

노르말 부탄으로부터 무수말레인산 제조를 위한 고정층 반응기의 적응제어에 관한 연구

— I. 반응기의 비정상 상태 모식화 및 동특성 —

이광순 · 송진영* · 이원규
한국과학기술원 화학공학과

(1982 년 9 월 27 일 접수)

Adaptive Control of Packed-bed Reactor for Partial Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride

— I. Unsteady-state Model and Dynamics of the Reactor —

K.S. Lee, J.Y. Song* and Won-Kyoo Lee

Department of Chemical Engineering,

Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul 131, Korea

(Received; September 27, 1982)

요 약

노르말 부탄을 부분 산화시켜 무수말레인산을 제조하기 위한 발열이 심한 비단열, 고정층 촉매반응기를 다변수 적응제어연구를 위하여 분석하였다. 반응항의 비선형성을 그대로 유지한 채 orthogonal collocation 을 이용하여서 반경방향과 축방향의 온도 및 농도구배를 표현해 주는 비선형 편미분 방정식들을 몇 개의 비선형 상미분 및 대수방정식으로 변환하였다. 이 변환된 식들은 반응기의 정상 상태 및 동특성을 잘 표현해 주고 있으며, 2 차원 반응기 모델을 사용하여 동특성을 조사한 결과 반응시간과 반응온도 변화에 대한 무수말레인산의 농도와 열점의 온도변화는 모두 2 차 정도의 낮은 차수의 전달함수로 잘 표현됨을 알 수 있었다. 특정한 반응식을 대상으로 하였지만, 이 방법은 일 반적이며 또한 고정층 반응기의 어떠한 반응경로에도 잘 응용될 수 있다.

ABSTRACT

A nonadiabatic fixed-bed catalytic reactor with highly exothermic partial oxidation of n-butane to maleic anhydride was analyzed for multivariable adaptive control studies. Nonlinear partial differential equations describing axial and radial concentration and temperature grad-

*전엔지니어링 주식회사

ients in the reactor were converted to a set of coupled algebraic and differential equations using orthogonal collocation while a nonlinearity of the reaction term was kept. The resulting equations are shown to adequately represent the steady-state and the dynamic behaviors. Through the use of this two-dimensional reactor model, studies of the dynamic behavior show that dynamics of concentration of maleic anhydride and hot spot temperature to changes in reaction temperature and reaction time can be adequately represented by low-order, 2nd-order transfer functions. Although a specific set of reaction equations was used, the approach is general and could be used for any reaction scheme in packed-bed reactor.

1. 서 론

고정층 촉매반응기는 석유화학공업의 핵심이 되는 공정으로 널리 사용되고 있다. 특히 이 공정은 다른 공정에 비해 그 복잡성과 해석상의 난이성에 의해 많은 문제를 야기시키고 있다. 극심한 비선형성, 편미분 방정식에 의해 표현되는 분산 파라미터 성질, 발열반응에 기인한 열점 형성, 촉매 활성도의 변화에 의한 시간 변이성 등이 그 특성으로 나타날 뿐만 아니라 제어제 설계에 많은 어려움을 주는 nonminimum phase의 특성도 자주 나타난다. 이와 같은 촉매 반응기의 독특한 특성은 반응기에 대한 이론적인 모형화 뿐만 아니라 제어에 있어서도 많은 난점을 제기하여 왔다. 따라서 고정층 촉매반응기 제어에 있어서 반응기의 특징을 간단하고 넓은 영역에서 비교적 정확하게 근사시킬 수 있는 모형식이 필요하게 된다.

제어를 목적으로 한 관형반응기의 동특성에 관한 연구는 주로 1차원 반응기 모형에서 행하여져 왔다.^{1,2)} 이 모형은 단열반응기 혹은 반응열이 크지 않는 반응기의 동특성을 표시하는데 많이 이용되고 있으며 촉매상의 확산효과를 무시할 수 있는 경우 characteristic 방법에 의해 매우 정확한 수치해를 구할 수 있다. 그러나 심한 발열반응이 있는 비단열 고정층 반응기에서는 반경 방향의 온도 및 농도 구배를 함께 고려해야 하기 때문에 2차원 반응기 모형이 필요하게 된다. 2차원 반응기 모형의 동특성에 관한 연구

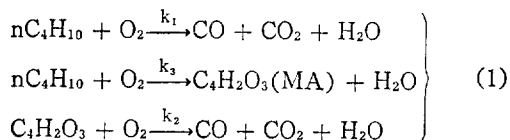
는 발표된 예가 많지 않다. Jutan 등³⁾은 최신 제어 이론의 하나인 LQG(Linear Quadratic Gaussian) 방법을 반응기에 적용하기 위하여 orthogonal collocation(OC)을 이용하고 반응항을 선형화하여 2차원 반응기 식에서 상태공간식을 얻는 방법을 제시하였다. 그러나 이 방법은 정상상태 주변에서의 동특성만을 표현해 주기 때문에 넓은 영역에 응용될 수 없다.

본 연구에서 대상으로 한 반응은 노르말 부탄($n-C_4$)을 부분산화시켜 무수말레인산을 제조하는 것으로 이 공정은 근년에 원유 가격의 인상과 벤젠의 대기방출에 대한 강력한 금지 조치로 개발되어 무수말레인산 제조공정에 일대 변혁을 가져온 공정이다.^{4,5)} 반면 이 공정은 반응온도가 매우 높으며, 또한 심한 발열반응으로 열점이 형성되는 등 제어하기에 매우 어려운 반응층의 하나이다. 따라서 열점형성의 억제와 최대수율의 유지에 목적을 둔 제어에 관한 연구의 첫 단계로 반응기의 특징을 간단하고도 비교적 정확하게 근사시킬 수 있는 모형식에 관하여 연구를 하였다. 특히 반응항의 비선형성을 그대로 유지한 채 Jutan 등³⁾과 같이 OC를 이용하여 비정상상태의 반응기 동특성을 수치적으로 해석하는 방법을 보였으며 이를 이용하여 2차원 반응기 모형의 동특성을 조사하였다.

