



다공성 촉매를 고려한 단일튜브 내의 수증기-메탄 개질에 관한 수치해석 연구

문주현 · †이성혁 · 윤기봉 · †김지윤*

중앙대학교 기계공학부, *중앙대학교 차세대 에너지안전연구소
(2014년 7월 28일 접수, 2014년 8월 25일 수정, 2014년 8월 26일 채택)

Numerical Study on Steam-Methane Reaction Process in a Single Tube Considering Porous Catalyst

Joo Hyun Moon · †Seong Hyuk Lee · Kee Bong Yoon · †Ji Yoon Kim*

Dept. of Mechanical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*ESRI(Energy · Safety Research Institute) of Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received July 28, 2013; Revised August 25, 2014; Accepted August 26, 2014)

요약

본 연구에서는 촉매가 들어있는 고정층 반응로의 단일 개질관에 대하여 전산 유체 해석(Fluent ver. 13.0)을 수행하여 열/유동 특성을 파악하고, 주입 가스에 따른 추출 가스의 종류를 다공성에 따라 예측하였다. 촉매 형상을 모델링하기 위하여, 개질관 내부에 있는 촉매를 모두 다공성 물질이라고 가정하고, 수정된 Eugun 식을 해석에 적용하였다. 유체의 공극률을 기준으로 0.545, 0.409, 그리고 0.403로 설정하고, 결과를 비 다공성인 경우와 비교하였다. 수치해석 결과, 개질관 벽면의 온도는 흡열반응과 주변 열전달로 인하여 개질관의 온도보다 높게 나타나며, 수소 생성량도 다소 증가했다. 촉매의 공극률이 증가 하게 될 경우, 압력 강하로 인하여 관 중심부 온도 및 수소 생성량이 현저하게 감소하는 경향을 보였다.

Abstract - The present study investigated numerically heat and mass transfer characteristics of a fixed bed reactor by using a computational fluid dynamics (CFD) code of Fluent (ver. 13.0). The temperature and species fraction were estimated for different porosities. For modeling of the catalyst in a fixed bed tube, catalysts were regarded as the porous material, and the empirical correlation of pressure drop based on the modified Eugun equation was used for simulation. In addition, the averaged porosities were taken as 0.545, 0.409, and 0.443 and compared with non-porous state. The predicted results showed that the temperature at the tube wall became higher than that estimated along the center line of tube, leading to higher hydrogen generation by the endothermic reaction and heat transfer. As the mean porosity increases, the hydrogen yield and the outlet temperature decreased because of the pressure drop inside the reformer tube.

Key words : steam reforming reaction, fixed-bed reactor, heat transfer, computational fluid dynamics

†Corresponding author: shlee89@cau.ac.kr

kim067619@cau.ac.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

최근 원자력 에너지에 대한 위험성 부각과 환경에 대한 지속적 관심이 증가함에 따라 대체 에너지와 신재생 에너지를 이용한 발전 시스템 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 대체 에너지와 신재생 에너지에 필수적인 가스 중 하나인 수소를 생성하기 위해서 수증기 개질법, 부분 산화법, 자연 개질법 등을 이용하고 있다[1-5].

현재 수소를 생산하기 위한 가장 보편화된 개질법 중 하나인 수증기 개질법은 탄화수소계 연료와 수증기를 혼합하여 수소를 생산해내는 방식이며, 천연 가스를 이용할 경우 다른 개질 방법에 비해 수소 생산량이 많고, 경제성이 우수하다[6-8].

수증기 개질 반응은 흡열 반응에 의해 수소가 생성되므로, 주변에서의 외부 열원 공급이 중요하며, 반응기의 형상이 복잡한 특징이 있다[3,5,8-9]. 따라서 탄화수소계 연료를 이용하여 수소를 최대한 안전하게 생산하기 위해서는 설계 용량에 적합한 개질기 설계기술이 중요하다. 하지만, 가동조건에 따른 열/유동을 실험적으로 측정하는 것은 가동 상황에 따라 다소 제한적일 수 있다. 따라서 수치해석적인 방법을 이용하여 다양한 조건에서 가동하는 개질로의 설계 기술을 확보하는 것이 필요하며, 이에 따른 기초 자료를 많이 확보해야 한다.

