

## 10장 고정화 효소 및 세포 반응

고정화 효소 및 세포반응은 기질이 있는 액체 부분이 아닌 촉매가 있는 고체부위에서 일어나므로 불균일반응(heterogeneous reaction)이다. 따라서 전통적인 반응공학의 개념에서 고체 촉매반응(solid-catalyzed reaction)과 유사한 개념이라 할 수 있다.

촉매란 자기자신은 변하지 않고, 화학반응을 촉진 또는 억제시키는 제3의 물질로서 무기촉매와 유기촉매로 나눌 수 있다. 무기촉매는 백금 등 금속의 이온이 촉매의 활성부위가 되며, 유기촉매는 효소로서 단백질의 3차원 구조로 이루어져 있다. 생물공학에서는 효소가 촉매역할을 한다.

촉매는 반응속도를 크게 증가시키는 특징이 있으나 이보다 더욱 중요한 성질은 반응물질에 대한 선택도이다. 선택도에 의해서 촉매는 다른 반응에는 영향을 주지 않으면서 특정 반응들의 속도만 변화시킨다. 촉매 중에서도 효소는 반응물질(기질)에 대한 선택도가 특히 크며 이를 효소의 기질특이성(substrate specificity)이라고 한다.

촉매가 반응속도에 영향을 줄 수 있는 이유는 반응물이 생성물로 변할 때 통과하여야 하는 위치에너지 장벽을 감소시키기 때문이다. 그림 10.1은 촉매에 의한 에너지 장벽 감소를 나타낸 그림이다.

무기촉매는 무기 금속을 담체에 고정시킨 입자형태로 만들어 사용한다. 유기촉매인 효소 또한 대개 담체에 고정화하여 사용한다. 촉매에 활성을 부여하는 것은 물리적 또는 결정학적 구조 때문이므로 어떤 임계온도 이상으로 가열하면 촉매는 활성을 일시적 또는 영구적으로 잃는다. 오늘날의 촉매 연구는 주로 고체의 표면구조에 집중되고 있다.

효소는 일종의 기능성 단백질로서 효소활성 역시 단백질의 특이한 입체구조에 기인한다. 단백질의 입체구조는 x-ray crystallography로 알아낼 수 있다. 효소는 무기촉매에 비해 작용하는 온도의 범위가 낮으며 대개 50°C 이하이다.

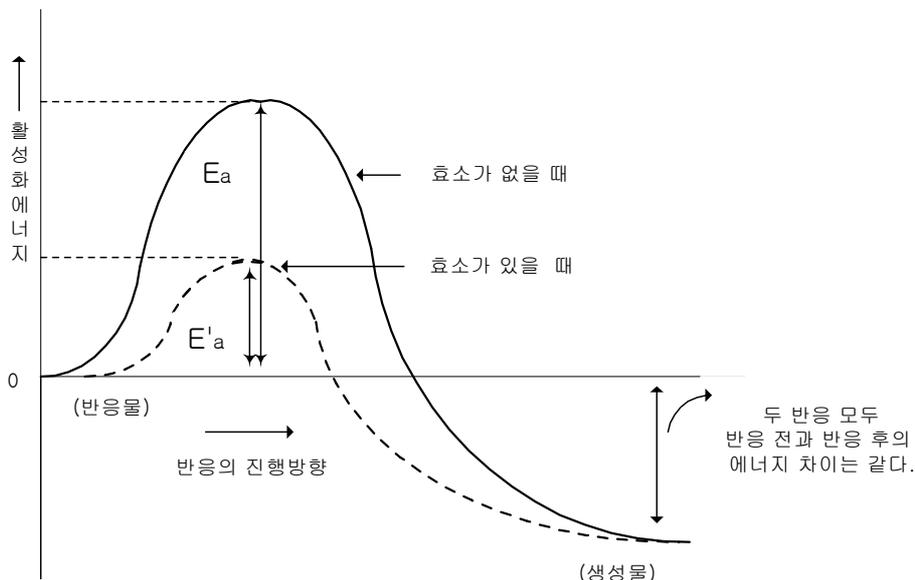


그림 10.1 효소와 활성화에너지

촉매(또는 효소)에 의해 일어나는 불균일반응은 촉매가 담체속에 갇혀 있기 때문에 균일반응과 비교하여 그 반응속도가 감소하는 특성을 갖는다. 그 이유는 반응물질(기질)이 촉매쪽으로 이동하는 물질전달(확산) 과정이 추가되기 때문이다.

## 10.1 고체 촉매반응 속도식과 물질전달에 대한 저항

고체 촉매반응에 대한 속도식을 구할 때에는 9장에서 논한 균일반응에 대한 속도식으로는 부족하며 추가로 물질전달에 대한 저항(resistance)이 되는 여러 과정들을 고려한 반응식이 되어야 한다. 단일 기공 촉매입자(single pore catalyst particle)의 경우 물질전달에 대한 저항은 다음과 같이 구분할 수 있다.

