報 文
화 학 공 학 제13권 제5호
HWAHAK KONGHAK
J. of the KOREAN INST. CHEM. ENGRS.
Vol. 13, No. 5, October, 1975

메탄화 촉매입자의 유효성인자에 관한 연구

李 賢 九 · 李 華 榮

서울대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1975. 8. 2)

A Study on the Effectiveness Factor of Methanation Catalyst Pellet

Hyun-Ku Rhee and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 130-02, *Korea*

(Received August 2, 1975)

요 약

촉매반응이 단순형의 속도식으로 표시되는 경우에 촉매입자의 틸레계수를 입자중심부에 나타나는 반응물농도의 함수로 표시하고 틸레계수와 유효성 인자 사이의 함수관계를 밝혔다. 한편 촉매입자의 중심부에 나타나는 반응물 농도와 실제 반응속도를 측정할 수 있는 소형 실험장치를 이용하여 공업용으로 사용되는 메탄화반응 촉매입자를 시험하였고 그 결과를 위의 함수관계와 결부시켜 반응계의 여러 변수들을 산출하였다. 주요결과로 225°C에서 틸레계수 0.782와 유효성인자 0.835, 그리고 225°C~300°C의 범위에서 활성화에너지 4.75kcal/mol의 값들을 얻었다.

Abstract

For catalytic reactions with simple kinetics the effectiveness factor of catalyst pellet was expressed as a function of the Thiele modulus and the latter was related to the reactant concentration at the center of the pellet. An experimental method was developed to measure the reactant concentration at the center of the pellet as well as the reaction rate and then actually applied to the methanation catalyst that was used in industries. Finally, the experimental results were combined with those of the theoretical study to obtain 0.782 for the Thiele modulus and 0.835 for the effectiveness factor, both at 225°C, and 4.75 kcal/mol for the activation energy in the temperature range from 225°C to 300°C.

1. 서 론

공업용 촉매는 그 활성표면적을 크게하기 위하여 미세기공(micro-pore)을 무수히포함하는 다공성의 입자(pellet)로 제조되며 따라서 실제 반응시에는 반응물의 기공을 통한 확산, 표면에서의 화학반응, 그리고 생성물의 기공을 통한 확산등으로 이어지는 일련의 물리, 화학적인 단계가 서로 연관성을 가지고 동시에 진행된다. 이러한 확산의 속도와 반응속도의 크기를 서로 비교하는 척도로서 틸레계수(Thiele modulus)가 일반적으로 사용되며 이 틸레계수에 따라서 촉매입자의 유효성인자(effectiveness factor)가 결정된다.

촉매입자에 대하여 수학적인 모델을 설정하고 그 모델을 해석하여 틸레계수와 유효성인자 사이의 함수관계를 규명하는 이론적인 연구는 반응공학분야의 문헌에 널리 소개되어 있으며[1~7] 그 결과를 이용하는 실험연구도 여러 각도에서 진전을 이루고 있다.[8~11] 그러나 실제적인 경우에 촉매입자내에서의 반응물의 유효확산계수나 반응속도정수를 아는것은 대단히 여러운 일이어서 틸레계수를 직접 계산할 수 없으므로 위에 언급한 이론적인 연구는 응용면에서 상당한 제한을 받게 된다.

본 연구에서는 촉매반응에 관한 이론적인 모델연구의 결과를 체계화하고 촉매입자 중심부에서의 반응물의 농도와 틸레계수와의 사이에 유일한 함수관계가 성립하는 점에 착안하여 간단한 실험으로 틸레계수를 결정하는 방법을 제시하였다. 더 나아가서 모델연구의 결과식과 틸레계수의 값을 결부시키며 촉매입자의 유효성인자, 반응속도정수 및 반응물의 유효확산계수가 산출될 수 있음을 밝혔다.

한편 공업용촉매를 이용하는 소형의 반응장치를 조립하여 실험을 실시하고 위의 여러 인자들을 계산하여 실제 응용을 예시하였다. 촉매입자로는 일산화탄소의 메탄화반응촉매로서 현재 영남화학주식회사에서 사용되고 있는 닉켈(Ni)촉매를 사용하였다.

