

태양열 화학반응기의 수소전환효율 예측 시뮬레이션

고요한*, 서태범**

*인하대학교 대학원 기계공학과(johansko@gmail.com),

**인하대학교 기계공학과(seotb@inha.ac.kr)

Simulation of the Hydrogen Conversion Rate Prediction for a Solar Chemical Reactor

Johan Ko*, Taebeom Seo**

*Dept. of Mechanical Eng., Graduate School, Inha University(johansko@gmail.com),

**Dept. of Mechanical Eng., Inha University(seotb@inha.ac.kr)

Abstract

Steam reforming of methane is the most wide spread method for hydrogen production. It has been studied more than 60 years. Methane reforming has advantages in technological maturity and economical production cost. Using a high-temperature solar thermal energy is an advanced technology in Steam reforming process. The synthesis gas, the product of the reforming process, can be applied directly for a combined cycle or separated for a hydrogen.

In this paper, hydrogen conversion rate of a solar chemical reactor is calculated using commercial CFD program. 2 models are considered. Model-1 is original model which is designed from the former researches. And model-2 is ring-disk set of baffle is inserted to enhance the performance. The solar chemical reactor has 3 inlet nozzle at the bottom of the side wall near quartz glass and an exit is located at the top. Methane and steam is premixed with 50:50 mole fraction and goes into the inside. Passing through the porous media, the reactants are converted into hydrogen and carbon monoxide.

Keywords : 메탄가스 수증기 개질(Methane steam reforming), 고온 태양열(High-temperature solar thermal), 접시형 집열기(Dish type solar concentrator), 전산유체역학(CFD)

기 호 설 명

G	: 건구온도 (°C)
G_{irr}	: 습구온도 (°C)
A_{mirror}	: 직전 건구온도 (°C)
τ_{mirror}	: 건구온도 절대값 (°C)

1. 서 론

현재 생산되는 수소 대부분은 화석연료로부터 비롯되며 이중 가장 널리 사용되는 것이 천연가스의 스팀개질방식이다. (natural gas: 48%, refinery/chemical off-gases: 30%, coal: 18%, 기타: electrolysis for small pure H₂)⁽¹⁾ 천연가스의 스팀개질반응은 오랫동안 연구되어 기술적으로 가장 발달되어있고, 현재의 수요를 충족할 수 있는 가장 안정된 수소공급이 가능하며 여러 수소생산 방법들 중에서 생산 단가가 가장 낮다.⁽²⁾

하지만 이 방식은 수소생산과정에서 많은 양의 이산화탄소가 발생하게 된다. 천연가스 스팀개질반응의 실용화 초기에는 온실가스에 대한 감축 및 규제가 이루어지지 않았으나 90년대 이후 온실가스에 대한 규제가 이루어지면서 천연가스의 스팀개질반응에서 발생하는 이산화탄소를 줄이기 위한 여러 추가적인 기술들이 연구되고 개발되고 있다.

천연가스의 스팀개질반응은 1000K 이상에서 90%이상의 전환이 이루어진다. 이 온도를 얻기 위하여 태양열을 이용하는 경우 기존의 화석연료를 이용할 때 보다 약 20% 정도의 CO₂ 배출을 감소시킬 수 있다.⁽³⁾

천연가스의 개질반응은 이론적으로 반응물의 열량을 약 20 - 30%가량 상승시키며, 이때 생성된 syngas는 소형 사이클, 분리공정을 통한 수소생산 등에 이용될 수 있다.⁽⁴⁾

본 논문에서는 천연가스의 스팀개질반응을 위한 접시형 태양열 집열기의 내부에 삽입된 링-디스크 세트의 배열에 대한 효과를 상용화된 전산유체역학 프로그램인 Fluent 6.3.26을 이용하여 시뮬레이션하였다.

