



공학석사학위논문

촉매유효도 상관식에 기반한 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 1차원 해석모델 개발

Development of One-Dimensional Calculation Model for Microchannel Steam/Methane Reformers based on Catalyst Effectiveness Factor Correlations

2023년 8월

서울대학교 대학원 기계공학부 이 대 후

촉매유효도 상관식에 기반한 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 1차원 해석모델 개발

Development of One-Dimensional Calculation Model for Microchannel Steam/Methane Reformers based on Catalyst Effectiveness Factor Correlations

지도교수 김 찬 중

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2023년 4월

서울대학교 대학원

기계공학부

이 대 훈

이 대 훈의 공학석사 학위논문을 인준함

2023년 6월



촉매 유효도 상관식에 기반한 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 1차원 해석모델 개발

서울대학교 대학원

기계공학부

이대훈

수소의 운반 및 저장에 소요되는 비용 및 위험성을 줄이기 위한 분산형 수소생산시스템에 관한 연구가 활발하게 이뤄지고 있다. 하지만 소형화로 인해 발생되는 효율 감소 및 안정성의 문제로 인해 최적화가 요구되고 이를 위한 높은 정확도의 해석이 필수적이다. 정확한 공정 예측을 위해 전산유체역학에 기반한 해석모델 개발이 주로 이뤄졌으나 이러한 방식은 많은 격자가 요구되어 해석에 소요되는 비용이 상당히 높다는 한계점이 있다.

본 연구에서는 분산 발전용 연료전지의 개질시스템에 적합한 저압 개질 조건(1~3bar)에서의 소형 마이크로채널 수증기/메탄 개질기를 효율적으로 해석할 수 있는 간략화된 1차원 해석모델을 개발하였다. 촉매유효도 상관식을 도입하여 다공성 촉매층 내부의 복잡한 반응/확산 문제를 간단하게 계산하였고 개질기 내부의 온도 및 농도는 에너지 보존과 화학종 보존을 고려해 계산하는 방식을 취하였다. 개질 과정을 상세히 고려한 CFD 해석모델과의 비교를 통해 신뢰성을 입증하고 제시된 모델을 활용해 다양한 공정 변수가 개질 과정에 미치는 영향을 조사하였다. 추가적으로 각 영역에 대한 개별적인 결과를 계산할 수 있도록 1차원 상세모델을 개발하여 제시된 간략화모델의 한계점을 극복하고 정확도를 향상시키기 위한 연구가 진행되었다. 개발된 2개의 1차원모델은 CFD 해석모델과의 해석 시간을 비교하여 실효성을 증명하였다.

주요어: 수증기/메탄 개질기, 수소 생산, 마이크로채널 개질기, 와시코트 촉매층, 1차원모델, 촉매유효도 상관식

학번: 2021-21429

목 차

요 약	i
목 차	ii
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Nomenclatures	vi

제 1 장 서론	01
1.1 연구 배경	01
1.2 연구 목표	06
제 2 장 1차원 간략화모델	08
2.1 모델 설명	08
2.2 모델 검증	22
2.3 파라미터 연구	30
2.4 결론	43
제 3 장 1차원 상세모델	45
제 3 장 1차원 상세모델 3.1 모델 설명	45
제 3 장 1차원 상세모델 3.1 모델 설명 3.2 모델 검증	45 45 52
제 3 장 1차원 상세모델 3.1 모델 설명 3.2 모델 검증 3.3 모델 비교	45
제 3 장 1차원 상세모델 3.1 모델 설명 3.2 모델 검증 3.3 모델 비교 제 4 장 결론	45 45
제 3 장 1차원 상세모델 3.1 모델 설명 3.2 모델 검증 3.3 모델 비교 제 4 장 결론 Appendix	45 45 52
제 3 장 1차원 상세모델 3.1 모델 설명 3.2 모델 검증 3.3 모델 비교 제 4 장 결론 Appendix References	45 52 57 65 67 69

List of Tables

Table 2.1 Reaction rate constants 12	
Table 2.2 Adsorption coefficient	
Table 2.3 Equilibrium costants 12	
Table 2.4 Physical properties	
Table 2.5 Operating conditions	
Table 3.1 Summary of methane conversion ratio from parametric studies of	
varying inlet velocity and convective heat transfer coefficient	
Table 3.2 Summary of hydrogen production from parametric studies of	
varying operating conditions	

List of Figures

Figure 1.1 Steam/methane reforming process in microchannel reformer. 05
Figure 2.1 Schematics of an examplary microchannel steam/methane
reformer considered in this study: (a) physical domain and (b) its discretized
calculation grid[23]08
Figure 2.2 Schematics of the simplified 1-D model13
Figure 2.3 Comparison of temperature along the axial coordinate between
calculation results of simplified 1D model and CFD simulation results at
standard operating conditions[23]
Figure 2.4 Comparison of mole fractions along the axial coordinate between
calculation results of simplified 1D model and CFD simulation results at
standard operating conditions[23]
Figure 2.5 Comparison of reaction rate along the axial coordinate between
calculation results of simplified 1D model and CFD simulation results at
standard operating conditions[23]
Figure 2.6 Effect of inlet velocity on methane conversion ratio along the axial
coordinate at standard operating conditions[23]
Figure 2.7 Effect of heat transfer coefficient on methane conversion ratio
along the axial coordinate at standard operating conditions[23]28
Figure 2.8 Effect of operating (a) pressure, (b) inlet temperature and (c) S/C
ratio on methane conversion ratio along the axial coordinate at standard
operating conditions
Figure 2.9 Effect of operating (a) pressure, (b) inlet temperature and (c) S/C
ratio on temperature along the axial coordinate at standard operating
conditions
Figure 2.10 Effect of operating (a) pressure, (b) inlet temperature and (c) S/C

ratio on hydrogen production at standard operating conditions
Figure 2.11 Effect of (a) channel height, (b) washcoat thickness and (c)
reformer length on methane conversion ratio along the axial coordinate at
standard operating conditions
Figure 2.12 Effect of (a) channel height, (b) washcoat thickness and (c)
reformer length on temperature along the axial coordinate at standard
operating conditions
Figure 2.13 Effect of (a) channel height, (b) washcoat thickness and (c)
reformer length on hydrogen production at standard operating conditions39
Figure 3.1 Schematics of an examplary microchannel steam/methane
reformer considered in this study: (a) physical domain and (b) its discretized
calculation grid[23]45
Figure 3.2 Schematics of the detailed 1-D model47
Figure 3.3 Comparison of (a) temperature and (b) mole fractions along the
axial coordinate between calculation results of detailed 1D model and CFD
simulation results at standard operating conditions54
Figure 3.4 Effect of (a) inlet velocity and (b) heat transfer coefficient on
methane conversion ratio along the axial coordinate at standard operating
conditions
Figure 3.5 Validation of detailed 1D calculation model: reaction rate along
the axial coordinate at standard operating conditions
Figure 3.6 Comparison of (a) temperature and (b) mole fractions along the
axial coordinate between simplified 1D model calculation results and detailed
1D model calculation results at standard conditions
Figure A.1 CFD analysis model for microchannel type steam/methane
reformer

Nomenclature

$D_{i,\mathrm{eff}}$	effectiveness diffusivity in the catalyst layer, $m^{2}\!/\!s$
D_{ij}	binary diffusivity of $i - j$ species pair, m ² /s
$D_{\mathrm{K},i}$	Knudsen diffusivity of species i , m ² /s
$D_{{ m m},i}$	effective diffusivity in the flow channel, m^2/s
$d_{ m pore}$	mean pore diameter, m
$H_{ m ch}$	channel height, m
h	convective heat transfer coefficient, W/m^2 -K
$ ilde{h}_i$	total enthalpy of species i , J/mol
$ ilde{h}_{\mathrm{f},i}$	formation enthalpy of species <i>i</i> , J/mol
$K_{\mathrm{eq},j}$	equilibrium constants for reaction j
Ki	adsorption coefficient of species i
$K_{ m v}$	viscous flow permeability, m ²
k _{eff}	effective thermal conductivity, W/m-K
K_j	reaction rate constant for reaction, j
$L_{\rm ch}$	channel length, m
M_i	molecular mass of species <i>i</i> , kg/kmol
$M_{ m nom,CH4}$	nominal methane diffusion rate, mol/s
N_i	molar flow rate of species i , mol/s
p_i	partial pressure of species <i>i</i> , bar
p_{t}	total pressure, bar
$R_{ m g}$	universal gas constant, 8.314 kJ/kmol-K
$R_{\text{nom},j}$	nominal reaction rate of reaction <i>j</i> , mol/s
R_j	reaction rate of reaction <i>j</i> , mol/s
<i>r</i> _j	reaction rate of reaction <i>j</i> , kmol/kg _{cat} -h
S/C	steam to carbon ratio

S_i	source for species <i>i</i> , mol/s
Т	temperature, °C
$t_{ m wc}$	washcoat layer thickness, m
t _{sub}	substrate layer thickness, m
x	coordinate, m
χ_i	mole fraction of species i

Greek letters

$ \rho_{cat} $	apparent catalyst density, kg _{cat} /m ³
$\beta_{\rm CH4}$	methane conversion
Е	porosity
φ_j	effective Thiele modulus for reaction j
$arphi_j^*$	modified Thiele modulus for reaction j
η_j	effectiveness factor for reaction j
τ	tortuosity

Subscripts and superscripts

0	inlet value
∞	at the washcoat surface
c	cell value
ch	channel
cat	catalyst
eff	effective
i	species index
j	reaction index
k	cell index
ref	reference
S	solid
t	total

1. 서 론

1.1 연구 배경

인구 증가 및 경제 성장으로 인해 세계적으로 에너지의 수요는 지속해서 증가하고 있다. 하지만 오랜 기간 활용된 화석 연료의 경우 한정된 자원으로 고갈의 우려가 있고 활용 단계에서 배출되는 막대한 양의 CO₂ 및 각종 온실가스(Greenhouse Gases)는 지구 온난화의 주요 원인이 되기 때문에 지속 가능하고 친환경적인 대체 에너지원에 대한 관심이 높아지고 있다.[1,2] 수소는 화석 연료의 대안으로 주목받고 있는 미래 에너지원이다. 수소는 지역 편중이 없고 원료가 되는 탄화수소의 매장량이 풍부하며, 이론적으로 물의 분해를 통해 생산이 가능하기 때문에 고갈의 우려가 없다. 또한 수소엔진이나 연료전지를 활용해 동력을 생산하는 경우 오염 물질 배출이 거의 없다는 점 등 유력한 미래 에너지원으로써 주목받고 있다. 따라서 최근 수소 경제 활성화를 위한 수소의 생산, 운송, 저장 기술에 관한 연구가 활발하게 이뤄지고 있다.[3-5]

수소는 생산방식에 따라 크게 그레이 수소, 블루 수소, 그린 수소로 구분되며 그린 수소의 경우 재생에너지에서 나온 전기를 활용해 물을 전기분해 하여 수소를 얻는 방식으로 발전 방식에서부터 탄소가 배출되지 않기 때문에 완전한 친환경적인 생산방식이다. 하지만 신재생에너지를 활용해 전력을 생산하는 경우 태양광, 풍력 등 전력 생산의 변동성이 높고 안정성 확보를 위해 ESS(Energy Storage System)와 같은 저장 방안이 별도로 요구된다. 또한 현재 기준으로 생산 효율이 매우 낮고 초기 투자 비용 대비 생산량이 적어 당장에는 활용되는 비율이 매우 낮은 실정이다. 다음으로 그레이 수소의 경우 화석연료로부터 수소를 생산하는 방식이며 생산 과정에서 탄소가 배출되는 단점이 존재하지만 높은 효율과 기술의 성숙도가 높아 가장 높은 비율을 차지하는 수소이다. 블루 수소는 그레이 수소의 생산 방식에서 나오는 탄소의 배출량을 줄이거나 배출시키지 않기 위해 탄소포집저장(CCUS, Carbon Capture, Utilization and Storage)공정을 추가하여 생산되는 수소로 기존의 그레이 수소 생산 과정의 단점을 보완한 형태이다.

따라서, 재생 가능한 에너지원을 활용해 생산된 그린 수소의 경우 완전한 신재생 에너지원으로 취급이 가능하지만 경제성을 이유로 현재 생산되는 수소의 대부분은 아직 화석연료로부터 생산되고 있으며 특히 천연가스로부터 생산되는 비율이 지배적이다.

천연가스로부터 수소를 얻는 방식은 대표적으로 수증기 개질(steam reforming), 자열 개질(auto thermal reforming), 부분 산화(partial oxidation) 방식이 있으며 소개된 방식 중 가장 수율이 높고 운전의 안정성이 좋은 수증기 개질 방식이 가장 일반적으로 사용되며 전체 수소 생산량 중 40% 이상이 해당 개질법을 통해 생산되고 있다. 수증기 개질 공정은 수증기/메탄 개질(SMR, Steam Methane Reforming)이라 불리기도 하며 높은 수율 대비 낮은 반응성을 갖기 때문에 일반적으로 대규모 플랜트 규모에서 활용되었고 오랜 기간 연구되어 잘 정립된 기술이다.[6-9]

하지만 대부분의 수증기 개질 공정은 중앙 집중형 생산 방식을 통해 생산 후 추가적인 운송과 저장 과정을 거쳐 사용되며 해당 과정에서 요구되는 비용이 크고 위험 부담이 존재한다. 수소 경제 활성화 초기 단계에서는 수요의 변동이 큰 점을 고려하였을 때 유동적인 수요 대처의

- 2 -

어려움 등 추가적인 한계점이 존재한다. 따라서 해당 생산 방식의 문제를 해결하고 이미 확립된 도시가스 공급망을 활용하여 현장(Onsite)에서 수소를 생산하여 저장 및 이동 없이 공급할 수 있는 소규모 수증기/메탄 개질기가 최근에 많은 관심을 받고 있다. 이러한 분산형 수소생산시스템은 수소연료전지와 결합된 분산형 발전 시스템으로 이용하여 가정용, 상업용 및 수소충전소(HRS, Hydrogen Refueling System)등 다양한 목적으로 활용 가능한 만큼 이와 관련한 소규모 분산 발전 형태의 개질기의 연구가 활발히 진행중이다.[10-12]

본 논문에서는 먼저 기존의 대규모 공정에서 활용되는 고정층 개질기(Fixed Bed Reformer)의 PBR(Packed Bed Reactor) 형태가 아닌 PFR(Plug Flow Reactor) 형태를 가지는 마이크로채널형 개질기로 선정하였으며 해당 개질기의 경우 고정층 반응기에 비해 열전달, 물질 전달이 뛰어나 전체적인 개질 공정의 강화 및 시스템 소형화에 유리하다는 장점이 있다. 마이크로채널형 개질기는 coated wall 개질기 중 하나로 유로 벽면에 얇은 와시코트 촉매층을 형성하며 구조에 따라 평판형 개질기(Plate Reformer), 모노리스형 개질기(Monolithic Reformer), 마이크로튜브형 개질기(Microtubular Reformer)등이 포함된다. [13,14]

수증기/메탄 개질기의 경우 운전 조건에 따라 성능의 편차가 크다. 또한 소형화에 따른 효율 감소로 인한 최적화의 중요도가 높아지고 핫스팟(Hot Spot)과 같은 안정성의 문제 등이 기존 대규모에 비해 발생하기 쉽기 때문에 보다 정확한 해석이 요구된다. 이를 위해 기존의 소규모 개질기에 대한 해석 방식은 전산유체역학 기반의 해석 모델 개발이 활발히 진행되어왔다.[15-18] 하지만 다공성 매질인 촉매층에서 열전달 및 물질 전달 그리고 화학 반응이 일어나 계산량이 많고 정확도 확보를 위해 내부에 상당히 많은 수의 격자가 요구되는 등 해석 비용의

- 3 -

증가 문제가 동반된다. 뿐만 아니라 복잡한 형상 구조로 설계되는 경우 시뮬레이션 단계에서 수렴 조건을 찾는 것이 어려움을 겪는 한계점이 있어 기존 CFD 해석모델의 정확도를 유지하면서 해석 비용을 낮추고 계산 과정을 단순화시켜 수렴성을 확보하는 연구가 필요하다.

