

석탄 액화반응에서의 촉매 불활성에 관한 예측 모델링

이영우 · 손재익

에너지환경연구단 한국에너지기술연구소

Forecast Modeling of Catalyst Deactivation in Coal Liquefaction

Young-Woo Rhee and Jae-Ek Son

Energy & Environment Research Department Korea Institute of Energy Research

요 약

석탄액화반응에서 촉매 세공구조가 촉매 불활성화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 간단한 모델을 전개하였다. 촉매의 세공수 분포에 근거하여 두 개의 Dirac delta 함수분포를 갖는 다공질 촉매구조를 제안하였으며 촉매 세공구조와 반응속도상수와의 관계를 유도하기 위하여 단순화된 반응계를 가정하였다. 균일 코크피복 가정하에 본 모델을 촉매 불활성화 예측에 적용하였으며 계산과정에서 세공율, 세공 크기 등의 촉매 특성치에 대해서는 실제값을 이용하였다. 본 모델연구에 의하면 unimodal 촉매에 비해 bimodal 촉매가 촉매 불활성화에 덜 민감하였다.

Abstract—A simple model was developed to determine the effects of catalyst pore structure on catalyst deactivation in coal liquefaction. A porous catalyst having the distribution of two Dirac delta functions was postulated based on the pore number distribution, and then a simplified reaction system was assumed to derive the relation of catalyst pore structures to the reaction rate constant. Based on the assumption of uniform coke coating the model was applied to prediction of catalyst deactivation with the real values of catalyst properties such as porosities and pore sizes. According to the model a bimodal catalyst was less susceptible to the catalyst deactivation than a unimodal catalyst.

1. 서 론

현재 알려져 있는 대부분의 석탄전환공정에서는 $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 나 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 여러 종류의 담지 금속촉매가 많이 사용되고 있으므로 각 공정에서의 촉매 역할을 충분히 이해하는 것이 무엇보다도 중요하다. 대개의 경우 이러한 촉매는 유한한 크기의 입자 형태로 사용되기 때문에 석탄에 포함되어 있는 큰 반응물이 촉매점에 도달하기 위해서는 세공확산저항을 받게 되는데 이와 같은 확산저항은 촉매 활성도, 촉매 선택도 및 촉매 불활성화에 깊은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁻²⁾.

촉매 세공내에서의 확산율속 영향은 촉매의 기공구조 변경에 의해 어느 정도 경감될 가능성이 있다. 즉, 큰 세공(macropore)과 작은 세공(micropore)으로 구성되어 있는 이른바 bimodal 촉매는 큰 반응물의 세공내 확산

저항을 감소시키는데 적용할 수가 있을 것이다. 큰 세공은 큰 반응물이 입자 촉매의 내부에 용이하게 도달할 수 있는 확산 통로를 제공하는 반면 각 통로에 위치한 작은 세공은 반응에 필요한 충분한 표면적을 제공한다.

현재 Shell-317이나 Amocat-1A 등과 같은 상업용 bimodal 촉매가 사용되고 있으나 이들 촉매가 석탄액화 반응에서 어떤 효과를 보여줄 것인가에 대해서는 분명하게 밝혀지고 있지 못하다. 이들 bimodal 촉매의 성능은 반응계에 따라 다르게 나타나고 unimodal 촉매에 비해 항상 나은 성능을 보여 주고 있지는 못하다. 또한 bimodal 촉매와 unimodal 촉매의 성능비교에 있어 어려운 점은 비교 대상 촉매가 미확인 인자들이 많이 관여된 서로 다른 제조 공정에 의해 만들어지고 있다는 것이다.

본 연구에서는 동일 공정에 의해 제조된 촉매와 상업용 촉매를 사용하는 석탄액화반응계에서의 촉매 불

활성화 연구를 위해 간단한 모델링을 수행하여 촉매세공구조의 영향을 알아 보고자 하였다. 본 모델의 전개에 있어서는 Froment와 Bischoff³⁾에 의해 사용된 분별면적밀도함수 (fractional area density function) 개념과 상반되는 세공수분포함수 (pore number distribution function) 개념을 도입하였으며 문제의 복잡성을 될 수 있는 한 줄이기 위해 간단한 형태의 세공, 반응계 및 불활성화를 가정하였다.

2. 모델링

2-1. 다공질 모델 촉매

먼저 세공크기 분포함수 $g(a, x, \alpha, t)$ 를 설정하였는데 a 는 세공 한 개의 단면적, x 는 입자 촉매에서의 위치, α 는 원점으로부터의 각도 그리고 t 는 시간을 나타낸다. 모든 세공은 유한한 길이 L 을 갖는 반경 R 의 실린더형으로 가정하였다. 결국 $g(a, x, \alpha, t) da d\alpha$ 는 시간 t 일 때 단위 입자 체적 $W dx$ 당 단면적 a 와 $(a+da)$ 및 방향 α 와 $(\alpha+d\alpha)$ 사이에 존재하는 세공의 수를 나타낸다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 방향 α 는 $0 \leq \alpha_1 \leq \pi$, $0 \leq \alpha_2 \leq 2\pi$ 의 값을 가지며 구형좌표계를 설정하였으며, 단위 벡터

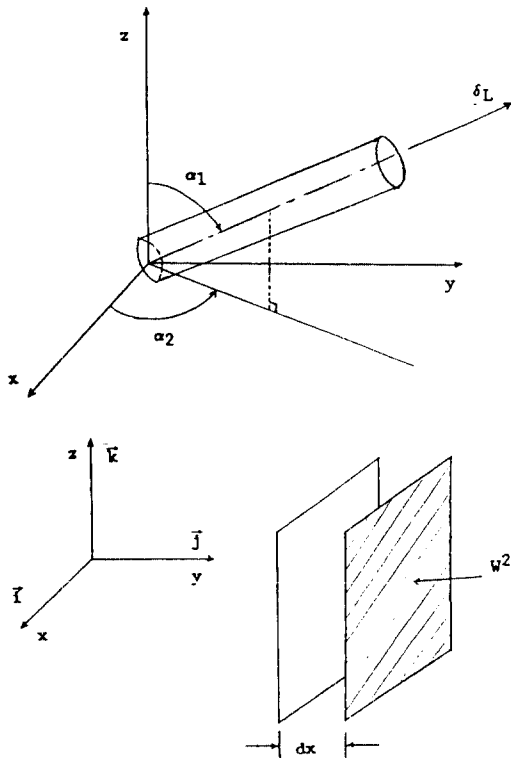


Fig. 1. Structure of model pore.

