<기술논문> DOI:10.3795/KSME-B.2008.32.8.636

# 천연가스 자열개질기를 위한 작동조건과 개질효율의 상관관계에 대한 수치해석 연구

박준근* · 이신구* · 임성광* · 배중면†

(2008년 5월 13일 접수, 2008년 6월 9일 수정, 2008년 7월 8일 심사완료)

# Numerical Study on Correlation between Operating Parameters and Reforming Efficiency for a Methane Autothermal Reformer

Joonguen Park, Shinku Lee, Sungkwang Lim and Joongmyeon Bae

**Key Words :** Autothermal Reformer(자열개질기), Reforming Reaction(개질반응), Hydrogen Production (수소생산), Fuel Cell(연료전지)

**Abstract**

The objective of this paper is to investigate characteristics of an autothermal reformer at various operating conditions. Numerical method has been used, and simulation model has been developed for the analysis. Pseudo-homogeneous model is incorporated because the reactor is filled with catalysts of a packed-bed type. Dominant chemical reactions are Full Combustion reaction, Steam Reforming(SR) reaction, Water-Gas Shift(WGS) reaction, and Direct Steam Reforming(DSR) reaction. 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 Velocity(GHSV). Temperature at the reactor center, fuel conversion, species at the reformer outlet, and reforming efficiency are shown as simulation results. SR reaction rate is improved by increased inlet temperature. Reforming efficiency and fuel conversion reached the maximum at 0.7 of OCR. SR reaction and WGS reaction are activated as SCR increases. When GHSV is increased, reforming efficiency increases but pressure drop from the increased GHSV may decrease the system efficiency.

## 기호설명

$c_P$ : 열용량 J/kg/K
$D_P$ : 입자지름 m
$E_j$ : 활성화에너지 kJ/kmol
$F_{h,j}$ : 확산에너지유속 J/m$^2$/s
$F_{m,j}$ : 확산질량유속 kg/m$^2$/s
H : 엔탈피 J/kg
$H_j$ : 반응열 J/kmol
$k_i$ : 흡착상수
$k_j$ : 반응속도상수 kmol/kg/h
$M_i$ : 분자량 kg/kmol
P : 압력 N/m$^2$
$P_i$ : 분압
R : 기체상수 J/kmol/K
$r_j$ : 반응률 kmol/m$^3$/s
$S_e$ : 에너지방정식소스항 J/m$^3$/s
$S_s$ : 종방정식소스항 kg/m$^3$/s
T : 온도 K
$u_i$, $u_j$ : 속도 m/s
$Y_m$ : 질량분율

그리스문자

ρ : 밀도 kg/m$^3$

† 책임저자, 회원, KAIST 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-3210
* 회원, KAIST 기계공학과

$\tau_{ij\,ij}$ : 응력텐서 kg/m/s
$\mu$ : 점성계수 $m^2/s$
$\chi$ : 다공도
$\phi_P$ : 입자형상계수

## 1. 서 론

현재 화석연료로 인한 환경오염이 심각한 문제로 대두되고 있으며, 이를 극복하기 위해 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 대체에너지 중 수소는 오염물질을 발생시키지 않고 에너지밀도가 높다는 특징을 가지고 있다. 현재 수소를 생산하는 가장 실용적인 방법은 탄화수소 연료개질법이다.(1) 탄화수소 연료개질법으로는 크게 부분산화법, 수증기개질법, 자열개질법이 있다. 이 중 자열개질법은 수증기개질법에 비해 응답특성이 빠르고 소형반응기에 적합하며, 부분산화법에 비해 탄소침적이 적어서 장기성능에 유리하다는 장점이 있다.(2) 그러나 자열개질기는 발열 및 흡열반응이 동시에 존재하기 때문에 작동조건의 정밀한 제어가 필요하며, 각각의 작동조건 변화가 자열개질기에 미치는 영향을 예측할 수 있어야한다. 이를 위하여 수치해석을 이용한 개질기 연구가 활발히 진행되고 있다. 수치해석을 이용한 연구는 반응기 내부의 온도 및 물질변화를 예측할 수 있고 실험에 비해 시간 및 비용이 절감된다는 장점이 있다. 기존의 수치해석 연구는 촉매표면 반응만을 계산하거나(3) 열역학적 평형상태의 결과만을 비교하는 형태로 이루어졌다.(4) 그러나 보다 정확한 해석을 위해서는 화학반응동역학에 대한 고려와 함께 유동으로 인해 발생하는 3 차원적인 열 및 물질전달을 해석할 수 있어야한다. 본 논문에서는 유동해석을 위한 상용프로그램인 STAR-CD 를 기반으로 하여 화학반응으로 인해 발생하는 온도 및 물질변화를 계산하기 위한 소스항, 다공성매질 내부의 압력강하를 계산하기 위한 소스항을 추가함으로써 화학반응기를 통합적으로 해석하였다.

