

Freundlich 흡착등온식을 따르는 고정층 흡착-반응계의 해석(Ⅱ)

南泳雨* · 李賢九

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1985년 11월 8일 접수, 1985년 12월 24일 채택)

Analysis of a Fixed-bed Adsorption-Reaction System with Freundlich Isotherm (Ⅱ)

Young-Woo Nam* and Hyun-Ku Rhee

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

(Received 8 November 1985; accepted 24 December 1985)

요 약

물질수지식이 의선형편미분방정식으로 표시되는 고정층 흡착-반응계의 거동을 특성곡선법과 shock의 이론을 도입하여 해석하였다. 유체상에서 1차 비가역반응이 진행되고 반응물과 생성물의 흡착평형관계가 모두 Freundlich 등온식으로 표시되는 경우를 고려하였다. 반응물이 계단함수 및 矩形波로 주입될 때 계의 거동을 해석하고 검토하였으며, methyl formate의 가수분해 반응을 선정하여 활성탄으로 충전한 고정층 반응기에서 반응시킨 실험결과와 비교하여 양자가 잘 부합함을 확인하였다. 이는 본 연구에 적용된 해석방법이 유효함을 뒷받침해주는 결과이며, 특히 矩形波입력에 대한 해석결과는 크로마토그래피 반응기의 설계 및 조업을 위하여 유용한 자료가 될 것으로 기대한다.

Abstract—The dynamic behavior of fixed-bed adsorption-reaction system has been represented by a pair of quasilinear partial differential equations of first order and analyzed by using the method of characteristics and introducing the theory of mathematical shock. It was assumed that a first order, irreversible reaction occurs in the fluid phase and adsorption of both the reactant and product follows the Freundlich isotherm. The system response was determined for a step change as well as for a square wave change in the reactant feed concentration. Methyl formate was hydrolyzed through a charcoal bed at room temperature to measure the breakthrough curves for methyl formate and methanol, respectively, when the reactant feed concentration underwent a step change and a square wave change. The experimental curves were in good agreement with those predicted by the theoretical analysis. This might be considered as an evidence for the validity of the method of analysis employed in this study. It is expected that the results for the square wave input would be useful for the design and operation of chromatographic reactors.

*현주소: 숭실대학교 화학공학과

1. 서 론

흡착현상 및 화학반응이 동시에 수반되는 크로마토그래피 반응기는 촉매반응에서 전환율을 상당한 정도까지 높일 수 있을 뿐만 아니라 [1~4] 촉매반응의 속도론적 연구에도 효과적으로 이용되어 왔다 [5~7]:

크로마토그래피 반응기는 촉매와 흡착제의 혼합물을 충전한 고정층에서 반응물을 펄스형으로 주입하면서 조압하여 왔으나 근래에 이르러 연속조압이 가능한 향류이동상 반응기와 환상형 (annular type) 반응기에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [8~10].

반응기모델의 연구에는 Langer 등 [11]이 제안한 이상형 반응기의 조건이 주로 적용되어 왔으나, Schweich와 Villiermaux [12]는 선형의 등온식을 사용한 종래의 연구가 반응기 성능을 예측하는데 상당한 오차를 가져올 수 있음을 지적하고 정확한 흡착등온식의 사용을 강조하였다. 비선형 등온식을 따르는 흡착-반응계에 대한 연구는 주로 수치해법에 의존하여 왔으며 최근에 해석적인 방법이 시도되고 있다 [13]. 다성분 Langmuir 형 등온식의 경우에는 물질수지식들이 서로 연관되어 있기 때문에 해석적인 연구에 제약이 따르며 아직까지 이를 해석적으로 처리할 수 있는 방법은 발표되지 않고 있다. Freundlich 등온식을 따르는 계의 경우에는 물질수지식들이 서로 연관되어 있지 않으며 이 경우에 특성곡선법 및 shock의 이론을 도입하여 반응물만 흡착하는 제한된 조건에서의 해석적인 결과를 이미 발표한 바 있다 [14].

본 연구에서는 동일한 방법으로 반응물과 생성물이 모두 흡착하는 더욱 일반적인 흡착-반응계로 확장하여 해석적인 결과를 유도하였으며, 활성탄을 충전한 고정층에서 methyl formate의 가수분해반응을 수행하여 계의 거동을 해석하는데 적용된 해석 방법의 타당성을 검증하였다.

2. 흡착-반응계의 해석

길이 L 인 고정층에서 입구로부터의 거리를 z , 충전층의 공극률을 ϵ , 유체의 침투속도를 u 라 하

고 성분 i 의 유체상 및 고체상에서의 물농도를 각각 C_i 및 n_i 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 $r_{i,j}$ 는 성분 i 의 생성속도를 나타낸다.

(1)식에 무차원변수

$$x = \frac{z}{L}, \quad \tau = \frac{ut}{L}, \quad \nu = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \quad (2)$$

를 도입하여 정리하면 다음식을 얻는다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \tau} (C_i + \nu n_i) = \frac{L}{u} r_{i,j} \quad (3)$$

유체상에서 $A \xrightarrow{k} B$ 인 1차 비가역반응이 일어나고 반응물 A와 생성물 B가 각각 Freundlich 등온식

$$n_i = b_i C_i^{m_i}, \quad m_i < 1 \quad (4)$$

을 따라 흡착한다면 물질수지식 (3)은 반응물 A와 생성물 B에 대하여 각각 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} + (1 + \nu b_A m_A C_A^{m_A-1}) \frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\beta C_A \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} + (1 + \nu b_B m_B C_B^{m_B-1}) \frac{\partial C_B}{\partial \tau} = \beta C_A \quad (6)$$

여기서 β 는 다음과 같이 정의되는 무차원 parameter이며 Reaction number라고 부르기도 한다.

$$\beta = \frac{Lk}{u} \quad (7)$$

(5)식은 (6)식과 무관하게 처리할 수 있으며 (5)식에 특성곡선법을 적용하면 다음식을 얻는다.

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = 1 + \nu b_A m_A C_A^{m_A-1} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\beta C_A \quad (9)$$

경계조건이 주어지면 (9)식을 적분할 수 있고 이를 (8)식에 대입하면 (x, τ) -평면에 특성곡선을 위치시킬 수 있다.

