

거대 및 미세기공 유효 확산계수의 새로운 추정방법

송 동 익

경북대학교 화학공학과
(1994년 8월 24일 접수, 1995년 1월 28일 채택)

A New Estimation Method for the Macropore and Micropore Effective Diffusivities

Dong-Ik Song

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University
(Received 24 August 1994; accepted 28 January 1995)

요 약

단일 및 두 유효 확산계수 확산모델의 분산이나 2차 모멘트의 일치를 통해 구한, 단일 유효 확산계수와 거대 및 미세기공(혹은 거대기공 및 고상)의 두 유효 확산계수간의 관계로부터 이중기공 크기 분포를 갖는 입자의 두 유효 확산계수를 추정할 수 있는 새로운 추정방법을 소개하였다. 알루미나와 제올라이트 5A 입자 충전층에 대한 n-부탄의 흡착 실험 자료를 이용하여 새로운 추정방법의 적합성을 보였다.

Abstract—A new method to estimate the macro- and micropore(or macropore and solid phase) effective diffusivities of the bidisperse particles was introduced. This method used the relationship between the single and two effective diffusivities which was obtained by matching the second moments or variances from the single and two effective diffusivity diffusion models. It was shown that the new method was suitable for estimation of the two effective diffusivities, based on the results of experiments to adsorb n-butane gas in the beds packed with alumina or zeolite 5A particles.

1. 서 론

이중기공 크기 분포를 가지는 입자는 불균일 촉매, 압력순환식 흡착(pressure swing adsorption) 등 여러 공정분야에서 널리 사용되고 있다. 이 공정의 속도는 입자 내에서의 확산 속도에 의해 지배되는 것이 보통이며 따라서 거대 및 미세기공의 유효 확산계수를 추정하는 것이 공정 해석의 중요한 부분을 차지한다. 입자 내의 유효 확산계수를 추정하는 여러 모델들이 제안되었으나 [1, 2] 복잡한 기공 구조와 관련된 bulk, Knudsen, 표면 확산 등의 여러 확산 기구로 인해 신뢰할 만한 모델은

아직 없으며 현재로서는 실험을 통해 직접 확산계수를 추정하는 것이 최선이라 간주되고 있다. 실험적 측정법은 여러 가지가 소개되었으나 [2, 3] 여기서는 이중기공 크기 분포를 갖는 입자로 채워진 흡착탑의 입구에서 흡착가스를 펄스로 주입한 경우에 탈출구에서의 응답 곡선으로부터 유효 확산계수를 추정하는 크로마토그래픽 펄스기법에 국한해 적용해 보았다.

흡착탑의 동적 거동을 나타내는 모델로는 수식 측면에서 가장 간단하면서도 모사 측면에서 실제에 가까운 복잡한 모델과 근사한 결과를 보이는 선형 속도 모델을 비롯하여 축방향 분산, 외부경막 물질 전달, 입자 내 거대

및 미세기공 유효확산계수, 가역 선형흡착속도 등을 고려한 보다 실제에 가까운 복잡한 모델에 이르기까지 다양한 여러 모델이 제안되었다[3]. Raghavan과 Ruthven[4]은 총괄 물질전달계수를 사용한 지극히 단순화된 선형속도모델과 복잡한 모델의 분산(variance) 혹은 2차 모멘트를 일치시킴으로서 선형속도모델의 총괄 물질전달계수와 복잡한 모델의 축방향 분산, 외부경막 물질전달, 흡착평형상수, 그리고 입자 내의 거대 및 미세기공 유효확산계수간의 관계를 구하였다. Kim[5]은 이를 확장하여 단일 유효확산계수 확산모델(이하 단일 확산계수모델)과 거대 및 미세기공의 두 유효확산계수 확산모델(이하 두 확산계수모델)간의 2차 모멘트일치를 통해 단일 유효확산계수(D_p)와 거대 및 미세기공(혹은 거대기공 및 고상)의 두 유효확산계수(D_a , D_i 또는 D_a , D_c)간의 관계를 도출하였다. 또한 Kim[5]은 실제로 이중의 기공크기분포를 가지는 입자를 수식측면에서 보다 단순한 단일 기공크기분포를 갖는다고 모식화한 경우에 대해서 기지의 거대 및 미세기공 유효확산계수로부터 단일 확산계수모델의 단일 유효확산계수를 도출한 관계식에서 계산하였으며 아울러 이러한 관계식이 성립할 수 있는 기준을 제시한 바 있다. 본 고에서는 그 역과정, 즉 이중기공크기분포를 가지는 입자충전층을 단일 확산계수모델을 사용하여 모식화한 경우에 응답 곡선의 곡선마춤(curve fitting)을 통해 추정된 단일 유효확산계수로부터 미지의 거대 및 미세기공의 두 유효확산계수를 계산하는 방법을 소개하고자 한다.

