

수치해석을 통한 탈황반응기용 촉매의 재생공정 분석

최창용, 권상구, 유준, 임도진*

국립부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365

(2016년 10월 2일 접수; 2016년 12월 16일 수정본 접수; 2016년 12월 23일 채택)

Numerical Simulation of Catalyst Regeneration Process for Desulfurization Reactor

Chang Yong Choi, Sang Gu Kwon, Jay Liu, and Do Jin Im*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
365, Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea

(Received for review October 2, 2016; Revision received December 16, 2016; Accepted December 23, 2016)

요 약

본 연구에서는 연료전지용 디젤 흡착 탈황 반응기에 사용된 촉매를 재생하는 공정을 수치해석을 통해 모사하고 분석하여 관련된 기초 공정 정보를 도출하였다. 촉매 재생에 사용되는 질소 퍼지가스의 유량, 충전된 탈황촉매의 투과율, 반응기의 크기, 반응기의 단열 성능에 따른 정상상태 해석을 통해 각각의 요소가 촉매 재생에 미치는 영향들을 살펴보았다. 온도의 영향을 거의 받지 않았던 탈황공정과 달리 촉매의 재생 공정에서는 온도 변화에 따라 영향을 크게 받았으며 이전 탈황 연구에서 중요한 공정 변수였던 충전된 촉매의 투과도, 충전층의 공극률 등은 큰 영향을 미치지 못했다. 비정상상태 해석을 수행하여 재생에 소요되는 시간을 예측하였으며 퍼지가스의 유량과 온도를 변화시키며 재생에 소요되는 시간을 분석한 결과, 퍼지가스의 유량을 높이는 것 보다 온도를 높이는 것이 재생에 더 효율적임을 확인하였다. 본 연구 결과는 선박 연료전지용 디젤의 흡착 탈황 반응기의 재생 공정 개발에 활용될 것으로 기대된다. 또한 본 결과는 연료전지뿐 아니라 일반적으로 정유사에서 생산되는 디젤유의 황 함유량을 감소시키는 저황 시스템 디자인에 활용될 수 있으며 이러한 의미에서 석유화학 산업의 청정화 기술 확보에 이바지할 것으로 기대된다.

주제어 : 연료전지, 탈황반응기, 촉매재생, 수치해석, 청정 석유화학

Abstract : In this study, we performed numerical simulation for the catalyst regeneration process of diesel desulfurization reactor. We analyzed the changes in regeneration process according to purge gas flow rate, catalyst permeability, reactor size, and heat loss of reactor. We have found that the regeneration process is very much affected by temperature changes whereas it is hardly affected by catalyst permeability and porosity. We also estimated the regeneration time according to purge gas flow rate and initial temperatures and have found that increasing purge gas temperature is more effect for fast regeneration. The present results can be utilized to design a regeneration process of diesel desulfurization reactor for a fuel cell used in ships. Furthermore, the present work also can be used to design low sulfur diesel supply in oil refineries and therefore contribute to the development of clean petrochemical technology.

Keywords : Fuel cell, Desulfurize reactor, Catalyst regeneration, Numerical simulation, Clean petrochemistry

1. 서 론

여러 종류의 연료전지 중 디젤을 개질해 수소원으로 활용하는 선박용 디젤 연료전지에서 가장 중요한 부분은 디젤중

의 황을 제거하는 탈황 프로세스이다. 왜냐하면 일반적인 시판용 디젤의 경우, 황이 다수 포함되어있었는데 이러한 황이 촉매의 역할을 하는 연료전지의 전극 및 투과막에 촉매독으로 작용하여 촉매의 기능을 저하시키고 전체적인 연료전지의 효

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dj-im@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6458; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2017.23.2.140 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

율과 수명에 치명적인 영향을 끼치기 때문이다[1,2]. 또한 Seo et al. [3]은 일반적인 정유공정에 사용되는 촉매에서도 황 화합물이 개질공정 중 촉매의 독성물질로 작용될 가능성에 대해 언급하였으므로 디젤의 탈황공정은 반드시 필요하다. 이러한 기술적 요구에 맞추어 Kwon et al. [4]의 연구에서는 선박용 디젤 연료전지에 사용 가능한 탈황 장치에 대한 디자인을 수치해석을 통해 제안하였다. 탈황 촉매로 충전된 반응기 내부의 유동 및 황의 농도 변화를 모사하여 충전된 반응기 성능에 영향을 미치는 주요 디자인 변수의 영향을 살펴봄으로써 유량, 반응기 크기, 탈황 촉매의 성능 및 투과율 등 각각의 반응기 디자인 요소에 대한 영향을 평가하여 연료전지용 디젤 탈황 반응기의 초기 디자인이 도출 되었다.

탈황에 사용되는 촉매는 일반적으로 다공성 금속산화물 계열 물질로 탈황이 진행됨에 따라 촉매 내부의 다공성 공극 표면에 황이 흡착되어 일정량 이상이 흡착되면 더 이상 황을 흡착하지 못하게 되어 탈황 기능을 상실하게 된다. 따라서 일정 시간 탈황 공정을 가동한 후 탈황용 촉매에 포함된 황을 탈착시켜 재사용할 수 있는 상태로 만드는 재생공정이 반드시 필요하다. 하지만 황이 포화된 촉매의 재생 공정에 대한 상세한 연구는 아직 미비한 실정이며 더욱이 탈황과 탈황 후 재생 공정을 연계시켜 탈황, 재생 공정을 연속적으로 가동할 수 있는 시스템에 대한 연구는 전무한 상황이다.

