

Water Gas Shift Reaction을 위한 Multi-tubular Reactor 모델링 및 모사

박준용 · 최영재* · 김기현** · 오 민†

한밭대학교 화학공학과
305-719 대전시 유성구 덕명동 산 16-1
*포항산업과학연구원 연료전지연구단
790-600 경북 포항시 남구 효자동 산 32
**포스코 기술연구소 체선연구그룹
790-785 경북 포항시 남구 괴동동 1
(2008년 7월 24일 접수, 2008년 8월 29일 채택)

Rigorous Modeling and Simulation of Multi-tubular Reactor for Water Gas Shift Reaction

Junyong Park, Youngjae Choi*, Kihyun Kim** and Min Oh†

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

*Fuel Cell, Project, San 32 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-600, Korea

**Technical Research Laboratories, Ironmaking Research Group, POSCO, 1 Goedong-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-785, Korea

(Received 24 July 2008; accepted 29 August 2008)

요 약

공정변수의 변화와 반응기의 성능을 정확하게 예측하기 위하여 Water Gas Shift Reaction(WGSR)을 위한 Multi-Tubular Reactor (MTR)의 상세 multiscale 모델링과 모사를 수행하였다. MTR은 비 균일 고체 촉매로 충전된 4개의 관형반응기와 냉각을 위해 주변을 싸고 있는 shell side로 구성되어 있다. 유체의 흐름과 반응 kinetics가 반응기 성능에 큰 영향을 주고 있는 점을 고려할 때, Computational Fluid Dynamics (CFD)기법과 공정모델링 기법을 포함한 multiscale 방법론의 채택은 자연스럽고 필수 불가결한 일이다. 345 °C로 관형반응기 부분으로 유입된 반응물은 반응의 결과 390 °C로 45 °C가량 온도가 증가하였으며, CO의 전환율은 0.89에 이르렀다. 쉘 사이드로 190 °C로 유입된 유체는 쉘 출구에서 240 °C로 약 50 °C 가량의 온도 증가를 보였으며 이를 통하여 에너지 절감효과를 가져 올 수 있었으며 높은 전환율을 얻기 위해 반응기 부분의 온도를 적절히 제어할 수 있었다. 모사의 결과는 여러 문헌에 보고된 실험 결과와 매우 근접한 값을 나타내 본 연구를 통해 제시된 모델과 모사의 결과가 정확함을 알 수 있었다.

Abstract – Rigorous multiscale modelling and simulation of the MTR for WGSR was carried out to accurately predict the behavior of process variables and the reactor performance. The MTR consists of 4 fixed bed tube reactors packed with heterogeneous catalysts, as well as surrounding shell part for the cooling purpose. Considering that fluid flow field and reaction kinetics give a great influence on the reactor performance, employing multiscale methodology encompassing Computational Fluid Dynamics (CFD) and process modeling was natural and, in a sense, inevitable conclusion. Inlet and outlet temperature of the reactant fluid at the tube side was 345 °C and 390 °C, respectively and the CO conversion at the exit of the tube side with these conditions approached to about 0.89. At the shell side, the inlet and outlet temperature of the cooling fluid, which flows counter-currently to tube flow, was 190 °C and 240 °C. From this heat exchange, the energy saving was achieved for the flow at shell side and temperature of the tube side was properly controlled to obtain high CO conversion. The simulation results from this research were accurately comparable to the experimental data from various papers.

Key words: Multi-tubular Reactor, WGSR, CFD, Multiscale Modelling

1. 서 론

Water gas shift reaction(WGSR)은 일산화탄소와 스팀가스가 반응하여 이산화탄소와 수소를 생성하는 공정으로 새로운 에너지원으

로 주목을 받고 있는 수소를 생산하는 동시에 여러 공정의 촉매에 피독으로 작용하는 일산화탄소를 제거하는 장점을 가지고 있다[1]. 많은 경우 WGSR은 공정 운전 후 생성되는 배출가스에 고온의 스팀가스를 혼합하여 이루어 지므로 환경문제를 개선하고 동시에 유효성분을 얻을 수 있다. 반응의 결과로 생성된 이산화탄소는 온실가스의 주범으로 인식되고 있어, 이는 pressure swing adsorption과

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

같은 후처리 공정을 통하여 농축되고 처리된다[2].

