

크로마토그래피법에 의한 대형세공 입자의 물질전달 파라미터의 추산

박인수·안대영

경남대학교 공과대학 화학공학과
(1989년 3월 20일 접수, 1989년 5월 8일 채택)

Estimation of Mass Transfer Parameters of Large-Pore Particles by Chromatography

In-Soo Park and Dae-Young Ahn

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea
(Received 20 March 1989; accepted 8 May 1989)

요 약

크로마토그래피법으로써 column에 충전된 대형세공 입자의 물질전달 파라미터를 측정하였다. 입자와 column의 굴곡도는 구속흐름 크로마토그래피법으로 측정하였으며, 흡착평형상수는 구속흐름 및 연속흐름 크로마토그래피법으로 측정하였다. 입자외부 및 입자내부 확산계수는 구속흐름 크로마토그래피법으로써, 흡착평형상수는 연속흐름 크로마토그래피법으로써, 보다 효과적으로 측정할 수 있었다.

Abstract—Chromatographic technique was used to determine mass transfer parameters of large-pore particles in packed columns. Particle and column tortuosity factors were determined by the arrested-flow gas chromatography and adsorption equilibrium constant by the arrested-flow gas chromatography and the continuous-flow gas chromatography. Extraparticle and intraparticle diffusivities could be more effectively determined by the arrested-flow gas chromatography, but adsorption equilibrium constant more effectively by the continuous-flow gas chromatography.

1. 서 론

다공성 입자의 물질전달 파라미터는 물질전달이 총괄 반응속도를 지배하는 경우에 촉매반응기 설계의 중요한 설계변수이다. 이의 실험적 측정법으로서의 연속흐름 크로마토그래피 (continuous-flow gas chromatography; CFGC)법[1-3]이 많이 이용되고 있다. 크로마토그래피 이론에 입각한 이 방법은, 다양한 운전조건에서, 다양한 세공구조를 가진 다양한 형태의 입자에 적용될 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 대형세공을 가진 입자의 경우에 이 방법을 이용하려면, 축방향 분산효과 및 입자내부 대류효과를 보정하기 위한 특별

한 수학적 처리를 해야만 한다[4].

최근에 Park 등[5]은 대형세공을 가진 입자에 대한 비흡착성기체의 유효확산계수를 비교적 쉽게 측정할 수 있는 구속흐름 기체크로마토그래피 (arrested-flow gas chromatography; AFGC)에 대하여 보고하였다. AFGC 법에서는 확산기체의 band가 column의 중앙부에 도달되었을 때 운반기체의 흐름이 구속되고, 구속흐름 기간 동안에는 정상상태의 확산만 일어나므로 입자내부 대류효과는 물론 축방향 분산효과 및 입구와 출구의 효과도 제거되는 것이다.

AFGC 법은 분자확산계수의 측정[6, 7], 대형세공 입자의 입자내부확산계수의 측정[5]에 이용되고 있으

나, 흡착성 기체에 대한 이 분야의 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 대형세공 입자의 충전층에서 몇 가지 기체의 유효확산계수를 AFGC 법으로써 측정하고, 흡착성 기체에 대한 AFGC 법의 적용 가능성을 평가해 보고자 한다. 대형세공 입자는 최근에 demetallization 촉매로서 관심을 끌고 있다.

2. 이 론

AFGC 법에 의하여 충전탑의 유효확산계수를 비교적 쉽게 측정할 수 있다. 유효탐확산계수(effective column diffusivity)로부터 유효입자내부확산계수를 구하기 위해서는 불균일 매체에서의 정상상태 확산이론이 필요하다[5]. 정상상태 확산이론으로써 입자내부확산계수를 산출하기 위해서는 유사정상상태 조건하에서 유효탐확산계수를 측정하여야 한다. 여기서 유사정상상태는 입자내부에서의 확산물질의 총량이 일정한 상태로 정의된다[8].

