

石油化學과 化學工學

朴 鍾 澈*

어떠한 化學製造過程 特別 現在에 와서 가장 發展되어 工業化되고 있는 石油化學 系列이라 할지라도 이것을 大分할 것 같으면 原料를 供給해서 定해진 條件下에서 反應을 시켜 製品을 만들어서 이것을 分離精製裝置에 넣어서 不純物과 副生物을 分離하여 完全한 製品으로 만들어 낸다. 따라서 여기서는 化學反應에 關한 部門과 分離精製에 關한 部門으로 나누어서 化學工學과의 關聯性에 對해서 이야기 하기로 하겠다.

1. 化學反應(Chemical Reaction)

化學反應은 原料를 reactor 에 넣어서 定해진 壓力과 溫度에서 觸媒를 써서 定해진 時間동안 攪拌을 하므로서 反應을 促進시킨다. 反應을 Batch Process 와 Continuous Process 로 나눌 수 있으며 大略 實驗室에서는 Batch Process 에 依해서 Reaction 이 行하여지며 여러 가지 Variable 을 變化시켜서 Conversion 이나 Yield 를 定하게 된다. Variable 을 變化시키는 첫 段階로서는 實驗室에서 쓰여지는 Glass 裝置를 써서 反應의 可能性與否 그리고 重要的 Variable 即 壓力(pressure), 溫度(temperature) 및 時間(residence time) 등의 大略의 限界를 定하게 된다. 이러한 實驗室에서 Glass Equipment 를 써서 行하여진 實驗條件에서의 Optimization 에 依한 Conversion 이나 Yield 가 大規模의 工學的 裝置를 써서 했을 때에 그 條件을 Duplicate 할 수 있나 하는 것에 對해서는 慎重한 工業의 考察이 있어야 한다. 또 實驗室에서 Batch Process 에 依해서 얻어진 結果가 Continuous Process 에 依한 Process 에서 Duplicate 할 수 있나 하는 問題에 對해서는 다시 생각해 보아야 할 것이다. 여기서는 Reaction 에 關한 問題를 Scale up 와 Batch 와 Continuous Process 의 差異에 對해서 論해 보면, a. Scale up Reaction Kinetic 와 Mixing 에 關한 Engineering 의 發達에 隨伴해서 Reactor Design 에 對한 Technology 도 많이 變化해서 좋아져 가고 있다. Reactor 의 Scale up 을 하기 위해서는

Reaction Mechanism 自體가 簡單해서 Kinetics 을 完全히 理解하므로 해서 여러가지로 다른 경우에서 Optimize 할 수 있는 Reaction Condition 이나 Reactor Configuration 을 생각할 수 있다. 現在는 Computer 의 도움을 받아서 統計學的인 方法 即 Response Surface 法을 써서 이러한 Optimization Technique 가 많이 發達되어 利用되고 있다. 그러나 大部分의 경우에는 反應自體가 너무나 複雜하고 系列化할 수 없는 여러가지 反應이 수반하고 또 不純物이 생겨나서 正確하게 모든 現象을 理論化시켜서 Computer 등으로 Optimize 할 수 없는 고충이 生겨난다. 따라서 이러한 경우에는 System 自體의 反應 Mechanism 을 簡易化해서 重要的 反應단을 擇해서 또 그 中の 몇 개의 重要的 Variable 을 變化시키는 方向으로 해서 Reactor Mechanism 을 考察할 수 있게 한다. 大略의 重要的 Variable 에 依한 影響을 알고난 後에 細部的인 Detail 을 Scale up 할 수 있는 裝置를 써서 定하게 된다.

그러므로 해서 이들의 反應은 實際로 Scale up 할 수 있는 裝置를 써서 Optimize 해서 各 Process Condition 이나 結果를 알아내어야 한다. 그러면 이 Scale up 할 수 있는 條件이란 어떠한 것인가? 基本的인 條件은 Similarity Concept 인데 即 Mechanical Similarity, Dynamic Similarity 및 Kinematic Similarity 를 들 수가 있다. 이러한 Similarity Concept 를 構造시키므로서 Scale up 이 可能하게 된다. 즉 Mechanical Similarity 란 實驗할 때에 사용한 裝置가 工場建設에 쓰여진 裝置와 模樣에 있어서 同一하여야 한다. 즉 Mixer 또는 Reactor 의 構造가 類似해야 한다. Dynamic Similarity 란 Reactor 內에 있어서의 Flow Pattern 이 同一해야 한다는 것을 말한다. 즉 사용된 Mixer 의 種類와 位置에 따라서 Flow Pattern 에 差異가 있고 Reactor 에도 Baffle 의 存在如何에 따라서 Mixing Effect 나 Flow Pattern 에 많은 差異를 가져온다. Kinematic Similarity 는 Reactor 內의 流體의 物理的 性質이 類似해야 한다는 것이며 이는 主로 Reactor 內에서의 溫度나 壓力 또는 滯在時