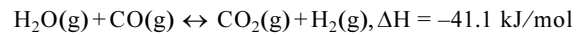
WGSR의 성능을 예측하기 위한 모델링 및 모사는 여러 종류의 촉매와 용도에 따라 다양하게 시도되어 왔다. Signh와 Saraf[3, 4]는 높은 온도(300~350 °C)와 낮은 온도(230~260 °C)에서 각각 다른 촉매를 사용하여 공정모사를 수행하였으며, Choi와 Stenger[5]는 연료 전지에 사용되는 수소생산을 위한 반응기의 kinetics 및 반응기 모사를 수행하였다. 반응 kinetic에 대한 연구는 요소반응을 기반으로 한 microkinetics에 대한 연구와[6], 총괄 kinetics에 대한 연구[7] 등이 병행하여 진행되었으며, Callagahn 등[8]은 Cu 촉매에서의 microkinetics 모델을 제시하고 이를 사용하여 반응기에 대한 모사를 수행하였다. 위의 연구들이 반응기 내에서 유체가 plug flow로 흐르는 것을 기본전제로 하여 수행되었으나, 실제적으로는 유체의 channeling, recycling, stagnant region 등의 이유로 plug flow의 가정을 통하여 모사한 결과와는 차이를 보이게 된다. 따라서 위의 결과들은 실제 공정의 설계에 이용하는데 한계를 갖게 된다[9]. 이옥준 등[10]은 반응기의 형태와 운전조건에 따른 유체의 흐름을 정확히 예측할 수 있도록 전산유체역학(Computational Fluid Dynamics, CFD) 기법을 사용하여 모델링 및 모사를 수행하여, 실험결과와 매우 근사한 값을 얻은 바 있다.

WGSR의 반응 정도 및 전환율은 온도에 매우 민감하며, 반응물 1몰 당 41.1 KJ이 발생하는 발열반응이므로 반응기 내부온도의 최적제어를 통한 높은 전환율을 얻는 것과, 발열량을 이용한 효과적인 열 이용 방법에 대한 고찰이 공정설계의 중요한 요소가 된다. 반응물의 투입유량이 많아지게 되는 상업공정의 경우 반응기의 직경이 늘어나게 되고 이에 따라, 반응기의 중심부와 벽 사이의 큰 온도 분포가 존재하게 된다. 반응열을 제거하기 위해 반응기 외벽에 냉각장치를 설치할 경우 반응기 벽 근처에서는 온도가 급강하하여 반응이 원하는 만큼 일어나지 않으며, 중심부의 온도를 적절히 제어할 수 없게 된다[11, 12]. 이에 따라, 본 연구에서는 직경이 작은 반응기 여러 개를 사용하여 열교환과 온도제어를 최적화 할 수 있는 multi-tubular reactor(MTR)를[13, 14] 대상으로 하고 공정시스템과 CFD 기법을 사용하는 multiscale 기법을 사용하여 대상 공정을 모델링하고 모사하였다.

CFD 기법을 사용하여 공정을 해석할 경우 유체의 유동현상에 대해서는 정확하게 계산할 수 있으나, 반응 kinetic 부분의 해석에는 단순한 형태의 반응이 아닌 경우 이를 표현하는데 한계를 보이고 있다. 이에 반하여 공정모델링 기법을 사용할 경우 반응 및 물질전달과 같은 이동현상은 잘 해결할 수 있으나, 공정장치의 상세한 모양을 표현할 수 없으며 유체의 흐름을 상세히 계산하기 힘들다는 단점을 가지고 있다. 또한 multi-tubular의 경우 개별 반응기 간의 복사에 의한 열전달이 일어나게 되므로 전체 시스템에 대한 구체적인 모양을 정확히 기술하고 이에 대한 해석을 하여야 할 필요가 있다. 유체의 흐름과 장치의 구체적 모델링이 가능한 CFD 기법과 반응 kinetics와 이동현상을 상세히 다룰 수 있는 공정모델링 기법을 함께 사용하는 multiscale 기법을 사용하여 multi-tubular 반응기 시스템의 동적 거동을 정확히 예측할 수 있다. 모사의 결과로 각 성분의 몰분율, 반응기 tube 및 shell side의 온도, 속도 및 압력 분포 등을 정확히 예측하는 것이 가장 중요한 일이나, 이에 못지 않게 중요한 것은 에너지의 효율적 이용이다. 이에 따라 발열반응으로부터 회수된 열을 반응기에 유입되는 반응물의 온도까지 높일 수 있는 가능성에 대한 예측도 모사를 통하여 수행하였다.