따라서 본 연구에서는 Kwon et al. [4]의 앞선 연구에서 제안되었던 탈황반응기의 재생 공정에 대한 기초연구를 수행하였다. 촉매의 재생과 재사용을 연속적으로 연계하여 운전할 수 있는 방법론으로 열 순환식 흡착공정이 있다. 열 순환식 흡착공정에서는 뜨거운 퍼지가스를 반응기내의 촉매로 통과시켜 촉매 내 포함된 물질을 제거한다[5,6]. 본 연구에서는 탈황 반응기 내 포함된 황에 대해 열 순환식 흡착공정을 적용해 포함된 황을 제거하는 공정을 모사하였다. 수치해석을 통해 탈황 성능이 상실된 촉매로 충전된 반응기 내부의 유동, 반응기 내에서의 열전달과 반응기 외부로의 열 손실 그리고 촉매 내 잔류 황의 농도 변화와 기화되어 질소가스에 포함된 황의 농도변화를 살펴보았다. 이를 통해 촉매의 재생에 영향을 미치는 퍼지 가스의 온도, 유량 등 주요 공정변수들의 영향을 살펴보고 재생을 위한 초기 공정 조건들을 도출하였다. 본 연구결과는 비단 선박용 연료전지 뿐 아니라 일반적인 정유공장에서 생산되는 디젤유의 탈황-재생 통합 시스템 디자인에도 활용 되어 친환경 청정 석유화학 기술 개발에 기여 할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1. 흡착 탈황 반응기의 재생공정

Kwon et al. [4]이 제안한 흡착 탈황 반응기는 연속적인 탈황을 위해 2개 이상의 반응기를 병렬로 설치하여 일부 반응기는 흡착반응을 진행하고 나머지 반응기는 추후 흡착을 위해 대기상태를 유지하게 된다. 이때 대기상태의 반응기는 이전 흡착반응으로 반응기 내부에 쌓인 황을 제거하여 다시 흡

착 반응에 사용될 수 있도록 고온의 퍼지가스를 이용하여 황을 제거하여 재생하고 기존 탈황반응기가 포화되면 역할을 바꾸어 탈황기로 가동하게 된다.

본 연구에서 흡착된 황을 제거하는 공정으로 고려한 열 순환식 흡착공정은 수분이나 유기물 등이 흡착된 촉매를 해당 물질의 끓는점 이상의 고온의 퍼지가스를 이용하여 기화시켜 기체상태가 된 물질을 제거하는 방법이다[5,6]. 본 연구에서는 유사한 원리로 황이 흡착되어 탈황 기능을 상실한 촉매를 고온의 질소가스를 퍼지가스로 이용하여 재생하는 방법을 연구하였다. 퍼지가스로 공기가 아닌 질소가스를 사용하는 이유는 공기 중의 산소가 고온에서 황과 반응하여 황 산화물이 발생할 위험이 있기 때문이다. 촉매 내 공극에 포집된 황을 뜨거운 질소가스를 퍼지 가스로 사용하여 기화시키고 기화된 황은 뜨거운 운반가스와 함께 반응기 밖으로 빠져나감으로써 촉매가 재생되는 과정을 수치 모델로 모사하여 퍼지가스의 온도, 유량 등 열 순환식 흡착공정의 기본적인 운전 조건 등을 도출하였다.

2.2. 탈황 반응기의 재생공정 수치모델 설정

본 연구에서 고려한 탈황반응기의 크기는 Kwon et al. [4]의 이전 연구와 동일하게 Alprekin et al. [7]이 제안한 미국 TDA Research Inc.사의 탈황 반응기의 크기를 참조하여 결정하였다. 탈황반응기는 내부에 산화알루미늄계열의 촉매가 채워져 있는 충전층 반응기로 가정하였으며, Ho et al. [8]의 연구진에서 사용한 촉매의 입도 분포인 100~300 μm , 평균지름 200 μm 로 설정하였다. Figure 1(a)에 나타난 바와 같이 반응기는 직경 2.54 cm의 단열상태인 관으로 입구부와 출구부

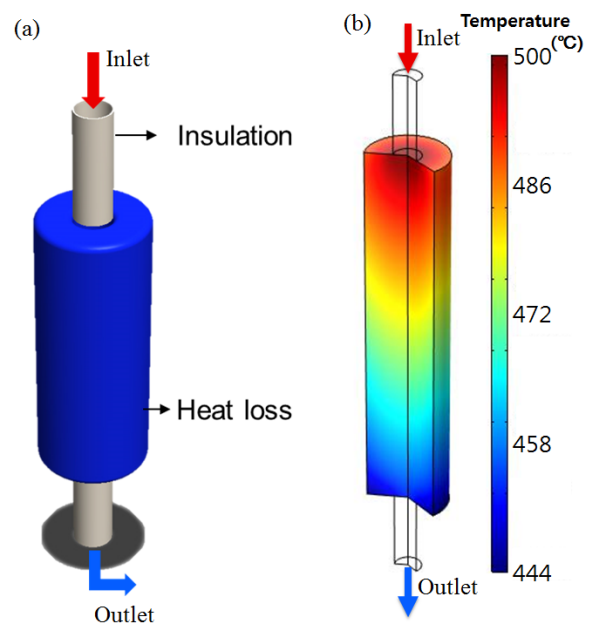


Figure 1. Schematic of desulfurization reactor geometry and temperature distribution (a) 3D geometry, (b) temperature distribution inside the desulfurization reactor.

가 연결되어 퍼지가스가 반응기로 유입되고 빠져나가는 상황을 모사하였다. 입구부와 출구부의 관에는 촉매가 들어있지 않아 반응이 존재하지 않기 때문에 유동해석 외의 열 및 물질 전달해석은 생략하였다.

