

시동 특성, 수소 생산 및 선택성 향상을 위한 자열개질기의 이론 및 수치해석적 연구

이신구[†] · 배중면^{*}

Theoretical and numerical study to investigate characteristics of light-off and steady state of methane autothermal reactor for efficient light-off, high hydrogen yield and selectivity

Shinku Lee, Joongmyeon Bae

Key Words : Light-off(시동), Autothermal reforming(자열개질), Hydrogen(수소), Selectivity(선택성), Heterogeneous reactor model(이상개질기모델)

Abstract

The present paper is devoted to investigate dynamic effect and steady-state performance of methane autothermal reformer theoretically and numerically. In order to simplify the complicated phenomena in the system, axisymmetric heterogeneous reactor model is developed. As autothermal reaction takes places on catalyst surface between bulk gas and catalyst, volume averaging method is incorporated using porous medium approach. To understand the start-up process which occurs in the reactor is highly important. Therefore, in this paper we get various governing equations to find out transient and steady solutions and time scale for start-up introducing dimensionless variables. Start-up is a significant issue in reforming reaction for automobile system and fueling of SOFC-based auxiliary power units. This paper deals with characteristics of heat and mass transfer and predicted light-off time in the reformer as oxygen to carbon ratio (O_2/C) and amount of feeding gas.

기호설명

a_{sf} interfacial heat and mass transfer area, m^2/m^3
 c_p specific heat, J/kg K
 h heat transfer coefficient, W/m^2K
 h mass transfer of gas species, m/s
 j Chilton-Colburn factor
 Re Reynolds number
 Sc Schmidt number
 T Temperature, K
 u gas velocity, m/s
 Y Species density, kg/m^3
 ϵ porosity
 ρ density, kg/m^3
 ψ Geometrical factor

하첨자

cat : catalyst
d : mass transfer
f : fluid
s : solid
t : temperature

1. 서론

친환경적이고 무공해 가스를 배출하는 연료전지가 급부상 하면서 최근에는 리포밍 프로세스를 이용하여 탄화수소계열 연료로부터 수소가 다량 함유된 가스를 얻으려는 연구가 가속화 되고 있다. 수소를 생산해 내는 방법에는

[†] 한국과학기술원(KAIST) 기계공학과 박사과정

E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3281 FAX : (042)869-8207

^{*} 한국과학기술원(KAIST) 기계공학과 부교수

여러가지가 제시되고 있으나, 현재의 인프라를 고려하면 연료개질이 최적의 방법으로 판단된다.

연료를 개질하는 프로세스에는 부분산화반응(partial oxidation reaction), 수증기 개질반응(steam reforming reaction)과 자열개질반응(autothermal reforming reaction)이 있다. 자열개질 반응은 부분산화반응과 수증기 개질반응의 혼합형태로 시스템의 소형화 및 에너지의 효율적인 면을 고려할 때, 자열개질 반응이 공학적으로 매력을 지니고 있다. 자열개질 반응이 약간의 발열반응이기는 하나 시동(light-off)을 걸기 위해서는 최소한의 에너지가 요구된다. 결국 얼마나 빠른 시간 내에 효율적인 방법으로 자열개질반응을 유도하는 것은 모바일용 연료전지시스템과 고체산화물연료전지(SOFC)에는 중대한 사안이다. (1)

자열개질반응기를 활성화시키기 위해서는 일반적으로 여러가지 방법들이 제시되고 있다. 그 중에 하나의 방법은 화학반응이 일어날 수 있도록 어느 온도까지 외부열원을 통해 반응기를 데운 다음, 연료와 산소를 공급하여 빠른 연소반응 및 부분산화반응을 이용하여, 개질기 내부 촉매층의 온도를 더 상승시킨다. 이렇게 활성화 된 촉매층에 자열개질반응 조건으로 연료의 혼합비를 맞춘 후, 공급하여 높은 수소 수득물을 피한다. 다른 하나의 방법은 전기코일을 개질기 전단부에 사용하여 시동을 유도하는 것이다. 이번 논문에서는 전자의 방법을 채택하여, 개질기 내부의 열 및 물질 전달의 특성을 살펴 보고자 한다.

