

이산화탄소-나프탈렌 계에 대한 임계 이하 및 초임계 조건하의 물질전달

임교빈 · 이상주* · 노민정** · 유기풍**†

수원대학교 공과대학 화학공학과

*선경건설 연구소

**서강대학교 공과대학 화학공학과

(1995년 8월 22일 접수, 1995년 12월 18일 채택)

Subcritical to Supercritical Mass Transfer in Carbon Dioxide-Naphthalene System

Gio-Bin Lim, Sang-Joo Lee*, Min-Jeong Noh** and Ki-Pung Yoo**†

Dept. of Chem. Eng., University of Suwon

*R&D Dept. of SKEC

**Dept. of Chem. Eng., Sogang University

(Received 22 August 1995; accepted 18 December 1995)

요 약

이산화탄소의 임계점 이하 및 초임계 조건에서 나프탈렌의 기-고 물질전달 거동을 실험적으로 조사하였다. 펠렛형 나프탈렌의 충전탑을 대상으로 다양한 온도(308.15-328.15 K), 압력(10-200 bar) 및 유속(0.9-33.5 STD/min) 범위에서 이산화탄소-나프탈렌의 물질전달 특성을 측정하였으며, 셀 모델을 적용하여 이산화탄소 내의 나프탈렌 물질전달 계수를 얻어내었다. 수직 방향으로 설치된 충전탑을 통과하는 이산화탄소의 흐름은 중력 방향과 역중력 방향으로 구분할 수 있으며, 본 연구에서는 중력 방향에 대한 물질전달 특성을 조사하였으며, 이 결과를 기초로 자연 대류와 강제 대류의 영향이 고려된 물질전달 상관식을 제안하였다. 본 연구 결과에 의하면 중력 방향 흐름에서 물질전달 속도가 역중력 방향 흐름에 비하여 6-15% 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 또, 임계점 부근의 이산화탄소의 경우 자연 대류가 물질전달의 지배적인 기구로 작용하는 것을 확인하였으며, 특히 318.15 K, 100 bar에서 가장 높은 자연 대류 효과를 나타내었다.

Abstract—Gas-solid mass transfer in CO₂-naphthalene system was studied under critical to supercritical conditions. An experimental apparatus of packed bed which contains pelletized naphthalene was constructed and the amounts of naphthalene transferred to carbon dioxide fluid phase are measured at various temperatures(308.15-328.55 K), pressures(10-200 bar), and flow rates of carbon dioxide(0.9-33.5 STD/min). Based on the experimental data, mass transfer coefficient of naphthalene was examined by the cell model. The mode of flow of carbon dioxide through the vertical packed bed can be classified as the gravity-assisted direction(downward flow) and the gravity-opposed direction(upward flow). However, the experimental study is limited to the gravity-assisted flow and the result is examined according to the correlation of mass transfer with natural and forced mode of flow. The results were compared with the case of gravity-opposed flow reported in the literature and accordingly we found that the assisted flow can enhance the mass transfer rate about 6-15% over the case of opposed flow. The natural convection is dominantly important in the vicinity of critical region of carbon dioxide and particularly at 318.15 K and 100 bar.

Key words: Gas-solid Mass Transfer, CO₂-naphthalene System, Subcritical to Supercritical Condition, Experimental Data, Gravity-assisted Flow

1. 서 론

초임계 유체(supercritical fluid)를 이용한 추출 및 분리 기술은 임의의 순수한 유체를 임계점(critical point) 부근의 온도, 압력 영역에서 적절히 두 가지 조건을 조절하므로써 고체나 액체 시료들을 추출하는 새로운 분리 기술의 한가지이다. 초임계 유체에 대한 연구는 이미 100여년전 부터 진행되어 왔으며, 유기 용매와 비슷한 추출 특성의 연구가 진행되어짐에 따라 기존의 유독성 유기 용매를 대체하

려는 연구 및 유기 용매에 대해 난용성인 시료를 추출하려는 연구가 많은 연구자들[1]에 의해 이루어졌다. 현재까지 여러 분야에서 초임계 유체를 이용한 많은 연구가 진행되어져 왔지만[2-7], 물리 화학적인 현상의 이해 부족으로 추출 과정에서 발생하는 문제점을 명확히 규명하지 못했으며, 특히 지금까지의 연구가 열역학적인 관점에서 진행된 관계로 공정 설계에 필수 조건인 물질전달 속도에 관한 연구(속도론적 관점)가 이루어지지 못한 실정이다.

초임계 유체에서의 확산에 관한 초기의 연구 결과로써 밝혀진 사

실은 초임계 유체의 극히 작은 운동 점도(kinematic viscosity)가 부력에 의한 영향을 받기 때문에 이 영향을 고려하여야 한다는 점과 초임계 조건하에서 충전층의 다공성 입자로부터 고체 성분의 반응 및 추출에 관한 모델 개발, 동심 환상 도관(concentric annular duct)에서의 물질전달에 관한 연구가 물질전달에 관한 연구로서 수행되어 왔다[8-10]. Lim 등[11]은 이산화탄소를 초임계 유체로 사용한 나프탈렌-이산화탄소계 물질전달에 관한 연구를 수행하여 충전층의 경우 임계 이하(subcritical) 조건과 초임계 조건하에서의 물질전달 관계를 물질전달 인자(mass transfer factor, j_d)를 사용한 관계식으로 나타냈으며, 이와 같은 경우 서로 다른 물질전달 관계식을 사용하여야 함을 보였다. 또한 층류(laminar flow)의 경우 초임계 조건하에서 물질전달이 강화되어 임계 조건 이하(298.15 K, 1 bar)에 비하여 물질전달 계수가 최고 5배까지 증가되고 이러한 물질전달 강화는 매우 낮은 운동 점도(kinematic viscosity)와 경계층을 가로질러 형성되는 큰 밀도 차에 의한 자연 대류 현상이 그 주된 요인임을 밝힌 바 있다. 고체나 액체가 초임계 유체에 용해될 시 용질의 부분 몰 부피(partial molar volume)가 매우 큰 음(-)의 값을 가지기 때문에 혼합물의 밀도는 급격히 증가된다. 그러나 이러한 현상은 초임계 유체의 임계점 부근에서 비교적 넓게 퍼져 나타나기 때문에 실제 공정에서 물질전달을 극대화할 수 있는 조작 조건(온도, 압력 및 용질-용매 접촉 시간)의 규명은 초임계 유체 추출 공정을 설계하는데 필수적인 요소라 할 수 있다.

본 연구에서는 임계 이하 조건 영역(subcritical region) 및 초임계 조건 영역(supercritical region)에서의 나프탈렌-이산화탄소계의 물질전달 기구(mass transfer mechanism)를 규명하고자 하였으며, 물질전달 계수는 이산화탄소가 나프탈렌 입자층을 통과함에 따라 이산화탄소가 포화되는 정도를 측정함으로써 얻었다. 즉 이산화탄소가 포화상태에 가까울수록 더 큰 물질전달 계수를 나타낸다는 것을 의미한다. 또한 수직으로 설치된 충전탑을 통과하는 이산화탄소의 흐름 방향에 따라 중력 방향(gravity assisting)과 역중력 방향(gravity opposing)으로 구분할 수 있으며, 본 연구에서는 중력 방향에 대한 물질전달 특성을 조사하였고, 이 결과를 토대로 자연 대류와 강제 대류의 영향이 고려된 물질전달 상관 관계식을 제안하였다. 또한 기존에 Lim 등[11]에 의해 발표된 역중력 방향에 대한 연구 결과와 실험 결과를 비교하여 보았다.

