

전산 모델링을 통한 모노리스 촉매형 메탄화 반응기의 성능 특성 연구

지준화[†] · 김성철 · 홍진표
한국전력공사 전력연구원 발전연구소

Computer Simulation of Methanation Reactor with Monolith Catalyst

JUNHWA CHI[†], SUNGCHUL KIM, JINPYO HONG

Power Generation Laboratory, KEPCO Research Institute, 105 Minji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-760, Korea

Abstract >> Simulation studies on catalytic methanation reaction in externally cooled tubular reactor filled with monolithic catalysts were carried out using a general purpose modelling tool gPROMS[®]. We investigated the effects of operating parameters such as gas space velocity, temperature and pressure of feeding gas on temperature distribution inside the reactor, overall CO conversion, and chemical composition of product gas. In general, performance of methanation reaction is favored under low temperature and high pressure for a wide range of their values. However, methane production becomes negligible at temperatures below 573K when the reactor temperature is not high enough to ignite methanation reaction. Capacity enhancement of the reactor by increasing gas space velocity and/or gas inlet pressure resulted no significant reduction in reactor performance and heat transfer property of catalyst.

Key words : Methanation(메탄화 반응), Computer simulation(전산 수치 해석), Monolith catalyst reactor(모노리스 촉매 반응기), Carbon monoxide conversion(일산화탄소 전환율)

Nomenclature

c_p : mass specific heat, cal/g/K

d : reactor diameter, cm

d_{eq} : hydraulic diameter of the monolith channel,
 $cm = m \sqrt{\epsilon}$

D : diffusivity, cm^2/s

f : friction factor

G : mass flux, $g/cm^2/s$

h : heat transfer coefficient, $cal/cm^2/K/s$

ΔH : heat of reaction, cal/mol

k : gas-solid mass transfer coefficient in the
monolith channel, $g/cm^2/s$

k_1, k_3 : rate coefficients, $mol \cdot atm^{1/2}/g/s$

K_1, K_3 : equilibrium constants for methanation
reactions of CO and CO₂

L : reactor length, cm

M : molecular weight, g/mol

m : monolith pitch, cm

Nu : Nusselt number = $d_{eq}h/\lambda$

P : pressure, atm

Pr : Prandtl number = $\mu c_p/\lambda$

R : reaction rate, $mol/cm^3/s$

Re : Reynolds number = $d_{eq}G/\epsilon\mu$

[†] Corresponding author : 97102643@kepcoco.kr

[접수일 : 2014.05.28 수정일 : 2014.08.01 게재확정일 : 2014.08.31]

Copyright © 2014 KHNES

Sc	: Schmidt number = $\mu/\rho D$	g	: relative to gas phase
Sh	: Shirwood number = $kd_{eq}/\rho D$	s	: relative to solid phase
S_v	: surface area of catalyst per unit volume of reactor, $1/\text{cm} = 4\epsilon/d_{eq}$	w	: relative to reactor wall
T	: temperature, K		
t	: time, s		
T_c	: critical temperature, K		
T_r	: reduced temperature, $= T/T_c$		
V_c	: critical volume, cm^3		
Z	: dimensionless temperature, $= (1,000 - T)/T$		
w	: mass fraction		
ϵ	: bed void fraction		
ϵ^i	: volume fraction of inert support		
ϵ_s	: emissivity of solid phase		
λ_z	: effective axial thermal conductivity, $\text{cal}/\text{cm}/\text{K}/\text{s} = \epsilon^i \lambda^s + \xi \lambda^w$		
ν	: reaction coefficient		
η	: effectiveness factor		
ξ	: volume fraction of active phase		
μ	: viscosity of gas phase, $\text{g}/\text{cm}/\text{s}$		
ν	: reaction coefficient of gas component G in heterogenous reaction j		
ρ	: mass density, g/cm^3		
σ	: thermodynamic molecular diameter, \AA		
σ_{SB}	: Stefan-Boltzmann constant, $\text{cal}/\text{cm}^2/\text{K}^4/\text{s}$		
Θ	: reaction parameter defined in the text		
χ	: mole fraction		
ψ	: Lennard-Jones parameter		
Φ	: coefficient defined in the text		
Ω	: collision integral		

Subscripts

i and j	: species index
i, j	: relative to binary quantity for i - j pair
r	: reaction index

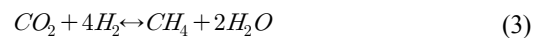
Superscripts

f	: relative to feeding condition
-----	---------------------------------

1. 서론

이산화탄소(CO₂)가 지구온난화의 주범으로 지목되면서 화석연료의 사용을 억제하려는 움직임이 세계적인 추세인 한편, 일각에서는 막대한 매장량과 고른 지리적 분포를 자랑하는 석탄 자원을 청정한 에너지원으로 활용하려는 기술 개발 노력 또한 꾸준히 이루어지고 있다. 석탄으로부터 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG)를 생산하는 기술 개발 역시 이러한 노력의 일환이며, 천연가스의 수요 증가와 가격 상승에 맞물려 합성천연가스가 기술성과 경제성을 겸비한 차세대 에너지원으로 부상하고 있는 최근의 추세와도 궤를 같이 한다¹⁾. 합성천연가스 생산 기술은 석탄의 가스화에 의해 생성된 합성가스(synthetic gas)를 메탄화(methanation)반응과 수분 제거 과정을 통해 메탄(CH₄)을 주성분으로 하는 건조한 합성천연가스로 전환시키는 과정으로 구성된다.

