

암모니아 합성반응기의 다중성 및 최적화

이 성준, °합 재용, 이 현구

서울대학교 공과대학 화학공학과

암모니아 합성을 위한 다단식급냉반응기를 대상으로 물질 및 에너지보존법칙을 적용하여 수식 모델을 전개하였다. 실제 4단반응기의 설계 및 운전자료를 기준으로 하여 정상상태의 다중성을 해석하고 각 촉매층의 체적비와 반응물의 공급유량비에 대한 최적화 연구를 수행한 결과 실제 조업조건 하에서 3개의 서로 다른 정상상태가 존재하며 실제설계 및 조업조건은 최적조건을 다소 완화한 조건에 상당한 것임을 확인하였다.

1. 서론

암모니아는 질소비료의 주요 공급원으로서 그 수요는 세계적으로 상당한 양에 달하고 있어 암모니아 합성반응기의 설계 및 운전에 관한 연구는 매우 큰 의의를 지니며 현재에도 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고있다.

암모니아 합성반응은 급격한 발열을 수반하며 150 기압 이상의 고압하에서 이루어지므로 반응기의 안정된 조업이 요구된다. 본 연구의 대상이 되는 반응기는 촉매층이 4개 존재하며 각 촉매층사이에 저온의 반응물이 공급되어 촉매층내의 반응혼합물과 반대방향으로 흐르면서 반응으로 인하여 발생하는 열을 제거하여 주는 다단식 급냉반응기(multi-bed quench reactor)이다.

암모니아 합성반응에는 일반적으로 여러가지 급속이 포함된 철촉매를 사용하며[1,2], 반응속도식에 관하여는 Temkin 과 Pyzehv[3]가 처음으로 속도식을 제안한 이래로 많은 연구가 이루어져 왔다. Brill[1]과 Guacci등[2]은 실험적으로 Temkin의 반응속도식이 타당함을 입증하였고 Denbigh[4] 그리고 Dyson 과 Simon[5]은 속도식에 활동도를 도입하여 실제공정에서와 같은 고압하에서도 사용할 수 있게 하였으며 Hays 와 Poska[6]는 율속단계로 질소의 흡착과 표면반응을 동시에 고려하여야 함을 밝혔다. 또한 Singh 와 Saraf[7]는 촉매입자에 대한 유효성 인자를 반응속도식에 도입하여 autothermal reactor에 적용한 결과 실제공정의 결과와 잘 부합함을 보였다.

암모니아 합성반응기에 대하여는 Baddour등[8]이 촉매층이 하나로 이루어져 있는 autothermal reactor에 대한 수학적 모델을 확립하고 그 해석 결과가 실제공정의 조업데이터와 잘 맞는 것을 보여 주었다. 한편 다단식 급냉반응기에 대하여는 Gaines[9]가 수학적 모델을 세우고 여러변수들에 대한 영향을 조사하여 온도 제어방침에 관한 연구를 하였으며 Singh 와 Saraf[7]

는 촉매층의 수를 여러가지로 바꾸어가면서 연구하였다. 또한 Reddy 와 Husain[10] 그리고 Gaines[11]는 반응기의 운전조건의 변화가 나타내는 영향을 분석하여 각 조업조건의 최적치를 추적하였고 Slack 과 James[12]는 여러 변수들의 영향을 체계적으로 분석하여 실제공장 자료와 관련지어 검토하였다.

총태의 연구는 주로 반응기의 거동에 미치는 조업 변수들의 영향을 조사하고 sensitivity를 분석하는 내용이 많으며 현재까지 다단식 급냉반응기에 대하여 정상상태의 다중성 및 동특성에 관한 연구는 미진한 상태에 있다. 그러나 반응기의 안정된 조업과 효율적인 운영을 위해서는 정상상태의 다중성 및 최적화에 관한 연구가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 다단식 급냉반응기로서 촉매층이 4개로 되어있는 반응계를 대상으로 수학적인 모델을 설정하여 정상상태의 다중성을 점검하고 주요 변수들의 영향을 분석, 검토하는 한편 각 촉매층의 체적비율과 반응물의 공급비율을 최적화하는 방침을 제시하였다.