## 2. 수치해석 모델

### 2.1 지배방정식(Governing equation)

지배방정식은 식 (1)-(4)와 같다.(5) 연속방정식, 운동량보존방정식, 에너지보존방정식 및 화학종방정식이 사용된다. 반응기 내부의 화학반응으로 인해 온도 및 농도변화가 발생한다. 이것을 반영하기 위하여 식 (5)-(6)과 같이 소스항을 계산한다.(6) 자열개질기는 충진층(Packed-bed) 형태로 촉매가 채워진 다공성매질이다. 정상상태(steady-state)의 경우 고체와 기체의 온도차이가 해석결과에 영향을 미칠만큼 크지 않기 때문에 국지적평형상태(local-equilibrium)을 가정하여 준균질모델(pseudo-homogeneous model)을 적용하는 것이 가능하다.(7)

유동이 다공성매질을 통과할 경우 발생하는 압력강하를 해석하기 위하여 식 (7)과 같이 Ergun 식을 사용한다.(8) 촉매입자의 크기는 5mm 이하이며, 다공성은 0.3 이라고 가정한다.

보존방정식(Continuity equation)

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0 \tag{1}$$

$\rho$ 는 밀도, $u_j$ 는 속도이다.

운동량보존방정식(Momentum balance equation)

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i - \tau_{ij}) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} \tag{2}$$

$\tau_{ij}$ 는 응력텐서이며, P 는 압력이다.

에너지보존방정식(Energy balance equation)

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho h u_j + F_{h,j}) = u_j \frac{\partial P}{\partial x_j} + \tau_{ij}\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + S_e \tag{3}$$

h 는 엔탈피, $F_{h,j}$ 는 확산에너지유속이며 $S_e$ 는 에너지방정식의 소스항이다.

종보존방정식(Species balance equation)

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

$Y_m$ 는 질량분율, $F_{m,j}$ 는 확산유속, $S_S$ 는 종방정식의 소스항이다.

$$S_e = \sum r_j \cdot \Delta H_j \tag{5}$$

$r_j$ 는 반응율이며 $\Delta H_j$ 는 반응열이다.

$$S_S = \sum r_j \cdot \Delta H_m \tag{6}$$

$M_i$ 는 분자량이다.

$$\frac{\partial P}{\partial x_j} = -\frac{150\mu(1-\chi)^2 u}{\chi^3 D_P^2 \varphi_P^2} - \frac{1.75\rho(1-\chi)u^2}{\chi^3 D_P \varphi_P} \tag{7}$$

$\mu$ 는 점성계수, $\chi$ 는 다공도, $D_p$ 는 입자지름, $\Phi_p$ 는 입자형상계수이다.

2.2 화학반응식(Chemical reaction model)

촉매 표면의 화학반응을 해석하기 위하여 랭뮤어-힌셜우드(Langmuir-Hinshelwood) 모델을 사용한다. 반응물이 촉매 표면에 흡착하고 화학반응을 일으킨 후 탈착하는 과정 중 촉매표면의 화학반응이 전체 반응속도를 결정한다고 가정한다[9]. 자열개질기 내부에서는 다양한 화학반응이 존재하지만 결정적인 화학반응은 Table 1 의 네가지 화학반응이라고 가정한다.[10] 완전연소(Full Combustion)반응은 연료와 산소가 반응하는 발열반응으로서 물과 이산화탄소가 생성된다. 수증기개질(Steam Reforming, SR)반응 및 직접수증기개질(Direct Steam Reforming, DSR)반응은 연료와 물이 반응하여 수소를 생성하는 반응으로서 흡열반응이다. 수성가스전환(Water-Gas Shift, WGS)반응은 수증기개질반응의 생성물인 일산화탄소와 물이 반응하여 수소를 생성하는 발열반응이다.

각각의 화학반응으로 인해 발생하는 온도 및 농도변화를 해석하기 위하여 반응율을 계산해야 한다. 반응율 식은 Tabel 2 에 나타나있다. 완전연소반응의 반응속도식은 식 (12)의 형태로 Ma et al[11]가 제안하였으며, 수증기개질반응과 수성가스전환반응, 직접수증기개질반응의 반응속도식은 식 (13)-(15)의 형태로 Xu and Froment[12]가 제안하였다. 상세한 계수 및 상수는 Table 3[10]에 제시되어있다.

자열개질기는 원통형이며 내부에 촉매가 채워져있다. 해석영역은 상대길이로 표현한다 (Fig.1). 해석을 위한 경계조건은 Table 4 와 같다.

