MCFC 프리컨버터 촉매의 열전도특성과 연료전환율 해석

변 도 현[1], 손 창 현[2*]

NUMERICAL STUDY OF HEAT TRANSFER AND FUEL CONVERSION FOR MCFC'S PRECONVERTER

D.H. Byun and C.H. Sohn

In this paper, a preconverter of MCFC for an emergence electric power supplier is numerically simulated to increase the hydrogen production from natural gas (methane). Commercial code is used to simulated the porous catalyst with user subroutine to model three dominant chemical reactions which are Stream Reforming(SR), Water-Gas Shift(WGS), and Direct Stram Reforming(DSR). To get 10% fuel conversion rate in preconverter, the required external heat flux is supplied from outer wall of preconverter. The calculated results show that very nonuniform temperature distribution and chemical reaction happen near the wall of preconverter. These phenomena can be explained by the low heat conductivity of porous catalyst and the endothermic reforming reaction.

Keywords: 전산유체역학(CFD), 프리컨버터(Preconverter), 수증기 개질 반응(Stream Reforming Reaction), 열전달(Heat transfer) 연료전환율(Fuel Conversion)

1. 서 론

화석연료의 고갈 및 지구의 온난화 등의 문제로 인해 저탄소 녹색성장의 필요성이 대두되면서 신재생에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중에서 지구상에서 가장 풍부한 원소이지만 천연가스 등에 포함된 소량을 제외하고는 수소의 자연적인 공급원이 거의 없다. 연료전지는 수소와 공기 중의 산소 결합의 화학에너지를 전기에너지로 변환시키며, 효율이 높고 오염물질을 발생시키지 않는다는 장점이 있다.[1] 그러나 연료전지시스템의 가장 현실적인 난제는 수소인프라 구축이다. 현재 수소생산을 위한 기반시설이 구축되어 있지 않으므로 이미 인프라가 갖춰진 화석연료에서 수소를 생산하는 연료개질법이 가장 실용적이다.[2]

MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)용 프리컨버터은 연료전지에서 발생된 폐열을 이용하여 추가적인 수소를 생산하는 일종의 개질기이며, MCFC시스템의 전체적인 효율을 높일 수 있다. 선행 연구를 통하여 개질반응기의 수치해석을 통해 개질기 및 프리컨버터의 특성을 파악하였고[3], 부하의 급격한 변동에 따른 프리컨버터의 연료전환율을 높이기 위해서는 벽면 단열조건외 추가적인 열량공급을 통해 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 부하 변동에 따른 연료전환율를 높이기 위하여 프리컨버터 벽면에서 열량을 공급시 수소 연료 변환 성능에 미치는 요인들을 찾고 연료전환율을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하고자 한다. 해석을 위하여 열유동해석 상용프로그램인 CFD-ACE[4]를 이용하였으며 촉매내부에서 일어나는 개질 반응 화학반응률 계산은 사용자 부프로그램을 사용하였다.

2. 수치 해석

2.1 지배방정식 및 화학반응모델

지배방정식은 질량보존방정식, 운동량보존방정식, 에너지보존방정식 및 화학종보존식이 사용되며, CFD-ACE에서 다공물질에 대한 해석은 (1)식을 사용한다. (1)식에서 ε은 촉매의 다공도, κ는 촉매의 투과율이며, 프리컨버터의 계산에서는 ε=0.3, κ=4.5E-011㎡을 사용하였다. 프리컨버터의 화학반응은 Ni 촉매표면의 화학반응이 전체 반응속도를 결정한다는 가정하에 랭뮤어-힌셜우드(langmuir-hinshelwood)모델을 이용하여 화학반응율을 계산한다. 프리컨버터 내의 화학반응은 Xu & Froment[5]가 제시한 식 (2), (3), (4)의 세 가지 화학반응과 그

1 경북대학교 대학원 기계공학과 응용열유체실험실
2 정회원, 경북대학교 기계공학과
* Corresponding author E-mail: chsohn@knu.ac.kr