2. WGSR과 대상공정

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



상업공정에서 높은 순도가 요구되지 않을 경우 고온에서 운전되는 고온반응기를 단독으로 사용하고, 높은 순도가 요구되는 경우 고온반응기의 결과물을 원료로 하는 저온 반응기를 연속으로 사용하게 된다[1]. Fig. 1은 본 연구에 사용된 pilot 규모의 MTR를 나타내었다. 반응물은 반응온도인 345 °C로 4개의 tube side로 유입되며 shell side로는 battery limit에서 들어온 190 °C의 반응물이 유입된다. Tube side와 shell side는 counter-current로 흐르게 되며 반응이 일어나는 tube side는 이를 통하여 냉각되며, 낮은 온도의 shell side의 유체는 온도가 증가하게 된다. Fe based의 heterogeneous 촉매로 충전된 tube side에서는 WGSR 반응의 결과로 생성된 열은 tube side wall을 통한 전도, 유체의 흐름에 의한 대류, tube와 shell 사이의 복사의 메커니즘을 통하여 열 교환된다. 반응기의 자세한 설계 변수는 Table 1에 나타내었다.

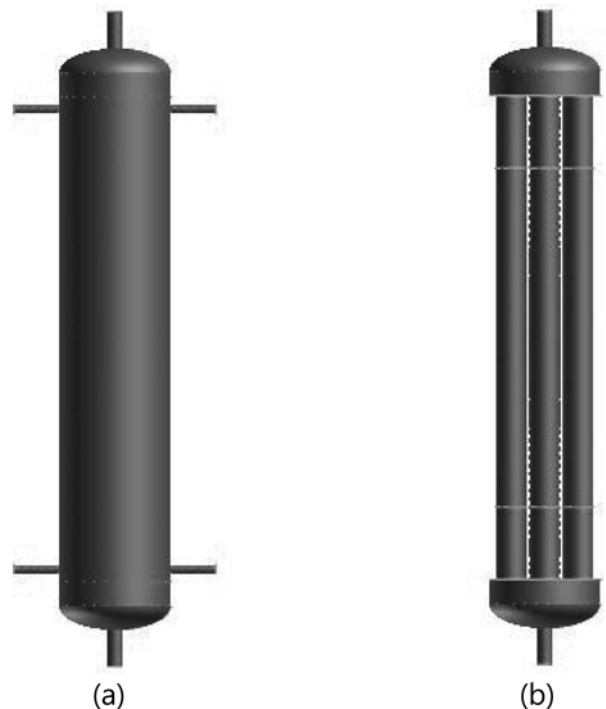


Fig. 1. Schematics of the MTR for WGSR: (a) Shell side (b) Tube side.

Table 1. Design parameters & their values

Design Parameters	Value [m]
Tube side	
Diameter	0.127
Length	2.0
Shell side	
Diameter	0.45
Length	2.2