2. 이론적 배경

2-1. 물질전달 계수-셀 모델(Cell Model)

2-1-1. 충전층에서의 축방향 분산 계수

Kramer와 Alberda[12]는 충전층과 혼합 용기가 직렬로 연결된 반응기 사이의 유사성에 대하여 처음으로 논의하였다. 그들은 주파수 응답 해석 방법에 의해 다음과 같은 관계식을 유도하였다.

$$n = \frac{L_T u}{2 E_a} = \frac{L_T}{d_p} \frac{Pe_a}{2} \quad (1)$$

그러나 식 (1)은 n , 혹은 $L_T u / 2 E_a$ 의 값이 매우 클 경우에만 유용한 식이기 때문에 여러 $L_T u / 2 E_a$ 값들에 대한 진폭 곡선과 이상적인 혼합 조의 수를 비교하여 다음과 같은 보다 일반적인 관계식을 얻을 수 있고, 셀 모델에서의 완벽한 혼합조의 수를 결정하는데 사용된다.

$$n - 1 = \frac{L_T u}{2 E_a} \quad (2)$$

충전층에서의 혼합에 대한 실험적 데이터를 보정하고 분석하는데는 여러 가지 모델이 현재까지 사용되어지고 있으며, 이들 모델에서

는 충전층에서의 축방향과 반경 방향의 혼합 효과를 고려하기 위하여 용질 농도에 독립적인 축방향 확산 계수 E_a 와 반경 방향 확산 계수 E_r 를 도입하였다. 이 확산 계수는 충전층과 충전층의 기하적인 면과 유체의 성질, 흐름 매개변수에 의해 결정되어진다. 그러나 반경 방향 분산(radial dispersion)은 흐름이 난류 영역이고 반응기의 반경과 길이의 비가 작을 때 축방향 분산에 비하여 매우 작은 값을 가지므로 이를 무시할 수 있다. Danckwerts[13]는 충전층에서 축방향 분산에 관한 결과를 처음으로 발표하였고, Wen과 Fan[14]은 충전층에서 기체와 액체의 축방향 분산에 관한 이전의 결과를 정리하면서, 기체와 액체 각각 500여개의 실험 데이터를 기초로 한 경험적인 상관식을 전개하였다.

초임계 유체에서의 축방향 분산에 대한 기존의 연구 결과는 많지 않지만, 다음과 같은 효과를 추정할 수 있다. 초임계 영역에서는 Schmidt 수가 10 근방이며 이는 기체에서의 Schmidt 값($Sc \approx 1.0$)과 액체에서의 Schmidt 값($Sc \approx 1000$)의 사이에 속한다. 기체, 초임계 유체, 액체에서의 크기 자릿수(order of magnitude)를 비교해 보면 초임계 유체에서 Pe_a 는 Reynolds 수가 1.0보다 클 때 기체의 Pe_a 에 가까운 2.0 값을 갖는다고 가정할 수 있다[12].

2-1-2. 셀 모델로부터 물질전달 계수의 계산

셀 모델은 완벽하게 혼합되는 직렬 탱크 모형(tanks-in series)을 일반화시킨 것으로 충전층에서의 혼합에 대한 실험 데이터를 상관하고 분석하는데 널리 적용되고 있는 모델 중에 한 가지이다[12, 13]. 이 모델의 특징은 기본 혼합 단위가 완벽하게 혼합되어지고 농도 분포에 있어서는 하나의 셀을 나와 다음 셀로 들어가는 비연속적인 용질의 농도 분포를 갖는다는 점이다. 즉 각 셀에서는 완벽한 혼합이 이루어지므로, i 번째 셀을 나오는 흐름의 물분율은 y_i 의 값을 갖는다. 충전층을 한 개의 펠렛이 A_T/n 의 표면적을 갖는 n 개의 완벽한 혼합셀로 본다면, 일정 물질전달 계수 K_y 는 첫번째 셀에서의 정상 상태 물질전달 수치식으로부터 다음의 결과를 얻을 수 있다.

$$K_y (A_T/n)(y^* - y_1) = V_T (y_1 - y_0) \quad (3)$$

식 (3)을 정리하면

$$(Q+1)^{n-1} = \left(\frac{y^* - y_0}{y^* - y_1} \right) \quad (4)$$

$$Q = \frac{K_y (A_T/n)}{V_T}, \quad \text{그리고} \quad y_0 = 0 \quad (5)$$

위와 유사하게 2번째 셀에서의 관계식을 유도할 수 있고, 반복적으로 3, ..., n 번째 셀까지 유도하면 다음과 같은 일반적인 결과식을 얻을 수 있다.

$$Q = \left(\frac{y^* - y_0}{y^* - y_n} \right)^{1/n} - 1 \quad (6)$$

따라서 물질전달 계수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$K_y = \frac{V_T}{(A_T/n)} \left[\left(\frac{y^* - y_0}{y^* - y_n} \right)^{1/n} - 1 \right] \quad (7)$$

본 연구에서는 모든 실험이 2층의 나프탈렌 펠렛에 대해 수행되었다. 위에서 언급했던 대로 초임계 유체에서의 Pe_a 는 Reynolds 수가 1.0보다 클 경우 2.0이라고 가정하였고[12], 따라서 충전층에서의 완벽한 혼합기의 수는 식 (2)에 의해서 결정되었다. 즉, 2층의 펠렛

층일 경우 셀의 수는 3이고 마지막으로 초임계 조건에서의 물질전달 계수는 식 (7)에 의해 구했다.

2-2. 물질적 성질

물질전달 계수 이외에 물질전달 상관식을 전개하기 위해서는 3개의 물리적 성질이 필요하다. 즉 (1) 초임계 유체의 점도, (2) 용질의 확산도, (3) 초임계 상의 혼합물의 밀도들이다.

2-2-1. 점도 및 확산 계수

높은 압력에서의 순수한 이산화탄소의 점도는 실험적 결과나 이론적 모델식이 많이 발표되어 있으나, 혼합물의 경우에 활용 가능한 자료가 매우 부족한 형편이다. 본 연구에서는 나프탈렌-이산화탄소 계의 점도를 순수한 이산화탄소의 점도로 사용하였다[15]. 한편 Chung 과 Wen[16]은 이산화탄소의 점도를 압력에 대한 함수로 표현하여 이론적인 계산값을 발표하였다. Paulaitis 등[17]은 나프탈렌-이산화탄소, 벤젠-이산화탄소 그리고 에틸렌-나프탈렌 계들의 확산 계수를 용매의 환산 압력(reduced pressure)에 대한 함수로써 나타냈으며, 낮은 압력[이산화탄소($P_c=73.8$ bar)에 대해 약 $P_r=0.5$ 부근까지]에서의 확산 계수는 환산 압력에 대해 반비례함을 알 수 있으나, 압력이 임계점에 접근함에 따라 이 선형성이 더 이상 존재하지 않는다는 것을 보고하였다. 또한 Tsekhsanskaya 등[18]은 이산화탄소-나프탈렌 계에 대한 연구 결과로 LCEP(Lower Critical End Point)에서 확산 계수가 거의 0으로 급격히 떨어지며, 임계점으로부터 멀어짐에 따라 확산 계수가 증가한다는 사실을 밝혔다. 낮은 용해도를 갖는 계의 LCEP는 용매의 임계점에 거의 근접하며, LCEP 근처에서 낮은 확산 계수를 가지는 것은 다음 두 가지 측면에서 설명되어졌다. 첫째, 이 영역에서의 확산은 농도 구배 보다 화학퍼텐셜 차이에 의해 일어난다고 가정한다. 임계점에서 이성분 혼합물의 물분율에 대한 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)의 2차 편미분 값은 안정된 상에서 0이며, 결과적으로 화학퍼텐셜의 물분율에 대한 편미분 값도 0이 된다. 그러므로 임계점에서 확산 계수는 0이 되고 유한한 농도구배가 존재하여도 확산은 일어나지 않는다. 둘째, 혼합물의 임계점 근방에서의 확산 과정은 일반적인 조건하에서 하나의 분자보다 분자군(cluster)의 이동성에 의해 조절되어 진다고 가정한다. 온도와 압력이 혼합물의 임계점에 도달함에 따라 분자군의 크기는 급격히 증가하게 되며, 이 급격한 크기 변화에 의해 분자군의 이동성은 급격히 줄어들게 되며, LCEP 근방에서 확산 계수는 0이 되게 된다. 그러나 LCEP 근방에서의 확산 계수는 온도와 압력(밀도)에 매우 민감하므로 그 값은 매우 불확실하게 나타난다[19]. 60 bar 이하에서의 확산 계수는 이산화탄소의 밀도에 반비례한다고 가정하여 문헌에 발표된 실험 데이터를 내삽하여 사용하였고, 그 결과는 다음 식과 같이 표현되어졌다[20, 21].

