

## $\gamma$ -Alumina에 담지된 산화구리에 의한 SO<sub>2</sub>의 제거에 관한 수치모사

전 범 주 · 홍 인 권 · 박 경 애 · 정 일 현

단국대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 12월 20일 접수, 1994년 4월 20일 채택)

### Mathematical Model for the Removal of SO<sub>2</sub> by the $\gamma$ -Alumina Impregnated with CuO

Bup Ju Jeon, In Kwon Hong, Kyung Ai Park, and Il Hyun Jung

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea  
(Received December 20, 1993, Accepted April 20, 1994)

**요 약 :** 세공분포가 서로 다른 두 종류(KHT, X-5)의  $\gamma$ -알루미나 pellet에 아황산가스를 흡착 제거시킬 경우 반응이 진행되면서 각각의 세공벽에 반응생성층이 형성되어 반응속도 상수( $K_v$ ), 세공률( $\epsilon_p$ ), 유효내부 확산계수( $D_e$ )의 변화와 세공반경이 줄어들어 세공막힘 현상이 일어나게 된다. 이들 영향을 고려하여 세공분포를 이용한 Random pore model로 최적반응온도 450°C에서 산화구리의 각 담지농도(4, 6, 8, 10wt%)와 아황산가스의 농도(1000, 2000ppm)에 대한 전환율을 수학적 모델로부터 계산하였다. 산화구리의 담지농도가 증가할수록 세공내의 유효반응 표면적과 세공률의 감소, 내부확산 저항의 증가, 미세세공의 세공막힘 현상으로 전환율은 감소하였다. 총괄 전환율은  $\gamma$ -알루미나 pellet의 표면 국부 전환율에 크게 의존하였으며 산화구리의 담지농도가 낮고 아황산가스의 농도가 클수록 증가하였다. 반응기에 유입되는 아황산 가스의 유속은 반응초기 CuO의 전환율에 영향을 주었고 세공분포가 발달하여 세공율이 큰  $\gamma$ -알루미나 pellet일수록 전환율은 높게 나타났다.

**Abstract:** Numerical solutions were obtained to the model equations for various of the parameters characterizing the pore structure, effective internal diffusion, and the chemical reaction constant. The conversion was decreased with the cause of pore closure at the surface of reacting particles, reduction of porosity, surface area of reaction and effective diffusion coefficient in the solid with the progress of reaction. Total conversion was strongly dependent on the local conversion at surface. According to the decreasing of impregnated concentration of the copper oxide and the increase of the flue gases concentration, total conversion was increased. The conversion was affected by gas flow rate and pore size distribution in the reacting solid.

#### 1. 서 론

배출가스 중 대기오염의 높은 비중을 차지하고 있는 아황산가스를 제거하기 위한 탈황공정은 습식 탈

황공정과 건식 탈황공정으로 대별되며, 특히 건식 탈황공정은 배출가스를 냉각시키지 않고 직접 처리할 수 있을 뿐만 아니라 제거효율이 90% 이상 되며 폐기물처리, 폐수발생으로 인한 2차 수질오염 등의 제

반문제를 해결할 수 있는 장점이 있으므로 습식 탈황 공정 보다 공업적 가치가 높게 평가되고 있다.

$\gamma$ -알루미나에 담지된 산화구리와 아황산가스의 반응은 비촉매 기체-고체반응(Non-catalytic gas-solid reaction)으로 화학반응, 열전달, 물질전달, 담체의 기하구조변화 등의 물리화학적 영향이 고려되어야 하므로 해석이 매우 복잡하고, 그 해석을 위해 많은 수학적 모델이 제시되어 왔으며 발전과정은 Fig. 1과 같다[1-6].

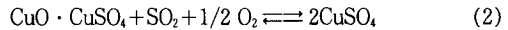
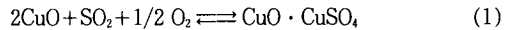
금속 산화물을 담지시킨 산화물 흡착제를 이용한 아황산가스의 제거효율은 담체의 종류, 세공률과 세공분포의 영향을 크게 받는다[7-11]. 아황산가스의 흡착반응은 금속 산화물의 담지농도에 따라 세공벽에 담지된 담지두께가 변하기 때문에 세공률과 세공분포가 달라지게 되며 이 영향으로 유효반응 비표면적이 낮아져서 제거효율이 낮아진다. 거대세공의 경우 담지농도가 증가함에 따라 세공크기가 줄어들고, 미세 세공에서 세공막힘 현상에 의하여 세공률이 떨어진다.

또한 반응물과 생성물의 물체적 차이로 인해 세공율과 세공분포가 변하게 되어 반응속도상수와 유효확산계수에 영향을 미친다[12-14]. 이러한 현상들을 고려할 때 최적 담지농도의 선정은 아황산가스의 흡착 제거 효율에 중요한 요인으로 작용한다.

따라서 건식 탈황공정을 이용하여 세공발달로 인한 비표면적이 크고 산화구리와 아황산가스의 반응온도와 소성온도에서 열적 안정성이 높아 구조변화가 없기 때문에 담체로 널리 이용되는  $\gamma$ -알루미나에 산화구리를 4, 6, 8, 10wt%로 담지시켰을 때 Pellet에 세공분포의 변화[15]로부터 Random pore model을 도입하여 반응의 진행에 따른 생성층의 형성으로 인한 반응속도상수, 세공률의 변화, 내부확산저항의 변화 그리고 세공막힘 현상을 고려하였다. 최적반응온도(450°C)에서 산화구리의 담지농도 및 공급되는 반응물의 농도와 유속이 아황산가스의 제거효율에 미치는 영향과 반응시간 동안 세공 내에서의 반경방향의 농도변화에 대한 관계로부터 전산모사(Computational simulation)에 의해 산화구리의 전환율을 예측하였다.

## 2. 이 론

$\gamma$ -알루미나 pellet에 담지된 산화구리와 아황산가스의 반응기구는 350~450°C의 온도범위에서 Cupric Oxysulfate를 거쳐 황산 제2구리가 생성되는 연속 2단계 메카니즘으로 다음과 같다.



