

세공분포모델을 이용한 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 아황산가스의 반응성 연구

정수현·김동찬·조종현*·박찬영*

한국동력자원연구소

*전남대학교 공과대학

(1989년 8월 26일 접수, 1990년 2월 20일 채택)

Study on the Reaction of $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SO_2 using Distributed Pore Size Model

Soo Hyun Chung, Dong Chan Kim, Chong Hyun Cho* and Chan Young Park*

Korea Institute of Energy & Resources

College of Eng., Chonnam National University

(Received 26 August 1989; accepted 20 February 1990)

요 약

구형의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 산화동을 담지시킨 후 반응조건에 따라 아황산가스와 반응 흡착시켰다. 각 조건에서 산화동의 전화율을 측정하고 세공분포모델을 이용하여 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 아황산가스의 반응 흡착거동을 비교 분석하였다.

그 결과 초기 표면반응속도는 담지농도에 따라 변하지만 활성화에너지는 14.49 KJ/mol 로 거의 일정하였으며 입자레이놀즈 수는 최종 전화율에 영향을 미치지 않았다. 또한 표면확산계수의 활성화에너지 값은 $D_{es1} = 1.82 \text{ KJ/mol}$, D_{es2} , $D_{es3} = 5.39 \text{ KJ/mol}$ 로 세공영역에 따라 다르게 나타났다.

세공분포모델을 이용하여 산출한 전화율은 여러 반응조건에서 실험치에 근접하였으나 아황산가스 농도가 $2,000 \text{ ppm}$ 에서 $3,000 \text{ ppm}$ 으로 증가할 때와 담지농도가 6 wt\% 에서 8 wt\% 로 증가할 때는 평형전화 상태에서 차이를 보였다.

최적 반응온도인 450°C 이내에서는 실험치에 접근하였으나 그 이상의 온도범위에서는 큰 차이를 보였다. 반응온도 450°C , 담지농도 6 wt\% , 아황산가스 농도 $2,000 \text{ ppm}$ 에서 실제의 전화율은 63% 로 최대치를 보였다.

Abstract—After impregnating copper oxide by using a spherical $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reacted with and/or adsorbed the sulfur dioxide on reaction conditions. Conversion of copper oxide was estimated under each condition and then the reaction and adsorption behavior between $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and sulfur dioxide were analytically compared by using the distributed pore size model.

From the results, it was shown that although the initial surface reaction rates varied with the impregnation concentration, the activation energy was constant as about 14.49 KJ/mol , and that the final conversion of $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was not affected by the particle Reynolds number. Also the values of activation energy of surface diffusion coefficients were shown to be $D_{es1} = 1.82 \text{ KJ/mol}$ and D_{es2} , $D_{es3} = 5.39 \text{ KJ/mol}$ depending on the pore size region.

Although conversion rates acquired by the analysis of distributed pore size model were close to the experimental values under most of reaction conditions, there were considerable deviations in the final conversion when the sulfur

dioxide concentration changed from 2,000 to 3,000 ppm and the impregnation concentration increased from 6 to 8 wt%.

Also below the optimum temperature of 450°C the conversion rates based on the model were close to the experimental value, but over 450°C, there were considerable deviations between the two values. The maximum experimental conversion was shown to be 63% at 450°C with 2,000 ppm of SO_2 on 6 wt% $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1. 서 론

그 동안 아황산가스와 건식탈황제의 반응에 관하여 많은 수학적인 모델들이 제안되어 왔다[1-7]. 아황산가스와 탈황제의 반응은 생성층을 형성하는 기체-고체 반응에 속하며 일반적으로 다음과 같은 4단계의 물질전달을 통하여 반응이 진행된다.

- 1) 입자주위의 경계층을 통한 분자확산
- 2) 탈황제의 세공을 통한 유효확산
- 3) 형성된 생성층을 통한 표면확산
- 4) 생성층과 반응층의 경계면에서의 표면반응

일반적으로 탈황제의 반응성 및 전화율은 물리적 특성 및 반응속도 등을 기초로 추정하는데 가장 간단한 모델은 체적반응모델과 sharp interface shrinking core 모델인데 전자는 반응속도를 후자는 세공확산을 속도결정단계로 보고 전개하는 방식이다. 이 모델들은 불균일체의 기체-고체 반응현상을 단편적으로 해석하였기 때문에 시간의 변화에 따르는 전화율의 변화를 예측하는데는 많은 제약을 갖고 있다.

이에 따라 세공내의 확산과 반응성을 속도결정단계로 보는 grain 모델이나 random pore 모델이 제안되었는데 전자는 하나의 입자에 대하여 일정한 크기를 갖는 작은 grain들의 집합으로 보고 각각의 grain의 변화에 따라 전체의 전화율을 추정한 것이다[4]. 또한 후자는 입자가 어떤 일정한 세공크기를 갖는다고 가정하여 하나의 세공에서 일어나는 현상을 기초로 전체의 전화율과 반응성을 예측한 모델이다[5, 6].

그러나 이러한 모델은 동일한 크기의 grain이나 세공을 기초로 하였기 때문에 세공크기 변화에 따른 전화율이나 반응성을 고려하지 않았다. 실제로 반응 진행속도에 따라 세공내의 확산지배 영역이 달라지며 거대세공 영역에서 반응이 진행되는 동안에 미세세공 영역에서는 세공 막힘현상이 일어나 먼저 반응이 종결되기 때문이다.

따라서 입자의 세공분포도를 이용하여 기체-고체 반응현상을 규명하려는 시도가 진행되어 왔다. 이 기법은 Petersen[8]이 석탄의 가스화반응에 처음 사용하였는데 세공분포도의 변화에 따른 전화율의 변화를 예측

하였다.

그 후 Simons와 Finson이 Petersen의 모델을 개선하여 사용하였으나[9, 10] 석탄의 가스화반응은 아황산가스와 탈황제의 반응과는 다르게 반응시간의 경과에 따라 세공이 확장되기 때문에 전화율의 추정이 비교적 용이하다.

그런데 탈황반응의 경우 세공분포모델을 적용하여 반응성을 규명하는데는 상당한 어려움이 있으나 Christman 등은 석회석과 아황산가스의 반응에 대하여 모델링하였다[7]. 이 방법은 각 세공에서 일어나는 생성층의 변화를 예측하였기 때문에 실제 전화율에 가까운 접근을 시도한 것으로 보고되었다.