2. 반응 및 반응기식

본 연구에서 대상으로 한 반응은 노르말부탄($n-C_4$)이 부분 산화되어 무수말레인산(MA)으

로 전환되는 것으로 다음과 같은 반응경로를 갖는다.



이 반응은 바나듐-인 촉매상에서 보통 이루어지며, 이 반응에 대한 여러 연구에 의하면,⁶⁻⁸⁾ 각 경로는 1차 반응식으로 잘 표현되는 것으로 보고되고 있다.

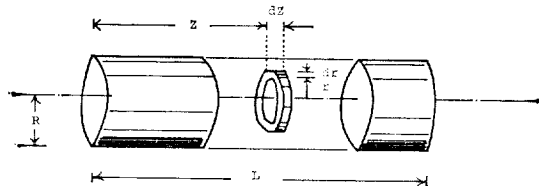


Fig. 1. An Infinite Annulus of Catalyst Bed

식 (1)의 반응은 심한 발열반응으로 반경방향의 온도 분포가 매우 심하여 2차원 반응기 모형을 필요로 한다. 반응기의 물질 및 열수지식은 다음의 주요 가정을 도입하여 Fig. 1과 같은 반응기 내부의 작은 환에 대하여 세웠다.

- ㄱ. 촉매내의 온도는 균일하며 촉매표면과 기체 사이의 격막효과를 무시한다.
- ㄴ. 축방향의 확산효과를 무시한다.
- ㄷ. 모든 반응기의 상수값은 반응조건에 관계없이 일정하다.

'Song'은 구형의 1/8" 촉매모형을 가정하고 연속 환류반응기에서 얻은 반응정수를 사용하여 촉매 표면과 기체 사이의 온도차가 3°C 이내에 있음을 컴퓨터 모사를 이용하여 보였다. 이 온도차는 모든 n-C₄가 CO₂로 전환되는 가장 심한 발열상태를 가정하여 구한 값으로 (ㄱ)의 가정이 타당함을 보이는 것이다. 가정 (ㄴ)은 대형의 반응기에서는 타당하게 도입될 수 있는 것이며, Hlaváček⁹⁾ 등이 제시한 조건에 의해서도 쉽게 확인될 수 있다.

위의 가정 하에 얻어진 반응기의 동적모델은 다음과 같다.

물질수지식

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = -\left(\frac{1}{\varepsilon \tau}\right) \frac{\partial X_i}{\partial z} + \left(\frac{D_{er}}{\varepsilon R^2}\right) \nabla_r^2 X_i$$

$$+ \left(\frac{\rho_B}{\varepsilon}\right) R_i, \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

열수지식

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial t} = & -\left(\frac{C_{pg}\rho_g}{\bar{C}\tau}\right) \frac{\partial Y}{\partial z} + \left(\frac{k_{er}}{R^2\bar{C}}\right) \nabla_r^2 Y \\ & - \left(\frac{\rho_B C_R}{T_R}\right) \sum_{i=1}^3 \Delta h_i R_i T \end{aligned} \quad (3)$$

경계조건 :

$$\left. \begin{aligned} \text{at } r=0 \quad \frac{\partial X_i}{\partial r} &= \frac{\partial Y}{\partial r} \\ &= 0, \quad i = 1, 2 \text{ for all } t, z \\ \text{at } r=1 \quad \frac{\partial X_i}{\partial r} &= 0, \quad \frac{\partial Y}{\partial r} \\ &= Bi(Y_w - Y), \quad i = 1, 2 \text{ for all } t, z \\ \text{at } z=0 \quad X_i &= X_{iI}(t), \quad X_2 = 0, \\ &Y = Y_I(t) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

초기조건 :

$$\begin{aligned} \text{at } t=0 \quad X_i &= X_i^I(r, z), \quad i = 1, 2 \\ &Y = Y^I(r, z) \end{aligned}$$

식 (2)-(4)에서 X_1, X_2, Y 는 각각 n-C₄ 및 MA의 분압과 온도를 표준화한 것이며, r 및 z 도 반경 및 축방향의 거리를 표준화한 값이다.

3. 비정상 상태식의 수치해석—Orthogonal Collocation (OC)에 의한 조사^{3, 10)}

식 (2)-(4)는 r, z, t 의 세 방향에 대한 편미분 방을 갖고 있는 비선형식으로 그대로는 수치해를 얻기가 매우 어렵다. 따라서 Jutan⁹⁾ 등과 같은 방법에 의해 반경 및 축방향에 각각 계차식 근사 방법에 의한 OC를 적용하였다.

