

메탄올 개질 반응기의 수식모델을 통한 정상상태 및 동특성 모사

최영순 · 송형근* · 장근수†

포항공과대학교 화학공학과/공정산업의 지능 자동화 연구센터

*한국과학기술연구원 화공연구부

(1994년 2월 26일 접수, 1994년 10월 15일 채택)

Steady-state and Dynamic Simulation of the Methanol-Steam Reformer Based on a Rigorous Two-dimensional Model

Young-Soon Choe, Hyung Keun Song* and Kun Soo Chang†

Dept. of Chem. Eng. and Automation Research Center, Pohang University of Science and Technology

*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

(Received 26 February 1994; accepted 15 October 1994)

요 약

수소의 제조원으로서 메탄올-수증기 개질 반응은 매우 중요한 공정이다. 본 연구에서는 능률적인 메탄올 개질 반응기 개발을 위하여 엄밀한 2차원 동적 수식 모델을 확립하고, 선수치 방법을 통하여 수치 모사함으로써 반응기의 정상 상태 및 동특성을 규명하였다. 2차원 편미분 방정식의 수치적 풀이에서 선결되어야 할 수치 안정성 및 정확성 확보에 있어, 반지름 및 축 방향의 공간 변수 각각에 대한 미분항의 대략화(approximation)방법을 확립하였다. 또한, 반응기의 설계 및 가동에 있어 주요 변수인 반응기 벽 온도, 공급 온도와 유량, 공급 반응물 농도 등에 대한 반응기 내부의 반응 전환율 및 온도 분포에 대하여 고찰하였다. 모사 결과 반응기 벽 온도와 공급 유량이 반응기 가동 및 수율을 결정하는 가장 중요한 요인으로 드러났다.

Abstract—The methanol-steam reforming reaction has partly its significance in a way of hydrogen production. In this paper, a set of strictly rigorous two dimensional dynamic models for a non-isothermal methanol-steam reformer system was established and these equations were then solved using the numerical method of lines under a given experimental condition. The finite difference approximation method was separately applied to the radial and axial direction to satisfy the criteria of corresponding numerical stability and accuracy. Mainly studied were the steady-state profiles inside the reactor with the variations of the reactor wall temperature, the feed temperature, the feed flow rate and the methanol concentration in the feed. Also, the transient behaviors from the reactor start-up were investigated to identify the dynamic characteristics. The simulation results showed that the controlling of the wall temperature and the feed rate accounted for the overall reaction yield.

1. 서 론

석유 및 석탄으로 대표되는 화석 연료는 산업 발전과

인류의 생활 전반에 걸쳐 중요한 동력원이며, 에너지 원으로 사용되어 왔다. 자연으로부터 무상으로 수혜받아 왔다고 할 수 있는 이러한 화석 연료는 그 매장량이

한정되어 있는 반면, 산업 발전이 가속화되고 생활 수준이 향상되어 감에 따라 에너지 수요는 오히려 증가하고 있어, 장기적인 에너지원의 개발이 시급하다. 더구나 환경문제가 국제적으로 대두된 요즘에는 화석 연료의 사용시 발생하는 부생 가스가 대기 오염의 주요 원인으로 규명되고 있어 무분별한 화석 연료의 사용은 국제적인 규제를 받을 것으로 예상되어 청정 에너지의 개발이 절실히 요청된다.

수소는 대표적인 청정 에너지원으로서 2000년대 대체 에너지의 10% 이상을 차지할 것으로 예상된다. 수소 자체는 청정 에너지원으로는 손색이 없지만 상온에서 기체로 존재한다는 것과 폭발성 위험으로 인하여 실용화를 위해서는 운반 및 저장 등의 취급에 따른 특수 용기의 개발과 안전이 보장되어야 한다. 이에 반하여, 알코올류는 상온에서 액체로 존재하므로 우선 취급이 용이하고, 자체를 연료로 사용할 수도 있지만, 필요시 간단한 반응 장치를 써서 수소로 전환 사용할 수 있기 때문에 청정 에너지원이 되기도 한다. 알코올류 중에서도 메탄올은, 다른 알코올과 비교해서 수소 전환시 반응에 필요한 물 분자수가 보유 탄소수에 대해서 가장 적은 반면, 소요된 물 분자수에 대한 생성 수소 분자수의 비는 가장 커서 효율성이 높은 수소 제조원으로 연구 대상이 되어 왔으며, 여기에 메탄올 수소 전환 장치에 대한 연구의 의의가 있는 것이다.

본 연구는, 메탄올 개질 반응기에 대한 설계 및 가동에 있어, 연구 결과나 실용예를 구하기 어려운 현실을 감안하여, 메탄올 개질기를 엄밀한 수식으로 표현하고 철저한 수치 모사를 통하여 반응기의 특성을 밝히고 이를 토대로 개질기 설계 및 조업에 필요한 데이터를 얻는데 목적이 있다.

2. 메탄올 개질 반응

메탄올을 사용하여 수소를 제조하는 방법으로는 적정 촉매 존재 하에서 수증기와 함께 개질(reforming)하는

것이 가장 보편적인 것으로 개질 반응은 비교적 낮은 온도(250-300℃)에서 일어나며 흡열 반응이다. 촉매로는 산화구리와 산화 아연(CuO-ZnO) 계열이 활성이 높은 것으로 알려져 있는데 이들 중 반응에 주효한 성분은 구리인 것으로 되어 있다[1].

Amphlett 등[1-3]은 세 편으로 이어진 메탄올의 촉매 개질 반응에 의한 수소 제조에 관한 논문에서 열역학적 평형 계산을 통하여 반응 모델과 최적조건을 확립하였고[1], 이 결과를 토대로 CuO-ZnO계열과 CuO-ZnO-Al₂O₃ 계열의 상용 촉매를 사용한 실험을 통하여 반응 상수 및 반응 속도를 구하였다[2-3]. 이들의 연구는, 촉매 반응에 대한 가정이 현실과는 거리가 있고 반응기 내에서의 정상 상태만을 고려하였기 때문에 동특성을 함께 고려해야 하는 실제적 상황에 적용하는데에는 문제가 있다.

