

## 수증기-메탄개질용 Ni 촉매의 유용도에 관한 수치적 연구

최 종균<sup>1)</sup>, 남 진현<sup>2)</sup>, 신 동훈<sup>3)</sup>, 정 태용<sup>4)</sup>, 김 영규<sup>5)</sup>

### A Numerical Study on the Effectiveness Factor of Ni Catalyst Pellets for Steam-Methane Reforming

Chong-Gun Choi, Jin Hyun Nam, Donghoon Shin, Tae-Yong Jung and Young-Gyu Kim

**Key words** : steam methane reforming(수증기메탄개질), catalyst effectiveness(촉매유효도), Ni catalyst(니켈 촉매), multi-component diffusion(다성분확산)

**Abstract** : Reformers which produce hydrogen from natural gas are essential for the operation of residential PEM fuel cells. For this purpose, steam-methane reforming reactions with Ni catalysts is primarily utilized. Commercial Ni catalysts are generally made to have porous pellet shapes in which Ni catalyst particles are uniformly dispersed over Alumina support structures. This study numerically investigates the reduction of catalyst effectiveness due to the mass transport resistances posed by porous structures of spherical catalyst pellets. The multi-component diffusion through porous media and the accurate kinetics of reforming reaction is fully considered in the numerical model. The preliminary results on the variation of the effectiveness factor according to different operation conditions are presented, which is planned to be used to develop correlations in future studies.

#### 1. 서 론

연료전지는 수소경제에 있어 중요한 에너지 변환장치로 각광 받고 있으며 차량용, 발전용, 가정용 등 다양한 분야에서 연구가 이루어지고 있다. 가정용 연료전지는 현재 잘 발달된 도시가스 즉, 천연가스 망을 이용하여 가스를 수송하고 그 가스를 개질하여 연료전지 운용에 필수적인 수소를 생산한다. 생산된 수소를 전력 생산에 이용하는 연료전지에 기반한 가정용 분산발전 및 열병합발전에 대한 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 천연가스로부터 촉매반응을 이용하여 수소를 생산하는 개질기는 가정용 연료전지 시스템에 있어 필수적인 기기로, 효율적인 개질기의 설계 및 해석이 필요한 실정이다.

메탄의 수증기개질에 사용되는 촉매에 대한 연구는 연료전지가 각광을 받기 이전부터 많이 진행되어 왔다. Xu와 Froment<sup>(1,2)</sup>는 상용 알루미나 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 담지체 기반의 Ni 촉매의 고유 반응속도에 대한 연구 및 확산저항에 의한 촉매 유용도에 대한 연구를 수행하였다. 이 연구는 이후 연료전지의 개질기 해석 등 상용 촉매를 이용한 수소 생산의 기본 참고문헌으로 이용되어 왔다.

Ni 촉매의 다공성 담지체는 기체확산에 대하

여 물질전달 저항으로 작용하여 개질반응에 있어 촉매의 활용도가 감소시킨다.<sup>(2,3)</sup> 즉, 반응속도와 확산속도의 상대적인 크기의 비에 따라 촉매 유용도(effectiveness factor)가 변화한다. 일반적으로 개질반응 해석에서 0.05 근처의 일정한 촉매 유용도가 가정되어 사용되고 있다.<sup>(4)</sup> 그러나 이 촉매 유용도는 대용량의 수소 생산설비와 같은 산업적 시스템에서의 운전조건에 대하여 유도된 것으로, 이보다 훨씬 낮은 온도와 압력의 조건에서 작동되는 가정용 연료전지 시스템에는 적합하지 않다.

현재 가정용 연료전지 시스템은 시스템의 소형화, 단순화를 위한 연구가 진행되는 상용화 단계에 근접하고 있다. 따라서 안전하고 정확한 가정용 연료전지 시스템의 설계를 위하여 개질기에 대한 보다 정확한 해석이 요구되고 있다. 이를 위해 본 연구에서는 상용 Ni 촉매 내부에서의 수증

- 
- 1) 국민대학교 대학원 기계공학과 (제1저자)  
E-mail : imccg82@hanmail.net  
국민대학교 기계자동차공학부
  - 2) E-mail : akko2@kookmin.ac.kr (책임저자)
  - 3) E-mail : d.shin@kookmin.ac.kr
  - 4) E-mail : tychung@kookmin.ac.kr  
Tel : (02)910-4674 Fax : (02)910-4839
  - 5) 한국가스안전공사

기 메탄 반응의 반응속도 및 다공성 매질을 통한 다성분 확산을 정확하게 고려하는 모델을 개발하고, 이를 이용하여 가정용 연료전지의 작동 범위에서의 촉매 유용도를 연구하였다.