2. 촉매입자의 유효성인자

2—1. 틸레계수와 유효성인자

촉매입자의 가장 간단한 형태로 두께가 $2L$인 평면을 생각하여 앞뒤의 두면 이외에는 모두 차폐되어 있다고 가정하자. 이 촉매입자의 주위로 반응물의 농도

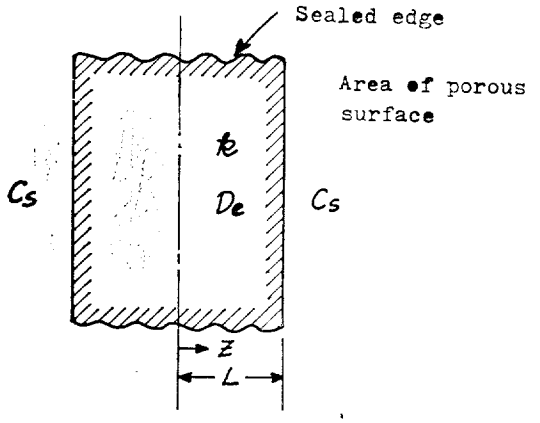


Fig. 1. Geometry of the catalyst pellet.

가 c_s인 혼합물이 공급되면 등온상태에서 단순한 n차 반응에 대한 물질수지식은 정상상태에서 다음과 같이 표현된다(*Fig.* 1 참조).

$$De\frac{d^2c}{dz^2}=\rho_b Sgk'c^n=kc^n \tag{1}$$

$$z=0 \text{ 에서 } \frac{dc}{dz}=0 \tag{2}$$

$$z=L \text{ 에서 } c=c_s$$

단 c=촉매입자 내부에서의 반응물농도

D_e=반응물의 유효확산확산계수

ρ_b=촉매입자의 겉보기밀도

$k=\rho_b Sgk'$=반응속도정수(reaction rate constant)

다음과 같이 무차원농도변수 y와 위치변수 x를 정의하고

$$y\equiv c/c_s \tag{3}$$

$$x\equiv z/L \tag{4}$$

틸레계수 m을 도입하면, 즉

$$m=L\sqrt{\frac{kc_s^{n-1}}{D_e}} \tag{5}$$

(1)식과 (2)식은

$$\frac{d^2y}{dx^2}=m^2y^n \tag{6}$$

$$x=0 \text{ 에서 } \frac{dy}{dx}=0 \tag{6}$$

$$x=1 \text{ 에서 } y=1 \tag{7}$$

로 되고 m은 표면반응속도와 확산속도를 비교하는척도가 된다.

미분방정식(6)은 모든 실수의 n값에 대하여 해를 가지며 그 해를 이용하여 촉매입자에 대한 실제반응속도를 계산하게 된다.

그러나 실제로는 확산이 두한히 빨라내부의 전체표

면이 c_s의 농도에 노출되어 농도구배가 없는 가상적인 경우의 반응속도에 대한 실제반응속도의 비를 정의하여 이를 유효성인자라고 부르는데 수식으로는 다음과 같이 표현된다. 즉

$$E=\frac{D_e\left.\frac{dc}{dz}\right|_{z=L}}{kc_s^nL}=\frac{1}{m^2}\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x=1} \tag{8}$$

(8)식으로부터 유효성인자 E가 계산되며 촉매 1g 당의 실제 반응속도 R은 다음과 같이 구하여 진다.

$$R=EkC_s^n/\rho_b \tag{9}$$

이와 같이 (8)식과 (9)식을 이용하려면 m의 값, 즉 k 및 D_e의 값을 별도로 알 수 있어야 한다.

2—2. 기본방정식의 전개

몇가지 n 값에 대한 (6)식과 (7)식의 해가 반응공학 분야의 문헌에 소개되어 있으며[3,4,5] 이것을 더 확장하고 체계적으로 정리하면 다음과 같다.

(가) $n=1$인 경우

$$y(x)=\frac{\cos h\, mx}{\cos h\, m} \tag{10}$$

$$y_0=y(0)=\frac{1}{\cos h\, m} \tag{11}$$

$$E=\frac{\tan h\, m}{m} \tag{12}$$

단 y_0는 촉매입자 중심부($x=0$)에서의 반응물의 농도를 나타내며 "중심농도"라고 부른다.

