

## 전통적인 유체역학 방법론과 CFD 결합을 통한 Fischer-Tropsch 고정층 반응기 내부 흐름의 체계적 모델링

김현승 · 조재훈 · 홍기훈\* · 문동주\* · †신동일

명지대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원

(2016년 8월 11일 접수, 2016년 8월 30일 수정, 2016년 8월 31일 채택)

### Conventional Fluid Dynamics and CFD Modeling for the Systematic Analysis of the Inside Flow of the Fischer-Tropsch Packed Bed Reactor

Hyunseung Kim · Jaehoon Cho · Gi Hoon Hong\* · Dong Ju Moon\* · †Dongil Shin

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, Gyeonggido  
17058, Korea*

*Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST),  
Seoul 02792, Korea*

*(Received August 11, 2016; Revised August 30, 2016; Accepted August 31, 2016)*

#### 요약

Fischer-Tropsch 반응기 내 복잡한 반응과 흐름을 상세히 모델링하는 것은 CFD 분야에 있어 도전적 과제이다. Fischer-Tropsch 반응은 여러 가지 탄소수를 가진 탄화수소들을 만들어내는데, 탄화수소에는 무수히 많은 이성질체가 존재하는 이유로 모든 화학종에 대해서 각각의 반응속도식을 도출해 적용하는 것은 어렵다. 이의 극복을 위해 기존 연구들에서 사용된 반응속도식 모델링 방법론들을 분석한 뒤, 화학종별 상세한 반응속도식 적용을 위해 non-Anderson-Schulz-Flory 방법론을 선정하여 상세 모델링을 진행하였다. 또한 반응 특성상 다상 흐름 형태를 띠는데, 다상 흐름 모델링의 경우 상간의 간섭이나 분산상의 분포 및 유동 형태 등에 따라 적합한 모델링 방법론이 다르다. 그러나 기존 연구들에서는 타당성에 대한 논의나 근거 제시 없이 각각의 내부 흐름 모델링 방법론이 사용되고 있다. 실험을 통해 내부 흐름 형태를 관찰한 뒤 유동 형태에 따른 모델링을 진행하는 것이 최선이나, 자원 여건상 어려움이 있어, 본 연구에서는 전통적인 유체역학 이론에 근거해 내부 흐름 형태를 먼저 추론하고 Mixture 모델 방법론을 선정하여 체계적인 CFD 모델링을 진행함으로써, 사용된 방법론에 대한 근거를 마련하고자 하였다. 10가지 실험조건에서 진행한 실험 결과와 본 연구의 시뮬레이션 결과를 비교하였으며, 이를 통해 본 연구가 제안하는 체계적 모델링 방법론의 타당성을 입증하였다.

**Abstract** - Modeling for complex reacting flow in Fischer-Tropsch reactor is one of the challenges in the field of Computational Fluid Dynamics (CFD). It is hard to derive each and every reaction rate for all chemical species because Fischer-Tropsch reaction produces many kinds of hydrocarbons which include lots of isomers. To overcome this problem, after analyzing the existing methodologies for reaction rate modeling, non-Anderson-Schulz-Flory methodology is selected to model the detailed reaction rates. In addition, the inside flow has feature of multi-phase flow, and the methodologies for modeling multi-phase flow depend on the interference between the phases, distribution of the dispersed phase, flow pattern, etc. However, existing studies have used a variety of inside flow modeling methodologies with no basis or rationale for the feasibility.

†Corresponding author: dongil@mju.ac.kr

Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

Modeling inside flow based on the experimental observation of the flow would be the best way, however, with limited resources we infer the probable regime of inside flow based on conventional fluid dynamics theory; select the appropriate methodology of Mixture model; and perform systematic CFD modeling. The model presented in this study is validated through comparisons between experimental data and simulation results for 10 experimental conditions.

**Key words** : Gas to Liquid (GTL), Fischer-Tropsch, Computational Fluid Dynamics (CFD), Reactor modeling

## I. 서 론

세일가스의 등장과 복잡한 국제 정세의 영향으로 GTL 기술의 입지가 줄어들어 가는 사실이지만, GTL 기술의 장점을 살려 특수한 목적으로 사용하려는 연구가 지속되고 있다. GTL 기술은 값싼 합성가스를 이용하여 값비싼 액체연료를 생산할 수 있다는 점에서 가치가 있으며, 생산물이 액상으로 존재하여 운송과 저장에 편리하다는 장점이 있다. 이러한 이유로 국내와 미국에서는 GTL 공정을 Floating Production Storage and Offloading (FPSO)에 탑재하여 한계가스전에 적용하려는 연구가 이루어지고 있다. GTL-FPSO는 LNG-FPSO와 달리 생산물 운송을 위해 액화공정을 추가해야 한다는 부담이 없고 생산물의 판매 가치가 더 높다는 점에서 매력적이다. 기존에 이루어진 대다수의 연구와 상용화된 공정은 유상 환경을 대상으로 하고 있기 때문에 GTL 공정을 FPSO에 탑재하여 사용하기 위해서는 해상 환경이 반영되었을 때 발생하는 여러 가지 영향에 대한 새로운 연구가 필요하다. 이를 위하여 해상 환경에서 발생할 수 있는 복잡한 유동 현상이 모델에 적용되었을 때에도 내부 유동 현상을 해석할 수 있는 상세한 모델을 완성하는 것이 필요하다. 본 연구는 해상 환경에 의한 반응기 내부 영향 해석 연구의 전 단계로서, 해상 환경을 제외한 모든 영향이 고려된 상세한 모델 완성을 목표로 하고 있다. 이러한 이유로 여러 반응기 형태 중 유체가 유동할 수 있는 영역이 적어서 외부 흔들림에 의한 용기 내 유체의 상대적 운동(슬로싱 현상)의 영향이 적을 것으로 예상되는 고정층 반응기를 대상으로 하였으며, 실험에서 사용하고 있는 Low Temperature Fischer-Tropsch (LTFT) 코발트계 촉매 반응기를 대상으로 하였다.

CFD 해석에 있어 Fischer-Tropsch 반응기 모델링은 난이도 있는 문제 중 하나로 꼽힌다. 그 이유 중 하나는 반응속도에 관한 부분이다. Fischer-Tropsch 반응은  $-CH_2-$ 가 연쇄 중합하여 사슬이 성장하는 특성을 가지며 대략 C1 ~ C30의 여러 생성물이 생성되는 것으로 알려져 있다. C5 이상부터는 탄소수가 증가함에 따라

이성질체의 종류가 셀 수 없을 만큼 많아지며, 존재하는 양도 적어지기 때문에 모든 화학종을 검출하여 각 화학종에 대한 반응속도식을 실험적으로 도출하는데 어려움이 있다. 이러한 이유로 실험적으로 도출된 결과를 통해 이론식에 적용하는 이태석의 non-Anderson-Schulz-Flory (non-ASF) 방법론[1]을 선정하여 화학종별 반응속도를 모두 다르게 도출한 뒤 적용하는 방식으로 상세한 반응속도식을 적용하고자 하였다.

Fischer-Tropsch 반응의 경우 기체상의 반응물이 반응기로 들어가 화학반응을 통해 기체상과 액체상의 생성물이 생성되기 때문에 다상 유동 형태를 띤다. 다상 유동 현상의 경우 연속상과 분산상의 물성치와 유속 그리고 액적의 크기 등에 따라 흐름 형태가 크게 달라지며, 이에 따라 흐름 형태를 모사할 수 있는 모델링 방법이 다르다. 그러나 내부 유동 특성에 대한 실험이나 타당한 논의 없이 Mixture 모델, Euler-Euler 모델, Euler-Lagrange 모델 그리고 Volume of fraction 모델 등의 모델링 방법론을 선정하여 사용하고 있으며, 타당성에 대한 검증은 이루어지고 있지 않아 아쉬움이 있다. 이러한 이유로 전통적인 유체역학 이론에 근거하여 액적의 크기와 상간의 간섭정도를 파악한 뒤 예상되는 유체 흐름 형태에 맞는 모델링 방법론을 선정 및 적용하는 방식으로 이론 기반의 모델을 완성하고자 하였다.

