

論文

화학증기침투에 의한 촉매지지체용 C/SiC 복합체 제조에 관한 수치모사 연구

이성주* · 김미현* · 정귀영**

Studies on the Modeling of the Preparation of the C/SiC Composite for catalyst support by CVI

S.J. Lee*, M.H. Kim* and G.Y. Chung**

ABSTRACT

In this research, the mathematical modeling of the formation of SiC layer on the activated carbon was studied to improve the durability and the oxidation resistance of catalyst supports. SiC layer on the activated carbon was formed by permeating SiC from dichlorodimethylsilane(DDS) into pores and depositing while the porous structure was kept. The best conditions of manufacturing the support were found by studying the characteristics of SiC/C which was modelled under various deposition conditions. Changes of the amount of deposition, the pore diameter, the surface area with time were obtained by simulating convection, diffusion and reaction in an isothermal reactor at a steady state. The uniform deposition in the pores of samples was obtained at a lower concentration of the reactant and a lower pressure. Additionally, it was observed that the pore diameter and the surface area have points of inflection at certain times of deposition, because deposition occurred on the inside surface of the pore at first and then on the outside surface of the particle.

초 록

본 연구에서는 촉매지지체의 내구성과 내산화성을 향상시키기 위해 활성탄소에 SiC층을 형성하는 것에 관한 수치모사가 수행되었다. 이염화이메틸규소(DDS)로부터 탄화규소를 활성탄소 기공의 내부에 침투 증착시켜 기공성 구조를 유지하면서 활성탄소에 SiC층이 형성된다. 여러 다른 증착 조건에서 모사된 탄화규소의 물성을 연구함으로써 지지체 제조의 최적 증착 조건을 결정하였다. 정상상태하의 등온 반응기 안에서 대류, 확산 및 반응을 모사하여 시간의 경과에 따른 증착량, 기공 반경, 표면적의 변화 등을 구하였다. DDS의 농도가 낮고 반응압력이 작을수록 시료 기공내에 고른 증착이 얻어졌다. 또한 기공내부 증착에서 입자외부 표면 증착으로 바뀌므로 기공직경과 표면적들이 어느 시점에서 변곡점을 갖는 것이 관찰되었다.

* 홍익대학교 화학공학과 대학원

** 홍익대학교 화학공학과 부교수

1. 서 론

일반적으로 메틸염화규소와 수소의 반응으로부터 탄화규소의 증착이 얻어진다. 본 연구에서는 이염화이메틸규소(DDS, Dichlorodimethylsilane, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$)로부터 탄화규소를 활성탄소 기공의 내부 표면에 침투 증착시켜 기공성 구조를 유지하면서 탄소체에 SiC층의 보호막을 형성하는 것에 관한 수치모사 연구가 수행되었다. SiC층을 형성함으로써 촉매지지체로서의 활성탄소의 단점을 보완하여 내산화성과 강도를 증진시키고자 하는 것이다.

유동층 반응기에서 행한 화학증기침투(CVI, Chemical Vapor Infiltration)의 수학적 모델을 통해 침투 공정을 예측할 수 있으며, 여러 증착 조건에서 탄소/탄화규소 복합체의 증착 양상을 예측함으로써 지지체 제조의 최적 증착 조건을 결정하는데 도움을 줄 수 있는 것이다.

수치모사를 통한 증착 반응의 여러 변수들의 영향을 관찰할 수 있다. 또한 시료내 각 공간에서 반응물의 물질수지식을 세워 농도를 계산함으로써 증착에 의해 시료 각 부분의 치수가 시간에 따라 어떻게 변하는지 예측할 수 있다. 그리하여 시료 표면적, 기공도, 증착량의 시간에 따른 변화를 예측할 수 있는 것이다.

본 연구에서는 수직의 유동층 반응장치에서의 증착에 대한 수치모사를 농도와 압력을 변화시키면서 수행하였다. 균일한 증착을 얻기 위해서는 활성탄소 표면에서 일어나는 증착 반응속도에 비해 가스 반응물이 시료내 기공 내부로 확산해 가는 속도가 빨라야 하는데 이러한 조건은 저압, 저온, 저농도 등이다. 따라서, 반응 온도를 일정하게 두고 농도와 압력을 변화시키면서 증착이 어떻게 진행되는가를 관찰하였다.

2. 이론적 배경

촉매지지체로서 활성탄소는 산소, 수소와 민감하게 반응하기 때문에 그 사용에 있어서 제한을 받아왔다 [1]. 활성표면에서 산소의 흡착과 CO/CO_2 의 탈착이 일어나서 탄소지지체가 연소되기 때문이다 [2]. 또한 수소 분자도 활성탄소와의 반응성은 낮으나 탄소의 메탄으로의 변환(hydro-gasification)을 촉진시킨다. 금속 촉매에 의해 촉진되어 분리된 수소가 표면에 흡착되어 메탄을 형성하거나, 고온에서 탄소가 금속 결정에

녹아들어 가스-금속 경계면으로 확산해 가서 수소와 반응하여 메탄을 형성하는 것이다.

산소의 활성탄소와의 반응성은 탄소 표면을 변형시켜 산화되기 쉬운 표면을 줄이는 방법으로 제어할 수 있다. 활성표면적을 줄임으로써 산소에 대한 내성을 증가시키는 것이다. 활성표면적을 줄이는 것은 열처리나 금속 인산염, 염화물의 함침에 의해 이루어질 수도 있으며 [3,4] 이러한 방법들로 어느 정도까지 산소에 대한 내성을 향상시킬 수 있다.

