

수증기-메탄개질반응 해석모델의 비교연구

최종균·정태용·신동훈[†]·남진현·김영규*

A comparative study for steam-methane reforming reaction analysis model

Chong-gun Choi, Tae-yong Jung, Dong-hoon Shin,
Jin-hyn Nam and Yong-gyu Kim

Key Words: reformer(개질기), methane-steam(메탄-수증기), CFD(전산유체역학)

Abstract

The reformer is one of the most important chemical processes for the production of high purity hydrogen from fossil fuel. This study compares zero-dimensional model with CFD models for reaction analysis of methane-steam reformer. The zero-dimensional model is an empirical equation, however CFD model uses reactions of Arrhenius type. Because the reaction coefficients of the steam-methane catalytic reforming have not been reported before in the form of Arrhenius type, the present study aims to find the appropriate reaction coefficients. The used CFD code is Fluent 6.2 version. Several models are compared for the case of various operating temperature, mass of catalyst and steam to methane ratio.

1. 서론

현재 선진국을 중심으로 지구 온난화, 스모그 등의 환경 문제와 화석연료의 고갈 문제를 해결하기 위하여 신에너지 분야에 많은 연구 및 상용화가 진행 중이다. 신에너지 분야 중 연료전지는 수소경제에 있어 중요한 에너지 변환장치로 각광받을 것으로 예상되고 있다.

연료전지의 운용에 있어 필수적인 수소는 크게 화석연료로부터의 생산, 전기분해, 생물학적 수소 생산을 통해 얻을 수 있다.⁽¹⁾ 연료 개질기는 수소의 여러 생산방법 중 화석연료를 촉매반응 등의

화학적 방법을 활용하여 수소를 생산하는 기술로서 연료전지 시스템에서 핵심적인 부분이다.

Xu와 Froment는 연료개질 화학반응계수들을 촉매 질량을 기준으로 니켈(Ni)계열의 촉매에 관한 수증기메탄의 반응 계수들을 제시하였다.⁽²⁾ 화석연료의 개질에 관한 연구는 여러 기관에서 활발히 진행 중이며 상용화단계에 이르고 있다. 또 이러한 상황에서 개질기의 실제 모델은 고효율, 소형화, 경량화 및 경제성을 확보하기 위한 연구가 진행되고 있다.^(3,4) 고효율, 소형화 및 경제성 확보를 위해 개질기의 형상은 좀 더 복잡해지고 크기는 작아지고 있어 개질기에 대한 해석 및 개발하는데 CFD(Computational Fluid Dynamics)가 사용되고 있다.^(5,6) 하지만 CFD를 사용한 논문에서 사용된 모델은 Xu와 Froment가 제시한 계수를 사용하지만 CFD에서의 해석결과가 검증되지 않고 사용되고 있다. 이에 실제모델에서의 개질반응을 정확히 예측하기 위하여 CFD모델을 0차원 모델과 비교할 필요성이 있다. Shin의 논문에서

국민대 기계자동차공학부

† E-mail : d.shin@kookmin.ac.kr

TEL : (02)910-4818 FAX : (02)910-4839

* 한국가스안전공사

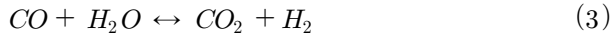
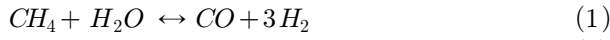
CFD 해석을 위해 반응 계수를 Xu와 Froment가 제시한 개질반응식을 기준으로 반응 계수를 유도한바 있다.⁽⁵⁾

본 연구에서는 0차원의 반응 모델과 CFD를 이용한 반응 모델을 비교하여 CFD 모델에 사용된 계수의 타당성을 검증하고자한다. 0차원 모델은 실험결과로부터 유도된 기존의 방정식을 사용하였으나 CFD 모델은 Arrhenius type의 반응을 이용하였다. 두 모델을 이용하여 온도, 촉매량, 수증기메탄의 농도비의 변화에 따른 개질반응 결과를 비교하였다. 촉매량과 메탄의 유량 및 모델의 크기는 추후 실험을 위해 제작중인 개질기를 기준으로 하였다.

2. 수치해석 모델

2.1 0차원 모델

수증기메탄 개질반응에는 다음의 3가지 반응식을 사용하였다.



