

## 흡착공정 개발을 위한 다중규모 모사: 활성탄에서의 n-Hexane 흡착에 관한 사례연구

손혜정\* · 임영일\*<sup>†</sup> · 유경선\*\*

\*한경대학교 화학공학과 FACS 연구실  
456-749 경기도 안성시 중앙로 167

\*\*광운대학교 환경공학과  
139-701 서울특별시 노원구 월계동 447-1  
(2008년 7월 22일 접수, 2008년 8월 19일 채택)

### Multiscale Simulation for Adsorption Process Development: A Case Study of n-Hexane Adsorption on Activated Carbon

Hae-Jeong Son\*, Young-Il Lim\*<sup>†</sup> and Kyoung-Seun Yoo\*\*

\*Lab. FACS, RCCT, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University,  
167 Jungang-ro, Ansong, Gyeonggi 456-749, Korea

\*\*Department of Environment Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea  
(Received 22 July 2008; accepted 19 August 2008)

#### 요 약

본 연구는 활성탄을 사용한 n-hexane의 흡착공정에 있어서 분자수준에서 시작하여 공정단계에 이르는 다중규모 모사에 관하여 기술한다. 분자모사에서는 GCMC(Grand Canonical Monte Carlo) 방법을 이용하여 활성탄에서 n-hexane의 등온흡착식을 예측하고, 2차원 전산유체역학(CFD; Computational fluid dynamics) 모사를 통하여 흡착컬럼 내 유체 흐름에 대한 수력학적 특성을 파악한다. 공정모사단계에서는 분자모사 및 유체역학 모사에서 각각 얻은 등온흡착식과 축방향 확산계수값을 이용하여 n-hexane의 용출곡선을 얻는다. 이러한 3단계 다중규모 모사기법을 활용하여 얻은 공정모사 결과는 펄스응답의 실험결과와 비교해볼 때, 온도와 유량변화에 따른 1차 모멘트(평균 체류시간)에 관하여 약 20% 미만의 오차범위에서 일치함을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 분자수준에서 시작하는 다중규모 모사는 필요한 실험횟수를 줄이면서 흡착공정 개발을 가속화할 수 있는 가능성을 보여준다.

**Abstract** – This article presents a multi-scale simulation approach starting from the molecular level for the adsorption process development, specifically, in n-hexane adsorption on activated carbon. A grand canonical Monte-Carlo(GCMC) method is used for the prediction of adsorption isotherms of n-hexane on activated carbon at the molecular level. Geometric effects and hydrodynamic properties of the adsorption column are examined by means of the two dimensional CFD(computational fluid dynamics) simulation. The adsorption isotherms from the molecular simulation and the axial diffusivity from the CFD simulation are exploited for the process simulation where the elution curve of n-hexane is obtained. For the first moment(mean residence time) of the pulse-response with respect to temperature and flowrate, the process simulation results obtained from this three-steps multiscale simulation approach show a good agreement with experimental data within 20% of maximum difference. The multi-scale simulation approach addressed in this study will be useful to accelerate the adsorption process development, while reducing the number of experiments required.

Key words: Activated Carbon, n-Hexane, Adsorption Isotherms, Molecular Simulation, Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) Method, Computational Fluid Dynamics(CFD), Process Simulation

#### 1. 서 론

혼합물이 고정상 및 이동상에 분배되어 분리되는 성질을 이용하는 크로마토그래피 분리는 제약분야의 이성질체 분리, 정밀화학산

업 및 단백질, 아미노산과 같은 생물분자의 분리에 이르기까지 광범위하게 사용된다[1, 2]. 일반적으로 흡착공정은 숙련된 전문가의 경험적 지식을 기초로 개발된다[3]. 하지만 이러한 크로마토그래피 개발단계에서 물질의 대규모 거동을 설명하고, 운전조건을 결정하거나 최적화하기 위해서는 많은 실험이 필요하기 때문에[2], 공정개발시간과 비용이 많이 소요된다[4].

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: limyi@hknu.ac.kr

공정모사는 실험실 규모에서 상업적 규모로의 공정개발을 가속화할 수 있고, 효율적인 실험계획을 제시할 수 있는 좋은 방안으로 제시되어 왔다[5, 6]. 또한, 공정개발에 있어서 모사프로그램을 사용하여 공정을 모사하고, 운전조건을 최적화 한다면, 요구되는 실험 횟수와 개발비를 크게 줄일 수 있을 것이다[7].

본 연구는 활성탄을 흡착제로 사용하는 n-hexane 흡착공정의 개발을 위한 분자수준에서 시작하는 다중규모 모사결과를 실험결과와 비교한다. 이러한 다중규모 모사는 활성탄상에서 n-hexane의 흡착에 관한 분자모사와, 흡착컬럼 내에서의 전산유체역학(computational fluid dynamics, CFD) 모사, 그리고 흡착공정의 운전조건에 대한 공정모사를 포함한다.

활성탄에서 분자흡착에 관한 분자모사는 많은 연구자들에 의하여 발표되어 왔다[8-11]. 주어진 분자식을 갖는 활성탄의 분자구조는 실험적으로 구한 물리적 특성(공극률, 비표면적, 밀도 등)을 갖도록 최적화된다. 이때 분자구조 최적화를 위하여 Lennard-Jones potentials [8-10], Steele's 10-4-3 potential functions[12], density functional theory[11], COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies[13]) force field[14, 15] 등의 에너지 함수들이 사용된다. 활성탄의 기공구조와 기공크기분포(pore size distribution)는 흡착물질의 흡착량에 큰 영향을 준다[10, 11]. 기공의 고체 표면과 분자의 물리적 상호작용에 기인한 흡착량을 예측하기 위하여 Metropolis GCMC(Grand Canonical Monte Carlo) 기법이 주로 사용된다[9-10, 12, 14-16]. GCMC 모사에서는 온도(T), 부피(V) 그리고 화학포텐셜( $\mu$ )이 일정한 상태에서 흡착되는 분자의 수와 흡착위치에 따른 배열에너지가 변할 수 있도록 한다. 따라서, GCMC 표본추출은 주어진 온도와 압력조건과 정해진 물리적 공간에서의 흡착량을 직접 구할 수 있다[9].

