HWAHAK KONGHAK Vol. 37, No. 2, April, 1999, pp. 210-218
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

팔라듐 막 반응기에서의 메탄 증기 개질 반응에 관한 모사 연구

김준헌 · 최병석 · 이종협†

청정기술연구센터(ERC)/서울대학교 응용화학부
(1998년 7월 27일 접수, 1998년 12월 31일 채택)

Simulation on the Methane Steam Reforming in Pd-Membrane Reactor

Jun-Hun Kim, Byung-Seok Choi and Jongheop Yi†

ERC for Clean Technologies/Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 27 July 1998; accepted 31 December 1998)

요 약

메탄 증기 개질(Methane Steam Reforming, MSR) 공정에서 메탄의 전환율을 증가시키기 위하여 막 반응기를 사용하는 실험 결과가 보고되었고 이 반응에서 여러 공정 변수의 영향을 검토하는 모사 연구가 수행된 바 있지만, 대부분의 막 반응기 모사 연구에서는 등온을 가정하였다. 충전층 촉매 반응의 경우, 충전층 내부 유동의 복잡성으로 인하여 온도에 의한 영향이 매우 크게 작용할 수 있으므로 등온을 가정한 단순한 모델을 통해서는 정확한 모사 결과를 도출할 수 없었다. 특히, 막 반응기의 경우, 반응 속도뿐만 아니라 수소 제거량 또한 온도의 영향을 받으므로 정확한 열전달 모델을 확립할 필요가 있다. 본 연구에서는 충전층 벽면의 경계에 작용하는 열전달 저항을 고려하여 열전달 모델을 설정하였으며 이를 MSR반응에 적용하여 모사를 실시하였다. 또한 충진된 반응기의 축방향으로 일어나는 압력 강하식을 모델에 적용하여 결과를 도출하였으며 이 결과를 동일 조건 실험과 다른 문헌의 모사 결과와 비교하였다. 연구 결과, 일반적인 충전층과 막 반응기 모두에서 개선된 예측값을 얻을 수 있었으며 실험결과와 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 이 결과를 이용하여 H_2O/CH_4 비, 운반 가스 유량 그리고 입자 직경 등의 공정변수가 전환율에 미치는 영향을 검토하였다. 운반 가스의 유량이 클 때와 같은 특정 반응 조건하에서는 실험결과를 정확히 예측할 수 없었으며 침투영역으로의 열전달도 고려해야함을 알 수 있었다.

Abstract—Methane Steam Reforming(MSR) is a catalytic process in which methane is reacted with a water gas to produce hydrogen and carbon dioxide gases. Many experimental and simulation studies have been assumed to be an isothermal condition using a packed-bed inert membrane reactor(PBIMR). However, the flow fields of inside the reactor are complex and the temperature gradient also occurs because of the catalyst particles packed in the reactor. This study suggests a new model considering heat transfer at the reactor wall and pressure drop inside the reactor. The model applies to the MSR reaction using PBIMR. Results are compared with the published experimental and simulation data. The simulation results suggested in the study shows better agreement than the simple model with constant temperature assumption, for both cases of conventional packed-bed reactor and PBIMR. In addition, the effects of H_2O/CH_4, flow rate of sweep gas and particle diameter of catalyst on the methane conversion are investigated. A consideration of heat transfer at the wall of permeation side is remained for further study.

Key words: Methane Steam Reforming, Packed-Bed Inert Membrane Reactor, Simulation, Heat Transfer, Pressure Drop

1. 서 론

천연 가스를 주원료로 하여 분자량이 낮은 탄화수소를 증기 개질하는 반응은 공업적으로 매우 중요하다. 이때 생산되는 수소와 합성 가스는 암모니아와 메탄올 생산 공정, 수소 첨가 공정 및 다른 석유 산업에서 주요한 원료로 사용된다. 이와 같은 합성 가스를 생산하는 주된 상용 공정은 천연 가스를 원료로 하고 촉매를 사용하는 메탄 증기 개질(Methane Steam Reforming, MSR) 반응이다. 이 공정 기술은 석탄의 증기화, 탄화수소의 부분 산화, 혹은 물의 전기 분해 공정보다 수소를 생산하는데는 더 경제적인 것으로 알려져 있다[1].

전통적으로, MSR 공정에서 주로 사용되는 반응기는 가스 연소로에 둘러 쌓인 다중관형 고정층 반응기로써 반응물은 약 450-650 ℃로 유입되고 유출 온도는 700-950 ℃이다. 압력은 15-30 bar 정도로 유지되며 반응기 길이는 약 10-12 m이고 내부 지름은 약 10 cm 정도이다. 연소로는 40-400개 정도의 평행으로 배열된 관으로 이루어져 있으며 촉매로는 주로 Ni/Al_2O_3가 사용된다. 이런 반응 조건에서 얻어지는 합성 가스의 수율은 약 80 % 정도가 되는 것으로 알려져 있다[2].

†E-mail : jyiecerl@plaza.snu.ac.kr

이와 같은 씨스템으로 구성된 MSR 반응은 흡열 가역 반응으로서 반응 완결 상태의 전환율은 평형 상태에 의하여 결정된다. 따라서 높은 전환율을 얻기 위해서는 높은 온도로 반응기를 유지하거나 반응 생산물을 연속적으로 제거함으로써 평형을 생성물 쪽으로 이동시켜 준다. 반응과 분리가 하나의 장치에 결합되어 있는 충전층 불활성 막 반응기(Packed-Bed Inert Membrane Reactor, PBIMR)가 이러한 목적으로 주로 사용된다.

팔라듐 막은 비다공성 막에 속하며 수소를 선택적으로 제거할 수 있기 때문에 이와 같은 PBIMR을 위하여 반응기 벽면으로 사용될 수 있다[2]. 즉, MSR 반응과 같이 수소가 생성되는 반응에서 팔라듐 막을 사용하면 생성물 중의 수소를 선택적으로 제거하여 열역학적 평형을 생성물 쪽으로 옮김으로써 MSR의 전환율을 높일 수 있다. 팔라듐 막 반응기에서의 분해 반응의 경우, 공동 관형 반응기에서의 싸이클로핵산의 분해 반응에 대한 평형 조성보다 높은 전환율을 얻는 결과가 보고된 바 있으며[4] MSR 반응 또한 팔라듐 및 팔라듐-은 막 반응기를 사용하여 높은 전환율을 얻은 결과가 보고되었다[1].

MSR은 $Ni/MgAl_2O_4$ 촉매상에서 흡열 반응인 증기 개질 반응과 발열 반응인 물-가스 전이(Water-Gas Shift, WGS) 반응으로 구성된다.

$$CH_4+H_2O=CO+3H_2,\ \Delta H_{298}=206\ kJ\ mol^{-1} \quad (1)$$

$$CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2,\ \Delta H_{298}=165\ kJ\ mol^{-1} \quad (2)$$

$$CO+H_2O=CO_2+H_2,\ \Delta H_{298}=-41\ kJ\ mol^{-1} \quad (3)$$

일반적인 관형 충전층 반응기에서의 MSR반응에 대한 모사 연구가 이루어졌으며[5] 이러한 일반 관형 충전층 반응기 모델을 개선하여 막 반응기에서 MSR을 모사하고 여러 공정변수의 영향을 검토하는 연구가 수행되었다. 이들의 막 반응기 모사연구는 모두 등온을 가정하였다[1, 5-6].

충전층 촉매 반응의 경우, 충전층 내부에서 복잡한 유동 현상이 발생하며 이는 충전층내의 온도 분포를 복잡하게 한다. 이때 형성되는 온도 구배는 반응에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 일반적으로 단순한 모델식을 통한 모사의 경우 실제값과 많은 차이를 나타낼 수 있음이 발표되었다[7].

