

유동화 재순환 반응기에서 석유의 수소첨가 반응시 이탈된 온도제어

Control of Hydrocracking Temperature in Ebulated Recycle Reactor

이 창우* · 홍영호** · 함영민**

C.W. Lee · Y.H. Hong · Y.M. Hahm

(1997년 9월 4일 접수, 1998년 5월 2일 채택)

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the effect of on temperature control from actuating method, recycling ratio and the position (top, middle and bottom) of set and controlled temperature within the reactor in adiabatic ebullated recycling condition, when the disturbance was occurred.

Estimation of the solution were performed numerically using the finite difference method. It was assumed that the reaction is in constant with heat of reaction and the physical properties(density, heat capacity and viscosity, etc) of the reactants are same condition within the reactor.

1. 서론

화학공정에서 발생하는 재해의 발생원인과 경과를 명확히 하여 구체적인 방지대책을 세우는 것은 전체공정의 이해없이 어려운 사항이다. 가연성가스, 인화성 액체 및 휘발성 유기용제 등의 화학약품을 원료 또는 제품으로 취급하는 화학공업은 재해의 발생 빈도가 매우 높다고 할 수 있다. 산업현장에서 발생하는 재해는 그 사전

방지가 가장 바람직한 것으로, 원료의 누설 방지 및 반응온도의 조절이 매우 중요하다고 할 수 있다^{1,2)}. 화학공업중 가장 기초산업이라 할 수 있는 석유화학공업은 고도의 기술집약적 장치산업으로 다양한 화학품질을 사용하므로 안전에 매우 세밀한 주의를 기울여야한다. 이러한 석유화학공정에서 널리 사용되는 대부분의 수소첨가반응은 300~430℃의 고온에서 진행되는 공정으로 이때 발생하는 에너지에 의하여 반응온도

* 단국대학교 공과대학 화학공학과

** 해전전문대학 공업화학과

의 급격한 변화를 초래하고, 이러한 온도상승은 반응기 자체의 손상을 가져오는 심각한 문제로 대두되면서 반응기의 안정성 문제와 온도제어에 관한 연구가 진행되고 있다. 혼합 반응기의 안정성 문제는 과도행동이 총괄 매개변수(lumped parameter)인 상미분 방정식으로 표현되기 때문에 관형반응기에 이미 연구되어 왔다^{3,4)}. 그러나 관형반응기에서의 과도행동이 그들의 선형화에서 해의 정확한 산출방법이나 에러의 산출이 가능하지 않고 불균일 매개변수(distributed parameter)인 비선형 편미분 방정식으로 표현되므로 더욱 복잡하다⁵⁻¹¹⁾. 특히 관형반응기에서도 충전층 반응기는 유체와 충전물 사이의 열전달이 큰 영향을 미치므로 복잡성을 한층 가중시키고 있다.

이러한 문제점들을 해결할 목적으로 물재킷을 이용한 반응기의 외부냉각 방식이나 반응기로 주입되는 반응물 농도의 조절로 인한 온도제어 방식 그리고 반응물의 제2차 흐름(by-pass)을 반응기의 중간에 주입하는 방식과 함께 피드포워드 제어(feed-forward control)를 이용한 연구가 이루어져 왔다. 그러나 외부냉각과 반응물 농도의 조절에 의한 제어방식은 공업적인 활용도면에서 비실용적이고 반응물의 제2차 흐름을 이용한 제어방식은 재순환반응기에는 응용하기가 어려울 뿐만 아니라 주입되는 부분의 온도를 낮출 수 있는 반면에 반응열의 생성을 가져오므로 고려되어야 할 문제라고 사료된다.

화학반응에서 수반되는 안정성에 관한 문제는 전체공정의 제어를 행하기가 용이한가의 여부에 달려있다. 따라서 본연구에서는 석유화학 공정에서 널리 사용되는 석유의 수소첨가 공정인 hydrocracking 반응시 이탈된 온도의 제어를 통하여 공급물인 석유의 온도변화에 따른 반응기내의 온도제어에 관하여 연구하였다.

2. 반응모델

본연구에서 사용된 반응의 형태는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 수소기체와 석유가 병류 상향흐름 형태(cocurrent up flow type)를 가지며, 촉매입자가 유동화되고 있는 단일 유동층반응기

모델로 하였다.

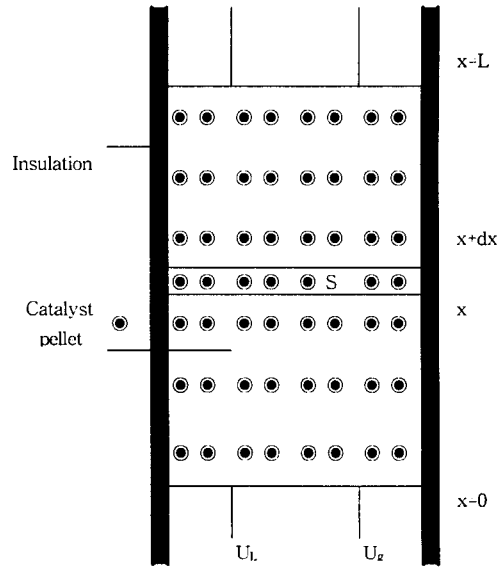


Fig. 1 Fluidized bed reactor

가정 :

- 1) 반응기 전체영역에서 밀도, 열용량 및 점도는 일정하다.
- 2) 단열이므로 온도와 농도의 반경방향 구배는 고려하지 않았다.
- 3) 반응은 반응물이 촉매에 흡착되어 표면에서만 일어나고, 2차 비가역 발열반응이며 이때 발생하는 반응열은 일정하다.
- 4) 촉매입자(catalyst pellets)는 일정한 열용량을 가지며, 균일고 촉매입자의 순흐름은 없다.
- 5) 기체의 분산은 매우 적다.

반응모델은 2차 비가역 반응임을 가정하였고, 반응속도 상수의 온도의존성은 Arrhenius의 형태에 따른다.

$$\begin{aligned}
 & A \longrightarrow B \\
 -r_A &= k P_{H_2} \cdot C_A \\
 &= k_o e^{-E/RT} \cdot P_{H_2} \cdot C_{A0}(1 - X_A) \dots (1)
 \end{aligned}$$

$$k = k_o \cdot \exp(-E/RT) \dots \dots \dots (2)$$

여기서 A는 원유, P는 수소화된 기름, P_{H2}는 수소의 분압이다.