흡착공정 내 유체흐름에 대한 수력학적 거동을 조사하기 위하여 전산유체역학(CFD) 모사가 이용된다[17-19]. 전산유체역학 모사에서는 2차원 혹은 3차원에서 컬럼 및 컬럼 주변의 기하학적 구조에 따른 유체의 흐름을 예측하고, 온도 및 농도 분포를 조사한다.

흡착공정에 대한 공정모사는 공정의 운전조건을 정하고, 최적화할 수 있는 방법으로서, 회분식 흡착공정[6, 20]과, 유사모사이동층(SMB; simulated moving bed) 흡착공정[21-23]에서 사용되어 왔다.

다중규모 모사(multiscale simulation) 기법은 화학, 재료공학, 유체역학, 생물학 등의 연구분야에서 급성장하고 있다[24]. 다중규모 모사에서의 핵심은 더 작은 시간 및 공간적 규모에서 유용한 정보를 계산하고, 이 정보를 더 큰 규모에서 사용함으로써, 작은 규모에서 큰 규모로 이동함에 따라 자유도를 줄여나가는 것이다. 본 연구에서 다중규모 모사의 목적은 규모가 큰 흡착공정의 거시적 거동을 예측하기 위하여 분자수준에서 시작하는 작은 규모의 모사결과를 활용하는 것이다.

즉, 본 연구에서는 앞서 설명한 3가지 단계(분자모사, 유체역학모사, 그리고 공정모사)를 통하여 활성탄이 충전된 흡착컬럼에서 분리되는 n-hexane에 대한 용출곡선(elution curve)을 예측하며, 예측된 용출곡선은 실험값과 비교하여 흡착공정에 대한 다중규모 모사기법의 유용성을 검증한다.

다음 장에서는 활성탄 흡착 실험방법에 대하여 설명하고, 3장에서는 본 연구에서 제안하는 다중규모 모사기법에 관하여 기술한다. 4장에서는 모사결과와 실험결과를 비교하고, 다중규모 모사기법의 유용성에 관하여 논한다.

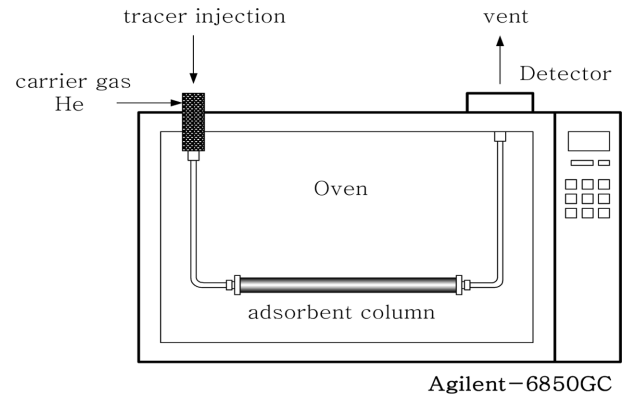


Fig. 1. Experimental apparatus(Agilent-6850GC) for n-hexane adsorption on activated carbon(Yoo et al., 2003).

## 2. 실험방법

실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 기체크로마토그래피(Agilent 6850GC, Agilent Technologies, USA)에 내경 1/4 inch SUS 컬럼이 장착되어 있다. 이 기체크로마토그래피는 EPC(electronic pneumatics control) 시스템으로 자동 제어되어 오차는 거의 발생하지 않는다. 흡착제로는 BPL 활성탄(4×10, Calgon)을 900 °C에서 10시간 열처리하여 사용하였다[25]. 실험에서 사용한 활성탄의 비표면적을 구하기 위하여 N<sub>2</sub> BET (ASAP 2010, Micrometrics International Co.) 법을 사용하며, 활성탄의 공극률은 Mercury porosimeter(Autopore IV 9500, Micrometrics International Co.)를 사용하여 측정한다.

펄스응답곡선을 얻기 위하여 상온에서의 유량(30~90 ml/min)과 컬럼온도(240~265 °C) 조건에서, 실린지를 이용하여 고온으로 가열된 시료 주입구에 최소량으로 대칭형 peak를 만족하는 0.1  $\mu$ l의 n-hexane(HPLC grade, Mallinckrodt Baker, Inc., USA)을 펄스형태로 주입한다. 운반가스로는 99.999%의 헬륨가스를 사용하며, 주입된 n-hexane은 GC(Gas Chromatography)의 주입구에서 운반가스와 혼합되어 흡착제가 충전된 컬럼을 통과하여 TCD에서 용출곡선의 형태로 나타난다. 실험적으로 얻은 응답곡선을 디지털라이저(Summagraphics, Summa sketch III, Interworld Electronics & Computer Inc.)를 이용하여 수치화한 후 수치적분을 이용하여 1차 모멘트 값(평균 체류시간)과 2차 모멘트 값(분산)을 구한다[25].

## 3. 다중규모 모사 기법

다중규모 모사는 분자수준, 유체수준, 공정수준으로 나눌 수 있다. 분자수준은 나노미터 크기로서 분자모사를 위하여 Materials Studio 4.2(Accelrys software Inc., USA)의 Forcic/Sorption 모듈을 이용한다. 유체수준에서는 전산유체역학 모사 프로그램 중의 하나인 COMSOL Multiphysics 3.3(COMSOL AB, Sweden)을 이용하여 흡착 컬럼 내 유체의 거동을 파악한다. 공정수준에서는 FAST-Chorm/SMB(Fast and Accurate Simulation Tools for Chromatography and Simulated Moving Bed, [26])를 이용하여 컬럼의 유출부에서 용출곡선을 얻는다. 흡착공정모사를 위하여 자체 제작된 FAST-Chorm/SMB는 흡착공정모형(편미분방정식)의 수치해석법 중의 하나인 Conservation Element and Solution Element(CESE) method가 내장되어 있다[6, 20, 22, 27].

