한국신·재생에너지학회 2008년도 추계학술대회논문집 pp.25~28

효율적 수소 생산을 위한 메탄 수증기 개질 반응기에서의 불연속적 가스 유입의 영향

*이 신구[1], 박 준근[2], 임 성광[3], **배 중면[4]

Effect of discontinuous mixture gas feeding on effective hydrogen production in a steam reformer from methane

*Shinku Lee, Joonguen Park, Sungkwang Lim, **Joongmyeon Bae

Key words : Steam reforming(수증기 개질), Discontinuous gas feeding(불연속적 가스 유입), Hydrogen (수소), Methane(메탄)

Abstract : Steam reforming reaction is a matured technology to get hydrogen from hydrocarbon fuels compared with other reforming reactions such as partial oxidation(POX), autothermal reforming(ATR). It is so endothermic that it needs heat source to activate the reaction. Due to the reaction characteristics, heat transfer limitation phenomena generally occur in the steam reformer. As one of new ideas, the effect of discontinuous gas feeding is investigated based on heat transfer characteristics. The new operating method is usually favorable at high GHSV region(i.e. over 10,000h^{-1}). In order to numerically simulate the physical issues, numerical approach is adopted based on heterogeneous reaction model, two-equation model in energy equation, and other constitutive models in porous media.

Nomenclature

q'' : heat flux (kW/m^2)
r : r-coordinate (radius direction)
S : Source term
T : Temperature (K)
t : time (sec)
u : gas velocity (m/s)
Y : speciens mass fraction
z : z-coordinate (flow direction)
ρ : gas density (kg/m^3)
ϕ : physical property
Γ : diffusion coefficient

subscrip

eff : effective
in : inlet

superscript

f : fluid
s : solid

1. 서 론

환경오염 및 에너지 고갈의 심각성으로 인해 다양한 신재생 에너지에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 중 높은 효율과 배기제로의 이점 때문에 연료전지가 상당한 관심을 받고 있다. 일반적으로 연료전지의 원활한 운전을 위해서는 수소가 필요한데, 현재의 인프라를 고려해 볼 때 탄화수소 연료로부터 수소를 얻는 방법이 가장 효율적인 방법이다[1].

탄화수소로부터 수소를 얻는 방법은 일반적으

1) KAIST 기계공학과 신에너지변환시스템연구실
E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
2) KAIST 기계공학과 신에너지변환시스템연구실
E-mail : joonguen@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
3) KAIST 기계공학과 신에너지변환시스템연구실
E-mail : bpitt@kaist.ac.kr
4) KAIST 기계공학과 교수
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3045 Fax : (042)350-3210

로 3가지(부분산화반응, 수증기 개질반응, 자열개질반응)로 나눌 수 있는데, 수증기 개질 방법은 반응 특성상 외부로부터 열을 공급해 주어야 하는 단점을 가지고 있음에도 높은 수소의 수득률을 보장한다는 점에서 수 십 년 전부터 산업계에서 응용이 되었던 방법이다[2].

기존의 수증기 개질반응에서 응용된 운전방법은 열전달 한계의 특성상 낮은 유량의 혼합가스(탄화수소, 수증기)를 개질 반응기 내부에 유입시켜 주었다. 하지만 이와 같은 기존의 방법과는 달리 활성촉매의 배치에 따라 적은 촉매의 양을 이용하여 동등 혹은 그 이상의 수소를 얻을 수 있는 방법도 제안되었다. 이는 효율적인 열전달을 위해 공간적으로 지연을 시키는 방법이다[3,4].

이를 바탕으로 본 연구에서는 공간적으로 열전달의 한계를 극복하는 방법과는 다르게 시간적으로 열전달 특성을 활용하여 더 높은 유량의 혼합가스 유입 시에도 안정적으로 수소를 생산할 수 있는 방법에 대해 논의해 보고자 한다[5].

2. 수학적 모델링

개질 반응은 촉매와 벌크가스인 이상매질 사이의 열 및 물질전달 기반으로 발생하는 현상으로 일반적으로 다공성 매질 접근법을 이용하여 모델링한다[6].

2.1 지배 방정식

본 연구에 사용된 연속 방정식, 운동량 보존 방정식 및 에너지 보존 방정식은 아래와 같은 일반적인 형태를 가지게 된다.

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\vec{u}\phi)=\nabla\cdot(\Gamma_{eff}\nabla\phi)+S_{\phi} \quad (1)$$

위의 방정식에 대한 변수 및 열 및 물질에 대한 유효 열전달 및 확산계수는 다른 문헌에 잘 명기되어 있다[3-5].

