

무수마레인산 생산을 위한 고정층 촉매 반응기 설계

윤영삼[†] · 구은화* · 박판욱*

국립환경연구원 금강수질검사소, *부산대학교 화학공학과
(1999년 2월 18일 접수, 1999년 4월 19일 채택)

Design of the Fixed-Bed Catalytic Reactor for the Maleic Anhydride Production

Young Sam Yoon[†], Eun Hwa Koo*, and Pan Wook Park*

Kum River Water Quality Res. Lab., National Institute of Environ. Res.

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Pusan National University

(Received February 18, 1999; accepted April 19, 1999)

요 약: 공기에 의한 n-butane의 산화로부터 무수마레인산을 합성하는 고정층 촉매 반응기의 거동을 조사하였다. 대류-확산-반응기구로 묘사되는 고정층 촉매반응기의 거동은 Langmuir-Hinshelwood형의 반응속도식 및 비정상상태 이차원 유사균일상 모델을 적용 조사하였다. 예측모델은 Sharma의 pilot-plant 실험 결과인 단일층 반응기의 촉매상 온도 및 수율 분포에 대한 최적적합을 통한 최적매개변수 추정에 의해 구성하였다. 또한 예측모델은 단일층 반응기와 동일한 수율 및 전환율을 생성시킬 수 있도록 모사된 불균일활성의 이중층 반응기가 열점에서 8.96 °C 낮은 온도 상승을 일으켰다. 단일층과 이중층 반응기의 가능한 조업조건 (냉매온도, 반응물의 농도, 온도 및 유량)변화에 대한 매개변수 감응도를 조사한 결과 동일한 조업 조건하에서 이중층 반응기가 단일층 반응기에 비해 더 넓은 조업범위는 물론 전환율 및 수율이 다소 높게 나타났다.

Abstract: This paper analyzed the behavior of fixed-bed catalytic reactor (FBCR) which synthesizing maleic anhydride(MA) from the selective oxidation of n-butane. The behavior of FBCR describing convection-diffusion-reaction mechanism is examined by using two-dimensional pseudohomogeneous plug-flow transient model, with the kinetics of Langmuir-Hinshelwood type. Prediction model is composed by optimum parameter estimation from temperature profile, yield and conversion of single FBCR on operating condition variations of Sharma's pilot-plant experiment. A double FBCR with same yield and conversion for single FBCR generated a 8.96 °C lower hot spot temperature than a single FBCR. We could predict parametric sensitivity according to the variation of possible operating condition (temperature, concentration, volumetric flow of feed reactant and coolant flow rate) of single and double FBCR. Double FBCR showed the behavior of more operating range than single FBCR. Double FBCR with nonuniform activities could assure safety operation condition for the possible variation of operating condition. Also, double FBCR had slightly higher than the single FBCR in conversion and yield.

Key words: Fixed-Bed Catalytic Reactor, Maleic Anhydride, Parametric Sensitivity

1. 서 론

현재 다양한 상업적인 가스상 촉매 공정은 고정층 촉매 반응기를 사용하여 수행되고 있다. 고정층 촉매 반응기는 조작하기 쉽고 유동층 반응기에 비해 보다 단순한 기술을 요하기 때문에 널리 사용되어 있다. 이와 같이 반응기의 조작에 있어서의 단순함은 특히 단열 고정층 촉매 반응기의 장점으로 작용하고 있다. 그러나 반응공정에 많은 열이 수반될 경우 단열반응기를 항상 적용할 수 있는 것은 아니다. 고발열 반응이 수반될 경우 반응기 안에서의 높은 온도 상승은 촉매의 불활성화, 과도한 산화 반응에 의한 수율의 감소 및 반응기의 안정성에 치명적인 영향을 미칠 수 있다.

이러한 고발열 반응을 수반하는 고정층 촉매 반응기에 대한 연구는 최근 20여 년간 비약적인 발전을 이루어 왔음에도 불구하고 반응기 안에서 일어나는 수식화하기 힘든 일련의 물리·화학적 현상들로 인하여 아직 해결하지 못한 많은 문제점을 안고 있다[1-4]. 이와 같은 고정층 촉매 반응기의 최적 설계를 위해서는 반응기 운

전시 발생할 수 있는 반응기의 불안정성에 영향을 미치는 여러 요인들에 대한 광범위한 사전 조사가 필수적이다. 반응기의 불안정성에 영향을 미치는 요인들에 대한 광범위한 사전 조사는 반응기의 모델링을 통한 컴퓨터 simulation이 가장 유용하게 활용될 수 있다. 가능한 반응기 안의 물리·화학적 현상을 포함한 수학적인 수식에 대한 수치해석을 통해 완성된 simulator는 실험을 행하지 않고 반응물의 유입 온도, 농도, 유속과 냉매의 유입 온도 및 유량을 변화시켜 가며 반응기안의 거동을 조사하여 반응기 설계시 귀중한 기초 및 실질적인 자료로 활용할 수 있다.

일반적으로 고정층 촉매 반응기의 모사는 반응기, 촉매의 조건에 따라서 유사균일상모델 (pseudohomogeneous model) 또는 불균일상모델 (heterogeneous model)이 사용되며, 이들 모델들은 1차원 또는 2차원, 정상상태 또는 비정상상태, 발열 또는 흡열, 단열 또는 비단열, 그리고 반응속도와 반응기 구조 등에 따라 각각의 현상에 적합되는 모델을 사용 기술할 수 있다[5,6].

고발열 기상 반응에는 주로 관형 고정층 촉매 반응기가 사용되며, 이러한 반응기 설계에는 반응기의 입·출구 온도, 농도 및 압력강하, 냉매의 입·출구 온도 등 모든 외부적인 조업 조건이 고려되어야 한다. 어떤 경우에는 반응기내에 입구 조건 변화나 냉각조

[†] 주 저자 (e-mail: ysyoon_3_sf@hanmail.net)

건동이 변할 때 온도에 민감한 반응은 반응기내 온도일방질주 (temperature runaway) 현상이나 생성물로의 낮은 전화율과 촉매 활성을 급격히 저하시킬 수 있다. 그러므로 고발열 반응에 대해서는 산업적 또는 pilot plant 설계에 대해 낮은 열 민감성뿐 아니라 생성물에 대한 높은 선택도를 얻는데 필요한 충분한 정보를 얻어야 한다. 보통 고발열 촉매 기상 반응에 대한 관형 반응기는 열교환기 형태로 사용되며, 각 tube에 촉매를 충전하고, 생성되는 열을 제거하기 위해 냉매를 각 shell side로 흘려보낸다[7]. 실제 상업적인 고정층 촉매 반응기의 최적 조업을 가능하게 할 수 있는 반응기 설계와 기존 반응기의 조업 조건 개선 및 자동제어를 목적으로 반응기의 모델링을 통한 수치모사는 필수적이므로 반응기 모사에 대한 연구는 대단히 중요하다[14].

본 연구에서는 고정층 촉매 반응기의 최적 설계를 목적으로 화학공정에 중요한 중간 원료 물질인 무수말레인산 합성 고정층 촉매 반응기를 모델링하여 반응기의 거동에 영향을 미치는 반응원료 물질의 유입조건 및 반응기 외벽 냉매의 물리적인 조건 등 반응기 운전시 변화될 수 있는 가능한 조업조건 변화에 대해 단일 및 이중층 반응기의 응답을 연구함으로써 궁극적으로는 고정층 촉매 반응기의 최적 설계, 안전 운전을 위한 기초 자료 제공 및 최적의 조업 조건을 구하는 데 목적을 두었다.

