

Catalyst Fundamentals

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

촉매는 화학 반응율을 증가시킬 수 있는 성분이다. 일반적으로 표면적이 넓은 다공질 산화물(high surface area porous oxides)위에 지지된(supported) 이성촉매(異性, heterogeneous catalyst)가 배출가스의 제어용으로 주로 사용된다. 이성촉매(heterogeneous catalyst)에서의 전체적인 촉매변환은 화학반응, 물질전달 및 pore diffusion 등과 연관된 여러 개의 하부 반응과정으로 구성되어 있다. 반응동역학(reaction kinetics)에 의해 조절되는 촉매반응은 아레니우스 반응식(Arrhenius equation)으로 모델링될 수 있다. 한편, 물질전달에 의해 지배받는 영역에서의 촉매변환은 모노리스 촉매 지지대(monolithic catalyst support)를 위하여 개발된 물질전달 관계식을 사용하여 예측할 수 있다.

1. Catalyst Definition

촉매는 화학반응의 반응율에는 영향을 미치지 않지만 원래의 반응물이나 최종 생성물에는 영향을 미치지 않는 성분이다. 즉, 촉매는 반응과정 중에 소모되거나 다른 물질로 변환되지 않는다. 몇몇 알려진 촉매반응 메커니즘에서 보면 촉매는 반응물과 반응하여 중간생성물을 생성하는 것으로 알려져 있다. 이외의 많은 다른 촉매반응은 완전히 설명되거나 이해되지 않은 상황이다. 특별한 목적을 위한 촉매의 선택이나 준비를 지배하는 원리들 또한 아직 명확하지 않다. 현재, 셀 수 없이 많은 물질을 시도하는 시험과 관련된 연구 프로그램을 통하여 이 분야의 발전이 이루어지고 있다. 촉매는 화학공정 또는 광화학공정(photochemical processing)에서 촉매를 사용하지 않으면 반응이 너무 느리거나 혹은 효율을 높이기 위해서는 고온이 필요한 반응 등을 손쉽게 수행하기 위하여 폭넓게 사용되고 있다. 촉매는 또한, HC와 같은 엔진 배기가스의 유해한 성분을 CO₂ 나 H₂O 와 같은 유해하지 않은 성분으로 변환시키는 데에 사용된다.

화학반응이 일어나는 동안 반응물은 최종 생성물이 생기기 전에 활성화에너지(activation energy, E)라고 불리는 에너지 장벽을 넘어야 한다. 아래의 Figure 1은 반응물에서 생성물로 변해가는 에너지 경로(energy path)의 한 예이다. 이러한 열역학 모델에서 촉매는 반응물에서 생성물로 변환이 일어날 때 활성화에너지를 낮춤으로서 실제의 반응율을 높여 주는 역할을 수행한다. 반응물과 생성물의 에너지 상태의 차이는 반응열(heat of reaction)이다. 이 예제에서, 생성물의 엔탈피는 반응물의 엔탈피보다 낮는데, 이는 화학반응 동안 열이 발생하는 발열반응을

나타낸다. 일반적으로, 촉매는 위와 반대로 반응과정에 열이 흡수되는 흡열반응일 때도 사용될 수 있다.