위 3가지 반응의 반응속도식(r_i)은 다음과 같이 표현된다.⁽²⁾

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) / DEN^2 \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_1 K_2} \right) / DEN^2 \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) / DEN^2 \quad (6)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (7)$$

반응속도는 $kmol/kg_{cat}h$ 로 정의되며 P_i 는 전체 압에서 계산된 각각의 분압이다. 속도상수(k_i)는 다음과 같다.

$$k_1 = 9.490 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{28879.0}{T}\right) \left[\frac{kmol \cdot kPa^{0.5}}{kg \cdot T} \right] \quad (8)$$

$$k_2 = 2.290 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{29336.0}{T}\right) \left[\frac{kmol \cdot kPa^{0.5}}{kg \cdot T} \right] \quad (9)$$

$$k_3 = 4.390 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8074.3}{T}\right) \left[\frac{kmol \cdot kPa^{-1}}{kg \cdot T} \right] \quad (10)$$

흡착평형상수(K_j $j=CH_4, H_2O, H_2, CO$)는 다음과 같다.

$$K_{CH_4} = 6.65 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{4604.28}{T}\right) [kPa^{-1}] \quad (11)$$

$$K_{H_2} = 6.12 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{9971.13}{T}\right) [kPa^{-1}] \quad (12)$$

$$K_{CO} = 8.23 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{8497.71}{T}\right) [kPa^{-1}] \quad (13)$$

$$K_{H_2O} = 1.77 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1066.35}{T}\right) \quad (14)$$

평형상수(K_i $i=1,2$)는 다음과 같다.

$$K_1 = 10266.76 \times \exp\left(-\frac{26830.0}{T} + 30.11\right) [kPa^2] \quad (15)$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{4400.0}{T} - 4.063\right) \quad (16)$$

0차원 모델은 위의 식을 사용하여 메탄유량이 0.01657 $kmol/h$ 로 일정하게 유입되고 전체유량에 대한 메탄의 몰비율이 20%, 30%, 40%일 때 메탄의 변환율을 계산하였다. 사용되는 촉매의 양은 0.5716kg을 사용하였다. 해석 방법은 위의 식 (1)~(16)⁽¹⁾을 사용하여 873K ~ 1173K의 온도구간을 30K 간격으로 상압의 조건으로 해석되었다.

2.2 CFD해석 모델

해석은 Fluent 6.2를 이용하였다. CFD 모델의 크기는 제작중인 개질기의 크기 (지름:57mm 길이:200mm)를 기준하였다. 해석은 2D-axisymmetric의 형상(Fig.1)으로 했으며 반응은 식 (1)~(3)을 사용하였으며 0차원 모델과 같은 유량조건과 유입비를 사용하였다. 촉매층의 다공성 유동은 현재 보유 중인 Ni계열의 지름 5mm의 촉매를 기준으로 촉매층의 효과는 CFD에서 제공되는 다음의 식(17)을 사용하였다.

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\alpha} \nu - C \left(\frac{1}{2} \rho \nu^2 \right) \quad (17)$$

α : permeability(=2.963E-08)

C : inertial resistance factor(=52734375)

μ : dynamic viscosity(Ns/m^2)

ρ : density(kg/m^3)

CFD에서 사용되는 반응식은 식(18)과 같은 형태를 사용하였다. 해석방법은 선행연구에서의 계수들을 사용하여 모델에 적용 후 메탄의 변환율을

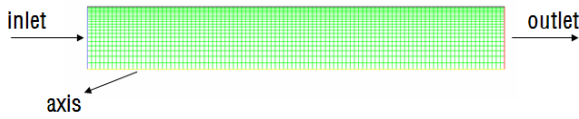


Fig. 1 Grid of 2D model

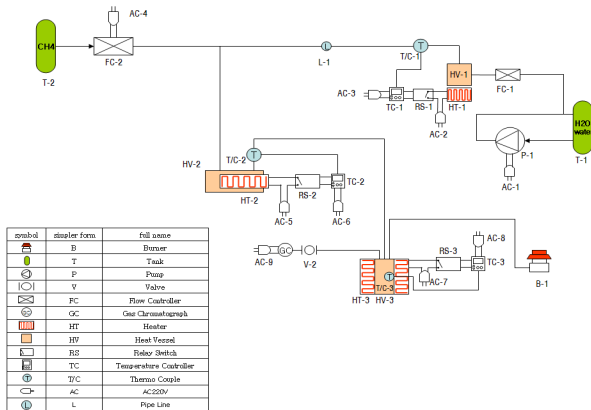


Fig. 2 Process diagram of reforming system



Fig. 3 Shape of reformer 3D model

확인하여 A(pre-exponential factor)값과 β_i (temperature exponential factor)값을 수정하여 0차원 모델과 일치되도록 진행하였다. 유동형태는 층류로 설정하였고 화학반응은 Volumetric Arrhenius Laminar Finite Rate를 적용하였다. 사용한 계수 값들은 Table 1에 나타내었다.

