

水性가스轉換反應觸媒의 流動化에 關하여

李 載 聖* · 金 榮 祐**

(1962. 2. 28 受理)

The Fluidization of a Water Gas Shift Conversion Catalyst

By Chai-Sung Lee and Yeong-U Kim.

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University

The water gas shift conversion catalyst prepared by the American Cyanamide Co. was subjected to fluidization in a 2-in. Pyrex glass tube to obtain the basic fluidization characteristic data. The size of the catalyst charged ranged from 70 to 120 meshes and it was supported on a single layer 300-mesh wire gauze through which the fluidizing medium, the air, was passed.

Following are some data and facts found by the authors:

- (1) The catalyst particles were porous, and their surfaces were rough and irregular.
- (2) The average effective particle density and the average shape factor of these particles were 152.2 lb/ft³ and 0.065 respectively.
- (3) As the particle diameter of the catalyst increased, the minimum fluid voidage of the bed decreased slightly.
- (4) Just before the incipient fluidization, pressure drop suddenly fell and the bed expanded simultaneously.
- (5) After fluidization set in, the expansion characteristics of the catalyst bed were similar to those of sand and glass beads except intense bubbling in the catalyst bed.

摘 論

1941年 美國에서 最初로 流動化된 觸媒를 石油의 接觸分解에 使用한 以來, 流動化(Fluidization)는 여러가지 化學工業에 널리 應用되어 왔으며 그에 대한 理論的研究도 活潑하였다.

本研究는 發熱反應인 水性가스轉換反應을 流動化된 觸媒層에서 일으키기 위한 基礎研究로서 이 反應에 使用되는 酸化鐵觸媒를 70~120 mesh로 粉碎하여 2" Pyrex 管子에 넣고 空氣를 流動化媒體로 여서 이 酸化鐵觸媒의 流動化特性을 究明한 것이다.

이 發熱反應을 流動觸媒層에서 일으킬으로써 大粒을 使用하는 固定觸媒層을 使用했을 때에 比較하여 간

은 量의 觸媒로 훨씬 큰 表面積을 얻을 수 있기 때문에 觸媒同一量에 대한 處理能力이 10倍 以上으로 커질뿐만 아니라 流動觸媒의 全表面積이 效果적으로 쓰여져서 全反應에 걸친 熱傳達이 向上되어 局所過熱을 避할 수 있으며 또한 反應을 完全한 制御할 수 있다. 大體 流動觸媒層을 使用한 反應器는 그의 內部構造도 簡單하다.

理論的 考察

觸媒는 大體 그 表面이 複雜하고 거칠며 多孔性인바, 이러한 多孔性 粒子的 充填層을 통하여 液體가 흐를 때, 液體는 각 粒子的 幾何的 表面(geometric surface), 즉 不規則한 粒子表面上的 氣孔이나 틈이 에워졌다고 假定된 平坦한 表面사이를 通過하므로, 이때의 粒子密度, 形狀係數(shape factor) 및 層空率

* ** 서울大學校 工科大學 化學工學科

(bed voidage) 등은 上述한 說明에 符合하는 값으로 주어져야 한다.

Ergun^{2,3)}에 의하면 $Re > 10$ 인 層流에서 다음 式이 成立한다. 즉,

$$\frac{\Delta p}{L\mu} = a + bG \quad (1)$$

여기서, $a = 4.2 \mu S_V^2(1-\epsilon)^2/\epsilon^3 \quad (2)$

$$b = 0.48 S_V(1-\epsilon)/\epsilon^3 \quad (3)$$

그런데, $\epsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_S} \quad (4)$

이므로 (2)와 (4)式으로부터 다음式을 얻는다.

$$\begin{aligned} \rho_B &= \rho_S - (4.2 \mu S_V^2 \rho_S)^{1/3} (\rho_B^2/a)^{1/3} \\ &= \rho_S - C_1(\rho_B^2/a)^{1/3} \end{aligned} \quad (5)$$

(1)式의 a 와 (5)式에서의 有效粒子密度 ρ 는 각각 linear regression 으로 구하며 空間率, ϵ 는 (4)式으로부터 計算한다.