2. 새로운 추정방법

모멘트법을 사용하여 두 유효확산계수를 구하기 위해서는 일반적으로 탑 내의 공극속도나 충전입자의 크기를 달리하면서 여러 차례의 실험을 행하여야 한다[6, 7]. 그러나 Kim[5]이 도출한 관계식을 이용하면 충전 입자의 크기를 달리한 단 두 차례의 실험을 통해 두 유효확산계수를 계산할 수 있다.

축방향분산, 외부경막 물질전달 그리고 입자 내 기공확산과 가역 선형흡착속도식을 가정한 경우의 단일 확산계수모델[8]과 거대 및 미세기공의 두 확산계수모델[6]의 분산을 일치시키면 축방향분산과 외부경막 물질전달저항 그리고 흡착속도에 의한 흡착저항 등은 서로 상쇄되어 입자내부의 기공확산저항만으로 구성된 다음 식으로 주어지며, 이는 축방향분산을 무시한 플러그 흐름과 흡착평형을 가정한 경우에 Kim[5]이 도출한 관계식과 일치한다.

$$\frac{R_p^2}{D_p} = \frac{R_p^2}{D_a} + B \frac{r_c^2}{D_i} \quad (1)$$

Table 1. Parameters used in the simulation of the adsorption bed packed with alumina

| |
|--|
| System: n-butane-helium on alumina at 30°C |
| $L = 11.2$ cm; $v = 8$ cm/sec; $\epsilon = 0.395$ |
| $\epsilon_a = 0.362$; $\epsilon_i = 0.415$; $\epsilon_b = 0$ |
| $r_c = 0.0024$ cm; $R_p = 0.0272, 0.0384, 0.0537$ cm; $\rho_p = 0.664$ g/cm ³ |
| $K = 870$ cm ³ /g; $k_a = 600$ cm ³ /g·sec |
| $D_a = 0.032$ cm ² /sec; $D_i = 0.0004$ cm ² /sec |
| $D_m = 0.438$ cm ² /sec; $D_s = 0.344 D_m + 0.032$ ev [cm ² /sec] |
| $Sh = \frac{2R_p k_f}{D_m} = 2 + 1.45 Sc^{1/3} Re^{1/2}$ |

여기서

$$B = \frac{1}{1 - \epsilon_a - \epsilon_b} \left(\frac{\epsilon_i + \rho_p K}{\epsilon_a + \epsilon_i + \rho_p K} \right)^2 \quad (2)$$

두 유효확산계수를 추정하기 위한 가장 간단한 방법으로는 한 입자크기 R_p 에 대한 하나의 실험응답곡선과 두 확산계수모델의 곡선마춤을 생각할 수 있으나 이는 두 유효확산계수간의 상호간섭으로 인해 다수의 국부 최소점이 존재하므로 불가능하다. 왜냐하면 이 실험응답곡선과 단일 확산계수모델과의 곡선마춤을 통해 최적의 단일 유효확산계수 D_p 를 결정할 경우에 식 (1)로부터 (r_c^2/D_i , R_p^2/D_a)의 관계는 기울기가 $-B$ 이며 y 축과의 절편이 R_p^2/D_p 인 직선으로 되며 제 1상한 영역 내의 직선상에 존재하는 모든 쌍의 (r_c^2/D_i , R_p^2/D_a), 즉 모든 쌍의 (D_a , D_i)는 실험응답곡선을 만족하는 것으로 되므로 단 한차례의 실험을 통한 응답곡선과 두 확산계수모델의 곡선마춤으로는 D_a 와 D_i 를 추정할 수 없다. 이러한 관계를 정량적으로 설명하기 위해 먼저 알루미늄 나입자에 대한 Table 1의 실험자료를 이용하여 입자반경이 0.0384 cm인 경우에 대한 단일 유효확산계수를 식 (1)로부터 계산하였다. 계산된 D_p 는 0.02149 cm²/s이며 단일 확산계수모델을 사용하여 계산한 응답곡선($C_{1,model}$)과 두 유효확산계수 D_a 와 D_i 를 변화시켜 가면서 계산한 두 확산계수모델의 응답곡선($C_{2,model}$)간의 오차제곱의 합을 다음으로 정의한 후, 이의 상용대수를 취한 결과를 3차원과 등고선 그림으로 Fig. 1과 2에 각기 나타내었다.

$$S(D_a, D_i) = \sum_{i=1}^N \{C_{2,model}(t_i; D_a, D_i) - C_{1,model}(t_i; D_p = 0.02149)\}^2 \quad (3)$$

