

氣·固系 流動層의 2相 Model에 對한 理論的 考察

南 宮 寔* · 文 世 基**

Development of a Mathematical Model for the Gas-Solid Fluidized Bed

by

Shik Namkoong* and Sei Ki Moon**

*Dept. of Chem. Eng., School of Eng., Seoul University

**Dept. of Chem. Eng., School of Eng., Hanyang University

ABSTRACT

Mathematical models have been used to evaluate the relative importance of bubble rising with coalescence, mixing of particles in the dense phase, chemical reaction bubble cloud, and diffusion between bubble and dense phase of gas fluidized catalyst bed. Over a certain range of operating conditions. The comparison between the models and kinetic data of isomerization reaction of n-Butene(Namkoong et al) shows that the fluid in the dense phase is well mixed and the rate of reaction in the bubble cloud is small compared to the rate of convective exchange between two phases.

序 論

一般的으로 流動層 反應裝置는 同一 條件 即 流速 觸媒量 등이 같을지라도 그와 同一한 條件의 固定層에 비해 轉換率이 낮다는 것이 事實이다.

流動層에 대한 數學的 model은 여러 사람들에 의해 提案되었다. 內容으로 보아서 流動層內의 固氣體 및 固體가 各各 完全 混合의 現象을 나타낸다는 것과 固相은 完全 混合이나 氣相은 plug flow의 樣狀을 보여 준다는 것이 最初의 model^{1,2,3,4,5,6,7)}이었으나 그 후 Toomey, Johnstone, 南宮⁸⁾ 등은 流動層은 濃厚相과 氣泡相으로 형성되며 大部分의 氣體는 氣泡相內에, 그리고 固相은 濃厚相內에 存在하며 濃厚相內의 氣體는 流動化 開始時의 濃度 만큼이 存在한다고 생각했다. 反應 gas의 轉換은 2相間의 濃度差에 比例한다고 생각되며 實際로 流體의 滯留時間 分布 函數에 基礎를 두면

流動層은 固定層에 비해 接觸効率が 낮다는 結論을 얻게 된다. 이것은 流動層을 單相均一系 反應裝置, 即 氣泡相을 考慮하지 않는다는 2相을 各各 考慮한다는지 또는 2相間의 氣體 交換係數 및 濃厚相內의 mixing rate를 考慮하든지 간에 그 各各의 特徵을 알아 낼 수 있다. 本研究에서는 流動層은 氣泡相과 濃厚相의 2相 model로써 假定하여 前報까지에서 發表한 2相間 氣體 交換係數, 氣泡 生成 頻度, 氣泡의 會合 등으로부터 反應 氣體의 轉換率에 대해 數學的인 考察을 行했다. 또한 南宮 등의 1-Butene으로부터 trans & cis-Butenes의 反應에 대한 流動層 및 固定層에 行한 實驗 data와 比較 檢討했다.

理論的 解析

粒子群은 分散하고 流動化 gas는 完全 混合의 경우 流動層內에서 粒子의 舉動을 層全體를 通해서 完全히 分散해 있으며 層內를 通過하는 流體는 層內 어느 點에서나 均一하다고 생각된다.

* 서울대 工大

** 漢陽대 工大

1次 非可逆 反應의 경우 即 $A \xrightarrow{kc} B$ 을 생각하면 流動層 內에서의 物質 收支式은 다음과 같다.

$$SL_f(1-\varepsilon)kc(C_b-C^*)=SU_o(C_{gi}-C_b) \quad \cdots(1)$$

여기서 C^* 는 觸媒層을 지난 後의 氣體의 濃度로써 觸媒層을 지난 後에는 反應이 거의 일어나지 않는다고 생각했다. 또한 粒子가 層全體에 均一히 分散되어 있으므로 左邊의 流動層內 觸媒 全體에서 層內 平衡濃度와 流體의 濃度의 差가 driving force가 되는 氣體側의 收支式이다. 따라서 (1)式을 정돈하면

$$L_f(1-\varepsilon)kc/u_o = \frac{C_{gi}-C_b}{C_b-C^*} \quad \cdots(2)$$

그런데
$$\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_{mf}} = \frac{L_{mf}}{L_f}$$
$$L_f(1-\varepsilon) = L_{mf}(1-\varepsilon_{mf}) \quad \cdots(3)$$

임으로 (2)式은
$$L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})k_c/u_o = K_c = \frac{C_{gi}-C_b}{C_b-C^*} \quad \cdots(4)$$

여기서 $K_c = \frac{L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})k_c}{u_o}$ 이며 無次元化 速度 定數이다.

