

마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응기의 열 및 물질 전달 특성에 관한 수치해석 연구

전승원* · 이규정**† · 조연화* · 문동주***

* 고려대학교 기계공학부, 고려대학교 기술경영전문대학원, *** KIST

Numerical Study of Heat and Mass Transfer Characteristics in Microchannel Steam Methane Reforming Reactor

Seung Won Jeon*, Kyu Jung Lee**†, Yeon Hwa Cho* and Dong Ju Moon***

* Division of Mechanical Engineering, Korea Univ.,

** Graduate School of Management of Technology, Korea Univ.,

*** Korea Institute of Science and Technology

(Received January 21, 2011 ; Revised June 27, 2012 ; Accepted June 28, 2012)

Key Words : Steam Methane Reforming(메탄 수증기 개질 반응), Microchannel Reactor(마이크로채널 반응기), Hydrogen Production(수소 생성), CFD(전산유체역학)

초록: 마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응기의 열 및 물질 전달 특성을 이해하기 위한 수치해석 연구를 수행하였다. Rh-촉매의 메탄 수증기 개질 반응과 Pt-촉매의 메탄 연소 반응을 함께 모델링하였다. 화학 반응의 반응 속도를 해석 모델에 적용하였다. 접촉시간, 평행류·대향류 등 유동 패턴, 채널 크기 등이 개질 성능과 온도 분포에 미치는 영향을 관찰하였다. 평행류와 대향류는 서로 반대되는 온도 분포를 갖게 되고, 그로 인해 서로 다른 반응 속도와 화학종 몰분율을 나타낸다. 접촉시간이 짧아지고 채널 크기가 증가할수록 촉매층과 혼합물 유동 사이의 물질 전달이 제한되어 개질 성능은 감소하게 된다.

Abstract: A numerical study of a microchannel steam methane reforming reactor has been performed to understand the characteristics of heat and mass transfer. The integration of Rh-catalyzed steam methane reforming and Pt-catalyzed methane combustion has been simulated. The reaction rates for chemical reactions have been incorporated into the simulation. This study investigated the effect of contact time, flow pattern (parallel or counter), and channel size on the reforming performance and temperature distribution. The parallel and counter flow have opposite temperature distribution, and they show a different type of reaction rate and species mole fraction. As the contact time decreases and channel size increases, mass transfer between the catalyst layer and the flow is limited, and the reforming performance is decreased.

- 기호설명 -

A_j : 선지수인자

c_p : 정압 비열 [J/kg K]

$D_{m,i}$: i 성분의 물질확산계수 [m^2/s]

E_j : 활성화에너지 [J/kmol]

h : 혼합물의 엔탈피 [kJ/kg]

h_i : i 성분의 엔탈피 [kJ/kg]

h_i^0 : 표준 생성 엔탈피 [kJ/mol]

ΔH_{298} : 표준 반응열 [kJ/mol]

J_i : 확산 질량 유속 [kg/m^2s]

K_j : 평형상수

k : 열전도계수 [W/mK]

k_j : 반응속도상수 [$kmol \cdot m/N^2s$]

M_i : 분자량 [kg/kmol]

M_w : 혼합물의 겉보기 분자량 [kg/kmol]

† Corresponding Author, kjlee@korea.ac.kr

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

- P : 압력 $[N/m^2]$
 P_i : 분압 $[N/m^2]$
 P_{op} : 작동 압력 $[N/m^2]$
 \bar{R} : 보편 기체상수 $[J/kmol K]$
 R_i : 화학반응에 의한 i 성분 생성률 $[kg/m^3s]$
 $\hat{R}_{i,j}$: j 번째 반응에서 i 성분의 몰 생성률 $[kmol/m^3s]$
 r_j : 반응속도 $[kmol/m^3s]$
 S_i : 다공성 매질에서 운동량 생성률 $[J/m^3s]$
 S_h : 화학반응에 의한 열 생성률 $[J/m^3s]$
 T : 온도 $[K]$
 u_i, u_j : 속도 $[m/s]$
 Y_i : 질량분율
 y_i : 몰분율

Greek

- α : 다공성 매질의 투과성
 ε : 다공성 매질의 다공성
 μ : 점성계수 $[N/m^2s]$
 ρ : 밀도 $[kg/m^3]$
 σ_{ij} : Lennard-Jones parameter 의 산술평균 $[Å]$
 Ω_D : diffusion collision integral

1. 서 론

화석 에너지의 고갈, 지구 온난화를 비롯한 환경 문제가 심각한 문제로 대두되면서 새로운 에너지원에 대한 필요성이 증가하고 있다. 그로 인해 태양에너지, 풍력에너지, 지열에너지, 바이오매스 등 새로운 에너지원에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중 수소에너지는 열효율이 높고 오염 물질 배출이 거의 없는 에너지원으로 주목받고 있는데 수소에너지의 장점은 다음과 같다. 첫째, 140MJ/kg 의 높은 발열량으로 다른 연료에 비해 높은 효율을 나타낸다.⁽¹⁾ 둘째, 탄소가 없어서 이산화탄소를 배출하지 않는다. 셋째, 전기화학반응을 통해 화학에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 연료전지의 연료로 이용된다. 이와 같은 이유로 수소에너지의 중요성은 앞으로 더욱 커질 것으로 예상된다.

수소를 제조하는 방법에는 탄화수소의 열분해, 물의 전기분해, 생물학적 분해 등이 있는데, 그 가운데 탄화수소 열분해법의 하나인 메탄 수증기 개질법(steam methane reforming)이 가장 경제적이고 효과적이며 널리 사용되는 방법이다.⁽²⁾ 메탄 수증기 개질반응은 흡열반응으로 주위로부터 열 공급을 필요로 하기 때문에 반응속도는 혼합물의 물질 전달과 함께 열전달에 따라 제한된다. 따라서, 단위체적당 높은 표면적을 나타내고 우수한 열 및 물질 전달 성능을 갖는 마이크로채널을 반응기에 적용하는 방안이 연구되고 있다.^(3~7) 마이크로채널 반응기는 기존의 고정층 반응기에 비해 매우 짧은 접촉시간에서 작동된다.⁽³⁾ 또한, 마이크로채널 반응기는 기존의 반응기에 비해 우수한 반응 수율 및 선택도를 얻을 수 있으며, 작은 크기로 반응기를 만들 수 있어 제작 및 작동 비용을 줄일 수 있다. 마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응기에 관한 연구는 다음과 같다.

