한국신·재생에너지학회 2007년도 춘계학술대회논문집 pp.5~8

# 메탄 자열 개질기의 동적 거동 및 정상 특성에 관한 수치적 연구

이 신구[1], 박 준근[2], 배 중면[3]

# Numerical Analysis of dynamic behavior and steady state characteristics of methane autothemal reformer

Shinku Lee, Joonguen Park, Joongmyeon Bae

**Key words** : Autothermal reforming(자열개질), Light-off(시동), Hydrogen(수소)

**Abstract** : In this paper, numerical investigation has been carried out to study performance of methane autothermal reformer and dynamic behavior for light-off under various operating conditions. In order to simulate the given problems, numerical methods are incorporated using finite-volume method. In addition, porous medium approach is accepted because the catalytic phenomena occur in porous media. Also, start-up issue is significant in autothermal reformer although the reaction is marginally exothermic. Thus, in this study transient behavior has been also investigated to find out optimal operating conditions for start-up.

**Nomenclature**

ATR : autothermal reforming
GHSV : gas hourly space velocity, 1/h
$O_2/C$ : oxgygen to carbon ratio, mol/mol
$H_2O/C$ : steam to carbon ratio, mol/mol or S/C

## 1. Introduction

사용 가능한 화석 연료의 고갈과 심각한 환경 오염 문제는 새로운 대체 에너지로의 활로를 제시할 수밖에 없다. 현재 수십 년 전부터 연구해 오던 연료전지에 대한 연구가 각광을 받고 있으며, 이에 따라 연료전지에 연료로 사용되는 수소에 대한 연구도 연료전지에 대한 연구와 동시에 활발히 연구 진행 중이다. 일반적으로 개질화학반응에는 부분산화 반응(Partial oxidation), 수증기 개질반응(Steam reforming), 그리고 두 반응이 동시에 일어나는 ATR(Auththermal reaction)이 있다. 이 중 자열 개질기는 초기 시동을 제외하고는 외부의 열원이 없이도 운행이 가능하며, 시스템의 크기를 줄일 수 있다. 기존 많은 연구자들에 의해 촉매 종류에 따른 자열 개질기의 특징에 대한 연구가 활발히 진행 되었으며, 각 촉매에 따른 최적의 운전 조건을 제시하고 있다.[1-5], 하지만, 충분한 이해를 바탕으로 한 수치해석 결과는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 자열개질 반응에 대해 수치해석적 방법을 도입하여 연구의 초점을 맞추어 연구를 진행하였으며, 운전조건 및 자열 개질기의 동적 특성에 대한 평가가 이루어졌다.

## 2. Mathematical formulation

본 절에서는 다공성 매질 내에서 발생하는 화학반응과 관련하여 지배방정식을 나타내었다. 또한 에너지 방정식에 관하여 벌크가스와 촉매 사이의 열적 불균형(local thermal non-equilibrium)을 고려하여 상호간의 열 교환을 고려하였다. 이에 대한 지배 방정식 및 경계조건 그리고 열 및 물질 교환에 대한 계수들은 kinetic theory를 이용하여 계산하였다.[6] 본 연구에서 고려된 화학반응은 아래와 같다.

1) 한국과학기술원 기계항공시스템학부
기계공학전공박사과정
E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3281 Fax : (042) 869-8203
2) 한국과학기술원 기계항공시스템학부
기계공학전공 석사과정
E-mail : Joonguen@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042) 869-8203
3) 한국과학기술원 기계항공시스템학부
기계공학전공 교수
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042) 869-3210

1) Full combustion

$$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

2) Steam reforming reaction

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (2)$$

3) Direct steam reforming reaction

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (3)$$

4) Water gas shift reaction

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (4)$$

## 3. Numerical method

본 절은 현 연구에 사용된 수치 해석적 방법을 간단히 소개한다. 본 해석에 사용된 알고리즘은 SIMPLE 계열의 방법이며, 유동장 해석을 위해 도입되었다. 아울러, 사용된 격자는 집중격자를 사용하였으며, 집중 격자의 문제점을 해결하기 위해 운동량 보간법이 도입되었다.[7]

## 4. Results and discussion

### 4.1 Code validation

아래 결과는 개발된 수치해석 코드를 이용하여 같은 운전 조건하에서 실시된 실험결과와 비교한 것이다. 사용된 촉매는 귀금속 계열인 Pt를 사용하였으며, 실험에서 얻은 개질기 외벽의 온도분포를 이용하여 수치해석을 실시하였다.