- 1) 유체경막저항(liquid film resistance) : 반응물이 유체의 본체(bulk)에서 촉매의 외부표면으로 확산하는 것을 방해하는 저항(1단계에 대한 저항).
- 2) 기공확산저항(resistance due to internal diffusion) : 담체 내부는 외부보다 그 면적이 매우 넓기 때문에 대부분의 반응은 담체 내부에서 일어난다. 따라서 반응물은 공극을 통해 담체 내부로 이동해야 하는데 이것을 방해하는 저항이다(2단계에 대한 저항).
- 3) 표면현상저항 : 반응물 분자들은 기공 내의 어떤 지점에서 촉매표면과 화합하여 반응하며 이때 생긴 생성물은 공극 내 유체상으로 방출된다(3, 4, 5단계에 대한 저항).

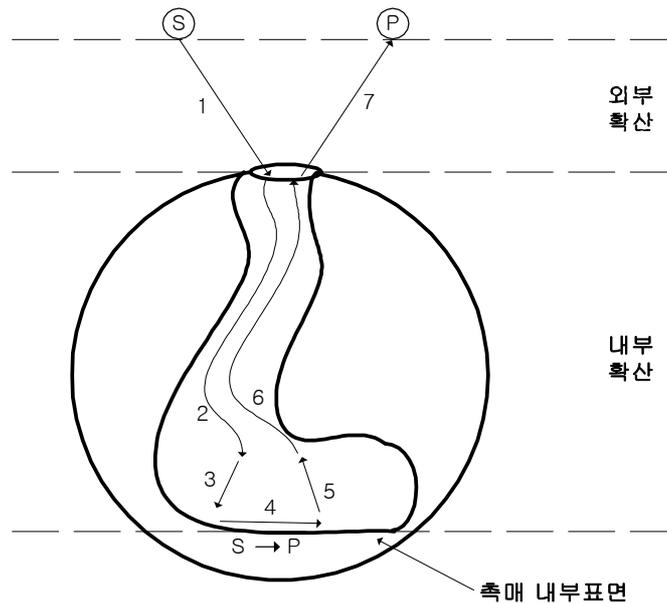


그림 10.2 촉매반응 7단계

무기촉매반응은 물질전달과정을 포함한 다음과 같이 7단계로 나누어 생각할 수 있다(그림 10.2).

1단계 벌크(bulk) 유체로부터 촉매입자 외부표면으로 반응물(예를 들면, 성분 S)의 확산 (external diffusion)

2단계 촉매 기공(pore) 입구로부터 촉매 내부표면 근방으로 반응물의 확산(internal diffusion)

3단계 촉매표면에 반응물 S의 흡착(chemisorption)

4단계 촉매표면에서의 반응(예를 들면, S→P)

5단계 촉매표면에서 생성물(예를 들면, P)의 탈착(desorption)

6단계 입자 내부로부터 외부표면의 기공(pore) 입구로 생성물의 확산(internal diffusion)

7단계 입자 외부표면으로부터 벌크(bulk) 유체로 생성물의 확산(external diffusion)

4) 생성물에 대한 기공확산저항: 생성물이 기공으로부터 촉매표면으로 확산되어 나오는 것에 대한 저항(6단계에 대한 저항).

5) 생성물에 대한 유체경막저항: 생성물이 촉매기공의 입구에서 유체본체로 이동하는 것에 대한 저항(7단계에 대한 저항).

위에 나열된 다섯 가지 저항 중 보통 기공확산저항(resistance due to internal diffusion)이 가장 중요하다. 이는 효소 촉매반응에서 반응표면적을 넓히고 효소촉매의 회수를 쉽게 하기 위해 공극격자속에 효소촉매를 고정하여 사용하기 때문이다.

원통형 촉매기공과 구형 고정화 효소에 관하여 물질전달(확산)이 반응속도에 미치는 영향이 10.2.1 및 10.2.2에 설명되어 있다. 보다 일반적으로는 기공확산저항뿐만 아니라 유체경막저항도 고려하여야 하며 이 경우는 10.3에 설명되어 있다.

## 10.2 기공확산저항이 지배할 경우 반응속도식

### 10.2.1 단일원통형 기공에서 확산-반응이 일어날 때(1차 반응의 경우)

단일원통형 기공에 대하여 반응물 S가 기공으로 확산되어 기공의 내벽에서 다음과 같은 1차 반응



$$-\frac{1}{A} \frac{dN_s}{dt} = k_A \cdot s \quad (10.1)$$

이 일어나고, 생성물은 기공 밖으로 확산되어 나간다고 생각한다. 여기서,  $A$ 는 반응면적이며  $k_A$ 는 면적기준 반응속도 상수이다. 즉, 반응이 일어나는 곳은 그림 10.3의 고리모양의 부분에서 만이며 고리 내부의 표면이 없는 공간에서는 일어나지 않는다.

기공의 한 부분( $\Delta x$ )에 대하여 물질이 축적(accumulation)되거나 고갈(depletion)되지 않는 정상상태에서의 물질수지를 세울 수 있다. 기공의 모양이 실린더 형태이지만 반응 물질의 농도  $s$ 가 입구로부터의 거리  $x$ 만의 함수이며,  $x$ 위치의 단면 위의 어느 위치에서나 동일하다고 가정하면 1차원 문제가 된다.

