

다공성 입자 충전층에서 입자내부 강제대류를 동반하는 물질전달

안대영 · 궤 철 · 박인수

경남대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 8월 3일 접수, 1992년 12월 30일 채택)

Mass Transfer with Intraparticle Forced-Convection in the Packed Column of Porous Particles

Dae-Young Ahn, Chul Kwak and In-Soo Park

Dept. of Chem. Eng., Kyungnam Univ., Masan, Korea
(Received 3 August 1992; accepted 30 December 1992)

요 약

대형세공 입자의 충전층에서 비흡착성 기체의 자극-응답 실험을 $1 < Re < 130$ 의 고유속 영역에서 수행하였다. 축방향분산계수와 입자내부확산계수는 시간역 곡선맞추기법으로써 추산하였다. 대형세공 입자의 겉보기 입자내부확산계수는 고유속 영역에서 현저히 감소하였으며, 이는 입자내부 강제대류 효과에 기인한다. 대형세공 입자의 입자내부 물질전달 현상은 저유속 영역에서는 확산 효과가 지배하지만, 고유속 영역에서는 강제대류 효과가 지배한다.

Abstract—The stimulus-response experiments of non-adsorbing gas were carried out in a packed column of large-pore particles in the region of $1 < Re < 130$. The axial dispersion coefficient and the intraparticle diffusion coefficient were estimated by the curve-fitting in time domain. The apparent intraparticle diffusion coefficient of large-pore particle was decreased significantly in the region of high flow rates, due to the intraparticle forced-convection effect. The intraparticle mass transfer of the large-pore particle is controlled by the diffusion effect in low flow rates, however in high flow rates by the forced-convection effect.

1. 서 론

다공성 입자의 충전층에 대한 기체의 물질전달은 축방향분산, 입자외부 물질전달, 입자내부 물질전달, 그리고 표면과정으로 구성되어 있다. 각 단계의 물질전달과 라미터의 크기는 경우에 따라서 매우 다르며, 이들의 측정에는 기체크로마토그래피법으로써 가능하다.

다공성 입자의 충전층에 대한 기체의 물질전달을 기술하는 수학적 모델의 완전해를 구하는 것은, 이 모델이 유체상 및 고체상에 대한 연립 편미분방정식으로 되어

있고 경계조건이 복잡하여, 일반적으로 불가능하다. 따라서, 추적자의 자극과 응답을 측정하여 각종 물질전달 파라미터의 최적값을 구해내기 위해서는 특별한 파라미터 추산법이 요구된다. 이러한 목적으로 사용되는 대표적인 파라미터 추산법으로는 모멘트법과 시간역 곡선맞추기법을 들 수 있다. Clements[1], Anderssen과 White[2], 그리고 Wakao와 Tanaka[3]는 여러 가지 파라미터 추산법 중에서 시간역 맞추기법이 가장 우수한 방법이라고 하였다. 시간역 맞추기법은 모멘트법의 본질적인 결점인 응답의 꼬리부분의 오차를 제거할 수 있고

비교적 적은 회수의 실험으로써 필요한 파라미터를 추산할 수 있다는 장점을 가진 반면에, 많은 수치적분과 탐사법이 요구되는 단점도 가지고 있다. 이에 반하여 McCoy와 Carbonell[4]은 모멘트법이 시간역 맞추기법보다 우수하다고 하였다. 그러나 유속을 변수로 하여 축방향분산계수를 추출해야 하는 모멘트법은 입자내부 강제대류 효과를 무시할 수 없는 대형세공 입자의 경우에는 부적당한 것으로 보인다.

