

## 탈수소 촉매 반응의 향상을 위한 온도 주기 흡착 반응기

오 민<sup>†</sup> · 장의종 · 문제권\*

LG엔지니어링

\*한국원자력연구소

(1997년 9월 8일 접수, 1997년 12월 5일 채택)

### A Temperature Swing Adsorptive Reactor for the Enhancement of Catalytic Dehydrogenation Reaction

Min Oh<sup>†</sup>, Eui Jong Jang and Jei Kwon Moon\*

LG Engineering Co., Ltd.

\*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 8 September 1997; accepted 5 December 1997)

#### 요 약

온도의 주기적 변화를 포함하는 temperature swing 원리를 적용하여 흡착과 반응이 동시에 일어나는 새로운 개념의 촉매 반응기에 대한 이론적 연구를 수행하였다. Temperature swing adsorptive reaction(TSAR) 공정의 중요한 운전 변수인 원료 및 재생 가스의 온도, 주기 시간 변화에 따른 반응기의 성능을 평가하기 위하여 반응기의 상세 모델링을 수립하고 동적 모사를 수행하였다. 본 연구에서 제시된 개념의 응용으로 methyl-cyclohexane(MCH)으로부터 톨루엔을 생산하는 탈수소 촉매 반응을 선정하여 여러 조건에 대하여 동적 모사를 수행하여 전환율 및 에너지 소비율을 계산하였다. 또한 동일한 원료 및 운전 조건에서의 등온 평형 반응기의 전환율과 에너지 소비율을 계산하여 비교하였다. 연구 고찰된 전 범위에서 제시된 TSAR 반응기가 등온 평형 반응기 보다 톨루엔의 전환율과 에너지 소비 측면에서 우수한 것으로 나타났다. 따라서 폐열을 반응열 공급에 사용하는 시스템이나 주기적인 촉매 재생, 전환율 향상을 위한 최적 온도의 생성, 열역학적으로 제한이 있는 반응의 향상을 위하여 TSAR 공정을 효과적으로 적용할 수 있다.

**Abstract**—Based on temperature swing concept arising from forced periodic variations in feed conditions, a theoretical study of a novel catalytic reactor system is carried out, in which adsorption and reaction occur simultaneously. In order to evaluate the performance of a temperature swing adsorptive reaction(TSAR) process for various operating conditions, the rigorous dynamic model of the reactor is developed and dynamic simulation is performed. In the application of the concept suggested in this paper, the dehydrogenation process of methyl-cyclohexane(MCH) to produce toluene is employed and the conversion and energy consumption is calculated. The results are compared with the case of isothermal equilibrium reaction. For the whole range of investigation, it is examined TSAR process is superior to an isothermal equilibrium reactor in the sense of a conversion and energy saving. In the consideration of the results of this study, TSAR process can provide a means for the effective utilization of a waste heat source for reaction heat and for feed gas preheat; periodic catalyst regeneration; the generation of optimal temperature for the improvement of a conversion; and reaction enhancement for theoretically limited reactions.

**Key words:** TSAR, Rigorous Modeling, Dynamic Simulation, Optimal Temperature

#### 1. 서 론

흡착특성을 이용한 비정상 상태 반응기는 원료 가스의 농도, 온도, 흐름 방향과 같은 주요 공정 변수가 주기적인 변화를 갖는 반응 분리 시스템의 경우에 매우 유리하다. 이런 특성을 이용하는 반응기 형태는 역 흐름 반응기[1-3]와 고정층 및 이동층[4,5]을 포함한 크로

마토그래피 형식의 반응기[6]가 있다. 이 공정에서는 정상상태의 운전 전에 비해 제품의 수율, 선택도 등이 향상되는데 그 이유는 다음과 같은 두 가지 메커니즘에 기인한다. 첫째는 표면 전이 메커니즘에 의한 흡착 표면 상의 우세 분리 효과에 의한 것이고, 둘째는 반응기 내에서 최적 온도의 생성에 따른 기역로 볼 수 있다. 표면 전이 메커니즘은 반응을 억제시키거나 제품을 퇴화시키는 성분의 국부적 제거도 포함된다. 흡착 반응기의 이점은 흡착제의 광범위한 선택이 가능하며, 반응 성분의 최적 분리를 달성하는데에 유연하다는 것이다.

