



## 수증기-메탄 혼합비에 따른 개질 튜브 내 온도 및 화학반응 특성

한준희\* · 김지윤\*\* · †이성혁\*\*\*

\*중앙대학교 기계시스템 엔지니어링학과, \*\*중앙대학교 차세대 에너지안전연구소,

\*\*\*중앙대학교 기계공학부

(2016년 6월 15일 접수, 2016년 9월 28일 수정, 2016년 9월 29일 채택)

## Characteristics of Temperature in Reformer Tube and Chemical Reaction for Steam Methane Ratio

Jun Hee Han\* · †Ji Yoon Kim\*\* · †Seong Hyuk Lee\*\*\*

\*Dept. of Mechanical Systems Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

\*\*Energy Safety Research Institute of Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

\*\*\*Dept. of Mechanical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received June 15, 2016; Revised September 28, 2016; Accepted September 29, 2016)

### 요약

본 연구의 목적은 실제 산업현장에서 사용되는 수소 개질로 내 개질가스의 수증기-메탄 혼합비에 따른 튜브 내 온도 및 화학반응 특성을 수치 해석하는 것이다. 탄화수소의 수증기 개질반응은 800 K - 1000 K 이상의 고온에서 발생하기 때문에 대류, 전도 및 복사 열전달을 고려한 복합 열전달을 고려해야 한다. 수치해석은 상용 전산 유체역학(CFD) 코드(ANSYS Fluent V.13.0)를 사용하였다. 본 연구에서 해석을 위해 Reynolds-Averaged Navier-Stokes, 운동량 및 에너지 방정식을 사용하고, 화학반응이 발생하는 튜브 내부는 니크롬 재질의 다공성 영역으로 가정하였다. 개질 튜브 내 온도 및 화학반응 특성을 비교하기 위해 메탄과 수증기의 혼합비를 1-6으로 증가시켜 비교 분석하였다. 수치해석 결과, 메탄에 대한 수증기 비율이 높을수록 튜브 내부의 온도가 증가하고, 메탄의 전환율이 증가한다. 그러나 수소 개질량은 수증기와 메탄의 비율이 5일 때 가장 많은 것을 알 수 있다.

**Abstract** - The aim of numerical study is the investigation of the solid and fluid temperatures in a reformer tube and chemical reaction characteristics of different steam-carbon ratio. We considered conjugate heat transfer contain radiation, convection and conductive heat transfers. This is because steam reforming reaction of hydrocarbon occurred high temperature conditions up to 800 K- 1000 K by using commercial computational fluid dynamics (CFD) code (Fluent ver. 13.0). For numerical simulation, the Reynolds-Averaged Navier-Stokes, momentum and energy equation were employed. In addition, inside of reformer tube is assumed as the porous medium to consider the Nichrome-based catalyst. To analysis characteristics of tube temperature in chemical reaction, we changed steam-methane ratio(SCR) from 1 to 6. As increased SCR, the higher tube temperature and methane conversion were observed. It was obtained that the highest hydrogen production held in SCR of 5.

**Key words** : Computational fluid dynamics, Steam-methane reforming, Steam-Carbon Ratio, Conjugate heat transfer

†Corresponding author:shlee89@cau.ac.kr

Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

## I. 서론

탄화수소의 수증기 개질은 합성가스와 수증기를 이용한 화학반응 공정이며[1-3], 화학반응으로 수소 가스 등 다양한 물질을 생성할 수 있다. 최근 수소를 생성하기 위해 탄화수소 계열인 천연가스를 원료로 사용하는 기술이 주목받고 있으며[4, 5], 특히 메탄을 사용하여 수소를 생산하는 방법이 주목받고 있다[5]. 또한, 수증기 개질로 생성되는 수소는 무공해 청정 연료로서 수소자동차 및 연료전지 등에 적용할 수 있다. 수소생산 방법으로 부분 산화법, 자연 개질법 및 수증기 개질법 등이 많이 사용되며, 특히 수증기 개질법은 버너로 주입되는 고온의 열을 이용한 흡열반응에 의해 수소를 생성하는 방법으로서 다른 개질방법에 비해 수소 생산량이 많고 경제성이 우수하다[6-9].

