

자동차 배기가스 촉매정화장치의 정상상태 수치모사

방형수·조병린·안화승

인하대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 7월 8일 접수, 1988년 1월 4일 채택)

Steady State Simulation of Catalytic Converter for Automotive Emissions Control

H.S. Bang, B.L. Cho and W.S. Ahn

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University, Incheon
(Received 8 July 1987; accepted 4 January 1988)

요 약

모노리드 촉매전환장치의 운행조건 및 모노리드 설계변수의 변화에 따른 정상상태 response를 수학적 모델을 이용해 모사하였다. 모델에서는 탄화수소의 촉매반응 및 기상균일반응을 함께 고려하였으며 담체의 열전도성도 포함하였다. 가스의 높은 유입온도와 농도 및 낮은 유입속도에서 높은 전환율을 얻을 수 있었으며, channel 밀도가 큰 금속 모노리드가 세라믹보다 성능이 우수하였다. 또한 channel의 크기와 모양이 전환율 및 온도분포에 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다. 모노리드 channel내의 물질의 분포를 여러가지로 변화시켜 본 결과 열변형력을 적게 받는 담체의 온도분포를 얻을 수 있었으며 촉매물질의 전환에 따른 촉매전환장치의 성능변화도 검토하였다.

Abstract—The steady state response of a monolith catalytic converter to changes in operating conditions and monolith design parameters has been examined on the basis of a mathematical model. The model considers both catalytic and gas phase homogeneous reactions of a hydrocarbon and allow for axial conduction of heat in the solid substrate. Higher inlet temperatures and concentrations, and lower gas velocities are shown to result in higher conversion efficiencies. Metallic monoliths, having higher channel density offer superior performance to ceramics, and channel size and shape had significant influence on conversion and temperature profiles along the monolith channel. A proper choice of catalyst distribution along the monolith axial dimension resulted in a solid temperature profile subjected to less thermal stress. The possible effect of changes in catalytic material on the overall converter performance has been also examined.

1. 서 론

자동차 배기가스의 처리를 목적으로 사용되고 있는 모노리드형 촉매전환장치(monolith catalytic converter)는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 조밀한 세라믹이

나 금속물질을 압출 또는 압연시켜 만들며 작은 channel들의 무리로 구성되어 전체적으로는 벌집(honeycomb)과 같은 구조를 하고 있다. 이때 각 channel의 표면은 촉매적 활성을 띤 물질로 입혀져 있으며 제각기가 하나의 작은 관형반응기의 구실을 하게

된다. 이러한 배기가스 촉매전환장치의 운행과정에서는 여러가지 화학반응과 물질, 열전달 및 유체속도의 온도에 따른 변화들이 동시에 일어나므로, 한정된 화학반응에 대한 실험만으로는 효과적으로 디자인의 개선이나 장치 기능을 평가할 수 없다. 따라서 관련된 중요 물리화학적 과정을 포함하는 수학적 모델을 만들어 실제 운행조건에 따른 촉매장치의 반응모사를 통한 시스템의 장치분석이 유용하게 사용될 수 있다.

배기가스 촉매전환장치의 정상상태 수치모사에 대한 연구는 1970년대 초반 이후 활발히 진행되어 왔다. Bauerle와 Nobe[1]는 pseudo-homogeneous model을 이용하여 2단계 충전층 촉매전환장치를 분석하였으며, Hegedus[2]는 물질이동저항이 유속단계인 경우를 가정하여 모노리드 표면의 과잉온도현상(over-temperature phenomenon)이 반응물질의 Lewis number와 관계가 있음을 보였다. 관계된 이동현상의 중요성에 대한 이론적 고찰로는 Votruba[3] 등이 모노리드 담체의 열전도성이 높을수록 전환율에 유리하다고 하였고, 복사열전달의 표면온도분포에 대한 영향을 살펴본 연구 결과가 있다[4~5]. Young과 Finlayson[6]은 제반 Model 들의 비교를 통하여 가스 phase의 물질확산 및 열전도를 고려한 2차원적 Model이 우수하다고 주장한 반면, Heck[7] 등은 축방향으로 물질 및 열이동계수의 변화를 고려할 때 1차원 Model로 2차원 Model의 계산·결과에 상당하는 정확한 예측값을 얻을 수 있었다고 하였다. Stevens와 Ziegler[8]는 Votruba[3]의 Model에 운동량수지를 통한 가스의 유속변화를 추가로 도입해 본 결과 모노리드 내부의 가스

온도의 증가에 따른 유속변화를 무시할 경우 상당한 과잉 전환율이 예측되므로 일반적인 plug flow model의 부적합성을 지적하였다.

본 연구에서는 이러한 문헌보고를 기초로 하여 모노리드형 촉매전환장치의 작동에 수반되는 중요 물리화학적 현상을 선택 반영하는 적합한 수학적 Model을 성립하여 Model의 타당성을, 보고된 실험결과와 비교하여 검토하였고, 운행조건의 변화에 따른 촉매반응장치의 반응(response) 및 모노리드 설계 변수의 영향을 고찰하였다.

2. 이론 전개

2-1. 모델의 기본관계식 및 경계조건

모노리드 촉매반응기의 모델식들을 아래와 같은 가정 하에서 구하였다.

(1) 모노리드 내부의 많은 channel과 그들의 대칭성을 띤 구조를 고려하여 대표적으로 한개의 channel에서의 물리화학적 현상을 고찰한다.

(2) 가스의 물성은 channel의 각 단면에서는 일정하며 온도의 함수로서 축방향으로의 진행에 따라 변화한다.

(3) 화학반응은 촉매표면의 불균일반응과 가스상태의 균일반응이 함께 일어날 수 있으며, 본 연구에서는 탄화수소의 산화반응만을 고려하였다. 이때 촉매표면의 반응은 탄화수소에 대해서 1차, 산소에 대해서 0차 반응으로 가정했고[9], 가스균일반응은 각각에 대해 1차 반응으로 설정했다[10].

(4) 촉매표면과 가스본체 사이의 물질 및 열이동 속도는 각 상의 농도 및 온도의 구배(gradient)에 비례한다고 보고 관계된 계수들은 각각 아래의 Nusselt와 Sherwood의 식으로부터 구하였다[11].

$$\begin{aligned} Nu &= A(1 + 0.095 Re \cdot Pr \cdot d/L)^{0.45} \\ Sh &= A(1 + 0.095 Re \cdot Sc \cdot d/L)^{0.45} \end{aligned} \quad (1)$$

(5) 가스의 속도는 온도의 증가에 비례하며 축방향으로의 진행에 따라 변한다[8].

(6) 모노리드 담체는 일정한 열전도를 가지며 그 값은 Peclet number (Pe_s)로 표시한다[3].

(7) 모노리드 channel 내부의 복사열전달현상은 담체의 유효열전도도로 처리할 수 있음으로[12] 고려하지 않았다.

위에 열거한 가정에 따라서 다음의 물질, 에너지 및 운동량 수지관계식들을 유도하였다.