3-1. 반경방향의 collocation

먼저 식 (4)의 경계 조건으로부터 Y 는 Fig. 2에 나타난 분포를 갖게 되며, 따라서 $Y = a_0$

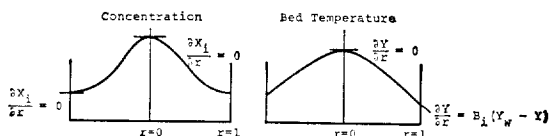


Fig. 2. Radial Profiles of Bed Temperature and Concentrations

$+a_1r^2$ 의 시도함수로 근사가 가능함을 알 수 있다. 이 시도함수는 $r=0$ 에서의 경계조건을 포함하고 있으며 따라서 $r=1$ 에서의 경계조건을 대입할 경우 시도함수의 2개의 미지수 a_0, a_1 는 1개로 줄어들게 되며 식 (3)은 반경방향 어느 한 지점에서의 식으로 바뀔 수 있다. 실제 실험을 행할 경우, 촉매층의 온도는 $r=0$ 에서 각 축 방향에 따라 측정하는 것이 간편하며 나머지 지점의 온도들은 이 측정된 값으로부터 추산할 수 있다. 따라서 식 (3)을 먼저 $r=0$ 에서의 식 (5)로 변환하여 r 에 대한 함수관계를 제거한 후 여기에 위의 시도함수로 OC를 적용한다.

$$\frac{\partial Y_0}{\partial t} = -\left(\frac{C_{pg}\rho_g}{\bar{C}\tau}\right)\frac{\partial Y_0}{\partial z} + \left(\frac{k_{er}}{R^2C}\right)$$

$$F_r^2 Y \Big|_{r=0} - \left(\frac{\rho_B C_R}{T_R}\right) \sum_{i=1}^3 \Delta h_i R_{i0} T \quad (5)$$

여기서 하첨자 0는 $r=0$ 지점에서의 값을 나타낸다. 이때 $\Delta_r^2 Y|_{r=0}$ 는 대수식으로 바뀌게 되며 식 (5)는 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial Y_0}{\partial t} = -\left(\frac{C_{pg}\rho_g}{\bar{C}\tau}\right)\frac{\partial Y_0}{\partial z} + \left(\frac{k_{er}}{R^2C}\right)\left(\frac{4Bi}{Bi+2}\right)$$

$$(Y_w - Y_0) - \left(\frac{\rho_B C_R}{T_R}\right) \sum_{i=1}^3 \Delta h_i R_{i0} T \quad (6)$$

농도의 경우는 식 (4)의 경계조건을 만족시키기 위하여 최소한 $X_i = b_{0i} + b_{1i}r^2 + b_{2i}r^4$ 의 시도함수를 가져야 함을 알 수 있다. 이 경우는 시도함수 내의 미결정 상수가 3개로서 $r=1$ 의 경계조건을 대입하면 2개의 상수가 남아 온도 Y 의 경우와는 달리 식 (2)는 2개의 식으로 표시되어야 함을 알 수 있다.

$$\frac{\partial X_{i0}}{\partial t} = -\left(\frac{1}{\varepsilon\tau}\right)\frac{\partial X_{i0}}{\partial z} + \left(\frac{8D_{er}}{\varepsilon R^2}\right)$$

$$(X_{i1} - X_{i0}) + \left(\frac{\rho_B}{\varepsilon}\right)R_{i0}, \quad i=1, 2 \quad (7)$$

$$\frac{\partial X_{i1}}{\partial t} = -\left(\frac{1}{\varepsilon\tau}\right)\frac{\partial X_{i1}}{\partial z} + \left(\frac{8D_{er}}{\varepsilon R^2}\right)$$

$$(X_{i0} - X_{i1}) + \left(\frac{\rho_B}{\varepsilon}\right)R_{i1}, \quad i=1, 2 \quad (8)$$

여기서 하첨자 0는 $r=0$, 1은 $r=1$ 에서의 값을 나타낸다.

정확한 근사를 위해서는 높은 차수의 시도함수를 이용하는 것이 필요하나 정상상태에서 ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$) 위의 방법에 의한 근사결과를 Crank-

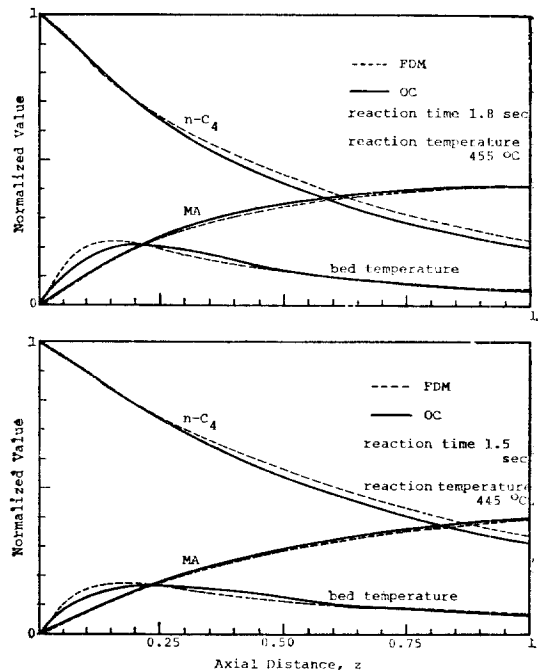


Fig. 3. Comparison of Steady State Profiles using FDM and OC

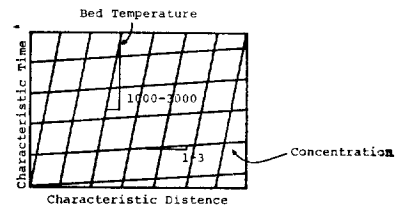


Fig. 4. Characteristic Loci for Equations (5), (6)

Nicolson 방법에 의한 유한차분법(FDM)의 해와 비교한 결과 Fig. 3에서 오차가 크지 않음을 볼 수 있었다. 온도를 농도와 같은 4차 시도함수로 근사한 경우는 FDM과의 오차가 더욱 줄어들었음을 확인하였으나 뒤에 축방향의 OC를 적용한 후 얻어지는 미분방정식의 수가 지나치게 많아져 여기서는 식 (6)-(8)을 이용하였다.

