

Freundlich 흡착등온식을 따르는 고정층 흡착-반응계의 해석(I)

南泳雨* · 李賢九

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1985년 5월 18일 접수, 1985년 7월 2일 채택)

Analysis of a Fixed-Bed Adsorption-Reaction System with Freundlich Isotherm(I) -

Young-Woo Nam* and Hyun-Ku Rhee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received 18 May 1985; accepted 2 July 1985)

요 약

고정층 흡착-반응계에 대하여 물질수지식을 의선형편미분방정식으로 나타내고 특성곡선법과 수학적 shock 의 이론을 도입하여 해석적인 해를 구하였다. 흡착평형관계는 Freundlich 등온식을 택하고 유체상에서 1 차, 비가역반응이 진행되는 경우를 고려하였다. 반응이 수반되지 않는 단순흡착계의 경우 흡착질의 주입농도가 계단함수, 구형파 및 임펄스로 변화할때 계의 거동을 해석하고, 검토하였다.

반응물만 흡착하는 흡착-반응계의 경우 반응물의 주입농도가 계단함수 및 구형파로 변화할때 계의 거동을 해석하여 반응물의 전환율이 향상되고 반응물과 생성물이 부분적으로 분리되는 현상을 확인하였다.

Abstract - Material balance for the reactant in a fixed-bed adsorption-reaction system is formulated to give a quasilinear partial differential equation of first-order. The equation is then solved analytically by applying the method of characteristics and the theory of mathematical shock. Freundlich isotherm is adopted for the equilibrium relationship whereas the reaction considered takes place in the fluid phase, being of first-order and irreversible. From the adsorption system without reaction the system behavior is investigated when the adsorbate feed concentration undergoes a change of a step, a square wave, or an impulse. Concerning the adsorption-reaction system, it is assumed that only the reactant is adsorbable and the system behavior is analyzed when the reactant feed concentration undergoes a change of a step or a square wave. The result shows that the reactant conversion is improved while partial separation between the reactant and the product is accomplished.

* 현주소 : 숭실대학교 화학공학과

1. 서 론

실제의 화학공정에서 흡착과 화학반응이 동시에 수행되는 공정들이 있다. 그중 대표적인 것이 근래에 많은 주목을 받고 있는 크로마토그래피 반응기이다.

크로마토그래피 반응기는 반응기에 촉매와 흡착제의 혼합물을 충전한 후에 반응물을 일정한 주기를 갖는 펄스형으로 주입하게 되며, 이때 생성된 반응혼합물들은 흡착제에 대한 그들의 흡착능의 차이로 인하여 관을 통과하는 동안에 서로 분리가 된다. 가역반응의 경우에는 생성물간의 분리현상에 의하여 역반응이 억제되며 이 결과로 평형이 깨지고 평형전환율 이상으로 반응이 진행될 수가 있다. 비가역반응이 수행되는 경우에는 흡착현상에 의하여 반응물의 반응기내 체류시간이 길어지므로 플러그흐름 반응기보다 전환율을 높일 수가 있으며 반응물과 생성물간의 분리효과로 인하여 생성물을 좀더 순수한 상태로 얻을 수도 있다.

이와같은 특징을 갖는 크로마토그래피 반응기에 관하여 1960년대 초부터 활발하게 연구가 진행되어 오고 있는바, 초기에는 반응의 전환율향상을 실험적으로 확인한 것이 대부분이었으며 [1~5], 근래에 이르러 반응기의 모델연구가 수행되고 있다 [6~9]. 그러나 크로마토그래피 반응기에서는 여러가지 물리, 화학적인 현상이 동시에 수반되므로 이들을 충분히 고려한 모델의 해석은 수치해석법에 의존할 수 밖에 없는 실정이었다.

Lapidus와 Amundson [10]에 의하여 단순흡착계에 적용된 바 있는 Laplace 변환에 의한 모우먼트 해석법은 많은 연구자들에 의하여 크로마토그래피 반응기의 모델해석에 사용되었다. 반응 및 물질전달에 관련된 변수를 동시에 해석할 수 있는 장점이 있으나 선형의 흡착등온식을 따르는 계에만 적용할 수 있는 제약이 따르며, 고차의 모우먼트는 실험적으로 얻기 어려울 뿐만 아니라 실험오차등의 영향을 받기 때문에 실험과 병행하여 모우먼트 해석을 수행한 연구는 그 사례가 아주 드물다 [11, 12].

흡착등온식의 비선형성으로 인하여 모델식이의 선형(quasi-linear) 편미분방정식으로 표현될 경우에는 특성곡선법을 적용할 수가 있으며 [13], 화학반응이 수반되지 않는 단순흡착계의 해석은 평형이

론을 도입한 Rhee 등 [14, 15]에 의하여 확립된 바 있다. Rhee 등은 단일성분 흡착계는 물론 다성분 흡착계에 대하여 특성곡선법과 shock 이론을 적용하여 크로마토그래피이론을 정립하고 Langmuir 형의 등온식을 따르는 계를 해석하였다.

특성곡선법을 흡착-반응계에 적용한 예는 Schweich 등 [16]의 연구에서 찾아볼 수가 있으나 선형계에 국한되었으며, 최근에 Loureiro 등 [17]은 Langmuir 형의 비선형등온식을 따르는 계에 특성곡선법의 적용을 시도하였으나 반응물과 생성물이 동시에 흡착하는 경우 두 성분간의 상호작용을 해석하기 위하여 부적절한 가정을 도입하였으며, 크로마토그래피 반응기의 특징인 구형파 형태의 반응물 주입조건에 관한 문제를 해석하지 못하였다.

본 연구에서는 Freundlich 흡착등온식을 따르는 단순흡착계 및 반응물만 흡착하는 흡착-반응계에 특성곡선법 및 shock의 이론을 도입하여 해석적인 결과를 유도하였다. 특히 주입농도상의 계단변화 및 구형파에 대한 해를 예시하여 흡착-반응계가 지니는 특성을 확인하였다.

2. 고정층 흡착-반응계의 물질수지식

고정층 흡착-반응계를 Fig. 1에 도시하였다. 본 연구의 대상이 되는 흡착-반응계는 다음과 같은 조건을 만족한다.

