

코크 생성 억제를 위한 이산화탄소 건식 개질 반응기의 최적 설계

이종원**** · 한명완**† · 김범식*†

*한국화학연구원 CO₂에너지벡터연구그룹
34114 대전광역시 유성구 가정로 141
**충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
***충남대학교 에너지과학기술학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2017년 9월 5일 접수, 2017년 11월 28일 수정본 접수, 2017년 11월 29일 채택)

Optimal Design of Carbon Dioxide Dry Reformer for Suppressing Coke Formation

Jongwon Lee****, Myungwan Han**† and Beomsik Kim*†

*Korea Institute of Chemical Technology, CO₂EnergyVector Research Group, 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

**Chungnam National University, Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

***Chungnam National University, Department of Energy Science and Technology, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received 5 September 2017; Received in revised form 28 November 2017; accepted 29 November 2017)

요 약

지구 온난화가 가속화됨에 따라 온실가스 감축이 보다 중요해졌다. 이산화탄소 건식 개질은 온실가스인 CO₂와 CH₄를 활용하여 부가가치가 높은 물질인 CO와 H₂를 얻을 수 있는 유망한 온실가스 감축 기술이다. 그러나 이 반응이 일어나는 반응기의 운전 중에 심각한 코킹 문제가 발생할 수 있다. 이산화탄소 개질반응은 매우 강한 흡열반응이기 때문에 반응기 입구 근처에서 반응 온도가 많이 떨어지면서 코크 생성을 야기시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 코크 생성이 잘 일어나지 않는 온도영역에서 반응이 일어나도록 하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 새로운 촉매 배열 방법을 이용하여 반응기 전 구간이 코크 생성이 잘 일어나지 않는 온도 영역 내에서 유지되도록 하는 설계 방법을 제안하였다. 이 설계 방법은 연료 유량, 촉매 밀도, 구간 별 출구 온도를 최적화 변수로 하여 주어진 전환율에 대하여 반응기 길이를 최소화 할 수 있는 최적화 문제를 풀도록 하여 반응기를 최적화한다.

Abstract – As global warming accelerates, greenhouse gas reduction becomes more important. Carbon dioxide dry reforming is a promising green-house gas reduction technology that can obtain CO and H₂ which are high value-added materials by utilizing CO₂ and CH₄ which are greenhouse gases. However, there is a significant coking problem during operation of the dry reforming reactor. Because the carbon dioxide dry reforming is a strong endothermic reaction, the temperature of the reactor drops near the reactor inlet and causes coke formation. To solve this problem, it is important to ensure that the reaction takes place in a temperature range where coke production is minimized. In this study, we proposed a design method that can maintain reaction temperature in the region where the coke is rarely generated by using the new catalyst configuration method. The design method also optimizes the reactor by solving the optimization problem which minimizes the reactor length for a given reaction conversion by using the fuel flow rate, catalyst density, and output temperature by section as optimization variables.

Key words: CO₂ dry reforming, Coke, Catalyst configuration

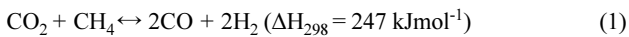
† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwihan@cnu.ac.kr, bskim@kricr.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

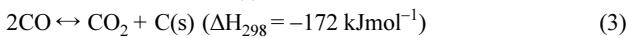
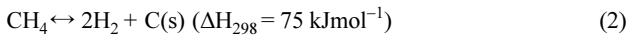
1. 서 론

현재 온실가스로 인한 지구 온난화로 인하여 온실가스 감축은 전 세계적으로 중요한 문제가 되었다. 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 이산화탄소의 포집 및 재활용 기술은 온실가스인 이산화탄소를 포집할 뿐만 아니라 유용한 물질로 재활용할 수 있다는 점에서 많은 관심을 끌고 있다[1]. 이산화탄소 개질 반응(Carbon-dioxide Dry Reforming) (1)은 1:1 몰비의 CO₂와 CH₄가 반응하여 2:2 몰비의 CO와 H₂를 생성하는 반응으로 온실가스를 반응물로 이용한다는 장점과 메탄올, DME 등을 제조하는데 있어 중간 공정으로 활용될 수 있는 이점들로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다[2-4].



이산화탄소 개질반응은 여러 장점이 있음에도 불구하고 코크 생성에 의하여 촉매가 비활성화되는 문제점이 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 촉매 개발 단계에서 많은 연구가 진행 중에 있다. 현재까지 가장 적합한 촉매로 알려진 Rh 촉매의 경우 희소성과 가격 경쟁력의 문제로 상업 공정에 적용이 어려우며, 가격 경쟁력이 우수하고 높은 활성을 보이는 Ni 촉매의 경우 코크 생성문제가 끊임없이 발생하고 있다[5,6].

이산화탄소 개질반응에서 탄소가 생성되는 주원인으로는 메탄의 분해(CH₄cracking) (2)또는 부다 반응(Boudouard reaction) (3)에 의한 것으로 알려져 있다[7].



이산화탄소 개질반응은 강한 흡열 반응이며 800 °C 이상의 고온에서 높은 반응 평형 전환율에 이르기 때문에 800 °C 이상의 고온에서 운전이 필수적이다[8]. 그럼에도 불구하고 반응물이 많은 반응기 입구 근처에서 급격한 온도 하락이 일어날 수 있다. 이 때 800 °C 이하로 온도가 하락하는 경우 부다 반응의 반응 평형 전환율이 급격하게 증가하면서 코크가 생성되어 촉매가 비활성화 될 수 있다[9]. 또한 반응 온도가 1,000 °C 이상이 되는 경우에는 카바이드가 형성되어 촉매 활성에 문제가 발생할 수 있으며 재질 선정에 있어서도 큰 비용이 발생할 수 있다[10]. 이 때문에 안정된 이산화탄소 개질 반응기 운전을 위해서는 코크 생성 및 카바이드 형성이 잘 일어나지 않는 온도 범위 내에서의 운전이 필요하다.

촉매 배열 및 촉매 회석을 통하여 관형 반응기의 성능을 높이고자 하는 연구는 여러 연구자에 의해 진행되어 왔다[11-13]. Hwang과 Smith [11]는 비활성 물질을 이용하여 촉매를 희석하고 사이드 스트림으로 반응물을 분배 공급하여 온도를 제어하고 많은 양의 생산물을 얻을 수 있는 방법을 연구하였다. Lee 등[12]은 촉매 관형 반응기 내에 비활성 촉매를 충전 하여 비활성 촉매층에서 열 회수를 수행하여 촉매량을 절감하고 더 좋은 성능을 얻을 수 있는 방법을 제안하였다. Luyben [13]은 촉매 관형 반응기 운전에서 촉매를 희석하여 운전 성능을 향상시키는 방법에 대하여 연구하였다. 그러나 이 경우 촉매 반응기가 커져 장치비가 증가하는 단점이 있다. 본 연구에서는 이산화탄소 개질반응기의 안정적인 운전을 위해 반응기 전 구간이 코크 생성 및 카바이드 형성이 잘 일어나지 않는 온도 범위(800~1,000 °C) 내에 있도록 하는 촉매 배열 방법을 제안하였다. 또한 연료 유량, 촉매 밀도, 구간 별 출구 온도를 최적화 변수로 하

여 주어진 전환율에 대하여 반응기 길이를 최소화 할 수 있는 최적화 문제를 풀도록 하여 반응기를 최적화하는 설계방법을 제시하였다. 공정 모사를 위해서 Aspen plus의 RPLUG 모델을 사용하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 최적 온도 범위 설정

이산화탄소 개질반응의 안정적인 운전을 위해서는 코크 생성 반응의 억제가 필수적이며 이를 위해 코크 생성이 최소화 되는 온도 범위 내에서의 운전이 필요하다. Fig. 1에 이산화탄소 개질반응에서 일어날 수 있는 주요 반응들의 온도에 따른 평형 상수 그래프를 나타내었다. Fig. 1과 같이 이산화탄소 개질반응은 800 °C 이상의 고온에서 높은 활성을 보인다. 또한 코크 생성의 주원인이 되는 반응인 부다 반응의 경우 약 800 °C 이하에서 정반응이 우세해지며 온도가 감소할수록 반응 활성이 증가한다. 메탄 분해의 경우 약 600 °C 이상에서 정반응이 우세해지고 온도가 높아질수록 반응 활성이 증가한다. 그러나 이산화탄소 개질반응의 반응속도가 매우 빠르고 메탄 분해와 경쟁 반응이기 때문에 고온에서 메탄의 분해는 상대적으로 억제 될 수 있다. 온도 감소로 인한 코크 생성을 억제하기 위하여 온도를 증가시킬 경우 1,000 °C 이상이 되면 촉매에 카바이드가 형성되거나 소결이 일어나는 등의 문제가 발생할 수 있다 [5,9,14]. 이에 따라 이산화탄소 개질반응이 안정적으로 유지될 수 있는 최적의 온도 범위를 800~1,000 °C로 하였다. 또한 높은 CH₄ 전환율을 유지할 경우 고온으로 인한 CH₄분해를 최소화 할 수 있기 때문에 99% 이상의 CH₄전환율을 얻는 것을 설계 목표로 하였다.