메탄화 반응기에서 일어나는 반응은 다음과 같이 수소(H₂)에 의한 일산화탄소(CO)와 이산화탄소의 메탄화반응과 수성가스전환반응(water gas shift reaction, WGSR)이 주를 이룬다.



일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화반응의 반응엔탈피는 각각 -206kJ/mol, -165kJ/mol로서 충분한 양의 수소가 존재할 경우 다량의 열이 발생하게 된다. 반응기의 국부적 과열은 금속 촉매 자체의 활성 저

하나 소결(sintering)과 같은 물리적 손상의 원인이 될 수 있기 때문에 반응기의 내부 온도가 적절한 범위 내로 유지되도록 설계하는 것이 공정과 촉매의 수명을 유지하기 위해 필요하다²⁾. 이러한 관점에서, 모노리스형 촉매 지지대를 적용한 반응기는 기존의 촉매 입자 충전형 반응기에 비해 압력 손실 측면에서 뿐만 아니라 열전도에 의한 반응기 냉각 면에서도 우월한 것으로 보고되고 있으며 이러한 효과를 정량적으로 규명하려는 시도가 G. Groppi와 M. Sudiro 등에 의해 이루어진바 있다.³⁻⁶⁾

본 연구에서는 이러한 모노리스형 촉매 장착형 반응기의 잇점을 확인해 보기 위해, 1차원 불균일 반응에 입각한 전산 모델링을 통하여 모노리스 촉매형 반응기의 거동을 살펴보았으며, 특히 반응기 주입 온도, 압력, 유량 등이 반응기 내부의 온도 분포와 반응기 후단에서의 기체 조성에 미치는 영향에 대해 소개하였다.

2. 수치 해석 모델

2.1 물질, 열, 운동량 수지

본 모델링에서 고려하는 반응기는 외부에서 냉각되는 원통형 반응기로서 그 내부는 정사각형 모양의 채널을 가진 모노리스 촉매가 장착되어 있다. 1차원 불균일 반응 모델을 적용하였으며 외부 냉각에 의해 반응기 외벽의 온도가 일정하게 유지된다고 가정하였다. 반응기와 촉매의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

촉매는 비활성 지지체 위에 활성 금속 촉매가 담지된 구조를 하고 있으며 모노리스 촉매의 채널 내 공간으로 반응 기체가 흐르게 된다. 이때 촉매 채널 내 기체 공간에서 성립되는 물질 수지는 다음과 같다.

$$\epsilon \rho^g \frac{\partial w_i^g}{\partial t} = G \frac{\partial w_i^g}{\partial z} - k_i S_v (w_i^g - w_i^s) \quad (4)$$

또한 촉매 내부에서는 화학반응에 의한 물질 생성과 채널 내 기체 공간으로의 물질 이동이 평형을 이루어 각 물질의 시간에 따른 농도 변화가 없다고 가정한다. 즉, 촉매 내부에서 성립하는 물질 수지는 다음과 같다.

$$\sum_{r=1} \nu_{i,r} \eta \xi R_r M_i + k_i S_v (w_i^g - w_i^s) = 0 \quad (5)$$

기체 공간에서 성립하는 열수지 방정식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\epsilon \rho^g c_p^g \frac{\partial T^g}{\partial t} = -G c_p^g \frac{\partial T^g}{\partial z} - h^{gs} S_v (T^g - T^s) \quad (6)$$

한편 고체에서는 다음과 같은 열수지가 성립한다.

$$(1-\epsilon) \rho^s c_p^s \frac{\partial T^s}{\partial t} = \lambda_z (1-\epsilon) \frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2} + h^{gs} S_v (T^g - T^s) - \sum_r \eta \xi \Delta H_r - \frac{4h^{sw}}{d} (T^s - T^w) \quad (7)$$

식(7)에서 우변의 4번째 항은 모노리스 촉매와 반응기 외벽과의 열교환에 의한 온도 변화를 나타내는

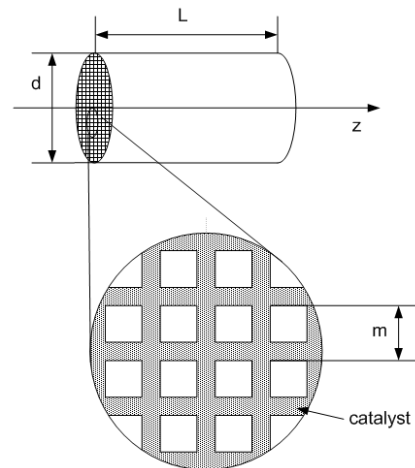


Fig. 1 Structure of reactor and catalyst

항으로서 고체 촉매와 반응기 외벽과의 직접 열교환이 미미한 충전형 반응기에서는 그 기여가 크지 않다.

