

流動層反應裝置에 있어서의 動特性的 解析*

南 宮 寔** · 文 世 基**

A Dynamic Response Study on the Gas Residence Time in the Fluidized Bed.

Shik Nam-koong* and Sae-ki Moon*

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

Residence and contact time distribution functions of the fluidizing gases in the column was obtained, using the two parallelly connected fluidized beds of equal size, gases and solid particles are able to be mixed through the open hole of the vertically intersecting wall.

Comparing the experimental and the theoretical curve, it was found that the influence of the piston flow with a diffusion based on the complete mixing model, acted upon the residence time distribution function.

From this results, it was delivered that fluidizing solid particles and gases, when reduced time, $\phi > 0.5$, were made up complete mixing about 90%.

So these facts are confidence of theoretical equation is obtained by author's complete mixing model, will be available for the design of catalytic fluidized equipment.

緒 論

氣固系 流動層 反應裝置에 있어서의 粉粒體의 混合 速度 및 gas의 舉動에 對해서는 南宮, 鄭 및 南宮, 柳 等に 依하여 發表된바 있으며 이에 依하면, 流動層內의 開孔을 通하는 粉粒體의 混合速度는 流動化 gas의 通氣速度가 $u_0 = 5 \sim 25$ cm/sec 일 때 $W = 3 \sim 40$ kg/m²sec 인것을 알았다. 本研究에서는 이와같은 流動層의 特性이 根本的으로 流動粉粒體나 流動 gas의 舉動에 依存될 것이라는데 着目하여 流動層 觸媒反應裝置에서 要求되는 各種 設計 資料를 얻기위하여 實驗을 行했다. 流動粉粒體에 非吸着性 및 吸着性 gas를 tracer gas로 使用하여 이를 各各의 入力에 對한 應答曲線으로부터

流動 gas의 滯留時間分布函數 및 接觸時間分布函數를 求했으며 특히 連成된 2個槽流動層을 使用하던 流動 gas의 種類에 따라 流動粉粒體와의 사이에 吸着의 程度가 현저하게 나타날것임으로 吸着性의 程度가 gas의 接觸時間分布函數에 미치는 影響을 조사했다.

또한, 完全混合인 경우를 中心으로 하여 擴散을 同伴하는 piston flow가 滯留時間分布函數에 미치는 影響을 理論的으로 展開시켜 實驗結果와 比較함으로써 그 程度를 찾아냈고 그로부터 流動層內의 粉體 및 gas가 거의 完全混合임을 밝혔다.

實驗裝置

Fig. 1에서 보는바와같이 直徑 8.6 cm ϕ 높이 61 cm의 plastic 林로된 cylinder의 中心軸上에 有孔壁을 세웠다. Hole은 cylinder의 底部로부터 5 cm 上方에 斷面積 3 cm² 되게 만들었으며 自由로이 粉粒體 및 gas가 往來