$$\rho_{CO_2} D_v = 0.712546 \times 10^{-4} (\text{g/cm} \cdot \text{sec}) \text{ at } 10.1\text{-}60.8 \text{ bar} \quad (8)$$

LCEP 이상의 압력에서 확산 계수의 추측은 LCEP 이하에서 추측한 값보다 더 복잡하게 표현되며, 초임계 영역에서의 확산 계수에 대한 믿을 만한 상관식이 매우 부족한 형편이다. 본 연구에서는 일정한 온도에서 $\log D_v$ 와 이산화탄소의 밀도에 대한 선형 관계식을 이용하여 기존의 이산화탄소와 나프탈렌 계에 대한 실험 데이터로부터 확산 계수를 결정하여 사용하였다[22].

$$\begin{aligned} D_v &= 4.2980 \times 10^{-4} \times 10^{-0.8212 \rho_{CO_2}} & 35^\circ\text{C}, 91.2\text{-}202.7 \text{ bar} \\ D_v &= 2.7290 \times 10^{-4} \times 10^{-0.5805 \rho_{CO_2}} & 45^\circ\text{C}, 91.2\text{-}202.7 \text{ bar} \\ D_v &= 2.8263 \times 10^{-4} \times 10^{-2.6378 \rho_{CO_2}} & 55^\circ\text{C}, 91.2\text{-}202.7 \text{ bar} \end{aligned} \quad (9)$$

2-2-2. 혼합물의 밀도

본 연구에서는 각 셀에서 혼합물의 밀도를 온도와 밀도에 의존하

는 이성분 상호작용 매개변수를 갖는 수정된 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 결정하였다[23]. 실험 조건에서의 혼합물의 평균 밀도(ρ_m)는 세 개 셀에서의 밀도를 평균하여 구할 수 있다. 이 혼합물의 평균 밀도는 고체 계면과 bulk상에서의 평균 밀도 차이($\Delta\rho_m$)를 계산하는데 이용되었다. 또한, 혼합물의 평균 밀도와 평균 밀도 차이는 Re, Gr, Sc와 같은 무차원 수를 계산하는데 이용되었다.

2-3. 열역학적 모델

2-3-1. 수정된 Peng-Robinson 상태방정식

Peng-Robinson 상태방정식의 표준형은 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (10)$$

식 (10)의 이성분 상호작용 매개변수(binary interaction parameter)에 온도와 밀도의 영향을 고려하면 표준형의 P-R 상태방정식은 다음과 같이 수정된다.

$$k_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} \rho_{mol} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} / V \quad (11)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a'-c-d/V}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (12)$$

수정된 P-R 상태방정식의 혼합규칙은 아래와 같이 표현된다.

$$a' = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \quad (13-a)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (13-b)$$

$$c = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \alpha_{ij} \quad (13-c)$$

$$d = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \beta_{ij} \quad (13-d)$$

여기서, $\alpha_{ii} = \beta_{ii} = 0$

두 개의 매개 변수 α_{ij} 와 β_{ij} 는 실험에서 얻은 용해도와 제안된 상태방정식을 이용해 예측한 용해도와와의 %AARD를 최소화하는 값을 취하여 사용하였다[24, 25]. 식 (12)에 사용된 이산화탄소와 나프탈렌의 임계 데이터 값은 Table 1에 나타내었다.

2-3-2. 초임계 이산화탄소에서의 나프탈렌의 평형 용해도

초임계 유체 추출 공정과 관련된 상평형을 기술하는 열역학적 모델은 응축상(여기서는 고체)과 초임계 유체 상에서 용질의 류게시티가 같다는 관계식에서 출발한다.

$$f_i^s = f_i^v \quad (14)$$

초임계 유체를 압축된 기체 상으로 가정하면 초임계 상에서의 성분 i 의 류게시티는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_i^v = y_i \phi_i^v P \quad (15)$$

Table 1. Critical properties of CO₂ and naphthalene

	Carbon dioxide	Naphthalene
Chemical formula	CO ₂	C ₁₀ H ₈
Molecular weight, M(g/gmol)	44.01	128.16
Critical pressure, P _c (bar)	73.80	40.50
Critical temperature, T _c (K)	304.20	748.40
Critical volume, V _c (cm ³ /mol)	94.0	410.00
Critical compressibility, z	0.274	0.267
Acentric factor, ω	0.225	0.302

여기서, 플레시티 계수 ϕ_i^v 는 혼합물에서 성분 i 의 이상 기체 거동에 대한 비이상성을 나타내는 것이다. 고체 상에서의 기체의 용해도는 매우 작아 무시할 수 있으므로, 고체 상은 순수 성분으로 가정할 수 있다. 따라서

$$f_i^v = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{\bar{V}_i}{RT} dP \right) \quad (16)$$

식 (16)에서 대수 함수로 표시된 항은 증기압 P_i^{sat} 에서 고체의 압력 P 까지의 압축을 고려한 Poynting correction factor를 나타낸 것이다. 대부분의 경우, P_i^{sat} 은 매우 작으므로 ϕ_i^{sat} 는 거의 1에 가까운 값을 가진다. 또한 고체 상은 순수하므로 성분 i 의 부분 몰 부피는 순수한 고체의 몰 부피와 같다고 볼 수 있다. 위의 가정들로부터 이산화탄소에서의 나프탈렌의 용해도는 식 (14), (15), 그리고 (16)을 결합하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \phi_i^v \exp \left[\frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (17)$$

그러나 플레시티 계수 ϕ_i^v 는 1에서 크게 벗어나므로, 기본적인 관계식에 의해서 반드시 계산되어야 한다. 따라서, 플레시티 계수 ϕ_i^v 를 계산하기 위해 수정된 P-R 상태방정식을 사용하였고, 그 결과는 다음과 같이 표현되었다.

$$\begin{aligned} \ln \phi_i^v = & \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln (z-B) \\ & + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{b_i}{b} - \frac{2\sum_k y_k \sqrt{a_k} (1-\alpha_k - \beta_k/b)}{a-c-d/b} \right) \ln \left(\frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} \right) \\ & - \frac{D}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{b_i}{b} - 1 \right) \ln \left(\frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} \right) \\ & - \frac{D}{B} \left(\frac{b_i}{b} - \frac{1}{2} - \sum_k y_k \sqrt{a_k} \beta_k/d \right) \ln \left(\frac{z^2}{z^2+2Bz-B^2} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

식 (17)에서 나프탈렌의 증기압은 Sonneveld와 Zoller[25]에 의해 제시된 실험 상관식을 따랐으며, 그 관계식은 다음과 같다.

$$\log P_i^{sat} = -3960.03/T + 9.299 \quad (19)$$

식 (19)에서 증기압의 단위는 bar이고, 온도의 단위는 K이다. 온도와 밀도에 의존하는 이성분 상호작용 매개변수(binary interaction parameter)를 사용했을 때 온도에만 의존하는 Peng-Robinson 상태방정식($\beta_k=0$)보다 평형 용해도를 잘 예측함을 알 수 있었고, 두 가지의 매개 변수를 사용했을 때의 결과 비교를 Table 2에 나타내었다.

2.4. 물질전달 상관식

초임계 조건하에서의 물질전달 계수가 결정된 후에는, 그 값을 이용하여 주요한 독립 변수 함수로 상관식을 만들어야 한다. 충전층에서 고체 층과 초임계 유체 사이의 물질전달 속도에 관한 데이터들은 추출, 흡착, 침출, 이온 교환, 크로마토그래피 등의 많은 산업 공정을 설계하는데 기초 자료로서 유용하게 이용된다. 일반적으로 1 bar, 298.15 K에서의 물질전달 계수를 측정하고 그 결과를 상관시키는 연구는 많이 이루어져 왔으며, 여러 연구자들은 초임계 조건하에서의 물질전달 계수에 대한 상관식이 표준 조건에서의 기체-고체, 액체-고체에서의 상관식과 다르게 전개되어야 한다고 지적하였다.

