원통형 수증기 개질기의 경계 온도 분포에 따른 개질 가스 조성 변화

석, 한 훈 식, 김 서 영*^{**}, 현 재 민 김 한국과학기술원 기계공학과, ^{*}한국과학기술연구원

Effect of Boundary Temperature Distributions on the Outlet Gas Composition of the Cylindrical Steam Reformer

Seok Kim, Hun Sik Han, Seo Young Kim^{*†}, Jae Min Hyun

Department of Mechanical Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea *Energy Mechanics Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received February 7, 2011; revision received April 20, 2011)

ABSTRACT: Numerical simulations have been conducted for the cylindrical steam reformer having various boundary temperature distributions. CH4, H2O, CO, H2 and CO2 are often generated or destroyed by the reactions, namely the Steam Reofrming(SR) reaction, the Water-Gas Shift (WGS) reaction and the Direct Steam Reforming(DSR) reaction. The SR and the DSR reactions are endothermic reactions, and the WGS reaction is an exothermic reaction. The rate of reactions can be slightly controlled by artificially given boundary temperature distributions. Therefore, the component ratio of the gases at the outlet are different for various boundary temperature distributions, namely the constant, cubic and linear distributions. Among these distributions, the linear temperature distribution is outstanding for efficient hydrogen production of the steam reformer.

Key words: Steam reformer(수증기 개질기), Reaction model(반응 모델), Hydrogen production(수 소 생산)

	기 오 실 명
c	: 열용량 [J/kg · K]
C	: 몰농도 [mol/m ³]
$D_{dp,m}$: 기체m의 분산계수 [m ² /s]
$D_{m,r}$:기체m의 확산계수 [m ² /s]
D_{mn}	:기체n으로 m의 이성분확산계수 [m²/s]
d_p	:다공성 매질의 입자 지름 [m]
E_l	: 반응 <i>l</i> 의 활성화 에너지 [J/mol]

† Corresponding author Tel.: +82-2-958-5683; fax: +82-2-568-7853 E-mail address: seoykim@kist.re.kr

M	: 몰질량 [kg/kmol]
P_m	:기체m의 분압 [bar]
R	: 기체상수 [kJ/kmol·K]
R_l	: 반응l의 반응률 [kmol/kg-cat·s]
r	:반경 방향 좌표 [m]
r_m	:기체m의 전환율 [kmol/kg-cat·s]
T_b	:경계 온도 [K]
T_{g}	:경계 온도 분포의 온도차 [K]
T_m	:경계 온도 분포의 평균 [K]
T_i	:입구 온도 [K]
t	: 시간 [s]
u	: 축 방향 속도 [m/s]

그리스 문자

ΔH	: 반응열 [kJ/mol]
ϵ	: 공극률 [-]
η	: 유효계수 [-]
μ	: 점성계수 [kg/m・s]
ρ	: 밀도 [kg/m ³]
$ au_{bed}$: 굴곡률 [-]

하첨자

cat	: 촉매
f	: 혼합 기체
k	:혼합 기체와 촉매의 부피비에 따라 수
	정된 계수 $(\phi_k = (1 - \epsilon)\phi_{cat} + \epsilon \phi_f)$
l	: 반응
m, n	: 기체

1. 서 론

최근 석유 고갈, 환경 문제 등의 문제로 인하여, 화 석 연료에 대한 회의적인 시각이 늘고 있다. 이를 대체하기 위하여 태양, 풍력, 지열 등과 같은 친환 경 에너지가 대두되고 있으며, 이러한 신재생 에너 지 중, 수소는 오염 물질 배출이 적고, 에너지 밀도 가 높다는 장점 때문에 더욱 각광받고 있다. 하지 만, 수소의 저장과 공급은 그 위험도가 매우 높고 기반 시설 등이 부족한 것이 단점이다. 따라서 연 료 수송에 있어 안전하고 제반 시설이 이미 확보 되어 있는 탄화수소로부터 수소를 개질하여 사용 하는 것이 효율적이다.