* 1965年 12月 10日 受理

** 漢陽大學校 工科學 化學工學科

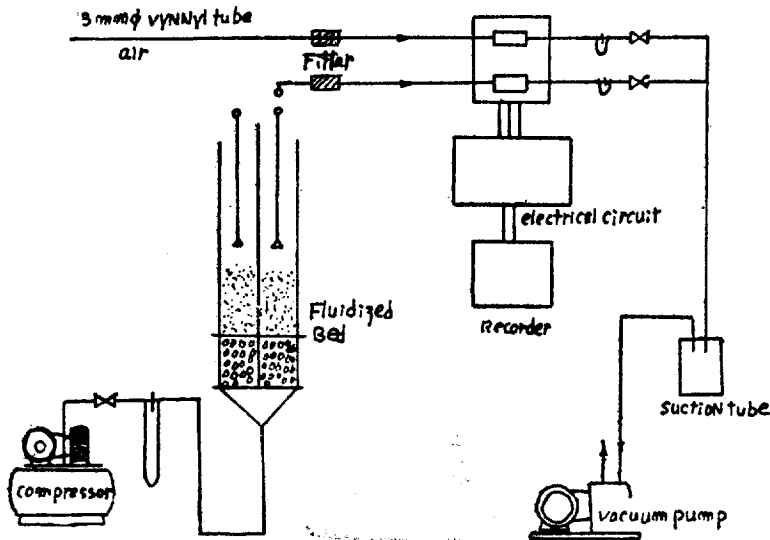


Fig. 1. Flow Sheet of Experimental Apparatus

할수 있도록했다. 또한 必要에따라 hole 을 닫을수 있도록 shutter 를 부설했으며 分散板으로써는 金屬網板을 사용했다. Gas 의 舉動을 알아 내기 위하여 gas tracer method 를 썼고 output gas 를 gas chromatography 를 사용하여 測定했다.

또한 連成된 二槽에서의 諸般 特性을 研究하기 위하여 한쪽 column 에만 tracer gas 를 注入할수 있도록 sampling cock 를 그림과같이 부착시켰다. 流動 gas 는 25°C 의 乾燥空氣를 사용하였고 流動粉體 및 tracer gas 는 다음과 같은것을 사용 했다.

流動粉體 :

Neobead: 60~80 mesh
 S_g : 200 m²/g
 充填密度: 850~950 kg/m³
 眞比重: 3.30
 細孔의 平均半徑: 45 Å
 umf = 2.4 cm/sec
 L/D_t = 1, 1.5, 2.0

Tracer gas:

非吸着性 gas ; Helium
 吸着性 gas ; Propane, n-pentane

實驗方法

乾燥空氣로서 流動層內의 粉體를 流動化시켰고 入口에서 100 cc 의 注射器를 사용하여 50 cc 의 tracer gas 를 순간적으로 注入하고 出口로부터 sampling pipe 를 통해 熱傳導度 cell 法에 의한 tracer gas 의 濃度를 記錄

했다. 또한, shutter 를 利用하여 hole 을 임의로 open or close 하면서 第一槽 및 第二槽에서 위와같은 方法으로 tracer gas 의 濃度變化를 記錄시켰다. 이때 reference side 의 flow rate 는 70 cc/sec, sensitive side flow rate 는 40 cc/sec 로 고정시켜놓고 實驗했으며 sampling filter pipe 는 固定層高로부터 2 cm 上方에 位置시켰다. 또한 吸着平衡定數를 測定하기위해 300cc 程度の flask 에 20 gr 의 Neobead 粉體를 넣고 질소 gas 로 air 를 replace 시킨다음 완전히 퍼봉하고 容器內의 gas 의 一部를 propane 과 다시

replace 시킨다음 80時間程度 saking 한후 容器中の gas 1 cc 를 取하여 D. O. P. Column 을 使用해서 氣相 및 固相中の 試料의 濃度를 checking 하였다.

基礎方程式

理論式을 展開하기위해서 流動層內의 狀態에 對해서 다음과같은 3個의 假定을 設定했다.

i) 各槽內에서 粉粒體 및 gas 는 完全混合한다.

ii) 槽內 粉體의 mixing rate 는 連成槽를 形成하는 有孔壁上的 hole 의 位置에는 無關히 一定하다.

iii) 吸着은 Langmuir 의 等溫吸着에 따른다.