Fujimoto 등[4]은 CuO-ZnO 계열의 한 상용 촉매를 사용하여 실험을 통해 반응 속도식과 열전달율을 구하고 정상 상태에 대한 수치 모델을 별도로 설정하여 이를 사용한 수치 모사 결과를 실험결과와 비교한 바 있다. 이들은 균일 플러그 흐름(homogeneous plug flow) 모델을 사용하였으며, 관련 물성값들은 일정한 것으로 가정하였다. 그런데 이들의 결과는, 비록 실험결과와 기대 이상으로 일치한다고 결론지어져 있지만, 등온(isothermal) 상태에서 단순한 균일 플러그 흐름 모델을 사용하였고, 기체 반응에 수반하는 분율 부피 변화(fractional volume change)를 고려하지 않았으며, 흔히 온도의 함수로 표현되는 반응열(ΔH), 열용량(C_p, C_{ps}) 등도 상수로 처리하였으므로 실제적이지 못하다.

메탄올 개질 반응에 관한 기본 자료를 Table 1과 2에 요약해 놓았다. Amphlett 등의 결과는 Fujimoto 등보다 반응 메커니즘에 있어 정밀한 고려를 했다는데 의의는 있으나, 검토해 본 바에 의하면 역반응은 무시될 수 있는 정도로서 가역 반응으로 간주하고 계산한 결과와 비가역 반응으로 간주한 계산 결과에는 별 차이가 없는 것으로 나타났다. Fujimoto 등의 반응 속도식은 반응 혼합 기체

Table 1. Reaction equations and rates of methanol reforming

	Fujimoto et al.[4]	Amphlett et al.[3]
Reaction equation	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
Reaction velocity (mole/g hr)	$k C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.8} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0.1} \left(\frac{1}{1+SM} \right)$ $k = 8.66 \times 10^4 \exp\left(\frac{-8407.5}{T} \right)$	$k \left(C_{\text{CH}_3\text{OH}} - \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2}^2}{K} \right)$ $k = 2.902 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-10100}{T} \right)$ $K = 4.275 \times 10^2 \exp\left(\frac{-11160}{T} \right)$

Table 2. Heat of formation and heat capacities[6]

Ingredient (gas aspect)	Standard heat of reaction $\Delta H_f^{298^\circ\text{K}}$ (J/mole)	Heat capacity($C_p = a + b T + c T^2 - d T^{-1}$)(J/mole °K)			
		a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$d \times 10^{-5}$
CH ₃ OH	-200,600	18.382	101.564	-28.683	0
H ₂ O	-241,818	28.85	12.055	0	1.006
CO ₂	-393,509	45.369	8.688	0	9.619
H ₂	0	27.012	3.509	0	0.69

내의 메탄올 분자수에 대한 수증기 분자수의 비(SM)를 가시적으로 포함하고 있는 것이 특징이며, 반응기 모사에도 사용된 바가 있으므로 본 연구에서는 이들의 식을 채택하였다. 메탄올 개질 반응의 표준 생성열은 46,969 J/mole이며(Table 2 참조), 이로부터 온도 T에서의 반응열은 다음과 같은 일반식을 사용하여 계산될 수 있다.

$$\Delta H(T) = \Delta H_f^{298^\circ\text{K}} + \int_{298}^T C_p(T) dT$$

3. 수식 모델

메탄올-수증기 촉매 개질 반응은 기체상인 반응물과 고체상인 촉매 간에 전달 현상 제한이 반응 자체에 의한 제한에 비해 중요하지 않아 두 상 간의 물질 및 에너지의 분포 차이가 무시될 수 있는 유사 균일(pseudo-homogeneous)계로 볼 수 있다[7]. 또한, 충전층 기체 반응기에 대해서는 흐름 방향의 뒤섞임(back-mixing)과 확산(diffusion)의 영향이 중요하지 않다는 것이 일반적이므로[9] 플러그 흐름(plug flow)으로 간주할 수 있고, 이를 관형 반응기의 경우에 적용하면 다음과 같은 유사 균일 플러그 흐름 모델로서 메탄올-수증기 촉매 개질 반응기를 표현할 수 있다.

물질 수지식:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_A)}{\partial z} + D_r \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \rho_B r_m \quad (1)$$

에너지수지식:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon \rho_M C_p T + (1-\epsilon) \rho_s C_{ps} T] = & -\frac{\partial(u \rho_M C_p T)}{\partial z} \\ & + k_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_B r_m \Delta H \end{aligned} \quad (2)$$

식 (1)에서 C_A 는 메탄올의 농도인데 기체 반응에 있어서의 반응에 따른 분율 부피 변화(ϵ_A)를 고려하여 메탄올 전환율(f_A)에 관한 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$C_A = C_M \left(\frac{1-f_A}{1+\epsilon_A f_A} \right) \quad (3)$$

기체 및 고체 촉매의 열용량 C_p , C_{ps} 는 온도의 함수이므로 식 (2)의 미분항은 다음과 같이 전개된다.

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_p T] = \left(C_p + T \frac{\partial C_p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_{ps} T] = \left(C_{ps} + T \frac{\partial C_{ps}}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4b)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} [C_p T] = \left(C_p + T \frac{\partial C_p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4c)$$

따라서 식 (1)과 (2)는 식 (3)과 (4)에 의해 다음과 같이 전환된다.