반응기 길이 방향으로의 압력 강하는 다음의 운동량 수지를 따른다⁶⁾.

$$\left(-\frac{\rho^g}{G^2} + \frac{1}{P}\right) \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{2} S_w f \quad (8)$$

반응기의 입, 출구에서 성립하는 경계조건은 다음과 같다.

$$w_i^g = w_i^f \quad (z=0) \quad (9)$$

$$T^g = T^f \quad (z=0) \quad (10)$$

$$P = P^f \quad (z=0) \quad (11)$$

$$k_z \frac{\partial T^s}{\partial z} = \epsilon_s \sigma_{SB} (T^{g4} - T^{s4}) \quad (z=0, L) \quad (12)$$

반응기의 초기 조건은 다음과 같다.

$$w_i^g = w_i^f \quad (t=0) \quad (13)$$

$$T^g = T^s = T^c \quad (t=0) \quad (14)$$

2.2 물질 및 열 전달 계수

물질 및 열전달 계수는 Nusselt 수와 Sherwood 수로부터 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$h = \frac{\lambda^g}{d_{eq}} Nu \quad (15)$$

$$k_i = \frac{\rho^g D_i^g}{d_{eq}} Sh_i \quad (16)$$

G. Groppi 등³⁾에 의하면, 사각형 채널의 모노리스의 경우 Sherwood 수와 Nusselt 수는 반응기 축방향 좌표의 함수로서 다음과 같이 주어진다.

$$Nu = 2.977 + 6.874 \left(\frac{1000z}{d_{eq} Re Pr} \right)^{-0.488} \times \exp\left(-\frac{57.2z}{d_{eq} Re Pr}\right) \quad (17)$$

$$Sh_i = 2.977 + 6.874 \left(\frac{1000z}{d_{eq} Re Sc_i} \right)^{-0.488} \times \exp\left(-\frac{57.2z}{d_{eq} Re Sc_i}\right) \quad (18)$$

한편 식 (8)에서 마찰 인자(friction factor) f 는 정사각형 모노리스의 경우 다음과 같이 주어진다.⁷⁾

$$f Re = 14.227 + 17.76 \left(\frac{1000z}{d_{eq} Re} \right)^{-0.471} \times \exp\left(-\frac{59.57z}{d_{eq} Re}\right) \quad (19)$$

2.3 반응속도론

본 모델링에서는 J. Xu 등⁸⁾에 의해 제안된 Ni 촉매 상에서의 반응 속도식을 사용하였다. 이들에 의하면 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화반응의 속도, R_{CO} 와 R_{CO_2} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{CO} = \frac{\rho_c k_1}{P_{H_2}^{2.5} \Theta^2} \times \left(1 - \frac{d_{eq}^2}{m^2}\right) \left(\frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} - P_{CH_4} P_{H_2O}\right) \quad (20)$$

$$R_{CO_2} = \frac{\rho_c k_3}{P_{H_2}^{3.5} \Theta^2} \times \left(1 - \frac{d_{eq}^2}{m^2}\right) \left(\frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} - P_{CH_4} P_{H_2O}^2\right) \quad (21)$$

윗 식에서 Θ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \Theta = & 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} \\ & + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \end{aligned} \quad (22)$$

또한 식(20)과 식(21)에서 K_1 과 K_3 는 각각 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응의 평형상수로서 본 모델링에서는 이들 평형상수들에 대한 온도 의존성을 아래와 같이 가정하였다.⁹⁾

$$\begin{aligned} \ln K_1 = & -0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.58101Z^2 \\ & - 27.1337Z + 3.2770 \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \ln K_3 = & \ln K_1 - 0.29353Z^3 + 0.63508Z^2 \\ & + 4.1778Z + 0.31688 \end{aligned} \quad (24)$$

2.4 물리화학적 상수

기체 혼합물의 점도는 다음과 같은 준실험적 관계식을 사용하여 구할 수 있다.¹⁰⁾

$$\mu = \sum_i \frac{\chi_i \mu_i}{\sum_j \chi_j \Phi_{ij}} \quad (25)$$

위에서 순수 기체 화학종 i 의 점도, μ_i 는 다음 식에 의거하여 계산하였다.¹¹⁾

$$\begin{aligned} \mu_i = & \frac{3.33 \times 10^{-5} \sqrt{M_i T_{c,i}}}{V_c^{\frac{2}{3}}} \\ & \times \left\{ 1.058 T_{r,i}^{0.645} - \frac{0.261}{(1.9 T_{r,i})^{0.9 \log(1.9 T_{r,i})}} \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

또한 식(25)에서 Φ_{ij} 는 다음과 같이 주어지는 무차원 변수이다.

