

Amberlyst 15 충전층에서 질소의 확산 및 분산계수

서 길 덕·박 인 수
부산대학교 공과대학 화학공학과
(1982년 5월 20일 접수)

Diffusion and Axial Dispersion Coefficient of N_2 in Fixed Bed of Amberlyst 15

Gil-Duk Suh and In-Soo Park
*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Busan National University, Busan 607, Korea*

(Received; May 20, 1982)

요 약

단일 세공 구조를 가진 다공성 고분자 수지 충전층에서 기체의 세공 확산계수와 겔 확산계수를 동시에 추산할 수 있는 동적 모델을 개발하였다. 이 모델은 이중 세공 구조를 가진 다공성 고체 충전층에서 기체의 펄스-응답 특성을 나타내는 Kubin-Kucera 모델과 수식적으로 동일하다. Amberlyst 15- N_2 계의 과도응답을 모멘트 법으로 해석하여 10^{-2} order of magnitude의 D_i/r_0^2 값을 얻었으며, 겔 확산계수의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있었다.

ABSTRACT

A dynamic model was developed by applying Kubin-Kucera model in case of the porous solid with bimodal pore structure-gas system to the porous polymer resin with unimodal pore structure-gas system. With the model pore diffusivity and polymer gel diffusivity in fixed bed of porous polymer resin can be estimated simultaneously. Analysing the transient response of Amberlyst 15- N_2 system by means of moment analysis, we obtained the D_i/r_0^2 value of 10^{-2} order of magnitude. And the temperature dependence of the gel diffusivity was represented by Arrhenius' equation.

I. 서론

최근에 기체흡착충전층에서의 물질전달에 관한 속도인자를 동적 상태에서 측정하는 가스크로마토그래피(GC)법이 많이 이용되고 있다. 이 과도응답 법에 포함되는 전달현상은 측방향분산, 기체측물질전달, 입자내부확산, 흡착등이다. 속도인자의 산출방법은 time domain fitting 법, Laplace domain fitting 법, 모멘트법, Fourier domain fitting 법으로 대별된다. 이들 중 time domain fitting 법을 제외한 모든 방법은 선형 흡착제에만 적용할 수 있으나, 적절한 실험 기법에 의하여 비선형 흡착제에도 적용할 수 있을 때가 많다. GC 법을 적용한 사례^{1~21)}를 Table 1에 수록하였다. 대부분의 경우에 모멘트 법과 Fourier domain fitting 법이 사용되고 있다.

모멘트 법은 실험 응답 곡선에서 측정한 모멘트와 모멘트에 관한 이론식을 비교하여 속도인

자를 구하는 방법이다. 응답 곡선에서 3차 이상의 모멘트는 정확히 구할 수 없으므로 실제로 이용이 가능한 모멘트는 0차, 1차, 2차 모멘트에 불과하다. 한편, Fourier domain fitting 법은 계의 진폭비와 위상지연의 실험값과 이론값을 비교하는 방법으로서, 속도인자의 최적값을 얻기 위해서는 많은 수치적분과 탐사법이 필요하다. 이는 모멘트 법을 제외한 다른 해석법의 공통된 결점이다. Fourier domain fitting 법이 모멘트 법보다 유리하다는 보고도 있고,^{14,16)} 반대의 견해를 나타내는 보고도 있다.²²⁾

molecular sieve, silica gel, 활성탄소, 활성알루미나 등의 충전층에 대하여 GC법, 즉 펄스 응답 법을 적용한 사례는 실로 방대한데 비하여 다공성 고분자 수지 충전층에 대한 이 분야의 연구는 아직도 미흡한 것 같다. 거대망상구조를 가진 다공성 고분자 수지(macroreticular resin; MR resin)는 종래의 균일 겔상의 수지(micro-