물질 수지식:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_A}{\partial t} = & -\frac{(1+\epsilon_A f_A)^2}{(1+\epsilon_A)} \frac{qf}{A_c} \frac{\partial f_A}{\partial z} \\ & + D_r \left(\frac{\partial^2 f_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f_A}{\partial r} \right) - \frac{(1+\epsilon_A f_A)^2}{C_A(1+\epsilon_A)} \rho_B r_m \end{aligned} \quad (5)$$

에너지수지식:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & \alpha \left[-u \rho_M \left(C_p + T \frac{\partial C_p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \right. \\ & \left. + k_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_B r_m \Delta H \right] \end{aligned} \quad (6)$$

단

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon \rho_M \left(C_p + T \frac{\partial C_p}{\partial T} \right) + (1-\epsilon) \rho_s \left(C_{ps} + T \frac{\partial C_{ps}}{\partial T} \right)}$$

식 (5)와 (6)에 수반하는 초기 및 경계 조건은 다음과 같다.

초기조건:

$$f_A(0, r, z) = 0 \quad (7a)$$

$$T(0, r, z) = T_0(r, z) \quad (7b)$$

경계조건:

$$f_A(t, r, 0) = 0 \quad (8a)$$

$$T(t, r, 0) = T_A(t, r) \quad (8b)$$

$$\left. \frac{\partial f_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (8c)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (8d)$$

$$\left. \frac{\partial f_A}{\partial r} \right|_{r=R_w} = 0 \quad (8e)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_w} = \frac{h_w}{k_w} [T_w - T(t, R_w, z)] \quad (8f)$$

흔히 식 (5)-(8)은 무차원으로 전환된 식의 형태로 그 특성이 연구되기도 하는데 그러한 경우 무차원 변수는 몇 가지 변수가 조합된 것이므로 실제의 현상을 직접 파악하는데에는 과외의 역전환 작업을 거쳐야 하므로, 본 연구에서는 변수 고유의 물성을 그대로 반영하도록 더 이상의 변수 전환은 피하였다.

식 (5)와 (6)의 모사에 사용된 상수 및 물성치는, $\varepsilon = 0.4$, $R_w = 1$ cm, $L = 30$ cm, $\rho_b = 0.4$ g/cm³, $C_A = 30$ mole/m³, $D_A = 4536$ cm²/hr, $h_w = 50$ J/cm² hr^oK, $k_w = 10$ J/cm hr^oK, $SM = 1$ 이다. 이들 중 h_w 와 k_w 은 De Wasch와 Froment[8]가 제시한 방법이 허용하는 범위에서 실제에 부합하도록 정해진 것이며, 다른 것들은 Fujimoto 등의 논문을 참고하였다.

4. 수치 해석과 시스템의 특이성

식 (5)와 (6)은 연립 2차원 편미분 방정식으로 반응 속도항이 포함되어 비선형성이 심하므로 해석적인 답을 구하는 것은 불가능하고 수치적 방법에 의존할 수밖에 없다. 수치적 풀이는 공간 변수에 대해서는 유한 차분(finite difference)을 사용하고 시간 변수에 대해서는 기존의 상미분 방정식의 기법을 사용하는 선수치 방법(Numerical Method of Lines)에 의하였으며 DSS/2를 도구로 활용하였다[5].

시간이 포함된 2차원 편미분 방정식의 수치적 풀이에 있어 주의해야 할 점은 답의 안정도와 정확도가 보장되는 적분 구간 크기(integration step size)를 세 개의 독립 변수, 즉 시간 t , 축방향 z , 반지름 방향 r 에 대하여 동시에 고려해야 한다는 것이다. 이 때 통상의 von Neumann에 의한 안정성 해석 기법(stability analysis)을 기준으로 하였다[10]. 또한, 유한 차분 방법으로 공간에 대한 미분항을 대략화할 경우 적절한 대략화 방법을 사용하지 않으면 의외의 혼란에 빠질 수도 있기 때문에

특히 세심한 주의를 요하게 된다. 이러한 경우, 선수치 방법을 사용하므로써 시간 변수와 공간 변수를 분리하여 다루게 되어 프로그램 개발을 포함한 계산 작업이 상당히 간편해졌으며 따라서 효율적인 연구가 가능하였다.

공간 변수에 대한 유한 차분 방법 중 널리 쓰이는 것으로는 중심 차분(centered difference), 역행 차분(upwind difference) 방법과 이들의 조합으로 볼 수 있는 치우친 역행(biased-upwind) 차분 방법이 있다[5]. 중심 차분 및 역행 차분 방법을 사용할 경우 대략화에 고려되는 점의 수가 많아질수록 오차의 차수가 증가하므로 정확성이 증대되어 일반적인 이론으로는 계산의 경제성을 도모하는 것으로 보이나, 실제 계산 수행에 있어 시스템에 따라서는 안정성 영역 확보에 어려움이 수반되기도 한다. 식 (5)-(8)의 경우도 그러한 경향을 보였으며 세 점 보다 많은 점을 고려한 중심 차분 방법으로는 정확도의 증가를 수치적 발산이 압도하여 모사 자체를 수행할 수 없음을 발견하였다.

또한, 1차 미분항만이 고려된 축방향은 이른바 대류성(convective) 문제로서, 이 경우에는 수치적 안정이 이론적으로 보장되지 않는 중심 차분 방법에 대한 대책으로 역행 차분 방법을 비롯한 개량된 수치적 방법이 제시되어 있다[10]. 역행 차분 방법 중에서 가장 간단하고 널리 쓰이고 있는 것이 두 점을 사용한 방법인데, 이 방법은 수치적 안정의 보장이 용이한 반면 수치적 감쇠 현상(numerical damping)이 문제가 되어 있고, Lax-Wendroff 방법[10]이 이 문제를 해결한 듯하나 이번에는 무시할 수 없는 수치적 확산(numerical dispersion)문제가 야기되어 일반적인 사용에는 적합하지 못하다. 이에 비하여 세 점 역행 차분 방법을 사용할 경우 이상의 수치적 제문제가 상당히 해결될 수 있음이 확인된 바 있다. 그러나, 세 점보다 많은 점을 사용한 역행 차분 방법, 예를 들어 네 점 역행 방법에 이르러서는 심각한 수치적 불안정이 야기되므로 사용을 피해야 한다. 한편, 치우친 역행 차분 방법(네 점, 다섯 점)의 경우도 정확도와 안정성 면에서 우수한 것으로 나타났으나 본 연구의 경우 세 점 역행 방법에 비해 복잡해진 계산상의 부담을 보상해줄 수 있는 현저한 향상은 없는 것으로 나타났다.

