

충전층 메탄화 반응기의 수학적 모델 및 전산 수치해석

지준화[†]

한국전력공사 전력연구원

Mathematical Model and Numerical Analysis for Packed Bed Methanation Reactors

JUNHWA CHI[†]

KEPCO Research Institute 65 Munji-dong, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-760, Korea

Abstract >> One-dimensional packed bed reactor model accounting for interfacial and intra-particle gradients was developed and based on it numerical analyses were performed to investigate the dynamic behavior of a commercial scale methanation reactor. Methanation reaction was almost complete near the reactor inlet and gases with equilibrated composition were discharged from the reactor. Both the intra-particle temperature gradient and differential surface temperature rise were found to be severe near the reactor inlet. To reduce the possible degradation or fracture of catalyst particles and prevent local overheating on the catalyst, addition of inert material can be an effective way.

Key words : Methanation(메탄화), Packed Bed Reactor(충전층 반응기), Mathematical Model(수학적 모델), Numerical Analysis(수치 해석)

Nomenclature

a : diameter of catalyst, cm
 A : diameter of reactor, cm
 c : molar concentration, mol/cm³
 C : molar heat capacity, cal/K/mol
 C^s : specific heat capacity of catalyst solid, cal/K/g
 f : friction factor
 D : diffusion coefficient, cm²/s
 F_{fr} : friction factor, atm/cm
 G : total mass flux, g/cm²/s

g : mass generation rate per unit volume, mol/cm³/s
 g_H : heat generation rate per unit volume, cal/cm³/s
 ΔH : reaction enthalpy, cal/mol
 h_f : heat transfer coefficient between bulk phase and catalyst, cal/cm²/K/s
 h : molar enthalpy, cal/mol
 k_c : mass transfer coefficient between bulk phase and catalyst, cm/s
 $k_{1\sim 3}$: reaction constants
 $K_{1\sim 3}$: equilibrium constants
 L : length of catalyst bed, cm
 N_{Re} : Reynolds number
 P : pressure, atm

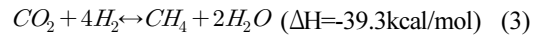
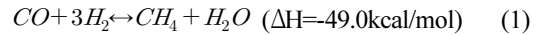
[†]Corresponding author : 97102643@kepcoco.kr

Received : 2015.5.27 in revised form : 2015.6.29 Accepted : 2015.6.30

Copyright © 2015 KHNES

- r : reaction rate per unit volume of catalyst, mol/cm³/s
- S_v : total apparent surface area of catalyst per unit volume of reactor, 1/cm
- T : temperature, K
- \vec{u} : gas velocity vector, cm/s
- ϵ : porosity of catalyst
- ϵ_b : void fraction of catalyst bed
- ρ : density g/cm³
- λ : thermal conductivity, cal/cm/K/s
- μ : viscosity, g/cm/s
- ν : reaction coefficient
- χ : step function

성된 합성가스(synthetic gas)를 메탄화 (methanation) 하고 이를 건조하여 메탄(CH₄)을 주성분으로 하는 합성천연가스를 생산하는 과정이다. 메탄화 반응기에서 일어나는 주요 반응으로는 수소(H₂)에 의한 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO₂)의 메탄화, 수성가스변환(water gas shift, WGS) 등이 있으며 각각의 반응식과 반응엔탈피는 아래와 같다.



Subscripts

- i, j : relative to i-th or j-th species
- k : relative to k-th reaction
- in, out : relative to reactor inlet and outlet

Superscripts

- none: relative to bulk phase
- c : relative to catalyst(solid+pore)
- c : relative to catalyst(solid+pore)
- d : relative to design values
- s : relative to catalyst solid

Roofed Values

- $\hat{}$: relative to catalyst outer surface
- $\tilde{}$: relative to catalyst center
- $\vec{}$: relative to vectors

1. 서 론

석탄으로부터 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG)를 생산하는 기술은 석탄의 가스화에 의해 생

이밖에 금속 카르보닐(M(CO)_n) 또는 카바이드 생성에 의한 탄소 침착(carbon deposition)이나 탄화수소의 수소분해(hydrogenolysis) 등이 일어나지만 탄화수소의 농도가 낮고(<1%) 수소 대 일산화탄소의 몰비율이 높은 반응기내 조건으로 인하여 이들 반응의 영향은 무시할 수 있다¹⁰⁾.

식 (1)과 (3)에서 알 수 있듯이 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응은 다량의 열을 발생시킨다. 또한 보통의 상용 운전 조건에서 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 반응기의 국부적, 순시적 과열 현상이 발생할 위험이 상존한다. 촉매의 과열은 활성 저하나 소결(sintering) 현상의 원인이 될 수 있기 때문에 반응기 내부가 적절한 온도 범위로 유지되도록 반응기를 설계하는 것이 공정과 촉매의 건전성을 유지하는 관건이라 할 수 있다¹⁾. 따라서 메탄화 반응에 대한 모델링 연구는 주로 반응기 내 온도 분포를 적절히 제어하기 위한 공정 조건의 도출이나 열교환이나 회수가 최적화된 반응기를 설계하는 것에 초점이 맞추어져 왔다. 현재까지 다양한 형태의 반응기를 대상으로 메탄화 반응의 모델링 연구가 수행되어 왔다. Sudiro¹¹⁾와 Chi¹²⁾는 반응기내 열전달 특성이 상대적

