

구리가 함침된 하이드로탈사이트 촉매의 고유 키네틱 데이터를 이용한 메탄올 수증기 개질반응의 고정층 반응기 CFD 시뮬레이션

이재혁 · 신동일* · †안호근**

원익머트리얼즈 연구소, *명지대학교 화학공학과 교수, **순천대학교 화학공학과 교수
(2022년 12월 30일 접수, 2023년 3월 6일, 수정, 2023년 3월 16일 채택)

FBR CFD Simulation of Steam Methanol Reforming Reaction using Intrinsic Kinetic Data of Copper-impregnated Hydrotalcite Catalyst

Jae-hyeok Lee · Dongil Shin* · †Ho-Geun Ahn**

R&D Center of Wonik Materials Co., Cheongju, Korea

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, Gyeonggi-do, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon, Jeonnam, Korea

(Received January 2, 2023; Revised February 1, 2023; Accepted February 2, 2023)

요약

구리가 함침된 하이드로탈사이트 촉매의 고유 키네틱 데이터를 이용하여 메탄올 수증기 개질 반응의 고정층 반응기 Computational Fluid Dynamics(CFD) 시뮬레이션을 수행하였다. 이전 연구결과로부터 얻어진 20wt%의 구리가 함침된 하이드로탈사이트 촉매의 활성화 에너지는 97.4 kJ/mol, 전 지수 인자는 5.904×10^{10} 를 이용하였다. 그리고 고유의 키네틱 데이터를 사용하여 반응온도 (200-450 °C) 및 메탄올과 물의 몰비 변화에 따른 전환율을 관찰하였다. 또한 위의 키네틱 상수를 power law 모델을 사용하여 Axial 2D Symmetry 시뮬레이션을 통해 상용반응기(I.D. 0.05 - 0.1 m, Length 1 m)의 열 및 물질유동해석을 예측하였다.

Abstract - Fixed-bed reactor Computational Fluid Dynamics (CFD) simulation of methanol steam reforming reaction was performed using the intrinsic kinetic data of the copper-impregnated hydrotalcite catalyst. The activation energy of the copper hydrotalcite catalyst obtained from the previous study results was 97.4 kJ/mol, and the pre-exponential was 5.904×10^{10} . Process simulation was performed using the calculated values and showed a similar tendency to the experimental results. And the conversion rate according to the change of the reaction temperature (200 - 450 °C) and the molar ratio of methanol and water was observed using the intrinsic kinetic data. In addition, mass and heat transfer phenomena analysis of a commercial reactor (I.D. 0.05 - 0.1m, Length 1m) was predicted through axial 2D Symmetry simulation using the power law model of the above kinetic constants.

Key words : Methanol, Steam Reforming, Hydrogen, Copper, Hydrotalcite, Kinetic, CFD, FBR

I. 서론

수소에너지는 청정에너지의 일종으로 미래 에너지

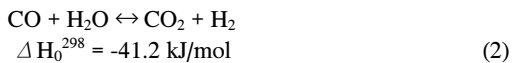
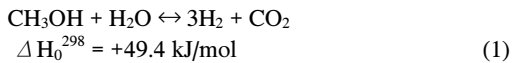
지 문제를 해결하기 위한 대체에너지로 주목받고 있다. 또한, 전 세계적으로 화석연료의 고갈로 인해 대체 에너지원의 개발이 매우 중요하며, 수소는 환경오염 및 지구온난화를 방지하기 위한 친환경 에너지원으로 매우 적합한 것으로 여겨진다. 수소에너지는 에너지 고갈과 환경오염 등의 문제를 동시에 해결할 수 있는

†Corresponding author:hgahn@suncheon.ac.kr
Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