Wang 등⁽⁴⁾은 Rh 을 촉매로 마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응 실험을 수행하였다. 25ms 의 짧은 접촉 시간에서도 높은 전화율(conversion)을 나타내었으며, 마이크로채널 반응기의 개선된 열 및 물질 전달 성능으로 인하여 기존 관형 반응기보다 높은 성능을 나타내었다. Tonkovich 등⁽⁵⁾은 실험과 수치해석을 통해 접촉시간이 1ms 이하인 마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응기를 제안하였다. 접촉시간 900 μ s 에서 88% 이상의 높은 전화율을 나타내었으며, 수치해석을 통하여 다양한 변수가 성능에 미치는 영향을 관찰하였다. Zhai 등⁽⁶⁾은 메탄 수증기 개질 반응이 일어나는 마이크로채널과 열을 공급하기 위해 연소가 발생하는 마이크로 채널을 함께 모델링하여 수치해석을 수행하였다. 해석 결과를 문헌의 실험 결과와 비교, 검증하였으며 반응속도가 빠를 때 벽에서 열전도의 중요성을 언급하였다. Arzamendi 등⁽⁷⁾은 수치해석을 통하여 공간 속도, 촉매량 변화, 수증기와 메탄비, 채널 배치 등의 영향을 관찰하였다. 온도 930~1000 $^{\circ}C$, 촉매량 2-4mg/cm², 기체공간속도(GHSV) 10,000-30,000h⁻¹ 범위에서 96% 이상의 전화율을 나타내었다.

본 논문에서는 수치해석을 통하여 마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응기의 화학반응 성능과 열 및 물질 전달 특성에 대한 연구를 수행하였다. 개질 반응이 일어나는 채널과 함께 흡열반응에 필요한 열을 공급하는 연소 채널을 모델링하여

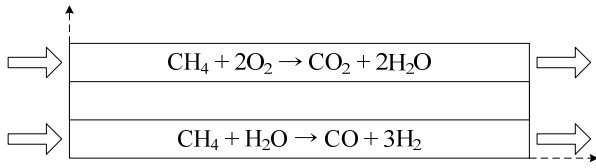


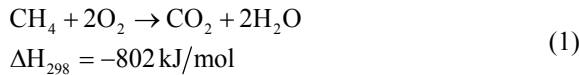
Fig. 1 Operating mechanism of steam methane reforming micro reactor

계산을 수행하였다. 유동의 속도와 관련된 접촉시간, 개질 채널과 연소 채널의 평행류, 대향류 등 유동 형태, 채널의 크기 등을 변수로 반응기의 온도 분포 및 개질 성능을 비교 분석하였다.

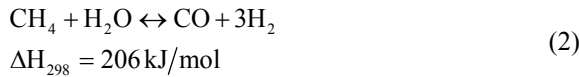
2. 메탄 수증기 개질 반응

메탄 수증기 개질 반응기 작동 메커니즘을 Fig. 1 에 나타내었다. 메탄 수증기 개질 반응은 높은 흡열반응으로 반응을 지속하기 위해 필요한 열을 연소 채널로부터 공급받는다. 메탄 수증기 개질 반응은 수성가스 전환 반응과 함께 일어나며 각각의 반응식은 다음과 같다.

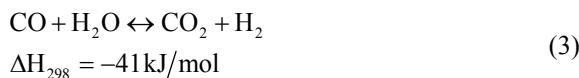
Methane combustion



Steam reforming of methane reaction



Water-gas shift reaction



메탄 연소 반응속도식은 Pd/Al₂O₃ 촉매에서 Kolaczkowski 와 Serbetcioğlu⁽⁸⁾에 의해 제안된 식을 사용하였다.

$$r_1 = k_1 y_{\text{CH}_4}^{0.72} = 2.84 \times 10^8 \exp\left(-\frac{131000}{RT}\right) y_{\text{CH}_4}^{0.72} \quad (4)$$

위 식에서 y_{CH_4} 는 메탄의 몰분율이고, 반응속도는 메탄의 몰분율과 온도의 영향을 받는다. 메탄 수증기 개질 반응과 수성가스 전환 반응은 Rh/MgO-Al₂O₃ 촉매에서 Tonkovich⁽⁵⁾ 등에 의해 제안된 반응속도식을 사용하였다.

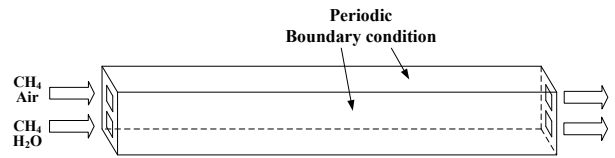


Fig. 2 Computational domain of steam methane reforming microchannel reactor

$$r_2 = k_2 \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{K_2} \right) \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) \quad (6)$$

위 식에서 P_i 는 각 성분의 분압이고, k_j 는 반응속도상수로 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (7)$$

$$k_3 = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \quad (8)$$

A_j 와 E_j 는 각각 선지수인자(pre-exponential factor)와 활성화에너지(activation energy)를 나타내며 $A_2 = 1.275 \times 10^8$, $A_3 = 1.422 \times 10^3$ 이고, $E_2 = 1.695 \times 10^8 \text{ J/kmol}$, $E_3 = 6.713 \times 10^7 \text{ J/kmol}$ 이다. K_2 와 K_3 는 평형상수(equilibrium constant)이며 다음과 같이 표현된다.