탈황 반응기의 형상은 축 대칭 원통형이므로 수치 모델은 이전 연구와 마찬가지로 2차원 축 대칭 모델을 사용하였다. Shin and Kim [9]이 분석한 바와 같이 일반적으로 수치해석에서 격자구성을 조밀하게 할수록 데이터의 세밀한 해석이 가능하나 과도하게 많은 격자는 불필요한 해석 시간 소요만을 증가시킴으로 적절한 수의 격자 구성이 중요하다. 본 재생시스템 수치해석에서는 격자의 수를 변화시키며 해석 결과를 분석한 결과를 토대로 5000 개의 격자를 사용하여 수치해석을 진행하였다.

2.3. 재생공정 수치모델의 지배방정식 및 주요 변수

반응기 내부의 유동 및 황의 탈착은 온도에 영향을 받고 반응기 내부의 온도는 다시 반응기 내부 유체의 흐름과 탈착에 영향을 받는다. 특히 촉매재생 속도는 온도와 황의 농도 모두에 영향을 받기 때문에 이런 상호작용을 해석하기 위해서는 여러 물리 현상을 동시에 모사할 수 있는 다중 물리현상용 수치해석프로그램을 이용한 해석이 필요하다[10,11]. 본 연구에서는 COMSOL Multiphysics를 이용해 재생공정 중 반응기 내부의 기체유동, 열전달, 물질전달 및 화학반응 해석을 수행하였다. 먼저 정상상태해석에서는 퍼지가스인 질소의 유량, 촉매의 투과도, 반응기의 직경 그리고 반응기의 단열성능 등을 주요 매개변수로 설정하여 각 매개변수에 따른 재생 성능을 모사하여 재생공정에 필요한 기본적인 공정 조건들을 도출하였다. 또한 정상상태 해석 결과들을 바탕으로 비정상상태해석을 수행하여 퍼지가스의 유량과 온도에 따라 재생이 완료되는데 소요되는 시간을 예측하였다.

일반적으로 유체의 유동은 Navier-Stokes 방정식을 사용하여 기술하지만 본 연구에서는 다공성 매질을 통과하는 유체의 거동을 모사하기 위해 Darcy's law를 이용하였다. Darcy's law는 Navier-stokes 방정식을 기본으로 하여 충전층 내 유체의 흐름을 경험식과 결합하여 유도한 식이며 Equation (1)과 같이 주어진다.

$$\nabla \cdot (\rho u) = Q_m, \quad u = \frac{K}{\mu} \nabla p \quad (1)$$

- Q_m : Flow rate
- u : Fluid velocity
- μ : Viscosity
- ρ : Density
- K : Permeability
- p : Pressure

반응기 내에서의 열전달 해석을 위해 Equation (2)와 같이 일반적으로 사용되는 열전달방정식을 사용하였으나, 열전도도와 열용량 값은 다공성 매질을 고려하기 위해 Nield and

Bejan [12]에 의해 연구된 공극률을 고려한 k_{eff} 와 $C_{p,eff}$ 를 이용하였다.

$$(\rho C_{p,eff}) + \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = Q_T, \quad q = -k_{eff} \nabla T \quad (2)$$

- Q_T : Heat transfer rate
- $C_{p,eff}$: Effective specific heat
- T : Temperature
- q : Heat flux
- k_{eff} : Effective heat conductivity

앞서 계산된 퍼지가스의 유속과 온도 정보를 활용하여 촉매 내에 포집되어 있는 잔류황과 높은 온도로 기화된 기체황에 대해 물질전달 방정식을 각각 적용하여 농도의 변화를 해석하였다. 잔류황과 기체황의 확산계수를 추정하기 위해 W. M. Haynes [13]이 기술한 기체와 액체사이의 차이 값을 사용하였다. 잔류황의 확산계수는 $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 을 사용하였으며, 기체황의 확산계수는 $3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 을 사용하였다. 잔류황의 농도분포를 계산하기 위해서는 지배 방정식 Equation (3) 및 Equation (4)를 사용하였으며, 기체황의 농도분포를 계산하기 위해서는 지배 방정식 Equation (5) 및 Equation (6)를 사용하였다.

$$\frac{\partial c_r}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_r \nabla c_r) = R \quad (3)$$

$$N_r = -D_r \nabla c_r \quad (4)$$

- D_r : Diffusivity of residual sulfur
- c_r : Concentration of residual sulfur
- R : Reaction rate of phase change
- N_r : Number of residual sulfur

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_v \nabla c_v) + u \cdot \nabla c_v = R \quad (5)$$

$$N_v = -D_v \nabla c_v + u c_v \quad (6)$$

- D_v : Diffusivity of sulfur vapor
- c_v : Concentration of sulfur vapor
- R : Reaction rate of phase change
- N_v : Number of vapor sulfur

잔류황은 촉매 내부 공극에 위치하므로 기체에 의한 대류 영향을 거의 받지 못하기 때문에 대류 항을 고려하지 않은 반면 기화된 기체황의 경우는 대류를 통한 이동이 매우 중요한 전달 메커니즘이므로 대류 항을 고려하였다. 잔류황이 기화되어 기체황으로 변환되는 반응속도 R 은 고온의 퍼지가스

로부터 유입된 열량에 비례하는 방식으로 계산하였다. 즉, 촉매 내 황으로 유입되는 열량이 잔류황의 기화에 사용되는 잠열로 변환된다고 가정하여 반응 속도식을 도출하였다. 정상상태 해석에서는 잔류황의 농도가 시간에 따라 감소하는 현상을 묘사할 수 없기 때문에 온도에 따른 기체황의 농도분포만을 계산하였다. 잔류황의 시간에 따른 변화가 재생속도에 미치는 영향을 추정하기 위해 Hodge and Johnson [14]의 탈황에 대한 1차식을 사용하여 비 정상상태해석을 수행하였으며 사용된 식은 Equation (7)와 같다.

