

Propylene 산화반응에서 촉매내 전달 현상의 영향

박형상·김상환*·이인철**

서강대학교

* 한국화학연구소

** 한국동력자원연구소

(1988년 4월 21일 접수, 1988년 7월 30일 채택)

Effects of Intraparticle Transport in the Catalytic Oxidation of Propylene

Hyung-Sang Park, Sang Hwan Kim*, and In-Chul Lee**

Sogang University

* Korea Research Institute of Chemical Technology

** Korea Institute of Energy and Resources

(Received 21 April 1988; accepted 30 July 1988)

요 약

Propylene 부분 산화용 tin-antimony oxide계 공업용 촉매에서 촉매내 물질전달 현상이 반응에 미치는 영향을 다공성 매질내의 물질전달에 관한 Dusty-Gas model과 Feng-Stewart model을 이용하여 검토하였다. 본 촉매반응의 경우 촉매내에 multiple solution은 생기지 않았으며, 촉매 내부 전달 현상에 의하여 propylene의 acrolein으로의 선택성은 감소하였다. 위 두 model이 서로 다른 basis를 갖고 있는데 반하여, 기공 크기가 uniform하고 촉매내에서 viscous flow가 없는 경우에는 같은 결과를 보여줄 수 있다.

Abstract—The influence of internal diffusion on the partial oxidation of propylene on the tin-antimony oxide based catalyst has been studied. For this study, two flux relations in the porous medium (Dusty-Gas model and Feng-Stewart model) have been adopted. In this catalytic reaction system, multiple solution problem has not happened and the internal diffusion decreases the selectivity of propylene to acrolein. The two models differ conceptually, but it has been known that they give the same result for the catalytic reaction system of uniform pore size and no net viscous flow.

1. 서 론

공업적으로 사용하는 촉매반응기, 특히 고정층 반응기의 경우에는, 고정층을 통한 과도한 압력부하를 감소시키기 위하여, 많은 경우, 2-10 mm크기의 입자 촉매를 사용한다. 입자가 커지면 입자내에서 물질 및 열전

달에 따른 온도 및 농도구배가 생겨 촉매반응속도에 영향을 미치게 된다. 본 연구는 tin oxide-antimony oxide계 촉매내에서 propylene 산화반응을 이용하여 다공성 촉매 입자내에서 물질전달이 반응에 미치는 영향을 Dusty-Gas model과 Feng-Stewart model을 이용하여 검토하였다.

2. 다공성 촉매내에서의 물질전달에 관한 모델

다공성 촉매내에서의 물질전달은 흔히 다음과 같이 effective diffusivity, \mathcal{D}_i^e 를 이용하여 Fick's type으로 표현한다.

$$N_i = -\mathcal{D}_i^e \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

그러나 혼합 가스제인 경우, \mathcal{D}_i^e 는 세공구조 뿐만 아니라 각 성분 농도 변화에 따른 함수이므로 많은 경우 예측하기 어려운 값이며, 또한 실험으로 그 값을 구하였다고 하여도 실험 조건이 달라지면 적용할 수 없는 경우가 대부분이다[1].

일반적으로, 촉매의 구조가 복잡하고 또한 많은 성분이 관여하는 반응의 경우 (1)식과 같은 간단한 모델을 이용하여 다공성 촉매에서의 반응을 예측하기는 힘든 경우가 많다고 하겠다. 본 연구에서는 다공성 고체내에서의 물질전달을 표현하기 위하여 Dusty-Gas model [2-4]과 Feng-Stewart model [5, 6]을 사용하였다.

2-1. Dusty-Gas Model

이 모델은 촉매 입자를 macromolecules로 이루어져 있다고 생각하여 gas kinetics로부터 유도하였으며, 다공성 촉매내에서의 성분 r의 flux는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{N_r}{D_r^e} = \sum_{s=1}^n \frac{x_s N_r - x_r N_s}{\mathcal{D}_{rs}^e} = -\frac{P}{RT} \nabla x_r - \frac{x_r}{RT} (1 + \frac{B_0 P}{\mu D_r^e}) \nabla P \quad (2)$$

(2)식에 포함된 parameters들은 다음과 같이 촉매의 구조에 따라 크기가 달라진다.

$$D_r^e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \bar{a}}{\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} \quad (3)$$

$$B_0 = \frac{\epsilon}{8} \frac{\bar{a}^2}{\tau} \quad (4)$$

$$\mathcal{D}_{rs}^e = \frac{\epsilon}{\tau} \mathcal{D}_{rs} \quad (5)$$

Gunn과 King[7] 그리고 Remick[8]는 반응이 동반되지 않은 물질전달계에서 이 model의 적용 가능성을 보여주었으며, Hugo[9] 및 Hite와 Jackson[10]은 단일 반응인 경우에 대하여 이 모델을 각각 적용해 보았으며, Kaza와 Jackson[11]은 multiple reactions system, 등은 조건에서 이 모델을 이용하여 각 성분의

flux와 conservation equations을 풀 수 있는 방법을 제시하였다. Kaza 등[12]은 위의 방법을 methanation반응이 일어나는 비등온계에 적용하였다. 이와같이 Dusty-Gas model은 세공의 크기가 uniform하거나 그 변화가 크지 않은 계에서는 잘 적용될 수 있다고 알려져 있으나 Brown 등[13]이 지적하였듯이 bimodal 계인 경우와 세공 크기의 변화가 큰 경우에는 제한성이 있는 것으로 알려져 있다.