탄화수소를 개질하는 방법에는 수증기 개질 반응, 부분 산화 반응, 자열 개질 반응 등이 있으며, 이 중 수증기 개질 반응은 다른 반응들에 비해 수소의 높 은 수율을 확보할 수 있는 반응으로 알려져 있다.⁽¹⁾ 또한 전체 반응이 흡열 반응이기 때문에 외부에서 반응열을 공급해주어야 하며, 이 외부로부터의 열 전달이 개질기의 성능에 중요한 영향을 미친다.⁽²⁾

지금까지 수증기 개질 반응에 대한 여러 가지 수 치해석 연구들이 있지만, 대부분 SCR(Steam to Carbon Ratio), 개질기의 입구 온도, 경계 온도, 내부 형상 등에 따른 개질기의 성능 변화를 중점적으로 연구하였고, 이들의 변화에 따른 수소 생산의 최적 점을 찾고자 하였다.^(2,3) 그 중에서, 경계 온도는 대 부분 수평 온도 분포의 형태를 가졌다. 하지만 개질 기는 수평 경계 온도 분포 외에 다른 형태의 경계 온도 분포를 가질 수 있고, 또한 수평 경계 온도 분 포가 수소 생산에 최적의 경계 온도 분포가 아닐 수 있으므로, 본 논문에서는 다양한 경계 온도 분포를 적용하여 그 영향을 알아보고자 한다.

2. 수치 해석 모델

2.1 개질기 형상

본 논문에 사용된 축대칭 형태의 원통형 개질기는 Fig. 1과 같이 지름 1 cm, 길이 15 cm로 설정되었 다.⁽⁴⁾ 개질기의 입구에서는 T_i 의 온도로 가열된 연료 가스(CH4와 H2O)가 공급되고, 축 방향(z)에 따라 다양한 온도분포(T_b)를 가지는 형태(원주 방향에 대 해서는 대칭적)이다. 개질기의 내부는 입자반경(particle size) 1.75 mm, 공극률(porosity) 0.35를 가지는 다공성 매질로 가정하였다.⁽⁴⁾ 또한 내부 압력은 1.5 bar로, 반응물이 개질기 내부에 체류하는 시간(residence time)은 3.59 kg-cat · s/mol로 가정하였다.⁽⁴⁾

2.2 화학 반응 모델

수증기 개질기 내부에서 일어나는 화학 반응은 모 두 5종류의 기체가 관여한다. 입구에서 CH4와 H2O 가 공급되고, 내부에서 H2와 CO, CO2가 생성되어 출구로 배출된다. 이렇게 5종류의 기체가 개질기 내 부의 촉매에서 갖는 화학 반응의 종류는 Table 1에 서와 같이 11종류나 되지만, 반응(1)~(3)에 의해 전 체 반응 속도가 결정된다. 따라서 나머지인 반응(4) ~(11)에 대한 반응률은 보통 무시된다. 반응(1)은 수증기 개질 반응(steam reforming reaction)으로 SR 반응이라 하고, 반응(2)는 수성 가스 전환 반응 (water-gas shift reaction)으로 WGS 반응이라 한



Fig. 1 Schematic diagram of the cylindrical steam reformer.

No.	Reaction	ΔH [kJ/mol]
(1)	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	206.1
(2)	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-41.15
(3)	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$	165.0
(4)	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	247.3
(5)	$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$	330.0
(6)	$CH_4 = C + 2H_2$	74.82
(7)	$2CO = C + CO_2$	-173.3
(8)	$CO + H_2 = C + H_2O$	-131.3
(9)	$CO_2 + 2H_2 = C + 2H_2O$	-90.13
(10)	$CH_4 + 2CO = 3C + 2H_2O$	-187.6
(11)	$CH_4 + CO_2 = 2C + 2H_2O$	-15.3

Table 1Chemical reactions and the heat of
reaction in the steam reformer

다. 마지막으로 반응(3)은 직접 수증기 개질 반응 (direct steam reforming reaction)으로 DSR 반응 이라고 한다.⁽⁵⁾

