

천연가스로부터 수소를 생산하기 위한 수증기 개질기의 작동조건과 형상에 대한 수치해석 연구

박준근* · 이신구* · 임성광* · 배중면†

(2008년 10월 27일 접수, 2008년 12월 9일 수정, 2008년 12월 10일 심사완료)

Numerical Study on Operating Parameters and Shapes of a Steam Reformer for Hydrogen Production from Methane

Joonguen Park, Shinku Lee, Sungkwang Lim and Joongmyeon Bae

Key Words : Steam Reforming Reaction(수증기 개질 반응), Hydrogen Production(수소 생산), Fuel Cell(연료전지), Catalyst Surface Reaction(촉매 표면 반응)

Abstract

The steam reformer for hydrogen production from methane is studied by a numerical method. Langmuir-Hinshelwood model is incorporated for catalytic surface reactions, and the pseudo-homogeneous model is used to take into account local equilibrium phenomena between a catalyst and bulk gas. Dominant chemical reactions are Steam Reforming (SR) reaction, Water-Gas Shift (WGS) reaction, and Direct Steam Reforming (DSR) reaction. The numerical results are validated with experimental results at the same operating conditions. Using the validated code, parametric study has been numerically performed in view of the steam reformer performance. As increasing a wall temperature, the fuel conversion increases due to the high heat transfer rate. When Steam to Carbon Ratio (SCR) increases, the concentration of carbon monoxide decreases since WGS reaction becomes more active. When increasing Gas Hourly Space Velocity (GHSV), the fuel conversion decreases due to the heat transfer limitation and the low residence time. The reactor shape effects are also investigated. The length and radius of cylindrical reactors are changed at the same catalyst volume. The longer steam reformer is, the better steam reformer performs. However, system energy efficiency decreases due to the large pressure drop.

기호설명					
c_p	열용량	J/kg/K	k_j	반응속도상수	kmol/kg/h
D_p	입자지름	m	M_i	분자량	kg/kmol
E_j	활성화에너지	kJ/kmol	P	압력	N/m ²
$F_{h,j}$	확산에너지유속	J/m ² /s	P_i	분압	
$F_{m,j}$	확산질량유속	kg/m ² /s	R	기체상수	J/kmol/K
h	엔탈피	J/kg	r_j	반응율	kmol/m ³ /s
H_j	반응열	J/kmol	S_e	에너지방정식소스항	J/m ³ /s
k_i	흡착상수		S_s	중방정식소스항	kg/m ³ /s
			T	온도	K
			u_i, u_j	속도	m/s
			Y_m	질량분율	
†	책임저자, 회원, KAIST 기계공학과			그리스문자	
	E-mail : jmbae@kaist.ac.kr				
	TEL : (042)350-3045 FAX : (042)350-3210				
*	회원, KAIST 기계공학과		ρ	밀도	kg/m ³

τ_{ij}	응력텐서	kg/m/s
μ	점성계수	m ² /s
χ	다공도	
ϕ_p	입자형상계수	

1. 서론

석유의 고갈과 화석연료로 인한 환경오염이 심각한 문제로 대두되면서 친환경 동력원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 연료전지는 수소의 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 에너지 변환기구로서 효율이 높고, 배출가스가 순수한 물이기 때문에 오염물질을 발생시키지 않는다는 장점이 있다⁽¹⁾. 그러나 연료전지의 상용화를 위해서는 우선 수소생산기술이 확보되어야 한다. 현재 수소생산을 위한 기반시설이 구축되어 있지 않으므로 이미 인프라가 갖춰진 화석연료에서 수소를 생산하는 탄화수소 연료개질법이 가장 실용적이다⁽²⁾. 다양한 연료개질법 중 수증기 개질법은 수소의 생산량이 상대적으로 많고 안정적인 운전이 가능하다는 장점을 가진다. 그러나 다른 연료개질반응들이 발열반응인 것에 반해 수증기 개질반응은 흡열반응이기 때문에 외부에서 에너지를 공급해야 한다는 단점이 있다⁽³⁾.

수증기 개질기의 설계 및 운전을 위해서는 수증기 개질기의 작동조건 및 형상이 개질기 성능에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다. 이를 위하여 본 논문에서는 수치해석 기법을 이용하였다. 수치해석기법을 이용할 경우 실험에 비해 시간 및 비용이 절감되며, 실험으로 측정이 어려운 내부의 온도 변화 및 화학반응으로 인한 가스조성변화를 예측할 수 있다. 수치해석을 이용한 기존의 수증기 개질 반응기 연구는 유동방정식을 계산하지 않거나⁽⁴⁾, 열역학적 평형상태의 결과만을 비교하는 형태로 이루어졌다⁽⁵⁾. 그러나 촉매가 채워진 반응기 내부에서 발생하는 압력차이와 외부로부터의 열전달 및 흡열반응으로 인한 온도변화는 화학반응에 중요한 영향을 미치게 된다. 그러므로 본 연구에서는 촉매표면의 화학반응과 함께 다공성 매질 내부의 유동, 열 및 물질전달에 대한 해석을 동시에 수행하였다. 해석을 위하여 열유동해석 상용프로그램인 STAR-CD 를 이용하였으며 화학반응으로 인해 발생하는 온도 및 물질농도변화를 계산하기 위한 소스항, 다공성 매질 내부의 압력강하를 계산하기 위한 소스항을 추가하였다.