따라서 본 연구의 목적은 수치 해석을 통하여 개질관에 주입조건에 따른 열/유동 분포를 파악하는 것이며, 주입 가스에 따른 추출 가스의 종류 추출량을 예측하였다. 또한 촉매 형상을 모델링하기 위하여, 개질관 내부에 있는 촉매의 형상을 모두 다공성 물질이라고 가정하고, 공극률에 따른 추출 가스의 추출량을 예측한다. 하지만 여기서 다공성 물질에서의 촉매반응은 고려하지 않고 유동 및 추출량을 관찰하여, 촉매 형상으로 인한 온도 및 개질기 성능 분포를 파악하였다.

II. 수치해석 방법

본 연구는 이차원 시뮬레이션으로 계산하였으며, 관 좌측과 우측에서 온도가 높은 공기를 공급하고, 중간 부분의 개질 관에서 온도가 낮은 혼합가스가 주입되어 열전달과 함께 반응하는 형태로 모델링 하였다. 개질관의 두께와 외경은 Fig. 1과 같이 설정하였다($t = 10 \text{ mm}$, $D=125 \text{ mm}$ and $H = 3000 \text{ mm}$). 좌측과 우측에서 공급되는 온도는 1200 K로 설정하였다. 따라서 계산하는 총 계산하는 영역은 $0.4 \text{ m} \times 3 \text{ m}$ 의 제원을 갖고 있으며 관 재질은 Steel(AISI 347)

를 사용하였고, 관벽의 열전도는 16.3 W/mK 를 입력하였고, 대류열전달은 고려하지 않았다.

본 연구는 ICEM-CFD(Ver. 13.0)를 이용하여 해석 격자를 생성하고 (총 격자수 약 28만개) Fluent(Ver. 13.0)를 이용하여 열유동 해석을 수행하였다. 속도와 압력의 연결은 SIMPLE 알고리즘을 사용하였다.

운전조건에 따른 개질관의 레이놀즈 수는 3.53이므로 층류 (laminar)에 대한 전산해석을 수행하였고 종(species) 해석을 위해 층류 유한률(laminar finite-rate)모델을 사용하였다. 경계 조건 및 입력되는 속도는 각각 Fig. 1과 같이 설정하였고 모두 속도입력 조건으로 설정하였다. 또한, 관 벽의 열전달은 복합 열전달 조건(coupled thermal condition)을 적용하였다.

탄화수소계 연료와 수증기는 동시에 개질관 상단에서 주입되어 촉매를 거쳐 반응이 일어나게 된다. 촉매는 일반적으로 실린더 혹은 구 형상으로 가지고 있으며, 관 직경에 대비하여 상당히 작은 크기의 촉매가 투입된다. 유동의 흐름은 관 내부에 충전되어 있는 촉매에 의하여 영향을 받게 되며, 압력 저하 및

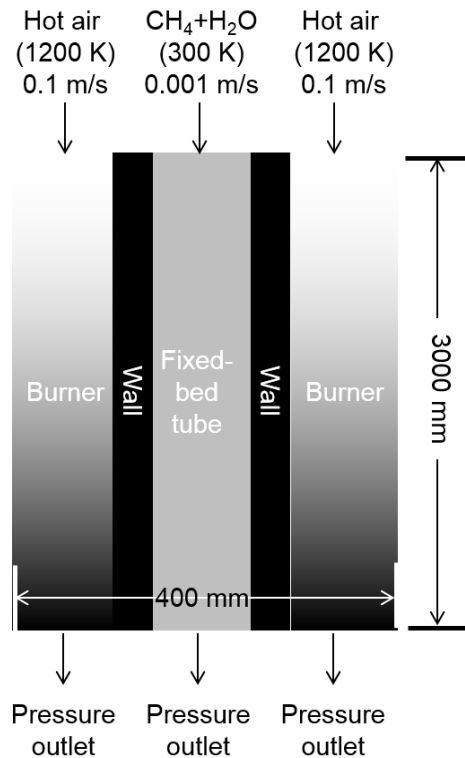


Fig. 1. Schematics of computational domain.

