

## Ethylene Dichloride 열분해 가열로의 수치해석 연구

박영근 · 최병석 · 오주석\* · 이상욱\* · 이종협†

청정기술연구센터(ERC)/서울대학교 응용화학부

\*한화석유화학(주) 중앙연구소

(1999년 3월 5일 접수, 1999년 10월 18일 채택)

## A Simulation Study on the Furnace of Ethylene Dichloride Pyrolysis

Young-Geun Park, Byung-Seok Choi, Joo-Seok Oh\*, Sang-Wook Lee\* and Jongheop Yi†

Clean Technology Center(ERC)/School of Chemical Engineering, Seoul National University

\*Central Research & Development Center, HANWHA Chemical Corp.

(Received 5 March 1999; accepted 18 October 1999)

### 요 약

Ethylene dichloride(EDC) 열분해로는 EDC의 열분해반응이 일어나는 코일 형태의 반응기와 반응열을 공급하는 가열로로 구성되어 있다. 가열로 내부의 코일의 배치 및 형태는 EDC의 전환율, 부산물 발생량 그리고 내부벽면에 쌓이는 코크의 생성에 영향을 준다. 또한 가열로에서는 연료의 연소조건 변화에 따라 반응기로 전달되는 열량, 가열로에서 굴뚝을 통하여 배출되는 물질의 종류 및 농도가 변한다. 본 연구에서는 가열로와 반응기를 결합하여 가열로 내부에서의 연소 반응, 대류, 복사 그리고 전도의 열전달을 포함하여 유동 및 에너지 방정식을 동시에 계산하여 코일의 길이 방향에 따른 열 흐름력을 계산하였다. 이 계산결과 가열로 내부에 위치한 east반응기와 west반응기로의 열 흐름력이 서로 현저히 다를 것을 확인하였다. 그 원인으로는 가열로 출구가 west쪽으로 치우쳐서 east와 west영역의 유동장이 서로 상이하기 때문으로 고려된다. 이러한 결과로부터 내부 유동장과 열전달 현상을 예측하고 공정시스템을 파악하여, 연소 운전 조건의 최적화를 유도할 수 있는 기초 자료를 제시하고자 하였다. 이 결과를 바탕으로 실제 운전중인 EDC 열분해 가열로에 대한 해석을 시도하였으며 최적 연소조건을 제안하였다.

**Abstract** – Ethylene dichloride(EDC) pyrolysis process is one of the most popular processes for synthesis of vinyl chloride monomer(VCM). The process can be divided into two parts. The one is a coil reactor for EDC pyrolysis reaction. In addition, the other is the inside of furnace with burner as heat source, Firebox. The performance including yields, byproducts, and energy efficiency depends on both the designs of firebox and operating conditions. In this simulation study, the equation of continuity, momentum, energy, and Arrhenius rate equation were simultaneously solved. Three heat transfer mechanisms, convection, conduction and radiation transfers were considered. Consequently, gas velocity field, temperature field, heat flux and concentration profiles of emitted gases were obtained in the EDC pyrolysis furnace. In addition, the optimum firing conditions of EDC pyrolysis were suggested.

**Key words:** EDC Pyrolysis, Furnace, Radiative Heat Transfer

### 1. 서 론

석유화학공업은 석유정제공정을 거쳐 발생하는 가스 중에 존재하는 올레핀을 회수하는 것으로부터 시작되었다. 이러한 올레핀의 회수에는 일반적으로 열분해법이나 접촉분해법이 주종을 이루고 있다. 이러한 회수방법을 통하여 ethylene, propylene 등의 기초적인 탄화수소제품이 생성되며 다시 여러 반응, 분리공정들을 거쳐 다양한 종류의 화학생산품을 합성하게 된다. 이 중 vinyl chloride monomer(VCM)의 합성은 acetylene을 이용하는 방법과 EDC를 원료로 하는 방법 및 그 병

용법, 혼합가스법 등이 있으나 EDC를 열분해하고 탈염산하여 VCM을 제조하는 공정과 ethylene 옥시염화 공정을 조합시킨 프로세스가 제조법의 주류를 이루고 있다[1]. 이러한 형태의 대부분 열분해 공정의 반응기는 수직, 수평의 일직선 형태로 되어 있다. 그러나 실제 공정에서는 공간 집적도를 높이기 위한 방안으로 꼬여있는 코일의 형상으로 반응기를 사용한다. 그 결과로 반응기는 수평관과 굽은 관이 동시에 존재한다.

실제 현장에서 가동중인 대형 EDC 열분해 공정에 대한 초기 수치해석연구는 반응기 외부에서 계산된 열 흐름력 분포를 반응기에 적용하지 못하고 반응기와 가열로 각각에 대하여 수행되었다. 즉, 가열로를 기초로 하여 계산된 열 흐름력 분포는 반응기의 열 흐름력을 예

†E-mail: jyiecerl@snu.ac.kr

측하는 후처리 과정으로 사용되었다. 이러한 대부분의 연구는 가열로 전체를 균일한 온도로 가정하는 Lobo와 Evans[2]의 단순화된 방법의 적용이었다. 그리고 가열로 내부의 온도를 일정하게 설정하였기 때문에 계산 후에 반응기로 전달되는 열전달의 분포를 확인할 수 없었다.

이 후에 연구는 Vercammen과 Froment[3,4]에 의하여 ethane 열분해 공정을 대상으로 수행되었다. 이 연구에서는 Lobo와 Evans가 사용한 접근을 통하여 얻은 열 홀릭스의 평균값을 가열로 전체에 대하여 적용하였다. 대류와 복사열전달 두 가지를 고려하였으나 연구의 초점은 복사열전달 해석이었다. 복사열전달의 수치해석을 위하여 동일한 물성치를 가지는 벽면과 체적에 대한 Hottel과 Sarofim[5]의 zone method를 사용하였으며, view factor를 계산하기 위하여 벽과 내부가스 모두를 회색가스로 가정하는 Monte carlo 수치해석방법을 사용하였다. 그러나 이러한 접근은 단지 수평관 반응기가 내부에 있는 열분해 공정을 대상으로 한 것이었다. 최근에 Froment[6]는 일반적인 화학공정에서 많이 사용되는 수직관과 코일형태의 반응기를 포함하는 가열로 수치해석연구를 수행하였다. 앞서 수행했던 연구[3,4]와 연구의 형태는 동일하나 기본적인 복사모델에 기초로 하여  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 개별 밴드 겹을 적용하였다. 이 연구에서 버너 위치와 내부 유동 흐름을 고려하였다. 버너는 복사에너지 source의 한 점으로 고려된다. 코일과 가열로 사이의 복사열전달 해석을 위해서 비선형 항이 포함되는 에너지방정식이 내부의 반복계산에 의해서 수행된 후 다음의 계산으로 이어지는 알고리즘과 zone method를 결합하는 방법을 채택하였다.

