

비등온, 비단열 고정층반응기에서의 열전달계수 산출

안병성[†] · 김홍곤 · 권영수

한국과학기술연구원 CFC 대체기술센터
(1995년 5월 8일 접수, 1995년 11월 30일 채택)

Determination of Heat Transfer Coefficients in a Nonisothermal and Nonadiabatic Fixed-bed Reactor

Byoung Sung Ahn[†], Honggon Kim and Young Soo Kwon

Korea Institute of Science and Technology, CFC Alternatives Technology Center,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea
(Received 8 May 1995; accepted 30 November 1995)

요 약

유체가 흐르고 있는 정상상태의 비등온 비단열 고정층매체에서 내부와 장치기벽 여러 지점 온도를 측정하여 고정층매체의 열전달계수 및 유효열전도도를 최적계수산출법으로 구하는 방법을 제시하였다. 열전달현상을 1차원 및 2차원 균일 모델로 해석하고 1차원모델에서는 총괄열전달계수(h_o)를, 2차원모델에서는 유효열전도도(k_e)와 내부벽면열전달계수(h_w)를 구하였다. 직경 4인치 반응기에서 내부의 온도분포가 200-300°C일 때 산출된 열전달계수들(h_o , k_e , h_w)이 반응기를 가열하는 경우와 냉각시키는 경우에 각각 다르게 나타났다. 산출된 유효열전도도 k_e 은 촉매층 내부에서의 대류효과를 포함한 수치이며 냉각 및 가열에 의한 대류현상이 유효열전도도에 미치는 영향에 대해 검토하였다. 산출된 계수들을 이용하여 계산된 반응기내 온도분포는 실측치와 매우 잘 일치하였다. 본 연구에서 사용된 방법은 열전달계수 및 유효열전도도를 측정하기 위한 별도의 실험장치없이, 실제공장의 반응기에서 반응이 억제되는 조건으로 운전하면서 온도를 측정하여 이 값들을 산출할 수 있는 장점이 있다.

Abstract—A method for determining heat transfer coefficients and the effective thermal conductivity in a nonisothermal and nonadiabatic fixed-bed reactor has been proposed. By using the temperatures experimentally measured at several points in the fixed-bed and the outside wall of the reactor, the overall heat transfer coefficient(h_o), the inside wall heat transfer coefficient(h_w), and the effective thermal conductivity(k_e) were calculated on the assumption that the system is pseudo-homogeneous. The system has been analyzed one-dimensionally for h_o and two-dimensionally for h_w & k_e , respectively. The coefficients obtained in the temperature range of 200-300°C for the reactor of 4" diameter were found to be different for heating or cooling. Nevertheless, the temperature distributions in the reactor simulated with the obtained coefficients were in a good accordance with the experimental observations. The effect of fluid convection in the fixed-bed according to heating or cooling on k_e was also discussed. The method proposed in this study can be very effectively used in determining the coefficients and predicting the temperature distribution in an industrial fixed-bed reactor without any additional system or instrument.

Key words: Heat Transfer Coefficient, Effective Thermal Conductivity, Nonisothermal, Nonadiabatic, Fixed Bed Reactor

1. 서 론

고정층 촉매반응기에서의 온도분포 해석은 반응기의 설계, 운전 및 제어에 있어서 필수적인 과제이며 반응열이 큰 경우에는 더욱 그러하다. 고정층 촉매반응기를 묘사하기 위한 모델로는 유체와 고체(촉매)의 온도 차이를 고려하지 않은 균일(pseudohomogeneous) 모델과 유체와 촉매 사이의 열전달을 고려한 불균일모델이 있으며, 촉방향의 온도분포만을 고려한 1차원 모델과 반지름방향의 온도분포도 고려한 2차원 모델이 있다. Rase[1]는 여러 모델식들과 각 모델의 사용범위에 대해 자세히 검토하였으며, Durate[2]는 1, 2차원 균일모델과 불균일모델에 의한 모사화 결과를 비교, 검토하였다. 각

모델들의 장단점은 여러 문헌[3-8]에서 찾아 볼 수 있다. 고체촉매에서 급격한 발열반응이 일어나고 촉매와 유체 사이의 열전달계수가 매우 낮은 반응시스템을 제외하고는 일반적으로 균일모델이 많이 사용되고 있다. 발열반응을 수반한 경우에도 De Wash와 Froment[8]는 불균일모델 사용결과와 균일모델 사용결과가 매우 근접함을 보여주고 있다. 특히 2차원 균일모델은 장치의 크기 및 단열과 비단열 운전방법에 관계없이 실제장치를 잘 묘사함은 물론, 반응을 수반한 경우에도 일반적인 반응식을 정량적으로 표시할 수 있는 장점을 가지고 있다.

이러한 모델들의 수학적 해석과 풀이는 해석적으로 혹은 수치적 방법으로 거의 완벽하게 제시되어 있다[9-11]. 각각의 모델에는 총

괄열전달계수(h_c), 유효열전도도(k_w, k_m), 또는 벽면열전달계수(h_w) 등의 계수들을 사용하게 되며 이러한 계수들은 사용하는 모델에 따라 달리 정의되고 있다. 문헌[9,12]에서는 이러한 열전달계수들 사이에 이론적 혹은 실험적 연관관계가 있음을 보여주고 있으며 한 가지 모델에 적합한 계수는 다른 모델의 계수를 추정하는데 유용하게 사용될 수 있음을 보여주고 있다. 열전달계수들에 대한 이론적 혹은 실험적인 추정식들이 많이 발표되고 있으나 사용하는 촉매나 장치의 특성, 운전조건에 따라서 많은 차이를 보이고 있다. 계수들을 실험적으로 측정하여 사용하면 이론적인 추정에서 오는 오차를 줄일 수 있으나 실험적으로 측정하기 위해서는 반응실험장치와는 형태가 다른 측정장치를 필요로 하게 된다. 또한 이러한 실험장치에서 측정된 계수들이 실제 운전시의 값들과 일치하지 않는 문제점을 가지게 된다. 고정층 촉매반응기 모델식의 계수들을 추정하기 위한 이론적이고 체계적인 연구는 Yagi와 Kunii[13,14]에 의해 시작되었으며 그 밖에 Schlünder[15,16] 등 많은 연구자의 이론적 혹은 실험적인 연구결과가 발표되어 있다[9,17-19]. 열전달계수들을 실험적으로 측정하는 방법들도 여러 문헌[9,18-20]에서 찾아 볼 수 있으며 2차원 균일모델에서 사용되는 유효열전도도 및 벽면열전달계수의 대표적인 추정식과 이들에 대한 비교검토 결과는 Froment 등의 문헌[3,9,13,14,17,18,21-25]에서 찾아 볼 수 있다. Coberly와 Marshall[18]은 벽면의 온도를 일정하게 유지하고 촉매층 내의 온도분포를 측정하여 이로부터 열전달계수를 도식적으로 산출하였다. 이 방법에서는 온도의 미분계수가 사용되어 계산이 매우 번잡하며 결과가 일정하지 않다. De Wasch와 Froment[9]는 같은 실험방법에서 반지름방향으로 여러 점의 온도를 측정하고 측정치와 계산치의 차이를 최소화하는 기법을 사용하였다. 이 방법에서도 반지름방향의 온도를 측정할 수 있는 온도측정기의 부착은 물론 실험장치의 벽면 온도가 균일하게 유지되도록 하는 조절장치가 필요하다. 이 외에도 Wakao[20]는 벽면의 온도가 일정할 때 실험자료로부터 유효열전도도와 벽면열전달계수를 산출하는 방법에 대해 자세히 검토하였다. 이들 추정식에서 고정층촉매의 특성을 모두 표현하기는 어려우며 또한 장치의 특성도 정확히 고려할 수가 없다. 운전특성을 표시하는 Reynolds 수, Prandtl 수는 대부분의 식에 포함되어 있으나 운전온도 및 압력 등의 영향이 별도로 표시되고 있지 않다.

