

단일 유효확산계수로 나타낸 동적 흡착탑의 분산일치 적용기준

송 동 익

경북대학교 화학공학과
(1996년 4월 8일 접수, 1996년 6월 27일 채택)

Criterion for Variance Matching in Dynamic Adsorbers in Terms of Single Effective Diffusivity

Dong-Ik Song

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University
(Received 8 April 1996; accepted 27 June 1996)

요 약

등고선 그림을 이용하여 단일 유효확산계수로 나타낸 분산일치식 성립기준을 보수적으로 $\theta D_p/R_p^2 > 0.5$ 로 설정하였으며 이 조건이 만족되는 경우 송[6]이 제안한 방법으로 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수를 계산할 수 있다. 모델단순화의 경우에는 응답곡선의 왜곡도에 관계없이 왜곡도일치식보다는 분산일치식을 이용하는 것이 바람직함을 확인하였다.

Abstract—Criterion for applying the new estimation method for the macro- and micropore effective diffusivities suggested by Song[6] was determined conservatively as $\theta D_p/R_p^2 > 0.5$ in terms of the single effective diffusivity by comparing the contour plot between the single and the two diffusivity models. It was confirmed that making use of variance matching instead of skewness matching is desirable for model simplification even when a response curve exhibits a high degree of asymmetry about mean.

Key words: Moment Method, Effective Diffusivity, Variance Matching, Third Moment Matching

1. 서 론

이중 기공크기분포를 갖는 다공성 입자는 금속담지 촉매를 비롯하여 분리 정제용 흡착제 등으로 화학공정의 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 대부분의 공정에서 총괄속도식은 입자내의 물질확산속도에 의해 지배되는 것이 보통이다. 따라서 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수를 추정하거나 또는 단일 기공크기분포를 갖는다고 모식화해 단일 유효확산계수를 추정하는 것이 공정해석의 중요한 부분을 차지한다. 입자내의 유효확산계수를 추정할 수 있는 대표적인 몇 가지 모델[1,2]이 제안되어 있으나 기공구조의 복잡함과 관련된 확산기구의 다양함으로 인해 신뢰할 만한 모델은 아직 없으며, 현재로서는 실험을 통해 직접 추정하는 것이 최선이라 여겨지고 있다. 유효확산계수를 실험적으로 구하는 방법들과 그 장·단점은 Haynes[3]의 논문에 잘 정리되어 있다.

모델의 분산일치에 대한 개념은 공정에 대한 여러 가능한 모델들의 펄스외란에 따른 응답의 2차 중앙 모멘트(second central moment), 즉 분산(variance)을 서로 일치시킴으로서 여러 모델들에 포함된 시스템 매개변수들간의 상관관계를 구하는데 이용되어 왔다. Raghavan과 Ruthven[4]은 총괄 유효물질전달계수를 도입하여 흡착탑의 흡착현상을 지극히 단순화한 선형 구동력(linear driving force; LDF)모델과 입자외부의 경막물질전달과 입자내부의 확산을 고려한

유효확산계수모델의 모델분산을 서로 일치시켜 LDF모델의 총괄 유효물질전달계수와 유효확산계수모델의 외부경막물질전달계수 및 입자내 유효확산계수간의 관계를 구하였다. Kim[5]은 이중 기공크기분포를 가지는 구형입자로 충전된 흡착탑에 대해 두 확산계수모델과 단일 확산계수모델의 두 모델분산을 서로 일치시켜 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수와 단일 유효확산계수와의 관계를 구하였으며, 이 분산일치식을 이용하여 기지의 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수로부터 단일 유효확산계수를 추정하므로써 복잡한 두 확산계수모델을 단일 확산계수를 가지는 간단한 모델로 단순화할 수 있음을 보였다. 그러나 실험적으로 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수를 구하는 것은 단일 유효확산계수를 실험에서 추정하는 것에 비해 매우 어렵기 때문에 모델 단순화의 관점에서 분산일치식을 이용하는 것은 극히 제한적이다. 최근 송[6]은 분산일치식을 Kim과는 달리 모델단순화의 관점이 아니라 실험적으로 측정이 어려운 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수의 계산을 위해 이용하였다. 단일 확산계수모델의 모델응답곡선과 충전입자의 크기를 달리한 두 실험응답곡선의 곡선맞춤(curve fitting)을 통해 충전입자의 크기에 따른 두 단일 유효확산계수를 추정한 후 분산일치식을 이용하여 기지의 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수를 계산하는 새로운 방법은 분산일치식의 성립여부를 판별할 수 있는 기지의 단일 유효확산계수로 나타낸 적용기준을 필요로 한다.

