

〈학술논문〉

DOI:10.3795/KSME-B.2008.32.7.497

수증기-메탄개질반응 해석모델의 비교연구

최종균* · 정태용** · 남진현** · 신동훈†

(2008년 1월 4일 접수, 2008년 4월 14일 수정, 2008년 5월 7일 심사완료)

A Comparative Study for Steam-Methane Reforming Reaction Analysis Model

Chong-Gun Choi, Tae-Yong Chung, Jin-Hyun Nam and Donghoon Shin

Key Words: Reformer(개질기), Steam-methane(수증기-메탄), CFD(전산유체역학)

Abstract

Hydrogen is considered as a fuel of the future for its renewability and environmental compatibility. The reforming of hydrocarbon fuels is currently the most important source of hydrogen, which is expected to continue for next several decades. In this study, extensive CFD simulations on the steam-methane reforming process were conducted to study the performance of four reaction models, i.e. three Arrhenius-type models and a user-defined function (UDF) model. The accuracies of different reaction models for various operating temperatures and steam carbon ratios (SCRs) were evaluated by comparing their CFD results with zero-dimensional intrinsic model of Xu and Froment. It was found that the UDF model generally produced more accurate results than Arrhenius-type models. However, it was also shown that Arrhenius-type models could be made sufficiently accurate by choosing appropriate reaction coefficients, and thus could also be useful for the simulation of the steam-methane reforming process.

1. 서 론

현재 선진국을 중심으로 지구 온난화, 스모그 등의 환경 문제와 화석연료의 고갈 문제를 해결하기 위하여 신에너지 분야에 많은 연구 및 상용화가 진행 중이다. 신에너지 분야 중 연료전지는 수소경제에 있어 중요한 에너지 변환장치로 각광받을 것으로 예상되고 있다.

연료전지의 운용에 있어 필수적인 수소는 크게 화석연료로부터의 생산, 전기분해와, 생물학적 수소생산 등을 통해 얻을 수 있다.⁽¹⁾ 연료 개질기는

수소의 여러 생산방법 중 화석연료를 촉매반응 등의 화학적 방법을 활용하여 수소를 생산하는 기술로서 연료전지 시스템에서 핵심적인 부분이다. 화석 연료의 개질에 관한 연구는 여러 기관에서 활발히 진행 중이다.⁽²⁾ 대표적으로 Xu와 Froment⁽³⁾는 실험을 통해 니켈(Ni) 계열의 상용 촉매에서의 수증기 메탄의 개질반응(SMR: steam methane reaction)의 내재적 반응 속도에 대한 모델과 촉매 질량을 기준으로 정리된 반응계수를 제시하였다.

개질기가 수소 생산 장치로 주목받고 있는 상황에서 개질기의 실제 모델은 고효율, 소형화, 경량화 및 경제성을 확보하기 위한 연구가 진행되고 있다. 고효율, 소형화 및 경제성확보를 위해 개질기의 형상은 좀 더 복잡해지고 크기는 작아지고 있어 개질기에 대한 해석 및 개발하는데 CFD (Computational Fluid Dynamics)의 필요성이 더욱 커지고 있다. CFD를 활용하여 다양한 개질

† 책임저자, 회원, 국민대학교 기계자동차공학부
E-mail : d.shin@kookmin.ac.kr

TEL : (02)910-4818 FAX : (02)910-4839

* 국민대학교 대학원 기계공학과

** 국민대학교 기계자동차공학부

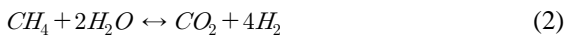
기 성능을 예측하고 분석하기 위해 폭넓게 사용되는 모델은 Xu와 Froment가 제시한 모델이다.⁽⁴⁻⁸⁾ 하지만 Xu와 Froment가 제시한 모델과 범용 CFD 코드의 Arrhenius 반응식은 유도과정에서 원칙적인 차이를 가지고 있기 때문에 Xu와 Froment가 제시한 모델을 적절하게 수정하여 활용해야한다. 이에 개질반응을 정확히 예측하기 위하여 CFD모델을 Xu와 Froment가 제시한 모델과 비교할 필요성이 있다. Shin은 개질기의 반응 실험 결과와 CFD 해석의 결과가 다른 점을 보완하기 위해 반계수 계수를 Xu와 Froment가 제시한 개질반응 반응계수로부터 유도한바 있다.⁽⁹⁾

