

## 촉매 충전층 반응기에 대한 매개변수 감응도 및 온도 일방 질주 현상 해석

윤영삼 · 박판옥<sup>†</sup> · 정용옥\* · 한성범\*\*

부산대학교 화학공학과

\*부경대학교 화학공학과

\*\*동의대학교 화학공학과

(1997년 4월 14일 접수, 1997년 7월 1일 채택)

## Analysis of Parametric Sensitivity and Temperature Runaway Phenomena in Catalytic Fixed-Bed Reactor

Young Sam Yun, Pan Wook Park<sup>†</sup>, Yong Ok Jeong\* and Sung Bum Han\*\*

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, Pusan, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University, Pusan, Korea

\*\*Dept. of Chem. Eng., Dong Eui University, Pusan, Korea

(Received 14 April 1997; accepted 1 July 1997)

### 요 약

O-xylene(o-x)의 산화에 의한 산화로부터 무수프탈산(PA)을 합성하는 촉매 충전층 반응기의 거동을 해석하였다. 촉매 충전층 반응기의 거동은 대류-확산-반응 기구로 묘사되는 2차원, 비정상 상태의 유사 균일상 모델로 가정하고, 반응속도 식은 Arrhenius Type을 사용하여 조사하였다. PA 생산 공정의 조업 조건에서 실측한 이중 촉매 충전층 반응기의 온도 분포와 수율에 대한 최적 적합으로부터 최적 매개 변수값을 추정함으로써 예측 모델을 구성하였다. 예측 모델은 이중 촉매 충전층 반응기에서와 동일한 수율 및 전하율을 생성시킬 수 있도록 묘사된 활성이 균일한 단일 촉매층 반응기가 열점 에서 36.15 °C 이상의 높은 온도 상승을 일으켰다. 단일 촉매 충전층 반응기와 이중 촉매 충전층 반응기의 가능한 조업 조건의 변화에 의한 Parametric sensitivity를 예측하였다. 이중 촉매 충전층 반응기는 단일 촉매 충전층 반응기보다 유입 반응물의 온도, 농도, 유량 및 냉매 유량에 대한 넓은 조업 범위의 거동을 나타냄으로써 조업 조건의 작은 변화에 의해 생산량의 증가는 물론 안전 조업 조건을 보장할 수 있었다.

**Abstract**—We analyzed the behavior of catalytic fixed-bed reactor(CFBR) which synthesizing Phthalic Anhydride(PA) from air oxidation of o-xylene. The behavior of CFBR describing convection-diffusion-reaction mechanism was examined by using two-dimensional, transient, pseudohomogeneous model, for the kinetics of Arrhenius type. Prediction model was composed by optimum parameter estimation from best fitting on temperature profile and yield of dual CFBR which was measured in the industrial field. An uniform CFBR with same yield and conversion for dual CFBR generated a 36.15 °C higher hot spot temperature than a dual CFBR. We could predict parametric sensitivity according to the variation of possible operating condition of uniform CFBR and dual CFBR. Dual CFBR showed the behavior of wide operating range than uniform CFBR on the temperature, concentration, volumetric flow rate of feed reactant and coolant flow rate, thus, dual CFBR with nonuniform activities could assure safety operation condition by minute variation of operating condition.

**Key words:** A Dual-Catalyst Bed Reactor, Pseudohomogeneous Model, Finite Element Method, Parametric Sensitivity

### 1. 서 론

무수프탈산(phthalic anhydride: PA)은 균일 또는 불균일 활성의  $V_2O_5/TiO_2$  촉매를 충전한 단일 촉매 충전층 또는 이중 촉매 충전층 반응기 안에서 산소(공기)에 의한 올소 자이렌(o-xylene: o-x) 또는 나프탈렌(naphthalene)의 기상 산화에 의해 공업적으로 합성된다[1-4]. O-x의 산화 반응은 높은 발열 반응을 일으키므로, 반응기 외벽에서 용융염( $KNO_3:NaNO_2=59:41$ )을 냉매로 사용, 반응열을 제거하여 반

응 온도를 허용 범위로 유지하고 있으나 반응기의 상부 촉매층에서 생기는 촉매 충전층 반응기에서 피할 수 없는 높은 열점온도(hot spot temperature)는 촉매의 coking을 일으키거나 생성물을 분해시켜 목적 생성물의 수율을 저하시키는 결점을 가지고 있다[5-6]. 특히 활성이 균일한  $V_2O_5-TiO_2$  촉매를 단일층으로 충전한 반응기에서 생기는 열점 온도는 조업 조건의 작은 변화에도 매개 변수 감응도를 극히 민감하게 한다[7-9]. 따라서 균일 활성의 단일 촉매 충전층 반응기는 유입 반응물의 농도, 온도 및 유량, 냉매의 온도와 유량과 같은 조업

조건 중 어느 한 개의 작은 변화(외란)에 대하여도 온도 일방 질주(temperature runaway)[7-9]와 이상 거동(wrongway behavior)[10,18]을 일으킬 수 있다. PA생산 공정에서 변화(외란)가 일어날 수 있는 좁은 범위의 조업 조건에 대한 열점 온도의 민감성 때문에 균일 활성도의 단일 촉매층 반응기 대신에 활성도가 다른 두 가지 촉매를 각각 별개의 층으로 하는 이중 촉매 충전층 반응기 개념이 도입되었다[4,9]. 이중 촉매 충전층 반응기의 입구 영역의 상부 촉매층은 염기성(약산성)인 o-x반응물의 흡착을 억제할 수 있도록  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매에 염기성 조촉매(예:  $K_2O$ )를 혼합하여 반응기 입구 영역에서 일어나는 열점 온도를 감소시키며, 하부 촉매층은 상부 촉매층에서 나오는 미반응 o-x의 산화(흡착)를 촉진시키고 PA의 흡착(분해)을 억제시킬 수 있도록 산성 조촉매(예:  $P_2O_5$ )가  $V_2O_5$ - $TiO_2$ 에 혼합되어 있다[11,12]. 따라서 상부 촉매층은 반응물에 대하여 활성이 낮고, 하부 촉매층은 o-x에 대하여 활성이 높을 뿐 아니라 PA에 대하여서는 활성이 낮아지므로 이중 촉매층 반응기는 단일 촉매층 반응기보다 더 높은 전화율과 수율을 얻도록 매개 변수 감응도를 감소시키고 더 넓은 범위의 조업 조건 변화를 가질 수 있다[8].