열전달 특성도 변화한다. 따라서 촉매가 유동 및 열전달에 미치는 영향을 확인하기 위하여 기존 연구들에서 제시한 촉매 모델을 이용하였다. 촉매의 형상을 구의 형태로서 균일하다고 가정하고, 최적의 배열로 위치되어 있을 때의 압력 강하를 이론적으로 유도하였다[8]. 관의 직경 대비 촉매 구의 직경비 (aspect ratio)를 D/d_o 라고 정의하고 공극률(porosity)을 식(1)과 같이 예측하였다. 여기서 D 는 튜브의 직경을 의미하고, d_o 는 평균 입자의 직경을 의미하며, ϵ 는 유체의 공극률을 의미한다[8].

$$\epsilon = 0.375 + 0.34 \frac{d_o}{D} \quad (1)$$

식(1)은 직경비를 기준으로 1.1부터 20.3까지 적용할 수 있다[8]. 또한 고정층 반응로 개질관 내부가 균일한 다공성 물질이라고 가정할 수 있다면, 공극률에 따른 압력 강하 식을 정의할 수 있다. 최근 많은 연구자들은 보정 상수를 도입하여 다양한 개질관에 적용할 수 있는 변형된 Eugun 방정식[8]을 정의하여 아래 식(2)와 같이 정의하였다:

$$\Delta P = \frac{A}{d_o^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} L \mu + 2 \frac{B}{d_o} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{L}{2} \rho v^2 \quad (2)$$

여기서 $A=163.35A_w^2$, $B=1.2B_w$ 이며, A_w 와 B_w 는 다음과 같이 정의 한다:

$$A_w = B_w = 1 + \frac{1}{2(D/d_o)(1-\epsilon)} \quad (3)$$

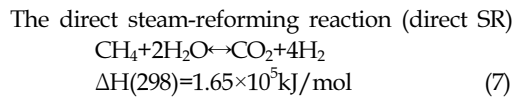
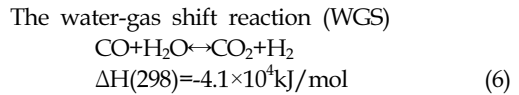
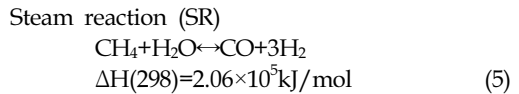
따라서 Fluent 에 입력 가능한 계수들로 변형하기 위하여 식 (2)를 이항하여 공극률과 각 변수들을 조합하여 viscous resistance term (a) 과 internal resistance term (C_2)에 조합된 값을 입력하면 된다.

$$\Delta P = \frac{1}{\alpha} L \mu + C_2 \frac{L}{2} \rho v^2 \quad (4)$$

본 연구에서는 공극률에 대해서 비교하기 위하여 공극률은 직경비가 2, 5, 10 에 해당하는 α 와 C_2 계수들을 계산하여 수치해석에 반영하였고, 값들은 Table 1과 같다.

본 연구에서는 많은 개질 반응 중 메탄-수증기를 고려하였다. 메탄-수증기 개질 반응은 전체 발생하는 11가지 반응 중 3가지 반응이 지배적으로 일어나고, 흡열반응이 지배적으로 발생한다고 알려져 있다 [9-10].

3가지 반응에 대한 반응식은 다음과 같다.



문헌에서 알려진 바와 같이 1번과 3번 반응식은 흡열반응이며, 2번 반응식은 발열반응이다. 다른 연구들과 마찬가지로 수증기와 메탄의 입력 혼합 비율을 나타내는 스팀-메탄 몰 비율(Steam to carbon ratio, SCR)은 3:1로 설정하였다. 또한 화학 반응을 수치해석하기 위한 pre-exponential factor 와 활성화 에너지 (activation energy)를 Table 2의 값을 입력하고 해석하였다.

