

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2009.33.9.709

수소 생산을 위한 동축원통형 수증기 개질기의 성능 및 열유속에 대한 수치해석 연구

박준근* · 이신구** · 배중면† · 김명준***

(2009년 6월 22일 접수, 2009년 7월 13일 수정, 2009년 7월 21일 심사완료)

Numerical Study on the Performance and the Heat Flux of a Coaxial Cylindrical Steam Reformer for Hydrogen Production

Joonguen Park, Shinku Lee, Joongmyeon Bae and Myoungjun Kim

Key Words : Coaxial Cylindrical Reactor(동축원통형 반응기), Steam Reformer(수증기 개질기), Hydrogen Production(수소 생산), Reactor Design(반응기 설계)

Abstract

Heat transfer rate is a very important factor for the performance of a steam reformer because a steam reforming reaction is an endothermic reaction. Coaxial cylindrical reactor is the reactor design which can improve the heat transfer rate. Temperature, fuel conversion and heat flux in the coaxial cylindrical steam reformer are studied in this paper using numerical method under various operating conditions. Langmuir-Hinshelwood model and pseudo-homogeneous model are incorporated for the catalytic surface reaction. Dominant chemical reactions are assumed as a Steam Reforming (SR) reaction, a Water-Gas Shift (WGS) reaction, and a Direct Steam Reforming (DSR) reaction. Although coaxial cylindrical steam reformer uses 33% less amount of catalyst than cylindrical steam reformer, its fuel conversion is increased 10 % more and its temperature is also high as about 30 degree. There is no heat transfer limitation near the inlet area at coaxial-type reactor. However, pressure drop of the coaxial cylindrical reactor is 10 times higher than that of cylindrical reactor. Operating parameters of coaxial cylindrical steam reformer are the wall temperature, the inlet temperature, and the Gas Hourly Space Velocity (GHSV). When the wall temperature is high, the temperature and the fuel conversion are increased due to the high heat transfer rate. The fuel conversion rate is increased with the high inlet temperature. However, temperature drop clearly occurs near the inlet area since an endothermic reaction is active due to the high inlet temperature. When GHSV is increased, the fuel conversion is decreased because of the heat transfer limitation and short residence time.

기호설명

c_p	: 열용량	J/kg/K
D_p	: 입자지름	m
E_i	: 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
$K_{e,j}$: 평형상수	
L	: 반응기 길이	m
M_i	: 분자량	kg/kmol
P	: 압력	N/m ²
P_i	: 분압	

† 책임저자, 회원, KAIST 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
TEL : (042)350-3045 FAX : (042)350-3210
* 회원, KAIST 기계공학과
** 회원, RIST 에너지환경연구소
*** SKenergy CRD 연구소

R	: 기체상수	J/kmol/K
r_j	: 반응률	kmol/m ³ /s
S_e	: 에너지방정식선원항	J/m ³ /s
S_s	: 종방정식선원항	kg/m ³ /s
T	: 온도	K
u_i, u_j	: 속도	m/s
x	: 축방향 좌표	m
Y_m	: 질량분율	

그리스문자

ρ	: 밀도	kg/m ³
τ_{ij}	: 응력텐서	kg/m/s
μ	: 점성계수	m ² /s
χ	: 다공도	
ϕ_p	: 입자형상계수	

1. 서론

석유의 고갈, 지구 온난화 등의 문제로 인해 저탄소 녹색성장의 필요성이 대두되면서 신재생에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 풍력, 태양에너지, 바이오디젤 등 다양한 신재생에너지원 중 연료전지는 수소의 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치로서 효율이 높고 오염물질을 발생시키지 않는다는 장점이 있다.⁽¹⁾ 그러나 연료전지의 상용화를 위해서는 우선 연료로 사용되는 수소의 안정적인 공급이 필요하다. 그러나 현재 수소 생산 및 공급을 위한 기반시설이 구축되어 있지 않으며 이러한 기반시설 구축을 위해서는 상당한 시간과 비용이 필요하다. 그러므로 이미 기반시설을 갖추고 있는 탄화수소 연료로부터 수소를 생산하여 공급하는 것이 가장 실용적인 대안이다.⁽²⁾ 탄화수소 연료로부터 수소를 생산하는 기술인 탄화수소 연료개질법으로는 수증기 개질법, 부분산화법, 자열개질법 등이 있으며 본 논문에서는 수증기 개질법에 대한 연구를 진행하였다.

수증기 개질법은 다른 개질법에 비해 수소의 생산량이 많고 안정적인 운전이 가능하다는 장점이 있지만 흡열반응이기 때문에 외부에서 반응열을 공급해야한다.⁽³⁾ 수증기 개질기의 경우 열전달이 성능에 가장 중요한 영향을 미치는 요인이기 때문에 열전달 향상 방법 및 열전달량의 정량화에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다. Dybkjær⁽⁴⁾와 Seo 등⁽⁵⁾는 열원의 위치에 따른 수증기 개질기 특성변화를 연구하였고, Ma 등⁽⁶⁾과 Davieau 등⁽⁷⁾은 개질기 형상변화에 따른 성능변화를 연구하였다.⁽⁶⁾ 그리고 Kvamsdal 등⁽⁸⁾와 Derkx 등⁽⁹⁾은 수증기 개질기

내부의 열전달량을 정량화하기 위한 연구를 수행하였다. 본 논문에서는 열전달을 향상시킬 수 있는 수증기 개질기 형상인 동축원통형 수증기 개질기에 대한 연구를 수행하였으며, 다양한 작동조건에 따른 개질기 내부의 온도 및 연료전환율의 변화를 살펴보았다.

