

## 무수프탈산 생산을 위한 삼·사중 고정층 촉매 반응기 설계

윤영삼<sup>†</sup> · 박판욱\*

국립환경연구원 금강수질검사소

\*부산대학교 화학공학과

(1999년 1월 29일 접수, 1999년 3월 16일 채택)

### Design of the Triple and Quadruple Fixed-Bed Catalytic Reactor for Phthalic Anhydride Production

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

Kum River Water Quality Res. Lab., National Institute of Environmental Research

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

(Received 29 January 1999; accepted 16 March 1999)

#### 요 약

2차원 유사균일상 모델을 사용 o-xylene의 부분산화로부터 무수프탈산을 생산하는 삼·사중 고정층 촉매 반응기의 매개변수 감응도와 최적 촉매층 길이를 구하였다. 다양한 조업조건(반응물의 초기농도, 냉매온도, 반응물과 냉매유속 등)변화를 통해 삼·사중 고정층 촉매 반응기의 안전조업 범위를 제시하였다. 삼·사중 고정층 촉매 반응기는 기존 연구 결과인 단일 및 이중 고정층 촉매 반응기[1]보다 반응물의 초기농도, 냉매온도, 반응물과 냉매의 유량에 대한 넓은 조업범위를 가지므로 조업 조건의 작은 변화에 의한 생산량 증가는 물론 안전 조업 조건을 보장할 수 있었다. 최대 수율을 얻을 수 있는 삼·사중층 반응기를 설계하기 위하여 각 촉매층 길이를 변화시켜 고정층 촉매 반응기의 성능을 조사하였다. 삼중층 반응기의 경우, 전 촉매층 길이  $z=2.58$  m에서 각 촉매층 길이는  $L_1=1.1$ ,  $L_2=1.0$  및  $L_3=0.48$  m 그리고 사중층의 경우  $z=2.58$  m 상태에서  $L_1=1.0$ ,  $L_2=0.5$ ,  $L_3=0.48$  및  $L_4=0.6$  m에서 최고의 성능을 보였다.

**Abstract** – The parametric sensitivity and optimal catalyst bed length of triple and quadruple fixed-bed catalytic reactors (FBCRs) are calculated using a two-dimensional pseudohomogeneous model for the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. The safety operation ranges of triple and quadruple FBCRs from various operating condition changes like initial concentration of the reactant, temperature of the cooling medium, and reactant and coolant flow rate are presented. Triple and quadruple FBCRs showed the behavior of wide operating range than single and double FBCRs on the initial concentration, coolant temperature, and reactant and coolant flow rate. Triple and quadruple FBCRs with nonuniform activities could assure safety operating condition and production increase by minute variation of operating condition. In order to design the FBCRs which could obtained maximum yield, we investigated the performance of FBCRs from catalyst bed length changes. Triple and quadruple FBCRs showed the best performance at  $L_1=1.1$ ,  $L_2=1.0$  and  $L_3=0.48$  m, and  $L_1=1.0$ ,  $L_2=0.5$ ,  $L_3=0.48$  and  $L_4=0.6$  m in case of total catalyst bed length  $z=2.58$  m.

**Key words:** Parametric Sensitivity, Maximum Yield, Phthalic Anhydride, Safety Operation Ranges, Fixed-Bed Catalytic Reactor

#### 1. 서 론

$V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매상에서 o-xylene 또는 나프탈렌의 공기에 의한 산화로부터 무수프탈산을 합성하는 탄화수소 화합물의 부분 산화 반응은 고정층 촉매 반응기 안에서 수행되며, 이 반응은 많은 열이 수반되는 고발열 반응이다. 고발열 반응에 의해 생성된 열은 고정층 촉매 반응기의 전형적인 문제인 반응기의 입구 영역에서 높은 온도상승을 일으키는 열점의 생성으로 무수프탈산의 분해 반응과 원료물질의 완전 산화 반응을 촉진시켜 수율을 감소시킬 뿐 아니라 반응기의 불안전

거동에 가장 중요한 요인으로 작용한다.

특히 고발열 반응을 수반하는 고정층 촉매 반응기는 반응기 운전시 조업 조건의 작은 변화가 반응기의 거동에 심각한 영향을 미칠 수 있으며, 극단적인 경우 반응기의 폭발로 연결될 수 있는 온도일방질주(temperature runaway) 현상을 일으킬 수 있다. 화학 반응기 이론에서 매개변수 감응도(parametric sensitivity)와 온도일방질주[2]는 반응기 입구 매개변수의 작은 변화가 반응기의 정상상태 거동에 큰 영향을 미치게 되는 반응기 조작의 특별한 조건을 가리킨다[3, 4].

이와 같이 많은 열이 수반되는 고정층 촉매 반응기를 설계하는 엔지니어는 여러 가지 매개변수값을 분별있게 조절함으로써 과도한 온도 상승억제, 온도일방질주 및 매개변수 감응도를 최소화할 수 있도록

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

록 하여 안전 조업을 보장할 수 있는 최적조업이 가능한 반응기를 설계하여야 한다. 이를 위해서는 반응기 안의 물리·화학적 현상에 대한 수치화를 통한 컴퓨터 모사가 대단히 유용하게 활용될 수 있다. 반응기에 대한 모델링과 최소한의 파이롯 실험을 통하여 고정층 촉매 반응기 설계 simulator의 완성에 필요한 각종 매개변수를 구한 후 완성된 simulator를 반응기 설계에 활용함으로써 최소 시간과 비용으로 최적의 반응기 설계를 가능케 할 수 있다. 최적의 반응기 설계를 위해서는 최적의 생산 조건 및 안전조업 범위와 직접적으로 연관되는 매개변수 감응도와 최적 촉매층 높이 및 반응기의 반경에 관한 연구가 필수적이다.

또한 고정층 촉매 반응기의 불안전 거동에 직접적인 원인인 열점 조절을 위한 방법으로는 반응관 외부벽에 냉매를 흘려 반응에 의해 발생된 열을 냉매와의 열교환을 통해 제거함으로써 반응기 내의 높은 온도를 어느 정도 조절할 수 있다[5, 6]. 그러나 반응기 중심에서 냉매로의 열전달 시간상의 문제와 냉매까지 열이 전달되는 과정에서 고체 촉매의 방해 때문에 고발열 반응의 경우 반응기의 반경이 극단적으로 감소되어 반응기 중심에서 발생된 열이 원활하게 냉매로 전달되지 않는다면 냉매에 의한 온도 조절은 한계를 가진다.

이와 같이 반응기의 거동에 가장 중요한 문제인 열문제를 해결하기 위한 하나의 방편으로 촉매를 다중으로 충전하여 반응기 입구 영역에서의 과도한 산화 반응을 반응기의 전역에 고루 분산시켜 해결하는 소위 다중 고정층 촉매 반응기 설계를 도입할 수 있다. 1980년대 이전의 무수프탈산을 생산하는 현장 반응기는 대부분 단일 고정층 촉매 반응기였으나, 위에서 언급한 고정층 촉매 반응기의 전형적인 문제인 반응기 안의 열 문제로 인하여 이중 고정층 촉매 반응기로 대부분 대체되었다. 그러나 이중층 반응기의 도입에 의해 단일층 반응기의 단점인 반응기 입구 영역에서 과도한 산화 반응에 의한 높은 온도 상승인 열점은 어느 정도 극복하였지만, 이중층 반응기 역시 허용 가능한 입구 최대농도 및 냉매온도 등에 있어서 커다란 제한을 가지고 있어 생산량 증가 및 안전조업에 한계를 가질 수 밖에 없다. 이에 본 연구에서는 기존 연구[1, 7]인 단일 및 이중 고정층 촉매 반응기 해석의 연속 연구로서 이중층 반응기를 삼중과 사중층 반응기로 발전시켜 반응기 입구 영역의 열점 해결, 무수프탈산 생산량 증가, 삼·사중층 반응기 설계를 위한 기초 자료 제공 등을 목적으로 반응기 운전시 발생하게 되는 외란(반응물의 입구 온도 및 농도, 냉매의 입구온도, 반응물의 유속)에 대한 매개변수 감응도를 살펴보고, 각 촉매층 길이 및 반경 등을 변화시켜 가며 최적 삼·사중층 반응기 설계를 위한 직접적인 정보를 제공하고자 한다.

