

## H<sub>2</sub>/CO계의 흡착탑 수치모사 및 흡착 동특성

양재영 · 한상섭 · 조찬휘\* · 이한주†

연세대학교 화학공학과

\*선경건설(주) 연구소

(1994년 6월 9일 접수, 1994년 11월 26일 채택)

## Numerical Simulation of Adsorption Bed and Bed Dynamics for H<sub>2</sub>/CO Gas Mixture

Jaeyoung Yang, Sangsup Han, Chanhwi Cho\* and Hanju Lee†

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei University

\*R & D Technology Center, Sunkyoung Engineering & Construction

(Received 9 June 1994; accepted 26 November 1994)

### 요 약

흡착탑의 모사를 위해 H<sub>2</sub>와 CO 기체에 대해 zeolite 5A 흡착제를 이용하여 uptake curve를 얻어서 고체확산 모형에 적용하고, 실험치와 fitting함으로써 유효확산계수를 구하였으며, 이 계수를 이용하여 흡착속도식(Glueckauf LDF 모형, Vermeulen 모형, Nakao-Suzuki 모형)의 특성을 파악하고 흡착탑의 모사에 적용하여 파과곡선의 동특성을 고찰하였다. H<sub>2</sub>/CO 혼합물에 대해서 LRC 모델로 흡착평형을 예측하여 좋은 결과를 얻었으며, 이 모델을 흡착탑의 모사에 사용하였다. T.G.A. 방법에 의한 uptake curve와 각 흡착속도식에 의한 것을 비교한 결과 LDF 모형은 흡착초기에 실제 흡착량 보다 낮은 값을 예측하나 Vermeulen 모형은 높은 값을 예측하였으며, 특히 Glueckauf 모형은  $D_e t/R_p^2 > 0.1$  조건하에서 정확한 값을 예측하는 특성을 보였다. 흡착탑의 모사를 위해 FCS(flux corrected scheme)을 이용하였으며, 각 모형으로 파과곡선을 예측한 결과 uptake curve를 fitting하여 얻어낸 최적의 LDF 계수(K)를 이용한 Nakao-Suzuki 모형이 가장 좋은 예측을 하였으며 Langmuir isotherm 보다는 LRC>Loading Ratio Correlation)를 이용한 모사가 실험치에 보다 가까웠다. 등온조건하의 파과곡선과 비교한 결과 본 계의 흡착탑의 모사에 에너지수지식이 필수적이며, 탑 내 온도의 상승후 하강하는 변화의 영향으로 파과곡선은 긴 꼬리를 가지는 것으로 사료된다.

**Abstract**—To study the dynamic behavior of an adsorption bed, adsorption equilibrium was investigated first and uptake curves were obtained in order to determine effective diffusivity(defined by solid diffusion model), and then the effective diffusivity was used for studying characteristics of sorption rate and simulating the adsorption bed behavior using adsorption rate models by LDF, Vermeulen, and Nakao-Suzuki. LRC isotherm model predicted adsorption equilibrium of the gas mixture(H<sub>2</sub>/CO) well and was employed in the simulation of an adsorption bed. Comparison of uptake curves obtained by T.G.A. method with those estimated by adsorption rate models showed the following; LDF model predicted lower adsorption amount than experimental by T.G.A. method at the early stage of adsorption, while Vermeulen model predicted higher. However, Glueckauf LDF model showed good agreement with experimental data under the condition of  $D_e t/R_p^2 > 0.1$ . FCS(flux corrected scheme) was used satisfactorily for eliminating numerical oscillation in simulation of

an adsorption bed. A theoretical analysis by Nakao-Suzuki model with optimum coefficient, K, obtained by matching the experimental uptake curve, showed that it provided a satisfactory prediction of the observed breakthrough curve in comparison with other models. LRC was more suitable to predict breakthrough curve than Langmuir isotherm. From the result of breakthrough curve under isothermal conditions, it was shown that energy balance should be included in the simulation of the adsorption bed behavior and breakthrough curve had a long tail probably caused by the adsorption heat and heat loss.

## 1. 서 론

상용적인 PSA 공정이 많이 개발됨에 따라 이론적으로 공정을 해석하려는 노력들이 시도되었는데, 초기에는 등온이라 가정할 수 있으며 선형이나 비가역 흡착등온곡선을 보이는 매우 간단한 계에 대한 해석해가 시도되다가 최근에는 벌크기체 분리와 같이 온도가 일정하지 않고, 선형이 아닌 흡착등온곡선 형태를 보이는 계에 대한 수치해석적인 모사가 이루어지고 있다. 특히 Yang과 Doong을 비롯한 많은 연구자들에 의해서 흡착제 내부에서의 분자확산 기구(pore diffusion, surface diffusion, bidisperse pore diffusion)를 고려한 보다 복잡한 모형들이 발표되었으며, 이 모형들에 의한 PSA공정 모사에는 많은 계산시간과 노력이 필요하다[4, 10, 15, 23, 24].

위와 같이 개발된 모형으로 PSA공정의 모사 뿐만 아니라 크로마토그래피와 이온교환 등과 관련하여 기본적인 속도자료와 평형자료로부터 파과곡선(breakthrough curve)을 예측하는 작업이 관심을 끌어들었다[11]. 그러나 이러한 공정의 모사나 파과곡선의 예측을 위해서는 수많은 기본 자료와 실험이 필요하게 되고 전체계에 대한 정확한 수학적 모델링이 우선적으로 요구되며, 특히 흡착제에서의 흡착 및 탈착속도를 정확히 예측하는 것이 흡착공정 모사의 핵심이 된다고 할 수 있다.

그러므로 흡착속도를 구하는 많은 모형들이 제시되었는데 흡착제에서의 확산 기구를 고려한 복잡한 모형의 개발과 함께 Glueckauf와 Coates에 의해 개발된 LDF 모형(linear driving force model)과 같은 간단하면서도 효율적인 모형의 개선에도 많은 발전을 보여왔다. LDF 모형은 여러 가지 제약에도 불구하고 실험결과와 잘 일치하고 계산 시간이 타 모형에 비해 훨씬 적으므로 현재에도 많이 쓰이고 있으며, 이 모형이 흡착이나 탈착 초기에 나타나는 부정확한 면을 보완하기 위해 LDF 모형의 개선에도 노력하고 있다[2-4, 6, 12, 13, 15, 25].

한편 흡착탑의 동특성을 연구하기 위해 많은 연구자들이 이용한 바와 같이 He과 흡착질 기체를 이용하여 구한 단일 성분의 파과곡선으로부터 흡착속도 parameter(diffusivity 등)를 구하는 일은 흡착탑 및 흡착속도

모델식, 흡착평형 예측모델식, 그리고 기타 가정에 의한 오차를 fitting에 의해 상쇄시켜 얻어낸 값이므로, 실제 흡착속도식 고유의 parameter와는 차이를 보일 것이다.

그러므로 본 연구에서는 흡착탑 동특성의 모사에 필수적인 흡착등온곡선과 uptake curve를 이용하여 흡착제에 대한 유효확산계수를 구한 후 이 자료를 이용하여 LDF 모형과 그 개선 모형을 이용한 흡착탑의 모사를 통해 파과곡선을 구해보고, 실험치와 비교함으로써 흡착탑의 동적 특성을 이해하고자 하며, 본 연구에서 적용한 모형으로 여러 단계를 포함하는 전체 PSA공정에 대한 모사를 위한 토대를 마련코자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 흡착탑에서의 수지식

본 연구에서 흡착탑을 모사하기 위해 적용한 가정은 다음과 같다.

- (1) 기체는 이상기체이다.
  - (2) 혼합기체의 흡착평형은 LRC 모형을 따르며 각 매개변수들은 온도에 의존한다.
  - (3) 농도나 온도에 대한 반경방향 구배(radial gradient)는 무시한다.
  - (4) 탑 내에서 유체와 흡착제간의 마찰에 의한 압력 강하는 없으며, 압력은 흡착탑의 위치에 관계없이 일정하다.
  - (5) 물질수지식에서 축방향 분산은 무시한다.
  - (6) 유체와 흡착제간에는 열적 평형상태이다.
  - (7) 기체와 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.
- 고정상 중의 벌크(bulk)흐름 또는 입자간 유체상에 대한 물질수지는 다음과 같다[5, 23-25].

$$\alpha \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} - S_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

여기서, 첨자  $i$ 는 성분을 나타내며,  $\alpha$ 는 입자간 공극률,  $u$ 는 공탑속도(superficial velocity),  $S_i$ 는 흡착탑의 단위 체적당 흡착속도이다.