$$K_2 = \exp\left(\frac{-26830}{T} + 30.114\right) \quad (9)$$

$$K_3 = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4.036\right) \quad (10)$$

3. 수치해석

3.1 해석 모델

본 연구에 사용된 마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응기 해석 모델을 Fig. 2 에 나타내었다. 해석 모델은 상부, 하부 두 개의 유동이 흐르는 채널과 열전도가 일어나는 고체부, 그리고 다공성 매질인 촉매로 구성되어 있다. 하부 채널에서 메탄과 수증기가 유입되어 개질 반응이 일어나고, 상부 채널은 메탄과 공기가 유입되어 연소 반응을 통해 개질 반응에 필요한 열을 공급한다. 이러한

형상이 연속적으로 나타나 전체 반응기를 구성하므로 고체 벽의 상하 좌우에는 주기 경계조건(periodic boundary condition)을 적용하였다. 개질 반응과 연소 반응은 코팅된 촉매 표면에서 일어나는 반응이다. 하지만 본 연구에서 사용한 식 (4)의 연소 반응속도식은 표면이 평평할 때 단위 면적당 반응속도를 나타내고, 식 (5), (6)의 메탄 수증기 개질 반응 및 수성가스 전환 반응은 촉매가 코팅된 다공성 매질에서 단위 부피당 반응속도를 나타낸 식이다. 따라서 개질 반응이 일어나는 채널은 연소 채널과 달리 얇게 코팅된 다공성 매질을 포함하여 모델링하였다. 해석 모델의 길이는 10mm 로 고정되어 있고, 채널의 폭과 높이는 0.7mm, 1.5mm 두 가지 형상을 이용하였다. 채널과 채널 사이의 간격은 0.5mm 로 일정하며, 촉매층의 높이는 0.03mm 이다. 열유체 상용 프로그램인 Fluent 12.0⁹⁾를 이용하여 3 차원 정상상태 조건에서 계산을 수행하였고 UDF(user defined function)을 이용하여 식 (4)~(6)의 반응속도식을 적용하였다. 접촉시간이 가장 짧은 2ms 에서 Reynolds 수는 150 이하를 나타내며, 따라서 층류 모델로 가정하고 계산을 수행하였다.

3.2 지배방정식

본 해석에는 연속방정식, 모멘텀 방정식, 에너지 방정식, 화학종 방정식이 사용되었다.

연속 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0 \quad (11)$$

모멘텀 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) + S_i \quad (12)$$

에너지 방정식

Fluid

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j h) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_j} - \sum_i h_i J_i \right) + u_j \frac{\partial P}{\partial x_j} + S_h \quad (13)$$

Solid

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = 0 \quad (14)$$

화학종 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j Y_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_{m,i} \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) + R_i \quad (15)$$

모멘텀 방정식에서

층류 유동에서 다공성 매질의 압력강하 S_i 는 다음의 Darcy 의 법칙으로 표현된다.

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} = -\frac{\mu}{\alpha} u_i \quad (16)$$

에너지 방정식에서 k_{eff} 와 J_i , S_h 는 다음과 같이 표현된다.

$$k_{eff} = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon) k_s \quad (17)$$

$$J_i = -\rho D_{m,i} \nabla Y_i \quad (18)$$

$$S_h = -\sum_i \frac{h_i^0}{M_i} R_i \quad (19)$$

여기서 R_i 는 화학 반응에 의한 i 성분의 생성물로 다음과 같이 표현된다.

$$R_i = M_i \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,j} \quad (20)$$

여기서 N_R 은 화학 반응의 수를 의미하며 본 해석에서는 식 (1)~(3)에 나타나 있듯이 모두 3 개이다. $\hat{R}_{i,j}$ 는 j 번째 반응에서 i 성분의 몰 생성물을 나타내고 식 (4)~(6)을 통해 구할 수 있다.

3.3 상태량

본 해석에서 개질 채널은 메탄, 물, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소로 구성된 혼합물이고, 연소 채널은 메탄, 산소, 질소, 물, 이산화탄소로 구성된 혼합물이다. 따라서 혼합물의 상태량을 구하기 위하여 각 성분의 상태량을 구한 다음에 각각의 질량분율 곱해서 더해주었다. 각 성분의 상태량은 온도의 함수로 나타내었다. 비열, 열전도계수, 점성계수 값을 위와 같은 방법으로 구했다. 밀도는 비압축성 이상기체법칙을 사용하여 구했으며, 온도와 작동 압력의 함수로 표현되고 국부 압력의 영향은 받지 않는다.

Table 1 Comparison between the simulation results and the experimental data

Parameter	Value			
Operating conditions				
contact time(ms)	4.3	6.0	0.9	0.09
Steam to carbon ratio	4.8	3.0	3.0	3.0
Operating pressure(bar)	14.9	14.7	13.0	13.0
Average reactor temperature(°C)	868	875	837	811
Experimental data CH ₄ conversion(%) ^(3,5)	93.4	89.2	88.2	17.0
Simulation results CH ₄ conversion(%)	96.9	92.4	84.6	25.6

$$\rho = \frac{P_{op}}{\frac{R}{M_w} T} \quad (21)$$

여기서 M_w 는 혼합물의 겉보기 분자량(apparent molecular weight)이다. 물질확산계수는 Chapman-Enskog theory⁽¹⁰⁾로 계산하였으며 다음과 같이 표현된다.

$$D_{m,i} = 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}{p_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (22)$$

여기서 $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$ 로 Lennard-Jones parameter 의 산술 평균 값이고, Ω_D 는 diffusion collision integral 로 온도의 함수이다. 반응기 재료와 촉매층의 열전도계수는 각각 10 W/mK , 1.5 W/mK 이다.