본 연구에서는 충전층에서의 열전달 계수에 관한 상관 관계식을 도입하고 충전층 벽면에서의 열전달 저항을 고려한 모델을 도입함으로써 막 반응기의 거동을 정확히 모사하고자 하였으며 이전의 MSR 반응기 연구에서 다루어지지 않았던 촉매 입자 크기에 따른 공정 영향을 파악하고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 반응 속도론

$Ni/MgAl_2O_4$ 촉매상에서의 MSR반응에 대한 반응 기구와 반응 속도식은 Xu와 Froment에 의해 연구되었으며[2], 이 결과는 Nickel 촉매에 대한 이전의 연구 결과보다 일반적인 것으로 입증되었다[1]. 또한 김과 이[3]는 수소 분압이 속도론에 미치는 영향에 중점을 두어 보다 자세히 연구하기도 하였다. 본 연구에서 채택한 Xu와 Froment [2]의 반응 모델은 Langmuir-Hinshelwood 형태로 표시되는 반응으로서 서론에서 제시된 식 (1)-(3)으로 나타낼 수 있다. 이때 각 반응에 대한 속도식은 다음의 식 (4)-(6)으로 표현된다.

증기 개질에 의한 CO의 생성속도:

$$r_1=k_1\left(\frac{P_{CH_4}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}}-\frac{P_{H_2}^{0.5}P_{CO}}{K_1}\right)/D_{EN}^2 \quad (4)$$

WGS 반응:

$$r_2=k_2\left(\frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{H_2}}-\frac{P_{CO_2}}{K_2}\right)/D_{EN}^2 \quad (5)$$

증기 개질에 의한 CO_2의 생성속도:

$$r_3=k_3\left(\frac{P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^{3.5}}-\frac{P_{H_2}^{0.5}P_{CO_2}}{K_3}\right)/D_{EN}^2 \quad (6)$$

여기서, 각 변수는 다음과 같다.

$$D_{EN}=1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2}P_{H_2}+K_{CH_4}\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) \quad (7)$$

$$K_1=10^{\left(-\frac{11650}{T}+13.076\right)}\times(0.1013)^2,\ K_2=10^{\left(\frac{1910}{T}-1.784\right)},\ K_3=K_1K_2 \quad (8)$$

K_1과 K_3의 단위는 MPa^2이며 Groote와 Froment[5]가 발표한 값을 이용하였다.

식 (4)-(7)에 나타난 속도식에서 분모의 P_{H_2}는 기상의 수소와 흡착된 수소사이의 평형관계로부터 정의되었다. 따라서 이 속도식은 H_2의 양이 0이 되지 않는 경우에만 사용이 가능하다. Shu 등이 실시한 실험에서 실제 수소의 주입량은 없지만 식 (4)-(7)에 제시된 반응 속도식에서 수소 분압이 0이면 그 값이 무한대가 되므로 모사 연구에서는 매우 작은 값을 가정해 주었다[1]. Shu 등은 모사 결과에서 메탄에 대한 수소의 유입 농도비가 0.1이하일 때, 평형 전환율이 실험치와 매우 근사하다는 것을 근거로 수소 유량의 초기값을 메탄 유량의 초기값의 0.1배로 주었다. 본 연구에서는 이로 인한 오차를 최소화하기 위하여 수소 유입 유량을 메탄 유입 유량의 10^{-6} 배로 주었으며 Table 1에 막이 없는 반응기와 막 반응기에서 초기 유입 농도비에 대한 전환율을 비교하여 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 H_2/CH_4의 초기값이 작으면 작을수록 더 평형에 가까운 값을 예측함을 알 수 있었고 평형값과 동일한 값을 예측한 1×10^{-6} 배를 본 연구의 초기값으로 선정하였다. 막 반응기의 경우, 수소가 계속적으로 제거되어 생성물 쪽으로 반응이 계속해서 일어나게 되기 때문에 평형 농도를 예측할 수 없었다.

본 연구에서 채택한 3가지 반응 속도 상수와 4가지 물질에 대한 흡착 상수는 Arrhenius형으로 다음의 식 (9)와 (10)과 같이 표현되며 Table 2와 3에 각 계수의 값이 제시되어 있다[1].

반응 속도 상수:

Table 1. Influence of the initial H_2/CH_4 ratio on methane conversion

Initial N_{H_2}/N_{CH_4}	Conversion in the non-membrane reactor	Conversion in the membrane reactor
equilibrium	0.397740	
1×10^{-8}	0.397740	0.542821
1×10^{-7}	0.397740	0.542821
1×10^{-6}	0.397740	0.542821
1×10^{-5}	0.397739	0.542820
1×10^{-4}	0.397726	0.542812
1×10^{-3}	0.397598	0.542724
1×10^{-2}	0.396324	0.541851
1×10^{-1}	0.383675	0.533195
1	0.267955	0.453920

Table 2. Parameters of the reaction kinetics

	Pre-exponential factor, A_j	Activation energy, E_j(kJ/mol)
k_1	4.255e15	240.1
k_2	1.955e06	67.1
k_3	1.020e15	243.9

Table 3. Parameters of the adsorption

	Pre-exponential factor, A_x	Activation energy, ΔH_x(kJ/mol)
K_{CO}	8.23e-5	−70.65
K_{H_2}	6.12e-9	−82.90
K_{CH_4}	6.65e-4	−38.28
K_{H_2O}	1.77e+5	88.68

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \text{ [kmol/(kg cat · h)] (j=1, 2 and 3)} \quad (9)$$

여기서, j는 앞서 정의한 세 반응식을 나타낸다.

흡착상수 :

$$K_x = A_x \exp\left(-\frac{\Delta H_x}{RT}\right) (X = CO, H_2, CH_4, H_2O) \quad (10)$$

2-2. 물성치

본 연구에서는 촉매 충전층 내부의 온도장이 유체 흐름 등에 의하여 불균일한 경우, MSR반응에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 따라서, 온도가 반응에 미치는 영향뿐만 아니라 반응물과 생성물의 물성치 변화도 동시에 고려하여야 한다. 본 연구에서 생성물과 혼합기체의 물성은 대응 상태 원리(corresponding states methods)의 하나인 Chung 등의 방법을 사용하였다[8]. 대응 상태 원리를 이용한 혼합기체 물성의 추정법에서는 순물질과 혼합 물질간의 물성을 연계시키기 위하여 순물질의 점도 추정법을 사용하였다.

Chung 등의 방법에 의하면, 혼합기체의 점도는 다음의 식 (11)로 표현된다.

$$\mu_m = \frac{26.69 F_m (M_m T)^{1/2}}{\sigma_m^2 \Omega_v} \quad (11)$$

여기서 F_m은 혼합물의 형태 인자, Ω_v는 충돌 적분 함수이며 σ_m은 혼합물 상호간의 충돌 직경을 나타낸다. 여러 가지 이성분계 혼합기체의 점도에 대한 실험값과의 오차는 ±5 %이내인 것으로 알려져 있다[8].

순물질의 열전도도 또한 다음의 식 (12)를 사용하여 구할 수 있다[8].

$$\frac{k_f M'}{\mu C_v} = \frac{3.75\Psi}{C_v/R} \quad (12)$$

여기서 μ는 낮은 압력에서의 기체의 점도이며 Chung 등의 추정법이 사용되었으며 혼합 기체의 열전도도 또한 대응 상태 원리의 방법을 이용하였다.