에너지 효율이 높고 청정도가 높은 에너지원으로 21 세기에 실현될 것으로 기대된다. 또한 석탄이나 천연 가스의 개질 반응을 통해 만들어진 합성가스(수소와 일산화탄소)를 이용하여 메탄올을 대규모로 생산할 수 있어 메탄올과 수소의 순환이 가능하다. 또한 메탄올의 경우 화학산업 전반에 걸쳐 대규모로 사용되기 때문에 원료로서 활용이 무궁무진 하며 운송하기 쉽다는 장점을 가지고 있기 때문에 향후 미래에 에너지 원으로써 사용 및 저장이 용이하기 때문에 많은 각광을 받고 있다.[1- 3]

수증기와 메탄올을 촉매와 반응시켜 비교적 낮은 온도(200~350℃)에서 합성가스인 수소와 일산화탄소를 발생시킬 수 있다. 메탄올은 C-C 결합이 없고 화학 결합 에너지가 낮기 때문에 메탄올 증기 개질은 전기를 생산하는 발전 분야 또는 수소 생산을 위한 연료 전지에서 광범위한 관심을 받고 있으며 앞으로 촉망 받는 기술 중 하나이다. [4]

메탄올을 이용한 수소 제조 방법에서는 하기 메탄올 증기 개질 반응식(1), 수성 가스 전환 반응식(2) 및 메탄올 분해 반응식(3)의 반응이 일어난다.



메탄올 증기 개질로부터 수소 생산을 위한 산업화된 공정의 설계를 위해서는 촉매의 고유 활성화 에너지와 전체 지수 인자를 얻어야 한다. 열 및 물질 전달 현상 방정식으로 구성된 메탄올 개질 반응 모델에서 촉매의 고유 동역학 모델(intrinsic kinetic model)을 통해 동역학 파라미터(kinetic parameter)를 구하는 것은 가장 기본적이고 중요한 단계이다.[5]

이전 연구에서는, 메탄올 증기 개질에 의한 수소 생산에서, 하이드로탈사이트를 담체로, 구리를 활성 금속으로 하는 실험을 통해 메탄올 증기 개질 반응의 활성화 에너지와 반응 속도 상수를 추론하였다. 본 연구에서는 이전 연구결과를 적용하여 CFD 모델링을 통해 반응기 내부의 열 유동 및 농도 변화를 관찰하였다. 본 연구결과를 토대로 연료전지 뿐만 아니라 일반적으로 화학제조사에서 생산되는 개질반응의 예측이 가능하며, 석유화학산업의 수소제조기술 확보에 이

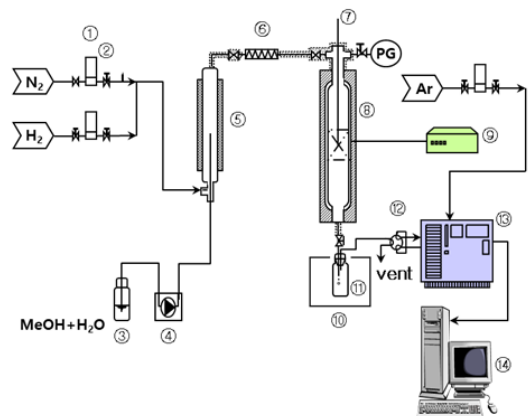
바지 할 것으로 사료된다.

II. 실험방법

2.1. 메탄올 수증기 개질반응

이전 연구에서 아래의 Fig. 1 과 같이 반응시스템을 구성하여 하이드로탈사이트 구리 산화물 담지 촉매 고유의 키네틱 파라미터를 구하였다. 다음과 같이 반응 온도 200~400 ℃, 반응압력 상압에서 실험을 수행하였으며, 물과 메탄올은 1:1의 비율로 제조하여 펌프로 반응기로 투입한후 기화시켜 반응하였다. 또한 미반응물을 응축시키기 위하여 반응기 하단에 응축기를 이용하였으며, 생성물 측정을 위하여 TCD가 장착되어 있는 분석기(GC-2010, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다. 그리고 GC Column은 Carboxen(Supelco)을 사용하였다.