Table 1. List of GC Method

System	Method of analysis	Source	Remark*
H ₂ -CuO·ZnO	moment	Suzuki & Smith(1971)	fixed bed
hydrocarbons-5A	moment	Shah & Ruthven(1977)	fixed bed
SO ₂ -silica gel	moment	Galan & Smith(1975)	fixed bed
hydrocarbons-silica gel	moment	Schneider & Smith(1968) ^{4,5)}	fixed bed
N ₂ , N ₂ -silica gel	moment	Cerro & Smith(1970)	fixed bed
n-butane-alumina	moment	Hashimoto & Smith(1974)	fixed bed
inert gases-zeolites	moment	Eberly(1969)	fixed bed
N ₂ -activated carbon	moment	Kawazoe et al.(1974)	fixed bed
inert gases, hydrocarbon-activated carbon	moment	Chihara et al.(1978)	fixed bed
H ₂ , N ₂ -CuO·ZnO, glass bead	moment	Suzuki & Smith(1972) ¹¹⁾	fixed bed
CO ₂ -activated carbon	moment	Andrieu & Smith(1983)	fixed bed
N ₂ , n-butane-5A	moment	Hashimoto & Smith(1973)	fixed bed
n-butane-NaY	Fourier domain	Hsu & Hanes(1981)	fixed bed
air-activated carbon	time domain	Wakao et al.(1976)	fixed bed
air-silica/alumina	Fourier domain	Bashi & Gunn(1977)	fixed bed
H ₂ , N ₂ -steel ball, He-magnetite	Fourier domain	Scott et al.(1974)	SPDC, SPSR
N ₂ -porous solids	Fourier domain	Chou & Hegedus(1978)	SPSR
He, O ₂ -nickel/kieselguhr	moment	Suzuki & Smith(1972) ¹⁹⁾	SPDC
N ₂ -3A, 5A, 13X	time domain, moment	Lee et al.(1981)	fixed bed
He-silica	Fourier/time domain, moment	Boersma-Klein et al al. (1979)	fixed bed, SPSR

* SPDC and SPSR denote single pellet diffusion cell and single pellet string reactor, respectively.

reticular resin)와는 그 세공구조가 상이하다. 후자는 세공을 가지고 있지 않으나, 전자는 비겔상의 마크로세공을 가지고 있으며, 이 마크로세공은 균일 겔상의 마이크로입자들 사이의 공간이다.^{23~24)} MR 수지내에서의 기체확산은 마크로세공확산과 고분자내의 겔확산이 경쟁적으로 일어나고 있다고 해석된다.^{25~27)}

본 연구에서는 입자내에서 두종류의 확산이 경쟁적으로 일어나는 다공성 고분자 수지-가스 계의 동특성을 Kubin-Kucera 모델로^{28,29)} 수식화하고, Amberlyst 15-N₂ 계의 흡착속도인자를 모멘트 법으로 추산하였다. 모든 실험은 상압에서, 그리고 선형흡착이론을 만족하는 농도 범위에서 행하였다.

II. 이 론

등온 등압 하에서 마크로세공을 가진 구형 고분자 입자의 층전층을 통과하는 흡착질의 농도 $c(z, t)$ 는 선형흡착 계인 경우 다음의 연립미분방정식을 만족한다. 여기서 다공성 고분자 수지는 세공이 없는 균일 겔상의 구형 마이크로입자들의 압착으로 조제되어 있고, 이들 마이크로입자들 사이의 공간이 마크로세공을 형성한다고 가정하였다.

층전층에서의 물질수지

$$\frac{E_f}{\varepsilon} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - v \frac{\partial c}{\partial Z} - \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} N = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

입자 외부 표면에서의 물질수지

$$N = k_f(c - c'|_{r_a=R}) = D_a \frac{\partial c'}{\partial r_a} \Big|_{r_a=R} \quad (2)$$

입자에서의 물질수지

$$\frac{D_a}{\beta} \left(\frac{\partial^2 c'}{\partial r_a^2} + \frac{2}{r_a} \frac{\partial c'}{\partial r_a} \right) - \frac{3(1-\beta)}{\beta r_a} N_i = \frac{\partial c'}{\partial t} \quad (3)$$

