

고온 태양열 화학 반응기에서의 메탄 - 수증기 개질반응 시뮬레이션

고요한*, 서태범**

*인하대학교 대학원 기계공학과(johansko@gmail.com),
**인하대학교 기계공학과(seotb@inha.ac.kr)

Methane - Steam Reforming Simulation for a High Temperature Solar Chemical Reactor

Ko, Jo-han*, Seo, Tae-beom**

*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 in the high temperature solar chemical reactor has advantage in its heating method. Using concentrated solar energy as a heating source of the reforming reaction can reduce the CO₂ emission by 20% compared to hydrocarbon fuel.

In this paper, the simulation result of methane-steam reforming on a high temperature solar chemical reactor(SCR) using Fluent 6.3.26 is presented. The high temperature SCR is designed for the Inha Dish-1, a Dish type solar concentrator installed in Songdo city. Basic SCR performance factors are referred to the former researches of the same laboratory. Inside the SCR, porous metal is used for a receiver/reactor. The porous metal is carved like a dome shape on the incident side to increase the heat transfer. Also, ring-disc set of baffle is inserted in the porous metal region to increase the path length. Numerical and physical models are also used from the former researches. Methane and steam is mixed with the same mole fraction and injected into the SCR. The simulation is performed for a various inlet mass flow rate of the methane-steam mixture gas. The result shows that the average reactor temperature and the conversion rate changes appreciably by the inlet mass flow rate of 0.0005 kg/s.

Keywords : 메탄-수증기 개질(Methane-Steam Reforming), 고온 태양열 화학 반응기(High-Temperature Solar Chemical Reactor), 접시형 태양열 집열기(Dish Solar Concentrator), 전산유체역학(CFD)

기 호 설 명

T_{avg} : 반응기 내부 평균 온도 (K)
 \dot{m}_{in} : 입구 질량 유량 (kg/s)

1. 서 론

화석연료 고갈 및 환경문제로 인하여 글로벌 사회는 점차 화석연료기반에서 수소기반으로 전환을 시작하고 있다. 이에 따라 연료 전지와 같이 수소를 이용하는 장치와 시설이 증가하는 추세에 있다. 여러 수소생산 기법 중에서 단기적으로 증가하고 있는 수소의 수요를 충족할 수 있는 방법은 화석연료로부터 수소를 얻는 것이다.

현재 화석연료로부터 수소를 얻는 방법 중 가장 널리 사용되는 것이 천연가스의 스팀개질방식이다.⁽¹⁾ 천연가스의 스팀개질반응은 오랫동안 연구되어 기술의 성숙도가 가장 높고, 현재의 수요와 단기적으로 급증할 수요에 안정적으로 대처할 수 있으며 여러 수소생산 방법들 중에서 생산 단가가 가장 낮다.⁽²⁾

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 합성가스는 소형 사이클, 분리공정을 통한 수소생산 등에 이용될 수 있다.⁽⁴⁾

본 논문에서는 접시형 태양열 집열기에 설치된 고온 태양열 화학 반응기에서의 메탄가스의 수증기 개질 반응을 상용화된 전산유체역학 프로그램인 Fluent 6.3.26을 이용하여 시뮬레이션하였다.

2. 메탄가스-수증기 개질반응을 위한 접시형 태양열 화학반응기 설계

태양열을 이용한 메탄가스의 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 발포 혹은 다공질 금속을 이용한 반응기 형태가 있다.^(5, 6)

본 논문에서는 촉매의 효과를 무시한 다공질 금속 흡수기를 이용하여 반응기의 내부형상에 대해 시뮬레이션을 수행 하였다.

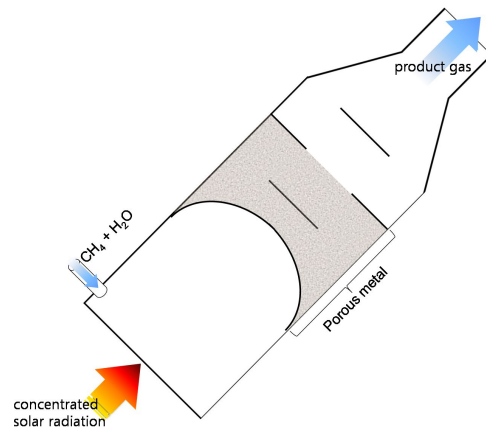


그림 1. 반응기 해석 형상

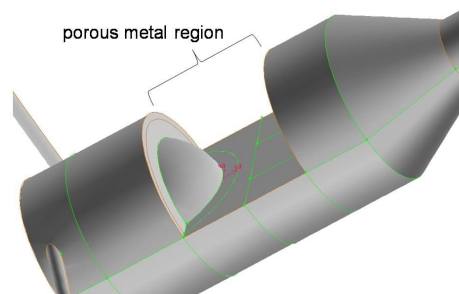


그림 2. 돔 형상의 공간(cavity)

