

## 이중관형 연속 반응기에서 수증기-메탄 개질반응의 실험 및 CFD 시뮬레이션

신동우 · 김래현<sup>†</sup>  
서울과학기술대학교

(2013년 2월 27일 접수, 2013년 6월 7일 수정, 2013년 6월 7일 채택)

### A Comparison with CFD Simulation and Experiment for Steam-methane Reforming Reaction in Double pipe Continuous Reactor

Dong-Woo Shin · Lae Hyun Kim<sup>†</sup>

Graduate School of Industry, Seoul National University of science and Technology

(Received 27 February 2013, Revised 7 June 2013, Accepted 7 June 2013)

#### 요 약

고온개질기를 이용한 수증기 메탄 개질반응에 대해 실험 및 전산해석 기법을 이용하여 실제 개질기의 효율 및 개질기의 형상의 변화에 따른 열 분포 및 내부 유동에 대해서 연구하였다. 수증기 개질에 대한 반응모델은 Xu & Froment에 의해 개발된 수증기 반응 모델을 사용하였고, 그 결과로 고온개질기 내에서 일어나는 화학반응은 Steam Reforming(SR), Water Gas Shift(WGS), Direct Steam Reforming(DSR) 반응이 다른 반응을 지배한다고 가정하였다. 고온개질기를 이용한 수증기 메탄 개질 반응 실험 결과로는 Steam Carbon Ratio(SCR)이 증가함에 따라 수소 수득율 또한 증가하고 일산화탄소와 메탄은 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 입구가 한 개인 디자인과 두 개인 디자인을 비교, 분석하였을 때 입구가 두 개인 개질기보다 입구가 한 개인 개질기에서 열 분포 및 내부유동, 수소 수득율이 우수하다는 결과를 얻게 되었다.

**주요어** : 메탄, 개질, 전산유체역학

Abstract - The heat distribution and internal flow from the efficiency of actual reformer and specification variation, using the computer simulation and experiment about the steam methane reforming reaction which uses the high temperature reformer. Reaction model from steam refoemer uses the steam response model developed by Xu & Froment.As result we supposed the chemical react Steam Reforming(SR), Water Gas Shift(WGS), and Direct Steam Reforming(DSR) from the inner high temperature reformer dominates the response has dissimilar response. According to result of steam methane reforming reaction exam using high temperature reformer, we figured out when Steam Carbon Ratio(SCR) increase, number of hydrogen yield increases but methane decreases. When comparing and examining between design with one inlet and two inlet, result came out one inlet design is more outstanding at thermal distribution and internal flow, hydrogen yield in one inlet design than two inlet design.

**Key words** : Methane, Reforming, CFD

---

<sup>†</sup>To whom corresponding should be addressed.  
Seoul National University of Technology, 172, Gongneung  
2 Dong, Nowon-Gu, Seoul, Korea  
Tel : 970-6620 E-mail : lhkim@snut.ac.kr

## 1. 서 론

현재 산업사회에서 사용되는 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 매장량이 한정되어 있으며, 사용 후 재생이 불가능하고, 생활수준의 향상으로 폐기물의 발생량 증가함에 따라 형태도 다양해지고 있지만 대부분이 소각 처리되고 있어 소각처리비율이 증가하는 추세이다. 또한 화석연료 및 소각로는 연소시 발생하는 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, 분진 등과 같은 대기오염물질 발생하여 지구의 환경을 오염시키고 이산화탄소가 지구온난화를 가속시키고 있다. 대기오염 배출로 인한 환경문제를 해결하고, 화석연료의 의존도를 줄이며, 무한하고, 깨끗하며 안전한 대체에너지 개발의 필요성이 증대되고 있다. 또한 최근 국제 석유 가격이 급등하면서 대체 에너지원의 유망한 분야로 수소에너지 개발에 대한 관심이 집중되고 있다 이러한 맥락에서 차세대의 이상적인 대체에너지로써 주목을 받고 있는 것이 바로 수소 에너지이다.[1-5].

따라서 미래의 에너지원이며 “Energy Carrier”로서의 수소 제조, 저장, 수송 및 이용 등에 대한 기술개발은 청정에너지(Clean Energy)의 이용을 활성화 시켜, 국가발전과 인류의 지속적인 생존에 중요한 의미를 갖는 분야라고 할 수 있다.

관련 연구에 따르면 2030년에는 세계적으로 자동차용, 주택용, 휴대용 등을 포함해 모두 1,500억 달러 규모의 연료전지시장이 형성되고, 수소 생산과 저장, 운송, 연료전지 교체 수요 등을 포함한 시장규모는 1조 달러를 웃돌 것으로 전망되고 있다. 미국과 일본 등 선진국 등은 1970년대 석유파동을 계기로 에너지 문제의 심각성을 인식하고 관련기술 개발에 나서 일정 성과를 도출해 내고 있다. 우리 정부도 기후변화 협약에 대응하고 에너지안보를 강화하기 위해 수소경제로의 조기진입을 목표로 2005년 3월 수소경제시대 원년을 선언한 바 있다. 향후 수소인프라 즉, 수소에너지의 생산, 저장, 수송, 변환 및 이용 시스템에 대한 집중적인 연구개발 및 투자를 모색하고 있다[1].