2. 수학적 모델

2.1. 일반적 지배 방정식

본 연구에서는 다공성 매질 내부의 질량, 모멘텀 및 에너지 보존 방정식을 이용하였다. 각각의 방정식은 아래와 같다.

- 질량 보존 방정식

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_f u_i) = 0 \quad (1)$$

- 모멘텀 보존 방정식

$$\frac{\partial (\rho_f u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_f u_j u_i - \tau_{ij}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + S_i \quad (2)$$

- Bulk gas 에 대한 에너지 보존 방정식

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_f C_{p,f} T_f)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_f C_{p,f} u_j T_f + F_{t,f,j}) = h_i a_{sf} (T_s - T_f) \quad (3)$$

- 촉매층에 대한 에너지 보존 방정식

$$\frac{\partial ((1-\varepsilon) \rho_s C_{p,s} T_s)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (F_{t,s,j}) = h_i a_{sf} (T_f - T_s) + (1-\varepsilon) \rho_{cat} \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) \eta_j R_j \quad (4)$$

- Bulk gas 에 대한 화학종 보존 방정식

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_f Y_f)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j Y_f + F_{d,f,j}) = \rho_f h_d a_{d,sf} (Y_s - Y_f) \quad (5)$$

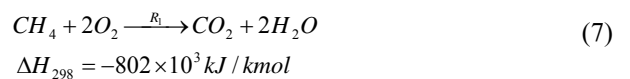
- 촉매층에 대한 화학종 보존 방정식

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_s Y_s)}{\partial t} = \rho_f h_d a_{d,sf} (Y_f - Y_s) + \rho_{cat} r_i M_i \quad (6)$$

2.2 화학 반응 메커니즘

촉매 표면에서 일어나는 촉매반응을 모델링하기 위해 Langmuir-Hinshelwood 반응이 적용되었다. 이 반응은 촉매표면에서 일어나는 반응이 율속단계라는 가정 하에 유도된 반응식으로서 완전연소반응(full combustion reaction), 수증기 개질반응(steam reforming reaction), 수성가스 전환반응(water-gas shift reaction), 및 직접 수증기개질반응(direct steam reforming reaction)에 대한 overall reaction이 제시되어 있다. 촉매에 사용되는 금속의 함유량 및 분포 정도, 촉매 형상에 따라 촉매의 특성은 달라질 수 있다. 본 연구에서는 무게대비 10%의 함유량을 지니고 있는 구 형태의 Ni-Al₂O₃ 촉매를 사용하였으며 촉매는 원형 형태의 반응기에 Fig.1 처럼 채워 두었다. 각각의 반응식은 아래와 같다.

(1) 완전연소 반응



(2) 수증기 개질 반응

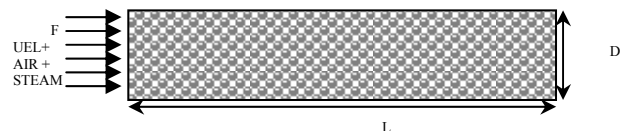
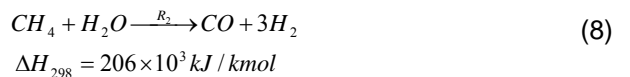


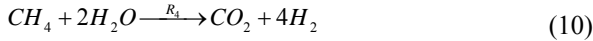
Fig. 1. Schematic of autothermal methane reactor

(3) 수성 가스 전환반응



$$\Delta H_{298} = -41 \times 10^3 \text{ kJ / kmol}$$

(4) 직접 수증기 개질 반응



$$\Delta H_{298} = 165 \times 10^3 \text{ kJ / kmol}$$

Langmuir-Hinshelwood 형태로 각 반응에 관련된 파라미터들은 이전 연구를 통해 얻을 수 있다. (3) 식(7)-(10)에 대한 kinetic 값들은 다른 선행 연구에 잘 나타나 있다. (4) 본 연구에서는 가스상태와 촉매상태사이에 발생하는 열 및 물질 전달에 대한 모델을 사용하는 two-medium approach를 채택하였고, 이에 사용되는 열전달계수 및 물질전달계수를 선행 연구를 통해 채택하였다. (5)