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \left(\frac{\mu_i^2 M_j}{\mu_j^2 M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right\}^2 \quad (27)$$

유사한 방법으로, 기체 혼합물의 열전도도는 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\lambda = \sum_i \frac{\chi_i \lambda_i}{\sum_j \chi_j \Phi_{ij}} \quad (28)$$

윗 식에서 순수 i 번째 기체 화학종의 열전도도, λ_i 는 다음과 같이 계산할 수 있다.¹²⁾

$$\lambda_i = \frac{19.82 \times 10^{-5}}{\sigma_i \Psi_i} \sqrt{\frac{T^g}{M_i}} \quad (29)$$

식(29)에서 Ψ_i 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Psi_i = \frac{1.16145}{(\psi_i T^g)^{0.148}} + \frac{0.52487}{e^{0.773 \psi_i T^g}} + \frac{2.16178}{e^{2.438 \psi_i T^g}} \quad (30)$$

기체의 이원확산계수(binary diffusion coefficient) D_{ij} 는 Chapman-Enskog 관계식으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$D_{ij} = \frac{0.00185}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij} P} \sqrt{T^g \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \quad (31)$$

위 식에서 이종 분자간 충돌 직경(collision diameter) σ_{ij} 는 분자 고유의 충돌 직경 σ_i , σ_j 와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\sigma_{ij} = 0.5(\sigma_i + \sigma_j) \quad (32)$$

또한 식(31)에서의 충돌 적분(collision integral), Ω_{ij} 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Omega_{ij} = \frac{1.06036}{T_{ij}^{0.15610}} + \frac{0.19300}{e^{0.47635 T_{ij}}} + \frac{1.03587}{e^{1.52996 T_{ij}}} + \frac{1.76474}{e^{3.89411 T_{ij}}} \quad (33)$$

여기서,

$$T_{ij} \equiv \sqrt{\psi_i \psi_j} T^g \quad (34)$$

식(30)과 식(34)에서 ψ_i 는 Lennard-Jones 계수이다. 각 분자의 충돌 직경과 Lennard-Jones 계수는 Table 1에서 보는 바와 같다¹²⁾.

이원화산계수로부터 기체 혼합물에서 i 번째 화학종의 평균 확산계수, D_i 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$D_i = \frac{1 - w_i^g}{\sum_{j \neq i} \frac{w_j^g}{D_{ij}}} \quad (35)$$

마지막으로 기체 혼합물의 열용량은 혼합물을 구성하는 각 기체의 열용량을 질량 평균하여 계산하였다.

$$c_p^g = \sum_i c_{p,i}^g w_i^g \quad (36)$$

Table 1 Lennard-Jones parameters for the species considered in the model

molecule	L-J parameter	diameter(Å)
CO	110	3.590
CO ₂	190	3.996
H ₂	38	2.915
H ₂ O	809.1	2.641
CH ₄	154	3.78
N ₂	99.8	3.667

3. 계산결과 및 토의

3.1 수치해석 개요 및 모델링 입력 조건

상기한 수학적 모델에 근거한 수치해석을 상용 공 정 해석 프로그램 중의 하나인 gPROMS[®]를 이용하여 수행하였다. gPROMS[®]는 모든 수식을 최종적으로 미분대수식(differential algebraic equations, DAEs)의 형태로 전환한다. DAEs는 궁극적으로 연립 상미 분방정식의 형태로 전환되며 이들 방정식들을 대수식 형태로 표현되는 제한 조건 하에서 풀게 된다¹³⁻¹⁴⁾. 별도의 언급이 없을 경우 본 모델링에서 사용한 계 수와 반응 조건은 Table 2에서 보는 바와 같다.

3.2 기체 조성 변화

Fig. 1은 Table 2에 의거하여 수행한 모델링의 결과로서, 200초가 경과한 후 정상상태(steady state)에서의 반응기 길이에 따른 기체 조성의 변화를 나타 낸 것이다. 이때 반응기로 주입되는 일산화탄소와 수

Table 2 Input parameters in the numerical simulation

parameter	input value
c_p^s	0.20cal/g/K
d	25cm
ϵ_s, ϵ_s	0.7
ϵ^i	0.25
L	100cm
m	0.2cm
λ^s	0.476cal/cm/K/s
λ^w	0.0029cal/cm/K/s
P^f	7atm
ρ^s	3.8g/cm ³
T^f	573K
T^c	573K
T^w	573K
h^w	0.012cal/cm ² /K/s
$GHSV$	15,000h ⁻¹

