



수증기 개질 반응로에 대한 열유동 해석

†한정옥 · 이중성 · 이영철 · 홍성호 · 홍성국* · 동상근*

한국가스공사 연구개발, *한국에너지기술연구원
(2013년 1월 16일 접수, 2013년 4월 8일 수정, 2013년 4월 24일 채택)

A Numerical Study on the Heat and Fluid Flow in Steam Reforming Reactor

†Jeongok Han · Joongseong Lee · Yeongcheol Lee · Seongho Hong
Sungkook Hong* · Sangkeun Dong*

KOGAS R&D Division New Energy Technology Center, Aansan 426-790, Korea

*KIER Energy Efficiency Department, Daejeon 305-343, Korea

(Received January 16, 2013; Revised April 8, 2013; Accepted April 24, 2013)

요약

수증기 개질 반응로 설계를 위해 수증기 개질 반응로에 대한 열유동 해석을 수행하였다. 6개의 이중관형 개질기 튜브들과 1개의 버너로 구성된 반응로에 대해 개질반응과 열유동 해석을 연계하여 수치계산을 수행하였다. 버너 형상 변화에 따른 반응로 내에서의 유동구조를 계산하여 버너 형상을 선택하였다. 개질반응 통합해석 결과, 반응로 상하단내에서 온도구배가 크게 나타났으며 개질기 튜브 내의 조성 변화도 반응로 온도분포의 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한, 운전조건인 SCR 및 GHSV 변동에 따른 개질 반응특성이 변화함을 확인할 수 있었다.

Abstract - A numerical study on the heat and fluid flow has carried out for the design of the steam reforming reactor which consists of six reforming tubes and one burner. Reforming reaction calculation is coupled with the heat and fluid flow one. The burner type in the reforming reactor is chosen through the fluid flow calculation according to different type of burner structure. It is shown that the significant temperature gradient exists in the reforming reactor, affecting the component variation along the length of reforming tube. The component ratio of reforming gas is changed by the variation of SCR and GHSV.

Key words : steam reforming, reactor, SCR(steam to carbon ratio), GHSV(gas hourly space velocity)

1. 서론

엄격한 환경보호 규제 및 신재생 에너지 보급의 활성화로 향후 수소 및 수소를 첨가한 혼합 연료를 이용하는 차량이 증가할 것으로 예측되고 있다. 따라서, 수소를 생산할 수 있는 개질기에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 수소를 생산하기 위해서 다양한 방법들이 연구되고 있으며, 이 중 수증기 개질법은 가장 널리 활용되고 있는 수소 제조 방법이다

[1-3]. 이러한 수증기 개질법을 활용하여 수소를 최적으로 생산하기 위해서는 설계 용량에 적합한 개질기 최적화 설계기술이 중요하다. 이를 효과적으로 달성하기 위해서는 기본적인 실험과 함께 수치해석적인 연구를 통하여 기본적인 설계 자료를 확보하는 연구가 이루어져야 한다.

이러한 이유로 인해 수증기 개질기에 대한 수치해석 연구들이 수행되었다. Seo[4] 등은 열원의 위치에 대한 수증기 개질기의 특성변화를 연구하였고, Davieau[5] 등은 개질기의 형태 및 유동의 방향에 따른 성능변화 연구를 수행하였다. Choi[6] 등은 0차원 반응모델, Arrhenius 모델, UDF를 사용한 모델을 이용한 개질반응의 해석결과를 비교하였다. 하

†Corresponding author:johan@kogas.or.kr

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

지만 여전히 3차원적인 해석을 통한 수증기 개질기에 대한 연구가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수증기 개질 반응로 설계 기초자료를 확보하기 위해 3차원 수치해석 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 기본적인 유동장 해석을 통해 반응로 내 보다 적합한 버너 구조를 선정하고, 통합적인 개질 반응로 해석을 통해 반응로 내 온도 및 유동장 분포를 살펴보았다. 또한, 운전조건인 SCR 및 GHSV 변화에 따른 개질 반응특성을 고찰하였다.

