

크로마토 그래프法에 依한 Molecular Sieves

吸着 充填層의 파라메터 算出

李 東 日 · 柳 華 元

全南大學校 工科大學 化學工學科

(접수 1981. 3. 10)

Chromatographic Parameter Estimation of Adsorption Packed Column with Molecular Sieves

Dong Il Lee and Hwa Won Ryu

*Department of Chemical Engineering,
College of Engineering, Chonnam National University, Kwang-Ju 500, Korea*

(Received March 10, 1981)

要 約

Molecular sieves(MS) 3A, 5A, 및 13X의 充填層 流通系(層流域)에서 20°C 下의 질소 吸着에 對한 파라메터들을 求하기 爲하여 時間域 解析을 하였다. 파라메터 中 軸方向分散係數와 總括有效擴散係數는 誤差圖表에서 求하였다.

MS 3A, 5A, 및 13X의 $\rho_p K_A$ 는 各各 0.08, 11.22, 2.32로서 3A에는 질소가 거의 吸着하지 않았다. α 는 모두 0.27~0.33 범위이고 D_e 는 5A 및 13X에서 0.006~0.008cm²/sec의 값을 얻었으나 3A에서는 비교적 넓은 범위의 값인 0.004~0.01cm²/sec를 얻었다.

한편 從來의 모멘트法에 依하여 역시 파라메트들을 求하고 時間域 解析에 依한 값들과 比較하였다. 1次 모멘트에서 求한 $\rho_p K_A$ 는 時間域 解析의 값들과 相互 類似한 값을 가졌으나 2次 모멘트에서 算出된 α 와 D_e 는 두 方法 사이에 약간의 差異가 있었다.

ABSTRACT

The parameters are determined by time domain analyses for flow system(laminar region)

of nitrogen adsorption on molecular sieves (MS) 3A, 5A, and 13X in a packed column at 20°C. Among the parameters, axial dispersion coefficients and overall effective diffusivities are determined from error maps.

The $\rho_p K_A$ values obtained for MS 3A, 5A, and 13X are 0.08, 11.22, and 2.32, respectively, and show that nitrogen hardly adsorbs on 3A. The values of α are all in the range of 0.27~0.33, and the D_e values of both 5A and 13X are 0.006~0.008 cm²/sec; but the D_e value of 3A has a rather wide range of 0.004~0.01 cm²/sec.

The parameters are also evaluated by usual moment method and compared with those from the time domain analyses. $\rho_p K_A$ values obtained from the first order moments are similar to those from the time domain analyses, but α and D_e values from second order moments show a little difference between the two methods.

1. 序 論

流通系の 가스吸着充填層에서 吸着系の 速度因子 算出에는 펄스-가스크로마토그래프法이 널리 應用되어 왔다. 가스 吸着系の 파라미터로서는 軸方向 氣體分散係數, 粒子-가스 間 物質移動係數, 粒內 有効擴散係數, 吸着速度常數 및 吸着平衡常數의 다섯 因子로 나눌 수 있으며 大部分 모멘트法^{1~7)}에 의하여 求하여져 왔다. 그러나 最近 Wakao⁸⁾ 등은 高次 모멘트는 誤差를 많이 包含하고 있으므로 正確한 結果가 얻어질 수 없음을 指摘하고 Fourier 級數 展開에 의한 時間域 解析法(또는 時間域 fitting 法)으로 파라미터들의 값을 求하고 있다.

本 論文에서는 2元細孔系인 Molecular sieves 3A, 5A 및 13X의 질소-헬륨 吸着系에서 實驗으로 얻은 應答濃度曲線을 時間域 解析함으로써 吸着充填層의 파라미터들을 求하고 한편으로 同一한 吸着系에 對하여 모멘트法으로 求한 結果와 相互 比較 檢討하고자 한다.

2. 理 論

2元細孔構造를 갖는 粒子의 吸着系에 對한 펄스 應答解는 두가지 모델^{4,9)} 즉, 마크로細孔과 마이크로細孔 모두 氣狀 擴散인 경우와 마크로細

孔은 氣狀 擴散이면서 마이크로細孔은 表面 擴散인 경우에 對하여 各各 얻어지고 있으나 工學的인 見地에서 2元細孔系를 1元細孔系로 看做하여 總括有效擴散係數(D_e)를 導入함으로써 다음과 같이 式을 전개할 수 있다.

가스吸着에 있어서 球形 粒子 充填層의 被吸着質에 關한 物質收支는 다음과 같다.