한편 농도 C_A 에 불연속변화가 나타나게 되면 식(5)는 의미를 잃게되며 불연속면은 물질을 축적하지 못한다는 점을 고려하여 물질보존법칙을 수식화하면 다음식을 얻는다.

$$\left(\frac{dr}{dx} \right)_s = 1 + \nu \frac{n_{A,l} - n_{A,r}}{C_{A,l} - C_{A,r}} \quad (10)$$

여기서 하첨자 l 및 r 은 각각 불연속면의 왼쪽 및 오른쪽의 상태를 표시한다. 그러나 (6)식에 의하면

C_A 가 불연속일때 C_B 또는 그 도함수가 불연속변화를 나타내게 된다. 특히 C_B 에 불연속변화가 나타나는 경우를 고려하면 C_A 와 C_B 는 동시에 같은 위치에서 불연속변화를 보이게 되며 이들은 각각 별개가 아니라 하나의 개체로 전파하게 된다. 따라서 다음식을 얻게되며

$$\frac{n_{A,i} - n_{A,r}}{C_{A,i} - C_{A,r}} = \frac{n_{B,i} - n_{B,r}}{C_{B,i} - C_{B,r}} \quad (11)$$

농도의 불연속변화가 나타날 때 양편의 상태가 위의식을 만족하여야 한다는 의미에서 "compatibility 관계"라고 부른다. 이하에서는 농도의 불연속변화를 shock라 부르기로 한다.

두이상의 흡착질이 동시에 흡착할 경우 상대흡착도는 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma_{AB} = \frac{n_A/C_A}{n_B/C_B} \quad (12)$$

$\gamma_{AB} > 1$ 인 경우 불연속면에서의 성분 A의 농도변화방향은 "엔트로피 조건"(14)에서 구할 수 있으며 성분 B의 농도변화방향은 (11)식에 의하여 결정된다.

2-1 반응물의 주입농도가 계단변화를 보이는 경우

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

$$C_A(x, 0) = 0, C_A(0, \tau) = C_0 \quad (13)$$

(8)식에서 $C_A = 0$ 일때 $\frac{d\tau}{dx} = \infty$ 이므로 x 축에서 출발하는 특성곡선은 모두 τ 축과 평행한 수직선군을 이룬다. 한편 τ 축에서 출발하는 특성곡선의 시발점에서 $C_A(0, \tau) = C_0$ 이므로 (9)식을 적분하여 다음식을 얻는다.

$$C_A = C_0 \exp(-\beta x) \quad (14)$$

(14)식을 (8)식에 대입하고 $x=0$ 일때 $\tau=\eta$ 로 놓고 적분하면 특성곡선의 방정식이 다음과 같이 표시된다.

$$\tau - \eta = x + \frac{\nu b_A m_A C_0^{m_A-1}}{\beta (1-m_A)} \exp\{\beta (1-m_A)x\} \quad (15)$$

이 특성곡선은 shock의 전파경로까지 연장되며 특성곡선을 따라서 농도는 (14)식과 같이 변화한다. 원점에 위치한 불연속농도분포는 "엔트로피조건"을

만족하므로 shock로서 전파되고, shock의 오른쪽 농도는 $C_{A,r} = 0$ 으로 고정되어 있으나 왼쪽의 농도 $C_{A,i}$ 은 (14)식으로 표시되므로 shock 경로는 다음식으로 주어진다.

$$\tau_{s,A} = x + \frac{\nu b_A C_0^{m_A-1}}{\beta (1-m_A)} [\exp\{\beta (1-m_A)x\} - 1] = g(x) \quad (16)$$

이상의 결과로 반응물 A의 농도분포는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$C_A(x, \tau) = C_0 \exp(-\beta x) H(\tau - g(x)) \quad (17)$$

윗식에서 H 는 Heaviside 계단함수이다.

한편 생성물 B의 농도는 $C_A(x, \tau)$ 를 (6)식에 대입하여 구할 수 있다. (6)식에 특성곡선법을 적용하면 다음식을 얻는다.

$$\frac{d\tau}{dx} = 1 + \nu b_B m_B C_B^{m_B-1} \quad (18)$$

$$\frac{dC_B}{dx} = \beta C_A = \beta C_0 \exp(-\beta x) H(\tau - g(x)) \quad (19)$$

여기서 흡착-반응계는 최초에 B를 포함하지 않고 또 그후에도 B가 주입되지 않는 경우를 고려하기로 한다. x 축을 따라서 $C_B = 0$ 이므로 x 축에서 시발하는 특성곡선은 (18)식에 의하여 기울기가 무한대인 수직선임을 알 수 있다. τ 축에서 출발하는 특성곡선을 따라서 C_B 는 (19)식을 만족하므로 $\tau \geq g(x)$ 인 경우에, 즉 앞에서 결정된 shock의 경로 왼쪽에서 C_B 는 다음식으로 표시된다.

$$C_B = C_0 \{1 - \exp(-\beta x)\}, \tau \geq g(x) \quad (20)$$

(20)식을 (18)식에 대입하여 적분하면 $\tau \geq g(x)$ 인 영역에서 적용되는 C_B 에 대한 특성곡선을 구할 수 있다.

$\tau < g(x)$ 인 영역에서 $C_A = 0$ 이므로 (19)식으로 부터 $\frac{dC_B}{dx} = 0$ 의 관계를 얻게되며 결국 C_B 는 특성곡선을 따라서 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이값을 $C_{B,r}(x^*)$ 로 표시하면 $\tau < g(x)$ 인 영역에서는 C_B 에 대한 특성곡선의 식이 다음과 같다.

$$\tau = (1 + \nu b_B m_B C_{B,r}^{m_B-1})x + \text{constant} \quad (21)$$

윗식에서 $C_{B,r}$ 은 "compatibility 관계"에서 구하며 (11)식으로부터 다음과 같이 정리된다.

$$C_{B,r}^{m_B} = \alpha C_{B,i} + \delta \quad (22)$$

$$\text{단 } \alpha = \frac{b_A}{b_B} C_{A,i}^{m_A-1}, \delta = C_{B,i}^{m_B} - \alpha C_{B,i} \quad (23)$$

$$C_{A,i} = C_0 \exp(-\beta x^*), C_{B,i} = C_0 \{1 - \exp(-\beta x^*)\} \quad (24)$$