Fig. 1에 도시한 계에서 미소구간 dx에 대하

여 물질수지 및 에너지수지식을 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{D_L}{U_L} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{\partial C_A}{\partial x} - (-r_A) \cdot \frac{1}{U_L \cdot \epsilon_L} \cdot \frac{1}{1 + Expansion} = \frac{1}{U_L} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} \dots (3)$$

$$D_L \cdot \epsilon_c \cdot C_L \left[1 + \frac{D_c \cdot \epsilon_c \cdot C_c}{D_L \cdot \epsilon_L \cdot C_L} \right] \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - (U_L \cdot \epsilon_L \cdot C_L) \left[1 + \frac{U_g \cdot \epsilon_g \cdot C_g}{U_L \cdot \epsilon_L \cdot C_L} \right] \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + (-r_A) \cdot \frac{-\Delta H}{1 + Expansion} = \epsilon_L \cdot C_L \left[1 + \frac{\epsilon_g \cdot C_g}{\epsilon_L \cdot C_L} + \frac{\epsilon_c \cdot C_c}{\epsilon_L \cdot C_L} + \frac{\epsilon_s \cdot C_s}{\epsilon_L \cdot C_L} \right] \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \dots (4)$$

이때 경계조건은 다음과 같이 표현되어 진다.
at x=0

$$C_A |_{x=0^+} = T |_{in} + \frac{D_L}{U_L} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} |_{x=0^+} \dots (5)$$

$$T |_{x=0^+} = T |_{in} + \left[\frac{C_g \cdot U_g \cdot \epsilon_g + D_c \cdot C_c \cdot \epsilon_c}{C_g \cdot U_g \cdot \epsilon_g + U_L \cdot C_L \cdot \epsilon_L} \right] \cdot \frac{\partial T}{\partial x} |_{x=0^+} \dots (6)$$

at x=L

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \text{ and } \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \dots (7,8)$$

식(3),(5),(7)에서 농도항을 전좌율로 표현하기 위해 $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$ 를 대입하고 식(4),(6)과 함께 독립변수를 무차원 항을 이용하여 정리하면 다음과 같은 최종식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 X_A}{\partial Z^2} - \frac{\partial X_A}{\partial Z} + R_x = h \cdot \frac{\partial X_A}{\partial \theta} \dots (9)$$

$$\frac{g_1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - g_2 \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} + R_x \cdot g_3 = g_4 \cdot \frac{\partial T}{\partial \theta} \dots (10)$$

또한 경계조건은 다음과 같이 표현된다.
at Z=0

$$X_A |_{z=0^+} = X_A |_{in} + \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial X_A}{\partial Z} |_{z=0^+} \dots (11)$$

$$T |_{z=0^+} = T |_{in} + \frac{1}{Pe} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} |_{z=0^+} \dots (12)$$

at Z=1

$$\frac{\partial X_A}{\partial Z} = 0 \text{ and } \frac{\partial T}{\partial Z} = 0 \dots (13,14)$$

여기서 $Z = x/L$

$$\theta = \frac{t}{\tau_L} = \frac{U_L \cdot \epsilon_L \cdot t}{L \cdot \epsilon_{Lt}}$$

$$\tau_L = \frac{V_L}{Q_L} = \frac{L \cdot \epsilon_{Lt}}{U_L \cdot \epsilon_L}$$

$$Pe = \frac{U_L \cdot L}{D_L} = \frac{L \cdot V_{Ls}}{D_L \cdot \epsilon_L}$$

$$L.H.S.V. = \frac{\epsilon_L(1 + Expansion)}{\tau_L} = \frac{U_L \cdot \epsilon_L(1 + Expansion)}{L}$$

$$R_x = k_o e^{-E/RT} \cdot R_{H2}(1 - X_A) \cdot \frac{L}{U_L \cdot \epsilon_L} \cdot \frac{1}{1 + Expansion} = k_o e^{-E/RT} \cdot \tau_L \left(\frac{\epsilon_L}{\epsilon_{Lt}} \right)$$

$$R_{H2} \frac{\tau_L \left(\frac{\epsilon_L}{\epsilon_{Lt}} \right)}{\epsilon_L(1 + Expansion)} = \frac{k_o e^{-E/RT} \cdot R_{H2}(1 - X_A)}{L.H.S.V.}$$

$$h = \frac{\epsilon_L}{\epsilon_{Lt}}$$

$$g_1 = 1 + \frac{D_c \cdot \epsilon_c \cdot C_c}{D_L \cdot \epsilon_L \cdot C_L}$$

$$g_2 = 1 + \frac{C_g \cdot \epsilon_g \cdot U_g}{C_L \cdot \epsilon_L \cdot U_L} = 1 + \frac{C_g \cdot V_{gs}}{C_L \cdot V_{Ls}}$$

$$g_3 = \frac{C_{A0} \cdot (-\Delta H)}{C_L}$$

$$g_4 = \left[1 + \frac{C_g \cdot \epsilon_g}{C_L \cdot \epsilon_L} + \frac{C_c \cdot \epsilon_c}{C_L \cdot \epsilon_L} + \frac{C_s \cdot \epsilon_s}{C_L \cdot \epsilon_L} \right] \cdot \frac{\epsilon_L}{\epsilon_{Lt}}$$

식(9),(10)과 같이 편미분 방정식의 형태로 표

현된 모델식을 Fig. 2에서와 같이 거리 Z에 대해 M개의 구간으로 나눈뒤 차분법을 이용하여 M + 1개의 상미분 방정식의 형태로 간소화한 다음 Runge-Kutta fourth order method에 의하여 그 해를 얻었다.