**Table 1** Dominant chemical reactions

| | |
|---|---|
| Full Combustion reaction<br>$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$<br>$\Delta H_{(298)}=-8.02\times10^5$ kJ/kmol | (8) |
| Steam Reforming(SR) reaction<br>$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$<br>$\Delta H_{(298)}=2.06\times10^5$ kJ/kmol | (9) |
| Water-Gas Shift(WGS) reaction<br>$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$<br>$\Delta H_{(298)}= -4.10\times10^4$ kJ/kmol | (10) |
| Direct Steam Reforming(DSR) reaction<br>$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$<br>$\Delta H_{(298)}=1.65\times10^5$ kJ/kmol | (11) |

**Table 2** Reaction rate equations

$$r_1 = \frac{k_1 P_{CH_4} P_{O_2}^{0.5}}{(1+K_{CH_4}^{C} P_{CH_4} + K_{O_2}^{C} P_{O_2}^{0.5})^2} \quad (12)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{2.5}} \frac{(P_{CH_4}P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO}/K_{e2})}{(1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2}P_{H_2}+K_{CH_4}P_{CH_4}+K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2})^2} \quad (13)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \frac{(P_{CO}P_{H_2O} - P_{H_2}P_{CO_2}/K_{e3})}{(1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2}P_{H_2}+K_{CH_4}P_{CH_4}+K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2})^2} \quad (14)$$

$$r_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3.5}} \frac{(P_{CH_4}P_{H_2O}^3 - P_{H_2}^4 P_{CO_2}/K_{e4})}{(1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2}P_{H_2}+K_{CH_4}P_{CH_4}+K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2})^2} \quad (15)$$

**Table 3** Parameters of intrinsic rate equations[10]

| Kinetic parameter, $k_j=k_{oj}\times\exp(-E_j/RT)$ | | |
|---|---|---|
| Reaction | $k_{oj}$[kmol/kg·h] | $E_j$[kJ/kmol] |
| 1 | $5.852\times10^{17}$bar$^{-1.5}$ | 204000 |
| 2 | $4.225\times10^{15}$bar$^{0.5}$ | 240100 |
| 3 | $1.955\times10^{6}$bar$^{-1.0}$ | 67130 |
| 4 | $1.020\times10^{15}$bar$^{0.5}$ | 243900 |
| Equilibrium constants, $K_{ej}$ | | |
| Reaction | $K_{ej}$ | |
| 2 | $5.75\times10^{12}\exp(-11476/T)$ bar$^2$ | |
| 3 | $1.2610^{-2}\exp(4639/T)$ bar$^2$ | |
| 4 | $7.2410^{10}\exp(-21646/T)$ bar$^2$ | |
| Adsorption constant, $k_i=k_{oi}\times\exp(-\Delta H_i/RT)$ | | |
| Species | $K_{oi}$[/bar] | $\Delta H_i$ [kJ/kmol] |
| $CH_4^C$ | $4.02\times10^5$ | 103500 |
| $O_2^C$ | $5.08\times10^4$ bar$^{0.5}$ | 66200 |
| $CH_4$ | $6.65\times10^{-4}$ | -38280 |
| CO | $8.23\times10^{-5}$ | -70650 |
| $H_2O$ | $1.77\times10^5$ bar | -88680 |
| $H_2$ | $6.12\times10^{-9}$ | -82900 |

**Table 4** Boundary conditions

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Reformer inlet | x=0 : | $T=T_{in}$ | $C=C_{in}$ | (16) |
| Reformer outlet | x=L : | $\partial T/\partial x=0$ | $\partial C/\partial x=0$ | (17) |
| Reformer center | r=0 : | $\partial T/\partial r=0$ | $\partial C/\partial r=0$ | (18) |
| Reformer wall | r=R : | $\partial T/\partial r=0$ | $\partial C/\partial r=0$ | (19) |

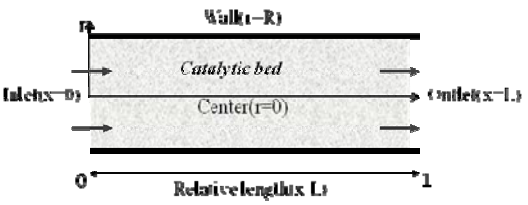



**Fig. 1** The computational domain of the autothermal reformer

## 3. 검 증

수치해석의 검증을 위하여 해석결과와 실험결과를 비교한다. 동일한 작동조건에서 해석 및 실험한 결과이며 작동조건은 Table 5 와 같다. 실험은 전기로 안에서 이루어지며 자열개질기의 벽온도를 측정하여 해석을 위한 경계조건으로 사용한다.[13] Oxygen to Carbon Ratio(OCR)은 공급된 산소와 연료의 몰비이며 Steam to Carbon Ratio(SCR)은 공급된 물과 연료의 몰비를 나타낸다. Gas Hourly Space Velocity(GHSV)는 공급된 가스유량과 촉매부피의 비율이며 시간의 역수를 단위로 사용한다.