2. 이론적 배경

촉매 반응 공정중 만약 단일 온도 상승이 너무 높다면 선택도 감소 및 촉매의 불활성화가 일어나거나 심할 경우 반응기의 폭발로 연결되는 온도일방질주 (temperature runaway) 현상이 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법은 반응기 외벽 냉매와의 열교환에 의해 반응기 내의 열이 제거될 수 있는 다관형 고정층 촉매 반응기를 고려할 수 있다. 열교환형 고정층 촉매 반응기는 반응 속도 및 발열량이 대단히 많은 경우 일반적으로 사용된다. 열교환 매체는 diphenyl ethers 또는 terphenyls (370~430 °C 사이에서 사용가능)의 혼합물과 같은 열적으로 안정한 유기물질이나 용융염이 사용 가능하다. 반응기는 전형적으로 지름 2.5~5 cm이고 길이는 1~8 m 정도로 반응 종류에 따라 다양하게 선택할 수 있다. 반응기의 지름이 작으면 작을수록 더욱 등은 조작을 이루기 쉽지만 목적 생산량을 유지하기 위해 반응기 지름이 작아지면 그만큼의 반응기 개수가 증가되어야 하기 때문에 최적의 반응기 지름 선택 또한 반응기 설계시 대단히 중요한 요소가 된다. 반응기 지름은 경제적인 측면 등을 고려 2.5 cm 정도가 많이 사용되며, 반응기 개수 7000~10000개 정도 장착된 반응기가 주로 사용된다. 그러나 지름 5 cm 이상의 반응기에서는 반응기 내에서 발생한 열을 원활히 냉매가 제거할 수 없기 때문에 발열량이 많은 경우 사용할 수 없다. 지름 5 cm 이상의 반응기를 사용하기 위해서는 비활성 물질을 촉매에 혼합하여 촉매의 활성을 낮추는 방법을 들 수 있는데, 이 경우는 부수적으로 반응기의 부피가 증가되어야 하기 때문에 실제 상업적인 반응기로는 경제적으로 받아들이기 힘든 조건이다. 단일 또는 열교환형 다관 반응기에 충전하는 촉매는 지름 1.5~6 mm 정도이며, 촉매 입자가 작아지면 심한 압력 강하를 일으킬 수 있기 때문에 반응기 안의 반응물의 확산 및 압력강하 등의 문제를 해결하기 위해서는 촉매를 외부지름과 높이를 동일하게 한 ring모양의 촉매를 사용하면 이러한 문제를 어느 정도 해결할 수 있다.

2.1. 고정층 촉매 반응기의 모델식

고정층 촉매 반응기는 일반적으로 유사균일상모델 (pseudo-homogeneous model)과 불균일상모델 (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-고계면에서 열 및 물질 수지식을 통해 두상을 연관 짓는다. 비록 불균일상 모델이 물리적으로 보았을 때 훨씬 실제적이지만 유사 균일상 모델이 다음 세 가지 이유로 넓게 사용된다. 첫째, 유사균일상 모델의 수치해를 구하는 것이 불균일상에 비해 훨씬 간편하다. 둘째, 활성을 가진 촉매가 비다공성 지지체에 얇게 코팅되어 모든 반응이 촉매의 외각 표면에서만 진행되어 유체상과 고체상 사이의 온도와 농도차가 존재하지 않을 경우와 같이 유사 균일상 모델이 완벽하게 받아들여질 수 있는 많은 상황이 있다. 셋째, 반응 속도가 대단히 빠르지 않을 경우 고체상과 유체상의 온도차는 5 °C 이내이며, 농도 구배는 거의 없다[9-12]. 반응 속도가 대단히 빨라 많은 열이 수반될 경우는 고정층 촉매 반응기를 사용하지 않기 때문에 대부분의 고정층 촉매 반응기의 경우 유사 균일상 모델로 반응기 안의 현상을 묘사 할 수 있다.

고정층 촉매 반응기에 대한 수학적 모델은 반응기 설계, 최적화 및 안전 제어를 위해 정상상태와 비정상상태 거동 묘사가 필요하다. 비록 반응기에 대한 불충분한 수학적인 묘사가 조작 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 물리적인 현상을 표현하는 모델의 형태로 복잡성의 정도는 사용하고자 하는 목적에 따라 달라질 수 있다.

본 연구에 있어서 고정층 반응기에 대한 수학적인 모델 개발의 목적은 정상 조업중 일어날 수 있는 외란에 대한 반응기의 응답, 반응기 설계 및 최적 조업 조건을 추정하고 발전된 반응기 설계를 위한 기초적인 자료를 제공하는 것이다.

본 연구에서 개발된 모델은 다음과 같은 가정에 기초하여 세웠다.

- H1. 고발열 반응에 의해 생성되는 열이 반응기의 축 및 반경 방향으로의 온도와 농도 분포를 생성하므로 2차원 모델로 한다.
- H2. 활성을 가진 미세한 촉매 입자 (VPO)가 불활성 세라믹 외곽 표면에 얇은 피막으로 도포되어 있으므로, 반응은 촉매의 외곽 표면에서만 일어나므로 유사 균일상 모델로 한다.
- H3. 촉매 pellet의 물성치와 유체와 관벽 간의 열전달 계수 값은 일정하다.
- H4. 반응기 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. 촉매 충전층에 의한 압력 손실은 반응기 입구에서 출구까지 선형적으로 감소한다고 가정한다.
- H9. 속도 분포는 모든 단면에서 균일하다.

위의 가정하에서 세운 MA합성 고정층 촉매 반응기에 대한 에너지와 물질 수지식, 그리고 초기 조건 및 경계 조건을 다음과 같다.

· 에너지수지식(반응물 및 냉매)

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

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

$$(\rho c_p)_c \frac{\partial T_c}{\partial t} = -u_c(\rho c_p)_c \frac{\partial T_c}{\partial z} + h_w A(T - T_c) \quad (2)$$

· 물질수지식(n-Butane, MA)

$$\epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = \epsilon D_{ea} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z}(u_f C_A) \quad (3)$$

$$+ \epsilon D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \epsilon R_A$$

$$\epsilon \frac{\partial C_B}{\partial t} = \epsilon D_{ea} \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z}(u_f C_B) \quad (4)$$

$$+ \epsilon D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) + \epsilon R_B$$

· 경계 및 초기조건

$$T = T_o, T_c = T_{co}, C_j = C_{j0} \text{ at } t=0 \quad (5)$$

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

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

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

at $z=0$

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

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

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

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

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

유한요소법을 적용 수치모사하기 위해 식 (1)~(12)를 무차원화하면 식 (13)~(23)으로 나타낼 수 있다.

· 무차원 에너지 수지식(반응물 및 냉매)

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\epsilon}{Pe_{ha}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \frac{\epsilon}{Pe_{hr}} \left(\frac{L}{R_t} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) \right] \quad (13)$$

$$- u^* \cdot (\rho C_p)^* \frac{\partial \theta}{\partial \eta} + \frac{\epsilon B_1 Da_1 \exp\left(\frac{-\gamma_1}{\theta}\right) \phi_1^{0.54}}{(1+310\phi_2)}$$

$$- \frac{\epsilon B_1 Da_2 \exp\left(\frac{-\gamma_2}{\theta}\right) \phi_2}{(1+310\phi_2)} + \frac{\epsilon B_3 Da_2 \exp\left(\frac{-\gamma_2}{\theta}\right) \phi_2}{(1+310\phi_2)}$$

$$+ \epsilon B_3 Da_3 \exp\left(\frac{-\gamma_3}{\theta}\right) \phi_1^{0.54}$$

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial \tau} = -u_c^* \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} + \beta(\theta - \theta_c) \quad (14)$$

· 무차원 물질수지식(n-butane, MA)

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_{ma}} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \eta^2} + \frac{1}{Pe_{mr}} \left(\frac{L}{R_t} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \right) \right] \quad (15)$$

$$- \frac{u^* \cdot \partial \phi_1}{\epsilon \partial \eta} - \frac{B_m Da_1 \exp\left(\frac{-\gamma_1}{\theta}\right) \phi_1^{0.54}}{(1+310\phi_2)}$$

$$- B_m Da_3 \exp\left(\frac{-\gamma_3}{\theta}\right) \phi_1^{0.54}$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_{ma}} \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \eta^2} + \frac{1}{Pe_{mr}} \left(\frac{L}{R_t} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \phi_2}{\partial \xi} \right) \right] \quad (16)$$

$$- \frac{u^* \cdot \partial \phi_2}{\epsilon \partial \eta} + \frac{B_m Da_1 \exp\left(\frac{-\gamma_1}{\theta}\right) \phi_1^{0.54}}{(1+310\phi_2)}$$