(나) $n=0$인 경우

① $m\leq\sqrt{2}$일 때

$$y(x)=1-\frac{m^2}{2}(1-x^2) \tag{13}$$

$$y_0=1-\frac{m^2}{2} \tag{14}$$

$$E=1 \tag{15}$$

② $m>\sqrt{2}$일 때

$$y(x)=\begin{cases}\frac{m^2}{2}\left(1-x-\frac{\sqrt{2}}{m}\right)^2, & 1-\frac{\sqrt{2}}{m}\leq x\leq 1\\ 0, & 0\leq x<1-\frac{\sqrt{2}}{m}\end{cases} \tag{16}$$

$$y_0=0 \tag{17}$$

$$E=\frac{\sqrt{2}}{m} \tag{18}$$

다른 n 값에 대하여는 Aris[5]의 방법이 편리하며 다음과 같이 수식을 전개할 수 있다.

(다) $n>-1$인 경우

(6)식의 양변에 $2(dy/dx)$를 곱하여 그 결과식을 한번 적분하고 (7)식의 두째 조건을 적용하면

$$\frac{dx}{dy}=m\sqrt{\frac{2}{n+1}(y^{n+1}-y_0^{n+1})} \tag{19}$$

이 되고 다시 적분하면 다음 식을 얻는다.

$$mx=\sqrt{\frac{n+1}{2}}\int_{y_0}^{y}\frac{dy}{\sqrt{y^{n+1}-y_0^{n+1}}} \tag{20}$$

여기에 $x=1$일때 $y=1$의 조건을 대입하고 $u=1-(y_0/y)^{n+1}$로 변수를 치환하면 Beta 함수의 형태로 되고 따라서 Hypergeometric 급수로 표현될 수 있다[2]. 즉

$$m=\sqrt{\frac{y_0^{1-n}}{2(n+1)}}\,B_{1-y_0^{n+1}}\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}-\frac{1}{n+1}\right)$$

$$=\sqrt{\frac{2y_0^2}{n+1}\,(y_0^{-1-n}-1)}\ \cdot$$

$$F\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}+\frac{1}{n+1};\ \frac{3}{2};\ 1-y_0^{n+1}\right) \tag{21}$$

그리고 (19)식에 (7)식의 두째 조건을 대입하면 E에 대한 식을 얻는다.

$$E=\frac{1}{m}\sqrt{\frac{1}{n+1}(1-y_0^{n+1})} \tag{22}$$

(라) $n<-1$인 경우

$(n+1)<0$인 점을 주의하며 (다)의 경우와 같은 방법을 적용하면 다음의 결과를 얻는다. 즉

$$m=\sqrt{\frac{-2}{n+1}\cdot\frac{1-y_0^{-(n+1)}}{y_0^{n+1}}}\ \cdot$$

$$F\left(1,\ \frac{1}{2}+\frac{1}{n+1};\ \frac{3}{2};\ 1-y_0^{-(n+1)}\right) \tag{23}$$

$$E\frac{1}{m}\sqrt{\frac{-2}{n+1}(y_0^{n+1}-1)} \tag{24}$$

(마) $n=-1$인 경우

$$mx=\sqrt{2}\,y_0\int_0^{\sqrt{lny/y_0}}e^{u^2}du \tag{25}$$

$$m=\sqrt{2}\,y_0\int_0^{\sqrt{lny_0'}}e^{u^2}du \tag{26}$$

$$E=\frac{1}{m}\sqrt{-2lny_0'} \tag{27}$$

2—3. 중심농도와 틸레계수

전항의 (11), (14), (21), (23), 및 (26)식은 틸레계수 m과 반응물의 중심농도 y_0 사이에 함수관계가 존재함을 보이고 있으며 몇가지 n 값에 대하여 *Fig.* 2에 나타낸 바와 같이 y_0에 대응하여 m의 값이 유일하게 결정될 수 있음은 주목할 일이다. 따라서 특정한 촉매반응에 대하여 그 촉매입자 중심부에서의 반응물농도를 결정할 수 있다면 그로부터 틸레계수 m을 결정할 수 있고 이어서 유효성인자도 산출된다.

