

## 백금담지 관벽반응기(TWR)에서 CO 산화반응에 대한 해석

박승두 · 유관식\* · 홍석인\*\*†

선경인더스트리 중앙연구소

\*주식회사 유공 내덕기술원

\*\*고려대학교 화학공학과

(1996년 9월 18일 접수, 1996년 12월 3일 채택)

## Analysis of CO Oxidation over Pt Catalyst Supported by Tube Wall Reactor(TWR)

Seung Doo Park, Kwan Sik Yoo\* and Suk In Hong\*\*†

Corporate R&D Center, Sunkyong Industries, Suwon 440-745, Korea

\*Taeduk Institute of Technology, Yukong Ltd., Taejon 305-370, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 18 September 1996; accepted 3 December 1996)

### 요 약

알루미늄관 내벽을 양극산화시켜  $\gamma$ -알루미나인 산화피막으로 만들었다. 생성된 피막에 백금을 담지시켜 CO 산화반응을 위한 관벽반응기(TWR)로 사용하였다. TWR에서의 수학적 지배식은 에너지와 물질수지식을 couple시켜 만들었고, 수학적으로 구해진 이론값을 실제 실험값과 비교하였다. 반응물의 유속과 TWR의 길이 및 온도에 따라 실험된 전하율이 수치로 사산된 값과 비슷하였다. 그러나 유속이 500-700 ml/min일 때 실험값은 이론값에 약간의 차이를 보였다. 이러한 현상은 반응물이 충분한 접촉시간을 갖지 못하기 때문에 속도론적 저항보다는 확산저항에 지배됨을 알 수 있었다.

**Abstract**—The  $\gamma$ -alumina layer was formed inside the aluminum tube by anodization. After platinum was precipitated on the oxide film layer, the aluminum tube was used as a tube wall reactor(TWR) for CO oxidation. The mathematical model was developed from energy balance coupled with mass transfer. The experimental values were compared with the theoretical values obtained from the simulation. The observed conversion was similar to the simulated one with the flow rate of reactants, TWR length and temperature. But when the flow rates were 500-700 ml/min, the experimental values showed slight deviation from the theoretical values. This phenomenon could be related to the insufficient contact time of gaseous reactants. It could come to a conclusion that the conversion was more restricted by diffusion limitation rather than by kinetic resistance.

**Key words**: Tube Wall Reactor, Anodization, CO Oxidation, Diffusion Limitation

### 1. 서 론

최근에 산업이 발달하면서 대기오염에 의한 환경변화가 큰 사회 문제로 대두되고 있다. 그 중에서 특히 공장이나 자동차에서 배출되는 CO는 오염정도가 심해 여러 가지 방법으로 이를 제거하려는 연구들이 진행되고 있다. 그 중 관벽반응기(tube wall reactor: TWR)를 이용한 산화반응은 일반적으로 고정층이나 유동층에서는 어려운 촉매재생이 용이하고 발열반응의 경우 온도조절이 쉽고 유효인자(effectiveness factor)가 1에 접근할 뿐 아니라 TWR내에서의 압력강하가 없다는 장점들이 있다[1]. TWR의 내부에 촉매를 담지시키기 위해 촉매를 적당한 용매와 함께 분무(spraying)시켜 부착시키는 방법이 많이 시도되고 있으나 밀착성과 균일성에 문제점들이 있었다.

알루미늄을 전해액 속에서 양극산화시키는 경우 무정형의  $\gamma$ -알루미나 산화피막이 생성된다는 사실은 오래전부터 알려져 있었다. Tril-

lat 등[2]은 20% 황산전해액에서 제조한 알루미나층은 전해액과 산화층의 계면에서 생성되는 다공층의 Boehmite( $\text{AlOOH}$ )와 결정형의  $\gamma$ -알루미나의 혼합물로 되어 있으며 알루미나와 산화층의 계면인 활성층은 대부분이 무정형의 알루미나로 되어 있다고 보고하였다. Pao-lini 등[3]은 구형 알루미나를 이용하여 제조된 산화막의 기공에 대한 물리적 특성을 제시하였고, Heber 등[4]은 양극산화 중의 이온흐름과 기공의 생성 및 성장 등에 대하여 언급하였다. Tilscher 등[5]은 가정소오다 수용액에서 역시 구형 알루미나를 산화시켜 알루미나 도포촉매를 제조하고 이의 응용을 시도하였다. Ruckenstein[6]은 비다공성과 다공성 알루미나 피막을 사용하여 촉매모델에 관한 연구를 하였고 비다공성 피막에 대해 각각 Pt와 Pd를 담지시켜 촉매의 열처리 영향성에 관한 연구를 하였다. 또한 촉매모델로 사용하기 위하여 저온의 황산전해액에서 양극산화법으로 일정한 직경을 갖는 실린더형 기공을 얻는 방법이 보고되어 있다[7]. 양극산화법으로 생

성된 기공의 크기는 직경이 180 Å를 갖는 산화피막으로서 Ag와 Mo-O를 담지시키는 담체로서 사용한 연구도 있다[8]. 이와 같은 알루미늄의 양극산화법은 피막에 대한 기초적인 물성연구나 촉매의 담체로 사용하기 위해 제한적으로 사용되었다. 그러나 알루미늄 관의 내벽을 양극산화시켜 생성된 산화피막을 촉매담체로 하여 TWR로 적용하는 기술은 최근에 시작되었고 그 가능성을 보여주었다[9].

