

다관식 촉매 반응기 설계를 위한 multi-scale simulation

신상백¹, 임예훈¹, 하경수², Zbigniew Urban³, 한상필^{1*}

MULTI-SCALE SIMULATION FOR DESIGN OF A CATALYTIC MULTI-TUBULAR REACTOR

Sang-Baek Shin, Ye-Hoon Im, Kyoung-Su Ha, Zbigniew Urban, Sang-Phil Han

This paper presents a multi-scale hybrid simulation for the design of a catalytic multi-tubular reactor with high performance. The multi-tubular reactor consists of shell and a large number of tubes in which various catalytic chemical reactions occur. To consider fluid dynamics in the shell-side and kinetics in the tube-side at the same time, commercial CFD package and process simulation tool are coupled. This hybrid approach allowed us to predict many kinds of meaningful results such as tube center temperature profile, heat transfer coefficients on the tube wall, temperature rise of cooling medium, pressure drop through shell and tube side, concentration profile of each chemical species along the tube, and so on., and to achieve the optimal reactor design.

Key Words: 전산유체역학(CFD), 촉매화학반응(Catalytic Chemical Reaction), 다관식 반응기(Multi-tubular Reactor), 하이브리드 기법(Hybrid Approach)

1. 서론

다관식 촉매 반응기(Catalytic multi-tubular reactor)는 화학공정에서 빈번하게 이용되는 반응기의 한 형태로서, 내부에는 수 만개의 관다발이 존재하고 이를 셸에서 냉각하는 구조로 되어 있으며, 각 관 내부에는 다단으로 형성된 촉매 층에서 원하는 생성물을 얻기 위한 화학반응이 일어난다. 이러한 다관식 촉매 반응기를 모사하기 위해서는 관 내부의 각 촉매층에서 일어나는 여러 화학 반응들을 외부 냉매의 유동과 함께 고려해야 한다. 이를 위해 Process simulation tool과 범용 CFD package를 연동하여 해를 구하는 Hybrid 기법을 적용함으로써 이러한 문제에 효과적으로 접근하고자 하였다. 각 촉매층에서 일어나는 Kinetics와 유체의 유동을 함께 고려함으로써 관 다발의 국부적인 지점에서 화학반응의 진행도와 반응열이 고려된 온도 분포를 예측할 수 있으며, 이를 통해 다관식 촉매 반응기를 진단하거나 최적화함으로써 새로운 형태의 반응기 제작을 위한 기본 설계안을 제시할 수 있다. 본 연구에서는

Hybrid 기법을 적용하여 프로필렌으로부터 아크릴산(Acrylic acid)을 생산하는 다관식 촉매 반응기를 최적 설계하였다.

2. 해석 방법

2.1 다관식 촉매 반응기

본 논문의 해석 대상인 다관식 촉매 반응기의 구조는 Fig. 1과 같다. 이 반응기는 전체적으로 셸-앤-튜브 타입(Shell-and-tube type) 열교환기 구조로서 10,000~20,000개 이상의 반응 튜브와 이를 둘러싸고 있는 셸로 구성되어 있다. 반응기 중심부에는 튜브가 존재하지 않는 부분이 있으며 각 튜브에는 형상이나 성질이 다른 4단의 촉매가 Inert 층으로 분리되어 충전 되어 있고 셸에는 효과적인 유로 형성을 위해 배플(Baffle)이 존재한다. 배플에는 도넛 타입(Doughnut-type)과 디스크 타입(Disk-type)이 있으며, 이 두 형태의 배플이 유로를 따라 번갈아 위치하고 있다. 각 촉매 층에서 일어나는 반응은 상이한 반응온도를 가지므로 셸도 Tube sheet에 의해 4단으로 나누고 다른 온도의 냉매를 순환시킨다. 이를 편의상 아래부터 윗방향으로 1단~4단으로 부른다.

