

천연가스의 수증기-이산화탄소 복합개질을 위한 충전층 관형반응기의 전산모사

이득기^{1†} · 구기영² · 서동주² · 윤왕래²

¹광주대학교 소방행정학과, ²한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단

A Simulation of the Tubular Packed Bed Reactor for the Steam-CO₂ Reforming of Natural Gas

DEUKKI LEE^{1†}, KEEYOUNG KOO², DONGJOO SEO², WANGLAI YOON²

¹Dept. of Fire Safety, Gwangju University, Gwangju 503-703, Korea

²Hydrogen and Fuel Cell Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

Abstract >> A 2-dimensional heterogeneous reactor model was developed and simulated for a tube reactor of packed bed where the steam-CO₂ combined reforming reaction of natural gas proceeded to produce synthesis gas. Under the reactor feeding rate, 45 Nm³/h, of the reactant gas stream, the 2-dimensional heterogeneous reactor model showed the similar results to those from the ASPEN simulator although there were some discrepancies between the two in the temperature and the H₂/CO ratio of the reformed gas at the reactor exit. The calculated enthalpy difference between the reformed gas at the reactor exit and the reactant gas fed to the reactor was closely correspondent to the total amount of heat transferred to the reactor interior from the furnace. This supports that the 2-dimensional heterogeneous reactor model was reasonably established and the numerical solution was properly obtained.

Key words : Simulation(모사), Methane(메탄), Steam-CO₂ reforming(수증기-이산화탄소 개질), Synthesis gas(합성가스), 2-dimensional heterogeneous reactor model(2-차원 비균일 반응기 모델)

1. 서 론

Gas-to-liquids, 즉, GTL이라는 용어는 액체연료를 과거 원유 정제 방식을 통해 얻었던 방식을 대체하여 천연가스로부터 얻는 방식에 관련한 기술을 말한다. 이것은 20세기 초에 개발된 Fischer-Tropsch(FT) 기술에 바탕을 두고 있으며 다음과 같이 순차적인

몇 개의 단계를 거친다:

- 천연가스의 전처리(물과 불순물의 제거);
- 천연가스의 개질(reforming)을 통한 합성가스(syngas)의 생산;
- FT 전환을 통한 합성가스로부터 탄화수소 왁스(hydrocarbon waxes) 생산;
- 탄화수소 왁스의 경질화(upgrading)를 통한 액체연료 제품의 생산;

GTL 공정을 통해 생산되는 제품으로 대표적인 것은 초 고청정 품질의 디젤연료(70%), 나프타(25%)가

[†]Corresponding author : dkleee@gwangju.ac.kr

[접수일 : 2011.12.22 수정일 : 2012.1.30 게재확정일 : 2012.2.20]

Copyright © 2012 KHNES

대부분이고 나머지는 LPG, 윤활기유 및 왁스 성분 등이다. 따라서 GTL 공정은 향후 고갈이 예상되는 석유자원을 대체할 수 있는 방법의 하나로서 수송용 연료 및 화학공정원료를 시장에 공급 기여할 수 있는 공정으로 간주되고 있다¹⁾.

디젤과 나프타 등의 FT 합성을 위해서는 개질 공정에서 생산되는 합성가스 중 H₂와 CO 사이의 비율을 2:1 정도로 유지하여야 한다. 일반적인 수증기 개질은 H₂/CO 비가 3~4 정도이며 CO₂와 천연가스를 직접 접촉 반응시키는 CO₂ 개질(dry reforming)은 H₂/CO 비가 1인 합성가스가 생산된다. 따라서 H₂/CO 비를 2로 조절하기 위하여 수증기 개질과 CO₂ 개질을 혼합한 수증기-CO₂ 개질 (steam-CO₂ reforming) 공정이 GTL 공정의 합성가스 제조법으로 제안된 바 있다^{2,3)}.

본 연구에서는 1bpd급 합성가스 생산을 위한 천연가스의 수증기-이산화탄소 복합개질용 충전 반응기에 대한 전산모사를 수행하기 위해 2-차원 비균일 반응기 모델을 세우고, 이를 사용하여 수치모사를 수행함으로써 이러한 반응기의 scale-up 설계안 도출에 활용하고자 한다.

2. 전산 모델

2.1 모델의 가정

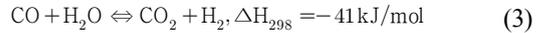
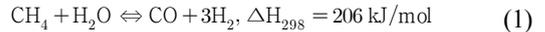
천연가스의 steam-CO₂ 복합개질반응기에 대한 본 전산모델에서는 2-차원 비균일 반응기 모델을 도입 사용하였다. 관형 반응기에 촉매(Nickel based steam reforming catalyst, HiFUEL™ R110)를 충전한 것으로 가정하였으며, 수학적 모델 전개를 위해 사용된 나머지 가정은 다음과 같다:

- 천연가스는 pre-reformer를 거쳐 일차 개질 후 반응기에 도입된다;
- 반응은 정상상태 조건에서 수행된다;
- 반응 촉매상의 분산 효과는 무시한다;
- 하나의 촉매 입자 내에서 온도구배는 무시할 수 있는 수준이다;
- 기상은 이상기체조건에 지배된다;

- 기상과 촉매입자 표면 사이의 물질전달 및 열전달 저항은 무시한다;
- 촉매의 활성도는 초기 활성 그대로 유지된다.