한편, 탄화규소는 경도가 높고 내열성, 열전도성이 우수하다. 또한 고온에서 산화에 대한 저항성 및 불활성이 좋다. 따라서, 탄소재료에 보강시켜 개선된 복합재료를 만드는데 이용되며 이러한 재료들은 전극재, 생체 재료, 고온구조재료로서 널리 이용되고 있다. 이러한 성질들 때문에 탄화규소가 증착된 활성탄 복합체는 이상적인 촉매지지체가 될 수 있는 가능성이 있다.

촉매 제조에 있어서 촉매지지체의 내구성과 내산화성은 선행 해결되어야 할 과제이다. 그리고 활성상이 균일하게 분산될 수 있는 촉매지지체가 필요하다. 기공성 촉매지지체의 제조에 있어서 활성 물질이 노출되도록 열린 기공을 가진 촉매가 얻어져야 한다. 그리하여 기지 물질이 균일하게 증착되어 고표면적을 얻고 활성탄 기공속에서의 보다 균일한 증착을 위해서 유동층반응기가 사용된다 [5].

세라믹 복합재료를 제조하는 CVI기술이 본 연구에 그대로 적용될 수 있다는데 그 의미가 크다 하겠다. 일반적으로 탄화규소의 증착에 의한 복합재료는 CVI를 이용하여 탄화규소로 가능한 한 조밀하게 채움으로써 만들어진다. 이와는 달리 본 논문에서는 기공을 그대로 유지하면서 기공 표면에 탄화규소를 고르게 증착시키는 연구가 수행되었다. 그러나 두 연구에서 활성탄의 내부와 외부에 균일한 증착을 위해 증착을 서서히 시켜야 한다는 점에서는 동일하다.

기공이 불균일하게 메워지는 것을 막기 위해 CVI 공정은 반응물의 물질 전달에 의해서가 아닌 증착 반응에 의해 제한되어야 한다. 그러므로 본 수치모사 연구에 있어서 증착 속도를 아는 것이 중요하다.

본 연구에서는 반응 가스가 활성탄내 기공으로 확산하여 기공 벽과 반응기 벽에 증착이 일어나는 과정에 대해 수치모사가 수행되었다. 반응기 전체가 수치모사의 대상이며 시료 외부의 반응 가스 농도가 가스 진행 방향을 따라 변한다. 또한 반응 가스가 활성탄 내부로 확산하여 들어갈 때 농도 구배가 생긴다. 전체적인 증

Table 1. Characteristics of Activated Carbon Used in the Modeling

	20-40 mesh
sample weight (g)	0.406
weight of a activated carbon (g)	0.0001
radius of a activated carbon (cm)	0.042
initial pore diameter (μm)	0.022
surface area per unit weight (m^2/g)	114.8
maximum floating height (cm)	22.1
initial porosity	0.39
number of carbon per unit volume (F)	83.3

Table 2. Reaction Conditions Used in the Numerical Modeling

temperature	950 $^{\circ}\text{C}$
flow rate of the carrier gas at 25 $^{\circ}\text{C}$	500 cm^3/min
diffusion coefficient	236 cm^2/min
reactor radius	1.1 cm
reactor length	100 cm

착 반응은 증착이 가능한 표면에서 반응물 농도에 대해 1차로 반응한다고 가정하였다[6,7]. 정상 상태하에서 활성탄 주위의 가스상에서와 활성탄 입자의 기공내에서의 반응물 DDS에 대한 물질수지식, 증착에 의한 기공 반경 변화식, 표면적 변화식, 증착량 변화식들을 세워 유한차분법으로 계산하였다. 20-40 mesh 크기의 활성탄에 대해 연구되었고, 이들에 대한 특성치가 Table 1에 나열되어 있다. 수소가스를 운반가스로하여 DDS가 반응기로 이동되는데 전체유량은 500 ml/min이며, 수치모사에 사용된 반응조건이 Table 2에 나타나 있다. 변수로서 DDS농도는 3, 5, 7, 9%, 반응압력은 7, 10, 20, 40 torr에서 수치모사가 수행되었다.

3. 수치모사

3.1 모델설정

기공내에 매트릭스를 증착시키는 것에 대한 수치모

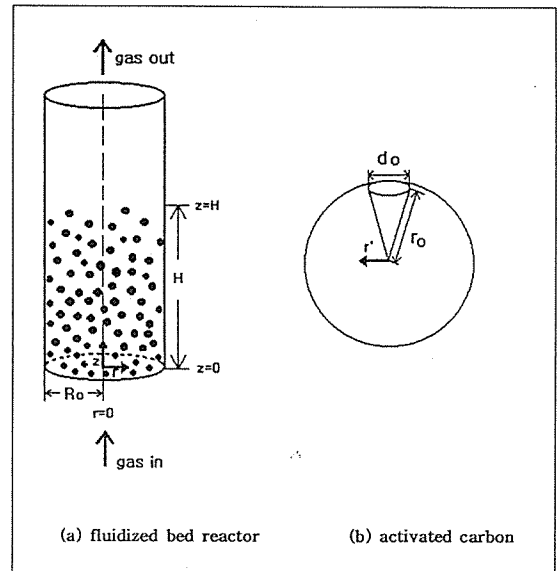


Fig. 1. Schematic diagrams of the fluidized bed-CVI reactor and the activated carbon used in the simulation

사는 증착반응이 포함된 물질수지의 미분방정식과 기공 직경의 시간에 대한 변화식을 풀어서 수행되었다.