$$\log \frac{m_t}{m_0} = k_d \cdot t \quad (7)$$

m_t : Total sulfur remaining on the catalyst at time t
 m_0 : Sulfur present when desorption is initiated
 k_d : Velocity coefficient of the desorption process

3. 결과 및 고찰

3.1. 퍼지가스 유량에 따른 촉매 재생성능 분석

반응기 입구에서의 퍼지가스의 유량을 $2.7 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ 이하로 설정할 경우 입구와 출구의 압력차이가 거의 존재하지 않아 정상적인 유동의 해석이 불가능한 것을 확인하였다. 따라서 기준이 되는 퍼지가스의 유량은 최소 유량의 두 배인 $5.3 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ 로 설정 하였다. 퍼지가스의 입구 지점 온도는 황의 기화점보다 다소 높은 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 기준으로 설정 하였으며, 반응기 표면에서의 열손실량은 황의 기화점인 $444 \text{ }^\circ\text{C}$ 가 반응기 끝까지 지속되는 조건인 -30 W m^{-2} 을 기준으로 설정 하였다. 이 밖에 수치해석에 사용된 투과도, 반응기의 지름 등은 이전 연구와의 비교를 위해 동일하게 설정하여 수치해석을 수행하였다.

Figure 2에는 퍼지가스의 유량 및 반응기의 투과도에 따른 기체 황의 농도 분포가 나타나 있다. Figure 2(a)에 나타난 바와 같이 반응기 내부 유량 변화에 따라 다양한 기체황의 정상상태 농도 분포가 나타남을 확인할 수 있다. 유량에 따른 영향을 보다 자세히 살펴보기 위해 반응기 중심에서 위치에 따른 기체황의 농도를 Figure 2(b)에 나타난 바와 같이 살펴보면, 유량이 높을수록 기체황이 대류로 빠르게 제거되어 재생이 촉진 되는 것을 예상할 수 있으나 이러한 재생 촉진의 효과는 유량에 선형적으로 증가하지는 않았다. 특히 유량이 매우 적은 $2.7 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ 의 경우, 생성되는 기체황의 제거가 제대로 이루어지지 않아 반응기 내에서 기체황의 농도가 전체적으로 매우 높게 나타났으며 중심부에서의 농도 분포에서는 반응기 중간 지점 이후로 오히려 농도가 감소하여 다른 조건과 구분되는 특징을 보였다. 이는 낮은 유량으로 충분한 열량이 공급되지 못해 반응기 중간 지점에서 온도가 재생에 필요한 온도 보다 낮게 형성되어 재생이 제대로 일어나지 못하는 것을 Figure 3에서 확인할 수 있다. 이전 탈황연구에서 중요한 공정 변수였던 투과도의 경우 Figure 2(c)에 나타난

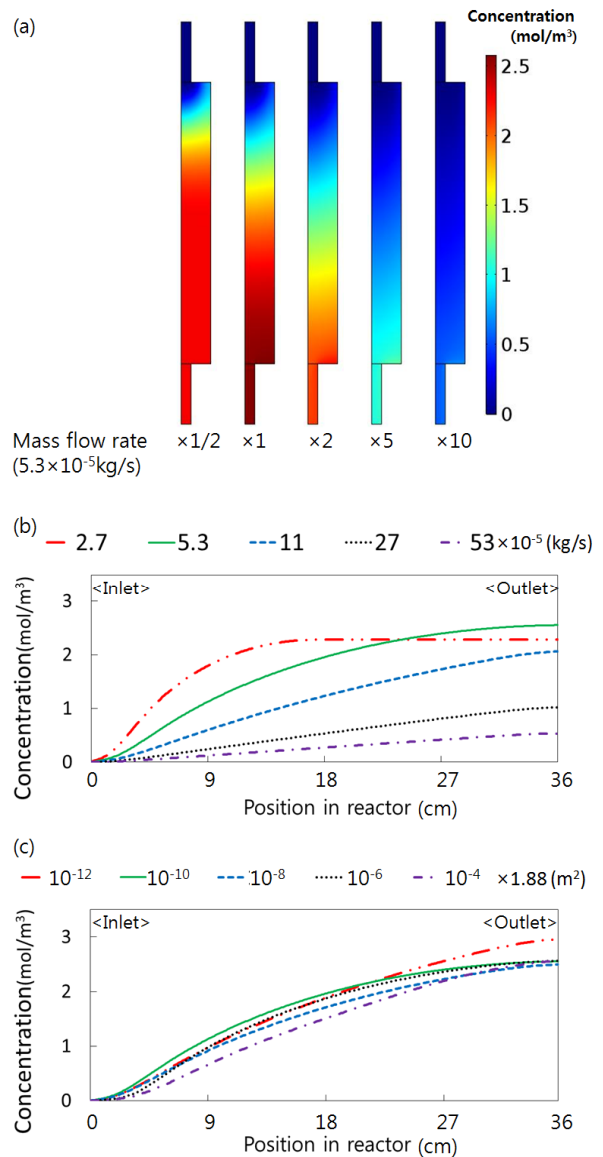


Figure 2. Concentration of sulfur vapor in reactor (a) concentration distribution according to purge gas flow rate, (b) concentration at the center of reactor according to purge gas flow rate, (c) concentration at the center according to permeability of packed bed.

