

백금담지 양극 산화피막 알루미늄 관형 반응기를 이용한 CO의 산화반응연구

유병강 · 최명재* · 이인화 · 홍석인

고려대학교 공과대학 화학공학과

*한국화학연구소

(1989년 6월 12일 접수, 1989년 10월 26일 채택)

A Study of CO Oxidation on the Pt Loaded Anodized Aluminium Tube-Wall Reactor

Byoung-Kang Yoo, Myoung-Jai Choi*, In-Wha Lee, and Suk-In Hong

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University

*Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 12 June 1989; accepted 26 October 1989)

요 약

양극 산화반응으로 알루미늄관의 내벽에 산화피막을 생성시켜 이를 담체로 이용하여 백금을 담지시켜 CO의 산화반응에 사용하였다. 생성된 피막층의 특성을 규명하고자 X-선 회절분석, FT-IR, SEM, SEM-EDX 분석 등을 시행하였으며 분석결과 생성된 피막층은 무정형의 γ -알루미나이며, cell은 다각형의 불규칙한 형태를 띠고 있는 다공성의 평면 알루미늄으로 나타났다. 피막의 두께는 광학현미경으로 직접 확인한 결과 전압에 따라 증가함을 볼 수 있었고, 알루미늄관을 19V, 90분간 양극 산화반응시켜 $52\mu\text{m}$ 두께를 갖는 피막을 얻었으며, 백금을 피막층인 알루미늄에 담지시켜 CO의 완전 산화반응 반응기로 사용하였다. CO의 완전 산화반응에서 얻은 실험값을 Senkan 등이 제안한 model 식과 비교하여 본 연구에서 사용한 반응기에 이론식을 적용하려면 확산저항과 함께 속도론적인 저항을 고려해 주어야 한다는 것을 확인하였다.

Abstract—Aluminium oxide film was formed inside tube-wall by electrical anodic oxidation and Pt was loaded on the film for oxidation of carbon monoxide.

The anodic films were turned out porous Al_2O_3 having the structure of amorphous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and polygonal cells from the analysis of XRD, FT-IR, SEM, and SEM-EDX.

The aluminium tube anodized at 18V for 90 minute was selected for the test reaction of the oxidation of CO. The model proposed by Senkan et al. was adapted in our study and tested against experimental data. It was demonstrated that the reactor was not diffusion limited and that kinetic resistance must be included in this study.

1. 서 론

알루미늄을 양극 산화반응시키면 알루미늄의 표면에

무정형의 알루미나 산화피막이 생겨 경도 및 내마모성 등의 기계적 성질이 향상되어 소재로서 이용되어져 왔다[1, 2].

양극 산화법으로 생성된 피막은 전압, 온도, 전류밀도, pH 그리고 전해질의 종류, 성질과 같은 여러 인자들에 의하여 결정되나 전해질의 종류와 성질에 따라 가장 큰 영향을 받으며 산성 전해질에서는 일반적으로 알루미늄 표면에 활성층(barrier layer)의 피막이 생기고 그 위에 다공층(porous layer)의 피막이 형성되는 것으로 알려져 있다.

양극 산화법으로 알루미늄 표면에 생성된 산화피막은 무정형의 γ -알루미나로서 다음과 같은 특징을 지니고 있기 때문에 촉매 담체로서의 기능이 기대되어 졌다 [1-4].

첫째, 양극 산화반응으로 생성된 산화피막은 규칙적인 기공조직(regular pore texture)을 가지며 특히, 가지가 없고(unbranched) 표면에 수직인 기공을 갖는다. 둘째, 양극 산화반응의 조건에 따라 피막에 만들어진 기공의 길이와 직경을 변화시킬 수 있으므로 반응물이나 중간 생성물의 체류시간(residence time)을 조절할 수 있으며, 셋째, 지금까지 사용되던 도포(coating)된 촉매와는 달리 바탕체인 알루미늄의 담체에 피막의 밀착성이 매우 양호하며, 네째, 경도와 내마모성 등의 기계적 성질이 강하다는 것이다.