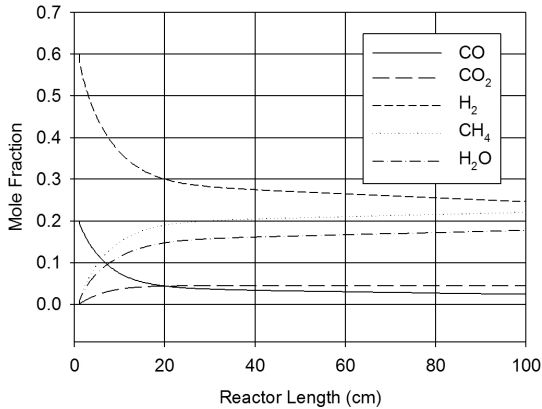


Fig. 1 Mole fraction profile along the reactor Length

소의 물비는 일반 상용 반응기의 입구 조건과 유사하게 1:3으로 고정하였으며 질소(N_2)가 0.2의 몰분율로 혼합되어 있다. Fig. 1에서 보는 것처럼 반응기가 정상상태에 이르면 반응기 전반부($z < 40\text{cm}$)에서 대부분의 반응이 이루어짐을 볼 수 있다. 이때까지 일산화탄소의 몰분율은 반응기 입구값 0.20에서 0.034로 저하되며 수소의 몰분율은 0.60에서 0.25로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 반응기 후단으로 갈수록 일산화탄소 전환율은 꾸준히 증가하며 $z = 80\text{cm}$ 에서는 약 90%(CO의 몰농도 0.027)에 이른다. 수성가스전환반응의 결과로 반응기 전반부에서 생성된 약 4%의 이산화탄소는 추가의 반응 없이 반응기를 빠져나오는 것을 확인할 수 있다.

3.3 처리 유량의 영향

모노리스 형 촉매를 장착한 반응기의 장점 중의 하나는 압력 손실이 적다는 것이며 이는 반응제 유입량이나 공정 압력 증가를 통한 반응기의 처리 용량 격상이 비교적 용이하다는 의미이다. 주입하는 기체 반응제의 공간 속도(gas hourly space velocity, GHSV)의 변화에 따른 정상상태($t > 200\text{s}$)에서의 반응기의 거동을 살펴본 결과를 Fig. 2~Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯 기체의 주입 유량을 증가시킴에 따

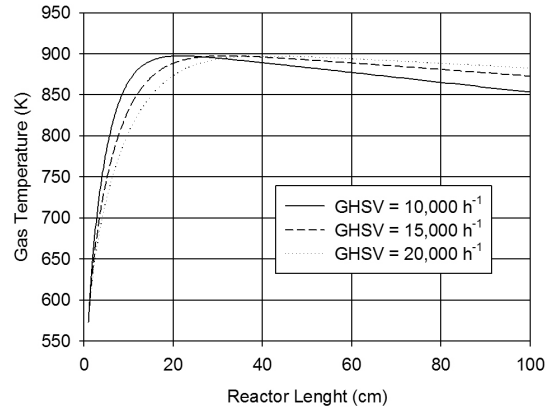


Fig. 2 Effect of gas feeding rate on gas temperature

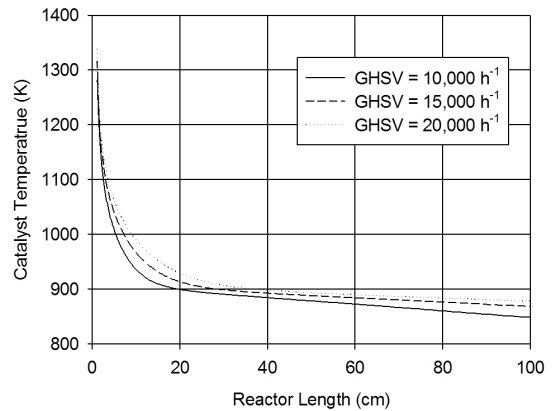


Fig. 3 Effect of gas feeding rate on catalyst temperature

라 기체의 최고 온도는 큰 변화를 보이지 않았으며 유량이 낮아질수록 반응기 외벽과의 열교환에 의한 기체 냉각 효과가 더 두드러지게 나타났다. 또한 유량이 낮아질수록 기체 온도가 최고점에 달하는 부분이 반응기의 전단부에 더욱 집중되는 양상을 확인할 수 있다. Fig. 3은 촉매의 온도가 기체 유량에 의해 어떤 영향을 받는지를 도시한 것이다. 촉매의 온도는 기체와의 열교환에 의해 반응기 후단으로 가면서 급속히 냉각되어 약 850K까지 떨어진다. 주입 유량의 증가에 따라 반응기의 단위 시간당 처리 용량이 증가할수록 촉매의 온도는 증가하는 모습을 보였으나 그 효과는 크지 않았다. 유량을 2배로 증가시키는 동안 반응기 입구에서의 촉매의 최고 온도는 1,279K에

