

에탄 열분해 공정에서 관형 반응기 내벽 온도 조건이 부산물 생성에 미치는 영향

신 찬 영,¹ 김 혜 준,¹ 안 준*²

¹국민대학교 일반대학원 기계공학과

²국민대학교 기계시스템공학부

EFFECT OF INNER WALL TEMPERATURE CONDITION OF TUBULAR REACTOR ON PRODUCTION OF BY-PRODUCT FOR ETHANE CRACKING PROCESS

C.Y. Shin,¹ H.J. Kim¹ and J. Ahn*²

¹Dept. of Mechanical Engineering, Graduate school, Kookmin Univ.

²School of Mechanical System Engineering, Kookmin Univ.

It is a essential to minimize production of by-products for economically effective petrochemical process. In order to find key factor to achieve the effective process, 2-dimensional computational fluid dynamics considering a variety of physics such as convective and radiative heat transfer and thermal cracking of ethane are carried out. The reactor is modeled as an isothermal tube, whose length is 1.2 m and radius is 0.01 m, respectively. At first, the axial distribution of representative by-products in ethane thermal cracking are investigated in each inner wall temperature conditions. Then the comparison between concentration of propene(C₃H₆) and ethane conversion is discussed with respect to inner wall temperature conditions too. Finally, both reaction rate and turbulent kinetic energy are used to identify the production mechanism of C₃H₆ under the intersection point in the plot for C₃H₆ molar concentration and ethane conversion.

Key Words : 내벽 온도 조건(Inner Wall Temperature Condition), 부산물(By-product), 전환율(Conversion), 혼합(Mixing)

1. 서 론

관형 반응기는 열분해(thermal cracking), 중합 공정(polymerization process), 의약품 생산 공정(pharmaceutical process) 등 다양한 화학 공정 산업에서 중요하게 사용되는 설비 중 하나로 유체의 유동과 함께 열전달 및 화학 반응이 동시에 일어나는 복합적인 장치이다. 관형 반응기에 대한 설계는 앞서 언급한 다양한 물리적인 현상에 대한 이해와 실험을 통한 경험의 축적을 바탕으로 진행되고 있으며, 주로 실험실 규모(pilot plant)의 기초 실험과 함께 스케일 업(scale-up) 과정이 뒤를 잇는다. 실험에 의한 거시적인 관측만을 통한 설계는

석유 화학 공정에서 많은 문제를 안고 있으며[1], 컴퓨터의 발전과 함께 그에 대한 해법으로 전산 유체 해석이 대두되고 있다.

석유화학공업에서 발생하는 많은 문제들 중 특히 공정 비용 측면에서, 부산물은 열분해 공정 이후 진행되는 정제 공정에서 발생하는 비용적인 문제와 직접적인 관련이 있다. 에틸렌 생산을 위한 에탄 열분해 과정의 경우, 운전 조건에 따라 에틸렌 선택도(selectivity)가 변하는 것으로 알려져 있으며 정제 공정의 비용을 최소화하기 위하여 관형 반응기 내 물질 및 열전달 특성과 화학 반응에 대한 상세한 연구가 필요로 하게 되고 그에 따라 전산 유체 해석이 본 분야에서 큰 강점을 가지게 된다.

하지만 종래의 연구들은 주로 1차원 해석이 대부분이며 컴퓨터의 발전과 함께 최근에 2차원 해석과 함께 반경 방향 구배에 대한 연구들이 진행 되어 오고 있다. 1차원 가정은 반경 방향에 대해 국소적으로 분포하는 부산물들과 결합을 일으키

Received: September 2, 2016, Revised: September 13, 2016,
Accepted: September 13, 2016.

* Corresponding author, E-mail: jahn@kookmin.ac.kr

DOI <http://dx.doi.org/10.6112/kscfe.2016.21.3.110>

© KSCFE 2016

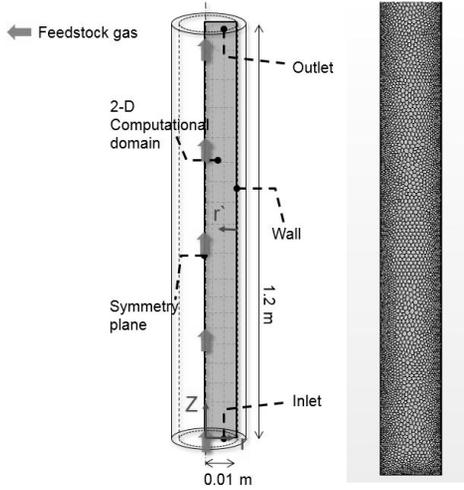


Fig. 1 The Computational domain and mesh

는 혼합의 영향을 적절하게 고려할 수 없어 부산물 생성 메커니즘과 출구 수율을 예측하는 데 많은 어려움이 있다고 알려져 있다[2].

