

## 자열개질기의 운용조건에 따른 열유동 수치해석

박승환\* · 김진욱\* · 박달영\*\* · 김재동\*\* · 이도형†

### Thermal Flow Analysis of Operating Parameters in Autothermal Reformer

Seung-hwan Park\*, Jin-wook Kim\*, Dal-yung Park\*\*, Jae-dong Kim\*\*, Do-hyung Lee\*\*

Key Words : Fuel cell(연료전지), Reformer(개질기), Autothermal reforming(자열개질), Hydrogen(수소), Methane(메탄), CFD(전산유체역학)

#### ABSTRACT

The study is to analyze the chemical and heat-flow reactions in the hydrogen generation unit(autothermal reformer), using computational numerical tools. Autothermal reformer(ATR) is involved in complex chemical reaction, mass and heat transfer due to exothermic and endothermic reactions. Therefore it is necessary to reveal the effects of various operation parameters and geometries on the ATR performance by using numerical analysis. Numerical analysis needs to dominant chemical reactions that includes Full Combustion(FC) reaction, Steam Reforming(SR) reaction, Water-Gas Shift(WGS) reaction and Direct Steam Reforming(DSR) reaction. The objective of the study is to improve theoretically the reformer design capability for the goal of high hydrogen production in the autothermal reformer using methane. Hydrogen production reached maximum in a certain value of Oxygen to Carbon Ratio(OCR) or Steam to Carbon Ratio(SCR). When the longitudinal distance to dimeter ratio(L/D) is increased, hydrogen production increases.

#### 1. 서론

오늘날 각종 산업의 급격한 성장으로 인해 인류는 환경문제, 화석 에너지원의 매장량 격감, 신흥 개도국들의 에너지 원 소비 증대, 지구온난화와 같은 문제에 직면해 있다. 특히 화석연료로 인한 환경오염이 심각한 문제로 대두되고 있으며, 이를 극복하기 위해 대체에너지에 대한 기대가 아주 높다. 대체에너지 중 수소는 전기화학적 특성이 뛰어난 연료이며 오염물질을 발생시키지 않고 에너지밀도가 높다는 특징을 갖고 있다. 이러한 수소를 주원료로 하여 전기와 열을 발생시키는 장치가 바로 연료전지(Fuel cell)이다. 연료전지의 상용화는 원활한 수소 생산과 공급을 위한 기술개발 및 관련 설비 구축 없이는 이루어지기 어렵다. 범용적인 수소관련 사회기반시설이 미비한 현시점에서 조속한 연료전지 상용화를 위한 가장 실용적인 방법은 탄화수소를 이용한 연료개질법이다.<sup>(1)</sup>

탄화수소를 이용한 연료개질법으로는 크게 부분산화법

(POX : Partial Oxidation Reforming), 수증기개질법(STR : Steam Reforming), 자열개질법(ATR : Autothermal Reforming), 플라즈마 개질법(Plasma Reforming)<sup>(2)</sup> 등이 있으며, 본 연구에서는 ATR을 이용하였다. 자열개질법은 수증기개질법에 비해 반응기 구조가 간단하고 버너와 같은 추가 장비가 불필요하여 응답특성이 빠르고 소형반응기에 적합하며, 부분산화법에 비해 탄소침적이 적어서 장기성능에 유리하다는 장점이 있다.<sup>(3)</sup>

자열개질기는 발열 및 흡열반응이 동시에 존재하는 등 그 내부 화학반응, 물질, 열전달 현상이 복잡하며, 이 복잡한 현상의 정밀한 제어를 위해서는 작동조건과 물리 현상의 상관관계 이해가 필수적이다.

이에 따라 반응기 내부의 열유동 해석을 통한 개질 특성 연구도 다양한 방법을 이용하여 이루어지고 있다.<sup>(4)</sup> 이 중 수증기 개질기에서의 특성 및 영향에 대한 연구가 기존의 개질기 관련 연구에서 주를 이루고 있다.<sup>(5)</sup> 또한 자열개질기에 관한 연구로서 운용조건과 연료전환율에 대한 상관관계 분석에 대한 연구가 이루어 졌다.<sup>(6)</sup> 이에 대한 연구는 각각의 개질 조건에 대하여 개질반응의 효율을 예측하였으나, 개질기 내부 반응은 각각의 변수에 따라 복합적인 영향을 받으므로

\* 한양대학교 기계공학과

\*\* 한국가스공사 연구개발원

† 교신저자, E-mail : dohyung@hanyang.ac.kr

이에 대해 추가적인 검토가 필요하다.