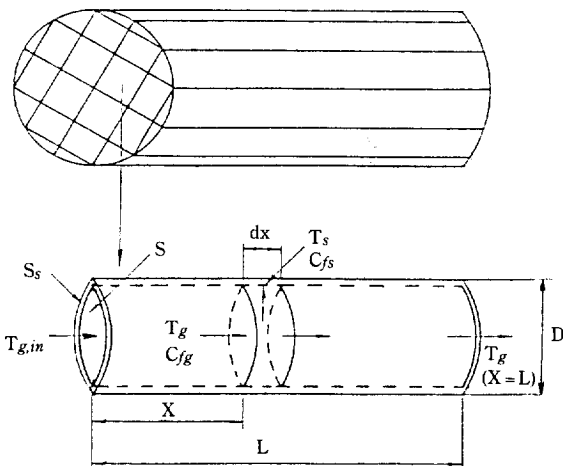


Fig. 1. Monolith channel geometry.

* material and energy balance equations

○ Gas phase fuel balance

$$S \frac{d(V C_{f_g})}{dx} = -S Z_h \exp\left(-\frac{E_h}{RT_g}\right) (C_{f_g})^m (C_{O_2})^n - \sigma k (C_{f_g} - C_{f_s}) \quad (2)$$

○ Catalyst surface fuel balance

$$k (C_{f_g} - C_{f_s}) = Z_c \exp\left(-\frac{E_c}{RT_s}\right) C_{f_s} \quad (3)$$

○ Gas phase energy balance

$$S \rho V C_p \frac{dT_g}{dx} = \sigma h (T_s - T_g) + S (-\Delta H) Z_h \exp\left(-\frac{E_h}{RT_g}\right) (C_{f_g})^m (C_{O_2})^n \quad (4)$$

○ Catalyst-support (substrate) energy balance

$$S_s \lambda_s \frac{d^2 T_s}{dx^2} = \sigma h (T_s - T_g) - \sigma (-\Delta H) Z_c \exp\left(-\frac{E_c}{RT_s}\right) C_{f_s} \quad (5)$$

○ Continuity

$$\frac{d}{dx} (\rho V) = 0 \quad (6)$$

이때의 경계조건은 아래와 같다.

at $x=0$ (reactor inlet)

$$C_{f_g} = (C_{f_g})_0, \quad C_{O_2} = (C_{O_2})_0$$

$$V = V_0, \quad T_g = T_0, \quad \frac{dT_g}{dx} = 0$$

at $x=L$ (reactor outlet)

$$\frac{dT_g}{dx} = 0 \quad (7)$$

다음의 무차원 변수 및 계수를 사용하여

○ dimensionless variables

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{x}{L}, \quad \psi_{f_g} = \frac{C_{f_g}}{(C_{f_g})_0}, \quad \psi_{f_s} = \frac{C_{f_s}}{(C_{f_g})_0} \\ \nu &= \frac{V}{V_0}, \quad \omega = \frac{V}{V_0} \cdot \frac{C_{f_g}}{(C_{f_g})_0} = \nu \psi_{f_g}, \quad \theta_g = \frac{T_g}{T_0}, \\ \theta_s &= \frac{T_s}{T_0} \end{aligned} \quad (8)$$

○ dimensionless parameters

$$\begin{aligned} J_D &= \left(\frac{L}{V_0}\right) \left(\frac{\sigma k}{S}\right), \quad J_H = \left(\frac{L}{V_0}\right) \left(\frac{\sigma h}{S \rho_o C_p}\right) \\ \gamma_h &= \frac{E_h}{RT_0}, \quad \gamma_c = \frac{E_c}{RT_0}, \quad \Gamma = \frac{(C_{f_g})_0 (-\Delta H)}{\rho_o C_p T_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_h &= \left(\frac{L}{V_0}\right) Z_h (C_{f_g})_0^{m-1} (C_{O_2})_0^n e^{-\gamma_h} \\ D_c &= \left(\frac{L}{V_0}\right) \left(\frac{\sigma Z_c e^{-\gamma_c}}{S}\right), \quad Pe_s = \left(\frac{L \rho_o V_0 C_p}{\lambda_s}\right) \left(\frac{S}{S_s}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

모델의 수치식 (2)~(6)은 다음과 같이 무차원식 (10)~(13)으로 전환시킬 수 있다.

○ gas phase fuel balance

$$\begin{aligned} \frac{d\omega}{d\zeta} &= -D_h \exp\left(\frac{\gamma_h (\theta_g - 1)}{\theta_g}\right) \frac{\omega^m [1 - \phi (1 - \omega)]^n}{\theta_g^{m+n}} \\ &\quad - J_D \left(\frac{\omega}{\theta_g} - \psi_{f_s}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

○ catalyst surface fuel balance

$$J_D \left(\frac{\omega}{\theta_g} - \psi_{f_s}\right) = D_c \exp\left(\frac{\gamma_c (\theta_s - 1)}{\theta_s}\right) \psi_{f_s} \quad (11)$$

○ gas phase energy balance

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_g}{d\zeta} &= J_H (\theta_s - \theta_g) + \Gamma D_h \exp\left(\frac{\gamma_h (\theta_g - 1)}{\theta_g}\right) \\ &\quad \frac{\omega^m [1 - \phi (1 - \omega)]^n}{\theta_g^{m+n}} \end{aligned} \quad (12)$$

○ catalyst surface (and substrate) energy balance

$$\frac{1}{Pe_s} \frac{d^2 \theta_s}{d\zeta^2} = J_H (\theta_s - \theta_g) - \Gamma D_c \exp\left(\frac{\gamma_c (\theta_s - 1)}{\theta_s}\right) \psi_{f_s} \quad (13)$$

또한 경계조건 (7)은 아래와 같이 전환시킬 수 있다.

$$\text{at } \zeta=0; \psi_{f_s} = \nu = \omega = \theta_g = 1.0, \quad \frac{d\theta_g}{d\zeta} = 0$$

$$\text{at } \zeta=1; \frac{d\theta_s}{d\zeta} = 0 \quad (14)$$

2-2. 수치해석 방법

무차원수치식 (10)~(13)과 경계조건 (14)는 비선형적인 경계치문제(boundary value problem)를 형성한다. 각 식의 도함수들은 implicit finite difference scheme을 사용하여[13], 51개의 격자점에서 비선형 산술방정식으로 전환시켰고, Newton-Raphson 방법[14]을 사용하여 격자계의 산술방정식들을 연립으로 풀어서 그 해를 구하였다. 이때 사용된 유한차분 방법 및 Newton-Raphson 방법으로 얻어지는 Jacobian matrix의 해법은 Lentini와 Pereyra[15]에 의해서 자세히 보고되었다.

Newton-Raphson 방법을 이용하여 관계된 비선형

산술방정식들의 해를 구하기 위해서는 초기예측값들이 우선적으로 필요하다. 따라서 Votruba[3] 등이 제안한 바와 같이 담체의 열전도도를 고려하지 않을 경우 ($Pe \rightarrow \infty$) 초기치문제(initial value problem)로 단순화 되는 식들을 얻어서, Runge-Kutta 4th order method[14]와 bisection 법[14]을 이용하여 그 해를 구해서 초기예측값으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

모노리드 촉매반응기의 운전조건에 따른 반응(response) 및 설계변수의 영향을 고려하기에 앞서, 먼저 모델의 예측값들을 문헌에 보고되어 있는 실험결과들과 비교하여 모델의 타당성을 검토하였다. Fig. 2는 Hegedus의 실험결과[2]와 모델 예측값을 비교해본 것이다. 이때의 실험조건과 계산에 사용한 모노리드의 물성 및 설계 변수값들은 Table 1 및 Table 2에 각각 표시된 바와 같고, Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용할 경우 불균일 산화반응속도 및 기상 균일 반응속도식은 Table 3에 나타내었다.