2-2. Feng-Stewart Model

Feng과 Stewart는 Stewart와 Johnson[14]이 제시한 다공성 촉매의 내부구조에 Mason과 Evans[4]의 세공내에서의 각 성분의 flux에 대한 관계를 사용하여 세공구조가 uniform하지 않은 촉매에도 적용할 수 있는 model을 제시하고 있으며 Gonzalez 등[15]은 methanation 반응에서 세공의 크기가 uniform한 경우에 이 model을 적용하여, adjustable parameters의 영향을 검토하였다. 이 논문에서는 앞의 Dusty-Gas model과 비교를 위하여 Feng과 Stewart가 제시한 model 중에서 uniform한 세공구조에 관한 다음과 같이 표현되는 model을 적용하였다.

$$N_r = -C \frac{\rho}{\mu} \frac{dP}{dx} - \frac{W_r}{RT} (G(\bar{a}))^{-1} \frac{dP}{dx} D_r \frac{dC}{dx} \quad (6)$$

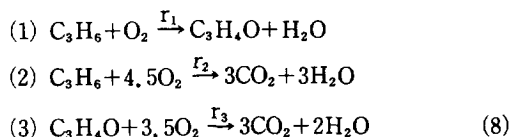
여기서 matrix $G(r)$ 는 n개 성분의 혼합물인 경우 다음과 같이 주어진다.

$$G_{ij}(\bar{a}) = (\delta_{ij} - 1) \frac{x_i}{\mathcal{D}_{ij}} + \delta_{ij} \left(\frac{1}{D_i(\bar{a})} + \sum_{h=1, h \neq i}^n \frac{x_h}{\mathcal{D}_{ih}} \right) \quad (7)$$

Feng과 Stewart[6]는 이 model을 γ -alumina에서 He-N₂-CH₄ 혼합 가스계의 물질전달 문제에 적용해 보았으며, (6)식의 적용 가능성을 보여주고 있다.

3. 반응계

Park 등[16]의 연구 결과로부터 위 촉매를 사용한 propylene 산화반응은 다음의 반응으로 이루어져 있음을 알 수 있다.



또한 propylene과 acrolein의 생성 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$R_{C_3H_6} = -(r_1 + r_2) \\ = -\frac{(k_1 + k_2) k_4 P_1 P_3}{(k_1 + 4.5k_2) P_1 + 3.5k_3 P_2 + k_4 P_3} \quad (9)$$

$$R_{C_3H_4O} = r_1 - r_3 \\ = \frac{(k_1 P_1 - k_3 P_2) k_4 P_3}{(k_1 + 4.5k_2) P_1 + 3.5k_3 P_2 + k_4 P_3} \quad (10)$$

반응계를 다음과 같이 일반식으로 표현할 수 있다.

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} M_i = 0, \quad j=1, \dots, m \quad (11)$$

여기서 M_i 는 반응 성분들이며, 본 반응계의 경우 C_3H_6 , C_3H_4O , O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 는 각각 i 가 1, 2, 3, 4, 5, 6이다.

반응계수로 이루어진 행렬 $\underline{A} = [a_{ij}]$ 는 rank가 2인 행렬로써 본 반응계의 독립된 반응이 2개임을 나타낸다. 그러므로 \underline{A} 는 rank가 2인 \underline{A}_a 와 그리고 \underline{A} 와 종속관계인 \underline{A}_b 행렬로 나누면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\underline{A}^T = (\underline{A}_a^T : \underline{A}_b^T) = (\underline{A}_a^T : \underline{A}_a^T \underline{\Gamma}^T) = \underline{A}_a^T \underline{B}^T \quad (12)$$

여기서 $\underline{\Gamma}$ 와 \underline{B} 는 다음과 같은 관계를 갖는 행렬이고

$$\underline{A}_b^T = \underline{A}_a^T \underline{\Gamma}^T, \quad \underline{B}^T = (\underline{I} : \underline{\Gamma}^T) \quad (13)$$

본 반응계의 경우 \underline{B}^T 는 다음과 같다.

$$\underline{B}^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & : & 4.5 & -3 & -3 & 0 \\ 0 & 1 & : & 3.5 & -3 & -2 & 0 \end{bmatrix}$$

4. 물질 및 열수지

Aris[17]의 결론에 따라서 본 연구에서도 촉매를 구형으로 간주하였다. 물질수지는 i 번째 성분에 대하여 다음과 같이 주어진다.

$$\nabla \cdot \underline{N}_i = \sum_{j=1}^m \bar{f}_{ij}, \quad i=1, \dots, n \quad (14)$$

여기서 \bar{f}_{ij} 는 j 번째 반응, i 번째 성분의 반응속도이다.