본 연구에서는 Xu와 Froment의 0차원 반응 모델, 상용 CFD코드인 Fluent의 Arrhenius type 모델 그리고 UDF(User Define Function)를 사용한 Fluent 모델을 이용하여 개질반응 해석결과를 비교하였다. 0차원 모델과 UDF 사용모델은 Xu와 Froment가 실험을 통해 만들어진 식을 사용하였으며 Arrhenius type 모델은 CFD에서 주어진 반응식의 계수를 수정하여 이용하였다. 각 모델을 이용하여 온도, 수증기-메탄의 유입 농도비의 변화에 따른 개질반응 결과를 비교하였다. 촉매량과 메탄의 유량 및 모델의 크기는 추후 실험을 위해 제작중인 개질기를 기준으로 하였다.

2. 수치해석 모델

2.1 0차원 모델(Xu 와 Froment의 모델)

수증기메탄 개질반응에는 다음의 3가지 반응식을 사용하였다.



위 3가지 반응의 반응속도식(r_i)은 다음과 같이 표현된다.⁽³⁾

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) / DEN^2 \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_1 K_2} \right) / DEN^2 \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) / DEN^2 \quad (6)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (7)$$

반응속도는 $\text{kmol/kg}_{\text{cata}}\text{h}$ 로 정의되며 P_i 는 전체 압에서 계산된 각 가스의 분압이다. 속도상수(k_i)는 다음과 같다.

$$k_1 = 9.490 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{28879.0}{T}\right) \left[\frac{\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{0.5}}{\text{kg} \cdot \text{hr}} \right] \quad (8)$$

$$k_2 = 2.290 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{29336.0}{T}\right) \left[\frac{\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{0.5}}{\text{kg} \cdot \text{hr}} \right] \quad (9)$$

$$k_3 = 4.390 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8074.3}{T}\right) \left[\frac{\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{hr}} \right] \quad (10)$$

흡착평형상수(K_j , $j = CH_4, H_2, CO, H_2O$)는 다음과 같다.

$$K_{CH_4} = 6.65 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{4604.28}{T}\right) [\text{kPa}^{-1}] \quad (11)$$

$$K_{H_2} = 6.12 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{9971.13}{T}\right) [\text{kPa}^{-1}] \quad (12)$$

$$K_{CO} = 8.23 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{8497.71}{T}\right) [\text{kPa}^{-1}] \quad (13)$$

$$K_{H_2O} = 1.77 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1066.35}{T}\right) \quad (14)$$

평형상수(K_i , $i = 1, 2$)는 다음과 같다.

$$K_1 = 10266.76 \times \exp\left(-\frac{26830.0}{T} + 30.11\right) [\text{kPa}^2] \quad (15)$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{4400.0}{T} - 4.063\right) \quad (16)$$

0차원 모델은 위의 식을 사용하여 메탄유량이 0.01657 kmol/h 로 일정하게 유입되고 전체유량에 대한 메탄의 몰비율이 20%, 30%, 40%일 때 메탄의 변환율을 계산하였다. 사용되는 촉매의량은 0.5716 kg 을 사용하였다. 해석은 위의 식(1)~(16)⁽³⁾을 사용하여 873 K ~ 1173 K의 온도구간을 30 K 간격으로 상압의 조건으로 수행하였다.

2.2 Arrhenius type 모델

Arrhenius type 모델의 해석은 Fluent 6.2를 이용하였다. 모델의 크기는 제작중인 개질기의 크기

(지름:57 mm, 길이:200 mm)를 기준하였다. 모델의 경계조건은 좌에서 우로 유동이 흐르는 것으로 하여 2D-axisymmetric의 형상(Fig. 1)으로 하였다. 반응은 식 (1)~(3)을 사용하였으며 0차원 모델과 같은 유량조건과 유입비를 사용하였다. 촉매층의 다공성 유동은 현재 보유 중인 Ni계열의 지름 5 mm의 구형 촉매를 기준으로 CFD에서 제공되는 다음의 식(17)을 사용하여 촉매층의 효과를 적용하였다.