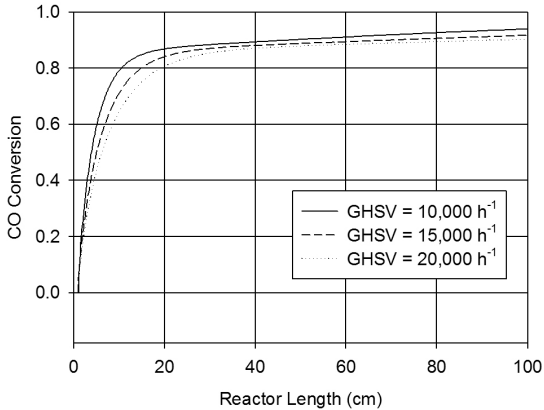


Fig. 4 Effect of gas feeding rate on CO conversion

서 1,338K로 약 4% 증가하는 데에 그쳤다. 즉 반응제의 유량 증가를 통해 반응기의 처리 용량을 높일 경우 반응기의 과열에 의한 촉매의 손상 또는 열화의 우려가 심각하지 않음을 확인할 수 있다. 그러나 촉매의 온도가 약 1,000K 이상이 되면 촉매의 소결이 시작되기 때문에 부생 가스의 재순환 등 반응기 입구에서의 온도를 촉매 소결 온도 이하로 낮추는 별도의 공정 설계가 필요하다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 높은 유량 하에서도 반응기 후단에서의 일산화탄소의 전환율 저하는 3.8%(0.939 → 0.903)에 지나지 않는 모습을 보여 반응제 유량의 증가가 수율을 크게 훼손시키지 않는 반응기 처리 용량 증가 방법의 하나가 될 수 있음을 알 수 있다.

3.4 반응기 주입 온도의 영향

메탄화 반응은 발열반응이므로 공정 조건을 가급적 저온으로 유도하는 것은 평형상태에서의 메탄의 수율을 높일 뿐만 아니라 반응기의 국부적 과열을 막아 촉매의 손상이나 성능 저하를 예방하는 데에도 유리하다. 이러한 가능성을 타진하기 위해 주입 기체의 온도가 반응 특성에 미치는 영향을 살펴본 결과가 Fig. 5~Fig. 7이다.

Fig. 5에서 보듯 메탄화 반응 속도는 반응제의 온

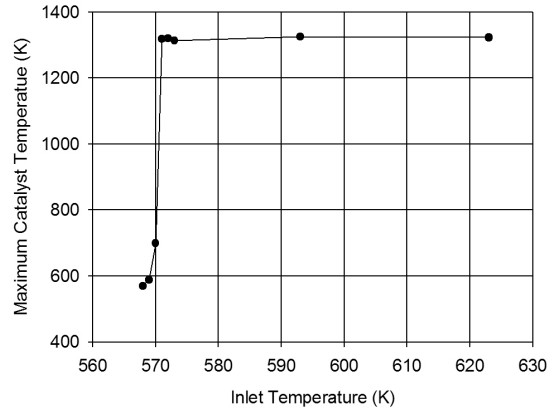


Fig. 5 Effect of inlet gas temperature on maximum catalyst temperature

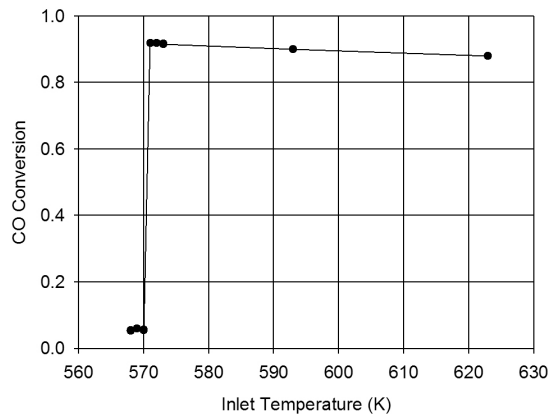


Fig. 6 Effect of inlet gas temperature on CO conversion

도가 573K 이하가 되면 급격히 낮아져서 반응기 입구에서의 촉매의 온도 상승은 4K(573K→569K)에 지나지 않았다. 즉 반응제의 온도를 저온으로 가져감으로써 평형상태에서의 반응 수율을 높이고 촉매의 과열을 막는 것은 저온에서의 반응속도의 급격한 저하로 인해 한계에 직면함을 알 수 있다. 아울러 반응제의 온도가 낮아져도 그에 따른 촉매의 온도 저하 효과는 크지 않음을 알 수 있다($\Delta T^s / \Delta T^{f,g} \cong 0.25$). Fig. 6을 통해서 573K 이하의 온도에서 일산화탄소의 전환율이 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 온도가 상승함에 따라 일산화탄소의 전환율이 저하되는 경향을 확인할 수 있다.