1 LG화학기술연구원 CRD 연구소

2 LG화학기술연구원 유화 연구소

3 Process System Enterprise

* Corresponding author E-mail: sfeelhan@lgchem.com

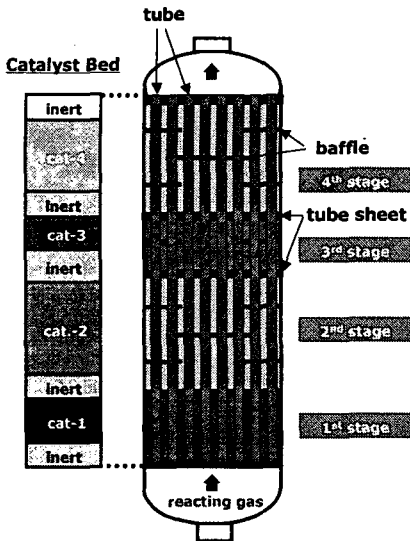


Fig. 1 Geometry of a catalytic multi-tubular reactor

2.2 Hybrid 기법

튜브 내의 기상 촉매 화학반응 및 열전달 현상은 Process simulation tool에 의해 계산되고, 셸을 통한 액상 유동 및 열전달 현상은 범용 CFD 코드로 계산된다. 즉, 미시적인 물리·화학적 현상은 Process simulation tool로 수행되고 거시적인 유체역학적 거동이나 다른 현상들은 CFD 코드에서 구현되며 두 코드 사이의 데이터 교환은 독립된 Interface가 담당한다. 이러한 Hybrid 기법의 개념도를 Fig. 2에 나타내었다.

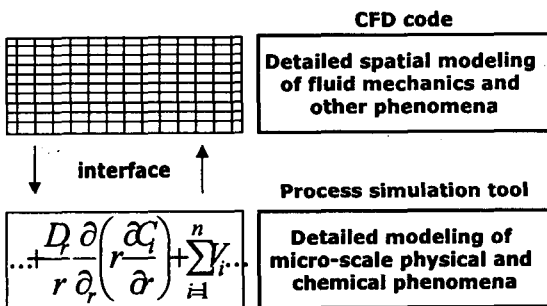


Fig. 2 Scheme of hybrid approach

2.3 Process simulation tool 모델

튜브에서의 촉매 화학반응을 해석하기 위해 Fig. 3과 같은 모델을 Process simulation tool에서 구축한다. 이 그림에서 표현된 것처럼 튜브 내부 구조를 표현하고 각 촉매 층과 Inert 층의 물리·화학적 물성치나 화학반응 속도식을 코딩해 넣어야 하며 CFD package에서 계산된 셸과의 데이터 교환을 위해 Interface를 추가한다.

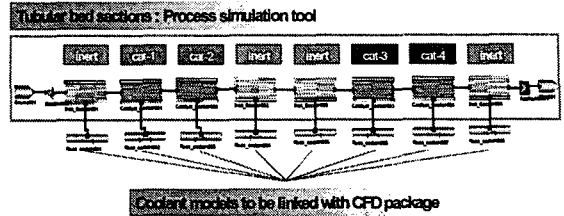


Fig. 3 Model for process simulation tool

2.4 CFD package 모델

셸에서 냉매의 유동을 계산하기 위해 Fig. 4와 같은 구조의 모델을 CFD package에서 구축한다. 반응기 내부의 관다발은 하나의 영역(zone)으로 선언함으로써 Interface에서 Process simulation tool과 연동되어 계산이 수행된다.

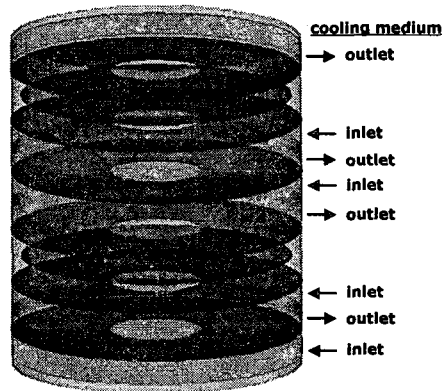


Fig. 4 Model for CFD package

2.5 경계 조건

Table 1. Boundary conditions

	item	value
tube (reacting gas)	space velocity	1500 hr ⁻¹
	propylene	< 10 mol%
	H ₂ O	< 10 mol%
	O ₂	< 15 mol%
	P _o	< 1.0 kg/cm ² G
	T _o	< 300℃
shell (coolant)	1 st inlet	6985 ton/hr
	2 nd inlet	7278 ton/hr
	3 rd inlet	5815 ton/hr
	4 th inlet	4855 ton/hr

튜브와 셸의 경계조건은 Table 1과 같다.