으로 우수한 것으로 알려진 모노리스형 반응기에서의 메탄화 반응의 특성에 대해 연구한 바 있으며, Schlereth와 Hinrichsen¹³⁾은 외부 냉각 구조를 갖는 충전층 반응기를 대상으로 1차원 및 2차원 모델링을 수행한 바 있다. 한편 Ohya 등¹⁴⁾은 멤브레인 반응기에서 물을 제거함으로써 메탄화의 역반응을 억제하는 효과를 모델링을 통하여 검증하였다. 끝으로 유동층 반응기를 적용한 메탄화 반응에 대한 모델링 사례로서는 Kopyscinski¹⁵⁾ 등의 연구 결과를 꼽을 수 있다.

현재 운영되고 있는 대부분의 상용급 메탄화 공정은 다수의 단열반응기를 결합하여 구성하며 반응기 후단의 가스를 재순환시키거나 반응기 사이에 열교환기를 설치하여 공정의 온도를 원하는 범위 내로 제어하는 방식을 취하고 있다. Fig. 1에는 대표적인 상용급 메탄화 공정의 하나인 Haldor Topsoe사의 TREMP[®] 공정의 구조를 나타내었다²⁾.

단열반응기는 자체적인 냉각 구조가 없기 때문에 과열로 인한 촉매 손상이나 차압 증가에 취약하며, 특히 기동시나 이상 발생시와 같이 공정 조건이 시간에 따라 급변하는 경우 그 위험성은 극대화된다. 본 논문에서는 메탄화 반응기의 안정적인 운전 조건 도출의 일환으로서, 상용 메탄화 반응기를 대상으로 촉매 내부 공간에서의 온도와 가스 조성 분포를 고려한 1차원 균일 모델(one-dimensional homo-geneous

model)을 수립하고 이에 근거한 수치 해석을 통하여 시간에 따른 반응기 내부의 온도, 압력 및 가스의 조성 변화 등 반응기의 동적 거동을 살펴보았다. 기존 상용 공정의 설계 자료를 활용하여 촉매와 관련된 미지의 공정 파라미터들에 대한 최적화된 값들을 도출하였으며, 이들에 입각한 수치 계산 결과의 해석을 근거로 효과적이고 안정적인 메탄화 반응기의 운전 방안에 대해 제안하였다.

2. 수학적 모델

본 모델링에서는 대부분의 상용 메탄화 공정에서 사용하고 있는 전형적인 형태로서 내부에 촉매 입자가 충전된 원통형 반응기를 대상으로 하였다. 수치해석에 사용될 수학적 모델은 반응기 내부에서의 물질 수지와 열수지를 고려하여 수립할 수 있으며 그 과정은 다음과 같다.

2.1 물질수지

반응기는 촉매로 채워지지 않은 공간과 촉매 내부의 다공성 공간으로 나누어 생각해볼 수 있다. 우선 촉매 입자간 공간(bulk phase)에서의 일반적인 물질 수지는 다음과 같은 형태로 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} c_i \cdot \vec{u} - c_i \vec{\nabla} \cdot \vec{u} + \sum_j \vec{\nabla} D_{ij} \cdot \vec{\nabla} c_j + \sum_j D_{ij} \nabla^2 c_j + g_i \quad (4)$$

반면 촉매 입자의 내부는 고체 촉매 물질과 기공(pore)으로 이루어진 다공성 매질이며 물질 수지는 아래와 같다.

$$\epsilon \frac{\partial c_i^p}{\partial t} = -\epsilon \vec{\nabla} c_i^p \cdot \vec{u}^c - \epsilon c_i^p \vec{\nabla} \cdot \vec{u}^c + \sum_j \vec{\nabla} D_{ij}^c \cdot \vec{\nabla} c_j^p + \sum_j D_{ij}^c \nabla^2 c_j^p + g_i^c \quad (5)$$

