<학술논문>

ISSN 1226-4881

MCFC 프리컨버터 촉매의 열전도특성과 연료전환율 해석

변 도 현^{*}· 손 창 현^{*†} * 경북대학교 기계공학부

Numerical Analysis of Heat Transfer and Fuel Conversion for MCFC Preconverter

Do Hyun Byun^{*} and Chang Hyun Sohn^{*†} ** School of Mechanical Engineering, Kyungpook Nat'l Univ.

(Received September 19, 2011 ; Revised February 1, 2012 ; Accepted February 9, 2012)

Key Words: CFD(전산유체역학), Preconverter(프리컨버터), Stream Reforming Reaction(수증기 개질 반응), Heat Transfer(열전달), Fuel Conversion(연료전환율)

초록: 본 연구에서는 비상시 전기 공급용 MCFC 프리커버터의 천연가스(메탄)로부터 수소의 생산량을 증가시키는 경우를 수치적으로 해석하였다. 상용 코드를 사용하였으며 촉매는 다공성 매질로 시뮬레이 션 하였다. 3가지 주요 화학반응인 수증기 개질반응(SR), 수성 가스 전환(WGS) 및 직접 수증기 개질 반 응(DSR)은 사용자 부프로그램을 사용하여 해석하였다. 프리컨버터에서 10%의 연료전환율을 얻기 위해 요구되는 추가 열량을 벽면을 통해 공급하게 되면 프리컨버터의 벽면 부근에서만 매우 불균일한 온도 분포와 화학반응이 일어나는 것으로 분석되었다. 이와 같은 현상은 매우 작은 열전도율을 갖는 다공성 매질의 촉매와 흡열반응으로 설명되어질 수 있다. 해석결과 프리컨버터의 길이가 짧은 경우가 보다 균 일한 연료전환율을 보여 주며, 촉매의 유지 보수 면에도 길이가 짧은 경우가 유리함을 보여 주었다.

Abstract: In this study, a preconverter of an MCFC for an emergency electric power supplier is numerically simulated to increase the hydrogen production from natural gas (methane). A commercial code is used to simulate a porous catalyst with a user subroutine to model three dominant chemical reactions—steam reforming, water-gas shift, and direct steam reforming. To achieve a fuel conversion rate of 10% in the preconverter, the required external heat flux is supplied from the outer wall of the preconverter. The calculated results show that the temperature distribution and chemical reaction are extremely nonuniform near the wall of the preconverter. These phenomena can be explained by the low heat conductivity of the porous catalyst and the endothermic reforming reaction. The calculated results indicate that the use of a compact-size preconverter makes the chemical reaction more uniform and provides many advantages for catalyst maintenance.

1. 서 론

화석연료의 고갈 및 지구의 온난화 등의 문제로 인해 저탄소 녹색성장의 필요성이 대두되면서 신재생 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중에서 지 구상에서 가장 풍부한 원소이지만 천연가스 등에 포 함된 소량을 제외하고는 수소의 자연적인 공급원이 거의 없다. 연료전지는 수소와 공기 중의 산소 결합 의 화학에너지를 전기에너지로 변환시키며, 효율이 높고 오염물질을 발생시키지 않는다는 장점이 있다.⁽¹⁾ 그러나 연료전지시스템의 가장 현실적인 난제

* Corresp	oonding Aut	thor, chsohn@knu.ac.kir	
© 2012	The Korean	n Society of Mechanical Er	ngineers

는 수소인프라 구축이다. 현재 수소생산을 위한 기반시설이 구축되어있지 않으므로 이미 인프라 가 갖춰진 화석연료에서 수소를 생산하는 연료개 질법이 가장 실용적이다.⁽²⁾

MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)용 프리컨버터는 연료전지에서 발생된 폐열을 이용하여 수소를 생산 하는 일종의 개질기이다. 선행 연구들은 수치해석을 통해 개질기 및 프리컨버터의 특성을 파악하였고,⁽³⁾ 부하의 급격한 변동에 따른 프리컨버터의 연료전환 율을 높이기 위해서는 벽면 단열조건 외 추가적인 열량공급을 통해 얻을 수 있다고 주장하였다.⁽³⁾

본 연구에서는 부하 변동에 따른 연료전환율을 높이기 위하여 프리컨버터 벽면에서 열량 공급 시 수소 연료 변환 성능에 미치는 요인들에 대한 해석을 수행하였다. 해석을 위하여 열유동해석 상용프로그램인 CFD-ACE⁽⁴⁾를 이용하였으며 촉매 내부에서 일어나는 개질 반응 화학반응률 계산은 사용자 부프로그램을 사용하였다.