온도분포를 이론적으로 해석하기 위해서는 열전달계수들(총괄열전달계수 h_c , 혹은 유효열전도도 k_w 와 벽면열전달계수 h_w)은 물론, 반응속도식, 온도와 반응속도상수와의 관계(속도상수가 $k=A \cdot \exp(-E_a/RT)$ 로 표시될 때 A 와 E_a 의 값), 반응열 등을 알아야 한다. 본 저자들은 비등온 비단열상태로 운전되는 실제의 반응기에서 축방향으로 여러 지점의 반응기 내부 및 기벽의 온도를 측정하고 이 자료로부터 최적계수산출법으로 A, E_a, h_c 혹은 k_w, h_w 값을 구하며 열수지로부터 반응열을 구하는 연구를 시도하였다. 그러나 최적계수산출법에서 산출할 계수의 수가 많아지면 정확도가 현저히 낮아지므로 먼저 반응이 일어나지 않는 조건(거의 반응이 완료된 생성물을 통과시키는 방법 등)으로 운전하면서 정상상태의 온도측정자료로부터 반응과 관계없는 h_c 혹은 k_w, h_w 값을 산출한 후, 실제반응조건에서의 실험자료로부터 A, E_a 값과 반응열을 구하였다. 본 논문은 1단계 연구결과로서 반응이 진행되지 않는 고정층촉매층에서 h_c 혹은 k_w, h_w 를 구하는 방법에 관한 것이다. 본 연구에서는 균일모델을 사용하였으며 1차원 모델에서는 총괄열전달계수(h_c)를, 2차원 모델에서는 반지름방향의 유효열전도도(k_w)와 내부 벽면열전달계수(h_w)를 산출하고자 하였다. 축방향으로의 열전도는 문헌[1]에서 검토한 바와 같이 촉매 크기에 비해 반응기의 길이가 매우 크며 유체의 흐름이 있는 조건에서는 무시될 수 있고 실제 대부분 반응기에서는 이러한 조건을 만족하고 있다. 2차원 모델에서 축방향으로의 열전도에 의한 영

향은 모사화 계산결과에서 검토하였다. 실험에서는 촉매반응기에 통상적으로 부착된 온도계를 사용하여 촉매층 내부온도와 반응기벽(외부)의 온도를 측정하였다. 본 연구에서 사용한 방법은 실제 반응기와 유체를 사용하여 실제 운전조건에서 각 계수를 실험적으로 산출할 수 있으므로, 실제 운전조건과 다른 실험장치를 사용하는 기존 방법보다 실용적이며 정확할 것이다.

2. 열전달현상 모사 및 해석

실험실 혹은 pilot 장치에 사용되는 반응기는 반응온도를 유지하기 위해 벽면을 가열하거나 냉각시키므로 반응기 벽면을 통한 열전달을 무시할 수가 없다. 실제 공정의 반응기에서도 반응물의 유입에 의해 축방향으로 온도가 변화함은 물론 반응기 벽면의 온도 또한 축방향으로 변화하여 촉매층 내부의 온도는 축방향과 반지름방향으로 분포를 가지게 된다. 즉 비등온, 비단열 반응기(nonisothermal non-adiabatic fixed-bed: NINAF) 형태가 되어 문헌들[9,18-20]에서 제시한 실험적인 열전달계수 산출방법을 적용할 수가 없다. NINAF 형태의 운전조건에서 열전달계수를 산출하기 위해서는 모델식에서 촉매층의 온도 뿐만 아니라 벽면의 온도가 축방향으로 변화하도록 하여야 한다. 본 연구에서는 pilot plant의 고정층 촉매반응기에서 벽면을 통한 가열 혹은 냉각이 있는 일반적인 비등온, 비단열 반응기형태를 대상으로 하여 반응이 없는 운전조건에서 열전달계수를 산출하도록 하였다.

2-1. 1차원 균일모델

반응이 없는 1차원 균일모델에서의 열수지식 및 경계조건은 다음 식으로 표시된다.

$$G \cdot C_p \frac{dT}{dz} = -\frac{4}{D_i} h_r [T - T_w(z)] \quad (1)$$

경계조건; $T=T_f$ at $z=0$

여기서 T 는 반응기 내의 온도이며 T_w 는 장치기벽의 온도이고 G 와 C_p 는 유체의 질량속도와 비열이다. 또한 D_i 와 z 는 반응기의 직경과 길이를 나타낸다. 실제로 유체의 비열은 온도에 따라 변화하나 이를 온도의 함수로 표시할 경우 식 (1)은 비선형이 되어 해석적인 처리가 불가능해진다. 본 연구에서는 비열(C_p)을 실험온도 범위에서 평균값을 가지는 상수로 처리하였다. 유체의 비열이 일정할 때 식 (1)의 해는 식 (2-a)으로 표시된다. 벽면의 온도 $[T_w(z)]$ 를 $z_{w,0} \sim z_{w,N}$ 의 $N+1$ 개의 지점에서 측정한 온도($T_{w,0} \sim T_{w,N}$)를 선형내삽한 함수로 표시하면 식 (2-a)는 식 (2-b)로 적분된다.

$$T(z) = \exp(-b \cdot z) \left(b \int_0^z T_w \exp(b \cdot z) dz + T_f \right) \quad (2-a)$$

$$= \left[T_w(z) - \frac{m_n}{b} \right] + \exp(-b \cdot z) \left\{ T_f - \left[T_w(0) - \frac{m_0}{b} \right] + \frac{1}{b} \sum_{i=1}^n (m_i - m_{i-1}) \exp(b \cdot z_{w,i}) \right\} \quad (2-b)$$

여기서 $b = \frac{4}{D_i} \frac{h_r}{G \cdot C_p}$ 이고 $m_i = (T_{w,i+1} - T_{w,i}) / (z_{w,i+1} - z_{w,i})$ 로서 측정지점 사이의 온도변화 기울기이다. n 은 반응기의 길이(z)가 벽면온도 측정지점의 n 번째 구간, 즉 $z_{w,n} \leq z < z_{w,n+1}$ 내에 있음을 의미한다. $n=0$, 즉 z 가 $z_{w,0} \leq z < z_{w,1}$ 내에 있을 때에는 식 (2-b)에서 마지막 항 Σ 이 없어진다.

2-2. 2차원 균일모델

반응이 없는 2차원 균일모델에서의 열수지식은 (3-a)식 혹은 (3-b)식으로 표시된다.

$$G \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial z} = k_{ca} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + k_{cr} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3-a)$$

$$= k_{ca} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{k_{cr}}{R^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} \right) \quad (3-b)$$

식 (3-b)에서 $\rho=r/R$ 이며 위의 편미분방정식은 다음의 경계조건에서 벽면의 온도(T_w)가 일정하면 Bessel 함수의 무한급수로 표시되는 해석적인 해를 가진다. 또한 축방향으로의 2차 미분계수($\partial^2 T/\partial z^2$) 항을 무시할 경우의 해는 문헌[20]에서 찾아 볼 수 있다.

경계조건 1; $T=T_f$ at $z=0, 0 \leq \rho \leq 1$

경계조건 2; $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$ at $z=0, 0 \leq \rho \leq 1$

경계조건 3; $\frac{\partial T}{\partial \rho} = 0$ at $z \geq 0, \rho = 0$

경계조건 4; $-\frac{k_{cr}}{\partial R} \frac{\partial T}{\partial \rho} = h_w(T - T_w)$ at $z \geq 0, \rho = 1$

그러나 벽면의 온도(T_w)가 길이(z) 방향으로 변화하면 해석적인 해를 구하기 어려우므로 수치적 적분법이나 수치적 Laplace 역변환 방법을 사용하여야 한다. 본 연구에서는 식 (3-b)의 편미분 방정식 풀이 방법으로 이용하기 편리한 Laplace 변환방법 및 수치적 Laplace 역변환 방법을 사용하였다.