따라서 (4)式은
$$C_b-C^* = \frac{C_{gi}-C^*}{1+K_c} \quad \cdots(5)$$

로 되며 未反應率은
$$1-q = \phi = \frac{C_b-C^*}{C_{gi}-C^*} = \frac{1}{1+K_c} \quad \cdots(6)$$
이다.

粒子群은 完全 分散이고 層內 氣體가 Plug Flow의 경우

層內的 粒子群은 完全 分散이나 流體의 흐름이 plug flow라고 생각하는 것은 層高에 따라 濃度의 分布가 있음을 意味한다. 이 경우 單位 時間에 微小體積 dV 內에서의 物質 收支式은 다음과 같다.

$$dV(1-\varepsilon)k_c(C_b-C^*) = -Sd(U_o C_b) \quad \cdots(7)$$

그런데 $dV=Sdl$ 이고 流速은 一定하다고 보면
$$\frac{1-\varepsilon}{u_o} k_c(C_b-C^*) = -\frac{dC_b}{dl} \quad \cdots(8)$$

$$\frac{L_f(1-\varepsilon)}{U_o L_f} k_c(C_b-C^*) = \frac{K_c}{L_f} (C_b-C^*)$$

임으로
$$-\frac{dC_b}{dl} = \frac{K_c}{L_f} (C_b-C^*) \quad \cdots(9)$$

(9)式을 $l=0$ 에서 $C_b=C_{gi}$ 라 하고 積分하면
$$\frac{C_b-C^*}{C_{gi}-C_b} = e^{-\frac{K_c l}{L_f}} \quad \cdots(10)$$

또한 $l=L_f$ 에서 $C_b=C_{bo}$ 라 하면
$$\frac{C_{bo}-C^*}{C_{gi}-C_{bo}} = e^{-K_c} \quad \cdots(11)$$

【(10)式과 (11)式에서부터 未反應率 ϕ 를 計算하면
$$\phi = \frac{C_{bo}-C^*}{C_{gi}-C^*} = e^{-K_c} \quad \cdots(12)$$

그런데 K_c 가 매우 작다고 하면
$$e^{-K_c} = 1 - K_c + \frac{(K_c)^2}{2!} \cdots$$

에서 2次 以上을 無視하면
$$e^{-K_c} = 1 - K_c = \frac{1}{1+K_c}$$
 임으로 이 때

$$\phi = \frac{1}{1+K_c}$$
로 되어 (6)式과 一致하게 된다. 即

$L_f(1-\varepsilon u_f)k_c$ 가 u_o 에 비해 적은 경우이며 流速이 빠른 때에는 一致하게 됨을 意味한다.

2 相中 濃厚相內의 氣體가 完全 混合의 경우

濃厚相內의 gas는 層全體를 通해 均一하여 氣泡相內의 氣體濃度는 濃厚相과 氣泡相內의 氣體濃度의 差가 driving force가 되어 氣泡가 上昇함에 따라 濃度分布를 이룬다고 생각한다.

따라서 氣泡相에 대한 流動層 單位體積當의 濃度 變化는 다음 式으로 表示된다.

$$-\frac{dC_b}{dt} = -U_b \frac{dC_b}{dl} = K_b(C_b-C_d) \quad \cdots(13)$$

또한 濃厚相에 대해서 생각하면
$$(1-\delta)U_{mf}(C_{gi}-C_d) + L_f \delta K_b \left[\left(\int_0^{L_f} C_b \frac{dl}{L_f} \right) - C_d \right] = L_f(1-\delta)(1-\varepsilon_{mf})k_c(C_d-C^*) \quad \cdots(14)$$

(14)式의 左邊의 첫項은 流動層內의 濃厚相에 分散板 直上에서의 濃度差로 들어 오는 率이며, 둘째 項은 入口의 流이에서 兩相間의 濃度差에 의해 濃厚相으로 들어오는 率을 말하고 있다. (14)式의 右邊은 濃厚相中 觸媒에 接觸한 體積이 反應해서 나감을 나타내고 있다. 結局 累積量이 없을 때이므로 (14)式이 成立한다.