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\alpha} \nu - C \left(\frac{1}{2} \rho \nu^2 \right) \quad (17)$$

- α : permeability
- C : inertial resistance factor
- μ : dynamic viscosity(Ns/m²)
- ρ : density(kg/m³)

또 0차원 모델과의 비교를 위해 등온의 조건으로 모든 해석을 수행하였다.

CFD에서 사용되는 반응식은 식(18)과 같은 형태이며 수식은 A_i : pre-exponential factor 와 β_i : temperature-exponential factor 그리고 E_i : activation energy로 이루어져있다. 해석은 먼저 선행연구에서의 계수들을 그대로 적용하여 메탄의 변환율을 확인하였다. 확인 결과 0차원 모델과의 오차가 발생하여 A_i 값과 β_i 값을 수정하는 방향으로 진행하였다. 유동형태는 층류로 설정하였고 화학반응은 Volumetric Arrhenius Laminar Finite Rate를 적용하였다. 사용한 계수 값들은 Table 1에 나타내었다.

$$k_i = A_i T^{\beta_i} e^{-E_i/RT} \quad (18)$$

Table 1에서 Model 1은 0차원 모델의 계수를 그대로 적용한 것이고 Model 2는 A_i 를 수정한 모델이고 Model 3은 A_i 와 β_i 를 모두 수정한 모델이다. Model 1에서 Model 3까지의 진행은 0차원 모델과 메탄의 유입비와 개질 온도에 따른 메탄의 전환율을 비교하여 오차를 줄이도록 하였다.

2.3 UDF 사용모델

UDF 사용모델은 Fluent에서 제공하는 UDF를 이용하고 0차원 모델을 적용하여 기존의 실험적 반응계수를 변환과정 없이 사용하였다. 해석조건

Table 1 Reaction coefficients for three Arrhenius type reaction models

model	reaction	$E(\text{J/kgmol})$	A	β
1	Eq. (1)	2.40×10^8	9.490×10^{16}	0
	Eq. (2)	2.439×10^8	2.290×10^{16}	0
	Eq. (3)	6.413×10^7	4.390×10^4	0
2	Eq. (1)	2.40×10^8	4.745×10^{14}	0
	Eq. (2)	2.439×10^8	1.145×10^{14}	0
	Eq. (3)	6.413×10^7	2.195×10^2	0
3	Eq. (1)	2.40×10^8	6.811×10^{35}	-7
	Eq. (2)	2.439×10^8	1.145×10^{14}	-4
	Eq. (3)	6.413×10^7	2.195×10^2	0

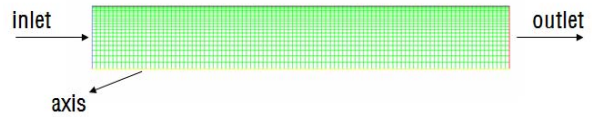


Fig. 1 2D axisymmetric model to simulate SMR processes

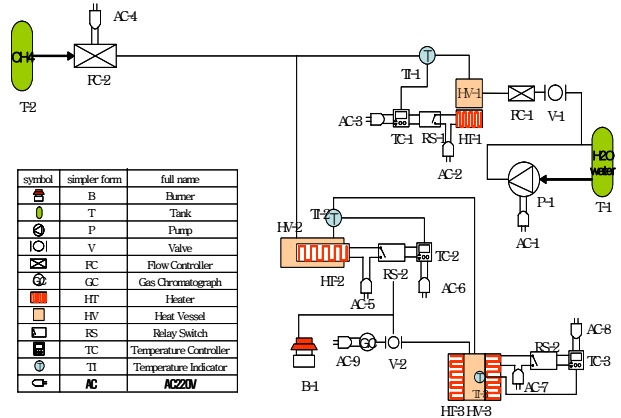


Fig. 2 Process diagram of reforming system



Fig. 3 The 3D model for a cylinder type SMR

은 계수 수정 모델과 동일한 조건의 촉매층 효과, 온도, 형상으로 해석하였다.