2. 수치해석 모델

2.1 지배방정식 (Governing Equation)

지배방정식은 질량보존방정식, 운동량보존방정식, 에너지보존방정식 및 화학종방정식이 사용되며 Table 1 과 같다⁽⁶⁾. 수증기 개질 반응으로 인해 발생하는 농도변화 및 온도변화를 계산하기 위해 화학종방정식의 소스항 및 에너지보존방정식의 소스항을 각각 계산한다⁽⁷⁾. 수증기 개질기는 촉매가 충전층(packed-bed) 형태로 채워진 다공성 매질이므로 정확한 유동해석을 위하여 다공성매질접근법을 이용해야한다. 정상상태의 경우 고체인 촉매와 기체인 반응물 사이의 온도차이가 크지 않기에 준균질모델 (pseudo-homogeneous model) 접근법을 이용하며⁽⁸⁾, 다공성 매질 내부의 압력강하를 계산하기 위해 Ergun 식을 적용한다⁽⁹⁾. 촉매입자크기는 5mm 이하이며, 다공성 0.3 이라고 가정한다.

Table 1 Governing equations

Continuity equation	$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0$	(1)
Momentum balance equation	$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i - \tau_{ij}) = -\frac{\partial P}{\partial x_i}$	(2)
Energy balance equation	$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho h u_j + F_{h,j}) = u_j \frac{\partial P}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + S_e$	(3)
Source term for energy balance equation	$S_e = \sum r_j \cdot \Delta H_j$	(4)
Species balance equation	$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j Y_m + F_{m,j}) = S_s$	(5)
Source term for species balance equation	$S_s = \sum r_j \cdot \Delta H_m$	(6)
Ergun equation	$\frac{\partial P}{\partial x_j} = -\frac{150\mu(1-\chi)^2 u}{\chi^3 D_p^2 \phi_p^2} - \frac{1.75\rho(1-\chi)u^2}{\chi^3 D_p \phi_p}$	(7)

2.2 화학반응모델 (Chemical Reaction Model)

화학반응이 일어나기 위하여 기체상태의 반응물이 고체상태의 촉매 표면에 흡착하고 화학반응을 일으킨 후 탈착하는 단계를 거치며 촉매표면의 화학반응이 전체 반응속도를 결정한다고 가정한다⁽³⁾. 이러한 가정하에 랭뮤어-힌셸우드(langmuir-hinshelwood) 모델을 이용하여 화학반응율을 계산한다. 수증기 개질기 내부에서 10 가지 이상의 화

학반응이 존재하지만 Table 2 에 제시되어있는 세 가지 화학반응이 결정적인 영향을 미친다고 가정한다⁽¹⁰⁾. 수증기 개질 (steam reforming, SR) 반응은 연료와 물이 반응하여 수소와 일산화탄소를 만들어내는 반응으로서 흡열반응이다. 수증기 개질 반응을 통해 만들어진 일산화탄소는 다시 물과 반응하여 수소와 이산화탄소를 만들어내며, 이것이 수성가스 전환 (water-gas shift, WGS) 반응이다. 연료와 물이 반응하여 수소를 만들어내는 또 다른 메커니즘으로서 직접 수증기 개질 (direct steam reforming, DSR) 반응이 있다.

화학반응율을 계산함으로써 온도 및 농도변화를 예측할 수 있다. 수증기 개질 반응율, 수성가스 전환 반응율, 직접 수증기 개질 반응율의 계산식은 Table 3 과 같으며 Xu and Froment 가 제안하였다⁽¹¹⁾. 반응율 계산을 위한 상세한 계수 및 상수값은 Table 4 에 나타난다⁽¹⁰⁾.

수증기 개질기의 해석영역은 Fig. 1 과 같이 원통형이며, 반응기 길이는 상대길이를 표현한다. 해석을 위한 경계조건은 Table 5 에 제시되었다.

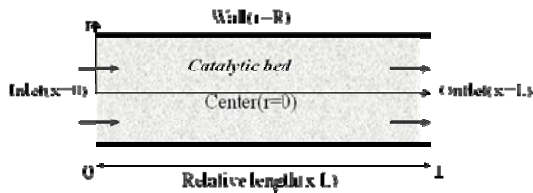


Fig. 1 The computational domain of the steam reformer

Table 2 Dominant chemical reactions

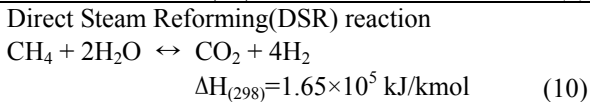
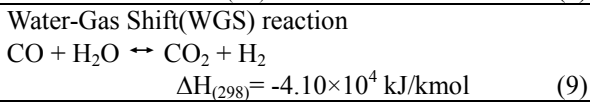
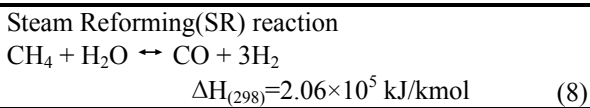