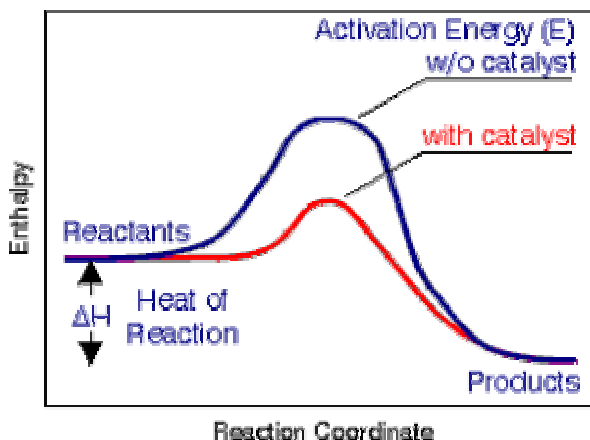


Figure 1 Reaction Energy Paths

한편, 촉매는 반응의 순엔탈피(net enthalpy)과 순에너지(net energy)를 변화시키지 않는다는 것을 주의하기 바란다. 촉매는 단지 최종 생성물 상태로 가는 과정의 반응율, 즉, 평형에 도달하는 반응동역학(kinetics of reaching equilibrium)에만 영향을 미친다. 촉매는 초기 및 최종 상태, 혹은 평형 그 자체의 에너지를 변화시키지 않는다. 따라서, 반응엔탈피(reaction enthalpy, ΔH), 반응 자유에너지(reaction free energy, ΔG), 그리고 평형상수(equilibrium constant)는 촉매의 영향을 받지 않는다.

촉매는 다음과 같은 두가지의 기본적인 물성치로 특징을 나타낼 수 있다. 즉,

- activity, and
- selectivity

활성도(activity)는 촉매의 반응율을 향상시키는 능력과 관련이 있다. 만일 두개의 촉매가 똑같은 화학반응의 반응율에 영향을 주고 있다면, 좀 더 활성이 높은(active) 촉매에 의한 반응율이 높다.

선택도(selectivity)는 다른 반응에 비하여 특정한 반응을 가속시킬 수 있는 능력을 가리킨다. 이러한 거동은 서로 다른 촉매가 ethyl alcohol 의 분해(decomposition)에 미치는 영향을 분석한 연구에서 그 예를 찾을 수 있다. (Hougen, 1959) 활성화된 알루미나(alumina, Al_2O_3) 촉매를 사용한 경우에는 ethylene 과 물이 생성되는데, 구리(Cu) 촉매의 경우에는 주로 acetaldehyde 와 수소가 생성된다. 즉,



촉매의 선택도(selectivity)는 종종 온도에 의존한다. 임의의 주어진 온도에서 선택성이 매우 강한 촉매는 온도가 변하면 그 선택도(selectivity)를 잃을 수도 있다. 예를 들어, 알루미나(alumina)가 있을 때의 ethyl alcohol 의 분해는 354 °C 일 때는 위의 반응식 (1a)를 따르지만, 좀더 낮은 온도인 269 °C 에서는 아래의 반응식 (1b)와 같이 에테르(ether)가 주요 생성물이 된다. 즉,



한편, 연소반응을 얘기할 때, 촉매의 활성도(catalyst activity)의 특성을 묘사하기 위하여 “light-off temperature”라는 용어를 자주 사용한다. 촉매반응기(catalytic reactor) 내에서 반응물의 변환은 온도에 따라 증가한다. 촉매의 “light-off”는 촉매반응을 일으키기 위해 필요한 최소의 온도를 가리킨다. 촉매반응의 반응율은 온도에 따라 점차로 증가하기 때문에 위의 정의는 매우 정확한 것은 아니다. 좀 더 정확한 정의를 내리자면, “light-off temperature”는 변환효율이 50%에 도달할 때의 온도를 나타내는데, 종종 T_{50} 으로 표현된다. 서로 다른 촉매의 활성도를 비교할 때, 가장 활성도가 높은 (most active) 촉매는 주어진 반응에서 가장 낮은 “light-off temperature”를 나타내는 촉매이다.

촉매반응기(catalytic reactor)의 가스 유량은, 반응기(reactor)의 크기와 상대적인 표현으로서, 종종 공간속도(space velocity, SV)로 표현된다. 공간속도(space velocity)는 표준상태(STP)에서 반응기의 단위시간당 단위부피당 측정된 가스의 부피로 정의된다. SV 는 종종 1/h 로 표현되는 시간의 역수의 차원을 갖는다. 여러가지의 촉매를 이용한 배출물 제어 시스템에서 공간속도는 일반적으로 10,000 1/h 에서 300,000 1/h 사이의 범위에 있다. 모노리스 반응기(monolithic reactor)에서의 공간속도는 촉매의 바깥 치수, 즉, 세라믹 다공질(honeycomb)의 지름과 길이를 기초로 하여 계산된다. 이러한 방법은 담체(substrate)의 표면적, 셀 밀도, 벽 두께, 또한 촉매의 분포상태(catalyst loading) 등과 같은 것을 고려하지 않기 때문에 서로 다른 촉매의 비교에 항상 적합한 것은 아니다. 그럼에도 불구하고, 이것은 산업표준으로서 널리 사용되고 있다.

