

고정층 Fischer-Tropsch 반응기의 액상 왁스 정체 현상 모델링

박찬샘 · 정의환 · 박성호 · 나종걸 · Krishnadash Kshetrimayum

†한종훈 · 이종열* · 정종태*

서울대학교 화학생물공학부, *한국가스공사

(2014년 7월 3일 접수, 2014년 8월 25일 수정, 2014년 8월 26일 채택)

Modeling of Liquid Hold-up in Fixed-bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis

Chansaem Park · Ikhwan Jung · Seongho Park · Jonggeol Na

Krishnadash Kshetrimayum · †Chonghun Han · Jong Yeol Lee* · Jongtae Jung*

School of chemical and biological engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

*R&D Center, KOGAS, Incheon 406-800, Korea

(Received July 3, 2013; Revised August 25, 2014; Accepted August 26, 2014)

요 약

Fischer-Tropsch 합성은 주로 긴 carbon 사슬을 가지고 있는 높은 점도의 왁스를 product로 생산한다. 촉매 고정층 반응기를 이용하여 Fischer-Tropsch 합성을 수행할 경우, 왁스는 촉매입자의 표면에서 생산되어 촉매입자 표면에 흡착되어 있다. 이런 왁스의 hold-up 현상이 반응기 전체의 압력강하는 증가시키고 내부 흐름을 막는 문제를 일으킨다. 따라서 반응기 내부에 왁스가 hold-up되는 현상에 대한 모델링을 통해 왁스 hold-up 현상을 최소화 할 수 있는 반응기 및 촉매 입자의 크기를 결정하는 설계 과정이 필요하다. 본 연구에서는 왁스가 hold-up된 촉매 입자와 기체 흐름 사이의 대류 물질 전달 실험 모델을 이용하여 반응기 구조 및 운전 조건을 고려할 수 있는 반응기 내부 왁스 hold-up 모델을 개발하였다. 개발된 모델은 실험 데이터를 제공한 Knochen의 연구 결과와 비교하여 모델의 우수성을 검증하였다. 이 모델을 이용하여 반응기의 길이와 단면이 반응기 내부 왁스 hold-up 현상에 어떻게 영향을 미칠 수 있는지 분석해 보았다.

Abstract - Fischer-Tropsch synthesis mainly produces a wax which is a viscous liquid for long carbon chain. When a catalytic fixed-bed reactor is used for Fischer-Tropsch synthesis, the wax generated on a catalyst surface can keep adsorbing on the catalyst surface. This liquid hold-up causes significant pressure drop and clogging problems through the reactor. Thus, the model for liquid hold-up is required to design the size of reactor and catalyst particles. In this study, the liquid hold-up model considering structural and operational conditions was proposed based on empirical equations for convective mass transfer between the syngas flow and the wax-adsorbed catalyst. The developed model was validated by comparing with the experimental data from Knochen's work (2010). The influence of reactor length and corross section on the wax hold-up in reactor were analyzed and the optimal reactor size were proposed.

Key words : fischer-tropsch, liquid hold-up, fixed-bed reactor, wax clogging

†Corresponding author: chhan@snu.ac.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

전 세계적인 에너지 소비 급증과 오일 가격의 상승으로 natural gas는 합성연료의 반응물로 많은 장점을 가지고 있다. 특히 지난 20년간 Fischer-Tropsch 반응은 합성가스를 액체연료로 변환하기 위해 새롭게 주목 받고 있었다. Fischer-Tropsch 반응은 높은 반응열을 방출하며, 고체상 촉매와 기체상의 반응물, 액체상의 생성물을 포함하고 있어 3상을 모두 고려해야 하는 반응이다. 또한 Fischer-Tropsch 반응은 반응 온도, 압력 조건하에서도 액체상을 유지하는 높은 점도의 왁스를 생산한다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 고정층 촉매 반응기 내부에서 왁스가 생산되어 촉매 입자에 hold-up되어 있을 경우, 반응기 내부의 흐름을 방해하고 압력강하가 심해진다. 또한 왁스 hold-up 현상이 심해지면 반응기 내부가 막혀 안전문제가 발생할 수 있다[1].

