

## 고정층 촉매 반응기에 대한 열전달 현상 및 반응속도 해석

윤영삼<sup>†</sup> · 박판욱\*

국립환경연구원 금강수질검사소

\*부산대학교 화학공학과

(1998년 9월 7일 접수, 1999년 3월 5일 채택)

### Heat Transfer Phenomena and Reaction Rate Analysis for the Fixed-Bed Catalytic Reactor

Young-Sam Yoon<sup>†</sup> and Pan-Wook Park\*

Kum River Water Quality Research Laboratory, National Institute of Environmental Research

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

(Received 7 September 1998; accepted 5 March 1999)

#### 요 약

o-Xylene의 부분산화로부터 무수프탈산을 생산하는 고발열의 고정층 촉매 반응기를 열전달 현상과 반응속도 해석을 목적으로 연구하였다. 고발열을 수반하는 고정층 촉매 반응기의 전형적인 문제는 반응기의 입구영역에서 과도한 산화 반응으로 인한 심한 온도상승을 일으키는 열점과 연관되어 있다. 열점의 생성은 목적 생성물의 수율감소, 반응기의 불안정한 거동, 열점영역에서의 급격한 촉매 활성 저하는 물론 극단적인 경우 반응기의 폭발로 연결될 수 있다. 고발열 반응을 수반하는 고정층 촉매 반응기 내에서의 열전달 현상은 열전달 매개변수들을 통해 고찰하였으며, 열문제의 근본적인 요인인 반응속도에 대한 연구를 수행하였다.

**Abstract** – The highly exothermic fixed-bed catalytic reactor for the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride was studied with the objective of analyzing heat transfer phenomena and reaction rate. The conventional problem of highly exothermic fixed-bed catalytic reactor is closely associated with a hot spot which leads to excessive temperature rise due to immoderate oxidation reaction at inlet region of reactor. At some location of axial direction hot spot gives rise to decrease of yield for desired product, unstable operation of fixed-bed catalytic reactor, rapid activity reduction of catalyst at hot spot zone, and explosion of reactor in extreme cases. The heat transfer phenomena in such a highly exothermic fixed-bed catalytic reactor are studied by using heat transfer parameters and the reaction rate which is the essential cause of heat problem is also studied.

**Key words** : Fixed-Bed Catalytic Reactor, Hot Spot, Heat Transfer Phenomena, Reaction Rate

#### 1. 서 론

무수프탈산은 염료제조를 위한 중간체로서 초기의 제조방법은 질산 또는 황산을 사용하여 나프탈렌을 산화시키는 방법이 사용되었다. 1900년대 초에 기상에서 나프탈렌의 공기산화에 의한 무수프탈산의 제조가 시작되었으며 수 십년 동안 유일한 제조방법으로 사용되었다[1, 2]. 그러나 나프탈렌의 가격 증가는 대체 원료물질의 사용을 통해 높은 수율을 얻을 수 있는 촉매 개발로 연결되게 되었다[3]. 그 결과 o-xylene을 이용한 무수프탈산 생산이 시작되었으며 원료물질의 대부분을 차지하게 되었다. o-Xylene에서 무수프탈산을 생산하는 반응 공정은 고발열을 수반하는 산화 반응으로 고정층 촉매 반응기가 이용되고 있다.

고정층 촉매 반응기를 이용하여 수행되는 반응은 많은 열이 수반되는 고발열 반응이 대부분이다. 고정층 반응기는 고발열 반응에 의해 생성되는 열로 인해 반응기가 불안정해지며, 특히 반응기 입구영역

어느 한 위치에서 높은 온도 상승을 일으키는 열점 생성이라는 고정층 촉매 반응기의 전형적인 결점을 가지고 있다[4]. 고정층 촉매 반응기에 미치는 열점의 영향으로는 목적생성물의 수율감소, 열점 영역에서 시간이 지남에 따라 급격한 촉매 활성의 저하 그리고 극단적인 경우 반응기 폭발로 연결될 수 있는 위험성을 지니고 있다. 따라서 이러한 비정상적인 온도 상승인 열점을 낮추기 위해서는 효과적으로 반응기안의 열을 제거해야 한다. 반응기 안의 열제거 방법으로는 반응기 외벽에 냉매를 흘림으로써 냉매와 반응에 의해 생성된 반응기 안의 열과의 열교환을 통한 제거, 활성이 다른 촉매를 다중으로 충전하여 입구영역에서 진행되는 과도한 산화 반응을 분산시켜 급격한 온도상승을 방지하는 방법 및 반응기설계시 반응기의 직경을 기술 및 경제적인 측면 등을 고려하여 최대한 작게 하여 냉각방향으로 열전달 시간을 줄여 열문제를 해결하는 방법 등이 있다.

또한 CTWR(catalytic tube wall reactor)을 사용하여 반응기안의 열문제를 해결하려는 시도가 많은 연구자들[5-10]에 의하여 진행되고 있다. CTWR이란 활성이 높은 촉매를 반응기 벽에 약 0.5 mm 두께로

<sup>†</sup>E-mail : ysyoon\_3\_sf@hanmail.net

얇게 코팅시키고 활성이 낮은 촉매를 반응기 안에 충전시킴으로써 대부분의 반응을 반응기 벽에서 일어나게 하여 발생한 열이 고체 촉매의 방해없이 순간적으로 냉매 쪽으로 전달되게 되어 입구 반응물의 온도가 높을수록 전화를 및 선택도를 전형적인 고정층 촉매 반응기에 비해 10-90 %정도 향상시켰다. 이처럼 CTWR은 열점에서 온도를 전형적인 고정층 촉매 반응기에 비해 현저히 낮추어 반응기의 안정성에 대한 기여뿐만 아니라 촉매의 수명까지 향상시켰다. 그러나 실제로 산업 현장에는 기술적인 문제뿐만 아니라 기존의 반응 장치를 완전히 교체하여야 하기 때문에 현재까지는 상용화되어 있지 않다. 즉 반응으로 인한 열의 효과적인 제거와 함께 반응기 설계변수(촉매충전층 높이, 반응기 직경, 유입 반응물의 온도, 농도 및 유속, 냉매의 유량 및 온도)의 최적 조건 설정, 촉매 활성의 저하로 인한 수율감소를 보상하기 위한 조업조건 조절 그리고 비정상상태 조업에서 정상상태 조업까지의 예측은 동시에 이루어져야 한다. 이를 위해서는 반응기의 거동을 나타내는 모델을 수치적으로 풀어서 그 해로부터 반응기의 거동을 예측하여야 한다. 그러나 '정확한 매개변수 선택의 어려움과 흐르는 유체와 고체의 복잡한 상호작용에 대한 수식화의 한계 그리고 촉매상에서 흡착, 화학반응 그리고 탈착으로 연결되는 일련의 수식화하기 곤란한 반응기 안의 물리·화학적 현상들로 인하여 고정층 촉매 반응기의 거동예측이 어렵게 된다.