한편 다음과 같이 j 번째 반응의 반응속도 r_j 를 정의하면

$$r_j = \frac{\bar{f}_{ij}}{a_{ij}} = \frac{\bar{f}_{kj}}{a_{kj}}, \quad i, k=1, \dots, n, \quad j=1, \dots, m \quad (15)$$

(14)와 (15)식으로부터 i 번째 물질수지식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\nabla \cdot \underline{N}_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} r_j, \quad i=1, \dots, n$$

$$\text{or } \nabla \cdot \underline{N} = \underline{A} \cdot \underline{r} \quad (16)$$

(12)식의 관계로부터 $\underline{A} \cdot \underline{r} = \underline{B} \cdot \underline{A}_a \cdot \underline{r}$ 이 되며 (16)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nabla \cdot \underline{N}_a = \underline{A}_a \cdot \underline{r} \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \underline{N}_b = \underline{\Gamma} \underline{A}_a \cdot \underline{r} = \underline{\Gamma} (\nabla \cdot \underline{N}_a) \quad (18)$$

$$\text{여기서 } \underline{N}^T = (\underline{N}_a^T : \underline{N}_b^T) = (N_1 N_2 : N_3 N_4 N_5 N_6)$$

[18]식은

$$\nabla \cdot (\underline{N}_b - \underline{\Gamma} \underline{N}_a) = 0 \quad (19)$$

이 되며 (19)식을 적분하여 경계조건으로부터 $\underline{N}_b = \underline{\Gamma} \underline{N}_a$ 의 관계를 얻을 수 있다. 그러므로 \underline{N} 중 \underline{N}_a 만 독립이며 모든 성분의 flux는 \underline{N}_a 로 다음과 같이 표현된다.

$$\underline{N} = \begin{bmatrix} \underline{N}_a \\ \underline{N}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{I} \\ \underline{\Gamma} \end{bmatrix} \underline{N}_a = \underline{B} \underline{N}_a \quad (20)$$

본 반응계의 경우 독립된 flux, N_1 , N_2 의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot \underline{N}_a = \underline{A}_a \cdot \underline{r} = \begin{bmatrix} -r_1 - r_2 \\ r_1 - r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{C_3H_6} \\ R_{C_3H_4O} \end{bmatrix} \quad (21)$$

한편 열수지식은 다음과 같으며

$$\nabla \cdot \underline{N}_h = 0 \quad (22)$$

Heat flux에 관한 다음과 같은 관계식[18]을 사용하면

$$\underline{N}_h = -k_e \nabla T + \underline{N} \bar{H} \quad (23)$$

(22)식은 (24)식과 같이 표현된다.

$$\nabla \cdot \{-k_e \nabla T + \underline{N} \bar{H}\} = 0 \quad (24)$$

(24)식을 적분하고 경계조건을 사용하면 열수지식은 다음과 같다.

$$k_e \nabla T = \underline{N} \bar{H} = \underline{N} \underline{B} \bar{H} = (N_1 N_2) \begin{bmatrix} -\Delta H_1 \\ \Delta H_1 - \Delta H_2 \end{bmatrix} \quad (25)$$

5. 촉매 내부의 물질 및 열전달 현상의 영향

5-1. Dusty-Gas Model

본 연구에서는 표면화산의 영향을 고려하지 않았다. Kaza와 Jackson[11]이 지적하였듯이 식(2)는 다음과 같은 flux를 농도의 gradient에 관한 (26)식으로 나타내기 어려운 농도구배를

$$N_i = - \sum_{j=1}^n \frac{E_{ij}}{RT} \nabla P_j, \quad i=1, \dots, n \quad (26)$$

(27)식과 같이 flux에 관한 식으로는 쉽게 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{RT} \nabla P_i = - \sum_{j=1}^n F_{ij} N_j, \quad i=1, \dots, n \quad (27)$$

여기서 행렬 $\underline{E}=[E_{ij}]$ 와 $\underline{F}=[F_{ij}]$ 는 다공성 매질의 내부구조와 가스 혼합물에서 확산계수들의 함수이다.