건식탈황제로서 석회석을 이용한 경우에는 세공으로 연결된 반응물 입자가 표면확산을 통하여 최종 전화를 이루기까지 반응할 수 있지만 산화동을 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지시킨 경우는 다르게 나타난다. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 아황산가스에 대하여 불활성이기 때문에 세공 내벽에 담지된 산화동이 전화되면 반응은 종결된 것으로 볼 수 있으며 세공입구가 생성층 형성으로 막힘현상이 일어나면 반응은 어려운 것으로 볼 수 있다. 또한 반응의 진행에 따른 세공끼리 반응 경계면의 접촉현상도 일어날 수 없는 것으로 판단할 수 있다. 그러므로 산화동을 담지할 수 있는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 세공분포도와 담지된 산화동의 양에 따라 전화율을 예측할 수 있는 새로운 모델을 다음과 같이 가정할 수 있다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자는 제조과정에서 세공물을 조절하기 위하여 활성이 없는 휘발성 물질이나 승화성 물질을 사용하여 조립(pelletizing)하고 소성하게 된다. 이 때 사용한 세공 조절제들이 배출되면서 입자외부에 거대세공을 만들고 내부에는 미세세공을 만드는 것으로 판단된다. 이것은 탈황을 위하여 석회석을 소성하는 경우 세공구조가 pore tree 형태를 가질 수 있다는 가정[11]과 석회석 입자를 크기가 다른 세 종류의 grain 집합으로 보는 것[12]과 같다. 전자는 입자 외부에 큰 세공이 위치하고 내부에 작은 세공이 위치하는 형태를 말해주며 후자는 외부에 큰 grain이 내부에 작은 grain이 위치하고 있음을 말해준다.

따라서 본 연구에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 세공분포도로부터

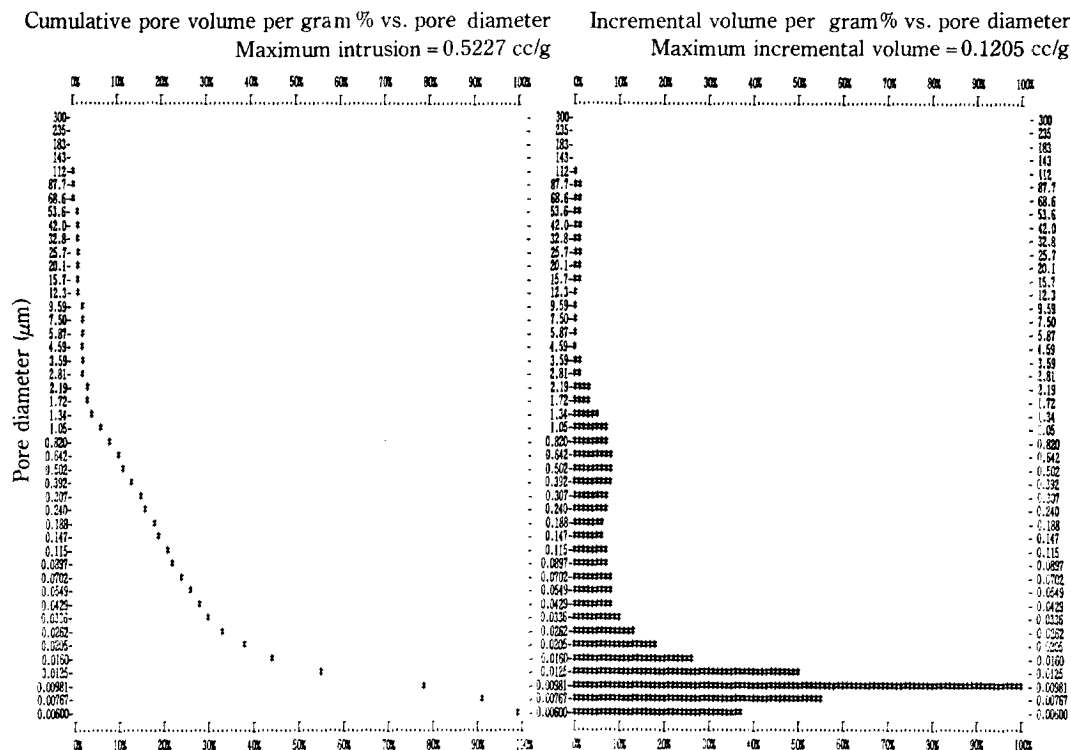


Fig. 1. Cumulative pore volume & incremental pore volume distribution of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellet.

세공영역과 크기를 구분하고 산화동을 담지한 후의 세공물의 변화를 이용하여 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 아황산가스의 반응을 모델링하였다. 거대세공은 입자 외부에 미세세공은 입자 내부에 위치하는 것으로 가정하고 각 영역 별로 평균 세공크기를 구하였다.

수치해석에 필요한 매개변수들을 구하여 모델링된 식에 이용하고 시간에 따른 전하율의 변화를 반응조건에 따라 실험치와 비교 분석하였다.

2. 이 론

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 담체로서 일정한 세공률과 세공분포도를 갖는데 세공분포도의 모양으로부터 세공영역을 세 부분으로 대별할 수 있게 된다. Fig. 1은 세공크기 변화에 따른 누적 세공분포도와 증분 세공용적분포를 그린 것이다. 누적 세공분포는 세공률을 1로 보았을 때이며 증분 세공용적분포는 증분체적이 가장 큰 경우를 1로 보았을 때 규격화한 그림이다.

그림에서 세공용적의 변화를 기준으로 분류한다면 90-5 μm , 5-0.15 μm , 0.15-0.006 μm 으로 할 수 있다.

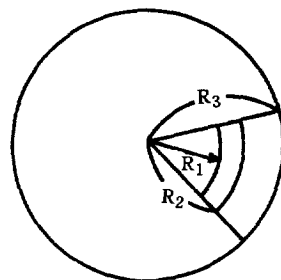


Fig. 2. Schematic diagram of classified pore size region in a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellet.

세공크기가 큰 것이 입자 외부에 존재하고 세공크기가 작은 것이 입자 내부에 존재한다면 Fig. 2와 같은 세공용적의 분배를 가정할 수 있다.

Fig. 2에서 R_1 , R_2 , R_3 는 세공률에 따라 결정되는 각각의 세공길이 된다. 여기에서 R_3 는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 반경을 나타낸다.

세공분포도에 따라 구분된 세 영역의 세공용적이 V_1 , V_2 , V_3 라면 R_1 , R_2 의 크기는 다음과 같이 구해질 수 있다.

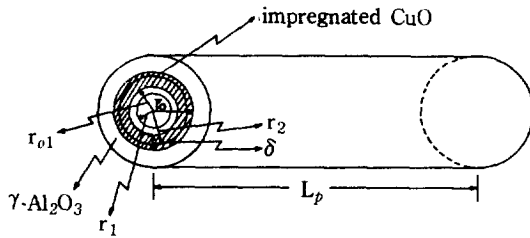


Fig. 3a. Geometric changes in a cylindrical pore due to the impregnation of CuO & the product layer.

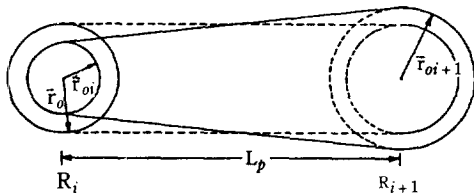


Fig. 3b. Alternative geometric changes of pore structure on Fig. 3a.

$$R_1 = \sqrt[3]{\frac{V_1}{V_1 + V_2 + V_3}} \cdot R_3 \quad (1)$$

$$R_2 = \sqrt[3]{\frac{V_1 + V_2}{V_1 + V_2 + V_3}} \cdot R_3 \quad (2)$$

첫번째 영역에서 차지하는 길이는 R_1 , 두번째 영역의 길이는 $R_2 - R_1$, 세번째 영역의 길이는 $R_3 - R_2$ 가 된다.