한 끝이 밀폐된 도관(conduit)의 중간에 촉매입자를 두어 측면은 벽과 밀착된 상태로 유지하며 개방된 편의

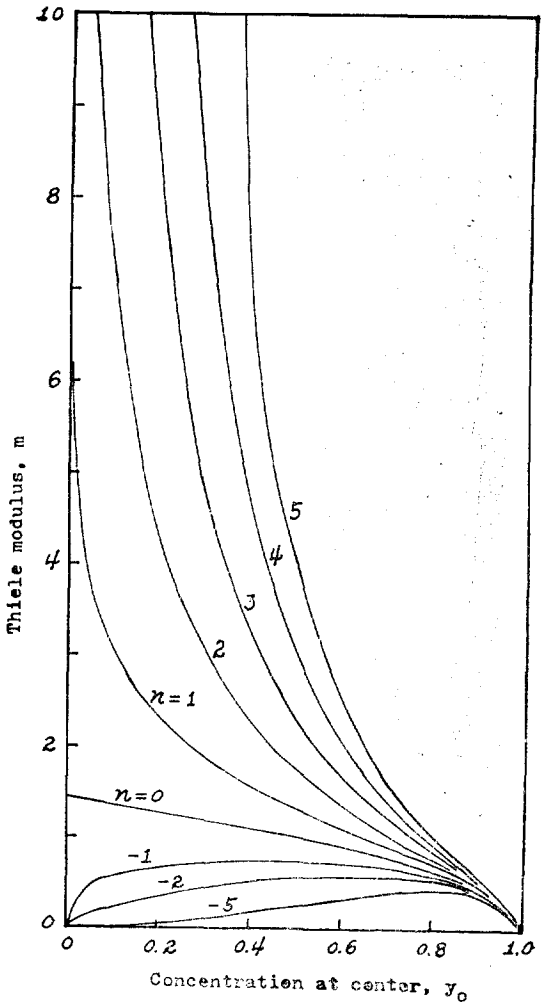


Fig. 2. Thiele modulus as a function of the reactant concenirction at the center for various reaction orders n.

입자표면 가까이로 일정한 농도의 반응혼합물을 공급하여 정상상태에 도달하였다고 생각하자. 밀폐된 공간에서는 반응물에 대하여 다음의 확산방정식이 성립되고

$$\frac{d^2c}{dz^2}=0 \tag{28}$$

밀폐된 지점에서 $\frac{dc}{dz}=0$의 조건이 성립하므로(z는 축방향의 거리) 결국 전체 공간에 대하여

$$\frac{dc}{dz}=0 \tag{29}$$

의 조건이 만족된다. 이것은 (2)식의 첫째 조건과 대등하며 따라서 밀폐된 공간의 반응물 농도는 촉매입자의 중심부에 나타나는 반응물의 농도로 간주될 수 있다.

위와 같은 방법으로 중심농도 y_0를 측정하고 별도로 촉매입자 1g당의 실제 반응속도 R'를 측정하면 다음의 순서를 따라서 여러 인자들을 산출할 수 있다.

(가) 중심농도 y_0에 대하여 *Fig.* 2로부터 틸레계수 m을 결정한다.

(나) y_0와 m의 값을 이용하여 (12), (22), (24), 또는 (27)식으로부터 유효성인자 E를 계산한다.

(다) 반응속도 R와 유효성인자 E의 값을 (9)식에 대입하여 반응속도정수 k를 결정한다.

(라) m과 k의 값을 (5)식에 대입하여 유효확산계수 D_e를 산출한다.

그러나 (가)및 (나)에서 결정되는 m과 E의 값은 촉매입자의 한쪽면만이 반응혼합물에 노출된 특수한 경우에 대한 값이고 실제로 전체의 외부표면이 모두 반응혼합물에 직접 노출될 때에는 다음식을 이용하여야 한다.

$$m=\frac{V_p}{S_x}\sqrt{\frac{kc_s^{n-1}}{D_e}} \tag{30}$$

단 V_p 및 S_x는 촉매입자의 겉보기부피및 외부표면적을 나타낸다. (30)식의 적합성은 Aris[13]에 의하여 입증된 바 있으며 보편적으로 사용되고 있다.