본 논문의 연구는 수치해석 기법을 활용하여 진행하였다. 수치해석 기법을 이용할 경우 실험으로 측정이 어려운 개질기 내부의 온도 및 농도변화를 예측할 수 있고 상대적으로 짧은 시간과 저렴한 비용으로 많은 결과를 얻을 수 있다. 기존의 수증기 개질기 수치해석은 주로 열역학적 결과를 비교하거나⁽¹⁰⁾ 유동의 특성을 고려하지 않는 형태로 이루어졌다.⁽¹¹⁾ 그러나 이 경우 화학반응에 대한 동특성을 반영하지 못하거나 다공성 매질을 통과하면서 발생하는 압력 차이가 화학반응에 미치는 영향을 고려할 수 없기 때문에 본 논문에서는 촉매표면반응, 다공성 매질 내부의 유동, 열 및 물질전달에 대한 해석을 통합적으로 수행하였다. 이를 위해 열유동해석 프로그램인 STAR-CD를 기반으로 하고 In-house code를 이용하여 물성치와 지배방정식의 선원항을 계산하였다.

2. 수치해석 모델

2.1 지배방정식 (Governing equations)

지배방정식은 질량보존식, 운동량보존식, 에너지보존식, 화학종보존식으로 구성되며 식 (1)~(4)와 같다.⁽¹²⁾

Continuity equation

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

Momentum balance equation

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

Energy balance equation

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

Species balance equation

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

화학반응으로 인한 물질변화와 온도변화를

계산하기 위해 각각의 선원항을 계산한다. 수증기 개질기는 촉매가 충전층(Packed-bed) 형태로 채워져 있기 때문에 다공성매질접근법을 활용해야 한다. 정상상태의 경우 고체인 촉매와 기체인 반응물 사이의 온도차이가 크지 않기 때문에 준균질모델(Pseudo-homogeneous model)을 이용하고,⁽¹³⁾ 다공성매질 내부의 압력강하를 계산하기 위해 Ergun 식을 사용한다(식 (5)).⁽¹⁴⁾

촉매는 수증기 개질용 촉매로서 성능을 인정받고 있는 니켈-알루미나를 사용한다. 반응기 크기에 따라 니켈-알루미나 촉매의 크기는 1mm ~ 5mm 까지 다양하게 제조되며^(3,11,15) 본 연구에서는 물질전달한계를 최소화하기 위해 1mm 이하의 촉매를 사용한다. 촉매의 형상 및 크기에 따라 다공도도 0.3 ~ 0.6 까지 변화되며 본 연구에서 사용하는 촉매층의 다공도를 측정한 결과는 0.3 이다.

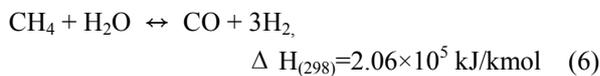
Ergun equation

$$\frac{\partial P}{\partial x_j} = -\frac{150\mu(1-\chi)^2 u}{\chi^3 D_p^2 \phi_p^2} - \frac{1.75\rho(1-\chi)u^2}{\chi^3 D_p \phi_p} \quad (5)$$

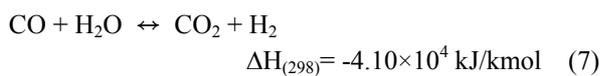
2.2 화학반응모델 (Chemical reaction model)

화학반응이 일어나기 위해서 반응물이 촉매 표면에 흡착하고 표면반응을 일으킨 후 탈착하는 단계를 거치지만 촉매표면반응이 전체 반응속도를 결정하는 Rate-determining step 이라고 가정하여 랭뮤어-힌셜우드 모델(Langmuir-hinshelwood model)을 사용하여 화학반응률을 계산한다. 수증기 개질기 내부에서 일어나는 화학반응은 10 가지 이상이지만 식 (6)~(8)과 같은 3 가지 화학반응이 가장 중요한 영향을 미친다고 가정할 수 있다.⁽¹⁵⁾