본 논문의 수치모사에 사용된 모형도는 Fig. 1과 같다. 유동층 증착반응기는 실린더형의 석영관으로 이곳에 활성탄 입자들이 적재되어 있다. 반응가스는 아래서부터 위로 흘러가고 활성탄내 기공으로 확산해 들어가면서 기공의 벽에 증착이 일어난다. 가스가 흐르는 축방향을 z-방향, 축에서 양 옆 실린더벽으로의 방향을 r-방향, 각 시료에 있어서 기공 내부에서 외부로의 방향을 r'-방향이라고 하였다. 실린더의 반경은 R_0 이고, 반응가스가 들어오는 실린더의 맨 아래부터 시료가 뜨는 곳까지의 높이가 H이다. 시료의 직경은 r_0 , 시료 기공의 직경은 d_0 이다. 가스상에서 반응물의 농도를 C_A , 시료 기공 내부에서 반응물의 농도는 C_{Ar} 라 표기하였다.

본 수치모사에서 설정된 가정은 다음과 같다. Fig. 1에서 보듯이 유동층 증착반응기의 밑부분은 실제로는 원추형이나 원추 부분이 석영관의 전체 길이에 비해 작으므로 무시하여 전체 반응기를 실린더형으로 보았다. 또한 활성탄 입자들은 구형으로 균일한 반지름을 가진다고 가정하였고, 입자들의 평균 반지름을 사용하였다. 반응기안은 위치에 관계없이 등온이다.

반응기내에 z-방향의 대류가 있으며, 시료와 벽면으로의 증착반응이 일어난다. 반응가스가 입구에서 출구

까지 동일한 선속도로 이동하므로 θ -방향의 농도 구배는 없고, z -방향과 r -방향으로의 농도 구배가 존재한다. 시료내의 기공에서는 시료 표면으로부터 중앙으로의 r' -방향의 농도 구배에 의한 물질확산만이 존재한다. DDS의 열분해 반응은 1차 반응이다.

증착이 일어나는 곳은 실린더의 내벽, 활성탄의 기공 내벽과 표면이다. 활성탄 기공에서 반응가스가 r' -방향으로 확산해 가며 기공 벽에 증착반응이 일어남에 따라 기공의 직경이 작아진다. 기공 벽에 증착반응이 일어나는 동안 활성탄 중앙에서 표면으로 갈수록 즉 r' -방향을 따라 반응물의 농도는 증가한다. 그러나 기공 입구의 직경이 작아져서 기공이 막히면 활성탄 기공 내부에서의 DDS에 의한 증착은 더 이상 일어나지 않으므로 기공 내부의 증착량 증가는 무시하고 활성탄 표면에서의 증착만을 고려하였다.

3.2 물질수지

정상상태하에서 반응기 안에서의 반응물에 대한 물질 수지식은 반응가스의 진행 방향을 따라 활성탄이 유동하는 구간에서 실린더 벽으로의 증착과 활성탄에의 증착 두 가지에 대한 물질수지식을 생각할 수가 있다.

반응가스 진행방향을 따라 활성탄 유동 구간에서 가스상의 DDS에 대한 물질수지식은 다음과 같이 구해진다.

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_{Ar}) - F \frac{\pi d^2}{4} N_p J_{Ar'} \Big|_{r'=r_0, z, r} - F (4\pi r_0^2 - \frac{\pi d^2}{4} N_p) k_r C_A = 0 \quad (1)$$

$$\text{b.c.1} \quad \text{at } z=0, \quad C_A = C_{A_0} \quad (2)$$

$$\text{b.c.2} \quad \text{at } z=H, \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$$\text{b.c.3} \quad \text{at } r=0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

$$\text{b.c.4} \quad \text{at } r=R_0,$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + \frac{1}{\Delta r} J_{Ar} \Big|_{R_0} - \frac{F}{2} \left(\frac{\pi d^2}{4} N_p J_{Ar'} \Big|_{r'=r_0, z, r} \right)$$

$$-\frac{F}{2} (4\pi r_0^2 - \frac{\pi d^2}{4} N_p) k_r C_A - \frac{1}{\Delta r} k_r C_A = 0 \quad (5)$$

$$\text{여기서 } N_{Az} = v_z C_A + J_{Az}, J_{Az} = -D_m \frac{\partial C_A}{\partial z}, J_{Ar} = -D_m \frac{\partial C_A}{\partial r},$$

$$J_{Ar'} = -D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r'} \text{를 의미한다. } F \text{는 단위부피당 활성}$$

탄의 개수이고, N_p 는 입자 하나에 있는 기공의 개수로써 기공측정장치로 측정된 기공도로부터 구한 값으로 하였다. R_0 와 r_0 는 각각 실린더의 내부반경과 활성탄 입자의 반경을 나타낸다. d 는 시간에 따라 변하는 기공의 직경이고 k_r 은 반응속도 상수이다. 식(1)은 반응가스가 z -방향으로 대류에 의해 전달되며, 실린더 벽에 증착이 일어나 농도 구배가 생기어 z -방향과 r -방향으로 물질의 확산이 일어나는 것을 나타낸 물질수지식이다. 실린더의 입구($z=0$)에서의 반응가스 농도는 초기 농도로 하였다. 수치모사에 사용된 시스템은 활성탄의 최고 부유 높이 H 까지로 하였고 그 이상에서의 농도 구배는 없다고 가정하였다. 따라서 실린더의 출구($z=H$)에서의 경계조건은 식(3)과 같이 나타낼 수 있다. 실린더의 벽($r=R_0$)에서의 경계조건은 증착반응을 첨가하여 식(5)와 같이 나타내었다.