이상기체 방정식( $C_i = P y_i / RT$ )을 적용하고,  $\Sigma y_i = 1$ 을

감안하여 (1)식에 대입하면  $n$ 개의 방정식은 1개의 총괄 물질수지와  $n-1$ 개의 성분 물질수지식으로 나눌 수 있다.

$$\frac{\alpha}{RT} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\alpha P}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{P}{RT} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{uP}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{j=1}^n S_j = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\alpha P}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{uP}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial z} + y_i \sum_{j=1}^n S_j - S_i = 0 \quad (3)$$

$i=1, 2, \dots, n-1$

흡착탑에서는 열전달 및 흡착열에 의한 온도변화를 설명하기 위해 에너지수지식이 필요하며 다음과 같이 표현된다.

$$(\alpha' \rho_g C_{pg} + \rho_b C_{pb}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{pg} u \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_i Q_i S_i + \frac{2U_i}{R_{Bi}} (T - T_0) = 0 \quad (4)$$

여기서,  $\alpha'$ 은 입자 내 기공의 공극까지 포함하는 총 공극률[total void fraction,  $\alpha + (1-\alpha)\epsilon_p$ ]이며, 좌변의 마지막항은 흡착탑 내에서 외부 대기로의 열전달을 설명하기 위해서 존재하고,  $U_i$ 는 관벽내부의 열전달계수( $h_i$ )와 관의 열전도도( $k_w$ ), 외벽의 열전달계수( $h_o$ ) 등을 포함하는 총괄 열전달계수(overall heat transfer coefficient)이다.

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{x_w}{k_w} \left( \frac{D_i}{D_o} \right) + \frac{1}{h_o} \left( \frac{D_i}{D_o} \right)} \quad (5)$$

파괴곡선을 구하기 위한 가압단계와 흡착단계에 대한 (2)-(4)식의 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

〈초기조건〉

$$y_i=0, T=T_0, P=0.001 \text{ atm}, u=0 \text{ for } 0 \leq z \leq L$$

〈경계조건〉

$$\text{가압단계: } y_i(t, 0) = y_{i,0}, T(t, 0) = T_0, P = P(t), u(t, L) = 0$$

$$\text{흡착단계: } y_i(t, 0) = y_{i,0}, T(t, 0) = T_0, P = P_A(\text{일정}), u(t, 0) = u_{\text{feed}}$$

## 2-2. 흡착 등온선

기존의 PSA 공정모사에 쓰이는 흡착등온선은 확장된 Langmuir 모형(extended Langmuir model)과 LRC (loading ratio correlation) 모형이 주로 이용되는데,

이는 이론적 기반이 부족하지만 혼합물의 흡착평형을 잘 예측하고, 많은 계산이 필요한 공정모사에 평형흡착량만을 구하기 위해 반복하여 계산하는 과정을 거치지 않으므로 모사에 많이 이용되고 있다[5, 15, 22, 24, 25]. 본 연구에서도 이 두 모형을 사용하였으며 그 식들은 다음과 같다.

Extended Langmuir isotherm :

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i}{1 + \sum_{k=1}^N B_k P_k} \quad (6)$$

LRC :

$$q_i = \frac{q_{mi} (B_i / \eta_i) P_i^{\eta_i}}{1 + \sum_{k=1}^N (B_k / \eta_k) P_k^{\eta_k}} \quad (7)$$

where,  $q_{mi} = k_1 + k_2 T$

$$B_i = k_3 \exp(k_4 / T)$$

## 2-3. 흡착속도(adsorption rate)

(1)식에서 나타난 흡착속도( $S_i$ )는  $-\rho_b \partial \bar{q}_i / \partial t$  또는  $-(1-\alpha) \rho_p \partial \bar{q}_i / \partial t$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서  $\partial \bar{q}_i / \partial t$ 를 구하는 방법에 따라 여러 가지 모형으로 분류된다[20, 23]. 고체확산 모형(solid diffusion model)에서는 유효확산도(effective diffusivity)가 일정한 경우 입자 내의 확산속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다[8, 9, 13].

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (8)$$

이 식에 대한 해는 입자와외부의 농도가 일정한 경우, Crank[7]에 의해 해석해가 얻어졌으며, 흡착탑에서와 같이 입자와외부의 농도가 변할 때에는 다음의 ㉓, ㉔와 같은 근사해를 얻었다.

㉓ LDF 모형

$D_e t / R_p^2 > 0.1$ 인 경우, 즉 확산도가 크거나 흡착초기가 아닌 경우 적용할 수 있으며 파괴곡선과 주기적 분리 공정 등을 모사하는데 많이 이용되어 왔다[1, 3, 4, 8, 9, 13].

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15 D_e}{R_p^2} (q^* - \bar{q}), \quad \bar{q} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q r^2 dr \quad (9)$$

㉔ Vermeulen 모형

이 식은 흡착탑 내의 농도변화가 단일 계단변화와 가까운 경우에 잘 들어 맞으며 가파른 등온곡선을 보이는 경우 이 식이 (9)식 보다 더 잘 맞는 것으로 보

고되어 있다[12, 23].

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\pi^2 D_c}{R_p^2} \left( \frac{q^{*2} - \bar{q}^2}{2\bar{q}} \right) \quad (10)$$

#### ㉔ Nakao-Suzuki 모형

(9)식은 특히 흡착초기 단계에는 흡착속도를 잘 예측하지 못하는데 이는 우변의 상수값( $K=15$ )이 흡착 시간, 흡착등온선의 형태 그리고 공정주기 등에 의존하기 때문이다[4, 12-14, 17, 18]. 그러므로 Nakao & Suzuki나 Alpay & Scott는  $K$  값을 하나의 흡착제 입자에 대해 흡착과 탈착을 반복하는 공정의 반주기( $\theta_c$ )의 함수로 나타내었고[1, 17], Raghavan과 그 동료들[18]은 실제의 PSA 공정에서 기공확산 모형과 비교하여 실험한 결과 적당한  $K$  값으로 40을 제시하였다.

본 연구에서는 Nakao와 Suzuki가 제안한 식을 그대로 사용하였으며  $K$  값을 얻는 방법으로는 uptake curve로부터 (11)식의  $K$  값을 얻어내는 새로운 방법을 시도하였다[17].

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{KD_c}{R_p^2} (q^* - \bar{q}) \quad (11)$$

그러나 Nakao-Suzuki 모형의  $K$  값은 uptake curve의 실험처럼 외부의 농도가 일정한 경우 보다는 흡착탑에서와 같이 외부의 농도가 변하는 조건하에서 얻은 실험값을 fitting하여 얻은 자료가 흡착탑의 모사에는 보다 합당할 것이다. 또한 흡착과 탈착을 반복하는 PSA공정의 경우 탈착과정을 포함하여  $K$  값을 이용해야 보다 정확한 공정모사를 수행할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 2-4. 수치해석법

본 연구에서는 수치적 진동(numerical oscillation)을 없애기 위해 flux corrected scheme(FCS)을 사용하여 흔히 나타나는 진동현상을 제거하였다[16, 19]. 이 방법을 사용하여 대표적인 쌍곡선형 편미분방정식인 대류방정식(convection equation)으로 시험해 본 결과 좋은 결과를 나타냈으며 이를 근거로 본 계에 적용하였다. 농도의 급격한 변화를 충분히 표현할 수 있도록 유한차분법(finite difference)을 이용하여 흡착탑을 100개의 node로 나누어서 수치적분하였다. 흡착탑의 수치모사를 위해서는 (2)-(4)식들과 흡착속도식 중 하나의 식을 연립하여 풀어야 하므로, 먼저 (2)식을 이용하여  $y_i$ 를, (4)식으로 온도를, (3)식을 이용하여 속도를 구한 후 이 값들을 다시 (2)식에 대입하는 과정을 반복하여 모두 일정한 값이 얻어지는 수렴조건이 만족될 때까지 반복계산하였다.

