

고정층 반응기에서 산화 반응에 의한 촉매 재생

*이영범(학), 이태철(학), 양대륙(정)
고려대학교 공과대학 화학공학과

Regeneration of Coked Catalyst by Oxidation
in Fixed Bed Reactor

*Yeong Beom Lee, Tae Chul Lee and Dae Ryook Yang
Department of Chemical Engineering, Korea University

1. 서론

일반적으로 촉매를 재생한다는 것은 촉매의 내부에 존재하는 활성 표면(active surface)에 비활성 물질이 침적됨으로 인하여 불활성화된 촉매를, 침적된 비활성 물질을 여러 방법을 이용하여 제거함으로써 활성을 되살리는 것을 의미한다.

가스 속에 포함되어 있는 반응물을 사용하여 활성이 없어진 고체 속에 있는 화학 종과 반응시키는 불균일 화학 반응이 많은 상황에서 사용되고 있으며, 그런 예 중 하나는 코우크 침적으로 인하여 불활성된 촉매로부터 코우크를 연소시켜 제거함으로써 촉매를 재생(regeneration)시키는 불균일 연소 반응이다. 본 연구에서는 코우크로 인해 불활성화 된 촉매를 탄소의 불균일 연소 반응을 통하여 재생시키게 되며, 이러한 촉매의 재생 반응 동안 코우크의 농도 변화에 대한 계산과 코우크 연소 반응의 결과로 생기게 되는 열로 인해 변하게 되는 반응기 온도의 움직임에 대한 모사를 시도해 보았다.

재생 반응에 대한 특성을 알지 않는 범위 내에서 모델의 간략화를 위해 반응은 온도 350~450 °C 부근에서 일어난다고 가정하였으며, 이 온도 영역에서는 화학반응 속도(chemical reaction rate)가 전체 반응 속도를 결정한다.

2. 이론

실험적인 증거에 근거하여 코우크의 반응 속도식을 표현하면 다음과 같다.

$$r_C(C_{O_2}, T) = A \exp(-E/R_g T) C_{O_2} C_C \quad (1)$$

여기서, A 는 충돌 빈도 계수(frequency factor)로서 $A=1.33 \cdot 10^{10} \text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ 이며 E 는 활성화 에너지(activation energy)로 $E=150000 \cdot \text{kJ}/\text{kmol}$ 이다.

반응기 내의 주된흐름(main stream)에서 가스 성분에 대한 물질 수지와 에너지 수지는 다음과 같다.

$$\varepsilon_2 \frac{dC_{A_s}}{dt} = -u\varepsilon_2 \frac{dC_{A_s}}{dz} - k_g a_v (C_{A_s} - C_{A_i}) \quad (2)$$

$$\varepsilon_2 C_{pg} \rho_g \frac{dT_o}{dt} = -u \varepsilon_2 \rho_g C_{pg} \frac{dT_o}{dz} - a_v h (T_o - T_s) \quad (3)$$

또한, 하나의 구형 촉매 펠릿(spherical catalyst pellet) 내에서의 가스 성분에 대한 물질 및 에너지 수지를 세워 보면 다음과 같이 쓰여진다 :

$$\epsilon_1 \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} - r(C_A, T) \quad (4)$$

$$\rho_s C_p \frac{\partial T}{\partial t} = K_e \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + (-\Delta H) r(C_A, T) \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = - r(C_A, T) \quad (6)$$

3. 컴퓨터 모사에 쓰인 가정들

- (1) 촉매 펠릿(catalyst pellet)은 구형이며 전체 반응기간 동안 크기에 있어서 크게 변하지 않는다.
- (2) 평행 침적(parallel deposition)의 경우 코우크 프로파일(coke profile)은 반응기 길이를 따라서는 다르지만, 하나의 촉매 펠릿(catalyst pellet) 전체를 통해서는 일정하다.
- (3) 촉매 펠릿(catalyst pellet) 내에서의 비등온성(non-isotherm)이 고려되어진다.
- (4) 유효 확산도(effective diffusivity), 열 전도도(heat conductivity), 밀도(density), 가스와 고체의 비열(specific heat)등은 재생 반응 과정 전체를 통하여 변하지 않는다.
- (5) 외부 물질 전달 계수(external mass coefficient)와 외부 열 전달 계수(external heat transfer coefficient)는 반응속도나 반응기의 온도에 영향을 받지 않는다.
- (6) 조업은 단열(adiabatic)과 플러그 흐름(plugflow)의 조건하에서 이루어진다.
- (7) 촉매 입자와 입자 사이의 전도(conduction)와 복사(radiation)에 의한 열 전달은 무시를 한다.

4. 모사 과정에 쓰인 자료들

컴퓨터 모사 과정에 사용한 변수들 및 상수들의 값들과 이 값들을 얻은 문헌 및 참고 서적이 Table 1.에 제공되어져 있다.

Table 1.

