

# 메탄올 개질반응의 정상 및 동특성 모사

( A Simulation of Steady and Dynamic States of Methanol Reforming Reaction )

김 경 미, 최 영 순, 송 형 근  
 ( K. M. Kim, Y. S. Choe, H. K. Song )

한국과학기술연구원 화학공정실(KIST, Chemical Process Lab.)

**Abstract.** A two dimensional pseudo-homogeneous model for the methanol reforming reaction was developed and its steady and dynamic states were studied by a computer simulation. The reactor tube diameter, the catalyst density in the fixed bed, the feed flow rate, the feed temperature and the external temperature were chosen to be adjusted to determine the length of the reactor. The dynamics of the reactor showed that the system was highly nonlinear and sensitive to the feed disturbances.

## 1. 서 론

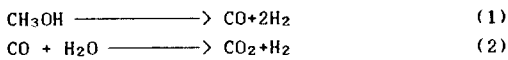
1차 에너지원을 저장, 수송, 유용이 편리한 2차 에너지원으로 저장하는 것에 대한 관심이 증대되고 있다. 연료전지는 그 중요한 응용 가운데 하나로 석유에 대한 대체에너지로 사용된다. 생산가가 비교적 낮은 메탄올을 이용하여 2차 에너지의 특성을 갖으면서 무공해라는 장점을 갖는 수소를 생산하는 반응을 메탄올 개질반응이라 한다. 이렇게 생산된 수소는 연료전지의 원료가스로 사용된다.

수증기를 이용한 메탄올 개질반응은 활성적이어서 대기압 하에서 300 °C보다 낮은 온도에서도 진행이 된다. 또한, 이 반응은 흡열반응이므로 개질 반응 후 메탄올의 heat value는 15 - 20 % 정도 증가된다. 반응기로는 Fixed bed catalytic reactor가 사용되며 촉매는 CuO와 ZnO등이 함유되어 있는 C18HC 나 Girddler G66B, 또는 N211 등이 사용된다.

본 연구에서는 수증기를 이용한 메탄올 개질반응에 있어서의 정상상태와 동특성을 규명해 보고자 한다.

## 2. 반응 메카니즘

기체상태의 메탄올과 수증기가 촉매 존재하에 반응하는 이 메탄올 개질반응은 1단계로 메탄올 분해반응이 있는 뒤에 수증기와 일산화 탄소 CO가 반응하는 반응이 이어진다고 해석하는 것이 일반적이다. 이를 간단한 형태로 표시하면, 식 (1)과 식 (2)



와 같고 그 총괄적 반응형태는 식 (3)



과 같이 나타나어진다. 물과 메탄올을 섞은 뒤 증발기를 통과시켜 기화시킨 후 반응기의 최 상단으로 유입시켜 증전층 내의 촉매와 반응시킨 후, 생산되는 기체에 함유된 수증기를 응축기로 제거하고 PSA unit를 통과시켜 순도가 높은 수소기체를 최종적으로 생산한다.

본 연구에서는 모델링을 위한 기본모델로 직경 2 cm Schedule 40 SUS 316 튜브로 된 단일 튜브 반응을 설정하고 촉매로는 C18HC(CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 선택했다. 이 촉매에는 ZnO와 CuO가 1:1로 그리고 15%의 알루미늄이 포함되어 있다.

AMPHELETT et al.(1985)은 C18HC를 사용하여 150 °C-200 °C구간에서 수증기와 메탄올의 비 S/M이 1, 0.67, 1.5 인 경우 각각에 대하여 반응 특성 규명을 위한 실험을 행하였다. 이 메탄올 개질반응 실험 데이터에 잘 맞는 반응 속도식은

$$\begin{aligned} \text{메탄올 농도를 } C_A \\ \text{CO 농도를 } C_C \\ \text{H}_2 \text{ 농도를 } C_H \text{ 라 할때} \end{aligned}$$

$$(-r_A) = k_4' C_A - k_4 C_C C_H^2 \quad (4)$$

로 표시된다. 여기서 C<sub>A</sub>는

$$C_A = C_{A0} \frac{1 - \epsilon_A X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \text{ 가 된다.}$$

한편 CO의 농도는 메탄올의 전환율 X<sub>A</sub>에 대해 비선형이며 이 관계는 ln C<sub>C</sub> = gX<sub>A</sub> - h 와 같이 표시되며 상수 g 와 h 는 수증기와 메탄올의 비인 S/M에 따라 다음 표1. 과 같은 값을 갖는다.