J. G. Yates와 R. J. Best[16]의 실험결과에 의하면 이 반응에서 (1)단계 반응속도 상수의 값은 (2)단계 반응속도 상수값의 50배 정도에 달하므로 (2)단계 반응이 속도결정 단계가 되며, (2)단계 반응에서 초기 아황산가스의 농도가 아주 작고, 산소가 과량으로 도입될 경우 1차반응으로 가정할 수 있다. 그리고 두 분자의 산화구리가 반응하여 두 분자의 황산구리를 생성하며 각각의 몰부피는 12.2cm<sup>3</sup>/g-mol, 44.48cm<sup>3</sup>/g-mol이므로 생성층이 형성됨에 따라 세공은 줄어들며 반응경계면이 증가하게 된다. 따라서 세공율이 감소함에 따라 유효확산 계수와 반응속도상수가 변하게 되어 세공내의 농도 분포가 달라지게 된다.

세공벽의 생성층을 형성할 때까지는 다음의 4단계에 걸친 물질이동이 일어난다.

- ① Pellet 주위로 반응기체의 물질전달
- ② Pellet 내부의 세공을 통한 유효확산
- ③ 세공벽에 형성된 생성층을 통한 표면확산

Analysis method

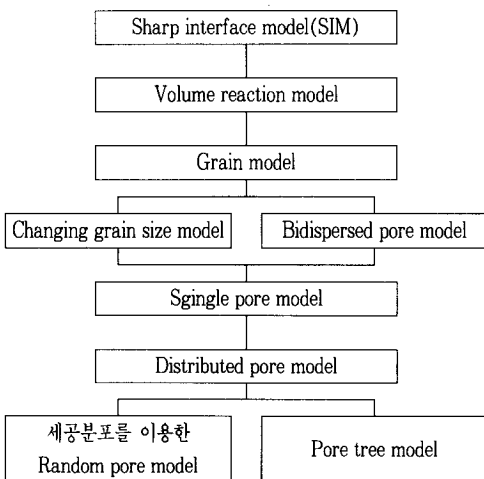


Fig. 1. Developments in the mathematical modeling of noncatalytic gas-solid reactions.

④ 반응경계면에서 1차 표면반응

2. 1. 입자 내의 확산모델

산화구리가 담지된  $\gamma$ -알루미나 pellet 내에서의 아황산가스 농도분포는 세공 내의 유효확산 계수와 반응속도 그리고 세공물에 의해 결정되며 모델을 결정하기 위하여 다음과 같이 가정하였다.

- ① Pellet은 일정한 형태의 구형이다.
- ② Pellet 내에 분포된 세공들은 무질서하게 배열된 원통형이다.
- ③ Pellet 내에서는 등온반응이다.

Fig. 2(a)는 아황산가스의 초기농도가 C<sub>A0</sub>이고, 미세 세공이 무질서하게 배열된 반경 R을 갖는 구형  $\gamma$ -알루미나 pellet을 나타낸 그림이며, Fig. 2(b)는  $\gamma$ -알루미나 pellet에 산화구리가 담지된 세공내에서 화학반응의 진행으로 생성층이 형성되어 세공반경 x가 줄어들고 반응경계면은 확장되는 것을 나타낸다.

$\gamma$ -알루미나 Pellet의 반경 r과 r +  $\Delta r$ 에서 반응가

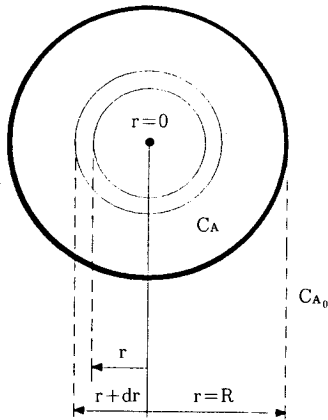


Fig. 2(a) Schematic diagram of the  $\gamma$ -Alumina pellet.

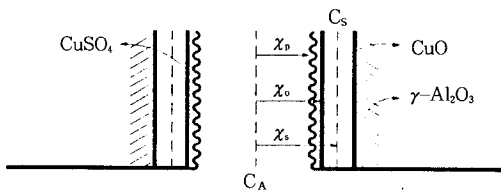


Fig. 2(b) Geometric changes in the cylindrical pore due to chemical reaction forming a product with a different molar volume than that of the product.

스에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$\epsilon(\xi) \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \cdot D_e(\xi) \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r}] - \nu_A \cdot K_s(\xi) \cdot C_A \quad (3)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\nu_s}{1 - \epsilon_0} \cdot K_s(\xi) \cdot C_A \quad (4)$$

I.C.  $C_A = C_{A0}, \xi = 0, \text{ at } t = 0 \quad (5)$

B.C. 1  $-D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} = K_s(C_A - C_{A0}) \text{ at } r = R \quad (6)$

B.C. 2  $\frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \text{ at } r = 0 \quad (7)$

2. 2. 세공 내의 확산모델

반응이 진행됨에 따라  $\gamma$ -알루미나 pellet의 세공에 생성되는 생성물층은 세공물과 반응속도상수, 유효확산 계수에 큰 영향을 미친다. 반응표면에서 농도 C<sub>s</sub>에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} [x D_s \frac{\partial C_s}{\partial x}] \quad (8)$$

(8)식에 대한 경계조건은 다음과 같다.

B.C. 1  $C_s = C_A, \text{ at } x = x_p \quad (9)$

B.C. 2  $-D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} = \nu_A K_s C_s \text{ at } x = x_s \quad (10)$

(8)식에서 Pseudo-steady state라 가정하고 (9), (10)식의 경계조건을 이용하여 적분하면 다음과 같은 반응표면에서의 농도관계를 얻을 수 있다.

$$C_s(x_s) = \frac{C_A}{1 + \frac{\nu_A K_s x_s}{D_s} \ln \left[ \frac{x_s}{x_p} \right]} \quad (11)$$

생성층 내에서의 농도구배는 세공표면보다 작으나 반응표면에서의 농도를 C<sub>s</sub>로 일정하다고 보았을 때 확장되는 반응경계면의 반경변화는 다음과 같다.

$$\left[ \frac{\partial x_s}{\partial t} \right] = \frac{\nu_s K_s C_A}{1 + x_s \left[ \frac{\nu_A K_s}{D_s} \right] \ln \left[ \frac{x_s}{x_p} \right]} \quad (12)$$

