

연료전지 적용을 위한 동축원통형 수증기 개질기의 연구

박 준근¹⁾, 이 신구²⁾, 배 종면³⁾, 김 명준⁴⁾

Investigation of the coaxial cylindrical steam reformer for fuel cell applications

Joonguen Park, Shinku Lee, Joongmyeon Bae, Myoungjun Kime

Key words : coaxial cylindrical reactor(동축원통형 반응기), steam reformer(수증기 개질기), Nusselt number, fuel cell(연료전지)

Abstract : Performance of a steam reformer can be improved by using a coaxial cylindrical reactor, because the design can enhance the heat transfer for the steam reforming reaction, which is the one of main rate-determining steps of overall reactions. The objective of this study is to investigate the coaxial cylindrical reactor numerically. Pseudo-homogeneous model and one medium approach are incorporated for the chemical reactions, and models are validated with experimental results. The catalyst of the coaxial cylindrical reactor is 67% for one of the cylindrical reactor, but fuel conversion of the coaxial cylindrical reactor is increased by 10%. Heat flux profiles are investigated by modified Nusselt number and heat flux which is transported from the product gas to the catalyst bed affecting performance of the steam reformer.

Nomenclature

$F_{h,j}$: diffusional energy flux in direction j
 $F_{m,j}$: diffusional flux component
 K_{ej} : equilibrium constant of reaction j
 K_i : absorption constant of species i
 K_{oi} : constant
 r_i : conversion rate of species i[kmol/kg.s]
 S_E : energy source
 S_i : momentum source
 S_s : rate of mass production or consumption
 τ_{ij} : stress tensor components

subscrip

GHSV : gas hourly space velocity
 Num : modified Nusselt number
 $Gz_D^{-1/2}$: Graetz number

1. 서론

탄화수소 개질방법 중 수증기 개질법은 수소 취득율이 가장 높기 때문에 활발히 연구되고 있다.

수증기 개질반응은 흡열반응이기 때문에 외부의 열원을 필요로하며 이로인해 열전달이 성능에 중요한 영향을 미치고 있다. 그러므로 수증기 개질기의 열전달을 향상시키기 위한 형상으로서 동축원통형 반응기를 사용할 수 있다⁽¹⁾. 수증기 개질기 내부의 열전달 경향을 나타내기 위하여 수정된 Nusselt number를 사용하였다. 수정된 Nusselt number는 열전달의 원인으로 온도차이와 흡열반응을 함께 고려한 무차원변수이며 수증기 개질기 내부의 열전달을 비교하기 위해서 사용할 수 있다⁽²⁾. 개질성능을 최대화 할 수 있는 작동조건을 찾기 위하여, 다양한 작동조건하에서 수정된 Nusselt number와 생성가스에서 촉매층으로 전달되는 열유속을 비교하였다.

-
- 1) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
E-mail : joonguen@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
 - 2) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
 - 3) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
 - 4) SK주식회사 CRD연구소
E-mail : zephyr1@skcorp.com
Tel : (042)866-7522 Fax : (02)2121-7001