<sup>†</sup>E-mail: i28019@lgen.co.kr

이 분야에서 최근의 연구는 PSA(pressure swing adsorption)와 같은 주기적 흡착 분리 기술을 촉매 반응에 접합시키는 복합 공정의 개발에 집중되어 왔다[4, 7-9]. 이들 공정의 장점은 제품 가스의 연속적인 이송, 많은 양의 원료 가스 처리, 상대적으로 간단한 조작(예, 복잡한 밸브 조작 또는 고체 취급 등이 없음), 기존의 기술에 근거한 공정 및 기계적인 설계가 가능한 점 등이 있으며, 단순 크로마토그래피 형식의 공정에서 수반되는 조업상의 한계점을 극복할 수 있는 공정으로 알려져 있다[10, 11]. 이 반응기에 대한 연구는 이성화, 해리/불균화(disproportionation), 탈수소화 반응 등과 같이 평형 제한적 반응에 대한 이론적인 평가에 초점을 맞추어 왔으며, 특수한 운전 조건하에서는 평형값을 초과하는 제품 수율이 예상되어 왔다. 이 효과는 생성물의 공간 분리에 기인한 역반응의 억제 또는 반응물의 농도 증가에 의한 정반응의 촉진 때문에 일어난다[12]. 이와 같은 반응성의 향상은 흡열반응의 경우에 운전 온도를 낮추어 줄 수 있고 촉매 피독 문제나 높은 에너지 요구 문제 등을 완화시켜 줄 수 있다고 평가되고 있다. 그러나, 이와 같은 비등온 공정의 특징적인 장점에도 불구하고 해석상의 어려움으로 PSA 접합 반응기는 등온으로 가정하여 왔다. 실제 비등온 공정을 등온으로 조업하기 위해서는 온도 조절을 위한 추가의 설비 및 에너지가 필요하게 되고 이점이 PSA 접합 반응기 활용의 제한적 요소로 작용하여 왔다. 예를 들면, 반응열이 크거나 공정의 규모와 경제성이 매우 커다란 단일 반응기가 필요한 경우에 이것은 등온 조건의 PSA반응기의 응용에 심각한 제한을 가져올 수 있다. 또 다른 제한 조건은 반응의 평형이 압력에 민감한 경우에 일어날 수 있다. 특히, 낮은 압력이 더 좋은 전환율을 나타낼 때 흡착 분리의 이점이 고압에서 상쇄될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 PSA에 기초한 공정의 여러 문제들을 극복할 수 있는 새로운 개념의 온도 주기적 흡착에 기초한 반응기가 제시되었다. 온도 주기 흡착 반응기(temperature swing adsorptive reactor, TSAR)로 불려지는 본 공정은 낮은 온도에서 흡착하고 높은 온도에서 탈착하는 원리를 이용하였다. 이와 같은 흡착 반응기에서는 zeolite 촉매와 같이 물리적 흡착과 화학적 반응을 동시에 보여주는 흡착제가 필요하며, 흔히 단일반응으로 가정한다. Fig. 1은  $A \rightleftharpoons B+nC$ 의 흡열반응과 흡착이 일어나는 반응기의 운전 형태를 나타내며 생성물 B는 흡착이 잘 되는 성분이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 TSAR 공정의 운전은 두 단계의 주기로 구성된다. 즉, 낮은 온도에서 원료가 도입되는 원료도입 단계와 높

은 온도에서 불활성 가스를 주입하여 촉매를 재생하는 촉매재생 단계이다. 원료도입 단계에서 원료는 미리 가열된 반응기에 주입되고 시간에 따라 원료가 점차 가열된다. 흡열반응이 진행될수록 반응기 내의 온도는 낮아지고 반응 속도가 느려진다. 그러나 반응에서 생성된 B성분의 흡착을 촉진하게 되고 C성분은 흡착탑의 빈 공간으로 분리된다. B성분의 물리 흡착이 활발해지면 흡착열이 생성되어 반응기의 온도는 회복되게 된다. 촉매재생 단계에서는 높은 온도의 스팀 가스가 반응기에 공급되며 이로 인하여 B성분이 촉매로부터 탈착되어 제품으로 회수되면서 반응기를 재가열시키게 된다. 이때 스팀 가스의 공급은 원료 가스와 같은 방향(병류) 또는 반대 방향(항류)으로 이루어진다[Fig. 1-2(a)와 1-2(b)]. 생성물의 유출은 스팀 가스의 공급 방향과 반대의 방향에서 이루어진다.

TSAR 반응기의 이점으로는, 운전 압력이 일정하므로 몰 농도가 증가하는 반응에 적용할 수 있으며 흡착시 발생하는 열을 흡열반응의 열원으로 사용하여 효율을 높일 수 있다. 반응기의 재가열을 위하여 저급의 열원을 사용할 수 있으므로, 코크스 제거나 증기를 이용한 촉매 활성화 등과 같이 주기적 방법에 의한 촉매의 재생에 적당하다. 또한 단순히 반응기의 수를 증가시켜 필요에 따라 처리 용량을 쉽게 증가시킬 수 있다는 점 등을 들 수 있다.

이와 같은 TSAR 공정을 평가하기 위하여 본 연구에서는 톨루엔 생산을 위한 MCH(methyl-cyclohexane)의 탈 수소화반응을 모델로 적용하여 반응기의 성능을 모사하였으며, 같은 조건의 흡착 분리가 없는 정상 상태 반응기와 그 성능을 비교하였다.

## 2. 공정의 수학적 모델링

TSAR 공정의 수학적 모델을 수립하기 위하여 아래와 같은 가정을 하였다.

- 온도, 농도와 같은 공정 변수의 물성치는 오직 축 방향으로만 변화한다.
- 유체의 물리화학적 성질은 일정하다.
- 반응기내의 유속 및 압력은 일정하다.
- 일차원 공간의 가상 균일 모델을 사용하였다.
- 흡착 속도는 Linear Driving Force(LDF) 모델로 표시된다.
- 이상기체 법칙을 따른다.

위와 같은 가정을 사용하여 TSAR 공정의 수학적 모델의 형태를 나타내면 다음과 같다.

### 2-1. 물질 수지

$$\frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_i c_i + \rho_b q_i] = -v_z \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + v_i r \rho_b \quad \forall z \in (0, L) \quad (1)$$

여기서  $t$ 와  $z$ 는 시간과 축 방향의 거리를 나타내며  $c_i$ 는 기상에서 성분  $i$ 의 몰농도,  $\rho_b$ 는 흡착층의 겉보기 밀도,  $q_i$ 는 고체상의 농도,  $v_z$ 는 흡착층의 겉보기 속도,  $D_z$ 는 유효 확산 계수,  $v_i$ 는 양론 계수,  $r$ 는 반응속도를 나타낸다. 흡착층의 공극률은 (2) 식으로 주어지며,  $\epsilon_b$ 와  $\epsilon_p$ 는 각각 입자간 및 입자내의 공극률을 나타낸다.

$$\epsilon = \epsilon_b + \epsilon_p(1 - \epsilon_b) \quad (2)$$

### 2-2. 반응속도

다음과 같은 MCH의 탈 수소화 반응이 흡착층에서 일어나 톨루엔을 생성한다.