이에 본 연구에서는 실험을 통한 개질 특성 및 SCR(Steam Carbon Ratio)변화, 온도 변화를 통한 수소 수율 경향을 알아보고 상용 프로그램인 ANSYS사의 FLUENT를 사용하여 동일한 조건의 모델을 시뮬레이션 분석을 하여 실험과 시뮬레이션 사이의 오차를 알아보고 분석해 보았다. 더 나아가 시뮬레이션을 이용하여 다양한 조건, 즉 실험으로 알아볼 수 없

는 개질기 디자인, 조건을 변경해 가며 최적의 고온 개질기를 설계하여 보았다.

## 2. 개질반응 모델설정 및 전산해석

### 2-1. 대상모델 형상 및 격자 구성

본 연구에서 해석하는 개질기 모델은 각각 입구가 1개와 2개인 원통형 고온개질기의 형상을 디자인 하였다.

고온개질기를 디자인함에 있어서 개질기 대상과 조건을 선정하여 대상모델의 geometry를 디자인하여 구성한다. geometry 디자인은 ANSYS사에서 제공하는 Design modeler를 사용하여 3D로 구현하였다. 그리고, geometry의 surface에 명칭을 부여하여 경계조건을 정의한다. 그 뒤, 구성된 geometry에 최종 분석단위인 mesh를 구성하여 입히게 되는데 적절한 cell의 수량을 고려하여 조정한다.

대상모델을 확정된 후 시뮬레이션을 위한 모델의 격자 구성작업을 시행한다. 격자구성작업은 시뮬레이션 결과의 품질과 시뮬레이션 시간을 결정하는 중요한 절차로 격자구성작업의 결과에 따라 시뮬레이션 결과의 품질이 결정된다고 해도 과언이 아닌 핵심 작업이다. 보다 정확한 시뮬레이션을 위해서 격자를 작고 조밀하게 구성할 수도 있으나 이는 기하급수적인 시뮬레이션 시간의 증가를 가져오게 되므로 가장 적절한 규모의 격자를 구성하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 각 모델별 가장 적절한 규모의 격자를 구성하기 위하여 여러 번의 시행착오를 거쳐 각 모델에 적합한 규모의 격자 구성을 하여 시뮬레이션을 시행하였다. 해석을 수행한 개질기는 ANSYS workbench를 사용하였다. 이를 토대로 실제 개질 반응기와 동일한 3차원 형상의 격자를 동일한 부피와 조건을 갖는 이중관형 형태와 디자인에 변화를 준 모델을 시뮬레이션 하였다.

먼저 아래 Fig. 1과 같은 개질기를 ANSYS design modeler로 형상화 하여 각각 주입구 미 배출구의 격자를 생성하고, 개질 반응이 활발히 일어나는 반응기 벽면과 반응이 끝난 후 생성된 합성 가스의 이동이 시작되는 부분 및 연소 반응에 의한 유동의 방향이 역류하게 되는 개질기 하부에 격자를 더 세밀하게 생성하였다. Fig. 2, Table 1은 본 디자인 정보 및 격자 정보이다.

상기와 같은 대상모델 확정 후 시뮬레이션을 위한

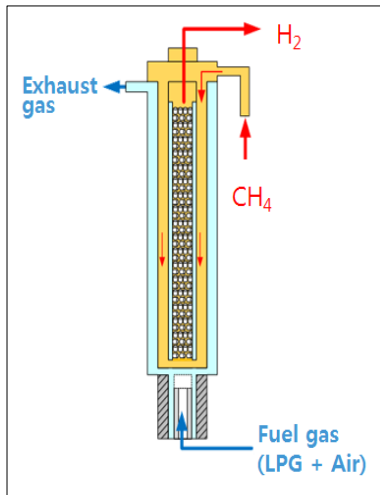
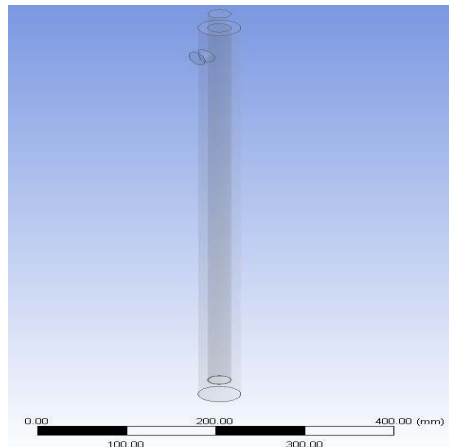
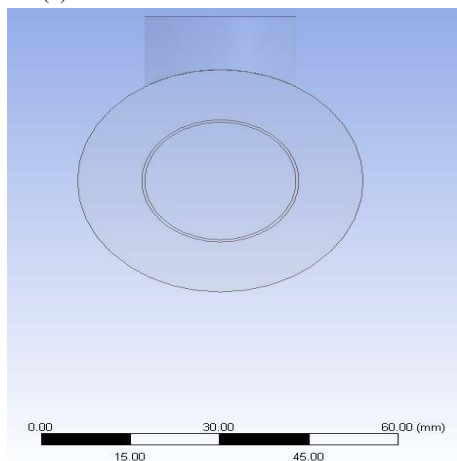