마이크로입자 표면에서의 물질수지

$$N_i = D_i \frac{\partial q}{\partial r_i} \Big|_{r_i=r_0} \quad (4)$$

마이크로입자 표면에서의 흡착동온식

$$q = K_A c' \quad (5)$$

마이크로입자에서의 물질수지

$$D_i \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r_i^2} \right) + \frac{2}{r_i} \frac{\partial q}{\partial r_i} = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6)$$

초기조건과 경계조건

$$c(z, 0) = c'(r_a, 0) = q(r_i, 0) = 0 \quad (7)$$

$$c(0, t) = \delta(t) \quad (8)$$

$$c(\infty, t) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial r_a}(0, t) = \frac{\partial q}{\partial r_i}(0, t) = 0 \quad (10)$$

이상의 모델은 이중 세공 구조를 갖는 다공성 고체 층전층에서의 기체의 파도특성을 나타내는 Kubin-Kucera 모델과 수식적으로 완전히 동일하다. 이 모델에 대한 모델트는 다음과 같이 주어진다.⁴⁾

$$\mu_1 = \frac{L}{v}(1 + \delta_0) \quad (11)$$

$$\mu_2' = \frac{2L}{v}(\delta_d + \delta_i) \quad (12)$$

여기서

$$\delta_0 = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(\beta + \rho_p K_A) \quad (13)$$

$$\delta_d = \frac{E_d}{\varepsilon}(1 + \delta_0)^2 \frac{1}{v^2} \quad (14)$$

$$\delta_i = \delta_f + \delta_a + \delta_l \quad (15)$$

$$\delta_f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{R}{3k_f}(\beta + \rho_p K_A)^2 \quad (16)$$

$$\delta_a = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{R^2}{15D_a}(\beta + \rho_p K_A)^2 \quad (17)$$

$$\delta_l = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{r_0^2}{15D_i} \rho_p K_A \quad (18)$$

μ_1 과 μ_2' 의 실험값은 응답곡선에서 다음과 같이 구한다.

$$\mu_1 \equiv \frac{\int_0^\infty t c(L, t) dt}{\int_0^\infty c(L, t) dt} \cong \frac{\sum_i t_i c_i(L, t) \Delta t_i}{\sum_i c_i(L, t) \Delta t_i} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \mu_2' &\equiv \frac{\int_0^\infty (t - \mu_1)^2 c(L, t) dt}{\int_0^\infty c(L, t) dt} \\ &\cong \frac{\sum_i (t_i - \mu)^2 c_i(L, t) \Delta t_i}{\sum_i c_i(L, t) \Delta t_i} \end{aligned} \quad (20)$$

Table 2. Characteristics of Adsorbent(Kun et al. 1967) and Column

adsorbent(Amberlyst 15)
solid phase density = 1.527 g/cm
particle density = 0.982g/cm ³
porosity = 0.357
ave. pore diameter = 160Å
ave. particle diameter = 0.0548cm(-30+35 mesh)
column(copper tubing)
packed length = 29cm
inside diameter = 0.82cm
bed porosity = 0.428