본 연구에서는 실험적으로 도출하지 못한 화학종별 반응속도를 non-ASF 방법론을 사용하여 24개의 화학종에 대한 20개의 반응속도식을 도출한 뒤 적용하였으며, 해당하는 모든 화학종의 물성치와 연동되도록 적용하였다. 반응기 운전조건에서 나타날 반응기 내부 다상 흐름 형태를 전통적인 유체역학 이론을 이용하여 추론한 뒤 추론된 형태에 적합한 Mixture 모델 방법론을 선정하여 모델을 완성하였다. 또한 완성된 모델을 이용하여 10가지 반응기 운전조건에서 도출한 시뮬레이션 결과를 실험 데이터와 비교·분석함으로써 제안된 모델링 방법론의 타당성을 확인하였다.

이와 같은 연구를 통하여 자원 여건상 실험으로 데이터를 얻는 것이 제한적일 때 이론에 근거해 체계적인

모델링을 진행할 수 있음을 보임으로써 추후 Fischer-Tropsch 반응기 모델링에 도움이 될 것으로 기대하며, Fischer-Tropsch 고정층 반응기 내부 다상 흐름의 특성을 이해하는데 도움이 되길 기대한다.

## II. 실험

실험에 사용된 반응기는 Fig. 1과 같이 단일관 고정층 반응기와 냉각수 순환장치 등으로 구성되어 있다. 단일관은 지름이 1 in인 원통형 튜브이며 그 길이는 1350 mm이다. 외부에는 1-1/4B의 원통형 파이프가 1 in의 단일관을 이중으로 둘러싸고 있으며 1 in 튜브의 외벽과 1-1/4B 파이프의 내벽 사이에 냉각수가 흐른다. 1 in 단일관 내부에는 2.5 mm 구형 코발트 촉매가 1250 mm까지 충전되어 있으며 단일관 상부에서 기체상의 혼합물을 공급받아 LTFT 반응을 통해 생성된 생성물을 단일관 하부에서 얻어내는 형태이다. 반응기 내부로 들어가는 기체상의 혼합물은 반응물인 수소와 일산화탄소 외에도 운반 기체로 사용된 질소가 포함되어 있다.

반응기는 총 10가지 반응조건에서 운전되었으며,

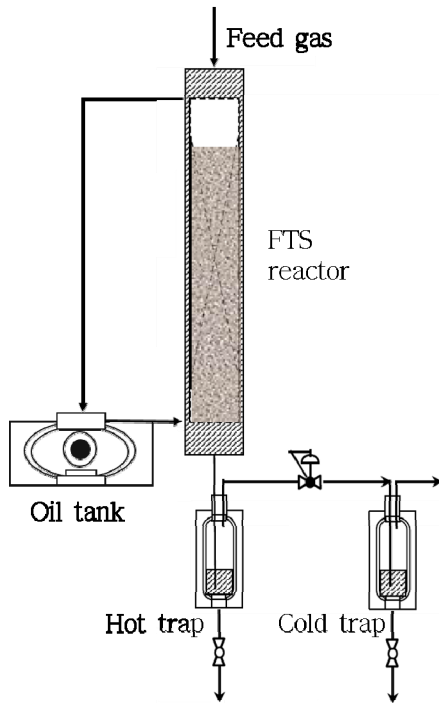


Fig. 1. Schematic diagram of single tube fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis.

상세한 조건은 Table 1과 같다. 모든 반응조건은 일정한 GHSV 3600 하에 실험조건 3을 기준으로 온도, 압력 그리고 H<sub>2</sub>/CO 비율 변화에 따른 결과의 변화를 관찰하기 위해 설정되었다. 여기서 Gas Hourly Space Velocity (GHSV)는 CO와 H<sub>2</sub>로 이루어진 혼합물에 해당하는 공간속도이며, N<sub>2</sub>는 모든 조건에서 CO의 절반 비율로 주입되었다. 실험조건 1-4는 온도 변화에 따른 결과 변화를 관찰하기 위해 설정되었고, 실험조건 3,5-7은 압력 변화에 따른 결과 변화를 관찰하기 위해 설정되었으며, 실험조건 3,8-10은 H<sub>2</sub>/CO 비율 변화에 따른 결과의 변화를 관찰하기 위해 설정되었다.

Table 1. Experimental conditions of Fischer-Tropsch reactor

Exp. No.	Temp. (°C)	Press. (bar)	H <sub>2</sub> /CO/N <sub>2</sub> ratio
1	210	20	2:1:0.5
2	220	20	2:1:0.5
3	230	20	2:1:0.5
4	240	20	2:1:0.5
5	230	10	2:1:0.5
6	230	15	2:1:0.5
7	230	25	2:1:0.5
8	230	20	1:1:0.5
9	230	20	1.5:1:0.5
10	230	20	2.5:1:0.5

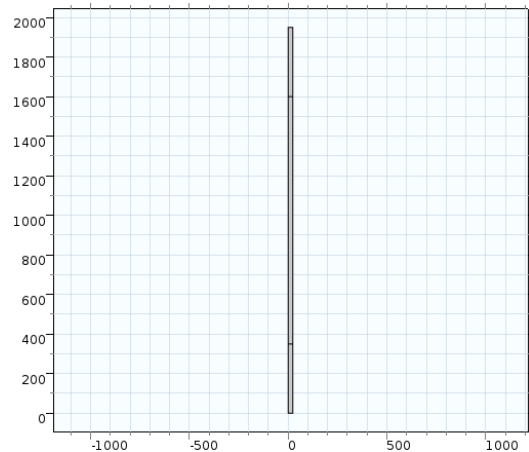


Fig. 2. Geometry of single tube reactor.

### III. 모델링

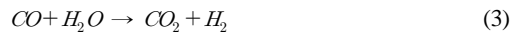
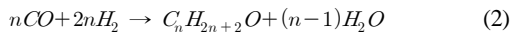
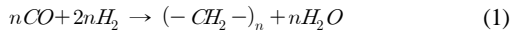
#### 3.1. 반응기 구조 모델링

실험에서 사용된 반응기의 구조는 2장에서 설명한 바와 같으나, 시뮬레이션을 위해 모델링된 반응기 구조는 Fig. 2와 같다. 실험에서 사용된 관의 길이는 1350 mm이며 촉매 층은 1250 mm이나, 시뮬레이션에서는 1950 mm의 관에 1250 mm의 촉매 층을 모델링하였다. 내부가 비어있는 관의 상부로 들어온 유체가 촉매 층으로 들어갈 때 층진된 구형 촉매에 의해 유체 흐름이 저항을 받게 되면 역류 또는 와류 형태의 흐름이 생성될 수 있으며, 이러한 흐름이 모델링된 입류 쪽 경계면에 영향을 미치게 되면 고정된 조건으로 정의되어야 하는 경계조건이 변화된 값을 반영하지 못하기 때문에 올바르지 못한 해석 결과를 얻을 수 있다. 때문에 확실한 경계조건을 알 수 있다고 판단되는 지점까지 모델을 관을 연장하여 반응기 구조를 모델링 하였다. 또한 관의 내경은 2.362 mm로 1 in 튜브의 내경 값을 사용하였다.

반응기 구조는 2차원으로 모델을 간략화 하여 해석하였다. 이는 촉매층의 형태를 갖는 반응기에 촉매방향과 동일한 방향의 입류 흐름이 지배적인 모델이며, 3장 3절에 언급된 바와 같이 층류에 해당하는 흐름이기 때문에 방사 방향으로 유체 흐름은 무시할 수 있으므로 타당한 가정이다. 또한 추후 진행될 연구에서 슬로싱 현상을 모델링하기 위해 사용될 moving wall 경계 조건을 3차원에서 적용하기 난해한 이유도 있다.

#### 3.2. Fischer-Tropsch 반응속도식

Fischer-Tropsch 반응은 일반적으로 다음과 같은 반응들을 포함한다.



식 (1)은 일산화탄소와 수소가 반응해 탄화수소 사슬을 생성하는 것으로 Fischer-Tropsch 반응의 주반응을 의미하며, 식 (2,3)은 부반응으로 각각 알코올 생성 반응과 수성 가스 전환 반응을 의미한다. 코발트계 촉매의 경우 수성가스 전환반응의 활성도가 매우 적다고 알려져 있으며[2], 탄화수소 사슬 생성반응에 비해 알코올 생성반응의 질량비중이 매우 적으므로[1,3] 모델의 간략화를 위해 부반응은 고려하지 않았다.