Fig. 1과 2는 주어진 D_p 에 대해 정성적으로 설명된 (r_c^2/D_i , R_p^2/D_a)의 직선관계를 잘 보여주고 있으며 또한 직선상에서 다수의 국부 최소점이 존재함을 극명하게

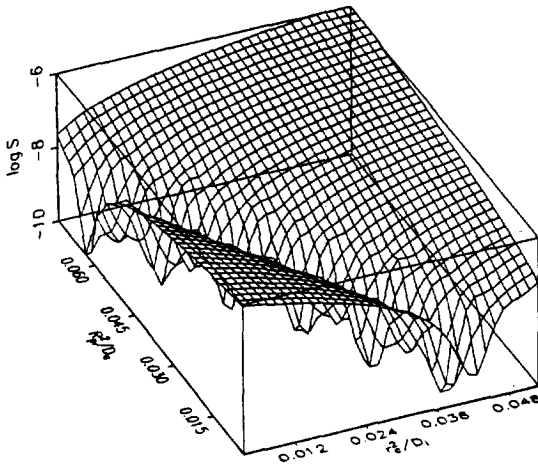


Fig. 1. Three dimensional plot for the surface of the sum of the error squares.

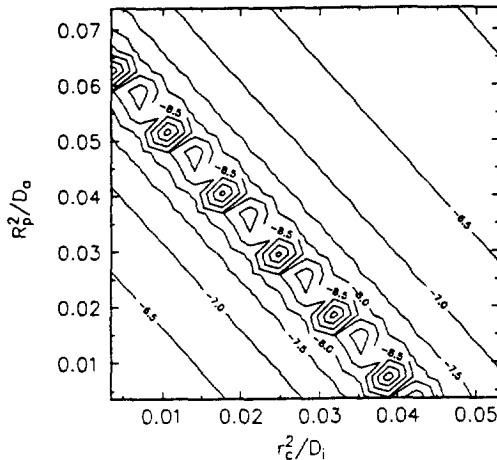


Fig. 2. Two-dimensional contour plot for the sum of the error squares.

나타내고 있다. 이로부터 단 하나의 실험응답곡선에서 곡선마춤을 통해 D_a 와 D_i 를 추정하는 것은 불가능함을 알 수 있다.

미세기공의 대부분은 미세입자 내의 기공에 의해 형성되며 미세입자를 결합체 등으로 성형하거나 압출하여 큰 입자로 만들 경우 미세입자간의 기공을 통해 대부분의 거대기공이 형성된다. 일반적으로 성형입자의 크기를 달리하고자 하는 경우에는 실험의 편의상 크기가 같은 미세입자를 성형하여 큰 입자로 만든 후 분쇄·분급을 통해 크기가 다른 입자를 제조한다. 이 경우 입자반경만 다르고 겉보기 밀도와 각 체적분율 ε_a , ε_i , ε_p 는 모두 같게 된다. 또한 흡착평형상수 K 는 온도만의 함

수이며 선형흡착을 위해 흡착질을 소량주입하는 크로마토그래픽 펄스기법의 경우 등온흡착을 가정할 수 있으므로 식 (2)에서 정의된 B 는 입자크기와 무관한 상수로 된다. 따라서 반경이 r_c 인 미세입자를 큰 입자로 성형한 후 분쇄·분급을 통해 얻은 입자의 반경이 각기 R_{p0} 와 R_{p1} 이라 할 때, 두 유효확산계수 D_a 와 D_i 는 입자의 크기변화와 무관하므로 식 (1)은 각 입자크기에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있으며, 이 때 단일 유효확산계수 D_p 는 식 (1)에 의해 성형입자크기의 함수로 된다.

$$\frac{R_{p0}^2}{D_{p0}} = \frac{R_{p0}^2}{D_a} + B \frac{r_c^2}{D_i} \quad (4)$$

$$\frac{R_{p1}^2}{D_{p1}} = \frac{R_{p1}^2}{D_a} + B \frac{r_c^2}{D_i} \quad (5)$$

위의 두 식에서 D_a 와 D_i 를 구하면,

$$D_a = \frac{D_{p0}D_{p1}(\xi - 1)}{D_{p0}\xi - D_{p1}} \quad (6)$$

$$D_i = \left(\frac{r_c}{R_{p0}} \right)^2 \frac{D_{p0}D_{p1}B(\xi - 1)}{\xi(D_{p1} - D_{p0})} \quad (7)$$

여기서

$$\xi = \left(\frac{R_{p1}}{R_{p0}} \right)^2 \quad (8)$$

따라서 충전입자의 크기를 달리해 흡착가스의 펄스주입에 따른 크로마토그래픽 응답곡선을 얻고 이 실험응답곡선과 단일 확산계수모델의 시간영역에서의 곡선마춤을 통해 입자의 크기에 따른 두 단일 유효확산계수 D_{p0} 와 D_{p1} 을 추정하면 이중기공크기분포를 갖는 입자의 D_a 와 D_i 는 위의 간단한 식으로부터 계산할 수 있다.