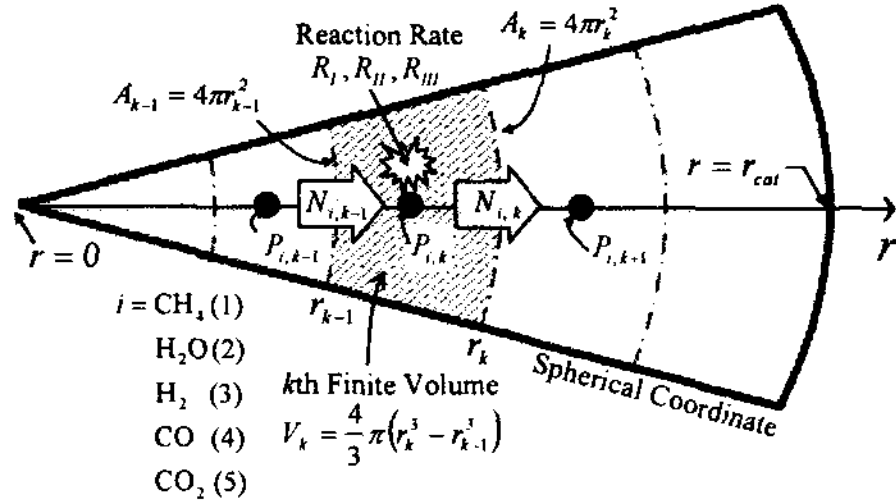


Fig. 1 Physical model in spherical coordinate

## 2. 해석 모델

상용 Ni 촉매의 유용도를 연구하기 위하여 다음의 Fig. 1과 같이 완전한 구형의 형상을 모델로 선정하였다. Fig. 1에서 모델은 구형 촉매를 중심점에서 반경(catalyst radius,  $r_{cat}$ )까지 50개의 유한체적으로 분할하여 계산 셀을 생성하였고 각 셀 번호는  $k$ 로 지칭하였다. 또한, 각 반응물과 생성물은  $i$  ( $i=1, 2, 3, 4, 5$  또는  $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ )로 성분을 구분하였다.  $A_k$ 는  $k$  셀의 반경방향 바깥쪽 면적(area,  $\text{m}^2$ )을 나타내고  $V_k$ 는  $k$  셀에서의 체적(volume,  $\text{m}^3$ )을 나타낸다.  $N_{i,k}$ 는  $k$  셀에서의  $i$  성분의 몰플럭스(molar flux,  $\text{mol}/\text{m}^2\text{-s}$ )를 나타낸다. 주 계산 변수인  $P_{i,k}$ 는  $k$  셀에서의  $i$  성분의 분압(partial pressure, kPa)을 나타낸다.

### 2.1 지배 방정식

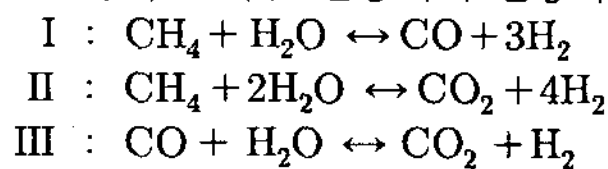
각 유한체적 계산 셀에서의 각 성분의 질량 보존으로부터 유도된 지배방정식은 다음의 식 (1)과 같이 정의된다.

$$N_{i,k}A_k - N_{i,k-1}A_{k-1} = S_{i,k}V_k \quad (1)$$

여기서  $S_{i,k}$ 는  $k$  셀에서의  $i$  성분의 생성량(molar source,  $\text{mol}/\text{m}^3\text{-s}$ )으로 다음과 같다.

$$\begin{aligned} S_1 &= -R_{I,k} - R_{II,k} \\ S_2 &= -R_{I,k} - 2R_{II,k} - R_{III,k} \\ S_3 &= +3R_{I,k} + 4R_{II,k} + R_{III,k} \\ S_4 &= +R_{I,k} - R_{III,k} \\ S_5 &= +R_{II,k} + R_{III,k} \end{aligned} \quad (2)$$

또한  $R_{I,k}, R_{II,k}, R_{III,k}$ 는 수증기 메탄 개질반응을 구성하는 다음 반응식의 반응속도를 나타낸다.



