

# 무수프탈산 생산을 위한 고정층 촉매 반응기 설계: 최적 촉매층 길이 및 반경 추정

윤 영 삼<sup>†</sup> · 구 은 화\* · 박 판 옥\*

국립환경연구원 금강수질검사소, \*부산대학교 화학공학과  
(1999년 8월 28일 접수, 1999년 12월 1일 채택)

## Design of the Fixed-Bed Catalytic Reactor for Phthalic Anhydride Production: Optimal Reactor Length and Radius Estimation

Young-Sam Yoon<sup>†</sup>, Eun Hwa Koo\*, and Pan-Wook Park\*

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

\*Department of Chemical Engineering, Pusan National University of Technology

(Received August 28, 1999; accepted December 1, 1999)

**요약:** 무수프탈산 생산 공정의 조업 조건에서 실측한 이중 고정층 촉매 반응기의 온도분포, 수율 및 냉매의 입·출구 온도에 대한 최적 적합으로부터 최적 매개변수 값을 추정함으로써 예측 모델을 구성하였다. 최대 전환율과 수율을 얻을 수 있는 고정층 촉매 반응기를 설계하기 위하여 반응기 길이 및 반경을 변화시켜 그 영향을 고찰하였다. 활성이 균일한 단일 고정층 촉매 반응기의 경우, 반응기 반경  $r=0.01241$  m에서 전 촉매층 길이  $z=2.8$  m, 그리고 이중층 반응기의 경우, 반응기 반경  $r=0.01254$  m에서 전 촉매층 길이 2.80 m(상부촉매층: 1.88 m, 하부촉매층: 0.92 m)에서 우수한 성능을 보였다. 반응기 반경 변화의 경우, 반경 증가는 냉매로의 열전달 시간의 지연에 의해 열점 온도가 상승하였으며, 반경의 감소는 그 반대의 결과를 보였다.

**Abstract:** Prediction model was composed by optimal parameter estimation from best fitting on reactant temperature profile, inlet and outlet temperature of coolant and yield of dual fixed-bed catalytic reactor(FBCR) which was measured in the industrial field. In order to design the FBCR which could obtain maximum conversion and yield, we investigated the effect of catalyst bed length and reactor radius changes. A uniform activity FBCR showed the best performance at  $z=2.8$  m of total catalyst bed length in case of reactor radius  $r=0.01241$  m and  $z=2.80$  m(upper layer: 1.88 m, lower layer: 0.92 m) under reactor radius  $r=0.01254$  m for a dual activities FBCR. In case of reactor radius changes, the axial temperature profile and maximum radial temperature was rapidly risen for radius increase. The reactor radius decrease showed the opposite result.

**Keywords:** parameter estimation, fixed-bed catalytic reactor, maximum conversion and yield

### 1. 서 론

기존의 화학 공정에 고체 촉매를 사용함으로써 급세기 화학 산업에 눈부신 발전을 일으킨 고체 촉매 공정의 대부분은 고정층 촉매 반응기를 통해 이루어지고 있으며, 오늘날의 화학 공정 및 석유 정제 산업에서 대규모 단위로 사용되고 있다[1,2].

화학 공정에서의 유체-고체계는 고체 연료의 연소, 고분자 물질의 합성, 산화 반응, 석유 화학에서의 나프타 개질과 접촉 분해(FCC), 탈수소 반응, 자동차 배기가스에 대한 촉매 전환기와 같은 고정층 촉매 반응기에 고체로 충전된 경우이거나 유동층 반응기, 혼합 가스의 분리·정제, 폐수중의 유해 성분 제거 및 압력차 재생법(PSA), 지하 암반층의 잔존 원유의 회수와 같은 흡착제로 충전되었거나 유동층 흡착관내의 촉매/반응 유체간 접촉 및 물질 전달과 열전달에 관한 중요한 문제를 포함하고 있다.

이러한 고정층 촉매 반응기 설계시 첫째로 고려해야 할 과제는 온도 연역과 이와 관련된 문제, 즉 반응기 직경, 반응기 반경, 촉매 입자 크기, 촉매 입자 내에서의 물질 전달 혹은 반경 방향으로의 열전달 및 냉매에 대한 여러 가지 조건에 관한 최적 조건을

찾아내는 것인데 흔히 관형 반응기의 경우 초기 원료와 냉매의 조 작 조건에서의 작은 변화가 온도일방질주(temperature runaway), 원하는 생성물의 수율 저하, 촉매의 활성 저하와 같은 민감한 반응을 일으킬 수 있으므로 고발열 반응시의 반응기 설계는 낮은 열적 민감성과 산업 혹은 pilot plant 규모에 적용될 수 있는 충분하고도 적절한 자료가 필요하다. 특히, 고정층 촉매 반응기 설계시 고려해야 하는 것은 반응기 운전시 발생하게 되는 불안정성의 요인인 다중 정상 상태와 parametric sensitivity를 들 수 있는데, 다중 정상 상태란 반응계가 여러 개의 정상 상태를 가지는 현상으로서 비단열, 비등온 고정층 반응기에서 폭발 위험성을 초래하거나 수율의 현저한 저하를 일으키는 대표적인 불안정성의 원인이다. 그리고 충전층의 어느 위치에서 반응물의 과도한 산화 반응으로 인해 생성된 열이 고체 촉매층의 저항 때문에 반응기 벽의 냉매쪽으로 원활하게 전달되지 못하여 과도한 열점(hot spot)이 생성되어 반응기의 축방향 및 반경 방향으로 심한 온도 경사가 생기는 현상이다.

온도 상승과 열점은 반응기의 입구 영역에서 생성되어 부분반응을 일으킬 수 있고, 높은 열로 인해 촉매의 수명을 단축시키는 근본적인 요인으로 작용될 수도 있다. 이러한 고발열 반응의 열문제를 해결하기 위해 반응기의 내부 직경을 줄이는 대신 반응기 길이를 길게 한 수천에서 수만 개의 관형 다발형(shell and tube) 반응기를 사용함으로써 반응기 안에서 발생한 열을 반경 방향으로의 열전달

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ysyoon\_3\_sf@hanmail.net)

시간을 줄임으로서 다소나마 해결하였지만, 반응기 입구 중심에서의 열점은 전형적인 고정층 반응기의 해결할 수 없는 과제로 남게 되었다[4-7]. 그러므로 반응기 설계시 여러 설계 변수들을 적절히 조절하여 온도일방질주 현상을 방지하는 적당한 조건을 찾아내어 최적의 상태에서 작업을 수행할 수 있도록 하여야 한다.

고정층 촉매 반응기의 최적 설계를 목적으로 이전 연구[3-5]에서 무수프탈산을 생산하고 있는 생산 현장의 이중 고정층 촉매 반응기를 모델링하여 예측 모델식을 구성하고, 구성된 예측 모델식을 유한요소법을 이용 수치해를 구하여 고정층 촉매 반응기 해석 simulator인 FBRDS(Fixed-Bed Reactor Design Simulator)을 개발하였다.

본 연구에서는 개발된 FBRDS를 이용 단일 및 이중 고정층 촉매 반응기에 대한 최적 길이 및 반경을 추정하였다. 최적의 반응기 길이 및 반경을 추정하기 위한 기준으로서, 무수프탈산을 생산하는 L-화합의 상업적인 반응기 운전시 촉매의 교환 시점인 출구 전화를 98% 및 수율 78%를 기준으로 하였다. 그러므로 상업적인 반응기를 운전하기 위해 반응기는 최소한 전화율 98% 이상, 수율 78% 이상을 가져야 하므로 최적 반응기 후보 군으로 출구 전화율 98% 이상, 목적 생성물의 수율 78% 이상의 반응기들 중 동일한 전화율 상태에서 가장 높은 수율을 가지는 반응기 조건을 구함으로써 최적의 반응기 조건을 추정하였다.