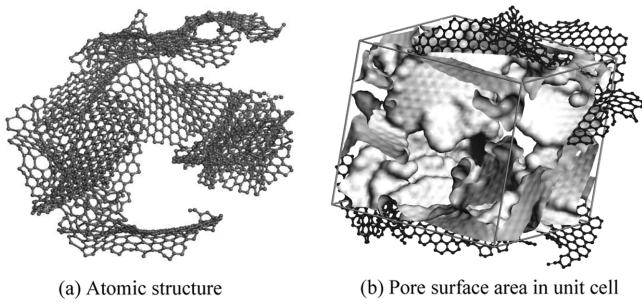


Fig. 2. Atomic structure and pore surface area of activated carbon computed by Material Studio Forcite(Accelrys, USA).

3-1. 분자모사

실험에 사용한 흡착제인 활성탄의 분자구조는 C<sub>2591</sub>H<sub>408</sub>의 분자식을 갖는 기본구조로 표현되며, 이 기본 구조는 40Å×40Å×40Å (V=64,000Å<sup>3</sup>) 크기의 unit cell을 갖는다. 이 분자구조는 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies, [13]) force field를 이용하여 최적화된다. COMPASS force field는 분자간 결합에 관한 힘(stretching, bending, torsional and out-of-plane angle coordinates potentials)과 비결합 분자간 상호관계(electrostatic and van der Waals)에 대한 힘을 포함하며, ab-initio(양자역학적 해석기법) 적인 기법과 선형적 인자 결정 기법이 결합되어 있다[13].

Fig. 2(a)는 unit cell을 이루는 활성탄의 기본구조를 보여주며, Fig. 2(b)는 unit cell을 최적화한 후 계산한 free volume(or pore volume)과 표면적을 보여준다. 기공부피(V<sub>p</sub>=39,574Å<sup>3</sup> or 0.76 ml/g) 및 기공의 표면적(S=12,007Å<sup>2</sup>)은 van der Waals 반경을 1Å으로 가정하여 계산된다. 활성탄의 비표면적( $\bar{S}$ )은 다음과 같이 얻어진다.

$$w = \rho_p \times V \tag{1a}$$

$$\bar{S} = \frac{S}{W} \tag{1b}$$

여기에서 unit cell의 질량(W)은 입자의 밀도( $\rho_p$ )와 unit cell의 부피(V)를 이용하여 구해지고, 기공의 표면적(S)을 질량(W)로 나누어 활성탄의 비표면적( $\bar{S}$ =2,313 m<sup>2</sup>/g)이 계산된다. 다른 문헌에서 활성탄의 비표면적은 1,800-4,500 m<sup>2</sup>/g[8, 10]의 범주에서 보고된다. 입자의 공극률( $\epsilon_p$ )은 전체 unit cell의 부피에 대한 pore volume의 비이다.

$$\epsilon_p = \frac{V_p}{V} \tag{2}$$

Table 1에서는 실험적으로 측정되고 분자모사로 예측된 공극률

Table 1. Physical properties measured by experiments and predicted by molecular simulation

Physical Properties	units	Experimental value	Simulation value	Error* (%)
Particle porosity ( $\epsilon_p$ )	-	0.65	0.62	-4.62
Particle density ( $\rho_p$ )	g/l	850	811	-4.59

\*Error=100×(Sim. Value – Exp. Value) / (Exp. Value)

( $\rho_p$ )과 활성탄 입자의 밀도( $\mu_p$ )를 비교한다. 공극률은 약 5%의 차이를 보여주며, 입자밀도는 약 5% 작게 예측된다. 평균기공크기( $\bar{d}$ )는 기공이 원기둥이라는 가정 하에 표면적(S)에 대한 4배의 pore volume으로 구해질 수 있다[28].

$$\bar{d} = \frac{4 \times V_p}{S} = 13.2 \text{ \AA} \tag{3}$$

본 연구에서 사용한 활성탄에 대하여 예측된 평균기공크기(13.2Å)는 다른 문헌[8, 12, 28]에서 발표된 크기(10~20Å)의 범주에 속한다.

활성탄에서 n-hexane의 흡착량을 예측하기 위하여 통계 열역학적 방법인 GCMC(Grand Canonical Monte Carlo) 방법을 이용한다. GCMC 방법은 앞서 설명하였듯이 분자들이 운동하는 동안에 온도, 부피 그리고 화학포텐셜이 일정한 상태에서 흡착되는 분자의 수와 흡착위치에 따른 배열에너지가 변할 수 있도록 한다[12, 16]. 계산에 필요한 포텐셜 에너지 함수로는 COMPASS force field를 사용한다. 이러한 force field를 이용하여 최적화된 분자 구조에서 포텐셜 에너지를 예측하고, 이 활성탄 구조에서 흡착량(흡착된 분자 수)과 흡착위치에 대한 전체 앙상블 중에서 가장 안정한 평형상태의 흡착열을 계산할 수 있다. n-hexane이 활성탄에 흡착될 때 예측된 흡착열은 20.4 Kcal/mol로 Van't Hoff plot으로 구한 실험값 18.7 Kcal/mol 보다 약 9.3% 높은 값을 보인다.

3-2. 유체역학 모사

실험에서 사용된 흡착컬럼(L<sub>c</sub>=7 cm, ID=0.437 cm,  $\epsilon_b$ =0.518)과 컬럼 양쪽의 유체 유입부와 유출부(각각 L<sub>extra</sub>=0.1 cm, ID<sub>extra</sub>=0.1 cm)를 유체역학 모사영역으로 설정한다. 이러한 컬럼의 길이(L<sub>c</sub>), 내경(ID), 그리고 공극률( $\epsilon_b$ )은 공정모사에 사용되는 입력값(Table 3참조)과 같은 값이다. 유입부에서의 경계조건으로서 유량(Q=90.16 ml/min)은 컬럼 내 실제온도(T=265 °C)에서의 실제유량으로 정한다. 추가적인 경계조건으로 유입농도 및 주입시간은 Table 2에서 보여진다. 정상상태의 초기조건에서 n-hexane 0.1 μg가 1초 동안 주입될 때 주입농도는 Table 2의 하단에 명시된 바와 같이 계산된다.