(24)식에서 x^* 는 shock 경로의 x -좌표이며 x^* 값이 주어지면 (22)식과 (23)식 및 (24)식으로부터 $C_{B,r}$ 값을 계산할 수 있고 이를 (21)식에 대입하여 $\tau < g(x)$ 인 영역에서 적용되는 C_B 에 대한 특성곡선을 결정할 수 있다. (21)식으로 주어지는 특성곡선과 x 축에서 출발하는 특성곡선은 (6)식에 대응하여 나타나는 성분 B의 shock 경로까지 각각 연장된다. 이 shock의 오른편상태는 $C_{B,r} = 0$ 이므로 그 경로를 따라서 다음의 두식이 성립된다. 즉 (10)식 및 (11)식으로부터 아래식이 유도되고

$$\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_s = 1 + \nu b_B C_{B,r} m_B^{-1}. \quad (25)$$

그리고 (21)식으로 주어지는 특성곡선의 방정식에 의하여 다음식을 얻을 수 있다.

$$\tau = (1 + \nu b_B m_B C_{B,r} m_B^{-1})(x - x^*) + g(x^*) \quad (26)$$

이들 두식에서 τ 를 소거하여 정리하면 다음의 미분방정식을 얻는다.

$$\frac{dx}{dx^*} = \frac{C_{B,r}^{1-m_B}}{(m_B - 1) \nu b_B} \{1 + \nu b_B m_B C_{B,r} m_B^{-1} - \nu b_B m_B (m_B - 1) C_{B,r} m_B^{-2} \frac{dC_{B,r}}{dx^*} (x - x^*) - g'(x^*)\} \quad (27)$$

초기조건 $x^* = 0$ 일때 $x = 0$ 을 이용하여 (27)식을 수치적분 할 수 있고 이 결과를 이용하여 성분 B에 대한 shock의 경로를 구할 수 있다. 이와같이 결정된 성분 B에 대한 shock의 경로를 $\tau_{s,B} = h(x)$ 라 하면 $C_B(x, \tau)$ 는 $h(x) < \tau < g(x)$ 인 영역에서 다음식과 같이 표시된다.

$$C_B(x, \tau) = C_{B,r}(x^*) \{H(\tau - h(x)) - H(\tau - g(x))\}, \quad h(x) < \tau < g(x) \quad (28)$$

위의 결과를 예시하기 위하여 한 예를 들어 (x, τ) -평면상에 성분 B에 대한 특성곡선과 두 shock의 경로를 Fig. 1에 도시하였으며 이로부터 특정시간에서의 농도분포를 추적하여 Fig. 2에 도해함으로써 시간에 따라 농도분포가 변화하는 추이를 관찰하였다. 여기에 사용된 parameter들의 값은 다음과 같다.

$$(\nu = 1, C_0 = 1 \text{ mole/l}, m_A = 0.4, m_B = 0.8, b_A = 1, b_B = 0.5, \beta = 2)$$

성분 A의 농도분포는 반응물 A만 흡착하는 경우를 해석한 전보[14]의 Fig. 6으로부터 얻을 수 있었

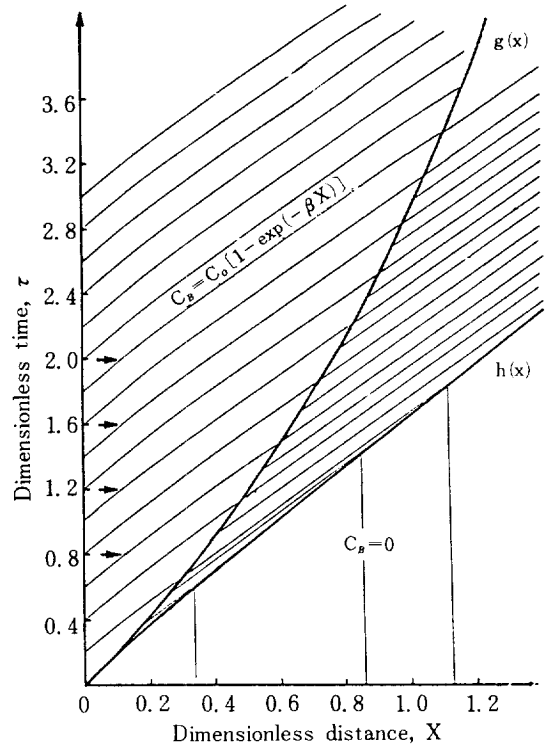


Fig. 1. Physical plane portrait for component B for a step change in the reactant feed concentration.

다. 이 경우에 성분 A의 농도가 불연속인 지점에서 (22)식을 적용한 결과 $C_{B,i} \neq C_{B,r}$ 인 해는 존재하지 않았으며 따라서 C_B 의 도함수만이 불연속 변화를 나타내게 된다.

2-2. 반응물 주입농도가 矩形波인 경우

최초에 반응물 A를 함유하지 않은 흡착-반응계에 반응물 A를 矩形波로 주입할 경우의 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$C_A(x, 0) = 0$$

$$C_A(0, \tau) = \begin{cases} C_0, & 0 \leq \tau \leq M/C_0 \\ 0, & \tau > M/C_0 \end{cases} \quad (29)$$

성분 A에 대한 물질수지식인 (5)식은 성분 B의 흡착성여부와는 관계없이 독립적으로 처리할 수 있으며 따라서 전보[14]에서 반응물 A만 흡착하는 계에 대하여 반응물을 矩形波로 주입할 경우에 유도된 해석결과를 그대로 적용할 수 있다. 그 결과

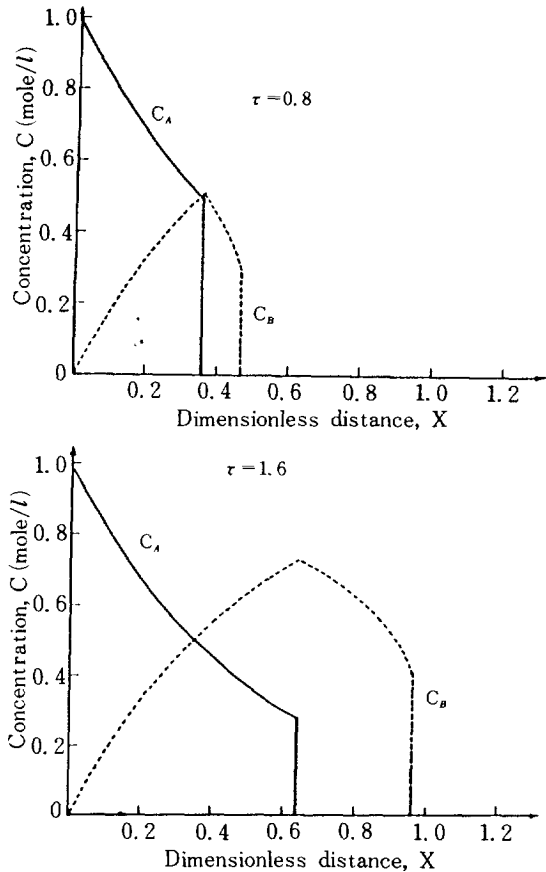


Fig. 2. Concentration profiles for a step change in the reactant feed concentration at $\tau = 0.8$ and $\tau = 1.6$.