표1. CO 농도와 메탄올의 전환율 X<sub>A</sub> 사이의 비선형 관계 상수

S/M	g	h
0.67	6.88	6.95
1.00	7.10	7.53
1.50	5.29	7.60

또한 H<sub>2</sub>의 농도 C<sub>H</sub>는

$$C_H = \frac{3X_A - n_{cX} / n_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} C_{A0} \text{ 로 표시되며}$$

$$\frac{n_{cX}}{n_{A0}} = \frac{C_C(1 + \epsilon_A X_A)}{C_{A0}} \text{ 이다.}$$

실험 결과를 통해 얻은 반응속도 상수 k<sub>4</sub>'은

$$k_4' = 8.06 \times 10^5 \exp \left[ \frac{-10100}{T} \right]$$

이고 평형상수 K 는

$$K = k_4'/k_4 = 4.275 \times 10^{14} \exp \left[ \frac{-11160}{T} \right] \text{ 이다.}$$

### 3. 정상상태 모사.

Fixed-bed catalytic reactor의 모델은 고체인 촉매상과 유체상 간의 온도차이나 농도차이의 고려 여부에 따라 pseudo-homogeneous 모델과 heterogeneous 모델로 대별된다.

보다 정확한 모사를 위해서는 촉매상과 유체상 각각의 열전달 계수를 사용하여 각 상의 반경 방향으로의 열전달을 고려해 주어야 하지만 그 각 계수를 구하는 데의 어려운 점과 물질 수지식과 에너지 수지식이 복잡하게 된다. 따라서 본 연구에서는 2차 heterogeneous 모델과 근사치를 나타내면서 보다 간단한 형태의 2차 pseudo-homogeneous 모델을 사용하여 계산상의 복잡함을 피하였다.

이 모델에 따르면 주 반응 물질인 메탄올의 정상상태 물질 수지 및 에너지 수지식이 각각 다음 식 (5) 와 (6) 과 같다.

$$\epsilon D_{or} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C}{\partial z} - P_B \gamma_A = 0 \quad (5)$$

$$k_{or} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_s \rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial z} - P_B (-\Delta H) \gamma_A = 0 \quad (6)$$

여기서  $\epsilon$  는 충전층의 공극율,  $u_s$  는 충전층 내의 기체상의 벌크 속도,  $P_B$  는 촉매의 벌크 밀도,  $k_{or}$  은 반응기 내부의 열전도도,  $\rho_g$  는 기체상의 밀도,  $C_p$  는 열용량,  $\gamma_A$  는 반응 속도,  $D_o$  는 확산계수를, 그리고  $(-\Delta H)$  는 반응열을 각각 나타낸다.

식 (5) 와 (6)에 대한 경계 조건은

$$\begin{aligned} C &= C_0 \\ T &= T_0 \quad \text{at } z = 0, 0 \leq r \leq R \\ \frac{\partial C}{\partial r} &= 0 \quad \text{at } r = 0, r = R \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \quad \text{at } r = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= -\frac{\alpha_w}{k_o} (T - T_w) \quad \text{at } r = R \end{aligned}$$

이 된다.  $\alpha_w$  는 반응기 외벽에서의 열전달계수다.

본 연구에서는 직경 2 cm 인 반응기로 시간당 액체 메탄올 0.879 kg을 처리하며 물과 메탄올의 비는 1:1로 촉매밀도는 7640 kg/m<sup>3</sup>, 반응물 유입온도는 200 °C, 반응기 외벽온도는 250 °C인 경우를 기본모델로 설정하였다. 이 경우 유속은 2954 m/h,  $\alpha_w = 138410$  J/m<sup>2</sup>hk로 계산된다. 정상상태 모사결과 반응기길이에 따른 반경 각 지점( $r=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.$ )에서의 온도와 메탄올의 농도 분포는 그림 1, 그림2와 같다.