바와 같이 농도분포에 큰 영향을 끼치지 않았다. 이는 탈황에는 반응기 내부 액체의 흐름이 투과도의 영향을 매우 크게 받는데 반해 기체의 흐름은 상대적으로 투과도에 영향을 적게 받기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 3에는 퍼지가스 유량에 따른 온도분포와 이를 근거로 재생이 일어나는 재생 활성영역과 그렇지 않은 비 활성영역을 온도 $444 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 W. M. Haynes [13]이 황의 끓는점으로 기술한 기준으로 구분하여 나타내었다. 유량이 클수록 반응기내 공급되는 열량이 증가하여 입구와 출구의 온도차가 적어짐을 Figure 3(b)에서와 같이 확인할 수 있다. 특히, 유량이 기준 유량 대비 절반인 $2.7 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ 인 경우, 반응기의 중간지점 이후로 반응기 내부 온도가 재생 가능 온도 이하로

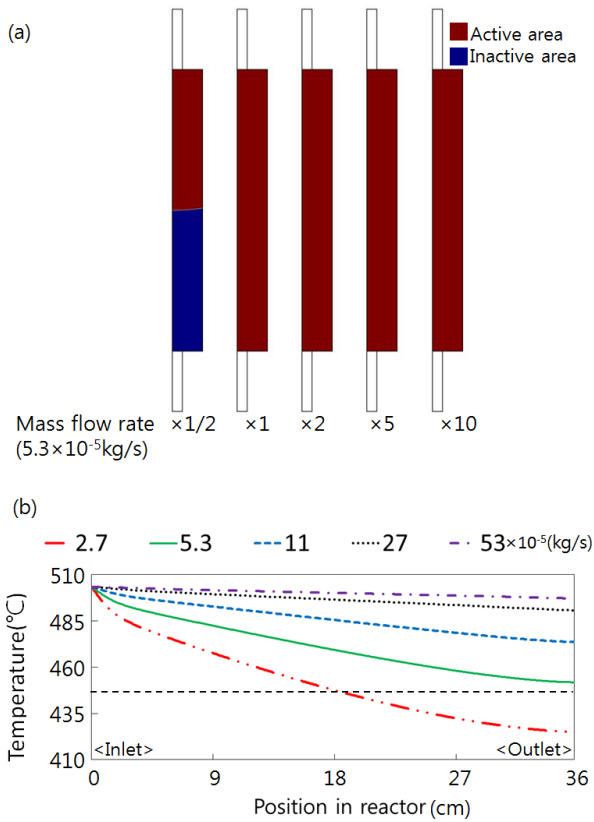


Figure 3. Temperature distribution according to gas flow rate (a) regeneration active zone distribution, (b) temperature at the center of the reactor.

내려가는 것을 확인할 수 있으며 이는 Figure 2에서 중심부 이하 영역에서의 기체화 농도 감소의 원인이 됨을 알 수 있다. 또한, 폐지가스의 기준 유량인 $5.3 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ 의 출구부 온도는 유속이 그 절반인 $2.7 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ 의 반응기 중간지점에서의 온도와 유사함을 알 수 있으며 이러한 경향은 다른 유속들에서도 비슷하게 나타난다. 즉, 기준 온도 근방에서 반응기 내 재생 활성 영역은 유속에 비례하게 나타남을 유추할 수 있으며 이는 반응기에 공급되는 열량이 유량에 비례하기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 반응기 크기에 따른 촉매 재생성능 분석

Figure 4에 나타난 바와 같이 반응기 크기의 영향을 분석하기 위해 반응기의 직경을 2.54, 7.62, 12.7, 17.78, 22.86 cm로 변화시키며 반응기 내 활성영역의 분포 변화를 살펴보았다. 이전 탈황반응기에서는 반응기가 클 경우 반응이 일어나지 않는 부분인 데드존이 발생해 탈황 성능의 저하 문제점이 있었으나, 재생과정에서는 기체의 확산이 액체보다 잘 일어나기 때문에 데드존에 대한 영향이 상대적으로 적을 것으로 예상하였다. 하지만 Figure 4에 나타난 바와 같이 반응기의 지름이 증가함에 따라 재생의 비활성영역이 급격히 증가하였으며 기준 지름의 3배 이상 크기가 커질 경우, 재생이 입구 근처 영역에서만 일어나는 것이 확인되었다.

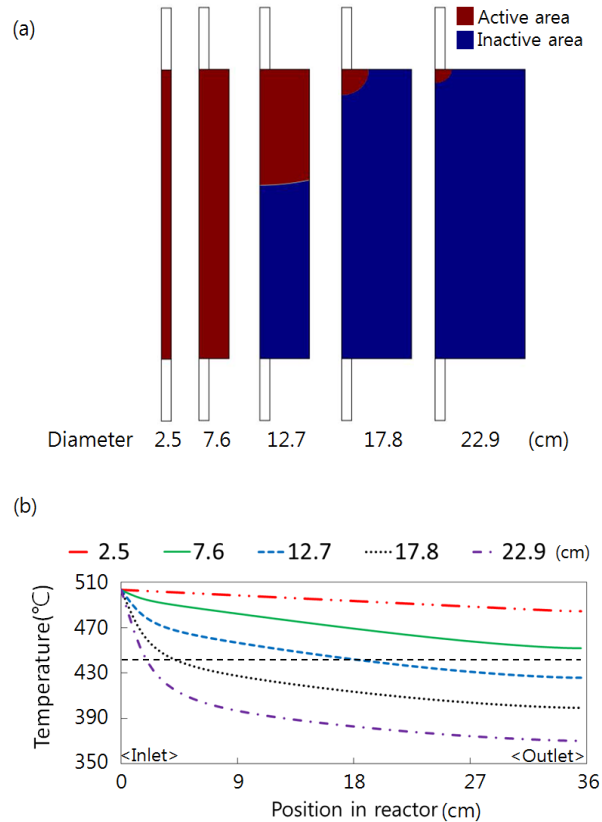


Figure 4. Temperature distribution according to reactor size (a) regeneration active zone distribution, (b) temperature at the center of the reactor.