粒內 :

$$\epsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \rho_p \frac{\partial c_a}{\partial t} \quad (1)$$

可逆 1次吸着系에서 吸着速度는

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = k_a \left(c_i - \frac{c_a}{K_A} \right) \quad (2)$$

充填層內 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D_{ax} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \\ &- U \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{3}{R} \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} N \end{aligned} \quad (3)$$

$$N = D_e \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right)_R = k_f (C - (c_i)_R) \quad (4)$$

初期 및 境界條件은

$$C = c_i = 0, \quad c_a = 0 \quad \text{at } t = 0$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0$$

實驗裝置의 檢出器가 挿入된 空間의 높이는 0.7 cm 로서 이 길이를 $2L_D$ 라 두고 試驗部(test bed)의 높이를 L 이라고 하면 空間部分(즉 $0 < x < L_D$ 및 $L + L_D < x < L + 3L_D$. 단, x 는 入口側

檢出器(Detector I) 挿入空間 中心部로부터 軸
方向거리)에 對한 物質收支는

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_D}{\partial x} \quad (5)$$

初期 및 境界條件은

$$\left. \begin{aligned} C_D &= 0 & \text{at } t &= 0 \\ C_D &= C & \text{at } x &= L_D, L + L_D, \\ D_v \frac{\partial C_D}{\partial x} &= \varepsilon_b D_{ax} \frac{\partial C}{\partial x} & \text{and } L + 3L_D \end{aligned} \right\}$$

式 (1)~(5)를 풀면 入口濃度 $C_I (= C_D \text{ at } x = 0)$ 와 出口濃度 $C_I (= C_D \text{ at } x = L + 2L_D)$ 間的 傳達函數는 다음과 같이 된다.¹⁰⁾

$$F(s) = \frac{\int_0^\infty C_{I, \exp} e^{-st} dt}{\int_0^\infty C_{I, \exp} e^{-st} dt} = \frac{\alpha(L_D/L) \sigma_D \sigma_B (\delta + \gamma \exp(-\sigma_D)) \exp(\lambda_B + 2\lambda_D)}{(\delta + \gamma \exp(-\sigma_D))^2 (\delta - \gamma \exp(-\sigma_D)) - \delta \gamma} \times (1 - \exp(-2\sigma_D)) (\gamma + \delta \exp(-\sigma_D)) \times \exp(-\sigma_B) \quad (6)$$

여기서

$$\alpha = \frac{\varepsilon_b D_{ax}}{D_v}, \quad \gamma = \frac{1}{2} \left(\sigma_D - \alpha \sigma_B \frac{L_D}{L} \right)$$

$$\delta = \frac{1}{2} \left(\sigma_D + \alpha \sigma_B \frac{L_D}{L} \right)$$

$$\lambda_D = \frac{1}{2} \left(\frac{u L_D}{D_v} - \sigma_D \right)$$

$$\lambda_B = \frac{1}{2} \left(\frac{u L}{D_{ax}} - \sigma_B \right)$$

$$\sigma_D = \frac{u L_D}{D_v} \left(1 + \frac{4 D_v}{u^2} s \right)^{1/2}$$

$$\sigma_B = \frac{u L}{D_{ax}} \left(1 + \frac{4 D_{ax}}{u^2} (s + q(s)) \right)^{1/2}$$

$$q(s) = \frac{3(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{D_e}{R^2}$$

$$\times \frac{1}{\frac{D_e}{R k_f} + \frac{1}{R \sqrt{\lambda} \coth(R \sqrt{\lambda}) - 1}}$$

$$\lambda = \frac{s \varepsilon_p}{D_e} \left(\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} - \frac{k_a K_A}{K_A s + k_a} + 1 \right)$$

2-1. Fourier 解析

吸着가스의 Input 濃度($C_{I, \exp}$)에 對한 應答曲
線의 時間域 解析을 하기 爲하여 Output 濃度
($C_{I, \exp}$)가 0 이 될 수 있는 程度의 充分히 큰 時

間을 週期($= 2T$)로 두고 $C_{I, \exp}$ 와 $C_{I, \exp}$ 를 時
間 0~2T 사이에서 Fourier 級數 展開을 한다.

$$C_{I, \exp} = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right\}$$

$$C_{I, \exp} = \frac{a_0^*}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n^* \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n^* \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right\} \quad (7)$$

여기서

$$a_0 = \frac{1}{2T} \int_0^{2T} C_{I, \exp} dt$$

$$a_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{I, \exp} \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt \quad (8)$$

$$b_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{I, \exp} \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt$$

단, $0 < t < 2T$, $n = 0, 1, 2, \dots$

또한 a_0^* , a_n^* , b_n^* 에 對하여도 (8)式과 마찬가지로의 關係가 成立한다.

그리고 (6)式에서 $s = in\pi/T$ 로 두면 入口 濃
度曲線의 Fourier 係數와 傳達函數 및 計算에 使
用된 出口 濃度曲線의 Fourier 係數 사이에는 다
음 式을 만족한다.

$$a_n' + ib_n' = (a_n + ib_n) F(in\pi/T) \quad (9)$$

따라서 理論 應答曲線은,

$$C_{I, \text{calc}} = \frac{a_0'}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n' \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n' \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right\} \quad (10)$$

(단, $0 < t < 2T$)

으로 求할 수 있다.

實測의 應答曲線 $C_{I, \exp}$ 와 理論應答曲線 $C_{I, \text{calc}}$ 와의 2乘平均誤差는 式(7)과 (10)의 Fourier 係數로서 計算된다.

$$\text{Error} = \left[\int_0^\infty \{C_{I, \exp} - C_{I, \text{calc}}\}^2 dt / \int_0^\infty \{C_{I, \exp}\}^2 dt \right]^{1/2} = \left[\frac{2(a_0^*/2 - a_0'/2)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} \{(a_n^* - a_n')^2 + (b_n^* - b_n')^2\}}{2(a_0^*/2)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} \{(a_n^*)^2 + (b_n^*)^2\}} \right]^{1/2} \quad (11)$$

따라서 이 誤差가 最小가 되는 條件下에서 파라미터들이 決定되어진다. 실제 計算에서 週期 $2T$ 는 出口 濃도가 0이 되는 時間의 1.5배가 되도록 充分히 큰 값을 取하였으며 n 은 50~100 程度の 값으로서 (10) 式에서 n 항까지의 합과 $(n+1)$ 항까지 합의 비가 99.99% 이상이 되도록 그 값을 定하였다.