Hegedus의 실험결과를 모노리드의 한 channel 내부에서 thermocouple를 이동시켜 가며 가스(○)와 표면(□)의 온도를 각각 측정함으로써 계산된 가스(---)와 표면(—)의 온도값들이 전반적으로 우수하게 실험값들을 모사하고 있음을 알 수 있다. 이러한 모델 예측값의 우수함에 근거하여 앞으로의 대부분의 계산은 Hegedus의 실험조건을 기준으로 하여 실행하였다.

Fig. 3은 Engelhard 회사에서 행한 차량용 가스터어빈의 실험결과를 모델 계산결과와 비교한 것으로, 연료로 사용된 propylene의 전환율에 대한 초기 가스온도(T_{in})의 영향을 나타낸 것이다. 이때 propylene의 전

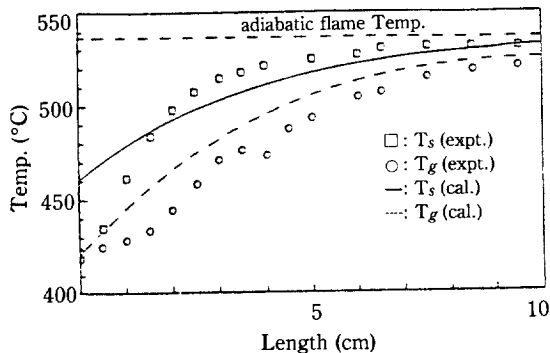


Fig. 2. Comparison of model predictions with experimental data of Hegedus [2].

Table 1. Standard condition [2].

$T = 693 \text{ K}$,	$V = 1018.34 \text{ cm/sec}$,	$P = 1 \text{ atm}$
$C_3H_6 = 0.19 \%$,		$O_2 = 5.08 \%$

Table 2. Monolith properties [16].

Properties	*Ceramic (31 cell/cm ²)	Metallic (62 cell/cm ²)
Length (cm)	10	10
Diameter (cm)	0.15	0.12
Cell area (cm ²)	2.3×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Solid area (cm ²)	9.3×10^{-3}	1.1×10^{-3}
Wetted perimeter (cm)	0.62	0.54
Thermal conductivity (cal/cm. sec K)	5.55×10^{-4}	5.55×10^{-2}
Fraction open area	0.713	0.890

*: Used in conjunction with the Hegedus standard expt. conditions of Table 1 unless stated otherwise.

Table 3. Kinetic parameters of propylene oxidation over Pt/Al₂O₃ [10].

Forms of rate expression
Homogeneous - $\gamma_h = Z_h \exp\left(\frac{E_h}{RT_g}\right) (C_{fg}) (C_{O_2})$
Catalytic - $\gamma_c = Z_c \exp\left(\frac{E_c}{RT_s}\right) (C_{fs})$

Parameter	Value
Z_h	2.87×10^{15}
E_h	40,000
Z_c	9.14×10^4
E_c	12,000

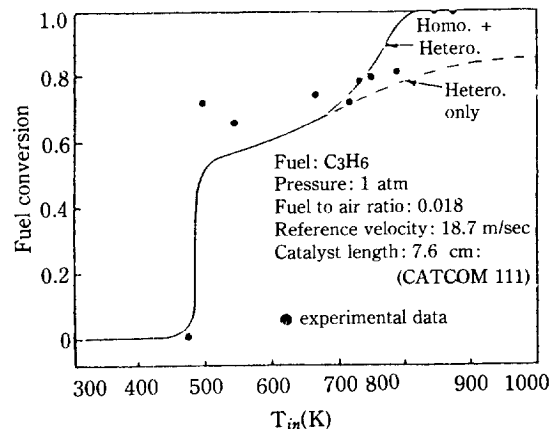


Fig. 3. Comparison of model predictions with Engelhard experimental data.

환율이 급증하는 500 K 부근의 현상을 모델이 충실하게 묘사하고 있음을 알 수 있으며 또한 균일반응을 고려할 경우(homo+hetero)에 한해서 $800\text{ K} < T_{in} < 900\text{ K}$ 에서의 전환율의 증가도 올바르게 예측하고 있음을 볼 수 있다.

3-1. Operating condition의 변화에 따른 Response

모노리드 촉매반응기의 운전조건의 변화에 따른 수치 모사는 Table 1에 표시한 Hegedus의 실험조건을 표준조건으로 설정하여, 가스유입온도(T_{in}), 유입속도(V_{in}) 및 Propylene의 농도(mole% C_3H_6)의 영향을 살펴 보았다.

Fig. 4는 표준조건에서 전환율($1-\omega$)과 촉매표면온도(T_s) 및 가스의 온도(T_g)의 모노리드 내부 분포곡선을 나타낸 것이다. 표면온도(T_s)는 항상 단열반응온도(adiabatic reaction temperature; T_{ad})보다 낮게 유지되며 입구에서 내부로 진행됨에 따라 표면 화학반응의 결과로 점차 증가되고 있음을 볼 수 있고, 표면에서 가스분체로의 대류열전달의 영향으로 가스의 온도 역시 점차적인 증가를 나타내고 있다. 내부로 갈수록 표면의 온도가 증가하므로 화학 반응속도가 급증하며, channel내 대부분의 반응이 가스분체에서 표면으로의 물질이동속도에 의해 지배됨을 예측할 수 있다. 반응이 진행됨에 따라 propylene 농도(mol% C_3H_6)는 점차

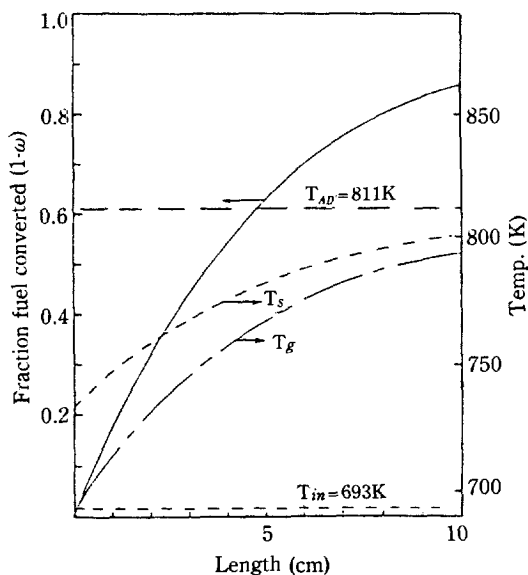


Fig. 4. Temperature (T_s , T_g) and conversion ($1-\omega$) profiles: standard conditions listed in Table 1.

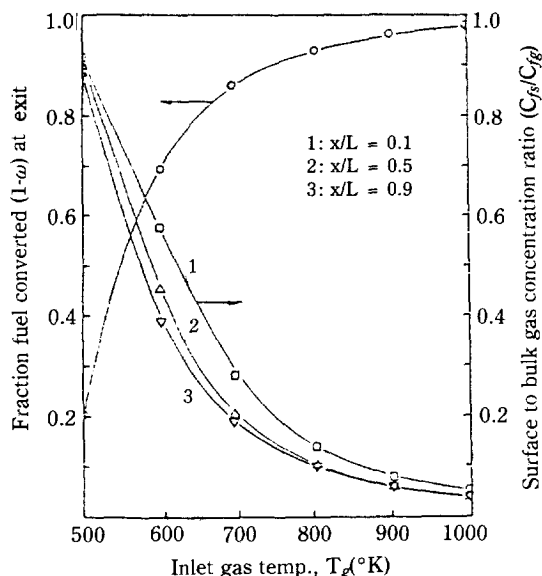


Fig. 5. Effect of inlet gas temp. ($T_{g,in}$) on exit conversion and surface to bulk gas phase concentration ratios (C_s/C_g) at selected monolith locations.