· 무차원 경계 및 초기조건

$$\theta = 1, \theta_c = 1, \phi_1 = 1, \phi_2 = 0 \text{ at } \tau = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0+} = -Pe_{ha}(\theta|_{\eta=0-} - \theta|_{\eta=0+}) \quad (18)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0+} = -Pe_{ma}(\phi_1|_{\eta=0-} - \phi_1|_{\eta=0+}) \quad (19)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} = \frac{\partial \phi_2}{\partial \eta} = 0, \theta_c = \theta_{co} \text{ at } \eta = 1 \quad (20)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} = \frac{\partial \phi_2}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \text{ at } 0 < \eta \leq 1 \quad (21)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} = \frac{\partial \phi_2}{\partial \xi} = 0 \text{ at } \xi = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = Bi_w(\theta - \theta_c) \text{ at } \xi = 0 \quad (23)$$

· 무차원 매개 변수

$$\eta = \frac{z}{L}, \xi = \frac{r}{R_t}, \theta = \frac{T}{T_o}, \theta_c = \frac{T_c}{T_o}, \tau = \frac{u_o \cdot t}{L}$$

$$\phi_1 = \frac{C_A}{C_{A0}}, \phi_2 = \frac{C_B}{C_{A0}}, u^* = \frac{u_f}{u_o}, u_c^* = \frac{u_c}{u_o}$$

$$B_m = \frac{\rho_b}{C_{A0}}, \gamma_1 = \frac{E_1}{RT_o}, \gamma_2 = \frac{E_2}{RT_o}, \gamma_3 = \frac{E_3}{RT_o}$$

$$Da_1 = \frac{L k_{01}}{u_o}, Da_2 = \frac{L k_{02}}{u_o}, Da_3 = \frac{L k_{03}}{u_o}$$

$$Pe_{h,r} = \frac{(\rho C_p)_m u_o R_t}{\lambda_{er}}, Pe_{h,a} = \frac{(\rho C_p)_m u_o L}{\lambda_{ea}}$$

$$Pe_{m,a} = \frac{u_o \cdot L}{D_{ea}}, Pe_{m,r} = \frac{u_o \cdot R_t}{D_{er}}, (\rho C_p)^* = \frac{(\rho C_p)_f}{(\rho C_p)_m}$$

$$B_1 = \frac{\rho_b \cdot (-\Delta H_1)}{(\rho C_p)_m T_o}, B_1 = \frac{\rho_b \cdot (-\Delta H_3)}{(\rho C_p)_m T_o}, \beta = \frac{(L \cdot h_w \cdot A)}{u_o(\rho C_p)_c}$$

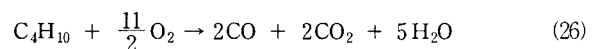
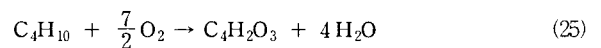
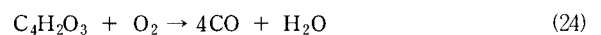
무차원식 식 (13)~(16)의 수학적인 모델식과 초기 및 경계조건 식 (17)~(23)에 Petrov-Galerkin method를 적용하여 비선형 대수 방정식으로 변화시킨 다음 대수 방정식을 프로그래밍하여 Newton-Raphson 방법과 Predictor-Multicorrector algorithm으로 전산하여 FEM (Finite Element Method) 해인 온도 분포와 이에 상응하는 농도 분포를 구한다. 수치 해석 기법에 대한 설명은 참고문헌 [14-16]에 상세하게 기술되어 있다.

2.2. 본 연구에 사용된 MA 합성 반응메카니즘

다양한 반응 경로와 속도식이 많은 연구자들에 의해 제안되었다. 가장 대표적인 반응 속도 표현 방법으로 Langmuir-Hinshelwood 모델을 사용하는 경우와 Redox mechanism 모델이 있다.

Sharma[8]는 Langmuir-Hinshelwood 모델로 반응 속도식을 측정하여 삼각형 형태의 반응 scheme을 제안하였다.

본 연구에서는 식 (24)~(26)의 3단계 반응 메카니즘과 식 (27)~(29)과 같은 각 반응 단계에 대한 반응 속도식을 사용하였다.



각 반응 단계에 대한 반응 속도식은 다음과 같다.

$$r_1 = \frac{k_1 p_1^{a_1}}{(1 + K_2 p_2)} \quad (27)$$

$$\Delta H_{rxn,1} = 1,239,000 \text{ kJ/kmol}$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_2^{a_2}}{(1 + K_2 p_2)^2} \quad (28)$$

$$\Delta H_{rxn,2} = 281,000 \text{ kJ/kmol}$$

$$r_3 = k_3 p_1^{a_3} \quad (29)$$

$$\Delta H_{rxn,3} = 2,087,000 \text{ kJ/kmol}$$

$$k_{jT} = k_{j673} \exp \left[\frac{E_j}{673R} \left(1 - \frac{673}{T} \right) \right] \quad (30)$$

여기서 k_{j673} 은 k_j 의 673 K 일 때 속도상수이다.

3. 결과 및 고찰

MA를 생산하는 반응기에 대한 모델링은 축 및 반경 방향의 열과 물질의 분산을 고려한 2차원 유사균일상으로 가정하여 모델링한 후 수치기법으로 유한요소법을 사용 수치모사하였다. MA 합성 반응은 발열 반응이면서 발화점이 낮은 n-butane을 원료 물질로 사용함으로써 조업 조건에 있어서 많은 한계점을 지니고 있다.

또한, 주반응의 반응 속도가 매우 느리기 때문에 상업적인 반응기로 활용하기 위해서는 5 m 이상의 긴 촉매층 및 반응물 유속을 0.5~1.0 m/sec로 느리게 운전해야만 원하는 전환율과 수율을 얻을 수 있다. 이러한 반응과 조업 조건의 한계를 극복할 수 있는 반응기 및 반응 조건을 구하기 위해 반응기안에서의 열전달현상, 단일층 반응기의 이중층으로의 적용 및 다양한 조업조건하에서 무수마레인산 합성 반응기를 연구하였다.

3.1. 최적매개변수추정

반응 속도 상수, 활성화 에너지, 반경 방향의 유효 열전도도 및 반응기 벽에서의 열전달 계수 등 수치모사에 필요한 매개변수는 Sharma의 실험값을 출발값으로 하였다. Sharma의 n-butane 산화에 의해 MA를 합성하는 pilot-plant에 대한 실험 결과로 얻은 온도 분포와 출구 전환율 및 수율에 Table 1에 주어진 반응기, 촉매 및 냉매 등에 대한 조건은 고정시킨 상태에서 촉매활성도, 반응속도상수, 활성화 에너지, 반경 방향의 열전도도 및 벽에서의 열전달 계수를 값을 변화시켜가며 실험치와의 시행 오차범위로 최적 적합시켰다. Figure 1과 같은 최적 적합으로부터 촉매활성도, 반응

Table 1. Parameters and Their Values for Model Simulation

Parameter	Value	Parameter	Value
L (m)	5.0	$k_{c,r}$ (kJ/msK)	0.0011
R_t (m)	0.0125	$k_{c,z}$ (kJ/msK)	0.0029
ϵ	0.44	Pe_{hr}	3.79
y_{ao}	0.0186	Pe_{nL}	2360
T_o (K)	450	Bi	1.9
T_w (K)	663	h_w (kJ/m ² sK)	0.104
P_o (atm)	1.65	St	61.0
G (kg/m ² s)	1.25	Da_1	0.00306
Re	121	Da_3	0.205
$Pe_{m,r}$	8	$dP/dz _o \times L/P_o$	-0.19
$Pe_{m,L}$	1667		

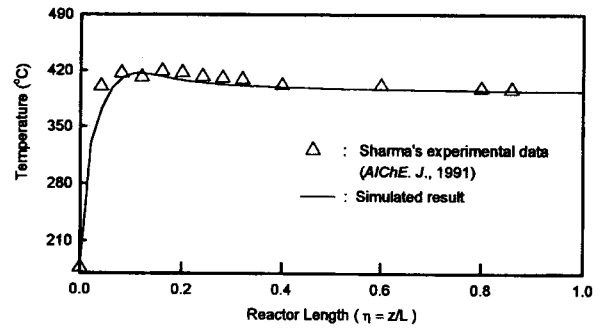


Figure 1. Best fitting of single fixed-bed catalytic reactor for the estimation of optimum parameters (feed rate: 1.68 m³/h, inlet conc. of n-butane: 1.86%, coolant temp.: 390 °C, inlet pressure: 1.65 atm).