다공성 촉매에서의 반응 및 물질전달에 대한 대부분의 연구에서 세공 내부에서 일어나는 강제대류의 영향은 무시된다. 다공성 촉매의 세공크기는 수 Å에서부터 수십만 Å에 이른다. 전통적인 촉매반응은 수백 Å 이하의 세공크기를 가진 미소세공에서 주로 일어나지만, 탈금속반응 및 효소고정화반응 등의 촉매 또는 촉매반침으로서 최근에는 대형세공을 가진 입자가 요구되고 있다. 대형세공 입자를 촉매 또는 촉매반침으로 사용하는 확산제한 영역의 촉매반응기에서 입자내부 강제대류 효과는 중요한 설계변수 중의 하나이다[5].

이 연구의 목적은 대형세공을 가진 입자의 충전층에서 비흡착성 기체의 입자내부확산계수 및 축방향분산계수를 시간역 맞추기법으로써 추산하고, 입자내부 강제대류 효과를 확인하여 보는데 있다.

2. 이 론

다공성 입자 충전층에서 비흡착성 기체의 물질전달 현상은 축방향분산, 입자외부경막 물질전달 및 입자내부 물질전달 과정을 포함한다. 입자내부 강제대류효과를 무시하면, 충전층의 두 위치($x=0$ 와 $x=L$)에서 비흡착성 추적자의 농도를 측정하는 경우에 물질수지 및 경계조건은 다음과 같다.

충전층의 물질수지:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{ax}}{\varepsilon_b} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{3(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b R} D_e \left(\frac{\partial C_a}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (1)$$

입자의 물질수지:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon_p} \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) \quad (2)$$

입자외부 경막의 물질수지:

$$D_r \frac{\partial C}{\partial r} = k_f (C - C_a) \quad \text{at } r=R \quad (3)$$

초기 및 경계조건:

$$C = C_{l,exp}(t) \quad \text{at } x=0 \quad (4)$$

$$C = C_{l,exp}(t) \quad \text{at } x=L \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \quad (6)$$

$$C = C_a = 0 \quad \text{at } t=0 \quad (7)$$

식 (1)-(7)을 Laplace domain에서 풀면, $C_{l,exp}(t)$ 에 대한 $C_{l,exp}(t)$ 의 전달 함수를 구할 수 있다. 즉,

$$F(s) = \frac{\int_0^\infty C_{l,exp} e^{-st} dt}{\int_0^\infty C_{l,exp} e^{-st} dt} = \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Lv\varepsilon_b}{D_{ax}} - \sigma_B \right) \right] \quad (8)$$

여기서

$$\sigma_B = \frac{Lv\varepsilon_b}{D_{ax}} \left[1 + \frac{4D_{ax}}{v^2\varepsilon_b} (s+q) \right]^{1/2} \quad (9)$$

$$q = \frac{3D_e(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b R^2} \frac{1}{\frac{D_e}{k_f R} + \frac{1}{\phi_a \coth \phi_a - 1}} \quad (10)$$

$$\phi_a = R \left[\frac{s\varepsilon_p}{D_e} \right]^{1/2} \quad (11)$$

$x=0$ 에서 측정된 비흡착성 기체의 input 농도($C_{l,exp}$)를, 충분히 큰 시간을 주기($=2T$)로 하여 Fourier급수 전개를 하면 다음과 같다.

$$C_{l,exp}(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{n\pi t}{T} + b_n \sin \frac{n\pi t}{T} \right) \quad (0 < t < 2T) \quad (12)$$

여기서

$$a_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{l,exp} \cos \frac{n\pi t}{T} dt \quad (13)$$

$$b_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{l,exp} \sin \frac{n\pi t}{T} dt \quad (14)$$

또, $x=L$ 에서의 응답곡선은 다음의 Fourier 급수로써 계산될 수 있다.

$$C_{l,calc}(t) = \frac{a'_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a'_n \cos \frac{n\pi t}{T} + b'_n \sin \frac{n\pi t}{T} \right) \quad (0 < t < 2T) \quad (15)$$

여기서

$$a'_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{l,calc} \cos \frac{n\pi t}{T} dt \quad (16)$$

$$b_n' = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{II, calc} \sin \frac{n\pi t}{T} dt \quad (17)$$

