

점적상 반응기에서 액상흐름의 체류시간 분포 및 물질전달

김 기 창*

Residence Time Distributions of Liquid phase Flow and Mass Transfers in the Trickle Bed Reactor

Ki - Chang Kim*

Abstract

The residence time distribution of liquid flow in a 4.0cm diameter column packed with porous Al_2O_3 spheres of 0.37cm diameter were measured with pulse injections of a tracer under cocurrent trickling flow conditions.

The mean residence time of liquid flow and liquid hold-up calculated by the transient curve of tracer were unaffected by gas flow rates under experimental ranges of liquid flow rates from 2.4 to 4.5 ($kg/m^2 sec$) and gas flow rates from 0 to 0.13 ($kg/m^2 sec$).

The axial dispersion coefficient of liquid stream and apparent diffusivity of tracer in a micro-pore of solid particle were estimated from the response curve of tracer. The calculated Peclet No. were increased in ranges of 68 - to 82 with a increasing of liquid mass velocity, and the external effective contacting efficiency between liquid and solid which can be expressed by $(D_i)_{app}/D_i$ varied in ranges of 0.54 to 0.68 depending on the liquid flow rates.

The gas to liquid (water) volumetric mass transfer coefficient were determined from desorption experiments with oxygen at 25°C and 1 atm. The measured mass transfer coefficients were increased with liquid flow rates and the effect of gas flow rates on the mass transfer coefficient was insignificant.

I. 서 론

점적상 반응기 (trickle bed reactor)는 삼상 스터리 반응기 및 삼상유동층 반응기와 더불어 기-액 촉매 반응기의 한 형태로서, 수소화 반응, 수소첨가 탈황 반응, 고정화 효소층을 이용한 반응 등에 이용될 수 있다. 최근 석유정제 잔 사유를 탈 황하여 윤활유의 기초오일을 만드는 공정, 또는 원유중에 포함된 중금속성분을 수소첨가하여

회수하는 공정 등에 점적상반응기를 이용하는 연구가 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다.^{1) 2)}

점적상반응기에서는 촉매층진층내를 액체가 0.83 ~ 8.3 ($kg/m^2 sec$) 속도범위로 흐르게 되므로 이와 같은 액상흐름상태에서는 반응물인 액체가 고체입자와 부분적으로 접촉하게 되므로 점적상 반응기내에서의 반응속도는 실제 반응속도보다 감소하게 된다. 따라서 반응기설계에서는 이와 같은 영향을, 반응물인 액체의와

* 江原大學校 工科大學 工業化學科 副教授

* Associate Professor, Dep't of Chemical Technology, Kangweon National University.

촉매인 고체입자간의 유효접촉율 (contacting efficiency)을 정의하므로써 보정하게 된다.^{3) 4)}

이러한 유효접촉율은 점적상반응기내 액체흐름의 체류시간분포 및 액체체류량(liquid holds up)과 상관이 있으며, 유효접촉율에 대한 체계적인 연구는 반응기내 액상흐름의 체류시간분포에 대한 연구를 수반하게 된다.⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 공업적인 이용도가 큰 다공성 고체입자가 충전된 점적상반응기에서 액체흐름의 체류시간분포에 대한 기초연구를 하고자 하였다.

지금까지 보고된 점적상반응기에서의 액체체류시간 분포에 관한 연구는 대부분 세공이 없는 고체입자에 대한 경우며^{6) 7)}, 실제 공업적으로 이용될 수 있는 다공성 촉매입자가 충전된 점적상반응기의 체류시간 분포에 대한 연구는 아직 미비한 상태다. 점적상반응기의 액체체류시간분포에 대한 이론적 해석에는 PDE (plug dispersion exchange) 모델, Time Delay 모델 등이 적용되고 있으나 이들 연구들은 주로 무공성입자에 대한 체류시간분포해석이며, 다공성입자가 충전된 경우에는 모델의 적용가능성만 예시되고 있는 실정이며^{8) 9) 10)}, 최근 몇 편의 연구보고만이 다공성촉매층에서의 액상체류시간분포를 다루고 있다. 다공성 촉매입자가 충전된 점적상반응기의 액상체류 시간분포에는 촉매입자의 공극률 (particle porosity)이 상당히 영향을 미치게 되며 또한 액상체류시간분포의 실험적인 방법인 추적자응답법에서, 사용되는 추적자의 입자세공내 유효확산계수를 고려한 체류시간분포의 이론적 고찰이 수행되어야 한다.

본 연구에서는 이미 제시된 바 있는 몇개의 액체체류시간분포의 모델을 토대로 다공성 입자가 충전된 점적상반응기에 적용될 수 있는 이론식을 유도하여 보고, 추적자응답법을 통하여 실험적으로 얻은 액체체류시간 분포곡선을 이용하여 이론식에서 정의되는 몇개의 파라미터들의 특성을 조사하여 보고자 하였다.

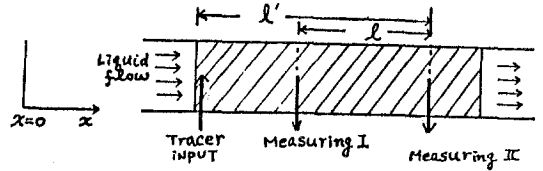
II. 이론식의 전개

다공성 고체입자가 충전된 점적상반응기내에

서 액체체류시간 분포의 특성을 조사하기 위하여 그림과 같이 추적자가 주입되는 경우 추적자의 농도분포에 관한 식을 얻기 위하여 우선 다음과 같은 가정을 한다.

- (1) 반경방향의 추적자농도분포는 무시할 수 있다.
- (2) 추적자는 고체입자 세공내에 확산한다.
- (3) 추적자는 고체입자에 선형흡착한다.
- (4) 고체입자간의 공격에 액체가 포함되는 분

율, $w = \left(\frac{\text{외부액체정체량}}{\text{총진출의 공격}} \right)$ 은 총 전체에 걸쳐 일정하다.



