

# 백금촉매의 표면반응에 미치는 압력의 영향에 관한 실험 및 이론적 연구

김 형 만\*

## Experimental and Theoretical Study on the Effect of Pressure on the Surface Reaction over Platinum Catalyst

Hyung-Man Kim\*

**Key Words :** Surface reaction, Homogeneous ignition, Spherical platinum catalyst

### Abstract

Surface reaction occurs at a certain surface temperature when a catalyst is heated up in a reactive mixture. If homogeneous ignition does not occur, a steady state is observed because the heat produced by the surface reaction is balanced with the heat loss caused by convection, conduction and radiation. The present paper treats the effects of pressure on the surface temperature at the steady state. Hydrogen and oxygen are used as reactants and nitrogen as an inert gas. A spherical platinum catalyst of 1.5 mm in diameter is sustained in the chamber with two wires of 0.1 mm in diameter. As results, there exists a maximum steady temperature at a certain relative hydrogen concentration which increases with total pressure. At the steady state, it can be approximated that the heat release is estimated by the mass transfer considering the effect of natural convection. The experimental results are explained qualitatively by the approximation.

### 기호설명

$L$ : 구형 백금촉매의 직경	[m]	$C_p$ : 정압 비열	[J/mol/K]
$g$ : 중력가속도	[m/s <sup>2</sup> ]	$D_i$ : 화학종 $i$ 의 확산계수	[m <sup>2</sup> /s]
$T_{ss}$ : 정상상태의 표면온도	[K]	$\mu$ : 점성계수	[Pa·s]
$T_w$ : 촉매표면의 온도	[K]	$\lambda$ : 열전도계수	[W/m·K]
		$P_{tot}$ : 전체 압력	[Pa]

\* 정회원, 인제대학교 기계자동차공학부

$\rho_{i\infty}$  : 화학종 i의 농도

$Sh_H$  : 수소의 Sherwood 수

$Sh_O$  : 산소의 Sherwood 수

$Nu$  : Nusselt 수

$\alpha$  : 수소의 상대농도

$DR$  : 질소의 희석율

## 1. 서론

촉매연소는 희박혼합비에서 저온으로 연소를 유지할 수 있으므로 연소효율의 향상뿐만 아니라 질소산화물의 배출저감에 유용한 연소방법이다. 최근 촉매연소의 응용에 대한 연구가 활발하여 촉매 표면반응 메커니즘의 정확한 규명이 매우 필요하다.

특히 수소/산소 혼합기에서 백금촉매를 이용한 연구가 수행되어<sup>(1,2)</sup>, 그 결과 제시된 표면반응의 메커니즘은 다음과 같다.

1. 백금표면으로의 수소 및 산소의 질량확산.
2. 수소 및 산소의 표면 흡착.
3. 수소와 산소의 표면반응에 의한  $H_2O$  및  $OH$ 의 생성.
4. 기상(氣相) 영역으로의  $H_2O$  및  $OH$ 의 질량확산.

또한, 가연성 혼합기체에서 가열된 금속을 이용하여 점화를 시키는 열면점화에 관한 연구가 수행되어<sup>(2-4)</sup> 점화온도에 대한 표면반응, 특히 촉매반응의 영향에 대해 해석하였다.

본 연구에서는, 기상 영역에서 점화시키지 않고 표면반응에 의한 발열이 열손실과 균형을 이루어 얻어지는 촉매표면온도의 정상상태를 고찰한다. 정상상태에서 표면반응율은 매우 빠르기 때문에, 표면반응에 의한 발열량은 촉매표면으로

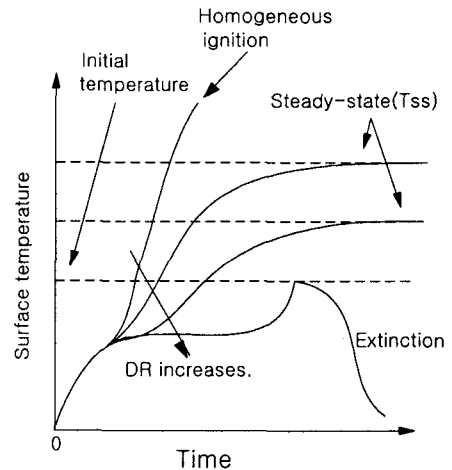


Fig. 1 Histories of surface temperature with catalytic reaction.