식 (12)에 대한 식 (15)의 Fourier domain에서의 전달함수는 다음과 같다.

$$F\left(\frac{jn\pi}{T}\right) = \frac{\int_0^{2T} C_{II, calc} \exp(-jn\pi t/T) dt}{\int_0^{2T} C_{I, exp} \exp(-jn\pi t/T) dt} \quad (17)$$

식 (13)-(17)로부터 다음을 얻는다.

$$a_n' + jb_n' = (a_n + jb_n) F(jn\pi/T) \quad (18)$$

한편, $x=L$ 에서 측정된 $C_{II, exp}$ 를 Fourier급수 전개하면 다음을 얻는다.

$$C_{II, exp} = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n^* \cos \frac{n\pi t}{T} + b_n^* \sin \frac{n\pi t}{T} \right) \quad (0 < t < 2T) \quad (19)$$

여기서

$$a_n^* = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{II, exp} \cos \frac{n\pi t}{T} dt \quad (20)$$

$$b_n^* = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_{II, exp} \sin \frac{n\pi t}{T} dt \quad (21)$$

실측의 응답곡선 $C_{II, exp}$ 와 이론 응답곡선 $C_{II, calc}$ 와의 오차제곱의 제곱근(RMSE)은 다음의 식으로 주어진다 [6].

$$RMSE = \left[\frac{\int_0^{2T} (C_{II, exp} - C_{II, calc})^2 dt}{\int_0^{2T} (C_{II, exp})^2 dt} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2 \left(\frac{a_0^*}{2} - \frac{a_0'}{2} \right)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n^* - a_n')^2 + (b_n^* - b_n')^2}{2 \left(\frac{a_0^*}{2} \right)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n^{*2} + b_n^{*2})} \right]^{1/2} \quad (22)$$

식 (8)에 포함된 물질전달 파라미터의 최적값은 식 (22)로서 주어지는 RMSE가 최소가 되도록, 최적화기법으로 구할 수 있다. 즉, 측정된 입력과 응답으로부터 각각의 Fourier계수(a_n 및 b_n , 그리고 a_n^* 및 b_n^*)를 계산하고, 가정된 파라미터의 값으로부터 식 (18)에 의하여 a_n' 및 b_n' 을 계산하여, 식 (22)로 주어지는 RMSE가 최소가 되는 조건에서 파라미터의 최적값을 구한다. 파라미터의 최적값에서 계산된 a_n' 및 b_n' 으로부터 식 (15)에 의하여 응답곡선을 계산할 수 있다.

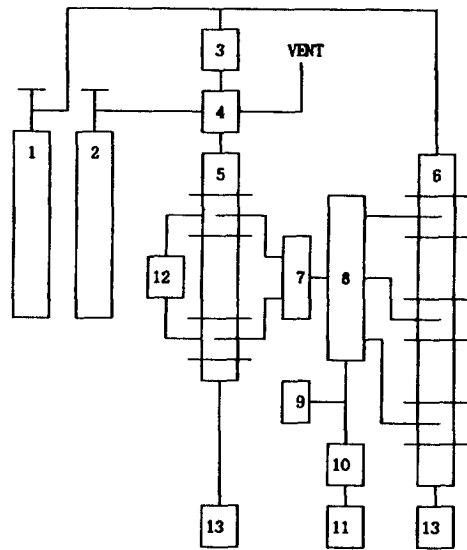


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. N ₂ bomb | 8. Wheatstone bridge |
| 2. He bomb | 9. Recorder |
| 3. Flow meter | 10. Data acquisition |
| 4. Gas sampler | 11. Computer |
| 5. Column | 12. Pressure transducer |
| 6. Reference column | 13. Foam flow meter |
| 7. Relay switch | |

3. 실험

실험장치의 골격도를 Fig. 1에 나타내었다. Column의 입구 및 출구에 열전도도 탐지기 cell을 부착하였다. 열전도도 탐지기 cell은 두께 5 mm의 테프론 디스크에 필라멘트(Gow-Mac)를 삽입하여 제작하였다. Wheatstone bridge로부터 발생되는 신호는 기록계에 기록되는 동시에 증폭기(PCLD-889; Advantech) 및 analog/digital 전환기(PCL-812; Advantech)를 통하여 컴퓨터에 저장되도록 하였다.