제올라이트입자의 경우에는 이중기공크기분포를 가지는 입자에 대해 적용하는 확산상과 흡착상으로 된 미세입자에 대한 확산식을 그대로 사용하기도 하나, 미세기공이 매우 작아서 기공 내 확산물질과 기공벽을 구성하는 원자간의 상호작용으로 인해 일반적으로 확산상만 존재한다고 생각하는 고체 확산식(solid diffusion equation)을 이용하기도 한다. 미세기공의 유효확산계수 D_i 는 제올라이트 결정에 대한 고상(solid phase) 유효확산계수 D_s 로 바뀌게 되며 이들간의 관계는 $D_i = K'D_s$ 로 주어진다. 축방향분산, 외부경막 물질전달 그리고 입자 내 기공확산과 가역 선형흡착속도식을 가정한 경우의 단일 확산계수모델[8]과 제올라이트류의 입자에 대한 거대기공 및 고상의 두 유효확산계수 확산모델[부록참조]의 분산을 일치시키면 앞서와 마찬가지로 축방향분산과 외부경막 물질전달저항 그리고 흡착속도

에 의한 흡착저항 등은 서로 상쇄되어 입자내부의 확산저항만으로 구성된 다음 식을 얻을 수 있으며, 이 또한 축방향 분산을 무시한 플러그흐름과 흡착평형을 가정한 경우에 제올라이트류의 입자에 대해 Kim[5]이 도출한 관계식과 일치하고 있다.

$$\frac{R_p^2}{D_p} = \frac{R_p^2}{D_a} + Z \frac{r_c^2}{D_r} \quad (9)$$

여기서

$$Z = \frac{(1 - \varepsilon_a - \varepsilon_b)K'}{\{\varepsilon_a + (1 - \varepsilon_a - \varepsilon_b)K'\}^2} \quad (10)$$

K' 는 미세입자체적기준 흡착농도에 대한 흡착평형상수로서 흡착제 무게에 기준한 흡착농도에 대한 흡착평형상수 K 와는 다음의 관계가 성립한다.

$$\rho_p K = (1 - \varepsilon_a - \varepsilon_b)K' \quad (11)$$

앞서와 마찬가지로, 제올라이트 결정의 크기는 같으며 성형된 입자의 크기만 다를 경우 다음 식에서 D_a 와 D_r 를 계산할 수 있다.

$$D_a = \frac{D_{p0}D_{p1}(\xi - 1)}{D_{p0}\xi - D_{p1}} \quad (12)$$

$$D_r = \left(\frac{r_c}{R_{p0}} \right)^2 \frac{D_{p0}D_{p1}Z(\xi - 1)}{\xi(D_{p1} - D_{p0})} \quad (13)$$

3. 적용례

크로마토그래픽 펄스기법은 흡착탑의 성질상 실험에서 구하고자 하는 확산계수 이외의 전달속도관련 계수들(축방향 분산, 외부경막 물질전달, 흡착속도상수 등)과 흡착평형상수를 포함하게 되므로 실험 또는 상관식에서 이들의 정확한 추정이 선행되어야 비로소 확산계수를 정확히 추정할 수 있다는 피할 수 없는 단점을 지니고 있다. 여기서는 이러한 복잡한 문제를 피하고, 2절에서 제안된 새로운 추정방법의 적합성만을 조사하기 위해 모멘트법이나 상관식에서 구한 흡착평형 및 전달속도 관련 계수들을 기지의 매개변수라 간주하고 단지 확산계수(들)만이 미지의 매개변수라고 가정해 적용해 보았다.

3-1. 알루미늄입자

2절의 추정방법을 검증하기 위해 Hashimoto와 Smith[7]가 행한 이중기공크기분포를 가진 알루미늄입자 충전층에 대한 n-부탄의 흡착실험자료(Table 1 참조)를 사용하였다. 모멘트법을 이용한 이들의 실험결과에 의

Table 2. Single effective diffusivities for the hypothetical response curves generated using the two effective diffusivity diffusion model for the bed packed with alumina

| R_p cm | D_p cm ² /s | |
|------------|--------------------------|--------------|
| | from curve fitting | from eq. (1) |
| (1) 0.0272 | 0.01622 | 0.01620 |
| (2) 0.0384 | 0.02152 | 0.02149 |
| (3) 0.0537 | 0.02563 | 0.02560 |

