

반응조(Reactor)의 형태와 화학반응속도론 (Chemical kinetics)

1.1 문제점

화학공학을 하는 사람은 어떤 특정한 화학반응에서 어떤 반응조가 가장 좋은 형태인가, 또 그것의 필요한 크기는 무엇인가, 그리고 그것의 가장 좋은 작업조건(operating conditions)은 무엇인가를 결정하는 문제를 많이 다룬다. 이러한 설계문제(design problems)에 봉착했을 때, Engineer는 우선 다음의 두가지 사실을 고려해야만 한다. 하나는 작업의 규모(scale)(즉, 요구되는 일간 생산고)이고, 다른 한가지는 주어진 반응의 동력학이다. 물론 이 이외에도 다음과 같은 문제가 있다. 즉, process를 batch로 하느냐 또는 continuous로 하느냐 하는 문제가 있고 반응물(reagents)의 초기농도(initial concentration)와 작업온도 및 압력은 어떻게 정하느냐 등이 process 조절의 변수가 될 수 있다.

1.2. 선택기준

선택의 기준은 보통 생산비나 이익과 직결되는 자금이지만, 왜 이 기준점이 적용되느냐하는 이유는 한마디로 간단히 설명할 수 없다. 물론 금전적으로 표시할 수 없는 많은 이유가 있고, 이들이 다 산업에 직접 관련되고 있다. 특히 중요한 것은 Design 안전, 외관(appearance) 및 작업조건에 끼치는 영향이다. 어떠한 공정이 다른 것보다 작업상 더 안전하고, 그주위에 보다 작은 악영향을 미치고, 또 매일 일하는 공원에게 보다 만족스러운 작업형태를 줄 수 도 있는가라는 것도 매우 중요하다. 이러한 이유는 보통의 생산비 기준에 포함되어 있지 않으나 중요한 것이다.

1.3. Batch와 연속적(Continuous) 반응

작은 규모로 생산되는 화학제품—제약품, 염료 등—은 보통 batch로 만들어 진다. 이러한 종류의 생산품에 관련된 전형적인 공장에 가보면, 하루에 1톤의 단일품을 생산하고 다음엔 완전히 다른 생산물을 단는 수백개의 autoclave를 보고 놀랄 것이다. 이러한 체계는 융통성이 크며, 특히 수백개 내지 수천개의 제품을 연속 생산할 경우에 각각 아주 작은 규모로 생산된다.

batch 작업의 더 큰 이익점은 기계투자(capital cost)가 연속공정보다 보통 작다는 것이다. 그 이유는 더 진전된 단계에서 연속작업으로 전환될 수 있고 새롭고 시험해 보지 않은 공정을 일단 실험해 볼 수 있기 때문이다.

연속공정이 보통 대규모인 화학공업에 적용되는 이유는 크게 보아서 다음과 같다.

(a) 반응술(batch vessel)을 채우고 비우는 것과 같은 작업을 제거함으로써 작업생산비(work cost)를 감소한다.

(b) 자동제어(automatic control)의 쉬움·이것은 꽤 큰 자본의 지출을 요구하나, 작업생산비는 감소된다.

동력학은 보통 실험실에서 batch 조건하에서 연구되어지나, 그 결과를 연속공정에 적용하는 것은 분자의 변화가 같기 때문에 어떤 새로운 동력학적 법칙을 포함하지 않는다. 다만 차이점은 연속공정의 흐름상태(state of flow)에 있으며, 이것은 결과적으로 중대한 변화를 일으킬 수 있다. 특히 유동계(flow system)를 통해 흐르는 모든 분자가 같은 residence time을 가지지 않고 또 이를 구성하고 있는 분자들은 농도나 온도 변화의 상태가 보통 같지 않다. 이 사실은 batch 공정과 비교하여 연속공정이 엄청나게 차이가 나는 수율(yield)이나 평균반응속도(mean reaction rate)를 일으킬 수 있다. 이것은 특히 반응상태가 경쟁적인 부반응(side reaction)에 의하여 복잡하게 된 경우에 그러하다. 이점에서, 기대하는 생산물의 수율은 batch와 연속작업 사이에 큰 차이가 있으며, 연속공정의 두가지 주된 형태사이에 있어서도 큰 차이점을 볼 수 있다. 반응수율은 반드시 연속공정에 있어서 낮은 것이 아니고, 어떤 경우에는 높을 때도 있다. 그러나 수율이 낮은 경우에는 이 사실이 연속공정의 이익점을 능가하게 되고 batch 체계를 선택하도록 한다.

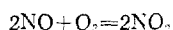
또한 어떤 공정은 명백히 batch도 아니고 연속도 아니나, 반 batch 혹은 반연속(semi-continuous)으로도 볼 수 있다. 몇개의 보기가 Klinkenberg [1]에 의하여 열거되었다.

1.4. 관식반응조(Tubular reactor)

연속반응장치의 두가지 주된 형태로는 관식반응조와 연속혼합반응조(continuous stirred tank reactor)가 있다(2). 또 이 두가지 형의 혼합체로도 볼 수 있는 유동층반응조(fluidized bed reactor)가 있다.

관식반응조란 이름은 그것이 관과 같은 형태를 가지므로 그렇게 이름을 붙였다. 그러나, 관식반응조의 일반적인 의미는 어떤 일정한 공간방향에 있어서 한가지 혹은 여러가지 반응물이 일정속도로 움직여(steady movement) 반응물이 반응계의 한쪽 끝으로 들어가서 다른 한 끝으로 나오고 유동방향에 따라 다른 점에 있는 단위유동체(element of fluid)와 혼합하지 않는 연속작업의 반응조를 말한다. 즉 다시 말하면, 유동체가 마개(plug)와 같이 움직인다고 일차적으로(first approximation) 볼 수 있는 연속반응조의 형태를 말한다. 다음 이러한 정의는 만족시키나, 외관상 관과 같지 않은 반응조에 대해 간단히 언급하겠다.

관식반응조는 많은 대규모 기체반응과 액상(liquid-phase)반응에서 이용되는 바가 크다. 실제로 관을 사용한 관식반응조의 예는 산화질소(nitric oxide)의 산화이다.



(이것은 ammonia에서 질산을 만드는데 중요한 단계이다) 그리고 어떤 염화반응(chlorination) (즉 ethylene의 염화), 또 olefin의 유화(sulphonation)등에 쓰인다. 예를 들면, 황산과 같이 propylene이나 butylene을 반응시킬 경우에, 반응조는 단순한 관으로 길이는 1마일까지 되며, 어떤 때는 공장 주위를 따라 둥글게 설치되는 수도 있다.

위의 보기는 균일반응(homogeneous reaction)에 관련되며, 이 관식반응조는 반응되는 유동체외에는 아무것도 없이 비어있다. 관식반응조도 물론 촉매반응(catalytic reaction)에 사용할 수 있다. 이 경우, 반응조는 고정촉매의 알맹이로 차 있으며 이런 이유로 이를 고정층반응조(fixed-bed reactor)라고 부른다. 이러한 것은 ammonia와 methanol 제조와 다른 여러가지 중요한 불균일반응(heterogeneous reaction)에 대해 이용된다. 반응조는 tube-and-shell로 된 열교환기처럼 두개의 모관(header)사이에 평행으로 수십개 내지 수백개

의 관으로 구성되어 있다. 이 관들은 가끔 직경이 수 cm이고 길이는 몇 km씩 되는 수도 있다. 그림 1은 ammonia 제조 반응조의 최신행이다. 위로 들어간 질소와 산소의 혼합물은 처음 첼제안벽을따라 아래로 흘러간다. 이것은 금속을 냉각하기 위한 것이다. 기체는 다시 관을 통하여 위로 올라가게 되며, 여기서 촉매와 같이 열교환에 의하여 온도가 올라가게 된다. 이 반응

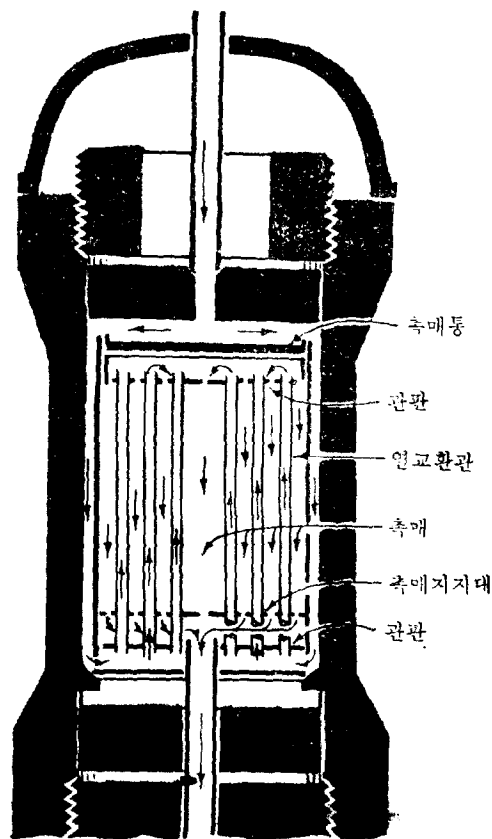
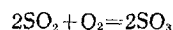


그림 1. Ammonia 합성 반응조

조에서 촉매는 관 바깥의 공간에 있으며, 첼망(grid)으로 받혀준다. 관 꼭대기에서 기체는 마지막으로 촉매를 통하여 반응열을 내 놓으며 밑으로 내려와 반응조를 떠나게 된다.

관의 구조를 가지고 있는 관식반응조의 보기는 많다. 외관상 관은 거의 없고 위에서 주어진 일반적인 정의를 만족시키는 반응조의 형태로는 촉매가 기체유동선에 있어서 연속적인 구멍뚫린 쟁반(perforated tray)에 놓여 있는 것이 있다. 이러한 형태는 잘 알려진 박와 같이 다음과 같은 반응에 이용된다.



그리고 'platforming' 반응에 적용되는 고안품도 있다. 이 반응조는 바깥의 원통과(cylindrical shell)와 많은 작은 구멍이 뚫린 두개인 내부의 동심원통(concentric cylinder)으로 구성되어 있다. 두개의 내부원통 사이, 즉 고리모양의 공간에 촉매가 들어 있다. 반응물 기체는 처음 제일 바깥의 막과 첫째의 내부원통사이에 들어간다. 그리고 구멍사이로 퍼져 촉매를 통하여 제일 내부의 원통으로 방사상으로 통과하여 나오게 된다. 기체의 흐름은 방사상이지만, 이 방법은 흐름방향에 따라 혼합을 하지 않는 이상 관식반응조의 일반적인 정의를 만족한다.

Chain grate stoker 와 'Sintering machine' 에 대해서도 같은 생각이 적용된다. 뒤의 것은 iron blast-furnace 에서 burden 이나 다음과 같은 반응에 의한 산화아연 sinter 를 만드는 데 이용된다.