Table 2. Estimated Parameters from Model Simulation

Parameters	Estimated Values
Rate constant (sec ⁻¹)	$k_{01} = 5.3329 \times 10^4$ $k_{01} = 1.0271 \times 10^7$ $k_{01} = 8.3328 \times 10^0$
Activation energy of reaction(kJ/kmol)	$E_1 = 8.9135 \times 10^4$ $E_2 = 1.4840 \times 10^5$ $E_3 = 8.9135 \times 10^4$
Radial thermal diffusivity (kJ/m.sec.K)	0.0011
Heat transfer coeff. (kJ/m ² .sec.K)	1.1

속도상수, 활성화 에너지, 반경 방향의 열전도도 및 벽에서의 열전달 계수를 구하여 Table 2에 수록하였다. 이와 같이 모델식에 포함된 parameters를 추정함으로써 MA 합성 반응기 해석에 필요한 simulator인 fixed-bed reactor design simulator(FBRDS)를 개발하였다.

Figure 1에서와 같이 반응기 입구영역으로부터 촉매방향 $\eta = 0.1$ (약 0.6 m) 위치에서 열점을 일으켰으며, 열점영역을 지나면서 반응기는 냉매와의 열교환을 통해 냉매 온도와 비슷한 온도 분포를 형성하였다. MA 생성 반응은 주 반응인 MA 생성 반응의 반응 속도가 대단히 느리기 때문에 n-butane의 완전 전환을 통해 목적 생성물의 원하는 량을 얻기 위해서는 반응물이 충분한 체류 시간을 가져야 하므로 반응기는 피할 수 없이 긴 촉매층을 가져야 한다.

3.2. FBRDS의 검증

Figure 2와 Table 3은 유한 요소법을 이용하여 개발한 MA 합성 반응기 해석 simulator인 FBRDS를 사용 조업조건 변화에 대한 실험 결과와 FBRDS를 이용 예측한 거동 결과를 비교한 것이다.

이들 결과들에 본 연구에서 개발한 MA합성 반응기 해석 simulator인 FBRDS를 이용 Table 3의 조업조건과 수치 모사로부터 추정된 Table 2의 최적 매개 변수 값들을 수정없이 적용하여 조업조건인 냉매온도, feed rate, 초기농도 및 반응기 입구 압력만을 변화시켜 수치모사한 결과는 전체적으로 실측 촉매방향 온도 분포, 반응물의 출구 전환율 및 수율에 비교적 근접되게 모사되었다. FBRDS의 검증 결과를 종합적으로 비교하면 Figure 3에서와 같이 냉매 온도가 370 °C 이하에서는 실험과 모사 결과가 비교적 큰 오차를 보이고 있으나, 실제 현장 조업 조건인 냉매온도 390 °C와 그 이상에서 실험결과와 모사 결과는 잘 일치하였다. 이처럼 냉매온도

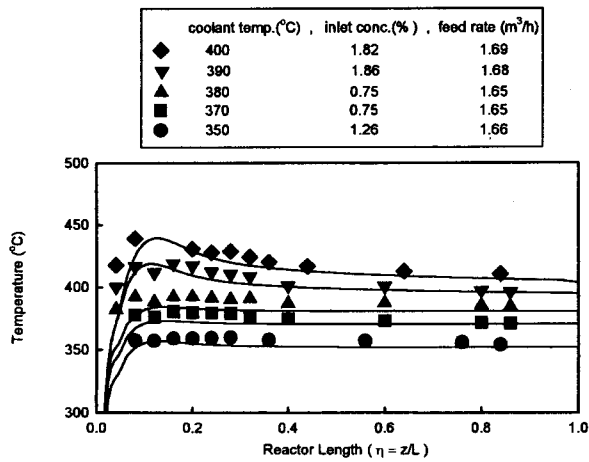


Figure 2. Verification of estimated optimum parameters by operation condition changes.

Table 3. Verification of the Fixed-Bed Reactor Design Simulator from Experimental Data Reproduction in Pilot-Plant Reactor

Condition	1	2	3	4	5
Feed rate(m ³ /hr)	1.68	1.68	1.65	1.65	1.66
Inlet butne conc.(%)	1.82	1.86	0.75	0.75	1.26
Salt temperature(°C)	400	390	370	380	350
Inlet pressure(atm)	1.9	1.65	1.64	1.64	1.62
Experimental data					
Hot spot(°C)	440	419	380	392	360
Conversion(%)	90	84	81	89.4	52.3
Selectivity(%)	60	68	71.9	66.1	81.6
Predicted results					
Hot spot(°C)	447.50	418.22	374.21	385.19	358.85
Conversion(%)	90.23	83.39	68.21	74.23	57.63
Selectivity(%)	57.05	68.01	76.98	63.47	86.27

가 낮은 370 °C 이하에서 FBRDS에 의해 예측한 수치모사 결과와 실험치가 높은 냉매온도에 비해 편차를 보이는 것은 최적 parameter 추정에 있어서 기준을 실제 상업적인 MA생산 반응공정과 유사한 냉매온도 390 °C를 기준으로 추정하였기 때문에 낮은 냉매온도 범위에서는 실험치와 FBRDS에 의한 예측치가 다소 차이를 보이는 것으로 생각된다.

그러나 실제 MA생산은 390 °C 이상의 높은 온도에서 수행되므로 이들 결과로부터 본 연구에서 개발한 MA 합성 고정층 촉매 반응기 해석 simulator인 FBRDS는 MA 합성 반응기의 실제 상업적인 반응기의 최적 조업 조건 추정 및 반응기의 설계에 직접적으로 활용가능 함을 알 수 있다.

3.3. 반응기안에서 열 및 물질 전달 계수의 영향

Figure 3은 반경방향 열전도도의 영향을 축방향으로 반응기안의 중심과 벽 온도분포로 나타내었다. 열전도도 λ_{er} 은 반응기안의 거동을 지배하는 중요한 매개변수로서 열전달 실험 또는 상관관계식을 통해 측정된다. 반경방향 열전도도의 증가는 반응기 중심과 벽 사이의 온도차를 감소시켰으며, 반대의 경우는 온도차를 크게 하였다. 반응기에서 발생한 열은 결국은 모두 축과 반경방향으로 빠져 나가야 하는데 축방향으로 흘러나가는 효과는 반경에 비하여 작다.

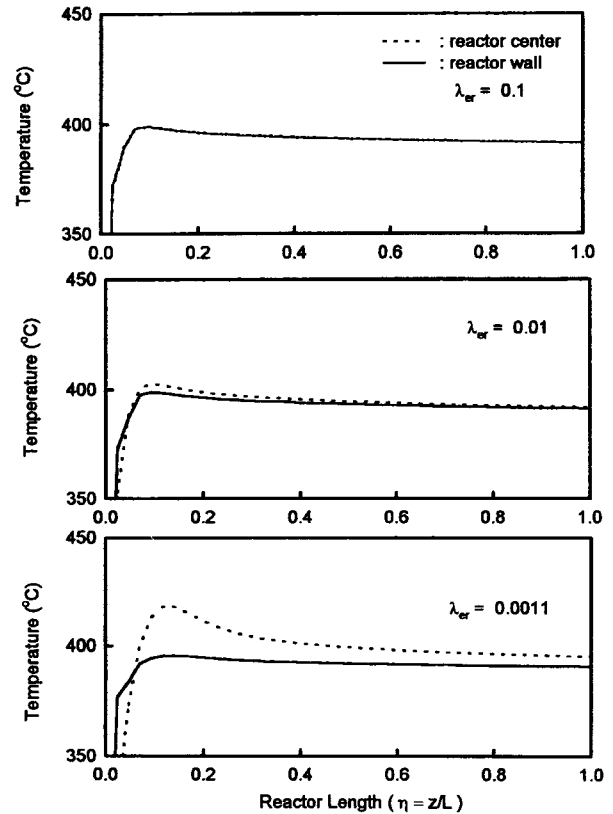


Figure 3. Axial center temperature profiles of double-bed reactor for effective radial dispersion thermal conductivity changes.