흡착제에서의 흡착속도를 구하기 위해 고체확산 모

형에 의한 이론적인 해와 시험 데이터와의 fitting이 필요하며, 이 때 사용된 optimization program으로 IMSL의 nonlinear least square routine인 UNLSF, Simplex search method, Powell's conjugate direction method 등을 이용하였으나 방법에 관계없이 같은 확산계수값으로 수렴하였다. 이론적인 흡착량 값을 얻기 위해 고체 확산 모형(solid diffusion model)의 경우 흡착제의 반경방향으로  $N$ 개의 node를 취하여 MOL(method of line)에 의해 편미분 방정식은 다음과 같이 나타내었고,

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{D_c t}{r_p^2}, \quad x = \frac{r}{r_p} \\ \frac{dq_1}{d\tau} &= \frac{6}{\Delta x^2} (q_2 - q_1) \quad (\text{using false boundary}) \\ \frac{dq_i}{d\tau} &= \frac{1}{\Delta x^2} \left[ \left(1 + \frac{1}{i-1}\right) q_{i+1} - 2q_i + \left(1 - \frac{1}{i-1}\right) q_{i-1} \right] \\ i &= 2 \cdots N \end{aligned} \quad (12)$$

위의 연립 상미분방정식을 IMSL의 IVPAG routine을 사용하여 풀었다. LDF 모형, Nakao-Suzuki 모형, 그리고 Vermeulen 모형의 경우에는 4차의 Runge-Kutta 방법을 사용하였다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3-1. 실험조건

본 실험에서 흡착제로 사용한 성형 zeolite 5A는 미국의 W.R. Grace사의 것으로서 평균반경 1.57 mm(6-14 mesh)의 구형이며 흡착탑에 충전하기 전에 300°C에서 6시간 동안 활성화시켰다. 분리하고자 하는 기체는 주요 수소가스 혼합물원의 조성에 근거하여 H<sub>2</sub>와 CO의 비가 70:30인 혼합기체를 이용하였다. 기체의 물성, 흡착제 그리고 흡착탑의 특성은 Table 1과 2에 나타냈으며, 열전달계수는 Table 3에 나타내었다. Uptake curve를 구하기 위한 T.G.A. 실험은 흡착제의 평균반경 1.57 mm의 sample을 사용하였고, cell 온도 27°C, 유속 100 ml/min의 조건하에서 조작하였다. 흡착탑 실험의 경우 흡착압력은 6-19 atm 범위에서 행하였으며 온도는 상온(12±1°C)에서 실시하였다. 파과실험을 하기 전에 충분한 시간동안 진공펌프를 이용하여 탑 내의 잔여불순물을 제거하였으며 이 때 압력은 10<sup>-3</sup> torr, 온도는 상온이었다. 흡착탑을 흡착압력까지 일정시간동안(25 초)에 공급기체로 가압한 후 파과곡선 실험을 하였다.

#### 3-2. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 2에 나타내었다. 흡착평형 장치의 loading cylinder와 adsorption

**Table 1. The properties of single component and their mixture(at 285.15 K, 16 atm)**

	CO	H <sub>2</sub>
Critical properties		
T <sub>c</sub> (K)	132.9	33.0
P <sub>c</sub> (atm)	34.55	12.86
V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mole)	93.2	64.3
Compressibility factor, Z	0.993	1.009
Acentric factor, ω	0.066	-0.216
Molecular weight	28.01	2.016
Heat capacity*, C <sub>pg</sub> (cal/gmole·K)	7.132	6.963
mixture(H <sub>2</sub> : CO = 7 : 3) = 6.973		

\*Calculated from the mixing rule  $C_p = C_p^o + (\Delta C_p)^{(0)} + \omega(\Delta C_p)^{(1)}$

**Table 2. Adsorbent and adsorption bed characteristics**

Adsorbent	
Form	spherical 5A zeolite without binders
Pellet size	4-8 mesh
Average pellet size	$R_p = 1.57$ mm
Pellet density	$\rho_p = 1.16$ g/cm <sup>3</sup>
*Macropore void fraction	$\epsilon = 0.36$
Pellet void fraction	$\epsilon_p = 0.65$
*Average macropore radius	$R_a = 986$ Å
Heat capacity,	$C_{ps} = 0.22$ cal/g·K
Adsorbates	
Thermal conductivity of gas mixture	$k_g = 3.176 \times 10^{-4}$ cal/cm·s
Heat capacity of gas mixture	$C_{pg} = 6.973$ cal/mole·K
Adsorption bed	
Bed inside radius	$R_{bi} = 1.1$ cm
Bed outside radius	$R_{bo} = 1.275$ cm
Wall thickness	$x_w = 0.175$ cm
Bed length	$L = 100$ cm
Wall heat capacity	$C_{pw} = 0.12$ cal/g·K
Bulk(bed) density	$\rho_B = 0.795$ g/cm <sup>3</sup>
External(interpellet) void fraction	$\alpha = 0.315$
Total void fraction	$\alpha' = 0.76$

\*These values were obtained from mercury porosimetry

cell의 부피는 각각 603.2 ml와 402.1 ml이다. 실험장치는 항온조를 이용하여 일정한 온도를 유지하도록 하였으며, 장치 내 압력은 digital pressure gauge(VALCOM CO.)를 이용하여 측정하였다. 흡착탑은 내경 2.2 cm, 길이 100 cm의 스테인레스 관으로 제작하였고 흐름라인은 1/4 in. sus tube를 이용하였다. 흡착탑으로부터 미세입자의 유출을 방지하기 위하여 탑의 상단과 하단에 glass wool과 가는 철망을 압축시켜 설치하였다. 일정한 단

**Table 3. Heat transfer coefficients**

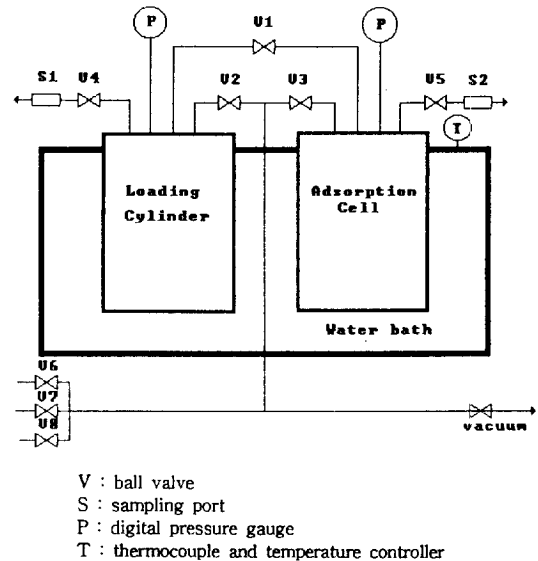
*Internal heat transfer coeff.(h <sub>i</sub> )	9.200e-4 cal/cm <sup>2</sup> ·K·sec
**External heat transfer coeff.(h <sub>e</sub> )	3.4835e-4 cal/cm <sup>2</sup> ·K·sec
Thermal conductivity of wall(k <sub>w</sub> )	0.03824 cal/cm·K·sec
Overall heat transfer coeff.(U <sub>i</sub> )	7.469e-4 cal/cm <sup>2</sup> ·K·sec

$$*\frac{1}{h_i} = \frac{1}{h_{bed}} + \frac{1}{h_w}$$

$$\text{where, } h_{bed} = \frac{4k_c}{R_B}, \frac{k_c}{k_g} \approx 5 + 0.1\text{Re}_p\text{Pr}$$

$$\text{Nu}_{w} \equiv \frac{h_w D_p}{k_g} = 1.6\text{Re}_p^{0.51}\text{Pr}^{(1/3)}$$

\*\*Griffiths & Davis Eq.:  $h_o = 0.5(\Delta T_s/D_o)^{0.25}$ ,  $\Delta T_s$  [°F],  $D_o$  [in.] =  $2R_{Bo}$

**Fig. 1. Schematic diagram of adsorption equilibrium system.**

계시간을 갖는 주기를 연속적으로 수행하기 위해 DOT SYSTEM(Digital Output Time Control System, ART-RONIX SYSTEM INC., FANTACON-F100A)에 의해 제어되는 솔레노이드 밸브를 설치하였다. 흡착단계에서 흡착탑 내의 압력을 일정하게 유지시켜 주기 위해 back pressure regulator를 생성단 부근에 설치하였다. 흐름 총량은 wet test meter(Precision Scientific Co.)를 이용하여 측정하였으며, 시간에 따른 생성물의 농도는 시료채취구(sampling port)로부터 gas syringe를 사용하

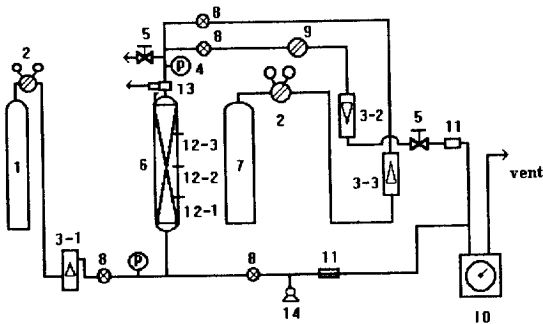


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for breakthrough experiment.