반응기 내부에서의 왁스 hold-up 현상을 분석한 기존 연구의 목적은 대부분 압력강하 현상을 개선하는 것이기 때문에 압력강하와 연관지어 분석을 수행하였다. Hans M. Wyss et al.은 다양한 실험을 통해 마이크로채널의 유체흐름에서 입자와 공극의 상대적인 크기가 채널의 clogging에 가장 큰 영향을 미치는 요인이라고 보고하였다[2]. Iliuta는 운전 조건과 압력강하 데이터를 이용한 실험식을 이용하여 고정층 반응기의 압력강하를 계산하는 Ergun equation[3]의 Ergun constant를 결정하였다[4]. Jens Knochen은 Ergun equation을 이용한 압력강하 계산값과 실험 데이터의 차이를 이용하여 hold-up 된 왁스의 양을 계산하였다[5]. 이는 촉매입자 주변의 hold-up된 왁스가 얇은 막을 이루고 있으며, 막에서의 물질전달을 통해 반응이 진행된다는 가정을 이용하였다. 하지만 hold-up된 왁스의 양을 구하기 위해서는 반드시 실험을 통해 압력강하는 측정하여 시뮬레이션 결과와 비교해야하는 한계를 가지고 있다. 또한 Amit Sharma et al.도 촉매입자 주변의 왁스가

hold-up된 얇은 막을 가정하여 막에 대한 물질전달을 통해 반응이 진행되도록 반응기 모델링을 수행하였다.

본 연구에서는 왁스의 hold-up된 양을 예측하기 위해 실험 없이 시뮬레이션을 이용하는 방법을 제시하고 있으며, 왁스의 hold-up 현상을 고려한 압력강하 모델을 제시하여, 문헌의 압력강하에 대한 실험 데이터를 통해 검증한다. 이 모델을 통해 반응기의 크기와 운전 조건이 내부 왁스 hold-up과 압력강하에 어떻게 영향을 미치는지 분석하고 반응기 설계에 이용한다.

II. 고정층 반응기 모델링

Knochen[5]가 연구한 Fischer-Tropsch 반응기 모델식이 본 연구의 기본 반응기 모델로 이용되었다. 촉매는 균일한 구형입자로 구성되어 있고 왁스는 모든 촉매입자에 균일한 두께로 hold-up 되어 있다는 가정을 이용하였다. 또한 Fig. 2에 나타나 있듯이, 왁스의 얇은 막을 통해서만 반응물이 촉매 표면에 도달할 수 있고, 이 물질전달 현상을 고려한 반응 모델을 구성하였다.

위의 가정을 포함하는 1차원 흐름의 고정층 반응기 모델을 개발하기 위해 다음의 모델식을 이용하였다.

Mass balance:

$$0 = -u_{G,0}(z) \frac{\partial}{\partial z} c_{G,i} + \eta \nu_i x_{cat} k_{C,S,H_2} \quad (1)$$

Heat balance:

$$0 = -\frac{c_{p,G}}{M_G} \rho_G u_{G,0}(z) \frac{\partial}{\partial z} T - \frac{F_{\geq 0}}{d_R} h_{OV}(T - T_w) + x_{cat} k_{C,S,H_2} (-\Delta_r H) \quad (2)$$

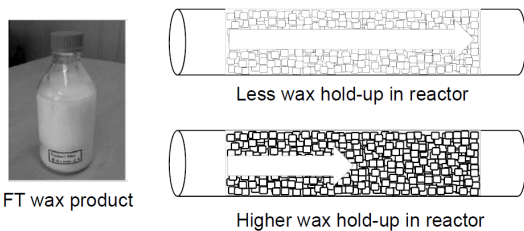


Fig. 1. Fischer-Tropsch wax and flow in reactor of less and higher hold-up.

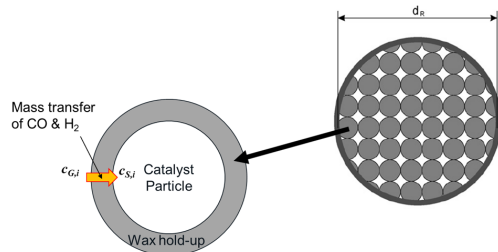


Fig. 2. Thin wax film of catalyst particle.

Pressure drop:

$$-\frac{\Delta p}{z} = E_1 \frac{(1-\epsilon)^2 \mu}{d^3 \epsilon^3} J + E_2 \frac{(1-\epsilon) \rho}{d \epsilon^3} J^2 \quad (3)$$

Reaction kinetics:

$$r_{CO} = k_o \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) c_{S,H_2} \quad (4)$$