연구결과 반응기 주변에서 유동변화에 따른 대류열전달이 차지하는 비율이 적었으며, 가열로 아래부분으로 갈수록 온도가 상승하였고, 버너의 불꽃이 반응기와 접촉되는 문제가 확인되었다. 그리고 반응기가 굽어진 부분에서 반응기 길이에 따른 온도와 열 홀릭스 분포가 급격히 상승했다가 떨어지는 피크가 확인되었다. 이러한 결과는 피크가 생성되는 부분에서 국부적인 코크가 생성될 수 있으며, 급격한 압력상승과 그에 따른 에너지 손실이 있을 수 있음을 보여주었다. 그리고 이러한 연구결과를 통하여 반응기가 굽어진 부분의 재료와 물성의 설정이 중요하다는 것을 제시하였다[6]. 그러나 반응기와 가열로의 연구가 결합되지 못한 단점을 내재하고 있다.

앞서의 이러한 연구들이 열분해반응과 관련된 복사열전달, 가열로의 기하학적 구조 등의 인자만 고려하였다면 Ranzi와 Grottili[7]는 EDC 열분해공정에 대하여 관련된 화학반응 및 코크 형성조건을 EDC 열분해 공정 전체 수치해석연구에 적용하였다. 공정의 각 부분을 kinetic, reactor, furnace, coking의 모델로 구분하였으며, 각 모델에서 수행한 결과를 다시 통합하여 결과를 산출하였다. Reactor와 coking모델에서는 200개의 물질, 40개의 라디칼이 포함된 분해반응을 해석하였으며, reactor 모델에서는 반응기내부에서의 물질 수지식과 에너지 수지식을 일 차원의 플러그반응기에 대하여 해석하였다. 특히 furnace모델에서는 다른 세 모델로부터 얻은 반응기 튜브 표면온도, fouling rate 등의 결과와 복사모델, zone method를 결합하여 실제공정에 대한 타당성을 향상시켰다. 그 결과를 pilot plant에 적용할 경우, 보다 적은 비용으로 실제공정에 대한 해석과 열분해 가열로의 이상적인 운전조건을 제시할 수 있었다. 그러나 가열로 내부의 유동변화를 고려하지 못한 단점이 있었다. Vercammen과 Froment[8]는 ethane 열분해 공정을 대상으로 반응기의 형태에 따른 조업특성변화에 대한 연구를 수행하였다. 반응기의 단면이 원형일 경우와 타원형일 경우의 조업형태를 수치해석방법을 이용하여 비교하였다. Ethane 열분해 공정에 대하여 가열로 모델과 코킹생성 반응속도식이 포함된 반응기 모델을 결합시킨 수치해석연구를 수행하였다. 그 결과 단면이 타원형인 경우가 단면이 원형인 경우보다 반응기의 run length가 40% 증가되었다. 타원형 단면이 원형 단면 반응기에 비하여 가열로 내부의 온도가 낮게

형성되었다. 이러한 연구를 통하여 반응기 내부의 낮은 벽 온도를 형성하며, 긴 run length를 얻을 수 있다는 것을 보여주었다. 그리고 높은 열전달 효율과 균일한 열 홀릭스, 온도 분포를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 단면이 타원형인 반응기를 적용하였을 경우 부피에 대한 접촉 면적비가 크기 때문이었다.

이와 같이 지금까지의 탄화수소 열분해 가열로에 대한 수치해석연구는 복사열전달에너지의 해석에만 관심을 두었다. 따라서 가열로내부에서 발생하는 연소반응으로 인한 유동의 변화가 반응기 내부와 가열로 사이의 열교환 형태를 고려할 수 없었다.

최근 20년간 복사선을 흡수, 방출, 산란시키는 매체가 있을 경우의 에너지 전달에 관한 연구가 있었으며 복잡한 기하학적 형태에서의 복사선 이동의 흡수, 방출, 산란과 관련된 복잡한 계산에 대한 많은 방법이 제안되었다[9].

그리고 가열로 내부에서 형성되는 고온에 의한 복사열전달의 해석을 위한 수치해석 방법의 개발과 EDC 열분해 가열로 해석연구가 독립적으로 이루어졌다. 대부분의 복사열전달의 수치해석은 난류와 화학반응이 결합된 경우이기 때문에 해석과정이 복잡하다.

본 연구에서는 대형 EDC 열분해 공정에 사용되는 가열로 내부의 열전달 문제를 해석하였다. 연료의 연소반응과 열전달 메커니즘으로 복사열전달, 대류열전달 현상 등을 고려하였다. 이러한 연구를 바탕으로 하여 EDC 열분해 가열로 prototype해석을 시도하였다.

### 1-1. EDC Pyrolysis Process

Fig. 1은 EDC 열분해 공정의 개괄적인 모식도이다. EDC 열분해 공정은 전체적으로 복사영역(radiation section), 대류영역(convection section), 굴뚝(stack)의 세 가지 영역으로 구분된다. 복사영역에는 2개의

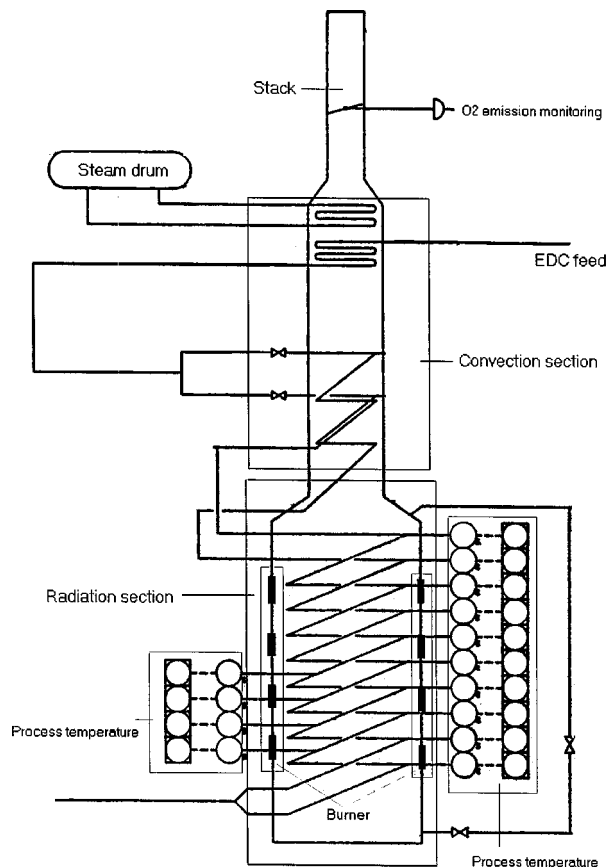


Fig. 1. Schematic representation of the EDC furnace.

코일반응기가 수평으로 설치되어 있다. 각 코일반응기 내부에서 EDC 열분해 반응이 일어난다. 복사영역에서 발생한 연소가스는 대류영역으로 흘러가며, 코일반응기로 들어가는 EDC 원료를 예열한다. 다시 대류영역의 연소가스는 굴뚝을 통해서 대기중으로 배출되며, 굴뚝에는 공정에서 연소효율을 확인하게 위하여 배기가스중의 산소 농도를 측정한다. 복사영역에서는 EDC 열분해에 필요한 열이 복사영역 양쪽 면에 존재하는 각각 44개의 버너를 통하여 공급된다.

