



마이크로채널 반응기를 이용한 강화된 저온 피셔-트로프쉬 합성반응의 전산유체역학적 해석

Krishnadash S. Kshetrimayum · 나종걸 · 박성호 · 정의환 · 이용규 · [†]한중훈
서울대학교 화학생명공학부
(2017년 5월 31일 접수, 2017년 8월 24일 수정, 2017년 8월 25일 채택)

Intensified Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis Using Microchannel Reactor Block : A Computational Fluid Dynamics Simulation Study

Krishnadash S. Kshetrimayum · Jonggeol Na · Seongho Park
Ikhwon Jung · Yongkyu Lee · [†]Chonghun Han

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744
(Received July 5, 2017; Revised August 21, 2017; Accepted August 22, 2017)

요약

피셔-트로프쉬 합성반응은 CO와 H₂의 혼합가스로 이루어진 합성가스를 부가가치가 높은 탄화수소 제품으로 변환시킨다. 본 논문에서는 저온 피셔-트로프쉬 합성반응과 단일, 다중 마이크로채널 반응기에 패키징된 촉매를 기반으로 강화된 반응조건을 열전달을 고려하여 전산유체역학 기반의 시뮬레이션을 진행하고 분석하였다. 단일채널모형을 통하여 CO 전환율이 ~65% 이상, C₅₊ 선택도가 ~74% 이상을 달성하면서도 Co 기반의 super-active 촉매를 통해 GHSV를 30000 hr⁻¹을 달성할 수 있음을 보였다. 다중 마이크로채널 반응기 모델에서는 열전달 시뮬레이션을 동시에 해석하여, 3가지의 다른 반응기구조에 대해서, 직교류 wall boiling 냉매를 사용시 ΔT_{max} 가 23 K였으며 평행유동 subcooled 냉매와 평행유동 wall boiling 냉매의 경우 각각 15 K와 13 K의 ΔT_{max} 를 보였다. 반응기 전체적으로 498 - 521 K에서 온도제어가 가능했으며 계산된 사슬성장 가능성은 저온 피셔-트로프쉬 합성에 적합한 것으로 보인다.

Abstract - Fischer-Tropsch synthesis reaction converts syngas (mixture of CO and H₂) to valuable hydrocarbon products. Simulation of low temperature Fischer -Tropsch Synthesis reaction and heat transfer at intensified process condition using catalyst filled single and multichannel microchannel reactor is considered. Single channel model simulation indicated potential for process intensification (higher GHSV of 30000 hr⁻¹ in presence of theoretical Cobalt based super-active catalyst) while still achieving CO conversion greater than ~65% and C₅₊ selectivity greater than ~74%. Conjugate heat transfer simulation with multichannel reactor block models considering three different combinations of reactor configuration and coolant type predicted ΔT_{max} equal to 23 K for cross-flow configuration with wall boiling coolant, 15 K for co-current flow configuration with subcooled coolant, and 13 K for co-current flow configuration with wall boiling coolant. In the range of temperature maintained (498 - 521 K), chain growth probability calculated is desirable for low-temperature Fisher-Tropsch Synthesis.

Key words : low-temperature fischer-tropsch synthesis, microchannel reactor, process intensification, computational fluid dynamics, wall boiling coolant, heat transfer

[†]Corresponding author: chhan@snu.ac.kr

I. 서론

근래의 심한 유가변동과 더불어 증가하는 환경 규제들로 인해, 육상과 해상 모두에서 한계가스전 (stranded gas field)를 포함한 중소규모 천연가스 개발의 구원자로서, 소형 Gas-to-Liquid (GTL) 공정이 주목을 받고 있다 [1]. 일산화탄소와 수소의 혼합가스인 합성가스를 촉매반응을 통하여 등유와 같은 중간 유분과 파라핀 왁스와 같은 제품을 생성하는 피셔-트롭쉬 (Fischer-Tropsch, FT) 합성은 석탄으로부터 액체연료를 합성할 수 있는 기술을 독일이 처음 제안하며 알려지게 되었고 GTL 공정의 핵심단계라고 할 수 있다 [2]. 중소규모 가스전을 개발하기 위한 해상 GTL 공정에 사용되는 FT 반응기는 기존 육상에서 사용하던 순환유동층반응기 (circulating fluidized bed reactor), 버블유동층반응기 (bubbling fluidized bed reactor), 슬러리버블컬럼반응기 (slurry bubble column reactor)와 같이 높이 방향으로 긴 구조를 가져 해양의 환경조건에서 불안정한 형태이면 안 되기 때문에 소형으로 설계해야 한다. 또한 전통적인 반응기들의 목적 생산량이 30,000 barrel per day (BPD) 정도 되기 때문에 중소규모 (100 - 2,000 BPD) 가스전에 목적을 둔 소형 GTL 공정의 경우에는 이에 특화된 반응기를 설계할 필요가 있다 [1].

이에, 짧은 확산거리와 낮은 열 및 물질 전달 저항으로 인한 효율적인 열 제거 성능으로 인해 마이크로채널 반응기가 본 목적에 가장 적합한 반응기로 대두되고 있다. 이러한 성능을 바탕으로 촉매의 성능을 최대한으로 끌어내어, 전통적인 반응기 대비 10 - 1000 배 빠른 반응속도를 유지할 수 있기 때문이다 [3-7]. 더불어 마이크로채널 반응기는 반응채널과 냉각채널이 교대로 설계되어 있는 블록형태로 제작되기 때문에 매우 효과적인 통합모듈을 구성할 수 있으며 해양공정의 복잡한 수요변동에 적합하게 모듈화 된 반응기를 빠르게 수송 및 설치변경할 수 있다 [7-9]. Velocyc Inc와 같은 소형 GTL 공정 전문 선진사의 경우, 모듈화 된 마이크로채널 FT 반응기 유닛을 이용하여 그들의 중소규모 GTL 기술을 발전시키고 있다. ENVIA Energy사는 Oklahoma City에 Velocys의 새로운 마이크로반응기 모듈을 이용하여 GTL 공정을 설치하였다 [10]. 그러나 높은 전환률과 선택도를 유지하면서 동시에 충분한 열제거 및 온도 제어를 이루기 위한 마이크로채널 반응기의 설계 및 운전조건에 대한 연구는 매우 높은 발열 반응인 FT 반응 (~165 kJ/mol-CO)으로 인하여 완벽하게 규명되지 못하고 있는 실정이다.