이상과 같은 가정하에서 총진출체의 액체상 (bulk phase) 및 고체입자 세공내의 추적자 농도분포에 관한 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{U} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{3}{r_p} \left(\frac{1-\epsilon}{w\epsilon} \right) D_i \left[\frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{r=r_p} \dots \dots \dots (1)$$

$$\epsilon_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - (1-\epsilon_i) \rho_p \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} \dots \dots \dots (2)$$

한편 윗식을 만족시키는 경계조건은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D_i \left[\frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{r=r_p} = k_f (C - C_i) \Big|_{r=r_p}, r=r_p \dots (3)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \quad r=0 \dots (4)$$

$$C = \delta(t), \quad C_i = 0, \quad C_{ad} = 0, \quad x=0 \dots (5)$$

$$C=0, \quad C_i=0, \quad C_{ad}=0, \quad x=\infty \dots (6)$$

또한 초기조건은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C = C_i = C_{ad}, \quad t=0 \dots\dots\dots (7)$$

한편 앞서의 가정 3에서 추적자는 고체입자에 대하여 선형흡착한다고 했으므로 다음 관계가 만족한다.

$$C_{ad} = \beta C_i \dots\dots\dots (8)$$

이상의 식 (1)~(8)의 관계를 이용하여, 충전층의 액체상에서 추적자의 농도 $C(x, t)$ 를 시간에 대한 Laplace Transforms 으로 얻으면 다음과 같이 정의된다.

$$C(x, s) = \exp \left\{ \frac{\bar{U}\ell'}{2De} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4De}{\bar{U}^2} (s+q(s))} \right] \left(\frac{x}{\ell'} \right) \right\} \dots\dots\dots (9)$$

$$q(s) = \frac{3(1-\epsilon)}{\omega\epsilon} \left(\frac{D_i}{r_p^2} \right).$$

$$\left[\frac{1}{\left(\frac{D_i}{r_p k_f} \right) + \frac{1}{\sqrt{\alpha} r_p \coth(\sqrt{\alpha} r_p) - 1}} \right] \dots\dots (10)$$

$$\alpha = \frac{s(\epsilon_i + (1-\epsilon_i)\rho_p\beta)}{D_i} \dots\dots\dots (11)$$

한편 그림 1에서와 같이 충전층내 두곳(Measuring I, II)에서 추적자의 농도를 측정하는 경우, Measuring I에서 측정되는 농도를 $C_{I,exp}(t)$, Measuring II에서 측정되는 농도를 $C_{II,exp}(t)$ 라 하면 두 추적자농도 간의 전달함수는 식 (9)의 결과를 이용하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$G(s) = \frac{\int_0^\infty C_{II,exp}(t) e^{-st} dt \int_0^\infty C_{I,exp}(t) dt}{\int_0^\infty C_{I,exp}(t) e^{-st} dt \int_0^\infty C_{II,exp}(t) dt} = \exp \left\{ \frac{\bar{U}\ell}{2De} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4De}{\bar{U}^2} (s+q(s))} \right] \right\} \dots\dots (12)$$

이 때 ℓ 은 두농도가 측정되는 Measuring I, II간의 거리이다.

2-1. Fourier 변환에 의한 시간역 해석 (Time Domain Analysis by Fourier Transformation)

추적자의 입력농도 $C_{I,exp}(t)$ 에 대한 응답곡선의 시간역 해석을 위하여 출력농도 $C_{II,exp}(t)$ 가 0이 될 수 있는 충분히 큰 시간을 주기 ($=2T$)로 두고 $C_{I,exp}$ 및 $C_{II,exp}$ 를 시간 $0 \sim 2T$ 사이에서 Fourier 급수 전개하면 다음과 같다.

$$C_{I,exp}(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right\} \dots\dots\dots (13)$$

$$C_{II,exp}(t) = \frac{a_0^*}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n^* \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n^* \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right\} \dots\dots\dots (14)$$

이 때 각 Fourier 계수는 다음과 같이 정의된다.

$$a_0 = \frac{1}{2T} \int_0^{2T} C_{I,exp}(t) dt \dots\dots\dots (15)$$

$$a_n = \frac{1}{2T} \int_0^{2T} C_{I,exp}(t) \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt \dots\dots (16)$$

$$b_n = \frac{1}{2T} \int_0^{2T} C_{I,exp}(t) \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt \dots\dots (17)$$

단, $0 < t < 2T$, $n = 1, 2, 3, \dots\dots$

또한 계수 a_0^* , a_n^* , b_n^* 등도 위와 같은 관계가 성립한다.

한편 입력농도 $C_{I,exp}(t)$ 에 대한, 이론응답농도 $C_{II,cal}(t)$ 을 구하기 위하여 식 (12)에 $s = \frac{i n \pi}{T}$ 를 대입하면 입력농도 $C_{I,exp}(t)$ 의 Fourier계수와 이론응답농도 $C_{II,cal}(t)$ 의 Fourier계수간에는 다음과 같은 관계가 얻어진다.

$$a_n' + i b_n' = (a_n + i b_n) G(i n \pi / T) \dots\dots (18)$$

따라서, 입력농도 $C_{I, \text{exp}}(t)$ 에 대한 이론응답농도 $C_{II, \text{cal}}(t)$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$C_{II, \text{cal}}(t) = \frac{a_0'}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n' \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n' \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right\} \dots\dots\dots (19)$$

이상의 관계로부터 추적자의 입력농도, $C_{I, \text{exp}}(t)$ 에 의한 실험 응답농도 $C_{II, \text{exp}}(t)$ 와 이론응답농도 $C_{II, \text{cal}}(t)$ 간의 오차는 다음과 같이 정의할 수 있다.¹¹⁾

$$\text{Error} = \left[\frac{\int_0^{\infty} (C_{II, \text{exp}}(t) - C_{II, \text{cal}}(t))^2 dt}{\int_0^{\infty} (C_{II, \text{exp}}(t))^2 dt} \right]^{\frac{1}{2}} \\ = \left[\frac{2(a_0^*/2 - a_0'/2)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} ((a_n^* - a_n')^2 + (b_n^* - b_n')^2)}{2(a_0^*/2)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} ((a_n^*)^2 + (b_n^*)^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (20)$$

따라서 위와 같이 정의되는 Error를 최소로 만족하는 조건에서 전할함수에 포함된 De, Di, w, β, k_f 등의 피라미터를 추산할 수 있다.

2-2. 모멘트법에 의한 해석

본 연구에서와 같이 충전층내 두곳에서 추적자의 농도를 측정하는 경우, 입력농도 $C_{I, \text{exp}}(t)$ 에 대한 출력응답 농도 $C_{II, \text{exp}}(t)$ 의 모멘트는 두농도간의 전달함수를 이용하여 다음과 같이 정의될 수 있다.¹²⁾

$$\mu_n' = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n G(s)}{ds^n} \dots\dots\dots (21)$$

따라서 1차모멘트는 식(12)으로부터

$$\mu_1' = \frac{\ell}{U} (1 + \delta_0) \dots\dots\dots (22)$$

$$\delta_0 = \frac{2(1-\epsilon)\epsilon_i}{w\epsilon} \left(1 + \frac{(1-\epsilon_i)\rho_p\beta}{\epsilon_i} \right) \dots\dots (23)$$

와 같이 정의되고, 2차중앙모멘트 (second

central moment), 즉 variance는 다음과 같이 정의된다.

$$\sigma^2 = \frac{2\ell}{U} \left[\delta_1 + \frac{1}{N_{pe}} \left(\frac{\ell}{U} \right) (1 + \delta_0)^2 \right], N_{pe} = \frac{U\ell}{De} \dots\dots\dots (24)$$

$$\delta_1 = \frac{(1-\epsilon)\epsilon_i^2 r_p^2}{w\epsilon Di} \left[1 + \frac{(1-\epsilon_i)\rho_p\beta}{\epsilon_i} \right]^2$$

$$\left[\frac{3}{20} + \frac{7}{20} \left(\frac{Di}{r_p k_f} \right) \right] \dots\dots\dots (25)$$

따라서 추적자의 실제농도측정에 의하여 얻어지는 μ_1' 및 σ^2 를 이용하여 위의 관계로부터 피라미터 De, Di, w, β, k_f 등을 계산할 수 있다.

III. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험장치

본 연구를 위하여 제작한 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 점적상반응기는 내경 4cm, 길이 80cm인 초자관(A)으로 되어 있으며, 초자관 외부에는 반응기내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온수가 순환될 수 있도록 자켓트가 부착되어 있다. 또한 반응기 상단에는 액체 및 기체를 분산시키기 위한 분산판(B)이 부착되어 있으며, 액체분산을 위하여는 내경 1mm, 길이 2cm의 스텐레스스틸관이 8개, 기체의 분산을 위하여는 같은 크기의 관 4개가 그림 2와 같이 배열되어 있다. 한편, 추적자를 펄스로 주입키 위한 3방 솔로네이드밸브(C)와 추적자 순환을 위한 메터링펌프(D)가 그림 1에서와 같이 구성되어 있다. 또한 반응기내 추적자의 농도를 측정하기 위한 백금전극(E)이 26cm 간격으로 두곳에 설치되어 있다. 본 실험에서 사용한 백금전극은 직경 0.8mm, 길이 3cm인 백금선 두개가 2mm간격을 유지하도록 제작하였다. 반응기 내에는 다공성 고체입자인 Al_2O_3 입자를 충전했으며, 이 고체물자의 물성은 표 1과 같다.

- A : Packing Bed
- E1,E2 : Pt Electrode
- M : Continuous Conductivity Meter
- G : Liquid Circulating Pump
- F : Constant Temp. Water Bath
- C : Solenoid Valve
- D : Tracer Circulating Pump
- I : Tracer Tank
- X,Y : Valve
- L : Pressure Gage
- H : Timer
- F : Rotameter
- N^o : DC amplifier
- Z : mV Recorder
- K : A/D Converter
- S : Micro-Computer

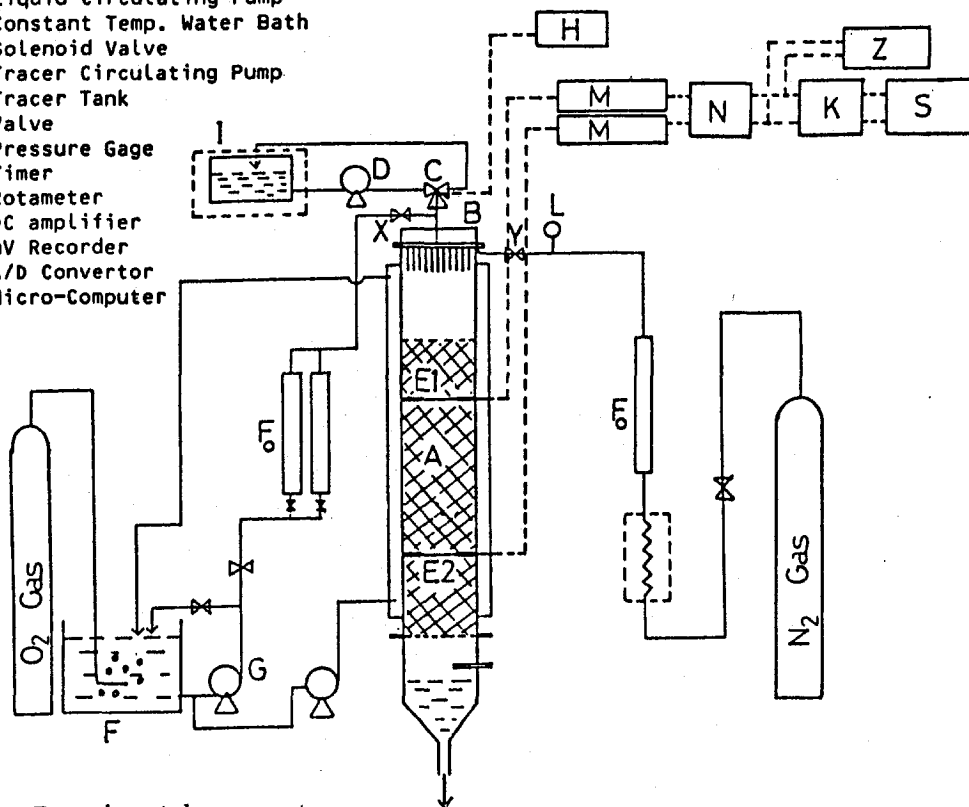


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Physical properties of packing materials and Dimensions of packing column.

Diameter of Column	4 cm
Length of Packing Bed	50 cm
Length between two electrodes	26 cm
Packing Materials	Al ₂ O ₃ (sphere type)
Diameter of Packing Particle	0.37 cm
Internal porosity of Particle	0.45
Bed porosity of Particle	0.39

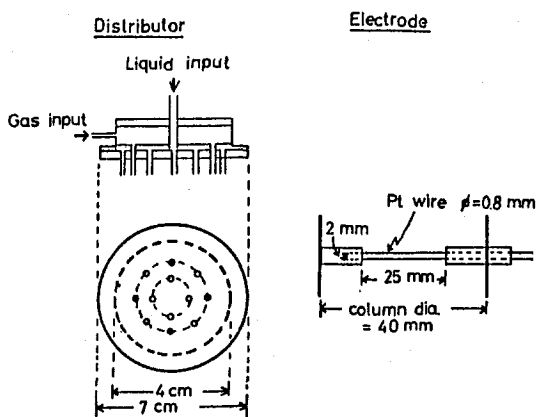


Fig. 2. Distributor and electrode.

3-2. 실험방법

항온조 (F)에서 일정한 온도 (약 25°C)로 유지된 증류수가 액체순환펌프 (G)를 통하여 상단의 분산판 (B)에 주입되며, 또한 질소가스도 액체온도와 같은 온도로 유지된 수조내를 통과하여 분산판에 주입된다. 장치내 액체 및 기체의 흐름상태가 정상상태에 도달했다고 가정되면, 3방 솔로네이드 밸브에 연결된 타이머 (H)의 작동에 의하여 추적자가 주입된다. 본실험에서는 추적자로 0.5 M농도의 KCl 용액을 사용했으며, 타이머에 의하여 0.5 ~ 1초동안에 약 1 cc 미만의 KCl 용액이 주입되도록 하였다. 추적자 주입후 백금전극이 삽입된 반응기 두곳에서의 추적자 농도변화가 각 백금전극에 연결된 전도도메타 (M)에서 시간에 따라 측정된다. 전도도메타의 아날로그신호는 직류증폭기 (x100-400, 그림 1의 N)에서 증폭된 후 마이크로컴퓨터에 내장된 A/D변환기 (K)를 거쳐 디지털 신호로 변환된다. 이 디지털신호를 0.2초 간격으로 6 ~ 8분간에 걸쳐 마이크로컴퓨터 (S)의 디스켓에 수록하였다.

