

## 헤테로폴리산 촉매를 이용한 고분자막반응기 모사

최준선, 김용헌, 이화영  
서울대학교 공과대학 화학공학과

### Simulation for Membrane Reactor using Heteropoly Acid Catalyst

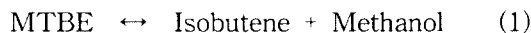
Jun Seon Choi, Yong Heon Kim, Wha Young Lee  
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

#### 1. 서론

촉매막기술은 반응과 분리공정을 동시에 하나의 장치에서 수행할 수 있기 때문에 한 개의 공정을 줄일 수 있는 효과적인 에너지절약형 기술이다. 생성물중의 적어도 하나가 선택적으로 막을 통해 투과되기 때문에 가역반응의 경우에는 비가역반응에 가까운 거동을 보이게 된다[1-5]. 본 연구는 12-텅스토인산( $H_3PW_{12}O_{40}$ )를 촉매로 사용하고 막반응기를 비활성촉매막반응기(IMRCF, Inert membrane reactor with catalyst in the feed side)형태, 막으로는 PSF (Polysulfone), PPO(Polyphenylene Oxide)를 사용하여 MTBE(Methyl tert-butyl ether)분해반응을 모사하였다. 막반응기에서 생성된 생성물을 선택적으로 분리해냄으로 인하여 전환율은 고정층반응보다 증가하였는데 반응온도가 증가할수록, 반응물의 분압은 낮을수록 증가하였다. 반응온도가 높아짐에 따라 막반응기에서의 전환율은 고정층반응에서 나타나는 전환율과의 차이가 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 위와같은 결과에 따라서 MTBE 반응물의 분해로 생성되는 Isobutene의 수율이 90°C 이상의 반응온도에서 촉매/반응물비에 대한 최적조건이 나타나는 것을 알 수 있었다.

#### 2. 이론

12-텅스토인산 촉매하에서의 다음과 같은 MTBE의 분해반응을 모델반응으로 사용하였다.



위의 분해반응메카니즘에 대한 텅스토인산촉매하에서의 분해반응속도식은 다음과 같다[6].

$$-r_m = k K_m \frac{p_m - \frac{1}{K} p_i p_o}{[1 + K_m p_m + K_i p_i + K_o p_o]^3} \quad (2)$$

$p_m, p_i, p_o$ 는 각각 MTBE, Isobutene, Methanol의 분압이고  $k$ 는 반응속도상수, 또한  $K, K_m, K_i, K_o$ 는 반응평형상수, 반응물 MTBE, Isobutene, Methanol의 흡착평형상수이다. 평형상수  $K$ 는 다음과 같이 표현된다[7].

$$K = \frac{p_i p_o}{p_M} = \exp^{-4.65 - 7340/T + 4.749 \ln T - 1.169E - 2T + 4.339E - 6 T^2 - 2.514E - 9 T^3} \quad (3)$$

$K$ [Pa]	: 반응평형상수
$K_m, K_i, K_o$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]	: 흡착평형상수
$k$ [mol/g-sec]	: 반응속도상수
$T$ [K]	: 반응온도

(2)식에서 볼수 있는 흡착평형상수, 반응속도상수등의 온도에 대한 데이터로 얻을 수 있는 상관관계식을 Table 1에 나타내었다.

기체성분  $j$ 의 투과속도는 다음의 식과 같이 표시할 수 있다. MTBE 분해반응에 관련된 반응물과 생성물의 막의 온도에 대한 투과도를 Table 2에 나타내었다 [8,9].

$$P_j = \frac{K p_j (p_{i_j} - p_{o_j})}{t_m} \quad (4)$$

$K p_j$ [mol/m-sec-Pa]	: 투과도
$t_m$ [m]	: 막 두께
$P_j$ [mol/m <sup>2</sup> -sec]	: $j$ 성분의 단위면적당 투과속도
$p_{i_j}$ [Pa]	: 안쪽튜브에서의 $j$ 성분의 분압
$p_{o_j}$ [Pa]	: 바깥쪽튜브에서의 $j$ 성분의 분압

질소는 반응물 도입부분의 운반기체와 바깥쪽튜브의 Sweeping 기체로 사용되었다. Fig. 1에 나타낸 것과 같이 이중실린더형 반응기의 안쪽과 바깥쪽튜브의 축방향의 길이  $dz$ 에서의 물질수지식은 다음의 8개의 상미분방정식으로 구성된다. 튜브안에서의 흐름은 Plug-flow, 정상상태라고 가정한다. 또한 막반응기는 일정한 온도로 유지된다.