수소를 생산하기 위한 석유화학 플랜트는 가동 시작부터 중지까지 1년 주기로 가동하기 때문에 상시 모니터링이 불가능하며, 내부 열유동 확인에 제한이 있다. 그리고 수증기와 메탄의 개질반응은 대규모 플랜트의 튜브 내에서 800 K-1000 K의 고온에 의해 발생하기 때문에[10] 실험적 예측이 어렵다. 따라서 수증기와 메탄의 개질반응 연구를 위해 전산유체해석(Computational Fluid Dynamics, CFD)을 통한 연구가 필요하다.

현재까지 단관의 개질관 벽면의 온도 또는 일정한 열량을 가해주어 수증기 메탄의 혼합비(Steam-Carbon ratio, SCR)에 따른 수소 개질량 변화만 고려한 연구는 많지만[11-13], 대규모 수소를 생산하기 위한 실제 산업현장에서 사용하고 있는 형상과 크기를

고려하여 버너와 개질 튜브 내 연료의 복합열전달 및 화학반응을 고려한 수치해석 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 수증기 개질법을 사용하여 Fig. 1과 같은 실제 산업 현장의 형상과 온도 조건을 고려하여 설계하였으며 튜브 내부 연료와 버너 가스의 복합열전달을 고려하였다. 개질 튜브 내 온도 및 화학반응 특성을 분석하기 위해, 개질 튜브 내로 주입되는 수증기와 메탄의 혼합비를 1-6으로 변화하여 튜브 내부 연료의 온도, 메탄의 전환율 및 수소의 생성량을 예측하였다.

## II. 수치해석 방법

3차원 정상상태 유동을 해석을 위해 CFD 상용코드(ANSYS Fleunt V.13.0)를 사용하였다. 개질로 내 열유동장을 해석하기 위해 운동량, 질량 및 에너지 보존 방정식을 적용하였으며, 표준  $k-\epsilon$  모델을 적용하여 난류유동을 해석하였다. 그리고 난류에서의 화학반응 모사를 위해 eddy-dissipation-concept 모델을 사용하였다.

버너에서 배출되는 가스는 고온의 공기로 가정하여 수치해석을 진행하였고, 1703 K의 매우 고온으로 주입되기 때문에 대류, 전도 및 복사를 포함한 복합 열전달을 해석하였으며 개질 튜브 내의 메탄과 수증기의 흡열반응을 고려하였다. 고온에서의 복사 열전달과 화학반응의 모사를 위해 구분종좌법(Discrete Ordinates Methods, DOM)과 종 수송 방정식(Species Transport Equation)을 적용하였으며, 수치해석에 사용된 지배방정식은 다음과 같다.

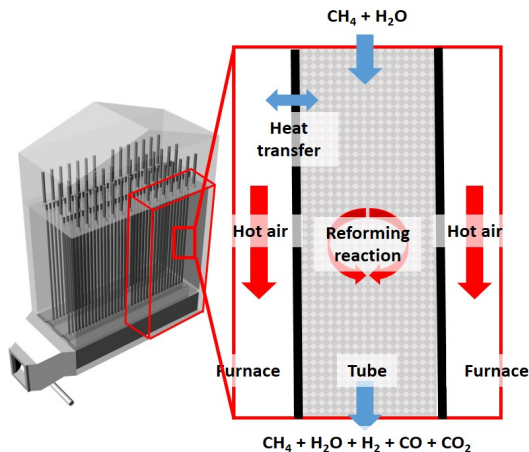


Fig. 1. Schematic of reformer tube.

