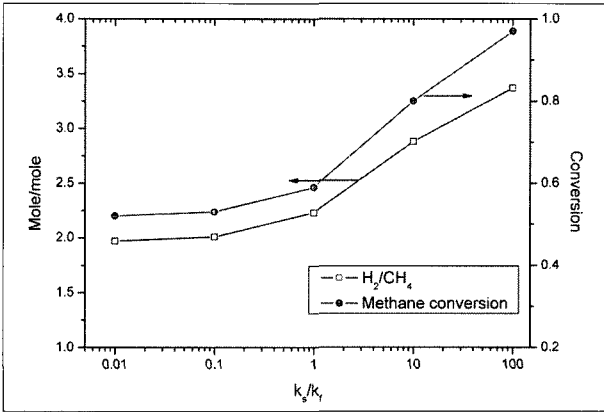


Fig. 11 Hydrogen production to fed methane and methane conversion against thermal conductivity ratios

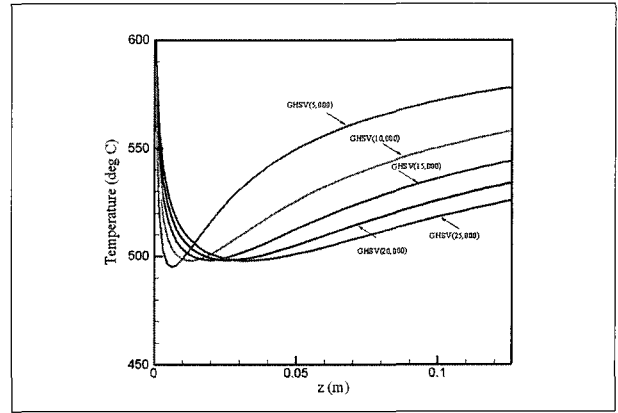


Fig. 13 Temperature distribution under different GHSV

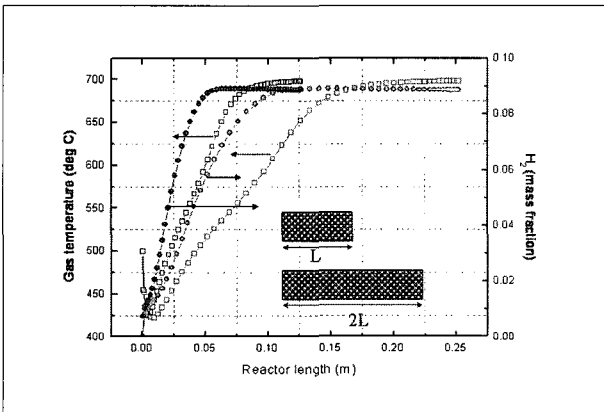


Fig. 12 Temperature and hydrogen (mass fraction) distribution under same GHSV

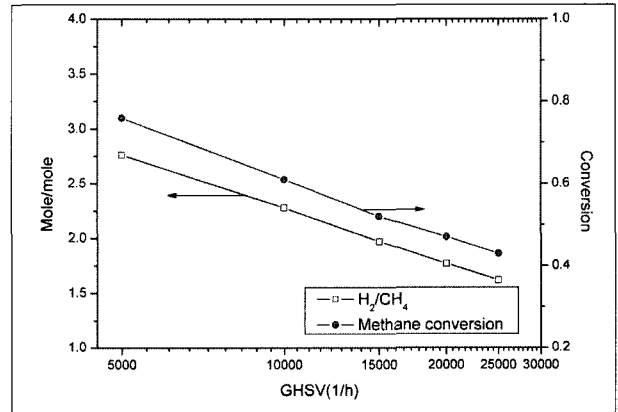


Fig. 14 Hydrogen production to fed methane and methane conversion against various GHSV

#### 4.5 Effect of thermal conductivity ratio

Fig. 10은 열전도계수의 비에 따른 개질기 내부의 온도 분포를 나타낸 것이다. 개질기 벽면의 열은 우선 다공성 매질의 고체인 촉매층을 통해 열이 빨리 전달된다. 즉 다공성 매질은 열 전달을 강화시키는 역할을 한다. 따라서 고체의 열전달의 계수가 클수록 열을 개질기 내부로 잘 전달시킨다.

이는 흡열반응이 지배적인 수증기 개질 반응에서는 아주 중요한 역할을 하며, 개질기의 성능에 직접적으로 영향을 미치는 인자가 된다. 위 Fig.11은 이에 대한 설명을 뒷받침 해 주는 자료로서 메탄 1몰의 유입량에 대한 수소의 생산량을 나타낸 것이다.