감소하면서 배출 되기까지 약 85%의 전환이 이루어졌다.

Fig. 5는 표준조건에서 유입가스의 온도(T_{in})를 변화시킬 때 얻을 수 있는 최종전환율을 살펴 본 것이다. 또한 이때 반응의 진행과정을 살펴보기 위해서 모노리드의 입구($x/L=0.1$), 중간지점($x/L=0.5$), 출구($x/L=0.9$) 부근에서의 촉매표면과 가스분체에서의 Propylene의 농도의 비도 함께 표시하였다. 이때 농도의 비가 감소될수록 물질이동저항이 심화되고 있음을 판단할 수 있다. 유입가스온도(T_{in})를 증가시키면 약 550 K 정도에서 촉매반응이 점화현상(ignition phenomenon)을 보이며 급격히 배출전환율(exit conversion)이 증가됨을 알 수 있다. 600 K 이후의 전환율은 물질이동저항이 심화됨에 따라 온도의 증가에 비해서 상대적으로 전환율의 증가가 둔화되고 있다. 이러한 사실은 모노리드 표면과 가스분체의 농도비가 600 K에서 이미 0.6 이하로 떨어져 물질이동저항이 증가된 것으로 설명되며, 유입온도(T_{in})가 증가될수록 더욱 심화되어 800 K 이상에서는 모노리드 전체가 완전히 물질이동저항에 지배됨을 나타내고 있다. 실제 배기가스 촉매 장치의 가스유입온도(T_{in})는 평균적으로 약 750 K[17]로 보고되고 있으므로 부분 또는 전체적으로 물질이동의 지배에 따르는 연소반응이 진행되고 있다고 할 수

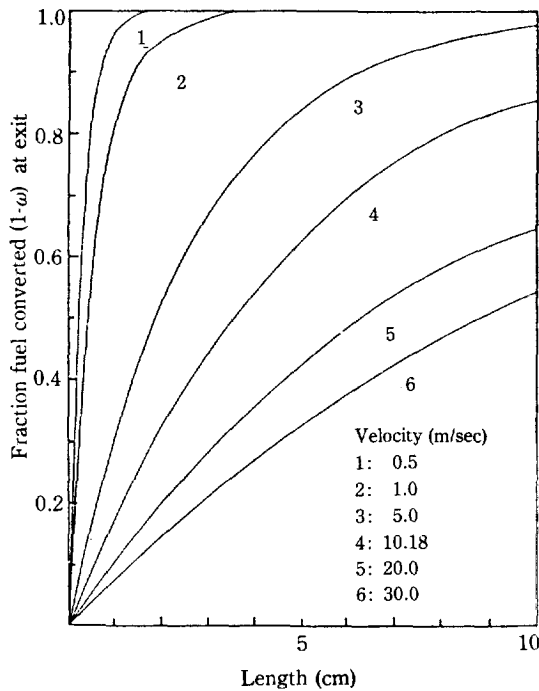


Fig. 6. Effect of inlet gas velocity (V) on conversion (1- ω) profile: standard condition.

있다.

Fig. 6은 표준조건에서 유입가스속도(V_{in})를 변화시킬 때 얻을 수 있는 최종전환율을 계산한 것이다. 이때 계산된 Reynolds number는 2000 이하로 층류흐름 영역에 속해 있었다. 유입가스속도의 증가는 반응기내 체류시간의 감소와 물질(Sh) 및 열전달속도(Nu)의 증가를 수반하는데 층류영역에서는 가스의 체류시간감소의 효과가 지배적이다. 이것은 가스의 반응기내 체류시간을 물질 및 열이동 시간으로 나눈 값인 무차원변수 J_D , J_H 의 값이 유입가스속도가 증가됨에 따라 감소되는 것으로도 나타난다. 따라서 Fig. 6에서는 유입가스속도가 0.5 m/sec에서 30 m/sec까지 증가됨에 따라 전체 전환율이 감소하고 있다.

Fig. 7은 표준조건에서 propylene의 유입농도 변화에 따른 전환율을 나타낸 것이다. Hegedus의 실험조건(0.2% C_3H_6)에 비해 비교적 넓은 영역(0.05~1% C_3H_6)에서 고려해 본 계산결과 전 영역에서 높은 전환율을 보이고 있으며, 특히 0.05%의 낮은 농도에서도 80% 이상의 전환율을 보이고 있다.

Prasad[22] 등은 전이금속산화물(Co_3O_4 - Cr_2O_3 / Al_2O_3 peller)을 이용한 촉매연소장치에서 프로판 가

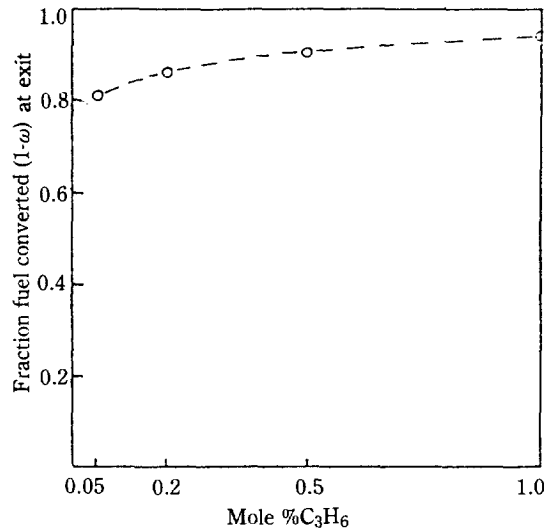


Fig. 7. Effect of inlet C_3H_6 concentration on exit conversion: standard condition.

스를 반응시켜 전환율의 가스의 유입농도, 유입속도 및 프로판의 농도의 변화에 따른 관계를 얻었다. 그 결과는 Fig. 5~Fig. 7의 계산결과를 잘 뒷받침하고 있다.

3-2. 모노리드 설계변수의 영향

Fig. 8은 단위 cm^2 당 31개의 channel을 갖는 세라믹 모노리드와 단위 cm^2 당 62개의 channel을 갖는 금속 모노리드를 표준조건에서 사용할 때 전환율 분포곡선을 비교한 것이다. 이때 금속 모노리드는 세라믹 모노리드에 비해서 단위 면적당 channel의 수가 더 많으므로 channel의 유효반지름이 짧아지고 따라서 물질 및 열이동속도가 상대적으로 빨라진다. 또한 단위 부피당 촉매를 입힐 수 있는 면적이 상대적으로 크기 때문에 표면 비가역반응에 효과적이어서 결과적으로 성능이 우수하게 나타난다.