위와 같은 한계로 인한 실제 반응기 거동과의 오차를 최소화시키기 위하여 Von Doesburg 등[11]은 화학적인 변화과정, 촉매입자 내부에서 전달과정, 경막에서 전달과정, 촉매층에서 수송과정 그리고 외부와의 상호작용(단열 또는 비단열)순으로 반응기의 체계적인 모델링 과정인 level scheme을 제안하였다. 이들은 각 단계에 대한 체계적인 연구를 통해 반응기의 모델링에 있어서 고려되어야 할 인자와 무시해도 반응기 거동에 영향이 없는 인자들을 구분하여 효과적으로 반응기 해석을 가능하게 하였다. Rosendall과 Finlayson[12]은 목적 반응계의 반경과 축분산, 불균일상 모델, 밀도변화의 영향을 조사하였고 각 변수들이 반응기 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 그들은 기존의 연구결과, 판별기준, 모사의 결과를 비교하여 더욱 발전된 반응기 변수들의 영향을 고찰하였다. 또한 냉각 관형 반응기 내의 열전달 모델링에서 축방향 열분산을 고려하여 어떤 조건하에서 축방향 분산이 무시될 수 있는지를 결정하는 기준에 관한 연구도 수행되었다[13, 14]. Carberry와 Wendell[15]은 단열 고정층 반응기 내에서 불균일 발열 반응의 축방향 온도와 전화를 계산하여 충전층 길이가 증가함에 따라 축방향 열분산의 효과는 감소함을 확인하였다. Borkink와 Westerp[16]은 냉매에 의해 열교환되는 고정층 촉매 반응기의 열전달 현상의 묘사를 위해서는 열의 축분산 항의 중요성을 주장하였고, Westerp 등[17-19]도 고정층 반응기 내에서 반경 열전달 현상을 수식화하였다. 이와 같은 연구를 통하여 연구자들은 반응기 안에서 일어나는 실제적인 열전달 현상에 더욱 근접한 모델을 모델링하였으며 모델식에 포함된 매개변수들이 반응기의 거동에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

이에 본 연구에서는 반응기 안에서 일어날 수 있는 가능한 물리·화학적 현상들을 고려하여 이전 연구[20, 24]에서 개발한 고정층 촉매 반응기 해석 프로그램인 FBRDS(fixed-bed reactor design simulator)를 이용하여 반응기의 불안정성과 촉매 불활성화 요인이 되는 반응기 안의 열문제를 열전달 매개변수를 이용하여 구체적으로 규명하고자 한다. 또한 반응속도의 조절을 통해 반응에 의해 발생하는 열의 양을 조절할 수 있으므로 반응속도와 직접적으로 연관된 촉매 활성 및 활성화 에너지 등을 반응속도와 연관지어 연구하였다.

## 2. 반응기 모델

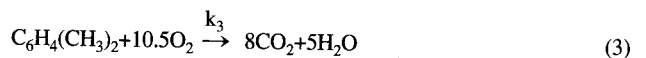
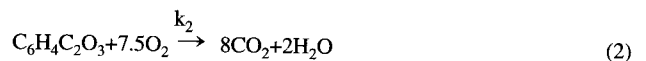
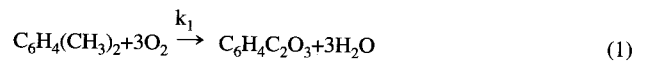
고발열을 수반하는 o-xylene 산화반응을 목적반응계로 선정하여 반

응기를 모델링을 하였다. 반응기의 구조는 직경 2.54 cm, 총 길이 3.2 m, 촉매충전높이 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 촉매층으로 충전되어 있다.  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매 상에서 o-xylene의 산화반응으로부터 무수프탈산을 합성하는 반응속도식은 o-xylene의 완전산화와 PA의 분해 반응으로 구성되는 삼각형 형태이다[7, 9]. 반응기 내의 온도는 molten salt( $KNO_3$ : $NaNO_2$  = 59:41, m.p.=142 °C)를 반응물 흐름에 대하여 향류로 흘림으로써 반응물과 냉매와의 열교환을 통해 조절된다. 위와 같은 이중 촉매 고정층 반응기에 대한 모델식을 세우기 위해 아래와 같은 가정을 하였다.

- (1) o-Xylene의 산화반응은 비활성의 pellet 외곽 표면에 활성을 가진 촉매가 0.1-0.2 mm두께로 얇게 코팅되어 있으므로 반응은 촉매 외곽 표면에서만 일어난다고 가정하여 유체 상의 온도와 농도가 고체 촉매상의 온도, 농도와 각각 같다고 하는 유사 균일상 모델(pseudohomogeneous model)로 한다.
- (2) 촉매 pellet의 물성치는 일정한 값이고, 유체와 관벽 간의 열전달 계수값은 일정하다.
- (3) 반응기의 축 및 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 이상기체법칙을 사용해서 구하고, 유속은 질량보존의 법칙으로부터 계산한다.
- (6) 촉매층에서 압력 손실은 반응기 입구에서 출구까지 선형으로 감소한다고 가정한다.
- (7) 각 단계의 반응은 산소의 농도가 반응 전과정을 통해 과잉이므로 유사일차 반응으로 가정한다.

위와 같은 가정을 사용하여 2차원, 비정상상태의 유사 균일상 모델에 대한 유체의 열 및 물질 수지식 그리고 냉매의 열 수지식과 경계 및 초기 조건은 다음과 같다[20, 21].

### ▶반응계



### ▶각 반응 단계에 대한 반응속도식

$$r_A = y_o(k_1 + k_3)C_A \quad (4)$$

$$r_B = y_o(k_1 C_A - k_2 C_B) \quad (5)$$

$$r_C = y_o(k_1 C_B + k_3 C_A) \quad (6)$$

$$k_i = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (7)$$

### ▶반응기 안에서의 에너지와 물질 수지식

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_m \frac{\partial T}{\partial t} = \varepsilon \lambda_{ez} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon \lambda_{er} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ - \frac{\partial}{\partial z} (u_f (\rho c_p)_f T) + \varepsilon (-\Delta H_A) r_A \end{aligned} \quad (8)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = \varepsilon D_{ez} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + \varepsilon D_{er} \left( \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u_f C_j) - \varepsilon r_j \quad (9)$$

▶ 냉매에 대한 에너지수지식

$$(\rho c_p)_c \frac{\partial T_c}{\partial t} = -u_c (\rho c_p)_c \frac{\partial T_c}{\partial z} + h_w A (T - T_c) \quad (10)$$

$$\text{여기서 } (\rho c_p)_m = [(\rho c_p)_f \varepsilon + (\rho c_p)_s (1 - \varepsilon)] \quad (11)$$

▶ 경계 및 초기조건

$$T = T_o, T_c = T_{co}, C_j = C_{jo} \quad \text{at } t = 0 \quad (12)$$

$$-D_{ez} \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=0} = u_o (C_j|_{z=0^-} - C_j|_{z=0^+}) \quad \text{at } z=0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (13)$$

$$\lambda_{ez} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = (\rho c_p)_m u_o (T|_{z=0^-} - T|_{z=0^+}) \quad \text{at } z=0 \quad (14)$$

$$T = T_o \quad \text{at } z=0 \quad \text{for } 0 \leq r \leq R \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad \text{at } z=0 \quad \text{and } r=R \quad (16)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0, \quad 0 < z \leq L \quad (17)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{h_w}{\lambda_{er}} (T + T_c) \quad \text{at } r=R \quad (18)$$

$$T_c = T_{co}, \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z=L \quad (19)$$

