

촉매담체내에서 방향족 화합물의 역확산

정 경 환[†] · 서 곤*

한려대학교 석유화학공학과, *전남대학교 공업화학과
(1999년 3월 24일 접수, 1999년 4월 23일 채택)

Counter-diffusion of Aromatic Compounds in Catalyst Supports

Kyeong-Hwan Chung[†] and Gon Seo*

Department of Petrochemical Engineering, Hanlyo University, Chonnam 545-800, Korea

*Department of Chemical Technology & The Research Institute for Catalysis, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea

(Received March 24, 1999; accepted April 23, 1999)

요 약: 촉매 담체로 사용되는 알루미늄과 실리카-알루미늄에 흡착된 tetra-phenylporphine과 coronene이 아세톤의 주입에 의해 탈착되는 역확산 과정과, coronene이 tetra-phenylporphine 용액에 의한 역확산 과정을 조사하였다. 이상흡착용액 이론을 적용한 역확산 모델을 이용하여 역확산 과정을 해석하고 모사한 결과로부터 역확산 계수를 결정하였다. 과량의 아세톤 주입에 의한 탈착에서 tetra-phenylporphine과 coronene의 역확산 계수는 $\sim 10^{-15}$ m²/sec 범위로 얻어졌다. 흡착용액과 비슷한 농도를 갖는 tetra-phenylporphine 용액에 의한 역확산의 경우 탈착되는 coronene의 역확산 계수의 값도 $\sim 10^{-15}$ m²/sec 범위에 있으며, 세공내로 들어가는 tetra-phenylporphine의 확산 계수는 $\sim 10^{-11}$ m²/sec 이었다. 흡착제 밖으로 탈착되어 나오는 coronene의 역확산 계수는 아세톤이나 tetra-phenylporphine 용액의 주입에 의한 흡착-탈착의 경우 탈착제의 종류와 양에 관계없이 모두 비슷한 범위의 값을 보여 주었다. 역확산계수는 비어 있는 세공내로의 확산에 대한 유효확산계수에 비해 현저히 감소하였다. 이러한 현상은 역확산 과정에서 나타나는 확산 흐름의 교차에 기인하는 것으로 설명되었다.

Abstract: The counter-diffusion of aromatic compounds such as coronene and tetra-phenylporphine by injection of acetone or tetra-phenylporphine solution was studied on aluminas and silica-alumina used widely as catalyst support. The counter-diffusivity was determined from simulation results by using the counter-diffusion model employing ideal adsorbed solution theory. The counter-diffusivities of aromatic compounds in the catalyst supports were ranged in $\sim 10^{-15}$ m²/sec in the desorption process by the injection of excess acetone. In the counter-diffusion process with tetra-phenylporphine solution which have similar concentration with adsorption solution, the counter-diffusivities of coronene were also $\sim 10^{-15}$ m²/sec, and that of tetra-phenylporphine into pores were determined as $\sim 10^{-11}$ m²/sec. The counter-diffusivities of coronene desorbed from the adsorbents were significantly reduced in comparison with the effective diffusivities when there is counter-diffusion flux. The values mainly depended on the existence of counter-diffusion flux, but not concerned with the species and amount of desorbates.

Key words: Counter-diffusion, Aromatic compounds, Catalyst supports, Ideal adsorbed solution theory, Counter-diffusivity

1. 서 론

흡착제나 고체 촉매의 표면에 대한 흡착이나 반응속도는, 세공을 통과하는 흡착질이나 반응물의 확산속도에 영향을 받는다[1]. 특히 알루미늄에 담지된 Co-Mo 또는 Ni-W 촉매에서 수행되는 수소화 탈황반응이나 수소화탈금속반응에서는 세공을 지나는 반응물의 분자가 커서 확산속도가 반응속도에 영향을 주기도 한다. 유황이나 금속은 큰 방향족 화합물 중에 들어있는 경우가 많아 촉매 담체에서 방향족화합물의 확산이 관심있게 연구되어 오고 있다[1,2,6].

방향족 화합물이 알루미늄에서 확산되는 속도는 표면확산의 기여는 아주 적으며, 주로 세공확산에 의해 진행되는 것으로 Chantong [2]은 보고하였다. 세공 때문에 확산속도가 감소되는 경우를 제한 확산(restricted diffusion)이라고 말하며, 이 제한정도는 분자크기와 세공크기에 대한 비가 커짐에 따라 지수 함수적으로 커지는 것

으로 보고하였다[3]. 제한확산의 경우, 세공내에서 용질 분자의 이동이 억제되는 현상은 공간적 저해효과(steric hinderance effect)와 유체의 점성증대에 의한 억제에 기인하는 것으로 설명된다[4-6].

흡착평형을 이룬 용액-흡착제의 계에 탈착제를 가하면, 흡착되어 있던 흡착질은 치환 탈착되어 입자 밖으로 확산되어 나온다. 이 경우에 세공내로 들어가는 탈착제의 확산과, 밖으로 빠져나가는 흡착질의 확산이 교차하게 된다. 이와 같이 확산이 교차되는 현상을 역확산(counter-diffusion)이라 부른다. 촉매 반응에서 반응물이 촉매 내로 확산되어 들어가는 속도도 중요하지만, 생성물이 촉매 밖으로 확산되어 나가는 속도도 반응속도에 미치는 영향이 클 것으로 생각된다.