Table 2. The effect of temperature and density dependent binary interaction parameters on the solubility

T(K)	α_{ij}	β_{ij}	%AARD*
308.16	0.0349	6.9532	9.58
308.16	0.0938	0.0	18.48
318.16	0.0263	8.6225	7.58
318.16	0.0904	0.0	24.73
328.16	0.0057	12.6236	11.52
328.16	0.1026	0.0	26.41

$$* \text{Absolute Average Relative Deviation : } \%AARD = \sum \left(\frac{y_{exp} - y_{cal}}{y_{exp}} \right) / N$$

where, N=Total number of the experimental data points

충진층의 나프탈렌 고체 입자와 유체 사이의 계면에서는 포화 용액이 형성되며, 고체 용질의 벌크 흐름(bulk flow)으로의 물질전달은 주어진 조건에 따라 세 가지 방법에 의해 이루어진다. 첫째, 정지된 유체에서 무한히 작은 고체 입자는 분자 확산(molecular diffusion)에 의해서 물질전달이 일어나고, 둘째, 고체 입자의 크기가 커짐에 따라 혼합물의 경계와 벌크 흐름 사이의 농도 구배가 생기므로 이 때 부터는 자연 대류에 의한 물질전달의 흐름이 일어나게 된다. 셋째, 외부 흐름(external flow)에 의한 구동력으로부터 물질전달이 일어나는 강제 대류(forced convection)가 있다. 실제의 물질전달에서는 세 가지 기구가 동시에 존재하게 되며, 만일 유체가 정지해 있으면, 물질전달은 분자 확산에 의해서만 일어나게 된다. Fuchs[26]는 이론적으로 구가 무한히 작아짐에 따라 Sherwood 수의 극한값은 2.0임을 밝혀 냈다. 이 극한값은 Langmuir[27]와 Whitelaw-Gray와 Patterson [28]에 의해 확인되었고, 그들의 상관식에 Sherwood 수의 극한값을 사용하였다.

일반적으로 충전층의 고체와 유체 사이에서의 물질전달은 열전달에서의 얻어진 관계식과 유사하여 다음과 같은 형태의 상관식을 얻을 수 있다.

$$Sh = f(Re, Sc, Gr) \quad (20)$$

이 관계식은 경계층에서의 물질전달을 고려한 식으로 Eckert[29]에 의해 이론적으로 구해졌다.

2.4-1. 강제 대류(Forced Convection)

강제 대류 조건하에서의 물질전달 상관식은 Grashop 수가 중요하지 않아 일반적 표현식은 다음과 같다.

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (21)$$

강제 대류에서의 물질전달을 상관하는 가장 보편적인 방법은 물질전달 인자(J_d)를 Reynolds 수의 함수로 표현하는 방법이 있다. 물질전달 인자는 Chilton과 Colburn[30], Colburn[31]에 의해 유체 흐름의 이론적인 고찰과 차원 해석에 의해 다음과 같이 정의하였다.

$$J_d = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} \quad (22)$$

현재까지 Reynolds 수에 대한 물질전달 인자의 함수 의존성은 중요한 연구 주제였고, 실험결과와 상관되는 많은 관계식이 제시되었고, 층류 경계층 이론(laminar boundary layer theory)에 따르면 Schmidt 수가 10보다 클 경우, 다음의 상관식이 매우 합리적이며, 정확한 것으로 알려졌다.

$$Sh = m_1 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (23)$$

위의 상관식에서 m_1 은 충전물의 기하학적인 면과 흐름 형태에 의존

하는 값이다. 그러나 고립된 실린더와 구의 실험에서 식 (23)에 사용된 상관식의 Re 지수는 1/2에서 2/3사이의 값을 갖는 것으로 보고되었고, 이는 경계층이라는 가설이 모든 표면에 적용될 수 없기 때문에 생기는 결과이며, 반면에 Schmidt 수의 지수는 항상 1/3의 값을 갖는 것으로 보고되었다. 게다가 높은 Reynolds 수에서의 열전달에 관한 연구에서 Reynolds 수가 무한대로 커짐에 따라 식 (23)에서 Schmidt 수의 지수는 같은 1/3의 값을 갖지만, Reynolds 수의 지수는 1/4이 되는 것으로 나타났다.

2.4.2. 자연 대류(Natural Convection)

최근에 Debenedetti와 Reid[8]는 초임계 유체가 매우 높은 밀도와 낮은 점도를 가짐으로 인해 낮은 동점도에 기인하는 부력 효과(buoyance effect)가 매우 중요한 인자임을 지적하였다. 자연 대류 하에서의 물질전달 상관식에서는 Reynolds 수가 중요하지 않기 때문에 일반적인 표현식은 다음과 같이 표현된다.

$$Sh = f(Sc, Gr) \quad (24)$$

고립된 계(isolated bodies) 주위에서 일어나는 대류 현상을 설명하는 데는 자연 대류로 전개된 관계식을 이용하여 해석하는 것이 합리적이라고 보고되었으며, 대부분의 연구 결과, 이론적으로나 또는 실제 실험에 있어 다음의 상관식이 잘 맞는 것으로 밝혀졌다.

$$Sh = m_2 (Sc Gr)^{1/4} \quad (25)$$

$$Sh = m_3 (Sc Gr)^{1/3} \quad (26)$$

Merk와 Prins[32]는 구에서의 열전달은 $m_2=0.558$ 이라는 값을 연구 결과로 제시하였다. Karabela 등[33]은 Schmidt 수가 큰 경우(일반적으로 액체 계)에 점근적 관계식을 이용하여 자연 대류의 물질전달에서 $m_2=0.460$, $m_3=0.112$ 라는 값을 제시하였다. 물질전달에 자연 대류가 지배적인 경우 물질전달 데이터를 모델링하는데 위의 상관식이 적당할 것이라고 생각되며, 이 상관식의 가장 큰 특징은 Reynolds 수에 독립적이라는 점이다.

2.4.3. 복합 강제/자연 대류(Combined Forced and Natural Convection)

물질전달이 강제 대류와 자연 대류가 동시에 일어나는 영역에서는 물질전달 상관식에서 Reynolds 수와 Grashof 수 모두를 무시할 수 없다. 이전의 많은 연구자들에 의해 두 대류 효과에 의한 물질전달 연구가 많이 이루어져 왔는데, 특히 자연 대류와 강제 대류의 방향이 같은 assisting flow에 관한 연구가 많이 이루어졌다. Assisting flow에 관한 대부분의 연구는 근본적으로 다음의 관계식을 기본으로 하여 전개되어 왔다.

$$Sh_T^n = Sh_F^n + Sh_N^n \quad (27)$$

이 식에서 n은 임의의 상수이고, 하첨자 T, F, N은 각각 전체 평균과 강제 대류, 자연 대류를 나타내는 것이다. Churchill[35]은 assisting flow에 대한 n의 최적화된 값을 실험 데이터의 상관 과정을 거쳐 3이라는 값으로 제시하였다. n=3이라는 값에 대한 이론적인 배경은 Ruckenstein와 Rajagopalan[36]과 Jorne[37]에 의해 설명되었다.

3. 실험

3.1. 실험장치

실험에 사용되는 장치는 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 이산화탄소(99%)는 약 10bar의 공기압으로 구동되는 기체 압축기(HASKEL BOOSTER 75/15)에 의해 원하는 압력까지 가압되었고, 후방 압력 제어기(back pressure regulator, TESCOM 26-1700)에 의해 압력을

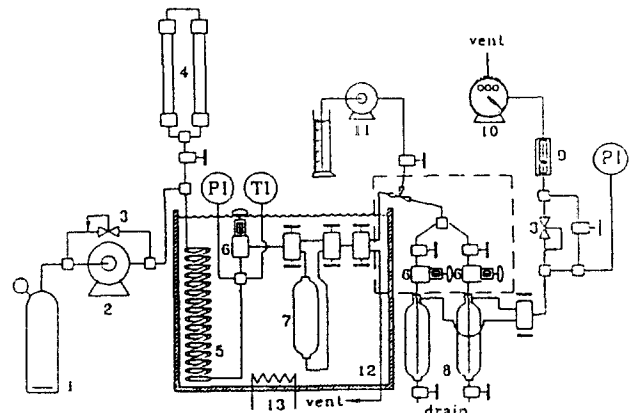


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------------|--------------------|
| 1. CO ₂ cylinder | 8. Sample tanks |
| 2. Booster | 9. Flow meter |
| 3. Backpressure regulator | 10. Wet test meter |
| 4. Surge tank | 11. Vacuum pump |
| 5. Preheater | 12. Water bath |
| 6. Metering valve | 13. Heater |
| 7. Extractor | |

조절하였다. 기체 펌프 구동에 의한 압력 유동은 Surge Tank를 설치 함으로 방지하였다. 가압된 이산화탄소는 예열기를 거쳐 실험 조건에 맞는 온도, 압력에 도달하게 하여 추출기(3.45 cm I.D., 14.8 cm height)로 들어가게 하였다. 예열기와 추출기는 항온조(water bath)에 담겨져 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 실험 온도로 조절하였다.