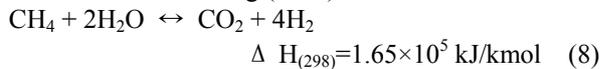
Steam reforming (SR) reaction



Water-gas shift (WGS) reaction



Direct steam reforming (DSR) reaction



수증기 개질(Steam reforming, SR) 반응은 메탄과 물이 만나서 수소와 일산화탄소를 만들어내는

Table 1⁽¹⁷⁾ Parameters of intrinsic rate equations

Kinetic parameter, $k_j = k_{oj} \times \exp(-E_j/RT)$		
Reaction	$k_{oj} [\text{kmol/kg}\cdot\text{h}]$	$E_j [\text{kJ/kmol}]$
1	$4.225 \times 10^{15} \text{bar}^{0.5}$	240100
2	$1.955 \times 10^6 \text{bar}^{-1.0}$	67130
3	$1.020 \times 10^{15} \text{bar}^{0.5}$	243900
Equilibrium constants, K_{ej}		
Reaction	K_{ej}	
1	$5.75 \times 10^{12} \exp(-11476/T) \text{ bar}^2$	
2	$1.26 \times 10^{-2} \exp(4639/T) \text{ bar}^0$	
3	$7.24 \times 10^{10} \exp(-21646/T) \text{ bar}^2$	
Adsorption constant, $k_i = k_{oi} \times \exp(-\Delta H_i/RT)$		
Species	$K_{oi} [\text{/bar}]$	$\Delta H_i [\text{kJ/kmol}]$
CH ₄	6.65×10^{-4}	-38280
CO	8.23×10^{-5}	-70650
H ₂ O	$1.77 \times 10^5 \text{ bar}$	-88680
H ₂	6.12×10^{-9}	-82900

반응으로서 흡열반응이다. 수증기 개질 반응으로 만들어진 일산화탄소는 다시 물과 만나서 이산화탄소와 수소를 만들어내는 발열반응을 일으키며 이것이 수성가스전환(Water-gas shift, WGS) 반응이다. 그리고 수소와 이산화탄소가 만들어지는 또 다른 경로로서 직접수증기개질(Direct steam reforming, DSR) 반응이 있다. 각각의 화학반응에 대한 반응률을 계산하여 농도 및 온도변화를 예측할 수 있다. 화학반응률 계산을 위하여 Xu 와 Froment 가 제안한 모델을 사용하며 계산식은 식 (9)~(11)과 같다.⁽¹⁶⁾ 그리고 상세한 상수 및 계수 값은 Table 1 과 같다.⁽¹⁷⁾

Rate of SR reaction

$$r_1 = \frac{k_1 (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}} / K_{e1})}{P_{\text{H}_2}^{2.5} (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \quad (9)$$

Rate of WGS reaction

$$r_2 = \frac{k_2 (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{e2})}{P_{\text{H}_2} (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \quad (10)$$

Rate of DSR reaction

$$r_3 = \frac{k_3 (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2} / K_{e3})}{P_{\text{H}_2}^{3.5} (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \quad (11)$$

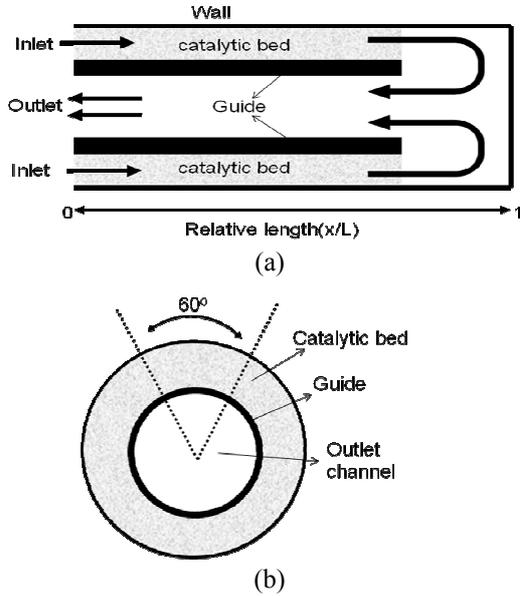


Fig. 1 The computational domain of the steam reformer, a cross section (a), a top section (b)

동축원통형 반응기의 형상은 Fig. 1 과 같다. 원통형 반응기 안에 가이드가 있으며 가이드를 기준으로 벽 쪽에서 반응물이 공급되고 가운데로 빠져나온다. 반복적인 형상을 가지므로 계산격자의 감소를 위해 원의 중심으로부터 60°로 나누고 양 경계는 주기조건으로 설정하였다.

3. 검증

계산 결과의 검증을 위해서 동일한 작동조건의 실험결과와 계산결과를 비교한다. SCR(Steam to carbon ratio)는 공급되는 탄소와 수증기의 몰비이며 일반적인 수증기 개질기 조건인 SCR 3 으로 유지한다. GHSV(Gas hourly space velocity)는 시간당 공급되는 반응가스와 탑재되어 있는 촉매의 부피비로서 시간의 역수(hour⁻¹)를 단위로 사용한다(식 (12)).⁽¹⁸⁾ 수증기 개질기 내의 주요 반응이 흡열반응이므로 활성화를 위해서 열을 공급해야한다. 이를 위해 반응기는 전기로 안에 설치되며 전기로와 반응기 외벽의 온도차이로 인해 열전달이 일어난다. 이 때 반응기 외벽의 온도가 해석결과에 중요한 영향을 미치므로, 이 온도를 측정하여 해석을 위한 경계조건으로 사용한다.⁽¹⁷⁾

$$GHSV = \frac{\text{Total reactor flow rate}}{\text{Catalyst volume}} \quad (12)$$