에 따른 반응률은 Table 1에 나타내었다. 자세한 내용은 참고문헌 [3]에 나타나 있다. 프리컨버터의 해석영역은 Fig. 1과 같은 형상이며, 축대칭 조건으로 계산하였고 입구조건은 질량유량의 조건으로부터 1.9m/s의 일정속도와 675K의 온도 및 각 공급물의 농도는 CH_4(0.3154), H_2O(0.6637), CO_2(0.0037), N_2(0.0037)의 실험조건을 적용하였다. 해석을 위한 경계조건은 Table 2에 나타내었다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho U)+\nabla\bullet(\varepsilon\rho U^2)=-\varepsilon\nabla p-\nabla\bullet(\varepsilon\tau)+\varepsilon B-\frac{\varepsilon^2\mu}{\kappa}U-\frac{\varepsilon^3 C_F\rho}{\sqrt{\kappa}}U^2 \quad (1)$$

Steam Reforming(SR) reaction

$$CH_4+H_2O\leftrightarrow CO+3H_2$$

$$\Delta H_{(298)}=2.06\times10^5\,kJ/kmol \quad (2)$$

Water-Gas Shift(WGS) reaction

$$CO+H_2O\leftrightarrow CO_2+H_2$$

$$\Delta H_{(298)}=-4.10\times10^4\,kJ/kmol \quad (3)$$

Direct Steam Reforming(DSR) reaction

$$CH_4+2H_2O\leftrightarrow CO_2+4H_2$$

$$\Delta H_{(298)}=1.65\times10^5\,kJ/kmol \quad (4)$$

Table 1 Reaction Rate Equations

$$DEN=1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2}P_{H_2}+K_{CH_4}P_{CH_4}+K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2}$$

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

$$r_2=\frac{k_2}{P_{H_2}}\frac{(P_{CO}P_{H_2O}-P_{H_2}P_{CO_2}/K_{e2})}{DEN^2} \quad (6)$$

$$r_3=\frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}}\frac{(P_{CH_4}P_{H_2O}^3-P_{H_2}^4P_{CO_2}/K_{e3})}{DEN^2} \quad (7)$$

Table 2 Boundary Conditions

Reformer inlet	$x=0$	$T=T_{in}$	$C=C_{in}$	(8)
Reformer outlet	$x=L$	$\partial T/\partial x=0$	$\partial C/\partial x=0$	(9)
Symmetric condition	$r=0$	$\partial T/\partial r=0$	$\partial C/\partial r=0$	(10)

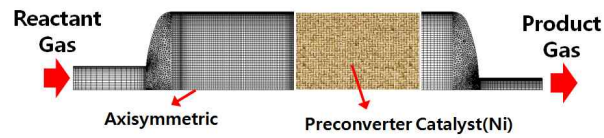


Fig. 1 The geometry of the preconverter

3. 수치 해석 결과

3.1 탈산화 촉매의 유무

해외에 설치된 MCFC시스템의 프리컨버터에는 내부에 탈산화촉매가 설치되어 있다. 그 이유는 사용하는 천연가스(CH_4)의 순도가 낮기 때문에 산소(O_2)와 같은 성분을 제거하기 위해 설치한다. 그러나 국내에서 사용하는 천연가스(CH_4)는 외국에 비해 순도가 매우 높고, 탈산화 촉매는 공간만을 차지하기 때문에 탈산화 촉매를 제거할 경우 프리컨버터의 소형화가 가능하다. Fig. 2는 탈산화 촉매의 유무에 따른 속도 벡터로 표현한 결과로, 벽면조건은 단열조건으로 설정하였다. Fig. 2(a) 탈산화 촉매가 있는 경우에는 촉매로 인하여 균일한 속도벡터를 가지는 것을 볼 수 있으며, Fig. 2(b) 탈산화 촉매가 없는 경우에는 촉매가 없는 빈 공간 내에서 와류가 생기는 것을 알 수 있다.

