

수소 생성을 위한 고정상 메탄 매체 순환 개질 시스템 모델링

하종주¹ · 송순호^{2,†}

¹연세대학교 대학원 기계공학과, ²연세대학교 기계공학과

Packed Bed Methane Chemical-Looping Reforming System Modeling for the Application to the Hydrogen Production

JONGJU HA¹, SOONHO SONG^{2,†}

¹Graduate School of Mechanical Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

²Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

†Corresponding author :
soonhosong@yonsei.ac.kr

Received 27 September, 2017

Revised 23 October, 2017

Accepted 30 October, 2017

Abstract >> A study on the modeling of the methane Chemical Looping Reforming system was carried out. It is aimed to predict the temperature and concentration behavior of the product through modeling of oxygen carrier fixed bed reactors composed of multiple stacks. In order to design the reaction system, first of all, the flow rate of the hydrogen to be produced was calculated. The flow rate ratio of the oxidation/reduction reactor was calculated considering the heat of reaction between adjacent reactors. Finally, in this paper, kinetic model including empirical coefficients was suggested.

Key words : Methane(메탄), Hydrogen(수소), Modeling(모델링), Chemical looping combustion(매체순환연소), Chemical looping reforming(매체순환개질), Stack(스택), Reaction rate(반응률)

1. 서론

온실 가스 배출은 기후 변화를 야기시켰으며 이로 인한 문제를 해결하기 위한 많은 기술적 연구가 이루어지도록 촉진시켜 왔다¹⁾.

자열 매체 순환 개질은 이산화탄소 포집을 위한 기술 중 하나이다. 주요 목표는 이산화탄소를 포집하는 것뿐만 아니라 수소를 생성하기 위한 기술이기도 하다²⁾.

매체 순환 연소 기술은 일종의 순산소연소가

가능한 미래형 연소기술이며 별도의 이산화탄소 포집설비 없이 연료의 연소 중에 이산화탄소를 원천적으로 분리할 수 있는 기술이다. 낮은 에너지와 비용을 요하는 새로운 이산화탄소 포집 기술 중 하나이다³⁾.

나아가 매체 순환 연소 개념을 기반으로 한 새로운 반응기 개념을 도입한 연구 사례⁴⁾도 있으며 기존 방식과의 차이를 비교한 연구²⁾도 진행된 바 있다. Gas switching reforming (GSR)은(Fig. 1) 기존의 공정에서 사용된 상호 연결된 유동층 반응

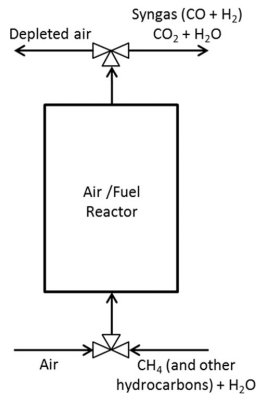


Fig. 1. Simple sketch of the GSR (gas switching reforming) Process

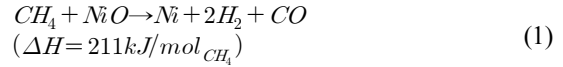
기 대신 단일 유동층 반응기를 사용한다는 점에서 차이가 있고 스위칭 메커니즘을 사용하여, 연료 및 공기 스트림은 산소 담체 물질이 산화 환원 반응을 하는 단일 반응기에 주기적으로 공급된다. 국내에도 산소전달물질을 이용한 고정상 개질 시스템에 대한 특허⁵⁾가 등록된 바 있다. 본 논문은 고정상 매체 개질 시스템을 통한 수소 생성 및 활용을 위한 기초 연구에 초점을 맞추고 의 모델링을 실시하였다. 생산한 수소 가스를 엔진 시스템 등에 적용 가능하며, 터보 gasoline direct injection (GDI, 가솔린 직접 분사) 엔진의 exhaust gas recirculation (EGR, 배기가스 재순환)에 적용한 연구 결과⁶⁾도 있다. 수소 외의 생성물의 반응시간에 따른 온도 및 농도를 예측하고 적절한 시스템 설계 방법을 제시하는 것을 목적으로 한다.

2. 시스템 설계

2.1 외형 설계

반응기를 병렬로 배치한 모델을 설계하였다. 한쪽 반응기에서 산화반응을 하는 동안, 다른 쪽 반응에서 환원반응이 일어나도록 반응물 유동을 제어한다. 산화 및 환원 반응이 끝나면 반대로 반응을 일으켜 총 1주기를 구성할 수 있도록 한다. 단일 반응기를 사용하였을 때에 비하여 연속적으

로 번갈아 개질 생성물을 얻을 수 있는 장점이 있으며 부가적으로 산화/환원 과정에서의 발열/흡열 반응에서의 열교환 효과를 기대할 수 있다. 본 논문에서는 메탄의 부분산화반응식(식 (1)) 및 니켈의 산화반응식(식 (2))만을 고려한다.