3.4 경계조건

식 (4)~(6)에서 볼 수 있듯이 반응속도는 온도와 압력에 큰 영향을 받는다. 메탄 수증기 개질 반응은 일반적으로 고온, 고압에서 이루어지므로 유입되는 혼합물의 온도를 973K, 작동 압력은 15bar 로 설정하였다. 개질 채널 입구에서 메탄과 수증기가 유입되고 다공성 촉매층에서 메탄 수증기 개질 반응과 수성가스 전환 반응이 일어난다. 메탄 수증기 개질 반응은 일반적으로 수증기 과잉 상태에서 작동하기 때문에, 유입되는 수증기와 탄소의 비(steam to carbon ratio)는 3 으로 일정하게 유지시켰다. 연소 채널은 메탄과 공기(산소와 질소)가 유입되고 유동과 고체가 만나는 벽면에서 메탄

Table 2 Grid dependency test for 0.9ms

Number of grid	Conversion	Temperature
4.3×10 ⁴	0.8822	1138.5
7.1×10 ⁴	0.8817	1138.3
13.4×10 ⁴	0.8817	1138.1

연소 반응이 일어난다. 유입되는 공기 중에 메탄의 양은 질량분율 3%로 고정시켰다. 개질 채널과 연소 채널의 출구는 작동 압력과 같은 15bar 로 설정하였다. 고체 벽의 상하 좌우에는 온도 분포가 $T(\bar{x}) = T(\bar{x} + \bar{L}) = T(\bar{x} + 2\bar{L}) = \dots$ 로 반복되는 주기 경계조건(periodic boundary condition)을 적용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 검증

해석 결과의 신뢰성을 검증하기 위하여 기존 문헌의 마이크로채널 반응기 실험 결과^(3,5)와 본 연구에서 수행한 수치해석 결과를 비교한 결과를 Table 1 에 나타내었다. 접촉시간, 수증기와 탄소의 비, 메탄 전환율은 모두 개질 채널의 값이고 평균 온도는 반응기 재료의 평균 온도이다. 표에서 볼 수 있듯이 개질 채널에서 메탄의 전환율은 접촉시간 0.09ms 인 경우를 제외하고 실험 결과와 오차 4% 이내로 신뢰할만한 범위에 있다. 해석 결과의 격자 의존성을 파악하기 위하여 격자수 4.3×10⁴ , 7.1×10⁴ , 13.3×10⁴ 세 경우에 접촉시간 0.9ms 에서 결과를 비교하였다. Table 2 에서 보듯이 세 경우에 전환율과 온도의 차이는 매우 작다. 위 결과를 바탕으로 본 연구에서는 7.1×10⁴ 의 격자를 이용하여 해석을 수행하였다.

4.2 온도 및 성분 분포

Fig. 3 에서 Fig. 7 은 접촉시간 10ms, 연소 채널 속도와 개질 채널 속도의 비 $u_{comb} / u_{smr} = 1.4$, 채널 크기 0.7mm 일 때 온도와 전환율, 물분율 분포 등을 나타낸 것이다. Fig. 3, Fig. 4, Fig. 6 은 개질 채널과 연소 채널의 유동이 나란히 흐르는 평행류일 때 결과이고, Fig. 5 와 Fig. 7 은 유동이 반대 방향으로 흐르는 대향류에서 얻은 결과이다.

Fig. 3 은 고체부의 온도 분포를 나타낸 것이다. 상부채널 입구 부근에서 온도가 증가하고 출구쪽으로 갈수록 온도가 감소하는 경향을 보이며 전체

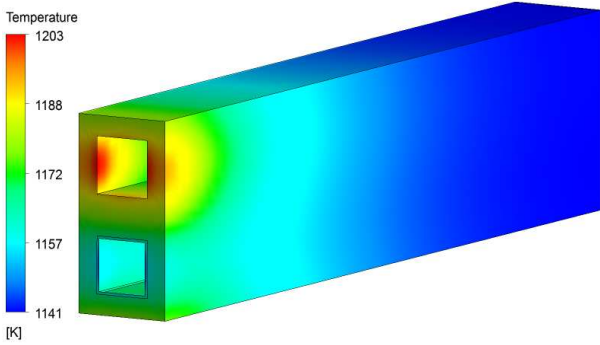
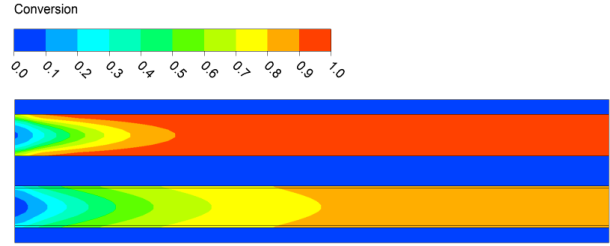


Fig. 3 Temperature distribution of solid block (parallel flow, contact time = 10ms, $u_{comb}/u_{smr} = 1.4$, channel size = 0.7mm)

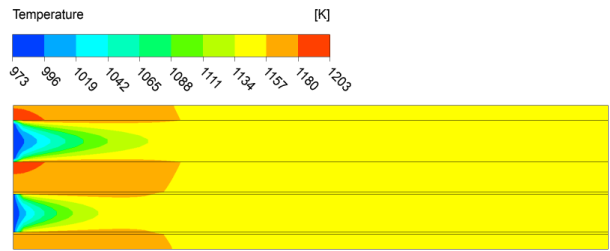
온도 차이는 60 도 정도로 크지는 않다. 식 (1)에서 볼 수 있듯이 메탄 연소 반응은 높은 발열반응이고 Fig. 4 (a)에서 보듯이 메탄 연소 반응은 입구 주변에서 반응이 매우 빠르게 일어난다. 따라서 입구 부근에서 온도가 증가하게 된다. Fig. 3 에서 연소 채널 좌우측의 온도가 특별히 높은 이유는 주기 경계조건에 의하여 연소 채널의 상하부에는 개질 채널이 존재하지만 좌우측에는 연소 채널이 존재하기 때문이다.

