

Water Gas Shift Reactor의 Multiscale 모델링 및 모사

이옥준 · 김기현* · 오 민†

한밭대학교 화학공학과
305-719 대전시 유성구 덕명동 산16-1
*포스코 기술연구소 제선연구 그룹
790-785 경북 포항시 남구 괴동동 1
(2007년 10월 31일 접수, 2007년 11월 6일 채택)

Multiscale Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor

Ukjune Lee, Kihyun Kim* and Min Oh†

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, San 16-1, Dukmyung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea

*Technical Research Laboratories, Ironmaking Research Group, POSCO, 1 Goedong-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-785, Korea
(Received 31 October 2007; accepted 6 November 2007)

요 약

Water gas shift reaction(WGSR)이 일어나는 파이롯 규모 고온반응기에서의 거동 및 성능을 예측하기 위하여 수학적 모델을 수립하고 모사를 수행하였다. 반응기의 형상, 유체 및 열 이동에 대해 상세한 모델링이 가능한 전산유체역학 기법과 공정시스템 공학에서 사용되는 공정모사 기법을 함께 사용한 multiscale 모델링 및 모사를 수행하였으며, 그 결과를 일반 공정모사와 비교하였다. Multiscale 모사를 통해 CO의 전환율은 최고 0.85, 발열반응으로 인해 충전층의 온도는 약 720 K까지 오름을 알 수 있었다. 또한 동적모사를 통해 시간에 따른 반응기내에서의 온도분포, 전환율 분포 등의 주요한 변수 및 성능들의 시간에 따른 변화를 예측할 수 있었다. Multiscale 모사 기법은 파이롯 규모의 반응기뿐 아니라 상업규모의 공정에 대해 실제 상황을 상세히 반영하여 정확한 예측이 가능하므로, 상업공정 설계에 주요한 기술로 사용될 수 있다.

Abstract – In view of the analysis of the phenomena and the prediction of the performance, mathematical modelling and simulation of a high temperature pilot reactor for water gas shift reaction (WGSR) has been carried out. Multiscale simulation incorporated computational fluid dynamics (CFD) technique, which has the capability to deal with the reactor shape, fluid and energy transport with extensive degree of accuracy, and process modeling technique, which, in turn is responsible for reaction kinetics and mass transport. This research employed multiscale simulation and the results were compared with those from process simulation. From multiscale simulation, the maximum conversion of was predicted approximately 0.85 and the maximum temperature at the reactor was calculated 720 K, resulting from the heat of reaction. Dynamic simulation was also performed for the time transient profile of temperature, conversion, etc. Considering the results, it is concluded that multiscale simulation is a safe and accurate technique to predict reactor behaviors, and consequently will be available for the design of commercial size chemical reactors as well as other commercial unit operations.

Key words: WGSR, Multiscale Technique, Modeling and Simulation, CFD, Pilot Reactor

1. 서 론

지구 온난화로 대표되는 환경 문제의 해결과 지속발전을 가능하게 하는 신재생에너지로써 수소경제학은 현대 사회가 해결해야 할 가장 중요한 이슈 중의 하나로 자리매김하고 있으며, 이에 따라 경제적이고 효율적으로 수소를 생산하고 이용하기 위한 공정에 대한 연구가 활발히

진행되고 있다. 수소의 생산방법으로 steam reforming, naphtha reforming, resid partial oxidation, coal gasification, water electrolysis 등이 주로 사용된다[1]. 그러나 steam reforming과 naphtha reforming 공정의 경우 목적물로 수소뿐 아니라 촉매의 피독으로 작용하는 일산화 탄소가 부산물로 생성되어 이를 효과적으로 제거하는 것이 중요한 문제로 대두되고 있다. Water gas shift reaction(WGSR)은 일산화탄소와 수증기가 반응하여 이산화탄소와 수소를 생성하는 공정으로 수소를 얻을 수 있는 물론, 일산화탄소를 근원적으로 제거함으로써 다음 공정에 악영향을

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: minoh@hanbat.ac.kr

끼치는 것을 막을 수 있다는 장점을 가지고 있다.

또한 원유의 가격이 날로 급등하고 있고, 원유자원이 전혀 없는 우리나라의 실정을 감안하였을 때, 석유화학, 정유공정 등에서 나오는 부산물 가스성분을 유효 적절하게 재사용해야 할 필요성이 점차 증가되고 있다. WGSR은 부산물 가스성분 중 일산화탄소의 함유량이 많아 이에 대한 처리가 요구될 경우 매우 효과적인 공정으로[2] 이에 대한 설계 원천기술의 확보를 위한 노력이 필요한 시점이다.

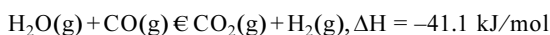
WGSR의 성능을 예측하기 위한 모델링 및 모사는 촉매의 종류와 용도에 따라 다양하게 시도되어 왔다. Signh와 Saraf[3, 4]는 높은 온도(300~350 °C)와 낮은 온도(230~260 °C)에서 각각 다른 촉매를 사용하여 공정모사를 수행하였으며, 최근 Choi와 Stenger[5]는 연료전지에 사용되는 수소생산을 위한 반응기의 반응속도 및 반응기 모사를 수행하였다. 반응속도에 대한 연구는 요소반응을 기반으로 한 microkinetics에 대한 연구와[6, 7], 총괄 반응속도론에 대한 연구[8, 9] 등이 병행하여 진행되었으며, Callagahn 등[10]은 Cu 촉매에서의 microkinetic 모델을 제시하고 이를 사용하여 반응기에 대한 모사를 수행하였다.

그러나 현재까지 수행된 연구들은 반응기 내의 흐름을 플러그 흐름으로 가정함으로써 실제 유체 흐름을 제대로 반영하고 있지 않으며 반응에 큰 영향을 미치는 여러 전달 현상 등이 실제의 공정과 차이를 보이고 있다. 플러그 흐름이나 완전혼합 등의 이상적인 유체의 흐름은 유체의 채널링, 순환흐름, 정체영역 등의 이유로 비 이상성을 띠게 되며 이는 유체의 이동이 관련된 모든 종류의 장치에 있어 성능을 떨어뜨리는 주원인으로 작용하게 된다[11]. 따라서 유체의 실제 이동 및 전달현상을 제대로 고려하지 않고 통제된 상태의 실험 및 이를 기반으로 하는 공정모사는 실제 상업공정의 설계 및 운전의 제대로 설명해 주고 있지 못하고 있으며, 이를 소위 “scale-up mystery”로 명명하고 그 차이를 경험에 의해 얻어진 안전인자 등을 통하여 해결하고 있다.