Column 입구 및 출구의 압력은 10^{-4} psig(max. 25 psig)까지 측정할 수 있는 압력변환기로서 측정하였다. Column의 압력은 입구압력과 출구압력의 산술평균으로 정하였다. Column을 항온($\pm 0.1^\circ\text{C}$)으로 유지하기 위하여, 또 하나의 기체크로마토그래프의 oven을 충분히 확대시켜 column이 들어갈 수 있도록 하였고, 그 내부는 대형 팬으로 순환하였다. 내경이 다른 여러 개의 거품 유량계를 제작하여 유량을 측정하였다. 유량 측정에 대한 예비실험을 행한 결과 $Re > 55$ 의 영역에서는 거품 유량계로서 정확한 유량을 측정할 수 없었으므로, 이 영역에서는 입력과 응답의 1차모멘트의 차를 측정하여 유

Table 1. Properties of particle[7] and column**Particle:**

particle density; 1,050 kg/m³
 porosity; 0.747
 pore diameter range; 290-10,000 Å
 macropore(>2,900 Å) = 48%
 micropore(<2,900 Å) = 52%
 average pore diameter; 3,640 Å
 particle diameter; 0.320 cm

Column:

length of test section; 30.6 cm
 diameter; 1.71 cm
 void fraction; 0.504

량으로 환산하였다.

운반기체로서는 질소(>99.999%)를 사용하였고 비흡착성 추적자로서는 헬륨(>99.999%)를 사용하였다.

Column에 충전시킨 다공성 입자는 Alcoa alumina(99% Al₂O₃, 1/8 in. CSS 1,000 LDS; Aluminum Company of America)로서 표준체로 선별하여 사용하였다. 실험에 사용된 입자의 성질과 column의 성질은 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 실험에 사용된 Alcoa alumina의 세공범위는 290-10,000 Å로서 전통적인 촉매의 세공보다는 훨씬 크다. Column은 직선 구리관으로 제작하였으며, 그 내경은 저유속에서 공시험(blank test)을 행하여 측정하였다. 충전층의 공극율은 충전된 입자의 무게를 측정하여 계산하였다. 모든 실험은 40°C에서 수행하였다.

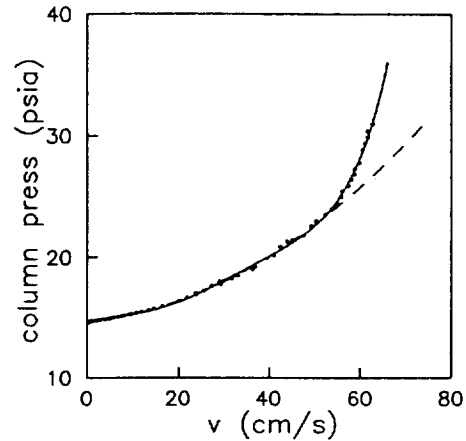
4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 유속에 대하여 column의 압력을 도식한 것이다. 실험부분에서 언급한 바와 같이 Re>55 영역에서의 유량은, 거품 유량계로써 정확하게 측정할 수 없었으므로, 입력과 응답의 1차모멘트의 차(즉, 체류시간)를 측정하여 다음의 식으로써 계산하였다.