이상의 다양한 수치적 실험으로부터, 본 연구에서는 2차 미분항이 관계하는 반지름 방향에 대해서는 세 점 중심 차분 방법을, 1차 미분항이 관계하는 축방향에 대해서는 세 점 역행 차분 방법을 최종적으로 선택하여 계산을 성공시킬 수 있었으며, 이 때 반지름 방향의 적분 구간 크기(Δr)는 0.2 cm로, 축방향의 적분 구간 크기(Δz)는 0.5 cm로 정해졌다.

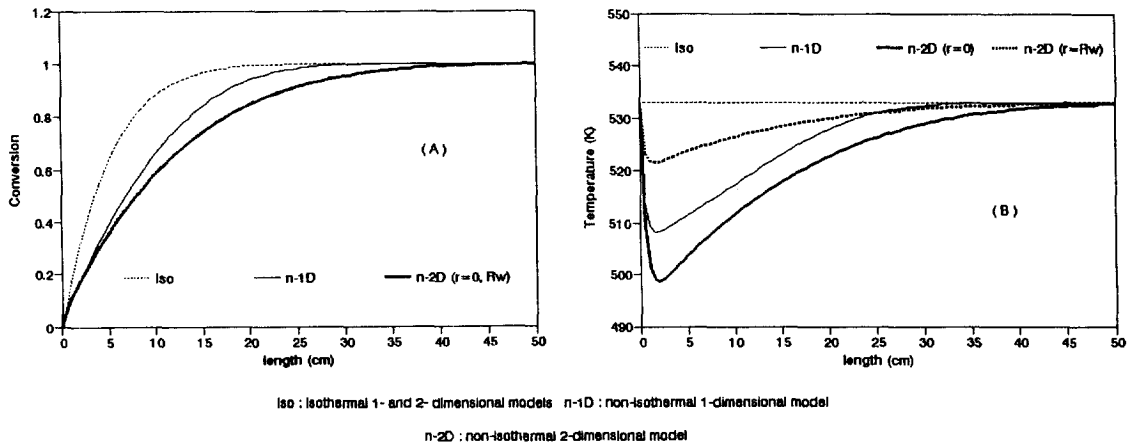


Fig. 1. Differences in steady-state profiles to models.
(A) reaction conversion, (B) reactor temperature

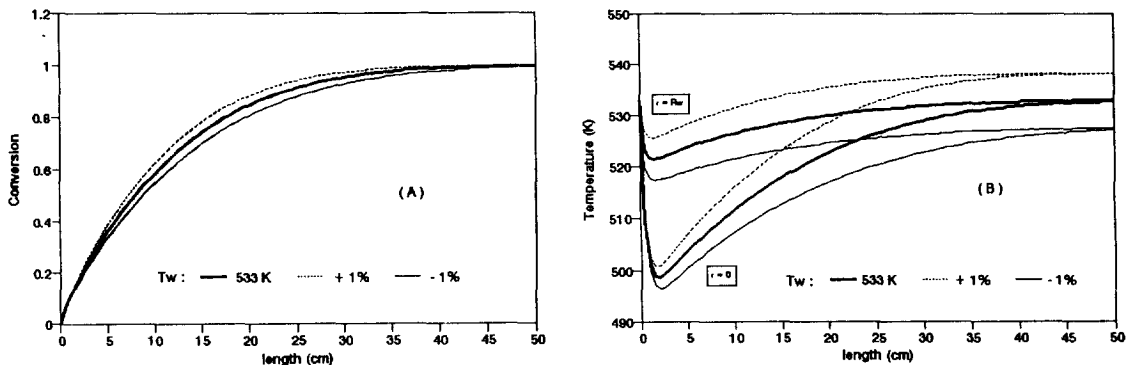


Fig. 2. Steady-state profiles to the variation of the wall temperature, T_w .
(A) reaction conversion, (B) reactor temperature

5. 모사 결과 및 고찰

Fig. 1로부터, 흔히 인용되어온 등온 모델(1차원 및 2차원)과 반지름 방향의 확산을 무시한 1차원 비등온 모델, 본 연구의 2차원 비등온 모델 간에는 심한 차이가 있는 것을 알 수 있는데, 특히 에너지에 있어 반지름 방향의 확산 현상을 고려해야만 한다는 것을 Fig. 1-(B)에서 보여주고 있다. 따라서, 매우 정교한 제어가 구사되는 장치가 있어서 특정 좌표 방향의 온도를 원하는 대로 유지할 수 있는 경우라면 문제가 없겠지만, 실제 공정은 그렇지 않은 경우가 대부분이므로 보다 정확한 모사를 위해서는 2차원 비등온 모델을 사용해야 한다는 것을 알 수 있다.

반응기의 설계에 참조하기 위하여, 반응기 가동에 있어 주요 변수인 반응기 벽 온도(T_w), 공급의 온도(T_f),

유속(q_f), 메탄올 농도(C_{Af})가 반응 전환율과 반응기 온도 분포에 미치는 영향을 관찰하였다. 이 때, 각 변수의 변화 범위는 $T_w = \pm 1\%$, $T_f = \pm 5\%$, $q_f = \pm 10\%$, $C_{Af} = \pm 10\%$ 로 하였으며, 결과는 Fig. 2-5에 차례대로 도시되어 있다.