아래 그래프에서 볼 수 있듯이, 수치해석 결과가 상당 부분 실험 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 개질된 가스의 성분을 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 얻은 결과를 수치해석 결과와 비교 분석한 결과가 Fig.3에 나타나 있다. 위 결과를 보면 알 수 있듯이 수치해석 결과와 실험 결과의 차이가 크지 않음을 알 수 있다. 이에 따라 본 코드에 대한 검증은 이루어졌다고 판단된다.

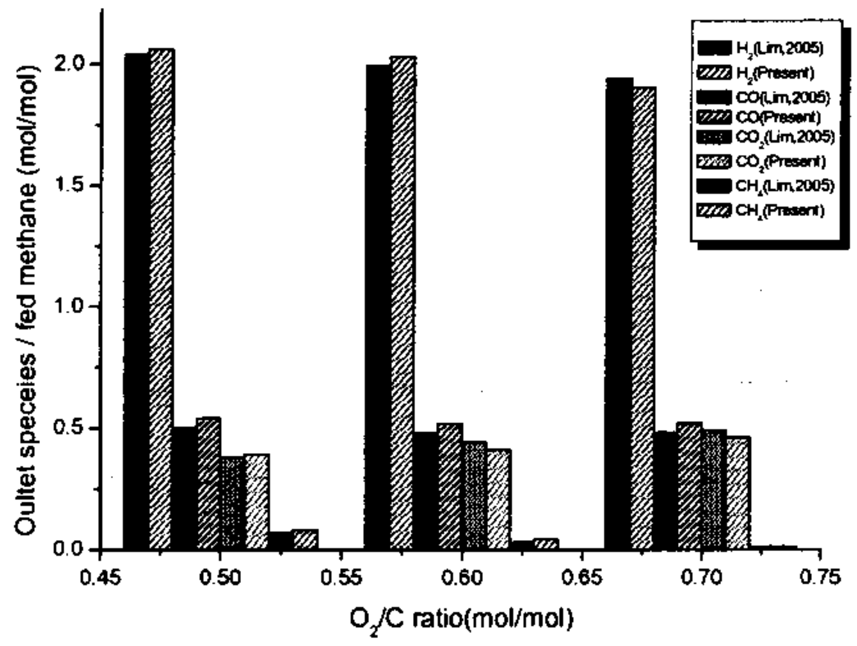


Fig.3 Comparison of numerical results with experimental results for reformate gas compositions

### 4.2 Effect of operating conditions

#### - *Effect $O_2/C$ ratio*

일정한 유량에 대해 산소/메탄의 부피비 변화에 따른 개질기 내부 온도 분포 및 개질가스 성분의 변화를 살펴보았다. 산소/메탄의 부피비가 증가할수록 반응할 수 있는 산소의 양이 상대적으로 증가함에 따라 낮은 산소/메탄비에 비해 발열량이 증가한다. 증가된 발열량으로 인해 촉매층 내부 온도의 상승폭은 더 커짐을 Fig.4를 통해 확인할 수 있다. 강한 발열반응에 의해 상승된 온도는 뒤따르는 수증기 개질 반응에 의해 가파르게 하강하며, 더 이상 반응이 일어나지 않는 경우 본 그래프와 같이 온도는 개질기 외벽온도로 온도 변화가 따라감을 확인 할 수 있다.

Fig.5는 메탄 및 수소의 밀도를 개질기 길이에 따른 분포를 나타낸 것이다. 산소/메탄의 비가 증가할수록 얻을 수 있는 수소의 수급률은 떨어지는데 이는 빠른 산화반응에 의해 메탄이 이미 산소와 반응하고 남은 연료를 수증기를 통해 개질함에 따른 결과라 할 수 있다.