촉매시스템은 동상촉매(homogeneous catalyst)와 이상촉매(heterogeneous catalyst)로 구분할 수 있다. 이상촉매는 지지촉매(supported catalyst)와 비지지촉매(unsupported catalyst)로 나뉘어진다. 다음은 각 항목에 대한 정의이다.

- 동상촉매(homogeneous catalyst)는 촉매가 반응매질에 용해될 수 있는 것을 가리킨다. 물 상태의 반응을 촉매반응시킬 수 있는 가용성 성분(water-soluble substance) 이 이에 속한다.
- 이상촉매(heterogeneous catalyst) 시스템은 반응물과 서로 다른 물질상태(phase)에 있는 것이다. 예를 들어, 기체 상태의 반응을 촉매반응시키는 고체 촉매가 이에 속한다.
- 지지촉매(supported catalyst)는 적당한 촉매가 부착될 수 있도록 적당한 형태와 넓은 표면적을 가지는 운반체(carrier) 성분으로 구성되어 있다.
- 비지지촉매(unsupported catalyst)에서는, 촉매의 전체구조(즉, particle, bead, various extruded shapes, etc)가 하나의 촉매물질로 이루어져 있다.

촉매를 이용하는 대부분의 배출물 제어 시스템에서, 기체상태의 반응물은 고체로 된 이성 지지촉매(heterogeneous supported catalyst)를 통과한다. 한편, 활성 알루미나(activated alumina)와 실리카겔(silica gel)은 지지체(support)로 널리 이용되고 있는 재질이다. 이러한 운반체(carrier)에 부착된 촉매에는 일반적으로 백금(platinum)이나 팔라듐(palladium), 혹은 이의 합성물과 같은 귀금속이 사용된다.

2. Heterogeneous Catalyst

이성촉매(heterogeneous catalysis)의 반응은 “활성점(active center)”라고 하는 화학적 활성도(chemical activity)가 높은 점에서 발생하는 것으로 알려져 있다. 촉매 표면의 활성도(activity)는 단위 면적당 active center의 개수에 비례하게 된다. 많은 경우 “활성점(active center)”의 밀도는, 촉매의 활성도를 파괴하기에 충분한 “촉매독(poison)”의 양이 매우 작다는 것에서도 알 수 있듯이, 상대적으로 낮다. 촉매의 반응율은 active site의 개수에 의존하기 때문에 촉매의 표면적을 넓히거나, 혹은, 이 표면에 촉매성분을 세밀하게 분포시킴으로써 활성처(active site)의 개수를 최대화시키는 연구에 관심이 집중되어 있다. 이를 위하여, 촉매성분들은 일반적으로 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , 그리고 $SiO_2 - Al_2O_3$ 혼합물로 구성된 표면적이 넓고 다공질의 산화물로 구성된 지지체(support, carrier) 위에 산포된다. 운반체(carrier)는 그 자체가 촉매반응에 활성적(catalytically active)일 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 하지만 어느 경우에 있어서나 그들은 가공이 끝난 촉매의 전체적인 안정성과 내구성을 유지하는 데에 중요한 역할을 수행한다.

배출가스 저감을 위한 촉매시스템에 사용되는 가장 보편적인 운반체(carrier)인 알루미나(alumina, Al_2O_3)를 이용한 이성촉매(heterogeneous catalyst)의 한 모델이 아래의 Figure 2에 나와 있다. 이 그림은 매우 넓은 표면적을 가지는 Al_2O_3 담층(washcoat)의 한 부분을 확대하여 나타낸 것이다. 여기에서 담층(washcoat) 표면에 형성된 세공(pore)의 지름은 20~100 Å 이다. 용액주입(solution impregnation)을 이용하여 이 구멍(pore)에 백금(Pt)을 도포시킨다. 백금(Pt) 입자나 미세한 결정은 점으로 표시되어 있다.