$$k_i = A_i T^{\beta_i} e^{-E_i/RT} \quad (18)$$

2.3 실제 개질반응기 해석

개질반응을 해석하기위해 설계중인 평판형 개질기는 Fig.2과 같은 단계를 거치도록 하였다. 개

Table 1 Reactions and reaction coefficients

model	reaction	E(J/kgmol)	A	β
Case 1	reaction 1	2.40e8	9.490e16	0
	reaction 2	2.439e8	2.290e16	0
	reaction 3	6.413e7	4.390e4	0
Case 2	reaction 1	2.40e8	4.745e14	0
	reaction 2	2.439e8	1.145e14	0
	reaction 3	6.413e7	2.195e2	0
Case 3	reaction 1	2.40e8	6.8114e35	-7
	reaction 2	2.439e8	1.145e14	-4
	reaction 3	6.413e7	2.195e2	0

질기는 증기발생용 히터, 예열용 히터 그리고 개질반응용 히터부분으로 크게 3부분으로 볼 수 있다. 본 논문에서 해석대상은 개질반응이 일어나는 개질 히터(3번째 히터) 부분을 해석 하였다. 모델의 형상은 Fig.3과 같고 난류 모델은 Standard k- ϵ Model, 화학반응은 Volumetric Arrhenius Laminar Finite Rate Model을 적용하였다. 실제반응기 모델에 대한 CFD해석은 0차원 모델과 Case 모델과의 비교를 통해 찾은 반응 계수 값과 조건을 적용하여 해석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 0차원 모델과 CFD 모델의 비교

0차원 모델로부터 온도, 메탄/수증기의 유입 비율에 따른 메탄의 변환율은 Fig.4에 나타내었다. Fig.4에 나타난 경향은 메탄의 초기 유량비가 클수록 메탄의 변환율은 커지고 온도가 커짐에 따라 변환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 0차원 모델에서 사용된 반응계수를 CFD에 적용하여 반응을 해석한 결과는 0차원 모델의 결과와 비교해보면 Table 2와 같은 결과를 볼 수 있다. Fig. 5를 보면 0차원 모델과 Shin이 제시한 model 1⁽⁵⁾은 많은 차이를 보였다. Table 2에서 확인한 0차원 모델과 model 1의 오차를 줄이기 위해 pre-exponential factor, A와 온도계수 β 를 수정하였다. 계수의 수정 작업은 메탄 유입비 20%인 0차원 모델을 기준으로 1053K의 메탄 변환율 결과 값이 일치하도록 진행하였다. Model 2는 A값만을 수정한 것이고, Model 3는 A와 β 모두를 수정하여 최적의 결과를 내도록 한 것이다.

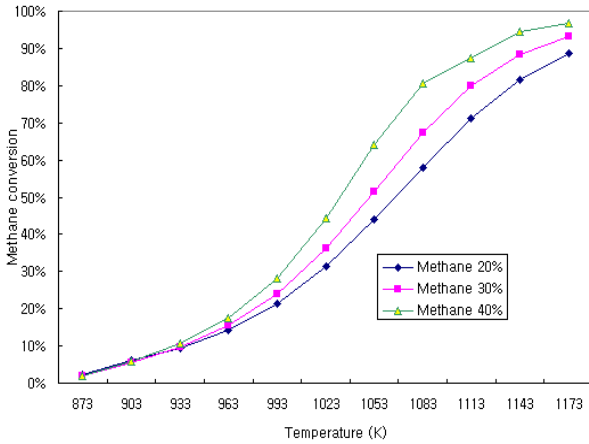


Fig. 4 Methane conversion ratio by 0-D model depending on the temperature and methane ratio