以上과 같은 假定하에서 物質收支式을 세우면,

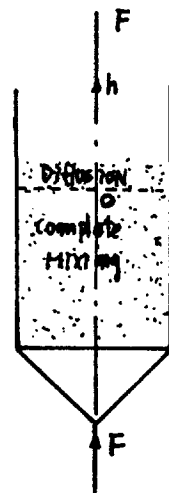


Fig. 2. Fluidized Bed, Diffusion After Complete Mixing.

$$\mu_1 \frac{dC_1}{dt} = \frac{u}{L_f} \{C_0 - C_1\} + a \{C_1 - kC_{s1}\} + p \{C_2 - C_1\} \quad (1)$$

$$\mu_1 \frac{dC_2}{dt} = -\frac{u}{L_f} \{C_2\} + a \{C_2 - kC_{s2}\} + p \{C_1 - C_2\}$$

$$\mu_2 \frac{dC_{s1}}{dt} = a \{C_1 - kC_{s1}\} + \frac{kWa\phi}{M} \{C_{s2} - C_{s1}\}$$

$$\mu_2 \frac{dC_{s2}}{dt} = a \{C_2 - kC_{s2}\} + \frac{kWa\phi}{M} \{C_{s2} - C_{s1}\}$$

上記式을 t 에 對해서 Laplace 變換하고 정돈하면,

at $t=0$, $C_2=C_1=C_{s1}=C_{s2}=0$

$L\{C_1(t)\} = Y_1(S)$, $L\{C_2(t)\} = Y_2(S)$, $L\{C_{s1}(t)\} = Z_1(S)$, $L\{C_{s2}(t)\} = Z_2(S)$ 라 할때

$$\alpha Y_1(S) - p Y_2(S) + R_1 k Z_1(S) = A_0 T V_0(S) \quad (2)$$

$$p Y_1(S) + \alpha Y_2(S) + R_1 k Z_2(S) = 0$$

$$-R_2 Y_1(S) + \beta Z_1(S) - \omega Z_2(S) = 0$$

$$-R_2 Y_2(S) + \beta Z_2(S) - \omega Z_1(S) = 0$$

여기서,

$$\alpha = S + T - R_1 + p$$

$$R_1 = \frac{a}{\mu_1}, \quad R_2 = \frac{a}{\mu_2}, \quad T = \frac{u}{\mu_1 L_f}, \quad \omega = \frac{kWa\phi}{\mu_2 M}$$

(2)式으로부터

$$Y_1(S) = \frac{A_0 T \{\alpha \beta^2 + R_1 R_2 \beta k - \alpha \omega^2\}}{\{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k - \alpha \omega - \beta p\} \{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k + \alpha \omega + \beta p\}} \quad (3)$$

$$Y_2(S) = \frac{A_0 T \{p \beta^2 - R_1 R_2 \omega k + p \omega^2\}}{\{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k - \alpha \omega - \beta p\} \{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k + \alpha \omega + \beta p\}}$$

$$Z_1(S) = \frac{A_0 R_2 T \{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k\}}{\{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k - \alpha \omega - \beta p\} \{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k + \alpha \omega + \beta p\}}$$

$$Z_2(S) = \frac{A_0 R_2 T \{p \beta - \alpha \omega\}}{\{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k - \alpha \omega - \beta p\} \{\alpha \beta + \omega p + R_1 R_2 k + \alpha \omega + \beta p\}}$$

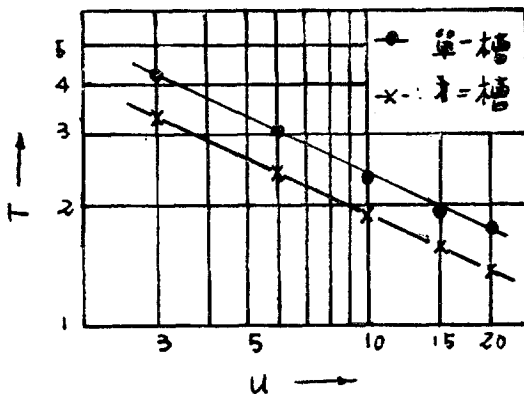


Fig. 4. $\ln T$ vs $\ln u$.