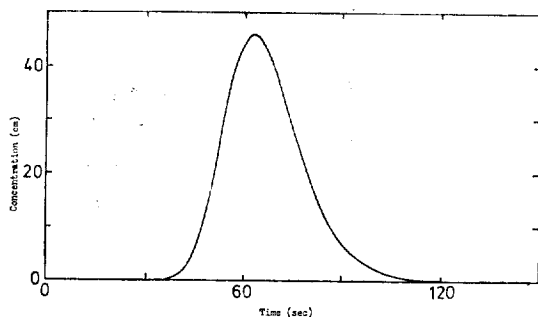
III. 실험

실험장치는 가스 sampler가 부착된 Shimadzu 6-AM 가스크로마토그래프를 사용하였다. 흡착제와 흡착관의 특성은 Table 2와 같다. N₂와 He(운반가스)는 99.99% 이상의 고순도 등급을 사용하였다. 흡착제는 105°C에서 12시간 동안 운반가스를 통과시킨 후, 1시간 동안 진공상태를 유지하여 전처리시켰다. 선형흡착등온식이 타당할런지를 검토하기 위하여 8~130 ml/min(10°C, 1atm)의 유속 범위에서 1 ml와 2 ml의 펄스 량에 대하여 각각 1차모멘트를 측정하였다. 두 경우의 1차모멘트는 1.5% 오차 이내에서 잘 일치하였다. 이후의 모든 실험에서 유속은 8~130 ml/min(10°C, 1atm), 펄스 량은 1 ml로 하였다. 장치의 불감부피(dead volume)와 입력의 비이상성을 보정하기 위하여 유속을 변화시켜 가면서 내경 1/16", 길이 2 cm 인 관으로 공시험(blank test)을 행하였다. 불감부피는 2.9 ml 이었고, 공시험에서의 2차중앙모멘트 값은 μ_2' 값의 재현성(3~6%)과 비교하여 무시할 수 있었다. 흡착관 내의 압력은 흡착관 후방에 splitter를 부착시켜 니들밸브로 일정하게 유지하였다.

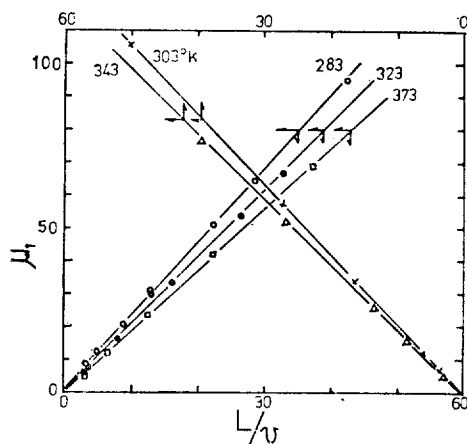
IV. 결과 및 고찰

4.1. 평형상수

전형적인 응답곡선을 불감부피에 대하여 보정하여 Fig. 1에 제시하였다.

**Fig. 1.** Typical Response Curve

($v = 0.89$, $\mu_1 = 66.9$, $\mu_2' = 143$, $T = 323^\circ\text{K}$).

**Fig. 2.** Correlation of First Moment**Table 3.** Adsorption Equilibrium Constants for N₂ on Amberlyst 15

temp.(°K)	283	303	323	343	373
$K_A(\text{cm}^3/\text{g})$	0.588	0.083	0.449	0.357	0.325

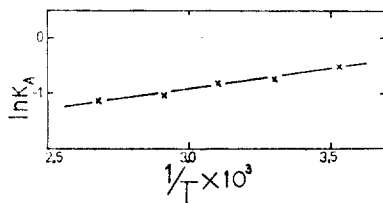
**Fig. 3.** Temperature Dependence of Equilibrium Constant

Fig. 2는 응답곡선에서 계산한 1차절대 모멘트를 L/v 에 대하여 작도한 것이다. 등온선의 기울기에서 계산한 K_A 값을 Table 3에 나타내었다.

Fig. 3은 K_A 를 Van't Hoff식에 의하여 작도한 것이다. 직선의 기울기에서 계산한 ΔH 값은 -1.4 kcal/mol이다. 흡착상태의 농도가 대단히 작으므로 이 값은 실질적인 등방흡착열(isosteric heat of adsorption)이다. 문헌에 보고된 값으로는 N_2 -활성탄소 계에서 $\Delta H = -3.8$ kcal/mol¹⁰⁾, N_2 -silica gel 계에서 $K_A = 0.61$ ml/g (75°C)⁶⁾ 등이 있다.