Table 3. Macro- and micropore effective diffusivities computed using eqs. (6) and (7) for the bed packed with alumina

| D_a cm ² /s | D_i cm ² /s | remarks |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| 0.03207 | 3.999×10^{-4} | (1) & (2) |
| 0.03203 | 4.010×10^{-4} | (2) & (3) |
| 0.03205 | 4.003×10^{-4} | (1) & (3) |

하면 30°C에서의 거대 및 미세기공 유효확산계수는 각각 3.2×10^{-2} 과 4.0×10^{-4} cm²/sec로 밝혀졌다. Table 1에 주어진 전달속도 관련자료와 두 유효확산계수를 이용하여 흡착기체가 펄스로 주입된 경우의 시간영역 해를 Dang과 Gibilaro[9]에 의해 제안된 Laplace변환 해의 수치 역변환을 통해 계산하였으며 이를 가상의 실험 응답곡선이라 간주해 단일 확산계수모델과의 시간영역에서의 곡선마춤을 통해 최적의 유효확산계수 D_p 를 추정하였다. 곡선마춤시 사용한 목적함수는 다음과 같으며, 단일변수에 대한 최적화 기법은 Press 등[10]이 제안한 방법을 이용하였다.

objective function(D_p)

$$= \sum_{i=1}^N \{C_{exp}(t_i) - C_{1,model}(t_i; D_p)\}^2 \quad (14)$$

여기서 단일 확산계수모델의 시간영역 해는 마찬가지로 Laplace변환 해의 수치 역변환을 통해 구하였다.

각 입자크기에 대한 가상의 실험응답곡선으로부터 곡선마춤을 통해 추정된 D_p 와 식 (1)에서 계산된 D_p 값을 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 크로마토그래픽 펄스방법에서 구하게 되는 확산계수의 오차가 약 25%임을 감안하면[7] Table 2의 두 단일 유효확산계수는 매우 잘 일치하고 있으며, 이로부터 Kim[5]이 보고한 바와 같이 식 (1)의 분산 또는 2차 모멘트의 일치를 통한 단일 유효확산계수와 두 유효확산계수간의 관계는 대부분의 실험조건하에서 성립함을 확인할 수 있었다. 또한 임의의 두 입자크기에 대한 두 D_p 값을 이용하여 식 (6)-(7)에서 계산한 두 유효확산계수를 Table 3에 수

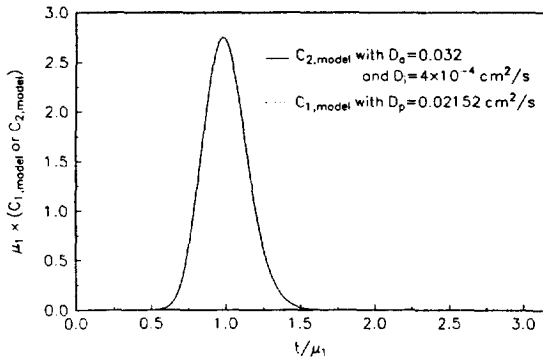


Fig. 3. Comparison between the generated hypothetical experimental and the curve-fitted response curves for the bed packed with the alumina pellet of $R_p = 0.0384$ cm.

Table 4. Parameters used in the simulation of the adsorption bed packed with zeolite 5A

| |
|--|
| System: n-butane-helium on zeolite 5A at 175°C |
| $L = 10.8$ cm; $v = 8$ cm/sec; $\epsilon = 0.415$ |
| $\epsilon_a = 0.321$; $\epsilon_i = 0.253$; $\epsilon_b = 0.074$ |
| $r_r = 0.000186$ cm; $R_p = 0.0114, 0.0271, 0.0384$ cm; $\rho_p = 1.205$ g/cm ³ |
| $K = 500$ cm ³ /g ($K' = 996^\circ$); $k_a = 2000$ cm ³ /g·sec ^b ($k_a' = 0.247$ cm/sec) |
| $D_a = 0.0303$ cm ² /sec; $D_i = 1.99 \times 10^{-7}$ cm ² /sec ^d ($D_i = 2 \times 10^{-10}$ cm ² /sec ^e) |
| $D_m = 0.755$ cm ² /sec; $D_e = 0.17 D_m + 0.009$ ev[cm ² /sec] |
| $Sh = \frac{2R_p k_i}{D_m} = 2 + 1.45 Sc^{1/3} Re^{1/2}$ |

- a. computed from $\rho_p K = (1 - \epsilon_a - \epsilon_b)K'$
 b. assumed value

c. computed from $k_a' = \frac{r_r}{3} \frac{\rho_p}{1 - \epsilon_a - \epsilon_b} k_a$

d. computed from $D_i = K'D$

e. taken from Chiang et al.[11]

록하였다. 새로운 추정방법을 사용하여 구한 두 유효 확산계수는 가상의 실험응답곡선 생성시에 사용된 두 유효확산계수와 잘 일치하므로 새로운 추정방법이 이 중기공크기분포를 갖는 입자의 D_a 와 D_i 추정시에 적합함을 알 수 있었다. Fig. 3에는 한 입자크기에 대한 가상의 실험응답곡선과 이 응답곡선과의 곡선마춤에 의해 구한 최적의 D_p 값을 이용해 계산한 단일확산계수모델의 응답곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 두 응답곡선은 서로 잘 일치하고 있어 곡선마춤을 통해 구한 값이 최적치임을 확인할 수 있었다.