일반적으로 메탄올 수증기 개질반응의 공정은 Fig. 2 과 같이 구성되어 있다. 처음에 메탄올과 물이 열교환을 통하여 기화하게 되고 이렇게 기화된 메탄올 물의 혼합가스가 반응기로 들어가 수소, 일산화탄소, 이산화탄소가 생성되게 된다. 이후 열교환을 통하여 열이 회수되고 미반응물인 물이 응축되어 분리기로 분리되어지며, 생성물 가스만 따로 분리되게 된



① MFC	⑥ Pre-heater	⑪ H ₂ O Trap
② Needle valve	⑦ Thermocouple	⑫ port valve
③ MeOH+H ₂ O	⑧ Reactor	⑬ GC
④ HPLC pump	⑨ Temp. controller	⑭ PC
⑤ Evaporator	⑩ Refrigerator	

Fig. 1. Schematic diagram of fixed bed methanol steam reforming reaction system.

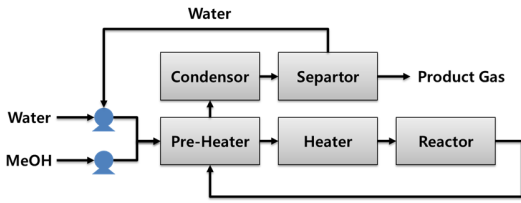


Fig. 2. Process diagram of methanol steam reforming.

다. 본 연구에서는 하이드로탈사이트 촉매를 사용하여 구한 키네틱 파라미터를 통하여 반응기 내부에서 메탄올 수증기 개질반응의 물질전달 및 열유동 해석을 연구하였다.

2.2. 반응속도식

하이드로탈사이트 촉매를 이용한 메탄올 수증기 개질반응에서 생성물은 수소와 이산화탄소만 생성되어 반응식(1) 으로부터 반응 속도식을 표현하였다. 아래 반응속도식(4) 과 아레니우스식(5)을 표현 하였다. 그리고 아레니우스 식에서 각각 겔보기 활성화 에너지와, 전 지수 인자의 값을 각각 97.4 kJ/mol, 5.904×10^{10} 으로 사용하였다.

$$R = k C_{MeOH}^n \quad (n=1 \text{ 이라 가정}) \quad (4)$$

$$k = A \times \exp(-Ea/RT) \quad (5)$$

2.3. 수치해석, 경계 및 반응조건

하이드로탈사이트 촉매를 이용한 메탄올 수증기 개질반응의 CFD를 모사하는데 있어서 아래와 같이 다양한 방정식이 사용되었다.

Mass balance

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (6)$$

$$\mathbf{J}_i = -D\nabla c_i \quad (7)$$

Heat transfer in fluid

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_r) = \alpha_p T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p \right) + \tau : \nabla \mathbf{u} + Q \quad (8)$$

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (9)$$

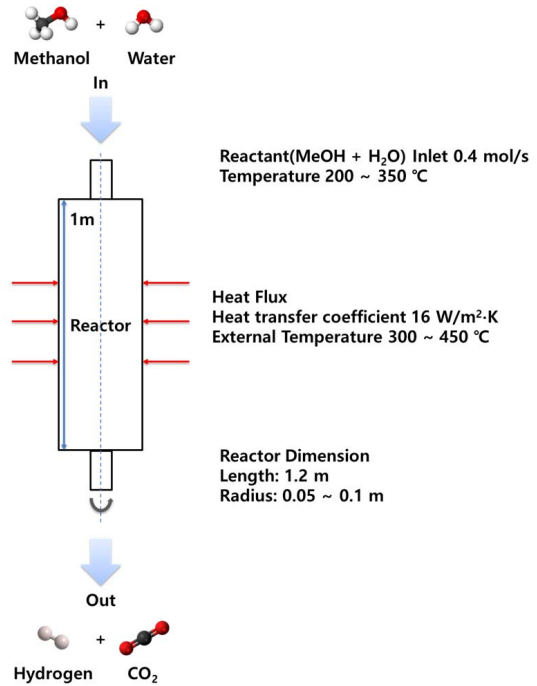


Fig. 3. Schematic diagram and simulation conditions of a methanol steam reforming reactor.