이러한 TWR로부터 얻은 실험적인 정보를 반응과 확산모델에 대한 수치모사를 병행하여 TWR의 성능을 예측하는 것이 중요하다. Katz[10]는 관벽에서 일어나는 반응을 길이에 따라 수학적으로 계산하였고, Schehl 등[11]은 촉매표면에서의 확산과 속도저항을 모두 포함하는 모델로 발전시켰다. 그러나 실제 실험을 통해 계산과의 차이를 확인한 것은 Senkan[12]으로서 film 이론을 이용해 관의 길이에 따른 CO의 전화율을 수치모사하였고, 여기에서 실험적으로 얻은 CO의 농도구배가 이론적으로 계산한 값과 일치하지 않았다. 이는 확산모델에 온도에 따른 반응의 영향을 고려치 않았기 때문이다.

본 연구에서는 반응성이 우수한 귀금속 촉매를 담지한 TWR에서 CO를 제거하려는 연구를 수행하였다. 백금과 같은 귀금속 촉매는 금속산화물 촉매와 비교해서 탄화수소의 산화에 높은 활성도를 갖고, 500 °C 이하의 온도에서 황에 의한 활성도의 저하가 작다는 장점이 있다[10]. 이 연구는 자동차 배기가스, 환경 문제 등 여러 가지 경제적으로 중요한 산업에 적용될 가능성이 있다. 만들어진 TWR의 성능을 확인하기 위하여 CO 산화반응을 모델반응으로 선정하여 수치모사하였다. TWR에서 수치모사된 CO 산화반응의 전화율에 대한 이론값을 TWR의 길이와 유량을 변화시키면서 실험값과 비교하여 TWR의 특성을 연구하고자 하였다.

## 2. 이 론

본 연구의 모델식은 일반적인 물질수지식과 에너지수지식을 이용하였다[13]. 이때 몇 가지 가정을 도입하였다. ① 시간에 따른 농도의 변화는 없다. ② 기체의 흐름은 층류이다. ③ 반응은 TWR내의 관벽에서만 일어난다. ④ TWR내의 속도구배는 없다. ⑤ 자연대류나 복사열에 의한 열전달은 무시한다. ⑥ 기체는 이상기체이다. 이와 같은 가정하에 TWR 내부에서 일어나는 반응의 형태가 Fig. 1에 설명되어 있다.

TWR내의 CO의 흐름에 대한 물질수지식과 에너지 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = D \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

$$v \frac{\partial T}{\partial z} = a_r \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad (2)$$

여기에서  $v$ 는 축방향의 속도,  $C$ 는 CO의 농도,  $T$ 는 TWR내의 온도,  $r$ 은 반경방향의 길이,  $z$ 는 축방향의 길이,  $D$ 는 물질의 확산도,

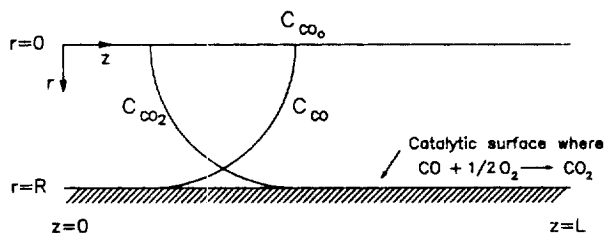


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction-diffusion model in TWR.

$a_r$ 는 열적 확산도를 나타낸다. (1)과 (2)식을 풀기 위한 초기조건과 경계조건은 다음과 같이 나타낼 수 있다[14].

초기 조건

$$C = C_{\infty} \quad \text{at } z=0 \quad (3)$$

$$T = T_{\infty} \quad \text{at } z=0 \quad (4)$$

경계 조건

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \quad (6)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{k'_1 C}{(1+k'_2 C)^2} \quad \text{at } r=R \quad (7)$$

$$a_r \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{(-\Delta H_R)}{\rho C_p} \frac{k'_1 C}{(1+k'_2 C)^2} \quad \text{at } r=R \quad (8)$$

여기에서 경계조건 중  $r=R$ 에서는 CO 산화반응이 일어남을 의미하고 Fig. 1에서 반응기 내부표면에서 일어나는 반응의 반응식이 포함되어 있다. 그리고  $k'_1 = k'_{10} \exp(-E_a/RT)$ ,  $k'_2 = k'_{20} \exp(-H_a/RT)$ 이고  $E_a$ 는 활성화에너지,  $H_a$ 는 흡착열을 나타낸다. 위의 (1)-(8)식에 (9)식의 무차원 변수를 도입하면 (10)-(17)식과 같이 정리할 수 있다.