본 실험은 점적상 흐름상태가 되도록, 즉 액체흐름 (증류수)은 2.5 ~ 4.5 ($kg/m^2 sec$) 범위내에서 기체흐름 (질소가스)은 0 ~ 0.13 ($kg/m^2 sec$) 범위내에서 병류상태로 흐르게 하였다. 또한 반응기내의 액체온도는 25°C가 유지되도록 하였다. 한편 액체의 홀드-업을 얻기 위하여는 액체쪽의 밸브 (그림 1의 X)와 기체쪽의 밸브 (Y)를 잠근 후 반응기 하부에서 유출하는 액체의 양을 측정하여, 이량을 동적 액체체류량 (dynamic liquid hold up)으로 하였다.

또한 동적 체류량이 측정된 후, 반응기내 잔존하는 모든 액체와 고체입자의 무게를 측정하므로써 액체의 전체체류량 (total liquid hold up)과 외부체류량 (external liquid hold up)을 측정할 수 있었다. 이 때 고체입자세공내의 액체체류량은 전체공에 포화되어 일정한 값을 갖는다고 가정하였다.^{4) 13)}

한편, 기체-액체간 물질전달실험은 다음과 같은 방법으로 행하였다. 증류수에 O₂ 가스로

포화된 증류수를 충전탑 상부의 분산판에 주입하여, N₂ 가스와 병류상태로 흐르게 한다. 액체 및 기체흐름이 정상상태에 도달됐다고 가정될 수 있는 충분한 시간 (약 40 ~ 50 분간)이 경과한 후, 충전층 하부에서 유출하는 증류수를 일정량 취하여, 용존산소의 농도를 측정하였다. 이 때 증류수에 용존하는 산소의 농도는 dissolved oxygen analyzer로 분석하였으며, 액체 및 기체의 유속조건은 trickling flow 범위내인 앞서의 유체흐름조건과 같은 조건에서 실험하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

본 실험을 수행한 점적상 흐름 (trickling flow) 범위는 그림 3에 표시한 것과 같이 액체유속은 2.5 ~ 4.5 ($kg/m^2 sec$), 기체유속은 0 ~ 0.13 ($kg/m^2 sec$) 범위내였다. 그림 3은 Charpentier의 논문¹⁴⁾에서 충전층내 액체와 기체가 병류로 흐를 경우 점적상 흐름의 범위를 나타낸 그림에, 본실험을 수행한 각유체의 유속조건을 표시한 것이다. 그림 4는 충전층에 설치된 두 백금전극 (그림 1의 E1, E2)에서 측정된 추적자 농도의 경시변화를 측정한 결과 중 한 예를 나타낸 것이다.

4-1. 액체의 평균체류시간 및 액체 체류량 (Hold-up)

그림 4에서와 같이 충전층 상단의 백금전극에서 측정된 추적자의 농도 ($C_{I, exp}(t)$)와 하단의 백금전극에서 측정된 추적자의 농도 ($C_{II, exp}(t)$)를 이용하여, 두 전극간의 거리 ($l = 26 cm$)에 걸친 액체의 평균체류시간 (\bar{t}_{mc})을 다음과 같은 관계에 의하여 계산하였다.

$$\bar{t}_{mc} = (\mu'_1)_{II} - (\mu'_1)_I \dots\dots\dots (26)$$

$$(\mu'_1)_i = \frac{\int_0^\infty t C_{i, exp}(t) dt}{\int_0^\infty C_{i, exp}(t) dt} \dots\dots\dots (27)$$

이 때 하첨자 I, II는 추적자의 농도가 측정된 위치를 나타낸다.

위와 같은 관계로부터, 실험을 행한 각 액체 및 기체의 유속조건에서 측정된 추적자의 농도

분포곡선을 이용하여 계산된 액체의 평균체류시간 (\bar{t}_{mc})은 표 2와 같다.

Table 2. Liquid hold-up and mean residence time of liquid flow.

Liquid flow rate $\frac{cm^3}{min}$ ($\frac{kg}{m^2 \text{ sec}}$)	Gas flow rate $\frac{\text{liter}}{min}$ ($\frac{kg}{m^2 \text{ sec}}$)	H_D	H_e	H_T	w	\bar{t}_{mH}	\bar{t}_{mc}
195 (2.58)	6.1 ~ 7.5 (0.093 ~ 0.122)	0.111 ~ 0.108	0.153 ~ 0.152	0.428 ~ 0.426	0.392 0.418 0.438 0.459	43.0 35.0 30.4 25.4	45.8 37.8 33.5 27.5
245 (3.25)		0.121 ~ 0.120	0.163 ~ 0.160	0.439 0.436			
290 (3.85)		0.127 ~ 0.125	0.171 ~ 0.170	0.450 ~ 0.448			
355 (4.45)		0.138 ~ 0.134	0.181 ~ 0.179	0.460 ~ 0.458			

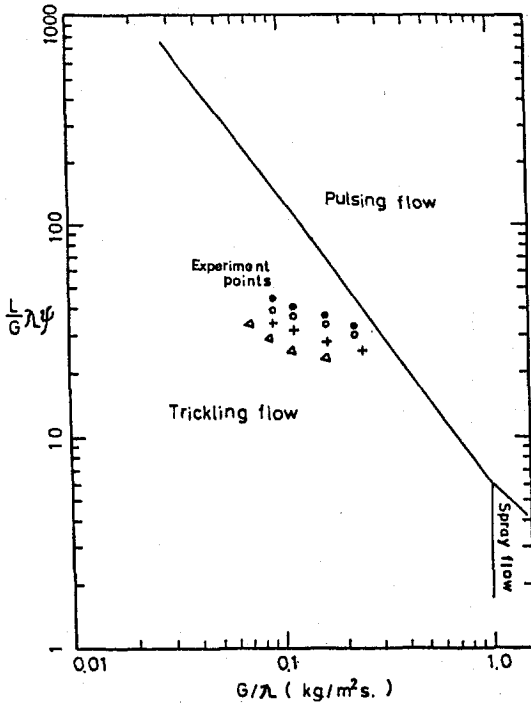


Fig. 3. Map of hydrodynamic regimes of cocurrent down flow in the trickle bed reactor.

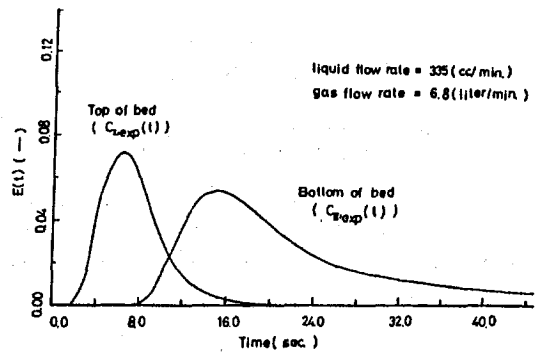


Fig. 4. Typical input and output signals (concentration curve of tracer).

