

다단단열반응기의 최적반응온도선결정을 위한 한가지 방법

김철국, 박철, 김평민

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기 기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주력방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》

CO변성반응이나 SO₂산화반응, 암모니아합성반응 등 고체촉매우에서 진행되는 대부분의 기체반응들은 가역발열반응으로서 보통 다단단열조작으로 반응을 실현시키며 이러한 다단단열반응기의 설계와 해석에서 최적반응온도선을 리용하면 촉매량을 최소로 하면서도 요구하는 변화률을 보장할수 있는 반응기단수와 반응경로를 직관적인 방법으로 쉽게 결정할수 있다.[1, 3] 최적반응온도선을 그리기 위해서는 등반응속도선을 그려야 하는데 등반응속도선의 방정식을 구하자면 초월방정식을 풀어야 하며 반응속도방정식이 복잡한 경우 초월방정식의 풀이가 어려운것으로 하여 등반응속도선의 방정식을 해석적으로 구하는것이 어려운 경우가 많다.

우리는 초월방정식을 풀지 않고 Matlab프로그램의 높은 수값처리능력을 리용하여 등반응속도선을 그리고 그로부터 최적반응온도선을 결정하기 위한 한가지 방법을 제기하였다.

1. 최적반응온도선의 작도방법

등반응속도선의 작도 CO변성반응에서 반응속도식은 다음과 같은 형태로 표시된다.

$$R_{CO} = k_T(y_{CO} \cdot y_{H_2O} - K_p^{-1} \cdot y_{CO_2} \cdot y_{H_2}) \quad (1)$$

$$k_T = A \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

$$K_p = \exp(4\,577.8/T - 4.33) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} y_{CO} &= y_{CO}^0(1 - x_A) \\ y_{H_2O} &= y_{H_2O}^0 - y_{CO}^0 x_A \\ y_{CO_2} &= y_{CO_2}^0 + y_{CO}^0 x_A \end{aligned} \quad (4)$$

$$y_{H_2} = y_{H_2}^0 + y_{CO}^0 x_A$$

여기서 R_{CO} 는 반응속도, k_T 는 속도상수, E_a 는 활성화에너지, A 는 빈도인자, K_p 는 평형상수, T 는 절대온도, y_{CO} , y_{H_2O} , y_{CO_2} , y_{H_2} 은 성분들의 몰분률, R 는 기체상수이다.

웃식에서 반응속도방정식에는 온도에 관한 지수항이 속도상수항과 평형상수항에 다 들어있어 온도와 변화률사이의 함수관계를 이끌어내는것이 매우 어렵다. 그러므로 Matlab프로그램을 리용하여 온도와 변화률에 따르는 반응속도를 3차원그래프로 나타내고 그 그래프에서 반응속도에 관한 등고선을 그리는 방법으로 등반응속도선을 얻었다.

CO변성반응의 최적반응온도선의 결정 탄소하나화학공업창설에서 중요한 의의를 가지는 CO 변성반응에 대한 최적반응온도선을 결정해보자.

반응운동학모형으로는 최근에 CO변성반응에 널리 쓰이는 내류항변성촉매 QDB-04의 반응운동학자료[4, 5]를 리용하였다.

활성화에너지 $E_a=55.169\text{kJ/mol}$, 빈도인자 $A=14\ 059$ 이다.

주어진 값들을 식 (1)에 대입하면 다음의 식이 얻어진다.

$$R_{\text{CO}} = 1.405 \cdot 9 \times 10^4 \exp(-55\ 619/RT)(y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}} - K_p^0 y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2}) \quad (5)$$

반응물의 초기조성은 공정자료에 기초하여 다음의 값으로 설정하였다.(표)

표. 반응물의 초기조성(마른가스조성)

물질	H ₂	CO	CO ₂	N ₂ +Ar+기타	유효가스합량	마른가스제
물조성/%	24.0	50.0	25.0	1	74	100.00

CO변성공정에서 수증기/마른가스비가 공정의 조종인자로 많이 리용되므로 이 값을 하나의 독립적인 변수로 보고 0.38로 설정하였다.[2]

식 (5)에 의하여 온도와 변화률에 따르는 반응속도를 계산하고 3차원그래프로 나타낸 다음 Matlab의 등고선그리기명령(contour)을 리용하여 등반응속도선을 그린다.