2-2. 모멘트法

어떤 吸着充塡層 流通系에 델타 함수의 tracer를 input시켰을 때 그 應答曲線의 모멘트는 (1)~(4)式的 Laplace 變換 및 n 次 모멘트와 傳達函數와의 關係式

$$\mu_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n \bar{C}(s)}{ds^n} \quad (12)$$

으로부터 1次모멘트는

$$\mu_1 = \frac{L}{U} (1 + \delta_0) \quad (13)$$

단,

$$\delta_0 = \frac{(1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p}{\varepsilon_b} \left(1 + \frac{\rho_p K_A}{\varepsilon_p} \right)$$

이 되고 2次中央모멘트는

$$\mu_2' = \frac{2L}{U} \left[\delta_1 + D_{ax} \frac{(1 + \delta_0)^2}{U^2} \right] \quad (14)$$

단,

$$\delta_1 = \frac{(1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p}{\varepsilon_b} \left\{ \frac{\rho_p K_A^2}{\varepsilon_p k_a} + \frac{R^2 \varepsilon_p}{15} \times \left(1 + \frac{\rho_p K_A}{\varepsilon_p} \right)^2 \left(\frac{1}{D_e} + \frac{5}{k_f R} \right) \right\}$$

이 된다.

그리고 各 모멘트의 實驗値는 定義에 依하여

$$\mu_1 = \frac{\int_0^\infty t C dt}{\int_0^\infty C dt} \quad (15)$$

$$\mu_2' = \frac{\int_0^\infty (t - \mu_1)^2 C dt}{\int_0^\infty C dt} \left(= \frac{\int_0^\infty t^2 C dt}{\int_0^\infty C dt} - \mu_1^2 \right) \quad (16)$$

으로부터 各各 求하여지고 (13) 및 (14)式을 使用하여 $\rho_p K_A$ 는 μ_1 對 L/U 의 plot에서 直線의 기울기로부터 얻어지며 D_{ax} 및 D_e 는 $\mu_2'/(2L/U)$ 對 $1/U^2$ 의 plot에서 直線의 기울기와 절편에서 各各 求하여진다.

Table 1. Physical properties of adsorbents

Molecular sieves	Shape	Average dia., cm	Density, g/cc	Apparent density, g/cc	Void fraction in pellet, %	
					>40Å	total
3 A	spherical	0.20	2.30	1.30	33	52
5 A	spherical	0.20	2.38	1.21	30	51
13 X	spherical	0.20	2.32	1.06	31	55

定하였으며 그 物性値는 Table 1과 같다.

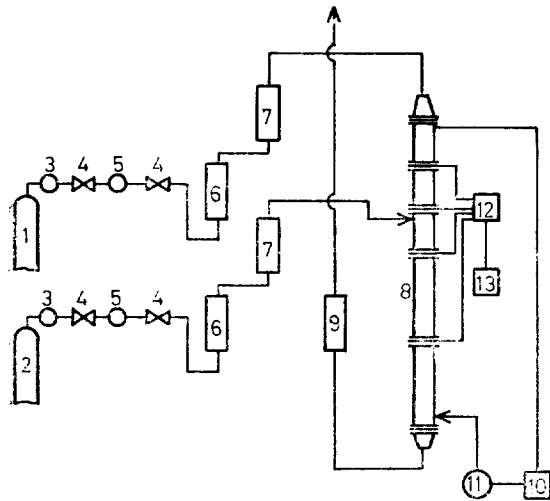
3. 實 驗

3-1. 試 料

9~10 mesh로 選別시킨 Molecular sieves (Davison 製) 3 A, 5 A, 13 X를 Helium 氣流中 350°C에서 約 3時間 脫着 精製하였다. 마크로 細孔分布는 水銀壓入法(Aminco 60,000 psi porosimeter)으로, 全氣孔度 및 眞比重은 各各 CCl₄ 吸着法과 Helium-air pycnometer 로써 測

3-2. 裝置 및 方法

實驗에 使用된 裝置는 Fig. 1과 같으며 이 中에 컬럼은 Fig. 2와 같이 內經 2cm의 銅管으로서 約 10cm 높이로 유리球를 充塡한 靜流部와 20cm 높이의 molecular sieves가 充塡된 試驗部로 되어 있고 試驗部の 兩端에 tungsten filament인 檢出器(detector)가 挿入되어 있다. 그리고 컬럼 주위에 恒溫水를 순환시켜 一定 溫



- | | |
|-------------------|------------------------|
| 1. He bomb | 2. N ₂ bomb |
| 3. Regulator | 4. Needle valve |
| 5. Pressure gauge | 6. Silicagel |
| 7. Rotameter | 8. Column |
| 9. Soap flowmeter | 10. Thermostat |
| 11. Pump | 12. Wheatstone bridge |
| 13. Recorder | |