2.4 실제 개질기의 CFD 해석

개질반응을 실험하기위해 제작 중인 원통형 개질기는 Fig. 2와 같은 공정으로 구성되어 있다. 개질기는 증기발생기(HV-1), 예열기(HV-2) 그리고 개질반응기(HV-3)로 크게 3부분으로 볼 수 있다. 본 논문에서 해석대상은 개질반응이 일어나는 개질기 부분을 해석 하였다. 반응 개질기 공간의 형상은 Fig. 3과 같으며 해석에 사용된 난류 모델은 Standard k-ε Model을 사용하고 화학반응은 UDF모델을 적용하여 에너지 항 및 물질 소스 항을 계산에 포함하여 해석하였다. 개질반응에 필요한 열원은 개질기의 외벽면의 히터가 873, 1023, 1173 K으로 일정하게 가열해주고 있다고 가정하고 이에 따른 메탄 전환율과 온도의 분포를 보았다.

3. 결과 및 토의

3.1 0차원 모델과 Arrhenius type 모델의 비교

Xu와 Froment의 0차원 모델로부터 계산된 반응 온도, 메탄/수증기의 유입 비율에 따른 메탄의 전환율은 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 0차원 모델의 경향은 메탄의 유량비율이 클수록 메탄의 전환율은 커지고 온도가 높아짐에 따라 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 0차원 모델의 결과와 Arrhenius type 모델의 결과는 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다. Model 1, 2, 3으로의 진행은 메탄 유입비 30 %에 1053 K일 때를 기준으로 메탄 전환율의 오차를 줄이는 것으로 하였다. 여기서 메탄 유입비 30 %의 기준점은 수증기 메탄 개질 반응에서 수소의 수율을 높이기 위해 일반적으로 적용되는 SCR (Steam Carbon Ratio) 2~3의 값을 바탕으로 설정하였다. 또 개질기의 운전 온도는 873~1173 K을 갖는데 식(18)의 형태가 온도에 따른 지수 함수 꼴로 나타나기 때문에 해석 대상 영역의 중심인 1023 K을 기준으로 설정하였다.

Fig. 5-(a)는 메탄의 유입비가 20 %일 때 온도의 변화에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 것이다. Fig. 5-(a)를 보면 Model 1의 경우 전체 온도구간

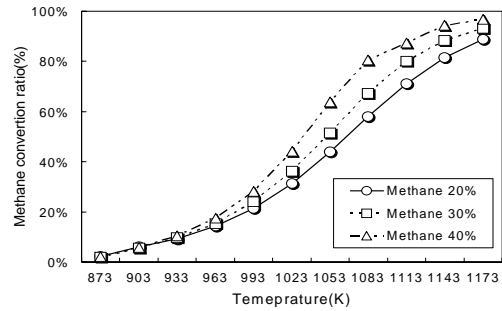
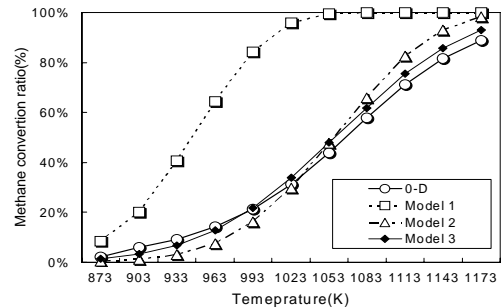
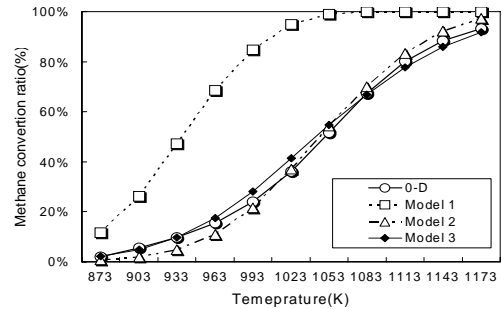


Fig. 4 The methane conversion ratio as a function of temperature and inlet methane volume ratio predicted by 0-D model