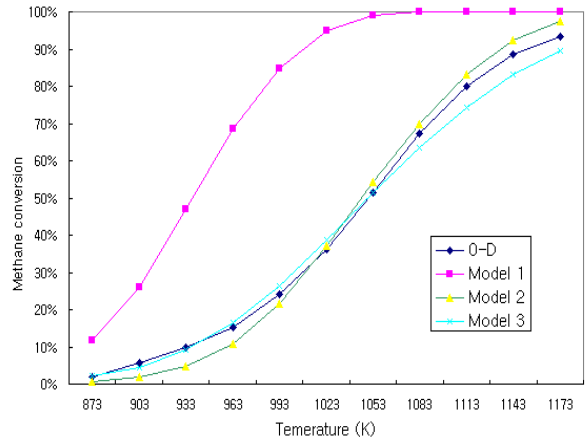


Fig. 6 Simulation results for methane 30%

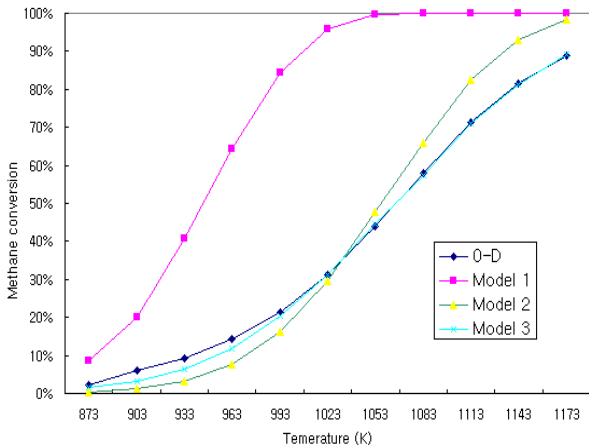


Fig. 5 Simulation results for methane 20%

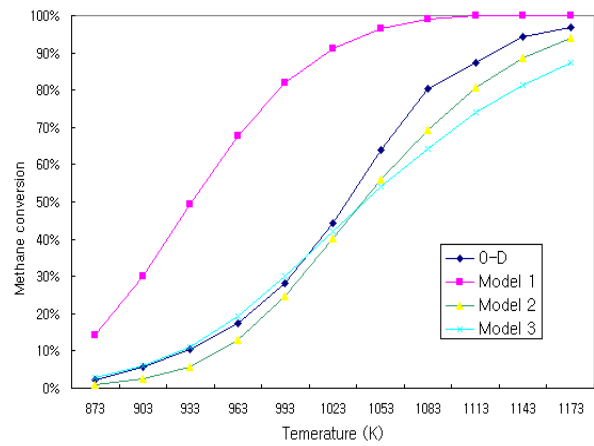


Fig. 7 Simulation results for methane 40%

Table 2 Results of 0-D and CFD models

methane conversion ratio(%)	model	methane ratio(%)	873K	1023K	1173K
	methane conversion ratio(%)	0-D	20	2.27	31.30
30			2.05	36.15	93.31
40			2.08	44.26	96.76
Model 1		20	8.50	95.78	100
		30	11.71	94.83	100
		40	14.25	90.99	100
Model 2		20	0.45	29.67	98.29
		30	0.67	36.99	97.33
		40	0.87	40.04	93.93
Model 3	20	1.45	31.27	89.30	
	30	2.17	38.85	89.55	
	40	2.78	42.04	87.44	

Fig. 5의 결과를 보면 Model 2는 다소 오차를 보이나 Model 3는 거의 일치함을 알 수 있다. 한편, Fig. 6와 Fig. 7은 메탄유입비율이 각각 30%와 40%인 경우를 보여주는데 메탄유입비율이 높아질수록 오차가 증가하는 것을 알 수 있다. 이 오차는 Arrhenius 반응에 관계하는 화학종의 농도 계수와 관련이 있으므로 추후에 보완해야 할 필요가 있다.

3.2 실제 개질기 모델에서의 결과

상용화를 목표로 개발되는 개질기는 3차원 유동형태를 보이며, 기존의 0차원 모델과는 다르게 온도분포, 유동장, 화학종 및 농도의 분포가 균일하지 않기 때문에 단순한 0차원 모델로 해석하는 것은 오차를 발생시킬 가능성이 높다. Fig. 8은 원통형 개질기 내부 유선을 보여준다. 중앙의 유입관을 통해 바닥으로 유입된 가스는 외통부를