아래 Fig. 2는 스택을 병렬로 배치한 반응기 모델과, 단순화한 1차원 열전달 모델의 개략도이다.

반응기 설계에 활용될 FeCrAlloy는 철(Fe)과 크롬(Cr), 알루미늄(Al)의 내열, 내산화성을 가지고 있고 고온영역에서 표면에 알루미나 산화층을 형성하여 1,250-1,400°C까지 견디는 내열합금이다. FeCrAlloy의 제원은 Table 1과 같다.

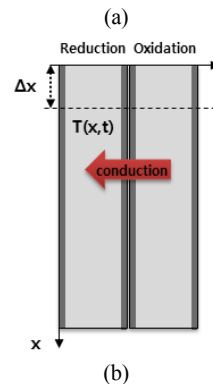
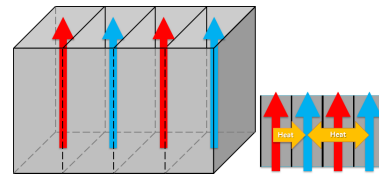


Fig. 2. Chemical Looping Reforming system design (a) Schematic diagram of stack, (b) Simplified 1-D model of heat conduction model between reduction reactor and oxidation reactor

Table 1. Specifications of FeCrAlloy material.

Content (%)	C
Elements	FeCrAlloy
Chromium (Cr)	19-22%
Aluminium (Al)	5.0-7.0%
Iron (Fe)	Rest
Re	opportune
Maximal Temperature (°C)	1250
Electrical Resistivity at 20°C ($\Omega\text{mm}^2\text{m}^{-1}$)	1.42
Density (g/cm^3)	7.16
Thermal conductivity ($\text{kJ}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$)	63.2
Extend strength ($\text{a}\cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	14.7
Melting point (°C)	1500
Tensile strength (N/mm^2)	630-780
Percentage elongation (%)	>12
Section shrink rate (%)	65-75
Curve strength (F/R)	>5
Hardness (H.B.)	200-260
Microstructure	Ferrite
Magnetism	Magnetic

스택형으로 반응기 외곽을 제작하도록 하며 내부는 FeCrAlloy 와이어를 이용하여 소착(燒着)을 시키도록 하는데, 메탈폼의 형태와 유사하다. FeCrAlloy 와이어는 모재(母材)를 급속히 고온 용융 상태로 만들고 이 상태에서 원심 디스크를 가장 이상적인 상태로 작동하여 급속 섬유를 만드는 공정이다. 이 과정에서 나오는 화이버의 굵기는 38 μm 미만이 되며, 부피 대비 표면적을 극대화 할 수 있게 된다. Fig. 3은 반응기 디자인과 이를 기반으로 하여 만들어진 FeCrAlloy 폼의 시작품이다.

반응기 공간의 효율적인 활용을 위하여 사각형의 스택을 병렬로 연결한 형태를 채택하였으며 반응기의 높이는 200 mm, 정육면체 형태의 폼의 폭을 5 mm로 설정하여 초기 설계를 실시하였다.

2.2 시스템 스케일 설계

2.2.1 목표 수소 개질량 설계

Energy density는 단위 크기에 따라 정해진 시스템이 공간 영역에 저장되는 에너지의 양이며 정

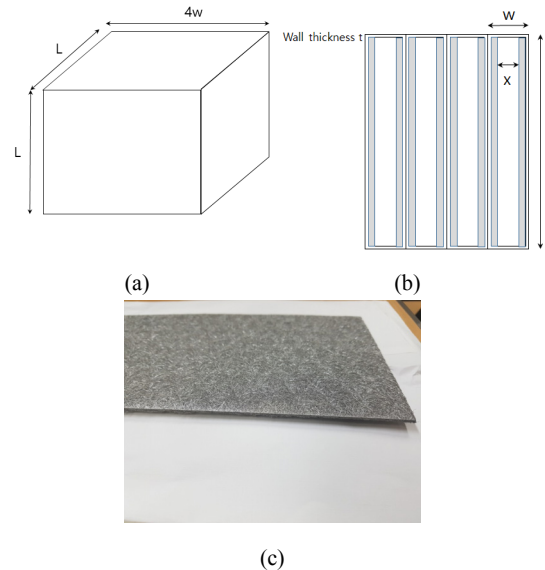


Fig. 3. Chemical Looping Reforming system design (a) length of the system, (b) upper view of the stack, (c) FeCrAlloy plate