이러한 물리적 성질은 촉매 담체로서 사용되기에 알맞은 것이며 이의 담체로서의 응용이 보고되었다. 기공의 규칙성과 일정한 피막 두께의 특성을 이용한 촉매의 모델화가 시도되었고[5-7] 최근에는 Hönicke[5-7]에 의하여 1-3 부타다이엔 부분 산화반응의 반응경로 연구에 응용되기도 하였다. 지금까지의 연구결과는 양극 산화반응의 담체로서 사용 가능성을 제시하였고 나아가 담체 효율면에서도 그 우수성이 입증되었다. 본 연구에서는 양극 산화피막을 관 내벽에 생성시켜 이를 담체로 이용하여 활성물질들을 담지시켜 관형 반응기로서의 사용 가능성을 살펴보고 반응식의 모델화를 시도하고자 한다.

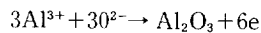
일반적으로 알려진 tube-wall 반응기의 장점으로는 고정층이나 유동층에서 어려운 것으로 알려진 촉매재생을 빠른 시간 내에 간편히 시행할 수 있고, 발열반응의 경우에 있어서 온도조절의 용이성이 있으며, 압력상하가 무시할 수 있을 정도로 작고, 내벽에 제한된 두께로 촉매가 도포되어 있어 짧은 확산경로를 갖게 되어 중간 생성물의 선택도를 향상시킬 수 있는데 있다[8, 9].

본 연구에서는 여러 조건의 양극 산화반응에서 생성된 산화피막의 구조와 특성을 살펴보고 이러한 알루미늄에 양극 산화반응을 시켜 생성된 피막의 촉매담체로서의 우수한 물성과 tube-wall 반응기가 지니는 촉매

반응에서의 유리한 점 등을 이용하여 다음과 같은 방법으로 CO의 산화반응을 연구하고자 하였다. 먼저 알루미늄관 내벽에 양극 산화반응을 이용하여 다공성 피막을 형성시킨 후 백금을 담지시켜 유속을 변화시키면서 CO의 산화반응을 시행하여 Senkan 등[10]에 의하여 제안된 식에 따른 전환율의 이론값과 실험값을 비교하여 반응기의 동특성을 연구하고자 하였다.

2. 이론적 배경

1932년에 Setoh와 Miyata[11]가 양극 산화반응으로 생성된 다공성 피막을 처음 관찰한 이래 많은 연구자들이 다공성 피막구조에 관한 다른 모델들을 제시하였다. 알루미늄 금속의 양극 산화에 의한 알루미나층의 생성반응에서 알루미늄은 양극(anode)으로 사용되고, 산소는 물의 전기적 해리(electrolytic dissociation)에 의하여 공급된다. 그리고 양극으로 사용된 알루미늄 표면에서 산소가 발생하는 반면, 다음 화학반응식에서와 같이 음극에서는 다량의 수소가 발생된다.



양극 산화반응으로 생성된 다공성의 산화피막은 두 가지 조직으로 이루어져 있는데 금속과 피막의 경계부분에 생성된 산화피막은 두께가 얇고 치밀한 구조를 갖는 활성층(barrier layer)이며, 활성층 위에 놓인 피막은 비교적 두껍고 규칙적인 기공을 갖는 다공층(porous layer)으로 알려져 있다. 현재까지 제시된 모델 중에서 일반적으로 받아들여지고 있는 모델로는 Keller 등[12]이 제안한 모델로 Fig. 1에 도시하였다.

이 모델에 의하면 알루미늄을 양극 산화반응시키면 전기 화학반응에 의해 일단 기공이 없는 활성층(barrier layer)으로 된 후 전해액의 용해작용인 화학

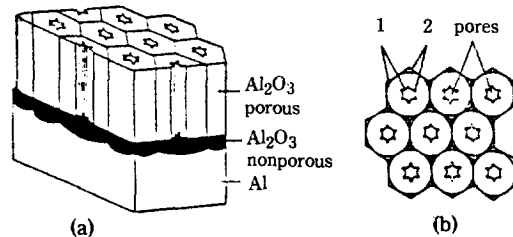


Fig. 1. Pore model of porous Al_2O_3 proposed by Keller, Hunter, and Robinson[12]. (a) section of oxidized aluminium (b) top view on cylindrical cells (1) and closed-packed hexagonal cells (2).