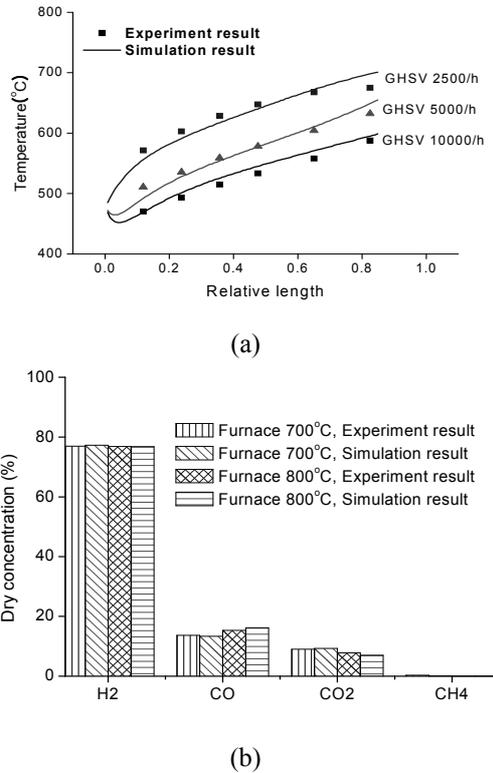


Fig. 2 Comparison of experiment results and simulation results, temperature (a), gas concentration (b)

Fig. 2(a)는 GHSV 가 2500/h, 5000/h, 10000/h 로 변화될 때 반응기 중심의 온도를 비교한 결과이다. 전체적으로 유사한 결과를 보여주고 있지만 후반에서 약간의 차이가 발생한다. 이것은 다공도와 열전도도의 차이 때문이다. 반응기 내부의 다공도는 촉매의 충전정도에 따라 국지적으로 달라지지만 계산시에는 정확한 값을 반영할 수 없으므로 평균값을 적용한다. 그리고 열전도도 또한 다공도, 가스조성, 온도 등에 의해 달라지며 열전도도 계산을 위한 모델을 사용하더라도 실제값과 차이가 존재한다. 이상의 이유로 인해 실험값과 해석값의 차이가 발생할 수 있다.

GHSV 5000/h 와 10000/h 일 때, 해석결과와 경우 입구근처에서 온도가 감소했다가 증가하는 경향을 보인다. 이것은 입구근처에서 수증기 개질 반응이 활발히 일어나기 때문이다. 흡열반응인 수증기 개질 반응의 높은 반응성으로 인해 증가하는 흡열량이 외부로부터 전달되는 열량보다 더 커지므로 반응물 자체의 열을 소모하게 되어 온도가 감소한다. GHSV 가 2500/h 정도로 낮을 때는 반응물이 적기 때문에 수증기 개질 반응이 적게 일어난다. 이 때는 외부에서 공급되는 열량이 수증기 개질 반응열보다

Table 2 Operating conditions

	Wall temp.	Inlet temp	SCR	GHSV
Fig. 3	800°C	500°C	3.0	2500/h, 3730/h
Fig. 4	Changed	500°C	3.0	13000/h
Fig. 5	800°C	Changed	3.0	13000/h
Fig. 6	800°C	500°C	3.0	Changed

크기 때문에 반응물이 가진 열을 소모하지 않고 온도가 지속적으로 상승한다.

Fig. 2(b)는 전기로 온도 변화에 따른 반응기 출구의 가스조성을 비교한 것이다. 전기로 온도가 700°C 와 800°C 일 때, 수소의 농도는 큰 차이를 보이지 않는다. 그러나 CO 와 CO₂ 의 경우 약간의 차이를 보이는 것은 수성가스전환반응물의 차이 때문이라고 판단된다. 그러나 이 차이는 동축원통형 수증기 개질기 성능에 영향을 미칠만큼 크지 않다.

4. 결 과

동축원통형 수증기 개질기의 운전조건은 Table 2 와 같다. 벽조건은 정온 경계조건(Isothermal boundary condition)으로 설정하였으며 벽온도를 변화시키면서 개질기 내부 온도 및 전환율을 비교하였다. 연료전환율(Fuel conversion)은 반응기에 공급되는 연료대비 반응을 일으킨 연료의 몰비로서 연료전환율이 높을수록 개질반응이 활발히 일어났다는 것을 의미한다(식 (13)).⁽¹⁷⁾ 그리고 반응기 입구에 도달하는 가스의 온도와 GHSV 를 변화시킬 때의 성능변화를 비교하였다. SCR 는 일반적인 수증기 개질기 조건인 SCR 3 으로 유지한다.

$$\text{Fuel conversion} = \frac{\text{Reacted fuel}}{\text{Supplied fuel}} \quad (13)$$