2. 수치 해석

2.1 지배방정식 및 화학반응모델

지배방정식은 비압축성 질량보존방정식, 운동량보 존방정식, 에너지보존방정식 및 화학종보존식이 사 용되며, 다공 물질로 가정한 촉매에 대한 해석은 식 (1)을 사용하였다. 식 (1)에서 ε은 촉매의 다공도, κ 는 촉매의 투과율이며, 프리컨버터의 계산에서는 8 =0.3, κ=4.5x10⁻¹¹㎡을 사용하였다. 프리컨버터의 해 석영역은 Fig. 1과 같으며, 반경은 약 0.25m이다. 입 구의 탈산화 촉매공간을 지나 Ni 촉매인 다공성 매 질을 통과하는 축대칭 조건으로 계산하였다. 다공성 매질을 지나기 때문에 유입구 영역의 난류유동 성 분도 프리컨버터의 본체내부에서는 층류 유동화 될 것으로 판단하여 층류유동으로 해석하였다. 격자는 형상변화가 심한 입구와 출구영역에 삼각형 격자를 사용하고 나머지는 사각형의 정렬격자를 사용한 혼 합형 격자(hybrid mesh)을 적용하였고, 격자수는 프 리컨버터의 길이에 따라 28,000~36,000정도를 사용 하였다. 풍상차분법(upwind scheme)을 적용하였고, 수렴조건은 1x10⁻⁵이하로 설정하였다.

다공성 매질에 대한 유효열전달 계수는 Gurau 등⁽⁵⁾의 모델을 적용하였다. 프리컨버터의 화학반응은 Ni촉매표 면의 화학반응이 전체 반응속도를 결정한다는 가정하 에 Langmuir-Hinshelwood모델을 이용하여 화학반응률을 계산하였다. 프리컨버터 내의 화학반응은 Xu & Froment⁽⁶⁾가 제시한 식 (2), (3), (4)의 세 가지 화학반응 과 그에 따른 반응률은 Table 1에 나타내었다. Table 1 에 표현된 *P*는 각 성분의 분압을, *K*는 평행상수를 나 타내며, 자세한 내용은 참고 문헌⁽³⁾에 나타나 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho U) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho U^2) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\tau) + \varepsilon B - \frac{\varepsilon^2 \mu}{\kappa} U - \frac{\varepsilon^2 C_F}{\sqrt{\kappa}} |U|U$$
(1)

Steam Reforming(SR) reaction $CH_4 + H_2 O \rightarrow CO + 3H_2 + \Delta H$ $\Delta H_{(298)} = 2.06 \times 10^5 kJ / kmol$ (2)

Water-Gas Shift(WGS) reaction $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2+\Delta H$

$$H_{(298)} = -4.10 \times 10^{4} \, kJ \,/\, kmol \quad (3)$$

Direct Steam Reforming(DSR) reaction $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 + \Delta H$ $\Delta H_{(298)} = 1.65 \times 10^5 kJ / kmol$ (4)

Table 1 Reaction rate equations

$$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{H_2O}P_{H_2O} / P_{H_2}$$
$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \frac{(P_{CH_4}P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_{e1})}{DEN^2}$$
(5)

$$r_{2} = \frac{k_{2}}{P_{H_{2}}} \frac{(P_{CO}P_{H_{2}O} - P_{H_{2}}P_{CO_{2}} / K_{e2})}{DEN^{2}}$$
(6)

$$r_{3} = \frac{k_{3}}{P_{H_{2}}^{3.5}} \frac{(P_{CH_{4}}P_{H_{2}O}^{3} - P_{H_{2}}^{4}P_{CO_{2}}/K_{e3})}{DEN^{2}}$$
(7)

Table	2	Boundary	Conditions
-------	---	----------	------------

Reformer	0	U=U _{in}		$T = T_{in}$	$C = C_{in}$
inlet	<i>x</i> -0		-		
Reformer	I	-	$p = p_{atm}$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$
outlet	x=L				
Axisymmetric	<i>n</i> =0	$\frac{\partial U}{\partial r} = 0$	-	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$
condition	r=0				