4.2. 축방향분산계수

축방향분산계수는 분자확산에 의한 항과 속도 분포에 의한 항의 합으로 표시된다. Smith^{3,7,11~13)} 등은 이를 다음과 같이 표시하였다.

$$\frac{E_d}{D_M} = \eta + l \frac{\varepsilon v}{D_M} \quad (21)$$

무차원 항으로 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{Pe} = \frac{l}{d_p} + \frac{\eta}{Re \cdot Sc} \quad (22)$$

한편, 식 (11), (12)로부터 축방향분산계수 E_d 는 다음과 같이 표시된다.

$$E_d = \varepsilon v^2 (H - H_0) \quad (23)$$

여기서

$$H = \frac{\mu_2'}{\mu_1^2} \left(\frac{L}{2v} \right) \quad (24)$$

$$H_0 = \frac{\delta_1}{(1 + \delta_0)^2} \quad (25)$$

따라서 H_0 를 정확히 선택하기만 하면 식 (22)와 (23)에서 l 과 η 를 구할 수 있다. H_0 의 최적 값을 얻기 위하여 각 온도에서의 H_0 를 독립변수로 하고, 다음의 목적함수

$$Q = \sum_i \left[\left(\frac{1}{Pe} \right)'_i - \left(\frac{1}{Pe} \right)''_i \right]^2 \quad (26)$$

를 최소화하는 5차원 pattern search 법을 사용하였다. 여기서 $(1/Pe)'$ 은 식 (23)에 의하여 계산된 값을, $(1/Pe)''$ 은 $(1/Pe)'$ 에 의하여 이루어지는 직선식(식 22와 같은 형)에서 계산된 값을 각각 의미한다. 최적조건에서 $1/Pe$ 를 $1/Re \cdot Sc$ 에 대하여 작도하여 Fig. 4에 나타내

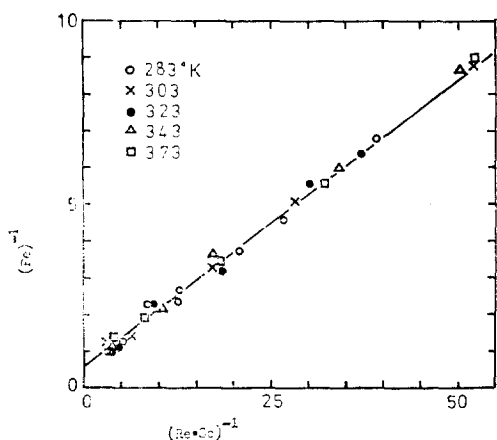


Fig. 4. Correlation of Axial Dispersion Coefficient.

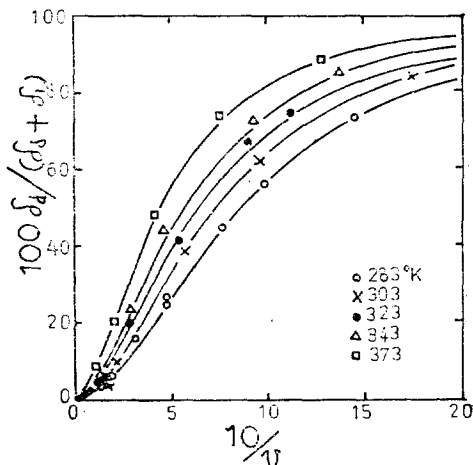


Fig. 5. Contribution (%) of Axial Dispersion Resistance to μ_2' points: calculated with the optimum values of H_0 lines: calculated with the optimum values of η and l

었다. η 와 l 의 값은 각각 0.155, 0.0322이었다. 분자확산계수는 Chapman-Enskog 식³⁰⁾으로 계산하였다. bed tortuosity factor, $\tau = \beta/\eta$,를 구하여보면, $\tau = 2.8$ 이다. molecular sieve 5A- N_2 계에서 Hashimoto와 Smith¹³⁾는 $\tau = 2.4$, Hamai와 Mitani는 $\tau = 2.5$ 를 얻었다.

Fig. 5의 S자 형의 곡선은 축방향분산저항이 2차중앙모멘트에 미치는 영향을 나타낸다. μ_2' 에 미치는 δ_d 의 영향은 유속이 감소할수록, 온도가 증가할수록 증가한다.