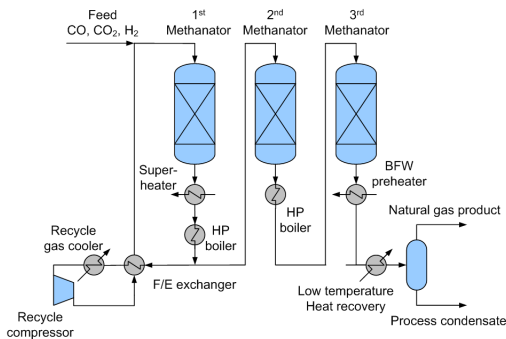


Fig. 1 Flow diagram of TREMP[®] methanation process

2.2 열수지

촉매 입자간 공간과 촉매 입자 내부 공간에서 성립하는 열수지는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 cC_p \frac{\partial T}{\partial t} &= \vec{\nabla} \lambda \cdot \vec{\nabla} T + \lambda \nabla^2 T \\
 &- cC_p \vec{\nabla} T \cdot \vec{u} + \sum_{i,j} C_{p,i} D_{ij} \vec{\nabla} T \cdot \vec{\nabla} c_j \\
 &- \sum_i g_i h_i + g_H
 \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon C_p^p \frac{\partial T^c}{\partial t} &+ (1-\epsilon) \rho^s C^s \frac{\partial T^c}{\partial t} \\
 &= (1-\epsilon) \lambda^s \nabla^2 T^c + (1-\epsilon) \vec{\nabla} \lambda^s \cdot \vec{\nabla} T^c \\
 &+ \epsilon \lambda^p \nabla^2 T^c + \epsilon \vec{\nabla} \lambda^p \cdot \vec{\nabla} T^c \\
 &+ \sum_{i,j} C_{p,i}^p D_{ij}^c \vec{\nabla} T^c \cdot \vec{\nabla} c_j^p \\
 &- \epsilon C_p^p \vec{\nabla} T^c \cdot \vec{u}^c - \sum_i g_i^c h_i^p + g_H^c
 \end{aligned} \tag{7}$$

2.3 충전반응기에의 적용

본 장에서는 앞서 기술된 일반적인 물질수지와 열수지를 바탕으로 충전 반응기에서의 거동을 예측하기 위한 수학적 모델을 수립하는 과정을 기술하기로 한다.

식 (4)에서 g_i 는 단위 부피의 촉매간 공간에서 단위 시간동안 생성되는 화학종 i 의 몰수를 나타내는 생성향으로서, 촉매 표면을 통한 촉매간 공간과 촉매 입자 내부 공간 간의 해당 화학종의 물질 전달을 기술하는 계수 $k_{c,i}$ 를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$g_i = S_v k_{c,i} (\hat{c}_i^p - c_i) \tag{8}$$

촉매 내부 공간의 경우 고체 촉매 물질과 기공의 경계면에서 화학 반응이 일어나므로 이곳에서의 화학종 i 의 생성향 g_i^c 는 다음과 같다.

$$g_i^c = \sum_k \nu_{ki} r_k \tag{9}$$

이제 촉매간 공간에서의 열생성향, g_H 에 대해 고려할 차례이다. 이것은 촉매간 공간과 촉매 내부 공간 간의 열전달 및 물질 전달에 의한 촉매간 공간 내 단위 부피당 단위 시간당의 열함량 변화량을 나타낸다. 이때 우선 촉매간 공간과 촉매 표면 사이의 온도 차로 인한 열전도를 고려하여야 하며 이는 열전달계수를 사용하여 $S_v h_f (\hat{T}^c - T)$ 로 나타낼 수 있다. 다음으로 물질 전달에 의한 열함량 변화를 생각해 보면, 촉매간 공간에서 촉매 내 기공으로 화학종 i 가 이동할 경우, 즉 $\hat{c}_i^p < c_i$ 인 경우에는 열용량 h_i 인 화학종이 그대로 촉매간 공간으로부터 사라지기 때문에 촉매간 공간에서의 열함량 손실은 분자 1몰당 그대로 h_i 가 된다. 그러나 그 반대인 경우, 즉 촉매 기공 내에서의 화학종 i 의 농도가 더 높아 촉매 기공으로부터 촉매간 공간으로 이동이 이루어질 경우 촉매간 공간으로 유입된 직후에 이 화학종의 온도는 촉매간 공간의 온도 T 가 아닌 촉매 표면의 온도 \hat{T}^c 임에 주의하여야 한다. 이때 촉매 표면으로부터 촉매간 공간으로 유입된 온도 \hat{T}^c 의 분자는 주위의 다른 분자들과 열에너지를 주고받으며 온도 T 로 변화된다. 따라서 g_H 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 g_H &= S_v h_f (\hat{T}^c - T) + \sum_i \chi_i g_i \hat{h}_i^p \\
 &+ \sum_i (1-\chi_i) g_i h_i
 \end{aligned} \tag{10}$$

윗 식에서 계단함수 χ_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$\chi_i \equiv 1 \quad \hat{c}_i^p \geq c_i \text{인 경우} \tag{11}$$

$$\chi_i \equiv 0 \quad \text{그 외의 경우} \tag{12}$$

계단함수의 구조는 아래의 Fig. 2와 같다.

촉매 내부에서는 열에너지의 생성이나 소멸이 없다. 따라서

$$g_H^c = 0 \tag{13}$$

이제 원통형 반응기를 기술하기 위해 아래 Fig. 3 과 같이 반응기 길이 방향의 좌표, z 와 촉매의 반경 방향 좌표 r 을 도입하기로 한다.

촉매간 공간에서의 온도, 압력, 기체 조성은 반응기의 길이 방향 좌표만의 함수이고(1차원 모델) 촉매 내부 공간은 구형 대칭성을 가진다고 가정한다. 또한 모델을 단순화하기 위하여 다음과 같은 추가의 가정을 하기로 한다.

- 1) 촉매간 공간에서 기체의 흐름은 플러그 흐름 (plug flow)이며 확산의 효과를 무시할 수 있다.
- 2) 촉매간 공간에서 열전달에 미치는 열전도의 영향

은 물질 전달에 의한 것에 비해 무시할 수 있다.

- 3) 다공성 촉매 내부 공간에서 기체 화학종의 흐름은 순전히 농도 차이에 기인한 확산에 의해서만 이루어진다.