Table 1. Chemical compositions of base aluminium (wt %)

	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
A 5052	0.02	0.07	0.14	0.06	2.50	0.007	0.18	0.03	bal
A 6061	0.27	0.46	0.21	0.03	0.83	0.07	0.07	0.30	bal

반응에 의해 활성층은 다공층(porous layer)으로 되며 이러한 과정이 반복되어 기공이 성장하여 간다는 것이다. 이때 다공성의 피막은 hexagonal 형태를 갖는 cell이라 불리는 동일한 단위(identical unit)로 이루어져 있으며 각각의 cell은 금속기질(metal substrate)에 수직인 하나의 기공을 갖는다. Cell의 중심에 형성된 기공은 별모양(star-shaped)을 하고, 금속기질에 수직이고 직선적(straight-lined)인 형태를 갖고 있다.

그러나 이 모델도 완전히 받아들여지고 있는 것은 아니며 전해액의 종류를 비롯한 여러 가지 반응인자들이 알루미늄층의 구조에 미치는 영향에 관하여 많은 연구 결과들이 발표되어져 왔다. 즉, Trillat 등[13]은 20% 황산 전해액에서 제조한 알루미늄층은 전해액과 산화층의 계면에서 생성되는 다공층이 boehmite(AlOOH)와 결정형 γ -알루미나의 혼합물로 되어 있으며, 알루미늄과 산화층의 계면인 활성층은 대부분 무정형의 알루미늄으로 되어 있다고 발표하였다. 또한 Heber 등[14]은 양극 산화층의 이온의 흐름과 기공의 생성 및 성장 등에 대하여 언급하였고, Paolini 등[15]은 알루미늄관을 이용하여 제조된 산화막의 기공에 대한 물리적 특성을 제시하였다. Tiltscher 등[16]은 가성소오다 수용액에서 역시 알루미늄관을 산화시켜 알루미늄 도포 촉매를 제조하고 이의 응용을 시도하였다.

이외에도 Nagayama 등[17]은 이러한 방법으로 생성되는 기공의 형태에 대한 연구 결과로서 전해액에 산화층의 일부가 용해됨에 따라 기존에 제시된 실린더형 또는 cone 형과는 다른 깔때기형 기공이 생성됨을 발표하였다.

3. 실험

3-1. 시편 및 전처리

실험에 사용된 양극은 내경 8mm, 외경 12mm, 길이 330mm의 알루미늄관(AA 호칭: A 6061)을 사용하였고, 음극으로는 직경 1.0mm의 알루미늄선(AA 호칭: A 5052)을 이용하였으며, 각각의 화학성분을 원자흡광 분광분석기로 분석한 결과는 Table 1과 같다.

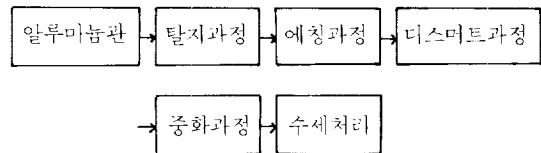


Fig. 2. The process of pretreatment of Al tube.

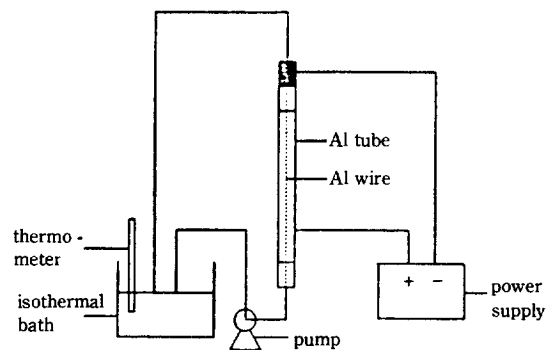


Fig. 3. Schematic diagram of anodizing apparatus.

