

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2016.40.3.173>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

수증기-메탄올 개질기의 곡유로 채널형 관 형태 변화에 따른 메탄올 전환율 및 유동 특성에 관한 수치해석적 연구

성홍석* · 이충호* · 서정세**†

* 경상대학교 기계항공공학부, ** 경상대학교 기계공학부&공학연구원

Study on Methanol Conversion Efficiency of Steam-Methanol Reforming on Pipe Shape and Flow Rate Variation in Curved Channel

Hong Seok Seong*, Chung Ho Lee* and Jeong Se Suh**†

* Graduate school of Mechanical Engineering, Gyeongsang Nat'l Univ.

** School of Mechanical Engineering, Gyeongsang Nat'l Univ. & ERI

(Received May 11, 2015 ; Revised November 13, 2015 ; Accepted December 23, 2015)

Key Words: Reforming Reaction(개질반응), Decomposition Reaction(분해반응), Water-Gas Shift Reaction(물-가스 전환반응), Fuel Cell(연료전지), CFD(전산유체역학)

초록: 본 연구에서는 전산유체역학 상용코드를 이용하여 수소 개질기의 곡유로 채널형에 대하여 수치해석적 연구를 수행하였다. 선행연구모델⁽⁸⁾에 대한 수치해석 모델과 다른 관 형태의 곡유로 채널을 모델링하여 수치해석적으로 비교하였다. 4가지 타입의 곡유로 채널형 개질기의 수치해석 결과 메탄올 전환율은 타입1~4까지 각각 45.0%, 45.3%, 45.6%, 45.6%로 ±0.6% 포인트의 차이로 거의 차이가 없음을 나타내었다. 유동특성에 대해서는 사각타입의 관과 45도 곡관의 각도를 가지는 타입2에서 상대적으로 가장 균일한 유동 특성 및 메탄올 농도 분포를 보였으며, 원형타입의 관과 90도 곡관의 각도를 가지는 타입3에서 상대적으로 가장 불균일한 유동특성 및 메탄올 농도분포 특성을 나타내었다. 곡유로 채널형 개질기의 설계 시에는 45도 곡관의 각도를 가지는 타입과 같이 사각타입의 관과 45에 가까운 곡관의 각도를 가지도록 설계해야 한다는 결과에 도달하였다.

Abstract: This is a numerical study on the curved channel type of hydrogen reformer using the commercial code of fluid dynamics. We numerically compared the numerical model in a previous study model⁽²⁴⁾ and the modelling of a tube type curved channel. In the result of numerical analysis on 4 types of curved channel reformers, the methanol conversion efficiency of type 1~4 were 45.0%, 45.3%, 45.6%, 45.6% respectively, and there was hardly any difference by ±0.6%. In light of flow characteristics, the rectangle type tube and the type 2 with 45° turn showed most uniform flow characteristics and concentration distribution of methanol, and the circular type tube and the type 3 with 90° turn had most un-uniform flow characteristics and concentration distribution of methanol. We concluded that the design for curved channel reformer has to have rectangle type tube with curve of almost 45° as in the type of curved pipe with 45° turn.

1. 서론

현재 지구에는 다양한 종류의 에너지가 존재하며 이러한 에너지는 화석연료로 불리는 고갈성의

석탄, 석유 천연가스 등의 화학에너지 및 원자력 에너지가 있고, 무한정의 태양에너지를 비롯하여 태양에너지에 의하여 발생하는 풍력, 소수력 에너지 및 지열에너지가 있다.