선행 연구들을 살펴보면, 먼저 Sundaram and Froment[3]는 관형 반응기 내의 유동 형태를 층류로 가정하고 화학종 보존과 에너지 보존에 대하여 2차원 해석을 진행하였다. 나아가 Van Geem et al.[2]은 벽 함수(wall function)를 사용하여 난류 상황에서 관내 속도를 예측하고, 2차원 해석을 진행하였으며 1차원 모델과의 해석 결과 비교 및 반경 방향의 부산물을 예측과 코크 생성에 관하여 기술하였다. Grag et al.[4]의 경우, 층류 가정과 함께 등온 벽 조건에서 마찬가지로 차원비교를 진행하였으며, 레이놀즈 수(Reynolds number) 변화에 따른 에틸렌 생산량을 비교하였다.

반응 메커니즘 규명으로 인해 에틸렌 생산을 위한 에탄 열분해에 대한 좀 더 면밀한 수치해석적 접근이 가능해졌음에도 불구하고, 최근까지도 plug 유동과 층류 유동과 같이 이상적인 상황에 국한되어 수치해석이 진행되고 있다.

따라서 본 연구는 에틸렌 생산을 위한 에탄 열분해 반응기에서 벽면 온도 조건이 부산물 생성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 등온 벽면 조건을 가정, STAR-CCM+ 10.04 버전을 활용하여 전산유체역학 해석을 진행하고자 한다.

2. 해석 대상 및 반응 메커니즘

2.1 해석 대상 및 경계 조건

본 연구를 진행하기 위하여 Fig. 1과 같이 지름 0.02 m, 길이 1.2 m의 관형 반응기를 해석 대상으로 선정하였다. 해석

대상의 계산 시간 단축을 위하여 해석 대상에 대한 계산 영역을 축 대칭 2차원 평면으로 설정하였다.

대부분의 전달현상과 화학반응은 벽면 근처에서 발생하기 때문에 벽면 근처에 격자가 집중되어야 한다. 하지만 120배 정도인 계산 영역의 형상비(aspect ratio)와 반경 방향으로 위치할 격자수를 생각해 본다면 무한히 많은 격자가 생성될 것이며, 그에 대한 계산 비용 또한 증가될 것으로 예측하였다. 따라서 본 연구는 다각형 격자(polygonal mesh)를 생성하고 확장비(stretching ratio)를 1.1로 설정하여 계산 영역의 큰 형상비를 극복하고자 노력하였다. 또한 벽면 근처는 따로 사각형 격자 층(prism layer)을 생성하여 벽면 효과가 해석에 충분히 반영될 수 있도록 격자를 생성하였다.

해석결과와 신뢰도를 높이기 위하여 격자 의존성 테스트를 수행하였다. 내부 유동 문제에서 구배가 큰 영역에 다각형 격자가 배치될 경우, 해석의 정확도가 현저하게 떨어질 수 있다. 따라서 사각형 격자 층의 총 두께와 격자 층 내에 배치될 격자의 수를 변수로 설정하여 격자 의존성 테스트를 진행하였다. 케이스 간 반경 방향에 대한 축 방향 속도가 1% 차이 이내에 형성 되도록 기준을 두었으며 최종적으로 523,716개의 격자를 생성하여 해석을 진행하였다. 추가적으로 벽면에서부터 첫 번째로 위치한 격자의 y^+ 를 0.3으로 설정하였다. 화학반응 전산유체역학 해석에 있어서 적합한 첫 번째 격자의 y^+ 는 알려져 있지 않은 상태이며, 열전달에 적합한 최소 $y^+ < 5$ 기준을 감안하여 위와 같이 설정하였다.

경계조건으로는 입구 속도를 3.1 m/s, Re 수 4300, 온도는 600°C, C_2H_6 99%로 설정하였다. 제시된 입구 경계 조건은 예열기(pre-heater)를 통해 미리 가열되어 가열로 내로 들어올 때의 조건이며, 출구 조건으로는 작동 압력인 1 atm이다. 벽 경계조건으로 non-slip 조건을 사용하였으며 1123.15 K, 1173.15 K, 1223.15 K, 1273.15 K 가지 경우의 등온 내벽으로 설정하였다. 실제 가열로 내 관형 반응기 외벽 표면에 온도 및 열유속 분포는 가열로 내 버너(burner)의 위치, 곡관의 유무 등 다양한 인자의 영향을 받는다. 하지만 내벽의 경우 강한 흡열 반응에 의해 등온에 가깝게 유지되는 것을 Van Geem et al.[2]을 통해 유추할 수 있다. 더불어 해의 타당성 관점에서 관형 반응기 내 에탄 열분해에 관한 기존의 논문들은 특정 케이스에 국한되어 본 연구에 대한 비교자료로서 활용하기 어려우며, 다음절에서 이어지는 내용인 다양한 물리적 상황에 대한 고려를 통해 본 연구의 신뢰성을 확보하고자 노력하였다.

2.2 반응 메커니즘

에틸렌 생산을 위한 에탄 열분해 공정은 다양한 화학 반응 단계와 많은 화학종들을 포함한다. 먼저 에틸렌 생산을 위한 대표적인 에탄 열분해 단계는 식 (1)과 같다.