수송되는 수소 및 산소의 양으로 계산할 수 있다. 이를 통하여 수소/산소/질소 혼합기의 주위 압력이 백금촉매의 표면반응에 미치는 영향에 대한 실험 및 이론적 연구를 수행한다.

## 2. 실험 장치 및 방법

백금촉매를 일정온도까지 가열한 후에 열공급을 중단하여도 표면반응이 자발적으로 진행하여 표면온도가 상승한다. 질소의 희석율에 따라 달라지는 표면온도의 변화를 Fig. 1에 나타낸다. 질소의 희석율이 작은 경우, 열공급이 중단되어도 표면반응의 발열량이 커서 표면온도는 계속 증가하여 기상(氣相) 영역에서의 점화(Homogeneous ignition)가 일어난다. 기상 영역에서 점화가 일어나면 백금촉매를 손상시키므로, 본 연구에서는 점화가 일어나지 않는 희석율 범위에서 실험을 수행하였다. 희석율을 증가시키면 열공급을 중단시킨 후에 표면반응의 발열량이 대류 및 복사에 의한 열손실과 균형

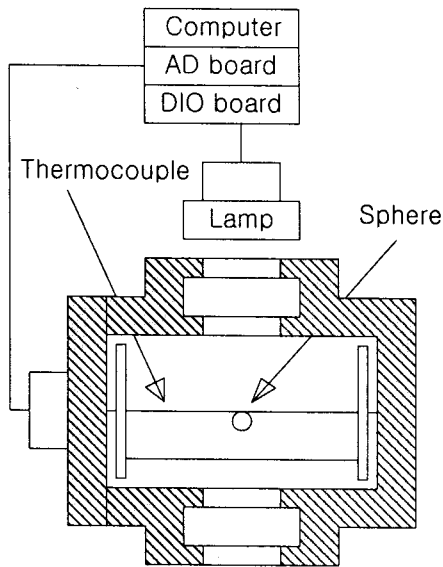


Fig. 2 A Schematic of the experimental apparatus.

을 이루는 정상상태가 관찰되고, 이때의 표면온도를  $T_{ss}$ 로 정의한다. 본 실험에서 열공급을 중단하는 시점을 촉매표면온도가 700 K에 도달하는 시점으로 고정하였다. 희석율을 더 증가시키면 열공급이 중단된 후에 표면반응의 발열량이 작아져 표면온도가 급격히 감소하여 소화(Extinction)가 일어난다.

실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타낸다. 연소용기는  $76 \times 140 \times 140$  mm의 내부크기를 갖는 직육면체이고, 양 측면에 직경 90 mm인 파이렉스(Pyrex) 재질의 유리창을 설치하였다. 측면 유리창을 통하여 출력 1 kW의 할로젠램프에 의해 내부의 구형 백금촉매를 가열한다. 초점 길이 및 직경은 각각 80 mm와 10 mm이다. 할로젠램프에 공급한 교류전원은 전압 100 V와 전류 9 A이다.

촉매는 직경 0.1 mm, 길이 40 mm의 R형 열전대에 의해 지지된다. 촉매 표면온도에 의한 열전대의 출력전압은

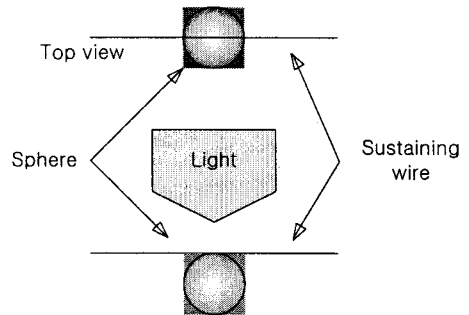


Fig. 3 Details of a sustaining wire and a spherical catalyst.