해석결과로 제시한 온도는 모두 벽에서 반지름 방향으로 가장 멀리 떨어져 있는 가이드와 접하고 있는 촉매의 온도이다. 벽에서 가까운 지점일수록 벽온도의 영향을 크게 받아서 다양한 온도변화를 보여주지 못하기 때문이다. 그에 반해, 벽으로부터 멀어질수록 작동조건 변화에 따라 다양한 온도변화를 보여주기 때문에 작동조건에 영향을 보여주기에는 적합하다. 연료전환율이 높을수록 개질반응이 활발히 일어났다는 것을 의미한다. 그리고 동축원통형 반응기는 생성가스가 촉매층

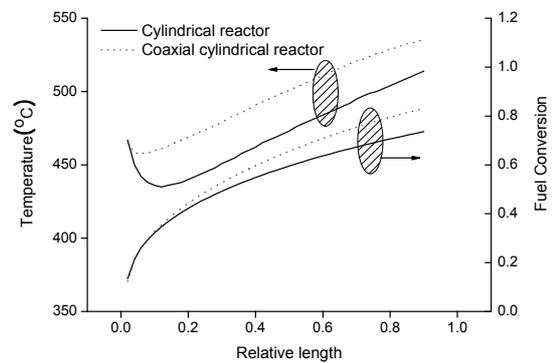


Fig. 3 Temperature and fuel conversion of a cylindrical steam reformer and a coaxial cylindrical steam reformer

아래를 지나기 때문에 생성가스의 열을 회수할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 회수열은 전체 성능 및 특성변화에 중요한 영향을 미치기 때문에 가이드를 통과하는 열유속의 그래프를 분석하였다. 반응기 길이는 Fig. 1 에 제시한 바와 같이 상대길이를 사용한다.

4.1 반응기 형상에 따른 성능 비교

동축원통형 반응기는 반응기의 바깥쪽에만 촉매가 채워지기 때문에 원통형 반응기에 비해 촉매량이 약 33% 적다. 그러므로 유입되는 반응가스의 양을 일정하게 유지시키기 위하여 원통형 반응기의 GHSV 는 2500/h, 동축원통형 반응기의 GHSV 는 3730/h 로 설정했다. 유입되는 반응가스의 양을 일정하게 유지시킨 이유는 실제 개질기의 작동을 위해서 단위시간당 생산되는 수소의 양도 중요하기 때문이다. 동일한 반응물이 공급될 때 적은 양의 촉매를 사용하고도 높은 연료전환율을 가진다면 단위시간당 생산되는 수소량과 개질기 성능이 모두 우수하다고 할 수 있다.

촉매 끝단에서는 대부분의 연료가 소모되었기 때문에 흡열반응이 거의 일어나지 않는다. 그러나 개질기 벽으로부터 열전달은 계속 일어나므로 생성가스의 온도가 높아진다. 원통형 반응기의 경우 생성가스가 출구를 빠져나가지만, 동축원통형 반응기의 경우 생성가스가 촉매층 옆을 지나면서 촉매층으로 다시 열을 전달해준다. 이것은 폐열을 회수하는 효과를 주는 것으로서 동축원통형 반응기의 온도를 높이게 되고 화학반응을 활발히 일으키기 때문에 연료전환율도 10% 이상 상승한다(Fig. 3). 특히 원통형 반응기의 경우 입구근처에서 열전달한계

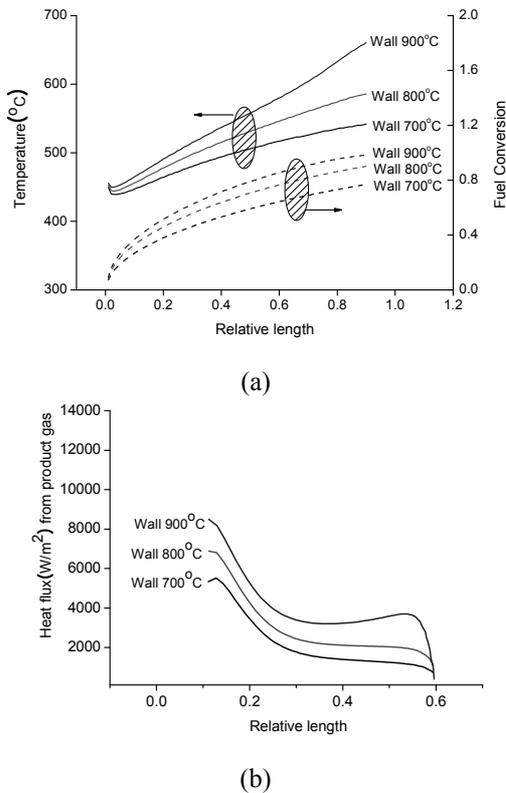


Fig. 4 Temperature and fuel conversion (a), heat flux from product gas (b) under various wall temperatures

현상이 발생하여 온도가 낮아지는 경향을 보이지만 동축원통형 반응기의 경우 열회수를 통해 열전달한계 현상을 극복하여 온도강하가 거의 일어나지 않는다. 동축원통형 반응기의 촉매량이 원통형 반응기의 촉매량보다 33% 적다는 것을 고려할 때 동축원통형 반응기의 성능이 훨씬 우수하다고 할 수 있다. 하지만 동축원통형 반응기에서는 차압이 크게 걸리는 문제가 남아있다. 계산결과에 따르면 원통형 반응기의 차압은 0.001pa 인데 비해 동축원통형 반응기의 차압은 0.012pa로서 약 10 배 이상의 차압이 발생한다. 차압이 커지면 반응물을 공급하는 블로워의 부하가 커지게 되고 이것은 전체 시스템 효율을 감소시키는 원인이 될 수 있다.