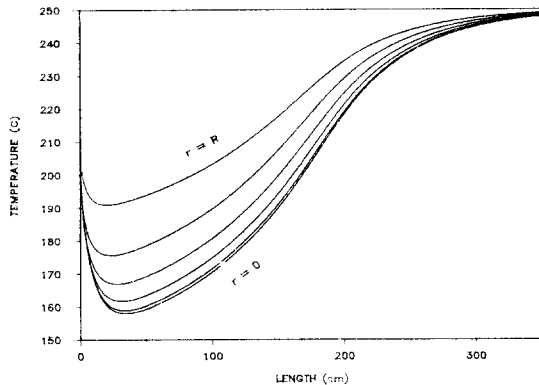


그림 1. 정상 상태 모사 - 온도 분포

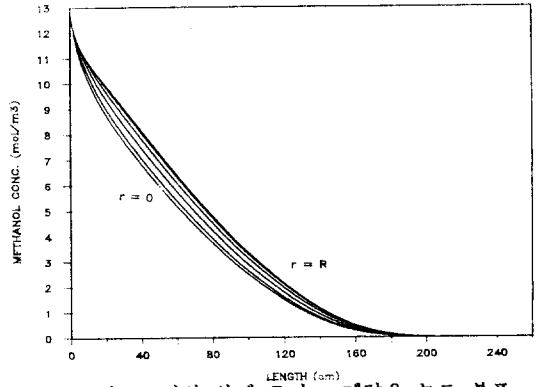


그림 2. 정상 상태 모사 - 메탄올 농도 분포

반응기 설계를 위한 기본설계근거를 얻기위해 반응기의 설계의 중요한 변수가 되는 값들을 변화시켜가면서 그에 따른 온도 분포 변화와 반응기 내부의 농도변화를 살펴보았다(그림 3 - 그림 12). 반응물의 유입온도와 외벽온도 경우에는 본연구에서 사용한 반응식이 150 °C - 250 °C의 실험결과에 의거한 사실을 고려하여 그 온도범위 안에서 반응이 진행되도록 변화시켜주었다.

그 밖에 반응기 내부의 촉매밀도, 반응기의 직경, 반응물의 유량등을 변화시켜가면서 그에 따른 반응기 내부온도 변화와 메탄올의 농도 변화를 살펴보았다.