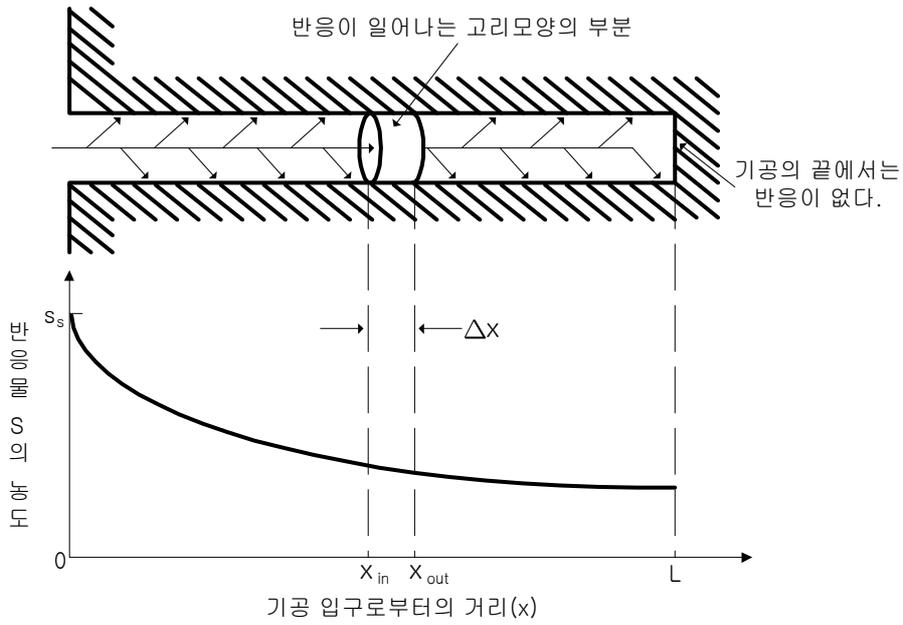


그림 10.3 원통형 촉매기공의 표시

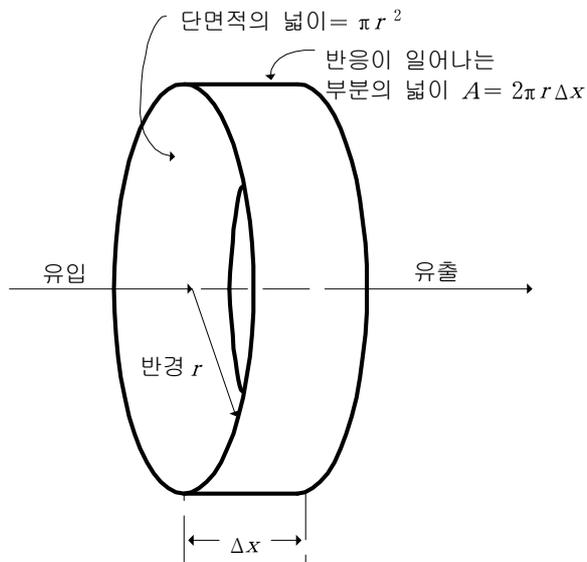


그림 10.4 촉매기공의 미분체에 대한 물질수지 설정

유출 - 유입 + 기공 내벽에서의 표면반응에 의한 소모 = 0

$$-\pi r^2 D_e \left( \frac{ds}{dx} \right)_{out} + \pi r^2 D_e \left( \frac{ds}{dx} \right)_{in} + k_A \cdot s (2\pi r \Delta x) = 0 \quad (10.2)$$

이다.  $-\pi r^2 D_e$ 로 양변을 나누어주면

$$\frac{\left(\frac{ds}{dx}\right)_{out} - \left(\frac{ds}{dx}\right)_{in}}{\Delta x} - \frac{2k_A}{D_e \cdot r} s = 0 \quad (10.3)$$

$\Delta x$ 가 0 이 되는 극한을 취하면 정상 상태에서 다음과 같은 미분방정식이 구해 진다.

$$\boxed{\frac{d^2s}{dx^2} - \frac{2k_A}{D_e \cdot r} s = 0} \quad (10.4)$$

식 (10.4)는 화학반응이 촉매기공의 단위표면적을 기준으로 하여 표시된 것이며  $k_A$ 의 단위는 시간당의 길이이다. 이 식을 단위 부피당 반응속도를 고려한 식으로 바꾸기 위해서 다음과 같은 면적기준과 부피기준의 속도상수 간의 관계를 이용한다.

$$k \cdot V \left[ \frac{1}{hr} \cdot m^3 \right] = k_A \cdot A \left[ \frac{m}{hr} \cdot m^2 \right] \quad (10.5)$$

여기서,  $k$ 는 부피기준 반응속도 상수,  $k_A$ 는 면적기준 반응속도상수,  $V$ 는 부피,  $A$ 는 표면적이다.