### 2.2 다성분 확산

다공성 Ni 촉매에서의 각 성분의 확산 플럭스  $N_{i,k}$ 는 다음과 같이 다성분확산과 누선포확산까지를 고려한 맥스웰-스토펜 방정식(Maxwell-Stefan Equation)을 이용하여 계산되었다.<sup>(5)</sup>

$$\frac{1}{R_g T} \nabla P_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{D_{ij}^e} - \frac{N_i}{D_{iK}^e} \quad (3)$$

여기서  $D_{ij}^e$ 은 다공성 매질 내에서의 유효 이성분 확산계수이며,  $D_{iK}^e$ 는 유효 누선포 확산계수이다. 입자상(particulate) 매질의 경우,  $D_{ij}^e$ 와  $D_{iK}^e$ 는 각각  $\varepsilon^{1.5} D_{ij}$ 와  $\varepsilon^{1.5} D_{iK}$ 로 모델링되면 적절한 것으로 알려져 있다.

이성분 확산계수는 다음과 같이 얻어진다.<sup>(6)</sup>

$$D_{ij} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{PM_{ij} [V_i^{1/3} + V_j^{1/3}]^2} \quad (4)$$

여기서,  $D_{ij}$ 의 단위는  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $P$ 는 bar,  $T$ 는 K 이고,  $M_{ij} = 2[1/M_i + 1/M_j]^{-1}$ 는 평균 분자량을 의미한다. 수증기 메탄 개질반응에 참여하는 다섯 성분에 대한 물성은 다음 Table 1에 제시되어 있다. 다공성 매질에서의 누선포 확산계수는 다음과 같이 평균 공극크기  $d_{pore}$ 의 함수로 주어진다.

$$\begin{aligned} d_{pore} &= \frac{2}{3} \left( \frac{\varepsilon_{cat}}{1 - \varepsilon_{cat}} \right) d_{p,cat} \\ D_{iK} &= \frac{1}{3} d_{pore} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_i}} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서  $\varepsilon_{cat}$ 는 촉매의 다공도,  $d_{p,cat}$ 는 알루미늄 담지체의 기본 입자크기(약  $1 \mu\text{m}$ 로 가정)를 나타낸다.

Table 1 Gas property data

Species	Molar mass (kg/kmol)	Diffusion volume (Fuller et al.)
$\text{CH}_4$	16.043	25.14
$\text{H}_2\text{O}$	18.015	13.1
$\text{H}_2$	2.016	6.12
$\text{CO}$	28.01	18
$\text{CO}_2$	44.01	26.7

### 2.3 반응속도

수증기 메탄 개질반응을 구성하는 다음 반응식의 고유 반응속도  $r_I, r_{II}, r_{III}$  ( $\text{kmol}/\text{kg}_{cat}\text{-h}$ )는 다음의 식 (6a)-(6c)과 같이 정의된다.<sup>(1)</sup>

$$r_I = \frac{k_1}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} \left( P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1} \right) / \text{DEN}^2 \quad (6a)$$

$$r_{II} = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_1 K_2} \right) / DEN^2 \quad (6b)$$

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

여기서 반응 속도상수  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ 는 다음과 같이 계산되며,

$$\begin{aligned} k_1 &= 9.490 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{28879.0}{T}\right) \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{0.5}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}} \right] \\ k_2 &= 2.290 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{29336.0}{T}\right) \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{0.5}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}} \right] \\ k_3 &= 4.390 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8074.3}{T}\right) \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{-1}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

또한, 평형상수  $K_1$ 과  $K_2$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} K_1 &= 10266.76 \times \exp\left(-\frac{26830.0}{T} + 30.11\right) [\text{kPa}^2] \\ K_2 &= \exp\left(\frac{4400.0}{T} - 4.063\right) \end{aligned} \quad (8)$$

위의 식 (6a)~(6c)에서 사용된 DEN은 다음과 같이 정의되며,

$$\begin{aligned} DEN &= 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} \\ &\quad + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \end{aligned} \quad (9)$$

필요한 흡착계수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} K_{CH_4} &= 6.65 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{4604.28}{T}\right) [\text{kPa}^{-1}] \\ K_{H_2} &= 6.12 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{9971.13}{T}\right) [\text{kPa}^{-1}] \\ K_{CO} &= 8.23 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{8497.71}{T}\right) [\text{kPa}^{-1}] \\ K_{H_2O} &= 1.77 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1066.35}{T}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

위의 식 (6a)~(6c)에서 계산된 반응속도  $r_I$ ,  $r_{II}$ ,  $r_{III}$  ( $\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )는 식 (2)의  $R_I$ ,  $R_{II}$ ,  $R_{III}$  ( $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ )로 변환하기 위해서 Ni 촉매의 밀도  $\rho_{\text{cat}}$ 를 곱하고 1000/3600으로 나누어 사용된다.