2.2 개질반응 및 반응속도식

Ni 촉매상의 steam-CO₂ 복합개질 반응에서 일어나는 3가지의 주요 반응은 다음과 같다:



개질반응인 반응 (1) 및 (2)는 매우 강한 흡열반응이며, 따라서 정반응은 높은 온도에서 잘 일어난다. 반면에, 반응 (3)은 water-gas-shift(WGS) 반응이라 하며, 발열반응으로서 낮은 온도에서 정반응이 잘 일어난다. 반응식 (1) 및 (2)로 주어진 개질반응과 반응 (3) WGS 반응의 Ni 촉매 상 반응속도식⁴⁾은 다음과 같다:

$$R_I = \frac{k_I}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_I}) / (\text{DEN})^2 \quad (4a)$$

$$R_{II} = \frac{k_{II}}{P_{\text{H}_2}^{3.5}} (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_{II}}) / (\text{DEN})^2 \quad (4b)$$

$$R_{III} = \frac{k_{III}}{P_{\text{H}_2}} (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{III}}) / (\text{DEN})^2 \quad (4c)$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (5)$$

여기서 $R_j (j=I-III)$ 는 반응식 (1), (2) 및 (3)에서의 반응속도[mol/(kg-cats)]를 나타낸다. 분압, P 의 단위는 [bar]이다. 또한, 각 반응 속도식에서의 반응 속도상수 k_j 및 반응평형상수 K_j , 흡착평형상수 $K_i (i=CO, H_2, CH_4, H_2O)$ 는 온도의 함수로 주어진다.⁵⁾

반응식 (1)~(3)의 SMR 반응에서 각 반응물 및 생성물 성분의 감소속도 및 생성속도는 양론관계에 의해 다음과 같이 주어진다:

$$r_{CH_4} = -(\eta_I R_I + \eta_{II} R_{II}) \quad (6a)$$

$$r_{CO_2} = \eta_{II} R_{II} + \eta_{III} R_{III} \quad (6b)$$

$$r_{H_2O} = r_{CH_4} - r_{CO_2} \quad (6c)$$

$$r_{CO} = -(r_{CH_4} + r_{CO_2}) \quad (6d)$$

$$r_{H_2} = -3r_{CH_4} + r_{CO_2} \quad (6e)$$

여기서 r_i 의 단위는 [mol/(kg-cats)]이며, η_j 는 반응식 (1)~(3)에서의 촉매 effectiveness factor이다.

2.3 반응물질의 양론관계

반응식 (1)~(3)에서 기상 성분은 5개이고, 독립 양론식은 2개이며, 주요 성분(key components)은 CH₄ 및 CO₂임을 알 수 있다. 따라서 독립 반응식 (1) 및 (3)에서의 reaction extent, φ 를 주요 성분 CH₄ 및 CO₂의 관형반응기내 몰 유속으로 나타내면 각각 다음과 같다:

$$\varphi_1 = F_{o,CH_4} - F_{CH_4} \quad (7a)$$

$$\varphi_3 = F_{CO_2} - F_{o,CO_2} \quad (7b)$$

여기서 F_{o,CH_4} 및 F_{o,CO_2} 는 각각 반응기 입구에서의 CH₄ 및 CO₂의 몰 유속[mol/s]이다. 식 (7a) 및 (7b)를 이용하여 H₂O, CO 및 H₂의 관형반응기 내 몰 유속 [mol/s]을 구하면 다음과 같다:

$$F_{H_2O} = F_{o,H_2O} - (\varphi_1 + \varphi_3) \quad (8a)$$

$$F_{CO} = F_{o,CO} + \varphi_1 - \varphi_3 \quad (8b)$$

$$F_{H_2} = F_{o,H_2} + 3\varphi_1 + \varphi_3 \quad (8c)$$

여기서 F_{o,H_2O} , $F_{o,CO}$ 및 F_{o,H_2} 는 각각 반응기 입구에서의 H₂O, CO 및 H₂의 몰 유속[mol/s]이다. 따라서 관형반응기의 기상 지배방정식으로부터 주요 성분인 CH₄ 및 CO₂의 몰 유속만을 계산하면 식 (8)을 사용하여 기타 성분의 몰 유속을 구할 수 있다.