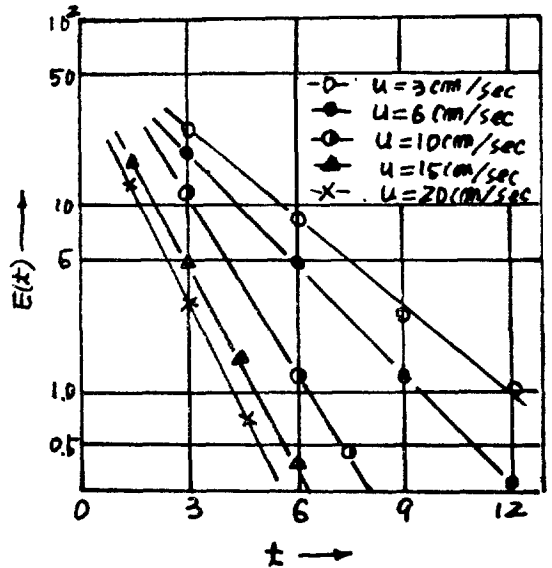
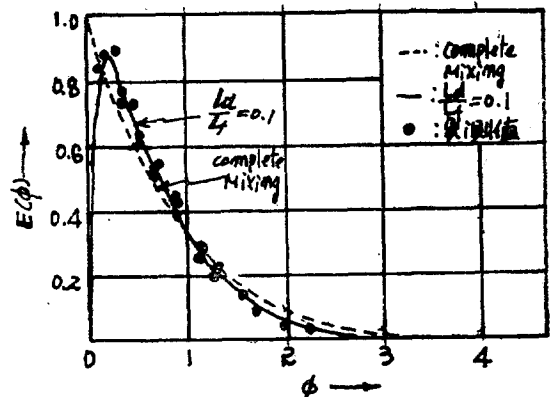


Fig. 3. $E(t)$ vs t



Comparison of Experimental and

Fig. 5. Comparison of Experimental and Theoretical, in the 1st Column as $u=3$ cm/sec, $L/Dt=1$

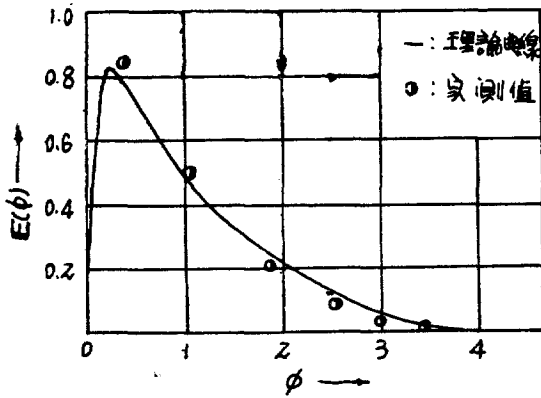


Fig. 6. Residence Time Distribution Curve, Comparison of Experimental and Theoretical for Helium in the 2nd Column.

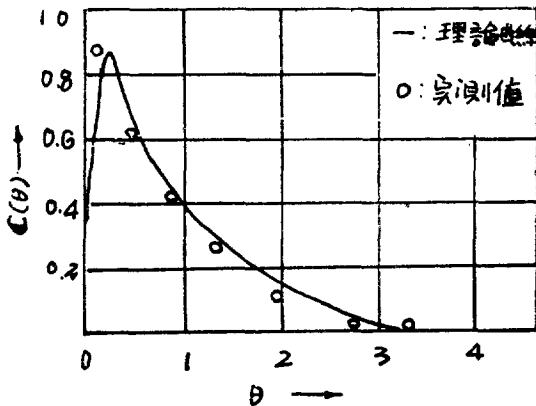


Fig. 7. Contact Time Distribution Curve for Propane in the 1st Column.