본 고에서는 기지의 단일 유효확산계수로부터 두 유효확산계수를 계산하는 송[6]의 방법을 적용하기에 앞서, 사용할 분산일치식의 성립여부를 판별하는 기준을 단일 유효확산계수로 제시하고자 한다.

2. 고 찰

단일 및 두 확산계수모델들[7,8]의 모델분산을 일치시키면 다음의

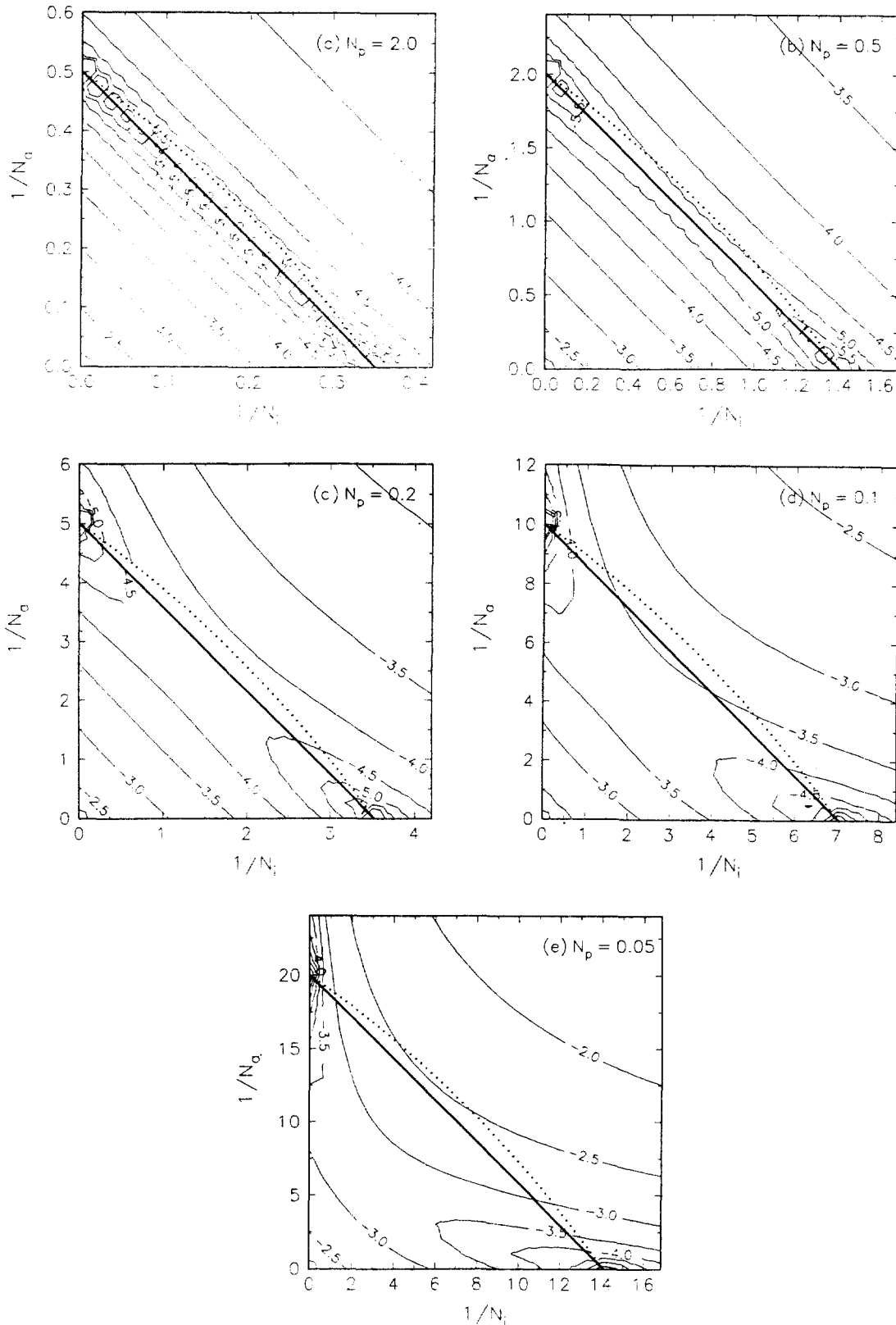


Fig. 1. Contour plot for various N_p values; (a) $N_p=2.0$, (b) $N_p=0.5$, (c) $N_p=0.2$, (d) $N_p=0.1$, (e) $N_p=0.05$. Thick solid line represents variance matching and dotted line, skewness matching. System parameters for the dispersed plug flow are $Pe=10^3$, $K_s=100$, $\varepsilon=0.4$, $\varepsilon_s=\varepsilon_i=0.3$ and $k_f \rightarrow \infty$

분산일치식을 얻는다[6, 9].

$$\frac{\partial R_p^2}{\partial p} = \frac{\partial R_p^2}{\partial a} + \frac{1}{1-\varepsilon_a} \left(\frac{\varepsilon_i + K_a}{\varepsilon_a + \varepsilon_i + K_a} \right)^2 \frac{\partial \tau_i^2}{\partial p} \quad (1)$$

이를 다음의 무차원 변수들 $N_p \equiv \partial D_p / R_p^2$, $N_a \equiv \partial D_a / R_p^2$ 와 $N_i \equiv \partial D_i / \tau_i^2$ 로 나타내고, 흡착제 질량기준 흡착평형상수 K_a 가 $K_a \gg 1$ 의 조건을 만족하면 분산일치식은 근사적으로 K_a 와는 무관한 다음 식으로 단순화된다.

