

수치해석을 이용한 수증기 개질 반응기의 다양한 경계조건 및 형상의 영향

박 준근¹⁾, 이 신구²⁾, 임 성광³⁾, 배 중면⁴⁾

Effect of various boundary conditions and geometries in steam reformer using numerical analysis

Joonguen Park, Shinku Lee, Sungkwang Lim, Joongmyeon Bae

Key words : Steam reforming reaction(수증기 개질 반응), Pseudo-homogeneous model, Nusselt number, endothermic reaction(흡열반응)

Abstract : Steam reforming reaction of natural gas is an important process for fuelcell commercialization. In this paper, steam reforming reaction is studied by numerical method. Pseudo-homogeneous model is incorporated for chemical reactions and one medium approach is used to take into account thermally equilibrium phenomena between catalyst and bulk gas. The model is validated with our experimental results under the same operating conditions. Because performance of reformer has relation to heat flux from wall, heat flux profiles was investigated by using Nusselt number. Value of Nusselt number in steam reformer is larger than one in channel, which does not have chemical reaction because steam reforming reaction is an endothermic reaction. When the difference of Nusselt number at the front and the rear is larger, performance is improved.

Nomenclature

C_i : concentration of gas species i , kg/m³
 C_{si} : concentration of solid species i , kg/m³
 D_p : particle diameter, m
 D_i : diffusivity of species i , m²/s
 h_{Di} : mass transfer coefficient of species i , m/s
 q'' : heat flux from wall, W/m²
 q''' : heat sink by endothermic reaction, W/m³
 R_j : rate of reaction j , kmol/kg.s
 S_{cat} : catalyst area per volume of catalyst bed, m²/m³
 T_m : mean temperature, K
 ΔH_j : enthalpy of reaction j , J/m³
 δ_T : thermal boundary layer thickness, m
 χ : porosity, dimensionless
 η_j : effective factor of reaction j , dimensionless

subscrip

GHSV : gas hourly space velocity
SCR : steam to carbon ratio
 w : reformer wall
 x, r : axes cylindrical coordinate

-
- 1) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
E-mail : joonguen@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
 - 2) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
 - 3) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
E-mail : bpitt@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
 - 4) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207