열용량, C_p는 다음의 식 (13)에 의하여 계산되었다.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (13)$$

부피가 일정한 경우에 대한 정용 열용량, C_v는 $C_v = C_p - R$의 이상 기체 관계식을 사용하였으며 열용량은 조성에 의존하는 혼합 법칙을 사용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$C_{vm} = \sum_{i=1}^{n} y_i C_{vi} \quad (14)$$

3. 모델링

3-1. 대상 씨스템

MSR반응에 대한 반응기 모델링 및 수치계산은 Xu와 Froment에 의해 연구된 바 있으며[2], 촉매 내부의 확산을 고려하는 비균질 반응기 모델과 연소로 모델을 사용하여 일반적인 관형 충전층 반응기에서의 상용 MSR반응을 모사한 것이 보고되었다[5].

Shu 등은 팔라듐-막 반응기에서 MSR반응에 대한 실험적 연구를 수행하였고, Xu와 Froment의 반응 모델과 PFR(Plug Flow Reactor) 반응기 모델을 사용하여 그들의 실험결과와 비교, 검토하였다[1]. 이들의 연구에 이어서 Barbieri와 Maio는 향류와 병류에 대해 모사를 수행하였는데 향류 반응기의 경우, 반응기 후반부에서의 수소 분압이 침투 영역의 수소 분압보다 오히려 높아져서 역침투가 일어나며 전환율의 감소를 가져올 수 있음을 보였다[6]. 이러한 가능성을 배제하기 위하여 본 연구에서는 병류 흐름을 연구 대상으로 설정하였다.

이번 연구에서는 설정한 모델링의 정확성을 검증하기 위하여 모델 씨스템으로 실험결과가 발표된 반응기[1]를 대상으로 선정하였다. 적용된 막 반응기에 관한 도식적인 그림이 Fig. 1에 제시되었다. 반응물은 반응기 아래의 주입구로 유입되어 촉매가 채워진 반응기의 외곽영역(반응영역)을 통과하고, 운반 가스는 반응기 중심의 상부에 있는 좁은 유입관을 통해 위에서 아래로 유입된 후, 막혀있는 관 끝 부분에서 흐름 방향이 전환되어 반응기 중심부의 관(침투영역)을 통하여 위로 흘러서 반응기 중심의 상부로 유출된다. 온도 제어는 가열로와 반응기 외벽에서 행하여진다. 스테인리스 스틸관으로 된 외벽의 내경은 1.7 cm이고 길이는 5.1 cm이다. 팔라듐 막을 내부의 다

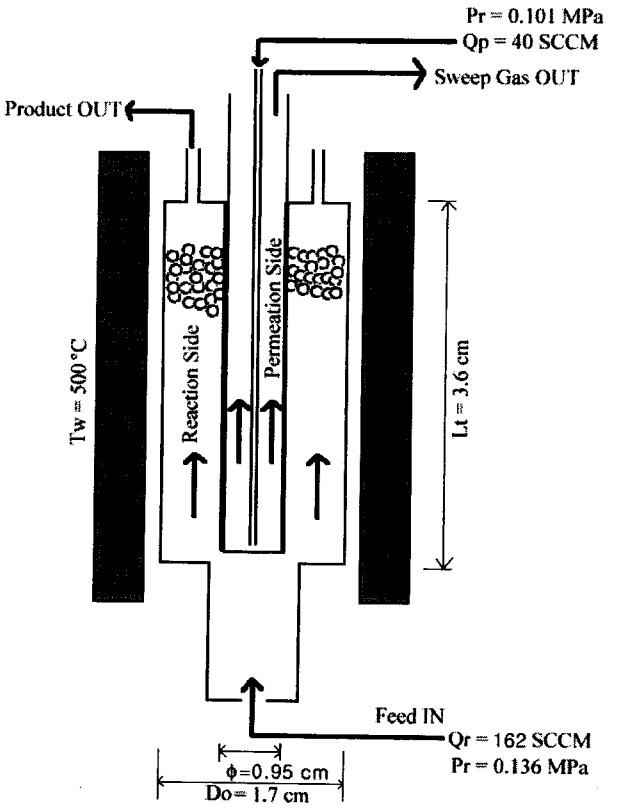

Fig. 1. Schematic diagram for the membrane reactor.

공성 스테인리스 강철관이 지지하고 있으며 막의 두께는 20 μm이다. 막을 지탱하는 역할을 하는 내부의 스테인리스 강철관의 외경은 0.95 cm이고 길이는 3.6 cm이다. 바깥 영역이 반응 영역이고 중심의 관내부가 침투 영역으로 운반 가스가 흘러가는 부분이다. 반응 영역에는 Ni/Al_2O_3 촉매가 채워지며 그 크기는 약 18-30 mesh이지만 평균 입자 크기인 0.116 cm로 하였고 총 중량은 약 11 g이 사용되었다. 반응 영역의 압력은 0.136 MPa이고 침투 영역의 압력은 0.101 MPa이며 반응물 유입 유량은 162 SCCM, 운반 가스의 유입 유량은 40 SCCM으로 하였다. 반응물 유입 온도는 500 ℃로 하였으며 온도 제어에 관한 모사 조건은 반응기의 외부 온도인 T_w가 500 ℃로 일정하게 유지되는 것으로 하였다.

3-2. 반응기 모델링

본 연구에서는 반응기 길이 방향으로 등온 조건을 가정하였으며 충전층에서 반경 방향에 대한 온도 구배는 무시하였다. 또 충전층 반응기 벽면의 열경계층에 대한 열전달 저항을 고려하였고 속도 경계층은 무시하였다. 그리고 정상 상태에 대한 모사를 수행하였으며 시간 경과에 따른 촉매 불활성화는 본 연구에서 고려되지 않았다. 제어 체적에 관한 Fig. 2의 도식에서 표현된 바와 같이, 반응 영역에 대하여 유체의 plug 흐름을 가정하면 각 성분에 대한 물질 보존식은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\frac{dN_i}{dz} = \frac{d(uC_i)}{dz} = \rho_B R_i - \theta N_i^{Pd} \frac{\pi\phi}{A_r}$$

(i : 6 components in reaction side) (15)

여기서, $R_i = \sum_{j=1}^{3} \nu_{i,j} r_j$로 각 물질의 생성속도를 나타낸다. θ는 막이 없는 반응기에서는 막을 통한 수소의 flux가 없으므로 0으로 두었고, 막 반응기에서는 1로 두었다. N_i^{Pd}는 팔라듐-막을 통과하는 각 물질의 몰 flux이다.

촉매의 밀도는 다음의 식 (16)과 같이 표시될 수 있으며 그 값은 초기의 촉매 밀도와 동일하다고 볼 수 있다. 따라서

$$\rho_c = \frac{W_c}{V_c} = \frac{W_{c,0}}{V_{c,0}} \tag{16}$$

이 식에서 하첨자 0은 초기 상태를 나타내며 여기서 $V_c=(1-\varepsilon)V_r$이므로 식 (16)으로부터 촉매의 질량은 다음의 식 (17)로 표시된다.

$$W_c = W_{c,0} \frac{(1-\varepsilon)V_r}{(1-\varepsilon_0)V_{r,0}} \tag{17}$$

따라서, 충전층의 밀도는

$$\rho_B = \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon_0)} \frac{W_{c,0}}{A_{r,0}L} \tag{18}$$

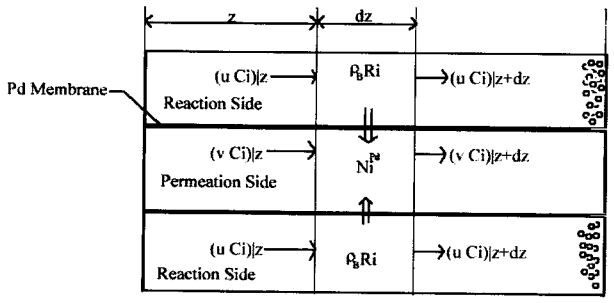

Fig. 2. Flow model for the membrane reactor.