반경이 L 인 구형 촉매의 경우 물질 및 열전달 현상의 영향은 다음 미분 방정식계로 표현된다.

$$\frac{1}{RT} \frac{dP}{dx} = -\underline{F}\underline{N} = -\underline{F}\underline{B}\underline{N}_a \quad (28)$$

$$k_e \frac{dT}{dx} = \underline{N}_a \underline{B}^T \underline{H} \quad (29)$$

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} (x^2 \underline{N}_a) = \underline{A}_a \cdot \underline{r} = \left(\frac{R_{C_3H_6}}{R_{C_3H_8O}} \right) = \underline{R} \quad (30)$$

- B. C. 1) at $x=0$ $\underline{N}_a=0$
 2) at $x=L$ $\underline{P}=\underline{P}_s$ and $T=T_s$

한편 propylene과 acrolein 생성반응의 effectiveness factor, η_i ($i=1, 2$)는 다음과 같다.

$$\eta_i = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi L^3 R_{i,s}} \int_0^L 4 \pi x^2 R_i dx = \frac{3}{LR_{i,s}} N_i |_{x=L} \quad (31)$$

5-2. Feng-Stewart Model

본 연구에서는 pore의 크기가 균일하고 표면확산의 영향을 고려하지 않은 다음과 같은 모델을 적용하였다.

$$\begin{aligned} N_j &= -C_j \frac{\beta}{\mu} \frac{dP}{dx} - \frac{W_j}{RT} G_{jk}^{-1} \frac{dP_k}{dx} \\ &= -\sum_{k=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \frac{\beta}{\mu} + \frac{W_j}{RT} G_{jk}^{-1} \right) \frac{dP_k}{dx} \end{aligned} \quad (32)$$

여기서

$$G_{jk} = (\delta_{jk} - 1) \frac{x_j}{D_j} + \delta_{jk} \left(\frac{1}{D_j} + \sum_{h=1}^n \frac{x_h}{D_h} \right) \quad (33)$$

다음과 같이 V_{jk} 를 정의하면

$$V_{jk} = \frac{P_j}{RT} \frac{\beta}{\mu} + \frac{W_j}{RT} G_{jk}^{-1}, \quad j, k=1, \dots, n \quad (34)$$

(32)식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} N_j &= -\sum_{k=1}^n V_{jk} \frac{dP_k}{dx} \quad j, k=1, \dots, n \\ \text{or } \underline{N} &= -\underline{V} \frac{d\underline{P}}{dx} \end{aligned} \quad (35)$$

(35)식 양변에 \underline{V}^{-1} 를 곱하면

$$\frac{d\underline{P}}{dx} = -\underline{V}^{-1} \underline{N} = -\underline{V}^{-1} \underline{B} \underline{N}_a \quad (36)$$

한편 본 반응계의 경우도 Stewart[19]가 제시한 Invariant solutions을 이용하면 계산이 더욱 용이해질 수 있다.

이 model의 경우도 물질 및 열전달 현상의 영향은

식 (36)과 열 및 물질수지식 (29), (30)식과 경계조건으로 구할 수 있으며 effectiveness factors도 앞의 Dusty-Gas model의 경우와 마찬가지로 계산된다.

$$\eta_i = \frac{3}{LR_{i,s}} N_i |_{x=L} \quad (31)$$

6. 실험

6-1. 촉매

본 연구에서는 지름이 4 mm, 높이가 4 mm인 실린더형의 촉매로서 Sb/Sn/Fe/Cu의 함량비율이 3/1/0.25/0.5인 Pechiney-Ugine-Kuhlmann (France)사의 촉매(상품명: 1645 MFCu)를 사용하였으며 그 물성치는 Table 1과 같다.

6-2. 실험

본 실험에서 사용한 반응기는 Livbjerg-Villadsen type의 internal recirculation 반응기[16, 20]를 사용하였으며 실험조건은 Table 2와 같다.

7. 실험결과 및 검토

실험으로 얻은 결과는 Table 3과 같다.

7-1. 상(phase)간 온도 및 농도 차이

Propylene 산화반응에서 촉매 표면과 bulk gas phase간에 야기될 수 있는 온도 및 농도차이를 고려하였다. 본 실험에서 사용한 internal-recirculation 반응기의 recycle ratio, f ,는 적어도 20[21, 22] 이상으로 생각되며, interphase transport에 의한 영향을 고려하기 위하여 가장 심한 effect가 나타날 수 있는, 즉 반응속도가 가장 큰 실험(번호 17)에 대하여 검토하였

Table 1. Physical properties of catalyst pellet

| | |
|----------------------|---|
| apparent density | : $\rho_p = 3.417 \text{ g/cm}^3$ |
| porosity | : $\varepsilon = 0.459$ |
| mean pore diameter | : $a = 918 \text{ \AA}$ |
| thermal conductivity | : $k_e = 6.864 \times 10^{-4} \text{ cal/(cm s K)}$ |