금속 모노리드는 또한 세라믹보다 열전도성이 훨씬 뛰어나다(Table 2). 가스유입속도를 1 m/sec로 낮추어서($Pe_s < 200$) 모노리드의 열전도도의 효과를 살펴볼 수 있는 영역[3]안에서 두 담체의 성능을 비교해 보았다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 열전도도가 큰($Pe_s = 32$) 금속 모노리드가 세라믹($Pe_s = 556$)보다 입구에서 보다 빨리 단열반응온도에 접근하며 결과적으로 일정한 전환율을 얻는데 필요한 촉매의 길이도 짧아 세라믹에 비해서 유리함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Votruba[3] 등의 관찰과 일치한다. 반면 금속 모노리드는 값이 비싸고 고온에서의 저항이 상대적으로 약한 단점이 있

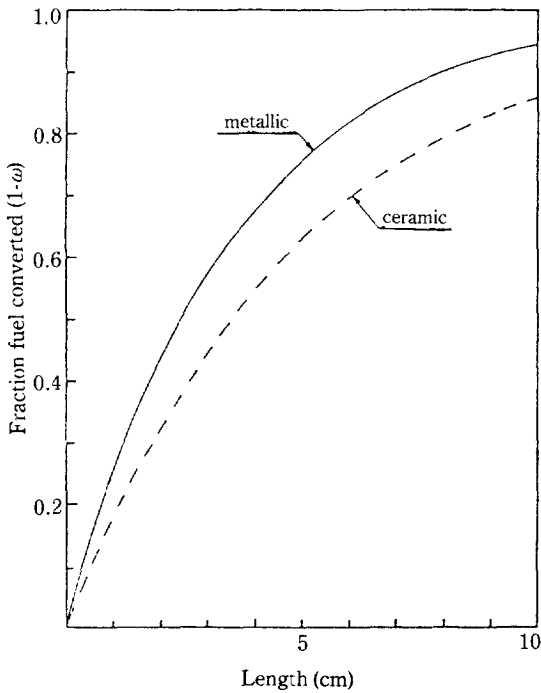


Fig. 8. Fraction fuel converted vs. monolith type: standard condition.

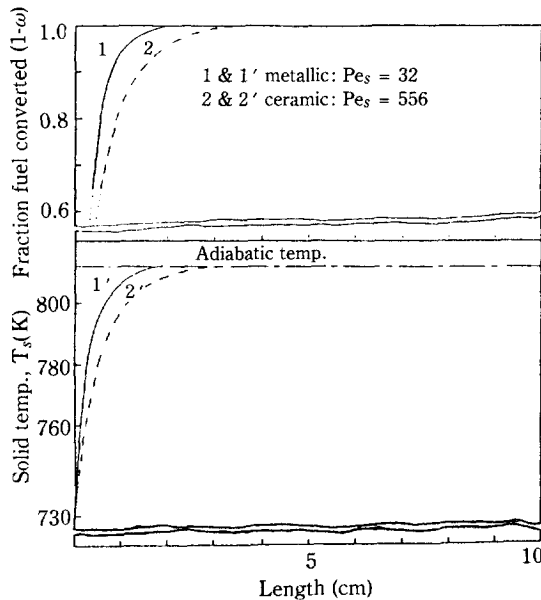


Fig. 9. Fraction fuel converted ($1-\omega$) and solid temp. profiles (T_s) vs. monolith type at $V_{in} = 1\text{m/sec}$.

다[23].

Channel의 기하학적 형태는 물질 및 열이동속도에

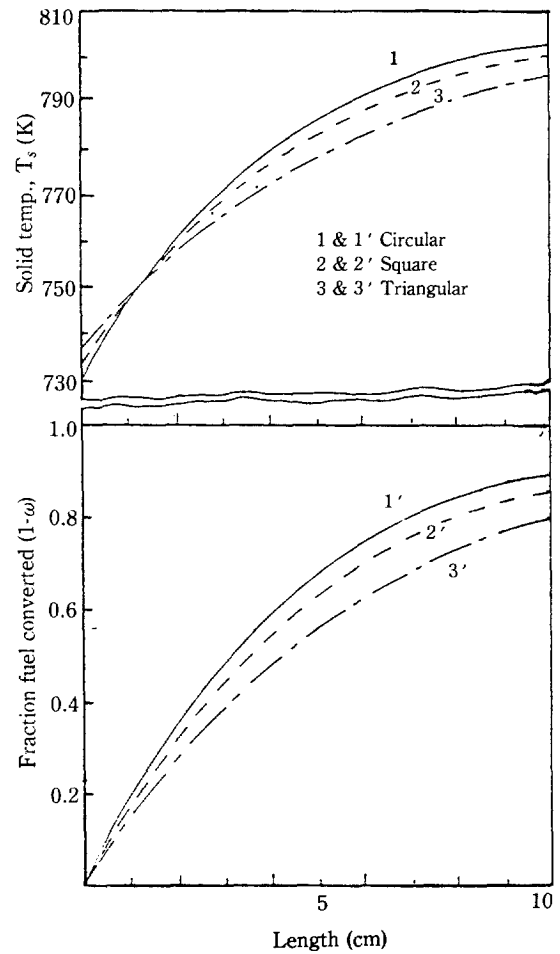


Fig. 10. Effect of monolith (ceramic) channel shape on conversion ($1-\omega$) and solid temp. profiles (T_s): standard condition.

영향을 미친다. Shar와 Lodon[18]은 층류흐름영역에서 여러 형태의 관을 통과하는 유체흐름을 이론분석하여 점근 (asymptotic) Nusselt number를 계산하였고 Hawthorn[11]은 이 값들을 기초로 여러가지 다른 channel 모양을 갖는 모노리드의 물질 (Sh) 및 열 (Nu) 이동 속도인자에 대한 상관식들을 보고하였다. Fig. 10에서와 같이 표준조건에서 channel 형태에 따른 전환율의 관계를 살펴보면, 원형>사각형>삼각형의 순서로 전환율이 좋게 나타나고 있다. 이것은 표준조건에서 물질이동현상이 반응을 지배하기 때문에 (Fig. 5 참조) 물질이동속도 (J_o)가 큰 순서로 전환율이 높기 때문이다. 또한 표면온도 (T_s)분포를 살펴보면 반응속도 (물질이동속도)가 빠른 원형의 channel 모노리드가

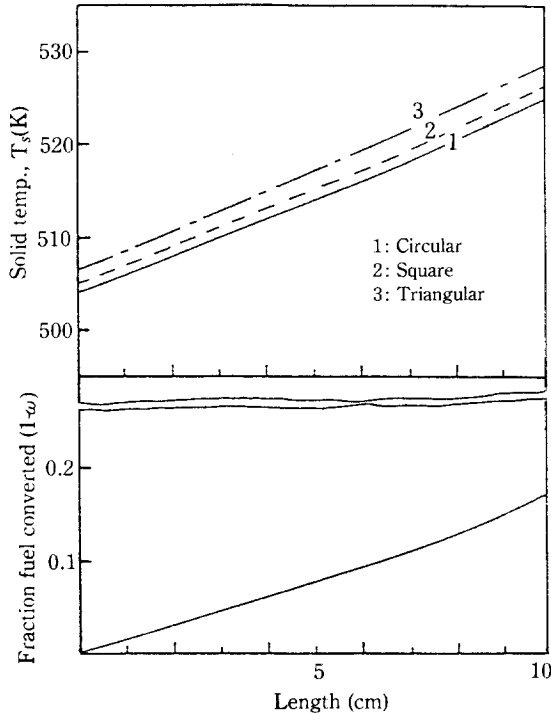


Fig. 11. Effect of monolith (ceramic) channel shape on conversion ($1-\omega$) and solid temp. (T_s) profiles at $T_{g,in} = 500\text{K}$.

역시 전체적으로 가장 높은 온도분포를 나타낸다.