Mordenite와 제올라이트 Y에서 벤젠과 톨루엔의 역확산에 대한 확산계수는 확산의 방향에 따라 크게 다르며, 세공 밖으로의 역확산계수가 매우 작다[4,6]. 알루미늄에 흡착된 큰 방향족 화합물 tetra-phenylporphine을 피리딘으로 탈착시켜 세공 밖으로 확산되어 나오는 과정에서의 역확산계수는 비어 있는 세공내로의 확산에 대한 유효확산계수에 비해 10⁵배 정도 작으며, 이는 탈착제와 tetra-

† 주 저자 (e-mail: khcng@hlu.hanlyo.ac.kr)

phenylporphine의 확산이 교차되는데 기인하는 것으로 보고되었다 [7-9]. 또 활성탄에서의 흡착과 탈착과정에서는 흡착되어 존재하는 물질 또는 흡착-탈착의 교차과정에서 성분간의 상호간섭 현상이 존재하며 이를 고려하면 실제의 흡착-탈착 과정을 만족스럽게 묘사할 수 있다고 보고된 바 있다[10-13].

이 연구에서는 촉매 담체(알루미나, 실리카-알루미나)에 대한 방향족 화합물(tetra-phenylporphine과 coronene)의 평형 흡착등온식을 조사하고, 흡착질의 확산과정과 교차 확산하는 물질의 역확산과정을 조사하였다. 역확산 과정은 과량의 아세톤을 탈착제로 주입하여 입자 안팎의 농도차가 큰 경우와 확산의 간섭효과를 극소화시키기 위하여 흡착용액과 비슷한 농도의 tetra-phenylporphine 용액을 탈착제로 사용하여 입자 안팎의 농도차를 비교적 적게 한 경우에 대해서 흡착-탈착에 관한 역확산 과정을 조사하였다. 단일성분의 흡착등온식으로부터 다성분계의 흡착평형을 예측할 수 있는 이상흡착용액 이론(ideal adsorbed solution theory, 이하 IAS 이론으로 약함)을 적용한 역확산 모델과 선형 흡착등온선을 가정한 역확산 모델에 의해 역확산계수를 결정하였으며, 유효확산계수와와의 비교를 통하여 역확산 과정을 해석하고자 하였다.

2. 이 론

2.1. 흡착-탈착 용액의 농도차가 큰 경우의 역확산모델(아세톤에 의한 역확산)

촉매담체내에 coronene(이하 COR로 약함)이나 tetra-phenylporphine(이하 TPP로 약함)이 흡착하여 평형을 이룬 계에 과량의 아세톤을 주입하면 입자 안팎의 비교적 큰 농도차에 의해 아세톤은 흡착되고, 흡착되어 있던 흡착질은 순간적으로 탈착되어 세공 밖으로 확산된다. $t=0$ 에서 아세톤의 주입으로 흡착제내의 COR이나 TPP의 농도는 순간적으로 C_0 가 된다고 가정한다. C_0 는 $(q_{eq}-q_{re})/(4/3\pi a_p^3 \epsilon)$ 로 계산할 수 있으며, 이때 외부용액의 COR이나 TPP의 농도는 C_I 가 된다. 흡착제와 흡착질의 시간에 따른 변화는 다음과 같은 확산방정식으로 나타내어진다[13].

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{ac} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (1-1)$$

$$I. C. : C_p = C_0 \text{ at } t=0 \text{ for } 0 \leq r < a_p \quad (1-2)$$

$$C_p = C_I \text{ at } t=0 \text{ in the batch} \quad (1-3)$$

$$B. C. : \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \text{ at } r=0 \text{ for all } t \quad (1-4)$$

$$C_p = C_I \text{ at } r=a_p, t \geq 0 \quad (1-5)$$

이 미분 방정식은 수치해석적으로 풀 수 있으며, 탈착제의 농도가 매우 커서 흡착되었던 흡착질이 순간적으로 탈착되므로 선형 흡착등온식을 가정하면 다음과 같은 구형 입자의 흡수확산(sorptive diffusion)과 같은 형태의 해가 구해진다[14].

$$\frac{C_t - C_1}{C_0 - C_1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{\alpha^2 q_n^2 + 9\alpha + 9} \exp(-q_n^2 D_{act}/a_p^2) \quad (1-6)$$

q_n 은 다음 초월함수의 해이다.

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (1-7)$$

역확산에서 D_{ac} 는 D_{ac}/ϵ 로 정의되며(D_{act}/a_p^2)과 t 의 관계를 나타낸 직선의 기울기로부터 D_{ac} 를 구할 수 있다.

2.2. 흡착-탈착 용액의 농도가 비슷한 경우의 역확산모델(TPP용액에 의한 역확산)

COR 용액이 흡착제와 흡착평형을 이룬 계에 COR 용액과 같은 부피의 TPP 용액을 가하면 TPP는 세공내로 치환 흡착되고 COR은 세공 밖으로 유출된다. 이러한 역확산 과정은 IAS 이론을 적용한 역확산모델을 이용하여 해석하였다.