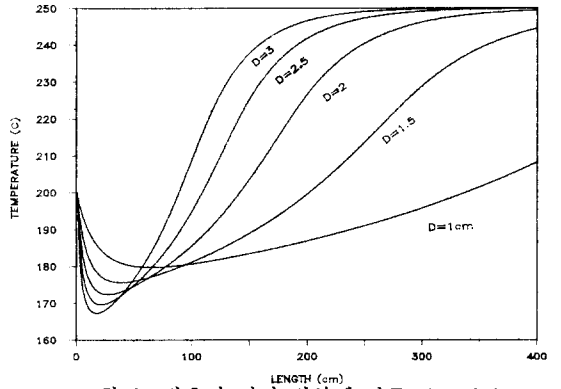


그림 3. 반응기 직경 변화에 따른 온도변화

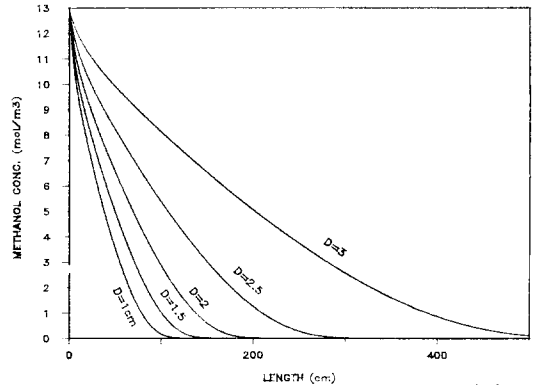


그림 4. 반응기 직경 변화에 따른 농도변화

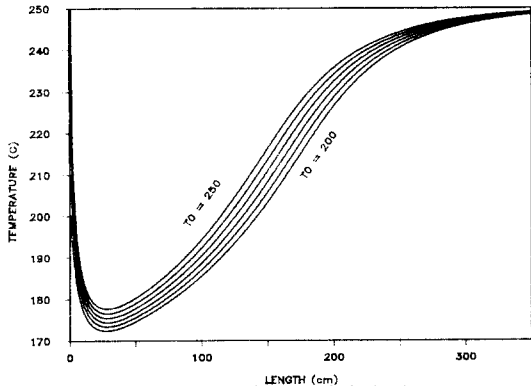


그림 5. 반응물 유입 온도 변화에 따른 온도 변화

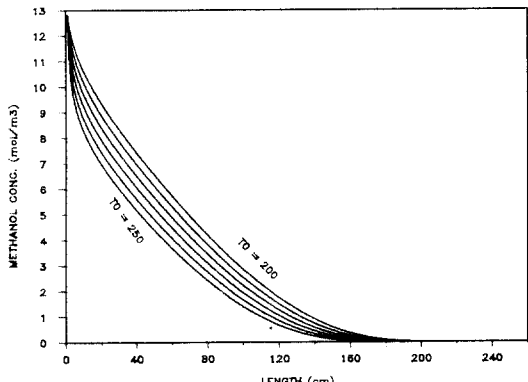


그림 6. 반응물 유입 온도 변화에 따른 농도 변화

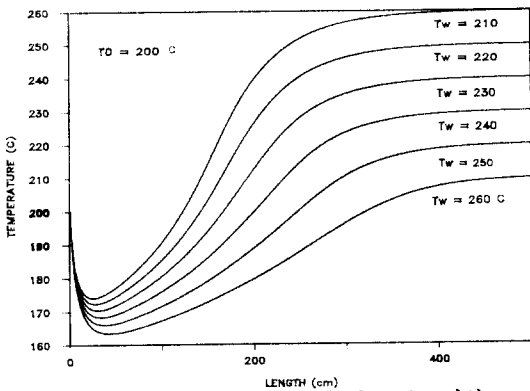


그림 7. 외벽 온도 변화에 따른 온도 변화

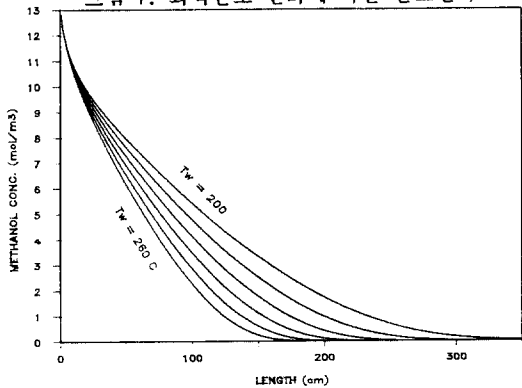


그림 8. 외벽 온도 변화에 따른 농도 변화

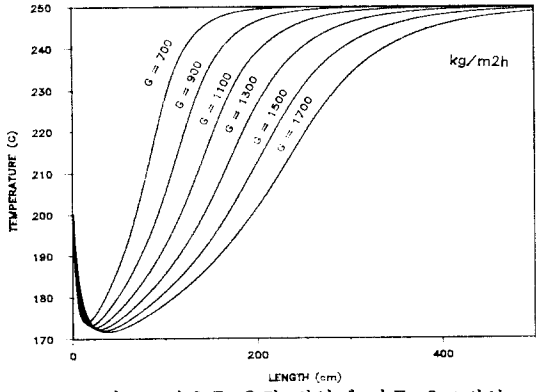


그림 9. 반응물 유량 변화에 따른 온도 변화

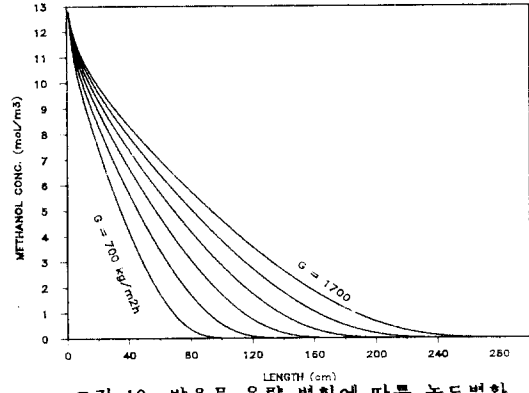


그림 10. 반응물 유량 변화에 따른 농도 변화

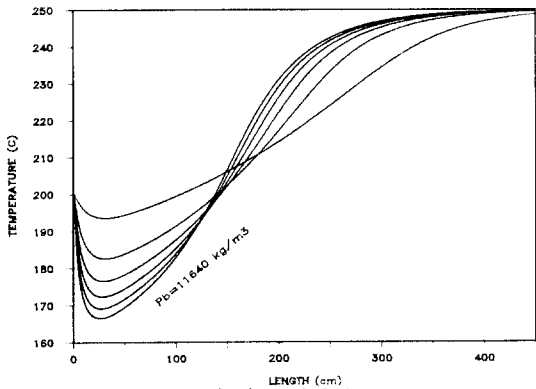


그림 11. 촉매 밀도 변화에 따른 온도 변화

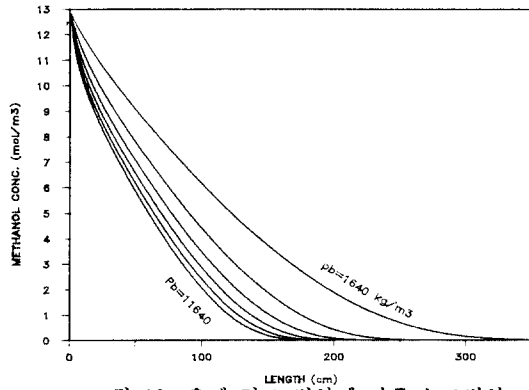


그림 12. 촉매 밀도 변화에 따른 농도 변화

#### 4. 동특성 모사

앞에서 메탄올 개질 반응기의 정상 상태를 모사한 결과를 초기조건으로 하고, 동일한 경계 조건을 적용하여 동특성 연구를 하였다. 반응기의 모델식은 정상 상태 모델식에 시간에 따른 변화를 고려하는 항을 표시하여 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_{or}}{u_a} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\eta \gamma_A}{u_a} P_B - \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_o}{G C_p} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{(-\Delta H)\eta \gamma_A}{G C_p} P_B - \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\text{초기조건: } C(r, z) = C_o(r, z) \\ T(r, z) = T_o(r, z)$$

경계조건:

$$r = 0 : \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

$$r = R_w : \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\alpha_w}{k_o} (T_w - T)$$

$$z = 0 : C = C_o, \quad T = T_o$$