아황산가스의 확산과 물질전달이 세공내에서 R 방향을 따라 이루어진다면 다음과 같이 단면적 세공평균을 구할 수 있다.

$$\bar{r}_o = \sqrt{\frac{\sum r_{oi}^2 \cdot n_i}{\sum n_i}} \quad (3)$$

여기에서

$$n_i = \frac{V_i}{\pi L_p r_{oi}^2} : \text{일정크기를 가진 세공의 수}$$

r_{oi} : 일정한 세공의 반경

\bar{r}_o : 평균 세공반경

v_i : 각 세공의 세공체적

L_p : 단일 세공의 길이 ($R_3 - R_2$, $R_2 - R_1$, R_1)

(3)식을 다시 쓰면

$$\bar{r}_o = \sqrt{\frac{\sum v_i}{\sum \frac{v_i}{r_{oi}^2}}} \quad (4)$$

식 (4)는 R_1 , $R_2 - R_1$, $R_3 - R_2$ 영역에서의 세공이 원주형이라고 가정하였을 경우이나 실제로 세공의 모형은 입자 내부는 좁고 외부는 넓은 형태를 갖는다고 가정할 수 있다. 따라서 Fig. 3b와 같은 변형된 세공구조를 가정할 수가 있으며 또한 평균 세공크기를 이용하여 산출한 세공의 체적과 변형된 원뿔구조의 세공체적이 같아야 하므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(R_{i+1} - R_i) \bar{r}_o^2 = \frac{1}{3} (R_{i+1} \bar{r}_{oi+1}^2 - R_i \bar{r}_{oi}^2) \quad (5)$$

$$\bar{r}_{oi} = \bar{r}_{oi+1} \frac{R_i}{R_{i+1}} \quad \text{이므로}$$

$$\bar{r}_{oi+1} = \sqrt{\frac{3R_{i+1}^2 \bar{r}_o^2}{R_{i+1}^2 + R_{i+1} R_i + R_i^2}} \quad (6)$$

따라서 r_o 는 R 의 위치에 따라 다른 세공크기를 갖게 된다.

$$r_o(R) = \bar{r}_{oi+1} \frac{R}{R_{i+1}} \quad (7)$$

$r_o(R)$ 의 값은 각 영역의 세공용적의 합과 각 세공의 크기에 대한 세공용적의 합으로부터 구해줄 수 있다.

한편 평균 세공에 담지된 CuO의 두께는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$V - V_r = (\bar{r}_o - \delta)^2 \pi L_p n \quad (8)$$

여기서

V_r : 담지 후 각 영역의 세공용적

δ : 각 영역에서 평균 담지두께

식 (8)을 다시 쓰면

$$\delta = \bar{r}_o \left(1 - \sqrt{\frac{V_r}{V}} \right) \quad (9)$$

식 (9)는 식 (7)의 개념을 도입하여 변형하면 담지두께는 입자 외부에 가까울수록 커지는 형태로 쓸 수가 있다.

$$\delta(R) = \bar{r}_{oi+1} \cdot \frac{R}{R_{i+1}} \left(1 - \sqrt{\frac{V_r}{V}} \right) \quad (10)$$

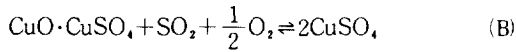
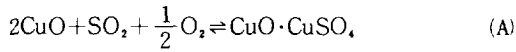
아황산가스와 반응하여 생성층을 형성하는 모델은 Fig. 3a와 같이 생각할 수 있으며 세공내의 농도가 \hat{C} 일 때 반경방향의 생성층 형성반응에 대하여 물질수지식을 세우면 다음과 같다[7].

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{es} r \frac{\partial \hat{C}}{\partial r} \right) \quad (11)$$

경계조건: 1) $\hat{C}|_{r=r_1}=C$

$$2) k_s \hat{C}|_{r=r_2} = -D_{es} \frac{\partial C}{\partial r} \quad r=r_2$$

아황산가스와 산화동의 반응기구는 다음과 같이 연속반응 형태를 갖는다[13, 14].



(A), (B)의 반응에서 두 분자의 산화동이 반응하여 두 분자의 황산동을 생성하므로 양론계수의 변화는 없지만 산화동의 물체적은 12.22 cc/g mole 인데 황산동의 물체적은 44.48 cc/g mole 로 상당히 큰 변화를 갖는다.

따라서 산화동과 아황산가스의 반응은 생성층 형성을 수반하는 형태이며 반응의 진행에 따라 세공은 줄어들며 반응경계면은 증가하게 된다.

시간에 따른 r_2 의 변화가 r_2 에서 아황산가스의 농도에 의하여 일어난다면 식 (11)은 다음과 같이 쓸 수 있다[7].

$$\left(\frac{\partial r_2}{\partial t}\right) = \frac{(\beta_1/\beta_2) V_A k_s C}{1 + r_2 (k_s/D_{es}) \ln(r_2/r_1)} \quad (12)$$

여기에서 r_1 의 값을 r_0 와 r_2 의 값으로 계산하기 위해서는 반응에 참여한 산화동의 물체적과 반응 후 생성된 황산동 물체적의 관계를 필요로 한다.

Fig. 3a에서 반응에 참여한 물체적과 반응 후 생성된 물체적은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$mV_A = \int_{r_0}^{r_2} 2\pi L \rho_r dr, mV_B = \int_{r_1}^{r_2} 2\pi L \rho_r dr \quad (13)$$

(13)식에서 황산동의 물체적 V_B 는 산화동의 물체적 V_A 가 반응에 참여하여 생성된 것으로 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$r_1^2 = \alpha r_0^2 + (1 - \alpha) r_2^2 \quad (14)$$

(14)식을 시간에 대하여 미분하고 (12)식과 연결하면

$$\left(\frac{\partial r_1}{\partial t}\right) = \frac{(\beta_1/\beta_2) V_A k_s (1 - \alpha) (r_2/r_1) C}{1 + r_2 (k_s/D_{es}) \ln(r_2/r_1)} \quad (15)$$

(15)식에서 세공내의 아황산가스의 농도가 결정되면 시간에 따른 r_1 의 변화속도를 구할 수 있다.