본 연구의 주제인 에탄 열분해 공정에서 벽면 온도 조건에 따른 부산물 생성 영향을 알아보기 위하여 식 (1) 이외의 부산물 생성에 대한 상세한 반응 메커니즘과 각 반응 단계의 아레니우스 파라미터(Arrhenius parameter)가 필요하다.

부산물 생성 단계는 라디칼 반응(radical reaction)으로 알려져 있으며[5], 그에 따라 반응 속도가 매우 빨라 반응의 특성 시간 규모(characteristic time scale of reaction)가 유동에 비해 상당히 작은 것으로 알려져 있다. 따라서 본 주제에 대한 전산 열 유체 해석과 그에 대한 타당한 결과를 얻기 위하여 유동 형태에 대한 모델과 격자 크기, 그리고 반응 메커니즘에 대한 반응 모델의 균형이 적절하게 이뤄져야 한다. 다음 사항들을 고려하여 본 연구는 Froment et al.[5]에 의해 제안된 molecular reaction scheme의 반응 모델을 사용하였다. 본 반응 모델은 Table 1과 같다. 5개의 반응 단계와 8개의 화학종을 포함하며 특징적으로 반응 단계에 라디칼 반응은 포함 되어 있지 않다. 일종의 에탄 열분해에 대한 거시적인 반응 모델로 생각 할 수 있으며 molecular reaction scheme은 RANS 기반의 해석과 속도 변동 성분에 대한 전체 스펙트라의 모델인 standard $k-\epsilon$ 모델과도 적절한 시간 규모 내에 중첩되어 타당한 해석 결과를 도출해 낼 수 있다. 그리고 열분해 공정 이후 이어지는 냉각 및 정제 공정에 영향을 끼치는 특징적인 부산물의 생성만을 고려하고 있어 해석 시 발생하는 계산 비용을 현저하게 줄이면서 공정에 직접적으로 활용 할 수 있는 자료를 확보하기에 합리적인 반응 모델이다.

3. 지배 방정식 및 이산화 방법

3.1 대류 열전달 및 화학종 보존

에탄 열분해 관형 반응기 전산 열 유체 해석을 위한 유동장 전역의 질량 보존 방정식을 고온 영역과 반응에 따르는 밀도 변화를 고려하여 식 (2)와 같이 설정 하였다($i = 1, 2$).

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \rho u_i = 0 \quad (2)$$

Table 1 Arrhenius parameters of molecular reaction scheme

		A(sec ⁻¹)	E(kcal/kmol)
①	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	4.65×10^{13}	65,210
②	$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	3.85×10^{11}	65,250
③	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	9.81×10^8	36,920
④	$C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	1.03×10^{12}	41,260
⑤	$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	7.08×10^{13}	60,430

2차원 층류 관내 유동에서 나타나는 포물선 형태의 속도 분포를 가정한 기존의 연구[2,4]와는 다르게 운동량 보존 방정식을 풀어 밀도 변화 영향과 벽면 영향에 따른 속도 변화를 해석 시 고려하였다. 반경 방향에 대한 축 방향 속도 분포는 대류 열전달과 혼합을 발생시키며 부산물 생성을 예측하는데 중요한 요소이다. 따라서 운동량 보존 법칙은 식 (3)과 같이 비압축성 Navier-Stokes 방정식을 사용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \rho u_j u_i = - \frac{\partial}{\partial x_i} p + \frac{\partial}{\partial x_i} \tau_{ji} \quad (3)$$

에너지 보존 방정식은 식 (4)와 같이 화학 반응에 영향을 주는 흡열량과의 관계를 표현하기 위하여 엔탈피를 종속변수로 설정하였다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \rho u_i h = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-q'' \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} u_i \tau_{ji} \Bigg\} + S_q \quad (4)$$

대류와 확산에 의한 전달 현상과 생성 및 해리(dissociation)의 영향을 포함 하도록 각 화학종의 보존 방정식을 식 (5)와 같이 설정 하였다($k = 1, 2, 3, \dots, 8$).

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \rho u_i Y_k = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ D_k \frac{\partial}{\partial x_i} Y_k + \frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial}{\partial x_i} Y_k \right\} + S_k \quad (5)$$

우변 두 번째 항에서 나타난 바와 같이 대류 및 확산 이외의 불규칙한 난류 유동에서 혼합(mixing)에 의한 전달 현상 또한 중요한 화학종의 이동 메커니즘 중 하나이다. 나아가 분자 수준의 평형(equilibrium in molecular level)을 가정한 거시적인 혼합(macro mixing)만의 전산 유체 해석 시 현실적인 결과와 다를 수 있어 이동 메커니즘과 생성항에 난류의 영향은 반드시 포함 되어야 하며 생성항에서의 영향은 다음 절에서 자세하게 알아본다.