추출기는 원통형(0.485 cm O.D., 0.485 cm height)의 나프탈렌(JANSEN, 99%) 시료가 두 층으로 충전되었으며, 이 충전층의 위, 아래에는 비활성 충전제인 유리 구슬을 채웠다. 이 유리 구슬은 고체 시료와 지름(0.5 cm)이 비슷한 것을 사용하여 충전층에서의 말단 효과(end effect)를 줄였다. 추출 후의 유체 혼합물은 가열된 미터링 밸브(HIP 60-11-HF4-V)를 통해 대기압으로 감압하여 방출하였고, 유속을 미세하게 조절하였다. 이산화탄소의 순간 유속과 누적된 총 유량은 각각 mass flow meter(Sierra 8810)와 wet test meter(GCA/Precision Scientific)에 의해 측정하였고, 시료 채취부(sample tank)는 유리구슬을 50 cc 정도 충전시킨 후 톨루엔(J.T. BAKER, 99.9%)을 채워 이산화탄소에서 분리되는 나프탈렌을 용해시켰다. 또한 나프탈렌의 충분한 용해를 위하여 후방 압력 제어기(TESCOM, 26-1700)를 사용하여 시료 채취부의 압력을 일정압으로 유지하였다.

3.2. 실험방법

원통형의 나프탈렌 시료의 제작은 용해된 나프탈렌을 스테인레스로 만든 주물 틀에 부어 냉각시켜 만들었으며, 추출이 일어나는 동안 시료의 표면적은 균일하게 감소하기 때문에 시료의 지름과 높이는 추출 기간 중 같은 것으로 가정하여 계산을 수행하였다.

추출기에 유리 구슬과 고체 시료를 충전시킨 후, 항온조를 이용하여 원하는 실험 온도를 유지시켜 주었다. 이산화탄소는 기체 압축기(booster)에 의해 가압되어져, 추출기로 들어가게 된다. 나프탈렌과 이산화탄소 혼합물은 Fig. 1에서 보인 2번 미터링 밸브를 통과하며 정상 상태에 도달한 후, 1번 미터링 밸브를 통과하여 시료를 채취하였다. 초임계 상태에서의 추출 시간은 압력에 따라 다르며 대략 1분 30초에서 3분동안 실험을 하였고, 10기압에서는 물질전달 속도가 매우 느리므로 1시간 정도의 추출 실험을 수행하였다. 실험이 끝난 후에는 실험장치에 남아 있는 나프탈렌을 제거하기 위하여 톨루엔으로 세척을 하였고, 진공 펌프 및 공기를 이용하여 전체 실험장치를

Table 3. Range of experimental parameters for Naphthalene-CO₂ system

System :	Naphthalene-CO ₂
Pellet Characteristics ;	
Material :	Naphthalene
Shape :	Cylindrical
Size ▷ Length(cm) :	0.485
Diameter(cm) :	0.485
Height of bed(cm) :	0.97(2 layer)
Temperature of bed(K) :	35-55
Pressure(bar) :	10-200
Flow rates(STD/min at 0°C and 1 bar) :	0.9-33.5
Reynolds number :	4-135

전조시켰다.

본 연구에서 실험 조건에 사용된 매개 변수들은 Table 3에 간략하게 나타내었다. 초임계 상에서의 고체 시료의 물 분율은 시료 채취 부에서 모든 용질의 무게와 wet test meter를 통해 측정된 이산화탄소의 총량으로부터 구하였다. 추출되고 모아진 나프탈렌의 양은 시료 탱크 안의 용액의 전체 무게(톨루엔+나프탈렌)를 측정하고, 용액을 기체 크로마토그래피(Hewlett-Packard 5890 series II) 분석에 의하여 나프탈렌의 무게 분율을 구하였다. 분석시의 오차를 줄이기 위해서 3회씩 반복 분석을 수행하였으며, 이들의 평균 면적으로부터 무게 분율을 결정하였다. 나프탈렌의 무게 분율은 GC 분석상에서 얻은 무게 분율과 면적 분율 사이의 표준 곡선(calibration curve)으로부터 얻을 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 물질전달 증강 효과(Mass Transfer Enhancement)

본 연구의 결과, 각각의 실험 온도(308.15, 318.15, 328.15 K)에 대하여 압력이 60 bar 이하에서는 물질전달 계수에 대한 Reynolds 수의 의존성이 임계 압력 이상에서 보다 더 큼을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 압력이 낮을 경우 고체 입자와 초임계 유체 사이의 경계층을 통한 밀도 구배가 매우 작아서 물질전달에 미치는 자연 대류의 영향이 매우 작기 때문에 생기는 현상이다. 그러나 압력이 임계 점에 접근함에 따라 자연 대류가 물질전달에 미치는 영향은 매우 커지게 되는데, 특히 낮은 Reynolds 수에서는 경계층을 통한 밀도 구배가 매우 크기 때문에 자연 대류가 물질전달에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

Fig. 2-4는 308.15, 318.15, 그리고 328.15 K의 각각의 온도에서 Reynolds 수에 대한 물질전달 계수간의 관계를 보인 그림이다. 모든 실험 온도에서 초임계 조건일 때 100 bar에서의 Reynolds 수에 대한 물질전달 계수의 의존성은 150 bar와 200 bar에서 보다 더 낮은 의존성을 갖는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과는 압력이 임계 압력 보다 더 증가할 경우 이산화탄소의 밀도는 더욱 높아지고 용해된 나프탈렌이 혼합물 밀도에 미치는 영향이 상대적으로 작아지기 때문에 일어나는 현상이다. 따라서 초임계 조건 이상에서 압력이 증가하면 물질전달 계수는 점차 감소하는 경향을 나타낸다. Fig. 2-4에서 보면 100 bar에서의 물질전달 계수의 Reynolds 수에 대한 의존성은 매우 적음을 알 수 있는데, 이러한 조건에서는 자연 대류가 물질전달에 있어 지배적인 기구로서 작용하고 있다는 것을 의미한다. 물질전달에 자연 대류가 미치는 영향은 평형상태의 이산화탄소-나프탈렌 혼합물과 이와 같은 상태의 평형 온도, 압력에서의 순수한 이산화탄소의 밀도의 차로써 설명될 수 있다.

Reynolds 수가 일정할 경우 물질전달 계수에 대한 압력의 영향은

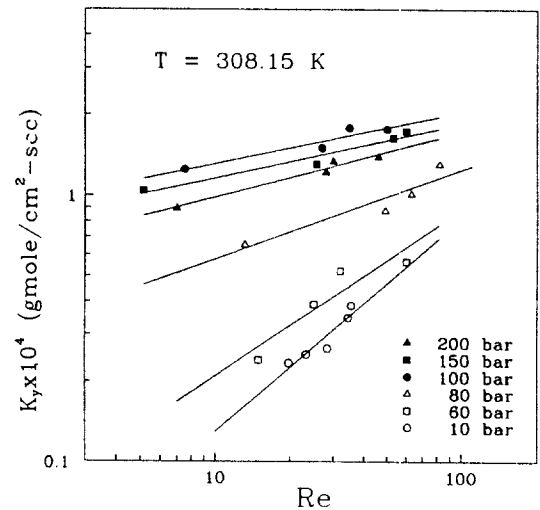


Fig. 2. Effect of Reynolds number on mass transfer coefficients for the naphthalene-CO₂ system at 308.15 K.