위와 같은 가정에 근거하여 물질수지와 열수지를 단순화 한 후, 이들을 Fig. 3의 좌표에 대한 표현으로 다시 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial z} - c_i \frac{\partial u}{\partial z} + g_i \tag{14}$$

$$c_p^c \frac{\partial T}{\partial t} = -c_p^c u \frac{\partial T}{\partial z} + S_v h_f (\hat{T}^v - T) + S_v \sum_i \chi_i k_{c,i} (c_i^p - c_i) (\hat{h}_i^p - h_i) \tag{15}$$

$$\epsilon \frac{\partial c_i^p}{\partial t} = D_i^c \frac{\partial^2 c_i^p}{\partial r^2} + \frac{2D_i^c}{r} \frac{\partial c_i^p}{\partial r} + \frac{\partial D_i^c}{\partial r} \frac{\partial c_i^p}{\partial r} + \nu_i r \tag{16}$$

$$\begin{aligned} & \epsilon^p c_p^p \frac{\partial T^c}{\partial t} + (1-\epsilon) \rho^s C^s \frac{\partial T^c}{\partial t} \\ &= (1-\epsilon) \lambda^s \frac{\partial^2 T^c}{\partial r^2} + \frac{2(1-\epsilon) \lambda^s}{r} \frac{\partial T^c}{\partial r} \\ &+ \sum_i C_{p,i}^p D_i^c \frac{\partial c_i^p}{\partial r} \frac{\partial T^c}{\partial r} - \sum_k r_k \Delta H_k \end{aligned} \tag{17}$$

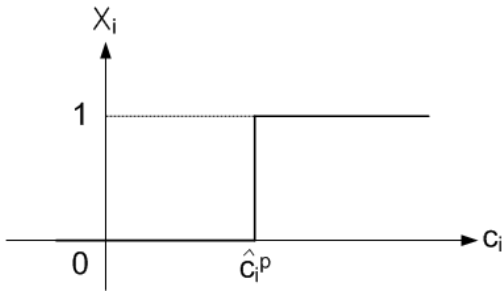


Fig. 2 Structure of the step function, x_i

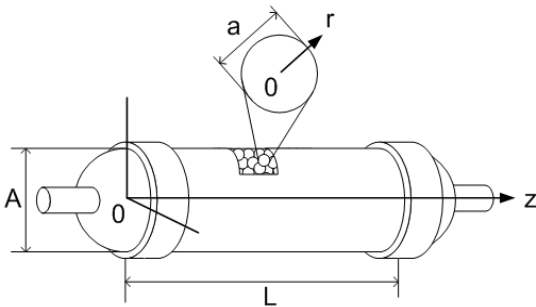


Fig. 3 Coordinate system and dimension of the reactor

2.4 초기 조건 및 경계 조건

공정별로 반응기의 초기조건과 경계조건이 다를 수 있겠으나, 본 논문에서는 촉매간 공간은 초기 온도로 예열된 질소로 채워져 있고, 촉매 내부의 온도 역시 초기에는 질소의 온도와 동일하다고 가정하였으며 처리 대상 가스의 반응기 유입 조건을 촉매간 공간의 $z=0$ 에서의 경계조건으로 하였다. 촉매 입자의 경우 두 개의 r 좌표값에서의 경계조건이 필요한 바, $r=0$ 과 $r=a/2$ 에서의 경계조건을 선택하였으며, 물질 전달과 열전도, 구형 촉매의 대칭적 구조

등을 고려하면 다음과 같은 경계조건을 수립할 수 있다.

$$\frac{\partial \widehat{c}_i^p}{\partial r} = 0 \tag{18}$$

$$\frac{\partial \widehat{T}^c}{\partial r} = 0 \tag{19}$$

$$k_{c,i}(\widehat{c}_i^p - c_i) = -\frac{1}{\epsilon} \widehat{D}_i^c \frac{\partial \widehat{c}_i^p}{\partial r} \tag{20}$$

$$\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \lambda^s \frac{\partial \widehat{T}^c}{\partial r} = -h_f(\widehat{T}^c - T) + \sum_i (1-\chi_i) k_{c,i}(\widehat{c}_i^p - c_i)(\widehat{h}_i^c - h_i) \tag{21}$$

2.5 압력 변화 모델

일반적으로 기계적 평형은 매우 빠른 시간 내에 이루어지므로 촉매간 공간과 촉매 내 기공의 압력은 동일하다고 간주하였으며, 반응기 길이 방향으로의 압력 변화는 아래와 같은 현상학적 관계식을 따른다고 가정하였다⁴⁾.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -9.8 \times 10^{-7} F_{fr} \tag{22}$$

식 (22)에서 구형 촉매 입자 충전형 반응기의 경우, 마찰 인자 F_{fr} 는 촉매 입자의 특성, 가스 유량, 충전층의 기공도, 난류 특성(레이놀즈수)의 함수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_{fr} = \frac{G^2}{\rho a} \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b^2} \left(1.75 + 4.2 \frac{1-\epsilon_b}{N_{Re}^{1/6}} \right) \tag{23}$$

2.6 화학반응 속도론

본 모델링에서는 J. Xu⁵⁾ 등에 의해 제안된 니켈 (Ni) 촉매 상에서의 반응 속도식을 사용하였다. 이에 의하면 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응 속도(r_1, r_3), 수성가스변환 반응 속도(r_2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_1 = \frac{\rho^c k_1}{P_{H_2}^{2.5} \Theta^2} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) \tag{24}$$

$$r_2 = \frac{\rho^c k_2}{P_{H_2} \Theta^2} \left(P_{CO} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) \tag{25}$$

$$r_3 = \frac{\rho^c k_3}{P_{H_2}^{3.5} \Theta^2} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right) \tag{26}$$

위 식에서 분모의 Θ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Theta \equiv 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \tag{27}$$

식 (24)-(26)에서 K_1, K_2 과 K_3 는 각각 일산화탄소 메탄화, 수성가스변환, 이산화탄소 메탄화 반응의 평형상수이다.