Operational Amplifier에 의해 증폭되어 컴퓨터에 저장한다. R형 열전대의 촉매효과를 억제하기 위하여 실리카(Silica)를 이용하여 피복 하였다.

직경 1.5 mm인 구형촉매는 직경 0.2 mm, 길이 56 mm의 순도 99.95%인 백금선을 이용하여 만들었다. 구형촉매를 지지하는 열전대가 결합된 모양을 Fig. 3에 나타낸다. 현미경을 통해 열전대의 접점이 촉매표면에 있는 것을 확인하고 사용하였다.

수소, 산소 및 질소로 이루어진 반응성 기체는 먼저 수소의 상대농도( $\alpha$ )에 의해 수소와 산소를 혼합한 후, 희석율(DR)에 의해 질소를 추가하였다. 수소의 상대농도와 희석율은 기체 성분의 분압을 이용하여 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2} + P_{O_2}}$$

$$DR = \frac{P_{N_2}}{P_{tot}} \quad (1)$$

$$P_{tot} = P_{H_2} + P_{O_2} + P_{N_2}$$

위와 같이 정의된 반응성 기체의 전체압력, 수소의 상대농도 및 희석율을 변화시키며 실험을 수행하였다.

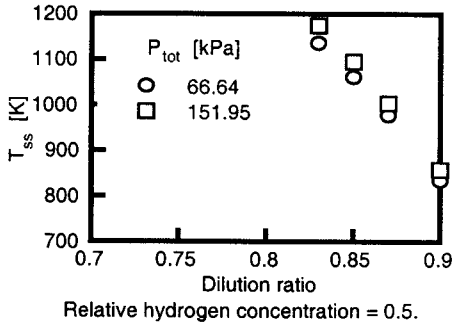


Fig. 4 Variations of  $T_{ss}$  with dilution ratio.

### 3. 결과 및 토의

수소의 상대농도가 0.50일 때, 회석율이 정상상태에서 표면온도( $T_{ss}$ )에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타낸다. 실험결과는 회석율이 증가함에 따라  $T_{ss}$ 가 감소함을 보여준다. 전체압력이 일정하면, 촉매표면에 공급되는 혼합기의 양은 정해진다. 전체압력이 일정한 조건하에서 회석율이 증가하면 표면반응에 참여하는 수소 및 산소의 양이 감소하므로 표면반응에 의한 발열량이 작아져  $T_{ss}$ 가 감소하게 된다.

회석율이 0.85일 때, 수소의 상대농도가 정상상태에서 표면온도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타낸다. 이들 실험결과를 내삽하여 관계식을 구하면, 표면반응의 발열에 의해 얻어진  $T_{ss}$ 가 최대가 되는 수소의 상대농도가 0.35에서 0.45 사이에 존재한다.  $T_{ss}$ 가 최대가 되는 수소의 상대농도를  $\alpha_{max}$ 로 정의하고, 실험결과를 분석하여  $\alpha_{max}$ 가 전체압력에 따라 증가함을 알 수 있다.

표면에 공급되는 반응물의 양이 표면반응의 발열량을 결정한다는 가정을 기

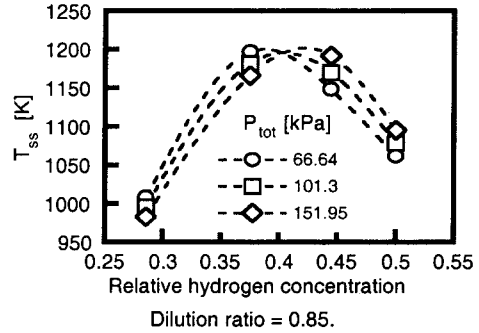


Fig. 5 Variations of  $T_{ss}$  with relative hydrogen concentration.