## 2. 고정층 촉매 반응기 모델링

고정층 촉매 반응기에 대한 수학적 모델은 반응기 설계, 최적화 및 안전 제어를 위해 정상상태와 비정상상태 거동 묘사가 필요하다. 비록 반응기에 대한 불충분한 수학적 묘사가 조차 조건 변화에 대한 반응기의 응답을 정확하게 표현하지 못할 수도 있지만, 보다 복잡한 모델은 컴퓨터 계산상의 문제는 물론 모델식에 포함된 많은 매개변수들의 정확한 결정을 어렵게 한다. 그러므로 반응기의 물리·화학적 현상을 표현하는 모델의 형태로 복잡성의 정도는 사용하고자 하는 목적에 따라 달라질 수 있다.

### 2.1. 고정층 촉매 반응기의 모델식

고정층 촉매 반응기는 일반적으로 유사 균일상 모델(pseudo-homogeneous model)과 불균일상 모델(heterogeneous model)의 두 가지 형태의 모델로 수학적으로 묘사할 수 있다. 유사균일상 모델에 있어서 기본적인 가정은 기상과 고상을 유효 수송 매개 변수항으로 표현된 성질들을 가진 단일 연속상으로 통합시켜 표현한 것이다.

불균일상 모델에서는 기-고체면에서 열 및 물질 수지식을 통해 두상을 연관짓는다. 비록 불균일상 모델이 물리적으로 보았을 때 훨씬 실제적이지만 유사 균일상 모델이 다음 두 가지 이유로 넓게 사용된다. 첫째, 유사균일상 모델의 수치해를 구하는 것이 불균일상에 비해 훨씬 간편하다. 둘째, 본 연구에 사용한 촉매와 같이 활성을 가진 촉매가 비다공성 지지체에 0.1~0.2 mm 두께로 얇게 코팅되어 모든 반응이 촉매의 외곽 표면에서만 진행되어 유체상과 고체상 사이의 온도와 농도차가 존재하지 않을 경우와 같이 유사 균일상 모델이 완벽하게 받아들여질 수 있는 많은 상황이 있다. 비다공성 촉매의 경우 반응열 및 반응속도가 대단히 크지 않을 경우 고체상과 유체상의 온도차는 최대 5 °C 미만이며, 특히 농도차는 거의 존재하지 않는다[6,7].

### 2.2. 고정층 촉매 반응기 내에서의 물리·화학적 현상

모델의 수학적인 수식화 이전에 반응기-반응계의 동적 거동을 특징짓는 근본적인 물리·화학적 공정을 보다 심도있게 고려해야

한다[8,9].

본 연구는 무수프탈산을 생산하는 상업적인 공장 반응기로서 외벽에서 반응열을 제거하는 관형 고정층 촉매 반응기에 지지체인 원통형의 TiO<sub>2</sub> 외곽 표면에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 얇게 코팅된 촉매상에서 o-xylene의 부분 산화 반응인 고발열 반응을 다룬다.

위와 같은 반응기-반응계에서 다음과 같은 물리·화학적 공정이 일어난다.

- 1) 축 방향 대류 흐름에 기인한 열 및 물질의 이동
- 2) 반경과 축 방향의 온도 및 농도 구배에 기인한 열 및 물질의 분산
- 3) 유체-촉매 계면을 통한 열 및 물질의 이동
- 4) 지지체 외부 표면에 얇게 코팅된 비다공성 촉매 입자 표면에서 화학 반응에 기인한 열 및 물질의 생성
- 5) 반응기 벽과 냉매 사이의 열 대류에 기인한 에너지 수송

일반적으로 관찰되는 산업 현장에서와 같이 외관(입구 온도, 농도 및 냉매 온도 변화 등)과 촉매 불활성화와 같은 비정상 공정이 발생했을 때 위와 같은 물리·화학적 상호 작용의 복잡한 성질을 모델화한다는 것은 실제로 불가능하다. 적당한 모델을 개발하기 위해서는 비록 위의 모든 공정이 반응기안에서 발생한다 하더라도 반드시 모든 현상이 고려될 필요는 없다. 단순한 모델로도 반응기안의 현상을 충분히 묘사할 수 있다. 그러므로 연구자는 대상 연구 반응계의 현상을 정확히 묘사할 수 있는 가장 단순한 모델을 개발하는 것이 중요하다.

본 연구에서 개발된 모델은 아래의 가정에 기초하여 세웠다[10-12].

H1. 고발열 반응에 의해 생성되는 열이 고체 촉매의 지향에 기인 축 및 반경 방향으로 전달될 시간적인 여유를 갖지 못하여 반응기의 축 및 반경 방향으로의 온도와 농도 분포를 생성하므로 2차원 모델로 한다.

H2. 활성을 가진 미세한 촉매 입자(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 조촉매)가 원통형의 불활성 세라믹 외곽 표면에 0.1~0.2 mm 두께의 얇은 피막으로 도포되어 있으므로, 반응은 촉매의 외곽 표면에서만 일어나므로 유사 균일상 모델로 한다.

H3. 촉매 pellet의 물성치와 유체와 관벽간의 열전달 계수 값은 일정하다.

H4. 반응기 축 및 반경 방향의 유효 열 및 물질 전달 계수 값은 일정하다.

H5. 반응물에 대한 경계 조건은 Dankwerts 경계 조건을 사용한다.

H6. 생성물의 유입 농도, 반응물의 유입 온도 및 관벽 냉매의 입·출구 온도를 경계 조건으로 한다.

H7. 반응기 내에서 유체의 밀도는 온도의 함수로서 이상 기체 법칙을 사용해서, 유속은 질량 보존의 법칙으로부터 계산한다.

H8. 냉매 및 고체 촉매의 밀도는 일정하다.

H9. 촉매 충전층에 의한 압력 손실은 반응기 입구에서 출구까지 선형으로 감소한다.

H10. 속도 분포는 모든 단면에서 균일하다.

가정 H1~H9을 사용 비정상상태 거동을 묘사하는 수학적인 모델은 반응물에 대한 열 및 물질 수지식을 포함하는 일련의 parabolic 편미분방정식이다. 그리고 냉매에 대해 1차원 흐름으로 가정한 열 수지식은 다음과 같다[1-3].

#### • 반응기안에서의 에너지와 물질 수지식

$$(\rho c_p)_m \frac{\partial T}{\partial t} = \epsilon \lambda_{ez} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \epsilon \lambda_{er} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - c_{p_i} \frac{\partial}{\partial z} (u_i \rho_i T_i) + \epsilon F_i (-\Delta H_i) r_i \quad (1)$$

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

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

• 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:

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

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

at  $z=0 \quad 0 \leq r \leq R$

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

at  $z=0$

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

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

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

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

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

식 (1)~(4)의 수학적인 모델식과 초기 및 경계 조건 식 (5)~(12)에 Petrov-Galerkin method를 적용하여 비선형 대수 방정식으로 변화시킨 다음 대수 방정식을 프로그래밍하여 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[3-5,13]에 상세하게 기술되어 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 최적 매개 변수 추정

o-xylene을 산화시켜 무수프탈산을 합성하는 이중층 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(상대 활성도는  $F_1 = 1.0$ (상부 촉매층);  $F_2 = 2.0$ (하부 촉매층))가 충전되어 있다. 여기서 상대활성도  $F_1$ 과  $F_2$ 는 반응기 모델식의 반응속도항에 대수적으로 곱해져 있는 값으로서 이들  $F_1$ 과  $F_2$ 의 값을 산술적으로 변화시키므로서 반응속도를 조절할 수 있으므로 이 값의 변화에 의해 반응기내 충전된 촉매의 활성을 조절하였다.