$$-r_m = r_i = r_o \quad (5)$$

(Inner Tube)

$$\frac{dF_m}{dz} = r_m d_{Bulk} f_{pack} A_{R_1} - 2\pi R_1 P_m \quad (6)$$

$$\frac{dF_i}{dz} = r_i d_{Bulk} f_{pack} A_{R_1} - 2\pi R_1 P_i \quad (7)$$

$$\frac{dF_o}{dz} = r_o d_{Bulk} f_{pack} A_{R_1} - 2\pi R_1 P_o \quad (8)$$

$$\frac{dF_{n2}}{dz} = -2\pi R_1 P_{n2} \quad (9)$$

(Outer Tube)

$$\frac{dQ_m}{dz} = 2\pi R_1 P_m \quad (10)$$

$$\frac{dQ_i}{dz} = 2\pi R_1 P_i \quad (11)$$

$$\frac{dQ_o}{dz} = 2\pi R_1 P_o \quad (12)$$

$$\frac{dQ_{n2}}{dz} = 2\pi R_1 P_{n2} \quad (13)$$

여기에서  $F_j$ ,  $Q_j$ 는 각각 안쪽튜브, 바깥쪽튜브 어떤지점에서의  $j$  성분의 몰유속이다. 위에 나타낸 8개의 상미분방정식들은  $z=0$ 에서의 초기조건 :  $F_m=F_{m,in}$ ,  $F_i=F_o=0$ ,  $F_{n2} = \alpha F_m$ ,  $Q_m=Q_i=Q_o=0$ ,  $Q_{n2}=Q_{n2,in}$ 과 (2)~(5)식을 수치적분하여 해를 구할 수 있다. 안쪽튜브와 바깥쪽튜브에서의 MTBE의 총물질수지식으로부터 전환율을 구하면 다음과 같다.

$$X = (F_{m,in}-F_m-Q_m)/F_{m,in} = 1 - F_m/F_{m,in} - Q_m/F_{m,in} \quad (14)$$

만약 투과한 양이 없다면 위의 (14)식에서  $Q_m=0$  이므로, MTBE의 전환율  $X$ 는  $1 - F_m/F_{m,in}$  가 된다.

### 3. 모사실험

반응온도, 반응물의 분압, W/F, 그리고 막재질에 따라 MTBE의 분해반응의 전환율을 살펴보기 위한 모사실험조건은 다음과 같다.

반응기 [cm] :  $R_1=0.37$ ,  $R_2=0.50$ ,  $R_3=1.27$ , 길이=3.00

반응물의 투입속도 [mol/hr] :  $F_{m,in}=0.01$

$$F_{n2,in} = \alpha F_{m,in} \quad (\alpha = 1\sim 5)$$

$$Q_{n2,in} = \beta F_{m,in} \quad (\beta = 1\sim 5)$$

반응온도[°C] : 80~110

반응압력 [Pa] :  $1.013 \times 10^5$

반응막 두께 [cm] :  $1.5 \times 10^{-4}$

촉매 Loading/반응물(W/F) : 1~500

[g-hr/mol]

### 4. 결과 및 토론

반응속도 변수에 대한 자료는 Table 1.에 나타낸 것과 같은데 막반응기내에서 연립편미분방정식은 Runge-Kutta-Verner 방법을 이용하여 계산을 수행하였으며, 또한 이를 고정층 반응기에서의 MTBE 분해반응과 비교할 수 있도록 전환율 계산을 따로 실시하였다.

Fig. 2는 각각 PSF와 PPO 막물질을 사용하였을 때의 안쪽튜브와 바깥쪽튜브에서의 dimensionless length에 따른 각 성분의 몰분율을 나타낸 것이다. 안쪽튜브에서의 Isobutene의 몰분율은 점차로 증가하여 일정한 수준까지 증가하는 것을 볼 수 있고 또한, Methanol의 몰분율은 증가하다가 점차로 감소하는 형태를 볼 수 있다. 이러한 거동을 보이는 것은 MTBE의 분해반응에 의하여 생성되는 Isobutene과 Methanol이 생성속도와 투과속도의 차이 때문이다. 즉, 각 성분의 투과도차이에 의하여 안쪽튜브에서는 Methanol의 생성속도보다 투과속도가 크기 때문에 최대값을 나타낸다. 바깥쪽튜브에서는 각 성분의 몰분율은 투과도차이에 의하여 Methanol이 MTBE과 Isobutene보다 큰 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 위와같은 이유는 각 성분의 투과도차이에 의하여 가역반응의 평형을 비가역적으로 유도하기 때문이다.