(13)式을 $l=0$ 에서 $C_b=C_{gi}$ 이고 C_d 는 一定하다는 條件下에서 積分하면

$$C_b = C_d + (C_{gi}-C_d)e^{-\left(\frac{K_b}{U_b}\right)l} \quad \cdots(15)$$

$\alpha = (K_b) L_f / U_b$ 라 놓으면 (15)式은

$$C_b = C_d + (C_{gi}-C_d)e^{-\frac{\alpha}{L_f}l} \quad \cdots(16)$$

(16)式을 (14)式에 代入하면

$$(1-\delta)U_{mf}(C_{gi}-C_d) + L_f \delta K_b \left[C \int_0^{L_f} (C_{gi} - C_d)e^{-\frac{\alpha}{L_f}l} \frac{dl}{L_f} + \int_0^{L_f} C_d \frac{dl}{L_f} - C_d \right] = (1-\delta)U_{mf}(C_{gi}-C_d) - \delta U_b(C_{gi}-C_d)(1-e^{-\alpha}) = L_f(1-\delta)(1-\varepsilon_{mf})k_c(C_d-C^*) \quad \cdots(17)$$

또한 $(1-\delta) = 1 - \varepsilon / 1 - \varepsilon_{mf} = \frac{L_{mf}}{L_f}$
$$L_f(1-\delta)(1-\varepsilon_{mf}) = L_f(1-\varepsilon) = L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})$$
$$K_c = L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})k_c/u_o$$
$$r = 1 - U_{mf}/U_o$$

이러면

$$(C_{gi}-C_d)\{(1-\delta)(1-r) + r(1-e^{-\alpha})\} = (C_{gi}-C_d)(1-\delta + \delta r - r e^{-\alpha}) = K_c(C_d-C^*)$$

따라서
$$\frac{C_d-C^*}{C_{gi}-C^*} = \frac{1-\delta + \delta r - r e^{-\alpha}}{1-\delta + \delta r - \alpha \delta^{-\alpha} + K_c} \quad \cdots(19)$$

$$\frac{C_{bo}-C^*}{C_{gi}-C^*} = \frac{1-\delta + \delta r - r e^{-\alpha} + K_c e^{-\alpha}}{1-\delta + \delta r - r e^{-\alpha} + K_c} \quad \cdots(20)$$

未反應率 ϕ 는

$$\phi = r \frac{C_{bo}-C^*}{C_{gi}-C^*} + (1-r) \frac{C_d-C^*}{C_{gi}-C^*} \quad \cdots(21)$$

(21)式에 (19), (20)式을 代入하면

$$\phi = \frac{1-\delta + \delta r - r e^{-\alpha} + r K_c e^{-\alpha}}{1-\delta + \delta r - r e^{-\alpha} + K_c} \quad \cdots(22)$$

$\delta(1-r) \leq 1$ 이면 (22)式은

$$\phi = \frac{1 - re^{-\alpha} + K_c re^{-\alpha}}{1 - re^{-\alpha} + K_c} \dots\dots\dots(23)$$

流速이 大端히 큰 경우 $U_{mf}/U_o=0$ 임으로 (23) 式은 $\phi = \frac{1}{1+K_c}$ 로 되어 (6) 式과 같게 된다. 여기서

$$\begin{aligned} K_b &= 9.4 U_{mf}/U_o \\ D_b &= 1.5 \frac{(U_o - U_{mf})}{n} = 1.5 \left(\frac{U_o}{n} \right) (r) \\ &= 0.7 (\rho_p d_p) \left(\frac{1}{1-r} \right) L_f \\ U_o &= \frac{2}{3} \left(\frac{n}{\delta} \right) D_b = \frac{U_o}{\delta} (r) = 38.8 D_b^{1/2} \end{aligned}$$

이다.

2 相中 濃厚相內的 氣體가 Plug Flow 의 경우

濃厚相內的 氣體가 層高에 따라 濃度分布가 있을 때 이다.

氣泡相內的 氣體에 대해 생각하면

$$-\frac{dC_b}{dt} = \frac{K_b}{U_b} (C_b - C_d) \dots\dots\dots(24)$$

濃厚相內的 氣體에 대해 생각하면

$$\begin{aligned} (1-\delta) U_{mf} \frac{dC_d}{dl} &= \delta K_b (C_b - C_d) \\ &- (1-\delta)(1-\varepsilon_{mf}) k_c (C_d - C^*) \dots\dots(25) \end{aligned}$$

와 같이 된다.

