

일체형 촉매변환기의 비정상 거동의 수치해석적 연구

배 상수^o, 강 동진^{*}, 김 수연^{*}, 임 명택^{**}

o 영남대학교기계공학과 대학원

* 영남대학교기계공학과

** 자동차부품연구원

A Numerical Study of Transient Behavior In a Monolithic Catalytic Converter

S. S. Bae^o, D. J. Kang^{*}, S. Y. Kim^{*}, M. T. Lim^{**}

o Graduate Student, Dept. of Mechanical Engineering, Yeungnam University

* Dept. of Mechanical Engineering, Yeungnam University

Abstract

A numerical procedure for the analysis of transient behavior in a monolithic catalytic converter is presented. The thermal behavior of a monolithic catalytic converter is fully coupled with mass transfer and exothermic reaction between exhaust gases and the catalytic converter. In the present study, all these processes are solved simultaneously. The heat transfer process is approximated by combining one dimensional convection and conduction and the chemical reaction is also simply modelled by using the concepts of reaction rate and reaction heat. All the partial differential equations for the heat transfer, mass transfer and chemical reactions are approximated by using finite volume method. Resulting algebraic equations are solved using the Newton's method. To see the workability of present numerical method, two well known problems, say step increase and step decrease in the gas inlet temperature, have been calculated. Comparison of present solutions with previous solutions shows a good agreement.

1. 서론

자동차 배기가스 제어에 사용되는 일체형 촉매 변환기의 설계에 있어서 자동차 시동초기와 같은 비정상 거동은 중요한 고려사항의 하나이다. 왜냐하면 미국 연방시험과정(federal test procedure)이 자동차의 냉시동시험(cold start test)을 검사항목으로 규정하고 있을 뿐만 아니라 나날이 엄격해지고 있는 배기가스 규정을 만족시키기 위해서는 자동차 시동초기의 배기가스를 줄이는 것이 무엇보다도 중요하기 때문이다.⁽¹⁾ 게다가 촉매변환기는 때때로 열적으로 심하게 손상을 받게되기도 하며 심하면 촉매변환기가 녹아내리기도 한다. 따라서 촉매변환기의 비정상 거동에 대한 이해는 고효율의 변환기 설계를 위해서는 필수적이라 할 수 있으며, 이러한 비정상 문제의 대표적인 모델링이 차가운 촉매변환기에 고온의 배기가스가 유입되는 경우와 자동차 운전이 상당시간 진행되어 촉매변환기가 정상상태에 도달한 후 공회전등을 하는 경우 고온의 촉매변환기에 저온의 배기가스가 유입되는 문제로 단순화 시킬 수 있다.^{(1),(2)}

촉매변환기의 비정상 열적거동을 이해하기 위해서는 촉매변환기 내부에서의 배기가스의 유동 및 열전달 현상 뿐만 아니라 물질전달과 배기가스의 화학반응에 대한 이해가 요구된다. 이와 같은 여러 가지 물리현상이 복잡하게 혼재된 문제를 해결하기 위해서 본 연구에서는 다음과 같은 수학적 모델을 사용하고자 한다. 촉매변환기에 상대적으로 고온 혹은 저온의 배기가스가 유입되고 촉매변환기를 통해 외부로 방출되므로 엄밀하게는 촉매변환기의 실제형상을 고려하고 열전달과 유체유동을 다음에 설명하는 물질전달과 화학반응과 함께 완전히 결합하여 해석하여야 한다. 그런데, 이러한 엄밀한 접근방법은 엄청난 계산시간과 비용등을 요하므로 초기 설계단계에서 보다 설계가 어느정도 안정된 후 보다 엄밀한 해석이 요구될 때에 만 시행하는 것이 적합하며 본 연구자는 이를 본 연구의 후속과제로 계획하고 있다.