활성이 다른  $V_2O_5$ - $TiO_2$  이중층 반응기의 실측한 촉방향 온도 분포는 Figure 1(a)의 (- $\Delta$ -)으로 표시하였다. Figure 1(a)은 실측한 온도 분포에 대하여 반응기 출구 전환율, 수율 및 냉매의 입·출구 온도에 Table 1과 같은 반응속도상수, 활성화에너지, 반경방향의 열전도도 및 벽에서의 열전달 계수를 조정 변수로 하여 이들

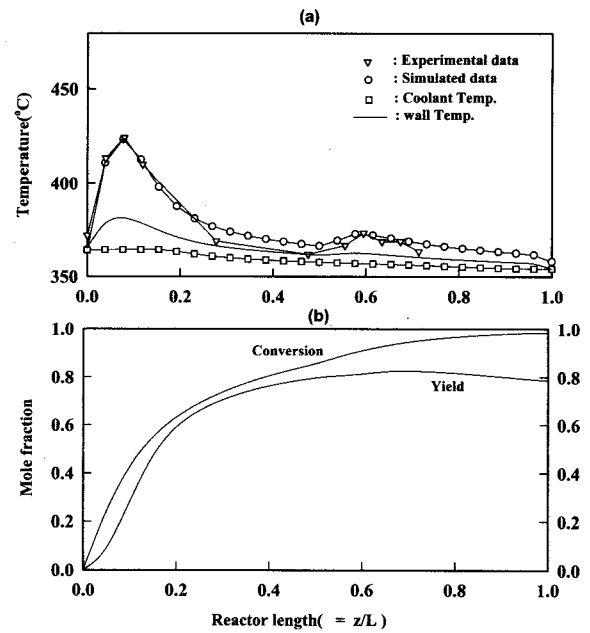


Figure 1. Best fitting of double fixed-bed catalytic reactor for estimation of optimal parameters (air: o-xylene = 20:1, salt bath temp.: -354.2 °C).

Table 1. Optimal Estimated Parameters from Model Simulation

	Upper layer	Lower layer
Arrhenius type rate constant [s <sup>-1</sup> ]	$k_{01} = 2.154 \times 10^6$ $k_{02} = 2.411 \times 10^8$ $k_{03} = 9.026 \times 10^7$	$k_{01} = 4.304 \times 10^6$ $k_{02} = 4.817 \times 10^8$ $k_{03} = 1.803 \times 10^8$
Activation energy of reaction [KJ/kmol]	$E_1 = 8.468 \times 10^4$ $E_2 = 8.848 \times 10^4$ $E_3 = 8.971 \times 10^4$	$E_1 = 8.468 \times 10^4$ $E_2 = 8.848 \times 10^4$ $E_3 = 8.971 \times 10^4$
Radial thermal conductivity [KJ/m · s · K]	$9.35 \times 10^{-3}$	$9.35 \times 10^{-3}$
Wall heat transfer coefficient [KJ/m <sup>2</sup> · s · K]	2.0	2.0

값을 변화시켜가며 모델식의 에너지 수지식 식 (1)을 최적적합으로 모사한 결과로서 실선(-○-)이며 이와 같은 시행오차법에 의한 최적적합을 통해 구한 조정변수 값들을 Table 1에 수록하였다. 또한 촉방향 온도 분포에 상당하는 농도 분포식 식 (2)은 Figure 1(b)의 실선으로 모사하였다. 그리고, 냉매의 에너지 수지식 식 (3)은 냉매의 입·출구의 주어진 온도 조건에 대하여 반응기 외벽 길이에 따라 (-□-)로 모사하였다.

Figure 1은 시행 오차 계산에 의해 상업적인 반응기의 촉방향 실측 온도 분포와 반응기의 출구 반응물의 전환율 및 수율에 맞도록 최적적합시켜, 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 걸친 온도 분포가 잘 일치되도록 모사하였다[1-3].

본 연구의 모델링을 위해 사용한 o-xylene 산화 반응기구는 Froment[11] 등이 제안한 반응기구조로 중간 생성물을 고려하지 않고 두 개의 병렬 반응과 하나의 연속 반응으로 구성된 삼각형 형태의 단순화된 반응기구조를 반응기의 모델링에 사용하였다.

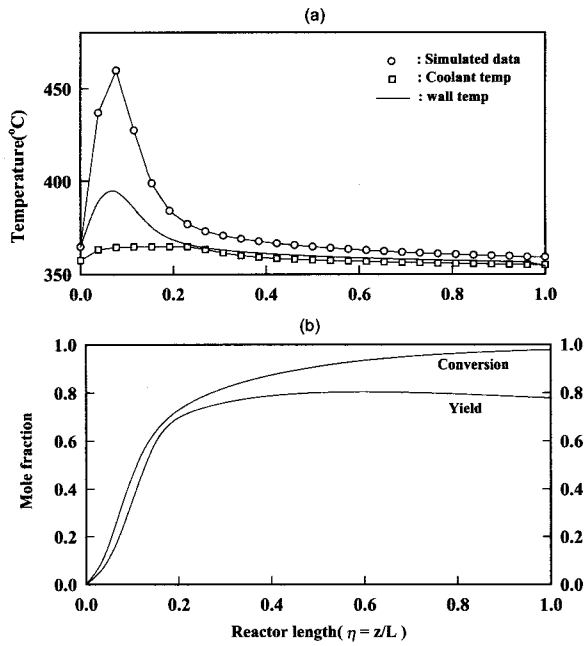


Figure 2. Best fitting of single fixed-bed catalytic reactor for optimal parameters estimation (air: o-xylene = 20:1, salt bath temp.: 354.2 °C).

Figure 2는 단일층 반응기 설계에 필요한 Simulator를 완성하기 위하여 두 가지 활성의 이중층 반응기의 출구 전회율과 수율에 단일층 반응기의 모든 매개변수들은 이중층에서 구한 값을 수정없이 사용하고, 촉매 활성도만을 바꾸어 최대한 근접시켜 모사하였다. 위와같이 단일 및 이중층 반응기 모사에 필요한 상업적인 반응기 조건 및 수치모사를 통해 구한 결과를 Table 2에 수록하였다.

또한 실측 데이터에 최적 적합시킨 이중층 반응기의 상세한 결과와 이중층 반응기의 출구 전회율과 수율에 최대한 근접시킨 활성이 균일한 단일층 반응기에 대한 결과 및 모델식의 수치해석에 사용된 반응기, 촉매, 냉매 등에 대한 물리·화학적 데이터는 참고 문헌[1-3]에 상세히 수록되어 있다.

3.2. FBRDS(Fixed-Bed Reactor Design Simulator)의 검증

Table 3은 유한 요소법을 이용하여 개발한 PA 합성 반응기 해석 simulator인 FBRDS를 사용 실제 현장 반응기의 외관에 대한 반응기의 거동과 FBRDS를 이용 예측한 거동 결과를 비교한 것이다.

조작 조건의 넓은 범위에서 검증하는 것이 신뢰도와 이용 범위

Table 3. Verification of FBRDS for SBT and Feed Conc. Changes

Conditions	Hot spot (°C)		Conversion (%)	Yield (%)	
	Upper layer	Lower layer			
$T_c = 346.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ air/o-x = 17.088 : 1	observed	418.82	367.74	99.99	78.89
	predicted	424.26	371.75	97.24	79.38
$T_c = 350.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ air/o-x = 18.12 : 1	observed	425.13	372.12	99.99	78.78
	predicted	431.42	370.57	97.93	79.19
$T_c = 349.9 \text{ } ^\circ\text{C}$ air/o-x = 17.871 : 1	observed	428.94	370.73	99.99	78.75
	predicted	431.92	369.84	98.03	78.98
$T_c = 350.3 \text{ } ^\circ\text{C}$ air/o-x = 17.824 : 1	observed	429.67	370.12	99.99	78.73
	predicted	435.39	369.23	98.48	78.45
$T_c = 352.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ air/o-x = 17.877 : 1	observed	433.53	370.24	99.99	78.58
	predicted	440.21	367.54	98.87	78.25

에 있어서 훨씬 설득력을 가질 수 있겠으나 실험실 규모의 소형 반응 장치 가 아닌 실제 PA를 생산하고 있는 공장 반응기의 거동을 해석하였기 때문에 조작 조건 변화에 있어서 한계를 지니고 있었다. 공장으로부터 얻을 수 있는 data는 공장을 운전할 때 순간순간 변화될 수 있는 조작조건의 미소 변화들에 대한 결과들뿐이었다.