2.4 촉매 상 카본 생성속도

개질반응 시 Ni 촉매 상에서 filament carbon의 형성은 반응조건에 따라 다르지만 일반적인 현상으로 볼 수 있으며, 이것은 촉매 활성의 저하와 결과적으로는 촉매 입자의 파손에 이르는 요인이 된다. 따라서 전산모사를 통해 관형 개질반응기의 어느 지점에서 충전된 촉매 상에서의 filament carbon 형성 가능성이 높은 지에 대한 검토가 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 다음과 같이 Kuvshinov et al.⁶⁾에 의해 제시된 Ni 촉매 상에서 filament carbon의 생성 속도식을 사용하였다.

2.5 기상 지배방정식

관형 반응기의 축방향 z와 반경방향 r에서의 주요 성분인 CH₄와 CO₂의 물질수지식은 각각 다음과 같다:

$$u_g \frac{\partial P_{CH_4}}{\partial z} = D_{er} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial P_{CH_4}}{\partial r} + \frac{\partial^2 P_{CH_4}}{\partial r^2} \right) + RT(\rho_b r_{CH_4}) \quad (9a)$$

$$u_g \frac{\partial P_{CO_2}}{\partial z} = D_{er} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial P_{CO_2}}{\partial r} + \frac{\partial^2 P_{CO_2}}{\partial r^2} \right) + RT(\rho_b r_{CO_2}) \quad (9b)$$

여기서 u_g = superficial velocity of gases [m/s], D_{er} ⁷⁾은 radial mass dispersion coefficient[m²/s], ρ_b 는 반응기 내에 충전된 촉매의 bed bulk density[kg-cat/m³]이다.

관형 반응기에 있어서 기상 열수지식은 다음과 같다:

$$\rho_g u_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er,b} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + \rho_b \left\{ \sum_{j=1}^{III} (-\Delta H_j) R_j \right\} \quad (10)$$

여기서 ρ_g 는 기체상 성분의 평균밀도[kg/m³], C_{pg} 는 기체상 성분의 평균비열[kJ/(kg K)], $(-\Delta H_j)$ 는 식 (1)~(3) 반응에 있어서의 반응열이다. $\lambda_{er,b}$ 는 촉매 충전상에서의 effective radial thermal conductivity⁸⁾이다.

촉매 pellet이 충전된 관형반응기의 축방향으로의 기상 압력강하는 다음과 같이 Ergun식으로 계산하였다⁹⁾:

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{\rho_g u_g^2}{d_{p,eq}} \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left\{ \frac{150(1 - \varepsilon_b) \mu_g}{d_{p,eq} \rho_g u_g} + 1.75 \right\} \times 10^{-5} \quad (11)$$

여기서 ε_b 는 bed void fraction으로서 그 값으로 0.49를 취하였다.

2.6 촉매입자 내 물질수지

반응기에 충전될 HiFUEL™ R110 촉매는 내부에 4개의 hole을 가진 원통형 pellet으로서 길이 12.8mm, 반지름 10.5mm이다. 내부에 4개의 hole을 포함하여 이 촉매 pellet 하나의 전체 겉보기 표면적은 $9.71 \times 10^4 \text{m}^2$ 이며, 부피는 $7.0 \times 10^{-7} \text{m}^3$ 으로 계산되었다. 이 촉매 pellet의 characteristics length, L_c 는 0.721mm로 계산되었으며, 이것은 실제 촉매 pellet과 동일한 부피를 갖는 두께 $2 \times L_c$ 의 원형 disk를 가정하고, 원형 disk의 양쪽 평면의 면적이 촉매 pellet의 겉보기 표면적과 동일하게 한 조건에서 얻어진 값이다.

메탄의 개질반응에서 촉매 상에서 실제 반응이 일어나는 부분은 빠른 반응속도와 반응 가스의 큰 확산저항으로 인해 겉보기 표면에 바로 근접한 아주 얇은 두께에 한정되므로 실제반응이 이루어지는 촉매 부분을 평면으로 가정하여도 무리가 없다. 촉매입

자 내 온도구배는 없는 것으로 가정하였으므로 주요 성분에 대한 물질수지식은 다음과 같다:

$$D_{eff,CH_4} \frac{d^2 P_{s,CH_4}}{dx^2} - RT(\rho_s r_{s,CH_4}) = 0 \quad (12a)$$

$$D_{eff,CO_2} \frac{d^2 P_{s,CO_2}}{dx^2} - RT(\rho_s r_{s,CO_2}) = 0 \quad (12b)$$

여기서 D_{eff,CH_4} 및 D_{eff,CO_2} 는 촉매 pellet 내에서 gas effective diffusivity[m²/s]이며, P_{s,CH_4} 및 P_{s,CO_2} 는 촉매 기공내에서의 분압[bar]이다. 또한 x [m]는 전체 거리가 characteristics length, L_c 에 해당하는 기체확산거리이다.