$$a = \frac{C}{C_{\infty}} \quad \theta = \frac{T}{T_{\infty}} \quad \zeta = \frac{r}{R} \quad \eta = \frac{z}{L} \quad (9)$$

$$\frac{\partial a}{\partial \eta} = \frac{DL}{vR^2} \left[ \frac{1}{\zeta} \frac{\partial a}{\partial \zeta} + \frac{\partial^2 a}{\partial \zeta^2} + \left( \frac{R}{L} \right)^2 \frac{\partial^2 a}{\partial \eta^2} \right] \quad (10)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{a_r L}{vR^2} \left[ \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} + \left( \frac{R}{L} \right)^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} \right] \quad (11)$$

초기 조건

$$a = 1 \quad \text{at } \eta = 0 \quad (12)$$

$$\theta = 1 \quad \text{at } \eta = 0 \quad (13)$$

경계 조건

$$\frac{\partial a}{\partial \zeta} = 0 \quad \text{at } \zeta = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = 0 \quad \text{at } \zeta = 0 \quad (15)$$

$$-\frac{\partial a}{\partial \zeta} = \frac{R}{D} \frac{k'_1 a}{(1+k'_2 C_{\infty} a)^2} \quad \text{at } \zeta = 1 \quad (16)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = \frac{\alpha_r R}{T_{\infty}} \frac{(-\Delta H_R)}{\rho C_p} \frac{k'_1 C_{\infty} a}{(1+k'_2 C_{\infty} a)^2} \quad \text{at } \zeta = 1 \quad (17)$$

위의 (10)과 (11)식에서 TWR의 길이가 TWR의 반경에 비해 매우 크므로  $(R/L)^2 < 100$ 으로 표시되고, 따라서 마지막 항은 무시될 수가 있어 이를 다시 정리하면

$$\frac{\partial a}{\partial \eta} = \frac{DL}{vR^2} \left[ \frac{1}{\zeta} \frac{\partial a}{\partial \zeta} + \frac{\partial^2 a}{\partial \zeta^2} \right] \quad (18)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{a_r L}{vR^2} \left[ \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} \right] \quad (19)$$

으로 표현될 수 있다.

### 3. 실험

실험에 사용한 양극은 내경 0.48 cm, 외경 0.6 cm인 알루미늄관(A6061)이고, 음극은 가로 1 cm, 세로 15 cm인 알루미늄판(A5052)을 사용하였다. 알루미늄관 및 알루미늄판은 20% 질산으로 5분간 탈지한 후 아세톤으로 세척하고, 이를 NaOH 50 g/l와 NaF 40 g/l로 70 °C에서 3분간 에칭하고 5% 황산으로 5분간 중화시켰다. 마지막으로 증류수로 깨끗이 세척하여 110 °C에서 충분히 건조시켰다.

알루미늄의 양극산화를 위해서 우선 알루미늄관과 알루미늄판을 서로 접촉하지 않도록 설치한 후, 20% 황산전해액에 속에 담갔다. 이때 전해액을 5 °C의 등온상태를 유지시키기 위해 IPA(isopropyl alcohol)를 황온기의 외부벽으로 순환시켰다. 흐름이 안정화되어 전해조의 온도가 일정해지면 직류 정전압전류기를 이용해 전압 19V로 유지시키면서 90분간 양극산화를 실시하였다. 그 후 증류수로 세척하여 110 °C에서 두 시간 건조하고, 450 °C 공기분위기에서 4시간 동안 열처리하였다.

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.1 g을 70 ml의 아세톤에 녹인 용액속에서 양극산화 처리된 알루미늄관을 15분간 담가 백금입자가 흡착하도록 하였다. 백금이 남지된 알루미늄관을 110 °C에서 두 시간 건조 후, 15분간 재담지시켰다. 그 후 400 °C 공기분위기에서 5시간 동안 조성시켰다. 이렇게 만들어진 관벽반응기(TWR)의 내벽의 모양을 Fig. 2에 도시하였다. TWR의 외벽과 예열기는 전압제어 방법으로 가열해 일정한 온도로 조절해 주었다. 또한 TWR 내부의 온도를 정확히 측정하기 위해 TWR내에 thermocouple를 설치하였다. TWR의 길이와 유량을 변화시키면서 산화반응을 수행하였으며, 이때 반응물의 농도는 1 mol%를 유지하였다. 반응 전후의 가스성분은 6-port valve를 이용해 TCD가 부착된 on-line 가스크로마토그래피(Shimadzu SA)로

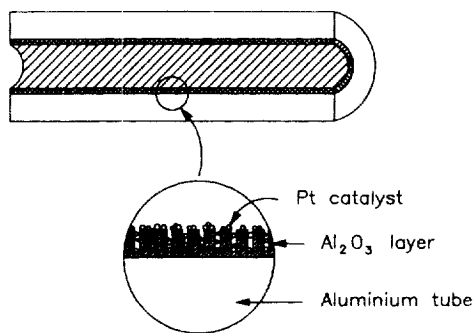


Fig. 2. Schematic representation of the inner surface structure of TWR.

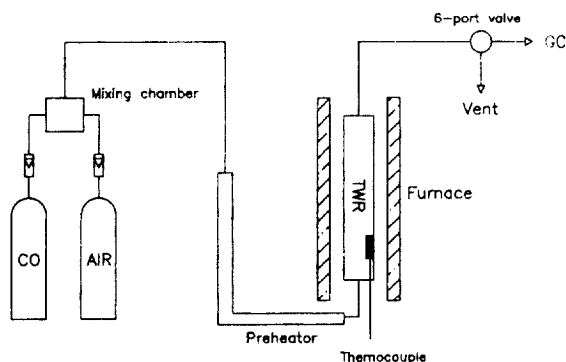


Fig. 3. Schematic diagram of the reaction system.