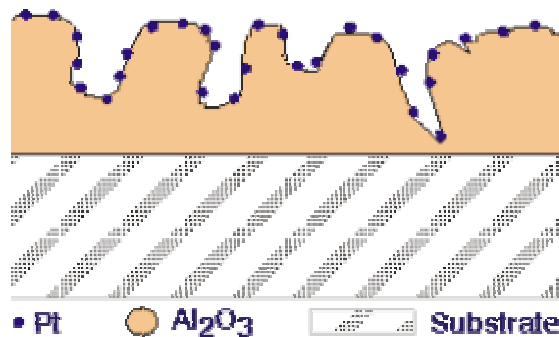


Figure 2 Catalytic Sites Dispersed on a Carrier

한편, 모노리스의 다공질 지지체(monolithic honeycomb support)에 붙여져 있는 알루미나 층(alumina layer)을 “담층(washcoat)”이라고 한다. 윗 그림에는 나타나지 않았지만, Al_2O_3 의 타입과 열적 이력(thermal history)에 따라서 washcoat의 내부 표면에는 표면 OH- 그룹(surface OH- group)이 풍부하게 존재한다. 각각의 세공(pore) 벽을 포함한 전 표면을 덮고 있는 이러한 OH- 그룹은 촉매성분을 물리적 혹은 화학적으로 흡착할 수 있는 활성점을 나타낸다.

담층(washcoat)의 물리표면적(physical surface area)은 각각의 모든 세공(pore)의 벽을 포함한 산화물(oxide)의 모든 내부 면적의 합이다. 촉매 요소들은 이러한 내부 벽면과 OH-가 있는 곳에 부착된다. 한편, 촉매 표면적(catalytic surface area)은 윗 그림의 백금(Pt)과 같은 활성적 촉매 요소(active catalytic component)의 모든 면적의 합이다. 활성적 촉매 재료의 미세한 결정(crystallite)의 크기가 작으면 작을수록 촉매표면적(catalytic surface area)은 커진다. 또한 촉매표면적(catalytic surface area)의 크기가 커질수록 물질전달보다는 반응동역학(kinetics)에 의해 지배받는 반응에서의 반응율이 커진다.

오늘날 촉매에 사용되는 담층(washcoat)과 귀금속은 위에서 언급한 것보다 훨씬 복잡하다. 일반적으로, 담층(washcoat)은 안정제(stabilizer) 혹은 촉진제(promoter)로 작용하는 여러 성분을 총칭한다. 이러한 시스템에서는 담층(washcoat)의 요소들 뿐만 아니라 담층(washcoat)과 귀금속 사이에도 복잡한 상호작용이 일어난다. 이러한 상호작용은 조절이 되어서 촉매의 활성도(activity)와 내구성을 증가시키는 데에 사용되어야 한다.

아래에 나타난 바와 같은 담층(washcoat)와 촉매 요소 사이의 상호작용은 촉매 시스템의 활성도 및 내구성을 향상시키는 데에 이용된다.

- 안정화 작용 (stabilization)
- 상승 작용 (synergism)
- 차단 작용 (segregation)

안정화 작용을 하는 성분들은 고온에서 표면적의 손실로 인한 악화를 방지함으로써 촉매의 내구성을 증가시킨다.