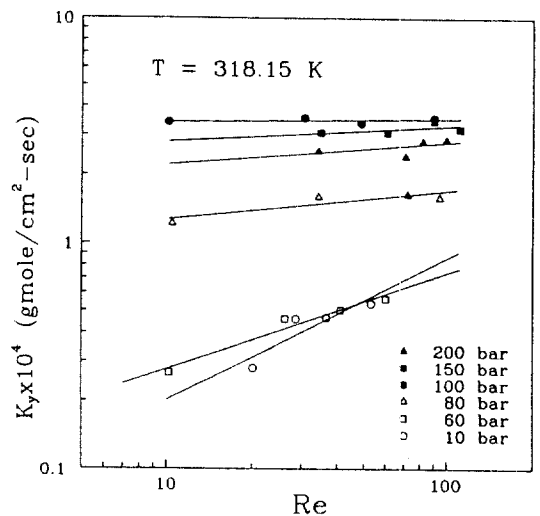


Fig. 3. Effect of Reynolds number on mass transfer coefficients for the naphthalene-CO₂ system at 318.15K.

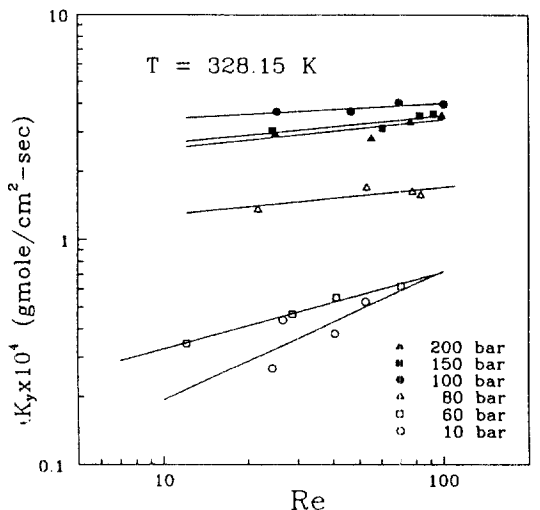


Fig. 4. Effect of Reynolds number on mass transfer coefficients for the naphthalene-CO₂ system at 328.15K.

각각의 온도에 대해 Fig. 5-7에 나타내었으며, 일정한 Reynolds 수에서 60 bar 이하에서는 물질전달 계수가 거의 일정함을 알 수 있었다. 그러나 압력이 임계점에 가까워짐에 따라 물질전달 계수는 급격히 증가하여 최대값을 가지며, 100 bar 이상에서는 압력이 증가함에 따라 물질전달 계수가 점차 감소하였다. 이러한 현상은 Reynolds 수가 증가함에 따라 강제 대류 효과가 물질전달에 미치는 영향은 점차로 커지게 되는 것을 의미한다. Fig. 5-7에서 Re=80일 때 임계점 이하에서의 물질전달 속도보다 초임계 이상에서의 물질전달 속도는 크게 증가함을 알 수 있었으나, 낮은 Reynolds 수(Re=10)에서 보다는 상대적으로 작은 자연 대류의 효과 때문에 물질전달 속도의 증가가 작음을 알 수 있다. 결과적으로 매우 높은 Reynolds 수에서는 물질전달에 있어 자연 대류의 효과를 무시할 수 있고, 강제 대류가 지배적인 물질전달 기구로써 작용함을 알 수 있었다. Fig. 8-10에서는 물질전달 계수에 대한 Superficial Mass Velocity(G)의 영향을 나타내었는데 이는 물질전달 계수와 Reynolds 수와의 관계를 나타낸 Fig. 2-4와 유사한 결과를 보이는 것을 알 수 있었다.

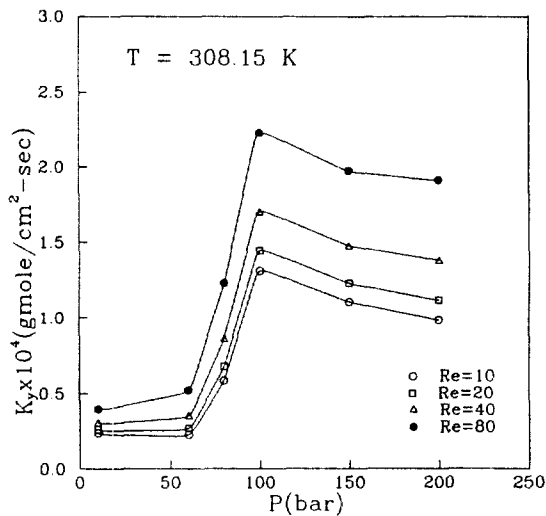


Fig. 5. Effect of pressure on mass transfer coefficients at the same Reynolds number for the naphthalene-CO₂ system at 308.15 K.

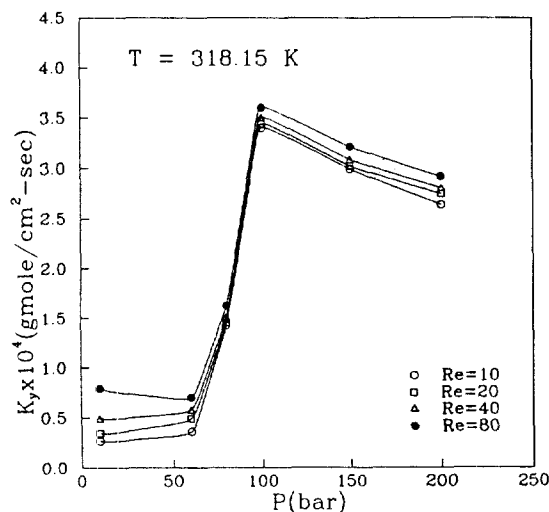


Fig. 6. Effect of pressure on mass transfer coefficients at the same Reynolds number for the naphthalene-CO₂ system at 318.15 K.

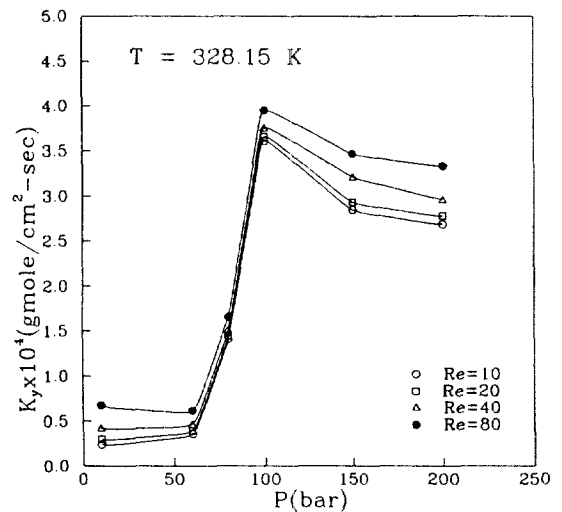


Fig. 7. Effect of pressure on mass transfer coefficients at the same Reynolds number for the naphthalene-CO₂ system at 328.15 K.

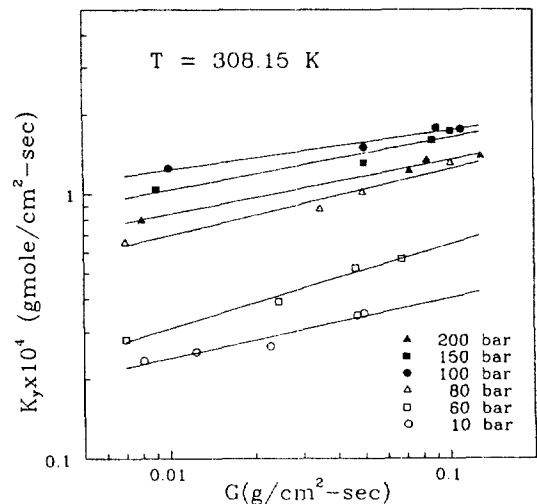


Fig. 8. Effect of superficial velocity(G) on mass transfer coefficients for the naphthalene-CO₂ system at 308.15 K.