Galvalas[17]는 무한히 긴 직선세공들이 모여 Pellet를 형성한다고 보았으며 면적밀도 함수  $\sigma(x)$ 와 길이밀도 함수  $l(x)$ 의 관계로부터, 반응생성물의 영향으로 세공반경의 감소속도에 대한 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial x_p}{\partial t} = \frac{\partial x_s}{\partial t} \left[ (Z-1) \frac{(1-\epsilon_s)x_s}{(1-\epsilon_0)x_p} \right] \quad (13)$$

I.C.  $x_s(x_0, 0) = x_p(x_0, 0) = x_0 \text{ at } t = 0 \quad (14)$

선밀도 함수  $l(x)$ 를 도입하여 세공율의 변화는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\epsilon_p = 1 - \exp[-\pi \sum_{i=0}^N l_{oi} x_{pi}^2], \quad \epsilon_r = 1 - \exp[-\pi \sum_{i=0}^N l_{oi} x_{ri}^2] \quad (15)$$

각 세공들의 길이는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$l_{oi} = \frac{1}{\pi x_{oi}^2} \ln \left[ \frac{1 - \sum_{j=i+1}^N (\epsilon_{oj})}{1 - \sum_{j=1}^N (\epsilon_{oj})} \right] \quad (16)$$

세공반경이  $x_{pi}$ 일 때 각 세공반경에 해당하는  $\epsilon_{pi}$ 는 다음과 같다.

$$\epsilon_{pi} = \exp[-\pi \sum_{j=i+1}^N l_{oj} x_{pj}^2] - \exp[-\pi \sum_{j=1}^N l_{oj} x_{pj}^2] \quad (17)$$

고체의 전환율은  $\epsilon_p$ 와  $\epsilon_r$ 의 관계로 나타내면 다음과 같다.

$$\xi = \frac{\epsilon_o - \epsilon_p}{(Z-1)(1-\epsilon_o)} = \frac{\epsilon_r - \epsilon_o}{(1-\epsilon_o)}$$

여기서

$$\epsilon_r = \epsilon_o + (\epsilon_o - \epsilon_p)/(Z-1) \quad (18)$$

2.3. 유효확산계수( $D_e$ )

Pellet내의 유효확산계수(Effective diffusion coefficient)는 반응의 진행에 따라 변하는 각각의 세공물을 고려하여 누선헌산(Knudsen diffusion)과 벌크확산(Bulk diffusion)으로 다음과 같이 나타내어 진다.

$$D_e = \frac{1}{\eta} \sum_{i=m}^N D_A(x_{pi}) \epsilon_{pi} \quad (19)$$

$$\frac{1}{D_A(x_p)} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}(x_p)} \quad (20)$$

$$\text{누선헌산계수}(D_K) : D_K(x_{pi}) = 9700(x_{pi})(T/\bar{M})^{1/2} \quad (21)$$

벌크확산( $D_{AB}$ ) : 이 성분 가스혼합물의 벌크확산은 Lennard-Jones식으로부터 비극성 가스에 대한 Chapman-Enskog kinetic이론에 의하여 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{[T^3(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (22)$$

2.4. 외부 물질전달계수(Kg)

외부확산은 Ranz와 Marshall에 의하여 나타내어진

식에 따르면 다음과 같다.

$$N_{Sh} = \frac{2RK_c}{D_{AB}} = 2.0 + 0.6S_c^{1/2} Re^{1/2}, \quad 0 < Re < 200 \quad (23)$$

여기에서

$$N_{Re} = \frac{AG}{\mu_{mix}}, \quad N_{Sc} = \frac{\mu_{mix}}{\rho D_{AB}}, \quad \mu_{mix} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \mu_i}{\sum_{i=1}^N x_i \phi_i}$$

$$\phi_i = [\frac{1}{8}]^{1/2} [1 + \frac{M_i}{M_1}]^{-1/2} [1 + [\frac{\mu_i}{\mu_1}]^{1/2} [\frac{M_i}{M_1}]^{1/4}]^2$$

2.5. 반응속도상수의 계산(Kv)

$$R_v = \nu_A K_V(\xi) C_A \quad (24)$$

반응표면의 모든 위치에서 반응속도는 다음과 같이 나타내었다.

$$R_v = \frac{1}{\nu_s} \sum_{i=m}^n [\frac{\partial x_{ri}}{\partial t}] \sigma_{ri} \quad (25)$$

여기서  $\sigma_{ri} = 2\pi(1-\epsilon_r)x_{ri}l_{oi}$

따라서 (12)식을 (25)식에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$R_v = \frac{1}{\nu_s} \sum_{i=m}^n \frac{\nu_s K_s C_A 2\pi(1-\epsilon_r)x_{ri}l_{oi}}{1 + \frac{x_{ri}\nu_s K_s}{D_s} \ln[\frac{x_r}{x_p}]} \quad (26)$$

$$K_v = K_s \sum_{i=m}^n \frac{C_A 2\pi(1-\epsilon_r)x_{ri}l_{oi}}{1 + \frac{x_{ri}\nu_s K_s}{D_s} \ln[\frac{x_r}{x_p}]} \quad (27)$$

$\gamma$ -알루미나 pellet은 일본 Nishio company의 KHT, X-5제품으로 95% 이상의  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 와 미량의  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  등으로 구성된 직경이 0.3cm인 구형 pellet으로 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical Properties of  $\gamma$ -Alumina[15]

Properties	Type	KHT	X-5
Surface area(m <sup>2</sup> /g)		33	25
True density(g/cm <sup>3</sup> )		3.8	3.4
Pore volume(cm <sup>3</sup> /g)		0.41	0.33
Partical diameter(cm)		0.3	0.3
Surface diffusion coefficient(cm <sup>2</sup> /min)		0.04348	0.03804
Surface reaction constant(cm/min)		0.010986	0.010505

2.6. 수치해석

모델의 수치해를 얻기 위하여 차분화(Explicit finite differentiation)한 후 Runge Kutta fourth order 로 (3)식과 경계조건과 초기조건 (5)~(7)식을 정리 하면 다음과 같은 차분방정식으로 표시할 수 있다.