즉 반경방향으로 열의 제거가 반응기안에서 발생된 열 제거에 주된 공정이므로 열은 반경 방향으로 효과적으로 전달되어야 한다. 이런 목적 하에서는 λ_{er} 의 값에 영향을 미치는 촉매 입자의 크기, 모양, 지지체의 재질 및 반응기 반경 등을 면밀히 검토하여 최적 설계가 선행되어야 한다.

반응기안의 열이 반응기 벽을 통하여 냉매로 전달되는 과정에 있어서 반응기 벽의 열전달 저항을 반응기 벽 열전달 계수인 h_w 를 이용하여 벽과 냉매에 대한 축방향 온도 분포항으로 Figure 4에 나타내었다. h_w 역시 반응기안의 거동을 지배하는 중요한 매개변수로서 상관관계식이나 열전달 실험을 통해 측정된다. 이 값을 증·감시킨 결과 반응기벽 열전달 계수의 값이 감소할수록 반응기안의 열이 냉매로 원활히 전달되지 못하여 벽의 온도가 증가되어 냉매와 온도 차이가 증가되고 있음을 보여주고 있다. 이러한 현상은 벽근처에서 공극률이 증가되면 반경으로 혼합이 감소되어 벽근처에서 저항이 증가되므로 열전달 계수가 감소되고 반응기 벽이 유체의 불순물에 의한 fouling 또는 표면에서 scale이 계속 침적되면 열전달 저항을 증가시켜 반응기안의 열이 냉매로 원활히 흘러나가지 못할 때 일어난다. 또한 반응기 재질의 문제로서 재질의 열전달 능력이 좋아질수록 벽에서의 열전달 계수가 증가된다. 이 결과를 통하여 안전하면서 열을 잘 전달시킬 수 있는 반응기 재질의 개발이 요구된다.

Figure 5은 단일 촉매 고정층 반응기안의 축 방향으로의 열과 반경 방향으로의 물질의 분산 효과를 나타내었다. (a)는 반경 방향 물질전달 계수를 기준 값에서 큰 폭으로 증·감시켜 축방향의 온도분포에 대한 영향을 나타내었다. 그 값을 1000배에서 0.01배까지 변화시켰을 때는 그 값의 변화폭에 비해 반응기안의 온도변화가

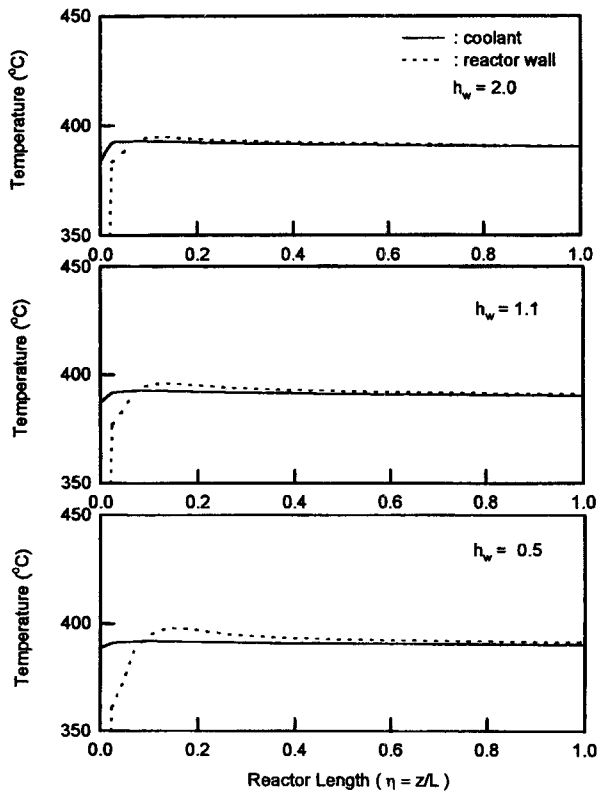


Figure 4. Axial wall and coolant temperature profiles of single-bed reactor for wall heat transfer coefficient changes.

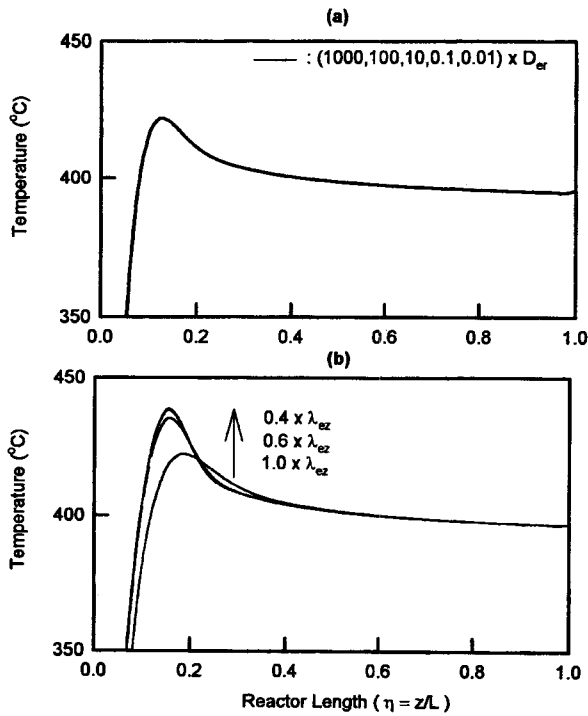


Figure 5. Axial temperature profiles of single-bed reactor: (a) effective radial dispersion coefficient changes, (b) effective axial dispersion thermal conductivity changes.

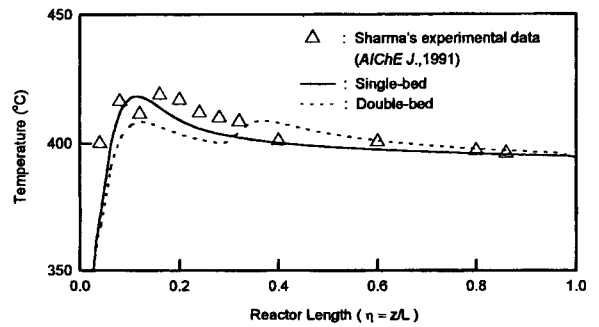


Figure 6. Best fitting of double catalytic fixed-bed reactor for the estimation of optimum parameters (feed rate: 1.68 m³/h, inlet conc. of n-butane: 1.86%, coolant temp.: 390 °C, inlet pressure: 1.65 atm).

매우 미소하였다. 즉 본 연구에서 사용된 반응기 길이는 tube의 지름은 대단히 얇기 때문에 반경방향 물질전달계수의 효과는 극히 미소하였다. (b)는 축방향 열전도도의 영향을 반응기안의 온도분포로 나타내었다. 물질전달 계수의 영향과는 달리 열전영역에서 온도 변화는 작은 열전도도 값의 변화에도 불구하고 매우 크게 변화되었다. 축방향 열전달 속도의 영향에 반응기안의 온도 거동이 민감한 이유는 물질전달과 열전달 속도의 차이로서 고체의 열용량이 매우 크므로 반응기안에서의 열은 물질전달속도에 비해 매우 느리므로 반응기안에서 머무르는 시간이 물질에 비해 상대적으로 증가하게 되므로 축방향 열전도도에 매우 민감하며 일반적으로 물질전달 속도와 열전달 속도는 2000~5000배 이상의 차이가 난다[17]. 또한 축방향 물질의 분산 계수가 반경방향 물질의 분산 계수에 비해 반응기 거동에 큰 영향을 미치는 것은 반경으로의 물질의 흐름은 거의 존재하지 않고 대부분 축으로 대류 및 분산에 의해 흘러가기 때문이다.