## 2. 이 론

EDC 열분해 가열로 내의 열, 유동 및 각 화학 종의 발생량을 예측하기 위하여 사용된 삼차원 지배방정식은 다음과 같다.

$$\text{연속방정식: } \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

여기서  $\rho$ 는 유체 밀도,  $U_i$ 는  $i$ 방향의 속도성분을 나타낸다.

$$\text{운동량 보존 방정식: } \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_j + F_i \quad (2)$$

여기서,  $P$ 는 압력,  $\tau_{ij}$ 는 전단응력,  $g_j$ 는 중력가속도를 나타낸다. 가열로 내부에서의 유동의 유속과 형태를 고려하였을 경우 난류가 형성되며,  $\kappa$ - $\epsilon$  표준 난류 모델이 사용되었으며  $\kappa$ 와  $\epsilon$ 에 대한 보존식은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \kappa) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial x_i} \right) + G_\kappa + G_b - \rho \epsilon \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \epsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right) + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{\kappa} [G_\kappa + (1 - C_{3\epsilon}) G_b] - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{\kappa} \quad (4)$$

$C_{1\epsilon}$ ,  $C_{2\epsilon}$ ,  $C_{3\epsilon}$ 는 실험적인 상수이다.  $\sigma_\kappa$ 와  $\sigma_\epsilon$ 는  $\kappa$ 와  $\epsilon$ 의 난류확산을 고려한 Prandtl number이다. 식 (6)에서  $G_\kappa$ 는  $\kappa$ 의 생성항이고 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G_\kappa = \mu_\kappa \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (5)$$

그리고 식 (6)의  $G_b$ 는 부력에 의한 생성항으로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$G_b = -g_i \frac{\mu_i}{\rho \sigma_h} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \quad (6)$$

식 (6)에  $\mu_t$  난류 Prandtl 수로써  $\mu_t C_p / k_t$ 을 통하여 계산되어진다. 식 (5)와 (6)에 나타난  $\mu_t$ 는 난류점도(turbulent viscosity)이며, 그 값은 다음과 같이 주어진다

$$\mu_t = C_p \times \frac{\rho k^2}{\epsilon} \quad (7)$$

실제 난류유동에서 계산되는 유효 점도(effective viscosity)는 층류에서의 점도와 식 (7)에서 주어진 난류점도의 합으로 계산된다.

식 (6)과 (7)에서 표현된 상수는 경험상수이고 그 값은 다음과 같이 주어진다.

$$C_{1\epsilon} = 1.44, C_{2\epsilon} = 1.92, C_{3\epsilon} = 0.09, \sigma_\kappa = 1.0, \sigma_\epsilon = 1.3$$

에너지 방정식:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} (k + k_t) \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_j h_j J_j + \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) + \tau_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + S_h \quad (8)$$

$k$ 는 혼합물의 열전도도,  $k_t$ 는 난류 이동에 대한 유효 전도도,  $T$ 는

온도,  $h_j$ 는  $j$ 물질에 대한 엔탈피,  $J_j$ 는  $j$ 물질에 대한 홀릭스,  $S_h$ 는 반응과 복사 등에 의하여 발생하는 에너지의 유입을 포함하는 항을 나타낸다. 밀도차에 의한 대류 열 혼합 효과가 동시에 고려되었다.

### 2-1. 복사열전달(Radiation Heat Transfer)

가열로 내부는 고온이며 이에 따라 복사열전달이 중요한 역할을 할 것이라 고려된다. 본 연구에서는 유효회색기체가정(effective gray gas approximation)에 의하여 다음의 복사열전달 방정식(radiation transfer equation, RTE)을 적용하였다.

#### 2-1-1. 복사열전달 방정식(Radiation Heat Transfer Equation, RTE)

RTE는 복사선에 대하여 에너지보존을 나타내는 방법이다. 경로를 따라 흐르는 복사선은 흡수, 산란, 방출, 그리고 다른 빛에 의한 산란 등에 의하여 감쇠한다. 이러한 모든 효과와 인자들이 RTE에 포함된다.

$$\frac{dI}{ds} + (a + \sigma_s)I = a \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(s, \omega) d\omega \quad (9)$$

위의 식은 RTE의 일반적인 형태로  $I$ 는 빛의 세기,  $a$ 는 흡수 인자,  $\sigma_s$ 는 산란인자(scattering coefficient),  $\sigma$ 는 Stefan-Boltzman 상수( $5.672 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ ),  $s$ 는 복사선의 이동 거리,  $\omega$ 는 복사선의 입체각을 나타낸다.

#### 2-1-2. Discrete transfer radiation model or discrete transfer model(DTRM or DTM)

DTRM은 hybrid method를 기초로 Monte carlo method와 Zone method의 방법을 접목시킨 방법으로 Lockwood와 Shah에 의해서 제안되었으며 연소실에서의 복사열전달 예측을 위해 개발되었다[6, 10]. 본 연구에서는 가열로 내부의 연소과정에서 고체입자, 중간매체 등이 존재하지 않으며, 내부 공간으로 다량의 복사선이 방출되고, 내부의 대상공간이 크기 때문에 DTRM을 사용하였다. 본 연구에 적용된 DTRM에서는 주된 입구, 출구 및 벽 같은 경계에서 유효회색가스 하부모델(effective gray gas sub-model)을 적용하기 때문에 복사선의 산란효과를 고려하지 않아도 유효하다. 이러한 경우 식 (9)는 (10)으로 정리된다[9].

$$\frac{dI}{ds} + aI = \frac{a\sigma T^4}{\pi} \quad (10)$$

DTRM에서 물리영역은 대상부피에 의하여 구성되고 매체의 온도와 흡수계수는 각각 상수로 설정한다. 경계의 각 셀에서 중앙, 점 P가 결정되면 P에서 반구가 고려되어 일정한 각도를 가지는 여러 구역으로 나누어지게 된다. 복사선의 경로는 복사선이 다른 경로에 접근할 때까지 이어진다.  $Q_i$ 를 임의의 점으로 놓으면,  $Q_i$ 가 경계 셀의 중심점이 아니더라도 중심점과 같다고 가정한다. 복사선의 세기는  $Q_i$ 점에서 시작하여 복사선의 경로를 원점 P까지 역행하는 선으로 설정하고 복사열전달 방정식은 이렇게 얻어진 경로에 따라 적분하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다[11].

$$I_{n+1} = I_n e^{\lambda \delta_s} + \frac{\sigma T^4}{\pi} (1 - e^{-\lambda \delta_s}) \quad (11)$$

$\delta_s$ 는 대상부피 내에서 복사선이 이동한 거리이며,  $I_n$ 과  $I_{n+1}$ 은 대상부피를 떠나고 들어오는 복사선의 세기이다. 점 P에서 방출된 열 홀릭스,  $G_p$ 는 점 P에 도달한 모든 복사선에 의한 분포를 모두 합하여 얻어진다. 즉,

$$G_p = \sum_i I_{PG}(\vec{\Omega}_p, \vec{n}) \Delta \Omega_{pQ_i} \quad (12)$$

이러한 계산은 모든 복사선에 적용할 수 있다. 복사열전달의 해를 얻기 위하여 경계조건으로 벽 온도 분포와 벽에서의 열 홀릭스가 필요

요하다. 벽 온도가 정의되면 경계조건은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_p = \epsilon_w \sigma T_w^4 + (1 - \epsilon_w) G_p \quad (13)$$

$J_p$ 는 점 P에서의 복사도(radiosity),  $\epsilon_w$ 는 벽의 방출도(emissivity)를 나타내며 계산은 반복적으로 진행되며 초기 계산의 시작단계에서의  $J_p$ 는  $\epsilon_w \sigma T_w^4$ 이기 때문에  $\epsilon_w=1$ 에 의하여 설정된다.