2-1. 유사정상상태 조건

Park 과 McCoy[8]는, 비대류확산 조건하의 충전층에서, 입자밖의 빈 공간으로부터 세공으로 확산기체의 순이동(net transport)이 없는 상태는 다음으로 주어지는 시간 τ 이후에 이루어진다고 하였다.

$$\gamma_m = 1 + \psi e^{-\tau} \quad (1)$$

여기서 τ 는 tracer 주입 이후의 무차원 시간이고, γ_m 은 1.01(99% 정상상태 조건)으로서 분산상과 연속상에서의 확산물질의 분배비이다. 이 이외의 변수는 흡착성 기체의 경우에 다음과 같이 주어진다.

$$\psi = -k_2/k_1 \quad (2)$$

$$\phi = k_1 - k_2 \quad (3)$$

$$k_1 = \frac{15}{(1+5/Bi)(1+\rho_p K/\beta)} \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{-15}{(1+5/Bi)} \frac{\beta(1-\alpha)}{\alpha} \quad (5)$$

2-2. 유효확산방정식에 의한 모멘트식

유사정상상태하에서 충전층의 물질전달 현상은 유효확산방정식으로 기술될 수 있다. 다공성 입자 충전층에 대한 구속흐름 기간 동안의 유효확산방정식은 다음과 같다.

$$\frac{D_e}{\epsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \left(1 + \frac{\rho_p K}{\epsilon}\right) \frac{\partial C}{\partial t_B} \quad (6)$$

여기서 D_e 는 충전탑에서의 유효확산계수이고, ϵ 은 충전층의 전체 세공율이며, t_B 는 구속흐름 시간이다. 식 (6)에서 흡착속도는 세공부피 확산에 비하여 대단히 빠르며, 흡착등온선은 선형이라고 가정하였다.

초기조건으로서는 임의의 농도분포를 가정한다. 즉,

$$C(z, t_B=0) = C_0(z) \quad (7)$$

필스입력인 경우 경계조건은 다음과 같다.

$$C(z \rightarrow \pm\infty, t_B) = 0 \quad (8)$$

식 (6)-(8)로써 기술되는 계의 Fourier domain에서의 해는 다음과 같이 주어진다.

$$\hat{C}/\hat{C}_0 = \exp\left\{-\frac{x^2 D_e t_B}{\epsilon(1+\rho_p K/\epsilon)}\right\} \quad (9)$$

식 (9)에서 이차공간모멘트(second spatial moment)를 구하면 다음과 같다.

$$S_{t_B} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{d^2(\hat{C}/\hat{C}_0)}{dx^2} = 2D_e t_B / \epsilon(1+\rho_p K/\epsilon) \quad (10)$$

AFGC 법에서, column 출구에서 얻은 응답은 구속흐름 기간 이외의 분산효과를 포함하므로, 선형체에 대한 중첩의 원리에 의하여, column 출구의 이차공간모멘트는 다음과 같이 주어진다.

$$S = S_0 + 2D_e t_B / \epsilon(1+\rho_p K/\epsilon) \quad (11)$$

2-3. 불균일 매체에서의 유효확산계수

불균일 매체에서의 유효확산계수에 대한 Maxwell [10] 이론은 다음 식으로 표시된다.

$$D_e/D_m = 1 + \frac{3\gamma(1-\alpha)}{1-\gamma(1-\alpha)} \quad (12)$$

여기서

$$\gamma = (D_i - D_m) / (D_i + 2D_m) \quad (13)$$

Maxwell 이후 Jeffrey[11]는 Maxwell 이론을 확장하여, Acrivos와 Chang[12]은 부피평균 개념으로 Maxwell 이론을 개량하였다. 그러나 이 이론들은 $0 \leq D_i/D_m \leq 1$ 의 영역에서는 실질적으로 동일하다. 이 이론들은 입자들이 서로 멀리 떨어져 있는 경우에만 적용되므로, 충전층의 경우에는 적합하지 않다. Park 등 [5]은 충전층에 적용할 수 있는 다음의 반경험식을 제안하였다.

$$D_e = \alpha D_m / \tau_{ext} + D_i (1 - \alpha / \tau_{ext}) / f \quad (14)$$

여기서 f 는 보정계수로서 다음과 같이 주어진다.

$$f = 1 + \alpha (D_i/D_m - 1)/3 \quad (\text{based on Maxwell eq.}) \quad (15)$$

입자의외부 및 내부굴곡도는 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\tau_{ext} = \alpha D_m/D_v \quad (16)$$

$$\tau_{int} = \beta D/D_i \quad (17)$$

여기서 D 는 세공내에서 분자확산이 지배적인 경우 다음의 내삽공식으로 주어진다.