위의 식 (3-b)에서 $T' = T - T_f$ 로 치환하고 Laplace 변환시키면 식 (3-b)는 다음의 식 (4)로 변환된다. 여기서 \bar{T}' 는 T' 의 Laplace 변환 함수이다.

$$G \cdot C_p [s\bar{T}' - T'(0)] - k_{ca} \left[s^2 \bar{T}' - sT'(0) - \frac{dT'(0)}{dz} \right] - \frac{k_{cr}}{R^2} \left(\frac{\partial^2 \bar{T}'}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{T}'}{\partial \rho} \right) = 0. \quad (4)$$

식 (4)에 경계조건 1과 2를 대입하고 정리하면 식 (4)는 다음의 식 (5)로 변환된다.

$$\rho^2 \frac{\partial^2 \bar{T}'}{\partial \rho^2} + \rho \frac{\partial \bar{T}'}{\partial \rho} - (a \cdot s - c \cdot s^2) \rho^2 \bar{T}' = 0 \quad (5)$$

여기서 a 와 c 는 각각 다음의 식 (6-a)와 (6-b)와 같으며 C_p 는 촉매층 내 평균온도에서의 유체의 비열값을 사용하였다.

$$a = \frac{G \cdot C_p}{k_{ca}} R^2 \quad (6-a)$$

$$c = \frac{k_{cr}}{k_{ca}} R^2 \quad (6-a)$$

식 (5)는 수정 Bessel 함수(I_0, K_0)로 표시되는 다음의 해를 가진다.

$$\bar{T}' = c_1(s) I_0[\sqrt{(a-c \cdot s)} s \cdot \rho] + c_2(s) K_0[\sqrt{(a-c \cdot s)} s \cdot \rho] \quad (7)$$

\bar{T}' 값이 촉매층 중심($\rho=0$)에서 유한하므로 $c_2(s)=0$ 이며 경계조건 4의 Laplace 변환식에 식 (7)을 대입하면 $c_1(s)$ 는 다음 식으로 표시된다.

$$c_1(s) = \frac{\bar{T}'_w(s)}{I_0[\sqrt{(a-c \cdot s)} s] + \alpha \sqrt{(a-c \cdot s)} s I_1[\sqrt{(a-c \cdot s)} s]} \quad (8-a)$$

식 (8-a)식에서 α 는 다음의 식 (8-b)로 표시되는 무단위 상수이다.

$$\alpha = \frac{k_{cr}}{h_w R} \quad (8-b)$$

I_0 와 I_1 은 0차 및 1차 제 1수정 Bessel 함수이다. $\bar{T}'_w(s)$ 는 $T'_w(z) - T_f$ 의 Laplace 변환으로서 촉매층 출구 이후의 T_w 는 $T_{w,N}$ 과 같다고 가정하면 다음 식으로 표시된다.

$$\bar{T}'_w(s) = \frac{1}{s} [T_w(0) - T_f] + \frac{1}{s^2} [m_0 - m_{N-1} \exp(-s z_{w,N})] + \sum_{i=1}^{N-1} (m_i - m_{i-1}) \exp(-s z_{w,i}) \quad (8-c)$$

여기서 m_i 는 식 (2-b)의 것과 같으며 N 은 벽면온도 측정구간의 총 갯수이다. $N=1$ 일 때 즉 두 곳에서 벽면의 온도를 측정할 경우에는 식 (8-c)에서 마지막의 Σ 항은 없어진다. (7)식을 수치적으로 역변환 함으로써 z 와 ρ 의 함수인 T' 즉 T 값을 구할 수 있다.

2-3. 최적계수산출

모델식에 포함된 열전달계수 및 열전도도들을 산출하기 위해서 촉매층내 여러 지점에서 측정된 온도와 모델식의 풀이로부터 계산된 온도와와의 차이를 최소화하는 최적계수산출법을 사용하였다. 최적화 목적함수(F)는 식 (9)와 같이 표시될 수 있으며 여기서 $T_{p,i}$ 는 촉매층 내의 측정온도이며 $T_{c,i}$ 는 그 지점의 계산된 온도이다. 또한 N_p 는 촉매층내 측정지점의 갯수이다.

$$F = \sum_{i=1}^{N_p} (T_{p,i} - T_{c,i})^2 \quad (9)$$

1차원 모델에서는 내부온도 측정지점이 반응기 중심축이어야 하며 2차원 모델에서는 반응기내 어느 곳에서 측정된 온도 측정자료도 사용할 수 있다. 통상적으로 온도측정지점은 중심축 혹은 중심축에서 일정한 거리만큼 떨어진 지점에서 축방향으로 등간격으로 설치하게 되나 필요시 반지름 방향으로도 설치할 수 있다. 1차원 모델에는 총괄열전달계수 h_g 가 유일한 매개변수로서 포함되어 있으며 2차원 모델에는 유효열전도도 k_{cr} , k_{ca} 와 벽면열전달계수 h_w 의 3개의 매개변수가 포함되어 있다. 본 실험에서는 반응기 외벽의 온도를 측정하였으므로 산출되는 열전달계수에는 반응기외부 열전달저항은 포함하지 않게 된다. 또한 2차원 모델에서 반응기벽에서 금속의 열전도도에 의한 전달저항(t_w/k_w)은 벽면과 유체 사이의 열전달저항($1/h_w$)에 비해 매우 적으므로 본 실험에서 산출되는 h_w 는 내부벽면열전달계수가 된다. 반응기 벽면에 온도계를 부착하지 않는 경우, 벽면온도 대신 외기온도를 사용할 수 있으며 이 때에는 보온재의 열전달계수를 포함하는 총괄열전달계수가 산출된다.

최적화 프로그램은 IMSL Fortran subroutine, UNLSF를 사용하였으며 기타 사용한 IMSL 주요 프로그램은 Table 1과 같다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치의 구성은 Fig. 1과 같다. 액체원료의 저장용기, 원료공급용 펌프, 원료의 기화 및 승온을 위한 1차 가열기, 반응물 유입온도 조절을 위한 2차 가열기, 열전달계수 측정을 위한 고정층 촉매반응기의 순서로 구성되어 있다. 반응기는 Fig. 2와 같이 외경 4인치(내경 102.3 mm, 두께 6.1 mm), 길이 760 mm의 인코넬 재질의 파이프를 사용하여 수직형으로 제작하고 상하 단면부를 통한 열손실을 최소화하기 위하여 프렌지는 사용하지 않았다. 반

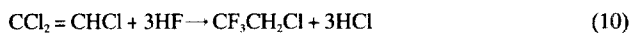
Table 1. MSL Fortran subroutines

Method	IMSL Fortran subroutine	Purpose
Optimization	UNLSF	- To solve a nonlinear least squares problem using a modified Levenberg-Marquardt algorithm and a finite-difference Jacobian
Laplace transform	CBINS	- To evaluate a sequence of Modified Bessel functions of the first kind with integer order and complex arguments
	INLAP	- To Compute the inverse Laplace transform of a complex-function