Laminar flow

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (10)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F} \quad (11)$$

반응기 열 유동 해석 시 촉매 미디어 상에서의 적합한 속도 방정식을 입력하여 유동해석을 해야 하지만, 본 연구에서는 반응물의 열 유동해석에 대한 방정식 으로부터 해석을 진행하였다.

CFD를 통하여 각각의 방정식 별로 경계조건을 설정하여 수치해석을 수행하였으나 기본적인 반응조건 은 다음과 같다.

메탄올 수증기 개질반응 압력은 1atm에서 가동하였 으며, 메탄올과 수증기는 1:1 비율로 투입되었다. 투입되는 온도는 200 ~ 350 °C로 반응기 외부에서 열 원 공급을 250 ~ 400 °C, 반응기 직경 또한 0.05 ~ 0.1 m 변경하면서 반응기 내부 물질 및 온도 변화를 파악하였다. 수치해석에 사용된 조건은 Fig. 3 과 같이 나타 내었다.

III. 결과 및 고찰

3.1. Arrhenius 모델의 해석

이전 연구를 통하여 도출된 Arrhenius 식으로 모델로부터 반응온도 250 °C 일 때 반응기 부피에 따른 몰수 변화 따른 영향성을 Fig. 4 과 같이 나타내었다. 반응부피 0.2m³일 경우 대부분의 메탄올이 수소로 전환되었다. 이는 반응기 부피의 증가는 반응물이 반응할 수 있는 접촉시간이 증가하기 때문에 메탄올의 전환율이 반응기의 부피가 증가함에 상승한 것으로 추측된다. 그리고 Fig. 5 에서는 반응기 부피에 따른 반응물비 변화의 영향성을 나타내었다. 메탄올의 몰비가

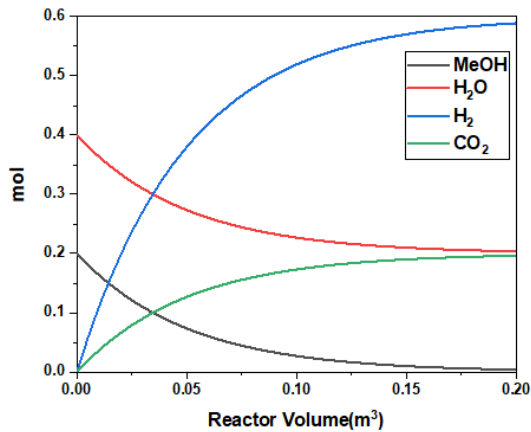


Fig. 4. Graphs of reactant mole change as the reactor volume increases.

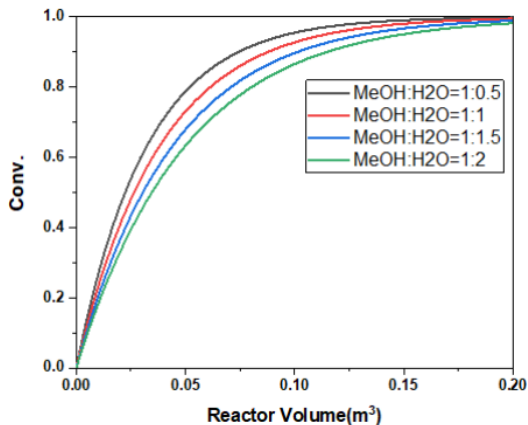


Fig. 5. Graphs of methanol conversion change as the reactor volume increases.