- 1) 유체의 흐름방향으로 1차원계이다.
- 2) 유체상의 유속과 고정층의 단면적 및 공극률은 일정하다.
- 3) 축방향분산효과는 convection 효과에 비하여 무시할 수 있다.
- 4) 고체상과 유체상은 국부적인 흡착평형을 이룬다.

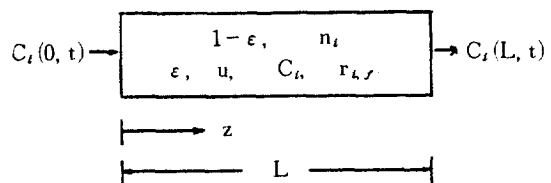


Fig. 1. Schematic diagram of a fixed-bed adsorption-reaction system.

5) 흡착과정에서의 부피변화와 온도변화는 무시할 수 있다.

6) 반응은 유체상에서만 일어나며 비가역 반응이다.

Fig. 1에서 반응기 입구로부터의 거리를 z , 반응기 길이를 L 이라 하고, 충전층의 공극율을 ϵ , 유체의 틈새속도(interstitial velocity)를 u 라 하면 물질수지식은 다음과 같다.

$$\epsilon u \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t} \{ \epsilon C_i + (1-\epsilon)n_i \} = \epsilon r_{i,j} \quad (1)$$

(1)식에서 C_i 및 n_i 는 각각 성분 i 의 유체상 및 고체상에서의 몰농도이며, $r_{i,j}$ 는 반응속도를 나타낸다. (1)식의 독립변수들을 무차원화하여 정리하면 다음식을 얻는다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \tau} (C_i + \nu n_i) = \frac{L}{u} r_{i,j} \quad (2)$$

단 $x=z/L$, $\tau=ut/L$, $\nu=(1-\epsilon)/\epsilon$ 이다. 고체상과 액체상의 흡착평형이 Freundlich 등온식을 따른다면 n_i 는 다음과 같다.

$$n_i = b_i C_i^{m_i}, \quad m_i < 1 \quad (3)$$

(2)식에 대한 초기조건 및 경계조건은 다음과 같다.

$$C_i(x, 0) = 0, \quad C_i(0, \tau) = f(\tau) \quad (4)$$

3. 고정층 흡착계의 해석

반응이 수반되지 않는 단순흡착계에서 흡착질이 한개이며 Freundlich 등온식을 따르는 경우 물질수지식은 (2)식으로 부터 다음과 같이 유도된다.

$$\frac{\partial C}{\partial x} + (1+\nu \frac{dn}{dC}) \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0 \quad (5)$$

$$n = bC^m, \quad m < 1$$

(5)식에 특성곡선법을 적용하면 다음과 같이 3개의 상미분방정식을 얻게 된다[13, 18].

$$\frac{dx}{ds} = 1 \quad (6)$$

$$\frac{d\tau}{ds} = 1 + \nu \frac{dn}{dC} = 1 + \nu b m C^{m-1} \quad (7)$$

$$\frac{dC}{ds} = 0 \quad (8)$$

(6)식에 의하면 특성곡선을 따라서 $dx=ds$ 이므로

특성곡선의 방향(characteristic direction) σ 는 다음과 같다.

$$\frac{d\tau}{dx} = 1 + \nu b m C^{m-1} = \sigma(C) \quad (9)$$

한편 (8)식에서 농도 C 는 특성곡선을 따라서 일정하게 유지되어야 함을 알 수 있다. 따라서 주어진 초기 및 경계조건을 따라 (9)식을 적분할 수가 있으며 그 결과로 다음식을 얻는다.

$$\tau = (1 + \nu b m C^{m-1})x + \text{constant} \quad (10)$$

3-1. 흡착질의 주입농도가 계단변화를 보이는 경우

이때의 초기조건 및 경계조건은 다음과 같이 표현된다.

$$C(x, 0) = 0, \quad C(0, \tau) = C_0 \quad (11)$$

따라서 x 축에서 출발하는 특성곡선상에서는 $C=0$ 이므로 (10)식에 의하면 이들은 기울기가 무한대인 수직선군을 이루며 τ 축에서 출발하는 특성곡선상에서는 $C=C_0$ 이므로 이들 특성곡선의 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\tau - \eta = (1 + \nu b m C_0^{m-1})x \quad (12)$$

여기서 η 는 각 특성곡선이 τ 축과 만나는 점의 위치를 나타낸다.

(9)식의 역수, $\sigma(C)^{-1}$ 은 농도 C 의 전파 속도이며 $m < 1$ 인 경우 $C=C_0$ 의 상태가 $C=0$ 인 상태보다 더 빠른속도로 전파하므로 특정시간 후에는 한 지점에서 서로 다른 농도값이 대응하는 모순이 나타난다. 이 모순을 극복하기 위하여 농도의 불연속변화를 의미하는 shock의 개념[14, 15, 19]을 도입하고 농도의 불연속변화가 일어나는 경우의 물질 보존법칙을 수식화하면 다음과 같이 표시된다.

$$\left(\frac{d\tau}{dx} \right)_s = 1 + \nu \frac{n_l - n_r}{C_l - C_r} = \nu b \frac{C_l^m - C_r^m}{C_l - C_r} = \sigma_s \quad (13)$$

여기서 하첨자 l 과 r 은 불연속면의 좌변 및 우변의 상태를 표시하며, (13)식에 의하면 shock는 σ_s 로 주어지는 방향을 따라서 이동하게 되며 그 전파속도는 $1/\sigma_s$ 와 같다. 한편 (13)식은 농도가 불연속적으로 변할 때 변화의 방향을 규정하고 있지 않으나, 2개 이상의 특성곡선들이 한점에서 만난다는 전체 조건을 고려하면, Freundlich 등온식과 같이 곡선의 형태가 위로 볼록한 경우(convex isotherm)에 불연

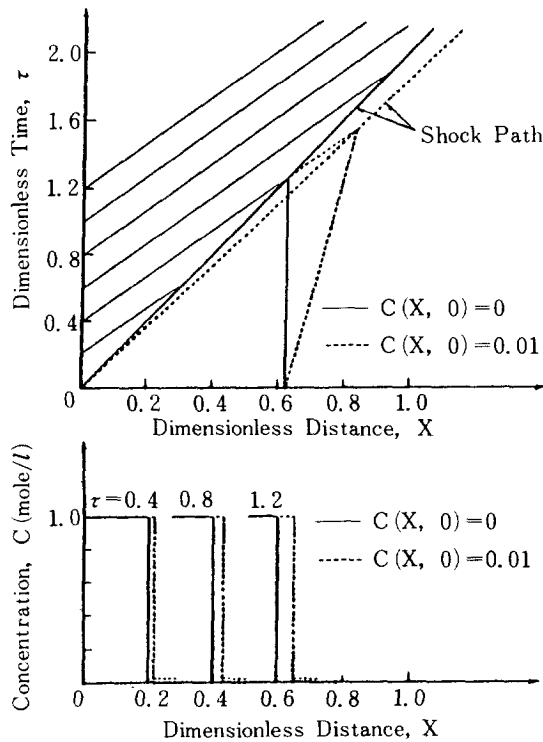


Fig. 2. Physical plane portrait of the solution and concentration profiles for a step change in the feed concentration.