$$D = (1/D_m + 1/D_A)^{-1} \quad (18)$$

2-4. 유사정상상태에서의 CFGC

식 (6)의 유효확산방정식에 의하여 기술되는 계에서, 확산기체를 포함한 운반기체가 무한히 느린 유속으로 이동하는 경우를 생각하자. 이 경우의 확산방정식은 다음과 같다.

$$\frac{D_e}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} = (1 - \frac{\rho_p K}{\varepsilon}) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (19)$$

위 식으로 기술되는 계의 일차시간모멘트(first temporal moment)는 다음과 같이 주어진다.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty tC(z, t)dt}{\int_0^\infty C(z, t)dt} = \frac{z}{v} (1 + \rho_p K/\varepsilon) \quad (20)$$

동일한 조건으로 운전되는 column에서 흡착성 기체와 비흡착성 기체의 일차모멘트의 차는 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta \bar{t} = \frac{z}{v} (\rho_p K/\varepsilon) \quad (21)$$

3. 실험

실험장치로서는 TCD가 부착된 기체크로마토그래프를 사용하였다. 8-port switching valve를 column

에 연결하여 운반기체의 흐름을 연속흐름 또는 구속흐름 양식으로 전환하였다. 자세한 실험장치 및 운전방법은 문헌[5, 7]에 기술되어 있다.

실험에 사용한 입자와 column의 특성은 Table 1 및 2에 제시하였다. CSS-1,000 LDS는 상업용 de-metallization 촉매(Aluminium Company of America)이고, firebrick은 tricresyl phosphate가 피복된 Shimalite(Shimadzu LTD.)이다. 입자의 특성은 헬륨 pycnometer 및 수은 porosimeter로 측정하였다. 기체의 순도는 99.99% 이상이며, molecular sieve filter를 통과시켜 사용하였다. 운반기체로서는 질소를, 확산기체로서는 헬륨과 탄산가스를 사용하였다. 장치의 불감부피는 $9.42 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 이었다. 주입한 펄스량은 $0.18 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 이었다. 실험은 대기압 하에서 313 K, 343 K, 373 K의 온도에서 수행하였다. 흡착하지 않는 경우의 chromatogram의 분산(variance)은 Gauss 분포곡선의 특성을 이용하여 구하였으며, 흡착하는 경우는 도식적분법에 의하여 구하였다.

Table 2. Properties of columns used in experiments

column	column I.D (m)	column length (m)	bed porosity	total porosity
empty column	0.310×10^{-2}	2.95	1	1
packed column with glass beads	0.310×10^{-2}	2.95	0.439	0.439
packed column with quartz chips	0.310×10^{-2}	1.96	0.414	0.414
packed column with CSS-1,000LDS	0.310×10^{-2}	1.96	0.422	0.854
packed column with firebrick (for AFGC)	0.310×10^{-2}	1.07	0.416	0.720
packed column with firebrick (for CFGC)	1.14×10^{-2}	0.270	0.404	0.715

Table 1. Properties of particles used in experiments

	glass beads	quartz chips	CSS-1,000LDS	firebrick
solid phase density, kg/m^3	0.939×10^3	2.05×10^3	4.15×10^3	1.54×10^3
particle density, kg/m^3	0.939×10^3	2.05×10^3	1.05×10^3	0.734×10^3
particle porosity			0.747	0.522
pore diameter range, Å			$2.9 \times 10^2 - 1.0 \times 10^4$	$2.0 \times 10^3 - 2.0 \times 10^6$
average pore diameter, Å			3.64×10^3	1.99×10^5
particle mesh size	30-35	60-65	30-35	60-80
average particle diameter, cm	5.5×10^{-2}	2.3×10^{-2}	5.5×10^{-2}	2.2×10^{-2}