증가할수록 메탄올 수증기 개질반응의 전환율이 증가하는 현상을 보였다. 이는 메탄올 수증기 개질반응의 반응식에서 (1)의 반응식만 일어난다고 가정하였기 때문에 이러한 결과가 나왔다. 실제로는 수성 가스 전환 반응식으로 인하여 물의 비율이 증가할수록 전환율이 높아지는 연구결과가 대부분 알려져있다.[6-7]

3.2. 반응기 직경 변화에 따른 수치해석

메탄올 수증기 개질반응의 부피를 변화시키기 위하여 반응기의 높이는 일정하게 1 m를 유지하고 반응기의 반지름의 길이를 각각 0.05, 0.075, 0.1m로 달리 하였고 반응기에 들어가는 반응물의 온도와 외부 투입온도는 각각 250, 350 °C 로 고정하였으며, 반응기 내부에서 반응물 및 생성물의 농도, 메탄올 전환율, 온도 그리고 유속의 변화를 시뮬레이션을 통하여 관찰하였다. Fig. 6 반응기 내부의 메탄올 및 수소의 농도 변화를 COMSOL을 통하여 나타낸 그림이다. 그림에서 보다시피 메탄올의 전환율은 반응기의 반지름이 커짐에 따라서 상승하는 경향을 나타내었다. 이는

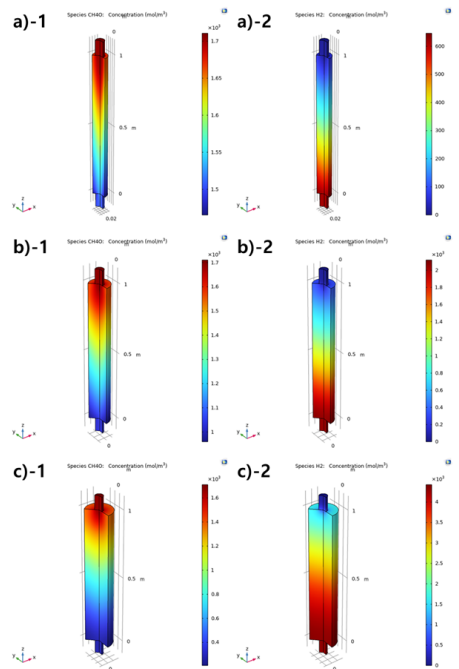


Fig. 6. Reactant and product change at the different reactors volume. (a, b, c represent of the reactor radius 0.05, 0.075 and 0.1 m and -1 and -2 represent of methanol, hydrogen concentration)

Fig. 4 에서 나타낸 바와 같이 반응기 부피가 커짐에 따라 전환율이 높아지는 것과 동일한 경향성을 보여주는 것이다.

Figure. 7 은 반응기 내부에서의 전환율 변화를 나타내주는 그림이다. 그리고 Fig. 8, Fig. 9 는 각각 반응기 내부의 온도 변화와 유속의 변화를 나타낸 그림이다. 메탄올 수증기 개질반응의 경우 앞서 이야기한바와 같이 흡열반응으로서 반응이 일어날수록 반응기 내부의 온도가 감소하는 경향을 보이며 반응기의 크기가 커질수록 외부의 온도가 내부로 열전달이 느리기 때문에 온도구배가 큰 현상이 나타나고 있다. 그리고 반응기 유속의 경우 반응기 반지름이 작을수록 유속이 빠르게 흐르기 때문에 반응기내부에서 안쪽과 바깥쪽의 유속차이가 심하지만 반지름이 큰 경우에는 유속이 차이가 없는 것을 그림을 통하여 알 수 있다.