하지만 기술의 발전과 개발로 인하여 풍요로운 삶과 사회 추구는 에너지를 대량으로 소비함으로

† Corresponding Author, jssuh@gnu.ac.kr

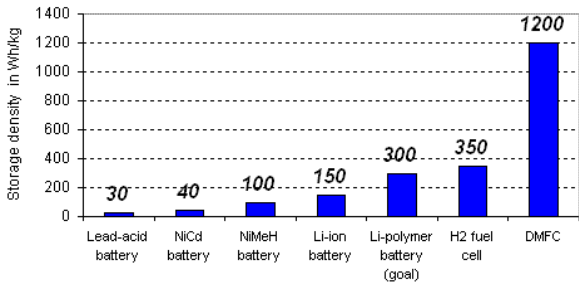


Fig. 1 Comparison of energy densities between different types of batteries

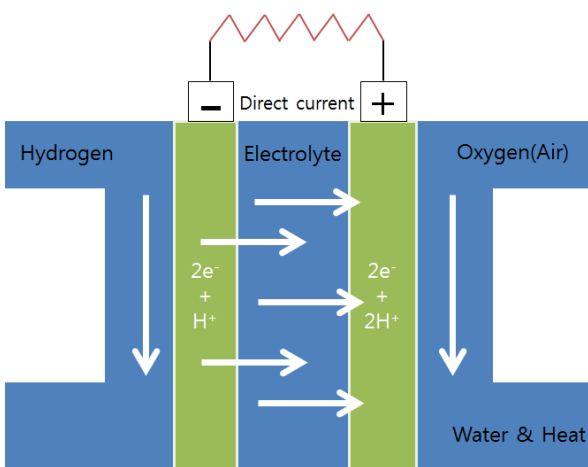


Fig. 2 Schematic diagram of fuel cell principle



Fig. 3 System concept of electricity generation on fuel cell

써 가능하다. 특히 에너지 고갈성 연료가 전무한 우리나라의 경우에는 대체 에너지 기술 개발의 중요성은 오래전부터 고려되어져 왔다. 내연기관은 운송수단의 에너지원으로 널리 사용되어져 왔으며 이제 인간의 삶에서 없어서는 안 될 중요한 수단이 되었다. 하지만 내연기관에서 배출되는 배기가스는 온실효과와 더불어 스모그, 산성비 등 대기오염문제를 발생하는 주요 원인으로 대두되면서 인류의 생존까지 위협하는 문제에 이르게 되었다. 이에 각국에서는 기후변화 협약과 같은 국가간의 정책적 노력으로 온실가스를 줄일 수 있는 방법들을 모색하였고 신·재생에너지가 대두되게 되었다. 신·재생에너지 연구에 각국에서 투자를 아끼지 않고 있으며 새로운 에너지원을

개발하고자 하는 관심이 고조됨에 따라 무공해 운송수단의 연료원으로 가장 주목받고 있는 에너지원의 하나가 연료전지이다.

본 연구의 적용대상인 DMFC(직접메탄올 연료전지)의 에너지 저장 밀도는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 현재 휴대폰 배터리로 많이 사용되고 있는 Li-ion battery의 에너지 저장 밀도에 비하여 4~8배 까지 차이가 난다.

이러한 에너지 연료전지의 에너지 밀도는 화학변화가 일어날 때 에너지 변화를 전기에너지로 바꾸는 장치로 외부에서 수소와 산소를 계속 공급하여 계속 전기에너지를 만들어 내는 것으로 생성된다. 이것은 내연기관에서 연료와 공기의 혼합물을 엔진 속에 공급하여 연소시키는 것과 유사한 개념으로 연료 전지에 공급된 수소는 Fig. 2에서와 같이 수용액에서 전자를 교환하는 산화·환원 반응으로 진행되며, 그 과정에서 수소와 산소가 물로 바뀔 때의 에너지가 전기 에너지로 전환된다. 이러한 원리상 열기관이 가지고 있는 열역학적 제한(carnot 효율)을 받지 않고 기존의 발전 방식인 석유의 발전효율(34~40%), 석탄의 발전효율(30~36%), 원자력의 발전효율(30~35%)보다 발전효율이 10~25%이상이다. 또한, 발전과 동시에 열 회수까지 고려할 경우에는 열효율이 70%에 이르며 소음이 없고 저공해 발전 설비이기 때문에 환경문제를 일으키지 않으므로 적용범위가 넓다. 때문에 석유의 대체에너지로 연료전지가 각광받고 있다. 또한 연료전지는 지역 조건이나 기후 조건 등의 제약 없이 대규모 활용이 예상된다.

