

O-xylene의 산화에 의한 phthalic anhydride 생산을 위한 불균일 활성의
V₂O₅-TiO₂ 이중 충전층 반응기의 해석

윤영삼·권성현·박판욱·정용욱*
부산대학교 화학공학과
*부산공업대학교 화학공학과

Dual-Catalyst Bed Reactor Analysis for the Phthalic Anhydride
Production by Catalytic Oxidation of o-Xylene over an industrial
V₂O₅-TiO₂ Catalyst

Y.S Yun · S.H Kwon · P.W Park · Y.O Jeong*

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

서론

관형 고정층 반응기(Tulular fixed-bed reactors)는 비다공성 촉매 또는 다공성 촉매 입자 내에서 일어나는 발열의 기상 반응을 수행하는데 사용된다. 촉매 반응기를 설계 하거나 안전 조업을 위하여 반응기 내에서 온도, 농도 및 압력 변화를 고려 하여야 한다. 촉매 충전층 반응기를 설계하거나 오랜기간의 정상 조업에서 촉매 활성의 저하와 다른 조업 조건의 갑작스러운 변화에 의한 목적 생성물의 수율 감소와 안전운전을 위하여 설계자와 기술자가 하여야 하고 알아 두어야 할 일은 조업조건(유입물의 농도, 온도 및 유량), 과 냉매의 유량과 온도에 대한 촉매 충전층의 높이, 반응기 직경, 촉매 입자 크기와 형상 및 온도와 농도 변화를 결정 함으로서 최대의 수율과 안전 조업을 위한 최적 조건을 보장하는 일이다. 어떤 경우에는 유입물의 작은 외란(disturbance)과 냉각 조건의 변화로 인해 온도 일방 질주(temperature runaway)와 같은 반응기 내의 심한 불안정성을 일으켜 목적 생성물의 낮은 전환율(수율)과 촉매의 활성 저하를 초래한다.

본연구는 이상과 같은 반응기안에서의 제현상을 규명하고 최적의 PA생산 조건을 구하기위해 이중촉매 충전층 반응기를 FEM(유한요소법)[1-3]을 이용 수치모사하여 PA생산 공정을 위한 반응기 simulator개발에 목적이있다.

이론

모델(model)은 반응기에서 일어나는 현상, 반응(reaction), 물질(mass), 열(heat)그리고 운동량(momentum) 전달과 반응기의 기하학적 구조 및 조작형태(operation mode)에 대해 나타낸 수학적 표현식을 의미한다. 화학적 반응공학에서 이러한 모델은 사람이 계산할 수 있는 간단한 것부터 computer에 의해 풀 수 있는 다양한 형태로 나눈어진다. 대표적인 형태는 선형성 또는 비선형성으로 이루어진 균일상 모델과 유사 균일상 모델, 그리고 불균일상 모델로 나눈다. 여기서는 2-차원 유사 균일상 모델을 선택하여 모델식을 수치모사 하였는데 그 근거는 다음과 같다.

- 1) 촉매 V₂O₅/TiO₂는 비다공성 원통형 세라믹 페렛트 외각표면에 0.1~ 0.2mm 두께로 피복되어 있기 때문에 다공성과는 다르게 흡착/반응이 반응물이 외각

표면에서 일어난다.

- 2) 반응관 외부에서 Molten salt 로서 반응열을 제거한다. 그러므로 축 및 반경 방향으로 온도와 농도구배가 존재함으로 2-차원모델식이다.
- 3) V₂O₅ 촉매상에서 o-xylene의 산화반응속도식은 Arrhenius type[4]을 선택한다.

반응물에 대한 무차원 에너지수지 및 물질수지식(PA:1 ,CO₂ ect:2);

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_H} \left(\frac{\epsilon L}{R} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) \right] - u^* \cdot \Omega \frac{\partial \theta}{\partial \eta}$$

$$\epsilon B_1 Da_1 \varphi_1 \exp\left(\frac{-\gamma}{\theta}\right) - \epsilon B_1 Da_2 \varphi_2 \exp\left(\frac{-\gamma a_{21}}{\theta}\right) + \epsilon B_3 Da_2 \varphi_2 \exp\left(\frac{-\gamma a_{21}}{\theta}\right) + \epsilon B_3 Da_3 \varphi_1 \exp\left(\frac{-\gamma a_{31}}{\theta}\right) \tag{1}$$

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_t} \right) \left(\frac{L}{R_t} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \varphi_1}{\partial \xi} \right) \right] - \frac{u^*}{\epsilon} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \eta}$$

$$- \frac{\varphi_1}{\epsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} - y_o Da_1 \varphi_1 \exp\left(\frac{-\gamma}{\theta}\right) - y_o Da_3 \varphi_1 \exp\left(\frac{-\gamma a_{31}}{\theta}\right) \tag{2}$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_t} \right) \left(\frac{L}{R_t} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \varphi_2}{\partial \xi} \right) \right] - \frac{u^*}{\epsilon} \frac{\partial \varphi_2}{\partial \eta}$$

$$- \frac{\varphi_2}{\epsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} + y_o Da_1 \varphi_1 \exp\left(\frac{-\gamma}{\theta}\right) + y_o Da_2 \varphi_2 \exp\left(\frac{-\gamma a_{21}}{\theta}\right) \tag{3}$$