한편, 촉매 내에서의 H₂O, CO 및 H₂의 분압은 앞에서와 같이 식 (12)에 의해 계산된 P_{s,CH_4} 및 P_{s,CO_2} 값으로부터 확산 및 양론관계를 사용하여 얻는다.

2.7 유효인자의 계산

식 (12)를 사용하여 촉매입자 내 P_{s,CH_4} 및 P_{s,CO_2} 를 구하고 또한 이로부터 기타 성분들에서의 촉매입자 내 분압을 구하면 반응 (1)~(3)에 해당하는 촉매 반응에서의 유효인자(effectiveness factor)를 다음 식과 같이 구할 수 있다:

$$\eta_j = \frac{\int_0^V R_j(P_{s,i}) \frac{dV}{V}}{R_j(P_{s,i})}, \quad (j = I, II, III) \quad (13)$$

2.8 경계조건

식 (9)는 길이 방향에 대해서는 initial value problem(IVP)으로서 경계조건이 초기조건으로 주어지며, 반경방향으로는 boundary value problem(BVP)으로서 경계조건은 다음과 같다:

$$\text{at } z = 0, \quad P_{CH_4} = P_{o,CH_4}, \quad P_{CO_2} = P_{o,CO_2}, \quad P = P_o \quad (14a)$$

$$\text{at } r = 0, \quad \frac{\partial P_{CH_4}}{\partial r} = \frac{\partial P_{CO_2}}{\partial r} = 0 \quad (14b)$$

$$\text{at } r = R_{ti}, \quad \frac{\partial P_{CH_4}}{\partial r} = \frac{\partial P_{CO_2}}{\partial r} = 0 \quad (14c)$$

여기서 $P_{o,i}$ [bar] 반응기 입구에서의 i 성분의 분압을 나타내며, P_o [bar]는 반응기 입구에서 유입반응물의 전체압력으로 식 (11)의 초기조건이다. 식 (10) 또한 마찬가지로 길이 방향에 대해서는 IVP, 반경방향으로는 BVP이며, 경계조건은 다음과 같다:

$$\text{at } z = 0, \quad T = T_o \quad (15a)$$

$$\text{at } r = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (15b)$$

$$\text{at } r = R_{ti}, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{h_{wb}}{\lambda_{cr,b}}(T - T_{wi}) \quad (15c)$$

여기서 h_{wb} 는 충전반응기의 wall-to-bed heat transfer coefficient로서 Peters et al.⁸⁾에 의해 제시된 식을 사용하였다. 또한 식 (15c)에서 T_{wi} 는 관형반응기의 내벽면 온도[K]이다.

식 (12)는 BVP로서 경계조건은 다음과 같다:

$$\text{at } x = 0, \quad P_{s,CH_4} = P_{s,CH_4}^s = P_{CH_4} \quad (16a)$$

$$\text{at } x = 0, \quad P_{s,CO_2} = P_{s,CO_2}^s = P_{CO_2} \quad (16b)$$

$$\text{at } x = L_c, \quad \frac{\partial P_{s,CH_4}}{\partial r} = \frac{\partial P_{s,CO_2}}{\partial r} = 0 \quad (16c)$$

2.9 Furnace로부터 반응 Bed로의 열전달

먼저 6개의 radiant wall burner가 장착된 furnace로부터 온도 T_{wo} [K]인 관형반응기 외벽면으로의 복사 열유속, q_{rad} [kW/m²]는 다음 식¹⁰⁾과 같다:

$$q_{rad} = \sigma \frac{(A_{to} + A_{ref})\xi_g \xi_t}{(A_{to} + A_{ref})\xi_g + A_{to}(1 - \xi_g)\xi_t} (T_g^4 - T_{wo}^4) + \sigma \frac{N_b A_f \xi_f \xi_t (1 - \xi_g)}{A_{to}} T_f^4 \quad (17)$$

여기서 σ 는 Stefan Boltzmann constant, A_{to} 는 furnace에 면한 관형반응기의 외벽면적[m²], A_{ref} 는 furnace 단열재의 표면적[m²], T_g 는 furnace gas의 온도[K], T_{wo} 는 관형반응기 외벽의 온도[K], T_f 는 단열 화염 온도[K], N_b 는 furnace 내 burner의 수, A_f 는 하나의 버너로부터 생성되는 화염의 표면적[m²]이다. 또한 여기서 ξ_g, ξ_t 및 ξ_f 는 각각 furnace gas, 관형반응기의 stainless steel 벽 및 버너 화염의 emissivity를 나타낸다. 내경이 D_{ti} [m]이고, 외경이 D_{to} [m]인 관형반응기 stainless steel 벽 두께를 통한 전도 열유속, q_{cond} [kW/m²]은 다음식과 같다:

$$q_{cond} = \frac{2k_w (T_{wo} - T_{wi})}{\ln \frac{D_{to}}{D_{ti}}} \quad (18)$$

여기서 k_w 는 관형반응기 stainless steel 벽의 열전도도[kW/(m K)]이다¹⁰⁾. 또한, 온도 T_{wi} [K]인 반응기 내벽으로부터 온도 T [K]인 반응기 내 기체반응물로의 대류 열유속, q_{conv} [kW/m²]은 다음 식과 같다:

$$q_{conv} = h_{wb} (T_{wi} - T) \quad (19)$$

관형반응기 내벽면 및 외벽면의 온도, T_{wi} 및 T_{wo} 는 식 (17), (18), (19)에서의 열유속 값들의 차이가 거의 없도록 최소화시키는 조건에서 계산되며, 이를 위해 Matlab program의 fminsearch를 사용하였다.