가 되며 여기서, 반응영역의 단면적 A_r은 다음과 같이 일정하게 나타난다.

$$A_r = \frac{\pi(D_o^2 - \phi^2)}{4} \tag{19}$$

여기서, ϕ는 중심튜브의 외경에 막 두께를 더한 값이다. 침투 영역에서는 운반 가스인 He과 막을 통과해서 전달되는 H_2만 존재하고, 이 물질들에 대한 물질 보존식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dN_i}{dz} = \frac{d(vC_i)}{dz} = N_i^{Pd} \frac{\pi\phi}{A_r}$$ (i : 2 components in permeation side) (20)

팔라듐과 팔라듐 합금 막은 비다공성 막에 속하므로 수소가 금속 표면에 흡착하고 원자로 해리한 후에 원자 상태의 수소가 금속 막을 통해 확산한다. 수소 원자는 팔라듐에 용해될 수 있기 때문이다. 반대 쪽 표면에서 원자상태의 수소는 다시 결합하여 분자상태의 수소로 된다. 그 외의 다른 기체에 대한 팔라듐 막으로의 해리 정도는 매우 낮은 것으로 나타나고 있다[9]. 따라서, 수소의 경우를 제외하고 모두 0으로 둘 수 있다.

반응 영역에서의 전체 몰 유량은 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$F_t = A_r \sum_i N_i = A_r u \sum_i c_i$$ (i : component in reaction side) (21)

Sievert의 법칙에 의하면, 수소의 flux는 다음 식으로 표현된다[9].

$$N_{H_2}^{Pd} = \frac{Q_0 e^{-E_p/RT}}{\delta} \left(\sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,p}} \right)$$ [mmol cm^{-2} min^{-1}] (22)

여기서 δ는 막의 두께이고, P의 하첨자 r과 p는 각각 반응 영역과 침투 영역에서의 수소 분압을 나타낸다. 각 변수의 값은 Shu 등이 제시한 값을 사용하였으며 그 값은 $Q_0=1.56\times10^{-8}$[m^3/(m · s · Pa$^{0.5}$)], E_p= 15.7 kJ mol^{-1}이다. 이 값들을 사용하면 식 (23)에서 STP에서의 선 속도를 구할 수 있게 된다. 이상기체 방정식을 사용하여 위 식을 몰유량에 대한 선속도로 표시하면 Q_0=0.38[mmol/(cm^2 MPa$^{0.5}$ min)]가 된다.

또한, 반응기는 Ni/Alumina 촉매로 채워져 있으며, 반응기 길이를 따라 압력 강하가 발생한다. Irmay의 한 쪽 방향 유동에 대한 압력 강하식은 다음과 같다[10].

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\beta\mu(1-\varepsilon)^2 u}{d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{\alpha\rho_f(1-\varepsilon)u^2}{d_p \varepsilon}$$ (23)

여기서, 구형의 입자에 대한 Ergun의 계수를 도입하면 β=150, α=1.75이다.

그리고, Jeshar의 상관식에 의하면 평균 공극률 ε은 반응기 지름에 대한 입자 지름의 비의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$\varepsilon = 0.375 + 0.34 \frac{d_p}{D_o}$$ (24)

Shu 등은 그들 모델링의 오차에 대한 토의에서 충전층내에서 10 ℃정도의 온도 구배가 존재한다고 하였다[1]. 반응의 온도에 대한 영향은 매우 크고, 수소의 침투 속도 또한 온도에 의존하므로, 반응기에 대한 열전달 모델이 필요하다. 본 연구에서 적용한 열전달 모델에 대한 도식적 그림이 Fig. 3에 나타나 있다. 균일상 모델에 의한 에너지 보존식을 다음 식과 같이 쓸 수 있다[12, 13].

$$F_t C_{pm} \frac{\partial T_b}{\partial z} = \rho_B \sum_{j=1}^{3} r_j (-\Delta H)_j + H_w$$

(j : index of reaction rate equation) (25)

여기서, F_t는 총 몰유량, C_{pm}은 혼합 기체의 열용량을 나타내며 H_w은

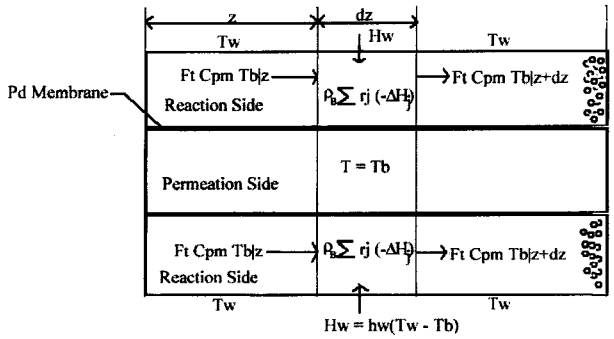

Fig. 3. Heat transfer model for the membrane reactor.

반응기 벽면에서 유입 또는 유출되는 열량으로 다음 식으로 표현된다.

$$H_w = h_w (T_w - T_b) \frac{\pi D_o}{A_r} \tag{26}$$

여기서, h_w은 벽면 열전달 계수를 나타내며, 이것에 대한 상관 관계식은 Nusselt 수로 표현된다. 반응 영역은 촉매로 충전되어 있으므로, 충전층에 적용되는 상관 관계식을 사용하여야 한다. Li와 Finlayson은 충전탑에서 벽의 열전달 계수에 관한 여러 가지 상관 관계식을 비교, 검토하였으며, 구형 충전물을 사용하고 벽이 등온 조건일 때 다음의 관계식을 도출하였다[14].

$$Nu_h = \frac{h_w d_p}{k_f} = 0.17 \left(\frac{G d_p}{\mu} \right)^{0.79} \tag{27}$$

여기서, d_p는 촉매 입자의 지름이며, G는 겉보기 질량속도이다.

앞서 언급한 반응 영역과 침투 영역에 관한 물질 보존 방정식인 식 (15)와 (20)을 각 성분에 대해서 전개하면 다음의 식 (28)-(35)와 같은 8개의 미분 방정식을 얻는다.

반응 영역의 물질 수지식 :

$$\frac{dN_{He}}{dz} = 0 \tag{28}$$

$$\frac{dN_{CH_4}}{dz} = -\frac{1000 W_{c,0}}{60 V_{r,0}} \times (r_1 + r_3) \tag{29}$$

$$\frac{dN_{H_2}}{dz} = \frac{1000 W_{c,0}}{60 V_{r,0}} \times (3r_1 + r_2 + 4r_3) - \theta N_{H_2}^{Pd} \frac{\pi \phi}{A_r} \tag{30}$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dz} = -\frac{1000 W_{c,0}}{60 V_{r,0}} \times (r_1 + r_2 + 2r_3) \tag{31}$$

$$\frac{dN_{CO}}{dz} = \frac{1000 W_{c,0}}{60 V_{r,0}} \times (r_1 - r_2) \tag{32}$$

$$\frac{dN_{CO_2}}{dz} = \frac{1000 W_c}{60 V_r} \times (r_2 + r_3) \tag{33}$$

침투 영역의 물질 수지식 :

$$\frac{dN_{H_2p}}{dz} = \theta N_{H_2}^{Pd} \frac{\pi \phi}{A_r} \tag{34}$$

$$\frac{dN_{He_p}}{dz} = 0 \tag{35}$$

이와 같은 8개의 물질 수지식과 에너지 보존 방정식인 식 (25) 및 압력 강하식인 식 (23)을 합하여 모두 10개의 상미분 방정식이 구성되었다.