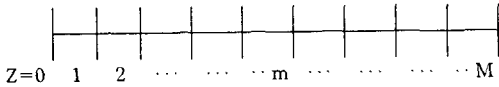


Fig. 2 Schematic model for solution of equation (9) and (10)

임의의 m번째 영역에서 식(9),(10)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{X_{m+1} - 2X_m + X_{m-1}}{(\Delta Z)^2} - \frac{X_{m+1} - X_m}{2\Delta Z} + R_m = h \cdot \frac{dX_m}{d\theta} \quad \dots (15)$$

$$\frac{1}{Pe} g_1 \cdot \frac{T_{m+1} - 2T_m + T_{m-1}}{(\Delta Z)^2} - g_2 \frac{T_{m+1} - T_m}{2\Delta Z} + g_3 R_m = g_4 \cdot \frac{dT_m}{d\theta} \quad \dots (16)$$

식(15),(16)을 수치 해석적 방법에 편리하게 적용하기 위하여 각 항별로 정리하면 다음과 같다.

$$a_1 \cdot T_{m+1} - a_2 \cdot T_m + a_3 \cdot T_{m-1} + g_3 \cdot R_{m+1} = g_4 \cdot \frac{dT_m}{d\theta} \quad \dots (17)$$

$$b_1 \cdot X_{m+1} - b_2 \cdot X_m + b_3 \cdot X_{m-1} + R_m = h \cdot \frac{dX_m}{d\theta} \quad \dots (18)$$

여기에서

$$a_1 = \frac{g_1}{Pe} \cdot (\Delta Z)^2 - \frac{g_2}{2\Delta Z},$$

$$a_2 = \frac{2g_1}{Pe} \cdot (\Delta Z)^2$$

$$a_3 = \frac{g_1}{Pe} \cdot (\Delta Z)^2 + \frac{g_3}{2\Delta Z}$$

$$b_1 = \frac{g_1}{Pe} \cdot (\Delta Z)^2 + \frac{1}{2\Delta Z},$$

$$b_2 = \frac{2}{Pe} \cdot (\Delta Z)^2$$

$$b_3 = \frac{1}{Pe} \cdot (\Delta Z)^2 + \frac{1}{2\Delta Z}$$

$$R_m = \frac{k_o \cdot \text{EXP}(-E/RT_m) \cdot P_{H_2}}{L.H.S.V.} (1 - X_m)$$

또한 경계 조건에 대해서 차분법을 적용하여 정리하면 다음과 같다.

at Z=0

$$T_o = a_4 + a_5 \cdot T_1 \quad \dots (19)$$

$$X_o = b_4 + b_5 \cdot X_1 \quad \dots (20)$$

at Z=1

$$T_M = T_{M-1} \text{ and } X_M = X_{M-1} \quad \dots (21,22)$$

여기에서

$$a_4 = \frac{T_{in}}{1 + \frac{1}{Pe} \cdot \Delta Z \cdot g_2},$$

$$a_5 = \frac{1}{1 + \frac{Pe \cdot \Delta Z \cdot g_2}{g_1}}$$

$$b_4 = \frac{X_{in}}{1 + \frac{1}{Pe \cdot \Delta Z}}, \quad b_5 = \frac{1}{1 + Pe \cdot \Delta Z}$$

물질수지와 에너지수지로부터 얻어진 식(9), (10)의 수치해석을 위한 기본적인 알고리즘은 Fig. 3과 같다. 반응기 길이에 대한 M을 20구간으로 나눠 식(9),(10)을 유한차분법을 적용하여 식(17),(18)으로 간소화함으로써 반응기의 입구에서부터 출구로의 온도와 전화율에 대한 식을 각각 21개씩을 얻었고, 이로부터 임의의 시간에 대한 반응기내의 온도와 전화율을 Runge-Kutta fourth order방식에 의하여 구하였다. m=1인 부분을 반응기 하부, m=10인 부분을 반응기 중앙 그리고 m=19인 부분을 반응기 상부로 표현하고 시간의 증분을 0.2분으로 정해 2000분까지의 시간변화와 임의의 시간에서 반응기 길이에 따른 반응기의 온도 및 전화율 분포를 계산하였다. 이때 생성물의 재순환이 이루어지는 경우 재순환 반응기로 들어가는 온도와 농도는 재순환비에 따라 비례적으로 계산되어 반응기내의 새로운 분포를 얻도록 하였다. 또한 설정온도로서 유지되어야 할 온도를 반응기 상부, 중앙, 하부에서의 정상상태의 온도로 선정하였다.

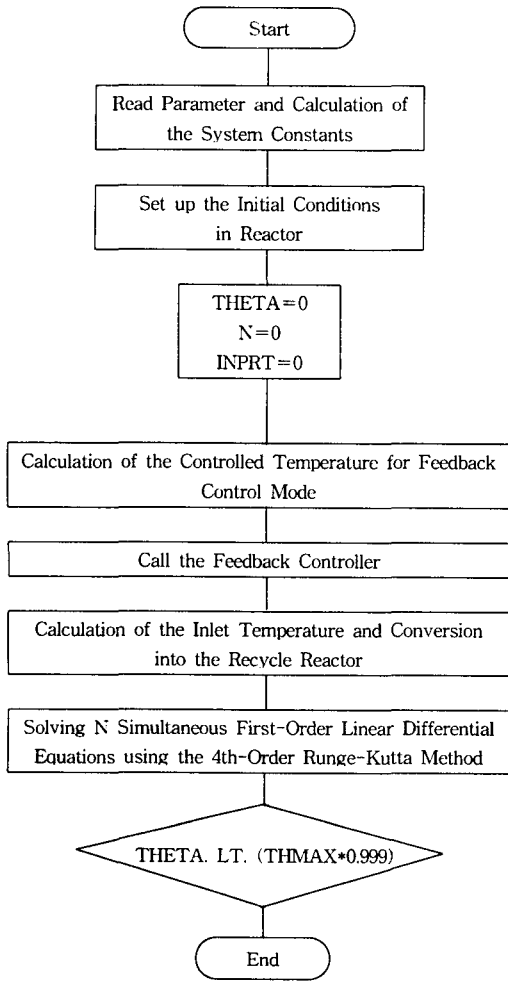


Fig. 3 Algorithm for numerical analysis
(Ⓜ=Continuation symbol)

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 석유의 수소첨가 반응시 단일기-액 유동화 반응기에서 온도제어를 효율적으로 하기 위하여 비교적 높은 전환율을 유지하도록 생성물의 일부를 반응기의 하부로 재순환시켰으며, 외란이 발생하였을 경우에 재순환비와 제어동작 그리고 반응기내 온도의 제어위치를 조절변수로 이용하여 반응기내의 온도제어에 관한 연구를 수행하여 이들 제어방식이 온도제어에 미치는 영향을 다음과 같이 고찰하였다.