이들 보기에서, 입자형태의 고체물질층은 통과하는 기체흐름과 반응하는 것이다. 그 결과 반응 zone 은 위 혹은 아래로 층을 횡단하게 된다. 이와같이, 이런 체계는 기체흐름의 방향에 있어서 관식반응조인 것이다. 관식반응조의 다른 보기로는 승풍난로와 benzene 의 수소화(hydrogenation)반응에 이용하는 것이 있는데, 뒤의 것에서는 액체반응물 raney nickel 촉매상으로 떨어지고 수소기체는 아래서 올라오며 반응이 된다.

이러한 모든 반응조에서 반응유체물의 구성composition)은 흐름방향에 있어서 변화한다. 그러나, 구성의 변화는 흐름방향과 직각방향에서 이러나고 이러한 변화는 온도변화와(혹은) 속도변화도의 결과일 수도 있다.

관식반응조는 단열적으로 작동하는 때가 있고, 어떤 때에는 벽을 통한 열교환을 할때도 있다. 앞의 경우에 온도는 흐름방향에 따라 반응이 발열이면 오르고 흡열이면 자연적으로 내린다. 물론 많은 경우에 있어서, 반응물이 반응 zone 에 들어가기 전에 가열할 필요가 있는데(즉 위에서 말한 ammonia 제조와 같이 열교환에 의하여), 그렇지 않으면 반응이 아주 느리게 된다. 그러나 일단 반응이 시작하면 벽을 통하여 열을 제거할 필요가 있으며, 그렇지 않으면 온도가 지나치게 높아져서 바라지 않는 반응이 일어날 수도 있다. 관식반응조의 단열 혹은 비단열 작업에 대한 longitudinal temperature variation 을 그림 2에 표시하였다. 비단열인 경

우에, 온도가 처음에는 차지만 반응의 처음속도가 크기때문에 증가하게 된다. 그러나, 결국 반응유체물의 온도는 떨어지는데 그 이유는 열방출속도가 벽을 통한 열전달속도보다 느리기 때문이다.

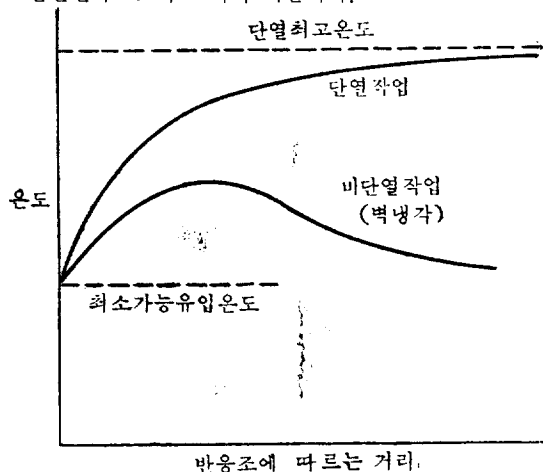
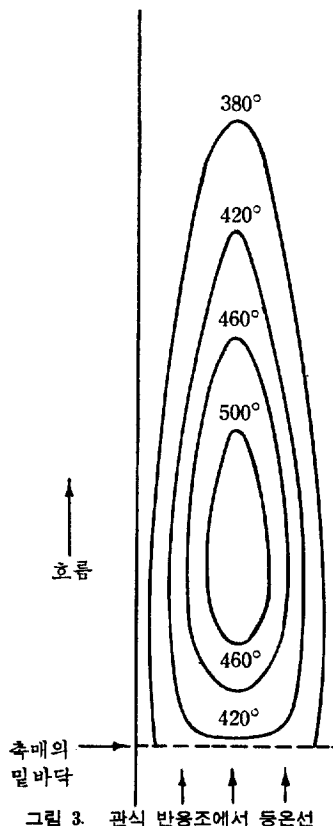


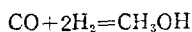
그림 2. 관식반응조에서 온도의 길이에 대한 변화

온도의 radial 방향의 변화도 일어나게 되며, 반응유체물과 존재하는 촉매의 열전도도(thermal conductivity)



가 낮을수록 크다. 발열반응에 있어서, 열이 빼앗기는 표면에서 가장 멀리 떨어진 반응조의 부분이 가장 높은 온도를 가지고 있다. 이것은 아주 중요한 효과를 가진다. 그래서 J. M. Smith와 동료자[3]들은 이산화황이 산화하는 촉매층에서의 온도를 조사하였다. 반응조의 벽은 jacket 로써 197°C로 유지하였다. 원통반응조의 지름은 2 in.였지만 촉매내부의 온도는 520°C였다는 것을 알았다. 그림 3에 Smith의 자료에 의해 등온선을 나타냈다.

그림에 나타난 바와 같은 '뜨거운 점(hot spot)'의 존재는 아주 반대의 효과를 가질 수 있다. 예를 들면 methanol 제조에 있어서



높은 압력에서 반응시킴에 따라 온도가 지나치게 높은 촉매의 어떤 부분에서 methane의 형성과 같은 바라지 않는 반응이 일어날 수도 있다.

열을 효과적으로 제거하기 위해서는 원통관식반응조(cylindrical tubular reactor)의 지름을 실용적인 한 가지에 하여, 열이 벽까지 전달되는 거리를 감소시켜야 한다. 지름이 큰 것을 사용해야만 하거나 혹은 촉매를 큰 쟁반에 두어야 할 어쩔 수 없는 이유가 있을 때는 촉매가운데에 냉각 coil을 넣을 필요가 있을 것이다.

수은냉각(mercury cooling)을 하는 반응조의 형태로

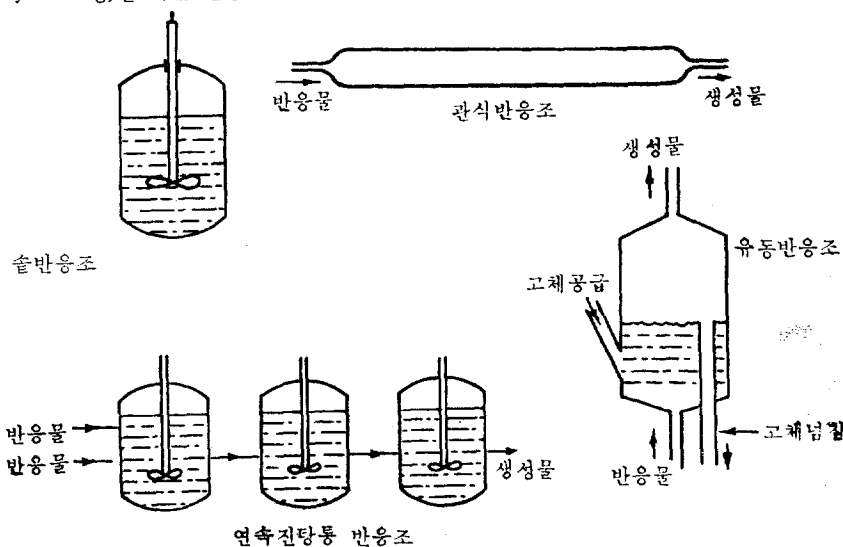


그림 4. 반응조의 주요 형태

는 phthalic anhydride의 제조공정의 한부분에 사용하는 것이 있다. naphthalene을 공기흐름중에서 증발

시켜, 지름이 1~2 cm 이고 길이가 3 m 이며 작은 구형의 촉매가 차 있는 3000 개의 판이 나란히 들어 있는 관식반응조를 통과시킨다. 구조는 판과 뚜껑의 열교환기와 아주 비슷하다. 반응열은 판 밖에서 수온을 끓임으로써 효과적으로 제거된다. 수온증기는 밖에서 냉각되어 재공급된다. 이 반응은 350°C가량의 온도조절이 부산물로서의 maleic anhydride와 이산화탄소를 감소시키기 위하여 필요하다고 한다.

1.5. 연속혼합반응조(Continuous stirring tank reactor=C. S. T. R.)

이 형태의 반응조는 연속으로 몇개의(가끔 3개 혹은 4개) 잘 혼합하는 통으로 구성되어 있으며, 반응물은 한 통에서 다음 통으로 연속적으로 흘러가고 첫 통에 새로운 반응물이 일정하게 들어간다. 용기의 모양이 땅딸막(squat)(즉 깊이만큼 넓은 원통)하드로 내용물이 잘 혼합된다. 그렇지 않으면 입구와 출구간의 유동체가 무더기로 bulk streaming을 하고 그릇의 부피가 대부분이 쓸데없는 공간(dead space)이 된다.

즉 가장 중요한 특징은 혼합이다. 그러므로 추상적 개념으로, C. S. T. R.은 이를 simulate 하는데 각 단계의 완전한 혼합이라는 가정이 잘 맞는다. C. S. T. R.과 슬식 및 관식반응조사이의 구별을 위해 그림 4에 도시하였다.

유동상(fluid phase)의 절도가 아주 크지 않는 한, 완전혼합의 가정은 매우 좋은 것이다. 예를 들면 질산화

(nitration)반응조의 경우인데, 한 방울의 염료를 넣으면 다만 8초 이내에 고르게 분포되고 이 시간은 평균잔

류시간(mean residence time)인 10분에 비하면 아주 작다. 이러한 혼합은 반응조내의 반응물질의 농도를 균일하게 만든다. 이결과 한 반응조에서 다음반응조로의 농도가 불연속하게 급격히 변화하며 또한 by-passing loss 라는 현상으로 말미암아 반응조에 들어간지 얼마 안되는 반응물질이 반응기출구로 순식간에 나올 수 있는 확률이 있게 된다. 이 때문에 연속적으로 여러개의 반응조를 사용할 필요가 있다. 이것은 만약 한 개나 두 개의 반응조만 있는 경우 반응하지 않은 반응물의 손실이 크기 때문이다. 비록 이 손실이 혼합에 의한 것이지만 혼합을 하지 않으면 평균잔류시간에 비해 짧은 시간내에 통과하는 양이 더 클 것이며 그 이유는 이미 말한 바와 같이 입구와 출구간에 무더기흐름(bulk stream)이 생기기 때문이다.

이러한 농도의 불연속적인 변화는 C. S. T. R.의 평균 반응속도가 같은 농도의 반응물이 공급되는 관식반응조의 경우보다 생산율이 낮다는 결론을 낳는다. 그러므로 주어진 생산량에 대하여 반응조의 부피는 충분히 커야하며, 이것은 설계 단계에서 고려하여야 한다. 이러한 점에서 보면 C. S. T. R.이 비교적 느린 액체상의 반응에 많이 이용된다는 것이 역설적인 것 같다. 그러나 관식반응조와 비교하여 건설의 비용이 싸기 때문이다. 사실 부피가 커진다는 것은 반응이 대기압하에서 일어나고 반응조가 연강(mild steel)과 같이 비싸지 않은 물질로 만들어지는 경우 원가면에서 큰 비중을 차지하지 못한다.