2.1 반응기 형상 디자인

개질반응을 위해 사용된 반응기 형상은 조리개 직경 100mm 깊이 210mm의 원통형 형상으로, 이전의 연구결과들을 통하여 설계된 형상을 이용하였다. 해석모델의 형상은 그림 1 과 같다.^(7,8)

본 연구에서는 기존의 반응기의 내부 형상만 변형하였다. 내부의 형상은 관련 연구내용을 참고하여 돔 모양으로 깎은 다공성 물질에 링-디스크 세트의 베플을 삽입한 형태이다.^(9,10) 돔(dome) 모양으로 깎아낸 형상이 그림 2에 나타나 있다.

디스크형태의 베플과 평평한 다공성 물질이 동시에 사용된 경우 태양복사는 다공성 물질 전면의 중앙에 복사가 집중되는 반면, 유동은 다공성물질의 옆 벽면에 집중되어 열 및 물질 전달효율이 떨어진다. 이를 보완하기 위하여 돔 형상으로 다공성 물질을 깎아 내었다.

다공성 물질이나 고정층 반응기에서 삽입된 링-디스크 세트의 베플은 전도와 대류에 의한 열전달 효과를 향상시키며, 이동거리를 증가시켜 물질전달을 향상시킨다.⁽¹¹⁾

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

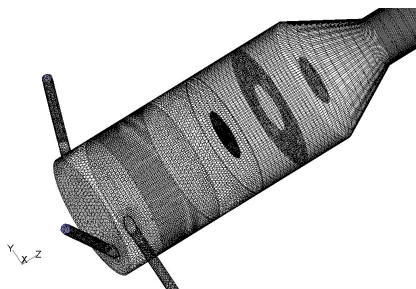


그림 3. 해석 모델 격자 형상

2.2 수치해석기법

형상에 대한 모델링과 격자생성은 Gambit

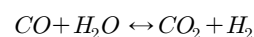
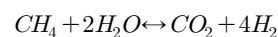
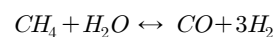
버전 2.4.6과 Tgrid 버전4.0.16을 이용하였다. 격자는 입구노즐과 돔 형상으로 깎아낸 다공성 물질 주변의 다면체 격자와 이를 제외한 다른 부분의 육면체 격자를 혼합하여 약 30만 개를 생성하였다. 해석모델의 격자형상을 그림 2 에 나타내었다. 열유체유동을 해석하기 위해서는 범용 전산유체 코드인 ANSYS社의 Fluent 6.3.26 버전을 사용하였다.

유동장의 지배방정식은 상류차분법 (UPWIND METHOD)을 이용하여 공간차분을 하였으며 속도-압력의 연계는 SIMPLE 기법을 사용하였다. 정해진 유량 범위에서의 유속은 천이 영역 이상으로 난류에 대해 정상상태로 해석하였고 연속방정식, 모멘텀방정식, 에너지방정식을 순차적으로 해석하여 수립된 해를 얻는 segregated solver를 이용하였다.

난류 모델은 혼합기의 입구 영역의 강한 회전을 고려하여 유동의 스월효과 (swirl effect)에 강점을 보이는 re-normalization group k-ε model (RNG k-ε model)을 사용하였다. 일반적으로 RNG k-ε model은 난류에 대한 스월의 효과가 바로 고려되기 때문에 스월이 크게 나타나는 유동에서 안정되고 정확한 결과를 보인다. RNG k-ε model에서 벽면조건으로는 enhanced wall function을 사용하였다.

화학반응모델은 Eddy-Dissipation Concept model (EDC model)을 사용하였다. EDC model은 화학반응속도가 난류에 의해 조절된다는 Eddy-Dissipation model에 Arrhenius식을 이용한 화학반응을 추가한 것으로 화학반응과 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.^(12, 13)



2.3 경계 조건 설정

태양복사는 하절기 맑은 날을 기준으로 850 W/m²로 가정하였다. 집시형 태양열 집열기의 반사면의 면적은 5.9 m² 이고, 반사면에서의 반사효율은 0.95 로 가정하였다. 집광된 태양복사의 반응기 전면부 수정유리(quartz glass)에서의 반사율과 흡수율은 10%로 가정하였다. 반응기 내부 벽면과 다공성 물질 영역은 흑체로 가정하였다.