최근 화학반응기 설계 및 공정전반에 대한 새로운 해석방법으로 주목을 받고 있는 multiscale 기법은 대상공정의 시간 및 공간의 스케일이 서로 상이한 경우 이를 해결하기 위한 방법으로 제시 되었다[12, 13]. 반응기 해석의 경우 반응기의 형태에 따라 변화하며 미시적 거동에 해당되는 유체의 흐름과 이동현상은 전산유체역학(computational fluid dynamics, CFD)의 기법을 통하여 계산되며, 반응기 전체 및 반응속도의 경우 공정시스템 공학의 공정모사 기술을 사용하여 계산하게 된다. 두 개의 연산부분은 동시에 서로 정보를 교류함으로써 비이상성을 고려한 반응기 모사 및 설계를 수행할 수 있다. 본 연구는 CFD 모사와 공정모사 기술을 함께 사용하는 multiscale 기법을 기반으로 하여 파일럿 규모의 WGSR 반응기 거동을 예측하였다.

2. WGSR과 대상공정

WGSR은 수소제조 및 일산화탄소 제거를 위해 많이 사용되는 공정으로 불균질 촉매에 의해 진행되는 발열반응 공정이다.



상업공정의 경우 높은 순도가 요구되지 않을 경우 고온에서 운전되는 고온반응기를 단독으로 사용하고 높은 순도가 요구되는 경우 고온반응기와 고온반응기 출구흐름을 원료로 하는 저온 반응을 연속으로 사용하게 된다[2]. 이 경우, iron-based 촉매는 300~450 °C에서 운전되

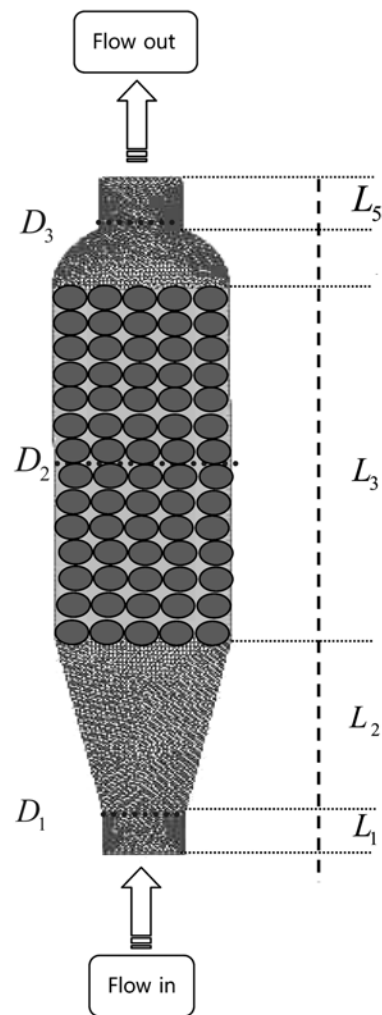


Fig. 1. Schematic of WGSR reactor.

Table 1. Dimensions of WGSR reactor

Parameters	Value	Unit
L ₁	0.15	[m]
L ₂	0.6	[m]
L ₃	1.2	[m]
L ₄	0.23	[m]
L ₅	0.15	[m]
L ₆	0.21	[m]
L ₇	0.45	[m]
L ₈	0.21	[m]
L ₉	0.012	[m]

는 고온반응기의 촉매로, copper-based 촉매는 200~250 °C에서 운전되는 저온반응기의 촉매로 각각 사용된다.

Fig. 1에서는 본 연구에 사용된 고온반응기를 나타내었다. 반응기의 전체길이는 2.23 m, 충전층의 길이는 1.2 m, 도입부와 충전층의 직경은 각각 0.21 m, 0.45 m이며 장치의 상세한 크기는 Table 1에 나타내었다. 기체 상태의 CO, CH₄는 H₂O gas와 함께 고온반응기의 하부를 통하여 유입된다. 유입된 반응물은 iron-base 촉매로 이루어진 충전층을 지나면서 WGSR이 일어난다.

Table 2. Mathematical description for process model

Governing equations	Mathematical expression	Source term
Mass balance	$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon u_z C_i) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon D_{i,j} \frac{\partial C_i}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial r}\left(\varepsilon D_{i,j} \frac{\partial C_i}{\partial r}\right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(\varepsilon D_{i,j} \frac{\partial C_i}{\partial r}\right) + \hat{R}_{i,r}$	$\hat{R}_{i,r}$
Momentum balance	$\frac{dp}{dz} = -\frac{150\mu_f(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} u_z$	
Energy balance	$\varepsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon u_z \rho_f C_{pf} T) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon k_f \frac{\partial T}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial r}\left(\varepsilon k_f \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(\varepsilon k_f \frac{\partial T}{\partial r}\right) + S_h$	S_h

Table 3. Mathematical description for multiscale model

Governing equations	Mathematical expression	Source term
Mass balance	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m$	S_m
Species balance	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) = \nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + S_i$ $\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i$ Laminar Flows $\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_i}{S_c}\right) \nabla Y_i$ Turbulent Flows	S_i
Momentum balance	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + S_d$ $\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{u} I \right]$	S_d
Energy balance	Fluid zone $\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{u}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau} \cdot \vec{u}) \right) + S_h$ Porous media zone $\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho_f E_f + (1-\varepsilon) \rho_s E_s) + \nabla \cdot (\vec{u}(\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_i h_i \vec{J}_i + (\bar{\tau} \cdot \vec{u}) \right) + S_h^f$ $k_{eff} = \gamma k_f + (1-\gamma) k_s$	S_h
Standard k-ε model	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu}{\sigma_{k_i}} \right) \frac{\partial k_i}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon_i - Y_M$ $\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \varepsilon_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_j} \right] + G_{1,\varepsilon} \frac{\varepsilon_i}{k_i} (G_k + C_{3,\varepsilon} G_b) - C_{2,\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon_i^2}{k_i}$	S_f^h