Fig. 1. Experimental apparatus

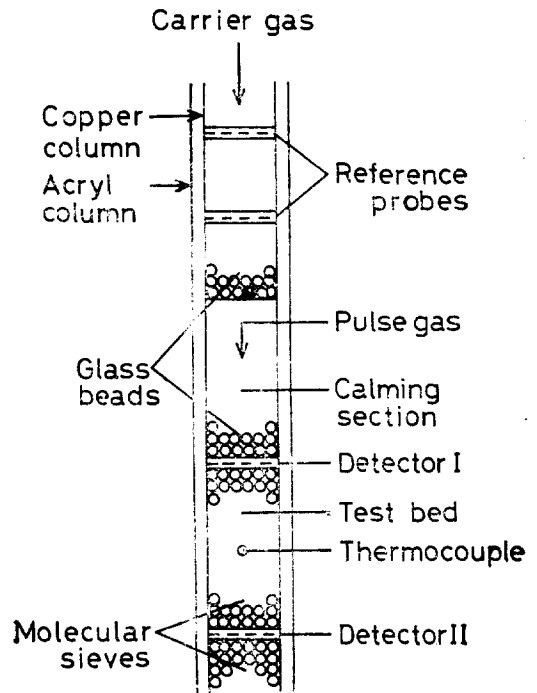


Fig. 2. Adsorption column

도를 유지하도록 하였다.

Fig. 3 은 檢出器(I)의 挿入部를 確大하여 나타낸 것으로서 兩아크릴 flange 사이에 철망으로 된 support, packing 고무 및 檢出器가 挿入된 아크릴板이 들어 있으며 充填物이 없는 挿入空間의 높이는 7 mm 이다.

Helium carrier gas가 定常 流速으로 되고 檢出部의 回路가 安定되었을 때 導入부에 少量의 N₂를 펄스로 注入하였다.

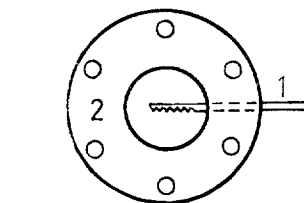
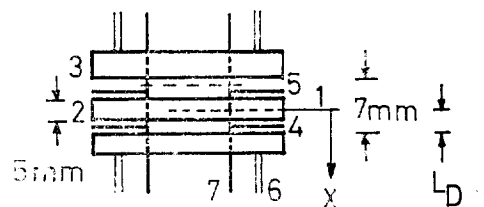
모든 測定은 層流 範圍($N_{Re} < 0.5$)에서, 溫度 및 壓力은 各各 20°C 와 大氣壓 下에서 行하였다.

4. 結果 및 考察

다섯개의 速度因子 가운데 氣固間의 物質移動 係數인 k_f 는 Wakao⁷等¹¹⁾의 相關式,

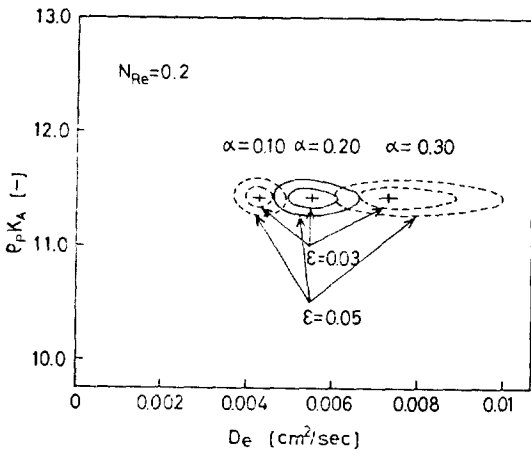
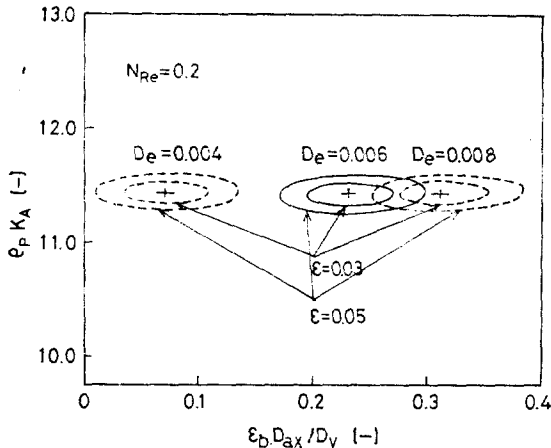
$$N_{Sh} = 2 + 1.1 N_{Sc}^{1/3} N_{Re}^{0.6} \quad (17)$$

으로 計算되고, 吸着速度常數인 k_a 는 物理吸着 系에서는 대단히 커서 $k_a = \infty$ 로 둘 수 있으며



- | | |
|------------------|-------------------|
| 1. Detector | 2. Acryl plate |
| 3. Acryl flange | 4. Packing rubber |
| 5. Wire support | 6. Acryl tube |
| 7. Copper column | |

Fig. 3. Inserting section of detector (I)