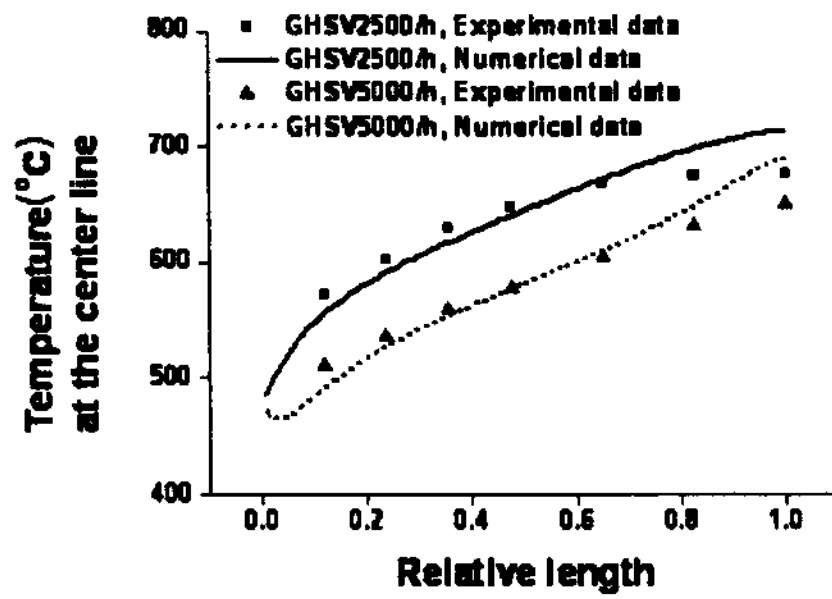


Fig. 1 반응기 중심의 온도분포

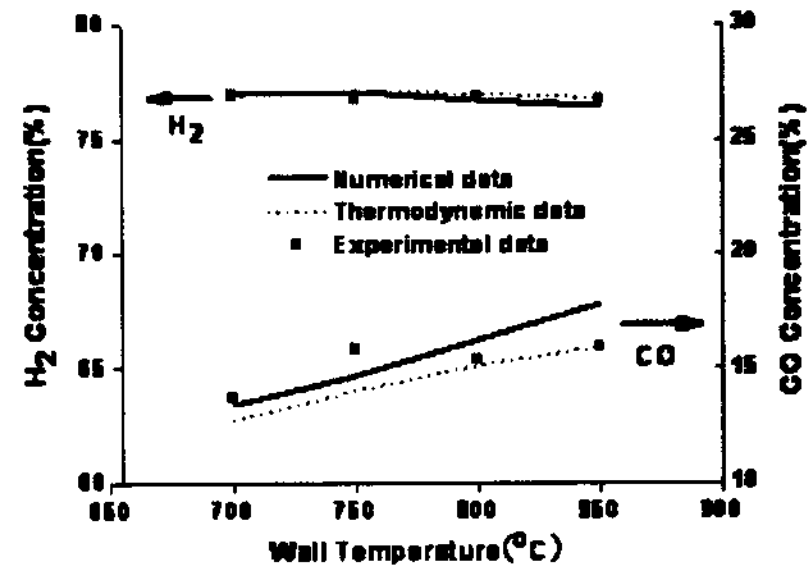


Fig. 2 반응기 출구의 기체조성

2. 수학적 정식화

수증기 개질기는 반응기 내에 촉매가 채워진 형태이므로 다공성 매질에서의 열 및 물질전달을 해석할 필요가 있다. 정상상태일 때 촉매와 유체의 온도 차이는 해석 결과에 영향을 줄만큼 크지 않으므로, 촉매와 유체가 열적 평형상태에 있다고 가정하는 단상매질접근법(One medium approach)을 적용하였다.⁽³⁾

2.1 지배방정식

지배방정식은 Eq.(1-4)와 같다. 단상매질접근법에서 화학반응으로 인한 온도변화와 농도변화를 계산하기 위하여 에너지방정식과 화학종방정식에 생성항이 계산되었다.

Continuity equation

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0 \quad (1)$$

Momentum balance equation

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

Energy balance equation

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho h u_j + F_{h,j}) = u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + S_E \quad (3)$$

Species balance equation

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_m) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j Y_m + F_{m,j}) = S_S \quad (4)$$

2.2 화학반응식

수증기 개질기 내에서는 다양한 화학반응이 존재하지만 가장 결정적인 영향을 미치는 화학반응은 수증기개질반응(SR), 수성가스전환반응(WGS), 직접수증기개질반응(DSR) 이라고 가정하였다⁽⁴⁾. 화학반응의 정도는 반응률로 나타나며 화학반응에 따른 반응률은 Eq.(5-8)과 같다.