기공이 막힌 후의 물질수지식은 다음과 같다.

$$-\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_{Ar}) - F 4\pi r_s^2 k_r C_A = 0 \quad (6)$$

기공이 막힌 후에는 더 이상 내부에 증착이 일어나지 않고 활성탄 표면에 증착이 일어나 입자의 반지름이 증가한다. 이 때 시간에 따라 변하는 활성탄의 반지름을 r_s 라고 하였다. 경계조건은 기공이 막히기 전과 같고 $r=R_0$ 에서의 식만 다음과 같이 나타내어진다.

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + \frac{1}{\Delta r} J_{Ar} \Big|_{R_0} - \frac{F}{2} (4\pi r_s^2) k_r C_A - \frac{k_r C_A}{\Delta r} = 0 \quad (7)$$

활성탄 입자 내부에서 DDS 농도에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_{r'}) - \Omega k_r C_{Ar} = 0 \quad (8)$$

$$\text{b.c.1} \quad \text{at } r=0, \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

$$\text{b.c.2} \quad \text{at } r=r_0, C_{Ar} = C_A \quad (10)$$

여기서 Ω 는 활성탄내 단위부피당의 표면적을 나타낸다. 활성탄 내부에서는 기공 내부 r' -방향으로의 확산과 기공 벽에의 증착반응이 포함된다. 경계조건으로 활성탄 기공 입구의 농도는 활성탄과 접해 있는 기상에서의 DDS 농도와 같다는 것이 사용되었다.

가스상에서의 유효확산계수 D_{ep} 는 다음의 식으로 나타낸다[6].

$$D_{ep} = \varepsilon_p^2 D_{mk} \quad (11)$$

여기서 ε_p 는 활성탄 입자의 평균 기공도를 나타낸다. 활성탄 기공에서의 증착반응에 의해 기공의 직경이 감소하면서 기공도가 작아지므로 확산계수가 변하게 된다. 활성탄내 기공의 크기가 매우 작고, 온도는 높고, 압력은 낮기 때문에 Knudsen 확산이 중요하다. 그러므로 D_{mk} 는 분자확산계수와 Knudsen 확산계수의 조합으로 얻어졌다. 분자확산계수 D_m [cm²/min]은 Chapman-Enskog식[8]으로부터 추정되었고, Knudsen 확산계수 D_k [cm²/min]는 다음 식으로부터 계산되었다.

$$D_k = 2.91 \times 10^5 d \left(\frac{T}{M_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

여기서 T 는 온도[K]이고, M_m 은 DDS의 분자량[g/mol]이고, d 는 확산되어가는 기공의 평균 직경[cm]이다.

3.3 시료 치수의 변화 및 증착량

반응물 DDS의 물질수지식으로부터 농도 분포를 구한 후 Δt 동안의 기공의 직경변화와 그로부터 증착량과 단위부피당 표면적을 구하였다.

증착 전 활성탄 입자내 기공의 형태는 밑면이 직경이 d_0 인 원형이고 높이가 r_0 인 원추형이며 기공의 개수는 활성탄내 어느 r -위치에서나 일정하다고 가정하였다. 활성탄 기공내의 농도 $C_{A(i,j,k)}$ 를 이용하여 반응시간에 따른 활성탄 기공의 직경 $d_{(i,j,k)}$ 의 변화가 다음과 같이 구해진다.

$$\frac{dd_{(i,j,k)}}{dt} = -\frac{2qM_mk_r}{\rho_m} C_{A(i,j,k)} \quad (13)$$

여기서 q 는 한 분자의 DDS로부터 한 분자의 SiC가 생성되므로 1이다. M_m 과 ρ_m 은 각각 SiC의 분자량과 밀도이다.

기공이 막힌 후에는 활성탄 표면에 증착이 일어나므로 시간에 따라 입자 반지름 r_s 는 다음과 같이 변한다.

$$\frac{dr_s}{dt} = \frac{qM_mk_r C_A}{\rho_m} \quad (14)$$

입자의 (i,j) 위치에 있는 활성탄 입자 1개의 증착량(DPT)과 단위부피당 표면적(Ω)은 다음과 같이 구해진다.

$$\text{DPT}_{(i,j)} = \sum_{k=1}^N \frac{\pi(d_0^2 - d_{(i,j,k)}^2)}{4} \rho_m \Delta r N_p \quad (15)$$

$$\Omega_{(i,j,k)} = \frac{d_{(i,j,k)} N_p}{4r_s^2} \quad (16)$$

기공이 막힌 후에 증착량은 시료 표면의 증착량이 더해져서 다음과 같이 나타내어진다.

$$\text{DPT}_{(i,j)} = \sum_{k=1}^N \frac{\pi(d_0^2 - d_{(i,j,k)}^2)}{4} \rho_m \Delta r N_p + \frac{4}{3} \pi(r_s^3 - r_0^3) \rho_m \quad (17)$$

또한 기공이 막힌 후 표면적은 기공 내부 면적은 무시하고, 시료의 겉면적($=4\pi r_s^2$)으로만 구해진다.