속면에서는 반드시 농도가 흐름방향으로 감소한다는 “엔트로피 조건”을 도출할 수 있다[14, 18, 19].

(13)식에서 $C_i = C_0$, $C_r = 0$ 이므로 이를 이용하여 (13)식을 적분하면 다음과 같이 shock의 전파경로에 관한 식을 얻게 된다.

$$\tau_s = (1 + \nu b m C_0^{m-1})x \quad (14)$$

(14)식은 직선을 나타내며 이를 이용하여 (5)식의 해를 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$C(x, \tau) = C_0 H(\tau - \tau_s) \quad (15)$$

단 $H(\tau)$ 는 Heaviside 계단함수이다.

Fig. 2에 (x, τ) -평면에서의 특성곡선과 shock의 경로를 도시하고 이로부터 흡착질의 농도 분포를 추적하여 도해함으로써 시간에 따라 흡착질의 농도분포가 변화하는 추이를 관찰할 수 있게 하였다. 여기에 사용된 파라메타들의 값은 $\nu = b = C_0 = 1$, $m = 0.4$ 였다. 초기조건이 $c(x, 0) = 0$ 인 경우 x 축에서 출발하는 특성곡선은 기울기가 무한대인 실선이며, $c(x, 0) = 0.01$ 인 경우에 해당하는 점선으로

표시된 특성곡선의 기울기는 7.34가 된다. 이들 기울기의 역수는 해당 농도의 전파속도를 나타낸다.

3-2. 흡착질의 주입농도가 구형파인 경우

이 경우의 초기조건 및 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{cases} C(x, 0) = 0 \\ C(0, \tau) = \begin{cases} C_0, & 0 \leq \tau \leq M/C_0 \\ 0, & \tau > M/C_0 \end{cases} \end{cases} \quad (16)$$

τ 축에서 출발하는 특성곡선의 방정식은 (10)식에 의하여 다음과 같이 주어진다.

1) $0 < \tau < M/C_0$ 의 범위에서

$$\tau - \eta = (1 + \nu b m C_0^{m-1}) \quad (17)$$

2) $\tau = M/C_0$ 에서

$$\tau = (1 + \nu b m C_0^{m-1})x + M/C_0, \quad 0 \leq C \leq C_0 \quad (18)$$

(17)식으로 표시되는 특성곡선군은 모두 $C = C_0$ 의 농도를 지니므로 “constant state”를 표시하게 되며, (18)식으로 주어지는 특성곡선군은 각각의 특성곡선이 서로 다른 농도값을 지니게 되므로 “simple wave”를 형성하게 된다[14, 15, 19]. 한편 x 축에서 출발하는 특성곡선들은 shock 경로까지만 연장되며 (17)식의 특성곡선과 상호작용에 의하여 (14)식으로 표시되는 shock를 형성한다. 이를 $\tau_{s,1}$ 이라 하면

$$\tau_{s,1} = (1 + \nu b C_0^{m-1})x, \quad x \leq x_0 \quad (19)$$

이 shock의 경로는 (18)식의 $C = C_0$ 인 특성곡선과 점 (x_0, τ_0) 에서 교차하며 이점 이후로는 shock와 simple wave가 상호작용(interaction)하게 되어 shock의 전파속도에 변화가 오게된다. 점 (x_0, τ_0) 는 (18)식과 (19)식에서 구할 수 있다.

$$x_0 = \frac{M}{\nu b (1-m) C_0^m}, \quad \tau_0 = \frac{M(1 + \nu b C_0^{m-1})}{\nu b (1-m) C_0^m} \quad (20)$$

이점 이후의 shock 경로를 따라서는 (13)식으로부터 다음식을 얻고

$$\left(\frac{dr}{dx}\right)_s = 1 + \nu b C^{m-1} \quad (21)$$

이식과 (18)식으로부터 농도 C 를 소거한 후 초기조건으로 $x = x_0$ 에서 $\tau = \tau_0$ 를 이용하여 적분하면 다음과 같이 shock 경로의 방정식을 얻게된다.

$$\tau_{s,2} = x + \frac{mM}{C_0(1-m)} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{1}{m}} + \frac{M}{C_0}, \quad x \geq x_0 \quad (22)$$

$\tau = \tau_0$ 에 이르기까지 shock의 양편의 농도는 각각 $C_i = C_0$ 과 $C_r = 0$ 으로 유지되며 $\tau > \tau_0$ 에서는 sh-

ock의 오른쪽의 농도는 $C_r = 0$ 으로 고정되어 있으나 왼쪽의 농도 C_l 은 C_0 에서 점차로 감소한다. 따라서 σ_s^{-1} 의 값이 점차로 감소하여 shock의 전파속도가 느려지며 불연속변화의 폭도 작아짐을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 해를 구성하면 다음과 같다.

1) $x \leq x_0$ 에서

$$C(x, \tau) = C_0 \{ H(\tau - \tau_{s,1}) - H(\tau - \tau^*) \} + \left(\frac{\tau - x - M/C_0}{\nu b m x} \right)^{\frac{1}{m-1}} H(\tau - \tau^*) \quad (23)$$

단 τ^* 는 (18)식에 $C = C_0$ 를 대입하였을때의 τ 를 나타낸다.