Fig. 1 The geometry of the preconverter

입구조건은 1.9m/s의 일정속도와 675K의 온도 및 각 공급물의 농도는 CH4(0.3154), H₂O(0.6637), CO₂(0.0037), N₂(0.0037)인 실험조건을 적용하였다. 해석을 위한 경계조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 수치 해석 결과

3.1 탈산화 촉매의 유무

해외에 설치된 MCFC시스템의 프리컨버터에는 내부에 탈산화촉매가 설치되어 있다. 그 이유는 사용하는 천연가스(CH4)의 순도가 낮기 때문에 산소(O₂)와 같은 성분을 제거하기 위해 설치한다. 그러나 국내에서 사용하는 천연가스(CH4)는 외국 에 비해 순도가 매우 높아 탈산화 촉매는 공간만 을 차지하기 때문에 탈산화 촉매를 제거할 경우 프리컨버터의 소형화가 가능하다.



Fig. 2 The velocity vectors with and without deoxidizer catalyst





Fig. 3 Calculation result with/without deoxidizer catalyst

Fig. 2는 탈산화 촉매의 유무에 따른 속도 벡터 로 표현한 결과로 벽면조건은 단열조건으로 설정



Fig. 4 Grid system for flow uniformity

하였다. Fig. 2(a)에서 입구 쪽 사각박스는 탈산화 촉매가 위치한 영역을 나타내고 있으며, 출구 쪽 사각박스는 Ni촉매 위치를 나타낸다. Fig. 2(a)의 탈산화 촉매가 있는 영역을 확대한 결과를 보면 촉매영역의 다공성 기공으로 인하여 균일한 속도 벡터를 가지는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(b)는 탈산 화 촉매가 없는 경우이고 촉매가 없는 빈 공간 내에서 큰 선회 유동이 생기는 것을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 Ni 촉매인 다공성 매질의 위치를 사각박스로 보여 주고 있으며, 촉매 입구 20mm 위치를 나타내주고 있다. Fig. 3(b)은 Ni촉매에서 20mm위치 (Fig. 3(a))에서 반경변화에 따른 압력 분포 결과를 나타내었다. Fig. 3(b)의 압력 분포를 보면 탈산화 촉매가 없을 경우가 불균일한 압력 분포를 가지는 것을 알 수 있다. Fig. 3(c)의 전체 적인 연료전환율을 비교해보면 탈산화 촉매 유무 에 따라 약 0.01%의 아주 미미한 차이가 있는 것 을 확인할 수 있었다. 그렇지만 탈산화 촉매가 없을 때의 불균일한 천연가스(CH4)의 소모와 수 소(H2)의 생성은 프리컨버터의 설치 후 촉매의 유지 및 보수에 큰 영향을 미칠 수 있다. 그러므 로 프리컨버터의 소형화를 위해 부피를 많이 차 지하는 탈산화 촉매 대신에 유동을 균일화 할 수 있는 장치가 필요하다고 판단된다.

3.2 유동 균일화 장치

탈산화 촉매를 제거함에 따라 생기는 불균일 유동을 균일화시키기 위한 유동균일화 장치를 설 치하고 해석을 수행하였다. 유동 균일화 장치는 촉매 전단에 2mm두께의 2장의 다공판(다공도 10%)을 2mm공간을 두고 교차되게 설치하여 첫 번째 다공판을 빠져나온 유동이 두 번째 다공판 에 충돌하게 한 장치를⁽⁷⁾ 사용하였다. 유동균일화 장치의 해석 검증을 위해 실험조건인 지름 80mm, 두장의 다공판과 중간 공간을 합한 두께



Fig. 5 Calculated pressure drop by uniformity plate



Fig. 6 Fuel conversion with/without uniformity plate

6mm로부터 계산한 다공도는 0.4이며 Fig. 4와 같 이 유동균일화 장치 해석만 수행하였다. Fig. 5는 8.5x10⁻¹⁰의 투과율일 때의 압력 강하 계산 값을 보여주고 있으며, 실험결과⁽⁷⁾의 20Pa의 압력강하 와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

프리컨버터에 유동균일화 장치가 있는 조건과 없는 경우의 해석을 수행하였으며, 연료전환율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 해석결과는 프리컨 버터에 유동균일화 장치를 설치하여도 수소 연료 전환율의 차이는 거의 없음을 보여주고 있다.