본 연구에서는 기존의 높게 형성된 해석 비용을 낮추기 위해 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기에서의 촉매활성도를 예측할 수 있는 촉매유효도 상관식을 활용해 다공성 매질 내부에서의 계산을 간략화하는 방법을 사용하였다.[19-21] 촉매유효도는 명목 반응 속도 대비 실제 반응 속도의 비로 촉매층 표면에서의 조건으로 계산되는 명목 반응 속도와 촉매유효도 상관식을 통해 예측한 촉매유효도를 곱해 실제 반응 속도를 간단하게 결정할 수 있게 된다. 이러한 방식을 통해 기존 CFD 해석 방식의 한계점인 많은 격자 수 배치 및 해석 비용 소요 문제를 해결하고 구조의 단순화를 통해 수렴성을 높일 수 있는 해석모델을 개발하여 제시하는 것을 목표로 진행되었다.

본 연구에서 고려한 개질기의 구조는 유동 영역인 채널과 고체 영역인 지지층, 그리고 지지층 벽면에 와시코트 촉매층이 적층된 다공성 영역으로 구성하였으며 아래 Fig. 1.1과 같다. 개질기 내부에서 수증기/메탄 개질 반응은 채널 입구 영역을 통해 수증기와 메탄이 반응물로써 유입되고 니켈 와시코트 촉매층으로 확산되어 촉매층 내부에서 반응이 일어나게 된다. 이 때, 유입되는 수증기와 메탄의 비율은 S/C(Steam Carbon ratio)에 따라 달라지게 된다. 반응이 일어나면서 생성물인 일산화탄소, 이산화탄소 그리고 목표 생성물인 수소가 생성되고 다시 채널로 확산되어 출구 영역을 통해 반응물을 포함한 총 5개의 분자가 배출되게 된다.

- 4 -



Figure 1.1 Steam/methane reforming process in microchannel reformer

1.2 연구 목표

본 연구는 분산형 발전 시스템에 적합한 소규모 (온도 600~800 °C, 압력 1~3 bar, S/C=2-4) 수증기/메탄 개질기의 성능을 효율적으로 해석하기 위한 1차원 해석모델을 개발하는 것을 목표로 한다. 기존 CFD 해석모델은 다공성 촉매층 내부에서의 상세한 개질 반응과 확산에 대한 계산을 수행하기 위해 많은 수의 격자와 계산 비용이 요구되는 점을 고려해 본 연구에서는 촉매유효도 개념을 도입하여 촉매층 내부에서의 반응/확산 문제에 대한 계산을 간략화한다. 또한, 구조의 단순화를 통해 수렴성을 높이고 단순 성능 예측만이 아닌 실험으로 확인하기 어려운 개질기 내부의 온도 및 농도 등의 분포 결과에 대한 예측이 가능하도록 모델링한다. 이후 CFD 모델과의 비교를 통해 신뢰성을 확보한 후 개발된 모델을 활용해 다양한 운전 조건 및 형상 설계 조건에 따른 개질기 성능 및 내부 분포 결과에 미치는 영향을 조사하여 최적화된 설계 및 운전이 가능하도록 파라미터 연구를 진행하는 것을 목표로 진행되었다.

본 연구에서는 촉매유효도 데이터를 예측을 위해 니켈 촉매가 적층된 저압 조건의 수증기/메탄 개질기의 구형 펠릿 및 와시코트 촉매층에 대해 Jeong[21] 등이 제시한 촉매유효도 상관식을 활용하였다.

2장에서는 언급된 촉매유효도 상관식과 간략화를 통해 전체적인 개질 과정 및 성능을 간단하게 계산할 수 있는 간략화된 1차원모델을 개발하고 제시하였다. 또한 간략화 과정으로 인해 생기는 정확도의 문제 및 한계점에 대해 제시하고 해당 문제를 해결 및 개선하기 위한 방안을 제시한다.

- 6 -

3장에서는 2장의 간략화모델에서 언급된 한계점을 개선하기 위해 2개의 영역에 대한 개별적인 결과를 계산하는 방식을 채택하여 한계점 개선 및 정확도를 향상시키기 위한 1차원 상세모델이 개발 및 제시되었다. 또한 기존의 간략화모델과의 비교를 통해 정확도 향상 여부를 확인하고 각 모델의 장단점과 활용성에 대해 제시하였다.

개발된 두 모델의 검증은 신뢰성이 확보된 Oh 등[22]의 연구를 통해 제시된 CFD 해석모델의 시뮬레이션 결과와의 비교를 통해 진행하고 CPU time을 비교하는 것으로 개발된 모델의 실효성을 입증한다. 추가적으로 충분히 신뢰할 수 있는 정확도를 갖는 경우 개발된 모델을 활용하여 각 운전 조건 및 형상 설계 조건이 개질기 성능 및 내부 분포 결과에 미치는 영향을 조사하여 최적화된 설계 및 운전이 가능하도록 파라미터 연구를 진행하는 것을 목표로 하였다.

2.1차원 간략화모델

2.1 모델 설명



Figure 2.1 Schematics of an exemplary microchannel steam/methane reformer considered in this study: (a) physical domain and (b) its discretized calculation grid[23]

2.2.1 해석 영역

1차원 해석모델에서 고려한 해석 영역은 Figure 2.1(a)와 같으며 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기에 대한 개질기의 형상모델을 2차원으로 나타내었다. Figure 2.1(a)에서 먼저 유동 영역인 채널의 경우 채널 두께 방향 길이 즉, 채널 높이가 1.5mm를 갖는 마이크로 채널이 고체 영역인 두께 0.2mm의 위, 아래 지지판(Substrate) 사이에 형성 되어있으며 지지판 표면에 상용 니켈 와시코트 촉매층이 50µm 두께로 적층되어 있는 구조로 설계되었다. 수증기/메탄 개질 과정은 Figure 2.1(a)의 좌측 입구 경계를 통해 수증기-메탄 가스가 채널로 유입되고 유동하면서 반응물은 수증기와 메탄이 와시코트 촉매층으로 확산된다. 촉매층 내부에서 개질 반응에 의해 생성물인 수소와 일산화탄소 그리고 이산화탄소 분자가 생성되고 생성된 분자는 다시 확산을 통해 채널에서 유동 및 오른쪽 출구 경계를 통해 빠져나가게 된다. 개질기는 채널 중심을 기준으로 상하 대칭 구조를 형성하고 있으며 1차원 해석의 경우 채널 중심선 아래의 절반 영역만을 고려하여 Figure 2.1(b)의 계산 격자로 구성하였다. 개질기는 일반적으로 연소를 통해 반응열을 공급하지만 본 지지층 외벽변에서의 대류열전달을 열공급을 연구에서는 통하 가정하였다. 계산 격자계는 개질기의 길이 방향으로 n개의 체적셀을 배치하고, n+1개의 경계를 가지도록 구성하였다.

Figure 2.1(b)에서 개질 가스는 좌측 경계를 통해 유입되고 주요 경계 변수로 개질가스의 몰유량 N_i와 개질 가스의 온도 T가 계산된다. 경계 사이의 체적셀에서는 개질기의 온도 T_c와 분압 p_c 그리고 개질 반응 속도 R_{c,i}와 각 체적셀에서의 화학종 *i*에 대한 생성량 S_{c,i}가 계산된다.

2.2.2 수증기/메탄 개질 반응 운동모델

본 연구에서 고려한 수증기/메탄 개질 과정은 수증기 개질 반응(SR), 수성가스화 반응(WGS), 역메탄화 반응(RM) 총 3개의 반응단계로 구성된 전체반응단계(Global Reaction Step)[24]을 고려하였으며 반응식과 반응 엔탈피는 아래와 같다.

I. 수증기 개질 (Steam reforming, SR):

$$CH_4 + H_20 \leftrightarrow CO + 3H_2, \ \Delta \tilde{h}_{298.15K} = +206 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (2.1)

II. 수성 가스화 (Water-gas shift, WGS):

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2, \ \Delta \tilde{h}_{298.15K} = -41 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (2.2)

III.역 메탄화 (Reverse methanation, RM):

$$CH_4 + 2H_20 \leftrightarrow CO_2 + 4H_2, \ \Delta \tilde{h}_{298.15K} = +165 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (2.3)

니켈 촉매에 대해 각 반응에 해당하는 반응 속도식은 Xu and Froment[24]의 연구에서 제시된 각 반응 단계 *j*에 대해 제시된 아래의 내재적 속도식 *r_i*(kmol/kg_{cat}-h)을 사용하였다.

$$r_{\rm I} = \frac{k_{\rm I}}{p_{\rm H_2}^{2.5}} \left(p_{\rm CH_4} p_{\rm H_2O} - \frac{p_{\rm H_2}^3 p_{\rm CO}}{K_{\rm eq,\rm I}} \right) / DEN^2$$
(2.4)

$$r_{\rm II} = \frac{k_{\rm II}}{p_{\rm H_2}} \left(p_{\rm CO} p_{\rm H_2O} - \frac{p_{\rm H_2} p_{\rm CO_2}}{K_{\rm eq, II}} \right) / DEN^2$$
(2.5)

$$r_{\rm III} = \frac{k_{\rm III}}{p_{\rm H_2}^{3.5}} \left(p_{\rm CH_4} p_{\rm H_2O}^2 - \frac{p_{\rm H_2}^4 p_{\rm CO_2}}{K_{\rm eq, III}} \right) / DEN^2$$
(2.6)

위 식에서 DEN은 다음과 같다.

$$DEN = 1 + K_{\rm CO} p_{\rm CO} + K_{\rm H_2} p_{\rm H_2} + K_{\rm CH_4} p_{\rm CH_4} + \frac{K_{\rm H_2O} p_{\rm H_2O}}{p_{\rm H_2}}$$
(2.7)

여기서 k_j 및 $K_{eq,j}$ 는 각각 개질 반응 j에 대한 반응속도상수 그리고 반응평형상수이며 K_i 는 화학종 i에 대한 흡착계수로 각각 아래의 Table 2.1, 2.2, 2.3에 나타내었다.

Table 2.1 Reaction rate constants

$$k_{\rm I} = 4.225 \times 10^{15} \exp\left[-\frac{240,100}{R_{\rm g}T}\right] \frac{\rm kmol \cdot bar^{0.5}}{\rm kg_{cat} \cdot h}$$
$$k_{\rm II} = 1.955 \times 10^{6} \exp\left[-\frac{67,130}{R_{\rm g}T}\right] \frac{\rm kmol}{\rm bar \cdot kg_{cat} \cdot h}$$
$$k_{\rm III} = 1.020 \times 10^{15} \exp\left[-\frac{243,900}{R_{\rm g}T}\right] \frac{\rm kmol \cdot bar^{0.5}}{\rm kg_{cat} \cdot h}$$

Table 2.2 Adsorption coefficients

$$K_{\rm CH_4} = 6.65 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{38,280}{R_{\rm g}T}\right] \text{bar}^{-1}$$
$$K_{\rm H_2O} = 1.77 \times 10^5 \exp\left[-\frac{88,680}{R_{\rm g}T}\right]$$
$$K_{\rm H_2} = 6.12 \times 10^{-9} \exp\left[\frac{82,900}{R_{\rm g}T}\right] \text{bar}^{-1}$$
$$K_{\rm CO} = 8.23 \times 10^{-5} \exp\left[\frac{70,650}{R_{\rm g}T}\right] \text{bar}^{-1}$$

Table 2.3 Equilibrium constants

$$K_{\text{eq,II}} = \exp\left[-\frac{26,830}{T} + 30.114\right] \text{bar}^2$$
$$K_{\text{eq,II}} = \exp\left[\frac{4,400}{T} - 4.036\right]$$
$$K_{\text{eq,III}} = K_{\text{eq,I}}K_{\text{eq,II}} = \exp\left[-\frac{22,430}{T} + 26.078\right] \text{bar}^2$$



Figure 2.2 Schematics of the simplified 1-D model

Figure 2.2는 본 연구에서 고려한 마이크로채널형 개질기 계산 격자의 체적셀 k에 대한 단면을 도시한 것이다. 해당 모델은 다공성 매체인 와시코트 촉매층 내부에서의 계산과정을 간략화하기 위해 촉매유효도 개념을 도입하였기 때문에 채널과 촉매층 표면 사이의 경계면에서의 1차원 해석을 기준으로 지배방정식이 정리되었다.