다. 높은 전환률을 이루기 위해서는 더 많은 반응을 같은 반응기 부피에서 이루어야 하기 때문에 높은 반응열을 효과적으로 제거할 수 있는 새로운 방법 및 설계가 필요하게 된다 [4, 11, 12]. 따라서 정확한 반응기 모델을 개발하고 다양한 반응조건에서의 반응열 제거 시뮬레이션을 통하여 반응기 구조와 운전조건을 규명할 필요가 있다. 이렇게 최적화시킨 반응기 구조와 운전조건을 통해서 폭주반응 (runaway reaction)을 억제하고 불필요한 촉매 비활성 및 반응기의 손상 가능성을 제거해야 한다.

최근 몇 년 동안, 전산유체역학 (computational fluid dynamics, CFD)은 다양한 반응기 모델링에 사용되면서 고가의 실험을 대체하고 설계의 보충자료로 사용되기 시작했다. 마이크로채널 반응기 역시 몇몇 연구를 통해 CFD를 이용한 반응기 모델링 및 설계 분석이 진행되었다. Na et al. [13]은 냉각채널의 구조분석을, Lee et al. [14]은 반응채널의 구조분석을 통해 마이크로채널 반응기의 채널 구조가 달라질 때의 열제거 성능을 CFD를 통해 정량적으로 해석하였다. Kshetrimatum et al. [8, 15]은 단일채널과 다중채널 반응기 블록을 CFD로 모델링하고 폭주반응의 발생을 알아보기 위해 다양한 시나리오에 대한 분석을 진행하였다. 더불어 wall boiling을 포함한 다양한 냉각방식에 따른 3차원 반응기 온도 구배를 계산함으로써 최적의 냉각방식에 대한 논의를 하였다. Jung I et al. [16]은 냉각채널부의 냉매 분산을 위한 guiding fin의 구조 최적화를 CFD를 이용하여 해석하였으며, Na et al. [17]은 다목적 최적화법을 유전알고리즘과 ϵ -제약법을 통해 불연속 촉매 충전 최적화에 적용하여 반응기 성능을 최대화할 수 있는 방법을 제안하였다. 그밖에도 cell decomposition method를 도입한 FT 반응기 모델을 이용하여 복잡한 CFD 모델의 대안모델을 사용하여 분석한 연구도 존재한다 [9, 18]. 최근 Jung et al. [19]은 다목적 최적화를 이용하여 마이크로채널 반응기 블록의 부피는 최소화 하면서 ΔT_{max} 역시 동시에 최소화 할 수 있는 방법론을 개발하고 실제 반응기에 적용시켰다.

본 논문에서는 반응기 생산성을 기준으로 마이크로채널 반응기의 강인성에 대해서 증명하고자, 촉매가 충전되어 있는 마이크로채널 반응기를 CFD로 모사하고 강화된 운전조건에서 시뮬레이션을 시행한다. 단일채널과 다중채널 모두에 대해서 시뮬레이션 해석이 진행된다. 단일채널의 경우 FT 반응 특성과 동특성에 대해서 해석하기 위해 사용되며, 다중채널의 경우 열전달 분석 및 반응기의 열 제거 분석을 위하여 사용된다. 강화된 운전조건 (GHSV:

~30,000 hr⁻¹, Oxford Catalyst Ltd의 Co 기반 촉매 대비 3배의 활성도를 가진 super-active 촉매, [20]) 과 보통 운전조건 (GHSV: ~5,000 hr⁻¹, Oxford Catalyst Ltd의 Co 기반 촉매 대비 1.2배의 활성도를 가진 촉매)에 대해서 반응기 모델을 이용하여 CO 전환률과 CH₄ 및 C₅₊ 선택도를 예측한다.

II. 모델 설명

단일채널 반응기와 다중채널 반응기 모델이 본 연구에 사용되었다. 단일 채널 반응기 모델은 촉매가 패킹된 채널에서의 FT 반응특성에 대해서 해석하는데 사용되며 반응물의 전환률, 생성물의 선택도, 반응열, 그리고 채널에서의 온도구배에 대한 계산이 가능하다. 다중채널 반응기 모델의 경우, 반응 채널의 반응열을 외부에서 계산하여 에너지보존 방정식의 source term으로 반영한 뒤 유동을 해석하여, 냉각채널을 통해 제거되는 열량을 분석한다.

2.1. 촉매 충전 마이크로채널 반응기 모델

상업화되어 있는 FT 반응기는 593 - 623 K에서 운전되며 선형 올레핀과 가솔린을 생산하고자 하는 고온 FT 반응과, 473 - 523 K에서 운전되고 액상 화합물을 주 생성물로 얻고자 하는 저온 FT 반응으로 나눌 수 있다 [11]. 저온 FT 반응을 모델링의 경우, 3상 (반응물: 합성가스(기체), 왁스 생성물(액체), 촉매(고체))의 다상을 모사해야 하기 때문에 상당히 어려운 문제라고 할 수 있다. 일반적으로 반응의 경우, 그 복잡성 때문에 핵심적인 반응단계를 포함시켜 압축시킨 반응식을 사용한다 [21]. 몇몇 논문 [22-24]에서는 반응을 Iglesia model과 같은 단일 단계 반응으로 압축시켜 사용하기도 한다. 이와는 다르게 특정 연구 [20, 25]에서는 반응물의 소비와 생성물의 범위에 따른 구분을 통해서 반응식을 생성하기도 한다. 이번 연구에서는 Tonkovich et al.[20]에서 주어진 Oxford Catalyst사의 Co 기반 촉매의 반응속도식을 사용하여 저온 FT 합성 반응을 모사하였다 (Table 1).