2-2. 반응기 가열 방법

이산화탄소 개질반응은 800 °C 이상의 고온에서 진행되며 강한 흡열반응으로 반응기 내부 온도가 감소할 수 있기 때문에 반응기의 온도를 유지시키기 위한 가열이 필수적이다. 반응기를 가열하기 위한 방법으로 버너에서 연소반응 후 생성된 열 유체를 반응기에 통과시켜 가열시키는 열 교환 가열 방법을 사용하였다. Fig. 2는 열 유체를 이용한 열 교환 가열 방법의 모식도이다. 연소 반응을 통하여 생성된 고온의 열 유체가 반응기로 들어가 가열하는 방법으로

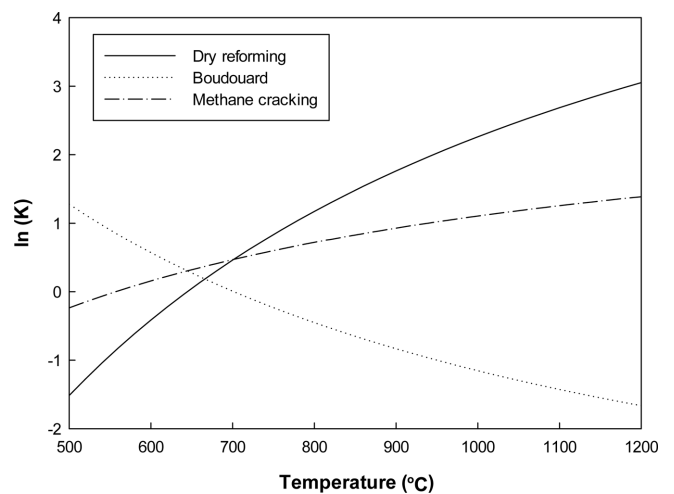


Fig. 1. Values of the equilibrium constants of reactions related to CO₂ reforming of methane.

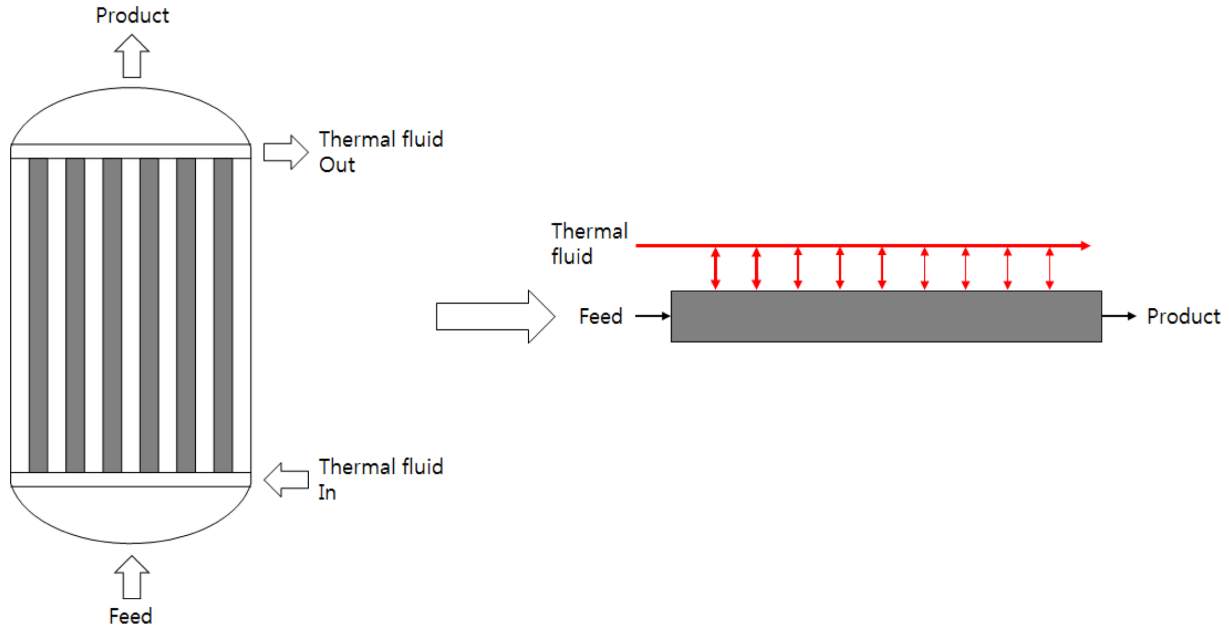


Fig. 2. Shell and tube reactor.

열 유체가 병류로 반응기 내부에 열량을 공급하면서 통과하기 때문에 반응기 입구 구간에서 높은 열량으로 가열하며 출구 구간으로 갈수록 낮은 열량을 공급한다. 이산화탄소 개질반응은 강한 흡열 반응이며 상대적으로 반응물이 많은 입구 구간에서 반응 속도가 크기 때문에 높은 열량을 필요로 하며 출구 구간으로 갈수록 반응물 농도 감소에 따라 반응성이 저하되기 때문에 가열에 필요한 열량이 감소한다. 이 때문에 반응기를 Shell and Tube 형태로 하여 병류의 흐름으로 열 교환 가열 방법을 사용할 경우 반응기 내부에 효율적으로 열량을 공급할 수 있다. 그러나 열 유체를 이용한 간접 가열 방식이기 때문에 직접 가열 방식에 비하여 많은 연료량을 필요로 하며 대규모 상업 공정에서는 가격 경쟁력에서 부족한 단점이 있다.

2-3. 기본 공정 설계

Fig. 3에 온도와 압력에 따른 CH₄ 전환율을 나타내었다. 이산화탄소 개질반응은 흡열 반응이기 때문에 온도가 증가할수록 반응 평

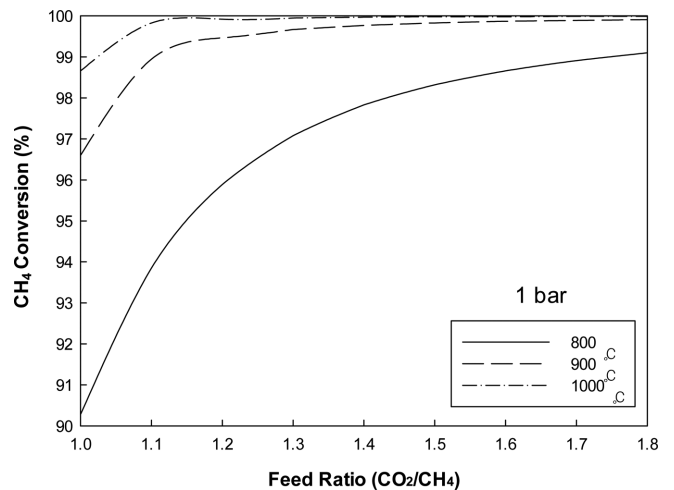


Fig. 4. Effect of feed ratio and temperature on conversion at 1 bar.