그러나 반응기 반경 변화의 경우 기존 반응기의 재설계 및 완전 교체에 따른 경제적인 측면 등에 대한 선행 연구가 수행되어야 한다. 그러므로 본 연구에서는 기존 반응장치를 그대로 유지하면서 목적 생성물의 생산량 증가는 물론 안전 조업조건 개선에 직접적으로 연관된 촉매 충전 방법(단일, 이중·삼중층 등으로 충전) 및 다중층 반응기의 각 촉매층 길이 변화를 통한 최적의 반응기 조건을 제시하고자 한다.

## 2. 반응기 모델

수학적 모델식은 반응기 안에서 일어나는 물리·화학적 현상(물질, 열 및 운동량 전달, 촉매 표면에서 흡·탈착 및 화학반응)과 반응기의 기하학적 구조 및 조작형태(operation mode)를 수학적으로 표현한 수식을 의미한다[8]. 화학반응공학에서 수학적 모델식은 해석적인 해를 구할 수 있는 간단한 것부터 수치해석을 통한 고성능 computer를 이용해야만 하는 복잡한 수식 등의 다양한 형태로 나누어진다. 대표적인 형태는 선형 또는 비선형으로 이루어진 균일상, 유사균일상 및

불균일상모델 등으로 나눌 수 있다. 불균일상모델(heterogeneous model)에서는 촉매인 고체입자와 반응물인 유체를 별개의 상으로 고려하며, 유사균일상모델(pseudohomogeneous model)은 고체상과 유체상을 하나의 상으로 가정한다.

본 연구에서는 고발열을 수반하는 o-xylene 산화반응을 목적 반응계로 선정하여 모델링하였다. 반응기의 구조는 직경 2.54 cm, 총 길이 3.2 m, 촉매충전높이 2.58 m(삼중층: L1=1.0, L2=1.1, L3=0.48 m, 사중층: L1=1.0, L2=0.5, L3=0.48, L4=0.6 m)의 원통관이며, 촉매는 직경이 6 mm인 비다공성 세라믹 pellet 외곽 표면에 활성을 가진 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 두께 0.1-0.2 mm로 얇게 코팅되어 있다. 반응기 내의 온도는 molten salt(KNO<sub>3</sub>:NaNO<sub>2</sub>=59:41, m.p=142 °C)를 반응물 흐름에 대하여 향류로 흘림으로써 반응물과의 열교환을 통해 조절된다. 위와 같은 고정층 촉매 반응기에 대한 모델식을 세우기 위해 아래와 같은 가정을 하였다.

- (1) 활성을 가진 촉매가 pellet 외곽 표면에 두께 0.1-0.2 mm로 얇게 코팅되어 반응은 촉매 표면에서만 일어나므로 유체상의 온도와 농도가 고체촉매상의 온도, 농도와 각각 같다고 간주하는 유사 균일상 모델을 가정한다.
- (2) 촉매 pellet의 물성치는 일정한 값이고, 유체와 관벽 간의 열전달 계수값은 일정하다.
- (3) 반응기 반경 및 축 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 질량보존의 법칙으로부터 계산한다.
- (6) 촉매층에서 압력 손실은 반응기 입구에서 출구까지 선형으로 감소한다.
- (7) 각 단계의 반응은 산소의 농도가 반응 전과정을 통해 과잉이므로 유사일차반응으로 가정한다.
- (8) 냉매 및 고체 촉매의 밀도는 일정하다.
- (9) 속도 분포는 모든 단면에서 균일하다.

위와 같은 가정을 사용 2차원, 비정상상태의 유사 균일상 모델에 대한 유체의 열 및 물질 수지식 그리고 냉매의 열 수지식과 경계 및 초기 조건은 다음과 같다[1, 9].

▶반응기안에서의 에너지와 물질 수지식

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

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

$$\text{여기서 } (\rho c_p)_m = [(\rho c_p)_f \epsilon + (\rho c_p)_s (1-\epsilon)] \quad (3)$$

▶냉매에 대한 에너지수지식:

$$(\rho c_p)_c \frac{\partial T_c}{\partial t} = -u_c (\rho c_p)_c \frac{\partial T_c}{\partial z} + h_w A (T - T_c) \quad (4)$$

▶경계 및 초기조건:

$$T = T_o, \quad T_c = T_{co}, \quad C_j = C_{jo} \quad \text{at } t=0 \quad (5)$$

$$-D_{ez} \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=0} = u_o (C_j|_{z=0} - C_j|_{z=0+}) \quad \text{at } z=0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (6)$$

$$-\lambda_{ez} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0+} = (\rho C_p)_m u_o (T|_{z=0-} - T|_{z=0+}) \quad \text{at } z=0 \quad (7)$$

$$T=T_o \quad \text{at } z=0 \text{ for } 0 \leq r \leq R \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \text{ and } r=R \quad (9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0, 0 < z \leq L \quad (10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{h_w}{\lambda_{er}} (T - T_c) \quad \text{at } r=R \quad (11)$$

$$T_c = T_{co}, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z=L \quad (12)$$

식 (1)-(4)의 수학적 모델식과 초기 및 경계 조건 식 (5)-(12)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 설명 및 수치해석에 필요한 반응기, 반응물, 냉매 및 촉매 관련 데이터는 참고문헌[1, 9, 10]에 상세하게 기술되어 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 최적 매개 변수 추정

Fig. 1은 삼·사중 고정층 촉매 반응기에 대한 축방향 온도 분포를 나타낸 그림으로써 삼·사중층에 대한 축방향 실측 온도 분포는 없지만, 실측한 이중층 반응기의 출구 전회율과 수율에 최대한 일치하도록 시행오차법에 의해 최적 적합한 수치모사 결과를 도시한 그림이다. 삼·사중층 반응기의 전체 촉매층의 길이는 실제 무수프탈산을 생산하는 상업적인 반응기인 이중층 반응기와 동일한 2.58m를 사용하였다. 이와 같은 삼·사중층 반응기 설계 simulator를 완성하기 위하여 수학적 모델식안에 포함된 모든 매개변수들은 이중층 반응기의 실험결과에 대한 최적 적합을 통해 구한 값들을 수정없이 사용하고[1], 삼·사중층 반응기의 각 촉매층의 촉매 활성도와 각 촉매층 길이(전 촉매층길이 2.58m로 고정)를 변화시켜 이중층 반응기와 동일한 성능(전회율=98.29%, 수율=78.92%)을 가질 수 있는 삼·사중