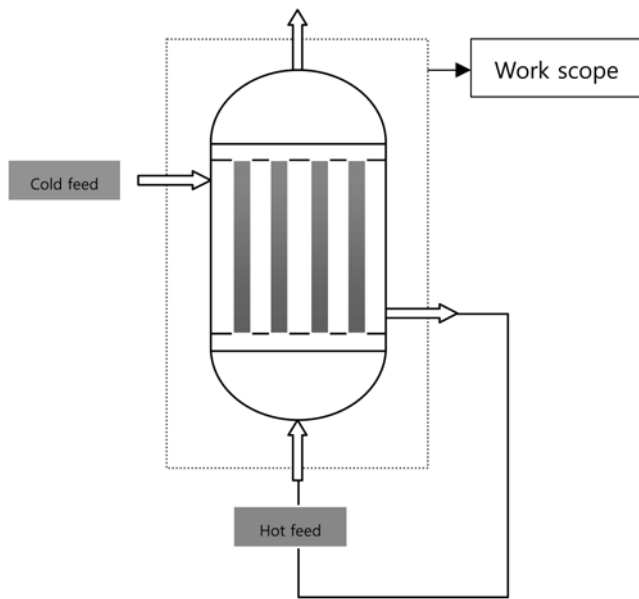


Fig. 2. Configuration of the MTRS for WGSR.

Table 5. Operating conditions of the MTR for WGSR

Operating Parameters	Value
Tube side	
-Inlet temperature (°C)	345
-Inlet pressure (Pa)	6.5×10^5
-Inlet flow rate (kg/s)	0.0777
-Mass fraction	
[CO, H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , N ₂]	[0.2, 0.28, 0.22, 0.12, 0.01, 0.17]
Shell side	
-Inlet temperature (°C)	195
-Inlet pressure (Pa)	6.6×10^5
-Inlet flow rate (kg/s)	0.0777
-Mass fraction	
[CO, H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , N ₂]	[0.2, 0.28, 0.22, 0.12, 0.01, 0.17]

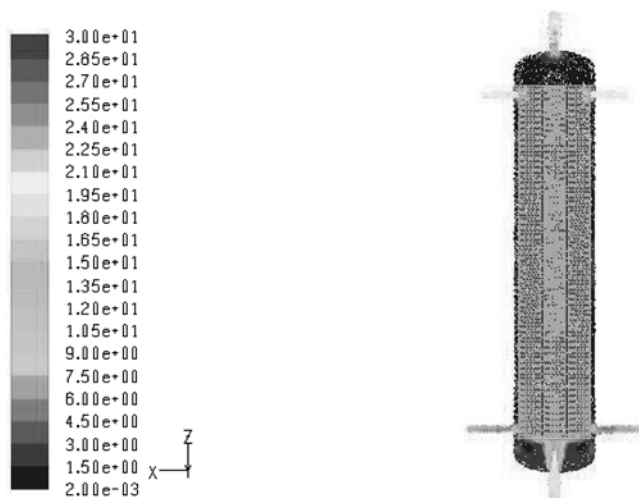


Fig. 3. Velocity profile in the MTR for WGSR (m/s).

4.2. 온도 분포

WGSR은 발열반응으로 반응이 증가함에 따라 반응기 내의 온도가 증가하게 된다. 전체 반응진행도에 영향을 미치는 주요 변수로

화학공학 제46권 제5호 2008년 10월

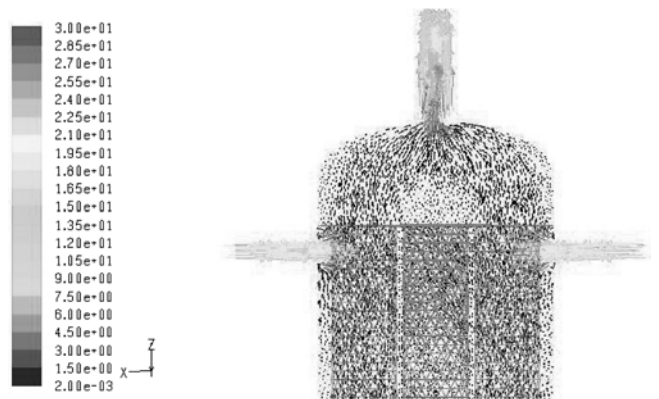


Fig. 4. Velocity profile at the top side of the MTR for WGSR (m/s).