### 3. 해석 결과

#### 3.1 메탄 전환율에 따른 표준 성분 결정

메탄 개질반응의 촉매의 유용도의 보다 간편한 결과 제시를 위하여 메탄전환율  $\beta_{CH_4}$ 를 정의하였다. 각 성분의 몰비는 Fig. 2에서 보는 것과 같이  $\beta_{CH_4}$ 의 함수로 정의될 수 있다. Fig. 2에서 메탄과 수증기의 초기 유입비(steam carbon ratio, SC)를 3으로 온도는 700°C로 설정하여 1차원 개

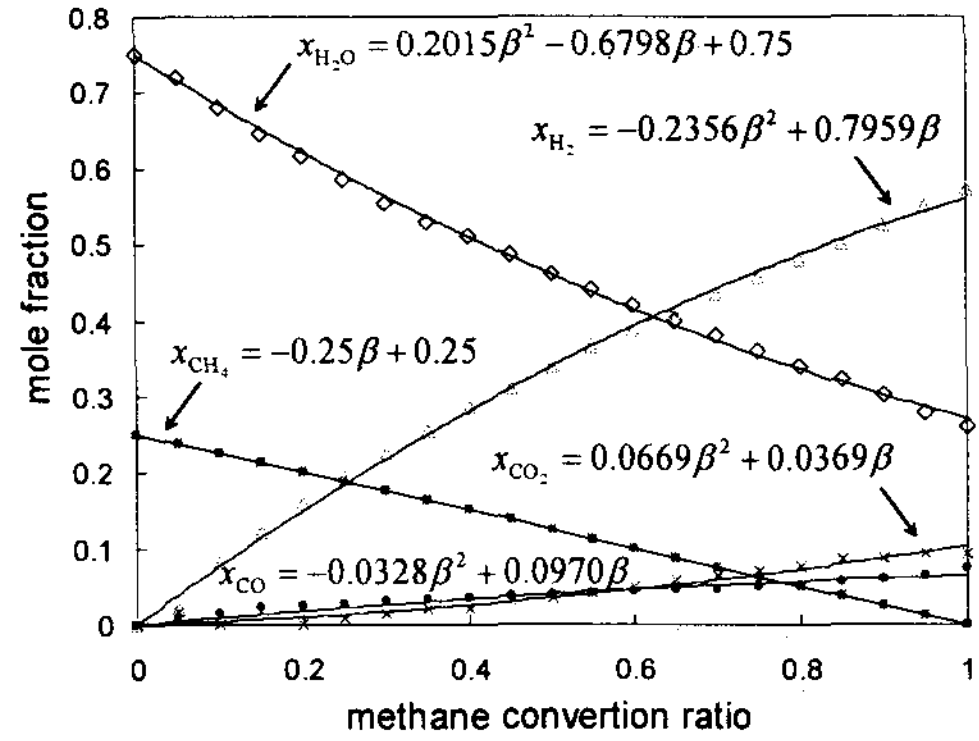


Fig. 2 Standard gas composition during SMR with SC=3 and T=700°C with methane conversion ratio

질반응 해석을 수행하여 표준 성분 결정을 하였다. 이 표준 성분은 SC가 일정한 경우 온도에 따라 크게 변화하지 않는 것으로 해석되었다. 따라서 SC=3으로 고정한 이후 촉매 유용도 연구에서는 이 혼합기 성분을 기초로 해석을 수행 한다.

#### 3.2 촉매 유용도

표준 성분 결정을 바탕으로 변수(온도, 압력, 촉매의 크기)에 따른 촉매 유용도의 변화를 살펴 보았다. 이때 표준 값으로 온도 800°C, 압력 100kPa, 촉매의 크기( $r_{\text{cat}}$ ) 0.0025m하여 각각의 변수의 값에 따른 촉매 유용도의 변화를 살펴보았다. 또한 이때의 메탄 전환율의 값( $\beta$ ) 0.1인 반응 초기를 중심으로 살펴보는 것으로 하였으며 I-III의 반응 중 III의 반응에 대한 촉매 유용도( $\eta_{III}$ )는 대부분의 해석에서 충분히 빠른 것으로 나타났다. 따라서 해석결과는 I과 II에 대해서만 보였다.