식 (10.5)를 단일 원통형의 촉매기공에 관해서 적용하면  $V = \pi r^2 L$ ,  $A = 2\pi r L$ 이므로

$$k = k_A \left( \frac{\text{표면적}}{\text{부피}} \right) = k_A \left( \frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \right) = \frac{2k_A}{r} \quad (10.6)$$

이다. 식 (10.6)을 식 (10.4)에 대입하면 속도식이 부피단위로 나타내 지고 다음과 같이 된다.

$$\frac{d^2s}{dx^2} - \frac{k}{D_e} s = 0 \quad (10.7)$$

또는

$$\boxed{D_e \frac{d^2s}{dx^2} = k \cdot s} \quad (10.8)$$

이 식의 좌변은 확산에 의한 물질전달량을 나타내고 우변은 1차 반응에 의해 소모되는 반응 물질(기질)의 양을 나타내며 정상상태에서는 이 두 값이 동일함을 나타낸다.

우리는 이 미분방정식을 풀어 반응물질의 농도  $s$ 가 기공 입구로부터의 거리  $x$ 에 대하여 어떤 식으로 의존해 있는지를 알고 싶어한다. 이 식은 analytical solution이 존재하며 이 식의 일반 해는 다음과 같이 주어진다.

$$s = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \quad (10.9)$$

여기서,  $m$ 은 다음과 같이 반응속도 상수와 확산계수의 비에 의존한다.

$$\boxed{m = \sqrt{\frac{k}{D}}} \quad (10.10)$$

$M_1$  과  $M_2$ 는 상수이고, 이 두 상수를 구하기 위해 경계조건으로서 표면조건과 기공 내측 끝의

조건을 사용한다. 즉, 기공 입구( $x=0$ )에서 반응물질의 농도는 표면농도( $s_0$ )와 같다는 다음 조건을 사용하고

$$s = s_0, \quad x = 0$$

기공의 내측 끝에서는 반응물질 농도의 거리에 대한 1차 도함수가 0이 된다는 조건을 사용한다.

$$\frac{ds}{dx} = 0, \quad x = L$$

위 두 조건을 이용하여 적분상수  $M_1, M_2$ 를 구하면

$$M_1 = \frac{s_0 e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}}, \quad M_2 = \frac{s_0 e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \quad (10.11)$$

따라서 기공 내의 반응물의 농도구배는 다음 식을 따른다.

$$\frac{s}{s_0} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \quad (10.12)$$

여기서,  $mL$ 을 Thiele Modulus라 한다. 즉,

$$\text{Thiele Modulus} = mL = L\sqrt{\frac{k}{D}} \quad (10.13)$$

식 (10.12)를 도시하면 다음과 같다.

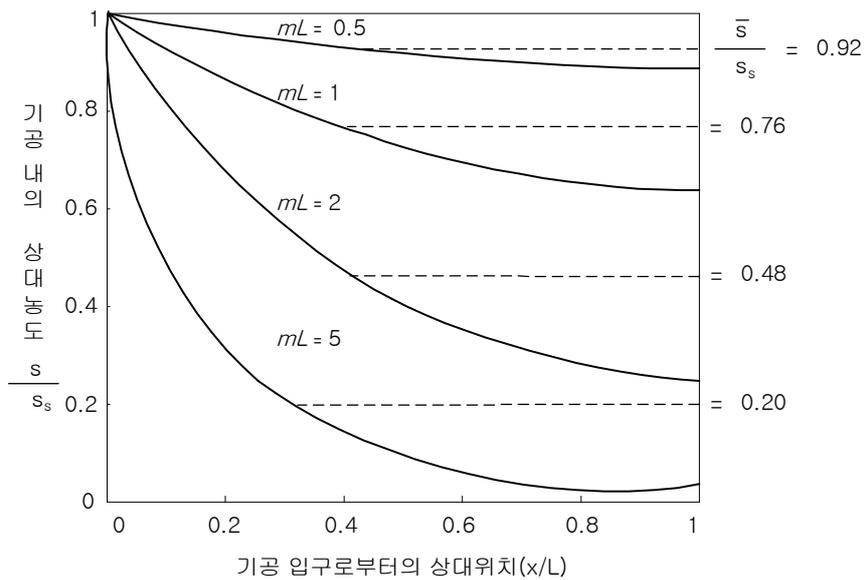


그림 10.5 매개변수  $mL$ 의 인수로서 촉매기공 내에서의 반응물의 농도분포와 그 평균값

그림 10.5에 의하면 반응물 A의 농도( $s$ )는 기공 내부로 들어감에 따라(즉, 식에서  $x$ 값이 커짐에 따라) 점차 떨어지는데 이는 식 (10.1)에 의해 기공 안으로 들어갈수록 반응속도가 표면에서

의 반응속도보다 작아짐을 의미한다. 이 식은 또한 기공 내 같은 위치라 할지라도 Thiele modulus 라고 부르는 무차원 수인  $mL$ 이 커질수록 반응물의 농도가 더 작음을 보여준다.

이 Thiele modulus는 기공의 길이에 비례하고 반응속도 상수의 제곱근에 비례하며 확산계수의 제곱근에 반비례한다. 즉, Thiele modulus가 크다는 것은 기공이 길거나 반응물이 소모되는 속도가 빠르거나 반응물이 확산되어 공급되는 양이 작은 경우이기 때문에 기공 내 반응물의 농도가 감소되는 것은 당연히 예상할 수 있는 일이다.