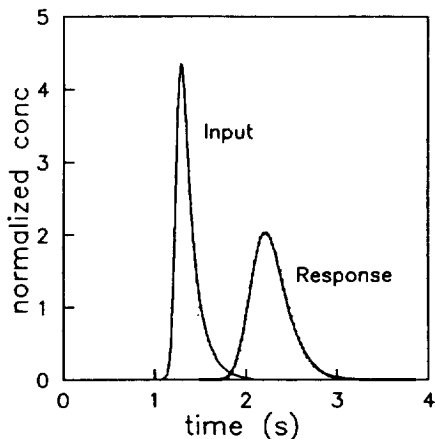
$$\Delta\mu_1 = \frac{L}{v} \left(1 + \epsilon_p \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \right) \quad (23)$$

Fig. 2에서 보는 바와 같이, Re<55의 영역에서 column의 압력은 유속에 관한 Ergun형의 2차 다항식으로 잘 맞추어졌으나, Re>55의 영역에서는 2차 다항식으로부터 상당히 벗어났다. 이는 유로에 부착된 많은 장치와 많은 관 부속품의 영향으로 보아진다. 그러나, Fig. 2의 전체 자료는 그림에서 보는 바와 같이 유속에 관한 5차 다항식으로 비교적 잘 맞추어짐을 알 수 있다.

입자외부 경막에서의 물질전달 저항이 응답곡선의 퍼

**Fig. 2. Plot of column pressure vs. velocity.**

(solid; best fit by 5th-order polynomial; dashed; best fit by 2nd-order polynomial).

**Fig. 3. Comparison of experimental and calculated responses at Re=105.**

[line; experimental; points; calculated ($D_{ax}=12.8 \times 10^{-4}$ m²/s, $D_e=1.59 \times 10^{-4}$ m²/s, RMSE=0.0171)].

짐에 미치는 영향은 아주 작으므로[3, 8, 9] 경막 물질 전달계수는 문헌에 보고된 상관관계를 계산하여도 무방하다. 입자의부경막 물질전달계수는 다음의 Wakao와 Funazkri의 상관관계[10]로 계산하였다.

$$Sh = 2.0 + (Re)^{0.6} (Sc)^{1/3} \quad (24)$$

식 (8)의 전달함수에 포함된 축방향분산계수와 입자 내부확산계수의 최적값은 Hooke와 Jeeves의 2차원 탐색법[11]으로 구하였다. 대표적인 응답곡선의 실측된 결과와 최적 파라미터값에서 계산된 결과를 입력과 함께 Fig. 3에 나타내었다.

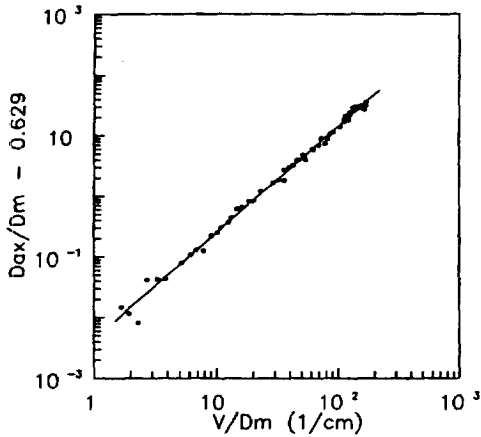


Fig. 4. Plot of D_{ax} vs. v .
(line; best fit by exponential function).

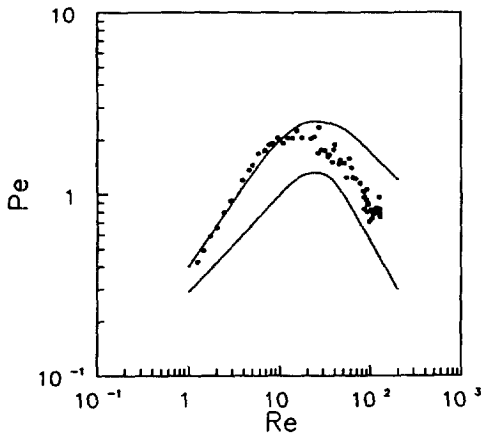


Fig. 5. Plot of Pe vs. Re .
(curves; Ref. #12).