Table 3 Reaction rate equations

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} \frac{(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}} / K_{e1})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$$
 (11)

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}} \frac{(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{e2})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$$
 (12)

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}^{3.5}} \frac{(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^3 - P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2} / K_{e3})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$$
 (13)

Table 4⁽¹⁰⁾ Parameters of intrinsic rate equations

Kinetic parameter, $k_j = k_{oj} \times \exp(-E_j/RT)$		
Reaction	$k_{oj} [\text{kmol/kg} \cdot \text{h}]$	$E_j [\text{kJ/kmol}]$
1	$4.225 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	240100
2	$1.955 \times 10^6 \text{ bar}^{-1.0}$	67130
3	$1.020 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	243900
Equilibrium constants, K_{ej}		
Reaction	K_{ej}	
1	$5.75 \times 10^{12} \exp(-11476/T) \text{ bar}^2$	
2	$1.26 \times 10^{-2} \exp(4639/T) \text{ bar}^2$	
3	$7.24 \times 10^{10} \exp(-21646/T) \text{ bar}^2$	
Adsorption constant, $k_i = k_{oi} \times \exp(-\Delta H_i/RT)$		
Species	$K_{oi} [\text{bar}]$	$\Delta H_i [\text{kJ/kmol}]$
CH ₄	6.65×10^{-4}	-38280
CO	8.23×10^{-5}	-70650
H ₂ O	$1.77 \times 10^5 \text{ bar}$	-88680
H ₂	6.12×10^{-9}	-82900

Table 5 Boundary conditions

Reformer inlet	$x=0 :$	$T=T_{in}$	$C=C_{in}$	(14)
Reformer outlet	$x=L :$	$\partial T / \partial x = 0$	$\partial C / \partial x = 0$	(15)
Reformer center	$r=0 :$	$\partial T / \partial r = 0$	$\partial C / \partial r = 0$	(16)
Reformer wall	$r=R :$	$\partial T / \partial r = 0$	$\partial C / \partial r = 0$	(17)

3. 검증

계산결과와 검증의 위하여 동일한 형상 및 작동조건에서 수행된 실험결과와 계산결과를 비교하였다. Steam to Carbon Ratio (SCR)은 공급되는 물과 탄소의 몰비이며, SCR 이 높을수록 상대적으로 많은 양의 물이 공급됨을 의미한다. Gas Hourly Space Velocity (GHSV)는 공급되는 반응물의 유량과 촉매 부피의 비이고 시간의 역수를 단위로 사용한다. GHSV 가 높을수록 많은 양의 반응물이 공급됨을 의미한다. 수증기 개질기의 동작을 위해서는 외부에서 열을 공급해야 하므로 반응기는 전기로 안에 설치된다. 전기로의 온도가 일정하게 유지되며, 전기로 온도와 반응기 외벽의 온도차이로 인해 열전

달이 일어난다. 이 때 반응기 외벽의 온도가 해석 결과에 중요한 영향을 미치므로, 이 온도를 측정하여 해석을 위한 경계조건으로 사용한다⁽¹²⁾.

Fig. 2 는 반응기 중심의 온도를 측정하여 해석 결과와 비교한 것이다. GHSV 가 2500/h, 5000/h, 10000/h 로 변화된다. 전반적으로 계산결과와 실험 결과가 유사한 값을 가진다. 그러나 GHSV 5000/h 와 10000/h 일 때, 해석결과의 경우 입구근처에서 온도가 감소했다가 증가하는 경향을 보인다. 이것은 입구근처에서 수증기 개질 반응이 활발히 일어나기 때문이다. 흡열반응인 수증기 개질 반응의 높은 반응성으로 인해 증가하는 흡열량이 외부로부터 전달되는 열량보다 더 커지므로 반응물 자체의 열을 소모하게 되어 온도가 감소한다. GHSV 가 2500/h 정도로 낮을 때는 반응물이 적기 때문에 수증기 개질 반응이 적게 일어난다. 이 때는 외부에서 공급되는 열량이 수증기 개질 반응열보다 크기 때문에 반응물이 가진 열을 소모하지 않고 온도가 지속적으로 상승한다.

GHSV 2500/h, GHSV5000/h 의 경우 반응기 후단에서 실험결과와 해석결과의 온도차이가 발생한다. 이것은 열전도도의 차이 때문이다. 열전도도는 온도계산시 중요한 영향을 미치는 요인이지만 다공도, 가스조성, 온도 등에 의해 달라진다. 그러므로 열전도도 계산을 위한 모델을 사용하더라도 실제 값과의 차이가 존재하기 때문에 온도값에 오차가 발생한다.