냉매에 대한 무차원 에너지 수지식:

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

초기 및 경계조건:

$$\theta = 1, \theta_c = 1, \varphi_1 = 1, \varphi_2 = 0 \quad \text{at } \tau = 0$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial \xi} \right|_{\eta=0} = (\varphi_1 |_{\eta=0-} - \varphi_1 |_{\eta=0+}) \quad \text{at } \eta = 0 \quad 0 \leq \xi \leq 1$$

$$\varphi_2 = 0, \theta = 1 \quad \text{at } \eta = 0 \quad 0 \leq \xi \leq 1$$

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \xi} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \quad \text{and } \eta = 1$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \quad \text{for all } \eta$$

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

$$\theta = \theta_\infty \quad \text{at } \theta = 1$$

무차원 매개 변수:

$$\eta = \frac{z}{L}, \xi = \frac{r}{R}, Bi = \frac{U \cdot R}{\lambda_{er}}, \theta = \frac{T}{T_0}, \theta_c = \frac{T_c}{T_\infty}$$

$$\gamma = \frac{E_A}{R_G T_0}, \quad \varphi_1 = \frac{C_A}{C_{A_0}}, \quad \varphi_2 = \frac{C_B}{C_{A_0}}, \quad Pe_M = \frac{u_o R}{D_{er}}, \quad \tau = \frac{u_o t}{L}$$

$$Pe_H = \frac{(\rho C_p)_m u_o R}{\lambda_{er}}, \quad B_1 = \frac{(-\Delta H_1) C_{A_0} y_o}{(\rho C_p)_m T_0}, \quad B_3 = \frac{(-\Delta H_3) C_{A_0} y_o}{(\rho C_p)_m T_0}$$

$$Da_1 = \frac{Lk_{01}}{u_o}, \quad Da_2 = \frac{Lk_{02}}{u_o}, \quad Da_3 = \frac{Lk_{03}}{u_o}, \quad a_{21} = \frac{E_B}{E_A}, \quad a_{21} = \frac{E_C}{E_A}$$

$$\Omega = \frac{(\rho C_p)_f}{(\rho C_p)_m}, \quad u^* = \frac{u_f}{u_o}, \quad \beta = \frac{(L \cdot U \cdot A)}{u_o (\rho C_p)_c}$$

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

여기서 반응 속도 관계식은 Arrhenius type 을 사용하였는데, 차후의 연구에서는 중간 생성물인 phthalide 와 o-tolualdehyde까지도 고려하고 반응 속도 관계식도 Langmuire-Hinshelwood type[5] 을 사용한 복잡한 반응식에 대해서도 수치모사할 계획이다.

결과 및 고찰

실재 현장의 이중층 촉매 반응기에 대한 실측 데이터에 대해 반응기의 입구로부터 활성이 낮은 촉매층과 활성이 높은 촉매층의 hot spot, 반응기의 전구간에 걸친 온도 분포, 전환율, 수율 및 냉매의 출구 온도를 실측치와 비교적 거의 일치하도록 최적적합 시킨결과를 Fig.1에 나타내었다. 이중 촉매층의 조업조건에서 같은 수율을 얻기위한 단일 촉매층의 온도분포를 simulation한 결과를 Fig.2에 나타내었다. 이결과 hot spot은 이중촉매층보다 큰값 20°C 높아졌다. 이 hot spot은 위험한 온도 이므로 짧은 기간 동안 운전에도 촉매 수명이 빠르게 감소할 것이며, 높은 온도에 의한 수율도 빠르게 감소할 것이다. 이때 전환율도 이중촉매층보다 감소하였다. Coolant의 유출온도도 이중층의 유출온도 보다 감소하였다. 이것은 하부층의 열점이 없기 때문이다.

결론

다관형 촉매 반응용기의 V₂O₅ 촉매상에서 o-xylene의 공기산화에 의한 phthalic anhydride 합성반응기의 실측 온도분포에 대한 모델의 수치모사결과 다음과 같은 결론과 장치운전, 설계 및 촉매층전에 필요한 기대효과를 예측할 수 있었다.

- 1) 촉매활성도가 다른 이중 촉매 층전층의 현장 실측 온도 분포에 적합한 매개 변수 값과 촉매활성도를 예측모델의 수치모사를 통하여 구할수있었다. 또한 현장의 PA수율과 일치할 수 있도록 온도분포에 상응하는 농도분포를 구할 수 있었다. 아울러 냉매의 유입온도와 유출온도에 일치하는 온도분포도 계산할 수 있었다.
- 2) 이중촉매층에서의 동일 조건을 사용 단일 촉매층에 대한 수치모사를 한결과 수율에 있어서는 별다른 차이가 없었으나 전환율은 이중촉매층이 우수하였고 특히 안전 조업범위는 단일 촉매층에 비해 이중촉매층이 훨씬 넓었다.