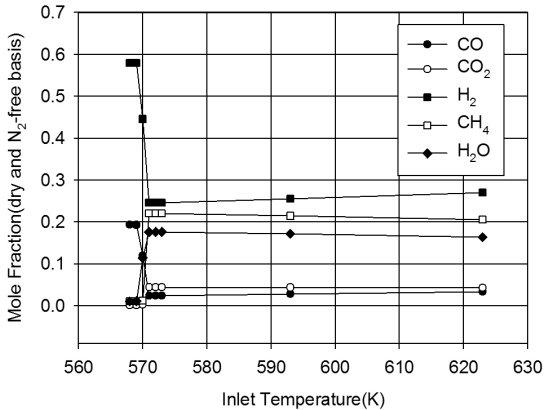


Fig. 7 Effect of inlet gas temperature on mol fraction profile

Fig. 7은 온도 변화에 따라 반응 결과물의 화학적 조성이 어떤 변화를 보이는지를 나타낸 것이다. 온도가 573K에서 623K로 상승함에 따라 물과 질소를 배제한 상태에서의 메탄의 물분율은 41.1%에서 37.3%로 떨어졌으며 수소의 잔존 함량은 46.0%에서 43.6%로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반응 결과물에서의 수소 함량의 증가는 Fig. 6에 나타난 바와 같은 고온에서의 일산화탄소 전환을 저하와 같은 맥락으로 이해할 수 있다. 수성가스전환반응 역시 발열반응이기 때문에 온도가 높을수록 반응성이 저하되어 반응물에서의 일산화탄소와 수소의 함량이 낮아지지만 그 효과는 미미한 것으로 나타났다.

3.5 반응기 주입 압력의 영향

반응기의 처리 용량을 증가시키는 또 한 가지 방법으로 고려할 수 있는 것이 반응기의 압력을 증가시키는 것이다. 일산화탄소의 메탄화 반응에 의해 기체의 몰수가 감소하므로(4mol→2mol) 다른 조건이 동일하다면 높은 반응기 압력은 평형상태에서의 메탄의 수율을 높이게 된다¹⁵⁾. 그러나 반응기 인입 기체의 압력 변화와 반응 온도의 변화는 상관 관계를 갖기 때문에 이러한 효과를 함께 살펴보아야 하며 그 결과가 Fig. 8~Fig. 10에 나타나 있다. Fig. 8에서

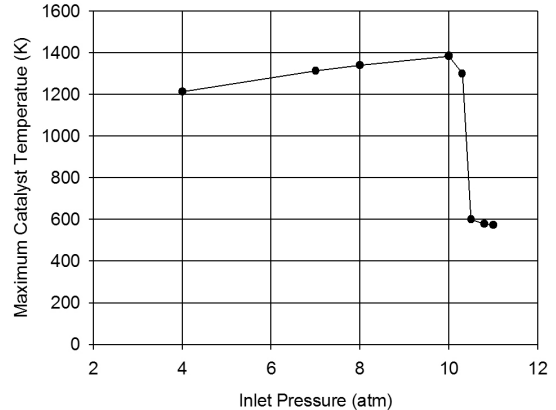


Fig. 8 Effect of inlet pressure on maximum catalyst temperature

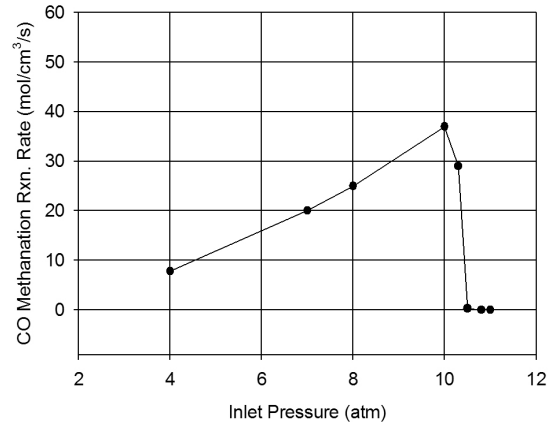


Fig. 9 Effect of inlet pressure on CO methanation reaction rate at reactor inlet

볼 수 있는 것처럼 주입 기체의 압력을 4atm에서 10atm까지 증가시켰을 경우 반응기 입구에서의 촉매의 최고 온도는 약 1,200K에서 1,400K까지 증가하였으며 압력이 11atm에 이르면 반응 속도가 급감하여 거의 반응이 일어나지 않았다. 따라서 이 이상의 압력에서 반응기를 운전하기 위해서는 주입 기체 또는 반응기의 온도를 높여주는 것이 불가피하다. Fig. 9에서 보는 것처럼 정상상태에서 대부분의 반응이 집중되는 반응기 입구에서의 반응속도는 10atm까지는 압력 증가에 비례하여 증가한다. 압력 증가에 따르는 반응속도의 증가는 Fig. 8에서 보는 것처럼 촉매 온도의 상승에 기인하며, 이로 인한 속도 상수값, k_1 (식(20))

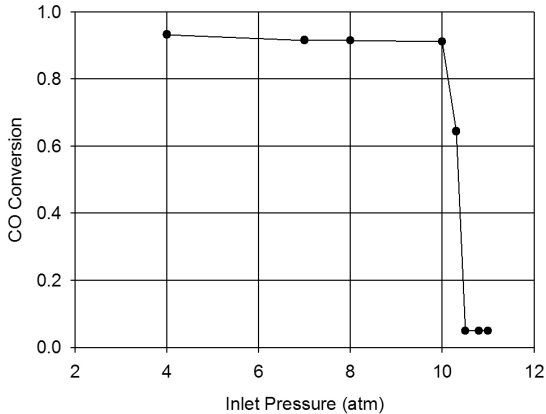


Fig. 10 Effect of inlet pressure on CO conversion

의 증가가 압력 상승에 따른 θ 값 증가의 효과를 압도하기 때문이다.