축방향분산계수는 분자확산에 기인하는 항과 유체혼합에 기인하는 항의 합으로서 다음과 같이 주어진다[12-14].

$$D_{ax}/D_m = \alpha + \beta(v/D_m)^n, \quad (1 \leq n \leq 2) \quad (25)$$

Fig. 4는 축방향분산계수를 유속에 대하여 도시한 것이다. n 의 값은 1.76으로 주어졌다. 이 값은 Hsiang과 Haynes[12]의 결과와 비교될 수 있는 값으로서, 그들은 $1.54 < d_p/d_p < 8.19$ 의 충전층에서 n 의 값으로서 $1.3 < n < 1.9$ 를 얻었다. 분자확산계수는 Chapman-Enskog 식[15]으로 계산하였다. Fig. 5는 축방향분산계수를 무차원화하여 도시한 것이다. Peclet 수의 상관은 Hsiang과 Haynes의 경우[12]와 비슷한 윤곽을 보여주었다.

대형세공 입자에 대하여 입자내부굴곡도는 세공 내

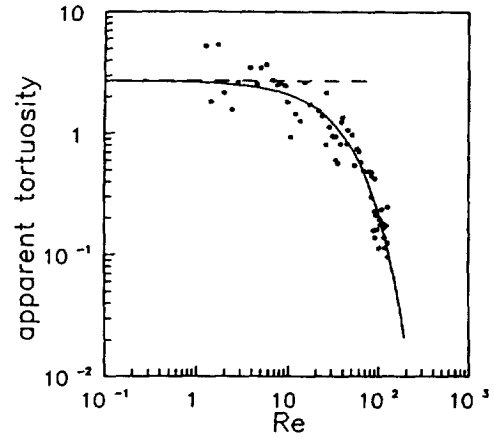


Fig. 6. Plot of apparent tortuosity factor vs. Re .
(solid line; best fit by exponential function; dashed line; limiting value at $Re=0$).

에서 Knudsen확산보다는 분자확산이 지배적이라고 가정하면, 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\tau_{int, true} = \epsilon_p D_m / D_{e, true} \quad (26)$$

$$\tau_{int, app} = \epsilon_p D_m / D_{e, app} \quad (27)$$

식 (8)은 입자내부 강제대류 효과를 무시한 모델의 전달함수이므로, 이에 입각하여 구한 입자내부확산계수의 절보기값은 참값보다는 큰 값으로 기대된다. 절보기굴곡도를 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 $Re > 10$ 이상의 영역에서 절보기굴곡도의 값은 유속에 따라서 현저히 감소한다. 입자내부굴곡도는 다공성입자에서 세공의 굴곡의 정도와 단면적의 변화의 정도를 나타내는 상수이므로, 절보기굴곡도의 감소는 입자내부 강제대류의 효과에 기인한다[5].

Fig. 6에서 보는 바와 같이 절보기굴곡도의 자료는 다음의 지수함수로써 비교적 잘 맞추어질 수 있었다.

$$\tau_{int, app} = 2.72 \exp(-0.0253Re) \quad (28)$$

식 (28)에 의하면, $Re > 27$ 에서는 강제대류 효과가 지배적이다. 이 연구에서 사용한 입자의 입자내부굴곡도의 값은, 유속 0의 조건에서, Park 등[6]에 의하여 1.66으로 보고되어 있다. 그들의 자료로부터 Knudsen확산 효과를 제외하고 식 (26)으로써 재계산하면 $\tau_{int} = 2.35$ 를 얻는다. 식 (28)에서 유속 0에 외삽한 절보기굴곡도의 극한값은 2.7이며, 이는 입자내부 강제대류 효과가 배제된 값으로서 문헌값($\tau_{int} = 2.35$)과 잘 일치한다.

5. 결 론

대형세공 입자의 충전층에서 비흡착성기체의 자극-응답 실험을 40°C , $1 < \text{Re} < 130$ 영역에서 수행하여 촉방향분산계수와 입자내부확산계수를 시간역 맞추기법으로써 추산하였다.