$$[SR] \quad r_1 = \frac{k_1 (p_{CH_4} p_{H_2O} - p_{H_2}^3 p_{CO} / K_{e1})}{p_{H_2}^{2.5} Q_r^2} \quad (5)$$

$$[WGS] \quad r_2 = \frac{k_2 (p_{CO} p_{H_2O} - p_{H_2} p_{CO_2} / K_{e2})}{p_{H_2} Q_r^2} \quad (6)$$

$$[DSR] \quad r_3 = \frac{k_3 (p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 p_{CO_2} / K_{e3})}{p_{H_2}^{3.5} Q_r^2} \quad (7)$$

$$Q_r = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (8)$$

3. 타당성 검증

해석결과의 타당성 검증을 위하여 실험결과와 해석결과를 비교하였다. 기본적인 반응기의 작동 조건은 Table 1과 같다. Fig. 1은 GHSV를 변화시켰을 때 반응기 중심의 온도분포이다. 입구에서 약간의 차이를 보이지만 전체적으로 유사한 분포를 보여준다. Fig. 2는 벽온도를 변화시켰을 때 반응기 출구의 기체 조성이다. 같은 반응조건에서 실험결과, 해석결과 그리고 열역학적 평형상태의 결과를 비교하였다. 가장 중요한 수소의 농도는 모두 유사한 값을 가지지만 온도가 올라갈수록 일산화탄소의 농도에서 약간의 차이를 보인다. 이것은 외벽의 두께로 인한 온도차이 때문이다. 외벽이 적용되지 않은 해석의 경우 실험조건에 비해 높은 온도로 벽온도가 설정되기 때문에 WGS 반응이 상대적으로 작게 일어나는 반면 DSR 반응은 상대적으로 활발히 일어난다. 그러므로 수소의 농도는 큰 차이를 보이지 않지만 일산화탄소의 농도는 차이가 나타난다.