건설의 단순성외에, C. S. T. R.의 큰 이점은 온도조절이 쉽다는 것이다. 첫 반응조에 들어가는 반응물질은 부분적으로 반응한 유동체의 많은 양에 주입되며, 혼합 때문에 국부적으로 hot spot 가 생기지 않는다. 또 C. S. T. R.은 냉각표면(cooling surface)이 아주 크다. 반응기자체의 외부표면외에도 담겨진 냉각 coil의 형태로 많은 내부표면을 설치할 수 있기 때문이다. 때때로 coil 대신에 calandria가 사용되는 수도 있으며, 그 예로는 nitroglycerine을 만드는 Schmidt nitrator가 있다.

관식반응조와 비교하여 C. S. T. R.의 또 하나 유리한 점은 구조가 개방적인 것이다. 그래서, 내부표면을 씻기 쉬우며, 고체물이 침전하는 반응 즉 중합과정(polymerization process)과 부산물로서 끈끈한 물질이 생기는 반응의 경우에는 대단히 유용하다.

이런 여러가지 이유로 C. S. T. R.은 황산화, 질산화, 중합등의 연속공정에 적용되고 유기화학공업과 특히 합성수지(plastics), 폭약, 합성고무등의 제조에 많이

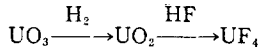
쓰인다. 합성고무공정에 있어서 각 용량이 수천 gallon이나 되는 반응조가 7개이상 사용되는 경우도 있다. 또한 C. S. T. R.은 독특한 혼합의 필요가 있을 때도 사용된다. 예를들면, 액체상에 부유물(suspension)로써 기체거품이나 고체입자를 필요로 할 경우나, benzene이나 toluene을 질산화할 때 처럼 액체중에 부유물로써 다른 액체의 방울이 필요할 경우에 이용된다. 반응속도가 전적으로 산포도(degree of dispersion)에 의존되어 혼합이 중요한 역할을 하는 반응은 Rietema [4], Hofmann [5a], Trambouze, Trambouze와 Piret [5b], 그리고 Trambouze [5c]등에 의하여 연구되었다.

연소(combustion)와 기체탄화수소의 염소화등과 같은 기체상의 반응도 때때로 역학적인 혼합은 없으나 단일단계의 C. S. T. R.과 유사한 반응조에서 반응을 진행시킨다. 반응기의 모양과 기체유입분무기(gasinlet jet)(즉 절선주입=tangential entry)의 위치를 정하여 완전히 혼합되도록 한다. 근본적으로는 C. S. T. R.인 흥미로운 반응조가, Dent [6]에 의하여, 수소와 경유종류물(light petroleum distillate)의 증기를 반응시켜 도시기체(town gas)를 만드는 중요한 공정에 사용되었다. 공정의 필수성중의 하나가 반응이 쉽게 일어나기에 충분하도록 높은 온도를 가져야 되나, 부반응이 일어날 만큼 높은 온도는 아니어야 한다. 이 두 조건은 plug flow와 같은 것이 있는 상태에서는 대단히 얻기 힘들다. Dent의 공정에서, 반응하는 기체혼합물은 반응조안을 순환하도록 만들어져 있다. 이와같이 들어오는 기체는 순환하는 기체와 혼합(admixture)함으로써 온도가 올라가나, 동시에 희석효과(dilution effect)에 의하여 hot spot가 생기지 못한다.

1.6. 유동반응조(Fluidized reactor)

이것은 고체가 촉매로 쓰이는 반응에 이용되며, 가장 잘 알려진 보기로는 탄화수소의 촉매분해(catalytic cracking)가 있다. 그러나, 유동조건하의 반응으로 폐성공한 촉매공정의 주요보기로는 phthalic anhydride를 만드는 naphthalene의 공기에 의한 산화를 들 수 있다.

또한 유동화기술은 기체가 고체와 반응하여 기체나 고체의 생성물을 만드는 반응에 성공적으로 적용되었다. 보기로는 현재 유동반응조에서 행하여지고 있는 반응으로, 불화수소(hydrogen fluoride)와 반응시켜 alumina로부터 aluminium fluoride를 만드는 법과 다음과 같은 반응에 의한 것이 있다.



모든 이러한 반응조에는 고체물질이 작은 입자모양으로 수직인 원통그릇에 들어 있다. 유동체의 흐름은 입자를 올리는 데에 충분한 만큼의 속도로 입자를 통하여 위로 흐르지만, 속도를 너무 크지않게 하여 입자가 유동상(fluidized phase)에 떨어지는 것은 막지않고 입자가 위로 올라갔다 다시 유동층 표면으로 되돌아올 수 있도록 조절되어야 한다. 이런 조건에서, 입자층(bed of particle)은 끓는 것처럼 보인다. 위로 흐르는 유동체(보통 기체)의 거품은 제일 윗 표면에서 터지게 된다.

입자운동이 빠르므로 온도가 아주 균일하게 되어 고정층(fixed-bed) 관식반응조에서 생기는 hot spot 는 없다. 이것이 단열적으로 진행시켜도 별 영향이 없는 반응에서 반응열을 결정함으로써 그 자체의 온도를 알 수 있는 주요한 이점이다. 그 반면, 만약 어떤 정해진 수준으로 온도를 내리기 위하여 열을 제거해야만 할 경우에, 유동화효율(efficiency of fluidization)을 변화시키지 않고 열교환 표면의 필요한 면적을 공급하는 것은 고정층반응조보다 쉽지 않다. 물론 회석된 유동체를 사용할 수도 있지만, 그 역효과로 반응속도를 감소시킨다. 이 형태의 반응조에 대한 또 다른 불리한 점은 기체흐름에 있어서 먼지가 수반함으로써 생기는 촉매의 마멸(attrition)이다.

그러나, 유동화가 제공하는 것은 다른 방법으로는 불가능한 조건에서 전적으로 연속공정을 할 수 있다는 점이다. 이것의 좋은 보기로는 촉매분해가 있다. 중요한 점은 이 반응이 촉매표면상에 탄소를 석출시킨다는 사실이다. 유동화의 조건하에서, 고체상이 연속적으로 액체처럼 반응조에서 뿜혀 나와(그림 4) 유동재생기(fluidized regenerator)로 순환되어 공기 흐름중에서 탄소를 태워버린 후 다시 분해기로 공급된다. 더 일반적으로는, 연속적으로 재생되는 순환촉매(circulating catalyst)를 사용하는 것은 완전히 연속적인 공정에서 펌프 논리적으로 잘 설계되었다고 볼 수 있다. 이러한 system 은 반응물 뿐만 아니라 촉매에 대해서도 연속작업이 되어서, 고정층공정에서처럼 촉매를 바꾸는 데에 필요한 시간만큼 반응조를 정지시켜 두어야 한다는 과정이 없어도 된다는 이점을 준다.

유동반응조는 이론적으로 취급하기가 어려운데, 그 이유는 입자의 변수를 개입시키지 않고 반응조의 성능을

설명할 수 있는 간단한 model 을 만들기가 어렵기 때문이다. 만약 반응물 유동체가 유동상을 통하여 piston 처럼 위로 흐른다면, 관식반응조의 경우와 같이 묘사될 수 있다. 또 이 정도의 back-mixing 때문에 이러한 반응기를 단일단계의 C. S. T. R.로 취급할 수 있을 것도 같으나 엄밀하게 따지면 이것도 힘들다. 따라서 유동반응조의 modelling 은 관식반응이나 C. S. T. R.의 어느쪽에도 속하고 있지 않다고 볼수있다[7]. 이러한 이유로, 반응기의 설계는 이론적 계산보다 실험에 근거를 두어야 한다. 더구나, 작은 공장설비를 크게 확장(scaling-up)하는 경우 난점이 많다는 것을 잊어서는 안된다.

1.7. Slurry-phase 반응조

주로 Fischer-Tropsch 공정에 사용되는 이 형태의 반응조를 간단히 소개하면 이것은 액체인 매개체를 가지고 있는 수직의 기둥으로 되어 있으며, 이 매개체는 반응생성물의 일부로 구성되어 있다. 고체촉매의 작은 입자를 매개체중에 분산시켜서, slurry 를 통해 위로 거품을 만드는 반응물인 기체가 올라가며 원하는 반응을 일으키게 한다. 작업방법은 처음 매개체에 녹고, 그리고는 고체입자의 표면까지 확산되는 기체에 달려 있다. 이와같이 물질전달(mass transfer)이라는 요소가 중요시되게 되고 이 과정이 화학반응보다 느려 전공정을 지배하게 된다. 그러나 이런 형태의 반응조가 가지고 있는 중요한 이점은 액체상의 열용량(heat capacity)이 크고, 열전달이 아주 유리하다는 것이다. 그 결과, 원하는 점에서 반응온도가 일정하게 되고 온도조절도 용이하다.

1.8. 고정상태(Steady state)

Batch 반응에서, 반응생성 물질의 구성의 변화는 시간의 함수이다. batch system 이 일정시간에 반응기내의 여러지점의 농도가 균일하던 안하던 항상 순간마다 변하고 이는 열평형(thermodynamic equilibrium)이 얻어질 때까지(혹은 고정이 끝날 때까지) 계속된다. 반면 연속조작의 뚜렷한 차이점은 이러한 구성의 변화가 시간의 함수가 아닌 반응기내의 장소만의 함수가 된다는 것이다. 따라서 각 부분이 시간적 일정상태(time-invariant state)에도 달할려고 하며, 구성의 변화는 system 의 한 부분과 다른 부분사이에서, 즉 C. S. T. R.의 근처 통사이나 관식반응조의 이웃 단면(cross-section)사이에서만 볼 수 있다.

이러한 system 이 보통 시간적 일정상태로 되려는 경

향이 있다는 말은 물론 반응물의 공급이 일정하고 열제거의 속도도 일정한 조건등에서만 적용된다. 비록 그렇다고 해서 반응계가 반드시 고정상태에 접근하지는 않으며, 특수한 경우에 존재하는 여러 물질의 농도가 연속적으로 어떤 값주위를 중심으로 주기적으로 변할 수도 있다. 이것은 효소반응(enzyme reaction) [8]과 특별한 열특징(thermal characteristics)을 가진 반응등을 포함한 복잡한 자동촉매반응에서 일어날 수 있다. 예로 I. S. Nixon이 hexane과 ether의 연속산화에서 이런 현상이 일어난다는 것을 밝혔다.