- |                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| 1. Feed gas cylinder  | 9. Back pressure regulator |
| 2. Pressure regulator | 10. Wet test meter         |
| 3. Flowmeter          | 11. Sampling port          |
| 4. Pressure gauge     | 12. Thermocouple           |
| 5. Needle valve       | 13. Pressure transducer    |
| 6. Adsorption bed     | 14. Vacuum pump            |
| 7. Purge gas cylinder |                            |
| 8. Solenoid valve     |                            |

여 시료를 채취한 후 gas chromatography(Shimadzu 8A)를 사용하여 분석하였다. 흡착탑 내의 온도를 구하기 위해 공급단(feed end)에서부터 10, 50, 80 cm 지점에 thermocouple을 삽입하여 기록계에 의해 실험 중 기록되도록 하였으며, 흡착탑위에 pressure transducer를 설치하여 압력의 변화를 시간에 따라 기록하도록 하였다.

### 3-3. 실험방법

#### 3-3-1. 흡착평형실험

순수성분의 흡착평형실험의 경우에는 먼저 실험장치 내를 진공시키고 loading cylinder에 기체를 주입한 후 밸브(V1)를 열어 일정량의 기체를 adsorption cell에 주입시키고 평형에 도달하면 온도와 압력을 측정한다. 혼합기체의 흡착평형실험의 경우에는 장치를 진공시키고 loading cylinder에 두 기체를 차례로 주입하여 혼합기체를 만든 후 혼합물 시료를 채취하고 분석하여 혼합물의 조성을 구한다. 밸브(V1)를 열어 혼합기체를 adsorption cell에 유입시키고 흡착평형에 도달하면 온도와 압력을 측정하고 시료를 채취하여 분석한다.

#### 3-3-2. T.G.A.에 의한 uptake 실험

Sample 제올라이트를 cell 내의 balance 위에 올려 놓고 탈착시키기 위해 He기체를 계속 흘려보내면서 300 °C로 상승시키고 무게변화가 없을 때까지 300°C를 유지한 후, 완전 탈착이 되었을 때 He기체를 계속 흘려

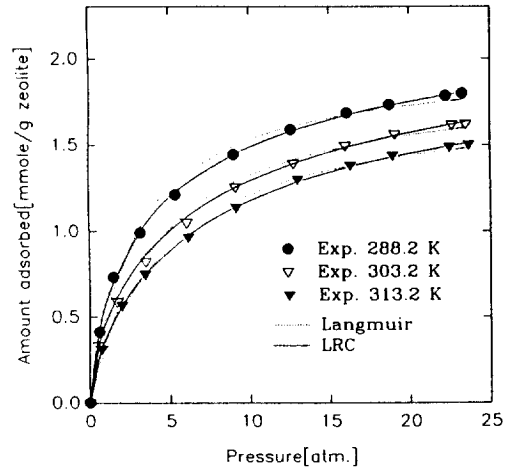


Fig. 3. Adsorption isotherms of CO at several temperatures on 5A zeolite.

보내면서 온도를 실험온도까지 내린다. 그 후 He기체의 공급을 중단하고 실험기체(H<sub>2</sub>, CO)를 일정속도로 흘리면서 시간에 따른 무게변화를 측정하였다. 본 실험에 사용한 T.G.A.는 Shimadzu사의 TGA-50을 사용하였다.

#### 3-3-3. 파과곡선 실험

공급유량을 맞추기 위해 완전포화된 흡착탑에 조작 압력의 기체를 흘려보내면서 back pressure regulator를 조절하였으며, 그 후 진공펌프를 사용하여 흡착탑 내의 벌크유체와 흡착상의 물질을 제거하였다.

가압단계에서는 원료탱크와 연결된 솔레노이드 밸브를 열어줌으로써 일정 시간동안 조작압력까지 가압시키고 이 때 흡착탑 내의 온도와 압력의 변화를 센서에 의해 측정되어 기록되도록 하였다. 흡착단계에서는 흡착탑 내의 압력을 일정하게 유지시키면서 입구와 출구쪽 솔레노이드 밸브를 열어주어 생성물 흐름 중에서 분석 시료(150  $\mu$ l)를 syringe로 채취하였으며, 이 때 온도와 압력의 변화는 센서에 의해 측정되어 기록되도록 하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 흡착등온선

본 연구실에서 제작한 고압 흡착평형 실험장치를 이용하여 구한 5A 성형 zeolite에 대한 CO 및 H<sub>2</sub> 순수 기체에 대한 흡착등온선은 Fig. 3과 4와 같다.

각 기체에 대해 3가지 온도에서 실험하였으며, CO 기체에 대해서는 흡착에 유리한(favorable) 형태의 흡착등온선을 나타내었다. 또한 Langmuir isotherm에 비

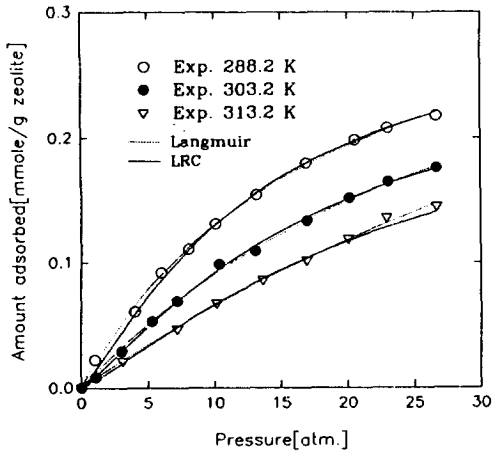


Fig. 4. Adsorption isotherms of  $H_2$  at several temperatures on 5A zeolite.

Table 4. Extended Langmuir isotherm parameters

Gas	$k_1 \times 10^3$	$k_2 \times 10^3$	$k_3$	$k_4$
$H_2$	1.191	-0.004384	2.032E-3	1582
CO	4.323	-0.00809	6.223E-4	1812

해서 Langmuir-Freundlich isotherm이 보다 좋은 예측 결과를 보였다. 위의 실험결과를 이용하여 구한 각 기체의 평균흡착열(heat of adsorption,  $Q$ )은  $H_2$ 의 경우 2,800 cal/gmole이었고, CO의 경우는 5,400 cal/gmole이었다. 또한 Fig. 3과 4에 나타난 바와 같이 순수성분의 흡착등온선은 온도의 영향을 뚜렷히 보이는데, 이는 Extended Langmuir와 LRC식의 매개변수에 온도의 함수의 형태로 반영하였으며, 혼합기체의 흡착평형 실험자료와 비교하여 구한 흡착질간 상호작용매개변수( $\eta_i$ )와 함께 Table 4와 5에 실었다.

Fig. 5와 6은 288.15 K와 303.15 K에서 행한 CO/ $H_2$  계에 대한 혼합물의 흡착평형 자료를 LRC 흡착등온식으로 예측한 결과를 각 기체의 실제흡착량과 예측된 흡착량을 비교하여 나타낸 그림으로 비교적 좋은 예측결과를 보여주고 있다.

#### 4-2. $H_2$ 및 CO 순수성분의 uptake curve

흡착제 내에서의 흡착속도자료를 구하기 위해 T.G.A.

