

## 이원세공 고분자수지 충전층에서 모멘트방법에 의한 물질전달 파라메타의 추산

박인수\* · 서길덕

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*경남대학교 공과대학 화학공학과

(1984년 3월 12일 접수, 1984년 7월 23일 채택)

## Estimation of Mass Transfer Parameters in a Fixed Bed of Bi-dispersed Polymer Resin by Moment Method

In Soo Park\*, and Gil Duk Suh

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Pusan National University, Pusan 607, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Kyungnam University, Masan 610, Korea*

(Received 12 March 1984; accepted 23 July 1984)

### 요 약

이원세공고체 충전층에서 기체의 물질전달파라메타를 추산하기 위한 모멘트식을 유도하였다. 이 모델은 마크로세공 표면의 표면확산과정을 포함한다. 이 모델로써, 이원세공 고분자수지인 Amb-erlite XAD-2 충전층에서 CO<sub>2</sub>의 물질전달파라메타를 만족스럽게 추산할 수 있었다.

소량흡착기체인 Ar의 모멘트 해석으로 얻은 마크로세공의 굴곡도는 2.40이었다. 흡착열은 -4.2 kcal/mol이었다. 마이크로세공확산계수,  $D_i/r_o^2$ 은 30°C에서 0.22 sec<sup>-1</sup>, 활성화에너지는 7.3kcal / mol이었다. 그리고 마크로세공표면확산계수는 30°C에서  $6.0 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec, 활성화에너지는 2.7 kcal/mol이었다.

**Abstract**—In order to estimate mass transfer parameters of a gas in a fixed bed of solid with bi-dispersed pore structure, we derived new moment equations. The model contains the surface diffusion process on the surface of macropore. With the model mass transfer parameters of CO<sub>2</sub> in the fixed bed of bi-dispersed polymer resin, XAD-2, was estimated satisfactory.

Macropore tortuosity factor was 2.40, which was obtained by moment analysis of nearly nonadsorbing gas, Ar.

Heat of adsorption was -4.2 kcal/mol. Micropore diffusivity,  $D_i/r_o^2$ , was 0.22 sec<sup>-1</sup> at 30°C and the activation energy was 7.3 kcal/mol. And macropore surface diffusivity was  $6.0 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec at 30°C and the activation energy was 2.7 kcal/mol.

## I. 서 론

다공성 고체에 관한 각종 물질전달파라메타의 추산은 촉매 반응기 및 흡착탑의 설계를 위하여 대단히 중요하다. Kubin[1]과 Kucera[2]가 펄스-응답(pulse-response)의 모멘트식을 유도한 이후, Kubin-Kucera 모델은 다공성 고체에 관한 여러가지 물질전달파라메타를 보다 신속하고 간단한 실험으로 추산할 수 있는 방법으로 관심을 끌어들였다. Schneider와 Smith는 흡착평형상수, 축방향분산계수, 흡착속도상수[3], 내부기상확산계수 및 내부표면확산계수[4]를 측정하였고, Chihara 등[5], Andrieu와 Smith[6], 그리고 Dogu와 Ercan[7] 등은 이원세공 고체에 대한 마크로세공(macropore) 확산계수와 마이크로세공(micropore) 확산계수를 측정하였다.

이원세공고체 충전층에서 기체의 물질전달은 축방향분산, 외부확산, 마크로세공기상확산, 마크로세공흡착, 마크로세공표면확산, 마이크로세공기상확산, 마이크로세공흡착, 그리고 마이크로세공표면확산의 직렬-병렬과정으로 생각될 수 있다. 이 중에서 처음 두 과정을 제외하면, 모두 세공 또는 세공표면에서 일어나는 현상이다.

세공구조에 관한 만족스러운 기하학적 모델이 존재하지 않을 뿐만 아니라, 여러가지 물질전달과정이 복잡하게 관여하므로 다공성 고체의 물질전달 모델은, 일반적으로, 근사적이다.

물리흡착인 경우, 이원세공고체 내부에서 일어나는 기체의 물질전달현상을 기술하는 모델로서는 마크로세공기상확산-마이크로세공기상확산 모델[8~10], 마크로세공기상확산-마이크로세공표면확산 모델[5, 6, 8, 11], 그리고 마크로세공기상확산-마크로세공표면확산-마이크로세공기상확산-마이크로세공표면확산 모델[12, 13] 등이 있다.

Hashimoto와 Smith[9]는 첫번째 모델을 적용하여 molecular sieve(MS) 5A 충전층에 대한  $C_2H_6$ 의 물질전달파라메타를 측정하였고, Shah와 Ruthven[11]은 두번째 모델을 적용하여 MS 5A 충전층에 대한 탄화수소의 데이터를 해석하였다. Chihara 등[5]과 Andrieu와 Smith[6]는 50Å 이하의 마이크로세공을 가진 molecular sieving carbon(MSC) 충전층에 대한 탄화수소와  $CO_2$ 의 데이터를 두번째 모델로 해석하였다. 이원세공 고분자수지에 대한

$CO_2$ ,  $H_2S$  및  $H_2O$ 에 대한 흡착실험에서, Ruckenstein[12]은 중량법 실험을, Vaidyanathan[13]은 중량법 및 계단-응답(step-response) 실험을 세번째 모델로써 해석하였다. 그러나 그들은 각종 물질전달파라메타를 분리해내는 데는 실패하였다. 또한 Vaidyanathan은 계단-응답의 해석에서 축방향분산저항을 무시하였다. 축방향분산저항은, 경우에 따라서는, 무시할 수 없을 뿐만 아니라, 전체 저항의 80%까지 차지할 수도 있다[14].