Fig. 2 는 반응기 중심의 온도를 비교한 결과이다. 천연가스와 산소의 반응속도가 천연가스와 물의 반응속도에 비해 빠르다. 그러므로 반응기 전단에서 완전연소반응이 활성화되어 온도가 상승한다. 산소를 소모한 이후 흡열반응이 활성화되어 온도가 감소한다. OCR 0.5 의 경우 강한 흡열반응으로 인해 상대길이 0.4 지점에서 온도가 벽온도 이하로 내려간다. 이후 전기로에서 열을 공급받으면서 온도가 상승한다. 반응기 출구에 가까울수록 천연가스 농도가 낮아지므로 수증기개질반응률 역시 낮아진다. OCR 이 0.5-0.7 로 변할지라도 전기로와 반응기의 열교환으로 인해 반응기 온도는 출구에서 벽온도에 도달한다. 실험결과와 해석결과가 유사한 변화경향을 보여주지만 전반적으로 해석결과가 실험결과보다 높은 값을 가진다. 이것은 다공도와 열전도도의 차이 때문이다. 반응기 내부의 다공도는 촉매의 충진정도에 따라 국지적으로 달라지지만 계산시 정확한 값이 반영되지 못한다. 그리고 열전도도 또한 다공도, 가스조성, 온도 등에 의해 달라지며 열전도도 계산을 위한 모델을 사용하더라도 실제값과의 차이가 존재하기 때문에 실험결과와 해석결과의 온도값에 오차가 발생한다.

Fig.3 은 반응기 출구의 가스조성을 비교한 것이다. 공급된 연료와의 몰비로 표현하였다. 10% 이내의 오차를 가지며 전반적으로 해석결과의 수소 및 일산화탄소가 높고 이산화탄소가 낮다. 이것은 실험결과보다 해석결과의 온도가 더 높음으로 인해 흡열반응인 수증기개질반응률이 높아지고 발열반응인 수성가스전환반응률이 낮게 계산되기 때문이다. 또한 수증기개질반응률 및 수성가스전환반응률을 계산하기 위해 사용되는 계수 및 상수의 오차로 인해 실험값과 계산값의 차이가 발생할 수 있다.

## 4. 결 과

자열개질기의 운전조건은 Tabel 6 과 같으며 해석결과로써 반응기 중심의 온도, 연료전환율, 개질효율 및 출구의 가스조성이 제시된다.

**Table 5** Operating conditions

| 전기로 온도 | 입구 온도 | OCR | SCR | GHSV |
|---|---|---|---|---|
| 700℃ | 670℃ | 0.5,0.6,0.7 | 1.1 | 5000/h |

**Table 6** Autothermal reformer operating parameters

| Inlet temp. | OCR | SCR | GHSV | |
|---|---|---|---|---|
| Changed | 0.5 | 1.0 | 5000/h | Fig.4,5 |
| 600℃ | Changed | 1.0 | 5000/h | Fig.6,7 |
| 600℃ | 0.5 | Changed | 5000/h | Fig.8,9 |
| 600℃ | 0.5 | 1.0 | Changed | Fig.10,11 |

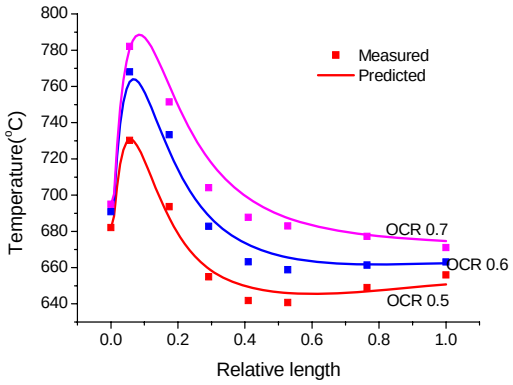



**Fig. 2** Temperature at the center line

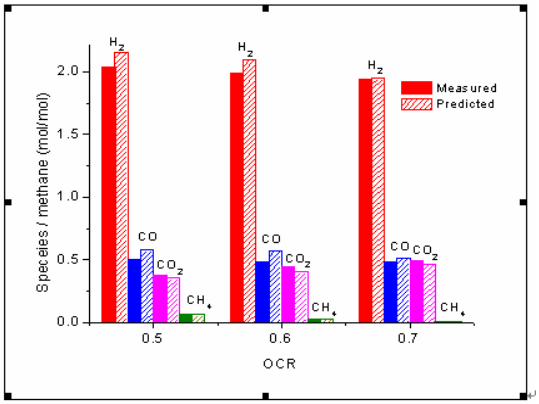



**Fig. 3** Species at the outlet

반응기 길이는 상대길이로 표현하였으며 연료전환율[14] 및 개질효율[15]을 계산하기 위한 식은 다음과 같다. 자열개질기의 출구에서 검출된 일산화탄소는 수성가스전환반응기에 의해 모두 수소로 전환된다고 가정한다.[16]