한편 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 농도분포는 세공 내의 유효확산과 표면반응에 의하여 결정되기 때문에 다음과

Table 1. Physical properties and chemical composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellet

Physical properties		Chemical composition (%)	
Particle diameter	3 mm	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	93.7
Surface area	123 m ² /g	Ig. loss	6.0
Pore volume	0.51 cc/g	Fe_2O_3	0.03
True density	5.0 g/cc	SiO_2	0.02
Packed density	1.38 g/cc	Na_2O	0.25

같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 D_e \frac{\partial C}{\partial R} \right) - \frac{r_2 n}{2\epsilon R^2} k_s \hat{C}(r_2) \quad (16)$$

식 (16)은 유한차분법에 의하여 수치해석할 수 있으며 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

- 1) $t=0 \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \hat{C}(r_2) = 0$
- 2) $R=0 \quad \frac{\partial C}{\partial R} = 0$
- 3) $R=R_{23} \quad D_{e2} \frac{\partial C}{\partial R} \Big|_{R=R_{23}^+} = D_{e3} \frac{\partial C}{\partial R} \Big|_{R=R_{23}^-}$
- 4) $R=R_{12} \quad D_{e1} \frac{\partial C}{\partial R} \Big|_{R=R_{12}^+} = D_{e2} \frac{\partial C}{\partial R} \Big|_{R=R_{12}^-}$
- 5) $R=R_0 \quad D_{e1} \frac{\partial C}{\partial R} = k_s (C_0 - C) \quad (17)$

(17)식의 1)은 초기조건이며 경계조건 3), 4)는 세공의 각 경계면에서 불연속을 나타내는데 그것은 각 영역의 평균 세공크기에 따라 유효확산계수 D_e 가 달라지기 때문이다. 경계조건 2)는 $R=0$ 인 지점에서 아황산가스 농도의 대칭현상을 가정한 것이며 경계조건 5)는 $R=R_0$ 지점에서 아황산가스 농도구배에 의한 물질전달이 입자 내부의 세공확산을 통한 물질전달과 같다고 가정한 것이다.

시간에 따라 r_1, r_2 가 변하는 (15)식에 의하여 (16)식의 모사 대개변수 값과 반응경계면의 농도가 변하기 때문에 (16)식의 농도분포가 결정될 수가 있다.

3. 실험

본 실험에서 사용된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 일본 촉매화학의 JRC ALO-3 제품으로 모양은 구형이고 물성과 화학적인 조성은 Table 1과 같다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자는 일정농도의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 수용

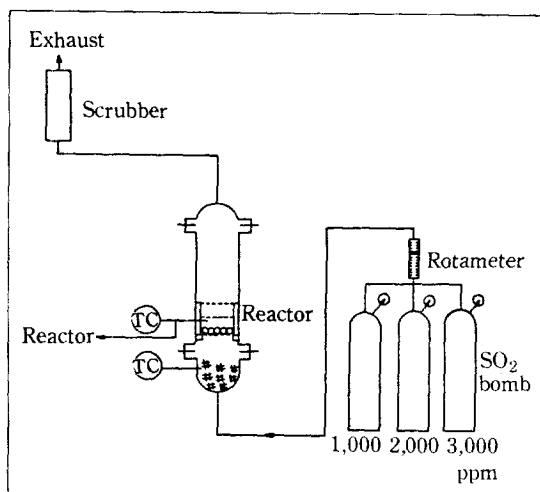


Fig. 4. Experimental apparatus.

액에 24시간 동안 담지시킨 후 진공건조기에서 건조시키고 450°C로 10시간 동안 소성하여 시료로 사용하였다. 담지된 시료의 농도는 Iodine-Potassium Thio-sulfate 법에 의하여 측정하였다[15]. 또한 수은 세공 측정기(Micromeritics 9300)를 사용하여 처리하지 않은 시료와 담지농도별로 제조된 시료의 세공분포도를 측정하였다.

준비된 시료는 아황산가스와 반응 흡착시키기 위하여 Fig. 4와 같은 장치를 사용하였으며 반응기는 내경 15 cm, 길이 110 cm의 스테인레스관을 이용하였다. 시료가 주입되는 하부는 세라믹 가열기를 사용하여 반응온도를 유지하였으며 일정한 온도조절을 위하여 비례식 적분제어기(REX P-100)를 이용하였고 반응온도 범위는 250-550°C로 하였다. 일정온도에 이르면 규정 농도의 아황산가스를 반응조건에 따라 면적식 유량계를 통하여 주입하였다. 이 때의 유속은 입자레이놀즈 수로 4.0-21 범위내에서 조절하였고 아황산가스 농도는 1,000, 2,000, 3,000 ppm 세 종류를 사용하였으며 시료의 충전량은 5g 정도로 하였다.

반응 흡착시간은 20분, 40분, 60분, 80분, 120분 등 5종류로 수행하여 시간에 따르는 반응 흡착량을 측정하였다. 반응 흡착된 시료는 데시케이터에서 방냉한 후 막자사발에서 분쇄하고 열분석장치(Perkin Elmer TGS-2)를 이용하여 흡착량을 측정하였다.

Ingraham과 Marrier가 보고한 바와 같이[13, 14] 600-800°C 사이에서 황산동이 산화동으로 분해되었으며 이 때의 무게감량은 SO₃의 양이므로 SO₂의 반응 흡착량으로 환산하고 담지된 산화동의 양을 기준으로

전화율을 계산하였다.

4. 모사 매개변수의 계산

4-1. 유효확산계수

일반적으로 유효확산계수 D_e 는 벌크확산(bulk diffusion)과 누센확산(Knudsen diffusion)의 조합으로 표시한다. 유효확산계수는 γ -Al₂O₃ 입자의 세공이 갖는 지향인자(orientation factor)를 고려한 굴곡인자의 개념을 도입하여 다시 쓸 수 있다.

$$D_e = \frac{\epsilon D_{BK}}{\tau} \quad (18)$$

여기서 τ 는 γ -Al₂O₃인 경우 2-6범위에 해당되며 구형인 경우 3을 사용한다[16]. 또한 ϵ 는 γ -Al₂O₃ 입자의 세공률인데 수치해석에 이용할 경우에는 Fig. 2에 나타난 R_1 , R_2 , R_3 등의 세분된 영역의 값을 사용한다.

4-2. 표면반응속도

입자모델(grain model)의 경우 표면반응속도는 단위체적당 생성층과 반응층의 경계층 면적의 개념으로 표현되며[4] 또한 표면반응속도와 단위체적당 표면적의 곱은 1차 반응속도 상수로 표현된다.

본 연구에서는 각 영역에서 평균 세공크기에 담지된 산화동의 단위체적당 r_2 가 이루는 원통형의 표면적 값을 사용하여 표면반응속도상수를 산출하였는데 1차 반응속도 상수값은 Yates와 Best 등이 제안한 값을 사용하였다[17].

또한 산화동과 아황산가스의 반응식 (A), (B)에서 (B)의 반응을 속도결정단계로 볼 수 있는데 반응온도 범위에서 (A)의 반응속도는 (B)의 반응속도 보다 7배 이상 크기 때문이다[17]. 따라서 (B)의 반응속도상수를 표면반응속도 상수값 산출에 이용할 수 있다.