$$h_f = J_H \frac{C_{p,f}}{(\text{Pr})^{2/3}} \quad (11)$$

$$J_H = 0.91 \text{Re}^{-0.51} \psi \quad (\text{Re} < 50) \quad (12)$$

$$J_H = 0.61 \text{Re}^{-0.51} \psi \quad (\text{Re} > 50)$$

$$\text{Re} = \frac{G_o}{S_{geo} \mu_g \psi} \quad (13)$$

열전달에 사용된 방법과 마찬가지로 물질전달에 대한 모델로 상사성을 통해 모델링할 수 있다. $J_D = J_H$ 가 동일하다는 가정하에

$$h_{D,i} = J_D \frac{G_o}{\rho_g (Sc_i)^{2/3}} \quad (14)$$

로 나타낼 수 있다.

3. 결과 및 토론

GHSV 및 O₂/C의 영향

본 연구 서론에서 언급한 바와 같이, 개질기 시동을 하기 위한 다양한 프로토콜 중에 개질기 외벽을 통해 촉매층을 가열한 후에 메탄과 산소를 적절한 비율과 유량으로 개질기에 유입시켰을 때 개질기 출구에서 온도를 측정하여 약 320°C가 되면, 메탄과 산소 및 수증기를 자열개질 반응조건의 비로 유입시켜 수소의 수득율을 높이고자 하며, 이때 자열개질반응 조건으로 여러 가스들의 혼합물을 넣기 직전까지의 걸리는 시간에 관심을 두고 계산하였다. Fig.2 는 ATR 조건의 가스 유입을 위해 걸리는 시간을 측정하는 것이다. Fig.2 에서 볼 수 있듯이 유입되는 가스의 동일 체류시간에서 O₂/C의 비에 따라 측정시간의 영향이 다르게 나타나고 있다. 낮은 GHSV영역에서는 O₂/C의 비를 증가시켜감에 따라 Light-off에 대한 시간이 감소하는 경향을 보인다. 이는 적은 유량이 유입되는 상태에

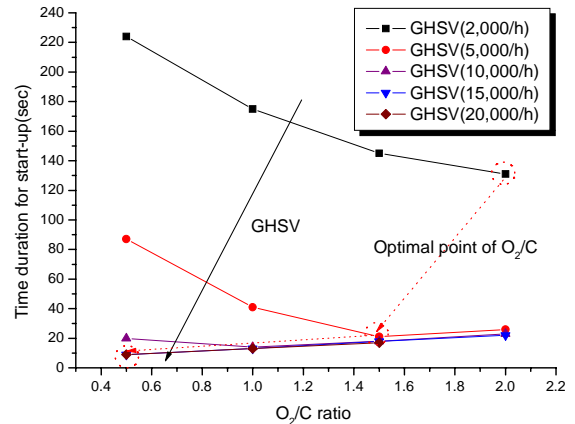


Fig.2 Time duration for start-up vs. O₂/C ratio

서 산소의 양이 상대적으로 증가함에 따라 완전 연소반응에 가까운 상태로 발열량이 점점 증가한다. 결국 이는 촉매를 활성화시키는데 중요한 역할을 한다. 한편, 상대적으로 높은 GHSV영역에서는 O₂/C의 비를 증가시키기에 따라 측정시간이 다소 증가하는 경향을 보이는데 이는 N₂ 희석효과로 설명할 수 있다. 하지만 GHSV가 20,000/h로 높은 GHSV 즉 유입되는가스의 촉매층 잔류시간이 줄어들어 따라 촉매층으로부터 충분한 열을 전달 받지 못하고 그대로 빠져나가는 현상이 발생하여, 높은 GHSV와 O₂/C의 비에서는 개질기 시동이 불가능하다.