II. 해석 대상 및 지배 방정식

2.1. 해석 대상

본 연구에서 고려하고 있는 수증기 개질 반응로에 대한 기본 형상은 Fig. 1과 같다. 원통형 반응로에 6개의 이중관형 개질기 튜브들이 위치하는 형상으로 반응로 중심부에는 개질 반응에 필요한 열량 공급을 위한 버너가 설치된다. 버너를 통해 공급된 열은 개질기로 전달되어 투입된 개질연료를 개질하는 데에 활용되고, 발생된 연소가스는 하단영역의 출구부를 통해 배출되는 형상이다. 한편, 반응로에 설치된 개질기 튜브는 그림에서와 같이 이중관형으로 개질용 연료가 외부관에서 투입되어 촉매층을 거치면서 개질 반응 후, 내부관을 통해 빠져나가는 구조이다. 한편, 본 해석 형상은 촉매층 구조이기 때문에 전체 영역에서 60° 해당되는 영역만 계산 영역으로 선정하여 계산을 수행하였다. 본 연구에서 고려된 반응로 직경(Dr) 및 길이(Hr)는 0.65 m 와 1.4 m 이며, 개질기 튜브의 직경(Dt) 및 길이(Ht)는 0.09 m 와 1.3 m에 해당된다.

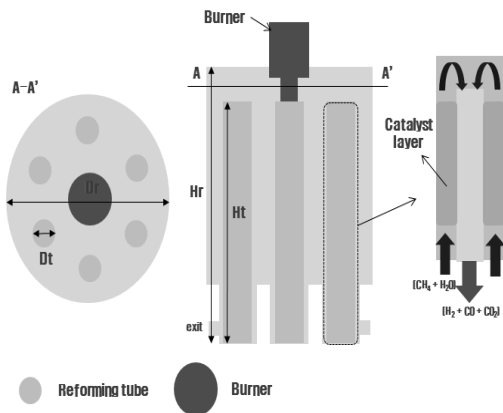
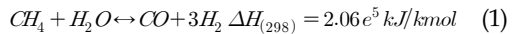


Fig. 1. Schematics of steam reforming reactor.

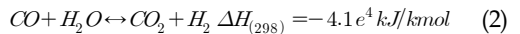
2.2. 지배방정식

본 연구에서는 반응로에 대해 3차원 정상상태로 가정하여 질량, 운동량, 에너지 및 성분 보존 방정식을 계산하였다. 또한 반응로 내 유동장 해석시 난류 모델은 Standard k-e model을 사용하였으며 연소반응은 EDM(Eddy-Dissipation Model)을 사용하였다. 또한, 복사모델로는 DOM(Discrete Ordinates Model)을 적용하였으며 연소가스의 흡수율 계산에는 WSGGM(Weighted-Sum-of-Grey-Gases Model)이 사용되었다. 한편, 개질기 내부의 촉매층은 균일한 다공성 매질로 고려하여, 층류영역으로 가정하고 계산을 수행하였다. 이러한 계산에는 상용 해석프로그램인 Fluent가 사용되었다. 한편, 개질 반응 계산을 위해서는 다음과 같은 반응식이 고려되었다.

Steam reforming reaction



Water-gas shift reaction



Direct steam reforming reaction



이러한 반응해석을 구현하기 위해 본 연구에서는 기존 연구들에서 널리 사용되고 있는 Xu와 Froment가 제안한 반응식을 사용하였다.[7-9] 한편, 보다 정확한 반응해석을 모사하기 위해서는 개질기 튜브에 사용하고자 하는 촉매 실험값을 참고하여 반응식 계산에 필요한 반응계수 및 흡수계수를 사용하여 하나 본 연구에서는 기존 연구[7]에서 제시된 니켈 촉매에 대한 값을 사용하였다. 이에 대한 자세한 계수값들은 Table 1과 같다.

Steam reforming reaction rate equation

$$r_1 = \frac{k_1 (P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_{e1})}{P_{H_2}^{2.5} DEN^2} \quad (4)$$

Water gas shift reaction rate equation

$$r_2 = \frac{k_2 (P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_{e2})}{P_{H_2} DEN^2} \quad (5)$$