2.6 화학반응

각 튜브 촉매 층에서는 원료 물질인 프로필렌이 아크릴산으로 전환되면서 다양한 반응이 일어나는데, 그 중 다음과 같이 대표적인 12개의 반응을 고려하였다.

- $C_3H_6 + O_2 \rightarrow CH_2=CHCHO + H_2O$
- $C_3H_6 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 3H_2O$
- $C_3H_6 + 9/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$
- $CH_2=CHCHO + 1/2O_2 \rightarrow CH_2=CHCOOH$
- $CH_2=CHCHO + 2O_2 \rightarrow 3CO + 2H_2O$
- $CH_2=CHCHO + 7/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$
- $CH_3COOH + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$
- $C_3H_6 + 5/2O_2 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2O$
- $CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
- $CH_2=CHCOOH + 3O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$
- $CH_2=CHCOOH + 3/2O_2 \rightarrow 3CO + 2H_2O$

3. 결과 및 고찰

Fig. 5에 셸의 유로를 통한 냉매의 속도 분포를 나타내었다. 대체적으로 내부의 유속이 낮으며 반응기 중심부에서 배플에 의해 유동의 방향이 바뀌는 부분에서 속도가 가장 큰 부분이 존재한다. 반응기 중심부까지 속도 에너지가 전달되지 않는 이유는 튜브의 피치(Pitch)가 1.25정도이므로 튜브를 가로질러 통과하는 십자류(Cross flow)의 저항이 매우 크기 때문이다. 이러한 현상은 셸을 통한 압력 분포에서도 확인할 수 있는데 Fig. 6에 압력 분포를 나타내었다. 이 그림에서 튜브를 따라 길이(Longitudinal) 방향으로 흐르는 평행류(Parallel flow)에 의한 압력손실보다 십자류에 의한 압력손실이 더 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 7에는 유속과 유체의 흐름 방향에 의해 결정되는 열전달계수 분포를 나타내었다. 중심에 있는 저 열전달계수 영

역은 튜브가 존재하지 않는 영역이며, 튜브가 존재하는 영역의 열전달계수는 대부분 기준이 되는 1 이상의 값을 나타내므로 배플의 크기가 적절히 설계 되었다고 할 수 있다.