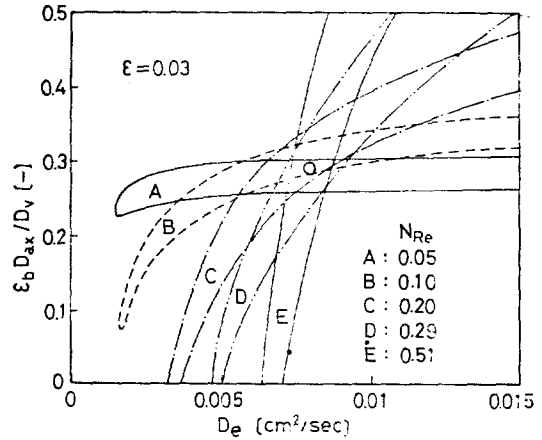
Fig. 4. Error map in plot of $\rho_p K_A$ vs. D_e (MS 5A)Fig. 5. Error map in plot of $\rho_p K_A$ vs. $\varepsilon_b D_{ax}/D_v$ (MS 5A)

로^{2,7,12,13,14}) 實驗結果의 解析으로부터 실제 求하게 되는 参数는 吸着平衡常数(K_A), 軸方向 氣體分散係數(D_{ax}) 및 粒內 總括有效擴散係數(D_e)이다.

4-1. 吸着平衡常数

parameter 中에서 應答曲線에 가장 銳敏한 것은 吸着平衡常数이며 이 값의 작은 變化에 對하여 理論應答曲線의 形態는 상당히 變化한다.¹⁵⁾

즉, Fig. 4 와 Fig. 5 는 $\rho_p K_A$ 對 D_e 및 α ($= \varepsilon_b D_{ax}/D_v$)와 의 關係를 (11)式으로 求한 誤差圖表(error map)로서 D_{ax} 나 D_e 값의 變化에

Fig. 6. Error map in plot of $\varepsilon_b D_{ax}/D_v$ vs. D_e (MS 5A)

도 불구하고 $\rho_p K_A$ 의 값은 一定하므로 $\rho_p K_A$ 는 D_{ax} 나 D_e 와는 獨立的으로 決定됨을 알 수 있으며 이것은 1次 모멘트인 (13)式에서 豫想되는 結果와도 一致한다.

α 값은 充填層의 層流域에서는 0.5 以下¹⁶⁾로 알려져 있으며 D_e 는 Molecular sieves 4A, 5A, 13X인 경우 N_2-H_2 系¹⁷⁾ 및 $N_2-^{85}Kr$ 系¹⁸⁾에 對하여 20~30°C에서 0.08cm²/sec 以下이므로 N_2-H_2 系에서도 대개 이 범위의 값일 것으로 추정하고 α 는 0에서 0.01 增分으로, D_e 는 0에서 0.0001 增分으로 變化시켜 가면서 實測 應答曲線에 fitting 하여 $\rho_p K_A$ 값을 求하였다.

Molecular sieves 3A, 5A, 및 13X의 $\rho_p K_A$ 값은 各各 0.080, 11.22, 및 2.32이다. 이 가운데 MS 3A는 그 平均細孔徑이 3 Å이고 질소分子의 分子徑(kinetic diameter)은 3.64 Å¹⁹⁾이므로 실제로는 마이크로細孔에서의 吸着은 생각할 수 없으나 이 작은 $\rho_p K_A$ 값은 매크로細孔에 露出되어 있는 Zeolite 結晶 表面에의 질소 吸着 또는 實驗 誤差로 생각된다.

4-2. 軸方向氣體分散係數 및 總括有效擴散係數

Wakao 등²⁰⁾에 依하면 粒內 擴散이 없는 경우 (유리球 等) 層流域에서 軸方向氣體分散係數

는 레이놀즈數에 無關하고 一定한 값을 가진다. 뿐만 아니라 粒內擴散이 있는 경우에도 Kawazoe 등²¹⁾ 및 Kaguei 등¹⁰⁾은 同一한 結果를 얻고 있다. 따라서 Fig. 6 과 같이 어떤 誤差 범위內에서 N_{Re} 값을 變化시켜 가면서 $\varepsilon_b D_{ax}/D_v$ 와 D_e 를 plot 하고 그 중첩되는 領域에서 D_{ax} 및 그에 對應하는 D_e 값을 求할 수 있다. 즉, 層流 領域에서는 α 값은 一定한 값을 가지므로 이들 誤差圖表의 중첩되는 點에서 D_{ax} 값이 決定되고 따라서 D_e 도 定하여진다. Molecular sieves 種類에 따른 $\varepsilon_b D_{ax}/D_v$ 및 D_e 값을 Table 2에 表示하였다. $\varepsilon_b D_{ax}/D_v$ 값을 比較해 볼 때 本 實驗 條件下에서는 D_{ax} 가 Molecular sieves 種類에 따라 거의 變化가 없음을 알 수 있다.