Table 1 실험조건

벽온도	입구온도	SCR	GHSV
800°C	480°C	3	5000/h

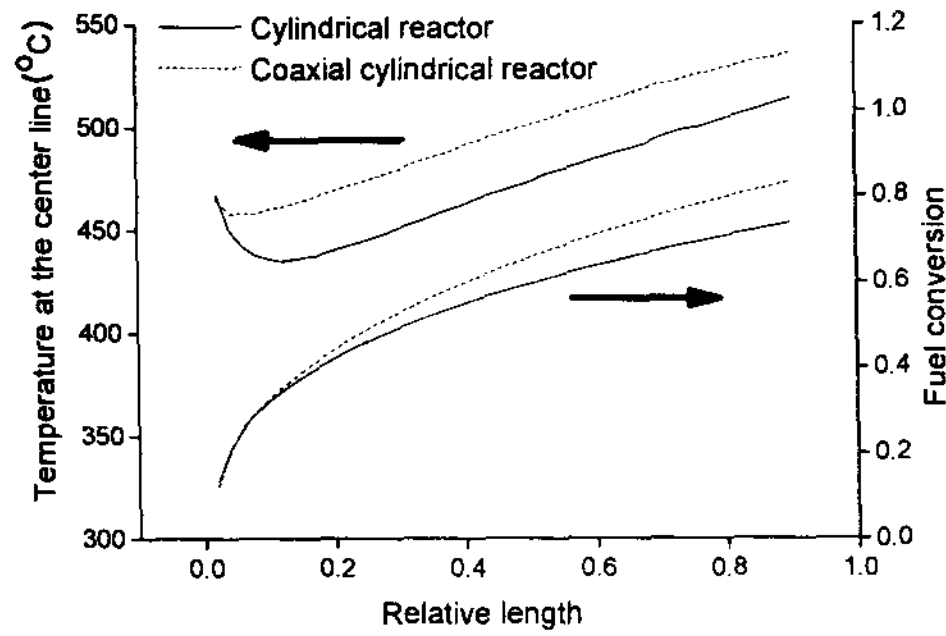


Fig. 3 반응기 형상에 따른 온도 및 연료전환율

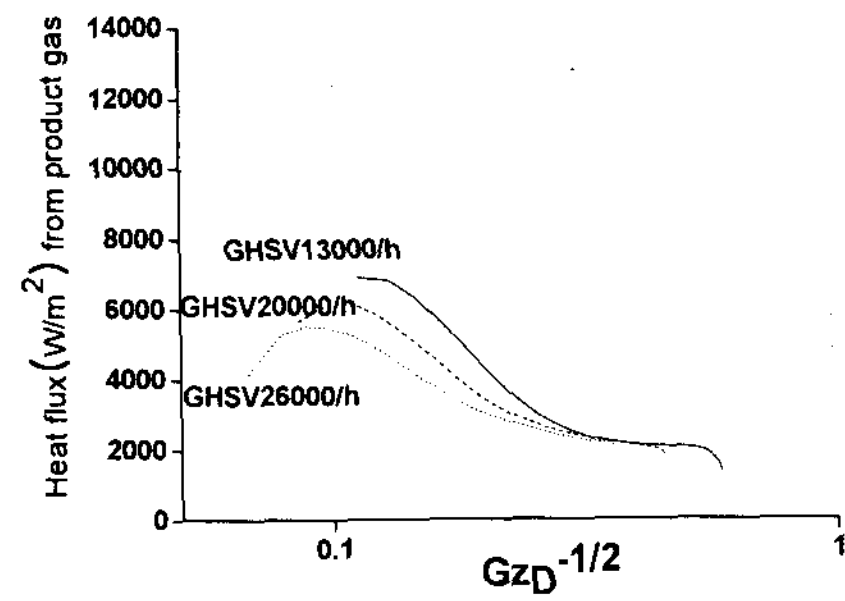


Fig. 5 벽온도 변화시 생성가스에서 촉매층으로 전달되는 열유속

4. 결과

4.1 반응기 형상에 따른 성능비교

동축원통형 반응기는 반응기의 바깥쪽에만 촉매가 채워지기 때문에 원통형 반응기에 비해 촉매량이 약 33% 적다. 유입되는 반응가스의 양을 일정하게 유지하기 위하여 원통형 반응기의 GHSV는 2500/h, 동축원통형 반응기의 GHSV는 3300/h로 유지하였다. 촉매끝단에서는 대부분의 연료가 소모되었기 때문에 흡열반응이 거의 일어나지 않는다. 그러나 개질기 벽으로부터 열은 계속 전달되기 때문에 생성가스의 온도가 높아진다. 원통형 반응기의 경우 생성가스가 출구를 빠져나가지만 동축원통형 반응기는 촉매층으로 열전달이 일어나므로 생성가스의 열을 반응기 내에서 회수할 수 있다. 그러므로 동축원통형 반응기의 온도가 원통형 반응기에 비해 높아진다 (Fig. 3). 전달되는 열량이 많으므로 수증기 개질반응도 활발히 일어나기 때문에 연료전환율도 동축원통형 반응기가 10% 더 높다 (Fig. 3). 동축원통형 반응기의 촉매량이 원통형 반응기의 촉매량보다 33% 더 적다는 것을 고려할 때 동축원통형 반응기의 성능이 훨씬 우수하다고 할 수 있다. 하지만 동축원통형 반응기에서 차압이 크게 걸리는 문제가 남아 있다. 차압이 크게 걸리면 블로워의 부하가 커지기 때문에 시스템 전체의 효율이 떨어지는 문제가 발생한다.