$$\frac{1}{N_p} = \frac{1}{N_a} + \frac{1}{1-\varepsilon_a} \frac{1}{N_i} \quad (2)$$

기지의 단일 유효확산계수로부터 계산된 기지의 N_p 값에 대하여 $1/N_i$ 를 x축에 그리고 $1/N_a$ 를 y축에 도시하면 $1/N_i$, $1/N_a$ 의 관계는 절편이 $1/N_p$ 이며 기울기가 $-1/(1-\varepsilon_a)$ 인 직선으로 된다.

$K_a \gg 1$ 인 경우에 단일 및 두 확산계수모델들의 3차 중앙 모멘트(third central moment), 즉 왜곡도(skewness) 일치식은 분산일치식에 비해 복잡하지만 외부경막 물질전달저항을 무시하면 다음 식으로 주어진다[9].

$$\frac{1}{N_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{Pe} + \frac{1}{21} \frac{1}{N_p} \right) = \frac{1}{N_a} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{Pe} + \frac{1}{21} \frac{1}{N_a} \right) + \frac{1}{1-\varepsilon_a} \frac{1}{N_i} \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{Pe} + \frac{1}{15} \frac{1}{N_a} + \frac{1}{21(1-\varepsilon_a)} \frac{1}{N_i} \right] \quad (3)$$

입자내의 확산저항만으로 구성된 분산일치식과는 달리 왜곡도일치식은 Peclet 수 Pe 가 추가되어 있으며 전달속도 관련저항들의 교차항(cross term)들로 인해 주어진 N_p 에 대한 $(1/N_a, 1/N_i)$ 의 관계는 직선으로 주어지지 않고 곡선으로 된다.