여러가지 다른 密度, 形狀, 粒度量 가진 粒子의 充填層 밑으로부터 어떤 流體를 불어 올릴 때 이 充填層 兩端間에 생기는 壓力降下, Δp 는 流速增加에 따라 (6)式과 같이 결정 커지다가^{5,6,8)} 아래의 (7)式과 같은

$$\Delta p = 200 \frac{G\mu L(1-\epsilon)^2}{D_F^2 g_c \rho_F \epsilon^3 \phi_S^2} \quad (6)$$

값에 도달한 후, 流體의 量이 增加하더라도 그와는 關係없이 一定值(流動化壓降下)로 維持된다.^{5,8,9,10)}

$$\Delta p = L(1-\epsilon)(\rho_S - \rho_F) \quad (7)$$

이때에 充填層內의 粒子는 自由運動(random motion)을 시작하여 끓는 물에서 볼 수 있는 對流現象이 層內에서 일어난다. 다시 말하면 流動化가 일어나는 것이다.

流動化가 시작되는 瞬間의 質量速度, G_{mf} 는 (6), (7)式으로부터 Δp 를 消去하여 얻을 수 있다. 즉,

$$G_{mf} = \frac{0.005 D_F^2 g_c \rho_F (\rho_S - \rho_F) \epsilon_m f^3 \phi_S^2}{\mu(1-\epsilon_{mf})} \quad (8)$$

(6)式을 變形하면, 修正摩擦因數(modified friction factor)는,

$$f = \frac{\Delta p D_F g_c \epsilon^3 \phi_S^2}{2u^2 L \rho_F (1-\epsilon)^2} = 100 \left(\frac{D_F u \rho_F}{\mu} \right)^{-1.0} \quad (9)$$

와 같이 된다. 完全球는 形狀係數가 1.0 이므로 任意 形狀의 粒子에 대해서는 Re 와 $f = \frac{\Delta p D_F g_c \epsilon^3}{2u^2 L \rho_F (1-\epsilon)^2}$ 의 關係로부터 $Re = 1$ 일 때의 f 의 값을 얻어 다음과 같이 平均形狀係數를 計算한다.^{5,7)}

$$\phi_S = \sqrt{\frac{100}{f_{Re=1}}} \quad (10)$$

流動化點 平에서 粒子充填層이 理想의인 狀態에 있다면, (7)式에서와 같이 $Goc \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right)^{-1.0}$ 의 關係가 成

立하겠으며 粒子들은 靜止한채 서로의 衝突이 없고 空間率도 全充填層에 걸쳐 均一할 것이다. 따라서 流體가 層에 주는 에너지는 層膨脹에 의한 位置에너지增加와 流體와 粒子間의 摩擦에 의한 에너지損失뿐이다. 그러나 實際의 非理想의인 層에서는 粒子運動과 애그리게이션(Aggregation)이 일어나므로 上述한 두가지 에너지損失 外에 粒子間衝突에 의한 流體의 摩擦損失과 流體通路의 縮少 또는 擴大에 의한 流體의 運動에너지變化 등의 總합이 流體가 粒子層을 通過할 때에 잃은 에너지인 것이다. 그런데 理想의인 非理想의인 에너지損失의 總합은 같으며, 實際로 非理想의 層의 膨脹은 理想의層에서보다 작으므로 두 경우에서의 位置에너지의 差異는 粒子運動에 所要된 에너지라고 볼 수 있다.

文獻¹⁾에 의하면 膨脹曲線(G vs. $\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3}$)는 粒子가 매우 클때 $m < -1.0$ 이며, 粒子直徑이 작아질때 따라 負에서 垂直으로 가가워진다. G_{mf} 直後에서는 애그리게이션이 거의 없어 膨脹曲線이 直線으로 되지만, 流速이 커짐에 따라 애그리게이션이 일어나서 曲線은 負에서 水平에 가깝게 기울어지며 작은 粒子일수록 큰 G_f/G_{fm} 에서 애그리게이션이 일어난다.