2.7 물질 및 열 전달 계수

본 논문에서 사용한 촉매간 공간과 촉매 내부 공간 간의 물질전달 계수와 열전달계수는 유사성 이론(similitude theory)으로부터 착안된 아래의 현상학적 관계식을 사용하여 계산하였다⁹⁾.

$$k_{c,i} = 0.357 \frac{G}{\epsilon_b \rho} \left(\frac{\rho D_i}{\mu} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\mu}{aG} \right)^{0.359} \quad (28)$$

$$h_f = 0.489 \frac{C_p^m G}{\epsilon_b} \left(\frac{\lambda}{C_p^m \mu} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\mu}{aG} \right)^{0.359} \quad (29)$$

위에서 촉매 충전층의 공극율(void fraction) ϵ_b 는 다음의 관계식을 이용하여 계산하였다⁶⁾.

$$\epsilon_b = 0.38 + 0.073 \left\{ 1 - \left(1 - \frac{2a}{A} \right)^2 \right\} \quad (30)$$

3. 결과 및 토의

3.1 수치해석 개요 및 입력 조건

상용 프로그램 중의 하나인 gPROMS[®]를 이용하여 상기한 수학적 모델을 바탕으로 수치해석을 수행하였다. gPROMS[®]는 모든 수식을 미분대수식(differential algebraic equations, DAEs)의 형태로 전환한다. DAEs는 연립 상미분 방정식의 형태로 바뀌며 이들 방정식들을 대수식 형태로 표현되는 제한 조건 하에서 풀게 된다^{7,8)}. 본 모델링에서 사용한 계수와 반응 조건을 Table 1에 정리하였다.

Table 1 Input values of process parameters

parameter	input value
ϵ	0.5
A	500 cm
a	1.0 cm
L	1,000 cm
λ^s	0.0001 cal/cm/K/s
flow rate of syngas	12,000 mol/s
syngas pressure	30 atm
syngas temperature	340°C
ρ^s	2.5 g/cm ³
C^s	1.0 cal/g/K

3.2 상용 반응기 모델링

본 수학적 모델에 근거한 수치 해석의 검증을 위해 상용 메탄화 반응기의 설계 조건과 운전 데이터를 수치해석 결과와 비교하여 그 오차를 정리한 것이 아래의 Table 2이다. 상용 촉매에 대한 정보가 없는 관계로 Xu의 반응 속도식, (24)~(26)에서 속도 상수들, $k_1 \sim k_3$ 값들을 변화시켜가면서 운전 데이터와 모델링 결과와의 오차를 최소로 하는 값들($k_1^{op} \sim k_3^{op}$)을 도출하였다. 반응기는 반응을 촉진하는 활성 촉매와 반응기 내 온도 제어를 위한 비활성 물질이 부피비로 2대8로 섞여있다고 가정하였다. 파라미터를 최적화하는 과정에서는 다음과 같이 정의된 목적함수, OF의 값을 최소로 하는 파라미터를 gPROMS[®] 프로그램이 제공하는 최적화 기능을 이용하여 구하였으며 그 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같다.

$$OF = \sum_i Err X_i \quad (X_i = P, T, y_i) \quad (31)$$

Table 3에는 주요 공정 변수에 대한 수치해석 예측값과 설계값을 비교한 결과를 나타내었다. 식 (31)

Table 2 Optimized values of kinetics parameters

	optimized value
k_1^{op}/k_1	0.82
k_2^{op}/k_2	1.45
k_3^{op}/k_3	0.00

Table 3 Results of model validation

X	ErrX (%)	
pressure (atm)	8.73	
temperature (K)	0.71	
mole fraction (%)	CO	18.6
	CO ₂	0.99
	H ₂	5.13
	H ₂ O	3.65
	CH ₄	3.06

과 Table 3에서 공정 변수 X 에 대한 오차, $ErrX$ 는 반응기 후단에서의 설계값 X_d 를 이용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$ErrX(\%) = \left| \frac{X^{out} - X^{in}}{X_d - X^{in}} \right| \times 100 \quad (32)$$

Table 2에서 보듯 $k_3^{op}/k_3 \cong 0$ 으로 나타나, 본 상용 공정에서 사용된 촉매는 이산화탄소보다 일산화탄소의 메탄화 반응을 촉진하는 효과가 압도적임을 알 수 있다. 실질적으로 반응기 후반부에서는 식 (1)~(3)의 반응이 평형을 이루고 있다고 가정할 수 있으므로, 메탄 생성은 이산화탄소가 수성가스변환반응의