한편, 본 연구에서는 촉매변환기 내부의 유동을 간단히 일차원적으로 가정하여 연속방정식을 이용하여 임의의 지점에서의 유속을 계산하고자 한다. 또 촉매변환기 내부의 열전달 현상도 전도, 대류,

복사 및 화학반응이 혼재된 복잡한 문제이지만 본 연구에서는 이를 일차원 비정상 상태로 간략하게 처리하고자 한다. 촉매변환기 내부에서의 화학반응도 위의 유동이나 열전달과 마찬가지로 물질의 농도와 온도를 함수로 하는 전통적인 수학적 모델을 사용하고자 한다. 화학반응에 따른 가스조성의 변화는 일차원 물질전달 방정식을 도입하여 해석하고자 한다.

본 연구에서는 이상과 같은 수학적 모델을 이용하여 촉매변환기의 비정상 거동해석에 적합한 수치해석적 방법을 제시하고 이를 이용하여 두가지 예제문제 즉 차가운 촉매변환기에 고온의 배기가스가 유입되는 경우와 고온의 촉매변환기에 저온의 배기가스가 유입되는 예제문제에 적용하여 선행연구결과와 비교를 통해 본 수치해석 방법의 타당성을 검토하고자 한다.

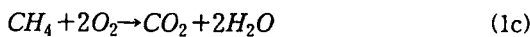
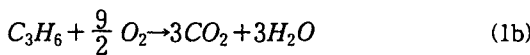
2. 지배방정식

본 연구에서는 다루고자 하는 백금 촉매변환기의 비정상 거동은 유동, 열전달, 물질전달, 그리고 화학반응에 대한 방정식을 요구하며, 이를 정리하면 다음과 같다.

2.1 화학반응

본 연구에서는 자동차 배기가스 중에서 일산화탄소(CO)외에도 프로필렌(C₃H₆), 메탄(CH₄), 수소(H₂)등을 고려하고자 한다. 이중에서 메탄은 느리게 산화하는 탄화수소물(slow oxidizing hydrocarbons)의 대표적인 물질로, 프로필렌은 빠르게 반응하는 탄화수소물(fast oxidizing hydrocarbons)의 대표로 채택하였다.⁽¹⁾⁻⁽³⁾ 또한 수소는 촉매변환기의 초기 증온시기(warm up process)에 중요한 역할을 하기 때문에 이를 별개로 채택하였다. 여기서 일산화질소와 메탄의 산화에 따른 반응열은 상대적으로 그 크기가 대단히 작아서 무시하고 다른 가스의 반응에 미치는 영향만 고려하였다.⁽¹⁾⁻⁽³⁾

먼저 백금촉매에 의한 산화과정은 다음과 같다.



식 (1a)-(1d)의 산화반응 반응율(reaction rate)은 Voltz등⁽⁴⁾의 식을 Schlatter등⁽⁵⁾이 실험적으로 얻

은 데이터로 조율한 다음의 식 (2)을 사용하였다.

$$R_{CO} = k_1 C_{CO} C_{O_2} / G \quad (2a)$$

$$R_{C_3H_6} = k_2 C_{C_3H_6} C_{O_2} / G \quad (2b)$$

$$R_{CH_4} = k_3 C_{CH_4} C_{O_2} / G \quad (2c)$$

$$R_{H_2} = k_4 C_{H_2} C_{O_2} / G \quad (2d)$$

$$R_{O_2} = 0.5R_{CO} + 4.5R_{C_3H_6} + 2R_{CH_4} + 0.5R_{H_2} \quad (2e)$$

여기서 분모 G는 다음의 식 (3)과 같이 정의되고

$$G = T(1 + K_1 C_{CO} + K_2 C_{C_3H_6})^2 (1 + K_3 C_{CO}^2 C_{C_3H_6}^2) (1 + K_4 C_{NO}^0)^2 \quad (3)$$

나머지 상수함수들은 다음과 같이 정의된다.

$$k_1 = 6.699 \times 10^9 \exp(-12556/T)$$

$$k_2 = 1.392 \times 10^{11} \exp(-14556/T)$$

$$k_3 = 7.326 \times 10^6 \exp(-19000/T)$$

$$K_1 = 65.5 \exp(961/T)$$

$$K_2 = 2.08 \times 10^3 \exp(361/T)$$

$$K_3 = 3.98 \exp(11611/T)$$

$$K_4 = 4.79 \times 10^5 \exp(-3733/T) \quad (4)$$

식 (1a)-(1d)의 산화반응의 발열량은 다음과 같다.