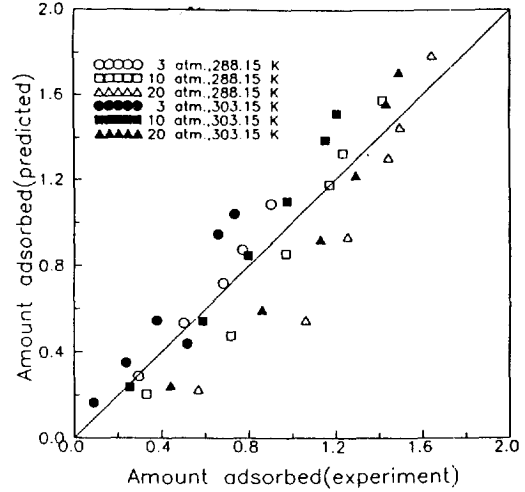


Fig. 5. Comparison of predicted ads. amount by LRC model with experimental ads. amount of CO for CO/ $H_2$  mixture (mmole/g zeolite).

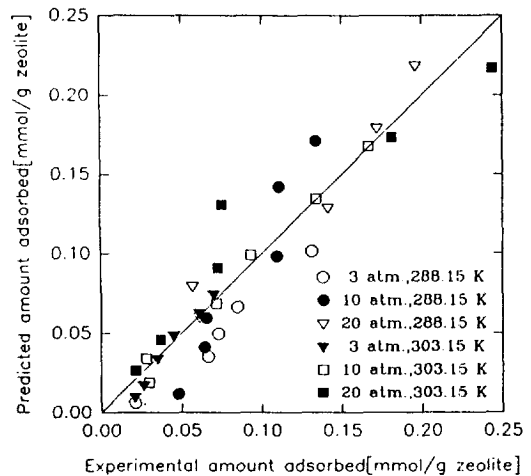


Fig. 6. Comparison of predicted amount adsorbed by LRC model with experimental amount adsorbed of  $H_2$  for CO/ $H_2$  mixture.

방법을 이용하여 얻은 uptake curve를 Fig. 7과 8에 실었다.

Fig. 7은 CO에 대해 T.G.A. 실험으로 구한 uptake cu-

Table 5. LRC parameters and heat of adsorption

Gas	$k_1 \times 10^3$	$k_2 \times 10^3$	$k_3$	$k_4$	$n_i$	$\eta_i$	$Q$ (cal/mole)
$H_2$	0.6982	-0.001336	8.8056E-7	3121.9	1.2073	2.8465	2800
CO	3.5009	-0.003626	1.2445E-3	1580.6	0.7058	0.9516	5400

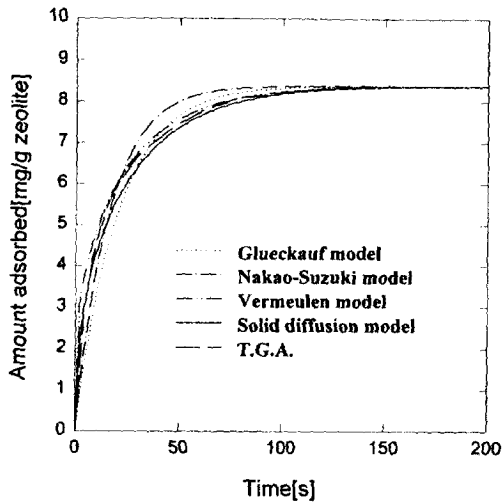


Fig. 7. Uptake curves predicted by several models for CO gas.

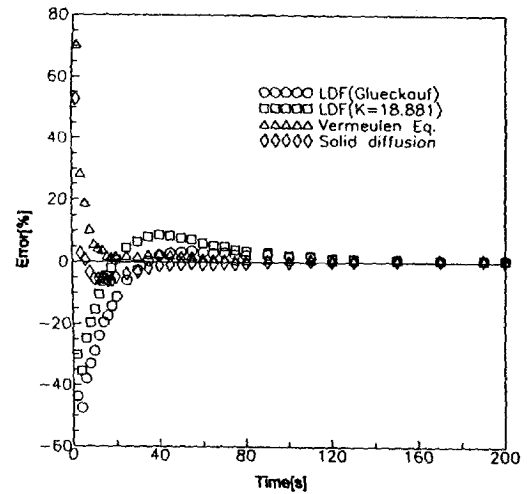


Fig. 9. Uptake error predicted by several models for CO gas.

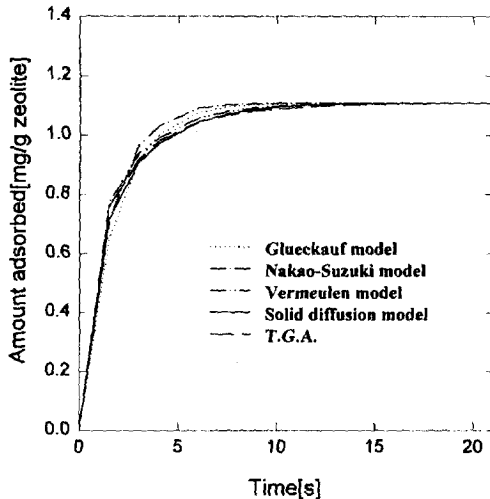


Fig. 8. Uptake curves predicted by several models for H<sub>2</sub> gas.

과 흡착속도 모형에 의해 예측하여 얻은 것을 나타낸 것이며 각 모형의 특성을 잘 보여주고 있다. LDF 모형, Vermeulen 모형 그리고 Nakao-Suzuki 모형은 solid diffusion model에 의해서 유도된 식이므로 최적의 유효 확산계수(effective diffusivity,  $D_e$ )를 구하기 위해 T.G.A. 실험으로 얻은 uptake data와 solid diffusion model을 수치해석적으로 풀어 얻은 흡착량 값의 오차를 최소화 하는 유효 확산계수( $D_e$ )를 구하였으며, 그 값은  $8.1019 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 이 값을 각 모형에 적용한 결과 많은 문헌에 보고된 바와 같이 Glueckauf LDF 모형은

흡착 초기에는 실제값보다 상당히 적은 양을 예측하는 경향을 보이고 있으며, 반면 Vermeulen 모형은 흡착 초기에 실제 값보다 많은 흡착량이 예측되는 경향을 보이고 있고 이는 Vermeulen 모형이 흡착 초기에 많은 양이 흡착되는 매우 유리한 Langmuir 형태의 흡착 등온선이나 비가역적인 흡착등온선을 보이는 경우에 더욱 잘 맞는다는 문헌상의 보고와 합치하고 있다.

또한 T.G.A. 방법의 uptake curve와 위에서 구한 유효 확산계수( $D_e$ )값을 가지는 Nakao-Suzuki 모형을 fitting하여 얻은 CO 기체에 대한 최적 계수(K)는 18.88 이었으며 이 값은 Glueckauf 모형에서의 계수(K=15) 보다는 큰 값을 나타내었다. 이 모형은 그림에서 알 수 있는 바와 같이 흡착초기에는 Glueckauf 모형보다 큰 흡착량을 예측하며 흡착초기에 실제 흡착량과 비교하여 부족한 부분을 시간이 지남에 따라 높은 값의 흡착량으로 상쇄하려는 경향을 보이고 있다.

Fig. 8은 H<sub>2</sub>에 대한 uptake curve를 나타낸 것이며, H<sub>2</sub>에 대해서는 확산계수( $D_e$ )값이  $9.646 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 으로 CO와 비교해서 매우 큰 값을 가졌으며 그림에서 나타난 바와 같이 매우 빨리 흡착 평형에 도달함을 알 수 있다. 각 모형에 의해 예측된 uptake curve는 CO의 경우와 유사하며 Nakao-Suzuki LDF 모형의 계수(K)는 15.71로 fitting되었다.

Fig. 9는 CO 기체에 대해 앞에서 기술한 각 모형의 시간에 따른 예측량의 오차를 보여주는 그림이며, 여기서 y축에 나타난 값은 다음과 같이 정의된 uptake error를 나타낸다.