Distributed 모델을 이용하여 반응기를 해석할 때 울

바른 반응속도식을 적용하는 문제는 모델의 신뢰도에 있어 매우 중요한 부분을 차지한다. CFD에서 반응속도는 각 노드에서 화학종별 질량과 에너지의 생성 또는 소멸 속도라는 물리적 의미를 갖으며, 물질수지와 에너지수지의 생성항으로 작용한다. 반응속도식은 반응물의 농도와 온도의 함수인데 여기서 온도라는 관심 변수에 영향을 미치는 인자가 혼합물의 열용량 값이다. 화학반응에 의해 생성되거나 소멸된 동일한 열량 값에 대해서도 혼합물의 열용량 값에 따라 각기 다른 온도 변화 값을 출력하게 된다. 반응속도식이 열량이 아닌 온도의 함수인 이유로 각 노드에서 혼합물의 열용량 값에 의해 결정된 온도 값은 반응속도식에 영향을 주게 되고, 이것이 물질수지와 에너지수지에 영향을 미친다. 각 노드에서 잘못된 온도 변화 값의 출력은 다음 노드의 입력 값에 영향을 미치게 되고, 이를 모두 조합한 Distributed 모델은 오류가 누적된 값을 출력하게 된다.

혼합물의 올바른 열용량 값을 적용한다는 것은 혼합물을 구성하는 모든 화학종의 열용량 값을 고려한다는 것을 의미한다. 이를 위해서는 각 화학종별 생성 및 소멸 속도(반응속도)를 모델에 적용한 뒤 해당 노드에서 존재하는 혼합물의 조성과 연동되어 혼합물의 물성치가 연산되도록 해야 한다. 그러나 Fischer-Tropsch 반응은  $-CH_2-$ 가 연쇄 중합하여 성장하는 특징을 가지고 있기 때문에 굉장히 많은 종류의 화학종을 생성하는 이유로 모든 화학종별 반응속도식을 실험적으로 도출하여 적용하기가 어렵다. 이러한 이유로 Fischer-Tropsch 반응속도식을 적용하는 데에는 각각각색의 방법론이 사용되고 있는데 이를 크게 세 가지로 분류해보자면 다음과 같다. 첫 번째, 대표적인 화학종의 반응속도식만 적용하는 경우[4-8]. 두 번째, 몇 가지의 대표적인 화학종의 개별적인 반응속도식과 그 외에 양이 적은 고분자 부분을 하나의 반응속도식으로 묶어서 적용하는 경우[9-11]. 세 번째, ASF 이론을 사용하여 식 (5)과 같이 chain growth factor( $\alpha$ )를 이용해 화학종별 반응속도식을 추정하는 경우다[1,12-13].

$$-R_{CO} = R_{FT} = R_{C1} + 2R_{C2} + 3R_{C3} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} nR_{Cn} \quad (4)$$

$$R_{Cn} = \alpha^{n-1} R_{C1} = \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2 R_{FT} \quad (5)$$

여기서  $-R_{CO}$ 는 일산화탄소의 소멸 속도,  $R_{FT}$ 는 Fischer-Tropsch 반응의 총괄 탄화수소 생성물 생성 속도를 의미하며,  $R_{Cn}$ 는 탄소수가 n인 탄화수소의 생성 속도를 의미한다. 위에서 언급한 첫 번째 방법은 고려

된 화학종의 개수가 적을수록 실제 물성치를 반영하기 어렵기 때문에 시뮬레이션 결과와 실제 현상 사이에 필연적으로 오차가 발생하게 된다. 두 번째 방법은 첫 번째 방법에 비하여 고려할 수 있는 화학종이 많아짐에 따라 모델에 반영된 물성치가 보다 실제 현상이 가깝지만 물질별 생성 및 소멸 속도를 일괄적으로 반영함에 따라 실제 혼합물의 조성에 따른 물성치를 올바르게 반영하지 못하며, 생성 또는 소멸된 물질의 분포에서 차이를 보이게 된다. 세 번째 방법은 chain growth factor( $\alpha$ )를 사용하여 각각의 화학종별 반응속도식을 다르게 추정할 수 있으며, 이에 따라 각 지점별 혼합물의 물성치를 혼합물의 조성변화와 관계하여 값을 추적해갈 수 있다는 점에서 가장 상세하다고 할 수 있다. 그러나 기본적인 single  $\alpha$ -value distribution ASF 모델의 경우 화학종별 반응속도를 결정할 때 높은 탄소수를 가진 화학종의 반응속도에 대해서는 잘 들어맞지만 C1과 C2의 선택도에서 상당한 차이가 난다고 알려져 있으며, 실제 반응속도를 추정하는데 한계가 있다[1,4,14]. 이러한 이유로 Two  $\alpha$ -value distribution ASF 모델이 사용되기도 하지만 편차의 정도에 차이만 있을 뿐 한계는 존재한다. 본 연구에서는 기존의 ASF 이론에 근거해 있으면서도 화학종별로 각기 다른 chain growth factor( $\alpha$ )를 적용하여 개별적인 반응속도식을 도출할 수 있는 이태석의 non-ASF 방법론(식 (6))을 사용하여 모델링을 진행하였다.

$$r_n = \frac{(1 - \alpha_n) \left[ \sum_{k=1}^{n-1} a_k \right] (-r_{CO})}{1 + \sum_{l=1}^n \left( \prod_{m=1}^l \alpha_m \right)} \times (-R_{CO}) \quad (6)$$

이태석의 non-ASF 모델은 multi  $\alpha$ -value distribution 모델로서, 실험결과에 근거해 화학종별 생성 및 소멸 속도를 도출함으로써 유체의 위치 별 실제 혼합물의 조성을 정확하게 추정할 수 있으며, 이에 따라 올바른 물성치를 적용하여 실제 현상과 유사한 결과를 도출할 수 있다.

본 논문에서 사용된 반응속도식들은 이태석의 논문과 동일하게 I. Yates and C. N. Satterfield[15]가 제시한 반응속도식 형태(식 (7))를 가지고 A. Jess and C. Kern[16]에 의해 매개변수 적합 된 반응속도 상수(식 (8))와 평형상수(식 (9))를 이용하여 N. O. Elbashir and C. B. Roberts[17]의 실험 결과를 토대로 생성물의 화학종별 chain growth factor( $\alpha$ )를 다르게 적용하였다(식 (10)).

$$-R_{CO} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}}{(1 + KP_{CO})^2} \quad (7)$$

$$k = 0.4 \exp\left(\frac{-37,400}{RT}\right) \left[ \frac{m^6}{kg_{cat} \cdot mol \cdot sec} \right] \quad (8)$$

$$K = 5 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{68,500}{RT}\right) \left[ \frac{m^3}{mol} \right] \quad (9)$$

$$a_n = \begin{cases} 0.292 & (n=1) \\ -0.0317n + 1.0362 & (2 \leq n \leq 7) \\ 0.8 & (n \geq 8) \end{cases} \quad (10)$$

다만 C1 ~ C $\infty$ 의 모든 반응속도식을 산출하여 적용하기에는 컴퓨팅 자원 요구량과 수치해석 결과의 수렴성에 문제가 생기며, 생성물의 탄소수가 증가할수록 존재하는 비율이 급격히 줄어들어 의미 또한 적다. 그러므로 C1 ~ C20의 반응속도식을 산출하여 적용하였으며, 여기에 해당하는 화학종의 물성치를 연동하여 연산되도록 적용하였다. C1 ~ C20의 화학종의 물성치를 고려하는 것은 몰 분율을 이용하여 계산하는 혼합물의 물성치의 경우 실제 현상의 약 93.7%에 가까우며, 질량 분율을 이용하여 계산하는 혼합물의 물성치의 경우 실제 현상의 86.4%에 가깝다.