$$(-\Delta H)_{CO} = 2.832 \times 10^5 \text{ J/mol} \quad (5a)$$

$$(-\Delta H)_{C_3H_6} = 1.928 \times 10^6 \text{ J/mol} \quad (5b)$$

$$(-\Delta H)_{H_2} = 2.420 \times 10^5 \text{ J/mol} \quad (5c)$$

$$(-\Delta H)_{CH_4} = 8.009 \times 10^5 \text{ J/mol} \quad (5d)$$

2.2 열 및 물질전달

배기가스를 구성하는 가스상태 화합물의 농도변화는 촉매변환기 내의 유동을 일차원적으로 가정하여 다음의 식 (6)과 같이 모델링하였다.

$$\epsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{g,i}}{\partial x} = -k_{m,i} S (C_{g,i} - C_{s,i}) \quad (6)$$

여기서 $C_{g,i}$, ϵ , v , S , $k_{m,i}$ 는 각각 기체상태 화합물 i 의 농도, 촉매변환기의 공극률(void fraction of converter), 유속, 단위 체적당 촉매변환기의 표면적, 화합물 i 의 물질전달계수이다. 하첨자 i 는 값에 따라 $i=1$ 은 CO, $i=2$ 는 C₃H₆, $i=3$ 은 CH₄, $i=4$ 는 H₂, $i=5$ 는 O₂로 정의된다.

배기가스의 온도는 유체에 의한 대류와 촉매변

환기 벽면으로 부터의 열전달에 의해 결정되며 이를 수식으로 표현하면 다음의 식 (7)과 같다.

$$\epsilon\rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \nu\rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial x} = hS(T_s - T_g) \quad (7)$$

여기서 C_{pg} 와 h 는 각각 배기가스의 비열과 촉매 변환기 벽면에서의 열전달계수를 가리킨다.

촉매변환기 벽면에서의 주요화합물의 농도변화는 다음의 식 (8)에서와 같이 반응열과 물질전달 사이의 평형관계식으로부터 구할 수 있다.

$$a(x)R_i(C_s, T_s) = \frac{P_{tot}}{R_g T_g} k_{m,i} S(C_{g,i} - C_{s,i}) \quad (8)$$

여기서 $a(x)$, P_{tot} , R_g 는 각각 단위면적당 촉매 변환기의 백금촉매 표면적, 배기가스의 압력, 기체상수를 가리킨다.

끝으로 촉매변환기 벽면온도 변화는 다음의 식 (9)로 부터 구할 수 있으며, 식에서 알 수 있는 바와 같이 촉매변환기 벽면온도는 길이방향의 전도, 배기가스에 의한 대류, 발열반응의 영향을 복합적으로 고려하였다.

$$(1-\epsilon)\rho_s \frac{\partial C_{ps} T_s}{\partial t} = \lambda_s (1-\epsilon) \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + hS(T_g - T_s) + a(x) \sum_{i=1}^4 (-\Delta H)_i R_i(C_s, T_s) \quad (9)$$

여기서 ρ_s , λ_s 는 각각 벽면의 밀도이고 열확산계수(thermal diffusivity)이다.