Table 1의 반응열을 보면, SR 반응과 DSR 반응 은 흡열 반응이고, WGS 반응은 발열 반응임을 알 수 있다. 반응(1)~(3)에 대한 반응률(rate of reaction) 은 다음과 같이 계산된다.⁽⁵⁾

$$R_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{e1}} \right) \times \frac{1}{Q_r^2} \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{e2}} \right) \times \frac{1}{Q_r^2}$$
(2)

$$R_{3} = \frac{k_{3}}{P_{H_{2}}^{3.5}} \left(P_{CH_{4}} P_{H_{2}O}^{2} - \frac{P_{H_{2}}^{4} P_{CO_{2}}}{K_{e3}} \right) \times \frac{1}{Q_{r}^{2}} \quad (3)$$

$$\begin{split} Q_{r} &= 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_{2}} P_{H_{2}} + K_{CH_{4}} P_{CH_{4}} \\ &+ K_{H_{2}O} P_{H_{2}O} / P_{H_{2}} \end{split} \tag{4}$$

 P_m 은 각 기체의 분압을, k_l 은 반응 속도 상수(kinetic rate constant)를 나타내며 식(5)와 같다. K_m 은 각 기체의 흡착 상수(adsorption constant)를 나 타내고, 식(6)과 같다.⁽⁴⁾

$$k_l = k_{ol} \times \exp(-E_l/RT) \tag{5}$$

Table 2 Constants for kinetic rate constants

Reaction	$k_{ol} \; [\text{mol/kg-cat} \cdot \text{s}]$	E_l [kJ/mol]
1	9.048×10 ¹¹ [bar ^{0.5}]	209.5
2	$5.43 \times 10^5 \text{ [bar}^{-1}\text{]}$	70.2
3	2.14×10 ⁹ [bar ^{0.5}]	211.5

Table 3 Constants for adsorption constants

Species	K_{om}	ΔH_m [kJ/mol]
CH4	1.995×10 ⁻³ [bar ⁻¹]	-36.65
H ₂ O	$1.68{ imes}10^4$ [-]	85.77
CO	$8.11 \times 10^{-5} \text{ [bar}^{-1} \text{]}$	-70.23
H_2	$7.05 \times 10^{-9} \text{ [bar}^{-1}\text{]}$	-82.55

$$K_m = K_{om} \times \exp(-\Delta H_m/RT)$$
(6)

식(5)와 식(6)에서 k_{ol} 과 K_{om} 은 상수이고, E_l 은 활 성화 에너지(activation energy), ΔH_m 은 기체의 흡 착 엔탈피(adsorption enthalpy), R은 기체상수이며, Table 2, Table 3에 이들의 값을 도시하였다.⁽⁴⁾

또한 식(1)~식(3)에서 K_{el} 은 평형 상수(equilibrium constant)를 의미하고, Table 4에 그 계산식을 나타내었다.⁽⁴⁾

한편, 각 기체의 생성과 소멸을 나타내는 전환율 (conversion rates of species)은 반응률과 유효계수 (effectiveness factor)를 통해 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁽⁶⁾

$$r_{CH_4} = -\eta_1 R_1 - \eta_3 R_3 \tag{7}$$

$$r_{H_2O} = -\eta_1 R_1 - \eta_2 R_2 - 2\eta_3 R_3 \tag{8}$$

$$r_{CO} = \eta_1 R_1 - \eta_2 R_2 \tag{9}$$

$$r_{H_2} = 3\eta_1 R_1 + \eta_2 R_2 + 4\eta_3 R_3 \tag{10}$$

$$r_{CO_2} = \eta_2 R_2 + \eta_3 R_3 \tag{11}$$

반응(1)~반응(3)에서의 각각의 반응률은 식(1)~ 식(3)으로 표현되는데, 이는 각 기체의 분압, 그리고 여러 상수들에 의해 계산된다. 여기서 기체의 분압 은 몰농도에 의해 지배되고, 몰농도는 식(7)~식(11) 에서와 같이 반응률에 의해 다시 계산된다. 또한 식 (1)~식(3)에 사용되는 상수들은 식(5)와 식(6) 및 Table 4와 같이 온도에 의해 지배된다.