4.2 벽온도 변화

Fig. 4(a)는 입구온도 500°C, SCR 3, GHSV 13000/h, 정온 경계조건(Isothermal boundary condition)의 온도를 700°C, 800°C, 900°C 로 변화하는 경우 반응기 내부 온도 및 연료전환율이다. 벽온도가 증가할수록 연료전환율이 상승한다. 이것은 벽온도 증가로 인해 수증기 개질기 내부로

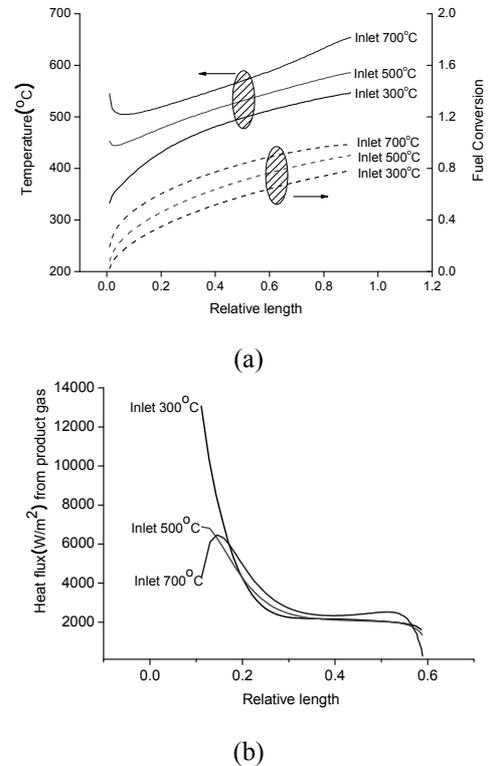


Fig. 5 Temperature and fuel conversion (a), heat flux from product gas (b) under various inlet temperatures

전달되는 열량이 증가하면서 흡열반응이 활발히 일어나기 때문이다. 전달되는 열량의 증가로 인해 반응기 내부 온도 역시 벽온도 증가와 함께 상승하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 상대길이 0.1 이하의 영역에서 온도가 일시적으로 감소했다가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 입구근처는 반응물의 농도가 가장 높기 때문에 화학반응이 가장 활발히 일어나는 영역이다. 이 영역에서는 외부로부터 전달되는 열량에 비해 흡열반응으로 사라지는 열량이 더 크기 때문에 반응을 위해 자체열을 사용하게 되며 그로 인해 온도가 감소한다. 그러나 반응물을 소모하면서 수증기 개질 반응물은 감소하고 외부로부터 전달되는 열량은 증가하여 상대길이 0.1 이후부터는 온도가 상승한다. Fig. 4(b)는 생성가스의 열이 가이드를 통과하여 다시 촉매층으로 전달되는 열유속(Heat flux)을 나타낸 그래프이다. 벽온도가 높을수록 생성가스의 온도가 높기 때문에 촉매층으로 전달되는 열량이 크며 입구근처에서 흡열반응이 가장 활발하고 생성가스과 촉매층의 온도차이도 가장 크기 때문에 전달되는 열량도 가장 많다. 그리고 상대길이 0.6 지점에서 벽온도 700°C 는 계속 감소하는 경향을 보이지만

벽온도 900°C 의 경우 열유속이 일시적으로 상승하는 것을 볼 수 있다. 이 영역은 대부분의 반응물이 생성물로 전환된 영역으로서 이산화탄소와 수소의 농도가 가장 높고 온도도 가장 높은 지점이다. 이 영역에서 흡열반응인 수성가스전환 역반응이 일어나기 때문에 열유속이 상승하게 된다.

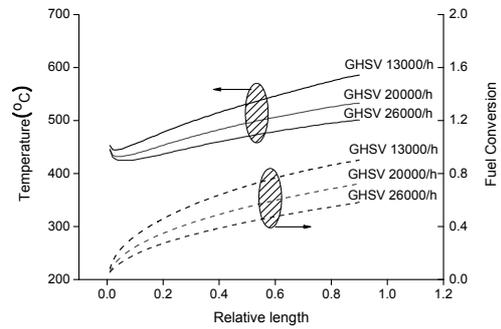
4.3 입구온도 변화

Fig. 5(a)는 벽온도 800°C, SCR 3, GHSV 13000/h, 입구온도를 300°C, 500°C, 700°C 로 변화시키는 경우의 결과이다. 입구온도가 700°C 인 경우 반응물의 열량이 많으므로 입구에서부터 흡열반응이 활발히 일어나서 온도강하 폭이 커진다. 그러나 입구온도 300°C 의 경우 반응물의 열량이 높지 않기 때문에 입구근처에서는 흡열반응이 일어나지 못해서 온도강하가 일어나지 않는다. 입구온도가 높으면 수증기 개질기에 전달하는 열량이 증가한다는 것을 의미하므로 연료전환율이 높은 값을 가지지만 입구온도가 낮으면 전달되는 열량이 충분하지 못해서 연료전환율이 낮아진다.