시료의 기공도는 초기 기공도에서 아래 식으로 구해진다.

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{p0} \frac{(d_0^2 - d_{(i,j,k)}^2) N_p}{16r_s^2} \quad (18)$$

3.4 계산과정

유동층 반응기내에서 반경 R_0 와 최대 부유높이 H 로 이루어진 실린더 공간에 대해서 고려되었다. 얻어진 식들은 무차원 농도 $A(=C_A/C_{A0})$ 와 $B(=C_{Ar}/C_{A0})$, 무차

원 길이 $\eta(=z/H)$, $\xi(=r/R_0)$, $\zeta(=r'/r_0)$ 를 이용하여 무차원화 시켰다. z -방향, r -방향을 따라 각각 10개의 구간으로 나누고, 활성탄 표면으로부터 중앙으로의 r' -방향도 마찬가지로 10개의 구간으로 나누었다. 그런 후 유한차분법으로 계산하였다.

먼저 가스상에서의 농도분포를 식(6)으로부터 구하고, 활성탄 표면과 접한 농도를 이용하여 활성탄내에서의 농도분포를 구하였다. 허용오차 범위를 0.01%로 하여 반복 계산을 하였다. 그런 후 식(13)으로부터 기공 직경의 변화를 구하고 이로부터 증착량, 표면적, 기공도를 구하였다.

이렇게 시간 t 에서의 농도분포 계산이 끝나면 다시 식(6)을 이용하여 $(t+\Delta t)$ 에서의 새로운 농도분포를 계산하였다. Δt 시간 동안에도 증착이 일어나서 시료의 치수는 계속 변하지만 그 변화가 지극히 미미하므로 준정상상태라고 가정하였다.

기공이 막힌 후에는 식(14)를 이용하여 시간에 따른 활성탄 입자 반지름 r_s 의 변화를 구하였다. 그리고 식(17)로부터 기공이 막힌 후의 증착량을 계산하고, 시료의 겉 표면적만으로 전체 표면적을 구하였다.

각 시료에 대한 물성치는 Table 1에 나타나 있고, 수치모사에 이용된 반응조건들이 Table 2에 나타나 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 반응기 위치에 따른 증착양상

수치모사에 의해 시간에 따른 반응기내에서의 농도 분포와 기공도를 예측하였다.

시료로의 확산과 증착반응에 의해 DDS농도가 감소하므로 반응기 내에 농도구배가 존재하게 된다. Fig. 2는 반응기안에서의 무차원화시킨 농도분포를 z -방향에 대하여 시료 부유 높이인 H 까지 나타낸 것이다. 반응시간이 8 hr정도까지는 반응기내 농도 기울기가 감소하다가 8 hr이 지난 이후에 그래프상에서는 미세하지만 다시 증가하는 경향을 보이기 시작하였다. 반응물이 활성탄 기공벽에 증착되면서 반응물이 증착할 수 있는 표면적이 줄어들게 된다. 따라서 시간에 따라 증착량은 감소하고, 반응기 출구쪽의 농도가 증가해 농도 기울기가 감소하게 되는 것이다. 이 후 시료의 기공이 막히면 입자의 겉표면에만 증착이 시작되고, 이 때 가장 적은 표면적을 가지게 된다. 그러나, 입자의 표면에 계속되는

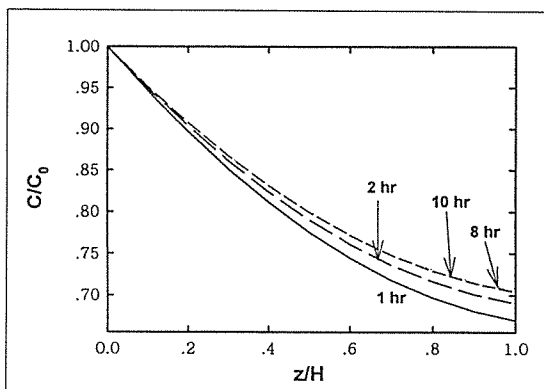


Fig. 2. Changes of the dimensionless concentration of DDS in the gas phase along the axis of the cylindrical reactor at different reaction times. Reaction conditions: DDS 5%, 10 torr, 20-40 mesh activated carbon, $k_s=10$ cm/min

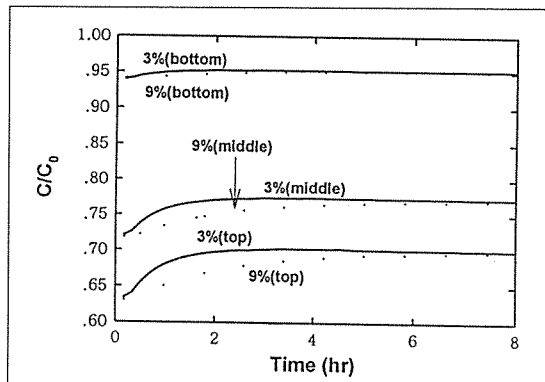


Fig. 3. Changes of the dimensionless porosity of particles along the axis of cylinder at different reaction times. Reaction conditions: DDS 5%, 10 torr, 20-40 mesh activated carbon

반응물의 증착으로 인해 조금씩 그 면적이 커지면서 증착량이 다시 증가하게 되어 농도 기울기가 작지만 다시 증가하게 되는 것이다.