*韓國火藥 및 韓國化成 常任顧問

間(Residence Time) 등에依해서 많은影響을 받는다. 反應爐에서 가장 普遍的인 것은 Stirred Tank Reactor와 Fixed Bed Reactor이다. 이러한 Reactor內에서 이루어지는 反應은 大略 觸媒(calalyst)를 써서 하여진다. 이 두가지 Reactor에 對해서 略述할 것 같으면,

i. Stirred Tank Reactor

反應爐設計에 있어서는 攪拌(mixing)에 對한 많은 研究를 한 結果 現在에 있어서는 一般의 Non-Newtonian Fluid에 있어서는 Propellor 및 그밖의 Mixer보다는 Impeller Mixer를 많이 사용하게 되며 Flow Pattern을 確定하기 위해서는 Baffle을 써서 攪拌 및 觸媒의 液體內에서의 分布 또는 氣體의 液相에의 分布를 均一히 하게끔 한다.

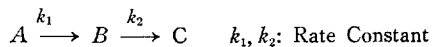
反應이란 大略 觸媒表面에서 이러나는 것임으로 反應物이 觸媒表面의 反應 Center에 Diffusion에 依해서 드러가서 거기서 反應이 이러나고 反應終了後 反應生成物이 다시 그 Center에서 Diffusion해 나와야 한다.

一般의으로 이 反應의 氣體의인 速度는 各 step에서의 Resistance에 依據하지마는 反應速度를 調節하는 反應物의 濃度, 反應溫度 및 壓力 등을 除外하고는 觸媒表面에 形成되는 Film의 두께를 얇게 하는 方法과 反應物과 反應生成物의 早速한 供給과 除去를 Control하는 攪拌이 가장 重要한 問題가 될 것이다. 따라서 攪拌이 反應에 미치는 影響이 크며 觸媒는 大略 流體의 流線에 따라서 移動하므로 反應爐內에서의 Flow Pattern의 形成과 이 流線을 타고 흐르는 觸媒와 流體와 接觸을 促進하는 Mixing Effect 問題가 되는 것이다.

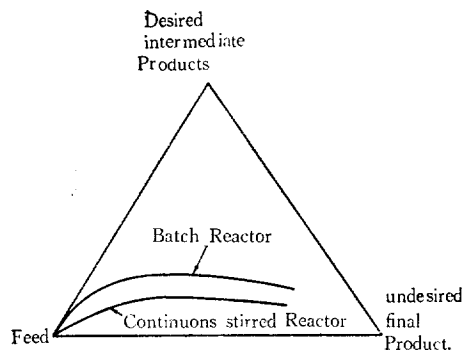
觸媒의 크기와 比重이 달라서 流體의 物理的 性質과 相應해서 觸媒의 流體內에 均一히 分布하기 위한 最小 必要動力이 있고 또 氣體가 流體內에 均一히 分布해서 氣泡의 크기가 適當하므로 해서 이러나는 反應에 커다란 影響을 주게 된다. 特히 酸素化, 水素化 또는 鹽素化 等等 固體 또는 液體觸媒를 使用해서 液體와 氣體가 反應해야하는 경우에는 이러한 三相의 分布와 接觸이 問題가 된다. 따라서 Continuous Process에 있어서는 觸媒가 섞인 流體를 Staped Reactor 사이에서 輸送하는데 觸媒의 流體內分布에서 均一性을 잃지 않는 方法의 講究, 液體, 氣體 및 觸媒의 導入方法 등이 問題가 되는 것이다.

Stirred Tank Reactor(圖 3-A)를 써서 液相에서 反應을 시켰을 때 Conversion과 Yield는 Batch (또는 Plug Flow Reactor)와 Continuous Reactor를 썼을 때 같은 條件下에서는 이를 Duplicate 할 수 없는 경우가 생겨나는데 이것을 例로 들어서 說明하기로 하자. 卽

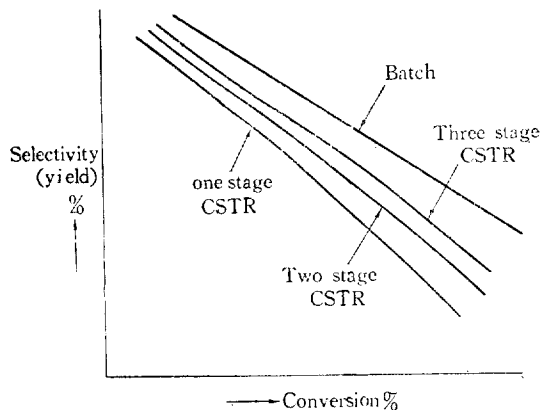
Product A가 Product B로 變化하고 B가 더 反應해서 Undesired By product C가 생겨났다고 할 것 같은 이를 Batch Reactor에서 했을 때와 Continuous Stirred Tank Reactor(C. S. T. R.)에서 反應시켰을 때를 正常的인 경우에서 比較하면