Table 1. Porosity and input conditions used in numerical simulation for different aspect ratios

D	D/d_o	d_p	ϵ	C_2	α
0.125	2	0.0625	0.545	167.2	7.69E-06
0.125	5	0.025	0.443	725.5	7.61E-07
0.125	10	0.0125	0.409	1798.8	1.57E-07

Table 2. Pre-exponential factor and activation energy with reaction[3]

Reaction	$A(kj)$ [kmol/kg h]	E [j/kmol]
1	$4.225 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	2.401e+8
2	$1.955 \times 10^6 \text{ bar}^{0.5}$	6.713e+7
3	$1.020 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	2.439e+8

III. 결과 및 토의

3.1. 비다공성 개질관의 열전달/개질 특성

Fig. 2는 다공성을 고려하지 않은 개질관의 벽면과 관 내부 중심부의 입구로부터 출구 까지 해당하는 온도 영역을 각각 나타냈다. 입구에서 멀어질수록

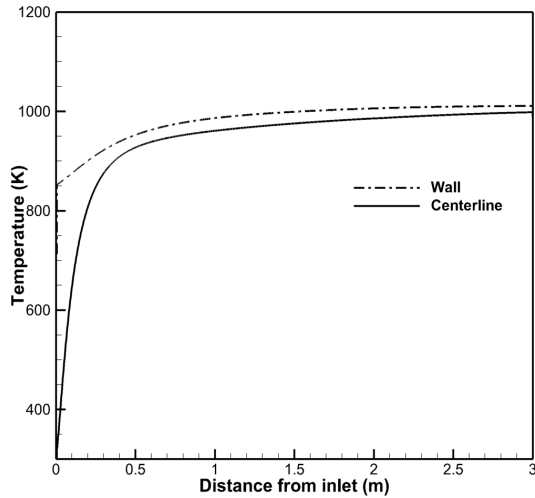


Fig. 2. Temperatures estimated at the center-line and wall.

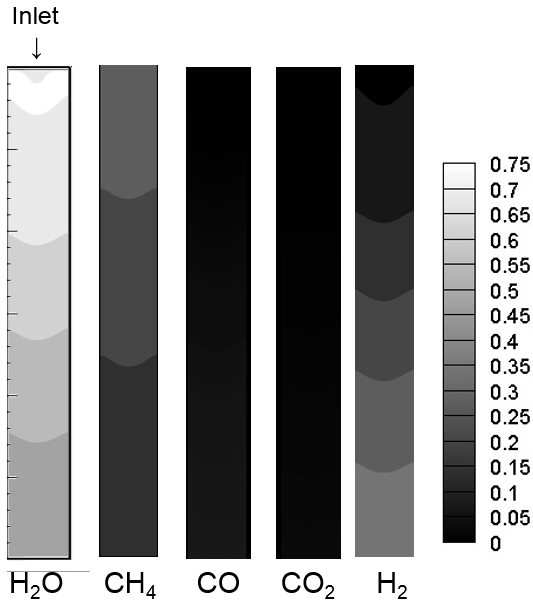


Fig. 3. Mole fractions of the fixed-bed tube without considering porous media ($\epsilon = 1$).

온도는 점점 증가하며, 벽 근처의 온도가 중심부보다 다소 높다. 이유는 온도가 높은 주변부 열원의 영향으로 전도에 의한 것이기 때문이다. 혼합물의 처음 주입 온도는 300 K로 설정하였으므로, 온도가 높은 쪽에서부터 관 내부로 전도되는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 비다공성을 가정한 개질관 내부 중심부에서의 공간에 따른 반응물과 생성물 분포를 나타낸 것이다. 수증기와 메탄의 경우 입구 부분에서부터 점진적으로 몰 비가 감소하며, 반응물은 일산화탄소/이산화탄소 보다 수소가 가장 많이 생성되는 것을