Fig. 3에는 온도와 막성분에 따른 MTBE의 막반응 전환율을 고정층반응(투과도가 없을 경우)의 전환율과 비교해놓은 것인데, 전환율은 온도에 따라 증가하지만 고정층반응의 전환율과의 차이가 점차로 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라 각 성분의 투과도는 감소하기 때문에, MTBE의 전환율은 증가하더라도 고정층반응의 전환율과의 차이가 줄어들어 Fig. 4와 같이 Isobutene의 Yield가 낮은온도에서는 고정층반응보다 높은 값을 유지하지만 온도가 증가함에 따라 고정층반응의 경우보다 점차로 작아짐을 볼 수 있다.

결과적으로 MTBE의 분해반응에 따라 생성되는 각 성분의 투과도차이에 의하여 가역반응을 비가역화시켜 전환율과 Isobutene의 수율은 고정층반응에서 얻을 수 있는 것보다 향상시킬수 있다. 그러나 온도가 점차로 증가함에 따라 막반응의 전환율은 고정층반응의 전환율보다 항상 높게 나타나지만, Isobutene의 수율은 높은 온도일수록 고정층반응에서 얻어지는 수율보다 떨어지는 것을 알 수 있다. Fig. 5에 반응온도에 따른 Isobutene의 생성속도를 반응기길이에 따라 도시하였다.

## 5. 참고문헌

1. S. Llias and R. Govind, *AIChE Symposium Series*, **85**, 18(1989).
2. H. P. Hsieh, *AIChE Symposium Series*, **85**, 53(1989).
3. T. T. Tsotsis, A. M. Campagnie, S. P. Vasiletiadis, Z. D. Ziakaa and R. G. Minet, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2903(1992).
4. A. M. Campagnie, T. T. Tsotsis, R. G. Minet and I. A. Webster, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2423(1990).
5. A. M. Campagnie, T. T. Tsotsis, R. G. Minet and E. Wagner, *J. Catal.*, **134**, 713(1992).
6. J. S. Choi, W. Y. Lee, Research Report, Seoul National University (1996).
7. J. Tejero, F. Cunill and J. F. Izquierdo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 338(1988).
8. I. K. Song, J. Ph. D. Thesis, Seoul National University (1993).

9. J. K. Lee, J. Ph. D. Thesis, Seoul National University (1995).

Table 1. The Expressions of equilibrium constant, reaction kinetic constant and adsorption equilibrium constant

Equilibrium constant K [atm]	$\ln K = -4.65 - 7340/T + 4.749 \ln T - 1.169E-2T + 4.339E-6T^2 - 2.514E-9T^3$
Kinetic constant k [mol/g-sec]	$\ln k = 17.24 - 5993.8/T$
Adsorption equilibrium constant for MTBE, Isobutene, Methanol $K_M, K_I, K_O$ [atm <sup>-1</sup> ]	$\ln K_M = -5.29 + 2555.4/T$
	$\ln K_I = -9.71 + 3193.2/T$
	$\ln K_O = -7.54 + 3720.5/T$

Table 2. Permeability and selectivity of pure component through PSF, PPO membranes at various temperature.

			Temperature (°C)			
			80	90	100	110
Permeability x 10 <sup>8</sup> (cm <sup>3</sup> -cm/cm <sup>2</sup> -sec-cmHg)	PSF	Isobutene	0.626	0.629	0.631	0.681
		Methanol	3.261	3.736	4.808	5.993
		MTBE	0.432	0.441	0.445	0.482
	PPO	Isobutene	1.144	1.510	1.942	3.988
		Methanol	18.910	19.030	21.610	44.110
		MTBE	0.970	1.480	1.942	4.335