Fig. 3 은 전기로의 온도가 변할 때, 반응기 출구의 가스조성을 비교한 것이다. 천연가스, 물, 일산화탄소, 이산화탄소, 수소 등 다양한 가스가 존재하지만 고온형 연료전지의 연료로 사용될 수 있는 수소와 일산화탄소 농도에 초점을 맞추었다. 전기로 온도가 700℃에서 850℃로 변할 때 수소의 농도는 계산값과 실험값이 큰 차이를 보이지 않는다. 수소의 농도는 약 77%이며 이것은 열역학적 값에 근접하고 있다. 일산화탄소의 경우에서도 실험값과 해석값이 전체적으로 유사하다. 전기로 온도 750℃, 850℃에서 약간의 차이를 보이는 것은 수성가스 전환 반응율의 차이 때문이라고 판단된다. 그러나 이 차이는 작동조건에 따른 수증기 개질기의 성능비교에 영향을 미칠 만큼 크지 않다.

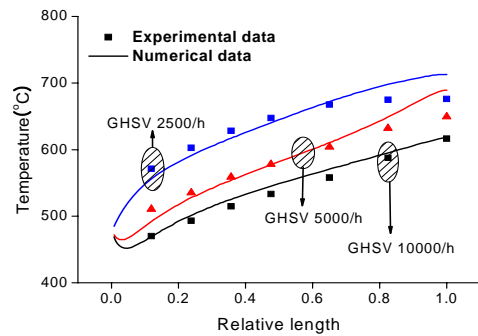


Fig. 2 Temperature at the center line

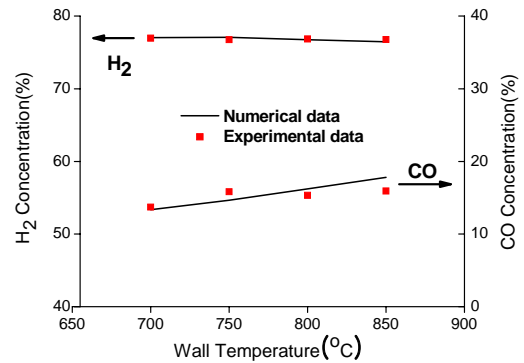


Fig. 3 Species at the outlet of the steam reformer

4. 결과

수증기 개질기의 운전조건은 Table 7 과 같다. 해석결과로서 제시되는 온도는 모두 반응기 중심의 온도이다. 벽에서 가까운 지점일수록 벽온도의 영향을 크게 받아서 온도변화가 다양하지 못하다. 반면, 벽으로부터 가장 멀리 떨어진 지점인 반응기 중심의 온도는 다양한 경향변화를 보여주기 때문에 작동조건의 영향을 비교하기에 적합하다. 해석결과로 제시되는 연료전환율은 반응으로 소모된 연료와 공급된 연료의 비이며 식 (18)과 같다. 연료전환율이 높을수록 개질반응이 활발히 일어난다는 것을 의미한다. 반응기 길이는 Fig. 1 에서 제시한 바와 같이 상대길이를 표현한다.

Table 7 Steam reformer operating conditions

	Wall temp.	Inlet temp	SCR	GHSV
Fig. 4	Changed	500℃	3.0	2500/h
Fig. 5	800℃	Changed	3.0	2500/h
Fig. 6	800℃	500℃	Changed	2500/h
Fig. 7	800℃	500℃	3.0	Changed

$$\text{Fuel Conversion} = \frac{\text{Fuel reacted}}{\text{Fuel used}} \quad (18)$$

4.1 벽온도의 영향

Fig. 4(a)는 벽온도가 600°C, 700°C, 800°C, 900°C로 변화하는 경우의 반응기 중심의 온도 및 연료 전환율이다. 벽온도란 해석을 위해 적용된 정온 경계조건(isothermal boundary condition)의 온도를 의미한다. 벽온도가 증가할수록 연료전환율이 상승한다. 이것은 벽온도가 높을수록 반응기로 전달되는 열량이 증가하여 흡열반응인 수증기 개질 반응이 활발히 일어나기 때문이다. 반응기 중심의 온도 그래프는 벽온도에 따라 다양한 기울기 변화를 보인다. 입구 근처에서 반응물의 농도가 가장 높기 때문에 촉매와 만나는 순간 수증기 개질 반응이 활발히 일어난다. 동시에 외부로부터 전달되는 열량보다 흡열반응으로 인해 사라지는 열량이 더 크기 때문에 온도가 감소한다. 수증기 개질 반응율은 점차 감소하고 외부에서 전달되는 열량은 점차 증가하기 때문에 상대길이 0.1 지점에서부터 온도가 상승한다. 벽온도 900°C의 경우 상대길이 0.8 지점에서 기울기 변화가 나타난다. 이 조건에서 벽온도가 가장 높으므로 반응기로 공급되는 열량도 가장 많아서 수증기 개질 반응을 또한 가장 높다. 그러므로 반응기 출구에 도달하기 전에 반응물을 모두 소모하여 수증기 개질 반응이 완료된다. 흡열반응인 수증기 개질 반응이 완료되는 지점에서 외부로부터 전달되는 열량은 모두 반응기 온도를 높이는데 사용되므로 온도가 급격히 상승한다.

