



개질관 내부 레이놀즈 수와 버너 온도에 따른 열유동 및 반응 특성

한준희* · 윤기봉** · 김지윤*** · †이성혁**

*중앙대학교 기계시스템 엔지니어링학과, **중앙대학교 기계공학부,

***중앙대학교 차세대 에너지안전연구소

(2015년 8월 24일 접수, 2015년 10월 22일 수정, 2015년 10월 23일 채택)

Characteristics of Heat Transfer and Chemical Reaction in Reformer Tube for Fuel Reynolds Number and Burner Gas Temperature

Jun Hee Han* · Kee Bong Yoon** · Ji Yoon Kim*** · †Seong Hyuk Lee**

*Dept. of Mechanical Systems Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Dept. of Mechanical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

***Energy Safety Research Institute of Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received August 24, 2015; Revised October 22, 2015; Accepted October 23, 2015)

요약

본 연구의 목적은 촉매가 삽입된 단일 개질관 내 가스의 주입 속도와 버너의 고온공기 주입온도에 따른 3차원 전산 유체 해석(Fluent ver. 16.1)을 수행하여, 열유동 및 화학반응 특성을 파악하는 것이다. 개질관 내부 촉매는 니크롬 재질의 다공성 영역으로 가정하였다. 메탄-수증기 개질반응은 1000 K 이상의 고온 환경에서 작동하므로 전도, 대류 및 복사를 고려한 복합열전달을 해석했다. 수소 개질량을 비교하기 위한 두 개의 레이놀즈 수는 49,000과 88,000이고, 레이놀즈 수가 88,000인 경우, 고온공기의 온도를 각각 1100 K, 1200 K 및 1300 K로 설정하였다. 수치 해석 결과, 레이놀즈 수가 낮을 경우 개질관 내부의 온도가 상승하였으며, 수소 개질량도 증가하였다. 레이놀즈 수가 높을수록 상대적으로 온도가 낮은 가스의 대류 열전달량이 증가하여 개질관 내의 온도는 낮아져 수소 개질량은 감소한다. 그리고 고온 공기의 온도가 높을수록 개질관 내부의 온도가 증가하므로, 수소 개질량도 증가한다.

Abstract - The study investigated numerically the heat transfer and chemical reaction characteristics of a methane-steam reforming by using a 3-dimensional computational fluid dynamics (CFD) code (Fluent ver. 16.1). The fuel temperature and its species mole fractions were estimated for various Reynolds number in the reformer tube at different burner temperatures. The catalysts were modeled as the porous medium of nicrome in the reformer tube. We considered radiation effect as well as conduction and convective heat transfer because the methane-steam was reformed at very high temperature condition above 1000 K. For two different Reynolds numbers of 49,000 and 88,000 and the burner temperatures were in the range from 1,100 K to 1,300 K. At a low Reynolds number, the fuel temperature increased, leading to increase in hydrogen reforming. However, fuel temperature and hydrogen reforming decreased because of higher convective heat transfer from relatively low fuel temperature. Moreover, the hydrogen reforming also increased with burner temperature.

Key words : computational fluid dynamics, methane-steam reforming, reynolds number

†Corresponding author:shlee89@cau.ac.kr

Copyright © 2015 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

현재 세계는 석유자원의 고갈 및 환경오염 등의 원인으로 친환경 신재생에너지의 개발이 시급한 상황이다. 따라서 선진국을 중심으로 각종 대체연료 개발에 노력을 기울이고 있다[1]. 그 중 수소는 무공해 청정 연료이기 때문에 수소자동차 및 연료전지 등에 사용 할 수 있고, 메탄을 비롯한 탄화수소 자원에서부터 얻을 수 있다. 최근 탄화수소 계열인 천연가스로부터 수소를 대량으로 생산하는 기술이 주목받고 있고[2,3], 특히 메탄을 사용하여 수소를 생산하는 방법이 일반적이다. 수소개질 방법으로는 수증기 개질법, 부분산화법, 자연 개질법 등이 많이 사용되며, 특히 수증기 개질은 수증기와 메탄을 혼합하여 수소를 생산하는 방식이며 다른 개질방법에 비해 수소 생산량이 많고 경제성이 우수하다[1,4-7]. 수증기 개질방법은 버너에서의 고온의 열을 이용한 흡열 반응에 의해 수소가 생성된다.