각 체적셀과 경계에 대한 주요 변수는 에너지 보존 및 화학종 보존을 고려하여 지배 방정식이 유도되었으며 먼저 주요 경계 변수인 개질 기체의 몰유량은 각 경계를 지나는 몰유량이 화학종 보존 개념에 의해 일정하므로 체적셀 k에 대해 다음과 같이 지배 방정식이 정리된다.

$$N_i^{k-1} + S_{c,i}^k = N_i^k \tag{2.8}$$

위 식에서, 입구 경계에 대한 화학종 i의 몰유량 Nio는 유입되는 개질

기체의 온도 T₀ 와 입구 압력 그리고 입구 몰분율 x₀를 통해 결정된다. 따라서 작동 조건에 따라 결정되는 값이다.

개질 기체의 온도 T에 대한 지배 방정식은 각 경계에서 성립하는 에너지 보존과 외부에서 개질기 내부로 유입되는 열량을 고려하여 다음과 같이 정리하였으며 이 때, 외부로부터 촉매층 표면까지의 열저항은 Figure 2.2에 나타난 것과 같이 외부 대류 열저항과 두께 방향으로의 지지층 및 와시코트 촉매층의 전도 열저항만이 존재하는 것으로 가정하고 직렬 열저항으로 합산하여 계산하였다.

$$\sum_{i=1}^{5} N_{i}^{k-1} \tilde{h}_{i}(T^{k-1}) + \frac{T_{heating} - T_{s}^{k}}{R_{th}} = \sum_{i=1}^{5} N_{i}^{k} \tilde{h}_{i}(T^{k})$$
(2.9)

위 식에서 Theating은 외부대류의 가열 온도, T_c는 체적셀 온도 즉, 1차원 해석모델에서의 개질기 대표 온도를 의미하며 R_{th}는 외부, 지지층, 촉매층의 열저항의 합인 총합 열저항이다. 이 때, 경계면에서 발생하는 개질 반응으로 인해 발생된 열은 각 화학종의 엔탈피 변화량의 총합인 총 엔탈피 $\tilde{h}_i(T)$ 를 고려함으로써 자동으로 계산된다. 총 엔탈피는 기준 온도인 T_{ref}에서의 화학종 *i*에 대한 생성엔탈피와 몰비열 고려해 다음과 같이 정의된다. 본 연구에서 고려한 기준 온도 T_{ref}는 개질기로 유입되는 개질 기체의 입구 온도와 동일하게 설정하였다.

$$\tilde{h}_i(T) = \Delta \tilde{h}_{f,i} + \tilde{c}_i(T - T_{ref})$$
(2.10)

체적셀의 온도 T_c와 분압 p_{ci}은 경계에서 계산되는 개질 기체의 온도와 몰유량을 통해 각각 다음과 같이 계산되었다.

$$T_c^k = \frac{T^{k-1} + T^k}{2} \tag{2.11}$$

$$p_c^k = \frac{1}{2} p_t \left(\frac{N_i^{k-1}}{N_t^{k-1}} + \frac{N_i^k}{N_t^k} \right)$$
(2.12)

식 (2.11)에서 체적셀의 온도 T_c는 양쪽 경계의 개질 기체 온도의 평균으로 계산되었으며 식(2.12)에서 체적셀의 분압 p_{ci}는 몰분율에 대한 평균에 총 압력인 p_i를 곱하는 방식으로 온도와 마찬가지로 체적셀 양쪽의 경계값 평균으로 계산되었다.

체적셀에서 계산되는 화학종 i에 대한 생성량 S_{ci}는 각 셀에서의 개질 반응 j에 대한 반응 속도 R_{c,j}와 반응 양론을 고려하여 다음과 같이 정리된다.

$$S_{c,CH_4}^k = -R_{c,I}^k - R_{c,III}^k$$
(2.13)

$$S_{c,H_2O}^k = -R_{c,I}^k - R_{c,II}^k - 2R_{c,III}^k$$
(2.14)

$$S_{c,H_2}^k = 3R_{c,I}^k + R_{c,II}^k + 4R_{c,III}^k$$
(2.15)

$$S_{c,CO}^{k} = R_{c,I}^{k} - R_{c,II}^{k}$$
(2.16)

$$S_{c,CO_2}^k = R_{c,II}^k + R_{c,III}^k$$
(2.17)

2.2.4 촉매유효도

와시코트 촉매층 내부에서 발생하는 개질 반응에 따라 생성되는 화학종 *i*에 대한 생성량 S_{c,i}의 계산을 위해 개질 반응 *j*에 대한 반응 속도 계산이 선행되어야 한다. 이 때 와시코트 촉매층에서의 반응 속도의 계산은 각 셀에서의 온도와 압력에 의해 결정되는 국부 반응 속도를 구한 후 적분하는 방식으로 계산해야 하기 때문에 다공성 매체에서의 확산/반응 문제를 풀기 위해서 많은 계산량이 요구된다.

하지만 본 연구에서는 이러한 계산 과정을 단순화시키기 위해 명목 반응 속도 대비 실제 반응 속도의 비로 정의되는 촉매유효도 개념을 도입하고 촉매층 표면에서 계산되는 명목 반응 속도 $R_{nom,j}$ 와 예측된 유효도를 곱하는 방식으로 체적셀에서의 실제 반응 속도 $R_{c,j}$ 를 간단하게 결정하는 방식을 취하였다. 따라서 체적셀 k에서의 개질 반응 속도와 명목 반응 속도는 각각 아래와 같이 단순하게 계산할 수 있다.

$$R_{c,j}^k = \eta_j^k \times R_{nom,j}^k \tag{2.18}$$

$$R_{nom,j}^{k} = \frac{1}{3.6} \rho_{cat} t_{wc} \Delta x \times r_{j} (p_{c,i}^{k}, T_{c}^{k})$$
(2.19)

위 식에서 ρ_{cat}은 촉매층의 밀도, t_{wc}×1×x는 와시코트 촉매층의 부피를 나타낸다. 식 (2.19)에서 r_j는 식 2.4~2.6을 통해 계산되는 개질 반응 j의 반응 속도로 체적셀에서의 온도 T_c와 분압 p_c의 함수로 계산된다. 이 때 상수 3.6은 내재적 속도식 2.4~2.6에서 계산되는 단위인 kmol/h 단위를 mol/s 단위로 변환하기 위해 사용한 단순 환산인자이다.

식 (2.18)과 (2.19)를 통해 개질 반응 속도를 계산하는 경우 촉매유효도를 적절하게 예측하는 것이 중요하며 신뢰할 수 있는 촉매유효도를 얻을 수 있는 경우 위에서 언급된 복잡한 계산 과정 없이 전체적인 개질 과정을 정확하게 예측할 수 있게 된다.

본 연구에서는 Jeong 등[21]이 50μm내외의 두께를 갖는 니켈을 적용한 와시코트 촉매층에 대해 제시한 촉매유효도 상관식을 사용하였으며 Jeong[21]등은 3개의 단계로 구성된 전체 반응 단계 중 수성가스화(II: WGS) 반응이 전체 과정에서 미치는 영향이 작고 평형 제한 반응과 같이 거동하는 점을 이유로 WGS에 대한 촉매유효도는 상수 1.0으로 처리하는 것을 추천하였다. 따라서 WGS 반응을 제외한 수증기 개질(SR)과 역메탄화(RM)에 대해 제시된 촉매유효도 상관식은 각각 다음과 같다.

$$\eta_I = \frac{1.5}{1 + 0.41 (\varphi_I^*)^{1.88}} (\eta_I \le 1)$$
(2.20)

$$\eta_{\rm III} = \frac{1.5}{1 + 4.14(\varphi_{III}^*)^{1.03}} (\eta_{III} \le 1)$$
(2.21)

위의 식(2.20),(2.21)의 φ_I^* 및 φ_{III}^* 는 각각 수증기 개질(I: SR)과 역메탄화(III: RM)에 대한 유효 Thiele 모듈러스 φ_I 및 φ_{III} 를 수정하여 얻은 수정 Thiele 모듈러스로 다음과 같이 계산되었다.

$$\varphi_I^* = \varphi_I \left(\frac{p_{t,\infty}}{1bar}\right)^{0.18} \left(\frac{T_{\infty}}{700^{\circ}C}\right)^{-1.3} \left(\frac{SC}{3}\right)^{0.07}$$
(2.22)

$$\varphi_{\rm III}^* = \varphi_{\rm III} \left(\frac{p_{t,\infty}}{1bar}\right)^{-0.2} \left(\frac{T_{\infty}}{700^{\circ}C}\right)^{0.9} \left(\frac{SC}{3}\right)^{-0.6}$$
(2.23)

여기서 식 (22),(23)의 수정 Thiele 모듈러스는 온도(600~800 ℃), 압력(1~3 bar), S/C(2~4)등의 저압 개질 조건 내의 다양한 작동 조건에 대한 영향을 고려하기 위해 도입되었다.

유효 Thiele 모듈러스 φ_I 및 φ_{III} 는 명목 반응 속도 $R_{\text{nom},i}$ 대비 명목 메탄 확산 속도 M_{CH4} 의 비로 아래와 같이 계산된다,

$$\varphi_I = \sqrt{\frac{R_{\text{nom},I}}{M_{\text{nom},CH_4}}} \tag{2.24}$$

$$\varphi_{\rm III} = \sqrt{\frac{R_{\rm nom,III}}{M_{\rm nom,CH_4}}} \tag{2.25}$$

식 (2.24),(2.25)에서 명목 반응 속도는 식 (2.19)를 통해 각각 계산되며 명목 메탄 확산 속도 *M*_{nom,CH4}는 다음과 같이 정의된다.

$$M_{nom,CH_4}^{k} = \frac{D_{CH_4,eff}^{k}}{R_g T_c^k} \ \frac{p_{c,CH_4}^k - p_{c,CH_4,eq}^k}{t_{wc}} \times \Delta x$$
(2.26)

위 식에서 $p_{C,CH_{4},eq}^{k}$ 는 수증기/메탄 개질 반응이 평형 상태에 도달했을 때의 평형 메탄 몰분율로 작동 조건인 개질압력 p_{t} , S/C, 각 체적셀에서의 온도 T_{c} 등 국소 개질 조건에 따라 값이 정해진다. 식 (2.26)에서 $D_{CH_{4},eff}^{k}$ 는 메탄의 유효 확산 계수로 다음과 같이 정의된다.

$$D_{\rm CH_4,eff}^k = \frac{\varepsilon/\tau}{\frac{1}{D_{\rm m,CH_4}} + \frac{1}{D_{\rm K,CH_4}}}$$
(2.27)

여기서 ε/τ 는 공극률(porosity) 대비 굴곡도(tortuosity)로 일반 매질이 아닌 다공성 매질의 공극 구조로 인한 확산 단면적의 감소와 확산 길이의 증가를 고려하는 인자이다. *D*_{m,CH4}는 개질 가스 내 5개의 화학종 CH4, H₂O, H₂, CO, CO₂ 이 존재함에 따라 고려한 다성분 확산계수이고, *D*_{K,CH4}는 다공성 매질인 촉매층 내부에서 평균자유행정보다 작은 공극 크기로 인해 발생하는 메탄의 누센 확산계수를 나타낸다. 본 연구에서 고려한 조건에서는 와시코트 내부의 공극 직경이 매우 작고 작동 조건은 저압(1~3 bar)으로 매우 낮기 때문에 누센 확산의 영향은 다성분 확산에 비해 매우 작게 나타난다. *D*_{m,CH4} 은 일반 매질에서의 다성분 확산을 고려한 유효확산계수로 화학종 i에 대한 유효확산계수 $D_{m,i}$ 는 Wilke [25]의 공식에 따라 다음과 같이 정의된다.

$$D_{\mathrm{m},i} = (1 - x_i) / \sum_{\substack{j=1\\j \neq 1}}^{5} \frac{x_j}{D_{ij}}$$
(2.28)

위 식에서 x_i는 화학종 i에 대한 몰분율, D_{ij}(m²/s)는 i-j쌍에 대한 이성분 확산계수이다. 본 연구에서는 Fuller 등[26]이 제시한 상관식을 통해 이성분 확산계수를 아래와 같이 계산하였다.

$$D_{ij} = 10^{-4} \frac{0.00143T^{1.75}}{p_t M_{ij}^{1/2} \left(v_i^{1/3} + v_j^{1/3}\right)^2}$$
(2.29)

여기서 v_i 및 v_j 는 화학종 i, j 에 대한 확산 부피를 나타내며 개질 과정에서의 각각의 확산 부피는 CH₄: 25.14, H₂O: 13.1, H₂: 6.12, CO: 18.0, CO₂: 26.7이다. 또한 M_{ij} 는 혼합 분자량으로 $M_{ij} = 2[(1/M_i) + (1/M_j)]^{-1}$ 로 정의 되고 이때의 분자량은 각각 CH₄: 16.043, H₂O: 18.015, H₂: 2.016, CO: 28.010, CO₂: 44.010 kg/kmol이다.

식 (2.27)에서의 누센 확산계수 D_{K,CH_4} 는 화학종 *i*에 대한 분자량 M_i 와 평균 공극직경의 크기에 대한 함수로 아래와 같이 계산된다.

$$D_{\mathrm{K},i} = \frac{97}{2} d_{\mathrm{pore}} \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$
(2.30)

2.2.5 해석조건

본 연구에서 고려한 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 물리적 특성은 Table 2.5에 정리하였다. 이 때 사용된 니켈 촉매층의 겉보기 밀도의 값은 Xu and Froment[24]의 연구에서 활용된 밀도의 값과 동일한 ρ_{cat}=2,355 kg/m³과 동일하게 설정한 값이며 공극률 ε및 굴곡도 τ의 값은 각각 0.5 및 4.0으로 Xu and Froment[24]와 Zanfir[27]의 연구에서 사용된 값과 동일하게 설정하였다. 개질기의 운전조건은 Table 2.4에 정리하였으며 연구에서 고려한 저압 개질 조건(600~800 °C, 1~3 bar, S/C=2~4) 범위에 대해 중간이 되는 값으로 기본 운전조건 값을 설정한 것이다.

