동적 흡착탑에 대한 확산모델간의 3차 모멘트 일치

송 동 익
경북대학교 화학공학과

Third Moment Matching between Diffusion Models for Dynamic Adsorber

Song Dong-Ik
Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

서론

이중기공크기 분포를 갖는 다공성 입자는 금속을 담지한 불균일 촉매, 분리·정제용의 흡착제 등으로 화학공학의 여러 공정 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나 이중기공크기 분포를 갖는 입자 충전층을 기술하기 위해서는 입자에 대한 물질 수지식과 입자를 구성하는 미세입자에 대한 물질 수지식이 동시에 요구되어 충전층에 대한 물질수지식을 포함하면 3개의 연립 편미분 방정식계로 주어지므로 다소 복잡하다. 흡착탑의 동적 거동을 보다 손쉽게 계산하기 위해서는 실제로 이중기공크기 분포를 갖는 입자를 단일기공크기 분포를 갖는 입자로 간주해 입자에 대한 단일 물질 수지식을 사용함으로써 충전층에 대한 물질 수지식을 포함해 2개의 연립 편미분 방정식계로 간단히 나타낼 수 있다.

최근 Kim[5]은 이 경우에 필요한 단일 유효확산계수를 기지의 거대 및 미세기공에서의 두 유효확산계수로 부터 간단히 계산하기 위한 관계식을 흡착탑에 대한 두 확산모델간의 2차 모멘트(즉, 분산)일치를 통해 유도하였으며 또한 이 관계식이 적용되는 기준을 제시한 바 있다. Kim에 의하면, 흡착계의 경우 거대기공과 미세기공에서의 확산이 동시에 느린 경우 즉, 응답 곡선의 분산에 미치는 기여도가 동시에 큰 경우에는 도출한 관계식이 적절치 못함을 보고하고 있다. Haynes[3]와 Hsu와 Haynes[4]는 거대 혹은 미세기공에서의 확산 저항이 응답 곡선의 분산에 미치는 기여도가 크면 클수록 응답 곡선은 Gaussian 곡선에서 멀어지며 비대칭성(즉, 왜곡도)이 커짐을 수치모사를 통해 보인 바 있다. 따라서 Kim이 보고한 바와 같이 거대기공과 미세기공에서의 확산이 분산에 미치는 기여도가 동시에 클 경우에는 tailing이 극심한 비대칭성 응답곡선으로 됨을 예견할 수 있다. 이러한 조건하에서는 응답곡선의 왜곡도를 나타내는 3차 모멘트의 일치가 분산일치 보다 중요하리라는 관점에서 본 고에서는 흡착탑의 동적 거동에 대한 모델들의 3차 모멘트 일치를 통해 단일 및 두 유효확산계수간의 새로운 관계식을 유도하고 분산 일치에 의해 도출된 기존의 관계식과 비교하였다.

이론

본 고에서 택한 다공성 입자로 충전된 흡착탑에 대한 모델들은 축방향 분산, 외부경막 물질전달, 그리고 입자내 확산과 가역 선형 흡착속도를 포함하고 있다. 수식모델은 입자내 확산을 단일 유효확산계수로 표현한 단일 유효확산계수 확산 모델[7]과 거대 및 미세기공의 두 유효확산계수로서 나타낸 두 유효확산계수 확산모델[2]로 대별된다. 입자내에서의 확산을 단일 유효확산계수로 모사한 경우의 구형입자에 대한 확산식은 다음과 같다.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_p}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2 \frac{\partial C_p}{\partial R}\right) - k_a\left(C_p - \frac{Q}{K_a}\right)$$

입자내의 확산을 거대기공과 미세기공에서의 확산으로 분리하여 모사한 경우에 각각의 확산식은 아래와 같다.

$$\varepsilon_a \frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{D_a}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2 \frac{\partial C_a}{\partial R}\right) - \frac{3(1-\varepsilon_a-\varepsilon_b)}{r_c} \cdot D_i \frac{\partial C_i}{\partial r}\bigg|_{r=r_c}$$

$$\varepsilon_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = (1-\varepsilon_a-\varepsilon_b)\frac{D_i}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r}\right) - k_a\left(C_i - \frac{Q}{K_a}\right)$$

특히 제올라이트류의 입자의 경우에는 기공벽과 흡착질간의 강한 상호작용으로 인해 보통 단일상 확산이 일어난다고 간주해 입자를 구성하는 미세결정에 대해 고체확산식을 적용한 확산모델이 추가될 수 있다[4]. 또한 입자간 및 입자내 흡착을 포함한 총 물질전달과정을 하나의 총괄 유효물질전달계수와 선형기인력으로 지극히 단순화하여 나타낸 LDF(linear driving force) 확산모델[6]이 수식 처리상의 편리함으로 인해 실제 공정모사시 널리 이용되고 있어 이를 함께 고려하였다.