를 요약하면 다음과 같다.

(a) τ -축의 구간 $0 < \tau < M/C_0$ 에서 출발하는 특성곡선

$$\tau = x + \frac{\nu b_A m_A C_0^{m_A-1}}{\beta(1-m_A)} \exp\{\beta(1-m_A)x\} + \eta, \quad 0 < \eta < M/C_0 \quad (30)$$

(b) τ -축상의 점 $(0, M/C_0)$ 에서 출발하는 특성곡선

$$\tau = x + \frac{\nu b_A m_A C_0^{m_A-1}}{\beta(1-m_A)} \{\exp[\beta(1-m_A)x] - 1\} + \frac{M}{C_0}, \quad 0 \leq C \leq C_0 \quad (31)$$

(c) 성분 A에 대한 shock 경로

$$\tau_{s,1} = x + \frac{\nu b_A C_0^{m_A-1}}{\beta(1-m_A)} \{\exp[\beta(1-m_A)x] - 1\}, \quad \tau < \tau_0 \quad (32)$$

$$\tau_{s,2} = x + \frac{M}{C_0} + \frac{m_A M}{(1-m_A)} \left(\frac{M\beta}{\nu b_A} \right)^{-1/m_A} \{\exp[\beta(1-m_A)x] - 1\}^{1/m_A}, \quad \tau \geq \tau_0 \quad (33)$$

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

$$\tau_0 = x_0 + \frac{M}{(1-m_A)C_0} \quad (34)$$

(d) 성분 A의 농도분포, $C_A(x, \tau)$

i) $x \leq x_0$ 에서

$$C_A(x, \tau) = C_0 \exp(-\beta x) \{H(\tau - \tau_{s,1}) - H(\tau - \tau^*)\} + C^{1-m_A} \exp(-\beta x) H(\tau - \tau^*) \quad (35)$$

$$\text{단 } C = \frac{(\tau - x - M/C_0)\beta(1-m_A)}{\nu b_A m_A \{\exp[\beta(1-m_A)x] - 1\}}, \quad (36)$$

$$\tau^* = x + \frac{\nu b_A m_A C_0^{m_A-1}}{\beta(1-m_A)} \{\exp[\beta(1-m_A)x] - 1\} + \frac{M}{C_0} \quad (37)$$

ii) $x > x_0$ 에서

$$C_A(x, \tau) = \left\{ \frac{(\tau - x - M/C_0)\beta(1-m_A)}{\nu b_A m_A \{\exp[\beta(1-m_A)x] - 1\}} \right\}^{1/m_A-1} \exp(-\beta x) H(\tau - \tau_{s,2}) \quad (38)$$

생성물 B의 물질수지식인 (6)식에 특성곡선법을 적용하여 얻은 (18)식과 (19)식에 (35)식과 (38)식으로 표시된 $C_A(x, \tau)$ 를 대입하여 해석하면 $C_B(x, \tau)$ 를 구할 수 있다. 성분 A에 대한 shock의 경로를 $\tau_{s,1}$ 라 할때 ($\tau_{s,1}$ 는 점 (x_0, τ_0) 까지는 $\tau_{s,1}$ 으로 이점 이후로는 $\tau_{s,2}$ 로 주어진다) $C_B(x, \tau)$ 는 다음의 두 경우로 나누어 구할 수 있다.

1) $\tau > \tau_{s,1}$ 일때

이 경우 성분 B에 대한 특성곡선의 식을 유도하는 것이 가능하나 $\gamma_{AB} > 1$ 인 경우에 $\tau > \tau_{s,1}$ 인 영역에서는 다음식이 성립하므로 $C_B(x, \tau)$ 를 직접 구할 수 있다.

$$\frac{C_B(x, \tau)}{C_A(x, \tau)} = \frac{1 - \exp(-\beta x)}{\exp(-\beta x)} \quad (39)$$

2) $\tau < \tau_{s,1}$ 일때

이 영역에서 $C_A = 0$ 이므로 C_B 는 B에 대한 특성곡선을 따라서 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이 값은 (22)식을 이용하여 구할 수 있으며 $C_{B,r}(x^*)$ 로 표시한다. $\tau = \tau_{s,1}$ 인 shock 경로상에서 출발하는 특성곡선상의 $C_{B,r}$ 값은 다음과 같은 $C_{A,i}$ 과 $C_{B,i}$ 값을 이용하여 (22)식으로부터 구한다.

$$C_{A,i} = C_o \exp(-\beta x^*), \quad C_{B,i} = C_o \{1 - \exp(-\beta x^*)\} \quad (40)$$

한편 $\tau = \tau_{s,i}$ 인 shock 경로에서는 다음식과 같이 $C_{A,i}$ 과 $C_{B,i}$ 이 주어진다.

$$C_{A,i} = C \exp(-\beta x^*), \quad C_{B,i} = C \{1 - \exp(-\beta x^*)\} \quad (41)$$

여기서 C 는 0에서 C_o 까지의 값을 취하며 (36)식으로 주어진다. 이렇게 구한 $C_{B,r}$ 값을 (18)식에 대입하여 적분하면 B에 대한 특성곡선의 식을 구할 수 있다.

$$\tau = (1 + \nu b_B m_B C_{B,r}^{m_B-1})x + \text{constant} \quad (42)$$

위의 특성곡선과 x 축에서 출발하는 수직선군은 성분 B에 대한 shock의 경로까지 연장되며 따라서 이 shock의 경로는 다음의 두식을 만족한다.