(a) Inlet methane volume ratio of 20%



(b) Inlet methane volume ratio of 30%

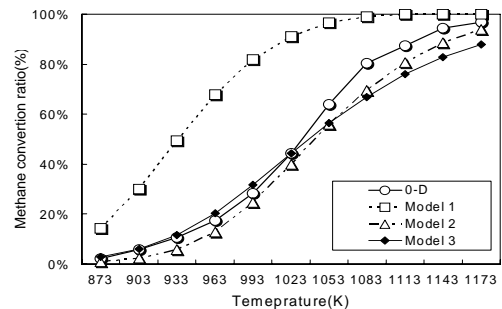


Fig. 5 Methane conversion ratio as a function of temperature predicted by 0-D model and three Arrhenius type simple models

에서 0차원 모델과 많은 차이를 보인다. Model 2의 결과값은 0차원 모델보다 1023 K이하의 저온영역에서는 결과값이 작게 고온영역에서는 결과값이 큰 것을 볼 수 있다. Model 3은 전체 온도구간에서 오차를 많이 줄인 것을 볼 수 있다. Fig. 5-(b)와 Fig. 5-(c)는 각각 메탄의 유입비가 30%와 40%일 때의 온도에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 것이다. Table 2를 보면 메탄 유입비가 20%일 때와 같이 Model 1에 비해 Model 2, 3의 오차가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 하지만 20%에서 40%로 메탄 비율 증가에 따라 0차원 모델과의 오차는 커지는 것으로 나타났다. 이에 계수의 수정만으로 기존의 실험식과의 오차를 줄이는 데는 한계가 있는 것을 판단되어 UDF모델을 시도하였다.

3.2 0차원 모델과 UDF 모델의 비교

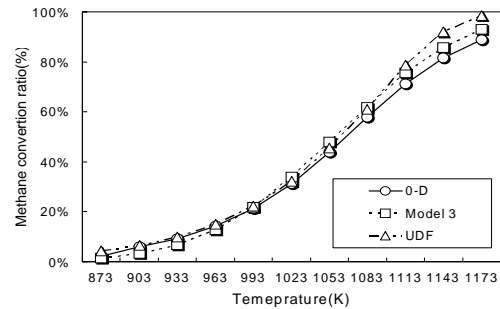
계수의 수정을 통한 반응 결과예측에는 한계가 있어 UDF를 사용하여 반응을 해석하였다. 해석

Table 2 Predicted methane conversion ratio(%) by 0-D model, three Arrhenius type simple model and UDF model

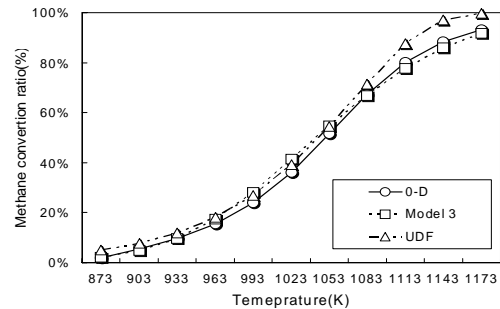
model	inlet methane ratio(%)	methane conversion ratio(%)			
		temperature			
		873K	1023K	1173K	
0-D	20	2.27	31.30	88.76	
	30	2.05	36.15	93.31	
	40	2.08	44.26	96.76	
Arrhenius type simple models	Model 1	20	8.50	95.78	100
		30	11.71	94.83	100
		40	14.25	90.99	100
	Model 2	20	0.45	29.67	98.29
		30	0.67	36.99	97.33
		40	0.87	40.04	93.93
	Model 3	20	1.45	31.27	89.30
		30	2.17	38.85	89.55
		40	2.78	42.04	87.44
UDF	20	4.25	32.25	98.50	
	30	5.05	39.26	99.73	
	40	2.86	47.67	99.84	
3-D with UDF*	30	3.35	20.4	61.2	

*: wall temperature

의 결과는 Table 2와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 살펴보면 UDF로 해석한 결과는 0차원 모델에 비교하여 보면 대체로 1023 K이하의 저온부에서는 거의 일치하지만 1023 K이상의 영역에서는 변환율이 크게 나타났다. 0차원 모델과의 오차는 0차원 모델은 전체를 하나의 셀로 간주하여 계산되고 CFD는 20×100개의 셀로 계산된데 따른 수치적 오류로 전체적인 반응률 그래프의 경향은 Arrhenius type 모델에 비해 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 이는 실제 개질기의 전산해석에는 UDF를 이용한 해석 방법이 더욱 정확할 것으로 판단된다.