3. 수학적 모델링

3-1. 공정모사를 위한 수학적 모델

공정모사는 대상 화학공정의 거동을 관심 있는 여러 조건에 대하여 예측하는 수학적기법을 말하며, 물리/화학적 기본원리에 의하여 수립된 공정모델을 기초하여 수행된다. 예측된 결과에 의해 공정설계가 수행되는 것이 일반적이며, 현재 ASPEN Plus, PRO/II, gPROMS[14]와 같은 상용 소프트웨어가 이를 위하여 많이 사용된다. ASPEN Plus, PRO/II와 같이 아이콘을 기반으로 한 소프트웨어의 경우 공정의 수학적 모델이 내제되어 있어 사용자가 이에 대한 추가적인 노력이 필요 없고 사용이 간편하다는 장점이 있으나, 수학적 모델을 수정하는 것이 불가능한 구조로 되어 있어 유연성이 떨어진다. 본 연구에서는 equation-oriented 소프트웨어인 gPROMS를 사용하여 공정모사를 수행하였다. 이 경우 대상공정에 대한 수학적 모델을 사용자가 전부 수립해야 하는 불편은 있으나, 연구 목적에 따라 수학적 모델의 상세도(level of abstraction)를 조절할 수 있어 본 연구의 수행에 적합하다. 공정모사를 위하여 수립된 수학적 모델은 Table 2에 수록하였으며 수학적 모델에 사용된 source term은 Table 4에 수록하였다. Source term은 반응, 물질전달 등에 의해 수지식에 영향을 주는 항을 말한다.

3-2. Multiscale 모사를 위한 수학적 모델

공정모사 계통의 소프트웨어는 복잡하고 넓은 범위(다성분계공정, 다상공정, 반응공정 등)의 연속 및 불연속공정과 정상상태 및 비정상상태에 대한 특성을 정확히 예측할 수 있으며, 물질의 상변화, 화학반응, 결정화, 전기화학 등을 효과적으로 처리할 수 있다. 그러나 이 계통의 소프트웨어는 대상공정의 형상에 대한 상세한 수학적 기술을 본질적으로 할 수 없으며 유체흐름을 정확히 계산할 수 없다는 단점을 갖는다. 따라서, 대상 단위장치의 형상이 복잡할수록, 크기가 커질수록 오차가 점차 늘어나게 되며 이는 반응기 설계와 같이 정밀도가 요구되는 경우에 대하여 한계를 갖게 된다.

다양한 형상에 대한 유체 및 열의 이동에 대한 연구는 CFD 분야에서 오랫동안 집중적으로 연구해온 분야로써, Fluent[15], STAR-CD 등의 상용 CFD 소프트웨어 등은 여러 분야의 다양한 공정에 대한 모사 및 해석을 통하여 신뢰성을 인정 받고 있다.

그러나 CFD 소프트웨어는 유체의 흐름을 해석하는 것을 주임무로 설계된 도구로 기계, 항공 분야에서 주로 사용되어왔으며, 이에 따라 화학반응, 상변화 등에 대하여 많은 취약점을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 화학반응을 정확히 모사할 수 있는 공정모사기인 gPROMS와 반응기의 형상을 정확히 기술하며 유체 및 열 이동을 모사할 수 있는

Table 4. Source terms of mathematical expression described in Table 2 and 3

Source term	Mathematical expression
S_m	$S_m = 0$
S_i	$S_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \hat{R}_{i,r}$
$\hat{R}_{i,r}$	$\hat{R}_{i,r} = \rho_b \cdot a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R_g T}\right) \cdot (x_{co} - x_{co}^*) \cdot D_{eff} \cdot A_{gf} \cdot P_f \cdot f_s$ $x_{co}^* = \frac{x_{H_2} \cdot x_{co_2}}{x_{H_2O} \cdot K_{eq}}$ $K_{eff} = \exp\left(\frac{9998.22/T - 10.213 + 2.7465 \times 10^{-3} T - 0.453 \times 10^{-6} T^2 - 0.201 \times \ln T}{R_g}\right)$
S_d	$S_d = -\left(\sum_{j=1}^3 N_{ij} \mu u_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho u_{mag} u_j\right)$ <p>homogeneous porous media $S_i = -\left(\frac{\mu}{\alpha} u_i + C_2 \frac{1}{2} \rho u_{mag} u_i\right)$</p>
$S_h = S_f^h$	$R_i = -E_R \sum_{R=1}^{N_R} \hat{R}_{i,R}$

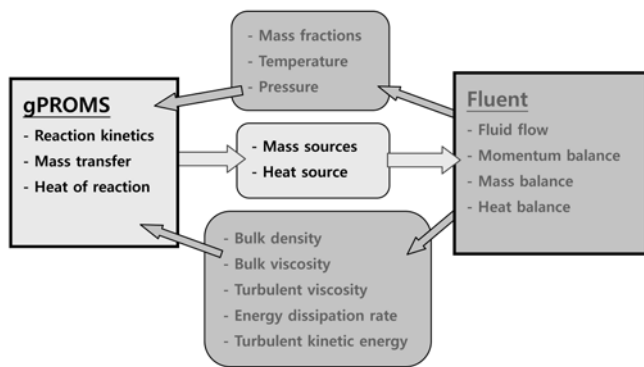


Fig. 2. Information flow between gPROMS and Fluent.

Table 5. Operating conditions for process and multiscale simulation

	Value	
Inlet temperature	300	[°C]
Inlet pressure	600,000	[Pa]
Inlet velocity	1	[m/s]
Ambient temperature	25	[°C]
Mass fraction		
CO	0.220	[-]
H ₂ O	0.417	[-]
CO ₂	0.346	[-]
H ₂	0.009	[-]
CH ₄	0.008	[-]

Fluent를 동시에 혼합하여 사용한 multiscale 기법을 사용하여 모델링 및 모사를 수행하였다. 두 소프트웨어의 모사 범위 및 정보 교환을 Fig. 2에 간단히 나타내었다. Fluent에서는 유체흐름과 질량, 에너지, 모멘텀 수지의 해법을 책임지게 되며 반응에 의해 변화되는 부분은 gPROMS에서 연산된다. 각자의 연산을 위해 필요한 정보는 인터페이스를 통하여 실시간으로 계속 상호 교환된다.