3. 실 험

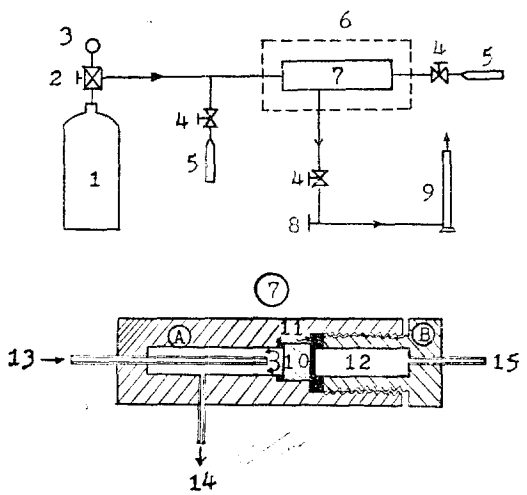
3—1. 실험 장치

본 연구에서는 공업용촉매의 단일 입자를 취급하기에 편리하도록 설계된 간단한 반응장치를 이용하여 실험을 실시하였으며 그 대략적인 구성을 *Fig.* 3에 나타내었다.

반응기(7)는 외경이 2.4cm, 길이가 9cm되는 stainless steel의 원통으로 제작되었으며 A와 B의 두 부분으로 구성되어 촉매입자(10)를 위치한 다음에 나사를 조여 A와 B를 밀착시키도록 되어있다. 반응기의 내부 규격은 사용한 촉매의 입자의 크기에 맞도록 되어 있고 촉매입자의 양편에는 반응물이 스며 나가는 것을 방지하기 위하여 teflon O-ring(11)을 설치하였다.

반응혼합물은 (13)을 통하여 촉매입자의 표면 가까이 도입되는데 이는 물질전달 저항을 최소로 줄이기 위한 것이다. 밀폐된 공간(12)은 연결된 관을 포함한 내부의 부피가 3.3cm³이며 이론상 촉매입자의 중심부에 해당되고 (15)를 통하여 분석용 시료를 취하도록 되어 있다.

반응기(7)는 준비가 완료된 상태로 항온장치(6)에 넣어 일정한 온도로 유지하게 되며 사용한 항온장치는



1. Reactant gas
2. Pressure regulating valve
3. Pressure gauge
4. Needle valves
5. Gas-tight syringe
6. Constant temperature unit
7. Reactor
8. Septum for sampling
9. Soap film flow meter
10. Catalyst pellet
11. Teflon rings
12. Closed space
13. Reactant gas in
14. Gas out
15. To sampling syringe

Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus.

공기유통형으로 실온에서부터 400°C 까지의 범위에서 자동온도조절이 가능한 것이었다.

반응혼합물을 고압기체병(1)에 준비하여 압력조절기(2)를 통하여 일정한 압력으로 공급하면서 미량조절밸브(4)를 이용하여 유량을 조절하고 비누막 유량계(soap film flow meter) (9)로 그 유량을 측정하였다. 모든 부분품은 $\frac{1}{4}$in.의 고압용 동관 또는 자재관(flexible tube)으로 연결하였다.

반응물 및 생성물의 시료는 각각 (5)및 (8)에서 그리고 농실농도를 위한 시료는 밀폐된 공간에 연결되어 있는 시린지(5)를 통하여 취할 수 있게 되어 있으며 시료의 분석에는 gas chromatograph를 사용하였다.

3—2. 실험 방법

실험대상의 촉매로는 영남화학주식회사에서 사용되고 있는 메탄화반응 촉매를 선택하였는데 이는 수소첨가반응중의 기본적인 반응이라는 점과 그 촉매입자의 형태와 크기가 취급에 편리한 점이 있기 때문이었다. 사용된 촉매입자의 규격은 다음과 같다.

직경 : 0.96cm, 길이 : 0.64cm,
무게 : 0.5425g, 겉보기밀도 : 1.1171g/cm³

원래의 촉매성분은 금속니켈(Ni)이나 상온에서는 산화물(NiO)로 존재하므로 사용하기 전에 환원시켜 활성화하는 과정이 필요하다. 본 연구에서는 촉매입자를 반응기내에 설치한 후 27시간동안 300°C, 2기압으로 유지하면서 수소를 10% 포함하는 수소—질소 혼합기체를 10ml/min의 유량으로 공급하여 촉매를 활성화하였다.