즉, 반응률은 기체의 분압과 온도의 함수로 표현

Table 4 Equilibrium constants

Reaction	K_{el}
1	$5.75 \times 10^{12} \times e^{-11500/T} \text{ [bar}^2$]
2	$1.26{ imes}10^{-2}{ imes}e^{4600/T}$ [-]
3	$7.24 \times 10^{10} \times e^{-21600/T} \text{ [bar}^2 \text{]}$

되며, 특히 입구에서 SCR(CH4와 H2O의 비율)이 일 정한 경우, 개질기 내의 온도 분포는 수소 생산 능 력에 매우 중요한 변수로 작용한다. 따라서 본 논문 에서는 개질기의 경계 온도 분포를 변화시킴으로써 내부 반응률과 기체 전환율의 변화 양상을 도시하 고, 이에 따른 수소 생산 능력의 변화를 알아보고자 한다. 수소 뿐만 아니라, 피독성 물질인 CO에 대한 영향도 함께 조사하였다.

2.3 지배 방정식

원통형 개질기 내의 유동과 열전달을 모사하기 위해 연속 방정식과 운동량 방정식, 에너지 방정식 이 각각 다음의 식(12)~식(14)와 같이 사용되었다. 그리고 각 기체의 몰농도를 계산하기 위해 종 방정 식이 식(15)와 같이 사용되었다.⁽⁷⁾

Continuity equation

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_f u_j) = 0 \tag{12}$$

Momentum equation

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{f}u_{j}) + \frac{\partial}{\partial x_{j}}(\rho_{f}u_{j}u_{i}) = -\frac{\partial p}{\partial x_{j}} + \frac{\partial}{\partial x_{j}}\left(\mu_{f}\frac{\partial u_{i}}{\partial x_{j}}\right) - \frac{150\mu_{f}(1-\epsilon)^{2}}{d_{p}^{2}\epsilon^{2}}u_{i} - \frac{1.75\rho_{f}(1-\epsilon)}{d_{p}\epsilon}u_{i}^{2} \quad (13)$$

Energy balance equation

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k c_k T) + \epsilon \rho_f c_f u_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(k_k \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \rho_{cat} \sum_{l=1}^3 (-\Delta H_l) \eta_l R_l$$
(14)

Species balance equation

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + u_j \frac{\partial C_m}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_{dp,m} \frac{\partial C_m}{\partial x_j} \right) + \rho_{cat} r_m$$
(15)

내부가 비어있는 관(ϵ = 1)에 비해, 다공성 매질 로 채워져 있는 관(0 < ϵ < 1)은 그에 따른 마찰 저 항으로 인해 축 방향에 대한 압력 강하가 더 크다. 식(13)에서 마지막 두 항은 Ergun's equation으로, 이러한 개질기 내의 다공성 매질에 의한 압력 강하를 나타낸다. 또한 정상상태에서는 촉매와 주변 기체 사이의 온도 차이가 크게 나지 않기 때문에, 두 매질 의 온도가 같다고 가정하는 단상 매질 접근법(onemedium approach)이 식(14)에 적용되었다. 또한 식 (14)의 마지막 항은 SR, WGS, DSR 반응들에 의해 생성된 열을 나타내는 열 생성항으로, 발열량 또는 흡 열량을 나타내며, 식(15)의 마지막 항은 각 기체의 생성량 또는 소모량을 나타낸다.

