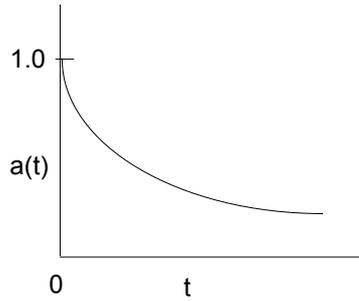


10.7 촉매의 비활성화

이 절에서는 분리형 속도론만을 고려할 것이고 시간 t에 따른 촉매 활성도 a(t)는 새로운 촉매에서의 반응속도에 대한 시간 t동안 사용된 촉매의 반응속도 비로써 정의한다(t=0)

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)} \quad (10-92)$$

촉매가 붕괴하기 때문에 활성도는 시간에 따라 감소한다.



식(10-92)와 식(3-2)를 조합하면, 시간 t동안 사용한 촉매에서 반응물 A의 소멸속도

$$-r'_A = a(t)k(T)f(C_A, C_B, \dots, C_P)$$

a(t) = 촉매 활성도, 시간의존성

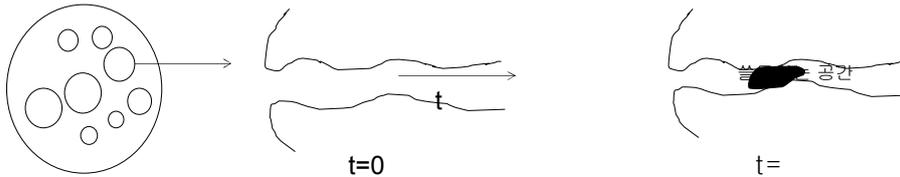
k(T) = 비반응속도, 온도의존성

C_i = 반응물, 생성물 또는 오염물에 대한 기상 농도

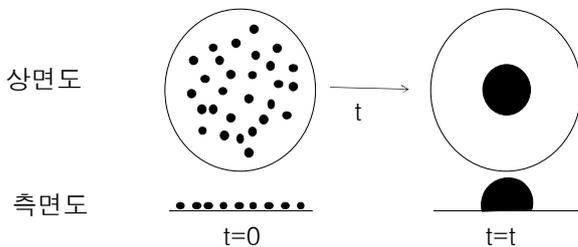
10.7.1 촉매 비활성화의 형태

*소결(노화)에 의한 비활성화

-> 촉매가 고온의 기체상태에 장시간 노출됨으로써 촉매 활성 표면적이 상실됨으로써 촉매의 활성을 잃어버리게 되는것을 소결이라함
(활성을 지니는 표면적은 결정의 응집과 담체 위에 분산되어 있는 금속의 성장에 의한 것이나 촉매입자 내부의 세공이 막히거나 좁혀짐에 따라 상실될 수 있다. 또한 표면 구조의 변화는 표면 재결정화나 표면 결함(활성점)이 형성 또는 소멸됨에 따라 일어날 수도 있다.)



** 소결에 의한 붕괴 : 세공폐쇄



** 소결에 의한 붕괴 : 분산된 금속활성점의 응집

다른 형태의 소결 붕괴 속도식이 존재하더라도 일반적으로 가장 많이 이용되는 붕괴식 하나는 현재 활성도에 대하여 2차인 것이다.

소결붕괴속도식

$$r_d = k_d a^2 = - \frac{da}{dt} \quad (10-97)$$

시간 t=0일때, a=1로 적분하면

소결 : 2차 붕괴

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t} \quad (10-98)$$

소결량은 보통 촉매 S_a의 활성표면적의 향으로 측정된다.

$$S_a = \frac{S_{a0}}{1 + k_d t} \quad (10-99)$$

소결 붕괴상수 k_d는 아레니우스 식을 따른다.