담층(washcoat) 요소들 사이의 상승작용(synergism)은 서로 다른 요소들을 각각 따로 사용했을 때보다 혼합물로 사용했을 때의 성능이 좋은 경우를 가리킨다. 배출물 제어 촉매 시스템에서는 이러한 상승작용을 많이 이용한다. 이러한 상승 효과의 한 예는 γ -알루미나(γ -alumina)와 담층(washcoat)의 안정제(stabilizer)로 주로 이용되는 산화바륨(barium oxide) 사이의 상호작용을 들 수 있다. 1000 °C에서의 화소(calcinations) 처리 후의 알루미나(alumina)의 비표면적(specific surface area)은 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 산화바륨(barium oxide)의 비표면적은 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다도 작다. 하지만 상승효과(synergistic effect)로 인하여, 알루미나(alumina)에 3%의 BaO를 혼합한 혼합물의 비표면적은 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 이 된다.

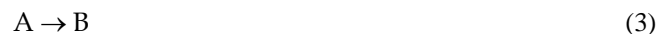
가끔 촉매의 요소들은 귀금속 간의 합금화(alloying) 또는 귀금속과 담층(washcoat)의 요소 사이의 반응과 같이 바람직하지 않은 효과들을 피하기 위하여 분리될 필요가 생긴다. 한 예로서,

승용차의 삼원촉매에서 팔라듐(palladium)과 로듐(rhodium) 사이에 합금이 생성될 수도 있다. 다성분 담층(multicomponent washcoat)의 경우 그러한 합금은 서로 다른 담층(washcoat) 화학종에 주입(impregnation)이라는 과정을 통하여 물리적으로 분리될 수 있다.

3. Rate of Reaction

이상촉매(heterogeneous catalyst)에서의 완전한 반응과정은 몇 개의 하부과정이나 하부단계로 나눌 수 있다. 이러한 하부 과정은 물리적(즉, 물질전달), 그리고 화학적(즉, 반응동역학)인 특성으로 구성되는데, 이들 각각의 과정은 고유의 반응율을 가지고 있다. 반응의 전체 겉보기 반응율(apparent overall rate of the reaction)은 항상 가장 느린 단계의 반응율보다 느리다. 시스템의 종류와 물리적 조건에 따라 어느 하부단계도 전체반응율을 제한하는 반응이 될 수 있다.

이상촉매의 베드(bed)를 통과해서 흐르고 있으며 반응물(A)을 포함하고 있는 기체의 유동을 생각해 보자. 아래의 반응식 (3)에 따라 촉매에서 반응물(A)은 생성물(B)로 변환된다. 즉,



A에서 B로의 완전한 변환은 아래와 같은 물리적 화학적 과정과 관련이 되어 있다.

1. **Bulk diffusion of reactants** : 반응물 A는 carrier의 바깥 표면에 있는 촉매활성점(catalytic site)와 접촉을 해야 한다. 촉매담지된 운반체(catalyzed carrier)의 근방에 있는 기체의 경계층을 통하여 확산이 일어난다.
2. **Pore diffusion of reactants** : A 분자의 대부분은 다공질 운반체 망(carrier network)을 통하여 내부에 산포되어 있는 촉매활성점(active site)으로 확산을 해야만 한다.
3. **Adsorption of reactants** : 분자 A가 촉매의 표면에 도달한 후, 분자 A는 촉매활성점(catalytic site) 위에 화학적으로 흡착해야 한다. (chemisorb)
4. **Catalytic reaction** : 촉매활성점(active site)에서 일어나는 촉매반응은 화학적으로 흡착된(chemisorbed) 분자 A에 관련되어 있다. 이때 분자 A는 매우 활성화되어 활성화에너지 곡선의 최고치에 놓여 있게 되는데, 곧이어 생성물 B로 변환된다.
5. **Desorption of products** : 반응 후에 생성물 B는 촉매활성점(catalytic site)에서 분리된다.
6. **Pore diffusion of products** : 생성물 B는 세공망(pore network)을 통과하여 바깥 표면으로 확산된다.
7. **Bulk diffusion of products** : 바깥쪽 표면에 도달한 후 생성물 B는 경계층을 통하여 주위 가스로 확산된다.

위의 단계들은 다음과 같은 세가지 영역으로 구분할 수 있는데, 각각은 서로 다른 메커니즘과 반

응율 특성을 나타낸다.