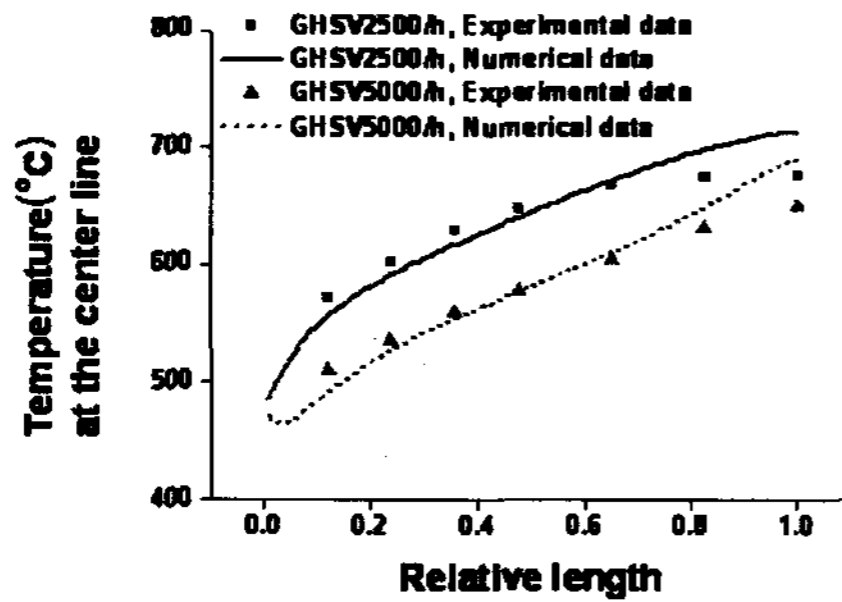


Fig. 1 반응기 중심의 온도분포

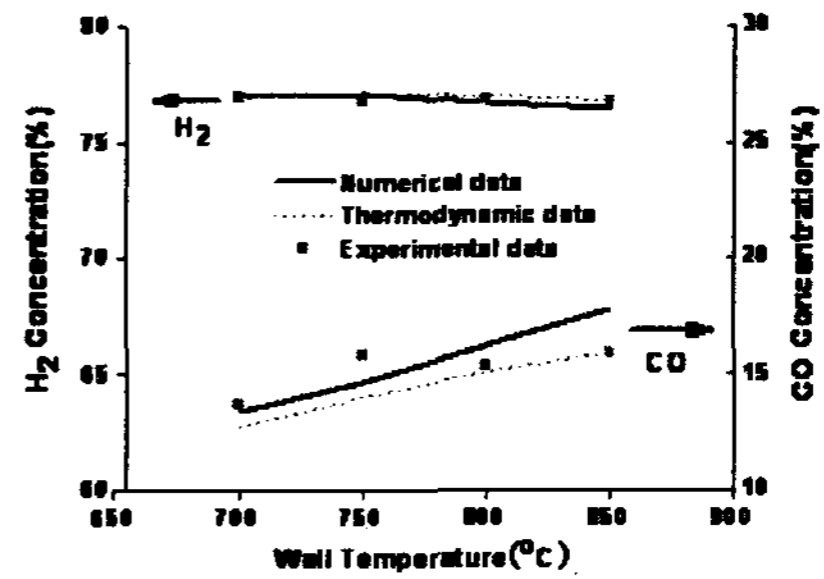


Fig. 2 반응기 출구의 기체조성

1. 서론

수소는 무공해 에너지일 뿐만 아니라 높은 에너지를 지닌 연료이다. 하지만 현재 수소에너지의 기반 시설이 부족하기 때문에 기존의 탄화수소 연료에서 수소를 생산하는 것이 가장 효율적이며 이를 위해 다양한 연료들을 개질하는 방법이 연구되고 있다. 개질반응으로는 수증기 개질반응(SR)을 비롯하여 부분산화반응(POX), 자열개질반응(ATR) 등이 있지만 본 논문에서는 수소취득율이 가장 높고 장기간 운전 및 대용량 시스템에 적합한 수증기 개질기에 관한 연구를 수행하였다.⁽¹⁾ 흡열반응이 일어나는 수증기 개질기는 열전달이 개질기 성능과 밀접한 관련이 있으므로 개질기 내에서의 열전달 경향을 분석하고, 개질기 성능이 우수해지기 위한 열전달 경향에 관하여 연구할 필요가 있다.

2. 수학적 정식화

수증기 개질기는 원통형 반응기 내에 촉매가 채워진 형태이므로 다공성 매질에서의 열 및 물질전달을 해석할 필요가 있다. 정상상태일 때 촉매와 유체의 온도 차이는 해석 결과에 영향을 줄만큼 크지 않으므로, 촉매와 유체가 열적 평형상태에 있다고 가정하는 단상매질접근법(One medium approach)을 적용하였다.⁽²⁾ 또한 화학반응 해석을 위하여 Xu와 Froment가 제안한 화학반응모델을 적용하였다.⁽³⁾

2.1 지배방정식

수증기 개질기는 충전층(Packed bed)의 다공성 매질이므로 압력강하 계산을 위하여 Ergun 식을 사용하였다.⁽⁴⁾ 또한 화학반응이 온도 및 농도 변화에 미치는 영향을 해석하기 위하여 에너지방정식 생성항 및 화학종방정식 생성항을 계산하였다.

다공성매질 내에서의 압력강하

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{150\mu(1-\chi)^2 u}{\chi^3 D_p^2} - \frac{1.75\rho(1-\chi)u^2}{\chi^3 D_p} \quad (1)$$

에너지방정식 생성항

$$S_E = \rho_{cat} \sum (-\Delta H_j) \eta_j R_j \quad (2)$$

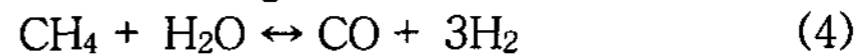
화학종방정식 생성항

$$S_S = h_{Di} S_{cat} (C_{si} - C_i) \quad (3)$$

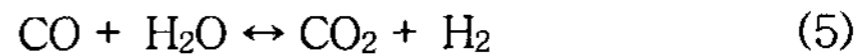
2.2 화학반응식

수증기 개질기 내에서는 다양한 화학반응이 존재하지만 가장 결정적인 영향을 미치는 화학반응 세 가지를 적용하였다.⁽³⁾ SR 및 DSR 반응은 천연가스에서 수소를 생산하는 반응으로서 흡열반응이고, WGS 반응은 SR 반응의 생성물인 일산화탄소로부터 수소를 생산하는 반응이며 발열반응이다.