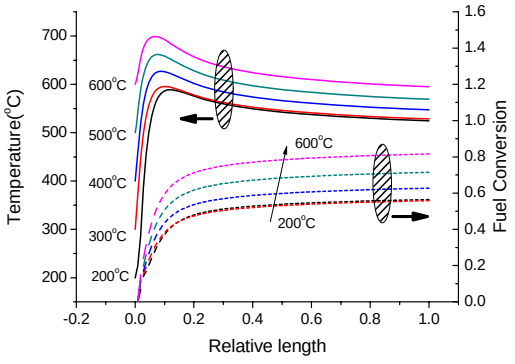
$$\text{Fuel Conversion}=\frac{\text{Fuel reacted}}{\text{Fuel used}} \tag{20}$$

$$\text{Reforming Efficiency}=\frac{(\text{mole of } H_2+\text{mole of CO})\times LHV_{H_2}}{\text{mole of } CH_4\times LHV_{CH_4}} \tag{21}$$

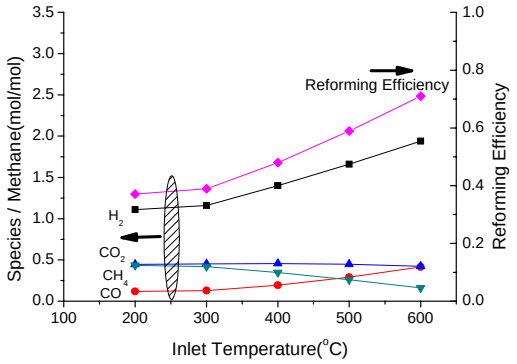
### 4.1 입구온도 변화에 따른 개질특성 변화

Fig. 4(a)는 입구온도가 200℃에서 600℃까지 변하는 경우의 온도 및 연료전환율이다. 입구온도가 높은 경우 반응기 전단에서 발열반응과 흡열반응이 함께 발생한다. 그러므로 온도의 증가폭은 작아지지만 연료전환율의 상승폭은 커진다. 산소를 모두 소모한 이후 발열반응이 일어나지 않으며 흡열반응으로 인해 온도가 감소한다. 입구온도가 낮을 수록 반응물에 포함된 열량이 작아지므로 흡열반응을 위한 반응열이 부족하게 된다. 그러므로 전단에서 산화반응이 주로 발생하여 온도가 급격히 상승한다. 반응기 온도가 낮은 경우, 흡열반응을 위한 반응열을 공급하지 못해서 반응률이 낮아지는 열전달한계(Heat Transfer limitation)가 발생할 수 있다. 입구온도 200℃와 300℃의 경우 최고온도가 600℃ 이하로 낮은 편이며,[16] 최고온도 이후 온도변화경향이 같아지는 것으로 보아 열전달한계가 발생함을 알 수 있다. 이로 인해 수증기개질반응률이 낮아지며 연료전환율은 0.6 이하가 된다.

Fig. 4(b)는 출구의 가스조성 변화를 나타낸다. 입구온도가 높을수록 반응기 온도가 높다. 온도가 높을수록 수증기개질반응이 활성화되기 때문에 수소 및 일산화탄소가 증가한다. 입구온도 300℃ 이하에서 열전달한계가 발생하므로 수소 및 일산화탄소 농도가 큰 변화를 보이지 않는다. 입구온도 400℃ 이하에서 이산화탄소의 농도는 미세하게 증가하며 입구온도 400℃ 이후 감소한다. 이산화탄소를 생성하는 반응은 완전산화반응과 수성가스전환반응이다. 완전산화반응의 경우 입구온도의 영향을 받지 않고 산소를 모두 소모할 때까지 반응하므로, 완전산화반응으로 생성되는 이산화탄소의 양은 같다. 입구온도 400℃ 이하의 경우 온도가 낮으므로 발열반응인 수성가스전환반응이 일어나기 유리한 조건이다. 일산화탄소가 증가할수록 반응물이 증가하므로 수성가스전환반응이 활성화되어 이산화탄소가 증가한다. 입구온도 400℃ 이상의 경우 일산화탄소가 증가하지만 작동온도가 높으므로 수성가스전환반응이 비활성화되어 이산화탄소가 감소한다.