Fig. 1. Schematic diagram of High temperature reformer



(a) Overall view of the real reformer

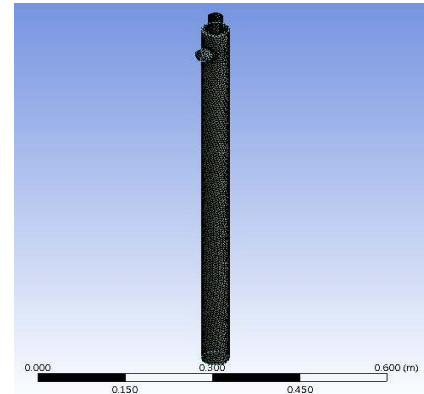


(b) upper side view of the real reformer

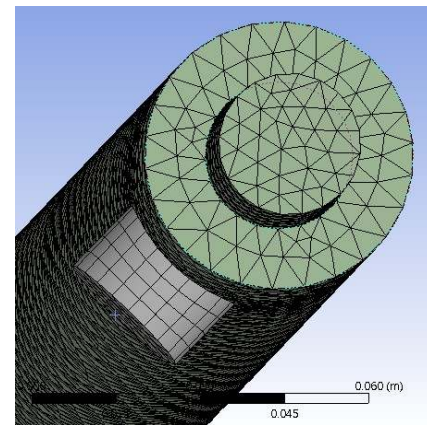
Fig. 2. Schematic drawing of real for steam reforming model

Table 1. Mesh constitution of real model

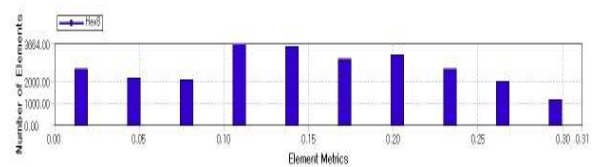
	node	elements
res model	8052	38307



(a) Overall view of mesh



(b) inlet and outlet part view of mesh



(c) Detail information of mesh for the real reformer

Fig. 3. Mesh of real for steam reforming model

모델의 격자 구성을 시행하였다. 보다 정확한 시뮬레이션을 위하여 격자를 작고 조밀하게 구성할 수도 있으나 이는 기하급수적인 시뮬레이션 시간의 증가를 가져오게 되므로 가장 적절한 규모의 격자를 구성하는 것이 중요하다. 본 연구에서 사용된 모델의 격자 구성을 아래 Fig. 3에 자세히 나타내었다.

2-2. 지배방정식

본 연구에서는 상용 CFD 소프트웨어인 FLUENT(Ver 12.1)를 사용하여 개질기에 대하여 정상상태로 가정하고 이에 대한 질량, 운동량, 에너지 및 성분 보존 방정식을 해석에 이용하였다. 주어진 계산영역에서의 지배방정식은 다음과 같다[6-8].

운동량보존방정식(momentum equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T)] + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (1)$$

연속방정식(continuity equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha \rho) + \nabla \cdot (\alpha \rho \vec{v}) = 0 \quad (2)$$

에너지방정식(energy equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + S_h \quad (3)$$

난류방정식(turbulence equation)

난류 유동의 지배방정식으로 standard k-ε 모델을 적용하였다. turbulence kinetic energy k와 turbulence dissipation rate ε은 아래 transport equations로부터 구할 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (4)$$

그리고

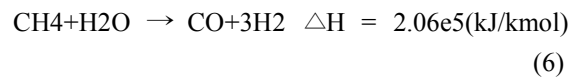
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (5)$$

이 식에서 Gk는 평균속도 gradient로 인한 turbulence kinetic energy의 발생을 의미하며, Gb는 부양력에 의한 turbulence kinetic energy의 발생을 표현한다. YM은 전체 소산율에 대한 압축 난류에서의 팽창을 변동시키는 기여를 의미한다. C1ε, C2ε 그리고 C3ε은 상수들이며 σk와 σε는 각각 k와 ε에 대한 난류 Prandtl 수 들이다. Sk와 Se는 사용자 정의 source항이다.

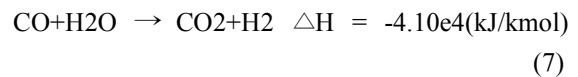
2-3. 화학반응식

화학반응을 해석하기 위하여 본 연구에서는 Xu와 Froment에 의해 개발된 수증기-메탄 반응 메커니즘을 사용하였다. 제안된 반응 메커니즘은 아래의 세가지 반응이 전체 반응을 지배한다고 가정하였다[9].

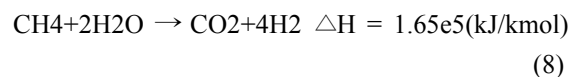
Steam Reforming Reaction(SR)



Water-Gas Shift Reaction(WGS)



Direct Steam Reforming Reaction(DSR)



그리고 이에 대한 반응률 식은 다음과 같다.

$$\text{SR} \quad r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} (P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1}) / (DEN)^2 \quad (9)$$

$$\text{WGS} \quad r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2}) / (DEN)^2 \quad (10)$$

$$\text{DSR} \quad r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3}) / (DEN)^2 \quad (11)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (12)$$

**Table 2.** Operating condition

Flow rate (L/min)	Temperature(°C)	Steam Carbon Ratio
1	1100	3

#### 2-4. 시뮬레이션 입력 및 경계조건

시뮬레이션은 각 모델별로 경계조건을 일정부분 다르게 설정하여 수행되었으나, 기본적인 시뮬레이션 운영조건은 동일하게 아래 Table. 2와 같이 적용하였으며, 각 모델별 세부 경계조건은 다음과 같다.