2.10 수치해법

식 (9) 및 (10)에서의 주요 성분에 대한 분압의 분포와 온도 분포를 구하기 위해 반응기 반경방향의 좌표는 2nd order central finite differences(Δr)를 사용하여 $N_{\Delta r}$ 개의 그리드로 차분화하였다. 이러한 반경방향으로의 차분화를 통해 식 (9) 및 (10)은 각각 $(N_{\Delta r} + 1)$ 개의 반응기 축방향 상미분 방정식으로 전환된다. 이러한 $3 \times (N_{\Delta r} + 1)$ 개의 축방향 상미분 방

Table 2 Reactor inlet condition

Reformer feed gas temperature, T	873 K	
Reformer feed gas pressure, P	21.02 bar	
Volume feed rate of the reformer gas, V_o	45 Nm ³ /h	
Composition of reformer feed gas (pre-reformed), mol%	CH ₄	27.82
	CO ₂	20.87
	H ₂ O	44.45
	CO	0.05
	H ₂	6.80
	N ₂	0.01

3. 결과 및 고찰

3.1 전산모사 결과

Fig. 1은 Table 1과 Table 2에 나타난 바와 같은 조건하에서 전산모사를 수행하여 반응기 길이방향에 따른 반응물의 전환율 분포를 나타낸 것이다. 여기서 전환율은 반응기 반경방향으로 평균화하여 얻은 전환율이다. 반응기 출구에서 CH₄, CO₂ 및 H₂O 전환율은 각각 77.3, 54.5 및 22.8%로 나타났다. 이와 같은 반응 전환율에서 개질가스의 반응기내 평균 물 조성은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 반응기 출구에서 CH₄, CO₂, H₂O, CO 및 H₂의 몰 백분율은 각각 4.41, 6.65,

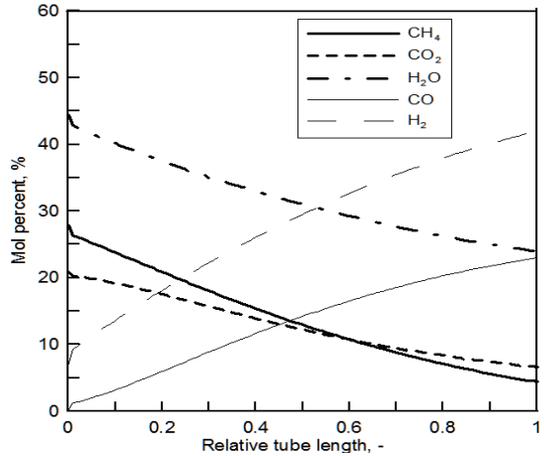


Fig. 2 Change of the gas composition along the tube length

23.98, 23.02 및 41.93%로 나타났으며, 개질가스의 총 유량은 64.3Nm³/hr로 나타났다. 개질가스 중 CO와 H₂의 유량은 41.8Nm³/hr이며, H₂/CO ratio는 1.82로 계산되었다.

Fig. 3 및 Fig. 4는 개질가스의 온도 및 반응기 벽에서의 온도 분포를 나타낸 것이다. Fig. 4에 보인 바와 같이 개질가스의 온도는 반응기 중심 부분에서 낮게 나타나며, 반응기 벽면에 인접한 부분에서 높게 나타난다. 개질 가스의 온도는 반응기 입구 부분 중심부에서 546°C로 가장 낮았으며, 출구의 안쪽 벽면