평행류에서 단면 메탄 전환율 분포를 Fig. 4 의 (a)에 나타내었다. 벽 근처에서 촉매 반응이 발생하기 때문에 벽에서 가장 높은 값을 보이고 벽에서 멀어질수록 감소하여 채널 중심에서 가장 낮은 전환율을 나타낸다. 앞서 언급했듯이 메탄 연소 반응은 반응속도가 매우 빠른 반응이다. 입구에서 얼마 떨어지지 않은 $z=2\text{mm}$ 인 단면에서 평균 전환율은 이미 89%이고, $z=4\text{mm}$ 인 단면에서 전환율 98%로 반응이 거의 완료되었다. 메탄 연소 반응에 비하여 메탄 수증기 개질 반응은 느리게 진행된다. $z=2\text{mm}$ 인 단면에서 전환율 59%를 보이고, 전체 길이의 절반인 $z=5\text{mm}$ 인 단면에서 전환율은 80%이다. z 의 증가에 따라 전환율의 증가율은 감소하는 경향을 보이며 출구에서 메탄의 전환율은 88.6%를 나타낸다.

Fig. 4(b)는 평행류에서 단면 온도 분포를 나타낸 것으로 연소 채널과 개질 채널 모두 973K 으로 유입되어 온도가 증가한다. 개질 반응에 의해 흡수되는 열보다 연소 반응에서 발생하는 열이 더 크기 때문이다. 연소 채널 벽면 부근에서 발생한 열은 전도를 통해 개질 채널 벽으로 전달되어 개질 반응에 필요한 열을 공급한다. 또한 연소 채널과 개질 채널을 흐르는 유동으로 전달되어 온도가 증가하게 된다.

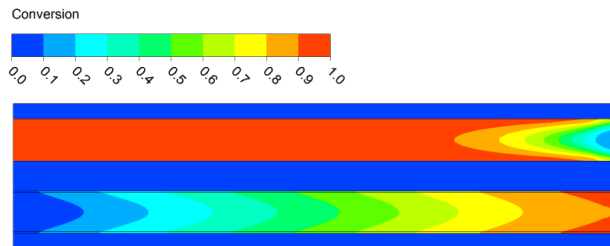


(a) Methane conversion

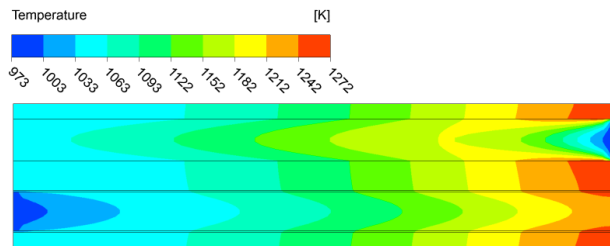


(b) Temperature

Fig. 4 Methane conversion and temperature distribution of cross section for parallel flow (contact time = 10ms, $u_{comb}/u_{smr} = 1.4$, channel size = 0.7mm)



(a) Methane conversion



(b) Temperature

Fig. 5 Methane conversion and temperature distribution of cross section for counter flow (contact time = 10ms, $u_{comb}/u_{smr} = 1.4$, channel size = 0.7mm)

접촉시간이 짧을수록 유속이 증가하여 입구 부근에서 포물선 형태를 이루는 등전환율선(iso-conversion line)과 등온선(isotherms)의 기울기가 커지고 벽면과 채널 중심부 사이의 전환율 및 온도 차이도 증가하게 된다. 채널 크기가 커지면 등전환율선과 등온선의 기울기는 일정하지만 벽면에서 채널 중심까지의 거리가 멀어져서

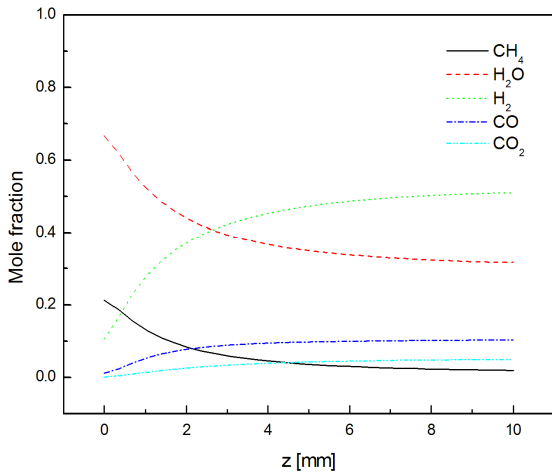


Fig. 6 Species mole fraction distribution along the centerline of smr channel for parallel flow (contact time = 10ms, $u_{comb}/u_{smr} = 1.4$, channel size = 0.7mm)

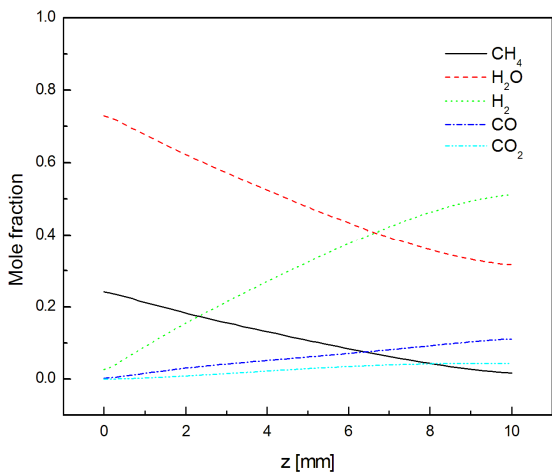


Fig. 7 Species mole fraction distribution along the centerline of smr channel for counter flow (contact time = 10ms, $u_{comb}/u_{smr} = 1.4$, channel size = 0.7mm)

벽면과 채널 중심부 사이의 전화율 및 온도 차이가 증가한다.

