



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0154339
(43) 공개일자 2022년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G16C 60/00 (2019.01) G16C 20/60 (2019.01)

G16C 99/00 (2019.01)

(52) CPC특허분류

G16C 60/00 (2019.02)

G16C 20/60 (2019.02)

(21) 출원번호 10-2021-0061737

(22) 출원일자 2021년05월13일

심사청구일자 2021년05월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

황성원

서울특별시 서초구 동광로32길 7 (반포동, 삼창골든빌라) 101동 301호

문지영

경기도 광명시 하안로 237 (하안동, 하안8단지주공아파트) 808동 206호

델라렐메

인천광역시 미추홀구 재념이길123번길 31-15 (학익동) 103호

(74) 대리인

이원희

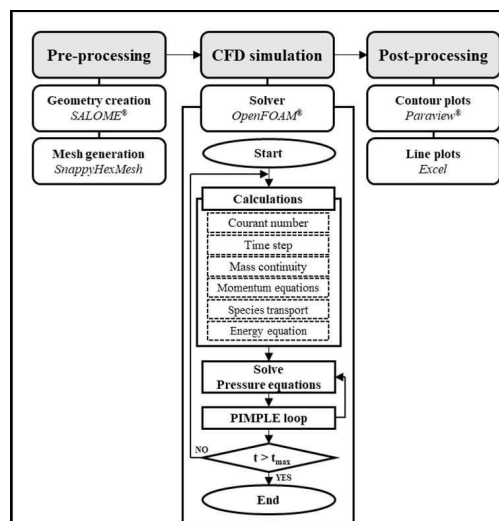
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치 및 방법 이를 이용한 반응기 최적화 방법

(57) 요약

본 발명은 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치 및 방법 이를 이용한 반응기 최적화 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치로, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리부; 및 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션부;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
G16C 99/00 (2019.02)

명세서

청구범위

청구항 1

전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치로,

반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리부; 및

상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션부;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응기는

내부에 반응물이 유동하는 반응 튜브; 및

상기 반응 튜브의 외측면을 둘러싸며 내부에 냉매가 유동하는 냉각 재킷;을 포함하는 단일 관형 반응기(single tube reactor)인, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 매개 변수는

상기 냉매의 조성 및 상기 반응 튜브의 크기 중 적어도 하나를 포함하는, 전산유체역학 시뮬레이션을 이용한 반응기의 냉각 설계 변수에 따른 반응 분석 시스템.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 냉매는 용융 염을 포함하는, 전산유체역학 시뮬레이션을 이용한 냉각 설계 변수에 따른 반응 분석 시스템.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 냉매 및 반응물은 평행류(co-current flow)로 유동하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 반응 튜브는 내부에 다공성 촉매 영역을 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전산유체역학 시뮬레이션부는,

질량 및 운동량을 포함하는 보존 방정식을 사용하는 수치해석 컴퓨터 프로그램을 이용하여 반응기의 온도 변화 및 반응물과 생성물의 질량변화를 산출하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반응 성능 지표는 전환율, 수율 및 선택성 중 적어도 하나를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 소정의 반응은 기상 발열 반응인, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 반응 분석 시스템은

상기 전산유체역학 시뮬레이션 단계에서 산출된 데이터를 시각화하는 후처리부;를 더 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치.

청구항 11

제1항의 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에 의해 수행되는 반응기의 성능 분석 방법에 있어서,

전처리부에 의해 수행되는, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리 단계; 및

전산유체역학 시뮬레이션부에 의해 수행되는, 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션 단계;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 방법.

청구항 12

제1항의 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에 의해 수행되는 반응기 최적화 방법에 있어서,

전처리부에 의해 수행되는, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리 단계; 및

전산유체역학 시뮬레이션부에 의해 수행되는, 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션 단계; 및

상기 산출된 반응 성능 지표로부터 최적의 매개 변수를 도출하는 단계;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 반응기는

내부에 반응물이 유동하는 반응 튜브; 및

상기 반응 튜브의 외측면을 둘러싸며 내부에 냉매가 유동하는 냉각 제킷;을 포함하는 단일 관형 반응기(single tube reactor)인, 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 매개 변수는

상기 냉매의 조성 및 상기 반응 튜브의 크기 중 적어도 하나를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법.

청구항 15

제12항의 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법으로 설계된 반응기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치 및 방법 이를 이용한 반응기 최적화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 발열 또는 흡열 반응과 같은 온도 의존 화학 공정에서 온도 제어는 이러한 시스템의 성능, 즉 전환, 수율 및 선택성에 상당한 영향을 미칩니다. 더욱이 이러한 발열 반응은 흡열 반응보다 온도에 훨씬 더 많이 영향을 받기 때문에 이러한 과정에서 발생하는 열을 효과적으로 제어하는 것이 필수적이다. 특히, 산업용 비단열 고정층 반응 튜브에서 촉매층을 따라 열을 제거하는 것은 탄화수소의 산화, 탄소 산화물의 메탄화와 같은 높은 발열 반응에 필수적이다.

[0005] 고정층 반응 튜브의 효과적인 열 제어는 액상 냉매에 담그면 쉽게 달성할 수 있다. 이를 위해 다양한 유형의 냉매를 사용할 수 있으며 작동 조건 및 반응 튜브 유형에 따라 냉각수, 오일, 2상 유체, 상 변화 물질 또는 액상 금속 및 용융 염을 냉매제로 사용할 수 있다. 물은 열용량이 높고 비용이 저렴하기 때문에 가장 일반적인 냉매이며 화학 산업에서 냉각 제킷 또는 열 전달 유체로 널리 사용된다. 하지만 이러한 물은 끓는점이 낮아 쉽게 증발하여 결과적으로 밀도와 열용량이 감소하여 열 전달이 낮아지는 단점을 갖는다. 또한, 실온에서 물을 사용하면 반응 튜브 영역 열이 반응 온도 아래로 감소하여 결과적으로 반응 튜브의 전체 전환율과 수율이 감소할 수 있다. 반면 유성 열전달 유체는 물보다 높은 온도 범위에서 사용할 수 있으나 쉽게 열화되어 열 전달 장치를 자주 교체해야하는 오염을 유발하는 단점을 갖는다.

[0006] 한편, 고온 열 전달 매체로서 용융 염(molten salt)은 잠재적인 열 냉 매로 화학 산업에서 점점 더 주목을 받고 있다 용융 염은 질산염, 탄산염, 염화물 및 불화물과 같은 염의 혼합물로 구성된 고온의 액체로 높은 열용량, 낮은 증기압 및 높은 작동 온도에서 열 안정성등 우수한 열 물리적 특성을 갖는다. 염의 종류는 작동 온도에 따라 선택된다. 예를 들어, 융점이 높고 900 ℃까지 비교적 안정한 염화물과 불화물은 핵분열 원자로에서 냉매로 사용되는 반면에 질산염은 염화물과 불화물에 비해 융점이 비교적 낮은 반면 부식성 및 독성이 낮아 운영 및 장

비 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다. 이러한 용융 질산염은 뛰어난 열 물리적 특성으로 인해 무수 말레산, 무수 프탈산의 생산 및 산화 탈수소화(oxidative dehydrogenation, ODH)를 통한 부타디엔 합성과 같은 기상 발열 반응을 위한 화학 반응 튜브에서 냉매로 사용되었다. 이 밖에 천일염(solar salt, $\text{NaNO}_3 / \text{KNO}_3$ 60:40 wt %)은 열 전달 유체로 사용된 바 있으며 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$, $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 새로운 혼합물은 천일염보다 낮은 용융점 및 높은 에너지 저장 용량 및 열용량을 보인 바 있다.

[0008] 한편, 이러한 염이 화학 반응 튜브의 냉각에 미치는 영향을 조사하기 위해, 유체 거동과 이동 현상을 조사하기 위한 기술로서 전산유체역학(computational fluid dynamics, CFD)이 화학 산업에서 반응 튜브의 성능을 평가하고 검증하는 데 적용된 바 있다.

[0009] 비특허문헌 1에서는 전산유체역학을 이용하여 산화탈수소화(oxidative dehydrogenation, ODH)를 통한 부타디엔 합성이 일어나는 다중 관형 반응기의 성능에 대한 물의 냉각효과를 조사한 바 있으며, 비특허문헌 2에서는 부텐의 산화탈수소화(ODH)에 대한 냉매로서 물 및 천일염을 사용하는 관형 반응기의 성능을 평가한 바 있다.

[0010] 하지만, 새로운 혼합물과 기존염 간의 열 전달 효율, 반응기의 크기에 따른 반응 성능에 대한 연구는 진행된 바 없으며, 이에 반응 성능에 영향을 미치는 다양한 매개 변수에 대해 반응 성능을 분석할 수 있는 장치 및 방법이 보다 필요한 상황이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) ChemEngineering 2020, 4, 46

(비특허문헌 0002) Korean Journal of Chemical Engineering volume 35, pages2157?2163(2018)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 일 측면에서의 목적은, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치 및 방법 이를 이용한 반응기 최적화 방법이 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 일 측면에서는,

[0017] 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치로,

[0018] 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리부; 및

[0019] 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션부;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치가 제공된다.

[0021] 다른 측면에서는,

[0022] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에 의해 수행되는 반응기의 성능 분석 방법에 있어서,

[0023] 전처리부에 의해 수행되는, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리 단계; 및

- [0024] 전산유체역학 시뮬레이션부에 의해 수행되는, 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션 단계;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 방법이 제공된다.
- [0026] 또 다른 측면에서는,
- [0027] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에 의해 수행되는 반응기 최적화 방법에 있어서,
- [0028] 전처리부에 의해 수행되는, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리 단계; 및
- [0029] 전산유체역학 시뮬레이션부에 의해 수행되는, 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션 단계; 및
- [0030] 상기 산출된 반응 성능 지표로부터 최적의 매개 변수를 도출하는 단계;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법이 제공된다.
- [0032] 또 다른 측면에서는,
- [0033] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법으로 설계된 반응기가 제공된다.