2. 반응속도식

본 연구에서는 Temkin 과 Pyzehv[3]에 의하여 제안된 반응속도식을 근거로 하여 고압하에서의 공정에 적용될 수 있도록 Denbigh[4], Dysen 과 Simon[5] 그리고 Gaines[9]가 보완한 속도식을 사용하였는데 이 식은 다음과 같이 표현된다.

$$r = k_2 \gamma [K^2 a_{N_2} (a^{3H_2} / a^{2NH_3})^n - (a^{2NH_3} / a^{3H_2})^{1-n}] \nu \quad (1)$$

Al_2O_3 와 K_2O 를 소량 포함한 철 촉매를 사용할 때 n 값은 0.55로 보고되어 있으며 ν 의 값은 1로 취한다. 역반응속도상수인 k_2 와 평형상수 K 는 다음과 같이 절대온도 $T(K)$ 의 함수로 주어진다[2,13].

$$k_2 = 4.8342 \times 10^3 \exp(-39057/RT) \quad (2)$$

$$\log K = -2.691122 \log T - 5.519265 \times 10^{-5} T + 1.848863 \times 10^{-7} T^2 + 2001.6/T + 2.6899 \quad (3)$$

각 성분의 활동도 a_i 는 몰분율 x_i 와 활동도계수 γ_i 및 전압 P 의 곱으로 주어지는데, 즉 $a_i = x_i \gamma_i P$, 각 성분에 대한 활동도계수는 다음식에 의하여 절대온도(K)와 절대압력(atm)의 함수로 계산될 수 있다.

$$\gamma_{H_2} = \exp[P \exp(-3.840 T^{0.125} + 0.541) - P^2 \exp(-0.1263 T^{0.5} - 15.98)] + 300 \exp(-0.011901 T - 5.941) \times [\exp(-P/300) - 1] \quad (4)$$

$$\gamma_{N_2} = 0.93431737 + 0.3101804 \times 10^{-3} T + 0.295896 \times 10^{-3} P - 0.2707279 \times 10^{-6} T^2 + 0.4775207 \times 10^{-6} P^2 \quad (5)$$

$$\gamma_{NH_3} = 0.1438996 + 0.2028538 \times 10^{-2} T - 0.4487672 \times 10^{-3} P - 0.1142945 \times 10^{-6} T^2 + 0.227611216 \times 10^{-6} P^2 \quad (6)$$

유효성인자 η 에 대하여는 Dyson 과 Simon[5]이 다음식을 제시하였다.

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 \phi + b_3 T^2 + b_4 \phi^2 + b_5 T^3 + b_6 \phi^3 \quad (7)$$

여기서 T 는 절대온도(K), 그리고 ϕ 는 질소의 전환율을 나타내며 b_i 들은 압력에 관계되는 상수로 그 값을 Table 1.에 수록하였다.

Table 1. Numerical values for the parameters(b_0 - b_6) contained in Eq. (7).

Pressure(atm)	150	225	300
b_0	-17.539096	-8.212553	-4.675725
b_1	0.07697849	0.03774149	0.02354872
b_2	6.900548	6.190112	4.687853
$b_3 \times 10^4$	-1.082790	-0.535457	-0.346331
b_4	-26.42469	-20.86963	-11.28031
$b_5 \times 10^8$	4.927648	2.379142	1.540881
b_6	38.93727	27.88403	10.46627

3. 반응기의 모델 설정

본 연구의 대상이 되는 반응기는 촉매층을 여러개 두고 각 촉매층 사이에 저온의 반응물을 추가로 주입하여 반응열을 제거하여 주는 단단식 급냉반응기이다. 여기서는 수직 촉매층 주위로 저온의 반응물이 흘러내려가 최하단의 촉매층에서 나오는 생성물과의 열교환으로 예열된 다음 다시 촉매층 중앙의 관을 통하여 반응기 최상단까지 올라가 첫번째 촉매층에 유입된다. 이때 촉매층 외벽은 단열되어 있으며 중앙의 관내와 관밖의 촉매층 사이에 열교환이 이루어지도록 되어있다. 반응기는 Fig.1.에 보인바와 같이 촉매층부, 냉각부 및 열교환부로 나눌 수 있으며 각 부분에 대하여

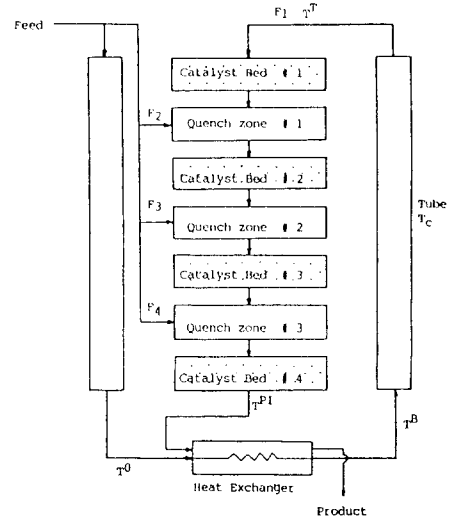


Fig.1. Schematic diagram showing the structure of a typical multi-bed quench reactor.