Fig. 11은 유입가스온도(T_{in})를 500K로 낮추어 표면에서의 비가역반응이 반응속도를 지배하는 영역 (Fig. 5 참조)에서, channel 형태의 전환율과 표면온도에 대한 영향을 고려해 본 것이며, 표면온도(T_s)가 삼각형>사각형>원형의 순서로 높음을 보이고 있다. 이때는 상대적으로 낮은 열전달계수(J_H)를 갖는 삼각형 channel의 모노리드가 표면의 온도를 높게 유지시켜 전환율 증가에 유리하지만, 촉매의 점화현상(ignition)을 촉발시키는 온도에는 도달하지 못했으므로 전환율에는 큰 차이를 보이지 못하고 있다. 이러한 계산 결과는 문헌에 보고된 Heck[7]의 결과와 일치한다.

Fig. 12는 표준조건에서 단위면적당 channel의 수가 각각 다른 세가지 모노리드를 조합하여 사용한 경우 얻어지는 전환율과 표면온도의 분포를 나타낸 것이다. '1'로 표시된 분포곡선은 모노리드의 입구쪽 1/3을 93 channel/cm², 중간 1/3을 46.5 channel/cm², 그리고 나머지 1/3을 31 channel/cm²의 모노리드 부분으로 배치한 것이며, '2'는 전체 모노리드를 46.5 channel/cm² 모노리드로, 그리고 '3'은 '1'의 경우와

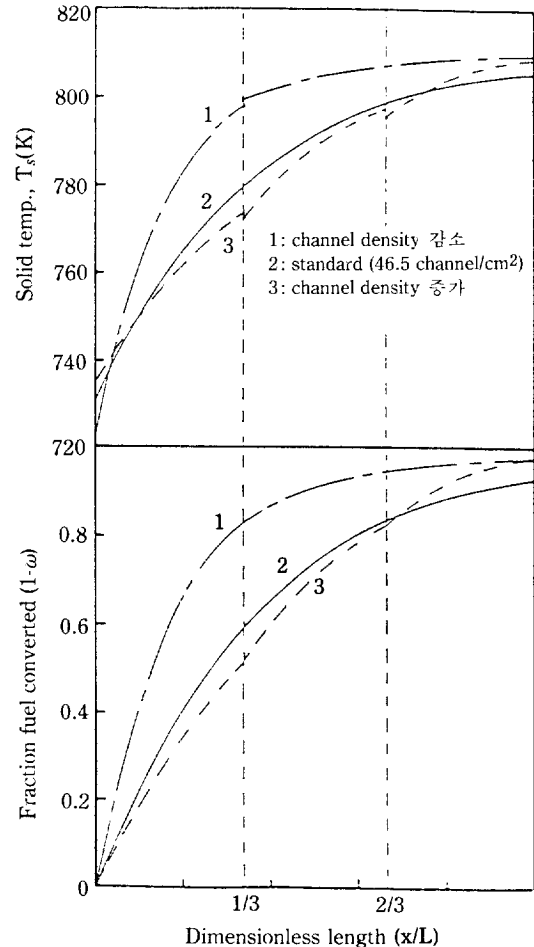


Fig. 12. Effect of monolith channel density arrangements on solid temp. (T_s) and conversion ($1-\omega$) profiles.

역순서로 배치했을 때 계산된 전환율과 표면온도의 분포곡선들을 각각 나타낸 것이다. 이때 계산에 사용한 각 모노리드의 특성값들은 Table 4에 정리하였다. 각 분포곡선들을 살펴보면 단위면적당 channel 수가 많은 영역에서 전환율의 증가도가 높게 나타나고 있는데 이것은 물질이동저항이 유효단계를 이루는 표준조건에서는 예측했던 결과이며, 최종전환율을 비교해 보면 '1'과 '3'의 경우가 '2'보다 높게 나타나고 있다. 표면온도(T_s)의 분포곡선들도 전환율의 경우와 거의 같은 경향을 나타내고 있으나, 모노리드 입구 근처에서는 channel 밀도가 가장 작은 '3'의 경우가 가장 높은 표면온도(T_s)를 보이고 있다. 이것은 channel 밀도가 감소함에 따라 각 channel 하나당의 유효반지름이 커지므로써 대류열전달계수(J_H)가 작아지기 때문에 표

Table 4. Monolith properties [19].

Cell density	31 cell/cm ²	46.5 cell/cm ²	93 cell/cm ²
Properties			
d (cm)	0.154	0.1212	0.0783
A	2.98	2.98	2.98
σ (cm)	0.616	0.485	0.313
S (cm ²)	0.0238	0.0147	0.0061
S _s (cm ²)	0.0085	0.0068	0.0046
λ_s cal/cm s K		5.55×10^{-4}	
ϵ	0.731	0.6836	0.5696

면이 상대적으로 높은 온도로 유지될 수 있기 때문이다. 반면 channel 반경의 증가는 물질이동계수(J_D)의 감소도 초래하므로써 낮은 전환율을 보이고 있다.

배기량의 증가에 따라서 모노리드 내부는 입구 근처부터 반응물속영역에 속하게 되며, 이때 표면의 온도를 상대적으로 높게 유지시키기 위해서는 기체본체로의 열 이동이 작게 channel 밀도가 낮은 모노리드를 사용하는 것이 유리하다. 반면에 channel 밀도의 감소는 연소 효율을 감소시키므로 점차 channel 밀도가 증가하는 도노리드 배열을 고려해 볼 수 있는데 이러한 배열(graded cell approach)을 사용하여 좋은 결과를 얻었다는 실험보고[20]가 있다. 본 연구에서 고려한 모사 조건 범위내에서는 이러한 배열의 가능성에 대한 고찰은 할 수 있었으나, 모노리드가 전반적으로 물질이동저항이 유효한 영역에 속해 있으므로 뚜렷히 그러한 배열의 우수성을 찾을 수는 없었다.

3-3. 촉매의 농도분포 및 촉매 전환에 따른 영향

Fig. 13과 14는 모노리드 표면의 촉매 농도 분포를 달리했을 경우 표준조건에서 표면온도와 전환율의 분포를 나타낸 것이다. '1'로 표시된 것은 모노리드의 입구 쪽 1/3을 표준 모노리드보다 50% 촉매의 농도가 높게, 출구 쪽 1/3은 50% 낮게 한 경우이며, '2'는 전체적으로 균등한 분포의 경우이고 마지막 '3'으로 표시된 것은 '1'과 정반대의 순서로 촉매를 입힌 경우를 모사한 것이다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 '1'의 경우가 전체적으로 표면온도(T_s)가 가장 높게 유지되며 열구배(thermal gradient)가 완만하게 나타나고 있다. 이것은 모노리드의 입구쪽에서 상대적으로 높은 촉매의 농도로 인하여 반응이 활발하게 진행되며, 내부로 들어갈수록 촉매농도의 감소에도 불구하고, 발생열의 대류작용으로 인해서, 상대적으로 높은 반응을 유지시킨 결과로 해석된다. Fig. 14에 나타난 각 경우의 최종전환율

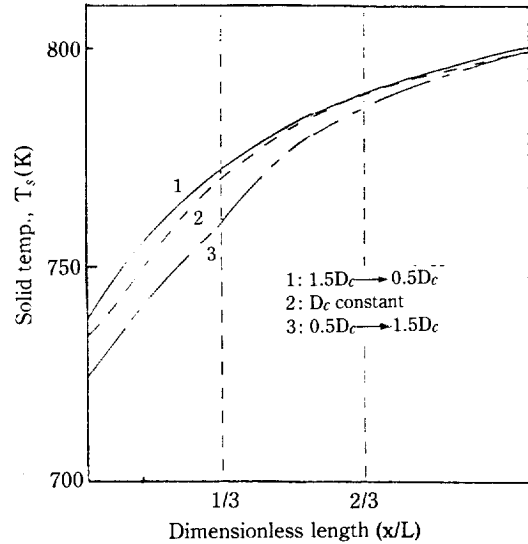


Fig. 13. Effect of noble metal deposition strategy on solid temp. (T_s) profiles: standard condition.