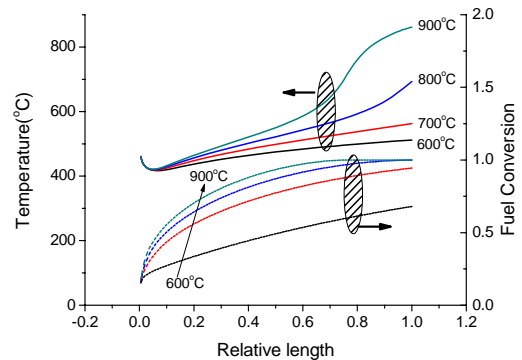
Fig. 4(b)는 반응기 출구의 가스농도이다. 일반적으로 수증기 개질기에는 연료의 2~3 배 이상의 물이 공급되므로 다른 가스에 비해 물이 차지하는 비율이 상대적으로 크다. 그리고 물로 인해 다른 가스조성의 변화가 뚜렷이 드러나지 않는 경우가 발생한다. 그러므로 결과 분석을 위해 물을 제외한 가스농도를 표현한다. 벽온도가 높을수록 수증기 개질 반응이 활발해지므로 수소의 농도가 증가한다. 그러나 벽온도 900°C가 되면 수소의 농도가 오히려 감소한다. 이것은 열역학적 평형상태의 결과와 동일하다. 벽온도가 높을수록 일산화탄소의 농도가 증가하고 이산화탄소의 농도가 감소한다. 수성가스 전환 반응은 발열반응이기 때문에 반응기 온도가 높을수록 반응율이 감소하기 때문이다.

4.2 입구온도의 영향

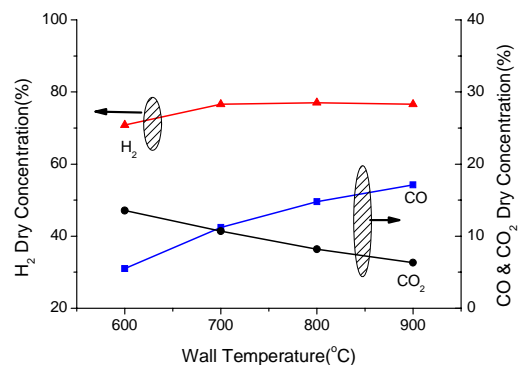
Fig. 5는 입구온도를 100°C, 300°C, 500°C, 700°C로 변화시킨 경우의 결과이다. 입구에서 연료전환

율의 상승폭은 다르지만 출구에서 모두 연료전환율 1에 도달한다. 이것은 공급되는 반응물의 유량에 비해 반응기의 길이가 충분히 길기 때문에 발생하는 현상이다. 공급되는 유량을 유지하면서 반응기의 길이가 현재의 1/2로 줄어든다면 상대길이 0.5 지점에서 보여지는 결과와 같이 연료전환율의 차이가 발생할 것이다.

입구온도에 따라 반응기 중심의 온도는 다양한 경향성을 지닌다. 입구온도가 700°C로 높다면 반응물이 가진 열량이 많으므로 반응기 전단에서부터 흡열반응이 활발해진다. 그로 인해 입구 근처의 온도강하 폭이 커진다. 그리고 상대길이 0.7 지점에서 대부분의 연료를 소모하므로 수증기 개질 반응이 완료되어 온도가 증가한다. 입구온도가 100°C로 낮다면 반응물이 가진 열량이 부족하므로 반응기 전단에서 흡열반응이 일어나지 않는다. 그러므로 입구 근처에서 온도강하가 일어나지 않고 온도는 지속적으로 상승한다.



(a)



(b)

Fig. 4 Temperature and fuel conversion (a), species concentration at the reformer outlet (b) under various wall temperatures

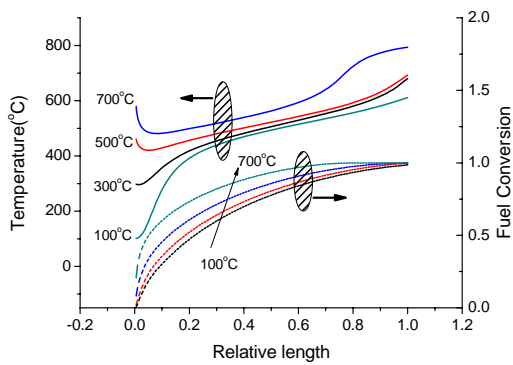


Fig. 5 Temperature and fuel conversion under various inlet temperatures

4.3 Steam to Carbon Ratio(SCR)의 영향

Fig. 6은 SCR을 2, 3, 4, 5로 변화시켰을 때 반응기 출구의 가스조성이다. 물의 양이 중요한 작동조건이므로 물을 포함하여 가스농도를 표현한다. SCR이 높다는 것은 연료대비 공급되는 물의 비율이 증가한다는 것을 의미한다. 유입되는 가스의 전체 유량이 일정하므로, SCR이 증가할수록 공급되는 물의 양이 증가하고 연료의 양이 적어지게 된다. 공급되는 연료의 양이 적어지므로 생성되는 수소의 절대양도 줄어든다. 이것은 출구에서 수소의 농도가 감소하는 것을 통해 확인할 수 있다. 단위시간당 생성되는 수소의 양이 줄어들기 때문에 수증기 개질기의 생산성을 떨어뜨리게 된다.