##### 3.2.1 온도에 따른 유용도의 변화

온도에 따른 해석 결과는 Fig. 3과 같이 나타났다. Fig. 3을 보면 각 반응의 촉매 유용도는 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 또 반응 I에 대한 유용도가 반응 II에 대한 유용도 보다 대체로 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 온도가 올라가면 식(4)에서 확산계수는 커지나 동시에 식(7)에서 반응 속도 상수가 커져 결과적으로 촉매의 유용도가 감소하는 것으로 나타난다.

##### 3.2.2 작동 압력에 따른 유용도의 변화

작동 압력에 따른 해석결과는 Fig. 4와 같이 나타났다. Fig. 4를 보면 각 반응의 촉매 유용도는 압력이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 또 반응 I에 대한 유용도가 반응 II에 대한 유용도 보다 대체로 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 압력이 올라가면 식(8)에서  $K_1$ 과  $K_2$ 가 커져 반응 속도가 작아지게 되며 결과적으로 촉매의 유용도가 증가하는 것으로 나타난다.

##### 3.2.3 촉매의 크기에 따른 유용도의 변화

촉매의 크기 즉, 반지름에 따른 해석결과는

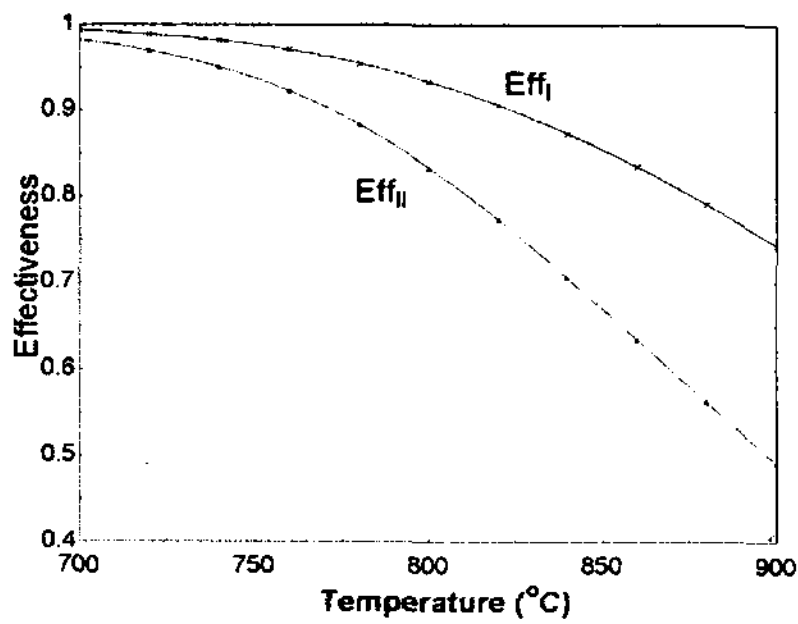


Fig. 3 Variation of catalyst effectiveness according to operation temperature

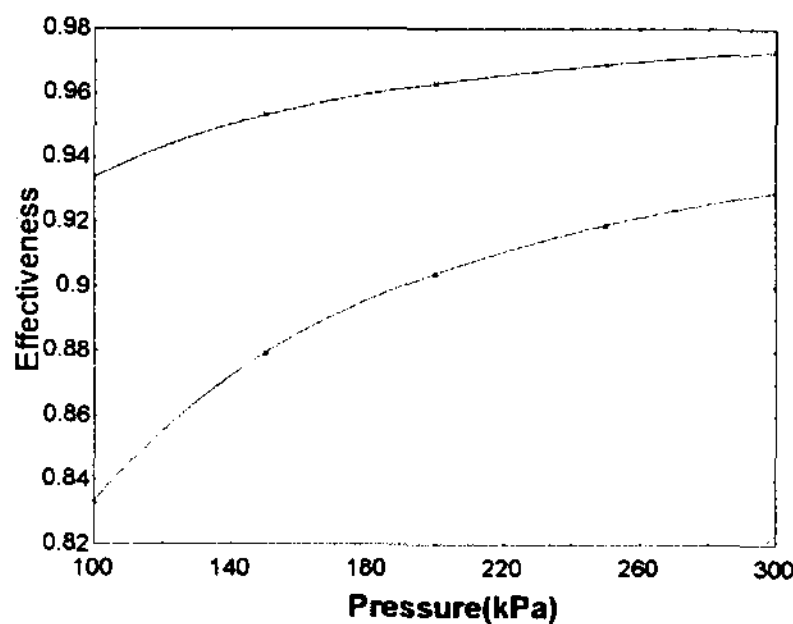


Fig. 4 Variation of catalyst effectiveness according to operation pressure

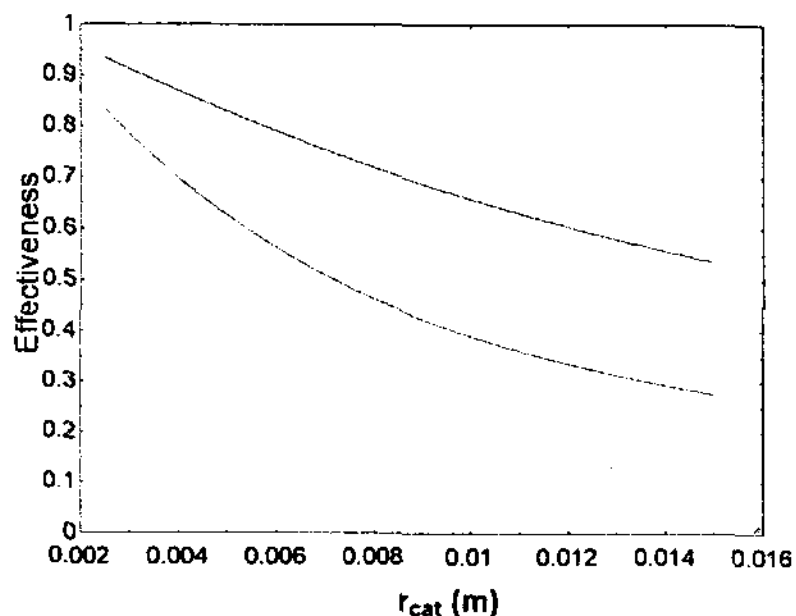


Fig. 5 Variation of catalyst effectiveness according to catalyst radius

Fig. 5와 같이 나타났다. Fig. 5를 보면 각 반응의 촉매 유용도는 촉매의 크기가 커짐에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 또 반응 I에 대한 유용도가 반응 II에 대한 유용도보다 대체로 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 촉매의 크기가 커지면 확산 거리의 증가로 확산에 필요한 시간이 길어져 전체적으로 촉매의 유용도가 떨어지는 것으로 나타난다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 가정용 연료전지의 해석을 위해 필요한 촉매의 유용도에 대한 수치해석을 해