또한 실제 개질기의 설계에서 형상에 대한 조건은 매우 중요한 요소가 된다. 현재의 개질기 설계 기술은 내부 촉매의 형상에 의존하고 있다. 하지만 내부에서 발생하는 화학반응과 열유동 현상은 개질기 외형에도 영향을 받을 수 있다. 따라서 반응기의 상대 길이 및 넓이 조건 등 적합한 외형에 대한 연구는 높은 연료전환율을 갖는 개질기 설계를 위해 필요하다.

개질기의 효율에 영향을 미치는 주요 인자로는 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 비(OCR : Oxygen to Carbon Ratio), H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 비(SCR : Steam to Carbon Ratio), 연료의 공급 속도(GHSV : Gas Hourly Space Velocity), 입구 온도 등 다양한 운전조건을 포함할 수 있으나, 입구온도가 높을수록, GHSV가 감소할수록 개질반응의 효율은 일반적으로 낮아지게 된다.<sup>(7)</sup> OCR과 SCR조건이 특정한 값에서 가장 높은 효율을 보이며, 이에 대한 운용조건은 개질기 성능에 영향을 끼친다.

따라서 본 논문에서는 개질반응에서의 복합적인 요소에 대한 운용조건 연구와 개질기 형상에 대한 조건을 변화하여 실제 개질기 설계에 적용할 수 있는 이론적 연구를 수행하고, 이에 따른 자연개질기 반응특성을 전산해석 하였다. 이러한 해석을 통하여 반응기 내부의 온도 및 물질변화를 예측하고, 최적 연료전환율을 위한 작동조건을 도출하였다. 이를 위해 수치해석 상용 프로그램인 FLUENT를 사용하였으며, 화학반응으로 인해 발생하는 온도 및 물질변화를 계산하기 위한 소스항을 추가하였다. 그리고 반응기 내부 촉매 부피에 의한 다공도에 의해 발생하는 압력변화에 대한 효과를 위해 다공성매질 조건을 추가함으로써 화학반응기를 통합적으로 해석하였다.

## 2. 수학적 모델

### 2.1 일반적 지배 방정식

개질 반응기 내부 지배방정식은 식 (1)-(4)<sup>(8)</sup>와 같으며 모든 계산영역에서 적용된다. 열 및 유동의 분석을 위한 질량 보존방정식, 운동량 보존방정식, 에너지 보존 방정식을 사용하였고 화학 반응에 의한 영향을 계산하기 위해 화학종 보존 방정식을 해석에 이용하였다.

질량 보존방정식(Continuity equation)

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_i) = S_m \quad (1)$$

$\rho$ 는 밀도,  $u_i$ 는 속도,  $S_m$ 은 화학반응에 의한 질량 Source 항이다.

운동량 보존방정식(Momentum equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m u_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho_m g_i + F_i \quad (2)$$

$p$ 는 정압,  $\tau_{ij}$ 는 응력텐서(Stress tensor),  $g_i$ 는 중력(Body force),  $F_i$ 는 운동량방정식의 Source항이다.

에너지 보존방정식(Energy equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m h) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( K \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_j h_j J_j + \frac{\partial p}{\partial t} + u_i \frac{\partial p}{\partial x_i} + u_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + S_h \quad (3)$$

$$h = \sum_i m_i h_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT$$

$T_{ref}$ 는 기준온도(Reference Temperature),  $T_{i,j}$ 는 점성 응력 텐서(Viscous Stress Tensor),  $J_j$ 는 j번째 화학종의 유속,  $K$ 는 혼합물의 열전도 계수,  $S_h$ 는 화학반응이나 복사에 의한 엔탈피 증가항이다.

화학종 보존방정식(Species balance equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m m_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_i m_i) = \frac{\partial}{\partial x_i}(J_{i,j}) + S_i \quad (4)$$

$$J_{i,j} = -\rho_m D_{i,m} \frac{\partial m_i}{\partial x_i} - D_{i,m}^T \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

$m_i$ 은 i'의 질량분율,  $J_{i,j}$ 은 j 방향에서 화학종 i' 확산에 의한 질량 Flux,  $D_{i,m}$ 은 혼합물에서 화학종 i' 확산계수,  $D_{i,m}^T$ 은 열적 확산계수,  $S_i$ 은 화학반응에 의한 단위체적당 화학종 i' 총 생성속도이다.