촉방향분산계수는 유속의 1.8승에 따라서 증가하였다.

입자내부 강제대류 효과를 포함한 겉보기굴곡도는 Reynolds 수에 따라서 지수함수적으로 감소하였으며, 따라서 입자내부 강제대류 효과는 유속이 증가함에 따라서 증가하였다. 유속 0에 외삽한 입자내부 굴곡도의 값은 문헌값과 잘 일치하였다.

감 사

이 연구는 한국학술진흥재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며('91년도, 대학부설 연구소 지원과제), 이에 감사를 드립니다.

사용기호

a_0, a_n, b_n : coefficients in Fourier series [mol/m^3]
 C : tracer concentration in the interparticle space [mol/m^3]
 C_a : tracer concentration in the pore space [mol/m^3]
 D_{ax} : axial dispersion coefficient [m^2/s]
 D_e : intraparticle diffusivity [m^2/s]
 D_m : molecular diffusivity [m^2/s]
 $F(s)$: transfer function defined by eq. (8)
 d_p : particle diameter [m]
 k_f : mass transfer coefficient [m/sec]
 L : length of test column [m]
 n : constant defined by eq. (25)
 Pe : Peclet number [$\varepsilon_p d_p v / D_{ax}$]
 q : parameter defined by eq. (10) [$1/\text{s}$]
 R : radius of a particle [m]
 r : radial distance variable in a particle [m]
 Re : Reynolds number [$\varepsilon_p d_p \rho_g v / \mu$]
 s : Laplace transform variable [$1/\text{s}$]
 Sc : Schmidt number [$\mu / D_m \rho_g$]
 Sh : Sherwood number [$k_f d_p / D_m$]
 T : half period of Fourier series [s]
 t : time [s]
 v : interstitial gas velocity [m/s]
 x : axial distance variable [m]

그리스 문자

α : constant defined by eq. (25)
 β : constant defined by eq. (25)
 ε_b : bed void fraction
 ε_p : particle void fraction

μ : gas viscosity [$\text{kg}/(\text{m})(\text{s})$]
 μ_1 : first absolute moment [s]
 ρ_g : gas density [kg/m^3]
 σ_B : parameter defined by eq. (9)
 τ_{int} : intraparticle tortuosity factor
 ϕ_a : parameter defined by eq. (11)

상첨자

: coefficient in Fourier series for calculated response curve
 $*$: coefficient in Fourier series for experimental response curve

하첨자

I : data at $x=0$
 II : data at $x=L$
 calc : data calculated
 exp : data experimentally measured

참고문헌

1. Clements, W. C., Jr.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 957(1969).
2. Anderssen, A. S. and White, E. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1015(1970).
3. Wakao, N. and Tanaka, K.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **7**, 338(1973).
4. McCoy, B. J. and Carbonell, R. G.: *AIChE J.*, **24**, 159(1978).
5. Rodrigues, A., Ahn, B. J. and Zoulalian, A.: *AIChE J.*, **28**, 541(1982).
6. Kreyszig, E.: "Advanced Engineering Mathematics", 5th ed., Wiley & Sons, New York, NY(1983).
7. Park, I. S., Smith, J. M. and McCoy, B. J.: *AIChE J.*, **33**, 1102(1987).
8. Cerro, R. L. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **16**, 6(1970).
9. Suzuki, M. and Smith, J. M.: *J. Cat.*, **21**, 336(1971).
10. Wakao, N. and Funazkri, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1375(1978).
11. Hooke, R. and Jeeves, T. A.: *J. Ass. Compt. Mech.*, **8**, 212(1961).
12. Hsiang, T. C. and Haynes, H. W., Jr.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 678(1977).
13. Hsu, L. P. K. and Haynes, H. W., Jr.: *AIChE J.*, **27**, 81(1981).
14. Suzuki, M. and Smith, J. M.: *Chem. Eng. J.*, **3**, 256(1972).
15. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY(1977).