고온 개질기는 4기압에서 가동 하였다고 가정하였고, 연료로 사용되는 LPG는 60Nm<sup>3</sup>/h로 공급되었다. 메탄과 반응 할 물(수증기)은 Steam Carbon Ratio(SCR)가 3이 유지되도록 설정하였고, 메탄과 수증기 혼합물은 300°C로 고온개질기에 공급되었다. 반응기 내부 온도는 1100°C로 설정하였고, inlet과 outlet의 온도는 300°C로 설정하였다. 모든 벽면(개질기 내부)은 외부와 완전히 단열되었다고 가정하였고, 모든 벽면에서는 No-slip 조건을 적용하였다. 반응기 내부는 실험에 사용한 인코넬의 물성치와 동일하게 설정하였고, 전도에 의한 열손실은 없다고 가정하였다. Table. 3은 반응기 및 연소기의 입, 출구의 경계

**Table 3.** Initial conditions at inlets and outlets

	Reformer inlet	Reformer outlet	Combustor inlet	Combustor outlet	
Mass flow rate(kg/s)	0.00224564				
Temperature(K)	573	573	803	1373	
Species (kgspecies/kgtotal)	CH4	0.20	0	0.104	0
	H2O	0.80	0	0	0.119
	CO	0	0	0	0
	H2	0	0	0	0
	CO2	0	0	0	0.147
	O2	0	0	0.221	0
	N2	-	-	-	-

조건을 표현 하였다.

계산은 Intel CPU 3.4Ghz, 메모리 8G 컴퓨터로 시행되었다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

본 연구에서 실험과 해석을 진행한 형상은 컨트롤 박스, 열분해로, 개질기등이 배치된 Fig. 4의 한 부분으로서 개질기인 Fig. 5 파트에 바로 메탄과 수증기를 주입시켜 실험을 진행하였다. 개질기는 큰 이중관 형으로 되어있으며 하단부에 LPG와 공기를 주입시켜 열을 공급하고 메탄과 수증기는 상단부로 주입시켜 반응기 내부로 들어가는 형태이다. 개질기 외부는 단열재를 이용하여 외부로의 열손실을 최소화 하였다.

#### 3-2. 실험방법

본 장치는 고온에 사용 가능한 인코넬 재질을 사용하여 재료의 한계성을 극복하였으며, 운전초기 사용되는 LPG 및 열량을 높이기 위한 산소 이외에 추가적인 에너지를 필요치 않는 고효율 에너지 시스템이라 할 수 있다. 또한, 고온의 폐열을 이용함으로써,



Fig. 4. Multi-stage Reactor System



Fig. 5. Reformer

고온의 수증기를 생산, 개질기로 도입하여, 열원의 회수와 함께, 수증기 분해로부터 수소 수율을 향상시킬 수 있으며, 고온에서 대부분의 결합이 끊어져 플라즈마 상태와 같은 높은 반응성을 가지는 특징으로 촉매의 사용이 필요치 않아 장치비 절감을 가져올 수 있는 장점을 가지고 있다.

고온개질기의 온도 조절 및 열원으로 사용되는 Burner의 유량을 조절할 수 있도록 Control Box를 설계하였다. 고온개질기의 온도는 반응기 외부에 닿아있는 K-type thermocouple 및 R-type thermocouple 을 통해 개질기의 온도를 감지하여 PLC를 통하여 PID 제어가 자동적으로 제어하도록 설계하였다. Burner의 연료가 되는 LPG과 공기의 경우 MFC를 통하여 연속적이고 정량적으로 공급할 수 있도록 설계하였다.

Fig. 1, Fig. 5는 고온 개질기의 개략도 및 실제 사진을 나타내었다. 고온 개질기의 크기는 내부 직경 250mm, 높이 1200mm의 인코넬 재질을 사용하였다.

일반적으로 많이 쓰이는 스테인레스는 본 연구에서의 개질기 내부온도(1200℃ 이상)에서 대부분 용해되므로 니켈을 주체로 한 내열합금인 인코넬(니켈 외, 크롬: 15%, 철: 6-7%, 티타늄: 2.5%, 알루미늄, 망간, 규소: 1%이하)을 사용한다. 인코넬은 내열성이 좋고 900℃이상의 산화기류에서 산화되지 않으며, 황을 함유한 가스에서도 침지 되지 않는 성질을 가지고 있어, 본 연구 목적에 부합되는 재질이다. 1200℃이상의 개질기 내의 열손실을 최소화하기 위하여 2중 단열층을 구성하였다.

열 공급을 위하여, 여러 가지 가스연료 사용이 가능한 버너를 개발하여 사용하였고, 초기 운전을 할 경우 목적 온도까지의 가열을 위하여 연료는 LPG를 사용하였고, 가스화제로서 Air를 사용하며 1차 열분해 가스를 상부로 공급하여 Down Stream 후 Up Stream으로의 흐름형태를 설정하여 가스의 개질기 내에서 일차 열분해가스의 체류시간은 길게 하였다. 이는 1차 열분해 가스가 개질기 내부에서 Cracking 및 후속반응이 활발히 일어나게 하기 위함이다.

개질기에서 생성된 합성가스의 일부는 열분해 반응기의 가열 매체로 사용되며 나머지는 열교환기를 통하여 H<sub>2</sub> 수율 향상을 위한 고온의 스팀생성에 사용된다.