분석하였다. 이때 사용된 컬럼물질은 molecular sieve 5A이며 oven 온도는 100, inj/det 온도는 120 °C로 유지하였다. 전체적인 CO 산화 반응 장치는 Fig. 3에 나타내었다.

### 4. 결과 및 고찰

TWR 내벽에서 양극산화를 통해 제조되는  $\gamma$ -알루미나 층의 형성 과정을 살펴보기 위하여 일정 전위하에서 시간에 따른 전류밀도의 변화를 살펴보았다. Fig. 4에서 보아주듯이 전류밀도는 양극산화반응을 시작한 후 바로 급격히 감소하다 A를 지나서 시간에 따라 다시 증가하였다. 이렇게 전류밀도가 감소하는 이유는 부도체인 강박층(barrier layer)이 성장하기 때문이고, 강박층이 생긴 다음 표면에 기공이 성장하면서 기공을 통한 이온의 흐름 때문에 전류밀도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다[16]. 약 2분 후(B) 시간에 따라 전류밀도는 일정해지는데, 이는 기공성장이 성장상태에 도달하였음을 보여준다. 90분간의 양극산화 후 백금층배를 남지시키고, 그 표면의 상태를 살펴보기 위해 SEM으로 분석하였다. Fig. 5에서 보아주듯이 형성된  $\gamma$ -알루미나 표면에 백금 cluster들이 흡착되어 있으며, 이는 SEM-EDX 분석[15]에 의해  $\gamma$ -알루미나 표면에 1.6-1.7%의 백금이

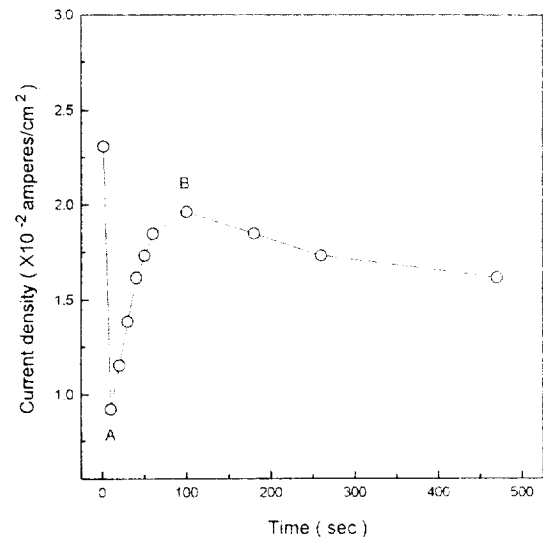


Fig. 4. Change of the current density with anodizing period in 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution; applied voltage, 19V.

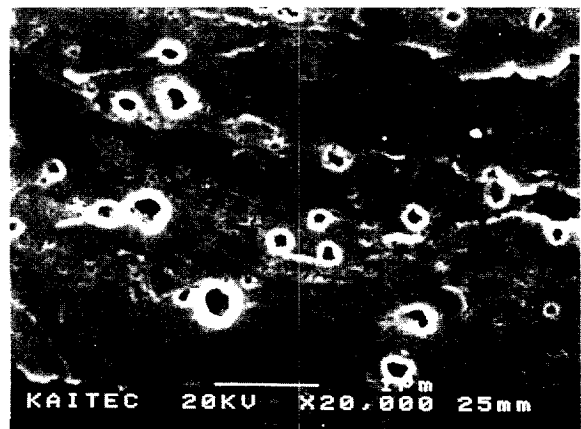


Fig. 5. Scanning electron micrograph(SEM) of the anodized aluminum surface after loading Pt catalyst.

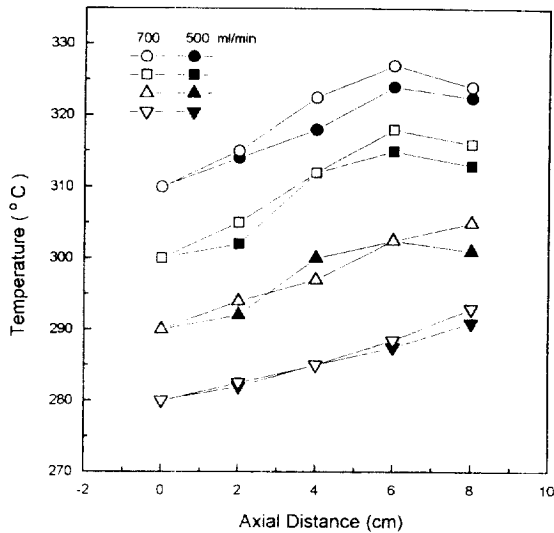


Fig. 6. Plot of the temperature profiles as a function of axial distance;  $Q=500$  ml/min(filled symbol), 700 ml/min(open symbol).