2.3 지배방정식의 단순화 및 초기와 경계조건들

선행연구⁽¹⁾⁻⁽³⁾에 의하면 가스상태 화합물의 농도나 온도의 단위시간당 변화량 즉 $\partial C_{g,i}/\partial t$ 나 $\partial T_g/\partial t$ 는 촉매변환기 벽면온도의 단위시간당 변화량 $\partial T_s/\partial x$ 에 비해 대단히 작아서 무시하여도 그 결과는 거의 영향을 받지 않는다. 따라서 본 연구에서도 이를 토대로 앞서 설명한 지배방정식 (6)과 (7)을 다음과 같이 단순화하여 수치해석 하였다.

$$\nu \frac{\partial C_{g,i}}{\partial x} = -k_{m,i} S(C_{g,i} - C_{s,i}) \quad (10)$$

$$\nu\rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial x} = hS(T_s - T_g) \quad (11)$$

따라서 본 연구에서 실제로 해석한 방정식은 식 (8), (9), (10), (11)이며 이 때 사용된 경계조건은 다음과 같다.

$$C_{g,i}(0, t) = C_{g,i}^{in} \quad (12)$$

$$T_g(0, t) = T_g^{in} \quad (13)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial T_s}{\partial x}(L, t) = 0 \quad (14)$$

$$T_s(x, 0) = T_{s0} \quad (15)$$

여기서 식 (12)와 식 (13)은 각각 촉매변환기 입구에서의 배기가스 화합물의 농도와 온도를 경계조건으로 표시한 것이고, 식 (14)는 촉매변환기 벽면 온도에 대한 경계조건으로 양쪽 벽면 끝이 단열되었다는 가정에 해당된다. 끝으로 식 (15)는 촉매변환기의 초기온도분포를 가리킨다. 이들 초기 및 경계조건에 사용된 구체적인 값은 Table.1에 정리되어 있으며, Table.1에 대한 설명에 결과와 토의에서 자세히 다루기로 한다.

Table I. Standard Set of Parameter Values

$$P_{tot} = 101.3 \text{ kPa} (1 \text{ atm})$$

$$\rho_s = 2.5 \text{ g/cm}^3, \quad W_g = 40 \text{ g/s}$$

$$a = 268.95 \text{ cm}^2 \text{ Pt/cm}^3 \text{ reactor}, \quad A = 60 \text{ cm}^2$$

$$\lambda_s = 1.675 \times 10^{-2} \text{ J/cm.s.K}$$

$$C_{pg} = 1.089 \text{ J/g.K}$$

$$C_{ps} = 1.071 + 1.56 \times 10^{-4} T_s - 3.435 \times 10^{-4} / T_s^2 \text{ J/g.K}$$

$$R_h = 0.6062 \text{ cm, (square channel)}$$

$$\epsilon = 0.6836$$

case 1. step increase
in feed temperature

case 2. step decrease
in feed temperature

$$T_{s0} = 300 \text{ K}$$

$$T_g^{in} = 600 \text{ K}$$

$$2\% \text{ CO}$$

$$450 \text{ ppm } C_3H_4$$

$$C_{g,i}^{in} = 50 \text{ ppm } CH_4$$

$$0.667\% H_2$$

$$5\% O_2$$

$$500 \text{ ppm } NO$$

$$T_{s0} = 75 \text{ K}$$

$$T_g^{in} = 300 \text{ K}$$

$$2\% \text{ CO}$$

$$6000 \text{ ppm } C_3H_4$$

$$C_{g,i}^{in} = 650 \text{ ppm } CH_4$$

$$0.667\% H_2$$

$$3.5\% O_2$$

$$100 \text{ ppm } NO$$

3. 결과 및 토의

고온의 배기가스가 갑자기 유입되는 경우

본 예제는 고온의 배기가스가 차가운 촉매변환기에 유입됨에 따라 촉매변환기가 데워지고 반응이 활성화되는 과정을 모델링한 대표적인 문제로 여러 연구자에 의해 다루어진 바 있어 비교자료가 풍부하다는 잇점이 있다.

Table.1은 앞서 설명한 바와 같이 본 연구에 사

용된 여러 가지 데이터를 정리하고 있다. 도표에서 case1은 고온의 배기가스가 갑자기 유입되는 경우이고, case2는 다음에 다룰 저온의 배기가스가 고온의 촉매변환기에 유입되는 경우이다. 또, 도표의 데이터는 본 연구에서 비교자료로 사용한 Oh등⁽¹⁾의 데이터와 동일하다.