Fig.3 은 시간에 따른 개질기 유동층의 평균온도로서 시간에 따른 개질기 내부 열의 거동을 보여 주고 있다. 초기에 300°C로 가열되어 있는 개질기 내부에 다소 낮은 유량의 메탄과 산소 혼합가스가 유입된다. 약 20 초 정도까지는 약간의 발열로 인해 온도 상승을 야기 시키며, 출구가스의 온도가

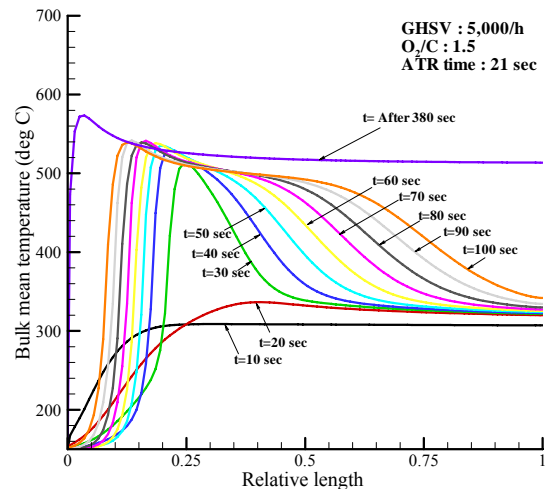


Fig.3 Temperature profile as variation of time

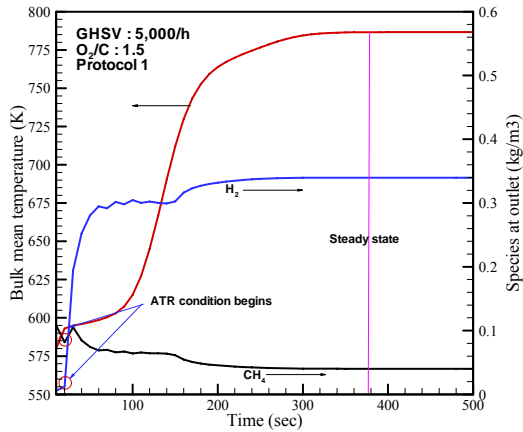


Fig.4 Temperature profile as variation of time at outlet

320°C 가 되었을 때 ATR 조건의 혼합가스가 유입된다. 혼합가스가 유입되면서 개질기 전단부에서 강력한 산화반응에 의해 온도가 상승하며 뒤따르는 대부분의 흡열반응을 통해 온도가 하강한다. 결국 시간이 더 흘러감에 따라, 개질기 내부 최대 온도의 위치는 전단부로 이동하며, 약 380 초 이후에는 온도 곡선의 변화가 없다. 이는 이 개질반응은 정상상태에서 운전이 되고 있음을 말해준다.

Fig.4 는 출구에서 시간에 온도 변화 및 개질된 메탄 및 수소의 밀도를 나타낸 것이다. 약 21 초가 되면, ATR 조건이 시작되며 약 380 초의 시간이 흐르면 정상상태에 도달하는 것을 확인할 수 있다.

3.1 정상해와 운전조건에 따른 수소 생산성
본 절에서는 개질기의 동적 특성이 아닌 정상상태에서의 운전 조건에 따른 수소 생산성에 대한 결과에 대해 논의한다. 촉매의 활성이 앞의 결과는 다른 상태이며, 촉매의 특성을 파악하기 위해 개질 반응기 벽면이 등온으로 700°C로 유지되고

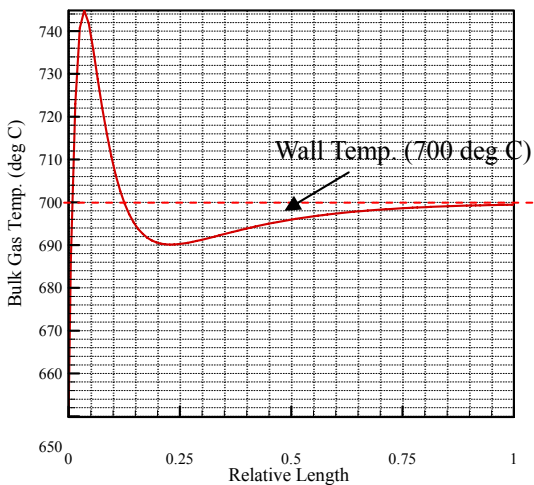


Fig.5 Temperature profile (Isothermal wall condition)