식 (8)-(10)의 수학적 모델식과 초기 및 경계 조건 식 (12)-(19)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 참고문헌[20, 22, 23]에 상세하게 기술되어 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 최적 매개 변수 추정

o-Xylene을 산화시켜 무수프탈산을 합성하는 이중 촉매 고정층 반응기의 상부층 촉매는 활성이 낮은 염기성 촉매를, 그리고 하부층은 상부 촉매층에서 나오는 미반응 o-xylene의 전환율을 높이고 PA의 흡착 반응을 억제하기 위한 활성이 높은 산성 촉매[상대활성도는  $F_1 = 1.0$ (상부 촉매층);  $F_2 = 2.0$ (하부 촉매층)]가 충전되어 있다. 이와 같은 반응기의 모델링을 통한 수치모사에 필요한 조업조건, 반응기, 냉매 및 촉매관련 데이터를 Table 1에 수록하였다.

활성이 다른  $V_2O_5$ - $TiO_2$  이중 촉매 고정층 반응기의 실측한 촉매방향 온도 분포는 Fig. 1(a)의 (-▽-)으로 표시하였다. Fig. 1(a)는 실측한 온도 분포에 대하여 모델식의 에너지 수지식 식 (8)을 최적적으로 모사한 결과로서 실선(—)이며, 실제 실험 데이터인 반응기 출구에서의 수율(78.80%)과 최대로 근접(78.92%)시켰고, 촉매방향 온도 분포에 상당하는 농도 분포식 식 (9)는 Fig. 1(b)의 실선으로 모사하였다. 그리고, 냉매의 에너지 수지식 식(10)은 냉매의 입·출구의 주어진 온도 조건에 대하여 반응기 외벽 길이에 따라 (-□-)로 모사하였다.

Fig. 1은 시행 오차 계산에 의해 상업적인 반응기의 촉매방향 실측 온도 분포와 반응기의 출구 반응물의 전환율 및 수율에 맞추어 최적 적합시켜, 모델식과 반응속도식에 포함된 최적 매개변수값들을 산정하는 모사이다. 즉, 예측 모델은 상대 활성도  $F_1 = 1.0$ 의 상부 촉매층과  $F_2 = 2.0$ 의 하부 촉매층에서 각각의 열점은 물론 반응기 전 길이에

Table 1. Reactor, catalyst characteristics and operation conditions

Reactor geometry	Total length	3.2 m
	Tube ID	0.025 m
	Tube OD	0.029 m
	Packed length	2.58 m
	Fixed-bed void fraction	0.7
Catalyst( $V_2O_5/TiO_2$ )	Fixed-bed bulk density	850 kg/m <sup>3</sup>
	Density	2,600 kg/m <sup>3</sup>
	Specific heat	1.338 kJ/Kg°C
Operation conditions	Salt bath temperature	350-380 °C
	o-x feed concentration	3-6 wt% of o-x in air
	Air flow rates	2-4 Nm <sup>3</sup> /hr
	Inlet pressure	525 mbar G
	Outlet pressure	152 mbar G
Coolant	Inlet feed temperature	160-190 °C
	Specific heat	1.567 kJ/kg · K
	Density	1,760 kg/m <sup>3</sup>
	Inlet temperature	340-370 °C
	Outlet temperature	345-375 °C
Heat of reaction	Flow rate	6,000-10,000 m <sup>3</sup> /hr
	$\Delta H_1$	1.285 E6 kJ/kmol
	$\Delta H_2$	3.279 E6 kJ/kmol
	$\Delta H_3$	4.564 E6 kJ/kmol
Reactor size	Cross section area of ring	25.57 m <sup>2</sup>
	Cross section area of tubes	13.3 m <sup>2</sup>
	Coolant flow area	12.3 m <sup>2</sup>
	Heat transfer length	1,832 m
	Heat transfer area per unit volume	149 m <sup>-1</sup>

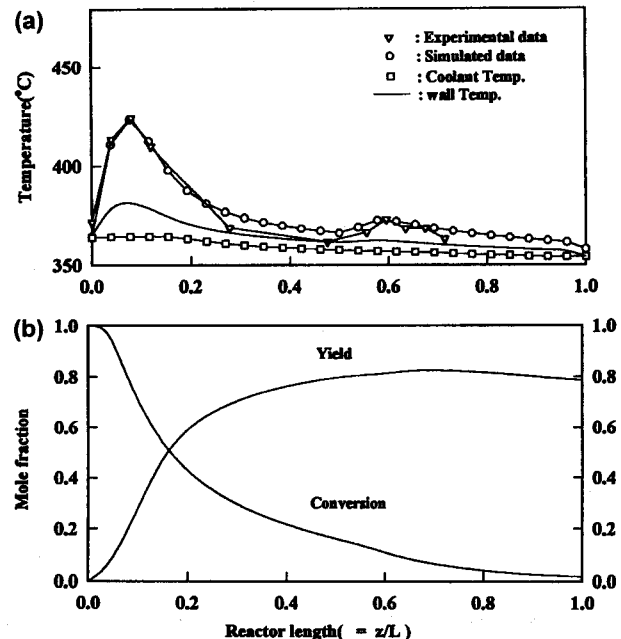


Fig. 1. Best fitting of two layer catalytic reactor for the estimation of optimum parameters.

(Air : o-xylene=20 : 1, SBT=354.2 °C)

걸친 온도 분포가 잘 일치되도록 모사하였다[20, 21, 23].

Fig. 2는 두 가지 활성의 이중층 반응기의 출구 전환율과 수율에 촉매 활성이 균일한 단일층 반응기를 최대한 근접시킨 모사 결과이다. 실측 데이터에 최적적합시킨 이중층 반응기의 결과와 이중층 반응기의 출구 전환율과 수율에 최대한 근접시킨 활성이 균일한 단일층 반

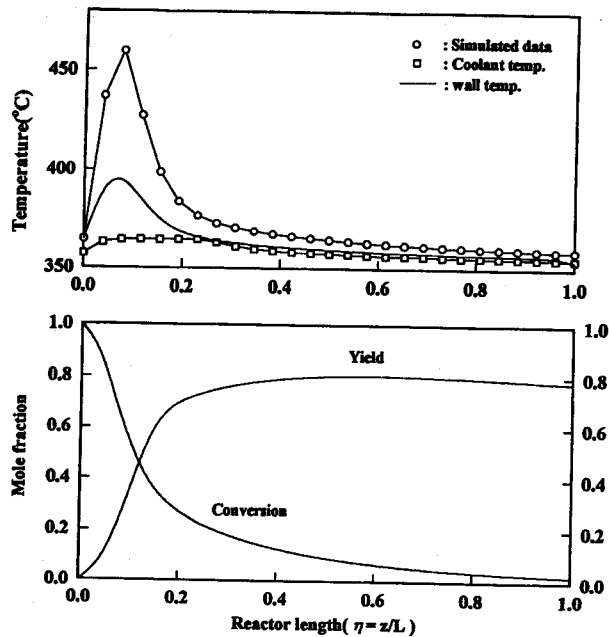


Fig. 2. Best fitting of one layer catalytic reactor.  
(Air : o-X=20 : 1, SBT=354.2 °C)

응기에 대한 결과를 Table 2에 비교하였다. Fig. 2에서와 같이 단일층 반응기는 반응기 입구 영역에서 높은 열점온도( $\Delta T=105.35$  K)를 보이며, 이중층 반응기의 열점온도( $\Delta T=69.20$  K)보다 36.15 K 더 높은 온도 상승을 보였다.