참고문헌

1. T. J. R. Hughes and A. N. Broojs, Finite Elements in Fluids(eds. R. H. Gallagher, D. N. Norrie, J. T. Oden and O. C. Zienkiewicz) Vol. IV, pp. 46-65, John Wiley and Sons, 1982.

2. T. E. Tezduyar, H. A. Deans, Y. O. J. Park and P. W. Park, Proc. Third World Congr. Chem. Eng., Tokyo, 1986, 96-257, p. 247
3. Yong Ok Jeong Park, Ph. D. dissertation, Aug., 1989, University of Houston.
4. G. F. Froment, Ind. Eng. Chem., 59, 18(1967).
5. J.N. Papageorgiou, M.C. Abello, G.F. Froment, Appl. Catal., 120, 17-43(1994).

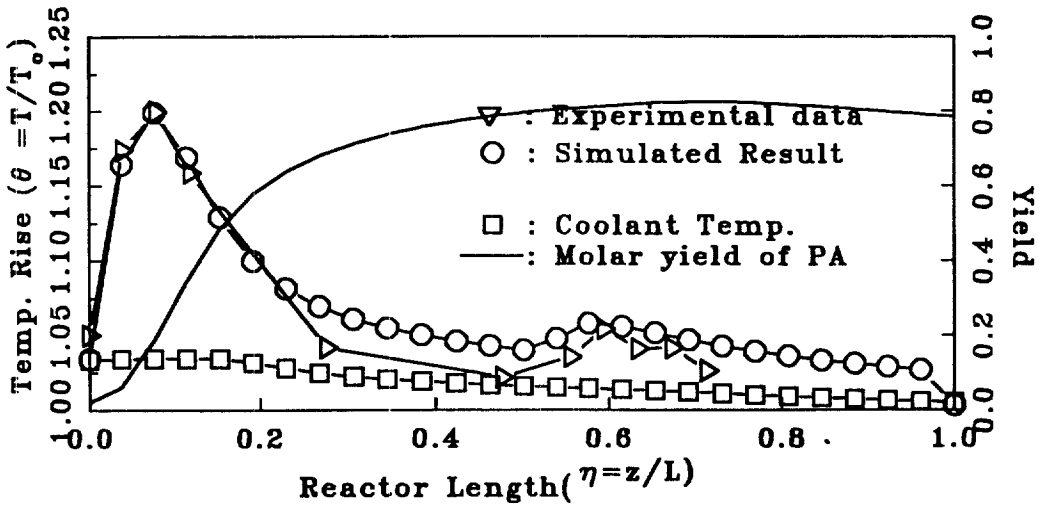


Fig. 1. Temperature and yield profiles in dual-catalyst system. (yield=78.92, conversion=98.29%, FB1=1, FB2=2)

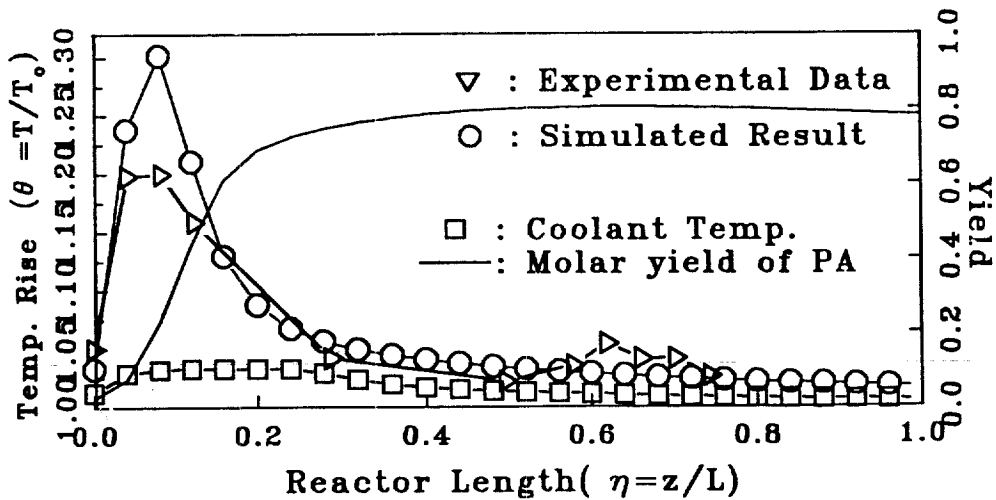


Fig. 2. Temperature and conversion profiles in single catalyst system. (yield=78.68, conversion=97.74%, FB=1.24)