반응채널 내부의 질량 및 운동량 정보는 나비에-스토크스 (Navier-Stokes)을 이용하여 계산한다. 이때 촉매 및 불활성 지지체로 인한 다공성 매질의 경우 source term으로 식에 반영된다. 연속방정식, 다공성 매질에서의 운동량 방정식, 화학종 수송 모델 (species transport), 그리고 에너지 방정식은 몇몇 연구에서 참조하였다 [8, 26, 27]. 본 연구에서는 지면의 간단함을 위하여 생략하도록 한다. 유효열전도도 (effective thermal conductivity) k_{eff} 의 경우

에는 반응이 진행되면서 변화될 수 있는 값이다. 하지만, 선행연구에 따르면, 유효열전도도의 과대평가를 막기 위하여 모든 유체 화학종은 기상으로 가정된다. 또한 유체-촉매 시스템은 pseudo-homogeneous 매질로 가정되어 유효열전달계수를 $k_{eff} = \epsilon k_f + (1-\epsilon)k_s$ 의 형태로 부피평균 열전도도로 가정하며, 이때 k_f 는 유체의 열전도도이며 k_s 는 촉매와 불활성 지지체등의 고상 열전도도이다. 밀리리터스케일의 채널을 가진 마이크로채널 반응기이기 때문에 유체의 흐름은 층류 (laminar flow)로 계산되어진다. 단일 채널은 넓이, 높이, 그리고 길이가 각각 1 mm, 1 mm, 그리고 21 mm이며 이는 Fig. 1에 표현하였다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 단일채널의 경우 별

Table 1. (a) FT Reaction scheme (b) kinetic parameters for Co-based FT catalyst from Velocys Inc patent [20]

(a) Reactions and rate expressions		
ID	Reaction	Reaction rate expression ^a
1	$3H_2 + CO \rightarrow H_2O + CH_4$	$r_{CH_4} = k_1 \exp(-E_1/RT) C_{H_2}$
2	$5H_2 + 2CO \rightarrow 2H_2O + C_2H_6$	$r_{C_2H_6} = k_2 \exp(-E_2/RT) C_{H_2}$
3	$7H_2 + 3CO \rightarrow 3H_2O + C_3H_8$	$r_{C_3H_8} = k_3 \exp(-E_3/RT) C_{H_2}$
4	$9H_2 + 4CO \rightarrow 4H_2O + C_4H_{10}$	$r_{C_4H_{10}} = k_4 \exp(-E_4/RT) C_{H_2}$
5	$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$	$r_{CO_2} = k_5 \exp(-E_5/RT) C_{CO} C_{H_2O}$
6	$29H_2 + 14CO \rightarrow 14H_2O + C_{14}H_{30}$	$r_{C_{14}H_{30}} = \frac{k_6 \exp(-E_6/RT) C_{H_2} C_{CO}}{[1 + k_{ad} \exp(-E_{ad}/RT) C_{CO}]^2}$

^aConcentrations in kmol/m³

(b) Kinetic parameters		
ID	k_i [rate in kmol/(kg-cat s)]	E_i (J/kmol)
1	2.509×10^9	1.30×10^8
2	3.469×10^7	1.25×10^8
3	1.480×10^7	1.20×10^8
4	1.264×10^7	1.20×10^8
5	2.470×10^7	1.20×10^8
6	3.165×10^4	8.0×10^7
	$k_{ad} = 63.5$	$E_{ad} = 8.0 \times 10^7$

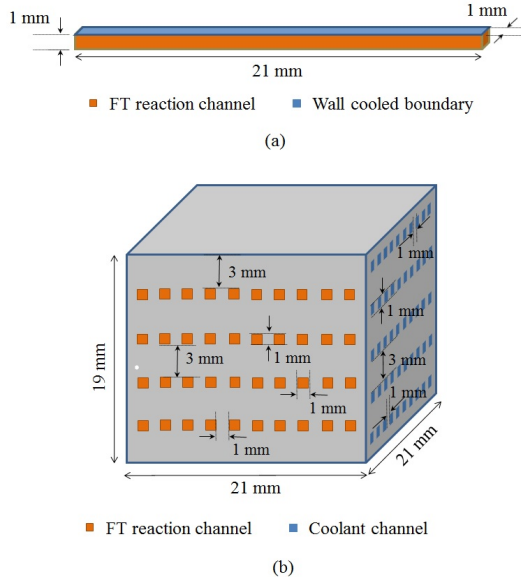


Fig. 1. Schematic of single channel and multi-channel reactors considered.

도의 냉각채널을 모사하지 않기 때문에 고정된 채널 벽 온도를 통해서 열 제거가 일어나는 형태로 모사하였다.

2.2. 마이크로채널 반응기 블록 모델

Fig. 1에 표현했듯이 다중채널 반응기 블록은 4층의 반응채널 층과 5층의 냉각채널 층으로 이루어져 있다. 이 반응기 설계는 Arzamendi et al. [11]의 기본 설계에서 사용되던 것을 수정한 형태로써, 본 저자의 이전 발표된 논문에서 처음 소개되었다 [8]. 21 mm x 21 mm x 19 mm의 규격을 지니고 있으며, 인접한 반응채널과 냉각채널의 간격은 1 mm로 설계되어 있다. 전체적으로 40개의 반응채널과 50개의 냉각채널이 직교류 형태로 열교환하고 있다. 열전달과 그 효율이 본 연구의 핵심이기 때문에, 반응채널은 단일채널에서 계산 되어진 반응열 구배를 에너지 보존식의 source term으로 적용시킨 고체 바디로 계산하고 냉각채널을 통하여 열제거가 발생하는 것으로 계산하였다. 따라서, CFD 모델에는 반응채널과 반응기 구조체라는 2가지 고체 구역이 존재한다. Mesh는 tetrahedral과 hexagonal elements를 이용하여 제작되었으며, cell을 기준으로 640만개의 조밀한 mesh를 얻었으며 유동층의 경우 더욱 조밀하게 mesh를 제작하여 높은 수렴성을 지니게 하였다. 반응채널은 위치에 따른 온도변화에 대해

서 독립적으로 고정된 반응이 일어난다고 가정하였기 때문에 반응열 역시 고정된 형태로 발생하는 것으로 계산된다. 만약 촉매 충전이나 합성가스의 주입 상태가 매우 비균질하다면 본 가정은 적합하지 않을 수 있다.

냉각채널을 통해서 열을 제거할 수 있는 방식은 크게 2가지로써, 현열을 이용하여 제거하는 방식과, wall boiling을 통해 잠열을 이용하는 방식이다. Wall boiling을 이용한 열전달 모델은 대류, 급냉(quenching), 그리고 증발을 통한 열전달의 조합으로 이루어져 있으며 이는 Kurul and Podowski [28]의 논문에 소개되어져 있다.

$$Q_{tot} = Q_C + Q_Q + Q_E \quad (1)$$

여기서 Q_C , Q_Q , 그리고 Q_E 는 각각 대류, 급냉, 그리고 증발로 인한 열 유속을 나타내고 있다. 액상에서 증기로 변환하는 물질전달은 기포의 직경, 기포 발생 핵 위치 밀도, 그리고 기포 분리의 발생빈도 등의 함수로 나타낼 수 있다. 액상과 기상의 온도차이가 미세할 것으로 예상되기 때문에, 두 상간의 열전달은 채널 간의 열전달보다 미미하여 무시할 수 있다고 가정하였다. 자세한 모델에 대한 설명은 [29]에 표현되어 있다.