역반응에 의해 일산화탄소로 전환된 후 다시 수소와 반응하여 이루어지는 것으로 유추할 수 있다. 이산화탄소가 일산화탄소로 전환되는 반응은 흡열 반응이므로 인입 가스 중의 이산화탄소 분율을 높인 후에 반응기로 유입되도록 하는 것은 반응기의 온도가 과열되는 것을 방지할 수 있는 효과적인 방법이 될 수 있다. 이러한 경향을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 합성가스 중의 일산화탄소와 이산화탄소의 몰분율 비율이 0.20에서 0.50로 높아짐에 따라 반응기 후단의 정상상태에서의 온도가 666°C에서 684°C로 약 18°C 상승하는 것을 볼 수 있다. 반면 합성가스 중 일산화탄소와 이산화탄소의 몰분율 변화에도 불구하고 반응기 후단에서의 메탄의 몰분율은 값은 30.5%($y_{CO}^{in}/y_{CO_2}^{in} = 0.20$)에서 30.1%($y_{CO}^{in}/y_{CO_2}^{in} = 0.50$)로서 거의 변화하지 않음을 Fig. 5에서 볼 수 있다.

Table 3에 나타난 바와 같이 반응기 후단에서의 압력, 온도, 가스 조성에 대한 오차는 8.7~0.7%였다. 일산화탄소 농도에 대한 오차가 18.9%로서 상대적으로 크게 나타난, 것은 인입가스 중의 일산화탄소 농도가 이산화탄소 농도의 0.18배에 지나지 않는 상황에서 나타난 낮은 농도의 변화 예측에 있어서의 본 수치해석의 한계로 보여진다. 압력에 대한 오차 역시 8.73%로 크게 나타났는데, 이는 구형이 아닌 상용 촉매의 형상을 같은 부피의 구형 촉매로 간주

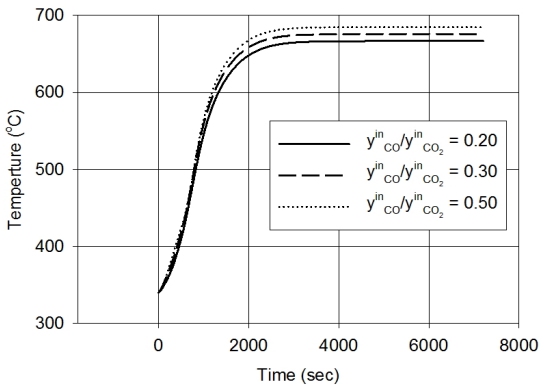


Fig. 4 Dynamic variation of temperature at reactor outlet under various CO/CO₂ molar ratios

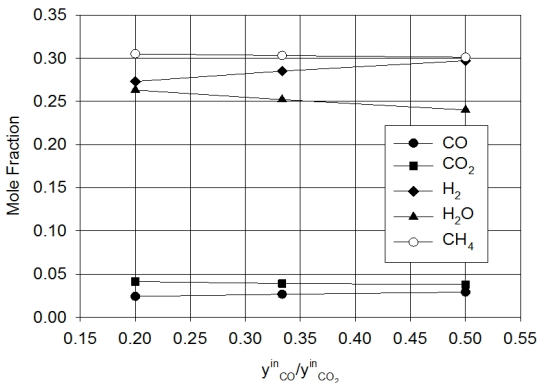


Fig. 5 Steady state gas compositions at reactor outlet under various CO/CO₂ molar ratios

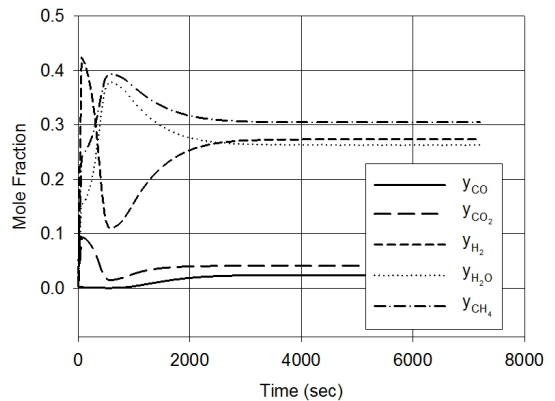


Fig. 6 Dynamic variation of gas composition at reactor outlet

하고 계산하는 과정에서 발생한 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 시간이 경과함에 따라 반응기 후단에서의 각 화학종의 몰분율이 어떻게 변화하는지는 도시한 것이다. 합성가스가 주입되기 시작한 후 약 4,000 초가 경과하면 몰분율의 시간에 따른 변화가 거의 사라지며 정상상태에 도달함을 확인할 수 있다.

Fig. 7와 Fig. 8에는 정상상태($t = 7,200s$)에서 반응기 길이 방향으로 온도와 가스 조성이 변화하는 모습을 나타내었다. 메탄화 반응은 반응기 입구 부분 ($z = 200\text{ cm}$)에서 거의 완결되어 평형 상태에 이른 가스가 반응기 후단으로 나오게 되며 가스의 온도는 입구보다 약 350°C 상승한 후 반응기 후단까지 이 온도가 이어진다.