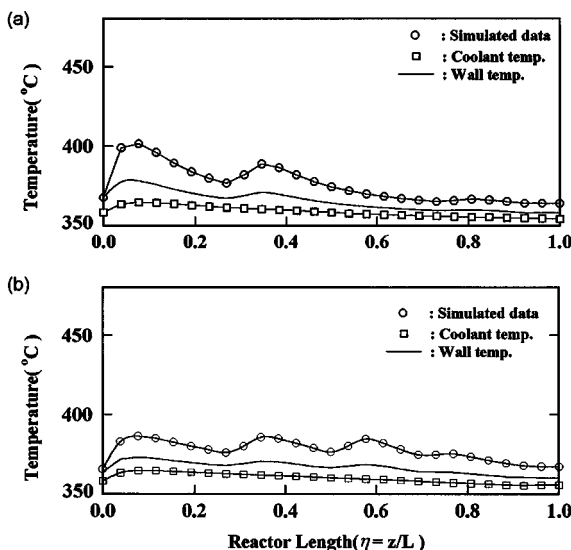


Fig. 1. Best fitting of triple (a) and quadruple (b)-bed catalytic reactor. (air:o-xylene=20:1, salt bath temp.=354.2 °C, reactor radius=0.01254 m)

Table 1. Optimal estimated values of triple and quadruple FBCRs from model simulation

Triple-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			
Quadruple-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			

층 반응기의 조건을 구함으로써 simulator를 완성하였다[1, 9].

삼·사중층 반응기의 최적 적합을 위해 조정된 변수는 각 촉매층의 상대활성도 및 전촉매층 길이를 2.58 m로 고정시킨 상태에서 각 촉매층의 길이를 조정하였다. 이러한 조건하에서 이중층 반응기의 실측 출구 전회율과 수율에 최적 적합시킨 결과 삼·사중층 반응기가 이중층과 유사한 성능(Table 1의 전회율과 수율값)을 가지는 조건에서 반응기 입구 열점의 경우 최대온도가 각각 22 °C(삼중층)와 37 °C(사중층) 낮게 모사되었다. 이중층 반응기의 실측 출구 전회율과 수율에 최대한 근접되도록 모사된 삼·사중층 반응기의 결과들인 각 촉매층 길이, 각 촉매층의 상대 활성도, 출구 전회율, 수율, 각 촉매층의 최대 온도 등에 대한 정보를 Table 1에 상세히 수록하였다. Table 1의 상대 활성도는 이중층 반응기의 첫 번째 촉매층의 활성도를 1로 가정했을 때의 상대값을 나타낸다. 이와 같이 삼·사중층 반응기가 반응기의 입구 열점영역에서 단일 및 이중층 반응기에 비해 낮은 온도 분포를 가지는 것은 촉매를 다중으로 충전함에 따라 전체 반응이 각 촉매층에 고루 나뉘어 반응하기 때문에 어떤 한 영역에서 과도한 산화로 인한 높은 온도 상승을 억제할 수 있는 장점을 가지고 있다.

또한 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 삼·사중층 반응기는 이중층[1, 7, 9]과 동일한 성능을 발휘하는 조건에서, 열점 영역에서 온도 상승의 경우 단일 및 이중층에 비해 훨씬 낮아 고정층 촉매 반응기의 열문제를 해결할 수 있는 충분한 가능성을 지니고 있다.

#### 3-2. 반응기 거동에 대한 조작 조건의 영향

반응기 운전 중 가능한 조업 조건(반응물의 유입 온도, 농도 및 유량과 냉매의 유입 온도 및 유량)과 같은 매개변수의 변화에 대한 반응기의 거동을 살펴봄으로써 예측 모델이 반응기 설계 자료와 조업 중 일어날 수 있는 이상 거동(수율, 전회율 및 온도 등의 불안정성)에 대한 원인 규명을 가능케 할 수 있는 정보를 제공하는 매개변수 감응도 및 온도일방질주 한계를 검토하였다.

##### 3-2-1. 반응기 외벽 냉매 온도 및 입구 반응물 농도의 영향

Fig. 2(a)는 공기/o-xylene의 비(20:1)를 일정하게 하고 상대활성도 ( $F_1=0.76$ ,  $F_2=2.0$ ,  $F_3=2.24$ )를 가지는 삼중층 반응기, Fig. 2(b)는 상대활성도( $F_1=0.51$ ,  $F_2=1.01$ ,  $F_3=1.91$ ,  $F_4=2.64$ )를 가지는 사중층 반응기의 성능에 대한 반응기의 외부벽 냉매의 온도 변화에 대한 영향을 모사한 결과이다. 반응기의 외부벽 냉매온도 증가에 따라 반응기는 각 촉매층의 열점 영역에서 더 높은 온도 상승을 일으켰고, 반응기의 축방향 전 영역에 걸쳐 높은 온도 분포를 가지는 경향을 보여주었다. 특히, 냉매의 온도가  $T_c=370$  °C(삼중층)과  $T_c=384$  °C(사중층)에서 1 °C 증가되어 유입되면 반응기 입구에서 온도일방질주(temperature

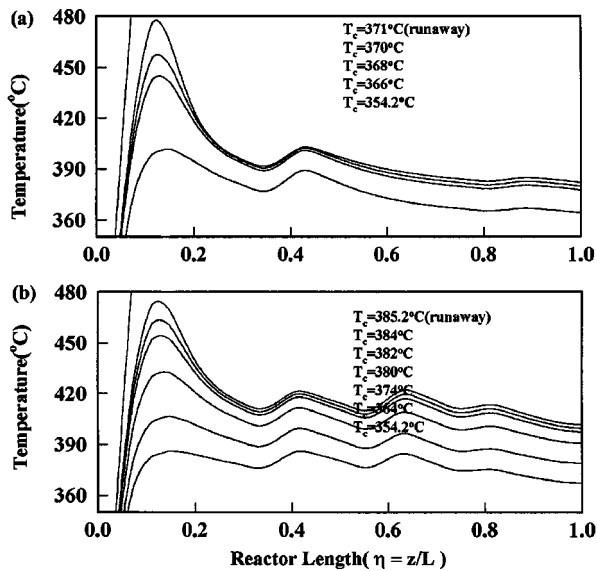


Fig. 2. Axial temperature profiles of triple (a) and quadruple (b)-bed catalytic reactors for coolant temperature changes.

(air: o-xylene=20:1, reactor radius=0.01254 m)

runaway)를 일으키고 있다. 즉, Fig. 2는 조업 조건 중 냉매의 최대 유입 허용 온도 범위는 370 °C(삼중층)과 384 °C(사중층) 이하이며, 이 온도에서 1 °C 증가는 온도일방질주를 일으키는 민감성을 나타내고 있다. 그러나 삼·사중층 반응기의 경우 단일층의 허용입구 냉매 온도 355 °C와 이중층의 362 °C[3, 4, 7]에 비해 370 °C(삼중층)와 384 °C(사중층)로서 대단히 넓은 허용 입구 냉매 온도 범위를 가지므로 반응기 운전시 발생할 수 있는 기계적인 고장이나 조작자의 작은 실수로 인한 엄청난 피해를 최소화하여 반응기 거동에 안전성을 부여할 수 있는 장점을 지니게 된다.