Fig. 5는 대향류일 때 단면에서 메탄 전화율 및 온도 분포를 나타낸 것이다. 개질 채널의 전화율 분포를 보면 평행류와 달리 z 의 증가에 따라 전화율이 거의 일정하게 증가하고 있다. Fig. 6과 Fig. 7의 물분율 분포에서도 확인할 수 있는데, 평행류의 경우 입구 부근에서 반응이 빠르게 일어나고 출구로 갈수록 점점 느려지게 된다. 그에 반해 대향류는 입구 부근에서 반응속도가 상대적으로 느리지만 출구 부근까지 반응속도가 유지되고 있다. $z=2\text{mm}$ 인 단면에서 전화율은 20%이고, $z=5\text{mm}$ 인 단면에서는 49%, $z=7\text{mm}$ 인 단면에서 69%로 평행

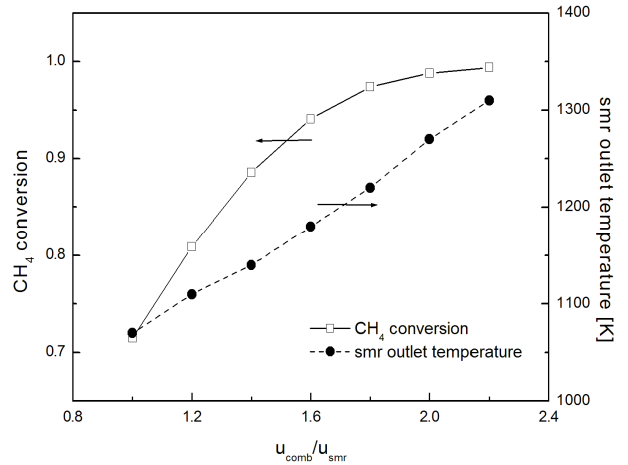


Fig. 8 Influence of combustion channel velocity on reactor performance (parallel flow, contact time = 10ms, channel size = 0.7mm)

류에 비해 낮은 전화율을 보이고 있다. 하지만 출구에서 전화율은 91.4%로 평행류보다 우수한 성능을 나타내고 있다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 Fig. 5(b)에서 보듯이 대향류의 온도 분포는 개질 채널을 기준으로 출구에서 높고, 입구에서 낮기 때문이다. 반응속도는 온도와 성분의 영향을 받는데 대향류는 입구 쪽에서는 온도가 낮은 대신 반응물의 물분율이 높고, 출구 쪽에서는 반응물의 물분율은 낮지만 온도가 높다. 평행류에서는 입구 쪽에서 반응물의 물분율과 온도가 높고, z 의 증가에 따라 둘 모두 감소한다. 대향류가 출구에서 더 높은 전화율을 보이고 있지만, Fig. 5(b)에서 보듯이 전체 시스템의 온도 차이가 크고, 최고 온도가 1272K으로 평행류보다 약 70도 정도 높을 성능을 나타내고 있다. 반응기의 온도가 너무 높게 되면 촉매의 안정성과 반응기 금속의 기계적 성질 등에 부정적인 영향을 미치게 된다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 평행류, 대향류에서 개질 채널의 중심선을 따라 각 성분들의 물분율 분포를 나타낸 것이다. 반응물인 메탄과 수증기는 유동의 흐름에 따라 물분율이 감소하고 생성물인 수소, 일산화탄소, 이산화탄소는 물분율이 증가한다. 평행류의 경우 반응속도가 입구에서 가장 크고 뒤로 갈수록 감소하기 때문에, 물분율의 기울기도 뒤로 갈수록 점점 감소한다. 대향류의 경우 물분율은 거의 선형을 유지하며 증가 혹은 감소하다가, 출구 부근에서 반응물의 감소로 인하여 기울기가 감소한다. 출구에서 물분율은 평행류에서 메탄 2%, 수증기 31.7%, 수소 51%, 일산화탄소 10.3%, 이산화탄소 5%를 나타내고, 대향류에서 메

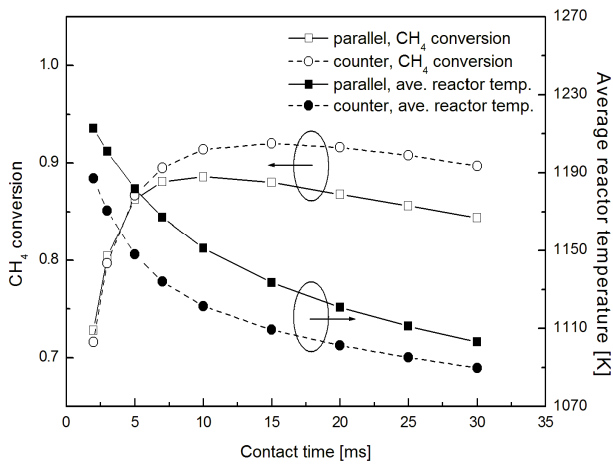


Fig. 9 Influence of flow pattern and contact time on reactor performance ($u_{\text{comb}}/u_{\text{smr}} = 1.4$, channel size = 0.7mm)

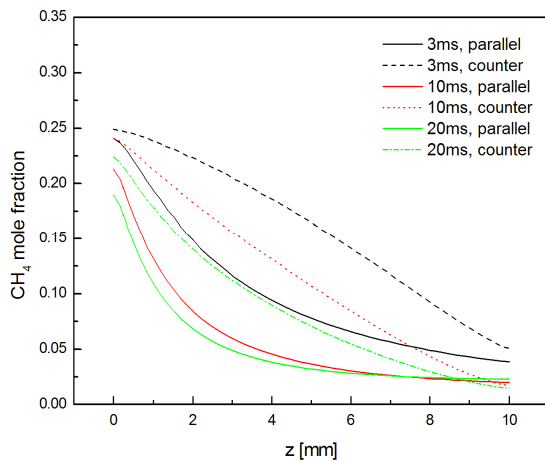


Fig. 10 Methane mole fraction distribution along the centerline of smr channel for different flow patterns and contact times ($u_{\text{comb}}/u_{\text{smr}} = 1.4$, channel size = 0.7mm)

탄 1.7%, 수증기 31.7%, 수소 51.1%, 일산화탄소 11.1%, 이산화탄소 4.31%로 큰 차이를 보이지는 않는다. 메탄 수증기 개질 반응은 대향류에서 반응이 조금 더 잘 일어나고, 수성가스 전환 반응은 평행류에서 반응이 잘 더 일어나고 있다.