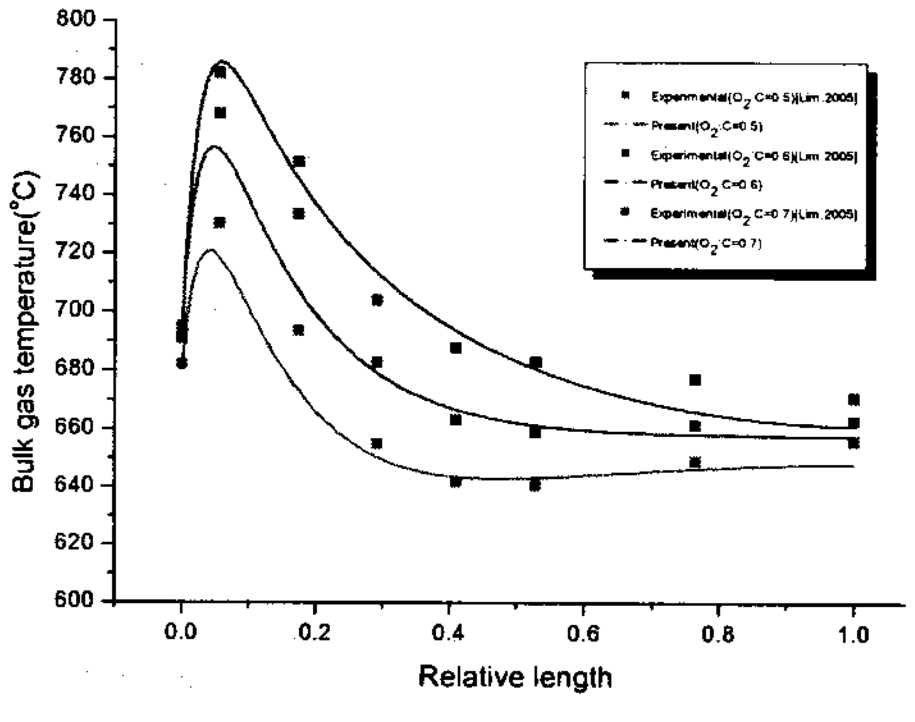


Fig.2 Comparison of numerical results with experimental results for temperature

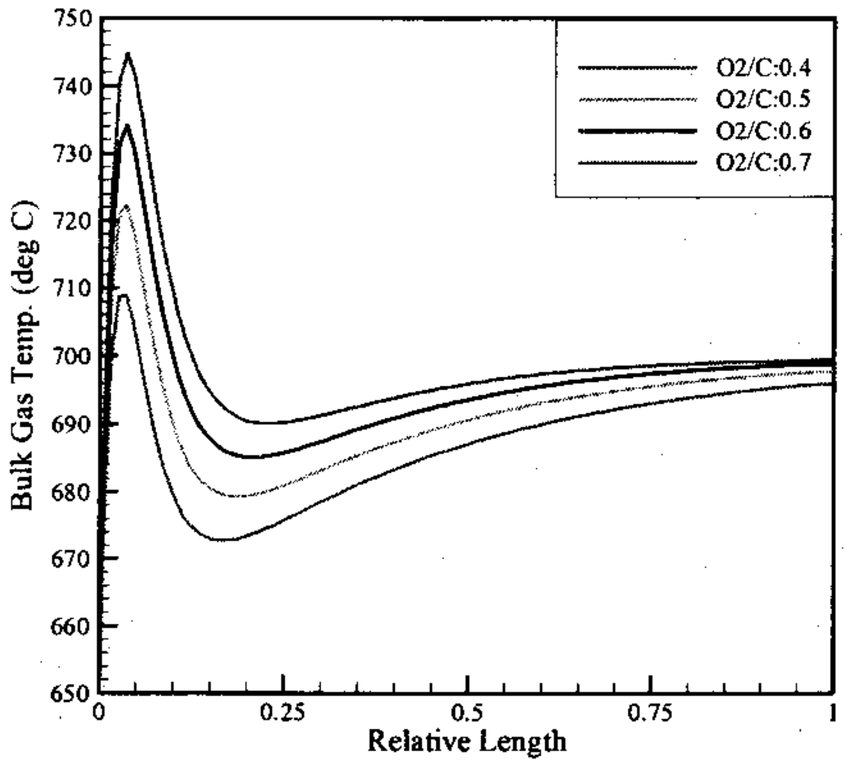


Fig.4 Temperature distribution vs. $O_2/C$ ratio

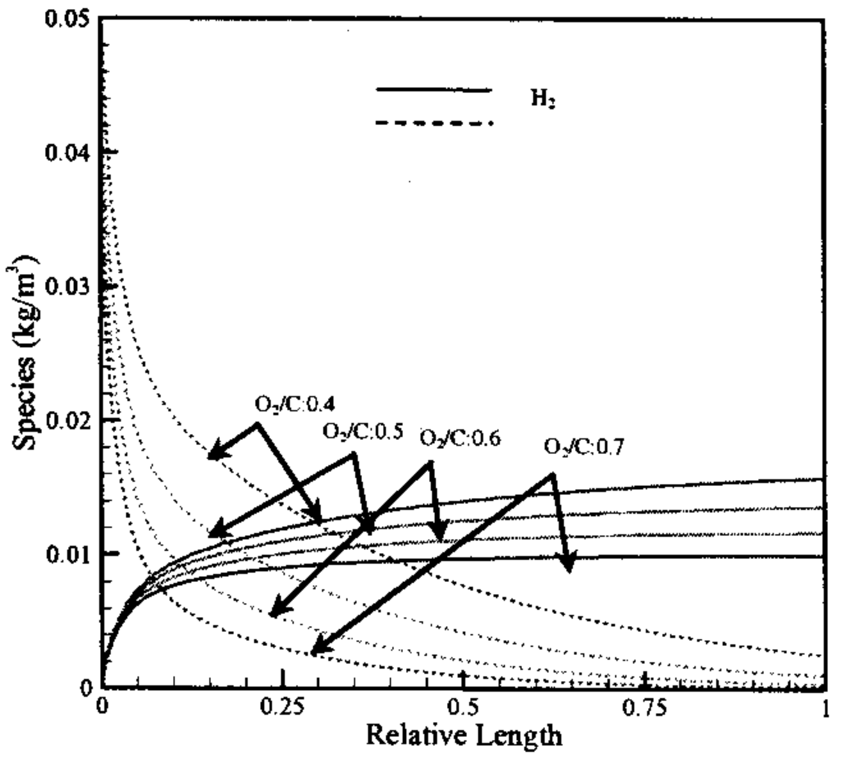


Fig.5 Selected species distribution vs. $O_2$/C ratio

## - *Effect of $H_2O$/C ratio*

본 절에서는 수증기/메탄의 비에 따른 개질기 성능 변화에 대한 결과를 살펴보았다. 산소/메탄 비에 비해 수소 수득률에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, 이는 Fig.6에서 볼 수 있듯이 개질기 내부 온도 변화가 수증기/메탄의 비에 따라 큰 변화가 없음을 통해 알 수 있다. 또한 Fig.7은 수증기/메탄의 비에 따른 수소/유입된 메탄의 부피를 나타낸 것으로서 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