1. **Chemical reaction** : 화학반응 메커니즘에는 촉매반응 그 자체인 step 4 뿐만 아니라 반응물의 각각 화학적 흡착(chemisorption of reactants)과 생성물의 분리인 step 3과 5가 포함된다. 위의 모든 화학반응의 반응동역학은 온도의 지수 의존성을 갖는다. 즉, $\exp(-E/RT)$ 인데, 여기에서 E 는 활성화에너지를 나타낸다. 화학반응 뿐만 아니라 화학흡착(chemisorption)에서도 E 는 일반적으로 40 kJ/mole (10 kcal/mole) 이상의 값을 갖는다. (Heck, 1995)
2. **Pore diffusion** : Step 2와 6이 여기에 해당한다. 이 과정에서의 반응율은 주로 구멍(pore) 및 확산하는 반응물과 생성물의 크기와 형태에 의존한다. 세공확산율(rate of pore diffusion)은 대략 화학변환반응(chemical conversion reaction)의 반응상수인 k 의 제곱근에 비례한다. 이의 활성화에너지는 화학반응의 절반 정도로서 약 25 ~ 40 kJ/mole (6 ~ 10 kcal/mole)이다.
3. **Bulk mass transfer** : Step 1(반응물)과 7(생성물)이 여기에 해당한다. 이 영역에서의 물질전달률(mass transfer rate)은 관계된 분자, 유동조건 및 촉매의 (외부)표면적의 함수이다. 분자 확산율은 대략 $T^{3/2}$ 에 따라 변하며, 일반적으로 8 ~ 16 kJ/mole (2 ~ 4 kcal/mole)의 겉보기 활성화에너지(apparent activation energy)를 갖는다.

위의 7단계의 각각은 반응률을 제한하는 반응이 되어 이성촉매(heterogeneous catalyst)의 전체반응율을 제어할 수 있다. 반응율을 제한하는 메커니즘(rate limiting mechanism)은 화학반응(reaction), 세공 확산(pore diffusion), 그리고 물질전달(mass transfer) 각각의 활성화에너지의 차이에 근거하여 결정될 수 있다. 아래의 Figure 3은 온도가 증가함에 따라 기체상태의 반응물 A에서 생성물 B로 변환되는 것을 나타낸다. 저온에서는 화학반응율이 확산에 비하여 상대적으로 느리다. 이 영역을 “reaction controlled regime”이라고 한다. 온도가 증가함에 따라 높은 활성화에너지와 지수함수 의존성을 갖는 반응의 속도가 증가하여 전체적인 반응율을 지배하는 반응은 화학반응에서 세공확산(pore diffusion)으로 이동한다. 마지막으로 고온에서, 화학반응과 구멍확산은 충분히 빨라서 상대적으로 온도의존성이 적은 물질전달 과정이 반응율을 제한하는 반응이 된다.

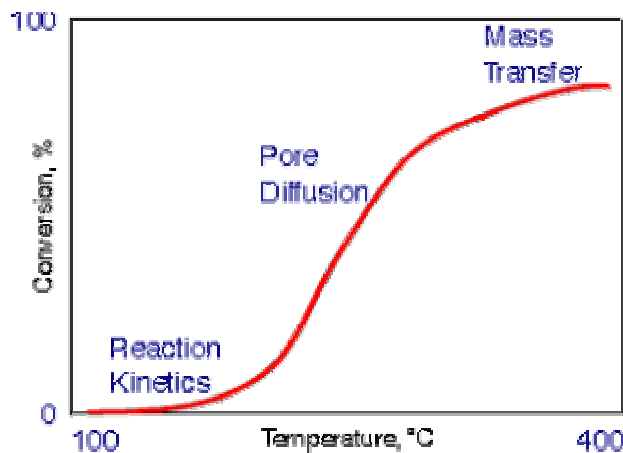


Figure 3 Regions for Kinetic, Pore Diffusion and Bulk Mass Transfer Reaction Rate Control