Table 2. Input data for CFD simulation at T=265 °C(Q=50 ml/min at 25 °C)

	Name	Units	Value
CFD parameter	Axial velocity at Zone II (u <sub>ax,zoneII</sub> )	cm/min	1162.45
	Radial velocity at Zone II (u <sub>ra,zoneII</sub> )	cm/min	12
	Axial diffusivity (D <sub>ax</sub> )	cm <sup>2</sup> /min	200
	Radial diffusivity (D <sub>ra</sub> )	cm <sup>2</sup> /min	300
Boundary condition (at x = -0.1 cm)	Inlet concentration (C <sub>in</sub> )	mol/l	5.06×10 <sup>-4</sup>
	Feeding time (t <sub>feed</sub> )	min	0.0167

\*(C<sub>in</sub> =  $\frac{Q_{n-Hexane}}{Q + Q_{n-Hexane}} \times \rho_{n-Hexane} \times \frac{1}{M_{w,n-Hexane}}$  (Q<sub>n-Hexane</sub>: 6×10<sup>-3</sup> ml/min, M<sub>w,n-Hexane</sub>=86.18 g/mol,  $\rho_{n-Hexane}$ =654.9 g/l)).

**Table 3. Input data for simulation of n-hexane adsorption chromatographic process**

Name	Units	Value	Name	Units	Value
Column length( $L_c$ )	cm	7	Feeding volume( $V_{feed}$ )	l	$1.0 \times 10^{-7}$
Inner Diameter(ID)	cm	0.437	Feeding time( $t_{feed}$ )	min	0.0167
Bed voidage( $\epsilon_b$ )	-	0.518	Inlet concentration( $C_{in}$ )	mol/l	$2.81 \times 10^{-4}$ $\sim 8.83 \times 10^{-4}$
Particle diameter( $d_p$ )	cm	$3.4 \times 10^{-2}$	n-hexane density( $\rho_{n-Hexane}$ )	g/l	654.9
Flowrate(Q at 25 °C)	ml/min	30~90	Axial diffusivity( $D_{ax}$ )	cm <sup>2</sup> /min	200
Temperature(T)	°C	240~265			

컬럼 내 유체흐름에 대한 CFD 모사는 COMSOL Multiphysics (Comsol AB, Sweden)의 Chemical Engineering 모듈을 이용하여 수행되고, 유체농도( $C_A$ )에 대한 2차원 convection-diffusion 편미분 모델식이 계산된다. 이 모델식은 기공 내 물질전달속도가 매우 큰 평형흡착조건과 흡착등온식(adsorption isotherms)이 선형이라는 가정 하에서 다음과 같이 정의된다.

$$\left(1 + \frac{1 - \epsilon_b K}{\epsilon_b}\right) \frac{\partial C_A}{\partial t} = -u \nabla C_A + \nabla \cdot (D \cdot \nabla C_A) \tag{4}$$

여기에서 K는 선형흡착계수, u는 축방향 및 방사방향 실제속도, D는 축방향( $D_{ax}$ ) 및 방사방향( $D_{ra}$ ) 확산계수이다. 본 연구에서 사용된 방사방향속도( $u_{ra}$ ), 축방향속도( $u_{ax}$ )와 확산계수는 Table 2에서 제시된다. 축방향과 방사방향 확산계수는 용출곡선에 대한 실험값과 유체역학 모사결과값과 비교하여 예측되며, 구해진 축방향 확산계수는 공정모사단계에서 사용된다.

Fig. 3은 t=2s에서 유입부 근처에서의 유체농도에 대한 2차원 지형선(concentration contour)을 보여준다. 유체 유입부는 zone I로 구분되어 있고, 흡착컬럼 본체는 zone II로 구분한다. 축방향(x) 및 방사방향(y)로의 확산으로 인하여 유체 농도는 중심점(최대농도,  $C_{A,max} = 0.0965 \text{ mol/m}^3$ )을 정점으로 하는 등고선을 보여준다.

**3-3. 공정모사**

선형흡착등온식과 평형흡착의 가정하에 어떤 성분 A에 대한 흡착 컬럼 내 농도변화( $C_A$ )는 식 (4)와 유사하게 1차원에서 편미분방정식으로 표현된다.

$$\left(1 + \frac{1 - \epsilon_b K}{\epsilon_b}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} D_{ax} \frac{\partial C}{\partial x} \tag{5}$$

여기서, t는 시간, x는 컬럼의 축방향 길이,  $C_A$ 는 유동상 성분 A의 농도,  $\epsilon_b$ 는 컬럼의 공극률,  $v_L$ 는 유동상의 실제 흐름속도,  $D_{ax}$ 는 축방향 분산계수를 의미한다. 선형흡착등온식은 다음과 같이 정의된다.

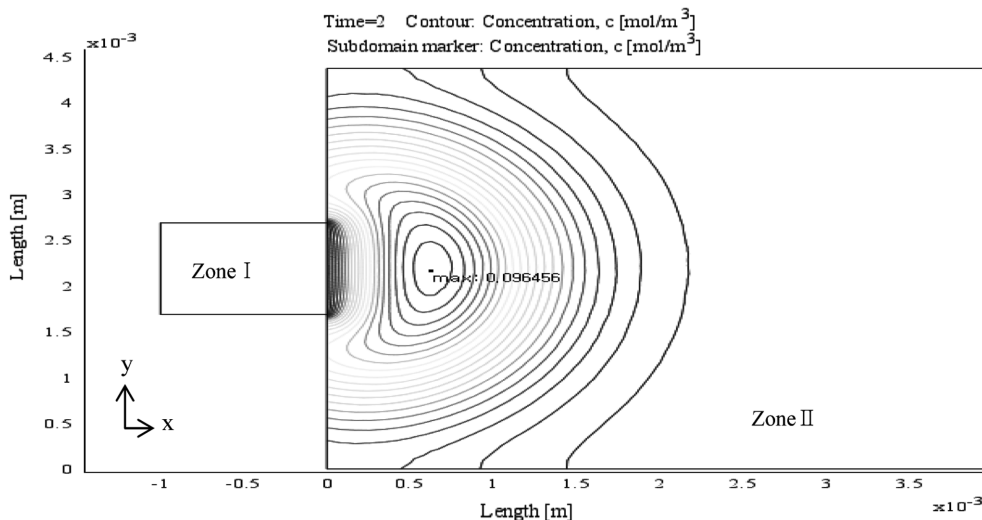
$$n^* = K C_A \tag{6}$$

여기에서  $n^*$ 는 고정상에서의 흡착평형농도를 뜻하며, 유동상의 유체농도와 선형적인 관계에 있으며, 그 비례계수는 등온흡착상수(K)이다.