4-3. 물질전달계수

물질전달계수 k_g 는 충전층에서 구형입자에 대한 경우 Ranz와 Marshall 등이 제안한 관계식을 이용하였다[18, 19].

$$N_{sh} = 2.0 + 0.6 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3} \quad (19)$$

$$k_g = \frac{N_{sh}}{2R_0} \quad (20)$$

(20)식에서 k_g 는 계산이 가능하며 N_{Re} 와 N_{Sc} 에서

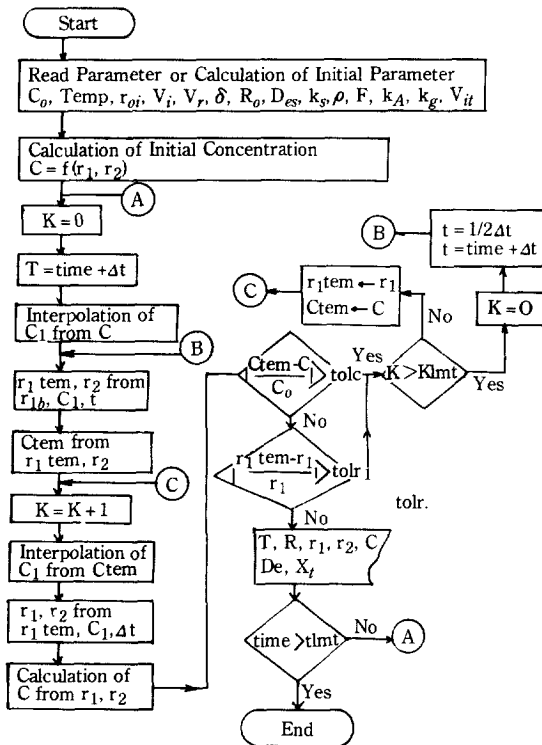


Fig. 5. Flow chart for the numerical analysis of distributed pore size model.

(A), (B), (C) : Continuation symbol

유체의 점도와 밀도는 아황산가스와 공기의 혼합물 상태에서 산출하였다[20].

4-4. 표면확산계수

표면확산계수 D_{es} 는 Krasuk과 Smith가 제안한 식을 사용하여 계산하였다[21].

$$D_{es} = \frac{(R_0/\alpha_s)^2 \cdot k_1 k_A \rho_p - \bar{D}_e}{\rho_p k_A} \quad (21)$$

여기에서 k_A 는 평형흡착상수로서 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 탈황제 중 산화동의 무게당 흡착한 아황산가스의 체적이며 각 조건에서 수행한 실험을 통하여 얻어진 값들이다. \bar{D}_e 는 각 영역에서 유효확산계수를 평균한 값이며 ρ_p 는 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 벌크밀도이다.

또한 Krasuk과 Smith는 1차 반응 일 때 α_s° 값과 유효인자(effectiveness factor) E 의 관계를 도시하여 설명하였다[21]. 따라서 본 연구에서는 이 도표를 기준으로 spline interpolation 하고 이를 기초로 D_{es} 를 결정하였다.

5. 수치해석

세공분포모델의 수치해석을 위한 흐름도는 Fig. 5와 같다. 구체적으로 식 (15)와 (16)을 수치해석하기 위해서는 세공분포도의 자료와 모사 매개변수를 필요로 하는데 후자 중에서 표면반응속도상수와 유효확산계수는 반응시간의 경과에 따라 다른 값을 사용하여야 한다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 세공분포도로부터 각각의 세공크기와 세공체적을 입력하여 Fig. 2의 개념에 따라 구분된 영역으로 세공체적을 합산하고 평균 세공크기와 담지두께를 계산한다. 다시 이것은 원추형 세공구조를 가정하여 각 지점의 세공반경과 담지두께를 계산한다.

동시에 아황산가스 농도, 반응온도, 유체의 유속, 실험을 통하여 얻어진 단위 흡착량을 입력하고 각 영역에서의 초기 표면반응속도, 초기 표면확산속도, 담지 후 각 세공영역의 체적, 물질전달계수 등을 계산 입력한다.

Fig. 2의 개념에 따라 구분된 세 영역은 R_1, R_2-R_1, R_3-R_2 크기에 따라 차별화되 경계층에서는 불연속을 감안하여 세분된 차별화를 실시한다. 그 후 초기 조건들의 자료들을 입력하여 $t=0$ 에서 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 R 방향 농도분포를 식 (16)으로부터 구할 수 있다.

유한차분법의 적분법은 경계조건의 불연속을 처리하기 위하여 mesh point의 중간값을 계산해야 하는데 본 수치해석에서는 cubic spline에 의하여 보정하였다.

Δt 증분 후에 임의의 농도분포를 보정하고 이 분포에 따라 임의의 r_1, r_2 를 계산하고 다시 임의의 농도분포를 구한다. 나중에 계산된 농도분포와 r_1, r_2 를 처음에 계산된 값과 비교하여 허용오차를 만족시킬 수 있을 때까지 반복 계산하거나 Δt 의 증분을 조절하여 일정시간에서 농도분포를 구한다.

일정시간에서 총괄 전환율은 전체 담지된 산화동의 양과 α 의 곱에 대하여 각 구간에서 생성된 황산동의 체적의 합을 계산하여 추정하였다.

$$X_t = \frac{\sum_{i=1}^n (r_{2i}^2 - r_{1i}^2) \pi h_i}{(V - V_r) \alpha W_{sp}} \quad (22)$$

6. 결과 및 고찰

Fig. 6과 7은 반응에 의한 생성층 형성이 이루어지기 전 온도에 따른 유효확산계수의 변화를 도시한 것이다.

Fig. 6은 Fig. 2에 나타난 R_1 영역의 유효확산계수

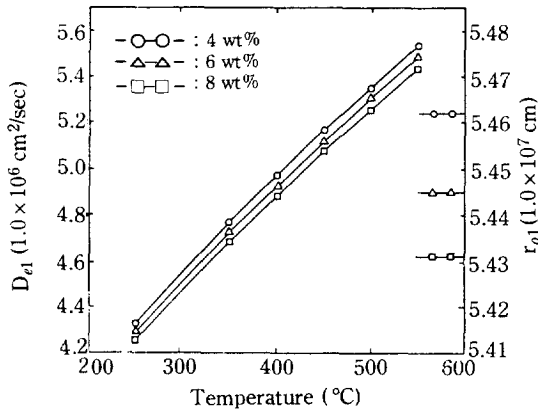


Fig. 6. Effective diffusivity on temperature at R₁ region.

를 나타낸 것이며 Fig. 7은 R₂와 R₃ 영역의 유효확산 계수를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 볼 때 담지농도의 증가에 따라 세공이 줄어들기 때문에 유효확산계수가 감소하나 그 변화의 폭은 크지 않으며 온도가 증가함에 따라 유효확산계수도 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있다[22].

또한 오른쪽 세로축에 표시한 r_{01} 의 값은 R₁ 영역에서 담지 후 평균 세공반경을 나타내는데 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그것은 Fig. 1에 나타난 세공용적분포를 고려할 때 알 수 있는데 0.15-0.006 μ m 사이의 세공체적이 크기 때문에 R₁의 길이가 길어지며 담지농도에 따라 r_{01} 의 변화도 크지 않다. 따라서 유효확산계수는 담지농도 보다 γ -Al₂O₃가 갖는 기본 세공구조에 의하여 영향을 받는다. 또한 이 영역의 유효확산계수 값은 세공크기에 따라 변하는 누설확산에 해당되는 것을 알 수 있었다[23].