한편 앞서의 실험방법으로 측정된 액체의 전체류량 (total liquid hold up) 및 외부체류량 (external liquid hold up)은 표 2와 같다. 측정된 액체의 체류량은, 표 2 및 그림 5에서와 같이 액체의 유속증가에 따라 증가하는 경향을 보이나 일정한 액체 유속조건에서 기체의 유속변화에는 별로 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Charpentier¹⁴⁾,

Schwartz⁴⁾ 등의 연구결과에서 지적된 사항과 일치하고 있다.

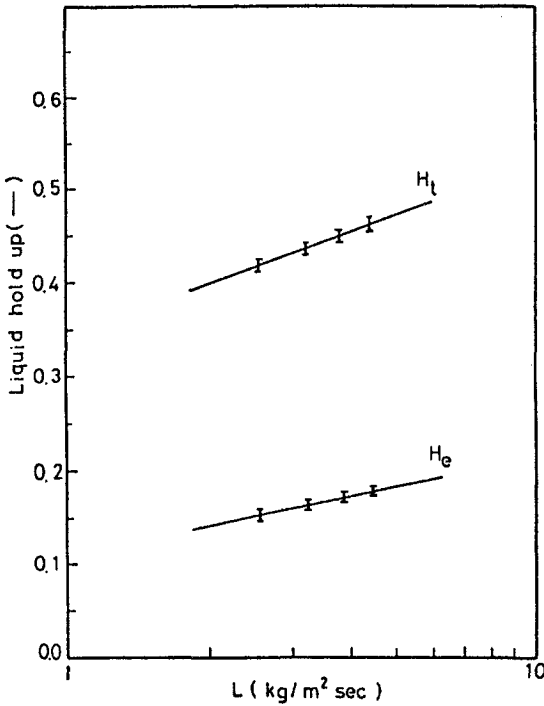


Fig. 5. Liquid hold-up vs. Liquid mass velocity.

한편 측정된 액체의 전체류량, H_T 를 이용하여 다음과 같은 관계에 의하여 액체의 평균체류시간을 계산하여 보았으며,

$$\bar{t}_{mH} = \frac{H_T V}{Q} \dots\dots\dots (28)$$

계산된 결과는 표 2와 같다. 실험을 행한 조건에서 액체체류량이 기체유속변화에 영향을 받지 않으므로 위와 같이 계산된 액체의 평균체류시간도 기체유속에는 별로 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 그림 6에는 추적자의 농도분포 곡선으로부터 계산된 액체의 평균체류시간, \bar{t}_{mC} 와 측정된 액체의 전체류량으로부터 계산된 액체의 평균체류시간, \bar{t}_{mH} 과의 관계를 표시하였다. 이 그림에서 보면 전반적으로 추적자의 농도분포 곡선으로부터 계산된 평균체류량으로부터 계산된

값보다 큰 값을 보이고 있는데, 이러한 경향은 액체의 체류량 측정에서 발생된 실험적 오차에 기인하는 것으로 생각된다.

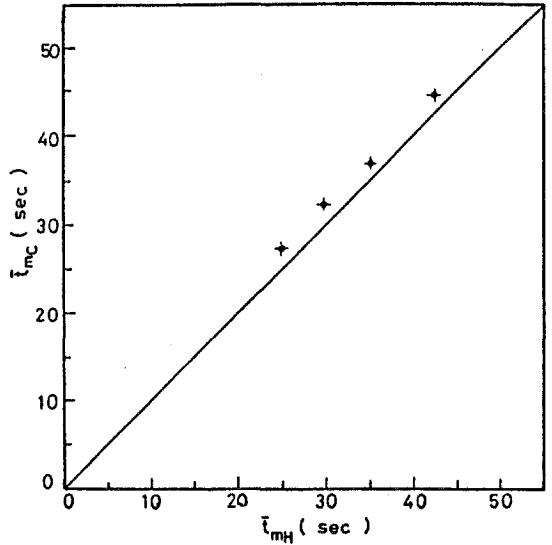


Fig. 6. Comparison of the mean residence time based on the tracer concentration curve and the mean residence time based on the measured liquid hold-up.

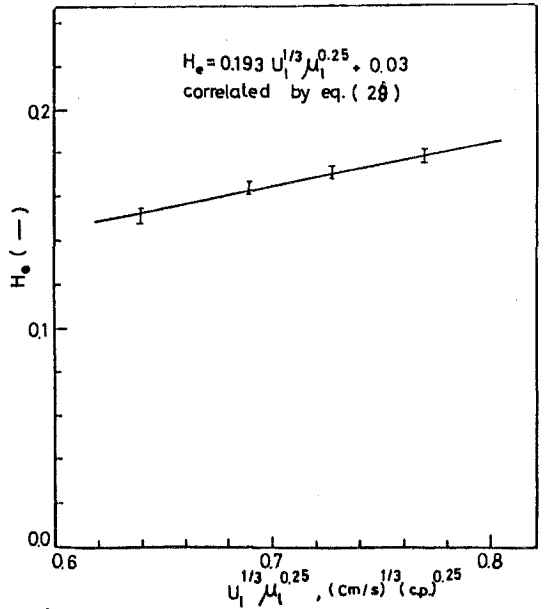


Fig. 7. Correlation of external liquid hold-up based on eq. (29).

한편 Satterfield¹³⁾에 의하면 액체의 체 유량은 액체의 유속과 다음 관계가 성립한다고 보고한 바 있다.

$$H_e = AU_i^{1/4} \mu_i^{0.25} + B \dots\dots\dots (29)$$

그림 7은 위의 관계를 도시한 것으로써, 본실험을 행한 액체 및 기체의 유속조건에서는 위의 관계가 잘 만족함을 알 수 있었다.

4-2. 액체흐름의 축방향 분산계수 및 액체-고체 접촉효율

앞서의 이론에서 언급된 바 있듯이 추적자의 입력농도, $(C_{I, \text{exp}}(t))$ 와 출력농도, $(C_{II, \text{exp}}(t))$ 간의 전달함수 $G(s)$ (식 20)에는 D_e, D_i, w, k_f, β 등 5개의 파라메타가 포함되어 있다. 실험적으로 측정된 $C_{I, \text{exp}}(t)$ 와 $C_{II, \text{exp}}(t)$ 를 이용하여 각 파라메타값을 추산하기 위하여 우선 다음 사항들을 살펴보기로 한다. 본실험에서 사용한 추적자는 KCl 수용액이며 충전고체입자는 다공성 Al_2O_3 입자이므로 추적자가 고체표면에 흡착하지 않는다고 가정할 수 있으므로¹⁵⁾, $\beta=0$ 라 할 수 있다.

