

MCFC용 개질기 및 프리컨버터의 수치연구

변도현¹, 손창현^{*2}

NUMERICAL STUDY OF STREAM REFORMER AND PRECONVERTER FOR MCFC

Do-Hyun Byun¹ and Chang-Hyun Sohn^{*2}

In this paper, various operating parameters of stream reforming process from methane in stream reformer and preconverter for MCFC is studied by numerical method. Commercial code is used to simulated the porous catalyst with user subroutine to model three dominant chemical reactions which are Stream Reforming(SR), Water-Gas Shift(WGS), and Direct Stram Reforming(DSR). The hydrogen production is tested with different wall temperature and different reactor shapes. The calculated results of the concentration of hydrogen in stream reformer are very well consistent with experimental results. This numerical study gives the design reactor wall temperature condition and size of reactor to satisfy the required fuel conversion.

Key Words : Preconverter(프리컨버터), Stream Reforming Reaction(수증기 개질 반응), Fuel Cell(연료전지), Hydrogen Production(수소 생산), Catalyst Surface Reaction(촉매 표면 반응)

1. 서론

연료전지는 수소와 공기를 이용하여 전기에너지로 변환하는 에너지 변환기구로서 효율이 높고, 배출가스가 순수한 물이기 때문에 오염물질을 발생시키지 않는다는 장점이 있다[1]. 그러나 연료전지의 작동을 위해서는 우선 수소생산기술이 확보되어야 한다. 현재 수소생산을 위한 기반시설이 구축되어 있지 않으므로 이미 인프라가 갖춰진 화석연료에서 수소를 생산하는 탄화수소 연료개질법이 가장 실용적이다[2].

다양한 연료개질법 중 수증기 개질법은 수소의 생산량이 상대적으로 많고 안정적인 운전이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 다른 연료개질반응들이 발열반응인 것에 반해 수증기 개질반응은 흡열반응이기 때문에 외부에서 에너지를 공급해야 한다. MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)용 프리컨버터는 연료전지에서 발생된 폐열을 이용하여 수소를 생산하는 일종의 개질기이며, MCFC시스템의 전체적인 효율을 높일 수 있다.

본 연구에서는 프리컨버터 해석에 앞서 기존의 순수 개질

기의 해석과의 비교[3]를 통하여 본 해석의 정확도 검증과 개질기의 특성을 파악하고 프리컨버터의 형상 및 작동 인자 변화에 따른 프리컨버터의 특성을 알고자 한다. 해석을 위하여 열유동해석 상용프로그램인 CFD-ACE[4]를 이용하였으며 화학반응을 계산은 사용자 부프로그램을 사용하였다.

2. 수치해석 모델

2.1 지배방정식

지배방정식은 질량보존방정식, 운동량보존방정식, 에너지보존방정식 및 화학종방정식이 사용되며, 수증기 개질기는 촉매가 충전층(packed-bed) 형태로 채워진 다공성 매질로 계산하였다. 다공성 매질은 준균질모델을 이용하였고[5], 다공성 매질 내부의 압력강하를 계산하기 위해 CFD-ACE에서는 식(1)을 사용한다. 식(1)에서 ϵ 은 다공도, κ 는 투과율이며, 개질기 계산에서는 실험의 압력강하 값으로부터 $\epsilon = 0.3$, $\kappa = 9.4E-11 \text{ m}^2$ 을 사용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho U) + \nabla \cdot (\epsilon \rho U^2) = -\epsilon \nabla p - \nabla \cdot (\epsilon \tau) + \epsilon B - \frac{\epsilon^2 \mu}{k} U - \frac{\epsilon^2 C_H \rho}{\sqrt{k}} U^2 \quad (1)$$

접수일: 2010년 11월 26일, 수정일: 2011년 2월 28일,

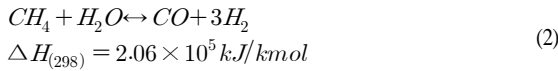
게재확정일: 2011년 3월 2일.