3.1 반응온도 및 전환율에 미치는 재순환비의 영향

반응기내의 재순환비를 증가시켜가며 공급물의 온도에 따라 물질수지와 에너지 수지식으로부터 얻어진 정상상태에서의 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 나타난 바 처럼 재순환이 없는 반응에서의 전환율은 낮은 값을 보이나 재순환 반응의 재순환비가 클수록 낮은 공급물 온도에서도 높은 전환율을 보이고 있음을 알 수 있다. 즉 재순환비가 증가할수록 일정한 전환율을 얻을 수 있는 석유의 공급온도는 낮아지고 있음을 나타내며, 비교적 낮은 온도에서 작업이 행하여지므로 에너지 생성에 따른 재해에 적극적으로 대처할 수 있게 한다.

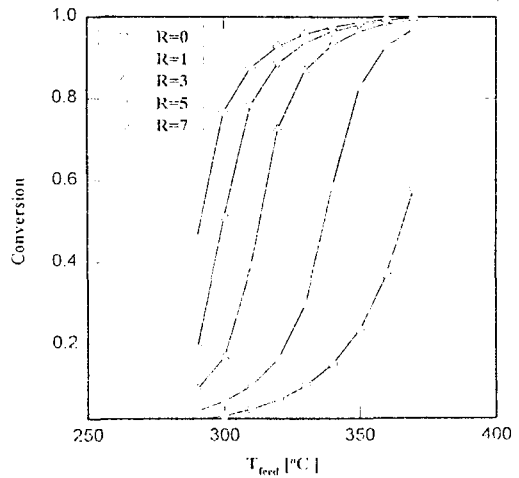


Fig. 4 Effect of feed temperature and recycle ratio on conversion (R=Recycle ratio)

Fig. 5는 여러조건외의 재순환비에서 석유의 공급온도에 대한 정상상태에서의 출구온도를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 반응기 출구온도는 공급물의 온도가 커질수록 증가하는데 이는 공급물의 온도가 크게되면 반응기내에서의 반응이 증대되고 있기 때문이다. 한편, 재순환 반응의 재순환비가 클수록 반응이 향상되어 반응기 출구온도가 커지고 있다. 그렇지만 재순환비가 5.0이상이 되면 재순환 반응기의 재순환 효과가 크게 둔화됨을 알 수 있다. 이러한 이

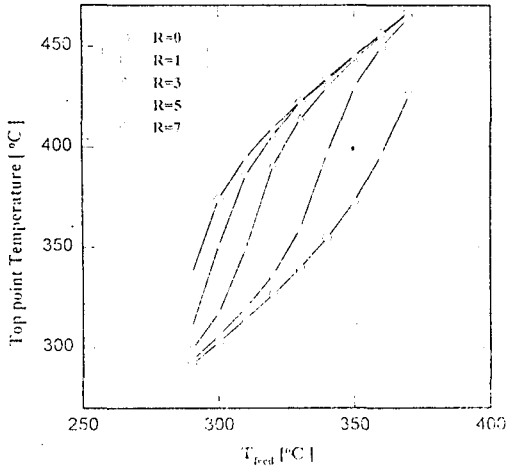


Fig. 5 Effect of feed temperature and recycle ratio on top point temperature

유로서는 재순환 반응에 있어서 재순환비가 증가할수록 반응물보다 높은 온도를 갖는 생성물이 재순환되어 반응기의 입구로 주입되면서 반응이 증대되는 효과에 비하여 반응물의 농도가 묽어져 반응이 감소하는 효과가 커지면서 발생하는 현상이라 사료된다. 재순환비의 여러 값에서 공급물 온도에 대한 정상상태에서의 반응기 중앙과 하부에서의 온도역시 모두 Fig. 5에 나타난 그림과 동일한 경향을 보이고 있는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 가장 효율적인 작업조건으로 재순환 반응의 재순환비를 5.0으로 선정하였으며, 이때 Fig. 4로부터 전환율이 약 90%가 얻어지는 320℃를 공급물 온도로 정하였다.

Table 1은 공급물의 온도가 320℃이고 재순환비가 5.0으로 재순환되고 있는 재순환 반응에서 반응기의 길이에 대한 정상상태의 온도와 전환율을 나타낸 표이다. 외란에 의한 이탈된 온도를 제어하는 하나의 조절변수로 고려하게 될 제어 대상온도의 위치에 따라 설정온도를 각각 반응기 상부(T), 중앙(M) 및 하부(B)의 세 곳에서 408, 402.85, 395.71℃로 정하였다.

3.2 반응의 정상온도로부터 이탈된 온도의 제어

반응기내의 온도가 정상상태로써 조작되어지고 있을때 외란의 발생으로 인하여 반응기내의

Table 1 Temperature and Conversion Profile at Steady-State
(Feed Temp.=320℃, Recycle Ratio=5.0)

Z	Temperature [°C]	Conversion [%]
0.05 [B]	395.71	77.33
0.10	396.57	78.21
0.15	397.41	79.07
0.20	398.24	79.92
0.25	399.05	80.75
0.30	399.85	81.56
0.35	400.63	82.36
0.40	401.39	83.13
0.45	402.13	83.39
0.50 [M]	402.85	84.62
0.55	403.55	85.33
0.60	404.24	86.02
0.65	404.90	86.68
0.70	405.53	87.31
0.75	406.14	87.91
0.80	406.72	88.46
0.85	407.25	88.95
0.90	407.70	89.34
0.95 [T]	408.00	89.58
1.00	408.00	89.58

[B]: Bottom [M]: Middle [T]: Top point

온도는 초기 정상상태로부터 벗어나 새로운 정상상태로 이동되며, 때때로 반응기내의 급격한 온도상승으로 반응기의 손상을 초래하는 수가 있다. 본 절에서는 공급물의 온도에 변화가 있을때 제어동작과 함께 재순환비 그리고 반응기 내 온도의 제어위치에 따라 초기 정상상태로 유지하는데 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 6은 공급물의 온도 변화정도에 따라 재순환이 없는 반응과 재순환비가 5.0인 재순환 반응기에서의 최대온도를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 공급물 온도의 변화 정도가 커질수록 반응의 최대온도는 증가하고 있으며, 공급물의 온도변화가 동일한 경우 재순환이 없는 반응이 재순환 반응에서 보다 최대온도가 높아짐을 볼 수 있다. 이는 재순환 반응이 재순환이 없는 반응에 비하여 공급물의 온도변화에 따른 영향을 적게 받고 있다고 할 수

있다.