메탄-수증기 개질반응은 고온에서 발생하며, 규모가 큰 장치 내부에서 발생하기 때문에 실험 측정 및 이론적인 접근이 어렵다. 따라서 효율적인 개질반응 연구를 위해서 전산유체해석(Computational Fluid Dynamics, CFD)를 통한 연구가 필요하다. 현재 개질관 내 가스와 개질관 벽면에서 주어진 온도를 이용하여 열전달을 고려한 연구는 많지만, 버너와 개질관 내 가스의 복합열전달 및 반응열을 고려한 수치해석 연구는 많이 부족하다.

따라서 본 연구에서는, 수증기 개질법의 작동 조건을 고려한 개질관 내 유동 및 버너에서의 고온공기를 사용한 복합열전달과 그 영향으로 인한 화학반응을 분석하기 위해, 개질관에 주입되는 가스의 주입 속도에 따른 레이놀즈 수를 계산하여 열유동 및 화학반응 특성을 분석하였으며, 고온 공기 주입 온도에 따른 개질관 내부의 온도와 수소 개질량의 변화를 예측하였다.

II. 수치해석 방법

본 연구는 CFD 상용 코드(ANSYS Fluent V.13.0)를 사용하여 3차원 정상상태 유동을 해석 하였다. 지배방정식은 비압축성 유동을 해석하기 위해 질량, 운동량 및 에너지 보존식을 사용하였다. 그리고 난류 유동을 해석하기 위하여 Reynolds-averaged Navier-Stokes (RANS) 방정식을 적용하였다. 버너-개질관에서 1000 K 이상의 고온환경에서 작동하기 때문에 [8], 대류, 전도 뿐만 아니라 화학반응에 의한 열전달과 복사열전달의 영향을 고려해야 한다. 화학반응과

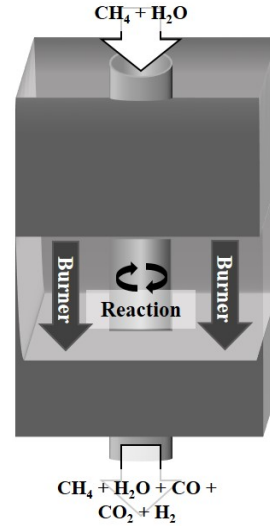


Fig. 1. Schematic of unit reactor.

복사의 영향을 고려하기 위해 본 연구에서는 species transport 와 discrete ordinates (DO) 모델이 사용되었다[9]. 그리고 난류에서의 반응 속도를 예측하기 위하여 eddy-dissipation-concept 모델을 사용하였다[10]. 지배방정식은 다음과 같다:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) + S_i, \quad (2)$$

그리고,

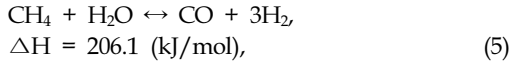
$$\frac{\partial}{\partial x_i} [u_i (\rho E + p)] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left((k_{eff} + \frac{c_p \mu_t}{Pr_t}) \frac{\partial T}{\partial x_j} - \sum_k h_k J_{jk} \right) - \sum_k \frac{h_k^0}{M_k} R_k + S_h. \quad (3)$$

다공성 영역에서의 레이놀즈 수는 Ergun에 의해 정의한 수정된 레이놀즈 수를 적용해야 하며, 다음과 같다[11].

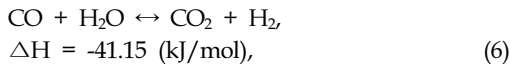
$$Re' = \frac{\rho D_p Q}{\mu} \frac{1}{1 - \epsilon}. \quad (4)$$

이 식에서 ρ 는 주입 가스의 밀도이고, Q 는 면적 A 로 흐르는 유량, D_p 는 입자의 지름, μ 는 주입 가스의 점도, 그리고 ϵ 는 공극률이다. $Re' > 300$ 이면 난류로 고려할 수 있다[12]. 또한, 수증기 개질반응에 대표적인 3가지 화학반응은 다음과 같다[13].

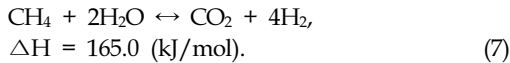
수증기 변성반응 (SR)



수성 가스 전화 반응 (WGS)



수증기 직접 변성반응 (DSR)



여기서 ΔH 는 각 반응에 대한 엔탈피이다.