이렇게 얻어진 고정상태는 시간적일정(time-invariant)이긴하나 '평형(equilibrium)'이라고는 볼 수 없다. 이 용어는 밀폐된 반응계에서 시간적으로 변화가 없는 상태(time-independent state)에만 적용되기 때문이다. 물질이 들어가고 나가는 open system에 있어서는, '고정상태'라는 용어가 더 적절하며, 열역학적 관점에서 평형에 대한 문제점은 없다. 만약 반응하는 혼합물의 Gibbs 자유에너지(free energy)를 부분변화도(fractional degree of conversion)의 함수로써 도시한다면, 이 그림(그림 5)은, 밀폐된 계에서 결국 얻어지는 것과 같이 열역학적 평형에 대응되는 변화도에서 극소치를 가진다. 그러나, open system의 고정상태는 이 극소치

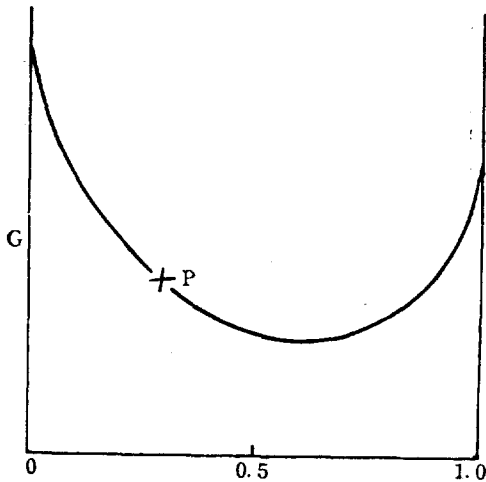


그림 5. 부분변화도와 반응계의 Gibbs 자유 에너지와의 관계

에서가 아니고, 어떤 점 P에서 존재하며, 이 점은 흐름상태와 모순이 안되는 극소치의 근처에 있다는 것 뿐이며, 반듯이 극소치이어야 한다는 이유는 없다.

1.9. 중간적인 현상(Transient behaviour)

steady state로 가는 도중의 중간적인 현상도 매우 중

요하다. 특히 공장설비의 시동, 안정성(stability) 그리고 자동제어와의 관계에서 그러하다. 몇가지 전형적인 순간적 행동의 연구를 적용한 보기로는 다음과 같은 것이 있다. (1) system이 고정상태의 1%이내로 접근하는 데에 필요한 시간의 계산과 이 시간을 최소로 줄이기 위한 시동과정의 결정, (2) 고정상태에 가까운 조건에서 얻어지는 생성물의 형태조사, (3) 반응조입구에서 출구로 전달하는 데나 혹은 system의 어느 중간점으로 전달하는 데에서의 변화나 변동(fluctuation)의 속도계산등이다. 이러한 문제를 다룬 논문으로는 Denbigh, Hicks와 Page [8], Johnson과 Edwards [10], Mason과 Piret [11] 그리고 Aris와 Amundson [12] 등 여러사람의 것이 있다.

1.10. 성능(Performance)에 영향을 주는 요소 (Factor)

반응은 보통 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\text{생성물(Conversion)} = f(\text{시간, 농도, 온도})$$

그러므로, 단일반응과 여러가지 형태의 연속공정사이의 성능차이는 다음과 같은 요소로 구분할 수 있다.

- (a) 유체체류시간분포(Residence time distribution)의 차이
- (b) 농도변화(Concentration history)의 차이
- (c) 온도변화(Temperature history)의 차이

우선 유체체류시간과 그 변화를 다루어 보자. 단일 반응에서 모든 유동체 요소(fluid element)는 같은 시간동안 반응이 진행되나, 연속공정에서는 그렇지 않다. C. S. T. R.의 경우에서, 여러 분자의 체류시간을 같게 하지 않는 요소에 대해서는 이미 말하였다. 관식반응조(piston 마개흐름의 제한조건이 적용되는 때 이외의)에 있어서는, 각각의 분자나 유동체 요소의 체류 시간도 어느 범위 내에서 어느정도의 분포를 갖는다. 이 원인중에 하나는 유체의 방향과 직각되는 평면에서의 유동속도의 변화, 즉 유동체의 어느 요소는 다른 것보다 반응조를 통해 더 빨리 움직인다는 사실이다. 또 한 원인은 확산(diffusion)이며, 이것은 유속과 같은 방향에서도 일어나고 또 직각되는 평면에서도 일어난다. 길이로 확산하는 것은 반응물 분자의 평균체류시간을 감소시키고, 또한 체류시간의 퍼짐(spread)를 크게 한다. 옆으로의 확산은 반대방향으로 작용하며, system의 흐름은 piston 흐름과 같은 마개흐름 경우에

접근하게 된다.

체류시간의 이런 변화가 있으면 몇가지 중요한 결과가 있다. 그중 하나는 원하는 생성효율(*efficiency of conversion*)을 얻기 위한 반응조 크기가 증가하는 것이다. 즉 반응물의 피 많은 부분이 평균시간보다 짧은 동안에 반응조를 통과한다면, 이 평균통과시간(*average time of passage*)(‘보유시간(*holding time*)’이라고도 한다)을 반응물의 대부분이 반응할 시간이 많도록 체류시간을 증가시켜야만 한다. 또 반응기의 그 모양을 특별한 형태로 만들 수도 있다. 예를들면 어떤 종류의 중합반응에서 생성물의 분자량의 퍼짐이 증가한다. 결정화(*crystallization*)공정에서 입자크기의 퍼짐이 증가한다. 어떤 형태의 화학동력학에서 바라는 생성물의 수율(*yield*)이 감소한다는 것은 이러한 체류시간 분포에 기인할 수 있다. 농도변화 영향은 체류시간분포의 영향과는 같지 않지만 이 두요소는 상관 관계를 가지고 있다. 후자는 *system*의 유체역학(*fluid mechanics*)과 확산과 혼합을 일으킴에 의해서 결정되고 전자는 부분적으로 유체이동의 영향을 받으나 반응 그 자체의 일어남에도 관제된다. 각 형태의 반응은 반응차수(*kinetic order*)에 따라서 그 독특한 과정이 정해진다.

농도변화의 중요성에 대한 보기는 C. S. T. R. 이 관련된 1·5 절에서 얘기한 것에 말한바와 같다. *batch*나 관상반응의 공정에서는 반응물의 농도가 연속적으로 변화하는 반면에 몇개의 반응조가 연결된 C. S. T. R.에서는 농도가 불연속적으로 변한다. 즉 한 통에서 다음 통으로 돌연적인 계단적 변화가 있다. 이러한 농도변화의 크기는 반응조의 크기에도 관계되나 반응 자체에 의하여도 결정된다. 반응의 차수가 높을수록, 반응물의 농도가 가장 큰 첫번째의 통에서 일어나는 농도의 변화도 크다. 즉 이러한 단계적인 농도의 변화는 후면에 있는 반응조 쪽으로 가면서 감소된다.

이 결과, 두개의 다른 연속공정에서도 같은 체류시간분포(추적자(*tracer*)물질과 비교하여)를 가지게 하고 또 다른 농도과정 다른 성능을 갖게 할 수도 있다.

이것은 Kramers[13]의 보기로써 알 수 있다. 그림 6에서 볼 수 있는 것처럼 반응조 I은 원료를 공급하는 관과 반응조로 구성되어 있고, 반응조 II는 반응조 I의 크기와 같이 관과 통으로 되어 있으나 관과 통의 순서가 바뀌어져 있다. 같은 유속(*flow rate*)에서 반응조 I과 II는 같은 체류시간분포를 가지고 있으나, 아주 다른 농도변화를 가지고 있어서(일차반응의 특수한 경우를 제외하고는) 다른 변화도를 나타내게 된다. 이와같이 반응조 I에서는 반응물의 농도가 관의 길이에

따라 일정하게 떨어지다가 혼합조에서 갑자기 낮은 값으로 떨어진다. 반응조 II에서는 이와 다르게, 불연속적 변화가 통에의 유입간에 있으며 그 후 농도는 관의 길이에 따라 연속적으로 떨어진다. 이 사실은 그림 6에 표시되어 있다. 만약 반응속도가 두 반응물의 농도의 곱에 비례한다면, 반응조 II는 반응조 I보다 낮은 변화도를 나타내게 될 것이다. 순간적인 반응속도가 농도의 곱에 의존한다면, 평균속도는 혼합조에 의한 불연속적 감소가 전공정에서 먼저 일어나는 경우가 나중에 일어나는 경우보다 더 불리하게 영향을 받는다. (Danckwerts[14]도 보라).

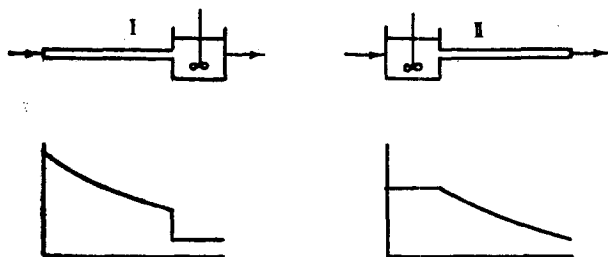


그림 6. Kramer의 보기

간단히 말해서, 반응조로써의 성능은 농도과정에 달려 있으며, 이것은 반응 그 자체에 의해서 뿐만 아니라 *system*에 존재하는 유동상황(*flow pattern*)에 의해서도 발생된다. 불연속적 농도변화를 가지는 C. S. T. R.이 특별한 반응의 동력학에 따라, 다른 형의 반응조보다 더 크거나 작은 반응수율을 준다는 것을 나중에 자세히 알게 될 것이다. 이것이 반응조의 선택을 좌우하는 중요한 요소가 된다.

보통 온도변화가 농도변화보다 더 큰 영향이 있고, 특히 고정층 관식반응조에서는 중요한 비중을 차지한다. 이미 얘기한 바와 같이(그림 3), 관식반응조의 촉가까이를 흐르는 유동체는 벽가까이를 흐르는 유동체와는 아주 다른 온도를 띄고 통과한다. 그러므로, 유출되는 유동체의 전체 구성은 다른 여러 과정(*history*)의 여러 변수의 함수이다. 더구나 어떤 미리 작성한 *schedule*에 의해 반응계의 온도를 조절하던 많은 이점을 얻을 수도 있다.

1. 11. 화학동력학에 쓰이는 가정들

직접 화학동력학에 대한 것이 아니지만, 앞으로의 논리전개를 위하여 사용될 규정과 가정등 몇가지 사실을 간단히 생각하여 보자.

물질 A와 B가 반응하여 C를 형성하는 반응을 생각해 보자(이 단계에서 화학방정식을 나타낸다는 것은 부적당하고 또 혼돈하기 쉽다). n_a , n_b 그리고 n_c 를,

일정한 질량과 부피 V 의 계에서, 어떤 순간에 존재하는 이물질들의 mol 수라고 하자. system 은 구성상 일정하다고 한다면, 우리가 가정할 것과 같이 여러 물질의 농도는 다음과 같다.

$$[A] = n_a/V; [B] = n_b/V; [C] = n_c/V \quad (1.1)$$

반응속도 r 로써, 반응하는 유동체의 단위부피당 key substance 로 정해진 어느 한 물질이 반응에 의하여 생성되거나 없어지는 속도를 표시한다. 생성물 C 를 이 key 물질로 정했다고 하자. 그러면, 반응외에 C 를 포함하는 공정이 없을 경우에만, 속도 r 은 다음과 같이 표시된다.