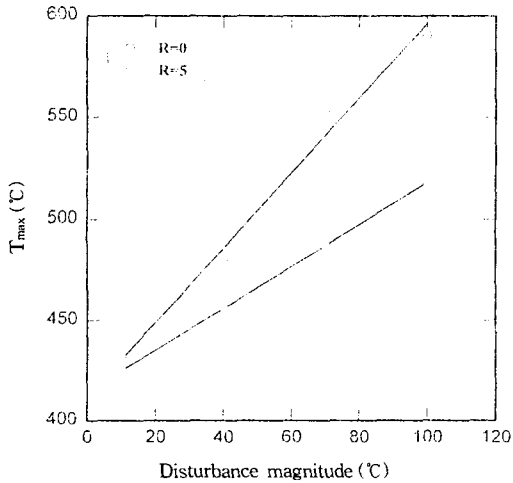


Fig. 6 Maximum temperature versus disturbance magnitude for feed Temperature (Feed temp. =320°C)

이후 Fig. 6에서 본 바와 같이 반응기내의 최대온도가 어느정도 높아지는 경우 즉 공급물 온도가 70°C 상승한 경우에 대하여 조절변수의 영향을 중심으로 기술하고, 공급물 온도의 변화정도에 따라 그 차이점을 각 절에서 설명하였다.

Fig. 7은 공급물의 온도가 70°C 상승하였을 때 재순환(recycle ratio=5.0) 반응에서의 온도응답을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이

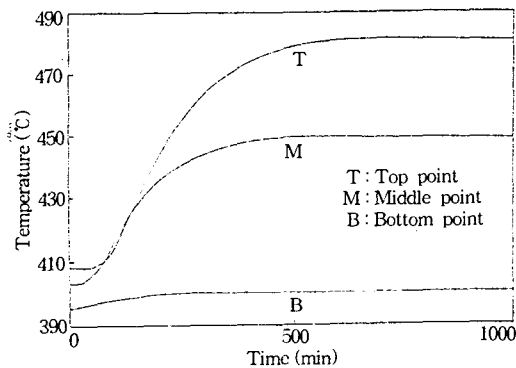


Fig. 7 Temperature response curve of no controlled recycle reactor for 70°C step increase in feed temperature (R=5.0)

반응기내의 온도는 반응기 상부로 갈수록 초기 정상상태로부터 벗어나 급격하게 상승하고 있음을 알 수 있다. 이러한 이유로는 외란이 반응기의 층을 통하여 상부로 이동하고 있기 때문이라고 사료된다. 이러한 이탈된 반응온도를 제어하기 위한 온도조절변수의 영향을 다음 절들에서 살펴보았다.

3.2.1 제어동작의 영향

① 비례이득의 설정과 그 영향

비례제어에 있어서 비례이득(K_c)은 임의의 값으로부터 변경시켜가며 프로그램을 실행시켜 얻은 결과로부터 응답시간과 잔류편차를 살펴본 결과 비례제어만으로는 잔류편차를 없앨 수 없음을 확인하였다.

Fig. 8은 반응기 상부에서의 온도를 제어대상 온도로 비례제어하는 재순환(recycle ratio=5.0) 반응기에서 몇몇 비례이득값($K_c=1.0, 5.68, 10$)에 따른 반응기 상부, 중앙, 하부에서의 온도응답

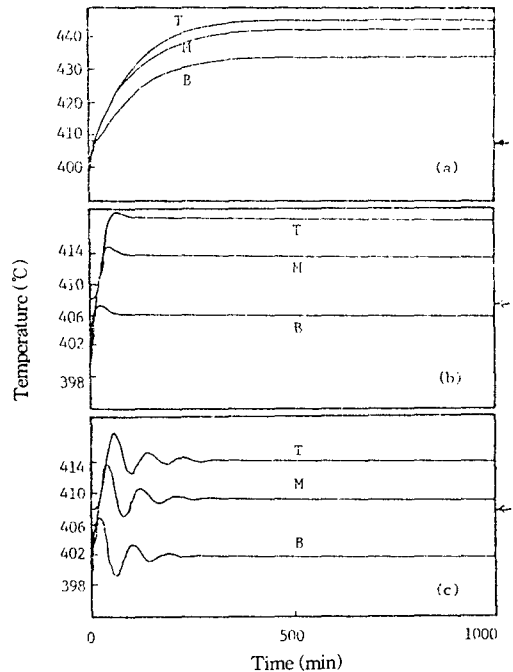


Fig. 8 Temperature response curve of top point P-controlled recycle reactor for 70°C step increase in feed temperature (R=5.0) (a) $K_c=1.0$, (b) $K_c=5.68$, (c) $K_c=10.0$ (←: set point)

곡선을 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 바와같이 비레이득이 커짐에 따라 약간의 진동(oscillation)이 발생하며 잔류편차가 줄어들고 있음을 볼 수 있으며, 비레이득이 5.68인 경우에 응답시간이 빨라지는 것을 볼 수 있었다. 한편, 반응기 중앙과 하부에서의 온도를 비례제어하는 두 경우 모두 반응기 상부에서의 온도를 제어하는 경우와 동일한 경향성을 보이고 있으나, 반응기 하부에서의 온도를 제어하는 경우에는 비레이득이 커져도 진동이 나타나지 않았으며, 다른 두 경우보다 잔류편차가 다소 커짐을 확인하였다.