연립 상미분 방정식은 Rosenbrock 알고리듬을 이용하여 계산되었다. 이 수치해석 방법은 비교적 간단하고 프로그래밍하는 작업이 용이한 이점이 있으며 오차 범위는 10^{-4}-10^{-5}이고 씨스템을 구성하는 지배 방정식의 개수가 10개 이하인 경우에 주로 적용되는 것으로 알려져 있다[15].

4. 결과 및 토의

4-1. 온도 영향

본 연구 결과를 주로 Shu 등[1]이 발표한 문헌의 실험값과 Barbieri와 Maio[6]가 등온 조건을 가정하여 수행한 계산값과 비교하였다. Shu 등[1]은 일반적인 충전층 반응기와 팔라듐 막 반응기를 사용하여 실험적 연구를 수행하였는데 이는 본 연구의 반응 조건하에서 MSR 반응이 쉽게 평형에 이르고 막 반응기의 평형 전이 효과를 쉽게 살펴볼 수 있기 때문이다. 또한 Barbieri와 Maio[6]는 이 MSR반응에 대하여 벽면 열조건을 등온으로 설정하여 모델링을 수행한 바 있다.

Fig. 4에 반응기 길이에 따른 전환율의 변화를 300, 400 그리고 500 ℃의 3가지 온도 조건에 대하여 계산한 결과가 나타나 있다. 500 ℃에서는 반응의 전환율이 급격히 평형에 이르러 반응기 출구에서 거의 평형 전환율을 나타내고 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 온도가 300 ℃일 때는 평형에 이르는 속도가 상대적으로 느리지만, 반응기 출구인 3.6 cm 지점에서 계산된 전환율과 추가로 계산된 평형 전환율과의 차는 0.005로써 거의 평형에 도달하는 것으로 나타났다.

이와 같이 높은 온도에서 메탄이 수소와 일산화탄소로 매우 빠르게 전환하는 것은 식 (1)과 (2)에서 나타난 바와 같이 이 두 반응이 흡열 반응이기 때문이며 이러한 반응열의 흡열로 인하여 반응기 유입부에서 온도가 급격히 떨어졌다.

Fig. 5에서는 열전달을 고려한 경우, 반응기 길이에 따른 온도 변화를 나타내었다. Barbieri와 Maio[6]는 그들의 연구에서 반응기의 규모가 작고 열전달 계수 등이 잘 알려져 있지 않으므로 등온 상태를 가정하여 계산하였다고 하였으며 Shu 등[1]도 등온을 가정하였다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 등온을 가정할 경우, 반응기 유입구 영역에서 최대 125 ℃까지의 오차를 유발할 수 있음을 본 연구 결과로 알 수 있으며 3.6 cm 지점의 출구에서도 약 25 ℃의 오차를 유발함을 알 수 있다.

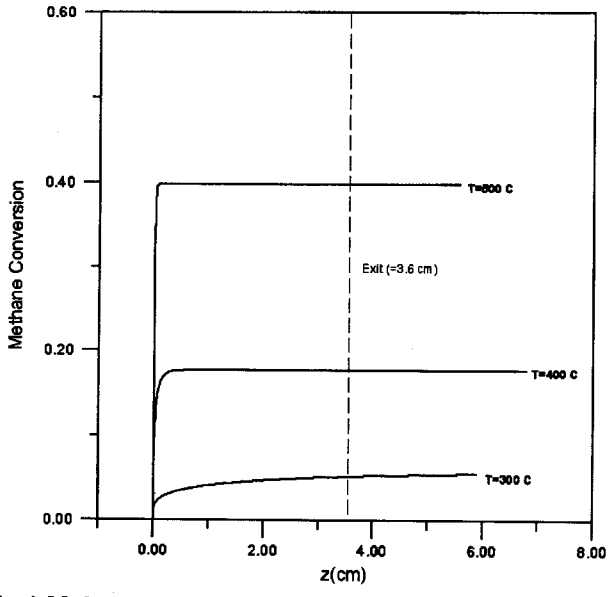

Fig. 4. Methane conversion along the reactor axial position.

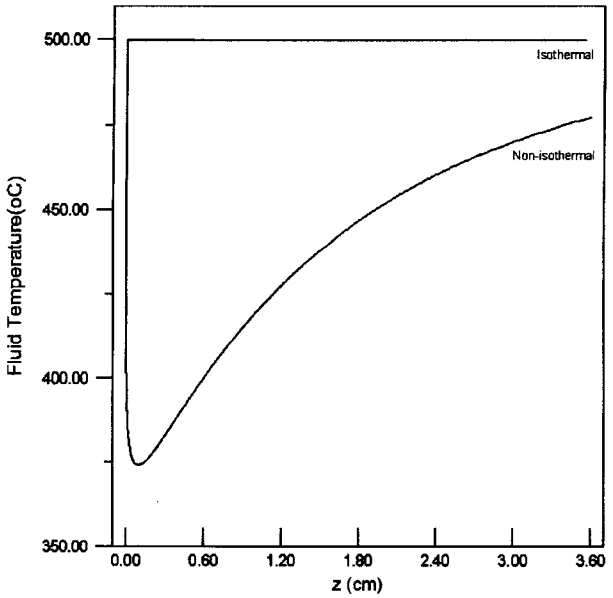

Fig. 5. Temperature profile along the reactor axial position.

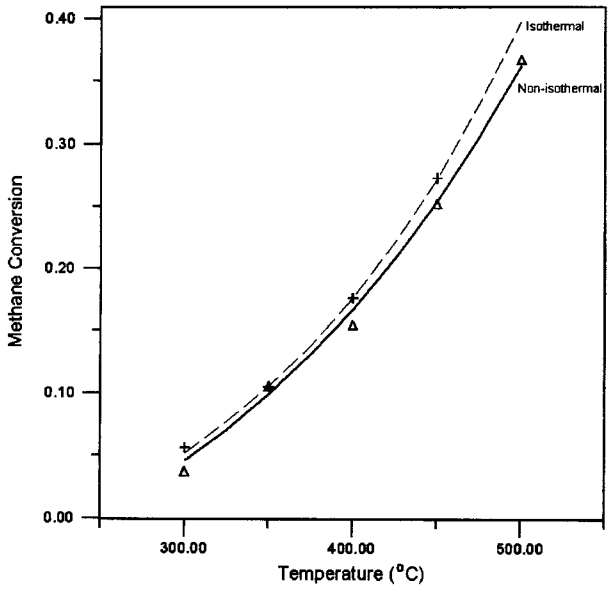

Fig. 6. Temperature effect on methane conversion in the non-membrane reactor.
(△) experimental data of Shu et al.[1]; (solid line) non-isothermal heat transfer result; (+) equilibrium conversion; (dashed line) isothermal result of Barbieri and Maio[6].