물질 및 에너지수지식을 세우게 된다.

(1) 촉매층부

반응기 상단으로부터 j 번째 촉매층을 하첨자 j 로 표시하고 이 촉매층에서의 물질수지식을 세우면 다음과 같다.

$$F_{H_2j} \frac{dX_j}{dz_j} = r(X_j, T_j; P) V_j \quad (8)$$

또한 에너지수지식은 다음과 같이 표현된다.

$$(FCp)_{r,j} \frac{dT_j}{dz_j} = -\frac{2}{3} \Delta H r(X_j, T_j; P) V_j - U(T_j - T_{c,j}) \quad (9)$$

$$(FCp)_{c,j} \frac{dT_{c,j}}{dz_j} = U(T_{c,j} - T_j) \quad (10)$$

식 (8), (9) 및 (10)에 대한 경계조건은 아래와 같이 주어진다.

$$X_j(0) = X_{j-1}(1), T_j(0) = T_{j-1}(1), T_{c,j}(0) = T_{c,j-1}(1) \quad (11)$$

여기서 하첨자 r 는 촉매층 그리고 c 는 촉매층 중앙의 반응물이 통과하는 관을 나타낸다. 또한 C_p 는 몰당의 열용량계수, ΔH 는 암모니아 1몰당의 반응열, 그리고 U 는 heat conductance(총괄열전달계수 \times 열전달면적)를 나타낸다.

각 성분의 열용량계수는 온도 500~900 K의 범위 및 압력 200~1000 atm의 범위에서 다음과 같이 온도 $T(K)$ 와 압력 $P(atm)$ 의 함수로 주어진다.

$$C_{p,H_2} = 6.952 - 0.04576 \times 10^{-2} T + 0.09563 \times 10^{-5} T^2 - 0.2079 \times 10^{-9} T^3 \quad (12)$$

$$C_{p,N_2} = 6.903 - 0.03753 \times 10^{-2} T + 0.1930 \times 10^{-5} T^2 - 0.6861 \times 10^{-9} T^3 \quad (13)$$

$$C_{p,NH_3} = 6.5846 - 0.61251 \times 10^{-2} T + 0.23663 \times 10^{-5} T^2 - 1.5981 \times 10^{-9} T^3 + (96.1678 - 0.067571 P + (-0.2225 + 1.6847 \times 10^{-4} P) T + (1.289 \times 10^{-4} - 1.0095 \times 10^{-7} P) T^2) \quad (14)$$

$$C_{p,CH_4} = 4.75 - 1.2 \times 10^{-2} T + 0.303 \times 10^{-5} T^2 - 2.63 \times 10^{-9} T^3 \quad (15)$$

$$C_{p,Ar} = 4.9675 \quad (16)$$

또한 반응열 ΔH 는 다음 식으로부터 계산될 수 있다.

$$\Delta H = -23840.57 + (P-300)(1.08 + (P-300)(0.01305 + (P-300) \times (0.83502 \times 10^{-5} + (P-300)(0.65934 \times 10^{-7}))) + 4.5(1391-T) \quad (17)$$

(2) 촉매층사이의 냉각부

냉각부(quench zone)에서는 나오는 생성물과 저온의 반응물이 혼합되어 냉각될 뿐이고 반응은 일어나지 않으므로 다음의 에너지수지식 만이 의미를 갖게 된다.

$$(FCp)_{q,i} T_{q,i} + (FCp)_{r,j} T_j |_{z_j} = 1 \\ = [(FCp)_{q,i} + (FCp)_{r,j}] T_{j+1} |_{z_{j+1}} = 0 \quad (18)$$

이 식에서 하첨자 i 는 반응물 입구로부터 i 번째 냉각부를 나타내며, q 는 냉매로서 작용하는 저온의 반응물을 표시한다.