여기서 u 는 유속($m \cdot s^{-1}$), z 는 반응기 길이 방향의 좌표(m), c 는 농도($mol \cdot m^{-3}$), η 는 촉매의 effectiveness factor, ν 는 stoichiometric coefficient, x_{cat} 은 촉매의 패킹 밀도($kg \cdot m^{-3}$), k 는 반응속도 상수($m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$), c_p 는 열용량($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), M 은 물질량($kg \cdot mol^{-1}$), ρ 는 밀도($kg \cdot m^{-3}$), T 는 온도($^{\circ}C$), F_{geo} 는 geometric factor, d 는 직경(m), h 는 열전달계수($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$), $\Delta_r H$ 는 반응열($J \cdot mol^{-1}$), Δp 는 압력강하(pa), E_1 과 E_2 는 Ergun constant, ϵ 는 porosity, J 는 superficial velocity($m \cdot s^{-1}$), r 은 반응 속도($mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$), E_A 는 활성화 에너지($J \cdot mol^{-1}$), R 은 이상기체 상수($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)을 나타낸다. 그리고 아래첨자인 0는 superficial, cat은 catalyst, G는 gas, i는 component, OV는 overall, p는 particle, R은 반응기, S는 solid를 나타낸다.

III. 액상 왁스 hold-up 현상 모델링

Fig. 3에 나타나 있듯이 생산된 왁스는 촉매 입자 주변에 흡착되어 얇은 막을 형성한다. 그리고 이 왁스 막에서 기체흐름으로 대류 물질전달이 일어나고 기체흐름에 섞인 왁스는 반응기 밖으로 빠져나간다. 이때 촉매 입자 표면의 얇은 막의 두께가 일정하다는 가정을 하면 생산되는 왁스의 양과 왁스 막에서 기체흐름으로 대류 물질 전달 되는 왁스의 양은 같다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 막의 두께가

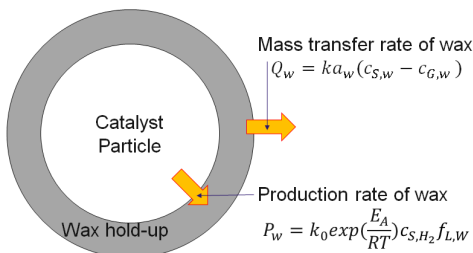


Fig. 3. Comparison of generation rate of wax in catalyst particle with mass transfer rate of wax toward gas phase.

일정하다는 가정을 통해 왁스 생산량과 물질 전달량이 같게 되는 대류 물질 전달 계수를 구하고 이를 equation (5), (6)에 대입하여 왁스 막의 두께를 계산해 반응기 전체에서 왁스가 촉매 입자에 얼마나 흡착되었는지를 계산할 수 있었다.

$$\delta_L = \frac{\epsilon_L d_p}{6(1-\epsilon_{bed})} \quad (5)$$

$$ka_{GS,i} = \frac{6D_{L,i}(1-\epsilon_{bed})}{d_p \delta_L} \quad (6)$$

여기서 δ 는 두께(m), ka 는 물질전달계수(s^{-1}), D 는 확산계수($m^2 \cdot s^{-1}$)를 나타낸다. 그리고 아래첨자인 L은 liquid, bed는 bed를 나타낸다.

위에서 설명한 개념을 바탕으로 왁스의 hold-up

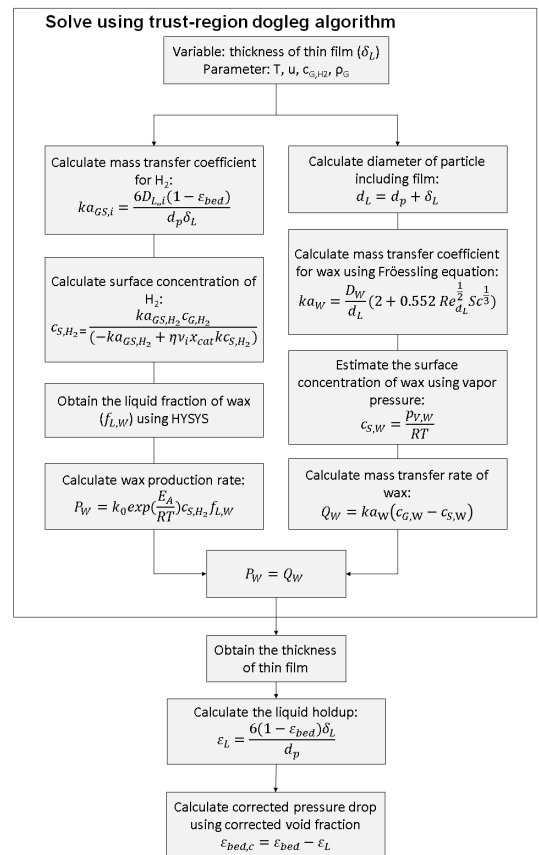


Fig. 4. Calculation procedure for thickness of wax film and effective void fraction.