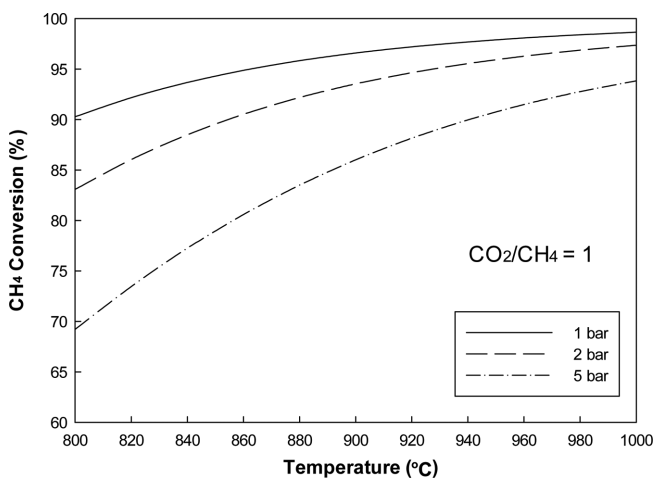


Fig. 3. Effect of temperature and pressure on conversion with feed ratio = 1.

형이 정방향으로 이동한다. 또한 1몰의 CO₂와 CH₄가 반응하여 2 몰의 CO와 H₂가 생성되는 반응으로 부피가 증가하는 반응이기 때문에 압력이 증가할수록 반응성은 감소한다[3,5,10]. 또한 압력이 증가할수록 코크가 생성되는 최소 온도가 증가한다[10]. 이에 따라 반응 압력은 높은 반응성과 낮은 코크 생성을 유지 할 수 있도록 1 bar로 하였다.

Fig. 4에 반응물 비와 온도에 따른 CH₄ 전환율을 나타내었다. 1 bar의 압력에서 99% 이상의 CH₄ 전환율을 얻기 위해서는 반응 온도를 800 °C로 유지할 경우 CO₂/CH₄비가 1.8 이상이 되어야 하며 900 °C에서 반응할 경우 CO₂/CH₄비는 1.2 이상, 1,000 °C에서 반응할 경우 1.1 이상의 CO₂/CH₄비가 요구된다. 본 연구에서 800~1,000 °C 온도 범위 내에서 반응 온도를 유지하는 것을 목표로 하고 있기 때문에 평균 반응 온도는 약 900 °C로 가정하고 99%의 CH₄ 전환율을 얻기 위하여 반응물 비(CO₂/CH₄)를 1.2로 하였다.

이산화탄소 개질반응의 공정 모사를 위한 반응기 크기와 반응물

Table 1. Reactor size and feed molar flow

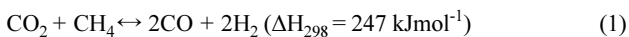
Reactor size	
Tube diameter	0.1 m
Tube length	variable
Number of tubes	800
Catalyst density	variable
Heat transfer coefficient	0.25 kW m ⁻² k ⁻¹
Feed molar flow	
CO ₂	1,200 kmol hr ⁻¹
CH ₄	1,000 kmol hr ⁻¹

유량을 Table 1에 나타내었다. 튜브의 지름은 0.1 m이며 튜브 개수는 800개로 하였고 모든 튜브는 동일한 크기를 가지며 반응 중 동일한 거동을 보인다고 가정하였다. 또한 반응기의 열 전달 계수는 일반적인 개질 반응기 조건에 따라 0.25 kW m⁻² k⁻¹로 하였다. 이 때 반응기의 길이와 촉매 밀도는 촉매 배열 방법의 최적화 설계에 따라 결정된다. 반응물의 유량은 CO₂/CH₄ 비 1.2에 맞추어 CH₄ 1,000 kmol h⁻¹, CO₂ 1,200 kmol h⁻¹로 하였다.

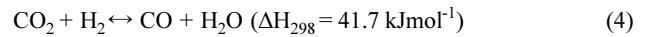
이산화탄소 개질반응의 전체 공정은 Fig. 5와 같이 열 교환기, 관형 반응기, 버너로 구성된다. 반응물이 반응기로 유입되기 전에 열 교환기에서 990 °C까지 가열된다. 가열 된 반응물은 반응기로 공급되며 반응기 출구온도가 1,000 °C로 유지되도록 설계하였다. 이 후 에너지 절감을 위하여 1,000 °C의 생성물은 반응물을 990 °C로 가열하기 위한 열원으로 사용된다. 버너의 연료로는 CH₄가 사용되며 산소와 연소 반응하여 반응기에 열을 공급한다. 이 때 항상 완전 연소 반응이 되어야 한다.

3. 반응속도식

이산화탄소 개질반응은 흡열 반응으로 이산화탄소와 메탄이 1:1 몰비로 반응한다.



반응 중 생성된 H₂는 CO₂와 반응(Reverse Water Gas Shift; RWGS)하여 물이 생성될 수 있으며 그 반응식(4)은 다음과 같다.



이산화탄소 개질반응에서는 이 외에도 여러 부반응들이 일어날 수 있으나 본 연구에서는 반응에 가장 큰 영향을 미치는 (1), (2) 두 반응을만 고려하여 시뮬레이션 하였다. 반응 속도에 대한 데이터는 Benguerba 등[15]과 Richardson and Paripatyadar [16]의 논문들에 보고된 자료들을 사용하였다.

반응 속도 식은 오랫동안 촉매 반응을 모델링하기 위해 사용되던 보편적인 방법인 LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) 유형 식을 사용하였다. 문헌에 주어진 반응 속도 식의 단위는 mol kg⁻¹s⁻¹로 되어 있으며 압력은 bar 단위로 되어있다. Aspen Plus에서 요구되는 반응 속도 식의 경우 kmol kg⁻¹s⁻¹이며 압력은 파스칼 단위로 변환해 주어야 한다.

LHHW 반응 속도 식은 다음과 같다.

$$r = \frac{(\text{Kinetic factor})(\text{Driving force})}{(\text{Adsorption term})} \quad (5)$$

$$\text{Kinetic factor} = k(T/T_0)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_0]} \quad (\text{if } T_0 \text{ is specified}) \quad (6)$$

$$\text{Kinetic factor} = kT^n e^{-E/R} \quad (\text{if } T_0 \text{ is not specified}) \quad (7)$$

$$\text{Driving force} = K_1(\prod C_i^{v_i}) - K_2(\prod C_j^{v_j}) \quad (8)$$

$$\text{Adsorption term} = [\sum K_i(\prod C_j^{v_j})]^m \quad (9)$$

이산화탄소와 메탄으로부터 합성가스를 생산하는 첫 번째 반응(1)의 반응 속도는 다음과 같다.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2,1} K_{\text{CH}_4,1} P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2,1} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4,1} P_{\text{CH}_4})^2} \left(1 - \frac{(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2})^2}{K_{P_1} (P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2})} \right) \quad (10)$$

부 반응으로 고려한 RWGS 반응의 속도 식은 다음과 같다.

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2,2} K_{\text{H}_2,2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2,2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2,2} P_{\text{H}_2})^2} \left(1 - \frac{(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}})}{K_{P_2} (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2})} \right) \quad (11)$$

Table 2에 반응 속도를 구현하기 위한 LHHW 반응 모델의 운동 및 흡착 매개 변수를 나타내었다. 흡열반응이기 때문에 화학적 평형 상수는 온도가 상승함에 따라 증가하며 약 800 °C 이상의 고온에서 높은 반응 평형을 갖기 때문에 높은 반응 전환율을 유지하기 위하여

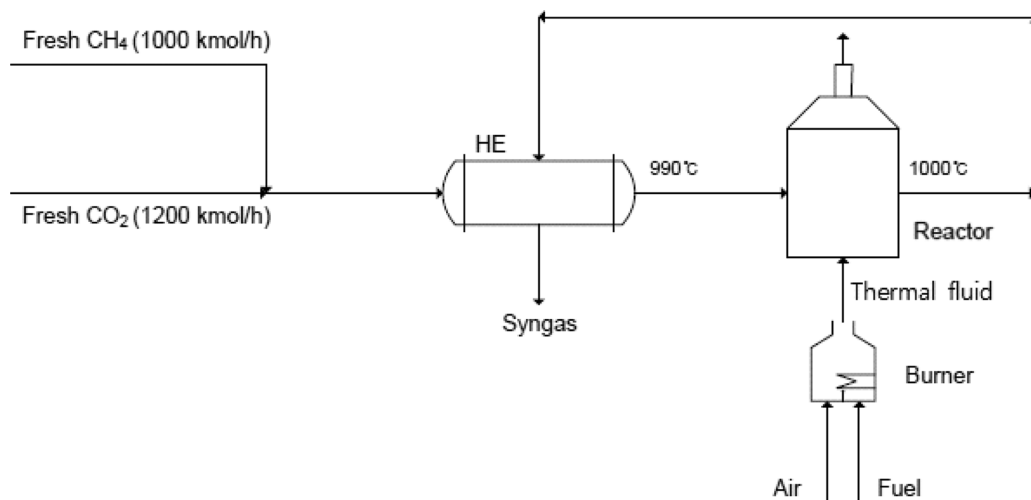


Fig. 5. Flowsheet of CO₂ dry reforming process.