$$A_{ij} C_{Ai-1j} + C_{ij} C_{Ai+1j} = B_{ij} C_{Aij} \quad (28)$$

i) 입자의 표면(i=1)

$$(Q_{11j} + Q_{31j}) + C_{A1-1j} = (Q_{11j} + Q_{21j} + Q_{31j}) C_{A1j} \quad (29)$$

ii) 입자의 중심(i=m)

$$P_{1m-1j} C_{Am-2j} = (P_{1m-1j} + P_{2m-1j}) C_{Am-1j} \quad (30)$$

경계조건

$$C_{Am, j} = C_{Am-2, j} \quad (31)$$

$$-D_e(\xi)_{ij} \frac{C_{A2p, j} - C_{A0p, j}}{2\Delta r} = K_g(C_{A1, j} - C_{A0, j}) \quad (32)$$

여기서

$$A_{i, j} = \frac{D_e(\xi)_{i, j}}{\epsilon_p(\xi)_{i, j}} \frac{1}{\Delta r} \left[ \frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{r_{i, j}} \right] \quad Q_1 = \frac{2[D_e(\xi)_{1, j}]}{\Delta r^2 [\epsilon_p(\xi)_{1, j}]}$$

$$B_{i, j} = \frac{1}{\epsilon_p(\xi)_{i, j}} \left[ \frac{2D_e(\xi)_{i, j}}{\Delta r^2} + \nu_A K_v(\xi)_{i, j} \right] \quad Q_2 = \nu_A \frac{K_v(\xi)_{1, j}}{\epsilon_p(\xi)_{1, j}}$$

$$C_{i, j} = \frac{D_e(\xi)_{i, j}}{\epsilon_p(\xi)_{i, j}} \frac{1}{\Delta r} \left[ \frac{1}{\Delta r} - \frac{1}{r_{i, j}} \right] \quad Q_3 = \frac{2K_g}{\epsilon_p(\xi)_{1, j}} \left[ \frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{r_{1, j}} \right]$$

$$P_{1m-1, j} = \frac{D_e(\xi)_{m-1, j}}{\epsilon_p(\xi)_{m-1, j}} \quad P_{2m-1, j} = \frac{K_v(\xi)_{m-1, j}}{\epsilon_p(\xi)_{m-1, j}}$$

세공분포를 이용하여 각 담지농도에 따라 담지두께를 고려함으로써 변하는 세공률  $\epsilon_{0i}$ 와 세공반경  $x_{0i}$ 를 구하였다. 입자의 시간과 농도변화에 따라 n개의 세공률  $\epsilon_{pi}$ 와 세공반경  $x_{0i}$ 값의 변화를 Runge-Kutta fourth order법으로 시행오차(Trial and error)법에 의한 허용 오차범위를 10<sup>-4</sup>으로 하여 n개의 세공률  $\epsilon_{pi}$ 와  $\epsilon_{ni}$ 를 계산하였다. n개의 각 세공률  $\epsilon_{pi}$ 의 합으로부터 총괄세공률  $\epsilon_p$ 를 계산하였으며 이 값으로부터 유효확산계수(D<sub>e</sub>), 반응속도상수(K<sub>v</sub>)값을 농도와 시간에 대하여 구하였다.

pellet 내의 농도 분포를 계산하기 위해서 차분화한 후 반경 r의 위치에 따라 이미 결정된 C<sub>i, j</sub>(r=i, t=j)를 Cubic spline interpolation으로 시간과 위치에 따라 변하는 D<sub>e(i+1, j+1)</sub>, K<sub>v(i+1, j+1)</sub>,  $\epsilon_{i+1, j+1}$ 를 구하였고 Runge-Kutta fourth order로 농도분포를 구하였다. 이와 같은 방법으로 i=1, n, j=1, m에 대하여 국부 전환율을 얻었다. 수치해를 얻기 위한 알고리즘은 Fig. 3에 나타내었다.

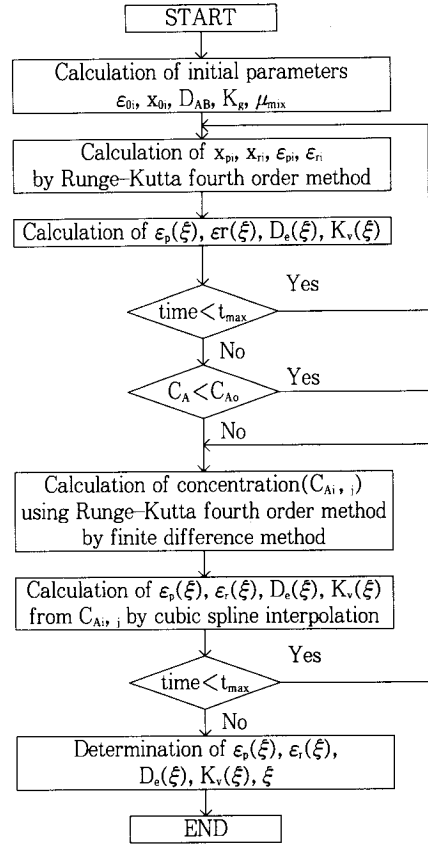


Fig. 3. Algorithm for numerical solution.

3. 결과 및 고찰

세공률과 세공분포가 서로 다른 두 종류의  $\gamma$ -알루미나 pellet(KHT, X-5)에 함침시킨 CuO의 농도(4, 6, 8, 10wt%)와 아황산가스의 농도(1000, 2000 ppm)에 대하여 일정한 온도 450°C에서 CuO의 전환율을 구하였으며, 반응이 진행됨에 따라 생성물층의 형성에 의한 pellet의 세공률 변화를 구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

3.1. 담지농도에 따른 CuO 전환율의 변화

CuO의 담지농도가 증가됨에 따라 산화구리가 담지된  $\gamma$ -알루미나 Pellet의 세공률과 세공 분포가 변하여 유효반응 비표면적이 감소되고 내부확산저항이 증가되어  $\gamma$ -알루미나 pellet 내의 농도분포와 CuO의 전환율에 큰 차이를 보였다. 아황산가스가  $\gamma$ -알루미

나 pellet 내부로 확산되면서 내부확산 저항은 증가되고, 또한 반응의 진행으로 생성층이 형성되어 내부확산 저항은 더욱 증가하게 된다. 이들 영향을 고려하여 일정한 초기 아황산가스 농도(1000, 2000ppm)를 반응시간 5분 경과 후 Pellet 내에서 아황산가스의 농도변화를 구한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 pellet 표면에서 반응가스의 농도차는 크게 나타난 반면 Pellet 내부로 들어갈수록 내부확산저항의 증가로 초기 아황산가스 농도와 무관하게 미소한 차이를 보이고 있으며, 급격히 감소하여 아주 작은 값을 나타냈다.