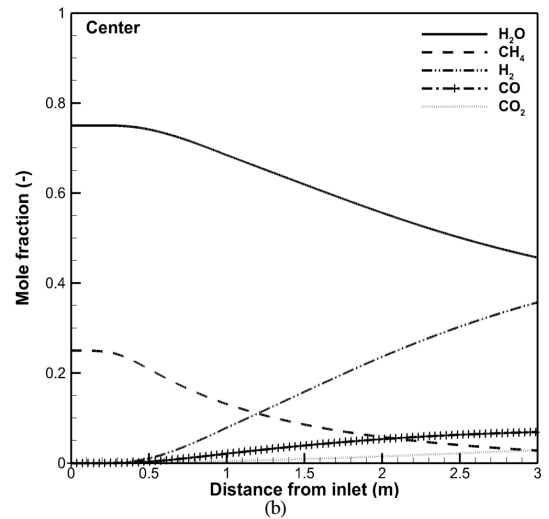
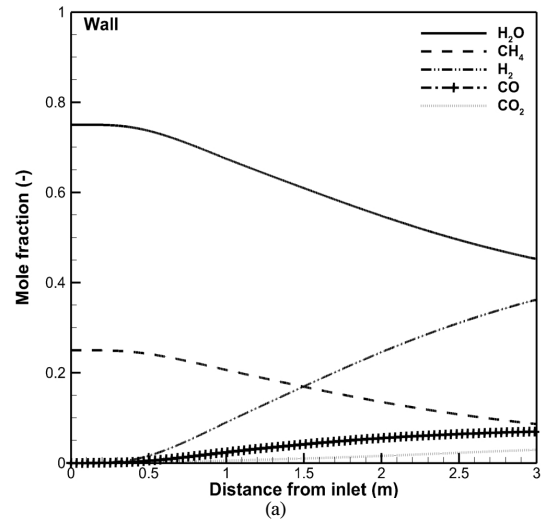


Fig. 4. Mole fraction evolution of reaction from inlet (a) wall and (b) center-line.

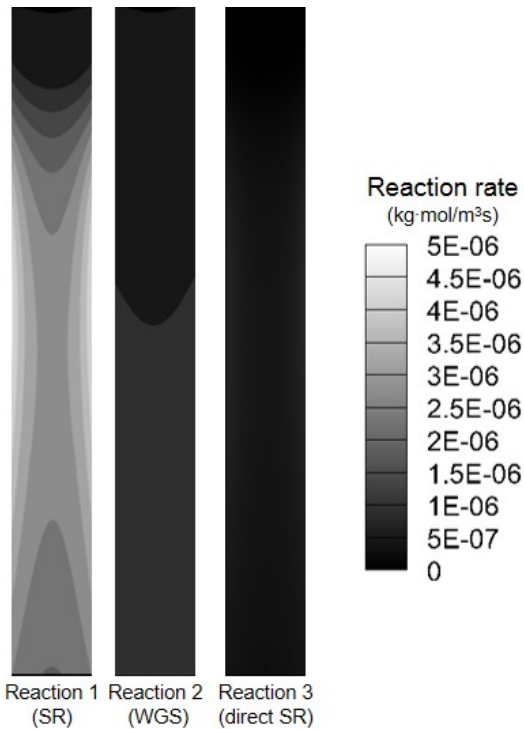


Fig. 5. Reaction rate comparison for each reactions.

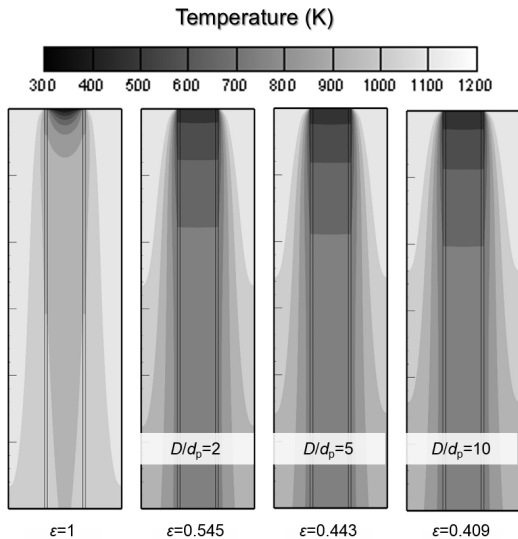


Fig. 6. Temperature contours of the fixed-bed tube and burner with respect to porosities.

알 수 있다. 또한 수소 생성은 다른 영역보다 주로 출구 근처에서 많이 발생함을 알 수 있다. 좀 더 자세히 알아보기 위하여 Fig. 4(a) 와 4(b)에 관 중심부와 관 벽 부분에서의 생성물 분포도를 확인하였다.

Fig. 4에 따르면 입구 부분에서부터 일정 거리가 지난 후에 수소 및 다른 생성물들이 점차 증가함을 알 수 있었으며, 수소의 생성이 몰 비율로 40%정도로 지배적으로 발생함을 알 수 있다.