한편, 식(15)의 $D_{dp,m}$ 은 다공성 매질 내에서 기체 m의 분산 계수(dispersion coefficient)이며, 식(16)과 같이 사용하였다.⁽⁸⁾

$$D_{dp,m} = \epsilon \left(\frac{D_{m,r}}{\tau_{bed}} + 0.5 d_p |u| \right) \tag{16}$$

D_{m,r}은 기체 m의 확산 계수로, 주변의 가스 혼 합물에 대한 기체 m의 확산도를 나타내며, 식(17) 과 같이 계산하였다. 또한 T_{bed}는 다공성 매질의 굴 곡률(tortuosity)을 나타내고, 이는 식(18)과 같이 계 산하였다.⁽⁹⁾

$$D_{m,r} = \frac{1 - X_m}{\sum_{m \neq n} X_n / D_{mn}} \tag{17}$$

$$\tau_{bed} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \tag{18}$$

식(17)에서 X_m 은 기체 m의 몰분율을 나타내고, D_{mn} 은 기체 m과 n만이 섞여 있을 때, 기체 m에서 n으로 확산되는 이성분 확산 계수(binary diffusion coefficient)를 나타낸다. D_{mn} 은 다시 식(19)와 같이 계 산된다.⁽¹⁰⁾

$$D_{mn} = \frac{0.00143 \, T^{1.75}}{p M_{mn}^{0.5} \left(V_m^{1/3} + V_n^{1/3} \right)^2} \tag{19}$$

$$M_{mn} = 2 \left(\frac{1}{M_m} + \frac{1}{M_n} \right)^{-1}$$
(20)

식(19)의 V는 각 기체의 확산 체적(diffusion vol-

Gas	Molar mass	Diffusion volume
CH4	16.043	25.14
H ₂ O	18.015	13.1
CO	28.01	18.0
H_2	2.016	6.12
CO_2	44.01	26.7

Table 5 Gas properties used in Eq.(19)

ume)을 나타내고, *M*은 각 기체의 몰질량(molar mass)을 나타낸다. 식(19)에서, 수치 계산에 사용된 각 기체의 확산 체적과 몰질량을 다음의 Table 5에 표시하였다.⁽¹⁰⁾

2.4 수치 해석 모델의 유효성 검증

본 논문에서 사용된 수치 모델의 유효성을 검증하 기 위해 Hoang 등의 결과와 비교하였다.⁽⁴⁾ 먼저 SCR 이 3.5이고, 입구 온도와 수평 경계 온도가 973 K, 1073 K일 때의 기체 조성비를 Fig. 2에 나타내었다. Hoang 등은 개질기 내의 유동을 등류로 가정하였지 만, 본 논문에서는 완전 발달 유동으로 가정하였다. 또한 Hoang 등은 단상 매질 접근법이 아닌 촉매와



Fig. 2 Gas wet concentration along reformer length for SCR = 3.5 at T_m = 973 K(a) and T_m =1073 K(b).



Fig. 3 H₂ and CH₄ wet concentration at the outlet with various SCR.

주변 기체들 사이에 대류를 통한 열전달이 존재하여 온도 차이를 가진다고 생각하는 이상 매질 접근법(two medium approach)을 사용하였기 때문에 국소적으 로는 다소 차이를 보인다. 하지만 개질기 길이에 따른 조성비의 증가 또는 감소하는 경향이 전반적으로 잘 일치하고, 출구 영역에서의 차이가 크지 않다.

또한 경계 온도를 1073 K인 경우와 973 K인 경우 에 대해 SCR을 2부터 5까지 변화시켜 가며, 출구에 서의 H2와 CH4의 배출량을 Hoang 등의 결과와 비 교하여 Fig. 3에 나타내었다. 역시, 다양한 SCR에 서도 본 논문의 수치 해석 모델이 선행 연구의 결과 와 잘 일치함을 알 수 있다.

3. 수치 해석 방법

수증기 개질기 내의 유동과 열전달 및 농도 해석 을 위해, FVM에 기초한 SIMPLER 알고리즘을 이 용하여 FORTRAN code를 구성하였다.⁽¹¹⁾ 운동량 방 정식의 비선형항 처리를 위해 QUICK scheme을 적 용하였다.⁽¹²⁾ 또한 지배방정식의 이산화 과정 후에 생성되는 선형 대수 방정식의 해결을 위해 Stone's method(SIP)를 적용하였다.⁽¹³⁾

경계 온도 분포의 변화에 대한 개질기의 성능 변화 를 얻어야 하므로, 입구 온도와 SCR에 대한 영향을 배제하기 위해 모든 경우에 대해 입구 온도는 973 K로, SCR은 3.5로 고정시켰다. Fig. 4에서와 같이, 수평 경계 온도 분포는 경계 온도가 T_m으로 고정된, 즉, 축 방향에 따라 변화가 없는 분포를 나타낸다. 3차 경계 온도 분포와 선형 경계 온도 분포는 Fig. 4와 같은 분포를 가지고 있으며, 축 방향에 대한 평



Fig. 4 Constant, cubic and linear boundary temperature distributions.