Fig. 3은 20-40 mesh 활성탄을 사용하고 반응압력을 10 torr, DDS의 반응농도를 5%로 두었을 때의 수치모사 결과로서 z -방향에 대하여 시료 부유 높이인 H 까지에 위치한 활성탄에 대해 초기 활성탄의 기공도에 대한 반응 중의 기공도의 비를 나타낸 그래프이다. 반응이 시작됨에 따라 반응기 입구쪽에 위치한 활성탄의 기공도가 적은 값을 갖다가, 6 hr경부터 반응기 입구에 가까운 활성탄의 기공이 막히기 시작하고, 결국 8 hr경에 반응기의 위치에 상관없이 모든 활성탄의 기공이 막혀 0.791이란 거의 일정한 값을 가지게 됨을 보여준

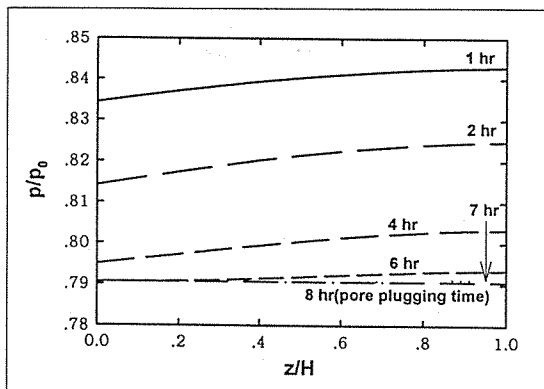


Fig. 4. Changes of the dimensionless concentration of DDS in the gas phase at different positions of cylinder and different DDS concentrations. Reaction conditions: 10 torr, 20-40 mesh activated carbon, $k_r=10$ cm/min

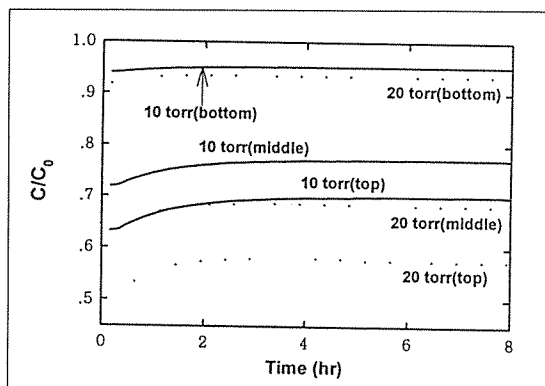


Fig. 5. Changes of the dimensionless concentration of DDS in the gas phase at different positions of the cylindrical reactor and different pressures. Reaction conditions: DDS 5%, 20-40 mesh activated carbon, $k_r=10$ cm/min

다. 이는 Fig. 2의 결과와 일치한다고 볼 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5에서는 반응 시간에 따른 반응기내 반응물의 농도가 반응농도와 반응압력에 따라 어떤 경향을 가지는지를 반응기 위치에 따라 나타내었다. Fig. 4에서는 10 torr의 동일한 반응압력 조건에서 DDS 3%일 경우가 9%일 때 보다 더 빨리 반응기내 농도가 바뀌는데 이는 반응농도가 낮을 때 기공 내부로 더 많은 확산이 일어나서 더 많은 증착이 일어나고 표면적이 더 빨리 줄어들기 때문이다. Fig. 5는 반응압력에 따른 반응기 각 위치에서의 농도의 시간에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 반응압력이 낮을 때 농도가 더 빨리 바뀌는데 이 역시 반응압력이 낮을 때 반응물이 활성탄 내부로 더 많이 확산해가서 기공 입구와 기공

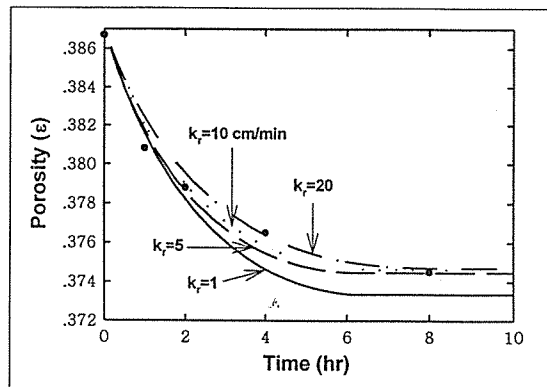


Fig. 6. Changes of the porosity of a sample with reaction time at different reaction rate constants. Reaction conditions: DDS 5%, 10 torr, 20-40 mesh activated carbon

깊숙한 곳의 농도차가 적어 기공내 균일한 증착이 일어남에 따라 활성탄 기공에 증착되는 양이 많기 때문이다.

반응기내 농도는 반응 초기에 크게 증가하다가 차츰 아주 미세하게 증가한다. 이는 반응 초기에 원추형의 활성탄 기공내벽에 반응물이 증착되면 기공 내부 표면적이 갑자기 감소하기 때문에 나타나는 결과라고 하겠다. 또한 동일한 반응조건일 때 반응기 위치에 따라 기공 내부 표면적이 급격히 줄었다가 서서히 증가하는 시점이 2시간 경에서 비슷하게 나타나는 것은 z-방향의 온도기울기가 크지 않기 때문이다.

Fig. 6은 반응속도 상수에 따른 기공도의 경향을 보여주고 있다. 그래프에서 보면 급격히 기공도가 줄다가 서서히 감소하는 부분이 기공이 막히기 시작하는 시점인데, 반응속도 상수가 크기 때문에 더 빠른 시간내에 활성탄의 기공이 막히게 되는 것이다. 반응속도 상수가 적을 때 기공도가 더 급한 기울기로 감소하고 최종적인 기공도 또한 훨씬 적게 나타났다. 이는 반응속도 상수가 작을 때 활성탄 기공내 농도기울기가 적어 상대적으로 균일한 증착이 일어남을 보여주는 것이다.