이러한 결과는 반응기의 크기가 커짐에 따라 고온의 폐지가스가 공급해야 하는 열량이 증가했음에도 불구하고 유량을 일정하게 유지시켜 생길 문제로 판단된다. 더욱이 반응기가 커짐에 따라 표면적의 증가로 열손실이 증가하여 재생 공정에 필요한 에너지가 추가로 증가하는 문제도 발생한다. 또한, 탈황-재생 통합프로세스에서 사용할 반응기임을 고려할 때, 크기가 커질수록 단열 및 재생 프로세스 운전 에 대한 에너지 비용이 증가하는 문제와 탈황반응 시 데드존의 증가 문제 등을 고려하면 탈황-재생 반응기 설계에서 반응기의 직경을 증가시키는 방향은 적절하지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 반응기 단열성능에 따른 촉매 재생성능 분석

앞선 폐지가스 유량과 반응기 크기의 영향에서 확인할 수 있듯, 재생 공정에서 중요한 요소는 재생에 필요한 충분한 열량이 반응기 내부에 골고루 전달되는 것이다. 이러한 관점에서 반응기의 재생 성능에 영향을 미치는 또 하나의 주요 변수로 반응기의 단열 성능을 생각할 수 있다. 열손실은 반응기 표면에서 일어나게 되므로 단열 성능은 Figure 5에 나타난 바와 같이 반응기 표면에서의 음수의 열 플럭스로 나타낼 수 있으며 절댓값이 작을수록 단열 성능이 높은 경우에 해당된다.

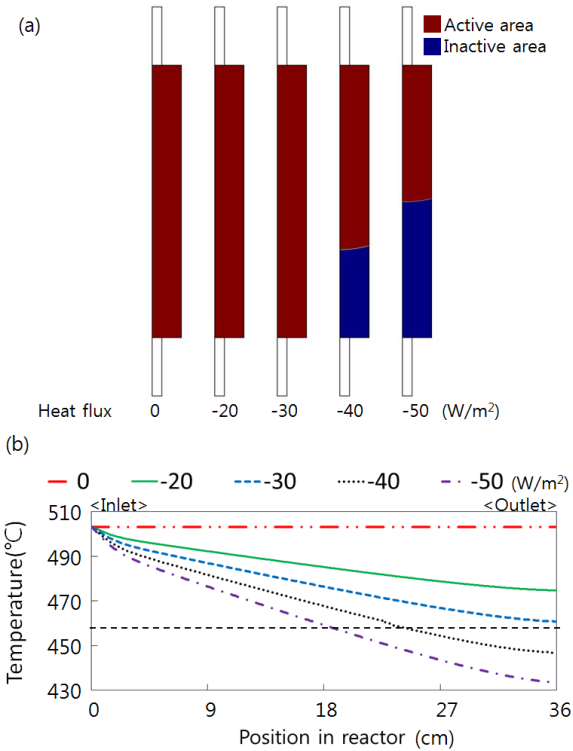


Figure 5. Temperature distribution according to heat loss of reactor (a) regeneration active zone distribution, (b) temperature at the center of the reactor.

Figure 5에서 나타난 바와 같이 반응기 표면에서의 열손실이 일정 수준 이상 커질 경우($40 W m^{-2}$), 재생이 일어나지 않는 비활성영역이 증가되는 것을 확인 할 수 있다. 또한 열손실의 변화에 따른 반응기 출구온도 변화를 살펴보면 손실 열 플럭스가 $10 W m^{-2}$ 씩 증가할 때 마다 출구온도가 약 $14 ^\circ C$ 씩 감소되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 향후 반응기 상세 설계 시 단열성능 설계 기준으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

3.4. 비정상상태 분석을 통한 촉매 재생 소요시간 예측

앞선 정상상태 해석 결과들을 바탕으로 실제 반응기를 재생 하는데 소요되는 시간을 예측하기 위해 비정상상태 해석을 실시하였다. 비 정상상태 해석의 경우, 정상상태 해석에서 다루지 못했던 시간에 따른 촉매 내 잔류황의 농도 변화를 예측할 수 있기 때문에 잔류황의 농도에 따른 기체황의 반응 속도 모델로 Hodge and Johnson [14]의 탈황에 대한 식인 Equation (7)을 사용하였다.

Figure 6(a)에는 시간에 따른 잔류황의 농도분포 변화가 나타나 있다. 초기 2 h까지는 Figure 6(b)에 나타난 바와 같이 반응기가 상온에서부터 재생에 필요한 온도까지 도달하는데 시간이 필요하여 농도의 변화가 거의 나타나지 않다가 4 h 이후부터 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 약 24 h 지난 시점에서는 전체 촉매의 절반가량이 재생이 완료 되었으나 32 h 이 지나도 출구부 근방의 촉매의 재생은 매우 더디게 진

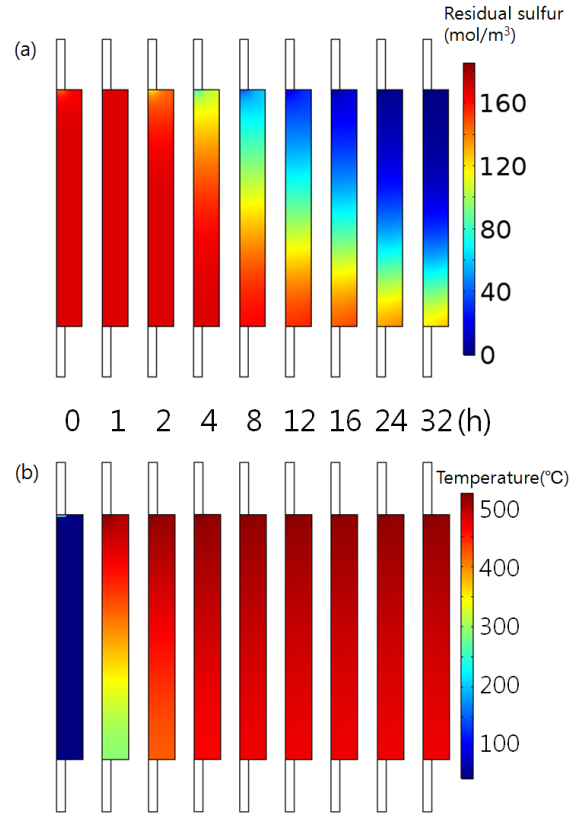


Figure 6. Time dependent result of regeneration process. Purge gas flow rate was $5.3 \times 10^{-5} kg s^{-1}$ with initial temperature $500 ^\circ C$ (a) residual sulfur distribution, (b) temperature distribution.