Table 2. Specific energy, energy density of various fuels

Fuel	Specific energy (MJ/kg)	Energy density (MJ/L)
CH ₄	55.5	0.0364
Natural gas	53.6	0.0364
LNG (NG at -160 °C)	53.6	22.2
CNG (NG compressed to 250 bar/~3,600 psi)	53.6	9
LPG propane	49.6	25.3
LPG butane	49.1	27.7
Biodiesel oil (vegetable oil)	42.20	33
H ₂	142	9.17
Gasoline (petrol)	46.4	34.2
Diesel fuel	45.6	38.6

확한 의미는 비열 에너지이다. 목표로 하는 수소의 몰수를 정하기 위하여 엔진으로부터 발생하는 연료의 에너지 대비 1-2%의 수소를 얻는 것을 목표로 하며 구체적인 계산을 위하여 실제 엔진에서 공급되는 연료 유량을 기준으로 한다. 2,000 cc 급 엔진의 데이터를 인용하여 공기유량을 1,500

mg/stroke라고 가정하였을 때, 가솔린 엔진과 같은 공연비 14.7:1로 가정한다면 연료 유량은 약 102 mg/stroke이다. 메탄 개질을 통한 수소로의 개질이므로 메탄과 수소의 specific energy와 energy density 값이 필요하며 Table 2에 정리하였다.

4 stroke engine에서 102 mg/stroke이면 51 mg/revolution이고, CNG엔진에서 최대 torque값을 나타내는 1,500 RPM에서 분당 연료의 질량을 구하면 76,500 mg이 된다.

메탄의 specific energy를 활용하면 84,915 J/min이 나오며, 수소의 energy density를 이용하면 분당 8.5 L의 수소를 생산하는 것을 목표로 삼을 수 있다.

2.2.2 온도 변화를 고려한 유량 설계

Stack 1개당 담지되는 니켈의 양을 산출하는 과정이 필요하다. 폼이 차지하는 부피당 산소전달물질의 질량을 150 g/L로 가정한다. 이 수치는 촉매 합성 및 담지 과정에서 안정적인 효율을 낼 수 있는 최소한의 질량을 경험적으로 제시한 것이다. 이러한 과정을 통해 산출된 1개의 스택에 담지된 산소전달물질의 양과 니켈 compound의 양을 고려한다면 담지된 니켈의 질량 및 몰 수를 확인할 수 있으며, 반응기 전체의 크기가 200 mm의 정육면체 형태 폼의 폭이 5 mm이므로 니켈의 담지량은 약 0.077 mol이 된다.

Table 3에서의 비열 값과 밀도 값을 참고하면 (1) 식에서는 약 29.63°C의 온도 상승이, (2) 식에서는 10.96°C의 온도 하락이 예상되므로 유량의 비를 약 2.7:1로 설정할 수 있다.

목표 수소량이 8.5 LPM으로 계산되었고, 표준 상태에서의 수소 1 mol 당 부피는 약 25 L가 되므로 0.34 mol이 생성 목표량이 되며, 절반인 0.17 mol의 산소전달물질이 필요하여 기본적으로 설계

하였던 크기의 약 4.4배의 스케일로 반응기가 제작되어야 한 다는 사실을 확인하였다.

2.3 반응 소요시간에 대한 열역학적인 접근

열역학적인 접근은 반응 시간이 충분히 빠른 경우를 가정하여, 반응이 종료되었을 시의 결과를 가정함으로써 반응 시스템의 스케일에 대한 신속한 판단을 가능하게 한다. 앞서 언급하였듯이 약 0.077 mol의 니켈을 이용하였을 때 필요한 O₂의 몰 수는 2배인 0.154 mol이 필요하며, 예를 들어 25°C, 5 LPM의 공기가 공급되는 조건을 가정해 보았을 때 모든 반응이 끝나는 데 소요되는 시간은 3.85분(3분 51초)이 소요된다. Zaabout 등⁴⁾을 참고하였을 때, 유량 5.45×10⁻⁴ m³/s 기준으로 니켈의 산화 반응을 위해 설정한 시간은 23초에 불과하다. 환산하면 약 32.7 LPM이며, 열역학적인 접근을 위해서는 반응 종료까지의 소요시간을 최소화하기 위해 높은 유량 조건을 설정하는 것이 유리하다는 결론을 얻을 수 있다. 한편 환원 반응에 있어서도, 상기의 높은 유량 조건으로 인하여 반응기 후단에서 측정되는 메탄의 농도가 안정화되는 시점(환원 반응 종료 시점)은 반응 시작 후 불과 6초이다. 이러한 경우 시간에 따른 농도 및 온도 거동을 확인하는 것보다 식 (1), 식 (2)와 같이 대표 반응식을 이용하여 온도 변화 및 생성물의 양을 계산하는 것이 더욱 효과적이라고 할 수 있다.