4. 결과 및 고찰

4-1. 유사정상상태

AFGC 법이 적용되는 계의 파라미터들의 크기 차수를 식 (1)에 대입하여 유사정상상태의 달성 여부를 알아보기로 하자. 충전층에서 Bi 는 정지상태의 유체에 대하여 일반적으로 무한대이다[13]. $\beta(1-\alpha)/\alpha$ 는 $(0.5)(0.6)/(0.4)=0.75$ 정도이고, D_m 은 $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 정도이며, R^2/D_i 는 $(10^{-2} \text{cm})^2/(10^{-1} \text{cm}^2/\text{s})=10^{-3} \text{s}$ 정도이다. 또 흡착성 기체의 경우에 $K=10 \text{cm}^3/\text{g}$ 정도이다. 따라서 식 (1)에 의하면 $\tau=0.53$ ($t=0.0002 \text{s}$)일 때 $\gamma_m=1.01$ (99% 정상상태 조건)이다. 이는 정상상태로의 이완이, 분 단위의 구축흐름 시간에 비하여, 대단히 빠르다는 것을 의미한다. 따라서 구축흐름 기간 동안의 유효확산방정식[식 (6)]의 적용 및 D_i 산출을 위한 정상상태 확산이론의 적용[식 (14)]은 가능하다고 생각된다.

4-2. 응답곡선

Column 출구에서 얻은 전형적인 응답곡선을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 응답곡선은 구축시간 t_B 를 파라미터로 하여 유출시간에 대하여 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 구축시간이 증가할수록 응답의 분산은 증가한다. 이 응답곡선에서 구한 시간분

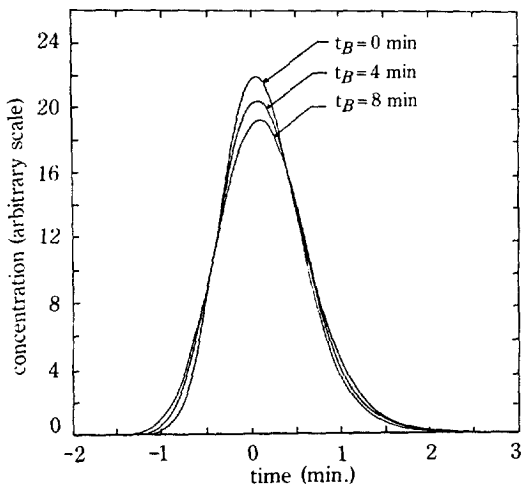


Fig. 1. Response curve at selected arrested times for column NO-1.

[pulse velocity = 1.73 cm/s . (time scale on abscissa) = (total response time of maximum concentration) - (arrested-time) - (response time of maximum concentration for flow modes)].

산(temporal variance)을 공간분산(spatial variance)으로 전환하기 위해서는 펄스속도의 제곱을 곱하면 된다. 펄스속도는 식 (20)에서 알 수 있는 바와 같이 다음 식으로 주어진다.

$$v_p = \frac{z}{t} = v / (1 + \rho_p K / \epsilon) \quad (22)$$

4-3. 유효탐확산계수

식 (11)에 의하면, 충전탑에서의 유효탐확산계수는 구축시간에 대하여 공간분산을 도시하여 얻은 직선의 기울기로부터 얻을 수 있다. 구축시간에 대한 공간분산의 전형적인 도시는 Fig. 2에 나타내었다. Empty column에 대한 유효탐확산계수는 분자확산계수이고, 비공성 입자가 충전된 column에 대한 유효탐확산계수는 유효입자외부확산계수이며, 다공성 입자가 충전된 column에 대한 비흡착성 기체의 유효탐확산계수는 입자외부 및 내부로 구성된 두 상의 유효합성확산계수 D_e 이다.

Empty column에 대한 결과는 Table 3에 종합하였다. 분자확산계수의 측정값은, Fuller 등[14]의 상관관계로부터 예측된 값과 비교하여 5% 오차 이내로 잘 일치하였다.

비공성 입자가 충전된 column에 대한 결과는 Table 4에 종합하였다. 입자외부굴곡도의 값은 1.4로서, 문헌치[5]와 잘 일치하였다.

다공성 입자가 충전된 column에 대한 비흡착성 기체의 결과는 Table 5에 종합하였다. 입자내부확산계수는 $\tau_{ext}=1.36$ 을 대입하여, 식 (14)로써 계산하였

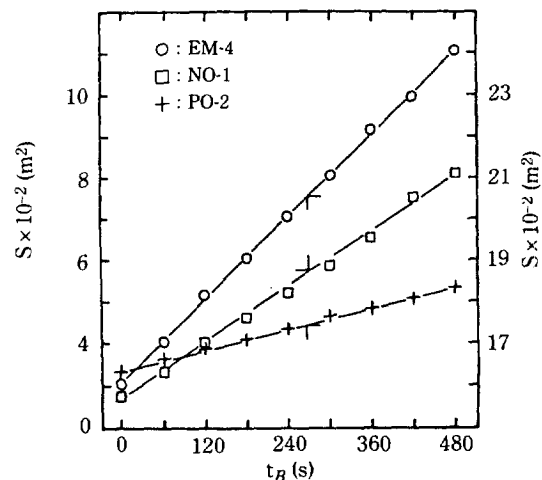


Fig. 2. Typical plot of S vs. t_B .