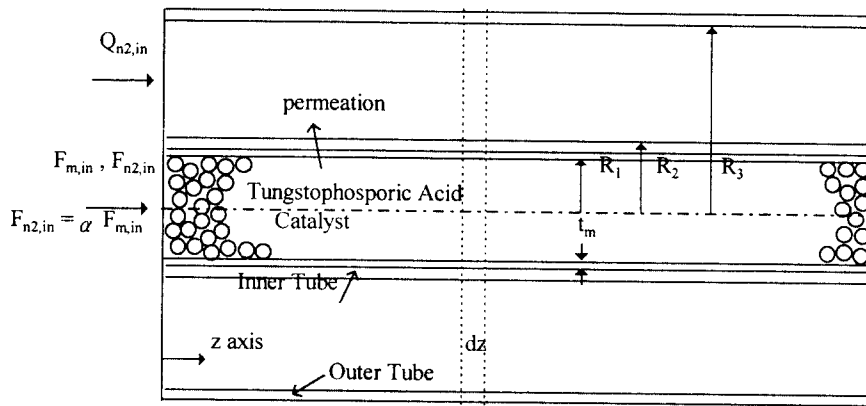


Fig. 1. Schematic diagram of the double-tube reactor

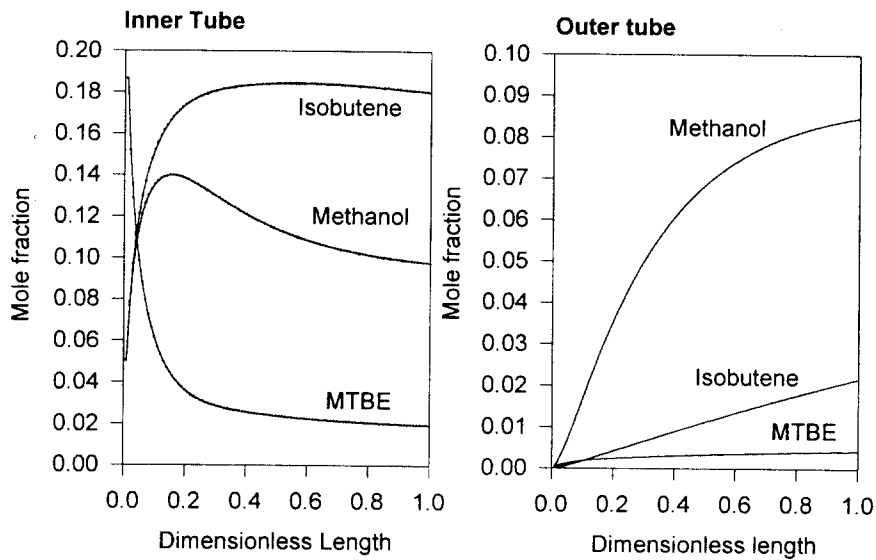
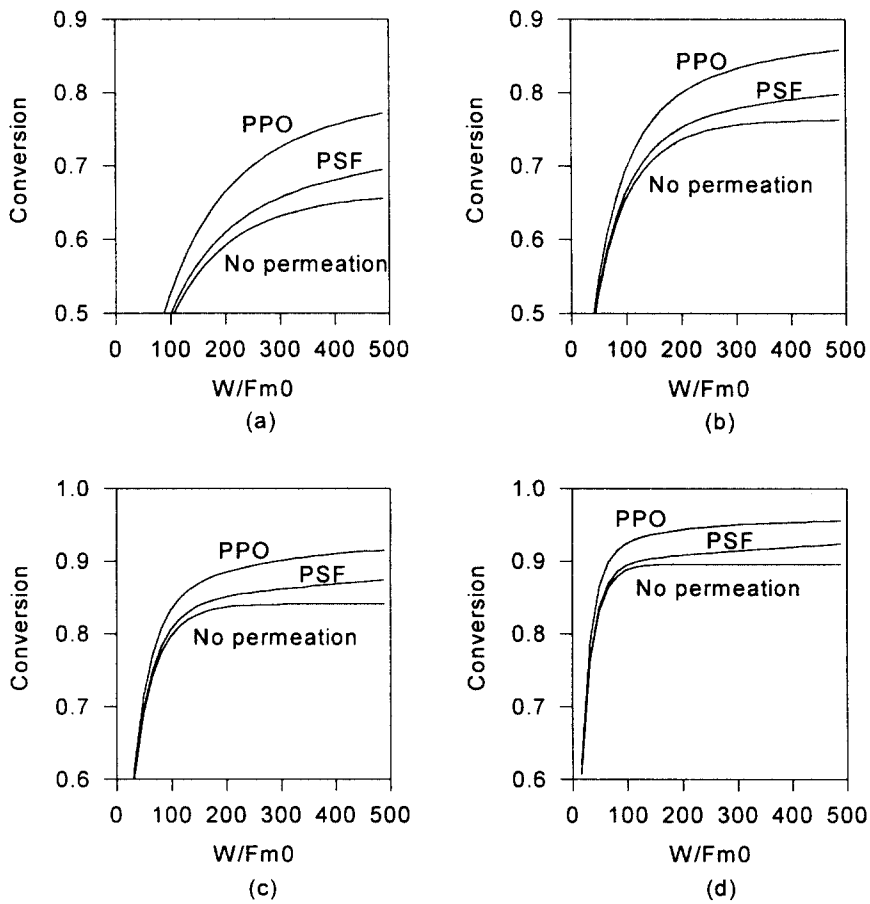
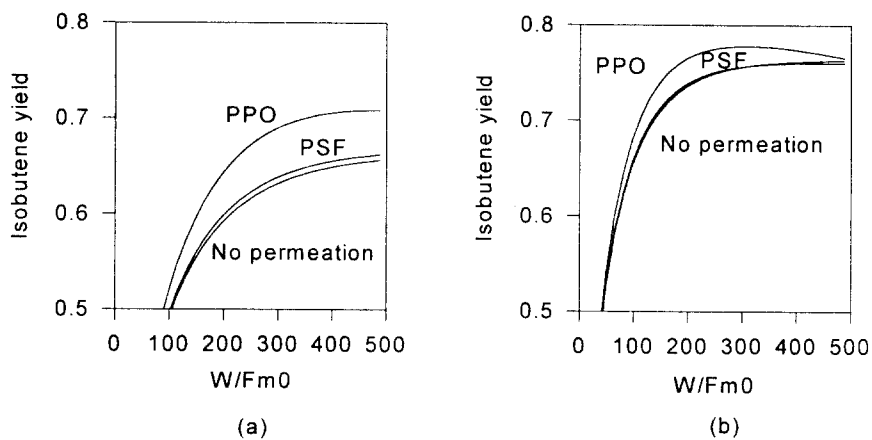