2.4 산소전달물질의 변환율에 대한 고찰

산소전달물질의 변환율은 물질의 양과 비례하다고 할 수 있으며 선행 연구 논문을 참고하여⁷⁻¹⁰⁾ 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있으며 온도에 따른 식에도 비례한다.

$$\frac{dX}{dt} \propto g(T)f(X) \quad (3)$$

Table 3. Specific heat, density of air and CH₄

Content (%)	Air	CH ₄
Cp (kJ/kg·K)	1.005	2.22
mass (per m ³)	1.205	0.668

산소전달물질은 산화/환원 반응을 통하여 나타낼 수 있는데, 변환이 진행된 분율(X)과 변환이 진행되지 않은 분율(1-X)로 나눌 수 있으며 이들의 거듭제곱 형태로 관계식을 설정할 수 있다.

$$f(X) = X^m(1 - X)^n \quad (4)$$

온도에 따른 식은 잘 알려져 있듯이 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$g(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

기존 선행 연구 등에서 알려진 pre-exponential factor 및 활성화 에너지 값(Table 4)⁷⁾을 대입하고 반응기의 반응 온도를 설정하여 대입하도록 한다.

첫 번째 식에 대입해서 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} \propto A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \times X^m(1 - X)^n \quad (6)$$

$$\int \frac{dX}{X^m(1 - X)^n} = \int A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (7)$$

if $m = 0.5, n = 0.5$ (8)

$$-4 \arctan\left(\frac{\sqrt{1-X}-1}{\sqrt{X}}\right) = g(T)t$$

$$\int \frac{dX}{X^m(1 - X)^n} = \int A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (9)$$

산소전달물질 변환율 X를 변수로 하고, 지수 m 과 n은 추후 실험적으로 구해야 하는 값이 된다. 선행 연구⁹⁾에서의 m과 n의 범위를 참조하여 각각 0.5로 설정하여 도시하면 다음과 같은 결과를 얻

Table 4. Activation energy and Pre-exponential factor of two reactions

Reaction	Activation energy	Pre-exponential factor
NiO reduction	22,000	8.4×10^3
Ni Oxidation	23,666	4.18×10^3

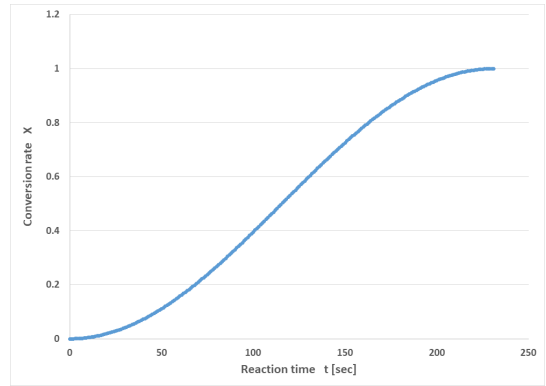


Fig. 4. Conversion rate time plot for the reaction model where $m=0.5$ and $n=0.5$, reaction time=231 seconds, Temperature=873 K

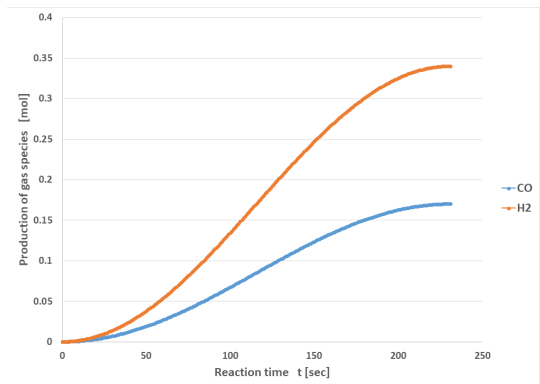


Fig. 5. Production of gas species time plots for the reaction model where $m=0.5$ and $n=0.5$, reaction time=231 seconds, temperature=873 K

을 수 있다. 반응온도는 600°C로 하고, 앞서 계산 하였던 반응 소요시간 및 수소 목표 생성량을 고려하여 계산을 진행하였다. 반응 시간이 총 231초 동안 이루어지는 경우를 가정하여 계산을 진행하였으며 Fig. 4는 산소전달물질의 변환율의 시간에 따른 경향을 나타내었으며, Fig. 5는 생성물의 시간에 따른 양에 대하여 예측한 그래프이다.