3.2 화학 반응과 혼합의 상호작용

화학 반응은 결합(bond)과 해리(dissociation)로 구분 할 수 있으며 Table 1을 통해 부산물은 주로 충돌(collision)에 의한 결합의 형태로 반응이 진행된다를 알 수 있다. 충돌 이론(collision theory)에 따라 해당 온도에서 활성화 에너지 이상의 에너지를 가진 분자에 대해 반응이 일어날 수 있고 다음과 같은 현상을 아레니우스 방정식을 사용하여 반응 속도를 수식화 할 수 있다.

하지만 난류 유동장에서 유체 요소(fluid element)는 속도 변동 성분에 의해 요소 간 큰 상대속도를 갖게 되고 변형에

의해 볼텍스(vortex)가 생겨 추가적인 분자 간 충돌을 일으킬 수 있다. 온도와 농도만의 함수인 분자 확산(molecular diffusion)과 달리 이 존재하는 반응기 내에서는 난류 확산(turbulent diffusion)에 따른 충돌이 고려되어야 한다[6]. 분자의 운동 에너지를 평가할 때 반응을 유도할 수 있는 난류 운동 에너지가 포함 되어야 하며 그에 따른 생성항을 식 (6)과 같이 설정하였다.

$$S_k = \frac{\rho}{M_F} \left(\frac{1}{\tau_t} \right) A^* \min \left[Y, \frac{\overline{Y_0}}{s_0} \right] \quad (6)$$

3.3 복사 열전달

고온 영역에서 복사는 중요한 열전달 메커니즘 중 하나이며 반응기 내 복사 강도(radiative intensity)의 전달 현상은 흡열 반응에 필요한 열량을 공급하고 그에 따라 일차적인 부산물을 생성한다. 본 연구에서는 기체 복사와 표면 복사를 고려하였다.

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = -\beta_\lambda I_\lambda + \kappa_{a\lambda} I_{b\lambda} + \kappa_{pa\lambda} I_{pb\lambda}, \quad \beta_\lambda = \kappa_{a\lambda} + \kappa_{pa\lambda} \quad (7)$$

입체각(solid angle)에 대하여 복사 강도의 전달 방정식은 식 (7)과 같으며 우변의 두 번째 항은 표면 복사 영향을, 세 번째 항은 기체 복사 항을 나타낸다. 복사 강도는 spectral과 directional의 함수로 정의할 수 있는데 회체 가정(gary assumption)을 통해 directional만의 함수로 가정하였다. 탄화수소의 경우 극성 분자임으로 기체 복사에서 흡수 계수가 정의되어야 한다. 흡수 계수는 식 (8)과 같은 Beer-Lambert의 법칙을 사용하였고 mean beam length(L_m)와 gas emissivity(ϵ_g)를 표를 통해 결정하였다.

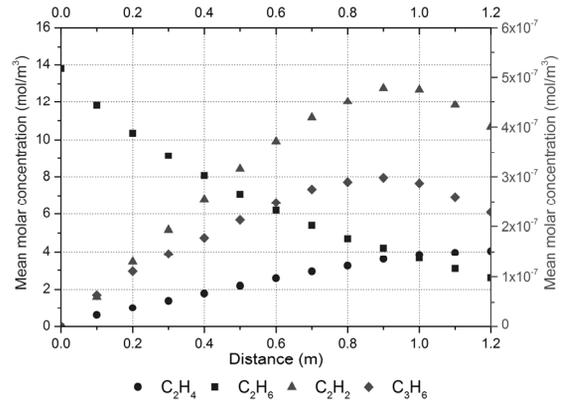
$$\kappa_{pa\lambda} = (-1/L_m) \ln(1 - \epsilon_g) \quad (8)$$

마지막으로 복사 열전달 방정식을 전체 구면 좌표계에 대하여 Gauss-Legendre quadrature method의 해를 통해 얻어진 12개의 입체각에 대하여 유한하게 이산화 하는 DOM(discrete ordinate method) 방식을 사용하였다.