Fig. 3은 반응물 및 반응기 외벽 냉매의 유입 온도를 일정( $T_c=T_o=354.20$  °C)하게 하고 유입 반응물의 농도인 공기/o-xylene비를 변화시켰을 때 삼·사중층 반응기 내의 온도 분포를 예측한 결과이다. 공기/o-xylene의 유입 농도의 증가는 반응기 입구 영역( $0 < \eta$

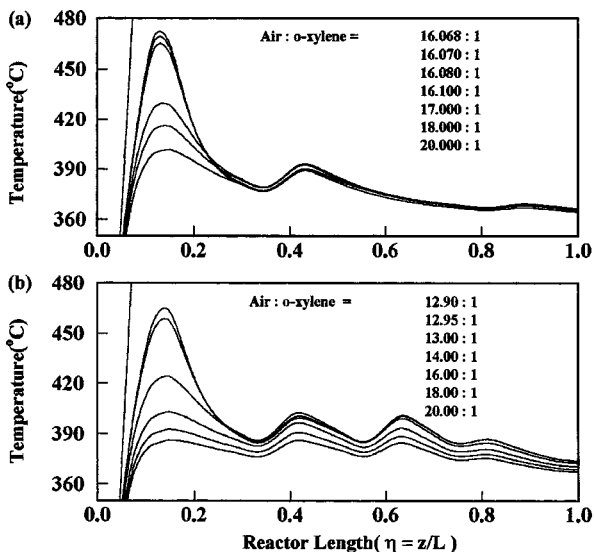


Fig. 3. Axial temperature profiles of triple (a) and quadruple (b)-bed catalytic reactors for inlet concentration changes.

(salt bath temp.=354 °C, reactor radius=0.01254 m)

$<0.2$ )에서 열점 온도의 큰 증가를 일으키고 있으나, 하부 촉매층에서는 거의 같은 온도 분포를 보여주고 있다. 삼중층 반응기의 경우 Fig. 3(a)에서와 같이 공기에 대한 o-xylene의 비가 17.07:1에서 온도일방질주를 일으켰으며, 사중층의 경우 Fig. 3(b)와 같이 12.95:1에서 온도일방질주를 일으켰다. 입구 반응물 농도 변화에 대한 삼중층 반응기의 결과인 Fig. 3(a)의 경우 하부 촉매층에서 온도차가 거의 나타나지 않는 것은 입구 반응물의 농도 증가에 따라 입구 영역에서 반응량이 증가하게 되고, 입구 영역에서 활발한 산화 반응에 의해 생성된 열은 입구 영역의 온도를 높게 되어 이와 같은 높은 온도에 기인하여 거의 모든 반응이 입구 영역에서 진행되기 때문에 실제로 미반응 o-xylene이 하부 촉매층을 통과하는 양의 차는 얼마되지 않아 거의 같은 온도로 묘사되었다.

그러나 Fig. 3(b)의 사중층 반응기는 삼중층에 비해 입구 반응물의 농도 증가에 따라 반응기의 전영역에 걸쳐 온도가 상승되고 있다. 이는 사중층의 첫 번째 촉매층의 상대 활성도가  $F_1=0.51$ 로서 삼중층의  $F_1=0.76$ 에 비해 낮기 때문에 입구 반응물의 농도가 증가함에 따라 활성이 낮은 첫 번째 촉매층을 통과하는 미반응 반응물량이 삼중층에 비해 많아져 이러한 미반응물이 활성이 높은 하부 촉매층을 통과하게 되어 초기농도 증가에 따라 반응기의 전영역에 걸쳐 높은 온도 분포를 보인다.

불균일 활성의 삼·사중 고정층 반응기를 외벽 냉매온도와 입구 반응물의 농도 변화에 대한 반응기의 거동을 위와 같이 살펴본 결과 실제 현장 조업 중 있을 법하지 않은 큰 폭의 외란에 대해 삼·사중층 반응기 모두 민감하게 응답하지 않았다. 그러므로 고정층 촉매 반응기의 촉매 충전층 수의 증가는 입구 반응물의 농도 증가를 통한 단위 시간당 생산량 증가는 물론 안전 조업을 보장할 수 있다.

특히 고발열 반응이 수반되는 고정층 촉매 반응기의 경우 반응기

Table 2. The performance of triple and quadruple FBCRs for coolant temperature and inlet concentration changes

Figure number	Reactor	Coolant temp. (°C) and initial conc.	Conversion (%)	Yield (%)	First hot spot(°C)
Fig. 2	Triple-bed ( $T_c=T_o$ )	345.2	98.24	78.79	401.51
		366	99.63	67.88	442.84
		368	99.73	65.57	455.85
		370	99.77	64.24	476.45
		371	100	0	runaway
	Quadruple-bed ( $T_c=T_o$ )	354.2	98.01	78.03	386.15
		364	99.33	70.50	407.01
		374	99.83	60.39	425.16
		380	99.89	56.99	442.50
		382	99.93	53.50	453.10
Fig. 3	Triple-bed (air:o-x)	384	99.96	48.72	473.71
		385.2	100	0	runaway
		20.0:1	98.25	78.79	401.51
		18.0:1	98.55	77.69	415.31
		17.0:1	98.72	76.92	427.68
		16.1:1	98.92	75.72	457.23
		16.08:1	98.95	75.43	466.64
		16.07:1	98.97	75.20	474.06
		16.068:1	100	0	runaway
	Quadruple-bed (air:o-x)	20.0:1	98.01	78.03	386.15
		18.0:1	98.33	76.95	392.68
		16.0:1	98.69	75.42	403.04
		14.0:1	99.07	73.18	424.22
		13.5:1	99.17	72.46	435.05
	Quadruple-bed (air:o-x)	12.95:1	99.27	71.56	459.82
		12.90:1	100	0	runaway

안에서의 열문제를 촉매를 다중으로 충전함으로써 어느 정도 해결할 수 있었다.

Table 2는 예측 모델에 대한 유입 반응물의 농도와 온도 변화에 의한 삼중층 반응기와 사중층 반응기의 감응도를 종합적으로 비교한 결과이다. Table 2에서 삼·사중 고정층 촉매 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 삼중층 반응기보다 사중층 반응기가 더 넓은 범위를 가지고 있다. 또한 두 반응기의 최대 허용 농도 및 냉매 온도 범위는 사중층 반응기가 삼중층 반응기에 비해 훨씬 넓은 범위에서 조작 가능함을 알 수 있다. 그러나 두 반응기 모두 조업조건 변화에 대해 기존의 단일 및 이중층 반응기에 비해 우수한 성능을 보였다. 따라서 촉매를 다중으로 충전시킴으로써 반응기는 안전한 범위에서 조업 조건을 변화시킴으로써 생산량 증가와 장기간 사용한 촉매의 활성 저하로 인한 수율 감소를 보상할 수 있는 가능성을 가진다. 이와 같은 현상은 Papageorgiou [11], Pirkle 등[12]의 모사 결과와 일치한다.

### 3-2-2. 반응기 외벽 냉매 및 입구 반응물 유량의 영향

Fig. 4는 상대 활성도( $F_1=0.76$ ,  $F_2=1.63$ ,  $F_3=2.24$ )의 삼중 고정층 촉매 반응기와 상대활성도( $F_1=0.51$ ,  $F_2=1.01$ ,  $F_3=1.91$ ,  $F_4=2.64$ )의 사중 고정층 촉매 반응기에 대한 반응기 외벽 냉매 유량의 변화에 따른 고정층 촉매 반응기 안의 거동을 고찰한 그림으로써 두 반응기 모두 냉매 유량의 증가에 따라 반응기 안에서 발생한 열의 원활한 제거 능력으로 인해 열점에서 온도 상승폭이 감소하였다. 그러나, 삼중층 반응기가 사중층 반응기에 비해 첫 번째 촉매층의 열점 영역에서 발생한 열의 증가로 인해 입구 열점 영역에서 온도 상승 폭이 높게 나타났다. 냉매 유량 감소는 반응에 의해 발생한 열을 제거하는 시간의 지연으로 인해 열점 온도를 증가시켜 극단적인 경우 두 반응기 모두 0.07 m/s(삼중층)와 0.048 m/s(사중층)에서 온도일방질주 현상을 보였다. 그러나, 촉매가 다중으로 충전됨에 따라 냉매 유량의 조작 범위는 현저히 증가하였다.