Table 1. Constants for calculation

| Kinetic parameter, $k_k = k_{ok} \times \exp(-E_k/RT)$ | | |
|--|---|---------------------------------------|
| Reaction | k_{ok} [kmol kg ⁻¹ h ⁻¹] | E_k [kJ kmol ⁻¹] |
| 1 | $4.225 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$ | 240100 |
| 2 | $1.955 \times 10^6 \text{ bar}^{-1}$ | 67130 |
| 3 | $1.020 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$ | 243900 |
| Equilibrium constants, K_{ek} | | |
| Reaction | K_{ek} | |
| 1 | $10^{\left(\frac{-11650}{T} + 13.076\right)}$ | |
| 2 | $10^{\left(\frac{1910}{T} - 1.764\right)}$ | |
| 3 | $10^{\left(\frac{-9740}{T} + 11.312\right)}$ | |
| Adsorption constants, $K_i = K_{oi} \times \exp(-\Delta H_i/RT)$ | | |
| Reaction | K_{oi} | ΔH_i [kJ kmol ⁻¹] |
| CH ₄ | $6.65 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ | -38280 |
| CO | $8.23 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ | -70650 |
| H ₂ O | $1.77 \times 10^5 \text{ bar}$ | 88680 |
| H ₂ | $6.12 \times 10^{-9} \text{ bar}^{-1}$ | -82900 |

Direct steam reforming reaction rate equation

$$r_3 = \frac{k_3 (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4 P_{CO_2} / K_{c3})}{P_{H_2}^{3.5} DEN^2} \quad (6)$$

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

이고, 상기 계산식을 User-defined function(UDF)로 구현하여 열유동 계산과 연계하였다. 한편, 본 해석에서는 촉매층 반응에 대한 Effectiveness factor를 기존 연구들[4, 7]에서 제시된 범위 내 값을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 버너 종류에 따른 유동특성

수증기 개질은 흡열반응이기 때문에 개질 반응에 필요한 열량을 외부에서 공급해 주어야 한다. 따라서 원통형 반응로 구조에서 설치되는 버너형태로

Table 2. Boundary conditions at inlet & outlet

| | Boundary condition |
|--------------------------------------|--------------------|
| Reactor furnace inlet (burner inlet) | Inlet velocity |
| Reactor furnace outlet | Pressure outlet |
| Reforming tube inlet | Inlet velocity |
| Reforming tube outlet | Pressure outlet |

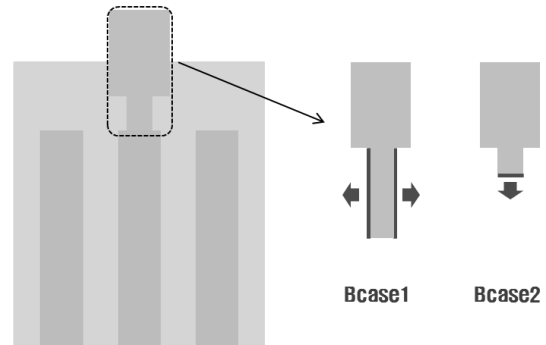


Fig. 2. Various burner structures.

Fig. 2에서 도시된 것과 같이, metal fiber burner 형태로 수평으로 연소가스가 분사되는 버너구조(Bcase1)와 nozzle mixing burner 형태로 수직으로 연소가스가 분사되는 버너구조(Bcase2)를 고려해 볼 수 있으며 각각 Bcase1과 Bcase2로 명명하였다. 본 연구에서는 보다 효과적인 버너구조 선택을 위해 두 가지 버너형태에 대한 반응로에 대한 유동장 해석을 수행하였으며 개질기 튜브도 동시에 유동해석을 수행하였다. 한편, 유동해석을 위해 적용된 각각의 경계조건은 Table 2와 같다.

Fig. 3은 버너형태에 따른 해석 대상인 반응로 중심단면에서의 속도분포를 나타낸 것이다. Bcase1 경우에는 버너 출구면적이 크기 때문에 반응로에서의 연소가스 유입속도는 낮게 나타나며, Bcase2 경우에는 좁은 출구면적으로 연소가스 속도가 높게 예측된다. 두 경우 하단영역의 출구부는 동일한 면적을 적용으로 동일한 출구속도 분포를 보이고 있다. 한편, 이중관형 개질기 튜브 내에서는 개질기 외부관보다 단면적 크기가 작은 개질기 내부관에서 가장 높은 속도가 유지됨을 볼 수 있다.