δ_L 은 세공의 축방향을 나타낸다.

세공율 ϵ 는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\epsilon = \int_{\alpha} \int_{a} L a g(a, x, t, \alpha) da d\alpha \quad (1)$$

식 (1)은 체적을 기준으로 계산한 공극율인데 이 값은 면적을 기준으로 한 공극율과 같게 된다.

무작위로 분포되어 있고 서로 상관성이 없는 세공을 가정하면,

$$g(a, x, \alpha, t) = g(a, x, t) f(\alpha) = g(a, x, t) \sin \alpha_1 da_1 da_2 4\pi \quad (2)$$

여기서 모멘트 M_j 를 식 (3)과 같이 정의하면,

$$M_j = \int_{\alpha} \int_{a} a^j g(a, x, t, \alpha) da d\alpha \quad (3)$$

식 (1) 및 식 (3)으로부터 식 (4)-식 (8)에 나타낸 바와 같은 중요한 입자 촉매의 성질을 계산해낼 수가 있다.

$$\alpha \text{ (세공율)} = L M_1 \quad (4)$$

$$\rho_c \text{ (입자 밀도)} = \rho_s (1 - \epsilon) \quad (5)$$

$$S_v \text{ (단위 체적당 표면적)} = 2 L \pi^{1/2} M_{1/2} \quad (6)$$

$$V \text{ (세공 부피)} = \epsilon / \rho_c \quad (7)$$

$$S_x \text{ (비표면적)} = S_v / \rho_c \quad (8)$$

따라서 $L g(a, x, t)$ 가 주어지면 위와 같이 촉매 세공 구조에 관한 중요한 성질들이 정의되고 역으로 ϵ , ρ_c 및 S_v 는 세공특정 곡선이 주어지면 $g(a, x, t)$ 를 구할 수 있다. 한 가지 특이한 것은 이들이 서로 무관하지 않다는 점이다.

2-2. 모델 촉매에서의 확산

실린더형 단일 세공내에서 성분 i 의 유량 (flux) N_i 는 식 (9)와 같이 표현된다.

$$N_i = -D_m K_i K_p dC_i/dl \quad (9)$$

이 유량은 총 세공 단면적에 근거한 것으로 세공축 δ_L 방향을 향한다. C_i 는 이용 가능한 세공 부피에 근거한 세공내 용질의 농도를 나타내며, D_m 은 분자확산계수, K_i 는 세공벽에 대해 용질 분자가 갖는 마찰 저항을 고려한 값으로 Renkin⁴⁾에 의해 식 (10)과 같이 용질분자 크기 R_m 과 세공 크기 R 과의 크기비인 λ 의 함수로 표시된 바 있다.

$$K_i = 1 - 2.104 \lambda + 2.09 \lambda^3 - 0.95 \lambda^5 \quad (10)$$

또한 K_p 는 용질분자에 의해 점유된 세공내 공간에 대한 보정치 (partition factor)로서 구형 분자에 대해서는 Ferry⁵⁾에 의해 식 (11)과 같이 표현된다.

$$K_p = (1 - \lambda)^2 \quad (11)$$

Fig. 1에서 y 방향의 유량 $N_{i,y}$ 는 식 (12)와 같으며 $dy = dl (\delta_L \cdot j)$ 이므로 결국 식 (9)로부터 식 (13)과 같이 표시된다.

$$N_{i,y} = N_{i,l} (\delta_L \cdot j) \quad (12)$$

$$N_{i,y} = -D_m K_r K_p (\delta_L \cdot j)^2 dC_i/dy \quad (13)$$

마찬가지 방법으로 $N_{i,x}$ 와 $N_{i,z}$ 에 대해서도 식 (13)과 유사한 형태의 식을 유도할 수 있으며 결국 식 (14)와 같이 벡터 형태로 나타낼 수 있다.

$$N_i = -D_m K_r K_p \delta_L (\delta_L \cdot \nabla C_i) \quad (14)$$

식 (14)에서 유량 벡터는 $N_i = N_{i,x} i + N_{i,y} j + N_{i,z} k$ 로 표현된다.

평면 xz 와 평행인 평면을 지나는 세공중 면적 a 및 방향 δ_L 를 갖는 한개의 세공으로부터 유출되는 y 방향의 유량은 $N_{i,y} a/(\delta_L \cdot j)$ 와 같으며 평면 xz 와 평행인 평면에 포함된 총 y 방향의 입자 유량은 식 (15)와 같다.

$$N_{i,y}^p = - \int_a \int_a N_{i,y} a L g(a, x, \alpha) da da \quad (15)$$

$d\epsilon = a L a(a, x, \alpha) da da$ 를 정의하고 용질농도 C_i 가 a 에 무관하다고 가정하면 식 (13) 및 식 (15)로부터 식 (16)이 얻어진다. 여기에서 윗첨자 p 는 입자(pellet)를 나타낸다.

$$N_{i,y}^p = -C_i \int_a \int_a D_m K_r K_p (\delta_L \cdot j)^2 d\epsilon \quad (16)$$

무작위로 방향을 갖는 세공에 대해서는 세공 크기와 방향간에 상관성이 존재하지 않으므로 $g(a, \alpha_1, \alpha_2) da d\alpha = g(a) \sin \alpha_1 da_1 da_2 da/4\pi$ 및 $(\delta_L \cdot j) = \sin \alpha_1 \sin \alpha_2$ 의 관계식이 성립하여 y 방향에서의 입자 유량 $N_{i,y}$ 는 식 (17)과 같이 정리될 수 있다.