초로 하여,  $\alpha_{max}$ 에 미치는 압력의 영향에 관한 실험결과를 이론적으로 분석하고자 한다. 즉, 열전달과 질량전달의 유사성을 이용한다<sup>(5,6)</sup>. 화학종  $i$ 의 질량전달을 다음과 같이 정의되는 Sherwood수로 표현할 수 있다.

$$Sh_i = 2 + 0.76 C_2 Ra_i^{m_i} \quad (2)$$

$$m_i = \frac{1}{4} + \frac{1}{4 + 8.2 Ra_i^{0.095}}$$

$$Ra_i = Gr_i \cdot Sc_i$$

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i}$$

$$Gr_i = \frac{L^3 g \rho^2 \rho_{i\infty}}{\mu^2}$$

$$C_2 = \frac{3}{4} \left( \frac{Sc_i}{2.4 + 4.9 \sqrt{Sc_i} + 5 Sc_i} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$T_{ss}$ 가 최대가 되는  $\alpha_{max}$ 의 상태는 촉매표면에 수송된 수소와 산소의 비율이 이론혼합비가 됨을 의미한다. 즉, 이 상태를 수소와 산소의 Sherwood수를 이용하여 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$1 = \frac{Sh_{H_2} D_{H_2} \rho_{H_2\infty}}{2 Sh_{O_2} D_{O_2} \rho_{O_2\infty}} \quad (3)$$

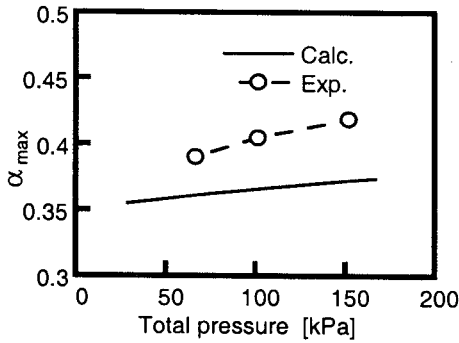


Fig. 6 Variations of  $\alpha_{max}$  with total pressure.

따라서  $\alpha_{max}$ 는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$\alpha_{max} = \frac{\rho_{H_2, \infty}}{\rho_{H_2, \infty} + \rho_{O_2, \infty}} \quad (4)$$

$$= \frac{2 Sh_{O_2} D_{O_2}}{Sh_{H_2} D_{H_2} + 2 Sh_{O_2} D_{O_2}}$$

회석율 0.85에서 실험을 행한 전체압력에 대해 위의 식으로  $\alpha_{max}$ 를 계산하여 Fig. 6에 실험결과와 비교한다. 계산에 사용된 확산계수 및 점성계수는 이론적으로 계산하였다<sup>(7-9)</sup>. 실험결과로부터 얻어진  $\alpha_{max}$ 가 전체압력이 증가함에 따라 커지는 경향을 이론적으로 예측하고 있다. 이 결과는 정상상태에서 표면반응에 의한 발열량을 질량전달 해석에 의해 정성적으로 예측할 수 있음을 보여준다. 그러나 실험에서 얻어진  $\alpha_{max}$ 의 값보다 이론 계산값이 작다. 이러한 정량적인 차이는 계산에 사용된 물성치가 실제와 다르고 열전대를 통한 열손실에 기인한 것으로 여겨진다.

수소의 상대농도 0.50, 회석율 0.85 조건 하에서  $T_{ss}$ 에 미치는 전체압력의 영향에

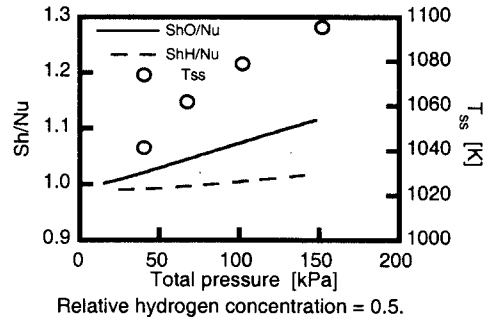


Fig. 7 Variations of  $Sh/Nu$  and  $T_{ss}$  with total pressure.