최적반응온도선은 다음과 같은 방정식을 만족시키는 선이다.

$$\left(\frac{dR_A}{dx_A} \right)_{\text{단열}} = \frac{\partial R_A}{\partial x_A} + \Gamma \frac{\partial R_A}{\partial T} = 0 \quad (6)$$

2. 작업선의 방정식

단열반응기에서 작업선의 방정식은 다음과 같이 표시된다.[1]

$$T = T_0 + \Gamma x_A \quad (7)$$

$$\Gamma = \frac{(-\Delta H)C_{A_0}}{c_p \rho} \quad (8)$$

여기서 T 는 작업온도, T_0 는 반응물의 초기온도, ΔH 는 반응열, c_p 는 반응혼합물의 비열, ρ 는 반응혼합물의 밀도, C_{A_0} 은 반응물의 초기농도이다.

Aspen plus를 리용하여 3.8MPa, 270°C에서 이 반응의 반응열, 반응혼합물의 비열과 밀도, 물체적을 구하면 $-38.827\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $36.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $963\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $1.04\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 과 같다. 이 값들을 식 (8)에 대입하면 $\Gamma=380\text{K}$ 의 값을 가진다. 즉 작업선의 방정식은 주어진 압력(3.8MPa)과 온도(180~380°C), 반응조성에서 $T=T_0+380x_A$ 이다.

반응물의 밀도와 비열, 반응열은 공정에서 거의 일정하고 반응물의 초기농도만이 가스화로의 가스화효율에 따라 쉽게 달라질수 있으므로 가스화효율이 달라져 반응물중 CO함량이 변하면 Γ 를 식 (8)에 의하여 다시 계산해야 한다. 다음 매 등반응속도선에서 작업선과 접하는 점을 찾으면 그 점들이 식 (6)을 만족하는 점들로 된다. 그 점들을 모두 연결하면 곧 최적반응온도선이 된다.(그림 1에서 가운데선) 이 최적반응온도선을 따라 반응을 진행시킬 때 가장 높은 반응속도를 유지할수 있지만 그러자면 온도조종이 어렵고 장치가 복잡해지는것으로 하여 실제로는 이 최적반응온도선이 나타내는 최대반응속도의 80%범위안

에서 단열반응을 시키며 그 범위를 벗어나면 반응물을 촉매층에서 꺼내어 냉각시켜 다시 작업구역이 80%속도선안에 들어가도록 조종한다.

80%속도선을긋기 위하여 다음과 같이 조작한다.

매 등반응속도선이 나타내는 반응속도의 80%에 해당하는 등반응속도선을 그린다.(그림 1에서 점선) 다음 최적반응온도점들을 지나는 작업선들과 80%등반응속도선들과의 사립점을 찾는다. 그러면 매 최적반응온도점들에 대하여 량옆의 2개의 사립점들이 생겨난다. 이 사립점들을 연결하면 2개의 80%속도선이 얻어진다.(그림 1에서 최적반응온도선의 량옆에 있는 선) 그림 1에서 봉우리모양의 곡선들이 등반응속도선들에 해당된다. 그림 1에서 평형선은 해당하는 온도에서 반응물이 열역학적으로 도달할수 있는 평형변화률을 나타내는 곡선으로서 반응속도가 령인 등반응속도선에 해당된다.

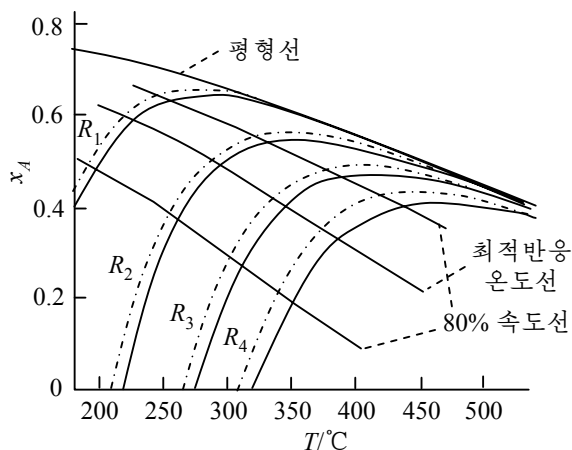


그림 1. CO변성반응의 $x-T-R$ 선도($R_1 < R_2 < R_3 < R_4$)