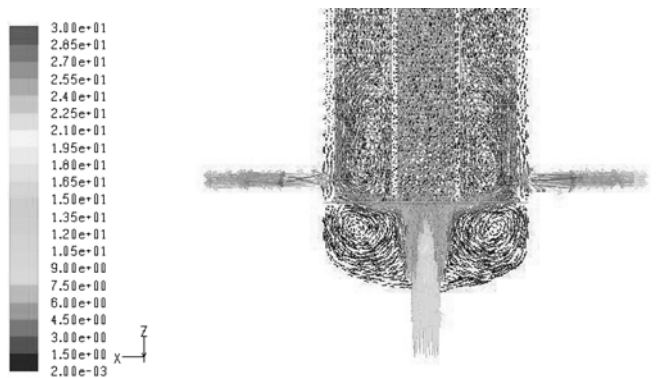


Fig. 5. Velocity profile at the bottom side of the MTR for WGSR (m/s).

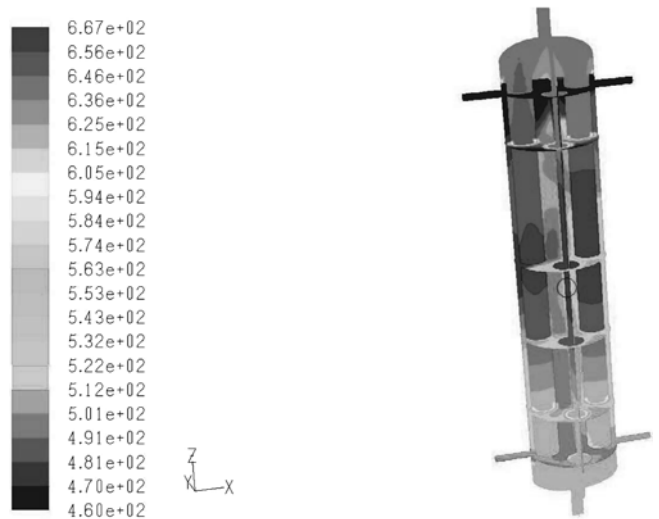


Fig. 6. Temperature profile in the MTR for WGSR (K).

는 반응속도와 평형상수 값을 들 수 있는데 반응속도는 온도가 증가함에 따라 증가하나, 평형상수 값은 급격히 감소하여 적정온도를 넘게 되면 반응도가 급격히 감소하며 이에 따라 CO 전환율도 같은 경향성을 띠며 감소하게 된다.

이에 따라, 본 연구에서는 반응기의 온도가 적정온도를 넘지 못하도록 shell side를 통하여 190 °C의 온도로 유입되는 반응 가스와 tube side의 높은 온도의 반응가스를 열교환을 시키게 된다. Shell에서 높은 온도의 반응가스와 열 교환한 반응가스는 히터를 거쳐 반

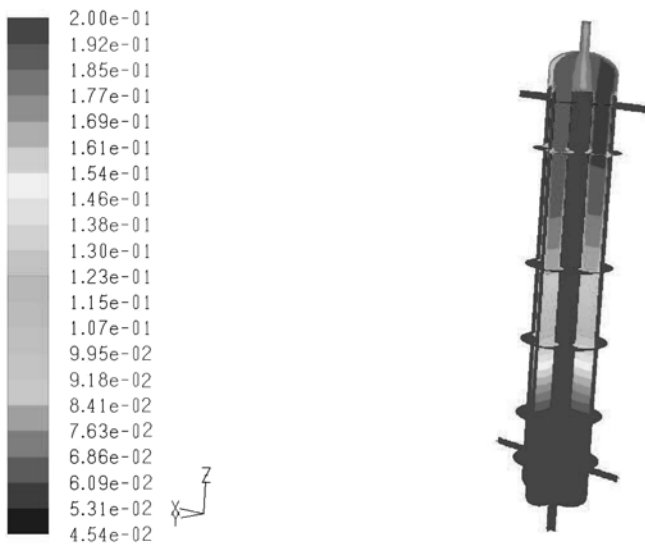


Fig. 7. Mass fraction of CO in the MTR for WGSR.