1 정회원, 경북대학교 대학원 기계공학부 응용열유체실험실

2 정회원, 경북대학교 기계공학부

* Corresponding author, E-mail: chsohn@knu.ac.kr

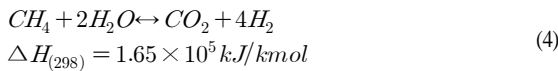
Steam Reforming(SR) reaction



Water-Gas Shift(WGS) reaction



Direct Steam Reforming(DSR) reaction



2.2 화학반응모델

개질기의 화학반응은 촉매표면의 화학반응이 전체 반응속도를 결정한다는 가정하에 랭뮤어-힌셀우드(langmuir-hinshelwood) 모델을 이용하여 화학반응율을 계산한다[6]. 수증기 개질기 내의 화학반응은 Xu & Froment[6]가 제시한 식 (2), (3), (4)의 세 가지 화학반응과 Table 1에 나타난 각 화학 반응식에서의 반응율을 사용하였다. Table 1에 표현된 P 는 각 성분의 분압을 나타내며, K 는 Table 2에서 표시한 평형상수를 나타낸다. 수증기 개질 (steam reforming, SR) 반응은 반응식 (2)로 표현되며 연료와 물이 반응하여 수소와 일산화탄소를 만들어내는 반응으로써 흡열반응이다. 수증기 개질 반응을 통해 만들어진 일산화탄소는 다시 물과 반응하여 수소와 이산화탄소를 만들어내며, 이것이 수성가스 전환 (water-gas shift, WGS) 반응으로 반응식 (3)으로 나타난다. 연료와 물이 반응하여 수소를 만들어내는 또 다른 메커니즘은 직접 수증기 개질 (direct steam reforming, DSR) 반응이며 화학반응식 (4)로 나타낸다. 여기서 ΔH 는 화학반응에서의 엔탈피이며, 양의 부호는 반응에 필요한 에너지로 흡열반응을 의미하며, 음의 부호는 반응에 의해서 생기는 에너지로 발열반응을 의미한다.

화학 반응율을 계산함으로써 온도 및 각 화학 조성의 농도

Table 1 Reaction rate equations

$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{H_2O}P_{H_2O} / P_{H_2}$	
$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \frac{(P_{CH_4}P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_{e1})}{DEN^2}$	
$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \frac{(P_{CO}P_{H_2O} - P_{H_2}P_{CO_2} / K_{e2})}{DEN^2}$	
$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \frac{(P_{CH_4}P_{H_2O}^3 - P_{H_2}^4 P_{CO_2} / K_{e3})}{DEN^2}$	

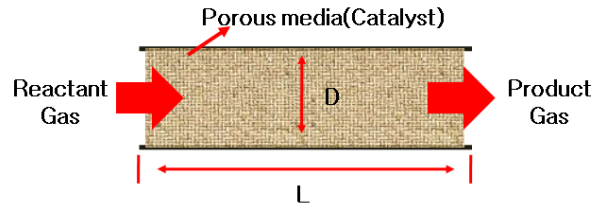


Fig. 1 Computational domain of steam reformer

변화를 예측할 수 있다. 수증기 개질 반응율(r_1), 수성가스 전환 반응율(r_2), 직접 수증기 개질 반응율(r_3)의 계산식은 Table 1과 같으며 Xu and Froment가 제안하였다[6]. 반응율 계산을 위해 사용한 계수는 Table 2와 같다. 수증기 개질기의 해석영역은 Fig. 1과 같이 원통형이며, 축대칭 조건으로 계산하였고 반응기 길이는 전체길이를 1로 한 상대 길이로 표현하였다. 해석을 위한 경계조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 2 Parameter of intrinsic rate equations[6]

Kinetic parameter, $k_j = k_{oj} \times \exp(-E_j / RT)$		
Reaction	$k_{oj} [kmol / kg \cdot h]$	$E_j [kJ / kmol]$
1	$4.225 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	240100
2	$1.955 \times 10^6 \text{ bar}^{-1.0}$	67130
3	$1.020 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	243900
Equilibrium constants, K_{ej}		
Reaction	K_{ej}	
1	$5.75 \times 10^{12} \exp(-11476/T) \text{ bar}^2$	
2	$1.26 \times 10^{-2} \exp(4639/T) \text{ bar}^0$	
3	$K_{e1} \cdot K_{e2}$	
Adsorption constant, $K_i = K_{oi} \times \exp(-\Delta H_i / RT)$		
Species	$K_{oi} [1/\text{bar}]$	$\Delta H_i [kJ / kmol]$
CH_4	6.65×10^{-4}	-13280
CO	8.23×10^{-5}	-70650
H_2O	$1.77 \times 10^5 \text{ bar}$	88680
H_2	6.12×10^{-9}	-82900