여기서 S/C는 Steam to Carbon ratio로 유입되는 개질 기체의 수증기/메탄 비율과 대응된다. 수증기/메탄 개질기에서 활용되는 연료는 메탄으로 개질 과정이 진행됨에 따라 점차 변환되어 수소를 생산하게 된다. 따라서 메탄 전환율(methane conversion)은 개질기의 효율, 즉 수소 생산 효율성을 측정하는 주요 성능 지표로 입구 몰유량 *N*_{CH4,in} 대비 출구 몰유량 *N*_{CH4,out}을 통해 다음과 같이 정의된다.

$$\beta_{CH_4} = 1 - \frac{N_{CH_4,out}}{N_{CH_4,in}} \tag{2.31}$$

개질 반응은 반응물의 몰분율이 높은 입구 영역에서 지배적으로 발생되는 점을 고려하여 출구 영역 대비 입구 영역의 체적셀을 보다 조밀하게 (최대/최소 격자 크기의 비율을 10으로 설정) 배치하였다. 1차원 간략화모델의 모든 계산 과정은 비선형 방정식 솔버 소프트웨어인 EES(Engineering Equation Solver, F-Chart Software)를 활용하여 진행되었다.

Table 2.4	Physical	properties
-----------	----------	------------

Parameters	Values
Reformer dimensions	
Channel length(Reformer length), L_{ch}	0.1 m
Channel height, H _{ch}	1.5 mm
Washcoat layer thickness, t_{wc}	50 µm
Substrate layer thickness, t_{sub}	0.2 mm
Washcoat layer properties	
Catalyst density, ρ_{cat}	2,355 kg/m ³
Porosity, ε	0.5
Tortuosity, τ	4
Mean pore diameter, d_{pore}	25 nm
Effective thermal conductivity, $k_{\rm eff}$	1 W/m-K
Viscous permeability, K_{ν}	$1 x 10^{-18} m^2$
Substrate layer properties	
Thermal conductivity, k_{sub}	20 W/m-K
Table 2.5 Operating conditions	
Parameters	Values
Reforming conditions	
Inlet temperature, T^0	700°C
Operating pressure, $p_{\rm t}$	1 bar
Inlet velocity, $u_{\rm in}$	2 m/s
Steam to Carbon ratio, S/C	3.0
Inlet concentration, x_i^0	CH ₄ : 0.25, H ₂ O: 0.75
Washcoat layer properties	
Convection coefficient, h	100 W/m ² -K
Heating temperature, T_{heating}	700°C

2.2 모델 검증

1차원 간략화모델의 신뢰성을 입증하기 위해 전체 개질 과정을 상세히 고려한 CFD 해석모델과 동일한 형상 조건 및 개질 조건으로 설정하고 결과를 비교하였다. 간략화모델은 간략화 과정에서 발생한 오차가 존재하는 한계점이 있지만 공정 변수가 성능에 미치는 영향을 빠르고 간단하게 예측할 수 있는 장점이 있다.

먼저 1차원모델 개발의 핵심 목표인 성능 예측의 경우 입구의 메탄 몰유량 대비 출구의 메탄 몰유량으로 정의되는 메탄 전환율을 비교하여 유효성을 확인하였다. 간략화된 1차원모델의 경우 Table 2.4, Table 2.5의 기본 조건에 대해 85.5%로 계산되었으나 CFD 해석모델의 시뮬레이션 결과는 84.2%로 약 1.3%정도의 오차가 발생하였다.

Figure 2.3는 개질기 유동 방향에 따른 온도 분포를 나타낸 그래프로 CFD 시뮬레이션의 결과를 실선으로 간략화모델의 계산 결과를 심볼로 도시하였다. 간략화모델의 온도 계산 결과는 1차원 대표 온도로 계산되었으며 이 때 온도는 개질 기체의 온도가 외부로부터 반응열이 공급되는 측면에서는 촉매층 표면의 온도 즉, 와시코트 촉매층의 온도로 계산된 반면 화학종의 엔탈피 변화량 측면에서는 유동 영역인 채널의 온도로 계산되었다. Figure 2.3에서 초기 온도의 경향은 채널 중심선에서 계산된 시뮬레이션 결과와 유사하게 나타났으며 반응물의 농도가 높은 입구에서 개질 반응이 활발하게 일어남에 따라 크게 감소하고 점차 와시코트 촉매층의 온도 분포 양상과 유사한 거동을 보이는 것이 확인된다. 이는 개질 반응 속도가 감소함에 따라 외부 가열로 인한 온도 상승의 영향이 지배적으로 작용되기 때문이다. 가장 큰 차이는 입구

- 22 -



Figure 2.3 Comparison of temperature along the axial coordinate between calculation results of simplified 1D model and CFD simulation results at standard operating conditions[23]



Figure 2.4 Comparison of mole fractions along the axial coordinate between calculation results of simplified 1D model and CFD simulation results at standard operating conditions[23]

CFD 해석 결과에서 와시코트층의 초기 온도는 550℃ 정도로 낮은 반면 1차원 해석에서는 반응이 일어나기 시작하는 온도가 700℃인 개질 기체의 유입 온도로 설정 되어있어 강한 흡열 반응인 수증기 개질 반응이 입구 영역에서 매우 크게 발생하게 된다. 하지만 기본 조건 기준에서의 메탄 전환율 예측이 1.3% 정도의 오차인 점을 고려하면 개질 반응의 전체 반응량 차이가 크지 않은 것을 예상할 수 있으며 이에 따라 반응 속도의 분포가 입구 영역에서 큰 오차가 나타날 것으로 예상된다.

이어서 개질기 내부의 몰분율 분포를 비교하기 위해 Figure 2.4에 유동 방향에 따른 채널 중심선에서의 분포 결과를 CFD 시뮬레이션의 결과를 실선으로 1차원모델의 해석 결과를 심볼로 나타내었다. 채널 중심선에 대한 몰분율 분포 결과는 CFD모델과 간략화모델의 결과가 비교적 잘 일치하고 있으며 반응이 활발하게 일어나는 입구 영역에서 반응물인 메탄과 수증기의 몰분율이 빠르게 감소하고 반면에 생성물인 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 농도는 유동이 진행됨에 따라 지속적으로 증가하는 결과를 관찰할 수 있다. Figure 2.3에서의 온도 분포 결과와 마찬가지로 입구 영역에서 큰 오차가 발생하지만 축 방향을 따라 오차가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 수증기/메탄 개질 반응이 평형상태가 존재하는 반응이기 때문에 유동이 진행됨에 따라 점차

Figure 2.5는 1차원모델과 CFD 해석모델의 유동 방향에 따른 반응 속도 분포를 비교하여 도시한 그래프로 간략화로 인해 발생한 오차와 촉매유효도를 고려함에 있어 수성가스화(WGS)의 촉매유효도를 상수인 1.0으로 처리한 것이 반응 속도 분포에 미치는 영향을 조사하였다.



Figure 2.5 Comparison of area-specific reaction rate along the axial coordinate between calculation results of simplified 1D model and CFD simulation results at standard operating conditions[23]

이 때 Figure 2.5에서의 반응 속도 분포 결과는 1차원모델과 2차원 CFD 모델의 정확한 비교를 위해 mol/m²-s 단위의 겉보기 표면적 기준으로 비교하였다.

먼저 수증기 개질(I: SR) 반응과 역메탄화(III: RM) 반응은 두 모델 결과가 유사한 경향성을 보이지만 수성가스화(II: WGS)반응은 입구 영역에서 전혀 다른 양상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 반응 본 연구 특성상 WGS 반응의 속도가 촉매유효도로부터 계산되는 촉매유효도를 상수로 처리한 것에 의한 영향으로 예상된다. 다만 간략화를 위해 상수처리하는 방식이 입구 영역에서 다른 반응의 오차를 야기하며 그 영향의 정도는 정확히 파악하기 어렵다는 한계가 있다. 특히 수증기/메탄 개질기의 전체 반응 중 가장 지배적인 수증기 개질(SR)이 입구에서 오차가 매우 크게 발생하였는데 이는 입구 영역에서 와시코트 촉매층의 온도가 매우 높게 설정된 간략화모델의 한계로 입구 경계 영역에서 매우 많은 반응량이 나타나고 CFD 모델에 비해 입구 경계 이후 더 작은 반응 속도를 가지게 되면서 나타나는 오차인 것으로 생각된다. 여기서 CFD 모델과 1차원모델에서 계산된 전체 반응량의 차이는 크게 나타나지 않았음을 고려하면 메탄 전환율 예측의 측면에서는 WGS를 상수처리한 것과 Figure 2.3, 2.4, 2.5에서 나타난 입구영역에서의 오차는 큰 영향을 끼치지 않으며 해당 가정이 타당한 것이라 예상된다. 하지만 초기 연구 목표 단계에서 설정한 실험으로 확인하기 어려운 개질기 내부 분포 결과를 예측하는 것에 해당 모델을 활용하는 것은 부적절하며 모델의 개선 혹은 새로운 모델 개발 연구가 필요하다는 한계점이 분명하다.

추가적으로 해당 모델을 활용한 파라미터 연구를 진행하기 앞서 검증을 위해 운전조건을 변화시키며 CFD 해석모델과 간략화모델의 결과를 비교하기위해 입구 속도와 열전달계수를 변화시키며 총 8개의 조건에 대한 메탄 전환율 결과를 비교하여 Figure 2.6 및 Figure 2.7에 나타내었다.

먼저 개질 기체가 유입되는 속도 u_m을 1,2,4,8 m/s로 변화시키며 메탄 전환율의 거동을 살펴보고 Figure 2.6에 도시하였다. 결과 그래프를 살펴보면 입구 유동속도가 1 m/s일 때 메탄 전환율은 96% 정도로 주어진 운전 조건 1 bar, 700℃, S/C=3의 조건에서 계산되는 평형상태에서의 메탄 전환율인 97.2%에 매우 근접한 것을 확인할 수 있으며 반대로 입구 유동속도를 8 m/s로 설정하고 해석을 진행하였을 때 메탄 전환율은 43.2%로 매우 낮게 관찰되는 것을 알 수 있다. 이렇듯 입구 유동 속도에 따라 메탄 전환율의 차이가 매우 크게 나타나는 이유는 개질기 내부에서 혼합기체가 체류하는 시간 즉, 잔류 시간(Residence time)의 영향이

- 26 -
달라지기 때문이다. 예를 들어 입구 속도가 1 m/s의 경우 느린 유동 속도로 인해 개질 기체의 확산 및 반응이 일어날 수 있는 시간이 충분히 확보되어 평형 상태에 근접할 때까지 반응이 일어나는 반면 8 m/s의 경우 체류 시간이 확보되지 않아 확산 및 반응이 일어나지 않고 그대로 출구로 유출되는 반응물이 많아지기 때문에 메탄 전환율이 낮게 나타나는 것이다. 따라서 생산 효율을 높이기 위해서는 입구 유동 속도를 낮게 설정하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다. 하지만, 입구 유동 속도를 낮게 설정하는 경우 수소 생산 효율인 메탄 전환율을 높일 수 있는 반면 시간 당 수소의 절대적인 생산량은 크게 감소하게 된다. 예를 들어 메탄 전환율을 높이기 위해 입구 속도를 1 m/s로 설정하는 경우 메탄 전환율을 96%까지 높일 수 있지만 이와 비교하여 기본 조건인 2 m/s에서 예측되는 85.5%의 메탄 전환율에 비해 약 77% 더 적은 양의 메탄이 분해되어 실질적인 시간 당 수소 생산량이 크게 감소하는 문제가 발생한다. 따라서, 생산 효율과 생산량의 측면에 대해 입구 유동 속도의 최적화 조건을 찾는 것이 중요할 것이라 판단된다.

Figure 2.7는 열공급이 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 열전달계수를 각각 50, 100, 200, 400 W/m²-K로 변화시키면서 해석을 진행하고 그에 따른 메탄 전환율 예측 결과를 CFD 시뮬레이션 결과와 비교한 그림이다. 먼저 해당 그래프를 살펴보면 대류열전달계수 h의 변화에 따른 메탄 전환율의 거동 예측이 CFD 해석 모델의 결과와 비교하였을 때 매우 정확하게 나타나는 것을 확인할 수 있으며 유동 축 방향인 x축에 대해 출구 영역에 가까워질수록 정확도가 높아지는 경향을 확인할 수 있다.

- 27 -



Figure 2.6 Effect of inlet velocity on methane conversion ratio along the axial coordinate at standard operating conditions[23]



Figure 2.7 Effect of heat transfer coefficient on methane conversion ratio along the axial coordinate at standard operating conditions[23]

Figure 2.7을 통해 메탄 전환율은 대류열전달계수 h의 값이 커질수록 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 개질 반응이 강한 흡열반응이기 때문에 대류열전달계수가 증가함에 따라 개질 반응에 필요한 열량이 보다 원활하게 공급되기 때문이다. 또한 대류열전달계수가 증가함에 따라 메탄 전환율의 증가율이 감소하는 양상을 보이는데 이는 개질 반응이 평형 반응으로 평형 메탄 전환율이 존재하기 때문이다.

Figure 2.6 및 Figure 2.7를 통해 운전 조건인 입구 유속과 대류열전달계수의 변화에 따른 메탄 전환율의 거동을 살펴보았고 이를 CFD 해석 결과와 비교하여 해당 1차원모델이 개질 과정에 대해 전반적으로 잘 예측하고 있음을 확인하였으며 해당 모델을 활용한 파라미터 연구의 실효성을 확보할 수 있었다.

2.3 파라미터 연구

이번 절에서는 개발된 1차원 간략화모델을 활용하여 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 최적화된 설계 및 운전이 가능하도록 다양한 운전 조건 및 형상 설계의 변화가 개질 과정에 미치는 영향을 조사하였다. 수증기/메탄 개질기 반응의 경우 흡열 반응이 지배적인 반응으로 높은 효율을 얻기 위해 일반적으로 매우 고온 환경에서 작동한다. 특히 흡열 반응으로 인한 온도 감소와 외부 가열로 인한 개질기 내부 온도 상승 간의 관계를 적절하게 고려하는 것이 성능 및 안정성에 중요하기 때문에 수증기/메탄 개질기의 성능과 개질기 내부의 온도 분포 결과를 조사하는 방식으로 파라미터 연구를 진행하였다. 해당 모델을 활용한 파라미터 연구에 관한 신뢰성은 2.1 모델 검증 Chapter에서 CFD 해석결과와 비교 결과인 Figure 2.6 및 Figure 2.7를 통해 입증하였다.

2.3.1 운전 조건의 영향

먼저 운전 조건의 공정 변수들이 개질 과정에 미치는 영향을 조사하기 위해 각 변수를 변화시키며 메탄 전환율 및 개질기 내부 온도 분포 결과 그리고 수소 생산량을 계산하고 각각 Figure 2.8, Figure 2.9, Figure 2.10에 나타내었다. 이 때 변화시키는 변수 외의 다른 공정 변수는 모두 Table 2.4, Table 2.5에서 정리된 운전 및 형상 설계 조건을 기본 조건(standard condition)으로 고정한 상태로 해석을 수행하였다.