식 (4)에서 알 수 있듯이 반응물 질량 소멸 속도는 생성물의 질량 생성 속도와 같아야 하는데, 고려할 수 있는 화학종의 개수가 유한한 경우 이를 만족할 수 없다. 이러한 이유로 C1 ~ C20의 생성물을 고려했을 때 질량보존의 법칙을 만족할 수 있도록 있도록 식 (11)과 같이 식 (6)의 화학종별 반응속도식을 보정해 주었다. 여기서  $r_n^*$  은 보정된 반응속도식을 의미한다.

$$r_n^* = \frac{\sum_{p=1}^{\infty} \left( p \times \frac{(1 - \alpha_p) \left[ \sum_{k=1}^{p-1} a_k \right]}{1 + \sum_{l=1}^p \left( \prod_{m=1}^l \alpha_m \right)} \right)}{\sum_{q=1}^{20} \left( q \times \frac{(1 - \alpha_q) \left[ \sum_{l=1}^{q-1} a_l \right]}{1 + \sum_{s=1}^q \left( \prod_{t=1}^s \alpha_t \right)} \right)} \times r_n \quad (11)$$

### 3.3. 유동 흐름 모델링

#### 3.3.1 유동 흐름 추론 및 모델링 방법론 선정

반응기 내부 유동 현상을 모델링하기 위해서는 유동의 형태를 파악하고 그에 맞는 모델링 방법론을 선정해 사용해야 한다. 그러나 Fischer-Tropsch 고정층 반응기의 내부 흐름 형태를 관찰하고 분석한 자료는 찾

을 수 없었으며, 실험 여건상 내부 흐름을 관측하기는 어려웠다. 이러한 이유로 전통적인 유체역학 이론에 근거하여 내부 유동 흐름 형태를 추론하였으며, 추론된 형태에 따라 유동 형태를 모사하기에 적합한 방법을 선정하여 적용하는 방식으로 이론 기반의 모델링을 하였다.

먼저 Fischer-Tropsch 반응은 기상에서 액상으로 물질을 생성하는 상변화 반응을 수반하기 때문에 연속상이 기체상이며 분산상이 액체상인 다상 유동(기-액 유동)에 속한다. 연속상이 액체상이며 분산상이 기체상인 다상 유동(액-기 유동)의 경우 많은 연구가 진행되어 왔기 때문에 정립된 Flow regime map을 통하여 액적의 크기와 흐름을 예상할 수 있고, 이에 따라 중요하게 고려해야 할 물리현상과 무시해도 좋을 물리현상을 파악할 수 있다. 그러나 기-액 유동의 경우 스프레이 분사 모델 외에는 연구가 많이 되어있지 않기 때문에 다상흐름의 레이놀즈수 산출하여 개략적인 흐름 형태를 파악하였으며, 스토크스수를 통해 연속상과 분산상 간의 상호 영향의 정도를 파악한 뒤 이를 통해 유동 형태를 모사하기에 적합한 방법론을 선정하여 사용하였다.

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \quad (12)$$

$$Re_p = \frac{\rho_c |u_c - u_p| d_p}{\mu_c} \quad (13)$$

$$Re_{m.p.} = \frac{\sum F_I}{\sum F_v} = \frac{F_{I_g} + F_{I_l}}{F_{v_g} + F_{v_l}} \quad (14)$$

$$F_{I_g} = \rho_g v_g^2 L^2 \quad (15)$$

$$F_{I_l} = \rho_l v_l^2 L^2 \quad (16)$$

$$F_{v_g} = \mu_g v_g L \quad (17)$$

$$F_{v_l} = \mu_l v_l L \quad (18)$$

일반적인 경우로 단일상의 레이놀즈수는 식 (12)와 같이 계산되며, 유체의 관성력과 점성력 사이의 비를 의미한다. 다상 흐름의 레이놀즈수를 계산하는 방법에는 여러 가지가 존재한다. 혼합상의 유속, 밀도 그리고 점도에 대해서 산술평균이나 기하평균을 사용하여 여러 상의 평균 물리량을 적용하기도 하고, 식 (13)처럼 입자 레이놀즈수를 이용하여 연속상과 분산상의 상대유속을 이용하여 변형된 레이놀즈수를 산출하기도

한다[18]. 여기서 아래첨자  $c$ 는 연속상,  $p$ 는 분산상을 의미한다. 상간 상대속도를 알아내기 어려운 경우 입자 레이놀즈수의 산출이 불가능하기 때문에 혼합상의 관성력과 점성력의 비를 고려해 레이놀즈수를 산출하는 방법(식 (14-18))[19]을 이용하였다. 여기서 아래첨자  $l$ 는 관성력,  $v$ 는 점성력,  $g$ 는 기체상 그리고  $l$ 은 액체상을 의미한다. Table 1에 나열된 10가지 실험 조건에서 일산화탄소, 수소, 수증기 그리고 C1 ~ C6는 기체상으로 존재하고, C7 이후로는 액상으로 존재한다. 각 상별 물리량은 해당하는 화학종의 물리량을 고려하여 각각 산출하였을 때 실험조건 3의 레이놀즈수는 428.7로 산출되었다. 계산된 레이놀즈수를 살펴보면 층류 흐름에 해당함을 알 수 있으나, 다상 흐름의 경우 액적의 크기가 크면 상간의 간섭 영향이 커지면서 균일한 층류 흐름이 아닌 복잡한 흐름이 형성될 수 있는 가능성에 대한 의심을 가질 수 있다. 그러나 230℃에서 C1 ~ C20는 각 화학종의 점도가 대략 0.15 cP ~ 0.5 cP 사이에 존재하는 것으로 보아 촉매에서 액적이 생성된 뒤 점성에 의해 멎쳐 흐르는 것이 아니라, 굉장히 작은 액적으로 분산되어 떨어지는 흐름으로 예상된다. 이 경우 분산상이 연속상에 미치는 영향이 굉장히 작기 때문에 연속상에 분산상 입자들이 휩쓸려 내려가는 경향을 보이며, 연속상의 거동에 대한 분산상의 응답시간도 굉장히 작을 것으로 추론된다. 이를 확인하기 위해, 식 (16-18)을 이용하여 다상 흐름 속 분산상의 입자 크기를 산출해 보았다.

$$d_N = \frac{3C_N u^2 \rho_g}{4\Delta\rho g} \quad (19)$$

$$d_S = \sqrt{\frac{18\mu_g u_t}{\nabla\rho g}} \quad (20)$$

$$d_t = \left[ \frac{1}{2} (d_N^n + \sqrt{d_N^{2n} + 4d_S^{2n}}) \right]^{1/n} \quad (21)$$

여기서  $d_N$ 은 뉴턴 법칙에 근거한 액적 지름,  $d_S$ 는 스토크스 법칙에 근거한 액적 지름,  $d_t$ 는 기-액 유동에서 액체상의 액적의 지름,  $C_N$ 은 실험적으로 결정된 상수를 의미한다. 식 (19-20)은 뉴턴 법칙과 스토크 법칙에 근거한 항력계수 식을 이용해 Churchill, S. W. and Usagi, R.[20]에 의해 제시되었으며, 이들의 관계를 정립하여 R. Clift et al.[21]에 의해 식 (21)이 제시되었다[22]. 위와 같은 방식으로 산출된 액적의 지름은 175.2  $\mu\text{m}$ 이다. 이 값은 액적 크기 분류 기준(마른 안개: <10  $\mu\text{m}$ , 안개: 10 ~ 100  $\mu\text{m}$ , 이슬비: 100 ~ 300  $\mu\text{m}$ , 가벼운 비: 300 ~ 1000  $\mu\text{m}$ , 비와 폭풍우: >1000  $\mu\text{m}$ )에 따르면

이슬비에 해당하는 정도이며, 위에서 추론한 유체 흐름의 형태와 부합한다.

위에서 산출한 크기를 가진 액적이 연속상 내에 분포할 때 공간에 발생하는 간섭의 영향이 어느 정도 되는지 알아보기 위해 스토크스수를 산출하였다. 스토크스수는 연속상의 흐름에 대한 분산상 흐름의 응답시간을 산출하는 무차원수이다. 만약 스토크스수가 1보다 매우 작으면 연속상의 흐름에 대한 분산상 흐름의 응답시간이 매우 작은 것을 의미하므로 분산상이 연속상 흐름에 영향을 미치지 못한다고 할 수 있다. 또한 스토크스수가 1보다 매우 크면, 연속상의 흐름과 분산상 흐름의 사이에 응답시간이 큰 것을 의미하므로 분산상의 유동이 연속상에 간섭할 수 있음을 의미한다 [23]. 위에서 산출한 액적의 크기를 토대로 스토크스수를 산출하였을 때 그 값은 0.277이었다. 이러한 이유로 액적의 크기가 매우 작아 연속상의 흐름에 영향을 미치지 못한다고 판단되어 각 상의 모멘텀에 대한 구분 없이 하나의 모멘텀을 두 상이 공유하도록 적용하였으며, 화학종의 물질치만을 각 상에 해당하는 값으로 적용한 Mixture 모델을 선정하여 모델링을 진행하였다.

