

열전달/물질전달을 이용한 One-Step DME반응기 해석

이신범, 안성준, 조병학¹, 조원일¹, 백영순¹, 박달근, 윤인섭*²

서울대학교 응용화학부

¹한국가스공사 연구개발원²서울대학교 화학공정신기술연구소

(sblee@pslab.snu.ac.kr*)

One-Step DME Reactor Analysis using Heat & Mass Transfer

Shin Beom Lee, Sung Joon Ahn, Byoung Hak Cho¹, Won il Cho¹, Young Soon Baek¹,Dal Keun Park, En Sup Yoon*²

School of Chemical Engineering, Seoul National University

¹LNG Technology Research Center²Institute of Chemical Processes, Seoul National University

(sblee@pslab.snu.ac.kr*)

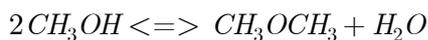
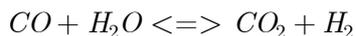
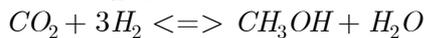
서론

DiMethyl Ether(DME)는 디젤 대체 연료 에너지원으로서 최근 각광을 받고 있는 물질이다. DME 합성반응은 많은 반응열을 동반하므로 적절한 방법에 의한 반응기 온도제어가 중요하며 또한 촉매와 반응가스와의 열전달과 물질전달이 총괄 반응속도에 큰 영향을 미칠 수 있다. 현실적인 반응기 모사를 위하여 촉매 입자에 대한 열전달 물질 전달과 반응기 벽면을 통한 열전달을 고려하여 1차원 DME 반응기 해석을 진행하였다.

이론

1. 반응식 및 반응속도식

합성가스로부터 DME 제조공정을 모사하기 위한 화학반응식은 다음과 같다.



위 반응식에 따른 반응속도식은 다음과 같다.

$$r_{CO_2,hydrogenation} = \frac{k_1(p_{H_2}p_{CO_2})[1 - (1/K_{eqm1})(p_{CH_3OH}p_{H_2O})/(p_{CO_2}p_{H_2}^3)]}{(1 + K_2(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_3p_{H_2} + K_4p_{H_2O}})^3} \quad dHr = -49.47kJ/mol \quad (1)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_5p_{CO_2}[1 - K_{eqm2}(p_{CO}p_{H_2O}/p_{CO_2}p_{H_2})]}{1 + K_2(p_{H_2O}/p_{H_2}) + K_3\sqrt{p_{H_2} + K_4p_{H_2O}}} \quad dHr = 41.17kJ/mol \quad (2)$$

$$r_{MeOHdehydration} = k_6K_{CH_3OH}^2 \left[\frac{C_{CH_3OH}^2 - (C_{H_2O}C_{DME}/K_{eqm3})}{1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH}C_{CH_3OH} + K_{H_2O}C_{H_2O}}} \right] \quad dHr = -21.003kJ/mol \quad (3)$$

2. 촉매표면과 Feed Gas사이의 열전달

촉매 표면과 튜브내의 반응물유체의 온도를 분리하여 고려하면, 촉매(T_{p1}, T_{p2})와 반응물유체(T_f)간의 열전달계수 h 를 사용하여 열전달량을 계산하여야 하며, 반응물유체(T_f)와 냉각수(T_0)간의 총괄열전달계수 U 를 별도로 계산하여 각각의 열전달효과를 고려해 주어야 한다.

우선 촉매와 반응물 유체간의 열전달 계수 h를 구하기 위해서 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$N_{nu} = \frac{h_p d_{sph}}{k_g} = 2 + 0.6 N_{Resph}^{0.5} N_{pr}^{1/3}$$

$$N_{Resph} = \frac{d_{sph} v \rho}{\mu}, N_{pr} = \frac{C_p \mu}{k_g}$$

Fig.1.3.1 단일촉매열전달계수계산

Particle Reynolds수와 Prantl수를 이용하여 Nussel수를 구한 후 이를 통해서 촉매와 반응물유체간의 열전달 계수를 구한다.