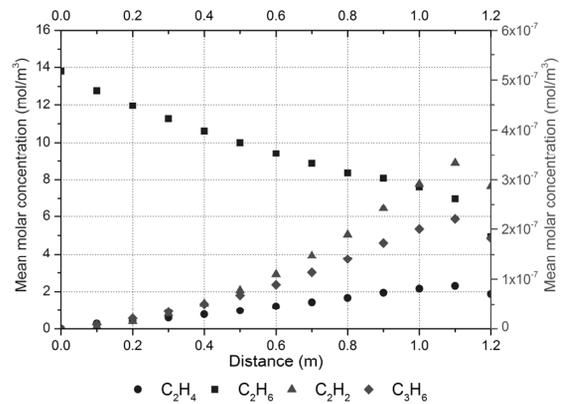
4. 해석결과 및 고찰

4.1 축 방향 부산물 분포

관형 반응기 내벽 온도에 따른 축 방향 부산물 분포는 다



(a) $T_w = 1273.15 \text{ K}$



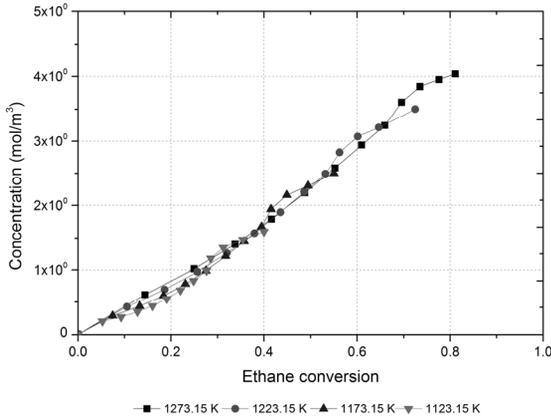
(b) $T_w = 1173.15 \text{ K}$

Fig. 2 Axial distribution of chemical species

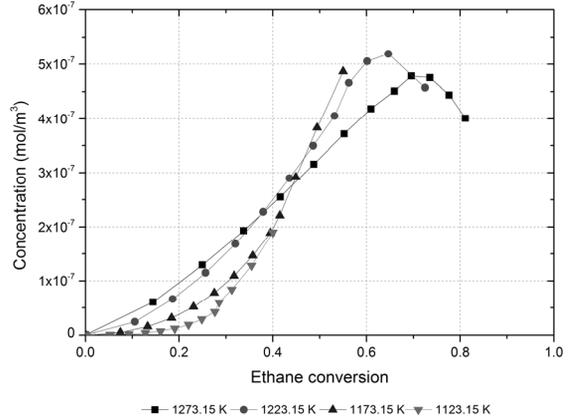
음과 같다. Fig 2는 식 (9)와 같이 속도 가중 평균을 이용하여 위치 별 농도 대푯값을 나타내었으며 반경 방향 수치적분 방법으로는 Newton-Cotes Trapezoid rule을 사용하였다.

$$\overline{C} = \frac{1}{\overline{\rho^* c_p^* u^* A}} \int_A \rho(r) c_p(r) u(r) C(r) dA \quad (9)$$

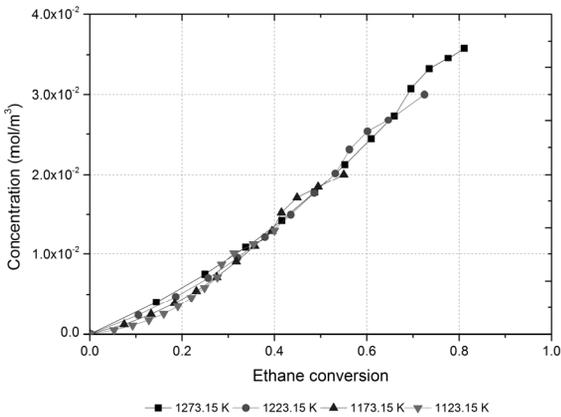
에탄 열분해가 일어나면서 에틸렌과 부산물이 축 방향으로 증가함을 알 수 있다. 에탄 열분해는 역반응을 포함하는 과정으로, 1273.15 K의 경우 ③번과 ④번 반응 단계(Table 1)에 의해 아세틸렌(C_2H_2)과 프로펜(C_3H_6)이 축 방향 0.9 m에서 감소하는 경향을 보이게 된다. 부산물의 경우 축 방향 농도 분포에 극점이 존재하는 것이 확인되며 특정 에탄 농도 이하에서는 낮은 에틸렌 수율과 함께 높은 부산물 생성을 확인할 수 있다.



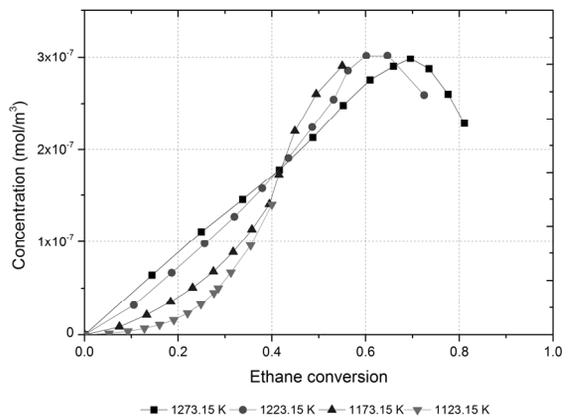
(a) ethylene



(a) acetylene



(b) methane



(b) propene

Fig. 3 Dissociation group

Fig. 4 Collision group

$$Conversion(X) = \frac{F_{feedstock} - F_{remaining}}{F_{feedstock}} \quad (10)$$

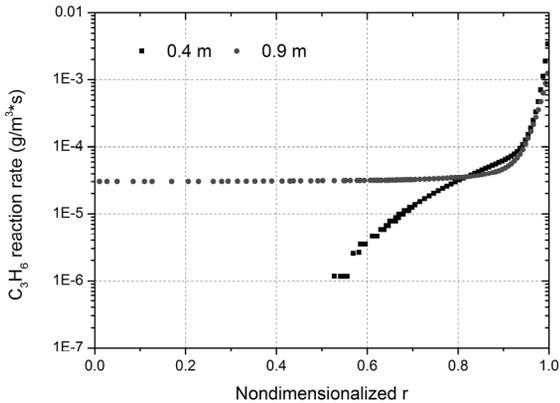
관형 반응기의 높은 내벽 온도는 축 방향으로 급격한 에탄 열분해를 유도하고 밀도 변화에 의한 속도 변화 등 유동장 내에 유동 특성 및 반응 특성에 많은 변화를 가지고 온다. 유동장에 영향을 받는 부산물을 선택하기 위하여, 식 (10)의 전환율 개념을 사용하여 부산물 분포를 Fig. 3와 같이 자료화할 수 있다.