식 (6)-(8)은 비선형 1차 hyperbolic 편미분식으로 characteristic method의 적용이 가능하다. 그러나 이 방법도 많은 계산량을 필요로 하며, 또 characteristic line이 τ 의 함수로 표시되기 때문에 τ 가 제어 입력으로서 계속 변하게 되는 문제를 다루게 되는 본 연구에 있어서는 이의 구배가 변하게 되어 적용에 어려움이 생긴다.

반면, 이 방법은 반응기의 동특성에 중요한 정보를 제공해 준다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 식 (7), (8)과 식 (6)의 characteristic line의 구배의 비가 약 1000 정도로서 온도의 과도 응답기간이 농도에 비하여 대단히 긴 것을 알 수 있다. 반응기 입구에 어떤 변화가 있을 때 characteristic line을 따라가는 농도의 응답은 출구에서 대략 2초 이내 ($\varepsilon = 0.45$, $\tau < 3.5$ 초)에 나타나게 된다. 실제 제어응용은 이산시간대에서 30초 이상의 sampling time을 갖도록 하였기 때문에 식 (7), (8)에 대해서는 가상 정상 상태, 즉 $\frac{\partial X_{i0}}{\partial t} = \frac{\partial X_{i1}}{\partial t} = 0$ 을 가정하는 것이 가능해진다.

3-2. 축 방향의 Collocation

축 방향에 따르는 온도 및 농도의 분포는 복잡하여 높은 차수의 제차식 근사가 필요하게 된다. 온도에 대하여 $Y_0 = \sum_{i=1}^n d_i z^i$ 와 같은 시도 함수를 생각하고 z 방향의 각 collocation point에서의 값과 도함수 값을 요소로 갖는 벡터를 각각 \bar{Y}_0 , $\frac{d\bar{Y}_0}{dz}$ 로 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\bar{Y}_0 = \bar{Q}\bar{d} \quad (9)$$

$$\frac{d\bar{Y}_0}{dz} = \bar{A}\bar{d} = \bar{B}\bar{Y}_0 \quad (10)$$

$$Q_{ij} = z_i^{j-1}, \quad A_{ij} = \frac{dz^{j-1}}{dz} \Big|_{z_i}, \quad \bar{B} = \bar{A}\bar{Q}^{-1}, \quad (11)$$

이때, z_i 는 0과 $[0, 1]$ 구간에서 정의된 n 차 Legendre 제차식의 근으로 구성된다. 이제 식 (6)을 z 방향의 각 collocation point에서의 식으로 바꾸면 식 (12)와 같이 된다.

$$\frac{d\bar{Y}_0}{dt} = -\left(\frac{C_{p\pi}\rho_\pi}{C\tau}\right)\frac{d\bar{Y}_0}{dz} + \left(\frac{k_{er}}{R^2\hat{C}}\right) \left(\frac{4Bi}{Bi+2}\right)(\bar{Y}_w - \bar{Y}_0) - \left(\frac{\rho_B C_R}{T_R}\right) \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta h_i R_{i0}}{\bar{R}} \quad (12)$$

여기서 $\frac{\Delta h_i R_{i0}}{\bar{R}}$ 는 z_i 점에서의 농도, 온도를 대입하여 구한 각 반응경로의 발열량을 원소로 갖는 벡터양이다. 이때 $\frac{d\bar{Y}_0}{dz}$ 는 식 (10)으로 대체되어 z 에 대한 함수관계를 없앨 수 있다. 식

(12)에 $z = 0$ 에서의 초기조건을 적용하여 초기 조건에 관한 항을 밖으로 뽑아내면 다음과 같이 된다.

$$\frac{d\bar{Y}_{0r}}{dt} = -[\alpha(\tau)\bar{B}_r + \beta I]\bar{Y}_{0r} + \beta \bar{Y}_w - [\alpha(\tau)\bar{B}_1]Y_I - \gamma \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta h_i R_{i0r}}{\bar{R}} \quad (13)$$

여기서 \bar{B}_1 및 \bar{B}_r 은

$$\bar{B} = \begin{bmatrix} \cdots & \cdots \\ \bar{B}_1 & \bar{B}_r \end{bmatrix} \quad (14)$$

Table 1. Reactor Parameters

Dimension	$L = 70$ cm, $R = 1.3$ cm, $d_p = 0.32$ cm
Reaction condition	$T_w = 680 - 750^\circ\text{K}$, $\tau = 0.8 - 3.5$ sec feed ratio, n-C ₄ H ₁₀ /air = 0.013
Kinetic data	$k_1 = 1.320 \times 10^3 (\text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{gcat}) \exp(-11,720) \left(\frac{\text{cal}}{\text{gmol} \cdot ^\circ\text{K}}\right) / \text{RT}$ $k_2 = 1.612 \times 10^2 \exp(-9,840/\text{RT})$ $k_3 = 4.05 \times 10^4 \exp(-18,070/\text{RT})$
Heat of reaction	$\Delta h_1 = -311.6$ (Kcal/gmol) $\Delta h_2 = -140.1$ $\Delta h_3 = -451.7$
Other properties	$Bi = 10 - 13^*$, $C_{p\pi} = 0.267$ (cal/g $\cdot^\circ\text{K}$) $D_{er} = 0.7 - 2.8^* (\text{cm}^2/\text{sec})$, $k_{er} = 3.7 \times 10^{-4} - 5.5 \times 10^{-4}^*$ (cal/cm $\cdot\text{g} \cdot ^\circ\text{K}$) $\varepsilon = 0.47$, $\rho_B = 1.30$ (g/cm 3) $\rho_\pi = 4.2 \times 10^{-4}$ (g/cm 3)

* $Bi^{(1)}$, $k_{er}^{(2)}$, $D_{er}^{(2)}$ are functions of reaction conditions.