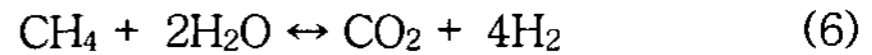
Steam Reforming reaction(SR)



Water-Gas Shift reaction(WGS)



Direct Steam Reforming reaction(DSR)



2.3 경계조건

수증기 개질기는 원통형 반응기이며 경계조건은 다음과 같다.

$$x=0: T=T_{in}, C=C_{in} \quad (7)$$

$$x=L: \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

$$r=0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

$$r=R: T=T_w, \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

3. 타당성 검증

해석결과의 타당성 검증을 위하여 실험결과와 해석결과를 비교하였다. GHSV를 변화시켰을 때

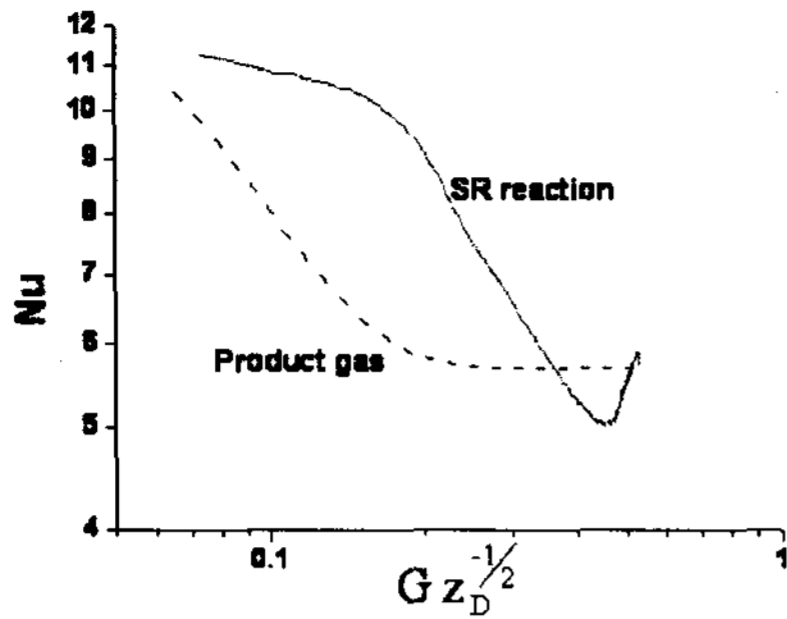


Fig. 3 수증기 개질기 내의 Nu

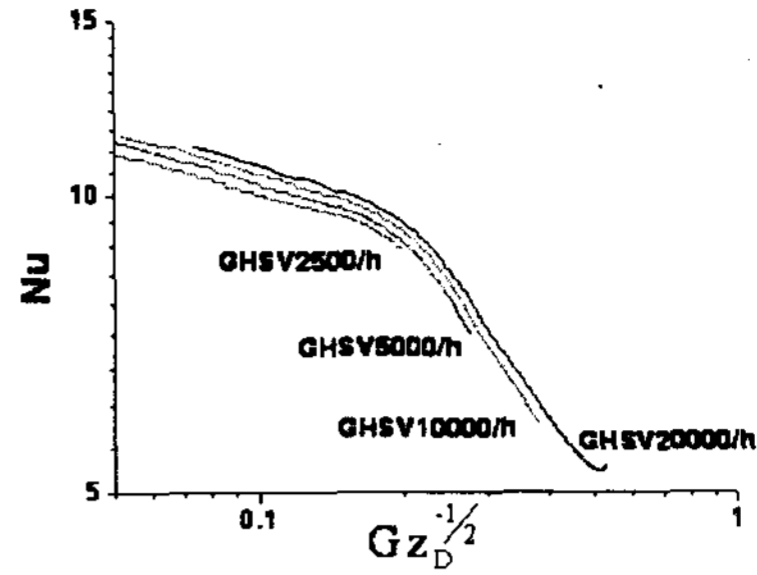


Fig. 4 수증기 개질기의 Nu
(벽온도 800℃, 입구온도 500℃, SCR 3)