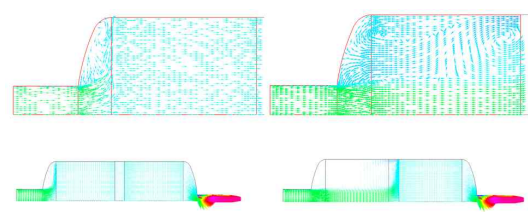
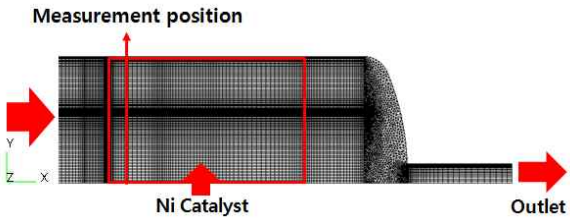
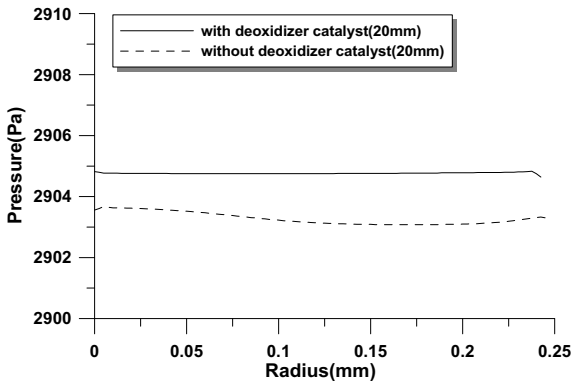

(a) With deoxidizer catalyst (b) Without deoxidizer catalyst

Fig. 2 Velocity vectors with and without deoxidizer catalyst

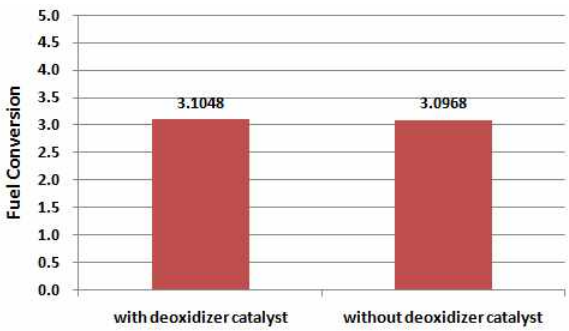
Fig. 3은 반경에 따라 Ni촉매 20mm 뒤쪽(Fig. 3(a))에서 측정한 압력분포를 나타내었다. Fig. 3(b)에서 보면 탈산화 촉매가 없을 경우가 약간의 불균일한 압력분포를 가지는 것을 알 수 있다. Fig. 3(c)의 전체적인 연료전환율을 비교해보면 약 0.01%의 아주 미미한 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다. 그렇지만 탈산화 촉매가 없을 때의 불균일한 천연가스(CH_4)의 소모와 수소(H_2)의 생성은 프리컨버터의 설치 후 촉매의 유지 및 보수에 큰 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 프리컨버터의 소형화를 위해 부피를 많이 차지하는 탈산화 촉매 대신에 유동을 균일화할 수 있는 장치가 필요하다.



(a) Measurement position



(b) pressure distribution at the 20mm in Ni catalyst



(c) Fuel conversion

Fig. 3 Calculation results with/without deoxidizer catalyst

3.2 유동균일화장치

탈산화 촉매를 제거함에 따라 생기는 불균일 유동을 균일화 시키기 위한 유동균일화 장치 해석을 수행하였다. 유동 균일화 장치는 촉매 전단에 2mm두께의 2장의 다공판(다공도=10%)을 2mm간격을 두고 교차되게 설치하여 첫 다공판을 빠져나온 유동이 두 번째 다공판에 충돌하게 한 장치[6]을 사용하였다. 유동균일화 장치의 해석은 실험조건인 지름 80mm, 두께 6mm로부터 계산한 다공도는 0.4로 설정하였으며 해석에 사용한 격자수는 약 2천8백개이다.(Fig. 4) Fig. 5은 8.5E-010의 투과율일 때의 압력 강하 계산 값을 보여주고 있으며, 실험결과의 20Pa의 압력강하와 잘 맞는 것을 알 수 있다.