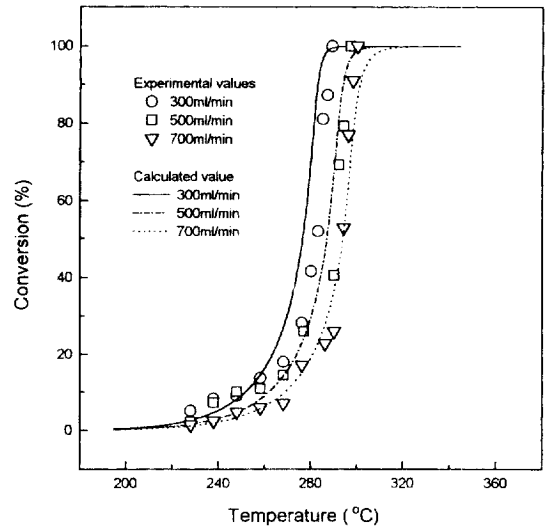


Fig. 7. Plot of the calculated and experimental conversions of CO as a function of the temperature;  $L=8$  cm.

고르게 분포되어 있음을 보여준다.

지금까지 알려진 바로 백금촉매에서의 CO 산화반응은 Langmuir-Hinselwood 메커니즘에 의하여 다음과 같이 표현될 수 있다.



위의 반응기구에서 식 (22)이 반응속도 결정단계가 된다고 알려져 있다[17]. 이 경우 (23)식과 같은 반응속도식이 보고[18, 19]되어 있으며

$$-r = \frac{k_1 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{(1 + k_2 C_{\text{CO}})^2} \quad (23)$$

이때 반응열은  $\Delta H_R = -57660$  cal/mol이다.

여기에서  $k_1$ 은 반응속도상수로  $k_{10} \exp(-E_a/RT)$ 이고  $k_2$ 는 CO의 흡착평형상수로  $k_{20} \exp(-H_a/RT)$ 을 나타낸다. 활성화에너지( $E_a$ )는 24911.372 cal/mol, CO의 흡착열( $H_a$ )은 1874.397 cal/mol, 그리고 CO 흡착의 preexponential 인자( $k_{10}$ )는  $1.601 \times 10^7$  cm<sup>3</sup>/mol이다. 또한 O<sub>2</sub>는 CO와 비교해서 20배 이상의 과량으로 들어가므로  $k_1' = k_1 C_{\text{O}_2}$ 라 할 수 있다. 따라서 반응식 (23)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-r = \frac{k_1' C_{\text{CO}}}{(1 + k_2 C_{\text{CO}})^2} \quad (24)$$

반응속도상수는 촉매의 부피, 무게, 표면적을 기준으로 나타낼 수가 있고, 이에 따라 속도론적 preexponential 인자도 변하게 된다. 따라서 본 실험의 조건이 알맞은 preexponential 인자를 구하기 위해 다음과 같은 방법이 사용되었다. 먼저 반경( $\xi$ )과 축( $\eta$ )방향에서의 편미분방정식인 (18), (19) 모델식을 semi-discrete method방법을 이용하여 축( $\eta$ )방향에 대한 상미분방정식으로 만들었다. 경계조건인 식 (14)-(17)도 역시 central finite difference하고 보정된 모델식과 함께 적분 package(LSODE library)를 이용해 풀었다. LSODE library를 이용해 각 온도 및 축방향에 따라 계산된 전화율을 실제 실험치와 비교해서 최적의 근사값을 갖도록 하기 위해서 LMDIF library를 이용하였다. 이와 같이 같은 방법으로 parameter estimation을 수행하여

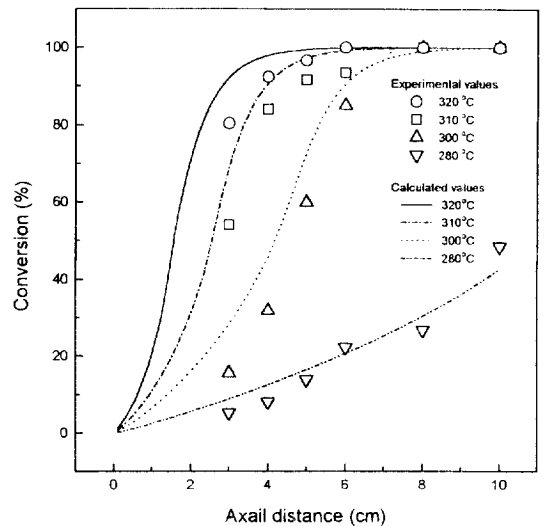


Fig. 8. Plot of the theoretical and experimental conversions of CO as a function of axial distance;  $Q=500$  ml/min.

식 (16)과 (17)에서의 속도론적 preexponential 인자를 구했고 그 수치는  $4.522 \times 10^{10}$  cm<sup>3</sup>/sec이었다.

앞에서 구해지된 경계조건을 식 (20)과 (21)에 대입하고 상미분방정식을 구하는데 유리한 IMSL library의 DGEAR subroutine을 이용하였다. 제시한 (18)과 (19)식을 초기온도는 190-380 °C, TWR의 길이는 3-10 cm, 그리고 유량은 300-700 ml/min으로 변화시키면서 수치모사하였다.

