

일반강연 2-7

다공성 알루미나 막을 이용한 사이클로헥산 탈수소화 반응의 전산모사

문원석, 박승빈, 양승만
한국과학기술원 화학과

Computer Simulation of Dehydrogenation of Cyclohexane Using Alumina Membrane

Won Seok Moon, Seung Bin Park, Seung Man Yang
Dept. of Chem. Eng., KAIST

1. 서론

막반응기는 반응물이나 생성물을 선택적으로 분리함으로써 반응과 분리를 동시에 수행한다. 이러한 막반응기는 주로 열역학적인 평형에 의해 전화율이 제약되는 반응의 전화율을 높이기 위해 연구되어 왔다. 수소의 저장 방법의 하나인 액상 하이드라이드법에서 저장된 수소를 다시 분리해 내기 위해 사용되는 사이클로헥산의 탈수소화 반응에 대해 많은 연구가 이루어졌다. 그러나 앞선 연구자들의 결과는 막의 투과도가 낮아서 반응기의 performance가 투과율에 의해 결정된다고 보고하였다[1, 2].

본 연구에서는 막의 투과도와 촉매 양의 변화에 따른 사이클로헥산 탈수소화 반응의 전화율 변화를 전산모사함으로써, 최적 혹은 최대의 전화율을 나타내는 투과도 및 촉매 양을 결정하는 방법을 제시한다.

2. 모델링

반응기 모델의 개념도는 Fig. 1과 같다. 반응기 입구에서는 내관의 경우 sweeping gas인 질소만이 존재하고, 외관의 경우 반응물인 사이클로헥산만이 존재한다. 막의 외부와 내부에서 반응물 및 생성물의 물질수지식을 무차원 변수에 대해 나타내면 다음과 같다.

외관 (촉매층)

$$\frac{dy_i^o}{d\xi} = -D_1 \left(\frac{y_i^o}{\sum y_i^o} - \frac{y_i^i}{\sum y_i^i} \right) + \nu_i D_2 \eta \quad (1)$$

내관

$$\frac{dy_i^i}{d\xi} = D_1 \left(\frac{y_i^o}{\sum y_i^o} - \frac{y_i^i}{\sum y_i^i} \right) \quad (2)$$

여기서 각 무차원 변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$\xi = \frac{z}{L}, y_i^o = \frac{F_i^o}{F_{C,0}^o}, y_i^i = \frac{F_i^i}{F_{C,0}^o}, a_i = \frac{p_i}{p_H}, \eta = \frac{-r_c}{kP_T^o} \quad (3)$$

L 은 반응기의 길이이고 P_T^o 는 반응기 내부에서의 압력이다. 또한 식 (1), (2)에서 D_1, D_2 는 각각 투과 속도와 반응속도의와 관련된 무차원 수로서 다음과 같이 정의된다.

$$D_1 = \frac{2\pi R_i L p_H P_T}{F_{C,0}^o}, D_2 = \frac{\pi(R_o^2 - R_i^2)LkP_T}{F_{C,0}^o} \quad (4)$$

무차원으로 표시된 분해반응의 속도식은 다음과 같다.

$$\eta = \frac{\left(K_1 \frac{y_C^o}{\sum y_i^o} - \frac{y_B^o (y_H^o)^3}{(\sum y_i^o)^4} \right)}{\frac{(y_H^o)^3}{(\sum y_i^o)^3} + K_2 \frac{y_C^o}{\sum y_i^o}}, \quad K_1 = \frac{K_P}{(P_T^o)^3}, K_2 = \frac{K_B K_P}{(P_T^o)^3} \quad (5)$$

반응물인 사이클로헥산, 생성물인 벤젠과 수소, 그리고 운반 기체로 사용되는 질소에 대한 8개의

미분 방정식을 4차의 Runge-Kutta법을 사용하여 풀었다.

3. 결과 및 고찰

막반응기에 있어서 중요한 변수는 막을 통한 투과 속도와 반응속도의 비라는 것이 연구자들의 결과로부터 알려져 있다[3]. 본 연구에서는 투과도와 촉매의 양이 전화율에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2는 등온 반응기에서 촉매 양의 변화에 따른 출구의 전화율을 나타내고 있다. 촉매 양이 증가함에 따라 전화율이 더 이상 증가하지 않는 영역(D_2 가 10 이상)이 나타난다. 이것은 일단 투과도와 선택도가 일정하게 정해지면, 등온반응기에서 얻을 수 있는 최대 전화율은 일정한 값으로 고정되며, 촉매의 양을 증가시킨다고 하여도 이 값보다 더 큰 전화율을 얻을 수 없다는 의미이다. Fig. 3은 비등온 반응기에서 촉매 양의 변화에 따른 출구의 전화율을 나타내고 있다. 반응기 내부의 온도 분포는 반응기의 중앙을 중심으로 대칭을 이루는 포물선의 형태를 가정하였다. 비등온 반응기에서는 등온 반응기의 경우와는 달리 촉매 양의 증가에 따라 전화율이 최대가 되는 영역이 $D_2 = 10$ 근처에서 나타난다. 이것은 온도가 낮은 반응기 출구 근처에서 역반응이 상당히 일어나기 때문이라고 생각된다. 또한 Fig. 2와 3에서 모두 촉매의 양이 일정할 때, 투과도의 증가에 따라 전화율이 최대가 되는 투과도 값이 $D_1 = 30 - 60$ 사이에서 나타난다.

4. 결론

다공성 막반응기에서 일어나는 사이클로hex산의 탈수소화 반응을 전산모사한 결과, 등온 반응기에서 전화율은 촉매 양에 따라 증가하다 포화되며 투과도에 대해서는 최대값을 나타낸다. 비등온 반응기에는 촉매 양과 투과도 모두에 대해 최대값을 가진다.

5. 참고문헌

1. Y.M. Sun, S.J. Khang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, p.1136(1988)
2. N. Ito *et al.*, *Int. Chem. Eng.*, 25(1), p.138(1985)
3. K. Mohan, R. Govind, *AIChE J.* 32(12) p.2083 (1986).

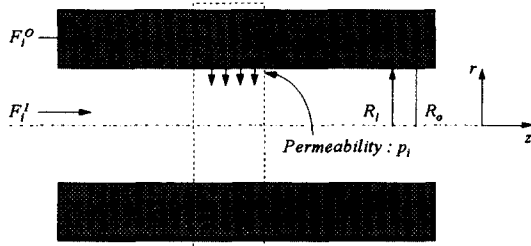


Figure 1. Schematic diagram of membrane reactor model

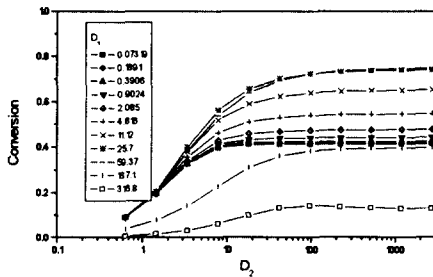


Figure 2. Effect of catalyst loading on conversion (isothermal case)
 $T = 493K$.

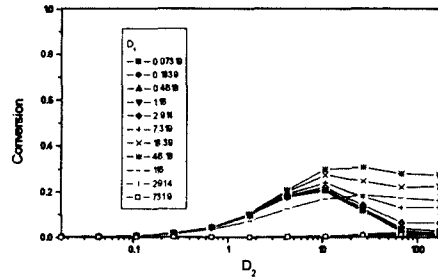


Figure 3. Effect of catalyst loading on conversion (non-isothermal case)
 $T_{max} = 493K, T_{min} = 343K$.