공정모사 단계에서 편미분방정식 (5)는 수치적 해석기법인 CE/SE(Conservation Element/Solution Element, [27]) 방법을 이용하는 FAST-Chrom/SMB로 계산된다. Table 3은 공정모사 단계에서 필요한 입력값들을 보여주며, 컬럼크기 및 운전변수들은 유체역학 모사 단계에서 사용한 값들과 동일한 값들이다.

**4. 다중규모 모사결과 및 고찰**

앞서 기술한 다중규모 모사방법에서는 단계와 단계 사이에서의 관계성이 설명되지 않았다. 본 장에서는 분자모사에서 얻은 등온흡착상수(K)와 유체역학 모사에서 얻는 축방향확산계수( $D_{ax}$ )가 각 단계에서 어떻게 활용되는지에 관하여 설명하고, 유체역학 모사 및 공정모사에서 얻은 결과와 펄스응답실험값과 비교할 것이다.



**Fig. 3. Concentration contour at t=2s near the column inlet(-0.1≤x≤0.4 cm).**

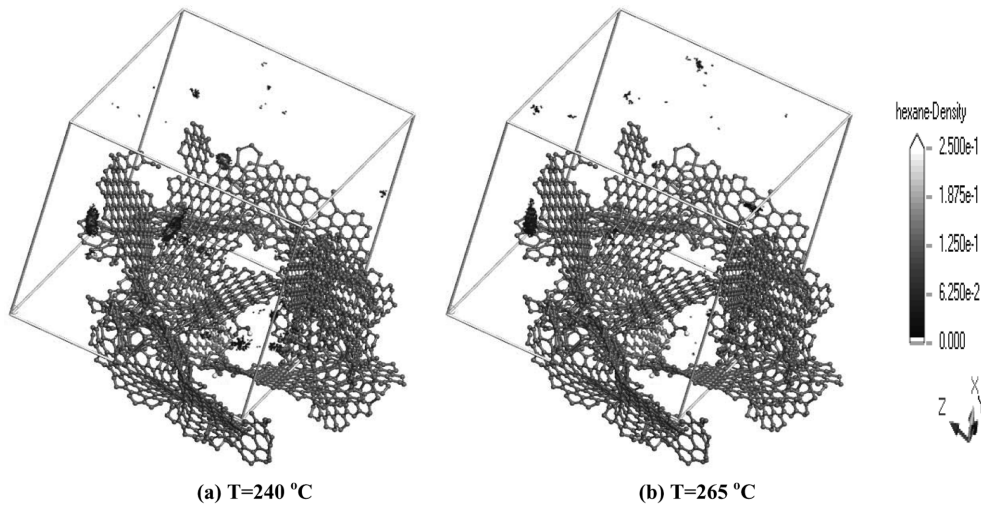


Fig. 4. Density field for n-hexane adsorption on activated carbon obtained from GCMC simulation.

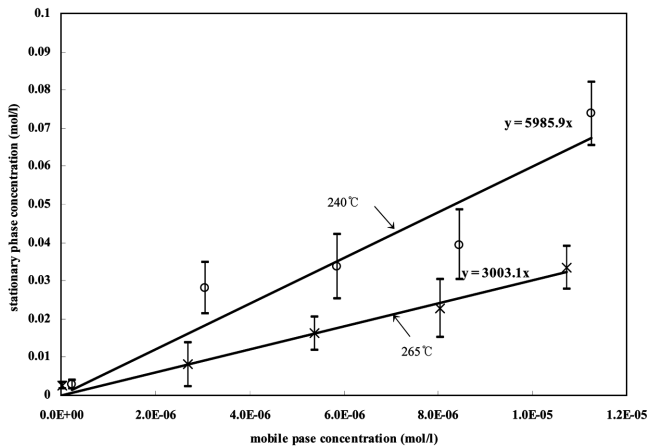


Fig. 5. Adsorption isotherms constant predicted by GCMC simulation.

4-1. 등온흡착상수(K)

Fig. 4는 온도가 240 °C, 265 °C 일 때 GCMC 모사 결과를 unit cell 내 활성탄에 흡착된 헥산분자의 밀도(molecular density)에 대하여 보여준다. 활성탄에 흡착된 n-hexane의 양은 T=240 °C에서 보다 T=265 °C에서 더 적어지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 5는 n-hexane 기상농도(C<sub>A</sub>)를 변화해 가면서 GCMC 모사로부터 얻은 흡착량(n\*, mol/l)을 보여준다. 모사의 재연성을 확인하기 위해 정해진 활성탄 구조에서, 각 온도에 대해 세 번 이상의 모사가 진행되었고, 기상농도에 대한 고상농도의 값의 평균값을 선형 회귀법(linear regression method)으로 구한 직선의 기울기가 등온흡착계수(K)이다. Fig. 5에서는 등온흡착계수에 대한 모사오차범위가 표시되어 있다. 3번 이상의 반복된 모사에서 약 ±31%의 오차가 발생하였다.

실험값으로부터 1차 모멘트법[25]에 의하여 구한 등온흡착계수(K<sup>original</sup><sub>exp</sub>)는 GCMC 모사를 통하여 구한 값(K<sub>GCMC</sub>)과 다음과 같은 관계를 갖는다[4].

$$K_{exp}^{original} = \left( \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \right) \rho_p K_{GCMC} \quad (7)$$

따라서 등온흡착계수에 대한 실험값을 모사값과 비교하기 위하여 다음과 같은 변환식이 이용된다.

Table 4. Comparison of the adsorption isotherms constant between experiment and simulation

Temperature (T, °C)	Experimental value (K <sub>exp</sub> )	GCMC simulation value (K <sub>GCMC</sub> )	Error*
240	6,351.9	5,985.9	-5.76
265	2,932.1	3,003.1	+2.42

\*Error=100×(K<sub>GCMC</sub> - K<sub>exp</sub>) / K<sub>exp</sub>.

$$K_{exp} = \frac{K_{GCMC}^{original} \epsilon_b}{\rho_p (1 - \epsilon_b)} \quad (8)$$

식 (8)를 통하여 구한 실험값(K<sub>exp</sub>)과 GCMC 방법으로 계산한 모사값(K<sub>GCMC</sub>)을 Table 4에서 보여준다. 두 온도(T=240, 265 °C)에서 실험값과 모사값 사이의 오차는 약 6% 미만으로서, 비교적 신뢰성 있는 등온흡착계수 값이 분자모사를 통하여 얻어진다.