### 3.3.2 운동량 수지 모델링 식

Fischer-Tropsch 고정층 반응기 내 유체 흐름은 기-액 다상 유동의 형태를 띤다. 다상 흐름의 경우 유체 유동에 있어 각 상 사이에 간섭이 존재한다면, 상별 운동량 수지식을 각각 적용(Euler-Euler 모델)하여 모델링해야 한다. 그러나 Euler-Euler 모델을 적용할 경우 식이 많아지는 만큼 연산에 필요한 시간이 길어지게 되며, 결과의 수렴성이 떨어진다. 또한, 화학종 또는 상간의 유속 차와 같이 서로의 간섭 정도를 파악할 수 있는 정량적인 물리량들이 요구되는데, 실험적으로 얻어내기 힘들어 적용이 어려운 문제가 있다. 그러나 Fischer-Tropsch 고정층 반응기에서 Table 1의 실험조건으로 유체 흐름이 존재할 경우, 앞서 언급한 바와 같이 상간의 간섭이 매우 적다고 볼 수 있으므로 Mixture 모델을 적용하여 하나의 운동량 수지식으로 해석이 가능하다.

고정층 단일관 반응기의 해석 영역은 내부 유동 흐름의 형태에 따라 크게 두 부분으로 나뉜다. 첫 번째 부분은 촉매가 들어있지 않은 빈 관 내부의 자유 흐름 영역이다. 이 영역은 앞서 언급한 바와 같이 레이놀즈수 계산에 따라 층류 흐름의 형태를 띄일 것으로 판단된다. 따라서 자유 흐름 영역은 비압축성 유체의 Navier-Stokes 방정식(식 (22))과 연속 방정식(식 (23))을 이용하여 해석하였다.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + \rho g \quad (22)$$

$$\rho \nabla \cdot u = 0 \quad (23)$$

두 번째로, 촉매가 채워져 있는 촉매 층 속 유체 흐름은 유사연구들과 같이 다공성 매질 속 흐름으로 보았으며, Brinkman 방정식(식 (24))을 이용해 해석하였다. 일반적으로 다공성 매질 속 유체의 흐름은 Darcy 법칙(식 (25)) 또는 Brinkman 방정식을 이용해 해석하게 된다. Darcy 법칙은 식에서 알 수 있듯이 다공성 매질 흐름 속 압력강하와 부피유량 사이의 관계를 투과율( $\kappa$ ), 단면적 그리고 점도와의 관계식으로 표현한 것인데, 이를 통해 유속장을 산출하고 산출된 유속장을 물질수지와 에너지수지에 적용하여 해석하는 방식이다. Brinkman 방정식은 전통적인 Darcy's law를 비압축성 유체와 다공성매질이 접한 영역을 해석할 수 있도록 확장한 식으로서, 자유 흐름 영역과 다공성 매질 속 흐름이 접해있는 경계면을 포함한 다공성 매질 속 흐름을 연속된 유속장으로 해석하기에 적합하도록 되어있다.

$$\begin{aligned} & \frac{\rho}{\epsilon_p} \left( \frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) \frac{u}{\epsilon_p} \right) \\ &= \nabla \cdot \left[ -pI + \frac{\mu}{\epsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\epsilon_p} (\nabla \cdot u)I \right] - \\ & \left( \mu \kappa^{-1} + \frac{\rho \nabla \cdot u}{\epsilon_p^2} \right) u + F \end{aligned} \quad (24)$$

$$Q = \frac{-\kappa A (p_b - p_a)}{\mu L} \quad (25)$$

여기서 식 (24)에서 사용된  $\epsilon_p$ 는 다공질 층의 다공도이며, 점도와 밀도는 다상 혼합물의 점도와 밀도다. 혼합물의 점도는 Joseph, W. Pratt[4]이 혼합물의 점도를 산출한 방법대로 Poling[24]이 사용한 Wilke의 방법(식 (26))과 Herning과 Zipperer에 의해 도출된  $\phi_{ij}$ (식 (27))를 이용하여 온도 의존 함수로 적용된 각 화학종의 점도를 입력해 산출되도록 적용하였다. 여기서 N은 혼합물에 들어있는 화학종의 총 개수,  $x$ 는 몰분율을 의미한다. 다만 Table 1에 나타난 실험조건에서 일산화탄소, 수소, 질소, 물 그리고 C1 ~ C6는 기체상으로 존재하며, C7 ~ C20는 액체상으로 존재하므로 각 화학종별로 해당하는 상의 물성을 적용하였다. 혼합물의 밀도는 식 (28)과 같이 산출하였다. 여기서 MW는 분자량, C는 몰농도를 의미한다.

$$\mu_{m,p} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^N x_j \phi_{ij}} \quad (26)$$

$$\varphi_{ij} = \left( \frac{MW_j}{MW_i} \right)^{0.5} = \varphi_{ji} \quad (27)$$

$$\rho = \sum_i^N C_i MW_i \quad (28)$$

또한 식 (24)에서 적용된 다공도와 투과율의 경우 실험적으로 값을 얻지 못한 이유로 F.A.L. Dullien[25]의 Poured random packing 다공도 값의 평균값인 0.383을 적용하였으며, 식 (29)[26]을 이용해 투과율을 산출하여 적용하였다.

$$\kappa = \frac{\epsilon^{5.5}}{5.6} d_t \quad (29)$$

### 3.3.3 물질수지 모델링 식

물질수지의 경우 식 (30)과 같이 화학종별로 나누어 총 24개의 물질수지식을 적용하였다. 식에서 알 수 있듯이 대류와 확산에 의한 물질 전달을 모델링하였으며, 3장 2절에서 언급된 것과 같이 non-ASF 방법을 이용하여 산출한 화학종별 반응속도식을 물질수지의 생성항으로 적용하여 화학종별 질량 생성 또는 소멸 속도로 적용하였다. 이 때 반응 속도를 산출하기 위해 필요한 온도 변수 값은 에너지 수지식에서 구한 값을 적용하게 되며, 산출된 반응 속도에 의해 생성된 열의 생성 또는 소멸 속도가 다시 에너지수지식의 열 생성항( $Q_R$ )에 적용되게 된다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + u \cdot \nabla C_i = R_i \quad (30)$$

이 식에서 유속은 운동량 수지에서 산출된 유속 값을 이용하게 되는데, 자유 흐름 영역에서 물질수지식에 적용되는 유속은 자유 흐름 영역의 운동량 수지식(식 (22))을 이용하여 산출된 유속이며, 다공질 영역에서 물질수지식에 적용되는 유속은 다공성 매질 속 유체 흐름 운동량 수지식(식 (24))으로 산출된 유속을 적용하게 된다.

### 3.3.4 에너지수지 모델링 식

에너지수지의 경우 식 (31)과 같이 적용하였다.

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} + \rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q_R \quad (31)$$

여기서  $k$ 는 열전도도,  $Q_R$ 은 화학반응에 의한 열의 생성 속도를 의미하며, 화학 반응식 별 엔탈피 변화를

산출한 뒤 반응속도를 곱하여 화학 반응에 의한 시간당 열의 생성 또는 소멸 속도를 적용할 수 있도록 하였다. 여기에서 적용된 혼합물의 열용량은 식 (32-33)과 같이 질량 가중평균으로 연산되도록 적용함으로써, 반응에 의해 조성이 변하면서 혼합물의 열용량이 변하는 것을 반영할 수 있도록 하였으며, 혼합물의 열전도도는 몰분율을 사용하여 식 (34)과 같이 연산되도록 하였다. 여기서  $w$ 는 질량 분율을 의미한다.

$$C_p = \sum w_i \frac{C_{p,i}}{MW_i} \quad (32)$$

$$w_i = \frac{C_i MW_i}{\sum C_i MW_i} \quad (33)$$

$$k = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1} x_i k_i + \left( \sum_{i=1} \frac{x_i}{k_i} \right)^{-1} \right] \quad (34)$$

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1. 시뮬레이션 결과 분석

3장 1절에 언급한대로 유체가 자유 흐름 영역에서 다공질 층으로 들어가게 되면서 저항이나 와류가 발생하여 입류 경계조건이 설정된 지점까지 속도의 구배가 발생해 영향을 미친다면, 올바르게 해석 결과를 얻을 수 있기 때문에 실제 1350 mm인 관의 길이를 1950 mm까지 연장하여 모델링하였다. 다공질 층으로 유체가 들어가게 될 때 유체가 받는 저항의 크기를 판단할 수 없어, 상당히 큰 길이를 연장하여 모델링하였으나 반응기 내 유체의 유속분포(Fig. 3)를 확인해보니, 저항의 영향이 대략 10 mm 정도 까지 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

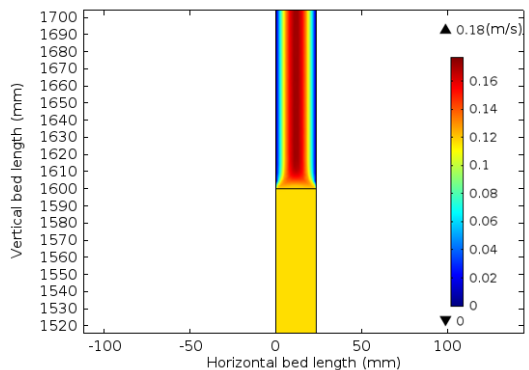


Fig. 3. Exp. #3 simulation: Velocity profile.