에틸렌과 부산물의 생성을 선택적으로 제어하기 위하여 각각의 생성물들이 열전달에 의한 해리와 혼합에 의한 충돌 중 어떤 것에 영향을 더 받는지 구분할 필요가 있다. Fig. 3에서 에틸렌과 메탄은 벽면 온도에 상관없이 같은 에탄 전환율에서 같은 농도 분포를 보이지만 아세틸렌과 프로펜의 경우 다른 분포를 보인다. 결과에 따라 반응 메커니즘을 구분해 보면, 에

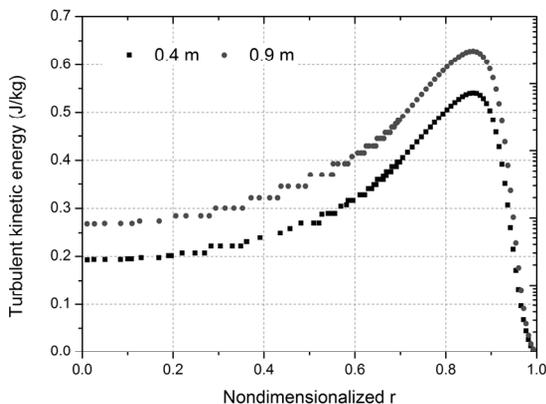
틸렌과 메탄은 ①과 ②단계에 포함된 생성물로서 ②단계의 경우, 에탄 99%의 입구 경계 조건을 고려하였을 때 풍부한 반응물에 의하여 충돌 보다는 온도 조건에 의해 반응이 한정되며 이원자 반응(bimolecular reaction)이지만 열전달에 의한 해리와 같이 생각할 수 있다. 반면 Fig. 4에서 아세틸렌과 프로펜의 경우 벽면 온도의 따라 같은 에탄 전환율에서 다른 분포를 보이고 있는데 ③, ④, ⑤단계와 같이 연쇄 반응에 의해 생성물이 다른 반응의 반응물이 되고 결국 생성물 그 자체가 한정 반응물(limiting reactant)로써의 역할을 하게 된다. 따라서 한정 반응물의 농도와 혼합에 의한 충돌이 ③, ④, ⑤단계를 지배하게 되며 에탄 열분해에 의해 가속된 유동장의 변화는 아세틸렌과 프로펜의 생성에 영향을 주게 된다.

4.2 충돌에 의한 부산물 생성

에탄 전환율과 부산물 농도 관계에서 특징적으로 벽면 온



(a) reaction rate

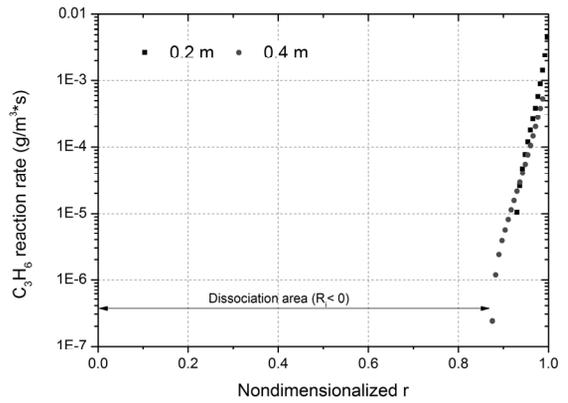


(b) turbulent kinetic energy

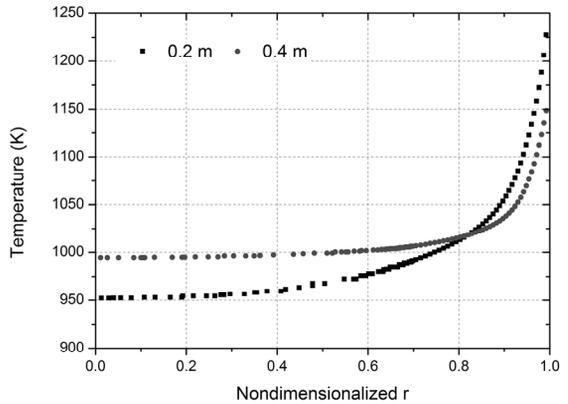
Fig. 5 Radial distribution at intersection point

도에 무관하게 교점이 존재함을 Fig. 4를 통해 알 수 있다. 에탄 전환율 41%에 해당 하는 상태이며, 해당 전환율에서 모두 같은 축 방향 속도(5.75 m/s)와 아세틸렌, 프로펜 농도(2.75E-7 mol/m³, 1.55E-7 mol/m³)를 확인할 수 있다. 따라서 전환율 41%(X = 41%)는 관형 반응기 내벽 온도에 무관하게 자료화에 기준으로 사용될 수 있으며 41% 이하에서 대표적인 부산물 프로펜의 반응 특성에 대해 충돌의 측면에서 살펴보기로 한다.