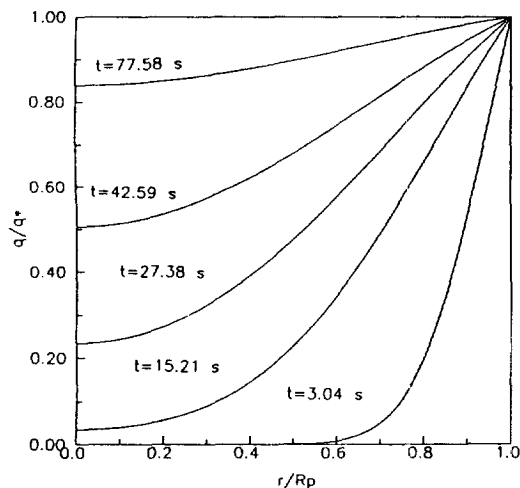


Fig. 10. Profiles of adsorption amount inside a pellet predicted by solid diffusion model.

$$\text{Error}[\%] = \frac{(q_{\text{predicted}} - q_{\text{experimental}})}{q_{\text{experimental}}} \times 100$$

이 그림은 각 모형의 시간에 따른 흡착특성을 뚜렷하게 보여주고 있는데, 고체확산 모형(solid diffusion model)이 가장 좋은 예측치를 보였으며, Glueckauf 모형의 경우에는 이론에 보인 바와 같이  $D_e t/R_p^2$  값이 0.1인  $t=30.4$  sec 부근에서 실험값과 예측값이 정확히 일치하고 그 이후에도 정확한 값을 예측하고 있다.

Fig. 10은 고체확산 모형에 의해 예측된 흡착제 내의 흡착량 profile을 나타낸 것으로 시간에 따라 흡착제가 평형 흡착량에 도달하는 추이를 보여주고 있으며 포물선형의 개형을 보여줌을 알 수 있다. 그러므로 Liaw와 그 동료들[14]이 입자 내에서 포물선형의 흡착량 개형을 가정하여 유도해 LDF 모형과 일치하는 결과를 얻은 사실은 LDF 모형의 우수성을 반영한다고 할 수 있다. 이 그림에서도 사료되는 바와 같이 LDF 모형이 흡착 초기에 잘 맞지 않는 이유가 초기에는 포물선 형태를 띠지 않고 있으며 어느 정도의 시간 후에야 포물선형의 흡착량 개형을 보이기 시작한다는 사실에 있음을 알 수 있다[14]. 위와 같은 사실로 인해 입자 내에 3차이상인 고차의 흡착개형을 도입하여 흡착량을 보다 정확히 예측하려는 여러 많은 연구자들의 연구는 타당성을 가진다고 할 수 있다[1, 8, 9, 25].

T.G.A.에 의한 uptake curve로부터 diffusivity를 구하는 방법[3]은 실험 압력이 저압이므로 실험조건과 같은 다양한 조건의 실험을 통한 계수결정이 보다 합당하다고 할 수 있다.

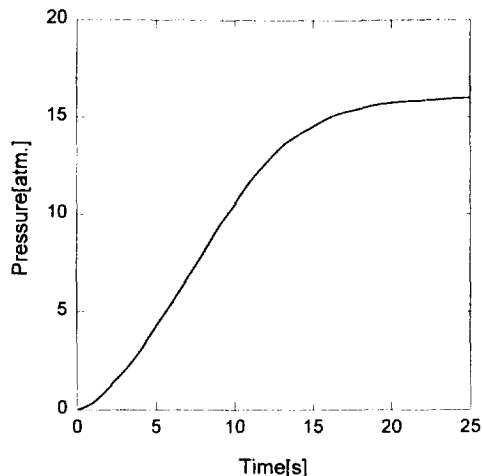


Fig. 11. Pressure histogram of repressurization step to 16 atm.

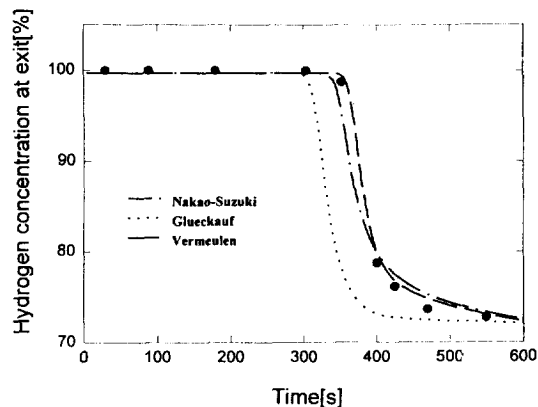


Fig. 12. Comparison of simulation models at 16 atm and 3.15 l/STP/min.

#### 4-3. 모형의 평가

과파실험을 하기 위해 먼저 가압단계를 거쳐 흡착단계에 들어갔으므로 가압시 압력변화 추이는 모사의 입력자료가 될 뿐만 아니라 과파 곡선에도 영향을 미치므로 변화 추이를 Fig. 11에 나타내었으며, 시간에 따른 흡착탑 내 압력변화를 6차의 다항식으로 fitting하여 수치모사에 이용하였다.

Fig. 12는 흡착압력 16 atm, 공급 유량 3.15 l/STP/min의 조작조건하에서 실험에 의한 과파실험 data와 Glueckauf 모형, Vermeulen 모형 그리고 uptake curve를 이용하여 구한 최적의 K 값을 가진 Nakao-Suzuki 모형으로 예측한 과파곡선을 나타내었다.

Glueckauf 모형은 타 모형에 비해 수소의 농도가 초

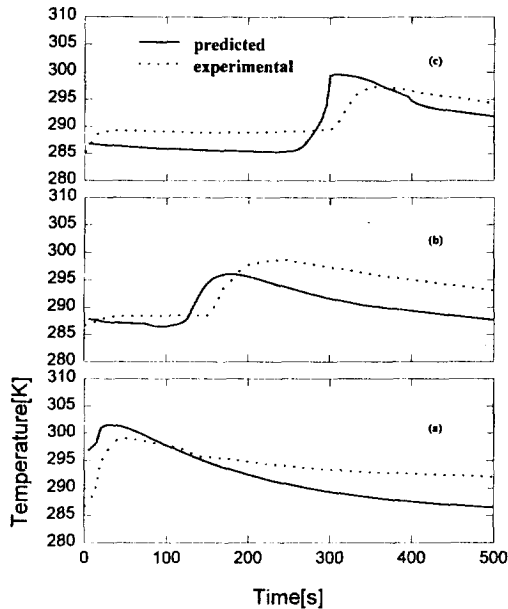


Fig. 13. Temperature histograms at 16 atm and 3.15 l/STP/min.

[Distance from the feed point; (a) 10 cm, (b) 50 cm, (c) 80 cm]

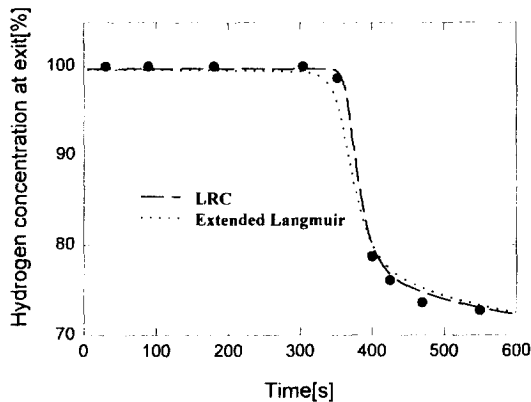


Fig. 14. Effect of isotherm on breakthrough curves predicted by Nakao-Suzuki model at 16 atm and 3.15 l/STP/min.

기농도값으로 떨어지는데 많은 시간이 걸림을 알 수 있으며, Nakao-Suzuki 모형이 파괴시간이나 전체적인 개형을 볼 때 실험값과 비교적 잘 일치하였다.

이론에서 밝힌 바와 같이 보다 정확한 K 값은 외부 농도가 변하는 조건하에서 실험하고 fitting하여 얻은 것이 흡착탑의 모사에는 합리적이나, 농도와 전면의 경사가 급한 경우 농도의 계단 입력에 가깝기 때문에

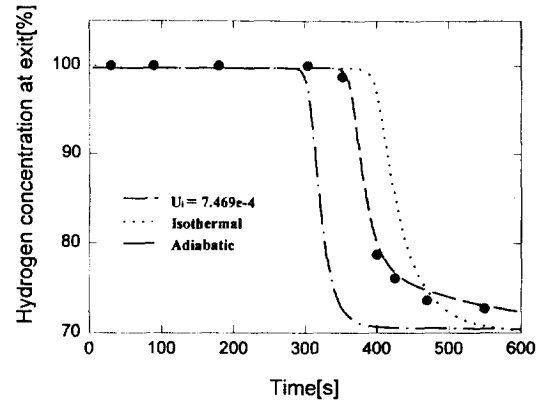


Fig. 15. Effect of temperature on breakthrough curves predicted by Nakao-Suzuki model at 16 atm and 3.15 l/STP/min.