발명의 효과

- [0035] 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 소정의 반응에서 냉매 조성에 따른 반응기의 성능을 분석할 수 있으며 이를 통해 우수한 반응 성능을 나타내기 위한 최적의 냉매 조성을 도출할 수 있다.
- [0036] 또한, 일 측면에 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 소정의 반응에서 반응 튜브의 크기에 따른 반응기의 성능을 분석할 수 있으며, 이를 통해 우수한 반응 성능을 나타내기 위한 최적의 반응 튜브 크기를 도출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 전산유체역학 시뮬레이션을 위해 생성된 3차원 형상 및 격자 구조로서 (a)는 반응 튜브의 3차원 형상이고, (b)는 생성된 격자의 단면(cross-section view) 및 상하부면(top and bottom view)을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 실시 예에 따른 전산유체역학 시뮬레이션을 위해 사용된 솔루션 전략을 개략적으로 나타낸 순서도이다.
- 도 3은 부타디엔 합성 반응에 대해 실시 예에서 설계한 전산유체역학 시뮬레이션 결과 및 실제 실험 결과를 비교한 그래프로 (a)는 몰 분율 변화를 (b)는 온도 변화를 나타낸다.
- 도 4는 서로 다른 격자 크기를 갖는 3가지 격자 구조를 사용한 결과로서, 도 4(a)는 부텐의 몰 분율 변화, 도 4(b)는 부타디엔의 몰 분율 변화 도 4(c)는 가스 밀도 변화, 도 4(d)는 기체 속도 변화를 나타내며, 각각의 그래프 하단에 격자 A를 기준으로 격자 B 및 격자 C에 대해 계산된 최대 및 최소 오류를 표로 나타낸다.
- 도 5는 서로 다른 몰 분율의 NaNO_3 및 KNO_3 을 냉매로 사용한 반응기에 대한 반응 튜브 효율 비교 평가한 결과 그래프로, (a)는 온도, (b)는 부타디엔 몰 분율 (c)는 부텐 몰 분율, (d)는 산소 몰 분율, (e)는 이산화탄소 몰 분율, (f)는 물 몰 분율을 나타낸다.
- 도 6은 서로 다른 몰 분율의 NaNO_3 및 KNO_3 을 냉매로 사용한 반응기에 대한 반응 튜브 효율 비교 평가한 결과로 이산화탄소 몰 분율 분포를 나타낸다.
- 도 7은 6 개의 새로운 용융 염을 사용한 반응기에 대한 반응 튜브 효율 비교 평가한 결과 그래프로, (a)는 온도, (b)는 부타디엔 몰 분율 (c)는 이산화탄소 몰 분율, (d)는 부텐 몰 분율, (e)는 산소 몰 분율, (f)는 물

물 분율을 나타낸다.

도 9는 서로 다른 직경을 사용한 반응기에 대한 반응 튜브 효율 비교 평가한 결과 그래프로, (a)는 온도, (b)는 부타디인 물 분율, (c)는 물 분율, (d)는 등온 분포를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0041] 일 측면에서는,
- [0042] 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치로,
- [0043] 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리부; 및
- [0044] 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션부;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치가 제공된다.
- [0046] 이하, 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치를 상세히 설명한다.
- [0048] 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리부를 포함한다.
- [0049] 상기 전처리부는 전산유체역학을 이용하여 반응기의 성능 분석을 수행하기 위해, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성한다.
- [0051] 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 바람직하게는 기상 발열 반응 등에서 냉매의 조성 및 반응 튜브 크기에 따른 반응기의 성능 분석 장치이다.
- [0052] 이를 위해 상기 반응기는 내부에 반응물이 유동하는 반응 튜브; 및 상기 반응 튜브의 외측면을 둘러싸며 내부에 냉매가 유동하는 냉각 재킷;을 포함하는 단일 관형 반응기(single tube reactor)일 수 있다.
- [0053] 단일 관형 반응기는 반응식 및 냉각 매체와의 열전달을 통한 냉각 효과와 같은 주요한 반응기 내의 현상들을 정확히 반영하여 시뮬레이션을 할 수 있게 하면서 동시에 시뮬레이션에 소요되는 컴퓨터 부하를 절감하여 다양한 변수에 대한 실험을 가능하게 할 수 있다. 따라서, 이러한 단일 관형 반응기에서의 다양한 변수에 대한 실험을 통해 얻어진 반응기의 최적 지름 대 길이 비 실험은 이후 다중 관형 반응기에 쉽게 적용될 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 반응기에서 상기 반응물 및 냉매는 평행류(co-current flow)로 유동한다.
- [0056] 반응물 및 냉매가 평행류로 유동한다는 것은 반응물 및 냉매가 동일한 방향으로 유동함을 의미한다.
- [0057] 일 측면에 따른 반응기 내의 핫 스팟(hot spot)은 반응물의 주입 즉시 반응기 입구에서 바로 형성될 수 있다. 이는 반응 속도식과 관련되어 있다. 이러한 핫 스팟(hot spot)을 효과적으로 제어하기 위해 반응물의 방향과 동일한 평행류를 사용할 경우 대향류에 비해 반응기 입구에서의 반응물과 냉매의 온도 구배를 크게할 수 있어 냉각을 보다 효과적으로 수행할 수 있다. 만약, 반응물 및 냉매가 대향류로 유동할 경우 냉매가 이미 입구에서 온

도가 급격히 상승된 반응물에 의해 가열되어 오히려 온도 구배가 감소하고, 결국에는 핫 스팟(hot spot)을 효과적으로 제어할 수 없게 되는 문제가 발생할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 촉매에 의한 반응이 진행되어야 할 경우 상기 반응 튜브는 내부에 다공성 촉매 영역을 포함할 수 있다.

[0061] 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션부를 포함한다.

[0063] 전산유체역학은 유체, 열 흐름 등을 기술한 비선형 편미분 방정식(나비에-스토크스 방정식)을 FDM(Finite Difference Method), FEM(Finite Element Method), SPH(Smoothed Particle hydrodynamics)등의 방법을 사용해 이산화하여 대수 방정식으로 변환하고, 이를 수치해석 기법의 알고리즘을 사용하여 수치해석적인 방법으로 유체 및 열 흐름과 관련된 현상을 해석하는 기술이다.

[0065] 상기 전산유체역학 시뮬레이션부는 질량 및 운동량을 포함하는 보존 방정식을 사용하는 수치해석 컴퓨터 프로그램을 이용하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출할 수 있으며, 상기 반응 성능 지표는 전환율, 수율 및 선택성 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0067] 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 바람직하게는 기상 발열 반응 등에서 냉매의 조성 및 반응 튜브 크기에 따른 반응기의 성능 분석 장치이다.

[0068] 이에 상기 전산유체역학 시뮬레이션부는 매개 변수로서 상기 냉매의 조성 및 상기 반응 튜브의 크기 중 적어도 하나를 달리하여, 이에 따른 반응기의 성능 분석을 수행할 수 있다.

[0069] 이때 상기 반응 튜브의 크기는 반응 튜브의 길이 대 직경비일 수 있다.

[0071] 이때 상기 냉매는 화학 반응에서 사용되는 다양한 물질이 적용될 수 있으나 바람직하게는 용융 염이 적용될 수 있다.

[0072] 예를 들어, 상기 냉매는 NaNO_3 및 KNO_3 을 0 내지 100중량%의 비율로 혼합한 천일염(solar salt)등의 혼합물일 수 있고, LiNaKCsCaNO_3 , LiNaKCsNO_3 , LiNaKNO_3 , NaKCaNO_3 , NaKCsNO_3 중 1종 이상일 수 있다.

[0074] 냉매로서 천일염 또는 냉각수를 사용하는 종래의 전산유체역학(CFD) 모델의 경우 유체로서 일정한 밀도를 갖는 비압축성 이상 기체로 가정하고, 열전달 계수(heat transfer coefficient)로서 상수값으로 고정하며, 반응 상수로서 기초반응상수(elementary reaction)를 사용하고 반응 중 촉매의 양을 고려하지 않는 반면, 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 냉매로서 용융 염을 사용하는 반응에 대해 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 실험값과 5%이내, 바람직하게는 1% 내지 5%의 상대오차를 갖는 결과를 도출하기 위해, 유체로서 압축성 기체를 사용하여 반응에 의한 온도 변화를 고려하여 반응기 내의 유한한 차분 영역 내의 온도로 밀도를 계산하고 열전달계수(heat transfer coefficient)로서 반응기 튜브 및 외각 표면(셸 측)사이의 계면 온도로 열전달계수를 계산하며, 반응 상수로서, 실험으로부터 얻은 실제 활성화 에너지 및 전지수인자(pre-exponential factor)가 운동 모델(kinetic model)에 사용되고, 촉매의 양 즉, 촉매의 밀도 및 공극률에 의한 반응물의 생성 및 소모를 고려하기 위해 촉매 질량이 반응속도식 내에 포함된다.

[0076] 일 측면에 따른 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치는 상기 전산유체역학 시뮬레이션 단계에서 산

출된 데이터를 시각화하는 후처리부;를 더 포함할 수 있다.