수증기 변성반응과 수증기 직접 변성반응은 흡열 반응이며, 수성 가스 전화 반응은 발열반응이다. 수증기와 메탄의 주입 혼합 비율을 나타내는 수증기-메탄 몰 비율(Steam to carbon ratio, SCR)은 3:1로 설정하였다. 그리고 화학반응을 해석하기 위한 Arrhenius 식은 다음과 같다.

$$k_i = A_i T^{\beta_i} e^{-E_i/RT}. \quad (8)$$

이 식에서 k_i 는 i 반응에 대한 반응속도 상수, R 은 기체 상수이다. 계수 값인 A 와 활성화 에너지 (Activation energy) E_i , 온도지수 (temperature rate) 항을 Table 1.의 값과 같이 입력하였다[14].

본 연구에서는 3차원 개질관을 사용하였고, 형상은 Fig. 2와 같다. 개질 단관은 버너로 들어오는 공기로 인해 온도가 상승하며, 이 때 공기는 고온의 공

Table 1. Arrhenius values for calculation

Reaction	$E_r(\text{J/kg}\cdot\text{mol})$	A	β
SR	2.40×10^8	6.8114×10^{35}	-7
DSR	6.413×10^7	2.195×10^2	0
WGS	2.439×10^8	1.145×10^{14}	-4

기로 가정하여 수치해석 하였다.

수치해석에 사용한 형상과 격자는 ANSYS ICEM V.16.1 을 사용하였다. 고온 공기로부터 가열되는 개질관의 길이는 12.0 m 이고 개질관의 반지름은 0.075 m, 개질관 벽 두께는 0.01 m 이다. 개질관의 길이는 가열로의 길이보다 길며, 개질관 내에서 경계 조건의 영향을 최소화하기 위해 고온 공기와의 열전달이 일어나는 길이보다 1/4만큼 상부로, 1/2만큼 하부로 더 길게 제작하였다[15]. 본 연구에서는 해석을 위해 육면체 격자 약 1,680,000 개를 사용하였다. 촉매는 니켈이 80%, 크롬이 20%로 섞인 니크롬 재질의 다공성영역으로 모델링하였으며 촉매의 공극률 (porosity)은 0.35로 설정하였다.

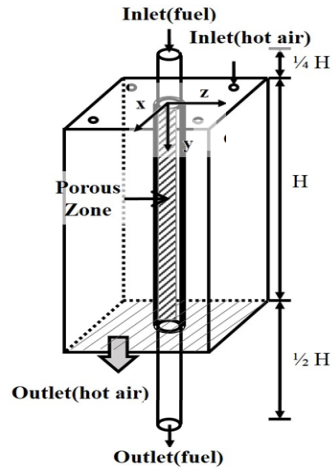


Fig. 2. The boundary condition and geometric representation.

Table 2. Boundary conditions

Boundary	Conditions	Details
Inlet (fuel)	Velocity inlet	9 m/s
	Temperature	800 K
	Species	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 3 : 1$
Inlet (hot air)	Velocity inlet	7 m/s
	Temperature	1300 K
	Species	Air = 1
Outlet (fuel), (hot air)	Pressure outlet	0 Pa
Tube wall	Coupled	

III. 결과 및 토의

3.1. 레이놀즈 수에 따른 열유동 및 화학반응

본 연구를 위해 약 100만 개, 168만 개, 207만 개의 세가지 다른 격자를 사용하여 수치해석 값들을 비교하였다. 수치해석 결과 168만 개의 격자가 가장 적절하다는 결과를 얻었다.

Fig. 3. 는 레이놀즈 수가 88,000일 때와 49,000일 때의 개질관이 고온 공기로부터 가열되는 부분의 온도 분포를 나타낸다. 레이놀즈 수는 GHSV(Gas hourly space velocity)와 같이 나타 낼 수 있고, 본 연구에서는 레이놀즈 수가 88,000일 때와, 49,000일 때 각각 2882 h^{-1} , 1602 h^{-1} 로 나타난다. 고온의 공기는 개질관 외부를 순환하고, 주입 가스는 개질관 내부로 흐른다. 그리고 고온공기의 열전달로 인하여 개질관 내부의 온도가 급격히 증가하게 된다. 레이놀즈 수가 88,000일 때 열전달이 발생하는 0 m 에서 12 m 까지 열전달로 인하여 800 K에서 1092 K까지 온도가 점 점 증가한다.