3방향의 입구노즐에서는 이상기체로 가정된 메탄가스와 수증기의 1:1 혼합기가 300K의 동일한 유량으로 들어간다. 혼합기의 유량은 입사되는 태양복사량, 집시형 집열기 효율 그리고 반응기 전면부의 수정유리(quartz glass) 투과율을 고려하여 합성가스 생성에 필요한 반응열 이용하여 계산하였다. 계산된 혼합기의 투입 유량 값을 기준으로 하여 시뮬레이션을 위한 입구유량을 바꿔가며 계산을 진행하였다.

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

메탄가스의 전환율은 다음의 식을 이용하였다.

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

기존의 연구에 의한 1기압에서 메탄과 수증기의 1:1 혼합가스에 대한 온도별 조성비는 다음과 같다. 800K 근방에서 메탄가스의 전환율이 50%에 이르며, 1000K 이상에서는 생

성된 합성가스의 물비가 90%이상이 된다.⁽⁴⁾

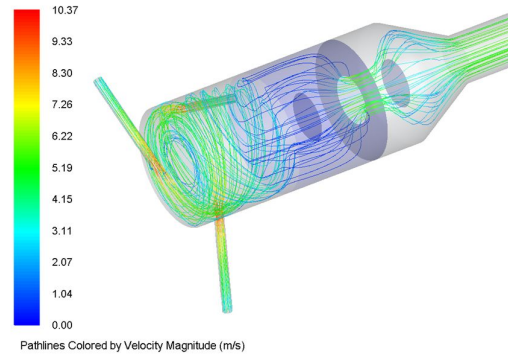


그림 4. 반응기 내부의 유선과 속도 ($\dot{m}_{in} = 0.00045 \text{ kg/s}$)

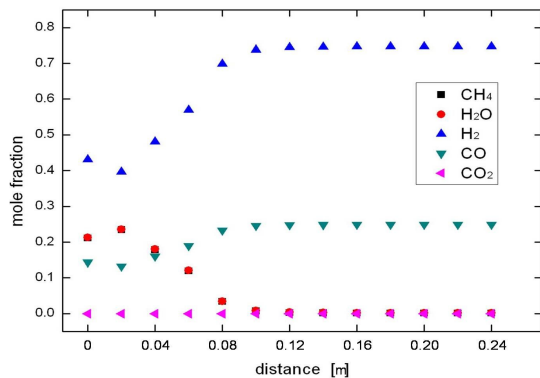


그림 5. 반응기 내부 축단면에 대한 (CH₄ + H₂O) 혼합기의 평형조성 ($\dot{m}_{in} = 0.00045 \text{ kg/s}$)

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

그림 5에는 반응기 내부를 등간격으로 나눈 단면에 대하여 각 단면에서의 혼합기 조성이 나타나 있다. H₂와 CO의 합성가스는 반응기 전면부에서 뜨거워진 수정유리(quartz glass)의 영향으로 몰 분율이 높게 나타나고, 입구 노즐이 위치한 0.02m 근방에서 낮게 나타난다.

이후 다공성 물질을 지난 후 혼합기의 조성은 거의 일정하게 유지된다. 그림 4, 5 에서는 혼합기 유량 ($m_{in} = 0.00045 \text{ kg/s}$)을 기준으로 하였으나 다른 유량에서도 이와 비슷한 경향이 나타난다.

그림 6에서는 혼합기의 유량 변화에 따른 반응기 내부 평균온도가 나타나 있다. 반응기 외벽에서의 열손실을 고려하지 않아 이전의 연구와 비교하였을 때 다소 높게 예측된 경향이 있다. 반응기 내부의 평균온도는 혼합기 질량 유량이 약 0.0005 kg/s 이하에서는 유량이 증가할수록 약 1850 K에서 약 1000 K으로 급격히 낮아지고 그 이상에서는 다소 완만하게 낮아지는 경향이 있다.