관 벽 부분에서는 관 중심부보다 다소 생성물들의 양이 많은 것으로 나타났는데, 온도가 더 높은 영역에서 반응이 더 잘 되는 특성 때문이다. 개질관 내부의 반응으로 인하여 흡열 혹은 발열 반응이 나타나는 부분을 살펴보기 위하여 Fig. 5와 같이 각각에 반응식에 대한 반응률을 나타냈다. Fig. 4에서 묘사된 것과 같이 3가지 반응 모두 벽면 부분에서 많이 발생함을 알 수 있다.

Fig. 5에 따르면 1번 반응이 가장 지배적으로 발생하며 반응 3번이 가장 적은 반응률을 보였다. 따라서 흡열반응인 1번에 의하여 전반적인 열 발생이 흡열 반응으로 나타남을 알 수 있다. 따라서 벽면에서 온도가 높은 공기에서 낮은 부분의 열전달과 동시에 흡열 반응이 발생하는 것을 알 수 있다.

3.2. 다공성에 따른 개질관의 열전달/개질 특성

Fig. 6은 공극률에 따른 온도 분포 변화를 나타낸 분포도이다. 다공성 물질은 관의 재료와 동일한 재료로 결정하였으며, 열전도도 및 다른 물성값은 관의 재료와 동일하게 설정하였다.

Fig. 6에 따르면 유체의 공극률이 줄어들게 되면 (촉매의 공극률이 높아짐에 따라) 온도가 급격히 감소하는 형태를 보인다. 그러나 공극률이 계속 증가함에 따라서는 온도가 거의 차이 나지 않는다.

Figs. 7(a)와 7(b)는 공극률에 따른 입구에서부터 거리에 따른 관 내부 중심부의 온도와 수소 개질량을 나타낸다. Fig. 7(a)에서와 같이 촉매가 없다고 가정하고 계산할 경우 입구에서부터의 거리에 따라서 온도가 900 K 까지 급격하게 증가하게 된다. 하지만 다공성 촉매가 있다고 가정한 경우 온도가 800 K 이상 증가하지 않으며, 공극률에 따른 온도 차이도 약 50도 차이로 전체의 온도를 다루는 범위 (300 K~1200 K)에 비해 차이가 작다. 이러한 다공성 물질이 온도 감소에 영향을 미치게 된 원인은 압력 저하에 따라서 열전달이 감소했기 때문이라고 사료된다.

Fig. 7(b)는 공극률에 따른 수소 생성 분포를 나타낸다. 촉매가 아예 없는 경우, 수소 생성은 출구부분에서 총 질량비의 40%까지 발생한다. 촉매가 있다고 가정할 경우, 아주 적은 수소 양이 각 공극률에