Table 3 Boundary Conditions

Reformer inlet	$x = 0$	$T = T_{in}$	$C = C_{in}$
Reformer outlet	$x = L$	$\partial T / \partial x = 0$	$\partial C / \partial x = 0$
Symmetric condition	$r = 0$	$\partial T / \partial r = 0$	$\partial C / \partial r = 0$

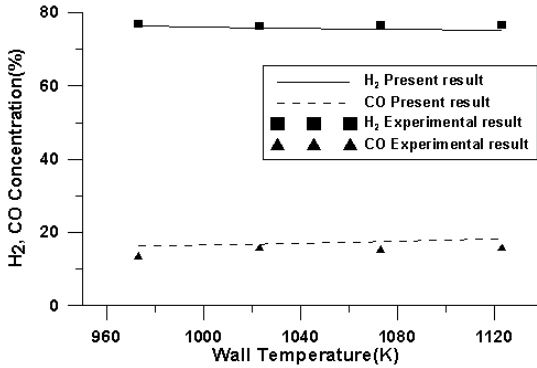


Fig. 2 Species at the outlet of the steam reformer

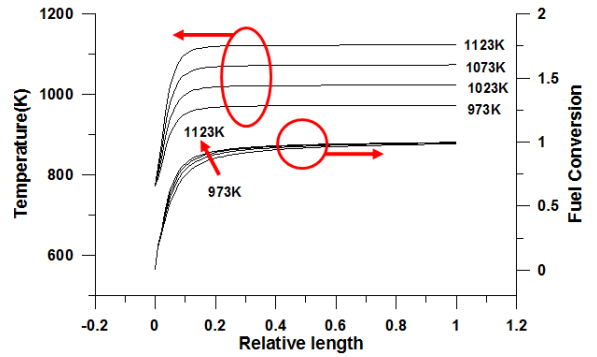


Fig. 4 Temperature and fuel conversion with various wall temperatures (Inlet Temp.=773K)

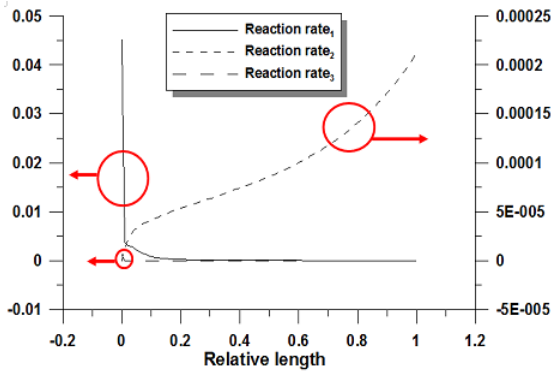


Fig. 3 Reaction rate along the centerline of the steam reformer

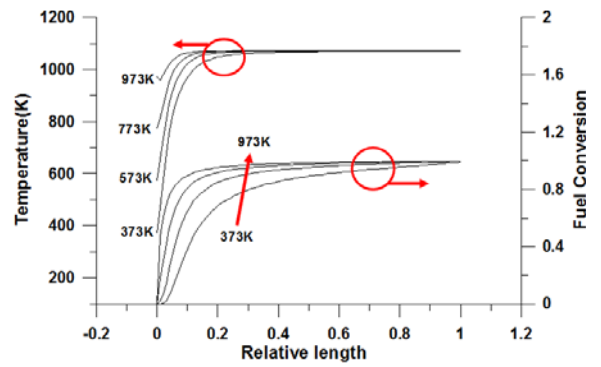


Fig. 5 Temperature and fuel conversion with various inlet temperatures (Wall Temp.=1073K)

3. 개질기 해석

3.1 해석의 정확도 검증

Fig. 2은 개질기 벽 외부 온도가 변함에 따른 반응기 출구 가스조성 중 수소와 일산화탄소 농도를 실험 결과와 계산결과를 비교하였다. 격자수의 변화에 따른 계산결과와의 의존성을 평가하였으며, 120x30 격자수 이상에서는 해석결과와의 변화가 없음을 확인하였다. 입구 유입 유량의 온도 값은 773K 이며, 벽면온도 조건은 실험 조건과 유사하게 773K의 유입 유량의 온도에서 출구로 벽면 온도가 선형적으로 변화하는 조건을 적용하였으며 실험치[6]와 해석결과와의 오차는 H₂의 경우 약 1.5% 이내이다. 참고로 벽면 온도 조건을 선형적으로 변화하지 않는 일정 온도 조건을 준 경우의 수소 농도의 오차는 약 4% 정도이다. 해석결과 CO의 농도가 실험값보다 약간 높게 나타났다으며 이는 CO가 물과 반응하는 수성가스 전환 반응율이 낮게 예측되었기 때문이라 판단된다. Fig. 3은 촉매를 지나면