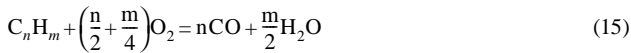
DTRM은 다음과 같은 장점이 있다. 첫째, 복잡한 구조에 적용할 수 있으며, 둘째, 계산의 정확도와 연산속도의 조절이 용이하다. 셋째, 앞의 두 가지 장점과 연관된 결과가 유동방정식과 결합되어, 산업용 가열로, 가스터빈, 혼합연료를 사용하는 보일러 등의 운전조건과 운전 능력의 확인에 적절한 타당성을 지닌 것으로 알려져 있다[11].

## 2-2. Reaction

가열로 내부에서의 연소반응에 의한 효과를 확인하기 위하여 CO와 CO<sub>2</sub>의 불완전 연소생성물을 고려하는 two-step 메커니즘을 기준으로 설정하였다. 따라서 반응열 확인에 연구의 초점을 두었다. 내부에서 화학종 i에 대한 속도,  $R_i$ 를 다음의 일반적으로 많이 사용되는 아래니우스 속도식으로 표현할 수 있다.

$$R_{i,k} = -v_{i,k} T^{B_k} A_k \times \prod_{j=species} C_j^{v_{j,k}} \exp(-E_k/RT) \quad (14)$$

$v_j$ 는 양론 계수,  $T$ 는 절대온도,  $A_k$ 는 아래니우스 상수,  $C_j$ 는 각 화학종의 농도,  $E_k$ 는 활성화 에너지를 나타낸다. 화학종은 CH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 9가지 물질을 설정하였다. 불완전연소와 탄화수소 산화후의 발생물질을 정량적으로 예측하기 위하여 two step 반응 메커니즘이 사용되었다.



이 반응에 CO와 CO<sub>2</sub>반응의 첨가는 정확한 단일불꽃온도를 얻게 해주며, 평형상태의 CO의 농도를 예측할 수 있다. 본 연구에서 사용된 반응식과 반응상수가 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. Reaction kinetics parameters for combustion of city gas(only for forward reactoin)\*[12]

No.	Reaction	$A_k$	$E_k$ [J/Kmol]	a	b
Rxn 1	$C_2H_6 + 2.5O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2O$	$3.4 \times 10^7$	$1.247 \times 10^8$	0.1	0.1
Rxn 2	$C_3H_8 + 3.5O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$	$2.7 \times 10^7$	$1.247 \times 10^8$	0.1	0.1
Rxn 3	$C_4H_{10} + 4.5O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2O$	$2.3 \times 10^7$	$1.247 \times 10^8$	0.15	0.15
Rxn 4	$C_3H_6 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$	$1.3 \times 10^7$	$1.247 \times 10^8$	-0.1	1.85
Rxn 5	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	$1.3 \times 10^{10}$	$1.815 \times 10^8$	1	0.25
Rxn 6	$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$	$1.6 \times 10^7$	$1.815 \times 10^8$	1	-0.25

\*A+B→C+D

$$-r = A_k \exp(-E_k/RT) C_A^a C_B^b$$

Table 2. Operating conditions studied

Boundary name	Velocity(m/s)	Heat condition	Species
Burner	42.97	700 K preheating	Fuel+15% excess air
Coil Reactor	Constant Δ, P	Function of reactor length	Solid wall assumption
Coil wall	-	Conducting wall	-
Furnace wall	-	Adiabatic	-

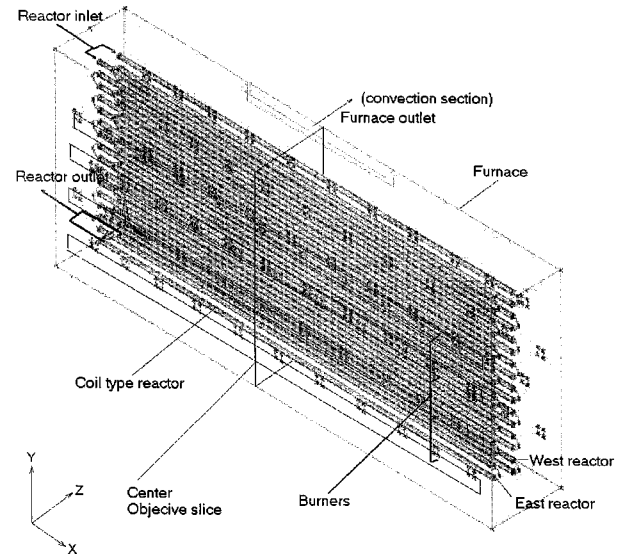


Fig. 2. Structure of furnace and reactor tubes.

## 3. 수치해석방법

본 연구에서 모델시스템으로 설정한 가로 21.0 m, 높이 8.8 m, 두께 3.4 m의 EDC 열분해 가열로에 대하여 53×103×14개의 삼차원 계산 격자를 설정하고 가열로 양 측면에 각각 44개의 버너(전체 88개)를 설치하였다. Fig. 2에 가열로의 구조가 나타나 있다. 본 연구에서는 각 버너로 유입되는 모든 유체의 양과 조성을 동일하게 설정하였다. 버너로 유입되는 연료는 벽면에 대하여 수직으로 주입된다. 버너의 입구로부터 반응기 외벽까지의 거리가 1.3 m이기 때문에 실제 공정과 다소 다른 불꽃의 모양이나 분사형태에 따른 결과의 차이는 크지 않을 것으로 판단된다. 전체 조업 조건은 Table 2와 같다. 출구는 뒷면 상부에 있으며 실제공정에 포함된 가열로 후반부의 열 회수 대류공정과 굴뚝은 생략하였다. 그리고 코일반응기를 가열로 내부에 포함하는 전체 시스템을 작성하였다. 본 연구에서 사용된 계산 격자를 Fig. 3에 나타냈다. 코일반응기 내부의 조건은 실제공정에서 얻은 온도 데이터를 길이에 따른 함수의 형태로 전환하여 입력하였다. Fig. 4는 현장에서 측정된 코일반응기 내부의 온도 분포를 나타낸다. 코일반응기 내, 외부는 반응기 벽면을 통하여 열을 주고 받는다. 버너의 조업조건은 가열로 설계값인 15% 과잉 공기를 사용하며 연료로는 도시가스를 적용하였다. 그 주성분은 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>의 네 가지 물질이며 이 중에서 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>이 전체의 약 60%를 차지하고 있다. 연료의 연소반응 메커니즘은 CO의 반응속도식이 포함된 불완전 연소모델을 사용하였으며, 연료의 연소로 고온이 형성되기 때문에 내부 연소반응의 해석을 위해 9개의 물질과 6개의 반응을 고려한 메커니즘을 적용하였다(Table 1). 본 연구에서는 대형 가열로내의 열 홀릭스의 계산을 위하여 전도, 대류, 복사의 세 가지 열전달 현상 모두를 고려하였다. 복사열전달이 고체입자와 중간매체 등이 존재하지 않는 공간에서 이루어지기 때문에 이에 적합한 DTRM을 사용하였다[13]. 가열