이들로부터, 반응기의 설계 및 가동에 있어 반응기 벽 온도와 공급 유속이 가장 크게 영향을 미치고 있으며 공급의 메탄올 농도에 대해서도 어느 정도 영향이 예상되는 반면, 공급 온도에 의해서는 별 영향이 없는 것을 알 수 있다. 반응기 벽 온도는 반응 전환율과 반응기 온도 모두에 큰 영향을 주며 공급 유속은 주로 반응 전환율에 영향을 주고 있다는 것을 보여주는 Fig. 2와 4는, 흡열 반응인 메탄올 개질 반응에 소비되는 에너지는 공급이 아닌 반응기 주변으로부터 주로 충당되고 있으며, 반응시 촉매와 반응물과의 접촉시간 즉 반응

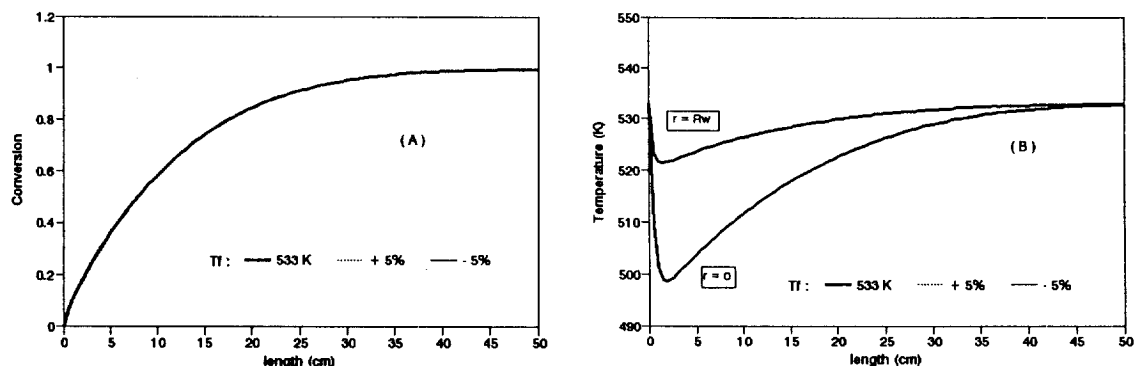


Fig. 3. Steady-state profiles to the variation of the feed temperature, T_f .

(A) reaction conversion, (B) reactor temperature

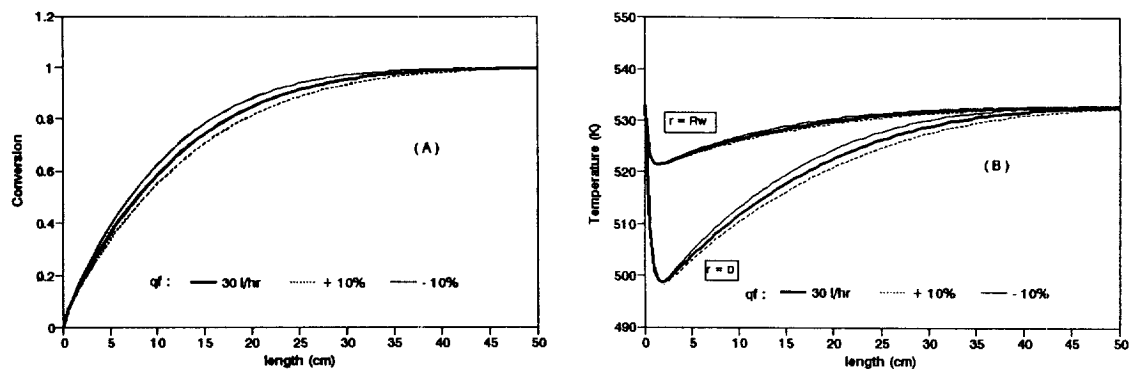


Fig. 4. Steady-state profiles to the variation of the feed flow-rate, q_f .

(A) reaction conversion, (B) reactor temperature

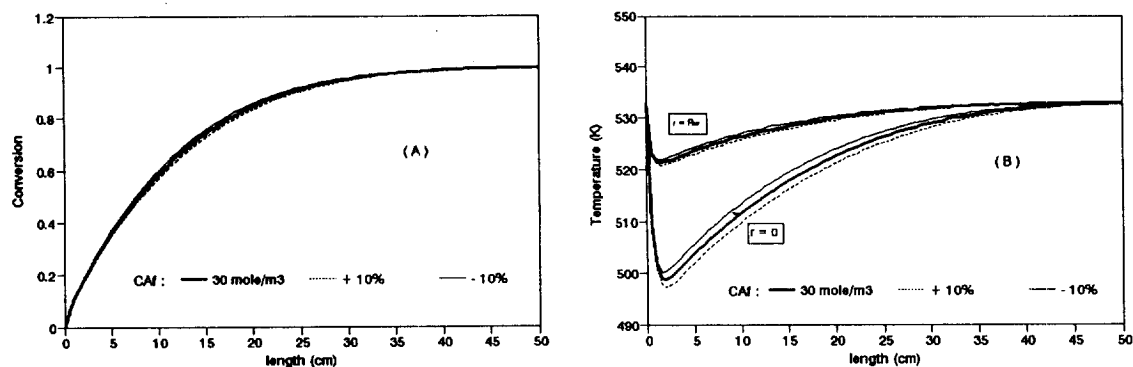


Fig. 5. Steady-state profiles to the variation of the feed concentration, CA_f .

(A) reaction conversion, (B) reactor temperature

물의 반응기 내 체류 시간에 직접 관계하는 공급 유속에 따라 반응 전환율이 크게 좌우됨을 시사한다. 한편, Fig.

3으로부터 반응기 벽 온도 보다 큰 폭의 변화가 공급 온도에 발생했어도 전체 계는 별 영향을 받지 않음을

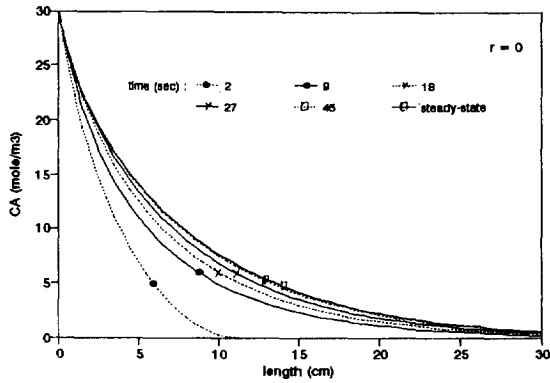


Fig. 6. Methanol concentration profiles in transient states from the start-up.