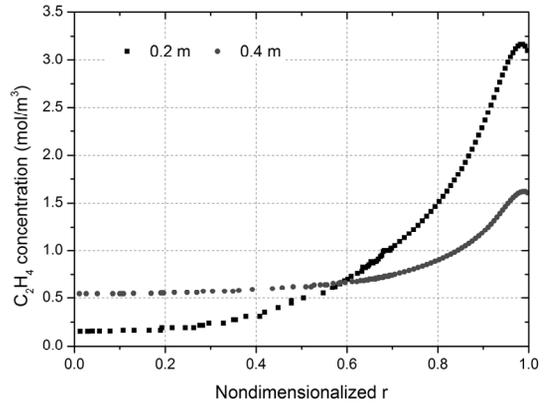
극명한 차이를 확인하기 위하여 교점 이상까지 반응이 진행된 벽면 온도 중 1273.15 K과 1173.15 K을 비교하여 본다. 1273.15 K의 경우 X = 41%가 축 방향 0.4 m에서 확인되며, 1173.15 K의 경우 0.9 m에서 확인된다(Fig. 1). 교점에서의 난류 운동 에너지와 프로펜의 반응 속도를 비교해 보면(Fig. 5), 1173.15 K에서 모두 1273.15 K에 비해 크다는 것을 알 수 있다. 실질적으로 반응이 낮은 온도에서 억제되고 있지 않음을 알 수 있다. 반응 속도는 유동장 내 존재하는 프로펜의 농도



(a) reaction rate



(b) temperature



(c) C₂H₄ concentration

Fig. 6 Radial distribution at a point having smaller slope than the linear of which T_w = 1273.15 K

증가량으로 생각할 수 있으며, 반응 속도가 크다는 것은 높은 온도에 비해 프로펜의 증가량이 크고, 오히려 교점 근방에서 프로펜 농도가 반경방향 평균 농도는 낮지만, 농도 변화량은

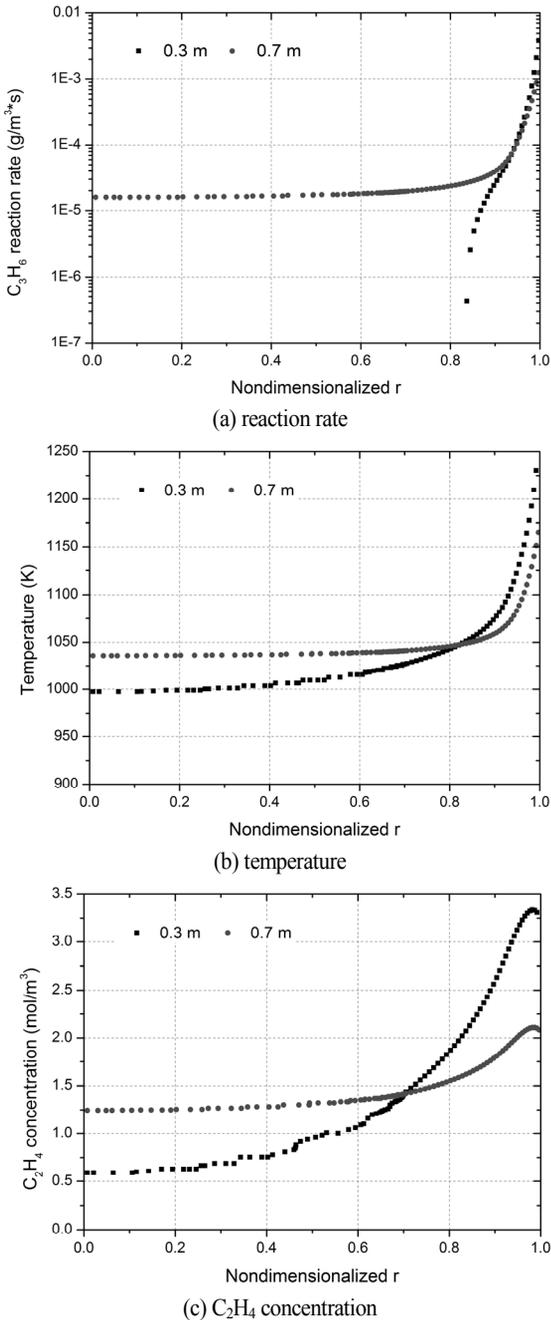


Fig. 7 Radial distribution at a point having more steep slope than the linear of which $T_w = 1273.15$ K

증가됨을 알 수 있다. 따라서 Fig. 4의 그래프에서 1273.15 K의 선형 기울기(linear slope)를 기준으로, 1173.15 K의 0.9 m ($X = 41\%$) 이하에서 선형 기울기보다 작은 구간과 큰 구간에

대해 살펴본다.