2) $x > x_0$ 에서

$$C(x, \tau) = \left(\frac{\tau - x - M/C_0}{\nu b m x} \right)^{\frac{1}{m-1}} H(\tau - \tau_{s,2}) \quad (24)$$

Fig. 3에 (x, τ) -평면에서의 특성곡선과 shock 경로를 보였으며 이로부터 흡착질의 농도분포를 추적하여 나타내었다. 여기에 사용된 파라메타의 값은 $\nu = b = C_0 = 1, m = 0.4$ 및 $M = 0.3$ 이었다. (x_0, τ_0) 는 (0.5, 1)이며 이점까지의 shock 경로는 직선이나, 이점 이후의 shock 경로는 곡선으로 주어진다. 즉 shock는 점 (x_0, τ_0) 까지 일정한 속도로 전파되다가 이 점을 지나면서 그 속도가 점점 감소하는데 이는 simple wave와의 상호작용으로 인한 것이며 그 결과로 shock의 왼쪽의 농도가 점차 감소함을 농도분포 곡선으로부터 관찰할 수가 있다.

3-3. 흡착질 주입농도가 임펄스로 주어지는 경우

이 경우의 흡착계의 거동은 앞의 구형파로 표시되는 주입농도에 대한 해석 결과로부터 유도될 수 있다. 즉 구형파의 주입시간에 해당되는 M/C_0 에서 $C_0 \rightarrow \infty$ 의 극한을 취하면 해석이 가능하다. $\delta(\tau)$ 를 단위크기의 임펄스라 하면 초기조건 및 경계조건은 다음과 같다.

$$C(x, 0) = 0, C(0, \tau) = M\delta(\tau) \quad (25)$$

(17)식과 (18)식에 $C_0 \rightarrow \infty$ 인 조건을 적용하면 simple wave 중심은 원점으로 이동하고 이 simple wave의 경계를 이루는 두 개의 특성곡선은 각각 ∞ 및 0의 기울기를 가지므로 (x, τ) -평면 전체가 이 simple wave로 덮이게 된다. 이 때 각 특성곡선의

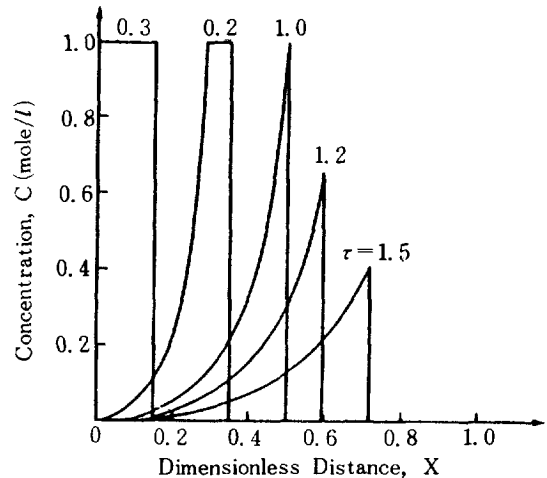
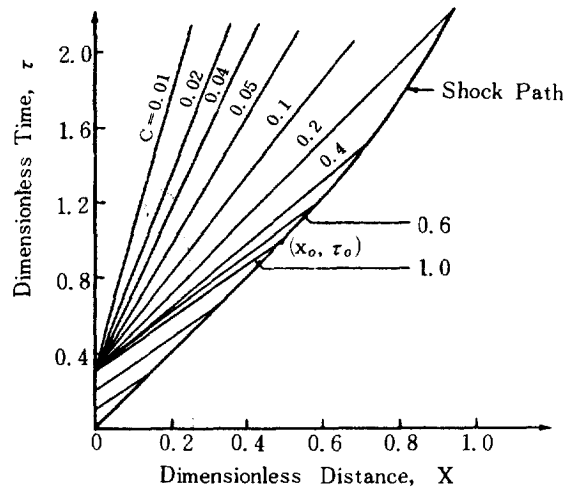


Fig. 3. Physical plane portrait of the solution and concentration profiles for a square wave mounted on the feed concentration.

방정식은 다음과 같다.

$$\tau = (1 + \nu b m C^{m-1})x, 0 \leq C < \infty \quad (26)$$

(20)식에 $C_0 \rightarrow \infty$ 인 극한을 적용하면 점 (x_0, τ_0) 가 원점 (0, 0)이 되므로 shock의 전파경로는 다음식으로 주어진다.

$$\tau_s = \lim_{C_0 \rightarrow \infty} \tau_{s,2} = x + m \left(\frac{1-m}{M} \right)^{\frac{1-m}{m}} (\nu b x)^{\frac{1}{m}} \quad (27)$$

이상의 결과로부터 $C(x, \tau)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$C(x, \tau) = \left(\frac{\tau - x}{\nu b m x} \right)^{\frac{1}{m-1}} H(\tau - \tau_s) \quad (28)$$

Fig. 3의 경우와 동일한 파라메타 값들을 사용하

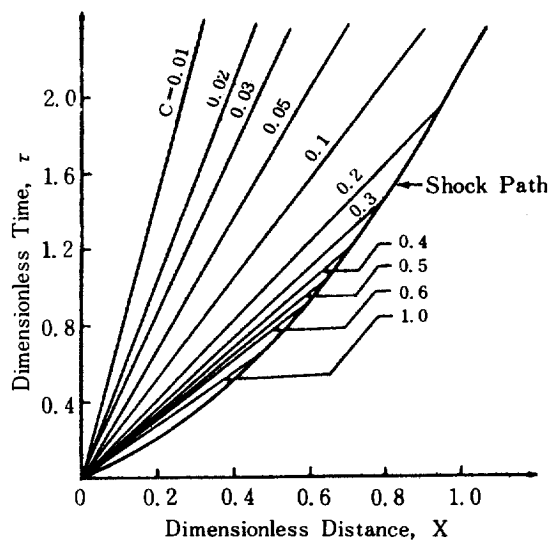


Fig. 4. Physical plane portrait of the solution for an impulse in the feed concentration.

여 구한 특성곡선 및 shock의 경로를 Fig. 4에 나타내고 흡착질의 농도분포를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서는 임펄스 형태로 주입된 흡착질이 바로 유한한 크기를 갖는 shock로 바뀔을 관찰할 수 있으며, Fig. 3과 비교하면 흡착질이 구형파의 형태로 주입된 경우의 계의 거동과 상당히 유사함을 알 수 있다. 흡착질의 농도분포를 τ 대신에 $\tau - M/C_0$ 에 대하여 비교하면 일정한 시간이 경과한 후에는 농도 분포가 같아짐을 알 수 있다. 실제로 Fig. 3에서 $\tau=1$, 즉 $\tau - M/C_0$ 가 0.7인 경우의 농도분포는 Fig. 5에서 $\tau - M/C_0$ 가 0.7일 때와 동일하며 이시간 후의 계의 거동은 양자가 완전히 일치함을 알 수 있다.