Fig. 3에서 전체 연료전지 시스템은 천연가스나 나프타 등으로부터 수소를 제조하는 개질기, 전기화학반응이 일어나는 연료전지 본체 및 연료전지에서 나오는 직류 전류를 교류전류로 전력 변환 시스템으로 구성되어 있다. 연료와 산화제는 연료전지의 반응 삼상계면에서 전기화학적 산화/환원 반응에 의해 전기에너지와 함께 물과 열을 생성시키게 된다. 본 연구에서는 수소를 제조하는 메탄올로부터 수소를 제조하는 개질기에 대하여 수치해석적 연구를 진행 하였다.

본 연구에서는 기존의 수증기-메탄올 개질 방식에 기초한 마이크로 개질기의 전환율을 보다 향상시키기 위하여 개질기 유로형태를 곡유로 형태로 변환, 개질기 유로의 형태를 기관 장착에



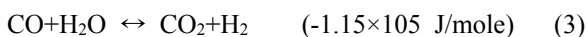
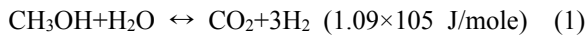
Fig. 4 Reaction principle of Steam-Methanol reformer

용이하게 변화하여 Micro-PEMFC에 보다 적절하게 적용시키기 위한 수치해석을 진행하였다. 또한, 관 형태별로 관 직경에 개질기의 길이에 따른 수증기-메탄올 전환율과 메탄올의 몰 비에 대하여 연구를 진행하였다.

2. 수증기-메탄올 개질과정

본 연구에서 수증기-메탄올 개질과정은 Fig. 4와 같이 구리 계열의 촉매(CuO/ZnO/Al₂O₃)로 충전된 마이크로 개질기의 다공성매체로 Amphlett 등⁽¹⁾이 기술한 것과 같이 두 가지의 총합 반응에 의하여 개질된다. 식 (1)은 개질반응(Reforming, 흡열반응)으로 발생메탄올과 수증기가 반응하여 이산화탄소(CO₂)와 수소(H₂)를 생성하며, 식 (2)는 분해반응(Decomposition, 흡열 반응)으로 메탄올이 분해되어 일산화탄소(CO)와 수소(H₂)를 생성하고, 식 (3)은 물-가스 이동반응(Water-Gas shift reaction, 약한 발열반응)으로 일산화탄소와 수증기가 만나 이산화탄소와 수소를 생성하거나 또는 역반응이 일어나게 되면서 채널 내 생성 가스의 구성을 조절하게 된다.

본 연구의 개질 반응은 다공질 매질 내에서 일어나는 반응으로 이러한 반응은 분자 확산에 관계 되는데 화학반응에 관하여 구성성분에 대한 분자의 확산은 식 (4)와 같이 표현된다.



$$D_m = \frac{1 - x_m}{\sum_{i=1, i \neq m}^N \frac{x_i}{D_{i,m}}} \quad (4)$$

이 식에서 M_i 는 구성성분 i 의 분자량, M_w 는 혼합물의 분자량 그리고 x_i 와 $D_{i,m}$ 은 각각 몰분율(Molar fraction)가 구성성분 i 와 m 의 바이너리 확산계수(Binary diffusivity)를 나타낸다.

3. 수치해석모델 검증

연소 모델의 수치해석 검증을 위하여 Suh 등⁽¹⁾의 연구에 사용된 BASF사의 촉매 개질기에 대한 실험을 통하여 성능을 알아보았으며 Jang 등⁽⁸⁾의 연구에서는 Suh 등⁽¹⁾의 연구 결과로 나타난 실험적 연구를 바탕으로 수치해석 모델에 적용하여 수치해석의 검증을 수행하였다. 위의 선행연구들을 바탕으로 본 연구에서는 STAR-CCM+에서 사용되고 있는 수정된 Arrhenius Equation에 기초한 Eddy-Break up 연소 모델을 이용하여 수증기-메탄올 개질기 내에서의 연소 반응에 대하여 수치해석을 진행하였다. 참고모델은 Suh 등⁽¹⁾의 연구에서 사용된 BASF사의 구리계열의 촉매로 충전된 원통형 개질기를 사용하였다.