CuO의 전환율은 반응이 진행됨에 따라 생성층에 의해 변하는 세공률의 함수 관계식으로부터 구해졌으며 아황산가스의 농도(2000ppm)와 CuO의 담지농도가 4, 6, 8wt%일 때 반응시간의 변화에 대한 국부 전환율(local conversion)을 구한 결과 Fig. 5와 같이 반응표면( $R_1$ )에서의 국부 전환율은 크게 나타난 반면  $\gamma$ -알루미나 pellet의 내부로 향할수록 유효확산저항이 증가되고, 반응에 의한 세공반경의 감소로 인한 내부확산저항의 증가 때문에 반응시간이 증가함에 따라 전환율의 증가 속도가 감소함을 알 수 있었다.

CuO의 담지농도가 4, 6, 8, 10wt%이고 아황산가스의 농도가 1000ppm일 때 국부 전환율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.  $\gamma$ -알루미나 pellet 표면( $R_1$ )의 국부 전환율이 크게 지배적이었으며, 담지농도가 증가하면서 국부 전환율이 감소하는데 그 이유는  $\gamma$ -알

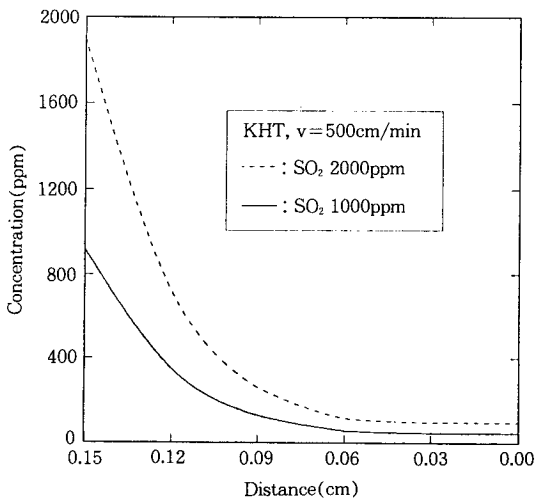


Fig. 4. Variations of SO<sub>2</sub> concentration with distance from the pellet surface.

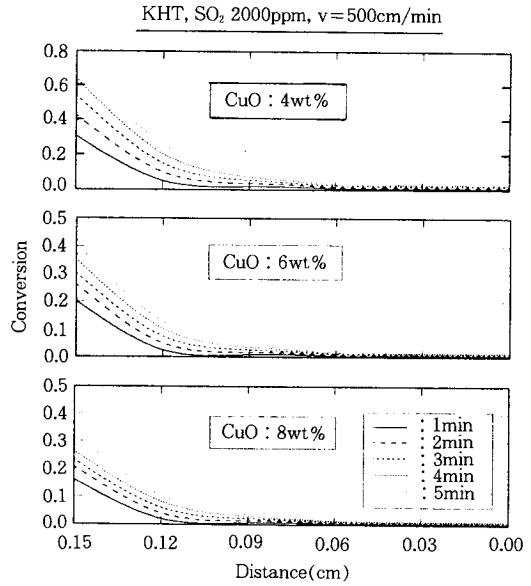


Fig. 5. Variations of the local conversion with distance from the pellet surface.

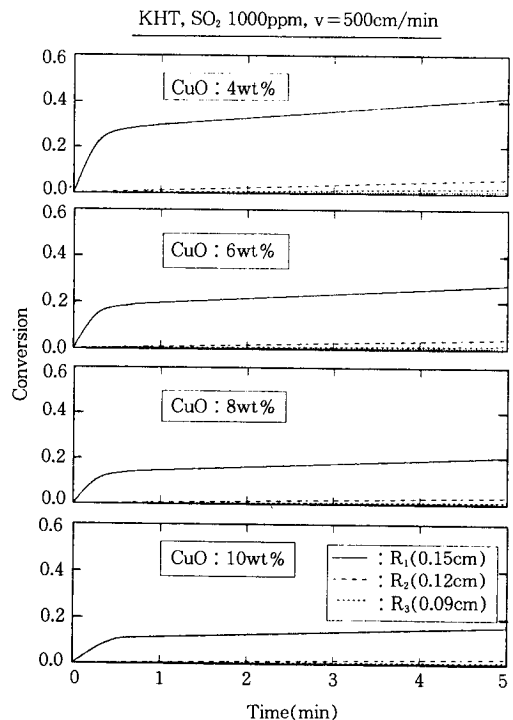


Fig. 6. Comparisons of the local conversion with the impregnated concentration of CuO in  $\gamma$ -alumina(KHT).

루미나 pellet의 내부에서 유효확산 저항이 외부물질 전달저항보다 크기 때문임을 알 수 있다.

3. 2. 유속 변화에 따른 CuO 전환율의 변화

$\gamma$ -알루미나 pellet 표면에서의 국부 전환율은 또한 외부 물질전달에 의한 아황산가스의 농도에 의존하게 되므로 유속을 변화시켰을 때 산화구리의 전환율 변화를 살펴 보았다.  $\gamma$ -알루미나 KHT물질을 사용하여 공급되는 아황산가스의 유속을 각각 100, 500cm/min으로 하였을 때 입자 레이놀즈 수에 따른 물질전달계수를 Table 2에 수록하였다.

아황산가스의 농도변화에 대하여 물질전달계수와 레이놀즈 수는 거의 변화가 없었으며, pellet 표면에 아황산가스의 농도는 유속의 영향을 받으므로 유속을 5배 증가시켰을 때 물질전달계수는 1.3배 정도 크게 나타났다.