$$\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_s = 1 + \nu b_B C_{B,r}^{m_B-1} \quad (43)$$

$$\tau = (1 + \nu b_B m_B C_{B,r}^{m_B-1})(x - x^*) + \tau_{s,i} \quad (44)$$

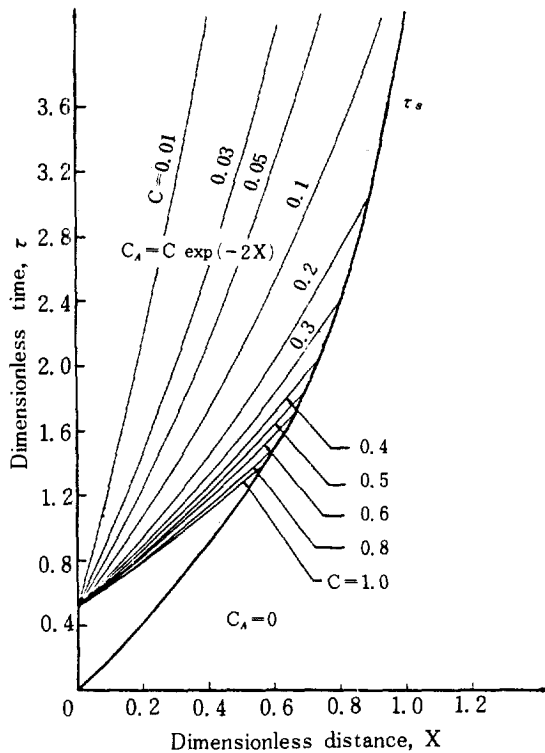


Fig. 3. Physical plane portrait for component A for a square wave in the reactant feed concentration.

(43)식과 (44)식은 앞의 (25)식 및 (26)식과 동일한 형태이며 따라서 두식에서 τ 를 소거하면 (27)식과 같은 형태의 미분방정식을 얻는다. 이 경우에 x^* 가 $\tau_{s,i}$ 상의 점일때는 앞의 경우와 동일하게 성분 B에 대한 shock의 경로가 주어지나 x^* 가 $\tau_{s,i}$ 상의 점일때는 $C_{B,r}(x^*)$ 값이 달라지며 따라서 수치 적분 결과도 달라진다. 이와같이 x^* 가 $\tau_{s,i}$ 상의 점일때와 $\tau_{s,i}$ 상의 점일때 각각 구한 성분 B에 대한 shock의 경로를 다음과 같이 표시한다.

$$\tau_{s,B} = h(x) \quad (45)$$

따라서 $\tau_{s,B} < \tau < \tau_{s,A}$ 인 경우에 성분 B의 농도는 다음식으로 주어진다.

$$C_B(x, \tau) = C_{B,r}(x^*) \{H(\tau - \tau_{s,B}) - H(\tau - \tau_{s,A})\} \quad (46)$$

이상의 해석결과를 $\nu=1$, $C_o=1$ (mole/l), $m_A=0.4$, $m_B=0.8$, $b_A=1$, $b_B=0.5$, $\beta=2$ 및 $M=0.5$ 인 계에 적용하여 해석결과를 Figs. 3~6에 도시하였다. Fig. 3은 (x, τ) -평면상에서 반응물에 대한

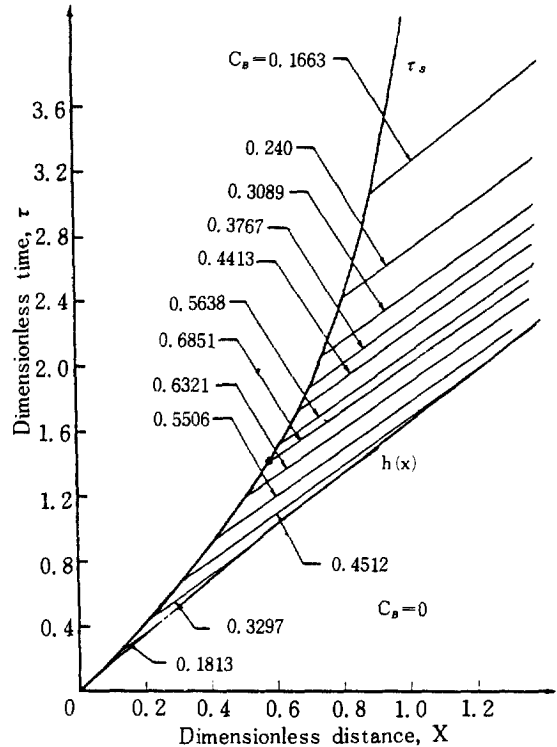


Fig. 4. Physical plane portrait for component B for a square wave in the reactant feed concentration.

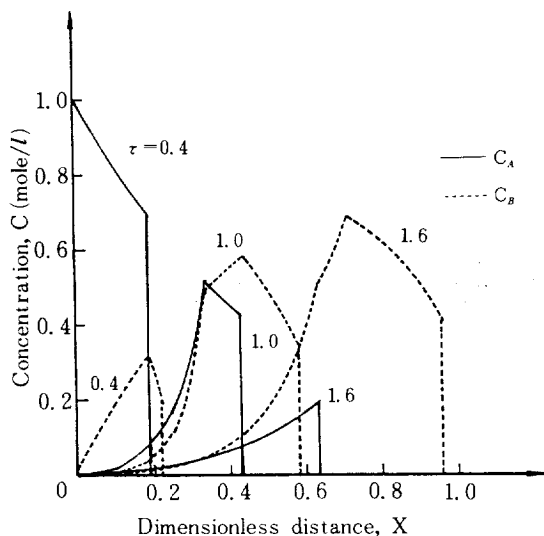


Fig. 5. Concentration profiles of component A and B for a square wave in the reactant feed concentration.