또한 w 는 액체의 외부체류량을 입자간 공극의 분율로 표시한 external liquid saturation이므로 실험적으로 구한 외부체류량으로부터 얻을 수 있다.(표 2 참조). 한편 점적상 반응기에서 액체-고체간 경막물질전달계수 k_f 는 Goto¹⁶⁾ 등에 의하면 다음과 같은 관계가 있다고 보고한 바 있으므로,

$$\frac{k_f a}{D} = \alpha_s \left(\frac{L'}{\mu_i} \right)^{n_s} \left(\frac{\mu_i}{\rho_i D} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (30)$$

이들의 관계에 의하여 각 액체유속조건에서 k_f 를 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 k_f, w, β 값을 이상과 같은 방법으로 얻고, 축방향 분산계수 D_e 와 세공내 유효확산계수 D_i 를 측정된 추적자의 농도곡선 $C_{I, \text{exp}}(t)$ 및 $C_{II, \text{exp}}(t)$ 를 이용하여 계산하고자 하였다.

우선 실험데이터를 이용하여 식 (13)~(17) 관계로부터 $C_{I, \text{exp}}(t)$ 및 $C_{II, \text{exp}}(t)$ 의

Fourier 계수, a_n^*, b_n^* 및 a_n^*, b_n^* 를 수치적 분해에 의하여 계산하였다. 이 때 적분구간(0 ~ 2T)은 $C_{II, \text{exp}}(t)$ 값이 0에 접근하는 시간(그림 4 참조)의 1.5배 정도로 잡았으며, Fourier 계수가 60 ~ 90 항이 되는 범위에서 측정값을 잘 재현할 수 있었다. 측정된 추적자의 농도곡선으로부터 계산된 Fourier 계수와 식 (18)~(20)의 관계에 의하여 식 (20)의 Error를 최소로 만족하는 파라미터 D_e 및 D_i 를 계산하였다. 이 때 사용된 비선형 regression의 알고리즘은 Simplex method¹⁷⁾이었다.

계산된 D_e 는 Peclet 수 ($N_{pe} = \bar{U}L/D_e$) 및 Bodenstein 수 ($N_{bo} = \bar{U}d_p/D_e$) 등으로 표현되어 액상흐름의 dispersion 정도를 나타내게 되는데, Van Swaaij⁶⁾ 등은 6.4 ~ 22 mm 크기의 Rasching Ring이 충전된 점적상 흐름에서 N_{bo} 가 0.5 ~ 2 정도 값을 갖는다고 보고한 바 있으며, 또한 Furzer¹⁸⁾ 등은 1/4 inch Rasching Ring이 충전된 충전층에서 액상흐름의 유속범위가 $10 < N_{Re} < 100$ 되는 범위에서 N_{bo} 가 0.2 ~ 0.6 범위에 분포하며, 기체유속 변화에는 별로 영향을 받지 않는다고 보고한 바 있다. 한편 Michell¹⁹⁾ 등은 N_{bo} 를 액상흐름의 laminar film에 기준을 둔 레이놀즈수로 표현할 수 있다고 했으며, 이들의 논문에서 보면 액상흐름이 0.54 ~ 5.4 [$kg/m^2 \text{ sec}$] 되는 범위에서 N_{bo} 가 0.2 ~ 0.4 정도 범위의 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 이상의 연구자들의 결과를 보면, 액상흐름의 모델, 충전물의 크기 및 형태, 액체의 유속범위 등에 따라 분산계수 D_e 및 N_{pe} 는 상당차가 있음을 볼 수 있었다²⁾. 본 연구의 계산결과(그림 8)에서 보면, 액체유속증가에 따라 N_{pe} 가 68 ~ 82 범위내에서 증가하는 것을 알 수 있었으나, 기체유속변화에 따른 N_{pe} 값의 변화는 관찰할 수 없었다. 그림 9는 모멘트법(식 24)으로 해석하기 위하여, 측정된 체류시간 분포의 Variance을 식 (24)의 관계에 따라 도시한 것으로, 이 그림의 결과에 의하면 실험을 행한 액체흐름의 범위에서 N_{pe} 가 72 ~ 88

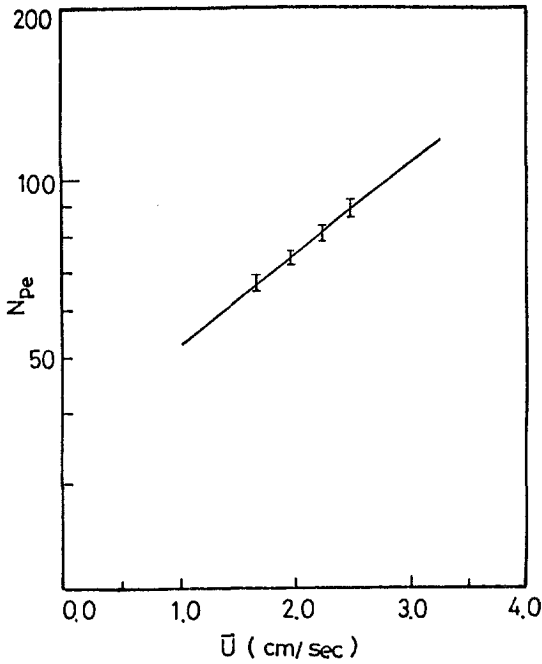


Fig. 8. Peclet number vs. Interstitial liquid velocity (\bar{U}).

정도의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Fourier 변환에 의한 시간역 해석에 의하여 얻어진 결과 (N_{pe} 가 68 ~ 82 범위에 분포)에 비추어 볼 때 타당한 결과라 생각된다.

한편 점적상 흐름에서 고체입자간의 공격사이클을 흐르는 유체와 고체입자와의 유효접촉(external effective wetting)은 점적상 촉매반응기에서 effectiveness factor을 정의하는데 중요한 인자가 된다^{2) 3)}

Schwartz⁴⁾ 등은 추적자 응답법으로 액체의 평균체류시간을 얻고, 이로부터 충전물의 전 표면적에 대한 고체입자의 유효접촉면적(입자의 외부 및 내부에서 액체와 접촉하는 면적)의 비율로 정의되는 액체-고체간의 유효접촉율을 정의한 바 있다. 또한 Colombo⁵⁾ 등은 추적자 응답법으로 얻어지는 고체입자 세공내의 추적자의 겉보기 유효확산계수, $(D_i)_{app}$ 를 얻고, $(D_i)_{app}/D_i$ 비로 external effective wetting을 해석했으며, 점적상 흐름상대에서는 $(D_i)_{app}/D_i$ 값이 1보다 적은 값을 갖는다고