(24) 式을 다시 쓰면

$$\frac{dC_b}{dl^2} = \frac{-\alpha}{L_f} (C_b - C_d) \dots\dots\dots(26)$$

(26) 式을 다시 微分하면

$$\frac{d^2 C_b}{dl^2} = \frac{-\alpha}{L_f} \left(\frac{dC_b}{dl} - \frac{dC_d}{dl} \right) \dots\dots\dots(27)$$

또한 $(1-\delta) \frac{L_f}{U_{mf}} = 1$ 임으로 (25) 式은

$$\begin{aligned} L_f(1-r) \frac{dC_d}{dl} &= r L_f K_b/U_b (C_b - C_d) \\ &- U_{mf}(1-\varepsilon_{mf}) \times k_c/U_o (C_d - C^*) \\ &= r \alpha (C_b - C_d) - K_c (C_d - C^*) \dots\dots\dots(28) \end{aligned}$$

(27) 및 (28) 式으로부터

$$\begin{aligned} (1-r) L_f^2 \frac{d^2 C_b}{dl^2} + L_f(\alpha + K_c) \frac{dC_b}{dl} \\ + \alpha K_c (C_b - C^*) = 0 \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

$$\mu_1, \mu_2 = \frac{\alpha + K_c \pm \sqrt{(\alpha + K_c)^2 - 4(1-r)\alpha K_c}}{2(1-r)L_f} \dots\dots(30)$$

라 하면

(29) 式의 解는

$$C_b - C^* = C_1 e^{-\mu_1 l} + C_2 e^{-\mu_2 l} \dots\dots\dots(31)$$

$l=0$ 에서 $C_b = C_{si}$, $\frac{dC_b}{dl} = 0$

$l=L_f$ 에서 $C_b = C_{bo}$, $C_d = C_{do}$ 라 하면

未反應率 ϕ 는

$$\begin{aligned} \phi &= r \frac{C_{bo} - C^*}{C_{si} - C^*} - (1-r) \frac{C_{do} - C^*}{C_{si} - C^*} \\ &= \frac{1}{\mu_1 - \mu_2} \left\{ \mu_1 e^{-\mu_1 L_f} \left[1 - \mu_2 \frac{L_f}{\alpha} (1-r) \right] \right. \\ &\quad \left. - \mu_2 e^{-\mu_2 L_f} \left[1 - \mu_1 \frac{L_f}{\alpha} (1-r) \right] \right\} \dots\dots\dots(32) \end{aligned}$$

考 察

南宮 等은 다음과 같은 條件下에서 固定層 및 流動層에서 *n*-Butene의 異性化 反應을 行했다.

固 定 層

反應壓力: 常壓

反應溫度: 280°C—380°C

反應管徑: 1" ϕ 石英管

觸 媒: 0.2% alkali 含有 *r*-alumina(120—200 mesh)

觸 媒 量: 10 gr, 約 10 cc

空間速度: 100—240 觸媒容積 基準(hr⁻¹)

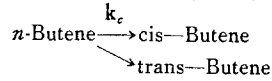
流 動 層

反應管徑: 3" ϕ

觸 媒 量: 550 gr

$U_{mf} = 0.98$ cm/sec

이며 기타 條件은 固定層의 경우와 同一했다.



의 反應에서 固定層의 경우 300°C 및 350°C에서의 觸媒單位體積當의 反應速度 定數는 다음과 같다.

$$k_c = 0.62 [\text{sec}^{-1}] \text{ (at } 300^\circ\text{C)}$$

$$k_c = 1.17 [\text{sec}^{-1}] \text{ (at } 350^\circ\text{C)}$$

以上の data를 使用하여 流動層 反應裝置에 의한 *n*-Butene의 異性化 反應의 實測値와 지금까지 생각한 4가지 model의 값들과를 Fig. 1, Fig. 2에 plot했다.

Fig. 1, Fig. 2에서 보면 model (3)의 경우에 實測値가 잘 一致하고 있다.

即 流動層 反應 裝置에서 2相 model中 濃厚相內的 gas는 完全 混合이라고 보는 것이 妥當하다고 생각된다.