Table 3. Molecular diffusivities measured in empty column^{a)}

column No.	system (carrier/tracer)	temp (K)	(PD _m /P _o) × 10 ⁴ ^{b)} (m ² /s)	D _m × 10 ⁴ ^{c)} (m ² /s)	error ^{d)} (%)	ΔP (kPa)
EM-1	N ₂ /He	313	0.775	0.763	+1.6	0.80
EM-2			0.798		+4.6	0.80
EM-3			0.775		+1.6	0.69
EM-4			0.792		+3.8	0.59
EM-5			0.794		+4.1	0.59
EM-6	N ₂ /Ar		0.210	0.217	-3.2	0.27
EM-7			0.213		-1.8	0.32
EM-8	N ₂ /CO ₂		0.182	0.176	+3.4	0.44
EM-9			0.166		-5.7	0.45
EM-10	He/CO ₂		0.633	0.621	+1.9	0.93
EM-11	N ₂ /CO ₂	328	0.190	0.194	-2.1	0.41
EM-12	N ₂ /He	343	0.939	0.896	+4.8	0.48
EM-13			0.914		+2.0	0.45
EM-14	N ₂ /CO ₂		0.205	0.206	-0.49	0.44
EM-15	N ₂ /Ar		0.244	0.255	-4.3	0.15
EM-16	N ₂ /He	373	1.040	1.040	0	0.21
EM-17			1.060		+1.9	0.49
EM-18	N ₂ /Ar		0.300	0.295	+1.7	0.51
EM-19			0.283		-4.1	0.20
EM-20	N ₂ /CO ₂		0.223	0.239	-6.7	0.60
EM-21			0.228		-4.6	0.57

^{a)} All vacant entries in the Table are indential to values above.

^{b)} P_o = 1.013 × 10² kPa

^{c)} Value predicted from the correlation of Fuller et al.

^{d)} Compared to correlation of Fuller et al.

Table 4. External tortuosity factors for columns packed with nonporous particles, T = 313K, He tracer in N₂ carrier

column No.	particle	α	mesh size	τ _{ext}	ΔP(kPa)
NO-1	glass beads	0.439	25/30	1.37	1.33
NO-2	glass beads	0.439	25/30	1.35	1.23
NO-3	glass beads	0.439	25/30	1.35	1.35
NO-4	glass beads	0.439	25/30	1.30	2.55
NO-5	quartz chips	0.414	60/65	1.40	3.84

다. 본 연구에서 구한 입자내부굴곡도의 값은, $\tau_{int} = \sqrt{3/1.5\beta}$ (spherical-cell pore model[15]) 또는 $\tau_{int} = 1/\beta$ (random pore model[16])와 비교적 잘 일치하는 것으로 판된다.

4-4. 흡착성 기체에 대한 결과

Table 5. Internal tortuosity factors for porous particles

column No.	system (carrier/tracer)	particle	temp (K)	τ _{int} [*]	ΔP (kPa)
PO-1	N ₂ /He	CSS-1,000LDS	313	1.78	0.55
PO-2	N ₂ /Ar	CSS-1,000LDS	313	1.72	0.52
PO-3	N ₂ /He	CSS-1,000LDS	313	1.75	0.78
PO-4	N ₂ /He	firebrick	313	2.06	4.83

^{*} values calculated by using $\tau_{ext} = 1.36$ (average value from Table 4).