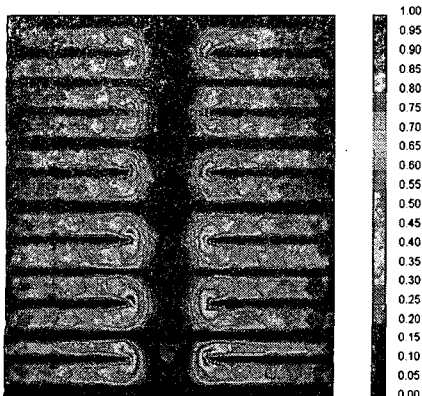


Fig. 5 Velocity contour of shell-side

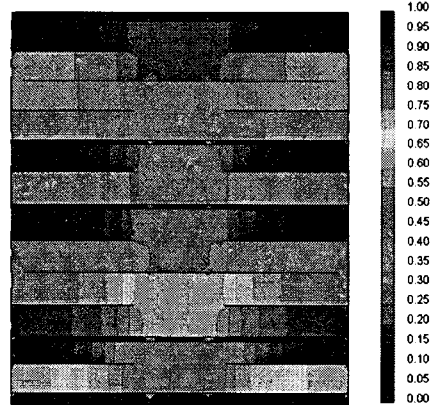


Fig. 6 Pressure contour of shell-side

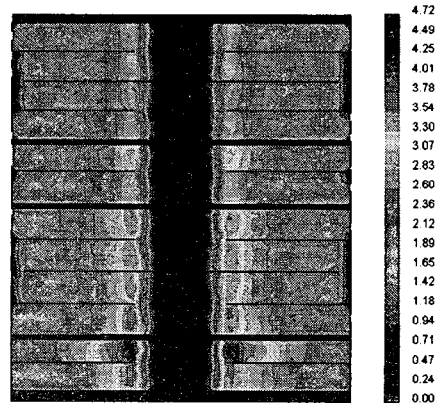


Fig. 7 Heat transfer coefficient on the tube surface

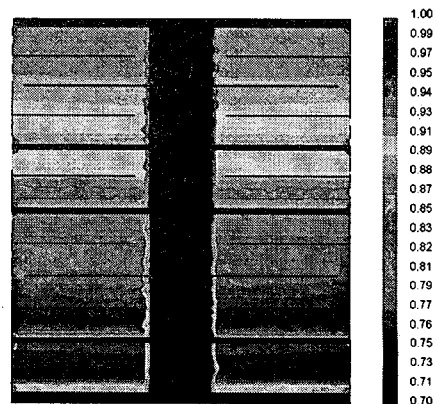


Fig. 8 Contour of tube center temperature

Fig. 8에는 각 튜브 중심에서의 온도를 나타내었다. 여기서 반경방향 위치에 따라 국부적으로 온도가 상승하는 부분이 나타나지 않으므로 반응기 내부에 존재하는 튜브들이 모두 유사한 성능을 보이고 있다고 할 수 있다. 이는 적절한 유로 설계에 의해 저 열전달계수 영역이 존재하지 않기 때문이다.

이상과 같이 해석 결과를 단면을 통한 Contour의 형태로 살펴보고 Fig. 10-14에는 반경 위치별로 튜브의 결과를 그래프로 제시하였다. Fig. 9에는 이를 위해 선택된 튜브의 위치를 나타내었다.

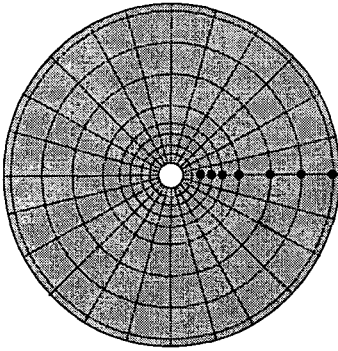


Fig. 9 Radial position of selected tubes

Fig. 10에 튜브 위치별로 열전달계수를 그래프로 나타내었다. 반응기 내부가 적절히 설계되지 못하면 열전달계수가 기준이 되는 1 이하의 값을 갖는 영역이 많이 존재하게 되지만 이 그래프에서 저 열전달계수 영역이 대부분 제거되었음을 확인할 수 있다.

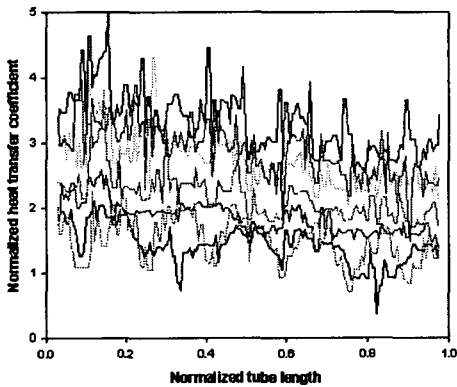


Fig. 10 Heat transfer coefficient according to tube position

Fig. 11에 튜브 중심에서의 온도를 그래프로 나타내었다. 반경 위치에 따라 성능의 차이가 없어져 형성되는 중심 온도 분포가 거의 비슷하고 비정상적인 온도 Peak가 발생하지 않는다.

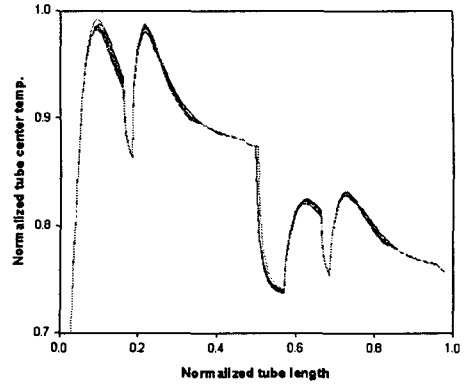


Fig. 11 Tube center temperature according to tube position

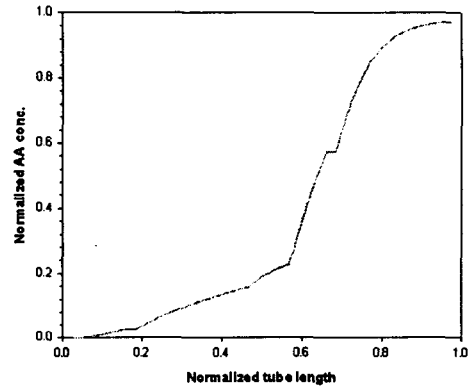


Fig. 12 Acrylic acid yield according to tube position

Fig. 12에는 아크릴산 수율을 나타내었다. 마찬가지로 튜브들의 비슷한 성능으로 인해 수율 차이가 거의 없으며, 수율이 낮은 반응튜브가 존재하지 않으므로 전체적인 수율이 높아진다.