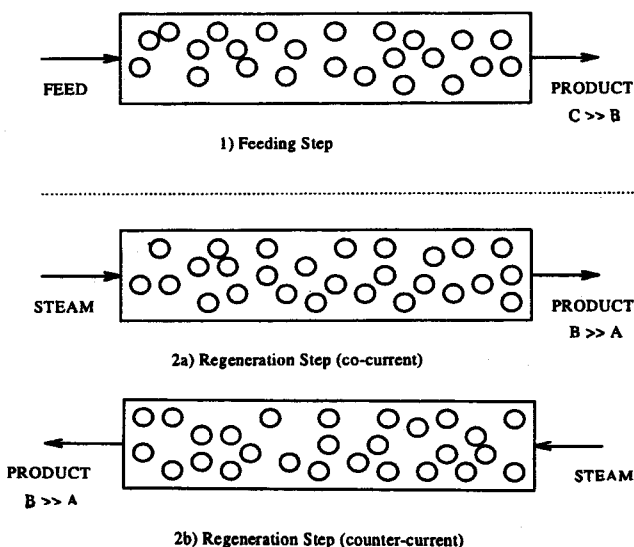


Fig. 1. Basic operation of TSAR processes.

여기서 A는 MCH, B는 톨루엔, C는 수소이며 흡열반응이다.

반응속도  $r(\text{mol/kg-s})$ 은 아래와 같이 간단한 power-law kinetics로 나타낼 수 있다.

$$r = k_f \left[ c_A - \frac{c_B c_C^3}{k_r} \right] \quad \forall z \in (0, L) \quad (4)$$

여기서  $k_f$ 와  $k_r$ 는 반응속도 상수와 평형 상수이며 온도 의존 함수로서 각각 아래와 같이 표현된다[13].

$$k_f = \exp \left[ K_1 - \frac{K_2}{T} \right] \quad (5)$$

$$k_r = K_3 \exp \left[ \frac{K_4}{T} + K_5 \log T + K_6 T + K_7 T^2 + K_8 \right] \quad (6)$$

여기서  $K_1$ 부터  $K_8$ 은 상수들이다. 반응 및 흡착 종료 후에는 흡착탑을 재생하고 원하는 제품 B(톨루엔)를 회수하기 위해 고온의 스팀 가스를 주입하게 된다.

### 2-3. 흡착 속도

흡착 속도는 LDF 모델을 따른다고 가정하면 (7) 식으로 주어진다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i' (q_i^* - q_i) \quad \forall z \in (0, L) \quad (7)$$

여기서  $q_i^*$ 는 흡착상의 평형 상태에서의 농도,  $k_i'$ 는 성분  $i$ 에 대한 총괄 물질 전달 계수를 나타낸다.

### 2-4. 흡착 등온선

선형 흡착 등온선과 이상기체를 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_i = m_i c_i RT \quad \forall z \in (0, L) \quad (8)$$

$$\frac{P}{RT} = \sum_{i=1}^N c_i \quad \forall z \in (0, L) \quad (9)$$

여기서  $m_i$ 는 흡착 등온 구배,  $T$ 는 흡착탑 온도,  $R$ 은 기체상수,  $P$ 는 흡착탑의 압력이다. 흡착 등온선의 구배는 온도 의존 함수로는 다음과 같이 표현할 수 있다[14].

$$\frac{m_i}{m_b} = \sqrt{\frac{T_b}{T}} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_{a,i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) \right] \quad (10)$$

여기서  $T_b$ 는 기준 온도,  $m_b$ 는 기준 온도에서 측정되는 흡착 등온 구배를 나타낸다.

### 2-5. 에너지 수지

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [(\epsilon_s \rho_s c_{ps} + (1 - \epsilon_s) \rho_b c_{pb}) T] = & -v_z \rho_g c_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} + K_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (-\Delta H_r) r \rho_b \\ & + \rho_b \sum_i \Delta H_{a,i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad \forall z \in (0, L) \quad (11) \end{aligned}$$

여기서  $\rho_s$ 는 기상의 밀도,  $c_{ps}$ 는 기상의 열용량,  $c_{pb}$ 는 고체입자의 열용량,  $K_z$ 는 충전층의 축 방향 열전도 계수,  $\Delta H_r$ 는 흡착열,  $\Delta H_a$ 는 반응열이다.

### 2-6. 경계 조건

원료도입 단계와 촉매재생 단계에서의 경계 조건은 원료와 스팀 가스의 도입 여부와 방향에 따라 바뀌게 된다. 촉매재생 단계에서는 스팀 가스의 도입이 병류와 향류의 두 가지 경우에 따라 각기 다른 경계 조건을 갖는다.

#### (1) 원료도입 단계:

$$-D_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = v_z (c_{feed,i} - c_i) \quad @z=0 \quad (12a)$$

$$-K_z \frac{\partial T}{\partial z} = v_z \rho_g c_{pg} (T_{feed} - T) \quad @z=0 \quad (12b)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad @z=L \quad (12c)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad @z=L \quad (12d)$$

여기서  $c_{feed,i}$ 는 성분  $i$ 의 원료 농도,  $T_{feed}$ 는 원료온도,  $T_{regen}$ 는 재생 매체의 온도이다.

#### (2) 촉매재생 단계:

##### (a) 병류

$$-D_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = v_z (c_{feed,i} - c_i) \quad @z=0 \quad (13a)$$

$$-K_z \frac{\partial T}{\partial z} = v_z \rho_g c_{pg} (T_{regen} - T) \quad @z=0 \quad (13b)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad @z=L \quad (13c)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad @z=L \quad (13d)$$

##### (b) 향류

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad @z=0$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad @z=0$$

$$-D_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = v_z (c_{feed,i} - c_i) \quad @z=L$$

$$-K_z \frac{\partial T}{\partial z} = v_z \rho_g c_{pg} (T_{regen} - T) \quad @z=L \quad (14a)$$

## 3. TSAR 공정의 동적 모사

동적 모사는 스팀 가스의 병류와 향류 흐름에 대하여 각기 수행하였다. 모사를 위하여 사용한 설계 및 운전 조건은 Table 1에 요약하였고, 반응식에 나타난 여러 상수의 값들은 Table 2에 나타내었다.