서 일어나는 각각의 반응을 변화를 보여주고 있다. 수증기 개질 반응(SR)과 직접 수증기 개질반응(DSR)은 유입초기에 급격한 반응을 보이며 수성가스 전환 반응(WGS)은 천천히 일어남을 알 수 있다. 그리고 수증기 개질 반응율 값의 크기 정도가 10²이며, 수성가스 전환 반응율은 10⁻⁴로 가장 작으며, 대부분의 수소생성은 수증기 개질 반응(SR)에 의해서 일어남을 알 수 있다.

3.2 벽면 온도의 영향

Fig. 4는 L/D=12.5인 경우 벽온도가 973K, 1023K, 1073K, 1123K로 변화하는 경우의 반응기 중심 온도 및 연료전환율을 나타내었다. 연료전환율은 반응으로 소모된 연료와 공급된 연료의 비이다. 반응기 중심의 온도와 연료전환율은 촉매와 만나는 입구근처에서 변화가 심하고 급격하게 상승함을 알 수 있다. 벽면 온도 조건이 973K인 경우에도 연료전환율이 1이 도달하여 L/D=12.5는 충분한 반응기 길이임을 알 수 있다.

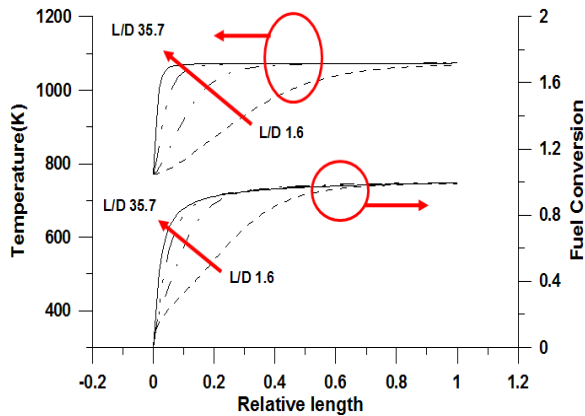


Fig. 6 Temperature and fuel conversion with various L/Ds (Wall Temp=1073K, Inlet Temp=773K)

3.3 입구온도의 영향

Fig. 5는 $L/D=12.5$ 이며, 입구온도를 373K, 573K, 773K, 973K로 변화시킨 경우의 결과이다. 입구에서 연료전환율의 상승폭은 다르지만 출구에서 모두 연료전환율 1에 도달하였다. 이것은 공급되는 반응물의 유량에 비해 반응기의 길이가 충분히 길기 때문에 발생하는 현상이다. 공급되는 유량을 유지하면서 반응기의 길이가 현재의 1/2로 줄어든다면 상대길이 0.5 지점에서 보이는 결과와 같은 연료전환율의 차이가 발생할 것이다. 입구온도가 973K인 경우는 수증기 개질 반응의 높은 흡열반응으로 인해 유입 초기 온도가 감소하는 현상이 보인다. 일정 지점 이후에는 대부분의 연료가 소모되는 개질반응이 완료되어 온도가 일정하게 유지된다. 입구온도가 373K로 낮은 경우 반응물이 가진 유입열량이 부족하여 반응기 전단에서 연료전환율이 활발하지 않고 온도는 지속적으로 상승함을 알 수 있다.

3.4 반응기의 길이(L/D)의 영향

효율적인 반응기 설계를 위해 반응기의 길이비(L/D)가 연료전환율에 미치는 영향에 대한 해석을 수행하였다. L/D를 1.6, 4.4, 12.5, 35.7로 변화시킨 경우의 반응기 중심 온도 및 연료전환율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 결과로부터 L/D가 1.6에서도 연료전환율이 100%에 도달함을 알 수 있으며, 더 이상의 큰 길이는 반응에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