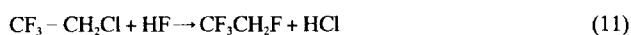
응기 내부 하단에는 직경 6 mm, 길이 6 mm의 라시히링을 40 mm 두께로 충전하여 촉매층을 지지하고 그 위에는 직경 6 mm, 길이 6 mm로 사출성형된 Cr-Mg 혼합촉매 5,260 cc를 충전하였다. 촉매층 상부의 유체유입부에는 유체의 균일한 분산을 증대시키기 위하여 투입관(1/2인치 인코넬관)에 수평방향으로 여러 개의 분사구를 설치하였다. 유체유입부에는 반응기에 유입되는 유체의 온도를 측정하기 위하여 열전쌍 온도계(T_i)를 설치하였다. 또 촉매층 내부 중심축 온도를 측정하기 위하여 중심축을 따라 6개의 열전쌍 온도계($T_{p1} - T_{p6}$)를 일정한 간격으로 설치하였으며 반응기 외부의 벽면온도를 측정하기 위하여 반응기 외벽에 7개의 열전쌍 온도계($T_{w1} - T_{w7}$)를 설치하였다. 내부온도계는 1/8인치 인코넬관에 Cr-Al 열전쌍이 삽입된 오메가사 제품을 사용하였으며 외부온도계로는 Cr-Al 열전쌍을 벽면에 부착하고 접합부분 외부는 rockwool로 보온한 뒤 밴드로 감아 온도계가 벽면에 완전히 밀착될 수 있도록 하였다. 반응기의 보온 및 외부온도 조절을 위하여 반경 25 cm의 원통형 세라믹보드를 사용한 가열자켓을 제작하고 반응기가 가열자켓 내벽에 최대한 밀착되도록 설치함으로써 반응기와 자켓 벽면 사이에서의 상하 축방향으로의 대류를 막도록 하였다. 가열코일은 자켓 내부에 설치하여 벽면을 통한 열전달이 균일하게 이루어지도록 제작하였다.

3-2. 실험방법

순도 99.8 중량% 이상의 무수불산(Anhydrous HF, 울산화학제품) 또는 1,1,1-트리플루오로-2-클로로에탄(HCFC-133a)과 무수불산의 혼합원료를 열전달유체로 사용하였다. 이 혼합유체는 실제반응기에 사용되는 유체로서 주요 CFC 대체물질인 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)을 제조하기 위한 다음의 1단계 반응[트리클로로에틸렌(TCE)과 HF 반응]이 완료된 반응생성물이다.



위의 1단계 반응은 반응열이 30 kcal/mol 정도인 심한 발열반응으로 과량의 HF(HF/TCE 몰비 30-40 정도)와 생성물인 HCFC-133a가 순환되어 사용되며 반응 후 HF와 HCFC-133a의 몰비가 10-25가 되도록 한다. HCFC-133a와 HF는 다음의 2단계 반응에 의하여 HFC-134a를 생성하며 이 반응은 약간의 흡열반응으로 반응열은 -4 kcal/mol 정도이다.



반응기의 온도가 300°C 이하로 유지되면 HCFC-133a로부터 HFC-134a로의 전환율은 3% 이하가 되며, 단열반응일 경우 반응에 의한 온도강하는 0.5°C 이하로서 반응열에 의한 영향은 무시할만하다. 반응에 의한 열전달유체의 물성변화 역시 무시할 수 있다. HF와 HCFC-133a의 혼합액체는 정량펌프(pulsafeeder)를 이용하여 일정하게 공급하였으며 이 혼합액체는 1차 가열기에서 기화, 승온된 후 2차 가

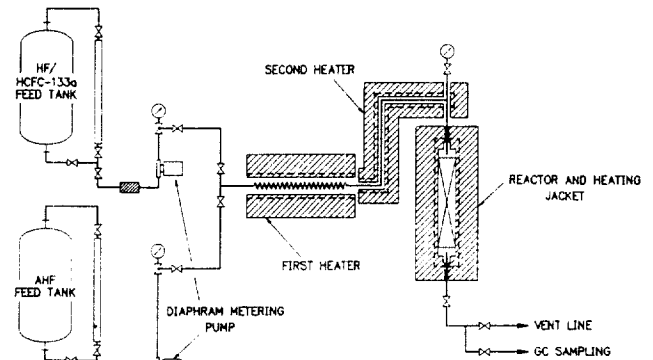


Fig. 1. Flow diagram of experiment.

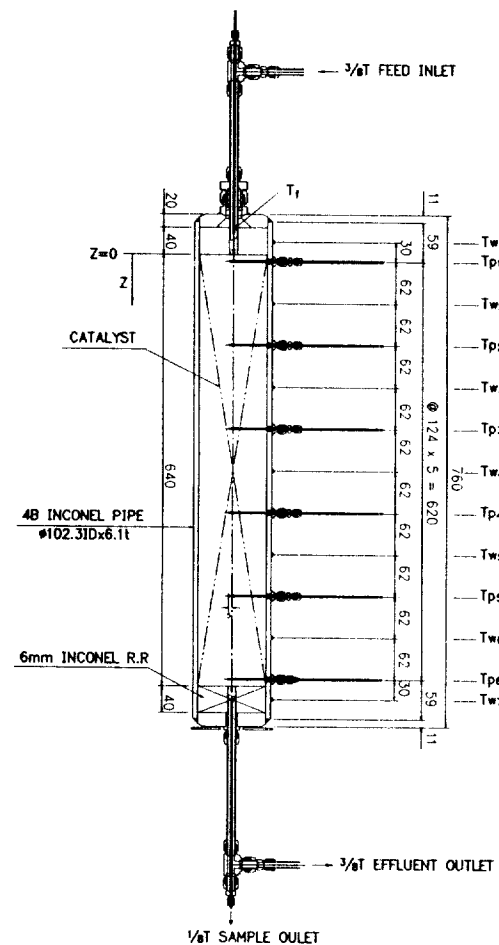


Fig. 2. Schematic diagram of fixed-bed.

열기에서 설정한 일정 온도로 자동제어되어 반응기에 공급되게 하였다. Heating jacket에 전기를 공급하여 반응기 외벽온도를 유체의 유입온도와 다르게 유지시킴으로써 반응기 벽면을 통한 열전달을 유도하였다. 실험에서는 유체의 유입온도를 반응기의 외벽온도보다 높임으로써 반응기 내부로부터 외부로의 열전달을 유도하는 경우(냉각실험)와 이와는 반대로 유체의 유입온도를 반응기의 외벽 온도보다 낮게 함으로써 반응기 외부에서 내부로 열전달(가열실험)이 일어나도록 하는 두 종류의 실험을 시행하였다. 유체의 유입온도 또는 반응기 외부온도를 변화시켜 시간경과에 따른 온도분포의 변화를

Table 2. Experimental results of the axial temperature distribution in the fixed-bed reactor

Run no.		PBT #1	PBT #2	PBT #3	PBT #4	PBT #5	PBT #6	
Flow rate(g-mol/hr)	HF	83.508	97.32	97.451	99.624	92.749	87.828	Sensing point (from top of cat. bed) z(m)
	HCFC 133a	10.297	0.00	5.849	4.306	4.009	5.573	
Pressure(kg/cm ² -g)		8.3	8.3	6.5	8.7	8.4	8.4	
Bed temp.(°C)	T _f	260.0	226.9	181.3	250.9	222.0	222.0	
	T _{p1}	258.7	227.5	181.8	248.3	219.9	220.0	0.010
	T _{p2}	251.7	249.3	201.0	241.4	214.3	214.1	0.134
	T _{p3}	245.1	270.7	222.4	235.1	210.2	209.5	0.258
	T _{p4}	238.1	291.4	243.8	227.5	205.4	203.8	0.382
	T _{p5}	229.7	311.7	265.1	218.2	199.8	196.7	0.506
	T _{p6}	221.4	329.3	285.0	209.4	195.6	190.6	0.630
Outside wall temp.(°C)	T _{w0}	241.7	252.8	210.6	234.4	207.8	206.9	-0.020
	T _{w1}	240.0	270.9	227.8	231.3	206.0	205.2	0.072
	T _{w2}	230.0	295.8	253.0	219.9	197.8	195.6	0.196
	T _{w3}	219.8	319.6	278.5	210.5	192.1	189.0	0.320
	T _{w4}	210.0	334.3	293.5	201.7	187.3	182.1	0.444
	T _{w5}	201.9	343.8	304.4	191.7	181.8	175.5	0.568
	T _{w6}	191.7	343.4	305.8	180.4	173.9	166.4	0.660
Heating method		Cooling	Heating	Heating	Cooling	Cooling	Cooling	

조사하고 정상상태에 도달한 후의 온도분포를 기록하였다. 내부와 외부에 설치된 모든 측정지점(13개)의 온도변화가 모두 $\pm 0.5^\circ\text{C/hr}$ 이하일 때를 정상상태로 가정하였으며 정상상태에 도달하는 시간은 약 10시간 정도였다. 각 지점의 온도기록은 Yokogawa의 μR100 모델 기록계를 사용하였다. 반응기의 유체 배출구에서 간헐적으로 배출물을 채취하여 on-line으로 설치된 Gow-Mac GC(550P, FID)를 이용하여, HCFC-133a가 반응기를 통과하면서 일어나는 반응정도를 확인하였다.