알루미늄관의 전처리는 Fig. 2와 같은 과정으로 시행하였다.

상온에서 20% HNO_3 용액으로 5분 동안 탈지시키고, 유기용제로서 아세톤을 사용하여 관표면의 오염물질을 제거한 후 70°C 50g/1NaOH+40g/1NaF 수용액에서 3분 동안 에칭하고 증류수로 세정하고 상온에서 5% H_2SO_4 액중에서 5분 동안 디스머트과정을 행하였으며, 잔류 알칼리 성분은 상온의 5% 황산액에서 처리하여 중화시키고 끝으로 2차 증류수로 세정하여 양극 산화실험을 시행하였다.

3-2. 양극 산화 실험장치 및 방법

양극 산화실험에 사용한 장치는 Fig. 3과 같다. 즉, PTFE로 용도에 맞도록 제작된 상·하단의 지지체에 전처리된 알루미늄관을 걸고 음극으로 사용될 알루미늄선을 관에 접촉되지 않고 중심에 오도록 장치하고 접지유무를 확인하였다.

등온 전해조에서 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지되는 20% 황산 전해액을 1cc/sec로 조절된 내산용 플란저형 정량펌프

(천세사업 Model TEY-401)로 10분간 순환시켜 정상 상태의 유체흐름이 되도록 한다. 다음 직류 정전압 정류기를 사용하여 전압을 3.3-19 V 까지 변화시키면서 양극 산화실험을 행하였으며 이때 전해액의 저항변화에 따른 전류밀도를 측정하였다. 90분 동안 반응시킨 알루미늄관을 꺼내어 2차 증류수로 충분히 세척한 후 120°C에서 2시간 건조 후 450°C에서 12시간 동안 공기 분위기하에서 열처리하였다.

3-3. 촉매제조와 사용시약 및 분석기기

양극 산화법으로 내벽에 피막이 생성된 알루미늄관 중에서 19 V, 90분의 조건하에서 형성된 피막에 백금을 담지하여 CO의 산화반응 반응기로 사용하고자 하였다. 열처리한 관의 내벽에 백금을 담지하기 위하여 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 1g을 70 ml 아세톤에 상온에서 용해시키고 이 용액을 알루미늄관속에 20분 동안 채우고 흔들어주어 백금을 담지시켰다. 백금이 담지된 알루미늄관을 110°C에서 2시간 건조 후 400°C에서 5시간 동안 공기흐름속에서 소성시켰다.

반응 전후의 가스성분 분석은 C-RIB 적분기가 부착된 Shimadzu GC-10A로 시행하였다. 또한 열처리한 관의 상단과 하단을 각각 10 mm 씩 잘라내어 폴리에스테르 수지로 고정(Mounting)시킨 후 4가지 입도의 SiC 연마지로 표면을 연마하여 광학현미경(Light Optical Microscopy)으로 알루미늄나층의 두께를 측정하였으며, 표면구조 등의 정성적인 분석을 위하여 다이아몬드 절단기(Diamond Sewing Machine; Buehler Isomet)로 폭 2-3 mm의 미세시편을 만들어 X-선 회절분석(Diano XRD 8200), 전자현미경(Scanning Electro Microscope; JSM 840A), FT-IR(ATR; Perkin Elmer 283 IR Spectrometer), 그리고 SEM-EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrum) 등의 분석에 사용되었다.

3-4. CO의 완전 산화반응 실험장치 및 방법

CO의 산화반응을 위한 tube-wall 반응기의 실험 장치는 Fig. 4에 도시하였다.