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{ij}}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) + S_i, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} [u_i (\rho E + p)] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( (k_{eff} + \frac{c_p \mu_t}{Pr_t}) \frac{\partial T}{\partial x_j} - \sum_k h_k J_{jk} \right) - \sum_k \frac{h_k^0}{M_k} R_k + S_h. \quad (3)$$

여기서,  $\delta_{ij}$ 는 Kronecker 델타  $J_{jk}$ 는 k 물질에 대한 분산량,  $h_k^0$ 는 k 물질에 대한 형성엔탈피이며,  $S_i$ 와

**Table 1.** Typical reaction and Arrhenius values of steam reforming

Reaction	Reaction formula	Enthalpy (KJ/mol)	Arrhenius value		
			$E_r$ (J/kgmol)	$A$	$\beta$
Steam reforming reaction	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206.1	$2.40 \times 10^8$	$6.8114 \times 10^{35}$	-7
Water-gas shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.15	$6.413 \times 10^7$	$2.195 \times 10^2$	0
Direct steam reforming reaction	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	165.0	$2.439 \times 10^8$	$1.145 \times 10^{14}$	-4

$S_{fr}$ 는 소스 향으로써 각각 다공성영역과 복사에너지 를 나타낸다.

또한, 수증기 개질법을 모사하기 위한 대표적인 화학반응 3가지 중[14], 수소를 생성하기 위한 수증기 변성반응과 수증기 직접 변성반응은 흡열반응이며, 수성가스 전화반응은 발열반응이다. 화학 반응의 반응속도를 해석하기 위한 Arrhenius 식은 다음과 같고 Table 1.과 같이 입력하여 수치해석을 진행하였다[15].

$$k_i = A_i T^{\beta_i} e^{-E_i/RT}. \quad (4)$$

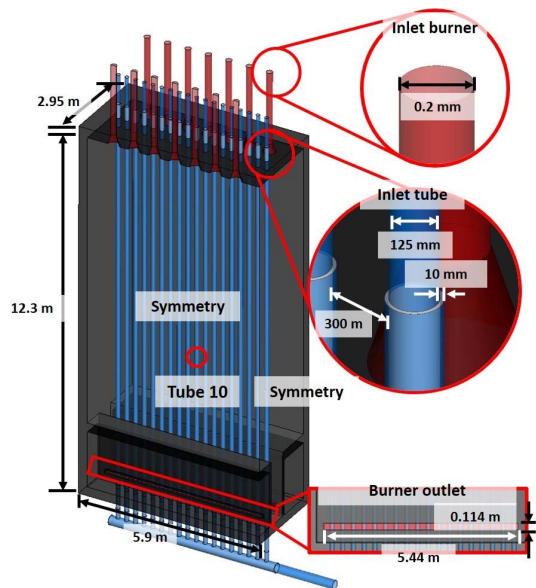
여기서  $k_i$ 는  $i$ 반응에 대한 반응속도 상수,  $R$ 은 기체 상수이다.  $A_i$ 는 계수,  $E_i$ 는 활성화 에너지 (activation energy), 그리고  $\beta_i$ 는 온도지수 (temperature rate)를 나타낸다.

본 연구에서 사용된 수치해석 영역은 Fig. 2와 같다. 개질 튜브 내부의 수증기와 메탄의 혼합가스는 버너로 주입되는 배가스와 열전달로 인해 온도가 상승하며, 개질 튜브 내부의 촉매에 의해 화학반응이 활성화 된다. 화학반응을 위한 촉매는 니켈과 크롬을 합성한 니크롬을 재료의 다공성 영역으로 가정하여 모델링 하였으며, 촉매의 공극률(Porosity)은 0.35로 설정하였다. 그리고 개질 튜브 내 수증기와 메탄의 혼합비의 변화에 따른 튜브 내부 온도 및 수소 생성량 비교를 위한 상세한 경계조건은 Table 2와 같다.

수치해석에 사용한 형상은 Pro-E V.5.0을 사용하였으며, 격자는 ANSYS ICEM V.13.0을 사용하여 육면체 격자 약 590 만 개를 생성하였다. 수치해석 영역은 실제 산업현장의 개질로를 모델링 한 후 1/4의 영역을 사용하여 Symmetry조건을 적용하였다. 총 72개의 개질 튜브와 42개의 버너 중 18 개의 개질 튜브, 10.5 개의 버너가 사용되었으며, 버너 배가스와 개질 튜브 내부 혼합가스가 열전달 되는 튜브의 길이는 12.3 m로 설계하였다. 개질 튜브의 지름은 125 mm이며, 두께는 10 mm이다.