Fig. 4는 유선 구조를 나타낸 것으로, Bcase1에서 나오는 연소가스는 그림에서와 같이 수평으로 배출되기 때문에 개질기 튜브에 충돌 후, 자연스럽게 하단영역의 출구부로 배출되게 된다. 이에 반해 Bcase2

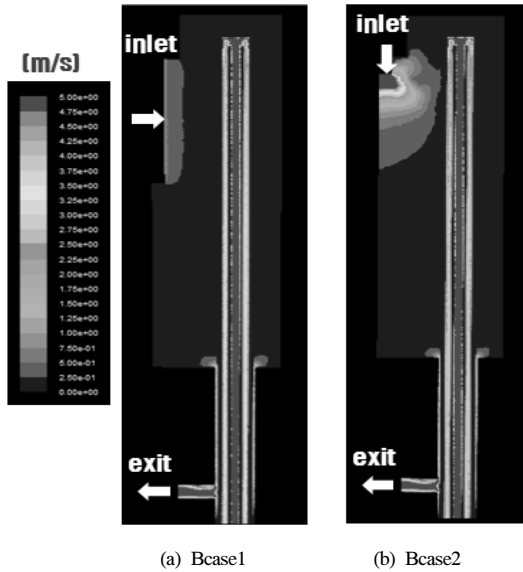


Fig. 3. Velocity distributions at steam reforming reactor.

경우, 연소가스 주방향이 하단으로 향하기 때문에 반응로 바다면에 충돌 후 일부 유동은 반응로내 재순환 유동을 형성하지만 대부분 유동이 바로 출구부로 빠져나가 연소가스와 개질기 튜브간의 접촉이 원활하지 않게 된다. 이러한 반응로내에서의 유동구조를 고려해 볼 때 Bcase1이 Bcase2에 비해 연소가스와 개질기 튜브간의 열교환이 잘 될 것으로 판단된다. 따라서, 이후 Bcase1을 기본형상으로 채택하여 반응로 통합해석을 수행하였다.

3.2. 통합 개질 반응해석

유동해석에서 선정된 버너구조(Bcase1)에 대해 개질반응을 포함한 반응로 내의 연소 및 열전달을 모두 고려한 반응로 통합해석을 수행하였다. 반응로 통합해석을 위해 개질기 튜브와 버너에 적용된 계산 조건은 Table 3와 같으며, 기본 해석조건은 GHSV=2570h⁻¹, SCR=3.25에 해당된다. 또한, 개질기 튜브에 공급되는 반응연료(메탄 + 수증기)는 반응로 후단에 설치되는 배가스 폐열회수장치를 이용하여 예열된다고 가정하여 650K 온도로 유입되는 것으로 가정하였다.

Fig. 5는 반응로 중심단면에서의 온도분포를 도시한 것으로, 반응로 상단영역에서 큰 온도구배가 형성됨을 볼 수 있다. 버너 출구부와 마주보는 영역에서 가장 높은 온도가 유지되고 있으며, 상대적으로 하단영역에서는 낮은 온도분포가 형성되고 있다. 이

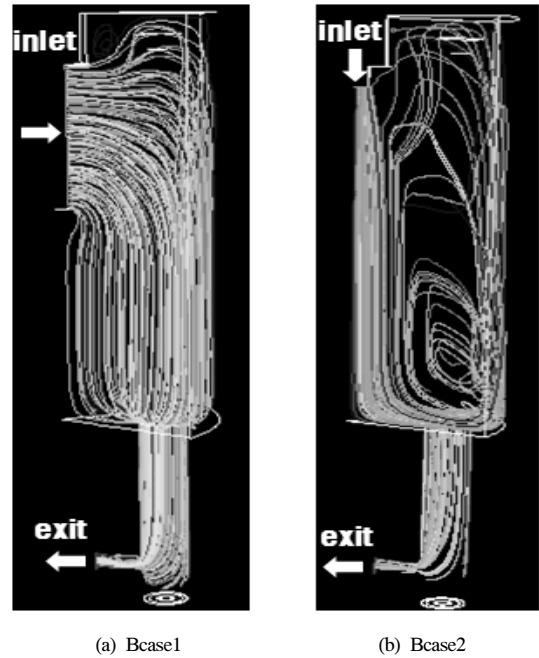


Fig. 4. Pathline at steam reforming reactor.