정상 상태, 초기 상태의 상수값은  $D_{or} = 0.4536 \text{ m}^2/\text{hr}$ ;  $u_a = 2954 \text{ m/hr}$ ;  $\eta = 1$ ;  $P_B = 7640 \text{ kg/m}^3$ ;  $k_o = 775 \text{ J/m hrK}$ ;  $G = 1300 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ ;  $C_p = 7.7868 \text{ J/gK}$ ;  $\alpha_w = 138410.2 \text{ J/m}^2 \text{ hrK}$ ;  $\varepsilon = 0.38$ ;  $T_o = 230^\circ\text{C}$ 을 사용하였고, 외부 온도( $T_w$ )는  $250^\circ\text{C}$ 로 균일하다고 가정하였다. 동특성을 알아보기 위하여, feed의 온도 변화를 외란으로 스텝 변화로 적용하여 이에 대한 시스템의 Open loop 응답을 모사하였다.

이상의 부분 방정식 시스템은, Numerical Method of Lines (NMOL)를 사용하여 수치적으로 풀이되었는데, DSS의 PDE 풀이 루틴 중 2개의 공간 변수와 1개의 독립 변수가 있는 경우에 사용하는 서브루틴을 이용하였다.

그림 13는 feed의 온도 감소( $-50$ )에 대해, 반응기의 입구로부터의 거리에 따른 반응기 중앙에서의 농도 및 온도 변화를 보여주고 있다. 반응물 및 반응기 내부에서의 열전달과 열교환의 영향으로 인하여 이 외란에 대해 응답이 나타나기까지는 상당한 시간이 소요되는 것을 알 수 있다.

그림 14는 적은 쪽의 외란 ( $-5$ )일 때를 나타낸 것인데 이에 대해서는 그 응답이 보다 일찍 나타남을 알 수 있었다. 이것은 외란폭이 크면 그만큼 많은 열량이 교환되어야 이에 상응하는 정상 상태에 도달하게 되는 바, 본 시스템에서는 종과 물질의 양이 적어서 응답이 나타나기까지는 많은 양의 물질 축 시간이 소요되는 것으로 해석된다. 또한 반응기 중앙의 응답이 외벽 부분의 응답에 비해 지연 시간이 큰 것은 반응 속도가 응답에 영향을 주기 때문이라고 사료된다.

#### 5. 결론

메탄올 개질 반응의 정상상태 모사와 동특성을 살펴 보았다. 본 연구에서 선택한 모델의 경우 온도는 반응기 길이가 300 cm 되는 지점에서, 메탄올 농도는 200 cm 인 점에서 정상상태에 도달했다. 반응기 길이를 편의상 전환율이 0.97 되는 점이라고 잡는다면 171cm의 반응기로 결정된다. (그림2) 반응기 설계를 위한 작업으로 각 변수를 변화시켜 본 결과 반응기 직경에 따라 반응기 길이가 가장 큰 쪽으로 변화하여 직경이 1cm - 3cm로 변하는 동안 길이는 99cm - 483cm로 변화하였다. (그림4) 한편 반응물 유입온도로부터 받는 영향이 가장 적은 것으로 나타났다. (그림 6) 반응물이나 외벽의 온도를 변화 시키는 경우에는 온도 구배 형태 자체에는 변화가 없는 반면 반응 속도에 직접 영향을 미치는 촉매밀도, 반응기 직경을 변화한 경우에는 온도구배가 기울기가 큰 형태로 변하면서 반응기의 길이가 줄어들는 것으로 나타났다. (그

그림 11, 그림 3) 동특성 모사로부터 본 시스템은 비선형 정도가 심하다는 것을 알 수 있었다.