Table 2. Experimental conditions

| | |
|---------------|--|
| Temperature | : $350^\circ\text{C}-430^\circ\text{C}$ |
| W/F_T | : $6 \times 10^4 - 12.5 \times 10^4 \text{ g/(mol/s)}$ |
| O_2/C_3H_6 | : 2.0-6.0 |
| stirred speed | : 3100 rpm |

Table 3. List of experimental data

| Run | Temp. °C | W/F _T × 10 ⁻⁴ g/(mol/s) | O ₂ /C ₃ H ₆ | C ₃ H ₆ mole% | C ₃ H ₄ O mole% | O ₂ mole% | N ₂ mole% | R _{C₃H₆} × 10 ⁷ mol/cm ³ s | R _{C₃H₄O} × 10 ⁷ mol/cm ³ s |
|-----|-------------|--|---|--|--|-------------------------|-------------------------|--|---|
| 1 | 352.0 | 6.0 | 5.0 | 3.53 | 0.253 | 18.5 | 77.1 | 2.37 | 1.43 |
| 2 | 351.4 | 9.0 | 4.0 | 4.44 | 0.390 | 17.7 | 76.3 | 2.30 | 1.47 |
| 3 | 353.5 | 12.5 | 2.0 | 8.12 | 0.653 | 16.6 | 72.5 | 2.93 | 1.77 |
| 4 | 374.4 | 6.0 | 5.0 | 3.33 | 0.360 | 18.5 | 76.5 | 3.20 | 2.03 |
| 5 | 374.4 | 9.0 | 4.0 | 4.17 | 0.540 | 17.4 | 75.6 | 3.12 | 2.03 |
| 6 | 375.0 | 12.5 | 3.0 | 5.00 | 0.765 | 15.7 | 75.5 | 3.66 | 2.07 |
| 7 | 374.0 | 9.0 | 2.0 | 7.76 | 0.735 | 15.8 | 73.2 | 4.85 | 2.76 |
| 8 | 375.5 | 12.5 | 2.0 | 7.20 | 0.860 | 14.1 | 74.2 | 5.42 | 2.33 |
| 9 | 405.1 | 6.0 | 5.0 | 3.12 | 0.406 | 17.1 | 77.5 | 4.40 | 2.29 |
| 10 | 404.4 | 11.0 | 3.0 | 4.50 | 0.710 | 14.5 | 75.1 | 5.23 | 2.18 |
| 11 | 407.0 | 9.0 | 2.0 | 6.90 | 0.823 | 14.3 | 73.5 | 8.00 | 3.09 |
| 12 | 406.7 | 13.7 | 1.8 | 6.88 | 1.10 | 11.6 | 74.4 | 7.48 | 2.71 |
| 13 | 425.5 | 6.0 | 5.0 | 2.75 | 0.352 | 15.2 | 75.8 | 5.93 | 1.99 |
| 14 | 426.4 | 6.0 | 4.0 | 3.67 | 0.423 | 15.1 | 77.6 | 6.94 | 2.39 |
| 15 | 425.0 | 9.0 | 4.0 | 3.50 | 0.546 | 14.9 | 75.2 | 5.55 | 2.05 |
| 16 | 425.3 | 11.0 | 3.0 | 4.56 | 0.775 | 12.1 | 75.1 | 6.05 | 2.39 |
| 17 | 428.0 | 9.0 | 2.0 | 7.07 | 0.912 | 12.0 | 74.1 | 9.06 | 3.42 |
| 18 | 427.5 | 12.5 | 2.0 | 6.50 | 1.03 | 10.3 | 74.1 | 7.32 | 2.79 |
| 19 | 434.6 | 9.0 | 4.1 | 3.33 | 0.510 | 14.4 | 76.6 | 5.90 | 1.92 |
| 20 | 436.2 | 9.0 | 2.0 | 6.98 | 0.904 | 11.3 | 74.4 | 8.35 | 3.40 |
| 21 | 436.0 | 12.5 | 2.0 | 6.36 | 1.02 | 9.9 | 74.5 | 7.69 | 2.76 |

다. 17번 실험의 경우 $f=20$ 이면 $Re_p=21$ 이다.

다음과 같은 열 및 물질전달 상관관계식[23, 24]을 이용하면 17번 실험의 경우

$$J_h = \frac{h}{GfC_{p,f}} Pr^{1/3} = \frac{1.1}{Re_p^{0.41} - 1.5} \quad (37)$$

$$J_d = \frac{k_g PM_f}{Gf} Sc^{2/3} = \frac{0.357}{\epsilon_b Re_p^{0.359}} \quad (38)$$

$h=2.57 \times 10^{-3} \text{ cal}/(\text{cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C})$ 이고 $k_g=1.36 \times 10^{-4} \text{ gmol}/(\text{cm}^2 \text{ s atm})$ 이다. 이 값으로부터 $\Delta T=8.0^\circ\text{C}$, $\Delta y_{C_3H_4O}=1.92 \times 10^{-4}$ 의 값을 얻었다.