3.1 화학반응모델

본 연구에서 마이크로 개질기 내부에서 발생하는 반응속도를 제어하기 위해 연소모델에 유한율 운동모델(Finite-rate kinetic)을 적용하였고, 유한율 운동 모델은 아래 식 (5)에서와 같이 표현된다. 화학 반응에 사용되는 구성성분들과 온도의 함수로 정의된 아레니우스 식(Arrhenius Form)으로 표현되며, 이상기체에 대하여 적용하였다.

$$R_j = R_{i,kin} = -A_j T^{\beta_j} e^{-E_{a_j}/R_u T} \quad (5)$$

여기서 A_j , β_j 그리고 E_{a_j} 는 각각 반응하는 구성 물질 J^{th} 에 대한 선인자계수 (Pre-exponential factor), 온도지수(Temperature exponent) 그리고 활성화 에너지(Activation energy)를 나타내며, R_u 은 일반기체상수(Universal Gas constant, $R_u=8314.4621 \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$)를 T 는 반응온도를 나타낸다.

3.2 연소 모델 검증

참고 모델에서 Table 1에 따라 수치해석을 진행하였고, 중간 영역의 일부구간을 제외하고 95% 이상 일치하는 결과를 나타내어 타당성을 검증 받았다.

4. 수치해석 모델 및 경계조건

4.1 모델링 및 유한요소생성

참고 모델의 검증 과정으로 상용코드에서 사용

Table 1 The range of parametric study

Reaction	Range of pre-exponential factor	Remark
Reforming	$1.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^{15}$	3.950×10^{10}
Decomposition	$1.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^{15}$	3.150×10^{13}
WG-Shift reaction	$1.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^{15}$	2.500×10^8

Table 2 Four types geometric parameters of curved channel reformer

	Tube type	Diameter [m]	Volume [m ³]	Space velocity [hour ⁻¹]
Type 1	Round	1.0×10^{-3}	1.273×10^{-8}	94.266
Type 2	Rectangular	0.886×10^{-3}	1.273×10^{-8}	94.266
Type 3	Round	1.0×10^{-3}	1.273×10^{-8}	94.266
Type 4	Rectangular	0.886×10^{-3}	1.273×10^{-8}	94.266

