

유동층에서 메탄 촉매 분해 반응에 의한 수소 생성 반응 연구

주연경, 우명우*, 정재욱¹, 한귀영¹순천대학교 공과대학 화학공학과, ¹성균관대학교 공과대학 화학공학과
(mwwoo@sunchon.ac.kr*)

A study on the Hydrogen Generation by Methand Catalysis in Fluidized-Bed Reactor

Yeon-Kyeong Ju, Myung-Wu Woo*, Jae-wook Chung¹, GuiYoung Han¹

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University

¹Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
(mwwoo@sunchon.ac.kr*)

요약

요즘 녹색성장으로 청정에너지원이 필요한 시기에 분해되면 수소와 고순도의 탄소가 생성되는 메탄은 각광받는 에너지 자원이다. 이를 위해 본 연구에서는 유동층 반응기에서 카본블랙촉매를 이용한 메탄의 분해 반응에 대한 모델링 연구를 수행하였다. 메탄분해 반응 실험은 온도 850℃~900℃, 최소 유동화 속도 1~4, 그리고 촉매는 50gr~100gr의 범위에서 실험하였다. 기존 모델링과는 달리 반응기내에 벌크 흐름과 촉매층 사이의 농도를 연결하기 위하여 Coupling Variables 개념을 도입하여 연립 편미분 방정식의 해를 유한 요소법을 기초한 COMSOL Multiphysics를 사용하여 현상을 해석하였다. 생성된 탄소는 반응에 사용된 카본블랙과 유사한 성질을 가지며, 촉매층에 누적되어 다시 반응에 이용된다. 이 때문에 촉매 반응층의 높이는 점차 증가하는 현상과, 시간이 흐름에 따라 촉매의 반응이 점차 감소되는 촉매의 비활성화 현상도 모델링에 고려하여 실험 자료와 비교 검토하였다.

1. 유동층 반응기 모델

유동층 반응기에서 bulk흐름은 1차원 흐름으로 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다

$$\nabla \cdot (-D_{CH_4} \nabla c_{CH_4}) + u \nabla c_{CH_4} = R_{CH_4}$$

여기에서 D_{CH_4} 는 반응물 CH_4 의 확산 속도 [m^2/s], 그리고 R_{CH_4} 는 촉매층으로 이동되는 속도를 의미한다

촉매층에서는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\nabla \cdot (-D_{CH_4p} \nabla c_{CH_4p}) = R_{CH_4p} \quad \text{for } 0 < r < r_p$$

여기에서 CH_4p 는 반응물 CH_4 의 촉매 층에서의 농도, D_{CH_4p} 는 반응물 CH_4p 의 촉매 층에서의 확산 속도 [m^2/s], 그리고 R_{CH_4p} 는 촉매층에서의 반응 속도를 의미한다.

II. 실험

메탄 분해반응은 유동층 반응기에서 온도 범위 $850^\circ C \sim 900^\circ C$, 유량은 최소 유동화 속도의 1~4배의 범위, 그리고 촉매의 충전량은 50gr~200gr의 실험조건을 압력과 조성의 변화에 따라 실험하였다.

III. 결과

1. 반응온도의 영향

유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 메탄의 분해 반응에 대한 실험 결과와 모델링한 결과를 Figure1.에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 전환율의 결과가 다르게 나타나는걸 확인하였다.

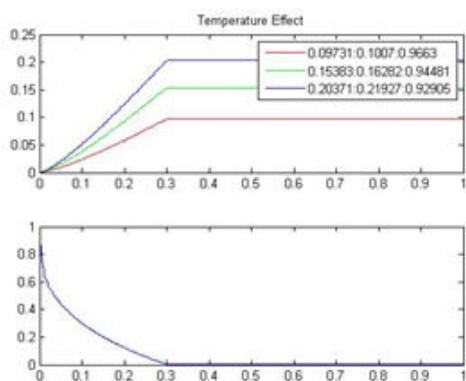


Figure1, Simulation results for the different temperatures at the inlet concentration fraction is 1.0.

2. 유속의 영향

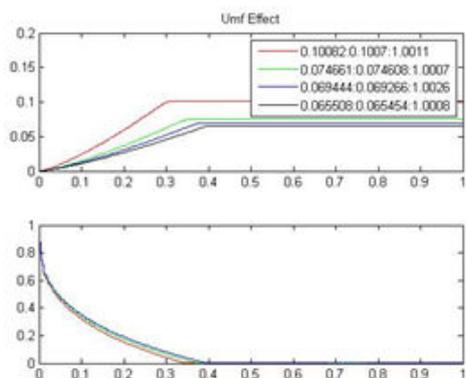


Figure2, Simulation results for the different Umf at the inlet concentration fraction is 1.0.

촉매를 100 gr, 온도 850℃, 압력 1[atm]이라는 조건하에서 유속은 1~4로 변화를 주면서 수치 해로 실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 유속이 1에서 4로 점차 증가할수록 전환율도 같이 증가하는 실험결과를 확인하였다.