균 온도가 T_m 이고, 입구 온도와 평균 온도의 차가 T_g 이다. 평균온도 T_m 은 873 K부터 1173 K까지 50 K씩 변화시켜가면서, 온도차 T_g 는 0 K부터 200 K 까지 50 K씩 변화시켜가면서 계산을 수행하였다.

4. 수치 해석 결과 및 고찰

Fig. 5는 경계 온도 분포가 973 K의 수평 온도 분포 를 가질 때, 내부의 온도 분포를 나타낸 것이다. 대 부분의 수증기 개질기 입구 근처에서는 CH4와 H2O 의 몰비가 하류 지점보다 높다. 따라서 입구 근방에 서는 CH4와 H2O를 반응물로 하는 SR 반응의 반응률 이 상대적으로 높아지게 되고, 이 때문에 흡열 반응 이 활발히 일어나, Fig. 5와 같이 입구 부근의 온도 가 상대적으로 가장 낮음을 알 수 있다. 이 때, 입구 부근의 온도를 증가시켜 SR 반응의 반응률을 증가 시키면, 연료인 CH4의 소모가 더욱 활발할 것이며 결국 H2의 생산량이 증가할 것으로 예상되었다. 따 라서 입구 부근의 온도를 높이고, 상대적으로 출구 부근의 온도를 낮추는 3차 경계 온도 분포와 선형 경계 온도 분포를 Fig. 4와 같이 설정하여 내부 반 응 및 출구에서의 가스 조성비를 확인하였다.

T_m이 973 K, T_q가 200 K일 때, 각각의 경계 온도



분포에 따른 개질기 내의 SR 반응과 WGS 반응의 반응률 분포를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 먼저 Fig. 6을 보면, 입구 부근에서 SR 반응의 반응 률이 수평 경계 온도 분포, 3차 경계 온도 분포 그리 고 선형 경계 온도 분포 순서로 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 선형 경계 온도 분포일 때, 입구 부근에 서의 경계 온도가 다른 경계 온도 분포들보다 높아, 흡열 반응인 SR 반응이 활발히 일어났기 때문으로 판 단된다. 그리고 SR 반응이 활발히 일어나게 되면, 그 생성물인 CO의 몰비가 입구 부근에서 상대적으 로 증가하게 되고, 결국 Fig. 7에서와 같이 WGS 반 응이 입구 부근에서 수평 경계 온도 분포일 때보다 더 활발히 일어나게 된다. 또한 선형 경계 온도 분 포일 때, 출구 부근에서의 온도가 다른 경계 온도 분 포들에 비해 낮기 때문에, 중반부에서부터 출구까지 의 영역에서, 발열 반응인 WGS 반응의 반응률은 비 교적 약간 높아지게 되고, 흡열 반응인 SR 반응의 반응률은 낮아지게 된다.

3차 경계 온도 분포와 선형 경계 온도 분포의 경 우, 수평 경계 온도 분포일 때보다 SR 반응이 더 활 발하게 일어나기 때문에, SR 반응의 반응물인 CH4 와 H2O의 소모가 입구 근방에서 더 크다. 이는 Fig. 8과 Fig. 9를 통해 확인할 수 있으며, 이러한 경향 은 SR 반응의 반응률을 보여주는 Fig. 6의 결과와 일치한다. 또한 이러한 SR 반응의 경향은 Fig. 10 에서처럼 입구 근방에서 그 생산물인 H2의 전환율











Fig. 8 Distribution of conversion rate(CH₄).