선형 기울기보다 작은 구간에서 1173.15 K의 경우(Fig. 6), 난류 운동 에너지는 0.3 m(1273.15 K)에 비해 크지만 반응속도는 벽면 근처에서 현저하게 작은 것을 확인할 수 있다(log scale). 프로펜의 경우 ⑤단계에 의해 생성되며, 큰 활성화 에너지에 의해 많은 열을 필요로 하게 된다. 그리고 ⑤단계의 경우 에틸렌이 한정 반응물로 작용하고 있어, 낮은 벽면 근처의 온도는 에틸렌을 적게 분포하게 하며 활성화 에너지를 충족시키지 못 하여 프로펜 증가량을 억제한다.

하지만 선형 기울기보다 큰 구간(Fig. 7)에서는 반응 속도가 반경 방향으로 넓게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. 더불어 벽면에서 반응속도도 차이를 좁혀가고 있으며, 증가된 온도에 따른 증가된 에틸렌의 양 및 유동과 함께 이미 증가된 난류 운동 에너지로 인해 반경 방향으로 프로펜 생성 반응이 활발하게 일어난다.

관형 반응기 입구부터 교점 이하의 초기 구간에서 열분해에 의한 에틸렌 양(Fig. 6(c))은 낮은 벽면 온도에 기인하여 한정 반응물로써 프로펜 생성을 제한하지만, 관내 흐름에 의해 이미 증가된 난류 운동 에너지에 따라 같은 에틸렌 농도 조건에서 반경 방향으로 확산을 촉진, Fig. 4에서 보이는 바와 같이 낮은 벽면 온도에서 선형 기울기보다 높은 기울기(프로펜 변화량)를 나타낸다. 다음으로 교점을 지나 낮은 온도에서 부산물을 더 많이 생성하는 구간으로 진입하게 된다.

따라서 고온 상황에서 에탄 열분해가 에틸렌의 수율 측면뿐만 아니라 많은 이점을 가지고 있다는 주장과 달리 특정 전환율에서는 더 많은 부산물을 생산할 수도 있음과 함께 낮은 벽면 온도에서, 교점에 해당하는 전환율을 충족시키기 위한 길이 때문에 증가한 난류 운동 에너지가 부산물 생성을 가속화할 수 있음을 본 연구를 통해 확인할 수 있다.

5. 결론

고온 상황에서 발생하는 화학 반응을 비롯한 많은 물리적 상황을 최대한 고려하여, 에탄 열분해를 위한 관형 반응기 내 벽 온도 조건에 따른 부산물 생성 과정을 벽면 온도 조건과 혼합의 측면에서 살펴보았다. 결론은 다음과 같다.

- (1) 에탄 열분해 관형 반응기 설계 시, Fig. 4를 이용하여 주어진 벽면 온도 조건에서 전환율에 따라 부산물이 겪고 있는 물리적 상황을 이해할 수 있다.
- (2) 높은 벽면 온도는 프로펜 생산의 한정 반응물인 에틸렌을 벽면 근처에서 초기에 많이 생산하여 프로펜 생산을 촉진, 기준 에탄 전환율 이하에서 더 많은 부산물을 생성할 수 있다.

(3) 낮은 벽면 온도에서 기준 에탄 전환율($X = 41\%$)을 충족시키기 위한 관형 반응기의 길이가 길어질수록 난류 운동 에너지가 증가하여 부산물의 반응 속도가 넓게 분포하고 부산물 증가량을 가속화 하여, 한정 반응물에 의해 결정된 초기에 낮은 부산물 농도 분포가 높은 벽면 온도의 부산물 분포를 넘어설 수 있다.

후 기

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 산업기술혁신사업의 일환으로 수행한 결과이며 지원에 감사드립니다. (NO. 20132010500060).

References

- [1] 2005, Schmidt, L.D., "The Engineering of Chemical Reactions," *Second edition, Oxford university press.*
- [2] 2004, Van Geem, K.M., Heyndericks, G.J. and Marin, G.B., "Effect of Radial Temperature Profile on Yields in Steam Cracking," *AIChE*, Vol.50, pp.173-183.
- [3] 1979, Sundaram, K.M. and Froment, G.F., "A Comparison of Simulation Models for Empty Tubular Reactors," *Chemical Engineering Science*, Vol.34, pp.117-124.
- [4] 2006, Grag, R.K., Krishnan, V.V. and Srivastava, V.F., "Prediction of Concentration and Temperature Profiles for non-isothermal Ethane Cracking in a pipe reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, 23(4), pp.531-539.
- [5] 1976, Froment, G.F., Vand de steene, B.O. and Van Damme, P.S., "Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures," *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol.15, No.4.
- [6] 1995, Baldyga, J. and Pohorecki, R., "Turbulent micromixing in chemical reactors - a review," *Chem. Eng. J.*, Vol.58, pp.183-195.