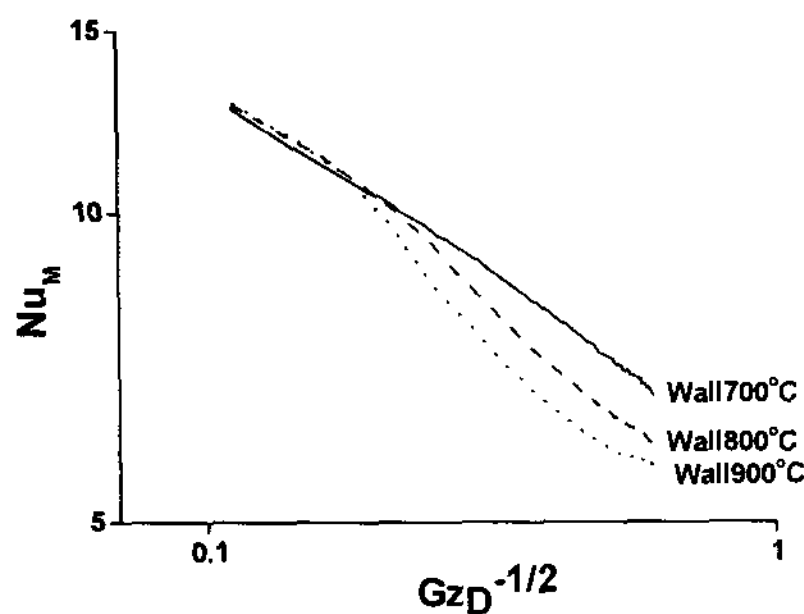


Fig. 4 벽온도 변화에 따른 Nu_M

4.2 열유속 분석

Fig. 4는 벽온도를 변화시켰을 경우 동축원통형 반응기의 Nu_M 와 생성가스로부터 전달되는 열유속을 보여준다. 벽온도가 높을수록 입구에서부터 흡열반응이 활발해지므로 열전달량도 많아지지만 생성가스로부터도 열을 전달받기 때문에 입구에서 Nu_M 는 큰 차이를 보이지 않는다. 하지만 촉매층 끝단으로 갈수록 연료가 소모되면서 반응이 작아지므로 Nu_M 도 낮아진다. 벽온도가 높을수록 반응이 빨리 끝나기 때문에 촉매층 끝단에서 Nu 의 크기도 더 작아진다. 입구에서 생성가스와 촉매층의 온도차이가 가장 크기 때문에 열유속도 가장 크며, 촉매층 끝단으로 갈수록 온도차이가 작으므로 열유속도 작아진다 (Fig. 5). 벽온도 900°C의 경우 촉매층 끝단에서 온도가 높고 이산화탄소의 농도가 높기 때문에 WGS 역반응이 일어나기도 한다. WGS 역반응은 흡열반응이기 때문에 이 지점에서 열유속이 증가한다. Fig. 6은 입구온도를 변화시킨 경우의 결과이다. 입구온도가 높을수록 흡열반응이 잘 일어나고 벽으로부터 개질기로 전달되는 열유속이 증가하므로 Nu_M 도 증가한다. 하지만 벽온도는 같기 때문에 벽온도의 영향을 받는 후단의 Nu_M 는 유사하다. 입구온도가 낮을 경우 생성가스와의 온도차이가 크기 때문에 생성가스로부터의 열유속이 증가하지만 입구온도 700°C의 경우 온도차이가 크지 않아서 열유속이 작아진다 (Fig. 7). 그러나 흡열반응이 활발해지는 영역에서는 입구온도 700°C의 경우가 입구온