이중 촉매층의 활성도 분포는 직접 측정은 불가능하지만 반응기의 입·출구에서 반응물의 조성 and 반응기 내부의 축방향 및/또는 반경 방향으로 온도 분포를 측정함으로써 이중 촉매층의 활성분포를 추정할 수 있다[4,9]. 불균일 활성  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매상에서 o-x의 산화 반응에 대한 이중 촉매 충전층 반응기의 성능 평가에 대한 연구는 많지 않으며[9,13], 특히 PA를 생산하는 상업적인 공정에 대한 성능 평가 모사는 촉매 충전층 반응기의 조업 조건과 측정된 온도 분포 자료를 공개하지 않으므로 거의 불가능하다.

본 연구의 이전의 연구[14]는 PA를 생산하고 있는 LG화학 and 공동 연구 과제인 불균일 활성의  $V_2O_5$ - $TiO_2$  이중 촉매 충전층 반응기를 모사하여 촉매층의 상대 활성도값과 최적 매개변수값을 산정한 예측 모델을 구성하였다.

본 연구는 이전의 연구[14]의 예측 모델을 이용하여 PA생산 공정에서 변화될 수 있는 조업 조건의 외란에 대한 촉매 충전층 반응기의 제어 변수(반응물 온도와 농도, 냉매 온도와 유량 등)의 조건을 예측할 수 있는 software를 제공하여 조업 기술자나 화공 기술자가 PA생산 공정에서 주기적으로 실측한 온도 분포와 수율로부터 촉매층의 활성도의 변화를 예측하고, 수율 감소의 원인을 규명하여 그 보상을 위한 조업 조건을 개선할 수 있도록 하는 반응기 거동에 대한 기술적인 정보를 제공하는데 목적이 있다.

## 2. 반응기 모델

반응기의 구조는 직경 2.54 cm, 총 길이 3.2 m, 충전 높이 2.58 m의 원통관이며, 직경이 6 mm이고, 비다공성 세라믹스 pellet 외곽 표면에 두께가 0.1-0.2 mm로 도포된 활성이 다른 두 가지  $V_2O_5$ - $TiO_2$ 가 각각 1.4 m와 1.18 m의 두 촉매 층으로 충전되어 있다. 반응기의 구조도 및 반응메카니즘 등에 대한 상세한 내용은 참고문헌[14]에 상세하게 기술되어 있다.  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매 상에서 o-xylene의 산화 반응으로부터 무수프탈산을 합성하는 반응 속도식은 o-xylene의 완전 산화와 PA의 분해 반응으로 구성되는 삼각형 형태이다[5,14]. 반응기 내의 온도는 molten salt( $KNO_3$ : $NaNO_2$ =59:41, m.p=142 °C)를 반응물 흐름에 대하여 향류로 조절된다.

위와 같은 이중 촉매 충전층 반응기에 대한 모델식을 세우기 위해 아래와 같은 가정을 하였다.

(1) o-Xylene의 산화 반응은 pellet 촉매 외곽 표면에서만 일어나므로 유체상의 온도와 농도가 고체 촉매상의 온도, 농도와 각각 같다

고 간주하는 유사 균일상 모델(Pseudohomogeneous model)로 한다.

(2) 촉매 pellet의 물성치는 일정한 값이고, 유체와 관벽 간의 총괄 열전달 계수값은 일정하다.

(3) 반응기 반경 방향의 유효 열 및 물질 확산 계수값은 일정하다.

(4) 반응물과 생성물의 유입·유출 농도와 온도, 관벽 냉매의 입·출구온도를 경계 조건으로 한다.

(5) 반응기 내에서 유체의 밀도는 온도의 함수로서 이상 기체 법칙을 사용해서 구하고, 유속은 질량 보존의 법칙으로부터 계산한다.

(6) 촉매층에서 압력 손실은 전 촉매층을 통하여 Ergun[15]식을 사용해서 계산한다.

위와 같은 가정을 사용 2차원, 비정상상태의 유사 균일상 모델에 대한 유체의 열 및 물질 수지식 그리고 냉매의 열 수지식과 경계 및 초기 조건으로 구성되는 무차원 변환식은 다음과 같다[14].

유체에 대한 에너지 수지식:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = & \frac{1}{Pe_H} \left( \frac{d_p}{R_i} \right) \left( \frac{eL}{R_i} \right) \left[ \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) \right] - u^* C_p \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \\ & - \theta \frac{\partial(u^* \cdot C_p)}{\partial \eta} \varepsilon B_1 Da_1 \phi_1 \exp \left( \frac{-\gamma}{\theta} \right) - \varepsilon B_1 Da_2 \phi_2 \exp \left( \frac{-\gamma_{a_{21}}}{\theta} \right) \\ & + \varepsilon B_3 Da_2 \phi_2 \exp \left( \frac{-\gamma_{a_{21}}}{\theta} \right) + \varepsilon B_3 Da_3 \phi_1 \exp \left( \frac{-\gamma_{a_{31}}}{\theta} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

물질 수지식(o-xylene, PA):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_1}{\partial \tau} = & \frac{1}{Pe_M} \left( \frac{d_p}{R_i} \right) \left( \frac{L}{R_i} \right) \left[ \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \right) \right] - \frac{u^*}{\varepsilon} \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} \\ & - \frac{\phi_1}{\varepsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} - y_o Da_1 \phi_1 \exp \left( \frac{-\gamma}{\theta} \right) - y_o Da_3 \phi_1 \exp \left( \frac{-\gamma_{a_{31}}}{\theta} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_2}{\partial \tau} = & \frac{1}{Pe_M} \left( \frac{d_p}{R_i} \right) \left( \frac{L}{R_i} \right) \left[ \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial \phi_2}{\partial \xi} \right) \right] - \frac{u^*}{\varepsilon} \frac{\partial \phi_2}{\partial \eta} \\ & - \frac{\phi_2}{\varepsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} + y_o Da_1 \phi_1 \exp \left( \frac{-\gamma}{\theta} \right) + y_o Da_2 \phi_2 \exp \left( \frac{-\gamma_{a_{21}}}{\theta} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