Fig. 7은 아황산가스의 농도(1000, 2000ppm)와 CuO의 담지농도가 6wt%일 때 공급되는 아황산가스

Table. 2. Comparisons of the Mass Transfer Coefficient with Gas Flow Rate

SO <sub>2</sub> Gas	100cm/min		500 cm/min	
	N <sub>Re</sub> (-)	Kg/(cm·min)	N <sub>Re</sub> (-)	Kg/(cm·min)
1000(ppm)	1.8932	153.29	9.4662	198.92
2000(ppm)	1.8944	153.29	9.4721	198.93

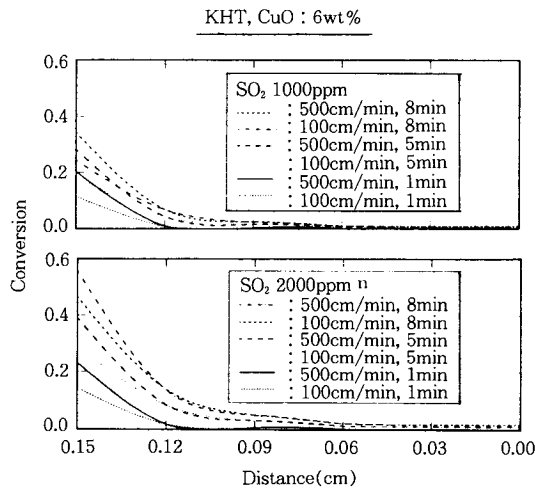


Fig. 7. Variations of the local conversion with the distance from the pellet surface.

의 유속에 따른 국부 전환율의 변화를 나타내었다. Fig에서 보는 바와 같이 전환율은  $\gamma$ -알루미나 pellet의 표면에서 아황산가스의 유속변화에 큰 차이를 보이고 있으나  $\gamma$ -알루미나 pellet 내부로 향할수록 유속의 영향을 거의 받지않음을 확인할 수 있다.

국부 전환율은  $\gamma$ -알루미나 pellet의 임의 지점에서 아황산가스과 산화구리의 반응시간에 따른 전환율로써 동일한 반응시간에 대하여  $\gamma$ -알루미나 pellet의 각각 위치에서 전환율은 서로 다르게 나타난다. 그리고 총괄 전환율은 반응시간에 따른  $\gamma$ -알루미나 pellet의 모든 위치에서 전환율로  $\gamma$ -알루미나 pellet반경의 비율을 고려하여 각각 위치에서 국부 전환율의 합으로부터 구하였다.

Fig. 8은 동일한 담지농도에 대하여 아황산가스의 농도와 유속의 변화에 따른 국부 전환율과 총괄 전환율을 비교하였다. 아황산가스 농도 1000ppm과 2000 ppm에 대하여 R<sub>1</sub>( $\gamma$ -알루미나 pellet 표면)과 R<sub>2</sub>(R=0.12cm)위치에서 아황산가스의 유속이 각각 500 cm/min, 100cm/min일때  $\gamma$ -알루미나 pellet 표면에서 국부 전환율은 큰 차이를 나타내고 있으며, R<sub>2</sub>위치에서 국부 전환율의 변화는 거의 없다. 따라서 유속의 변화는 단지 pellet 표면의 전환율에만 영향을 줌을 알 수 있다. 반응초기의 총괄 전환율은 아황산

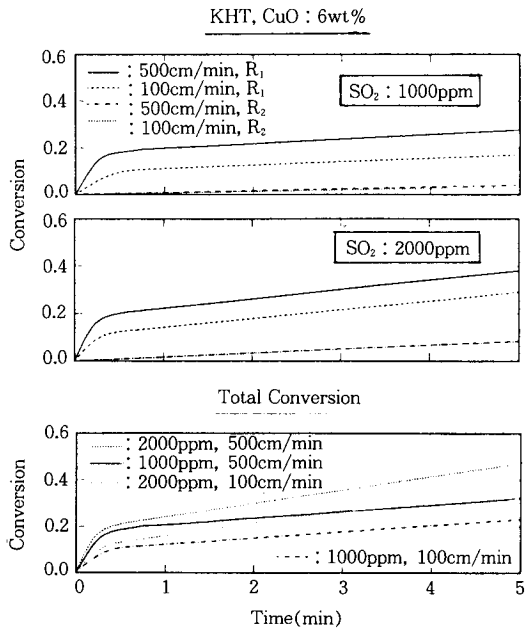


Fig. 8. Comparisons of the total conversion and local conversion with time.

가스의 초기 농도의 영향보다 유속의 영향을 크게 받으나, 반응시간이 3분 경과한 후부터는 아황산가스의 농도가 1000ppm, 유속이 500cm/min인 조건보다 농도가 2000ppm, 유속이 100cm/min인 조건에서 총괄 전환율이 높게 나타났다.

따라서 반응시간이 경과함에 따라 유속의 영향보다 아황산가스의 농도가 클수록 총괄 전환율이 증가한다는 것을 알 수 있다.

4.3. 세공률과 세공 분포가 다른 물질에 대한 CuO 전환율의 변화

$\gamma$ -알루미나 pellet의 세공분포는 산화구리의 담지 능력뿐만 아니라 아황산가스의 반응흡착 제거효율에 큰 영향을 준다. 산화구리의 담지농도에 따른 세공분포의 변화는 미세 세공이 발달할수록 세공률과 비표면적이 크게 나타났다[15].

세공률과 세공 분포가 다른 두 종류의  $\gamma$ -알루미나 pellet KHT와 X-5에 대한 전환율의 변화를 살펴 본 결과는 다음과 같다.