와 같이 $(n+1) \times (n+1)$ 행렬 \bar{B} 의 제 1열 제외하고 얻어지는 행렬의 첫 번째 행 ($n \times 1$)의 벡터와 나머지 행렬 ($n \times n$)이다. 또 각 벡터에 붙은 하첨자 r 은 각 벡터의 첫 번째 요소 ($z = 0$ 에서 값)를 제외하고 얻어진 벡터양이다. 가상 정상 상태를 가정한 농도식에도 위와 같은 collocation을 행하면

$$[\bar{B}_r + \delta(\tau)\bar{I}]\bar{X}_{i0r} - \delta(\tau)\bar{X}_{i1r} - \xi(\tau)\bar{R}_{i0r} + \bar{B}_1 X_{i1} = 0, \quad i = 1, 2 \quad (15)$$

$$[\bar{B}_r + \delta(\tau)\bar{I}]\bar{X}_{i1r} - \delta(\tau)\bar{X}_{i0r} - \xi(\tau)\bar{R}_{i1r} + \bar{B}_1 X_{i1} = 0, \quad i = 1, 2 \quad (16)$$

와 같은 비선형 대수 방정식이 된다. 결국 전체 식은 온도에 대한 미분방정식 n 개와 농도에 대한 비선형 대수 방정식 $4n$ 개로 구성된다. 이때 농도의 반응항에 1차 반응식을 대입하면 식 (15), (16)은 \bar{X}_{i0} , \bar{X}_{i1} 에 대하여 선형으로 표시되게 되며, 따라서 \bar{X}_{i0} , \bar{X}_{i1} 을 explicit하게 표현하는 것이 가능하게 되어 식 (13)의 반응항속의 \bar{X}_{i0} , \bar{X}_{i1} 을 소거시킬 수 있다. 이 결과로 얻어지는 식은 식 (17)과 같은 \bar{Y}_{0r} 만의 함수가 된다.

$$\frac{d\bar{Y}_{0r}}{dt} = \bar{F}(\bar{Y}_{0r}, Y_v, Y_I, X_{i1}, \tau), i=1,2 \quad (17)$$

이 비선형 산미분 방정식을 Hamming의 Predictor-Corrector 방법을 이용하여 계산하였으며 이때 농도는 식 (15), (16)에 \bar{Y}_{0r} 를 대입하여 얻었다.

4. 결과 및 검토

본 연구에서 이용한 반응기 상수값은 Table 1에 열거하였다. 여기서 반응상수는 옥살산을 환원제로 하여 직접 제조한 바나듐 촉매를 반응성이 없는 촉매담체로 희석시킨 촉매층에 함께 넣어 거의 등온상태를 유지시킨 대형 반응기(촉매층 55cm)에서 실험을 통해 구한 것이다.

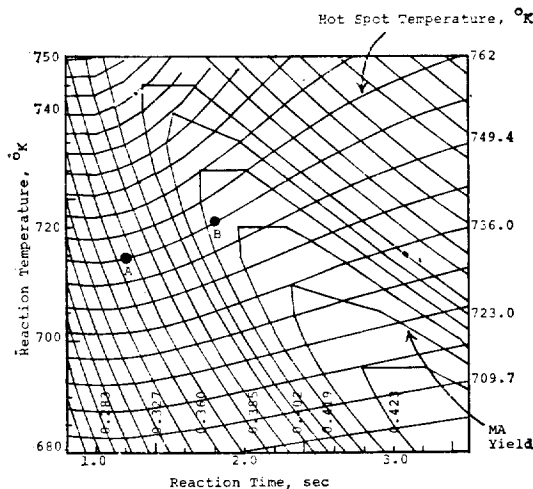


Fig. 5. Contours of Maleic Anhydride Yield and Hot Spot Temperature at Various Reaction Conditions

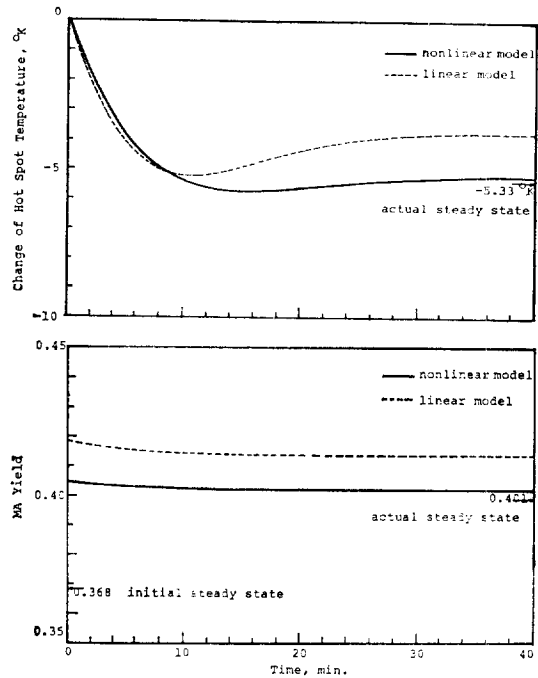


Fig. 6. Dynamic Responses of the Reactor to Change in Reaction Time (steady state: 715°K, 1.2 sec, step change: $\Delta\tau = 0.4$ sec)

Fig. 5에 정상상태에서 반응조건의 변화에 따른 무수말레인산 수율과 $z = 0.382$ 지점에서의 촉매층 온도(T_3)의 등고선을 그렸다. 여기서 $z = 0.382$ 지점은 촉매층 내에 열점이 형성되는 부분의 대표적인 한 점으로 8차 collocation point 중 3번째 지점이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 T_3 는 접촉시간과 반응온도의 변화에 대체로 선형으로 그 값이 변화하고 있으나 무수말레인산 수율은 비선형성이 심함을 알 수 있다. 또 T_3 는 반응온도에 주로 영향을 받음을 볼 수 있다.