Multiscale 모사를 위해 사용된 수학적 모델은 Table 3과 Table 4에 기술하였다.

Table 6. Kinetic parameters for reaction rate

Kinetic parameters	Value	Unit
a	2.32×10^7	[m ³ /(h·g of catalyst)]
E_a	-116592	[J/mol]
E_R	-41100	[J/mol]
E_g	8.314	[J/mol·K]
ρ_b	1300	[kg/m ³]
ϵ	0.35	[-]
d_p	0.004	[m]
Specific Volume		
CO	7.07×10^{-3}	[m ³ /mol]
H ₂ O	6.94×10^{-3}	[m ³ /mol]
CO ₂	7.04×10^{-3}	[m ³ /mol]
H ₂	7.06×10^{-3}	[m ³ /mol]
CH ₄	7.06×10^{-3}	[m ³ /mol]

반응기 내부에서 유체는 고체 경계와 접촉하거나 유속이 다른 두 흐름 층 dp 접촉하여 난류현상이 발생하게 된다. 난류에 발생하는 요동속도는 모멘텀, 에너지, 농도와 같은 변화하는 양들과 혼합하여 또 다른 난류를 발생하기 때문에, 직접적으로 계산하기에는 많은 어려움이 따른다. 따라서, 난류 현상을 계산하기 위해서는 많은 변수들이 필요하며, 이러한 변수를 결정하기 위해서는 난류모델이 필요하다. Standard κ - ϵ 모델은 넓은 범위에 대한 난류흐름의 정확한 현상을 규명할 수 있으며 [16], 상업규모의 흐름이나 열전달에 대한 공정모사에 신뢰성을 보이고 있어 본 연구에서는 이를 사용하였다.

3-3. 운전조건 및 물성치

공정모사 및 multiscale 모사를 위한 운전조건을 Table 5에 나타내었다. 반응 kinetic과 관련하여 Singh와 Sarah[3, 4]에 의해 제시된 수식을 사용하였으며 kinetics에 사용된 파라미터의 값을 Table 6에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

3장에서 기술된 수학적 모델과 운전조건 등을 사용하여 공정모사

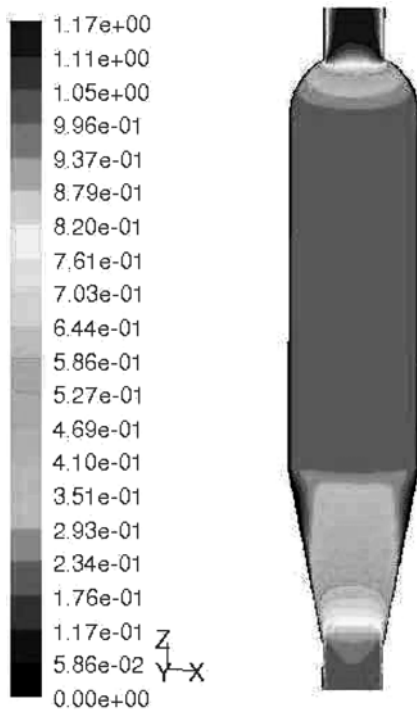


Fig. 3. Velocity profile of WGSR reactor [m/s].

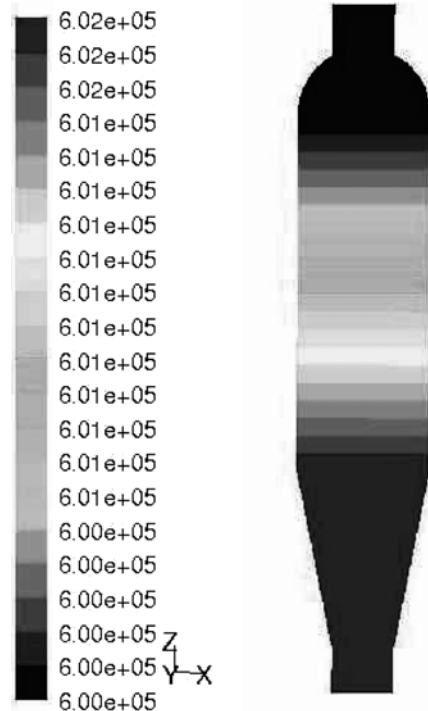


Fig. 5. Pressure profile of WGSR reactor [Pa].

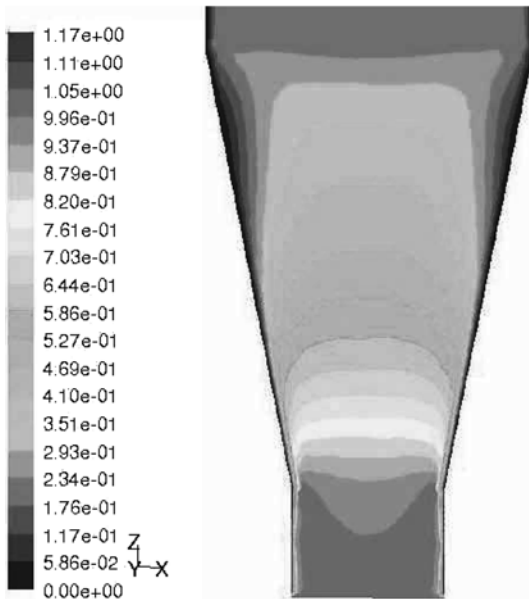


Fig. 4. Velocity profile at the entrance of WGSR reactor [m/s].

와 multiscale 모사를 수행하였다. 모사의 결과를 비교하기 위하여 동일한 반응기와 조건을 사용하였다. Multiscale 모델링을 통하여 얻어진 연산 셀의 수는 약 16만개 정도이며, CPU를 Intel Core2Duo (2.00 GHz), 메모리 1 GB를 사용하였을 때 모사시간은 약 5 시간가량 소요되는 것으로 나타났다.