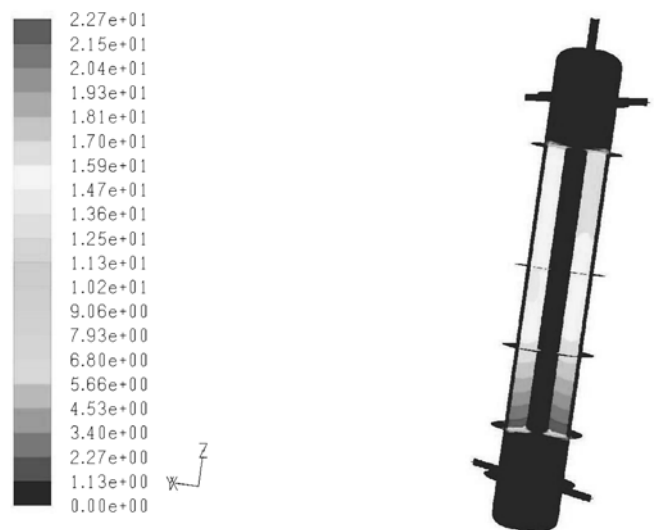


Fig. 9. Equilibrium Constant Profile in the MTR.

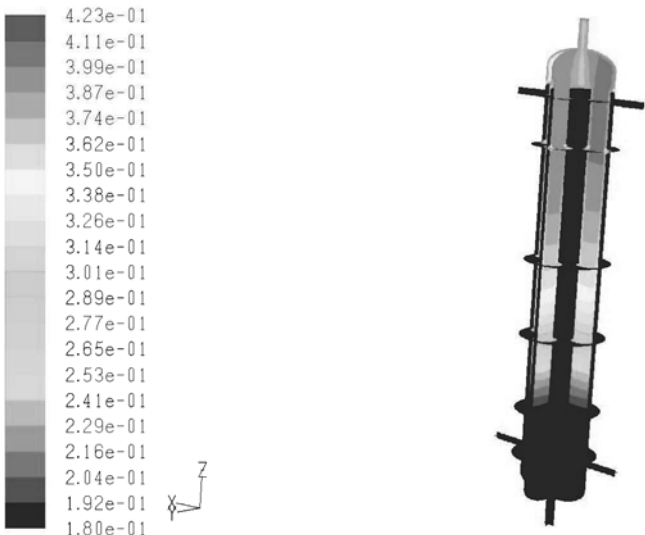
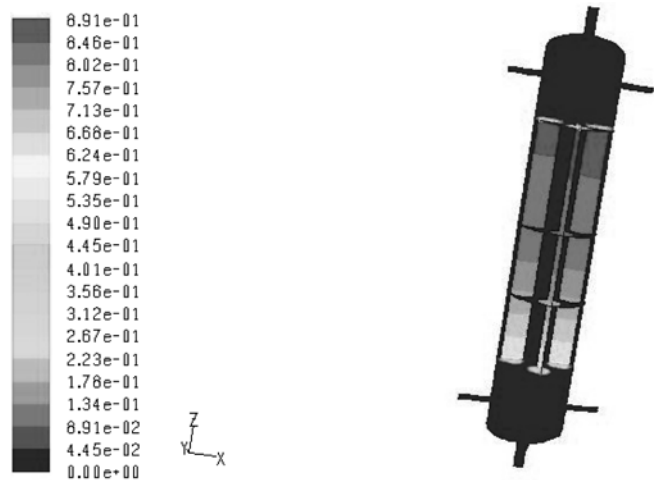
Fig. 8. Mass Fraction of CO₂ in the MTR for WGSR.

Fig. 10. CO Conversion Profile in the MTR for WGSR.

응온도까지 올라간 후 tube side로 유입되어 반응이 시작된다. Fig. 5는 MTR의 모사결과로 반응기 내의 온도 분포를 나타내고 있다. 반응기의 tube side로의 유입온도는 345 °C이며 반응기 출구 온도는 약 390 °C 가량으로 약 45 °C 정도 상승 되었음을 알 수 있다. Shell side로 190 °C로 유입된 원료가스는 약 240 °C 정도로 상승하게 되며, 히터와 같은 추가적인 장치를 통하여 반응온도에 이르면 tube side로 유입할 수 있게 된다. 이를 통하여 반응부의 온도 조절을 할 수 있음은 물론, 낮은 온도의 반응물의 온도를 상승시켜 에너지를 절감할 수 있는 효과도 동시에 얻을 수 있다.