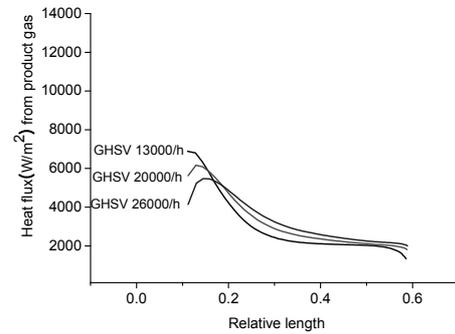
입구온도가 낮으면 생성가스와 촉매층의 온도차이가 커져서 생성가스로부터 촉매층으로 전달되는 열량이 가장 높은 값을 가진다(Fig. 5(b)). 그러나 이것은 입구근처에서 발생하는 현상이며 촉매끝단에서는 다른 조건에 비해 전달되는 열량이 작아진다. 입구온도 700°C 의 경우 입구의 온도가 생성가스의 온도와 비슷하기 때문에 촉매층으로 전달되는 열유속이 작다. 그러나 활발한 수증기 개질 반응으로 인해 온도강하 현상이 나타나며 생성가스와의 온도차이가 가장 커지는 지점에서 열유속이 가장 높은 값을 가지게 된다. 그리고 상대길이 0.6 지점에서 열유속이 상승하는 경향을 보이며 이것은 벽온도 900°C 의 조건과 마찬가지로 수성가스전환 역반응이 일어나기 때문이다.

4.4 GHSV(Gas hourly space velocity) 변화

Fig. 6(a)는 벽온도 800°C, SCR 3, 입구온도 500°C 이고 GHSV 를 13000/h, 20000/h, 26000/h 로 변화시킨 결과이다. GHSV 가 높다는 것은 같은 시간에 많은 양의 반응물이 공급된다는 것을 의미한다. 그러나 단위시간, 단위 부피당 촉매표면에서 화학반응을 일으킬 수 있는 반응물의 양은 한계가 있으며 이 한계를 넘어서는 반응물이 공급되면 반응에 참여하지 못하고 촉매층을 빠져나가게 된다. 이것은 연료전환율을 감소시키는 직접적인 원인이 되기 때문에 GHSV 가 높을수록 연료전환율이 감소한다.



(a)



(b)

Fig. 6 Temperature and fuel conversion (a), heat flux from product gas (b) under various GHSVs

그리고 입구면적과 밀도가 고정된 상황에서 GHSV 의 증가는 입구속도의 증가를 의미한다.

유체 속도가 빨라지면 Nu 가 증가하여 벽으로부터 반응기로 전달되는 열량이 증가한다. 그러나 동시에 반응물의 농도가 증가함으로 인한 흡열반응의 증가를 따라가지 못하여 온도는 오히려 감소하게 된다. 또한 유체 속도가 증가하면 길이방향으로의 열전달이 향상되는 것에 비해 축방향으로의 열전달이 감소하므로 벽으로부터 전달된 열량이 반응기 중심에 도달하지 못하는 열전달한계 현상이 발생한다. 이로 인해 촉매층의 온도가 낮아지면 수증기 개질반응률 또한 낮아지므로 수증기 개질기의 연료전환율이 감소하게 된다.

Fig. 6(b)는 GHSV 변화에 따른 열유속 그래프이다. 높은 GHSV 의 경우 벽으로부터 전달되는 열량보다 흡열반응으로 소모하는 열량이 더 많아서 반응기 온도가 전체적으로 감소한다. 그리고 온도가 낮으면 수증기 개질 반응률이 감소하여 온도강하 현상이 적게 일어난다. 그러므로 촉매층 온도와 생성가스의 온도차이가 크지 않아서 열유속이 작은 값을 가진다. 반면에 GHSV 가 낮은 경우 반응기 온도는 입구온도에서 벽온도까지 선형적인 증가를 보인다.

그로 인해 생성가스의 온도도 벽온도에 가까운 값을 가지게 되며 생성가스와 촉매층의 온도차이가 커져서 전달되는 열유속도 증가한다. 그리고 입구근처에서 온도강하 현상이 발생하므로 전달되는 열유속도 가장 큰 값을 가진다. 촉매 끝단의 경우 GHSV 가 다른 조건일지라도 촉매층과 생성가스의 온도가 비슷한 수준에 도달하기 때문에 열유속은 가장 작은 값을 가진다.