이들 결과들에 본 연구에서 개발한 PA합성 반응기 해석 simulator인 FBRDS를 이용 본 연구의 이전 연구에 수록된[3-5] 조작 조건과 수치 모사로부터 추정된 Table 1의 최적 매개 변수 값들을 수정없이 사용 조작 조건인 냉매온도와 air/o-x비만을 변화시켜 수치모사한 결과 전체적으로 실측 촉매방향 온도 분포에 비해 조금 더 높은 온도로 모사되었다. 전회율과 수율의 경우는 앞 절의 최적 적합에서와 마찬가지로 반응 메카니즘과 속도식의 한계 때문에 완벽한 모사는 불가능하였다.

실측치에 비해 더 높은 온도로 모사된 것은 본 연구에서 사용한 속도식은 반응 속도에 영향을 미칠 수 있는 경막에서의 열 및 물질의 경막 저항, 반응물과 생성물의 흡·탈착 저항을 무시한 채 오직 촉매 표면에서의 반응만을 고려하여 세웠기 때문에 실제로 발생하는 단위시간당 생성열에 비해 수치모사에서의 생성열이 높게 계산된 결과로 생각된다. 그러나, 본 검증을 토대로 보다 더 넓은 작업 범위와 실제 반응기와 촉매상에서 일어나는 현상에 근접되게 modeling을 한다면 훨씬 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이라 생

Table 2. Comparison of One and Two Fixed-bed Reactors Performances

Condition [ two-bed ]		Upper layer	Lower layer	Condition [ one-bed ]		$F = F_1 = F_2 = 1.24$
Hot spot [°C]	observed	423.40 °C	373.10 °C	Hot spot [°C]	predicted	459.55 °C
	predicted	423.87 °C	373.25 °C			
Conversion [%]	observed	99.99		Conversion [%]	predicted	97.74
	predicted	98.29				
Selectivity [%]	observed	78.80		Selectivity [%]	predicted	80.49
	predicted	80.29				
Yield [%]	observed	78.80		Yield [%]	predicted	78.68
	predicted	78.92				
Predicted relative activity		1	2	Predicted relative activity		1.24

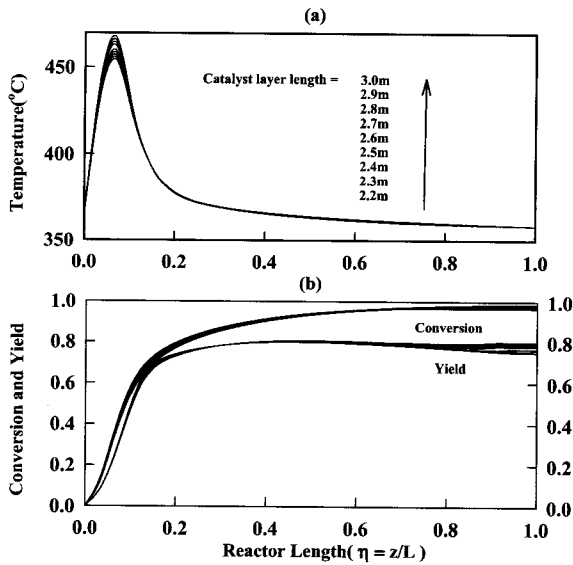


Figure 3. Axial temperature, yield and conversion profiles of single fixed-bed catalytic reactor for catalyst bed length changes (air: o-xylene = 20:1, salt bath temp.: 354.2 °C, reactor radius: 0.01254 m).

각된다. 그러나 전화율의 경우 최대오차 2.75% 범위, 수율의 경우 1.89% 범위 내에서 실측치와 동일한 결과를 보였다. 이들 결과로부터 본 연구에서 개발한 고정층 촉매 반응기 해석 simulator인 FBRDS는 고정층 촉매 반응기의 최적조건추진 등은 물론 반응기의 최적설계에 귀중한 정보를 제공할 수 있다.

3.3. 단일층 반응기에 대한 최적 촉매층 길이 추정

단일층 반응기의 기준 상태인 반응기 반경  $r = 0.01254$  m에서 촉매층의 길이를 증·감시킨 결과에 대한 축 방향 온도, 수율 및 전화를 분포를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서와 같이 촉매층의 길이가 길어짐에 따라 반응물인 o-xylene의 체류 시간이 증가하게 되어 전화율은 증가하지만 완전 산화 반응이 기준 상태보다 많이 진행되어 수율은 감소하였다.

반응기 입구 열점 영역에서 최대 온도 상승의 경우 촉매층 길이가 증가함에 따라 약간 증가하였다. 반응기 길이에 따라 촉매 활성의 변화는 없지만 반응기 길이 증가에 따라 o-xylene의 반응량이 많아져 그에 따른 생성열의 증가로 인해 반응물과 향류로 흐르는 반응기 출구쪽의 냉매가 반응기 길이가 짧은 반응기에 비해 더 높은 온도를 가지게 되어 열점 영역에서 더 높은 온도 상승을 일으켰다.

각 촉매층 길이 변화에 대한 전화율과 수율을 종합적으로 비교해 보면, Table 4에서와 같이 동시에 전화율 98% 이상, 수율 78% 이상의 촉매층 길이는 반응기 반경  $r = 0.01254$  m 상태에서는 없었다. 이에 상업적인 반응기의 운전을 위한 최소 조건을 구하기 위해 반응기 반경을 1% 감소시킨  $r = 0.01241$  m 상태에서 촉매층 길이를 변화 시켜가며 단일층 반응기의 성능을 Table 4와 같이 조사하였다. 반응기 반경의 1% 감소를 통한 단일층 반응기의 성능 조사 결과, Table 3에서와 같이 촉매층 길이 2.8과 2.9 m에서 현장 반응기 운전을 위한 최소 조건인 전화율 98% 이상, 수율 78% 이상의 성능을 보였다. 그러나 o-xylene 산화 반응의 목적은 생성물인 무수프탈산 생산량 증가 및 안전 운전에 있으므로 수율 78.63% 및 열점온도 455.67 °C를 보인 촉매층 길이 2.8 m의 반응기가 수율 78.21% 및 열점온도 457.21 °C를 보인 촉매층 길이 2.9 m의 반응

Table 4. Effects of Bed Length and Reactor Radius Changes for One-bed Reactor

Condition	Bed length (m)	T <sub>max</sub> (°C)	Conversion (%)	Yield (%)
r = 0.01254 m	3.0	467.64	98.61	75.38
	2.9	465.90	98.44	76.01
	2.8	464.29	98.26	76.41
	2.7	462.75	98.17	76.64
	2.6	459.80	97.80	77.84
	2.58	459.55	97.74	78.68
	2.5	458.37	97.53	78.81
	2.4	456.97	97.22	78.97
	2.3	455.59	96.88	79.47
	2.2	454.22	96.48	79.95
r = 0.01241 m	3.0	458.94	98.48	77.84
	2.9	457.21	98.32	78.21
	2.8	456.67	98.14	78.63
	2.7	454.14	97.97	78.88
	2.6	451.28	97.73	79.12
	2.5	449.83	97.45	79.34
	2.4	448.27	97.12	79.57
	2.3	447.02	96.75	79.88
	2.2	445.76	96.31	80.26

기에 비해 우수하였다. 물론 반경 감소를 통해 더욱 우수한 성능을 발휘하는 반응기 조건을 구할 수도 있겠지만 반경의 감소는 반응기 제작에 있어서, 동일량의 무수프탈산을 생산하기 위해 반응기의 개수가 증가되어야 하므로 경제적인 측면 등 다양한 요인에 대한 심도있는 연구가 선행 되어야한다.