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_c}{dt} = \frac{1}{V} d \frac{(V[C])}{dt} \quad (1.2)$$

간단한 기체반응에서, 반응속도가 반응물 농도의 α 혹은 β 의 작은 정수승(integral power)의 곱에 비례한다는 것이 이론상과 실험상으로 알려져 있다. 즉,

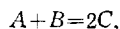
$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (1.3)$$

여기서 k 는 속도상수(velocity-constant)라고 부르는 비례인자이며 온도에만 의존되어 있다. 이러한 표시법이 지지되는 것은 기체의 동력학적 이론(kinetic theory)에서 기대할 수 있는데, 그 이유는 분자의 충돌속도(collision rate)가 분자농도의 곱에 의해 결정되기 때문이다.

승계수인 α 와 β 는 어떤 반응의 차수(order)를 정의한다. 예를 들어, 일산화질소(nitric oxide)의 산화속도는 $[NO]^2[O_2]$ 의 곱에 비례하고, 반응은 3차 혹은 더 정확히는, 일산화질소에 대해선 2차이고 산소에 대해선 1차라고 표기된다. 승계수 α 혹은 β 는 보통 0, 1, 혹은 2 이나, $\frac{1}{2}$ 과 같은 간단한 분수가 되는 수도 있다. 반응차수는 실험에 의해 경험적으로 결정되며, 그다음에 이론이 왜, 어떤 반응이 그 차수를 가지나하는 것을 정한다. 이 일은 반응기구(reaction mechanism)를 세우며, 단순한 반응의 stoichiometry 가 가지

고 있는 것보다 더 복잡성을 띌 수도 있다. 예를 들면 차수 $\frac{1}{2}$ 을 가진다는 것은 그 기구에 자유원자(free atom) 기(radical) 로의 분해(dissociation)가 포함되어 있다는 것을 나타낸다고 간주한다.

속도상수의 수치는 반응속도를 나타내기 위한 key 물질로써 반응물이나 생성물중 어느 것을 택하느냐에 의존되어 있다는 사실을 알아두는 것이 중요하다. 예를 들면, 만약 반응의 계수표시법이 다음과 같다면



mol 수의 변화속도간의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{2dn_a}{dt} = -\frac{2dn_b}{dt}$$

(글로 나타내면, C 의 mol 수는 A 나 B 가 줄어지는 mol 수의 2배로 증가한다.) A 나 B 를 key 물질로 하여 결정된 속도상수는 이미 식(1.3)에서 정한 값의 반이 될 것이다. 그러므로 문헌에 주어진 속도상수를 이용하는 경우에는 실험인이 선택한 key 물질을 염두에 두는 것이 꼭 필요하다. 따라서 반응속도를 다음과 같이 정의하는 것이 더 합리적이라고 생각한다.

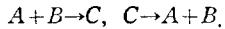
$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.4)$$

위식에서 ν_i 는 반응에 참여한 물질 i 의 stoichiometric number 이다. 이렇게 정의된 속도는 모든 물질에 대해 같은 값을 가진다. 불행이도 이 방법을 아직까지 널리 적용되지 않고 있다.

식(1.3)을 논의하는 데에 있어서, 이런 종류의 표현법은 가역적(reversible)이라고 하는 반응——즉, 생성물에서의 변화가 평형상태(equilibrium)에서 뚜렷이 미완결인 반응에 대해서 수정하지 않고 적용될 수 없다는 점을 인식해야만 한다. 그러한 반응에 대해서는, 반응속도가 minus 항과 제2속도상수(second velocity constant) k' 를 포함하고 있는, 다음과 같은 형으로 표현되어야 한다는 것이 실험적으로 알려져 있다.

$$r=k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}-k'[C]^{r'} \quad (1.5)$$

여기서 r' 는 단순한 승계수이다. 이론상의 설명에 의하면 plus 와 minus 의 항은 각각 정과정(forward process)와 역과정(backward process)을 나타낸다. 즉



이 과정을 molecular level에서 동시에 일어난다고 가정한다.

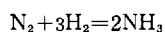
식(1.3)과 (1.5)는 다음 장에서 널리 쓰이고 특히 유동계(flow system)에서 기체반응에 응용되는 화학동력학적 방정식의 형이다. 이 방정식의 특수한 형에 대해서 얘기하여 보자. 이미 아는 바와 같이, 반응속도의 실제적 정의는 밀폐된 계에서 일어나는 반응에 유력한 식(1.2)이다. 만약 이 system의 부피 V 가 일정하다면, 식(1.2)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r = \frac{d[C]}{dt},$$

그리고 식(1.5)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} - k'[C]^{r'} \quad (1.6)$$

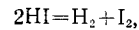
화학실험실의 조건하에서는 V 가 보통 일정하므로, (1.5)보다 (1.6)의 형과 같은 동력학적 방정식이 더 많이 화학교과서에 표기된다는 것은 당연하다. 그러나 V 의 일정성은 유동계에서의 경우 혹은 적어도 기체반응이 일어나는 계에서는 거리가 먼 얘기이다. 예를 들면, 다음과 같은 반응에서



4개의 반응물 분자에서 다만 2개의 생성물 분자가 생긴다. 그러므로, 반응기체가 관식반응조를 통과하는

동안에 고정질량(fixed mass)의 각 부분은 부피에 있어서 현저히 감소하는데, 그 이유는 기체압력이 보통 유입과 유출사이에서 아주 조금 변화하기 때문이다. 그러한 경우에서, (1.6)의 사용은 큰 잘못이며 대신 모식(parent equation)인 (1.5)를 사용하여야 한다.

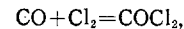
어떤 간단한 반응의 경우에 승계수 α, β 그리고 r' 는 반응의 화학방정식에 표시된 stoichiometric coefficient와 꼭 같다. 예를 들어, 다음과 같은 반응에서



Kistiakowsky[15]의 실험에 의하여, 반응속도는 다음과 같은 식으로 정확히 표시될 수 있다는 것이 알려졌다.

$$r = k[HI]^2 - k'[H_2][I_2]$$

그러나, phosgene을 형성하는 경우는 아주 다르다. 화학방정식은 다음과 같지만



Bodenstein과 그 동료들의 실험에 의하면 반응속도는 다음과 같이 주어진다.

$$r = k[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}} - k'[COCl_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

반응차수와 계수표시법 계수가 일치하지 않는 다른 흥미있는 보기로는 아질산(nitrous acid)의 분해이다[16].

일반적으로, 동력학적 방정식에 있는 승계수에 대한 유일한 제한점은, 이 승계수가 평형상태에서 열역학(Thermodynamics)과 일치하는 형태의 방정식에 있는 것과 같아야만 한다는 것이다. A와 B에서 C가 형성되는 반응에 대해 이미 식(1.5)를 사용하였다.

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} - k'[C]^{r'}$$

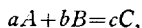
그러나 더 일반적인 형은 다음과 같으며

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} - k'[A]^{\alpha'}[B]^{\beta'}[C]^{\gamma'}, \quad (1.7)$$

이것은 반응생성물이 정반응의 속도에 영향을 끼치는 경우(즉 '자동촉매반응'과 반응물이 역반응의 속도에 영향을 미치는 경우(위의 phosgene 반응을 참조)의 가능성이 있다. 평형, 즉 $r=0$ 일 경우에 식(1.7)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{[C]^{\gamma-\gamma'}}{[A]^{\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\alpha'}{\gamma'}}[B]^{\frac{\beta}{\gamma}-\frac{\beta'}{\gamma'}}} = \frac{k}{k'} \quad (1.8)$$

위식에서 첨자 e 는 임의적이 아니고 평형조건을 만족시키는 농도를 나타낸다. 이제 처음 소개되는 계수표시법 방정식을 나타내면 다음과 같다.



여기서 a, b 그리고 c 는 계수표시법 계수이다. 계산을 간단히 하기 위하여, 계가 완전기체혼합물(perfect gas mixture)이라고 가정하자. 그러면, 열역학으로 부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있으며

$$\frac{[C]^{\frac{c}{\gamma}}}{[A]^{\frac{a}{\gamma}}[B]^{\frac{b}{\gamma}}} = K, \quad (1.9)$$

여기서 K 는 온도만의 함수이며 평형상수(equilibrium constant)라고 알려져 있다. (1.8)에서 비 k/k' 도 온도에 의해 결정되기 때문에, 이 비율을 K 의 함수로 볼 수 있다.

이제 농도에 관련된 여러가지 승계수는 식(1.8)과 (1.9)를 서로 양립시킬 수 있는 그러한 값이어야 한다. 즉 다음식이 성립한다면 가능하다.

$$\frac{k}{k'} = K^n, \quad (1.10)$$

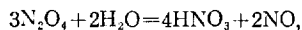
또 위식은 다음식이 성립하는 경우이다.

$$\frac{[C]^{\gamma-\gamma'}}{[A]^{\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\alpha'}{\gamma'}}[B]^{\frac{\beta}{\gamma}-\frac{\beta'}{\gamma'}}} = \frac{[C]^{\frac{n}{\gamma}}}{[A]^{\frac{a}{\gamma}}[B]^{\frac{b}{\gamma}}} \quad (1.11)$$

여기서 n 에 대한 유일한 제한점은 양수이어야만 한다는 것이다(음수는, 계가 평형이 아닐 때, 자유에너지가 증가하는 방향으로 일어나는 반응을 말하며, 이것은 불가능하다). (1.11)에서 알 수 있듯이 $\gamma'-\gamma$, $\alpha-\alpha'$ 그리고 $\beta-\beta'$ 는 계수표시법 계수 a, b 그리고 c 의 같은 n 배수가 되어야 한다. 즉

$$\frac{\alpha-\alpha'}{a} = \frac{\beta-\beta'}{b} = \frac{\gamma'-\gamma}{c} = n \quad (1.12)$$

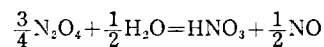
이미 얘기한 phosgene 반응은 $n=1$ 이나 항상 그렇지 않다. 예를 들어 질산(nitric acid)의 제조에 있어서 계수표시법은 다음과 같은 방정식으로 나타낼 수 있다



일정한 산농도에 반응속도는 다음과 같은 기체성분의 함수로 주어진다(17):

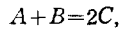
$$r = k[N_2O_4] - k'[N_2O_4]^{\frac{1}{4}}[NO]^{\frac{1}{2}}$$

이 보기에서는 $n = \frac{1}{4}$ 이다. 일반적으로 $n=1$ 때에는, 계수표시법 방정식을 선택함으로 이러한 경우가 발생하고, 그러므로 반응의 동력학과 즉시 관계가 없는 평형상수의 형태가 얻어진다. 위 보기에서 계수표시법은 다음과 같은 화학방정식으로 동일하게 표시될 수 있다.



이 방정식으로 나타낸 평형상수는 앞에서 나타낸 화학방정식으로 표시한 평형상수의 4 승근이 되며 $n=1$ 이 된다.