Table 2. Thermodynamic and rate constants [15] (Reactions rates are in mol kg⁻¹s⁻¹, and partial pressures in bar)

Parameter	Value	Parameter	Value
k_1	$1.29 \times 10^6 \cdot e^{\left(\frac{-102,065}{RT}\right)}$	k_2	$0.35 \times 10^6 \cdot e^{\left(\frac{-81,030}{RT}\right)}$
$K_{CO_2,1}$	$2.611 \times 10^{-2} \cdot e^{\left(\frac{+37,641}{RT}\right)}$	$K_{CO_2,2}$	$0.5771 \cdot e^{\left(\frac{+37,641}{RT}\right)}$
$K_{CH_4,1}$	$2.610 \times 10^{-2} \cdot e^{\left(\frac{+40,684}{RT}\right)}$	$K_{H_2,2}$	$1.494 \cdot e^{\left(\frac{+6,025}{RT}\right)}$
K_{P_1}	$6.78 \times 10^{14} \cdot e^{\left(\frac{+259,660}{RT}\right)}$	K_{P_2}	$56.4971 \cdot e^{\left(\frac{-36,580}{RT}\right)}$

항상 높은 온도를 유지하여야 한다. 그러나 첫 번째 반응(1)은 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 상대적으로 반응물이 많은 초기에 흡열 반응이 급격하게 일어나 큰 온도 감소가 생길 수 있다. 코크가 생성되지 않는 안정적인 반응기 운전 및 높은 반응 전환율 유지를 위하여 반응 온도가 크게 떨어지지 않고 일정한 온도 범위에서 운전되도록 할 필요가 있다. 이를 위하여 촉매를 희석하거나 촉매 배열을 달리하여 반응속도를 제어하고, 이를 통하여 반응온도를 제어하는 방법들을 제안하였다.

4. 반응기 설계 및 결과

4-1. 새로운 촉매 배열 방법

본 연구에서는 반응기를 800~1,000 °C의 적정 온도 범위 및 99% 이상의 CH₄ 전환율 유지를 위한 촉매 충전 방법에 대한 연구를 시행하였다. 반응기 전 구간에 균일하게 촉매를 충전하는 일반적인 반응기와 새로운 촉매 배열 방법을 사용하여 충전 한 반응기 구성도를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 반응기 전 구간에 균일하게 촉매를 충전 한 배열이며 (b)는 구간 별 길이를 달리한 배열, (c)는 구간 별 촉매 밀도를 달리한 배열이다. 새로운 촉매 충전 방법(b, c)에서는 열전달 효율을 높이기 위해 반응 초기에 강한 흡열 반응으로 급격한 온도 감소가 생길 수 있는 구간의 열을 분산시키도록 배열하였다. (b) 구간 별 길이를 달리한 배열에서는 활성 촉매 사이에 비활성 촉매를 삽입하여 활성 촉매 층에서 흡열 반응에 의해 온도가 감소하고 흡열 반응이 없는 비활성 촉매층에서 온도가 회복되도록 하였다.

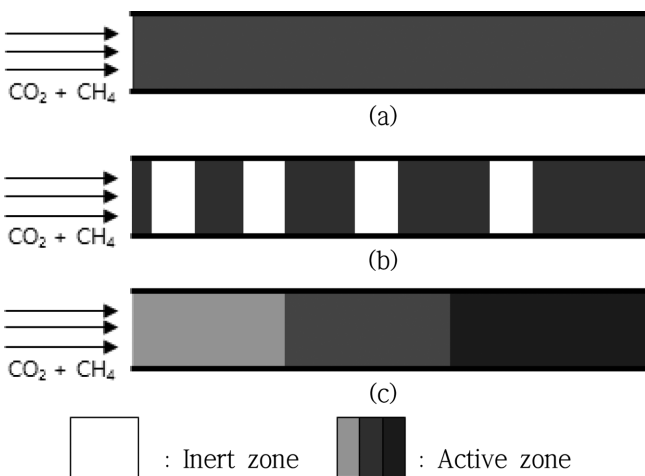


Fig. 6. Configuration methods of catalyst packing: (a) Typical packing; (b) Packing catalyst with different length by section; (c) Packing catalyst with different density by section.

특 하였다. 이 때 상대적으로 반응물이 많은 입구 구간에서 더 많은 흡열 반응이 일어나기 때문에 반응기 입구 쪽 활성 촉매층이 출구 쪽 활성 촉매층에 비하여 짧아야 한다. (c) 구간 별 밀도를 달리한 배열에서는 활성 촉매층을 여러 구간으로 나누고 상대적으로 많은 흡열 반응이 일어나는 입구 쪽 촉매층에서 부터 출구 구간으로 갈수록 촉매 밀도를 높게 배열하였다.

4-2. 반응기 최적 설계

촉매 배열 방법에 따라 최적화 문제를 구성하였다. 두 가지 배열 즉 구간 별 길이를 달리한 배열과 구간 별 촉매 밀도를 달리한 배열에 대하여 최적화를 통한 최적 설계를 진행 하였다. 또한 최적화 결과를 바탕으로 촉매 배열 방법들을 비교하였다. 최적화는 Aspen Plus에 내장된 최적화 프로그램을 사용하였다.

4-2-1. 구간 별 길이를 달리한 배열의 최적화

구간 별 길이를 달리한 배열의 최적화 변수는 구간 별 출구 온도 ($T_{(n)out}$), 촉매 밀도(D), 버너 연료 유량(Q)이다. 제한 요소(constraint)로 반응기 온도가 전 구간에서 800~1,000 °C 이내로 유지되도록 한다는 것과 첫 번째 활성 구간 길이가 현실적인 설치 여건을 고려하여 특정 길이 $L_{(1)min}$ 이상으로 하고, CH₄ 전환율이 99%가 되도록 한다. 목적함수는 반응기 전체 길이(L)로 하여 목적함수가 최소화 되도록 하는 문제를 구성하였다. 99% 이상의 CH₄ 전환율을 얻기 위해 반응기에 충전 되는 촉매 밀도를 증가시킬 경우 상대적으로 반응에 필요한 표면적이 감소되기 때문에 반응기 크기를 줄일 수 있다. 그러나 800~1,000 °C의 온도 제한 요소가 있기 때문에 촉매 밀도를 과도하게 증가시킬 경우 첫 번째 활성 구간의 길이(L_1)가 비현실적으로 짧게 설계될 수 있어 현실적으로 설계가 가능한 최소한의 길이 제한이 필요하다. 제안된 최적화 문제는 다음과 같이 구성하였다.

$$\text{Minimize : } L(Q, D, T_{(n)out})$$

$$\text{Subject to : } T_{min} \text{ in each section} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$800 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1,000 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{CH}_4 \text{ Conversion} = 99\%$$

$$L_1 \geq L_{(1)min}$$

구간 별 길이를 달리한 배열의 공정설계 순서도를 Fig. 7에 나타내었다. 순서도와 같이 반응기에 열을 공급하기 위해 버너로 공급되는 연료의 유량(Q), 반응기에 충전 되는 촉매의 밀도(D)와 구간 별 출구 온도($T_{(n)out}$)를 최적화 변수로 하여 목적함수인 반응기 전체 길이를 계산한다. 이 계산 과정에서 제한요소들이 만족되도록 한다. 전체 반응기 길이의 계산은 다음과 같이 진행한다. 먼저 활성 구간 길이(L_{2n-1})를 선택하여 활성 구간을 추가한다. 활성 구간이 제