여러 성분이 들어있는 회분식 흡착조에서의 물질수지식은 용액의 농도 C_{bi} 와 평균 흡착량 q_{Ai} 로부터 (2-1)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$V \frac{dC_{bi}}{dt} + M \frac{dq_{Ai}}{dt} = 0 \quad (2-1)$$

여기서 V 는 용액의 부피, M 은 흡착제의 질량을 나타낸다. (2-1)식을 C_{bi} 에 대해 정리하면 (2-2)식으로 나타낼 수 있으며 C_{bi} 는 용액의 초기농도를 나타낸다.

$$C_{bi} = C_{bi}^0 - \frac{M}{V} (q_{Ai} - q_{Ai}^0) \quad (2-2)$$

세공내에서 역확산되는 과정은 성분별 역확산계수, D_{eci} 를 도입하여 (2-3)식으로 나타낼 수 있다. 성분 i 의 흡착량 q_{pi} 는 (2-4)과 같이 C_{pi} 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_{pi}}{\partial t} = D_{eci} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left[r^2 \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right] \quad (2-3)$$

$$q_{pi} = f(C_{p1}, C_{p2}, \dots, C_{pN}) \quad (2-4)$$

q_{pi} 는 표면에 흡착된 양이고, C_{pi} 는 세공내 농도이며 r 은 구형입자의 반지름이다. 뒷식에 적용되는 초기조건과 경계조건은 (2-5)~(2-7)식으로 나타내어진다.

$$I. C. : C_{pi} = C_{pi}^0, q_{pi} = q_{pi}^0; 0 \leq r < a_p, t \leq 0 \text{ for COR} \quad (2-5a)$$

$$C_{p2} = 0, q_{p2} = 0; 0 \leq r < a_p, t \leq 0 \text{ for TPP} \quad (2-5b)$$

$$B. C. : \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = 0; r=0, t \geq 0 \quad (2-6)$$

$$D_{eci} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = k_{fi}(C_{bi} - C_{si}); r=a_p, t \geq 0 \quad (2-7)$$

흡착제 내에서의 i 성분의 평균흡착량, q_{Ai} 는 (2-8)식으로 나타내어진다.

$$q_{Ai} = \frac{3}{a_p} \int_0^{a_p} (q_{pi} + \frac{\epsilon}{\rho_p} C_{pi}) r^2 dr \quad (2-8)$$

(2-2)~(2-8)식은 무차원식을 도입하여 정리하면 (2-9)~(2-16)식으로 나타내어진다. 무차원식은 사용기호에 정리하였다.

$$\alpha_{bi} = 1 - M_i \beta_{Ai} \quad (2-9)$$

$$\frac{\partial \beta_i^*}{\partial \theta} = \xi_i \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[r^{*2} \frac{\partial \alpha_i}{\partial r^*} \right] \quad (2-10)$$

$$\beta_{Ai} = 3 \int_0^1 \beta_i^* r^{*2} dr^* \quad (2-11)$$

$$\beta_{pi} = g(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) \quad (2-12)$$

$$I. C. : \alpha_1 = 1, \beta_{p1} = 1; 0 \leq r^* < 1, \theta \leq 0 \text{ for COR} \quad (2-13)$$

$$\alpha_2 = 0, \beta_{p2} = 0; 0 \leq r^* < 1, \theta \leq 0 \text{ for TPP} \quad (2-14)$$

$$B. C. : \frac{\partial \alpha_i}{\partial r^*} = 0; r^* = 0, \theta \geq 0 \quad (2-15)$$

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial r^*} = L_{,i}(\alpha_{bi} - \alpha_{si}); r^* = 1, \theta \geq 0 \quad (2-16)$$

β_i 값과 상응하는 평형농도 α_i 를 구하기 위하여 IAS 이론을 적용한다[15-21]. 평형에 도달하였을 때의 q_{pi} 는 단일성분의 흡착평형 관계식으로부터 구할 수 있다. 단일성분의 흡착등온식은 Freundlich 흡착등온식을 적용하였다. 흡착질은 흡착체에 이상 흡착용액의 형태로 흡착한다고 가정하고 spreading pressure는 (2-17)식으로 계산할 수 있다.

$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{C_{pi}^0} \frac{q_{pi}^0}{C_{pi}^0} dC_{pi}^0 \quad (2-17)$$

$$q_{pi}^0 = k_i C_{pi}^0 \frac{1}{n_i} \quad (2-18)$$

퓨가시티와 chemical potential의 정의에 의해 IAS 이론식은 (2-19)~(2-21)식과 같이 정리할 수 있다.

$$C_{pi} = C_{pi}^0(\pi_i, T)Z_i \quad (2-19)$$

$$q_i = \left[\sum_{j=1}^N Z_{ij}/q_{pi}^0 \right]^{-1} \quad (2-20)$$

$$\sum_{i=1}^N Z_i = 1 \quad (2-21)$$

Z_i 는 i 성분의 흡착상의 물분율, q_i 는 흡착된 전체의 몰수를 나타낸다. 각 시간에 따른 흡착량은 (2-22)식으로부터 계산할 수 있다.

$$q_{pi} = q_i Z_i \quad (2-22)$$

단일성분에 대한 Freundlich 흡착등온선이 결정되고 적절한 값의 역확산계수를 도입하면 시간에 따른 용액의 농도를 구할 수 있다. 이와 같은 방법으로 시간의 변화에 따른 외부용액의 농도를 구하여 실험에 의해 얻어진 값과 비교하여 COR과 TPP의 역확산계수를 각각 결정하였다.

3. 실험

3.1. 실험재료

확산질로 사용한 coronene(Tokyo Kasei Co.)과 tetra-phenylporphine(Tokyo Kasei Co.)의 분자구조로부터 구한 임계분자크기는 COR이 11 Å, TPP가 19 Å이다[10]. 확산질은 수분과 불순물을 제거하기 위해 molecular sieve 13X로 전처리한 n-hexane(Kanto, GR 98%)에 녹여 용액을 준비하였다.