냉매에 대한 에너지 수지식:

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial \tau} = - \frac{u_c}{u_o} \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} + \beta(\theta - \theta_c) \quad (4)$$

초기 및 경계 조건:

$$\theta = 1, \theta_c = 1, \phi_1 = 1, \phi_2 = 0 \quad \text{at } \tau = 0 \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \right|_{\eta=0} = P_{e_M} (\phi_1|_{\eta=0} - \phi_1|_{\eta=0+}), \phi_2 = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (6)$$

$$\theta = 1 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} = \frac{\partial \phi_2}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ and } \eta = 1 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ all } \eta \quad (9)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -Bi(\theta - \theta_c) \quad \text{at } \xi = 1 \quad (10)$$

무차원 매개 변수:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \frac{z}{L}, \xi = \frac{\gamma}{R_t}, Bi = \frac{h_w \cdot R_t}{\lambda_{cr}}, \theta = \frac{T}{T_o}, \theta_c = \frac{T_c}{T_o} \\ \gamma &= \frac{E_A}{RT_o}, \phi_1 = \frac{C_A}{C_{A_o}}, \phi_2 = \frac{C_B}{C_{A_o}}, Pe_M = \frac{u_o d_p}{D_{er}}, \tau = \frac{u_o t}{L} \\ Pe_H &= \frac{(\rho C_p)_m u_o d_p}{\lambda_{cr}}, B_1 = \frac{(-\Delta H_1) C_{A_o} y_o}{(\rho C_p)_m T_o}, B_3 = \frac{(-\Delta H_3) C_{A_o} y_o}{(\rho C_p)_m T_o} \\ Da_1 &= \frac{Lk_{01}}{u_o}, Da_2 = \frac{Lk_{02}}{u_o}, Da_3 = \frac{Lk_{03}}{u_o}, a_{21} = \frac{E_B}{E_A}, a_{31} = \frac{E_C}{E_A} \\ Cp^* &= \frac{(\rho C_p)_f}{(\rho C_p)_m}, u^* = \frac{u_f}{u_o}, \beta = \frac{(L \cdot h_w \cdot A)}{u_o (\rho C_p)_c} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

여기서,  $(\rho C_p)_m = [(\rho C_p)_f \varepsilon + (\rho C_p)_s (1 - \varepsilon)]$

식 (1)-(4)의 수학적인 모델식과 초기 및 경계 조건 식 (5)-(10)에 Petrov-Galerkin method를 적용하여 비선형 대수 방정식으로 변화시킨 다음 대수 방정식을 프로그램화하여 Newton-Raphson 방법과 Predictor-Multicorrector algorithm으로 전산하여 FEM(Finite Element Method) 해인 온도 분포와 이에 상응하는 농도 분포를 구한다. 수치 해석 기법에 대한 설명은 참고 문헌[14, 16, 17]에 상세하게 기술되어 있다.

### 3. 결과 및 고찰

O-xylene을 산화시켜 무수프탈산을 합성하는 이중 축매 충전층 반응기의 상부층 축매는 활성이 낮은 염기성 축매를, 그리고 하부층은 상부층 축매에서 나오는 미반응 o-xylene의 전화를 높이고 PA의 흡착 반응을 억제하기 위한 활성이 높은 산성 축매[상대 활성도는  $F_1=1.0$ (상부층 축매);  $F_2=2.0$ (하부층 축매)]가 충전되어 있다.

활성이 다른  $V_2O_5$ - $TiO_2$  이중 축매 충전층 반응기의 실측한 축방향 온도 분포는 Fig. 1의 (-△-)으로 표시하였다. Fig. 1은 실측한 온도 분포에 대하여 모델식의 에너지 수지식 식 (1)을 최적적합으로 모사한 결과로서 실선(A)이며, 실제 실험 데이터인 반응기 출구에서의 수율

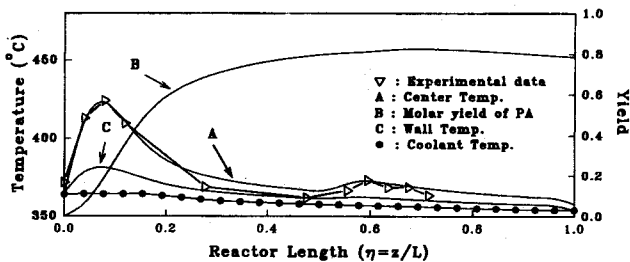


Fig. 1. Axial temperature and yield profiles for a dual-catalytic fixed-bed reactor.  
(air/o-x=20:1; coolant and reactant temperature:  $T_o=T_c=354.20^\circ\text{C}$ ).

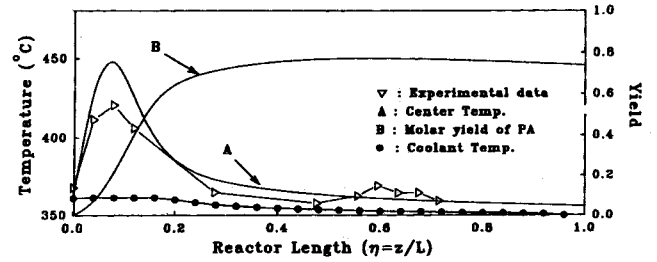


Fig. 2. Axial temperature and yield profiles for a uniform catalytic fixed-bed reactor.  
(air/o-x=20:1, coolant and reactant temperature:  $T_o=T_c=354.20^\circ\text{C}$ ).

(78.80%)과 최대로 근접(78.92%)시켰고, 축방향 온도 분포에 상당하는 농도 분포식 식 (2)는 실선(B)으로 모사하였다. 그리고, 냉매의 에너지 수지식 식 (4)는 냉매의 입·출구의 주어진 온도 조건에 대하여 반응기 외벽 길이에 따라 (-●-)로 모사하였다.