Fig. 9는 공급물 온도의 변화정도에 따라 반응기 상부에서의 온도가 비례제어 되어지고 있는 재순환 반응기에서 여러 비레이득에 따라 응답시간을 보인 그림이다. 그림에 나타난 바 처럼 공급물 온도의 변화정도가 감소할수록 응답시간은 빨라지고 있으나, 온도의 변화정도에 관계없이 비슷한 경향성을 보였다. 한편, 공급물 온도가 70°C 상승하였을때 Fig. 7에서 본 바와 같이 반응기의 출구에서의 온도가 가장 높은 것으로 보아 여기에서는 반응기 상부에서의 온도를 제어하는 경우만을 보였다.

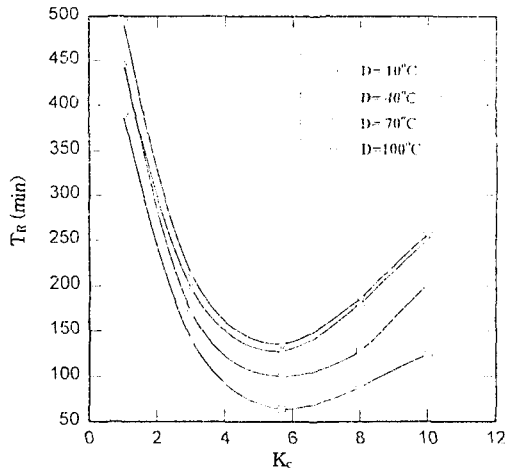


Fig. 9 Effect of proportional gain and disturbance magnitude on response time ($R=5.0$, Top point control, D : Disturbance magnitude)

② 적분시상수의 설정과 그 영향

비례적분제어에 있어서의 비레이득(K_p)은 비례제어시 얻은 값을 사용하였으며, 적분시상수 또한 프로그램을 실행시켜 얻어낸 결과로부터 공급물 온도의 변화정도를 고려하여 잔류편차가 없고 응답시간이 빠른 경우의 적분시상수를 효과적인 제어 적분시상수값으로 선택하였다.

Fig. 10은 비레이득이 5.68인 조건에서 반응기 상부에서의 온도를 제어대상온도로 하고 있는 재순환(recycle ratio=5.0) 반응기에 대하여 적분시상수값($\tau_i=50, 90, 130$ 분)에 따른 반응기 상부, 중앙 및 하부에서의 온도응답을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 비례제어되는 경우와는 달리 잔류편차가 모두 나타나지 않았으며, 적분시상수가 50, 90분 일때 응답시간이 빨라지고 있음을 알 수 있다. 또한 반응기 중앙과 하부에서의 온도를 제어하는 경우에 반응기 상부에서의 온도를 제어하는 경우와 동일한 경향성을 보이고 있으며, 반응에서의 최대온도는

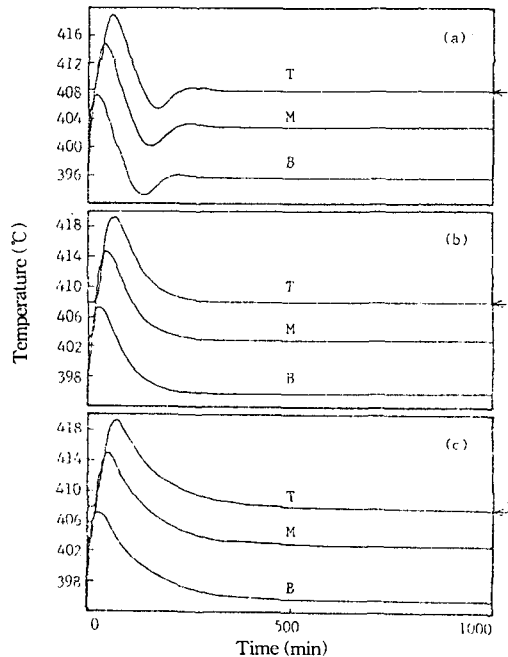


Fig. 10 Temperature response curve of top point PI-controlled recycle reactor for 70°C step increase in feed temperature ($R=5.0$, $K_p=5.68$)
(a) $\tau_i=50$ min, (b) $\tau_i=90$ min, (c) $\tau_i=130$ min

반응기 상부에서의 온도를 제어하는 경우에 비하여 약간 낮아졌음을 확인하였다.

Fig. 11은 공급물 온도의 변화 정도에 따라 반응기 중앙에서의 온도가 비례적분 되어지고 있는 재순환 반응에서 여러 적분시상수에 대하여 응답시간을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 공급물의 온도변화가 작을수록 응답시간이 빨라지고 있으며, 또한 이 경우 적분시상수가 작을때 응답시간이 빠르다. 그러나 공급물의 온도변화가 커질수록 작은값의 적분시상수에서 점점 응답시간이 길어지고 있는 현상을 볼 수 있다. 따라서 공급물의 온도가 70°C보다 작은 변화에 대해서는 90분보다 작은 적분시상수 값을 이용하는 것이 효과적이거나 공급물의 온도변화가 70°C보다 큰 경우에는 적분시상수 값을 50에서 90분 사이의 값으로 제어함이 좋을 알 수 있다.

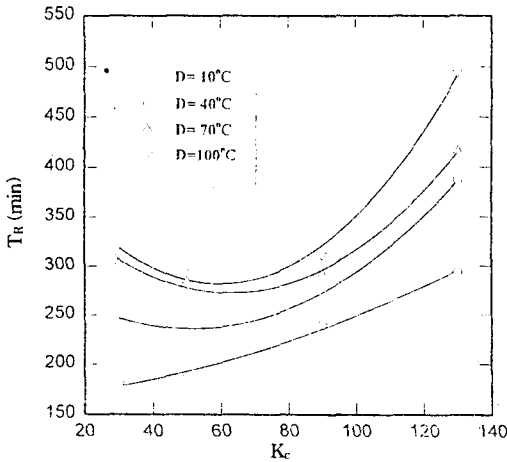


Fig. 11 Effect of integral time constant and disturbance magnitude on response time (R=5.0, $K_p=5.68$, Middle point control)