평균 세공크기가 다른 두 종류의 알루미나(alumina-1; United Catalyst Co., 평균세공크기 5.0 nm, alumina-2; Kaiser Co., 평균세공크기 9.8 nm)와 이들과 흡착제기가 다른 실리카-알루미나(Si-Al; Davidson Chemical Co., SiO₂ 13%, Al₂O₃ 87%)를 사용하였으며 이들의 물리적 성질은 Table 1에 정리하였다. 알루미나는 세공크기의 영향을 비교하기 위하여 평균 세공크기가 다른 것을, 실리카-알루미나는 흡착제기의 영향을 비교할 수 있도록 세공크기가 alumina-2와 비슷한 것을 선정하였다. 표면적은 77 K에서 얻은 질소의 흡착등온선에서, 세공용적과 기공도는 통상적인 흡착실험장치를 이용한 수은 침투법으로 측정하였다. 흡착제는 35~65 mesh 입자를 선정하여 사용하였으며, 평균 입자크기는 0.32×10^3 m이다.

Table 1. Physical Properties of the Catalyst Supports

Adsorbent	Alumina-1	Alumina-2	Si-Al
Surface area (m ² /g)	230	245	400
Average pore diameter* (nm)	5.0	9.8	9.0
Particle density (kg/m ³)	1080	1210	700
Porosity (-)	0.76	0.73	0.81

* data were provided from manufacturers

3.2. 흡착평형실험

평형 등온흡착은 COR과 TPP 용액의 농도가 $5 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ kg/m³인 범위에서 측정하였다. 알루미나와 실리카-알루미나를 773 K에서 18시간 소성한 후, 준비한 용액에 0.1 g씩 각각 넣었다. 평형에 이르도록 이 용액은 298 K를 유지시킨 항온 교반조에서 2주일 동안 흡착시켰다. 흡착평형이 이루어진 용액의 농도를 측정하여 COR과 TPP에 대한 각각의 Freundlich 흡착등온식을 구하고 각 흡착 등온식의 관련계수 값들을 결정하였다.

용액의 농도 분석은 UV-Vis Spectrophotometer(Varian, Super Scan 3)를 사용하였으며, COR과 TPP의 흡광도가 크고 간섭효과가 적은 파장을 선택하여 COR은 328 nm에서 TPP는 512 nm에서 각각 분석하였다.

3.3. 확산 및 역확산 실험

확산 및 역확산 실험은 교반기와 배플이 있는 스테인레스강 반응기에서 실시하였다. 반응기는 298±0.5 K로 조절된 항온조에 넣어 온도를 일정하게 유지하여 주었으며, 테프론 개스킷과 고리를 설치하여 용매의 증발과 수분의 인입을 막았다.

COR 용액이 들어 있는 반응기에 773 K에서 18시간 소성한 흡착제를 물이 흡착되지 않도록 바로 부어넣었다. 물질전달 저항을 무시할 수 있도록 850 rpm으로 교반하면서 계가 흡착평형이 이루어질 때까지 적당한 시간 간격으로 시료를 채취, 분석하여 시간에 따른 흡착곡선을 얻어 이로부터 유확산계수를 결정하였다.

계가 평형에 도달한 후 100 mL의 COR 용액과 흡착제를 남겨두고 100 mL의 TPP 용액을 반응기에 가하여 TPP는 흡착되고 용액의 COR농도는 낮아져 COR이 탈착되도록 하였다. 시간에 따라 적절한 간격으로 시료를 채취하여 TPP와 COR의 농도를 측정하고 각각의 흡착량과 탈착량을 조사하였다. 과량의 아세톤에 의한 역확산의 경우에는 흡착평형을 이론 계에 1 mL의 아세톤을 주입하여 역확산 과정을 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착등온선

축매 담체에 대한 COR과 TPP의 단일성분의 흡착등온선은 Figure 1과 2에 나타내었다. 흡착등온선은 농도가 낮은 범위에서 선형에 가까운 모양이나 농도가 높은 범위에서는 비선형적인 특성이 커졌다. COR과 TPP의 흡착량은 alumina-1 < alumina-2 < Si-Al 순서로 흡착량이 많아졌으며, 알루미나보다 Si-Al에서 흡착량이 매우 많았다. Si-Al의 흡착량이 많은 이유는 산세기의 차이에 의한 영향도 고려할 수 있으나, Si-Al의 표면적이 400 m²/g으로 알루미나의 표면적 230~245 m²/g보다 1.7배나 크기 때문에 흡착량이 많아진 것으로 생각된다.

Table 2는 흡착등온선을 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 구한 계수를 정리한 것이다. k 와 n 값은 alumina-1 < alumina-2 < Si-Al의 순서로 커지나 COR에서는 차이가 그다지 크지 않았다. COR보다 흡착량이 많은 TPP에서는 각 축매 담체에 대한 k 와 n 값

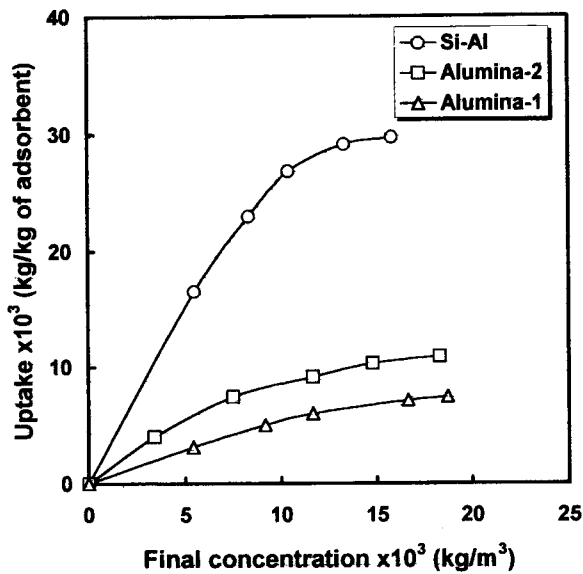


Figure 1. Equilibrium adsorption isotherms of COR on the catalyst supports at 298 K.