탑 입구에서의 펄스주입에 따른 출구에서의 응답곡선에 대한 각 수식모델의 Laplace해로 부터 van der Laan정리를 이용하여 각 모델에 포함된 시스템 매개변수들로 구성된 평균, 분산, 그리고 3차 모멘트를 계산하였다.

$$\text{mean,}\quad \mu_1' = -\lim_{s\to 0}\frac{d\,\overline{C}(L,s)}{ds}$$

$$\text{variance,}\quad \mu_2 = \lim_{s\to 0}\frac{d^2\,\overline{C}(L,s)}{ds^2} - (\mu_1')^2$$

$$\text{third moment,}\quad \mu_3 = -\lim_{s\to 0}\frac{d^3\,\overline{C}(L,s)}{ds^3} - 3\mu_1'\mu_2 - (\mu_1')^3$$

펄스주입에 따른 각 수식모델의 시간 영역에서의 해는 출구에서의 Laplace해를 Dang과 Gibilaro[1]에 의해 제안된 수치 역변환기법을 이용하여 구하였다.

결과 및 토의

각 수식모델의 평균과 분산 그리고 3차 모멘트를 각각 일치시켜 각 모델에 포함된 시스템 매개변수들간의 관계식을 도출하였다. 가능한 물질전달저항을 모두 고려한 경우에 단일 및 두 유효확산계수 확산모델의 분산일치에 의한 기존의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{R_p^2}{D_p} = \frac{R_p^2}{D_a} + \left(\frac{K_a}{\varepsilon_a+\varepsilon_i+K_a}\right)^2 \frac{r_c^2/D_i}{1-\varepsilon_a-\varepsilon_b}$$

외부경막에서의 물질전달저항을 무시하고, 입자내에서 평형흡착을 가정한 경우에 단일 및 두 유효확산계수 확산모델의 3차 모멘트 일치를 통한 단일 및 두 유효확산계수간의 새로운 관계식은 다음과 같다

$$\begin{aligned}
&\frac{R_p^2}{D_p}\left[\frac{D_z}{\varepsilon}\frac{1+\delta_1}{v^2}+\frac{\varepsilon_p+K_a}{21}\frac{R_p^2}{D_p}\right] \\
&= \frac{R_p^2}{D_a}\left[\frac{D_z}{\varepsilon}\frac{1+\delta_1}{v^2}+\frac{\varepsilon_a+\varepsilon_i+K_a}{21}\frac{R_p^2}{D_a}\right]+\left(\frac{K_a}{\varepsilon_a+\varepsilon_i+K_a}\right)^2\frac{r_c^2/D_i}{1-\varepsilon_a-\varepsilon_b} \\
&\quad\cdot\left[\frac{D_z}{\varepsilon}\frac{1+\delta_1}{v^2}+\frac{\varepsilon_a+\varepsilon_i+K_a}{15}\frac{R_p^2}{D_a}+\frac{\varepsilon_i+K_a}{21}\frac{r_c^2/D_i}{1-\varepsilon_a-\varepsilon_i}\right]
\end{aligned}$$

여기서 각 모델에 대해 정의된 δ_1은 비다공성이며 흡착이 일어나지 않는 입자충전층에서의 체류시간에 대한, 흡착이 일어나는 다공성입자 충전층에서의 상대적인 체류시간의 차이를 나타낸다.

$$\delta_1 = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(\varepsilon_p+K_a) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(\varepsilon_a+\varepsilon_i+K_a)$$

단일 유효확산계수 확산모델과 두 유효확산계수 확산모델간의 분산 일치의 경우에는 선형계로 인한 각 물질전달저항의 가산성(additivity)에 의해 Kim이 보고한 바와 같이 축방향 분산과 외부경막 물질전달 저항 그리고 흡착속도 관련 저항들은 서로 상쇄되어 단지 입자 내부에서의 확산저항만으로 간단히 주어지는데 반해 3차 모멘트 일치의 경우에는 각 저항간의 교차항(cross term)이 존재하게 되어 입자 내부 확산저항뿐만 아니라 입자간 물질전달 저항과 흡착속도 관련 저항으로 구성되는 보다 복잡한 관계식으로 나타났다.

분산 일치와 3차 모멘트 일치에 의해 유도된 단일 유효확산계수와 두 유효확산계수간의 관계식을 비교한 결과 응답곡선이 비대칭으로 왜곡도가 극심한 경우에 한해 3차 모멘트 일치에 의한 관계식이 분산 일치에 의한 것 보다 다소 우수한 것으로 나타났으나 그 개선 정도는 미약하였으며 응답곡선이 대칭에 가까울수록 분산일치가 3차 모멘트 일치에 비해 훨씬 우수함을 확인할 수 있었다. 따라서 응답곡선이 대칭에 가까운 경우를 포함하여 비록 응답곡선의 왜곡도가 비교적 큰 경우일지라도 보다 수식이 간편한 분산 일치를 이용하여 단일 유효확산계수를 추정하는 것이 보다 바람직하다고 판단된다.

참고문헌

1. Dang, N. and Gibilaro, L.: *Chem. Eng. J.*, **8**, 157(1974).
2. Hashimoto, N. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 353(1973).
3. Haynes, Jr., H. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 955(1975).
4. Hsu, L.-K. P. and Haynes, Jr., H. W.: *AIChE J.*, **27**, 81(1981).
5. Kim, D. H.: *AIChE J.*, **36**, 302(1990).
6. Ruthven, D.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley and Sons, New York(1984).
7. Schneider, P. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 762(1968).