- [0077] 상기 후처리부는 다양한 방법으로 데이터를 시각화할 수 있으며, 일례로 오픈소스 VTK(Virtualization Tool Kit), Paraview®로 시각화할 수 있고 마이크로 엑셀(Microsoft Excel)을 이용하여 그래프를 생성할 수 있다.
- [0079] 다른 일 측면에서는,
- [0080] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에 의해 수행되는 반응기의 성능 분석 방법에 있어서,
- [0081] 전처리부에 의해 수행되는, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리 단계; 및
- [0082] 전산유체역학 시뮬레이션부에 의해 수행되는, 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션 단계;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 방법이 제공된다.
- [0084] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 방법은 전술한 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에서 설명한 구성 일부 또는 전부를 포함할 수 있다.
- [0086] 또한, 또 다른 일 측면에서는,
- [0087] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에 의해 수행되는 반응기 최적화 방법에 있어서,
- [0088] 전처리부에 의해 수행되는, 반응기의 3차원 형상 및 격자 구조를 생성하는 전처리 단계; 및
- [0089] 전산유체역학 시뮬레이션부에 의해 수행되는, 상기 생성된 3차원 형상 및 격자 구조에 기초하여 소정의 반응에 대해 기설정된 매개 변수에 따라 전산유체역학 시뮬레이션을 수행하여 반응기의 온도 변화 및 반응 성능 지표를 산출하는, 전산유체역학 시뮬레이션 단계; 및
- [0090] 상기 산출된 반응 성능 지표로부터 최적의 매개 변수를 도출하는 단계;를 포함하는, 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법이 제공된다.
- [0092] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법은 전술한 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 장치에서 설명한 구성 일부 또는 전부를 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법은 전산유체역학 시뮬레이션부에서 산출된 반응 성능 지표로부터 최적의 매개 변수를 도출하는 방법으로 반응기를 최적화할 수 있다.
- [0095] 상기 전산유체역학 시뮬레이션부는 매개 변수로서 냉매의 조성 및 반응 튜브의 크기 중 적어도 하나에 대한 반응 성능을 분석할 수 있고, 이의 분석 결과를 바탕으로 최적의 냉매의 조성 중 반응 튜브의 크기 중 적어도 하나를 도출할 수 있고, 이를 통해 반응기의 반응 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0097] 또 다른 일 측면에서는,
- [0098] 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법으로 설계된 반응기가 제공된다.
- [0100] 상기 반응기는, 상기 전산유체역학을 이용한 반응기의 최적화 방법으로 매개 변수, 바람직하게는 냉매의 조성 및 반응 튜브의 크기 중 적어도 하나를 최적화한 반응기로서, 소정의 반응에 대한 반응 성능이 보다 높을 수 있다.

[0102] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0103] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0105] <실시 예> 부텐의 산화적 탈수소화에 의한 부타디엔 합성 반응에 있어서의 전산유체역학을 이용한 반응기의 성능 분석 방법.

[0106] 반응 튜브의 외각 표면(셸 측)에 냉각 재킷이 장착된 3 차원 단일 관형 반응기에서 전산유체역학을 사용하여 12 개의 서로 다른 용융 염의 냉각 성능을 조사하기 위해, Zn-Fe-Cr 분말 촉매에 의해 부텐의 산화적 탈수소화하는 발열성 기상반응에 의해 부타디엔이 합성되는 반응을 위한 이하의 수학적 모델을 사용하였다.

[0108] 1. 지배 방정식(Governing equations)

[0109] 아래의 식 1의 질량 보존 방정식(mass conservation equation)이 사용되었다. 여기서 R은 화학 반응으로 인한 질량소스 항을 나타낸다. 아래의 3가지의 기상 반응(식 6-8)이 발생하고, 식 1의 질량 보존 방정식은 화학 물질의 종(i)에 대해 아래 식 2로 표시된다. 식 3에서와 같이, 반응기에서의 화학 물질 종류의 수는 N으로 정의된다.

[0110] 또한, 아래의 식 4은 압력 강하가 촉매층을 따라 가해지는 시스템에 대한 운동량 보존 방정식(momentum conservation equation)을 나타낸다. 식 5에서 볼 수 있듯이, 촉매 층에 따른 열전달 및 압력 강하의 영향은 점성 및 관성항으로 구성된 $\vec{S}$ 항을 운동량 방정식(momentum equation)에 추가하여 형성되었다.

[0111] <식 1>

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = R$$

[0113] <식 2>

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_i) - \nabla \cdot (\rho D_i \nabla Y_i) = m_i + R_i$$

[0115] <식 3>

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 1$$

[0117] <식 4>

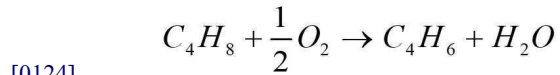
$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = \nabla \cdot (\mu \nabla \rho \vec{u}) - \nabla p + \rho \vec{g} + \dot{m} \vec{u} + \vec{S}$$

[0119] <식 5>

$$\vec{S} = \frac{\mu}{\alpha} \vec{u} + C \frac{1}{2} \rho |\vec{u}| \vec{u}$$

[0122] Zn-Fe-Cr 분말 촉매에 대한 부텐(B)의 산화적 탈수소화 발열성 기상 반응에 의한 부타디엔(BD) 합성 반응은 아래의 3가지 기상 반응으로 제시될 수 있다.

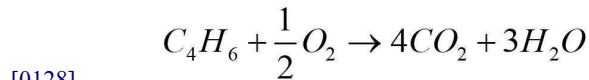
[0123] <식 6>



[0125] <식 7>



[0127] <식 8>



[0130] 반응 생성물, 부타디엔 및 이산화탄소의 형성 속도는 일련의 실험을 통해 개발되었다. 속도 방정식은 식 9 내지 식 12로 표시된다. 식 11에서, 부타디엔 형성 속도는 부텐으로부터의 부타디엔 생산량(식 9)과 연소에 의한 부타디엔 소비량(식 10)으로 표시될 수 있다. 식 12는 식 7 및 식 8에서 부텐과 부타디엔의 연소에 의한 이산화탄소 생성을 나타낸다. 또한, 부텐(B), 산소(O) 및 물(H₂O)의 형성 속도는 식 6 내지 식 8의 화학 양론적 균형으로부터 식 13 내지 식 15와 같이 계산하였으며 식 2의 질량소스 항(R)에 포함되었다. 운동 모델(kinetic model)의 매개 변수는 아래의 표 1에 나타내었다.

[0131] <식 9>

[0132]
$$r_{BD1} = \frac{A_1 e^{-E_1/R_g T} p_B^n p_{O_2}}{(1 + K_{O_2} p_{O_2})(1 + K_B p_B + K_{BD} p_{BD})}$$

[0133] <식 10>

[0134]
$$r_{BD2} = \frac{A_2 e^{-E_2/R_g T} p_{O_2} p_{BD}}{(1 + K'_{O_2} p_{O_2})(p_{BD} + p_B)}$$

[0135] <식 11>

[0136]
$$r_{BD} = r_{BD1} - r_{BD2}$$

[0137] <식 12>

[0138]
$$r_{CO_2} = \frac{A_2 e^{-E_2/R_g T} p_{O_2}}{1 + K'_{O_2} p_{O_2}}$$

[0139] <식 13>

[0140]
$$r_B = -r_{BD} - \frac{1}{4}(r_{CO_2} - 4r_{BD2})$$

[0141] <식 14>

$$r_{O_2} = -\frac{1}{2}r_{BD_1} - \frac{6}{4}(r_{CO_2} - 4r_{BD_2}) - \frac{11}{2}r_{BD_2}$$

[0142]

[0143] <식 15>

$$r_{H_2O} = r_{BD_1} + (r_{CO_2} - 4r_{BD_2}) + 3r_{BD_2}$$

[0144]

[0145] <표 1>

변수	단위(Unit)	값(Value)
A ₁	kmol/kg _{cat} /s	1.66E+09
A ₂	kmol/kg _{cat} /s	6,694.44
E ₁	J/mol	1.39E+05
E ₂	J/mol	8.71E+04
K _B	atm ⁻¹	0
K _{BD}	atm ⁻¹	285
K _{O₂}	atm ⁻¹	415
K _{O₂} '	atm ⁻¹	1,800
n	-	0.142

[0146]

[0147] 상기 반응으로 인한 반응열($\dot{Q}_R$)을 고려하면, 에너지 보존 방정식(energy conservation equation)은 아래의 식 16과 같다.

[0148] <식 16>

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho(h+k)) + \nabla(\rho\bar{u}(h+k)) - \nabla \cdot (\alpha_{eff} \nabla h) = \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \rho \bar{g} \cdot \bar{u} + \dot{Q}_R$$

[0149]

[0150] (식 16에서, h : 엔탈피(m²/s²), k :운동 에너지(J/kg), α_{eff} :유효 열 확산율(kg/m/s))

[0151] 상기 식 1 내지 16에서 사용된 기호는 아래의 표 2에 정리하였다.

[0152] <표 2>

A	사전 앞자리 인자(Pre-exponential factor)(kmol/kg _{cat} /s)
A_0	온도 의존 점도 방정식 상수 (Pa-s)
C	관성 저항 (1/m)
D	확산 계수(m ² /s)
E	활성화 에너지(J/mol)
E_{vis}	온도 의존 점도 방정식의 활성화 에너지(J/mol)
g	중력가속도(m ² /s)
h	비 엔탈피 (m ² /s ²)
k	난류 운동 에너지(J/kg)
K	Kinetic fitting parameter (-)
m	질량 전달 속도(kg/m ³ /s)
N	물질 개수(-)
P	압력 (Pa)
Q_R	반응열 (kg/m ³ /s)

[0153]

[0154] <표 3>

r	반응 속도 (kmol/kg _{cat} /s)
R	질량 반응 속도 (kg/m ³ /s)
R_g	기체 상수 (J/mol/K)
Re	레이놀즈 수(-)
S	다공 저항력 (kg/m ² /s ²)
t	시간 (s)
T	온도 (K)
u	속도 (m/s)
Y	질량 분율 (-)
α	다공성 매질 투과도 (-)
α_{eff}	유효 열 확산도 (kg/m/s)
η	점도(Pa-s)
μ	동적 점도 (kg/m/s)
ρ	밀도 (kg/m ³)

[0155]

[0156] 2. 3차원 형상 및 격자 구조 생성(Geometry and mesh generation)

[0157] 부타디엔 합성 시 생성되는 열을 제거하기 위한 반응 튜브 모델로 단일 반응 튜브(single tube reactor) 및 상기 반응 튜브의 외측면을 둘러싸며 내부에 냉매가 유동하는 냉각 재킷을 포함하는 반응기를 가정하였다. 또한, 반응 튜브 내부의 촉매층을 모델링하기 위해 다공성 구역이 정의되었다.

[0159] 실시 예에 따른 냉각 재킷이 있는 3D 단일 반응 튜브를 도 1과 같이 오픈 소스 CAD 소프트웨어인 SALOME®에 의해 설계하였다.

[0160] 도 1(a)는 시뮬레이션에 사용된 직경 2.54cm, 길이 81.28cm를 갖는 반응 튜브를 보여준다. 냉각 재킷은 충분한 냉각을 보장하기 위해 튜브 직경의 0.1 배인 0.254cm의 두께를 갖는다.