(3) 열교환부

열교환부에서는 반응이 일어나지 않고 열교환만 일어나므로 생성물편과 반응물편 각각에 대하여 다음의 에너지수지식만 적용된다.

$$(FCp)_{r,j} \frac{dT^P}{dz_h} = U_h(T - T^P) \quad (19)$$

$$(FCp) \frac{dT}{dz_h} = U_h(T^P - T) \quad (20)$$

여기서 T^P 는 마지막 촉매층을 나와서 열교환기를 통과하는 반응생성물의 온도를, 그리고 T 는 세토이 열교환기로 도입되는 저온의 반응물을 나타내며 U_h 는 열교환기의 총괄열전달계수이다. 또한 뒷 식에 적용되는 경계조건은 다음과 같다.

$$\text{at } z_h = 0, \quad T^P = T_4(1) = T^P_1 \text{ and } T = T^0 \quad (21)$$

4. 결과 및 검토

본 연구에서는 촉매층이 4개인 다단식 급냉반응기에 대하여 정상상태의 다중성을 체계적으로 조사, 분석하였다. 이를 위하여 문헌에서 광범위하게 반응기의 설계조건과 조업조건을 조사하여 Table 2에 나타난 바와 같이 표준반응계를 설정하였으며 먼저 이 표준반응계를 해석한 다음 조건을 변화시켜 가면서 정상상태의 다중성에 미치는 영향을 분석하였다.

먼저 Table 2에 설정된 표준반응계에 대하여 열교환부를 거쳐 반응부의 하단에서 촉매층 중앙부의 관으로 유입되는 반응물의 온도 T^B 를 변화시켜 가면서 반응기 출구에서의 수소의 전환율을 계산한 결과를 검토하면 T^B 가 감소함에 따라서 수소의 전환율이 증가하는 경향을 보이는데 대략 260°C 에 이르러 되면 전환율이 급격하게 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 이로부터 정상상태의 다중성이 존재하리라는 것을 예측할 수 있다.

정상상태의 다중성이 나타나는 경우에는 마지막 촉매층의 출구에서 수소의 전환율을 가정하고 shooting method를 반복사용하여 촉매층 중앙부로 공급되는 반응물의 온도 T^B 와 첫째 촉매층에 유입되는 반응물의 온도 T^P 를 계산하게 된다. 표준반응계에 대하여 이

Table 2. Standard conditions for the reactor system under consideration.

Catalyst bed volumn	Bed 1	325.69 ft ³
	Bed 2	428.86 ft ³
	Bed 3	635.89 ft ³
	Bed 4	898.40 ft ³
Catalyst bed length		80 ft
Catalyst activity(ν)		1
Overall heat conductance(U)		99,000Btu/hr.K
Pressure(P)		150 atm
Feed temperature(T)		177 ° C
Feed composition	H ₂	63.0 %
	N ₂	21.5 %
	NH ₃	2.0 %
	CH ₄	6.0 %
	Ar	7.5 %
Quench ratio	Bed 1	24649 lbmol/hr(50%)
	Bed 2	10352.6 lbmol/hr(21%)
	Bed 3	8873.6 lbmol/hr(18%)
	Bed 4	5422.8 lbmol/hr(11%)

계산과정을 거쳐 얻은 결과를 Fig.2에 곡선 (1)로 나타내었는데 비교적 좁은 영역이지만 정상상태가 3개 존재하게 되는 영역이 있음을 알 수 있다. 여기서 T^B 가 260°C 이하로 되면 낮은 전환율의 정상상태 하나만 존재하게 되므로 T^B 가 감소함에 따라서 수소의 전환율이 증가하다가 260°C 근처에 이르러 갑자기 전환율이 크게 감소하는 현상을 나타내게 되는 것이다.

Fig.2 에는 반응기 압력의 영향을 분석하기 위하여 표준반응계의 조건중에서 압력만을 150기압으로부터 225기압 및 350 기압으로 변화시켰을 때의 결과를 서로 비교할 수 있도록 나타내었다. 이로부터 반응기의 압력이 높을 때에 높은 수소의 전환율을 얻을 수 있으며 반응물의 공급온도도 낮게 유지할 수 있음을 발견한다. 그러나 압력이 높을수록 곡선의 변곡현상이 심해지고 정상상태의 다중성영역이 더 넓어지는 경향을 보인다.