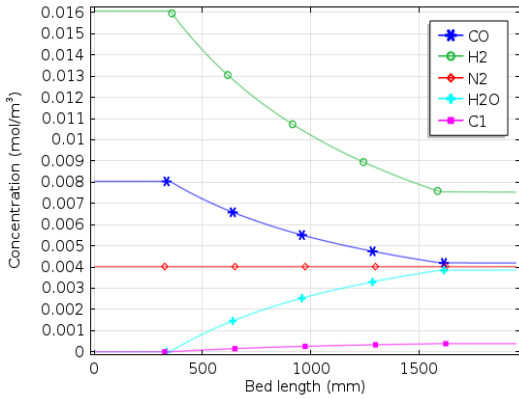


Fig. 4. Exp. #3 simulation: Concentration of species.

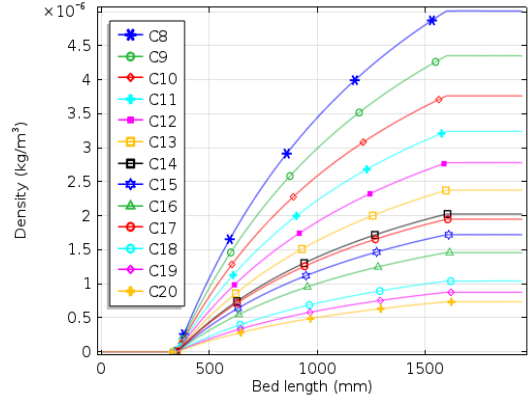


Fig. 6. Exp. #3 simulation: Mass density of C8 ~ C20.

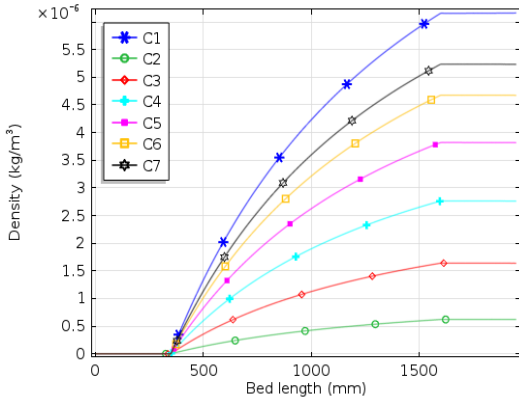


Fig. 5. Exp. #3 simulation: Mass density of C1 ~ C7.

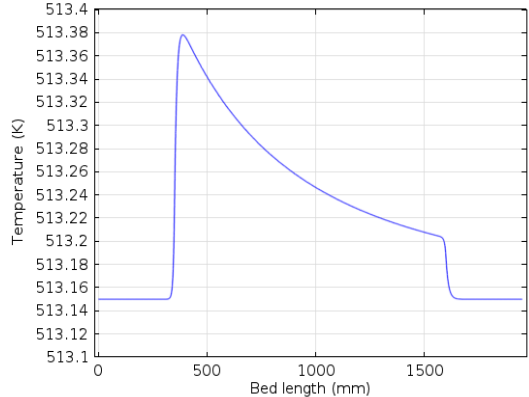


Fig. 7. Exp. #3 simulation: Profile of temperature.

기준이 되는 실험조건 3에 대한 시뮬레이션 결과 중 화학종별 농도 분포는 Fig. 4과 같다. 촉매 층 전단부에서 상대적으로 빠르게 반응이 일어나며, 점차적으로 반응속도가 완만해진다. 이는 반응물이 소비되면서 반응물의 농도가 감소하였고, 반응물의 농도에 비례하는 반응속도가 감소하였기 때문이다.

C1 ~ C7 생성물의 질량밀도 분포는 Fig. 5와 같다. 이 태석의 non-ASF 방법론을 이용하여 실험결과에서 얻어진 생성물의 분포를 이용해 CO 소멸 속도를 화학종별 생성속도로 분해해준 탓에 여러 문헌에서 언급된 바와 같이 C1의 선택도가 굉장히 높으며, C2의 선택도가 상당히 낮은 결과를 도출했다. 생성된 화학종의 질량 분포를 살펴보면, C1이 가장 많이 생성되었고 C2부터 C7까지 점차 생성된 질량이 증가하는 모습을 확인

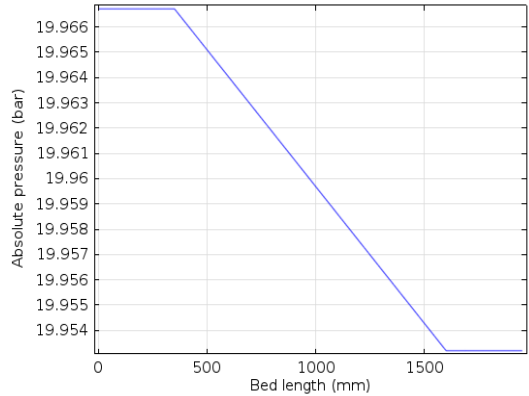


Fig. 8. Exp. #3 simulation: Profile of pressure.

할 수 있는데 이는 이태석의 시뮬레이션 결과와 동일하다. Fig. 6는 C8 ~ C20 생성물의 질량밀도 분포를 나타내는데, 대체로 탄소수가 높을수록 생성되는 양이 적어지는 모습을 보인다.

촉매 층 길이에 따른 온도 분포는 Fig. 7과 같다. 반응기의 크기가 매우 작은 탓에 반응되는 절대량이 적은데다 튜브 직경이 작아 외부와 열교환도 상당히 크기에 온도 상승폭이 상당히 적은 것으로 보인다. 촉매 층 전단부의 급격한 온도 상승에서 알 수 있듯이, 촉매 전단부에서 가장 급격히 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 압력 분포의 경우 Fig. 8과 같은데, 시뮬레이션 상으로 0.014 bar 정도의 압력강하가 일어났음을 확인할 수 있었으며, 촉매 층내의 압력강하는 전형적으로 이루어지는데 시뮬레이션 결과와 동일함을 확인하였다.

#### 4.2. 실험 결과와 시뮬레이션 결과 비교

사실 실험결과와 해당 시뮬레이션 결과를 직접적으로 비교하는 것에는 무리가 있다. 화학반응에서 촉매는 활성화 에너지를 변화시켜 반응속도에 영향을 준다. 이러한 이유로 반응속도는 사용된 촉매에 따라 다르게 결정된다. 또한 공간속도는 반응기 내에 반응물이 머무르는 시간을 결정하게 된다. 화학종별 반응속도는 단위시간 당 화학종별 생성 혹은 소멸량을 의미하기 때문에, 촉매 층에 반응물이 머무르는 시간이 클수록 전환율은 높아지게 된다. 본 연구에서 진행한 시뮬레이션의 경우 실험에서 사용한 촉매에 의해 결정된 반응속도식이 아닌, 여건상 이태석의 반응속도

식을 사용하였다. 이러한 이유로 본 연구의 시뮬레이션 결과와 실험결과의 값을 직접적으로 비교하는 것에는 무리가 있다. 다만 Table 2에서 알 수 있듯이 실험조건 8을 제외한 모든 실험조건에서 CO 전환율이 시뮬레이션 결과보다 높게 나타났는데, 이는 실험에서 사용된 촉매의 활성화 에너지(23.82kJ)가 이태석이 대상으로 한 실험에서 사용된 촉매의 활성화 에너지(37.40kJ) 보다 낮기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 직접적으로 값을 비교하기 보다는 반응조건 변화에 따른 시뮬레이션 결과 변화의 경향성만을 비교하였으며, 추후 공동연구기관의 실험에서 도출된 반응속도식을 적용하여 직접적인 비교를 진행하기로 한다.