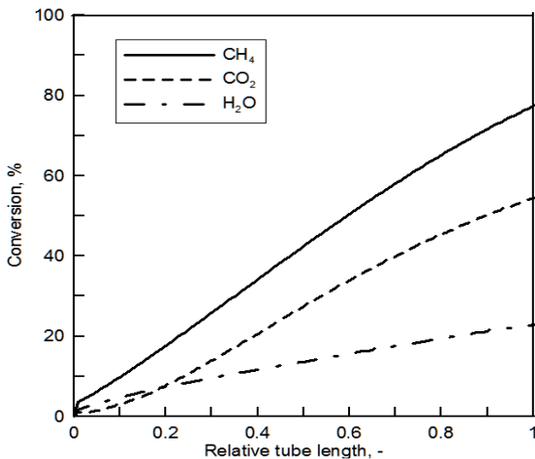


Fig. 1 Conversions of gases along the tube length

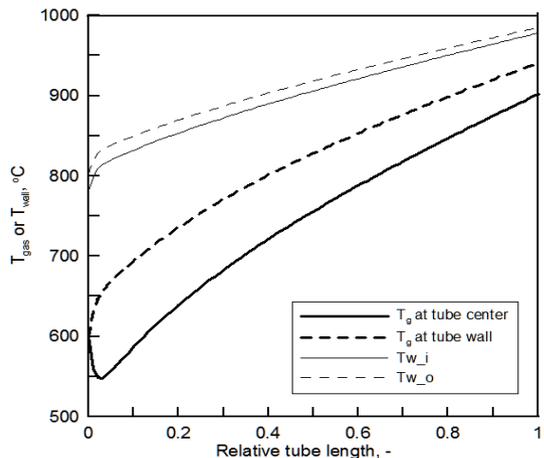


Fig. 3 Temperatures of the gas phase and the reactor wall along the tube length

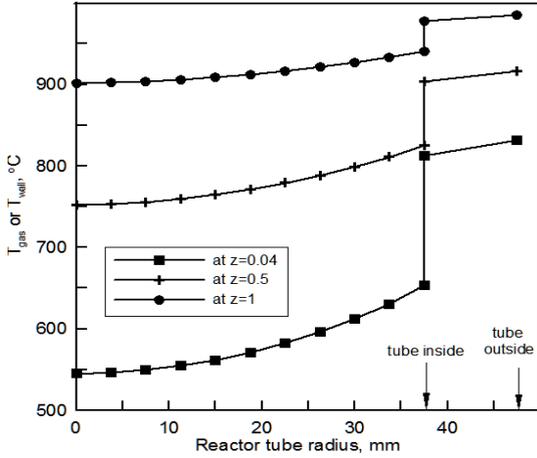


Fig. 4 Radial temperature distribution at selected tube lengths

부근에서 941°C로 가장 높게 나타났다. Furnace에 노출된 반응기 외벽면의 온도는 입구부분에서 803°C, 출구부분에서는 985°C로 나타났다.

반응기내 반경방향으로의 개질가스의 온도구배는 반응기 입구 부분에서 가장 크게 나타났으며, 출구 부근에서 낮게 나타났다. 이것은 반응기 입구 부분에서 furnace로부터 반응기 내부로의 열유속이 가장 크다는 것을 의미하며, 86.6kW/m²로 나타났다. 반응기 출구부분에서의 열유속 값은 31.5kW/m²로서 가장 적게 나타났다.

Fig. 5는 반응기의 입구부터 출구까지 길이 방향에 따라 furnace로부터 반응기 내부의 개질가스로 전달된 열량과 반응기 내부에서의 개질가스의 엔탈피 변화를 비교하여 나타낸 것이다. Furnace로부터 반응기 내부의 개질가스로 전달된 열의 총량은 37.2kW로 나타났고, 반응기 입구에서의 개질가스의 엔탈피를 기준으로 반응기 내부에서 개질반응으로 인해 증가된 개질가스의 반응기 출구 엔탈피는 37.6kW로서 두 값이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 이것은 본 프로그램의 물질 및 열수지식이 적절히 세워졌고, 계산 또한 적절히 수행되었음을 의미한다.

Fig. 6은 반응기 길이 방향에 따른 반응 (1)~(3)에서의 촉매 effectiveness factor의 변화경향을 나타낸다. 식 (12)의 BVP에서 촉매입자 내 확산영역에서의

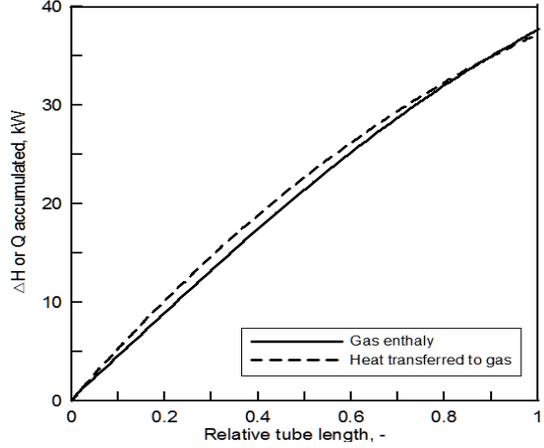


Fig. 5 Comparison of the total amount of heat transferred to the reforming gas from the furnace with the enthalpy change of the reforming gas along the tube length

기체 분압과 반응속도 분포에 대한 수치해를 얻는데 있어서 계산 시간을 줄이기 위해 차분화 격자점수를 줄이고, 허용 오차를 비교적 크게 설정한 결과, 이로부터 산출된 effectiveness factor 값에는 크고 작은 분포가 나타났다. 반응 (1)~(3)에서 effectiveness factor는 반응물의 농도가 높은 반응기 입구부근에서는 낮은 값을 보이지만, 반응기 출구 쪽에서는 더 증가된 값을 보이고 있으며, 반응기 출구에 가까워지면 서 촉매 내 반응물의 확산저항이 완화됨을 알 수 있