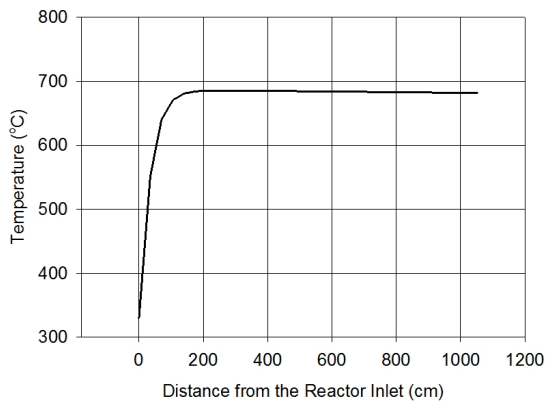


Fig. 7 Steady state temperature profile along the distance from reactor inlet

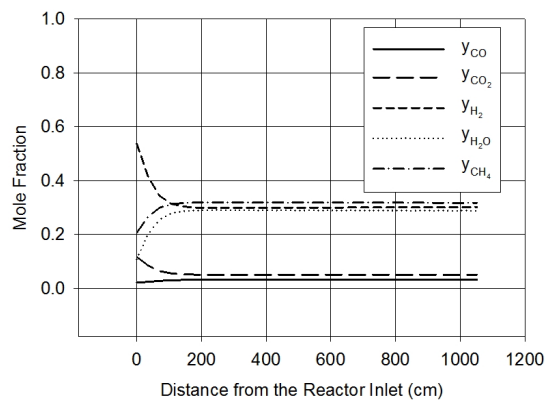


Fig. 8 Steady state gas composition profile along the distance from reactor inlet

Fig. 9는 반응기 종축 좌표를 따라 촉매 내부의 온도가 정상 상태에서 어떤 분포를 보이는지를 도시한 것이다. 반응기 전단부에서는 온도가 낮은 인입 가스에 의한 냉각 효과로 인하여 촉매 표면의 온도가 촉매 내부보다 낮아지는 효과를 확인할 수 있으며 반응기 총 길이의 약 16% 지점에 이르면($z = 175\text{ cm}$) 촉매 내부의 온도가 균일할 분포를 보이며 촉매간 공간의 온도에 가까워짐을 알 수 있다. 즉 반응기 입구 부분에서는 촉매 내부의 열원(화학 반응)과 비교적 저온의 합성가스 간에 열평형이 미처 일어나지 않아 온도 구배가 발생하지만, 반응기 후단에 가까워지면서 반응이 종료됨에 따라 촉매는 열원을 잃고 촉매 간 공간의 가스와 열교환을 하면서 열적 평형에 이르는 것으로 생각된다. 반응기 입구($z = 0$)에서는 촉매 표면과 중심의 온도차는 약 300°C 에 육박하게 되어 온도 구배에 의한 촉매 파괴의 우려가 높음을 예측할 수 있다.

촉매 표면 온도의 시간에 따른 상승 속도가 반응기 종축을 따라 어떻게 달라지는지를 예측한 결과가 Fig. 10에 나타나 있다. 반응기 입구 쪽에 가까울수록 촉매 표면의 순간 온도 상승율이 커짐을 알 수 있다. 특히 반응기 입구 부근($z = 35\text{ cm}$)에서는 온도 상승율이 최고 0.86°C/s 까지 상승하는 것을 볼 수 있는데, 온도의 급상승은 열충격에 의한 촉매의 기계적

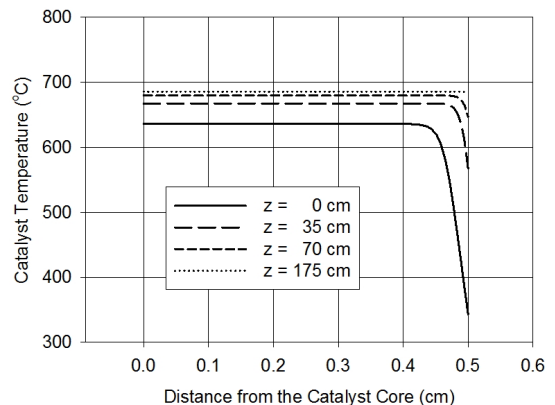


Fig. 9 Temperature profile inside the catalyst particle at various distances from reactor inlet

손상을 야기할 수 있으므로 비활성 물질의 혼합 비율을 높이는 등의 방법을 통하여 반응기 입구 부분의 온도를 적절히 제어하는 것이 필요하다.

비활성 물질의 혼합비 변화를 통한 온도 상승율 제어의 가능성을 타진하기 위하여 비활성 물질의 양이 촉매 표면 온도 상승율에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과가 Fig. 11에 나타나 있다. 전체 충전층에서 촉매가 차지하는 비율을 10%에서 40%로 증가시키에 따라 단위 시간당 온도 상승폭의 최고값이 0.52°C/s에서 1.60°C/s로 높아지는 경향을 볼 수 있으며, 최고 온도 상승율에 이르는 시간도 점차로 단축되는 모습을 확인할 수 있다. 그러나 비활성물질의 비율을 높이면 불가피하게 반응기의 규모가 함께 커

져야 하며 또한 이로 인한 압력 손실도 증가하므로 반응기 규모와 촉매 수명이 경제성에 미치는 영향을 고려하여 설계에 반영하는 것이 필요하다.