완전한 기체혼합물을 다루는 경우에 부피농도(volume concentration)는 속도뿐만 아니라 실제의 열역학적 평형상수를 표시하는 데도 만족하게 사용될 수 있다. 용액이나 비완전기체(non-perfect gas)를 취급하는 경우는 더욱 복잡하다. 그러나 아주 간단히 언급될 수는 있다. 여기에서 실제의 평형상수는 활동도(activity)——혹은 그 대신 농도에 활동도계수(activity coefficient)를 곱한 것으로 나타내야만 한다. 이러한 이유로, 어떤 학교에서는 특히 1915년과 1930년 사이에, 반응속도를 활동도로 표시되어야만 한다는 견해가 생겨났다. 예를 들어 다음과 같은 반응에서



속도는 다음과 같은 형으로 표시되어야만 한다고 제한되었다.

$$r=ka_Aa_B-k'a_c^2,$$

$$\text{혹은} \quad r=k[A][B]r_Ar_B-k'[C]^2r_c^2 \quad (1.13)$$

여기서 a 는 활동도이며 r 는 활동도계수를 말한다. 물론 그러한 표시법도 평형에서의 열역학적 요구와 잘 일치한다. 그러나, 그들이 관측된 반응속도를 설명한다. 즉, 정의된 바와 같이 속도상수가 농도와 관계없다는 실험적 증거가 부족하였다. 그후 윗형의 표시가 불필요하게 제한되어 있으며, (1.13)의 각 항에 농도의 어떤 함수인 인자 ϕ 를 곱함으로써 열역학적 요구가 만족된다는 것이 밝혀졌다. 즉,

$$r=k[A][B]r_Ar_B\phi-k'[C]^2r_c^2\phi \quad (1.14)$$

이며 평형에서 ϕ 는 상수가 된다.

불행히도 용액의 분자론(molecular theory)은 ϕ 값이 어떤 것이 될런지에 대해서는 아무 지침을 주지 않는다(비록 한 중요한 이론에 의하여, 그것이 활성화복합체(activated complex)의 활성화도계수의 역수(reciprocal)이라는 것은 알지만). (1.13)은 불충분하며 (1.14)는 적용하기 힘든 복잡하고 불확실한 상태에서, 대부분의

실험자들은 그들의 결과를 농도만의 함수로 표시한다.

$$\text{즉} \quad r=k[A][B]-k'[C]^2 \quad (1.15)$$

k' 와 k 는 성분과는 관계없다는 관점에서 상수가 아니라고 생각한다(이것은 활성화도계수, ϕ 값과 식(1.14)의 실제의 속도계수를 총괄해서 말하는 것과 동일하다). 그러므로, 실제적으로 (1.15)와 같은 식을 사용하는데 있어서 본래의 실험을 참조하여 농도의 어떤 범위에서 k 가 일정한가를 유의해야만 한다. 이 절에서 제기되는 문제에 대한 더 이상의 논의는 참고서적 [19]을 보자.

온도의 영향을 살펴 볼 것 같으면, 속도상수의 대수(logarithm)를 절대온도(absolute temperature)의 역수에 대해 그림표를 그리면 거의 직선이 얻어진다는 것이 실험적으로 알려져 있다. '활성화에너지(activation energy)' E 는 다음과 같은 관계에 의해 정의된다.

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = \frac{-E}{R}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1.16)$$

윗식에서 R 은 기체상수(gas constant)이다. 거의 직선인 그림표는 거의 일정한 값의 E 를 말하므로, (1.16)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$k=Ze^{-E/RT} \quad (1.17)$$

여기서 Z 는 적분상수(integration constant)이다. 이것이 Arrhenius 식이며 충돌론(collision theory)이나 천이상태론(transition state theory)등의 화학동력학의 분자론과 일치한다. 단순한 충돌론에서 '진동인자(frequency factor)'라고 알려진 Z 값은 단위농도에서 분자의 충돌속도에 비례하며, Boltzmann 인자, $e^{-E/RT}$ 는 반응을 일으키는 데에 충분한 에너지를 가진 충돌의 부분(fraction)을 나타낸다. 활성화에너지 E 는 보통 그램몰당 10,000~50,000 칼로리의 값이다.

속도상수가 k 와 k' 이고 각각의 활성화에너지가 E , E' 인 가역반응을 생각해 보자. 간단히하기 위해 반응이 완전기체혼합물에서 일어난다고 가정하자. 식(1·10)으로 부터

$$\ln k - \ln k' = n \ln K,$$

여기서 n 는 양수이다. K 와 속도상수는 온도에만 의존되므로,

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{n d \ln K}{dT}$$

식(1·16)에서

$$\frac{E-E'}{RT^2} = \frac{n d \ln K}{dT}$$

분압(Partial pressure)보다 농도로 나타낸 평형상수의 온도계수(temperature coefficient)는 다음과 같이 주어지며

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2},$$

여기서 ΔU 는 반응에서 내부에너지(internal energy)의 변화이다. (예를 들어 참고서적 [19]의 p. 145를 보라) 끝의 두식으로부터 활성화에너지와 내부 에너지 변화와의 관계를 얻을 수 있다.

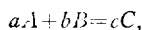
$$E-E' = n\Delta U. \quad (1 \cdot 18)$$

이것은 아주 정확하지는 않지만 자주 인용되는 다음식과 비교될 수 있다.

$$E-E' = \Delta H.$$

이미 언급한 바와 같이, (1·18)의 양수 n 는 보통은 1

이다. 적당히 계수표시법 방정식을 선택함으로써 그렇게 만들 수 있다. 그런 반면에, ΔU 와 ΔH 는 화학 방정식에서 양변의 분자수가 같을 때를 제외하고는 같지 않다. 완전기체반응에서



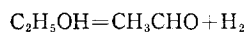
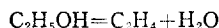
$$\Delta U = \Delta H - RT(c-a-b) \quad (1 \cdot 19)$$

ΔU 와 ΔH 의 차이는 가끔 근소하지만, 일반적으로 두 값의 같지 않다는 것을 명심할 필요가 있다.

1. 12. 평행반응과 연속반응(parallel and consecutive reaction)

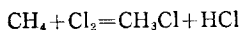
대부분의 반응은 간단하지 않다. 안정된 물질(species)을 가진 유일하게 알려진 간단한 반응은 요드화수소(hydrogen iodide)의 형성과 분해이다. 대부분의 반응은 평행이나 연속으로 일어나는 두개 이상의 기본과정(elementary process)을 가지고 있다. 후자에 경우에서, 전체의 반응은 '중간체(intermediates)'를 통하여 일어난다. 이 중간체는 안정된 물질이거나 자유원자나 그와 같이 불안정되거나 천이적인(transient) 물질일 수도 있다.

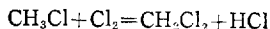
평행반응의 좋은 예는 alcohol 분해의 두 유형이다.



일반적으로, 이 반응은 동시에 일어난다. 그러므로 생성되는 ethylene 과 acetaldehyde 의 생성량은 소용되는 alcohol 에 대해 서로 경쟁되는 두 반응의 상대속도에 의존된다. 이들 속도는 촉매와 온도의 선택에 의해 결정된다.

연속반응의 좋은 보기는 치환과정(substitution process)에서 일어난다.



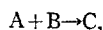


또한 원하는 생성물이 더 산화하여 원하지 않는 생성물을 형성하는 산화과정에서도 일어난다. 예를 들어 methanol의 산화에서 바라는 formaldehyde는 쉽게 이산화탄소로 퇴화된다.



연속반응에 의한 수지 즉 끈끈한 물질의 형성은 유기화학에서 보통 일어나는 경우이다.

평행반응과 연속반응의 대부분 반응속도는 간단한 반응보다 더 복잡하다. 보기로 다음의 경쟁반응(competitive reaction)을 생각해 보자.



그리고 두 반응은 A와 B에 대해 1차이며 비가역이라고 가정하자. C와 D의 형성속도는 각각 다음과 같이 주어질 것이며

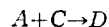
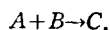
$$r_c = k_1 [\text{A}] [\text{B}], \quad (1 \cdot 20)$$

$$r_d = k_2 [\text{A}] [\text{B}], \quad (1 \cdot 21)$$

A(혹은 B)의 소모속도(rate of consumption)는 이들의 합이 될 것이다.

$$r_A = k_1 [\text{A}] [\text{B}] + k_2 [\text{A}] [\text{B}] \quad (1 \cdot 22)$$

같은 가정을 연속반응에 적용하자. 다음 두 식은 관련된 물질에 대해 1차이며 비가역이라고 가정하자.



위에서 논의한 평행반응의 보기에서 처럼, A의 소모속도는 두 반응속도의 합이나 C의 형성속도(rate of formation)은 그 차이이다. 즉,

$$r_B = k_1 [\text{A}] [\text{B}], \quad (1 \cdot 23)$$

$$r_D = k_2 [\text{A}] [\text{C}], \quad (1 \cdot 24)$$

$$r_A = k_1 [\text{A}] [\text{B}] + k_2 [\text{A}] [\text{C}], \quad (1 \cdot 25)$$

$$r_C = k_1 [\text{A}] [\text{B}] - k_2 [\text{A}] [\text{C}], \quad (1 \cdot 26)$$

여기서 첨자는 어떤 물질의 소모 혹은 생성을 나타낸 것이다.

C의 생성속도는 처음에 양이나, 반응이 밀폐된 계에서 진행됨에 따라 0을 지나 음이 되었다가((1·26)의 둘째 항이 첫째 항보다 클 경우), 마지막에는 0으로 접근하게 될 것이라는 것을 알 수 있다. 물질 C의 농도는 최고점을 지나서 결국 0으로 감소한다. 이 물질은, 비록 유용한 생성물로써 요구된다 하더라도, 전형적인 반응속도론이 적용되는 한 반응중간체(reaction intermediate)이다.

1.13. 속도제한단계(Rate-limiting step)

반응이나 확산에서 한 과정이 몇개의 연속단계로 되어 있으면, 그 중 하나를 속도제한이라고 말한다. 그러나 이 반응은 모두 같은 속도로 일어날 수도 있다. 독자들은 '속도제한'이라는 용어의 뜻을 분명히 해야만 한다.

이 단계는 화학반응뿐만 아니라 확산이 일어나는 과정에서도 적용될 수 있다. 예를 들어 공기를 가열한 탄소관을 통과시킨다면, 산소분자는 반응하기 전에 탄소표면까지 확산될 것이다. 단위면적당 확산속도와 단위면적당 반응속도를 다음과 같은 식으로 거의 정확히 나타낼 수 있다고 가정하자.

$$\text{확산속도} = \frac{D}{x}(c - c_i), \quad (1 \cdot 27)$$

$$\text{반입속도} = kc_i \quad (1 \cdot 28)$$

두번째의 식은 1차반응식이라고 가정하여 속도는 탄소 표면에서의 반응기체의 농도 c_i 에 비례한다. 이 식은 반응물농도 C 가 일정하다고 가정한 곳의 기체덩이로부터 두께가 x 인 경계층(boundary layer)을 통과하여 확산하는데 적용된다.