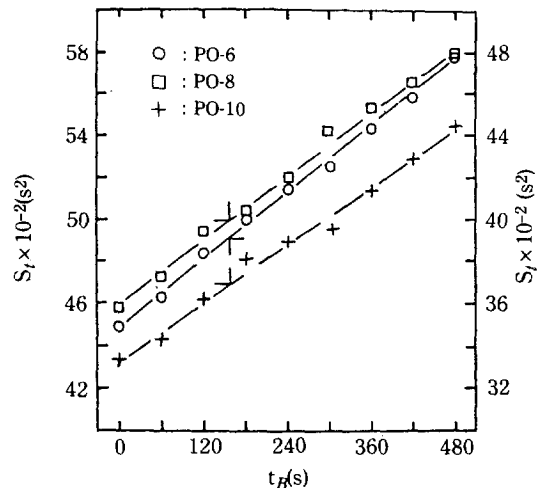
식 (11)을 시간모멘트로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$S_t = \frac{S_o}{v_p^2} + \frac{2\epsilon D_e}{v_o^2} (1 + \rho_p K/\epsilon) t_B \quad (23)$$

흡착성 기체의 입자내부확산계수 D_e 는 같은 column에 대한 비흡착성 기체의 실험결과에서 구한 입자내부굴곡도 값으로부터 계산할 수 있고, D_e 는 식 (23)을 도식하여 구할 수 있으므로, 흡착평형상수를 구속흐름 크로마토그래피법으로 측정할 수 있다.

Fig. 3은 firebrick 충전층에 대한 CO₂의 AFGC 데이터를 식 (23)에 의하여 도식한 것이다. Fig. 3의 데이터는, Fig. 2의 데이터와 비교하여, 표시된 직선으로부터 비교적 많이 벗어나 있으며, 이는 도식적분 과정에서 응답의 꼬리부분을 정확히 판독할 수 없었음에 기인한다. 이 현상은 모멘트 해석법의 고유한 결점이다.

Fig. 4는 firebrick 충전층에 대한 CO₂의 CFGC 데

Fig. 3. Typical plot of S_t vs. t_B for firebrick column.

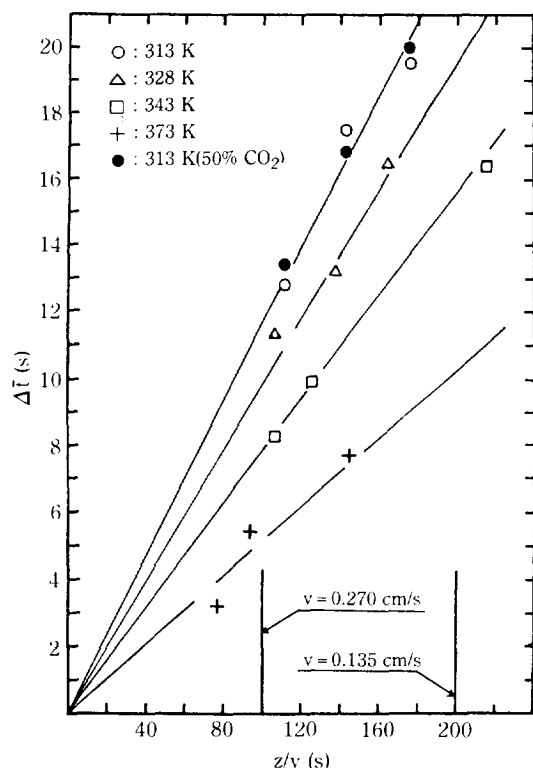


Fig. 4. Plot of retention time data.

이터를 식 (21)에 의하여 도식한 것이다. 입자내부의 반경방향의 기체 확산에 대한 시간상수 [즉, $R^2/D_i(1+K) = (10^{-2})^2/(10^{-1}) = 10^{-3}s$]가 펄스의 입자통과시간 (즉, $R/V = (10^{-2})/(10^{-1}) = 10^{-1}s$)보다 훨씬 작은 저 유속 영역에서는 흡착평형 및 유사정상상태가 달성되었다고 판단된다. 이론전개에서 가정한 선형흡착의 타당성을 검토하기 위하여 저농도의 CO_2 펄스를 주입하여 얻은 데이터도 Fig. 4에 포함시켰다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 실험 유속범위에서 100% CO_2 펄스의 거동은 저농도 CO_2 펄스의 거동과 같음을 알 수 있다. 따라서, 실험에 사용한 펄스량(0.18 ml)에 대해서, 선형 흡착의 가정이 만족된다고 판단된다. Fig. 4의 직선의 기울기로부터 흡착평형상수를 구할 수 있다.