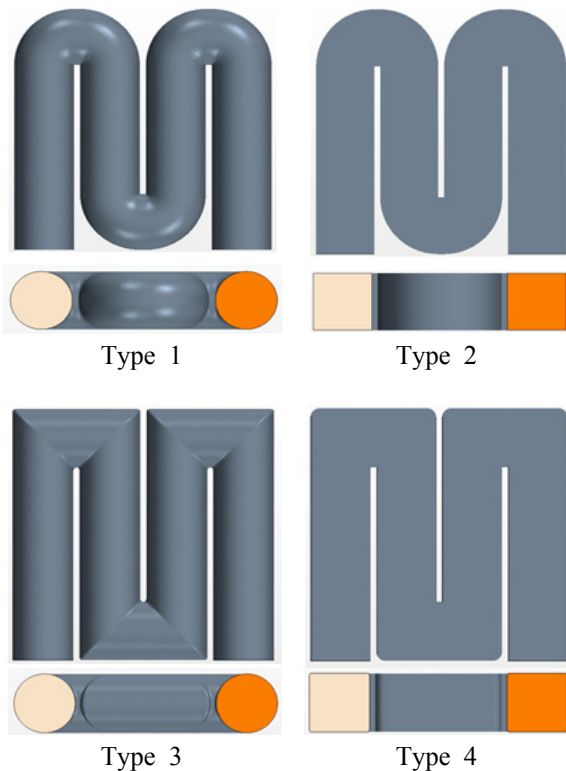


Fig. 5 Four types of curved channel reformer

되고 있는 연소모델의 타당성을 검증하였고, 이를 통하여 수증기-메탄올 개질기의 전환율과 수소 생성에 대하여 유입된 혼합물의 개질기 내에

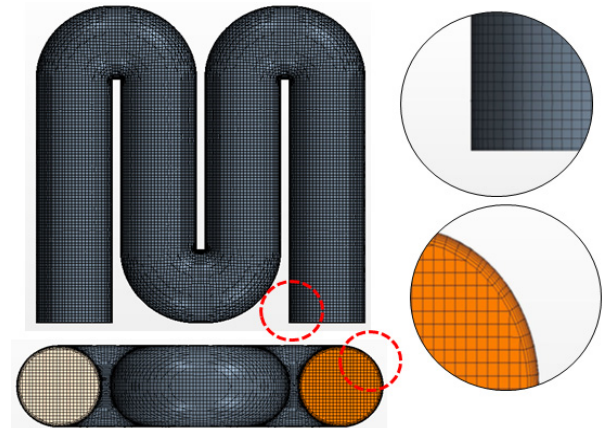


Fig. 6 Mesh model of curved-channel in the reformer

서 체류시간과 밀접한 관계를 가지는 것을 확인하였고, 이로써 유로 길이가 길어질수록 전환율이 높아진다는 것을 확인하였다.

하지만, 곡유로 개질기에서는 곡유로의 내측과 외측 사이의 유속 차이로 인하여 메탄올 몰 비의 불균형이 발생하였고, 이는 연료 전지의 효율에 영향을 미치기 때문에 개질기의 곡유로 형태에 따른 유동 특성 및 물질 전달 특성에 대하여 보다 깊이 있게 연구하기 위하여 Fig. 5와 같이 4가지 타입을 가지는 곡유로 개질기를 설계하였고, 각각의 타입이 가지는 특성은 Table 2에 나타내었고, 각 유로의 관 형태가 Type 1과 Type 3, Type 2와 Type 4는 튜브의 형태가 각각 같고, 튜브의 형태에 따라 직경을 달리하여도 유체가 흘러가는 부피는 일정하여야 하기 때문에 이를 유지하였고, 공간속도는 똑같이 되도록 하였다. 촉매 반응기 내 공간 속도는 식(6)과 같이 정의된다.

$$Space\ velocity = \frac{Reactant\ flow\ rate}{Reactant\ Volume} \quad (6)$$

Fig. 6은 수증기-메탄올 채널형 개질기의 격자 생성 모델로 육면체 격자(Trimmer mesh)를 80만 개 생성하였고, 곡유로 형태의 모델에서는 벽면 쪽의 영향을 많이 받으므로 벽면에는 격자 분포를 조밀하게 하여 벽면 유동에서의 결과를 정확하게 나타낼 수 있도록 하였다.

4.2 수치해석 경계조건

Table 3에서 나타낸 경계조건에서 입구는 질량 유량을 $20 \mu\text{l}/\text{min}$ 로 설정하였고, 출구는 Pressure

Table 3 Four types geometric parameters of curved channel reformer

Descriptions	Value	Unit
Porosity	0.35	-
Molar ratio of steam to methanol (SMR)	1.1	-
Inlet (Mass flow rate)	20	$\mu\text{l}/\text{min}$
Inlet temperature (Average)	120	$^{\circ}\text{C}$
Outlet (Pressure outlet)	0	Pa
Wall temperature	220	$^{\circ}\text{C}$
Thermal conductivity of catalyst	20	$\text{W m}^{-1}\text{K}$
Wall	Non-slip	
Specific heat	Thermodynamic NASA Polynomial Data	
Lennard-Jones parameters	Mills A.26	

outlet으로 대기압과 동일하게 설정하였다. 벽면은 유체의 유동으로 Non-slip을 적용하였으며 입구에 유입되는 유체의 온도는 120도, 벽면 온도는 220도로 설정하여 수치해석을 진행하였다.

5. 수치해석 결과

4가지 타입의 곡유로 채널형 개질기의 수치해석 결과에 대하여 유동 방향의 메탄올 전환율 관점에서 보면 입구에서 유입된 메탄올 혼합물이 촉매와의 이질 반응 후, 반응기를 떠나는 순간의 메탄올 전환율은 타입1은 45.0%, 타입2는 45.3%, 타입3은 45.6%, 타입4는 45.6%로써 $\pm 0.6\%$ 포인트의 차이를 나타내고 있는 것을 Fig. 7의 결과로부터 확인할 수 있다.