은 큰 차이가 없으나 이것은 표준조건에서 반응속도가 전반적으로 물질이동현상에 지배되기 때문이며 유입온도가 비교적 낮은 600 K 이하(Fig. 5 참조)로 반응물속영역(kinetic control regime)에서는 촉매농도를 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 분배하는 것이 유리하리라 예측된다.

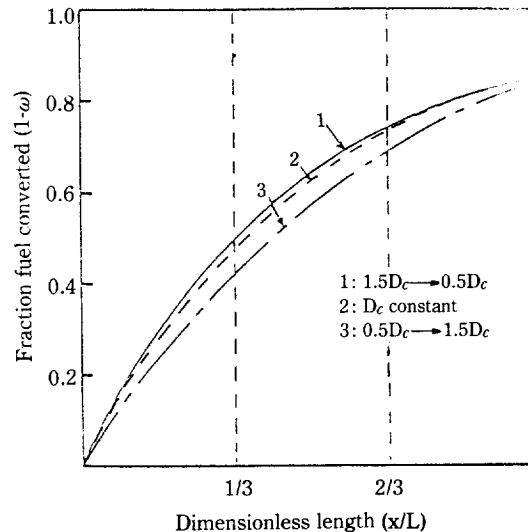


Fig. 14. Effect of noble metal deposition strategy on conversion ($1-\omega$) profiles: standard condition.

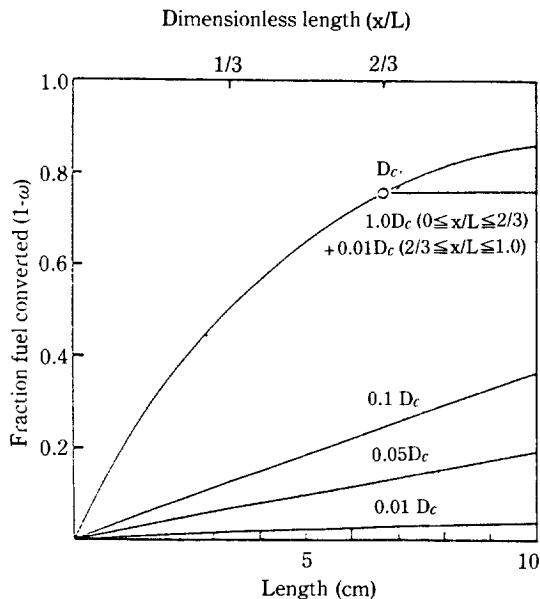


Fig. 15. Effect of change in catalytic material (noble metals vs. transition metal oxides) on conversion profiles (1-ω): standard condition.

Morooka와 Ozaki[21]는 propylene의 산화반응에 대해 여러가지 촉매를 사용하여 300°C에서 반응속도를 측정해 본 결과, 귀금속계 Pt, Pd가 전이금속산화물 촉매들 보다 약 $10^2 \sim 10^4$ 의 빠른 반응속도를 보이고 있다고 보고하고 있다. 따라서 귀금속에서 전이금속산화물로의 촉매물질의 치환 가능성을 살펴보기 위해서 Fig. 15와 16에 촉매의 활성이 표준 Pt 촉매의 각각 1%, 5%, 10%에 해당하는 경우를 가정하여 전환율과 표면온도 분포곡선을 계산해서 나타내었다. Fig. 15의 결과에 의하면 귀금속계 물질에 대한 전이금속촉매로의 전환은 상당히 부정적임을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 16에서와 같이 온도분포곡선(T_s)에서도 잘 나타나고 있는데 촉매활성의 감소로 표준조건 경우에 비해 표면온도가 상당히 떨어지고 있다. 또한 모노리드의 출구쪽 1/3을 표준 Pt 촉매의 1% 활성을 갖는 촉매로 부분 치환한 경우를 Fig. 15, 16에 같이 표시하였다. 이 경우 Fig. 16에서 보는 바와 같이 치환부분에서 표면온도(T_s)가 급격히 떨어지며 배출될 때까지 가스유입온도(783 K)로 머물고 있음을 알 수 있었고 Fig. 15에 나타난 바와 같이 치환된 부분에서는 거의 반응이 일어나지 않아 부분치환의 장점이 없음을 알 수 있었다. 이것은 치환된 촉매부분에 도달하기 전에 약 80%

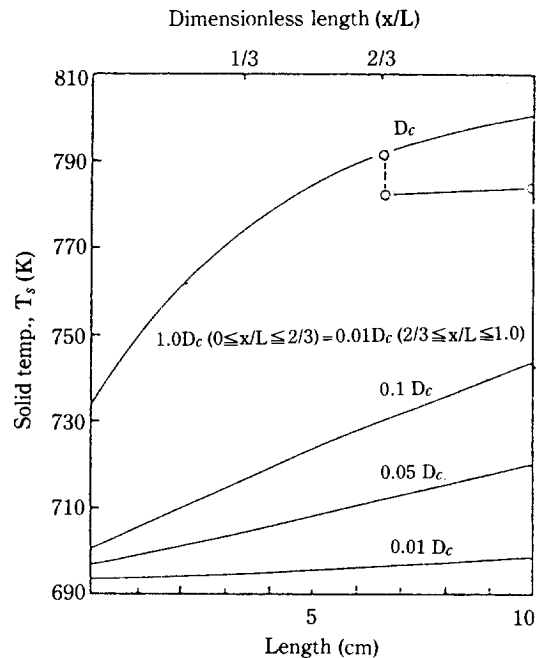


Fig. 16. Effect of change in catalytic material (noble metals vs. transition metal oxides) on solid temp. (T_s) profiles: standard condition.

의 propylene이 이미 반응하여서 치환부분으로 도입되는 유입농도가 낮아졌을 뿐 아니라 전환에 따른 가스의 온도상승에 따라 유입속도는 반대로 증가되었기 때문이다. 한편 반응온도가 높아질수록 촉매의 활성 차이는 급격히 감소될 것이기 때문에 가스유입온도가 높은 표준조건(693 K, 783 K)에서 Morooka와 Ozaki[21]의 실험결과(573 K)를 기준으로 전이금속산화물촉매의 활성을 평가하여 촉매의 전체 또는 부분 치환 가능성을 살펴본 것은 너무 부정적인 시도라고 생각된다. 궁극적으로는 실험을 통하여 활성의 비교 검토가 이루어져야 할 것이며, 기타 황에 대한 피독저항 등 다각도의 종합적 평가가 요구된다.

4. 결 론

모노리드형 촉매반응기의 channel 내부에서 일어나는 여러가지 물리화학적 현상을 반영하는 수학적 Model을 성립하여 수치모사를 통해 문헌의 실험결과와 비교해 본 결과 우수하게 전환율과 표면 및 가스의

온도 분포를 예측할 수 있었으며 모델을 통한 계산을 통하여 아래의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 모노리드 촉매반응기의 propylene 전환율은 유입 가스의 온도 및 유입속도에 큰 영향을 받으나 propylene의 유입농도의 영향은 적었다. 유입온도가 낮을 경우 (600 K 이하)에는 촉매의 점화현상(ignition)이 일어나지 않아 전환율이 아주 낮았으나 일단 점화가 일어난 후에는 전환율이 크게 증가하며 물질이 동저항의 크기에 따라 전환율이 지배되었다. 유입속도가 증가됨에 따라 가스의 channel내 체류시간이 줄어들기 때문에 전환율의 감소가 예측되었다.