확산한 것만큼 표면에서 기체가 반응하기 때문에 위의 두 속도는 같으며, 이렇게 하여 모르는 표면농도(surface concentration) c_i 를 제거할 수 있다. 두 속도를 풀면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$c_i = \frac{(D/x)c}{k + (D/x)} \quad (1 \cdot 29)$$

여기서 앞의 두 식중에 어느 하나를 치환시켜 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\text{속도} = \frac{k(D/x)c}{k + D/x} \quad (1 \cdot 30)$$

만약 $D/x \gg k$ 이면 다음과 같이 되고

$$\text{속도} = kc \quad (1 \cdot 31)$$

만약 $D/x \ll k$ 이면 다음과 같다.

$$\text{속도} = \frac{D}{x}c \quad (1 \cdot 32)$$

앞과 같은 경우(온도의 낮은 범위에서 일어나기 쉽다)에는, 측정속도가 속도상수 k 의 값에 의하여 결정되

로 화학반응에 의한 제한 화학적 조절(chemically controlled)이라고 말한다. 그리고 후자의 경우(온도의 높은 범위에서 일어나기 쉽다)에는, 속도를 조절하는 인자는 D 와 x 이며 확산조절(확산에 의한 제한)(diffusion controlled)이라고 말한다.

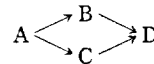
위의 반응을 식(1·29)의 관점에서 본다면, 위의 두 경우는 분명히 C_i 가 ① 거의 C 와 같이 되며, ② C 에 비하여 아주 작은 경우이다. 첫째 경우는 전과정이 표면에서의 반응이며, 둘째 경우는 확산에 의한 새로운 분자의 도착이다.

이 간단한 보기에서, 두개 이상의 연속단계 중에서 어느 것이 반응속도에 영향을 주느냐 하는 문제는 실제속도의 차이에 관계된 것이 아니고(고정상태에서는 같다), 반응과정의 계수(coefficient)의 차이에 의한 것이 확실하다. 만약 실험에 의해, k 를 곱으로 만드는 인자가 측정속도를 곱으로 되게 하고 D/x 에 영향을 주는 인자는 변하지 않으면 그 과정은 화학적조절이라고 결정지을 수 있다. 그리고 그 역도 성립한다.

일반적으로, 속도계수(rate coefficient)들이 같은 차원(dimension)을 가진다면(위 보기에서의 k 와 D/x 처럼), 속도조절단계는 계수가 가장 작다. 만약 계수가 같은 차원을 가지지 않는다면, 같은 반응을 간단히 식으로 표시할 수 없다. 예를 들면 한 과정이 1차 반응이고 다른 과정은 2차 반응일 경우에는 한 과정이 어떤 농도범위에서 반응속도를 제한하고 다른 범위에선 다른 과정이 반응속도를 제한할 수도 있다.

그러나 물론 차원(dimensionality)에 관계된 위의 조건을 만족시킬 경우라도, 한 과정이 반응속도를 제한하지 않은 수도 있다. 이와같이 위의 보기에서, 만약 k 와 D/x 가 거의 같다면(즉 온도의 중간범위에서), (1·31)이나 (1·32)와 같은 식은 적용될 수 없고(1·30)이 대신 적용되어야 한다.

논위된 연속과정의 경우는 평행의 경우와 구별해야만 한다. 생성물 D 가 반응물 A 로부터 두가지 다른 길로 형성된다고 가정 하자.



이 경우에서, D 의 생성속도에 더 큰 영향을 미치는 과정은 두 과정중 빠른쪽이다. 한 과정의 속도가 다른 것에 비하여 아주 작은 경우에는, 이 과정은 무시될 수 있다. 간단히 말하여 단계적인 반응과정에서는 가장 느린 과정이 전체반응에 영향을 미치고 평행적반응과정에서는 가장 빠른 과정이 전체반응에 영향을 미친다. 속도가 가장 빠른 것에 유의하여야 한다. 이 사실

은 실제의 반응에서 많이 응용되고 있다.

1. 14. 고체촉매를 사용한 반응

이 장에서는 간단히 반응조 설계에 직접적으로 영향을 주는 것만 언급한다. 여기에서 가장 중요한 것은 새로운 변수(즉 균일반응에 비하여)를 도입하는 것이며, 이 변수는 촉매의 유효면적(effective area)의 함수이다. 우리가 지금 다루려는 종류의 반응은 흡착(adsorption)과 분리(desorption)의 과정을 거쳐 표면에서 일어나기 때문에 표면적의 변화는 자연히 반응속도에 영향을 미친다. 그러므로 촉매면적은 중요한 변수가 된다.

촉매에 대한 가장 기초적인 실험실연구는 평면의 표면 즉 백금, 수은등에 대해 진행되었으며, 측정된 반응속도는 촉매의 단위면적에 대해 가장 많이 알려져 있다. 반면에 공업적 촉매는 보통 다공성물질(porous material)로써 사용되는데 그 이유는 반응조의 단위부피에 대해 더 큰 동적 면적을 가질 수 있기 때문이다. 촉매알갱이(catalyst pellet)의 유효내부면적(effective internal area)(그것의 외부표면면적(external surface area)과 구별된)은 잘 알 수 없으므로, 반응속도를 촉매의 단위질량에 대해 표시하는 것이 가장 편리하다. 이렇게 표시할 때에, 속도는 알갱이의 다공성에 분명히 의존되며, 그러므로 가루로부터 두가지 다른 방법으로 만든 같은 촉매는 완전히 다른 반응속도를 가진다.

단위질량당의 반응속도는 촉매의 다공성의 함수이다. 또 이것은 반응물농도와 온도의 함수일 것이며, 이 함수는 비촉매반응의 경우에서와 같이 간단하지 않을 것이다. 촉매반응(catalysis)이 일어나기 전에 반응물은 구멍을 통하여 확산되어 반응이나 확산중 어느 하나가 반응속도를 제한하는 과정이 되거나 혹은 두과정 모두가 반응속도를 제한할 수도 있다. 만약 반응이 낮은 온도범위에서 전체반응속도를 제한한다면 농도와 온도의 영향은 화학반응의 전형적인 것이 된다. 반대로 확산이 높은 온도범위에서 전체 반응속도를 제한한다면 농도와 온도의 영향은 확산의 특징에 해당되는 것이다. 반응과 확산 모두가 전체 반응속도 영향을 주는 중간범위(transitional region)에서는, 온도와 농도의 영향은 더욱 복잡하게 된다.

앞의 절에서 말한바와 같이 결정인자는 속도상수 k 의 상대적 크기와 확산계수 D —더 정확히는 D/x 의 상대적 크기이다(x 는 확산을 특징짓는 거리이다). 만약 D/x 가 k 에 비하여 크다면, 즉 화학조절인 경우에 반응물은 촉매의 내부면적 전체에 쉽게 확산된다. 단

위질량당 속도는 전면적(즉 외부면적과 내부면적을 더한)에 비례하게 되며 또한 온도의 지수함수가 될 것이다. k 가 D/x 보다 큰 경우에는 내부표면의 많은 부분이 불활성하게 되며(반응물이 도달할 수 없으므로, D/x 가 상대적으로 무시되는 부분에서는 반응이 외부표면에 국한되어(localized) 버린다. 후자의 조건하에서는 단위질량당 속도는 구의 외부표면에 의존하며 촉매구의 다공성에는 무관하다.

촉매구의 크기는 단위질량당 반응속도에 영향을 끼칠 수도 있고, 혹은 아무 영향을 미치지 못할 수도 있다. 만약 확산이 아주 유효하여 내부표면이 모두 사용된다면, 외부면적이 보통 내부면적에 비해 작기 때문에 구의 크기는 거의 영향을 미치지 않는다. 그러나 만약 내부확산(internal diffusion)이 조절인자로써 반응속도의 영향을 미칠 경우에는, 구의 크기를 감소시키는 것이 유리하다.

1. 15. 촉매효율(Catalyst effectiveness)

촉매구의 효율인자(effectiveness factor) (혹은 유용인자(utilization factor)) η 라고 알려진 것을 정의해 두는 것이 유용하다. 이것은 외부표면에서와 같은 농도에서 구의 내부표면의 전부가 반응물에 대해 유용할 경우에 얻어지는 반응속도에 대한 측정된 반응속도의 비이다. 1차반응의 경우에 대해, 이 중요한 비가 Thiele[20]와 Zeldovitch[21]에 의해 단위가 없는 율(modimensionless modulus)의 함수로 다음과 같이 표시되었으며

$$d(k/Dr)^{1/2}$$

그후 Aris[22]와 다른 사람들에 의해 관계율(related modulus)의 함수로 표시되었다.

$$d(k\sigma/D)^{1/2}$$

위 표시에서 d 는 촉매구의 크기이며, k 는 단위면적에 대한 속도상수, D 는 확산계수, r 은 구멍의 수력학적 반경(hydraulic radius) 그리고 σ 는 단위부피당 촉매표면면적을 나타낸다.

η 와 율(modulus)간의 관계에 대한 실제의 형은 여기서 언급할 필요가 없지만(구의 모양에도 의존한다),

작은 값의 ω 에 대해서 효율인자는 1에 가까운 반면 큰 값의 ω 에 대해서는 η 와 ω 이 서로 반비례한다. 이 관계는 그림 7에 나타나 있다.

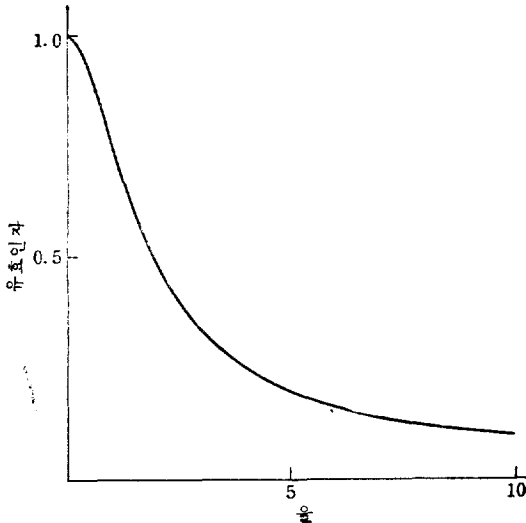


그림 7. 판형의 촉매에 있어서 효율인자와 ω 의 관계

그러나, 위의 사실은 등온조건(isothermal condition)의 가정에 근거를 두고 있다는 것을 명심해야 한다. 효율인자의 이론을 촉매구에서 필연적으로 일어나는 온도면화도를 참작하는 경우에는 더욱 복잡하게 된다. 발열반응에서 표면과 내부간의 온도차이는 50°C 정도가 되어 효율인자가 1보다 큰 값을 가지게 된다는 것이 알려져 있다. 이 문제는 여러사람[23-26]에 의해 논의되었다. 흡착의 효과로부터 일어나는 효율인자의 사용에 있어서의 더 큰 어려움은 Chu와 Hougen[27]에 의해서술 되었다.

1. 16. 세가지 반응형태(Regime)

이미 언급한 바와 같이, 온도가 증가함에 따라 일어나는 속도상수의 증가가 보통 대응되는 확산계수의 증가를 능가하기 때문에, 확산에 의한 반응속도의 제한은 높은 온도에서 일어나는 경향을 가지고 있다. 이 사실은 그림 8에서 알 수 있다. 확산조절은 두가지 다른 형태를 가진다.