Fig. 9 Distribution of conversion rate(H₂O).



Fig. 10 Distribution of conversion rate(H₂).



Fig. 11 Distribution of conversion rate(CO).

을 증가시키게 되고, Fig. 11에서처럼 CO의 전환율 또한 증가시키게 된다.

결국 입구 근방에서의 경계 온도 분포를 높임으로 해서, 전반부의 주변 분위기 온도를 증가시키고, 이 는 흡열 반응인 SR 반응의 반응률을 증가시키게 된 다. 따라서 입구 근방에서 CH4, H2O의 빠른 소모와 H2, CO의 빠른 생산을 야기하게 된다. 반면, 출구 근 방에서의 온도 분포를 낮추게 되면, 후반부의 WGS 반응의 반응률이 증가하게 되어 CO의 소모를 촉진 하게 된다.

선형 경계 온도 분포일 때, 전반부에서 WGS 반 응의 반응률이 증가하여 CO를 더 많이 소모하였다. 하지만 Fig. 6과 Fig. 7에서 알 수 있듯이, WGS 반 응보다 SR 반응의 반응률 증가가 훨씬 더 높으므로, 입구 근방에서의 CO 전환율이 증가하게 된 것이다. 하지만 Fig. 7에서 후반부로 갈수록, 선형 경계 온 도 분포일 때의 WGS 반응의 반응률이 높은 상태 이기 때문에, Fig. 11의 전반부에서 높았던 CO의 전환율이 후반부로 가면서 역전된다.

경계 온도 분포의 변화(T_m 과 T_g 의 변화)가 개질 기의 성능에 최종적으로 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해, 출구에서 배출되는 가스의 조성비 를 Fig. 12~Fig. 15와 같이 도시하였다.

Fig. 12와 Fig. 13은 각각 3차 경계 온도 분포 그 리고 선형 경계 온도 분포일 때, 출구에서의 H2의 몰 비 선도이다. 두 경우 모두 T_g 가 0 K일 때는 수평 경 계 온도 분포를 나타낸다. 두 경우 모두, 같은 T_m 에 서 T_g 가 증가할수록 H2의 출구 조성비가 증가하였 으며, 그 기울기는 선형 경계 온도 분포일 때 더 크 게 나타났다.

Fig. 10에서 전반부의 H2의 전환율 증가가 H2의 생 산량 증가를 가져왔고, 이는 T_g 가 클수록 현저하게 나타났다. 또한 3차 경계 온도 분포보다 선형 경계 온도 분포의 경우, T_g 의 증가에 대한 H2 생산량의 증 가의 기울기가 더 크므로, H2 생산에 있어서, 선형 경계 온도 분포가 더 효과적인 것을 알 수 있다. 이는



Fig. 12 Diagram of H₂ wet concentration(%) at the outlet with cubic boundary temperature distribution.

연료의 몰비가 높은 입구 쪽에 온도의 가중치를 더 높임으로 해서 SR 반응의 반응률을 증가시킨 결과 이다. 또한, 3차 경계 온도 분포에서는 T_g 가 100 K 이 상이 되어야 수소 생산량 증가의 뚜렷한 효과가 생기 는 반면, 선형 경계 온도 분포에서는 50 K만 넘어도 그 효과가 두드러졌다.

피독성 물질인 CO는 개질기에 있어 부정적인 요 소로 작용하므로, CO의 감소는 매우 중요하다. Fig. 14와 Fig. 15는 각각 3차 경계 온도 분포 그리고 선 형 경계 온도 분포일 때, 출구에서의 CO의 몰비 선 도이다. 두 경우에 사이에 큰 다른 점은 없지만, 수 평 경계 온도 분포($T_g = 0$ K)인 경우보다 T_g 가 증 가할수록 출구에서의 CO의 생산량이 감소하는 것



Fig. 13 Diagram of H² wet concentration(%) at the outlet with linear boundary temperature distribution.



Fig. 14 Diagram of CO wet concentration(%) at the outlet with cubic boundary temperature distribution.