그럼에도 불구하고 단일 촉매층의 수율은 이중 촉매층 경우보다 조금 낮은 78.68%이다. 다시 말하면 두 가지 촉매층의 수율을 같게 하기 위한 온도 분포에서 더 높은 열점 온도를 가지는 단일 촉매층 반응기는 냉매만으로는 온도 조절에 있어 한계가 있음을 보여주며, 조업 조건의 작은 외란에 의해 반응기의 불안정성을 유발할 수 있는 위험성을 보여주고 있다.

Fig. 3-4는 삼·사중 고정층 촉매 반응기에 대한 촉매층 온도 분포를 나타낸 그림으로서 삼·사중층에 대한 촉매층 실측 온도 분포는 없지만, 실측한 이중층 반응기의 출구 전회율과 수율에 최대한 일치하도록 시행오차법에 의해 최적적합한 수치모사 결과를 도시한 그림이다. 삼·사중층 반응기의 전체 촉매층의 길이는 이중층 반응기와 같은 2.58 m를 사용하였고 이중층의 최적 적합으로부터 구한 parameter를 수정없이 사용하였다[20, 21, 23].

삼·사중층 반응기의 최적적합을 위해 조정된 변수는 오직 각 촉매층의 상대활성도와 각 촉매층의 길이뿐이다. 이러한 조건하에서 이중층 반응기의 실측 출구 전회율과 수율에 최적적합시킨 결과 삼·사중층 반응기가 이중층에 비해 반응기 입구 열점에서 최대온도가 낮게 모사되었다. Fig. 3-4의 최적적합으로부터 구한 결과들인 각 촉매

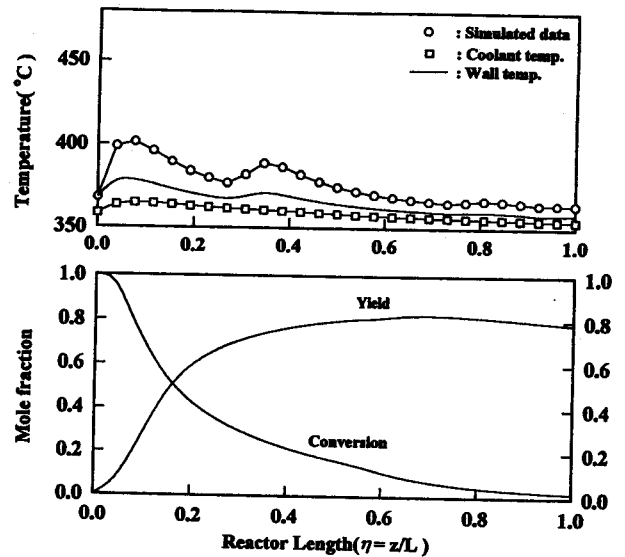


Fig. 3. Best fitting of three layer catalytic reactor.  
(air : o-xylene=20 : 1, SBT=354.2 °C)

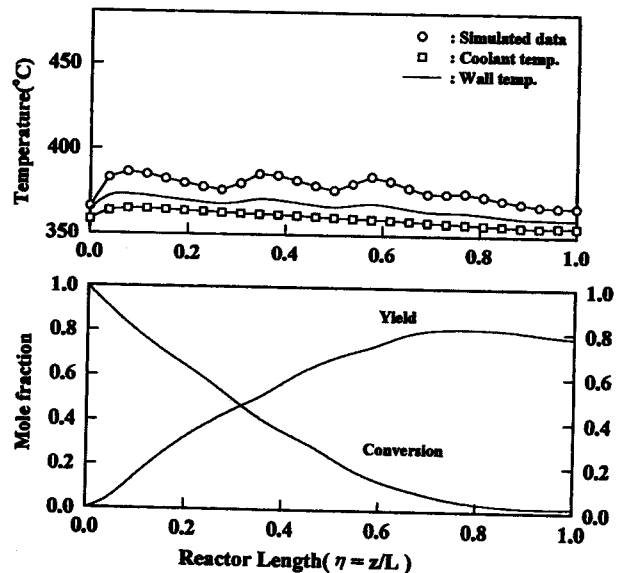


Fig. 4. Best fitting of four layer catalytic reactor.  
(air : o-xylene=20 : 1, SBT=354.2 °C)

층 길이, 각 촉매층의 상대활성도, 출구 전회율, 수율, 각 촉매층의 최대 온도 등에 대한 정보를 Table 3에 상세히 수록하였다. 이것은 촉매를 다중으로 충전함에 따라 전체 반응이 각 촉매층에 고루 나뉘어 반응하기 때문에 어떤 한 영역에서 과도한 산화로 인한 높은 온도

Table 2. Comparison between one and two fixed-bed reactors performances

Condition[two-bed]				Condition[one-bed]		
Hot spot[°C]	observed	Upper layer	423.40 °C	Hot spot[°C]	predicted	F=F <sub>1</sub> =F <sub>2</sub> =1.24
	predicted	Lower layer	373.10 °C		predicted	459.55 °C
Conversion[%]	observed		99.99	Conversion[%]	predicted	97.74
	predicted		98.29		predicted	80.49
Selectivity[%]	observed		78.80	Selectivity[%]	predicted	80.49
	predicted		80.29		predicted	78.68
Yield[%]	observed		78.80	Yield[%]	predicted	78.68
	predicted		78.92		predicted	78.68
Predicted relative activity		1	2	Predicted relative activity		1.24

Table 3. Estimated values for three and four fixed-bed reactors

Three-bed				
Catalyst bed	First-bed	Second-bed	Third-bed	
Reactor length(m)	1.0	1.10	0.48	
Relative activity	0.76	1.63	2.24	
Hot spot(°C)	401.51	388.85	366.79	
Conversion(%)		98.25		
Yield(%)		78.79		
Four-bed				
Catalyst bed	First-bed	Second-bed	Third-bed	Fourth-bed
Reactor length(m)	1.0	0.5	0.48	0.6
Relative activity	0.51	1.01	1.91	2.64
Hot spot(°C)	386.2	385.6	384.5	375.2
Conversion(%)		98.01		
Yield(%)		78.03		

상승을 억제할 수 있는 장점을 가지고 있다. 삼·사중층 반응기의 첫 번째 촉매층에 대한 열점온도는 삼중층  $\Delta T=47.31$  K와 사중층  $\Delta T=32$  K로 각각 단일층의 열점온도( $\Delta T=105.35$  K)보다 삼중층의 경우 58.04 K, 사중층 73.35 K 더 낮은 온도상승을 보였다.