3.4. 단일층 반응기의 이중층 반응기로의 적용

MA생산을 보다 안정되고 경제적인 방법으로 생산하기 위해 새로운 반응기 형태인 유동층 반응기에 대한 연구가 계속 진행중이며, 새롭게 설계되는 MA생산 반응기는 대부분 유동층 반응기로 전환되고 있다. 그러나, 단일 고정층 촉매 반응기를 이용 MA를 생산하는 상업적인 공장이 많이 건설되어 있다. 그러므로 기존 반응장치를 유지한 상태에서 최적의 반응조건을 구하는 것이 경제적인 측면 등을 고려할 때 유리하다.

단일 고정층 촉매 반응기는 시간이 지남에 따라 반응기의 축방향 일정 영역에서 과도한 산화 반응으로 인해 촉매 활성 저하는 물론 안전조업 영역에 있어서 한계를 가진다. 또한 5 m 이상의 긴 반응기를 사용함으로써 발생하는 생산성 감소, 반응기 제작에 있어서의 고비용 등의 문제 또한 시급히 해결해야 할 단점으로 작용하고 있다. 이러한 단일 고정층 촉매 반응기가 가지는 한계성을 극복하기 위해 단일층 반응기와 같은 성능 및 그 이상의 성능을 발휘할 수 있는 이중 고정층 촉매 반응기의 설계를 시도하였다.

단일 고정층 촉매 반응기의 외부 조업 조건과 동일한 상태에서 활성이 다른 촉매를 이중으로 충전함으로써 단일층에 비해 훨씬 안전한 온도 분포를 가지면서 동일한 성능을 얻을 수 있는 이중 고정층 촉매 반응기를 Figure 6에 묘사하였다. Figure 1의 단일 고정층 촉매 반응기와 Figure 6의 이중 고정층 촉매 반응기에 대한 결과를 종합적으로 비교하여 Table 4에 수록하였다.

이중 촉매층으로 응용하기 위해서는 반응기 길이를 적당히 나누

Table 4. Comparison of Single and Double Catalyst Bed Reactors

Reactor	Activity	Conversion (%)	Yield (%)	Hot spot (°C)	
Single-bed	F = 1.0	83.39	68.01	418.22	
Double-bed	F ₁ = 0.6 F ₁ = 1.2	83.90	68.66	409.26	408.85

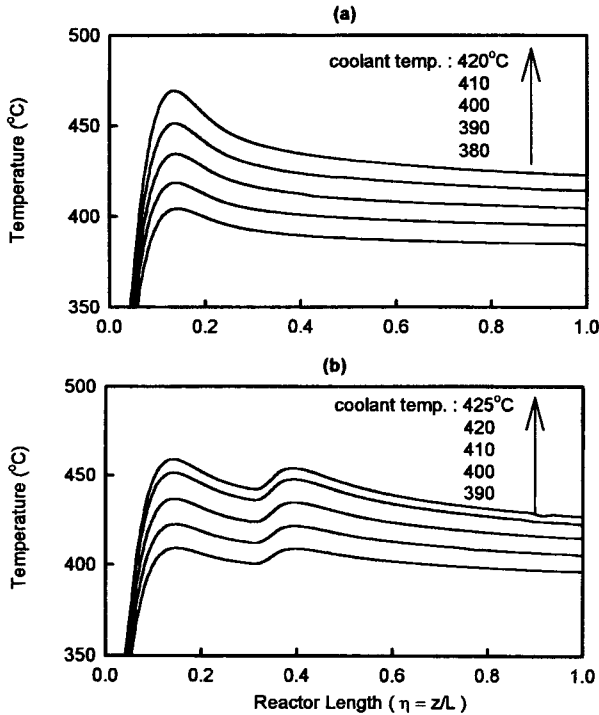


Figure 7. Axial temperature profiles of single and double-bed reactor for coolant temperature changes; (a) single-bed reactor, (b) double-bed reactor.

어 활성이 다른 촉매를 충전하여야 한다. Wellauer[13]에 따르면 촉매의 모양을 ring과 cylinder의 형태로 성형하여 상부촉매층 1.3 m는 ring을 하부촉매층 3.3 m는 cylinder로 충전하여 단일 촉매층에서 생성하는 열점을 상당히 분산시키는 효과를 거두었다. 한편 상부와 하부의 냉매의 온도를 달리 하는 salt-bath를 설치하여 이중층의 효과를 나타내기도 하였다. 본 연구에서는 Wellauer에 의해 최적으로 나눈 반응기 길이를 상부촉매층 1.3 m와 하부촉매층 3.3 m로 나누어 simulation하였다. 단일층의 상대 촉매 활성을 F=1.0로 할 때, 이중층의 상부촉매층 활성은 F₁=0.6, 하부촉매층 활성을 F₂=1.2의 값에서 단일층과 동일한 성능을 보였다.

Figure 6에서와 같이 활성을 달리한 이중 촉매층 반응기의 경우 상부와 하부 촉매층에서 각각 409.26 °C와 408.85 °C의 열점 온도를 나타내었다. 이는 단일층의 열점 온도인 418.22 °C에 비해 약 10 °C의 낮은 온도 상승이다. 이들 결과로부터 전화율과 수율은 단일층과 같게 유지하면서 이중층 반응기를 사용함으로써 반응기안의 최대 온도 상승을 낮추어 반응기를 안전하면서도 더욱 더 넓은 조업 영역에서 운전 할 수 있는 가능성을 찾았다.

3.5. 반응기 거동에 대한 조작조건의 영향

단일 고정층 촉매 반응기와 이중 고정층 촉매 반응기에 대해 냉매의 유입온도, 유입 반응물의 농도, 반응물 및 냉매의 유속 변화

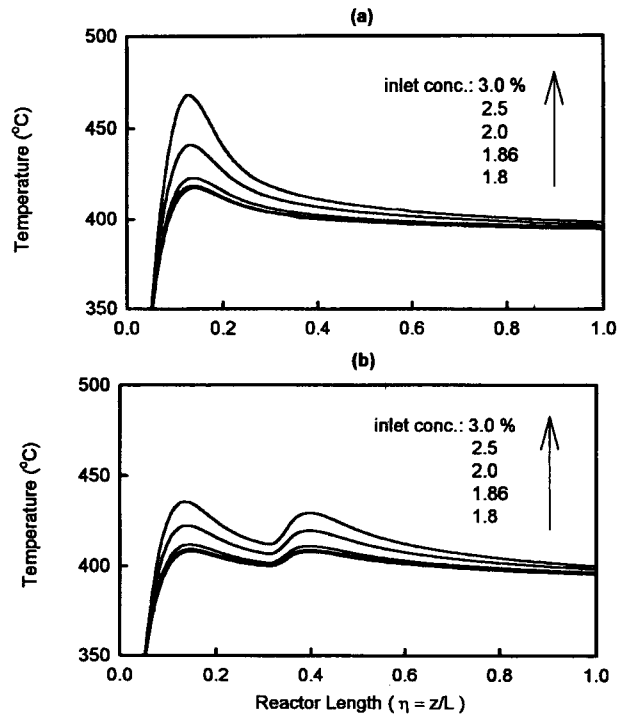


Figure 8. Axial temperature profiles of single and double-bed reactor for inlet concentration changes; (a) single-bed reactor, (b) double-bed reactor.

에 대한 반응기의 응답인 parametric sensitivity를 조사하였다. 냉매 온도와 유입 반응물의 농도 변화에 대한 반응기의 응답 결과를 Figure 7, 8에 각각 나타내었다. Figure 7은 단일층과 이중층의 기준 냉매 온도인 390 °C에서 10 °C씩 상승시키면서 반응기의 거동을 조사한 결과이다. 동일한 크기의 냉매 온도 상승에서 이중층의 열점 증가폭이 단일층에 비해 작았다. 이중 촉매층 반응기의 냉매 온도 조작 범위는 단일층 반응기에 비해 약 10 °C 정도 높은 온도에서 조업이 가능하였다.