Fig. 5는 삼·사중 촉매층 반응기에 대한 입구 반응물의 유량 변화에 따른 반응기 안의 거동을 조사한 결과이다. 입구 반응물의 유량 증가는 입구 반응물의 농도 증가와 유사한 경우로서 입구 열점 영역

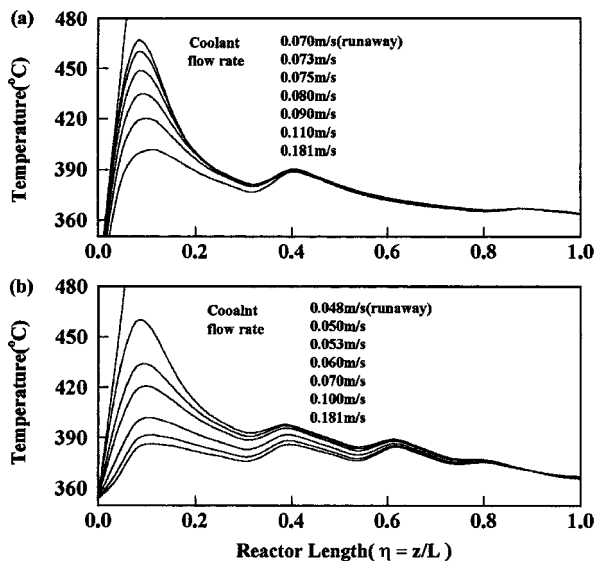


Fig. 4. Axial temperature profiles of triple (a) and quadruple (b)-bed catalytic reactors for coolant flow rate changes.

(air: o-xylene=20:1, salt bath temp.=354.2 °C, reactor radius=0.01254 m)

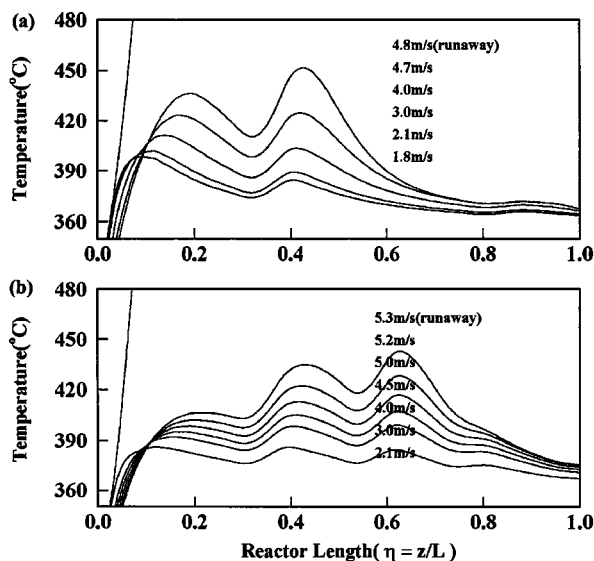


Fig. 5. Axial temperature profiles of triple (a) and quadruple (b)-bed catalytic reactors for reactant flow rate changes.

(air: o-xylene=20:1, salt bath temp.=354.2 °C, reactor radius=0.01254 m)

에서의 과도한 반응으로 인해 두 반응기 모두 열점 온도를 증가시켰다. 그러나, 입구 반응물 유량의 허용 범위 역시 촉매층의 수가 많은 사중층이 넓은 허용 범위를 가졌다.

또한 두 반응기는 입구 반응물 유량의 증가에 따라 활성이 낮은 반응기 입구 영역에서 미반응 반응물량의 증가로 인해 많은 양의 미반

Table 3. The performance of triple and quadruple FBCRs for coolant and reactant velocity changes

Figure number	Reactor	Coolant and reactant velocity(m/s)	Conversion (%)	Yield (%)	First hot spot(°C)
Fig. 4 (Coolant velocity changes)	Triple-bed	0.181	98.25	78.79	401.51
		0.110	98.65	77.52	418.60
		0.090	98.85	76.62	433.58
		0.080	98.99	75.86	447.82
		0.075	99.07	75.28	459.58
		0.073	99.11	74.97	466.36
	Quadruple-bed	0.181	98.01	78.03	386.16
		0.100	98.51	76.78	401.92
		0.070	98.98	75.43	419.62
		0.060	99.08	74.35	433.39
		0.053	99.24	73.32	450.64
		0.050	99.28	72.93	457.83
Fig. 5 (Reactant velocity changes)	Triple-bed	0.048	100	0	runaway
		1.8	98.91	76.36	397.78
		2.1	98.25	78.79	388.85
		3.0	96.09	81.71	410.14
		4.0	94.03	81.78	423.00
		4.7	93.62	80.72	435.86
	Quadruple-bed	2.1	98.01	78.03	386.16
		3.0	95.91	80.49	389.79
		4.0	94.05	80.54	397.65
		4.5	93.53	80.15	401.28
		5.0	93.40	79.56	405.13
		5.2	93.49	79.24	407.23
		5.3	100	0	runaway

응 o-xylene이 활성이 높은 반응기 하부의 촉매층을 통과하게 되어 입구 반응물 유량의 증가에 따라 반응기 입구 영역에서 온도 상승 폭이 반응기 출구 열점 영역의 온도 상승폭보다 낮게 나타났다. 이들 결과들에 대한 전화를, 수율 그리고 열점온도들에 대한 상세한 자료는 Table 3에 수록하였다.

### 3.3. 최적 각 촉매층 길이 및 반경 추정

최적 각 촉매층 길이 추정을 위한 기준으로서 상업적인 반응기 운전 중 촉매의 활성저하에 기인 전화를 98%, 수율 78%이하로 저하되는 시기에 촉매를 교체함으로, 이 값 이상의 반응기 조건들만을 대상으로 수율이 높은 반응기를 최적 반응기로 선정하였다.

삼·사중 고정층 촉매 반응기의 경우 전 반응기 길이를 변화시키지 않고 단지 각 촉매층 길이와 반경만을 변화시켜 그 결과들을 Fig. 6-8과 Table 4-7에 수록하였다. 삼·사중 고정층 촉매 반응기의 각 촉매층을 상부에서 하부로 각각 L1, L2, L3 그리고 L4로 두고 조합 형식으로 각 촉매층을 둘씩 짝지어 전 촉매층 길이는 2.58 m로 고정시킨 상태에서 증·감시켜 보았다. 삼·사중층 반응기 모두 활성이 낮은 상부 촉매층 길이를 짧게 하는 대신 활성이 높은 하부 촉매층들의 길이를 증가시켜가면 높은 활성을 가진 하부 촉매층의 길이 증가에 따라 전화율은 증가하고 수율은 감소하였다.

이와 같은 반복 작업을 통해 삼중층 반응기의 경우 전화를 98%, 수율 78% 이상을 가지는 반응기는 Table 4와 같이 (L1=1.0, L2=1.1, L3=0.48), (L1=1.1, L2=1.0, L3=0.48), (L1=1.0, L2=1.2, L3=0.38) 및 (L1=1.0, L2=1.0, L3=0.58)로서 네 개 있었다. 이들 네 개의 반응기 중 수율 79.51%로서 가장 높은 값을 가진 (L1=1.1, L2=1.0, L3=0.48) 반응기가 삼중층의 전 촉매층 길이 2.58 m 상태에서 최적의 각 촉매층 길이였다.