이에따라, 촉매표면에서의 반응에 따른 에너지수지를 세우면 다음과 같다.

$$\sum_i r_i \Delta H_r g_{cat} = h_r A (T_{p1} - T_f)$$

위의 식에서 ri는 각 반응의 반응속도이며, ΔHr은 해당 반응의 반응엔탈피이고, g_{cat}는 반응속도식(mol/g_{cat} h)에 따른 촉매의 질량이다. 즉 좌변은 반응에 따른 발열을 고려한 항이다. 우변을 보면 hr은 반응튜브내의 열전달막계수이고 Tp1-Tf는 온도변화이다. 따라서 우변은 발생한 열에 따른 해당 단의 온도상승을 고려한 항이 된다.

이렇게 되면 반응속도 계산 후 발생한 열을 계산하고 이에 따라 Tp1을 계산하여 이에 따라 다시 반응속도를 계산하는 방식으로 수치해석을 진행하면 해당 조건에서의 촉매 표면온도의 계산이 가능하다.

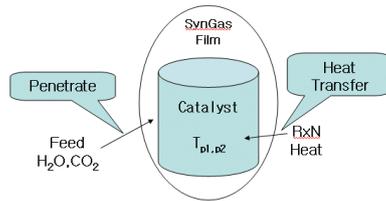


그림1.촉매표면의 열 및 물질전달

3. Feed Gas의 촉매표면으로의 물질전달

반응속도의 경우 유량이 크고 반응이 느릴 경우 Reaction control이지만 유량이 적고 반응속도가 빠를 경우 feed의 물질전달에 의해 반응속도가 결정될 수가 있다. 이것이 Mass Transfer Control 단계인데 촉매표면에서의 열전달을 고려하여 수치해석을 진행하려고 하면 그 과정에서 물질전달의 고려를 통한 비이상적인 발산의 억제가 필수적이다.

DME반응기내 촉매표면에서의 물질전달속도는 촉매의 표면에 H₂와 CO의 합성가스로 이루어진 얇은 Film에 해당 Feed가 침투하는 속도를 계산하여 각 반응속도식에 적용하였다.

물질전달 속도는 다음과 같은 식에 따라 계산하였다.

$$W_{Ar} = k_c (C_{A0} - C_{As}), N_{sh} = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 2 + 0.6 N_{re}^{1/2} N_{sc}^{1/3}$$

$$N_{re} = \frac{\rho d_p v}{\mu}, N_{sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

Ca₀는 침투물질의 농도이며 Ca_s는 침투물질의 촉매표면에서의 농도이다. k_c는 물질전달계수인데 이는 Sherwood, Reynolds, Schmit의 세 무차원군을 통해서 계산을 하고자 하였다. 전체 계산을 위해서는 침투물질 A와 Base인 B와의 Diffusivity가 필요한데 이는 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$D_{AB} = \frac{0.001858 T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}, \sigma = 0.841 V_c^{\frac{1}{3}}, \epsilon_A/k = 0.77 T_c$$

위 식에서 시그마와 입실론A등의 레너드존스상수는 Critical Point를 통해서 계산한 값과 문헌을 통해 찾은 값을 비교하여 계산하였다.

4. 냉각수유체와 반응기벽면과의 열전달

실제 반응기내에는 촉매가 충전되어 있고, 통상적으로 촉매의 열전도도는 Gas의 열전도도보다 훨씬 크므로 촉매의 영향을 무시할 수 없다. 따라서 Fixed Bed 상황을 고려하여야 하며 그에 따른 식은 다양한 식이 있으나 여기에서는 다음의 식을 사용하였다.

$$h = \left(\frac{1}{\frac{1}{h_r + 2k_{ew}^o/d_p + \alpha_w C_{pg} \rho_g u_o} + \frac{1}{h_{packet}}} \right), h_{packet} = 1.13 \left(\frac{k_e^o \rho_s (1 - \epsilon_{mf}) C_{ps}}{\tau} \right)^{0.5}$$