SCR이 증가할수록 일산화탄소의 농도가 줄어든다. 이것은 수성가스 전환 반응의 반응물인 물이 증가함으로 인해 수성가스 전환 반응이 활성화되기 때문이다. 수증기 개질기가 어떤 종류의 연료전지와 연동되느냐에 따라 일산화탄소의 농도는 다른 의미를 지닌다. 고온형 연료전지인 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)의 경우 일산화탄소를 연료로 사용할 수 있다⁽¹⁴⁾. 이 경우 일산화탄소의 농도가 높은 가스를 연료전지에 공급하더라도 연료전지의 성능에 큰 영향을 주지 않는다. 그러나 저온형 연료전지인 고분자 전해질 연료전지(proton exchange membrane fuel cell)의 경우 일산화탄소는 연료전지의 성능을 크게 떨어뜨린다⁽¹⁵⁾. 그러므로 연료전지로 공급되는 가스의 일산화탄소 농도가 아주 낮아야한다. 이와 같이 수증기 개질기 출구에서 일산화탄소의 농도가 연료전지에 중

요한 영향을 미치므로 개질기 입구로 공급되는 물의 비율을 조절하는 것 또한 중요한 의미를 지닌다.

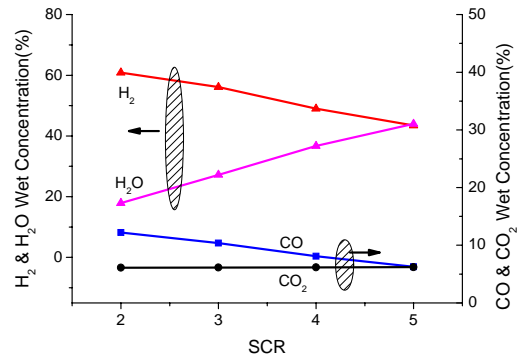


Fig. 6 species concentration at the reformer outlet under various SCR

4.4 Gas Hourly Space Velocity(GHSV)의 영향

Fig. 7은 GHSV를 2500/h, 5000/h, 10000/h, 20000/h로 변화시킨 경우의 결과이다. GHSV가 높을수록 많은 양의 반응물이 공급된다는 것을 의미한다. 그러나 주어진 반응조건에서 단위 시간, 단위 부피당 촉매표면에서 화학반응을 일으킬 수 있는 반응물의 양은 한계가 있다. 이 한계보다 많은 양의 반응물이 공급된다면 반응에 참여하지 못하고 반응기를 빠져나가는 반응물의 양 또한 증가하게 된다. 그리고 이것은 연료전환율을 감소시키는 원인이다. 또한 GHSV가 높으면 공급되는 가스의 속도가 빨라진다. 유체속도가 빨라질수록 벽으로부터 전달되는 열량도 증가하지만, 열량의 증가율은 반응물의 증가율에 비해 부족하다. 그리고 유체의 속도가 증가할수록 길이방향으로의 열전달량에 비해 축방향으로의 열전달량이 부족해지므로 벽으로부터 전달된 열량은 반응기 중심에 도달하지 못한다. 이러한 열전달한계현상으로 인해 반응기 중심의 온도가 낮아진다. 촉매의 온도가 낮으면 수증기 개질 반응을 일으키기 위한 활성을 지니지 못하며 이것은 GHSV가 높을수록 반응기의 성능이 낮아지는 또 다른 원인이다.

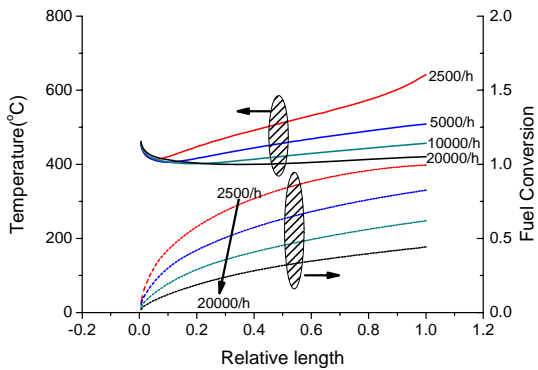


Fig. 7 Temperature and fuel conversion under various GHSVs

4.5 반응기 길이의 영향

수증기 개질기는 일반적으로 원통형이 사용되지만, 효율적인 반응기 설계를 위해서 반응기의 길이와 직경이 성능에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다. 이를 위해 촉매의 부피와 공급되는 반응물의 양을 일정하게 유지하고 반응기의 직경과 길이를 변화시켰을 경우의 결과를 분석하였다. Fig. 8 에서 보는 바와 같이 형상에 관한 정보는 길이와 직경의 비(L/D)로 표현한다.