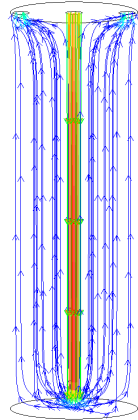


Fig. 8 Path line in reformer

4. 결론

본 연구에서는 연료 개질 반응의 0차원 모델과 CFD모델의 비교 및 그에 따른 계수의 검증을 하였다. 연구의 결과 0차원 모델의 계수를 CFD모델에 그대로 적용하는 것은 큰 오류를 갖는 것을 확인하였다. 한편 반응 계수를 추가로 수정하여 CFD모델에 적용한 경우 근접한 결과를 얻을 수 있었다. 이에 수정한 실제 개질기 CFD모델에 적용시켜본 결과 0차원 모델의 메탄 변환율 31.3%보다 낮은 30.5%(입구: 0.2, 출구:0.139)의 변환율을 나타내었다. 그 차이는 계수를 수정하지 않고 사용한 model 1의 95.78%보다는 정확해진 것을 알 수 있다. 추후 연구에서는 계수를 좀 더 명확히 수정을 하고 실제 실험값을 이용하여 CFD 해석에 맞는 반응 모델을 도출하고자 한다.

후 기

본 연구는 한국가스안전공사 "가정용 연료전지 시스템 성능 평가 연구"의 일부분으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1)H. D. Choi, M. K. Lee, S. Park, 2005, "Long-term and Short-term Scenarios Analysis for Hydrogen Techno-Economic Regime", Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society Vol. **16**, No **3**, pp **296-305**
- (2) J. Xu, G.F.Froment, 1989, "Methane steam reforming, methanation and water gas shift. I, Intrinsic kinetics", AIChE J. Vol.**35**, pp **97-103**.
- (3)Y. H. Yu, M.H. Sosna, 2001, "Modeling for Industrial Heat Exchanger Type Steam Reforming", Korean J. Chem. Eng. Vol.**18** No. **1**, pp **127-132**.
- (4)S. M. Hwang, O. J. Kwon, J. J. Kim, 2006, "Method of catalyst coating in micro-reactors for methanol steam reforming", Applied Catalysis A: General **316**, pp **83-89**
- (5)D. H. Shin, H. G. Seo, H. C. Lim, S. D. Lee, 2006, "Computational Fluid Dynamics Analysis of Plate Type Reformer for MCFC",Trans. of Korean

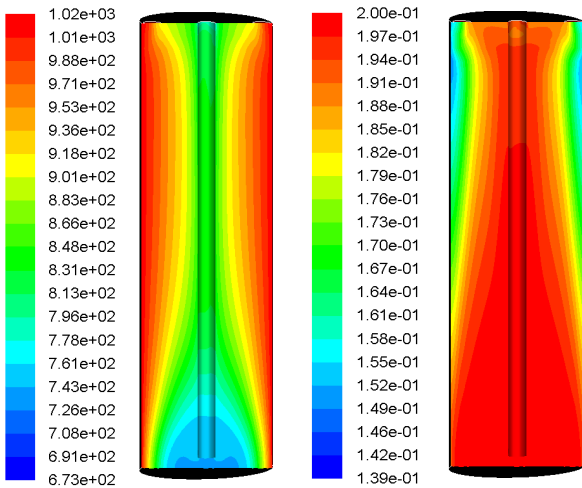


Fig. 9 Temperature (K)

Fig. 10 Mole fraction of CH₄ for reformer

비교적 균일한 형태로 상승하며, 출구의 위치에 따라 양쪽으로 갈라져서 배출되는 것을 알 수 있다.

Fig. 9의 온도 분포는 외벽면의 온도를 1023K으로 설정하였지만 내부는 반응 엔탈피 및 유입 가스의 낮은 온도(673K) 등에 의해 온도 분포가 넓은 범위에서 발생하는 것을 알 수 있다. 이러한 위치별 온도의 편차는 위치별 반응에 차이를 발생하게 되고, Fig. 10에 나타난 메탄의 농도 분포에서 그 결과를 확인할 수 있다. 이러한 이유로 3차원 모델의 메탄 변환율은 30.5%로 나타났는데, 이는 0차원 모델의 31.3%보다 낮은 값을 보여 준다.

Hydrogen and New Energy Society Vol. **17**, No **4**, pp **403-408**

(6)A. L. Y. Tonkovich, B. Yang, S. T. Perry, S. P. Fitzgerald, Y. Wang, 2007, "From seconds to milliseconds to microseconds through tailored micro channel reactor design of a steam methane reformer", Catalysis Today Vol. **120**, pp **21-29**