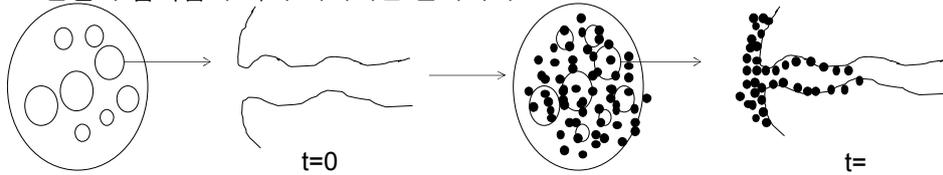
$$k_d = k_d(T_0) \exp \left[\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (10-100)$$

소결을 금속의 녹는점보다 0.3~0.4배 이하의 온도로 유지됨으로써 감소시킬 수 있다.

[예제 10-5] 회분식반응기에서 촉매 붕괴에 따른 전하율 계산
 1차 이성질화 반응
 A -----> B
 는 노화에 의해 붕괴되는 촉매를 사용하여 회분식반응기에서 등온적으로 수행되고 있다. 시간에 따른 전하율에 대한 식을 유도하여라.

***코크스화 또는 오염에 의한 비활성화**

-> 탄화수소와 관련된 반응에서 흔한 현상이다. 이는 촉매의 표면상에서 침적되는 탄: 물질이 침적됨에 따라 나타나는 결과이다.



** 코크스화에 의한 붕괴의 개략도

t 시간 경과 후 표면에서의 실험적 탄소침적량

$$C_c = At^n \quad (10-101)$$

동부 텍사스 경질가스유의 분해반응에 대한 A와 n의 대표적인 값

$$\% \text{ coke} = 0.47 \sqrt{t(\text{min})}$$

활성도와 표면에서의 탄소침적량 사이의 함수 관계

$$a = \frac{1}{C_c^p + 1} \quad (10-102)$$

$$a = \frac{1}{A^p t^{np} + 1} \quad (10-103)$$

텍사스 경질가스유가 7⁰F 합성촉매상에서 짧은 시간동안 분해된 경우 붕괴식

$$a = \frac{1}{1 + 7.6t^{1/2}} \quad (10-104)$$

탄소침적에 의한 비활성화에 대한 활성화도

$$a = e^{-a_1 C_C} \quad (10-105)$$

$$a = \frac{1}{1 + a_2 C_C} \quad (10-106)$$

가능하면, 코크스화는 수소가 풍부한 흐름과 높은 압력(2000~3000kPa)에서 운전됨을 감소시킬 수 있다. 코크스화에 의해 비활성화된 촉매는 일반적으로 탄소를 태워버림으로써 재생할 수 있다.

*피독(촉매독)에 의한 비활성화

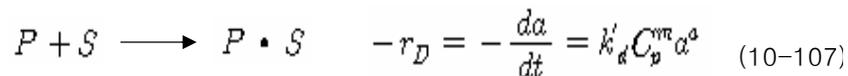
-> 촉매독 분자가 활성점에 비가역적으로 화학흡착하여 주 반응에 이용할 수 있는 활성점의 수를 감소시킴으로써 발생된다. 촉매독 분자 P는 주 반응에서의 반응물 생성물일 수도 있으며, 원료흐름에서 어떤 불순물일 수도 있다.

*원료 흐름에서 피독

-> 석유 원료 물질들에는 처리비용이 너무 많이 들고 촉매의 피독이 시간에 따라 천 일어나는 황, 납, 그리고 기타 다른 성분의 미량의 불순물들이 함유되어 있다. 원료흐름에서 황과 같은 불순물 P가 촉매독으로 작용하는 경우에 반응순서는 다를 수 있다.

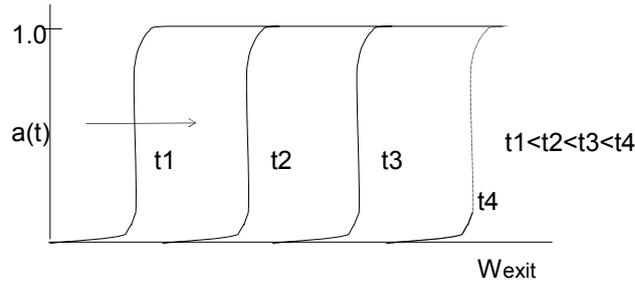
$$\text{주된반응: } \left\{ \begin{array}{l} A + S \rightleftharpoons A \cdot S \\ A \cdot S \rightleftharpoons B \cdot S + C(g) \\ B \cdot S \rightleftharpoons B + S \end{array} \right\} \quad -r'_A = a(t) \frac{k C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