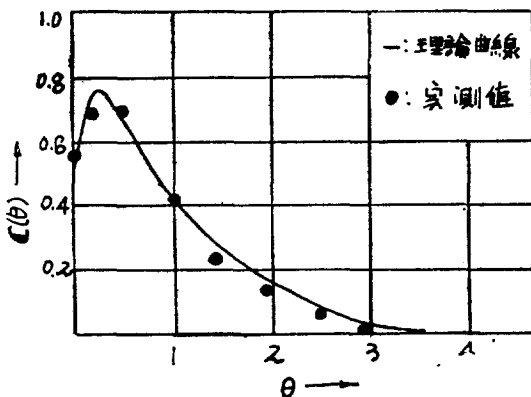


Fig. 8. Contact Time Distribution Curve for Propane in the 2nd Column

完全混合後 擴散을 伴隨하는 piston flow 를 生覺하면, Fig. 2 와 같이 同一直徑의 圓筒형 流動層 反應裝置에 tracer gas 를 注入할경우 다음과 같은 擴散 方程式과 境界條件이 生覺된다.

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} - u \frac{\partial C}{\partial h} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4)$$

$$C(0, h) = 0$$

$$C(t, 0) = C_0 e^{-Tt}$$

$$C(t, \infty) = 0$$

各變數를 無次元變數로하여 정리하면,

$$E = \frac{C}{C_0}, \quad t_D = \frac{ut}{L_D}, \quad h_D = \frac{h}{L_D}, \quad p_D = \frac{uL_D}{4D}$$

$$\frac{1}{4p_D} \frac{\partial^2 E}{\partial h_D^2} = \frac{\partial E}{\partial h_D} + \frac{\partial E}{\partial t_D} \quad (5)$$

$$E(0, h_D) = 0$$

$$E(t_D, 0) = e^{-\frac{L_D}{L_f} t_D}$$

가 된다.

따라서,

$$E(t_D, h_D) = \frac{1}{2} \exp\left(2p_D h_D - \frac{L_D}{L_f} t_D\right) \times \left\{ \exp\left(\sqrt{p_D - \frac{L_D}{L_f}} \sqrt{4p_D h_D^2}\right) \times \operatorname{Erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{4p_D h_D^2}{t_D}} + \sqrt{p_D - \frac{L_D}{L_f}} \sqrt{t_D}\right] + \exp\left(-\sqrt{\frac{4p_D h_D^2}{t_D}} \sqrt{p_D - \frac{L_D}{L_f}} \sqrt{t_D}\right) \times \operatorname{Erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{4p_D h_D^2}{t_D}} - \sqrt{p_D - \frac{L_D}{L_f}} \sqrt{t_D}\right] \right\} \quad (6)$$

本研究實驗에서는 $\frac{L_f t L_D}{Dt} = 1, 1.5, 2, u = 3 \sim 20 \text{ cm/sec}$

$h_D = \frac{L_D}{L_D} = 1$, 卽 出口에서 sampling 하였고 $E(\phi)$

를 $\phi = \frac{Ut}{L_f t L_D} = (Tt)$ 에 對해서 plot 하여 實驗値와 比較했다.

實驗結果 및 考察

A. Time Constant.

非吸着性 gas 의 output signal $E(t)$ 로 부터 橫軸에 t , 縱軸에 $\ln E(t)$ 를 plot 하고 勾配의 逆數를 取해 time constant T 를 얻었으며 理論式에서는

$$T = \frac{L_f \left\{ 1 - \frac{M/\rho}{\pi R^2 L_f} \right\}}{u} \text{로써 計算했다.}$$

Fig. 3 은 60~80 mesh Neobead $L/Dt = 1$ $u = 3 \sim 20 \text{ cm/sec}$ 사이에서 semi-log paper 에 $\ln E(t)$ vs t 를 plot 한것이며 Fig. 4 는 time const 및 flow rate 를 log-log paper 에 plot 한 것이다.