#### 4.6 Effect of GHSV

##### 4.6.1 Same GHSV

Fig.12의 결과는 동일한 유량에 따른 해석결과이다. 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.

##### 4.6.2 Various GHSV

Fig.13의 결과는 다른 공간속도에 따른 개질기 내부의 온도 분포를 나타낸 것이다. 높은 공간속도는 많은 유량이 개질기 내부로 유입되는 것을 의미한다. 따라서 개질기 벽으로부터는 동일한 열량이 전달되는 조건에서 높은 공간속도를 가질수록 개질기 내부에 체류하면서 외부로부터 공급받은 열량이 작음

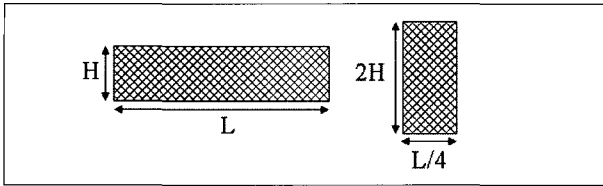


Fig. 15 Geometric configurations under same GHSV

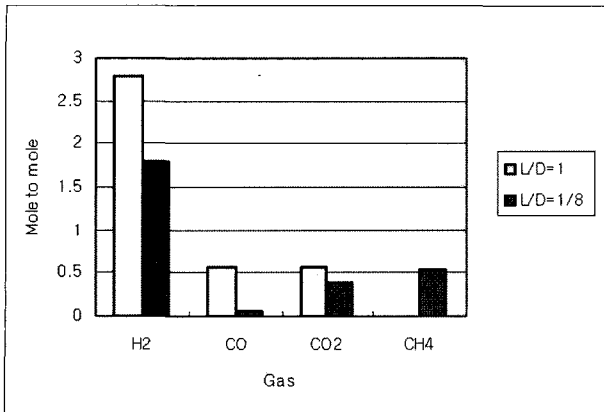


Fig. 16 Reformed gas composition against different geometric configuration

으로 인해 개질기 내부 온도 상승폭이 줄며 이는 개질성능을 저하시키는 결과를 초래한다. Fig.14를 보면 높은 공간속도로 갈수록 수소의 생산성 및 메탄의 전환율이 떨어짐을 확인할 수 있다.

## 4.7. Geometric configuration

### 4.7.1 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. 15) Fig.16에서 결과를 보면 반경이 큰 개질기의 개질특성이 악화되었다. 이는 벽면으로부터 전달되는 열전달이 원활히 이루어지 않았기 때문으로 사료된다.

즉 같은 공간속도에 대해서 열이 전달될 수 있는 열경계층 (thermal boundary layer) 이론과도 밀접한 관계가 있다.

## 5. 결론

이상에서 본 바와 같이 에너지 및 물질 보존 관계식과 반응 모델이 포함된 SR 반응기의 모델이 개발되었다. 모델의 타당성을 검증하기 위해 실험을 통해 얻어진 촉매 온도 분포, 반응 생성물 등이 개발된 모델의 검증에 사용되었고, 해석 결과가 실험과 상당부분 일치하여 모델의 적정성이 확인 되었다. 더 나아가 입구온도, 개질기 벽면 온도, 열전도 계수의 비, 공간속도 변화에 따른 반응 특성을 살펴보았다. 수증기 개질반응은 흡열반응이므로 외부로 부터의 열원을 필요로 한다. 결국 SR 반응기의 성능을 좌우하는 중요한 인자는 열전달과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다. 추후 본 모델을 통하여 반응기 형상에 따른 영향을 살펴보기로 한다.

## 후기

본 연구는 수소스테이션 국산화 기술개발 사업 및 산업자원의 최우수 실험실 사업 출연금으로 수행된 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

**이 신 구**



2002년 건국대학교 항공우주공학과 공학사  
2004년 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공  
공학석사

현재 : 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공 박사과정  
(E-mail ; aerobrain@kaist.ac.kr)

**배 중 면**



1989년 서울대학교 무기재료공학과 공학사  
1991년 서울대학교 무기재료공학과 공학석사  
1996년 영국 Imperial College Material Science  
공학박사

현재 : 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공 부교수  
(E-mail ; jmbae@kaist.ac.kr)

**임 성 광**



2003년 한국과학기술원 기계공학과 기계공학전공 공학사  
2005년 한국과학기술원 기계공학과 기계공학전공  
공학석사

현재 : 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공 박사과정  
(E-mail ; bpitt@kaist.ac.kr) ,