3.3. 반응기 외부온도 변화에 따른 수치해석 메탄올 수증기 개질반응기의 외부온도를 변화시

켰을 경우 반응기 내부의 온도변화 및 메탄올의 전환율이 변하는 현상을 수치해석을 통하여 나타내었다. 이때 반응기 외부의 열전도율은 stainless steel을 사용하여 $16 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 라고 가정하였고, 반응기의 높이는 1 m, 반응기의 반지름의 길이를 0.075 m, 반응물의 투입온도는 300 °C 로 고정하였으며, 외부에서 투입온도는 각각 300, 350, 400, 450 °C 로 변화시키면서, 반응기 내부의 메탄올 전환율 그리고 온도 변화를 시뮬레이션을 통하여 관찰하였다.

Figure. 10에서와 같이 반응기 외부 온도가 변함에 따라서 반응기 내부 온도의 변화는 크지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이는 외부 열 공급이 열전달의 저항으로 인하여 내부의 온도의 변화가 크지 않은 것으로 추측된다. 하지만 Fig. 11에서 외부온도가 증가함에 따라서 메탄올의 전환율이 높아지는 결과가 나타났다. 이는 메탄올의 수증기 개질반응이 흡열반응으로 외부의 열이 가해짐에 따라서 열을 흡수하였기 때문에 전환율이 증가한 것으로 추측된다.[8]

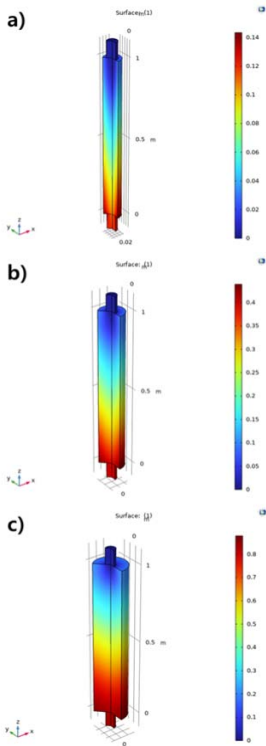


Fig. 7. Conversion change at the different reactors volume.

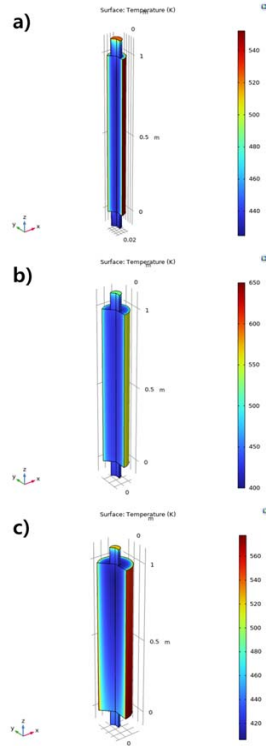


Fig. 8. Temperature change at different reactors volume.

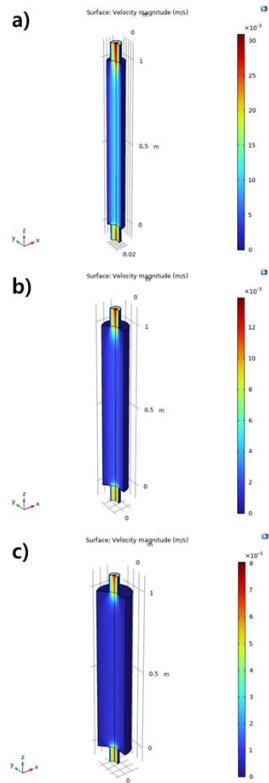


Fig. 9. Velocity change at the different reactor volume.

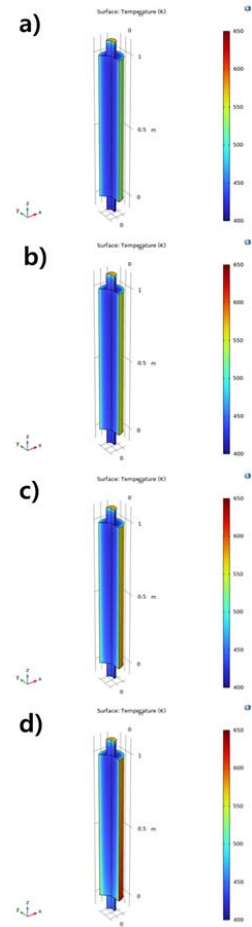


Fig. 10. Temperature change at different external heat temperature. (a)300, b)350, c)400 and d) 450 °C)