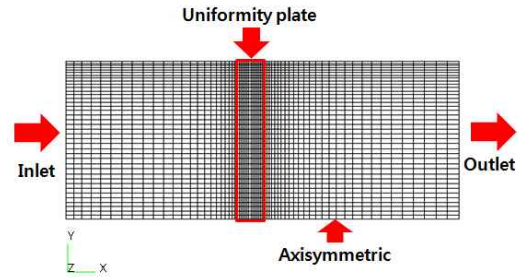


Fig. 4 Grid system for flow uniformity plate

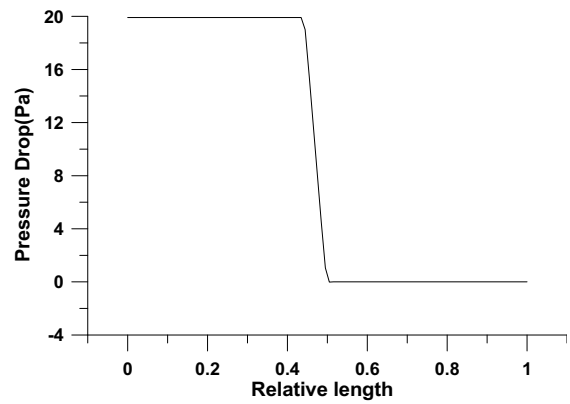


Fig. 5 Calculated pressure drop by uniformity plate

유동균일화 장치가 있는 조건과 없는 경우의 해석을 수행하였으며, 연료전환율을 Fig. 6에 나타내었다. 해석결과의 차이는 거의 없음을 보여주고 있으며 이는 유동균일화 장치를 설치해도 전체적인 성능에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

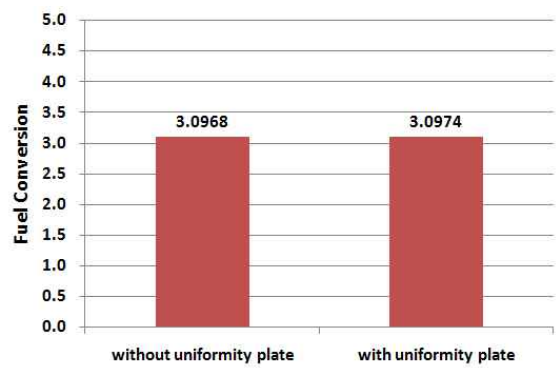


Fig. 6 Fuel conversion with/without uniformity plate

3.3 벽면열량공급에 따른 비교

연료전환율 목표치인 10%에 도달하기 위해선 벽면을 단열 조건으로 하는 것 외에 추가적인 열량공급이 필요하다.[3] 그러기 위한 추가공급 열량계산은 화학반응의 반응전 엔탈피와 반응후의 엔탈피 차이(△H)를 구하여 계산할 수 있다. 3가지 화학반응 중 미미한 수치의 반응률을 보이는 직접 수증기 개질(direct steam reforming, DSR)은 제외하고 흡열반응인 수증기 개질 (steam reforming, SR)와 발열반응인 수성가스 전환(water-gas shift, WGS) 반응만을 고려하여 계산한 결과 약 4.5kW의 열량을 추가로 공급하였을 경우 10%의 연료전환율이 예상된다. 벽면을 통한 열량공급은 Fig. 7과 같이 프리컨버터의 소형화를 위해서 탈산화 촉매 영역을 축소하여 4가지 프리컨버터의 길이에 대하여 해석을 수행하였다. Fig. 8은 4.5kW의 열량을 벽면에 공급하였을 때 프리컨버터의 길이에 따른 온도 분포를 보여 주고 있다. 열량공급 길이가 가장 긴 경우(0.5m), 벽면의 온도가 가장 높게 나타나고, 프리컨버터의 길이가 가장 작은 0.2m의 경우가 온도 분포가 보다 균일하게 나타남을 알 수 있다.