**Table 2.** Boundary conditions

Boundary	Conditions	Details
Inlet tube	Velocity inlet	$V_{in} = 9.346 \text{ m/s}$ $T_{in} = 800 \text{ K}$ Specise = $\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$
Inlet burner	Velocity inlet	$V_{in} = 7.85\text{m/s}$ $T_{in} = 1300 \text{ K}$ Species = Air
Outlet	Pressure outlet	0 Pa
Tube wall	Coupled	



**Fig. 2.** The geometry and computational domains.

### III. 결과 및 토의

#### 3.1. 개질 튜브 내부 온도 특성

Fig. 3은 수증기와 메탄의 혼합비(SCR)가 1-6으로 변할 때의 10번 튜브 중심의 온도를 나타내며 SCR이 증가함에 따라 개질 튜브 내 혼합 가스의 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 개질 튜브 출구 온도는 SCR이 1-6으로 증가함에 따라 1056.79 K에서 1328

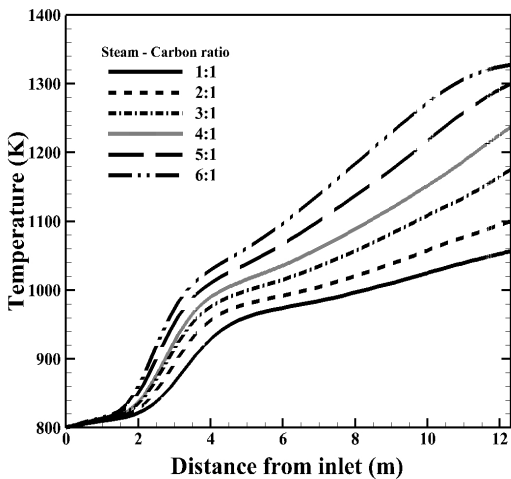


Fig. 3. Temperature distributions along the tube center with SCR.(tube No. 10).

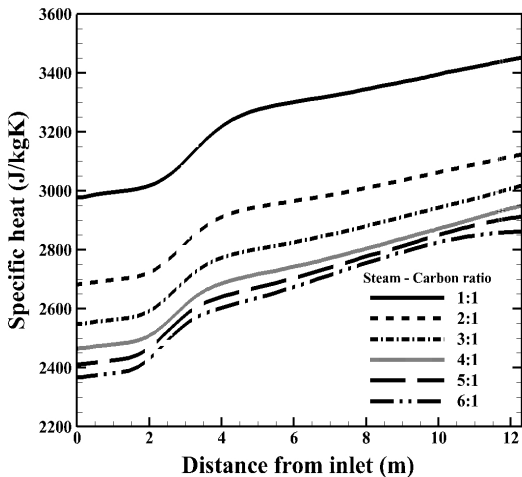


Fig. 4. Specific heat along the center line with SCR.

K까지 증가한다. 이러한 원인은 수증기와 메탄 혼합물의 SCR이 변경 됨에 따라 혼합물의 열에너지 량 또한 변하기 때문으로 사료된다[16].

Fig. 4는 수증기와 메탄 혼합물의 10번 튜브 입구에서 출구까지 비열을 나타낸다. 혼합 가스가 주입되는 온도인 800 K을 기준으로 메탄과 수증기의 비열은 각각 3923 J/kgK, 2147 J/kgK 으로, 두 물질 중 메탄의 비열이 더 크기 때문에 SCR이 커짐에 따라 혼합 가스의 비열은 작아지는 것을 알 수 있다. SCR이 1-6으로 커짐에 따라 입구에서 비열은 2919 J/kgK, 2682 J/kgK, 2547 J/kgK, 2465 J/kgK, 2411 J/kgK, 그리고 2367 J/kgK로 나타난다. 혼합 가스의 비열은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{p,g}(T) = (1 - Y_m)C_{p,s}(T) + Y_m C_{p,m}(T). \quad (5)$$