송[6]은 두 확산계수모델의 모델응답곡선과 실험응답곡선의 시간 영역에서의 곡선맞춤을 통해서 는 거대 및 미세기공에서의 두 유효 확산계수를 추정할 수 없음을 등고선 그림으로 입증한 바 있다. 즉, 주어진 N_p 값에 대해 계산된 단일 확산계수모델의 모델응답곡선, $C_{1,model}$ 과 N_a 와 N_i 를 변화시키면서 계산한 두 확산계수모델의 모델응답곡선, $C_{2,model}$ 간의 오차제곱의 합 S 를 다음으로 정의한 후,

$$S(N_a, N_i) = \sum_{i=1}^N \{C_{2,model}(t_i; N_a, N_i) - C_{1,model}(t_i; N_p = \text{given})\}^2 \quad (4)$$

이의 상용대수를 취한 결과를 $(1/N_a, 1/N_i)$ 를 (x, y) 양측으로 하여 등고선 그림으로 나타내었을 때, N_p 가 분산일치식을 만족하는 경우에는 등고선의 여러 국부 최소점들이 분산일치식에 해당하는 직선상에 놓이게 되므로 국부 최소점에 해당하는 모든 D_a 와 D_i 조합은 결과적으로 모두 동일한 D_p 값을 가지게 되어 유일한 D_a 와 D_i 조합을 구할 수 없었다. 이러한 사실에 착안하여 단일 등고선의 국부 최소점이나 골짜기가 분산일치식에 해당하는 직선에서 벗어나게 되는 N_p 값을 찾으면 이 값이 바로 단일 유효확산계수 D_p 로 나타낸 분산일치식 성립기준의 한계가 될 것이다.

Fig. 1에 주어진 여러 N_p 값에 대한 $1/N_a$ 와 $1/N_i$ 의 관계를 log S에 대한 등고선 그림으로 나타내었으며 비교를 위해 분산일치식과 3차 중앙 모멘트에 해당하는 왜곡도일치식[9]을 함께 나타내었다. 또한 Fig. 2에는 Fig. 1에서 사용된 여러 N_p 값에 대한 단일 확산계수모델의 모델응답곡선들을 나타내었다. Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 N_p 가 클수록 응답곡선은 대칭으로 되며 등고선 그림은 분산일치식에 해당하는 직선상에 편재된 여러 국부 최소점(local minimum)으로 주어진다. 그러나 N_p 가 작게 되면 응답곡선은 비대칭으로 되면서 분산일치

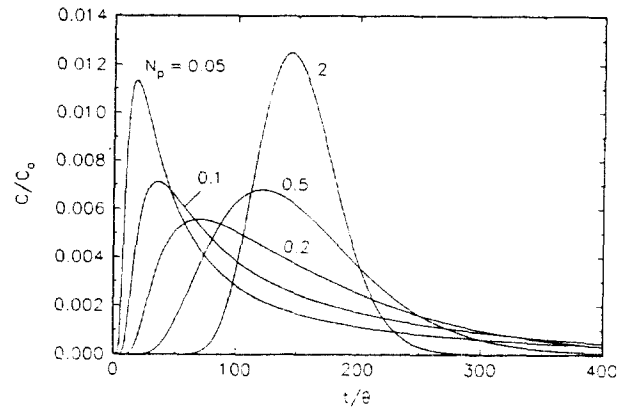


Fig. 2. Response curves of the single diffusivity model for various N_p values.

식상의 여러 국부 최소점들은 점차 소멸되어 x축 및 y축의 절편쪽에 국한된 두 국부 최소점으로 나누어지며 그 밖의 직선영역에서는 등고선의 골이 점차 분산일치식에서 벗어나게 된다. 따라서 보수적으로 판단해 N_p 가 약 0.5보다 크면 등고선의 골이 분산일치식과 잘 일치하고 있는 것으로 미루어 분산일치식이 성립하는 기준은 대략적으로 $N_p > 0.5$ 로 되며 이 경우 송[6]이 제안한 방법으로 두 유효확산계수를 계산할 수 있다. $N_p < 0.2$ 인 경우에는 x축 및 y축의 절편 주위에만 국부 최소점이 형성되므로 명백하게 분산일치식을 적용할 수 없다.