3.2.2 재순환비의 영향

Fig. 12는 반응기 상부에서의 온도를 비례적분제어(PI-control, $K_p=5.68$, $\tau_i=90$ 분)하고 있는 재순환 반응에서 재순환비의 조절에 따른 온도 응답곡선을 나타낸 그림이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 재순환비가 증가할수록 응답시간이 빨라지고 있음을 알 수 있다. 한편, 재순환비

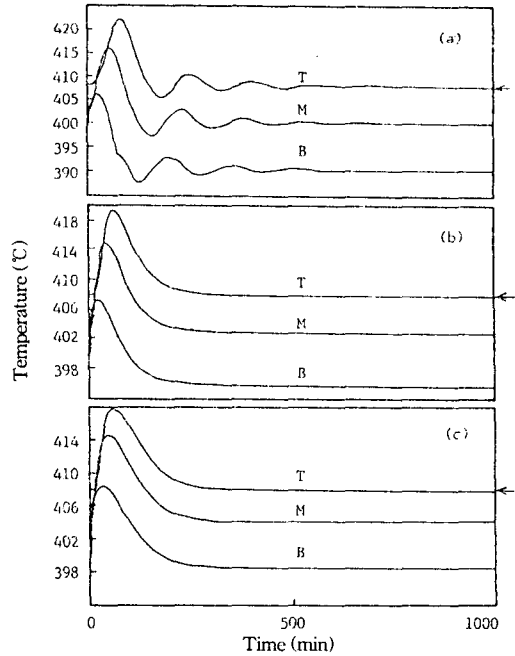


Fig. 12 Temperature response curve of top point PI-controlled recycle reactor for 70°C step increase in feed temperature ($K_p=5.68$, $\tau_i=90$ min) (a) R=3.0, (b) R=5.0, (c) R=7.0

를 3.0, 7.0로 조절할 경우에 설정온도에서는 모두 잘 유지되고 있으나 반응기 중앙과 하부에서 잔류편차를 보이고 있어 반응기 전체영역에서의 온도가 모두 잘 제어된다고는 할 수 없다. 이러한 이유로는 재순환비의 조절로 인한 반응물의 상대적인 농도의 변화와 재순환되는 생성물이 갖는 온도 때문에 반응기 안으로 들어가는 온도의 변화로 인해 발생하는 현상이라고 사료된다. 또한 반응기 중앙과 하부에서의 온도를 제어하는 경우 또한 반응기 상부에서의 온도를 제어하는 경우와 동일한 경향성을 보이고 있으나, 재순환비가 3.0으로 조절되는 경우 진동이 나타나지 않음을 보았다.

Fig. 13은 반응기 상부, 중앙, 하부에서의 온도를 각각 제어할 경우 재순환비의 조절에 따라 반응기 상부, 중앙, 하부에서의 응답시간을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 재순환비가 증가할수록 응답시간이 빨라짐을 알 수 있으며, 재순환비가 5.0인 경우에 반응기 전체

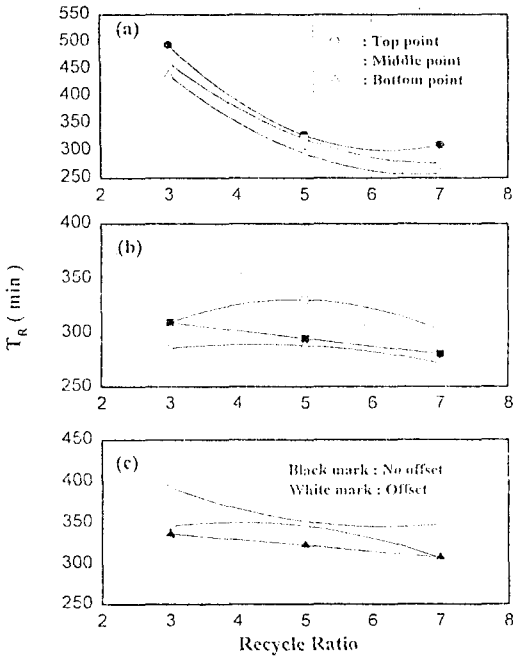


Fig. 13 Effect of recycle ratio on response time for recycle reactor ($K_p=5.68$, $\tau_i=90$ min)
 (a) Top point PI-controlled, (b) Middle point PI-controlled, (c) Bottom point PI-controlled

영역에서 잔류편차는 나타나지 않았다. 그러나 재순환비가 3.0과 7.0인 경우에 설정온도에는 잘 유지되나 반응기내의 그외 범위에서 잔류편차가 발생하고 있다. 이러한 이유로는 앞의 Fig. 12에서 설명한 바와 같다. 또한 반응기 중앙과 하부에서의 온도를 제어하는 경우에 있어서 반응기 상부에서의 온도를 제어하는 경우와는 달리 재순환비에 대한 응답시간의 변화폭이 작아졌음을 알 수 있다. 한편, 공급물 온도의 변화정도에 따라 재순환비 조절에 따른 영향은 70°C 상승한 경우와 동일한 경향성을 보이고 있다.

3.2.3 제어대상온도의 위치에 따른 영향

Fig. 14는 비례이득이 5.68, 적분시상수가 90분인 조건에서 반응기 상부, 중앙 및 하부에서의 온도를 제어대상온도로 하여 각각 제어할때 재순환비의 조절에 의한 응답시간을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 설정온도에 모두 잘 유지되어 지고 있으며, 재순환비가

커질수록 응답시간이 빨라짐을 볼 수 있다. 또한 동일한 조건하에서 반응기 중앙에서의 온도를 제어하는 경우에 있어서 응답시간이 빠르다는 것을 알 수 있다. 공급물의 온도가 감소하였을 경우에는 공급물의 온도가 증가하였을 경우와는 달리 급격한 온도상승은 나타내지 않고 있으나, 초기 정상상태로 벗어나 온도는 계속 감소하고 있다. 이 경우에도 공급물의 온도가 증가하였을 때와 동일한 제어방식이 필요함을 확인하였다.