$$\begin{aligned} N_{i,y} &= - \frac{dC_i}{dy} \int_a \int_0^n \int_0^n D a L g(a) \sin^3 \alpha_1 \\ &\quad \sin^2 \alpha_2 \frac{da}{4\pi} \\ &= - \frac{1}{3} \frac{dC_i}{dy} \int_a D L g(a) da \\ &= - \frac{1}{3} \frac{dC_i}{dy} \int_a D d\epsilon \end{aligned} \quad (17)$$

식 (17)에서 확산계수 D 가 a 의 함수가 아니거나 세공이 델타 분포함수를 가지면 식 (17)은 결국 식 (18)과 같이

정리된다.

$$N_{i,y} = - \frac{\epsilon}{3} D \frac{dC_i}{dy} = - \frac{\epsilon}{\tau} D \frac{dC_i}{dy} \quad (18)$$

식 (18)은 입자 촉매에서 확산을 표현하는 일반적인 수식으로 Johnson과 Stewart⁶⁾는 τ 가 3임을 밝힌 바 있다. 굴곡계수 τ 가 촉매입자에서의 확산에 미치는 영향은 Wang과 Smith⁷⁾에 의해 보고된 바 있으며, 굴곡계수가 λ 와 함수관계를 가질 수 있다.

간섭확산계수가 식 (19)와 같이 표현됨을 상기하면 식 (18)은 결국 식 (20)과 같이 정리된다.

$$D = D_m K_r K_p \quad (19)$$

$$N_{i,y} = -D_e \frac{dC_i}{dy} = - \frac{\epsilon}{\tau} D_m K_r K_p \frac{dC_i}{dy} \quad (20)$$

2-3. 모델 촉매에서의 반응

입자 유량 N_i 로부터 간단한 평판구조에 대해 물질수지를 세우면 식 (21)과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (C_i \epsilon_a W^2 \delta_x) \\ = (N_i W^2)_x - (N_i W^2)_{x+\delta_x} - r_v W^2 \delta_x \end{aligned} \quad (21)$$

$$\epsilon_a \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial N_{i,x}}{\partial x} - r_v \quad (22)$$

식 (17) 및 식 (19)로부터 식 (22)은 식 (23)으로 정리되며 유효확산계수 D_e 는 식 (24)와 같이 정의된다.

$$\epsilon_a \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - r_v \quad (23)$$

$$D_e = \frac{1}{3} \int_a D_m K_r K_p d\epsilon \quad (24)$$

ϵ_a 는 이용 가능한 공극율을 나타내며 따라서 총 공극율보다 작은 값을 가지며 단일 세공에 대해서는 $K_p \epsilon$ 의 값을 갖는다.

정상상태에서 식 (23)은 식 (24)와 같이 표현되며 식 (25) 및 식 (26)의 경계조건을 갖는다.

$$D_e \frac{d^2 C_i}{dx^2} - r_v = 0 \quad (25)$$

$$\text{BC. 1 at } x=0 \text{ (center), } dC_i/dx=0 \quad (26)$$

$$\text{BC. 2 at } x=L_p \text{ (surface), } C_i=C_i^{(s)} \quad (27)$$

여기서 사용된 C_i 는 이용 가능한 세공 부피에 근거한

것으로 이는 만약 서로 다른 크기를 갖는 두 세공이 같은 bulk 농도에 노출되고 확산이 율속단계가 아닐 경우 단위 표면적당의 반응속도가 같아짐을 뜻한다. 식 (25)에서 r_v 는 식 (28)을 이용하여 계산되는데 표면반응 속도상수 k_s 가 세공 단면적 a 에 무관하다고 가정하면 식 (29)와 같이 정리된다.

$$r_v = \int_C^{\infty} g(a, x) (\pi^{1/2} a^{1/2} 2 L) k_s r(C) da \quad (28)$$

$$\begin{aligned} r_v &= 2\pi^{1/2} L k_s r(C) \int_0^{\infty} a^{1/2} g(a, x) da \\ &= S_v k_s r(C) \\ &= S_R \rho_c r(C) \\ &= k_v r(C) \end{aligned} \quad (29)$$

식 (25)로부터 유효인자 η 는 식 (31)에 정의된 Thiele 계수 ϕ 에 의해 식 (30)와 같이 구해진다.

$$\eta = \frac{\tanh\phi}{\phi} \quad (30)$$

$$\phi = L_p \left(\frac{k_v}{D_e} \right)^{1/2} \quad (31)$$

문헌⁸⁻¹⁰⁾에 의하면 촉매구조가 bimodal인 경우 유효 인자는 상당히 복잡하게 표현되는데 이 경우 유효인자를 단순히 Thiele 계수의 함수만으로 표시하기 어렵게 된다. Thiele 계수 이외의 여러 변수들을 도입하여 근사한 식을 유도할 수 있으나 복잡성으로 인해 적용성이 떨어지게 된다.

2-4. 촉매 불활성에의 적용

석탄액화반응에서 촉매의 반응성이 생성물중의 펜탄 가용 오일 수율로 표시되며 석탄을 대표하는 반응물을 A라 가정하면 식 (32)와 같이 간단한 반응기구를 생각할 수 있다.



또한 촉매가 가장 간단한 형태의 bimodal 구조를 갖는다고 가정하면 두개의 δ 함수를 이용하여 식 (33)과 같은 표현이 가능하다.

$$g(a) = n_1 \delta(a - a_1) + n_2 \delta(a - a_2) \quad (33)$$

1차 비가역반응을 가정하고 회분 반응기에서의 물질수지식을 세우면,

$$V_i \frac{dC_A}{dt} = r_v V_{cat} = -k_v C_A \eta V_{cat} \quad (34)$$

식 (34)에서 V_i 는 반응기내 액체의 부피, V_{cat} 는 촉매의

부피를 나타낸다. m 을 반응기내 촉매와 액체와의 비 즉, V_{cat}/V_i 라 정의하면 식 (34)는 식 (35)와 같이 정리된다.