### 2.2 유동 및 화학반응 모델

반응기 내부의 화학반응속도는 Arrhenius 표현에 의한 화학적 메커니즘과 난류의 영향으로 인해 제어되는 영향을 포함한 EDC(the Eddy-Dissipation Concept) Model<sup>(8)</sup>을 사용하였다. 난류에 의한 화학반응을 포함하므로 이에 대한 해석을 위해 난류 유동을 가정하였으며, 난류 모델로써 Standard k-εmodel을 사용하였다.

난류모델(Standard k-ε모델)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_i k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G_k + G_b - \rho_m \epsilon \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_i \epsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right) - C_{2\epsilon} \rho_m \frac{\epsilon^2}{k} + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} G_k \quad (6)$$

$$G_k = \mu_t \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial u_j}{\partial x_i}, \quad G_b = -g_i \left( \frac{\mu_t}{\rho \sigma_h} \cdot \frac{\partial \rho_m}{\partial x_i} \right)$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}$$

$$C_{1\epsilon} = 1.44, \quad C_{2\epsilon} = 1.92, \quad C_\mu = 0.09, \quad \sigma_k = 1.0, \quad \sigma_\epsilon = 1.3$$

### 화학 반응 모델

실제 개질기에서는 다양한 화학반응을 포함하지만, 본 연구에서는 반응기 내부의 촉매층에서 일어나는 화학반응을 해석하기 위하여 완전연소 반응 및 수증기-메탄 반응 메커니즘을 사용하였다.<sup>(7)</sup> 반응 메커니즘은 (8)~(11)의 네 가지 반응이 전체 반응을 지배한다고 가정하였다.

#### Full Combustion



$$\Delta H_{(298)} = -8.02e5 \text{ (kJ/kmol)}$$

#### Steam Reforming(SR) reaction



$$\Delta H_{(298)} = 2.06e5 \text{ (kJ/kmol)}$$

#### Water-Gas shift(WGS) reaction



$$\Delta H_{(298)} = -4.10e4 \text{ (kJ/kmol)}$$

#### Direct Steam Reforming(DSR) reaction



$$\Delta H = 1.65e5 \text{ (kJ/kmol)}$$

## 3. 수치해석 모델 및 해석조건

### 3.1 수치해석 모델

반응을 해석하기 위한 자열개질기의 형상은 원통형으로 가정하였으며, Fig. 1에 도시하였다.

자열개질기 내부에는 다양한 화학반응이 존재하지만 결정

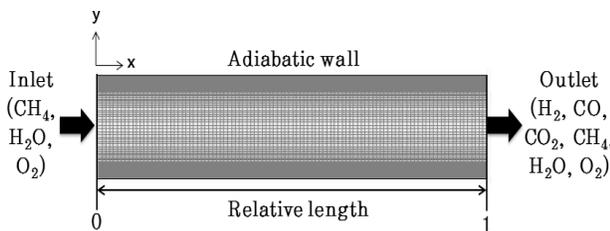


Fig. 1 Schematic of reacting model

적인 화학반응은 Table 1<sup>(9)</sup>의 네 가지 화학반응이라고 가정하여 해석을 진행하였다. 완전연소반응(Full Combustion, FC)과 수성가스 전환반응(Water-Gas Shift, WGS)은 발열 반응이며, 수증기개질(Steam Reforming, SR)과 직접수증기 개질반응(Direct Steam Reforming, DSR)은 흡열반응이다.

그리고 이에 따른 반응률 식은 다음과 같다.

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

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{2.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_2} \right) / (DEN)^2 \quad (13)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_3} \right) / (DEN)^2 \quad (14)$$

$$r_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_4} \right) / (DEN)^2 \quad (15)$$

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

여기서  $K$ 는 평형상수,  $k$ 는 반응률 상수,  $P$ 는 분압을 뜻하며 계산에 필요한 상수값은 Table 1과 같다.

### 3.2 해석 조건

유입되는 연료로는 화학구조가 가장 단순하고 실제 연료 전지 운용시 사용하게 되는 메탄(CH<sub>4</sub>)을 선정하였다. 실제 공기와 물에 포함되어 있는 다양한 성분을 해석에 이용하기에는 무리가 있으며, 이론 및 수치적 해석을 위해 순수한 물과 산소로 가정하였다. 따라서 개질연료로 사용되는 CH<sub>4</sub>, 환