분자모사를 통하여 얻어진 등온흡착상수(K<sub>GCMC</sub>)는 식 (4)와 (5)에서 유체역학 모사 및 공정모사에서 각각 사용되어진다. 또한 유체역학 모사에서 예측된 축방향 확산계수는 식 (5)에서 사용되므로, 공정모사 단계에서 필요로 하는 모델인자 값이 작은 규모의 단계에서 얻어진다. 따라서 공정모사에서는 주어진 설계인자와 모델인자를 바탕으로 운전조건에 따른 흡착성능을 예측한다.

4-2. n-hexane 흡착컬럼에서 펄스응답 농도곡선

Fig. 6는 t=42, 532, 그리고 1,402초 일 때, 컬럼 내 n-hexane의 농도(1.32×10<sup>-6</sup> ≤ C<sub>A</sub> ≤ 5.16×10<sup>-6</sup> mol/l) 곡선을 보여준다. 2차원 유체흐름이 유입부와 유출부에서 교란되는 현상을 관찰할 수 있다. 이때, 축방향 및 방사방향 확산계수는 펄스응답 유출곡선에서의 2차 모델트(분산)에 근접하도록 조정된다.

T=265 °C로 유지되는 컬럼으로 유량 50 ml/min(상온에서 흐르는 유량을 말하는 것으로 유체역학모사 및 공정모사에서 사용할 때에는 265 °C에 대하여 보정된 유량 Q=90.27 ml/min을 사용한다)으로 흐르고 있는 헬륨가스에 0.1 μl의 n-hexane을 펄스 형태로 주입했을 때의 펄스응답 유출곡선은 Fig. 7에서 보여준다. 실험결과는 시간에 따른 TCD 신호 값으로 표시되며, 유체역학 모사와 공정모사 결과는 시간에 대한 실제 n-hexane의 농도 값으로 표현된다.

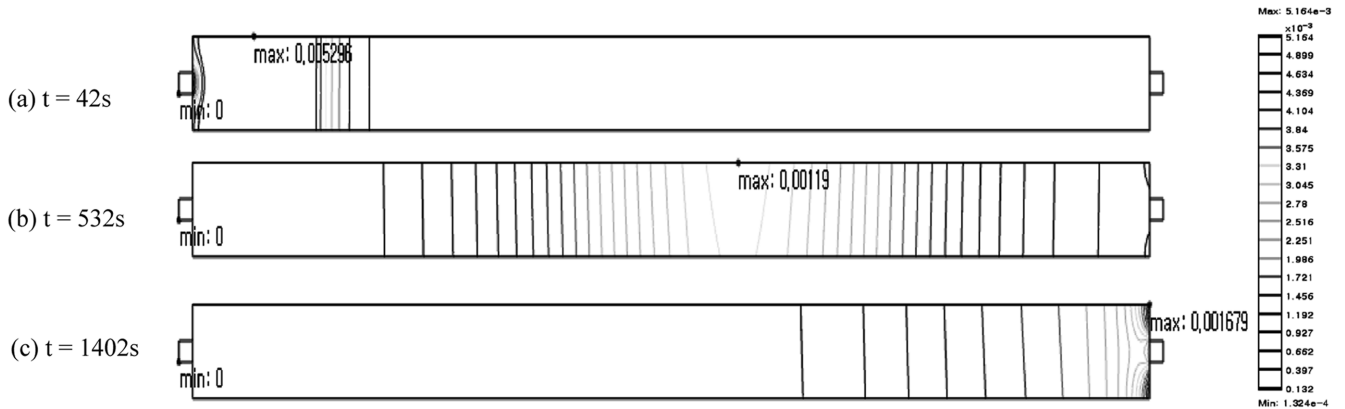


Fig. 6. Concentration contours of n-Hexane along the column at three times.

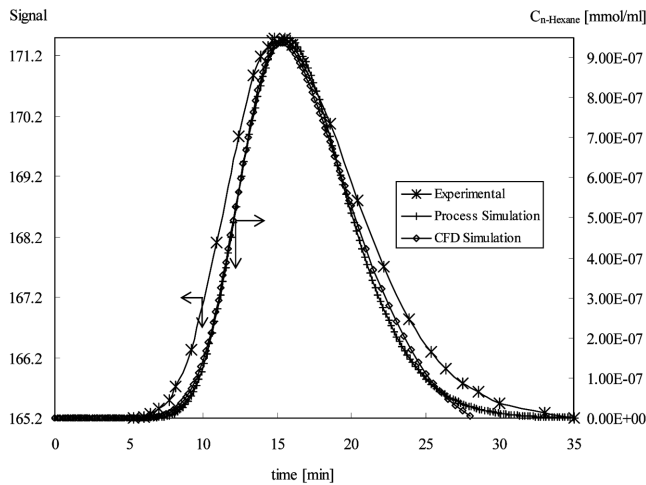


Fig. 7. Comparison of the elution curves between experiment and simulations at T=265 °C(Q=50 ml/min at 25 °C).

Table 5는 Fig. 7에서 보여준 용출곡선에 대하여 1차 모멘트(평균 체류시간)와 2차 모멘트(분산)를 실험값과 비교한 모사결과의 오차를 나타낸다. 평균체류시간에서는 공정모사 및 유체역학 모사결과가 실험값과 비교하여 약 17%의 오차를 보여준다. 분산의 정도(2차 모멘트)는 평균체류시간에 비교하여 상대적으로 더 큰 오차를 보여주며, 공정모사 및 유체역학 모사에서 같은 축분산계수를 사용했기 때문에 비슷한 오차가 발생한다.