이와 같이 기공 확산저항 때문에 반응속도가 저하되는 것을 기공의 각 위치마다 고려하는 일은 너무 복잡하기 때문에 기공 내의 평균치를 구하는 일이 필요하다.

식 (10.12)로부터 기공 내에서의 평균농도를 구하면 다음 관계식이 얻어진다.

$$\frac{s_{avg}}{s_0} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (10.14)$$

예를 들어,  $mL=2$ 일 때 그림 10.5에 기공 내의 반응물질 농도  $s$ 가 감소하는 경향을 보여 주었는데 그 곡선의 평균치가  $\frac{\tanh 2}{2}$ 로서 약 0.48이라는 의미이다.

1차 반응에서는 속도는 농도에 비례하므로 농도비는 반응속도비로 나타낼 수 있다. 즉,

$$\frac{s_{avg}}{s_0} = \frac{r_{A,avg}}{r_A} = \frac{\text{확산이 있을 때 기공 내의 실제 반응속도 평균치}}{\text{기공확산 영향이 없는 표면에서의 반응속도}} \quad (10.15)$$

이 반응속도의 비를 유효인자( $\eta$ )라고 정의하며 0과 1사이의 값을 갖는다. 즉,

$$\eta = \frac{\text{확산이 있을 때 기공 내의 실제 반응속도 평균치}}{\text{기공확산 영향이 없는 표면에서의 반응속도}} \quad (10.16)$$

유효인자( $\eta$ )를 Thiele modulus의 함수로 표현하면 그림 10.6과 같다. 그림 10.6의 의미는 Thiele modulus가 작을 때(즉, 반응속도 상수가 작거나 확산계수가 크거나 기공이 짧을 때에는) 유효인자는 1에 가까우며 반응속도는 물질전달에 의한 영향을 받지 않음을 뜻한다. 반면에 Thiele modulus가 커지면 유효인자는 거의 반비례 관계에 따라 감소한다는 것이다.

고체촉매 반응속도에서 기공 확산저항 때문에 생기는 반응속도의 저하를 반영하기 위하여 반응속도식에  $\eta$ 를 곱해 준다. 즉, 1차 반응의 경우는 다음과 같다.

$$-r_s = \eta k \cdot s \quad (10.17)$$

### 10.2.2 구형 지지입자 내에서 확산-반응이 일어날 때 (Michaelis-Menton 속도식의 경우)

무기촉매에서 반응을 일으키는 금속을 담체에 고정하듯이 효소에 의한 촉매반응은 대

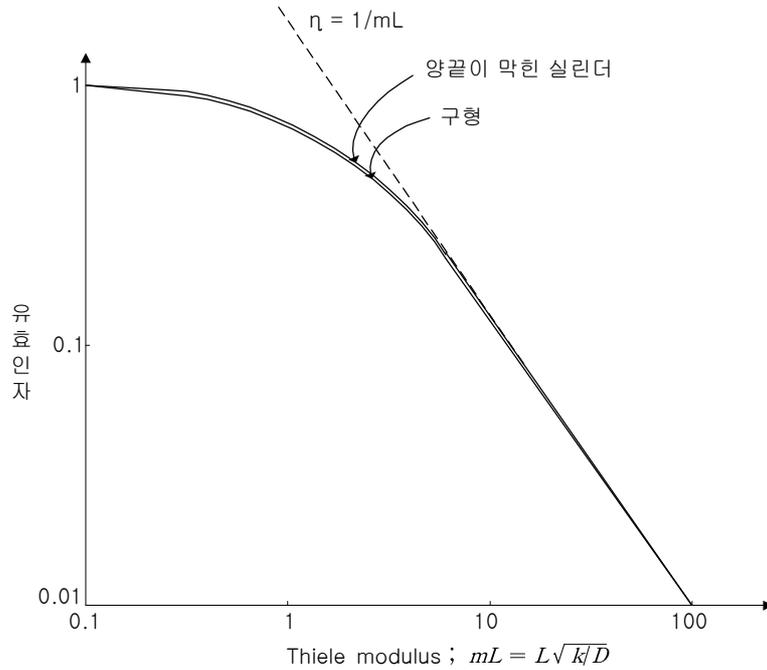


그림 10.6 실린더와 구형촉매 내 반응에서 Thiele modulus 와 유효인자와의 관계

개 한정된 공간 속에 효소의 이동성을 제한하여, 즉 효소를 고정화(enzyme immobilization)하여 이루어진다. 효소를 고정화시키면 효소 재이용이나 효소의 회수 및 정제공정을 생략할 수 있는 장점이 있으며, 효소활성을 위하여 더 좋은 환경이 제공될 수도 있다.

효소가 다공성 격자의 내부 공극표면에 고정화되었을 때 기질은 공극 사이의 비꼬인 통로를 통해 확산된 뒤에야 비로소 공극표면의 효소와 반응한다. 이 경우 확산과 반응은 동시에 일어난다.