3-3. 실험결과

비등온 비단열 고정층에서의 열전달계수들을 산출하기 위한 실험 결과는 Table 2와 같다. 실험번호 PBT #1, #4, #5, #6은 냉각실험이며 PBT #2, #3은 가열실험이다. 2차원 모델에서 반지름(radial) 방향의 온도분포를 확인하고 매개변수 k_w 을 정확히 산출하기 위해서는 반응기 중심축에서의 온도 뿐만 아니라 중심축 이외의 다른 지점에서 온도를 측정하여야 하나 실험에서 사용한 반응기의 내경이 10 cm 정도로서 반지름(radial) 방향으로의 온도분포를 측정하기가 어려웠다. 고정층층내 반응기의 위, 아래를 통한 열전달을 최소화하기 위하여 프랜지를 사용하지 않고 단열시켰으나 온도가 300°C 이상이 되면 end effect가 있음을 실험결과에서 확인할 수 있었다.

4. 결과 및 검토

4-1. 1차원 균일모델

1차원 균일모델의 해인 (2-b)식에 Table 2의 실험결과(유체공급온도, T_f 및 벽면온도, T_{w0})를 대입하고 h_t 를 가정하여 내부온도가 측정된 6개 지점의 온도를 계산하였다. 측정된 6개 축매층온도(T_{pi})와 (2-b)식으로부터 계산된 온도(T_{ci})의 차이로부터 (9)식으로 정의된 목적함수 F 가 최소가 되도록 하는 h_t 값을 비선형 최소자승법으로 구하였다. 산출된 열전달계수(h_t), 목적함수(F) 및 다음의 식 (12)로 정의된 근평균오차($e=\text{RMS error}$)의 값은 Table 3과 같다.

$$e = \sqrt{(F/N_p)} \quad (12)$$

측정치와 계산치의 RMS error(e)는 1.5°C 이내이며 온도분포를 나타낸 Fig. 3에서 보는 바와 같이 계산결과가 측정결과와 매우 근사함을 알 수 있다. 산출된 매개변수 h_t 는 벽면외부 열전달저항을 제외한 총

Table 3. Calculated parameters in the 1-dimensional model

Heating method	Run no.	Optimized heat transfer coeff. $h_t(\text{kJ/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C})$	Objective function $F = \sum(T_{meas} - T_{calc})$	R.M.S error $e = \sqrt{(F/N_p)}$
Heating	PBT #2	44.12	14.20	1.54
	PBT #3	47.17	6.98	1.08
	mean value	45.65		
Cooling	PBT #1	33.50	3.90	0.81
	PBT #4	35.40	8.40	1.18
	PBT #5	28.26	10.50	1.32
	PBT #6	29.56	6.92	1.07
	mean value	31.68		

괄열전달계수이며 가열실험과 냉각실험에서 달리 산출되었다. 평균 값은 각각 45.7 과 $31.7 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 로 크게 차이하고 있다. 열전달방향에 따른 이러한 차이는 유체의 유속이 낮을 경우, 반응기 상하부의 온도차이에 의한 대류현상이 유체의 흐름에 영향을 미쳐 나타나는 실험오차와 균일모델에서는 표현할 수 없는 열전달현상에 기인한 것으로 판단된다. Balakrishnan[21]은 많은 실험식을 비교하고 열전달계수가 열전달방향에 따라 달리 표시됨을 확인하였으며 이러한 차이점은 고체층매층에서, 특히 반응기 벽면근처에서 반지름방향으로의 온도구배가 열전달방향에 따라 다르기 때문이라고 설명하고 있다.

축매층 상하의 온도차이에 의한 대류효과를 없애기 위해서는 유체의 유량이 충분하여야 하나, 유체 저장용기 및 펌프의 용량 등 실험적인 제약조건에 의해 유체의 유량을 증가시킬 수가 없었다. 본 연구에서 반응기내 평균유속은 1.5 cm/sec 내지 2.0 cm/sec 정도이고 Reynolds 수는 35-45 정도였다.

4-2. 2차원 균일모델

문헌[20]에 의하면 축방향의 유효열전도도, k_{ax} 가 반지름방향의 유효열전도도, k_{ar} 보다 크다고 보고되어 있다. 그러나 본 실험에서는 Table 2 및 Fig. 3의 실험결과에서 보는 바와 같이 축매층의 온도가 축방향으로 직선으로 나타나고 있다. 즉 $\partial^2 T / \partial z^2$ 의 값이 거의 0이며 이에 따라 k_{ax} 의 영향을 확인하기는 매우 힘들다. 실제 계산에서도 k_{ax} 를 k_{ar} 의 10배 이상으로 증가시켜도 계산 결과에 영향을 미치지 않았다. 2차원 균일모델에서 $k_{ax}=k_{ar}$ 로 가정하고 2개 매개변수(k_{ax} ,

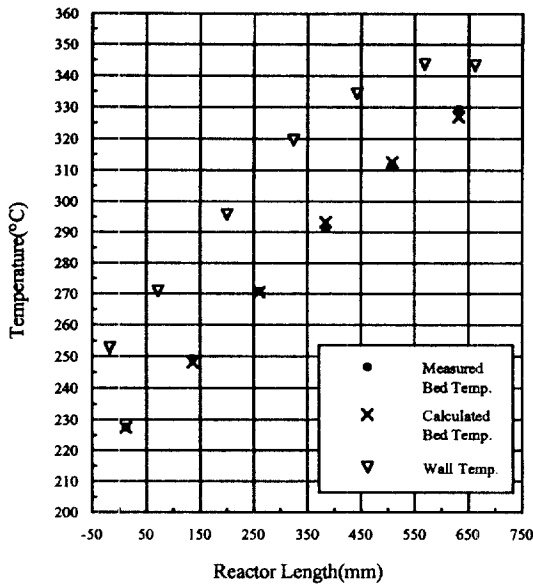


Fig. 3. Measured and calculated temperatures for Run No. PBT #2.