III. 운전조건, 모델 매개변수, 그리고 설정

단일채널과 다중채널 반응기 모델 모두 ANSYS Design Modeler and Meshing 프로그램을 이용하여 mesh를 생성하였으며 0.0001 m 이하의 작은 조밀한 격자를 생성하였다. 또한 CFD 해석 프로그램으로는 ANSYS Fluent 16.5를 사용하였다. 공정 운전조건은 Table 2에 표현하였다.

합성가스 유량은 5,000 hr⁻¹ GHSV로 설정하였고 이론적인 촉매 활성은 Oxford Catalyst Ltd.에서 개발된 밀도 1,060 kg/m³의 Co 기반 촉매가 기본케이스에서 보통 반응조건에서 가질 수 있는 활성의 약 1-1.2 배로 설정하였다. Cao et al.[9]가 제안한 강화된 운전조건인 30,000 hr⁻¹ GHSV로 설정한 케이스에서는 기본 촉매 활성에서 약 2.2-3 배 이상의 활성을 띄고 있다고 가정하여 반응을 활성화 시켰다. 촉매 충전에 대한 정보는 Table 3에 정리하였다. CO, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₁₄H₃₀, H₂O, CO₂, 그리고 비활성 N₂의 물리화학적 특성들은 Fluent 16.5에 기본으로 내장되어 있는 라이브러리를 사용하였으며 이는 Perry's handbook [30]에 나와 있는 것과 같다. C₁₄H₃₀은 C₅₊를 대표하는 물질로

Table 2. Simulation conditions for single channel and multichannel FT reactors showing base case and intensified cases

Reactor model	GHSV (hr. ⁻¹)	Catalyst activity (theoretical/reference) ^b	Process condition type
Single channel	5,000	1 - 1.2 times	Base case
	30,000	2.2 - 3 times	Intensified case
Multichannel	5,000	1.2 times	Base case
	30,000	3 times	Intensified case

^bReference catalyst activity: Equivalent activity of present Co-based catalyst produced by Oxford Catalyst Ltd having density 1060 kg/m³ [20]

Table 3. Simulation parameters for single channel and multichannel models

(a) Fluid and bed parameters	
Parameters	Values
Gas mixture viscosity (kg/m-s)	0.001
Gas mixture conductivity (J/s-m-K)	0.104
Subcooled water viscosity (kg/m-s)	0.001
Water vapour viscosity (kg/m-s)	0.00001
Porosity	0.4
Catalyst density (kg/m ³)	1060
Permiability (1/m ²)	1.46x10 ⁸
Inertial resistance (1/m)	1.37x10 ⁴

(b) Thermo-physical properties			
(b) Properties	Density	Heat capacity	Conductivity
	kg/m ³	J/Kg-K	J/s-m-K
Catalyst support material	3210	473	20.4
Subcooled water	998.2	4182	0.6
Water vapor	1.55	2014	0.0261
Solid Wall(SS304)	8000	500	20.1

표현되었다.

반응열은 단일채널 반응기 모델에서 계산되어진 값을 채널 길이 방향에 대한 함수로 가져와서 다중채널 반응기 모델의 반응채널 에너지 보존식의 source term으로 가져왔고 이는 ANSYS Fluent의 user defined function (UDF)로 표현하였다. 다중채널 반응기 모델에서 사용된 열전달 시뮬레이션의 설정은 다음과 같다; SST-k Omega 난류모델, SIMPLE 알고리즘, 운동량과 에너지 방정식에 대한 2차 이산화, RPI 증발 모델 [28]. 반응기 구조체는 스테인리스스틸 (SS304)로 이루어져 있다고 가정하였다. 냉매, 촉매 지지체, 그리고 반응기 구조체에 대한 물리화학적 성질들은 Table 3에 표현하였다. wall boiling 모델의 포화 온도는 작동 압력 25 bar에서의 물의 포화 온도인 500.15 K로 설정되었다. 시뮬레이션은 24 core Intel xeon CPU와 256 GB RAM으로 시행되었으며, 비정상상태의 계산을 진행하고 반응기온도가 100 time steps에서도 변화하지 않는 때를 정상상태라 확인하여 결과를 도출하는 방식을 채택하였다.

IV. 결과 및 논의

4.1. 강화된 단일채널 FT 반응과 반응열

강화된 운전조건인 30,000 hr⁻¹ GHSV로 설정한 케이스는 전통적인 슬러리나 고정층 반응기에서 사용되는 운전조건보다 훨씬 높기 때문에 강화되었다고 간주한다. 합성가스의 H₂/CO 비율은 2이며 16%의 N₂가 비활성기체로 주입되고 입구온도는 523 K이며 운전압력은 25 bar로 설정되었다. 단일채널 CFD 모델의 검증은 본 저자의 다른 논문 [8]에서 진행되었다.

Fig. 2은 1개의 기본 케이스와 2개의 강화된 운전조건에서의 반응속도(R1, R6)를 표현하고 있다. R1은 CH₄를 생성하는 반응이며 R6는 C₅₊를 생성하는 반응이다. 반응기의 초입부에서 가장 높은 반응속도를 가지는 것으로 확인되었고 점차적으로 출구쪽으로 가까워질수록 반응속도가 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 또한 반응기 초입부의 최대 반응속도는 촉매 활성도와 비례하였다. 또한 모든 케이스에서 R1의 속도가 R6에 대비하여 5배정도 빠른 것을 알 수 있었고 이는 전통적인 FT 반응에서의 원하지 않는 생성물인 CH₄에 대한 문제를 간접적으로 확인하는 것이라고 볼 수 있겠다.