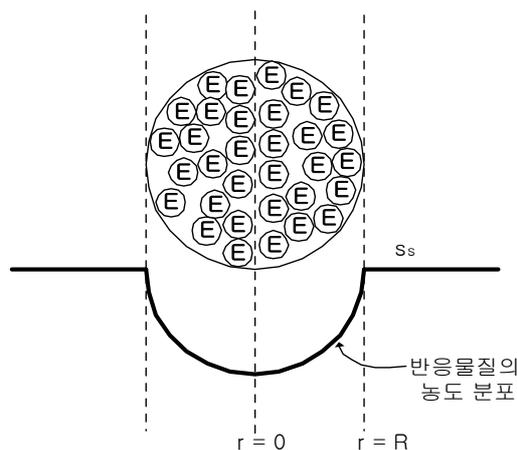


그림 10.7 효소가 고정화된 구형 다공성 지지체 내의 기질농도의 분포

앞 절에서는 간단한 예를 보여주기 위해서 실린더형의 단일 기공에서 1차 반응이 일어날 때 유효인자(effectiveness factor)를 유도하였다. 여기서는 효소가 구형 지지입자 속에 균일하게 분

포되어 있고, 효소에 대한 반응속도식인 Michaelis-Menten 속도식을 따르는 경우에 대하여 유효인자를 설명한다. 정상상태에서 확산속도와 반응속도는 서로 같으므로 이것을 구좌표계에 대해 나타내면 다음과 같다.

$$D_e \left( \frac{d^2s}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{ds}{dr} \right) = v(s) = \frac{V_m s}{K_m + s} \quad (10.18)$$

$V_m$  : 지지체의 단위부피당 최대 반응속도

$D_e$  : 공극격자 안에서의 기질의 유효확산 계수

이 식 (10.18)의 좌변의 괄호안은 구좌표계(spherical coordinate)에서 기질의 농도( $s$ )의 반지름( $r$ )에 대한 2차 도함수를 나타내며, 우변은 Michaelis-Menten 속도식을 나타낸다. 이 식은 앞 절의 식 (10.8)과 비교하면 물리적인 의미는 동일하다. 다만 식 (10.18)에서는 구좌표계이기 때문에 2차 도함수의 형태가 더 복잡한 형태로 주어졌으며, 또한 반응속도식을 보다 현실적인 효소반응식인 Michaelis-Menten 식을 사용했다는 점이 다를 뿐이다.

경계조건(boundary condition)은

$$\begin{aligned} r=R \text{ 에서} & \quad s=s_0 \\ r=0 \text{ 에서} & \quad ds/dr = 0 \end{aligned}$$

식 (10.18)을 다음과 같은 무차원 변수로 나타낸다.

$$S' = \frac{s}{s_0}, \quad r' = \frac{r}{R}, \quad \beta = \frac{s_0}{K_m} \quad (10.19)$$

위의 무차원 변수를 식 (10.18)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{d^2S'}{dr'^2} + \frac{2}{r'} \frac{dS'}{dr'} = \frac{R^2 v}{s_0 D_e} \quad (10.20)$$

또는

$$\frac{d^2S'}{dr'^2} + \frac{2}{r'} \frac{dS'}{dr'} = 9\phi^2 \frac{S'}{1 + \beta S'} \quad (10.21)$$

여기서,  $\phi$ 는 Thiele modulus로서 다음과 같이 정의된다.

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{V_m/K_m}{D_e}} \quad (10.22)$$

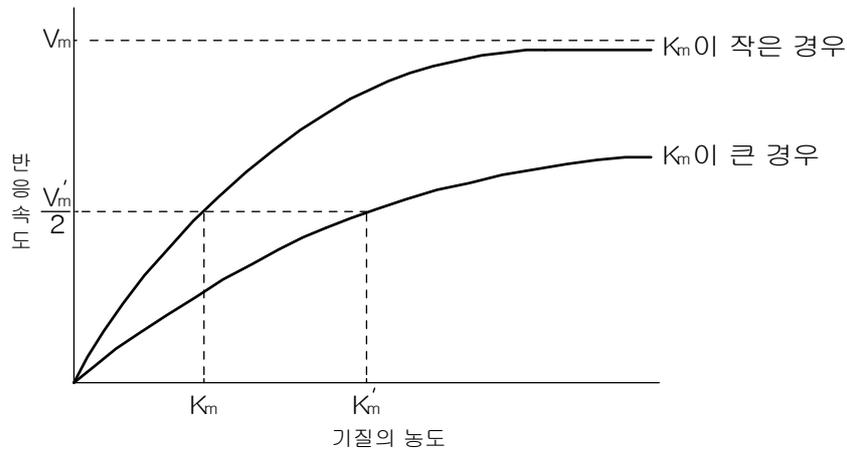


그림 10.8  $K_m$ 이 효소 반응속도에 미치는 영향

이 식을 앞 절에서 Thiele modulus인 식 (10.13)과 비교하면 거의 유사하며( $L \leftrightarrow R$ ,  $k \leftrightarrow V_m$ ,  $D \leftrightarrow D_e$ ), 다만  $K_m$ 이 새로이 등장하였다.  $K_m$ 이 크다는 것은 식 (10.22)에 의하면  $\phi$ 를 감소시키며 따라서  $\eta$ 가 증가하는 것을 의미한다. 그림 10.8에서 보는 것과 같이  $K_m$ 이 크면 동일한 기질농도에 대한 반응속도가 작으므로 당연히 유효인자를 증가시키는 역할을 한다.