이 결과에 대하여 다시 유동특성 및 물질전달 특성을 기준으로 비교해 보면, 타입1과 타입2가 유사한 특성을 나타내고 있으며, 타입3과 타입4가 각각 유사한 특성을 나타내고 있는 것을 메탄올 전환율 비교 결과와 Fig. 8의 메탄올과 수소의 농도 분포 비교결과로부터 알 수 있다. 특히 곡관 각 부분의 3/4지점($z/d_b=4.5$, $z/d_b=8.5$, $z/d_b=12.5$)에서 그 차이가 확연하게 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이 부분에서 발생하는 유동 특성 및 물질특성에 대하여 상세히 분석하기 위하여, 각 타

Table 4 Comparison of mole fraction of methanol on each cutting plane

Position	Class	Min [mole]	Max [mole]	Difference [mole]
$z/d_b=4.5$	Type 1	0.3932	0.4182	0.0249
	Type 2	0.3930	0.4121	0.0191
	Type 3	0.3806	0.4231	0.0424
	Type 4	0.3822	0.4152	0.0329
$z/d_b=8.5$	Type 1	0.3383	0.3602	0.0218
	Type 2	0.3386	0.3589	0.0202
	Type 3	0.3248	0.3606	0.0358
	Type 4	0.3265	0.3583	0.0318
$z/d_b=12.5$	Type1	0.2898	0.3099	0.0200
	Type2	0.2897	0.3068	0.0170
	Type 3	0.2757	0.3096	0.0339
	Type 4	0.2771	0.3029	0.0258

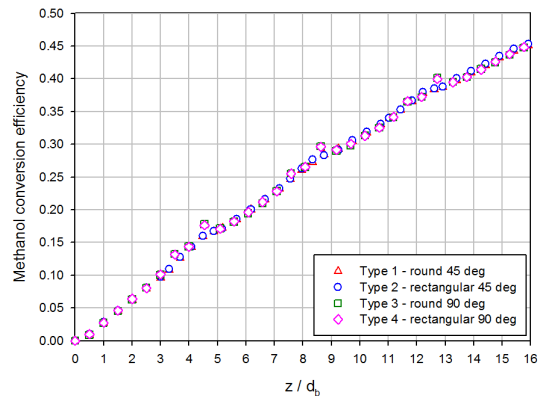


Fig. 7 Comparison of methanol conversion efficiency for four types in the curved channel reformer

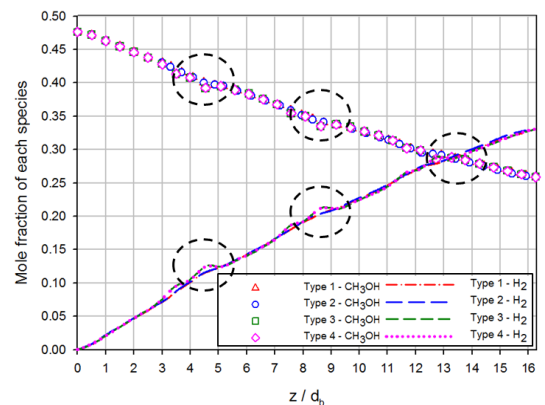


Fig. 8 Comparison of mole fraction of methanol and hydrogen for four types in the curved channel reformer

입별로 곡관의 3/4지점에서 반경 방향으로 Fig. 10, 11, 12에 나타내었다. 구체적인 수치는 Table 4

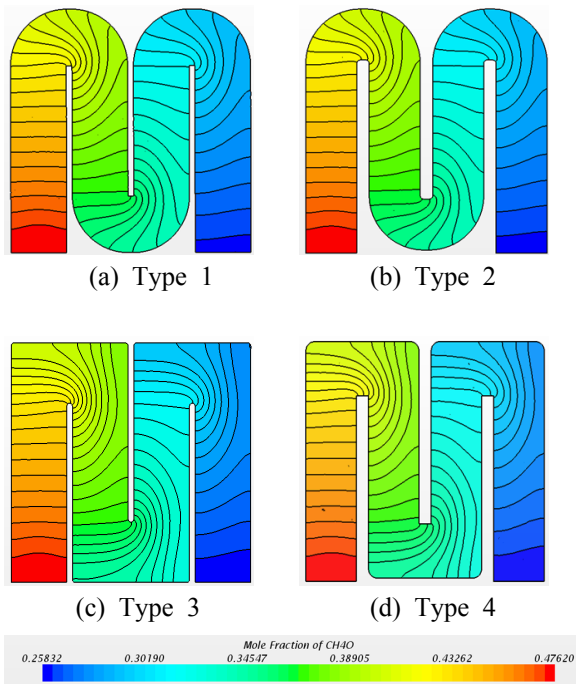


Fig. 9 Contour of mol fraction of methanol along the axial direction in the curved channel reformer