3. CO변성반응의 작업선

얻어진 최적반응온도선과 80%속도선, 작업선의 방정식을 리용하여 초기온도 $T_0=200^{\circ}\text{C}$ 일 때의 작업선을 그리면 그림 2와 같다. 여기서 직선 AB 는 제1단단열반응탑에서의 작업선을 나타낸다.

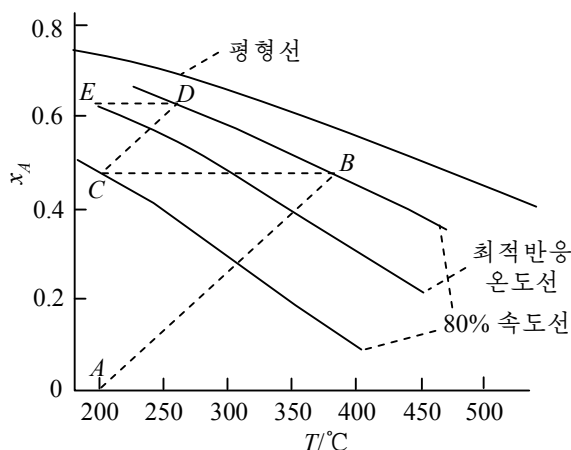


그림 2. 제2단단열반응탑에서 작업선

반응이 진행됨에 따라 온도와 변화률이 같이 증가하는데 작업선이 두번째 80%속도선에 이르면 반응물을 꺼내어 간접냉각시킨다. 냉각과정을 나타내는것이 그림 2에서 직선 BC이다.

그림 2에서 보는바와 같이 제1단단열반응기에서 최종온도와 최종변화률(점 B에 해당)은 각각 약 370℃, 0.47이다.

랭각과정에 반응물온도가 낮아져 작업 선이 첫번째 80%속도선에 이르면(점 C) 랭각을 중지하고 반응물을 제2단단열반응탑에 넣는다.

제2단단열반응탑에서는 다시 온도와 변화률이 증가하며 우와 같이 다시 80%속도선에 이르면(점 *D*) 반응물을 꺼내어 냉각시킨다.(직선 *DE*) 제2단단열반응탑에서 나오는 반응물의 온도와 변화률은 각각 270°C, 0.62이다. 얻어진 변화률이 요구하는 변화률에 이르면 반응을 중지하며 그렇지 못하면 다음 반응단으로 보낸다.

맺 는 말

다단단열반응기에 대한 온도—변화률—반응속도선을 그리고 그로부터 최적온도선, 80% 속도선 등을 결정하는 방법을 제기하였으며 CO변성반응에 대하여 주어진 공정자료와 운동학자료로부터 다단단열반응의 합리적인 작업선을 그리었다. CO변성반응의 주어진 공정 조건에서 작업선의 방정식은 $T=T_0+380x_A$ 이다. 얻어진 선도와 작업선의 방정식을 리용하여 공정해석과 공정관리를 직관적으로 진행할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 허윤; 반응공학의 기초, 과학백과사전종합출판사, 191, 주체89(2000).
- [2] 리석 등; 화학과 화학공학, 2, 14, 주체103(2014).
- [3] Peter Harriott; Chemical Reactor Design, Marcel Dekker, 115, 2003.
- [4] 冯云飞; 工业催化, 21, 2, 32, 2013.
- [5] 江莉龙; 福建化工, 4, 7, 2002.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

A Method for Determining the Optimum Reaction Temperature Curve of Multistage Adiabatic Reactor

Kim Chol Guk, Pak Chol and Kim Phyong Min

We suggested a method to plot the optimum reaction temperature curve of multistage adiabatic reactor. We obtained an appropriate operation curve by applying this method to multistage CO shift reaction.

Key words: optimum reaction temperature, CO shift reaction