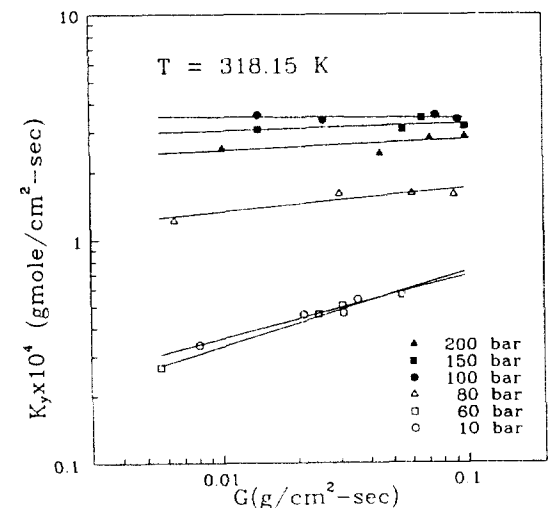


Fig. 9. Effect of superficial velocity(G) on mass transfer coefficients for the naphthalene-CO₂ system at 318.15 K.

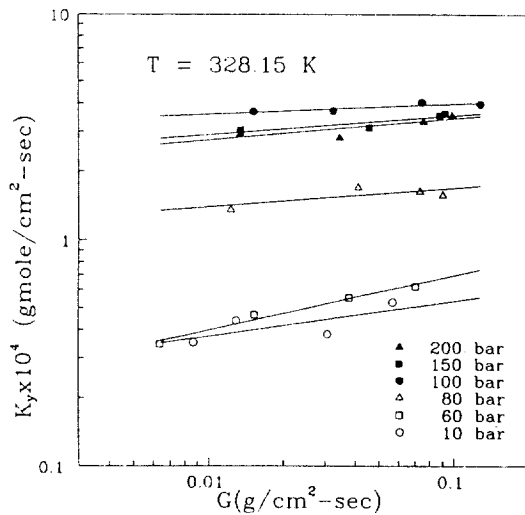


Fig. 10. Effect of superficial velocity(G) on mass transfer coefficients for the naphthalene- CO_2 system at 328.15 K.

본 연구에서는 수직으로 설치된 추출기를 통과하는 이산화탄소의 흐름을 중력과 같은 방향인 assisting flow에 대해서 실험을 수행하였고, 기존의 Lim 등[12]에 의해 발표된 308.15 K, opposing flow(중력 반대 방향 흐름)에서의 실험 결과와 본 연구 결과를 비교하였으며, 비교한 결과를 Fig. 11, 12에 나타내었다. Fig. 11은 308.15 K에서 Reynolds 수와 물질전달 계수의 관계를 나타낸 그림으로써 각각의 압력에 대해 assisting flow로 조압할 경우가 opposing flow로 조압할 경우보다 물질전달 계수가 크다는 것을 알 수 있었다. 이와 마찬가지로 Fig. 12는 일정한 Reynolds 수에서 압력 대 물질전달 계수의 관계를 나타낸 그림으로 Fig. 12의 결과와 동일하였다. 본 연구 결과 Assisting flow로 조압할 경우에는 자연 대류와 강제 대류 방향이 같아지기 때문에 Lim 등[11]이 발표한 opposing flow에 대한 물질전달 계수값 보다 각각의 조건에서 6-15% 정도 물질전달 계수가 증가함을 확인할 수 있었다.

4-2. 물질전달 상관식

물질전달 상관식에 있어서는 자연 대류와 강제 대류의 상대적인 영향을 나타내는 무차원 그룹을 사용하여 상관 관계를 정의하는 것이 일반화된 방법 중에 하나이며, 실험적으로 결정된 Sherwood 수를 무차원 매개변수들과 상관시켜 관계식을 유도하는 것이 매우 합리적인 방법이라고 보고되었다[37]. 이전에 연구 결과에 의하면 Re^2/Gr 항으로 상관식이 전개되어졌으나, Churchill[34]과 Acrivos[38]의 연구 결과에 의하면 층류 경계층에서 Sc 수가 무한대에 접근하는 경우 $\text{Re}^2\text{Sc}^{1/3}/\text{Gr}$ 의 항을 사용하고, Sc 수가 0에 접근할 때에는 Re^2/Gr 의 항을 사용하는 것이 바람직하다고 지적하였다. 본 연구에서는 Re^2/Gr 대신에 $\text{Re}^2\text{Sc}^{1/3}/\text{Gr}$ 의 항으로 모든 실험 데이터를 상관시키는 물질전달 상관식을 전개하였으며, 이는 초임계 조건에서 Sc 수가 10정도의 적당히 높은 값을 가지기 때문이었다.

일반적으로 층진층에서의 순수한 층류 자연 대류와 강제 대류의 물질전달 상관식은 다음과 같이 표현되어 진다.

$$\text{Sh} = m_1 (\text{Sc Gr})^{1/4} \quad \text{순수 층류 자연 대류의 경우} \quad (28)$$

$$\text{Sh} = m_2 (\text{Sc Gr})^{1/3} \quad \text{순수 난류 자연 대류의 경우} \quad (29)$$

여기서, m_1 , m_2 는 주어진 흐름 방향에 대한 실험 데이터로부터 구해지는 상수값들이다. 그러나 식 (28)과 (29)는 주어진 데이터의 부분

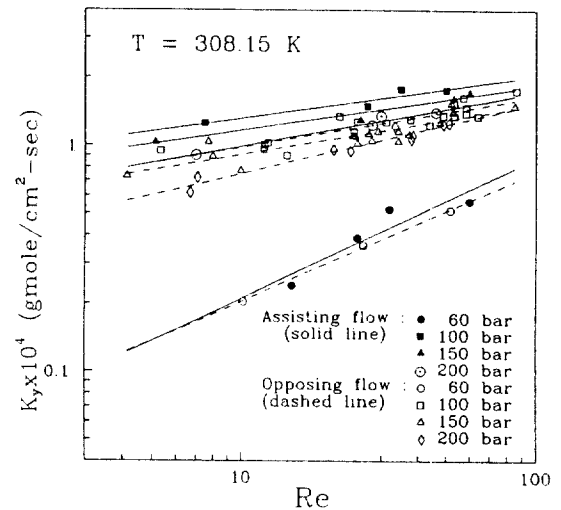


Fig. 11. Comparison of effects Reynolds number on mass transfer coefficients between assisting and opposing flow at 308.15 K.

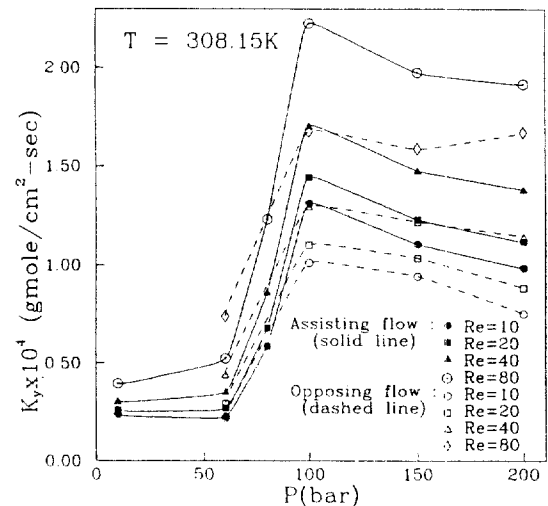


Fig. 12. Comparison of effect of pressure on mass transfer coefficients between assisting and opposing flow at 308.15K and the same Reynolds number.

적인 상관만 할 수 있을 뿐 모든 데이터를 상관시킬 수 없는 단점을 가지고 있다. 그러므로 본 연구에서는 두 대류의 효과를 모두 고려한 상관식을 제시하였다.

$$\text{Sh}_T^n = \text{Sh}_F^n + \text{Sh}_N^n \quad (30)$$

식 (23)과 (28)로부터 assisting flow에서는 다음과 같은 상관식을 전개할 수 있었다.

$$\text{Sh}_T^3 = [m_1 (\text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3})]^3 + [m_2 (\text{Sc Gr})^{1/4}]^3 \quad (31)$$

여기서, m_1 , m_2 는 양의 상수들이다.