3.2. 단일층 반응기에 대한 최적 반경 추정

Figure 4는 단일층 반응기의 반경 변화에 대한 반응기안의 거동을 반응기 중심에서의 축 방향 온도와 축 방향 최대 온도에서 반경 방향 온도 분포로 도시하였다. 반경의 증가는 반응기 중심에서 냉매로의 열전달 시간을 증가시키는 물론 촉매량의 증가로 인해 단위시간 동안에 반응하는 반응량이 증가되어 이때 발생한 생성열이 증가되어 심한 온도 상승을 일으켰다. 반응기 축방향 열점 영역의 반응기 중심에서 벽까지 반경 방향 온도 분포는 Figure 4(b)에서와 같이 반경 증가에 따라 반경 방향으로 열흐름의 저항 차이에 기인하여 반응기 중심과 반응기 벽사이에 확실한 온도 차이를 나타냈다. 단일층 반응기의 경우 반경은 기준 상태에서 2% 증가시켰을 때 온도 일방 질주 현상을 보였다. 반응기의 반경 증·감에 따른 출구 전화율 및 수율에 대한 상세한 정보를 Table 5에 수록하였다.

이와 같이 고정층 촉매 반응기는 반응에 의해 발생한 열이 대부분 축방향 대류 열전달보다는 반경 방향 전도, 대류 및 복사에 의해 제거되기 때문에 반경의 증·감은 축방향 반응기 길이의 증·감에 비해 훨씬 민감한 거동을 보인다.

3.3. 이중층 반응기에 대한 최적 전 촉매층 길이 및 상·하 촉매층 길이 추정

실제 무수프탈산을 생산하고 있는 I화합의 상업적인 반응기의 전 촉매층 길이는 2.58 m(상부 촉매층(L1); 1.40 m, 하부 촉매층(L2); 1.18 m)이다. 고정층 촉매 반응기는 장시간 반응기 운전으로 인한 촉매 활성저하는 필연적으로 일어나게 되며, 이때 적정량의 생산량을 유지하기 위해서는 새로운 촉매로 교체하여야 한다. 이와

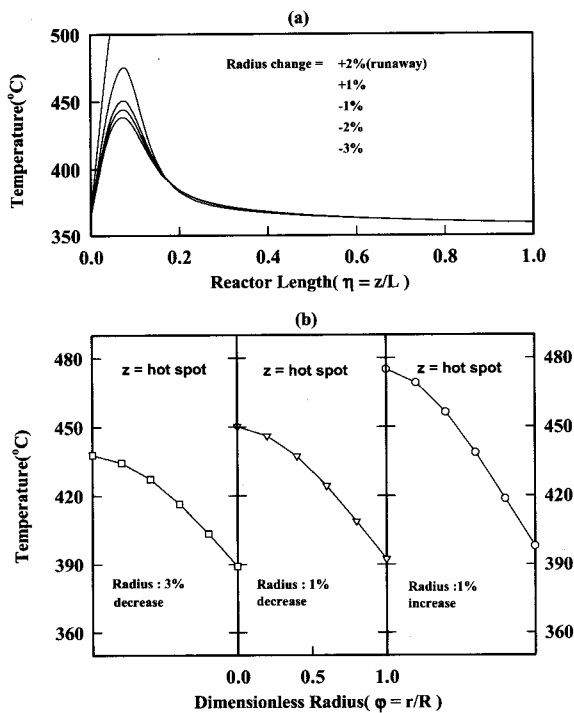


Figure 4. Radial maximum temperature profiles of single fixed-bed catalytic reactor for reactor radius changes (air: o-xylene = 20:1, salt bath temp.: 354.2 °C).

Table 5. Effects of Radius Changes for One-bed Reactor

Condition	Radius (m)	Bed length (m)	T <sub>max</sub> (°C)	Conversion (%)	Yield (%)
Radius +1%	0.01267	2.58	474.97	97.96	77.42
Radius -1%	0.01241	2.58	450.23	97.60	79.46
Radius -2%	0.01229	2.58	443.62	97.48	80.02
Radius -3%	0.01216	2.58	437.75	97.14	80.16

같은 새로운 촉매의 충전시 더욱 우수한 조건을 제시하기 위해 전 촉매층 길이를 현장 조건과 같은 2.58 m로 고정시킨 상태에서 상·하부 촉매층 길이만을 바꾸어가며 현장 반응기의 전 촉매층 길이 상태에 대한 최적 상·하부 촉매층 길이를 구하여 그 결과를 Figure 5과 Table 6에 수록하였다.

Figure 5과 Table 6의 모사 결과에서와 같이 전화율 98% 이상, 수율 78% 이상의 반응기는 (L1 = 1.3 m, L2 = 1.28 m)와 (L1 = 1.4 m, L2 = 1.18 m)로 두개 존재하였다. 그러나 현장 반응기의 상·하부 촉매층 길이 조건인 (L1 = 1.4 m, L2 = 1.18 m)의 반응기가 전화율은 다소 낮지만 수율 78.23%를 가진 (L1 = 1.3 m, L2 = 1.28 m) 반응기에 비해 수율 78.92%로서 우수하였다.

다음으로 이중층 반응기의 전 촉매층 길이를 2.2 m에서 10 cm 간격으로 증가시켜가며 2.9 m까지 수치모사하였다. 또한 각 전 촉매층 길이를 고정시킨 상태에서 상·하부 촉매층 길이만을 변화시켜가며 각 전 촉매층 길이에 대한 최적 상·하부 촉매층 길이를 추정하였다. 이들 결과는 Table 7~8에서와 같이 전 촉매층 길이 2.2~2.4 m로 짧을 경우 반응물이 촉매층에 충분히 머무를 시간을 갖지 못하여 전화율이 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. 전 촉매층 길이 변화에 대한 전체적인 결과는 전 촉매층 길이가 늘어남에 따라 반응물의 체류 시간(residence time) 증가로 인해 완전 산화 진

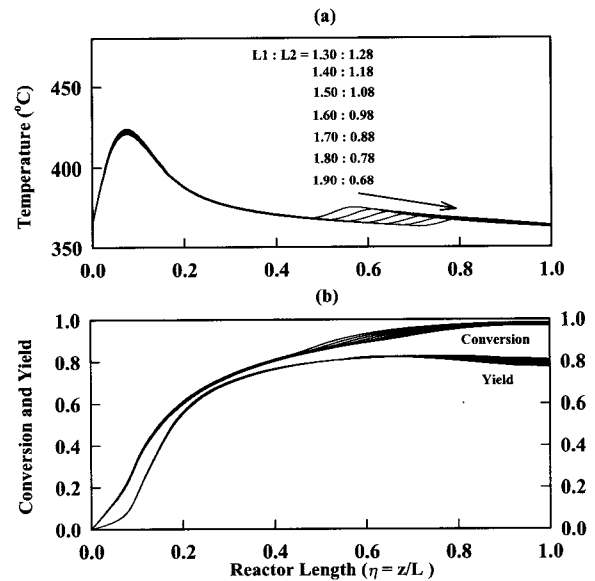


Figure 5. Axial temperature profiles of double fixed-bed catalytic reactor for catalyst bed length changes (air: o-xylene = 20:1, salt bath temp.: 354.2 °C, reactor radius: 0.01254 m).

Table 6. Effects of Upper and Lower Catalyst Bed Length Changes for Two-bed Reactor at z = 2.58 m

Bed length (m)		Temp. (T <sub>max</sub> , °C)		Conversion (%)	Yield (%)
L1	L2	T1	T2		
1.30	1.28	423.91	374.94	98.48	78.23
1.40	1.18	423.35	373.39	98.29	78.92
1.50	1.08	419.00	364.31	96.39	82.87
1.60	0.98	418.26	362.96	96.03	83.26
1.70	0.88	417.53	361.73	95.64	83.61
1.80	0.78	416.80	360.61	95.23	83.92
1.90	0.68	416.09	359.58	94.77	84.20

행 정도가 많아져 전화율은 증가하고 수율은 다소 감소하는 결과를 보였다.