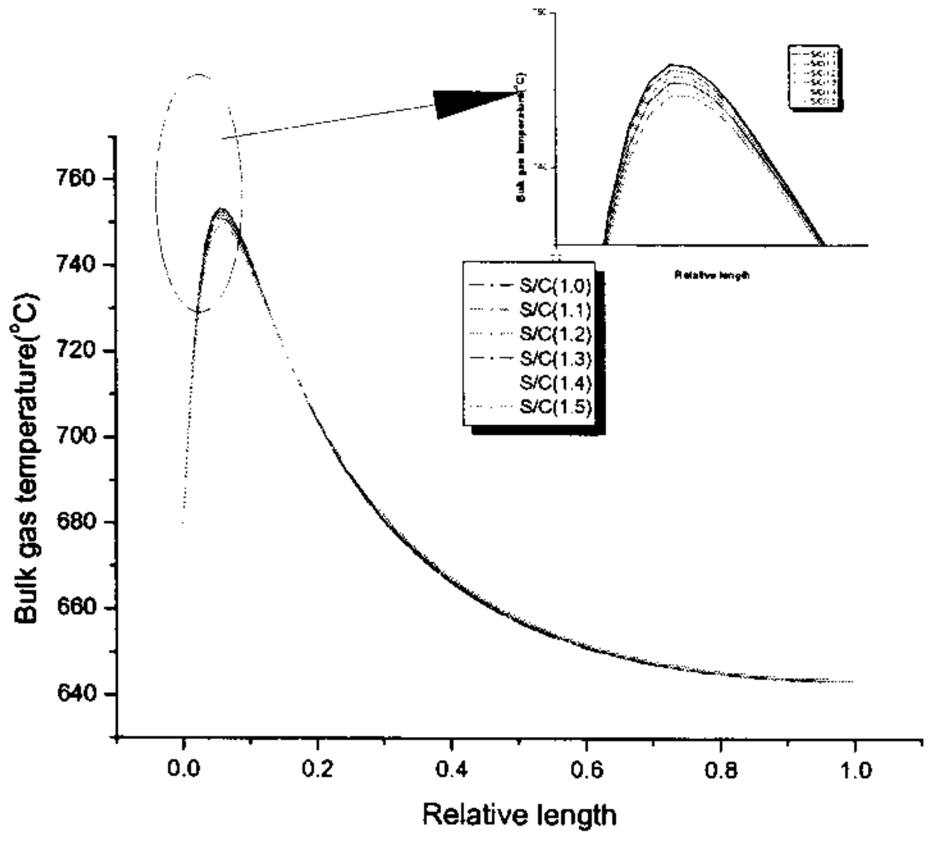


Fig.6 Temperature distribution vs. $H_2O$/C

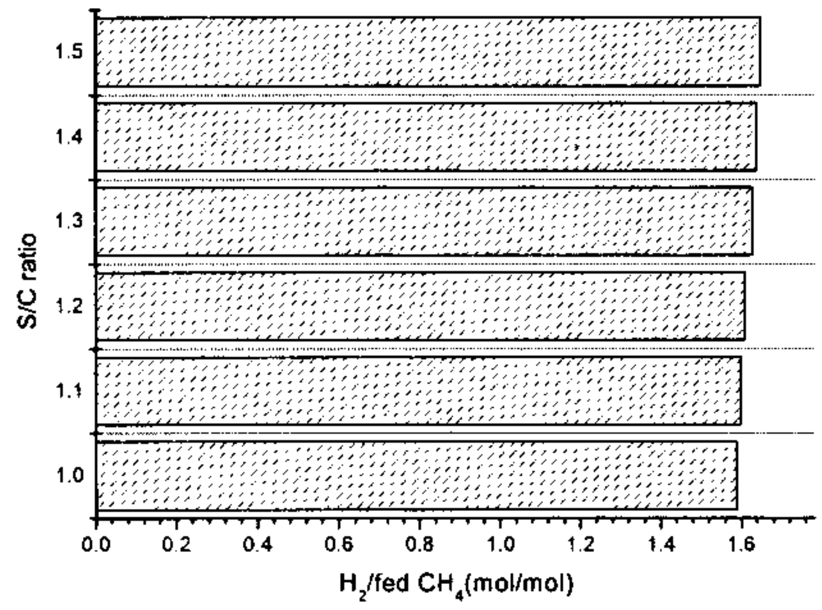


Fig.7 Hydrogen production vs. $H_2O$/C

## - Effect of flow rate

GHSV(Gas Hourly Space Velocity)의 변화에 따른 온도 변화를 Fig.8에서 확인할 수 있다. 유입되는 유량이 증가 할수록 상대적인 발열량이 증대되어 촉매층 온도는 더 많이 상승함을 볼 수 있다. 이에 따라 수소 수득률은 감소하는 경향을 보이는데, 이는 개질기 내부 물질 및 열전달 특성과 아주 밀접한 관계가 있다.

## 4.3 Dynamic behavior

Fig.9는 주어진 운전조건에서 시간에 따른 수소 생산을 나타낸 것으로 자열 개질기의 시동을 위해서는 개질기 시동을 위해서 충분한 열공급이 필요하다. 이에 대한 결과로서 약 21초가 지난 후에 개질기의 촉매 반응은 활성화 되었으며, 이에 따라 온도 분포가 정상상태(steady state)로 변화하고 있음을 알 수 있다.