2. 메탄가스-수증기 개질반응을 위한 접시형 태양열 화학반응기 설계

태양열을 이용한 천연가스의 스팀개질반응을 위한 시스템은 크게 가열방식에 따라

1) 태양복사가 직접 촉매에 조사되어 가열하는 방식과,

2) 간접적으로 조사되어 가열하는 방식으로 나눌 수 있다.⁽⁴⁾

태양복사가 촉매에 직접 조사되는 스팀개질 방식으로는 촉매가 담지된 foam 혹은 porous metal을 이용한 반응기 형태가 있다.⁽⁵⁻⁹⁾

본 논문에서는 촉매가 담지된 porous metal absorber를 이용한 반응기의 내부 형상에 대한 시뮬레이션이 고려되었다.

2.1 반응기 형상 디자인

촉매반응을 위한 반응기는 조리개 직경 100mm 깊이 210mm의 원통형 형상으로, 이전의 연구결과들을 통하여 설계하였다. 해석 모델의 형상은 그림1과 같다.^(11,12)

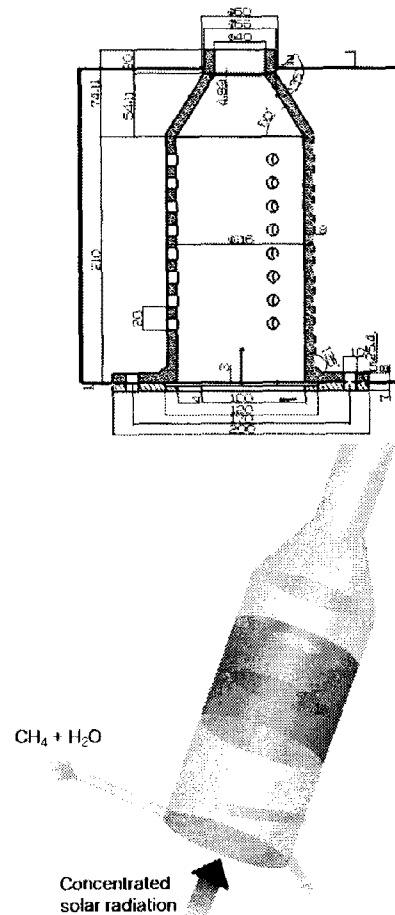


그림 1. 반응기 해석 형상

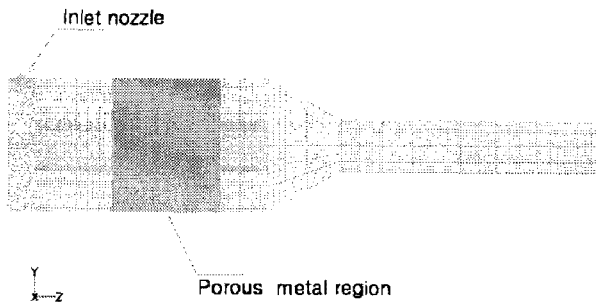


그림 2. 해석 모델 격자 형상

촉매반응을 위한 다공성 물질이나 고정층 반응기에서 유체의 열전달과 이동거리를 향상시키기 위해서 적절한 형태의 장애물이나 베플을 삽입하는 것은 여러 논문에서 연구되어 왔다. 여기에서는 원통형 반응기 형태에 적합하다고 생각되는 링-디스크 세트의 베플을 이용하였다. 링-디스크 세트의 베플은

- 1) 전도와 대류에 의한 열전달 효과를 향상시키며,
- 2) 이동거리를 증가시켜 물질전달을 향상시킨다.⁽¹⁰⁾

입사하는 태양복사와 촉매를 담지시킨 다공성 물질사이의 유동을 고려하여 다공성 물질 사이에 링-디스크 세트의 베플을 삽입하여 반응물의 이동경로가 증가하도록 설계하였다. 베플의 위치와 형상은 그림 1과 그림 2에 나타나 있다.

2.2 수치해석기법

형상에 대한 모델링과 격자생성은 Gambit 버전 2.4.6과 Tgrid 버전 4.0.16을 이용하였다. 격자는 입구노즐 주변의 polyhedral cell과 입구노즐 주변을 제외한 다른 부분의 hexahedral cell을 혼합하여 약 40만 개를 생성하였다. 해석모델의 격자형상을 그림 2에 나타내었다. 열유체유동을 해석하기 위해서는 범용 전산유체 코드인 Fluent사의 Fluent 6.3.26 버전을 사용하였다.