여기서  $C_{p,g}$ 는 혼합 가스의 비열,  $C_{p,s}$ 는 수증기의 비열,  $C_{p,m}$ 은 메탄의 비열, 그리고  $Y_m$ 은 메탄의 몰 분율이다. SCR이 증가함에 따라 개질 튜브 내로 주입되는 혼합 가스의 비열이 낮아지기 때문에 열용량이 작아져 외부 버너의 가스로부터 열전달 효율이 상승하기 하게 된다. 비열이 가장 높은 SCR이 1일 경우 혼합물의 열용량은 375 W/K이고 공기의 비열은 442.1 W/K으로 열용량비는 0.85이다. 열용량비는 다음과 같이 정의된다.

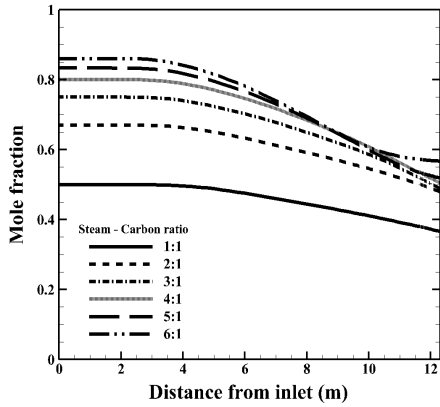
$$C_r = \frac{C_{\min}}{C_{\max}} = \frac{C_{\text{mix}}}{C_{\text{air}}}. \quad (6)$$

여기서,  $C_r$ 은 열용량비,  $C_{\text{mix}}$ 는 혼합물의 열용량, 그리고  $C_{\text{air}}$ 는 공기의 열용량을 나타낸다. 열교환 효율은 열용량비에 반비례하기 때문에 혼합물의 SCR이 상승할 경우 열용량비는 감소한다. 그렇기 때문에 열전달 효율은 상승하게 되어 개질 튜브 내부 온도는 더 상승하게 된다.

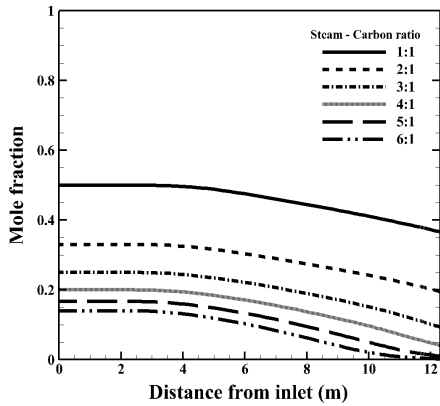
#### 3.2. 개질 튜브 내부 화학반응 특성

Fig. 5 (a), (b), (c)는 각각 SCR에 따른 개질 튜브에서의 수증기, 메탄의 반응량과 수소의 생성량을 나타낸다. 메탄은 SCR이 증가할수록 더 많이 반응하며, 수소 생성량은 SCR이 1-5까지는 증가함에 따라 출구에서 각각 20.1%, 24.4%, 31.3%, 34.0%, 그리고 35.3%까지 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 SCR이 6일 때 32.3%로 감소하는 경향을 나타낸다. 수증기 또한 SCR이 6일 때, 감소한다. 이러한 원인은 반응속도에 영향을 미치는 식(4)에서 알 수 있듯이 수증기 개질반응은 흡열반응이 우세하기 때문에

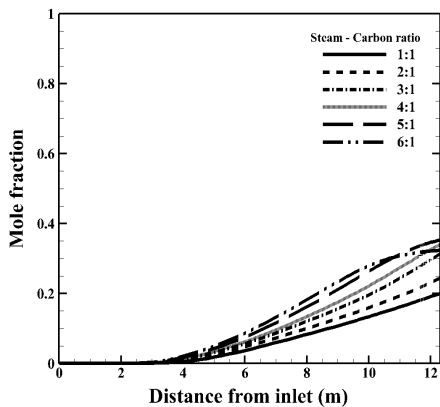
수증기-메탄 혼합비에 따른 개질 튜브 내 온도 및 화학반응 특성



(a)