생성되는 가스는 1200℃ 이상의 개질기 내부 온도에 의해, 물질 대부분의 결합을 Cracking시켜 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등의 합성가스로 생성되고, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, 다이옥신과 같은 환경물질을 배출하지 않는다. 또한 개질기로부터 배출되는 고온의 폐열 에너지를 효율적으로 이용하기 위하여 개질기 외벽에 스테인레스 관을 감아 열 교환을 통해 스팀을 생성하여 개질기 상부로 주입하며, H<sub>2</sub> 수율의 증가를 위한 수증기개질(steam reforming)을 진행하였다.

#### Steam/Carbon Ratio(SCR)의 설정

기초 열분해 실험을 통하여 가스화의 산화제로서 스팀을 공급하기 위한 정량을 계산하였다. 스팀은 마스터 플릭스를 통해 주입된 초순수가 스팀라인을 통과하며 스팀으로 전환되어 열분해 반응기 내부로 공급되게 하였다. 본 실험에서는 기초 실험과는 다르게 고온 가스화를 통해 발생된 가스를 분석하여 수증기 개질의 주원이 되는 CH<sub>4</sub>과 수성 전이 반응의 주원인 CO의 정량을 양론적으로 계산하여 구하고 그에 맞춰 무게비율로서 주입해야할 초순수의 양을 결정했다. 따라서 기초 고온 가스화 실험과 동일한 조건 하에서

**Table 4.** Specification and operation conditions of GC

Items	TCD
Column	Carboxen 1000
Description	packed column, 1/8", 5ft
Injector temperature	220 °C
Carrier gas	Ar, 20ml/min
Oven temperature	160 °C
Detector temperature	220 °C

**Table 5.** Experiment methane reforming and condition of biomass and Wood pellet with steam reforming

Experiment Condition		
Sample		Methane (99.95%)
Temp (°C)	Reformer	1100
Flow Rate (L/min)		1
Experiment Time (min)		60
Steam Carbon Ration (Reformer)		0,1,2,3
Sampling Time (min)		10

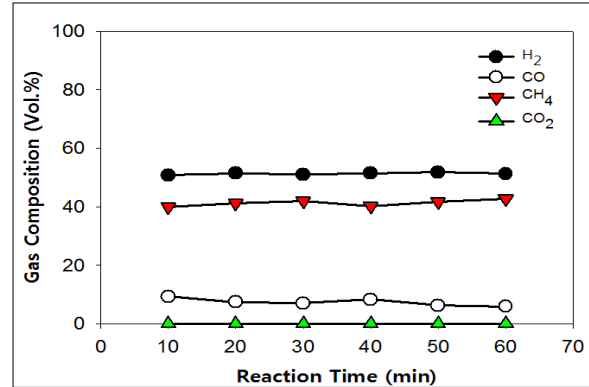
SCR의 양을 변화하며 생성물의 수율을 살펴보았다. 분석 방법

열분해가스 와 개질가스 및 응축되지 않은 잔류가스의 정성, 정량 분석을 위해 가스크로마토그래피 분석을 실시하였다. 고온개질기 후단의 Gas sampling port로부터 생성가스를 10분마다 포집하였고, 검출기로는 Gas Chromatography(Thermal Conductivity Detector, TCD)를 사용하였으며 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>를 분석하였다. Table. 4에 GC의 가스 분석 조건과 Table. 5에 실험 조건을 나타내었다.

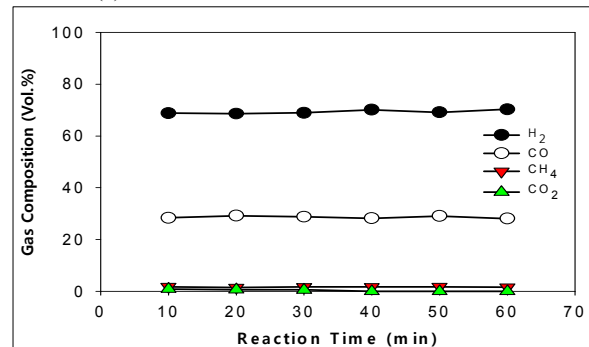
#### 4. 결과 및 고찰

##### 4-1. 고온 개질기에서 수증기 메탄 개질 반응 실험 결과

고온 개질기에서 메탄의 수증기 개질(Steam Reforming)을 통한 생성 가스 특성을 살펴보기 위해 Table. 5에 나타낸 실험 조건에서 실험을 진행하였다. 고온개질기의 온도는 1100°C이고, 고온개질기에 주



(a) Overall view of the real reformer



(b) Steam/Carbon Ratio(SCR) = 3

**Fig. 6.** Gas composition by High Reformer (1100°C)

입한 스팀은 메탄에 포함되어 있는 Carbon의 양을 양론비로 계산하여 수증기를 주입하였다. 고온 개질기에서 스팀 주입량의 변화에 따른 생성 가스 및 수증기 개질 반응 특성을 확인하고자 하였다.