Table 5. Single effective diffusivities for the hypothetical response curves generated using the two effective diffusivity diffusion model for the bed packed with zeolite 5A

| R_p cm | D_p cm ² /s | |
|------------|--------------------------|------------------------|
| | from curve fitting | from eq. (1) |
| (1) 0.0144 | 4.462×10^{-4} | 4.461×10^{-4} |
| (2) 0.0271 | 2.362×10^{-3} | 2.359×10^{-3} |
| (3) 0.0384 | 4.401×10^{-3} | 4.392×10^{-3} |

Table 6. Macro- and micropore effective diffusivities computed using eqs. (6) and (7) for the bed packed with zeolite 5A

| D_a cm ² /s | D_i cm ² /s | Remarks |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| 0.0307 | 1.99×10^{-7} | (1) & (2) |
| 0.0307 | 1.99×10^{-7} | (2) & (3) |
| 0.0307 | 1.99×10^{-7} | (1) & (3) |

Table 7. Single effective diffusivities for the hypothetical response curves generated using the zeolite-type two effective diffusivity diffusion model for the bed packed with zeolite 5A

| R_p cm | D_p cm ² /s | |
|------------|--------------------------|------------------------|
| | from curve fitting | from eq. (9) |
| (1) 0.0144 | 4.466×10^{-4} | 4.465×10^{-4} |
| (2) 0.0271 | 2.364×10^{-3} | 2.361×10^{-3} |
| (3) 0.0384 | 4.405×10^{-3} | 4.396×10^{-3} |

3-2. 제올라이트입자

Hashimoto와 Smith[6]에 의해 행해진 제올라이트 5A 입자 충전층에 대한 n-부탄의 흡착실험자료(Table 4 참조)를 바탕으로 거대 및 미세기공 유효확산계수(D_a 와 D_i)와 거대기공 및 고상 유효확산계수(D_a 와 D_e)를 앞서와 같은 방법으로 추정해 보았다. Table 4에 주어진 175°C에서의 거대 및 미세기공의 두 유효확산계수를 비롯한 전달속도 관련계수들을 이용하여 가상의 실험응답곡선을 만든 후 이를 단일 확산계수모델과의 시간영역에서의 곡선마춤을 통해 각 입자크기에 따라 추정한 최적의 D_p 와 식 (1)에서 계산한 D_p 값을 Table 5에 수록하였으며 알루미늄입자의 경우와 마찬가지로 제올라이트 입자의 경우에도 두 D_p 값은 서로 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. Table 6에는 임의의 두 입자크기를 택해 새로운 추정방법[식 (6)-(7)]으로 계산된 두 유효확산계수를 나타내었다. 알루미늄입자에 대한 결과와 마찬가지로 계산된 값들은 가상의 실험응답곡선 생성시 사용된 두 유효확산계수(Table 4 참조)와 잘

Table 8. Macropore and solid-phase effective diffusivities computed using eqs. (12) and (13) for the bed packed with zeolite 5A

| D_a cm ² /s | D_s cm ² /s | Remarks |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| 0.0307 | 2.00×10^{-10} | (1) & (2) |
| 0.0307 | 2.00×10^{-10} | (2) & (3) |
| 0.0307 | 2.00×10^{-10} | (1) & (3) |

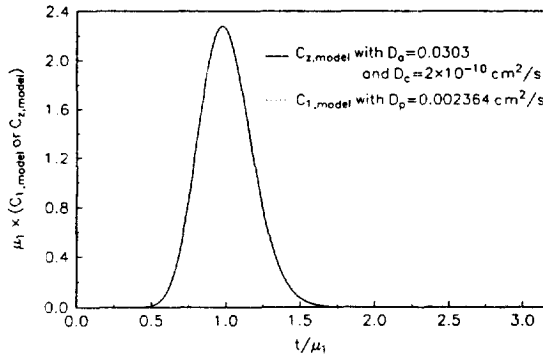


Fig. 4. Comparison between the generated hypothetical experimental and the curve-fitted response curves for the bed packed with the zeolite 5A pellet of $R_p = 0.0271$ cm.

일치하고 있어 새로운 추정방법이 제올라이트 입자의 경우에도 적용될 수 있음을 보이고 있다.