Fig. 9(a)는 L/D 를 3.1, 8.8, 12.5, 35.7 로 변화시킨 경우의 반응기 중심 온도 및 연료전환율이다. 이 결과를 통해 L/D 가 커질수록 반응기 중심의 온도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 이것은 직경이 작을수록 벽으로부터 전달된 열량이 반응기 중심까지 효과적으로 전달되기 때문이다. 반응기의 온도가 증가하므로 연료전환율 역시 증가한다.

Fig. 9(b)는 L/D 에 따른 반응기 내부의 차압이다. 반응기 길이가 길어질수록 차압이 증가하는 문제가 발생한다. 차압이 증가하면 반응기 입구에서 반응물을 공급하는 블로워의 부담이 커진다는 것을 의미하며 이것은 전체 시스템의 효율을 떨어뜨리게 된다. 차압이 증가하는 이유는 크게 세가지로 생각할 수 있다. 첫째, 수증기 개질기는 촉매가 채워진 다공성 매질이다. 유체가 다공성 매질을 통과할 때 비어있는 관을 통과하는 경우에 비해 압력강하가 크게 발생하며, 압력강하의 정도는 다공성 매질의 길이에 비례한다. 둘째, 수증기 개질 반응은 2 몰의 반응물이 반응하여 3 몰의 생성물을 만들어내는 반응이다. 그러므로 반응이 진행

될수록 전체 유체의 부피가 증가한다. 반응기의 크기가 고정되어 있으므로 유체의 부피가 증가할수록 속도가 빨라지게 되며 이것은 차압이 커지는 원인이 된다. 셋째, L/D 가 클수록 반응기의 온도가 증가한다. 유체의 온도가 높아질수록 유체의 밀도가 작아진다. 관의 단면적이 일정할 경우 연속방정식에 의해 밀도가 작아질수록 속도가 빨라진다. 속도의 증가로 인해 차압이 커진다.

5. 결론

작동조건 및 형상의 변화가 수증기 개질기에 미치는 영향을 분석하기 위하여 수치해석 기법을 이용한다. 수증기 개질 반응, 수성가스 전환반응, 직접 수증기 개질 반응이 수증기 개질기 내부에서 발생하는 주요한 화학반응이라고 가정한다. 촉매 표면반응 해석을 위하여 랭뮤어-힌셜우드 (langmuir-hinshelwood) 모델을 이용하고, 다공성 매질 내부의 압력강하를 계산하기 위하여 Ergun 식을 사용한다.

(1) 벽온도가 증가할수록 연료전환율이 증가한다. 입구에서 흡열반응인 수증기 개질 반응이 활발하므로 온도가 감소하지만, 벽으로부터 전달되는 열량으로 인해 온도가 점차 상승한다. 연료가 모두 소모되는 지점에서 수증기 개질 반응이 완료되며 온도가 급격히 상승한다.

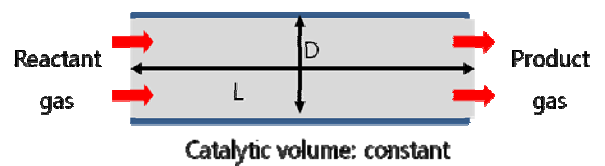
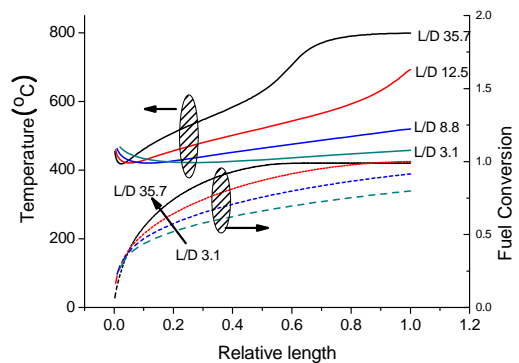


Fig. 8 Schematic diagram of cylindrical catalytic reactor for the steam reforming reaction



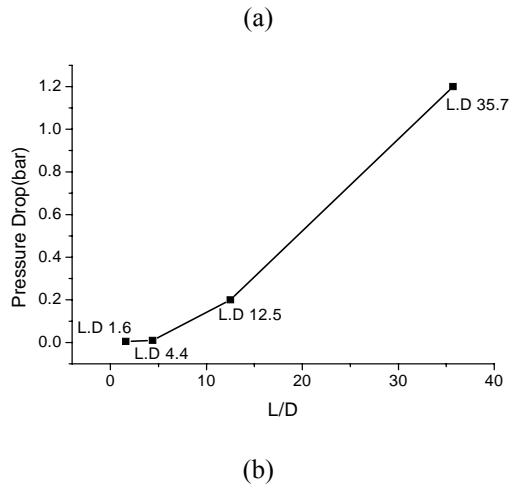


Fig. 9 Temperature and fuel conversion (a), pressure drop (b) at various reactor shapes

(2) 반응기의 길이가 충분히 길다면, 입구온도의 변화는 연료전환율에 큰 영향을 주지 않는다. 입구온도가 높은 경우 입구에서부터 흡열반응이 활발히 일어나므로 온도가 감소한다. 그러나 입구온도가 낮은 경우 흡열 반응을 일으키기 위한 열량이 충분하지 않으므로 흡열반응이 일어나지 않고 벽으로부터 전달되는 열량으로 인해 온도가 상승한다.