4-3. 모멘트法과의 比較

流速에 따른 1次 모멘트를 Fig. 7에 나타내었다. 圖表의 기울기와 (13)式으로부터 求한 $\rho_p K_A$ 값은 Molecular sieves 3A, 5A, 및 13X에 對하여 각각 0.088, 11.65, 2.31이며 Table 2에서 時間域 解析에 依한 값과 比較해 볼 때 그

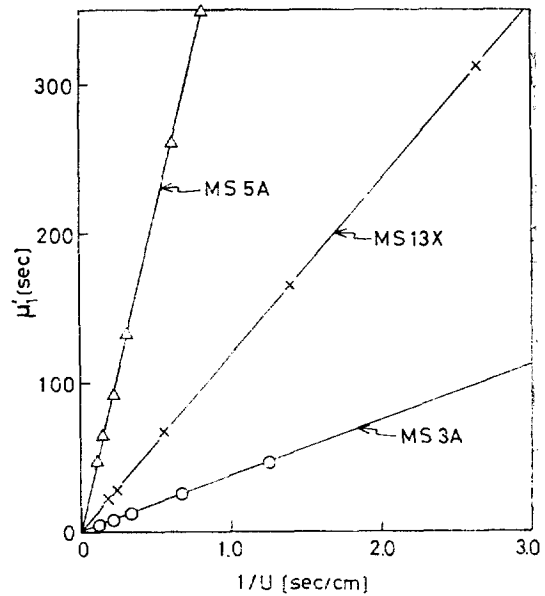


Fig. 7. First moment plots for molecular sieves

차는 모두 10% 以內로서 實驗誤差를 고려한다면 比較의 서로 一致하고 있음을 알 수 있다.

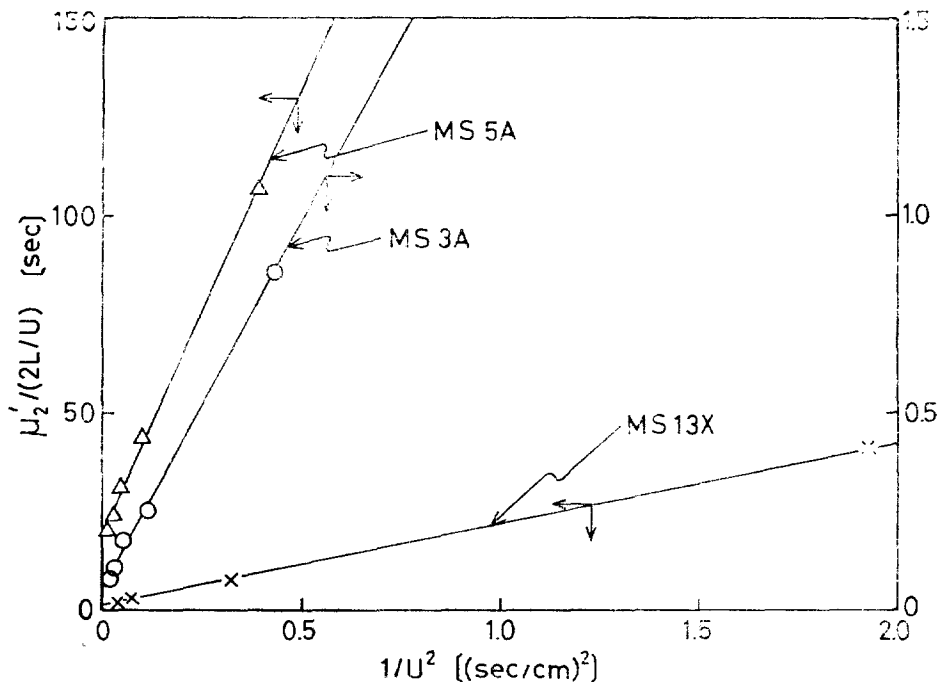


Fig. 8. Second central moment plots for molecular sieves

Table 2. Obtained data of $\rho_p K_A$, D_{ax} , and D_e

Molecular sieves	N_{Re}	Time domain analysis method			Moment method		
		$\rho_p K_A$	$\varepsilon_b D_{ax}/D_v$	D_e	$\rho_p K_A$	$\varepsilon_b D_{ax}/D_v$	D_e
3 A	0.05~0.51	0.080	0.27~0.33	0.004~0.01	0.088	0.35	0.0025
5 A	0.05~0.51	11.22	0.29~0.31	0.007~0.008	11.65	0.29	0.0087
13 X	0.02~0.33	2.32	0.29~0.32	0.006~0.007	2.31	0.33	0.0025

Table 3. Experimental Raw Data (MS 5A, N₂-H₂ System, $N_{Re}=0.20$)

Input-Data			Output-Data		
No.	Time(sec)	Concentration(cm)*	No.	Time(sec)	Concentration(cm)**
1	0	0	1	0	0
2	1.0	0.61	2	70.0	0.0
3	2.0	6.21	3	72.0	0.02
4	3.0	14.60	4	75.0	0.05
5	4.0	18.30	5	80.0	0.09
6	5.0	17.35	6	85.0	0.17
7	6.0	14.20	7	90.0	0.31
8	7.0	10.65	8	95.0	0.58
9	8.0	7.60	9	100.0	0.93
10	9.0	5.22	10	105.0	1.41
11	10.0	3.55	11	110.0	1.92
12	11.0	2.43	12	115.0	2.41
13	12.0	1.64	13	120.0	2.91
14	13.0	1.14	14	125.0	3.28
15	14.0	0.79	15	130.0	3.53
16	15.0	0.53	16	135.0	3.59
17	16.0	0.38	17	140.0	3.50
18	17.0	0.29	18	145.0	3.28
19	18.0	0.22	19	150.0	2.98
20	19.0	0.17	20	155.0	2.59
21	20.0	0.13	21	160.0	2.19
22	21.0	0.09	22	165.0	1.77
23	22.0	0.08	23	170.0	1.41
24	24.0	0.05	24	180.0	0.85
25	26.0	0.02	25	190.0	0.47
26	28.0	0.02	26	200.0	0.24
27	30.0	0.01	27	210.0	0.12
28	32.0	0.00	28	220.0	0.03
29	33.5	0	29	225.0	0