Table 3. Conditions of calculation

| SCR | GHSV | Input of reforming tube(CH ₄ +H ₂ O) (LPM) | Input of burner(CH ₄) (LPM) |
|-------|------|--|---|
| 2.5 | 2570 | 53.24 | 5.96 |
| 3.25* | 2570 | 53.24 | 5.96 |
| 4.0 | 2570 | 53.24 | 5.96 |
| 3.25 | 5141 | 106.50 | 5.96 |
| 3.25 | 1285 | 26.62 | 5.96 |

* Reference case

러한 특징은 Fig. 6에서와 같이, 각각 position 1, 2, 3면에서 중심선상으로 도시된 국소적인 온도분포 결과 (A-A', B-B', C-C')에서 뚜렷하게 알 수 있다. 그림에서 사각박스로 표시된 영역은 개질기 튜브 외부관 및 내부관에 해당된다. 투입된 온도는 상부로 이동하면서 증가되는데 이는 반응로내의 연소가스 온도분포 경향과 일치한다.

한편, 반응로 상단부 개질기 튜브내의 국소적인 촉매층 온도는 실제 촉매 운전온도에 비해 높게 예측되고 있는데 이는 반응로 모사를 위해 사용된 연

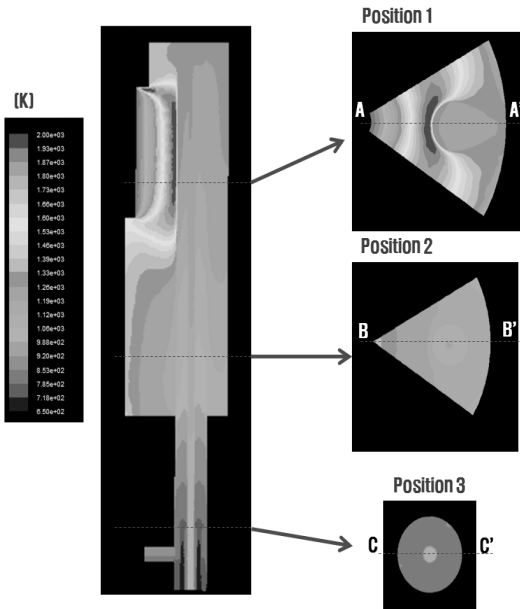


Fig. 5. Temperature distributions at steam reforming reactor.

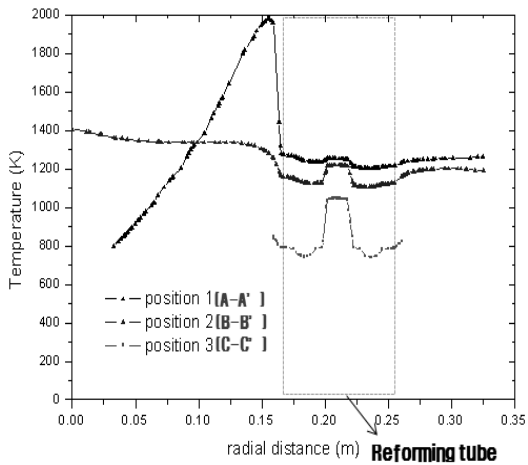


Fig. 6. Local temperature distributions at steam reforming reactor.

소모델로 얻어진 연소가스 온도분포가 실제현상 보다 높게 예측된 영향에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 향후 정확한 반응로 해석을 위해서는 보다 현실적인 연소모델 적용이 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 7은 개질기 튜브 외부와 중심축을 따라 길이 방향으로 개질반응에 의해 변화되는 개질가스의 조

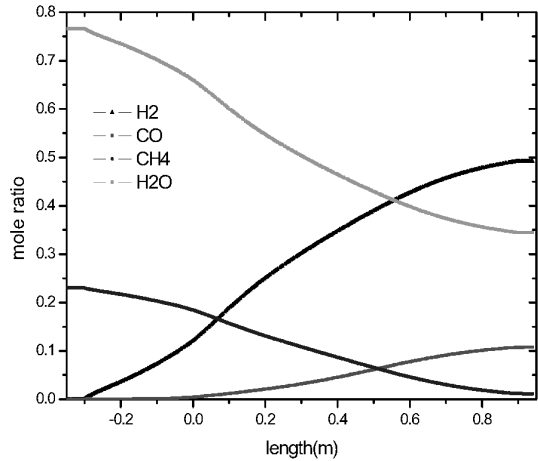


Fig. 7. Component mole ratio along the center of reforming tube.