이와 같이 활성화된 니켈촉매는 180°C부터 250°C사이의 온도에서 다음의 반응을 진행시키는 선택성이 있는 것으로 알려져 있다[14].

$$CO+3H_2 = CH_4+H_2O \qquad (31)$$

반응혼합물은 영남화학주식회사의 합성가스를 수소로 희석하여 일산화탄소의 함량을 미량으로 낮추고 수소의 함량을 과량으로 유지하였다. 대표적인 반응혼합물의 조성은 몰%로 표시하여 다음과 같다.

CO : 3.67%, CO_2 : 2.15%,
H_2 : 83.10%, N_2 : 11.08%

합성가스중에 포함된 미량의 메탄과 수분은 희석에 따라서 그 함량이 무시될정도로 낮아 졌고 혼합물중의 탄산가스는 일산화탄소가 수소와 반응하여 메탄과탄산가스로 되는 병행반응을 더욱 억제하는 효과를 보기 위하여 제거하지 않고 그대로 사용하였다.

촉매입자의 활성화가 끝나는 것과 동시에 반응혼합물을 10ml/min의 유속으로 공급하며 225°C (혹은 300°C), 2기압으로 유지하여 반응을 진행시켰다. 반응물과 생성물의 농도를 주기적으로 분석하여 정상상태에 이른 것을 확인한 후 밀폐된 공간으로부터 시료를 취하여 농도를 분석하고 촉매입자 중심부의 반응물농도로 사용하였다. 실제로 반응은 60분 내지 90분 사이에서 정상상태에 도달하는 것으로 관찰되었다.

모든 시료는 1기압, 16°C기준으로 1ml의 양을 취하였으며 시료의 정량분석에는 열전도도 측정기(TCD)를 이용하는 gas chromatograph를 사용하였는데 그 조작조건은 다음과 같이 유지하였다.

컬럼 : stainless steel, 외경 4mm, 길이 2m
흡착제 : 활성탄, 0.5~0.75mm
컬럼온도 : 80°C
담체기체 : 헬리움(He)
담체기체의 유속 : 20ml/min

4. 결과와 검토

4—1. 반응 차수의 결정

문헌[14]에 의하면 니켈촉매는 180°C부터 250°C사이의

Table 1. Change in reacion rate as the reactant concentration varies.

Reaction condition: 225°C, 2 atm Flow rate: 10ml/min at 16°C, 1 atm.

Component	Run 1		Run 2		Remark
	Input(mol %)	Output(mol %)	Input(mol %)	Output(mol %)	
CO	4.24	3.51	2.40	1.31	Ratio of CO Concentrations =0.57
CO_2	2.42	2.46	1.37	1.38	
H_2	80.54	78.17	89.98	88.36	
N_2	12.8	13.0	7.25	7.33	
CH_4	—	0.80	—	0.51	
H_2O	—	0.80	—	0.51	
Volume change		−1.58%		−1.02%	
Reaction rate $\times 10^7$ (mol CO/sec-g catalyst)	1.143		0.734		Ratio of reaction rates=0.64

온도범위에서

$$CO+3H_2 = CH_4+H_2O \qquad (31)$$

의 반응을 진행시키는 선택성이 있으며 500°K에서 반응(31)의 평형상수는 10^{10} 정도이므로 225°C~300°C에서는 비가역 반응으로 취급될 수 있다.

반응(31)의 반응기구에 관하여는 Fischer-Tropsch반응과 연관하여 많은 연구가 진전되어 있으며 일단 CO가 촉매표면에 흡착되어 탄소와 산소사이의 결합이 약하여 진 상태에서 흡착된 수소와 반응한다는 것이 보편적인 견해이다[14].

따라서 반응혼합물이 미량의 CO와 과량의 수소로 구성된 경우에는 촉매표면에 흡착된 CO의 양도 상당히 적으므로 그 흡착정도가 기체혼합물중의 CO의 농도에 직접 비례한다고 볼 수 있다. 한편 수소의 농도는 반응전후의 변화가 무시될 만 하므로 결국 반응(31)은 CO에 대하여 1차반응으로 간주된다[15].