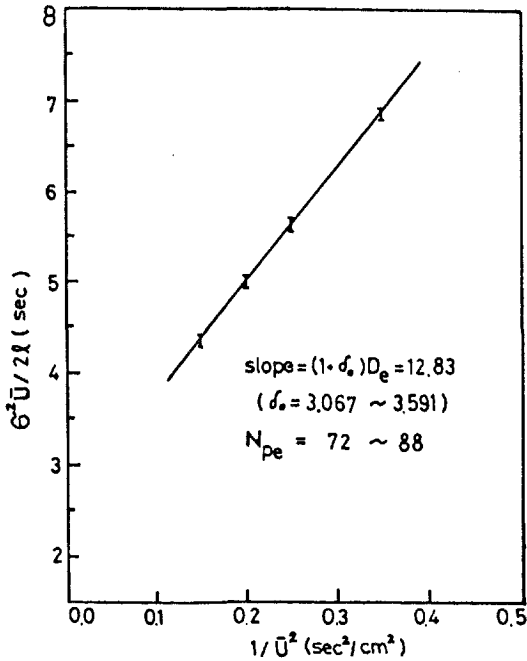


Fig. 9. Correlation of the central second moment.

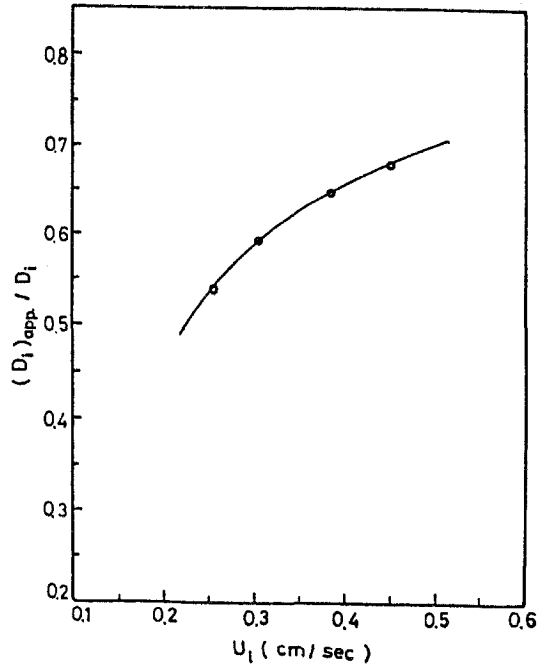


Fig. 10. $(D_i)_{app}/D_i$ vs. Superficial liquid velocity (U_l).

보고한 바 있다. Sicardi²⁰⁾ 등은 Colombo⁵⁾ 등의 결과를 토대로 $\sqrt{(D_i)_{app} / D_i}$ 로서 고체입자와 액체간의 external effective wetting을 정의할 수 있다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 앞서의 추적자 응답곡선으로부터 Fourier 변환에 의한 시간역 해석법을 통하여 계산된 $(D_i)_{app}$ 값으로부터, $(D_i)_{app} / D_i$ 값을 액체유속변화에 따라 그림 10과 같이 도시하였다. 이 때 D_i 값은 Colombo 논문에 의하여⁵⁾ $D_i = 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{sec}$ 로 일정하다고 가정하였다.

본 실험을 행한 액체유속범위에서는 $(D_i)_{app} / D_i$ 값이 액체유속증가에 따라 0.54 ~ 0.68 범위에서 증가하는 경향을 보였다.

4-3. 기체-액체간 물질전달 용량계수 (Gas-To-Liquid Volumetric Mass transfer Coefficient)

앞서의 실험방법에서와 같이 산소가스로 포화된 증류수를 충전내에 질소가스와 병류상태로 흐르게 하여 증류수에 용해된 산소가스를 탈거 (desorption)시킬 경우 기체흐름중의 산소분압은 매우 작다고 볼 수 있으므로 가스측의 물질전달 저항은 무시할 수 있다.²¹⁾ 따라서 다음과 같은 관계에 의하여 물질전달 용량계수 $(ka)_{lg}$ 을 계산할 수 있었다.

$$(ka)_{lg} = \frac{U_l}{Z} \ln(C_i^0 / C_{ie}) \dots \dots \dots (31)$$

이 때 Z 는 충전층의 길이, C_i^0 은 충전층에 주입되는 증류수에 포함된 O_2 의 농도, C_{ie} 는 충전층 하부에서 유출하는 액에 용존하는 O_2 의 농도이다. 계산된 결과를 액체유속에 따라 그림 11과 같이 도시하였다. 그림 11에서 보면 액체유속증가에 따라서 $(ka)_{lg}$ 는 증가하는 경향을 보이고 있으며, 또한 기체유속변화에 따라서는 별로 변화하지 않음을 알 수 있었다. 일반적으로 충전층내 기-액병류흐름 상태에서 기-액간의 물질전달계수는 기체유속변화에 영향을 받지 않는다고 지적한 점으로 미루어 볼 때, 본 실험을 행한 기체유속범위의 점적상 흐름에서

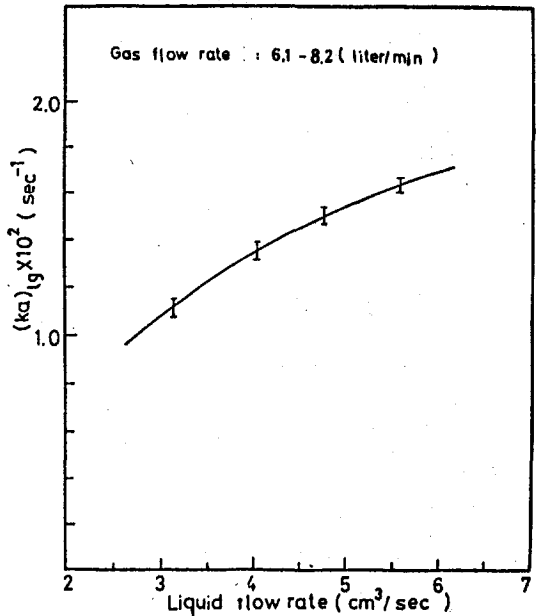


Fig. 11. The gas-to-liquid volumetric mass transfer coefficient as a function of liquid volume flow rate.

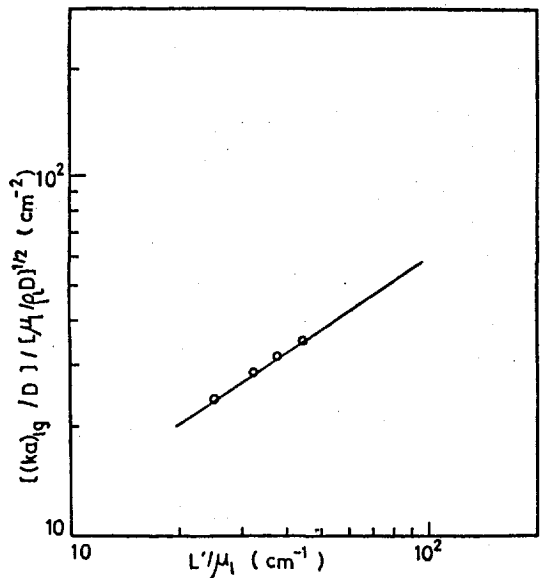


Fig. 12. Correlation of the gas-to-liquid volumetric mass transfer coefficient.