성(CH₄, H₂O, CO, H₂)을 도시한 것이다. 이 때, 개질 반응은 촉매층이 채워진 구간 (-0.3 m~0.9 m)에서 발생된다(Fig. 1 참조). 그림에서와 같이 개질기 튜브 초기구간 (-0.3 m~0.1 m)에서는 반응로 분위기 온도가 낮아 개질기 튜브로 전달되는 외부열량이 적어 개질반응이 활발하지 못해 조성 변동이 크지 않은 것으로 나타난다. 하지만 초기구간 이후부터는 조성 변동 폭이 커짐을 볼 수 있다. 이는 높은 반응로 분위기온도에서 많은 열량이 개질기 튜브로 공급되어 개질기 튜브 내 온도가 증가되면서 개질반응이 활발해지는 것으로 판단된다. 한편, 촉매층 후반구간(0.7 m~0.9 m)에서는 개질 반응이 거의 완료되면서 조성 변동 폭이 줄어드는 것으로 예측되었다.

3.3. 운전조건에 따른 영향

설계하고자 하는 개질기 튜브에 대한 운전조건을 파악하기 위해 운전조건인 SCR 및 GHSV 변화에 따른 개질특성인 수소분율(H₂ mole ratio)을 살펴보았다. Fig. 8은 SCR (Steam to Carbon Ratio) 변화에 따른 생성되는 수소분율(wet gas 기준) 및 개질기 튜브 주요 위치(0.1 m, 0.5 m, 0.9 m)에서의 수소 발생량을 나타낸 것이다. 이 때, 개질기 튜브에 투입되는 총 투입량(CH₄ + H₂O)은 일정하나 SCR 변화로 인해 개질기에 투입되는 CH₄와 H₂O 각각의 양은 변화된다. Fig. 8에서 나타나듯이 SCR 증가될수록 개질되는 수소분율은 감소되는 특성을 보이고 있으며 수소 생산량(Product of H₂)도 줄어들게 된다. 이는 SCR이 증가되면서 상대적으로 투입되는 CH₄ 유량이 줄어들면서 개질 반응 절대량이 감소되었기 때

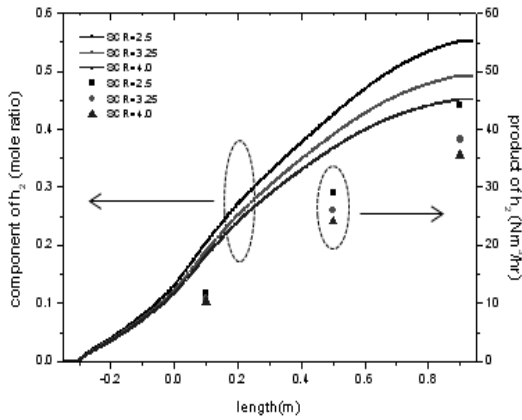


Fig. 8. Mole ratio and product of H₂ at various SCR.

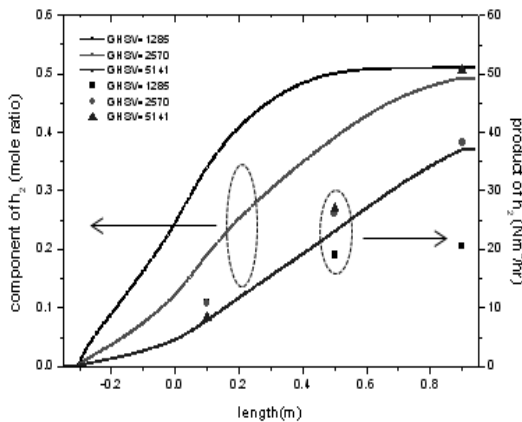


Fig. 9. Mole ratio and product of H₂ at various GHSV.

문으로 판단된다.

Fig. 9는 GHSV(Gas Hourly Space Velocity) 변화에 따른 수소분율 및 개질기 튜브 주요 위치에서의 수소 생산량을 도시한 것이다. 본 연구에서의 GHSV는 다음과 같은 정의된다.

$$GHSV[h^{-1}] = \frac{\text{촉매층이 통과하는 개질연료유량}}{\text{촉매층이 차지하는부피}} \quad (7)$$

이 때, 촉매층을 통과하는 개질용 연료 유량은 STP(Standard Temperature and Pressure, (0℃, 1기압)) 기준이며, 촉매층이 차지하는 부피는 구형 촉매로 인해 채워지는 촉매층 자체 부피와 구형 촉매들 간

생기는 공극부피를 포함하는 총 부피를 의미한다.