(1) 조금 높은 온도범위에서는 촉매구내부로 확산됨에 의해 반응속도가 제한되고

(2) 아주 높은 온도범위에서는 external hydrodynamic boundary layer에서의 확산에 의해 조절된다.

이 두가지 형태가 증가되는 온도에 따라 일어나는 반응속도상수의 일정한 증가의 결과이며 그림으로하여

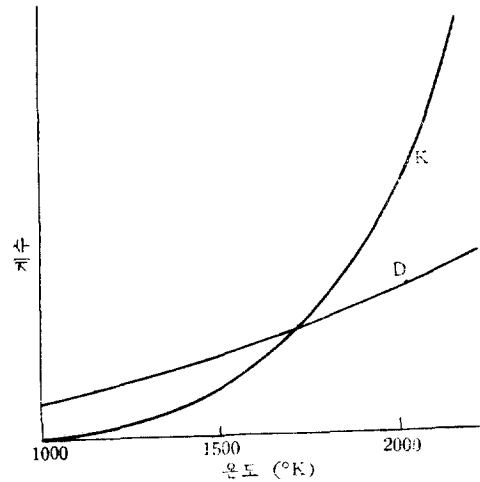


그림 8. 온도에 따른 반응속도 계수와 확산계수와의 관계

반응의 locus가 바깥으로 끊임없이 움직여 결국 반응은 1.14절에서 논의한 것과 같이 구의 외부표면에서만 일어나게 되는 것이다.

Wicke[28]이 지적한 바와 같이 2층이 아니고 그 사이의 천위지대(transition zone)을 포함하여 3개의 뚜렷한 온도층이 있다. 가장 낮은 즉 화학반응이 반응속도를 제한하는 층에서, 효율인자는 1에 가깝고 측정된 속도의 온도의존성은 지수이다. 두번째 층은 구멍 확산(pore diffusion)이 반응속도를 제한하나 thiele올이 효율인자를 반비례에 의하여 결정할 수 있을만큼 충분히 큰 경우의 온도를 제외하고는 이 층이 완전히 확립될 수 없는 것이라고 Wicke는 생각하였다. 측정된 반응속도는 속도상수와 효율인자의 곱에 의하여 결정되므로, Wicke의 두번째 층에서 측정된 속도는 속도상수와 ω 의 역수의 곱에 비례하여야 한다. 그러므로 속도는 다음과 같은 상(quotient)에 비례한다.

$$k/d(k/Dr)^{1/2}$$

그러므로, 만약 D의 상대적으로 작은 온도의존성이 무시된다면, 측정된 속도의 온도계수(temperature coefficient)는 속도상수의 $1/2$ 승과 같을 것이다. 즉 화학 반응 자체의 활성화에너지의 반에 해당될 것이다.

마지막으로 Wicke의 세번째 층에서는 속도상수가 너무 커서 반응은 실제상 구의 외부표면에 국한되어 있고 수력학적 경계면을 통하는 물질전달(mass transfer)이 조절인자가 된다. 그러므로, 측정된 속도의 온도계

수는 더 작게 되고 D/x 의 온도의존성에 대응하게 된다. 위에서 D 는 경계면을 통하는 특정된 확산계수이며 x 는 실제적 두께이다.

화학반응 control에서 확산 control로의 전환을 원하는 반응과 원하지 않는 반응의 상대적 속도에 영향을 줄 수도 있다. Wheeler[30]에 의해 논의된 몇가지 중요한 보기중의 하나는 같지 않은 반응물 A와 X를 포함한 $A \xrightarrow{k_A} B$ 와 $X \xrightarrow{k_X} Y$ 의 두개의 동시반응(simultaneous reaction)이다. 이처럼 olefin과 aromatics의 수소차에 있어서 olefin(A)의 수소화반 요구되고 Aromatics(X)의 수소화는 필요없을 때가 있다. 만약 r_A 와 r_X 가 A와 X의 소도속도이면, 바라는 것은 r_A/r_X 비의 값이 큰 경우이다. 반응이 둘다 1차라고 가정하자. 그러면 촉매의 구멍이 A와 X 둘다에 대한 효율인자가 1에 가깝도록 충분히 큰 경우에는 다음과 같이 되며

$$\frac{r_A}{r_X} = \frac{k_A C_A \eta_A}{k_X C_X \eta_X} = \frac{k_A C_A}{k_X C_X},$$

바라는 반응에 대한 촉매의 '선택성(selectivity)'은 만약 $k_A \gg k_X$ 이면 만족된다.

그러나, 만약 구멍이 너무 작아서 1.15절에서 논의한 바와 같이 효율인자가 $d(k/D)^{1/2}$ 에 반비례한다면, 다음과 같이 되며

$$\frac{r_A}{r_X} = \frac{k_A C_A \eta_A}{k_X C_X \eta_X} = \frac{C_A}{C_X} \sqrt{\frac{k_A D_A}{k_X D_X}}$$

여기서 D_A 와 D_X 는 적절한 확산계수이다. 이와 같이 k_A/k_X 비가 클 경우라 할지라도 속도의 비는 k_A/k_X 의 자승근의 함수이기 때문에 더 작아질지도 모른다.

이런 종류의 영향[31]—[33]은 확산제한(diffusional limitation)으로 향한 경향이 클수록—즉 촉매알이 크기가 클수록 또 그의 구멍이 작을수록 더 쉽게 일어난다. 더욱이 만약 촉매의 노후가 구멍구조를 변화시키게 된다면, 시간이 경과함에 따라 선택성도 변하게 된다.

1. 17. 다공성의 최적조건과 구의 크기

실제적인 문제는 촉매구의 다공성이 제한되어 있다

는 것이다. 다공성을 증가시키면 보통 기계적 강도가 낮아진다는 것을 감수해야만 한다. 또 촉매입자의 층은 몇달 혹은 몇년동안 노후되지 않고 그 자체의 무게를 부담할 수 있어야 되기 때문에, 기계적 강도가 중요한 인자가 된다. 더구나 촉매가 높은 온도에서 작용할 때마다 고체가 점차로 재결정하거나 sintering 되기 때문에 다공성과 마찬가지로 유효면적이 차차 감소하게 된다. 큰 내부표면을 가지는 촉매구를 생산하는 방법에 대해서는 아직 충분한 연구가 되어 있지 않으나 적당한 강도와 열의 효과에 대한 충분한 지향력을 가지게 하는 방법은 연구되어 있다.

이와같이 만약 다공성의 최적치가 있다면, 최적의 구크기도 있을 것이다. 이것은 1.14절의 끝에 언급되었다. 유동인자가 1보다 작은 한, 즉 내부표면이 전부 사용되지 않을 때에, 반응조의 확확각정과는 더 작은 구를 사용함으로써 증가될 수 있다. 그러나 이때 pressure drop이 늘어난다. pressure drop 최적의 구크기를 결정하는 것은 반응조의 cost와 pumping cost를 고려하여 결정된다.

참 고 문 헌

1. Klinkenberg, A., *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 39 (1955).
2. Denbigh, K. G., *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 352 (1944).
3. Smith, J. M., *Chem. Eng. Kinetics* p. 332 (McGraw-Hill, 1956).
4. Rietema, K., *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 103; (1961), **14** 3 (1958).
- 5a. Hofmann, H., *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 113 (1958).
- 5b. Trambouze, P., Trambouze, M. T. and Piret, E. L., *A. I. Ch. E. Journal*, **7**, 138 (1961).
- 5c. Trambouze, P., *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 161 (1961).
6. Dent, F. J., *The New Scientist*, **17**, 184 (1963).
7. Danckwerts, P. V., Jenkins, J. W. and Place, G., *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 26 (1954).
8. Denbigh, K. G., Hicks, M. and Page, F. M., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 479 (1948).
9. Denbigh, K. G., *Chem. & Ind.*, p. 920 참조 (1961).
10. Johnson, J. D. and Edwards, L. J., *Trans. Fa-*

- raday Soc.*, **45**, 286 (1949).
11. Mason, D.R. and Piret, E.L., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 817 (1950).; **43**, 1210 (1951).
 12. Aris, R. and Amundson, N.R., *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 121, 132, 148 (1958). **9**, 250 (1959).
 13. Kramers, I., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 45 (1958).
 14. Danckwerts, P.V., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 93 (1958).
 15. Kistiakowsky, J., *Amer. Chem. Soc.*, **50**, 23 15. (1928).
 16. Abel et al. *Z. Phys. Chem.*, **A132**, 55, 64; (1928). **A134**, 279 (1928); **A136**, 135, 419, 430 (1928); **A148**, 337 (1930).
 17. Denbigh, K.G. and Prince, A. J., *J. Chem. Soc.*, p. 790 (1947).
 18. Eckert, C.A. and Boudart, M., *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 144 (1963).
 19. Denbigh, K.G., *The Principles of Chemical Equilibrium*(Cambridge University Press, 1955), 15장. Letort 교수의 *Chem. Engng Sci.*, **8**, 44 (1958). 도 보라. 반응의 진척도(degree of advancement)에 대한 Donders 의 정의는 R.F. Strickland-Constable, *Chem. & Ind.*, p. 1514 (1960). 에 서술되어 있다.
 20. Thiele, E.W., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939).
 21. Zeldovitch, Zh. fiz. Khim. *U.S.S.R.*, **13**, 163 (1939).
 22. Aris, R., *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 262 (1957).
 23. Schilson, R.E. and Amundson, N.R., *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 226, 237 (1961).
 24. Weisz, P.B. and Hicks, J.S., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 265 (1962).
 25. Petersen, E.E., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 987 (1962).
 26. Anderson, J.B., *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 147 (1963).
 27. Chu, C. and Hougen, O.A., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 167 (1962).
 28. Wicke, E., *Chem.-Ing.-Tech.*, **29**, 305 (1957).
 29. Ostergaard, K., *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 259 (1963).
 30. Wheeler, A., *Catalysis*, ed. P.H. Emmett(Reinhold,) vol. **II** (1955).
 31. Weisz, P.B. and Prater, C.D., *Advances in Catalysis* (Academic Press), vol. **VI**, p. 143 (1954).
 32. Weisz, P.B. and Swegler, E.W., *J. Phys. Chem.*, **59**, 823 (1955).
 33. Carberry, J.J., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 675 (1962).

편집자 註 :

이 글은 이동호씨가 K.G. Denbigh 의 저서인 "Chemical Reactor Theory", Cambridge Press(1966)의 제 1 장을 의역한것이다. 일단 번역한것을 손현명씨와 편집자가 어색한점을 고쳤다. 그러나 그래도 많이 오역된것이 있으리라 믿으며 미심한 점은 원본을 참조하도록 독자에게 권하며 시간관계상 더 잘 간추린 글을 신지 못하게 된것을 사과드린다.