된 양은 Fig. 4에 나타난 과정대로 계산할 수 있다. 먼저 왁스 생산 속도와 왁스 막으로부터 기체흐름으로의 대류물질전달 속도가 같아지는 왁스 막의 두께를 계산해야 한다. 이는 먼저 왁스 막의 두께를 가정 한 왼쪽의 과정대로 물질전달 계수, 촉매 입자 표면의 농도, 왁스의 선택도를 계산하여 왁스의 생산속도를 얻는다. 그리고 오른쪽 과정을 따라 막 두께를 포함한 전체 입자 두께, Froesseling equation을 이용하여 물질전달 계수를 구하고, 증기압 값을 이용하여 막의 표면 농도를 예측한다. 이를 통해 왁스가 기체상으로 물질 전달되는 속도를 계산한다. 이렇게 계산한 왁스 생산 속도와 왁스가 기체상으로 물질 전달되는 속도를 비교하여 값이 다를 경우 방정식 풀이 알고리즘인 Trust-region dogleg 방법을 이용하여 두 속도값이 같아지는 왁스 막의 두께를 얻는다. 얻어진 값을 이용하여 왁스가 hold-up된 양을 계산하고 이를 실험 전에 측정된 bed의 공극률에서 빼주면 왁스 hold-up이 포함된 유효 공극률을 계산할 수 있다.

V. 결과 및 고찰

5.1. 모델 검증

앞선 개발한 모델에서 얻은 유효 공극률은 왁스

Table 1. Comparison of simulation result with experimental data and calculated data from Knochen's work

	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
Parameter					
p_{in} (bar)	23.7	23.2	23.5	23.5	23.5
T_{in} (K)	473.15	478.15	483.15	488.15	491.15
$u_{G,in}$ (cm/s)	4.13	4.25	4.24	4.29	4.31
ϵ_{bed}	36.01	35.98	36.13	36.25	36.30
Experimental data					
Δp (bar)	2.31	2.29	2.22	2.14	2.06
X_{CO}	0.311	0.411	0.531	0.664	0.75
Knochen's simulation results					
Δp (bar)	1.7	1.69	1.61	1.53	1.46
Results of this study					
Δp (bar)	2.08	2.01	1.99	1.84	1.82

의 hold-up된 부분을 반응 전에 측정된 공극률 값에서 빼주기 때문에 측정된 공극률 보다 낮아진 값을 갖는다. 이 값을 Ergun equation에 반영하면 왁스 hold-up이 반영된 기존의 Ergun 식으로 구한 압력강하 보다 높은 값을 나타낼 것이다. 이를 통해 왁스의 막 두께나 hold-up된 양과 같이 측정하기 어려운 변수를 측정할 수 있는 변수로 나타내어 실험값을 통해 모델의 검증을 수행할 수 있게 되었다. 모델은 Knochen의 실험 데이터와 비교하여 검증을 수행하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 제한한 왁스 hold-up을 고려한 압력강하 모델은 기존 문헌의 모델보다 좀 더 실험값에 가까운 값을 예측한다. 각 condition은 실험 조건의 차이를 갖고 있는데 특히 온도가 다르기 때문에 반응 conversion의 차이를 보인다. Parameter는 각 실험의 입력값이고 실험을 통해 얻은 압력강하와 CO의 conversion을 나타내고 있다.

실험의 압력강하 값과 Knochen의 시뮬레이션 결과의 압력강하 값은 어느 정도 차이를 보이는데 이는 반응기 내부의 왁스 hold-up에 의한 차이이다. 이를 본 연구의 왁스 hold-up 모델을 통해 왁스 막의 두께와 왁스가 hold-up된 양을 계산하고, 이를 Ergun 식의 공극률에 반영하여 압력강하 값을 보정해 주었기 때문에 좀 더 실험값에 가까운 시뮬레이션 값을 얻을 수 있었다.

5.2. 반응기 설계 시 적용

반응 conversion을 유지시키기 위해 반응온도와 공간속도는 일정하게 유지시키고 반응기의 길이만 변화시키면서 반응기 전체의 압력강하를 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 공간속도가 일정하기 때문에 반응기 길이의 변화는 내부 기체 흐름의 유속의 변화를 가져온다. 반응기의 길이가 늘어나면 유속이

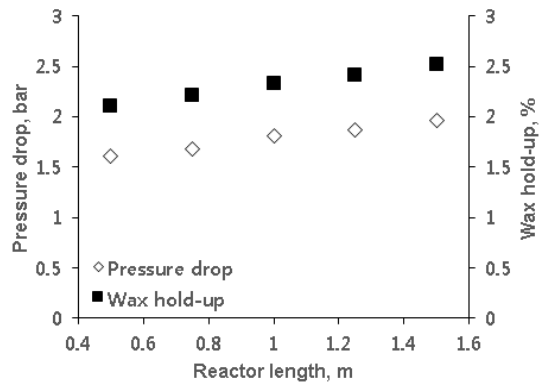


Fig. 5. Variation of pressure drop with reactor length.