### 3-1 성능 지수

TSAR 공정의 성능은 전환율과 에너지 소비의 향으로 나타낼 수 있다. 한 주기 동안 성분 A에서 성분 B로의 평균 전환율( $x_{ave}$ )은 다음과 같이 계산된다.

$$x_{ave} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} c_B dt}{\int_{t_0}^{t_f} c_A dt} \quad (16)$$

여기서  $t_f - t_0 = t_{cycle}$ 이고 한 주기 시간  $t_{cycle}$ 은 (17) 식으로 표현된다.

$$t_{cycle} = t_{feed} + t_{regen} \quad (17)$$

Table 1. Physical properties and conditions for the dynamic simulation

Quantity	Value	Units
$c_{pg}$	28	J/mol-K
$c_{ps}$	920	J/kg-K
$d$	0.0254	m
$D_z$	$1.0 \times 10^{-3}$	$m^2/s$
$K_z$	0.3	J/m-K-s
$k_e$	0.1	
$k_f$	$1.0 \times 10^{-2}$	
$L$	1.0	m
$m_b$	$3.5 \times 10^{-7}$ , $1.7 \times 10^{-5}$ , 0.0	mol/Pa-kg
$R$	8.314413	J/mol/K
$T_b$	473.15	K
$T_{feed}$	463.15	K
$T_{regen}$	493.15	K
$t_{feed}$	120	s
$t_{regen}$	120	s
$v_z$	0.8	m/s
$\epsilon_b$	0.35	
$\epsilon_p$	0.55	
$\Delta H_a$	$-5.0 \times 10^4$ , $-9.0 \times 10^4$ , 0.0	J/mol
$\Delta H_r$	$3.5 \times 10^{-7}$	J/mol
$\rho_b$	750	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_g$	60	mol/m <sup>3</sup>

Table 2. Constant values of reaction rate and equilibrium coefficients

Coefficient	Values
$K_1$	$2.141 \times 10$
$K_2$	$-1.301 \times 10^4$
$K_3$	$2.374 \times 10^{-8}$
$K_4$	-2.802
$K_5$	$-2.16 \times 10^4$
$K_6$	$1.3933 \times 10$
$K_7$	$-1.45 \times 10^{-2}$
$K_8$	$2.552 \times 10^{-6}$

1 몰의 B를 생성하기 위한 평균 에너지 소비량은 아래의 식으로 주어진다.

$$Q_{ave} = \frac{\rho_g c_{pg} (T_s - T_{ave}) t_{regen}}{x_{ave} P_{feed} [y_A / (RT_{feed})] t_{cycle}} \quad (18)$$

여기서  $T_{ave}$ 는 흡착탑의 평균 온도이다.

$$T_{ave} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} \int_0^L T(z, t) dz dt}{t_{cycle} L} \quad (19)$$

Power law 반응식을 가정하여, 평균 전환율은 (20) 식의 비선형 대수 방정식을 풀어 구할 수 있다[14].

$$x_{equil}^4 = \frac{k_e}{27 c_{feed, A}^3} (1 + 3x_{equil} y_A)^3 (1 - x_{equil}) \quad (20)$$

등온 공정을 유지하기 위하여 필요한 열의 양은 반응열과 같다.

$$Q_{equil} = \Delta H_r \quad (21)$$

TSAR 공정을 일반적인 관형 반응기와 비교하기 위하여 아래와 같이 2개의 성능지수를 도입하였다.

$$l_x = \frac{x_{ave}}{x_{equil}} \quad (22)$$

$$l_q = \frac{Q_{ave}}{Q_{equil}} \quad (23)$$

여기에서  $l_x$ 는 TSAR의 주기 평균 전환율과 TSAR과 동일한 조건, 즉, 일정 온도  $T_{ave}$  및 동일한 원료 가스를 가압하는 정상 흐름 반응기의 평균 전환율과의 비를 나타내며,  $l_q$ 는 TSAR의 에너지와 등온 반응기의 에너지 소비의 비를 나타낸다.

### 3-2. 공정 모사 방법

TSAR 공정의 동적 모사는 gPROMS 공정 모델링 시스템[15, 16]을 이용하여 수행하였다. 이 모델링 소프트웨어는 각 단위 조작에 대한 수학적 모델링과 이를 종합하여 전 공정을 체계적으로 결합시킬 수 있는 고급 모델링 언어를 제공해 준다. 여기에서 사용하고 있는 수학적 모델은 비선형 적분, 편 미분식, 상 미분식 및 대수식들이 혼합되어 있는 형태이므로 수치 해법이 매우 어렵다. 이를 위하여 3차의 orthogonal collocation on finite elements 방법을 사용하였으며 7개의 유한 요소가 사용되었다.

TSAR의 성능을 가늠하는 운전 변수는 유체 온도, 유속, 조성 및 주기 시간 등이 있다. 이외에, 흐름의 형태(예, 향류 또는 병류 재생 흐름)는 반응기내에서의 온도 구배, 유속, 재생 온도, 흡착질 제거에 영향을 미친다. 병류 형태의 조업은 스팀 가스의 역 방향 흐름으로 인한 재생 단계에서 제거된 톨루엔과 수소가스의 재혼합을 최소화시켜 주며 역반응을 억제시켜 준다. 따라서 본 연구는 병류 조업에 대하여 주로 수행하였으며 조업 방식에 따른 성능 비교를 위하여 향류 조업 및 정상 상태 반응기에 대하여서도 모사를 수행하였다. 공정 모사를 위한 기본 파라미터는 Table 1과 같으며 네 가지 주요 운전 변수들인 반응물 온도, 재생 흐름의 온도, 반응물 공급 시간 및 재생 시간들의 변화에 대한 영향을 연구하였다.