Table 1 Parameters of intrinsic rate equations

Kinetic parameter, $k_j = k_{oj} \times \exp(-E_j/RT)$		
Reaction	$k_{oj}$ [kmol/kg · h]	$E_j$ [kJ/kmol]
Full Combustion [1]	$5.852 \times 10^{17} \text{ bar}^{-1.5}$	204000
Steam Reforming [2]	$4.225 \times 10^{17} \text{ bar}^{0.5}$	240100
Water Gas Shift [3]	$1.955 \times 10^{17} \text{ bar}^{-1.0}$	67130
Direct Steam Reforming [4]	$1.020 \times 10^{17} \text{ bar}^{0.5}$	243900
Equilibrium constants, $K_{ej}$		
Reaction	$K_{ej}$	
Steam Reforming [2]	$5.75 \times 10^{12} \exp(-11476/T) \text{ bar}^2$	
Water Gas Shift [3]	$1.2610^{-2} \exp(4639/T) \text{ bar}^2$	
Direct Steam Reforming [4]	$7.2410^{10} \exp(-21646/T) \text{ bar}^2$	
Adsorption constant, $K_i = k_{oi} \times \exp(-\Delta H_i/RT)$		
Species	$K_{oi}$ [bar]	$\Delta H_i$ [kJ/kmol]
CH <sub>4</sub> <sup>C</sup>	$4.02 \times 10^5$	103500
O <sub>2</sub> <sup>C</sup>	$5.08 \times 10^4 \text{ bar}^{0.5}$	66200
CH <sub>4</sub>	$6.65 \times 10^{-4}$	-38280
CO	$8.23 \times 10^{-5}$	-70650
H <sub>2</sub> O	$1.77 \times 10^5 \text{ bar}$	-88680
H <sub>2</sub>	$6.12 \times 10^{-9}$	-82900

Table 2 Operating conditions

Inlet temperature	600 °C
OCR	0.5
SCR	1.0
L/D	5
GHSV	5000/h
Wall boundary	Adiabatic No-slip condition

Table 3 Parameters of boundary condition

OCR	SCR	L/D
Variable	Variable	5
0.5	1.0	Variable

전연소반응에 필요한 O<sub>2</sub>와 수증기개질 및 직접수증기개질 반응에 사용되는 H<sub>2</sub>O를 화학반응에 실질적으로 사용되는 물질로 선정하였으며, 반응기 입구를 통한 유입조건으로 설정하였다. 반응 가스는 초기 반응에 필요한 온도로 예열되어 들어가게 된다. 본 논문에서는 자열개질기의 이론적 수치해석을 위한 연구를 수행하였으며, 그 중 반응기 내부에서의 열유동 및 화학반응만을 해석하기 위해 외부에서의 열유입을 무시하여 형상의 벽을 단열조건으로 가정하였다. 전체 형상에 대하여 불필요한 계산을 제외하기 위해 직각좌표계를 활용한 하나의 2차원 형상으로 계산영역을 적절히 설정하였다. 각 항의 계산에 대한 수렴조건은 10<sup>-5</sup> 이하로 설정하였다.

또한 길이와 단면적의 비율(L/D)의 경우 개질기 형상을 결정하는 요소로써, 동일 부피를 갖는 반응기에서 길이와 단면적의 크기를 변화시켜가며 이에 따른 수소 생성량 차이의 비교연구를 하였다.

이에 따른 초기조건은 Table 3과 같다. Oxygen to Carbon Ratio(OCR)은 공급된 산소와 연료의 비이며 Steam to Carbon Ratio(SCR)은 공급된 물과 연료의 비를 나타낸다. Gas Hourly Space Velocity(GHSV)는 공급된 가스유량과 촉매부피의 비율이며 시간의 역수(1/h)를 단위로 사용한다. 초기 예열되어 들어가는 가스의 입구온도를 600 °C로 설정하였고, 벽면은 단열 및 비활조건으로 가정하여 화학반응에 의한 열유동 특성을 관찰하였다.

해석에 사용될 운전 조건은 반응에 큰 영향을 미치는 OCR, SCR 및 형상조건(L/D)의 변수들을 각각 변화하였다. 이에 대한 해석조건은 Tabel 4와 같다.

#### 4. 결 과

반응기 중심의 온도, 출구의 화학종 분포 및 수소생성량을 해석결과로 제시하였다. 이를 통해 각 반응 조건별 반응기 내부온도 변화 및 화학반응에 대한 영향을 확인할 수 있다.

반응기 길이는 상대 길이로 표현하였으며, 분포와 생성량은 각 화학종의 질량 분율로써 나타내었다.