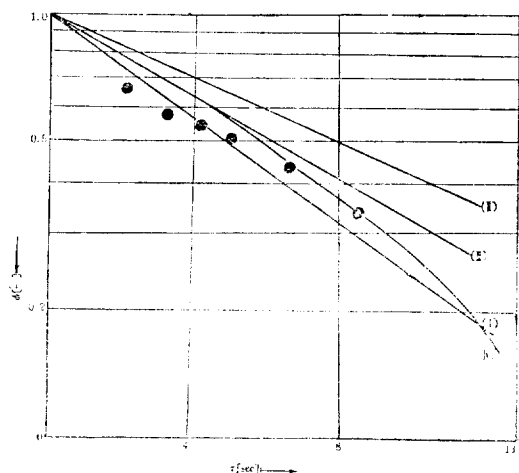


Fig. 1 Unconversion Rate ϕ for the isomerization of *n*-Butene at 300°C

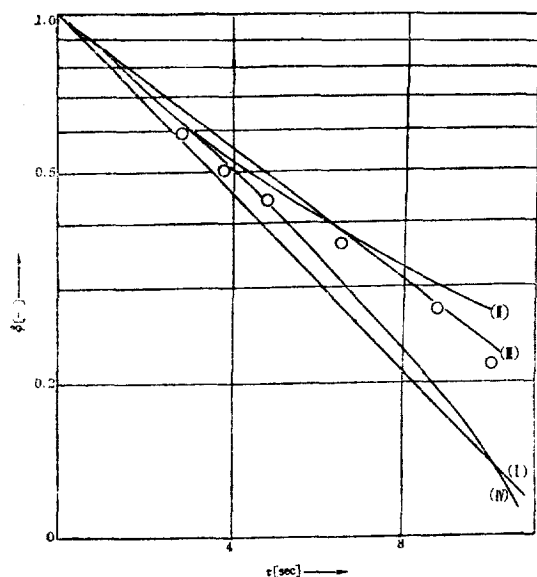


Fig. 2 Unconversion Rate ϕ for the Isomerization of n-Butene at 350°C

結 論

流動層 反應 裝置에서 固定層에 비해 轉換率은 低下하는 原因은 氣泡相이 存在하기 때문이라고 생각되며 流速이 그리 크지 않은 範圍에서 流動層의 2相 model 中 濃厚相內의 氣體의 舉動은 대체로 完全 混合이라고 보는 것이 좋겠다. 또한 流速이 큰 경우에는 어떤 복잡한 model 보다는 粉體의 舉動은 完全 混合이라 보고 流體는 piston flow 라고 보아도 무방할 것으로 생각된다.

使用 記號

C_b : Concentration in bubble phase [gr-mole/cc]
 C_d : Concentration in dense phase [gr-mole/cc]
 C^* : equilibrium concentration [gr-mole/cc]
 D_b : average bubble diameter [cm]
 D_p : particle diameter [cm]

K_c : rate constant based on unit volume of cat. [sec]

K_c : demensionless rate constant [-]

K_b : gas cross flow coeff. [sec⁻¹]

L_f : height of fluidized bed [cm]

n : bubble frequency [sec⁻¹]

S : cross sectional area of bed [cm²]

U_o : linear velocity [cm/sec]

U_{mf} : minimum fluidization velocity [cm/sec]

δ : fraction of bed cross sectional area and bubble phase [-]

ε : void fraction of fluidized bed [-]

ε_{mf} : void fraction of incipient fluidized bed [-]

ρ_p : particle density [gr/cc]

引用 文 獻

- 1) Johnstone, H. F., Batchelor, J. D. and Shen, C. Y.; A. I. Ch. E. 1 319 (1955)
- 2) Lewis, W. K., Gilland, E. R. and Glass, W.; A. J. Ch. E. 5 419 (1955)
- 3) Massimila, L. H., and Johnstone, H. F. Chem. Eng. Sci. 16 105 (1961)
- 4) Mathis, J. F. and Watson, C. C.; A. I. Ch. E. 2, 518 (1956)
- 5) Pansing, W. F.; A. I. Ch. E. 2, 71 (1956)
- 6) Shen, C. Y. Johnstone, H. F.; A. I. Ch. E. 1, 349 (1955)
- 7) Namkoong, S. and Moon, S. K, Int. Chem. Eng. 6, 668 (1966)
- 8) Toomey, R. D., Johnstone, H. F.; Chem. Eng. Prog. 4, 8220 (1952)
- 9) 南宮寔, 文世基 : 화학공학 5, 97 (1967)
- 10) Namkoong, S. and Moon, S. K. Int. Chem. Eng. 6, 668 (1966)
- 11) 南宮寔, 文世基 : 化學工學協會 第3年會(日本) p. 228 (1965)
- 12) 南宮寔 : 學位 論文 (1960)