4-2. 반응 변수에 따른 증착양상

반응농도와 반응압력에 따른 증착량 비교가 Fig. 7과 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 7에서 보면 반응농도가 높을수록 증착량이 빨리 증가하는 현상을 보이고 있다. 이 그래프 상에서는 확실치는 않으나 시료 겉표면 증착으로 바뀌기 전까지의 증착량은 농도가 낮을 때 더 크다. Fig. 8에서도 반응시간이 4시간일 때 DDS농도

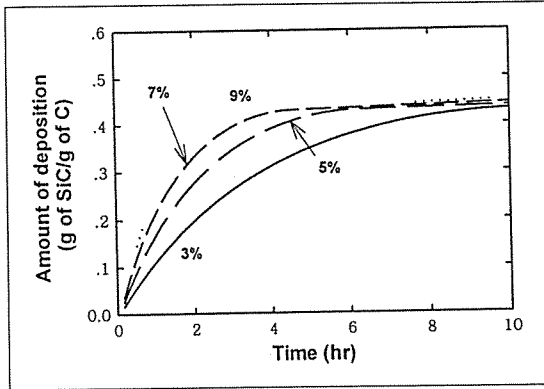


Fig. 7. Changes of the amount of SiC deposit with reaction time at different DDS concentrations. Reaction conditions : 10 torr, 20-40 mesh activated carbon, $k_r=10$ cm/min

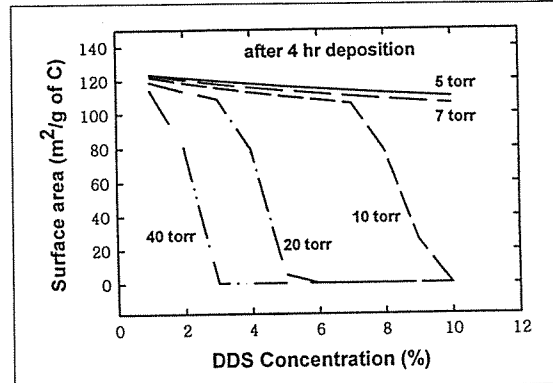


Fig. 9. The surface area of the sample versus DDS concentration at different pressures. Reaction conditions: $t=4$ hr, 20-40 mesh activated carbon, $k_r=10$ cm/min

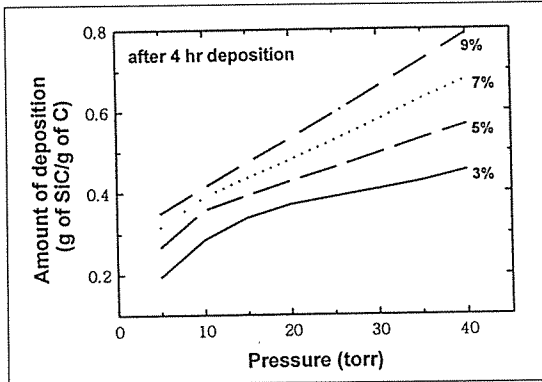


Fig. 8. The amount of SiC deposit versus the pressure at different DDS concentrations. Reaction conditions: $t=4$ hr, 20-40 mesh activated carbon, $k_r=10$ cm/min

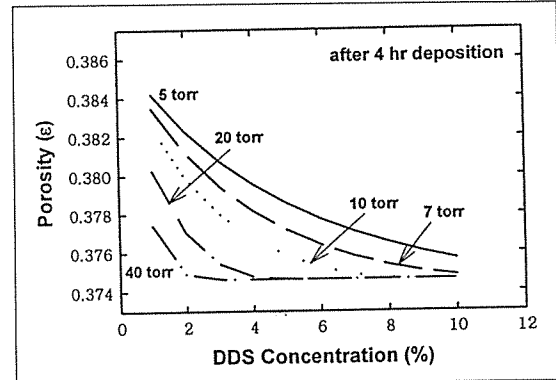


Fig. 10. The porosity of the sample versus DDS concentration at different pressures. Reaction conditions: 5 torr, $t=4$ hr, 20-40 mesh activated carbon, $k_r=10$ cm/min

에 따른 SiC입자의 증착량을 나타내고 있다. 3%와 5%일 때는 4시간의 반응시간까지 낮은 압력에서 아직 기공이 막히지 않다가 압력이 증가하면 기공이 막혀 겉표면 증착으로 바뀌므로 곡선의 기울기가 변화하는 것을 보이고 있다. 그러나, 7%와 9%일 때는 반응 4시간 전에 이미 기공이 막혀 겉표면 증착을 하고 있으므로 압력을 높혀도 곡선의 기울기가 변하지 않는 것이다.