식 (46)의 양변을 Sh_N 으로 나누면 다음과 같이 전개되어 진다.

$$\left(\frac{\text{Sh}_T}{\text{Sh}_N} \right)^3 = \left[\frac{m_1 (\text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3})}{m_2 (\text{Sc Gr})^{1/4}} \right]^3 + 1 \quad (32)$$

윗 식을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{Sh_T}{(Sc \text{ Gr})^{1/4}} = m_2 \left[\frac{m_1}{m_2} \left[\frac{Re^{1/2} Sc^{1/3}}{(Sc \text{ Gr})^{1/4}} \right]^3 + 1 \right]^{1/3} \quad (33)$$

식 (33)에서 m_1 , m_2 는 다음의 목적 함수를 최소화시키는 실험 매개 변수 값들이다.

$$F = \sum \frac{|Sh_T^{cal} - Sh_T^{exp}|}{Sh_T^{exp}} / N \quad (34)$$

모든 실험 온도와 압력 조건에서 식 (33)으로 제시된 상관식의 식 (34)에 대한 결과는 $m_1=1.4752$, $m_2=0.15198$ 이라는 값을 얻을 수 있었다(%AARD=21.0%).

5. 결 론

본 연구에서는 초임계 상태에서의 물질전달이 자연 대류의 영향으로 임계 이하의 조건에서 보다 물질전달 속도가 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 임계 압력 부근에서는 물질전달 속도가 급격히 증가하다가, 압력이 더욱 증가하게 되면 물질전달 속도는 반대로 감소하게 되는 결과를 보였다. 한편 낮은 Reynolds 수에서는 높은 Reynolds 수에서 보다 물질전달 향상 효과가 더욱 크게 됨을 알 수 있었고, 그 원인으로는 유속이 낮은 경우에 자연 대류의 효과가 물질전달에 지배적인 기구로써 작용하기 때문이라는 사실을 알 수 있었다.

수직으로 설치된 충전층을 통과하는 유체의 흐름을 assisting flow 방향으로 했을 경우 opposing flow 방향으로 조업[11]했을 때 보다 물질전달 속도가 증가함을 알 수 있었고, 이러한 결과는 assisting flow 방향으로 조업할 경우에 반응기의 크기를 줄임은 물론 조업 조건을 향상시킬 수 있다는 예상을 할 수 있다.

감 사

본 연구는 1993년 한국과학재단의 핵심 전문 연구(KOSEF 931-1000-023-2) 사업의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

사용기호

- a : energy parameter in Peng-Robinson EOS [bar cm⁶/gmole²]
- A_T : total surface area of pellets in extractor [cm²]
- a' : Peng-Robinson mixture parameter [bar cm⁶/gmole²]
- b : size parameter in Peng-Robinson EOS [cm³/gmole]
- c : Peng-Robinson mixture parameter [bar cm⁶/gmole²]
- d : Peng-Robinson mixture parameter [bar cm⁹/gmole²]
- d_p : average diameter of sphere possessing the same surface area as a piece of packing [cm]
- D : molecular diffusivity [cm²/sec]
- E_a : axial dispersion coefficient [cm²/sec]
- g : gravitational acceleration [cm/sec²]
- G : superficial mass velocity [g/cm² sec]
- Gr : Grashof number= $d_p^3 g \rho \Delta \rho / \mu^2$
- K_{ij} : Peng-Robinson binary interaction parameter
- K_v : mass transfer coefficient [gmole/cm² sec mole-fraction]
- L : total height of bed [cm]
- M_w : average molecular weight [g/gmole]
- n : number of perfect mixers
- Pe, a : axial Peclet number= ud_p/E_a

- Re : Reynolds number= $\rho d_p u_s / \mu$
- Sc : Schmidt number= $\mu / \rho D$
- Sh : Sherwood number= $K_v M_w d_p / \rho D$
- u : interstitial velocity [cm/sec]
- u_s : superficial velocity [cm/sec]
- v : molar volume [cm³]
- V_T : total molar flow rate [gmole/sec]
- y^* : equilibrium mole fraction of solute(naphthalene)
- y_n : mole fraction of solute in stream outgoing from the nth cell

그리스 문자

- α_{ij} : adjustable parameter
- β_{ij} : adjustable parameter [cm³/gmole]
- μ : viscosity [g/cm sec]
- ρ : average density over the bed length [g/cm³]
- ρ^* : density at solid-solvent interface [g/cm³]
- ρ_{CO_2} : pure CO₂ density [g/cm³]
- $\Delta \rho$: average density difference= $\rho^* - \rho$ [g/cm³]

하첨자

- 1 : solute component
- 2 : solvent component
- F : forced convection
- N : natural convection
- T : total combined natural and forced convection

참고문헌

1. Hannay, J.B. and Hogarth, J.: *Proc. Roy. Soc.(London)*, **29**, 324(1879).
2. Rozelius, W., Vitzthum, O. and Hubert, P.: U.S. Pat. 3,848,824 (1974).
3. De Fillipi, R.P., Krukoni, V.J. and Modell, M.: Environ. Protect. Agency Rept. No. EPA-600/2-80-054(1980).
4. List, G.R., Friedrich, J.P. and Pominski, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1847(1984).
5. Patrick, J.R. and Palmer, F.: "Supercritical Fluid Technology", Elsevier, Amsterdam(1985).
6. Kumar, S.K. and Suter, V.W. and Reid, R.C.: *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 373(1986).
7. Yonker, C.R., Wright, R.W., Frye, S.L. and Smith, R.D.: "Supercritical Fluid Science & Technology", *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, No. **329**, 172(1987).
8. Debenedetti, P.G. and Reid, R.C.: *AIChE J.*, **32**, 2034(1986).
9. Triday, J. and Smith, J.M.: *AIChE J.*, **4**, 658(1988).
10. Knaff, G. and Schlünder, U.: *Chem. Eng. Process*, **21**, 151 (1987).
11. Lim, G.-B., Holder, G.D. and Shah, Y.T.: *J. of Supercritical Fluid*, **3**, 186(1990).
12. Kramers, H. and Alberda, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 173(1953).
13. Danckwerts, P.V.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1(1953).
14. Wen, C.Y. and Fan, L.T.: "Model for Flow Systems and Chemical Reactors", Marcel Dekker Inc., N.Y., 1975.
15. Deans, H.A. and Lapidus, L.A.: *AIChE J.*, **6**, 656(1960).
16. Chung, S.F. and Wen, C.Y.: *AIChE J.*, **14**, 857(1968).
17. Paulaitis, M.E., Krukoni, V.J., Kurnix, R.T. and Reid, R.C.:

- Rev. Chem. Eng.*, **1**, 179(1983).
18. Tsekhanskaya, Yu. V., Iomtev, M. B. and Mushkina, E. V.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1173(1964).
 19. Debenedetti, P. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2203(1987)
 20. Morozov, V. S. and Vinkler, E. G.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **49**, 1404(1975).
 21. Vinker, E. G. and Morozov, V. S.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **49**, 1405(1975).
 22. Iomtev, M. B. and Tsekhanskaya, Yu. V.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 485(1964).
 23. Mohamed, R. S. and Holder, G. D.: *Fluid. Phase. Equilibria*, **32**, 295(1987).
 24. McHugh, M. A. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 257(1980).
 25. Sonnefeld, W. J. and Zoller, W. H.: *Anal. Chem.*, **55**, 275(1983).
 26. Fuchs, N.: *J. Phys.(U.S.S.R)*, **6**, 224(1934).
 27. Langmuir, I.: *Phys. Rev.*, **12**, 368(1918).
 28. Whitelaw-Gray, R. and Patterson, H. S.: "Smoke", Edward Arnold Company, London, 1932.
 29. Eckert, E. R. G.: "Introduction to Heat and Mass Transfer", McGraw-Hill Inc., N.Y., 1950.
 30. Chilton, T. H. and Colburn, A. P.: *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1183 (1934).
 31. Colburn, A. P.: *AIChE J.*, **29**, 174(1933).
 32. Merk, H. J. and Prins, J. A.: *Appl. Sci. Res.*, **A4**, 11(1954).
 33. Karabelas, A. J., Wegner, T. H. and Hanratty, T. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1581(1971).
 34. Churchill, S. W.: *AIChE J.*, **23**, 10(1977).
 35. Ruckenstein, E. and Rajagopalan, R.: *Chem. Eng. Commu.*, **4**, 15(1980).
 36. Jorne, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1701(1984).
 37. Chen, T. S., Armaly, B. F. and Aung, W.: "Mixed Convection in Laminar Boundary Flow: Natural Convection, Fundamentals and Applications", Hemisphere, N.Y., 1985.
 38. Acrivos, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 343(1966).