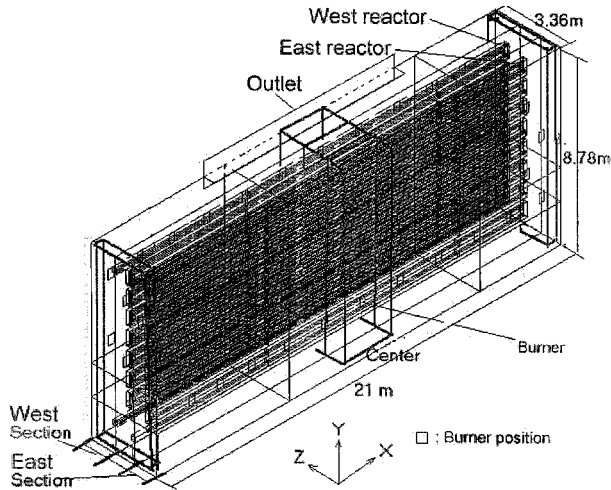


Fig. 3. Calculation grid system.

\*(Total 44 burners are placed on the wall)

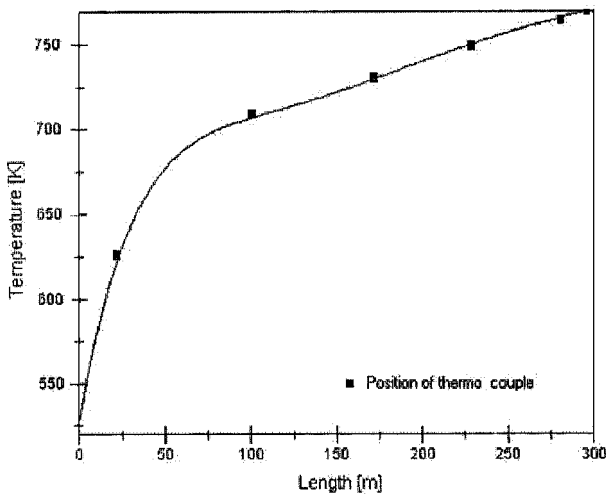


Fig. 4. Inside skin temperature profile of coil reactor.

로의 외부 벽면은 단열조건을 사용하였으므로 온도가 실제보다 높은 값으로 예측될 수 있다. 본 연구에서는 Fluent V. 4.4.7을 이용하였으며 Unix 체계하의 SGI Octane Workstation으로 계산을 수행하였다.

#### 4. 결과 및 토론

본 모사연구에서는 가열로 내부에서의 유동장과 반응기의 열전달을 정성적, 정량적으로 평가하기 위하여 반응기 외부 벽면에서의 온도, 열 플럭스, 가열로 내부에서의 유동변화를 동시에 계산하였다. 본 연구에서 가열로 내부에서 유동의 변화가 열전달에 미치는 효과를 확인하기 위하여 가열로 내부의 반응기와 위치에 따른 영역을 정의하였다. 본 연구에서 사용한 가열로와 각 영역의 구분 및 축 방향에 대한 도식은 Fig. 2와 같다. 우선 fire box내부의 한 쌍의 두 반응기 중에서 실제공정에서는 대류영역으로 넘어가는 출구에 가까운 반응기가 방위상으로 west반응기, 반대편의 반응기가 east반응기이다. 또한 반응기의 이름에 따라서 west반응기가 있는 영역은 west영역, east반응기가 있는 영역은 east영역으로 정의하였다.

##### 4-1. 가열로 내부공간에서의 열전달 및 유동변화

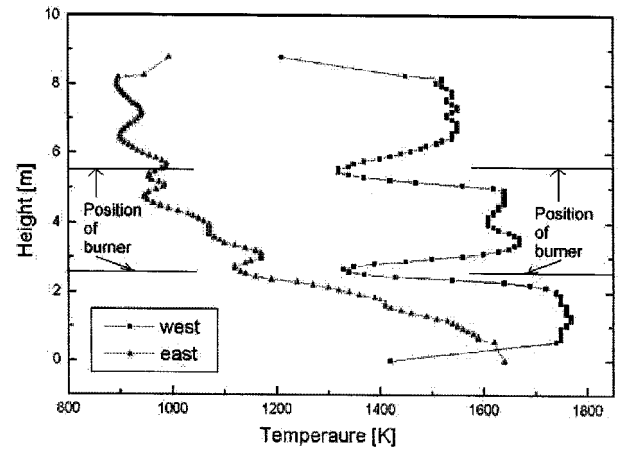


Fig. 5. Y-axis temperature profile in EDC pyrolysis furnace.

West반응기와 east반응기의 유동에 의한 조업형태변화를 확인하기 위하여 가열로 내부 중앙의 온도분포를 Fig. 5에 나타내었다. Ethane 열분해공정을 대상으로 연구한 Froment[3]의 결과와 비교할 때 가열로 하부로 내려 갈수록 온도가 상승하는 경향이 유사하다. 앞 절의 수치해석 방법에서 언급하였듯이 Fig. 5에 나타난 온도장은 가열로 벽을 통한 열 손실이 고려되지 않았기 때문에 실제현장 조업조건에서의 온도분포와 비교하여 전체적으로 높은 온도분포를 나타낼 것으로 고려된다. East와 west영역의 온도분포가 각각 다르게 형성되었다. West영역이 1,422 K, 반응기 사이의 공간이 1,295 K 그리고 east영역이 1,290 K로 west영역쪽의 온도가 다른 영역에 비하여 상대적으로 높은 온도장이 형성되었다. 버너가 있는 위치에서 상대적으로 지은인 영역이 나타난다(Fig. 5참조). 이러한 현상은 버너에 유입되는 연료가 분사순간에 불꽃을 따라 일부 불완전 연소형태로 유입되기 때문으로 고려된다.