(a)




(b)

**Fig. 4** Temperature and fuel conversion (a), species and reforming efficiency (b) at various inlet temperatures

### 4.2 Oxygen to Carbon Ratio(OCR) 변화에 따른 개질특성 변화

OCR 이 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0 으로 변하는 경우의 결과이다. (Fig.5(a)) OCR 이 증가할수록 완전산화반응이 활성화되므로 최고온도가 상승한다. 또한 완전산화반응에 사용되는 연료량이 증가할수록 수증기개질반응에 사용되는 연료량이 줄어든다. 그로 인해 OCR 이 증가할수록 최고온도 이후 나타나는 온도감소의 폭이 작아지며, OCR 1.0 의 경우 온도가 감소하는 경향이 나타나지 않는다. OCR 이 증가할수록 반응기 전단에서 완전산화반응으로 소모하는 연료량이 많아지므로 연료전환율이 급격히 상승한다. OCR 0.8 이상에서는 반응속도가 최대가 되어 연료전환율 변화값이 큰 차이를 보이지 않는다.

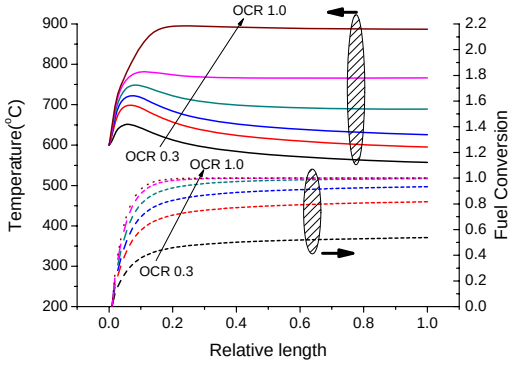
OCR 0.6 이하의 경우 OCR 이 증가할수록 개질효율이 증가한다.(Fig. 5(b)) 이것은 반응기 온도가 증가하면서 수증기개질반응이 활발히 일어나기 때문이다. 그러나 OCR 0.7 이상의 경우 OCR 이 증가할수록 온도는 증가하지만 개질효율은 감소한다. 이것은 완전산화반응으로 소모되는 연료가 증가하여 수증기개질반응을 위한 연료가 부족해지기 때문이다. OCR 0.7 이상의 경우 수소 및 일산화탄소가 감소하는 경향이 이것을 뒷받침해준다. 또한 OCR 0.7 이상의 경우 700℃ 이상의 고온이며 일산화탄소가 부족하기 때문에 수성가스전환반응률이 작아진다. 이로 인해 이산화탄소 또한 OCR 이 증가할수록 감소한다.

### 4.3 Steam to Carbon Ratio(SCR) 변화에 따른 개질특성 변화

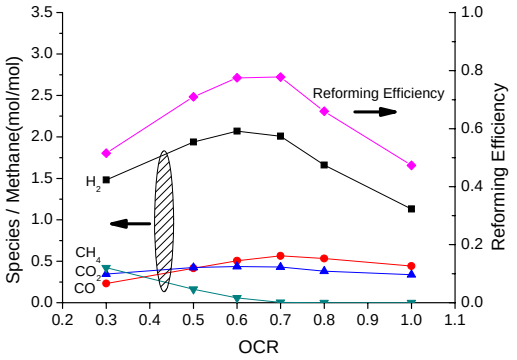
SCR 이 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 으로 변하는 경우의 결과이다. (Fig. 6(a)) SCR 이 높을수록 수증기개질반응 및 직접수증기개질반응이 활발히 일어난다. 그러므로 최고온도가 낮아지지만 연료전환율은 상승한다. 최고온도 도달 이후 온도변화경향은 SCR 에 따라 큰 차이를 보이지 않는다. Fig. 6 과 Fig. 8 을 비교한 결과 자열개질기는 OCR 변화에 더 민감한다는 것을 확인할 수 있다. SCR 이 증가할수록 일산화탄소가 줄어들고 이산화탄소 및 수소가 증가한다.(Fig. 6(b)) 이것은 SCR 이 높을수록 수성가스전환반응이 활성화 된다는 것을 의미한다. 그리고 SCR 이 높을수록 수증기개질반응 및 직접수증기개질반응 역시 활성화되므로 개질효율이 증가한다.