實 驗

裝置: 本研究에 使用한 裝置는 Fig. 1에 圖示하였다. 流動化管으로는 2 ft 의 2" Pyrex 硝子管을 썼으며 試料를 바치기 위하여 300 mesh 스크린을 下部兩렌지 사이에 끼웠다. 觸媒層의 兩端 사이에서 생기는 壓力降下는 上下 兩兩렌지의 圓板에 水平하게 뚫린 구멍으로부터 마노미터(manometer)에 連結하여 읽도록 하였다. 流動化에 필요한 空氣는 壓縮空氣瓶으로부터 로타미터(rotameter) 등을 거쳐 供給된다.

試料: 本研究에 使用한 觸媒는 忠州肥料工場에서 入手한 American Cyanamide Co. 製(AERO Catalyst B-885, Type H I-3)로서 排水法에 의한 密度가 5.006 g/cm³ 이고, 徑 3/16", 길이 1/2" 인 圓筒形이며 그 化學組成은 다음과 같다.

Fe ₂ O	96.17%	Ignition loss	2.17%
K ₂ O, Na ₂ O	0.56%	Moisture	0.36%
SiO ₂	0.74%		

이들 圓筒型 알갱이를 粉碎하여, Table 1에 收錄한 바와 같이 새가지 크기의 粉末觸媒와 이들의 混合物 다섯가지를 試料로 擇하였다.

Fig.2는 倍率 140으로 撮影한 試料觸媒粒子的 顯微

鐵質이다. 이들을 round sand와 sharp sand 그리고 Fischer-Tropsch iron catalyst의 質點^{5,7}과 比較하여 보면, 個個의 모양은 round sand 또는 sharp

sand와 비슷하지만 表面은 대단히 複雜하고 屈曲이 많은 것을 알 수 있다. 이들 觸媒粒子的 平均有效粒子密度와 平均形狀係數는 實驗的으로 구하였다.

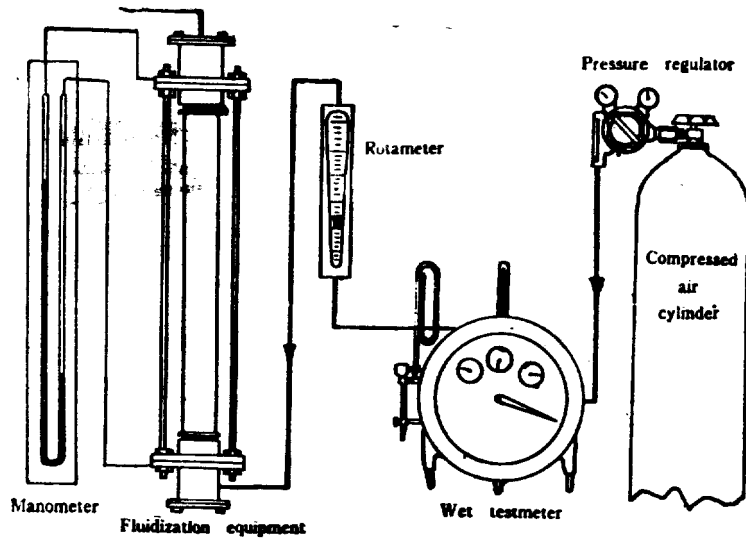


Fig. 1—Flow diagram of fluidization experiment.

方法: 一定量의 試料을 流動化管에 넣은 다음 層의 높이를 제고, 空氣를 천천히 보내면서 空氣의 溫度, 壓力 및 流量과 層에서 생기는 壓力降下를 읽는다. 空氣流量을 조금씩 增大시켜 가면서 上述한 諸 量의

變化 및 層높이의 變化를 읽고 層內部에서 생기는 여러가지 現象을 觀察한다. 流動化點 후에서 버블링(bubbling)에 의하여 層높이와 壓力降下의 動搖(fluctuation)가 있을 때에는 上下兩限을 測定한다. 本研究에