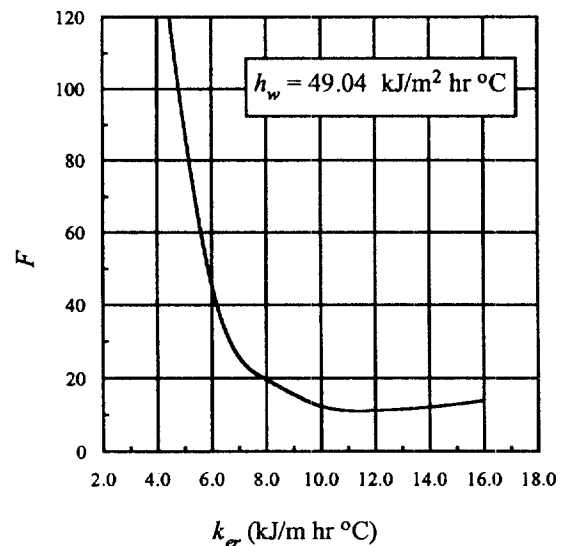
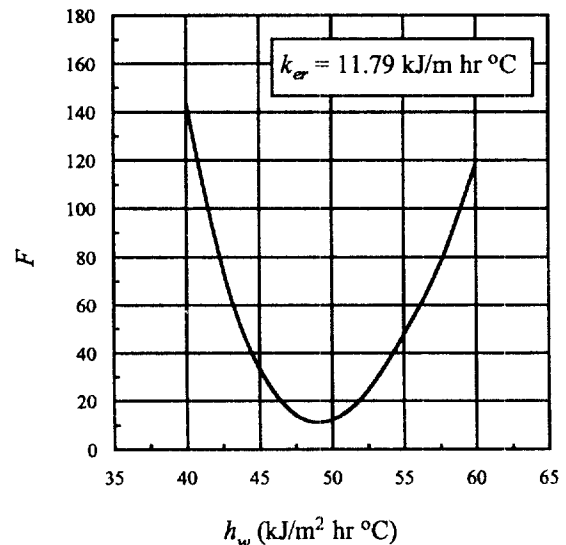
Table 4. Calculated coefficients in the 2-dimensional model

Heating method	Run no.	Parameters		RMS error(e) $e = \sqrt{(F/N_p)}$
		k_{cr} (kJ/m ² ·hr·°C)	h_w (kJ/m ² ·hr·°C)	
Heating	PBT #2	11.79	49.04	1.37
	PBT #3	9.14	55.04	0.55
	mean value	10.47	52.04	
Cooling	PBT #1	(20.0)* ¹	34.48	0.81
	PBT #4	(20.0)* ¹	35.39	1.18
	PBT #5	(20.0)* ¹	28.26	1.32
	PBT #6	(20.0)* ¹	29.56	1.07
	mean value		31.92	

*¹ $k_{cr} = 20$ kJ/m²·hr·°C, fixed value

h_w)만을 최적화시켜 산출한 결과는 Table 4와 같다. 1차원 모델의 결과에서와 같이 RMS error(e)값이 1.5°C 이하가 되어 실측치에 매우 근사하고 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 고정층반응기의 직경이 10 cm 정도로 작아서 2차원모델의 장점을 확인하기는 어려웠다. 2차원모델에서도 가열실험과 냉각실험에서 열전달계수들의 값이 달리 계산되었다. 냉각실험의 경우 k_{cr} 의 값이 반지름방향의 온도구배가 나타나지 않을 정도로 큰 값(100 kJ/m²·hr·°C 이상)으로 수렴하였으며 목적함수에 영향을 주지 못하게 되어 정확한 값을 구하지 못하였다. k_{cr} 의 값이 20 kJ/m²·hr·°C 이상만 되어도 목적함수 및 h_w 값에 거의 영향을 미치지 않으므로 냉각실험의 경우 이 값을 20 kJ/m²·hr·°C로 고정시키고 h_w 값만을 구하였다.

2차원모델식에서 2개의 매개변수가 미치는 영향은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 가열실험인 실험번호 PBT #2의 예에서 h_w 를 49.04 kJ/m²·hr·°C로 고정하고 k_{cr} 값에 따른 목적함수 F값의 변화를 보면 k_{cr} 의 값이 9 이하일 때는 민감하게 나타나고 있으나 그 이상에서는 목적함수에 미치는 영향이 적음을 알 수 있다. 그러나 h_w 가 미치는 영향은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 최적값 주위에서 매우 민감하게 나타남을 알 수 있다. 여러 문헌[3, 9, 13, 14, 17, 18, 21-25]의 실험식 혹은 이론식으로부터 추정된 k_{cr} 의 값은 0.6-2.9 kJ/m²·hr·°C 범위인데 비해 본 연구의 결과로서 계산된 값은 Table 4에서 보는 바와 같이 매우 크다. 한편 Table 4의 h_w 값은 문헌의 추정치 범위(23.4-248 kJ/m²·hr·°C)에 속하나 약간 작은 편이다.

Fig. 4. Effect of k_{cr} on the objective function of Run No. PBT #2.Fig. 5. Effect of h_w on the objective function of Run No. PBT #2.

4.3. 반지름 방향의 온도구배

Fig. 3의 실험결과에서와 같이 축방향으로의 온도변화가 직선($\partial^2 T / \partial z^2 = 0$)으로 나타나고 축매층 중심온도와 벽면온도의 차이가 일정하다고 가정하면 2차원 모델식인 식 (3-b)는 다음의 식 (13)으로 표시될 수 있다. 식 (13)에서 T_z' 는 축방향 온도구배로서 식 (14)로 표시된다.

$$\frac{d^2 T}{dp^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dT}{dp} = -aT_z' \quad (13)$$

$$T_z' = \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial T_0}{\partial z} = \frac{\partial T_w}{\partial z} = \text{const} \quad (14)$$

식 (14)에서 T_0 는 축매층 중심의 온도이며 T_w 는 장치벽면의 온도이다. 식 (13)을 적분하고 경계조건 3을 대입하면 반지름방향의 온도분포가 다음의 식 (15)로 표시되는 포물선 형태임을 알 수 있다. 또한 식 (15)를 경계조건 4에 대입하고 정리하면 식 (16)의 관계를 얻을 수 있다.

$$T = T_0 - \frac{a\rho^2}{4} T_z' \quad (15)$$

$$T_0 - T_w = -\frac{a(1+2\alpha)}{4} T_z' \quad (16)$$

장치벽면에 접한($p=1$) 촉매층의 온도를 T_R 이라 할 때 식 (15)에서 $T_0 - T_R$ 을 구할 수 있으며 이 식과 (16)식으로부터 aT_z' 가 상쇄된, α ($=k_c/h_w R$)만으로 표시되는 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{T_0 - T_R}{T_0 - T_w} = \frac{1}{1+2\alpha} \quad (17)$$

식 (17)의 관계는 식 (13)이 성립되는 가정, 즉 식 (14)의 조건하에서만 성립하므로 이 식의 건실성을 확인할 필요가 있다. 1차원 및 2차원모델에서 각각 사용되는 열전달계수, h_i 와 h_w 는 이것들의 정의에 의해 $h_i(T_R - T_w) = h_i(T_0 - T_w)$ 의 관계가 성립하여야 한다. 이 관계식은 다음의 식 (18)로 변형될 수 있다.

$$\frac{T_0 - T_R}{T_0 - T_w} = 1 - \frac{h_i}{h_w} \quad (18)$$

Table 3의 h_i 값과 Table 4의 k_c , h_w 값으로부터 식 (17)과 (18)을 각각 사용하여 가열실험의 경우 $(T_0 - T_R)/(T_0 - T_w)$ 값을 계산하여 비교하면 Table 5에서 보는 바와 같이 두 식에서의 값이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 식 (17)의 관계는 건실하다고 볼 수 있다. 이 계산에서 R 값으로는 Fig. 3의 반응기의 반경인 0.051 m를 사용하였다.