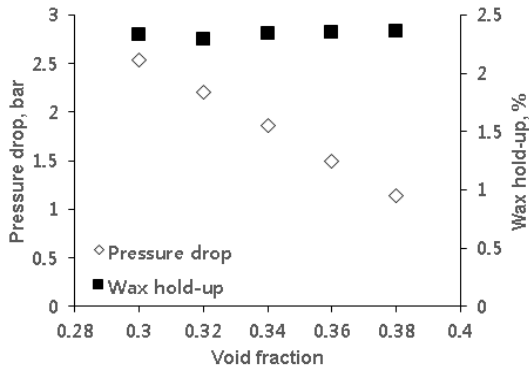


Fig. 6. Variation of pressure drop with void fraction.

작아지게 된다. 유속이 낮아지면서 왁스가 기체흐름으로 전달되는 물질전달 계수도 작아지기 때문에 왁스의 막 두께는 증가한다. 이에 압력강하는 반응기의 길이가 길어짐에 따라 증가하는 추세를 보이고 있다. 따라서 반응기 설계 시에는 제작과 운전이 가능한 조건하에서 반응기 길이를 줄이고 유속을 높여 내부의 왁스막 두께를 줄이고 압력강하를 최소화 하는 설계가 필요하다.

Fig. 6.에는 반응기 공극률에 대한 압력강하 및 왁스의 hold-up 양의 변화가 나타나 있다. 공극률이 낮아짐에 따라 압력강하는 크게 증가하지만 반응기 내부의 왁스 hold-up은 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 압력강하는 왁스의 hold-up의 증가가 기인하는 것이 아닌 공극률이 낮아지면서 자연스럽게 증가하는 것으로 나타난다.

VI. 결론

촉매 입자 주위의 얇은 왁스 막을 가정하여 고정층 Fischer-Tropsch 반응기의 왁스 hold-up 모델을 개발하였다. 개발한 모델의 시뮬레이션 결과와 실험 데이터 및 기존 문헌의 모델의 비교결과는 비교적 잘 일치되어서 적절한 모델을 제시할 수 있었다. 이를 통해 본 연구에서 제시한 왁스 막의 두께와 hold-up 양을 예측하는 모델은 추가적인 실험을 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있으면서도 높은 예측성을 나타낸다. 본 연구에서 제시한 반응기 설계시 반응기의 길이에 대한 압력강하의 영향 분석 외에도 반응기 내부 공극률에 따라 왁스의 hold-up 양의 변화

나 압력 및 온도에 대한 왁스 hold-up의 변화를 분석하여 반응기 설계에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 국토해양부 LNG플랜트 사업단 및 2014년도 2단계 두뇌한국21사업과 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20132010201760).

참고문헌

- [1] Bukur, Dragomir B, Lang, Xiaosu, Akgerman, Aydin, Feng, Zhentao, "Effect of process conditions on olefin selectivity during conventional and supercritical Fischer-Tropsch synthesis", *Industrial & engineering chemistry research*, **36**(7), 2580-2587, (1997)
- [2] Hans M. Wyss, Daniel L. Blair, Jeffrey F. Morris, Howard A. Stone, and David A. Weitz, "Mechanism for clogging of microchannels", *Physical Review E*, **74**, (2006)
- [3] Ergun, Sabri, "Fluid flow through packed columns", *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 89-94, (1952)
- [4] Ion Iliuta, Faicù al Larachi, and Bernard P. A. Grandjean, "Pressure Drop and Liquid Holdup in Trickle Flow Reactors: Improved Ergun Constants and Slip Correlations for the Slit Model", *Industrial & engineering chemistry research*, **37**, 4542-4550, (1998)
- [5] Jens Knochen, Robert Guttel, Carsten Knobloch, Thomas Turek, "Fischer-Tropsch synthesis in milli-structured fixed-bed reactors: Experimental study and scale-up considerations", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **49**, 958-964, (2010)
- [6] Sharma, Amit, Philippe, Régis, Luck, Francis, Schweich, Daniel, "A simple and realistic fixed bed model for investigating Fischer-Tropsch catalyst activity at lab-scale and extrapolating to industrial conditions", *Chemical engineering science*, **66**(24), (2011)