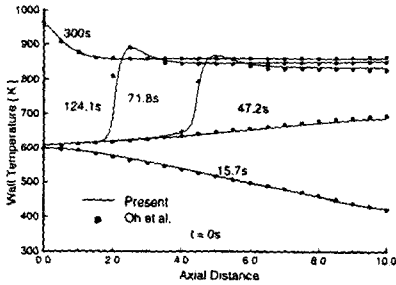


Fig.1 Time variation of the wall temperature profile following a step increase in the feedstream temperature.

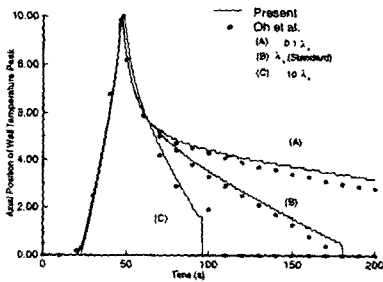


Fig.2 Normalized axial position of wall temperature peak as a function of time for three different values of solid thermal conductivity

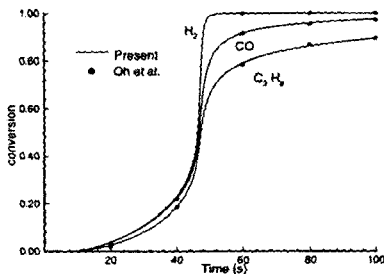


Fig.3 Conversions of the individual species as a function of time

Fig.1은 고온의 배기가스가 저온의 촉매변환기에 유입됨에 따라 촉매변환기 벽면온도가 증가하는 경향을 시간과 거리의 함수로 보여주는 그림이다.

그림에서 기호는 Oh등⁽¹⁾의 계산치로 본 수치해와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 초기에는 대류열전달에 의해 벽면의 온도가 거의 선형적으로 입구에서 출구쪽으로 증가하고 있다($t=15.7s$ 참고). 그러나, 시간이 더욱 경과하면 출구쪽의 온도가 입구온도 보다 오히려 높아지는 현상을 발견할 수 있는데($t=47.2s$ 참고), 이는 배기가스가 발열반응을 일으킴에 따라 소산된 열이 하류로 전달되면서 일어난 현상이다. 시간이 더욱 증가하면, 벽면온도의 피크치는 overshoot을 가지면서 점차 촉매변환기의 입구쪽으로 이동하고, 결국 촉매변환기의 입구온도가 최대가 된다($t=300s$ 참고). 이를 보다 자세히 살펴보기 위해 Fig.2에 시간경과에 따른 최대 온도치 위치의 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 $t=20$ 초에 이를 때 까지는 촉매변환기 입구온도가 최대이어서 발열반응이 거의 일어나지 않는 영역이고, 이후 약 $t=45$ 초까지는 피크치가 점차 하류로 이동하여 약 $t=50$ 초에 촉매변환기 출구온도가 최대치를 가진다. 따라서 $20s < t < 45s$ 의 두번째 영역에서는 아직 촉매변환기 전체벽면의 온도는 충분히 높지 않지만, 입구쪽 벽면은 가열되어 반응을 일어나고 벽면의 온도가 급격히 증가함에 따라 촉매변환기 벽면온도의 피크치는 시간의 증가에 따라 점차 하류로 이동한다. 시간이 경과하여 촉매변환기 전체벽면의 온도가 충분히 상승하고 전 영역에서 반응이 활발히 일어나면, 시간의 증가에 따라 벽면의 피크치는 점차 입구쪽으로 이동하는 제 3의 현상이 보여진다. 그림에서 본 수치해가 매끈하지 못한 것은 최대 피크치를 각 격자점에서의 값을 단순비교하여 찾는 알고리즘 때문이다.