예열관과 반응기는 전압 제어방법에 의하여 가열하여 온도를 조절하여 주었으며 반응물의 농도는 1%를 유지하였다. 또한 예비실험에서 반응기 내부와 외부의 온도차는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 거의 같음을 알 수 있었고, 반응기의 온도는 반응기 입구에서 온도 지시계에 의하여 읽을 수 있었으며 반응 유로는 다음과 같다. 일정량의 CO 가스

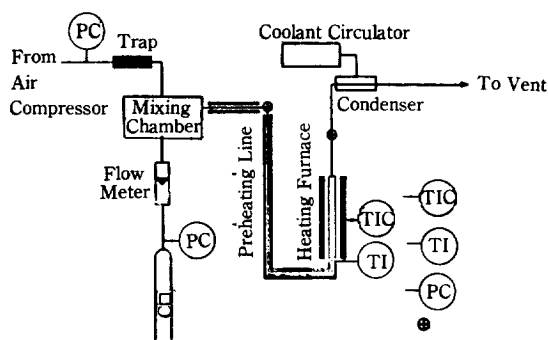


Fig. 4. Schematic diagram of reaction system.

TIC: Temperature indicator and controller

TI : Temperature indicator

PC : Pressure controller

⊗ : Sampling septum

Table 2. Operating conditions of gas chromatography for CO, CO₂ and air analysis

Column	: stainless steel 1/8" × 6ft molecular sieve 5A 80/100 mesh porapak Q 80/100 mesh
Detector type	: TCD
Oven temperature	: 60 °C
INJ., DET. temperature	: 100 °C
Carrier gas	: He 30 ml/min

와 공기는 혼합조에서 균일하게 혼합되어 예열관을 거쳐 반응기로 유입되며 반응기를 나온 가스는 응축기를 거쳐 배출되고 반응기의 온도와 유속을 변화시키면서 CO의 산화반응을 시행하였다.

반응 전후의 가스성분은 3-way union의 한쪽에 실리콘 고무로 만든 septum에서 gas-tight syringe로 0.5 cc 채취하여 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하였으며 가스크로마토그래프의 운전조건은 Table 2와 같다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 직류전압에 따른 생성 산화막의 두께

여러 가지 연구결과 등에 나타난 바와 같이 알루미늄 구, 호일 또는 평판 등에 적용되는 직류전압을 기준으로 하여 tube-wall 반응기로 직접 사용할 수 있는 알루미늄관을 시편으로 양극 산화실험을 여러 전압에서 시행하였다. 즉, 직류전압으로 3.3, 14, 15, 16, 17, 18 및 19 V를 일정하게 공급하면서 양극 산화시켜 내벽에

Table 3. Produced alumina layer thickness on different D.C voltages

Voltage	Anodizing Condition		Current Density (A/dm ²)	Layer Thickness	
	Temp. (°C)	Time (min)		U (μm)	L (μm)
3.3	20 ± 1	90	2.16	ND	ND
14	20 ± 1	90	0.80	19	19
15	20 ± 1	90	0.82	20	20
16	20 ± 1	90	1.18	27	27
17	20 ± 1	90	1.49	26	25
18	20 ± 1	90	2.01	27	31
19	20 ± 1	90	1.89	52	52

note; U, L means upper end lower end respectively

ND means non-detect

알루미늄층이 생성된 알루미늄관을 불포화 수지로 고정 한 후 연마하여 광학현미경으로 측정한 알루미늄층의 두께는 다음 Table 3 과 같다.

반응에 사용된 전해시간은 관 내부에 생성되는 알루미늄층의 두께의 전압에 대한 영향을 살펴보고자 시행 착오에 의하여 90분으로 기준을 삼았다.

사용한 직류전압에 따른 산화막의 두께는 10 V 이하의 저압에서는 미량의 산화층이 표면에 부분적으로 생성되어 있어 측정하기 어려웠다. 14 V 이상의 실험에서는 예상과 같이 전압이 증가함에 따라 산화막이 금속 내부까지 생성되었음을 알 수 있었다.