반응기의 동특성 조사는 제어제 설계를 위한 기본 자료로서 행하였기 때문에 노르말 부탄의 농도 변화와 원료의 온도변화에 대한 것은 행하지 않았으며, 식 (17)에서 X_{i1} 과 Y_I 를 일정하게 하고 반응시간 τ 와 반응온도 T_w 를 제어 입력으로 하여 이 값들의 변화에 대한 열점 T_3 와 무수말레인산의 수율 변화를 관찰함으로써 행하였다. 그리고 Fig. 5에서 T_3 와 무수말레인산의 수율이 대체로 선형으로 변화할 것으로 판단되

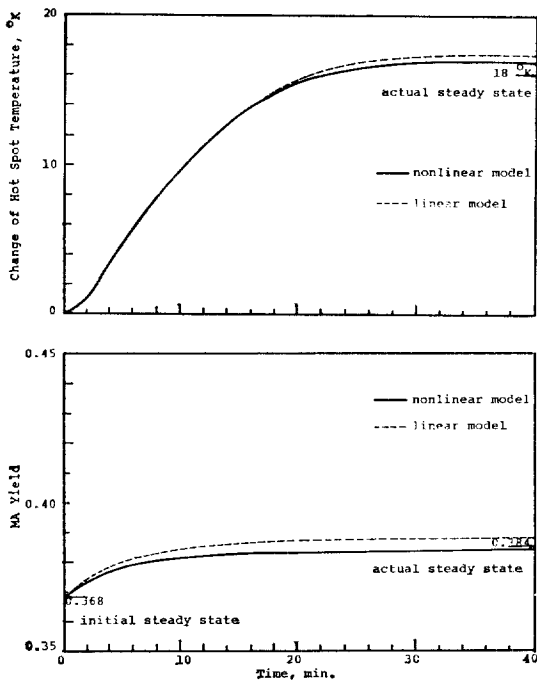


Fig. 7. Dynamic Responses of the Reactor to Change in Reaction Temperature (steady state: 715°K, 1.2 sec, step change: $\Delta T_w = 10^\circ\text{K}$)

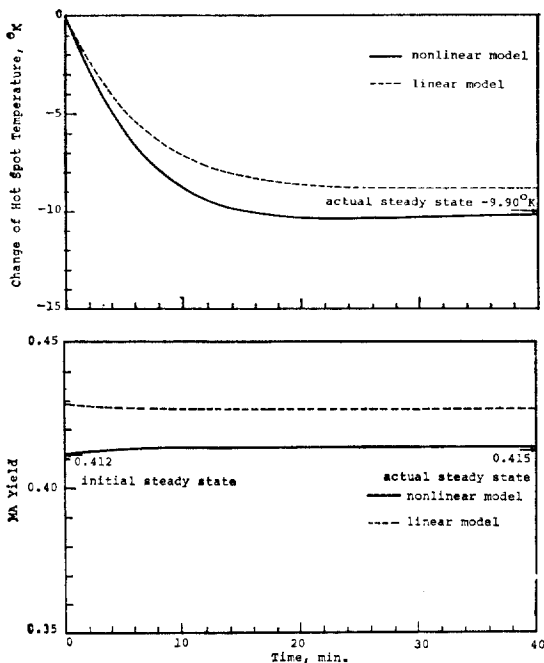


Fig. 8. Dynamic Responses of the Reactor to Change in Reaction Time (steady state: 720°K, 1.8 sec, step change: $\Delta \tau = 0.6\text{sec}$)

는 점과 비선형성이 심한 A 점을 각각 정상상태로 하여 이 부근에서의 변화를 관찰하였다.

Fig. 6-7에 A 점을 정상상태로 하여 접촉시간과 벽면온도의 설정치에 각각 계단변화를 주었을 때 나타나는 T_3 와 무수말레인산의 수율 변화를 Jutan³⁾과 같이 완전히 선형화한 경우의 결과와 비교하여 보았다. 과도응답을 거친 후 도달한 새로운 정상상태의 값은 비선형식의 경우 정상상태에서 구한 결과와 잘 일치하고 있으나, 선형화한 결과는 오차가 큰 것을 볼 수 있다. 무수말레인산의 수율의 응답은 앞에서 설정한 가상정상상태 가정에 의해 접촉시간이 변하는 경우는 순간적으로 그 값이 변한 후 촉매층 온도의 변화에 따라 서서히 움직이고 있다.

