

# 천연가스를 이용한 DME 반응기 설계에서 촉매 열전달에 관한 연구

이신범<sup>1</sup>, 조병학<sup>1</sup>, 안성준, 조원일<sup>1</sup>, 백영순<sup>1</sup>, 박달근, 윤인섭<sup>2</sup>  
서울대학교 응용화학부  
한국가스공사 연구개발원<sup>1</sup>  
서울대학교 화학공정신기술연구소<sup>2</sup>  
(sblee@pslab.snu.ac.kr)

## Heat transfer in fixed bed reactor for the synthesis of DME from METHANE

Shin Beom Lee, Byoung Hak Cho<sup>1</sup>, Sung Joon Ahn, Won il Cho<sup>1</sup>, Young Soon Baek<sup>1</sup>, Dal Keun Park, En Sup Yoon<sup>2</sup>  
School of Chemical Engineering, Seoul National University  
LNG Technology Research Center<sup>1</sup>  
Institute of Chemical Processes, Seoul National University<sup>2</sup>  
(sblee@pslab.snu.ac.kr)

### 서론

DME는 LPG와 비슷한 물성과 취급조건 및 기존 디젤유를 능가하는 세탄가로 인해서 차세대 연료로 주목받고 있는 물질이다. 이를 제조하기 위한 방법으로 2단계법보다 대량생산에 용이하고 비용을 절감할 수 있는 1단계법이 연구되고 있다. 1단계법을 위한 반응기를 설계하는 데는 발열의 제어가 상당히 중요한 요소이며, 이를 제어하기 위해서는 정확한 총괄열전달 계수의 추정을 위한 열전달 모델의 개발이 필요하다.

촉매가 반응기 내에 충전되어 있을 경우 열전달 계수는 촉매의 영향으로 인하여 상당한 오차를 보이며, 이를 정확히 추정하지 못할 경우 정확한 냉각량을 추정하지 못하여 효과적인 반응기의 설계가 불가능해진다.

이에 본 연구에서는 다양한 충전층에서의 촉매열전달 관계식들을 고찰하여 현재 가스공사에서 운전중인 50kg/day Pilot Plant에 적용할 수 있는 가장 적절한 열전달 모델을 분석하였다.

### 이론

#### 1. 각 열전달 식의 고찰

기본적인 총괄 열전달 계수의 계산은 다음과 같은 수식으로 정의된다.

$$U_o = \frac{1}{\frac{1}{h_i} \left( \frac{D_o}{D_i} \right) + \frac{x_w}{k_m} \left( \frac{D_o}{D_L} \right) + \frac{1}{h_o} + \frac{D_o}{D_i} \frac{1}{hd_i} + \frac{1}{hd_o}}$$

여기서 관 외부의 막계수와 관 내부의 막계수 그리고 벽에서의 열전도

도를 알아야 하는 것이 가장 중요한 요소인데 관 외부의 경우 냉각수가 일정속도로 흐르고 있으므로 이미 정리되어 있는 많은 식들을 통해 계산이 가능하고 벽의 열전도도 또한 주로 사용되는 반응기 재질인 SUS강의 열전도도를 대입하여 계산이 된다. 그러나 촉매가 튜브내부에 충전되어 있을 경우에는 그 열전달계수의 값의 추정이 어려워지며 이를 해결하기 위한 각종 식이 제안되어 있고 또 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 경우의 열전달 식들을 변형하거나 조합해서 사용이 가능하다. 다음에서는 이러한 각종 식에 대해 알아보고 촉매가 충전되어 있을 경우 내부 막계수를 계산하기 위한 방법들을 살펴보고자 한다.