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_v m \eta t) = C_{A0} \exp(-kt) \quad (35)$$

식 (32)에서 생성물 B의 양 N_B 는 식 (36)과 같이 표시되며 식 (35)를 이용하면 식 (37)과 같이 최종 오일의 생성량이 구해진다.

$$N_B = \gamma N_A \quad (36)$$

$$Wt\% \text{ oil} = \gamma \beta C_{A0} [1 - \exp(-kt)] \quad (37)$$

식 (37)에서 β 는 농도 데이터를 중량 % 기준으로 환산하는 상수이고 종합 상수인 $\gamma \beta C_{A0}$ 는 실험 데이터를 fitting하는 과정에서 결정되며 모든 촉매에 대하여 같은 값을 갖는다고 가정하였다.

임의의 반응시간에서 기공구조의 변화는 일정한 피복과정(피복두께: d)을 따른다고 가정하면 기공크기는 식 (38)과 같이 표시될 수 있다.

$$R_i = R_o - d \quad (38)$$

여기서 R_i 는 피복이 진행되고 있는 세공의 반경, R_o 는 피복이 일어나기 전 세공의 반경을 나타낸다. λ_i 및 ϵ_i 는 식 (39) 및 식 (40)로 표현되며 결국 S_v 및 D_e 는 식 (41) 및 식 (42)와 같이 정리된다.

$$\lambda_i = R_m / R_i = R_m / (R_o - d) \quad (39)$$

$$\epsilon_i = \epsilon_{i0} (R_i / R_o)^2 = \epsilon_{i0} (1 - d / R_o)^2 \quad (40)$$

$$S_v = (2 / R_m) (\epsilon_1 \lambda_1 + \epsilon_2 \lambda_2) \quad (41)$$

$$D_e = (D_m / \tau) (\epsilon_1 K_{r1} K_{p1} + \epsilon_2 K_{r2} K_{p2}) \quad (42)$$

끝으로 반응도 $f(d)$ 는 식 (43)과 같이 정의된다. 따라서 촉매의 물성치 (R_o , ϵ_{i0} , V_p / S_v), 실험치의 fitting 과정에서 구한 모델변수치 (k_s , $\gamma \beta C_{A0}$), 그리고 문헌으로부터 구한 계산치 (R_m , D_m , τ)가 주어지면 식 (43)에 의해 피복 두께 d 에 따른 각 촉매의 반응도 변화를 조사할 수 있다.

$$f(d) = k_s m S_v \eta \quad (43)$$

3. 결과 및 검토

3-1. 촉매 및 반응계

본 모델링에 사용된 촉매의 물리적 특성을 정리하면 Table 1과 같다. 촉매 G, I, C, D, J, K는 실험실에서 제조된 NiMo/ γ -Al₂O₃로 크기는 약 4.8 mm 내외이다. 이들 촉매의 담체는 boehmite를 원료로 약초산과의 peptization반응에 의해 제조되었고 세공은 Avicel fiber의

Table 1. Physical properties of catalysts.

Catalyst	ϵ_1	ϵ_2	λ_2/λ_1	S_v (m^2/cc)	m	L_p (cm)
G	0.58	a		422	0.066	0.084
I	0.62	a	a	294	0.065	0.083
C	0.46	a	a	173	0.065	0.077
D	0.02	0.34	0.199	14	0.049	0.068
J	0.54	0.07	0.036	388	0.075	0.085
K	0.36	0.36	0.026	245	0.108	0.092
Shell-324:						
0.8 mm	0.59	a	a	206	0.066	0.017
1.6 mm	0.59	a	a	212	0.067	0.030
3.2 mm	0.62	a	a	227	0.068	0.059
Shell-317 3-lobe						
	0.57	0.14	0.048	218	0.093	0.022
Amocat-1C 1.6 mm						
	0.50	0.19	0.046	175	0.100	0.032

Note. a; no macropores.

Table 2. Oils yield in catalytic coal liquefaction.

Catalyst	Oils Yield (wt%)	
	Pellets	Power
G	42.3	77.5
I	52.5	78.4
C	49.2	74.8
D	35.9	41.2
J	54.9	75.8
K	57.8	74.5
Shell-324:		
0.8 mm	65.2	79.7
1.6 mm	61.3	77.1
3.2 mm	57.2	81.6
Shell-317 3-lobe		
	69.9	80.0
Amocat-1C 1.6 mm		
	69.5	77.9

Note. Oils yield with no catalyst: 35.2 wt%

첨가량에 의해 조절되었다. 촉매의 활성성분으로 nickel nitrate와 ammonium molybdate가 사용되었는데 촉매 C와 D는 incipient wetness 방법에 의해, 나머지 촉매 G, I, J, K는 coextrusion 방법에 의해 촉매 활성성분은

Table 3. Typical model parameters at optimal condition.

Catalyst	$D_e \times 10^7$ (cm^2)	η		$(S_v D_e)^{1/2}$ (cm/s) ^{1/2}
		Pellets	Powder	
G	0.62	0.008	0.397	0.511
I	1.11	0.014	0.590	0.571
C	0.97	0.018	0.672	0.410
D	1.30	0.083	0.969	0.135
J	0.85	0.010	0.476	0.574
K	1.80	0.017	0.725	0.663
Shell-324:				
0.8 mm	1.31	0.085	0.697	0.519
1.6 mm	1.28	0.047	0.688	0.522
3.2 mm	1.34	0.024	0.683	0.552
Shell-317 3-lobe				
	1.74	0.073	0.740	0.616
Amocat-1C 1.6 mm				
	1.91	0.059	0.792	0.578

첨가하였다. 촉매의 제조방법 및 물성분석방법에 대해서는 Rhee와 Guin에 의해 자세히 보고된 바 있다¹¹⁾. 표 1에서 촉매 G, I, C는 unimodal, 촉매 K는 bimodal로 단정할 수 있지만 촉매 D와 J의 경우엔 사정이 다르다. 즉, 촉매 D와 J를 단순한 bimodal 촉매로 보는 것보다는 촉매 D는 큰 세공이 대부분인 unimodal 구조로, 촉매 J는 작은 세공이 대부분인 unimodal 구조로 파악할 필요가 있다. 상업용 촉매중 Shell-324 촉매는 입경이 서로 다른 unimodal 촉매이며 Shell-317과 Amocat-1C는 bimodal 촉매이다.