4. 1차 비가역반응계의 해석

고정층 흡착-반응계의 유체상에서 $A \rightarrow B$ 인 1차 비가역반응(반응속도 상수는 k)이 일어나고, 반응물 A는 Freundlich등온식을 따라 흡착하지만 생성물 B는 흡착하지 않는 경우의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} + (1 + \nu b_A m_A C_A^{m_A-1}) \frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\beta C_A \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} + \frac{\partial C_B}{\partial \tau} = \beta C_A \quad (30)$$

윗식에서 β 는 Lk/u 이며 reaction number이다. (29)식은 (30)식에 관계없이 처리될 수 있으며 이 식에 대하여 특성곡선법을 적용하면 다음 식을 얻는다.

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = 1 + \nu b_A m_A C_A^{m_A-1} = \sigma(C_A) \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\beta C_A \quad (32)$$

경계조건이 주어지면 (32)식을 적분할 수 있고 이를 (31)식에 대입하면 (x, τ) -평면에 특성곡선을 위치시킬 수가 있다. 농도 C_A 에 불연속 변화가 나타나는 경우 불연속면에서는 반응이 일어날 수 없으므로 (32)식이 그대로 적용되며 “엔트로피 조건”도 동일하여 농도가 불연속 변화를 보일 때는 흐름방향으로 농도가 감소하게 된다.

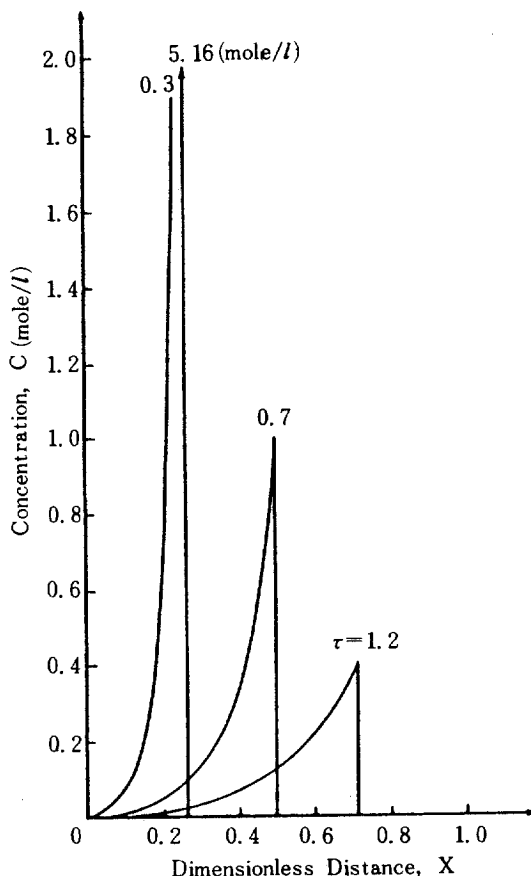


Fig. 5. Concentration profiles induced by an impulse in the feed concentration.

4-1. 반응물의 주입농도가 계단변화를 보이는 경우

반응물 A를 포함하지 않은 고정층 흡착-반응계에 반응물의 농도가 C_0 인 반응혼합물을 공급할 때 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$C_A(x, 0) = 0, \quad C_A(0, \tau) = C_0$$

(31)식에서 $C_A = 0$ 일때 $\frac{d\tau}{dx} \rightarrow \infty$ 이므로 x 축에서 출발하는 특성곡선은 모두 τ 축과 평행한 수직선군임을 알 수 있다. 한편 τ 축에서 출발하는 특성곡선의 시발점에서 $C_A(0, \tau) = C_0$ 이므로 (32)식을 적분하여 다음 식을 얻을 수 있으며

$$C_A = C_0 \exp(-\beta x) \quad (33)$$

이를 (31)식에 대입하고 $x=0$ 일때 $\tau=\eta$ 인 조건을 이용하여 적분하면 다음 식과 같이 특성곡선의 방정식을 얻게 된다.

$$\tau - \eta = x + \frac{\nu b_A C_0^{m_A-1}}{\beta(1-m_A)} \exp\{\beta(1-m_A)x\} \quad (34)$$

이 특성곡선은 shock 경로까지 연장되며 이 특성곡선을 따라서 농도는 (33)식과 같이 변화하게 된다. 원점에 위치한 불연속 농도분포는 “엔트로피 조건”을 만족하므로 shock로서 전파되고 따라서 (13)식을 만족하며 shock의 오른쪽 농도는 $C_r = 0$ 으로 고정되어 있으나 왼쪽 농도 C_l 은 (33)식으로 표시되므로 shock의 경로를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau_s = x + \frac{\nu b_A C_0^{m_A-1}}{\beta(1-m_A)} [\exp\{\beta(1-m_A)x\} - 1] = g(x) \quad (35)$$

이상의 결과로 반응물의 농도분포는 다음과 같이 표시된다.

$$C_A(x, \tau) = C_0 \exp(-\beta x) H(\tau - \tau_s) \quad (36)$$

생성물 B의 농도는 $C_A(x, \tau)$ 를 이용하여 결정할 수 있다. B는 흡착을 하지 않으므로 물질수지식이 (30)식으로 표현된다. (30)식은 선형이며 특성곡선은 $d\tau/dx=1$ 을 만족하며 이 식은 shock 경로 양편에서 공히 유효하다. 특성곡선을 따라서 C_B 는 다음 식이 만족되도록 변화한다.

$$\frac{dC_B}{dx} = \beta C_A = \beta C_0 \exp(-\beta x) H(\tau - \tau_s) \quad (37)$$

최초에 흡착-반응계는 B를 포함하지 않고 또 그 후에도 B가 주입되지 않는 경우를 고려하자. $\tau < x$ 인 경우에 x 축에서 출발하는 특성곡선을 따라 $C_B = 0$

이고, $\tau \geq \tau_s$ 인 영역, 즉 shock 경로의 원편영역에서는 (37)식을 적분하여 C_B 를 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$C_B = C_0 \{1 - \exp(-\beta x)\} \quad (38)$$