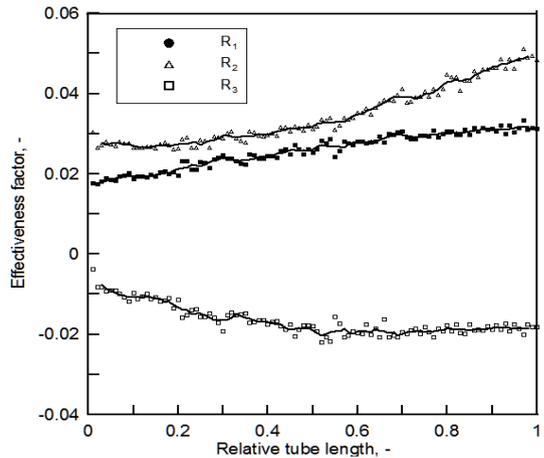


Fig. 6 Radial-averaged effectiveness factors in the reactions (1), (2), and (3) along the tube length

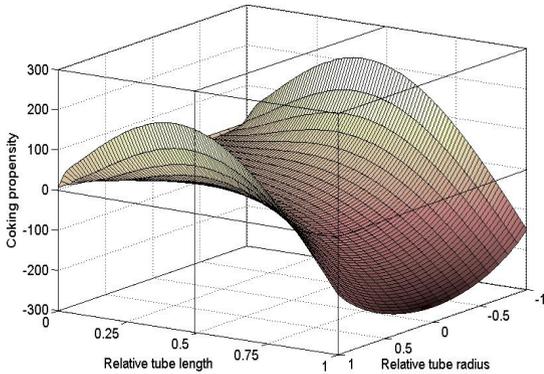


Fig. 7 Relative propensity of coking on the reforming catalyst along the reactor-packed position

다. 반응 (3)에서의 effectiveness factor는 (-) 값을 보이며, 이는 반응기 전체를 통해 반응 (3)이 역방향으로 진행됨을 의미한다.

Fig. 7은 반응기 촉매 bed에서 filament carbon의 생성 속도분포를 나타낸 것이다. 여기서 사용된 filament carbon의 생성 속도는 Kuvshinov et al.⁶⁾에 의해 제시된 식을 통해 구한 것이다. 이 식은 Ni 촉매 상에서 CH₄와 H₂ 만이 반응물로 존재할 때의 filament carbon의 생성속도를 제시한다. 따라서 H₂O 및 CO₂와 같이 개질 촉매 상에 생성된 탄소를 높은 온도에서 CO로써 산화 제거할 수 있는 성분이 다량 존재하는 본 연구에서의 경우와는 다른 것으로 볼 수 있지만, Ni 촉매 상에서 filament carbon의 형성 잠재력을 평가하는 데는 의미가 있다. 따라서 Fig. 7의 결과는 복합 개질 반응기내에서 filament carbon의 생성속도를 얻기 위함이 아니며, 다만 생성 가능성이 높은 반응영역을 파악하기 위한 참고적 자료로 간주할 수 있다. Fig. 7에 따르면 반응기의 무차원 길이 방향으로 0.3~0.5 부근 영역에서 반응기 내부 벽면에 근접한 부분의 촉매에서 filament carbon의 생성 가능성이 매우 큰 것을 알 수 있다. 또한 반응기 출구 부근에서 carbon의 생성 가능성은 크게 낮아짐을 알 수 있다. Carbon의 생성 가능성이 큰 부분에는 촉매 활성도의 유지와 촉매 원형의 보존을 위해서 coking 저항성이 강화된 촉매를 선별 충전할 필요가 있음을

Table 3 Comparison of the simulation results

		2-dim. hetero. model	ASPEN
Conversion %	CH ₄	77.3	81.2
	CO ₂	54.5	44.06
	H ₂ O	22.8	
Molar composition at reformer outlet %	CH ₄	4.41	3.61
	CO ₂	6.65	8.42
	H ₂ O	23.98	20.90
	CO	23.02	22.27
	H ₂	41.93	44.69
	N ₂	0.01	0.04
	H ₂ /CO	1.82	2.01
Molar flow rate of reformat [Nm ³ /hr]		64.3	62.8
Molar flow rate of CO + H ₂ [Nm ³ /hr]		41.8	42.0
Catalytic bed T. [°C]		918.8 (radial mean)	890
Outside wall T. at exit [°C]		985.0	
Gas enthalpy change [kW]		37.6	37.4
Total heat transferred [kW]		37.2	
P at exit [bar]		20.7	
ΔP [bar]		0.3	

시사한다.