Fig. 1은 시행 오차 계산에 의해 상업적인 반응기의 축방향 실측 온도 분포와 반응기의 출구 반응물의 전화율 및 수율에 맞도록 최적 적합시켜, 모델식과 반응속도식에 포함된 최적 매개변수값들을 산정하는 모사이다. 즉, 예측 모델은 상대 활성도  $F_1=1.0$ 의 상부층 축매와  $F_2=2.0$ 의 하부층 축매에서 각각의 열점은 물론 반응기 전 길이에 걸친 온도 분포가 잘 일치되도록 모사하였다[16].

Fig. 2는 두 가지 활성의 이중 축매층의 온도 분포(-△-)인 실측값에 대하여 축매 활성이 균일한 단일 축매층 반응기를 이중 축매 충전층에서의 출구 전화율과 수율에 최대한 근접시킨 모사 결과이다. 실측 데이터에 최적 적합시킨 이중 축매 충전층 반응기의 결과와 이중 축매 충전층 반응기의 출구 전화율과 수율에 최대한 근접시킨 활성이 균일한 단일 축매층 충전층 반응기에 대한 결과를 Table 1에 비교하였다. Fig. 2에서와 같이 단일 축매 충전층 반응기는 반응기 입구 영역에서 높은 열점온도( $\Delta T=105.35^\circ\text{C}$ )를 보이며, 이중 축매층의 열점 온도( $\Delta T=69.20^\circ\text{C}$ )보다  $36.15^\circ\text{C}$  더 높은 온도 상승을 보였다.

그럼에도 불구하고 단일 축매층의 수율은 이중 축매층 경우보다 조금 낮은 78.68%이다. 다시 말하면 두 가지 축매층의 수율을 같게 하기 위한 온도 분포에서 더 높은 열점 온도를 가지는 단일 축매층 반응기는 냉매만으로는 온도 조절에 있어 한계가 있음을 보여주며, 조업 조건의 작은 외란에 의해 반응기의 불안정성을 유발할 수 있는 위험성을 보여주고 있다. 그러므로, 본 연구는 반응기 운전 중 가능한 조업 조건(반응물의 유입 온도, 농도 및 유량과 냉매의 유입 온도 및 유량)과 같은 매개변수의 변화에 대한 반응기의 거동을 예측하여 예측 모델이 반응기 설계 자료와 조업 중 일어날 수 있는 이상 거동(수율, 전화율 및 온도 등의 불안정성)에 대한 원인 규명을 가능하게 할 수 있는 정보를 제공하는 매개변수 감응도(parametric sensitivity)를 검토하였다.

Table 1. Comparison between uniform and dual catalytic fixed-bed reactors performance

Condition[dual]		Upper layer	Lower layer	Condition[uniform]		$F=F_1=F_2=1.24$
Hot spot[°C]	observed	423.40	373.10	Hotspot[°C]	predicted	459.55
	predicted	423.87	373.25		predicted	
Conversion[%]	observed		99.99	Conversion[%]	predicted	97.74 %
	predicted		98.29		predicted	
Selectivity[%]	observed		78.80	Selectivity[%]	predicted	80.49
	predicted		80.29		predicted	
Yield[%]	observed		78.80	Yield[%]	predicted	78.68
	predicted		78.92		predicted	
Relative activity-profiled predicted		1	2	Relative activity-profiled predicted		1.24

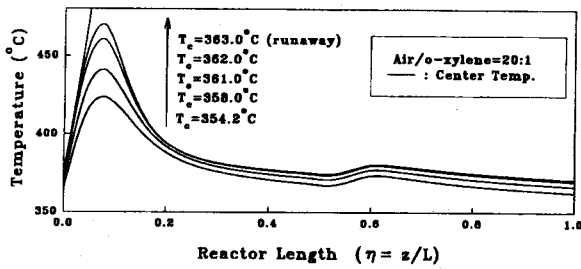


Fig. 3. Axial temperature profiles of a dual-catalytic fixed-bed reactor for coolant temperature changes.  
(relative activity :  $F_1=1.0$ ,  $F_2=2.0$ ).

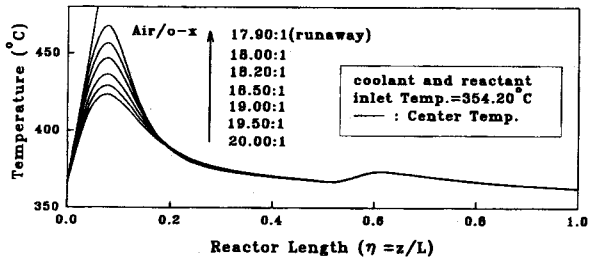


Fig. 4. Axial temperature profiles of a dual-catalytic fixed-bed reactor for inlet concentration changes.  
(relative activity :  $F_1=1.0$ ,  $F_2=2.0$ ).

Fig. 3은 공기/o-xylene의 비(20:1)를 일정하게 하고 상대 활성도 ( $F_1=1.0$ ;  $F_2=2.0$ )를 가지는 이중 촉매 충전층 반응기의 성능에 대한 반응기의 외부벽 냉매의 온도 변화에 대한 영향을 묘사한 결과이다. 반응기의 외부벽 냉매의 온도 증가에 따라 반응기는 열점 영역에서 더 높은 온도 상승을 일으켰고, 반응기의 축방향 전 부분에 걸쳐 높은 온도 분포를 가지는 경향을 보여주며, 특히, 냉매의 온도가  $T_c=362^\circ\text{C}$ 에서  $1^\circ\text{C}$  증가되어 유입되면 반응기 입구에서 온도 일방 질주(temperature runaway)를 일으키고 있다. 즉, Fig. 3은 조업 조건 중 냉매의 최대 유입 온도 허용 범위는  $362^\circ\text{C}$ 이며, 이 온도에서  $1^\circ\text{C}$ 증가는 온도 일방 질주를 일으키는 민감성을 나타내고 있다. Fig. 4는 반응물 및 반응기 외부 냉매의 유입 온도를 일정( $T_c=T_o=354.20^\circ\text{C}$ )하게 하고 유입 반응물의 공기/o-xylene비를 변화시켰을 때 이중 촉매 충전층 반응기 내의 온도 분포를 예측한 결과이다. 공기에 대하여 o-xylene의 유입 농도의 증가는 반응기 입구 영역( $0 < \eta < 0.2$ )에서 열점 온도의 큰 증가를 일으키고 있으나, 하부 촉매층에서는 거의 같은 온도 분포를 보여주고 있으며, 공기에 대한 o-xylene의 비가 17.9:1에서 온도 일방 질주를 일으켰다. 하부 촉매층에서 온도 차이가 거의 나타나지 않는 것은 입구 반응물의 농도의 증가에 따라 입구에서 반응물의 활발한 반응으로 인하여 입구 쪽에서 모든 반응이 진행되기