Fig. 6은 고온 개질기에서 Steam/Carbon Ratio(SCR) 과 반응 시간 변화에 따라 생성된 각 가스의 생성량을 나타내었다. Fig. 6 (a)의 경우 고온에서 메탄이 직접 분해되어 CO<sub>2</sub>의 생성이 없는 것으로 사료되며, 메탄의 전환율은 약 60%의 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 6(b)의 경우 고온개질기 1100°C, Steam/Carbon Ratio(SCR) = 3 일 때 CH<sub>4</sub>의 경우, SR, WGS, DSR에 의하여 대부분의 CH<sub>4</sub>이 개질었으며, 메탄의 전환율은 약 98%로 여러 문헌에서 조사된 결과와 유사한 경향을 보였다. 또한, 최대 수소 수율이 약 69Vol.% 의 결과를 나타내었다.

SR(Steam reforming) 및 WSR(Water gas shift reaction)에 의하여 CO<sub>2</sub>가 생성되어야 하지만 (a)의 실험에서 메탄의 직접 분해되어 생성된 고온개질기 내부에 증착되어 있는 Carbon과 CO<sub>2</sub>가 Boudouard

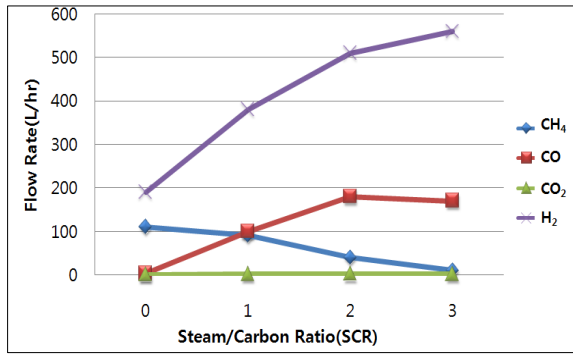


Fig. 7. Effect of Steam/Carbon Ratio(SCR) for flow rate from methane reforming

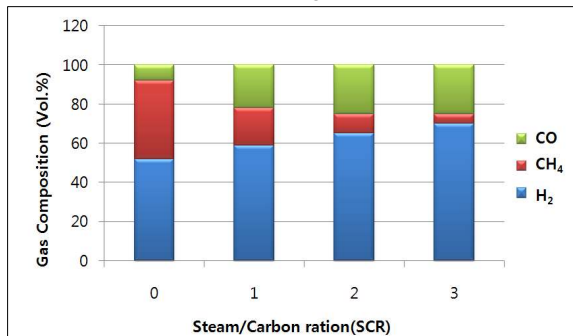


Fig. 8. Effect of Steam/Carbon Ratio(SCR) for gas yield from methane reforming

반응에 의하여 CO로 전환되는 것으로 사료된다. Fig. 7과 Fig. 8에 Steam/Carbon Ratio(SCR) 변화에 따른 생성 가스의 수율 및 유량의 변화 결과를 도시하였다.

Fig. 7, 8 에 따라 1100℃ 조건에서의 수소 수율은 스팀의 첨가로 인하여 H<sub>2</sub>의 수율이 증가하는 결과를 보였다. 또한 Fig. 8을 보면 SCR 증가에 따라 H<sub>2</sub>의 생성 유량이 계속적으로 증가하는 경향을 보여, 상대적으로 고온의 조건에서는 SCR의 증가에 따라 SR(Steam reforming)이 WGS(Water gas shift) 반응보다 더 활발히 일어나는 것으로 사료된다. 또한 SCR의 증가에 따라 CH<sub>4</sub>의 수율은 감소하는 결과를 보였다. CO<sub>2</sub>의 감소와 CO 수율의 증가의 경우, 예상한 결과와 전혀 다른 결과를 보였으며, 이는 개질기 내부에 증착되어 있는 Carbon에 의하여 고온에서 Boudouard 반응이 진행되어 CO<sub>2</sub>가 2CO로 전환 되었다.

또한 1100℃, SCR=3의 결과로부터, CO 및 CO<sub>2</sub>의 생성량이 일정한데 반하여 CH<sub>4</sub>의 생성량이 큰 감소폭을 보여, steam reforming 반응에 의한 CH<sub>4</sub>의 개질 반응이 커짐을 알 수 있었고, 수증기 개질 반응

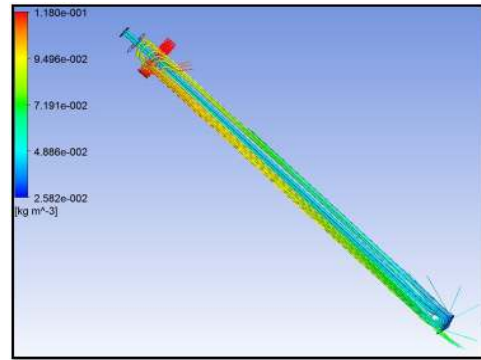


Fig. 9. Density Streamline

(Steam Reforming Reaction)과 수성 전이 반응 (Water Gas Shift Reaction - WGSR)이 비슷한 비율로 일어나는 결과로 생각된다.

#### 4-2. 고온 개질기에서 수증기 메탄 개질 반응 시뮬레이션 결과

본 연구에서는 수증기 메탄 개질반응의 실험과 시뮬레이션을 통해서 고온개질기 내부의 유동 및 기타 다른 영향에 대해서 분석하기 위해 위와 같은 실험을 통해 데이터를 얻을 수 있었다. 고온개질기의 운전의 작동조건은 다양하며, 효율적으로 운전하기 위해 각각의 성능에 미치는 영향을 분석해야 한다.