* Recorder scale; 0.5mV/cm

** Recorder scale; 0.25mV/cm

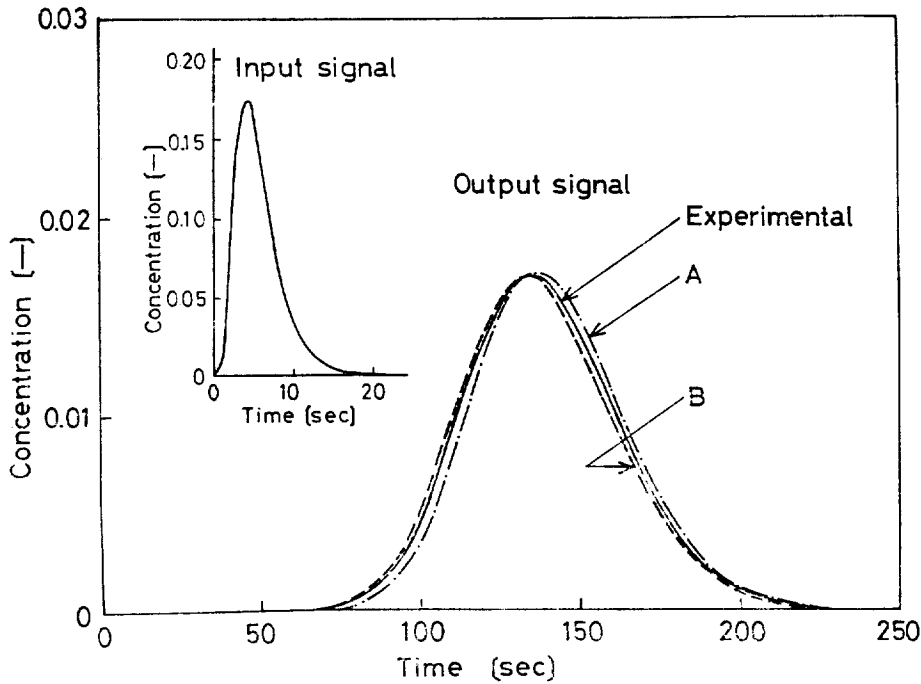


Fig. 9. Comparison of experimental and calculated curves
($N_{Re}=0.20$, A: moment method, B: time domain analysis)

Table 4. Description for Fig. 9

Symbol	Method	α	D_e	$\rho_p K_A$	Error (%)
A	Moment	0.29	0.0087	11.65	8
B	Time domain analysis	0.30	0.0075	11.22	6

Fig. 8에서는 2次 中央모멘트와 流速의 自乘과의 關係를 表示하였으며 最小自乘法에 依한 式(14)에서의 기울기인 $D_{ax}(1 + \delta_0)^2$ 와 절편 δ_1 을 求하였다. $\varepsilon_b, \varepsilon_p, \rho_p K_A$ 는 既知의 값이고 本實驗條件下에서 $k_a = \infty$, k_f 는 式(17)에서 計算되므로 이로부터 $\varepsilon_b D_{ax}/D_v$ 및 D_e 가 決定되어진다.

Table 2에서 보여주듯이 그 값들은 Molecular sieve 5 A인 경우에는 時間域 解析에 依한 값과 서로 近似하였으나 3 A와 13 X의 경우에는 그 差가 比較的 크다. 그리고 1次 모멘트에서 求한 $\rho_p K_A$ 의 差와 比較해 볼 때 2次 모멘트에서는 그 差가 더 커지는 傾向을 보여 주고 있다. 一般的으로 高次 모멘트에서 誤差가 커지는 것은 n 次 모멘트

$$\mu_n = \frac{\int_0^\infty Ct^n dt}{\int_0^\infty C dt} \quad (18)$$

으로 定義되므로 高次 모멘트로 갈수록 應答曲線의 末尾部分의 測定誤差가 擴大되는 것으로 알려져 있다.^{8,22)}

Molecular sieve 5 A, $N_2 - H_e$ 系($N_{Re}=0.20$)에 對한 入口 및 出口 濃度の 時間에 따른 Raw Data는 Table 3과 같으며 이 實驗 結果와 時間域 解析 및 모멘트法에 依한 出口 濃度の 理論값을 比較하여 나타낸 것이 Fig. 9이다. Table 4에서 보여주는 바와 같이 時間域 解析 및 모멘트法에서 求한 應答曲線의 實驗值와의 差는 各 各 6%, 및 8%로서 相互 약간의 差를 보여주고

있다.