제올라이트 결정입자에 대해 고체 확산식을 채택한 경우에도 마찬가지로 방법을 적용할 수 있다: 즉, Table 4에 주어진 거대 및 고상 유효확산계수와 기타의 전달 속도 관련계수들을 사용하여 가상의 실험응답곡선을 제조한 후 이를 단일 확산계수모델과의 곡선마춤을 통해 최적의 D_p 를 추정하였으며 이를 식 (9)에서 계산한 D_p 값과 함께 Table 7에 수록하였다. 고체 확산식을 적용한 제올라이트입자의 경우에도 분산이나 2차 모멘트 일치에 의한 단일 유효확산계수와 거대기공 및 고상 유효확산계수간의 관계를 나타내는 (9)식이 적절함을 확인할 수 있었다. 임의의 두 입자크기를 택해 식 (12)-(13)에서 계산한 두 유효확산계수를 Table 8에 나타내었으며, 이 값들이 가상의 실험응답곡선 제조시 사용된 두 유효확산계수(Table 4 참조)와 잘 일치하고 있는 점으로 미루어 제올라이트 결정입자에서의 확산 현상을 설명하기 위해 고체 확산식을 택한 경우에도 본 방법을 적용할 수 있음을 확인하였다. 한 입자크기를 택해 계산한 가상의 실험응답곡선과 이 응답곡선과의 곡선마춤을 통해 구한 최적의 D_p 값으로 계산한 응답곡선을 Fig. 4에 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이

두 응답곡선은 서로 잘 일치하고 있어 곡선마춤을 통해 구한 값이 최적치임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

단일 및 두 확산계수모델의 분산이나 2차 모멘트의 일치를 통해 구한, 단일 유효확산계수와 거대 및 미세기공(혹은 거대기공 및 고상)의 두 유효확산계수간의 관계로부터 이중기공크기분포를 가지는 입자의 두 유효확산계수를 구하는 새롭고 간단한 방법을 제시하였다.

이중기공크기분포를 갖는 성형입자를 파쇄한 후 분급하여 얻어진 입자로 충전된 층을 통한 크로마토그래픽 펄스기법을 통해 응답곡선을 얻고 이를 단일 확산계수 모델을 사용하여 곡선마춤을 행하면 단일 유효확산계수를 얻을 수 있다. 충전입자의 크기를 달리해 똑같은 실험을 반복하면 또다른 단일 유효확산계수를 얻을 수 있으며 두 입자크기에 따른 두 단일 유효확산계수를 이용하여 제안된 추정식에서 두 유효확산계수를 계산할 수 있다.

새로운 추정방법을 검증하기 위해 알루미늄 혹은 제올라이트 5A입자로 충전된 층에 대한 n-부탄의 흡착실험자료를 이용하여 제안된 추정방법을 적용해 보았으며 계산된 두 유효확산계수는 가상의 실험응답곡선제조시 사용된 두 유효확산계수와 잘 일치하고 있어 제안된 방법이 적합함을 확인하였다.

사용기호

- B : variable defined in eq. (2)
- C : concentration in the mobile fluid of the bed
- \bar{C} : Laplace transform of the concentration C
- C_a : concentration in the stationary fluid of the macropore
- D_a : macropore effective diffusivity
- D_s : solid-phase effective diffusivity of the zeolite crystal
- D_i : micropore effective diffusivity
- D_m : molecular diffusivity of the n-butane in the gas mixture
- D_p : single effective diffusivity in the pellet
- D_z : axial dispersion coefficient based upon the column cross-sectional area
- k_a : adsorption rate constant
- k_a' : adsorption rate constant for the zeolite pellet
- k_f : external film mass transfer coefficient
- K : adsorption equilibrium constant
- K' : adsorption equilibrium constant for the zeolite

pellet

- L : bed length
 N : number of data points
 q : adsorbed concentration based upon the volume of the zeolite crystal
 r_c : radius of the microparticle, or zeolite crystal
 R : radial coordinate in the pellet
 Re : Reynolds number
 R_p : radius of the spherical pellet
 s : Laplace transform variable
 Sc : Schmidt number
 t : time
 v : interstitial velocity
 z : coordinate of the bed in the axial direction
 Z : variable defined in eq. (10)

그리이스 문자

- $\delta(t)$: Dirac delta function
 ε : bed void fraction
 ε_a : macropore porosity
 ε_b : volume fraction of the binder
 ε_i : micropore porosity
 ε_p : pellet porosity
 μ_1 : mean or the first absolute moment
 σ^2 : variance or the second central moment
 ξ : variable defined in eq. (8)
 ρ_p : apparent particle density

하첨자

- 1 : single effective diffusivity diffusion model
 2 : two effective diffusivity diffusion model
 z : zeolite-type two effective diffusivity diffusion model