그림에서와 같이, GHSV 증가는 투입되는 개질용 연료가 촉매층에 머무르는 체류시간 감소에 따라 개질반응 감소로 낮은 수소분율이 형성되는 것으로 예측되었다. 그러나 GHSV 증가는 투입되는 개질용 연료 총량이 증가되어 낮은 수소분율에 불구하고 결국 개질기 튜브로부터 얻어지는 수소 총량은 증가되는 것으로 예측되었다. 따라서, 수소분율과 수소생산량을 고려하여 적절한 GHSV 작동범위를 설정하는 것이 필요하다.

IV. 결론

이중관형 수증기 개질기 튜브들로 구성된 수증기 개질 반응로에 대해 개질반응을 고려한 열유동 해석 연구를 수행하였다. 이에 대한 결론은 다음과 같다.

(1) 버너 형태에 따른 반응로 내 유동 해석결과, 수평으로 넓게 배출되는 버너구조(Bcase1)적용시 수직으로 좁게 배출되는 버너구조(Bcase2) 비해 연소가스가 개질기 튜브면과 접촉이 잘 되는 것으로 예측되었다.

(2) 통합 반응해석을 수행한 결과, 반응로 내 상하단영역에서 큰 온도구배가 형성되었다. 또한, 낮은 온도영역인 개질기 튜브 초기영역에서는 낮은 개질반응이 예측되었으며 높은 온도영역에서는 개질반응이 보다 활성화됨을 확인할 수 있었다.

(3) 개질기 튜브의 운전 조건인 SCR 및 GHSV에 변동에 따른 해석을 수행한 결과, SCR 및 GHSV가 감소할수록 생산되는 수소 분율은 증가되었다. 하지만 GHSV가 감소할수록 수소 생산량은 줄어드는 경향을 확인할 수 있었다. 운전조건 선정시 수소분율과 수소생산량을 고려하여 적절한 GHSV 작동범위를 설정하는 것이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 친환경자동차기술개발 사업단 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

사용기호

- E_k : Activation energy of reaction k [Table 1]
- ΔH_i : Enthalpy change of adsorption [Table 1]
- K_{ek} : Equilibrium constant of reaction k [Table 1]
- K_i : Absorption constant of species i [Table 1]
- k_i : Kinetic parameter of reaction k [Table 1]

R : Universal gas constant [8.314×10^3 Jkmol⁻¹K⁻¹]
r_k : Rate of reaction k [kmol kg⁻¹s⁻¹]
P : Partial pressure of species i [bar]
T : Temperature [K]

참고문헌

- [1] Yoon, Y.S, Hydrogen Production Hydrogen Station for the steam reforming of natural gas supply system technology, SK Technology division, (2006)
- [2] Yoon, W.R, Study on natural gas using high efficiency integrated compact reformer design technology, KIER, (2005)
- [3] Yoon, W.R, Supply system, development of natural gas steam reforming hydrogen production for hydrogen filling stations, KIER, (2009)
- [4] Seo, Y. S. et al., "Investigation of the characteristics of a compact steam reformer integrated with a water-gas shift reactor", *Journal of Power Sources*, 161, 1208-1216, (2006)
- [5] Davieau, D. D. et al., "The effect of geometry on reactor performance in the steam reformation process", *Int. J. Hydro. Energy*, 32, 1192-1200, (2007)
- [6] Choi, C. G. et al., "A Comparative Study for Steam-Methane Reforming Reaction Analysis Model", *KSME-B*, 42, 409-503, (2008)
- [7] Xu, J., and Froment, G. F., "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE J*, 35, 88-96, (1989)
- [8] Kim, J.S, Impact on the efficiency of the heat flow characteristics and reforming combustor is equipped with a steam reformer operating conditions, KOSCO, 16, 36-45, (2011)
- [9] Park, J. G. et al., "Heat flux analysis of a cylindrical steam reformer by a modified Nusselt number", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1828-1834, (2009)