Fig. 7은 온도에 따른 R₂와 R₃ 영역의 유효확산계수

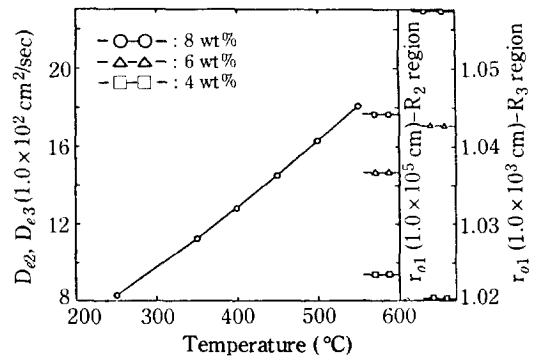


Fig. 7. Effective diffusivity on temperature at R₂ or R₃ region.

를 도시한 것인데 두 영역의 값이 동일하게 표현되었다. 그것은 오른쪽 세로축에 나타난 담지 후 평균 세공반경이 모두 벌크확산 영역에 해당되기 때문이며 담지농도가 증가하여 세공반경이 줄어들더라도 그 영역을 벗어날 수 없기 때문이다[23].

따라서 R₂와 R₃ 영역에서 담지 후 세공반경은 R₁ 영역에 비교하여 변화의 폭이 크지만 유효확산계수에는 영향을 끼치지 못하며 단지 온도변화에 따라 비례적으로 증가하는 현상만을 보였다.

Table 2는 담지농도에 따른 CuO/ γ -Al₂O₃ 입자의 각 영역에서 초기 표면반응속도를 나타낸 것이다.

또한 각 담지농도에서 지수 앞자리인자(pre-exponential factor)와 활성화에너지 값을 선형회귀분석에 의하여 구하였는데 활성화에너지는 14.49 KJ/mol로 거의 일정하게 나타났다. 이것은 담지농도가 변하더라도 활성화에너지 값은 변하지 않으며 단지 지수 앞자리 값이 변하여 표면반응속도가 결정되는 것으로 볼 수 있다.

Table 2. Surface reaction rate constant at each region of a CuO/ γ -Al₂O₃ pellet

Impregnation Conc. Surface RXN Const. Temperature (°C)	4 wt %			6 wt %			8 wt %		
	k ₁₁	k ₂₁	k ₃₁	k ₁₁	k ₂₁	k ₃₁	k ₁₁	k ₂₁	k ₃₁
250	0.141	2.10 × 10 ⁻²	3.47 × 10 ⁻³	0.232	2.80 × 10 ⁻²	4.16 × 10 ⁻³	0.309	4.06 × 10 ⁻²	5.23 × 10 ⁻³
350	0.241	3.59 × 10 ⁻²	5.92 × 10 ⁻³	0.396	4.80 × 10 ⁻²	7.10 × 10 ⁻³	0.527	6.93 × 10 ⁻²	8.93 × 10 ⁻³
400	0.296	4.42 × 10 ⁻²	7.29 × 10 ⁻³	0.487	5.91 × 10 ⁻²	8.74 × 10 ⁻³	0.649	8.52 × 10 ⁻²	1.10 × 10 ⁻²
450	0.354	5.29 × 10 ⁻²	8.72 × 10 ⁻³	0.583	7.07 × 10 ⁻²	1.05 × 10 ⁻²	0.776	1.02 × 10 ⁻¹	1.32 × 10 ⁻²
500	0.417	6.18 × 10 ⁻²	1.02 × 10 ⁻²	0.686	8.26 × 10 ⁻²	1.22 × 10 ⁻²	0.907	1.19 × 10 ⁻¹	1.54 × 10 ⁻²
Pre-exp. factor (cm/sec)	3.94	0.59	0.097	6.49	0.79	0.116	8.64	1.14	0.147
Act. energy (kJ/mol)	14.49			14.49			14.49		

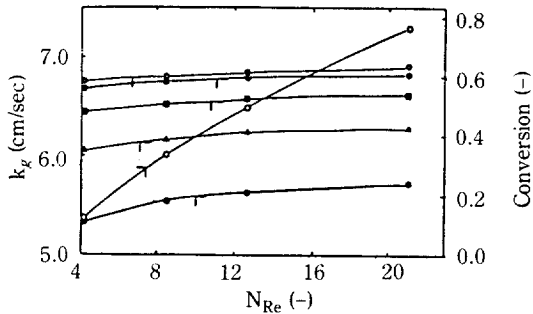


Fig. 8. Effects of flow rate on the mass transfer coefficient & conversion.

○ t = 120, ⊙ t = 80, □ t = 60, ▲ t = 40, ⊗ t = 20.

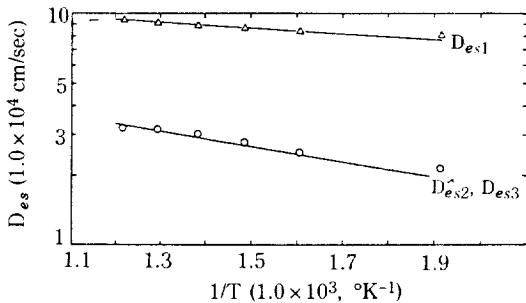


Fig. 9. Arrhenius plots of the effective surface diffusion.

지수 앞자리인자 값은 담지농도와 입자의 영역에 따라 차이를 보이는데 이것은 담지된 산화물의 체적과 담지 후 세공이 이루는 비표면적의 변화에 의하여 차이를 보이는 것으로 판단된다. 입자 내부에 위치한 R_1 영역에서 표면반응속도가 크고 외부에 위치한 R_3 영역에서는 작게 나타났으며 담지농도가 증가할수록 표면반응속도는 증가하였다. 이는 초기상태에서 담지농도의 증가에 의하여 줄어드는 비표면적의 영향보다 세공표면적당 반응에 참여하는 산화물 체적의 기여도가 크기 때문이다.

Fig. 8은 담지농도 6 wt%, 아황산가스 농도 2,000 ppm, 반응온도 450°C에서 입자레이놀즈 수에 따른 물질전달계수의 변화와 반응시간별로 전화율의 변화를 도시한 것인데 수치해석의 결과를 기초로 한 것이다. N_{Re} 가 증가함에 따라 물질전달계수는 비례적으로 증가하며 전화율도 증가하였다.

이 그림에서 반응시간이 20분 경과하였을 때 입자레이놀즈 수에 따른 전화율의 차이가 다소 크게 나타나지만 시간의 경과에 따라 그 차이가 감소하며 180분이 경

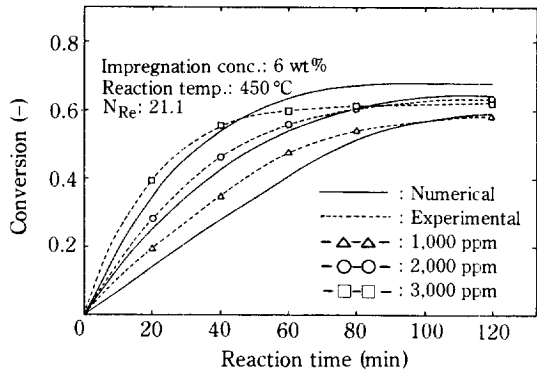


Fig. 10. Comparison of numerical & experimental conversion on SO_2 concentration.