4. 3. 세공확산계수

세공확산계수는 다음과 같이 주어진다.

$$D_a = \frac{\beta D}{\tau_a} \quad (27)$$

여기서

Table 4. Contributions (%) of Three Resistances to μ_2'

temp. (K)	δ_1	$D_i/r_0^2 \times 10^2$	$\delta_a/\delta_1 \times 10^2$	$\delta_f/\delta_1 \times 10^2$	$\delta_i/\delta_1 \times 10^2$
283	0.975	5.42	2.12	0.05	97.83
303	0.705	6.16	2.22	0.05	97.73
323	0.573	7.02	2.46	0.05	97.49
343	0.430	7.50	2.48	0.04	97.48
373	0.305	9.67	3.12	0.05	96.83

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_M} \quad (28)$$

본 실험에서 μ_2' 에 미치는 세공확산저항의 영향은 겔확산저항의 영향과 비교하여 대단히 작을 것으로 예상되므로 τ_a 의 정확한 값을 구하지 않아도 δ_i 에는 큰 영향을 미치지 않으리라고 판단된다. 따라서 τ_a 의 값을 3으로 가정하였다. 같은 가정하에서 계산한 δ_a 의 값을 Table 4에 나타내었다. 여기서 보는 바와 같이 δ_a 는 δ_i 의 4% 이내이고, 문헌에 보고된 τ_a 의 값은 2~6이므로, ³²⁾ $\tau_a = 3$ 으로 가정함으로써 야기되는 δ_a 와 δ_i 의 최대오차($\tau_a = 2$ 또는 6인 경우)는 각각 50%, $0.5 \times 4\% = 2\%$ 이다. D_K 는 평균 세공 반경 80Å에서 계산하였다.

4. 4. 겔확산계수

Re가 작은 경우 Sh는 2에 접근하며, ³³⁾ 2차 중앙모멘트에 미치는 유체측 물질전달 저항의 영향이 대단히 작으므로 (Table 4) Sh의 값을 2로 가정하였다. 식 (15), (18)에서 D_{ir}^2 을 계산하여 Table 4에 나타내었다.

다공성 고체에서 기체의 확산 메카니즘은 다음의 세가지 유형으로 해석하고 있다. 즉, 분자확산 또는 Knudsen 확산과 같은 매크로세공에서의 기상확산, 흡착상(adsorbed phase)에서 일어나

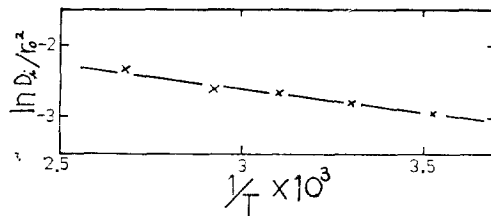


Fig. 6. Temperature dependence of Gel Diffusivity

는 표면확산 그리고 마이크로세공에서의 확산이 그것이다. 첫번째와 두번째 메카니즘은 잘 확립되어져 있으나, 세번째 메카니즘은 아직도 모호한 점이 많은 것 같다. Chihara 등¹⁰⁾은 이 세번째 메카니즘으로써 활성화 표면확산과정(activated surface diffusion process)을 제안하여 molecular sieve 형의 활성탄소(세공경 5Å)에 대한 실험결과를 성공적으로 해석하였으며, Smith 등¹²⁾도 활성탄소(세공경 11Å)에 대한 CO₂의 확산을 활성화 표면확산과정으로 해석하였다. 고분자 겔에서 기체의 확산메카니즘도 활성화 표면확산과정으로 해석할 수 있으리라고 생각된다. 즉 고분자 겔에서의 확산은 흡착분자와 고분자 겔 원자 사이의 상호작용에 의한 포텐셜에너지장(potential energy field)에서 일어나고, 흡착점(adsorption site)들을 분리시키는 포텐셜에너지 장벽을 넘어서, 한 흡착점에서 다른 흡착점으로의 분자 "hopping"에 의하여 확산이 일어난다. 이 메카니즘의 타당성에 대해서는 보다 광범위한 실험이 필요할 것이다.