저자들은 마크로세공기상확산-마크로세공표면확산-마이크로세공표면확산 모델을 제안하여, 이원세공고분자수지인 XAD-2 충전층에서  $CO_2$ 의 동특성을 해석하고자 한다. 이 모델에 포함되는 물질전달현상은 축방향분산, 외부확산, 마이크로세공기상확산, 마크로세공표면확산, 그리고 마이크로세공표면확산이다. 모든 실험은 선형흡착이론을 만족하는 저농도에서 하였고, 데이터 처리는 모멘트방법으로 하였다. 세공의 굴곡도(tortuosity factor)를 구하기 위하여 Ar에 대한 실험도 병행하였다.

## II. 이 론

모델화를 위하여 다음과 같은 가정을 한다.

- ① 등온과정이다. ② 일차원분산플러그 흐름이다.
- ③ 층의 공극율과 사이속도(interstitial velocity)는 일정하다. ④ 구형 다공성 고분자수지(마크로입자)는 구형 마이크로입자로 구성되며, 마이크로입자 사이의 공간이 마크로세공을 형성한다. 또한 마이크로입자는 고분자 matrix와 마이크로세공으로 구성된다[15]. ⑤ 마크로세공에서는 기상확산과 표면확산이 경쟁적으로 일어나고, 마이크로세공에서는 표면확산이 일어난다. ⑥ 마이크로세공 표면에서 국부 흡착평형이 달성된다. ⑦ 선형흡착이론을 만족한다. ⑧ 고분자 matrix의 열팽창 및 흡착에 의한 팽윤은 무시한다. ⑨ 모든 확산계수는 농도에 무관하다.

가정 ⑤를 제외한 위의 가정은 기존 모델[5, 6, 8~11]의 가정과 같다. 가정 ⑤에서 마크로세공기상확산을 배제한 이유는 고분자 겔상(gel phase)에서의 침투가 활성화과정이며, 무기성 고체에서의 표면확산과 그 거동이 비슷하기 때문이다[13, 16]. 이와같은 가정에 입각한 물질수지는 다음의 식 (1)~(8)과 같다.

〈마크로입자에서의 물질수지〉

$$\frac{D_a}{\epsilon_a} \left( \frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) + \frac{D_s}{\epsilon_a} \left( \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) - \frac{3(1-\epsilon_a)}{\epsilon_a r_0} N_1 = \frac{\partial C_a}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (1)$$

식 (1)의 좌변의 두번째 항과 우변의 두번째 항은 표면확산에 관한 항이다.

한편,

$$C_s = \frac{\rho_p}{\epsilon_a} q \Big|_{r_1=r_0} = \frac{\rho_p K}{\epsilon_a} C_a \quad (2)$$

따라서 식 (1)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{D_a}{\epsilon_a} \left( \frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) - \frac{3(1-\epsilon_a)}{\epsilon_a r_0} N_1 = \left( 1 + \frac{\rho_p K}{\epsilon_a} \right) \frac{\partial C_a}{\partial t} \quad (3)$$

여기서,

$$D_a = D_a + \frac{\rho_p K}{\epsilon_a} D_s \quad (4)$$

〈충전층, 입자외부표면, 마이크로입자표면, 그리고 마이크로입자에서의 물질수지〉

$$\frac{E_a}{\epsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{3(1-\epsilon)}{\epsilon R} N_a = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

$$N_a = k_f (C - C_a \Big|_{r=R}) = \mathcal{D}_a \frac{\partial C_a}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (6)$$

$$N_1 = D_1 \frac{\rho_p}{1-\epsilon_a} \frac{\partial q}{\partial r_1} \Big|_{r_1=r_0} \quad (7)$$

$$D_1 \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial q}{\partial r_1} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (8)$$

〈경계조건〉

$$\left. \begin{aligned} Z=0, \quad C &= \delta(t) \\ Z=\infty, \quad C &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

식 (2)~(9)의 Laplace domain에서의 해를 구하면 다음과 같다.

$$\bar{C}(p) = \exp \left[ -\frac{\epsilon v Z}{2E_a} \left\{ 1 + \frac{4E_a}{\epsilon v^2} \left( p + \frac{3(1-\epsilon)}{\epsilon R/k_f} \right) \cdot \frac{R\sqrt{\epsilon_a k(p)/\mathcal{D}_a} \coth R\sqrt{\epsilon_a k(p)/\mathcal{D}_a} - 1}{k_f R/\mathcal{D}_a + R\sqrt{\epsilon_a k(p)/\mathcal{D}_a} \coth R\sqrt{\epsilon_a k(p)/\mathcal{D}_a} - 1 \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad (10)$$

여기서,

$$k(p) = \left( 1 + \frac{\rho_p K}{\epsilon_a} \right) p + \frac{3\rho_p K}{\epsilon_a} \frac{D_1}{r_0^2} (r_0 \sqrt{p/D_1} \coth r_0 \sqrt{p/D_1} - 1) \quad (11)$$

위의 해와 마크로세공기상확산-마이크로세공표면확산 모델의 해 [8]의 차이점은 식 (11)의 우변의  $p$ 의 계수가 1이 아니고  $(1 + \rho_p K/\epsilon_a)$ 라는 것뿐이다.