이러한 총괄적인 결과를 토대로 이중층 반응기의 최적 전 촉매층 길이를 구하기 위하여 전 촉매층 길이를 2.2~2.9 m까지 10 cm 간격으로 변화시켜 구한 결과를 Table 7~8에 수록하였다. Table 7~8의 각 전 촉매층 길이 변화에 대한 결과들 중 최적 전 촉매층 길이를 구하기 위해, 전화율 98.2 ± 0.05%로 동일한 전화율 값을 가지는 각 반응기를 Table 7~8에서 선정하여 Table 9에 수록하였다. Table 9에서 알 수 있는 바와 동일한 전화율 조건에서 전 촉매층 길이 2.8 m가 수율 78.84%로 가장 높은 수율을 보였다. 그러므로 반응기 반경 r = 0.01254 m에서 이중층 반응기의 최적 전 촉매층 길이는 2.8 m로 추정하였다.

최적 전 촉매층 길이를 2.8 m로 고정시킨 상태에서 상·하 촉매층 길이만을 변화시켜가며 최적 상·하 촉매층 길이를 추정하였다. Table 8의 반응기 길이 2.8 m에 대한 모사 결과에서와 같이 상부 촉매층 길이가 1.8 m에서 1.9 m로 증가하면서 약간의 수율 증가를 보였다. 그러나 1.9 m에서 2.0 m로 상부 촉매층 길이가 증가할 때 수율은 증가하였지만 활성이 높은 하부 촉매층 길이의 과다 감소로 인해 전화율이 97.83%로 감소하여, 최적 상부 촉매층 길이는 1.8 m에서 1.9 m 사이에 존재함을 예측하고 상부 촉매층 길이를

**Table 7.** Effects of Total, Upper and Lower Catalyst Bed Length Changes for Two-bed Reactor at  $z = 2.2, 2.3$  and  $2.4$  m

Condition	Bed length (m)		Temp. ( $T_{max}$ , °C)		Conversion (%)	Yield (%)
	L1	L2	T1	T2		
$z = 2.2$ m	0.9	1.3	423.27	382.48	98.17	78.23
	1.0	1.2	422.88	380.25	97.94	78.73
	1.1	1.1	421.92	377.95	97.57	79.65
	1.2	1.0	421.29	375.89	97.26	80.32
	1.3	0.9	420.67	374.11	96.92	80.94
	1.4	0.8	420.06	372.54	96.55	81.50
	1.5	0.7	419.45	371.14	96.13	82.02
$z = 2.3$ m	0.9	1.4	423.97	382.78	98.32	77.23
	1.0	1.3	423.41	380.57	98.22	78.01
	1.1	1.2	422.78	378.16	97.99	78.75
	1.2	1.1	422.16	376.11	97.73	79.45
	1.3	1.0	421.56	374.34	97.45	80.10
	1.4	0.9	420.97	372.78	97.14	80.72
$z = 2.4$ m	1.1	1.3	423.64	379.12	98.25	77.98
	1.2	1.2	423.01	376.32	98.12	78.54
	1.3	1.1	422.42	374.55	97.89	79.22
	1.4	1.0	421.84	373.00	97.63	79.87
	1.5	0.9	421.27	371.62	97.35	80.47
	1.6	0.8	420.71	370.38	97.04	81.04

1.8 m에서 2 cm씩 증가시켜 보았다. Table 9에서와 같이 상부 촉매층이 길어짐에 따라 수율이 증가하다 상부 촉매층 길이가 1.88 m에서 1.90 m로 증가함에 따라 수율의 감소 현상을 보였다.

이와 같이 종합적인 최적 전 촉매층 길이 및 상부 촉매층의 길이 모사 결과 이중 촉매 층전층 반응기의 최적 전 촉매층 길이를 2.8 m, 전 촉매층 길이를 최적인 2.8 m로 고정시킨 상태에서 상·하부 최적 촉매층의 길이를 구한 결과 2.8 m(L1 = 1.88 m, L2 = 0.92 m)였다.

### 3.4. 이중층 반응기에 대한 최적 반경 추정

이중층 반응기의 최적 반경 추정을 위한 수치모사 결과들을 Table 11~12에 수록하였다. Table 11은 반응기 반경 0.01254 m와 전 촉매층 길이를 최적 반응기 길이 추정에서 구한 2.8 m 상태에서의 반응기 부피를 계산하여 기준으로 하고 기준 반응기 부피를 상수 값으로 유지시킨 상태에서 반경을 증·감시켰다. 반응기 반경을 증·감시킬때 일정 반응기 부피를 유지하기 위해서 반응기 길이를 변화시켰다. 그리고 반경 변화에 대한 촉매층 길이 변화에서 상·하 촉매층 길이는 길이 증·감에 대해 상대적인 비례값을 곱하여 상·하 촉매층 길이가 균일하게 변화 될 수 있도록 하였다. 반응기 반경 증가의 경우 Table 11에서 알 수 있는 바와 같이 촉매층 길이가 짧아지면 반응물이 촉매층에 충분히 머물지 못하여 전환율은 감소하지만, 완전 산화 감소로 인하여 수율은 어느 정도 증가하였다. 그러나, 반경을 기준 상태의 두배 크기로 증가시켰을 때 상부 촉매층 길이가 대단히 짧아져 고농도의 미반응 *o*-xylene이 활성이 높은 하부 촉매층에 유입되게 되어 하부 촉매층의 열점 영역에서 매우 높은 온도 상승을 보였다. 이러한 열점 영역에서 높은 온도 증가에도 불구하고, 짧은 반응기 길이로 인해 반응물의 체류시간이 대단히 작아져 전환율과 수율은 상당히 감소하였다. 물론 하부 촉매층의 열점 영역에서 높은 온도 증가가 오직 많은 양의 반응에 의한 것만은 아니고 반응기 반경의 증가에 따라 반응기 중심에서 발생한 많은 생성열이 반경으로 원활하게 전달되지 못하여

**Table 8.** Effects of Total, Upper and Lower Catalyst Bed Length Changes for Two-bed Reactor at  $z = 2.5, 2.6, 2.7, 2.8$  and  $2.9$  m

Condition	Bed length (m)		Temp. ( $T_{max}$ , °C)		Conversion (%)	Yield (%)
	L1	L2	T1	T2		
$z = 2.5$ m	1.2	1.3	423.82	376.52	98.43	77.60
	1.3	1.2	423.25	374.76	98.24	78.30
	1.4	1.1	422.68	373.21	98.03	78.97
	1.5	1.0	422.13	371.84	97.80	79.60
	1.6	0.9	421.57	370.61	97.54	80.20
	$z = 2.6$ m	1.1	1.5	426.37	377.86	98.87
1.2		1.4	425.28	376.25	98.76	76.38
1.3		1.3	423.98	374.98	98.62	77.23
1.4		1.2	423.48	373.06	98.48	78.02
1.5		1.1	422.73	371.86	98.25	78.48
1.6		1.0	422.13	370.83	97.97	79.03
$z = 2.7$ m	1.3	1.4	426.08	375.13	98.83	76.09
	1.4	1.3	425.52	373.61	98.69	76.80
	1.5	1.2	424.96	372.25	98.53	77.47
	1.6	1.1	424.42	371.04	98.36	78.13
	1.7	1.0	423.88	369.94	98.17	78.75
$z = 2.8$ m	1.4	1.4	427.82	373.82	98.95	75.57
	1.5	1.3	427.25	372.48	98.82	76.27
	1.6	1.2	426.68	371.27	98.68	76.95
	1.7	1.1	426.30	370.17	98.53	77.60
	1.8	1.0	425.58	369.17	98.37	78.23
	1.9	0.9	425.04	368.25	98.19	78.84
$z = 2.9$ m	2.0	0.8	424.38	367.31	97.83	79.21
	2.1	0.8	424.87	366.97	98.23	78.77
	2.0	0.9	425.36	367.62	98.32	78.49
	1.9	1.0	425.89	368.46	98.49	77.89
	1.8	1.1	426.42	369.37	98.64	77.26
	1.7	1.2	426.96	370.36	98.76	76.19
	1.6	1.3	427.51	371.46	98.90	75.96
1.5	1.4	428.06	372.66	99.02	75.27	