반응열 구배는 반응속도와 비슷한 형태를 보이며 이는 Fig. 3에 표현되었다. 명백한 이유로, 반응열은 반응속도에 비례하여 표현되며, 30,000 hr⁻¹ 케

이스의 경우 $5,000 \text{ hr}^{-1}$ 에 대비하여 더 짧은 체류시간 (0.12 s와 0.72 s)을 가지고 있기 때문에 낮은 CO 전환률을 가지는 것으로 예상되었으나, 60-70%의 CO 전환률 달성하는데 성공하였다. 이는 이론적으로 2.2에서 3배의 촉매활성을 더 준 촉매를 가정했기 때문으로 보인다. 그러나, C_{5+} 생산성을 비교해 봤을 때 강화된 운전조건에서 기본 운전조건 대비 4배에서 5배 이상의 C_{5+} 질량유속(기본: 6.5×10^{-5} , 강화: $7.751 \times 10^{-5} \text{ g/s}$)을 가지는 것으로 확인되었다. 결론적으로 본 모델을 통하여 C_{5+} 선택도는 약 74%를 달성하고 CH_4 선택도는 20% 이하로 달성

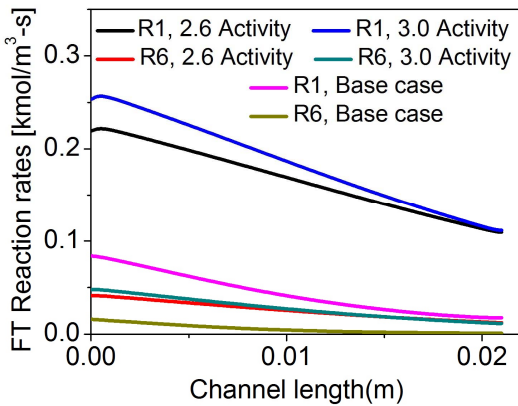


Fig. 2. Predicted reaction rate (R1 and R6) profiles from microchannel FT reactor model for base case and two intensified cases.

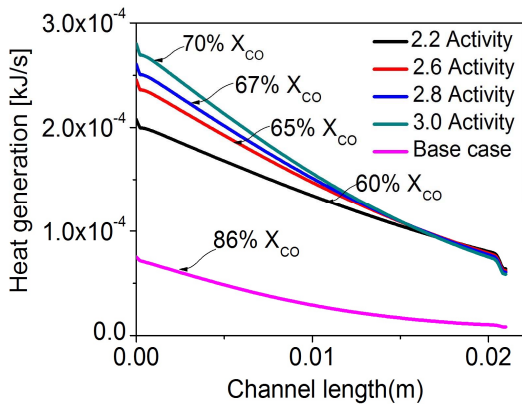


Fig. 3. Predicted heat generation profile from microchannel FT reactor model for base case and 4 intensified cases.

하는 것을 예측할 수 있었다. 이 수치는 몇 가지의 강화된 FT 반응에 대한 실험연구 [4, 5, 7]에서도 확인할 수 있다.

4.2. 강화된 다중채널 FT 반응기

온도, 압력, 그리고 합성가스 비율은 FT 반응기를 운전하고 목적으로 하는 생산성과 안전한 운전을 이루는데 가장 중요한 변수다. 그러나, FT 반응이 매우 높은 발열반응이기 때문에 반응기 온도 제어는 다른 변수보다 가장 큰 도전으로 받아들여진다. 따라서 다중채널 마이크로채널 반응기 모델에서의 복합 열전달 현상분석을 본 장에서 진행하고자 한다. 계산량을 줄이기 위해서 열전달현상과 반응현상에 대한 계산을 분리시켰다. 분리방법을 적용한 반응기 모델의 검증은 본 저자의 이전 논문에서 보였다 [8, 15]. Wall boiling을 이용한 냉각법에서는 포화상태인 액체상태 물을 498 K으로 인입시키고 온도가 상승하여 500.15 K가 되면 증발하게 되며 이 때 반응열을 잠열로 제거시키게 된다. 강화된 운전조건에서, 반응기의 설계구조와 냉매의 조합은 보통의 운전조건에 대비하여 더 높은 열 제거 성능을 필요로 하며 반응기에 발생할 수 있는 hot-spot과 촉매 비활성화 등의 문제를 해결할 수 있어야한다. Fig. 4는 직교류 구조의 열교환을 갖는 다중채널 마이크로채널 반응기 블록에서 보통과 강화된 운전조건의 온도 구배를 표시하고 있다. 기본 케이스에서는 반응기 온도가 최대 506 K까지 상승했으며 이는 약간의 hot-spot 구간을 생성했다.

FT 반응기의 설계조건 중에 또한 중요한 점은, 단순히 냉각이 잘 되는 것을 넘어서 최적의 운전 온도 구배를 지닌 상태로 지속적으로 유지될 수 있어야 한다는 것이다. 따라서, 합성가스의 유입온도와 반응기 전체적으로 가장 높은 온도의 차이를 수치화 시킨 ΔT_{max} 를 지표로 활용하고자 하였다. 보통운전 조건에서 ΔT_{max} 값은 7 K 근방이거나

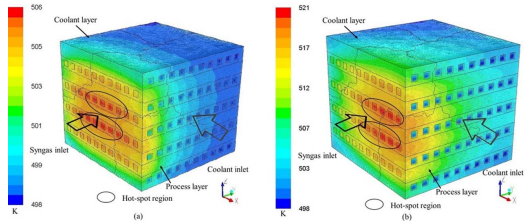


Fig. 4. Temperature contour from cross-flow configuration reactor block model (a) base case (b) most intensified case.

조금 낮은 것을 보여줬다. 강화된 운전조건에서는 ΔT_{max} 가 23 K까지 올라갔으며 이는 상당한 hot-spot 구간을 생성하는 것으로 판단이 되었다. 저온 FT 합성반응에서는 일반적으로 최적 운전온도를 523 K 이하로 보고 있기 때문에 강화된 운전조건에서의 hot-spot 구간이 심각하게 나쁘다고 보이지는 않으며, 오히려 그 이상의 hot-spot을 생성하지 않는다면 더 높은 전환률을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 단순히 전환률만을 고려하여 생각하면, 높은 온도에서 더 높은 전환률을 보이는 FT 반응 특성 때문이다. 다만, 강화된 운전조건의 추가적인 반응열을 제거하기 위하여 냉매유량을 5.4 mL/min에서 12 mL/min으로 상승시켰다. 냉매유량을 18, 24 mL/min으로 상승시켰을 때 FT 반응채널 평균온도 기준으로 약 1 K 하락하였다. 또한 wall boiling을 이용한 열 전달 향상을 활용하는 경우, 냉매유량을 충분하게 유지시킴으로써 냉각채널 국소부위의 건조 상태가 일어나지 않도록 하여 폭주반응을 억제할 수 있다.