참고문헌

- Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill, New York, NY(1981).
- Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworth, Stoneham, MA(1987).
- Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley, New York, NY (1984).
- Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 699(1985).
- Kim, D. H.: *AIChE J.*, **36**, 302(1990).
- Hashimoto, N. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 353(1973).
- Hashimoto, N. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 115(1974).
- Schneider, P. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 762 (1968).
- Dang, N. D. P. and Gibilaro, L. G.: *Chem. Eng. J.*, **8**, 157(1974).
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. and Vetterling, W. T.: "Numerical Recipes; The Art of Scientific Computing", Cambridge, New York, NY (1986).
- Chiang, A. S., Dixon, A. G. and Ma, Y. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1461(1984).

부 록

제올라이트류의 입자들로 충전된 흡착탑의 경우 미 세입자에 대한 확산식을 고체 확산식으로 대체하면 물질 수지식들은 다음으로 주어진다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_c}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3}{R_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} D_a \frac{\partial C_a}{\partial R} \Big|_{R=R_p} \quad (A1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_a}{\partial t} = & \frac{D_a}{\varepsilon_a} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_a}{\partial R} \right) \\ & - \frac{3}{r_c} \frac{1-\varepsilon_a-\varepsilon_b}{\varepsilon_a} D_c \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=r_c} \end{aligned} \quad (A2)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (A3)$$

여기서 흡착상의 농도 q 는 제올라이트결정의 체적에 기준한 농도를 나타내며 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$C(z, 0)=0, C_a(z, R, 0)=0, q(z, R, r, 0)=0 \quad (A4)$$

$$C(0, t)=\delta(t), C(\infty, t)=0 \quad (A5)$$

$$D_a \frac{\partial C_a}{\partial R} \Big|_{R=R_p} = k_c [C(z, t) - C_a(z, R_p, t)], \frac{\partial C_a}{\partial R} \Big|_{R=0} = 0 \quad (A6)$$

$$\begin{aligned} D_c \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = & k_a' \left[C_a(z, R, t) - \frac{q(z, R, r_c, t)}{K'} \right], \\ \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = & 0 \end{aligned} \quad (A7)$$

Laplace변환을 통해 Laplace해를 구하면 다음과 같다.

$$\bar{C}(L, s) = \exp \left\{ \frac{\varepsilon v L}{2D_c} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4D_c}{av^2} \cdot \Phi(s)} \right) \right\} \quad (A8)$$

여기서

$$\Phi(s) = s + \frac{3}{R_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_f \left\{ 1 - \frac{k_f \cdot \sinh(R_p \sqrt{\psi})}{D_a \sqrt{\psi} \cdot \cosh(R_p \sqrt{\psi}) + \left(k_f - \frac{D_a}{R_p}\right) \cdot \sinh(R_p \sqrt{\psi})} \right\} \quad (A9)$$

$$\psi(s) = \frac{\varepsilon_a}{D_a} \left[s + \frac{r_c \cdot k_a' \zeta \{ r_c \sqrt{s/D_c} \cdot \cosh(r_c \sqrt{s/D_c}) - \sinh(r_c \sqrt{s/D_c}) \}}{\sqrt{D_c} s \cdot \cosh(r_c \sqrt{s/D_c}) + \left(\frac{k_a'}{K'} - \frac{D_c}{r_c}\right) \sinh(r_c \sqrt{s/D_c})} \right] \quad (A10)$$

$$\zeta = \frac{3(1-\varepsilon_a-\varepsilon_b)}{\varepsilon_a r_c^3} D_c \quad (A11)$$

van der Laan정리를 이용하여 모델식의 응답곡선에

대한 평균과 분산을 구하면 각기 다음 식으로 주어진다.

$$\mu_1 = \frac{L}{v} (1+\delta) \quad (A12)$$

$$\sigma^2 = 2 \frac{L}{v} \left[\frac{D_c}{\varepsilon} \frac{(1+\delta)^2}{v^2} + \delta_a + \delta_c \right] \quad (A13)$$

여기서

$$\delta = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \{ \varepsilon_a + (1-\varepsilon_a-\varepsilon_b) \cdot K' \} \quad (A14)$$

$$\delta_a = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \{ \varepsilon_a + (1-\varepsilon_a-\varepsilon_b) K' \}^2 \left(\frac{1}{15} \frac{R_p^2}{D_a} + \frac{1}{3} \frac{R_p}{k_f} \right) \quad (A15)$$

$$\delta_c = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (1-\varepsilon_a-\varepsilon_b) K' \left(\frac{1}{15} \frac{r_c^2}{D_c} + \frac{r_c}{3} \frac{K'}{k_a'} \right) \quad (A16)$$