Table 1에 나타난 11개의 촉매에 대해 석탄액화반응에서의 반응성이 조사된 바 있다¹²⁾. 반응계는 Illinois No. 6 유연탄 3g, 테트라린 10g, 촉매 1g이었으며 반응기는 45 cc 크기의 tubing bomb microreactor (TBMR), 반응조건은 425°C, 85 atm H_2 , 1시간이었다. 반응 후 생성물은 가스, 오일, 아스팔텐, 프리아스팔텐 및 비가용유기물로 분류된다. 오일 수율을 촉매의 활성도에 대한 하나의 판단 기준으로 볼 수 있으며 11개 촉매에 대한 오일 수율을 정리하면 Table 2와 같다.

3-2. 석탄액화반응 모델링

Tables 1과 2의 실험자료를 이용하여 식 (37)을 만족시키는 모델변수들을 구하였다. 자세한 계산과정은 Rhee와 Guin에 의해 보고된 바 있다¹⁾. 계산과정을 간단히 정리해 보면, 먼저 석탄의 대표적인 반응물 크기를

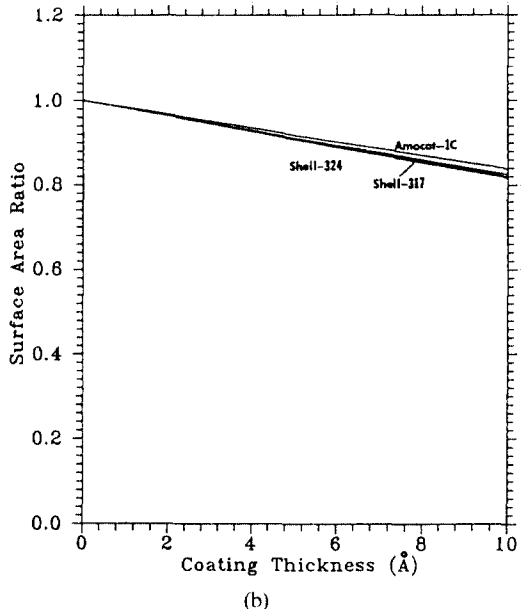
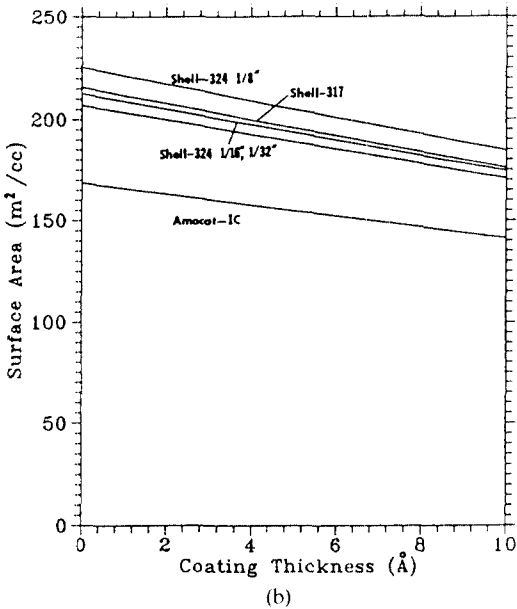
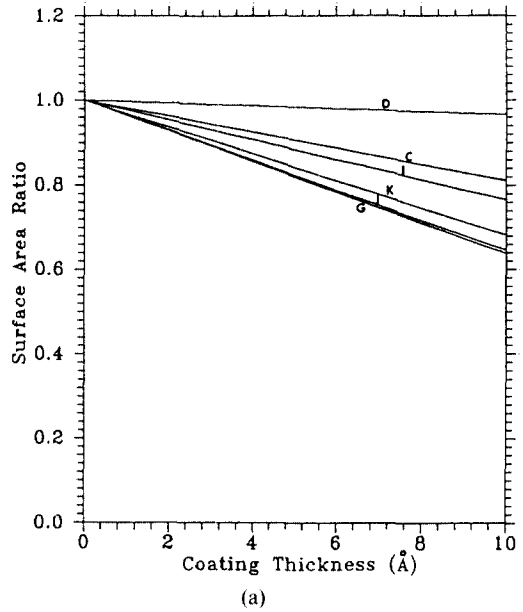
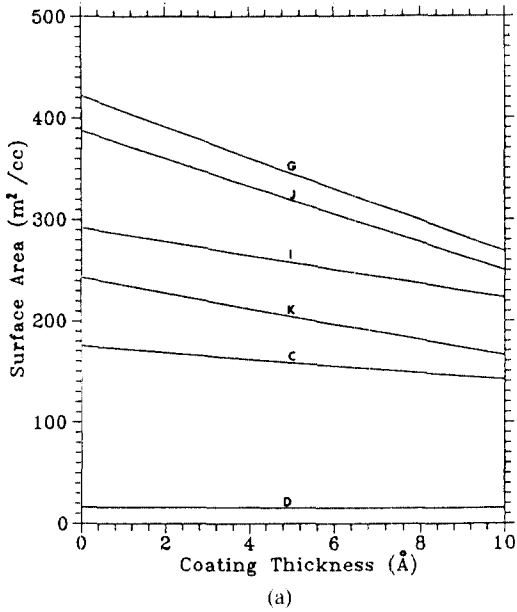


Fig. 2. Effects of coating thickness on surface area. (a) non-commercial catalysts (b) commercial catalysts

Fig. 3. Effects of coating thickness on surface area ratio. (a) non-commercial catalysts (b) commercial catalysts

문헌 검토에 의해 7\AA 로 간주하였고 표준편차가 최소로 되는 $k_s, \gamma\beta C_{A_0}$ 의 값을 간단한 반복계산에 의해 구하였으며 이러한 모델 변수값에 따라 유효확산계수(De), 유효인자(η) 및 상대적 전환율($(S, D_e)^{1/2}$)을 계산하였다. 이에 대한 중요한 결과를 정리하면 Table 3과 같다. Ta-

ble 3에서 bimodal 촉매의 유효확산계수, 유효인자 및 상대적 전환율이 높은 것을 알 수 있다. Table 3의 결과는 본 고에서 검토한 불활성반응에서 초기치로 사용되었다.