## 4. 결과 및 고찰

Table 1에 나타난 기본 조건에 의거하여 병류와 향류 흐름에 대하여 동적 모사를 수행하였으며 같은 조건의 정상상태 반응기의 톨루엔으로의 전환율을 계산하였다. Fig. 2에 나타난 것과 같이 2,500초 이후에는 모든 형태의 조업에서 평형에 도달함을 알 수 있었다. 한 주기당 평균 전환율은 병류에서 최고치(0.368)를 나타내었으며 정상 상태(0.311), 향류(0.193)의 순으로 차츰 감소하였다. 탈수소 촉매 반응은 흡열반응으로 반응기의 입구에서 온도가 급격히 떨어져 반응이 저하되고, 따라서 반응기 출구에서의 전환율에 커다란 영향을 미치게 된다. 병류 운전의 경우 재생 과정 동안 고온의 불활성 스팀 가스가 반응기의 입구로 정방향으로 유입되어 반응기내의 급격한 온도 강하를 막으므로 반응을 지속적으로 유지시키며 전환율이 높게 유지된 것으로 보인다. 반면 향류의 경우 재생을 위한 스팀 가스가 역 방향에서 공급됨으로 생성된 톨루엔과 수소가 반응하여 MCH를 다시 생성하는 역 반응이 일어나므로 재생률이 급격히 저하되는 것으로 사료된다. 따라서 화학 반응이 가역적이고 생성된 성분을 물리적 흡착에 의해 분리하고자 하는 경우에는 병류 재생 방법이 효과적이라 할 수 있다.

병류 조업 상태에서의 흡착탑의 온도 구배를 Fig. 3과 4에 도식하였다. Fig. 3은 20분까지의 주기에 대하여 반응기 길이와 시간에 따른 온도 분포를 3차원 그래프로 나타낸 것인데 반응기의 길이(TSAR.AXIAL)에 따라 급속하게 온도가 낮아지며 약 3,000초 경과 후에는 주기에 대하여 일정한 온도 분포를 갖는 것을 알 수 있었다. 반응기 입구에서는 고온의 원료와 재생 스팀이 주기적으로 공급되

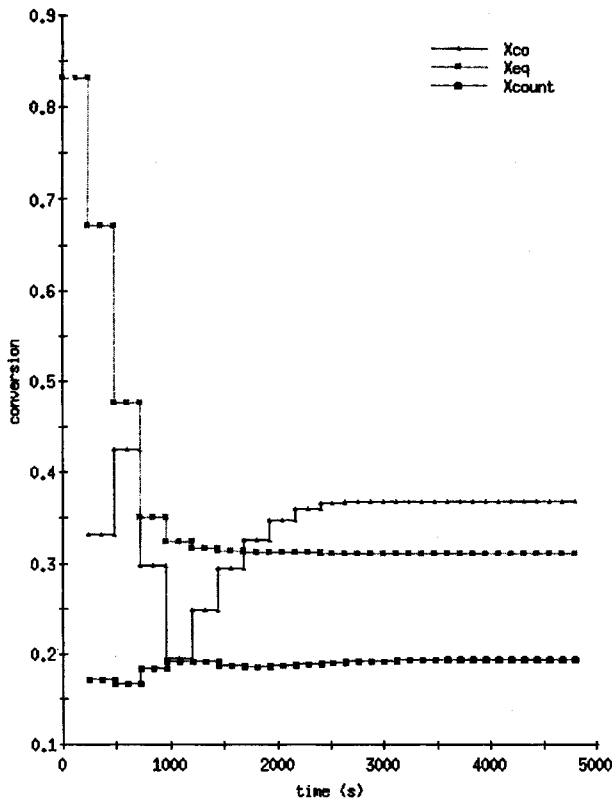


Fig. 2. Conversion of TSAR and steady state flow reactor.

( $X_{co}$ : co-current flow;  $X_{eq}$ : equilibrium;  $X_{count}$ : counter current flow)

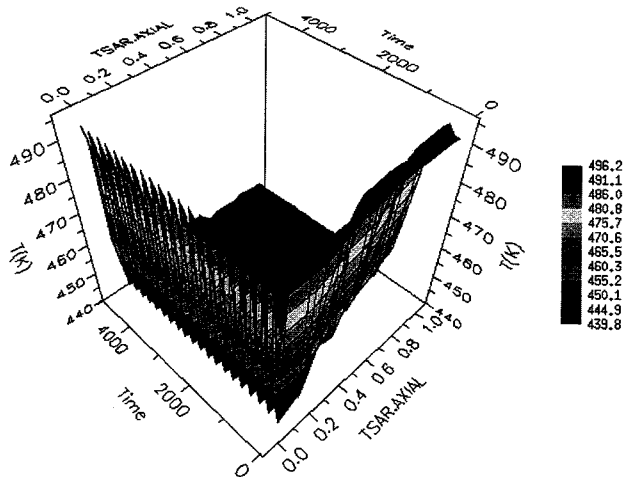


Fig. 3. Temperature profile over 20 cycles.

기 때문에 활발한 흡착 및 흡열반응에 의해 순간의 주기적 온도 변화는 있어도 전반적으로 높은 온도를 유지할 것이다. 그러나 흡착에 의한 발열량 보다는 촉매 반응에 의한 흡열량이 크기 때문에 반응기 길이에 따라 온도는 감소하게 되고 약 3,000초 이후의 주기적 정상 상태에 도달하면 일정한 온도를 유지하는 것으로 생각할 수 있다 (Fig. 4). 이러한 현상은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 반응이 원료 공급 단계의 반응기의 입구 부분에서 매우 강하게 일어나서 반응열의 변화가 크며 출구 부분에서는 반응이 약해진다는 사실과도 일치한다.