3.3 벽면열량공급에 따른 비교

연료전환율은 한전으로부터 정전사태가 발생하 여 연료전지로부터 비상전력 공급량의 증가가 필 요한 상황과 같은 급격한 부하 변동이 있는 경우 수소공급량을 증가시켜줄 필요가 있고, 설계 목 표치인 10%에 도달하기 위해선 벽면을 단열조건 으로 하는 것 외에 추가적인 열량공급이 필요하 다.⁽³⁾ 그러기 위한 추가공급 열량계산은 화학반응 의 반응 전 엔탈피와 반응후의 엔탈피 차이(△H)



Fig. 7 Computation domain for different heat flux length

를 구하여 계산할 수 있다. 3가지 화학반응 중 미미한 수치의 반응률을 보이는 직접 수증기 개 질(direct steam reforming, DSR)은 제외하고 흡열 반응인 수증기 개질(steam reforming, SR)와 발열 반응인 수성가스 전환(water-gas shift, WGS) 반응 만을 고려하여 계산한 결과 약 4.5kW의 열량을 추가로 공급하였을 경우 10%의 연료전환율이 될 것으로 계산되었다.

벽면을 통한 열량공급은 Fig. 7과 같이 프리컨 버터의 소형화를 위해서 탈산화 촉매 영역을 없 애고, 유동균일화 장치를 설치한 4가지 크기의 프리컨버터에 대하여 해석을 수행하였다. Fig. 7 에서 벽면 쪽의 화살표는 4.5kW의 열량을 공급 하는 위치를 표현하고 있으며, 길이가 짧을수록 공급열량 위치는 줄어들어 단위면적당 공급열량 은 더 증가하게 된다.

Fig. 8은 4.5kW의 열량을 벽면에 공급하였을 때 프리컨버터의 길이에 따른 온도 분포를 보여 주고 있다. 열량공급 길이가 가장 긴 경우(0.5m), 벽면 온도가 가장 높게 나타나고, 프리컨버터의 길이가 가장 짧은 0.2m의 경우가 프리컨버터 내 부 전체에서 보다 균일한 온도 분포로 나타났다.

길이가 긴 경우는 빈 공간이 많아 공급한 열량이 흡열 반응인 Ni촉매로 바로 전달되지 않고 공기를 가열시켜 주기 때문이며, 이에 반해 프리컨버터의 길이가 짧은 경우가 공급 열량 위치와 Ni촉매와 인 접하여 곧 바로 흡열반응으로 에너지가 공급되었기 때문이라 판단된다. 프리컨버터의 길이가 짧을수록 제작 비용면에서도 유리하다고 할 수 있다.



Fig. 8 Temperature distribution with different length cases



Fig. 9 Fuel conversion of different heat flux length



Fig. 10 Temperature distribution with different heating condition

Fig. 9는 길이 변화에 따른 연료전환율을 나타 낸 것으로 프리컨버터의 길이가 길수록 수소 연 료 변환율이 높게 일어나고 길이가 짧은 경우에



Fig. 11 Fuel Conversion with different heating condition

비해 약 0.2% 정도 차이를 보여주고 있다.

이들 결과로부터 벽면에서의 열량공급은 금속 에 비해 촉매의 매우 낮은 열전도도로 인해 촉매 내부로 열전달이 되지 않아 균일한 연료 전환이 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 그리고 벽면에 서 과열되어 과도한 화학반응이 국부적으로 일어 나게 되어 예상했던 연료전환율 10%보다 높은 약 14%의 결과를 보였다.

3.4 열량공급방법에 따른 비교

벽면을 통하여 열량 공급 시 구리에 비해 1000 배 이상 차이가 나는 촉매의 낮은 열전도도로 인 하여 촉매 내부로 열전달이 잘 이루어지지 않아 벽면에서 고온의 발생으로 벽면 쪽에서만 높은 연료전환이 이루어지는 것을 Fig. 8에서 확인하였 다. 이와 같은 경우 불균일한 연료전환으로 인해 촉매의 소모도 불균일하게 되기 때문에 유지 보 수에 많은 문제점이 생기게 된다. 따라서 Ni촉매 내부로의 열전달을 향상시켜서 촉매 전체적인 연 료전환이 일어날 수 있도록 도와주는 것이 중요 하다. Fig. 10은 Fig. 7의 해석결과와 동일한 열량 (4.5kW)을 벽면을 통해 공급하였을 경우와 촉매 내부 전체에 균일하게 열량 공급한 경우에 대해 온도분포를 비교한 것이다. 촉매내의 균일한 열 량 공급해석은 촉매 자체가 발열체로 가정하여 4.5kW의 열을 주었으며, 실제적으로는 가능하지 않은 가상적인 해석이라 할 수 있다. Fig. 10은 열량 공급 조건에 따른 온도 분포를 보여주고 있 으며, Fig. 10(a)는 벽면을 통한 열량공급을 준 경 우이고 Fig. 10(b)는 촉매자체에 열량을 준 경우 이다. 촉매 전체에서 열량공급이 이루어진다고 계산한 경우인 Fig. 10(b)을 보면 벽면을 통한 열 량공급과는 달리 Ni촉매 내부 전체에서 연료전환