Fig. 6은 겔확산계수를 Arrhenius 식으로 작도한 것이다. 훌륭한 직선관계를 보여주며, 활성화에너지는 1.3 kcal/mol이다. 마이크로입자의 반경을 10⁻⁵으로 가정하면, D_i 의 자리수는 10⁻¹²이다. Amberlyst 21-Water vapor 제(20°C)에서 Ruckenstein 등이 중량법 실험결과를 해석하여 얻은 D_i 값의 자리수는 10⁻¹², SO₂의 경우 10⁻¹⁸, CO₂의 경우 10⁻¹⁵이었다. 참고상 문헌에 보고된 확산계수와 입자반경의 자리수를 Table 5에 나타내었다.

Table 4에서 δ_a , δ_i , δ_f 가 μ_2' 에 미치는 상대적인 영향을 알 수 있다. δ_a 는 유속의 함수이므로

Table 5. Typical Diffusivities and Particle Sizes

effective macropore diffusivity	
$10^{-2}\text{cm}^2/\text{sec}$	diffusion of nonadsorbing gases
$10^{-5}\text{--}10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$	diffusion of liquids, adsorbing gases
effective micropore diffusivity	
$10^{-3}\text{cm}^2/\text{sec}$	diffusion of nonadsorbing gases
$10^{-6}\text{--}10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$	diffusion of liquids, adsorbing gases
$10^{-6}\text{--}10^{-15}\text{cm}^2/\text{sec}$	diffusion in polymer gels
macroparticle radius	
$5 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1}\text{cm}$	adsorbent pellets or beads
microparticle radius	
$10^{-4} - 10^{-5}\text{cm}$	powder

Table 4에서 제외시켰다. δ_d 의 영향을 제외하면, 실험조건에서 μ_2' 의 96% 이상은 δ_i 에 기인한다.

V. 결 론

단일 세공 구조를 가진 다공성 고분자 수지 층전층에서 기체의 세공확산계수와 겔확산계수를 동시에 추산할 수 있는 동적 모델을 개발하였다. 이 모델은 이중 세공 구조를 가진 다공성 고체 층전층에서 기체의 펄스-응답 특성을 나타내는 Kubin-Kucera 모델과 수식적으로 동일하다.

Amberlyst 15- N_2 계의 과도응답을 모멘트 법으로 해석하여 10^{-2} order of magnitude의 D_i/r_0^2 값을 얻었으며, 겔확산계수의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있었다. 과도응답의 2 차중앙모멘트에 미치는 축방향분산의 영향은 유속이 감소할수록, 온도가 증가할수록 증가하였으며, 축방향분산의 영향을 제외하면, 겔확산저항이 2 차중앙모멘트 값을 지배한다.

Nomenclature

a particle surface area per unit bed volume, cm^2/cm^3
 c concentration in the fluidphase, mole/cm^3
 c' concentration in the particle, mole/cm^3
 D composite molecular diffusivity, defined by Eq. 29, cm^2/sec

D_a effective macropore diffusivity, cm^2/sec
 D_i effective gel diffusivity, cm^2/sec
 D_K Knudsen diffusivity, cm^2/sec
 D_M bulk molecular diffusivity, cm^2/sec
 d_p macroparticle diameter, cm
 E activation energy, kcal/mol
 E_d axial dispersion coefficient, based on cross-sectional area of column, cm^2/sec
 H defined by Eq. 25, sec
 H_0 defined by Eq. 26, sec
 ΔH_A heat of adsorption, kcal/mol
 k_A adsorption rate constant, $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{sec}$
 K_A adsorption equilibrium constant, cm^3/g
 k_f mass transfer coefficient, gas-to-particle surface, cm/sec
 l scale of dispersion, Eq. 22, cm
 L length of packed bed, cm
 N flux at the external surface of particles, $\text{mole}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$
 N_i flux at the surface of microparticle, $\text{mole}\cdot\text{cm}/\text{g}\cdot\text{sec}$
 Pe Peclet number, $\varepsilon d_p v/E_d$
 q amount adsorbed per unit mass of adsorbent, mole/g
 Q defined by Eq. 27, cm^3
 R radius of particles, cm
 r_a radial position in a particle, cm
 Re Reynolds number, $\varepsilon d_p v \rho_f/\mu$
 r_i radial position in a microparticle, cm
 r_0 radius of microparticles, cm