3. 결론

메탄의 개질 및 수소 생성을 위하여 도입된 매체 순환 연소를 통한 개질 시스템에 대한 모델링을 실시하였으며, 이의 하드웨어 설계 및 스케일

설계, 간단한 형태의 관계식으로부터 실험적으로 구해야 할 변수에 대하여 정리하였다.

1) 반응기 외곽은 스택형으로 제작하도록 하며 내부는 FeCrAlloy를 기반으로 설정, plate 양 면에 와이어를 소착(燒着)을 시키는 개념으로 설계하였다.

2) 메탄 개질을 통한 수소 생성의 목적에 따라, 생성량에 대한 계산을 진행하였다. CNG 엔진 2,000 cc급 데이터를 인용하여, 분당 약 8.5 L의 수소 생성이 필요한 것으로 계산되었다.

3) 산화/환원 반응기 사이의 열교환을 이용하는 스택형 반응기의 크기에 대한 설계를 수행하였다. 산소전달물질에 포함된 니켈의 단위체적당 담지량, 반응기의 크기, 산소전달물질의 질량 및 몰수를 활용하여 환원 반응기와 산화 반응기의 유량 비율을 2.7:1로 설정해야 한다는 것을 확인하였다.

4) 열역학적인 접근은, 반응이 종료되었을 때의 결과를 고려하므로, 시스템의 스케일에 대한 신속한 판단이 가능하다. 반응 종료까지의 소요시간이 30초 이내로 종결되어 매우 짧은 경우 적용이 가능하며, 처음에 가정하였던 조건은 반응이 종료될 때까지 약 4분의 시간이 소요되었다.

5) 산소전달물질 변환율의 시간에 따른 변화율은 온도와, 변환율과 비례한다는 기본 관계식으로부터 출발하며, 선행 연구를 참조하여 지수 값을 대입하여 시간에 따른 변환율의 관계를 확인하였다. 시간에 따른 산소전달물질의 변환율 데이터를 기반으로 생성물 중 기체 화학종(CO, H₂)의 생성 예측량을 계산하였다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 핵심개인연구(미래유망,사회이슈) 지원사업의 일환으로 수행되었다(NRF-2014R1A2A1A11051130).

References

1. Y. Zhang, Z. Chao, M. Ronchetti, and H. A. Jakobsen, "Modelling and simulation of chemical looping combustion process in a double loop circulating fluidized bed reactor", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 320, 2017, pp. 271-282.
2. J. F. Morgado, S. Cloete, J. Moruda, T. Gurker, and S. Amini, "Modelling study of two chemical looping reforming reactor configurations: looping vs. switching", *Powder Technology*, Vol. 316, 2017, pp. 599-613.
3. M. Ishida and H. Jin, "A novel chemical-looping combustor without NOx formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, No. 7, 1996, pp. 2469-2472.
4. A. Zaabout, S. Cloete, S. T. Johansen, M. van S. Annaland, F. Gallucci, and S. Amini, "Experimental Demonstration of a Novel Gas Switching Combustion Reactor for Power Production with Integrated CO₂ Capture", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, 2013, pp. 14241-14250.
5. S. Song and H. Kim, "Fixed-bed reforming system and method using the oxygen transfer material", Patent Number KR101720577B1.
6. J. Kim, K. Chun, S. Song, H. Baek, and S. Lee, "The effects of hydrogen on the combustion, performance and emissions of a turbo gasoline direct injection engine with exhaust gas recirculation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, 2017, pp. 25074-25087.
7. G. Diglio, P. Bareschino, E. Mancusi, and F. Pepe, "Simulation of Hydrogen Production Through Chemical Looping Reforming Process in a Packed-Bed Reactor", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 105, 2016, pp. 137-151.
8. A. Khawam and D. R. Flanagan, "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, 2006, pp. 17315-17328.
9. E. G. Prout and F. C. Tompkins, "The thermal decomposition of potassium permanganate.", *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 40, 1944, pp. 488-498.
10. J. Sestak and G. Berggren, "Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures", *Thermochemica Acta*, Vol. 3, 1971, pp. 1-12.