본 실험에서 구한 K 값도 좋은 예측결과를 보이는 것으로 사료된다.

Fig. 13은 흡착탑 내에 설치한 thermocouple로부터 얻은 온도와 Nakao-Suzuki 모형에 의해 얻은 탑 내의 온도 예측치를 함께 나타낸 것이다. 모사에 의한 예측치도 흡착열에 의한 온도상승 효과를 뚜렷히 나타내고 있으며, 어느정도 온도변화 추이를 따라가고 있으나 조성의 예측치에 비해 오차가 상대적으로 큰 이유는 흡착제와 흡착질간은 열적평형상태에 있다는 가정이 무리하게 적용되었다는 것과 이론적인 총괄 열전달계수( $U_i$ ), 흡착열 등의 매개변수값이 부정확성에 기인된다고 사료된다.

Fig. 14는 흡착평형량을 구하기 위해 사용되는 흡착 등온선의 영향을 나타낸 그림으로 예상한대로 LRC가 Extended Langmuir를 사용한 경우보다 좋은 결과를 내었다. 그러므로 흡착탑의 모사를 위해서는 혼합물의 흡착평형량을 정확히 예측하는 등온선을 사용하는 것이 중요함을 알 수 있으며, 흡착속도 매개변수와 함께 흡착탑 모사의 가장 중요한 변수로 작용하게 된다.

#### 4-4. 조작변수에 따른 파과곡선의 영향

##### 4-4-1. 흡착탑 내 온도의 영향

상업화된 공정이나 실험실적 규모의 공정에서 흡착탑의 비등온성이 존재하며 공정 모사와 보다 정확한 흡착공정을 해석하기 위해서는 이러한 영향이 고려되어야 한다. 모형의 평가에서도 언급한 바와 같이 흡착탑 내의 온도는 다른 변수에 많은 영향을 미치는데, 이를 보다 명확히 하기 위해 흡착압력 16 atm, 공급유량 3.15 l/STP/min에서 구한 실험결과와 Nakao-Suzuki 모형으로 등온을 유지할 때와 단열조건일 때의 파과곡선을 Fig.

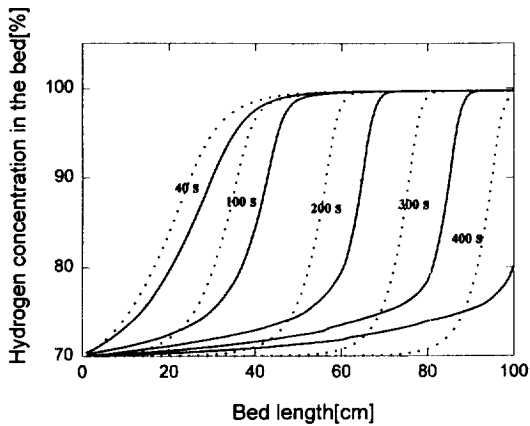


Fig. 16. Concentration profiles in the bed for  $H_2$  gas at 16 atm and 3.15 l/STP/min.

— using energy balance, ... isothermal condition

15에 나타내었다.

단열조건인 경우에는 흡착탑 내의 온도가  $25^\circ\text{C}$  이상으로 상승함을 예측하였으며, 단열인 경우와 마찬가지로 실험에 의한 경우도 온도 상승의 영향으로 흡착제는 평형 흡착량이 적어지므로 파과시간이 빨라짐을 알 수 있었다.

등온조건 하에서는 단열조건 보다 농도와 전면의 경사가 매우 급하였고 훨씬 늦은 파과시간을 예측하였다. 이러한 등온조건하의 파과곡선으로 보아 흡착열이 높은 강흡착질의 농도가 높은 벌크분리(bulk separation)의 경우 실험치를 정확히 예측하려면 에너지수지식이 반드시 필요함을 알 수 있다.

Fig. 16은 Nakao-Suzuki 모형으로 16 atm, 3.15 l/STP/min의 조건에서 예측한 시간에 따른 흡착탑 내의 수소농도 profile을 보여주고 있다. 이 그림에서는 탑 내의 온도가 농도전면의 개형에 미치는 영향을 뚜렷히 보여주고 있다. 등온조건하의 농도파전면(concentration front)은 일정시간이후에 정형(constant pattern)으로 진행하였으며, 에너지수지식이 고려된 예측결과에서는 흡착열에 의한 온도상승 효과로 진행방향의 뒷부분에서 농도전면이 매우 늘어지는 현상이 수치모사에 의해 예측되었고 이로 인해 파과곡선도 등온조건하의 결과보다는 긴 꼬리를 가지는 모습을 보이고 있다.

#### 4-4-2. 압력의 영향

Fig. 17은 일정한 공급유량에서 조작압력의 변화에 따른 파과곡선의 영향을 나타낸 그림이다. 압력이 높을수록 기체의 흡착량이 많아지므로 늦은 파과시간을 보이고 있으며 농도전면이 보다 급한 경사를 가짐을 알

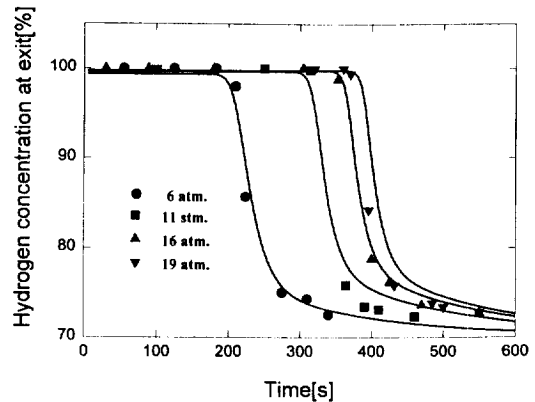


Fig. 17. Effect of adsorption pressure on breakthrough curves predicted by Nakao-Suzuki model at constant feed rate(3.15 l/STP/min).

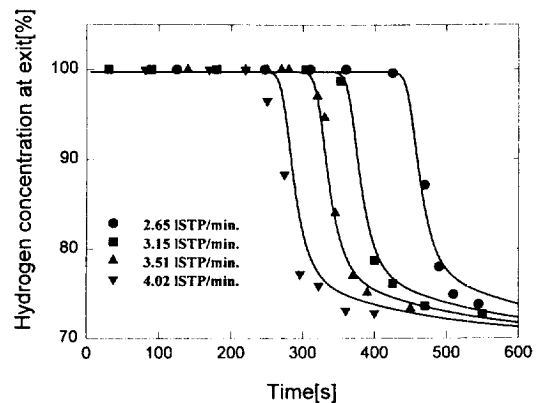


Fig. 18. Effect of feed flow rate on breakthrough curves predicted by Nakao-Suzuki model at constant pressure(16 atm).

수 있으며 순도 또한 약간 상승하였다. 또한 16 atm 이상의 압력에서는 압력을 증가함에 따라 파과시간의 지연효과가 두드러지게 감소함을 알 수 있었으며 이는 흡착제가 한계흡착량에 가깝게 도달함으로써 압력증가에 따른 흡착량의 증가효과가 두드러지지 않기 때문에 나타나는 효과로 사료된다.

#### 4-4-3. 유량의 영향

Fig. 18은 일정한 압력에서 공급기체의 유량을 변화 시킴으로써 파과곡선에의 영향을 살펴본 것이다. 유량이 적을 때 파과시간이 늦어지는 것이 당연하나, 유량이 빠른 두 파과곡선과 유량이 느린 두 파과곡선을 비교해 볼 때 같은 양의 유량의 증감에 의해 비례적인 파과시간차가 나타나지 않고 느린 유량쪽의 파과시간차가 더 증가하는 현상이 나타났다.

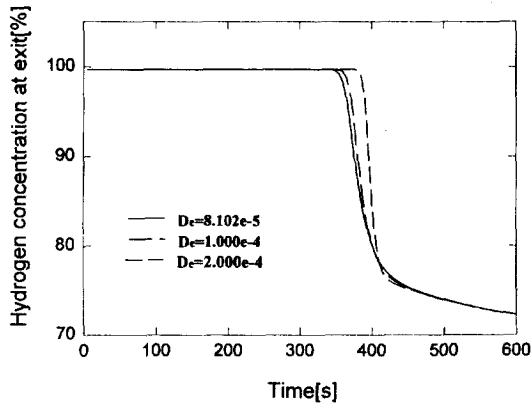


Fig. 19. Effect of diffusivity( $D_e$ ) of CO on breakthrough curves predicted by Nakao-Suzuki model at 16 atm and 3.15 /STP/min.