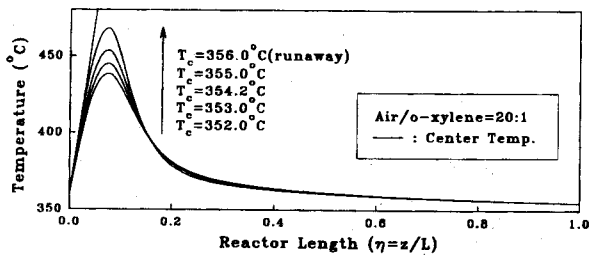


Fig. 5. Axial temperature profiles of a uniform catalytic fixed-bed reactor for coolant temperature changes.  
(relative activity :  $F_1=F_2=1.24$ ).

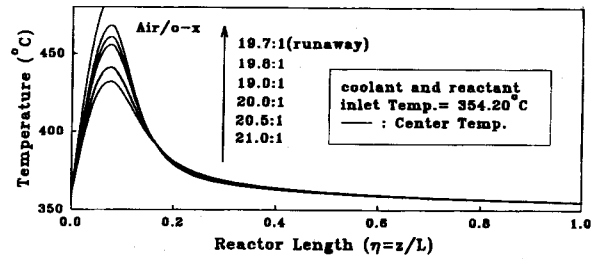


Fig. 6. Axial temperature profiles of a uniform catalytic fixed-bed reactor for inlet concentration changes.  
(relative activity :  $F_1=F_2=1.24$ ).

때문에 실제로 미반응 o-xylene이 하부 촉매층을 통과하는 양의 차는 얼마되지 않아 거의 같은 온도로 묘사된다.

균일 활성도의 단일 촉매층 반응기를 공기/o-xylene비(20:1)인 기준 상태에서 반응기 외부 냉매의 온도 변화에 대한 단일 촉매 충전층 반응기의 축방향 온도 분포를 Fig. 5에 묘사하였다. 냉매온도의 증가는 심한 열점 온도의 상승을 일으키고 있으며  $T_c=356^\circ\text{C}$ 에서 온도 일방 질주가 일어난다. 열점 온도 영역에서 전화율은 열점 온도 상승과 함께 증가하지만 수율은 감소( $<80\%$ )하였다. 이 현상은 활성이 균일한 단일 촉매층의 경우 이중층에 비해 열점 영역에서 더 높은 온도 상승으로 인해 반응물과 생성물의 일부가 산화되거나 생성물이 분해되기 때문으로 생각할 수 있다[10, 12].

반응기 외부 냉매와 반응물의 온도를 기준 상태( $T_c=T_o=354.2^\circ\text{C}$ )로 고정시킨 상태에서 공기/o-xylene비의 변화(o-xylene의 농도 증가)에 의한 단일 촉매 충전층 반응기의 성능 묘사 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6은 냉매의 유입 온도를 변화(증가)시켰을 경우 Fig. 5와 같이 반응기 입구 영역에서 높은 열점온도를 일으키며 공기/o-xylene비(19.7:1)에서 온도 일방 질주 현상을 일으켰다. 이와같이 단일

Table 2. Comparison between single and dual catalytic fixed-bed reactors performance for coolant temperature and inlet concentration changes

Division	Condition	Conversion (%)	Yield (%)	Hot spot ( $^\circ\text{C}$ )
Fig. 3	$T_c=T_o(^\circ\text{C})$ (dual)	354.2	98.29	78.92
		358	98.91	75.58
		361	99.27	72.23
		362	99.37	70.86
		363	100	0
Fig. 4	Air/o-x (dual)	20:1	98.29	78.92
		19.5:1	98.38	78.44
		19.0:1	98.47	77.86
		18.5:1	98.58	75.09
		18.2:1	98.67	76.41
		18.0:1	98.74	75.68
		17.9:1	100	0
Fig. 5	$T_c=T_o(^\circ\text{C})$ (uniform)	352	97.00	80.95
		353	97.34	80.05
		354.2	97.67	78.94
		355	98.03	77.30
		356	100	0
Fig. 6	Air/o-x (uniform)	21:1	97.31	80.59
		20.5:1	97.49	79.86
		20.0:1	97.74	78.68
		19.9:1	97.91	78.27
		19.8:1	97.91	77.68
		19.7:1	100	0

촉매층 반응기는 Fig. 5의 냉매 온도와 Fig. 6의 유입 o-xylene의 농도 변화에 매우 민감함을 나타내고 있다[10, 12].

Fig. 3의 활성이 다른 이중 촉매 충전층 반응기와 Fig. 5의 균일 활성의 단일 촉매 충전층 반응기에 대한 조업 조건 중 공기/o-xylene비와 반응물의 유입 온도를 고정시킨 상태에서 냉매 온도를 상승시켰을 때 단일 촉매 충전층 반응기의 최대 허용 온도는  $T_c=355^\circ\text{C}$ 인 반면 이중 촉매 충전층 반응기의 최대 허용 온도는 단일 촉매층보다  $7^\circ\text{C}$  높은  $362^\circ\text{C}$ 이므로 후자의 반응기는 보다 넓은 범위에서 유입 반응물의 온도 변화에 조업이 가능함을 알 수 있다. Fig. 3과 5의 결과에 대한 상세한 값은 Table 2에 수록하였다.