4-1. 속도 및 압력 분포

반응기 내에서의 속도분포를 Fig. 3에 나타내었다. 반응기의 유입부에서는 1 m/s의 속도로 유입되나, 반응기의 직경이 점차 커짐에 따라 속도가 약 0.4 m/s로 감소하며 이러한 상태에서 촉매 충전층으

로 유입된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응기 벽면의 속도경계층 내에서 속도가 약 0.05 m/s로 급속히 감소됨을 알 수 있는데, 이는 벽면에서의 마찰에 의한 영향에 기인한 것이다. 본 연구가 pilot 규모의 반응기를 기준으로 한 것을 감안한다면, 반응기의 직경이 매우 커지는 상업공정의 경우 속도가 상대적으로 매우 낮아지는 속도경계층이 더 넓게 형성될 가능성이 높은 확률로 존재한다. 이를 방지하기 위하여 도입부분에 유체 분산기를 설치하여 도입가스의 분포를 균일화 할 필요가 있다.

촉매 충전층 입구와 출구에서의 속도변화는 약 0.004 m/s, 압력강하는 약 2000 Pa 정도로 변화의 정도가 미미한 것으로 나타났다. 이는 충전층을 흐르는 유체가 밀도와 점도가 매우 낮은 가스 성분으로 구성되어 있음에 기인한 것이다. 반응기 내의 압력변화는 Fig. 5에 나타내었다.

4-2. 온도 분포 및 반응속도

Fig. 6에서 반응기 내에서의 온도분포를 나타내었다. 도입부의 온도는 573 K이며 촉매 충전층에서 반응이 진행됨에 따라 반응열에 의해 온도가 급속히 상승하게 된다. Table 2~4에 나타난 물질수지, 에너지수지 및 반응 kinetics와 관련된 수식의 구조를 보면 온도가 상승됨에 따라 반응속도가 증가하며, 증가된 반응속도에 따라 다시 온도가 상승하는 것을 알 수 있으며, 이는 모사의 결과와 일치하고 있다. 본 연구의 경우 반응기가 대기 중에 노출되어 있는 상황을 기초로 하였으므로, 온도 경계조건은 대기온도가 된다. 따라서 Fig. 6의 벽면 온도는 298 K이며 열 교환에 의해 벽면 주변의 온도가 낮게 나타난다. 중심부에서 온도가 가장 높으며(725 K) 충전층의 길이 방향으로 진행함에 따라 벽면과의 열전달에 의해 온도가 점차 떨어짐을 알 수 있다.

CO 전환율 및 온도 변화에 따른 반응속도의 변화를 Fig. 7에 나타내

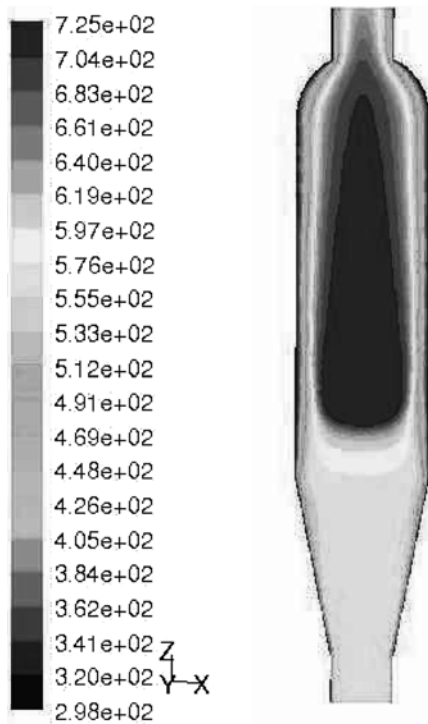


Fig. 6. Temperature profile of WGSR reactor [K].

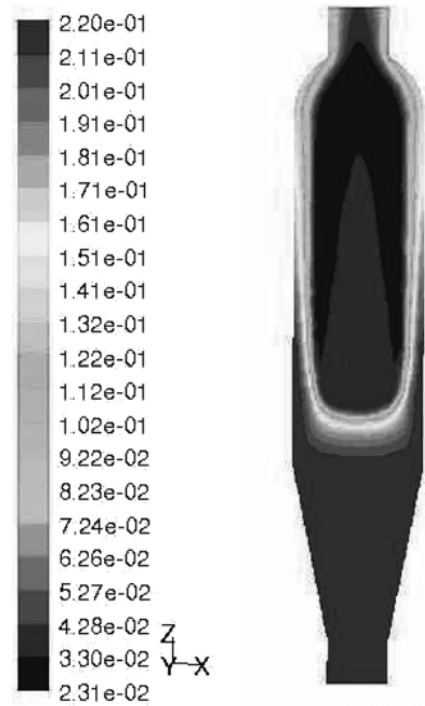


Fig. 8. Mole fraction of CO of WGSR reactor.

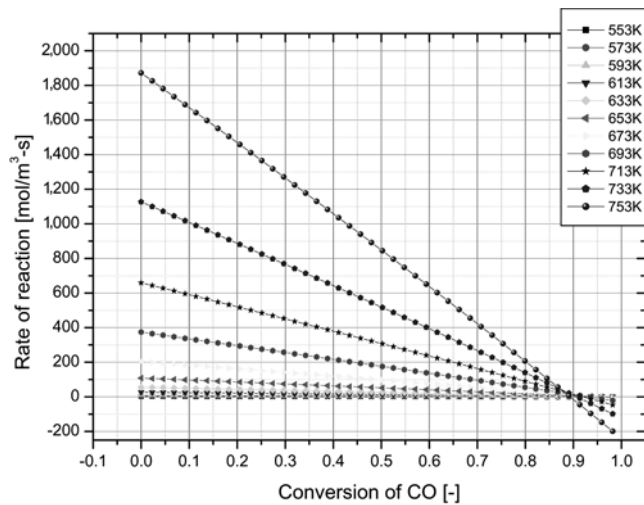
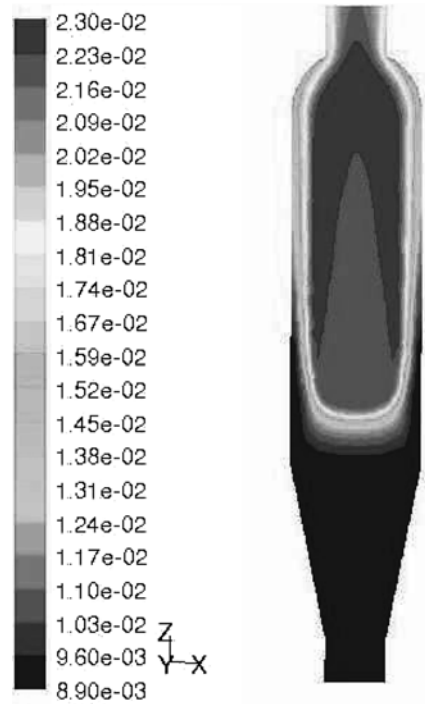


Fig. 7. Rate of reaction vs. CO conversion at various temperature.