Table 6에서는 다양한 운전조건에서(두 가지 온도에서 각각 4개의 유량) 1차 모멘트 값에 대하여 실험값과 공정모사값을 비교한다. T=240 °C에서는 약 0~10%의 오차를 보여주며, T=265 °C에서는 약 7~20%의 오차를 확인할 수 있다. 이러한 오차는 주로 약 6% 정도의 등온흡착계수의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. Table 6에서  $\bar{t}_{exp,theory}$ 와 이에 대한 오차는 괄호 속에 명시하였고, 이러한 이론 값 오차(약 8%와 1%)는 등온흡착계수의 오차 값을 잘 반영한다. T=265 °C에서의 상대적으로 큰 오차는 모멘트 이론[25]에서 사용된 모델식과 공정모사에서 사용되는 식 (5)와의 차이에서 기인한다.

Table 5. 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> moments of the elution curve at T=265 °C(Q=50 ml/min at 25 °C)

	Experiment	Process Simulation		CFD Simulation	
		Value	Error (%)	Value	Error (%)
1 <sup>st</sup> moment (mean residence time, min)	14.14	16.49	+16.62	16.61	+17.47
2 <sup>nd</sup> moment (dispersion)	20.00	14.10	-29.5	13.37	-33.15

\*Error=100×(Sim. Value – Exp. Value) / (Exp. Value).

Table 6. Comparison of 1<sup>st</sup> moments between experiment and process simulation from n-hexane elution curves

Temperature (°C)	Flowrate* (ml/min)	1 <sup>st</sup> moment of experiment ( $\bar{t}_{exp}$ )	1 <sup>st</sup> moment of simulation ( $\bar{t}_{sim}$ )	Error (%)
240	30	52.60 (62.23)**	57.50	+9.32 (-7.61)***
	50	31.41 (37.34)	34.40	+9.51 (-7.87)
	70	22.79 (26.67)	24.57	+7.81 (-7.88)
	90	19.17 (20.74)	19.08	-0.47 (-8.02)
265	30	22.76 (27.40)	27.40	+20.39 (+0.01)
	50	14.14 (16.44)	16.49	+16.62 (+0.31)
	70	10.50 (11.74)	11.76	+12.00 (+0.16)
	90	8.53 (9.13)	9.14	+7.15 (+0.08)

\*The flowrate at the room temperature (25 °C).

\*\* $\bar{t}_{exp,theory}$ : 1<sup>st</sup> moment theoretically obtained from Eq. (5) without dispersion.

\*\*\*  $\frac{\bar{t}_{sim} - \bar{t}_{exp,theory}}{\bar{t}_{exp,theory}} \times 100$

## 5. 결 론

활성탄이 충전된 흡착컬럼에서 n-hexane이 펄스 형태로 주입되었을 때, 컬럼을 통과한 n-hexane의 용출곡선에 대한 실험결과를 바탕으로 모멘트 법에 따라 선형 등온흡착상수가 계산된다. 이러한 등온흡착상수는 GCMC 방법을 사용하는 분자모사에서 6% 이하의 오차가 있지만, force field 등을 개선한다면 더 정확한 예측이 가능할 것으로 보인다. 분자모사에서 얻은 등온흡착상수와 유체역학모사에서 얻은 축방향확산계수를 이용하여 얻은 공정모사결과는 펄스응답 실험결과와 20% 정도의 오차가 발생하였으나, 실험결과와 모사결과 사이에 유사한 경향이 보이는 것을 확인하였다.

따라서 본 연구에서 제안하는 다중규모 모사기법은 흡착공정개발에 있어서 유용하게 활용될 수 있는 가능성을 제시한다.

## 감 사

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-10786-0) 지원으로 수행되었다. 실험데이터를 제공해 준 광주대학교 환경공학과 대기오염 및 에너지 제어 연구실의 연구원들에게 감사드린다.

## 사용기호

$C_{in}$	: inlet concentration [mol/l]
$C_A$	: concentration in fluid phase [mol/l]
$C_{a,max}$	: maximum concentration at $t=2s$ [mol/m <sup>3</sup> ]
$\bar{d}$	: average pore diameter [Å]
$D_{ax}$	: axial diffusivity [cm <sup>2</sup> /min]
$d_p$	: particle diameter [cm]
$D_{ra}$	: radial diffusivity [cm <sup>2</sup> /min]
ID	: column inner diameter [cm]
ID <sub>extra</sub>	: inlet/outlet inner diameter [cm]
$K_{exp}^{original}$	: adsorption equilibrium constant [m <sup>3</sup> /kg]
$K_{exp}$	: converted experimental adsorption equilibrium constant
$K_{GCMC}$	: adsorption equilibrium constant using GCMC method
$L_c$	: column length [cm]
$L_{extra}$	: inlet/outlet length [cm]
Mw	: molecular weight [g/mol]
$n^*$	: equilibrium concentration solid phase concentration [mol/l]
P	: pressure [atm]
Q	: flowrate [ml/min]
$Q_{n-Hexane}$	: flowrate of n-hexane [ml/min]
S	: surface area [Å <sup>2</sup> ]
$\bar{S}$	: specific surface area [m <sup>2</sup> /g]
T	: temperature [°C]
$\bar{t}_{exp}$	: 1 <sup>st</sup> moment of experiment [min]
$\bar{t}_{exp,theory}$	: 1 <sup>st</sup> moment theoretically obtained from Eq. (5) without dispersion [min]
$\bar{t}_{sim}$	: 1 <sup>st</sup> moment of simulation [min]
$u_{ax}$	: axial velocity [cm/min]
$u_{ra}$	: radial velocity [cm/min]
$u_{zone II}$	: x-velocity at zone II [cm/min]

V	: volume of unit cell [Å <sup>3</sup> ]
$V_{feed}$	: volume of feed [l]
$V_p$	: total pore volume [Å <sup>3</sup> ]
W	: weight of unit cell [g]
x	: axial length [cm]

## 그리스 문자

$\epsilon_b$	: bed voidage
$\epsilon_p$	: particle porosity
$\rho_{n-hexane}$	: n-hexane density [g/l]
$\rho_p$	: apparent particle density [g/l]