Table 2는 예측 모델에 대한 유입 반응물의 농도와 온도 변화에 의한 단일 촉매 충전층과 이중 촉매 충전층 반응기의 감응도를 종합적으로 비교한 결과이다. Table 2에서 단일 촉매 충전층과 이중 촉매 충전층 반응기는 유입 온도와 농도의 증가에 따라 열점 온도가 증가되며, 따라서 전환율은 증가되지만 수율이 감소함을 보여준다. 그러나, 중요한 현상은 두 반응기의 성능 비교로부터 같은 전환율과 수율을 얻기 위한 조업 조건은 단일 촉매층 반응기보다 이중 촉매 충전층 반응기가 더 넓은 범위를 가지고 있다. 또한 두 반응기의 최대 허용 농도 및 냉매 온도 범위는 이중 촉매 충전층 반응기가 단일 촉매 충전층 반응기에 비해 훨씬 넓은 범위에서 조작 가능함을 알 수 있다. 따라서 이중 촉매층 반응기는 안전한 범위에서 조업 조건을 변화시킴으로써 장기간 동안 사용한 촉매의 활성 저하로 인한 수율 감소를 보상할 수 있는 가능성을 가진다. 이와 같은 현상은 Froment와 Bischoff[5], Pirkle과 Washs[9] 등의 모사 결과와 일치한다.

Fig. 7은 상부층( $\eta < 0.5$ ) 촉매층의 상대 활성,  $F_1=1.0$ 이고 하부층( $\eta > 0.5$ ) 촉매층의 상대 활성,  $F_2=2.0$ 으로 한 이중 촉매 충전층 반응기의 외부벽 냉매와 반응물의 유입 온도를 각각  $T_c=T_r=345^\circ\text{C}$ 로 할 때 유입 반응물의 농도 변화에 대한 PA생산량 증가에 대한 가능성을 조사한 결과이다. 위와 같은 조건에서 반응기의 축방향에 대한 온도 분포는  $T_c=T_r$ 가 낮은 Fig. 7의 이중 촉매 충전층 반응기가  $T_c=T_r$ 가 높은 Fig. 4의 이중 촉매 충전층 반응기보다 공기와 o-xylene의 농도 증가에 따라 상부 촉매층의 열점 온도가 증가하였으며, 반응기 외부벽의 냉매의 온도를 낮추므로 열점에서 온도 감소에 따른 전환율의 감소를 가져오지만 부반응 및 생성된 PA의 재산화 감소에 기인해서 수율을 증가시키므로, 열점 온도가 너무 높거나 생산량 증가를 목적으로 할 경우, 냉매 온도를 낮추어줌으로써 반응계가 안정한 상태에서 생산량 증가가 가능할 것으로 기대된다. 이들 결과에 대한 상세한 정보는 Table 3에 수록하였다.

Fig. 8은 상대 활성도( $F_1=F_2=1.24$ )의 단일 촉매 충전층 반응기에 대해 Fig. 7의 이중 촉매층 반응기와 같은 조건인 유입 반응물과 냉매 온도를 각각 낮춘 상태에서 입구 반응물의 농도를 증가시켜 단일 촉매 충전층 반응기에 대한 PA생산량의 증가 가능성을 조사한 결과로

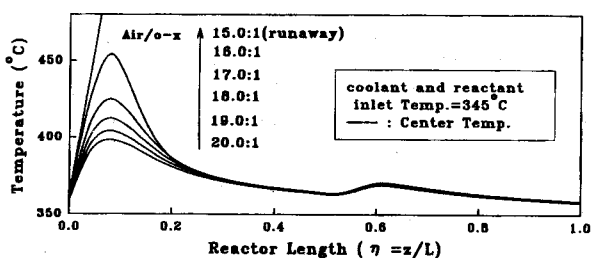


Fig. 7. Axial temperature profiles of a dual-catalytic fixed-bed reactor for inlet concentration changes.  
(relative activity:  $F_1=0.1$ ,  $F_2=2.0$ ).

Table 3. Comparison between single and dual catalytic fixed-bed reactors performance for coolant temperature decrease and inlet concentration increase

Division	Condition		Conversion (%)	Yield (%)	Hot spot (°C)
Fig. 7	$T_c=T_o$ $\approx 345^\circ\text{C}$	20.0 : 1	95.80	84.14	393.42
		19.0 : 1	96.07	83.74	399.29
	Air/o-x (dual)	18.0 : 1	96.37	83.21	407.33
		17.0 : 1	96.72	82.45	419.76
		16.0 : 1	97.24	80.84	449.31
		15.0 : 1	100	0	runaway
Fig. 8	$T_c=T_o$ $\approx 345^\circ\text{C}$	21.0 : 1	93.69	84.87	399.77
		20.0 : 1	94.09	84.50	406.77
	Air/o-x (uniform)	19.0 : 1	94.58	84.08	417.33
		18.0 : 1	95.27	82.85	425.18
		17.6 : 1	95.90	81.41	462.38
		17.5 : 1	100	0	runaway
Fig. 9	Coolant velocity (m/s) [dual]	0.181	98.29	78.92	423.35
		0.160	98.40	78.46	428.50
		0.120	98.68	76.85	446.55
		0.110	98.79	76.08	455.13
		0.100	98.92	74.87	468.64
		0.095	100	0	runaway
Fig. 10	Coolant velocity (m/s) [uniform]	0.400	96.89	81.46	426.18
		0.300	97.11	80.92	432.99
		0.200	97.57	79.40	451.09
		0.181	97.73	78.67	459.55
		0.170	97.87	77.97	467.56
		0.160	100	0	runaway
Fig. 11	Reactant velocity (m/s) [dual]	1.80	98.92	76.56	414.73
		2.00	98.53	78.19	420.18
		2.11	98.29	78.92	423.35
		2.50	97.45	80.57	434.93
		2.80	96.81	81.14	446.31
		3.10	96.47	80.52	473.42
3.20	100	0	runaway		
Fig. 12	Reactant velocity (m/s) [uniform]	1.70	98.58	77.38	428.55
		1.80	98.36	78.00	434.07
		1.90	98.13	78.45	440.31
		2.00	97.93	78.70	447.76
		2.11	97.75	78.71	457.72
		2.20	97.75	77.73	479.83
2.30	100	0	runaway		

서  $T_c=T_r$ 의 감소는 열점 영역에서 온도 상승을 감소시켜 입구 반응물의 농도 증가에 덜 민감함을 보여주었다. 따라서, 냉매의 온도를 낮춤으로써 입구 반응물의 농도 증가에 따른 PA생산량의 증가는 어느 정도 기대할 수 있지만, 역시 단일 촉매 충전층 반응기는 이중 촉

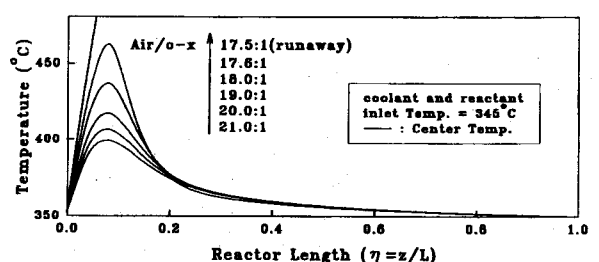


Fig. 8. Axial temperature profiles of a uniform catalytic fixed-bed reactor for inlet concentration changes.  
(relative activity:  $F_1=F_2=1.24$ ).