Fig. 5에서 가열로 높이에 따라 0-2m지점에서 온도가 1,400-1,600 K로 내부 평균온도 1,100-1,300 K에 비하여 높게 형성되는 것을 볼 수 있는데, 이는 가열로 하부에 반응기가 존재하지 않는 빈 공간에서 기체의 재순환에 의한 열 축적이 이루어지기 때문이라고 판단된다. 유사한 이유에 의하여 내부공간에 반응기가 존재하지 않는 상부의 일부 공간에서도 고온이 형성되고 있다. 출구방향으로 편향된 기체의 흐름에 대하여 반응기가 일종의 baffle역할을 하여 혼합효과를 높이기 때문에 이러한 현상은 다소 상쇄된다. Fig. 6은 가열로 높이에 따른 유동의 Y-방향크기를 나타낸 것이다. 유동의 크기가 영역에 따라 구분되는데 이러한 영역구분은 내부 반응기와 출구가 그 원인으로 고려된

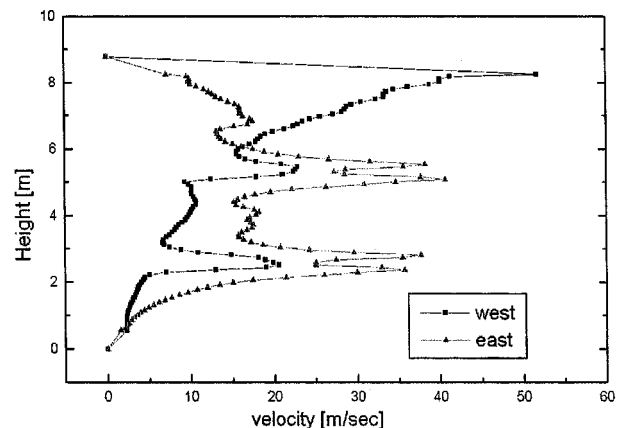


Fig. 6. Y-axis velocity in EDC pyrolysis furnace.

Table 3. Results of numerical analysis in furnace outlet

	Pressure[KPa]	Velocity[m/sec]	Temperature[K]
Outlet average	$1.01 \times 10^5$	69.99	1492.9
Min.	$-0.63 \times 10^5$	0.03	512.0
Max.	$0.08 \times 10^5$	81.27	2229.0

다. 즉 반응기에 의하여 한 영역의 유동이 다른 영역의 유동에 영향을 미칠 수 있는 기회가 줄어들게 되어 영역별로 다른 형태와 크기의 유동을 형성한다. West영역은 평균유속이 17 m/sec, east영역은 21 m/sec로 east영역이 2.0-4.0 m/sec 빠른 유속을 나타내는데, 출구로 편향되는 유동이 원인이라 판단된다. 또한 특히 유속이 빠른 가열로 상부와 중간부분에서 west영역은 약 20 m/sec, east영역은 약 40 m/sec의 유속을 형성하는 두 구역이 나타난다. West영역 높이가 약 8 m에 형성되는 빠른 유속은 낮은 압력의 출구로 향하는 유동변화에 의하여 형성된다. 이러한 현상은 가열로 출구주위에서의 압력, 속도, 온도결과 최대유속이 81.0 m/sec로 나타난 것과 일치한다(Table 3). 가열로 높이로 4 m와 2 m부근의 급격한 속도의 증가는 버너에서 유입된 유동의 영향이 원인이다. 가열로 내부에서 형성된 속도분포, 온도분포 등을 통해 west반응기와 east반응기를 비교하였을 경우 출구의 위치가 원인이 되어 west영역에 상대적으로 높은 온도가 형성되므로 west 반응기에 열이 많이 전달될 수 있다. 위치상으로 출구에서 상대적으로 떨어진 east반응기가 하부의 고온영역에 가깝기 때문에 반응기 출구쪽에서 온도가 급격히 상승한다. 결과적으로 east와 west반응기 주위의 서로 다른 온도분포와 유동장의 영향으로 열전달이 두 반응기에서 서로 다르다.

#### 4-2. 반응기 외벽으로의 대류 및 복사열전달의 영향

가열로 내부반응기로의 열전달 효과를 확인하기 위하여 반응기 외벽과 근처의 대류 열 홀릭스, 복사 열 홀릭스, 온도 등을 살펴보았다.

##### 4-2-1. 반응기 외벽온도변화

Fig. 7은 반응기 길이에 따른 반응기 외벽의 온도 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 west반응기와 east반응기는 서로 다른 외벽온도분포가 되는 것을 나타낸다. West반응기는 east반응기에 비하여 처음에 약 40 K정도 높게 형성된다. 그러나 반응기 출구쪽에 가서는 두 반응기의 온도차이가 줄어들어 그 온도차이는 거의 없다. 이 결과에서 반응기 입구부근에서 west반응기의 외벽온도가 높은 이유는 가열로 상부에서 형성된 고온영역이 영향을 미쳤기 때문으로 보인다. 또한 각 반응기는 길이에 따라 피크형태의 온도분포를 형성함을 보여준다. 온도분포

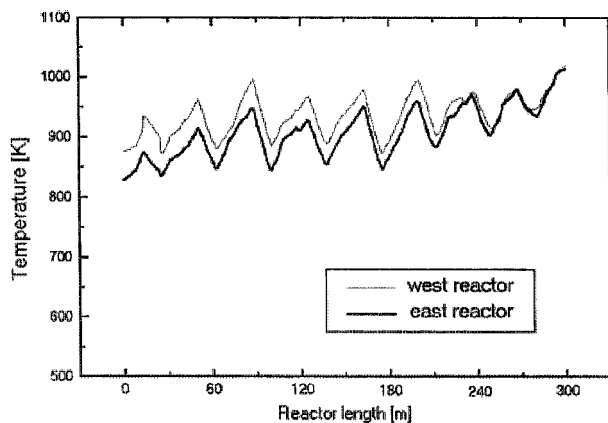


Fig. 7. Comparison of west reactor and east reactor for the outside wall temperature.

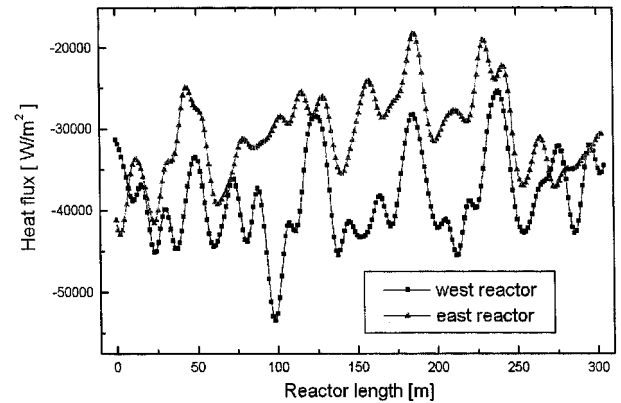


Fig. 8. Comparison of west reactor and east reactor for the convective heat flux.