[0161] 이후, 도 1(b)와 같이 반응 튜브 및 냉각 재킷에 대해 비등각 육면체 형태의 격자를 생성하였다. 튜브 및 냉각 재킷의 격자는 OpenFOAM SnappyHexMesh로 독립적으로 생성한 후 하나의 유닛으로 병합하였다. 전체적으로 150,161의 격자 크기가 생성되었다.

[0163] **3. 매개 변수**

[0164] CFD 모델에 사용된 설계 및 작동 매개 변수를 아래의 표 4에 나타내었다. CFD 시뮬레이션의 검증은 일련의 실험 결과와 비교하여 수행되었다. 표 4에 나타난 바와 같이, 유입가스(inlet gas)는 기설정된 물 분율의 부텐, 산소 및 증기의 혼합물로서 633K의 반응 튜브에 공급된다. 검증에 사용된 가스의 유입 속도는 실험 시 중량 시간당 공간 속도(weight hourly space velocities, WHSV)로 계산하였으며 매개 변수를 연구에서는 0.5m/s로 고정하였다.

[0165] 실시 예로서 다양한 조성의 용융 염을 냉매로서 사용하였으며 상기 용융 염 각각에 대해 용점에서 1m/s의 속도로 주입하였다. 또한 가스의 밀도로 인해 중력의 영향은 무시할 수 있는 것으로 가정하였다.

[0166] <표 4>

변수	단위	값
작동 압력	Pa	101,325
가스 유입 온도	K	633
가스 유입 속도	m/s	0.5
가스 유입 물 분율		.
부텐 (C ₄ H ₈)	-	0.06
산소 (O ₂)	-	0.05
수증기 (H ₂ O)	-	0.89
부타디엔 (C ₄ H ₆)	-	0
이산화탄소 (CO ₂)	-	0
냉매 유입 온도	K	variant
냉매 유입 속도	m/s	1

[0167]

[0169] 또한 촉매층에 대한 다공성 매질 모델링에서, 사용된 촉매는 Zn, Fe 및 Cr의 질량분율이 약 1:1:1인 Zn-Fe-Cr을 포함하는 것으로 설계하였으며, 상기 촉매의 특성을 아래의 표 5와 같이 모델링하였다.

[0170] <표 5>

변수	단위(Unit)	값(Value)
전체 밀도	kg/m ³	7,393.9
다공성(Porosity)	-	0.35
실제 촉매 밀도	kg/m ³	4,806.4
열용량	J/kg	1,560

[0171]

[0173] **4. 솔루션 전략(Solution strategy)**

[0174] 실시 예에 적용된 솔루션 전략을 도 2에 나타내었다.

[0175] 오픈 소스 CFD 소프트웨어인 OpenFOAM®을 사용하여 CFD 시뮬레이션을 수행했다. 채택된 OpenFOAM® solver인 chtMultiRegionFoam을 수정하여 질량(mass) 및 운동량(momentum)의 소스항을 보존 방정식(conservation equation)에 포함시켰다.

[0176] 압축성 유체에 대한 동적 압력-속도 커플링 솔버(dynamic pressure-velocity coupling solver)로 PISO(Pressure Implicit with Splitting of Operator)와 SIMPLE(Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations)의 조합인 PIMPLE 알고리즘을 적용하였으며 수치해(numerical solution)의 안정성과 정확성을 높이기 위해 solver는 Courant 수를 1로 고정하는 조정 가능한 시간 단계 방법(adjustable time step method)을 구현

하여 반복 루프가 완료될 때마다 시간 단계를 조정하였다. CFD 시뮬레이션은 Intel®Core™ i7-3770(3.40GHz, 8 코어) 및 8GB RAM이 장착된 컴퓨터에서 실행하였으며 계산 시간은 각 케이스에 대해 약 4.5 시간이 소요되어 26 개 케이스에 대해 총 117 시간이 소요되었다.

실시 예에 따라 부텐으로부터 부타디엔을 합성하는 기상 반응이 일어나는 분말 촉매로 채워진 반응 튜브의 시뮬레이션이 실행되었다. 아래의 표 6 및 표 7는 실시 예에 사용된 경계 조건과 수치적 이산화 기법을 보여 준다.

시뮬레이션을 검증한 후 다양한 조성의 용융 염을 사용하여 반응 성능 지표로부터 반응을 분석하기 위해 시뮬레이션 결과는 오픈소스 VTK(Virtualization Tool Kit), Paraview®로 시각화하였으며, 그래프는 엑셀(Microsoft Excel)을 이용하여 생성하였다.

<표 6> 경계조건 유형

경계 영역	가스 유입	냉매 유입	가스 유출	냉매 유출	벽(Wall)
압력	고정유압	고정유압	총압 (totalPressure)	총압 (totalPressure)	고정유압
속도	고정값	고정값	유입유출 (inletOutlet)	유입유출 (inletOutlet)	점착(noslip)
온도	고정값	고정값	inletOutlet	유입유출 (inletOutlet)	변화0 (zeroGradient)
농도	고정값	고정값	유입유출 (inletOutlet)	유입유출 (inletOutlet)	변화0 (zeroGradient)

<표 7> 수치적 이산화 체계

용어	키워드	설명	표시(Scheme)
시간 미분 (Time derivative)	<i>ddtSchemes</i>	1차 및 2차 도함수, $\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial^2}{\partial t^2}$	<i>Euler</i>
그라디언트 (Gradient)	<i>gradSchemes</i>	그라디언트 이산화, ∇	<i>Gauss linear</i>
대류 (Convection)	<i>divSchemes</i>	발산(divergence)이산화, $\nabla \cdot$	<i>Gauss limitedLinearV 1</i>
확산 (Diffusion)	<i>laplacianSchemes</i>	라플라시안(Laplacian)이산화, ∇^2	<i>Gauss linear orthogonal</i>
기타 (Others)	<i>interpolationSchemes</i>	셀-면 내삽 (Cell to face interpolations)	<i>linear</i>
	<i>snGradSchemes</i>	셀 면에 수직인 그라디언트 구성요소 (Component of gradient normal to a cell face)	<i>orthogonal</i>

< 실험 예 >

상기 실시 예의 CFD 모델을 기반으로 다양한 조성의 냉매 및 반응 튜브 크기에 대한 반응 분석을 수행하여 반응 튜브 효율을 평가하였다.

이때 냉매는 용융 온도로 유입하고 가스는 633K의 온도로 유입하였으며, 반응 튜브 효율을 평가하기 위해 전환율, 수율, 선택성 등의 반응 튜브 성능 지표를 식 17 내지 식 19와 같이 계산하였다.

<식 17>

$$\text{전환율}(\%) = \frac{\text{반응한 부텐 몰 수}}{\text{공급한 부텐 몰 수}}$$

[0191] <식 18>

$$\text{수율}(\%) = \frac{\text{생성된 부타디엔 몰 수}}{\text{공급한 부텐 몰 수}}$$

[0192]

[0193] <식 19>

$$\text{선택성}(\%) = \frac{\text{생성된 부타디엔 몰 수}}{\text{반응한 부텐 몰 수}}$$

[0194]

[0196] (1) 모델 검증

[0197] 상기 실시 예에서 설계한 CFD 모델의 유효성 검사는 부타디엔 합성 반응에 따른 온도 변화 및 물질 몰 분율 변화에 대해, 실시 예에서 설계한 CFD 모델로 시뮬레이션을 수행하고 실제 실험을 수행하여 몰 분율 변화 및 온도 변화를 관찰하여 그 결과를 도 3에 비교하여 나타내었다.

[0198] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시 예에서 설계한 CFD 모델은 실험을 통해 얻은 결과와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 부타디엔, 부텐, 이산화탄소 및 산소의 몰 분율의 평균 상대 오차를 평균하여 얻은 실험 결과와의 평균 오차는 약 3.5 %에 불과하였으며 온도 변화의 경우 CFD 예측 결과와 실험 데이터간에 98.03 % (1.97 % 오차)의 정확도로 실현되었다.

[0199] 상기 결과로부터 실시 예에서 설계한 CFD 모델이 실험 연구 결과를 복제할 수 있음을 확인할 수 있으며, 이에 다양한 매개 변수에 대한 시뮬레이션을 통해 반응을 분석할 수 있음을 알 수 있다.

[0201] (2) 메시 독립성 평가

[0202] 높은 수치 정확도와 낮은 계산 비용을 제공하는 최상의 그리드 해상도(grid resolution)를 조사하기 위해 메쉬 독립 평가를 수행하였다. 여기서 300,389 (격자 A), 150,161 (격자 B), 75,156 (격자 C)의 세 가지 다른 격자 크기가 생성하고 이에 대한 결과를 비교하여 도 4에 나타내었다.

[0203] 도 4(a)는 부텐의 몰 분율 변화, 도 4(b)는 부타디엔의 몰 분율 변화, 도 4(c)는 가스 밀도 변화, 도 4(d)는 기체 속도 변화를 나타내며, 각각의 그래프 하단에 격자 A를 기준으로 격자 B 및 격자 C에 대해 계산된 최대 및 최소 오류를 표로 나타내었다.

[0204] 도 4에 나타난 바와 같이, 150,161 셀 크기의 격자 B를 사용하는 경우 정확한 시뮬레이션 결과 및 계산 비용면에서 최적의 격자 구조임을 알 수 있다.

[0205] 또한, 기하학적 부피 대 격자 크기 비를 사용하여 스케일 업 또는 스케일다운 접근법을 사용하여 다양한 크기의 반응 튜브에 적합한 셀 크기를 생성하였다.

[0207] (3) 서로 다른 몰 분율의 NaNO_3 및 KNO_3 을 냉매로 사용한 반응기의 성능 비교 평가

[0208] NaNO_3 및 KNO_3 을 혼합한 혼합물을 냉매로 사용한 경우 중 아래의 7 가지 질량비로 혼합한 혼합물을 냉매로 사용한 경우 대해 실시 예 CFD 모델로 시뮬레이션을 수행하고 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0209] 이때 냉매는 냉각 재킷 내부에 융점의 온도로 공급되고 유입 가스는 상기 표 2에 주어진 작동 조건으로 반응 튜브 외측면에 평행류(co-current flow)로 공급되었으며, 7가지 질량비로 혼합된 혼합물의 열 물리적 특성은 아래의 표 8에 나타내었다.