었다. 반응속도는 낮은 전환율에서는 온도가 증가할수록 증가하나, 높은 전환율에서는(약 0.8 이상) 반응속도가 음의 값을 갖는다. 높은 전환율에서는 반응물이 거의 다 소진 되었고, 목적물이 많이 생성되었으므로 역반응 속도가 증가하게 되어, CO를 중심으로 해석된 반응속도가 마이너스 값을 갖게 되는 것으로 생각할 수 있다. 반응기의 온도가 높을수록 이러한 경향은 더 심해지는 것을 볼 수 있다. 4-3 절에서 논의 될 바와 같이 반응속도의 이러한 경향성은 각 성분의 질량분율과 전환율에 영향을 미치게 된다.

4.3. 성분의 질량분율 분포 및 전환율

Fig. 8과 9에서는 반응물인 CO와 목적물인 H₂의 질량분율 변화를 나타내었다. 도입부에서의 CO 및 H₂의 질량분율은 각각 0.22와 0.009이

Fig. 9. Mole fraction of H₂ of WGSR reactor.

며 충전층에서 반응속도에 따라 감소 혹은 증가하게 된다. 반응은 촉매 충전층의 입구에서부터 격렬하게 진행되며, 충전층 도입부를 조금 지난 위치(0.95 m)에서 CO의 질량분율이 0.04까지 떨어지게 된다. H₂는 반응진행에 따라 질량분율이 0.22 정도까지 급상승하게 된다. 벽면 경계층에서는 낮은 온도로 인하여 반응이 매우 느리게 진행되고 이에 따라 CO 및 H₂의 질량분율 변화가 서서히 이루어진다.

CO의 전환율은 Fig. 10에 나타내었다. CO의 전환율은 최고 약 0.85

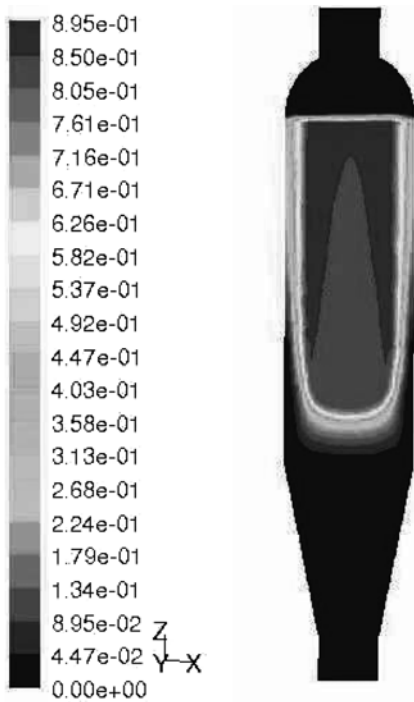


Fig. 10. Conversion profile of CO.

정도이며 반응기 벽면에서 매우 낮고 중심부와 벽면 사이에서 최고의 값을 가짐을 볼 수 있다. 이는 4.2 절에서 설명된 바와 같이 반응속도를 최대화 시키는 최적영역이 이 사이에 존재하기 때문으로 설명할 수 있다.

4.4. 시간 변화에 따른 질량분율 및 전환율의 변화

Fig. 11과 Fig. 12에서는 시간변화에 따른 CO 질량분율 및 전환율의 변화를 각각 나타내었다.

4.5. 공정모사와 Multiscale 모사와의 비교

Fig. 13과 14에서는 공정모사 기법을 사용한 결과와 multiscale 모사와의 결과를 비교하였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 반응기의 온도는 공정모사의 경우 충매 충전층의 입구에서부터 740 K까지 급격히 증가한다. 이에 반해 multiscale 모사의 경우 충전층의 0.2m에 이르기까지 증가하여 최고 725 K에 이르게 된다. 4.2 절에서 논의된 바와 같이 높은 온도, 높은 전환율에서는 오히려 반응속도가 감소하게 되며 이에 따라 높은 온도를 보이는 공정모사의 전환율이 상대적으로 낮은 온도의

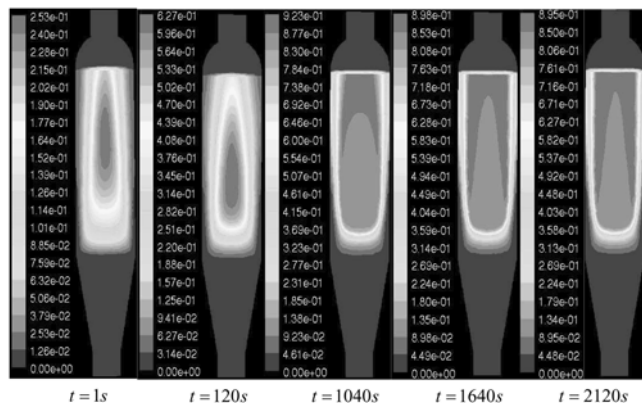


Fig. 11. Time Transient profile of CO conversion.