반면 반응기 후단에서의 일산화탄소 전환율은 압력이 4atm에서 10atm으로 증가함에 따라 0.933에서 0.912로 다소 감소하였으며(Fig. 10) 압력이 11atm에 이르면 0.05로 급격히 떨어졌다. 일산화탄소의 전환율이 압력에 반비례하여 감소하는 것은 압력의 직접적 영향이라기보다는 압력 증가에 따른 온도 상승(833K→894K)이 미치는 효과(Fig. 6)가 더 크게 나타난 결과라고 해석할 수 있다.

4. 결 론

모노리스형 촉매를 장착한 메탄화반응기의 거동을 파악하기 위한 수학적 모델을 수립하고 이에 대한 수치해석을 수행함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 모노리스 촉매 반응기에서의 메탄화 반응은 본 모델링에서 변화시킨 온도(573K~623K)와 압력(4atm~10atm) 조건 하에서 비교적 안정적으로 활발하게 일어남을 알 수 있었으며, 반응기 내부에서의 기체나 촉매의 최고 상승 온도, 일산화탄소 전환율은 이 변화 범위 내에서 큰 영향을 받지

않았다.

- 2) 모노리스 촉매형 반응기의 단위 시간당 처리 유량을 약 2배로 증가시키는 과정에서 촉매의 최고 온도는 1,281K에서 1,341K로 약 60K 증가하는데 그쳤으며 전환율 또한 0.93에서 0.90으로 약 3.3% 감소하여 처리 유량의 영향이 크지 않음을 확인하였다. 즉 주입 기체의 유량을 증가시켜 반응기 처리 용량을 늘이는 경우 촉매의 과열이나 반응성의 열화에 대한 우려는 심각하지 않은 것으로 나타났다.
- 3) 모노리스 촉매형 반응기에 주입되는 기체의 초기 압력을 4atm~11atm의 범위에서 증가시킴에 따라 촉매의 최고 온도는 1,216K에서 1,385K로 약 14% 상승하였고 일산화탄소 전환율은 0.93에서 0.91로 소폭 저하되었다. 다만 압력이 11atm에 이르면 반응성이 급감하므로 그 이상의 압력으로 반응기를 운전하기 위해서는 반응기의 운전 온도도 함께 높여주는 것이 필요함을 알 수 있었다.
- 4) 모노리스 촉매형 반응기의 경우, 메탄화 반응이 발열반응임에도 불구하고 기체의 주입온도가 최소한 573K가 되어야 반응이 원활히 일어남을 확인하였으며 가급적 낮은 온도를 유지하는 것이 촉매의 온도나 반응물의 조성 측면에서 유리하지만 그 효과는 크지 않았다.

References

1. IEA, World Energy Outlook 2011 special report, International Energy Agency, Paris(2011).
2. J. R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested, "High temperature methanation sintering and structure sensitivity", Appl. Cat. A, Vol. 330, 2007, pp. 134-138.
3. G. Groppi, A. Belloli, E. Tronconi and P. Forzatti, "A comparison of lumped and distributed models of monolith catalytic combustors", Chem. Eng. Sci., Vol. 59, 1995, pp. 2705-2715.

4. G. Groppi and E. Tronconi, "Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 55, 2000, pp. 2161-2171.
5. G. Groppi and E. Tronconi, "Simulation of structured catalytic reactors with enhanced thermal conductivity for selective oxidation reactions", *Catalysis Today*, Vol. 69, 2001, pp. 63-76.
6. M. Sudiro, A. Bertucco, G. Groppi and E. Tronconi, "Simulation of a structured catalytic reactor for exothermic methanation reactions producing synthetic natural gas", 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE20 pp. 691-696.
7. R. K. Shah, and A. L. London, "Laminar Flow Forced Convection", New York: Academic Press, 1978.
8. J. Xu, and G. F. Froment, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics", *AIChE Journal*, Vol. 35, 1989, p. 88-96.
9. M. V. Twigg, "Catalyst Handbook", Wolfe Publishing Ltd., U.K. 1989.
10. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
11. R. C. Perry, and C. H. Chilton, "Chemical Engineering Handbook", Fifth ed., McGraw-Hill, New York, 1990.
12. M. Sudiro, M. Pellizzaro, F. Bezzo, and A. Bertucco, "Simulated moving bed technology applied to coal gasification", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 88, 2010, pp. 465-475.
13. gPROMS, "Intoductory User Guide(Release 2.3)". Process Sysems Enterprise Ltd., 2004.
14. J. H. Chi, M. Oh, S. M. Kim, M. Y. Kim, J. W. Lee, U. S. Kim, "Dynamic Modeling of Gasification Reactions in Engrained Coal Gasifier", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, 2011, pp. 386-401.
15. W. R. Kang and K. B. Lee, "Effect of operating parameters on methanation reaction for the production of synthetic natural gas", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 30, 2013, pp. 1386-1394.