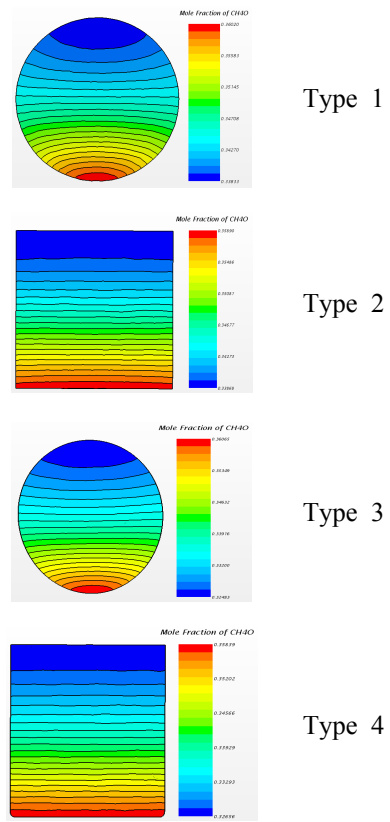


Fig. 11 Contour of mole fraction of methanol on cutting plane of $z/db=8.5$ along the radial direction in the reactor

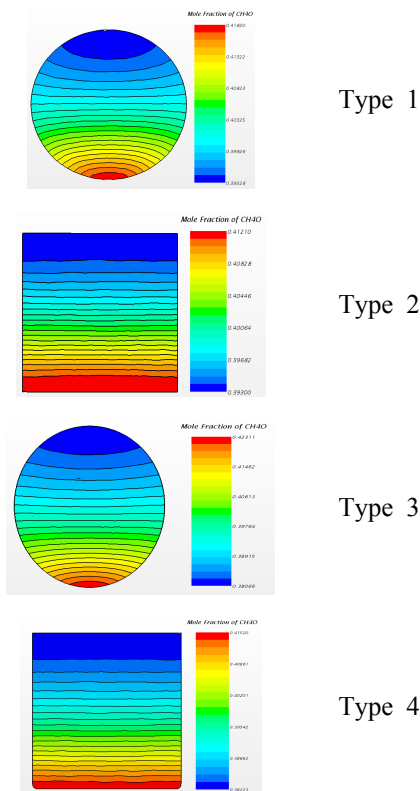


Fig. 10 Contour of mole fraction of methanol on cutting plane of $z/db=4.5$ along the radial direction in the reactor

에 나타내었다.

Table 4에서 확인할 수 있듯이, $z/db=4.5$ 지점에서 각 타입별 메탄올의 농도 차이는 타입1에서 0.0249, 타입2에서 0.0191 그리고 타입3에서 0.0424 마지막으로 타입4에서 0.0329 몰의 차이를 나타내고 있다. 타입2에서 상대적으로 가장 균일한 농도 분포를 나타내고 있으며, 타입3에서 가장 큰 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

$z/db=8.5$ 와 $z/db=12.5$ 지점에서 또한 수치적 차이는 존재하지만, 타입2에서 상대적으로 가장 균일한 메탄올 농도 분포를 보이며, 타입3에서 상대적으로 가장 큰 메탄올 농도 차이를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 반응기에서 메탄올의 농도 차이는 사각타입의 관에서보다 원형타입의 관에서 크게 발생하며, 곡관의 각도가 45도 일 때보다 90도인 경우 메탄올의 농도차이가 크게 발생하는 것을 알 수 있다.