한편, 일차절대모멘트와 이차중앙모멘트는 다음과 같이 주어진다.

$$\mu_1 = -\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{d\bar{C}(p)}{dp} \right) / \bar{C}(0) \quad (12)$$

$$\mu_2 = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{d^2 \bar{C}(p)}{dp^2} \right) / \bar{C}(0) - \mu_1^2 \quad (13)$$

식 (10)~(13)에서 다음 식들을 얻을 수 있다.

$$\mu_1 = \frac{Z}{v} (1 + \delta_o) \quad (14)$$

$$\mu_2 = \frac{2Z}{v} (\delta_a + \delta_1) \quad (15)$$

$$\delta_o = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} (\epsilon_a + 2\rho_p K) \quad (16)$$

$$\delta_a = \frac{E_a}{\epsilon v} (1 + \delta_o)^2 \quad (17)$$

$$\delta_1 = \delta_f + \delta_a + \delta_i \quad (18)$$

$$\delta_f = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{R}{3k_f} \delta_o^2 \quad (19)$$

$$\delta_a = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{R^2}{15\mathcal{D}_a} \delta_o^2 \quad (20)$$

$$\delta_i = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{r_0^2}{15D_i} (\rho_p K) \quad (21)$$

이상의 모멘트식을 마크로세공기상확산-마이크로세공표면확산 모델의 모멘트식 [6, 8, 9, 16]과 비교하면,  $\delta_o$ 와  $\mathcal{D}_a$ 의 형태만 제외하고는 완전히 동일하다.

### III. 실험

실험장치는 기체주입밸브와 TCD가 부착된 가스 크로마토그래프를 column만 교환하여 사용하였다. 흡착제와 흡착관의 특성은 Table 1과 같다. He

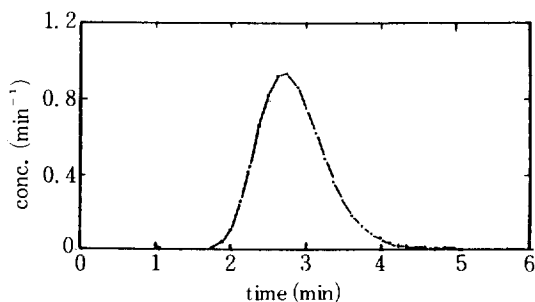


Fig. 1. Typical response curve (E curve).

(CO<sub>2</sub>, 30°C, d<sub>p</sub> = 0.078cm, v = 1.188cm/sec).

Table 1. Characteristics of adsorbent [17] and column.

adsorbent		column			
solid phase density, g/cm <sup>3</sup>	1.06	column No.	1	2	3
particle density, g/cm	0.62	length, cm	27	27	27
porosity	0.42	inside diameter, cm	1.14	1.14	1.14
ave. pore diameter, Å	90	bed porosity	0.391	0.391	0.393
specific surface area, m <sup>2</sup> /g	330	particle mesh size	20/25	30/35	40/45
		ave. particle dia. , cm	0.078	0.055	0.039

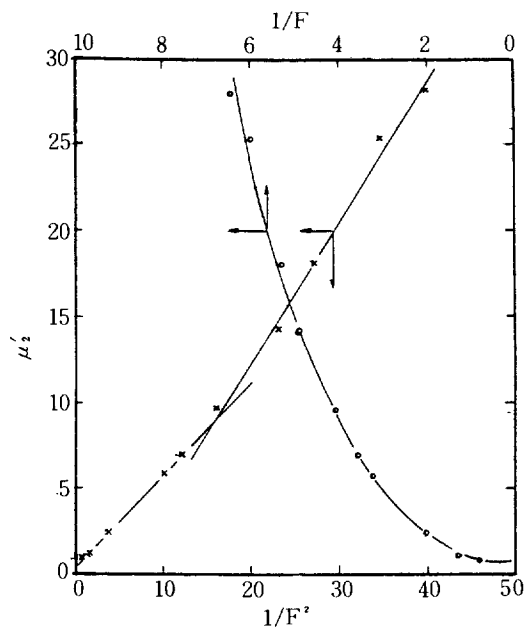
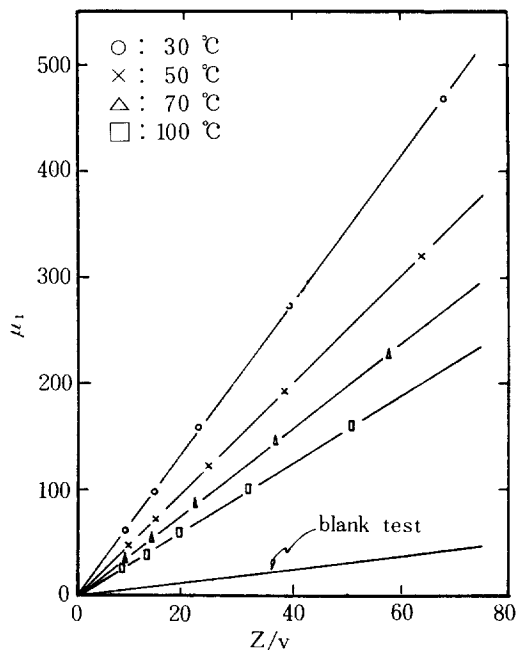


Fig. 2. Second moment of blank test.