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

Fig. 2와 Fig. 3은 OCR이 0.5부터 1.5까지 변화시켰을 때 거리에 따른 내부 온도변화와 수소발생량을 보여준다. 수치 해석 결과 OCR이 증가할수록 완전연소반응이 활발하게 되며 개질기 내부의 최고온도는 OCR의 증가에 비례하는 것을 알 수 있다. OCR이 증가할수록 최고 온도 이후에 감소하는 온도변화의 폭이 적으며, OCR 1.0 이후에는 온도가 지속적으로 증가하게 된다. 이에 따라 개질되는 수소량도 OCR 1.0까지 증가하고 이후에는 감소하게 된다. 이는 OCR 1.0까지는 산소의 비율증가로 인해 완전연소반응(FC)이 활발히 이루어져 발생하는 열이 많아지기 때문이다. 또한 완전연소의 결과물인 수증기가 SR과 DSR의 수소개질반응에 참여하게 된다. 하지만 입구로부터 주입되는 수증기 양에 비해 작은 값이기 때문에 결과적으로 수소발생량의 증가는 상대적으로 적다. 또한 OCR의 증가에 따라 활발해진 완전연소반응에 의해 반응기의 입구부분부터 산소의 소모량은 많아지게 되며,

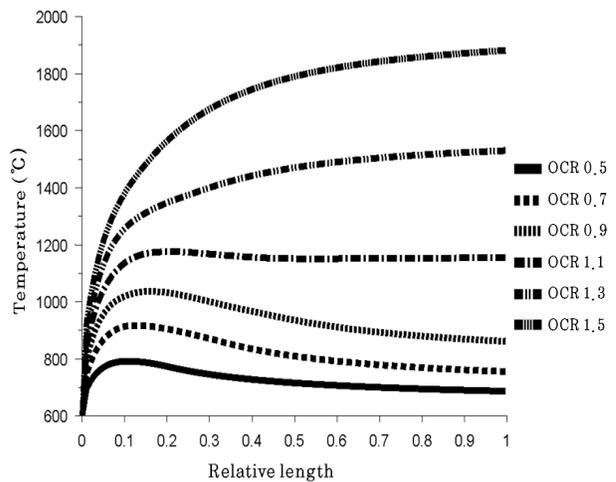


Fig. 2 Distribution for variable OCR

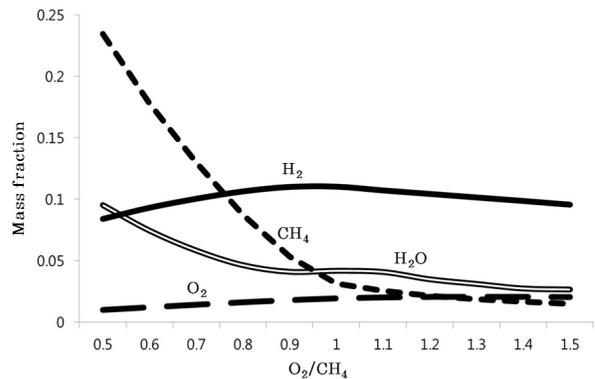


Fig. 3 Mass fraction of hydrogen at the exit vs variable OCR

수증기 개질반응에 사용될 메탄의 양이 감소하게 된다. OCR 증가에 따라 미세하게 출구 산소의 양이 증가하지만 입구 산소의 증가량에 대해 반응기 전단에서 발생하는 완전연소반응에 의해 모두 소모되어 출구 산소의 양은 거의 일정하다.

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

Fig. 4에서 SCR이 증가함에 따라 개질기 내부의 온도는 지속적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 원인은 개질기 내부로 공급되는 혼합가스에서 수증기(H<sub>2</sub>O) 비율의 증가이다. 그 결과 상대적으로 완전연소반응에 필요한 다른 가스량(CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>)이 감소하게 된다. 이로 인해 발열반응(FC, WGS)이 적게 일어나 흡열반응(SR, DSR)에 필요한 열 공급이 원활이 이루어지지 않게 된다. Fig. 5는 SCR의 변화에 따른 주요 출구가스 분포도이다. SCR 0.4까지는 출구에서의 수소발생량이 증가하고 이후에는 감소하게 된다. 또한 수소의 생성량은 SCR의 변화에 따라서 많은 차이를 보이지 않으며, 이 결과를 바탕으로 자열개질기에서는 OCR의 비율이 SCR의 비율보다 수소의 생성량에 더 많은 영향을 미치는 요인이라고 할 수 있다. 그 이유는 입구에서의 수증기의 양의 증가보다 OCR 변화에 따른 완전연소반응에 의한 개질기 내부 온도