Figure 2.8(a)에서는 압력이 개질 과정에 미치는 영향을 파악하기 위해 개질 압력을 1 bar에서 3 bar까지 증가시키며 해석을 수행하고 계산되는 메탄 전환율을 도시하였다. 먼저 압력을 1 bar로 설정하였을 때의 메탄



Figure 2.8 Effect of operating (a) pressure, (b) inlet temperature and (c) S/C ratio on methane conversion ratio along the axial coordinate at standard conditions



Figure 2.9 Effect of operating (a) pressure, (b) inlet temperature and (c) S/C ratio on temperature along the axial coordinate at standard conditions



Figure 2.10 Effect of operating (a) pressure, (b) inlet temperature and (c) S/C ratio on hydrogen production at standard conditions

전환율은 85.2%로 나타났으며 압력을 0.5 bar씩 증가시키며 영향을 조사하였고 압력에 증가와 비례하여 메탄 전환율이 감소하는 거동을 확인할 수 있었다. 특히 3 bar까지 높이는 경우 메탄 전환율은 크게 떨어진 47.5%로 압력의 증가에 따른 메탄 전환율의 감소율이 높다는 사실이 확인된다. 이러한 거동의 대표적인 원인은 르샤틀리에의 원리와 관련 지을 수 있다. 수증기/메탄 개질 공정에서 지배적인 반응은 수증기 개질 반응(I: SR) 및 역메탄화 반응(III: RM)으로 해당 두 반응을 살펴보면 반응물의 농도와 생성물의 농도의 화학양론적 몰균형이 0이 아니다. 따라서 압력을 증가시킴에 따라 평형을 이루기 위해 낮은 몰농도와 낮은 분압을 갖는 반응물을 생성하는 역반응이 선호된다. 이 결과로 메탄이 분해되는 수증기 개질 및 역메탄화 반응 모두 영향을 받기 때문에 메탄 전환율이 감소하게 된다. 하지만 압력의 증가는 부정적인 영향만 있는 것은 아니다. 예를 들어 Figure 2.10(a)를 보면 압력이 1 bar일 때 수소 생산량은 0.0279 mol/s인 반면에 압력이 3 bar인 경우 수소 생산량이 0.04963 mol/s로 크게 증가하는 것이 확인된다. 이는 압력이 증가함에 따라 질량 유량이 비례해서 증가하기 때문에 절대적인 수소 생산량 측면에서는 압력을 높이는 것이 수소 생산 측면에서 더 유리하게 된다는 사실을 알 수 있다. 또한 반응량이 증가함에 따라 Figure 2.9(a)에 나타나듯 개질기 내부의 온도 분포가 압력의 증가에 따라 보다 낮은 온도 범위를 형성하게 되는데 이러한 점은 운전의 안정성 측면에서도 긍정적으로 볼 수 있다. 결과적으로 압력의 증가는 수소 생산량을 증가시키는 반면 수소 생산 효율을 감소시키게 되는 점을 고려하여 적절한 개질 압력을 선택하는 것이 중요할 것으로 보인다.

Figure 2.8(b)는 개질기 입구로 유입되는 개질 기체의 온도를 변화시키며 해석을 수행하고 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 해석은 600~800 ℃ 의 범위에 대해 50 ℃ 씩 증가시키며 메탄 전환율의 변화를 확인하였고 온도를 높일수록 메탄 전환율이 높게 나타나는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 수증기/메탄 개질 반응은 흡열 반응이 지배적이기 때문에 높은 온도에서 반응이 보다 활발하게 일어나게 되고 더 많은 메탄이 분해되기 때문이다. 하지만 다른 조건을 고정시킨 상태로 단순 유입 온도를 높인 것으로는 200 ℃의 온도 상승에 대해 약 85.5%에서 89.0%로 3%정도의 매우 작은 영향을 끼치는 것이 확인된다. 이러한 원인으로 수증기/메탄 개질기에서 유입되는 유체는 혼합 기체로 온도 증가에 따른 단순 현열 증가량이 크지 않기 때문으로 볼 수 있다. 따라서 단순히 연료의 온도를 높이는 것은 입구 영역에서 매우 높은 온도를 형성할 수 있어 수증기/메탄 개질기의 수명 측면에서도 부정적이며 또한 수소 생산량 측면에서도 Figure 2.10(b)과 같이 감소하는 경향을 보이는 점을 고려하면 성능 향상을 목적으로 유입 온도를 높이는 것은 적절하지 못할 것이라 판단된다.

Figure 2.8(c)는 유입되는 혼합 기체의 steam to carbon ratio 즉 수증기 대비 메탄의 비율을 변화시키면서 해석을 수행한 결과를 나타낸 그림이다. S/C의 값은 높아질수록 유입되는 수증기의 비율이 메탄보다 높아지는 것을 의미하며 결과를 살펴보면 S/C가 증가함에 따라 메탄 전환율은 증가하는 경향이 나타난다. S/C=2에서 메탄 전환율 77.9%, S/C=3에서 85.5% 그리고 S/C=4인 경우 메탄 전환율은 87.7%로 S/C의 증가에 따른 메탄 전환율 증가율은 점차 감소하게 된다. S/C가 증가하면 더 많은 수증기와 더 적은 메탄이 유입되고 해당 파라미터 연구에서는 S/C를 제외한 다른 변수가 고정되어 있기 때문에 적은 메탄이 동일한 조건 내에서 충분히 분해되면서 전환율이 높게 나타나는 것으로 보인다.

- 35 -

감소하면서 실제 유입되는 메탄의 질량 유량은 감소하게 된다. 즉, 시간 당 메탄의 분해량과 수소 생산량 측면에서 S/C를 높이는 것은 부정적인 영향으로 작용할 것이다. 하지만 해당 모델을 활용해 수소 생산량을 계산한 결과 Figure 2.10(c)에서 S/C=2일 때 수소 생산량은 0.02564 mol/s, S/C=3일 때 0.02794 mol/s, S/C=4에서 0.02858 mol/s로 S/C가 증가할수록 수소 생산량이 오히려 증가하는 거동을 보이고 있다. 이는 이론 상 정확하지 않은 결과이며 해당 모델의 한계점으로 정확도 향상을 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

2.3.1 형상 설계의 영향

다음으로는 형상 설계 조건이 수증기/메탄 개질 과정에 미치는 영향을 파악하기 위해 설계 변수를 바꿔가며 성능 지표인 메탄 전환율과 내부 온도 분포 결과 그리고 수소 생산량을 각 조건에 대하여 계산하고 Figure 2.11, Figure 2.12, Figure 2.13에 도시하였다. 이 때 바뀌는 공정 변수 외의 다른 개질 조건 및 형상 조건은 Table 2.4, Table 2.5에서 표기된 기본 조건으로 고정하고 해석을 수행하였다.

Figure 2.11(a)에서는 채널 높이에 따라 얻어지는 메탄 전환율 결과를 계산하고 유동 축 방향에 따라 도시하였다. 채널의 높이에 따른 영향을 조사하기 위해 1.5 mm~4.0 mm까지 채널 높이를 변화시키며 거동을 살펴보았다. 채널 높이 *H*_{ch}=1.5 mm에서 메탄 전환율은 85.5%, *H*_{ch}=3.0 mm일 때 63.5%, *H*_{ch} =4.0 mm에서 54.4%로 메탄 전환율의 분포 거동은 채널 높이가 증가함에 따라 반대로 감소하는 경향이 나타났다. 이는 채널 높이가 증가되는 경우 다른 조건이 고정되어 있다면 개질기 입구 경계의 면적이 채널 높이에 따라 증가하고 질량 유량은 이에 비례하여



Figure 2.11 Effect of (a) channel height, (b) washcoat thickness and (c) reformer length on methane conversion ratio at standard conditions



Figure 2.12 Effect of (a) channel height, (b) washcoat thickness and (c) reformer length on temperature distribution along the axial coordinate at standard conditions



Figure 2.13 Effect of (a) channel height, (b) washcoat thickness and (c) reformer length on hydrogen production at standard conditions

증가하게 되기 때문이다. 따라서 메탄 전환율은 채널 높이가 증가하면서 증가되는 질량 유량에 의해 감소하게 되고 반대로 질량 유량에 의해 수소의 생산량은 증가하게 된다. 예를 들어 Figure 2.13(a)를 살펴보면 채널 높이가 증가할 때의 수소 생산량은 $H_{ch}=1.5$ mm에서 0.0279 mol/s $H_{ch}=2.0$ mm에서 0.0339 mol/s, $H_{ch}=3.0$ mm일 때 0.0428 mol/s, $H_{ch}=4.0$ mm에서 0.0492 mol/s로 비례하여 증가하는 경향을 보인다. 또한 Figure 2.12(a)를 통해 확인할 수 있는 내용으로 압력에 따른 개질기 내부 온도 분포 결과의 편차가 큰 편이기 때문에 생산 효율을 높이기 위해 지나치게 압력을 낮게 설정하는 것은 개질기의 안정성을 떨어지게 한다는 사실이 확인된다. 따라서 채널 높이를 설계할 때 수소 생산 효율과 생산량 그리고 안정성을 고려하여 적정한 값을 선정하는 것이 필요할 것이다.

다음으로 와시코트 촉매층의 두께가 개질 과정에 끼치는 영향을 조사하기 위해 촉매층의 두께를 10, 20, 30, 40, 50, 100 μm 으로 증가시키면서 메탄 전환율과 내부 온도 분포 그리고 수소 생산량을 계산하여 각각 Figure 2.11(b), Figure 2.12(b), Figure 2.13(b)에 나타냈다. 수증기/메탄 개질 반응은 평형 상태가 존재하는 반응인 만큼 일정 수준 이상의 두께로 설계 시 더 이상 변화가 일어나지 않게 되는 지점이 존재할 것으로 예상할 수 있다. 실제로 Figure 2.11(b)를 통해 확인할 수 있듯 와시코트 두께를 증가시킬수록 메탄 전환율의 상승률이 줄어들며 Figure 2.12(b)와 같이 축 방향을 따라 특정 지점 이후 두께와 무관하게 온도가 거의 같은 값을 가지는 경향이 나타난다. 또한 Figure 2.13(b)와 같이 수소 생산량 측면에서도 두께에 따른 차이가 거의 나타나지 않는다. 이는 평형 반응에 가까울수록 촉매층 두께의 영향이 적어지는 것이며 특히 50 μm 부근에서 거의 변화가 없는 것이 관찰된다. 결과적으로 촉매층 두께가 50 μm에 도달했을 때 반응이 충분히 일어나 평형 상태와

- 40 -

근접했다는 사실을 알 수 있고 이는 추가적으로 100 μm 로 촉매층 두께를 증가시켰을 때 50 μm와 비교해보면 메탄 전환율은 50 μm일 때 85.5%, 100 μm일 때 85.8%로 두께가 2배 증가하였음에도 불구하고 약 0.3%가량만 메탄 전환율이 증가하는 것을 통해 확인할 수 있다. 따라서 주어진 개질 조건에 대해 와시코트 촉매층의 두께를 설계한다면 50 μm 이상으로 설계하는 것은 무의미할 것으로 판단된다.

마지막으로 개질기의 길이가 개질 과정에 미치는 영향을 조사하고 Figure 2.11(c), Figure 2.12(c), Figure 2.13(c)에 각각 메탄 전환율과 온도 분포 그리고 수소 생산량을 계산하여 나타냈다. 개질기의 길이 즉, 채널의 길이를 Lch=0.05 m부터 Lch=0.25 m까지 증가시키면서 영향을 살펴보았으며 주어진 기본 조건에서의 평형 메탄 전환율을 계산하면 97.2%로 Lat=0.5 m일 때 계산되는 메탄 전환율과 동일하기 때문에 평형 상태에 도달한 것으로 간주 가능한 Lt=0.5 m인 경우에 관해 추가적인 해석을 진행하고 비교를 시행하였다. Figure 2.11(c)에서 개질기의 길이가 증가할수록 반응물의 잔류 시간이 증가함에 따라 메탄 전환율이 비례하여 증가하는 것이 확인된다. 앞서 언급한 바와 같이 수증기/메탄 개질 반응은 평형 상태가 존재하는 반응이기에 메탄 전환율의 증가율은 점차 감소하는 경향이 확인된다. 특히 Figure 2.10(c)에서 나타나는 결과를 통해 개질기의 길이 Lch 가 Lch=0.2m일 때와 Lch=0.25m일 때의 수소 생산량 측면에서의 차이가 거의 없고 그래프 상에서는 축 방향을 따라 0.1 m 범위에 대해 나타냈으나 최종 메탄 전환율은 Leb=0.2 m와 Leb=0.25 m에서 각각 96.3% 및 96.9%로 거의 차이가 없는 것이 확인된다. 또한 개질기의 길이가 증가하면 Figure 2.12(c)에 나타난 대로 반응이 완료된 후 가열 온도와 동일한 온도 분포가 유지됨에 따라 개질기의 수명을 단축시키는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 주어진 조건에 대한 개질기를 설계함에 있어

- 41 -

L_{ch}=0.2 m 이상으로 개질기의 길이를 설정하는 것은 소형화 및 비용적인 측면에서 기대효과를 찾아보기 힘들다. 또한 단위 길이당 수소 생산량을 고려하였을 때 L_{ch}=0.15 m와 L_{ch}=0.2 m에서의 차이가 크지 않은 점을 고려하면 L_{ch}=0.15 m정도의 길이로 설계하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

2.4 결론

본 연구에서는 1~3 bar의 압력, 600~800 ℃의 온도 그리고 S/C=2~4 범위의 저압 개질 조건에서의 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 1차원 해석모델을 개발하였다. 제안된 모델은 명목 반응 속도 대비 실제 반응 속도의 비로 정의되는 촉매유효도를 제시된 상관식을 통해 간단히 결정하는 방식을 활용하였다. 계산된 결과는 전체 개질 과정을 상세히 고려한 2차원 CFD 모델의 해석 결과와 비교를 통해 검증을 진행하였으며 최대 오차 1.5%이내 평균 오차 1.0% 정도로 전체적인 수증기/메탄 개질 과정을 적절하게 예측함을 알 수 있었다. CFD 해석모델이 iteration 1000 기준 20분 이상 소요되는 반면 간략화모델의 경우 5초 이내로 해석이 완료되는 점을 고려하였을 때 충분히 실효성이 있을 것으로 보인다.