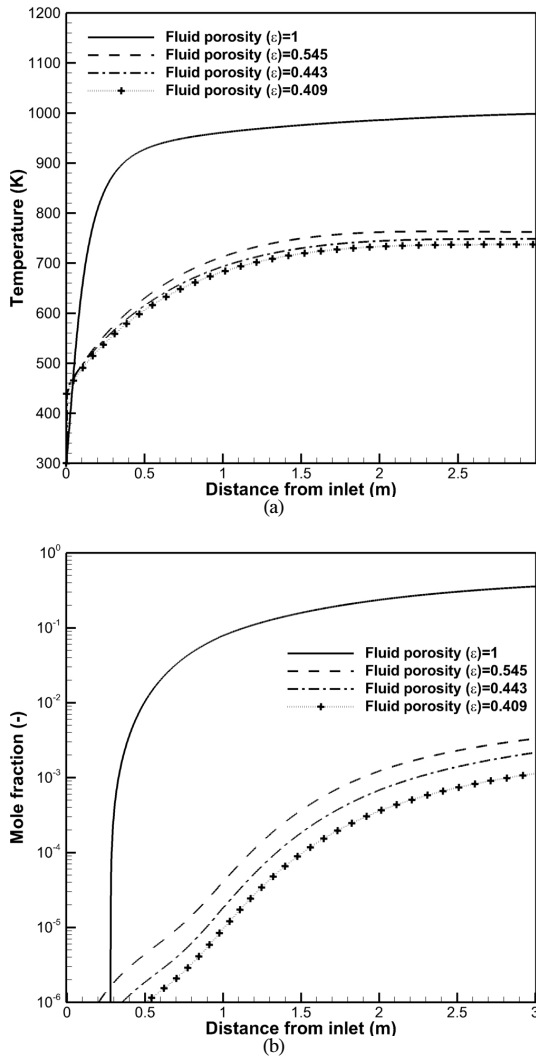


Fig. 7. (a) Temperatures (b) mole fractions of hydrogen of the fixed-bed tube at center-line with respect to porosities.

따라서 발생하는 것을 알 수 있으며, 촉매의 함량이 증가할 때마다 반응이 적게 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 촉매의 형상으로 인한 열전달 감소로 인한 반응 저하가 나타나게 되며, 이를 실제경우와 비교하기 위한 추가적인 시뮬레이션 연구가 필요하다.

V. 결론

본 연구는 고정층 반응로 개질기의 운전조건에

따른 열/유동을 가시화하기 위하여 수치해석을 이용하여 고정층 반응로의 단일 관의 수소 개질 성능을 파악하였으며, 다공성 물질에 따라서 상호 비교하였다. 결론은 다음과 같다.

- (1) 관 중심부보다 벽면의 온도가 더 높게 나타나며, 그 차이는 입구에서 거리가 멀어질수록 줄어든다. 또한 개질 튜브 내부에서는 흡열반응이 존재하며, 수소의 발생량이 입구에서부터 점차 증가했다.
- (2) 다공성이 있는 물질의 경우, 압력 및 공극률로 인하여 관 중심부 온도 및 수소 생성량이 현저하게 감소하는 경향을 보이는데, 그 이유는 압력강하로 인한 주변 열전달에 의한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20132010500060)

사용기호

- $A(k)$: Pre-exponential factors [1/bar]
- C_2 : Internal resistance [1/m]
- E_j : activation energy [j/kmol]
- d_o : particle diameter [m]
- D : Tube diameter [m]
- L : tube length [m]
- v : flow velocity [m/s]

그리스 문자

- α : the inverse of viscous resistance [m^2]
- ϵ : mean porosity [-]
- μ : viscosity [N/m]
- ρ : density [kg/m^3]

참고문헌

- [1] Dixon, A., "Wall and Particle-Shape Effects on Heat-Transfer in Packed-Beds", *Chem. Eng. Comm.* **71**(1), 217-237, (1988) .
- [2] Mueller, G., "Numerically packing spheres in cylinders", *Powder Technol.*, **159**(2), 105-110, (2005).
- [3] Lee, S., Bae, J., Lim, S. and Park, J., "Improved configuration of supported nickel catalysts in a

- steam reformer for effective hydrogen production from methane", *J. Power Sources*, **180**(1), 506-515, (2008).
- [4] Chibane, L. and Djellouli, B., "Methane steam reforming reaction behaviour in a packed bed membrane reactor", *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2**(3), 147-156, (2011).
- [5] Schadel, B., Duisberg, M. and Deutschmann, O., "Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst", *Catalysis Today*, **142**(1), 42-51, (2009)
- [6] Avci, A., Trimm, D., Aksoylu, E. and Onsan, Z., "Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts", *Appl., Catalys. A.*, **258**(2), 235-240, (2004)
- [7] Dixon, A. and Nijemeisland, M., "CFD as a design tool for fixed-bed reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(23), 5246-5254, (2001).
- [8] Freund, H., Zeiser, T., Huber, F., Klemm, E., Brenner, G., Durst, F. and Emig, G., "Numerical simulations of single phase reacting flows in randomly packed fixed-bed reactors and experimental validation", *Chem. Eng. Sci.* **58**(3), 903-910, (2003).
- [9] Lee, J., Lee, K., Yu, S., Ahn, K. and Kang, S., "Numerical analysis of steam-methane reforming reaction for hydrogen generation using catalytic combustion", *Trans. of the Korean hydrogen and new energy society*, **24**(2), 113-120, (2013).
- [10] Xu, J., Froment, G., "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE J.* **35**(1), 88-96, (1989).