1) Levenspiel

$$h = [\delta_w(h_r + h_g)]_{bubble} + \left[ \frac{1 - \delta_w}{\frac{1}{h_r + 2k_{ew}^o/d_p + \alpha_w C_{pg} \rho_g u_o} + \frac{1}{h_{packet}}} \right]_{emulsion}$$

2) wdxiao

$$\frac{hd_t}{k_g} = 2.03 Re^{0.8*} \exp(-6* d_s/d_t) \quad 20 < Re < 7600 \quad 0.05 < d_s/d_t < 0.3$$

3) Schlunder

$$h_w = (4\lambda/d_p) \left[ \left( \frac{\sigma}{d_p} + 1 \right) \ln \left( 1 + \frac{d_p}{\sigma} \right) - 1 \right] + \epsilon C_s (T_m/100)^3 \quad \sigma = 4\sigma_o(2 - \gamma)/\gamma$$

4) McADAMs

$$\frac{h_m D_p}{k_g} = 0.125 \left( \frac{D_p G_o}{\mu} \right)^{0.75} \quad 0.35 < \frac{D_p}{D_t} < 0.6 \quad \frac{h_m D_t}{k_g} = \frac{0.813}{e^{6 \frac{D_p}{D_t}}} \left( \frac{D_p G_o}{\mu} \right)^{0.9} \quad 0.35 \gg \frac{D_p}{D_t}$$

5) Dixxon, Bey & Eigenberger

$$\frac{h D_p}{k_g} = Bi_s \frac{2}{N} \frac{k_{rs}}{k_g} + 0.054 \left( 1 - \frac{d_{ps}}{d_t} \right) N_{re,p} N_{pr}^{\frac{1}{3}} \quad \frac{k_r}{k_g} = \frac{k_{rs}}{k_g} + \frac{m_{o,t} C_{pf} d_{ps}}{k_g K_{r,t}}$$

본 식의 경우 입자의 크기가 큰 경우를 집중적으로 연구하여 가장 많은 변수를 고려하는 등 이론적으로는 비교적 완성도가 높지만, 실제적으로 사용하기에는 많은 변수를 사용하여 계산이 복잡하며, 반경방향의 유효열전도도는 실험으로 구해야 하고, 입자의 모양이나 특성에 따라서 실린더타입의 경우 계산결과와 실제값과의 차이가 상당하다.

2. 각 식의 비교분석 및 특성에 따른 고찰

Author	사용변수(필요변수)				
	반응기	유체	입자(촉매)	유도변수	총계
Levenspiel	Dt, rh	kg, Cpg, lv	Dp, ks, ph, mp, Cps	piw, pib, aw, ew, hpacket, ke, kew, h	16
W.D.Xiao	Dt, rh	kg, lv, μ, ρ	Dp	Nre, h	9

Schlunder		kg, P, T	Dp, $\sigma'$	h, $\sigma_0$ , $\gamma$	8
McADAMs	Dt, rh	kg, lv, $\mu$ , $\rho$	Dp	Nre, h	9
Bey	Dt, rh	kg, Cpg, mot, $\mu$ , $\rho$	Dp, ks	kr/kg, Krt, Bi, N, krs, h	15

Author	계산용이성		DME반응기 계산결과(J/m <sup>2</sup> h°C)	기타의견
	계산변수	참조변수		
Levenspiel	4	4	8.08E+ 05	theoretical correlation
W.D.Xiao	2	0	2.90E+ 06	empirical correlation
Schlunder	3	0	4.70E+ 06	theoretical correlation
McADAMs	2	0	2.43E+ 06	empirical correlation
				Dp/Dt비율에 따른 두가지의 식 존재
Bey	5	2	3.84E+ 06	theoretical correlation

### 1) 사용변수(필요변수)

우선 첫 번째로 각 열전달계산식에서 어떤 변수를 사용하고 있는지 살펴보았다. 그중에서 반응기에 관한 변수를 보면, 위 다섯가지 식중에서 Schlunder의 식을 제외하고는 모두 튜브의 반경과 길이가 필요하였다.

유체에 관련된 변수들을 비교해보면, 다섯가지 식에서 모두 공통적으로 사용하고 있는 항은 유체의 열전도도이며, Schlunder의 식을 제외하고 나머지 모든 식에서 유체 선속도를 고려해주고 있다. 또한 Levenspiel과 Bey의 식에서 유체의 비열을 사용하고 있는데 이는 두 식에서 프란틀수를 식유도과정에서 사용하고 있기 때문이다. 물론 Xiao와 McADAMs의 식도 기본적인 열전달 식을 기반으로 만들어진 식이지만 이들은 실험식으로서 프란틀수를 상수화하여 적용했기 때문에 계산시에 유체의 비열을 필요로 하지 않는다.