유동장의 지배방정식은 UPWIND METHOD를 이용하여 공간차분을 하였으며 속도-압력의 연계는 SIMPLE 기법을 사용하였다. 정해진 유량 범위에서의 유속은 천이영역 이상으로 난류에 대해 정상상태로 해석하였고 연속방정식, 모멘텀방정식, 에너지방정식을 순차적으로 해석하여 수렴된 해를 얻는 segregated solver를 이용하였다.

난류 모델은 유동의 스윙효과 (swirl effect)에 강점을 보이는 re-normalization group k-ε model (RNG k-ε model)을 사용하였다. 일반적으로 RNG k-ε model은 난류에 대한 스윙의 효과가 바로 고려되기 때문에 스윙이 크게 나타나는 유동에서 안정되고 정확한 결과를 보인다. RNG k-ε model에서 벽면조건으로는 enhanced wall function을 사용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) =$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_k \mu_{\text{eff}} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} - R_\epsilon + S_\epsilon$$

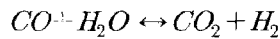
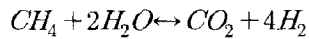
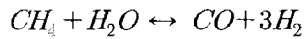
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) =$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_k \mu_{\text{eff}} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k$$

화학반응모델은 Eddy-Dissipation Concept model (EDC model)을 사용하였다. EDC model은 화학반응속도가 난류에 의해 조절

된다는 Eddy-Dissipation model에 Arrhenius 식을 이용한 화학반응을 추가한 것으로 화학 반응과 난류에 의한 효과가 상호작용하며 이 두가지 효과를 동시에 고려하는 모델이다.

개질 반응식은 Xu와 Froment가 제안한 아래의 식을 이용하였고, 반응 상수들은 관련 연구에서 구해진 값들을 이용하였다.^(13, 14)



2.3 경계 조건 설정

전면부 quartz glass를 통하여 입사하는 태양복사는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$G = G_{irr} \times A_{mirror} \times \eta_{mirror}$$

태양복사는 맑은 날을 기준으로 850 W/m^2 로 가정하였다. 반사면의 면적은 5.9 m^2 이고, 반사면에서의 반사효율은 0.95로 가정하였다. 집광된 태양복사의 반응기 전면부 quartz glass에서의 반사율과 흡수율은 10%로 가정하였다.

3방향의 입구노즐에서는 메탄가스와 수증기의 1:1 혼합기가 300K의 동일한 유량으로 들어간다. 유량은 입사되는 태양복사 열량과 혼합기의 현열과 반응열을 비교하여 결정하였다.

반응기 내부 환경은 흑체로 가정하였고, 반응기 재질 이전 실험에서 이용된 실제 재질(STS306)의 물질을 사용하였다. 다공성 물질의 물성치는 STS306로 가정하였으며, 다공성물질에서의 촉매반응은 무시하고 압력강하와 열전달만을 고려하였다. 또한, 반응기 벽면에서 전도 열전달로 인한 외부로의 열손실은 무시하였다.

3. 수치 해석 결과

기존의 연구에 의해서 알려진 1기압에서 메탄과 수증기의 1:1 혼합가스에 대한 온도별 조성비는 다음 그림과 같다. 800K 근방에서 50%의 전환 효율이 달성되며, 1000K 이상에서는 생성된 syngas의 부피비가 90% 이상이 되는 것을 확인할 수 있다.⁽⁴⁾ 전환율은 다음의 식을 이용하였다.

$$CH_4 \text{ Conversion Rate} = 1 - \frac{(CH_4 \text{ mole})_{inlet}}{(CH_4 \text{ mole})_{outlet}}$$