**Table 9.** Effects of Total Catalyst Bed Length Changes for Two-bed Reactors

Condition	Bed length (m)		Temp. ( $T_{max}$ , °C)		Conversion (%)	Yield (%)
	L1	L2	T1	T2		
$z = 2.2$ m	0.9	1.3	423.27	382.48	98.17	78.23
$z = 2.3$ m	1.0	1.3	423.41	380.57	98.22	78.01
$z = 2.4$ m	1.1	1.3	423.64	379.12	98.25	77.98
$z = 2.5$ m	1.3	1.2	423.25	374.76	98.24	78.30
$z = 2.6$ m	1.5	1.1	422.73	371.86	98.25	78.48
$z = 2.7$ m	1.7	1.0	423.88	369.94	98.17	78.75
$z = 2.8$ m	1.9	0.9	425.04	368.25	98.19	78.84
$z = 2.9$ m	2.1	0.8	424.87	366.97	98.23	78.77

이러한 기형적인 온도 상승을 보이는 것으로 생각된다. Table 11의 반응기 반경 3%감소는 전 촉매층의 길이 증가에도 불구하고 출구 전환율과 수율을 98% 및 78% 이상 유지시키면서 반응기를 안정한 상태에서 운전할 수 있게 하였다. 이와 같이 반응기 반경의

**Table 10.** Effects of Upper and Lower Catalyst Bed Length Changes for Two-bed Reactor at  $z = 2.8$  m

Bed length (m)		Temp. ( $T_{max}$ , °C)		Conversion (%)	Yield (%)
L1	L2	T1	T2		
1.80	1.00	425.58	369.17	98.37	78.23
1.82	0.98	427.60	368.90	98.35	79.06
1.84	0.96	426.96	368.75	98.32	79.19
1.86	0.94	426.33	368.59	98.28	79.33
1.88	0.92	425.72	368.44	98.25	79.46
1.90	0.90	425.04	368.25	98.19	78.84

미소 변화에의 해 반응기의 성능을 향상시킬 수 있다.

Figure 6와 Table 12은 반응기의 전 촉매층 길이는 2.8 m 상태로 고정시킨 후 반경만을 증·감시킨 결과이다. 앞서 살펴본 바와 같이 반경의 증가는 촉매량의 증가로 인해 생성열의 증가는 물론 생성된 열의 반응기 외벽 냉매 쪽으로 열전달 시간 지연에 의해 심한 온도 상승을 보였고 반경 8% 증가에서 온도 일방 질주 현상을 나타냈다. 반대로 반경의 감소는 촉매량 감소는 물론 생성된 열의 냉매에 의한 원활한 제거로 인해 열점 영역에서 낮은 온도 상승을 보였다. 본 반응계에서 약간의 반응기 반경 감소를 통해 수율 및 전화를 증가 가능성을 기대할 수 있다.

**3.5. 이중 촉매 충전층 반응기의 최적 조업 조건 추정**

이중 촉매 충전층 반응기의 최적 조업 조건을 추정하기 위해서

3.3~3.4절에서 추정된 이중층 반응기의 최적 상·하 촉매층 길이 및 반경 조건에서 최적의 반응기 운전 조건을 구하기 위하여 반응기 외벽 냉매온도, 반응물의 입구 농도 및 반응물의 유속을 변화 시키며 최적의 이중층 반응기 운전조건을 추정하여 그 결과를 Table 13~15에 상세히 수록하였다. 최적 반응기 길이(전 촉매층 길이  $z = 2.8$  m, 상부촉매층  $L1 = 1.88$  m, 하부촉매층  $L2 = 0.92$  m) 조건에서 반응기 외벽 냉매온도를 변화 시켜본 결과 반응기 외벽 냉매 온도의 증가에 따라 단위 시간당 반응한 반응물의 양이 증가하여 이때 생성된 생성열로 인하여 반응기의 상·하 촉매층의 열점영역에서 최대 온도는 증가하였으며, 반응기 내의 높은 온도로 인한 완전 산화 반응이 증가되어 전화율은 증가하는 반면 수율이 감소하는 결과를 보였다. Table 14의 입구 반응물의 농도 증가 역시 반응물의 농도 증가에 따라 단위 시간당 반응한 반응물의 양이 증가되어 이때 생성된 반응열에 의해 반응기의 전영역에 걸쳐 높은 온도 분포를 보였으며 열점영역에서 최대온도 역시 반응물의 농도가 증가됨에 따라 증가하였다. 전화율과 수율의 경우 입구 반응물의 농도 증가에 따라 전화율은 증가하였으며 수율은 감소하였다. 반면 Table 15의 반응물의 유속 증가의 경우 반응물의 유속이 증가함에 따라 반응물이 반응기 내 충분히 머무름 시간을 갖지 못하여 미반응물양이 증가하여 반응물의 유속 증가에 따라 반응기의 최대열점영역에서 최대온도 상승은 감소하였고, 전화율 역시 반응물의 유속 증가에 따라 감소하였다. 반면 수율의 경우 반응기내 최대온도 상승이 감소하여 그에 따라 완전산화 반응감소로 인해 수율은 다소 증가하는 결과를 보였다. 이들 조업조건 변화에 대한 결과를 종합해보면 Table 13~15에서와 같이 최적 반응기 외벽 냉매

**Table 11.** Effects of Reactor Radius and Catalyst Bed Length Changes for Two-bed Reactor at Constant Reactor Volume

Condition	Radius (m)	Bed length(m)		$T_{max}$ (°C)		Conversion (%)	Yield (%)
		L1	L2	T1	T2		
Radius +3%	0.01292	1.77	0.87	425.17	369.11	97.89	80.30
Radius +5%	0.01317	1.70	0.84	423.90	369.66	97.65	80.81
Radius +10%	0.01379	1.55	0.76	424.02	370.76	96.93	81.91
Radius +50%	0.01881	0.83	0.41	418.28	383.40	88.56	84.29
Radius +100%	0.02508	0.47	0.23	419.99	539.00	91.14	76.65
Radius -3%	0.01216	2.00	0.98	426.05	367.78	98.54	78.38
Radius -5%	0.01191	2.08	1.02	427.13	367.38	98.74	77.79
Radius -10%	0.01129	2.32	1.14	430.06	366.34	99.14	76.06

**Table 12.** Effects of Reactor Radius Changes for Two-bed Reactor at  $z = 2.84$  m

Condition	Radius(m)	Bed length(m)		$T_{max}$ (°C)		Conversion(%)	Yield(%)
		L1	L2	T1	T2		
Radius +1%	0.01267	1.88	0.92	428.93	368.54	98.30	79.17
Radius +2%	0.01279	1.88	0.92	432.24	368.63	98.35	78.88
Radius +3%	0.01292	1.88	0.92	436.29	368.71	98.40	78.53
Radius +4%	0.01304	1.88	0.92	440.63	368.76	98.45	78.18
Radius +5%	0.01317	1.88	0.92	446.30	368.80	98.51	77.74
Radius +6%	0.01329	1.88	0.92	453.19	368.80	98.58	77.22
Radius +7%	0.01342	1.88	0.92	465.11	368.66	98.67	76.40
Radius +8%	0.01354	1.88	0.92	runaway		98.83	74.74
Radius -1%	0.01241	1.88	0.92	422.80	368.32	98.20	79.73
Radius -2%	0.01229	1.88	0.92	420.33	368.20	98.15	79.97
Radius -3%	0.01216	1.88	0.92	417.85	368.07	98.11	80.22
Radius -4%	0.01204	1.88	0.92	415.72	367.94	98.06	80.43



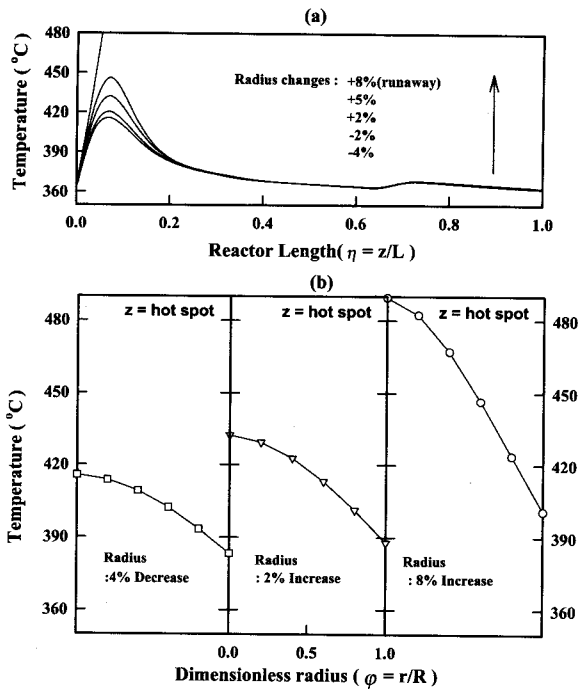


Figure 6. Axial temperature profiles of double fixed-bed catalytic reactor for catalyst bed length changes at  $z = 2.58$  m (air: o-xylene = 20:1, salt bath temp.: 354.2 °C, reactor radius: 0.01254 m).