$x < \tau < \tau_s$ 인 영역에서는 $C_A = 0$ 이므로 $\frac{dC_B}{dx} = 0$ 이며 C_B 는 특성곡선을 따라 일정한 값(C_B^*)을 갖는다. 즉 이 영역에서 한 특성곡선상의 임의의 두 점은 $C_0 \{1 - \exp(-\beta \bar{x})\}$ 인 농도값을 갖는다. 여기서 \bar{x} 는 주어진 τ_s 값에 따라 (35)식을 만족한다. 즉 $\tau_s = g(\bar{x})$ 이다. 특성곡선상의 임의의 점의 좌표를 (x, τ) 라 하면 이 특성곡선의 기울기가 1이므로 $\tau_s = \tau - (x - \bar{x})$ 의 관계를 만족하며, 이 식을 \bar{x} 에 대하여 풀고 $C_B = C_0 \{1 - \exp(-\beta \bar{x})\}$ 에 대입하여 정리하면

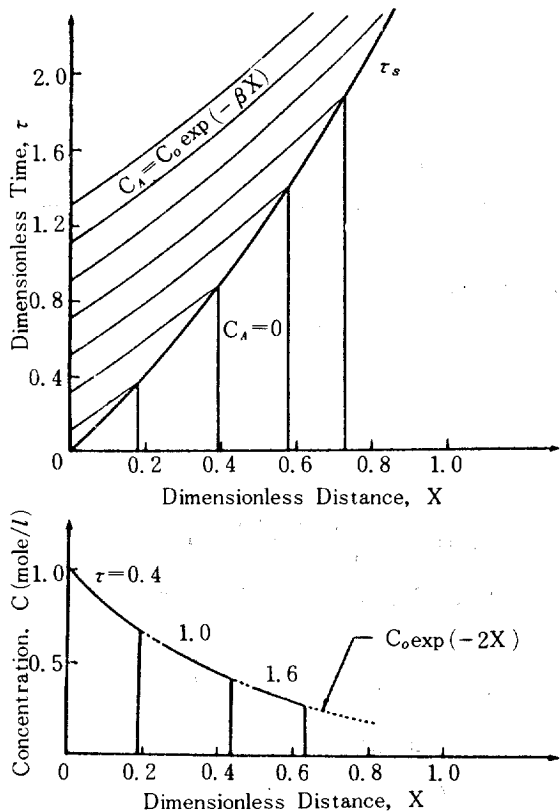


Fig. 6. Physical plane portrait of the solution and concentration profiles of component A for a step change in the reactant feed concentration.

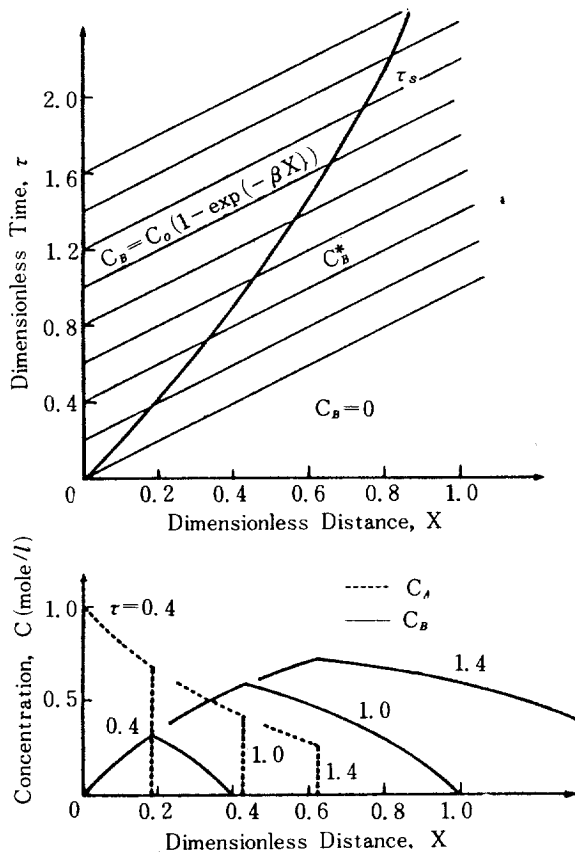


Fig. 7. Physical plane portrait of the solution and concentration profiles of component B for a step change in the reactant feed concentration.

$x < \tau < \tau_s$ 인 영역에서 C_B 는 다음 식으로 표시된다.

$$C_B^* = C_0 \left\{ 1 - \left\{ \frac{(\tau - x)\beta(1 - m_A)}{\nu b_A C_0^{m_A - 1}} + 1 \right\}^{\frac{1}{m_A - 1}} \right\} \quad (39)$$

결과적으로 $C_B(x, \tau)$ 는 다음 식과 같이 표시할 수 있다.

$$C_B(x, \tau) = C_0 \{ 1 - \exp(-\beta x) \} H(\tau - \tau_s) + C_B^* \{ H(\tau - x) - H(\tau - \tau_s) \} \quad (40)$$

$\nu = b_A = C_0 = 1$ 이고 $\beta = 2$ 인 계에 반응물 A를 계단함수의 형태로 주입하는 경우에 (34)식에서 구한 특성곡선과 (35)식에서 구한 shock 경로를 Fig. 6에 도시하였다. 반응이 수반되어 이제 특성곡선은 직선이 아님을 관찰할 수 있으며, C_A 는 특성곡선을 따라 (36)식을 만족하므로 임의의 시간에 대하여 반

응물의 농도분포를 추적할 수 있다. Fig. 7에는 생성물 B에 대한 특성곡선 및 B의 농도분포를 도시하였다. 반응물 A는 흡착에 의하여 반응기내에 더 오랜시간 체류하게 되며 생성물 B는 담지유체와 함께 관내를 통과하므로, 반응물의 전환율이 증가할 뿐만 아니라 Fig. 7에서 보는 바와 같이 부분적인 분리효과도 기대할 수 있다.