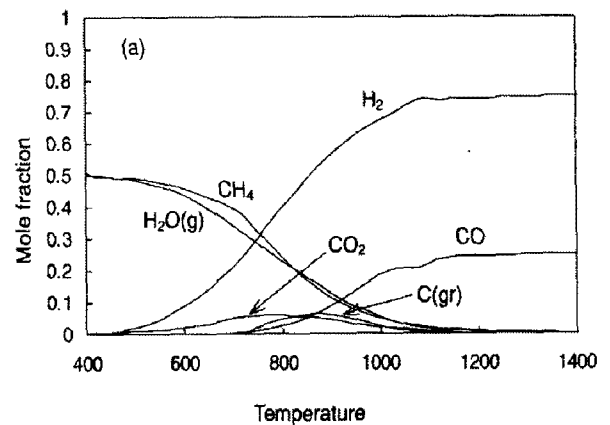


그림 3. 온도에 대한 $(CH_4 + H_2O)$ 혼합기의 평형조성

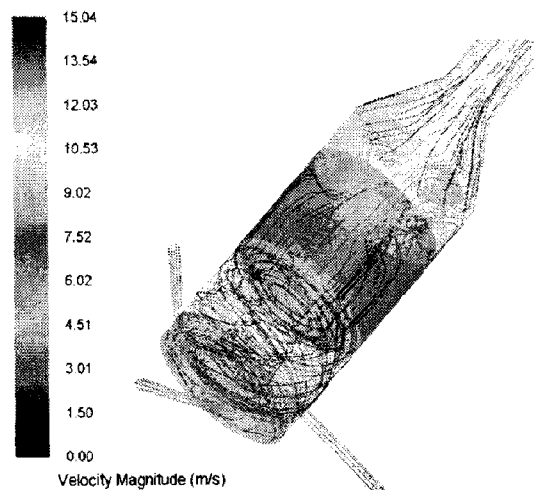


그림 4. 반응기 내부의 유선과 속도

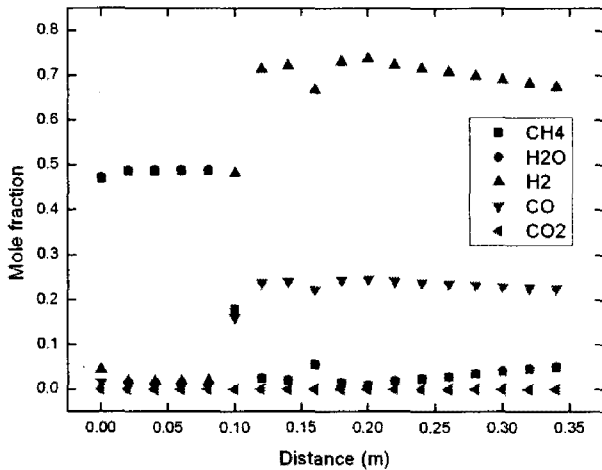


그림 5. 반응기 내부 축단면에 대한 (CH₄ + H₂O) 혼합기의 평형조성

반응기 내부에 대한 유선과 속도분포가 그림 4에 나타나 있다. 3방향의 입구노즐로부터 반응기 내부로 들어오는 혼합기는 quartz glass와 다공성 물질 사이의 공간(cavity)에서 강한 스윌을 형성하는 것을 확인할 수 있다.

해석결과 반응기 내부의 평균온도는 약 950K 으로 나타났으며 다공성 물질 영역의 평균온도는 약 1300K으로 나타났다.

그림 5에는 반응기 내부를 등간적으로 나눈 단면에 대하여 각 단면에서의 혼합기 조성이 나타나 있다. 0.00m - 0.10m 근방에서 H₂와 CO의 syngas의 몰 비가 낮은 이유는 입구노즐에서 들어오는 혼합기의 영향으로 내부 온도가 낮기 때문으로 생각된다. 다공성 물질이 위치한 0.10m 이후 다공성 물질을 통과하면서에서는 syngas의 몰 비 변화가 거의 나타나지 않으며 전환율은 100%로 나타난다.