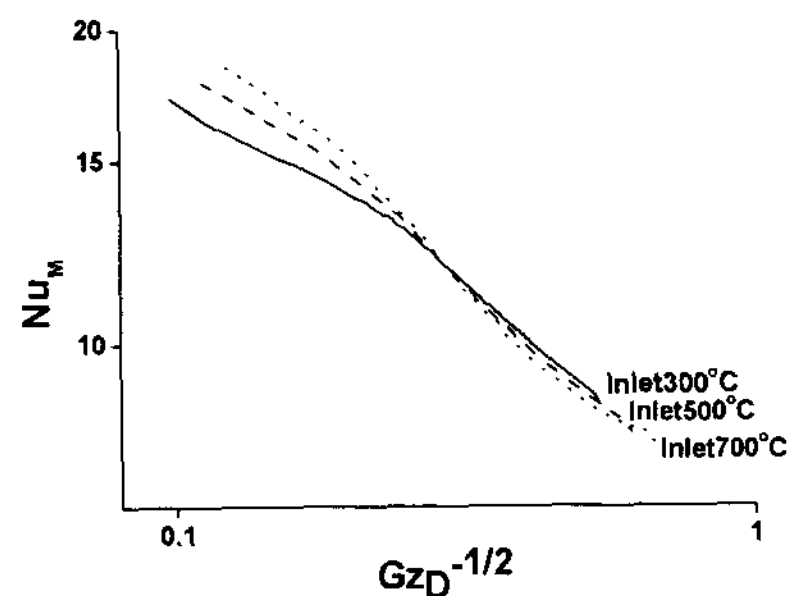


Fig. 6 입구온도 변화에 따른 Nu_M

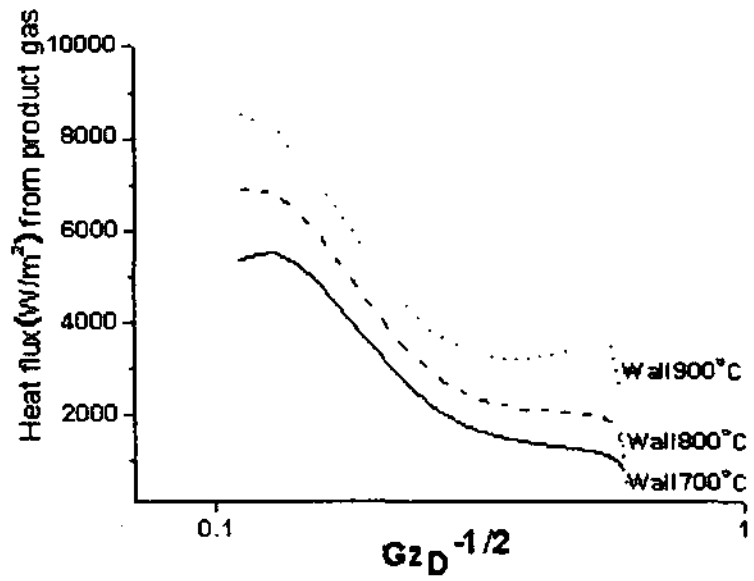


Fig. 7 입구온도 변화시 생성가스에서 촉매층으로 전달되는 열유속

도가 300°C인 경우보다 열유속이 오히려 증가하게 된다. Fig. 8은 GHSV가 변하는 경우의 결과이다. GHSV가 달라지더라도 입구에서 반응이 일어나는 정도는 유사하기 때문에 Nu_M 의 크기 또한 큰 차이가 없다. 그러나 촉매층 끝단에서는 차이를 보이고 있다. GHSV가 낮은 경우는 촉매층 끝단에서 연료를 모두 소모하여 개질반응이 끝나기 때문에 Nu_M 가 작아진다. 하지만 GHSV가 높은 경우는 촉매층 끝단에서도 연료가 남아있어서 개질반응이 계속 일어난다. 그 결과 GHSV가 낮을 때는 촉매층 끝에서 Nu_M 가 낮아지지만, GHSV가 높은 경우에는 Nu_M 가 높은 값을 가진다. GHSV가 높은 경우 촉매층 끝단까지 흡열반응이 계속 일어나므로 촉매층 전체의 온도가 낮아진다. 그로인해 생성가스의 온도도 낮아지며 생성가스로부터 촉매층으로 전달되는 열유속 역시 낮아진다 (Fig. 9).

5. 결론

열전달은 수증기 개질기의 성능과 밀접한 관련이 있기 때문에 열전달을 향상시킬 수 있는 개질기 형상으로서 동축원통형 반응기를 사용할 수 있다. 동축원통형 반응기는 원통형 반응기에 비해 33% 적은 양의 촉매를 사용하면서 연료전환율은 10% 상승한다. 이것은 동축원통형 반응기의 경우 생성가스로부터 촉매층으로 열전달이 일어나기 때문이다. 그리고 작동조건이 동축원통형 반응기에 미치는 영향을 분석하기 위해 Nu_M 와 생