AFGC 및 CFGC 법으로써 구한 흡착평형상수를 Table 6에 제시하였다. Fig. 5는 Table 6에 제시된 흡착평형상수를 van't Hoff 식에 의하여 도식한 것이다. Fig. 5와 Table 6에서 보는 바와 같이, AFGC 법으로써 구한 흡착평형상수의 재현성은 그다지 만족스럽지 않다. 이는 도식적분에 의한 이차모멘트의 계산 오차가 3-6%에 이르고[2], 흡착현상이 응답의 퍼짐

Table 6. Adsorption equilibrium constant***

column No.**	temp (K)	volumetric flow rate (m^3/s)	ΔP (kPa)	$\rho_p K/\epsilon$
PO-5	313	1.88×10^{-8}	4.72	0.0926
PO-6	313	1.98×10^{-8}	5.23	0.211
		average for 313K	-----	0.152
PO-7	343	2.07×10^{-8}	5.44	0.152
PO-8	343	1.99×10^{-8}	5.21	0.0547
		average for 343K	-----	0.103
PO-9	373	2.22×10^{-8}	6.11	0.103
PO-10	373	2.21×10^{-8}	6.27	0.103
		average for 373K	-----	0.103
CF-1	313			0.116*
CF-2	328			0.0968*
CF-3	343			0.0781*
CF-4	373			0.0502*

* determined from the slope of the lines in Fig. 4.

** PO-5 ~ PO-10 = packed columns for AFGC, CF-1 ~ CF-4 = packed columns for CFGC.

*** carrier = N_2 , tracer = CO_2 , packing material = fire-brick.

(spread)에 기껏 10% 정도만 기여하고 있음에 기인한다. 이에 반하여 CFGC 법으로써 구한 흡착평형상수는 일차모멘트 데이터로부터 얻은 값이며, Fig. 5의 직선 관계로 비추어 볼 때 만족스러운 값으로 판단된다. 직선의 기울기에서 계산한 흡착열은 3.3 kcal/mol 이었다.

흡착평형상수가 비교적 큰 계에 대하여 AFGC 법으로써 예비실험을 행하여 본 결과, 응답의 비틀림이 심각하여, 만족스러운 데이터를 얻을 수 없었다. AFGC 법은 본질적으로 CFGC 법 보다는 훨씬 긴 column을 필요로 하므로, AFGC 법에서 응답의 비틀림 효과는

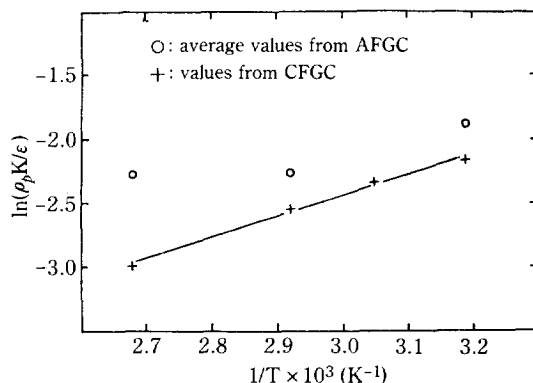


Fig. 5. van't Hoff plot of adsorption equilibrium constant.

훨씬 큰 것이 사실이다. 흡착평형상수 측정의 경우에는 응답의 비틀림현상 및 이차모멘트 데이터로써 흡착평형상수를 산출해야 한다는 점 때문에, 소형세공 입자의 입자내부확산계수 측정의 경우에는 입자내부확산현상이 응답의 퍼짐에 기여하는 정도가 대단히 작기 때문에 [5], AFGC 법으로서는 만족스러운 결과를 얻을 수 없으며, 따라서 이들 경우에는 AFGC 법 보다는 CFGC 법이 효과적인 방법이라고 생각된다.

5. 결 론

크로마토그래피법으로써 column에 충전된 대형세공 입자의 물질전달 파라미터를, 대기압하에서, 313 K, 343 K 및 373 K에서 측정하였다.

1. 구축흐름 크로마토그래피법으로써 분자확산계수, 입자외부확산계수 및 대형세공 입자의 입자내부확산계수를 만족스럽게 측정할 수 있었다.

2. 흡착평형상수는 구축흐름 및 연속흐름 크로마토그래피법으로써 각각 측정하였다. 전자의 방법으로써 구한 흡착평형상수의 값은, 후자의 방법으로써 구한 값과 비교하여, 보다 부정확한 것으로 판단되었다.