Fig. 6에서는 등온 조건을 가정한 Barbieri와 Maio[6]의 결과와 식 (26)과 같은 본 연구의 열전달 모델을 사용한 막이 없는 충전층 반응기에 대한 모사 결과 및 실험결과를 비교하여 도시하였다. 앞서 살펴본 바와 같이, 충전층 반응기에서 반응은 출구 이전에 이미 완결되기 때문에 Fig. 6에서의 실험에 의한 반응 전환율(△)은 평형 전환율(+)과 차이가 별로 없다. 그러나, 등온을 가정한 Barbieri와 Maio[6]의 결과(점선)의 경우, 실제의 실험값보다는 평형 전환율에 더 가까운 값을 예측하고 있음을 알 수 있다. 본 연구 결과를 나타내는 실선이 실험결과와 더 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 반응 속도는 온도 의존성이 매우 크기 때문에 고온으로 갈수록 등온 조건의 모사 결과는 실험값에서 크게 벗어남을 볼 수 있다. 벽에서의 열전달 저항을

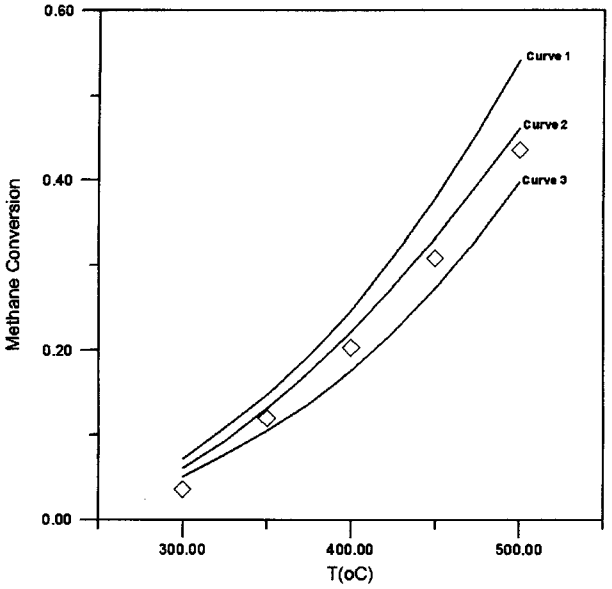

Fig. 7. Temperature effect on methane conversion in the Pd/porous stainless steel membrane reactor.
(◇) experimental data of Shu et al.[1]; (Curve 1) isothermal result of Barbieri and Maio[6]; (Curve 2) non-isothermal heat transfer result; (Curve 3) non-isothermal heat transfer result for non-membrane reactor.

고려한 본 연구의 비등온 조건 모사의 결과는 전 온도 영역에서 실험값과 매우 잘 일치하고 있다.

온도는 반응뿐만 아니라 식 (22)에 나타난 바와 같이 수소 침투식에도 영향을 주게 되며 그러한 영향은 Arrhenius 형태로 정의된다. 따라서 막 반응기에서의 등온 가정은 막이 없는 충전층 반응기에서보다 더 큰 오차를 유발할 수 있다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 등온 조건을 가정한 Barbieri와 Maio[6]의 결과(Curve 1)는 막을 사용하지 않는 반응기에서와 마찬가지로 반응 온도가 높을수록 비등온 상태의 모사 결과(Curve 2)와 비교하여 실험값에 대한 오차가 커짐을 알 수 있으며 오차의 정도는 막이 없는 반응기에 대한 결과와 비교하였을 때, 더 커지는 것을 알 수 있다.

한편, 높은 온도에서는 본 연구의 모사 결과와 실험값과의 오차가 다소 커지는 것으로 나타났다. 이는 가열로와 반응 영역 사이의 열전달은 본 연구에서 고려되었지만 반응기 중심의 침투 영역과 반응 영역 사이에서의 열전달이 고려되지 않은 결과로 추측된다. 즉, 반응 영역의 평균 온도보다 훨씬 낮은 온도(200 ℃)로 운반 가스가 중심관(침투 영역)으로 흘러가므로 냉각 효과를 무시할 수 없게 된다. 이러한 냉각 효과는 외벽의 온도가 높을수록 크므로 온도가 높아질수록 이로 인한 오차가 커진다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 오차는 외벽의 열전달을 고려하지 않아 생기는 오차에 비해 훨씬 작은 것으로 여겨지므로 이 후의 모든 반응 변수에 대한 연구 결과는 식 (26)의 열전달 모델을 사용한 비등온 연구로 수행하였다. Fig. 7의 결과에서 또 한 가지 주목할 점은 온도가 높을수록 막 반응기(Curve 2)와 막이 없는 반응기(Curve 3)에서의 전환율의 차이가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 온도가 높을수록 막을 통한 수소의 제거량이 커지므로 평형 이동의 정도가 더 커지기 때문이다.

4-2. H_2O/CH_4 유량비의 영향

MSR 공정은 보통 촉매 표면에 탄소가 코킹되는 것을 방지하고 증기 개질을 증가시키기 위하여 일반적으로 과잉 증기상태에서 수행

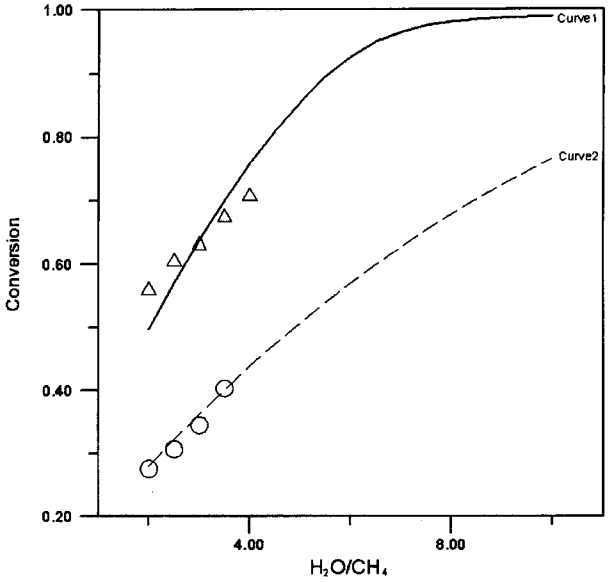

Fig. 8. Effect of steam-to-methane molar feed ratio (H_2O/CH_4) on methane conversion.
(△) experimental data of Shu et al.[1] for Pd/porous stainless steel membrane reactor when the pressure of permeation side is maintained very low by pumping with vacuum pump; (○) experimental data of Shu et al.[1] for non-membrane reactor; (Curve 1) non-isothermal heat transfer result for membrane reactor at 0.02 MPa of pressure condition; (Curve 2) non-isothermal heat transfer result for non-membrane reactor at ordinary operating condition.

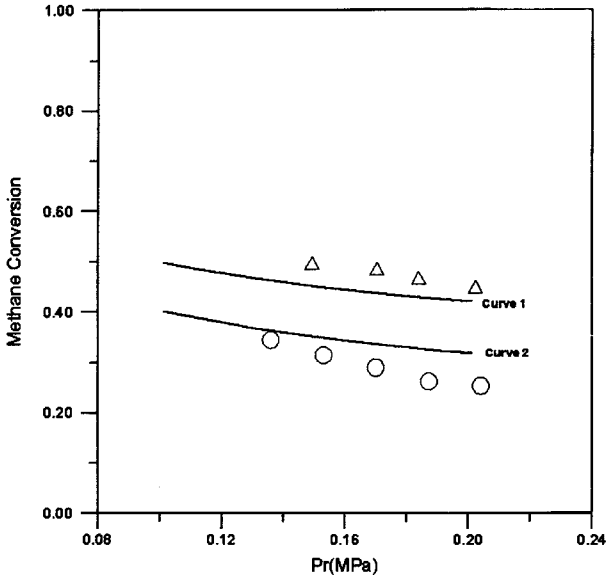

Fig. 9. Effect of reaction side pressure on methane conversion.
(△) experimental data of Shu et al.[1] for Pd-Ag/porous stainless steel membrane reactor; (○) experimental data of Shu et al. [1] for non-membrane reactor; (Curve 1) non-isothermal heat transfer result for membrane reactor; (Curve 2) non-isothermal heat transfer result for non-membrane reactor.

된다[1]. 본 연구에서는 이러한 조건에 대한 결과를 도출하기 위하여 H_2O/CH_4의 몰 유량비를 2에서 10까지 변화시키면서 전환율에 대한 영향을 살펴보았다. Fig. 8에서 실선(Curve 1)은 막 반응기에서의 본 연구 결과에 해당하는 전환율을 나타내고 점선(Curve 2)은 막이 없는 반응기에서의 연구 결과를 나타낸다.