특성곡선 및 shock 경로를 나타낸 것이며, Fig. 4는 $\tau < \tau_{s,A}$ 인 영역에서 성분 B에 대한 특성곡선 및 shock 경로를 도시한 그림이다. Fig. 3 및 Fig. 4로부터 특정시간에서 관내의 농도분포를 추적하여 Fig. 5에 도시하였다. 생성물 B의 농도는 반응물 A의 농도가 0이 되는 지점을 지나서 최대치를 보이게 됨을 관찰할 수 있고 이 현상은 두성분간의 양호한 분리효과를 보여주는 것으로 이해된다. Fig. 6은 $x=0.8$ 에서의 breakthrough곡선으로 생성물과 반응물이 양호하게 분리되는 것을 관찰할 수 있으며 크로마토그래피 반응기의 특징을 잘 나타내는 결과이다. 이로부터 고정층으로 조업되는 흡착-반응계의 경우에 반응물의 주입주기, 즉 반응물을 펄

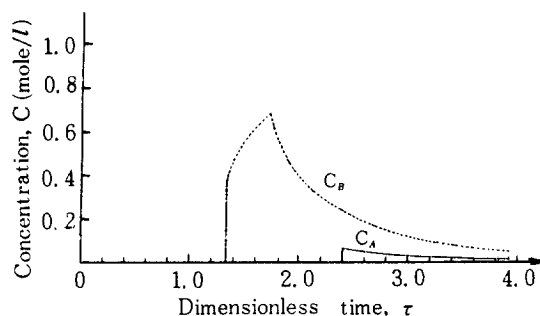
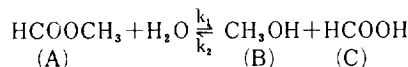


Fig. 6. Breakthrough curves for a square wave in the reactant feed concentration.

스형으로 주입할때 주입펄스간의 적절한 시간 간격을 결정할 수 있다.

3. 실험

고정층 흡착-반응계의 해석결과를 검증하기 위하여 methyl formate의 가수분해반응을 모델반응으로 선정하였다. 반응식 및 반응속도식은 각각 다음과 같다.



$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_B C_C = k_1 (C_A - C_B C_C / K_e) \quad (47)$$

(47)식에서 속도상수 k_1 은 촉매인 산의 농도에 비례한다. 회분식반응기에서 염산을 촉매로 사용하여 수행한 실험결과에 의하면 염산농도가 0.1~1.0 N 범위에서는 반응초기에 에스테르화반응을 1차 비가역반응으로 간주할 수 있었다[16].

단일성분의 흡착평형실험에 사용된 활성탄은 입상형으로서 BET 법으로 측정된 비표면적은 약 950 m^2/g 이었다. 활성탄은 분쇄하여 10~16mesh로 분급된 것을 사용하였으며, 1.5N 염산용액으로 세척한 후에 포름산, methyl formate 및 메탄올의 혼합수용액(각 3.0 mole/l)으로 세척한후 다시 몇차례 물로 세척하여 100°C의 건조기에서 2일간 건조시킨후에 실험에 사용하였다. 25°C에서의 흡착평형 실험결과 반응물인 methyl formate와 생성물인 메탄올 및 포름산의 흡착평형은 Freundlich 등온식으로 잘 표시가 됨을 알 수 있었으며[16] 실험결과로부터 구한 등온식 parameter들의 값을 Table 1에 정리하였다.

흡착반응관에는 전술한 활성탄을 자유낙하법으로 충전하였으며 공극률 $\epsilon = 0.73$, 충전높이는 44~46.5cm, 충전밀도는 0.372 (g charcoal/cc bed)였다.

Table 1. Freundlich isotherm parameters.

Solute	$b_i \times 10^3$ (g mole/g adsorbent)	m_i
HCOOCH ₃	6.3636	0.5460
CH ₃ OH	1.6854	0.7025
HCOOH	2.7861	0.3438

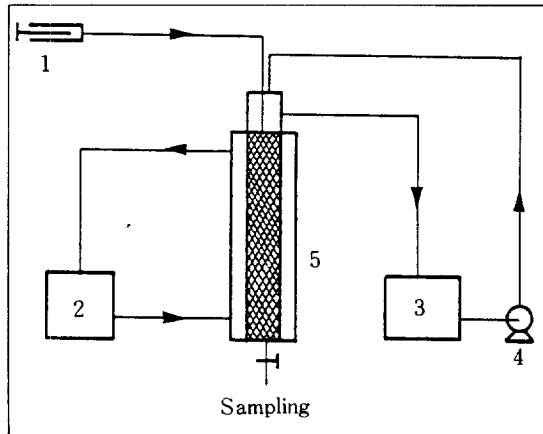


Fig. 7. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Syringe pump
2. Constant temp. bath
3. Reactant reservoir
4. Metering pump
5. Fixed bed adsorptive reactor

실험에 사용된 장치를 Fig. 7에 도시하였다.

흡착-반응관은 항온순환조를 사용하여 25°C 로 유지하였으며, 반응물인 methyl formate 수용액은 미터링펌프로 반응관에 주입하였다. 촉매인 염산은 시린지펌프를 사용하여 농도를 일정하게 유지하도록 미리 계산된 유량으로 공급하였다. 반응물탱크에 저장된 methyl formate 수용액 내에서도 자동 촉매반응에 의하여 반응이 진행될 수 있으나 실험 중의 농도변화를 감지할 수 없었다. 흡착-반응관을 통과한 반응혼합물은 매 3분마다 채취하여 가스크로마토그래프로 분석하였다. 컬럼충전제는 Porapak Q, 컬럼은 내경 2.6mm, 길이 6 ft인 유리관을 사용하였고 수소염이온화검출기(FID)로 분석하였다.

4. 실험결과 및 검토

흡착-반응계의 거동을 해석한 앞의 결과들을 확인하기 위하여 반응물을 계단함수 및 矩形波로 주입하는 실험을 실시하였는데 그 실험조건을 Table 2에 수록하였다.

Methyl formate와 메탄올의 흡착평형실험결과 및 반응속도상수, 공극률에 관한 자료를 이용하여 반응물을 계단함수로 주입할때 반응물에 대한 shock

Table 2. Experimental conditions.

Experiment No. Condition	1	2
T, $^{\circ}\text{C}$	25 ± 0.5	25 ± 0.5
u, cm/min	3.915	3.77
Co, gmole/l	0.792	1.622
C_{HCl} , N	0.12	1.0
L, cm	46.5	45
k, min^{-1}	0.0211	0.144
β , -	0.2506	1.7188
Reactant input mode	Step change	Square wave
Feeding time, min	-	76

의 경로를 (16)식에서 계산하고 $C_{B,r}$ 값을 (22)식에서 생성물에 대한 shock의 경로를 (26)식을 이용하여 구한후 이들을 Fig. 8에 도시하였다.