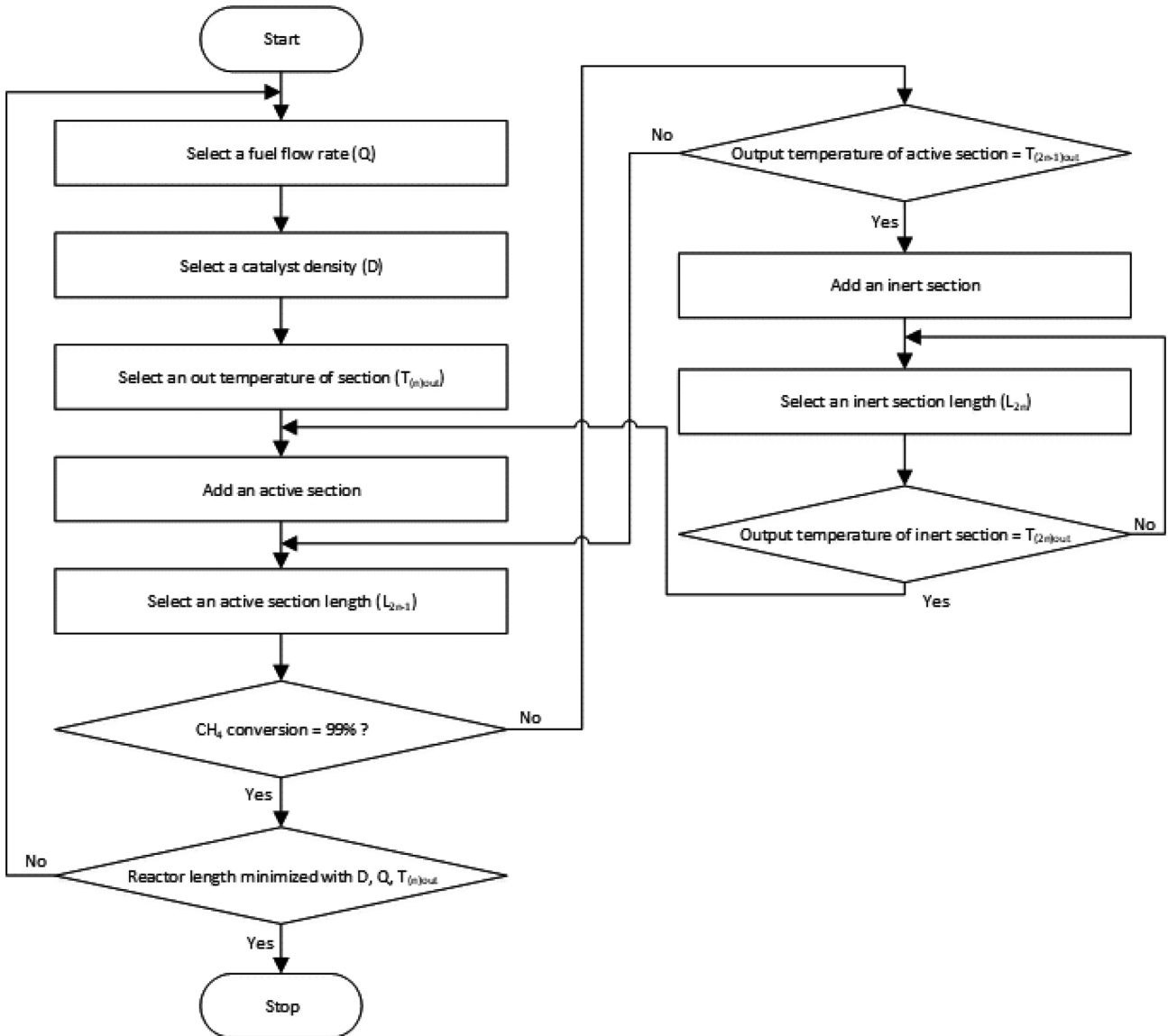


Fig. 7. Proposed reactor design procedure (packing catalyst with different length by section).

한 요소를 만족하면서 CH_4 전환율 99%가 달성 되었는지 확인 하고 달성되지 않았을 경우 활성 구간의 출구 온도가 설정된 온도 ($T_{(2n-1)out}$)에 도달하도록 활성 구간의 길이(L_{2n-1})를 설정한다. 이후 비활성 구간을 추가한다. 이 비활성 구간 길이(L_{2n})는 이 구간을 나가는 온도가 설정된 비활성 구간의 출구 온도($T_{(2n)out}$)가 되도록 설정한다. 이후 다시 활성 구간을 추가하여 앞서의 과정을 CH_4 전환율 99%가 달성 될 때까지 반복한다. 이 반복과정을 거쳐 CH_4 전환율이 설정한 전환율 99%가 달성되었을 때 반응기 전체 길이를 계산한다.

4-2-2. 구간 별 촉매 밀도를 달리한 배열의 최적화

구간 별 촉매 밀도를 달리한 배열의 최적화 변수는 구간 별 출구 온도($T_{(n)out}$), 버너 연료 유량(Q)이다. 제한 요소는 반응기 내부 온도가 800~1,000 °C 이내로 유지되어야 한다는 것과 CH_4 전환율이 99%가 되도록 한다는 것이다. 목적함수인 반응기 전체 길이(L)가 최소화 되도록 최적화 문제를 구성하였다. 이를 다시 수식으로 나

타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} &\text{Minimize : } L(Q, T_{(n)out}) \\ &\text{Subject to : } T_{min} \text{ in each section} = 800^\circ\text{C} \\ &800^\circ\text{C} \leq T \leq 1,000^\circ\text{C} \\ &\text{CH}_4 \text{ Conversion} = 99\% \end{aligned}$$

구간 별 촉매 밀도를 달리한 배열의 공정설계 순서도를 Fig. 8에 나타내었다. 순서도와 같이 먼저 반응기에 열을 공급하기 위해 버너로 공급되는 연료의 유량(Q)과 구간 별 출구 온도($T_{(n)out}$)를 최적화 변수로 선택하고 최적화 프로그램에서 설정된 값들을 가지고 반응기 전체길이를 다음과 같이 계산한다.

먼저 촉매층을 추가하고 촉매층이 제한 요소를 만족하면서 CH_4 전환율 99%가 달성 되었는지 확인한 후 달성되지 않았을 경우 촉매층의 최소 온도가 800 °C로 되도록 촉매 밀도(D_n)를 결정하고, 촉매층의 출구 온도가 설정된 온도($T_{(n)out}$)에 도달하도록 촉매층의 길이(L_n)를 결정한다. 이후 다시 촉매층을 추가하며 CH_4 전환율