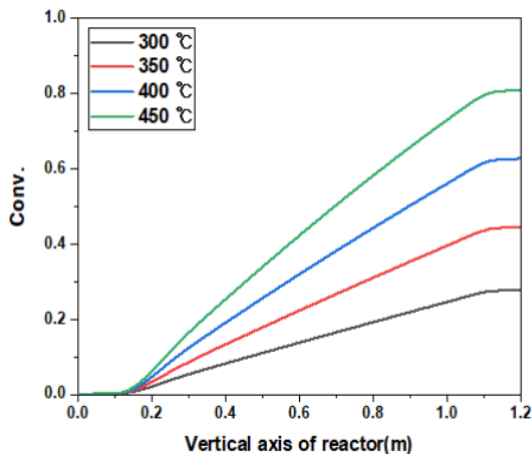


Fig. 11. Conversion change according to vertical axis change at external heat temperature.

3.4. 반응기로 유입되는 반응물 온도 변화에 따른 수치해석

메탄올 수증기 개질반응기로 투입되는 반응물의 온도를 변화시켰을 경우 반응기 내부의 온도변화 및 반응기 내부에서 반응물 및 생성물의 농도, 메탄올 전환율, 온도 그리고 유속의 변화를 시뮬레이션을 통하여 관찰하였다. 이때 반응기의 반지름의 길이를 0.075m로 하였고, 외부 투입온도는 350 °C 로 고정하였으며, 반응기에 들어가는 반응물의 온도를 200, 250, 300, 350 °C 로 변화시켰다.

Fig. 12에서와 같이 반응기로 투입되는 반응물의 온도가 변함에 따라서 메탄올의 전환율이 37 ~ 48 % 로 전환율이 급격하게 변하지는 않았다. 이는 반응물

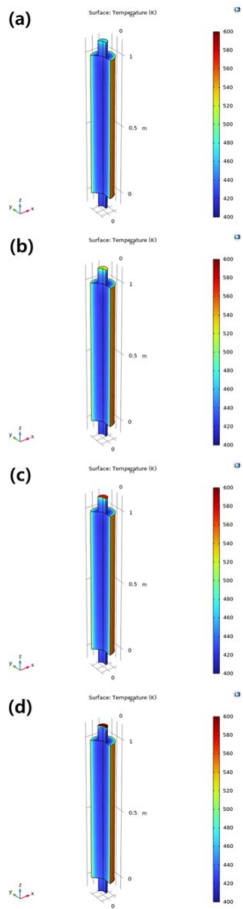


Fig. 12. Temperature change at different reactant temperature. (a)200, b)250, c)300 and d) 350 °C)

의 열원이 지속적으로 유입이 되지 않기 때문에 외부의 열원 공급에 비해 전환율이 상대적으로 낮은 것으로 생각된다 또한 Fig. 13 에서 반응기 내부 온도의 변화는 크지 않은 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결론

본 연구에서는 하이드로탈사이트 촉매의 키네틱 데이터를 사용한 메탄올 수증기 개질반응에서의 Arrhenius 모델을 통하여 최적의 반응기 크기를 모색하였으며, 또한 다양한 반응기 크기 및 조건 변경을 통하여 조건이 변함에 따라서 반응기의 온도변화 및 전환율에 미치는 영향성에 대해서 알고자 하였다.