개질관 내 주입 가스의 레이놀즈 수와 GHSV가 클 수록 체류시간이 증가하고 유량이 약 80% 증가함으로써 고온 공기로부터 주입 가스의 승온에 더 많은 현열을 요구한다. 그로 인해 같은 온도의 고온 공기를 사용하여 열전달이 발생 할 때, 레이놀즈 수가 더 큰 경우 개질관 내 가스의 온도는 더 낮아진다. 열전달은 고온 공기로부터 개질관 내로 발생하고, 개질관 출구에서 74 K 만큼 온도차가 발생한다.

Fig. 4(a), (b)는 개질관 중심에서의 레이놀즈 수에

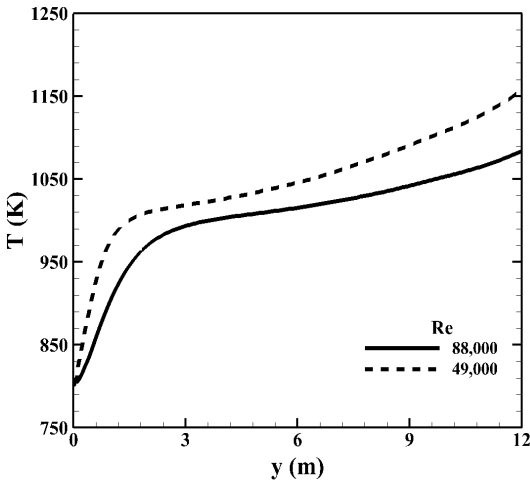


Fig. 3. Temperature distributions along the center line with respect to fuel Reynolds number.

따른 반응물과 생성물의 변화를 나타낸다. 레이놀즈 수가 높을 때, 수증기와 메탄이 각각 약 27%, 48% 반응하여 24%의 수소가 개질된다. 수소 개질 반응은 흡열반응이 우세하기 때문에 온도가 높을 때 화학반응은 더 활발하게 일어나 레이놀즈 수가 더 낮을 때, 수증기와 메탄이 각각 45%, 82% 반응하여, 수소가 41% 개질된다. 또한 두 경우 모두 3가지 반응 중 흡열반응인 수증기 변성반응이 가장 우세하기 때문에 Fig. 5와 같이 CO_2 보다 CO 가 더 많이 생성된다.

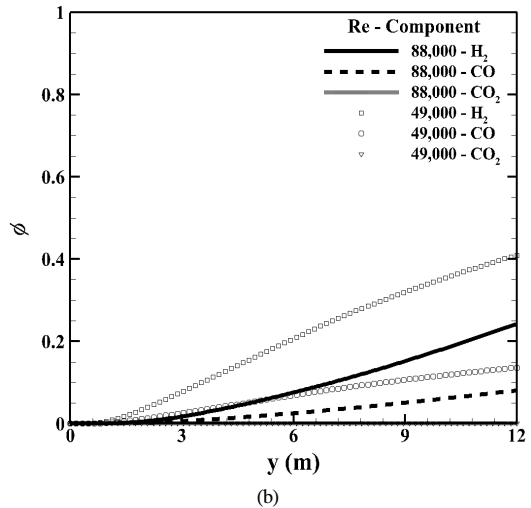
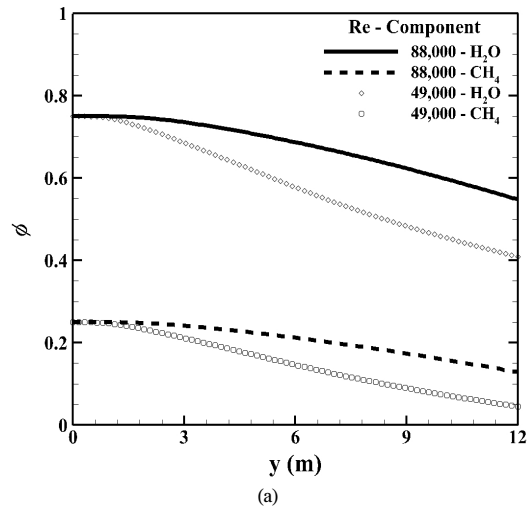


Fig. 4. Predicted mole fraction with Reynolds number in the fuel along the center of the reformer tube (a) reactants, (b) products.