공급 원료와 재생 증기의 온도를 변화시켰을 때 톨루엔의 전환율

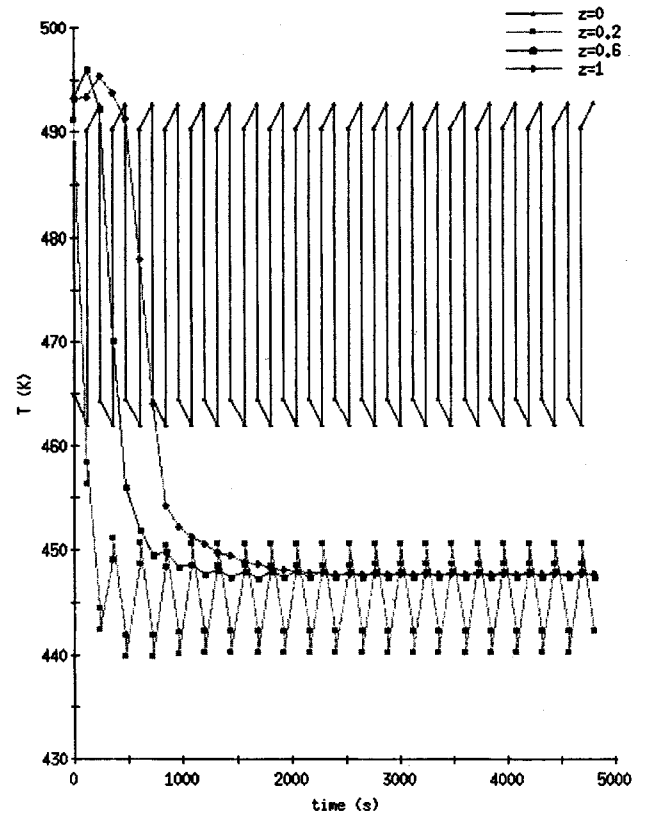


Fig. 4. Temperature profile at given positions over 20 cycles.

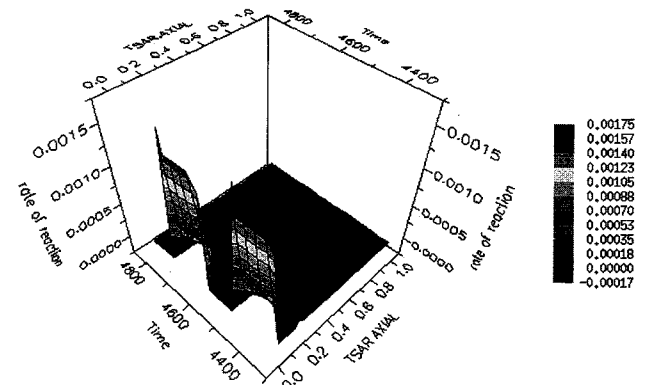


Fig. 5. Rate of reaction during last two cycles.

Table 3. Conversion and energy consumption at given  $t_{feed}=120$  s,  $t_{regen}=120$  s and  $T_{feed}=453.15$  K with various  $T_{regen}$

$T_{feed}$ (K)	$T_{regen}$ (K)	$x_{ave}$	$x_{equil}$	$l_x$	$l_q$
453.15	453.15	0.240	0.196	1.224	0.486
	473.15	0.287	0.236	1.217	0.681
	493.15	0.338	0.284	1.188	0.842
	513.15	0.388	0.335	1.157	0.953
	533.15	0.440	0.389	1.130	1.040

및 에너지 소비량을 계산하였고 정상흐름 반응기와 비교하여 Table 3-5 및 Fig. 6-8에 나타내었다. 이때 주기는 공급 및 재생을 각각 120초로 동일하게 유지하였다. 공급 원료의 온도를 453.15 K로 하고 재생 온도를 453.15 K에서 533.15 K로 변화시켰을 때 전환율은 0.240에서 0.440으로 증가하였다. 전환율에 대한 성능지수는 검토된 전

Table 4. Conversion and energy consumption at given  $t_{feed}=120$  s,  $t_{regen}=120$  s and  $T_{feed}=463.15$  K with various  $T_{regen}$

$T_{feed}(K)$	$T_{regen}(K)$	$x_{ave}$	$x_{equil}$	$l_x$	$l_q$
463.15	453.15	0.270	0.217	1.243	0.370
	473.15	0.318	0.262	1.215	0.582
	493.15	0.368	0.311	1.185	0.739
	513.15	0.421	0.364	1.154	0.856
	533.15	0.476	0.420	1.133	0.945

Table 5. Conversion and energy consumption at given  $t_{feed}=120$  s,  $t_{regen}=120$  s and  $T_{feed}=473.15$  K with various  $T_{regen}$

$T_{feed}(K)$	$T_{regen}(K)$	$x_{ave}$	$x_{equil}$	$l_x$	$l_q$
473.15	453.15	0.298	0.239	1.244	0.277
	473.15	0.348	0.287	1.214	0.489
	493.15	0.401	0.339	1.183	0.648
	513.15	0.455	0.394	1.154	0.769
	533.15	0.514	0.452	1.136	0.861

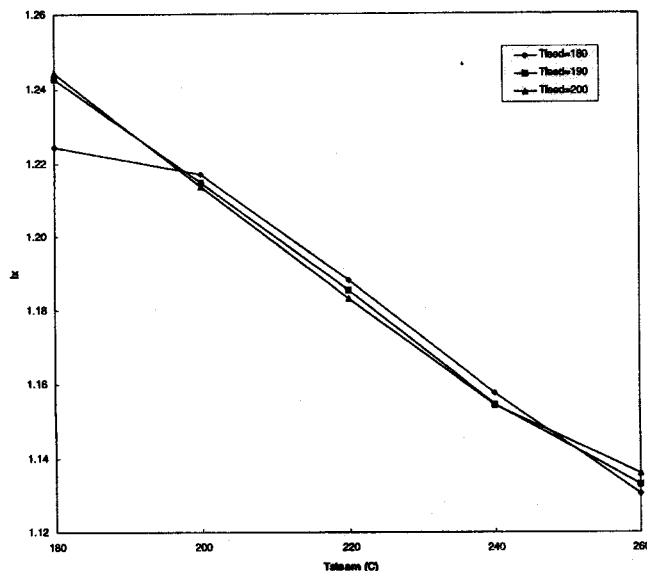


Fig. 6. Ratio of conversion ( $x_{ave}/x_{equil}$ ) for various steam temperature.