경계조건은

$$r' = 1 \text{에서} \quad S' = 1$$

$$r' = 0 \text{에서} \quad dS'/dr' = 0$$

식 (10.21)을 위의 경계조건을 이용하여 수치적으로(numerically) 풀면 격자 내 기질농도식을 결정할 수 있다.

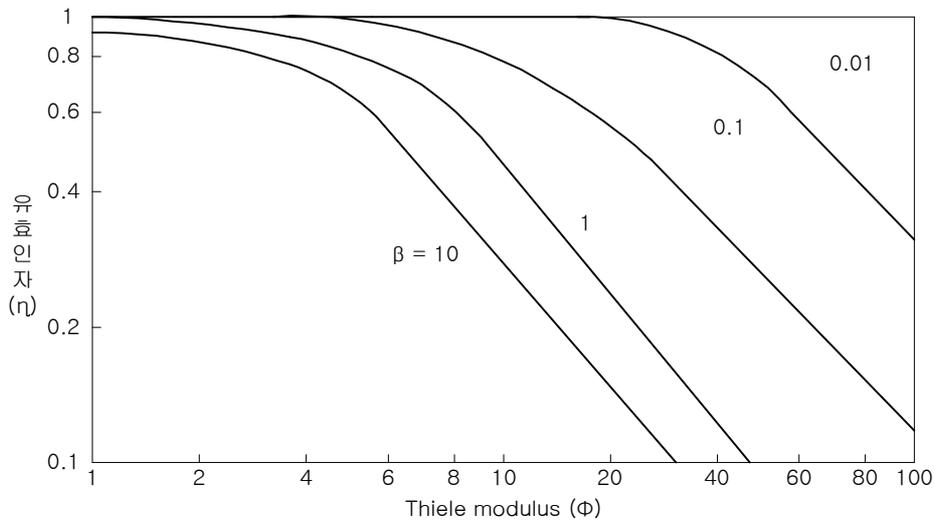
정상상태에서 기질 소비속도는 지지체 외표면을 통한 기질의 전달속도와 같다. 즉

$$r_s = N_s = -4\pi R^2 D_e \left. \frac{ds}{dr} \right|_{r=R} \quad (10.23)$$

확산 때문에 전체적인 반응속도가 느려지는 상황(under diffusion limitation)에서 효소에 의한 기질의 소비속도는 다음과 같이 Michaelis-Menton 속도식에 유효인자를 곱하여 표시된다. 즉, 기질 소비속도가 확산제한 때문에 감소되는 것이다.

$$r_s = \eta \frac{V_m s_0}{K_m + s_0} \quad (10.24)$$

유효인자 값의 범위는  $0 < \eta < 1$ 로서  $\eta < 1$ 이란 기질 확산에 제한이 있는 경우이다. 즉,



**그림 10.9** 효소가 고정화된 구형 다공성 입자에 대한 유효인자 ( $\eta$ )와 1차 Thiele modulus( $\phi$ ) 사이의 이론적 관계(여러  $\beta$ 값(0.01, 0.1, 1, 10)은 무차원 Michaelis 상수)

공극속 확산에 의한 제한을 받는 경우이다. 반면에  $\eta \approx 1$ 이란 확산제한(diffusion limitation)에 의한 반응속도 저하를 무시할 수 있는 경우이다.

유효인자( $\eta$ )는 Thiele modulus( $\phi$ )와  $\beta$ 의 함수로 그림 10.9와 같이 표시된다.

여기서 여러  $\beta$ 값 (0.01, 0.1, 1, 10)은 무차원 Michaelis 상수이다.

$\beta \rightarrow 0$ 이면 0차 반응으로  $1 < \phi < 100$ 의 넓은 범위에서  $\eta = 1$ 이며,  $\beta \rightarrow \infty$ 이면 1차 반응으로 아래와 같은 근사식이 적용된다.

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[ \frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{\phi} \right] \quad (10.25)$$

특별한 담체를 사용한 고정화 효소계를 고안할 때는 기질농도,  $K_m$ ,  $D_e$  값은 고정이므로  $V_m$ 과  $R$  값이 주요 변수이다. 유효인자 값을 높이기 위해서는 입자크기  $R$ 을 줄이고, ( $R \leq 5\mu\text{m}$ ), 효소적재(loading)의 최적화( $\leq 10 \text{ mg/cm}^3$ )가 만족되어야 한다.