Figure 3에서 변환곡선(conversion curve)의 기울기는 반응율을 제어하는 메커니즘의 정량적인 구분이 되는 기준이 될 수 있다. 점점 증가하는 기울기를 가진 곡선의 아랫부분은 화학반응이 지배하는 구역(chemical reaction control)을 나타낸다. (steps 3, 4, 5) 상대적으로 평평한 온도에 덜 민감한 부분은 물질전달에 의해 제어되는 영역(bulk mass transfer control)을 나타낸다. (step 1, 7) 가운데 부분은 구멍 확산에 의해 지배받는 영역(pore diffusion control)이다. (step 2, 7)

화학반응 영역 각각의 반응은 아래와 같은 반응식으로 표현될 수 있다. 1차반응(first order reaction)이라고 가정하면 반응율은 다음과 같이 주어진다.

$$r = kC \quad (4)$$

여기에서

r : rate of reaction, $\text{kmole/m}^3\text{s}$

k : reaction rate constant, $1/\text{s}$

C : concentration of reactant A, kmole/m^3

반응율상수 k (reaction rate constant)는 온도에 따라 증가하는데, 이는 고온에서 반응이 활발함을 의미한다. K 와 T 사이의 관계식은 다음과 같은 아레니우스식(Arrhenius equation)으로 주어진다.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (5)$$

또는

$$\ln(k) = \ln(k_0) - E/RT \quad (6)$$

여기에서,

R : universal gas constant, $R = 8.31434 \text{ kJ/kmoleK}$

T : absolute temperature, K

실험적으로 측정된 반응율을 $\ln(k)$ 와 $(1/T)$ 을 축으로 하여 그림을 그릴 수 있는데 이를 아레니우스 선도(Arrhenius plot)라고 한다. 방정식 (6)에 따르면, 실험데이터는 기울기가 $-E/R$ 이고 y 절편이 $\ln(k_0)$ 인 직선을 이룬다. 이러한 아레니우스 선도(Arrhenius plot)는 화학반응의 활성화에너지를 결정하는데 주로 사용된다. 만일 Figure 3에 해당하는 데이터를 아레니우스(Arrhenius) 좌표계에서 그려보면, 물질전달(mass transfer), 세공확산(pore diffusion), 그리고 반응동역학(reaction kinetics)에 대한 활성화에너지의 차이를 확실히 구분할 수 있다. 즉, 각각의 영역에 해당하는 직선 구간이 서로 다른 기울기로 가시화될 수 있다. 한편, 반응동역학(reaction kinetics)과 세공확산이 지배적인 구간(pore diffusion limited regime) 사이 같은 천이 구간(transitional area)에서는 직선이 나타나지 않는다.

모노리스 유동형 반응기(monolithic flow-through reactor)에서 반응물의 초기 및 최종 농도 사이의 관계를 결정하기 위하여 물질균형방정식(material balance equation)을 풀어야 한다. 1차원 플러그 유동(plug flow), 정상상태, 그리고 등은 조건이라는 가정하에 기본적인 물질균형방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$v(dC/dx) = -r \quad (7)$$

여기에서,

v : velocity, m/s

x : length, m

r : rate of reaction or mass transfer, kmole/m³s

만일 고려하고 있는 반응이 반응동역학에 의해 지배받고 있고 1차 반응이라고 가정하면, 반응율(r)은 식(4)로 주어진다. 이를 대입하고 정리하면 다음과 같이 반응물 A의 입구 (C_i)와 출구 (C_o)의 농도 사이의 관계식을 얻을 수 있다. 즉,

$$\ln(C_o/C_i) = -k\tau \quad (8)$$

여기에서,

τ : residence time (length of reactor/liner gas velocity), s

위의 방정식 (8)은, 반응상수 k 와 활성화에너지 E 를 알 수 있다면 반응동역학 영역(reaction kinetics regime)에서 작동하는 촉매반응기(catalytic reactor)의 변환효율을 계산하는데 사용될 수 있다. 그러나, 임의의 촉매에서의 반응에 대한 활성화에너지를 계산하는 일반적인 방법이 없다. 오히려, 반응의 활성화에너지는 각각의 촉매에 대하여 실험적으로 계산된다.