Figure 8은 반응물의 입구 농도를 n-butane 조업 한계 농도인 3%까지 변화시켜 가며 반응물의 초기 농도가 반응기 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 냉매의 온도 변화에 비해 반응물 농도 변화가 반응기의 거동에 미치는 영향이 크게 나타났으며, 단일 촉매층의 최대 온도 상승은 468.07 °C였고, 이중 촉매층은 436.54 °C로 이중층 반응기가 같은 조건에서 약 30 °C 가량 최대 온도가 낮아 이중층 반응기가 단일층 반응기 보다 안전한 조업이 가능함을 확인할 수 있었다. Figure 7, 8의 냉매 온도 및 반응물의 초기 농도 증가에 따른 출구 n-butane의 전화율 및 MA의 수율에 대한 종합적인 결과를 Table 5에 수록하였다. Table 5에서와 같이 냉매 온도가 증가함에 따라 반응물의 활발한 반응으로 인해 전화율은 증가하고, 증가된 반응에 의해 많은 열이 발생하여 반응기의 전영역에 걸쳐 높은 온도 상승을 일으켜 생성된 MA와 반응물인 n-butane의 완전 산화 반응의 증가로 인해 수율은 감소하는 경향을 보였다. Figure 8의 농도 증가 역시 반응물의 입구 농도가 증가함에 따라 단위시간당 반응하는 반응량이 증가되어 이때 발생된 열에 의해 반응기의 온도가 상승하여 전화율 및 열점 영역에서 최대온도는 증가하였지만 수율은 감소하였다.

Figure 9, 10은 유입 반응물 및 냉매의 유속 변화에 대한 고정층 촉매 반응기의 성능을 조사한 결과이다. n-Butane 산화에 의한 MA합성 반응은 반응 속도가 대단히 느리므로 Figure 9(a)의 단일

Table 5. Comparison of Single and Double-Bed Reactors Performance for the Coolant and Initial Concentration Changes

Coolant changes	Condition	Conversion (%)	Yield (%)	Hot spot (°C)	
Figure 7(a)	$T_c = 380\text{ }^\circ\text{C}$	76.89	70.24	404.24	
	$T_c = 390\text{ }^\circ\text{C}$	83.39	68.01	418.22	
	$T_c = 400\text{ }^\circ\text{C}$	89.69	66.82	434.16	
	$T_c = 410\text{ }^\circ\text{C}$	94.95	64.32	450.99	
	$T_c = 420\text{ }^\circ\text{C}$	98.65	61.57	469.39	
Figure 7(b)	$T_c = 390\text{ }^\circ\text{C}$	83.90	68.66	408.44	408.77
	$T_c = 400\text{ }^\circ\text{C}$	90.81	66.23	422.68	421.60
	$T_c = 410\text{ }^\circ\text{C}$	95.75	64.18	436.67	434.50
	$T_c = 420\text{ }^\circ\text{C}$	98.95	62.05	451.30	447.45
	$T_c = 425\text{ }^\circ\text{C}$	99.73	61.87	456.61	453.93
Figure 8(a)	1.80%	83.23	69.28	417.16	
	1.86%	83.39	68.01	418.22	
	2.00%	84.01	67.85	422.71	
	2.50%	86.11	66.25	440.99	
	3.00%	88.54	65.38	468.07	
Figure 8(b)	1.80%	83.01	69.50	408.26	407.93
	1.86%	83.90	68.66	408.44	408.77
	2.00%	85.33	67.78	411.85	411.05
	2.50%	87.17	66.51	422.22	419.63
	3.00%	89.10	65.72	435.61	429.54

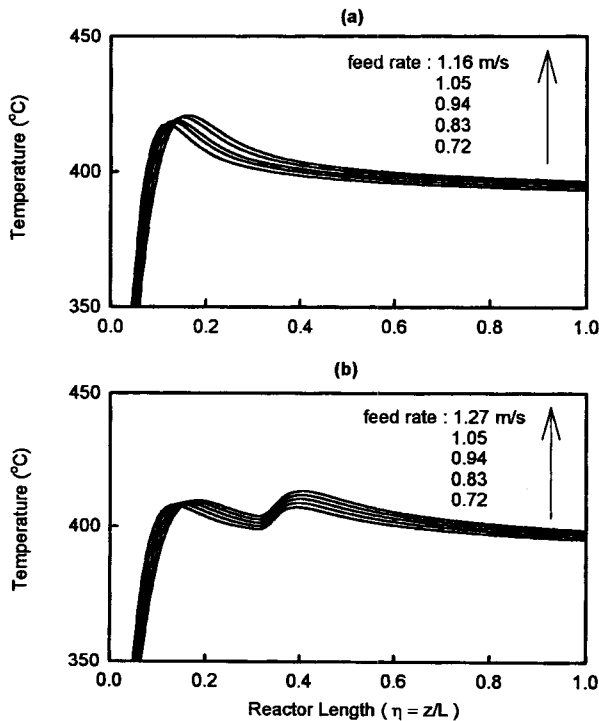


Figure 9. Axial temperature profiles of single and double-bed reactor for feed rate changes: (a) single-bed reactor, (b) double-bed reactor.

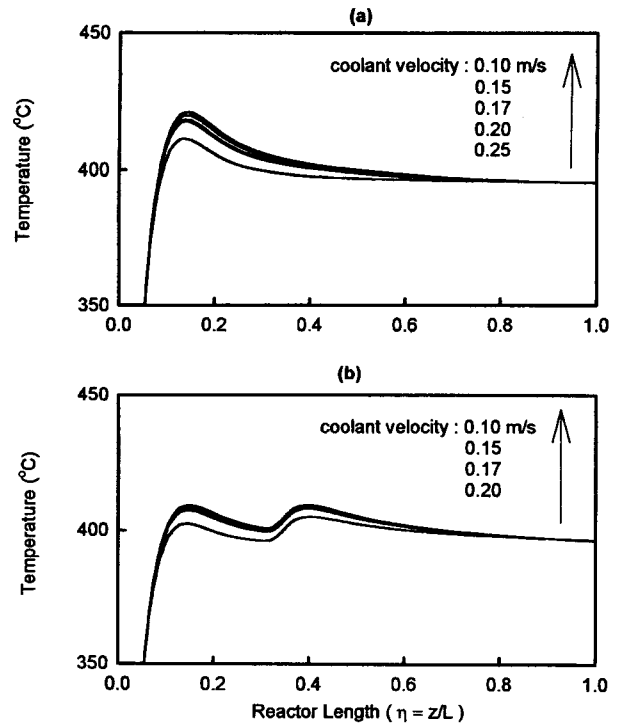


Figure 10. Axial temperature profiles of single and double-bed reactor for coolant velocity changes: (a) single-bed reactor, (b) double-bed reactor.

층 반응기의 경우 유입 반응물의 유속이 증가함에 따라 반응물이 충분히 전환될 시간을 갖지 못하여 미반응 반응물량이 증가하였다. 미반응 반응물량의 증가에 기인 반응기 내에서 최대 온도 상승이 낮아져 생성된 MA의 재산화 반응량이 감소하기 때문에 전환율은 감소하지만 수율은 다소 증가하는 경향을 보였다. Figure 9(b)의 이중 촉매층 반응기에서도 최대 온도상승은 단일층에 비해 낮지만, 반응물 유속에 대한 경향은 단일층 반응기와 유사한 경향을 보였다. 그러나 이중층 반응기의 경우 유속이 증가함에 따라 활성이 낮은 상부촉매층에서 미반응물량이 증가되어 고농도의 미반응물이 활성이 높은 하부촉매층을 통과하게 되어 하부촉매층의 최대 온도를 상승시켰다.