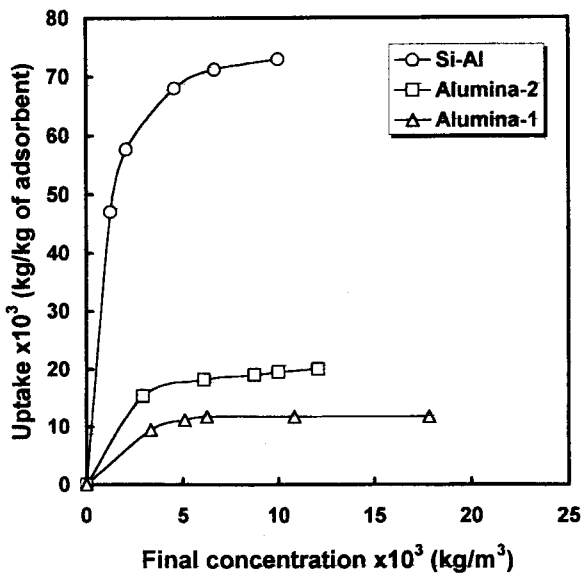


Figure 2. Equilibrium adsorption isotherms of TPP on the catalyst supports at 298 K.

Table 2. Freundlich Isotherm* Constants of Aromatic Compounds in n-Hexane on the Catalyst Supports at 298 K

Adsorbate	Adsorbent	k	n
COR	Alumina-1	0.13	1.46
	Alumina-2	0.15	1.57
	Si-Al	0.39	1.68
TPP	Alumina-1	0.18	3.85
	Alumina-2	0.33	8.94
	Si-Al	0.86	12.9

* Freundlich isotherm: $q = kC^{1/n}$

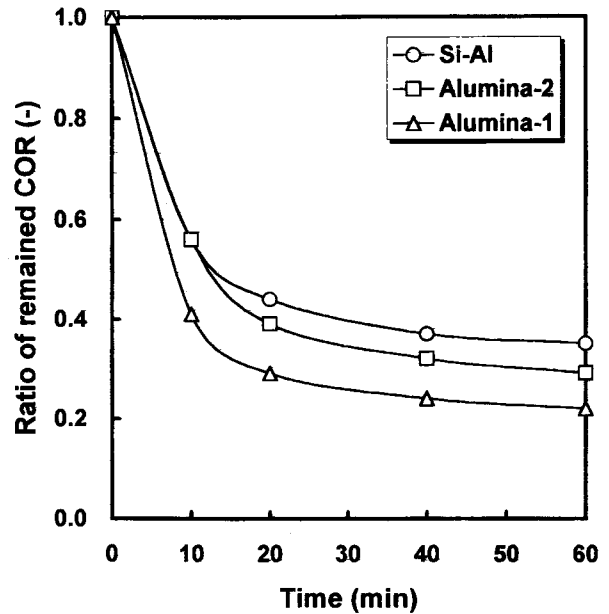


Figure 3. Desorption curves of COR on the catalyst supports after injection of acetone at 298 K.

의 차이가 컸다. COR과 TPP의 알루미늄에 대한 흡착은 방향족 고리와 산점간의 상호작용에 의한 것으로 설명되고 있다[8]. COR은 방향족 고리가 7개인데 비해 포핀고리에 페닐기가 치환된 TPP는 방향족고리가 8개로서 상호작용할 수 있는 방향족고리가 많다. 따라서 COR은 비교적 강한 산점에만 흡착될 수 있어 흡착량도 작고 흡착세기도 약하다고 생각된다.

4.2. 아세톤에 의한 역확산

흡착평형을 이룬 계에 아세톤을 탈착제로 주입한 역확산 과정에서 아세톤은 분자크기가 작아서 확산속도가 빠르다. 따라서 세공내에서의 확산계수도 클 것으로 예상되며 극성물질이기 때문에 알루미늄과 실리카-알루미늄에 강하게 흡착된다. 흡착된 COR에 비해 아세톤을 몰비로 1000배 정도 과량 주입하면 아세톤이 세공내로 확산되어 흡착점에 도달하게 되고, COR이 탈착되어 세공 밖으로 확산되어 나온다. Figure 3은 아세톤의 주입 후 COR이 탈착되어 나오는 과정을 보여주고 있다. 알루미늄과 실리카-알루미늄의 경우 모두 20분 정도 경과할 때 흡착량의 50% 이상이 탈착되어 나오고 60분 가량 경과하면 평형에 도달해 짧은 시간내에 탈착이 이루어짐을 알 수 있었다.

세공내로의 확산과정에서 구한 유효확산계수와 아세톤 주입에 의한 역확산 과정에서 구한 역확산계수의 값을 Table 3에 정리하였다. 역확산계수는 어느 경우나 유효확산계수보다 매우 작았다. 역확산계수가 감소된 것은 탈착제가 세공 내로의 흐름과 교차하는 과정에서 일어나는 확산의 억제효과에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 유효확산계수와 역확산계수는 알루미늄에 비해 흡착강도가 큰 실리카-알루미늄에서 그 값들이 컸다.