4. 프리컨버터 해석

4.1 프리컨버터 모델

Fig. 7은 프리컨버터 해석을 하기 위한 형상을 보여주고

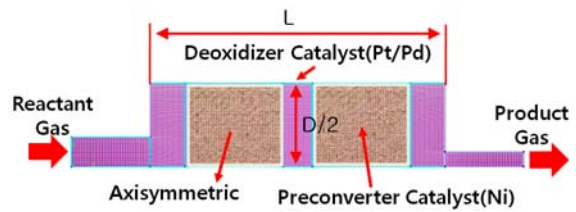


Fig. 7 The geometry of the preconverter

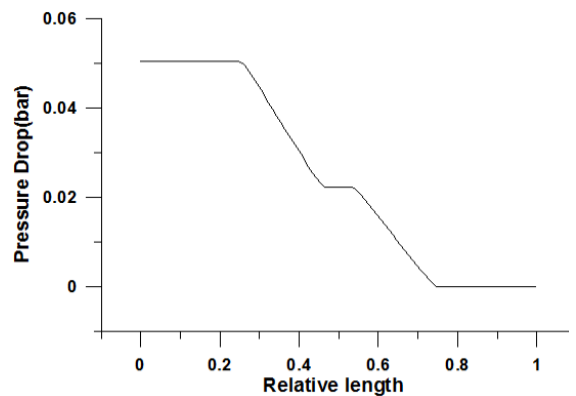


Fig. 8 Pressure drop along the center line

있다. 프리컨버터 전체길이와 몸체의 직경비(L/D)는 1.76이고, 입구와 출구의 직경비는 2이다. 입구에서 천연가스과 반응물이 공급되면 탈산화 촉매(Pb/Pd)를 거쳐 개질반응이 일어나는 Ni 촉매를 통해 H_2 등의 생성물이 생성되어 출구로 나간다. 해석조건으로는 벽면조건은 등온인 경우와 단열인 경우로 계산하였으며, 축대칭으로 해석하였다. 촉매의 다공도는 0.3으로 설정하였으며, 입구조건은 질량유량의 조건으로부터 1.37m/s의 일정속도와 675K의 온도 및 각 공급물의 농도를 주었다.

4.2 프리컨버터 해석 결과

Fig. 8는 프리컨버터에서의 압력강하를 나타내고 있으며, 대부분의 압력강하는 다공매질인 촉매 영역에서 일어남을 알 수 있다. 본 해석에서는 실제 유입물 조성에는 산소가 없기 때문에 탈산화촉매(Pb/Pd) 내의 화학반응은 일어나지 않는 것으로 계산하였고 단지 다공성 매질인 촉매에 의한 압력강하만이 유동에 영향을 주는 것으로 계산을 수행하였다. 촉매의 다공도가 0.3, 투과율이 $4.5 \times 10^{-10} m^2$ 인 경우 본 해석 결과는 약 0.05bar의 압력강하가 발생하였으며 이는 실험결과와 잘 일치한다. 프리컨버터의 입구는 $CH_4(0.3154)$, $H_2O(0.6637)$, $CO_2(0.0037)$, $N_2(0.0037)$ 의 실험조건을 적용하였다.

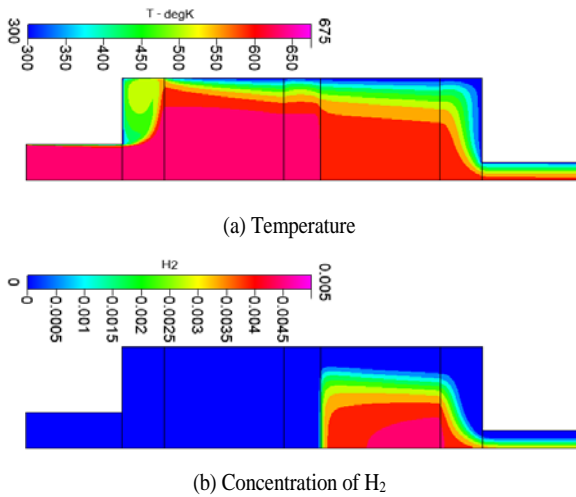


Fig. 9 Contour of temperature (a) and H₂ (b)