### 4.4 Gas Hourly Space Velocity(GHSV) 변화에 따른 개질특성 변화

GHSV 가 10000/h, 20000/h, 30000/h, 40000/h 으로 변하는 경우의 결과이다. (Fig. 7(a)) GHSV 가 증가한다는 것은 공급되는 반응물의 양이 증가한다는 것을 의미한다. 높은 GHSV 에서 완전산화반응을 통한 발열량이 증가하면서 최고온도가 높아지지만

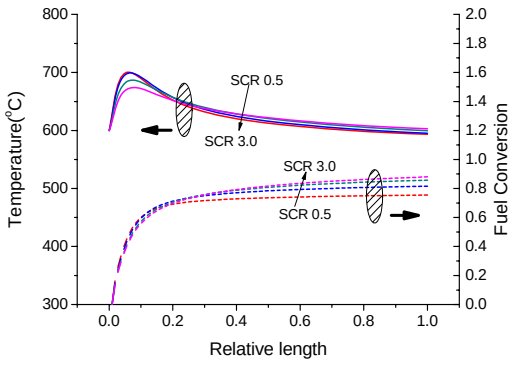



(a)

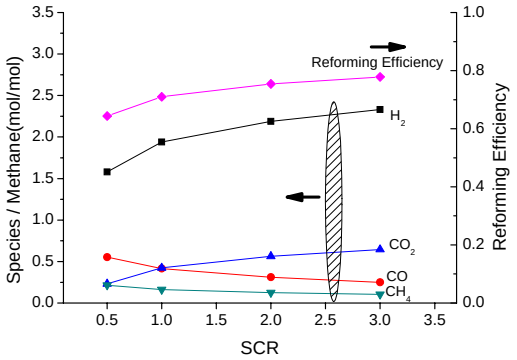



(b)

**Fig. 5** Temperature and fuel conversion (a), species and reforming efficiency (b) at various OCRs



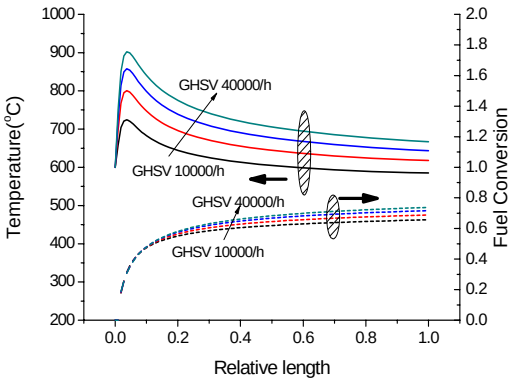

(a)



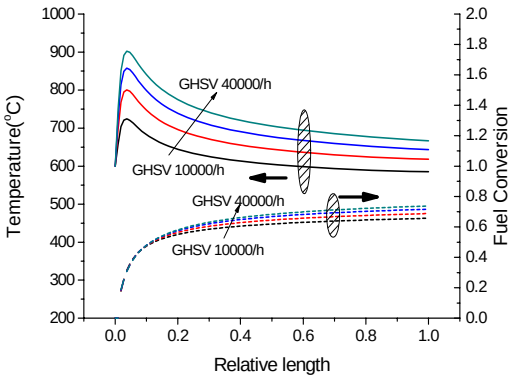

(b)

**Fig. 6** Temperature and fuel conversion (a), species and reforming efficiency (b) at various SCRs

수증기개질반응을 통한 흡열량 또한 증가하므로 온도감소폭이 커진다. GHSV 가 증가할수록 반응기 내부 유동의 속도가 증가하므로 체류시간(Residencetime)이 감소한다. 이것은 수증기개질반응률을 낮추는 원인이 된다. 그러나 반응속도가 빠른 완전산화반응은 체류시간의 영향을 크게 받지 않으므로 반응물의 양이 증가할수록 활성화된다. 활성화된 완전산화반응으로 인해 반응기 내부 온도가 증가하며 수증기개질반응을 위해 유리한 조건을 형성한다. 그러므로 GHSV 가 증가하더라도 연료전환율은 큰 차이를 보이지 않는다. 마찬가지의 원인으로 인해 개질효율 역시 큰 차이를 보이지 않는다. (Fig. 7(b)) 그러나 GHSV 가 증가할수록 반응기 입구와 출구 사이의 압력차가 증가한다. 압력이 증가할수록 반응물을 공급하는 블로워의 부하가 증가하며 이것은 시스템 전체의 효율을 감소시키는 원인이 될 수 있다.




(a)




(b)

**Fig. 7** Temperature and fuel conversion (a), species and reforming efficiency (b) at various GHSVs

## 5 결 론

작동조건의 변화가 자열개질기에 미치는 영향을 분석하기 위하여 수치해석 기법을 이용한다. 완전연소반응, 수증기개질반응, 수성가스전환반응, 직접수증기개질반응이 자열개질기의 주요 화학반응이라고 가정하며 화학반응 해석을 위하여 랭뮤어-힌셜우드(Langmuir-Hinshelwood) 모델을 사용한다.