Table 1. $L/Dt=1$ 에 對한 Time const의 實驗 및 理論值

流 速(cm/sec)	T_E (實驗值)	T_T (理論值)
3	2.63	2.70
6	1.88	1.85
10	1.61	1.59
15	1.22	1.19
20	1.15	1.10

Table 2. L/Dt 의 變化에 依한 Time Const의 比較

L/Dt 區分 流速	1		1.5		2	
	單一槽	第二槽	單一槽	第二槽	單一槽	第二槽
3	2.63	2.80	2.68	2.61	3.55	4.38
6	1.88	—	2.26	2.55	2.94	3.18
10	1.61	1.80	1.43	1.78	1.98	2.15
15	1.22	1.50	1.28	1.59	1.70	1.88
20	1.15	1.33	1.17	1.51	1.55	1.75

Table 1 및 2에서 보던 層高에 對한 影響은 L/Dt 의 값이 클수록 T 는 增加하여 流速의 增加에 따라 T 가 감소함을 알수있다. 또한 理論值와 實驗值와는 流速이 적은 部分 即 $u=10$ cm/sec 以下에서는 잘 一致하나 流速이 그以上인 경우에는 近似的임을 알수있다. 이러한 원인은 Lf 의 測定이 流速이 큰 범위에서는 精確한 값을 測定한다는 것이 곤란하다는것을 의미하는 것 같다. 따라서 南宮, 鄭에 依한 Lf 測定方法 보다는 本實驗에서 택한 time const를 測定함으로써 Lf 를 計算함이 더욱 精確할 것 같다.

B. Helium에 對한 滯留時間分布函數의 實驗值와 理論值와의 比較

應答曲線 $E(t)$ 를 使用하여서 平均滯留時間을

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty tE(t)dt}{\int_0^\infty E(t)dt}, \quad \phi = \frac{t}{\bar{t}} \text{로 求했으며}$$

$E(\phi) = \frac{\bar{t} \cdot E(t)}{\int_0^\infty E(t)dt}$ 를 plot 했다. 實際로 面積計算은 梯形法을 택했다.

Fig는 完全混合 및 完全混合後 擴散을 同伴하는 piston flow를 假定한 理論的인 Model과 實驗值와를 比較한 것이다. 그림에서 보던 impulse相의 충격을 加하였을 때로부터 최고치에 달할때까지는 $L_D/Lf=0.1$ 에서의 曲線上에 random하게 實驗值가 나타나 있으나, 最高值 以後에는 理論曲線에 잘 일치하는것으로 보아 90% 정도가 完全混合에의 過程을 거치게되며 나머지 10% 정도가 擴散을 同伴하는 piston flow가 impulse를 加한후 $\phi=0.5$ 까지에서 나타나며 그以後에는 完全混合임을 알수있었다. 또한 第2槽에 있어서의 Helium gas

에 對한 滯留時間分布函數를 生覺해보면 第二槽에서의 傳達函數는 單一槽의 傳達函數에 hole을 通하는 傳達函數를 疊한것과 같다.

Table 3. L/Dt 에 따른 p 의 값

流 速	$L/Dt=1$	$L/Dt=1.5$	$L/Dt=2$
3 cm/sec	0.0208	0.0315	0.0165
6	0.0222	0.0545	0.0355
10	0.0224	0.0850	0.0715
15	0.0465	—	0.140
20	0.0790	0.230	0.1950

Table에서 보던 hole을 通해서 나가는 gas의 mixing rate는 流速에 따라 增加 함을 보여주고 있다. 即 粉粒體에 gas가 쌓여서 粉體와 같이 hole을 往來한다는 結果를 가져오며 L/Dt 의 增加에 따라 p 의 값이 增加하나 같은 流速에 對해서 $L/Dt=1.5$ 에서 더큰값을 갖는다는 것은 특이 할만한 結果이다. 第2槽에 對한 滯留時間分布函數의 理論值는 基礎式的 解로부터,

$$E(\phi) = (T+p)(2t)e^{-Tt}$$

$$\bar{t} = \frac{2(T+p)}{T(T+2p)}, \quad E(\phi)_{Max} = \frac{2(T+p)}{TE}$$

이때의 $t = \frac{1}{T}$ 이다.