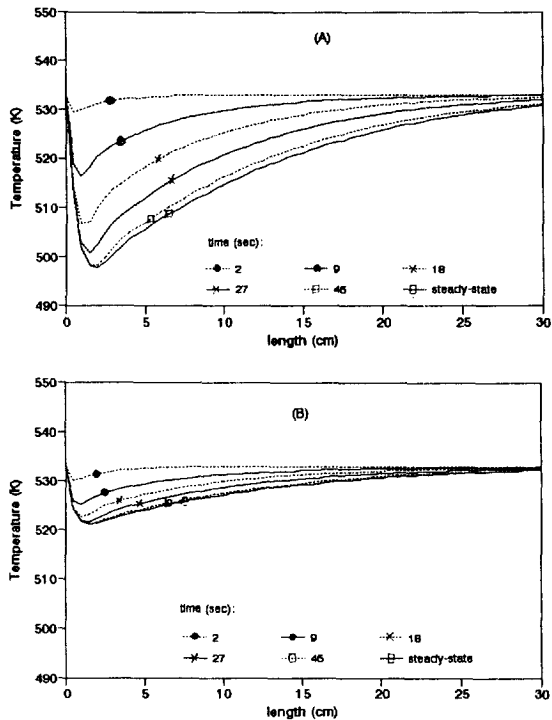


Fig. 7. Reactor temperature profiles in transient states from the start-up.

(A) $r=0$, (B) $r=R_w$

알 수 있는데, 향후 실제 반응기의 가동시 공급 온도는 매우 융통성있게 정해줄 수 있을 것이다. 그리고, 공급의 메탄올 농도에 의한 반응 전환율과 반응기 온도 변화는, 반응기 벽 온도와 공급 유속의 경우에 비교해서는 그리 심각하지 않으나 공급 온도의 경우 보다는 예민하므로

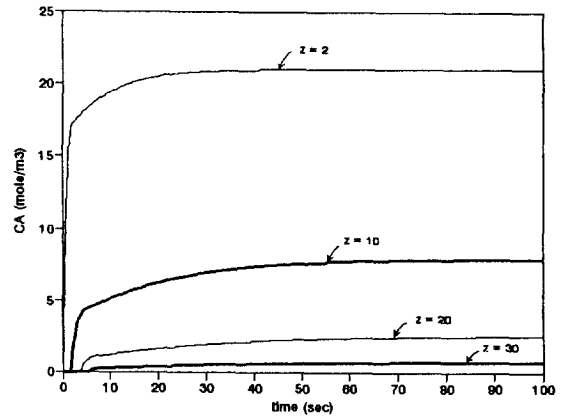


Fig. 8. Methanol concentration changes from the start-up at various reactor locations.
($r=0$)

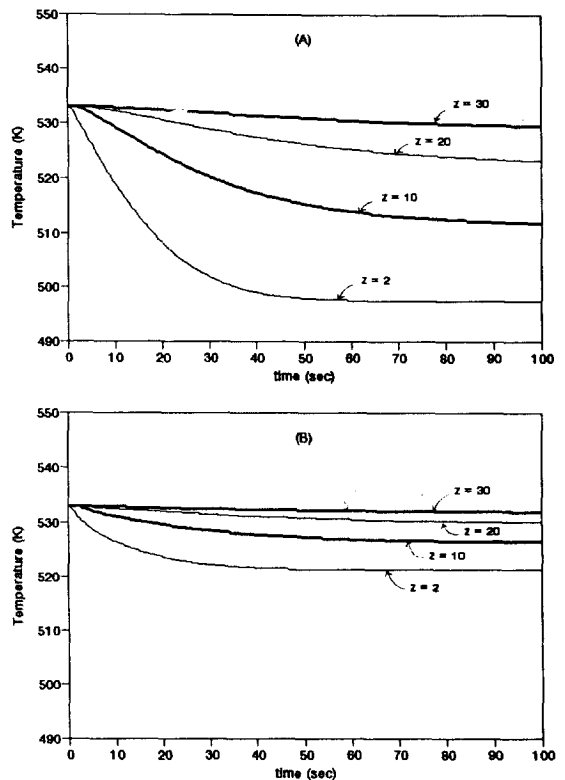


Fig. 9. Reactor temperature changes from the start-up at various locations.

(A) $r=0$, (B) $r=R_w$

가동 상황에 따라 적절히 판단해야 할 것으로 본다.
이상의 정상 상태에 관련된 결과는 반응기 크기와 생

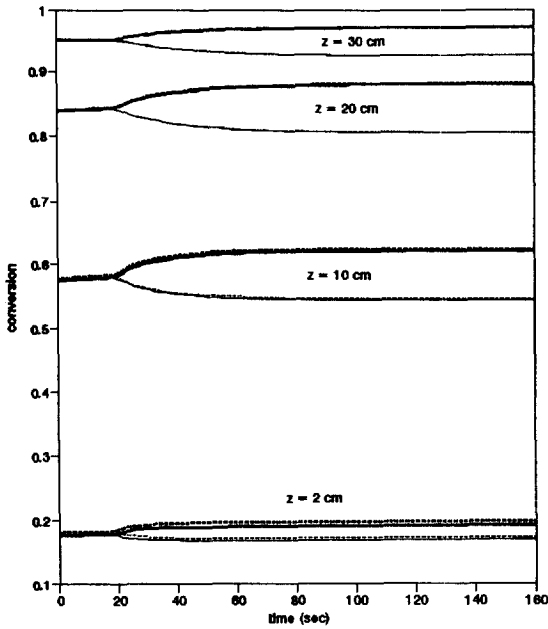


Fig. 10. Dynamic responses of the reaction conversion to the variation of the wall temperature.
solid lines: $r=0$, dotted lines: $r=R_w$
heavy lines: +1%, fine lines: -1%