Fig. 1에 함께 나타낸 분산일치식과 왜곡도일치식을 비교해 보면 $N_p > 0.5$ 의 경우, 즉 응답곡선의 평균에 대한 대칭성이 커서 왜곡도가 작은 경우에는 여러 국부 최소점들이 분산일치식과 잘 일치하고 있는 것으로 미루어 응답곡선의 대칭성이 커질수록 분산일치가 왜곡도일치보다 더 좋은 결과를 준다. 이에 반해 비대칭성이 커서 왜곡도가 큰 경우에 해당하는 $N_p < 0.2$ 인 경우에는 x축 및 y축 절편 가까이 존재하는 두 국부 최소점 근처에서 왜곡도일치식은 분산일치식에 접근하게 되어 두 일치식간의 우열은 판별하기 어렵다. 그러나 분산일치식이 입자내부의 확산저항만으로 주어지는 비교적 간단한 식임에 비해 왜곡도일치식은 전달저항간의 교차항으로 인해 다소 복잡하게 주어짐을 감안하면 비록 실험응답곡선의 왜곡도가 클지라도 분산일치를 이용하는 것이 바람직함을 등고선 그림을 통해서 확인할 수 있었다.

3. 결 론

이중 기공크기분포를 갖는 입자에 대한 기지의 단일 유효확산계수로부터 분산일치식을 이용하여 미지의 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수를 추정하는 새로운 방법의 적용여부를 판별하기 위한 기준을 단일 유효확산계수로 나타내었다. 등고선 그림을 이용하여 설정한 단일 유효확산계수로 나타낸 분산일치식 성립기준은 보수적으로 $D_p/R_p^2 > 0.5$ 임을 제시하였으며, 이 조건이 만족되는 경우 송[6]에 의해 제안된 방법으로 거대 및 미세기공에서의 두 유효 확산계수 D_a 와 D_i 를 계산할 수 있다.

모델단순화가 주목적인 경우 응답곡선의 왜곡도 대소에 관계없이 왜곡도일치식보다는 분산일치식을 이용하는 것이 바람직함을 등고선 그림을 통해서 확인하였다.

사용기호

C_0 : tracer concentration of the pulse input

$C_{1, model}$: response curve from the single diffusivity model
 $C_{2, model}$: response curve from the two diffusivity model
 D_a : macropore effective diffusivity
 D_i : micropore effective diffusivity
 D_p : single effective diffusivity
 D_z : axial dispersion coefficient based on the unoccupied cross sectional area
 K_a : adsorption equilibrium constant based on the adsorbent mass
 k_f : external film mass transfer coefficient
 L : bed length
 N : number of data point
 N_a : dimensionless parameter defined as D_a/R_p^2
 N_i : dimensionless parameter defined as D_i/r_c^2
 N_p : dimensionless parameter defined as D_p/R_p^2
 Pe : Peclet number defined as vL / D_z
 R_p : pellet radius
 r_c : microcrystal radius
 S : sum of error squares defined in Eqn. (4)
 t_i : time corresponding to the i-th data point
 v : interstitial velocity

그리스 문자

θ : space time defined as L/v
 ϵ : void fraction of the bed
 ϵ_a : macropore porosity
 ϵ_i : micropore porosity based on the pellet volume

참고문헌

1. Johnson, M. F. L. and Stewart, W. E.: *J. Catal.*, **4**, 248(1965).
2. Wakao, N. and Smith, J. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825(1962).
3. Haynes, H. W., Jr.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**, 563(1988).
4. Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 699 (1985).
5. Kim, D. H.: *AIChE J.*, **36**, 302(1990).
6. 송동익 : *화학공학*, **33**, 328(1995).
7. Schneider, P. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 762(1968).
8. Hashimoto, N. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 353(1973).