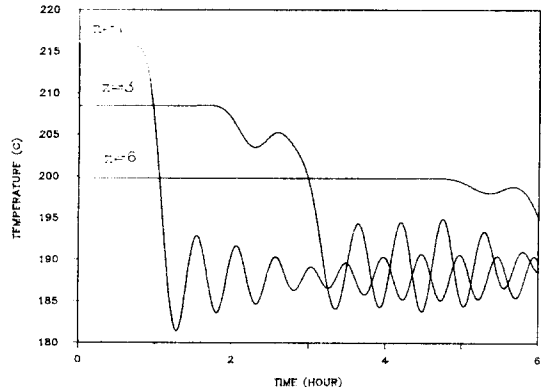
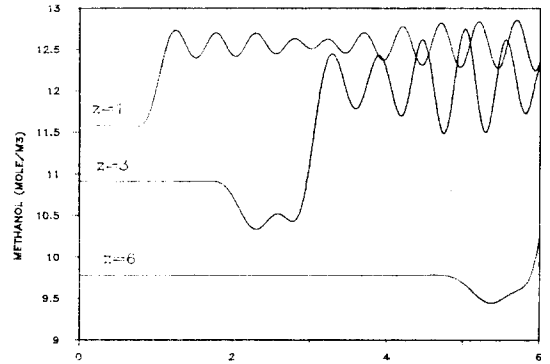


그림 13. 온도변화(-50)에 대한 Open Loop 응답

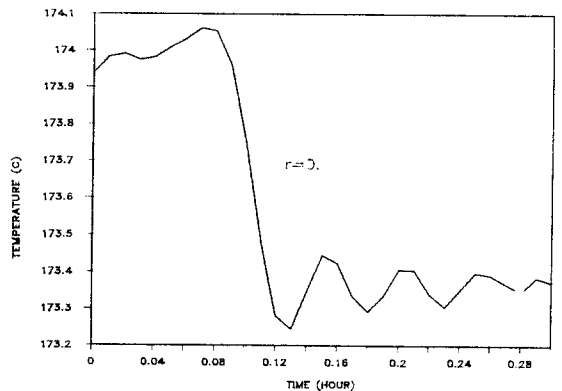
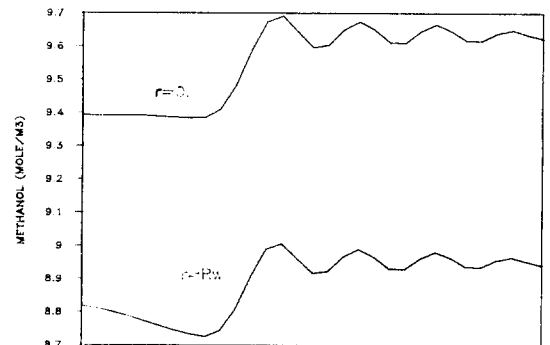


그림 14. 온도변화(-5)에 대한 Open Loop 응답

## 참고 문헌

- 1) J. C. Amphlett, R. F. Mann and R. D. Weir, "Hydrogen Production By the Catalytic Steam Reforming of Methanol, Part III. Kinetics of Methanol Decomposition using C18HC Catalyst", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 66, December, 1988
- 2) A. P. De Wasch and G. F. Froment, "A Two-Dimensional Heterogeneous Model For Fixed Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 26, 1971
- 3) S. I. Pereira Duarte, G. F. Barreto and N. O. Lemcoff, "Comparison of Two-Dimensional Models for Fixed Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering, Vol. 39, No. 6, 1984
- 4) K. R. Westerterp, W. P. M. Van Swaaij and A. A. C. M. Beenackers, Chemical Reactor Design and Operation, John Wiley & Sons, 1984
- 5) Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 1972
- 6) Shiro Fujimoto, Hiroshi Ishihara and Seizo Tsuruno, "A Study on a Steam Reformer for Methanol", JSME International Journal, Vol. 30, No. 267, 1987
- 7) Schiesser, W.E., "Micro-DSS/2 -An Introduction to the Numerical Methods of Lines Integration of Partial Differential Equations", Lehigh Univ., Bethlehem, PA, USA