(a) Inlet methane volume ratio of 20%



(b) Inlet methane volume ratio of 30%

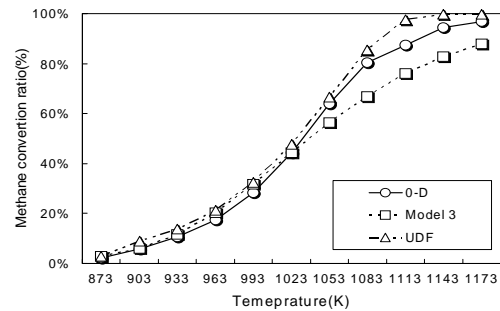


Fig. 6 Methane conversion ratio as a function of temperature predicted by 0-D model, Arrhenius type simple model and UDF model

3.3 실제 개질기 모델에서의 결과

상용화를 목표로 개발되는 개질기는 3차원 유동형태를 보이며, 기존의 0차원 모델과는 다르게 온도분포, 유동장, 화학종 및 농도의 분포가 균일하지 않기 때문에 단순한 0차원 모델로 해석하는 것은 오차를 발생시킬 가능성이 높다. Fig. 7-(a)은 원통형 개질기 내부 유선을 보여준다. 중앙의 유입관을 통해 바닥으로 유입된 가스는 외통부를 비교적 균일한 형태로 상승하며, 출구의 위치에 따라 양쪽으로 갈라져서 배출되는 것을 알 수 있다. 또 Fig. 7-(b)에서 보는 것과 같이 유입관을 통해 들어온 가스가 촉매층을 통해 속도가 급격히 감소한 후 출구로 배출되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7-(c)의 온도 분포는 외벽면의 온도를 1023 K 으로 설정하였지만 내부는 반응 엔탈피 및 유입가스의 낮은 온도(673 K) 등에 의해 온도 분포가 넓은 범위에서 발생하는 것을 알 수 있다. 이러한 위치별 온도의 편차는 위치별 반응에 차이를 발생하게 되고, Fig. 7-(d)에 나타난 메탄의 농도 분포에서 그 결과를 확인할 수 있다. 이러한 이유로 3차원 모델의 메탄 변환율은 Table 2에서

보는 것과 같이 3.35 %, 20.4 %, 61.2 %로 나타났고, 이는 0차원 모델의 2.05 %, 36.15 %, 93.31 %의 결과와는 차이를 갖는다. 저온에서는 0차원 모델보다 높은 반응 결과를 나타내었고 고온에서는 더 낮은 반응 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 연료 개질 반응의 0차원 모델과 CFD모델의 비교 및 적절한 개질반응 해석모델을 찾고자 하였다.

비교의 결과 첫째로 0차원 모델의 계수를 CFD모델에 그대로 적용하는 것은 수증기-메탄 개질반응 해석에 큰 오류를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 두 번째로 Arrhenius type 모델에 반응 계수를 수정하여 CFD모델에 적용한 경우 메탄 전환율 해석에 대해 근접한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 해석 방법은 개질반응 해석을 위해 CFD에 쉽게 적용할 수 있으나 적절한 반응 계수를 찾는 과정을 거쳐야 함을 알 수 있었다. 세 번째로 UDF를 이용하여 개질 반응을 해석한 경우 0차원 모델과 비교하면 오차는 존재하지만 그 경향은 Arrhenius type 모델에 비해 더 정확하였다. 이는 특정영역(온도, SMR 등)에 대한 해석을 수행할 경우, 계수의 수정 과정을 통하면 Arrhenius type 모델을 이용하여 쉽게 이용이 가능하나 포괄적이고 정확한 해석을 위해서는 UDF를 이용한 모델로 해석하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

한편 UDF 적용한 3차원 개질기 모델과 0차원 모델의 1023 K의 온도조건과 메탄 유입량이 30 %일 때의 메탄 변환율 결과를 비교 해보면 20.4 %와 36.15 %로 차이를 갖는 것을 확인 하였다. 이는 실제 개질기 내에서는 온도분포, 유동장, 화학종 및 농도의 분포가 균일하지 않기 때문에 나타나는 오차로 실제 개질기 해석에는 3차원 모델을 이용한 해석이 필요할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국가스안전공사 가정용 연료전지 시스템 성능 평가 연구(2006-N-HY12-P-01) 및 2008년 국민대학교 교내 학술연구 지원비로 수행되었습니다.