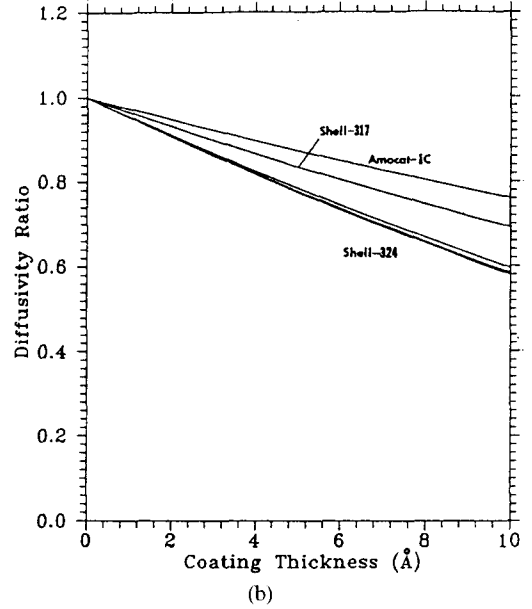
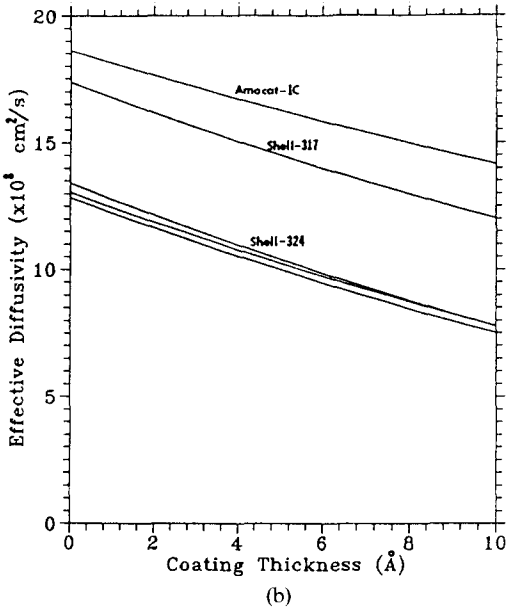
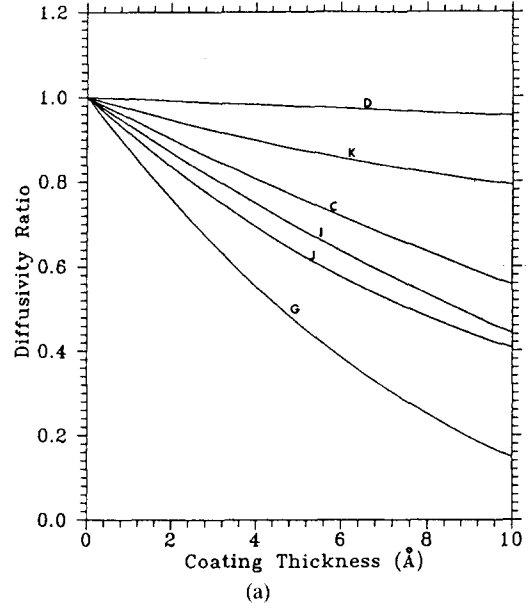
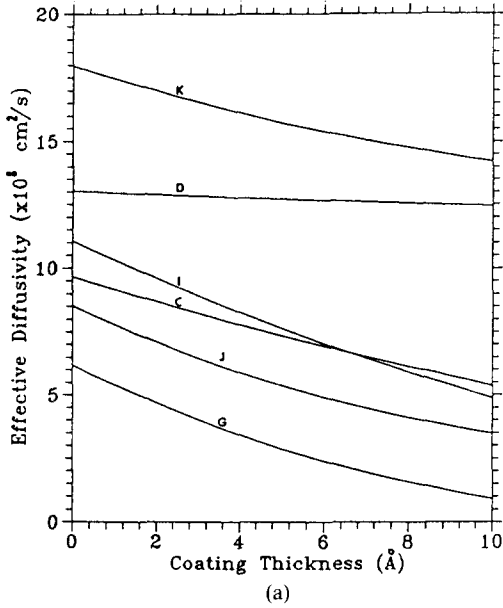


Fig. 4. Effects of coating thickness on effective diffusivity
(a) non-commercial catalysts (b) commercial catalysts

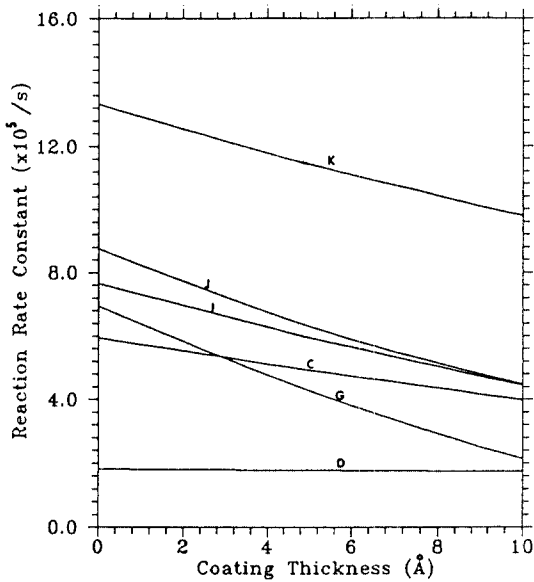
Fig. 5. Effects of coating thickness on effective diffusivity ratio.
(a) non-commercial catalysts (b) commercial catalysts