식 (17)의 왼쪽항은 촉매층내에서의 반지름방향의 무차원 온도구배를 의미하는 것으로 α 의 값이 커지면 이 값은 0에 가까워지며 반지름방향의 온도구배가 없어진다. 즉 1차원 모델로 단순화할 수 있으며 $h_i = h_w$ 가 됨을 알 수 있다. 한편 α 값이 작아지면 위의 값이 1에 접근하게 되고 이 때에는 기벽에서의 온도차는 거의 없고 반지름방향 온도구배는 대부분 촉매층 내부에서 발생하므로 2차원 모델을 1차원 모델로 단순화할 수 없게 된다. 즉 무차원 수인 $\alpha (=k_c/h_w R)$ 값의 크기만으로 임의의 촉매층 해석에 1차원 모델로의 단순화 타당성을 판단할 수 있다. Fig. 6은 식 (17)을 그림으로 나타낸 것으로 α 값이 $(T_0 - T_R)/(T_0 - T_w)$ 및 h_i/h_w 에 미치는 영향을 보여준다. α 값이 4.5 이상이면 $(T_0 - T_w)$ 의 90% 이상이 기벽에서의 온도차($T_R - T_w$)가 되고 촉매층에서의 온도차($T_0 - T_R$)는 10% 미만이 되므로 1차원 모델로의 단순화가 타당하게 된다. 가열실험의 경우 Table 5에서와 같이 $\alpha \approx 4$ 정도에서는 $(T_0 - T_R)/(T_0 - T_w)$ 값은 약 0.1이 되어 촉매층내에서의 반지름방향의 온도구배가 적음을 알 수 있다. 냉각실험의 경우 h_i 와 h_w 평균값, 31.68과 31.92로부터 (17)식을 만족하기 위해서는 k_c 값이 107.74가 되어야 한다. 즉 2차원 모델의 h_i 값이 1차원 모델의 h_i 값에 근접하게 되면 촉매층내에서 반지름방향으로의 전달 저항이 없어지고 2차원 모델은 1차원 모델과 같게 된다. Table 3과 4의 결과에서 보는 바와 같이 냉각실험에서 산출된 h_i 와 h_w 값은 차이가 거의 없으며 k_c 값에 관계없는 1차원 모델로 근접함을 확인할 수 있다. 그러나 상용공장에서 사용하는 반응기에서는 반경(R)이 1 m 정도이므로 α 값이 Table 5에서의 값의 1/20 정도로 작아져서 반지름방향의 온도구배를 무시할 수 없게 된다.

4.4. 대류현상이 유효열전도도에 미치는 영향

고정촉매층에서 반지름 방향의 온도구배가 없는 경우, 유체의 흐름은 반지름방향으로 속도구배가 없는 플러그 흐름 형태가 된다. 그러나 벽면에서 냉각하거나 가열하게 되면 반지름방향으로 온도구배가 나타나고 이러한 온도구배는 유체의 밀도차이를 가져오며 이로 인한 대류현상이 발생되어 Fig. 7(a)의 그림과 같은 유속구배가 생기게 된다. 이러한 대류현상이 촉매층 내부의 온도분포에 영향을 미치

게 되며 이 현상은 냉각과 가열에 따라 반대의 효과를 가져온다. 유체의 평균유속(플러그 흐름으로 가정)이 V_m 이고 냉각 혹은 가열에 의해 나타나는 유체의 유속이 포물선형 분포를 가진다고 가정할 때 유속은 다음 식으로 표시될 수 있다.

$$\frac{V}{V_m} = \left(-\frac{\delta}{2} \right) + \delta \rho^2 \quad (19)$$

여기서 $\delta = \Delta V/V_m$ 이고 ΔV 는 촉매층 중심부와 벽면에서의 유속차이

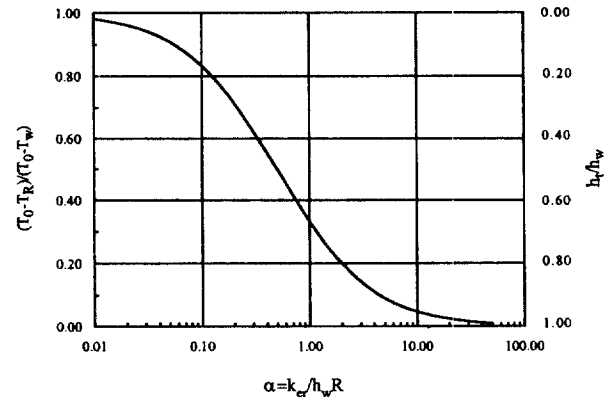


Fig. 6. Ratio of temperature differences.

Table 5. $(T_0 - T_R)/(T_0 - T_w)$ values from Eqs. (17) & (18)

Run no.	$\alpha = 2k_c/h_w R$	Eq. (17)	Eq. (18)
PBT #2	4.714	0.0962	0.1003
PBT #3	3.256	0.1335	0.1430
mean value	3.937	0.1128	0.1228

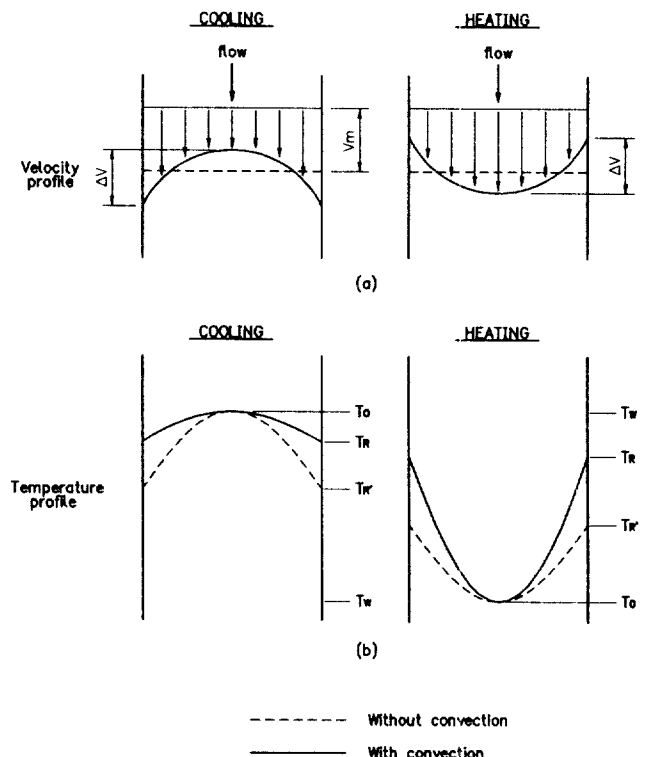


Fig. 7. Velocity and temperature profile in cases of heating and cooling the fixed-bed.

를 의미하며(즉, $\Delta V = V_{p,i} - V_{p,o}$), 냉각시에는 $\Delta V > 0$ 이고 가열시에는 $\Delta V < 0$ 이 된다. 반지름방향으로의 유체 유속변화를 식 (13)에 도입, 표현하기 위해 상수 a에 포함된 G를 $G(V/V_m) = G(1 - \delta/2 + \delta\rho^2)$ 로 치환하고 적분한 후 경계조건 3을 적용하면 촉매층의 온도분포는 다음 식으로 표시된다.

$$T = T_0 - \frac{a\beta}{4} \left(1 - \frac{\delta}{2} + \frac{\delta}{4} \rho^2 \right) \rho^2 \quad (20)$$

4-3에서와 같은 방법으로 식 (20)과 경계조건 4로부터 식 (17)의 변형식(대류효과를 포함한 식)을 다음의 식 (21)과 같이 유도할 수 있다.

$$\frac{T_0 - T_R}{T_0 - T_w} = \frac{1}{1 + \frac{2k_{cr}}{(1 - \delta/4) h_w R}} = \frac{1}{1 + \frac{2k_{cr}^*}{h_w R}} \quad (21)$$

여기서 $k_{cr}^* = k_{cr}/(1 - \delta/4)$ 로서 대류현상의 영향이 포함된 유효열전도도이다. 냉각할 경우에는 $\delta > 0$ 이므로 k_{cr}^* 은 k_{cr} 보다 커져서 반지름방향의 온도구배를 줄여주게 된다. 반대로 가열할 경우에는 $\delta < 0$ 이므로 k_{cr}^* 은 k_{cr} 보다 작아져서 온도구배를 크게 하는 효과를 나타내게 된다[Fig. 7(b) 그림 참조]. 이러한 현상은 유체의 평균유속, V_m 이 작아지면 $\delta = \Delta V/V_m$ 의 절대값($|\delta|$)이 커져 대류현상에 의한 영향이 더욱 심하게 나타난다. 본 연구의 냉각실험에서 k_{cr} 값이 매우 큰 값으로 산출된 이유는 유속이 매우 느려 δ 값이 4 정도에 가까워진 것으로 추정된다.