촉매 표면에서 bulk phase로의 물질전달 저항은 적으나 반면에 열전달 저항은 고려해야 할 정도로 큰 값을 보여주고 있다. 모든 실험 data에 대한 촉매 표면의 온도는 위의 방법에 의하여 보정하였다. 또한 혼합물의 점도는 Wilke의 식을 사용하였으며, molecular diffusivity는 Chapman-Enskog 식으로 계산하였다.

7-2. Models의 parameters 결정

실험 data로부터 각 model의 촉매의 내부구조의 특성치인 parameter 값은 다음의 상대오차 합을 최소화하는 parameter의 값으로 결정하였다.

$$\text{Error sum} = \sum_i \left(\frac{\eta_{C_3H_4O,i} - \eta_{C_3H_4O,i}^e}{\eta_{C_3H_4O,i}^e} \right)^2 \quad (39)$$

7-2-1. Dusty-Gas Model

식 (3), (4)와 (5)에서 촉매의 기공도와 평균 기공크기는 Table 1에서와 같으며 실험으로 결정할 parameter는 tortuosity, τ ,로서, 실험결과로부터 1.49의 값을 얻었으며, 이 값은 τ 의 값으로써 받아들일 수 있는 값으로 생각되며, Table 4에는 이 값으로부터 계산된 $\eta_{C_3H_4O}$ 와 실험으로 얻은 $\eta_{C_3H_4O}^e$ 의 값을 보여주고 있다.

7-2-2. Feng-Stewart Model

식 (32)에서 알 수 있듯이 실험으로 결정해야 할 parameter는 permeability, β ,와 W_1 의 2개이다. 그러나 Gonzales 등[15]의 경우에도 지적하였듯이 β 값은 η_i 값에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 또한 본 연구의 경우에도 β 값을 10^{-14} 부터 10^{-3} 까지 변화시켜 보았으나 η_i 값에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났으며 그 이상의 값에서는 미분 방정식들을 만족하는 solution을 수치적으로 구할 수 없었다.

이는 압력차에 의한 viscose flow가 molecular diffusion이나 Knudsen diffusion에 의한 flows에 비

Table 4. Comparison of effectiveness factors experimentally obtained with calculated by two models

| Run | $\eta_{C_3H_4O}^e$ | $\eta_{C_3H_4O}$ | |
|-----|--------------------|------------------|--------------|
| | | Dusty-Gas | Feng-Stewart |
| 1 | 0.838 | 0.953 | 0.950 |
| 2 | 0.809 | 0.958 | 0.954 |
| 3 | 0.769 | 0.968 | 0.965 |
| 4 | 1.08 | 0.944 | 0.939 |
| 5 | 1.01 | 0.948 | 0.944 |
| 6 | 1.04 | 0.953 | 0.949 |
| 7 | 1.00 | 0.960 | 0.956 |
| 8 | 0.975 | 0.960 | 0.956 |
| 9 | 1.10 | 0.924 | 0.924 |
| 10 | 0.929 | 0.937 | 0.932 |
| 11 | 0.944 | 0.943 | 0.939 |
| 12 | 1.02 | 0.945 | 0.941 |
| 13 | 0.955 | 0.910 | 0.902 |
| 14 | 0.904 | 0.916 | 0.908 |
| 15 | 0.883 | 0.914 | 0.906 |
| 16 | 0.956 | 0.927 | 0.921 |
| 17 | 0.971 | 0.933 | 0.928 |
| 18 | 0.958 | 0.933 | 0.928 |
| 19 | 0.811 | 0.906 | 0.898 |
| 20 | 0.935 | 0.924 | 0.922 |
| 21 | 0.912 | 0.927 | 0.921 |

하여 작음을 보여주는 결과이며, 또한 위의 값의 변화에도 입자 중심과 입자 표면에서의 압력차는 수치적으로 나타나지 않는 결과를 보여주었다. 본 연구에서는 β 값을 1×10^{-10} 로 하여 W_1 값으로 0.283을 구하였다. 또 이 경우 모든 실험조건에서 계산된 $\eta_{C_3H_4O}$ 와 실험으로 얻은 $\eta_{C_3H_4O}^e$ 의 값을 Table 4에 보여주고 있다.