반응기 중심의 온도분포를 비교하였고, 벽온도를 변화시켰을 때 반응기 출구의 기체 조성을 비교하였다. 기본적인 반응기의 경계조건은 다음과 같다.⁽⁵⁾

Table 1 실험조건

벽온도	입구온도	SCR	GHSV
800℃	480℃	3	5000/h

3.1 온도 비교

반응기 중심의 온도 분포를 비교한 것으로서 비교적 유사한 결과를 보여준다. (Fig 1) 해석결과를 볼 때 반응기 입구근처에서 급격한 온도변화가 일어나므로 입구근처에서 정밀한 온도측정이 필요하다.

3.2 농도 비교

같은 반응조건에서 실험결과, 해석결과 그리고 열역학적 평형상태의 결과를 비교하였다. (Fig 2) 가장 중요한 수소의 농도는 모두 유사한 값을 가지지만 온도가 올라갈수록 일산화탄소의 농도에서 약간의 차이를 보인다. 이것은 외벽의 두께로 인한 온도차이 때문이다. 외벽이 적용되지 않은 해석의 경우 실험조건에 비해 높은 온도로 벽온도가 설정되기 때문에 WGS 반응이 상대적으로 작게 일어나는 반면 DSR 반응은 상대적으로 활발히 일어난다. 그러므로 수소의 농도는 큰 차이를 보이지 않지만 일산화탄소의 농도는 차이가 나타난다.

4. 열유속 해석

수증기 개질기에서 벽으로부터 전달되는 열량은 흡열반응인 SR 반응에 영향을 주게 되고 이것은 개질기의 성능과 밀접한 관련이 있다.⁽⁶⁾ 그러므로 수증기 개질기 내에서 일어나는 열전달 경향을 파악할 필요가 있다. 그리고 관내 유동에서 열전달을 대표할 수 있는 무차원변수는 Nusselt number(Nu)이다.⁽⁷⁾ 그러므로 Nu를 이용하여 수증기 개질기 내의 열전달 경향을 분석하는 것이 가능하며, 개질기의 성능을 비교하는 것 또한 가능하다.

4.1 Scale analysis

수증기 개질기 내의 열전달에 결정적인 영향을 미치는 요소를 분석하기 위하여 Scale analysis를 적용하였다. 식 (11)과 식 (12)를 이용하여 열전달과 관련된 변수를 무차원화 할 수 있으며⁽⁷⁾ 식 (13)에 의해 식 (14)의 결과를 얻을 수 있다. 흡열반응이 포함된 관내 유동이므로 대류열전달과 흡열량이 열전달에 중요한 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다.

$$\dot{q}'' 2\pi r_0 dx = \rho c_p u dT_m A + \dot{q}'' A dx \quad (11)$$

$$\rho c_p (u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial r}) = K (\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}) + \dot{q}'' \quad (12)$$

$$Pe = \frac{uD}{\alpha} \gg 1 \quad (13)$$

Convection Conduction Heat sink

$$\frac{\dot{q}''}{K\Delta T/D} \quad 1 \quad \frac{\dot{q}'' D}{K\Delta T/D} \quad (14)$$

대류열전달에 의해 전달되는 열량이 많을수록 SR 반응이 활발히 일어나게 되어 흡열량이 많아진다. 그러므로 대류열전달과 흡열량은 하나의 요소로 볼 수 있으며 이것을 대표하는 무차원변수는 Nu이다.