(운반기체), CO<sub>2</sub> 및 Ar은 고순도 등급을 사용하였다. 흡착체는 150°C에서 12시간 동안 운반기체를 통과시켜 전처리하였다. 선형흡착이론의 타당성을 조사하기 위하여 0.18ml의 펄스량으로, 유속을 변화시켜 가면서, CO<sub>2</sub>와 Ar의 농도가 50%와 100%인 경우에 관한 일차절대모멘트( $\mu_1$ )를 측정하였다. 농도가 다른 두 경우의  $\mu_1$ 은 CO<sub>2</sub>와 Ar 모두 2% 오차 이내에서 잘 일치하였다. 이후의 모든 실험의 펄스량은 0.18ml (50°C)로 고정하였다. 대표적인 응답곡선은 Fig. 1과 같다.

장치의 dead volume과 입력의 모멘트를 측정하기 위하여 내경 0.2cm, 길이 2cm인 column으로, 유속을 변화시켜 가면서 공시험(blank test)을 하였다. dead volume은 6.6ml에 상당하였고, 공시험에서의 이차중앙모멘트( $\mu_2$ )는 Fig. 2와 같다. 이후의

Fig. 3. First absolute moment(CO<sub>2</sub>,  $d_p = 0.078$ cm).

모든 모멘트값은 dead volume과 입력에 의한 값을 보정한 것이다.  $\mu_2$ 에 관한 보정은 Fig. 2에 표시한 두 직선으로 하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 4. 1. 흡착평형상수

응답곡선에서 계산한  $\mu_1$ 을 Fig. 3에 나타내었다. column 1에 대한 CO<sub>2</sub>의 결과만 표시하였으나, 다른 경우도 비슷한 경향의 직선군을 얻을 수 있었다.

Fig. 3의 직선의 기울기에서 계산한 흡착평형상수의 온도의존성을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 표시된 점은 세 column에 대한 평균값이다. Ar의 데이터도 Fig. 4에 포함시켰다. 흡착열은 CO<sub>2</sub>

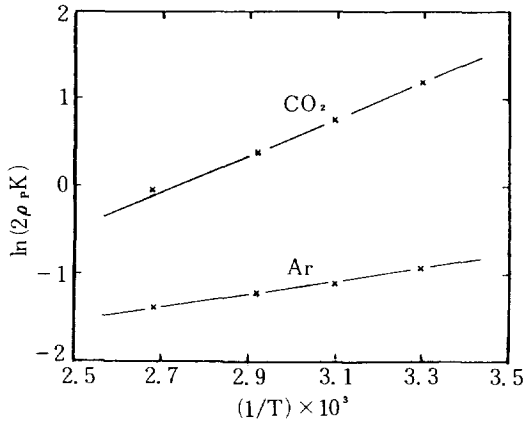


Fig. 4. Temperature dependence of adsorption equilibrium constant.

와 Ar의 경우에 각각  $-4.2\text{kcal/mol}$ ,  $-1.5\text{kcal/mol}$ 이었다.

Fig. 3~4의 직선관계로부터 가정 ⑥이 타당함을 알 수 있다.

#### 4. 2. 축방향분산계수 및 외부물질전달계수

이차중앙모멘트 식 (식 (15)~(21))은  $\delta_a$ 와  $\delta_f$ 를 포함하고 있다.  $\delta_f$ 는  $\delta_a$  또는  $\delta_a + \delta_i$ 와 비교하여 대단히 작을 것으로 기대된다[3, 4, 5, 6, 9, 10, 18]. 또한 외부물질전달계수는 다음의 Wacao의 상관식 [19]으로 비교적 합리적으로 계산할 수 있다.

$$\text{Sh} = 2.0 + 1.1 (\text{Sc})^{1/2} (\text{Re})^{0.4} \quad (\text{Re} < 10,000) \quad (22)$$

$\delta_f$ 를 먼저 계산한 후에,  $\delta_a$ 를 보정하기 위하여 다음과 같은 환산이차중앙모멘트(reduced second central moment (H))를 정의한다.

$$H = \frac{\mu_2'}{\mu_1'} \left( \frac{Z}{2v} \right) = H_o + H_f + \frac{E_a}{\epsilon v^2} \quad (23)$$

여기서,

$$H_f = \frac{\delta_f}{(1 + \delta_o)^2} \quad (24)$$

$$H_o = \frac{\delta_a + \delta_i}{(1 + \delta_o)^2} \quad (25)$$

한편,  $E_a$ 는 일반적으로 분자확산에 의한 항과 유체 혼합에 의한 항의 합으로써, 다음과 같이 표시된

Table 2. Apparent macropore tortuosity factor.

temp., °C	30	50	70	100
CO <sub>2</sub>	1.09	1.15	1.30	1.49
Ar	2.54	2.70	2.15	2.20