실험을 통해 입구 온도, SCR(Steam Carbon Ratio), 벽 온도, 메탄 유입량 등을 변화를 주어 수소 수득률의 차이를 알 수 있었다. 하지만 실험을 통해서 내부 유동, 반응에 따른 내부 온도 변화는 유추할 뿐 정확히 확인할 수 없지만 시뮬레이션을 통해서 위 사항을 확인해 볼 수 있다.

본 연구에서는 고온개질기의 개질 효율 특성을 조금 더 정확하게 표현하고 분석하기 위해서 시뮬레이션을 병행하였고, 실험과 시뮬레이션을 비교해봄으로서 실험과 시뮬레이션의 오차 등을 분석하고 해결법에 대해서 확인 해 보았다. Fig. 9는 반응기 내 밀도를 Stream line으로 표현을 한 그림이다.

아래 Fig. 10, Fig. 11은 각 시뮬레이션 도중 내부 CO<sub>2</sub> 분포와 H<sub>2</sub>분포를 표현하였다. 본 그림으로 확인할 수 있듯이 outlet으로 이동 할수록 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 조금씩 증가함을 확인 하였다.

Fig. 12는 SCR(Steam Carbon Ratio)이 3일 때 시간에 따른 가스 분포 그래프이다. 실험과 동일한 시



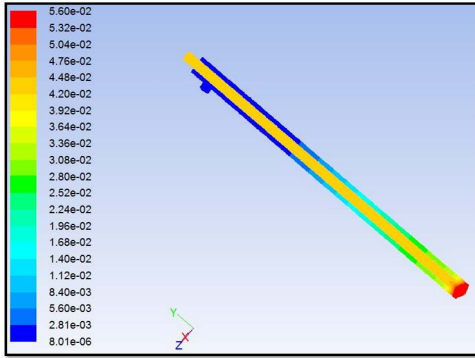


Fig. 10. Contours of mole fraction of CO<sub>2</sub>

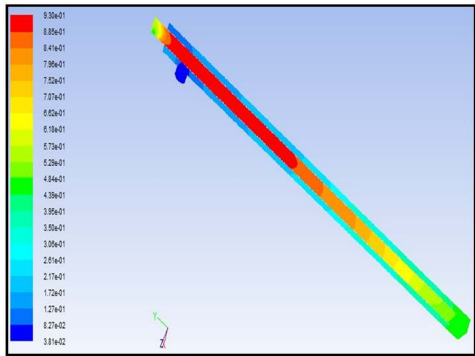


Fig. 11. Contours of mole fraction of H<sub>2</sub>

간으로 확인해 보았을 때 가스분포는 큰 차이는 보이지 않았으나 후반부로 갈수록 수소 분포는 소폭 증가함을 확인하였다.

Fig. 13은 SCR(Steam Carbon Ratio)이 3일 때 개질기 상대적 길이에 따른 몰분율 그래프이다. 직접 실험을 수행한 개질기와 시뮬레이션상 개질기의 상대적 길이로 봤을 때 시작점의 약 30%시점부터 수소 몰분율이 대폭 증가 하였다

고온개질기를 이용한 수증기 메탄 개질반응 실험 결과로는 Steam Carbon Ratio(SCR)이 증가함에 따라 수소 수득을 또한 증가하고 일산화탄소와 메탄은 감소하는것을 알 수 있었다. 하지만 실험의 횃수가 늘어날수록 수소 수득률이 소폭 감소 하였는데 이는 실험이 진행될수록 니켈을 주 원료로 한 개질기 내부 인코넬에 탄소 침착이 일어났기 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 불활성 가스를 이용한 내부 세척 및 실험 직후 급격하게 온도를 내리지 않고 천천히 내림으로서 탄소 침착을 지연시킬 수 있다. Fig. 14는 시간별 실험과 시뮬레이션의 H<sub>2</sub> 수득률 비교 그래프이다.

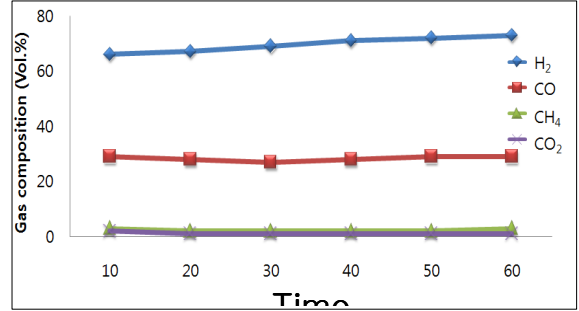


Fig. 12. Gas composition by High temperature Reformer Simulation (SCR=3)

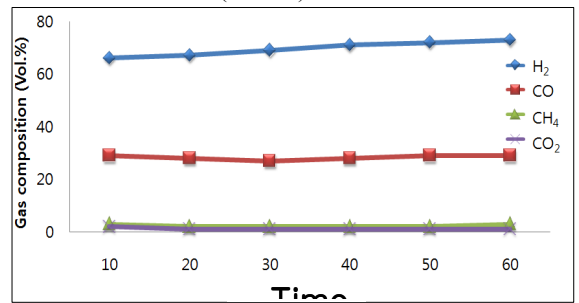


Fig. 13. Profile of mole fraction (SCR=3)

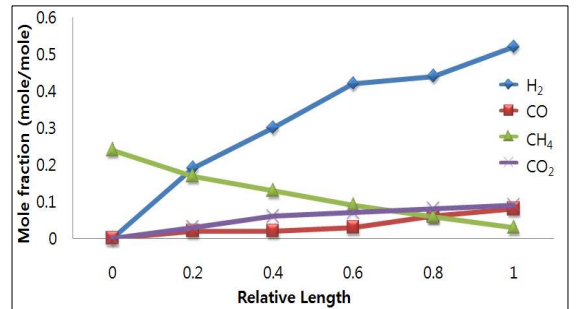


Fig. 14. Comparison of simulation and experimental H<sub>2</sub> yield result

### 5. 결론

본 연구는 고온개질기를 이용한 수증기 메탄 개질 반응에 대해 실험 및 CFD 시뮬레이션 기법을 이용하여 실제 개질기의 효율 및 개질기의 형상의 변화에 따른 효율에 대해서 조사하였다.