## 참고문헌

- Kim, I. H., Lee, S. M. and Whang, W. S., "Simulation of Preparative Protein Chromatography," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **14**(3), 371-376(1999).
- Won, H. J., Han, S. H., Park, Y. S., Cho, K. S. and Kim, I. H., "Prediction of Organic Acid Chromatogram in High Performance Ion Chromatography," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **15**(1), 60-65 (2000).
- Iyer, H., Tapper, S., Lester, P., Wolk, B. and Van Reis, R., "Use of the Steric Mass Action Model in Ion-exchange Chromatographic Process Development," *J. Chromatogr. A*, **832**, 1-9(1999).
- Son, H. J. and Lim, Y. I., "Multiscale Simulation Starting at the Molecular Level for Adsorption Process Development," *Chin. J. Chem. Eng.*, **16**(1), 108-111(2008).
- Kahn, D., Plapp, R. and Modi, A., "Modeling a Multi-step Protein Synthesis and Purification Process: a Case Study of a CAPE Application in the Pharmaceutical Industry," *Eur. Symposium Comput. Aided Process Eng.*, **9**, 419-426(2001).
- Lim, Y. I., Kim, I. H. and Jørgensen, S. B., "Computer-Aided Model Analysis for Ionic Strength-dependent Effective Charge of Protein in Ion-exchange Chromatography," *Biochem. Eng. J.*, **25**(2), 125-140(2005).
- Takahashi, K., Yugi, K., Hashimoto, K., Yamada, Y., Pickett, C. J. F. and Tomita, M., "Computational Challenges in Cell Simulation: A Software Engineering Approach," *IEEE Intell. Syst.*, **17**(5), 64-71(2002).
- Aukett, P. N., Quirke, N., Riddiford, S. and Tennison, S. R., "Methane Adsorption on Microporous Carbons: A Comparison of Experiment, Theory, and Simulation," *Carbon*, **30**(6), 913-924 (1992).
- Gusev, V. Y., O'Brien, J. A. and Seaton, N. A., "A Self-consistent Method for Characterization of Activated Carbons Using Supercritical Adsorption and Grand Canonical Monte-Carlo Simulation," *Langmuir*, **13**, 2815-2821(1997).
- Cao, D., Wang, W., Shen, Z. and Chen, J., "Determination of Pore Size Distribution and Adsorption of Methane and CCl<sub>4</sub> on Activated Carbon by Molecular Simulation," *Carbon*, **40**(13), 2359-2365(2002).
- Ustinov, E. A. and Do, D. D., "Application of Density Functional Theory to Analysis of Energetic Heterogeneity and Pore Size Distribution of Activated Carbons," *Langmuir*, **20**(9), 3791-3797 (2004).
- Suzuki, T., Kaneko, K., Setoyama, N., Maddox, M. and Gubbins,

- K., "Grand Canonical Monte Carlo Simulation for Nitrogen Adsorption in Graphitic Slit Micropores: Effect of Interlayer Distance," *Carbon*, **34**(7), 909-912(1996).
13. Sun, H., "COMPASS: An Ab-initio Force-field Optimized for Condensed-phase Applications-overview with Details on Alkane and Benzene Compounds," *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338-7364(1998).
14. Yang, J. Z., Liu, Q. L. and Wang, H. T., "Analyzing Adsorption and Diffusion Behaviors of Ethanol/Water Through Silicalite Membranes by Molecular Simulation," *J. Membr. Sci.*, **291**, 1-9 (2007).
15. Yang, J. Z., Chen, Y., Zhu, A. M., Liu, Q. L. and Wu, J. Y., "Analyzing Diffusion Behaviors of Methanol/Water Through MFI Membranes by Molecular Simulation," *J. Membr. Sci.*, **318**, 327-333 (2008).
16. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E. J., "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys.*, **21**(6), 1087-1092(1953).
17. Ching, C. B., Wu, Y. X., Lisso, M., Wozny, G., Laiblin, T. and Arlt, W., "Study of Feed Temperature Control of Chromatography Using Computational Fluid Dynamics Simulation," *J. Chromatogr. A*, **945**, 117-131(2002).
18. Boysen, H., Wozny, G., Laiblin, T. and Arlt, W., "CFD Simulation of Preparative HPLC Columns with Consideration of Non-linear Isotherms," *Chem. Eng. Technol.*, **26**(6), 651-655(2003).
19. Wu, Y. X., Yu, H. W. and Ching, C. B., "A Computational Fluid Dynamics Study of Binary Adsorption Separation in Chromatography," *Chem. Eng. Technol.*, **27**(9), 955-961(2004).
20. Lim, Y. I., "A Non-equilibrium Adsorption Model Satisfying Electro-neutrality Condition for Ion-exchange Chromatography," *Chem. Eng. Commun.*, **195**, 1-32(2008).
21. Pais, L. S., Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E., "Modeling Strategies for Enantiomers Separation by SMB Chromatography," *AIChE J.*, **44**(3), 561-569(1998).
22. Lim, Y. I. and Jorgensen, S. B., "A Fast and Accurate Numerical Method for Solving Simulated Moving Bed (SMB) Chromatographic Separation Problems," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 1931-1947 (2004).
23. Lim, Y. I., "Effects of Desorbent Flowrate on Simulated Moving Bed (SMB) Process Performance," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 391-396(2007).
24. Steihauser, M. O., *Computational Multiscale Modeling of Fluids and Solids*, 1st ed., Springer, Berlin(2008).
25. Yoo, K. S., Shin, J. W., Jung, J. H., Song, K. S., Cho, S. J. and Kang, S. K., "Study of Methanol Adsorption on Activated Carbon Using Moment Method," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(7), 797-802(2003).
26. Lim, Y. I., Choi, J. M., Lee, A. L. and Son, H. J., "A Simulation Method Within Graphical User Interface for Simulated Moving Bed Adsorption Processes," *Korean Patent No. 10-0773132*(2007).
27. Lim, Y. I., Chang, C. S. and Jørgensen, S. B., "A Novel Partial Differential Algebraic Equation (PDAE) Solver: Iterative Space-time Conservation Element/solution Element (CE/SE) Method," *Comput. Chem. Eng.*, **28**(8), 1309-1324(2004).
28. Podkościelny, P., Nieszporek, K. and Szabelski, P., "Adsorption From Aqueous Phenol Solutions on Heterogeneous Surfaces of Activated Carbons: Comparison of Experimental Data and Simulations," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **277**, 52-58(2006).