5. 결 론

수증기 개질기는 강한 흡열반응이 일어나는 화학반응기이므로 외부에서 전달되는 열량이 성능에 중요한 영향을 미친다. 본 논문에서는 생성가스의 열을 회수함으로써 열전달을 향상시킬 수 있는 동축원통형 반응기를 설계하고 다양한 작동조건 하에서 동축원통형 반응기의 성능을 비교하였다. 수치해석 기법을 적용하여 질량보존식, 운동량보존식, 에너지 보존식, 화학종 방정식을 계산한다. 수증기 개질기 내의 주요 화학반응은 수증기 개질반응, 수성가스전환반응, 직접 수증기 개질반응이라고 가정하며 촉매표면반응 해석을 위하여 랭뮤어-힌셜우드(Langmuir-hinshelwood) 모델을 적용하였다.

(1) 동축원통형 반응기는 원통형 반응기에 비해 촉매량은 33% 감소하지만 성능은 10% 이상 상승한다. 이것은 생성가스가 촉매층으로 열을 전달하기 때문이다. 그러나 반응기 내부에서 유동의 방향이 변하기 때문에 동축원통형 반응기의 차압이 원통형 반응기에 비해 10 배 이상 크게 걸리는 문제가 발생한다.

(2) 벽온도가 증가하면 개질기 내부로 전달되는 열량이 증가하므로 수증기 개질기의 연료전환율이 상승한다. 입구근처에서 나타나는 온도강하는 흡열량이 열전달량보다 많기 때문이며 벽온도 900°C 의 경우 촉매끝단에서 수성가스전환 역반응이 일어나기도 한다.

(3) 입구온도가 높으면 입구근처에서 강한 흡열반응으로 인해 온도강하 폭이 크지만 입구온도가 낮으면 흡열반응이 일어나지 않으므로 온도강하도 일어나지 않는다. 입구온도가 높을수록 전달되는 열량이 많으므로 연료전환율이 상승한다.

(4) GHSV 가 증가하면 공급되는 반응물의 양이 증가하여 반응에 참여하지 못하고 반응기를 빠져나가는 연료의 양이 증가한다. 그리고 GHSV 증가는 유체속도의 증가를 가져오며 벽으로부터 전달된 열량이 반응기 안쪽까지 전달되지 못하여 개질기 온도가 전체적으로 낮아진다. 이상의 이유로

인해 GHSV 증가 시 연료전환율이 감소한다.

후 기

본 연구는 수소스테이션 국산화 기술개발 사업, 신재생에너지기술개발사업(2008-N-FC12-J-03-1-000), 5kW SOFC 시스템 개발 사업 및 BK21 프로그램의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- (1) Park, K.-J. and Bae, J.-M., 2008, "Performance Behavior by H₂ and CO as a Fuel in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC)," *J. KSME-B*, Vol. 32, No. 12, pp. 963~969.
- (2) Park, J., Lee, S., Lim, S. and Bae, J., 2008, "Numerical Study on Correlation Between Operating Parameters and Reforming Efficiency for a Methane Steam Reformer," *J. KSME-B*, Vol. 32, No. 8, pp. 612~620.
- (3) 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. 1, pp. 506~515.
- (4) Dybkjær, I., 1995, "Tubular Reforming and Autothermal Reforming of Natural Gas – an Overview of Available Processes," *Fuel Process. Technol.*, Vol. 42, No. 2, pp. 85~107.
- (5) 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 Sources*, Vol. 161, No. 2, pp. 1208~1216.
- (6) Ma, L., Jiang, C., Adesina, A.A., Trimm, D.L. and Wainwright, M.S., 1996, "Simulation Studies of Autothermal Reactor System for H₂ Production from Methanol Steam Reforming," *The Chem. Eng. J.*, Vol. 62, No. 2, pp. 103~111.
- (7) Davieau, D.D. and Erickson, P.A., 2007, "The Effect of Geometry on Reactor Performance in the Steam-Reformation Process," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 9, pp. 1192~1200.
- (8) Kvamsdal H.M., Svendsen H.F., Hertzberg, T. and Olsvik, O., 1999, "Dynamic Simulation and Optimization of a Catalytic Steam Reformer," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 54, No. 13, pp. 2697~2706.
- (9) Derkx, O.R. and Dixon, A.G., 1997, "Effect of the Wall Nusselt Number on the Simulation of Catalytic Fixed Bed Reactor," *Catal. Today*, Vol. 35, No. 4, pp. 435~442.
- (10) Choi, Y., 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.
- (11) 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, pp. 1~11.
- (12) Park, J., Lee, S., Lim, S. and Bae, J., 2009, “Numerical Study on Operating Parameters and Shapes of a Steam Reformer for Hydrogen Production from Methane,” *J. KSME_B*, Vol. 33, No. 1, pp. 60~68.
- (13) Ramkrishna, D. and Arce, P., 1989, “Can Pseudo-Homogeneous Reactor Models be Valid,” *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 44, No. 9, pp. 1949~1966.
- (14) Niven, R. K., 2002, “Physical Insight into 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.
- (15) 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,” *Chem. Eng. J.*, Vol. 112, No. 1, pp. 1~11.
- (16) 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.
- (17) Park, J., Lee, S., Lim, S. and Bae, J., 2009, “Heat Flux Analysis of a Cylindrical Steam Reformer by a Modified Nusselt Number,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 4, pp. 1828~1834.