(3) SCR 이 증가하면 단위시간당 생성되는 수소량이 감소하며 이것은 수증기 개질기의 생산성을 떨어뜨린다. 그러나 동시에 일산화탄소의 농도를 감소시킬 수 있다. 수증기 개질기가 일산화탄소의 농도에 민감한 고분자 전해질 연료전지와 연동되는 경우 SCR 제어를 통한 일산화탄소 농도 제어가 중요하다.

(4) GHSV 가 증가하면 반응에 참여하지 못하고 반응기를 빠져나가는 연료량이 증가한다. 그리고 GHSV 가 증가할수록 유체의 속도가 증가하며 반응기 중심까지 전달되는 열량을 감소시킨다. 열량의 감소로 인해 흡열반응을 위한 반응열이 부족해진다. 이상의 이유로 인해 GHSV 의 증가는 연료전환율을 감소시킨다.

(5) 반응기 직경이 작을수록 벽으로부터 공급되는 열량이 반응기 중심까지 효과적으로 전달되므로 연료전환율이 상승한다. 그러나 반응기 길이 길어질수록 차압이 커지는 문제가 발생한다. 차압이 커지는 이유는 유체가 통과하는 다공성 매질의 길이 증가, 생성가스의 부피 증가, 밀도감소로 인한 속도 증가 때문이다. 차압의 증가는 개질 시스템 에너지 효율의 감소를 가져온다.

후 기

본 연구는 한국전력공사 및 한국수력원자력의 지원으로 수행한 원자력수소생산시스템을 위한 고온전기분해 전해조 기술개발 및 고온증기부식실험, 수소스테이션 국산화 기술개발 사업 및 “5kWe 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제의 연구결과입니다.

참고문헌

- (1) O’Hayre, R., Cha, S-W., Colella, W. and Prinz, F.B., 2006, “Fuel Cell Fundamentals,” John Wiley & Sons, pp. 292~306
- (2) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, “Fuel Cell System Explained, Second Edition,” John Wiley & Sons, pp. 229~279
- (3) Lee, S., 2008, “Numerical Analysis of Fuel Reforming Systems for Efficient Hydrogen Production,” KAIST, Daejeon, KOREA
- (4) Hoang, D.L., Chan, S.H. and Ding, O.L., 2005, “Kinetic and Modeling Study of Methane Steam Reforming over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support,” Chemical Engineering J., Vol. 112, No. 1/3, pp. 1~11
- (5) Choi, Y. and Stenger, H.G., 2005, “Kinetics, Simulation and Optimization of Methanol Steam Reformer for Fuel Cell Application,” J. Power Source, Vol. 142, No. 2, pp. 81-91
- (6) CD adapco Group, 2004, “STAR-CD Methodology,” CD adapco Group, pp. 1-1~1-7
- (7) Park, J., Lee, S., Lim, S. and Bae, J., “Numerical Study on Correlation Between Operating Parameters and Reforming Efficiency for a Methane Autothermal Reformer,” J. KSME-B, Vol. 32, No. 8, pp. 612-620
- (8) Seo, Y.-S., Seo, D.-J., Seo, Y.-T. and Yoon, W.-L., 2006, “Investigation of the Characteristics of a Compact Steam Reformer Integrated with a Water-Gas Shift Reactor,” J. Power Source, Vol. 161, No. 2, pp. 1208~1216
- (9) Niven, R. K., 2002, “Physical Insight into the Ergun and Wen&Yu Equations for Fluid Flow in Packed and Fluidized Beds,” J. of Chemical Engineering Science, Vol. 57, No. 3, pp. 527~534
- (10) Lee, S., Bae, J., Lim, S. and Park, J., 2008, “Improved Configuration of Supported Nickel Catalysts in a Steam Reformer for Effective Hydrogen Production from Methane,” J. Power Source, Vol. 180, No. 1, pp. 506~515
- (11) Xu, J. and Froment, G. F., 1989, “Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift I. Intrinsic Kinetics,” J. of AiChE., Vol. 35, No. 1, pp.

88-96

- (12) Lee, S., Lim, S. and Bae, J., 2006, "Heat and Mass Transfer Characteristics in Steam Reforming Reactor," J. KSNRE, Vol. 2, No. 4, pp. 56~63
- (13) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, "Fuel Cell System Explained, Second Edition," John Wiley & Sons, pp. 207~228
- (14) Kang, I., 2007, "Study on Performance of Diesel Autothermal Reformer for Solid Oxide Fuel Cell," KAIST, Daejeon, KOREA
- (15) Chu, H.S., Wang, C.P., Liao, W.C. and Yan, W.M., 2005, "Transient Behavior of CO Poisoning of the Anode Catalyst Layer of a PEM Fuel Cell," J. Power Source, Vol. 142, No. 2, pp. 1071~1077.