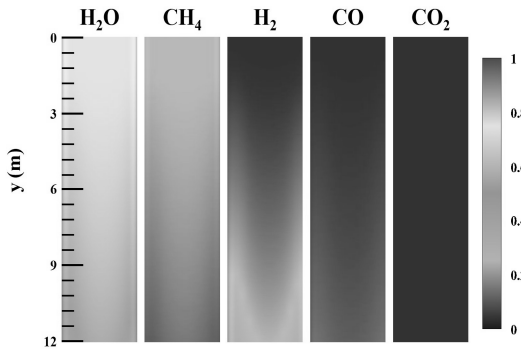


Fig. 5. Mole fraction of the reformer tube, when the Reynolds number is 88,000, from 0 m to 12 m for reformer tube inlet.

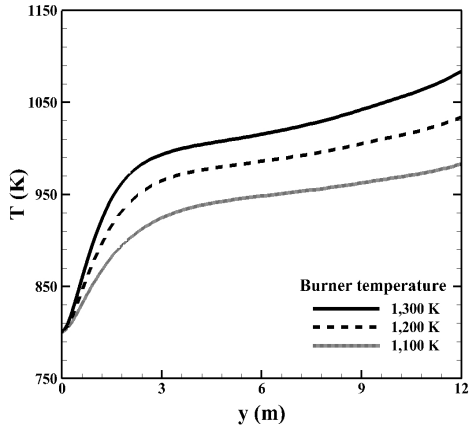


Fig. 6. Temperature distribution at center line with burner temperature.

Table 3. The measurement of reactants and products

Re (GHSV)	Component	In	Out	Rate of Change
88,000 (2882 h ⁻¹)	H ₂ O	0.75	0.55	-26.7%
	CH ₄	0.25	0.13	-48.0%
	H ₂	0	0.24	24.0%
	CO ₂	0	0	0%
	CO	0	0.08	8%
49,000 (1602 h ⁻¹)	H ₂ O	0.75	0.41	-45.3%
	CH ₄	0.25	0.04	-82.0%
	H ₂	0	0.41	41%
	CO ₂	0	0	0%
	CO	0	0.14	14%

3.2. 고온 공기 온도에 따른 열유동 및 화학반응

Fig. 6은 레이놀즈 수가 88,000인 경우 고온 공기 온도가 1100 K, 1200 K 및 1300 K로 변화시켰을 때 개질관 중심부에서 온도분포를 나타낸다. 고온 공기의 온도가 낮을수록, 개질관 내부의 온도도 낮다. 특히 1300 K에서 개질관 내부에서 가열되는 최대 온도는 1083 K이고 고온 공기의 온도가 1200 K, 1100 K인 경우 각각 1033 K, 983 K이다.

그리고 고온 공기 온도에 따른 생성물 변화는 Fig. 7과 같다. 고온 공기 온도가 높을수록 개질관 내부의 온도도 높기 때문에 반응에 필요한 활성화 에너지가 더 커져 많은 양의 수소가 개질 된다 따라

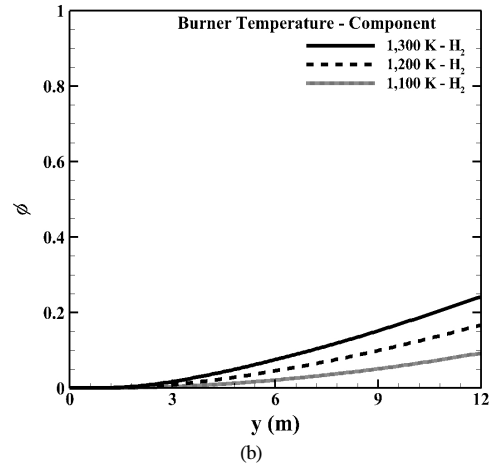
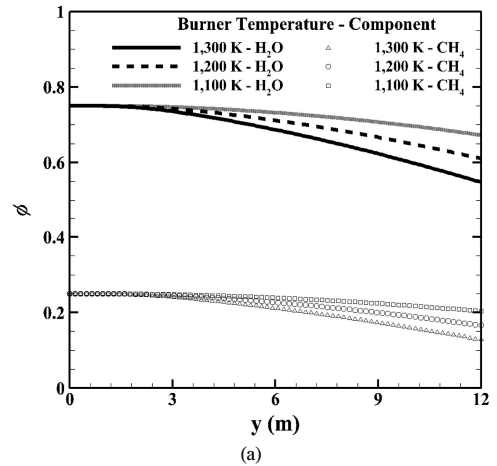


Fig. 7. Predicted mole fraction with burner temperature along the center line of the reformer tube. (a) Reactant, (b) Hydrogen.