3.2 모사결과의 고찰

Table 1 및 Table 2에 제시된 조건 하에서의 전산 모사결과를 ASPEN 모사 결과와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 개질가스의 엔탈피 변화, 개질가스의 생성량 등에서 본 연구의 2-차원 비균일 반응기 모델 모사결과는 ASPEN 모사 결과와 상당히 부합하지만 반응기 출구에서의 개질가스 온도, H₂/CO ratio 등에서는 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 이와 같은 차이에 대한 근본적인 원인으로 많은 변수가 있을 수 있으나, 우선 furnace에서의 복사열에 의한 반응기 외벽으로의 전열 속도가 큰 영향을 미칠 것이며 이를 개선하기 위해서는 실험을 통해 조정된 parameter 값이 필요할 것이다. H₂/CO ratio가 1.82로서 목표값

2.05보다 낮게 나타난 점은 반응기 출구부분에서의 반응온도가 높아짐으로써 열역학적으로 CO의 생성이 선호된 결과이다. 이점은 추후 furnace에서의 복사열전달에 대한 정밀한 조정이 필요함을 나타내지만, 우선 반응물의 반응기 유입온도를 기존 600°C에서 560°C로 낮추고, 유입반응물 중 CO₂의 몰분율을 20.87에서 17.87%로 낮추는 대신, H₂O의 몰분율을 44.75에서 47.75%로 높여서 전산 모사한 결과 H₂/CO ratio를 목표값에 근접한 2.03으로 맞출 수 있었다.

4. 결 론

천연가스의 수증기-이산화탄소 복합개질 반응기에 대한 2-차원 비균일 반응기 모델을 세우고 전산모사를 수행하였다. ASPEN 모사 결과에 비해 볼 때, 2-차원 비균일 반응기 모델은 반응기 출구에서의 개질가스 온도, H₂/CO ratio 등에서 약간의 차이를 나타내었으나, 전반적으로 부합하는 결과를 보였다. 본 연구의 2-차원 비균일 반응기 모델에서 반응기 유입가스와 출구 가스의 엔탈피 차이는 furnace를 통해 반응기 내부로 전달된 열량과 가까운 값을 보였으며, 이러한 사항은 반응기 모델이 적절히 설정되었으며, 또한 수치해가 타당함을 의미한다. 모사 결과에 따르면, 반응기의 무차원 길이 0.3~0.5 부근의 반응기 내부 벽면에 근접한 영역에 충전된 촉매에서 filament carbon의 생성 가능성이 매우 큰 것으로 나타났다. 촉매 활성도의 유지와 촉매 원형의 보존을 위해서는 coking 저항성이 강화된 촉매를 이 영역에 선별 충전할 필요가 있다.

후 기

이 연구는 지식경제부의 지원으로 수행하는 에너지 자원 기술개발 프로그램(2006CCC11P011A)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Velasco, L. Lopez, M. Velasquez, M. Boutonnet, S. Cabrera, and S. Jaras : "Gas to liquids: A technology for natural gas industrialization in Bolivia", *J. Natural Gas Sci. Eng.*, Vol. 2, No. 5, 2010, p. 222.
2. F. Yagi, R. Kanai, S. Wakamatsu, R. Kajiyama, Y. Suehiro, and M. Shimura : "Development of synthesis gas production catalyst and process", *Catal. Today*, Vol. 104, 2005, p. 2.
3. 조원일, 이승호, 모용기, 신동근, 백영순 : "합성가스 제조를 위한 CO₂/수증기에 의한 메탄 개질반응 연구", *한국 수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 15, No. 4, 2004, pp. 301-308.
4. J. Xu, and G. F. Froment : "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE J.*, Vol. 35, 1989, p. 88.
5. A. M. De Groote, and G. F. Froment : "Reactor modelling and simulations in synthesis gas production", *Rev. Chem. Eng.*, Vol. 11, No. 2, 1995, p. 145.
6. G. G. Kuvshinov, Y. I. Moginykh, and D. G. Kuvshinov : "Kinetics of carbon formation from CH₄-H₂ mixtures over a nickel containing catalyst", *Catal. Today*, Vol. 42, 1998, p. 357.
7. G. F. Froment, and P. K. Hofmann : "Design of fixed-bed gas-solid catalytic reactor", In: "Chemical Reaction and Reactor Engineering", J. J. Carberry, and A. Varma (Editors), Marcel Dekker, N.Y., 1987.
8. P. E. Peters, R. S. Schiffino, and P. Harriott : "Heat transfer in packed tube reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, 1988, p. 226.
9. S. Ergun : "Fluid flow through packed columns", *Chem. Eng. Progr.*, Vol. 48, 1952, p. 89.
10. J. K. Rajesh, S. K. Gupta, G. P. Rangaiah, and A. K. Ray : "Multiobjective optimization of steam reformer performance using genetic algorithm", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, 2000, p. 706.