Feed가 反應해서 Desired Intermediate Product가 생겨나고 이 Feed와 Intermediate Product가 더욱 反應해서 Undesired final Product가 생겨난다. 모든 Conversion Level에서 Desired Intermediate Product에 對한 Selectivity가 Batch Reactor나 Plug Flow Reactor에서 Single Stage Continuous Stirred Tank Reactor보다 크다는 것을 알 수 있다. 또 理想的인



〔圖 1〕



〔圖 2〕

Continuous Stirred Tank Reactor는 完全히 Back Mixing이 되어 있고 Batch Reactor는 Back Mixing이 없다. 따라서 이 두 경우에는 이의 極端을 나타내며 Batch Reactor는 C. S. T. R. (Continuous Stirred Tank Reactor)의 Staging의 Infinite Series의 경우라고 생각할 수 있다. 따라서 어떠한 경우에 있어도 結果가 Single Stage C. S. T. R.의 경우보다 나쁘거나 또는 Batch Reactor보다 좋다는 경우를 생각할 수 있다. Theo. Batch Reactor와 Theo. C. S. T. R.의 경우의 일 예를 각 Conversion Level에서 Selectivity(Yield)를 圖示할 것 같으면 圖 1과 같이 表現할 수 있으며 각 Conversion Level에서 Batch Reactor의 Yield가 C. S. T. R.의 경우보다 높은 値를 보여준다. 이것을 Staging Effect까지 넣어서 表示하면 圖 2와 같이 된다.

ii. Fixed Bed Reactor

Fixed Bed Reactor(圖 3-B)의 경우에는 觸媒가 固定된 位置에 있고 反應게스가 觸媒層을 通過하게 된다. 觸媒粒子는 大略 筒形이나 球形이며 直徑이 $\frac{1}{8}$ 에서 $\frac{1}{4}$ inch 정도이다. 反應表面積을 크게 하기 위해서는

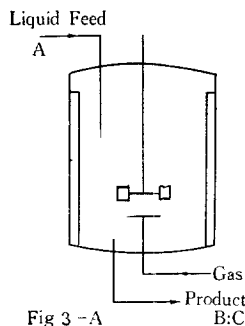


Fig 3-A

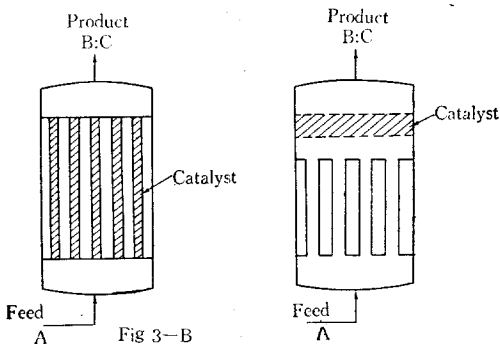


Fig 3-B

〈圖·3〉 Liquid 및 Fixed Bed Catalytic Reactors.

Pressure Drop이 지나치게 크지 않는 範圍內에서 작은 Size를 쓰는 것이 좋다.

Fixed Catalyst Bed는 Longitudinal와 Back mixing Type로 分類할 수 있고 그의 特性은 圖 4와 같다.

Longitudinal Bed는 길다란 筒狀으로 되어 있으며 氣體는 Reactor內를 Plugflow로 흘러가며 反對方向으로 흘러간다가 Eddy Current가 存在하지 않는다고 생각한다. 이의 反對 경우에는 反應爐內에 Complete Mixing이 이러나는 경우이다. 이것은 길이와 直徑의 비가 적은 反應爐에서 이루어지는 경우가 많다. 그리고 Eddy Current가 크기 때문에 이 反應爐內에서의 組織은 어느 點에서나 同一하다. 따라서 그 組成은 이 Reactor內에서의 最高 Conversion의 경우와 同一하다. 따라서 反應速度는 해당하는 Longitudinal Reactor에서 最低反應速度와 같아진다. 이 Complete Mixing의 경우에는 다음의 두 가지 不利한 點을 생각할 수 있다.

① 주어진 Conversion에서 特別히 이가 Equilibrium Conversion에 가까울 때 觸媒量과 反應爐의 크기가 Longitudinal Reactor의 경우보다는 훨씬 커야 한다.