반응압력이 여러 농도에서는 어떠한 경향을 보이게 되는 지가 Fig. 9와 10에 나타나 있다. Fig. 9는 증착 반응시의 입구에서의 반응물 농도와 반응압력 변화에 따른 표면적 변화를 나타내고 있다. 증착 초기에 증착은 주로 기공 벽에 일어나므로 증착이 진행됨에 따라 기공의 공간이 줄어들고 표면적도 줄어들게 된다. 농도

가 낮을수록 압력이 낮을수록 기공벽에의 균일한 증착이 이루어지면서 표면적이 서서히 줄어들게 된다. 반응시간이 4시간 지났을 때 반응물 농도가 낮으면 기공벽에 균일한 증착이 일어나면서 표면적이 적게 감소하다가, 10 torr보다 높은 압력이 되면 4시간 반응시에는 이미 기공 입구가 막혀 겉표면 증착이 진행되므로 표면적이 급격히 감소하는 현상을 보이고 있다. 그러나 상대적으로 낮은 압력인 5 torr, 7 torr에서는 농도가 DDS 10%까지 증가해도 4시간의 반응시간까지 기공 입구가 막히지 않았다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 9에 나타난 표면적 변화 현상은 증착속도와 확산저항의 관계에 의해 설명되어질 수 있다. 낮은 압력과 낮은 농도에서는 활성탄 기공 내부로의 확산속도가 기공 표면의 반응속도와 크게 차이가 적어 기공입구와

기공내부에 비교적 균일한 증착이 진행되면서 기공 표면적이 서서히 줄어들면서 최종 기공도는 적게 남는다. 그러나, 높은 농도와 높은 압력에서는 기공 내부로의 확산속도보다 기공내부 표면에서의 반응속도가 커서 결과적으로 기공입구와 기공내부의 농도차가 크게 되고 기공내부에 증착이 충분히 일어나기 전에 입구가 막히게 되므로 표면적이 급격하게 떨어지면서 최종 기공도가 크게 남는다.

Fig. 10에서는 4시간 증착 반응 후의 반응농도와 반응압력 변화에 따른 활성탄의 기공도를 나타내고 있다. 그래프는 반응물 DDS의 농도가 증가함에 따라 4시간 반응후의 기공도가 감소하다가 입구가 막힌 경우에는 4시간 반응후의 기공도가 일정하게 됨을 보여주고 있다. 그리고, 낮은 압력과 낮은 농도에서 반응 4시간 까지 입구가 막히지 않고 조밀한 증착이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 즉, 10 torr의 수치모사 그래프에서는 DDS농도가 8%이면 반응 4시간 때에 기공 입구가 막혀 일정한 기공도를 유지하고 있음을 나타낸다.

5. 결 론

유동층 등온반응기에서 20-40 mesh의 활성탄에 CVI에 의한 수소와 DDS의 반응을 통한 탄화규소의 증착에 대해 수치모사 연구가 수행되었다. 본 수치모사를 통하여 증착 후 활성탄의 기공도, 표면적, 증착량 변화를 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응기내 반응물의 농도분포 곡선의 기울기는 활성탄 기공벽에의 증착에서 겉표면 증착으로 바뀌기까지는 크게 증가하다가, 겉표면 증착으로 바뀐 후에는 아주 미세하게 감소하게 됨을 알 수 있었다.

2. 활성탄 기공내의 농도변화와 치수변화를 예측하였으며, 그로부터 증착량이 계산되었다. 반응속도 상수가 작을 때 큰 증착량을 가지는 것은 활성탄 기공 내부로의 확산속도가 반응속도보다 크기 때문이다.

3. 수치모사를 통하여 기공이 막힘으로 인한 기공 내부로의 증착이 끝나고 활성탄 겉표면에서 증착이 일어나는 시점을 알 수 있었다.

4. C/SiC복합체가 촉매담체로 이용되기 위해서는 보다 낮은 농도와 낮은 기지물질의 농도로 증착시키면서 시료의 기공 입구가 막히기 전에 반응을 끝냄으로써 고표면적을 유지하는 것이 중요하다 하겠다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구 연구비지원 971-1104-025-2에 의하여 수행된 연구의 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Moene, R., Application of Chemical Vapour Deposition in Catalyst Design, 1st Ed., Delft Univ. Press, 1995, pp.59-86.
2. Laine, N.R., Vastola, F.J., and Walker, P.L., "The Importance of Active Surface Area in the Carbon-Oxygen Reaction", J. Chem. Phys., Vol.67, 1963, pp.2030-2034.
3. Murdie, N., Hippo, E.J., and Kowbel, W., "The Effect of Acid Treatments on Subsequent Reactivity of Carbon-Carbon Composites", Proc. Carbon '88, Internat. Carbon Conf., 27(3), 1988, pp.331-336.
4. Vast, P., Palavit, G., Montagne, L., Boulliez, J.L., and Cordier, J., Proc. Carbon '88, Internat. Carbon Conf., 1988, pp.582.
5. Moene, R., Kramer, L.F., Schoonman, J., Maakkee, M., and Moulijn, J.A., Scientific bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 4th Ed., Vol.1, Louvain-la-Neuve, 1994, pp.379.
6. Chung, G.Y., McCoy, B.J., Smith, J.M., and Cagliostro, D.E., "Chemical vapor infiltration: Modelling solid matrix deposition for ceramic composites with layered woven fabrics", Chem. Eng. Sci., Vol.47(2), 1991, pp.311-323.
7. Chung, G.Y., and McCoy, B.J., "Modelling of chemical vapor infiltration for ceramic composites reinforced with layered woven fabrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.74(4), 1991, pp.746-751.
8. Sugiyama, K. and Kurisu, Y., "Pulsed Chemical Vapour Infiltration of TiN into a Fine Silica Capillary Sealed at One End", J. Mater. Sci., Vol.27, 1992, pp.4070-4074.