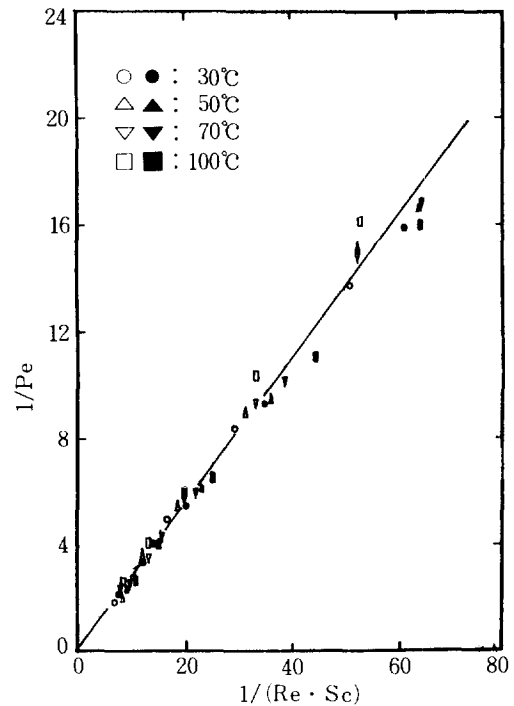


Fig. 5. Correlation of pecllet No. for column 1. (white mark=CO<sub>2</sub>, black mark=Ar).

다 [3, 4, 6, 9, 10, 18, 20, 21].

$$\frac{E_a}{D_M} = \frac{\epsilon}{\tau_{ext}} + \frac{\epsilon d_p v}{D_M P_{e,f}} \quad (26)$$

여기서,  $P_{e,f}$ 와  $\tau_{ext}$ 는 column의 특성치이며, 다음과 같이 주어진다.

$$\tau_{ext} = \frac{\epsilon D_M}{E_{a,D}} \quad (27)$$

$$P_{e,f} = \frac{\epsilon d_p v}{E_{a,f}} \quad (28)$$

식 (26)을 무차원군으로 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{P_e} = \frac{1}{P_{e,f}} + \frac{\epsilon}{\tau_{ext}} \frac{1}{\text{Re} \cdot \text{Sc}} \quad (29)$$

식 (16), (20), (21), (25)에서 보는 바와 같이  $H_o$ 는 입경과 온도의 함수이다. 따라서, 동일 입경에서 각 온도에 대한 최적  $H_o$ 를 선택하기만 하면,  $P_{e,f}$ 와  $\tau_{ext}$ 를 구할 수 있다. 이를 위하여, 식 (29)에 대한 오차의 제곱의 합이 최소가 되도록 하는 pattern탐사법 [22]을 사용하였다.

우선, 온도에 따른 실험오차가 작을 것으로 기대되는, 소량흡착기체 Ar (Fig. 4 참조)의 데이터를 이용하여, 4 차원탐사법으로, 입경에 따른  $P_{e,f}$ 를 구

하였다. 여기서 구한  $P_{e,f}$ 를 기준으로 하여,  $\tau_{ext}$ 는 각 온도에서의 1차원 탐사법으로 구하였다. 분자확산계수는 Chapman-Enskog 식(23)으로 계산하였다. Fig. 5에 대표적인 Peclet수의 상관관계를 나타내었다. column 1, 2, 3에 대하여,  $P_{e,f}$ 는 각각 6.1, 3.3, 1.5이었으며,  $\tau_{ext}$ 는 각각 1.46, 1.48, 1.49로서, 세 column공히 1.5로 판단된다.

$P_{e,f}$ 와  $\tau_{ext}$ 는 column 직경, 입자의 직경과 형태, 그리고 정의하기 어려운 인자에 의하여 영향을 받는 것으로 [9, 18, 20, 21], packing geometry에 대단히 민감하다. Kawazoe등 [18]은  $MSC/N_2$  계에서  $P_{e,f}=1.2$  ( $d_p=0.141cm$ ),  $P_{e,f}=0.51$  ( $d_p=0.067cm$ ),  $\tau_{ext}=1.4$ 를 얻었고, Hashimoto와 Smith [9]는  $MSA/N_2$  ( $d_p=0.023cm \sim 0.077cm$ ) 계에서  $P_{e,f}=5.7$ ,  $\tau_{ext}=2.4$ 를 얻었다.

#### 4. 3. 마크로세공확산계수 및 마이크로세공확산계수

식 (16), (20), (21)에서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$(\delta_a + \delta_i) \left( \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) = \frac{1}{15\mathcal{L}_a} (\epsilon_a + 2\rho_p K) R^2 + \frac{r_o^2}{15D_i} (\rho_p K) \quad (30)$$

또한, 마크로세공굴곡도( $\tau$ )와 겉보기마크로세공굴곡도( $\tau_a$ )는 다음과 같이 주어진다.

$$\tau = \frac{\epsilon_a D}{D_a} \quad (31)$$

$$\tau_a = \frac{\epsilon_a D}{\mathcal{L}_a} \quad (32)$$

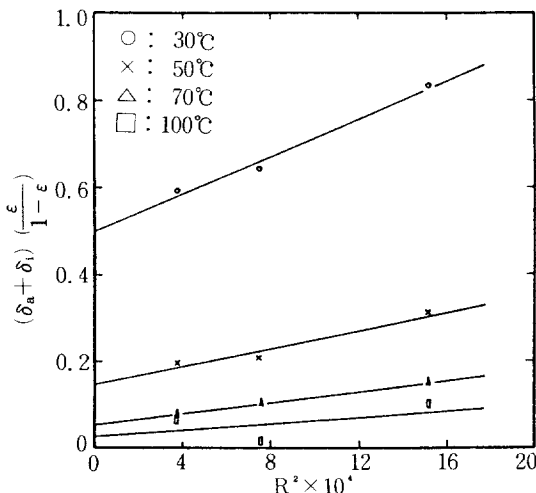


Fig. 6. Effect of particle size on second moment( $CO_2$ ).