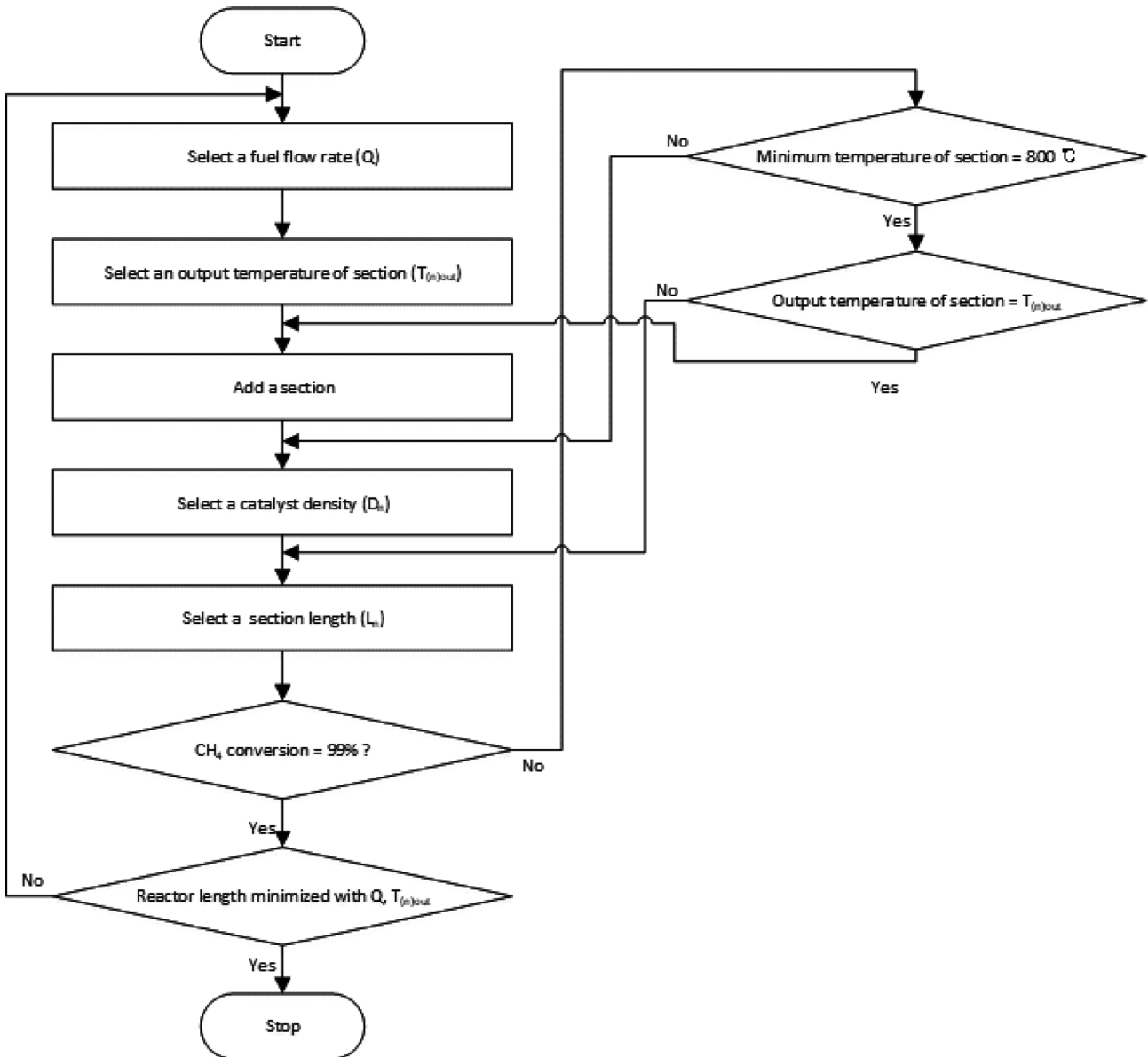


Fig. 8. Proposed reactor design procedure (packing catalyst with different density by section).

99%가 달성 될 때까지 앞서 설명된 과정을 반복한다. CH₄ 전환율 99%가 달성 될 경우 반응기 전체길이가 계산된다. 각 구간의 출구 온도($T_{(n)out}$), 버너 공급 연료 유량(Q)를 변수로 하여 이 계산 과정을 반복하고 계산된 반응기의 전체 길이가 최소화 되도록 최적화를 진행한다.

4.3. 반응기 모사 및 최적화 결과

Fig. 9 및 Table 3에 기존의 반응기 설계 방식인 반응기 내부에 구간을 나누지 않고 일정한 밀도로 촉매를 충전 하였을 경우의 모사 결과를 나타내었다. 구간을 나누지 않고 촉매를 균일하게 충전 하여 CH₄ 전환율 99%가 되도록 모사할 경우 반응기 길이는 약 2.232 m, 튜브 1개당 촉매 충전량은 약 7.01 kg으로 설계 되었으며 반응 초기 급격한 흡열 반응으로 인하여 약 570 °C 까지 온도가 감소한다. 800 °C 이하로 온도가 감소함에 따라 부다 반응에 의하여 코크가 형성될 가능성이 크다.

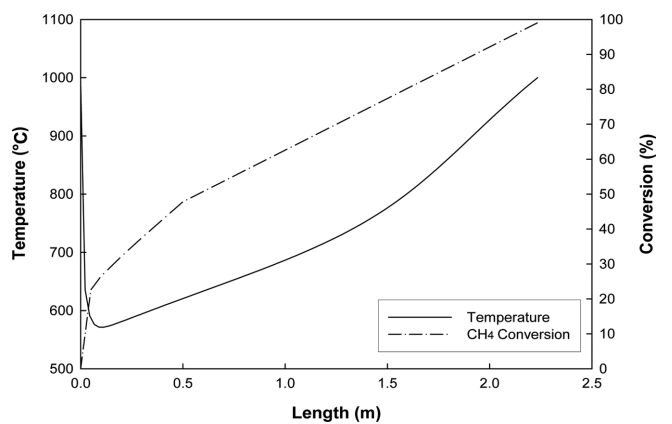


Fig. 9. Variation of temperature and conversion with reactor length in typical packing reactor.

Fig. 10, 11 및 Table 3에 반응기 내부에 구간을 나누지 않고 일정한 밀도로 촉매를 충전 한 뒤 촉매를 희석하였을 경우의 모사 결과를

Table 3. Result of reactor design: (a) reactor without section; (b) packing catalyst with different length by section; (c) packing catalyst with different density by section

Configuration methods of catalyst	(a)		(b)		(c)
Section number	Length(m)				
1	2.232	21.125	0.010	0.015	0.968
2	-	-	0.443	0.338	1.093
3	-	-	0.013	0.017	1.008
4	-	-	0.492	0.354	-
5	-	-	0.018	0.022	-
6	-	-	0.521	0.374	-
7	-	-	0.028	0.030	-
8	-	-	0.565	0.397	-
9	-	-	0.046	0.044	-
10	-	-	0.590	0.426	-
11	-	-	0.082	0.070	-
12	-	-	0.681	0.462	-
13	-	-	2.228	0.128	-
14	-	-	-	0.512	-
15	-	-	-	3.169	-
Total	2.232	21.125	5.716	6.358	3.069
CH ₄ Conversion (%)	99	99	99	99	99
Catalyst weight in one tube (kg)	7.01	2.49	11.39	10.97	3.68

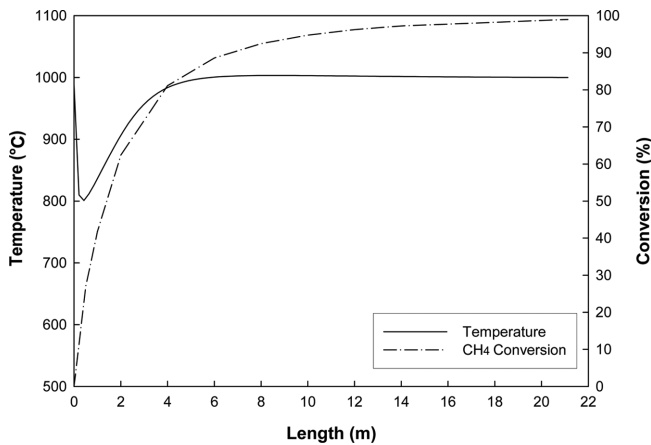


Fig. 10. Variation of temperature and conversion with reactor length in typical packing reactor with catalyst diluted.

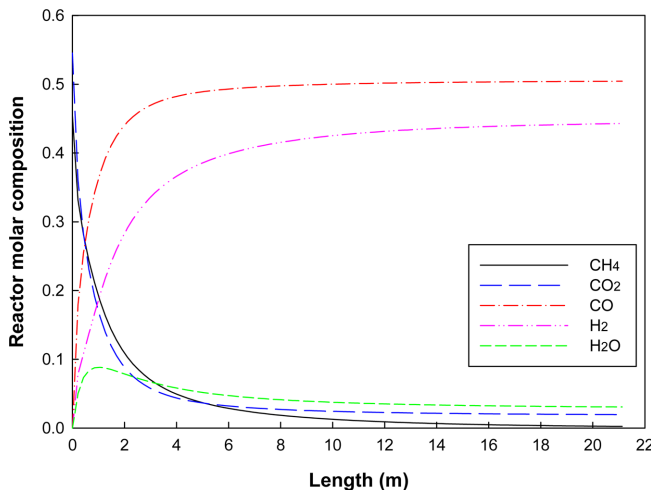


Fig. 11. Composition profile in typical packing reactor with catalyst diluted.