2. 금속 모노리드와 세라믹 모노리드의 성능을 비교해 본 결과 금속 모노리드의 경우가 단위면적당 channel 밀도가 높으므로 표면 비가역반응에 효과적이며 물질이동속도도 상대적으로 빨라 성능이 우수함을 알 수 있었다.

3. 모노리드 channel의 모양(shape) 및 크기(diameter)의 영향은 물질이동속도에 큰 영향을 미치며 반응율속영역에서는 channel size가 크고 삼각형의 것이 유리하며, 물질이동저항이 지배적인 경우에는 channel size가 작고 원형의 것이 유리하였다.

4. 모노리드 표면에 입힌 촉매물질의 농도분포를 달리하여 최종전환율과 표면온도변화를 관찰해 본 결과 최종전환율에 있어서 큰 차이는 없었으나 입구쪽의 농도가 높고 점차 감소하는 분포가 모노리드 내부의 온도 구배가 적게 나타나므로 thermal stress를 적게 받으리라 생각된다.

5. 촉매의 활성은 촉매반응기의 성능에 결정적인 역할을 하였으며, 귀금속계의 모노리드 촉매의 부분적 활성을 갖는 촉매의 경우를 고려하여 전환율을 계산해 본 결과로 미루어 볼 때, 전이금속계 촉매로의 전체 또는 부분 전환은 어려운 것으로 예상되었다.

감 사

본 연구는 문교부 학술진흥연구비(1986~1987)에 의하여 이루어진 것의 일부입니다.

NOMENCLATURE

A	: monolith shape factor
C_{fg}	: gas phase fuel concentration, g mol/cm ³
C_{fs}	: solid phase fuel concentration, g mol/cm ³
Co_2	: oxygen concentration, g mol/cm ³
C_p	: specific heat capacity, cal/g K

D, d	: monolith channel diameter, cm
D_c	: catalytic Damkohler number
D_h	: homogeneous Damkohler number
E_c	: catalytic activation energy, cal/g mol
E_h	: homogeneous activation energy, cal/g mol
h	: heat transfer coefficient, cal/s cm ² K
(-ΔH)	: heat of reaction, cal/g mol
J_D	: mass transport number
J_H	: heat transfer number
k	: mass transfer coefficient, cm/s
L	: monolith length, cm
m	: homogeneous reaction order with respect to fuel concentration
n	: homogeneous reaction order with respect to oxygen concentration
Nu	: Nusselt number (=hd/λ _g)
P	: pressure (atm)
Pe_s	: solid-phase Peclet number for heat transfer
Pr	: Prandtl number (=C _p μ/λ _g)
R	: universal gas constant (=8205cm ³ atm/g mol K)
R_p	: channel radius
-r _c	: surface reaction rate, g mol/cm ² s
-r _H	: homogeneous reaction rate, g mol/cm ³ s
Re	: Reynolds number (=ρVd/μ)
S	: channel cross-sectional area, cm ²
S_s	: solid cross-sectional area, cm ²
Sh	: Sherwood number (=kd/D _i)
T_g	: gas temperature
T_{in}	: inlet gas temperature, K
T_s	: solid temperature, K
V	: linear velocity, cm/s
V_{in}	: inlet gas velocity, cm/s
X	: axial distance, cm
Z_c	: catalytic pre-exponential factor, cm/s
Z_h	: homogeneous pre-exponential factor, (g mol/cm ³) ^{1-n-m} /s

Greek Letters

Γ	: dimensionless adiabatic flame temperature
γ _c	: dimensionless catalytic activation energy
γ _h	: dimensionless homogeneous activation energy
ξ	: dimensionless axial distance (=x/L)
θ _g	: dimensionless gas temperature
θ _s	: dimensionless solid temperature
λ _g	: gas conductivity, cal/cm s K
λ _s	: solid substrate conductivity, cal/cm s K
μ	: gas viscosity, g/cm s
ν	: dimensionless velocity
ρ _g	: density of gas, g/cm ³
ρ _s	: density of solid, g/cm ³

σ	: wetted perimeter, cm
ϕ	: equivalent ratio (= $\frac{\text{actual air/fuel ratio}}{\text{stoichiometric air/fuel ratio}}$)
Ψ_{fg}	: dimensionless gas-phase fuel concentration
Ψ_{fs}	: dimensionless solid-phase fuel concentration
Ω	: dimensionless solid temperature gradient
ω	: dimensionless mass fraction
e	: fraction open area

REFERENCES

1. Bauerle, G.L. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **12**(2), 137(1973).
2. Hegedus, L.L.: *AIChE J.*, **21**, 5, 849(1975).
3. Votruba, J., Sinkule, J., Hlavacek, V. and Skrivanek, J.: *Chem. Eng. Sc.*, **30**, 117(1975).
4. Sinkule, J. and Hlavacek, V.: *Chem. Eng. Sc.*, **33**, 839(1978).
5. Lee, S.T. and Aris, R.: *Chem. Eng. Sc.*, **32**, 827(1977).
6. Young, L.C. and Finlayson, B.A.: *AIChE J.*, **22**, 2, 343(1976).
7. Heck, R.H., Wei, J. and Katzer, J.R.: *AIChE J.*, **22**, 3, 477(1976).
8. Stevens, J.G. and Ziegler, E.N.: *Chem. Eng. Sc.*, **32**, 385(1977).
9. Margolis, L. Ya.: *Adv. in Catalysis* 14, Academic Press (1964).
10. Cerkanowicz, A.E., Cole, R.B. and Stevens, J.G.: *J. Eng. Power*, 593, Oct. (1977).
11. Hawthorn, R.D.: *AIChE Symp. Ser.*, **70**, 428(1974).
12. Eigenberger, G.: *Chem. Eng. Sc.*, **27**, 1909(1972).
13. Keller, H.B.: *SIAM J. Num. Anal.*, **11**, 2(1974).
14. Burden, R.L., Faires, J.D. and Reynolds, A.C.: *Numerical Analysis* 2nd ed., PWS Publishers (1981).
15. Lentini, M. and Pereyra, V.: *Math. Comput.*, **23**, 128, 981(1974).
16. Cooper, B.J. and Strom, T.: Rollce Royce Ltd., Aero Division Research Project No. 197(1978).
17. Taylor, K.C.: *Catalysis Science and Technology*, Vol. 5, Chapt. 2, Springer-Verlag (1984).
18. Shar, R.K. and London, A.L.: Stanford University Technical Report No. 75 (1971).
19. Oh, S.H. and Cavendish, C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 29(1982).
20. Kesselring, J.P., Krill, W.V. and Kendall, R.M.: Western State Section, The Combustion Institute Fall Meeting, Paper No. 77-32(1977).
21. Morooka, Y., Morikawa, Y. and Ozaki, A.: *J. of Catalysis*, **7**, 23(1967).
22. Prasad, R., Tsai, H.L., Kennedy, L.A. and Ruckenstein, E.: *Comb. Sc. & Tech.*, **25**, 71(1980).
23. Pratt, A.S. and Cains, J.A.: *Pt Metals Review*, **21**, 3(1977).