#### 4-4-4. 유효확산계수( $D_e$ )의 영향

Fig. 19는 파과곡선에 대한 CO 기체의 유효확산계수 값의 영향을 살펴본 것으로 CO 기체의  $D_e$  값이 클수록 매우 급한 경사의 파과곡선을 나타내며, 유효확산계수 값이 작을수록 확산저항이 커서 흡착제가 완전히 포화하는데 더 많은 시간이 요구되므로 파과시간이 빨리 나타났으며 물질전달대가 길어지는 현상을 나타냈다.

## 5. 결 론

제올라이트 5A 성형물을 이용한 CO와 H<sub>2</sub> 기체의 uptake 실험과 CO/H<sub>2</sub>(3:7) 혼합기체에 대한 흡착탑에서의 파과곡선 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CO와 H<sub>2</sub> 순수기체에 대한 T.G.A. 방법을 이용한 uptake curve를 고체확산 모형(solid diffusion model)에 적용하여 분석한 결과 유효확산계수( $D_e$ )값은 각각  $8.1019 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와  $9.646 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를 나타내었다.

(2) 흡착속도식인 Glueckauf 모형, Vermeulen 모형 그리고 Nakao-Suzuki 모형으로 실험적인 uptake curve와 비교한 결과에 의하면 흡착초기에 Glueckauf 모형과 Nakao-Suzuki 모형은 낮은 값을 예측하고, Nakao-Suzuki 모형의 최적 K 값은 CO와 H<sub>2</sub>에 대해 각각 18.881과 15.71이었다.

(3) 각 모형에 대해 흡착압력 16 atm, 공급유량 3.15 /STP/min에서 흡착탑의 파과곡선을 예측한 결과 LRC와 Nakao-Suzuki 흡착속도 모형을 조합한 경우가 실험치와 가장 잘 일치하였으며 탑 내의 온도도 실험치와 비슷한 경향을 보였다.

(4) 흡착열에 의한 탑 내의 온도 상승효과로 파과곡선이 긴 꼬리를 가지는 현상이 나타났고, 예측된 등온

조건하의 파과곡선으로 보아 흡착열이 큰 기체의 벌크 분리의 경우 에너지수지식이 흡착탑의 모사에 필수적임을 알 수 있었다.

## 사용기호

- $A_w$  : cross sectional area of the wall [ $\text{m}^2$ ]
- $B_i$  : Langmuir constant [ $\text{atm}^{-1}$ ]
- $C_i$  : i component concentration in bulk phase [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]
- $C_{pg}, C_{ps}, C_{pw}$  : gas, pellet, and wall heat capacity, respectively [ $\text{cal}/\text{g} \cdot \text{K}$ ]
- $D_e$  : effective diffusivity in zeolite pellet defined by solid diffusion model [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
- $D_m$  : molecular diffusivity [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
- $D_i, D_o, D_L$  : inside, outside, and logarithmic mean diameter of the bed, respectively [ $\text{cm}$ ]
- $h_i, h_o$  : heat transfer coefficient for inside and outside of the bed, respectively [ $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}$ ]
- $k_g, k_w$  : thermal conductivity of gas mixture and wall, respectively [ $\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{K} \cdot \text{s}$ ]
- $K$  : proportionality parameter for Nakao-Suzuki model [-]
- $k_1, k_2, k_3, k_4$  : parameters of LRC & Langmuir parameters' empirical correlations;  $k_1$ [ $\text{mol}/\text{g}$ ],  $k_2$ [ $\text{mol}/\text{g} \cdot \text{K}$ ],  $k_3$ [ $\text{atm}^{-1}$ ],  $k_4$ [ $\text{K}$ ]
- $L$  : bed length [ $\text{cm}$ ]
- $M_A, M_B$  : molecular weight of species A and B, respectively [ $\text{g}$ ]
- $n_i$  : LRC parameter [-]
- $P$  : total pressure [ $\text{atm}$ ]
- $P_c$  : critical pressure [ $\text{atm}$ ]
- $q, q^*$  : amount adsorbed and equilibrium amount adsorbed, respectively [ $\text{mol}/\text{g}$ ]
- $\bar{q}$  : volume-average amount adsorbed in a pellet [ $\text{mol}/\text{g}$ ]
- $Q$  : average heat of adsorption [ $\text{cal}/\text{mole}$ ]
- $r$  : radial distant in zeolite pellet [ $\text{cm}$ ]
- $R$  : gas constant [ $\text{cal}/\text{mole} \cdot \text{K}$ ]
- $R_o$  : average macropore diameter [ $\text{\AA}$ ]
- $R_p$  : radius of pellet [ $\text{cm}$ ]
- $R_{Bi}, R_{Bo}$  : inside and outside radius of the bed, respectively [ $\text{cm}$ ]
- $S_i$  : overall rate of sorption per unit volume of the bed [ $\text{mole}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ]
- $t$  : time [ $\text{s}$ ]
- $T_c$  : critical temperature [ $\text{K}$ ]
- $T_o$  : temperature of atmosphere [ $\text{K}$ ]
- $T$  : pellet or bed temperature [ $\text{K}$ ]

$T_w$  : wall temperature [K]  
 $u$  : superficial velocity [cm/s]  
 $U_i$  : overall heat transfer coefficient based on inside area [cal/cm<sup>2</sup>·K·s]  
 $V_c$  : critical molar volume [cm<sup>3</sup>/mole]  
 $x_w$  : thickness of the wall [cm]  
 $y_i$  : mole fraction of species  $i$  [-]  
 $z$  : axial distance in bed from the inlet [cm]  
 $Z$  : compressibility factor [-]

### 그리스 문자

$\epsilon, \epsilon_p, \alpha, \alpha'$  : macropore, pellet, interpellet and total void fraction, respectively [-]  
 $\rho_g, \rho_p, \rho_B$  : gas density, pellet density and bulk density, respectively [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\omega$  : acentric factor [-]  
 $\eta_i$  : correction factor to account for lateral interaction [-]

### 참고문헌

- Alpay, E. and Scott, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**(2), 499(1992).
- Battrum, M. J. and Thomas, W. J.: *Trans. IChemE.*, **69**, part A, 119(1991).
- Buzanowski, M. A. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(11), 2683(1989).
- Buzanowski, M. A. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**(10), 2589(1991).
- Cen, P. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 758(1986).
- Chihara, K. and Suzuki, M.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **16**(1), 53(1983).
- Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", 2nd Ed., Clarendon Press(1975).
- Do, D. D. and Mayfield, P. L. J.: *AIChE J.*, **33**(8), 1392(1987).
- Do, D. D. and Rice, R. G.: *AIChE J.*, **32**(1), 149(1986).
- Doong, S. J. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **32**(3), 397(1986).
- Garg, D. R. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 791(1973).
- Glueckauf, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540(1955).
- Kikkinides, E. S. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**(6), 1169(1993).
- Liaw, C. H., Wang, J. S. P., Greenkorn, R. A. and Chao, K. C.: *AIChE J.*, **25**, 376(1979).
- Mutasim, Z. Z. and Bowen, J. H.: *Trans. IChemE.*, **69**, part A, 108(1991).
- Nakamura, S.: "Applied Numerical Methods in C", Prentice-Hall(1993).
- Nakao, S. I. and Suzuki, M.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **16**(2), 114(1983).
- Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **31**(12), 2017(1985).
- Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Technology", John Wiley & Sons(1984).
- Sircar, S., Kumar, R. and Anselmo, K. J.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **22**, 10(1983).
- Sun, L. M. and Meunier, F.: *AIChE J.*, **37**(2), 244(1991).
- Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths(1987).
- Yang, R. T. and Doong, S. J.: *AIChE J.*, **31**(11), 1829(1985).
- Yang, R. T., Doong, S. J. and Cen, P.: *AIChE Sym. Ser.*, **81**, 242, 84(1985).
- Yao, C. and Tien, C.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**(2), 457(1992).