나타내었다. 반응기 전 구간의 촉매를 균일하게 희석하여 반응기 내부 온도가 800~1,000 °C에서 유지되도록 하며, 99%의 CH₄ 전환율을 얻을 수 있는 반응기 길이를 계산하였다. 모사 결과 반응기의 전체 길이는 약 21.125 m, 튜브 1개당 촉매 충전량은 2.5 kg으로 설계 되었다. 반응기 입구에서 강한 흡열 반응으로 인한 급격한 온도 감소가 일어날 수 있기 때문에 높은 밀도의 촉매를 사용할 수 없다. 이 때문에 반응기 출구 근처에서는 높은 밀도의 촉매를 사용하는 것이 필요하지만, 반응기 입구의 조건으로 결정된 촉매 밀도가 낮고, 반응물 농도도 낮기 때문에 반응이 잘 일어나지 않아 원하는 전환율을 얻기 위해서 20 m 이상의 반응기 길이가 필요하게 된다.

Fig. 12, 13 및 Table 3에 새롭게 제안한 촉매 배열 최적 설계의 모사 결과를 나타내었다. 이 때 Table 3(b)의 구간 별 길이를 달리한 배열의 경우 첫 번째 구간은 항상 활성 구간이며 비활성 구간과 활성구간을 번갈아 배열한 길이를 나타내었다. 촉매 배열 방법을 달리한 제안된 두 가지 설계 방법 모두 반응기 전 구간을 800~1,000 °C의 온도 범위 내에서 유지하면서 99%의 CH₄ 전환율을 얻을 수 있었다.

모사 결과 구간 별 길이를 달리한 배열은 첫 번째 활성 구간의 길이 제한을 짧게 할수록 더 높은 밀도의 촉매를 사용할 수 있어 반응기 전체 길이를 감소시킬 수 있었다. 실제 반응기를 제작할 때 반응기 내부 구간을 나누는 데 있어 물리적 한계가 있기 때문에 본 연구에서는 반응기 내부 구간의 최소 길이 한계를 각각 0.01 m, 0.015 m로 제한하여 설계하였으며 모사 결과 반응기 전체 길이는 각각 5.72 m, 6.25 m로 구간을 나누지 않은 반응기에 비하여 반응기 전체 길이가 1/3 이하로 나타났다. 이 때 튜브 1개당 촉매 충전량은 각각 11.39 kg, 10.97 kg으로 반응기 내부의 비활성 구간에서 온도가 회복되기 때문에 높은 밀도의 촉매를 사용하여 촉매량은 구간을 나누지 않은 반응기에 비하여 약 4.5배 많은 양을 필요로 하는 것으로 나타났다.

구간 별 촉매 밀도를 달리한 배열의 경우 반응기 전체 길이는 3.07 m, 튜브 1개당 촉매 충전량은 3.68 kg으로 구간을 나누지 않은 반응기에 비하여 반응기 전체 길이는 약 1/7로 짧게 설계 되었으며

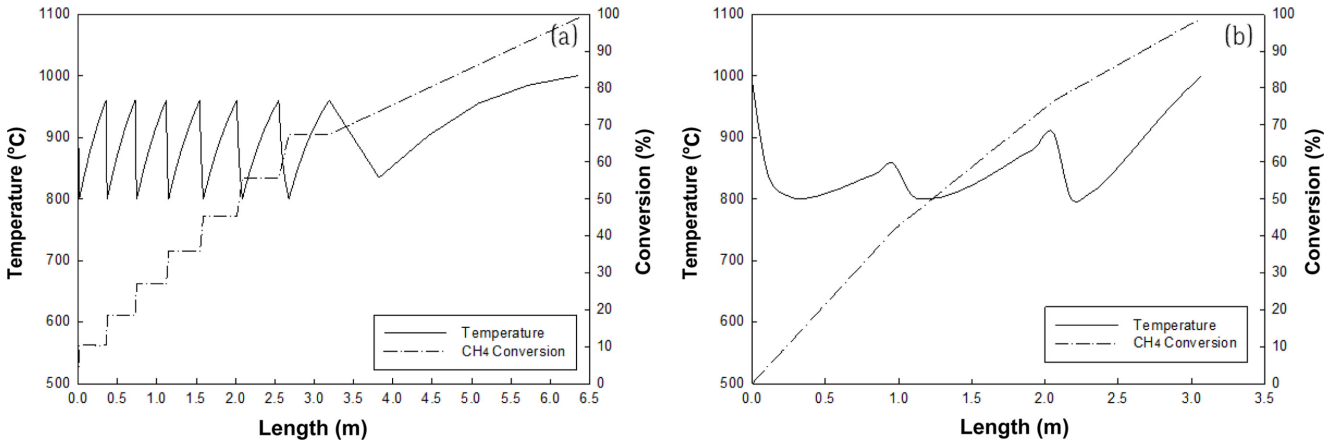


Fig. 12. Variation of temperature and conversion with reactor length: (a) packing catalyst with different length by section; (b) packing catalyst with different density by section.

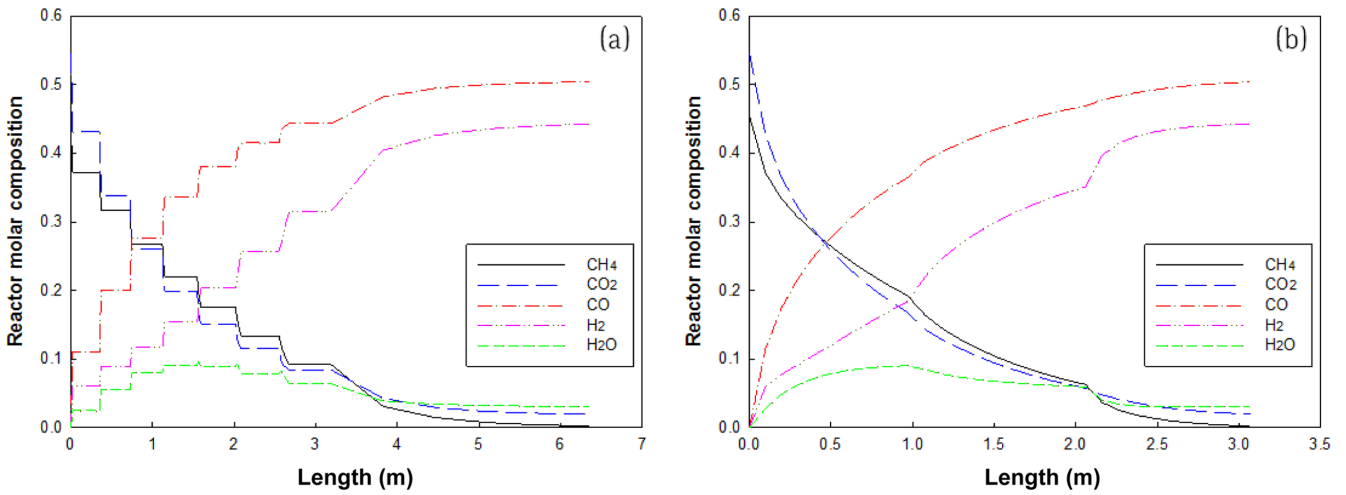


Fig. 13. Composition profiles in proposed reactors: (a) packing catalyst with different length by section; (b) packing catalyst with different density by section.