또한, 전해액의 저항변화로 인하여 얻어진 전류밀도 역시 조건에 따라 어느 정도의 밀도구배(current density profile)를 나타내었다. 이러한 현상은 음극으로 사용한 알루미늄선과 양극과의 거리가 균일하지 않은 경우에도 나타나게 되어 알루미늄선의 부분적인 접힘이나 휘어짐은 균일한 산화층 형성에 장애요인이 된다고 생각되었다.

생성된 산화막의 두께를 전해액의 흐름방향으로 측정해 본 결과 비교적 균일한 분포를 나타내었다. 즉, 전해액이 일정한 유속으로 관 내부를 통과함에 따라 축방향의 각 위치에 따른 산화층은 거의 일정하게 생성됨을 알 수 있었다. 따라서 반응조건의 변화에 따라 생성되는 산화막의 두께는 알루미늄관의 상단과 하단의 시편 10mm를 취하여 측정된 값을 평균하여 구하였다.

일반적으로 양극 산화반응으로 생성된 피막들은 활성층(barrier layer)이 다공층(porous layer)보다 상대적으로 매우 얇기 때문에 생성된 산화피막의 두께를 기공길이(pore length)와 같다고 할 수 있으며 또한 전압이 증가함에 따라 피막 두께가 증가하고 전류밀도는 증가하다가 일정한 값을 갖는 것으로 알려져 있는데 이는 본 실험결과와 일치함을 볼 수 있다.

19 V, 90 분의 조건에서 생성된 산화피막을 반응기로 선택한 이유는 기공길이가 길어 CO의 완전 산화반응에 유리하고 규칙적인 기공구조를 갖기 때문이었다.

4-2. 생성된 피막의 X-선 회절분석, FT-IR 분석, SEM 분석 그리고 SEM-EDX 분석에 의한 특성분석

양극 산화법으로 알루미늄관 내벽에 생성된 산화피막들을 X-선 회절기로 조사하여 Fig.5에 나타내었다. 이 결과 피막들의 피크가 같은 2θ 값에서 나타났으며 ASTM 회절데이터로서 확인한 결과 금속 알루미늄의 피크만이 나타났으며 일반적으로 양극 산화피막의 주성분으로 알려지고 있는 알루미늄의 산화물 즉, Al₂O₃의 피크는 어느 조건에서 처리한 피막에서도 전혀 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 이것은 생성된 산화피막이 비정질 Al₂O₃로 이루어져 있기 때문에 X-선 회절 분석에 의하여서는 나타나지 않는 것으로 생각된다.

생성된 산화피막이 γ-알루미나 형태로 되어 있다는 것을 확인하기 위하여 적외선 스펙트럼 분석을 시행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 도시하였는데 2346 cm⁻¹의 큰 피크는 시료가 공기 중에 노출되어 흡수된 CO에 의한 것이고, 1074 cm⁻¹와 3400 cm⁻¹에는 흡착된 물에 의한 피크가 넓게 나타나 있다. 3800-2400 cm⁻¹에는 OH 신축진동에 의한 피크, 1300-1000 cm⁻¹에는 OH 굽힘진동에 의한 피크 그리고 1000-400 cm⁻¹의 AlO₆의 진동에 의한 피크가 나타났다. 이러한 분석결과로부터 본 실험에서 양극 산화반응으로 생성된 피막이 무정형의 γ-알루미나 형태를 가지고 있음을 알 수 있었다.

피막의 표면을 정확히 관찰하기 위하여 각 직류전압에서 생성된 산화피막을 평면상으로 가공하여 전자현미경(배율 20000 배)으로 표면을 조사하여 Fig.7에 나타내었다. 이 결과 3.3 V에서 생성된 피막은 알루미늄

