

유동층 반응기에서 메탄 분해 반응에 의한 수소와 카본블랙의 생성에 대한 모델링 연구

장은화, 우명우*, 정재욱¹, 한귀영¹
 순천대학교 화학공학과, ¹성균관대학교 화학공학과
 (mwwoo@sunchon.ac.kr*)

Mathematical Modeling for the Methane Cracking to Hydrogen and Carbon over Carbon Black in Fluidized-Bed Reactor

Eun-Hwa Jang, 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*)

I. 서론

천연 가스의 주성분인 메탄은 다양한 용도로 사용되는데, 연료로 사용될 경우에는 연소 반응에 의하여 이산화탄소와 물이 생성된다. 그런데 이산화탄소는 온실 효과를 일으키는 등, 환경에 나쁜 영향을 주게 된다. 그러나 메탄을 수소와 탄소로 분해하여, 수소를 연료로 사용한다면 연소에 의하여 물이 생성되므로, 환경오염을 일으키지 않는다. 이러한 메탄 분해 반응에 관심이 많이 있어 왔다. 분해 반응에 참여하는 다양한 촉매들이 개발되어 공정화 타당성들이 검토되어지고 있다.

본 연구에서는 메탄 분해 반응에서 생기는 탄소가 카본 블랙과 같은 화학식을 갖는 물질이라는 점에 착안하여, 촉매로 카본 블랙을 사용하여 유동층 반응기에서 메탄 전환 반응의 특성을 알아보고, 이를 묘사하는 모델을 제시하여 실험 결과와 잘 일치하는 반응상수 들을 충전된 촉매 량, 반응 온도, 그리고 도입 유량의 변화에 따른 최적의 값을 구하였다. 이 모델링 연구에 사용된 프로그램은 FEMLAB으로 하나 또는 여러 개로 연동된 편미분 방정식의 형태로 표현된 문제를 모델링하고 해를 구할 수 있다.

II. 본론

1. 유동층 반응기 모델

균일, 등온 유동층 반응기는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\delta_{ts} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c + cu) = R$$

여기에서 c 는 메탄의 농도, D 는 확산 계수, u 는 유속, 그리고 R 은 반응 속도를 의미한다. 메탄의 분해 반응은 1차로 간주하였다.

2. 실험

메탄 분해 반응은 유동층 반응기에서 온도 범위 850°C~900°C, 유량은 최소 유동화 속도의 1 ~ 4 배의 범위, 그리고 촉매는 50 ~ 100 gr을 충전한 실험 자료를 사용하였다.

III. 결과

1. 촉매의 비 활성화 영향

메탄 분해 반응에 사용된 카본블랙 촉매는 시간이 경과함에 따라 활성이 낮아지는데, 이를 비활성화가 3차인 power-law 형태로 다음과 같이 표현할 수 있었다.

$$k = \frac{a}{\sqrt{1+ct}}$$

실험 자료로부터 상수 a와 c를 결정하였다.

2. 반응온도의 영향

유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 메탄의 분해 반응에 대한 실험 결과와 모델링한 결과를 Figure. 1에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 반응이 달라지는 현상을 확인할 수 있다. 8시간을 기준으로 그래프의 끝부분이 유사하게 되는 경향이 보인다.

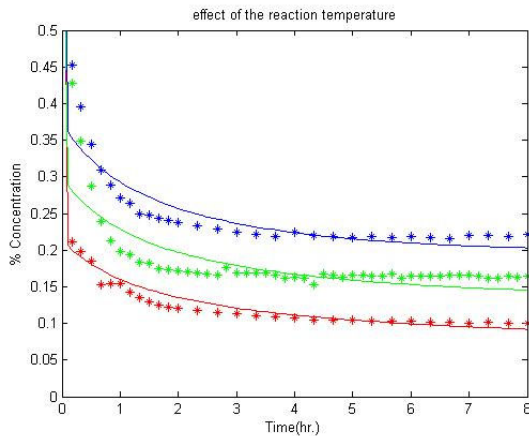


Figure. 1. Simulation results with experimental data for DN330 catalyst for different reaction temperatures.

3. Umf(최소 유동화 속도)의 영향

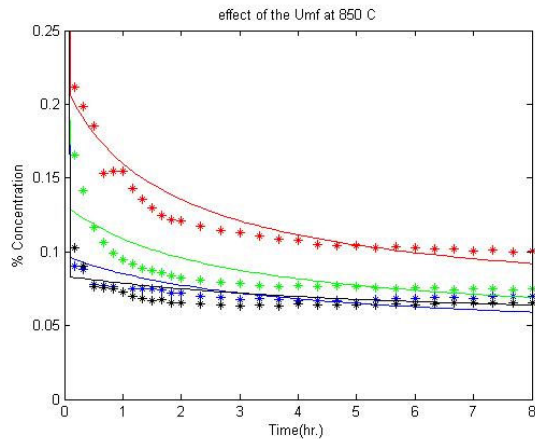


Figure. 2. Simulation results with experimental data for DN330 catalyst for different flow rates.

실제 유동층 반응기에서 최소 유동화 속도 변화에 따른 모델링 결과를 알아보기 위하여 카본블랙 촉매를 이용해 최소 유동화 속도를 1~4로 변화시켜 실험을 하였고 그 결과를 Figure. 2에 나타내었다. (umf가 1일때 red, umf가 2일때 green, umf가 3일때 blue) 최소 유동화 속도가 증가함에 따라 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 촉매 충전 량의 영향

촉매의 영향을 알아보기 위해 촉매의 양을 50 ~ 100 gr로 변화시키고 반응시간을 8시간으로 하여 모델링을 실시하여 그 결과를 Figure. 3에 나타내었다.

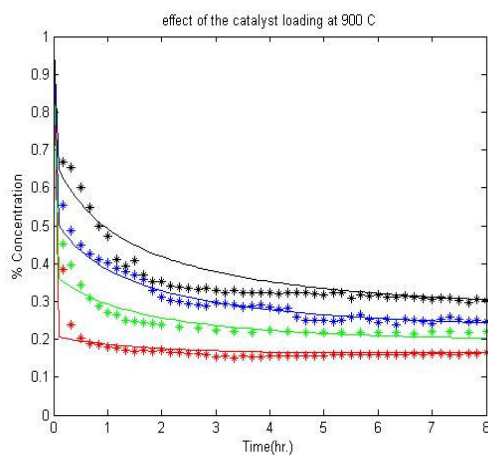


Figure. 3. Simulation results with experimental data for DN330 catalyst for different catalyst loadings.

IV. 결론

유동층의 메탄분해반응에 의해 원통형 기구안의 탄소가 증가하게 되지만 실험자료를 확인하면 반응속도는 점점 감소한다. 변경시킨 조건으로는 첫째 일정한 Catalyst Weight, Temperature일때 Umf의 변화에 따른 결과, 둘째 일정한 Catalyst Weight, Umf일때 Temperature의 변화에 따른 결과, 셋째 일정한 Umf, Temperature일때 Catalyst Weight 가의 변화에 따른 결과 이렇게 세가지 조건으로 이루어졌다. 본 연구의 결과 Bed_height 가 시간에 따라 증가하는 것은 Catalyst Weight, Temperature, Umf의 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

Table. Estimated Parameters for the Methane Cracking Reactions.

Catalyst	Temperature (°C)	Umf	Catalyst Weight	param_a	param_c
DN 330	850	1	100	17.0	1.0
		2		13.5	0.6
		3		11.0	0.4
	875	1	100	25.0	1.0
	900	1	50	25.0	0.5
			100	33.0	1.0
			150	39.0	1.5
			200	48.0	2.0

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.