서 고온 공기의 온도가 1300 K일 때, 24 %의 수소가 개질되고, 1200 K와 1100 K일 때, 각각 17 %, 9 %만 개질된다.

VI. 결론

본 연구는 수치 해석을 통하여 촉매가 삽입된 3차원 단일관 내부에서의 레이놀즈 수와 고온 공기 온도에 따른 열유동 및 화학반응 특성을 단일관 내부 온도 분포 및 수소 개질 성능을 파악 하였으며, 결론은 다음과 같다.

(1) 고온 공기의 열전달과 개질관 내부의 흡열반응으로 인하여 개질관 입구에서 출구로 갈수록 온도가 증가한다. 가스의 레이놀즈 수가 높을수록, 유량이 더 많기 때문에 투입 가스의 승온에 요구되는 열량이 더 많아져 내부 온도가 더 낮다. 그리고 레이놀즈 수가 낮을수록 개질관 내부의 온도가 증가하여 수소 개질량이 증가하는 것을 알 수 있다.

(2) 고온 공기의 온도가 증가 할수록, 외벽에 의한 전도 열전달량이 증가하여 개질관 내부의 온도가 증가하고, 수소 개질량도 증가한다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행된 결과입니다.(No. 20132010500060)

REFERENCES

[1] A. Demirbas, Biofuels sources, "Biofuels Policy, Biofuel Economy and Global Biofuel Projections, *Energy Conversion and Management. Manage.*, 49, 2106-2116 (2008).

[2] D. L. Hoang, S. H. Chan, and O. L. Ding, "Kinetic and Modelling Study of Methane Steam Reforming over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support", *Chemical Engineering Journal*, 112, 1-11 (2005).

[3] H. S. Roh, D. K. Lee, K. Y. Koo, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Natural gas Steam Reforming for Hydrogen Production over Metal Monolite Catalyst with Efficient Heat-transfer", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1613-1619 (2010)

[4] B. T. Schadel, M. Duisberg, and O. Deutschmann,

"Steam Reforming of Methane, Ethane, Propane, Butane, and Natural Gas over a Rhodium-based Catalyst", *Catalysis Today*, 142, 42-51 (2009).

[5] L. Basini, K. Aasberg-Petersen, A. Guarinoni, and M. Østberg, "Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas at Elevated Pressure and Low Residence Time", *Catalysis Today*, 64, 21-30 (2001).

[6] A. Qi, S. Wang, C. Ni, and D. Wu, "Autothermal Reforming of Gasoline on Rh-based Monolithic Catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 981-991 (2007).

[7] H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasyerli, and C. Dogu, "Activity and Stability Enhancement of Ni-MCM-41 Catalysts by Rh Incorporation for Hydrogen from Dry Reforming of Methane", *International journal of Hydrogen Energy*, 35, 2296-2304 (2010).

[8] M. Ertan Taskin, CFD simulation of transport and reaction in cylindrical catalyst particles, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE (2007).

[9] ANSYS FLUENT Theory Guide: Version 13.0, *Ansys Inc., Canonsburg*, (2010).

[10] D. Spalding, "Mixing and Chemical Reaction in Steady Confined Turbulent Flames", *Symposium (International) on Combustion*, 13, 649-657, (1971).

[11] S. Ergun, "Fluid flow through packed columns", *Chemical engineering progress*, 48, (1952).

[12] I. Ziółkowska and D. Ziółkowski, "Fluid flow inside packed beds", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 23, 137-164, (1988).

[13] Mayu KUROKI, Shinichi OOKAWARA, and Kohei OGAWA, "A High-Fidelity CFD Model of methane steam reforming in a packed bed reactor", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42, 73-78, (2009).

[14] C.-G. Choi, T.-Y. Chung, J.-H. Nam, and D.-H. Shin, "A comparative study for steam-methane reforming reaction analysis model", *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B*, 497-503, (2008).

[15] G. D. Wehinger, E. Thomas, K. Matthias, "Detailed Numerical Simulations of Catalytic Fixed-bed reactors : Heterogeneous dry reforming of Methane", *Chemical Engineering Science*, 122, 197-209, (2015).