Xu 와 Froment에 의해 연구된 반응모델을 사용하였으며, 고온개질기 내에서 일어나는 화학반응은 Steam Reforming(SR), Water Gas Shift(WGS), Direct Steam Reforming(DSR) 반응이 다른 반응을 지배한다고 가정하였다.

시뮬레이션에선 고온개질기는 완벽한 단열로 설정

하였고 일정한 온도로 유지하였다. 각 디자인별 효율 확인을 위해 실제 실험값과 비교하였다. 그 결과, 시뮬레이션과 실험간 개질기 가스 성분 조성이 유사하게 나타남을 확인하였고 실험 결과와 시뮬레이션 결과에서 비슷한 경향을 보이므로 같은 해석을 사용하여 반응기 디자인에 변화를 준 시뮬레이션을 진행하였다.

실험 결론으로는 SCR(Steam Carbon Ratio)이 높아질수록 WGS(Water Gas Shift)반응이 증가하고, 때문에 H<sub>2</sub>의 농도는 증가하고 CO의 농도는 감소하였다.

SCR=0 일때 실험에서 고온에서 메탄이 직접 분해되어 CO<sub>2</sub>의 생성이 없었으며, 메탄의 전환율은 약 60%의 결과를 얻었다.

또한 SCR=3 일때 실험에서는 주 반응에 의해서 대부분 CH<sub>4</sub>가 개질되었으며 전환율은 약 97%의 결과를 얻었다. 또한 실험 중 최대 수소수율은 약 71Vol%에서 561.2 L/hr의 결과를 나타내었다.

이상 본 연구결과를 통해서 고온개질기의 경계조건 변화와 형상의 변화에 따라 미치는 영향을 알 수 있으며, 효율적인 고온개질기를 제시할 수 있다. 또한 온도 분포 경향을 비교하여 개질기의 성능을 비교할 수 있음을 확인하였다.

#### 사용기호

D	: diameter of mixing tank, m
D <sub>v</sub>	: diffusion coefficient of liquified DME and Propane, m <sup>2</sup> /s
E	: total energy, J
$\vec{F}$	: body force, N/m <sup>3</sup>
$\vec{g}$	: gravitational acceleration, m <sup>2</sup> /s
H	: height of mixing tank, cm
J	: diffusion term
p	: pressure, Pa
S	: total entropy, j/k
T	: temperature, K
Y	: mass fraction

#### 그리스 문자

$\alpha$	: volume fraction of the phase, m <sup>3</sup>
$\rho$	: density, kg/m <sup>3</sup>
$\vec{v}$	: mass averaged velocity, m/s
$\mu$	: viscosity, kg/m-s
k	: turbulence kinetic energy

$\epsilon$	: turbulence dissipation rate
m	: mass flow rate, kg/s

#### 아래첨자

p	: secondary phase
q	: primary phase
k	: phase
i, j	: species

#### 감사

본 연구는 2012년 서울과학기술대 교내연구비지원으로 이루어졌습니다.

#### 참고문헌

1. 김래현, 바이오매스의 에너지 변환과 산업화, 아진, 2005, 서울
2. 이상필, 강현무, 박동운 외, 바이오매스, 한국과학기술정보연구원(KISTI), 한국과학기술정보연구원(KISTI) 심층정보분석 보고서, 2002
3. 고유상, "미국에서의 바이오에너지 개발동향", Journal of Korea Organic Resource Recycling Association, 2006 Vol. 14, No. 2, 22-28
4. 명소영, 목재의 급속열분해 공정에 의한 액상생성물 회수 특성 연구, 서울시립대 대학원, 2005, 서울
5. 전종기, 김지만, 박영권, 박현주, 명소영, 김주식, 최진희, 김승도, 엄유진 외, 고체산 촉매에 의한 바이오매스의 직접 접촉 열분해 반응, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 2004, Vol.15, No.8, 901-906.
6. ANSYS FLUENT 12.0 Theory Guide; ANSYS, INC.(2009).
7. Kim, S. E., Choudhury, D. and Patel, B., "Computations of Complex Turbulent Flows Using the Commercial Code FLUENT," In Proceedings of the ICASE/LaRC/AFOSR Symposium on Modeling Complex Turbulent Flows, Hampton, Virginia(1997).
8. Shih, T. H., Liou, W. W, Shabbir, A., Yang, Z. and Zhu, J., "A New Eddy-Viscosity Model for High Reynolds Number Turbulent Flows -

- Model Development and Validation,” *Computers Fluids.*, 24(3), 227-238(1995).
9. Xu, J., Froment, G.F., Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics, *Journal of AIChE*, 35, pp. 88-96, 1989