TABLE I
Specification of Samples Investigated

Sample	U.S. Std sieve range, in.	dp, in.	Weight fraction, X	X/dp	Particle diameter Dp, in.
A	0.0083-0.0070	0.00762	1.00	(0.00762) ⁻¹	0.00762
B	0.0070-0.0059	0.00643	1.00	(0.00643) ⁻¹	0.00643
C	0.0059-0.0049	0.00538	1.00	(0.00538) ⁻¹	0.00538
MA	0.0083-0.0070 0.0070-0.0059 0.0059-0.0049	0.00762 0.00643 0.00538	0.333	43.74	0.00635
			0.333	51.84	
			0.333	61.96	
MB	0.0083-0.0070 0.0059-0.0049	0.00762 0.00538	0.80	104.98	0.007 3
			0.20	37.17	
MC	0.0083-0.0070 0.0070-0.0059 0.0059-0.0049	0.00762 0.00643 0.00538	0.667	87.49	0.00693
			0.167	25.92	
			0.167	30.98	
MD	0.0083-0.0070 0.0070-0.0059	0.00762 0.00643	0.40	52.49	0.00686
			0.60	93.31	
ME	0.0083-0.0070 0.0070-0.0059 0.0059-0.0049	0.00762 0.00643 0.00538	0.333	43.74	0.00656
			0.500	77.76	
			0.167	30.98	

서는 한가지 試料量에 대하여 靜止充填層의 높이 (static bed height)를 세가지로 變化시켜 實驗을 行하였다.

結 果

實驗에서 얻은 데이터를 要約하여 Table I에 收錄

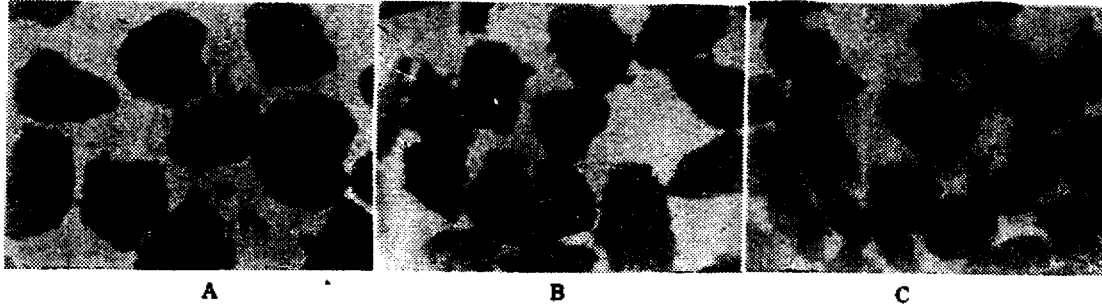


Fig. 2—Magnified photographs of samples tested.

하였다. 固定層에서 얻은 各 試料에 대한 實驗値는 Ergun 法^{2,3)}에 의하여 有效粒子密度를 計算하는데 使用하였으며 그 平均値로서 152.2 lb/ft³을 얻었다. Fig. 3과 Fig. 4는 試料 A,B,C 및 MB에 대한 3회의 試驗 중에서, 代表的인것으로 第1회의 實驗値만을 採하여 漸增하는 流速에 대한 壓力降下 및 空間率의 變化

를 各各 對數座標에 圖示한 것이다. Fig. 1는 流動化點 前에서 $f = \frac{AP D_p g_c \epsilon^3}{2u^3 L \rho_f (1-\epsilon)^2}$ 와 Re와의 關係를 그 린 것으로 기울기는 -1.0이다. 이 直線으로부터 (10) 式에 의하여 이들 試料粒子의 平均形狀係數로 0.865를 얻었다. Fig. 6은 最粗空間率(minimum fluid voidage)과 粒子直徑과의 關係를 나타낸 것이며, Fig. 7