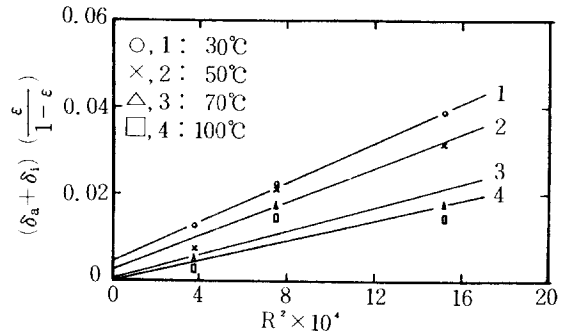


Fig. 7. Effect of particle size on second moment(Ar).

여기서,

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (33)$$

식 (30)을 작도하여,  $CO_2$ 의 경우는 Fig. 6에, Ar의 경우는 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 6~7의 기울기에서  $\tau_a$ 를 구하여 Table 3에 종합하였다.

Ar은 소량흡착기체이고 (Fig. 4 참조), Ar의  $\tau_a$ 는 문헌 [24]에 보고된  $\tau=2\sim6$ 의 영역 내의 값이며, 온도에 따라 증가하는 경향을 볼 수 없다. 따라서, Ar의 경우에, 마크로세공에서의 표면확산의 기여도는 무시할 수 있을 것으로 생각된다. 또한, Fig. 7의 종축의 좌표에 주목하면, 완전히 흡착하지 않는 He를 확산질로 하여 굴곡도를 구하기는 힘들 것으로 생각된다 [25].

Weisz와 Schwartz [26]는 그의 random-spherical-cell 세공 모델에 입각하여 굴곡도에 관한 다음 식을 제안하였다.

$$\tau_{int} = \frac{\sqrt{3}}{1.5\beta} \quad (34)$$

Weisz와 Schwartz는, 식 (34)로써, 단일세공고체의 굴곡도는 비교적 정확히 예측하였으나, 이원세공고체의 굴곡도는 예측할 수 없었다 [26]. 식 (34)를, random 세공 모델 [27]의 이원세공고체에 적용해 보기 위하여, 다음과 같이 수정하였다.

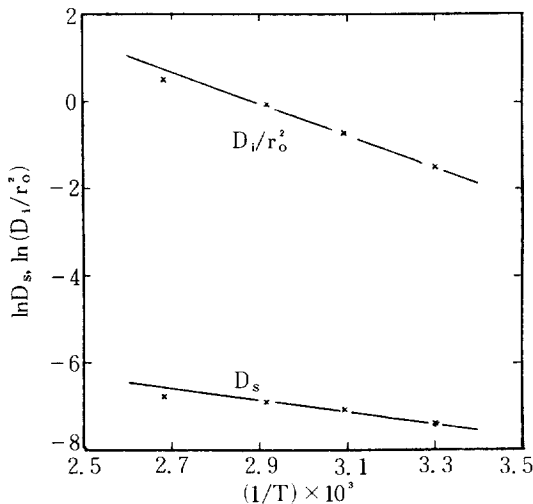
$$\tau = \frac{\sqrt{3}}{1.5\epsilon_a} \quad (34a)$$

Table 3은, 비록 한정된 데이터가기는 하여도, 식 (34a)에 의하여 이원세공고체의 굴곡도를 어느 정도 예측할 수 있음을 보여준다. Table 3에 포함된 schneider와 smith의 경우는 예측값이 실험값보

**Table 3. Macropore tortuosity factor for bi-dispersed solid culled from references.**

source	system	experimental value	expected value by Eq. (34 a)
Hashimoto & Smith[9]	MS 5A/N <sub>2</sub>	3.4	3.60
Hashimoto & Smith[9]	MS 5A/C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.0	3.60
Hashimoto & Smith[10]	alumina/C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.4	3.21
Kawazoe et al. [18]	MSC/N <sub>2</sub>	3.2	3.38
Andrieu & Smith [6]	MSC/CO <sub>2</sub>	4.6	3.85
this study	XAD-2/Ar	2.40*	2.75
Schneider & Smith[4]	silica gel/C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.35	2.38**

\* ave. value of Ar data in Table 2. \*\* value from Schneider & Smith, based on Eq. (34).

**Fig. 8. Temperature dependence of surface diffusivity.**

다 상당히 작은 값이나, 이는 이원세공고체인 silica gel의 굴곡도를 식 (34)로 계산하였기 때문이다. 본 실험에서 사용한 XAD-2의 굴곡도는, 식 (34 a)에 의하면 2.75이고, Ar에 대한 실험의 평균값은 2.40이다.

$\tau = 2.40$ 으로 계산한 마크로세공표면확산계수 ( $D_s$ )의 온도의존성을 Fig. 8에 나타내었다. 30°C에서  $D_s$ 는  $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $E_s$ 는 2.7kcal/mol이었다. 또한, 흡착열에 대한  $E_s$ 의 비는 0.64이었다. Fig.

8의 데이터에서  $E_s$ 를 계산할 때, 100°C의 데이터는 제외하였다. Fig. 6의 데이터로 판단하여볼 때, 100°C에서는 비교적 실험오차가 크기 때문이다.