사중층 반응기의 경우 최적의 한계 조건인 전화율 98%, 수율 78% 이상을 가진 각 촉매층 길이는 오직 하나 존재하였다. 그러므로 사중 고정층 촉매 반응기의 각 촉매층 최적 길이는 전 촉매층 길이 2.58

m 상태에서 (L1=1.0, L2=0.5, L3=0.48, L4=0.6)의 반응기로 모사되었다

삼중층과 사중층 반응기의 경우 삼중층의 수율이 사중층에 비해 전 체적으로 높게 나타났다. 이는 사중층 반응기는 삼중층에 비해 활성

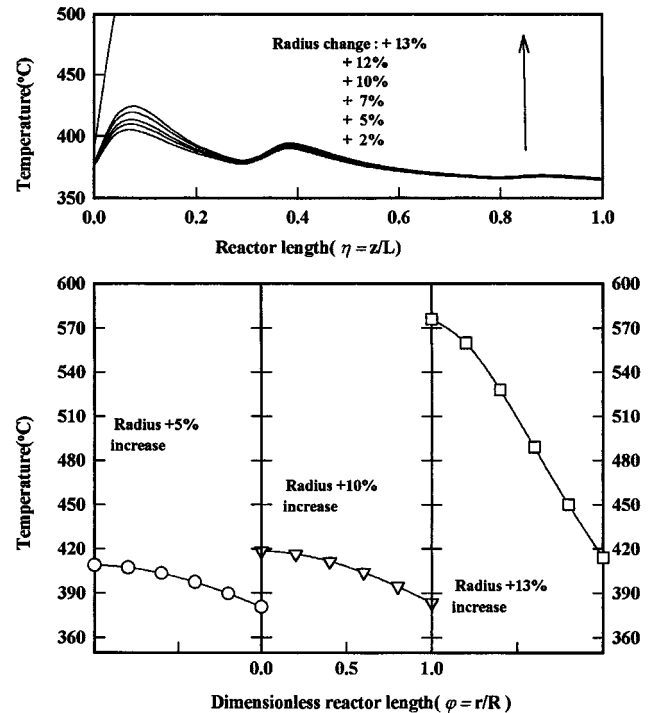


Fig. 7. Axial and radial temperature profiles of triple-bed catalytic reactor for reactor radius changes.

(air: o-xylene=20:1, salt bath temp.=354.2 °C, catalyst length=2.58 m)

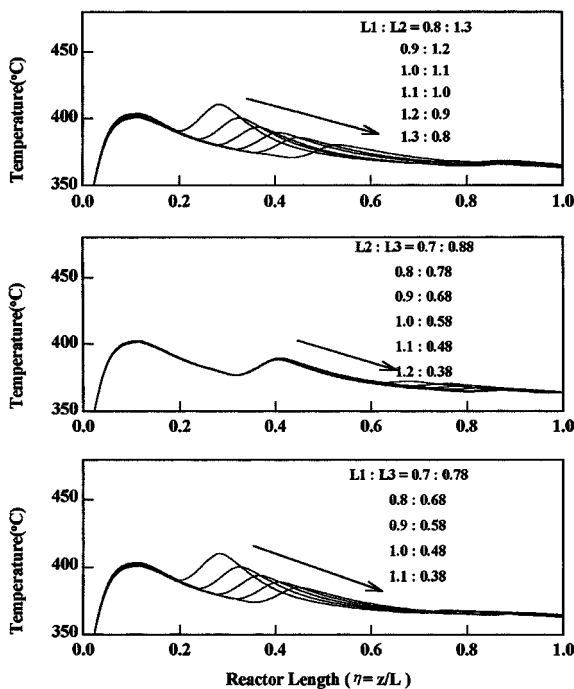


Fig. 6. Axial temperature profiles of triple-bed catalytic reactor for catalyst bed length changes.

(air: o-xylene=20:1, salt bath temp.=354.2 °C, reactor radius=0.01254 m)

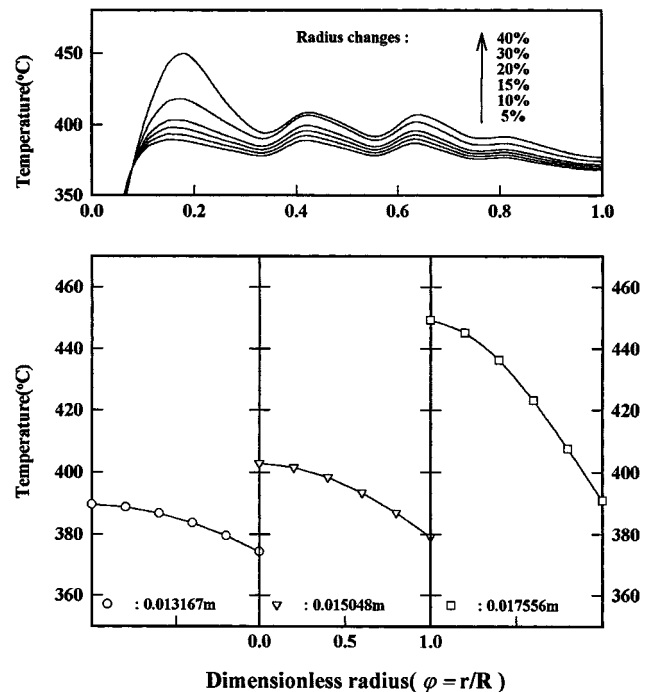


Fig. 8. Axial and radial temperature profiles of quadruple-bed catalytic reactor for reactor radius changes.

(air: o-xylene=20:1, salt bath temp.=354.2 °C, catalyst bed length=2.58 m)

**Table 4. The performance of triple FBCR for catalyst bed length changes**

① The effect of first &amp; second catalyst bed length changes

Bed length(m)			$T_{max}(^{\circ}\text{C})$			Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	T1	T2	T3		
0.8	1.3	0.48	402.33	399.94	365.85	98.66	77.05
0.9	1.2	0.48	401.89	393.07	366.37	98.43	77.22
1.0	1.1	0.48	401.51	388.85	366.79	98.47	78.79
1.1	1.0	0.48	401.13	379.00	367.28	98.02	79.51
1.2	0.9	0.48	400.76	382.17	367.81	97.78	80.18
1.3	0.8	0.48	400.40	379.67	368.37	97.51	80.78

② The effect of second &amp; third catalyst bed length changes

Bed length(m)			$T_{max}(^{\circ}\text{C})$			Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	T1	T2	T3		
1.0	1.2	0.38	401.28	388.38	365.91	98.09	78.41
1.0	1.1	0.48	401.51	388.85	366.79	98.25	78.79
1.0	1.0	0.58	401.73	388.98	367.85	98.36	78.37
1.0	0.9	0.68	401.95	389.11	369.06	98.48	77.93
1.0	0.8	0.78	402.17	389.26	370.47	98.58	77.47
1.0	0.7	0.88	402.39	388.86	372.31	98.66	76.24

③ The effect of first &amp; third catalyst bed length changes

Bed length(m)			$T_{max}(^{\circ}\text{C})$			Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	T1	T2	T3		
1.1	1.1	0.38	400.05	385.05	366.27	97.88	79.92
1.0	1.1	0.48	401.51	388.85	366.79	98.25	78.79
0.9	1.1	0.58	402.12	393.70	367.29	98.56	77.55
0.8	1.1	0.68	402.75	400.25	367.75	98.83	76.19
0.7	1.1	0.78	403.32	409.99	368.11	99.07	74.61

이 높은 하부 촉매층의 길이가 길기 때문에 생성된 무수프탈산이 활성이 높은 하부 촉매층에 머무는 시간이 증가되어 전회율은 높지만 수율은 감소되는 경향을 보였다.