다공성 물질을 통과한 이후에는 혼합기의 온도가 낮아지면서 전환율이 낮아지며, 반응기 출구에서는 수소와 이산화탄소의 몰 분율이 각각 0.674, 0.225 로 나타난다. 메탄가스의 몰 분율이 0.074정도로 반응기 출구에서의 전환율은 85%정도로 나타난다.

4. 결론

본 논문에서는 상용화된 CFD 프로그램을 이용하여 기존의 고온 태양열 집열기 형상에 대해 메탄가스의 수증기 개질반응을 시뮬레이션 하였다.

해석 결과 입사되는 태양복사와 혼합기의 현열과 반응열을 통해 결정한 유량에서 반응기 내부 평균온도는 950K, 메탄가스의 전환율은 약 85%로 나타난다. 시뮬레이션을 위해 사용된 반응모델과 기존의 연구를 통해 알려진 온도분포에 대한 평형조성과 비슷한 결과가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

추후 실험을 통한 해석결과와의 검증이 이루어지면 다양한 반응기 형상에서의 메탄-수증기 개질반응에 대한 예측이 가능할 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. Hydrogen Production and Distribution. IEA Energy Technology Essentials. April, 2007.
2. F. Mueller-Langer, 2007, Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. Int J of Hydrogen Energy. Vol. 32, pp. 3797-3810.
3. T. Kodama et al. 2000, Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system. Energy. Vol. 20, pp. 411-425.
4. T. Kodama 2003, High-Temperature Solar Chemistry for Converting Solar Heat to Chemical Fuels. Progress in Energy and Combustion Science. Vol. 29, pp. 567-597.
5. Muir Jr J, Hogan R, Skocypec R, Buck R. 1994, Solar reforming of methane in

- a direct absorption catalytic reactor on a parabolic dish. I. Test and analysis. *Solar Energy*. Vol. 52, No. 6, pp. 467 - 477.
6. Scocypec Jr R, Hogan R, Muir J. 1994, Solar reforming of methane in a direct absorption catalytic reactor on a parabolic dish. II. Modeling and analysis. *Solar Energy*. Vol. 52, No. 6, pp. 479 - 490.
 7. Buck R, Abele M, Bauer H, Seitz A, Tamme R. 1994, Development of a volumetric receiver - reactor for solar methane reforming. *ASME: J Solar Energy Engng* Vol. 116, pp. 73 - 78.
 8. Abele M, Bauer H, Buck R, Tamme R, Wörmner A. 1996, Design and test results of a receiver - reactor for solar methane reforming. *ASME: J Solar Energy Engng* Vol. 118, pp. 339 - 346.
 9. Tanashev Y, Fedoseev V, Aristov Y. 1997, High-temperature catalysis driven by the direct action of concentrated light or a high-density electron beam. *Catal Today* Vol. 39, pp. 251 - 260.
 10. P. A. Erickson et al. 2006, Heat Transfer Enhancement of Steam Reformation by Passive Flow Disturbance Inside the Catalyst Bed. *J of Heat Transfer*. Vol. 129, pp. 995-1003.
 11. 서주현, 마대성, 김용, 서태범, 한귀영, 2007, 5kWt급 접시형 태양열 집열기의 설계 및 예비 성능실험. *한국 태양에너지학회 논문집* Vol. 27, No. 4, pp. 113 - 119.
 12. 마대성, 김용, 서태범, 2007, 반사경 배치와 흡수기 형상에 따른 접시형 고온 태양열 시스템 성능비교. *한국 태양에너지학회 논문집* Vol. 27, No. 1, pp. 29 - 38.
 13. J. Xu, G.F.Froment, 1989, Methane steam reforming, methanation and water gas shift. I, Intrinsic kinetics. *AIChE J*. Vol.35, pp 97-103.
 14. 최중균, 정태용, 남진현, 신동훈, 2008, 수증기-메탄개질반응 해석모델의 비교 연구. *대한기계학회 논문집 B권*, Vol. 32, No. 7, pp. 497 - 503.