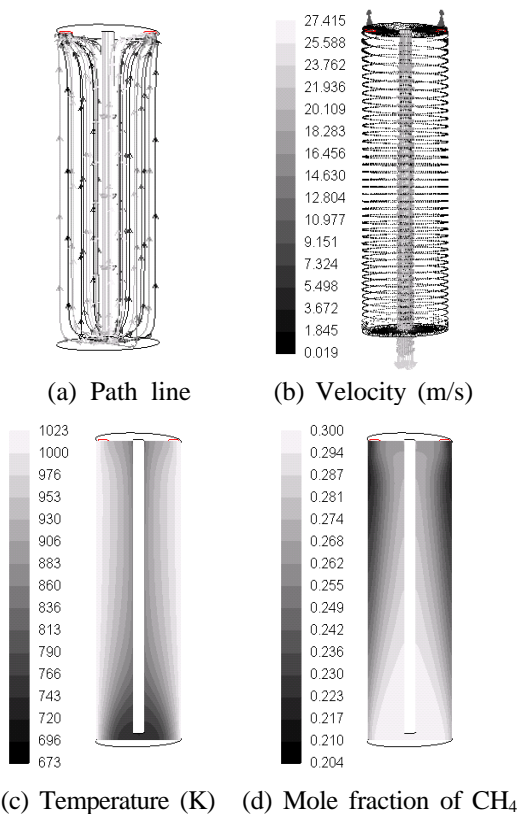


Fig. 7 CFD results of SMR process in a cylinder type reformer(3-D model)

참고문헌

- (1) Choi, H.D., Lee, M.K. and Park, S.O., 2005, "Long-Term And Short-Term Scenarios Analysis For Hydrogen Techno-Economic Regime," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 16, No. 3, pp. 296~305.
- (2) Kim, S.C., Youn, M.J. and Chun, Y.N., 2007, "Investigation Of The Water Gas Shift from Reforming Gas for Co Removal," *Trans. of The Ksme(B)*, Vol. 31, No. 10, pp.855~859
- (3) Xu, J. and Froment, G.F., 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water Gas Shift. I, Intrinsic Kinetics," *Aiche Journal*, Vol. 35, No. 1, pp. 88~96.
- (4) Groote, A.M.D. and Froment, G.F., 1996, "Simulation of The Catalytic Partial Oxidation of Methane Synthesis Gas," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 138, pp. 245~264.
- (5) Yu, Y.H. and Sosna, M.H., 2001, "Modeling For Industrial Heat Exchanger Type Steam Reforming," *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 18, No. 1, pp. 127~132.
- (6) Hwang, S.M., Kwon, O.J. and Kim, J.J., 2006, "Method of Catalyst Coating in Micro-Reactors for Methanol Steam Reforming," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 316, pp. 83~89.
- (7) Yuan, J., Ren, F. and Sunden, B., 2007, "Analysis of Chemical-Reaction-Coupled Mass and Heat Transport Phenomena in a Methane Reformer Duct For Pemfcs," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 50, pp. 686~701.
- (8) Tonkovich, A.L.Y., Yang, B., Perry, S.T., Fitzgerald, S.P. and Wang Y., 2007, "From Seconds to Milliseconds to Microseconds Through Tailored Micro Channel Reactor Design of a Steam Methane Reformer," *Catalysis Today*, Vol. 120, pp. 21~29.
- (9) Shin, D., Seo, H.G., Lim, H.C. and Lee, S.D., 2006, "Computational Fluid Dynamics Analysis of Plate Type Reformer for Mcfc," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 17, No. 4, pp. 403~408.