4.3 유동 형태와 접촉시간에 따른 성능

Fig. 8 은 개질 채널의 속도가 일정할 때, 연소 채널 속도가 반응기 성능에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 연소 채널의 속도가 증가할수록 더 많은 열이 발생하여 전체 시스템의 온도가 증가하고, 온도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라져서 전환율도 증가하게 된다. 앞서 언급했듯이 너무 높은 온도는 촉매와 반응기에 부정적인 영향을

미친다. 따라서 안정성과 성능을 고려하여 연소 채널의 속도는 개질 채널 속도의 1.4~1.6 배가 적당하다고 할 수 있고, 1.4 배를 표준 조건으로 설정하여 해석을 실행하였다.

Fig. 9 는 개질 채널의 접촉시간 변화에 따른 메탄 전환율과 반응기 평균 온도를 평행류, 대향류 유동 형태 별로 나타낸 것이다. 일반적으로 접촉시간이 증가하면 혼합물이 촉매에 체류하는 시간이 길어지고, 그로 인해 전환율이 증가하게 된다. Fig. 9 에서 접촉시간이 짧을 때는 접촉시간 증가에 따라 전환율이 급격하게 증가하고 있다. 접촉시간이 증가함에 따라 전환율의 증가율은 점점 완만해지고 일정한 값을 넘어서면(평행류 10ms, 대향류 15ms) 전환율이 감소하게 된다. 접촉시간 증가에 따라 전환율이 감소하는 이유는 온도가 감소하기 때문이다. 연소 채널과 개질 채널의 속도비를 일정하게 유지시켰기 때문에 개질 채널의 접촉시간이 증가하면 연소 채널로 유입되는 속도 역시 감소하게 되고, Fig. 9 에서 보듯이 시스템의 온도는 낮아지게 된다. 접촉시간에 따른 평행류와 대향류의 전환율 값을 비교해보자. 접촉시간이 짧은 3ms 까지는(차이는 매우 작다) 평행류가 더 높은 전환율을 보이지만, 접촉시간이 증가하면서 대향류가 더 높은 전환율을 나타내고 있다. 대향류와 평행류의 전환율 차이는 접촉시간이 커질수록 증가하여 10ms 에서 2.7%, 20ms 에서 4.8%, 30ms 에서 5.3%의 차이를 나타낸다.

Fig. 10 은 접촉시간이 3ms, 10ms, 20ms 일 때 유동 형태에 따른 중심선에서의 메탄 몰분율을 나타낸 것으로, 앞서 언급했듯이 평행류는 입구 부근에서 반응이 주로 일어나고 대향류는 출구 부근까지 반응이 유지되고 있다. 접촉시간이 길수록 입구 쪽에서 메탄 몰분율의 감소율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 출구에서 메탄 몰분율을 관찰하면, 3ms 일 때는 평행류가 더 낮은 값을 보이지만, 10ms 와 20ms 일 때는 대향류의 몰분율이 더 낮은 값을 나타낸다. 이는 Fig. 9 에서의 결과와 일치한다.

Fig. 9 의 전환율 값은 짧은 접촉시간에서 Table. 1 의 값에 비해 낮은 전환율을 보이고 있는데, 이는 촉매 두께와 채널 크기 때문이다. Tonkovich 등의 실험⁽⁵⁾은 매우 빠른 접촉시간에서 높은 전환율을 얻기 위하여 매우 좁은 채널(0.076mm)에 두꺼운 촉매(0.28mm)를 깔고 실험을 수행하였다. 하지만 본 해석에서 채널 크기는 0.7mm 이고 촉매의 두께는 0.03mm 에 불과하다.

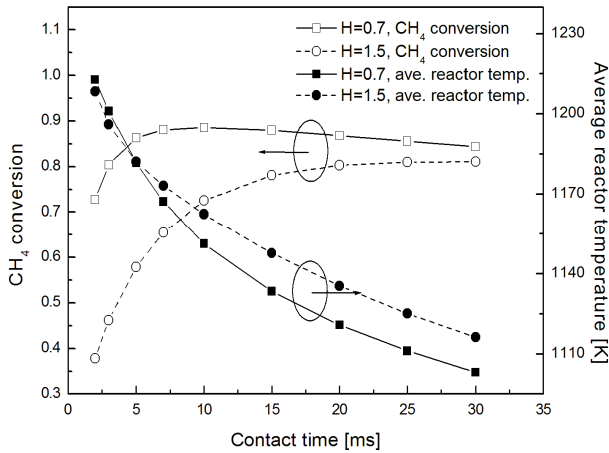


Fig. 11 Influence of channel size and contact time on reactor performance (parallel flow, $u_{comb}/u_{smr} = 1.4$)

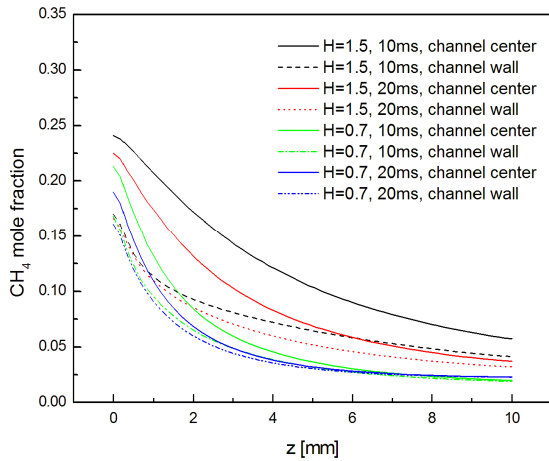


Fig. 12 Methane mole fraction distribution along the center and wall of smr channel for different channel sizes and contact times (parallel flow, $u_{comb}/u_{smr} = 1.4$)