3-3. 불활성화 예측

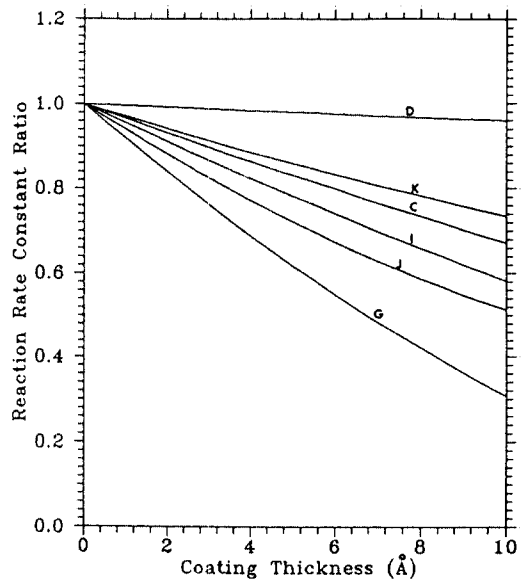
Table 3의 계산치를 초기값으로 하고 일정한 피복두께를 갖는 불활성화반응을 설정하면 식 (38)~(43)으로부터 각 촉매의 불활성화현상을 예측할 수 있다. 본 모델에서 중요한 결과치는 촉매의 단위 부피당 표면적과

유효확산계수이며 이 두값의 결합형태가 촉매의 활성도를 나타낸다. 계산결과를 Fig. 2~7에 비상업용촉매와 상업용촉매로 구분하여 도시하였다.

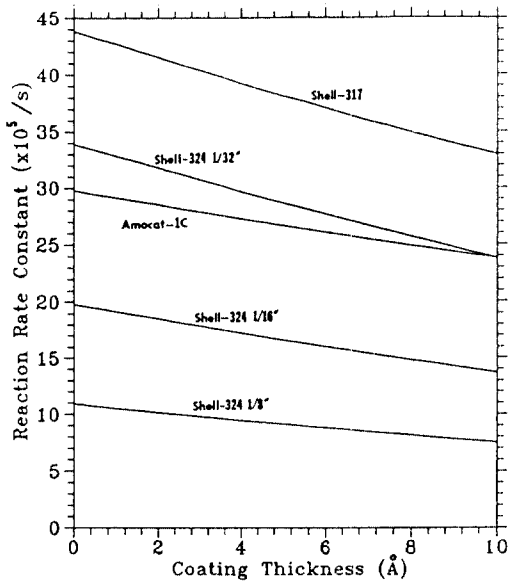
Fig. 2에서 보는 바와 같이 촉매입자 부피당 표면적(S_v)는 교차점없이 단조 감소를 나타냈다. 비상업용 촉



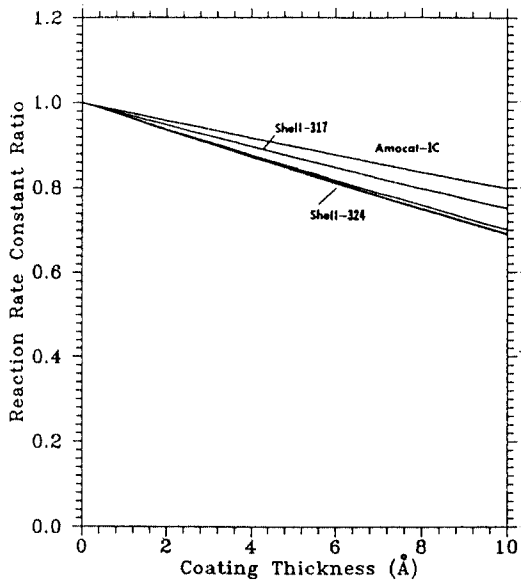
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. Effects of coating thickness on catalytic activity
 (a) non-commercial catalysts (b) commercial catalysts

Fig. 7. Effects of coating thickness on catalytic activity ratio.
 (a) non-commercial catalysts (b) commercial catalysts

매중 가장 높은 초기표면적을 갖는 촉매 G나 상업용 촉매중 가장 높은 초기표면적을 갖는 Shell-324 3.2 mm 촉매의 경우 피복 두께 10Å하에서도 가장 높은 표면적을 유지하고 있다. 그러나 Fig. 3은 작은 세공을 많이 갖고 있는 촉매일수록 표면적비율 즉, 초기 표면적과

피복이 진행된 촉매의 표면적과의 비율은 적게 감소함을 보여준다. 이는 표면적의 변화가 작은 세공에 민감하고 따라서 큰 세공을 많이 갖고 있는 촉매가 불활성에 의한 피복의 영향을 적게 받기 때문으로 사료된다.

Fig. 4로부터 큰 세공의 존재가 유효확산계수를 높게

유지하는데 매우 중요함을 알 수 있다. Fig. 4에서 촉매 C와 촉매 I의 유효확산계수가 교차점을 보인 이유는 촉매 I의 작은 세공의 크기가 촉매 C에 비해 작아 피복두께의 증가에 따라 확산에 더 큰 장애를 받기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 5의 촉매 G의 경향에서 볼 수 있는 바와 같이 작은 세공이 많을수록, 유효확산계수 비율의 감소가 심하였다. 큰 세공을 갖는 unimodal 및 bimodal 촉매의 유효확산계수 비율은 다른 촉매에 비해 감소 정도가 낮았다.