가 피크형태를 나타내는 이유는 가열로에서 반응기의 굽어진 부분은 버너로부터 멀리 열을 효율적으로 전달 받지 못하기 때문에 그 전후의 위치보다 온도가 낮기 때문인 것으로 고려된다. 특히 반응기 내부유동을 고려할 경우 이러한 굽어진 부분에서 코크생성현상이 많이 일어날 수 있으므로 외부에서 급격한 온도변화는 코크와 관련하여 내부 EDC 열분해 반응에 많은 영향을 미친다. 즉 국부적인 코크생성에 도움을 주어 압력강하가 생기게 되어 주 생성물의 수율에 영향을 미친다. 이러한 온도피크의 높이를 예측함으로써 반응기 재료선택에 필요한 정보를 얻을 수 있다. 이 결과는 보고된 결과와도 일치한다[3].

##### 4-2-2. 반응기 외벽주위에서 대류에 의한 열 홀릭스

Fig. 8은 반응기 외벽주위에서 대류에 의한 열 홀릭스 분포이다. 반응기 외벽의 온도분포결과에서 나타난 출구의 위치와 굽어진 반응기 효과 등이 유사하게 나타나고 있다. 이 그림에서 열 홀릭스의 경우(-) 기호를 가지는 것은 외부로부터 열을 흡수하는 것을 의미한다. 따라서 (-)값이 커질수록 흡수되는 열 홀릭스도 커진다. 온도가 높게 형성되는 west반응기로 전달되는 열 홀릭스가 east반응기로의 전달량 보다 상대적으로 west반응기의 평균대류량은  $-3.8 \times 10^4 \text{ w/m}^2$ , east반응기의 경우  $-3.0 \times 10^4 \text{ w/m}^2$ 으로 west반응기로 전달되는 열량이 약  $0.8 \times 10^4 \text{ w/m}^2$  정도 크다. 즉 west반응기의 대류열전달이 east반응기에 비하여 크다. 따라서 반응기 내부에서 필요이상의 고온이 형성될 가능성이 있다. Fig. 4의 반응기 내부 온도분포를 고려하였을 경우 반응기에서는 입구로부터 10%까지 급격한 온도상승이 이루어지므로 초기에 열 홀릭스가 큰 east반응기가 더 적절한 형태가 된다. 따라서 최적연소조건을 위하여 west반응기와 east반응기에 대하여 각각 서로 다른 조업형태가 필요하다. 유속이 크며 온도가 낮은 west영역에 대하여 유량을 적게 투입하면서 과잉산소량을 증가시켜 주어야 하며, 유속이 낮으며 고온인 east영역에 대하여 반대로 유량을 크게 해주면서 산소량을 줄이는 방안이 효율적일 것이다. 또한, 반응기가 굽어진 영역 부근에서 복잡한 유동변화에 의하여 대류 열 홀릭스의 변화가 크며, 차이가 큰 곳은 약  $1.0 \times 10^4 \text{ w/m}^2$  정도 까지 이른다. 그러나 반응기 앞부분과 뒷부분에서 반대 경향을 나타내며 특히 east반응기 초반부의 큰 열 홀릭스는 출구쪽으로 편향되는 유동에 의하여 대류에 의한 열 전달은 외벽온도분포와는 관계없이 크다. 따라서 최적의 연소조건을 확보하기 위하여 각 반응기에 대하여 가열로 상부, 중부, 하부, west, east 영역 각각에 대하여 서로 독립적으로 운전될 필요가 있다.

##### 4-2-3. 반응기 외벽주위에서 복사에 의한 열 홀릭스

Fig. 9는 반응기 외벽주위에서 복사에 의한 열 홀릭스의 분포이다. 복사 열 홀릭스의 경우 가열로의 구조상의 문제로 유발되는 유동의

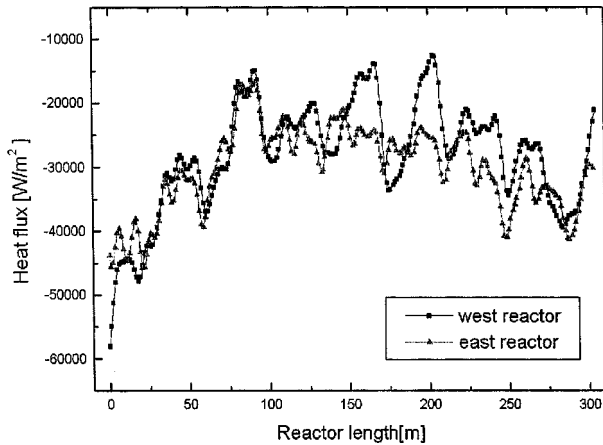


Fig. 9. Comparison of west reactor and east reactor for radiative heat flux.

Table 4. Comparison of average fluxes of west and east reactors

	West reactor	East reactor
Convection heat flux[W/m <sup>2</sup> ]	$-3.8 \times 10^4$	$-3.0 \times 10^4$
Radiation heat flux[W/m <sup>2</sup> ]	$-2.9 \times 10^4$	$-3.0 \times 10^4$
Convection heat flux at 10% of reactor length[W/m <sup>2</sup> ]	$-3.8 \times 10^4$	$-3.8 \times 10^4$
Radiation heat flux at 10% of reactor length[W/m <sup>2</sup> ]	$-4.6 \times 10^4$	$-4.2 \times 10^4$

변화에 따른 영향이 미미한 것으로 나타났다. EDC 열분해 가열로 내에서 복사 열 홀릭스에 대하여 고려되어야 할 문제는 두 가지이다. 첫째, 어느 부분에서 복사효과가 두드러지게 나타나는가에 관한 것으로서 복사열전달은 버너의 위치와 내부 구조물의 형태에 따라 달라진다. 가열로 상층부, 즉 반응기 입구부근에서는  $-5.0 \times 10^4 \sim -4.0 \times 10^4$  w/m<sup>2</sup>로 복사에 의한 열 홀릭스가 크다. 이것은 버너의 위치에 기인한 것이며 반응기 후반부의  $-4.2 \times 10^4 \sim -4.0 \times 10^4$  w/m<sup>2</sup>영역은 가열로 하부에 형성된 고온영역의 영향을 받은 것으로 고려된다. 둘째, 대류 열전달과 복사열전달 중에서 어떤 형태의 열전달이 지배적인 것인가에 관한 것이다. 이러한 고려는 계산결과를 실제 공정에 적용하여 최적의 연소조건을 설정할 경우 접근 방법이 달라진다. 따라서 본 연구에서는 대류열전달과 복사열전달에 대하여 복합적으로 고찰을 하는 것에 의미를 두고 있다. 대류 열 홀릭스와 복사 열 홀릭스를 비교한 Table 4에 의하면 가열로 전체에 대하여 유동혼합의 효과를 복잡하게 받는 west반응기를 제외하고 서로 차지하는 비율이 비슷하다. Fig. 4의 반응기 내부 온도분포를 고려하였을 경우 입구로부터 전체길이의 10%에 해당하는 영역까지 온도가 집중적으로 상승한다. 반응기 입구로부터 전체길이의 10%에 해당하는 영역이 공정 전체의 조업성능을 결정한다고 판단된다. Table 4에 반응기 전체의 입구로부터 전체길이의 10%에 해당하는 영역의 열 홀릭스 결과를 나타냈다. Table 4에 의하면 입구로부터 전체길이의 10%에 해당하는 영역에 대하여 두 반응기 모두가 복사 열 홀릭스가 약  $1.0 \times 10^4$  w/m<sup>2</sup>정도 크게 형성되었다. 이러한 결과를 통하여 반응기의 조업형태를 조절하는 경우 복사에 의한 열전달이 대류에 의한 열전달 보다 중요한 열전달 수단으로 작용할 것으로 판단된다.