3. 촉매 충전량의 영향

촉매 100gr, 온도 900℃ 일 때, 촉매 충전량을 50g, 100g, 150g, 200g로 변화를 주면서 수치 해로 구한 결과를 다음의 그래프로 나타내었다. 촉매 충전량이 증가할수록 전환율이 증가한다는 실험결과와 수치 해의 결과가 잘 일치하는 것을 확인하였다.

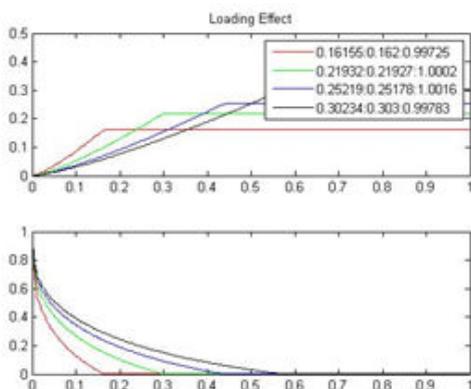


Figure3. Simulation results for the different Loading at the inlet concentration fraction is 1,0

4. 조성의 양과 압력의 변화에 대한 영향

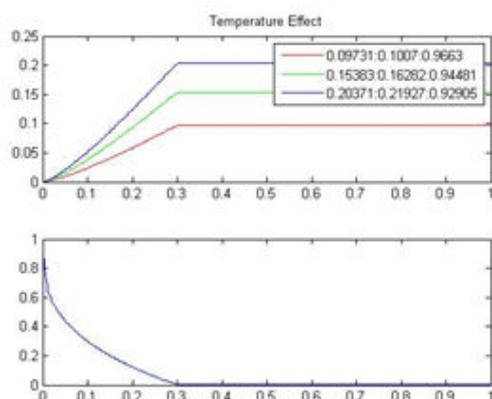


Figure4. Simulation results for the different temperatures at the inlet concentration fraction is 0,1.

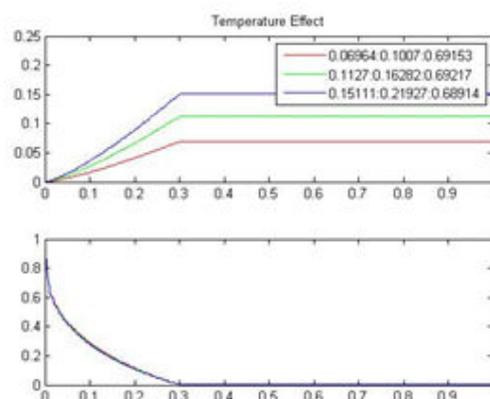


Figure5. Simulation results for the different temperatures at the inlet pressure is 3,0 atm.

다른 조건은 동일하게 하고 조성의 양을 0.1, 0.5, 1.0로 변화를 주었다. Figure4.는 조성의 양을 0.1로 변화시킨 결과의 그래프이다. 위에있는 Figure1.의 그래프와는 같은 조건이지만 조성이 양이 감소시킨 결과 전환율도 감소하는 결과를 확인하였다. Figure5.는 Figure1.의 실험조건에서 압력을 3atm으로 증가시킨 결과의 그래프이다. 조성의 양과는

반대로 압력이 증가하면 전환율은 감소하는 결과가 나타났다. 이 결과는 온도의 영향 그래프뿐만 아니라 유속, 충전량의 영향에서도 조성의 양이 증가하면 전환율이 증가하였다.

IV. 결론

유동층의 메탄분해반응에 의해 원통형 반응기안의 탄소는 점점 증가하는 반면에 반응속도는 점점 감소한다. 이 실험에서는 Catalyst Weight, Temperature, Umf, 압력, 조성의 양을 변화 시킴으로써 본 연구의 결과 Bed_height가 Catalyst Weight, Temperature, Umf의 영향을 받으며, 압력과 조성의 양의 변화에 따라서도 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

Table. Parameters for the Methane Cracking Reacions

Temperature(°C)	Umf	Catalyst Weight	조성= 0.1 1atm	조성= 1.0 1atm	조성= 1.5 1atm	조성= 1.0 0.5atm	조성= 1.0 2atm	조성= 1.0 3atm	
850	1	100	257	247.8	242.5	196.5	312	359	
875			299	281	271	223	354.8	407	
900			291	268	255	212.5	337.6	387	
850	2		157	153	151	121.3	192.8	222	
	3		131	128	126	101.3	161.4	185	
	4		114.5	112	110.5	88.8	141.3	163	
900	1		50	474.5	446.5	436	355.5	561	639
			150	206	186.7	177	148.5	237	269
			200	178	157.2	144	125	198.4	227

V. 참고문헌

1. Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, 1999.
2. 정재욱, 유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 메탄의 촉매분해에 의한 수소의 제조, 성균관대학교, 석사 논문, 2006
3. Wen-Ching Yang, Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems, Marcel Dekker INC., 2003.
4. COMSOL MultiPhysics Users' Guide, COMSOL AB, 2005.