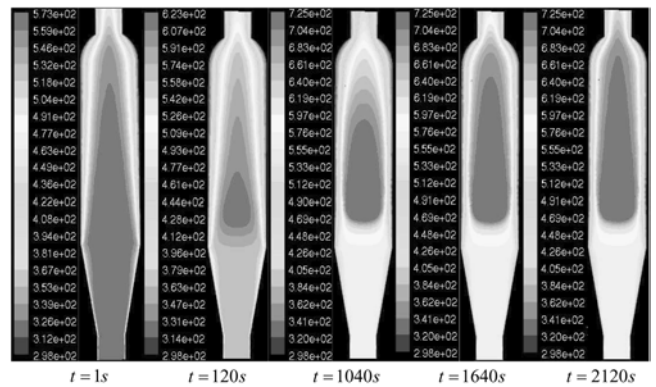


Fig. 12. Time transient profile of temperature.

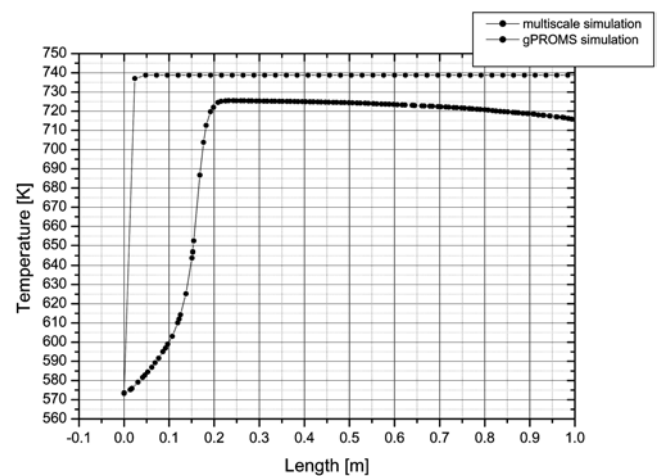


Fig. 13. Temperature profile at the center of the reactor for gPROMS and multiscale simulation.

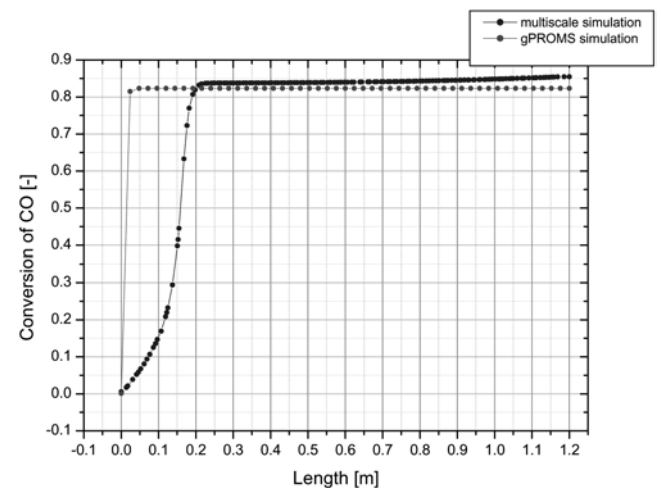


Fig. 14. CO conversions profile at the center of the reactor for gPROMS and multiscale simulation.

multiscale 기법 결과의 전환율 보다 낮게 나타나게 된다.

이는 전자의 경우 유체흐름의 비 균일성에 의한 비 이상성을 고려하지 못한 결과로써, 반응열과 이에 따른 충전층의 온도가 이론적 최대값을 나타냈다고 볼 수 있다. 반면 후자의 경우 유체의 흐름에 대한 영향을 정확히 고려하였으므로 실제의 현상에 가까운 결과 값을 보여준다. 온도에 대한 이러한 모사결과는 반응속도에 영향을 미쳐 전환율이 Fig. 14

와 같이 나타나는 것으로 사료된다.

상업 규모의 반응기를 모사할 경우 이러한 차이는 더욱 커질 것으로 보이며 이것은 실험결과를 바탕으로 kinetics의 도출과 이상성의 가정을 도입한 공정모사를 통한 상업공정 해석 및 설계에 대해 많은 시사점을 던져준다.

소규모로 행해지는 실험실 규모의 실험은 실험조건을 적절히 제어하여 이론적 최대값에 근접한 결과를 얻는 것이 일반적이나, 상업공정의 경우 주변의 여건, 공정의 제어성(controllability), 운전성(operability) 등을 고려하여 운전 및 공정조건을 이상적인 이동현상이 일어나도록 제어하기 힘든 경우가 대부분이다. 따라서 실험실 규모의 연구결과를 바탕으로 상용화를 시도 하였을 때 나타나는 성능의 저하, 운전실패 등은 많은 경우 이러한 논의에 바탕을 두고 있다. 플랜트 기술의 강국으로 불리는 우리나라의 반응기 설계 기술수준이 아직도 선진국과 많은 차이를 보이는 것은 이러한 비 이상성에 대한 상세한 연구가 부족한 결과로 사료되며 본 연구는 이러한 문제해결의 시작점으로써 의미를 부여할 수 있다.

5. 결 론

Multiscale 기법을 사용하여 파이릿 규모의 WGS 반응기를 모델링하고 운전조건 및 주변조건을 사용하여 상세 모델링을 수행하였다. 이를 통하여 유체의 흐름, 반응기의 형상 등을 상세히 고려한 반응기 내의 온도분포, 성분분포, 압력분포, 속도분포, 전환율분포 등을 얻을 수 있었다. 반응기 내의 최고 온도는 반응열로 인해 반응기의 반경방향의 중심부에서, 반응기의 축 방향의 출구부분에서 일어 났으며 약 720 K로 나타났다. 전환율은 최고온도 부근에서 약 0.85의 값을 얻을 수 있었다. 반응기 전체에 걸친 압력강하는 200 Pa로 가스 상태의 반응으로 인해 적게 나타난 것을 알 수 있었다.

시간에 따른 반응기 내의 거동을 예측하기 위하여 동적모사를 수행하였다. 이를 통하여 시간변화에 따른 반응기 내의 온도와 전환율의 변화추이를 정확히 예측할 수 있었다.

공정시스템 공학에서 사용되는 공정모사를 수행하여 multiscale 모사와 결과를 비교하였다. 공정모사의 경우 multiscale 모사에 비해 반응기의 온도가 높게 나타났으며 이는 유체의 흐름 및 반응기의 형상에 대한 상세한 수학적 모델링의 차이에 의한 것으로 인해 발생된 것으로 사료된다.