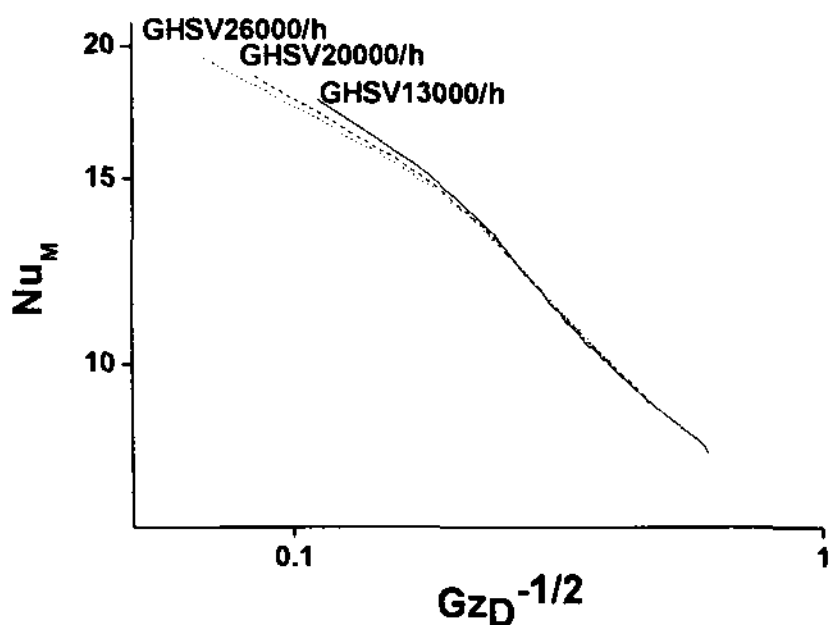


Fig. 8 GHSV 변화에 따른 Nu_M

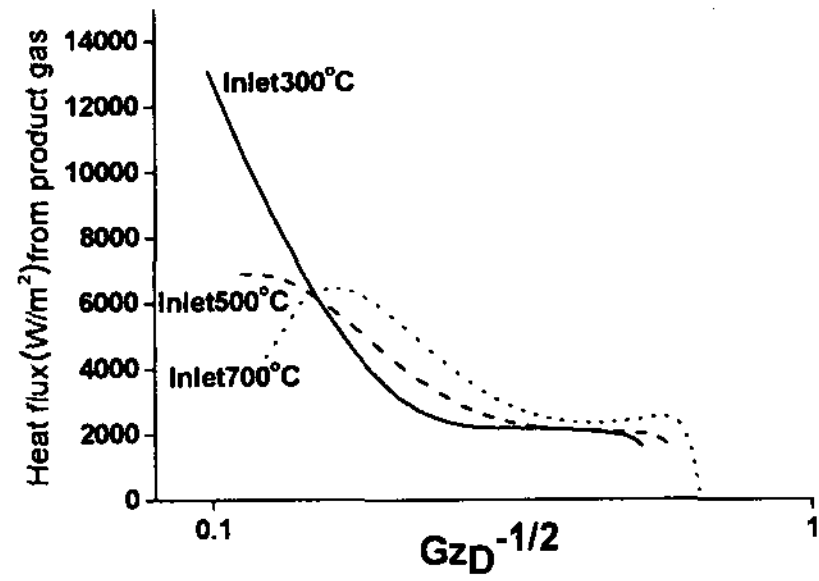


Fig. 9 GHSV 변화시 생성가스에서 촉매층으로 전달되는 열유속

성가스로부터 촉매층으로 전달되는 열유속을 비교하였다. 그 결과 벽온도와 입구온도가 높을수록, GHSV가 낮을수록 우수한 성능을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 벽온도가 900°C일 때는 촉매층 끝단에서 WGS 역반응이 일어나며, 입구온도가 700°C 이상일 경우에는 생성가스로부터 촉매층으로 전달되는 열량이 증가하다가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 수소스테이션 국산화 기술개발 사업 및 산업자원부의 최우수 실험실 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] L.Ma, C.Jiang, A.A.Adesina, D.L.Trimm, M.S.Wainwright, 1996, "Simulation studies of autothermal reactor system for H₂ production from methanol steam reforming", The Chemical Engineering Journal, 62, 103-111
- [2] J.Park, 2007, "Numerical investigation of steam reformer for fuel cells", Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Mechanical Engineering, Master's Thesis
- [3] Y-S.Seo, D-J.Seo, Y-T.Seo, W-L.Yoon, 2006, "Investigation of the characteristics of a compact steam reformer integrated with a water-gas shift reactor" J. of Power Sources, Vol. 161, pp. 1208-1216.
- [4] J. Xu, G.F. Froment, 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics" J. of AIChE, Vol. 35, No. 1, pp. 88-96