확산질의 분자크기와 세공크기가 비슷한 제올라이트에서는 확산질과 세공벽과의 강한 상호작용으로 인해 확산질이 세공벽에 정제하므로 유효확산계수가 감소하는 것으로 설명되기도 하였으나[4], 알루미늄에서는 이러한 영향이 나타나지 않는다고 설명되고 있다[5]. 이 실험에서는 흡착강도가 크며 세공벽과의 상호작용이 큰 경우 유효확산계수와 역확산계수는 약간 증가하였다. 이러한 현상은 제올라이트에 비해 비교적 세공크기가 큰 알루미늄에서는 세공벽

Table 3. Effective Diffusivities and Counter-diffusivities of COR in the Catalyst Supports Determined During the Desorption Process After Injection of Acetone at 298 K

Adsorbent	$D_b^{a)} \times 10^{10}$ (m^2/sec)	$D_e^{b)} \times 10^{10}$ (m^2/sec)	$D_{ec}^{c)} \times 10^{15}$ (m^2/sec)	D_o/D_{ec} (-)
Alumina-1		5.1	7.0	
Alumina-2	7.5	5.4	7.3	0.73×10^5
Si-Al		6.6	9.5	

^{a)} bulk diffusivity estimated from Wilke-Chang equation, ^{b)} effective diffusivity, ^{c)} counter-diffusivity.

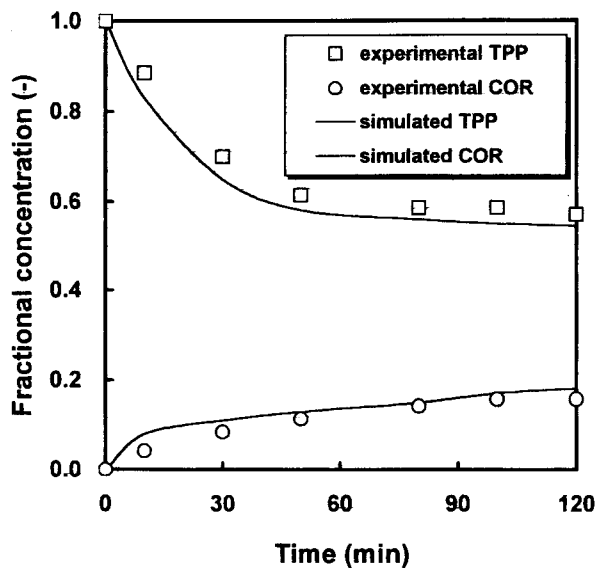


Figure 4. Experimental(symbol) and simulated(line) counter-diffusion curves of COR and TPP on Alumina-1 after injection of TPP solution at 298 K.

에 강하게 흡착된 분자들이 세공내를 통과하는 확산질과 세공벽과의 상호작용[10]을 차폐하기 때문으로 설명된다.

4.3. TPP 용액에 의한 역확산

COR 용액과 흡착제간의 흡착평형이 이루어진 계에 일정량의 TPP 용액을 가하면 TPP는 흡착되고 흡착되어 있던 COR이 탈착되어 입자 밖으로 나오게 된다. 이와 같은 경우, 아세톤에 의한 탈착의 경우보다 평형을 이루는 시간이 늦어지며 탈착량도 많지 않았다. 이는 탈착제인 TPP 용액의 농도가 아세톤에 비해 현저히 낮기 때문에 탈착된 COR의 양이 많지 않았을 것이라 생각된다.

이론 부분에서 제시한 대로 IAS 이론을 적용한 역확산 모델에 의해 역확산 과정을 해석하고 역확산계수를 결정하였다. Figure 4 부터 Figure 6은 촉매 담체에서 COR이 탈착되어 나오는 과정과 TPP가 흡착하는 과정에 대해 역확산 모델을 적용하여 모사한 결과와 실험값을 나타낸 그림이다. Y축은 시간의 변화에 대한 성분별 농도의 분율로서 COR과 TPP의 흐름의 방향이 반대이므로 COR의 경우는 $(C_{bi}-C_{bi}^0)/C_{bi}^0$ 로 계산되며 TPP의 경우는 C_{bi}/C_{bi}^0 를 나타낸다. 역확산 모델을 적용하여 모사한 결과와 실험값은 비교적 잘 일치하였으며 이 결과로부터 역확산계수를 결정하였다.

Table 4는 TPP 용액을 주입한 경우에 대한 역확산계수를 정리한 것이다. TPP 용액에 의한 탈착에서 COR의 역확산계수는 비어

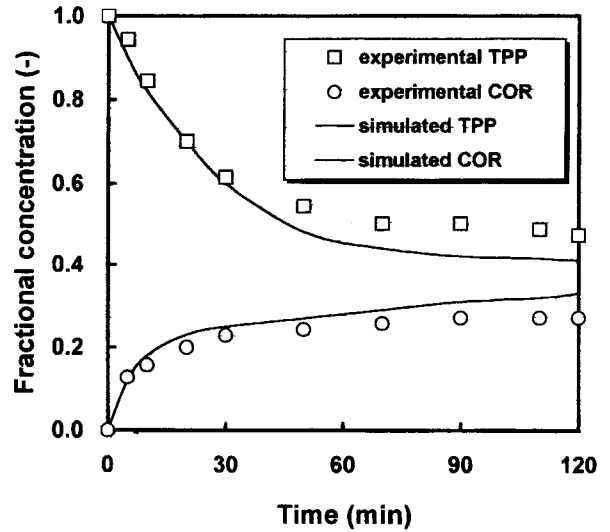


Figure 5. Experimental(symbol) and simulated(line) counter-diffusion curves of COR and TPP on Alumina-2 after injection of TPP solution at 298 K.