행됨을 확인할 수 있다. 이는 잔류황의 농도가 낮아짐에 따라 기체황으로 재생되는 반응속도가 농도에 비례하여 감소하기 때문으로 판단된다.

보다 체계적인 정량 분석을 위해 퍼지가스의 유입온도와 유량을 변화시키며 반응기내 촉매의 재생 상태를 살펴보았다. 촉매의 재생 정도를 정량화하기 위해 아래와 같은 정의를 사용하여 각 조건에 따른 촉매 재생 변화를 Figure 7에서와 같이 살펴보았으며, 재생의 정도를 정량적으로 알아보기 위한 식으로 Equation (8)을 사용하였다.

$$\text{Regeneration ratio} = \frac{S_{\text{out}}}{S_{\text{initial}}} \times 100(\%) \quad (8)$$

S_{initial} : Initial amount of sulfur in catalysts

S_{out} : Emitted amount of sulfur from reactor

Figure 7(a)에 나타난 것처럼 퍼지가스의 유입온도를 증가함에 따라 재생에 소요되는 시간이 매우 빠르게 감소함을 확인할 수 있다. 특히 온도를 $50 ^\circ C$ 만 상승시켜도 24 h 이전에 재생이 완료되는 것으로 예측되었다. 유입온도를 $200 ^\circ C$ 상승할 경우, 재생을 8 h 이내에 모두 완료할 수 있어 빠른 재생이 필요할 경우 고온의 퍼지가스를 사용하는 것이 매우 효율

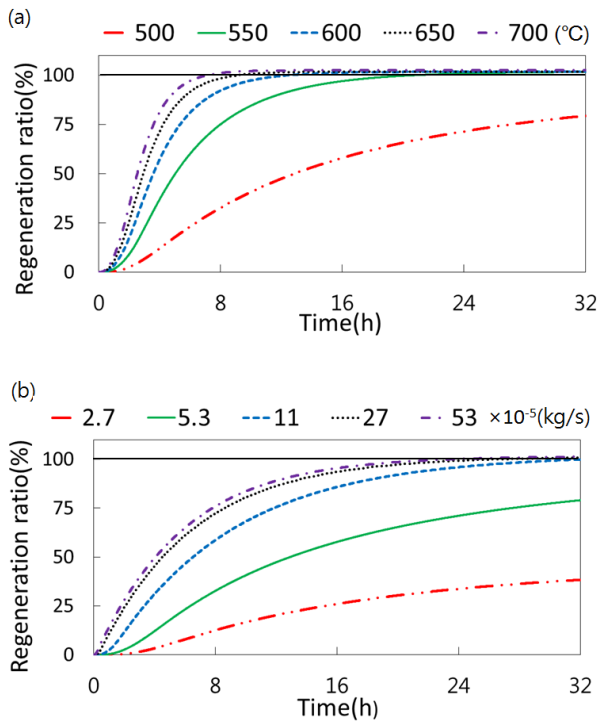


Figure 7. Regeneration ratio change according to purge gas initial temperature and flow rate (a) initial temperature, (b) flow rate.

적임을 확인하였다. 하지만 퍼지가스의 온도에 따른 영향과 달리 유량에 따른 변화는 Figure 7(b)에 나타난 바와 같이 상대적으로 변화가 적게 나타났다. 따라서 효율적인 촉매 재생을 위해서는 퍼지가스의 유량을 증가시키기보다 온도를 증가시키는 것이 더 효율적임을 알 수 있다. 이러한 결과는 향후 재생 공정 디자인 시 반응기의 단열과 고온의 퍼지가스를 확보하여 가능한 높은 온도의 퍼지가스를 공급하는데 중점을 두고 공정을 디자인해야 효율적인 재생 공정이 가능함을 시사한다.

4. 결론

본 연구에서는 수치해석을 통해 연료전지용 디젤 흡착 탈황반응기의 촉매 재생 공정을 모사하여 공정 운전에 필요한 기초 공정 조건을 도출하는 연구를 수행하였다. 촉매 재생에 사용되는 질소 퍼지가스의 유량, 충전된 탈황촉매의 투과율, 반응기의 크기, 반응기의 단열 성능에 따른 정상상태 해석을 통해 각각의 요소가 촉매 재생에 미치는 영향들을 살펴보았다. 온도의 영향을 거의 받지 않았던 탈황공정과 달리 촉매의 재생 공정에서는 온도 변화에 따라 촉매의 재생이 영향을 매우 크게 받는 경향을 확인 하였다. 또한 이전 탈황 연구에서 중요한 공정 변수였던 충전된 촉매의 투과도, 충전층의 공극률 등은 재생 공정에는 큰 영향을 미치지 못하는 것이 확인되었다. 정상상태해석에서 도출된 기본적인 결과들을 바탕으로 비정상상태 해석을 수행하여 재생에 소요되는 시간을 예측하