Fig. 9은 벽면온도를 상온300K(27°C)의 대기 온도조건으로 해석한 프리컨버터 내부의 온도분포와 H₂의 농도분포를 보여 주고 있다. Fig. 9(a)의 온도분포를 살펴보면 벽면온도가 유입 온도보다 낮기 때문에 벽면부근의 온도가 낮으며, 프리컨버터 축매가 있는 영역에서 흡열반응인 개질 반응으로 인해서 온도가 더욱 낮아짐을 알 수 있다. Fig. 10은 중심선을 따른 온도변화를 나타내었다. 개질화학반응이 일어나는 축매 입구에서 흡열반응이 활발하게 일어나서 온도가 급격하게 하락하였다가 출구쪽 면적이 좁아지는 정체영역에서 온도가 조금 상승하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 11과 Fig. 12는 프리컨버터 축매의 길이변화와 환경변화에 따른 연료전환율을 중심축에서 나타낸 그래프이다. L/D=1.76을 기준으로 직경을 고정시킨 상태에서 프리컨버터의 길이를 증가한 경우인 Fig. 11은 반응 길이가 증가함을 알 수 있다. 그리고 길이는 고정시키고 반경을 증가 시킨 Fig. 12의 경우는 유입열량이 일정하고 반경방향의 길이 증가로 체적이 증가하여 중심축상의 수소연료전환율이 감소함을 알 수 있다. Fig. 13은 프리컨버터의 형상크기를 변화시킨 Fig. 11와 Fig. 12의 결과를 종합한 것으로 프리컨버터 전체에서의 연료전환율을 막대그래프로 나타내었다. 기준인 L/D가 1.76에 비해 길이가 늘어난 경우나 직경이 증가하여 L/D가 작아진 경우 모두 연료전환율이 감소함을 알 수 있다. 이는 프리컨버터의 크기가 좀 더 작은 크기가 연료전환에 유리함을 의미한다.

Fig. 14는 프리컨버터의 벽면 온도를 변화시킨 경우와 단열조건에서의 계산결과이다. 벽면 온도가 증가할수록 연료전

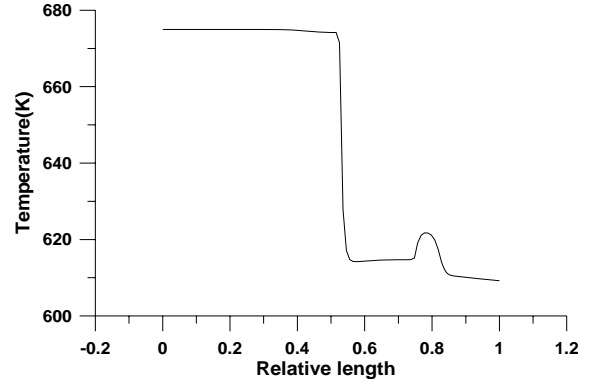


Fig. 10 Temperature along the center line

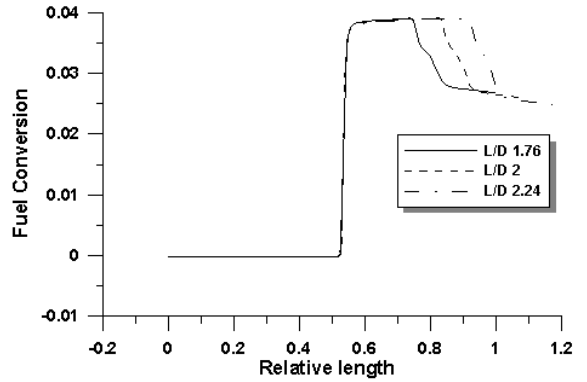


Fig. 11 Fuel conversion with increasing preconverter length along the center line (D = constant)

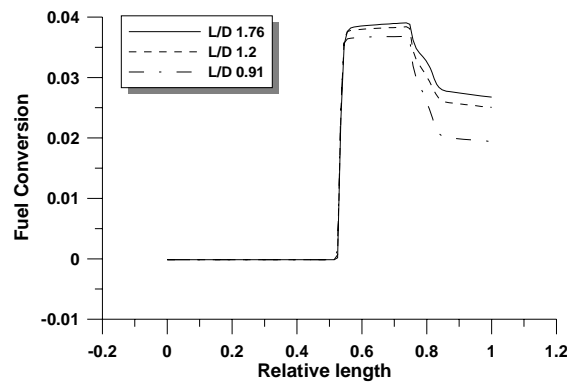


Fig. 12 Fuel conversion with increasing preconverter diameter along the center line (L=constant)