촉매 즉 입자에 관한 변수들 중 어떤 변수들이 식에 적용되었는지 알아보면, 기본적으로 모든 식에서 입자의 지름을 변수로 적용하고 있으며, 촉매의 열전도도는 Levenspiel과 Bey식에서 사용하고 있다. Schlunder식의 경우에는 촉매의 열전도도를 충돌반경을 이용하여 식에 흡수하고 있는 것으로 보이며, Xiao와 McADAMs의 경우는 실험식으로서 유체에 비해 상당히 큰값을 갖는 촉매의 열전도도는 각각 촉매간의 차이를 무시하고 실험적인 파라미터로서 식에 흡수하는 형태를 갖고 있는 것으로 보여진다.

각 식에서 사용된 유도변수들을 살펴보면, 실험식인 Xiao와 McADAMs 식의 경우에는 레이놀즈 수를 구하는 것외에는 별다른 파라미터를 사용하고 있지 않다. 그러나 좀더 세밀한 이론적 배경을 가진 식인 Levenspiel과 Bey의 식, 그리고 Schlunder의 식은 위와 같이 여러 유도변수를 사용하고 있다.

### 2) 계산용이성

다음으로 계산시 용이성을 비교해보면, 이론적인 측면에 대한 고려가 깊을 수록 계산이 복잡해졌는데, 실험식인 Xiao와 McADAMs의 경우 쉽게 구할

수 있는 변수들로 손쉽게 구할 수 있으나, 실험식이므로 각 계수들이 현재 적용되는 공정에 맞을 것이라 생각할 수가 없고, 따라서 실험데이터에 따라 보정하는 작업이 필요할 것으로 보인다. 그리고, Levenspiel과 Bey식의 경우 매우 복잡하고 많은 파라미터를 필요로 하며, 각 변수중 계산을 통해 구해야 하는 변수와 표나 그래프를 통해서 얻어야 하는 파라미터로 나누어보았을 때, Levenspiel식에서 구해야 하는 참조변수로는  $pi_w$ ,  $pi_b$ ,  $aw$ ,  $\varepsilon_w$ 가 있고, 계산을 통해서 나머지 변수들을 구할 수가 있다. 그리고 Bey식에서는 유효열전도도의 개념을 도입하였지만, 그들을 구하는 식이 명쾌하지 못하며,  $kr/kg$ 를 구하기 위해서는 현실적으로 실험데이터를 통한 그래프의 내삽을 통해 구해야 하므로 비록 계산을 통해 얻을 수 없는 변수가 본 변수외에  $Krt$ 의 두개뿐이라고 해도 실제 열전달계수 값에 미치는 영향과 값을 얻기 위한 어려움을 고려해 본다면 Bey의 식이 더 구하기 힘든 식이라 할 수 있겠다.

### 3. Case Study

#### 1) 50kg/D DME pilot plant

일일 50kg DME생산을 위한 DME pilot plant에 적용되어 있는 다관형 촉매반응기를 대상으로 Case Study를 진행하였다. 이 반응기는 기존의 메탄올합성과 탈수반응이 분리되어 있는 2단계법이 아닌 합성과 탈수반응이 동일 반응기 내에서 동시에 일어나는 1단계법이 적용된 반응기이다. 합성가스가 반응기의 상단으로 들어가고 반응기 튜브내에는 실린더모양의 메탄올 합성촉매와 DME 합성촉매가 균일하게 혼합되어 충전되어 있다.

현재 이 반응기의 운전데이터의 분석결과를 토대로 계산해 보았을 때, 총 Heat Duty는 10809.84 kcal/h이며, 이에 따른 계산을 수행하면, 반응기내 온도인 섭씨 약 297.1도를 만족하기 위해서는 튜브내부의 열전도도 값이  $3.28E+6 \text{ J/m}^2 \text{ h}^\circ\text{C}$ 이 되어야 한다.