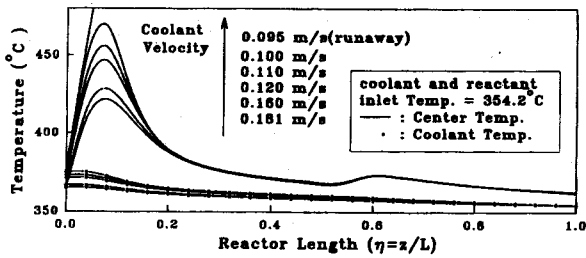


Fig. 9. Axial temperature profiles of a dual-catalytic fixed-bed reactor for coolant velocity changes.  
(relative activity:  $F_1=1.0$ ,  $F_2=2.0$ ).

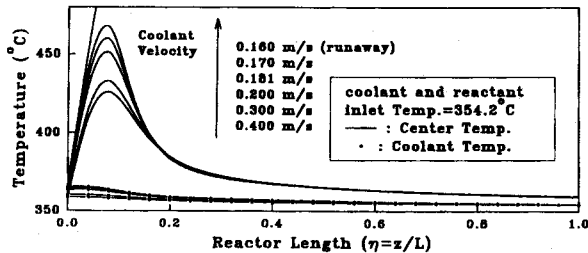


Fig. 10. Axial temperature profiles of a uniform catalytic fixed-bed reactor for coolant velocity changes.  
(relative activity:  $F_1=F_2=1.24$ ).

매 충전층 반응기에 비해 Fig. 8과 Table 3에서 알 수 있듯이 반응물의 입구 농도 증가에 대해 훨씬 민감함을 보였다. 위의 결과로부터 촉매 충전층 반응기의 전형적인 문제인 반응기 안에서의 열문제는 냉매만 가지고서 해결한다는 것은 불가능하고 활성이 다른 다중 충전층 반응기를 사용함으로써 어느정도 해결할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 9-10은 상대 활성도  $F_1=F_2=1.24$ 를 가진 단일 촉매 충전층 반응기와 상대 활성도( $F_1=1.0$ ,  $F_2=2.0$ )의 이중 촉매 충전층 반응기에 대한 냉매 유량의 변화에 따른 촉매 충전층 반응기 안의 거동에 대한 영향을 고찰한 그림으로서 단일과 이중층 반응기 모두 냉매 유량

의 증가에 따라 반응기에서 발생한 열의 원활한 제거로 인해 열점에 서 온도 상승 폭이 줄어들었다. 그러나, 단일 촉매층 반응기의 경우 열점 영역에서 발생한 열이 이중층에 비해 훨씬 많기 때문에 냉매 유량의 증가에 따라 열점에서의 최대 온도는 이중층에 비해 훨씬 높았다. 반면, 냉매 유량의 감소는 열점온도를 증가시켜 극단적인 경우 두 반응기 모두 온도 일방 질주 현상을 보여주었다. Fig. 11-12는 단일 촉매 충전층과 이중 촉매 충전층 반응기에 대한 입구 반응물의 유량 변화에 따른 반응기 안의 거동을 조사한 결과이다. 입구 반응물의 유량 증가는 입구 반응물의 농도 증가와 유사한 경우로서 입구 열점 영역에서의 과도한 반응으로 인해 두 반응기 모두 열점 온도를 증가시켰다. 그러나, 입구 반응물의 유량 허용폭은 이중층이 단일층에 비해 훨씬 넓은 범위를 가졌다. 이들 결과에 대한 전화를, 수율 그리고 열점 온도들에 대한 정보는 Table 3에 상세히 수록하였다.

## 4. 결 론

$V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매의 활성이 균일한 단일 촉매층과 활성이 불균일한 이중 촉매층 반응기 내에서 공기(산소)에 의한 o-xylene의 산화로부터 무수프탈산을 합성하는 유사 균일상 모델에 대한 조작조건의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 이중 촉매층과 단일 촉매층에 대한 모델의 감응도 해석 결과 이중 촉매층의 장점은 과도한 열점을 분산시킴으로써 단일 촉매층에 비해 더 낮은 열점 온도 상승을 일으켰다. 따라서, 촉매의 불활성화가 감소되고 조업 조건 변화에 덜 민감하였다.
- (2) 단일 촉매 충전층 반응기에 비해 이중 촉매 충전층 반응기의 덜 민감한 parametric sensitivity로부터 이중 촉매 충전층 반응기의 경우 촉매 수명 향상은 물론 조업 조건 변화에 의해 PA 생산량 증가가 가능함을 알 수 있다.
- (3) 촉매 충전층 반응기의 전형적인 문제인 반응기 안에서의 열문제를 다중 촉매 충전층 반응기를 사용하여 입구 영역에서 과도한 반응을 분산시킴으로써 어느 정도 해결할 수 있음을 알 수 있다.