이들 삼·사중 고정층 촉매 반응기의 최적 각 촉매층 길이 추정 결과로부터, 촉매가 다중으로 충전됨에 따라 안전 조업 영역은 증가하지만 단일 및 이중층과 동일한 조업 조건 및 전 촉매층 길이 상태에서 각 촉매층 길이 변화만을 통한 수율 증가는 미비하였다. 그러나

각 촉매층 길이와 조업 조건을 동시에 변화시켜 반응기를 운전한다면 수율 및 생산량의 증가가 가능하다. 그러므로 다중층 반응기 도입을 통해 생산량 증가는 물론 고정층 촉매 반응기의 전형적인 문제인 촉방향 어느 한 위치에서 높은 온도 상승을 일으키는 열점 제어가 가능하다.

Fig. 7-8 그리고 Table 6-7은 삼·사중 고정층 촉매 반응기의 반경 변화에 대한 모사 결과이다. 반응기 반경 증가는 단일 및 이중층 반

**Table 5. The performance of quadruple FBCR for catalyst bed length changes**

① The effect of first &amp; second catalyst bed length changes

Bed length(m)				$T_{max}(^{\circ}\text{C})$				Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	L4	T1	T2	T3	T4		
0.6	0.9	0.48	0.6	386.59	402.37	377.47	373.10	98.49	77.52
0.7	0.8	0.48	0.6	386.51	396.64	389.03	379.03	98.38	77.91
0.8	0.7	0.48	0.6	386.36	391.58	380.90	374.09	98.21	76.81
0.9	0.6	0.48	0.6	386.25	388.08	382.74	374.68	98.10	77.07
1.0	0.5	0.48	0.6	386.15	385.60	384.50	375.17	98.00	78.04
1.1	0.4	0.48	0.6	386.06	383.11	386.77	375.76	97.90	78.23
1.2	0.3	0.48	0.6	386.05	381.00	389.36	370.82	97.87	79.11

② The effect of first &amp; third catalyst bed length changes

Bed length(m)				$T_{max}(^{\circ}\text{C})$				Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	L4	T1	T2	T3	T4		
0.6	0.5	0.88	0.6	387.67	404.11	391.53	369.94	99.06	74.47
0.7	0.5	0.78	0.6	387.32	397.72	389.82	371.01	98.86	75.66
0.8	0.5	0.68	0.6	386.91	392.75	387.99	372.00	98.59	76.09
0.9	0.5	0.58	0.6	386.53	388.82	386.21	373.43	98.32	77.10
1.0	0.5	0.48	0.6	386.15	385.60	384.50	375.17	98.00	78.04
1.1	0.5	0.38	0.6	385.78	382.88	382.87	377.32	97.64	78.88
1.2	0.5	0.28	0.6	385.50	380.61	381.40	380.64	97.32	80.39

Table 5. Continued

③ The effect of first &amp; fourth catalyst bed length changes

Bed length(m)				$T_{max}(^{\circ}\text{C})$				Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	L4	T1	T2	T3	T4		
0.6	0.5	0.48	1.0	388.45	405.03	392.11	378.26	99.34	72.00
0.7	0.5	0.48	0.9	387.93	398.33	390.29	377.68	99.13	73.80
0.8	0.5	0.48	0.8	387.40	393.17	388.35	377.03	98.86	75.53
0.9	0.5	0.48	0.7	386.76	389.01	386.38	375.95	98.46	76.49
1.0	0.5	0.48	0.6	386.15	385.60	384.50	375.17	98.00	78.04
1.1	0.5	0.48	0.5	385.61	382.76	382.74	374.83	97.49	80.22
1.2	0.5	0.48	0.4	384.98	380.25	381.03	374.07	96.74	81.56
1.3	0.5	0.48	0.3	384.21	377.95	379.32	372.78	95.67	81.92
1.4	0.5	0.48	0.2	383.67	376.04	377.84	372.66	94.52	83.65

④ The effect of second &amp; third catalyst bed length changes

Bed length(m)				$T_{max}(^{\circ}\text{C})$				Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	L4	T1	T2	T3	T4		
1.0	0.3	0.68	0.6	386.77	385.49	395.10	372.75	98.44	75.73
1.0	0.4	0.58	0.6	386.44	385.86	388.86	373.88	98.23	77.31
1.0	0.5	0.48	0.6	386.15	385.60	384.50	375.17	98.00	78.04
1.0	0.6	0.38	0.6	385.88	385.00	381.32	374.44	97.76	77.93
1.0	0.7	0.28	0.6	385.63	384.80	387.53	378.20	97.51	78.50

⑤ The effect of second &amp; fourth catalyst bed length changes

Bed length(m)				$T_{max}(^{\circ}\text{C})$				Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	L4	T1	T2	T3	T4		
1.0	0.3	0.48	0.8	387.28	385.86	395.55	376.35	98.74	75.14
1.0	0.4	0.48	0.7	386.68	386.04	389.04	376.56	98.39	76.69
1.0	0.5	0.48	0.6	386.15	385.60	384.50	375.17	98.00	78.04
1.0	0.6	0.48	0.5	385.74	384.86	381.21	374.35	97.61	79.24
1.0	0.7	0.48	0.4	385.21	384.49	378.27	373.07	97.08	80.37
1.0	0.8	0.48	0.3	384.61	384.32	375.61	371.39	96.36	81.39
1.0	0.9	0.48	0.2	384.23	384.01	373.61	370.78	95.66	83.06

⑥ The effect of second &amp; third catalyst bed length changes

Bed length(m)				$T_{max}(^{\circ}\text{C})$				Conversion(%)	Yield(%)
L1	L2	L3	L4	T1	T2	T3	T4		
1.0	0.5	0.28	0.8	386.73	386.02	384.92	383.01	98.41	77.38
1.0	0.5	0.38	0.7	386.40	385.78	384.67	378.28	98.18	77.40
1.0	0.5	0.48	0.6	386.15	385.60	384.50	375.17	98.00	78.04
1.0	0.5	0.58	0.5	386.00	385.48	384.38	373.12	97.88	79.35
1.0	0.5	0.68	0.4	385.78	385.32	384.22	371.15	97.68	79.89
1.0	0.5	0.78	0.3	385.49	385.10	384.02	369.25	97.41	79.66
1.0	0.5	0.88	0.2	385.40	385.03	383.96	368.19	97.24	80.87
1.0	0.5	0.98	0.1	385.26	384.93	383.86	367.38	96.99	81.28

Table 6. The performance of triple catalytic FBCR for reactor radius changes

Condition	Radius(m)	Bed length(m)			$T_{max}(^{\circ}\text{C})$			Conversion(%)	Yield(%)
		L1	L2	L3	T1	T2	T3		
Radius +2%	0.01279	1.0	1.10	0.48	404.29	389.13	367.13	98.32	78.44
Radius +5%	0.01317	1.0	1.10	0.48	408.97	391.36	367.63	98.43	77.91
Radius +7%	0.01342	1.0	1.10	0.48	412.69	392.31	367.98	98.51	77.52
Radius +10%	0.01379	1.0	1.10	0.48	418.79	393.45	368.46	98.61	76.94
Radius +12%	0.01405	1.0	1.10	0.48	423.82	394.04	368.79	98.69	76.52
Radius +13%	0.01417	1.0	1.10	0.48	576.25	375.36	366.61	99.22	70.62
Radius +14%	0.01430	1.0	1.10	0.48		runaway		100	0