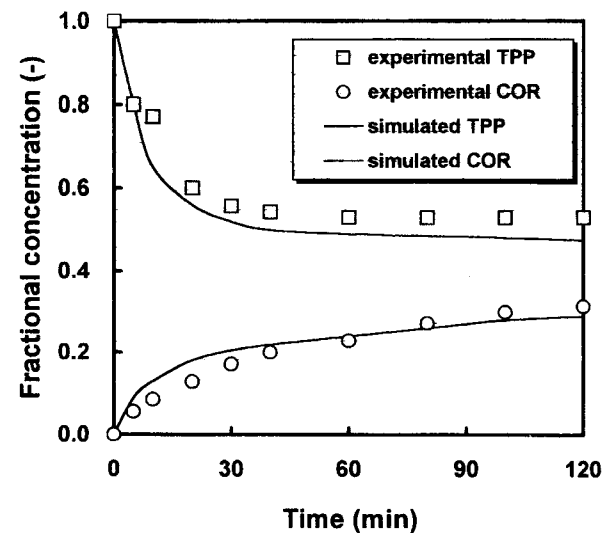


Figure 6. Experimental(symbol) and simulated(line) counter-diffusion curves of COR and TPP on Si-Al after injection of TPP solution at 298 K.

Table 4. Counter-diffusivities of Aromatic Compounds in the Catalyst Supports by Injection of TPP Solution at 298 K

Adsorbate	Adsorbent	$D_e^{a)}$ (m^2/sec)	$D_{ec}^{b)}$ (m^2/sec)	D_o/D_{ec} (-)
COR	Alumina-1	5.1×10^{-10}	4.2×10^{-15}	1.2×10^5
	Alumina-2	5.4×10^{-10}	5.1×10^{-15}	1.1×10^5
	Si-Al	6.6×10^{-10}	7.2×10^{-15}	0.9×10^5
TPP	Alumina-1	1.4×10^{-10}	5.4×10^{-11}	2.6
	Alumina-2	2.1×10^{-10}	6.8×10^{-11}	3.1
	Si-Al	3.6×10^{-10}	8.5×10^{-11}	4.2

^{a)} effective diffusivity, ^{b)} counter-diffusivity.

있는 세공내로의 유효확산계수에 비해 약 10^5 배 감소되었다. TPP 용액에 의한 COR의 역확산계수는 과량의 아세톤 주입에 의한 역확산 계수(Table 3)보다 그 값이 약간 작게 나타났다. 그러나 그 값은 의미있는 차이를 보이지 않고 $\sim 10^{-15}$ m²/sec의 비슷한 범위로 얻어졌다. 한편, 흡착되는 TPP의 역확산계수는 $\sim 10^{-11}$ m²/sec로 나타나 비어있는 세공내로의 확산에 의한 유효확산계수보다 1/10 정도 작아졌다. 이는 흡착-탈착에 의한 흐름의 교차로 인해 TPP가 세공내로 확산되는 속도가 지연되는 것으로 볼 수 있다.

이와 같이 계내에 주입하는 탈착제의 종류와 농도를 변화하여도 역확산계수는 비슷한 범위의 값을 나타내었다. 이는 세공내에 흡착된 물질이 탈착제에 의해 탈착되는 역확산의 경우, 세공내에서 흡착질과 탈착질의 흐름의 교차에 의한 시간의 지연과 탈착되는 물질과 흡착되는 물질의 교체에 의한 시간 지연의 효과가 역확산계수의 감소에 큰 영향을 미치는 것으로 설명할 수 있다.

5. 결 론

Coronene과 tetra-phenylporphine 등의 방향족 화합물이 알루미늄 등 촉매 담체에서 교차 흐름에 의한 역확산 과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

흡착평형을 이룬 coronene 용액에 과량의 아세톤을 탈착제로 주입한 경우 역확산 계수는 $\sim 10^{-15}$ m²/sec 범위에 있었다. 또한, 흡착평형 용액의 농도와 비슷한 tetra-phenylporphine 용액의 주입에 의한 확산 교차의 경우에도 역확산 계수는 $\sim 10^{-15}$ m²/sec 범위로 계산되었다. 세공내로 확산되는 tetra-phenylporphine의 역확산 계수는 유효확산계수 보다 1/10 정도 작은 $\sim 10^{-11}$ m²/sec 이었다.

흐름의 교차가 있는 역확산 과정에서 coronene의 역확산 계수는 두 경우에 모두 $\sim 10^{-15}$ m²/sec 범위로 근사한 값을 보여 역확산 계수의 결정에 크게 영향을 미치는 인자는 탈착제의 종류와 양에 의한 영향 보다 확산 흐름의 교차에 의한 영향임을 알 수 있었다.

단일성분의 Freundlich 흡착등온식 계수로 다성분계의 평형상태를 예측하는 IAS 이론을 도입한 역확산 모델을 이용하여 역확산 과정을 잘 모사할 수 있었으며 이로부터 역확산계수도 계산할 수 있었다.