삼각형 기호(△)는 팔라듐/스테인리스 강철 막의 경우이며 진공 펌프를 이용해 침투영역의 압력을 매우 낮게 유지시켜 얻은 결과이다. 이 실험결과는 막 반응기를 사용함으로써 전환율을 매우 크게 향상시킬 수 있음을 보여주고 있다. 막 반응기의 모사 결과(Curve 1)는 침투 영역의 압력을 0.02 MPa로 유지하여 얻은 모사결과이다. 막이 없는 반응기에 대한 실험(○)과 모사(Curve 2)는 침투 영역의 압력이 0.101 MPa일 때의 결과이며 그 값이 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다.

H_2O는 반응물로만 사용되므로 H_2O/CH_4 비가 높을 때 열역학적 평형은 생성물 쪽으로 이동된다. 따라서, 일반 충전층 반응기와 막 반응기 모두에서 전환율은 향상됨을 보인다. 또한 막 반응기에서는 H_2O/CH_4 비가 높아지면 단위 CH_4 몰유량에 대한 침투 영역의 유량이 커져서 침투 영역의 수소 분압이 보다 낮게 유지되므로 제거 속도가 상대적으로 커지게 되므로 전환율 향상의 폭은 더욱 크다.

그러나 팔라듐은 산화 환경에서 산화물을 생성시키는 경향이 있으므로 높은 H_2O/CH_4 비는 반응기의 수명에 영향을 끼칠 수 있음을 유의하여야 한다[16].

4-3. 반응 영역 압력의 영향

압력이 높아지면 몰수가 더 적은 반응물 쪽으로 열역학적 평형이 이동하기 쉽다. 따라서 전환율이 낮아지는 결과를 초래한다. Fig. 9에서 Curve 1은 500 ℃에서 막 반응기에 대한 결과를 나타내며 Curve 2는 막이 없는 반응기에 대한 모사 결과로써 앞에서 언급한 바와 같이 이 온도에서의 평형 전환율과 거의 일치한다. 이 조건에서의 실험값은 압력이 높아질수록 평형 전환율보다 낮아지는 경향을 보여주고 있다. 이는 반응의 몰 수에 따른 열역학적 평형이 압력이 높아질수록 반응물 쪽으로 옮겨지기 때문에 일어나는 현상이다. 앞서 살펴본 반응 온도나 H_2O/CH_4 비가 메탄의 전환율에 미치는 영향보다 압력에 의한 영향은 상대적으로 작아서 조업 조건의 전 범위에서 압력 증가에 따른 전환율 변화는 그다지 크게 나타나지 않는 것으로 본 연구결과와 실험결과로부터 알 수 있었다.

4-4. 운반 가스 유량의 영향

반응 영역과 침투 영역에서의 수소 분압차는 수소 제거 성능을 결정하며 막 반응기의 성능을 좌우하는 가장 중요한 인자 중의 하나로 알려져 있다[1]. 운반 가스의 유량은 침투영역에서 수소의 분압을 결정짓게 되며 막 반응기에서 수소의 제거량을 결정하는 직접적인 변수이다. 운반 가스의 유량에 따른 전환율 변화를 Fig. 10에 도시하였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 실험결과와 모사결과, 모두 운반 가스의 유량이 커질수록 전환율이 높아지는 것을 보여주고 있다. 그러나, 유량이 커질수록 모사결과는 실험값보다 훨씬 높게 전환율을 예측한다. 이는 앞서 논의한 바와 같이 반응기 외벽과 반응 영역 사이에서는 열전달을 고려하였지만 반응기 중심의 침투 영역과 반응 영역 사이에서의 열전달은 고려하지 않아 운반 가스에 의한 냉각 효과를 고려하지 않은 결과로 추측된다. 이와 같은 냉각 효과는 운반 가스의 유량이 커질수록 더욱 커지므로 유량이 커질수록 이로 인한 오차의 크기가 증가하게 된다. 운반 가스의 유량이 매우 큰 경우 즉, 침투 영역의 냉각 효과가 클 때, 더 이상 중심부에서의 열전달도 무시할 수 없음을 보여주고 있다.

4-5. 촉매 입자 크기의 영향

반응기 외부 벽면에서의 열전달을 나타내는 식 (28)은 촉매 입자 직경, d_p의 함수로 표현되어 있으므로 전환율에 대한 촉매 입자 직경의 영향을 살펴볼 수 있다. Fig. 11에 촉매 입자 크기에 따른 전환율

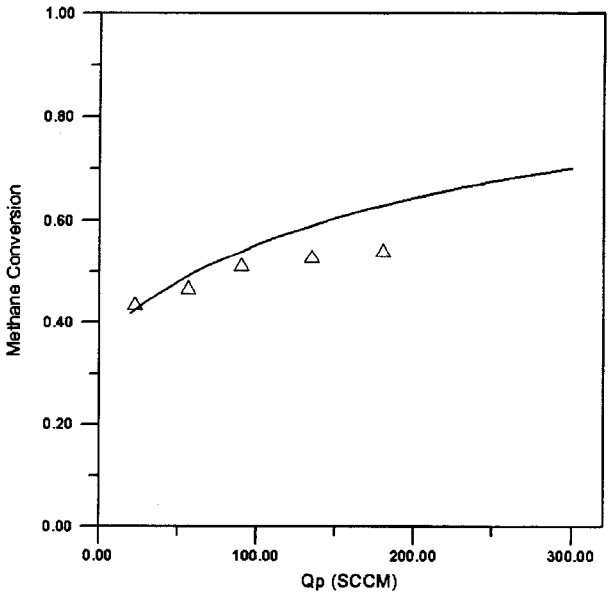

Fig. 10. Effect of sweep gas flow rate on methane conversion.
(△) experimental data of Shu et al.[1] for Pd/porous stainless steel membrane reactor.

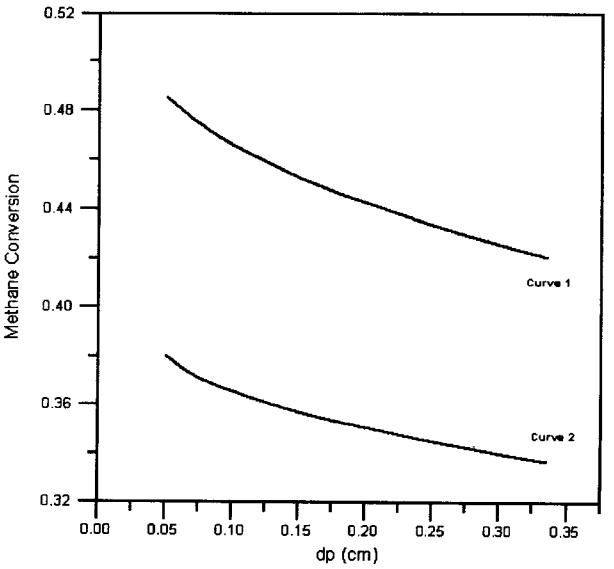

Fig. 11. Effect of catalyst pellet size, d_p on methane conversion.
(Curve 1) result for membrane reactor; (Curve 2) result for non-membrane reactor.

을 나타내었다. 촉매 입자 직경의 변화는 다음 3가지 측면에서 반응에 영향을 미친다.

(1) 촉매 입자 직경의 변화는 동일한 반응기 부피에 충전되는 촉매 무게의 변화를 유발한다.

(2) 촉매 입자 직경의 변화는 식 (23)에 제시된 바와 같이 충전층 내부의 길이에 따른 압력분포를 변화시킨다.

(3) 촉매 입자 직경의 변화는 충전층내에서 반경 방향으로의 열전달에 영향을 끼친다.