촉매의 활성도를 촉매의 표면적과 유효확산계수의 함수로 계산하여 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 비상업용 촉매의 경우 피복두께 전 구간에서 bimodal 촉매인 K 촉매가 가장 높은 활성도를 나타냈으며 표면적이 작은 촉매 D의 경우 활성도가 가장 낮았다. 작은 세공이 많은 촉매 G의 경우 피복두께에 따른 활성도의 감소가 매우 컸으며 촉매 C와 촉매 G 사이에 교차점이 존재하였다. 이는 촉매의 초기 활성도가 높다 할지라도 촉매의 세공구조에 따라 불활성화의 영향이 다르게 나타날 수 있음을 보여주는 현상이라 볼 수 있다. Fig. 7에 불활성화에 따른 활성도의 비율 변화를 도시하였다. 큰 세공을 갖는 촉매 D, 촉매 K, Shell-317, 및 Amocat-1C가 초기 활성도에 비해 감소 비율이 낮았다. 또한 촉매 G에서와 같이 작은 세공을 많이 포함할수록 촉매의 불활성화가 빠르게 진행되었다.

이상에서 살펴본 바와 같이 본 모델은 촉매의 물리적 특성에 따른 불활성화 현상을 잘 예측하고 있다고 볼 수 있다. 물론 이 모델은 복잡한 반응이 지니고 있는 많은 변수들을 모두 포함하고 있지는 못하다. 모델의 전개에 있어 반응물의 크기를 단순화하였고 활성도를 단일 생성물의 수율로 고정하였으며 촉매의 세공분포를 작은 세공과 큰 세공으로 단순화하는 등 전반적으로 고려 대상 변수의 처리를 단순화하였다. 그럼에도 본 모델에 의해 계산된 결과는 불활성화 현상에 대한 합리적인 추론을 가능케 해 주고 있다. 따라서 본 모델은 복잡한 반응계의 불활성화 현상 예측을 위한 시도에 유용하게 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

단순화된 모델의 설정에 의해 석탄액화반응에서의 불활성화 현상을 예측하였다. 모델에서 촉매의 활성도는 유효확산계수와 촉매 입자 부피당 표면적의 곱의 형태로 표현되었다. 6개의 비상업용 촉매와 5개의 상업용 촉매에 대해 불활성화에 따른 표면적, 유효확산계수 및 활성도의 변화를 검토하였다. 큰 세공을 갖는 촉매의 경우 피복두께의 증가에 따라 표면적 감소비가 작았고

유효확산계수가 높게 유지되었으며 따라서 활성도가 높았다. 작은 세공으로 표면적을 크게 하고 큰 세공으로 유효확산계수를 높게 유지시키는 것이 촉매 활성도의 급속한 감소를 막을 수 있는 것으로 관찰되었다. 본고에서 전개된 모델은 모델의 단순화에도 불구하고 촉매와 반응계의 기본적인 자료로부터 복잡한 반응계의 불활성화를 예측하는데 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

사용기호

a	: 단면적, cm^2
A	: 액화반응 반응물
B	: 액화반응 생성물
C	: 반응물 농도, mole/cm^3
d	: 불활성화에서의 피복두께, \AA
D	: 확산계수, cm^2/s
D_e	: 유효확산계수, cm^2/s
D_m	: 분자 확산계수, cm^2/s
g	: 세공크기 분포함수
k	: 반응속도 상수, $1/\text{s}$
k_s	: 고유표면반응속도 상수, cm/s
k_v	: 체적반응속도 상수, $1/\text{s}$
K_p	: 제한계수
K_r	: 마찰항력계수
L	: 세공의 길이, cm
L_p	: 입자 촉매의 특성길이, cm
M_j	: 모멘트, $1/\text{cm}$
m	: 촉매와 액체반응물과의 체적비
n	: Dirac 함수에서의 크기
N_A	: 액화반응 반응물의 양, mole
N_B	: 액화반응 생성물의 양, mole
N_i	: 세공내에서의 입자 유량, $\text{mole}/\text{cm}^2\text{-s}$
r_v	: 반응속도, $\text{mole}/\text{cm}^3\text{-s}$
R	: 세공의 반경, cm
R_m	: 아스팔텐 반응물 크기, \AA
S_g	: 비표면적, cm^2/g
S_v	: 단위 체적당 표면적, $1/\text{cm}$
S_x	: 촉매입자의 특성 표면적, cm^2/g
t	: 시간, s
V	: 세공 부피, cm^3
V_p	: 촉매입자의 특성부피, cm^3/g
W	: 그림 1에서의 평방 면적, cm^2
x, y, z	: 그림 1에서의 좌표계

그리스 문자

α	: 그림 1에서의 좌표각
β	: 농도 데이터의 중량 환산계수
δ_L	: 세공축 방향
ϵ_i	: 세공율 굴곡계수
λ_i	: 반응물과 세공과의 크기비
γ	: 화학양론계수
ρ_c	: 겉보기 밀도, g/cm ³
ρ_s	: 고체 밀도, g/cm ³
η	: 유효인자
ϕ	: Thiele 계수

아래 첨자

o	: 초기치
1	: 작은 세공
2	: 큰 세공

References

1. Rhee, Y. W., and Guin, J. A.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **10**(1), 56 (1993).
2. Rhee, Y. W., and Son, J. E.: *한국에너지공학회지*, **2**(1), 114 (1993).
3. Froment, G. F., and Bischoff, K. B.: "Chemical Reactor Analysis and Design." Wiley, New York, 1979.
4. Renkin, E. M.: *J. Gen. Physiol.*, **28**, 225 (1954).
5. Ferry, J. D.: *J. Gen. Physiol.*, **20**, 95 (1936)
6. Johnson, M. F. L., and Stewart, W. E.: *J. Cat.*, **4**, 248 (1965).
7. Wang, C. T., and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **29**, 132 (1983).
8. Kulkarni, B. D., Jayaraman, V. K., and Doraiswamy, L. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 943 (1981).
9. Kunzuru, D.: *AIChE J.*, **30**, 646 (1984).
10. Ors, N., and Dogu, T.: *AIChE J.*, **25**, 723 (1979).
11. Rhee, Y. W., and Guin, J. A.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **10**(2), 112 (1993).

1. Rhee, Y. W., and Guin, J. A.: *Korean J. of Chem.*