429

이 일어나는 것을 확인할 수 있다. Ni 촉매 입구 에서 화학반응이 상대적으로 활발히 일어나서 온 도가 낮아지고 축방향을 따라서 서서히 온도가 상승하는 것을 알 수 있다.

Fig. 11는 연료전환율을 비교한 것으로 벽면으 로 열량 공급 시 약 14%의 연료전환율을 보였지 만 촉매 내부 열량 공급 시 약 10%의 연료전환 율을 보였으며 이는 예측치와 잘 일치하는 값이 다. 벽면으로 열량 공급 시 벽면 부위에 집중되 었던 열량으로 인해 고온의 벽면으로만 연료전환 이 일어나서 비정상적인 높은 연료전환이 일어난 반면, 열량을 촉매내부로 균일하게 공급하면서 10%의 연료전환율을 보이는 것으로 판단된다.

촉매의 소모 측면에서는 연료전환 화학반응이 촉매 전체에서 이루어져야 촉매 교체기간이 길어 지고 유지보수 측면에서 장점을 가지게 되므로 국부적인 높은 화학반응은 바람직하지 못하다.

해석 결과로부터 열량 공급 조건에 따라 프리 컨버터의 연료 전환율이 크게 바뀌고, 벽면 열량 공급은 벽면에 국부적인 과열 발생 등으로 촉매 내부로의 열전달이 매우 중요한 요인이라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 상용코드를 사용하고 프리컨버터에 서 일어나는 수증기 메탄 개질 반응을 사용자 부 프로그램으로 프로그래밍하여 메탄으로부터 수소 를 생산하는 프리컨버터의 수치해석을 수행하였 다. 기존 탈산화 촉매의 제거에 따른 유동의 불 균일성은 유동 균일화 장치의 설치로 해결할 수 있으며, 유동 균일화 장치의 설치로 해결할 수 있으며, 유동 균일화 장치로 인한 연료전환율의 영향은 없는 것으로 나타났다. 탈산화 촉매를 제 거함으로써 프리컨버터의 크기를 작게 하면 연료 변환이 더욱 균일해 지도록 할 수 있다. 부하변 동에 따른 프리컨버터의 연료전환율을 높이기 위 하여 프리컨버터의 벽면에서 열량 공급 시 촉매 의 낮은 열전도도로 인하여 벽면에서의 과열이 발생하는 것을 확인할 수 있었고, 이로 인해 벽 면 부근에서만 화학반응이 집중되는 현상을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상은 촉매의 소모도 불 균일하게 일어나는 바람직하지 못한 현상이며, 촉매 내부로 열전달을 촉진시키는 연구가 매우 중요함을 보여 주었다.

후 기

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

참고문헌

- O'ayre, R., Cha, S-W., Colella, W. and Prinz, F.B., 2006, "Fuel Cell Fundamentals," John Wiley & Sons, pp. 292-306.
- (2) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, "Fuel Cell System Explained, Second Edition," John Wiley & Sons, pp. 229–279.
- (3) Byun, D. H. and Sohn C. H., 2011, "Numerical Study of Stream Reformer and Preconverter for MCFC," *Journal of Computational Fluids Engineering*, Vol. 16, No. 1, pp. 42~47.
- (4) CFD-ACE, 2011 "CFD-ACE V2011 User Manual," ESI CFD Inc.
- (5) Gurau, V., Liu, H. and Kakac, S., 1998, "Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *AiChE Journal*, Vol. 44, No. 11, pp. 2410~2422.
- (6) Xu, J. and Froment, G. F., 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift I. Intrinsic Kinetics," *J. of AiChE.*, Vol. 35, No. 1, pp. 88~96.

(7) Lee, S. M. Lee, Y. D., Ahn, K. Y., Hong, D. J. and Kim, M. Y., 2007, "A Study on the Design of MCFC Off-Gas Catalytic Combustor," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, No. 4, pp. 406~412.