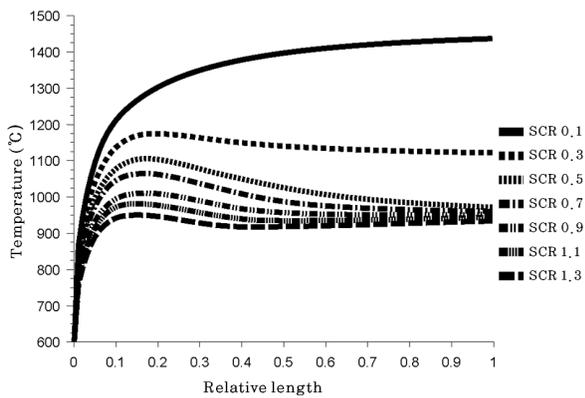


Fig. 4 Distribution for variable SCR

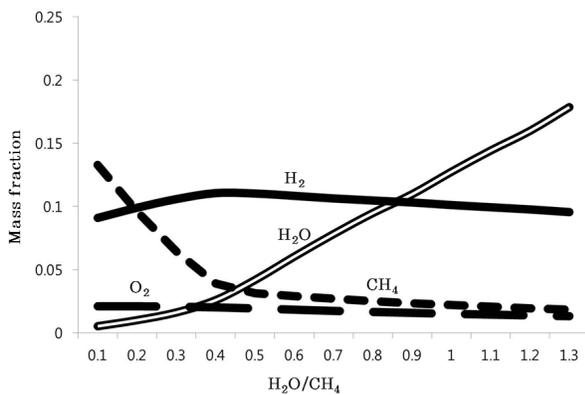


Fig. 5 Mass fraction of hydrogen at the exit vs variable SCR

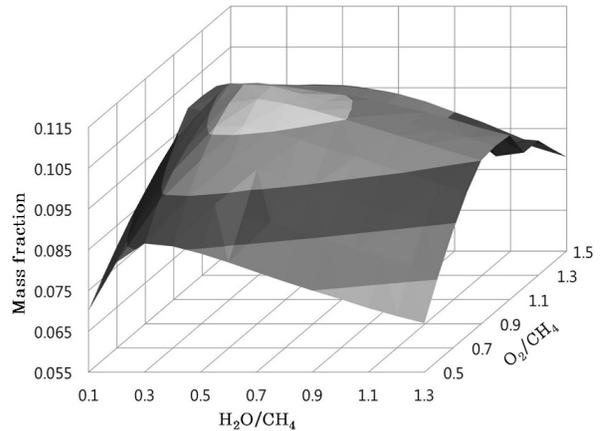


Fig. 6 Mass fraction of H<sub>2</sub> depending on OCR and SCR

의 상승이 수소를 발생시키는 반응에 대한 효과가 더 크기 때문이다.

#### 4.3 OCR, SCR 변화에 따른 개질특성 변화

Fig. 2는 SCR 0.5로 고정시킨 상태에서 OCR을 0.5~1.5까지 변화시켰으며, Fig. 4는 OCR 1.0으로 고정하고 SCR을 0.1~1.5까지 변화하여 출구에서의 수소 발생량을 나타낸 것이다. OCR과 SCR의 증가에 따라 수소 발생량은 일정 비율까지 상승하다가 그 이후가 되면 감소하게 된다. 하지만 이를 통해서는 입구조건에서 OCR과 SCR에 따라 개질기 내부 반응의 경향성을 파악할 수는 있으나, 최대 수소발생량의 확인이 어렵다. OCR과 SCR 변화에 따른 생성물의 증가와 감소의 양은 동일한 비율을 갖지 않는다. 이를 통해 입구의 조건이 최종 수소발생량에 서로 복합적인 영향성을 갖는 것을 알 수 있다.

두 가지 변화에 따라 수소 발생량의 크기를 Fig. 6에 나타내었다. OCR이 낮을 때의 SCR에 따른 수소발생량의 변화와 높은 OCR에서의 SCR에 따른 수소발생량의 변화는 서로 다른 기울기를 갖는다. 또한 SCR에서의 OCR에 따른 변화를 보아도 서로 다른 수소발생량의 기울기 변화를 보인다. 이는 상대적인 값인 OCR과 SCR이 한가지 변수의 변화로도 유입되는 혼합가스(CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>)의 절대적인 양이 변하기 때문이다. 수치해석 결과 OCR 1.0, SCR 0.4의 값에서 수소발생량의 최대값을 보인다.