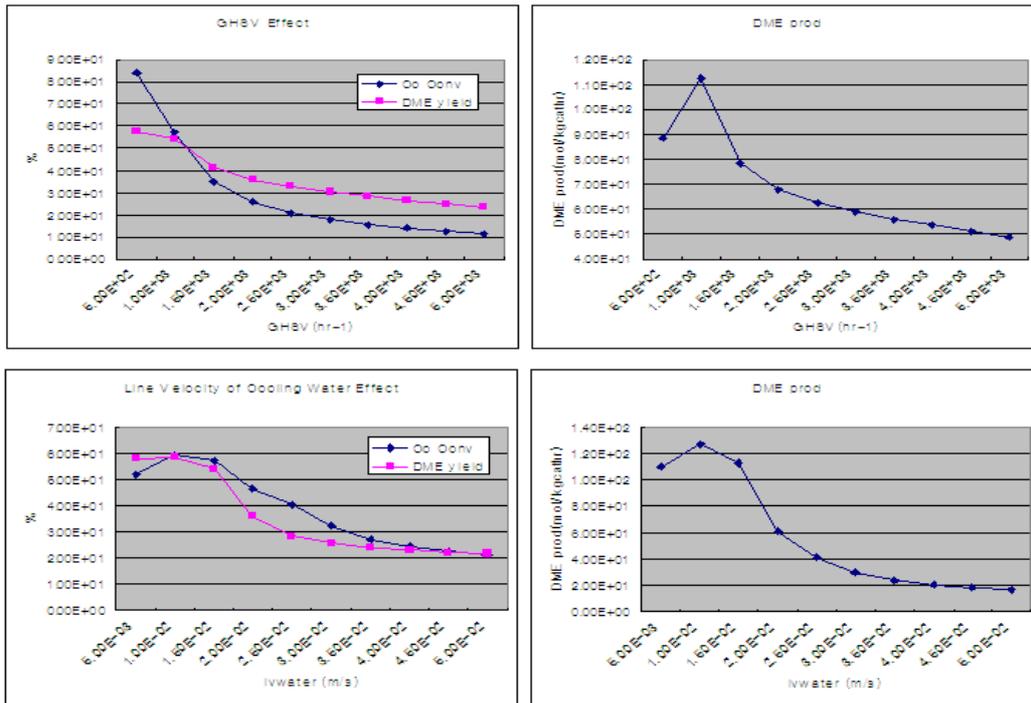
$$k_{ew}^o = \epsilon_w k_g + (1 - \epsilon_w) k_s \left(\frac{1}{\phi_w (k_s/k_g) + 1/3} \right), k_e^o = \epsilon_{mf} k_g + (1 - \epsilon_{mf}) k_s \left(\frac{1}{\phi_b (k_s/k_g) + 2/3} \right)$$