(1) 입구온도가 증가할수록 개질효율이 증가한다. 입구온도가 낮을 경우 열전달한계로 인하여 연료전환율이 낮아진다. 이산화탄소는 입구온도 변화에 대해 큰 영향을 받지 않는다.

(2) OCR 이 증가할수록 완전산화반응이 활성화되어 온도가 증가한다. OCR 0.7 이하에서는 OCR 이 증가할수록 개질효율이 상승하지만, OCR 0.7 이상의 경우 OCR 증가에 따라 개질효율이 감소한다. 이것은 완전산화반응으로 소모되는 연료량이 증가하면서 수증기개질반응을 위한 연료량이 부족해지기 때문이다.

(3) SCR 이 증가하면 반응기 최고온도가 감소하지만 연료전환율은 증가한다. 또한 수성가스전환반응이 활성화되어 일산화탄소가 감소한다. SCR 변화에 비해, OCR 변화시 자열개질기의 온도 및 개질효율이 큰 차이를 보인다.

(4) GHSV 가 증가할수록 최고온도가 높아지지만, 온도감소폭 또한 커진다. 그러나 연료전환율 및 개질효율은 큰 차이를 보이지 않는다. 높은 GHSV 는 반응기 내부 압력차를 증가시키므로 시스템 효율을 감소시키는 원인이 될 수 있다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부의 에너지자원인력양성사업, 수소스테이션 국산화 기술개발 사업 및 “5kWe 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

(1) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, “Fuel Cell System Explained, Second Edition,” John Wiley & Sons, pp. 229~279.
(2) Kang, I. and Bae, J.-M., 2006, “Autothermal Reforming Study of Diesel for Fuel Cell Application,” J. *Power Source*, Vol. 159, No. 2, pp. 1283~1290.
(3) Tsuru, T., Yamaguchi, K., Yoshioka, T. and Asaeda, M., 2004, “Methane Steam Reforming by Microporous Catalytic Membrane Reactors,” J. *AIChE*, Vol. 50, No.

11, pp. 2794~2805.
(4) Choi, Y. and Stenger, H. G., 2005, "Kinetics, Simulation and Optimization of Methanol Steam Reformer for Fuel Cell Application," J. *Power Source*, Vol. 142, No. 2, pp. 81~91.
(5) CD Adapco Group, 2004, "STAR-CD Methodology," CD adapco Group, pp. 1-1~1-7.
(6) Hoang, D. L. and Chan, S. H., 2004, "Modeling of a Catalytic Autothermal Methane Reformer for Fuel Cell Applications," *Appl. Catal.*, Vol. 268, No. 1/2, pp. 207~216.
(7) Seo. Y.-S., Seo, D.-J., Seo, Y.-T and Yoon, W.-L., 2006, "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.
(8) Niven, R. K., 2002, "Physical Insight nto the Ergun and Wen&Yu Equations for Fluid Flow in Packed and Fluidized Beds," *J. of Chemical Engineering Science*, Vol. 57, No. 3, pp. 527~534.
(9) Lee, S., Bae, J., Lim, S and Park, J., 2008, "Improved Configuration of Supported Nickel Catalysts in a Steam Reformer for Effective Hydrogen Production from Methane," *J. Power Source*, Vol. 180, No. 8, pp. 506~515.
(10) Hoang, D. L., Chan, S. H. and Ding, O. L., 2005, "Kinetic and Modeling Study of Methane Steam Reforming Over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support," *Chemical Engineering J.*, Vol 112, No. 1/3, pp. 1~11.
(11) Ma, L., Trimm, D. L. and Jiang, C., 1996, "The Design and Testing of an Autothermal Reactor for the Conversion of Light Hydrocarbons to Hydrogen I. The Kinetics of the Catalytic Oxidation of Light Hydrocarbons," *Appl. Catal.*, Vol. 138, No. 2, pp. 275~283.
(12) Xu, J. and Froment, G. F., 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-gas Shift I. Intrinsic Kinetics," J. *of AiChE*., Vol. 35, No. 1, pp. 88~96.
(13) Lee, S., Lim, S. and Bae, J., 2006, "Heat and Mass Transfer Characteristics in Steam Reforming Reactor," *J. KSNRE*, Vol. 2, No. 4, pp. 56~63.
(14) Hoang, D. L., Chan, S. H. and Ding, O. L., 2005, "Kinetic and Modeling Study of Methane Steam Reformer over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support," *Chemical Engineering J.*, Vol. 112, No. 1/3, pp.1~11.
(15) Misson, R. W., Mims, C. A. and Saville, B. A., 1999, "Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics," Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, USA.
(16) Ahmed, S. and Krumpelt, M., "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Sells," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 4, pp. 291~301.