대한 실험결과를 Fig. 7에 나타낸다. 전체압력이 증가함에 따라 반응물의 수송량이 증가하여 정상상태에서 표면반응에 의한 표면온도가 높아짐을 알 수 있다. 이 결과를 표면으로의 수송량을 나타내는 Sherwood수와 대류에 의해 촉매표면에서 기상(氣相)으로의 열손실을 나타내는 Nusselt수를 이용하여 분석하고자 한다. Nusselt수는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$Nu = 2 + 0.76 C_1 Ra^m \quad (5)$$

$$m = \frac{1}{4} + \frac{1}{4 + 8.2 Ra^{0.095}}$$

$$Ra = Gr \cdot Pr$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$$

$$Gr = \frac{L^3 g \rho^2 (T_w - T_\infty)}{\mu^2 T_\infty}$$

$$C_1 = \frac{3}{4} \left( \frac{Pr}{2.4 + 4.9\sqrt{Pr} + 5Pr} \right)^{\frac{1}{4}}$$

수소의 상대농도가 0.50인 상태는 실험결과로부터 구한 촉매표면에서 이론혼합비가 되는  $\alpha_{max}$ 보다 큰 값이므로 수소가 과다한 경우이다. 즉, 표면반응의 발열량은 촉매표면으로 공급되는 산소의

양에 의해 예측할 수 있다. Fig. 7에 전체압력에 따라 변화하는 Sherwood수와 Nusselt수의 비를 실험결과와 비교하였다. 그 결과,  $Sh_H/Nu$ 는 거의 변하지 않으나  $Sh_O/Nu$ 는 전체압력에 따라 증가하여 실험결과를 잘 예측하고 있다. 따라서 촉매표면에서 일어나는 표면반응의 발열량을 질량전달과 열전달의 이론적 해석을 통해 예측할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수소, 산소 및 희석가스인 질소로 이루어진 혼합기체를 이용하여 백금촉매의 표면반응에 미치는 전체압력의 영향에 관해 실험 및 이론적 연구를 수행하였다. 그 결과, 표면반응의 발열량을 나타내는 정상상태에서의 촉매 표면온도( $T_{ss}$ )가 최대가 되는 수소의 상대농도( $\alpha_{max}$ )가 존재함을 알 수 있었다.  $\alpha_{max}$ 는 전체압력에 따라 증가하고, 이 경향을 질량전달을 나타내는 수소와 산소의 Sherwood수에 의해 설명할 수 있었다. 수소의 상대농도가  $\alpha_{max}$ 보다 큰 0.50의 조건하에서  $T_{ss}$ 는 전체압력에 따라 증가하고, 질량전달을 나타내는 Sherwood수와 열손실을 나타내는 Nusselt수의 비에 의해 표면반응에 미치는 전체압력의 영향을 예측할 수 있었다.

#### 후 기

본 논문은 1999년도 인제대학교 학술연구조성비의 지원에 의해 수행된 연구의 일부입니다. 본 연구를 수행함에 있어 많은 도움을 준 東京大學 航空宇宙工學科의 河野通方 교수, 大阪府立大學 機械工學科의 榎本啓士 교수에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

- (1) Ljungstrom, S., Kasemo, B., Rosen, A., Wahnstrom, T. and Fridell, E., Surface Science 216, 63 (1989).
- (2) Ikeda, H., Sato, J. and Williams, F. A., Surface Science 326, 11 (1995).
- (3) Fassihi, M., Zhdanov, V. P., Rinnemo, M., Keck, K. E. and Kasemo, B., J. of Catalysis 141, 438 (1993).
- (4) Nagata, H., Kim, H. M., Sato, J. and Kono, M., Twenty-Fifth Symp. (Int.) on Combustion, 1719 (1994).
- (5) Fujii, T., Honda, T. and Fujii, M., Numerical Heat transfer, 7, 103 (1984).
- (6) Eckert, E. R. G. and Drake, R. M. Jr., Analysis of Heat and Mass transfer (McGraw-Hill), (1972).
- (7) Stull, D. R. and Prophet, H., JANAF Thermochemical Table 3rd ed., U. S. Dept. Commerce, Washington (1986).
- (8) Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, John Willey & Sons, (1964).
- (9) Monchick, L. and Mason, E. A., Transport Properties of Polar Gases, J. Chem. Phys. 35:1676-1697, (1961).