7-3. Effectiveness factor(η)

위에서 얻은 parameter 값을 이용하여 Thiele modulus, Φ ,에 대한 η_i 값의 변화(Dusty-Gas model과 Feng-Stewart model의 경우)를 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다. 여기서 Thiele modulus는 다음과 같이 정의하였다.

$$\Phi = L \sqrt{\frac{|R_{1,s}|}{C_s D}} \quad \text{이며}$$

$$D = \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_{1s}} \right)^{-1} \quad \text{이다.}$$

Fig. 1과 2로부터 Φ 가 커질수록 acrolein이 propyl-

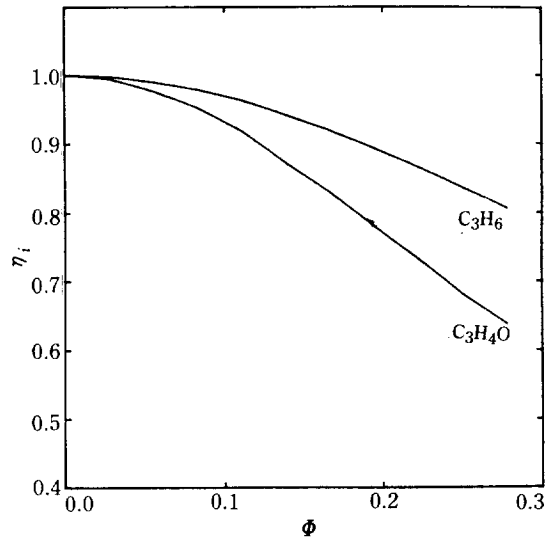


Fig. 1. Effectiveness factor-Thiele modulus curve calculated by Dusty-Gas model at experimental conditions of run no. 17.

ene에 비하여 η 값이 급격히 떨어지고 있으며 이는 Φ 가 커질수록 acrolein에 대한 selectivity가 떨어짐을 보여주고 있다. 한편 본 실험 조건하에서는 촉매내에 온도구배가 없어 multiple solution은 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 이용한 Dusty-Gas model과 Feng-Stewart model이 base가 서로 다른

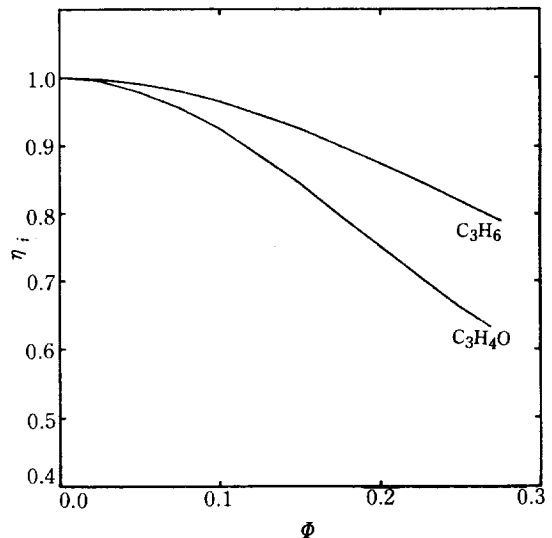


Fig. 2. Effectiveness factor-Thiele modulus curve calculated by Feng-Stewart model at experimental conditions of run no. 17.

model인데 반하여 아주 비슷한 결과를 보여주고 있는데 이는 Jackson[2]의 지적과도 일치하고 있다. 그러나 반응에 의한 mole 수 변화에 따른 촉매 내부와 외부와의 압력차에 의하여 viscous flow가 커질 경우에는 Dusty-Gas model은 1-parameter model이지만 Feng-Stewart model은 2-parameter model로써 그 적용성에 차이가 있는 것으로 생각된다.

8. 결 론

본 연구의 실험 범위에서는 촉매내의 온도구배가 생기지 않으며 또한 multiple solution문제도 야기되지 않았다. Thiele modulus Φ 가 커질수록 acrolein에 대한 선택도가 떨어짐을 보여주고 있다. Dusty-Gas model과 Feng-Stewart model이 서로 basis가 다른 model인데 반하여 본 실험에서와 같이 촉매 내부와 외부의 압력차에 의한 viscous flow가 작은 경우에는 거의 같은 결과를 보여주고 있는 것을 알 수 있다. 한편 Dusty-Gas model은 촉매내 기공의 크기 분포가 일정한 경우에만 적용이 잘 될 수 있는 반면에, Feng-Stewart model은 기공부피 분포가 bimodal계와 같이 좀 더 복잡한 계에도 적용할 수 있어 그 이용가치는 크다 하겠다.

NOMENCLATURE

| | |
|------------------------------------|---|
| \bar{a} | : mean pore radius, cm |
| a_{ij} | : stoichiometric coefficient of species i in jth reaction |
| Δ | : matrix with stoichiometric coefficients a_{ij} |
| $\underline{A}_a, \underline{A}_b$ | : submatrix of Δ |
| \underline{B} | : matrix defined in Eqs. (12) and (13) |
| B_o | : permeability of the pellet, cm^2 |
| C_j | : concentration of species j, mol/cm^3 |
| C_{pf} | : specific heat of fluid mixture, $\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$ |
| D_i | : Knudsen diffusion coefficient of species i, cm^2/s |
| D_s | : surface diffusion coefficient, cm^2/s |
| \mathcal{D}_{ij} | : binary pair diffusion coefficient for species i and j, cm^2/s |
| F_T | : molar feed rate, mol/s |
| f | : recycle ratio |
| G | : mass flow rate, $\text{g}/\text{s cm}^2$ |
| H_i | : partial molar enthalpy of species i, cal/mol |
| ΔH_i | : heat of reaction i, cal/mol |
| h | : heat transfer coefficient, $\text{cal}/\text{s cm}^2^\circ\text{C}$ |
| k | : thermal conductivity of fluid mixture $\text{cal}/\text{cm s}^\circ\text{C}$ |