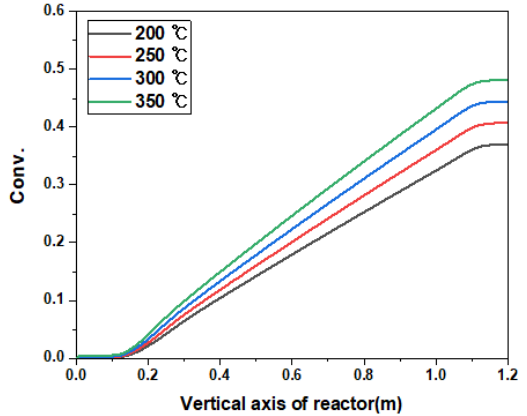


Fig. 13. Conversion change according to vertical axis change at different reactant temperature.

Arrhenius 모델 해석에서는 반응기의 크기가 0.2m³에서 메탄올이 대부분 전환되는 것을 알 수 있었다. 또한 이를 토대로 하여 반응기 부피가 각각 반응기 반지름이 0.05, 0.075, 0.1m 에 따라서 메탄올 전환율은 각각 12, 40. 그리고 85 %로 나타났다.

또한 반응기 외부에서 열을 유입시킬 경우 메탄올 전환율을 향상시킬 수 있었다. 하지만 투입되는 반응물의 온도를 높였을 경우에는 메탄올 전환율이 200 °C에서는 37%, 350 °C에서는 48% 로 차이가 많이 발생하지 않았다. 반응물 투입온도를 상승시키는 것 보다 외부에서 열을 공급해주는 것이 메탄올 수증기 개질 반응에 더 효과적인 것을 확인하였다. 본 연구결과를 토대로 향후 상용급 메탄올 수증기 개질 반응기 설계에 적용이 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다. (2021RIS-002) 또한 명지대학교 신동일 교수님 연구실의 COMSOL software 지원에 감사를 드립니다.

사용기호

- c_i : the concentration of the species
- D_i : the diffusion coefficient
- R_i : a reaction rate expression for the species
- u : the mass averaged velocity vector

- J_i : the mass flux diffusive flux vector
- ρ : the density
- C_p : the specific heat capacity at constant pressure
- T : the absolute temperature
- q : the heat flux by conduction
- q_r : the heat flux by radiation
- α_p : the coefficient of thermal expansion
- p : the pressure
- τ : the viscous stress tensor
- Q : heat sources other than viscous dissipation
- I : the identity matrix
- K : the viscous stress tensor
- F : the volume force vector

REFERENCES

- [1] International Energy Agency (IEA), *Renewables 2020 Analysis and forecast to 2025*, (2020)
- [2] Balat, M., "Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental And Transportation Problems," *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(15), 4013-4029, (2008)
- [3] Demirbas, A., and Dincer, K., "Sustainable Greed Diesel: A Futuristic View," *Energy Sources, Part A.*, 30(13), 1233-1241, (2008)
- [4] Roman J., Santhanam, K. S. V., Miri, Massoud J., Bailey, Alla V., Takacs, Gerald A. *Introduction to hydrogen Technology*, John Wiley & Sons, (2008)
- [5] Meshkini, F., Taghizadeh, M., and Bahmani, M., "Investigating the Effect of Metal Oxide Additives on the Properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts in Methanol Synthesis from Syngas Using Factorial Experimental Design", *Fuel*, 89, 170-175, (2010)
- [6] Lee, J.H., Jang, S.S., Ahn, H.G., "Comparative Study of Nickel and Copper Catalysts Using Al₂O₃ and Hydrotalcite in Methanol Steam Reforming", *Journal of The Korean Institute of Gas*, 26(2), 14-20, (2022)
- [7] Lee, J.H., Jang, S.S., Ahn, H.G., "Kinetic Study of Copper Hydrotalcite Catalyst in Methanol Steam Reforming", *Journal of The Korean Institute of Gas*, 26(5), 16-21, (2022)
- [8] Park, H.G., Han, S.Y., Jun, K.W., Woo, Y., Park, M.J., Kim, S.K., "Bench-Scale Steam Reforming of Methane for Hydrogen Production", *Catalysts*, 9, 615-629, (2019)