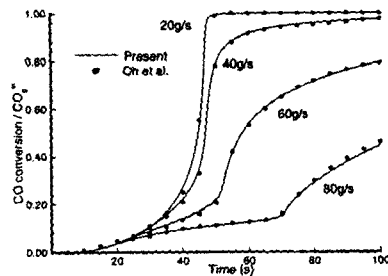


Fig.4 Effects of exhaust gas flow rate on catalyst lightoff

Fig.3은 시간의 경과에 따른 촉매변환기 출구에서의 CO, C₂H₆, H₂ 화합물의 반응정도를 도시한 그림이다. 그림에서 기호는 Oh등의 계산치로 본

수치해와 좋은 일치도를 보여준다. 그림을 살펴보면 약 $t=45$ 초 부근에서 갑자기 반응이 활발히 짐을 알 수 있어 앞서 설명한 이유가 타당함을 뒷받침하고 있다.

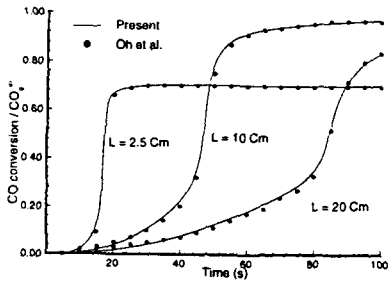


Fig.5 Effects of monolith length on catalyst lightoff.

Fig.4는 동일한 촉매변환기에 대하여 배기가스의 유량을 변화시키며 얻은 결과로, 본 수치해는 Oh 등의 결과와 거의 일치하고 있다. 그림을 살펴보면 유량의 변화에 따라 반응이 일어나는 시간이 받을 뿐만 아니라 반응율도 크게 달라짐을 알 수 있고, 유량이 작을수록 반응이 빨리 일어나는데 이는 고온의 배기가스가 촉매변환기 내에 머무는 시간이 길어짐에 따라 벽면이 빨리 가열되어 일어난 현상으로 이해된다.

Fig.5는 $a(x)AL$ 가 일정하게 하고 촉매변환기 길이를 변화시키며 얻은 촉매변환기 출구에서의 CO화합물의 변환율로, $L=2.5$ cm의 경우에는 길이가 너무 짧아 시간이 충분히 경과하여도 CO화합물의 변환이 약 70%이상은 이루어지지 않음을 보여주고 있다. 또 $L=20$ cm의 경우에는 길이가 너무 길어 촉매변환기의 열용량이 증가함에 따라 100% 반응이 일어나기 까지 시간경과가 지나치게 길어 짐을 알 수 있다. 따라서 촉매변환기의 길이는 화합물의 변환율로 최적화 될 수 있음을 알 수 있다. 그림에서 기호는 Oh등의 계산치로 본 수치해와 잘 일치하고 있다.

배기가스의 온도가 갑자기 저하되는 경우

두번째 예제로는 촉매변환기의 작동이 정상상태에 도달한 후 임의의 시점에서 갑자기 배기가스의 온도가 저하되는 문제로, 이는 자동차가 갑자기 감속하는 경우를 이상적으로 모델링한 것으로 이해할 수 있다. 두번째 예제에 사용된 데이터는 Table.1에서 case2로 정리되어 있다.

Fig.6은 촉매변환기의 벽면온도가 시간의 경과에

따라 변화하는 과정을 도시한 그림이다. 그림에서 기호는 Oh등의 계산치로 본 수치해와 잘 일치하고 있다. 그림을 살펴보면 촉매변환기의 앞부분 즉 약 $x<60$ cm인 영역에서는 시간의 경과에 따라 온도가 지속적으로 감소하지만, 촉매변환기 출구쪽에서는 오히려 온도가 증가하여 약 $T=10.2$ 초에서는 최대 벽면온도를 약 $x=60$ cm에서 보임을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 대단히 흥미로운 것으로 배기가스의 갑작스러운 감소가 일시적이지만 오히려 국부적으로 벽면온도를 높일 수 있다는 것을 가리킨다. 사실 이와 같은 거동은 Young등⁽⁶⁾에 의해 실험적으로 관찰된 바 있다.

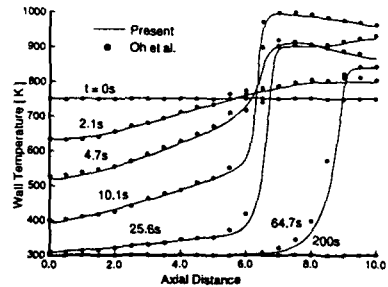


Fig.6 Time variation of wall temperature profile following a step decrease in the feedstream temperature.