<표 8>

NaNO ₃ (wt%)	분자량 (kg/kmol)	열용량 (J/kg-K)	점도 (Pa-s)	밀도 (kg/m ³)	융점 (K)
0	101.1	1,485.4	0.003393	1,857.0	616.61
20	97.41	1,527.8	0.003377	1,861.4	534.42
40	93.98	1,570.2	0.003297	1,865.7	506.63
55	92.35	1,602.0	0.003194	1,869.0	512.82
60	91.44	1,612.6	0.003152	1,870.1	518.83
80	87.79	1,655.1	0.002942	1,874.4	556.64
100	84.99	1,697.5	0.002668	1,878.8	605.65

도 5는 반응 튜브의 온도 및 중 물 분율 프로파일을 보여준다. 부텐으로부터 부타디엔의 반응 시 많은 열을 방출하기 때문에 입구의 온도는 약 150K까지 급격히 증가하였으나 이후 반응 튜브를 둘러싸며 흐르는 냉매와 상호 작용함에 따라 급격히 감소하였다(도 5 (a) 참조). 상기 표 6에서 볼 수 있듯이, 융점은 혼합물의 NaNO₃ 농도에 따라 달라진다. 녹는점은 전체 중량 중 NaNO₃을 0 ~ 40 중량% 함유할 때까지 증가시킬수록 감소하다 이후 증가하는 것을 볼 수 있다. 반응 튜브 온도는 질산염의 녹는 점에 가깝게 유지되며 0 중량%의 NaNO₃를 포함하는 혼합물을 냉매로 사용할 때 가장 높은 출구 온도를 나타내고 40 중량%의 NaNO₃를 포함하는 혼합물을 냉매로 사용할 때 가장 낮은 온도를 나타냄을 알 수 있다.

도 5(d)와 같이, 산소는 NaNO₃ 및 KNO₃의 혼합비와 무관하게 입구 근처에서 고갈되기 때문에 제한 반응물로 작용하는 것으로 나타났다. 부텐, 부타디엔 및 이산화탄소의 농도는 냉각 시스템에 의해 달성된 온도 프로파일에 따라 유사하게 작용했다. 고도로 냉각된 시스템의 경우 훨씬 낮은 전환율, 수율 및 선택성이 얻어지는 반면, 열악한 냉각 시스템의 경우 더 높은 값이 얻어졌다. 예를 들어, 도 5(b)에 나타난 바와 같이 반응 온도가 입구 공급 온도에 가깝게 유지되는 0 중량%의 NaNO₃를 포함하는 혼합물을 냉매로 사용한 경우에 가장 높은 물 분율의 부타디엔이 생성됨을 알 수 있다. 이는 반응에 충분한 에너지가 필요한 반면 융점이 낮은 염은 반응 온도보다 반응 튜브 온도를 낮게 유지하기 때문에 전환율 및 수율 측면에서 반응 튜브의 성능을 감소시키기 때문인 것으로 볼 수 있다.

이와 유사하게, 부텐의 전환율은 0 중량%의 NaNO₃를 포함하는 혼합물을 냉매로 사용한 경우에서 97.99 %의 가장 높은 값이 나타난 반면, 40 중량%의 NaNO₃를 포함하는 혼합물을 냉매로 사용한 경우(최저 융점을 갖는 경우)는 가장 낮은 전환율인 86.07 %를 나타냈다.

도 5(c)는 주로 부타디엔을 생산하기 위해 산소가 고갈되는 시점에서 부텐이 소비되는 것을 보여준다 (도 5 (b) 참조). 그러나 최고 피크점 이후 냉매에 의해 온도가 감소되는 정도가 클수록 반응 튜브 길이를 따라 더 많은 부타디엔이 소비되어 부산물로 이산화탄소를 생성하며(도 5 (e) 참조), 더 낮은 온도에서는 부텐이 부타디엔으로 거의 전환되지 않으므로 전환율과 수율이 낮아짐을 알 수 있다.

(4) 다양한 용융 염을 냉매로 사용한 반응기의 성능 비교 평가

향상된 열 물리적 특성을 가진 새로운 공용 질산염 용융 염에 대한 반응 튜브 효율을 평가하기 위해 이하의 6개의 용융 염에 대해 실시 예 CFD 모델로 시뮬레이션을 수행하고 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

아래의 식 20 및 식 21은 온도, 밀도 및 점도에 대한 물리적 상관관계를 나타내며 아래의 표 9는 새로운 6개의 용융 염에 대한 밀도 및 점도를 나타내는 식에서의 계수값을 나타낸다.

식 20에서 a와 b는 실험 데이터를 기반으로 계산된 계수이다. 식 21에서 볼 수 있듯이 점도의 온도 의존성은 A_0 이 상수, E_{vis} 가 활성화 에너지, R_g 가 보편적인 기체 상수인 아레니우스(Arrhenius) 방정식의 형태로 설명될 수

있다. 한편, 비열 용량은 온도에 따라 약간만 변하므로 일정한 것으로 간주되었다.

[0223] 표 10은 새로운 염의 분자량, 융점 및 열용량과 같은 물리적 특성을 나타낸다. 주어진 열 물리적 특성을 기반으로, 냉각 공정에 가장 적합한 염을 선택하는 경제적 평가에 대한 추가 분석을 제공하기 위해 용융 염 각각의 융점 및 633K의 동일한 온도로 공급하는 조건 각각에 대한 시뮬레이션을 수행하였다.

[0224] <식 7>

$$\rho = a + bT$$

[0225]

[0226] <식 8>

$$\eta = A_0 \exp\left(\frac{E_{vis}}{RT}\right)$$

[0227]

[0228] <표 9>

용융 염	밀도 (kg/m ³)		점도(Pa-s)	
	a (kg/m ³)	b (K ⁻¹)	A ₀ (×10 ⁻³)	E _{vis} (J/mol)
LiNaKCsCaNO ₃	2,788	-0.8723	0.05840	21,640
LiNaKCsNO ₃	2,438	-0.7906	0.04732	20,570
LiNaKNO ₃	2,295	-0.7604	0.03337	21,690
NaKCaNO ₃	2,385	-0.7092	0.05394	21,800
NaKCsNO ₃	2,861	-0.9713	0.04342	21,210
Solar salt	2,346	-0.7650	0.12860	15,230

[0229]

[0231] <표 10>

용융 염	분자량 (kg/kmol)	비열용량 (J/kg-K)	융점 (K)
LiNaKCsCaNO ₃	132.32	1,200	351
LiNaKCsNO ₃	113.59	1,320	368
LiNaKNO ₃	86.10	1,650	401
NaKCaNO ₃	98.16	1,570	405
NaKCsNO ₃	131.56	1,180	418
Solar salt	90.78	1,620	495

[0232]

[0234] 도 7은 융점의 6 개의 서로 다른 새로운 용융 염을 공급한 경우에 대한 온도 및 농도 그래프이다.

[0235] 도 7에 나타난 바와 같이, 도 5의 결과와 유사하게 융점이 높은 염을 냉매로 사용하는 경우 보다 높은 온도 분포가 관찰되었으며, 이로부터 열 제거 효과가 최소로 나타난 것을 알 수 있다. 반면, 부타디엔 생산은 온도 분포가 높을수록 증가함을 알 수 있다. 이를 통해 저융점 염은 반응 튜브의 온도를 반응 온도 이하로 낮춰 부텐의 전환, 부타디엔의 수율 및 선택성등의 반응 성능을 저하시키는 것을 알 수 있다.

[0236] 한편, CO₂ 농도 그래프를 살펴보면, 반응 튜브 온도가 낮을수록 보다 많은 CO₂가 생성되는 것을 알 수 있다. 이는 주로 시-공간이 CO₂ 생산에 미치는 영향 때문이다. 본 연구에 사용된 동역학(kinetics)에 따르면, CO₂ 생성은 두 반응물 모두에 대해 0차인 것으로 관찰되었으며 따라서 시-공간에 선형적으로 의존한다. 또한 동역학에 따르면 온도가 상승하면 가스 속도가 증가하여 시공간에 영향을 미치므로 더 높은 반응 튜브 온도에서 생성되는 CO₂의 양이 감소한다. 일반적으로 온도 상승은 CO₂ 생성에 상응하는 증가를 가져올 것으로 예상되기 때문에 역효과로 볼 수 있다. 따라서 반응 시 냉매의 사용은 반응 온도에 따라 신중하게 고려되어야 한다.

[0238] 도 8은 6 개의 서로 다른 새로운 용융 염을 633K의 동일한 온도로 공급한 경우에 대한 온도 및 농도 그래프이다.

[0239] 도 8에서 볼 수 있듯이 동일한 온도(633K)에서 다른 열용량과 다른 열 물리적 특성을 평가하였다. 다른 열 물리적 특성에도 불구하고 모든 용융 염에 대해 유사한 온도 프로파일이 관찰되었다. 이로부터, 비열용량과 밀도 및 점도와 같은 기타 열 물리적 특성이 결과에서 명확한 증거를 찾을 수 없기 때문에 용융 염의 성능에 최소한의 영향을 미친다고 가정하였다. 또한 용융 염은 다양한 특성간에 단순한 선형 관계가 존재하지 않는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 열용량이 높은 용융 염은 밀도가 낮은 것으로 관찰되어 결과적으로 열용량이 낮고 밀도가 높은 용융 염과 그 효과의 균형을 맞춘다. 이 거동은 점도에 대해서도 관찰되었다. 이러한 매개 변수의 변화는 본 실험에서 사용된 용융 염 전체에서 중요하지 않는 것으로 여겨진다. 이에 열 물리적 특성을 기반으로 용융 염을 선택하는 것은 바람직하지 않은 것으로 여겨진다. 따라서 다른 열 물리학 적 특성이 고유한 결과를 제공하지 않기 때문에 냉각 시스템에 적합한 염을 선택할 때 고유한 융점을 사용하는 용융 염에 대한 추가 조사가 필요하다.