다공성 촉매입자나 효소가 고정화된 구형 다공성 지지체(spherical porous support)에서 화학 반응이 일어날 때 지금까지는 입자나 지지체 내에서의 확산에 의한 영향을 고려하였다. 그 내용의 핵심은 표면에서의 반응속도에 비하여 기공 내에서의 반응속도가 더 낮다는 것이다. 기공 내에서의 평균 반응속도를 표면에서의 반응속도로 나눈 값을 유효인자(effectiveness factor)라 부르며 이 값을 속도식에 곱해준다.

반응물질이 기공안으로 확산되어 들어가면서 반응에 의해 소모되기 때문에 기공 내부로 들어갈수록 반응물질의 농도가 감소한다. 1차 반응이라면 반응속도가 이 반응물질의 농도에 정비례할 것이다. 그러나 촉매반응은 단순한 1차 반응이 아니라 Langmuir-Hinshelwood 속도론(L-H kinetics)으로 표현된다. 고정화된 효소에 의한 생화학반응도 L-H 속도식과 유사한 속도식인 Michaelis-Menten 속도식을 따른다. 따라서 모든 농도에 대하여 정비례하지는 않으나 농도가 낮은 부분에서는 정비례하게 된다.

### 10.3 경막저항 및 기공 확산저항이 동시에 지배할 경우의 반응속도식

유효인자의 개념은 물질전달에 대한 저항때문에 반응속도가 저하되는 효과를 설명하는 데 그 핵심이 있다. 지금까지는 물질전달에 대한 저항을 일으키는 요인으로 확산만을 고려하였으나 대류까지 고려하여 보자. 이때 bulk로부터 전달되는 반응물질은 촉매입자의 표면근처까지는 큰 저항없이 전달될 것이나 표면근처에서 경막(film)을 통과할 때 큰 저항을 맞게 된다.

일반적으로는 이와 같이 기질이 먼저 외부경막(external film), 즉 경계층으로 이동한 다음에 이어서 촉매안으로 확산되어 반응이 일어난다. 물질전달 저항으로서 이러한 내부저항 및 외부 저항의 두 가지를 다 고려해야하는 경우에 대해 설명한다. 고정화 효소촉매가 판(plate) 형태이고, 고유 반응속도가 1차 반응(first order reaction)일 때를 생각해 보면 기질의 정상상태 물질 수지식은 다음과 같다.

$$D_e \frac{d^2s}{dx^2} - k \cdot s = 0 \quad (10.24)$$

중심선 대칭조건은 다음과 같다.

$$\left. \frac{ds}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

판의 겉표면( $x=L$ )에서는 기질이 축적되지 않고, 입자 내 확산(intraparticle diffusion)에 의한 이 표면 안으로의 수송은 경막수송(film transport)에 의한 밖으로의 전달과 같다는 가정하에 경계조건은 다음과 같다.

$$-D_e \left. \frac{ds}{dx} \right|_{x=L} = k_L [s(L) - s_0] \quad (10.27)$$

여기서,  $k_L$ 은 물질전달 계수이다.

이 식 (10.26)으로 표시된 미분방정식과 경계조건을 이미 배운 바와 같이 확산만을 고려하여 세워진 식 (10.8)의 미분방정식과 그때 사용된 경계조건과 비교하여 보자. 미분방정식은 동일하고 사용된 두 가지 경계조건 중에서 중심에 대하여 적용한 식은 동일하며 표면에서의 경계조건만 상이한 것을 알 수 있다.

중심선 대칭조건과 경계조건을 이용하여 식 (10.26)을 풀면 이러한 상황에 대한 유효인자  $\eta^*$ 를 구할 수 있는데, 이를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\eta^* = \frac{\tanh \phi}{\phi [1 + (\phi \tanh \phi) / \text{Bi}]} \quad (10.28)$$

여기에 새로 나타난 중요 매개변수인 Biot수(Bi)는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{Bi} = \frac{k_L L}{D} = \frac{\text{경막 수송속도}}{\text{입자 내 확산속도}} \quad (10.29)$$

여기서 Biot수가 크다는 것은 경막을 통한 물질이동이 신속하며 경막에서의 저항이 낮음을 의미한다. 식 (10.28)의 양변에 역수를 취하여 다시 쓰면 아래 식과 같다.

$$\frac{1}{n^*} = \frac{1}{n} + \frac{\phi^2}{\text{Bi}} \quad (10.30)$$

위 식에서  $n = \tanh \phi / \phi$  는 경막전달 저항이 없는 촉매에 관한 효율인자로서 이 효율인자의 역수는 기질을 전달해야하기 때문에 생기는 기질 반응속도에 대한 저항을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 식 (10.30)은 총괄저항이 직렬저항의 합과 같다는 잘 알려진 법칙을 나타낸다. 식 (10.30)의 우변의 첫째 항은 기공확산저항을 나타내고, 둘째 항은 경막저항을 나타낸다. 식 (10.30)에서 Bi 값이 크면  $n^*$ 의 값이  $n$ 의 값에 접근하는 것을 알 수 있다. 즉, 경막을 통한 물질전달이 갖는 영향이 미미해지며 단순히 확산만을 고려했을 경우의 유효인자 값에 접근함을 알 수 있다. Bi가 100 또는 그 이상이면 외부저항은 중요하지 않다.