Fig. 8-9에는 반응기의 비선형성이 심한 지점 B 점을 정상상태로 하여 접촉시간의 설정치에 각각 계단변화를 주었을 경우 T_3 와 무수말레인산의 수율의 응답을 나타냈다. 이 B점 부근에서는 선형화한 식을 이용하면 반응기의 동특성을

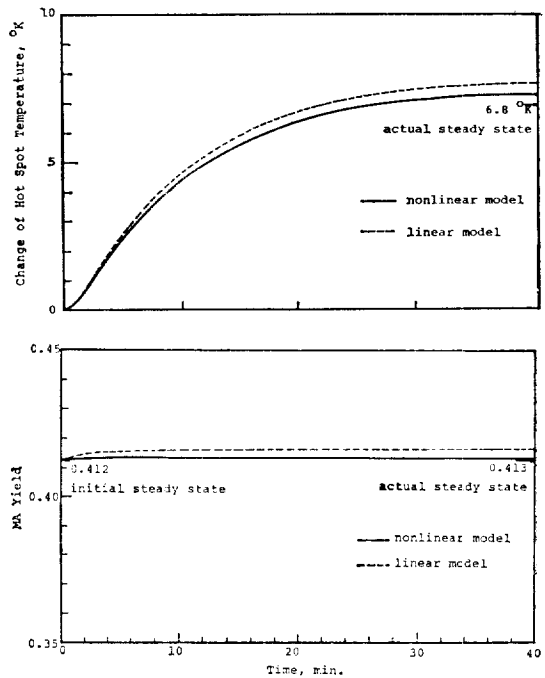


Fig. 9. Dynamic Responses of the Reactor to Change in Reaction Temperature (steady state: 720°K, 1.8sec, step change: $\Delta T_w = 5^\circ\text{K}$)

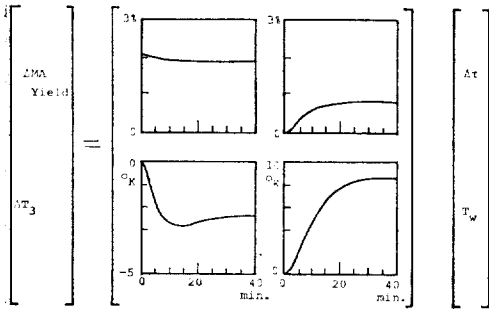


Fig. 10. Typical Dynamic Behavior of the Reactor (curves were obtained with the change of $\Delta\tau = 0.2$ sec and $\Delta T_0 = 5^\circ\text{K}$)

잘못 예측하게 된다. 즉, 접촉시간을 약 0.6초 증가시키는 경우 무수말레인산의 수율은 거의 변화가 없어야 하나 상당히 증가하는 것으로 그 결과를 보이고 있다.

정상상태의 조건에 따라 다르기는 하나 여기서 대상으로 한 반응기의 경우는 대략 반응온도의 경우 5°C , 반응시간의 경우 0.2초 변화 이내에서는 선형화한 모델과 비선형 모델 사이의 응답에 큰 차이가 없으나 그 이상의 변화에서는 상당한 차이를 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 선형 모델의 경우 반응기의 동특성을 잘 표현해 줄 수 있는 영역이 실제 제어계의 설계시 제어입력이 변화하게 되는 범위에 비해 매우 좁은 것임을 이야기하고 있다.

Fig. 10에 반응기를 2개의 입력과 2개의 출력변수로 하는 2×2 계로 생각하여 각 입·출력쌍에 대한 동특성을 보였다. 반응시간과 무수말레인산의 수율관계를 제외하고는 모두 무진동감쇄(overdamped)되어 있는 응답을 보이고 있으며, 따라서 2차 정도의 낮은 차수의 전달함수로 잘 표현되는 것임을 알 수 있다. 반응시간과 무수말레인산의 수율관계는 관형 반응기에서 독특하게 나타나는 직접 전달 현상을 보이고 있으나 여기서도 직접 전달 현상을 제외한 부분은 역시 무진동감쇄(overdamped)되고 있는 것이다. 정상상태를 변화시키면 무감쇄진동(underdamped)된 응답현상도 나타나고 있으나 이것 역시 높은 주파수 성분은 무시할 수 있는 것이어서 전체적으로 모든 입출력관계는 2차 전달

함수로 잘 표현될 수 있는 것이라 할 수 있다.

이상의 컴퓨터 모사는 축 방향에 대해 7차의 제차식을 시도함수로 한 것이며, 8차 제차식을 사용한 경우 정확도가 다소 증가하였으나 7차의 경우와 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 9차 이상의 경우는 계산량이 너무 많아 수치오차가 커지는 것을 볼 수 있었다. 실제 계산은 모두 single precision으로 하였으나 역행렬을 구하는 과정만은 double precision을 이용하였다. 40분까지의 동특성 결과를 계산하는데 소요된 CPU 시간은 HP 3000-II(256 KB) 컴퓨터로 약 400초 가량이었다. 참고로 선형화식을 사용했을 경우는 약 10초 정도 소요되었다.

5. 결 론

노르말 부탄으로부터 무수말레인산 제조를 위한 고정층 반응기에 대해서 비정상 상태에서의 2차원 반응기의 동적모델을 제차식을 시도함수로 한 collocation 근사를 이용하여 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- ㄱ. 반경 방향의 근사는 경계조건을 만족시키는 최소차의 제차식, 즉 온도에 대하여는 2차, 농도에 대하여는 4차의 우함수로도 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있었다.
- ㄴ. 축방향은 7차의 제차식으로 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있었다.
- ㄷ. 동특성 조사결과 반응시간과 반응온도 변화에 의한 무수말레인산의 농도와 열점의 온도변화는 모두 2차 정도의 낮은 차수의 전달함수로 잘 표현됨을 알 수 있었다.
- ㄹ. 선형화한 반응기식은 반응기의 제어제 설계연구에 많이 이용되어 왔으나 특히 비선형성이 심한 농도의 제어에 있어서는 동특성을 잘못 예측할 수 있어 본 연구에서 제시한 것과 같은 비선형 모델을 이용함이 필요하다.