실험조건 1-4는 실험의 기준조건인 실험조건 3에서 입류 온도 변화에 따른 영향을 파악하기 위해 설정되었으며, 여기에서 나타난 CO 전환율은 Fig. 9과 같다. 실험에서 입류 온도가 상승할수록 CO 전환율이 높아지는 경향을 보였는데, 이는 시뮬레이션 결과의 CO 전환율 변화 경향성과 일치한다. 또한 온도에 상승에 의한 전환율 증가 경향이 시뮬레이션 보다 실험에서 좀 더 크게 나타났음을 확인할 수 있는데, 이 역시 이태석 연구의 대상이 된 실험의 촉매 활성화 에너지가 공동연구기관에서 사용한 촉매의 활성화 에너지보다 높은 탓에 온도 상승에 의한 영향이 시뮬레이션 상에서 상대적으로 둔감하게 나타난 것으로 생각된다.

실험조건 3,5-7은 실험의 기준조건인 실험조건 3에서 입류 압력 변화에 따른 영향을 파악하기 위해 설정되었으며, 여기에서 나타난 CO 전환율은 Fig. 10과 같

Table 2. Comparisons of experimental data and simulation results for Fischer-Tropsch paced bed reactor

Exp. No.	Temp. (°C)	Press. (bar)	H <sub>2</sub> /CO/N <sub>2</sub> ratio	CO 전환율(%)	
				실험	시뮬레이션
1	210	20	2:1:0.5	49.7	40.0
2	220	20	2:1:0.5	57.2	44.0
3	230	20	2:1:0.5	62.2	47.8
4	240	20	2:1:0.5	70.7	51.5
5	230	10	2:1:0.5	43.7	19.2
6	230	15	2:1:0.5	48.4	34.5
7	230	25	2:1:0.5	70.1	58.2
8	230	20	1:1:0.5	22.2	32.5
9	230	20	1.5:1:0.5	51.4	41.5
10	230	20	2.5:1:0.5	99.5	52.3

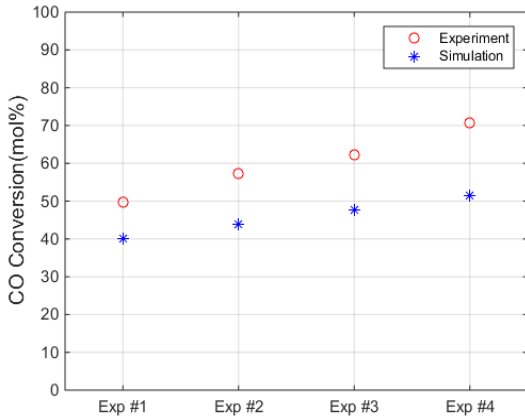


Fig. 9. Observation of CO conversion effect as inlet temperature change.

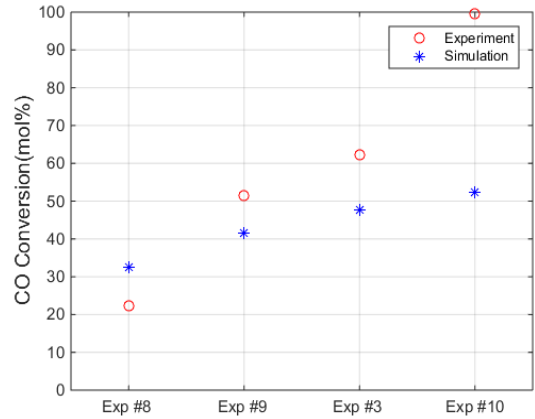


Fig. 11. Observation of CO conversion effect as inlet H<sub>2</sub>/CO ratio change.

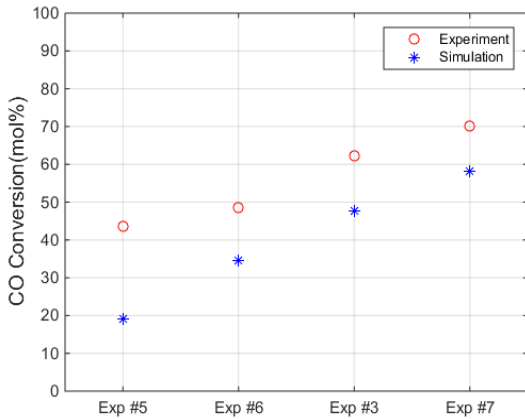


Fig. 10. Observation of CO conversion effect as inlet pressure change.

다. 실험과 시뮬레이션 모두 입류 압력이 증가하면 전환율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 일정한 공간속도 하에 반응물들은 일정한 머무름 시간 동안 촉매 층을 통과하면서 반응을 일으키게 되는데, 반응속도가 반응물의 분압에 관한 함수인 이유로 입류 전압이 증가할수록 반응속도는 증가하게 되면서 일정한 머무름 시간당 전환된 CO의 양이 증가한 것으로 파악된다. 실험조건 3,8-10은 실험의 기준조건인 실험조건 3에서 입류 반응물의 H<sub>2</sub>/CO 비율 변화에 따른 영향을 파악하기 위해 설정되었으며, 여기에서 나타난 CO 전환율은 Fig. 11과 같다. 실험과 시뮬레이션 모두 H<sub>2</sub>/CO 비율이 증가함에 따라 CO 전환율이 증가함을 확인하였다. 이는 반응속도식에서 H<sub>2</sub>의 농도가 높지 않으면

적용된 효과가 CO가 감소한 영향 보다 커서 반응속도가 증가하게 되고, 일정한 반응기 내 반응물의 머무름 시간 당 CO의 소멸 속도가 증가하게 되어 CO 전환율이 상승한 것으로 판단된다. 다만 H<sub>2</sub>/CO 비율에 따른 CO 전환율 변화 경향성이 실험에 비해 시뮬레이션에서 상당히 둔감하게 나타난 것이 확인되었다. 이는 본 연구에서 완성한 모델과 선정된 방법론의 한계가 드러난 부분이라고 판단된다. 실제로 H<sub>2</sub>/CO 비율이 2이상으로 증가할 경우 어느 정도의 H<sub>2</sub>/CO 비율에서부터 반응폭주가 일어나게 되며, 온도 상승과 더불어 C1의 생성량만 급격히 증가하게 된다. 이는 실험조건 10에서도 잘 나타나 있다. 실험조건 10에서 생성물의 선택도를 살펴보면, 다른 실험 조건에 비해 유독 C1의 선택도가 높았는데 -CH<sub>2</sub>-사슬을 만드는데 쓰여야 할 수소가 급격한 반응속도에 의해 C1생성 반응에 집중되게 되고 C1의 선택도가 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 모델에 적용된 ASF 기반의 방법론을 살펴보면, 실제로 반응조건에 영향을 받는 것은 CO의 소멸 속도로 정의된 반응속도 하나뿐이다. 반응조건에 따라 결정된 CO의 소멸 속도를 C1부터 C20까지 각각 화학종에 맞는 생성속도로 chain growth factor( $\alpha$ )를 적용하여 분배해줄 뿐이다. 즉, 각 화학종별 생성속도는 초기에 알려진 생성물의 분포를 이용해 적용되기 때문에 반응조건에 따라 변화된 생성물의 분포는 고려할 수 없다. 이러한 이유로 반응속도가 급격히 증가하면서 C1 생성반응에 수소가 집중되는 현상은 고려될 수가 없었다. 때문에 H<sub>2</sub>/CO 비율에 따른 시뮬레이션 결과에서 실험의 경향성에서 다소 벗어난 모습을 확인할 수 있었다.