는 기체-액체간 물질전달계수는 기체 유속변화에 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 한편 물질전달계수를 Reynolds 수 및 Schmidt 수의 관계로 표현하기 위하여, 그림 12와 같이 도식된 결과에 의하여,

$$\frac{(ka)_{lg}}{D} = 2.593 \left(\frac{L'}{\mu_l} \right)^{0.675} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (32)$$

와 같은 관계식을 얻을 수 있었다.

5. 결 론

내경 4 cm인 column에 직경 0.37 cm인 나공성 구형입자 (Al₂O₃)가 충전된 층내에 액체의 유속 및 기체의 유속이 각각 2.4 ~ 4.5 [kg/m² sec], 0 ~ 0.13 [kg/m² / sec] 되는 범위내에서 병류상태로 흐를 때 추적자 응답법에 의한 체류시간 분포측정실험 및 물질전달실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 추적자 농도분포곡선으로부터 계산된 액체의 평균체류시간은 실험적으로 얻어진 액체체류량으로부터 계산된 평균체류시간과 거의 일치했으며, 액체의 평균체류시간은 기체 유속변화에 별로 영향을 받지 않았다.

(2) 추적자 농도분포곡선을 이용하여 Fourier 변환에 의한 시간역 해석으로 계산된 N_{pe}는 실험을 행한 조건에서 액체 유속증가에 따라 68 ~ 82 범위내에서 증가하였다.

(3) 또한 액체-고체간 유효접촉율, (D_i)_{app} / D_i는 0.54 ~ 0.68 범위였으며, 기체 유속에는 별로 영향을 받지 않았다.

(4) 실험을 행한 조건에서, 기체-액체간 물질전달 용량계수는

$$\frac{(ka)_{lg}}{D} = 2.593 \left(\frac{L'}{\mu_l} \right)^{0.675} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D} \right)^{\frac{1}{2}}$$

와 같은 식으로 표현할 수 있었다.

Nomenclature

a_n, b_n : Coefficient of Fourier Series
C(x, t) : Concentration of tracer in liquid bulk phase

C_i(r, t) : Concentration of tracer in a micro-pore of solid particle
C_{ad}(t) : Concentration of tracer adsorbed on solid particle (mole / g of solid)
C_{I, exp}(t) : Concentration of tracer measured at point I
C_{II, exp}(t) : Concentration of tracer measured at point II
D : Molecular diffusivity (m²/sec)
D_e : Axial dispersion coefficient (m²/sec)
D_i : Effective diffusivity of tracer in solid particle (m²/sec)
H_T : Total liquid hold up(-)
H_e : External liquid hold up(-)
H_D : Dynamic liquid hold up(-)
G : Gas mass velocity (kg/m²sec)
L : Liquid mass velocity (kg/m²sec)
k_f : Liquid to solid mass transfer coefficient (m/sec)
(ka)_{lg} : Gas to liquid volumetric mass transfer coefficient (sec⁻¹)
l : Length between two measuring points of tracer concentration (m)
 \bar{t}_{mc} : Mean residence time of liquid stream (sec)
 \bar{t}_{mH} : Mean residence time of liquid stream (sec)
V : Volume of packing bed (m³)
Q : Volume flow rate of liquid phase (m³/sec)
Z : Bed height of packing column (m)
r_p : Radius of particle (m)
w : External liquid Saturation (-)

U_l : Superficial liquid velocity
 (cm/sec)
 \bar{U} : Interstitial liquid velocity(=
 $U_l/w\epsilon$)(cm/sec)
 L' : Liquid mass velocity(g/cm sec)
 N_{pe} : Peclet number(= $\bar{U}l/D_e$)
 $(D_i)_{app}$: Apparent effective diffusivity
 of tracer in solid particle
 (estimated from the model in
 this paper)(m^2/sec)
 C_i^0 : Oxygen concentration of input
 liquid stream
 $C_{i,e}$: Oxygen concentration of
 output liquid stream
 ϵ : Bed porosity of particle(-)
 ϵ_i : Internal porosity of particle
 (-)
 ρ_p : Density of particle
 ρ_l : Density of liquid
 β : Adsorption equilibrium coefficient
 (m^3/kg)
 μ_l : Viscosity of liquid
 μ'_1 : Non - central first moment
 σ^2 : Variance(central second moment)

참 고 문 헌

- Paraskos, J. A., J. A. Frayer and Y. T. Shah, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 14(3), 315(1975).
- Satterfield, C. N., AICHE Journal, 21(2), 209(1975).
- Gianetto, A, G. Baldi, V. Specchia and S. Sicardi. AICHE Journal, 24(6), 1087(1978).
- Schwartz, J. G., Eric Weger and M. P. Dudukovic, AICHE Journal 22(5), 894(1978).
- Colombo, A, J., G. Baldi and S. Sicardi, Chem. Eng. Sci., 31, 1101(1976).
- Van Swaaij, W. P. M., J. C. Charpentier and J. Villermaux, Chem. Eng. Sci., 24, 1083(1969).
- Rao, V. G. and Y. B. G. Varma, AICHE Journal, 22(3), 612(1976).
- Popovic, M. and W. D. Decker, The Chemical Eng. Journal, 11, 67(1976).
- Schwartz J. G. and G. W. Roberts, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 12(3), 262(1973).
- Wen, C. Y. and L. T. Fan, "Models for Flow System and Chem. Eng.", Marcel Dekker, Inc., New York(1975)
- Kaguei, S., D. I. Lee and Noriaki Wako, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 6, 397(1980).
- Michelsen, M. L. and K. Ostergaard, Chem. Eng. Sci., 25, 583(1970).
- Satterfield, C. N. and Peter F. Way AICHE Journal, 18(2) 305(1972).
- Charpentier, J. C. and M. Farvier, AICHE Journal, 21(6), 1213(1975).
- Schiesser, W. E. and Leon Lapidus, AICHE Journal, 7(1), 163(1961).
- Goto, Shigeo and J. M. Smith, AICHE Journal, 21(4), 706(1975).
- Nelder, I. A. and R. W. Michell, AICHE Journal, 16(3), 308(1970).
- Furzer, I. A. and R. W. Michell, AICHE Journal, 16(3), 380(1970).
- Michell, R. W. and I. A. Furzer, Trans. Instn. Chem. Engrs., 50, 334(1972).
- Sicardi, S., Baldi A., A. Gianetto and V. Specchia, Chem. Eng. Sci., 35, 67(1980).
- Hirose, T., M. Toda and Y. Sato, Journal of Chem, Eng. of Japan, 7(3), 187(1974).