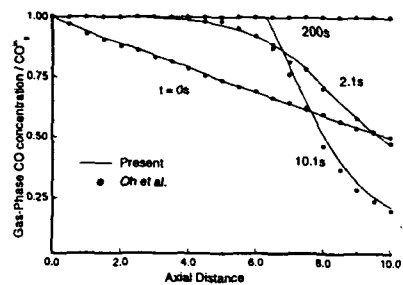


Fig.7 time variation of gas-phase CO concentration profile following a step decrease in the feedstream temperature..

Fig.7은 시간경과에 따른 CO화합물의 농도분포를 도시한 그림이며, 그림에서 기호는 Oh등의 계산치이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초기조건으로는 촉매변환기 출구쪽에서 상대적으로 강한 반응이 일어나고 입구쪽 방향으로 거의 선형적으로 농도가 증가한다($t=0$ s 참고). 출구영역에서는 상대적으로 강한 반응에 의한 반응열과 여전히 높은 벽면온도에 의해 시간의 경과에 발열반응이 더욱 촉진되고($t=2.1$ 과 10 s 참고), 약 $t=10.1$ s에 이르

러서는 약 $x=6\text{cm}$ 지점을 전후로 거의 반응이 일어나지 않고 일어나는 영역으로 구별된다. 시간이 더욱 경과되면 입구로 유입되는 차가운 배기가스에 의해 벽면온도는 감소하고 결국 반응은 전혀 일어나지 않게 된다.($t=200\text{s}$ 참고)

5. 결론

본 연구에서는 촉매변환기 내부에서의 화학반응과 이에 따른 열 및 물질전달과정을 수치해석하는 방법을 제시하고 잘 알려진 두가지 예제문제에 적용하여 선행연구결과와 비교한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수가 있었다.

본 연구에서 제시하는 수치해석방법은 고온의 배기가스가 저온의 촉매변환기에 유입됨에 따라 벽면온도가 피크치를 가지고 시간경과와 더불어 입구쪽으로 이동하는등 시간 및 공간적으로 복잡한 거동을 잘 예측하였다. 또한 화학반응에 따른 각종 화합물의 농도변화도 잘 예측하여 본 방법의 타당성을 확인할 수 있었다. 두번째 예제로 다른 배기가스의 온도가 갑자기 저하하는 경우에도 국부적으로 그리고 일시적으로 벽면온도가 입구온도보다 높아지는 현상도 잘 예측하였다.

이상의 결과로부터 본 수치해석 방법은 촉매변환기 내부에서의 열전달, 물질전달 그리고 화학반응을 수반하는 복잡한 문제해결에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Oh, S. H. and Cavendish, J. C., 1982, "Transients of Monolithic Catalytic Converters : Response to Step Changes in Feedstream Temperature as Related to Controlling Automobile Emissions," Ind. Eng. Chem. Prod. Res., Vol. 21, pp. 29-37.
2. Cundari, D. and Nuti, M., 1991, "A One Dimensional Model for Monolithic Converter : Numerical Simulation and Experimental Verification of Conversion and Thermal Responses for Two Stroke Engine," SAE Paper 910668.
3. Chen, D. K. S. and Cole, C. E., 1989, "Numerical Simulation and Experimental Verification of Conversion and Thermal Responses for a Pt/Rh Metal Monolithic

Converter," SAE Paper 890798.

4. Voltz, S. E., Morgan, C. R., Liederman, D., Jacob, S. M., 1973, Ind. Eng. Chem. Prod. Res., Vol. 12, p. 294.
5. Schlatter, J. C. and Chou, T. S., 1978, "Measured Oxidation Rates in a Recycle Reactor," AIChE 71st Annual Meeting, Miami Beach, FL.
6. Young, L. C. and Finlayson, B. A., 1976, AIChE J. Vol. 22, p. 331.