4.4 채널 크기의 영향

채널 크기가 반응기 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 채널 높이가 0.7mm, 1.5mm 일 때 접촉 시간에 따른 메탄 전환율 및 반응기 평균 온도를 Fig. 11 에 나타내었다. 채널 크기가 증가하면 메탄 전환율은 큰 폭으로 감소하고, 그 차이는 접촉시간이 짧을 때 유난히 더 크다. 채널 크기가 커질수록 메탄 전환율이 감소하는 이유는 단위 체적당 표면적이 감소하고 벽면과 유동 간의 물질 전달이 제한되기 때문이다. 촉매층 두께를 0.03mm 로 일정하게 유지시켰기 때문에 채널 크기가 1.5mm 일 때는 0.7mm 일 때보다 단위 체적당 반응 면적이 줄어들게 된다. 또한 채널 크기가 증가할수록 반응이 일어나는 벽면과 채널 중심부 사이의 거리가 멀어지게 되어 확산

에 의한 물질 전달이 제한된다. Fig. 12 는 채널 크기가 0.7mm, 1.5mm 이고 접촉시간 10ms, 20ms 일 때, 채널 중심과 벽면에서 메탄 몰분율 분포를 나타낸 것이다. 채널 크기가 크고 접촉시간이 짧을수록 벽면과 채널 중심부 사이의 메탄 몰분율이 큰 차이를 보이고 있다. 출구에서 채널 벽면과 중심부 사이의 메탄 몰분율 차이는, 접촉시간이 10ms 일 때 채널 크기 0.7mm 에서 0.086%에 불과하지만 1.5mm 에서는 1.60%를 나타낸다. 접촉 시간이 작을수록 유속이 증가하여 메탄 몰분율 차이가 증가하게 된다. 채널 크기가 1.5mm 이고 접촉시간 20ms 일 때 출구에서 메탄 몰분율 차이는 0.497%로 10ms 일 때보다 1% 이상 감소한다.

5. 결론

마이크로채널 메탄 수증기 개질 반응기의 열 및 물질 전달 특성을 수치해석을 이용하여 관찰하였다. 개질 반응이 일어나는 채널과 흡열 반응에 열을 공급하는 연소 채널을 함께 모델링하였다. 개질 채널에서 메탄 수증기 개질 반응과 수성가스 전환 반응이 발생하고 연소 채널에서는 메탄 연소 반응이 발생한다. 유동의 속도와 관련된 접촉시간, 개질 채널과 연소 채널의 평행류, 대향류 등 유동 형태, 채널의 크기 등의 변화에 따른 온도와 메탄 전환율 분포를 관찰하였다. 일반적으로 접촉시간 증가에 따라 메탄 전환율이 증가하는 경향을 보이지만, 긴 접촉시간에서 온도 감소로 인하여 메탄 전환율이 감소하는 현상이 나타난다. 평행류는 입구 부근에서 높은 반응물 몰분율과 온도로 인하여 반응속도가 높게 나타나고, 유동이 흐를수록 반응속도가 큰 폭으로 감소한다. 그에 반해, 대향류는 입구 쪽에서 높은 반응물 몰분율과 낮은 온도를, 출구 쪽에서 높은 온도와 낮은 반응물 몰분율 특성을 나타낸다. 그로 인해 입구 부근에서 반응속도가 상대적으로 낮게 나타나고, 유동의 흐름에 따른 반응속도의 감소도 평행류에 비해 낮다. 채널 크기가 증가하면 단위 체적당 반응 면적이 감소하고 반응이 일어나는 벽면과 유동간의 물질 전달이 제한되어 메탄 전환율이 감소하게 되고, 그 감소 폭은 접촉시간이 짧을수록 더 크게 나타난다.

후 기

본 연구는 지식경제부(산업원천기술개발사업 : 10033687-2009-11) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Sharma, P. O., Abraham, M. A. and Chattopadhyay, S., 2007, "Development of a Novel Metal Monolith Catalyst for Natural Gas Steam Reforming," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, pp. 9053~9060.
- (2) Armor, J. N., 1999, "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 176, No. 2, pp. 159~176.
- (3) Tonkovich, A.Y., Perry, S., Wang, Y., Qiu, D., LaPlante, T. and Rogers, W. A., 2004, "Microchannel Process Technology for Compact Methane Steam Reforming," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 59, pp. 4819~4824.
- (4) Wang, Y., Chin, Y., Rozmiarek, R. T., Johnson, B. R., Gao, Y., Watson, J. M., Tonkovich, A. Y. and Vanderwiel, D. P., 2004, "Highly Active and Stable Rh/MgOAl₂O₃ Catalysts for Methane Steam Reforming," *Catal. Today*, Vol. 98, No. 4, pp. 575~581.
- (5) Tonkovich, A. Y., Yang, B., Perry, S. T., Fitzgerald, S. P. and Wang, Y., 2007, "From Seconds to Milliseconds to Microseconds Through Tailored Microchannel Reactor Design of a Steam Methane Reformer," *Catal Today*, Vol. 120, No. 1, pp. 21~29.
- (6) Zhai, X., Ding, S., Cheng, Y., Jin, Y. and Cheng, Y., 2010, "CFD Simulation with Detailed Chemistry of Steam Reforming of Methane for Hydrogen Production in an Integrated Micro-Reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 11, pp. 5383~5392.
- (7) Arzamendi, G., Diéguez, P. M., Montes, M., Odriozola, J. A., Sousa-Aguiar, E. F. and Gandí, L. M., 2009, "Methane Steam Reforming in a Microchannel Reactor for GTL Intensification: A Computational Fluid Dynamics Simulation Study," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 154, pp. 168~173
- (8) Kolaczowski, S.T. and Serbetcioglu, S., 1996, "Development of Combustion Catalysts for Monolith Reactors: A Consideration of Transport Limitations," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 138, No. 2, pp. 199~214
- (9) ANSYS, 2009, *ANSYS® Fluent 12.0 User's Guide*.
- (10) McGee, H. A., 1991, *Molecular Engineering*, McGraw-Hill, New York