TWR의 길이가 10 cm이고, 유량이 500과 700 ml/min인 경우 길이에 따른 온도구배를 나타내면 Fig. 6과 같다. 입구온도( $T_i$ )가 280 °C에서는 축 길이에 따라 꾸준한 온도증가를 보인다. 즉 길이에 따라 산화반응이 계속 진행됨을 알 수 있다. 그러나 300 °C 이상의 온도에서는 6 cm 전후에서 가장 높은 온도를 보이다가 그 이상의 길이에서는 오히려 온도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 6 cm 까지 격렬한 산화반응이 진행하여 CO가 모두 전화되어, 6 cm 이상에서는 더 이상 산화반응이 진행되지 않으므로 반응열이 생성되지 않는 것으로 보인다. 그 결과 TWR 외부로의 열 손실이 일어나 온도

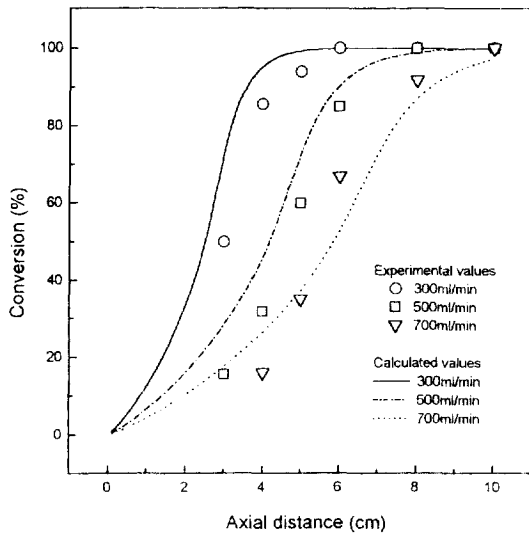


Fig. 9. Plot of the theoretical and experimental conversions of CO as a axial distance;  $T_{in}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

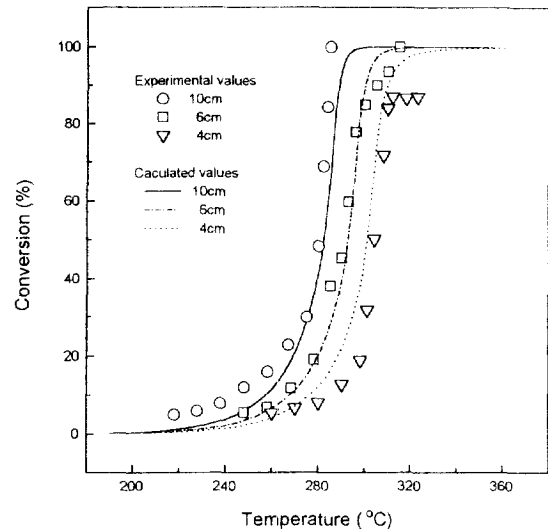


Fig. 11. Plot of the theoretical and experimental conversions of CO as a function of temperature;  $Q=500\text{ ml/min}$ .

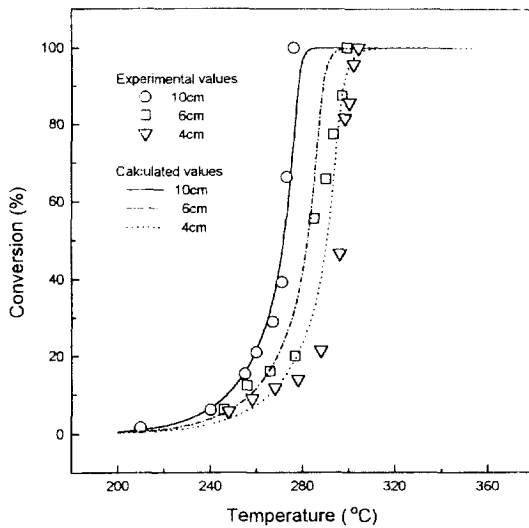


Fig. 10. Plot of the theoretical and experimental conversions of CO as a function of temperature;  $Q=300\text{ ml/min}$ .

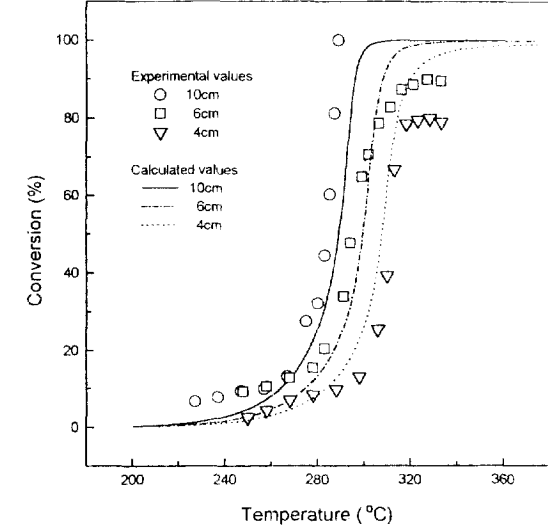


Fig. 12. Plot of the theoretical and experimental conversions of CO as a function of temperature;  $Q=700\text{ ml/min}$ .