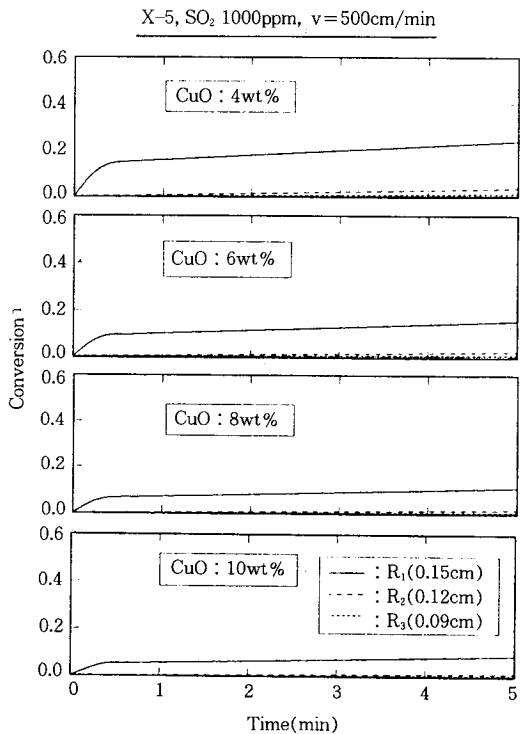


Fig. 9. Comparisons of the local conversion with the impregnated concentration of CuO in  $\gamma$ -alumina(X-5).

Fig. 6과 동일하게 세공 분포가 다른 X-5의 국부 전환율을 Fig. 9에 나타내었으며, 동일한 담지농도에 대하여 세공 분포가 서로 다른 KHT형과 X-5를 비교하였을 때 같은 경향을 보였고 세공구조의 발달 정도에 따라 국부 전환율에 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 동일한 담지농도에 세공 분포가 다른 물질을 아황산가스의 농도 1000ppm과 2000ppm대하여 국부 전환율을 나타내었다. Table. 1에 나타난 바와 같이 미세 세공의 세공부피가 크고 반응표면적이 큰 KHT의 경우 국부 전환율은 크게 나타났으며, 이로부터 세공 분포는 전환율에 큰 영향을 줌을 알 수 있다.

$\gamma$ -알루미나 pellet의 표면으로부터 각 위치에서의 국부 전환율로 총괄 전환율을 구하였으며 아황산가스의 농도가 1000, 2000ppm일 때 각 담지농도(4, 6, 8, 10wt%)와 시간의 변화에 따른 총괄 전환율을 Fig. 11에 나타냈다. Fig. 6, 10의 결과에 나타난 바와 같이 각 담지농도에 따른 총괄 전환율은 pellet 표

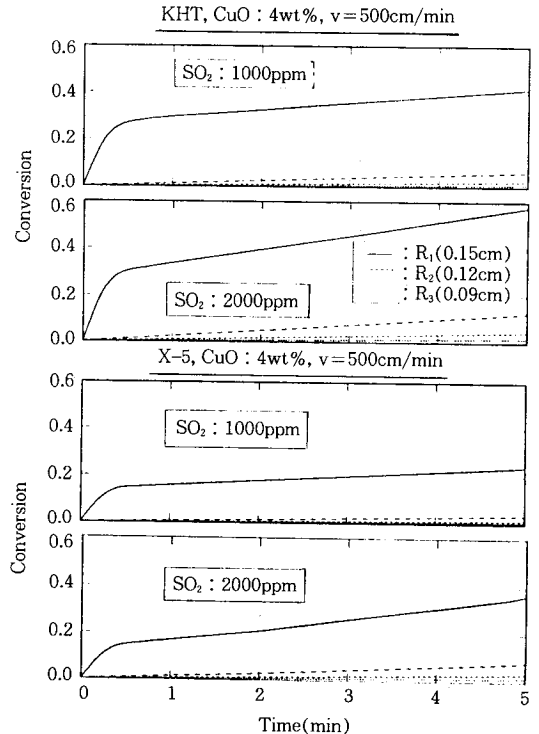


Fig. 10. Comparisons of the local conversion with the impregnated concentration of CuO in  $\gamma$ -alumina(KHT, X-5).



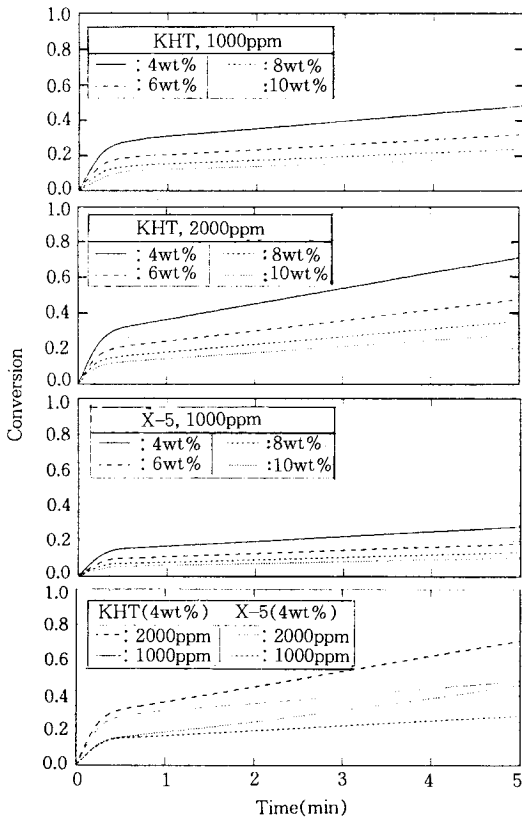


Fig. 11. Comparisons of the total conversion with  $\gamma$ -alumina type.

면인 R<sub>1</sub> 위치에서의 국부 전환율에 크게 의존하였고, 아황산가스의 농도가 1000ppm인 경우 세공 분포가 서로 다른 KHT와 X-5의 총괄 전환율을 비교하였을 때 세공분포가 발달한 KHT가 전반적으로 크게 나타났다. KHT와 X-5의 CuO 담지농도가 4wt%이고, 아황산가스의 농도가 1000, 2000ppm인 경우 총괄 전환율은 반응초기에 세공구조의 영향을 크게 받았으나 반응시간이 경과할수록 아황산가스의 농도가 CuO의 총괄 전환율에 영향을 주었다.

따라서 아황산가스의 농도가 크고 CuO의 담지농도가 작을 때 전환율이 최대가 됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. 초기 아황산가스의 농도를 1000, 2000ppm으로 하였을 때  $\gamma$ -알루미나 pellet의 표면에서 아황산가스

의 농도차이는 크게 나타났으나 pellet 내부로 향할수록 내부확산저항이 크게 작용하여 초기 아황산가스의 농도와 무관하게 pellet 내에서 아황산가스의 농도분포는 미소한 차이를 나타냈다.