항	목	수치 및 단위	문헌 및 참고 서적
D_e	effective diffusivity	$7.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	관련 논문 및 가정
ϵ_2	reactor void fraction	0.4035	관련 논문 및 가정
k_D	mass transfer coefficient	0.8 m/s	관련 논문 및 가정
a_v	external surface area of solids per unit volume of bed	$288.0 \text{ m}^2/\text{m}^3$	Perry's handbook

Table 1. 계속

항	목	수 치 및 단 위	문헌 및 참고 서적
h	heat transfer coefficient	0.05 kJ m ² /K/s	관련 논문 및 가정
ρ_s	density of catalyst	1549. kJ/kg/K	실험 자료
C_{ci}	Average initial coke concentration	1. 509 kmol/m ³	실험 자료 및 가정
ϵ_p	pellet void fraction	0.4879	실험 자료
K_e	effective thermal conductivity	2. * 10 ⁻⁴ kJ/m/s/K	관련 논문 및 가정
C_{pg}	specific heat of catalyst	1.098 kJ/kg/K	실험 자료
ρ_g	density of gas	0.4879kg/m ³	Perry's handbook

5. 컴퓨터 모사와 최적화 결과.

그림 1.과 그림 2.에 실험 조건과 맞춘 것이 있으며 그림 3.과 그림 4.에 최적화를 통해 얻은 결과가 있다.

그림 1.은 온도 프로파일(profile)에 대한 그림이며, 그림 2.는 coke conversion에 대한 그림이다. 그림 1.의 전체적인 온도 거동을 보면 실험 조건과 잘 맞음을 알 수 있다. 이 컴퓨터 모사에 의해서 얻어진 자료를 바탕으로 하여 일정한 산소 농도를 기준으로 한 최적화 결과가 그림 3.과 그림 4.에 주어져 있다.

그림 1., 그림 2.와 그림 3., 그림 4.를 직접 비교할 수는 없다. 그림 1.과 그림 2.는 산소 농도를 변화시키면서 운전한 것을 모사한 것인 반면 그림 3.과 그림 4.는 산소 농도를 고정시킨 상태로 모사를 했기 때문이다. 그림 3.과 그림 4.의 경우 전체 운전 시간에 걸쳐 hot spot이 전혀 나타나지 않으며 코우크의 전환율도 대체적으로 만족스럽게 나타났다. 이런 조건에서 전체 반응기에 걸친 순간 최대 온도가 반응기 출구에 도달하는 시간에 맞추어 산소 농도를 운전 초기의 2~3배로 증가시켜 준다면 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

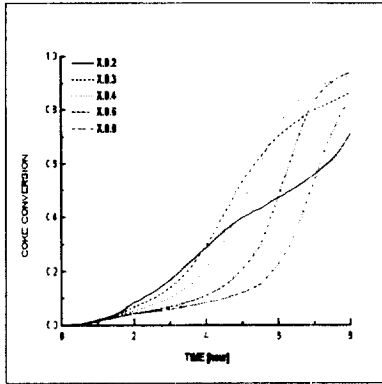


그림 1 반응 시간에 따른
코우크 전환율

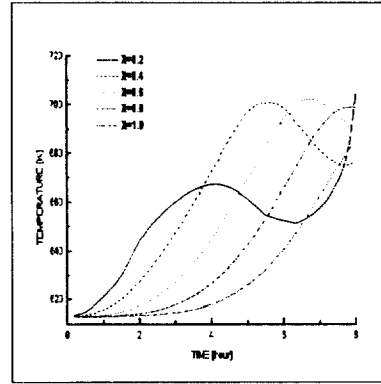


그림 2 반응 시간에 따른 온도
거동

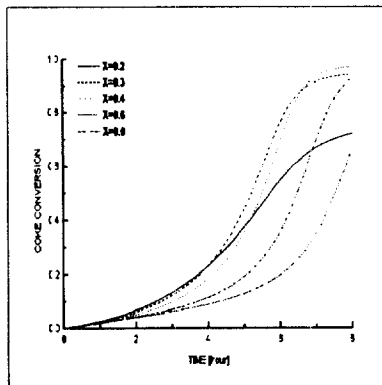


그림 3 최적화로 얻은 반응
시간에 따른 코우크 전환율

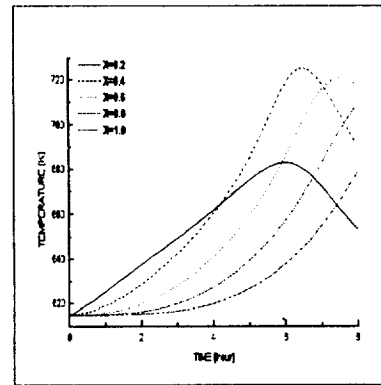


그림 4 최적화로 얻은 반응
시간에 따른 온도 거동

Reference

1. J. Santamaría, A. Monzón, M. Berbegal and R. Hughes: *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 46, 11(1991)
2. A. Byrne, R. Hughes and J. Santamaría: *ibid.*, Vol. 44, 2197(1989)
3. A. Byrne, R. Hughes and J. Santamaría-Ramiro: *ibid.*, Vol. 40, 1507(1985)
4. Tadashi Hano, Fumiuyuki Nakashio and Koichiro Kusunoki: *J. Chem. Engng. Jap.*, Vol. 8, 127(1975)
5. John R. Anderson and Michel Boudart: *Catalysis*, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984, Vol. 6, Chap. 1.