[0241] (5) 용융 염 사용의 경제성

[0242] 실험 예로서 사용한 다양한 용융 염에 대한 경제성 평가가 수행하였다.

[0243] 표 9는 다양한 염의 구매 비용과 융점을 나타낸다. 표 11로부터 실험 예에서사용된 염의 온도를 고체 상태에서 용융상태(잠열, latent heat)로, 용융 상태에서 633K(현열, sensible heat)로 상승시키는 경제적 가치를 기반으로 한 운영 비용을 계산하였다. 경제성 평가에서 1 kJ당 에너지 비용은 한국 전력 공사(KEPCO) 웹 사이트를 이용하여 계산하였다.

[0244] <표 11>

	LiNaKCs CaNO ₃	LiNaKCs NO ₃	LiNaKN O ₃	NaKCaN O ₃	NaKCsN O ₃	Solar salt
융점 (K)	351	368	401	405	418	495
비열용량(kJ/kg-K)	1.2	1.32	1.65	1.57	1.18	1.62
비용 (\$/kg)	1,189.8	1,221.4	20.3	6.0	1,508.0	6.1
용해열(kJ/kg)	20.30	84.20	138.30	5.60	86.00	87.60
유속 (kg/h)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
용융 시 필요한 에너지 (kJ/h)	20,300	84,200	138,300	5,600	86,000	87,600
633K 로 승온 시 필요한 에너지(kJ/h)	338,400	349,800	382,800	357,960	253,700	223,560
단위 에너지 비용 (\$/kJ)	0.000253	0.000253	0.000253	0.000253	0.000253	0.000253
온도 상승없이 가열비용 (\$/h)	5.13	21.28	34.96	1.42	21.74	22.14
총 가열 비용 (operating cost) (\$/h)	90.67	109.71	131.72	91.90	85.87	78.65

[0245]

[0246] 표 11에 나타낸 바와 같이, 태양 염이 공정에서 가장 경제적으로 실행 가능한 옵션임을 보여준다. 하지만 용융 염의 추가 가열이 융점 이상으로 필요하지 않은 열 에너지 저장 시스템과 같은 공정에서는 LiNaKCsCaNO₃ 및 NaKCaNO₃의 염이 가장 적은 녹는 비용을 제공하는 반면 태양 염과 다른 염은 보다 높은 용융 비용을 제공함을

알 수 있다. 이들 염의 열적 안정성을 비교했을 때 분해 온도의 차이가 매우 적다고 보고된 바 있다. 따라서 열 분해는 적합한 용융 염을 선택할 때 거의 문제가 되지 않는다.

[0248] (6) 서로 다른 반응 튜브 직경을 사용한 반응기의 성능 비교 평가

[0249] 화학 반응 튜브 설계에서 길이 대 직경 비율의 선택은 반응 튜브의 전체 성능에 영향을 미치는 중요한 매개 변수이다. 반응 튜브 크기에 대한 효율을 평가하기 위해, 천일염(solar salt)을 기본 냉매로 사용하는 반응시스템에서 81.28cm의 일정한 길이를 갖는 다양한 반응 튜브의 직경을 0.7cm에서 4cm 범위의 7 가지 직경으로 달리 적용한 경우에 대한 반응 튜브 효율을 비교 평가하였으며 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0251] 도 9는 온도 및 농도 프로파일과 서로 다른 직경 간의 온도 분포의 2D 등은 분포를 보여준다. 도 8 (a)를 참조하면, 직경이 작은 튜브는 반응 튜브를 거의 등은 조건으로 유지하기 위해 훨씬 더 효율적인 열 제거를 보여준다. 이는 주로 최대 온도(핫스팟)가 발생하는 반응 튜브 중심 영역 및 반응 튜브 외각 표면(셸 측면) 사이의 거리가 줄어들었기 때문으로 볼 수 있다. 따라서 이러한 작은 직경의 반응 튜브에서 효과적인 냉각이 관찰되었다(즉, 더 짧은 핫스팟 길이가 관찰되었다). 반대로, 큰 직경의 반응 튜브의 경우 반응 튜브 중심 영역에서 외각(셸)까지 보다 긴 거리(더 긴 핫스팟 길이)로 인해 열 제거 효율이 낮게 나타났다. 이는 도 8(d)에서 명확하게 볼 수 있다. 농도 프로파일의 경우, 도 7 및 도 8과 유사한 경향이 관찰되었다.

[0252] 작은 직경의 반응 튜브에서 등은 조건이 얻어졌지만 낮은 온도의 결과로 시공간이증가해 전체 CO₂ 수율이 증가하였다. 전술한 바와 같이 이러한 현상은 더 높은 탄소 생산을 초래하고 따라서 공정 전체의 선택성을 낮추게된다. 예를 들어 직경 0.7cm의 반응 튜브는 99.65 %의 가장 낮은 전환율, 94.25 %의 수율 및 94.58 %의 선택성을 나타낸 반면 직경 4cm의 반응 튜브는 보다 높은 99.97 %의 전환율, 98.97 %의 수율 및 99%의 선택성이 나타났다.

[0253] 이를 통해 화학 반응에서 가장 적합한 반응 튜브 직경을 선택하려면 온도 제어와 변환 사이의 적절한 절충이 필요함을 알 수 있다.

[0254] 1.4 cm에서 2.54 cm까지의 직경은 98.5% 이상의 평균 반응 튜브 성능 지수를 산출하여 충분한 냉각과 높은 반응 튜브 성능을 보장할 수 있음을 확인하였다. 따라서 부텐으로부터 부타디엔을 합성하는 반응에서, 1.4cm에서 2.54cm 사이의 반응 튜브 직경은 수율, 선택성, 전환 및 반응 튜브 온도 제어 측면에서 최상의 절충안으로 선택될 수 있다.

[0256] (7) 결론

[0257] 상기 실험 예에서 냉각 재킷이 장착된 3 차원 단일 관형 반응기에서 전산 유체 역학(CFD)을 사용하여 12개의 서로 다른 용융 염의 냉각 성능을 조사하기 위해, 부타디엔 합성을 위한 실시 예의 수학적 모델을 사용하였다. CFD 모델은 평균 3.5 %의 불일치로 실험 결과에 대해 검증되었다.

[0258] 상기 CFD 모델을 통해 첫번째, NaNO₃ 및 KNO₃ 질량 분율과 다양한 조합의 질산염을 포함하는 12 가지 용융 염 사용에 따른 반응 성능을 평가하였다.

[0259] 그 결과, 녹는 점이 616.61K인 0 중량% NaNO₃와 같이 녹는 점이 더 높은 염은 셸과 튜브 사이의 저온 구배로 인해 열 제거가 불량하다는 것을 보여주었다. 그러나 이러한 경우에는 86.07 %, 80.99 % 및 94.10 %의 전환, 수율 및 선택성을 갖는 융점이 506.63 K인 40 중량% NaNO₃보다 높은 전환율(97.99 %), 수율(95.62 %) 및 선택성(97.58 %)이 나타났다. 이것은 생성되는 탄소의 상대적인 양을 감소시키고 생성되는 부타디엔의 양 각각을 증가시키는 시간간 및 반응 속도 모두에 고온의 영향에 기인한 것으로 볼 수 있다. 따라서 냉매로서 적합한 염을 선택하려면 온도 제어 효율과 변환 사이에 적절한 절충안이 필요함을 알 수 있다. 또한 비열용량과 같은 열 물리적 특성은 용융 염의 전체 냉각 성능에 거의 영향을 미치지 않으므로 적절한 염을 선택할 때 적절한 의사 결정 변수가 아니라는 것도 밝혀졌다. 예를 들어, 각 염의 유출 온도는 636.47K에서 636.57K 사이의 범위였으며 등은 조건 (633K)에서 평균 편차는 0.55 %였다.

[0260] 상기 CFD 모델을 통해 두 번째, 추가 조사를 위해 녹는 점과 가열 비용을 기준으로 다양한 염의 경제적 평가를

수행하였다.

[0261] 그 결과, 용융 염을 더 이상 가열할 필요가 없는 열 에너지 저장 시스템과 같은 공정에서 LiNaKNO_3 (34.96 \$/h) 및 천일염 (22.14 \$/h)과 비교하여 각각 용융 비용이 5.13 \$/h 및 1.42\$/h인 LiNaKCsCaNO_3 및 NaKCaNO_3 의 염이 가장 좋은 후보인 것으로 나타났다. 그러나 용융 염의 추가 가열이 필요한 공정에서는 천일염이 최상의 후보로 밝혀졌다. 예를 들어 냉매 온도가 633K로 가열되었을 때 천일염은 최소 운영 비용이 78.65 \$/h 인 것으로 나타났다. 여기에 구현된 경제적 고려 사항은 용융 염에서 열 회수를 고려하지 않았으며, 이는 공정 증기의 품질을 높이고 이 공정의 전체 열 효율을 높이는 데 도움이 될 수 있다.

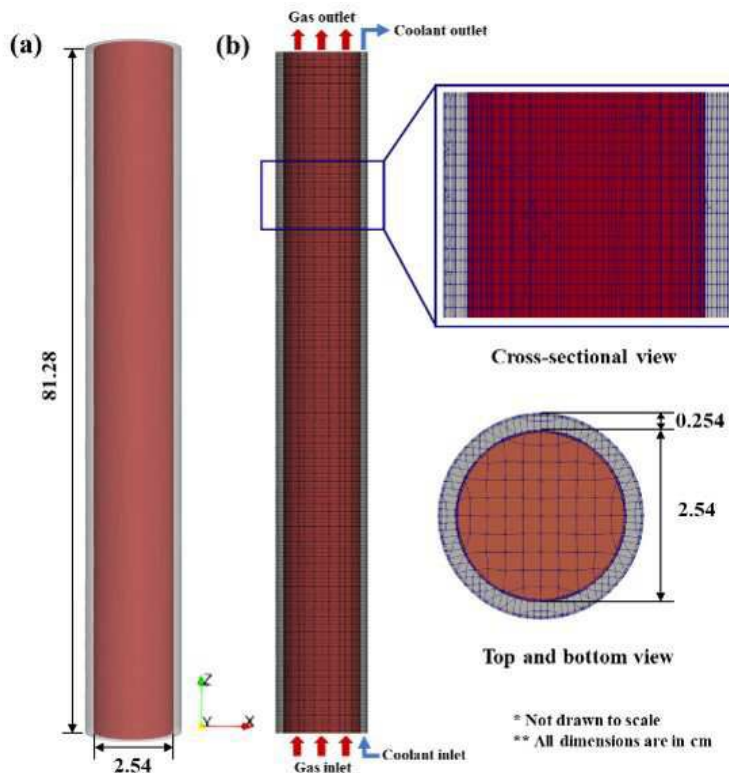
[0262] 상기 CFD 모델을 통해 세번 째, 반응 튜브의 길이 대 지름 비율의 영향을 확인하기 위해 서로 다른 반응 튜브 직경을 분석하였다.