Operating conditions
GHSV(1/h) : 5,000, O ₂ /C : 0.7, H ₂ O/C : 1.0
Density of catalyst : 1,700 kg/m ³
Isothermal B.C. : 700 °C

Table 1. Operating conditions and physical parameter

있다. 개질기 운전 조건 및 파라미터들은 Table 1. 에 정리되어 있다. 온도 그래프를 보면 알 수 있듯이 개질기 전단부에서는 강한 산화반응 즉 완전 연소반응에 의해 온도가 급격히 상승하며 빠른 산화반응에 의해 산소가 모두 소모되어 더 이상의 산화반응은 일어나지 않으며 남은 연료는 개질기 입구로 유입된 수증기와 반응하여 수소를 생성한다. 그로 인해 강력한 흡열반응의 일종인 수증기 개질반응에 의해 상승했던 온도는 하강을 하게 된다. 이제 공급된 모든 연료가 소모되어 더 이상의 반응이 일어나지 않은 상태에서는 외부의 벽이 일정온도로 유지되고 있으므로 그 온도로 일정해진다. Fig. 6 는 개질기 내부 가스들의 밀도를 나타낸 것이다. 격렬한 산화반응에 의해 전단부에서 산소의 소모가 급격히 일어나며 그 이후에는 수증기의 개질반응으로 인해 수증기의 양의 감소함을 알 수 있다. 아울러 수소의 생성은 계속 증가한다. Fig.7 은 수치해석을 통해 얻은 결과와 열역학적 결과와 비교한 것이다. 비교적 이론과 수치해석의 결과가 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig.8 은 Table 1.과 동일한 조건에서 산소/메탄의 부피비를 변화에 따른 온도 변화 추이를 살펴본 것이다. 산소/메탄의 부피비가 증가할수록 개질기 내부의 온도는 점차 증가함을 보이는데, 이는 공급되는 연료를 완전 연소시킬 수 있는 산화제인 산소의 양이 상대적으로 증가함에 따라 강한 발열이 반응기 길이방향으로 더 길게 일어남에 따른 결과이다.

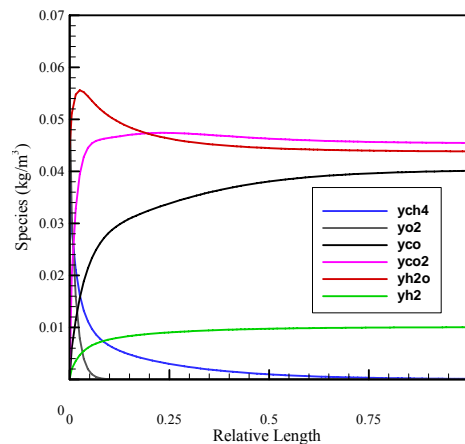


Fig.6 Species distribution along the axis of reactor

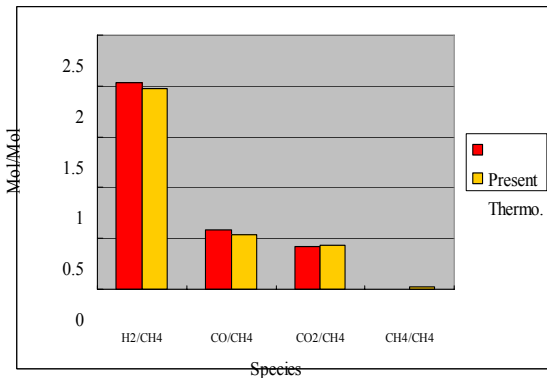


Fig.7 Comparison of reformate gases

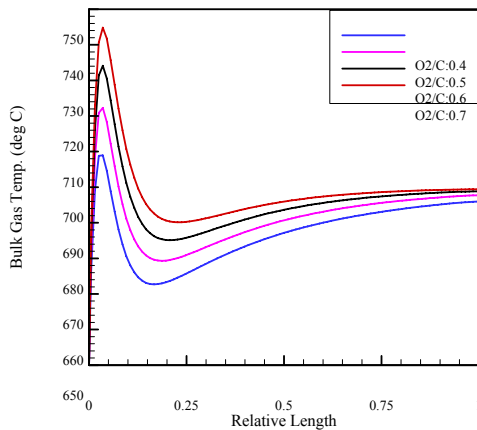


Fig.8 Temperature profile as variation of O₂/C

Fig. 9는 메탄과 산소의 분포를 나타낸 것으로, 산소/메탄의 비가 가장 작은 0.4 일 때 수소의 생산성 및 메탄의 전환율을 볼 때 가장 우수한 조건으로 사료된다. 개질 반응이 일어나기에 적절한 온도 이상에서는 산소/메탄의 비율이 작을수록 수소