#### 4.4 형상(L/D) 변화에 따른 개질특성 변화

개질기의 길이가 길어짐에 따라 수소의 생성량은 증가하나 기타 다른 반응물의 양은 줄어든다. 이는 개질기 내부에서 가스가 머무르는 시간이 증가하면서 반응이 일어나기에 충분한 시간이 확보되기 때문이다. 또한 반응기의 단면적이 줄어들면 화학반응이 가능한 공간이 줄어들어 반응의 속도가 늦어지게 된다.

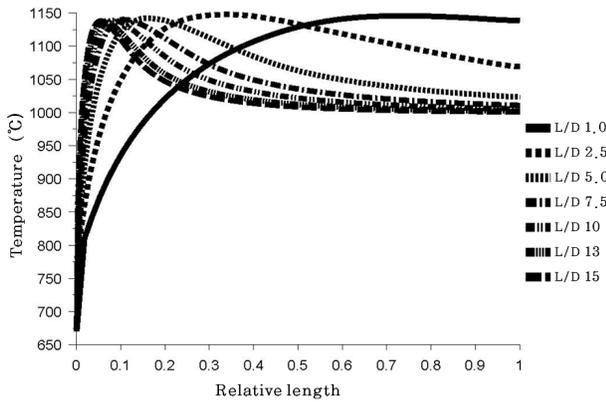


Fig. 7 The temperature of L/D effect

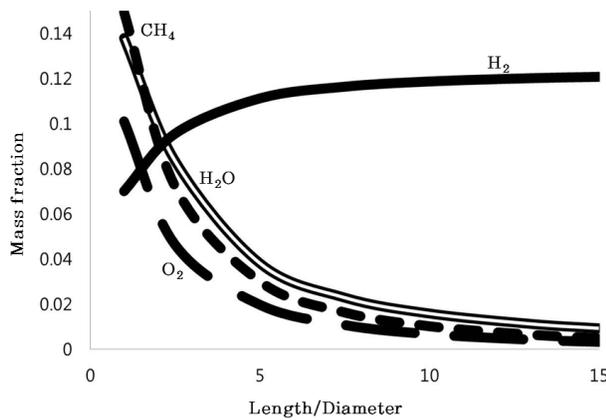


Fig. 8 The output distribution effect for changed L/D

반응기 입구로 주입된 혼합가스의 양은 반응기의 단면적 대비 길이가 길어질수록 감소하며, 결과생성물인 수소의 양은 증가한다. 유입되는 혼합가스는 L/D 6 이하일 때까지는 빠르게 감소하며, 그 이상에서는 감소의 기울기가 작아진다. 수소의 양은 L/D 6까지 증가의 폭이 크다. 이는 반응기 내부에서 단면적대비 길이가 6일 때 반응이 대부분 완료되었음을 나타낸다. 또한 유입가스 중 H<sub>2</sub>O는 CH<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>에 비해 완만한 감소량을 보인다. 이는 완전연소반응을 통해 생성물로서 H<sub>2</sub>O가 발생되어 반응물로만 사용되는 CH<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>보다 감소의 폭이 적음을 알 수 있다.

Fig. 7에서 L/D가 증가함에 따라 상대길이에 대한 온도값 점차 낮아진다. 온도는 1100 °C 이상의 값을 갖고 하향 곡선을 보이며, L/D가 커질수록 상대길이가 작은 값에서 꺾인점을 갖는다. 이는 반응기 내부에서 발열반응이 우선적으로 일어나고 발생된 열을 받아 흡열반응이 시작되기 때문이다. 또한 화학반응이 대부분 초기에 일어나 개질기의 길이가 증가해도 최종 온도와 생성물의 양은 결과적으로 많은 차이를 보이지 않는다.

## 5. 결 론

해석대상 반응기는 간단한 형상의 원형 실린더 모양의 개질기이며, 수증기 개질기보다 구조가 간단하고 버너와 같은 추가 장비가 불필요하다는 장점을 가지고 있다. 화학반응은 가장 지배적인 반응인 완전연소반응, 수증기개질반응, 직접수증기개질반응 그리고 수성가스 전환반응을 사용하였다. 기존의 반응기에서 개질반응에 필요한 온도는 입구에 들어간 혼합가스들이 다공성 촉매층을 지나게 되면서 완전연소반응에 의해 온도조건을 만족하게 되며, 각각의 설계변수에 따른 반응결과는 다음과 같다.