다음으로 개발된 모델을 활용하여 운전 조건 및 형상 설계 조건에 대한 다양한 공정 변수의 영향을 파악하기 위해 파라미터 연구를 진행하였다. 이 때 파라미터 연구에 관한 신뢰성은 개질 조건을 변화시켜가며 얻어진 메탄 전환율 결과를 CFD 해석결과와 비교하여 최대 오차 1.5%이내로 나타나는 것을 통해 확보하였다. 해당 파라미터 연구는 개질기의 성능 지표인 메탄 전환율 뿐만 아니라 내부 온도 분포 결과와 수소 생산량 등 수증기/메탄 개질기의 최적화된 운전 및 형상 설계에 활용할 수 있도록 상세하게 진행되었다.

하지만 제시된 간략화된 1차원모델을 단순 성능 예측이 아닌 파라미터 연구 및 분포 결과를 확인하는 과정에서 해당 모델의 한계점이 나타났다. 첫째로, 개질기 내부 분포 결과를 계산하는 과정에서 오차가 발생하였으며 특히 입구 영역에서 CFD 시뮬레이션 결과와 비교했을 때 오차가 크게 나타나는 것이 확인되었다. 둘째로, 파라미터 연구 과정에서 S/C의 변화에 따른 수소 생산량이 부정확하게 계산되었다. S/C가 증가할수록 수소 생산량이 이론 상으로는 감소해야하나 해당 모델을 통해 계산 시 반대로 수소 생산량이 증가하는 거동으로 계산되었다. 따라서 정확한 분포 결과 계산 및 파라미터 연구를 진행하기 위해서 모델의 수정 혹은 새로운 해석모델의 개발이 필요할 것으로 생각된다. 이러한 원인으로 간략화 과정 특히 지배방정식으로 인해 발생되는 오차라 판단하고 지배방정식을 재구성하는 방식으로 추가적인 연구를 진행하였다.

3.1차원 상세모델

3.1 모델 설명



Fig. 3.1 Schematics of an exemplary microchannel steam/methane reformer considered in this study: (a) physical domain and (b) its discretized calculation grid

3.1.1 해석영역

1차원 상세 해석모델의 경우 유동 영역인 채널과 와시코트 촉매층 및 지지층으로 구성된 고체 영역으로 구분하여 격자계를 구성하였다. Figure 3.1(a)의 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 물리적 영역과 동일한 형상 조건을 갖는 격자계를 Fig. 3.1(b)에 구성하였으며 격자계는 간략화모델과 동일하게 촉매층 표면과 채널 사이의 경계면에 대해서 해석을 진행하였다. 반응열 공급을 위한 가열은 외부 대류를 통한 열전달이 존재하는 것으로 가정하였다.

Figure 3.1(a)에서 개질 기체는 메탄과 수증기의 혼합 기체 상태로 유동 영역인 채널의 입구 경계를 통해 유입되며 이는 Fig. 3.1(b)에서 채널에 해당하는 체적셀과 대응된다. 채널 내부로 유입된 개질 기체는 와시코트 촉매층 즉 고체 영역에 해당하는 체적셀로 확산되고 개질 반응이 일어나게 된다. 이후 개질 반응을 통해 생성된 생성물인 수소, 일산화탄소, 이산화탄소가 다시 채널 영역으로 확산되고 잔여 반응물인 메탄과 수증기를 포함한 혼합 기체 상태로 채널의 우측 출구 경계를 빠져나가게 된다.

Figure 3.1(b)의 격자계는 유동 방향으로 *n*+1개의 경계, 그리고 경계 사이의 *n*개의 체적셀로 구성하였으며 채널과 고체 영역에 해당하는 체적셀이 구분되어 있다는 점에서 기존 간략화모델과의 차이가 있다. 개질 기체에 대한 변수 몰유량 *N*¹⁰와 온도 *T*⁰는 채널 영역의 경계에서 계산되며 채널의 온도 *T*_{ch}와 분압 *p*_{ch}는 경계 사이의 체적셀에서 계산된다. 고체 영역의 체적셀에서는 고체 영역에 해당하는 온도 *T*_s 및 분압 *p*_s가 계산되고 개질 반응에 대한 주요 변수인 개질 반응 *j*에 대한 반응 속도 *R*_{c,j}와 화학종 *i*에 대한 생성량 *S*_{c,j}가 계산된다. 3.1.2 지배방정식



Figure 3.2 Schematics of the detailed 1-D model

Figure 3.2는 Fig. 3.1(b)에 나타난 격자계에 대한 k 체적셀의 검사체적을 나타낸 것이다. 본 연구에서의 계산은 채널 영역과 고체 영역으로 구성된 검사 체적(a)과 고체 영역 내에서 와시코트 촉매층과 지지층으로 구성된 검사 체적(b)로 나누어 진행되었다. 먼저 채널과 고체로 구성된 검사 체적(a)을 살펴보면 외부로부터 대류를 통해 공급되는 열량이 간략화모델과 동일하게 설정되었으나, 고체 영역에서의 정확한 온도 예측을 위해 유동 방향으로의 각 체적셀로 전도되는 열량 Q.를 추가적으로 고려해주었다. 이 때 전도를 통해 전달되는 열량 Q.에 대한 계산은 고체 영역에서 각 체적셀 간의 온도차를 이용해 계산하였으며 전도 열저항은 와시코트 촉매층과 지지층으로 구성된 검사 체적(b)를 통해 계산되었다.

먼저 검사 체적(a)에 대한 계산은 다음과 같다. Figure 3.1(b)의 채널에

해당하는 체적셀은 Figure 3.2에서 고체층 표면의 위쪽으로 개질 기체가 유동하는 영역이며 혼합 기체의 몰유량 N_i와 온도 T가 각 경계에서 계산된다. 이 때 몰유량 N_i는 각 체적셀에서의 화학종 생성량 S_{c,i}와 화학종 보존을 고려하여 다음과 같이 정리된다.

$$N_i^{k-1} + S_{c,i}^k = N_i^k \tag{3.8}$$

여기서 입구 몰유량 N_{i0}는 개질 조건인 입구 온도 T₀, 입구 몰분율 x_{i0}, 개질 압력 p_t에 의해 결정된다.

개질 기체의 온도 T에 대한 지배 방정식은 외부 대류를 통해 유입되는 열량과 고체층에서의 전도를 통해 전달되는 열량 Q。그리고 기체 내부 화학종들의 엔탈피 변화량을 고려하여 아래와 같이 정리되었다.

$$Q_c^{k-1} + \sum_{i=1}^5 N_i^{k-1} \tilde{h}_i(T^{k-1}) + \frac{T_{heating} - T_s^k}{R_{tube}} = \sum_{i=1}^5 N_i^k \tilde{h}_i(T^k) + Q_c^k$$

(3.9)

위 식에서 \tilde{h}_i 는 총 엔탈피, R_{tube} 는 지지층 벽면에 작용하는 외부 대류열저항만을 고려한 것이다.

다음으로 채널의 체적셀에서 계산되는 채널의 온도 T_{ch}와 채널의 분압 p_{ch}은 경계에서 계산되는 개질 기체의 온도 T와 몰유량 N_i의 평균값으로 간단하게 계산되었다. 여기서 p_t (bar)는 혼합 기체의 총 압력으로 채널 내부에서 비교적 일정하게 유지된다.

$$T_{ch}^{k} = \frac{T^{k-1} + T^{k}}{2} \tag{3.10}$$

$$p_{ch}^{k} = \frac{1}{2} p_t \left(\frac{N_t^{k-1}}{N_t^{k-1}} + \frac{N_t^{k}}{N_t^{k}} \right)$$
(3.11)

고체층은 와시코트 촉매층 및 지지층으로 구성되어있어 실제 온도는 같지 않지만 고체 내부에서는 전도에 의한 열전달량이 지배적이고 실제로 촉매층과 지지층 간의 온도차가 0.01°C 정도 차이로 매우 낮게 나타난 점을 고려하여 하나의 영역으로 설정하였다. 따라서 고체층 온도는 촉매층과 지지층 두 영역 모두에 해당되며 고체층에서 계산되는 농도 및 반응 속도 그리고 화학종의 생성량은 지지층에서는 물질 전달이 없기 때문에 와시코트 촉매층에서의 값에 대응된다.

고체층에서 계산되는 주요 변수는 Figure 3.2에서의 검사 체적(b)를 통해 계산되었으며 먼저 고체층의 온도 T_s에 대한 지배방정식은 고체층에서 각 셀로 전도되는 열량, 외부 대류를 통한 가열, 채널과 고체층 표면 사이에서 발생하는 대류열전달, 개질 반응으로 인한 반응열 등을 고려하여 다음과 같이 정리되었다.

$$Q_c^{k-1} + \frac{T_s^k - T_{heating}}{R_{tube}} + h_{conv}^k A_s \Delta x (T_s^k - T_{ch}^k) = \sum_{i=1}^5 Q_{reaction}^k + Q_c^k$$

(3.12)

위 식에서 As는 고체층의 표면적, Theating은 외부 가열 온도에 해당하며 고체층 내부 전도 열량 Qc는 고체층에 해당하는 각 체적셀에서의 온도차를 고려해 다음과 같이 정리된다.

$$Q_c^k = \frac{T_s^{k-1} - T_s^k}{R_{c,t}}$$
(3.13)

여기서 $R_{c,t}$ 는 고체층에서의 전도열저항으로 촉매층의 전도열저항 $R_{c,wc}$ 과 지지층에서의 열저항 $R_{c,sub}$ 이 병렬형태로 존재하는 것으로 가정하고 다음과 같이 계산되었다.

$$R_{\rm c,t} = ((R_{\rm c,wc})^{-1} + ((R_{\rm c,sub})^{-1})^{-1} = \frac{0.5 \times (\Delta x^{k-1} + \Delta x^k)}{k_{\rm wc} A_{\rm wc} + k_{\rm sub} A_{\rm sub}}$$
(3.14)

고체층에서의 화학종 *i*에 대한 분압 *p*_{c,i}에 대한 지배방정식은 검사 체적(b)에서 채널과 고체층의 경계면에서의 이상 기체 상태방정식을 통해 다음과 같이 계산되었다.

$$\frac{h_{\mathsf{M}} \times 1 \times \Delta x^{k} (p_{\mathcal{S}}^{k} - p_{\mathcal{C}h}^{k})}{R_{g} \times T_{\mathcal{S}}^{k}} = S_{\mathcal{C},i}^{k}$$
(3.15)

위 식에서 $h_{\rm M}$ 은 물질전달계수, R_g 는 기체 상수 그리고 $S^k_{c,i}$ 는 체적셀 k에서의 화학종 i의 생성량으로 개질 반응 j에 대한 반응 속도 $R_{c,j}$ 와 반응양론을 통해 다음과 같이 계산된다.

$$S_{c,CH_4}^k = -R_{c,I}^k - R_{c,III}^k \tag{3.16}$$

$$S_{c,H_20}^k = -R_{c,I}^k - R_{c,II}^k - 2R_{c,III}^k$$
(3.17)

$$S_{c,H_2}^k = 3R_{c,I}^k + R_{c,II}^k + 4R_{c,III}^k$$
(3.18)

$$S_{c,CO}^{k} = R_{c,I}^{k} - R_{c,II}^{k}$$
(3.19)

$$S_{c,CO_2}^k = R_{c,II}^k + R_{c,III}^k$$
(3.20)

3.1.3 해석조건

상세모델의 운전 조건 및 개질기의 형상 설계 조건은 Table 2.4, Table 2.5에 제시된 값과 동일하게 설정하였으며 기존의 1개의 온도 및 농도가 계산되는 간략화모델과 달리 상세모델에서는 채널 및 고체층에 대해 2개의 온도 및 농도를 각각 계산하여 계산의 정확도를 높이고 분포 예측이 가능하도록 시도되었다. 입구 영역에서 개질 반응이 활발하게 발생하는 것을 고려하여 최대/최소 격자 크기 비율을 10으로 설정하는 방법으로 입구 영역에 보다 조밀하게 체적셀을 배치하였다. 개발된 모델에서의 모든 계산 과정은 비선형 방정식 솔버 EES를 활용해 시행되었다. 두 모델은 격자 구성 및 지배방정식의 차이만 존재하며 수증기/메탄 개질 반응 및 촉매유효도 개념은 동일하게 적용되었다. 따라서 해당 내용은 중복되는 내용이기 때문에 Chapter. 3에서는 별도로 다루지 않았다. 관련한 구체적인 내용은 Chapter. 2를 참고하길 바란다.

3.2 모델 검증

1차원 상세모델의 해석 결과에 대한 검증은 1차원 간략화모델과 동일한 방식으로 Oh 등[22]에 의해 개발된 2차원 CFD 수치해석 모델의 시뮬레이션 결과와 비교하는 방법으로 시행하였다. 이 때 검증에 사용된 개질 조건 및 형상 설계 수치는 앞서 제시된 Table 2.4, Table 2.5에서의 기본 조건 값을 상세모델 및 CFD 해석모델에 대해 동일하게 설정한 후 해석 결과를 비교하였다.

하지만 개발된 상세모델의 경우 간략화모델과 달리 계산의 정확도를 높이기 위해 유동층과 고체층에 대한 각각의 온도 및 농도를 계산하였으며 2차원 모델과 동일하게 두께 방향에 대한 위치의 차이를 고려한 점에서 CFD 해석모델과의 비교에 있어 단순 대표 온도 및 농도로 계산되는 간략화모델에 비해 보다 정확한 비교가 가능해졌다는 차이점이 존재한다.