였다. 또한 퍼지가스의 유량과 유입온도를 변화시키며 재생에 소요되는 시간을 분석한 결과 퍼지가스의 유입온도를 높이는 것이 재생에 더 효과적임을 확인하였다. 일반적으로 탈황-재생 통합프로세스에서는 탈황이 진행되어 촉매가 비활성화되는데 소요되는 시간이 촉매를 재생하는데 소요되는 시간보다 더 길기 때문에 통합 프로세스에 사용되는 반응기의 수에 따라 적절한 재생 소요 시간을 결정하여 운영하는 것이 중요하다. 이러한 의미에서 본 연구결과는 향후 흡착-재생 통합프로세스 및 용융탄산염 연료전지까지를 모두 포괄하는 공정설계에 대한 기본적인 정보를 제공하여 Wu et al. [15]이 사용한 PRO/II나 일반적으로 널리 쓰이는 Aspen HYSYS 등의 공정 설계 프로그램 시뮬레이션을 구동하는데 사용될 것이며, 또한 이를 직접 운영하는데 필요한 기초 정보를 제공할 수 있을 것이다. 궁극적으로는 선박용 연료전지에 사용 가능한 흡착탈황기 기술 국산화에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사

이 논문은 산업통상자원부의 재원으로 엔지니어링개발연구센터의 지원을 받아 수행되었으며(과제번호 : N0000990) 또한 연구재단 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호 : NRF-2015R1D1A3A01019112).

Nomenclature

- Q_m : Flow rate
- u : Fluid velocity
- μ : Viscosity
- ρ : Density
- K : Permeability
- p : Pressure
- Q_T : Heat transfer rate
- $C_{p,eff}$: Effective specific heat
- T : Temperature
- q : Heat flux
- k_{eff} : Effective heat conductivity
- D_r : Diffusivity of residual sulfur
- C_r : Concentration of residual sulfur
- R : Reaction rate of phase change
- N_r : Number of residual sulfur
- D_v : Diffusivity of sulfur vapor
- C_v : Concentration of sulfur vapor
- N_v : Number of vapor sulfur
- m_t : Total sulfur remaining on the catalyst at time t (mol)
- m_0 : Sulfur present when desorption is initiated
- k_d : Velocity coefficient of the desorption process
- $S_{initial}$: Initial amount of sulfur in catalysts
- S_{out} : Emitted amount of sulfur from reactor

References

- Nam, J. G., "A Study of NO_x Performance for Cu-Chabazite SCR Catalysts by Sulfur Poisoning and Desulfation," *J. Korean Soc. Mar. Eng.*, **37**(8), 855-861 (2013).
- Lin, L., Zhang, Y., Zhang, H., and Lu, F., "Adsorption and Solvent Desorption Behavior of Ion-Exchanged Modified Y Zeolites for Sulfur Removal and for Fuel Cell Applications," *J. Colloid Interface Sci.*, **360**(2), 753-759 (2011).
- Seo, Y. T., Seo, D. J., Seo, Y. S., Roh, H. S., and Jeong, J. H., "Performance and Operational Characteristics of Natural Gas Fuel Processor for 1kW Class PEMFCs," Paper No. 4, KSNRE Spring Meeting, Jeju, Korea (Jun. 2006).
- Kwon, S. G., Liu, J., and Im, D. J., "Diesel Desulfurization Reactor Design for Fuel Cell by Computational Fluid Dynamics," *Clean Technol.*, **21**(4), 229-234 (2015).
- Ko, D., Kim, M., Moon, I., and Choi, D. K., "Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process," *Chem. Eng. Sci.*, **57**(1), 179-195 (2002).
- Lei, M., Vallières, C., Grévillet, G., and Latifi, M. A., "Thermal Swing Adsorption Process for Carbon Dioxide Capture and Recovery: Modeling, Simulation, Parameters Estimability, and Identification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(22), 7526-7533 (2013).
- Alprekin, G., Jayaraman, A., Dubovik, M., Schaefer, M., Monroe, J., and Bradley, K., "Desulfurization of Logistic Fuels for Fuel Cell APUs," Paper No. ADA504273, 26th Army Science Conference, Orlando, FL (Dec. 2008).
- Ho, H. P., Kim, W. H., Lee, S. Y., Son, H. R., Kim, N. H., Kim, J. K., Park, J. Y., and Woo, H. C., "Adsorptive Desulfurization of Diesel for Fuel Cell Applications: A Screening Test," *Clean Technol.*, **20**(1), 88-94 (2014).
- Shin, D. W., and Kim, L. H., "A Comparison with CFD Simulation and Experiment for Steam-Methane Reforming Reaction in Double Pipe Continuous Reactor," *J. Energ. Eng.*, **22**(2), 226-236 (2013).
- Meng, X., de Jong, W., Badri, F. S., Benito, P., Basile, F., and Verkooyen, A. H., "Combustion Study of Partially Gasified Willow and DDGS Chars Using TG Analysis and COMSOL Modeling," *Biomass Bioenerg.*, **39**, 356-369 (2012).
- Lee, Y. J., Park, N. K., and Lee, T. J., "The Adsorption of CODS with a Modified-Activated Carbon for Ultra-Cleanup of Coal Gas," *Clean Technol.*, **13**(4), 266-273 (2007).
- Nield, D. A., and Bejan, A., *Convection in Porous Media*, 4th ed., Springer, New York, 31-46 (2013).
- W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed., CRC Press, Boca Raton, 4.121-4.123 (2011).
- Hodges, S. C., and Johnson, G. C., "Kinetics of Sulfate Adsorption and Desorption by Cecil Soil Using Miscible Displacement," *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **51**(2), 323-331 (1987).
- Wu, X., Nho, J., Kim, D. S., and Cho, J., "Comparison of Energy Consumption of Two-Column Configuration and Three-Column Configuration in the Extractive Distillation Process for High Purity Refinement of Isopropyl Alcohol," *Asian J. Chem.*, **26**(16), 5223-5229 (2014).