5. 결 론

1개 매개변수(총괄열전달계수 h) 1차원 균일모델과 2개 매개변수(유효열전도도 k_m , 벽면열전달계수 h_w) 2차원 균일모델에 의한 비등온 비단열 고정층 촉매반응기의 열전달계수들을 최적계수산출법을 사용하여 실험적으로 산출하는 방법을 제시하였다. 1, 2차원 모델에서 미분방정식의 경계조건으로 주어지는 반응기 벽면의 온도가 반응기 길이 방향으로 변하는 일반적인 경우에 적용할 수 있도록 하였다. 2차원 모델의 풀이방법으로 시스템의 크기에 영향을 받지 않는 Laplace 변환방법을 사용하였으며 축방향의 열전도를 고려한 경우에도 최적화과정에서 국부최소점이 나타나지 않으며 쉽게 해를 구할 수 있었다.

본 연구에서 제시한 방법은 생산현장 반응기에 설치된 촉매층 내부 및 반응기 외부벽면의 정상상태 온도자료만이 필요하며 실험적으로 열전달계수를 산출하기 위해 벽면의 온도를 균일하게 만든 별도의 실험장치가 필요하지 않다. 본 연구의 결과는 실제공정의 반응장치 온도분포를 예측하는 모델의 풀이에 필요한 열전달계수를 산출하는 방법으로 유용하게 사용될 수 있다.

200°C 이상에서 운전되는 반응기에서 실측온도와 최적 전달계수를 사용한 모사화 결과의 오차(RMS error)는 1.5°C 이내로서 본 연구에서 사용한 열전달계수의 산출방법은 매우 유용하다. 본 연구의 실험에서 사용한 촉매와 실험장치로부터 산출된 열전달계수들은 가열실험 및 냉각실험에서 달리 산출되었다. 1차원 균일모델에서 h 의 값은 가열실험시 45.7 kJ/m²·hr·°C, 냉각실험시 31.7 kJ/m²·hr·°C로 산출되었으며 2차원 균일모델에서 k_m , h_w 의 값은 가열실험시 10.5 kJ/m·hr·°C, 52.0 kJ/m²·hr·°C, 냉각실험에서는 각각 20 kJ/m·hr·°C 이상, 31.9 kJ/m²·hr·°C의 값을 얻었다. 이 값은 유체의 유속이 낮은 상태에서 실험적으로 산출된 값으로 기존에 제시된 실험식 혹은 이론식으로부터 추정된 값과 큰 차이를 보이고 있다. 또한 2차원 모델의 결과검토에서 살펴본 바와 같이 본 연구의 실험장치에서는 k_m /

$h_w R$ 의 값이 4 이상이 되어 촉매층내에서는 반지름방향으로의 온도구배가 나타나지 않는 1차원모델로 근접하였다. 산출된 k_m 값에는 촉매층 내부에서의 유체의 대류효과를 포함한 값이며 내부에서의 대류현상이 k_m 에 미치는 영향을 검토하였다.

사용기호

$$a = \frac{G \cdot C_p}{k_{cr}} R^2, \text{ Ep. (6-a)}$$

$$b = \frac{4}{D_i} \frac{h_i}{G \cdot C_p}$$

$$c = \frac{k_{ca}}{k_{cr}} R^2, \text{ Eq. (6-b)}$$

C_p : specific heat capacity of a fluid [kJ/kg·°C]

d_p : diameter of catalyst pellets [m]

D_i : inner diameter of a reactor [m]

$e = \sqrt{(F/N_p)}$: root mean square(RMS error) [°C]

$$F = \sum_{i=1}^{N_p} (T_{p,i} - T_{c,i})^2 : \text{objective function [}^\circ\text{C}^2]$$

G : mass flow rate of a fluid [kg/m²·hr]

h_w : wall heat transfer coefficient [kJ/m²·hr·°C]

h_i : overall heat transfer coefficient [kJ/m²·hr·°C]

k_r : effective thermal conductivity [kJ/m·hr·°C]

k_{ca} : axial effective thermal conductivity [kJ/m·hr·°C]

k_{cr} : radial effective thermal conductivity [kJ/m·hr·°C]

L : length of the reactor [m]

N : no. of measuring points on outside wall($T_{w,i}$) [-]

N_p : no. of measuring points inside the reactor($T_{p,i}$) [-]

R, r : radius of reactor [m]

T : temperature of the catalyst bed [°C]

$T_{c,i}$: calculated temperature at a position i inside the reactor [°C]

$T_{p,i}$: practical temperature at position i inside the reactor [°C]

$T_{w,i}$: practical temperature at position i on the outer surface of the wall [°C]

T_f : temperature of a fluid entering the reactor [°C]

T_R : temperature of a fluid contacting inner surface of the wall [°C]

T_w : outer wall temperature [°C]

$$T_z' = \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial T_0}{\partial z} = \frac{\partial T_w}{\partial z} = \text{const}$$

V : linear velocity in the bed [m/sec]

V_m : average linear velocity in the bed [m/sec]

ΔV : velocity difference at the center and near wall [m/sec]

z, z_w : axial distance from the entrance [m]

$$\alpha = \frac{k_{cr}}{h_w R}, \text{ Eq. (8-b)}$$

$\delta = \Delta V/V_m$

ρ : dimensionless radius, r/R [-]

참고문헌

1. Rase, H.F.: "Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics", Butterworths Publishers, Boston(1990).
2. Durate, S.I.P. and Lemcoff, N.O.: *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, **V237**, 239(1984).
3. Froment, G.F. and Bischoff, K.B.: "Chemical Reactor Analysis

- and Design", New York(1979).
4. Bischoff, K. B.: *Can. J. Chem. Eng.*, **40**, 161(1963).
 5. Herskowitz, M. and Hagan, P. S.: *AIChE J.*, **34**, 1367(1988).
 6. Paterson, W. R. and Carberry, J. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 175 (1983).
 7. Valstar, J. M., Van Den Berg, P. J. and Oyserman, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 723(1975).
 8. De Wash, A. P. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 629 (1971).
 9. De Wash, A. P. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 567 (1972).
 10. Tarhan, M. O.: "Catalytic Reactor Design", McGraw-Hill Book Co., New York(1983).
 11. Ahmed, M. and Fahien, R. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 889(1980).
 12. Dixon, A. G.: *AIChE J.*, **31**, 826(1985).
 13. Yage, S. and Kunii, D.: *AIChE J.*, **3**, 373(1957).
 14. Yage, S. and Kunii, D.: *AIChE J.*, **6**, 97(1960).
 15. Schlünder, E. U.: *Chem. Eng. Techn.*, **43**, 651(1971).
 16. Zehner, P. and Schlünder, E. U.: *Chem. Eng. Techn.*, **44**, 1303 (1972).
 17. Dixon, A. G. and Cresswell, D. L.: *AIChE J.*, **25**, 663(1979).
 18. Coberly, C. A. and Marshall, Jr. W. R.: *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 141(1951).
 19. Bhattacharyya, C. A. and Pei, D. C. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 293(1975).
 20. Wakao, N. and Kaguei, S.: "Heat and Mass Transfer in Packed Beds", Gordon and Breach Science Pub., New York(1982).
 21. Balakrishnan, A. R. and Pei, C. T.: *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, **18**, 31(1979).
 22. Plautz, D. A. and Johnstone, H. F.: *AIChE J.*, **1**, 193(1955).
 23. Hanratty, T. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 209(1954).
 24. Hougen, J. O. and Piret, E. L.: *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 295(1951).
 25. Wakao, N. and Kato, K.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **2**, 24(1969).
 26. Carl de Boor: "A Practical Guide to Splines", Springer-Verlag, New York(1978).