Fig. 8에서 $x=1$ 일때, 즉 관의 출구에서의 농도변화를 추적하면 각 성분의 breakthrough곡선을 얻

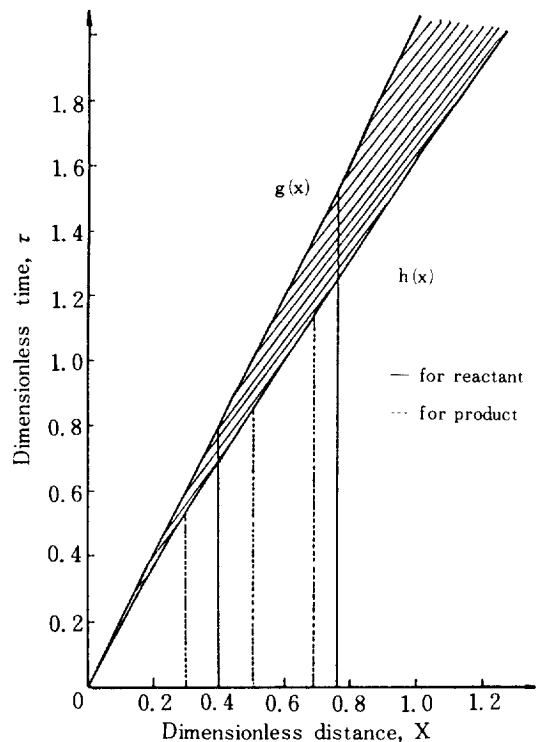


Fig. 8. Characteristics and shock paths for the experiment No. 1.

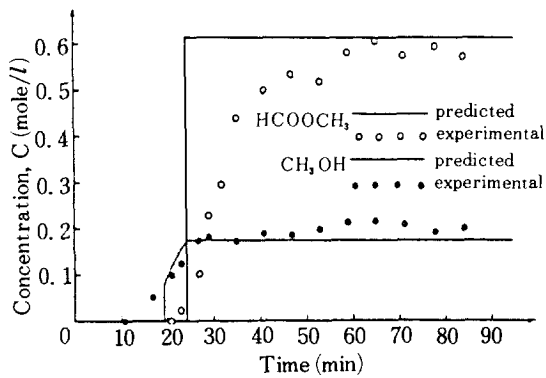


Fig. 9. Breakthrough curves for the experiment No. 1.

을 수 있으며 이를 Fig. 9에서 실험치와 비교하였다. Fig. 9에서 실험치는 어느정도 분산된 농도분포를 나타내고 있는데 이는 실제 흡착-반응계에 존재하는 축방향 분산효과 및 물질전달저항에 기인하는 것이며 분산효과와 물질전달저항이 작을수록

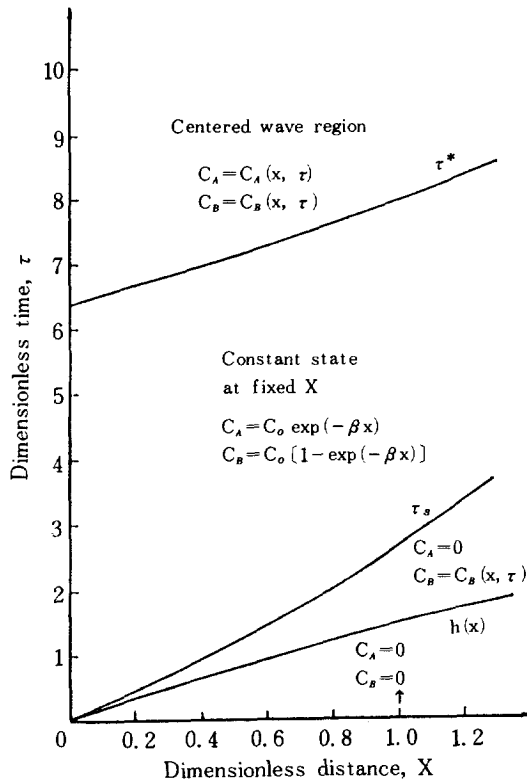


Fig. 10. Layout of characteristics and shock paths for the experiment No. 2.

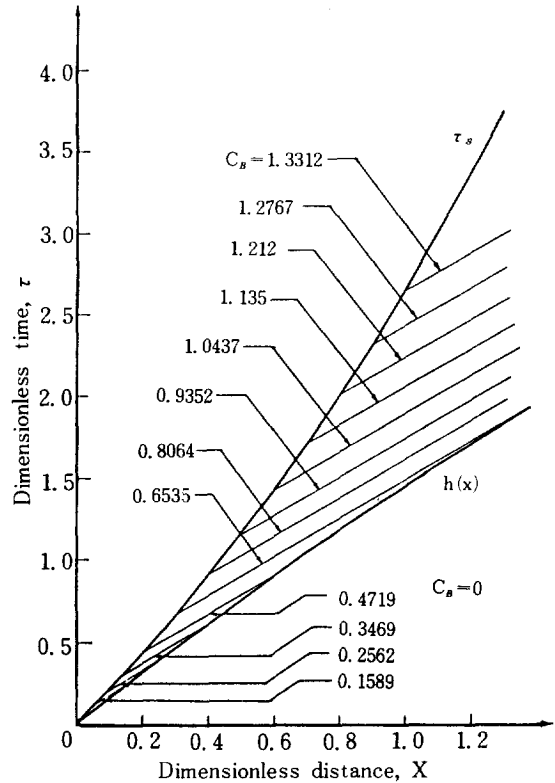


Fig. 11. Characteristics and shock paths for the experiment No. 2.

불연속분포에 수렴하게 된다. 실제로 축방향분산과 물질전달저항을 무시한 모델식의 해석결과로 예측한 shock의 위치와 plateau에서의 농도는 실험치와 비교적 잘 부합하고 있음을 관찰할 수 있다.

반응물인 methyl formate를 矩形波로 주입한 경우에 실제 실험계의 parameter 값들을 이용하여 (x, τ) -평면에서의 특성곡선 및 shock 경로들을 결정하고 이들을 Fig. 10에 도시하였다. Fig. 10에서 centered wave region의 하부경계를 나타내는 τ^* 는 (37)식에서 구하며 반응물에 대한 shock의 경로 τ_s 는 (32)식에서 구하게 되나 본 실험계에서는 $x_0 \gg 1$ 이므로 결국 τ_s 는 $\tau_{s,1}$ 으로 주어진다. Fig. 11은 Fig. 10의 일부분으로 τ_s 와 $h(x)$ 사이의 영역에서 생성물에 대한 특성곡선 및 각 특성곡선상의 $C_{B,r}$ 값들을 나타낸 그림이다. 이 경우에 shock의 경로 τ_s 를 따라서 (22)식을 적용하면 $C_{B,r} = C_{B,i}$ 의 결과를 얻게 되고 결국 shock의 경로 τ_s 를 따라서 C_B 는 연속이고 다만 C_B 의 도함수가 불연속변화를 보이게 된다.