Fig.3 과 Fig.4 는 각각 반응물 총유량과 반응기 내부의 촉매층과 중앙관 사이의 총괄열전달계수에 대하여 다중성을 조사하여 나타난 것으로 반응물 공급유량이 작을수록, 그리고 총괄열전달계수가 클수록 다중성영역이 넓어지는 것을 관찰할 수 있다.

각각의 경우에 있어서 수소의 최대전환율을 나타내는 정상상태는 upper branch의 왼쪽 끝부분에 인접하여 나타나기 때문에 T^B 가 약간만 감소하여도 낮은 전

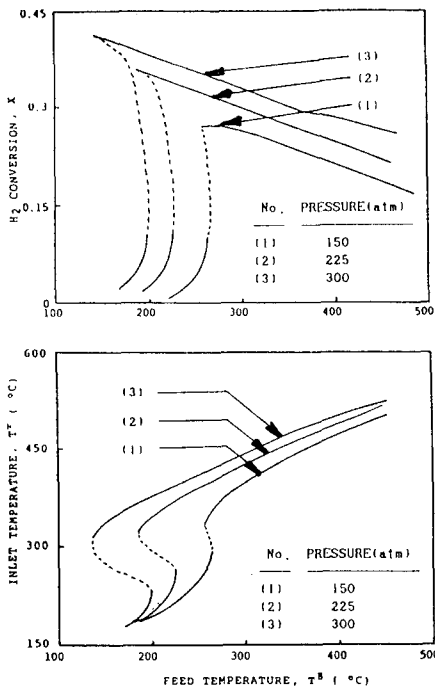


Fig.2. Steady state multiplicity and the effect of the pressure on the performance of the four-bed quench reactor.

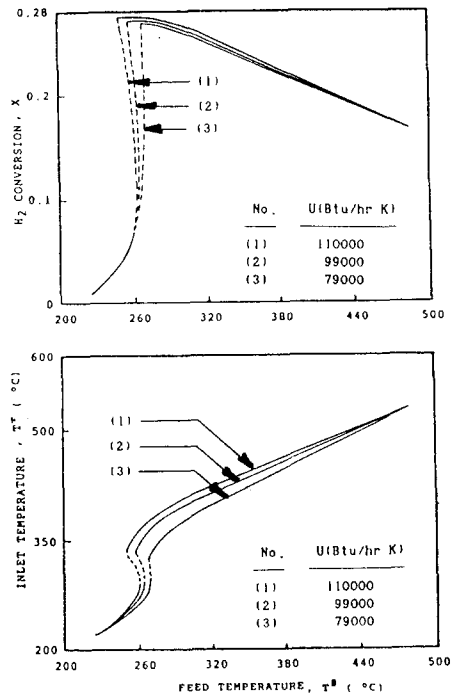


Fig.4. Effect of the overall heat conductance on the steady state multiplicity and the reactor performance of the four-bed quench reactor.

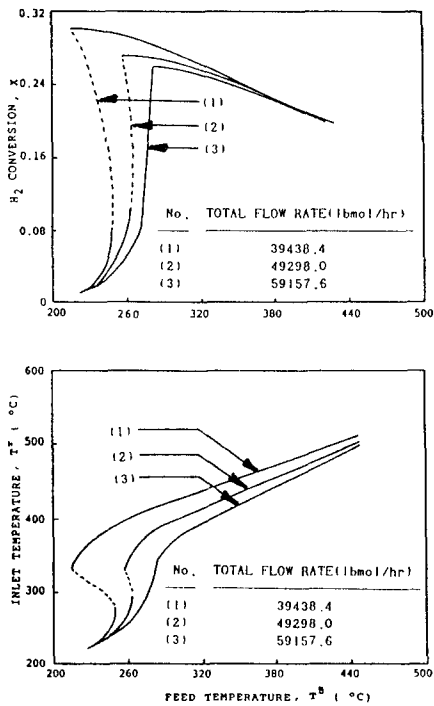


Fig.3. Effect of the feed flow rate on the steady state multiplicity and the reactor performance of the four-bed quench reactor.