피독반응:



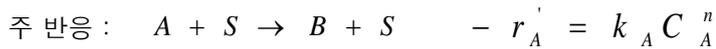
*충전층 반응기

-> 촉매독이 특정 촉매 활성점에 흡착됨으로써 기상으로부터 제거되는, 충전층반응기에서는 비활성화 과정이 충전층을 통과해서 파도의 전면처럼 이동한다. 운전초기에는 반응기 입구 근처에 있는 촉매 활성점들만이 비활성화되는데, 그 이유는 촉매독이 흡착에 의해 기상으로부터 제거되기 때문이다. 그러므로 반응기 하단부에 있는 촉매 활성점들은 영향을 받지 않게 된다. 그러나 시간이 경과함에 따라 반응기 입구 근처의 활성점들은 포화되고, 촉매독들은 기체상태로 흡착되기 전에 아래로 이동하여 활성점 부착되어 그 활성점을 비활성화 시킨다.



충전층에서 활성화도 전면(front)의 이동

***반응물 또는 생성물에 의한 피독**



반응물 중의 하나가 촉매독으로 작용하는 한 예는 루테늄 촉매상에서 CO와 H₂가 반응하여 메탄을 생성하는 반응이다.

$$-r_{CO} = k_a(t)C_{CO}$$

$$-\frac{da}{dt} = r_d = k_d' a(t)C_{CO}$$

일정농도 C_{po}에서 촉매독과 접촉으로 인한 분리형 비활성화 속도론과 공간적 변화가 없는 경우 :

$$-\frac{da}{dt} = r_d = k_d' C_{P_0}^n a^n(t) = k_d a^n$$

1차 붕괴, 즉 n=1일 때에 대하여 이 식의 해는 다음과 같다.

$$-\frac{da}{dt} = k_d a$$

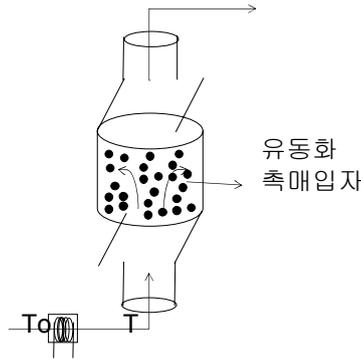
$$a = e^{-k_d t}$$

연속흐름반응기에서 붕괴되는 촉매의 화학적 반응성의 감소를 상쇄하기 위해서는 다섯가지 방법들이 일반적으로 사용된다.

- * 느린 붕괴 - 온도-시간 궤적
- * 중간 붕괴 - 이동층반응기
- * 빠른 붕괴 - 직통수송반응기

10.7.2 온도-시간 궤적

충전층이나 유동층에서 촉매가 붕괴됨에 따라 전환율을 일정하게 유지하는 한 가지 방법 반응기에 들어가는 유입 온도를 지속적으로 증가시키므로써 반응속도를 증가시키는 것



반응속도를 시간에 따라 일정하게 유지하는 방법으로써 유입 온도를 증가시킨다.

$$-r'_A(t=0, T_0) = -r'_A(t, T) = a(t, T) [-r'_A(t=0, T)]$$

1차 반응의 경우

$$k(T_0)C_A = a(t, T)k(T)C_A$$

농도의 변화를 무시하면, 활성화도(a)와 반응속도상수(k)의 곱은 일정하며 t=0와 T₀인 온 비반응속도 k₀와 같다.

$$k(T)a(t, T) = k_0$$

목표는 전환율을 일정하게 유지하기 위하여 온도를 시간에 따라 어떻게 상승시켜야 하는 것이다. 활성화 에너지 E_A의 항에서 k를 대입하도록 아레니우스식을 이용하면

$$k_0 e^{(E_A/R)(1/T_0 - 1/T)} a = k_0$$

1/T에 대해 풀면

$$\frac{1}{T} = \frac{R}{E_A} \ln a + \frac{1}{T_0} \quad (10-115)$$

아레니우스 형태의 온도 의존성에 따르면 붕괴식은 다음과 같다.