응기와 마찬가지로 열점 영역에서 높은 온도 상승을 일으켰지만, 그 증가폭은 반응의 분산 효과에 기인 훨씬 낮게 조사되었다[9]. 열점에서 반경 방향 온도 분포 역시 반경이 증가함에 따라 반응기 중심에서 발생된 열의 반응기 벽 냉매로의 열전달 시간 지연 및 고체 촉매

저항에 기인 온도 경사가 급하게 나타났다. 이와 같이 다중층 반응기의 각 촉매층 길이 변화 및 반경 변화에 반응기는 매우 민감한 거동을 보임은 물론 전회율과 수율도 현격한 차이를 보였다. 그러므로 촉매 반응기를 설계할 때 반응기 길이, 전 촉매층 길이, 각 촉매층 길이

Table 7. The performance of quadruple FBCR for reactor radius changes

Condition	Radius(m)	Bed length(m)				$T_{max}$ (°C)				Conversion (%)	Yield (%)
		L1	L2	L3	L4	T1	T2	T3	T4		
Radius +5%	0.01317	1.0	0.50	0.48	0.60	389.61	388.58	387.15	376.90	98.23	77.15
Radius +10%	0.01379	1.0	0.50	0.48	0.60	393.48	391.77	389.92	378.71	98.42	76.20
Radius +15%	0.01442	1.0	0.50	0.48	0.60	397.85	395.16	392.81	380.61	98.62	75.16
Radius +20%	0.01505	1.0	0.50	0.48	0.60	402.90	398.69	395.80	382.58	98.80	74.04
Radius +30%	0.01630	1.0	0.50	0.48	0.60	417.56	405.64	401.84	386.82	99.13	71.48
Radius +40%	0.01756	1.0	0.50	0.48	0.60	449.25	407.46	406.57	391.55	99.40	68.49

및 반경 등에 대한 사전 정보를 수치 모사를 통하여 얻은 후 이러한 기초 자료를 토대로 반응기를 설계한다면 시행 오차를 상당히 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

실측 이중층 반응기의 출구 전화를 및 수율에 삼·사중층 반응기를 최적 적합시켜 삼·사중층 반응기의 각 촉매층 길이 및 각 촉매층의 촉매 활성도를 구함으로써 삼·사중층 반응기 설계 simulator를 개발하였다. 촉매가 다중으로 충전된 삼·사중층 반응기는 열점 영역에서 이중층 반응기에 비해 더 낮은 온도 상승을 일으켰다. 따라서, 분산된 활성도를 가지는 고정층 촉매 반응기를 이용하면 고정층 촉매 반응기의 전형적인 문제인 반응기 입구 영역에서 높은 온도 상승인 열점 문제를 해결할 수 있다.

예측 모델은 이중층 반응기와 유사한 수율과 전화를 생성시킬 수 있도록 모사된 삼중, 그리고 사중층 반응기에 비해 이중층 반응기는 열점 영역에서 22 °C(삼중층)와 37 °C(사중층) 높은 온도 상승을 일으켰다.

매개 변수 감응도 연구로부터 input 매개 변수들의 변화와 관련된 열점의 최대 온도에 기준하여 각 고정층 촉매 반응기들에 대한 온도 일방질주 한계를 구하였다.

또한 삼·사중층 반응기의 각 촉매층 길이 변화를 통해 최대 수율을 얻을 수 있는 삼·사중층 반응기의 각 촉매층 길이는 삼중층 반응기의 경우, 전 촉매층 길이  $z=2.58$  m에서 각 촉매층 길이는  $L1=1.1$ ,  $L2=1.0$  및  $L3=0.48$  m 그리고 사중층의 경우  $L1=1.0$ ,  $L2=0.5$ ,  $L3=0.48$  및  $L4=0.6$  m였다. 고정층 촉매 반응기의 정상상태 조작 조건하에서의 성능은 만약 반응기 안에서 일어나는 물리·화학적 현상 및 화학반응 속도식에 대한 정확한 data가 알려져 있다면 수학적 반응기 모델을 사용하여 충분히 예측될 수 있으며, 개발된 simulator를 사용 촉매 충전 방법이나 반응기 설계시 실제적인 정보를 얻을 수 있다.

#### 사용기호

A	: heat transfer area per unit volume [ $m^{-1}$ ]
$C_j$	: concentration of component ( $j=1, 2, 3$ ) [ $kmol/m^3$ ]
$c_p$	: specific heat [ $kJ/kg \cdot K$ ]
$D_{er}$	: radial diffusion coefficient [ $m^2/s$ ]
$D_{ez}$	: radial diffusion coefficient [ $m^2/s$ ]
$E_i$	: activation energy of reaction ( $i=1, 2, 3$ ) [ $kJ/kmol$ ]
$(-\Delta H_i)$	: heat of reaction ( $i=1, 2, 3$ ) [ $kJ/kmol$ ]
$k_i$	: 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]
R	: radius of reactor tube [m]

r	: radius coordinate [m]
$r_i$	: rate of i-th reaction [ $kmol/m^3 \cdot s$ ]
T	: temperature [K]
$T_c$	: temperature of coolant [K]
$T_o$	: inlet fluid temperature [K]
t	: time [s]
$h_w$	: heat transfer coefficient [ $w/m^2 \cdot K$ ]
$u_c$	: coolant velocity [m/s]
$u_f$	: fluid velocity [m/s]
$u_o$	: inlet fluid velocity [m/s]
z	: axial coordinate [m]
$\epsilon$	: void of bed
$\rho$	: density [ $kg/m^3$ ]
$\lambda_{er}$	: effective radial thermal conductivity [ $kJ/m \cdot s \cdot K$ ]
$\lambda_{ez}$	: effective axial thermal conductivity [ $kJ/m \cdot s \cdot K$ ]

#### 참 자

c	: coolant
e	: effective
f	: fluid
j	: component
o	: initial
m	: mixture
s	: solid

#### 참고문헌

1. Yun, Y. S., Park, P. W., Rho, H. R. and Jeong, Y. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 380(1997).
2. Bilous, O. and Amundson, N. R.: *AIChE J.*, **2**, 117(1956).
3. Juncu, Gh. and Floarea, O.: *AIChE J.*, **41**, 2625(1995).
4. Hlavacek, V.: *Ind. Engng. Chem.*, **62**, 8(1970).
5. Karanth, N. G. and Hughes, R.: *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **9**(2), 119(1974).
6. Parent, Y. O., Caram, H. S. and Coughlin, R. W.: *AIChE J.*, **29**, 443 (1983).
7. Yun, Y. S., Park, P. W., Jeong, Y. O. and Han, S. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 717(1997).
8. Froment, G. F.: *Chem. Ing. Tech.*, **4**, 374(1974).
9. Yoon, Y. S.: Ph. D. Dissertation, Pusan National University(1998).
10. Jeong(Park), Y. O.: Ph. D. Dissertation, University of Houston, U.S.A (1989).
11. Papageorgiou, J. N. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2091 (1996).
12. Pirkle, J. C. and Wachs, I. E.: *Chem. Eng. Prog. Aug.*, **29**(1987).