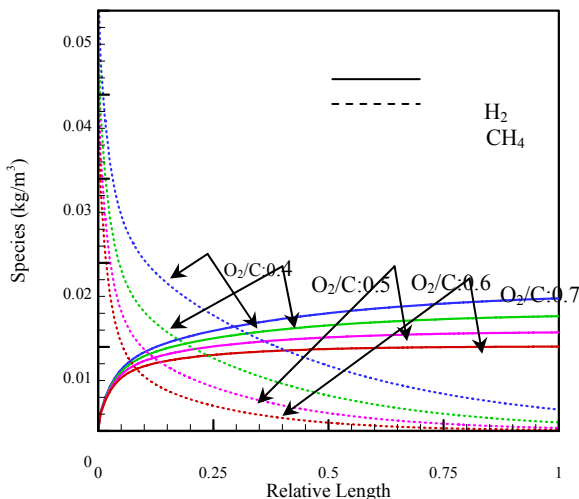


Fig.9 Selected species profile as variation of O₂/C

에 대한 선택성이 좋아지며, 오히려 원하는 수소의 공급율이 향상된다. 현재 조건이 등온조건이기 때문이며, 실제로 자립형 개질실험에서도 나타나는 바와 같이 산소/메탄의 비가 너무 낮으면 오히려 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 따라서 최적의 산소량을 조절하여 연료를 산화시켜 반응에 필요한 에너지를 공급하여 수소의 생산성 향상을 꾀하는 것이 타당한 선택이라 할 수 있다.

4. 결론

- (1) 본 연구는 유입가스의 유량 및 산소/메탄 부피비에 따른 시동특성을 살펴 본 것이다. 위에서 제시한 시동방법에서는 GHSV가 증가할수록 발열량 증대에 따른 시동에 필요한 시간이 감소함을 확인할 수 있으며, 동일한 GHSV에서는 GHSV의 영역에 따라 산소/메탄 부피비에 따른 시동에 필요 시간이 다른 경향을 보인다. 낮은 GHSV에서는 산소/메탄 부피비가 증가함에 따라 시동에 필요한 시간이 감소하는 경향을 보이나, 높은 GHSV 영역에서는 오히려 시간이 증가함을 보인다.
- (2) 개질기 정상상태에 대한 산소/메탄의 비에 대한 온도경향을 살펴 본 결과 반응이 일어나기 위한 최소의 열원이 공급된 상태에서는 산소/메탄의 비가 낮을수록 수소의 선택성 및 생산성의 향상을 가져올 수 있다.

후기

본 연구는 수소 스테이션을 위한 연료개질 시스템 공정 최적화 과제의 연구비로 수행된 것입니다.

참고문헌

- (1) S.Springmann, M.Bohet, A.Docter, A.Lamm, G.Eigenberger, Cold start simulations of a gasoline based fuel processor for mobile fuel cell applications, *J.Power Sources*,128,13-24 (2004)
- (2) I. Kang, Study on improving the performance of diesel autothermal reformer for solid oxide fuel cell, Ph.D. Thesis, 2007
- (3) J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, *AIChE J.* 35,88-96 (1989)
- (4) D.L. Hoang, S.H. Chan, Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications, *Appl. Catal. A*, 268, 207-216 (2004)

- (5) A.K. Avci, D.L. Trimm and Z. Ilse Onsan, Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane, *Chem.Eng.Sci.*,56,641-649 (2001)
- (6) R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport phenomena, New York, *John Wiley and Sons* (1960)
- (7) N, Wakao, S. Kaguei, Heat and mass transfer in packed beds, New York, *Gordon and Breach Science Publishers* (1982)