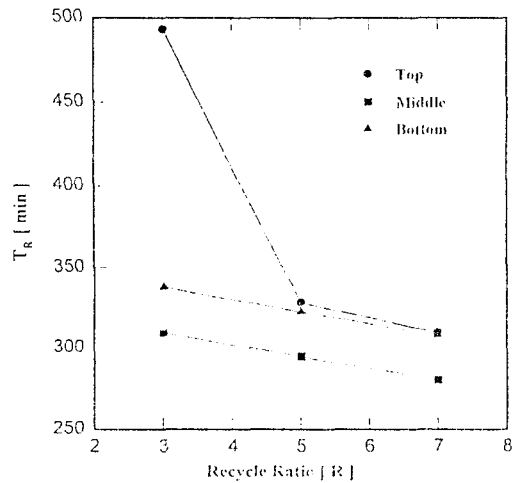


Fig. 14 Effect of recycle ratio on response time ($K_p=5.68$, $\tau_i=90$ min, Middle point control)

4. 결 론

석유의 수소첨가 공정에서 이탈된 온도를 효율적으로 제어하여 석유화학공정에서 발생하는 재해를 예방하기 위하여 단일 기-액 유동화 재순환 반응기에서 반응기 조작조건을 제시하였다. 공급물 온도에 변화가 있을때 반응기내의 온도를 초기 정상상태의 온도분포로 유지하기 위하여 제어동작과 재순환비 그리고 제어대상온도의 반응기내 위치조절로부터 온도제어에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 재순환비가 클수록 낮은 공급물 온도에서도 높은 전환율을 얻을 수 있으며, 재순환비가

5.0, 공급물의 온도가 320°C의 비교적 낮은 온도에서 최적의 전환율을 얻을 수 있으며 이때 석유의 수소첨가반응시 전환율은 약 90%이다.

- 2) 반응기내의 온도는 반응기 상부로 갈수록 초기 정상상태로부터 벗어나 급격하게 상승하고 있으며, 이를 제어하기 위하여는 본 연구의 범위에서는 재순환비가 5이고 비레이득이 5.68인 조건에서 적분 시상수가 50분과 90분 사이에서 비례적분제어를 하는 것이 가장 효율적임을 알수 있다.
- 3) 재순환 반응에서 공급물인 석유의 온도변화가 작을수록 응답시간이 빨라지고 있으며, 또한 이 경우 적분시상수가 작을때 응답시간이 빠르게 나타난다. 또한 공급물의 온도가 70°C 보다 작은 변화에 대해서는 90분보다 작은 적분시상수값을 이용하는 것이 효과적이며, 공급물의 온도변화가 70°C보다 큰 경우에는 적분시상수 값을 50에서 90분 사이의 값으로 제어하는 것이 바람직하다.
- 4) 석유의 유동화 재순환 공정에서 수소첨가 반응은 320°C의 공급온도에서 재순환공정과 반응기 중앙에서의 온도를 제어대상온도로 비례적분제어하는 것이 가장 효율적이며, 온도의 급격한 변화에 따른 재해의 예방에 효과적이라고 할 수 있다.

사 용 기 호

- C_A : Concentration of the reactant liquid [lb-mol/ft³]
- C_{A0} : Initial concentration of the reactant liquid [lb-mol/ft³]
- C_c : Heat capacity per volume of the catalyst [BTU/ft³·°R]
- C_g : Heat capacity per volume of the gas [BTU/ft³·°R]
- C_L : Heat capacity per volume of the liquid [BTU/ft³·°R]
- D_c : Catalyst dispersion coefficient [ft²/sec]
- D_L : Liquid dispersion coefficient [ft²/sec]
- E : Activation energy [BTU/lb-mol]
- ΔH : Heat of reaction [BTU/lb-mol]

- k : Rate constant of the primary reaction [hr⁻¹·psia⁻¹]
- k_0 : frequency factor [-]
- L : Length of fluidized bed [ft]
- L.H.S.V.: Liquid hourly space velocity [sec⁻¹]
- Pe : Peclet number for axial dispersion [-]
- P_{H_2} : Partial pressure of the hydrogen [psia]
- Q_L : Liquid volume flow rate [ft³/sec]
- R : Gas constant [BTU/lb-mol·°R]
- S : Cross-sectional area of the reactor [ft²]
- t : Time [min]
- T : Temperature [°C]
- U_g : Interstitial gas velocity [ft/sec]
- U_L : Interstitial liquid velocity [ft/sec]
- V_{gs} : Superficial gas velocity [ft/sec]
- V_L : Liquid volume [ft³]
- V_{Ls} : Superficial liquid velocity [ft/sec]
- x : Distance in axial direction [ft]
- X_A : Conversion of the reactant [-]
- z : Dimensionless distance in axial direction [-]

【Greek Letters】

- ϵ_c : Hydrodynamic catalyst hold-up [-]
- ϵ_g : Hydrodynamic gas hold-up [-]
- ϵ_L : Hydrodynamic liquid hold-up [-]
- ϵ_{Lt} : True liquid hold-up [-]
- ϵ_s : Hydrodynamic steel hold-up [-]
- θ : Dimensionless time [-]
- τ_L : Space time [sec]

참 고 문 헌

- 1) 趙泰濟 外 3人, “化學安全工學”, 東和技術, 1994.
- 2) 桐田一吉, “安全工學”, 共立出版, 1971.
- 3) Mireur, J.P. and Bischoff, K.B., AIChE. J., Vol. 13, p. 840, 1967.
- 4) Atimtay, A. and Cakaloz, J., Powder Techn., Vol. 20, p. 1, 1978.
- 5) Shah, Y.T., “Gas-Liquid-Solid Reactor Design”, 1st ed., McGraw-Hill Inc., 1979.
- 6) Groggings, P.H., “Unit Processes in Or-

- ganic Synthesis", 5th ed., McGraw-Hill Inc., 1985.
- 7) Beckmann, H.J., J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 60, p. 234, 1984.
- 8) Dafler, J.R., J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 54, p. 17, 1977.
- 9) Gray, J.L. and Russel, L.F., J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 56, p. 36, 1979.
- 10) Stephanopoulos, G., "Chemical Process Control-An Introduction to Theory and Practice", Korean Student ed., Prentice-Hall Inc., 1984.
- 11) Brinkley, S.R., Jr., J. Appl. Phys., Vol. 18, p. 582, 1947.
-