여기서 구한  $D_s$ 와  $E_s$ 는 schneider와 smith[4]가 보고한 탄화수소의 값 ( $D_s = 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $E_s = 3 \sim 5 \text{ kcal/mol}$ )과 비슷한 값이다. 그리고 물리흡착열에 대한 표면확산의 활성화에너지의 비는, 일반적으로, 약 0.5로 알려져 있다[27].

마크로세공에서의 각종 확산계수를 Table 4에 종합하여 나타내었다. 온도가 증가할수록  $\tau/\tau_a$ 값이 1에 가까워지고 있으며, 이것은 마크로세공에서 표면확산의 기여도가 온도가 증가할수록 작아진다는 것을 의미한다.

Fig. 6의 절편으로부터  $D_i/r_o^2$ 을 계산하여 Fig. 8에 포함시켰다. 30°C에서  $D_i/r_o^2$ 은 0.22  $\text{sec}^{-1}$ 이었다.  $r_o$ 의 값은  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ 로 추정되므로 [12, 13]  $r_o$ 의 값으로  $10^{-5} \text{ cm}$ 를 가정하면,  $D_i$ 는  $2.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (30°C)이다. 활성화에너지는 7.3kcal/mol이었다. 여기서도, 활성화에너지를 계산할 때 100°C의 데이터는 제외하였다.

이원세공 고분자수지의 마이크로세공확산은 겔확산 (gel phase diffusion)이며, 엄밀히 말해서, 무기성 고체의 표면확산과는 다르다. 보고된 겔확산 활성화에너지의 숫자는 적으면, 고분자수지의 종류는

**Table 4. Various diffusivities in macropore ( $\tau = 2.40$ ).**

temp., °C	$D_M$	$D_K$	$D$	$\mathcal{L}_a$	$D_s$	$D_a$	$\mathcal{L}_a/D_a = \tau/\tau_a$
30	0.611	$1.15 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{-2}$	$4.34 \times 10^{-3}$	$5.97 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-3}$	2.2
50	0.678	$1.18 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^{-2}$	$4.24 \times 10^{-3}$	$8.63 \times 10^{-4}$	$2.04 \times 10^{-3}$	2.1
70	0.749	$1.22 \times 10^{-2}$	$1.20 \times 10^{-2}$	$3.87 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$2.10 \times 10^{-3}$	1.8
100	0.863	$1.27 \times 10^{-2}$	$1.25 \times 10^{-2}$	$3.53 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$2.19 \times 10^{-3}$	1.6

대단히 다양하므로, 실험결과를 문헌값과 직접 비교하여 보기는 어렵다. 보고된 겔화산 활성화에너지는 5~15kcal/mol 이다[29].

본 실험의  $R_e$  영역은  $R_e < 0.1$  이었고, Wacao 의 상관식으로 계산한  $\delta_r$ 는  $\delta_a$  또는  $\delta_i$ 의 3% 이하였다.

## V. 결 론

마크로세공에서 기상화산과 표면화산이 경쟁적으로 일어나는 경우의, 이원세공고체 충전층에서 기체의 물질전달파라메타를 추산하기 위한 모멘트식을 유도하였다. 이 모델에 의하여, 다공성 고분자수지 Amberlite XAD-2 충전층에서  $CO_2$ 의 물질전달파라메타를 만족스럽게 추산할 수 있다.

실험조건에서 흡착열은 -4.2kcal/mol 이었고, 마이크로세공화산의 활성화에너지는 흡착열보다 훨씬 큰 7.3kcal/mol 이었다.

소량흡착기체인 Ar의 데이터에서 구한 마크로세공의 굴곡도는 2.40이었다. 마크로세공표면화산의 활성화에너지는 2.7kcal/mol이었으며, 흡착열에 대한 활성화에너지의 비는 0.64이었다.

## NOMENCLATURE

C	: concentration in the fluid phase, mol/cm <sup>3</sup> .
$C_a$	: concentration in the macropore, mol/cm <sup>3</sup> .
$C_s$	: surface concentration of the macropore, amount adsorbed per unit volume of the macropore, mol/cm <sup>3</sup> .
C(p)	: Laplace transform of C(t).
D	: composite molecular diffusivity, defined by Eq.(33), cm <sup>2</sup> /sec.
$D_a$	: effective macropore diffusivity cm <sup>2</sup> /sec.
$\mathcal{D}_a$	: apparent effective macropore diffusivity, cm <sup>2</sup> /sec.
$D_i$	: effective micropore diffusivity, cm <sup>2</sup> /sec.
$D_k$	: Kundsens diffusivity, cm <sup>2</sup> /sec.
$D_m$	: molecular diffusivity, cm <sup>2</sup> /sec.