TABLE I
Fluidization Experiments performed with Shift Conversion Catalyst

Run No.	Weight-g.	Static bed height, L, in.	Bulk density ρ_B lb/ft ³	Static bed voidage ϵ	Bed height at incipient fluidization L_{mf} , in.	Minimum fluid voidage ϵ_{mf}	Mass velocity for minimum fluidization G_{mf} , lb/ft ² hr.	Fluidization pressure drop, lb/ft ²	
								observed	calculated
A-1	453.6	7 53/64	79.95	0.475	8-22/64	0.508	52.65	49.57	52.11
A-2	453.6	7 58/64	79.16	0.480	8-20/64	0.506	52.55	48.75	
A-3	453.6	8 4/64	77.62	0.490	8-21/64	0.507	52.60	49.40	
B-1	300	5 25/64	76.78	0.500	5-47.5/64	0.527	33.05	31.34	34.45
B-2	300	5 32/64	75.25	0.506	5-48.5/64	0.528	33.06	30.83	
B-3	300	5 39/64	73.78	0.515	5-50/64	0.530	33.06	30.92	
C-1	250	4 40/64	74.58	0.510	4-62/64	0.545	27.90	25.50	28.75
C-2	250	4 45/64	73.34	0.518	4-60/64	0.541	27.92	25.30	
C-3	250	4 51/64	71.91	0.528	4-59.5/64	0.541	27.93	25.00	
MA-1	300	5 17/64	78.60	0.484	5-43/64	0.522	33.03	28.83	34.45
MA-2	300	5 27/64	76.34	0.496	5-43/64	0.522	33.03	28.83	
MA-3	300	5 32/64	75.26	0.506	5-43/64	0.522	33.02	28.90	
MB-1	250	4 23/64	79.12	0.480	4-42/64	0.514	39.90	24.99	28.75
MB-2	250	4 27/64	78.00	0.487	4-42/64	0.514	39.87	24.58	
MB-3	250	4 31/64	76.92	0.495	4-41/64	0.513	39.87	23.27	
MC-1	300	5 9/64	80.52	0.471	5-37.5/64	0.513	39.91	29.90	34.45
MC-2	300	5 17/64	78.61	0.484	5-39.5/64	0.516	39.90	29.50	
MC-3	300	5 25/64	76.78	0.495	5-39/64	0.516	39.93	29.70	
MD-1	250	4 28/64	77.77	0.489					28.75
MD-2	250	4 32/64	76.69	0.496	4-43/64	0.515	35.50	25.80	
MD-3	250	4 36/64	75.64	0.503					
ME-1	300	5 21/64	77.72	0.489	5-45.5/64	0.525	38.82	32.10	34.45
ME-2	300	5 27/64	76.38	0.498					
ME-3	300	5 32/64	75.29	0.505			38.82	32.20	

은 流動化가 시작된 후 質量速度, G 와 $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ 과의 關係를 對數座標에 그린 膨脹曲線이다. 이 直線의 기울기, m 와 粒子直徑과의 關係는 Fig. 8 에 圖示했는 바, 이 線圖上의 曲線은 sand, glass bead 및

Socony catalyst 등에 대해 그린 一般의 曲線^{6,8)}이다.

檢 討

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 粉碎된 觸媒粒子

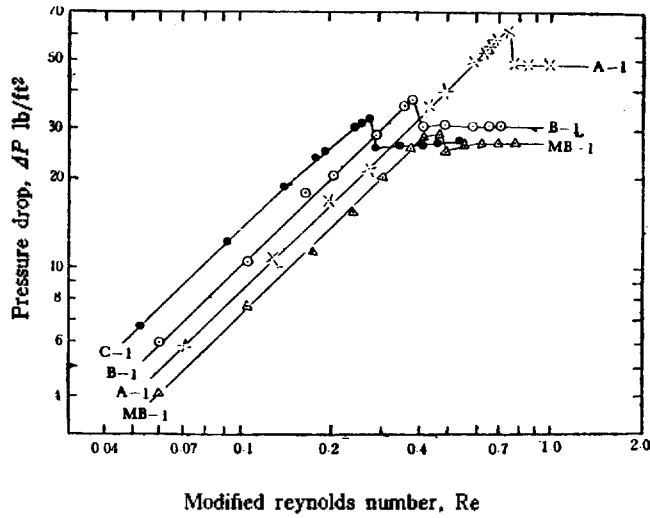


Fig. 3—Pressure drop-flow diagram for shift conversion catalyst.