2.2.초기조건 및 경계조건

2.2.1 혼합가스가 유입될 때

$(n(t_1+\triangle t)\le t<(n+1)t_1+n\triangle t \text{ for } n=0,1,...,m)$

① 입구조건 (z=0)

$$T_f(z,r,t)=T_{in}^f;\frac{\partial T_s(z,r,t)}{\partial z}=0;Y_f(z,r,t)=Y_{in}^f \quad (2)$$

② 출구 및 반응기 중앙부 조건 (z=L 또는 r=0)

$$\frac{\partial T_f(z,r,t)}{\partial z}=\frac{\partial T_s(z,r,t)}{\partial z}=\frac{\partial Y_f(z,r,t)}{\partial z}=0 \quad (3)$$

③ 경계조건 (반응기 외벽, r=R)

$$k_{f,eff}\frac{\partial T_f}{\partial r}+k_{s,eff}\frac{\partial T_s}{\partial r}=q''(z);T_f=T_s;\frac{\partial Y_f}{\partial r}=0 \quad (4)$$

2.2.2 열복원이 있을 때

$((n+1)t_1+n\triangle t)\le t<(n+1)(t_1+\triangle t)$
$\text{for } n=0,1,...,m)$

$$Y_f(z,r,t)=0 \quad (5)$$

위 식(5)에서 보는 바와 같이 혼합가스의 유입이 없기 때문에 입구 조건이 앞의 혼합가스 유입이 존재하는 경우와 다르며, 다른 경계 및 초기조건은 모두 동일하다고 본다.

2.3 화학 및 구성 방정식

수증기 개질반응 시 발생하는 CO의 수성가스 전환도 동시에 고려한 화학반응식은 아래와 같다.

$$CH_4+H_2O\underset{r_{1,b}}{\overset{r_{1,f}}{\rightleftarrows}}CO+3H_2\,(Steam\,reforming) \quad (6)$$

$$CO+H_2O\underset{r_{2,b}}{\overset{r_{2,f}}{\rightleftarrows}}CO_2+H_2\,(Water-gas\,shift) \quad (7)$$

$$CH_4+H_2O\underset{r_{3,b}}{\overset{r_{3,f}}{\rightleftarrows}}CO+3H_2\,(Direct\,steam\,reforming) \quad (8)$$

위 화학 반응식의 kinetics는 Xu와 Froment가 보고한 문헌을 참고하였으며 벌크가스와 촉매 표면에서 일어나는 화학반응에 대해 모델링을 한 Langmuir-Hinshelwood 형태를 취하여 연구를 수행하였다[7].

한편, 촉매와 벌크가스 사이에서 발생하는 열전달을 고려하기 위해 열적 비평형(thermally non-equilibrium)의 이론에 입각하여 필요한 구성방정식을 도입하였다. 예를 들어, 혼합가스의 열전도도, 확산계수, 점성계수는 Chapmann-Enskog 이론을 바탕으로 계산하였다[8].

3. 결과 및 토론

3.1 낮은 유량에서 운전 시

수증기 개질 반응은 강한 흡열반응으로 외부로부터 열원이 반드시 필요한 상황이다. 이러한 경우 본 연구에서 제시한 새로운 운전 방법의 결과를 살펴보았다. 그림 1에서 보는 바와 같이 일정 시간은 균일한 열유속을 반응기에 공급해 주고, 일정 시간 운전을 중단하여 반응기 내부의 온도를 상승시킨다. 이는 다음 단계에 혼합가스를 유입시킬 때 반응의 활성도 증대를 유도하기 위한 방법이다. 그림 2에 나타나 있듯이 공간속도가 5,000/h, SCR(Steam to carbon ratio)가 3.0, 열유속이 15kW/m^2, 열복원 시간이 10초로 주어진 상태에서 운전을 시켰을 때, 연속적으로 혼합가스를 유입시켰을 때에는 메탄 대비 수소의

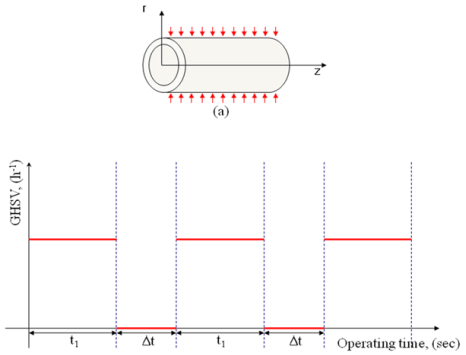

Fig. 1 Schematic of tubular SR reformer and operating strategy

몰비가 분당 약 186(mole/mole)정도이고, 불연속적으로 유입시킨 경우는 150(mole/mole)의 결과를 얻을 수 있었다. 이는 약 81%로 수소 수득률이 감소한 것으로 상대적으로 유량이 적은 경우에는 불연속적으로 혼합가스를 유입시키는 것이 오히려 장점이 되지 못함을 알 수 있다.