산량 결정 등 반응기 설계 및 조업 시에 참고할 수 있을 것이다. 반응기 길이가 어느 정도의 길이에 이르면, 가령 본 연구의 경우 $z=50$ cm 이상, 반응기의 상태가 이른바 평형에 이르고 균일화되어 반응기 전반부에 나타나는 반지름 방향 및 축 방향 구배가 없어지며 더 이상 수율 증가로 가시되는 이득도 없어지게 되고 따라서 어떠한

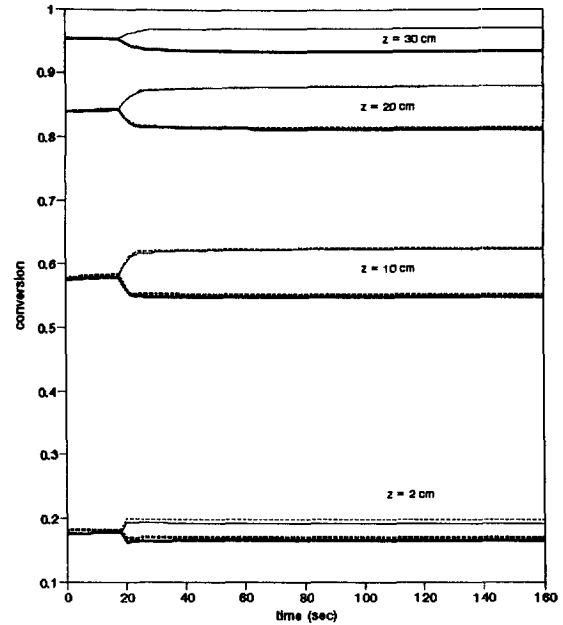


Fig. 12. Dynamic responses of the reaction conversion to the variation of the feed flow-rate.
solid lines: $r=0$, dotted lines: $r=R_w$
heavy lines: +10%, fine lines: -10%

조업 변수의 변화에도 크게 영향을 받지 않게 됨을 알 수 있다. 한편, 반응기를 조업 변수에 대해 민감성이 큰 범위의 길이로 설계하면 추후의 조업시 공정의 제어에 필요한 부담이 커질 것을 예상할 수 있다.

Fig. 6-9는 반응기의 가동 시작(start-up)부터 정상 상태에 이르기까지의 동적 변화를 나타낸다. 반응기 입

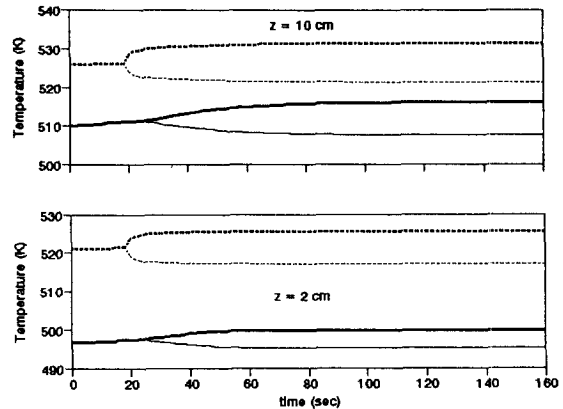
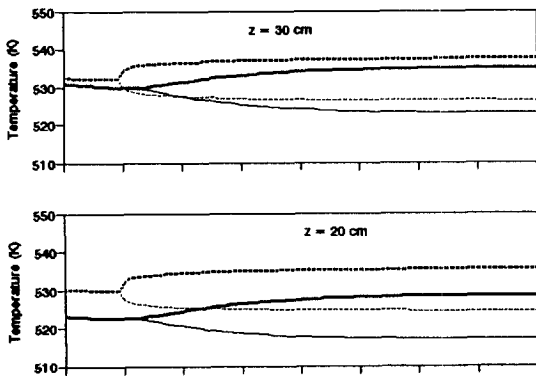


Fig. 11. Dynamic responses of the reactor temperature to the variation of the wall temperature.
solid lines: $r=0$, dotted lines: $r=R_w$
heavy lines: +1%, fine lines: -1%

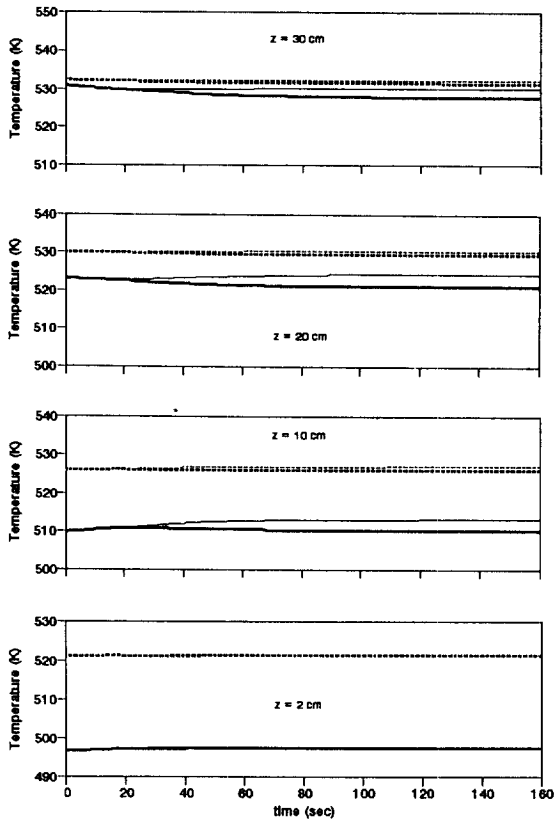


Fig. 13. Dynamic responses of the reactor temperature to the variation of the feed flow-rate.

solid lines: $r=0$, dotted lines: $r=R_w$,
heavy lines: $+10\%$, fine lines: -10%

구와 벽에 가까울수록 응답이 빠르며 출구와 중심부에 가까울수록 비교적 느린 응답을 보여주며, 이 공정은 1분 이내에 정상 상태에 도달하는 것을 알 수 있다.