또한 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 삼·사중층 반응기의 열점영역에서의 낮은 온도 상승에도 불구하고 출구 전화율과 수율을 이중층에 비해 높일 수 있는 충분한 가능성을 지님을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 열전달 현상 해석

Fig. 5는 반응에 의해 발생한 열이 냉매로 전달되는데 있어서 고체 촉매의 열전달에 대한 방해 정도를 확인하기 위해 반응이 없는 상태에 대하여 촉매가 충전되지 않았을 경우 (a)와 촉매가 충전되었을 경우 (b)에 대하여 반응기 입구로부터 20 cm 위치에서 고온의 냉매쪽의 열이 반응기 중심까지 전달되는 현상을 반경방향 온도분포로 도시하였다. 아울러 두 반응기에 대해 반경방향의 유효 열전도도인  $\lambda_{er}$ 을 증·감시켜가며 반경방향으로의 열전달 현상을 조사하였다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 빈 반응기의 경우 반경방향으로 열이 흐르는데 있어서 고체 촉매의 방해를 받지 않게 되어 유효 열전도도값을

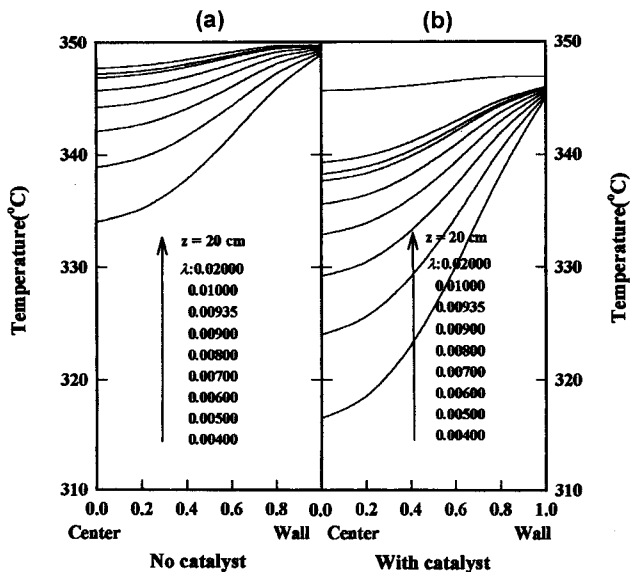


Fig. 5. Radial temperature profiles for effective radial thermal conductivity changes with no reaction. (at  $z=20$  cm; hot spot)

아주 작게 한 경우에 대해서도 반응기 중심과 벽 사이에 큰 온도 구배를 보이지 않았다. 반면 촉매가 채워져 있을 경우 Fig. 5의 (b)와 같이 고체 촉매가 고온의 반응기 외벽 냉매에서 반응기 중심으로의 열전달에 있어서 저항으로 작용하게 되어 반응기 벽과 중심 사이에 심한 온도 구배를 보였다.

위와 같이 고체 촉매의 존재 하에서는 항상 반응에 의해 발생한 열을 제거하는데 한계를 가지게 된다. 그러므로 최대한 반응기의 반경을 작게 하여 냉매로의 열전달을 원활하게 함과 동시에 촉매를 다중으로 충전하여 반응을 분산시켜 반응기의 어느 한 부분에서 과도 반응을 방지해야만 고정층 반응기는 안전하게 운전될 수 있다.

반응기 안의 열이 반응기 벽을 통하여 냉매로 전달되는 과정에 있어서 반응기 벽의 열전달 저항을 반응기 벽 열전달 계수인  $h_w$ 를 이용하여 벽과 냉매에 대한 축방향 온도 분포항으로 Fig. 6에 나타내었다.  $h_w$ 는 반응기 안의 거동을 지배하는 매개변수로서 상관관계식이나 열전달 실험을 통해 측정된다. 이 값을 증·감시킨 결과 반응기 벽 열전달 계수의 값이 감소할수록 반응기 안의 열이 냉매로 원활히 전달되지 못하여 벽의 온도가 증가되어 냉매와 온도 차이가 증가되고 있음을 보여주고 있다. 이러한 현상은 벽근처에서 공극률이 증가되면 반경으로 혼합이 감소되어 벽근처에서 저항이 증가되므로 열전달 계수가 감소되고 반응기 벽이 유체의 불순물에 의한 fouling 또는 표면에서 scale이 계속 침적되면 열전달 저항을 증가시켜 반응기 안의 열이 냉매로 원활히 흘러나가지 못할 때 일어난다. 또한 반응기 재질의 문제로서 재질의 열전달 능력이 좋아질수록 벽에서의 열전달 계수가 증가된다. 이 결과를 통하여 안전하면서 열을 잘 전달시킬 수 있는 반응기 재질의 개발이 요구된다.

Fig. 7은 이중층 반응기 안의 축과 반경방향으로의 열과 물질의 분산 효과를 나타내었다. Fig. 7(a)는 축방향 물질 전달 계수항을 포함하는 반응기 길이를 기준으로한 무차원 수인  $Pe_{ma}$  값을 기준값에서 큰 폭으로 증·감시켜 축방향의 온도 분포에 대한 영향을 나타내었다. 그 값을 100배에서 0.01배까지 변화시켰을 때는 그 값의 변화폭에 비해

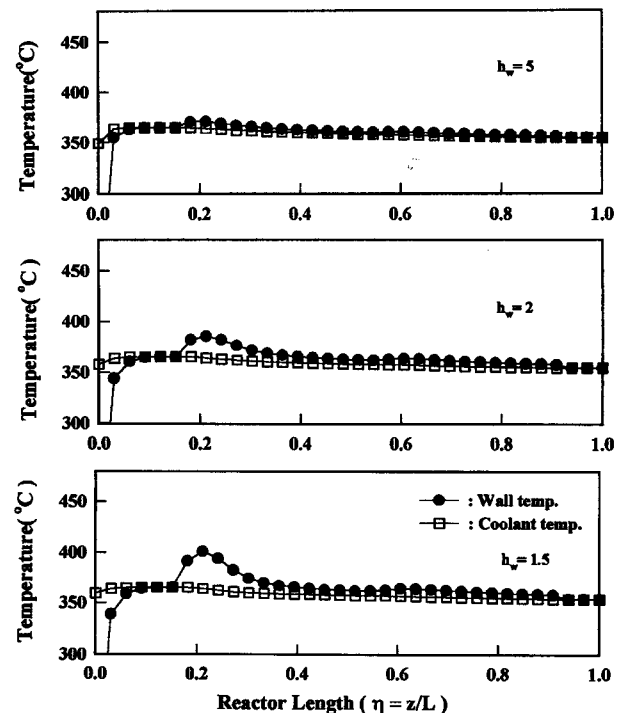


Fig. 6. Axial wall and coolant temperature profiles of two catalytic fixed-bed reactor for wall heat transfer coefficient changes.