$$\dot{q}_R = \dot{q}'' + \dot{q}'' D \quad (15)$$

$$Nu = \frac{\dot{q}_R D}{K\Delta T} \quad (16)$$

수증기 개질기 내에서 흡열반응은 열적발달영역(Thermal developing region)에서 발생하므로, 반응이 일어나는 영역에서 Graetz number(Gz)와 Nu는 다음의 상관관계를 가진다.⁽⁸⁾

$$Nu = \frac{hD_k}{k} \sim \frac{\dot{q}'' D_k}{\Delta T k} \sim \frac{D_k}{\delta_r} \sim \left(\frac{x/D_k}{Re_{D_k} Pr} \right)^{-1/2} \sim Gz_D^{-1/2} \quad (17)$$

4.2 수증기 개질기 내의 Nu

Fig 3은 SR 반응이 일어나는 경우의 Nu와 반응이 일어나지 않는 경우의 Nu를 비교한 것이다. 흡열반응이 일어나는 경우 반응이 일어나지 않는 경우에 비해 벽으로부터 더 많은 열이 전달되므로 입구근처에서의 Nu가 높다. 그러나 반응기 뒷단으로 갈수록 SR 반응이 적게 일어나므로 Nu가

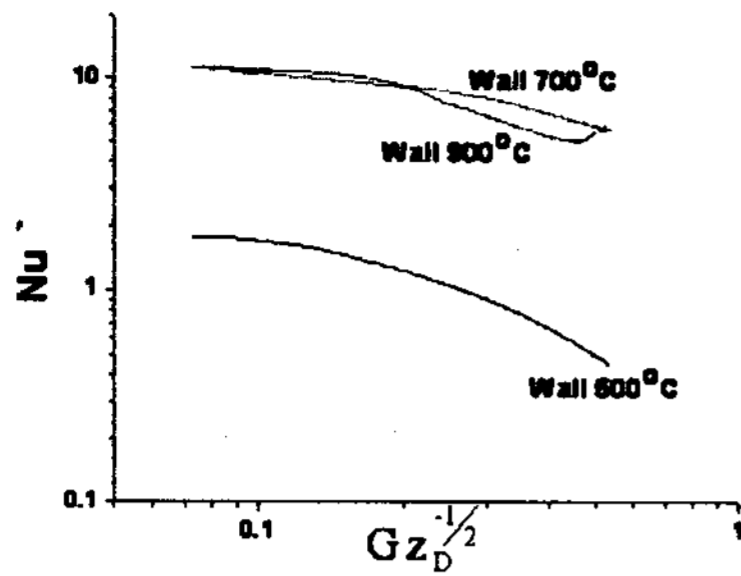


Fig. 5 수증기 개질기의 Nu (입구온도 500°C, SCR 3, GHSV 2500/h)

점차 낮아진다. SR 반응이 완전히 끝나는 경우 반응기 내부의 온도가 급격히 증가하여 벽온도와 반응기 내부 온도차이가 작아진다. 벽으로부터 전달되는 열유속이 감소하는 비율에 비해 벽온도와 반응기 내부의 평균온도 차이가 감소하는 비율이 더 크기 때문에 출구근처에서 Nu는 증가하는 경향을 보인다. 출구에서의 Nu는 반응이 없는 경우의 Nu와 같은 값을 가지며 이것은 반응이 끝난 경우의 열전달 특성이 반응이 없는 경우의 열전달 특성과 같아짐을 의미한다. 수증기 개질기의 성능이 우수하다면 입구근처에서 열전달량이 많으므로 Nu가 높아지고, 흡열 반응이 빨리 끝나므로 출구에서의 Nu가 낮아진다. 그러므로 앞단에서의 Nu가 클수록, 앞단과 뒷단의 Nu차이가 클수록 수증기 개질기의 성능이 우수하다는 것을 의미한다.

4.3 Nu 이용한 성능 비교

Fig 4는 GHSV를 변화시키는 경우의 Nu를 비교한 것이다. 앞단에서의 Nu가 크기 때문에 모든 경우에서 열전달이 원활히 일어남을 알 수 있다. 하지만 GHSV가 높은 경우 출구에서도 Nu가 높게 유지된다. 이것은 반응이 끝나지 않았음을 의미한다. 그러므로 GHSV가 낮을 때 앞단과 뒷단의 Nu 차이가 가장 크며 연료전환율 또한 높아짐을 알 수 있다.(Fig 6)

Fig 5은 벽온도를 변화시켰을 경우의 Nu를 비교한 것이다. 벽온도 500°C의 경우 Nu가 전체적으로 낮게 나타나며 이것은 열전달이 원활히 일어나지 않음을 의미한다. 전달되는 열량이 작으므로 SR 반응이 활발히 일어나지 못하여 성능은 낮아지게 된다.(Fig 6) 벽온도 900°C와 700°C를 비교하였을 때 벽온도 900°C에서 앞단과 뒷단의 Nu 차이가 더 크기 때문에, 개질기 성능이 더 우수함을 알 수 있다.