$$-\frac{da}{dt} = k_{d0} e^{(E_d/R)(1/T_0 - 1/T)} a^n \quad (10-116)$$

k_{d0} = 온도 T₀에서 붕괴상수, s⁻¹

E_A = 주 반응의 활성화 에너지 kJ/mol

E_d = 촉매반응의 활성화 에너지, kJ/mol

식(10-115)를 식(10-116)으로 대입하여 재정리하면

$$-\frac{da}{dt} = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{E_A} \ln a\right) a^n = k_{d0} a^{(n - E_d/E_A)} \quad (10-117)$$

n ≠ (1 + E_d / E_A) 인 경우에 t=0에서 a=1의 조건으로 적분하면

$$t = \frac{1 - a^{1 - n + E_d/E_A}}{k_{d0} (1 - n + E_d/E_A)} \quad (10-118)$$

식(10-114)를 a에 대하여 풀어서 식(10-118)에 대입하면

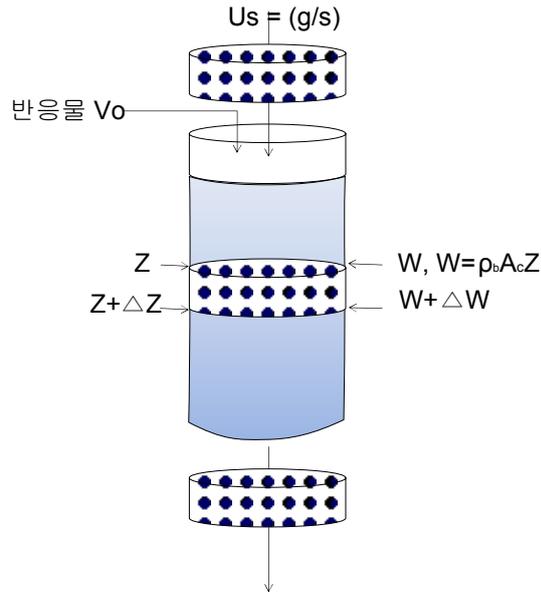
$$t = \frac{1 - \exp\left[\frac{E_A - nE_A + E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]}{k_{d0} (1 - n + E_d/E_A)} \quad (10-119)$$

1차 붕괴의 경우, 시간-온도 궤적에 대한 크리스나스와미(Krishnaswamy)와 키트렐(Kittel) 식[식(10-119)]는 다음과 같이 간단히 된다.

$$t = \frac{E_A}{k_{d0} E_d} \left[1 - e^{(E_d/R)(1/T - 1/T_0)} \right] \quad (10-120)$$

10.7.3 이동층반응기(Moving-Bed Reactor)

중간속도의 촉매 비활성화를 가진 반응에 이용된다. 새롭게 재생된 촉매는 반응기의 상부로 들어가서 밀집된 충전층의 반응기를 통하여 이동한다. 이동중에 탄소 침적이 되고, 반응기에서 공기를 이용해 탄소를 태운다. 재생된 촉매는 공기의 흐름에 의해 분리기에 들어간 다음 반응기에 되돌려진다.



반응기 내의 임의점에서의 조건들이 시간에 따라 변하지 않게 된다. ΔW 에 걸친 반응물 몰수지는 다음과 같다.