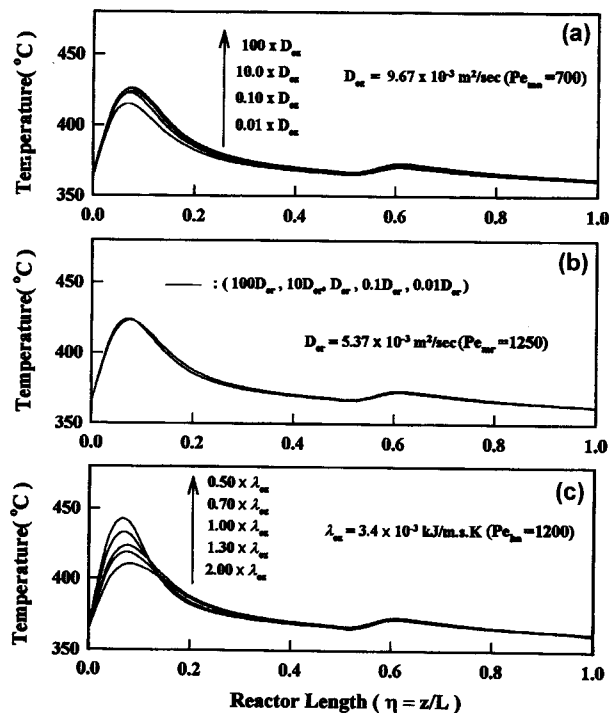


Fig. 7. Axial temperature profiles of two catalytic fixed-bed reactor.  
 a : effective axial dispersion coefficient changes  
 b : effective radial dispersion coefficient changes  
 c : effective axial dispersion thermal conductivity changes

반응기 안의 온도 변화가 매우 미소하므로 본 연구의 반응조건에서 축방향 물질 전달 계수의 영향은 무시 가능하였다. 일반적으로 축분산 계수항을 포함하는  $Pe_m$  값이 50이상이면 축분산의 영향을 무시할 수 있다는 조건과 본 연구의 결과도 동일한 결과를 보였다. 즉 본 연구에서 사용된 반응기 길이는 tube의 지름에 비해 대단히 길기 때문에 축방향 물질 전달 계수의 효과는 극히 미소하였다. Fig. 7(b)는 반경 방향 물질 분산 계수항을 포함하는 무차원 수인  $Pe_m$  값을 변화시켜 반응기 안의 거동을 나타내었다. 출발값으로부터 100-0.01배 증·감시켜 보았지만 축방향 온도 분포에는 영향을 미치지 못하였다. 즉 반응기 안에서 반경방향으로 물질의 이동은 미소함을 보여주고 있다. Fig. 7(c)는 축분산 열전도도항을 포함하는 무차원 수인  $Pe_{\lambda}$ 의 영향을 반응기 안의 온도분포로 나타내었다. 축방향의 물질 분산 계수의 영향과는 달리 열점 영역에서 온도 변화는 작은 축분산 열전도도값의 변화에도 불구하고 매우 크게 변화되었다. 축방향 열전달 속도의 영향에 반응기 안의 온도 거동이 민감한 이유는 물질 전달과 열전달 속도의 차이로서 고체의 열용량이 매우 크므로 반응기 안에서의 열은 물질 전달 속도에 비해 매우 느리므로 반응기 안에서 머무르는 시간이 물질에 비해 상대적으로 증가하게 되므로 축방향 열전도도에 매우 민감하며 일반적으로 물질 전달 속도와 열전달 속도는 2,000-5,000배 이상의 차이가 난다[24]. 또한 축방향 물질의 분산 계수가 반경방향 물질의 분산 계수에 비해 반응기 거동에 큰 영향을 미치는 것은 반경으로의 물질의 흐름은 거의 존재하지 않고 대부분 축으로 대류 및 분산에 의해 흘러가기 때문이다.

Fig. 8은 반경방향 열전도도의 영향을 축방향으로 반응기 안의 중심과 벽 온도분포로 나타내었다. 열전도도  $\lambda_r$ 도 반응기 안의 거동을 지배하는 중요한 매개변수로서 열전달 실험 또는 상관관계식을 통해 측정된다. 반경방향 열전도도의 증가는 반응기 중심과 벽사이의 온도차를 감소시켰으며, 반대의 경우는 온도차를 크게 하였다. 반응기에

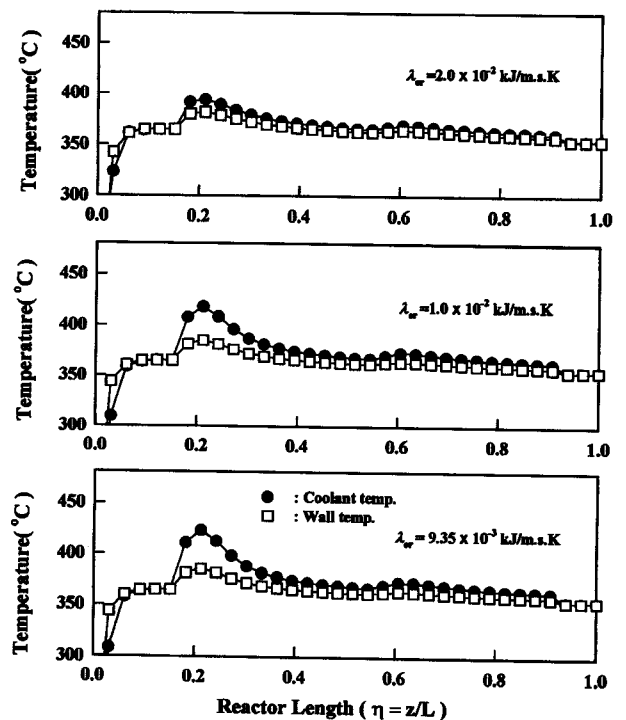


Fig. 8. Axial center temperature profiles of two catalytic fixed-bed reactor for effective radial dispersion thermal conductivity changes.

서 발생한 열은 결국은 모두 축과 반경방향으로 빠져나가야 하는데 축방향으로 흘러나가는 효과는 반경에 비하여 작다. 즉 반경방향으로 열의 제거가 반응기 안에서 발생된 열 제거에 주된 공정이므로 열은 반경방향으로 효과적으로 전달되어야 한다. 이런 목적 하에서는  $\lambda_r$ 의 값에 영향을 미치는 촉매 입자의 크기, 모양, 지지체의 재질 및 반응기반경 등을 면밀히 검토하여 최적 설계가 선행되어야 한다.

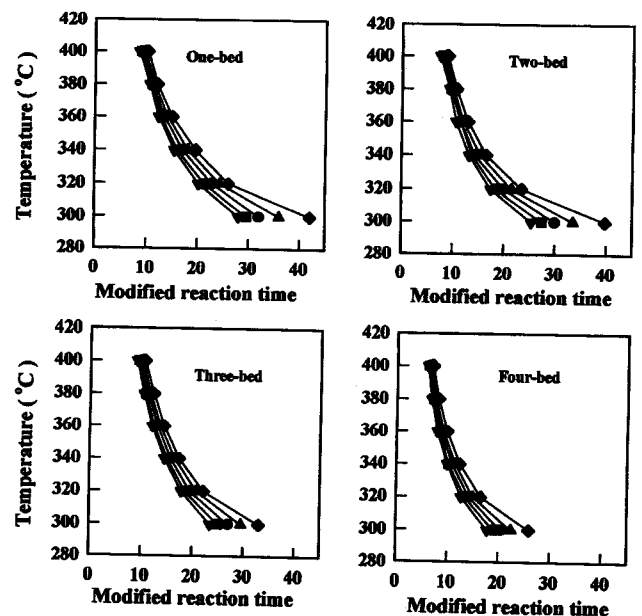


Fig. 9. Coolant temperature vs. modified reaction time for catalyst activity coefficient changes.