4.3. 흐름구성과 wall boiling 냉매

마이크로채널 반응기 설계에서 또한 중요하게 고려해야 하는 것은 바로 합성가스과 냉매의 흐름 구성이다. 알려진바에 의하면, 강화된 운전조건에서의 FT 반응은 반응기 전단에서 가장 높은 반응속도와 반응열을 나타내어, 전단의 열제거 성능이 중요하다. 따라서 반응채널과 냉각채널의 흐름을 평행하게 흘러주는 평행흐름으로 진행하게 하면 이를 해결할 수 있다. Fig. 5는 과냉각수를 이용하여 평행흐름 열교환을 시키는 반응기 블록 온도 구배를 나타내고 있다. 직교류의 경우에는 포화상태의 물을 냉매로 사용해도 21 K인데 반해 본 케이스의 ΔT_{max} 는 15 K까지 하락하였다. 이는 반응기 전단에서 가장 효율적인 열 제거가 일어나게 할 수 있기

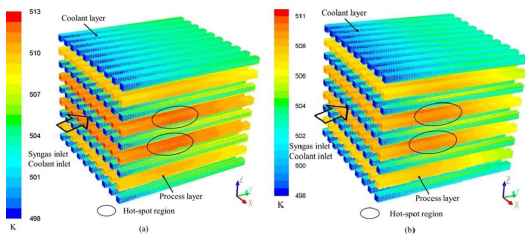


Fig. 5. Temperature contour from cocurrent-flow configuration reactor block model using two different coolants (a) subcooled water (b) saturated water.

때문인 것으로 보인다.

또한, wall boiling 현상을 추가하여 열 교환 능력을 향상시킬 수 있었다. Fig. 5에 포화상태인 물을 냉매로 하여 wall boiling 현상을 통한 잠열까지 분석한 온도 구배를 표현하였다. 본 케이스에 대해서는 ΔT_{max} 가 13 K까지 떨어지게 됨으로써, 평행 흐름에 잠열을 이용하는 냉각법이 마이크로채널 FT 반응기 블록에서 열 제거 성능면에서 가장 효율적임을 알 수 있다.

Table 4는 1개의 기본 운전조건과 강화된 조건 기반으로 3개의 다른 흐름구성 및 냉매 구성에 대한 결과를 요약하고 분석하였다. 결과를 통해 추론할 수 있는 것은, 강화된 운전조건은 전반적으로 높은 반응채널 온도 (기본 운전조건 대비 7 - 10 K 이상)를 나타낸다는 것이다. 또한 다양한 흐름구성과 냉매구성의 조합에 대한 결과에 대해서는, 평행흐름과 wall boiling을 포함한 냉각방식에서 가장 낮은 반응채널 온도를 도달할 수 있는 것으로 판단된다. 반응채널 전체적으로 평행흐름-wall boiling 케이스의 총 열 흐름이 39,140 W/m²으로써 평행흐름-현열만을 이용한 39,080 W/m²과 직교흐름-wall boiling 38,830 W/m²에 대비하여 가장 높은 열 흐름을 지니는 것으로 보인다. 또한 기본 케이스는 반응열 발생량 자체가 작기 때문에 총 열 흐름이 8,640 W/m²으로 나타난 것을 알 수 있다.

평행흐름-wall boiling 조합에서 나타나는 낮은 ΔT_{max} 를 보이기 위해서 반응기 길이방향에 대해서 수증기의 증기분율(vapor fraction)을 Fig. 6에 도식하였다. 2가지의 증기분율을 나타내었는데 첫

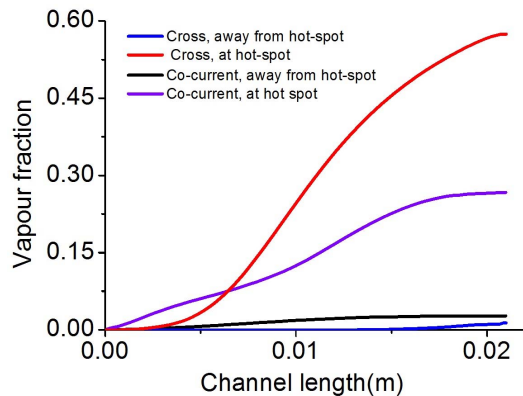


Fig. 6. Comparison of vapour fraction profile inside coolant channels between cross-flow and cocurrent-flow configuration.

Table 4. Summary of thermal performance parameters for base case and intensified cases (Intense-1 for cross-flow with wall boiling; Intense-2 for cocurrent-flow with subcooled water; and Intense-3 cocurrent-flow with saturated water

Parameters ^c	Base	Intense-1	Intense-2	Intense-3
Layer1 T(K)	500.1	509.9	508.3	507.1
Layer2 T(K)	500.4	511.4	509.4	508.0
Layer3 T(K)	500.4	511.4	509.5	508.0
Layer4 T(K)	500.2	509.9	508.5	507.2
Q_{tot} (W/m ²)	8640	38830	39080	39140
ΔT_{max} (K)	7	23	15	13

번째는 hot-spot이 발생하고 있는 채널에서의 증기 분율이고 두 번째는 hot-spot이 거의 발생하지 않는 부근에서의 증기분율이다. 직교흐름의 경우에는 hot-spot과 아닌 부분의 최종 출구에서의 증기분율의 차이가 큰 반면 평행흐름의 경우에는 차이가 크지 않은 것을 알 수 있다. 이는 반응기 블록의 온도 구배가 평행흐름의 경우에 더 작다는 것이며 온도 안정성과 제어가 효과적으로 되고 있다는 것을 증명할 수 있다. 또한 직교흐름의 경우 평행흐름보다 초반에 더 많은 증기를 발생시키는 것을 볼 수 있다. 이는 직교흐름의 경우 초반에 발생하는 과한 반응열을 효과적으로 제거하지 못하여 초반에 대부분의 반응이 다 일어나기 때문임을 알 수 있다. 하지만 실제로 반응기를 제작할 때, 냉각채널과 반응채널이 평행흐름으로 흐리기 위해서 주입구의 위치를 설계하는 것은 어려운 문제이다. 따라서 냉각채널로 주입되는 입구는 처음에 90도 옆으로 꺾여 들어간 다음에 내부에서 채널 자체가 다시 평행흐름이 될 수 있도록 90도 꺾는 방식으로 제작해야 한다. 이렇게 되면 주입구가 다른 방향에 설치될 수 있기 때문에 별다른 문제없이 반응기를 운전할 수 있다. 실제 운전 때는 반응채널은 중력방향으로 흐를 수 있게 설치하여 운전한다.