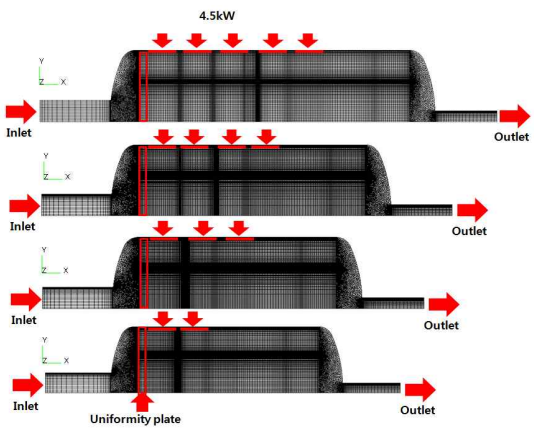


Fig. 7 Computation domain for different heat flux length

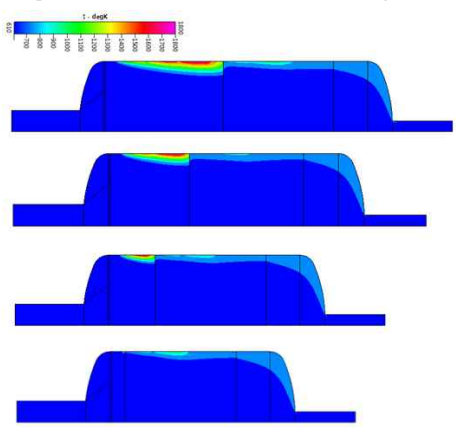


Fig. 8 Temperature distribution with different length cases

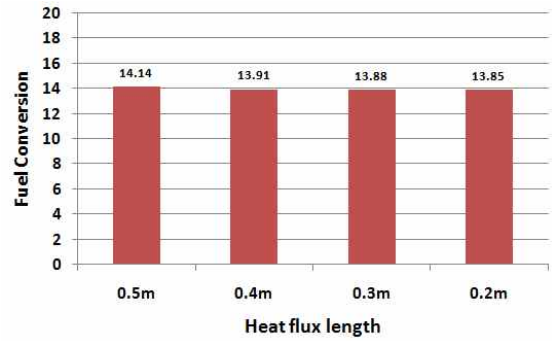


Fig. 9 Fuel Conversion of different heat flux length

Fig. 9는 길이 변화에 따른 연료전환율을 나타낸 것으로 약 2% 정도 차이를 보여주고 있다. 벽면에서의 열량공급이 촉매 내부로 전달이 되지 않아 벽면에서만 활발한 연료전환이 일어나고 이로 인하여 예상했던 연료전환율 10%보다 높은 약 14%의 결과를 보였다.

3.4 열량공급방법에 따른 비교

벽면을 통하여 열량 공급시 촉매의 낮은 열전도도로 인하여 촉매 내부로 열전달이 잘 이루어지지 않아 벽면에서 고온의 발생과 벽면쪽에서 높은 연료전환이 이루어지는 것을 Fig. 8에서 확인했다. 이와 같은 경우 불균일한 연료전환으로 인해 촉매의 소모도 불균일하게 되며 및 유지 보수에 많은 문제점이 생기게 된다. 그에 따라 Ni촉매 내부로의 열전달을 향상시켜서 촉매 전체적인 연료전환이 일어날 수 있도록 도와주는 것이 중요하다고 판단된다. Fig. 10은 똑같은 열량(4.5kW)을 벽면을 통해 공급하였을 경우와 촉매 내부 전체에 균일하게 열량 공급한 경우에 대해 온도분포를 비교하였다. 촉매내의 균일한 열량 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 있다. 촉매 전체에서 열량공급이 이루어진다고 계산한 경우, 벽면을 통한 열량공급과는 달리 Ni촉매 내부 전체에서 연료전환이 일어나는 것을 확인할 수 있다. Ni 촉매 입구에서 화학반응이 상대적으로 활발히 일어나서 온도가 낮으며 축방향을 따라서 서서히 온도가 상승하는 것을 알 수 있다. Fig. 11에서 전체적인 연료전환율을 비교해보면 벽면 열량 공급시 약 14%의 연료전환율을 보였지만 촉매 내부 열량 공급시 약 10%의 연료전환율을 보인다. 이는 벽면 열량공급시 벽면에서의 집중되었던 열량이 촉매내부로 균일하게 분포하면서 10%의 연료전환율을 보이는 것이다. 열량 공급 조건에 따라 프리컨버터의 연료 전환율이 크게 바뀌고, 벽면 열량 공급은 벽면에 국부적인 과열 발생 등으로 촉매 내부로의 열전달이 매우 중요한 요인이라는 것을 알 수 있다.