Fig. 15 Diagram of CO wet concentration(%) at the outlet with linear boundary temperature distribution.

을 확인할 수 있다.

5. 결 론

개질기 내부에 대한 화학 반응과 유동 및 열전달 에 대해 수치 모델을 적용하여, 수치 코드를 개발하 고 그 결과를 해석하였다. 각 반응의 반응률, 각 기 체의 전환율 그리고 출구에서의 조성비를 통해, 수 평, 3차 그리고 선형 경계 온도 분포에 대한 개질기 의 성능을 수치 해석적으로 연구하였다.

(1) 수평 경계 온도 분포의 경우, 입구 근방에서 SR 반응에 의한 흡열에 의해 내부 온도가 감소하 였다.

(2) 수평 경계 온도 분포, 3차 경계 온도 분포, 선 형 경계 온도 분포 순서대로 입구 근방에서의 SR 반응과 WGS 반응의 반응률이 높아졌다.

(3) 위의 순서대로 입구 근방에서 CH4와 H2O의 소모가, H2와 CO의 생성이 촉진되었다.

(4) 따라서 출구에서는 경계 온도 분포의 온도차 (T_g)가 클수록, H₂의 생산성이 좋아졌으며, 이는 선 형 경계 온도 분포일 때가 3차 경계 온도 분포 일 때보다 더 효율적이었다.

(5) CO의 감소 역시, 경계 온도 분포의 온도차가 클수록 증가하였는데, 이는 출구 근방에서 경계 온 도 분포의 감소 때문에 발열 반응인 WGS 반응이 증가하여 CO를 잘 소모하였기 때문이다. 그러나 3 차 경계 온도 분포와 선형 경계 온도 분포 사이에 큰 차이는 없었다.

참고문헌

- Mathiak, J., Heinzel, A., Roes, J., Kalk, T., Kraus, H., and Brandt, H., 2004, Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kWel PEM fuel cell, J. Power Sources, Vol. 131, No. 1–2, pp. 112–119.
- Park, J., Lee, S., Bae, J., and Kim, M., 2009, Numerical study on the performance and the heat flux of a coaxial cylindrical steam reformer for hydrogen production, KSME-B, Vol. 33, No. 9, pp. 709–717.
- Lee, S., Numerical analysis of fuel reforming systems for efficient hydrogen production, Doctoral Thesis, KAIST, Daejeon, Korea.
- Hoang, D. L., Chan, S. H. and Ding, O. L., 2005, Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support, Chem. Eng. J., Vol. 112, No. 1–3, pp. 1–11.
- Xu, J. and Froment, G. F., 1989, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics, AIChEJ., Vol. 35, No. 1, pp. 88–96.
- 6. Hoang, D. L. and Chan, S. H., 2004, Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications, Appl. Catal., A :

General, Vol. 268, No. 1-2, pp. 207-216.

- Nield, D. A. and Bejan, A., 1992, Convection in porous media, Springer-Verlag, New York.
- Wakao, N., Kaguei, S. and Funazkri, T., 1979, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds : Correlation of Nusselt numbers, Chem. Eng. Sci., Vol. 34, No. 3, pp. 325–336.
- Puncochar, M. and Drahos, J., 1993, The tortuosity concept in fixed and fluidized bed, Chem. Eng. Sci., Vol. 48, No. 11, pp. 2173–2175.
- Todd, B. and Young, J. B., 2002, Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling, J. Power Sources, Vol. 110, No. 1–2, pp. 186–200.
- Patankar, S. V., 1980, Numerical heat transfer and fluid flow, Hemisphere/Mcgraw-Hill, New York.
- Hayase, T., Humphrey, J. A. C. and Greif, R., 1992, A consistently formulated QUICK scheme for fast and stable convergence using finite-volume iterative calculation procedures, J. Comput. Phys., Vol. 98, pp. 108–118.
- Stone, H. L., 1968, Iterative solution of implicit approximations of multidimensional partial differential equations, SIAM J. Numer. Anal., Vol. 5, No. 3, pp. 530–558.