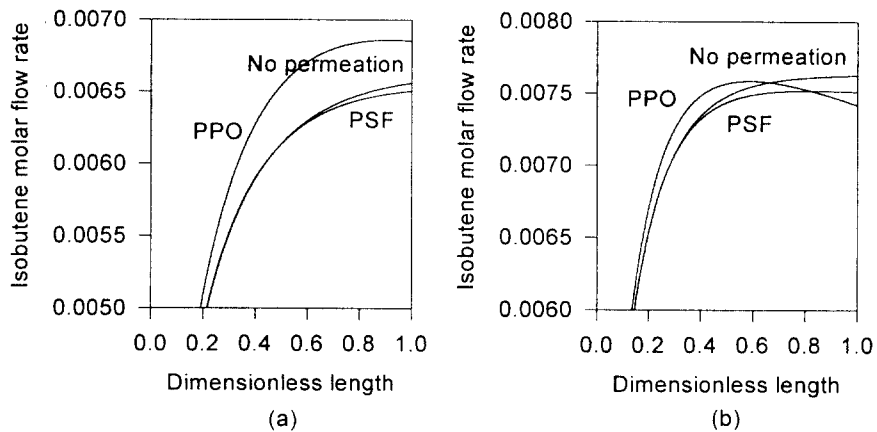
Fig. 2. Profiles of molar composition in the inner and outer tubes at 100°C reaction temperature.



**Fig. 3.** Conversion with varying the reaction temperature  
 (a)  $T=80^\circ\text{C}$ , (b)  $T=90^\circ\text{C}$ , (c)  $T=100^\circ\text{C}$ , (d)  $T=110^\circ\text{C}$



**Fig. 4.** Isobutene yield of MTBE decomposition reaction for PPO membrane.  
 (a)  $T=80^{\circ}\text{C}$  , (b)  $T=90^{\circ}\text{C}$



**Fig. 5.** Isobutene molar flow rate in the inner tube  
 (a)  $T=80^{\circ}\text{C}$  , (b)  $T=90^{\circ}\text{C}$