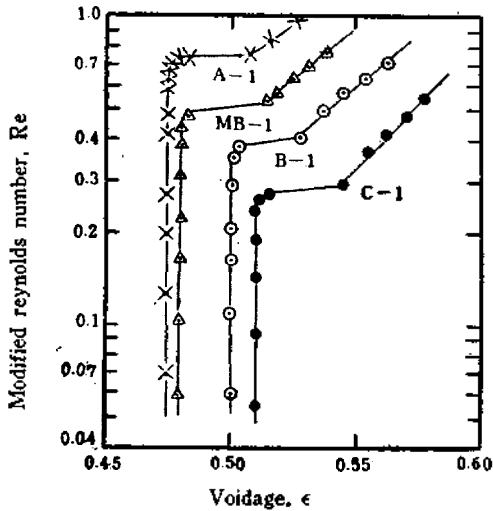


Fig. 4—Relation of flow with voidage for the catalyst.

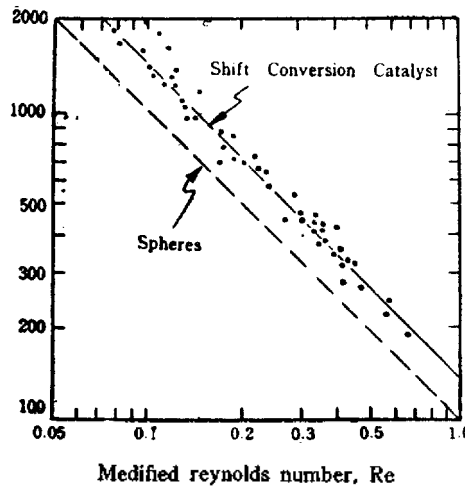


Fig. 5—Modified friction factor in relation to modified Reynolds number.

는 그 表面에 屈曲이 甚하고 多孔性인데, 이는 排水法에 의한 密度測定時에, 물속에 잠긴 粒子表面에 氣泡가 無數히 생겼었으며, 排水法으로 얻은 5.006 g/cm^3

(312.5 lb/ft^3)와 Ergun 法으로 얻은 有効粒子密度, 152.2 lb/ft^3 와의 顯著한 差異로부터 確認할 수 있는 것이다.

여덟가지 試料에 대한 有効粒子密度의 計算結果 粒子直徑에는 關係없이 135.0~182.7 lb/ft³의 값을 얻었다. 여기서 이 둘 값의 平均値인 152.2 lb/ft³로써 이 觸媒의 70~120 mesh에서의 有効粒子密度로 定하였다.

Fig. 3과 Fig. 4를 比較하여 보면 空氣流量이 增加함에 따라 壓力降下는 기울기 1로 커가다가 突然 壓力降下の 急落과 層의 顯著한 팽창이 同時에 일어난다. 이때 層內에서의 粒子運動은 볼 수 없었으며 이와 같은 壓力降下の 急落과 層空間率의 急上昇은 이 觸媒

의 流動化에서 볼 수 있는 特徵으로 sand, glass bead 또는 Socony catalyst 充填層에서의 現象과는 다르다. 5.6.9.10) 이 現象은 觸媒의 層密度가 크고 表面이 複雜하기 때문에 密集해 있던 層內의 粒子가 流動化直前に 그들의 相對的 位置를 變更시켜 팽창함으로써 流動化가 쉽게 일어나도록 하는 過渡現象이며, 層의 팽창과 채널(channel)의 形成때문에 壓力降下가 急落하는 것이다. 그 후 空氣流量이 계속 增加함에 따라 粒子의 運動(流動化)이 漸漸히 시작되어 채널은 漸次破