4-2. 반응물 주입농도가 구형파인 경우

반응물을 구형파의 형태로 주입할 경우 경계조건은 (16)식으로 표시된다. 고정층에서 조업되는 크로마토그래피 반응기는 반응물을 일정한 간격을 두고 계속하여 구형파의 형태로 주입하게 되며, 따라서 이 경우의 해석은 크로마토그래피 반응기와 결부하여 중요한 의미를 갖는 것이다.

x축에서는 $C_A = 0$ 이므로 특성곡선은 수직선군이

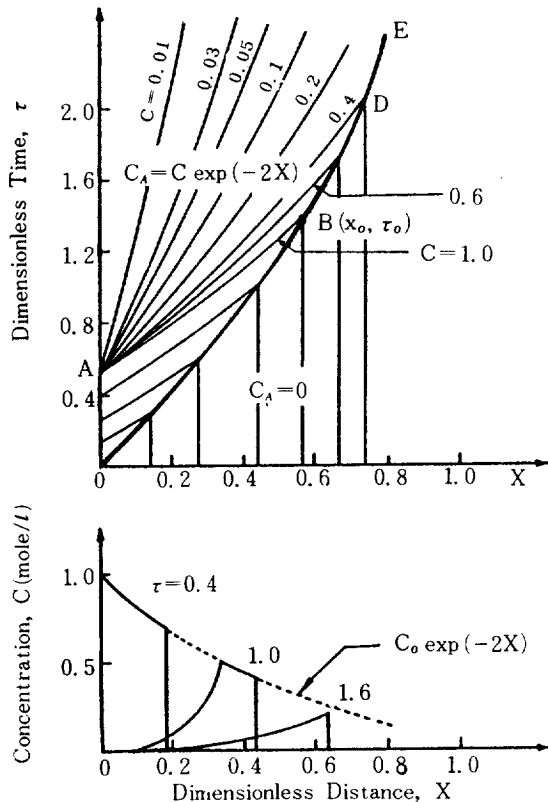


Fig. 8. Physical plane portrait of the solution and concentration profiles of component A for a square wave in the reactant feed concentration.

며, τ 축에서 출발하는 특성곡선은 점 A(0, M/C_0)
 까지는 (34)식으로 표시되나 점 A에서는 Fig. 8에서
 보는 바와 같이 부채살 모양을 보인다. 이 특성곡
 선들은 다음 식으로 표시된다.

$$\tau = x + \frac{\nu b_A m_A C_0^{m_A-1}}{N_A (1-m_A)} [\exp \{\beta (1-m_A)x\} - 1] + \frac{M}{C_0} \quad (41)$$

단 $0 \leq C \leq C_0$ 이다.

선 OBE는 성분 A의 불연속 변화를 나타내는
 shock의 경로이며 OB까지는 (35)식으로 표시되며, 점
 B(x_0, τ_0)는 (35)식과 (41)식으로부터 다음과 같이 결정
 된다.

$$x_0 = \frac{1}{\beta (1-m_A)} \ln \left\{ \frac{\beta M}{\nu b_A C_0^{m_A}} + 1 \right\} \quad (42)$$

$$\tau_0 = x_0 + \frac{M}{(1-m_A) C_0}$$

선 ABDE 상부에서는 (32)식이 성립하므로 $x=0$ 에서
 $C_A = C$ 인 조건을 이용하여 적분하면 다음 식을 얻
 은다.

$$C_A = C \exp(-\beta x), \quad 0 \leq C \leq C_0 \quad (43)$$

$\sigma_s = \left(\frac{d\tau}{dx} \right)_s$ 와 (41)식에서 C^{m_A-1} 항을 소거한 후 $x=x_0$
 에서 $\tau=\tau_0$ 인 조건을 적용하여 적분하면 선 BDE
 로 표시된 shock의 경로가 다음 식과 같이 표시된다.

$$\tau_s = x + \frac{M}{C_0} + \frac{M m_A}{(1-m_A)} \left(\frac{\nu b_A}{M \beta} \right)^{\frac{1}{m_A}} [\exp \{\beta (1-m_A)x\} - 1]^{\frac{1}{m_A}} \quad (44)$$

이상의 결과로 $C_A(x, \tau)$ 는 다음과 같다. 영역
 OABO에서는 $C_0 \exp(-\beta x)$ 이며, ABDE 상부에서
 는 $C \exp(-\beta x)$ 이다. C값은 이 영역의 임의의 점
 에서 (x, τ)가 주어지면 (41)식에서 구한다. 한편
 shock경로 OBDE의 오른쪽에서는 $C_A=0$ 이다.

$\nu=C_0=b_A=1, m_A=0.4, M=0.5$ 인 경우에 (29)식
 과 (16)식에 대한 특성곡선들과 shock경로를 Fig. 8에
 도시하였으며 이 때의 반응물 A의 농도분포를 함
 께 나타내었다. (42)식을 이용하여 구한 점 (x_0, τ_0)
 의 좌표는 (0.5778, 1.411)이다.

생성물 B는 흡착을 하지 않으므로 (30)식으로부터
 모든 특성곡선은 기울기가 1인 직선이며 $C_B = \frac{dC_B}{dx} = \beta C_A$ 를 만족하므로 앞에서 구한 $C_A(x, \tau)$ 를 이용
 하면 $C_B(x, \tau)$ 를 구할 수 있다. 따라서 shock 경로

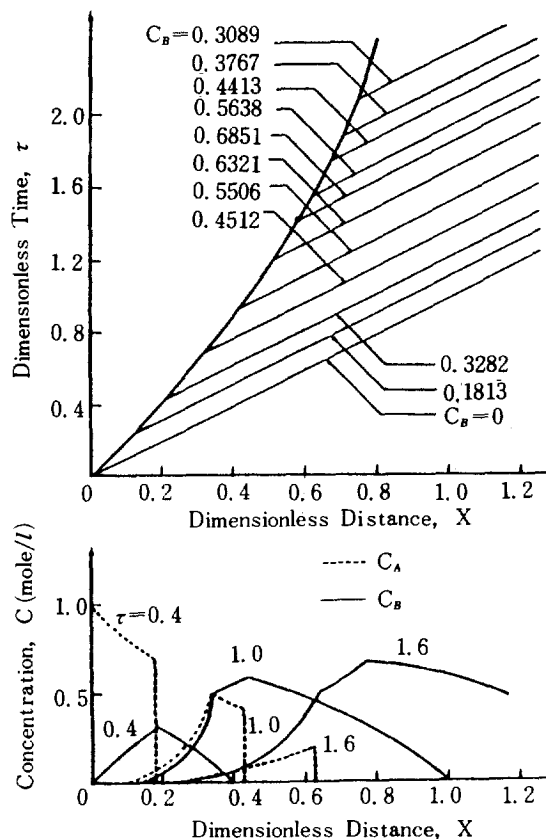


Fig. 9. Physical plane portrait of the solution and concentration profiles of component B for a square wave in the reactant feed concentration.