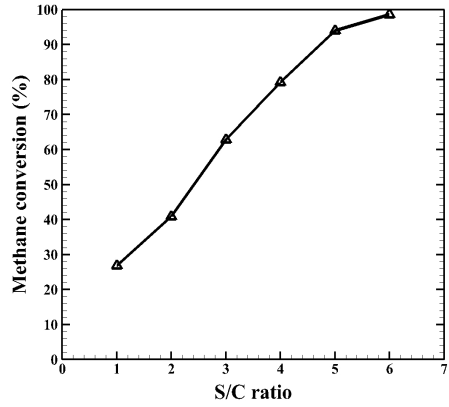


(b)

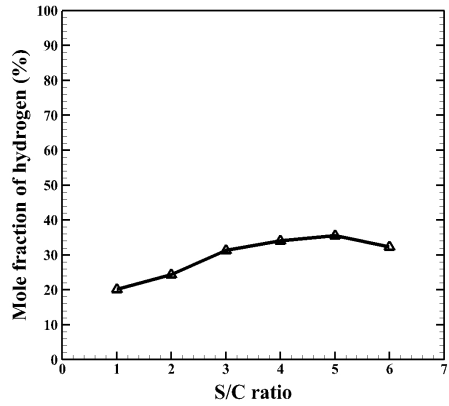


(c)

Fig. 5. Predicted mole fraction with SCR in the fuel along the center of the reformer tube (a) steam, (b) methane, (c) hydrogen.



(a)



(b)

Fig. 6. Results of reforming reaction with steam carbon ratio (a) methane conversion, (b) hydrogen.

온도가 더 높을 때 화학반응이 더 잘 발생하기 때문에, SCR이 증가할수록 수소 생성량이 증가하지만 SCR이 6일 때는 11.8 m 지점에서 이미 모든 메탄이 반응했기 때문에 수소 생성량이 감소하는 것으로 사료된다.

Fig 6. (a), (b)는 각각 메탄의 전환율과 수소의 생성량을 나타낸다. 메탄의 전환율은 다음과 같다.

$$X_m = \frac{N_{m0} - N_m}{N_{m0}} \quad (7)$$

여기서,  $N_{m0}$ 는 초기 메탄의 투입량이고,  $N_m$ 는 반응 후 메탄의 양이다. 따라서 전환율은 메탄의 초기

**Table 3.** Mole fraction change rate (unit : %)

SCR	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1	-26.8	-26.8	20.1	6.7	0
2	-28.5	-40.9	24.4	8.2	0
3	-34.8	-62.8	31.3	10.5	0
4	-36.8	-79.3	34.0	11.3	0
5	-37.7	-94.0	35.3	11.8	0
6	-34.1	-98.6	32.3	10.8	0

양에 비해 얼마나 반응을 했는지 나타낸다. 그렇기 때문에 SCR이 1-6으로 증가 할수록 전화를 또한 증가하는 것을 나타낸다. 하지만, 수소의 생성량 변화는 SCR이 6일 경우 수증기와 반응에 사용될 메탄의 전화율이 98.6%로 거의 모든 메탄이 반응하는 것으로 나타나지만 수증기의 전화율이 SCR은 5일 경우보다 34.1%로 감소하기 때문에 수소 생성량 또한 3% 더 적은 것으로 나타낸다. 그리고, 세 가지 화학 반응 중 흡열반응인 수증기 변성반응이 가장 우세하기 때문에 Table 3.과 같이 부산물로 CO가 CO<sub>2</sub>에 비해 더 많이 생성된다.

#### IV. 결론

본 연구는 실제 산업현장에서 사용되는 개질로 내 혼합가스의 수증기와 메탄의 비에 따른 튜브 내부 온도 및 화학반응 특성을 파악하였으며, 결론은 다음과 같다.

(1) 수증기와 메탄의 혼합비(SCR)가 증가 할수록, 혼합물의 비열이 감소하여 열용량의 변화로 인하여 버너로 주입되는 고온 공기로부터 열전달 효율이 증가하여 튜브 내부 온도가 증가한다.