4.4. 촉매 충전 마이크로채널 반응기 모델

사슬성장확률(chain growth probability)은 FT 반응에서의 생성물 분포를 결정하는데 사용된다. Song et al. [31]은 그들의 실험을 통해서 사슬성장확률 α 를 H₂/CO 비율과 온도에 대한 함수로 정의하였다.

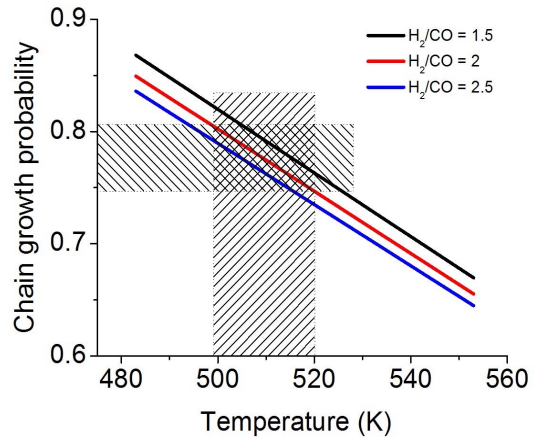


Fig. 7. Calculated chain growth probability.

$$\alpha = \left(a \frac{y_{CO}}{y_{H_2} + y_{CO}} + b \right) (1 - 0.0039(T - 533)) \quad (2)$$

여기서 y_{CO} 와 y_{H_2} 는 각각 CO와 H₂의 몰분율을 나타내며, a와 b는 상수로써 각각 0.2332와 0.6330으로 표현된다. Fig. 7은 저온 FT 합성에서 3가지의 합성가스 비율(1.5, 2, 2.5)에 대한 온도에 따른 FT 생성물의 사슬성장확률을 나타내었다. 전체적으로 합성가스비율이 1.5일 때 2.5일 때에 비해 더 높은 사슬성장확률을 나타내는 것으로 보인다. 이를 강화된 운전조건에 적용할 경우 약 498 - 521 K의 운전온도와 합성가스 비율 2를 적용하여 약 7.45 - 8.18의 사슬성장확률을 갖는다. 이렇게 계산된 사슬 성장확률은 저온 FT 합성반응에서 수용할 수 있는 적절한 값으로 알려져 있다 [5]. 그러나 일반적인 FT 반응기 운전에서는 촉매의 활성이 시간에 따라서 떨어지기에 같은 CO 전환률을 달성하기 위해서는 약간 높은 온도로 운전해야 하며, 이 경우에는 사슬성장확률에서 약간의 타협이 필요할 것으로 보인다.

V. 결론

본 연구에서는 강화된 운전조건에서 혼합 열 전달과 저온 피셔-트롭쉬 합성반응을 고려한 단일채널 마이크로채널 반응기 모델과 다중채널 마이크로채널 모델을 개발하고 분석하였다. 단일채널 모델의 경우, 강화된 운전조건(30,000 hr⁻¹ GHSV와 Co 기반 super-active 촉매)에서도 CO 전환률을 65% 이상, 그리고 C₅₊와 CH₄ 선택도를 각각 74% 이상,

20% 이하로 도달할 수 있음을 확인하였다. 이 조건에서는 기본 케이스 대비 C_{5+} 생산량을 4 - 5배 증가시켰다. 다중채널 마이크로채널 반응기 모델에서 열 전달 시뮬레이션을 통해 3가지 다른 흐름구성과 냉매조합의 성능을 비교하였고, ΔT_{max} 를 계산한 결과, 직교흐름-wall boiling의 경우 23 K, 평행흐름-현열이용은 15 K, 평행흐름-wall boiling은 13 K로 계산되어 마지막 조합이 가장 효과적임을 확인하였다. 반응기 온도는 498 - 521 K로 유지시킬 수 있었으며, 사슬성장확률은 저온 FT 반응에 합리적으로 적용시킬 수 있는 값이 계산되었다. 추가적으로, 본 연구에서 고려한 마이크로채널 반응기 블록 모듈은 소규모 GTL 설비에서 원하는 수준의 용량을 달성할 수 있도록 병렬화해 쉽게 증산할 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20152010201850).

사용기호

- a, b : Constants in Chain Growth Probability model
- Co : Cobalt element
- y_{CO} : Mole fraction of CO
- y_{H_2} : Mole fraction of H_2
- ΔT_{max} : Maximum temperature difference between
- C_{5+} : Hydrocarbon compounds
- k_{eff} : Effective thermal conductivity (W/m-K)
- X_{CO} : CO conversion
- Q_{cr} Q_Q and Q_E : Convective, Quenching, and Evaporative heat flux (W/m²)

그리스 문자

- α : Chain growth probability

REFERENCES

- [1] Lipski, R., Smaller-scale GTL enters the mainstream. *Gas Processing*, Velocys Inc., (2012)
- [2] Franz, F. and Hans, T., "Process for the production of paraffin-hydrocarbons with more than one carbon atom", *U.S. Patent 1746464*, February 11, (1930).
- [3] Almeida, L.C., Sanz, O., D'olhaberriague, J., Yunes, S., and Montes, M., "Microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks", *Fuel*, **110**, 171-177, (2013).
- [4] Cao, C., Hu, J., Li, S., Wilcox, W., and Wang, Y., "Intensified Fischer-Tropsch synthesis process with microchannel catalytic reactors", *Catalysis Today*, **140(3)**, 149-15, (2009).
- [5] Deshmukh, S.R., Tonkovich, A.L.Y., Jarosch, K.T., Schrandler, L., Fitzgerald, S.P., Kilanowski, D.R., Lerou, J.J., Mazanec, T.J., "Scale-up of microchannel reactors for Fischer-Tropsch synthesis", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49(21)**, 10883-10888, (2010)
- [6] Holmen, A., Venvik, H.J., Myrstad, R., Zhu, J., and Chen, D., "Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis", *Catalysis Today*, **216**, 150-157, (2013).
- [7] Myrstad, R., Eri, S., Pfeifer, P., Rytter, E., and Holmen, A., "Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor", *Catalysis Today*, **147**, S301-S304, (2009).
- [8] Kshetrimayum, K.S., Jung, I., Na, J., Park, S., Lee, Y., Park, S., Lee, C.-J., and Han, C., "CFD Simulation of Microchannel Reactor Block for Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Coolant Type and Wall Boiling Condition on Reactor Temperature", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55(3)**, 543-554, (2016).
- [9] Park, S., Jung, I., Lee, U., Na, J., Kshetrimayum, K.S., Lee, Y., Lee, C.-J., and Han, C., "Design and modeling of large-scale cross-current multichannel Fischer-Tropsch reactor using channel decomposition and cell-coupling method", *Chemical Engineering Science*, **134**, 448-456, (2015).
- [10] Harris, R.A., "Commercializing and deploying microchannel FT reactors for smaller scale GTL facilities", *AIChE Process Development Symposium Houston, USA*, (2015).
- [11] Arzamendi, G., Dieguez, P., Montes, M., Odriozola, J., Sousa-Aguar, E.F., and Gandia, L., "Computational fluid dynamics study of