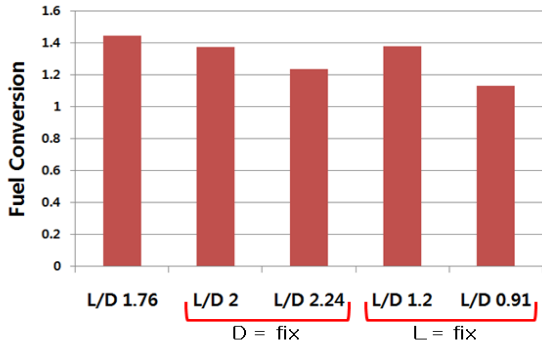


Fig. 13 Fuel conversion at the outlet various L/Ds

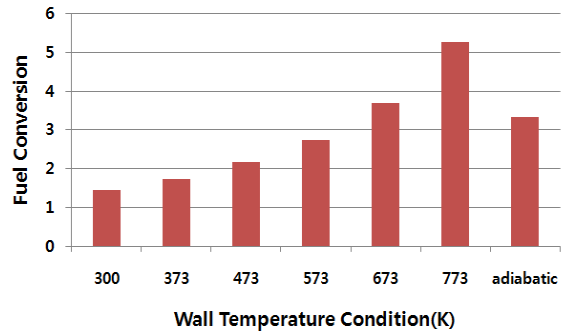


Fig. 14 Fuel conversion at the preconverter outlet under various wall temperature condition

환율이 증가하며 단열조건일 때 연료전환율이 약 3.3%로 될 수 있다. 따라서 프리컨버터는 요구되는 연료전환율을 만족시켜 주기 위해서는 벽면을 단열시켜주는 것이 필요하고, 추가적인 열량공급이 필요함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구는 상용코드를 사용하고 수증기 메탄 개질 반응을 사용자 부프로그램으로 프로그래밍하여 메탄으로부터 수소를 생산하는 개질기와 프리컨버터의 수치해석을 수행하여 그 특성을 파악하였다.

본 해석에 의한 수증기 개질기의 연료전환율은 기존 실험 결과와의 비교에서 1.5%이내에서 잘 일치함을 확인하였다. 반응기의 길이비가 12.5인 경우, 수증기 개질기의 벽면 온도가 973K 이상이고, 유입 온도가 373K 이상이면 연료변환율이 1에 도달하였다. 그리고 반응기의 길이비(L/D)에 따른 연료변환율 계산을 통하여 완전반응에 필요한 길이비를 확인할 수 있었다. 프리컨버터에 대한 해석을 통하여 프리컨버터의 내부 반응이 흡열 반응이기 때문에 L/D=1.76보다 길이방향이나 직경 방향으로 크기를 증가 시킨 경우가 오히려 벽면조건(300K, 등온조건)의 영향으로 전체적인 온도분포가 낮아져서 연료전환율이 낮아졌으며, 현재의 크기보다 크기를 줄이는 것이 연료전환율을 높이는데 오히려 유리함을 알 수 있었다. 그리고 본 계산 조건에서 원하는 연료전환율을 얻기 위해서는 단열 조건에서 외부로부터 열을 추가로 공급 받아야 함을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 지식경제부, 한국산업기술진흥원, 대경광역경제권 선도산업지원단의 대경광역경제권 선도산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

- [1] 2006, O'ayre, R., Cha, S-W., Colella, W. and Prinz F.B., "Fuel Cell Fundamentals," *John Wiley & Sons*, pp.292-306.
- [2] 2003, Larminie, J. and Dicks, A., "Fuel Cell System Explained, Second Edition," *John Wiley & Sons*, pp.229-279.
- [3] 2009, 박준근, 이신구, 임성광, 배중면, "천연가스로서 수소를 생산하기 위한 수증기 개질기의 작동조건과 형상에 대한 수치해석 연구", *대한기계 논문집 B권*, 제33권, 제1호, pp.60-67.
- [4] 2009, "CFD-ACE+ V2009.2 User Manual," ESI CFD Inc.
- [5] 2006, Seo, Y.-S., Seo, D.-J., Seo, Y.-T. and Yoon, W.-L., "Investigation of the Characteristics of a Compact Steam Reformer Integrated with a Water-Gas Shift Reactor," *J. Power Source*, Vol.161, No.2, pp.1208-1216.
- [6] 1989, Xu, J. and Froment, G.F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift I. Intrinsic Kinetics," *J. of AiChE*, Vol.35, No.1, pp.88-96.