이상의 결론은 본 연구에서 대상으로 한 반응기에서 얻어진 결론이지만 Jutan 등³⁾의 노르말

부탄의 수첨분해 반응기에서도 7, 8에 대한 같은 견해를 밝히고 있다. 또한 이 방법은 같은 부분산화 반응이며 반응 경로가 유사한 여타의 무수말레인산 제조반응기, 무수푸탈산, 프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드 반응기 등의 해석에도 잘 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

Nomenclature

\bar{A} : collocation matrix defined by (10)
 A_{ij} : i, j th element of collocation matrix \bar{A} , defined by (11)
 \bar{B} : collocation matrix, defined by (11)
 \bar{B}_1 : reduced vector obtained from the first column of \bar{B} , defined by (14)
 \bar{B}_r : reduced matrix obtained from \bar{B} , defined by (14)
 \bar{C} : average specific heat defined by $C_{pg}\rho_B + C_{ps}\rho_g$ (cal/K·cm³)
 C_i : concentration of i th component (gmol/cm³)
 C_{pg} : specific heat of gas (cal/K·g)
 C_{ps} : specific heat of catalyst (cal/K·gcat)
 C_R : reference value for gas concentration (gmol/cm³)
 \bar{d} : coefficient vector, defined by (9)
 D_{er} : effective radial diffusivity in the bed (cm²/sec)
 d_p : equivalent diameter of catalyst pellet (cm)
 Δh_i : heat of reaction for i th reaction path (cal/gmol)
 $\overline{\Delta h_i R_{i0}^T}$: vector composed of $\Delta h_i R_{i0}^T$ at each collocation point in z -direction
 $\overline{\Delta h_i R_{i0}^T}$: reduced vector obtained from $\overline{\Delta h_i R_{i0}^T}$ after striking out the first element
 k_{er} : effective thermal conductivity in the bed (cal/cm·K·sec)
 k_i : reaction rate constant (gmol/sec·gcat)
 L : bed length (cm)

\bar{Q} : collocation matrix whose elements are Q_{ij} 's, defined by (9)
 Q_{ij} : i, j th element of collocation matrix \bar{Q} , defined by (11)
 r : normalized radial direction
 R : inner radius of reactor tube (cm)
 R_i : reaction rate for the production of i th component (gmol/gcat·sec)
 R_{i0} : value of R_i at $r = 0$
 R_{i1} : value of R_i at $r = 1$
 R_i^T : reaction rate for i th reaction path
 R_{i0}^T : value of R_i^T at $r = 0$
 t : time (sec)
 T : bed temperature (K)
 T_R : reference value for bed temperature (K)
 u : superficial gas velocity at reaction condition (cm/sec)
 X_i : normalized concentration of i th component defined by $X_i = \frac{C_i}{C_R}$
 X_{i1} : X_i at the entrance of reactor bed
 X_i' : profile of X_i at initial time
 X_{i0} : X_i at $r = 0$
 $\overline{X_{i0}}$: vector whose elements are X_{i0} 's at each collocation point in z -direction
 $\overline{X_{i0r}}$: reduced vector obtained from $\overline{X_{i0}}$ after striking out the first element.
 X_{i1} : X_i at $r = 1$
 $\overline{X_{i1}}$: vector whose elements are X_{i1} 's at each collocation point in z -direction
 $\overline{X_{i1r}}$: reduced vector obtained from $\overline{X_{i1}}$ after striking out the first element.
 Y : normalized bed temperature defined by $\frac{T - T_R}{T_R}$
 Y_I : feed temperature at the entrance of reactor bed
 Y' : profile of Y at initial time
 Y_0 : Y at $r = 0$
 \bar{Y}_0 : vector whose elements are Y_0 's at each collocation point in z -direction
 \bar{Y}_{0r} : reduced vector obtained from \bar{Y}_0 after

striking out the first element.

z : normalized axial distance

z_i : collocation point in z -direction

$\alpha(\tau)$: reactor parameter defined by $C_{ps}\rho_g/\tau \cdot \bar{C}$

β : reactor parameter defined by $4k_{er}Bi/R^2 \bar{C}(Bi + 2)$

$\tilde{\beta}$: vector whose elements are β

γ : reactor parameter defined by $\rho_B C_R / T_R$

$\delta(\tau)$: reactor parameter defined by $8D_{er}/R^2$

ε : bed porosity

ρ_B : bulk density of bed

ρ_g : gas density

ρ_s : catalyst density

$\xi(t)$: react parameter defined by $\rho_s \tau$

τ : reaction time defined by L/u

REFERENCES

1. M.L. Michelsen, H.B. Vakil, and A.S. Foss, I & EC Fund., 12(1973), 323.
2. J.P. Sørensen, Chem. Eng. Sci., 32(1977), 763.
3. A. Jutan, J.P. Tremblay, J.F. MacGregor, and J.D. Wright, AIChE J., 23(1977), 732.
4. Chemical Week, 131(1982), 40.
5. M. Malow, Hydrocarbon Processing, 59(1980), 149.
6. R.L. Varma, and D.N. Saraf, I & EC Prod. Res. Dev., 18(1979), 7.
7. J.Y. Song, M.S. Thesis, KAIST, Seoul, Korea, 1981.
8. Won-Kyoo Lee, and K.S. Lee, KAIST Research Report, KAIST, Seoul, Korea, 1982.
9. V. Hlaváček, and M. Merek, Chem. Eng. Sci., 21(1966), 501.
10. B.A. Finlayson, "The Method of Weighted Residuals and Variational Principles," 1st ed., Academic Press, N.Y., 1972. p. 96.
11. S. Yagi, and D. Kunii, AIChE J., 6(1960), 97.
12. G.F. Froment, and K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design," 1st ed., John Wiley and Sons, N.Y., 1979. p. 532.