Figure 3.3에 개질기 내부의 온도 및 농도에 대한 계산 결과를 1차원 상세모델과 CFD 해석모델에서 각각 계산한 후 비교하였다. 먼저 Figure 3.3(a)는 유동 축 방향에 대한 온도 분포 결과를 비교하여 도시한 그래프이다. 유동 영역인 채널의 경우 1차원모델에서는 두께 방향에 대해 분포 차이를 계산할 수 없으므로 채널 평균 온도로 설정되었으며 이에 대한 비교를 위해 CFD 해석 결과를 두께 방향에 대해 평균으로 계산하였다. 또한 상세모델에서 촉매층과 지지층이 하나의 고체층으로 설정되었기 때문에 2차원 상에서 각각 계산되는 CFD 해석 결과와 완전히 동일하다고 보기는 어렵다. 하지만 다공성 매질인 촉매층과 지지층에서의 온도 차이가 0.01 ℃ 정도로 전도에 의한 열전달이 지배적이기 때문에 무시할 수 있는 정도이며 고체층에서의 두께 방향 평균 온도와 와시코트 촉매층 표면에서의 온도 또한 매우 작은 차이가 나타나므로 CFD 해석 결과의 경우 와시코트 촉매층 표면의 온도, 1차원 상세모델의 경우 고체층에 해당하는 온도를 비교하였다. 각 모델에 대한 온도 계산 방식은 1차원 모델에 대해 Chapter 3.1.2, CFD 해석 모델에서의 지배방정식의 경우 Appendix에 작성 되어있다.

Figure 3.3(a)에서 상세모델의 계산 결과는 실선으로 CFD 시뮬레이션 결과는 채워진 심볼로 나타내었다. 해당 그림을 통해 상세모델이 개질기 내부의 온도 분포를 적절하게 예측하고 있음을 확인할 수 있으며, 특히 입구 영역에서 큰 오차가 발생하였던 간략화모델의 한계점을 개선하고 입구 영역에서도 비교적 정확한 결과 예측이 가능해진 것을 관찰할 수 있다. 온도 분포의 경우 채널의 경우 흡열 개질 반응이 활발하게 일어나는 입구 영역에서 온도가 빠르게 감소하다가 개질 기체가 출구 방향으로 진행됨에 따라 반응 속도가 낮아지고 외부로부터 유입되는 열량에 의해 온도가 점차 상승하는 경향을 보인다. 이는 채널 영역과 마찬가지로 외부로부터 유입되는 대류열전달량에 의해 점차 온도가 상승하는 것이며 흡열 반응이 지배적인 입구 영역에서 증가 폭이 작게 나타나는 것이 확인된다. 700℃로 유입되는 개질 기체가 유동하는 채널 영역과 비교하여 입구 영역에서는 큰 온도차가 나타나지만 출구로 가까워질수록 반응 속도가 0에 근접하게 되어 두 영역의 온도가 거의 같아지게 된다. 이러한 점들을 고려하였을 때 1차원 상세모델은 개질기 내부의 온도 분포 결과를 적절하게 예측하고 있음을 알 수 있다.

Figure 3.3(b)는 유동 방향 즉 x축 방향에 대한 채널과 와시코트 촉매층의 몰분율 분포를 비교하여 나타낸 그래프이다. CFD 해석결과의 경우 채널 평균 값은 속이 비어있는 심볼로, 와시코트 촉매층 표면의 값은 속이 채워진 심볼로 나타내었으며 1차원 상세모델에 대한 결과는

- 53 -



Figure 3.3 Comparison of (a) temperature and (b) mole fractions along the axial coordinate between calculation of detailed 1D model and CFD simulation results at standard operating conditions

채널 평균 값을 실선으로 고체층에서 계산되는 몰분율 값을 점선으로 도시하였다. 몰분율 분포의 비교 결과는 온도 분포와 마찬가지로 입구 영역에서도 큰 오차 없이 CFD 해석결과와 비교했을 때 전체적으로 잘 예측하고 있음을 확인할 수 있다. 개질기에 유입되는 반응물 메탄과 수증기는 유동 축을 따라 꾸준히 감소하는 거동을 보이고 반대로 개질 반응에 의해 생성되는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 몰분율은 점차 증가하는 경향을 보인다. 특히 개질 반응이 활발하게 발생하는 입구 영역에서 반응물의 감소와 생성물의 증가가 크게 나타나며 출구 영역으로 갈수록 개질 반응 속도가 낮아짐에 따라 점차 작게 나타나는 경향이 관찰된다. CFD 결과와의 비교를 통해 개발된 1차원 상세모델이 개질기 내부의 온도와 몰분율 분포에 대해 높은 정확도를 보이며 이를 통해 상세모델에서 고려한 계산 방식이 적절했다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3.4에서는 간략화모델에서의 검증 방식과 동일하게 개질 조건인 입구 유동 속도와 대류열전달 계수를 변화시키며 해석을 수행하고 메탄 전환율의 거동을 도시하였다. 입구 유동 속도의 경우 um=1, 2, 4 m/s, 대류열전달계수는 h=50, 100, 200 W/m²-K로 변화시키며 개질 과정에 미치는 영향을 조사하였다. 간략화모델의 한계점인 입구 영역을 포함 유동 축 방향에 대한 메탄 전환율 분포는 CFD 시뮬레이션 결과와 잘 일치하는 경향을 보였으며 최대 오차 1.1%내로 개질 성능에 대해 높은 정확도를 보였다. Figure 3.3 및 Figure 3.4를 통해 상세모델이 기본 조건 및 공정 변수의 변화가 개질 과정에 미치는 영향을 적절히 고려하는 것을 확인하였다.



Figure 3.4 Effect of (a) inlet velocity and (b) heat transfer coefficient on methane conversion at standard operating conditions

3.3 모델 비교

3.3.1 메탄 전환율

해당 절에서는 1차원 해석모델의 주요 목적인 성능 예측 결과를 비교하기 위해 Table 2.4의 기본 조건에서의 메탄 전환율 예측 결과와 운전 조건의 변화에 따른 메탄 전환율을 본 연구에서 검증에 사용된 CFD 해석모델의 시뮬레이션 결과와 함께 비교하여 아래 Table 3.1에 나타내었다. 메탄 전환율의 예측 결과를 보면 기본 조건의 경우 CFD 결과와 비교하여 간략화모델에서 85.5%, 상세모델에서 85.2%로 계산되며 약 0.3%정도의 차이로 그 차이가 크지 않은 것을 알 수 있다. 또한 운전 조건의 변화에 따른 메탄 전환율 결과의 경우 간략화모델의 계산 결과는 CFD 해석 결과와 비교하여 최대 1.4%, 평균적으로 1.0%정도로 나타났으며 상세모델의 경우 최대 1.1%, 평균적으로 0.7%정도로 나타났다. 따라서 상세모델의 결과가 최대 0.4% 평균값으로는 0.3% 정도 비교적 정확하게 예측하였으나 이는 간략화 과정을 고려하였을 때 무시할만한 차이로 볼 수 있다.

본 연구에서 저압 조건에서의 수증기/메탄 개질 과정을 예측하기 위해 개발된 1차원 간략화모델 및 상세모델 모두 CFD 해석모델과 비교하여 메탄 전환율에 대해 최대 오차 1.4% 이내로 나타났다. 이는 해석에 소요된 시간이 CFD 해석 모델에 비해 비약적으로 짧아진 점을 고려하였을 때 충분히 활용도가 높다고 볼 수 있다. 또한 두 모델에서의 메탄 전환율 예측 결과의 차이는 0.3~0.4%정도로 크지 않으며 간략화모델의 경우 상세모델에 비해 복잡한 구조 및 보다 다양한 조건에 활용하기 적합하므로 요구되는 정확도나 형상, 조건의 범위에 따라 두

- 57 -

Parameter variations	Total Methane Conversion		
	CFD Results	1D Simple	1D Detail
Inlet Velocity <i>u</i> _{in} Variation			
1 m/s	95.8%	96.1%	96.3%
2 m/s	84.2%	85.5%	85.2%
4 m/s	62.4%	63.5%	63.1%
8 m/s	42.4%	43.2%	42.9%
Convective Heat Transfer Coefficient <i>h</i> Variation			
50 W/m ² -K	70.8%	71.4%	71.2%
100 W/m ² -K	84.2%	85.5%	85.2%
200 W/m ² -K	91.1%	92.5%	92.2%
400 W/m ² -K	93.7%	94.7%	94.5%

 Table 3.1 Summary of methane conversion ratio from parametric studies of varying inlet velocity and convective heat transfer coefficient

모델 중 보다 적절한 모델을 선택하여 활용할 수 있을 것이다.

3.3.2 개질 반응 속도

다음으로는 개질 반응 속도 예측 결과를 비교하여 기존의 간략화모델에서 나타난 입구 영역에서의 오차 및 수증기 개질 반응(I: SR)과 역메탄화 반응(III: RM)에 대해 축 방향을 따라 분포 결과 예측이 정확하지 않았던 점과 상세모델의 계산 방식을 통한 개선 여부에 대해 비교하여 Figure 3.5에 나타내었다. 이 때 반응 속도는 수증기/메탄 개질기 내부의 유동 방향 즉, x축을 따라 계산되는 결과로 CFD 모델과의



Figure 3.5 Validation of the detailed 1D calculation model: Reaction rate distribution along the axial coordinate at standard operating conditions

비교를 위해 와시코트 촉매층의 명목 단위면적당 반응 속도를 비교하였다. 이 때 간략화모델의 결과를 회색 실선으로 상세모델의 해석 결과를 심볼로 표기하였다.

간략화모델의 경우 CFD 해석결과와 Figure 3.5를 살펴보면 먼저 비교하여 개질 과정의 전체 반응 단계 모두 분포 결과 예측이 정확하지 않았으며 특히 가장 지배적인 수증기 개질 반응에 대해 입구 영역에서 큰 오차가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면에 상세모델의 경우 기존의 간략화모델에 비해 수증기 개질(I: SR) 및 역메탄화(III: SR) 반응의 유동 방향에 따른 거동을 보다 정확하게 예측하는 것을 확인할 수 있다. 두 반응 모두 수성가스화(II: WGS) 반응에 대한 거동 예측은 CFD 해석 결과와 완전히 다른 양상을 보이는 데 이는 수성가스화 값을 상수인 반응에 대한 촉매 유효도 1.0으로 고정시킨 것으로 상대적으로 중요도가 낮은 수성가스화 반응을 고려하지 않아 생긴

- 59 -

오차로 보인다. 또한 이러한 오차로 인해 입구 영역에서 수증기 개질 반응으로 일산화탄소가 다량 생성되면서 수성가스화 반응 속도가 높게 나타나므로 다른 두 반응의 오차가 입구 경계 부근에서 상대적으로 높게 나타나는 것으로 보인다. 하지만 성능 예측 결과 및 수증기 개질 반응과 역메탄화 반응에 대한 반응률의 오차가 크지 않은 점을 고려하였을 때 수성가스화 반응에 대한 촉매유효도를 상수처리한 것은 전체 개질 과정에 큰 영향을 끼치지 않으며 타당한 가정임을 확인하였다.

3.3.3 온도 및 몰분율

Figure 3.6(a)는 1차원 간략화모델 및 상세모델의 축 방향에 따른 온도 분포 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 간략화모델의 경우 1차원 대표 온도 및 농도로 계산되기 때문에 특정 영역의 결과로 보기 어렵고 또한 분포 결과로써 활용하기 어려운 한계가 있다. 해당 절에서는 두 유효도 모델을 비교하여 간략화모델에서 나타나는 대표 온도 및 농도의 결과가 유동 축에 따라 상세모델과의 비교에서 어느 영역에 대한 결과의 거동과 유사하게 나타나는 지 확인하고 활용 가능성을 검토하였다.

Figure 3.6(a)는 상세모델에서 계산되는 2개의 온도 결과(채널 및 고체층)와 간략화모델에서 계산되는 대표 온도를 비교한 것으로 간략화모델의 대표 온도는 개질 기체의 온도와 동일하게 700℃로 유입된 후 개질 반응이 활발하게 일어나는 입구 영역에서 557℃까지 빠르게 감소한다. 이후 반응 속도가 떨어지고 가열로 인한 열 공급이 지배적으로 작용하여 점차 온도가 상승하게 된다. 상세모델과 비교 시 입구 영역에서는 빠르게 감소하는 구간에서 유동 영역인 채널과 유사한 거동을 보이고 입구 영역 이후 가열로 인한 온도 상승 구간에서는 상세모델에서의 고체층 온도 분포와 거의 일치하는 거동 및 온도 분포 값을 갖게 된다. 간략화 단계에서 대표 온도의 경우 에너지 보존 측면에서는 개질 기체의 온도, 열공급 측면에서는 와시코트 촉매층의 표면 온도로 계산되었으나 입구 영역 이후로는 완전히 와시코트 촉매층의 표면 온도로 간주할 수 있음이 확인된다. 따라서 간략화모델을 활용하여 온도 분포를 예측하는 것은 어려울 것으로 판단된다.

Figure 3.6(b)는 축 방향에 따른 몰분율 결과를 비교하고 상세모델의 경우 채널에서의 결과를 실선, 와시코트 촉매층에서의 결과를 점선 그리고 간략화모델에서 계산되는 대표 농도를 심볼로 도시하였다. 전체적인 경향은 반응물의 농도가 높은 입구 영역에서 빠르게 반응물이 감소 및 생성물의 농도가 증가하며 유동이 진행됨에 따라 지속적으로 반응물인 메탄과 수증기의 농도가 감소하고 생성물인 수소와 일산화탄소 및 이산화탄소의 농도가 증가하는 거동을 보인다. 입구 경계에서의 일시적인 오차를 제외하고는 간략화모델에서의 대표 농도의 값은 입구 영역에서 상세모델에서 계산되는 고체층 즉, 와시코트 촉매층에 대한 농도의 값과 전체적으로 유사한 거동을 보이며 입구 영역 이후 반대로 채널에서의 농도의 값과 유사한 경향을 보인다. 이는 Figure 3.6(a)에서의 온도 분포 양상과 반대되는 결과로 입구 영역과 이후 영역에서 서로 다른 영역의 값과 유사한 경향을 보였으나 채널 및 와시코트 촉매층의 영역에 대한 결과값과 큰 오차를 보이지 않은 점을 고려하면 해당 농도의 값은 대략적인 몰분율 분포를 확인하고자 할 때 활용도가 있을 것으로 판단된다. 결과적으로 온도 분포의 경우 간략화모델을 활용하기 어려우나 간단하게 몰분율 분포를 계산하고자 하는 경우 간략화모델을 적절하게 활용할 수 있을 것이라 생각한다.



Figure 3.6 Comparison of (a) temperature and (b) mole fractions along the axial coordinate between simplified 1D model calculation results and detailed 1D model calculation results at standard conditions
3.3.4 파라미터 연구

간략화모텔에서의 한계점으로 확인된 공정 변수에 따른 수소 생산량 계산 결과를 상세모델의 결과와 비교하였다. 성능 지표인 메탄 전환율에 관한 비교는 위의 Table 3.1을 통해 확인하였으며 두 모델의 메탄 전환율 예측 결과 차이가 최대 0.4%로 크지 않은 것을 알 수 있었다. 해당 절에서는 간략화모델에서 경향성 예측이 부적합했던 운전 조건에 따른 수소 생산량 측면에 대해 비교하고 문제가 개선 되었는지 확인하고자 한다.