(1) OCR이 증가할수록 완전산화반응이 활성화되기 때문에 개질기 내부의 온도는 증가하게 된다. OCR 1.0 이하에서는 OCR이 증가할수록 수소생성량이 상승하지만, 그 이상의 경우 OCR 증가에 따라 수소생성량이 감소한다. OCR이 증가할수록 경우 완전산화반응에 의해 충분한 열 공급으로 인해 수증기개질반응이 활성화되며, 수소생성 반응이 활발히 일어나게 된다. 하지만 OCR 1.0 이상의 경우 연료로 사용되어야 할 연료(CH<sub>4</sub>)가 대부분 완전산화반응에 사용되기 때문에 수소개질반응에 사용되지 못하게 된다.

(2) SCR이 증가할수록 개질기 내부로 유입되는 혼합가스에서 수증기가 차지하는 비율이 증가하게 된다. 수증기의 비율의 증가로 반응에 사용되는 탄소나 산소의 비율이 상대적으로 줄어들어 개질기 내부의 온도가 감소하게 된다. 하지만 OCR의 변화량에 비해서는 적은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

(3) OCR과 SCR은 서로 영향성이 있다. 두 변수가 상대적인 값이므로 실질적인 산소, 수증기 및 연료의 절대적인 값은 모두 변하게 된다. OCR과 SCR 중 한가지를 고정하고 나머지 변수를 변화시키면 일정한 경향성은 갖고 있으나 최적 값을 확인할 수 없다. 두 변수의 통합적인 조절을 통하여 OCR 1.0, SCR 0.4에서의 최적 수소발생량의 효율을 확인하였다.

(4) 개질기에서 수소생성량은 길이에 비례하고 단면적에 반비례한다. 이는 개질기의 길이가 증가하면서 개질기 내부에 가스가 머무르는 시간이 길어지고 이로 인해 반응이 이루어지는 충분한 시간이 확보되기 때문이다. 또한 단면적이 줄어들수록 반응이 필요한 공간이 작아져 혼합가스의 반응율이 감소하게 된다. 반응기 내부에서의 화학반응은 초기에 대부분 이루어져 L/D 6 이상에서의 출구값은 비슷한 크기를 갖는다.

자열개질기 내부에서의 열유동 및 화학반응에 의해 발생하는 다량의 수소를 포함한 혼합가스 생성에 대한 이론적 해석에 중점을 둔 수치해석 연구를 수행하였다. 이는 부분산화반응 등 실제 자열개질기 내부에서 발생하는 여러 화학반응을 모두 포함하지는 않았으며, 실제 반응기 내부에서 발생되

는 다양한 화학반응 및 형상에 대한 연구를 통해 더욱 정확한 개질반응기 모사가 가능할 것으로 보인다.

## 후 기

이 논문은 한국에너지기술평가원 신재생에너지 기술개발 사업“고온 PEMFC용 연료처리장치 개발”과제의 일부로 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- (1) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, “Fuel Cell System Explained, Second Edition,” John Wiley & Sons, pp 229~279.
- (2) Yooncheol Yang, Youngnam Chun, 2009, “Propane Reforming in Gliding Arc Plasma Reformer for SynGas Generation,” KSME B, Vol. 33, No. 11, pp. 869~875.
- (3) Inyong Kang and Joongmyeon Bae, 2006, “Autothermal Reforming Study of Diesel for Fuel Cell Application,” Journal of Power Sources, Vol. 159, No. 2, pp. 1283~1290.
- (4) V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, 2006, “CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes,” Journal of Power Sources, Vol. 162, No. 2, pp. 1192~1202.
- (5) Jae-seong Lee, Ho-young Kim, 2010, “The effects of Geometry Variations of Reformer System on the Heat-flow and Reforming Efficiency,” KOSCO SYMPOSIUM 논문집, Vol. 41, pp. 47~54.
- (6) Ji-Seok Kim, Jae-Seong Lee and Ho-Young Kim, 2011, “The Effect of Operating Conditions on the Heat-flow Characteristics and Reforming Efficiency of Steam Reformer with Combustor,” 한국연소학회지, Vol. 16, No. 1, pp. 36~45.
- (7) Joonguen Park, Shinku Lee, Sungkwang Lim and Joongmyeon Bae, 2008, “Numerical Study on Correlation between Operating Parameters and Reforming Efficiency for a Methane Autothermal Reformer,” Transactions of the KSME B, Vol. 32, No. 8, pp. 636~644.
- (8) Fluent 6.3 User's Guide.
- (9) Xu, J and Froment, G. F., 1989, “Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift I. Intrinsic Kinetics,” Journal of AiChe., Vol 35, No. 1, pp. 88~96.