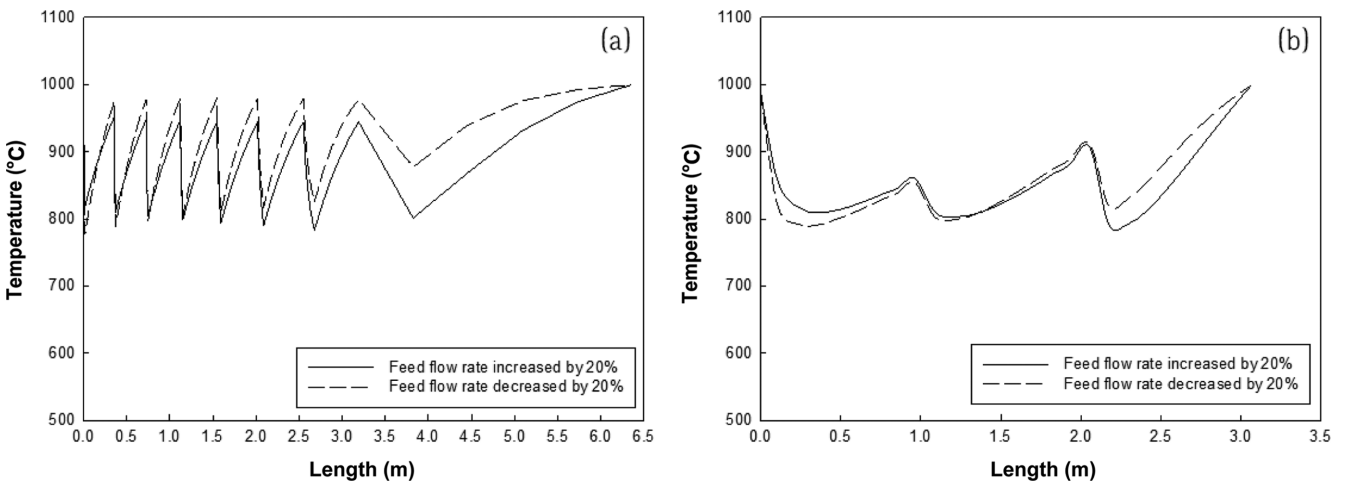


Fig. 14. Temperature profiles of the proposed reactor for $\pm 20\%$ change of feed flow rate: (a) packing catalyst with different length by section; (b) packing catalyst with different density by section.

촉매 충전량은 약 1.5배 많은 양을 필요로 하는 것으로 나타났다. 반응물 농도가 높아 급격한 온도 감소가 일어날 수 있는 반응 초기 구간에는 낮은 밀도의 촉매를 충전 하고 반응물 농도가 낮아 반응

이 잘 일어나지 않는 출구 쪽 구간에서는 높은 밀도의 촉매를 충전 하여 보다 효율적으로 반응이 일어나도록 설계되었다.

Fig. 14에 새로운 촉매 배열 방법을 사용한 반응기들에 대하여 공

급 유량 변화에 대한 반응기 온도 프로파일의 변화를 나타내었다. 각각의 최적화된 배열 조건에서 반응물의 유량을 20% 증감시켜 정상 상태 조건에서의 온도를 확인하였으며 반응물의 유량을 증감시키더라도 온도 변화 폭이 크지 않고 적정 온도 범위(800~1,000 °C)와 유사한 온도 영역 내에서 유지 되는 것으로 나타났다. 또한 새로운 촉매 배열 방법에서는 구간을 나누지 않은 반응기에 비하여 원하는 전환율을 얻는데 최대 1/7 까지 반응기 길이를 감소시켜 장치비의 대폭적인 절감이 가능하다.

5. 결 론

이산화탄소 건식 개질 반응은 반응온도가 800 °C 이하로 유지되는 경우 부다 반응에 의하여 코크 생성의 문제가 발생할 수 있으며, 반응기의 온도가 1000 °C 이상의 고온이 될 경우 카바이드가 형성되거나 촉매가 소결되어 비활성화 될 수 있다. 또한 이 반응은 강한 흡열 반응이기 때문에 반응에 의하여 반응기의 온도가 급격히 감소하여 코킹이 형성되는 문제를 일으킨다. 본 연구에서는 CO₂ 건식 개질 반응을 적정 온도 범위(800~1,000 °C) 내에서 안정적으로 운전할 수 있도록 새로운 촉매 배열 방법(구간별 촉매 밀도를 달리한 배열, 구간 별 길이를 달리한 배열)을 제안하였다. 또한 반응기 장치 비용을 절감하기 위하여 반응기의 길이가 최소화 될 수 있도록 각각의 촉매 배열 방법을 최적화하였다. 모사 결과 제안된 설계 방법을 사용하여 반응기 내부에 구간을 나누어 촉매를 배열할 경우 반응온도를 코크 생성이 최소화 되는 온도 영역에서 유지할 수 있었으며, 구간을 나누지 않은 반응기에 비하여 최대 1/7 까지 목표한 전환율을 얻는 데 필요한 반응기 길이를 축소시킬 수 있었다. 또한 제안한 촉매 배열 방법을 사용할 경우 반응물의 유량이 변화하더라도 안정적인 온도 영역 내에서 반응온도가 유지 되는 것으로 나타났다.

References

1. Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R. and Müller, T. E., "Worldwide Innovations in the Development of Carbon Capture Technologies and the Utilization of CO₂," *Energy & Environmental Science*, **5**(6), 7281-7305 (2012).
2. Pakhare, D. and Spivey, J., "A Review of Dry (CO₂) Reforming of Methane over Noble Metal Catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, **43**(22), 7813-7837(2014).
3. Luyben, W. L., "Design and Control of the Dry Methane Reforming Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 14423-14439(2014).
4. Kim, J. M., Ryu, J. H., Lee, I. B. and Lee, J. S., "Recycle of Carbon Dioxide Using Dry Reforming of Methane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 267-274(2009).
5. Edwards, J. H. and Maitra, A. M., "The Chemistry of Methane Reforming with Carbon Dioxide and Its Current and Potential Applications," *Fuel Process. Technol.*, **42**(2-3), 269-289(1995).
6. Mun, G. I., Kim, C. H., Choe, J. S., Lee, S. H., Kim, Y. G. and Lee, J. S., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts I. Comparison with Steam Reforming," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(6), 883-883(1997).
7. Chubb, T. A., "Characteristics of CO₂-CH₄ Reforming Methanation Cycle Relevant to the Solchem Thermochemical Power System," *Solar Energy*, **24**(4), 341-345(1980).
8. Moon, K.-I., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel based Catalyst, Department of Chemical Engineering," Pohang University of Science and Technology, Pohang, 111 (1996).
9. Gadalla, A. M. and Bower, B., "The Role of Catalyst Support on the Activity of Nickel for Reforming Methane with CO₂," *Chem. Eng. Sci.*, **43**(11), 3049-3062(1988).
10. Wang, S., Lu, G. Q. and Millar, G. J., "Carbon Dioxide Reforming of Methane to Produce Synthesis Gas over Metal-supported Catalysts: State of the Art," *Energy Fuels*, **10**(4), 896-904(1996).
11. Hwang, S. and Smith, R., "Heterogeneous Catalytic Reactor Design with Optimum Temperature Profile I: Application of Catalyst Dilution and Side-stream Distribution," *Chem. Eng. Sci.*, **59**(20), 4229-4243(2004).
12. Lee, S., Bae, J., Lim, S. and Park, J., "Improved Configuration of Supported Nickel Catalysts in a Steam Reformer for Effective Hydrogen Production from Methane," *J. Power Sources*, **180**(1), 506-515(2008).
13. Luyben, W. L., "Catalyst Dilution to Improve Dynamic Controllability of Cooled Tubular Reactors," *Comput. Chem. Eng.*, **37**, 184-190(2012).
14. Nikoo, M. K. and Amin, N. A. S., "Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Reforming of Methane in view of Solid Carbon Formation," *Fuel Process. Technol.*, **92**(3), 678-691(2011).
15. Benguerba, Y., Dehimi, L., Virginie, M., Dumas, C. and Ernst, B., "Modelling of Methane Dry Reforming over Ni/Al₂O₃ Catalyst in a Fixed-bed Catalytic Reactor," *Reac Kinet Mech Cat*, **114**(1), 109-119(2015).
16. Richardson, J. T. and Paripatyadar, S. A., "Carbon Dioxide Reforming of Methane with Supported Rhodium," *Appl. Catal.*, **61**(1), 293-309(1990).