3. 본 연구에서 측정한 대형세공 입자의 입자내부굴곡도의 값은 spherical-cell 세공모델 및 random 세공모델로써 예측한 값과 비교적 잘 일치하였다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사사를 드립니다.

NOMENCLATURE

Bi	: Biot number, $k_p R/D_i$
$C(z,t)$: concentration in voids outside of particles, mol/m ³
$\hat{C}_d(z)$: initial concentration profile, defined by Eq. (7)
$\hat{C}(t)$: Fourier transform of $C(z,t)$
C_o	: Fourier transform of $C(z)$
D	: composite diffusivity, defined by Eq. (18), m ² /s
D_e	: effective column diffusivity, m ² /s
D_i	: effective intraparticle diffusivity, m ² /s
D_K	: Kundsens diffusivity, m ² /s
D_m	: molecular diffusivity, m ² /s

D_o	: effective extraparticle diffusivity, m ² /s
f	: correction factor, defined by Eq. (15)
K	: adsorption equilibrium constant, m ³ /kg
k_1, k_2	: parameters, defined by Eqs. (4) and (5), respectively
k_f	: fluid-to-particle mass transfer coefficient, m/s
P	: pressure, Pa
P_o	: standard atmospheric pressure, Pa
R	: particle radius, m
S	: spatial variance, m ²
S_o	: spatial variance in flow period, m ²
S_{tB}	: spatial variance in arrested-flow period, m ²
t	: time variable, s
t_B	: time variable in arrested-flow period, s
\bar{t}	: retention time, s
$\Delta\bar{t}$: difference in retention time, defined by Eq. (21), s
v	: interstitial velocity of fluid, m/s
v_o	: superficial velocity of fluid, m/s
v_p	: pulse velocity, defined by Eq. (22), m/s
z	: axial coordinate, m

Greek Letters

α	: void fraction of column
β	: particle porosity
γ	: diffusivity ratio function, defined by Eq. (13)
γ_m	: function, defined by Eq. (1)
ϵ	: total porosity of column
x	: Fourier domain variable with respect to z
ρ_p	: particle density, kg/m ³
τ	: dimensionless time, $D_i t / \beta R^2$
τ_{ext}	: extraparticle tortuosity factor, defined by Eq. (16)
τ_{int}	: intraparticle tortuosity factor, defined by Eq. (17)
ϕ	: parameter, defined by Eq. (3)
ψ	: parameter, defined by Eq. (2)

REFERENCES

- Schneider P. and Smith, J.M.: *AIChE J.*, **14**, 886 (1968).
- Andrieu, J. and Smith, J.M.: *AIChE J.*, **26**, 944 (1980).
- Park, I.S. and Suh, G.D.: *HWAHAK KONGHAK*, **22**, 279 (1984).
- Rodrigues, A.E., Ahn, B.J., and Zoulalian, A.: *AIChE J.*, **28**, 541 (1982).
- Park, I.S., Smith, J.M., and McCoy, B.J.: *AIChE J.*, **33**, 1102 (1987).
- Knox, J.H. and McLaren, L.: *Anal. Chem.*, **36**,

- 149 (1964).
7. McCoy, B.J. and Moffat, A.J.: *Chem. Eng. Commun.*, **47**, 219 (1986).
8. Park, I.S. and McCoy, B.J.: 30th Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute Proceedings (Edited by Reardon, F.H. and Thinh, N.D.), p. 69, California State University, Sacramento (1987).
9. Park, I.S. and McCoy, B.J.: *Int J. Heat Mass Transfer*, **31**, 200 (1988).
10. Maxwell, C.: "Treatise on Electricity and Magnetism", vol. 1, p. 365, Oxford Univ. Press, London (1973).
11. Jeffrey, D.J.: *Proc. Roy. Soc. London*, **A335**, 355 (1973).
12. Acrivos, A. and Chang, E.: *Phys. Fluids*, **29**, 3 (1986).
13. Wakao, N. and Kaquei, S.: "Heat and Mass Transfer in Packed Beds", p. 264, Gordon and Breach, New York (1982).
14. Fuller, E.N., Schettler, P.D., and Giddings, J.C.: *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 18 (1966).
15. Weisz, P.B. and Schwartz, A.B.: *J. Catal.*, **1**, 399 (1962).
16. Wakao, N. and Smith, J.M.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962).