의 감소를 보이는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 7에서는 TWR의 길이를 8cm로 고정하고 반응물의 유속과 TWR의 온도에 따라 전환율을 측정된 결과를 보여준다. 반응은 230-240 °C에서 시작하여 290-300 °C에서 완결되었는데 같은 온도에서 유속이 느릴수록 큰 전환율을 보여주었다. 또한 수치모사한 결과와 반응결과를 비교해 보면 잘 일치하는 것을 알 수 있고, 또한 Fig. 6에서 8cm의 TWR 길이에서 유량이 500 ml/min 경우 290 °C에서, 또한 700 ml/min 경우 300 °C에서 반응이 완결되는 해석과도 일치한다. Fig. 8은 유량을 500 ml/min로 고정시키고 입구온도( $T_{in}$ )를 변화시키면서 TWR 길이에 대한 전환율을 도식한 것이다. 수치모사된 전환율을 살펴보면 입구온도가 280 °C일 때 길이에 따라 전환율이 계속 증가하고, 입구온도를 300 °C 이상으로 높일수록 길이에 따른 전환율이 커지고 또한 반응이 완결됨을 알 수 있다. 이는 실제 반응 결과의 거동과 같은 경향이고, Fig. 6에서 길이에 따라 측정된 온도 변화와 비교해 보면 300 °C 이상에서 6cm일 때 반응이 완결된다는 예측과 일치한다고 할 수 있다.

Fig. 9는 초기온도를 300 °C로 고정시키고 유량을 300, 500 및 700 ml/min로 변화시켰을 때 TWR 길이에 대한 CO 산화반응의 전환율을 나타낸 것이다. 길이에 따른 전환율의 변화곡선은 Fig. 8에서와 같이 변수를 온도로 했을 때와 비슷한 형태를 보여준다. 즉 유속이 빨라질수록 일정한 전환율을 유지하기 위해서 더 긴 TWR이 필요한 것을 나타내고, 또한 유속의 증가에 따라 거의 일정한 길이의 증가를 요구하고 있다.

다음은 반응물의 유속과 TWR 길이에 따라 예측된 전환율과 실제 측정된 전환율을 비교하여 반응에 관계된 kinetics와 물질이동에 관계된 확산의 영향을 고려해 보고자 했다. 우선 Fig. 10에서는 유량이 300 ml/min으로 고정시킨 경우에 TWR 길이의 변화에 따른 전환율을 나타낸 그림이다. 유량이 300 ml/min인 경우에는 실험값과 이론값은 일치하면서 완전전환한다. Fig. 11은 유량을 500 ml/min으로 고정시킨 경우로 TWR 길이가 10과 6cm에서는 완전 전환하지만 4cm에서는 305 °C 이상의 온도에서 실험값의 전환율이 85%로 일정하게 유지되면서 이론값과 차이를 보이게 된다. 마찬가지로 Fig. 12

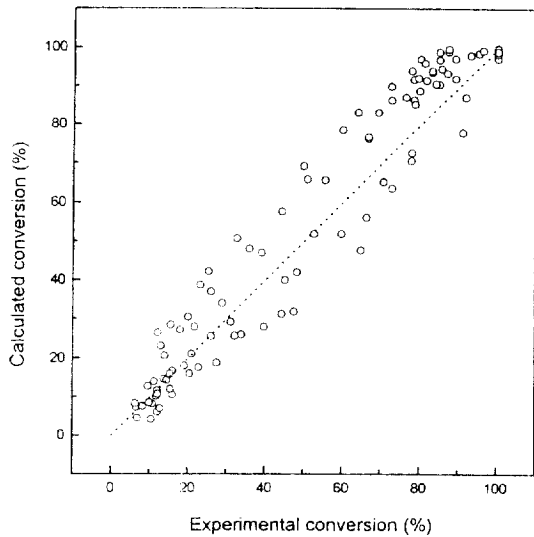


Fig. 13. Plot of the theoretical and experimental conversions of CO by proposed model on Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

예측은 유량이 700 ml/min인 경우로 TWR 길이가 10 cm에서는 이론 값과 실험값이 모두 완전 전환하지만 6 와 4 cm에서는 310 °C 이상의 온도에서 실험값의 전환율이 각각 90와 80 %로 일정하게 유지된다. 그러나 수치모사에서는 반응속도와 확산에 대한 영향이 같이 고려되면서 전환율이 TWR의 길이에 관계없이 완전 전환한다. 이것으로 미루어 보아 실제 실험값은 수치모사에서 고려된 온도의 영향을 받는 반응에 대한 영향이 줄어들고 확산이 크게 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

지금까지 계산에 의해 구한 CO의 전환율과 실험을 통해 구한 CO의 전환율을 Fig. 13에서 비교하여 나타내었다. 예측된 전환율과 비교하여 측정치들은 비슷한 값들을 보여주었고 이때의 표준편차( $\sigma$ )는 9.555이었다. 따라서 위의 CO 산화반응 실험이 제시된 모델식과 반응식에 따른다고 할 수 있다. 여기에서 만들어진 반응식을 이용한 수치모사를 통해 필요한 전환율을 위한 TWR의 길이, 반응온도, 반응물의 유속 등을 예측할 수 있음을 보여준다.