Figure 10은 $F_1 = F_2 = 1.0$ 을 가진 단일 촉매 충전층 반응기 및 상대활성도 ($F_1 = 0.6, F_2 = 1.2$)의 이중 촉매 충전층 반응기에 대한 반응기 외벽 냉매 유속의 변화에 따른 촉매 충전층 반응기안의 거동에 대한 영향을 고찰한 그림으로서 두 반응기 모두 냉매 유량의 증가에 따라 반응기 안에서 발생한 열의 원활한 제거 능력으로 인해 열점에서 온도 상승폭이 감소하였다. 그러나, 단일층 반응기가 반응기 입구 열점 영역에서 온도 상승폭이 이중층 반응기에 비해 높은 온도 상승을 보였다.

냉매 유량 감소는 반응에 의해 발생한 열의 제거 시간 지연으로 인해 열점 온도를 증가시켜 두 반응기 모두 열점 영역에서 높은 온도 상승을 보였다.

Figure 9, 10의 반응물 및 냉매 유속의 증가에 대한 전환율 및 수율 결과 값을 Table 6에 수록하였다. 반응물의 유속이 증가함에 따라 반응물이 촉매층에 머무는 체류 시간이 감소하게 되어 전환율을 감소시켰다. 반면 완전 산화 반응의 감소로 인해 수율은 다소 증가하였다. 그러나 Figure 10과 Table 6에서와 같이 냉매 유속의 변화의 경우는 조사된 냉매 유속 범위에서 단일 및 이중층 반응기

Table 6. Comparison of Single and Double-Bed Reactors Performance for the Feed and Coolant Flow Rate Changes

Condition	Feed and coolant flow rate(m/sec)	Conversion n(%)	Yield (%)	Hot spot(°C)	
Fig. 9(a)	0.72	90.00	61.35	420.25	
	0.83	86.57	64.28	419.76	
	0.94	83.35	67.59	419.13	
	1.05	80.69	70.20	418.22	
	1.16	78.20	73.00	416.84	
Fig. 9(b)	0.72	86.90	66.33	409.66	407.11
	0.83	83.90	68.66	409.33	408.77
	0.94	81.22	70.28	409.26	408.85
	1.05	78.84	72.12	408.44	411.81
	1.27	76.70	73.68	407.80	413.24
Fig. 10(a)	0.10	82.69	67.21	421.14	
	0.15	83.35	67.66	419.97	
	0.17	83.39	68.01	418.22	
	0.20	83.57	68.32	417.56	
	0.25	82.67	68.58	411.24	
Fig. 10(b)	0.10	83.96	68.47	409.28	409.35
	0.15	83.90	68.66	408.44	408.77
	0.17	83.83	68.69	407.56	408.21
	0.20	83.40	68.78	402.42	405.16

모두 큰 변화를 보이지 않았다.

4. 결 론

VPO 촉매상에서 n-Butane의 부분 산화에 의해 무수마레인산을 생산하는 고정층 촉매 반응기를 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Shama의 실험 결과에 대한 최적적합을 통해 무수마레인산 합성용 반응기 해석 simulator인 FBRDS를 개발하였다.

2) 반응속도가 느리고, 비교적 높은 온도의 조업 조건을 가지는 무수마레인산 합성공정에 대한 parametric sensitivity 해석 결과 모든 조업 조건중 초기농도의 변화에 반응기는 가장 민감하게 응답하였다. 또한 냉매 온도와 초기농도에 대한 안전조업 영역 및 불안전 조업 영역을 구하였다.

3) 단일층 반응기를 이중층 반응기로 발전시켜 MA 합성 반응기의 최대 단점인 5 m의 긴 반응기를 줄일 수 있는 가능성을 제시하였다.

4) 불균일 활성을 가진 이중층 반응기가 균일 활성의 단일층 반응기에 비해 모든 조업 조건 변화에 대해 민감하게 응답하였다.

사 용 기 호

- A : heat transfer area per unit volume [m⁻¹]
- B₁ : dimensionless adiabatic temperature rise of reaction 1
- B₃ : dimensionless adiabatic temperature rise of reaction 3
- Bi : Biot number
- C_A : concentration of n-butane [kmol/m³]
- C_{AO} : inlet concentration of A [kmol/m³]
- C_B : concentration of maleic anhydride[kmol/m³]

- C_j : concentration of species j [kmol/m³]
- C_p : specific heat [kJ/kg · K]
- Da_i : Damköhler number(i = 1,2,3)
- D_{er} : radial diffusion coefficient [m²/s]
- D_{ez} : axial diffusion coefficient [m²/s]
- E_i : activation energy of reaction i (i = A,B,C) [kJ/kmol]
- (-ΔH_i): heat of reaction i [kJ/kmol]
- h_w : wall heat transfer coefficient [kJ/m² · s · K]
- 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]
- Pe_{HT} : heat Peclet number
- Pe_{MT} : mass Peclet number
- Pr : Prandtl number
- R : radius of reactor tube [m] ,
- Re : Reynold number
- r : radius coordinate [m]
- r_i : rate of i-th reaction (i = A,B,C) [kmol/m³ · s]
- T : temperature [K]
- T_c : temperature of coolant [K]
- T_{co} : inlet coolant temperature [K]
- T_o : inlet fluid temperature [K]
- t : time [s]
- U : overall heat transfer coefficient [w/m² · K]
- u_c : coolant velocity [m/s]
- u_f : fluid velocity [m/s]
- u_o : inlet fluid velocity [m/s]
- W : weight function
- y_o : mole fraction of oxygen
- z : axial coordinate [m]

그리이스 문자

- γ : Arrhenius number
- ε : void fraction of bed
- η : dimensionless axial coordinate
- θ : dimensionless temperature
- θ_c : dimensionless coolant temperature
- λ_{er} : effective radial thermal conductivity [kJ/m · s · K]
- λ_{ez} : effective axial thermal conductivity [kJ/m · s · K]
- ξ : dimensionless radial coordinate
- ρ : density [kg/m³]
- τ : dimensionless time
- φ₁ : dimensionless concentration of o-xylene
- φ₂ : dimensionless concentration of PA
- Ω : η · ξ

첨 자

- A : n-butane
- B : maleic anhydride
- c : coolant
- e : effective
- f : fluid
- I : A, B, C or 1, 2, 3
- j : species

m : mixture
 o : initial
 p : particle
 s : solid

참 고 문 헌

1. G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 18(1967).
2. B. Rosendall and B. A. Finlayson, *Computers Chem. Engng.*, **19**, 1207(1995).
3. N. G. Karanth and R. Hughes, *Cat. Rev. Sci. Engng.*, **9**, 169 (1974).
4. A. S. Lopez, H. I. De Lasa and J. A. Porras, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 285(1981).
5. J. M. Smith, *Chem. Engng. J.*, **5**, 109(1973).
6. J. W. Fulton and O. K. Crosser, *AIChE. J.*, **11**, 513(1965).
7. J. A. Hoiberg, B. C. Lyche and A. S. Foss, *AIChE. J.*, **17**, 1434(1971).
8. R. K. Sharma and D. L. Cresswell, *AIChE. J.*, **37**, 39(1991).
9. V. Hlavacek, *Ind. Engng. Chem.*, **62**, 8(1970).
10. J. A. Hoiberg, B. C. Hyché and A. S. Foss, *AIChE. J.*, **17**, 1434(1971).
11. A. Jutan, J. P. Tremblay, J. F. MacGregor and J. D. Wright, *AIChE. J.*, **23**, 732(1977).
12. G. F. Froment, *Chem. Eng. Tech.*, **46**, 381(1974).
13. T. P. Wellauer, D. L. Cresswell and E. J. Newson, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 765(1986).
14. Y. S. Yun, P. W. Park, H. R. Rho, and Y. O. Jeong, *Hwahak Konghak*, **35**, 380(1997).
15. Y. O. Jeong(Park), Ph. D. Dissertation, University of Houston, U.S.A(1989).
16. Y. S. Yoon, Ph. D. Dissertation, Pusan National University (1998).
17. R. M. Quinta Ferreira, A. C. Costa and A. E. Rodrigues, *Computers Chem. Engng.*, **16**, 721(1992).