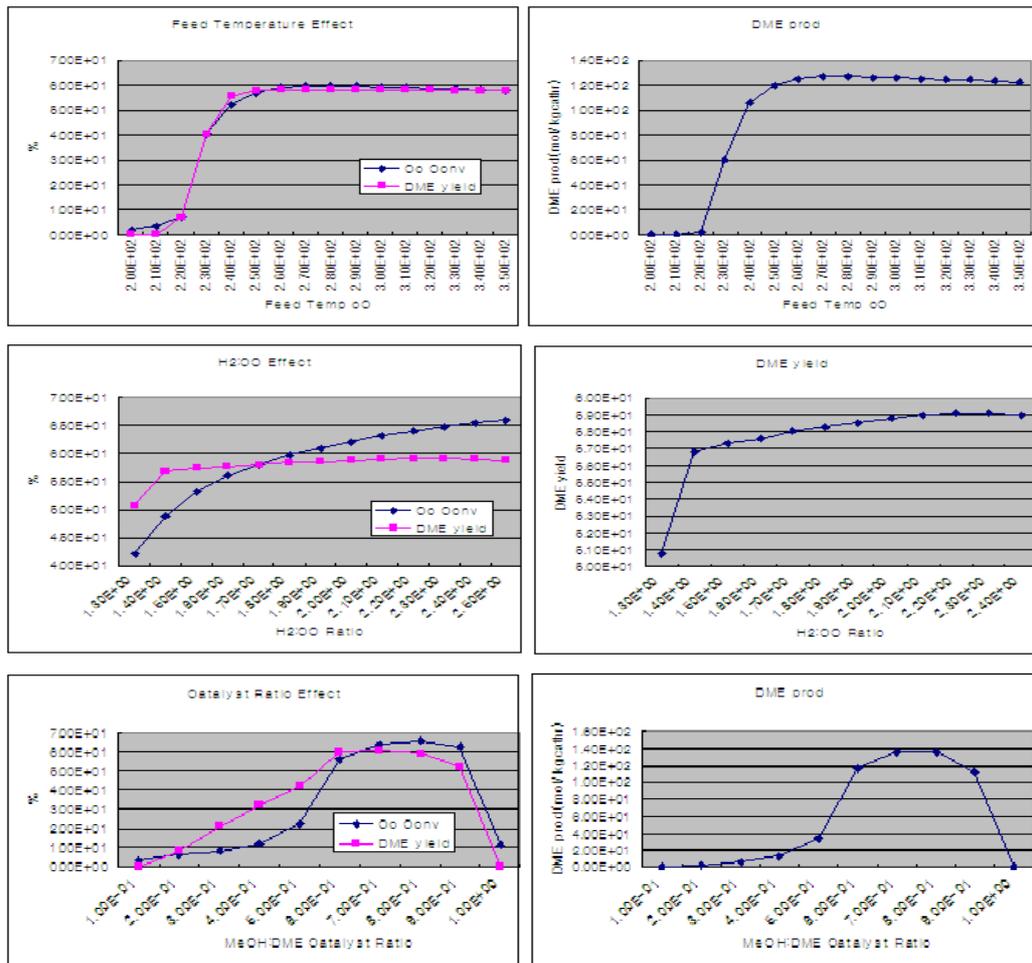
$$\alpha_w = 0.05, h_r(\text{radiation}) = 0$$

위의 식에서 k_s, k_g는 각각 촉매와 가스의 열전도도이며, ε으로 표기된 것은 촉매의 공극률을 나타낸다.

결과 및 토의

위의 이론들을 이용하여 C++를 통한 시뮬레이터를 제작하여 주요한 파라미터에 대한 연구를 진행하였으며 그 결과는 다음과 같다.





시뮬레이션을 통해서 예상대로 반응열의 적절한 제거가 가장 중요한 포인트임을 알 수 있었다. 냉각수를 지나치게 사용하여 냉각할 경우 반응이 둔화되었으며, 반응열의 제거가 충분치 못할 경우 온도가 지나치게 상승함으로 인해 촉매의 비활성화가 발생하고 이로 인해 전체적인 반응이 둔화되는 모습을 보여주었다.

또한, 실제 반응유체의 온도보다 촉매표면에서의 온도가 약 5°C 정도로 차이가 남에 따라 반응에 미치는 영향을 알 수 있었으며, 반응기내 2종류의 촉매가 고정층형태로 충전되었을 때 열전달계수에 미치는 영향도 고려해 볼 수 있었다.

파라미터스터디를 통해 얻은 최적의 운전조건은 다음과 같다. 촉매Effectiveness 0.75에서, GHSV=1000hr⁻¹, 냉각수선속도 0.01, Feed온도 270°C, H₂/CO비율 2.3, MeOH/DME촉매비율 4.0에서 CO Conversion 65%, DME Yield 59%, DME Productivity 135mol/kgcath를 얻을 수 있었다.

감사

본 연구에 도움을 주신 한국가스공사 연구개발원, BK21 화공사업단에 감사드립니다.

참고문헌

K.L.Ng,D.Chadwick,B.A.Toseland, (1999) Chemical Engineering Science 54 3587-3592
Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum,Jr, Gerard C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds" John Wiley & Sons Inc.