- Sc Schmidt number, $\mu/\rho_p D_M$
 t time, sec
 T absolute temperature, °K
 v interstitial velocity of fluid, cm/sec
 z axial position in the bed, cm

Greek Symbols

- β macropore fraction in the particle
 $\delta_0, \delta_1, \delta_a, \delta_d, \delta_f, \delta_i$ moment contributions defined by Eqs. 14 to 19
 $\delta(t)$ Dirac delta function
 ε void fraction in the bed
 η diffusibility, Eq. 22
 ρ_p particle density, g/cm³
 μ viscosity, g/cm·sec
 μ_1 first absolute moment, sec
 μ_2' second central moment, sec²
 τ bed tortuosity factor
 τ_a macropore tortuosity factor

REFERENCES

1. M. Suzuki, J.M. Smith, J. Catal., **21** (1971), 336.
2. D.B. Shah, D.M. Ruthven, AIChE J., **23** (1977), 804.
3. M.A. Galan, J.M. Smith, J. Catal., **38** (1975), 206.
4. P. Schneider, J.M. Smith, AIChE J., **14** (1968), 762.
5. P. Schneider, J.M. Smith, AIChE J., **14** (1968), 886.
6. R.L. Cerro, J.M. Smith, AIChE J., **16** (1970), 6.
7. N. Hashimoto, J.M. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**(1974), 115.
8. P.E. Eberly, Ind. Eng. Chem. Fundam., **8**(1969), 25.
9. K. Kawazoe, M. Suzuki, K. Chihara, J. Chem. Eng. Japan, **7** (1974), 151.
10. K. Chihara, M. Suzuki, K. Kawazoe, AIChE J., **24**(1978), 237.
11. M. Suzuki, J.M. Smith, Chem. Eng. J., **3**(1972), 256.
12. J. Andrieu, J.M. Smith, AIChE J., **26** (1980), 944.
13. N. Hashimoto, J.M. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**(1973), 353.
14. L.P.K. Hsu, H.W. Haynes, Jr., AIChE J., **27**(1981), 81.
15. N. Wakao, K. Tanaka, H. Nagai, Chem. Eng. Sci., **31**(1976), 1109.
16. A. Bashi, D.J. Gunn, AIChE J., **23**(1977), 40.
17. D.S. Scott, W. Lee, J. Papa, Chem. Eng. Sci., (1974), 2155.
18. T.S. Chou, L.L. Hegedus, AIChE J., **24** (1978), 255.
19. M. Suzuki, AIChE J., **18**(1972), 326.
20. D.I. Lee, H.W. Ryu, HWAHAK KONG-HAK, **19**(1981), 95.
21. W. Boersma-Klein, J.A. Mouljn, Chem. Eng. Sci., **34**(1979), 959.
22. B.J. McCoy, R.G. Carbonell, AIChE J., **24**(1978), 159.
23. N. Wakao, J.M. Smith, Chem. Eng. Sci., **17**(1962), 825.
24. K. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., Part C, No. (1967), 1457.
25. N.W. Frish, Chem. Eng. Sci., **17**(1962), 735.
26. L. Layton, G.R. Youngquist, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **8**(1969), 317.
27. E. Ruckenstein, A.S. Vaidyanathan, G.R. Youngquist, Chem. Eng. Sci., **26**(1971), 1305.
28. M. Kubin, Collect. Czech. Chem. Commun., **30**(1965), 1104.
29. E. Kucera, Chromatogr., **19**(1965), 237.
30. R.C. Reid, T.K. Sherwood, "The properties of Gases and Liquids," 3rd ed, McGraw-Hill, New York, 1977, Chapt. 11.
31. S. Hamai, M. Mitani, Chem. Eng. Japan, **34**(197), 1086.
32. C.N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis," MIT Press, 1970, p.157.
33. N. Wakao, T. Funazkri, Chem. Eng. Sci., **33**(1978), 1375.