(2) 수증기와 메탄의 혼합비가 증가 할수록, 개질 튜브 내부의 온도가 상승함에 따라 반응속도가 상승하여 메탄과 수증기의 전화율이 상승한다.

(3) 수증기와 메탄의 혼합비가 증가 할수록, 수소 생성량 또한 증가하지만, SCR이 5이상 이 되면, 메탄의 전화율이 98.6%로 거의 모두 반응하여, 수증기의 반응량은 SCR이 6일 때, 34.1%로 SCR이 5일 때 보다 3.6% 더 감소하여 수소 생성량은 3% 적은 32.3%로 감소한다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행된 결과입니다.(No. 20132010500060)

#### REFERENCES

- [1] Schadel, B. T., M. Duisberg, and O. Deutschmann, "Steam Reforming of Methane, Ethane, Propane, Butane, and Natural Gas over a Rhodium-based Catalyst", *Catalysis Today*, 142, pp. 42-51 (2009)
- [2] Sechested, J., "Four Challenges for Nickel Steam-Reforming Catalysts", *Catalysis Today*, 111, pp. 103-110 (2006)
- [3] Rostrup-Nielsen, J. R., "Catalytic Steam Reforming", *Catalysis Science and Technology*, 5, pp. 1-117 (1984)
- [4] Hoang, D. L., Chan, S. H., and O. L. Ding, "Kinetic and Modelling Study of Methane Steam Reforming over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support", *Chemical Engineering Journal*, 112, pp. 1-11 (2005)
- [5] Roh, H. S., Lee, D. K., Koo, K. Y., U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Natural gas Steam Reforming for Hydrogen Production over Metal Monolite Catalyst with Efficient Heat-transfer", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp. 1613-1619 (2010)
- [6] Demirbas, A., Biofuels sources, "Biofuels Policy, Biofuel Economy and Global Biofuel Projections, *Energy Conversion and Management. Manage*, 49, pp. 2106-2116 (2008)
- [7] Basini, L., Aasberg-Petersen, K., Guarinoni, A., and Østberg, M., "Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas at Elevated Pressure and Low Residence Time", *Catalysis Today*, 64, pp. 21-30 (2001)
- [8] Qi, A., Wang, S., Ni, C., and Wu, D., "Autothermal Reforming of Gasoline on Rh-based Monolithic Catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pp. 981-991 (2007)
- [9] Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., and Dogu, C., "Activity and Stability Enhancement of Ni-MCM-41 Catalysts by Rh Incorporation for Hydrogen from Dry Reforming of Methane",

- International journal of Hydrogen Energy*, 35, pp. 2296-2304 (2010)
- [10] James A. Liu, "Kinetics, Catalysis and Mechanism of Methane Steam Reforming", *WPI Chemical Engineering Department*, (2006)
- [11] M.S Ali et al, "A Study of Effect of Pressure, Temperature and Steam/Natural Gas Ratio on Reforming Process for Ammonia Production", *Journal of Chemical Engineering*, 23, pp. 1995-2005 (2005)
- [12] Lee, S., Bae, J., Lim, S., Park, J., "Improve Configuration of Supported Nickel Catalysts in a Steam Reformer for Effective Hydrogen Production from Methane", *Journal of Power Sources*, 180, pp. 506-515 (2008)
- [13] Chibane, L., Djellouli, B., "Methane Steam Reforming Reaction Behaviour in a Packed Bed Membrane Reactor", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2, pp. 147-156 (2011)
- [14] Kuroki, M., Ookawara, S., and OGAWA, K., "A High-Fidelity CFD Model of Methane Steam Reforming in a Packed Bed reactor", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42, pp. 73-78, (2009)
- [15] Choi, C. G., Chung, T. Y., Nam, J. H., and Shin, D. H., "A Comparative Study for Steam Methane Reforming Reaction Analysis Model", *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B*, pp. 497-503 (2008)
- [16] Bastmeyer, M., Deutschmann, O., and Grunwakt, J. D., "Catalytic Reforming of Methane in the Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at High Pressure.", *Karlsruher Institut für Technologie*, (2013)