## V. 결론

Fischer-Tropsch 반응과 반응기 내 흐름 모델링에 요구되는 모든 정보를 실험적으로 얻어내는 것은 현실적으로 어렵다. 특히 Fischer-Tropsch 반응에 관여하는 모든 화학종별 반응속도식을 실험적으로 도출해내는 것과 반응기 내부 흐름을 관찰할 수 있는 장비를 제작하는 것은 많은 자원을 필요로 한다. 따라서 본 연구에서는 직접적으로 실험이 어려운 경우도 실제 현상을 체계적으로 모델링 할 수 있도록 non-ASF 방법론에 기반한 반응속도식 모델링과 전통적인 유체역학 이론에 기반한 흐름 형태 추론에서 출발하여 Fischer-Tropsch 고정층 반응기의 CFD 모델링을 완성하는 새로운 방법론을 제안하였다. 그에 대한 예시로서 코발트계 촉매의 Fischer-Tropsch 고정층 반응기 모델링을 진행함으로써 제안한 방법론의 효율성과 타당성을 보였다.

본 연구에서는 기존 Fischer-Tropsch 반응기 모델링에 사용된 반응속도식 모델링 방법론들을 분석한 뒤, 가장 상세하게 물성치를 적용할 수 있는 이태석의 non-ASF 방법론을 적용하여 24가지 화학종별 상세한 반응속도식을 적용함으로써, 화학종별 물성치가 모두 모델에 연동될 수 있도록 하였다. 뉴턴 법칙과 스토크스 법칙에 기반해 Fischer-Tropsch 반응기 내 분산상의 액적 크기를 산출했으며, 기준이 되는 실험조건에서 얻어진 분산상의 액적 크기(지름=175.2  $\mu\text{m}$ )를 이용해 산출된 스토크스수(0.277)로부터 연속상에 대한 분산상의 응답시간이 매우 적은 것을 알 수 있었다. 따라서 반응기 내 유동 흐름은 연속상의 흐름에 분산상이 휩쓸려 흐르는 형태로 추론할 수 있었다. 또한 다상 흐름의 레이놀즈수 역시 428.7로 나타남에 따라 층류의 형태를 띠며 흘러갈 것으로 추론되었다. 이에 따라 Mixture 방법론을 적용하여 기체상으로 존재하는 일산화탄소, 수소, 수증기 그리고 C1 ~ C6는 기체상에 해당하는 물성치를 적용하였으며, C7 ~ C20은 액체상에 해당하는 물성치를 적용하여 다상 흐름을 체계적으로 모델링하였다. 아울러, 반응물의 소멸과 생성물의 생성 속도는 해당되는 물성치와 non-ASF 방법론으로 유도된 화학종별 소멸 또는 생성 속도가 연동되도록 적용하였다.

완성된 모델을 통해 반응물의 소멸 경향과 생성물의 질량분포 경향이 이태석의 결과와 비교하였을 때 유사함을 확인하였으며, 10가지 반응조건에서 시행된 실험결과와 비교하였다. 이태석의 연구에 기반한 반응속도식을 적용한 결과는 본 연구의 일부로 진행된 실험결과와 CO 전환율의 절대적인 비교는 어려웠으나, 온도와 압력 변화에 따른 CO 전환율의 변화 경향이 일치함을 확인하였다. 또한  $\text{H}_2/\text{CO}$  비율 변화에 따른

CO 전환율 변화에서 ASF 이론에 기반한 모델링 방법론의 한계를 확인하였다. 이를 개선하기 위해서는 반응 경로별 반응속도식이 실험적으로 도출 및 적용되어야 반응조건 변화에 따른 반응경로 별 비중 변화를 모사할 수 있다. 추후 연구에서는, 공동연구기관의 실험에서 얻어진 반응속도식을 이용해 위와 같은 한계를 개선할 수 있는 방법론을 적용한 모델 완성이 필요하다. 아울러, 해상 환경을 반영한 Fischer-Tropsch 반응기 모델링으로 확대하기 위해서는 슬로싱 현상 모델의 추가 및 이에 대한 영향 분석이 필요하다.

## 감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통산자원부 에너지기술 개발사업의 일부로 'GTL-FPSO 공정 상용화를 위한 기반기술 개발' 과제[20142010102790]의 지원을 받아 수행되었기에 감사드립니다.

## REFERENCES

- [1] T. S. Lee, Numerical Modeling and Simulation of Fischer-Tropsch Packed-Bed Reactor and Its Thermal Management, Ph. D Thesis, University of Florida, (2011)
- [2] Davis, B. H., "Fischer-Tropsch synthesis: comparison of performances of iron and cobalt catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**(26), 8938-8945, (2007)
- [3] D. Leckel, "Diesel Production from Fischer-Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts", *Energy Fuels*, **23**, 2342-2358, (2009)
- [4] Joseph W. Pratt, *A Fischer-Tropsch synthesis Reactor Model framework for Liquid Biofuels Production*, Sandia National Laboratories, Livermore, (2012)
- [5] M.R. Rahimpour and H. Elekaei, "Optimization of a novel combination of fixed and fluidized-bed hydrogen-permselective membrane reactors for Fischer-Tropsch synthesis in GTL technology", *Chemical Engineering Journal*, **152**, 543-555, (2009)
- [6] A. R. Miroliaei et al., "Comparison of CFD results and experimental data in a fixed bed Fischer-Tropsch synthesis reactor", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 1912-1920, (2012)
- [7] M. S. Shin et al. "Comparison of CFD results and experimental data in a fixed bed Fischer-Tropsch synthesis reactor", *Chemical Engineering Journal*, **234**, 23-32, (2013)

- [8] S. Shahhosseini, S. Alinia and M. Irani, "CFD Simulation of Fixed Bed Reactor in Fischer-Tropsch Synthesis of GTL Technology", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **36**, 585-589, (2009)
- [9] N. Moazami et al., "Modelling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis of simulated N<sub>2</sub>-rich syngas over Co/SiO<sub>2</sub>: Hydrocarbon production", *Fuel*, **154**, 140-151, (2015)
- [10] M. Irani, "Experimental and CFD Modeling of Bench-scale GTL Packed-Bed Reactor based on FE/CU Catalyst", *Petroleum & Coal*, **56**(1), 62-73, (2014)
- [11] M. Rahmati, "Rate Equation for the Fischer-Tropsch Reaction on a Promoted Iron Catalyst", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **79**(5), 800-804, (2001)
- [12] C. Maretto and R. Krishna, "Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer Tropsch synthesis", *Catalyst Today*, **52**, 279-289, (1999)
- [13] G. Gumuslu and Ahmet K. Avci, "Parametric Analysis of Fischer-Tropsch Synthesis in a Catalytic Microchannel Reactor", *AIChE*, **58**, 227-235, (2012)
- [14] A. D. Klerk, *Fischer-Tropsch Refining*, WILEY-VCH, Singapore, (2011)
- [15] I. Yates and C. N. Satterfield, "Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst", *Energy & Fuels*, **5**, 168-173, (1991)
- [16] A. Jess and C. Kern, "Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis", *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 1164-1175, (2009)
- [17] N. O. Elbashir and C. B. Roberts, "Enhanced Incorporation of  $\alpha$ -Olefins in the Fischer-Tropsch Synthesis Chain-Growth Process over an Alumina-Supported Cobalt Catalyst in Near-Critical and Supercritical Hexane Media", *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 505-521, (2005)
- [18] Maxey, M. R. and RILEY, J. J., "Equation of motion for a small rigid sphere in a non-uniform flow", *Phys. Fluids*, **26**, 883-889, (1983)
- [19] Shannak, B., Al-Shannag, M., and Al-Anber, Z.A., "Gas-liquid pressure drop in vertically wavy 90 degree bend", *Experimental Thermal and Fluid Science*, **33**, 340-347, (2009)
- [20] Churchill, S. W., and Usagi, R. "A General Expression for the Correlation of Rates of Heat Transfer and Other Phenomena", *AIChE J.*, **18**(6), 1121-1138, (1972)
- [21] R. Clift, J. R. Grace, and M. E. Weber, *Bubbles, Drops, and Particles*, Academic Press, New York/London, (1978)
- [22] Center for Chemical Process Safety, *Guidelines for Pressure Relief and Effluent Handling Systems*, WILEY, New York, (1998)
- [23] Crowe, C. T., Sommerfeld, M., and Tsuji, Y., *Multiphase Flow with Droplets and Particles*, CRC Press, Boca Raton/Florida, (1998)
- [24] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, (2001)
- [25] F.A.L. Dullien, *Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure*, 2nd ed., Academic Press Inc., San Diego, (1992)
- [26] M.Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Springer-Verlag, Berlin, (1991)