$$\begin{bmatrix} \text{입구에서} \\ A \text{의 몰유량} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{출구에서} \\ A \text{의 몰유량} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A \text{의 몰생성} \\ \text{속도} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \text{의 몰축적} \\ \text{속도} \end{bmatrix}$$

$$F_A(W) - F_A(W + \Delta W) + r'_A W = 0$$

ΔW 로 나눈다음 ΔW 를 0에 접근시켜 유량을 전화율의 항으로 나타내면

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A$$

임의 시간 t 에서의 반응속도

$$-r'_A = a(t)k(T)[-r'_A(t=0)] = a(t)[kfn(C_A, C_B, \dots, C_P)]$$

붕괴속도식
$$-\frac{da}{dt} = k_d a^n$$

반응기체가 무게 W 인 촉매를 통하여 병류로 흐르는 반응기 내에서 어떤 점 Z 를 생각: 고체 촉매는 속도 U_s 로 층을 통하여 이동하기 때문에 촉매가 점 z 에 도달할 때 촉매와 기 접촉시간 t 는 다음 식으로 표시된다.

$$t = \frac{W}{U_s} \quad (10-122)$$

미분하면

$$dt = \frac{dW}{U_s}$$

붕괴 속도식과 결합하면

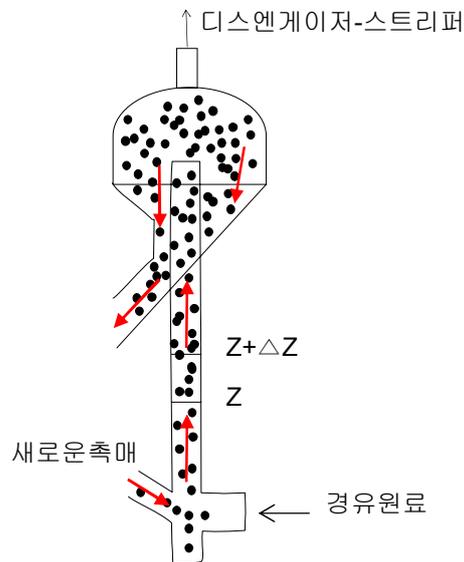
$$-\frac{da}{dW} = \frac{k_d}{U_s} a^n$$

활성도 식은 몰수지식과 결합된다.

$$\frac{dX}{dW} = \frac{a[-r'_A(t=0)]}{F_{A0}}$$

10.7.4 직통수송반응기(Straight-Through-Transport Reactor, STTR)

이 반응기는 촉매 비활성화가 매우 빠르게 일어나는 반응기에 사용된다. STTR은 촉매입자의 탄소침적이 매우 빠르게 발생하는 중질 석유 유분의 분해반응으로부터 가스를 생산하는데 쓰인다. 촉매입자와 원료 반응물은 함께 들어가서 매우 빠르게 반응기를 통과한다. 촉매입자의 벌크밀도는 특히 이동층 반응기보다 작고, 대개 입자들은 기체속도와 같은 속도로 통과되어진다.



반응기 부피의 미분치에서 반응물 A에 대한 몰수지식

$$\Delta V = A_C \Delta z$$

$$F_A|_Z - F_A|_{Z+\Delta Z} + r_A A_C \Delta z = 0$$

Δz 로 나누고 $\Delta z \rightarrow 0$ 으로 극한을 취한뒤 $r_A = \rho_B r_A'$ 로 두면

$$\frac{dF_A}{dz} = r_A A_C = r_A' \rho_B A_C$$

촉매활성도와 전화율 향으로 나타내면

$$\frac{dX}{dz} = \left(\frac{\rho_B A_C}{F_{A0}} \right) [-r_A'(t=0)] a(t)$$

속도 U_p 로 반응기를 통과하는 촉매입자의 경우, 촉매입자가 높이 z 에 도달할 때에 반응기 내에서 체류하는 시간은

$$t = \frac{z}{U_p}$$

시간 t 를 거리 z 의 향으로 치환하면

$$\frac{dX}{dz} = \frac{\rho_B A_C [-r_A'(t=0)] a(z/U_p)}{F_{A0}}$$

몰유량 F_{A0} 은 기체 속도 U_0 , C_{A0} 와 A_C 의 향으로 표시될 수 있다.

$$F_{A0} = U_0 A_C C_{A0}$$

F_{A0} 에 대해 대입하면

$$\boxed{\frac{dX}{dz} = \frac{\rho_B a(z/U_p) [-r_A'(t=0)]}{C_{A0} U_0}}$$