이와 같이, 거대 시스템이면서 내부의 반응과 유동이 기상에서 이루어지므로 복잡하고 급격한 변화를 가질 수 있으며, 수율을 높이고, 운전기간을 연장하기 위하여 조업형태도 적절히 조절되어야 함을 알 수 있다.

## 5. 결 론

EDC 열분해 가열로에 대하여 대류, 복사, 전도에 의한 열전달과 난류유동 및 연료 연소반응 등을 포함하는 수치모사연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 가열로 내부에서 온도, 유동, 열 홀릭스 분포가 가열로를 동서로 나누어 보았을 때 비대칭이었다. 그 결과, 각 반응기로 주입되는 열량의 차이가 크게 나타났다. 이러한 원인은 한쪽 벽면에 쏠려있는 출구의 위치로 인한 유동의 편향과 가열로 내부가 세 영역으로 나누어진 결과로 인한 대류열전달의 차이가 원인이었다.

둘째, 가열로 전체에 대해서 복사열전달이 지배적이라는 기존 연구의 결과와 다르게 대류열전달과 복사열전달이 비슷하게 영향을 미치고 있었다. 그러나 반응기내에서 온도가 급격히 상승되는 입구에서 초기 10%까지만 살펴보았을 때 복사열전달이 지배적이었다.

셋째, 반응기의 굽어진 영역에서는 반응기 외벽 온도, 열 홀릭스 등이 다른 영역에서 작았다.

이상과 같은 문제점을 해결하는 최적 연소조건을 설정하기 위하여 각 영역에 접하는 버너에 대하여 개별적인 연소조건 형성하는 방법, 복사열전달이 큰 영역에 대하여 벽을 설치하여 유동에 따른 대류열전달을 증가시키면서 복사열전달을 감소시키는 방법, 반응기가 굽어진 부분에 대하여 다른 물성을 가진 물질 사용하는 방법, 그리고 반응기가 굽어진 부분에 접하는 버너의 유입량을 증가시키는 방법, 특히 가열로 하부에 존재하는 고온영역으로 인한 반응기 내부에서 불필요한 고온생성을 억제하기 위하여 각 가열로 버너 열 그룹마다 들어가는 연료량 변화 등의 방법을 이용하여 반응기에 전달되는 열을 효과적으로 조절하면 에너지 효율을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

## 사용기호

$A_k$	: pre-exponential factor(consistent units)
$a$	: absorption coefficient [m <sup>-1</sup> ]
$C_j$	: molar concentration of each reactant species [kmol/m <sup>3</sup> ]
$CH_4$	: methane
$C_2H_6$	: ethane
$C_3H_8$	: propane
$C_4H_{10}$	: butane
$CO$	: carbon monooxide
$CO_2$	: carbon dioxide
$E_k$	: activation energy for the reaction [J/mol]
$G_b$	: generation of turbulence due to buoyancy
$G_k$	: the rate of production of turbulent kinetic energy
$G_p$	: incident radiative heat flux at point P [W/m <sup>2</sup> ]
$g_i$	: gravity acceleration [m/sec <sup>2</sup> ]
$H_2O$	: water
$h_j$	: enthalpy of j species [J/mol]
$I$	: total hemispherical intensity [W/m <sup>2</sup> ]
$I_n$	: radiation intensities entering the control volume [W/m <sup>2</sup> ]
$I_{n+1}$	: radiation intensities leaving the control volume [W/m <sup>2</sup> ]
$J_j$	: flux of j species [W/m <sup>2</sup> ]
$J_p$	: radiosity in point P [W/m <sup>2</sup> ]
$j$	: input energy of reaction and radiation [J/m <sup>2</sup> ·sec]
$k$	: thermal conductivity of compound [J/m·sec·K]
$k_t$	: thermal conductivity of turbulence flow [J/m·sec·K]

P	: pressure [atm]
$Q_i$	: any point
R	: gas constant(8.314) [J/K·mol]
T	: absolute temperature [K]
$S_h$	: input energy of reaction and radiation [J/m <sup>2</sup> ·sec]
$V_{L,k}$	: exponent on the concentration of reactant

#### 그리스 문자

$\delta_s$	: distance traveled by radiation beam [m]
$\varepsilon$	: dissipation rate of $\kappa$
$\rho$	: density of fluid [kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau_{ij}$	: shear stress [Pa]
$\varepsilon_w$	: wall emissivity
$\theta$	: polar angle [Rad]
$\phi$	: azimuthal angle [Rad]
$\kappa$	: turbulent kinetic energy
$\sigma_h$	: turbulent Prandtl number
$\sigma_\kappa$	: Prandtl number governing the turbulent diffusion of $\kappa$
$\sigma_\varepsilon$	: Prandtl number governing the turbulent diffusion of $\varepsilon$
$\sigma_s$	: scattering coefficient
$\sigma$	: Stefan-Boltzmann constant( $5.672 \times 10^{-8}$ ) [W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> ]
$\omega$	: solid angle [sr]
$\mu_t$	: turbulent viscosity

2. Lobo, W. E. and Evans, J. E.: *Trans. AIChE J.*, **35**, 743(1939).
3. Vercammen, H. A. J. and Froment, G. F.: ACS Symposium Series No. 65, Chemical Reaction Engineering, Houston(1978).
4. Vercammen, H. A. J. and Froment, G. F.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **23**, 329(1980).
5. Hottel, H. C. and Sarofim, A. F.: "Radiative Transfer," McGraw-Hill, New York(1967).
6. Ramana rao, M. V., Plehiers, P. M. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1223(1988).
7. Ranzi, E., Grotoli, M. G., Bussani, G., Che, S. C. and Che, Z. G.: *La chimica and L'industria*, **75**, 261(1993).
8. Heynderickx, G. J. and Froment, G. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 914 (1998).
9. Carvalho, M. G. and Farias, T. K.: *Trans IChemE*, **76**, Part A, February(1998).
10. Modest, M. F.: "Radiative Heat Transfer," McGraw-Hill, New York(1993).
11. Carvalho, M. G., Farias, T. and Fontes, P.: ASME HTD, Fundamentals of Radiation Heat Transfer, **160**, 17(1991).
12. Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: "Fundamentals of Air Pollution Engineering," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey(1988).
13. Park, Y. G., Choi, B. S., Oh, J. S., Lee, S. W. and Yi, J.: *Theories and Application of Chemical Engineering*, **4**, 3533(1998).

#### 참고문헌

1. Jung, G. H.: "Petroleum Chemical Industry," Pochinche Co., Seoul (1996).