사 용 기 호

- A : adsorption surface area per unit mass of adsorbent (m²/kg)
- a_p : particle radius (m)
- C₀ : concentration in particles at t=0 (kg/m³)
- C₁ : bulk concentration at t=0 (kg/m³)
- C_i : solution phase concentration of i-th adsorbate (kg/m³)
- C_{bi} : bulk phase concentration of i-th adsorbate (kg/m³)
- C_{bi}⁰ : initial bulk phase concentration of i-th adsorbate (kg/m³)
- C_p : pore liquid concentration in particles (kg/m³)
- C_{pi} : pore liquid concentration of i-th adsorbate (kg/m³)
- C_{si} : liquid phase concentration of i-th adsorbate at outer surface of particle (kg/m³)
- C_t : bulk phase concentration at time t (kg/m³)
- D_{ac} : apparent diffusivity for counter-diffusion (m²/sec)
- D_b : bulk diffusivity (m²/sec)
- D_e : effective diffusivity of adsorbate (m²/sec)
- D_{ec} : effective counter-diffusivity of adsorbate (m²/sec)
- D_{eci} : effective counter-diffusivity of i-th adsorbate (m²/sec)
- d_p : diameter of particle (m)

- k_i : Freundlich isotherm coefficient
- k_{fi} : interphase mass transfer coefficient of i-th adsorbate (m/sec)
- L_i : dimensionless coefficient defined in Eq. (2-14)
- M : Mass of adsorbent (kg)
- M_i : dimensionless coefficient defined in Eq. (2-15)
- n_i : Freundlich isotherm exponent
- N : number of adsorbate
- q_i : adsorbed phase concentration of i-th adsorbate (kg/kg)
- q_i⁰ : adsorbed phase concentration of i-th adsorbate in its single-species state (kg/kg)
- q_{Ai} : average adsorbent phase concentration of i-th adsorbate (kg/kg)
- q_{oi} : adsorbent phase concentration of i-th adsorbate in equilibrium with initial liquid phase concentrations (kg/kg)
- q_{pi} : pore solid phase concentration of i-th species (kg/kg)
- q_{si} : solid phase concentration at outer surface of particle of i-th species (kg/kg)
- q_T : total adsorbent phase concentration (kg/kg)
- R : gas constant
- r : coordinate
- r* : dimensionless coefficient defined in Eq. (2-19)
- T : adsorption temperature (K)
- t : time (sec)
- t* : defined as D_{pi}/a_p²
- T : temperature (K)
- V : volume of solution (m³)
- Z_i : mole fraction of i-th adsorbate in adsorbed phase (-)

그리스 문자

- α : defined as 3V/4πa_p³
- β_i : defined as q_{pi}/q_{oi}
- γ : defined as Δθ/(Δr²)²
- ε : porosity of adsorbent (-)
- λ : integration variable
- λ* : dimensionless λ, defined as D_{pi}λ/a_p²
- π_i : parameter presented in Eq. (2-28)
- ρ_p : particle density (kg/m³)
- τ : dimensionless time

무차원식

$$\alpha_i = \frac{C_p}{C_{bi}}$$

$$\alpha_{bi} = \frac{C_{bi}}{C_{bi}^0}$$

$$\alpha_{si} = \frac{C_{si}}{C_{bi}^0}$$

$$\beta_{Ai} = \frac{q_{Ai}}{q_{Ai}^0}$$

$$\beta_{pi} = \frac{q_{pi}}{q_{pi}^0}$$

$$L_i = \frac{k_{fi} a_p}{D_{eci}}$$

$$M_i = \frac{M q_{Ai}^0}{V C_{bi}^0}$$

$$\theta = D_{pl} \frac{t}{a_p^2}$$

$$\beta_i^* = \beta_{pi} \frac{\varepsilon C_{bi}^0}{\rho_p A_{Ai}^0} \alpha_i$$

$$\xi_i = \frac{C_{bi}^0 D_{eci}}{\rho_p A_{Ai}^0 D_{pl}}$$

$$r^* = \frac{r}{a_p}$$

참 고 문 헌

1. Y. T. Shah and J. A. Parakos, *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.*, **14**, 368(1975).
2. A. Chantong and F. E. Massoth, *AIChE J.*, **29**, 725(1983).
3. C. N. Satterfield, C. K. Colton, and W. H. Pitcher, *AIChE J.*, **19**, 628(1973).
4. C. N. Satterfield and J. R. Katzer, *Adv. Chem. Ser.*, **102**, 193(1971).
5. A. Chantong, Ph. D. Dissertation University of Utah, Salt Lake City, Utah, 1982.
6. R. H. Moore and J. R. Katzer, *AIChE J.*, **18**, 815(1972).
7. G. Seo and F. E. Massoth, *AIChE J.*, **31**, 494(1985).
8. 서 곤, *화학공학*, **22**, 1(1984).
9. 고태석, 정경환, *분석과학*, **8**, 205(1995).
10. G. Seo and H. Moon, *Korean J. of Chem. Eng.*, **2**, 173(1985).
11. H. Moon and W. K. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 162(1983).
12. H. Moon, J. W. Lee, and H. C. Park, *Korean J. Chem. Eng.*, **9**, 225(1992).
13. C. Tien, "Adsorption Calculations and Modeling", Butterworth-Heinemann (1994).
14. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1975).
15. A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **11**, 121(1965).
16. C. J. Radke and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **18**, 761(1972).
17. H. Moon and W. K. Lee, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1995(1986).
18. A. C. Lardon and C. Tien, *Chem. Eng. Commun.*, **29**, 339(1984).
19. H. Moon and C. Tien, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1269(1988).
20. H. Moon, H. C. Park, and W. K. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 250(1990).
21. J.-H. Yun, D.-K. Choi, S.-H. Kim, and H. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 369(1997).