과하였을 때 전화율의 차이가 나타나지 않았다. 이것은 N_{Re} 가 큰 경우 입자 주위의 물질전달이 증가하여 입자 외부의 아황산가스 농도가 벌크상의 농도와 거의 같아지기 때문이다. 이것은 반응 초기에는 전화율에 영향을 미칠 수 있으나 반응 평형시간이 가까워짐에 따라 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 담지농도 6 wt%, 아황산가스 농도 2,000 ppm에서 온도에 따른 표면확산계수를 반로그 그래프로 Arrhenius plot 한 것이다. D_{es1} , D_{es2} , D_{es3} 는 R_1 , R_2 , R_3 영역에서 각각의 표면확산계수를 나타낸 것이다. 여기에서 D_{es2} 와 D_{es3} 의 값이 같게 표현된 것은 식 (21)에서 두 영역의 유효확산계수 값이 같기 때문이지만 D_{es1} 과는 차이를 보인다. 그러므로 표면확산계수는 같은 입자 내에서도 영역에 따라 다른 값을 가질 수 있으며 이 값들은 시간의 경과에 따라 변화된 값으로 수치해석에 입력된다.

$1/T$ 에 따라 표면확산계수 값을 선형회귀 분석한 결과 D_{es1} 과 D_{es2} , D_{es3} 의 지수 앞자리인자 값은 각각 $1.21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $7.37 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였으며 활성화에너지 값은 각각 1.82 KJ/mol, 5.39 KJ/mol의 값을 나타내었다. 이것은 식 (21)에서 유효확산계수가 증가함에 따라 표면확산계수가 감소하기 때문인데 R_1 영역의 유효확산계수 값이 R_2 와 R_3 영역보다 적기 때문이다.

Fig. 10은 시간에 따른 수치해석의 결과와 실험치의 전화율을 아황산가스 농도별로 도시한 것이다. 고농도인 3,000 ppm인 경우에 시간의 경과에 따른 수치해석의 전화율은 80분 정도에 이르러 평형 전화상태에 가까워지지만 실제 실험치는 60분경에 그 정도의 전화율에 이르게 되어 상당한 차이를 보였다.

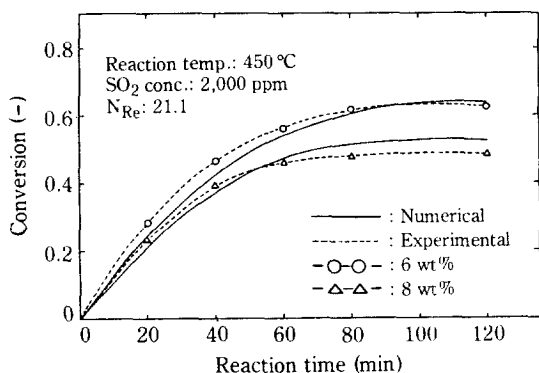


Fig. 11. Comparison of numerical & experimental conversion on impregnation concentration.

그것은 고농도에서 빨리 전화가 일어나기 때문이며 수치해석을 위한 가정에서 평균 세공크기의 개념을 도입한 차이에 기인한다. 실제 전화에서는 평균 세공보다 작은 세공이 빨리 막히게 되어 수치해석상의 평형 전화 시간보다 빨라지기 때문이다.

반면에 저농도의 경우에는 반응초기에 실험치와 편차를 보이며 최종 전화율도 고농도에 비교하여 감소하는 경향을 보였다. 그것은 아황산가스의 농도가 낮아서 산화동과 평형반응상태를 이루지 못하기 때문이다.

여기에서 최종 전화율이 1에 이르지 못하는 것은 세공내에 담지된 산화동이 반응에 참여할 수 없는 경우가 있기 때문이며 세공막힘현상에 의한 경우가 많을 것으로 판단된다.

실험치는 고농도의 경우 반응초기에 저농도의 경우 최종 전화상태에서 수치해석의 결과에 접근함을 알 수 있었으며 최종 전화율은 60% 정도에 이르는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 11은 담지농도에 따른 전화율의 변화를 비교한 것이다. 여기에서 담지농도가 6wt%일 때보다 8wt%일 때 전반적으로 전화율이 낮게 나타나고 있다. 그것은 산화동의 담지농도가 증가함에 따라 세공크기가 감소하여 세공내의 확산속도가 감소하기 때문이거나 실제 반응에 참여하지 못한 산화동의 양이 6wt%일 때보다 증가하기 때문이다.

8wt%의 경우는 초기부터 반응에 참여하기 어려운 상태로 세공내에 담지될 확률이 증가하거나 반응하는 과정에서 생성층 형성이 쉽게 일어나 세공의 입구가 막혀버림으로 반응이 중단될 수 있기 때문이다[24]. 그러므로 6wt%일 때보다 8wt%일 때 60분 이후에 쉽게 평형상태에 이르는 것을 확인할 수 있었다.

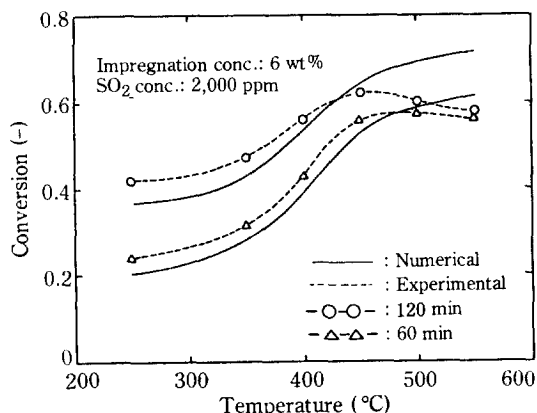


Fig. 12. Changes of conversion on reaction temperature.

Fig. 12는 온도에 따른 전화율의 변화를 반응시간별로 비교한 그림이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 수치해석된 전화율의 변화는 온도증가에 따라 증가하지만 실제 전화율은 500°C부터 감소하고 있다. 그 이유는 최적 반응온도인 450°C 이상에서 생성된 황산동이 분해되어 산화동으로 변하기 때문이다[13, 14]. 그러나 수치해석에서는 1차 비가역반응으로 가정하였기 때문에 온도증가에 따라 계속적으로 전화율이 증가하는 것으로 나타났다.

반응시간이 60분, 120분일 때 각각 비교하여 보면 저온에서 변화율의 폭이 크고 최적 반응온도에 이를수록 그 폭이 감소하는 것은 최적 반응온도 근처에서 빠른 전화가 일어나고 있음을 의미한다.