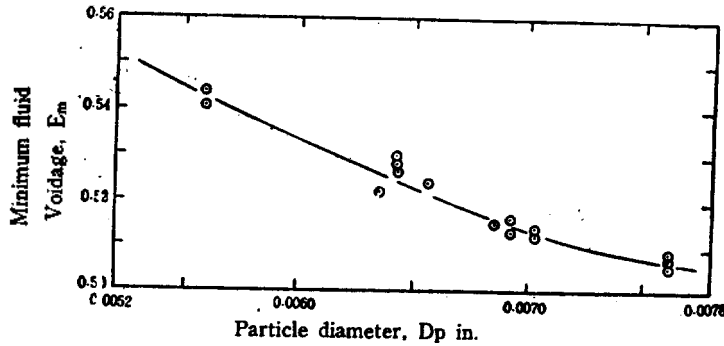


Fig. 6—Effect of particle diameter on minimum fluid voidage.

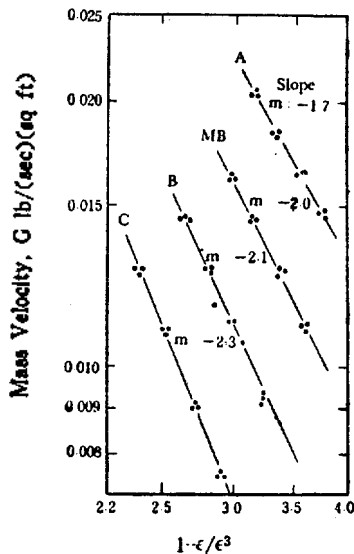


Fig. 7—Expansion curve in the fluidization of the catalyst.

壞되고 壓力降下도 漸漸히 回復하는데, 이런 現象은 Fischer-Tropsch iron catalyst의 流動化에서도 볼 수 있다. 따라서 最少流動化에 필요한 質量速度, G_m 를 壓力降下 急落時의 空氣流量으로부터 그리고 最粗空間率 G_m 를 急膨脹時의 層 높이로부터 計算하였다. Fig. 6은 이 觸媒의 流動化特性의 하나로 粒子直徑이 커짐에 따라 最粗空間率은 조금씩 작아지는 경향을 보여주고 있다.

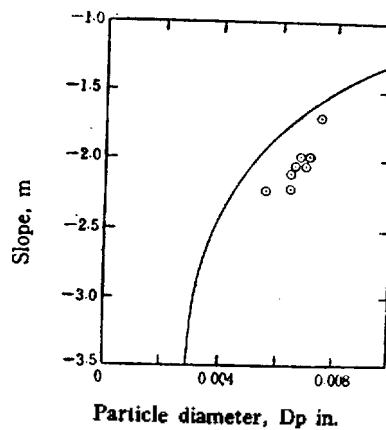


Fig. 8—Slope values in relation to particle diameter.

Fig. 5로부터 구한 70~120 mesh에서의 形狀係數, 0.865는 round sand의 0.862^{5,6)}에 近似하다. 이들 觸媒粒子和 round 또는 sharp sand의 大略적인 外形은 서로 비슷하지만, 觸媒粒子的 表面은 sand보다 훨씬 複雜하다. 그럼에도 不拘하고 形狀係數가 서로 近似하게 나온 것은 觸媒粒子表面의 氣孔과 틈이 堆積했다고 假定하여 얻은 有效粒子密度와 空間率 등을 摩擦因數, f 의 計算에 사용한 까닭이다.

Table I가 보여 주는 바와 같이 靜止充填層空間率 (static bed voidage)은 最粗空間率의 값보다 3~6% 작다. 그리고 實驗에서 觀測한 流動化壓力降下는 (7)式으로부터 計算한 理論值보다 6~12% 작으며, 이것은 層內에서 일어나는 채널에 起因한 것으로 본다.