#### 2) 결과비교

위의 반응기 스펙에 따라 구한 각각의 계산 값은 위의 표에 있는 것과 같다. 이를 통해 보면 각 계산식마다 편차가 상당히 크며, Levenspiel식이 가장 작은 값을 계산해내고, Schlunder와 Bey식이 가장 큰 값을 계산해내지만, Bey식의 경우  $kr/kg$ 의 실험을 통한 추정치에 상당한 영향을 주므로 이 값의 정확한 추정이 무엇보다 중요하다. 나머지 두 실험식의 경우 실험을 통해 파라미터를 맞춰 주는 것이 필요하며, 더욱 정밀한 이론적 근거를 가진 식들의 경우에도 각각 이러한 실험데이터와의 값을 보정하는 파라미터를 갖고 있으므로 이러한 파라미터를 맞춰주는 것이 필요하다.

또한 현재의 운전데이터를 토대로 계산한 결과와 비교해보았을 때, W.D.Xiao식의 계산결과와 Bey식의 계산결과의 사이정도의 값을 얻을 수 있었다.

## 결과 및 토의

현재 촉매가 충전되어 있을 경우 열전달막계수의 설정은 확실히 검증된 이론이 없으며, 이는 다종다양한 촉매의 충전방식 및 촉매의 물성, 그리고 튜브 내부에서의 복잡한 유체의 거동, 튜브의 지름과 촉매지름의 비율등이 모두 변수로 작용하여 이를 정확하게 추정하기가 매우 어렵기 때문이다. 따라서 본 계산결과와 같이 실험식을 통해 매우 특정한 조건에서만 적용할 수 있는 식이 되거나, 이론적인 토대를 갖추더라도 적용이 매우 어렵고 또한 그마저도 다양한 파라미터를 추정해야 하는 문제를 가지는 것으로 보인다.

본 연구에서 적용했던 반응기의 경우 촉매와 튜브의 크기 비율이 약 3~6사이로서 Bey의 연구와 매우 흡사한 조건을 갖고 있으나, 촉매의 표면에서 반응이 일어나므로 각각의 촉매가 열원이 된다는 것이 다른 점이라 할 수 있다. Levenspiel식의 경우 유동층과 같이 촉매가 튜브에 비해 매우 작게 충전된 경우를 가정한 식이고, 다른 두 식의 경우 실험을 통해 구하는 식이므로 이를 모두 고려해 보면 실제 가스공사의 반응기 열전달을 추정할 경우 Bey의 식을 선택하는 것이 가장 좋은 경우가 되겠고, 이를 검증하기 위한 식으로서는 실험식중에서 촉매의 크기와 튜브의 크기에 따른 다른 형태의 식을 제안하는 McADAMs의 실험식을 사용하는 것이 타당하다고 판단된다.

또한, 실제운전데이터와의 비교를 통해서 얻은 결과값은 W.D.Xiao식과 Bey식의 계산결과와의 사이정도의 값을 얻을 수 있었으나, 더욱 정확한 내부열전달 계수의 추정을 위해서는 내부의 발생되는 열량 및 전달되는 열량의 측정이 정확한 별도의 실험장치를 통해서 이루어져야 할 것임을 알 수 있었다.

## 감사

본 연구에 도움을 주신 한국가스공사 연구개발원, BK21 화공사업단에 감사드립니다.

## 참고문헌

Daizo Kunii, Octave Levenspiel, "Fludization Engineering", 2nd, Wiley  
Oliver Bey, Gerhart Eigenberger, "Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes", Int.J.Therm.Sci. (2001) 40, 152-164

## Nomenclature

Dt : 반응기 튜브 지름, rh : 반응기 높이, kg : 유체의 열전도도, Cpg : 유체의 비열, lv : 유체 선속도,  $\mu$  : 유체의 점도,  $\rho$  : 유체의 밀도, P : 유체의 압력, T : 유체의 온도, Dp : 촉매의 지름, ks : 촉매의 열전도도, ph : 촉매의 높이, mp : 촉매입자의 무게, Cps : 촉매의 비열,  $\sigma_0$  : 평균자유행로,  $\nu$  : accomodation Coeff.,  $\sigma'$  : 충돌반경, N : 튜브와 촉매입자의 지름의 비