따라서 multiscale 모사방법은 대상 공정을 정확히 모델링하고 모사를 통해 결과를 정확히 예측할 수 있으므로 파이릿 규모의 반응기 및 상업 반응기의 설계에 중요한 도구가 될 수 있다.

감 사

본 연구는 포스코 기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

사용기호

L	: reactor length [m]
D	: reactor diameter [m]
d	: particle diameter [m]
C	: molar concentration [mol/m ³]

u	: velocity vector [m/s]
p	: pressure [Pa]
T	: temperature [K]
t	: time [s]
$D_{i,j}$: diffusion coefficient for component i in j [m ² /s]
$D_{i,m}$: diffusion coefficient for component in the mixture
C_p	: heat capacity [J/mol·K]
k	: thermal conductivity [W/m·K]
z	: axial coordinate [m]
r	: radial coordinate [m]
x	: local mole fraction [-]
Y	: local mass fraction [-]
J	: diffusion flux [kg/m ² ·s]
S_c	: schmidt number [-]
$\bar{\tau}$: stress tensor [Pa]
\vec{g}	: gravitational acceleration [m/s ²]
I	: unit tensor [Pa]
E	: total energy [J/kg]
h	: heat transfer coefficient [W/m ² ·K]
M_w	: molecular weight [kg/kmol]
a	: arrhenius constant [m ³ /h(h·g of catalyst)]
E_a	: activation energy [J/mol]
E_R	: heat of reaction [J/mol]
R_g	: universal gas constant [J/mol·K]
K_{ed}	: equilibrium constant [-]
N, \mathbb{C}	: matrices
C_2	: inertial resistance factor [1/m]
$\hat{R}_{i,r}$: reaction rate [mol/m ³ ·s]
S_m	: total mass source [kg/m ³ ·s]
S_i	: rate of generating of each component [kg/m ³ ·s]
S_d	: other model-dependent source such as porous media [N/m ³]
S_h	: total rate of generation of heat [J/m ³ ·s]
S_f^h	: fluid enthalpy source [J/m ³ ·s]
D_{eff}	: diffusional resistances [-]
A_{gf}	: aging fraction factor [-]
P_f	: pressure factor [-]
f_s	: H ₂ S concentration factor [-]
k_t	: turbulent kinetic energy [m ² /s ³]
ε_t	: turbulent dissipation rate [m ² /s ³]
Y_M	: contribution of the fluctuating dilatation in compressible turbulence to the overall dissipation rate
$C_{1\varepsilon}$: model constant [-]
$C_{2\varepsilon}$: model constant [-]
$C_{2\varepsilon}$: model constant [-]

그리스 문자

ε	: porosity [-]
ρ	: density [kg/m ³]
μ	: fluid viscosity [kg/m·s]
μ_t	: turbulent viscosity [kg/m·s]
α	: permeability [m ²]

σ_{kt} : turbulent Prandtl number for turbulent kinetic energy [-]
 σ_{ϵ} : turbulent Prandtl number for turbulent dissipation rate [-]

위첨자

h : enthalpy
 T : transposed matrix

아래첨자

i, j : component
 m : mixture component
 z : axial coordinate
 p : particle
 f : fluid
 s : solid medium
 r : reaction
 t : turbulent
 eff : effective
 a : activation
 b : bulk
 g : gas

참고문헌

1. Kirk-Othmer, "Hydrocarbons," *Encyclopedia Chemical Technology*, 5thed., **13**(2005).
2. Newsome, D. S., "The Water Gas Shift Reaction," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **21**(2), 275-318(1980).
3. Singh, C. P. P. and Saraf, D. N., "Simulation of High-Temperature Water-Gas Shift Reactors," *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, **16**(3), 313-319(1977).
4. Singh, C. P. P. and Saraf, D. N., "Simulation of Low-Temperature Water-Gas Shift Reactors," *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, **19**(3), 393-396(1980).
5. Choi, Y. and Stenger, H. G., "Water Gas Shift Reaction Kinetics and Reactor Modeling for Fuel Cell Grade Hydrogen's," *J. Power Source*, **124**, 432-439(2003).
6. Ovensen, C. V., Clausen, B. S., Hammershoi, B. S., Stffensen, G., Askgaard, T., Chorkendorff, I., Norskov, J. K., Rasmussen, P. B., Stolze, P. and Taylor, P., "A Microkinetic Analysis of the Water-Gas Shift Reaction under Industrial Conditions," *J. Catal.*, **158**, 170-180(1996).
7. Ovensen, C. V., P. B., Stolze, P., Norskov, J. K., and Campbell, C. T., "A Kinetic Model of the Water-Gas Shift Reaction," *J. Catal.*, **134**, 445-468(1992).
8. Botes, F. G., "Water-Gas Shift Kinetics in the Iron-Based Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis," *Appl. Catal. A: General*, **328**, 237-242(2007).
9. Koryabkina, N. A., Phatak, A. A., Ruettinger, W. F., Farrauto, R. J. and Ribeiro, F. H., "Determination of Kinetic Parameters for the Watergas Shift Reaction on Copper Catalysts under Realistic Conditions for Fuel Cell Applications," *J. Catal.*, **217**, 233-239 (2003).
10. Callaghan, C., Fishtik, I., Datta, R., Carpenter, M. Chmielewski, M. and Lugo, A., "An Improved Microkinetic Model for the Water Gas Shift Reaction on Copper," *Surf. Sci.*, **541**, 21-30(2003).
11. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering," 3rd ed. Chap. **11**, 257-258(1999).
12. Ingram, G. D., Cameron, I. T. and Hangos, K. M., "Classification and Analysis of Integrating Frameworks in Multiscale Modelling," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2171-2178(2004).
13. Chen, Q., Zhai, Z. and Wang, L., "Computer Modeling of Multiscale Fluid Flow and Heat and Mass Transfer in Engineered Spaces," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 3580-3588(2007).
14. gPROMS, *gPROMS User's Guide*, Process Systems Enterprise Ltd(2006).
15. Fluent, *Fluent 6.2 User's Guide*, Fluent Incorporated(2006).
16. Versteeg, H. K. and Malalasekera, W., *An introduction to Computational Fluid Dynamics*, Prentice-Hall(1995).