의 상부영역에서는 다음 식이 성립한다.

$$\frac{C_B(x, \tau)}{C_A(x, \tau)} = \frac{1 - \exp(-\beta x)}{\exp(-\beta x)} \quad (45)$$

즉 두 물질의 농도비는 거리 x 만의 함수로 주어지
 므로 이 영역에서의 C_B 는 (45)식에서 구할 수 있다.
 한편 shock경로 오른쪽 영역에서는 $\frac{dC_B}{dx}=0$ 이므로
 shock경로를 따라서 왼쪽의 C_B 값을 구하면 이 값은
 그 점으로부터 기울기가 1인 직선을 따라서 일정하
 게 유지됨을 알 수 있다. 이 직선들은 (30)식의 특성
 곡선이며 이들을 따라서 C_B 의 값을 추적하여 생성
 물 B의 농도분포곡선 및 breakthrough곡선을 구할
 수 있다[20]. Fig. 8에 대응하여 식 (30)의 특성곡선
 들과 생성물 B의 농도분포를 Fig. 9에 도시하였다.
 여기서 shock 경로는 Fig. 8의 그것과 동일한 것이

며 고정된 시간 τ 에서 C_B 의 변화를 관찰하면 C_B 는 shock 경로상의 점 $B(x_o, \tau_o)$ 까지는 점차 증가하다가 점 B에서 최대가 된 후에 다시 감소함을 알 수 있다. Shock를 거쳐 C_A 는 불연속 변화를 보이지만 C_B 는 연속적으로 변하면서 다만 그 도함수가 불연속으로 되는데 이것은 (30)식으로부터 예상할 수 있는 현상이다.

6. 결 론

Freundlich 흡착 등온식을 따르는 고정층 흡착-반응계의 거동을 특성곡선법과 shock의 이론을 도입하여 해석하였다. 반응이 수반되지 않는 단순흡착계의 경우 임펄스 형태로 흡착질을 주입할 때 계의 거동은 일정한 시간이 경과한 후에는 흡착질을 구형파 형태로 주입하는 경우의 계의 거동과 동일하게 됨을 관찰하였다.

유체상에서 1차 비가역 반응이 일어나는 흡착-반응계에 대하여 반응물만 흡착하는 경우의 계의 거동을 해석하였으며, 이 경우 반응물의 체류 시간이 길어지므로 반응물의 전환율이 향상되고 흡착능의 차로 인한 생성물과 반응물간의 부분적인 분리 효과를 도모할 수 있음을 확인하였다.

NOMENCLATURE

- b : Parameter contained in Freundlich isotherm
 C_i : Concentration of species i in the fluid phase (mole/liter)
 k : Reaction rate constant (min^{-1})
 L : Length of the fixed-bed (cm)
 M : Magnitude of inlet pulse
 m : Parameter contained in Freundlich isotherm
 n_i : Concentration of species i in the solid phase (mole/liter)
 r : Reaction rate
 s : Parameter running along the characteristics
 t : Actual time
 u : Interstitial velocity of fluid (cm/min)
 x : Dimensionless distance ($= z/L$)

z : Axial distance from inlet (cm)

Greek Letters

- β : Reaction number of first order reaction ($= Lk/u$)
 η : Intercept on the τ -axis
 ϵ : Void fraction of the fixed-bed
 τ : Dimensionless time ($= ut/L$)
 ν : Volume ratio of solid phase to fluid phase ($= (1-\epsilon)/\epsilon$)
 σ : Characteristic direction ($= d\tau/dx$)

Subscript

- A, B : Components A and B, respectively
 i : Component i
 l : Left-hand side of a shock
 o : Constant value or coordinates of intersection
 r : Right-hand side of a shock
 s : Shock

REFERENCES

1. Matsen, J.M., Harding, J.W. and Magee, E.M.: J. Phys. Chem., **69**, 522 (1965).
2. Murakami, Y., Hattori, T. and Hattori, T.: J. Catalysis, **10**, 123 (1968).
3. Unger, B.D. and Rinker, R.G.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 225 (1976).
4. Antonucci, P. and Giordano, N.: J. Chromatog., **150**, 309 (1978).
5. Wardwell, A.W., Carr, R.W. and Aris, R.: Adv. in Chem. Series, **141**, 297 (1982).
6. Langer, S.H., Yurchak, J.Y. and Patton, J.E.: Ind. Eng. Chem., **61**, 11 (1969).
7. Klinkenberg, A.: Chem. Eng. Sci., **15**, 225 (1961).
8. Gore, F.E.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., **6**, 10 (1967).
9. Schweich, D. and Villermaux, J.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **21**, 47 (1981).
10. Lapidus, L. and Amundson, N.R.: J. Phys. Chem., **56**, 984 (1952).

11. Suzuki, M. and Smith, J.M.: Chem. Eng. Sci., **26**, 221 (1971).
12. Andrieu, J. and Smith, J.M.: Chem. Eng. J., **20**, 211 (1980).
13. Courant, R. and Hilbert, D.: "Method of mathematical physics, vol. II, Partial differential equations", John Wiley & Sons, New York (1962).
14. Rhee, Hyun-Ku: Ph. D. Thesis, University of Minnesota, USA (1968).
15. Rhee, H.-K., Aris, R. and Amundson, N.R.: Phil. Trans. Royal Soc. Lond., **A267**, 419 (1970).
16. Schweich, D., Villiermaux, J. and Sardin, M.: AIChE J., **26**, 477 (1980).
17. Loureiro, J., Costa, C. and Rodrigues, A.: Chem. Eng. J., **27**, 135 (1983).
18. Aris, R. and Amundson, N.R.: "Mathematical Method in Chemical Engineering, vol. II, First-order Partial Differential Equations with Applications", Prentice-Hall, N.J. (1973).
19. Lax, P.D.: Commun. Pure & Appl. Math., **10**, 537 (1957).
20. Nam, Y.W.: Ph. D. Dissertation, Seoul National University, Seoul, Korea (1984).