7. 결 론

세공분포모델을 이용한 아황산가스와 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 반응에 관한 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 세공분포모델을 이용하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지된 산화동과 아황산가스의 반응 흡착거동을 확인할 수 있었으며 세공분포도는 산화동이 담지될 수 있는 기본구조를 제공할 뿐만 아니라 전화율 결정에 중요한 인자가 됨을 알 수 있었다.
2. 초기 표면반응속도는 담지농도와 세공 영역에 따라 서로 다른 값을 보였으며 이 때 활성화에너지 값은 14.49 KJ/mol로 거의 일정하며 지수 앞자리인자 값이 변하는 것을 확인할 수 있었다.
3. 입자레이놀즈 수의 증가에 따라 물질전달계수는 증가하지만 최종 전화율에는 큰 영향을 주지 않았다.
4. 표면확산계수는 유효확산계수의 증가에 따라 감소

하였고 각 영역의 활성화에너지 값은 담지농도 6wt%에서 $D_{es1}=1.82$ KJ/mol, D_{es2} , $D_{es3}=5.39$ KJ/mol로 서로 다른 값을 보였다.

5. 아황산가스 농도의 증가에 따라 산화동의 전화가 쉽게 일어났으며 반응 경과시간이 적을 때 실험치와 수치해석치는 일치하였으며 평형시간에 가까워질수록 차이를 보였다. 전화율은 담지농도 6wt%, 온도 450°C, 아황산가스 농도 2,000 ppm에서 0.63으로 최대치를 보였다.

6. 담지농도가 6wt%에서 8wt%로 증가함에 따라 전화율은 감소하였으며 쉽게 평형상태에 도달하였다.

7. 산화동과 아황산가스의 최적 반응온도는 450°C로서 실제 전화율은 최대치를 나타냈으며 그 이상의 온도 범위에서는 수치해석치와 큰 차이를 보였다. 이것은 1차 비가역반응의 가정에 기인하는 것을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

C	: gas reactant concentration in the pore media [g mole/cc]
\hat{C}	: gas reactant concentration in the solid product layer [g mole/cc]
C_o	: bulk gas concentration [g mole/cc]
D_{BK}	: the combined form of bulk and Knudsen diffusivity [cm ² /sec]
D_e	: the effective diffusivity of the reactant gas in the radial position [cm ² /sec]
D_{e1}, D_{e2}, D_{e3}	: the mean effective diffusivity of reactant gas in each region [cm ² /sec]
D_{es}	: the effective diffusivity of the reactant gas through the solid product layer [cm/sec]
D_p	: the particle diameter [cm]
E	: the effectiveness factor in the effective diffusivity through the solid product layer [-]
h_i	: the length of mesh point interval in the radial position [cm]
k_1	: the first order rate constant of CuO/ γ -Al ₂ O ₃ and SO ₂ [1/sec]
k_{i1}	: the surface reaction constant of CuO/ γ -Al ₂ O ₃ and SO ₂ in the i th region [cm/sec]
k_s	: the surface reaction constant of CuO/ γ -Al ₂ O ₃ and SO ₂ in radial position [cm/sec]
k_A	: the adsorption equilibrium constant of SO ₂ and CuO/ γ -Al ₂ O ₃ [cc/g]
k_g	: the mass transfer coefficient surrounding the spherical pellet [cm/sec]
L_p	: the length of mean pore between the each region [cm]
m	: amount of mole related in the formation of product layer of eq.(13) [g mole]

M_A	: the molecular weight of reactant gas [g/g mole]
N_{Sh}	: Sherwood number [-]
N_{Re}	: particle Reynolds number [-]
N_{Sc}	: Schmidt number [-]
n_i	: the number of each pore with the pore volume, v_i [-]
n	: the number of mean pore in the each region [-]
R	: radial position in the spherical pellet [cm]
R_i	: radial position in the spherical pellet defined by the distributed pore size model [cm]
R_o	: particle radius [cm]
r_1	: the radial position of the gas/solid interface in a cylindrical pore [cm]
r_2	: the radial position of the solid product/solid reactant interface in a cylindrical pore [cm]
r_o	: mean pore radius in the specified region [cm]
r_{oi}	: mean pore radius in the i th boundary layer of the specified region [cm]
r_{oi}	: interior pore radius after the impregnation of CuO [cm]
$r_d(R)$: pore radius in the radial position [cm]
T	: the reaction temperature [°K]
t	: time [sec]
V_A, V_B	: the molar volumes of the solid reactant or solid product [cc/g mole]
W_{sp}	: weight of a spherical pellet [g]
α	: the ratio of molar volumes of the solid product to solid reactant [-]
α_s	: Thiele modulus of effective diffusivity through the product layer [-]
β_1, β_2	: stoichiometric coefficient of solid reactant or solid product [-]
ϵ	: the porosity of each region [-]
δ	: the impregnation thickness of CuO in each region [cm]
$\delta(R)$: the impregnation thickness of CuO in the radial position [cm]
ρ_p	: the bulk density of spherical pellet [g/cc]
τ	: the tortuosity factor in the effective diffusivity of reactant gas [-]

REFERENCES

1. Simons, G.A., Garman, A.R. and Boni, A.A.: *AIChE*, **33**, 211 (1987).
2. Prakash, V.R. and Douglas, P.H.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 427 (1979).
3. Gullet, B.K. and Bruce, K.R.: *AIChE*, **33**, 10 (1987).
4. Hartman Miloslav and Coughlin, R.W.: *Ind. Eng. Chem., Process, Des. Dev.*, **13**, 248 (1974).

5. Muhammad Sahimi and Theodore, T.T.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 113 (1988).
6. Per Alvfors and Gunnar Svedberg: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1183 (1988).
7. Christman, P.G. and Edgar, T.F.: *AIChE*, **29**, 388 (1983).
8. Petersen, E.E.: *AIChE*, **3**, 443 (1957).
9. Simons, G.A. and Finson, M.L.: *Combustion Sci. and Tech.*, **19**, 217 (1979).
10. Simons, G.A.: *Combustion Sci. and Tech.*, **19**, 227 (1979).
11. Simons, G.A., Garman, A.R. and Boni, A.A.: *AIChE*, **33**, 211 (1987).
12. Ranade, P.V. and Harrison, D.P.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 427 (1979).
13. Ingraham, T.R. and Marrier, P.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 363 (1965).
14. Ingraham, T.R.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 359 (1965).
15. Kolthoff, I.M., et al.: "Quantitative Chemical Analysis", 4th ed., Macmillan (1969).
16. Satterfield, C.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, Cambridge (1970).
17. Yates, J.G. and Best, R.J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 239 (1976).
18. Ranz, W.E. and Marshall, W.R.: *J. Chem. Eng. Prog.*, **48**, 173 (1952).
19. Julian Szekeley, James, W.E. and Sohn, H.Y.: "Gas-Solid Reactions", Academic Press, London (1976).
20. Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N.: "Transport Phenomena", Wiley Int. Ed. (1960).
21. Krasuk, J.H. and Smith, J.M.: *I&EC Fund.*, **1**, 102 (1965).
22. Ralph, T.Y.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 262 (1982).
23. Satterfield, C.N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill (1980).
24. Chung, S.H., Kim, D.C., Park, C.Y. and Cho, C.H.: *Hwahak Konghak*, **27**, 767 (1989).