C. 吸着性 Gas의 單一槽 및 第二槽에 對한 接觸時間 分布值의 實驗值와 理論值와의 比較

Table 4. Propane의 Output Signal에 對한 勾配의 實驗值와 理論值

流 速	理 論 值	實 驗 值
3 cm/sec	0.11	0.11
6	0.14	0.15
10	0.18	0.20
15	0.26	0.26
20	0.31	0.35

第一槽에 있어서의 理論的인 接觸 時間 分布函數는 基礎式的 解로부터

$$C(\theta) = \frac{(T-R_1)^2 - (R_2k)^2}{\{(T-R_1) - R_2k\}^2} [e^{-R_2kt} - e^{-(T-R_1)t}]$$

$$\bar{t} = \frac{(T-R_1)^2 - (R_2k)^2}{\{(T-R_1) - R_2k\} \{(T-R_1)(R_2k)\}}$$

$C(\theta)$ 를 plot 하고 實驗值를 $C(\theta)$ Curve 위에 表示했다.

第2槽에 對한 接觸時間分布函數의 解는

$$C(\theta) = \left[1 - \frac{(R_1-p)^2}{T^2} \right] [1 + (R_1-p)t] e^{-(T-R_1+p)t}$$

$$\bar{t} = \frac{T+R_1-p}{T\{T-R_1+p\}}$$

結 論

i) 本實驗에서 얻은 結果로부터 앞에서 假定한 完全混合 Model 이 $u=3$ cm/sec 에서는 거의 90% 程度, $u=10$ cm/sec 이상에서는 90%以上이 完全混合임을 알았다. 또한 連成된 二槽를 둠으로써 完全混合의 效果를 좋게한 結果를 가져왔다.

ii) 實際로 tracer gas 의 注入時 理論曲線에 實驗値가 일치하지 아니함은 diffusion 을 同伴하는 piston flow 의 영향이 큰을 알수있었고 peak 點以後에 理論値와 一致한다는 것은 導入한 Model $\phi=0.5$ 이후에 맞는 것을 입증한다.

iii) 反應率의 추산에 있어서 滯留時間및 接觸時間分布函數의 peak 以前보다 以後가 크게 影響을 미침으로 假定한 Model 은 流動層反應裝置設計에 適用될 것으로 믿는다.

記考說明

a	: Adsorption rate const	[sec ⁻¹]
$a\phi$: Hole area of intermediate plate	[cm ²]
$C(\theta)$: Contact time distribution function	[—]
C_0	: Initial concentration of tracer gas	[mole/cc]
C_1	: Output gas concentration in first column	[mole/cc]
C_2	: Output gas concentration in second column	[mole/cc]

C_{s1}	: Tracer gas Concentration of intraparticle in the first column	[mole/cc]
C_{s2}	: Tracer gas concentration of intraparticle in the second column	[mole/cc]
D	: Diffusion coeff.	[cm ² /sec]
$E(\phi)$: Residence time distribution function	[—]
h	: Height of the column	[cm]
$h_D = \frac{h}{L_D}$		[—]
$k = \frac{1}{K}$		[—]
L_D	: Diffusion Length of longitudinal	[cm]
L_f	: Height of fluidized bed	[cm]
M	: Mass of catalyst	[g]
R	: Radius of fluidized bed	[cm]
W	: Particles mixing rate	[g/cm ² ·sec]

參考文獻

1. Levenspiel, O, Chemical Reaction Eng. p. 258 Jhon Wiley and Sons Inc (New York, London (1962)
2. 井上一郎; 最近の化學工學 p. 127. 丸善株式會社 (1963)
3. 古尾谷逸生; 東京工業大學修士學位論文 (1964)
4. 南宮寔·鄭雨昌; 化學공학 2 87 (1964)
5. 南宮寔·柳慶玉; 化學공학 3 24 (1965)
6. 神原富尾; ガスクロマトグラフィ·化學の領域増刊49號 第3集 p. 28 南江堂 昭和 37 年