Table 3.2에서는 간략화된 1차원모델과 본 연구에서 제시된 1차원 상세모델에서 운전 조건의 변화에 따라 수소 생산량을 계산하고 그 결과를 비교하며 차이를 살펴보았다. 먼저 압력과 입구 온도에 따른 수소 생산량의 차이는 최대 0.0003 mol/s로 매우 작게 나타난 반면 S/C에 따른 수소 생산량의 거동은 간략화모델의 경우 S/C에 비례하여 증가하였고 상세모델의 경우 반비례하여 증가하는 서로 반대되는 거동을 보였다. 하지만 앞서 간략화모델에서 언급한 바와 같이 S/C가 증가할수록 이론 상 수소 생산량이 감소해야하기 때문에 간략화모델의 결과는 부정확한 반면 상세모델에서는 상대적으로 신뢰할 수 있는 결과를 볼 수 있다. 파라미터 연구 결과는 본 논문에서 두 모델에 대해 총 5개의 운전 조건과 3개의 형상 조건으로 총 8개의 조건에 대한 해석을 진행한 후 결과를 비교하였고 두 모델의 메탄 전환율 및 수소 생산량의 차이는 S/C를 변화시키는 경우를 제외하면 거의 동일하 값으로 계산되었다. 파라미터 연구를 진행하면서 정확도에 있어서는 상세모델이 약간 더 높게 나타났지만 조건의 변화에 따라 해석 시간의 증가와 수렴성을 찾기 어려운 등 간략화모델에 비해 단점이 확인되었다.

Table 3.2 Summary of hydrogen	production from parametric studies of varying
operating conditions	

Parameter variations	Hydrogen Production (mol/s)	
	Simplified 1D Model	Detailed 1D Model
Reforming Pressure <i>p</i> t Variation		
1 bar	0.0279	0.0279
2 bar	0.0413	0.0410
3 bar	0.0496	0.0493
Inlet Temperature T ₀ Variation		
600 °C	0.0298	0.0296
700 °C	0.0279	0.0279
800 °C	0.0262	0.0261
Steam to Carbon Ratio Variation		
2	0.0256	0.0307
3	0.0279	0.0279
4	0.0286	0.0245

결과적으로 S/C를 제외한 다른 변수의 영향을 확인하기 위해서는 간략화모델을 활용하는 것이 더 많은 변수 및 넓은 범위에 대해 간단하게 계산하기 용이하며 보다 정확한 분포 결과나 S/C의 영향을 확인하는 것에 있어서는 상세모델의 활용도가 더 높을 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 니켈 와시코트 촉매층이 적용된 마이크로채널형 수증기/메탄 개질기의 효율적인 1차원 해석모델을 개발하였다. 제안된 모델은 다공성 촉매층 내부의 열 및 물질 전달, 개질 반응의 복잡한 확산 문제를 간단하게 계산하기 위해 촉매유효도 상관식을 도입하여 직접 국소 반응 속도를 통해 전체 반응 속도를 계산하는 방식이 아닌 유효도 계수와 명목 반응 속도를 곱하는 것으로 간단하게 실제 반응 속도를 결정하는 방식을 취하였다. 이 때 개질기 내부의 온도 및 농도는 에너지 보존과 화학종 보존을 고려하여 계산되었다.

먼저 간단하게 개질 과정을 예측하기 위해 간략화모델이 개발되었다. 해당 모델의 경우 메탄 전환율 예측에 있어서는 높은 정확도가 나타났으나 수소 생산량 및 개질기 내부 분포 결과 예측에서 큰 오차가 나타났다. 해당 한계점 개선을 위해 1개의 대표 온도 및 농도로 계산되는 간략화모델과 달리 채널과 촉매층 2개의 영역에 대해 별도로 온도 및 농도를 계산하는 방식의 상세모델을 추가적으로 개발하여 간략화모델의 한계점을 개선하였다.

1차원 해석모델의 계산 결과는 수증기/메탄 개질 과정을 상세히 고려한 CFD 시뮬레이션 결과와의 비교를 통해 그 정확성을 검증하였다. 비교에 활용된 CFD 해석 모델의 경우 iteration 1000 기준 약 1360초 정도 소요된 반면 1차원모델은 두 모델 모두 기본 조건 기준 5초 이내로 해석이 완료되었다는 점에서 본 연구의 실효성이 입증되었다.

기본 조건 및 입구 유동 속도와 대류열전달계수를 변화시키며 메탄 전환율을 비교한 결과 간략화모델의 경우 최대 오차 1.5%, 평균 1.0%로 나타났고 상세모델의 경우 최대 오차 1.1%, 평균 오차 0.7%로 해석 비용이 CFD 해석모델에 비해 비약적으로 단축된 점을 고려하였을 때 두 모델 모두 실효성을 증명할 수 있었다.

간략화모델의 경우 메탄 전환율 예측과 S/C를 제외한 수소 생산량 예측에 있어 상세모델과 큰 차이가 없으나 분포 결과를 확인하기 어렵고 S/C에 따른 수소 생산량 예측이 부정확한 한계점이 존재한다. 하지만 상세모델에 비해 더 많은 조건에 대해 수렴성이 높고 해석에 필요한 비용의 증가가 거의 없다는 장점이 있다. 따라서 두 모델의 장단점을 비교하여 필요에 따라 적절하게 활용할 수 있을 것으로 보인다.

개발된 모델을 활용해 파라미터 연구를 진행하고 운전 조건과 설계 조건을 변화시키며 개질 과정에 미치는 영향을 조사하였다. 수증기/메탄 개질 과정은 조건에 따른 성능 편차가 크고 다양한 공정 변수에 영향을 받으며 각 변수간의 복합적인 영향을 끼치기 때문에 정확한 해석과 많은 조건에 대한 해석을 위해 해석 비용을 단축하는 것이 중요하다. 본 연구를 통해 개발된 2개의 1차원 해석 모델은 높은 정확도와 낮은 해석 비용을 통해 효율적인 해석이 가능하므로 수증기/메탄 개질기의 설계 및 최적화 툴로서 활용되길 기대한다.

Appendix CFD analysis model



Figure A.1 CFD analysis model for microchannel type steam/methane reformer[22]

- 1. Governing equations
- 1) Mass and momentum conservation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \tag{A.1}$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla \rho + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \vec{F}$$
(A.2)

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu \left[\left(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T \right) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right]$$
(A.3)

$$\vec{F} = \left(\frac{\mu}{\alpha}\vec{v} + C_0\frac{1}{2}\rho|v|\vec{v}\right) \tag{A.4}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M \tag{A.5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon$$
(A.6)

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{A.7}$$

2) Energy conservation

$$\nabla \cdot \left(\vec{v}(\rho E + p) \right) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_{j} h_{j} \vec{J}_{j} + \left(\bar{\bar{\tau}}_{eff} \cdot \vec{v} \right) \right) + S_{h}$$
(A.8)

$$E = \sum_{j} Y_{j} h_{j} - \frac{p}{\rho} + \frac{v^{2}}{2}$$
(A.9)

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{p,j} dT \tag{A.10}$$

3) Species transport

$$\nabla \cdot (\rho Y_i \vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + M_i R_{i,r} \tag{A.11}$$

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{sc_t}\right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}$$
(A.12)

2. Boundary condition

At the inlet

$$u_x = u_0; \ u_y = 0; \ T = T_0; \ Y_i = Y_{i,0}$$

At the outlet

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0; P = P_0; \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \frac{\partial Y_i}{\partial x} = 0$$

At the interface (Free fluid – Porous media)

$$u_f = u_p; T_f = T_p; P_f = P_p; Y_{i,f} = Y_{i,p}$$

At the interface (Porous media – Solid wall) $u_p = 0; T_f = T_p; P_f = P_p; Y_{i,f} = Y_{i,p}$

- 68 -

References

- Abe JO, Popoola API, Ajenifuja E, Popoola OM. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. Int J Hydrog Energy 2019;44:15072–86.
- [2] Egeland-Eriksen T, Hajizadeh A, Sartori S. Hydrogen-based systems for integration of renewable energy in power systems: Achievements and perspectives. Int J Hydrog Energy 2021;46:31963–83.
- [3] Cho K, Yun J, Yu S. Performance Characteristics of a 5kW Class Mid-Temperature Methane-Steam Reformer Under Different Operating Conditions. Trans Korean Soc Mech Eng B 2018;42:259–65.
- [4] Niaz S, Manzoor T, Pandith AH. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. Renew Sustain Energy Rev 2015;50:457–69.
- [5] Ahmed A, Al-Amin AQ, Ambrose AF, Saidur R. Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future. Int J Hydrog Energy 2016;41:1369–80.
- [6] da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa Rubim Messeder dos Santos D, da Silva César A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. Int J Hydrog Energy 2017;42:2018–33.
- [7] Zeppieri M, Villa PL, Verdone N, Scarsella M, De Filippis P. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel- and rhodium-based catalysts. Appl Catal Gen 2010;387:147–54.
- [8] Zhang H, Sun Z, Hu YH. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading. Renew Sustain Energy Rev 2021;149:111330.
- [9] Abbas SZ, Dupont V, Mahmud T. Modelling of H2 production via sorption enhanced steam methane reforming at reduced pressures for small scale applications. Int J Hydrog Energy 2019;44:1505–13.
- [10] Kim TW, Park JC, Lim T-H, Jung H, Chun DH, Lee HT, et al. The kinetics of steam methane reforming over a Ni/γ-Al2O3 catalyst for the development of small stationary reformers. Int J Hydrog Energy 2015;40:4512–8.
- [11] Centralized and distributed hydrogen production using steam reforming: challenges and perspectives - Sustainable Energy & Fuels
- [12] Cui X, Kær SK. Two-dimensional thermal analysis of radial heat transfer of monoliths

in small-scale steam methane reforming. Int J Hydrog Energy 2018;43:11952-68.

- [13] Tonkovich AY, Perry S, Wang Y, Qiu D, LaPlante T, Rogers WA. Microchannel process technology for compact methane steam reforming. Chem Eng Sci 2004;59:4819–24.
- [14] Murphy DM, Manerbino A, Parker M, Blasi J, Kee RJ, Sullivan NP. Methane steam reforming in a novel ceramic microchannel reactor. Int J Hydrog Energy 2013;38:8741–50.
- [15] Ngo SI, Lim Y-I, Kim W, Seo DJ, Yoon WL. Computational fluid dynamics and experimental validation of a compact steam methane reformer for hydrogen production from natural gas. Appl Energy 2019;236:340–53.
- [16] Alrashed F, Zahid U. Comparative analysis of conventional steam methane reforming and PdAu membrane reactor for the hydrogen production. Comput Chem Eng 2021;154:107497.
- [17] Costamagna P, Pugliese F, Cavattoni T, Busca G, Garbarino G. Modeling of Laboratory Steam Methane Reforming and CO2 Methanation Reactors. Energies 2020;13:2624.
- [18] Pashchenko D, Eremin A. Heat flow inside a catalyst particle for steam methane reforming: CFD-modeling and analytical solution. Int J Heat Mass Transf 2021;165:120617.
- [19] Baek SM, Kang JH, Lee K-J, Nam JH. A numerical study of the effectiveness factors of nickel catalyst pellets used in steam methane reforming for residential fuel cell applications. Int J Hydrog Energy 2014;39:9180–92.
- [20] Nam JH. Effectiveness factor correlations for spherical nickel catalyst pellets used in small-scale steam methane reformers. Int J Hydrog Energy 2015;40:5644–52.
- [21] Jeong A, Shin D, Baek SM, Nam JH. Effectiveness factor correlations from simulations of washcoat nickel catalyst layers for small-scale steam methane reforming applications. Int J Hydrog Energy 2018;43:15398–411.
- [22] Oh YS, Jeong A, Nam JH. Efficient computational fluid dynamics model for microchannel type steam/methane reformers with nickel washcoat catalyst layers based on effectiveness factor correlations. Hydrog New Energy Societ 2022;33:749– 60.
- [23] Oh YS, Lee D, Nam JH. Development of simplified one-dimensional model for microchannel steam/methane reformers based on catalyst effectiveness factor

correlations. New Renew Energy 2023;19:1–12.

- [24] Xu J, Froment GF. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE J 1989;35:88–96.
- [25] Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. Transport Phenomena, 2nd Ed. John Wiley &
- Sons, New York, 2002.
- [26] Fuller EN, Schettler PD, Giddings JC. A new method for prediction of binary gasphase diffusion coefficient. Ind Eng Chem 1966;58:19–27.
- [27] Zanfir M, Gavriilidis A. Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor. Chem Eng Sci 2003;58:3947–60.

Abstract

Development of One-Dimensional Calculation Model for Microchannel Steam/Methane Reformers based on Catalyst Effectiveness Factor Correlations

Dae-Hoon Lee

School of Mechanical Engineering The Graduate School Seoul National University

Distributed hydrogen production systems are being actively studied to reduce the cost and risk of hydrogen transportation and storage. However, miniaturization of these systems can lead to decreased efficiency and stability, which requires optimization. High-accuracy analysis is essential for this.

In this study, a simplified 1D analysis model was developed that can efficiently analyze a small microchannel steam/methane reformer under low-pressure reforming conditions (1-3 bar) suitable for the reforming system of distributed power generation fuel cells. The catalyst efficiency correlation was introduced to simply calculate the complex reaction/diffusion problem inside the porous catalyst layer, and the temperature and concentration inside the reformer were calculated by energy conservation and mass conservation. The presented model was validated through comparison with a CFD analysis model that considered the reforming process in detail, and a parametric study was conducted to investigate the influence of various operating and design conditions on the reforming process. In addition, a 1D detailed model that can calculate individual results for each region was developed to overcome the limitations of the presented simplified model and improve accuracy. The two 1D models developed were proved to be effective by comparing the CPU time with the CFD analysis model.

The results of this study suggest that the 1D analysis model is a promising tool for the optimization of distributed hydrogen production systems.

Keywords: Steam methane reformer, Hydrogen production, microchannel-type reformer, Washcoat catalyst layer, One-dimensional model

Student Number: 2021-21429