| | |
|----------------------|---|
| k_e | : effective thermal conductivity of catalyst pellet, $\text{cal}/\text{cm s}^\circ\text{C}$ |
| k_g | : mass transfer coefficient, cm/s |
| k_1, k_2, k_3, k_4 | : reaction rate constants in the Eqs.(9) and (10) |
| L | : radius of catalyst pellet, cm |
| M_f | : molecular weight of fluid mixture, g/mol |
| M_r | : molecular weight of species r, g/mol |
| m | : number of reactions |
| N_i | : flux of species i, $\text{mol}/\text{s cm}^2$ |
| N_h | : flux of enthalpy, $\text{cal}/\text{s cm}^2$ |
| n | : number of species |
| P | : total pressure, atm |
| P_i | : partial pressure of species i, atm |
| R_i | : appearance rate of species i, $\text{mol}/\text{s cm}^3$ of cat. |
| Re_p | : particle Reynolds number ($= 2LGf/\mu$) |
| r_i | : rate of reaction i, $\text{mol}/\text{s cm}^3$ of cat. |
| T | : temperature, $^\circ\text{C}$ |
| V | : defined in Eq.(34), $\text{mol}/\text{s cm atm}$ |
| W | : mass of catalyst, g |
| W_1 | : coefficient in Eq.(32), dimensionless |
| x | : space coordinate, cm |
| x_i | : molar fraction of species i |
| β | : permeability defined in Eq.(6), dimensionless |
| δ_{ij} | : Kronecker delta |
| ϵ | : porosity of catalyst pellet |
| ϵ_b | : void fraction of packed bed |
| η_i | : effectiveness factor of species i |
| μ | : viscosity of fluid mixture, $\text{g}/\text{s cm}$ |
| ρ_p | : real density of catalyst solid, g/cm^3 |
| τ | : tortuosity of catalyst pellet |
| Φ | : Thiele modulus |

Superscript

| | |
|---|-----------------------------|
| e | : effective or experimental |
|---|-----------------------------|

Subscripts

| | |
|---|-----------------------------------|
| o | : initial |
| s | : at external surface of catalyst |
| T | : transposition of matrix |
| - | : column vector |
| = | : matrix |

REFERENCES

1. Aris, R.: "The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts", Clarendon Press, Oxford (1975).
2. Jackson, R.: "Transport in Porous Catalyst", Elsevier, Amsterdam (1977).

3. Mason, E.A., Malinauskas, A.P., and Evans, R.B.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3199 (1967).
4. Mason, E.A. and Evans, R.B.: *J. Chem. Edu.*, **46**, 358 (1969).
5. Feng, C.F. and Stewart, W.E.: *I&EC Fundamental*, **12**, 2,143 (1973).
6. Feng, C.F., Kostrov, V.V., and Stewart, W.E.: *I&EC Fundamental*, **13**, 1,5 (1974).
7. Gunn, R.D. and King, C.J.: *AIChE J.*, **15**, 4,507 (1969).
8. Remick, R.R. and Geankoplis, C.J.: *I&EC Fundamental*, **12**, 2,214 (1973).
9. Hugo, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 975 (1965).
10. Hite, R.H. and Jackson, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 703 (1977).
11. Kaza, K.R. and Jackson, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1179 (1980).
12. Kaza, K.R., Villadsen, J., and Jackson, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 17 (1980).
13. Brown, L.F. and Omata, H.: *AIChE J.*, **18**, 967 (1972).
14. Johnson, M.F.L. and Stewart, W.E.: *J. Catal.*, **4**, 248 (1965).
15. Gonzalez, M.G., Laborde, M.A., and William, R.J.J.: *I&EC Pro. Des. Dev.*, **19**, 498 (1980).
16. Park, H.S., Guiraud, R., and Gilot, B.: *J. Chem. Phys.*, **83**, 10,645 (1986).
17. Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 262 (1957).
18. Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N.: "Transport Phenomena", p566, Wiley, New York (1960).
19. Stewart, W.E.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 547 (1978).
20. Livbjerg, H. and Villadsen, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1495 (1971).
21. Doraiswamy, L.K. and Tajbl, D.G.: *Catal. Rev.*, **10**, 177 (1975).
22. Santacesaria, E., Morbidelli, M., and Carra, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 909 (1981).