[0263] 그 결과, 직경이 작은 반응 튜브는 반응 튜브 중심 영역 및 외측면 사이의 거리가 짧기 때문에 더 높은 열 제거 효율을 제공하는 것으로 나타났다. 반면 이러한 열 제거 효율이 높은 경우 더 낮은 전환율, 수율 및 선택성이 관찰되었다. 예를 들어, 가장 작은 직경의 반응 튜브 (0.7cm) 및 가장 큰 직경의 반응 튜브 (4cm)에서 94.25 % 이상의 매우 높은 수율과 선택성을 나타내었지만 수율과 선택성의 차이는 각각 4.73 %와 4.43 %로 계산되었다. 따라서 반응 성능을 높이기 위해 올바른 반응 튜브 직경을 선택하려면 필요한 냉각 효율 및 변환에 대한 분석을 고려해야 함을 알 수 있다.

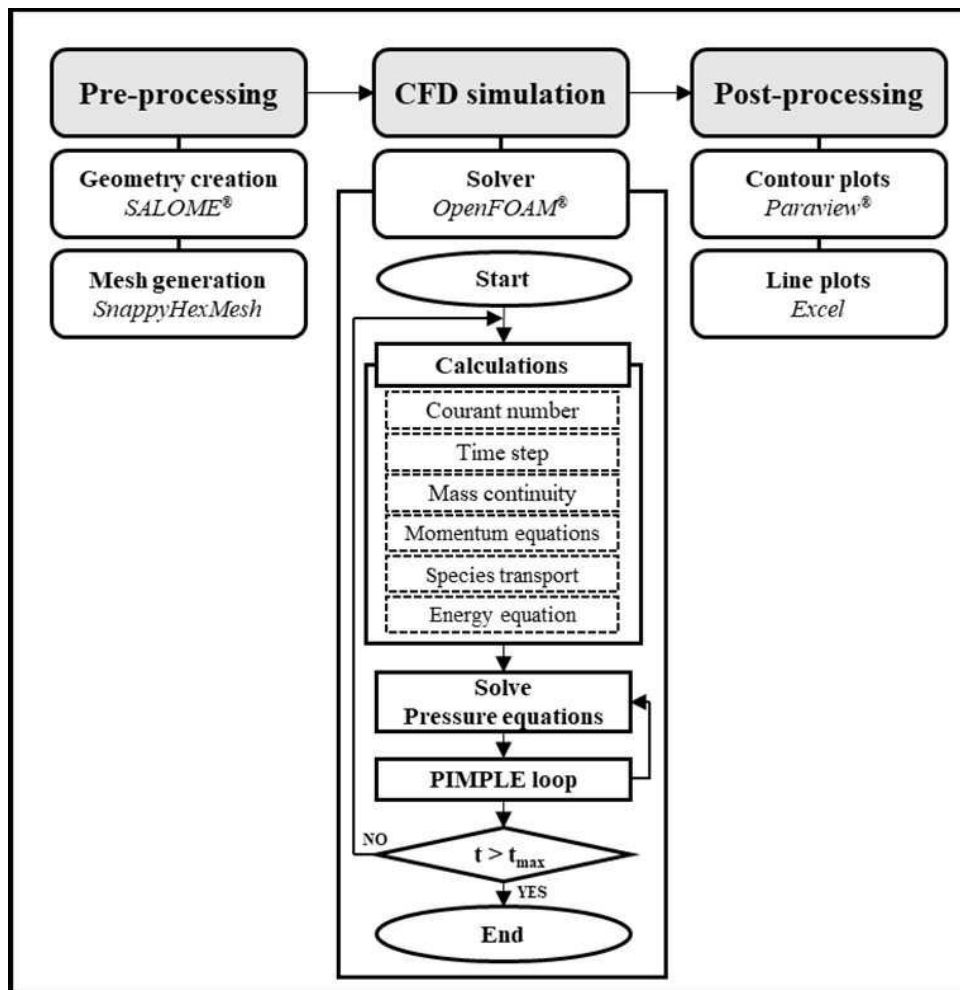
[0264] 또한 직경이 1.4cm 내지 2.54cm 인 반응 튜브는 98.5 % 내지 99.15 %의 평균 반응 튜브 성능 지수와 적절한 반응 튜브 온도 제어를 보여 주었기 때문에, 여기에서는 충분한 냉각과 높은 전환율을 보장하기 위해 직경 대 길이 비율을 32 내지 58로 선택해야함을 알 수 있다.