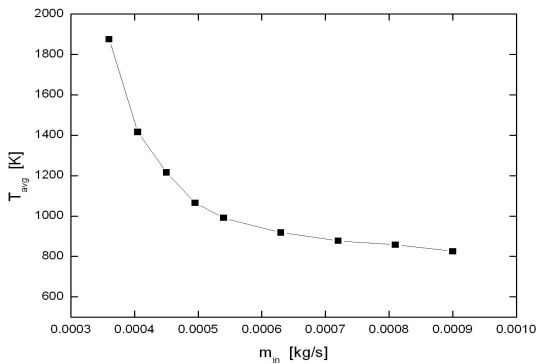


그림 6. 메탄가스-수증기 혼합기의 유량 변화에 따른 반응기 내부 평균온도

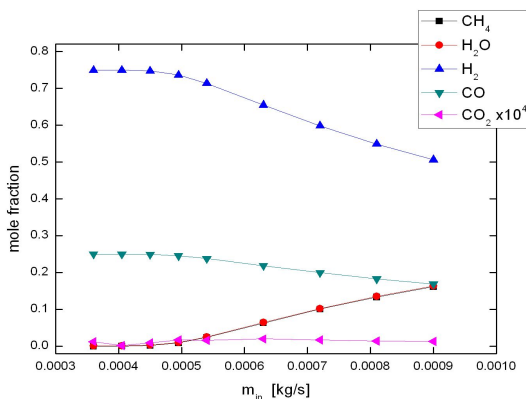


그림 7. 메탄가스-수증기 혼합기의 유량 변화에 따른 생성된 합성의 조성

그림 7에서 생성된 가스의 비율도 혼합기 질량 유량이 약 0.0005 kg/s 이하에서는 거의 일정하게 나타나지만 그 이상에서는 반응을 하지 않은 메탄가스와 수증기가 눈에 띄게 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

그림 8에는 메탄가스에 대한 전환율을 혼합기의 유량 변화에 대한 그래프로 나타내었다. 공급된 혼합기의 유량이 0.0005 kg/s 인 경우 전환율이 98% 이상을 보인다. 공급된 혼합기의 유량이 0.0005 kg/s 이상인 경우 공급된 유량에 대해 선형적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

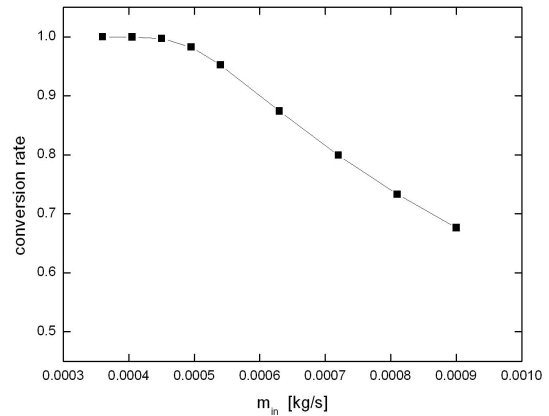


그림 8. 메탄가스-수증기 혼합기의 유량 변화에 따른 메탄가스의 전환율

4. 결 론

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

- (1) 해석 조건 하에서 메탄가스-수증기 혼합기 유량 $m_{in} = 0.0005 \text{ kg/s}$ 을 전후로 반응기 내부 평균온도 및 메탄가스 전환율의 변화가 눈에 띄게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
- (2) 이전의 연구들을 토대로 비교하였을 때 반

응기 내부의 온도는 벽면에서의 열손실을 고려하지 않아 약간 높게 예측된 경향이 있다.

- (3) 화학반응에 대한 결과는 이론값 및 이상적인 모델과 유사한 결과를 나타낸다.

본 논문의 시뮬레이션 결과는 외부의 열손실을 고려하지 않았다는 점과, 비교적 간단한 개질 반응식을 이용했다는 점에서 실제 전환효율보다 높은 이론적인 전환효율에 대한 결과를 나타내었다.

실제 전환효율을 예측하기 위해서는 추후 실험결과와의 비교를 통하여 화학반응모델과 사용된 반응계수 값을 수정하고, 외부 열손실을 반영한 계산이 요구된다.

참 고 문 헌

1. Hydrogen Production and Distribution. I EA 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. 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.
7. 서주현, 마대성, 김용, 서태범, 한귀영, 2007, 5kWt급 접시형 태양열 집열기의 설계 및 예비 성능실험. *한국 태양에너지학회 논문집* Vol. 27, pp. 113 - 119.
8. 마대성, 김용, 서태범, 2007, 반사경 배치와 흡수기 형상에 따른 접시형 고온 태양열 시스템 성능비교. *한국 태양에너지학회 논문집* Vol. 27, pp. 29 - 38.
9. 고요한, 서태범, 2008, 태양열 화학반응기의 수소전환효율 예측 시뮬레이션. *한국 태양에너지 학회 추계학술발표대회 논문집*. pp. 294-295.
10. 이주한, 서주형, 오상준, 이진규, 조현석, 서태범, 2008, 다공성 매질의 형상 변화에 따른 접시형 고온 태양열 흡수기의 열 성능 평가. *한국 태양에너지 학회 추계학술발표대회 논문집*. pp. 238-244.
11. 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.
12. J. Xu, G. F. Froment, 1989, Methane steam reforming, methanation and water gas shift. I, Intrinsic kinetics. *AIChE J*. Vol.35, pp 97-103.
13. 최중균, 정태용, 남진현, 신동훈, 2008, 수증기-메탄개질반응 해석모델의 비교연구. *대한기계학회 논문집 B권*, Vol. 32, No. 7, pp. 497 - 503.