범위에 대하여 1 보다 크며 따라서 정상흐름 반응기보다 전환율이 우수하고 재생온도가 증가할수록 그 차이는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 에너지 성능지수는 같은 재생온도 변화에 대하여 0.370에서 0.945로 정상흐름 반응기보다 에너지 소비량이 적은 것으로 평가되었다. 공급 원료의 온도를 증가시킨 경우(Table 4-5)에도 전환율 및 에너지 소비량의 성능은 정상흐름 반응기보다 우수함을 알 수 있었다. 흡착 분리에 의한 반응향상으로 인한 전환율 증가로 보이며 흡착 분리가 반응 향상을 지배하는 주요 메커니즘이라는 것을 의미한다. 원료의 온도가 일정할 때 재생 온도를 증가시키면 반응기내의 평균 온도를 증가시키고  $x_{ave}$ 도 증가시킴을 알 수 있다. 전환율 성능지수의 경우 재생 온도가 높을수록 낮아지는데 이는 높은 온도에서는 흡착의 영향이 작으므로 전환율이 정상 흐름 반응기의 전환율에 접근하기 때문이다.

일정한 재생 온도에서 공급 원료의 온도가 높을수록 높은 전환율을 나타내었다. 이 경우에 에너지 소비량에 대한 지수는 오히려 감소하였는 바, 이는 높은 온도의 공급 원료에 의해 반응열 공급 효과를 가져오기 때문으로 보인다.

반응 단계별 주기 시간을 변화시켰을 때 TSAR의 성능에 미치는

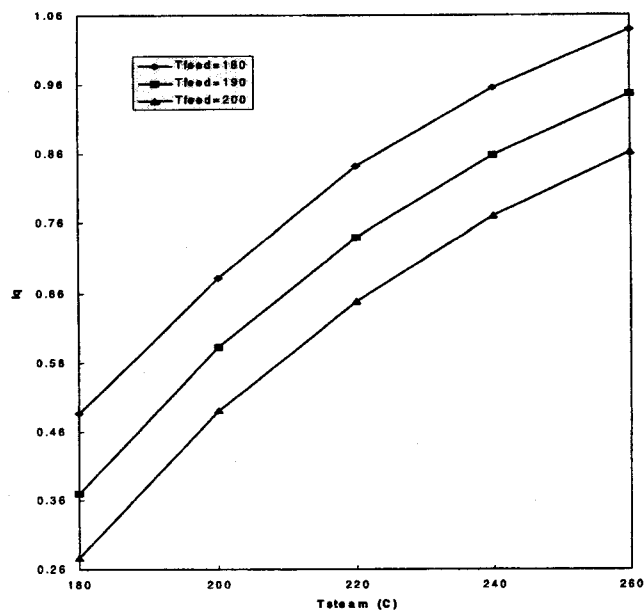


Fig. 7. Ratio of energy consumption for various steam temperature.

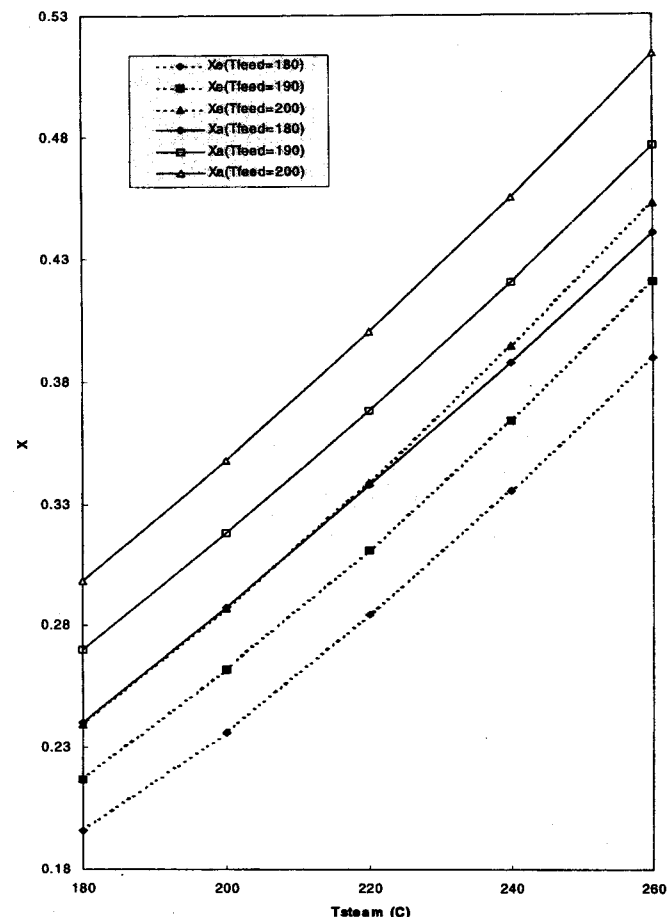


Fig. 8. Conversion of toluene for various steam temperature.

영향을 고찰하였으며 Table 6에 요약하였다. 이때 운전 파라미터는 기본 조건( $T_{feed}=463.15$  K와  $T_{regen}=493.15$  K)을 적용하였다. 공급 주기 시간과 전체 주기 시간의 비가 작을수록, 즉 재생시간의 비가 증가할수록 전환율이 증가하였다. 이는 높은 온도의 재생시간이 증가하

**Table 6. Conversion and energy consumption at given  $T_{feed}=463.15$  K,  $T_{regen}=493.15$  K and  $t_{cycle}=240$  s with various  $t_{feed}/t_{cycle}$**

$t_{feed}(s)$	$t_{feed}/t_{cycle}$	$x_{ave}$	$x_{equil}$	$l_x$	$l_q$
240	0.2	0.661	0.496	1.332	0.252
	0.4	0.436	0.355	1.226	0.559
	0.5	0.368	0.311	1.185	0.736
	0.6	0.317	0.276	1.151	0.937
	0.8	0.243	0.223	1.091	1.091

면서  $T_{ave}$ 가 증가하기 때문이다. 그러나 이 경우에  $l_q$ 는 감소하였으며 이는 재생 흐름으로부터 반응열에 필요한 에너지의 전달이 줄어들기 때문에 사료된다. 이론적으로  $t_{feed}/t_{cycle}$ 의 값이 1에 접근하면 TSAR은 tubular 반응기와 같은 효과를 나타내며 따라서 동일한 조건의 등온 평형 반응기에서 높은 전환율이 얻어진다. 검토된 범위에 대해서는 Table 6에서 보는 바와 같이 TSAR의 경우가 등온의 정상 흐름 반응기 보다 전환율이 높음을 알 수 있다.