5. 結 論

(1) Molecular sieves 의 질소 吸着 充填層에 서 吸着平衡常數는 時間域 解析에 依하여 1 次的으로 求하여지며 軸方向氣體分散係數와 總括 有効擴散係數는 레이놀즈數를 매개변수로 하여 plot 한 誤差曲線의 중첩되는 領域에서 그 값을 求할 수 있다.

(2) 時間域 解析法과 1 次모멘트에서 各各 求하여진 吸着平衡常數값은 相互 近似한 값을 가졌으나, 2 次 모멘트에서 求한 軸方向氣體分散係數와 總括有効擴散係數는 時間域 解析으로 求한 값들과 약간의 差異가 있으며 이것은 모멘트 算出 時 末尾 部分에서의 誤差의 擴大에 기인된 것으로 생각된다.

Nomenclatures

- a_0, a_n, b_n constants from Fourier series
- c_a adsorbate concentration, gmole/g
- c_i intraparticle concentration, gmole/cc
- C bulk concentration, gmole/cc
- $\bar{C}(s)$ Laplace transform of C
- C_D concentration in dead volume where detector being inserted
- C_1, C_i bulk concentration of input and output, respectively, gmole/cc
- D_{ax} axial gas dispersion coefficient, cm^2/sec
- D_e overall effective diffusivity, cm^2/sec
- D_p molecular diffusivity, cm^2/sec
- i $\sqrt{-1}$
- k_a adsorption rate constant, cc/g sec
- k_f mass transfer coefficient, cm/sec
- K_A adsorption equilibrium constant, cc/g
- L length of test bed, cm
- L_D height of dead volume, cm
- N molar flux from gas to particle, $\text{gmole}/\text{cm}^2 \text{ sec}$

- N_{Re} Reynolds number, $2RU \varepsilon_b/\nu$
- N_{Sc} Schmidt number, ν/D_p
- N_{sh} Sherwood number, $2k_f R/D_p$
- r radial distance variable in a particle, cm
- R radius of a particle, cm
- s Laplace transform variable
- t time, sec
- T half-period of Fourier series, sec
- U interstitial gas velocity, cm/sec
- u gas velocity based on empty column, cm/sec
- x axial distance variable, cm

Greek letters

- α $\varepsilon_b D_{ax}/D_p$
- ε error between experimental and calculated response curves
- ε_b bed void fraction
- ε_p particle void fraction
- μ_1 first moment
- μ'_2 second central moment
- μ_n nth order moment
- ν kinematic viscosity, cm^2/sec
- ρ_p particle density, g/cc

Superscripts

- ' Fourier constants in equations for calculated curve
- * Fourier constants in equations for output experimental curve

Subscripts

- calc data calculated
- exp data experimentally measured

References

1. R. Chao and H.E. Hoelscher, A.I.Ch.E.J., 12(1966), 271.
2. P. Schneider and J.M. Smith, A.I.Ch.E.J., 14(1968), 762.

3. M. Suzuki and J.M. Smith, Chem. Eng. J. **3**(1972), 256.
4. K. Kawazoe, M. Suzuki and K. Chihara, Seisan-Kenkyu, **25**(1973), 558.
5. N. Hashimoto and J.M. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**(1973), 353.
6. K. Kawazoe, M. Suzuki and K. Chihara, J. Chem. Eng. Japan, **7**(1974), 151.
7. S.K. Gangwal, R.R. Hudgins and P.L. Silveston, Can. J. Chem. Eng., **56**(1978), 554.
8. N. Wakao and K. Tanaka, J. Chem. Eng. Japan, **6**(1973), 338.
9. N. Wakao, S. Kaguei and D.I. Lee, J. Chem. Eng. Japan, submitted (1980).
10. S. Kaguei, D.I. Lee and N. Wakao, Kagaku Kogaku Ronbunshu, **6**(1980), 397.
11. N. Wakao and T. Funazkri, Chem. Eng. Sci., **33**(1978), 1375.
12. K. Kawazoe and Y. Takeuchi, J. Chem. Eng. Japan, **7**(1974), 431.
13. S.K. Gangwal, R.R. Hudgins, A.W. Bryson and P.L. Silveston, Can. J. Chem. Eng., **49**(1971), 113.
14. N. Wakao, K. Tanaka and H. Nagai, Chem. Eng. Sci., **31**(1976), 1109.
15. K. Matsumoto, D.I. Lee, S. Kaguei and N. Wakao, Gas dispersion coefficients in adsorption packed beds, presented at 44th annual meeting, Japan Soc. Chem. Engrs., Tokyo, April (1979).
16. N. Wakao, Y. Iida and S. Tanisho, J. Chem. Eng. Japan, **7**(1974), 438.
17. S. Hamai and M. Mitani, Kagaku Kogaku, **34**(1970), 170.
18. K. Kawazoe, I. Sugiyama and Y. Fukuda, **30**(1966), 1007.
19. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York (1974), 636.
20. N. Wakao, Y. Iida and S. Tanisho, J. Chem. Eng. Japan, **6**(1974), 438.
21. K. Kawazoe and T. Kawai, Kagaku Kogaku **32** (1968), 1122.
22. N. Wakao and K. Tanaka, J. Chem. Eng. Japan, **7**(1974), 472.