본 연구에서는 충전층내에서 반경 방향 온도 변화를 무시하므로 식 (26)과 (27)에서와 같이 촉매 입자의 직경 변화는 벽과 충전층 내부 사이의 경계면 열전달량에 영향을 끼친다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 입자 크기가 커질수록 막 반응기와 막이 없는 일반적인 충전층 반응기 모두에서 전환율이 급격하게 떨어진다.

한 가지 고려할 사항은 반응물 유입 압력을 일정하게 하고 촉매 입자 직경을 작게 할 경우, 압력 강하가 심하게 되어 현실적으로 감압을 극복해야 하므로 경제적 이익을 얻기가 힘들 것임을 예측할 수 있다. 또한 출구에서 감압을 극복하기 위하여 압력을 더 높이게 되면 앞서 압력에 관한 결과에서 살펴본 바와 같이 열역학적 평형이 반응쪽으로 이동하게 되어 전환율에 대한 이점이 없어지게 될 것을 알 수 있다.

Fig. 11에서 촉매 입자 직경에 따른 전환율의 변화를 간단하게 예측해 보았지만 촉매 입자 직경이 전환율에 미치는 영향을 정확하게 예측하기 위해서는 충전층 내부의 복잡한 유동 현상을 더 자세히 반영하여야만 가능하다. 일반적으로 충전층내에서 반경 방향으로의 공극률의 변화로 인하여 유동장이 불균일하게 되고 공극의 크기도 벽 쪽으로 갈수록 커지는 현상이 관찰된 바 있다[17].

본 연구 대상의 씨스템과 같이 온도에 크게 의존하는 반응기를 더 정확히 모사하려면 반응기의 반경 방향 변화를 고려한 2차원 모델이 적용될 필요가 있음을 제안할 수 있다.

5. 결 론

기존의 연구에서 등온으로 가정한 반응 영역의 온도를 경계면 열전달을 고려하여 비등온으로 설정하여 팔라듐 막 반응기에서의 MSR 반응을 모델링하고 Shu 등[1]의 실험결과와 비교하였으며 Barbieri와 Maio[6]의 계산 결과와도 이를 비교하여 보았다. 반응기의 온도는 수소 제거량과 반응 속도에 큰 영향을 미치므로 등온 가정을 하는 것은 오차를 유발할 수 있음을 알 수 있었다.

1차원 연립 상미분 방정식 모델과 함께 벽에서의 열전달에 대한 상관 관계식을 이용하여 일반적인 충전층 반응기의 실험값에 매우 근사한 모사 결과를 얻을 수 있었으며 이 모델을 막 반응기에 적용하여 기존의 모사결과보다 실험결과와 더 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

온도, H_2O/CH_4 몰 비, 반응 영역의 압력, 운반 가스의 유량 및 촉매 입자의 크기 등과 같은 여러 가지 공정 변수에 대한 메탄 전환율에 대한 영향을 살펴보았다. 그 결과 온도가 높을수록, H_2O/CH_4비가 클수록, 반응 영역의 압력이 낮을수록, 운반 가스 유량이 많을수록, 그리고 촉매 입자 크기가 작을수록 높은 전환율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

막 반응기에서 반응기 압력이 높아질 때와 운반 가스의 유량이 커질 때의 경우, 모사결과와 실험값의 오차가 다소 커지는 것으로 나타났다. 운반 가스 유량이 클 때는 더 이상 중심부 침투 영역과 충전층 사이의 열전달 저항도 무시할 수 없음이 나타났으며 좀더 정확한 모델링을 위해서는 반경 방향의 영향을 고려한 2차원 모델을 설정할 필요가 있음을 제안할 수 있다.

감 사

본 연구를 위한 연구비의 일부를 지원하여 준 한국과학재단(961-0100-001-2)에 감사드립니다.

사용기호

A : cross-sectional area [cm^2]

c_i : concentration of i component [mmol/cm^3]
C_p : constant pressure heat capacity [kJ/mol · K]
C_v : constant volume heat capacity [kJ/mol · K]
D_{EN} : parameter of rate equation [-]
D_o : inner diameter of outer tube in reactor [cm]
d_p : catalyst pellet diameter [cm]
E : activation energy [J/mol]
F_t : total molar flow rate in reaction side [mmol/min]
G : total mass flow rate in reaction side [g/s]
H : heat of reaction [J/mol]
H_w : heat flux through the reactor wall [J/cm^2 · s]
h_w : heat transfer coefficient at wall [J/cm^2 · s · K]
k_f : thermal conductivity of reaction fluid [J/cm · s · K]
K_j : equilibrium constant of j-th reaction
k_j : kinetic constant of j-th reaction [mol/gcat · h]
K_x : adsorption constant of x component
L : reactor length [cm]
M : molecular weight [g/mol]
N_i : molar flux of i component [mmol/cm^2 · min]
Nu_h : Nusselt number [-]
P : pressure in reaction side [MPa]
P_i : partial pressure of i component [MPa]
R : gas constant [J/mol · K]
R_i : net generation rate of i component [mol/gcat · h]
r_j : j-th reaction rate [mol/gcat · h]
T : temperature [K]
u : sweep velocity in reaction side [cm/min]
V : volume [cm^3]
v : sweep velocity in permeation side [cm/min]
W : weight [g]
z : reactor axial position [cm]

그리이스 문자

α : coefficient in Irmay pressure drop equation [-]
β : coefficient in Irmay pressure drop equation [-]
δ : membrane thickness [cm]
ε : bed porosity [-]
μ : viscosity of reaction fluid [g/cm · s]
ν : stoichiometric coefficient [-]
ρ : density [g/cm^3]
σ : interaction collision diameter [Å]
ϕ : membrane outer diameter [cm]
Ω_v : collision integral

하첨자

B : packed-bed
b : bulk of reaction side
c : catalyst
f : reaction fluid
i : component
j : reaction
m : mixture
r : reaction side
p : permeation side
w : reactor wall
x : adsorbent (=CO, H_2, CH_4, H_2O)

참고문헌

1. Shu, J., Grandjean, B.P.A. and Kaliaguine, S.: *Appl. Catal. A*, **119**, 305(1994).
2. Xu, J. and Froment, G.F.: *AIChE J.*, **35**(1), 88(1989).
3. Kim, D.H. and Lee, T.J.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 396(1991).
4. Itoh, N.: *AIChE J.*, **33**(9), 1576(1987).
5. Groote, A.M. De and Froment, G.F.: *Reviews in Chem. Eng.*, **11**(2), 145(1995).
6. Barbieri, G. and Maio, Francesco P.D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2121(1997).
7. Ziolkowska, I. and Ziolkowski, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**(18), 3283 (1993).
8. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E.: "The Properties of Gases & Liquids", McGraw-Hill, New York(1986).
9. Falconer, J.L., Nobel, R.D. and Sperry, D.P.: "Membrane Separations Technology : Principles and Applications, Membrane Sci. and Tech. Series 2", Elsevier Science B. V.(1995).
10. Nield, D.A. and Bejan, A.: "Convection in Porous Media", Springer Verlag, New-York (1992).
11. Bey, O. and Eigenberger G.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**(8), 1365(1997).
12. Papageorgiou, J.N. and Froment, G.F.: *Chem. Eng. Sci.*, **50**(19), 3043(1995).
13. Vortmeyer, D. and Haidegger, E.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**(10), 2651 (1991).
14. Li, C.-H. and Finlayson, B.A.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1055(1997).
15. Press, W.H., Teukoisky, S.A., Vettering, W.T. and Flannery, B.P.: "Numerical Recipes in C", Cambridge Univ. Press, London(1992).
16. Adris, A.M., Lim, C.J. and Grace, J.R.: *Chem. Eng. Sci.*, **52** (10), 1609(1997).
17. Legawiec, B. and Ziolkowski, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 673(1995).