이상의 추론을 확인하기 위하여 225°C에서 CO의 농도를 두 가지로 바꾸어 과량의 수소중에서 반응을 진행하여 그 결과를 *Table* 1에서 비교하여 나타내었다. 즉 반응혼합물중의 CO의 농도가 57%로 감소되었을 때 반응속도는 64%로 감소하였으며 이것은 대체로 반응(31)의 반응속도식이 CO의 농도에 대하여 1차로 된다는 논리를 뒷받침하는 것으로 이해된다.

4—2. 틸레계수의 결정

촉매입자 중심부의 반응물농도를 측정하여 틸레계수를 결정하고자 225°C에서 실험을 하여 그 결과를 *Table* 2에 나타내었다. 예상한 대로 CO_2는 반응에 참여하지 않은 것으로 과찰되었다.

Table 2. Experimental resuslt at two different reaction temperatures.

Reaction pressure: 2 atm

Flow rate: 10ml/min at 16°C, 1 atm

Compenent	Input (mol %)	Output(mol %)	
		225°C	300°C
CO	3.67	2.89	2.28
CO_2	2.15	2.18	1.72
H_2	83.10	82.0	79.90
N_2	11.08	11.25	11.51
CH_4	—	0.84	2.04
H_2O	—	0.84	2.55
Volume change		−1.66%	−3.92%
Reaction rate for CO $\times 10^7$(mol/sec-g catalyst)		1.2	2.11
Reaction rate for CO_2 $\times 10^7$(mol/sec-g catalyst)		0	0.711
CO concentration at center(mol %)		0.19	0.15

CO의 중심부농도는 $y_0=0.0518$로 되어 (11)식 또는 *Fig.* 2로부터 틸레계수는 $m=3.653$으로 산출되고 이어서 (12)식으로부터 유효성인자를 계산하여 $E=0.274$를 얻는다.

한편 측정된 반응속도는 $R=1.2\times10^{-7}$mol/sec−g catalyst이며 (9)식에 대입하면 고유반응속도정수 $k=0.28$sec^{-1}을 얻고 (5)식으로부터 CO의 유효확산계수는

Table 3. Various properties of the catalyst pellet.

Properties		225°C	300°C
Reaction rate constant (1/sec)		0.28	0.525
Effective diffusivity of CO (cm^2/sec)		8.6×10^{-3}	1.5×10^{-2}
Thiele modulus	one face exposed	3.653	3.89
	all faces exposed	0.782	0.834
Effectiveness factor	one face exposed	0.274	0.257
	all faces exposed	0.835	0.820

$D_e=8.6\times10^{-3}cm^2/sec$ 로 산출된다.

위에서 계산된 m과 E의 값들은 촉매입자의 한쪽면만이 반응혼합물에 노출되었을 경우에 대한 것이며 틸레계수의 값으로 보아 이때에는 CO의 확산이 율속단계(rate-determining step)인 것으로 판단된다. 그러나 실제로 촉매입자의 전체 외부표면이 반응물에 노출될 경우에는 (30)식에 의하여 $m=0.782$로 환산되며 유효성인자도 $E=0.835$로 된다. 따라서 실제의 반응과정에서는 확산이 상당히 빨리 진행되어 오히려 표면반응이 율속을 하게 되는 것으로 이해된다.

여기서 산출된 자료를 *Table* 3에 정리하였다.

4—3. 반응온도의 영향

반응온도의 변화에 따라 수반되는 현상을 조사하기 위하여 동일한 반응혼합물을 300°C에서 반응시킨 결과를 *Table* 2에 정리하여 225°C의 경우와 비교하였다. 이때에는 촉매의 선택성이 저하되어 CO_2도 동시에 반응에 참여하는 것으로 관찰되었으며 반응(31)과 함께 다음의 반응이 병행되고 있음을 알 수 있다.

$$CO_2+4H_2 = CH_4+2H_2O \qquad (32)$$

반응속도로 보아 두 병행반응은 약 3 : 1의 비율로 경쟁이 되고 있다.