5. 결론

벽으로부터의 열전달이 수증기 개질기 성능에 중요한 영향을 미치기 때문에 열전달 경향을 분석하여 개질기 성능을 비교할 수 있다. Scale analysis 를 이용하여 개질기 내의 열전달을 대표할 수 있는 무차원변수가 Nu임을 확인하였으

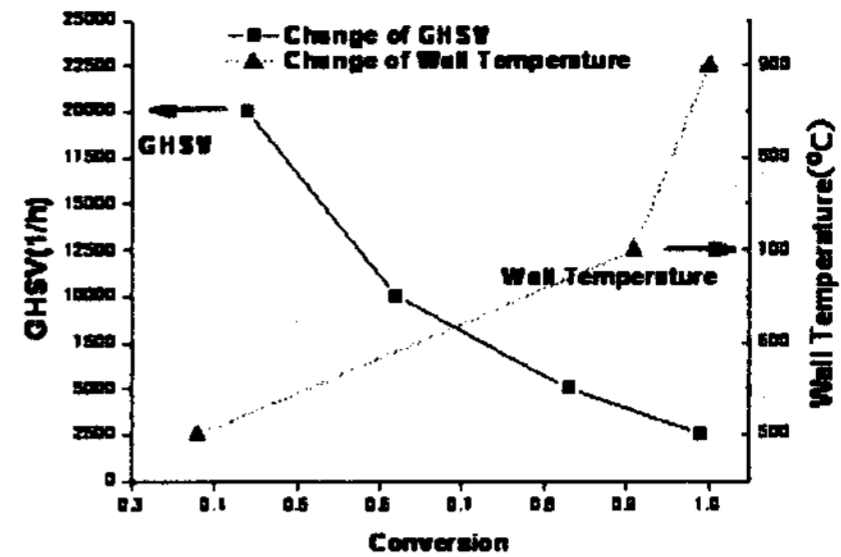


Fig. 6 수증기 개질기의 연료전환율

로 Nu를 이용하여 개질기 내의 열전달 경향을 분석하였다. 그 결과, Nu가 높은 영역에서 흡열반응이 활발히 일어나며 입구와 출구의 Nu 차이가 클수록 개질기 성능이 우수하다는 것을 확인하였다.

후기

본 연구는 수소스테이션 국산화 기술개발 사업 및 산업자원부의 최우수 실험실 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] R. O'Hayre, S-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, 2006 first edition, "Fuel Cell Fundamentals", p292-323, WILEY
- [2] Y-S. Seo, D-J. Seo, Y-T. Seo, W-L. Yoon, 2006, "Investigation of the characteristics of a compact steam reformer integrated with a water-gas shift reactor" J. of Power Sources, Vol. 161, pp. 1208-1216, 2006.
- [3] J. Xu, G.F. Froment, 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics" J. of AIChE, Vol. 35, No. 1, pp. 88-96, 1989
- [4] R.K. Niven, 2002, "Physical insight into the Ergun and Wen&Yu equations for fluid flow in packed and fluidised beds" J. of Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp. 527-534, 2002.
- [5] S. Lee, S. Lim, J. Bae, 2006, "Heat and Mass transfer characteristics in steam reforming reactor" J. of New&Renewable Energy, Vol. 2, No. 4 pp. 56-63, 2006.
- [6] H.M. Kvamsdal, H.F. Svendsen, T. Hertzberg, O. Olsvik, 1999, "Dynamic simulation and optimization of a catalytic steam reformer" J. of Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp. 2697-2706, 1999.
- [7] A. Bejan, 2004 third edition, "Convection Heat Transfer", p112-128, WILEY