流動化點 이후에서 각 試料에 대하여 質量速度, G 와 $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ 와의 關係를 보인 Fig. 7에서 각 直線은 大概 粒子直徑이 커짐에 따라 기울기가 緩慢하여지며 sand, glass bead, Fischer-Tropsch iron catalyst^{7,8)} 등에 대해 그린 Fig. 8의 實線에 比較的 잘 一致하는 것으로 본다. 그리고 Fig. 7을 보면, 流動化質量速度가 클때 애그리게이션(Aggregation)의 영향이 別로 눈에 띄지 않지만, 實驗에 있어서는 試料의 量이 적을수록 다시 말하면 充填層높이의 流動化管直徑에 대한 비가 작을수록, 그리고 粒子直徑이 작을수록 같은 還元質量速度 G_F/G_m 에서 버블링이 輕微하였다. 이 버블링은 流速이 增大함에 따라 甚했으며, 1 lb의 試料을 使用했을 때에는 슬러깅(slugging)現象도 때때로 볼 수 있었다.

結 論

American Cyanamide Co. 製의 水性가스轉換反應 觸媒(β -885, Type HI-3)는 多孔性이며 U.S. Std Sieve 로 70~120 mesh의 크기에서 流動에 有効한 平均粒子密度는 152.2 lb/ft³이며 形狀係數는 0.865이다.

이 觸媒粒子는 또한 流動化點 直前에서 sand 등의 流動化에서와는 달리 壓力降下の 急落과 同時에 充填層의 急膨脹이 일어난다.

最粗空間率, ϵ_m 와 粒子直徑, D_p 와의 關係는 Fig. 6과 같고, 流動化點 후에서 粒子充填層의 膨脹現象은 sand, glass bead 등에서의 現象과 잘 一致하나 버블링은 대단히 甚하다.

記 號 說 明

a, b : (1)式 중의 定數

C_1 : 比表面積, S_v 의 函數, (5)式

D_p : 粒子的 平均直徑, in $\frac{1}{D_p} = \sum \frac{X}{d_p}$

d_p : 篩別試料粒子的 平均直徑, in $d_p = \sqrt{d_1 \cdot d_2}$

d_1, d_2 : 篩目の 크기, in.

f : 修正摩擦因數

G : 質量速度, lb/(hr)(ft²)

L : 層의 높이, in.

m : 기울기, Fig. (7)

Re : 粒子基準의 Reynolds 數, $D_p G / \mu$

S_v : 粒子的 單位容積 當의 全表面積, ft²/ft³

U : 平均流速, 空塔基準의 線速度, ft/sec

X : 重量分率

ΔP : 壓力降下, lb/ft²

ϵ : 空間率

μ : 流體의 粘度, lb/(ft)(sec)

ρ_B : 粒子充填層의 bulk density

ρ_F : 流體密度, lb/ft³

ρ_s : 粒子的 有效密度, lb/ft³

ϕ_s : 粒子的 平均形狀係數

引 用 文 獻

- (1) Bridger, G.L., Gernes, D.C., and Thompson, H.L.: Development, Production, and Performance of Water Gas Conversion Catalyst. *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 363 (1948)
- (2) Ergun, S.: Determination of particle density of crushed porous solids. *Anal. Chem.*, **23**, 151 (1951)
- (3) Ergun, S.: Determination of geometric surface area of crushed porous solids. *Anal. Chem.*, **24**, 388 (1952)
- (4) Laupichler, F.G.: Producing H₂ by catalytic water gas reaction. *Chem. Met. Eng.*, **43**, 122 (1936)
- (5) Leva, M., Grummer, M., Weintraub, M., and Pollchik, M., Introduction to fluidization. *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 511 (1948)
- (6) Leva, M., Grummer, M., Weintraub, M., and Pollchik, M.: Fluidization of solid non-vesicular particles. *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 619 (1948)
- (7) Leva, M., Grummer, M., Weintraub, M., and Pollchik, M., A study of fluidization of an iron Fischer-Tropsch catalyst, *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 707 (1948)
- (8) Leva, M.: Fluidization. McGraw-Hill Book Co., New York, (1959)
- (9) Parent, J.D., Yagol, N., and Steiner, C.S.: Fluidizing processes basic observations from laboratory. *Chem. Eng. Progr.*, **43**, 429 (1947)
- (10) Wilhelm, R.H., and Kwauk, M.: Fluidization of solid particles. *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 201 (1948)