환율의 정상상태로 이동하게 되어 반응이 정지되는 위험이 있게된다. 그러므로 최대전환율을 갖는 조건에서 조업하려면 아주 정밀한 온도제어 방침을 강구할 필요가 있음을 알수 있다. 각 경우에 있어서 낮은 압력에서 조업하거나 반응물 유입유량을 크게 그리고 총괄열전달계수를 작게하는 경우 정상상태 다중성이 사라지게 되어 안정한 조업을 할 수 있으리라 예상되지만 이러한 경우 높은 전환율을 기대할 수 없게 된다. 이로부터 반응기의 성능은 정상상태의 다중성과 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있다.

다단식 급냉반응기에 있어서 촉매층 전체의 부피와 반응물의 총 공급유량이 지정되어 있을 때 각 촉매층의 체적을 얼마씩으로 하며 각 촉매층으로 분산되어 공급되는 반응물의 유량은 어떻게 배분할 것인가하는 문제는 반응기의 설계 및 조업과 관련하여 매우 중요한 과제이다. 본 연구에서는 다변수함수 최적화기법으로서 Steepest ascent method를 사용하여 각 촉매층의 부피와 각 촉매층으로 나뉘어 공급되는 반응물의 유량에 관하여 최적조건을 추적하는 최적화 연구를 수행하였다.

먼저 표준반응계(압력 150기압)에 대하여 최적조건을 결정하고 다시 압력 이외의 조건은 표준반응계와 같이 하면서 압력만을 140 atm 및 170 atm 으로 변화시켜 최적조건을 추적하여 Fig.5에 나타내었다.

첫째로 표준반응계에서는 1,2,3 및 4단의 체적을 거의 같은 비율로 증가시켜 나가는데 이러한 방침은 오히려 140기압에서의 최적조건과 거의 일치하는 것을

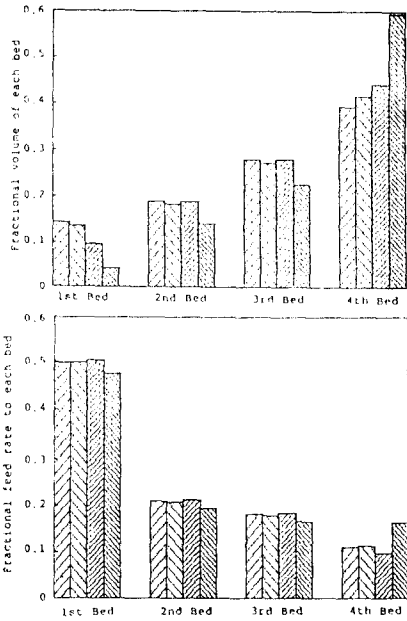


Fig.5. Optimum conditions for the catalyst bed volumes and the feed flow rates with various reactor pressures: 1st column ~standard system, 2nd column~optimum at 140atm, 3rd column~optimum at 150atm, 4th column~optimum at 170atm.

알 수 있다. 표준 반응계와 같은 150기압에서의 최적조건은 첫째단의 체적을 더 작게하는 하는 대신에 다음 단들의 체적을 조금씩 더 크게하는 방침을 제시하고 있다. 170기압에서는 1,2 및 3단의 체적을 더 작게하고 마지막 단의 체적을 훨씬 더 크게하는 방침이 제시되었다.

촉매층의 체적비에 비하면 공급유량에 대한 최적조건은 네 경우에 모두 거의 비슷한 방침을 제시하고 으며 170기압에서만 마지막 단의 체적이 훨씬 크기 때문에 그 단계 공급되는 유량이 조금 더 크게 나타나는 것으로 이해된다.

암모니아 생산속도를 검토하면 표준반응계의 경우 1130 TPD 인데 비하여 150기압에서 최적조건을 적용하면 1142.7 TPD 로 상승한다. 170기압에서는 표준반응계에서의 1151 TPD 로부터 최적조건에서 1171 TPD까지 증가한다. 그러나 140기압 하에서는 암모니아 생산속도가 표준반응계의 조건을 적용할 때 1105 TPD, 그리고 최적조건을 적용할때에는 1107 TPD로 되어 표준반응계는 150기압이 아니라 140기압에서의 최적조건에 해당하는 것으로 평가된다.