도면

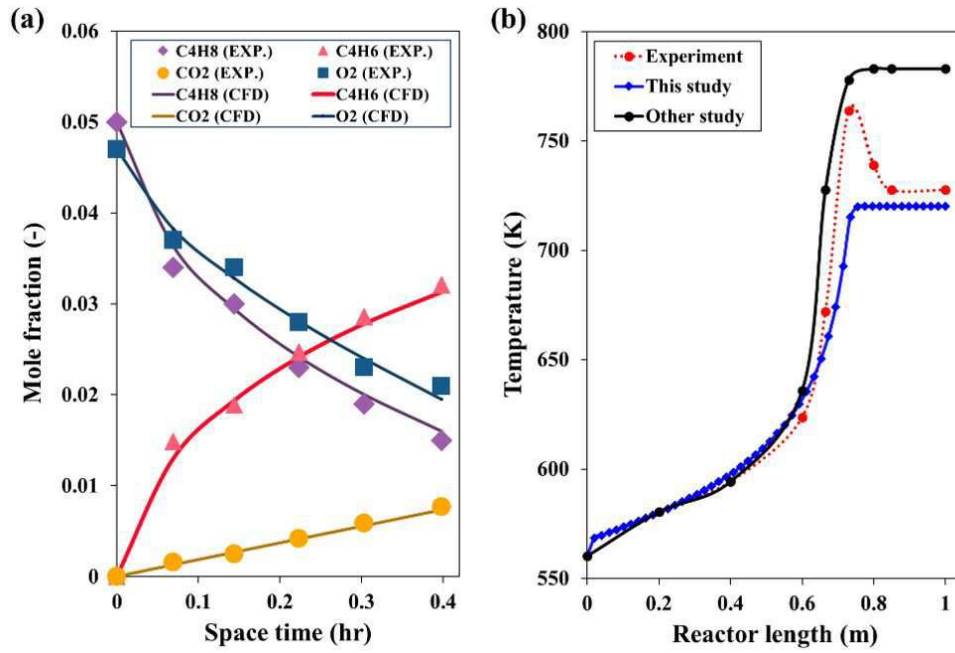
도면1



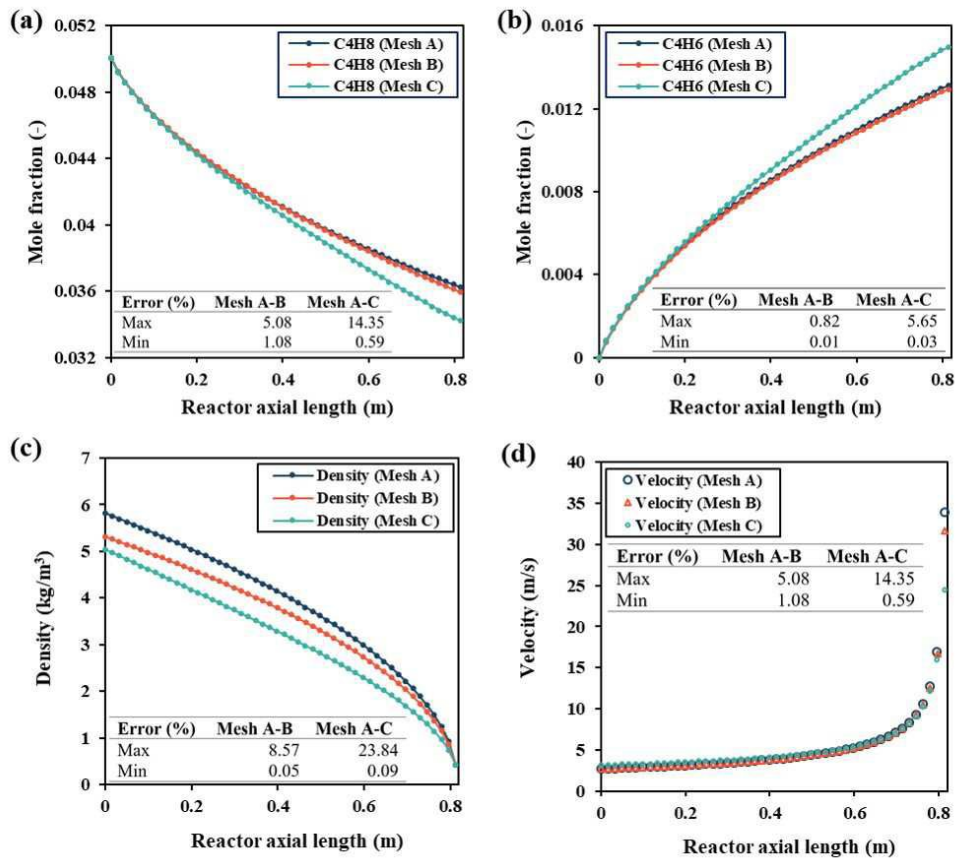
도면2



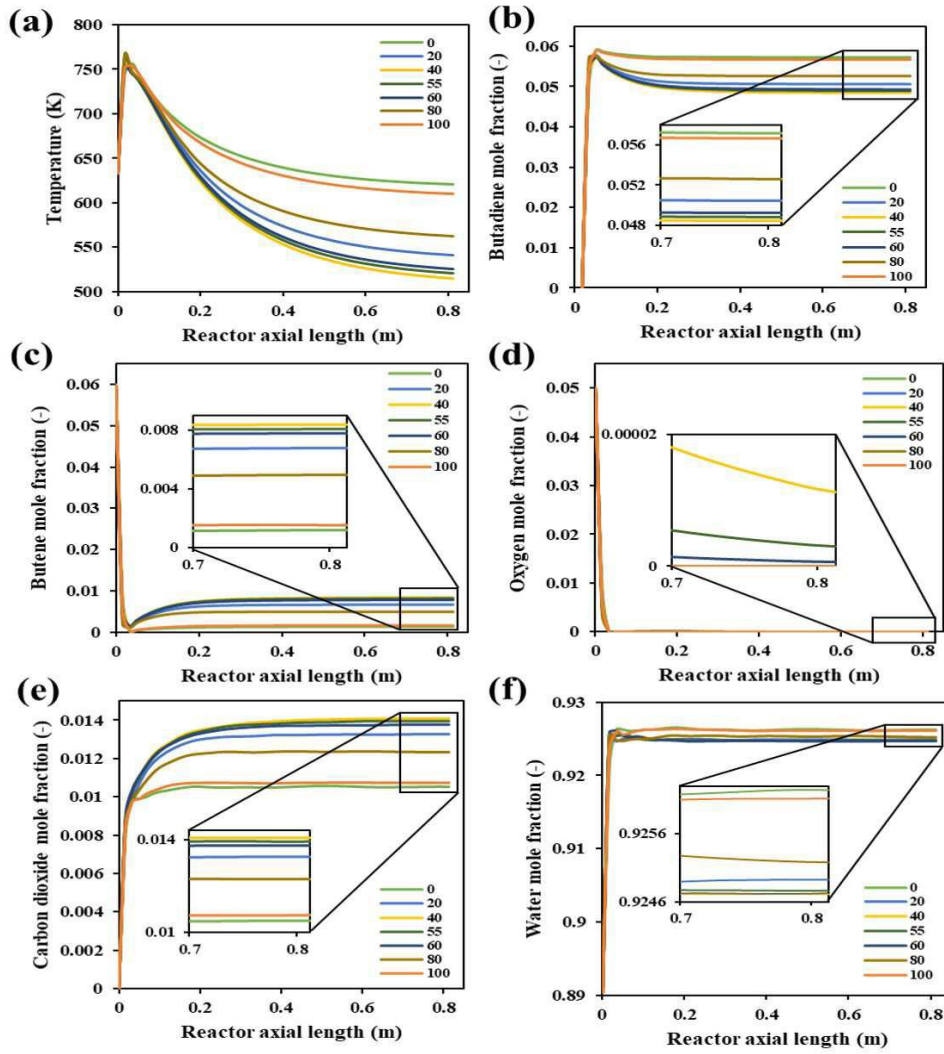
도면3



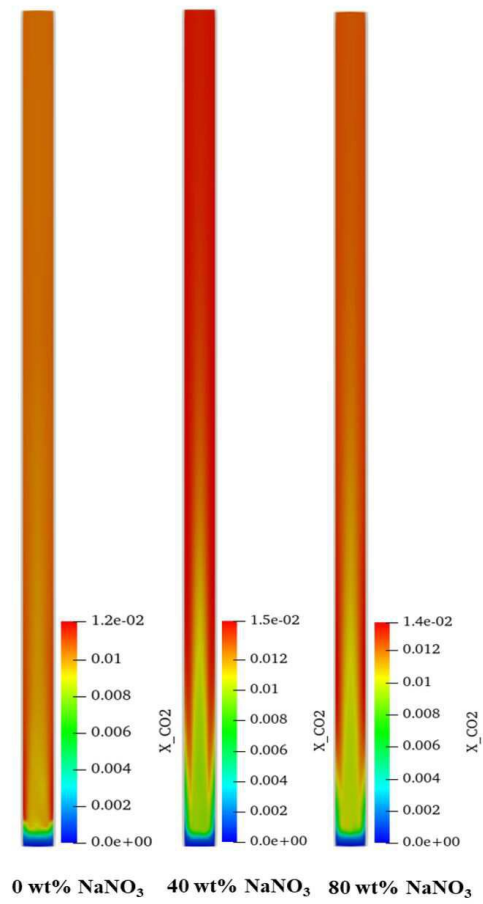
도면4



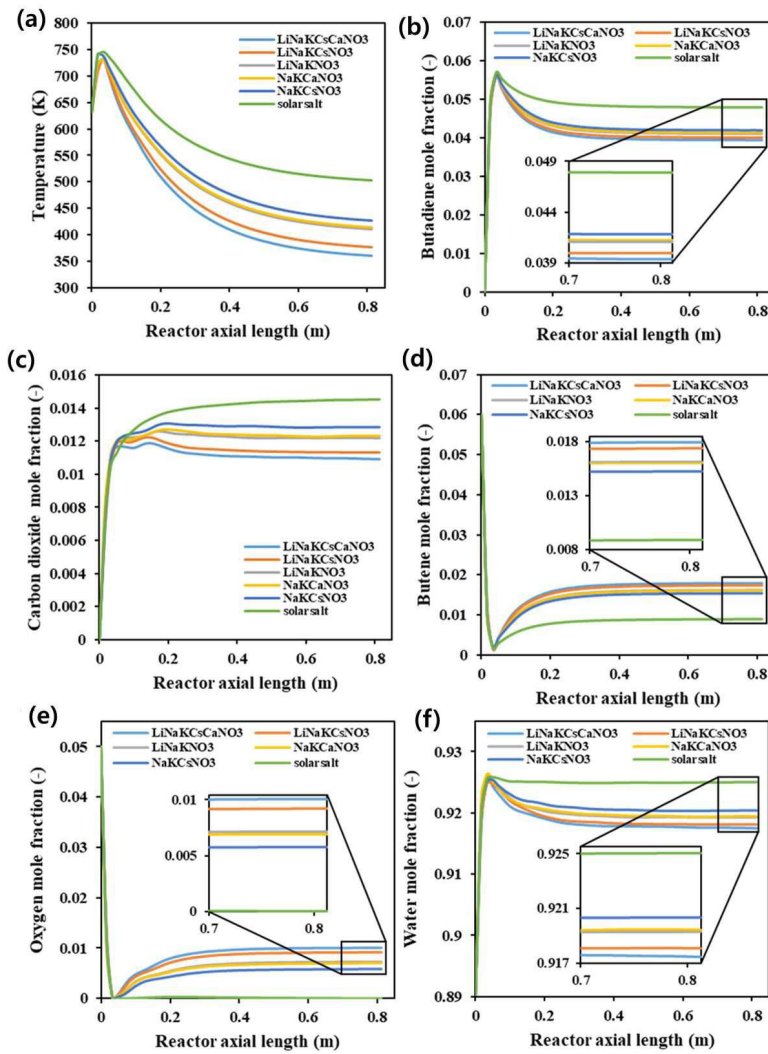
도면5



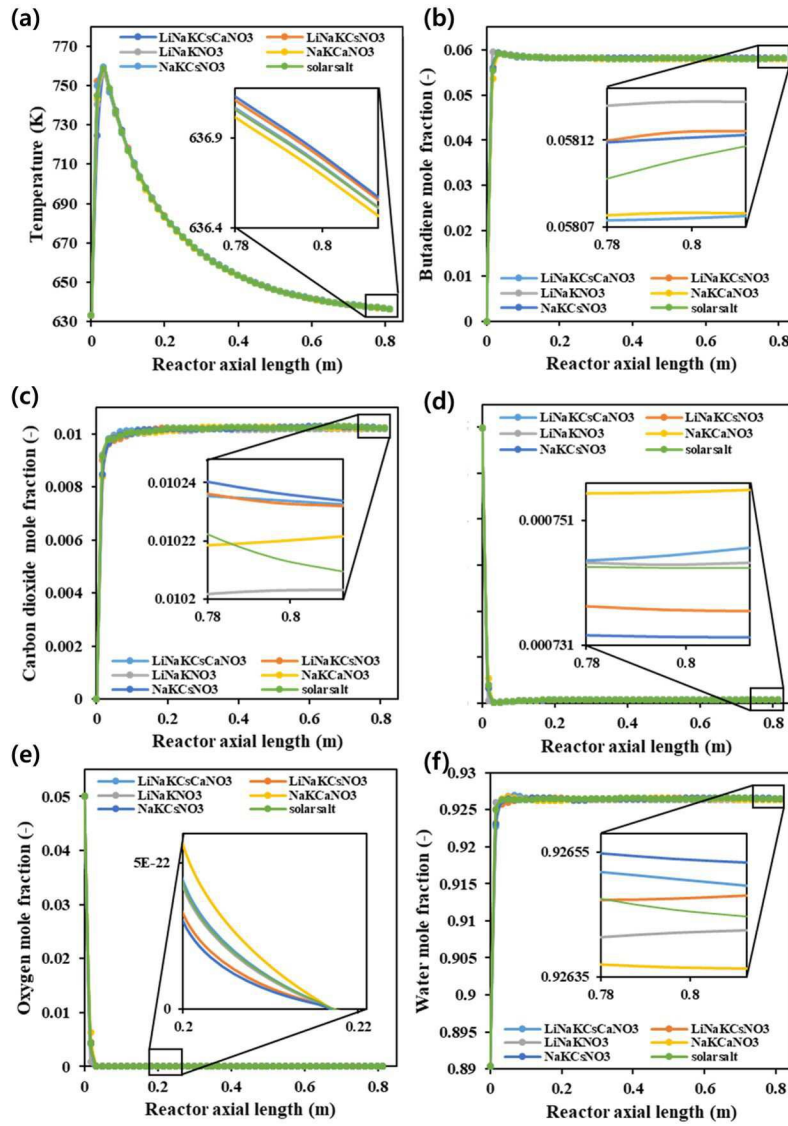
도면6



도면7



도면8



도면9