Table 13. The Optimal Reactor Condition for Coolant Temperature Changes ( $z = 2.80$  m;  $L_1 = 1.88$  m,  $L_2 = 0.92$  m;  $r = 0.01254$  m; air: o-xylene = 20:1; reactant flow rate = 2.11426 m/s)

Coolant temp. (°C)	$T_{h.s.1}$ (°C)	$T_{h.s.2}$ (°C)	Conversion (%)	Yield (%)
350	409.69	364.08	97.27	82.30
351	413.18	365.12	97.53	81.70
352	416.86	366.16	97.78	81.06
353	420.74	367.19	98.00	80.37
354	424.86	368.23	98.21	79.63
355	429.28	369.26	98.40	78.83
356	434.04	370.29	98.58	77.98
357	439.26	371.31	98.74	77.06
358	445.04	372.32	98.89	76.07
359	451.64	373.32	99.03	74.49
360	459.44	374.28	99.16	73.80
361	469.44	375.19	99.28	72.41

온도 353 °C, 반응물의 입구 농도 20:1 및 반응물의 유속의 경우 2.2 m/s에서 반응기는 최고의 성능을 보였다.

4. 결 론

고정층 촉매 반응기에 대한 반응기 길이와 반경 변화가 반응기의 성능에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 고정층 촉매 반응기 해석 simulator인 FBRDS는 반응기 설계에 응용 가능하였다.
- 2) 단일층 반응기의 경우에 최대의 수율을 얻을 수 있는 반응기

Table 14. The Optimal Reactor Condition for Inlet Concentration Changes ( $z = 2.80$  m;  $L_1 = 1.88$  m,  $L_2 = 0.92$  m;  $r = 0.01254$  m; salt bath temp. = 354.2 °C; reactant flow rate = 2.11426 m/s)

Air : o-xylene	$T_{h.s.1}$ (°C)	$T_{h.s.2}$ (°C)	Conversion (%)	Yield (%)
20.0 : 1	425.72	368.44	98.25	79.47
19.8 : 1	428.10	368.51	98.28	79.28
19.6 : 1	430.67	368.57	98.32	79.08
19.4 : 1	433.60	368.63	98.36	78.86
19.2 : 1	436.85	368.68	98.40	78.61
19.0 : 1	440.69	368.71	98.44	78.33
18.8 : 1	445.24	368.73	98.49	78.00
18.6 : 1	450.79	368.71	98.54	77.62
18.4 : 1	458.45	368.63	98.61	77.10
18.2 : 1	471.96	368.37	98.70	76.22

Table 15. The Optimal Reactor Condition for Reactant Flow Rate Changes ( $z = 2.80$  m;  $L_1 = 1.88$  m,  $L_2 = 0.92$  m;  $r = 0.01254$  m; Salt Bath Temp. = 354.2 °C; air:o-xylene = 20:1)

Reactant flow rate (m/s)	$T_{h.s.1}$ (°C)	$T_{h.s.2}$ (°C)	Conversion (%)	Yield (%)
1.9	419.57	367.62	98.71	78.01
2.0	422.42	368.01	98.50	78.75
2.1	425.31	368.38	98.28	79.39
2.2	428.25	368.74	98.06	79.93
2.3	431.29	369.08	97.83	80.38
2.4	434.46	369.41	97.59	80.75
2.5	437.81	369.74	97.36	81.05
2.6	441.45	370.04	97.14	81.27
2.7	445.53	370.30	96.92	81.41
2.8	450.39	370.50	96.72	81.47
2.9	456.96	370.58	96.56	81.39
3.0	473.65	370.14	96.59	80.69

길이는 반응기 반경 0.01241 m 상태에서 2.8 m였고, 이중층 반응기는 반응기 반경 0.01254 m에서 전 촉매층 길이가  $z = 2.80$  m(상부 촉매층: 1.88 m, 하부 촉매층: 0.92 m)였다.

3) 반응기 반경의 미소 감소를 통해 생산량 증가는 물론 반응기를 안전하게 운전할 수 있는 가능성을 찾을 수 있었다.

사 용 기 호

- A : heat transfer area per unit volume [ $m^{-1}$ ]
- $C_j$  : concentration of j species [ $kmol/m^3$ ]
- $C_{j_0}$  : inlet concentration of j species [ $kmol/m^3$ ]
- $C_p$  : specific heat [ $kJ/kg \cdot K$ ]
- $D_{er}$  : radial Diffusion coefficient [ $m^2/s$ ]
- $D_{ez}$  : axial Diffusion coefficient [ $m^2/s$ ]
- F : reaction rate control constant
- $E_j$  : activation energy of reaction j species ( $j = A, B, C$ ) [ $kJ/kmol$ ]
- ( $-\Delta H_j$ ) : heat of reaction j species [ $kJ/kmol$ ]
- L : reactor length [m]
- R : radius of reactor tube [m]
- r : radius coordinate [m]

$r_j$  : rate of j-th reaction (j = A,B,C) [kmol/m<sup>3</sup> · 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<sup>2</sup> · 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<sup>3</sup>]  
 $\lambda_{er}$  : effective radial thermal conductivity [kJ/m · s · K]  
 $\lambda_{ez}$  : effective axial thermal conductivity [kJ/m · s · K]

첨 자

A : o-xylene  
 B : phthalic anhydride  
 c : coolant  
 e : effective  
 f : fluid  
 I : catalyst layer of i bed  
 j : A,B,C or 1,2,3  
 o : initial  
 m : mixture  
 s : solid

참 고 문 헌

1. Q. Vaccimiri, *Ind. & Eng. Chemistry*, **62**, 707 (1970).
2. J. Herten and G. F. Froment, *I & EC Process Design and Development*, **7**, 506 (1968).
3. Y. S. Yun, P. W. Park, H. R. Rho and Y. O. Jeong, *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 380 (1997).
4. Y. S. Yun, P. W. Park, Y. O. Jeong and S. B. Han, *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 717 (1997).
5. Y. S. Yoon, Ph. D. Dissertation, Pusan National Univ., Pusan, Korea (1998).
6. G. F. Froment and K. B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, New York (1990).
7. N. G. Karanth and R. Hughes, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **9**, 119 (1974).
8. W. H. Ray, *Broc. 5th Intl. Symp. Chem. Reaction Engng*, Amsterdam (1972).
9. J. M. Smith, *J. Chem. Eng.*, **5**, 19 (1975).
10. Von Doesburg and W. A. de Jong, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 45 (1976).
11. G. P. Henning and G. A. Perez, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 83 (1986).
12. A. S. Lopez, H. I. De Lasa and J. A. Porras, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 285 (1981).
13. K. R. Westerterp, van Swaaij and A. A. C. M. Beenackers, "Chemical Reactor Design and Operation" J. Wiley & Sons, New York (1984).
14. G. F. Froment, *Chem. Ing. Techn.*, **46**, 374 (1974).
15. K. R. Westerterp and K. J. Ptasinski, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 235 (1984).
16. Y. O. Jeong(Park), Ph. D. Dissertation, University of Houston, U.S.A (1989).