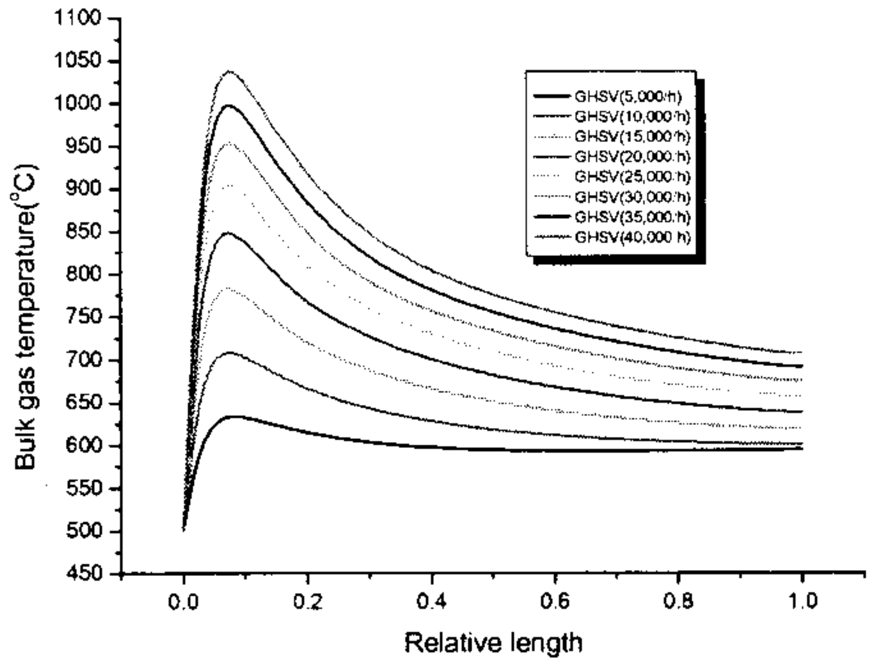


Fig.8 Temperature distribution vs. GHSV

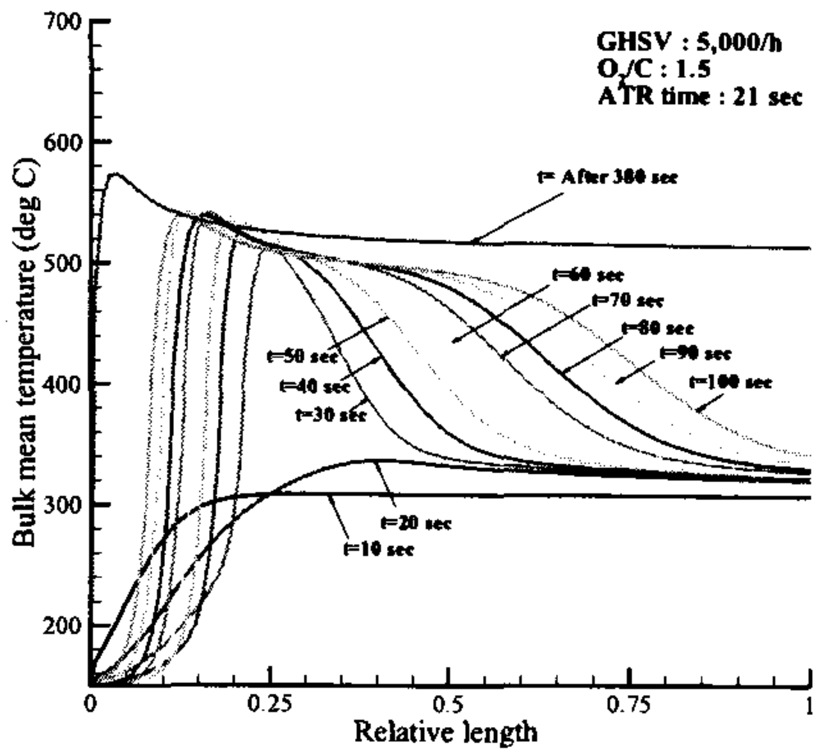


Fig.9 Species variation vs. time

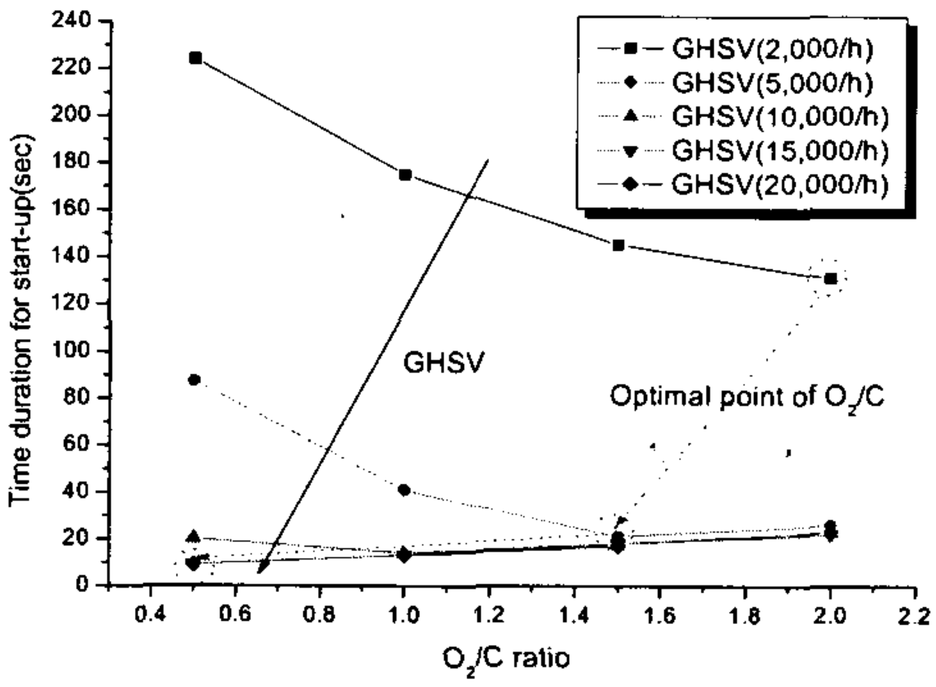


Fig.10 Time duration for start-up vs. $O_2/C$ ratio

## 5. Conclusion

본 연구는 메탄 자열 개질기의 동적 특성 및 정상 상태에서의 운전 조건에 따른 연구를 수행한 것이다. 산소/메탄의 비는 수소 수득률에 민감한 영향을 끼치나, 수증기/메탄의 비는 덜 민감한 영향을 끼침을 확인하였다. 아울러, 유입되는 유량이 증가할수록 촉매층의 온도는 상승함을 확인하였으나 지나치게 높은 온도는 촉매의 성능 감소로 이어지며, 이에 대한 연구는 향후에 진행될 계획이다. 또한 동적 특성을 본 것으로 주어진 유량에 대해 시동특성이 달라지며, 적절한 유량에 산소가 공급되어야만 개질기 내부 촉매의 활성을 유도할 수 있으며 이에 개질기 시동을 짧은 시간 내에 이룰 수 있다.

## Acknowledgement

본 연구는 "LPG의 SR을 위한 연소기 및 개질기의 열 및 유동해석" 과제 사업비의 일환으로 수행되었습니다.

## References

[1] Lee, S., Lim, S. and Bae, J-M, 2006, Heat and mass transfer characteristics in steam reforming, J. of the Korean Society for New and Renewable Energy, Vol 2. No. 4., pp 56-63
[2] Groote, A.M.D., Froment, G.G.,1992, Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas, Applied catalysis A:general, Vol 138, pp 245-264
[3] Hoang, D.L., Chan, S.H., and Ding, O.L,2005, Kinetic modeling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor, Chemical engineering research and design, Vol 83, pp 177-186
[4] Hoang, D.L., Chan, S.H., and Ding, O.L, 2006, Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support, Vol 159, pp 1248-1257
[5] Lim, S.,2005, Autothermal reforming of natural gas for high-temperature fuel cells, M.S. thesis, Daejeon, KAIST
[6] Bird R.B. Stewart W.E.,Lightfoot E.N, 2002, 2nd edition,"Transport Phenomena," pp 441-446,Wiley
[7] Patankar, S. V.,1980, Numerical heat transfer and fluid flow, pp 1-183, Hemisphere