- heat transfer in a microchannel reactor for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis", *Chemical Engineering Journal*, **160(3)**, 915-922, (2010).
- [12] Jarosch, K.T., Tonkovich, A.L., Perry, S.T., Kuhlmann, D., and Wang, Y., "Microchannel reactors for intensifying gas-to-liquid technology", *ACS Symposium Series*, Washington DC, (2005).
- [13] Na, J., Jung, I., Kshetrimayum, K.S., Park, S., Park, C., Han, C., "Computational Fluid Dynamics Study of Channel Geometric Effect for Fischer-Tropsch Microchannel Reactor", *Korean Chemical Engineering Research*, **52(6)**, 826-833, (2014).
- [14] Lee, Y., Jung, I., Na, J., Park, S., Kshetrimayum, K.S., and Han, C., "Analysis on Thermal Effects of Process Channel Geometry for Microchannel Fischer-Tropsch Reactor Using Computational Fluid Dynamics", *Korean Chemical Engineering Research*, **53(6)**, 818-823, (2015).
- [15] Kshetrimayum, K.S., Park, S., Jung, I., Na, J., and Han, C., "Simulation Study of Heat Transfer Enhancement due to Wall Boiling Condition in a Microchannel Reactor Block for Fischer-Tropsch Synthesis", *Computer Aided Chemical Engineering*, 1355-1360, (2015).
- [16] Jung, I., Kshetrimayum, K.S., Park, S., Na, J., Lee, Y., An, J., Park, S., Lee, C.-J., and Han, C., "Computational Fluid Dynamics Based Optimal Design of Guiding Channel Geometry in U-Type Coolant Layer Manifold of Large-Scale Microchannel Fischer-Tropsch Reactor" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55(2)**, 505-515, (2016).
- [17] Na, J., Kshetrimayum, K.S., Lee, U., and Han, C., "Multi-objective optimization of microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis using computational fluid dynamics and genetic algorithm", *Chemical Engineering Journal*, **313**, 1521-1534, (2017).
- [18] Park, S., Jung, I., Lee, Y., Kshetrimayum, K.S., Na, J., Park, S., Lee, Shin, S., Ha, D., Lee, Y., Chung, J., Lee, C.-J., and Han, C., "Design of microchannel Fischer-Tropsch reactor using cell-coupling method: Effect of flow configurations and distribution", *Chemical Engineering Science*, **143**, 63-75, (2016).
- [19] Jung, I., Na, J., Park, S., Jeon, J., Mo, Y., Yi, J., Chung, J., and Han, C., "Optimal design of a large scale Fischer-Tropsch microchannel reactor module using a cell-coupling method", *Fuel Processing Technology*, **159**, 448-459, (2017).
- [20] Tonkovich, A.L., Yuschak, T., Neagle, P.W., Marco, J.L., Marco, J.D., Marchiando, M.A., Keyes, L.W., Deshmukh, S., and Luzenski, R.J., "Laminated, Leak-Resistant Chemical Processors; Methods of Making, and Methods of Operating", *US Patent 0132290 A1*, (2011).
- [21] Visconti, C.G., Tronconi, E., Lietti, L., Forzatti, P., Rossini, S., and Zennaro, R., "Detailed kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts based on H-assisted CO activation", *Topics in Catalysis*, **54(13-15)**, 786-800, (2011).
- [22] Eliason, S. and C. Bartholomew, "Reaction and deactivation kinetics for Fischer-Tropsch synthesis on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **186(1)**, 229-243, (1999).
- [23] Iglesia, E., Reyes, S.C., Madon, R.J., and Soled, S.L., "Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch", *Advances in Catalysis*, **39**, 221, (1993).
- [24] Yates, I.C. and Satterfield, C.N. "Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst", *Energy & Fuels*, **5(1)**, 168-173, (1991).
- [25] Marvast, M.A., Sohrabi, M., Zarrinpashne, S., and Baghmisheh, G., "Fischer Tropsch Synthesis: Modeling and Performance Study for Fe HZSM5 Bifunctional Catalyst", *Chemical engineering & technology*, **28(1)**, 78-86, (2005).
- [26] Shin, M.-S., Park, N., Park, M.-J., Jun, K.-W., and Ha, K.-S., "Modeling a channel-type reactor with a plate heat exchanger for cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis" *Fuel Processing Technology*, **118**, 235-243, (2014).
- [27] Shin, M.-S., Park, N., Park, Cheon, J.-Y., Kang, J.K., Jun, K.-W., and Ha, K.-S., "Computational fluid dynamics model of a modular multichannel reactor for Fischer-Tropsch

- synthesis: Maximum utilization of catalytic bed by microchannel heat exchangers”, *Chemical Engineering Journal*, **234**, 23-32, (2013)
- [28] Kurul, N. and M. Podowski. “On the modeling of multidimensional effects in boiling channels” *ANS Proceeding of the 27th National Heat Transfer Conference*, (1991).
- [29] Krepper, E. and R. Rzehak, “CFD for subcooled flow boiling: Simulation of DEBORA experiments”, *Nuclear Engineering and Design*, 2011. 241(9): p. 3851-3866.
- [30] Perry Robert, H., W. Green Don, and O. Maloney James, *Perry's chemical engineers' handbook*. Mc Graw-Hills New York, 7th ed., 56-64, (1997).
- [31] Song, H.-S., Ramakrishna, D., Trinh, S., and Wright, H., “Operating strategies for Fischer-Tropsch reactors: A model-directed study”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**(2), 308-317, (2004).
- [32] Zhu, X., Lu, X., Liu, X., Hildebrandt, D., and Glasser, D., “Heat transfer study with and without Fischer-Tropsch reaction in a fixed bed reactor with TiO₂, SiO₂, and SiC supported cobalt catalyst”, *Chemical Engineering Science*, **247**, 75-84, (2014)