Fig. 13에는 주요 화학종 중 원료가 되는 프로필렌의 농도 변화를 튜브의 길이 방향을 따라 도시한 것이다. 프로필렌이 생성물로 전환되면서 지속적으로 농도가 낮아지는 경향을 볼 수 있으며, 이러한 데이터를 이용하면 튜브 길이 방향에서 국부적인 전환율을 구할 수 있다.

Fig. 14에는 프로필렌이 아크릴산이 되는 반응에서 중간 생성물이라고 할 수 있는 Acrolein의 농도 변화를 도시한 것이다. 1단과 2단의 촉매층에서 프로필렌이 Acrolein으로 전환되고 3단과 4단의 촉매층에서 Acrolein이 아크릴산으로 전환되는 반응이 우세하므로 튜브 길이의 중간 지점까지는 Acrolein 농도가 증가하나 그 이후부터는 감소하는 경향을 보이고 있다. 본 해석방법을 이용하면 이와 같이 튜브 위치별 모든 화학종의 길이 방향 농도 변화 데이터를 추출할 수 있으므로 반응기의 성능을 종합적으로 분석할 수 있다.

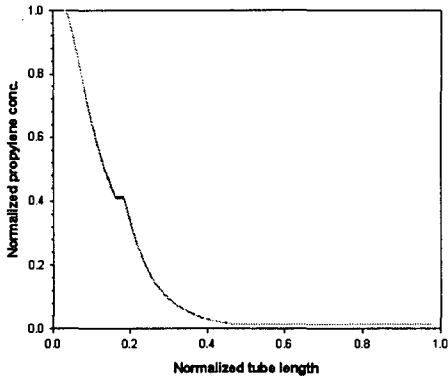


Fig. 13 Propylene concentration

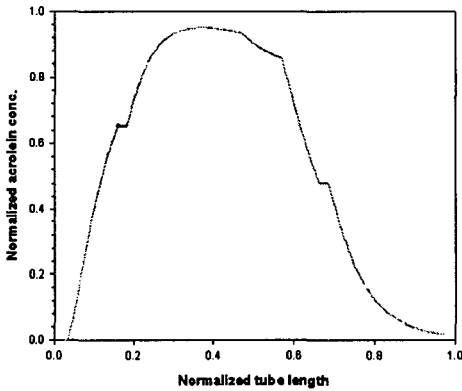


Fig. 14 Acrolein concentration

4. 결 론

Process simulation tool과 범용 CFD package를 연동하여 해를 구하는 Hybrid 기법을 적용함으로써 다관식 촉매 반응기 설계를 효과적으로 수행하였다. 각 촉매 층에서 일어나는 Kinetics와 유체의 유동을 함께 고려함으로써 관다발의 국부적인 지점에서의 화학반응의 진행정도와 반응열이 고려된 온도 분포를 예측하였다. 최종적인 설계안은 전반적으로 열전달계수 값이 증가하였으며, 특히 기준이 되는 값 이하의 열전달계수를 갖는 지역이 제거되었다. 그러므로 비효율적인 설계안에서 나타나는 반응기 중심부에 위치한 튜브에서 발생되는 비정상 온도 Peak가 발생하지 않는다. 또한, 반응 튜브의 위치별 성능차이가 없어져 전체적인 아크릴산 수율이 향상되는 효과를 보이며 모든 튜브의 중심 온도와 수율이 위치에 상관없이 유사하게 나타난다. 또한 반응 튜브 위치별 모든 화학종의 길이 방향 농도 변화 데이터를 추출함으로써 반응기의 성능을 종합적으로 판단할 수 있다.