## 5. 결 론

알루미늄 내벽을 양극산화시킨 후 백금을 담지한 TWR내에서의 CO 산화반응을 앞에서 제시한 모델식과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 앞에서 고려한 가정들과 무작위 변수를 도입하여 다음과 같은 모델식을 세웠다.

$$\frac{\partial a}{\partial \eta} = \frac{DL}{\sqrt{R}} \left[ \frac{1}{\zeta} \frac{\partial a}{\partial \zeta} + \frac{\partial^2 a}{\partial \zeta^2} \right]$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{3_L L}{\sqrt{R}} \left[ \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} \right]$$

또한 위 식의 경계조건에 들어가는 반응식을 구하기 위해 parameter estimation한 결과 다음과 같은 반응식을 얻을 수 있었다.

$$-r = \frac{4.522 \times 10^{10} \exp(-12537.178/T) C_{CO}}{[1 + 1.601 \times 10^4 \exp(943.33/T) C_{CO}]^2}$$

(2) 위의 반응식을 모델식에 대입하여 수치모사한 결과 유량이 300 ml/min 이하인 경우에는 TWR 길이에 관계없이 완전전환하며, 이론 값과 실험값이 잘 일치한다. 그러나 유량이 500에서 700 ml/min인 경우에는 TWR 길이가 짧아질수록 일정온도 이상에서는 전환율이 증가하지 않고 이론값과 실험값이 차이를 보였다. 이것은 접촉시간이 줄어들고 온도가 실험치에 미치는 영향이 매우 작아져 반응속도의 영향보다는 확산의 영향이 더 크게 작용한다고 할 수 있다.

(3) 예상되는 전환율과 실험된 전환율의 표준편차( $\sigma$ )는 9.555를 가지고 있어 이론값과 실험값이 비교적 잘 일치한다고 할 수 있다. 이것으로부터 CO 산화반응의 거동이 앞에서 구한 반응식과 모델식에 따르며 이를 바탕으로 TWR의 거동을 수치적으로 예상할 수 있었다.

## 사용기호

- $C_{in}$  : inlet concentration [mol/cm<sup>3</sup>]
- $C$  : concentration [mol/cm<sup>3</sup>]
- $T_{in}$  : inlet temperature [°C]
- $T$  : temperature [°C]
- $R$  : tube radius [cm]
- $r$  : radial distance [cm]
- $L$  : tube length [cm]
- $z$  : axial distance [cm]
- $v$  : axial velocity [cm/sec]
- $D$  : mass diffusivity [cm<sup>2</sup>/sec]
- $k'_1$  : reaction rate constant [cm/sec]
- $k'_{10}$  : kinetic preexponential
- $k_2$  : adsorption equilibrium constant of CO [cm<sup>3</sup>/mol]
- $k_{30}$  : preexponential of CO adsorption term
- $E_a$  : activation energy [cal/mol]
- $H_a$  : heat of CO adsorption [cal/mol]
- $\Delta H_r$  : heat of reaction [cal/mol]
- $C_p$  : specific heat [kJ/kg·K]
- $Q$  : flow rate [ml/min]

## 그리스 문자

- $\alpha$  : dimensionless concentration
- $\theta$  : dimensionless temperature
- $\zeta$  : dimensionless radial distance
- $\eta$  : dimensionless axial distance
- $\alpha_r$  : thermal diffusivity [cm<sup>2</sup>/sec]
- $\rho$  : density [g/l]

## 참고문헌

1. Baron, T., Manning, W. R. and Johnstone, H. F.: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 125(1952).
2. Trillat, J. J. and Tertain, R.: *Rev. Aluminium*, **26**, 315(1949).
3. Paolini, G., Masaero, M., Sacchi, F. and Paganelli, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 32(1965).
4. Heber, K. V.: *Electrochem. Acta.*, **23**, 127(1978).
5. Tiltscher, H., Wolf, H., Jager, W. and Dialer, K.: *Chem. Ing. Techn.*, **53**, 363(1981).
6. Ruckenstein, E. and Malhotra, M. L.: *J. Catal.*, **41**, 303(1976).
7. Chu, Y. F. and Ruckenstein, E.: *J. Catal.*, **41**, 384(1976).
8. Rai, K. N. and Ruckenstein, E.: *J. Catal.*, **40**, 117(1976).

9. 박승두, 이인화, 최명재, 홍석인 : 화학공학, **30**, 571(1992)
10. Katz, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 202(1959).
11. Schel, R. R., Weber, J. K., Kuchta, M. J. and Haynes, W. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 227(1977).
12. Senkan, S. M., Evans, L. B. and Howard, J. B.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **15**, 184(1976).
13. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, New York(1960).
14. Song, X., Schmidt, L. D. and Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1203 (1990).
15. 유병강, 최명재, 이인화, 홍석인 : 화학공학, **27**, 833(1989).
16. Keller, F., Hunter, M. S. and Robinson, D. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411(1953).
17. Campbell, C. T., Ertl, G., Kuipers, H. and Segner, J.: *J. Chem. Phys.*, **73**, 5862(1980).
18. Voltz, S. E., Morgan, C. R., Liederman, D. and Jacob, S. M.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **12**, 294(1973).
19. Harrison, W. and Ernst, W. R.: *Combust. Sci. Technol.*, **19**, 31 (1978).