3.2 높은 유량에서 운전 시

본 절에서는 상대적으로 높은 유량의 혼합가스(10,000/h)를 유입시켰을 때 메탄 대비 수소의 수득률의 변화를 알아보았다. 그림 3을 살펴 보면 시간이 지남에 따라 연속적인 혼합가스의 유입의 경우 메탄대 수소의 비가 약 1.8로 일정하지만, 앞에서와 마찬가지의 운전기법으로 약 10초의 열복원 시간을 가진 후에 개질 반응을 시키면 최저 2.8의 몰비를 얻는다. 이를 바탕으로 분당 메탄 대비 수소의 수득률을 비교해 보면, 연속적인 혼합가스 유입의 경우, 108(mole/mole)이고, 열복원을 시키는 경우는 분당 약 150(mole/mole)의 수득률을 얻을 수 있음이 밝혀졌다. 이는 오히려 낮은 유량의 혼합가스보다는 상대적으로 많은 유량을 흘려야 하는 시스템의 경우 본 연구와 같이 주기적으로 가스를 흘리는 것이 열을 효율적으로 사용하여 열전달을 개질기

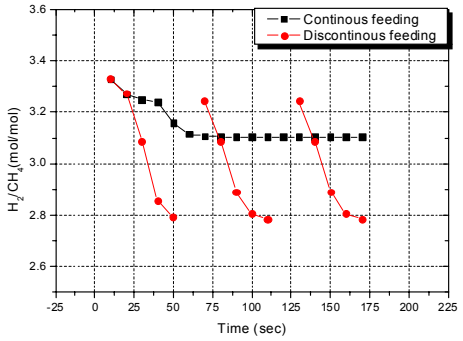

Fig. 2 Hydrogen production at relatively low GHSVs (GHSV(1/h)=5,000, Heat flux:15kW/m^2, SCR=3.0 Δt=10 sec)

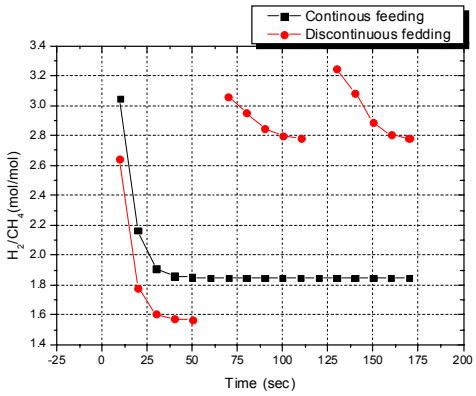

Fig. 3 Hydrogen production at relatively high GHSVs (GHSV(1/h)=5,000, Heat flux:15kW/m^2, SCR=3.0 Δt=10 sec)

내부까지 전달시켜 비교적 짧은 잔류시간(residence time)일 때 이득을 볼 수 있음이 입증되었다.

4. 결 론

본 연구는 수증기 개질반응과 열전달은 밀접한 관계가 있음을 응용하여 새로운 운전기법을 제안한 것으로서 수증기 개질 반응 시 비교적 낮은 유량의 혼합가스유입시 보다 높은 유량의 혼합가스를 유입시켜야 하는 시스템에 적합한 운전전략으로 평가 받을 수 있으며 향후 개질기 내부 온도를 측정하여 최적의 열복원 시간을 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 과제는 수소스테이션 국산화 기술 개발 사업 및 5kW SOFC 시스템 개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

[1] Larminie, J., Dicks, A., 2003, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd ed., John Wiely & Sons, New York.
[2] O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. Prinz, F.B., ,2006, "Fuel Cell fundamentals", John Wiely & Sons, New York.
[3] Lee, S., Bae, J., Lim, S., Park, J., 2008, "Improved configuration of supported nickel catalysts in a steam reformer for effective hydrogen production from methane", J. of Power Sources, Vol 180, No.2, pp.506-515
[4] Lee,S., Lim, S., Bae, J., 2006, Heat and mass transfer characteristics in steam

reforming reactor", New and Renewable Energy Vol2, No.4, pp.56-63
[5] Lee, S., Ph.D. thesis, 2008, Daejeon, KAIST, "Numerical Analysis of Fuel Reforming Systems for Efficient Hydrogen Production"
[6] Kaviany, M., 1995, Springer-Verlag, New York, "Principles of Heat Transfer in Porous Media"
[7] Xu, J. Froment, G.F., 1989, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics, AIChE J., pp 88-96
[8] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2007, "Transport Phenomena", 2nd ed., John Wiely & Sons, New York.