한편 표준반응계의 조건에서 반응물의 공급온도 T^0 만을 430 K 및 470 K 로 변화시켜 최적조건을 추적하여 Fig.6에 나타내었다. 촉매층의 체적은 $T^0=430$ K일 때에는 표준반응계의 조건과 거의 같으며 $T^0=470$ K인 경우에는 1, 2 및 3단의 체적을 더 작게하고 4단의 체적을 훨씬 더 크게하는 방침을 제시하고 있는데 대체로 Fig.5의 170기압, $T^0=450$ K 일때의 최적조건과 비슷한 결과를 보이고 있다. 반응물의 공급유량에 대해서

는 여기서도 Fig.5의 경우와 마찬가지로 모든 경우에 표준반응계의 조건과 거의 일치하는 결과를 나타내었다.

암모니아 생산속도에 관하여 표준반응계의 조건에서의 값과 최적조건에서의 값을 비교하면 430 K에서는 1172 TPD 로부터 1173 TPD 로, 450 K에서는 1130 TPD 로부터 1141.7 TPD 로, 그리고 470 K에서는 1080 TPD 로부터 1100 TPD 로 증가하는 것으로 관찰된다. 따라서 촉매층의 체적비율과 암모니아 생산속도를 고려할 때 표준반응계는 $T^0=450$ K에서가 아니라 $T^0=430$ K에 대한 최적조건에 해당하는 것으로 평가된다.

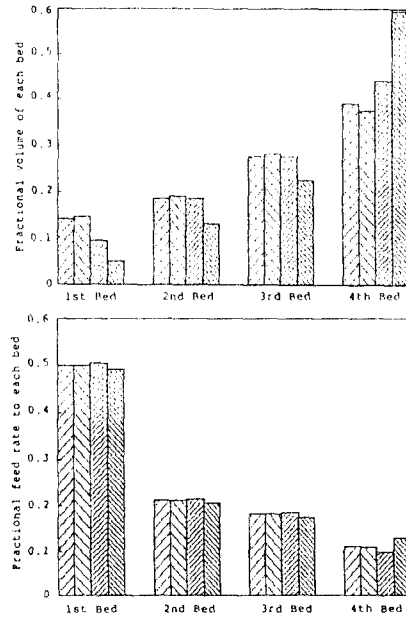


Fig.6. Optimum conditions for the catalyst bed volumes and the feed flow rates with various feed temperatures T^0 : 1st column ~standard system, 2nd column~optimum at 430 K, 3rd column~optimum at 450 K, 4th column~optimum at 470 K.

Fig.7에는 130기압, $T^0=460$ K의 상태에서 최적조건을 추적하여 표준반응계의 조건과 비교하여 나타내었다. 촉매층의 체적비율이나 반응물 공급유량의 비율이 대체로 일치하는 것을 알 수 있으며 또 암모니아 생산속도도 표준반응계의 조건에서 1051 TPD, 최적조건에서 1052 TPD 로 근접하게 나타난다. 이로부터 표준반응계는 150기압, $T^0=450$ K 일 때가 아니라 130 기압, $T^0=460$ K 일 때의 최적조건에 해당하는 것으로 관찰된다.

5. 결론

암모니아 합성반응기로서 촉매층이 4개인 다단식 급냉반응기를 대상으로 물질 및 에너지수지를 적용하여 수식 모델을 설정하고 정상상태의 다중성 및 최적화에 관한 연구를 수행하였다.

실제 조업조건하에서 반응기의 정상상태가 3개까지 존재할 수 있으며 이와 같이 정상상태의 다중성이 나타나는 영역은 반응압력이 높을수록, 반응물 공급유

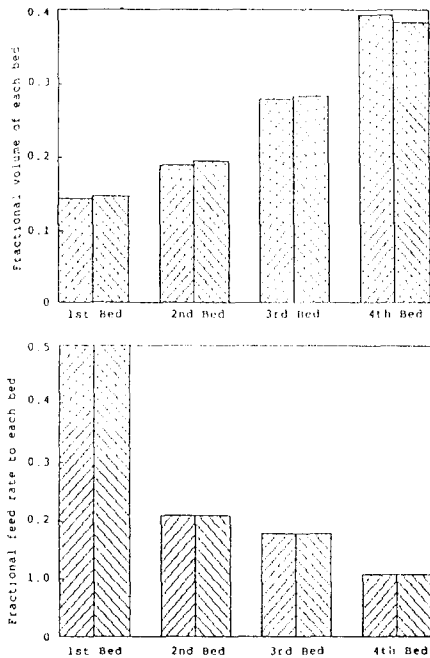


Fig.7. Optimum conditions for the catalyst bed volumes and the feed flow rates with $P=130\text{atm}$ and $T^0=460\text{K}$: 1st column~standard system, 2nd column~optimum with 130atm and $T^0=460\text{K}$.