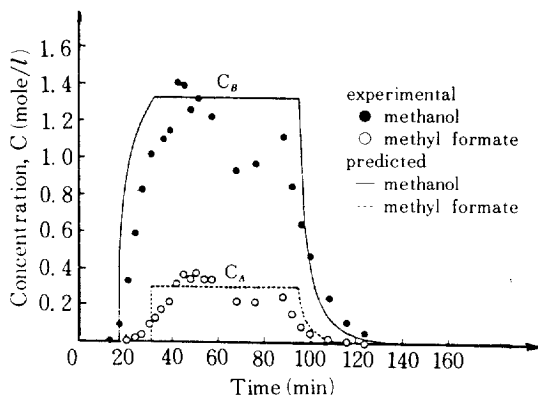


Fig. 12. Comparison between the experimental and predicted breakthrough curves for the experiment No. 2.

Fig. 10과 Fig. 11에서 $x=1$ 일때, 즉 관의 출구에서 두성분의 농도를 추적하면 breakthrough 곡선을 얻을 수 있다. Breakthrough 곡선은 τ_s 와 τ^* 사이의 시간에서 plateau를 보이게 된다.

Fig. 12에 실험에서 얻은 breakthrough 곡선과 Fig. 10 및 Fig. 11을 이용하여 작성한 breakthrough 곡선을 비교하여 도시하였다. 반응물인 methyl formate의 농도변화곡선은 Fig. 9의 경우와 마찬가지로 어느정도 분산된 형태를 보이고 있으나 이는 분산효과 및 물질전달저항의 영향으로 이해되며 plateau 농도와 plateau가 나타나는 시간은 대체로 모델식의 해석결과와 잘 부합함을 관찰할 수 있다. 생성물인 메탄올에 대한 농도변화곡선의 비교는 전자의 경우보다 더 양호하다고 볼 수 있다. Fig. 12에서 반응물과 생성물간의 분리효과는 계산결과나 실험결과에서 공히 현저하게 나타나지 않는데 이는 본 연구에서 선택한 반응물과 생성물의 흡착능에 큰 차이가 없기 때문인 것으로 이해된다. 그러나 계산결과와 실험결과가 서로 잘 부합하는 것으로 보아 본 연구에서 적용한 해석방법이 흡착-반응계의 거동을 해석하는데 유효함을 알 수 있으며 따라서 단일 구형과입력에 대한 해석결과는 크로마토그래피 반응기설계에 유용한 자료가 될 것으로 기대한다.

5. 결 론

1. 반응물과 생성물이 동시에 흡착하는 고정층

흡착-반응계를 의선형 1 차원미방계로 나타내고 특성곡선법과 shock의 이론을 적용하여 해석할 수 있었다.

2. 활성탄 고정층내에서의 methyl formate의 가수분해반응실험을 통하여 위의 해석방법의 유효성을 입증하였다.

3. 반응물농도의 불연속변화는 일반적으로 생성물농도의 불연속변화를 유발할 것으로 예상되나 본 연구의 범위내에서는 생성물농도분포의 도함수만이 불연속변화를 나타내었다.

4. 반응물이 矩形波로 공급될 때 농도분포는 반응물의 농도가 0으로 되는 지점을 지나서 최대치를 보이게 되는데 이 현상은 두성분간의 양호한 분리효과를 나타내는 것이다.

NOMENCLATURE

- b : Parameter contained in Freundlich isotherm (mole/liter)^{1-m}
- c : Concentration in the fluid phase (mole/liter)
- Ke : Equilibrium constant
- k : Reaction rate constant (min⁻¹)
- L : Length of the fixed-bed
- M : Magnitude of the inlet pulse
- m : Intensity of adsorption
- n : Concentration in the solid phase (mole/liter)
- r : Reaction rate (mole/liter min)
- t : Actual time (min)
- u : Interstitial velocity of the reaction mixture (cm/min)
- x : Dimensionless distance (=z/L)
- z : Axial distance from inlet (cm)

Greek Letters

- β : Dimensionless parameter defined by Eq.(7)
- γ : Relative adsorptivity
- η : Intercept on the τ -axis
- ϵ : Void fraction of the fixed-bed
- τ : Dimensionless time (=ut/L)
- ν : Volume ratio between the solid phase and

the fluid phase $(= (1 - \epsilon) / \epsilon)$

Subscript

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

REFERENCES

1. Magee, E.M. : *Canadian Patent*, **631**, 882 (1961).
2. Matsen, J.M., Harding, J.W., and Magee, E.M. : *J. Phys. Chem.*, **69**, 522 (1965).
3. Unger, B.D. and Rinker, R.G. : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 225 (1976).
4. Antonucci, P. and Giordano, N. : *J. Chromatog.*, **204**, 35 (1978).
5. Murakami, Y., Hattori, T., and Hattori, T. : *J. Catalysis*, **10**, 123 (1968).
6. Blanton, W.A., Byers, C.H., and Merrill, R.P. : *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **7**, 611 (1968).
7. Collins, C.G. and Deans, H.A. : *AIChE J.*, **14**, 25 (1968).
8. Visvanatan, S. and Aris, R. : *Adv. Chem. Ser.*, No. 133, 191 (1974).
9. Takeuchi, K. and Uruguchi, Y. : *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 246 (1978).
10. Cho, B.K. : *Ph. D. Thesis*, University of Minnesota, USA (1979).
11. Langer, S.H., Yurchak, J.Y., and Patton, J.E. : *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 11 (1969).
12. Schweich, D. and Villermux, J. : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 47 (1981).
13. Loureiro, J., Costa, C., and Rodrigues, A. : *Chem. Eng. J.*, **27**, 135 (1983).
14. Nam, Y.-W. and Rhee, H.-K. : *WHAHAK KONGHAK*, **23**, (5), 349 (1985).
15. Rhee, H.-K. : *Ph.D. Thesis*, University of Minnesota, USA (1968).
16. Nam, Y.-W. : *Ph.D. Dissertation*, Seoul National University, Seoul, Korea (1984).