② Reaction Product가 Over Reaction으로서 分解하거나 또 Undesired Final Product로 移行할 때에는 여기서 일어나는 Desired Product의 Yield가 Longitudinal Reactor의 경우보다 적다. 現實으로 反應爐는 完全한 Longitudinal도 아니고 또 完全한 Back mixing도 아닌 兩者의 中間이며 可及하면 Longitudinal의 경우에 가깝게 되는 것이 좋다.

Fixed Bed Catalytic Reactor는 여러개의 같은 量의 觸媒가 들어있는 길다란 Tube로 만들어져 있으며 Tube속은 같은 量의 Gas를 通過시켜서 각 Tube속에서 같은 程度의 Conversion을 얻게 하는 것이다. Fixed Bed Reactor에 있어서의 難點은 다음과 같다.

1. 反應自體가 極度の 發熱이나 吸熱反應일 것 같으면 熱自體를 Catalyst Bed에서 速히 Transfer하기가 困難하며 따라서 Catalyst Bed에서나 또는 觸媒粒體自體內에서의 溫度差異를 防止하기가 힘이 든다. 그러한 경우 Isothermal Bed를 유지하거나 또는 Tube속의 Hot Spot을 없애기에는 힘이 드는 것이다.

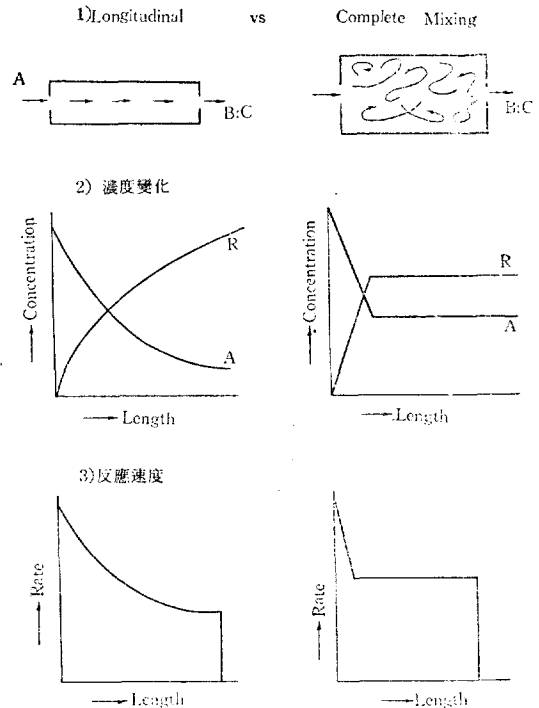
2. Catalyst Pore속을 Diffuse해가는 速度가 反應速度에 比해서 늦을 것 같으면 觸媒의 表面積을 最大로 사용하기가 困難하다. 적은 粒子를 쓰게 되면 Pressure Drop에 制限을 받게 된다.

3. Catalyst Life가 짧으면 觸媒는 週期的인 Regeneration이 必要하게 된다. 觸媒의 Regeneration에 따른 費用이 Cost에 影響을 준다.

이러한 Fixed Bed Reactor에 있어서도 이 Reactor의

型體와 反應物의 Flow Pattern 에 따라서 反應에 많은 영향을 주어서 Yield 에 差異를 가져온다. 前略한 Batch 는 Single Stage C. S. T. R 가 液相反應爐에서 兩端을 나타내고 Longitudinal 과 Complete Back mixing 의 두 경우가 固相反應爐(Fixed Bed Reactor)에서 兩端을 나타내고 있는 것이다.

즉 같은 Conversion Level 에서 Yield 는 Batch 의 경우와 Single Stage C. S. T. R 에서 兩極端을 나타내고 Batch 에서 最大의 Yield 을 얻고 Single Stage C. S. T. R 에서 最小의 Yield 를 얻게 된다. 이 兩極端 사이에는 Stage 數에 따라서 Yield 는 漸次 增加되어 가고 있다. 따라서 같은 Reaction 이라 할지라도 또 모든 條件이 Duplicate 되어있는 경우에도 그 Process 가 Batch 나 Continuous 나 또는 Stage 數의 如何에 따라 그 Yield 에 영향을 받게 된다. 따라서 實驗室이나 Pilot Plant 에서 Batch Reactor 에서 얻은 Yield 를 建設된 工場의 連續反應爐(C. S. T. R)에서 Duplicate 할려는 것은 工學적으로 無理가 있고 따라서 製造되어서 나오는 製品의 量이 期待한 것보다는 적어져서 製造原價가 비싸게 먹히게 되어 工場運營에 많은 蹉跌을 가져오게 된다. 工場의 製造單位(Production Capacity)가 크면 클수록 收率(Yield)에 의한 蹉跌이 많으므로 해서 收支面에 크게 영향을 미치게 된다.



〈圖 4.〉 流動反應爐(Flow Reactors)의 特性