한편, 물질전달이 지배하는 영역(bulk mass transfer controlled process)에서 물질전달률(rate of mass transfer)은 다음과 같이 주어진다.

$$r = K_g a C \quad (9)$$

여기에서,

K_g : mass transfer coefficient, m/s

a : geometric surface area (of the monolith substrate) per unit volume, 1/m

반응물 A의 입구와 출구에서의 농도 사이의 관계는 다음과 같다.

$$\ln(C_o/C_i) = -K_g a \tau \quad (10)$$

위의 관계를 분수 형태로 나타내면,

$$(C_i - C_o)/C_i = 1 - \exp(-K_g a \tau) \quad (11)$$

위에서 물질전달계수인 K_g 는 실험데이터에서 구축된 여러 상관관계에서 구할 수 있다. 그러한 상

관관계의 하나로서 표면적이 넓은 모노리스 담체(monolithic substrate)에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$N_{Sh} = 0.834(d_h/L)N_{Re}^{0.544}N_{Sc}^{0.56} \quad (12)$$

여기에서,

d_h : hydraulic diameter of the honeycomb monolith channel, m

L : honeycomb monolith length, m

N_{Sh} : Sherwood number, dimensionless

N_{Re} Reynolds number, dimensionless

N_{Sc} : Schmidt number, dimensionless

위의 무차원수는 다음과 같이 표현된다. 즉,

$$N_{Sh} = K_g a/D \quad (13)$$

$$N_{Re} = (W/A_F)d_h/\mu \quad (14)$$

$$N_{Sc} = \rho\mu D \quad (15)$$

여기에서

D : diffusivity of the reactant in air, m^2/s

W : total gas mass flow rate, kg/s

μ : gas dynamic viscosity, kg/m s

A_F : open frontal area of the catalyst monolith, m^2

ρ : gas density at operating conditions, kg/m^3

위의 식에 따르면, 주어진 모노리스 형태와 배기가스 유동을 알고 있다면 특정한 요소의 변환효율을 계산할 수 있다. 먼저, 특정한 요소의 확산도(diffusivity, D)는 다른 문헌에서 이용할 수 있는 방법을 이용하여 계산할 수 있다. 다음, N_{Re} 와 N_{Sc} 는 식 (14)와 (15)를 이용하여 계산한다. 여러가지 모노리스의 형태에 관한 다공질(honeycomb)의 크기에 관련된 파라미터는 본 시리즈의 <Ceramic monolith substrate>와 <Metallic substrate>을 참고하여 계산한다. 다음, N_{Sh} 는 식 (13)을 이용하여 계산하고, K_g 는, 예를 들어 식 (12)와 같은 실험적 상관관계식으로부터 구한다. 마지막으로, 식 (11)을 이용하여 농도의 변화를 계산한다.

윗 계산의 전체적인 정확도는 K_g 에 관한 상관관계식의 정확도에 의존한다. 한편, 위의 계산은 단지 물질전달이 지배하는 영역에서만 유효함을 기억하기 바란다. 따라서, 윗 식들은 충분히 높은 배기가스 영역에서만 유효하다. 온도가 감소할수록 세공확산(pore diffusion)과 반응동역학(kinetics)이 전체반응을 지배하는 반응이 되고 관측된 변환효율은 물질전달 영역에서 계산된 것보다 작아진다.

참 고 문 헌

1. Heck, R. M., and Farrauto, R. J., 1995, "Catalytic Air Pollution Control : Commercial Technology," Van Nostrand Reinhold, New York.
2. Hougen, O. A., and Watson, K. M., 1959, "Chemical Process Principles, Part Three : Kinetics and Catalysis," John Wiley, New York, 7th ed.
3. Tauster, S., 1997, "High Temperature Three-Way Catalysts," SAE Advancements in Automotive Catalyst Technology TOPTEC, Dearborn, MI.