( $\blacklozenge$  : -20 %,  $\blacktriangle$  : -10 %,  $\bullet$  : standard,  $\blacksquare$  : +10 %,  $\blacktriangledown$  : +20 %)

### 3.3. 반응속도 해석

Fig. 9는 반응기를 start-up하여 원료 물질이 30 % 전환되는데 걸리는 반응 시간을 단일, 이중, 삼중, 사중층 반응기에 대하여 나타내었으며 반응기의 각 단계의 반응속도 상수에 곱해져 있는 활성도를 조절할 수 있는 인자를 기준상태에 각각 10, 20 %씩 증·감시켜 반응 시간을 구하였다. 활성도 조절 인자는 반응속도 상수를 보정하는 인자로서 반응이 진행됨에 따라 촉매의 coking, sintering, fouling 등으로 인한 불활성화에 대한 정보를 포함시킬 수 있다. 촉매활성도 조절 인자의 값이 증가함에 따라 그리고 입구온도가 증가할수록 30 %전환되는데 걸리는 반응 시간이 감소하였다. 촉매 활성도의 증가는 단위 시간당 o-xylene을 전환시킬 수 있는 능력이 증가하게 되어 반응속도를 증가시키며, 역시 온도가 증가함에 따라 반응속도는 빨라진다. 단일, 이중, 삼중 그리고 사중층 반응기에 대해서는 반응기의 촉매층 수가 늘어날수록 반응 시간은 감소하였다. 이것은 다중으로 촉매를 충전하였을 경우 원료 물질은 활성이 균일한 단일 촉매층 반응기에 비해 촉매 활성이 큰 하부 촉매층에 도달하는 미반응 o-xylene농도가 많아져 상대적으로 반응속도를 증가시킨다. 이와 같이 빠른 반응속도에도 불구하고 촉매를 다중으로 충전함에 따라 촉매방열 열점 영역에서 최대 온도가 낮으므로 단위 시간당 생산량 증가는 물론 안전한 상태에서 반응기를 운전할 수 있다.

Fig. 10는 단일, 이중, 삼중 그리고 사중층 반응기에 대하여 각 반응 단계의 활성화 에너지값에 이들 값을 조정할 수 있는 계수를 동일하게 곱하여 각 단계의 활성화 에너지를 동일 비율로 변화시켜가며 반응기를 start-up하여 원료 물질인 o-xylene이 30 %전환되는데 소요되는 시간을 나타내었다. 그 결과 냉매온도가 일정할 때 활성화 에너지가 증가함에 따라 반응 시간이 증가하였다. 또한 온도가 증가함에 따라 각 활성화 에너지 상태에서 반응 시간은 줄어들었다. 즉, 반응속도 상수에 지수 함수적으로 영향을 미치는 온도가 증가하면 큰 활성화 에너지값에서도 반응이 빨리 진행되었다. 그리고 활성화 에너지가 높은 상태에서 각 온도 변화에 대해 반응속도의 변화 정도가 활성화 에너지가 낮았을 때에 비해 매우 컸다. 예상한 바와 같이 활성화 에너지가 높은 반응이 외부 조건 변화에 민감하였다. 활성화 에너지 변화의 경우에도 활성도 변화와 마찬가지로 각 활성화 에너지상태에서 촉

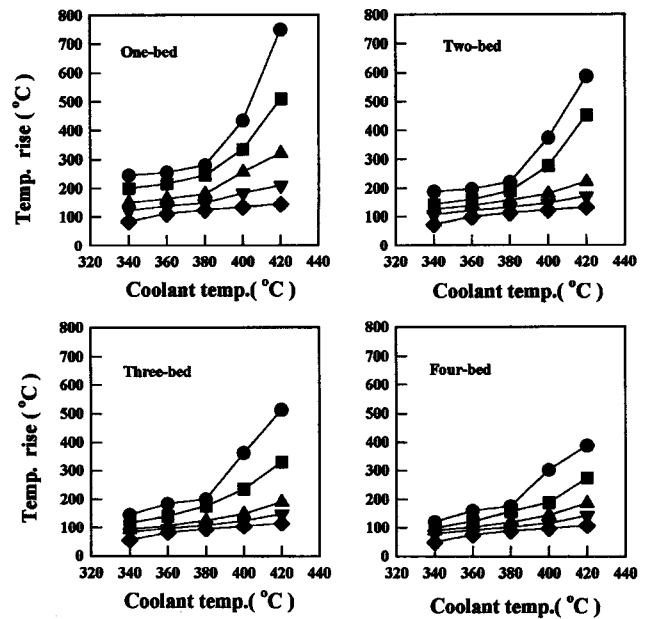


Fig. 11. Required temperature rises for making reaction rate twice in activation energy control coefficient changes.

(● : 0.70, ■ : 0.72, ▲ : standard(=0.75), ▼ : 0.77, ◆ : 0.80)

매가 다중으로 충전됨에 따라 반응 속도가 증가하였다.

Fig. 11은 각 활성화 에너지에 대하여 반응속도를 2배로 증가시키는데 필요한 온도 상승 폭을 나타내었다. 낮은 반응 온도 상태에서는 온도를 조금만 올려도 반응속도는 두 배로 빨라지지만 고온의 경우 반응 속도를 두배로 증가시키기 위해서는 상당한 정도의 온도 상승이 요구되었다. 즉, 높은 온도에서 반응속도를 두 배로 하기 위해서는 높은 온도 상태의 아주 빠른 반응속도를 두 배로 증가시켜야 하기 때문에 낮은 온도에 비해 더욱 큰  $\Delta T$ 를 필요로 한다.