Fig. 10-13은, 반응기 벽 온도와 공급 유속이 가동 중에 계단변화(step change)로 가해진 경우 반응기의 위치별 동특성을 보여준다. 이들로부터, 앞서의 정상 상태 및 가동 시작에서 정상 상태에 이르기까지의 동적 변화에서 관찰한 바를 재확인할 수 있으며, 수식의 심한 비선형성에도 불구하고 대체로 1차 응답에 유사한 특성을 갖는 계임을 알 수 있다.

이상으로부터, 전환율이 높은 메탄올 개질 반응기의 설계 및 조업을 위해서는 외부와의 열교환이 용이한 구조로 설계하거나 열전도도가 높은 재질을 사용하고 반응기 외부의 온도를 적절한 값으로 일정하게 제어하거나, 공급 유속과 공급 메탄올의 농도를 적절히 유지해야 한다는 것을 알 수 있다. 본 논문의 동적 모사 결과는 Amphlett 등과 Fujimoto 등 보다 엄밀한 수식

모델을 사용하였기 때문에 반응기 내부의 길이 및 시간에 따른 변화를 정밀하게 보여 주었으며, 앞으로 메탄올 수증기 개질 시스템의 설계와 조업에 크게 활용될 수 있을 것이다.

6. 결 론

메탄올 개질 반응기에 대해 현재로는 가장 엄밀한 2차원 유사 균일 플러그 흐름 모델로 수식화하였으며 선수치방법으로 동적 모사를 단행하였다.

반지름 방향으로의 확산 및 축 방향의 변화를 함께 고려한 2차원 모델과 이들을 무시한 단순화 모델 간의 모사를 통한 비교로부터, 2차원 모델이 단순화 모델보다 정확하게 시스템의 특성을 반영한다고 볼 수 있으므로 반지름 방향으로의 확산 및 축 방향의 변화를 무시하거나 한 방향만을 고려한 이전의 모사에 문제점이 있음을 알 수 있었다. 수치적 풀이 방법에 있어서는 반지름과 축 방향 별로 적합한 대략화 방법을 확립하고, 특히 중심 차분 방법과 역행 차분 방법에 있어서는 수치적 안정성 및 정확도 향상을 이루었다.

모사에서 구한 정상 상태 및 동특성 결과로부터 메탄올 개질 흡열 반응기의 설계 및 조업에는 반응기 외벽의 온도를 반응 온도로 정확히 제어하는 것이 촉매를 보호하면서 전체 반응 수율을 높이는 가장 중요한 요인으로 밝혀졌으며, 원료 공급에 있어서는 유속 및 반응물의 농도가 중요한 것으로 나타났다. 반면에 공급의 온도변화는 주어진 반응 시스템에서 메탄올의 전환율에는 크게 영향을 주지 않았다. 가동 변수의 변화에 대한 반응기 변수의 응답은 반응기의 위치(길이와 반경)에 따라 정도가 다르게 나타나다가 어느 정도 이상 길이부터는 더 이상 응답의 변화가 감지되지 않으므로 반응기 설계(반응기 크기)와 공정 가동(제어)에 있어서는 경제성을 고려한 절충이 필요함을 알 수 있었다.

사용기호

- A_C : cross sectional area of the reactor [cm^2]
- C_A : mole concentration of methanol [mole/cm^3]
- C_{A_f} : feed mole concentration of methanol [mole/cm^3]
- C_p : gas heat capacity [$\text{J}/\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}$]
- C_{ps} : catalyst heat capacity [$\text{J}/\text{g-catalyst} \cdot ^\circ\text{K}$]
- D_{er} : effective diffusion coefficient [cm^2/hr]
- f_A : conversion rate of methanol
- k_{er} : effective thermal conductivity in radial direction [$\text{J}/\text{cm} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{K}$]
- h_w : heat transfer coefficient at the reactor wall [$\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{K}$]

ΔH : heat of reaction [J/mole]
 q_f : feed flow rate [cm³/hr]
 r : radial variable [cm]
 Δr : integral step size along radial direction [cm]
 r_m : reaction rate [mole/g-catalyst hr]
 R_w : radius of reactor [cm]
 SM : mole ratio of steam to methanol [-]
 t : time [hr]
 T : reactor temperature [°K]
 T_w : reactor wall temperature [°K]
 T_0 : initial reactor temperature [°K]
 T_f : feed temperature [°K]
 u : gas superficial velocity [cm/hr]
 z : axial variable [cm]
 Δz : integral step size along axial direction [cm]

그리스 문자

ε : porosity of packed bed reactor [-]
 ε_A : fractional volume change [-]
 ρ_B : packed bed density [g/cm³]
 ρ_s : catalyst density [g/cm³]
 ρ_M : gas density [mole/cm³]

- R. F. and Weir, R. D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 720 (1981).
2. Amphlett, J. C., Evans, M. J., Mann, R. F. and Weir, R. D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 605(1985).
3. Amphlett, J. C., Mann, R. F. and Weir, R. D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 950(1988).
4. Fujimoto, S., Ishihara, H. and Tsuruno, S.: *JSME Ronbunshu*, **53**, 1452(1987).
5. Schiesser, W. E.: "DSS/2: Release 4", Lehigh University(1989).
6. Smith, J. M. and Van Ness, H. C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill(1987).
7. De Wasch, A. P. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 629(1971).
8. De Wasch, A. P. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 567(1972).
9. Chen, N. H.: "Process Reactor Design", Chap. 9, Allyn and Bacon(1983).
10. Mitchell, A. R. and Griffiths, D. F.: "The Finite Difference Method in Partial Differential Equations", Chap. 4, John Wiley and Sons(1980).

참고문헌

1. Amphlett, J. C., Evans, M. J., Jones, R. A., Mann,