량이 작을수록, 그리고 총괄 열전달계수가 클수록 넓어지는 경향을 보인다. 정상상태의 다중성을 나타내는 곡선상에서 수소의 최대 전환율을 나타내는 점은 upper branch의 왼쪽 끝부분에 인접하여 반응물의 공급 온도가 약간만 감소하여도 전환율이 낮은 정상상태로 이동하여 반응이 정지되기 때문에 이점 근처에서 조업하기 위해서는 정밀한 온도 제어방침이 강구되어야 한다.

최적화 연구로서 전환율을 최대화하는 각 촉매층의 체적비율과 반응물 공급유량의 배분비율을 결정하여 비교, 검토하였는데 촉매층의 체적비율이 반응물의 공급유량비율보다 전환율에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 표준반응계의 조업조건은 최적조건에서 압력이나 반응물 공급온도를 다소 상승시킨 경우에 해당되는데 이렇게 조업조건을 설정하는 것은 정상상태 다중성과 관련하여 볼 때 아주 적절한 조치라고 평가된다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 준 한국과학기술원에 깊은 감사를 드립니다.

NOTATION

- a_i : i 번째 성분의 활동도
- C_i : Feed 내의 i 의 몰농도 ($\text{lb-mol}/\text{ft}^3$)
- C_p : 몰당 열용량계수 ($\text{Btu}/\text{lb-mol}\cdot\text{K}$)
- F_i : i 번째 성분의 공급유량 ($\text{lb-mol}/\text{hr}$)
- ΔH : 반응열 ($\text{Btu}/\text{lb-mol}$)

- K : 평형상수
- k_2 : 역반응속도상수 ($\text{lb-mol}/\text{hr}\cdot\text{ft}^3$)
- P : 전압 (atm)
- R : 기체상수
- r : 반응속도 ($\text{lb-mol}/\text{hr}\cdot\text{ft}^3$)
- X_j : j 번째 촉매층내에서 수소의 전환율
- x_i : i 번째 성분의 몰분율
- T : 절대온도 (K)
- U : 총괄 열전달계수 ($\text{Btu}/\text{hr}\cdot\text{K}$)
- V : 촉매층 부피(ft^3)
- z : 촉매층의거리(전체길이에 대하여 무차원화 됨)
- Greek letters
- γ_i : i 번째 성분의 활동도계수
- η : 유효성 인자
- ϕ : 질소의 전환율

REFERENCES

1. R.Brill, "The rate equation of ammonia-synthesis on iron-type catalyst of different compositions, J. of Chem. Phys., vol.19(8), 1047(1951).
2. U.Guacci, F.Traina, G.B.Ferrari and R.Barisone, "On the application of the Temkin equation in the evaluation of catalysts for the ammonia synthesis," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol.16(2), 166(1977).
3. M.I.Temkin and V.Pyzhev, Acta. Physicochem., vol.12, 327(1940).
4. K. G. Denbigh, "Principles of chemical equilibrium," Cambridge Press, London, 1964.
5. D.C.Dyson and J.M.Simon, "A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst," Ind. Eng. Chem. Fundam., vol.7(4), 605(1968).
6. G.E.Hays and F.L.Poska, "Ammonia synthesis plant kinetics," Chem. Eng. Prog., vol.60(1), 61(1964).
7. C.P.Singh and D.N.Saraf, "Simulation of ammonia synthesis reactors," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol.18(3), 374(1978).
8. R.G.Baddour, P.L.T.Brian, B.A.Logais and J.P.Eymery, "Steady-state simulation of ammonia synthesis converter," Chem. Eng. Sci., vol.20, 281(1965).
9. L.D.Gaines, "Optimal temperatures for ammonia synthesis converters," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol.16(3), 381(1977).
10. K. V. Reddy and A. Husain, "Modeling and simulation of an ammonia synthesis loop," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol.21, 359(1982).
11. L.D.Gaines, "Ammonia synthesis loop variables investigated by steady-state simulation," Chem. Eng. Sci., 34, 37(1978).
12. A.V.Slack and G.R.James, "Ammonia, Part II.," Decker, New York, 1974.
13. L. J. Gillespie and J. A. Bettie, Phys. Rev., vol.36, 743(1930).