4-3. 성분의 물분을 분포

Fig. 7, 8은 반응물인 CO 가스와 생성물인 CO₂ 가스의 질량 분율의 분포를 보여준다. 반응물이 반응기를 흐름에 따라 반응이 진행되고 이에 따라 CO 가스의 분율은 0.2에서 0.05 정도로 떨어지게 되며 생성물인 CO₂는 0.18에서 0.4 정도로 증가하게 된다.

4-4. 평형상수 분포 및 전환율 분포

Fig. 9는 반응기 내에서의 평형상수 값의 변화를 보여준다. Fig. 5에서 보여준 온도분포와 함께 비교하면 온도가 높을수록 평형상수의 값은 떨어지게 되며 Table 3에 나타난 반응속도의 식에 영향을 주게 된다. 낮은 평형상수는 전체 반응도에 좋지 않은 영향을 미치게 되며 이에 따라 최적의 전환율을 얻을 수 있는 최적평형상수 및 온도를 구하는 것이 반응기의 운전에 매우 중요하게 된다.

Fig. 10에서는 CO 전환율의 분포에 대하여 나타내었다. 반응기 출구에서의 전환율은 약 0.89 정도로 문헌에 보고된 값과 매우 유사한 결과임을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 발열반응을 수반하는 WGS 반응기에 대하여 CFD 및 공정시스템 모델링 기법을 이용하여 상세 모델링과 모사를 수행하였다. 발열반응으로 인한 과도한 온도 상승과 이로 인한 전환율의 저하를 막기 위하여 4개의 tube로 구성되어 있는 multi-tubular reactor를 제안하고 운전 조건에 따라 주요한 공정변수의 값을 예측

하였다. 이와 같은 구조에서는 MTR 의 shell side로는 낮은 온도의 반응물을 흐르게 하여 온도를 상승시킴으로써 반응온도로 까지 올리기 위한 에너지를 절약할 수 있다. 345 °C로 유입된 반응물은 반응이 진행함에 따라 390 °C까지 약 45 °C 가량의 온도 증가를 보였으며, shell side에서는 190 °C에서 240 °C로 50 °C 가량의 온도 증가가 이루어 짐을 알 수 있었다. 이와 같은 조건 속에서 CO의 전환율은 약 0.89 정도로 문헌에 나타난 값과 거의 같음을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 얻어진 결과 및 방법론은 반응기의 최적설계 및 최적운전 조건을 도출하는데 도움이 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 _{ij}	: 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·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 _{eq}	: equilibrium constant [-]
iii	: matrices
C ₂	: inertial resistance factor [1/m]
$\vec{R}_{i,r}$: 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
S _m	: total rate of generation of heat [J/m ³ ·s]
S _i	: 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 ²]
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 _{1ε}	: model constant [-]
C _{2ε}	: model constant [-]
C _{2ε}	: 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 _{εt}	: 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. Newsome, D. S., "The Water Gas Shift Reaction," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **21**(2), 275-318(1980).
2. Rajasree, R. and Moharir, A. S., "Simulation Based Synthesis, Design and Optimization of PSA Processes," *Computers & Chem. Eng.*, **24**, 2493-2505(2000).
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," *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. Botes, F. G., "Water-Gas Shift Kinetics in the Iron-Based Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis," *Appl. Catal. A: General*, **328**, 237-242(2007).
8. 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).
9. Fogler, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., Prentice Hall, Chapter 14(1999).
10. Lee, U. J., Kim, K. H. and Oh, M., "Multiscale Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **45**(6), 582-590(2007).
11. Ranade, V. V., *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*, Academic Press, Chapter 13(2002).
12. Nauman, E. B., *Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup*, McGraw-Hill, Chapter 8-9(2002).
13. Hwang, S. W. and Smith, R., "Heterogeneous Catalytic Reactor Design with Optimum Temperature Profile I: Application of Catalyst Dilution and Side-stream Distribution," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4229-4243(2004).
14. Hwang, S. W., Linke, P. and Smith, R., "Heterogeneous Catalytic Reactor Design with Optimum Temperature Profile I: Application of Non-uniform Catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4245-4260(2004).