## 사용기호

- A : heat transfer area per unit volume [ $m^{-1}$ ]  
 $B_1$  : dimensionless adiabatic temperature rise of reaction 1  
 $B_3$  : dimensionless adiabatic temperature rise of reaction 3  
 $Bi$  : Biot number  
 $C_A$  : concentration of o-xylene [ $kmol/m^3$ ]  
 $C_{A_0}$  : inlet concentration of o-xylene [ $kmol/m^3$ ]  
 $C_B$  : concentration of phthalic anhydride [ $kmol/m^3$ ]  
 $C_p$  : specific heat [ $kJ/kg \cdot K$ ]  
 $C_p^*$  : dimensionless volumetric heat capacity  
 $Da_i$  : Damköhler number ( $i=1, 2, 3$ ), defined in Eq.(11)  
 $D_{er}$  : diffusion coefficient [ $m^2/s$ ], defined in Eq.(11)  
 $d_p$  : particle diameter [ $m$ ]  
 $E_i$  : activation energy of reaction  $i$  ( $i=A, B, C$ ) [ $kJ/kmol$ ]  
 $(-\Delta H_i)$  : heat of reaction  $i$  [ $kJ/kmol$ ]  
 $h_w$  : wall heat transfer coefficient [ $W/m^2 \cdot K$ ]  
 $k_i$  : Arrhenius type rate constant ( $i=1, 2, 3$ ) [ $s^{-1}$ ]  
 $k_{0i}$  : pre-exponential factor ( $i=1, 2, 3$ ) [ $s^{-1}$ ]  
 $L$  : reactor length [ $m$ ]  
 $Pe_H$  : radial heat Peclet number, defined in Eq. (11)  
 $Pe_M$  : radial mass Peclet number, defined in Eq. (11)

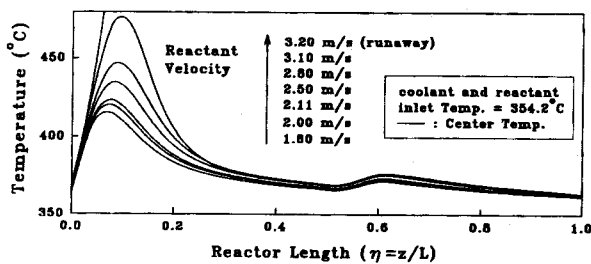


Fig. 11. Axial temperature profiles of a dual-catalytic fixed-bed reactor for reactant velocity changes.  
(relative activity:  $F_1=1.0$ ,  $F_2=2.0$ ).

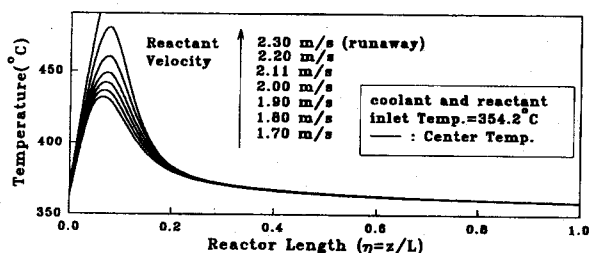


Fig. 12. Axial temperature profiles of a uniform catalytic fixed-bed reactor for reactant velocity changes.  
(relative activity:  $F_1=F_2=1.24$ ).

R : gas constant [kJ/kmol · K]  
 $R_r$  : radius of reactor tube [m]  
 $r$  : radius coordinate [m]  
 $T$  : temperature [°C]  
 $T_c$  : temperature of coolant [°C]  
 $T_o$  : inlet fluid temperature [°C]  
 $t$  : time [s]  
 $u_c$  : coolant velocity [m/s]  
 $u_f$  : fluid velocity [m/s]  
 $u_o$  : inlet fluid velocity [m/s]  
 $u^*$  : dimensionless fluid velocity  
 $y_o$  : mole fraction of oxygen  
 $z$  : Axial coordinate [m]

s : solid

## 참고문헌

- Hoffman, H. L. and Riddle, L.: *Hydrocarbon Process.*, Feb., 41 (1988).
- Wainwright, M. and Foster, N.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**(2), 211 (1979).
- Nikolov, V., Klissursfei, D. and Anastasov, A.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**, 319(1991).
- Sadhukhan, P. and Petersen, E. E.: *AIChE J.*, **22**, 808(1976).
- Froment, G. F. and Bischoff, K. B.: "Chemical Reactor Analysis and Design", 2nd ed., John Wiley & Sons, NY(1990).
- Devigilis, A. and Gerunda, A.: *Hydrocarbon Process*, **61**, 173 (1982).
- Welsenaere, R. J. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1503 (1970).
- Lopez, A. S., Delasa, H. I. and Porras, J. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 285(1981).
- Pirkle, J. C. Jr. and Wachs, I. E.: *Chem. Eng. Prog.*, Aug., 29 (1987).
- Mehta, P. S., Sams, W. N. and Luss, D.: *AIChE J.*, **27**, 234(1981).
- Nikolov, V., Klissurski, D. and Anastasov, A.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**, 319(1991).
- Nobbenhuis, M. G., Hug, P., Mallat, T. and Baiker, A.: *Appl. Catal. A: General.*, **108**, 241(1994).
- Papageorgiou, J. N. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2091(1996).
- Yun, Y. S., Park, P. W., Roh, H. R. and Jeong, Y. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, to be accepted(1997).
- Ergun, S.: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 89(1952).
- Jeong(Park), Y. O.: Ph. D. Dissertation, Univ. of Houston, Texax, U.S.A(1989).
- Stefano, D. G. and Antonio, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 697(1978).
- Kershenbaum, L. and Lopez-Isunza, I.: *Trans. Inst. MC.*, **8**, 137 (1986).

## 그리스 문자

$\gamma$  : Arrhenius constant, defined in Eq. (11)  
 $\varepsilon$  : void of bed  
 $\eta$  : dimensionless axial coordinate, defined in Eq. (11)  
 $\theta$  : dimensionless temperature, defined in Eq. (11)  
 $\theta_c$  : dimensionless coolant temperature, defined in Eq. (11)  
 $\lambda_{er}$  : effective radial thermal conductivity [kJ/m · s · K]  
 $\xi$  : dimensionless radius coordinate, defined in Eq. (11)  
 $\rho$  : density [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\tau$  : dimensionless time, defined in Eq. (11)  
 $\phi_1$  : dimensionless concentration of A, defined in Eq. (11)  
 $\phi_2$  : dimensionless concentration of B, defined in Eq. (11)

## 첨자

A : o-xylene  
 B : phthalic anhydride  
 c : coolant  
 e : effective  
 f : fluid  
 i : A, B, C or 1, 2, 3  
 m : mixture  
 o : initial