보았다. 수치해석의 결과 촉매의 유용도는 압력에 비례하고 온도와 촉매의 크기에는 반비례하는 것으로 나타났다. 또 개질기 해석의 주요 반응 중 반응 III은 충분히 빠른 것으로 고려되어 촉매 유용도 해석은 주로 I와 II에 대하여 수행하였다. 반응 I이 반응 II보다 대체로 빠른 것을 볼 수 있었다. 연구의 결과로 개질반응에서의 촉매의 유용도의 경향을 파악할 수 있었으며 추후 연구에서는 조건에 따른 촉매 유용도를 결정할 수 있는 상관식을 제시하고자 한다.

#### 후기

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

#### References

- [1] J. Xu and G.F. Froment, 1989, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics" *AIChE Journal*, Vol. 35(1), pp. 88-96.
- [2] J. Xu and G.F. Froment, 1989, "Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation" *AIChE Journal*, Vol. 35(1), pp. 97-103.
- [3] S.S.E.H. Elnashaie and M.E.E. Abashar, 1993, "Steam reforming and methanation effectiveness factors using the dusty gas model under industrial conditions", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 32(3), pp. 177-189.
- [4] A.M. De Groote and G.F. Froment, 1996, "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 138(2), pp. 245-269.
- [5] H.T. Bach, B.A. Meyer and D.G. Tuggle, 2003, "Role of molecular diffusion in the theory of gas flow through crimped-capillary leaks", *Journal of Vacuum Science and Technology, A*, Vol. 21(3), pp. 806-813.
- [6] B. Todd and J.B. Young, 2002, "Thermo-dynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling", *Journal of Power Sources*, Vol. 110(12), pp. 186-200.