## 4. 결 론

무수프탈산 생산 공정인 이중 고정층 촉매 반응기에서 측정된 온도 분포를 기준으로, 같은 조업 조건하에서 이중층 반응기의 유체 온도 분포와 이에 상응하는 농도 분포 및 냉매의 온도 분포를 묘사하였다. 기준 온도 분포와 이중층 반응기의 온도 분포에 대하여 같은 조업 조건하에서 단일, 삼중, 그리고 사중 촉매층 반응기 안의 유체의 온도, 농도 및 냉매의 온도 분포를 비교하였다. 이중층 반응기의 모델 예측은 온도 분포 전 영역에 걸쳐 실험결과와 잘 일치하였으며, 단일층 반응기는 열점이 생기는 영역에서 이중층 반응기보다 높은 온도 상승을 일으켰다. 그러나, 삼중과 사중층 반응기는 열점영역에서 단일과 이중층 반응기에 비해 더 낮은 온도 상승을 일으켰다. 따라서, 분산된 활성도를 가지는 고정층 촉매 반응기를 이용하면 균일 활성도의 단일 고정층 촉매 반응기에서 일어나는 과도한 온도 상승을 억제시키는 역할을 하여 안정 조업을 할 수 있을 것으로 예측된다. 예측 모델은 이중층 반응기와 동일한 수율과 전화율을 생성시킬 수 있도록 묘사된 활성이 균일한 단일층 반응기가 이중, 삼중, 그리고 사중층 반응기에 비해 열점영역에서 36.15 °C, 58.04 °C, 그리고 73.35 °C의 높은 온도 상승을 일으켰다. 또한 반응기 안에서 몇 밀 물질의 전달 현상 해석을 통해, 반응기의 모델링에 있어서 고려해야 할 매개변수인 열의 반경 및 축분산과 무시 가능한 매개변수인 물질의 축 및 반경 분산 계수 등에 대한 자료를 제공하였다. 각 촉매층 반응기에 대한 활성화 에너지, 촉매 활성도 및 냉매 온도를 변화시켜가며 반응속도를

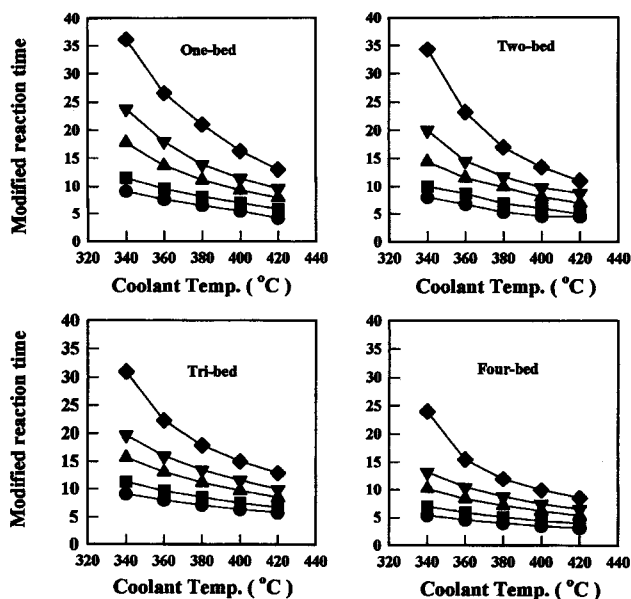


Fig. 10. Modified reaction time of multiple catalytic fixed-bed reactors for activation energy control coefficient changes.

(◆ : 0.80, ▼ : 0.77, ▲ : standard(=0.75), ■ : 0.72, ● : 0.70)

구한 결과, 촉매를 다중으로 충전함에 따라 반응기의 축방향 최대 온도 상승인 열점은 낮게 나타난 반면 반응속도는 증가하였다.

## 사용기호

A	: heat transfer area per unit volume [ $\text{m}^{-1}$ ]
$C_A$	: concentration of o-xylene [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
$C_{A0}$	: inlet concentration of A [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
$C_B$	: concentration of phthalic anhydride [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
$C_j$	: concentration of species j [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
$C_p$	: specific heat [ $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$ ]
$D_{er}$	: radial diffusion coefficient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_{ez}$	: axial diffusion coefficient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$E_i$	: activation energy of reaction i(i=A, B, C) [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ]
$(-\Delta H_i)$	: heat of reaction i [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ]
$k_i$	: Arrhenius type rate constant(i=1, 2, 3) [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_{0i}$	: pre-exponential factor(i=1, 2, 3) [ $\text{s}^{-1}$ ]
L	: reactor length [m]
$Pe_{ha}$	: axial heat Peclet number
$Pe_{ma}$	: axial mass Peclet number
$Pe_{mr}$	: radial mass Peclet number
R	: radius of reactor tube [m]
r	: radius coordinate [m]
$r_i$	: rate of i-th reaction(i=A, B, C) [ $\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ]
T	: temperature [K]
$T_c$	: temperature of coolant [K]
$T_o$	: inlet fluid temperature [K]
t	: time [s]
$h_w$	: wall heat transfer coefficient [ $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ]
$u_c$	: coolant velocity [m/s]
$u_f$	: fluid velocity [m/s]
$u_o$	: inlet fluid velocity [m/s]
$y_o$	: mole fraction of oxygen
z	: axial coordinate [m]
$\epsilon$	: void of bed
$\rho$	: density [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
$\lambda_{er}$	: effective radial thermal conductivity [ $\text{kJ}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ ]
$\lambda_{ez}$	: effective axial thermal conductivity [ $\text{kJ}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ ]

## 첨자

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

o	: initial
m	: mixture
s	: solid

## 참고문헌

1. Wainwright, M. S. and Foster, N. R.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 211(1979).
2. Calderbank, P. H.: *Adv. Chem. Ser.*, **133**, 646(1974).
3. Foster, N. R. and Wainwright, M. S.: *Process Chem. Eng.*, **31**(3), 28 (1978).
4. Froment, G. F. and Bischoff, K. B.: "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, New York(1990).
5. Smith, T. G. and Carberry, J. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 221(1975).
6. Froment, G. F.: 1st Ind. Symp. Chem. Reaction Engng., Washington(1970); *Adv. Chem. Ser.*, **109**, 1(1972).
7. Karanth, N. G. and Hughes, R.: *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **9**(2), 119(1974).
8. Thomas, G. S. and Carberry, J. J.: *Chem. Engng. Sci.*, **30**, 221(1975).
9. Parent, Y. O., Caram, H. S. and Coughlin, R. W.: *AIChE J.*, **29**, 443 (1983).
10. Selim, M. S., Lawrence B. E. and Jack B. H.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**(1), 184(1976).
11. Von Doesburg and de Jong, W. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 45(1976).
12. Rosendall, B. and Finlayson, B. A.: *Computers. Chem. Eng.*, **19**(11), 1207(1995).
13. Mears, D. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**(1), 20(1976).
14. Young, L. C. and Finlayson, B. A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**(4), 412(1973).
15. Carberry, J. J. and Wendel, M.: *AIChE J.*, **9**, 129(1963).
16. Borkink, J. G. H. and Westerterp, K. R.: *Chem. Eng. Technol.*, **15**, 371(1992).
17. Westerterp, K. R., van Swaaij and Beenackers, A. A. C. M.: "Chemical Reactor Design and Operation", J. Wiley and Sons, New York (1984).
18. Westerterp, K. R. and Ptasiński, K. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 235 (1984).
19. Borkink, J. G. H., Borman, P. C. and Westerterp, K. R.: *Chem. Eng. Comm.*, **121**, 135(1993).
20. Yun, Y. S., Park, P. W., Rho, H. R. and Jeong, Y. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 380(1997).
21. Yun, Y. S., Park, P. W., Jeong, Y. O. and Han, S. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 717(1997).
22. Jeong(Park), Y. O.: Ph. D. Dissertation, University of Houston, U.S.A (1989).
23. Yoon, Y. S.: Ph. D. Dissertation, Pusan National University(1998).
24. Quinta Ferreira, R. M., Costa, A. C. and Rodrigues, A. E.: *Computers Chem. Engng.*, **16**, 721(1992).