## 5. 결 론

온도 주기가 있는 새로운 개념의 흡착 반응기 공정의 이론적인 연구를 수행하였다. 흐름 구성의 두 가지 형태(병류 및 향류)에 대하여 MCH의 탈 수소화 반응을 모델로 공정 모사를 수행하였으며 병류 흐름의 경우 동일한 조건의 정상상태 흐름 반응기의 전환율 및 에너지 소비에 대한 성능 지표가 향상됨을 알 수 있었다. 따라서 TSAR 공정은 폐열을 반응열 공급에 사용하는 시스템이나 주기적인 촉매 재생, 전환율 향상을 위한 최적 온도의 생성, 열역학적으로 제한이 있는 반응의 향상을 위하여 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 보인다. 그러나 TSAR 공정 해석의 완성을 위해서는 원료 및 재생제의 온도 변화에 따른 반응기 성능 변화와 단계별 주기 시간의 변화에 따른 반응기 성능 변화에 대한 최적화 및 흡착탑 매질에 따른 고찰 등이 요구되며 또한 단순화하기 위해 가정한 전제 조건들을 완화시키는 연구가 필요할 것으로 보인다.

## 사용기호

$c_{feed,i}$  : feed concentration of component i [mol/m<sup>3</sup>]  
 $c_i$  : gas phase molar concentration of component i [mol/m<sup>3</sup>]  
 $c_{pg}$  : heat capacity of the gas phase [J/mol-K]  
 $c_{ps}$  : heat capacity of the solid phase [J/kg-K]  
 $d$  : reactor diameter [m]  
 $D_z$  : effective dispersion coefficient [m<sup>2</sup>/s]  
 $K_z$  : axial thermal conductivity coefficient of the bed [J/m-K-s]  
 $k_e$  : equilibrium coefficient  
 $k_f$  : reaction rate coefficient  
 $k_i^*$  : overall mass transfer coefficient for component i [s<sup>-1</sup>]  
 $L$  : reactor length [m]  
 $m_i$  : adsorption isotherm gradient for component i at reference temperature [mol/Pa-kg]  
 $m_i$  : adsorption isotherm gradient for component [mol/Pa-kg]  
 $P$  : pressure in the bed [Pa]  
 $q_i$  : solid phase concentration for component i [kg/m<sup>3</sup>]

$q_i^*$  : equilibrium adsorbed phase concentration of component i [mol/kg]  
 $R$  : universal gas constant [J/mol-K]  
 $r$  : rate of reaction [J/mol-s]  
 $T$  : bed temperature [K]  
 $T_{feed}$  : feed temperature [K]  
 $T_{regen}$  : temperature of regeneration medium [K]  
 $t$  : time coordinate [s]  
 $t_{cycle}$  : one cycle time [s]  
 $t_{feed}$  : duration of feeding step [s]  
 $t_{regen}$  : duration of regeneration step [s]  
 $v_z$  : superficial velocity of gas in the bed [m/s]  
 $z$  : axial coordinate [m]

## 그리스 문자

$\epsilon_b$  : interparticle void fraction  
 $\epsilon_p$  : interparticle void fraction  
 $\Delta H_a$  : heat of adsorption [J/mol]  
 $\Delta H_r$  : heat of reaction [J/mol]  
 $\rho_b$  : bulk density of the bed [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_g$  : density of the gas phase [mol/m<sup>3</sup>]  
 $\nu_i$  : stoichiometric coefficient

## 참고문헌

- Heggs, P.J. and Abdullah, N.: *Chem. Engng. Res. Des.*, **64**, 258 (1986).
- Eigenberger, G. and Nieken, U.: *Chem. Engng. Sci.*, **43**, 2109(1988).
- Rehacek, J., Kubicek, M. and Marek, M.: *Chem. Engng. Sci.*, **47**, 2897(1992).
- Lu, Z. P., Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E.: Conference Proceedings for Chempor 93, Porto, Portugal(1993).
- Matros, Y. S.: "Catalytic Processes under Unsteady-state Conditions, Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, **43**(1989).
- Antonucci, P., Giordano, N. and Bart, J. C. J.: *J. of Chromatography*, **150**, 309(1978).
- Vaporciyan, G. G. and Kadlec, R. H.: *AIChE J.*, **33**, 1334(1987).
- Vaporciyan, G. G. and Kadlec, R. H.: *AIChE J.*, **35**, 831(1989).
- 오 민, 문제권: 화학공학(계재예정) (1998).
- Rutheven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH(1993).
- Yang, R.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston(1985).
- Alpay, E., Chatsiriwech, D., Kershenbaum, L. S., Hull, C. P. and Kirkby, N. F.: *Chem. Engng. Sci.*, **49**, 5845(1994).
- Alpay, E.: Ph.D. Dissertation, University of Cambridge, UK(1992).
- Yongsunthorn, I., Oh, M. and Alpay, E.: AIChE Annual Meeting, Chicago, II, USA(1996).
- Oh, M. and Pantelides, C. C.: *Computers Chem. Engng.*, **20**, 611 (1996).
- Pantelides, C. C. and Barton, P.: *Computers Chem. Engng.*, **17**, S263 (1993).