그리고 CuO의 담지농도가 증가함에 따라  $\gamma$ -알루미나 pellet의 초기 세공률이 작아지고 반응이 진행되면서 반응생성층의 형성으로 인하여 세공벽에서 유효 반응표면적의 감소와 표면확산 저항이 증가하게 되어 CuO의 전환율 변화는 반응시간의 변화에 따라 감소하였다.

2. 총괄전환율은  $\gamma$ -알루미나 pellet 표면의 국부 전환율에 크게 의존하였으며, 공급되는 아황산가스의 유속은 반응초기의 CuO 전환율에 영향을 주었으나 반응시간이 길어지고  $\gamma$ -알루미나 pellet의 내부로 향할수록 유속의 영향보다 아황산가스의 초기 농도에 크게 의존하였다.

3.  $\gamma$ -알루미나 pellet의 미세 세공이 발달하여 세공률이 큰 세공 분포를 갖는  $\gamma$ -알루미나 pellet일수록 CuO의 총괄 전환율은 높게 나타났으며 위의 결론들을 이용하여  $\gamma$ -알루미나 pellet 1개에 대한 시간과 전환율의 관계로부터 고정층 반응기를 이용한 건식 탈황공정에서 산화구리가 담지된  $\gamma$ -알루미나 pellet의 충전 깊이에 따른 전환율을 예측할 수 있고 충전제에 의한 제거효율을 얻을 수 있는 자료를 제공할 수 있다.

#### 사용기호

- $C_{A0}$  : Concentration of gases in bulk[gmol/cm<sup>3</sup>]
- $C_A$  : Concentration of the reactant gas [gmol/cm<sup>3</sup>]
- $C_S$  : Concentration of gas in product layer[gmol/cm<sup>3</sup>]
- $A$  : Diameter of the particle[cm]
- $D_e$  : Effective diffusion coefficient in the particle [cm<sup>2</sup>/s]
- $D_s$  : Diffusion coefficient in the product layer [cm<sup>2</sup>/s]
- $D_{AB}$  : Bulk diffusion coefficient of gaseous reactant[cm<sup>2</sup>/s]
- $D_{KA}$  : Knudsen diffusion coefficient in a pore [cm<sup>2</sup>/s]
- $G$  : Mass velocity [g s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>]

$K_g$  : Mass transfer coefficient[cm/s]  
 $K_s$  : Surface reaction rate constant[cm/s]  
 $K_v$  : Effective reactivity of porous matrix[s<sup>-1</sup>]  
 $l_0$  : Initial length of a pore[cm]  
 $M_A$  : Molecular weight of air[g/gmol]  
 $M_B$  : Molecular weight of SO<sub>2</sub>[g/gmol]  
 $M$  : Mean molecular weight[g/gmol]  
 $m$  : Index of least pore size that is still active[-]  
 $N$  : Nth pore size of a discrete distribution[-]  
 $R$  : Radius at time t=0[cm]  
 $r$  : Radial distance in a pellet[cm]  
 $R_e$  : Reynolds number[-]  
 $S_c$  : Schmitt number[-]  
 $S_h$  : Sherwood number[-]  
 $T$  : Temperature[K]  
 $t_{max}$  : Maximum reaction time[s]  
 $x$  : Radial position of a cylindrical pore[cm]  
 $x_0$  : Initial radius of a cylindrical pore before reaction[cm]  
 $x_p$  : Radial position of gas/solid interface in a cylindrical pore[cm]  
 $x_r$  : Radial position of solid product/solid reactant interface in a cylindrical pore[cm]  
 $Z$  : Stoichiometric volume ratio[-]

## 그리스문자

$\epsilon$  : Porosity of the pellet[-]  
 $\epsilon_0$  : Initial porosity[-]  
 $\epsilon_p$  : The porosity of pores of size  $x_p$ [-]  
 $\epsilon_r$  : The porosity of pores of size  $x_r$ [-]  
 $\eta$  : Tortuosity factor[-]  
 $\mu_{mix}$  : Viscosity of mixed gas[g/cm s]  
 $\nu_A$  : Stoichiometric coefficient of the gas[-]  
 $\nu_b$  : Molar volume of solid product[cm<sup>3</sup>/gmol]  
 $\nu_s$  : Molar volume of solid reactant[cm<sup>3</sup>/gmol]  
 $\xi$  : Local conversion in the pellet[-]  
 $\rho$  : Density of mixed gas[g/cm<sup>3</sup>]  
 $\sigma(x)$  : Surface area density function[-]

$\sigma_{AB}$  : Lennard-Jones parameter[-]  
 $\Omega_D$  : Function of the temperature and of the intermolecular potential field for on molecule of A and one of B[-]

## 참고문헌

1. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 463(1972).
2. J. Szekely and J. W. Evans, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1091(1968).
3. M. Hartman and R. W. Coughlin, *AIChE J.*, **22**, 490(1976).
4. P. V. Ranade and D. P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 427(1979).
5. D. L. Ulrichson, *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 567(1980).
6. R. S. Schechter and J. L. Gidley, *AIChE J.*, **15**, 339(1969).
7. S. K. Blatia and D. D. Perlmutter, *AIChE J.*, **27**, 247(1981).
8. S. K. Blatia, *AIChE J.*, **33**, 1707(1987).
9. G. A. Simons and W. T. Rawlins, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **19**, 565(1980).
10. P. G. Christman and T. F. Edgar, *AIChE J.*, **29**, 388(1983).
11. V. S. Tripathi and Ramachandran, *J. Carbon*, **20**, 25(1982).
12. Yu. Huei-Chang and S. V. Sotirchos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 836(1988).
13. S. V. Sotirchos and S. Zarkanitis, *AIChE J.*, **35**, 1137(1989).
14. G. A. Simons, A. R. Garman, and A. A. Boni, *AIChE J.*, **33**, 211(1987).
15. 정수현, *화학공학*, **27**, 767(1989).
16. J. G. Yates and J. Best, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 239(1976).
17. G. R. Galvalas, *AIChE J.*, **26**, 577(1980).