촉매의 선택성에서 비롯되는 영향을 고려하지 않고 반응(31)을 독립적으로 취급하면 CO의 중심농도는 $y_0=0.0409$이며 따라서 $m=3.89$, $E=0.257$, $k=0.555sec^{-1}$, 및 $D_e=1.5\times10^{-2}cm^2/sec$의 값이 계산된다.

한편 실제 반응속도는 반응속도정수 k와 유효성인자 E의 곱에 비례하므로 225°C에서의 자료와 비교하여 환산하면

$$k_{300}=k_{225}\left(\frac{R}{E}\right)_{300}\Big/\left(\frac{R}{E}\right)_{225}=0.525sec^{-1}$$

로 되며 앞에서 CO의 중심농도로부터 계산된 것과 잘 부합되는 것을 볼 수 있다. 두 온도에서의 반응속도정수의 값으로부터 Arrhenis식에 의하여 활성화에너지를 계산하면 4.75kcal/mel을 얻는다.

이상의 자료를 *Table* 3에 수록하여 225°C에서의 자료와 비교하였다.

5. 결 론

본 연구에서 얻은 결과들을 요약하면 다음과 같다.

(1) 촉매입자의 간단한 모델에 대하여 중심부에서의 반응물의 농도와 틸레계수, 그리고 틸레계수와 유효성인자사이의 함수관계를 규명하였다.

(2) 공업용촉매의 단일 입자를 이용하여 중심부에서의 반응물농도와 반응속도를 측정할 수 있는 실험방법을 확립하였다.

(3) 실제 공업용으로 사용되고 있는 메탄화반응 촉매에 대하여 실험을 실시하고 그 촉매입자의 틸레계수, 유효성인자, 반응속도정수 및 유효확산계수를 산출하였다.

(4) 위의 촉매반응에 미치는 온도변화의 영향을 조사하였다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원하여 주신 과학기술처와 촉매 및 합성가스를 제공하여 주신 영남화학주식회사에 대하여 감사를 드립니다.

사 용 기 호

c 반응물의 몰 농도(mol/m^3)
c_s 외부표면에서의 반응물 농도(mol/m^3)
D_e 반응물의 유효확산계수(m^2/sec)
E 유효성 인자(—)
k 고유반응속도 정수(1/sec)
k' 반응속도 정수(m/sec)
L 촉매입자의 반두께(m)
m 틸레계수(—)
n 표면반응 차수(—)
R 반응속도(mol/sec-g catalyst)
S_g 비 표면적(m^2/g)
S_x 입자의 외부표면적(m^2)

V_p 입자의 겉보기부피(m^3)
x 무차원 위치변수(−)
y 무차원 농도변수(−)
y_0 무차원 중심농도(−)
z 중심으로부터의 거리(m)

희랍문자

ρ_b 겉보기 밀도(kg/m^3)

참 고 문 헌

1. A. Wheeler, "Advances in Catalysis," Vol. III, Academic Press, N. Y., 1951.
2. C. N. Satterfield and T. K. Sherwood, "The Role of Diffusion in Catalysis," Addison-Wesley, Mass., 1963.
3. K. B. Bischoff, *AIChE J.*, **11**(1965), 351.
4. E. E. Petersen, "Chemical Reaction Analysis," Prentice-Hall, N. J., 1965.
5. R. Aris, "Introduction to the Analysis of Chemical Reactors," Prentice-Hall, N. J., 1965.
6. J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics," 2nd ed., McGraw-Hill, N. Y., 1970.
7. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 2nd ed., John Wiley & Sons, N. Y., 1972.
8. M. R. Rao, N. Wakao, and J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **3**(1964), 127.
9. J. A. Maymo and J. M. Smith, *AIChE J.*, **12** (1966), 845.
10. F. W. Miller and H. A. Deans, *AIChE J.*, **13** (1967), 45.
11. K. K. Kim and J. M. Smith, *AIChE J.*, **20** (1974), 670.
12. M. Abramowitz and I. A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions," National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1965.
13. R. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, **6**(1957), 262.
14. H. Pichler, "Advances in Catalysis," Vol. IV, Academic Press, N. Y., 1952.
15. M. Prettre, "Catalysis and Catalysts," Dover, N. Y., 1963.