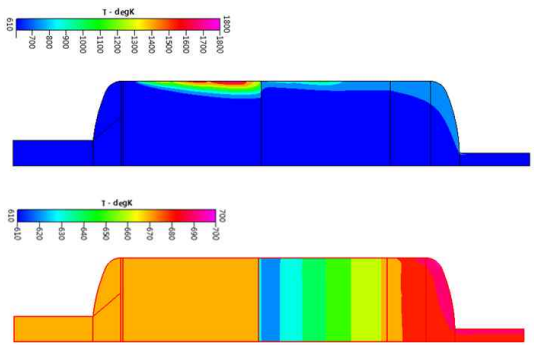


Fig. 10 Temperature distribution with different heating condition

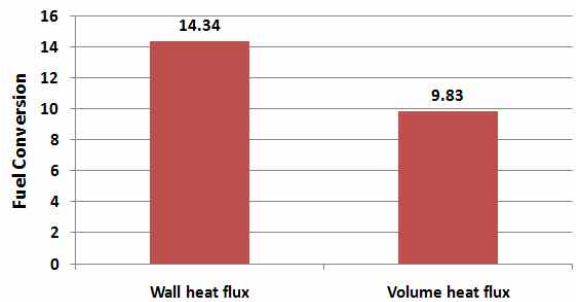


Fig. 11 Fuel Conversion with different heating condition

4. 결 론

본 연구는 상용코드를 사용하고 프리컨버터에서 일어나는 수증기 메탄 개질 반응을 사용자 부프로그램으로 프로그래밍하여 메탄으로부터 수소를 생산하는 프리컨버터의 수치해석을 수행하였다. 기존 탈산화 촉매의 제거에 따른 유동의 불균일성은 유동 균일화 장치의 설치로 해결할 수 있을 보였으며, 유동 균일화 장치로 인한 연료전환율에의 영향은 없는 것으로 나타났다. 부하변동에 따른 프리컨버터의 연료전환율을 높이기 위하여 프리컨버터의 벽면에서 열량 공급시 촉매의 낮은 열전도도로 인하여 벽면에서의 과열이 발생하는 것을 확인할 수 있었고, 이로인해 벽면 부근에서만 화학반응이 집중되는 현상을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상은 촉매의 소모도 불균일하게 일어나는 바람직하지 못한 현상이며, 촉매 내부로 열전달을 촉진시키는 연구가 매우 중요함을 보여 주었다.

후 기

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

참고문헌

[1] 2006, O'ayre, R., Cha, S-W., Colella, W. and Prinz F.B.,"Fuel Cell Fundamentals,"John Wiley & Sons, pp.292~306.
[2] 2003, Larminie, J. and Dicks, A., "Fuel Cell System Explained, Second Edition,"John Wiley & Sons, pp.229~279.
[3] 2011, 변도현, 손창현, "MCFC용 개질기 및 프리컨버터의 수치해석", 한국전산유체공학회지, Vol.16, No.1, pp.42-47
[4] 2009, "CFD-ACE+ V2009.2 User Manual," ESI CFD Inc.
[5] 1989, Xu, J. and Froment, G. F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift I. Intrinsic Kinetics," J. of AiChE., Vol.35, No.1, pp.88-96.
[6] 2007, 이상민, 이영덕, 안국영, 홍동진, 김만영, "MCFC Off-gas 촉매연소기 설계에 관한 연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol.18, No.4, pp.406~412.