4. 결 론

상용 메탄화 반응기의 동적 거동을 예측하기 위해 1차원 균일 모델에 입각한 수학적 모델을 수립하였으며, 이에 근거한 한 수치해석을 통하여 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

- 1) 상용 반응기의 설계 자료와 비교하여 반응 속도 상수를 최적화한 결과 메탄 생성의 대부분은 이산화탄소의 메탄화보다는 일산화탄소로의 전환과 수소와의 반응에 의한 것임을 알 수 있었다. 이러한 반응 조건은 수성가스변환반응의 역반응에 수반되는 열흡수를 반응기 냉각에 활용할 수 있는 장점이 있다.
- 2) 정상상태에서 메탄화 반응은 반응기의 전반부에 집중되어 거의 완료되고 반응기 후단에서는 평형 상태에 가까운 조성을 가진 가스가 배출된다.
- 3) 반응기 전단부에서 촉매 내부의 온도 차이와 시간에 따른 온도 상승율이 크게 나타나 이 부분에서 촉매 과열을 방지하기 위한 반응 온도 제어가 필요함을 확인하였다.
- 4) 비활성 물질의 혼합비 조절을 통해 촉매의 급작스런 온도 상승을 방지할 수 있음을 확인하였으며, 경제성을 고려하여 적절한 비활성 물질의 혼합비를 결정하는 것이 중요한 설계 변수 중 하나임을 알 수 있었다.

References

1. J. R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested, "High temperature methanation Sintering and structure sensitivity", Applied Catalysis A: General, Vol.

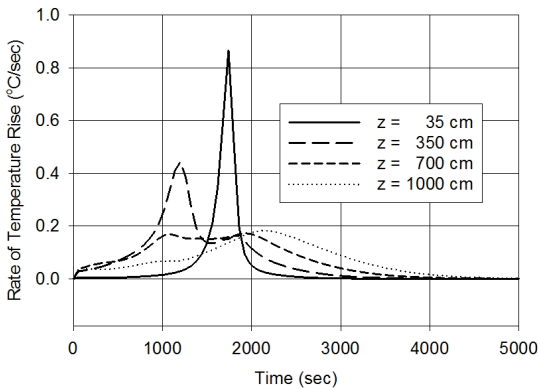


Fig. 10 Rate of temperature rise on the catalyst surface at various distances from the reactor inlet

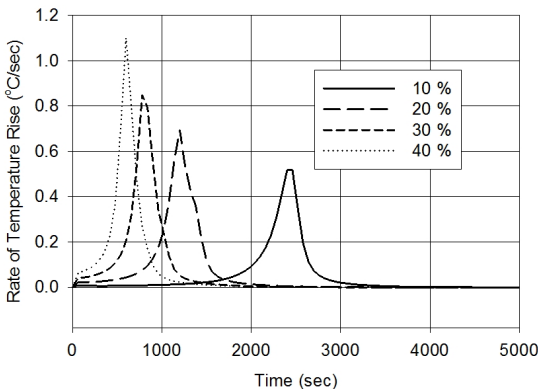


Fig. 11 Rate of temperature rise on the catalyst surface at various mixing ratios of inert material

- 330, 2007, pp. 134-138.
2. <http://www.topsoe.com/processing/sng>.
 3. R. Aris, "The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts", Clarendon Press, 1975.
 4. J. A. Francesconi, M. C. Mussati, P. A. Aguirre, "Analysis of design variables for water-gas-shift reactors by model-based optimization", *Journal of Power Sources*, 2007, Vol. 173, pp. 467-477.
 5. J. Xu, G. F. Froment, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I Intrinsic Kinetics", *AIChE Journal*, Vol. 35, 1989, pp. 88-96.
 6. T. A. Adams II, P. I. Barton, "A dynamics two-dimensional heterogeneous model for water gas shift reactors", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 8877-8891.
 7. gPROMS, "Introductory User Guide(Release 2.3)", Process Systems Enterprise Ltd., 2004.
 8. J. H. Chi, M. Oh, S. M. Kim, M. Y. Kim, J. W. Lee, U. S. Kim, "Dynamic Modeling of Gasification Reactions in Entrained Coal Gasifier", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, 2011, pp. 386-401.
 9. C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M. I. T. Press, 1970.
 10. "Methanation in Coal Gasification Processes", Energy Research & Development Administration Report, PERCIC751, 1975.
 11. M. Sudiro, A. Bertucco, G. Groppi, E. Tronconi, "Simulation of structured catalytic reactor for exothermic methanation reactions producing synthetic natural gas", *Comput. Aided Chem. Eng.*, Vol. 28, 2010, pp. 691-696.
 12. J. Chi, "Computer Simulation of Methanation Reactor with Monolith Catalyst", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 25, 2014, pp. 425-435.
 13. D. Schlereth, O. Hinrichsen, "A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂", *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 92, 2014, pp. 702-712.
 14. H. Ohya, J. Fun, H. Kawamura, K. Itoh, "Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis", *J. Membr. Sci.*, Vol. 131, 1997, pp. 237-247.
 15. J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biollaz, "Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part II-Modelling and sensitivity study", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, 2011, pp. 1612-1621.