$D_s$	: effective surface diffusivity, cm <sup>2</sup> /sec.
$d_p$	: macroparticle diameter, cm.
$E_d$	: axial dispersion coefficient, based on the cross-sectional area of the column, cm <sup>2</sup> /sec.
$E_{d,D}$	: axial dispersion coefficient due to molecular diffusion, cm <sup>2</sup> /sec.
$E_{d,f}$	: axial dispersion coefficient due to fluid mixing, cm <sup>2</sup> /sec.
$E_s$	: activation energy of the surface diffusion of the macropore, kcal/mol.
F	: volumetric velocity of fluid, cm <sup>3</sup> /sec.
H	: reduced second central moment, sec.
$H_f$	: function defined by Eq.(24), sec.
$H_o$	: function defined by Eq.(25), sec.
K	: adsorption equilibrium constant, cm <sup>3</sup> /g.
$k_f$	: external (fluid-to-particle surface) mass transfer coefficient, cm/sec.
k(p)	: function defined by Eq.(11).
$N_a$	: flux at the external surface of particles, mol/cm <sup>2</sup> . sec.
$N_i$	: flux at the surface of microparticles, mol/cm <sup>2</sup> . sec.
p	: Laplace domain variable, sec <sup>-1</sup> .
$P_e$	: Peclet number, $ed_p v/E_d$ .
$P_{e,f}$	: Peclet number due to fluid mixing defined by Eq.(28).
q	: amount adsorbed per unit mass of adsorbent, mol/g.
R	: radius of the macroparticle, cm.
r	: radial position in a particle, cm.
$r_i$	: radial position in a microparticle, cm.
Re	: Reynolds number, $ed_p v \rho / \mu$ .
$r_o$	: radius of the microparticle, cm.
$S_c$	: Schmidt number, $\mu / \rho D_m$ .
t	: time, sec.
T	: absolute temperature, °K.
v	: interstitial velocity of fluid, cm/sec.
Z	: axial position in the bed, cm.
Greek symbols	
$\beta$	: total void fraction in the particle.

- $\delta_0, \delta_1, \delta_a, \delta_d, \delta_f, \delta_i$  : moment contributions defined by Eqs.(16) to (21)
- $\delta(t)$  : Dirac delta function.
- $\epsilon$  : void fraction in the bed.
- $\epsilon_a$  : macropore fraction in the particle.
- $\rho$  : fluid density, g/cm<sup>3</sup>.
- $\rho_p$  : particle density, g/cm<sup>3</sup>.
- $\mu$  : viscosity, g/cm. sec.
- $\mu_1$  : first absolute moment, sec.
- $\mu_2'$  : second central moment, sec<sup>2</sup>.
- $\tau$  : macropore tortuosity factor defined by Eq.(31).
- $\tau_a$  : apparent macropore tortuosity factor defined by Eq.(32).
- $\tau_{ext}$  : external tortuosity factor defined by Eq.(27).
- $\tau_{int}$  : pore tortuosity factor of monodispersed solid defined by Eq.(34).

## REFERENCES

1. Kubin, M.: Collect, Czech. Chem. Commun., **30**, 1104 (1965).
2. Kucera, E.: J. Chromatog, **19**, 237 (1965).
3. Schneider, P. and Smith, J.M.: AIChE J., **14**, 762 (1968).
4. Schneider, P. and Smith, J.M.: AIChE J., **14**, 886 (1968).
5. Chihara, K., Suzuki, M. and Kawazoe, K.: AIChE J., **24**, 237 (1978).
6. Andrieu, J. and Smith, J.M.: AIChE J., **26**, 944 (1980).
7. Dogu, G. and Ercan, C.: Canadian J. Chem. Eng., **61**, 660 (1983).
8. Kawazoe, K., Suzuki, M. and Chihara, K.: Seisan Kenkyu (Tokyo Univ.), **25**, 38 (1973).
9. Hashimoto, N. and Smith, J.M.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**, 353 (1973).
10. Hashimoto, N. and Smith, J.M.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, 115 (1974).
11. Shah, D.B. and Ruthven, D.M.: AIChE J., **23**, 808 (1977).
12. Ruckenstein, E., Vaidyanathan, A.S. and Youngquist, G.R.: Chem. Eng. Sci., **26**, 1305 (1971).
13. Vaidyanathan, A.S.: Ph.D. Dissertation, Clarkson College of Tech., Potsdam, New York, U.S.A. (1972).
14. Hsiang, T.C. and Haynes, Jr., H.W.: Chem. Eng. Sci., **32**, 678 (1977).
15. Kun, K.A. and Kunin, R.: J. Polymer Sci., C No. **16**, 1457 (1967).
16. Barrer, R.M.: Nature, **140**, 104 (1937).
17. Kunin, R.: Polymer Eng. Sci., **17**, 58 (1977).
18. Kawazoe, K., Suzuki, M. and Chihara, K.: J. Chem. Eng. Japan, **7**, 151 (1974).
19. Wacao, N. and Funazkri, T.: Chem. Eng. Sci., **33**, 1375 (1978).
20. Suzuki, M. and Smith, J.M.: Chem. Eng. J., **3**, 256 (1972).
21. Galan, M.A. and Smith, J.M.: J. Catal., **38**, 206 (1975).
22. Hooke, R. and Jeeves, T.A.: H. Ass. Comput. Mech., **8**, 212 (1961).
23. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", third ed., McGraw-Hill, New York, N.Y., chapt. 11 (1977).
24. Satterfield, C.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, p.157 (1970).
25. Gangwal, S.K., Hudgins, R.R. and Silveston, P.L.: Canadian J. Chem. Eng., **56**, 554 (1978).
26. Weisz, P.B. and Schwartz, A.B.: J. Catal., **1**, 399 (1962).
27. Wacao, N. and Smith, J.M.: Chem. Eng. Sci., **17**, 825 (1962).
28. Satterfield, C.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, p.49 (1970).
29. Brandrup, J. and Immergut, E.H.: "Polymer Handbook", second ed., Wiley & Sons, New York, N.Y., p.III-229 (1975).