따라서 사각타입의 관과 45도의 곡관의 각도를 가지는 타입2에서 메탄올의 농도 분포가 상대적으로 균일하게 나타나고, 원형타입의 관과 90도

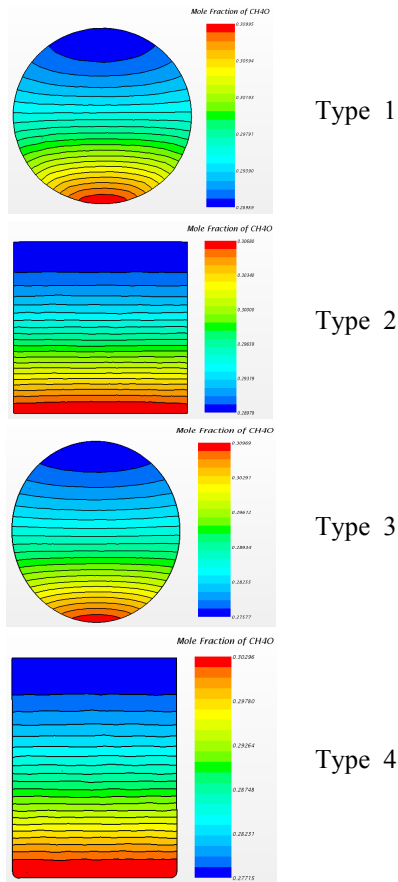


Fig. 12 Contour of mole fraction of methanol on cutting plane of $z/db=12.5$ along the radial direction in the reactor

의 곡관의 각도를 가지는 타입3에서 상대적으로 메탄올의 농도 분포가 불균일하게 나타났다.

6. 결론

사각타입의 관과 45도 곡관의 각도를 가지는 타입2에서 상대적으로 가장 균일한 유동특성 및 메탄올 농도 분포를 보였으며, 원형타입의 관과 90도 곡관의 각도를 가지는 타입3에서 상대적으로 가장 불균일한 유동특성 및 메탄올 농도 분포 특성을 나타내었다. 따라서 곡유로 채널형 개질기 (Curved Channel Reformer)의 설계 시에는 타입2와 같이 사각타입의 관과 45도에 가까운 곡관의 각도를 가지도록 설계하여야 할 것이다. 본 연구에서는 곡유로 채널형 수증기-메탄올 개질기의 유로

와 관 형태에 따라 메탄올 전환율과 유동 특성 및 물질전달 특성을 수치적으로 파악할 수 있었다.

후 기

본 연구의 일부는 한국연구재단 "일반연구자 지원사업"(NRF-2013R1A1A4A01012977)과 BK사업 (지방대학특성화사업)의 지원으로 진행되었습니다.

참고문헌 (References)

- (1) Suh, J.S., Lee, M.T., Greif, R. and Grigoropoulos, C. P., 2007, "A Study of Steam Methanol Reforming in a Microreactor," *J. Power Sources*, Vol. 173, pp. 458~466.
- (2) Suh, J.S., Lee, M.T., Greif, R. and Grigoropoulos, C.P., 2008, "Transport Phenomena in a Steam Methanol Reforming Microreactor with Internal Heating," *Int. J. Hydrogen Energy*, in press.
- (3) Mills, A.F., 2001, Mass Transfer, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- (4) Mills, A.F., 1999, Heat Transfer, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- (5) Park, H.G., Malen, J.A., Piggott, W.T., Morse, J.D., Greif, R., Grigoropoulos, C.P., Havstad, M.A. and Upadhye, R., 2006, "Methanol Steam Reformer on a Silicon Wafer," *J. Microelec-tromech. Syst.* 15, pp. 976~985.
- (6) Liao, C. and Erickson, PA., 2008, "Characteristic Time as a Descriptive Parameter in Steam Reformation Hydrogen Production Processes," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1652~1660.
- (7) Ghenciu, A.F., 2002, "Review of Fuel Processing Catalysts for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6, pp. 389~399
- (8) Jang, H., Park, I.S. and Suh, J.S., 2015, "Study on Methanol Conversion Efficiency and Mass Transfer of Steam-Methanol Reforming on Flow Rate Variation in Curved Channel," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 39, No. 3, pp. 261~269