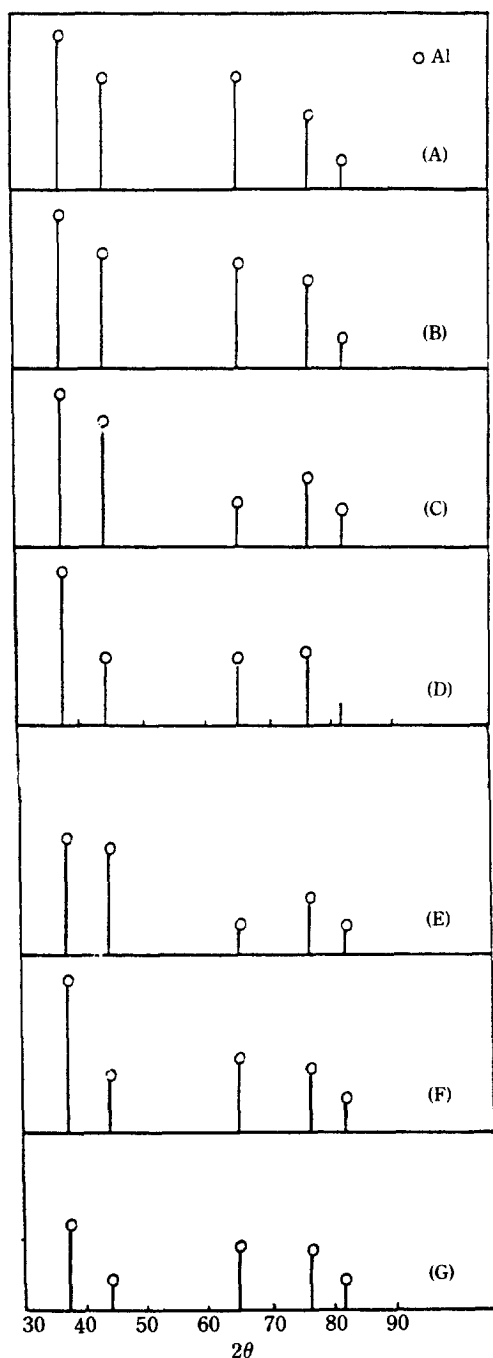


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of anodic films produced.

(A) at 3.3V for 90 min (B) at 14V for 90 min
(C) at 15V for 90 min (D) at 16V for 90 min
(E) at 17V for 90 min (F) at 18V for 90 min
(G) at 19V for 90 min

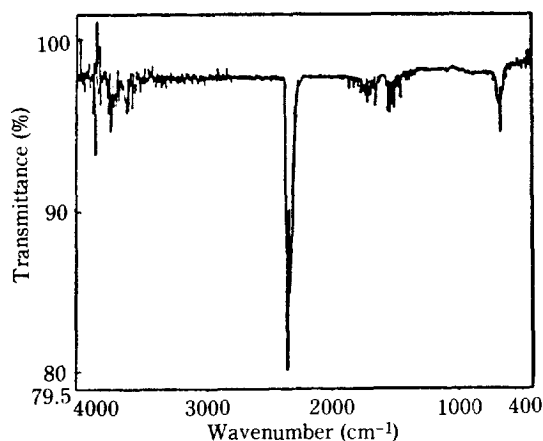


Fig. 6. FTIR absorption band of anodic film produced at 19V for 90 min.

Table 4. Proportions of Al, S, Pt of Pt/Al₂O₃/Al-coated catalyst (wt%)

	Average content of elements		
	Al	S	Pt
Center part	33.05	6.09	1.64
Bending part 1	30.70	5.51	0.29
Bending part 2	29.69	5.15	0.44
Bending part 3	30.16	5.21	0.49

표면에서 소수의 알루미늄을 관찰할 수 있었으나, 14-16 V에서는 전체에 알루미늄이 분포되어 있음을 보여 주었다. 그러나, 세포(cell)의 형태는 다각형의 불규칙한 모양을 나타내었다.

그리고 17, 18 V에서의 세포의 형태는 역시 불규칙하였으며 알루미늄 금속표면이 부분적으로 노출되어 있음을 나타내었고, 이러한 현상은 19 V에서의 양극 산화피막에서 크게 감소되었음을 알 수 있었다.

백금이 담지된 촉매 표면과 내부의 원소함량을 살펴 보기 위하여 SEM-EDX 분석을 시행하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 시료는 다이아몬드 절단기로 절단한 후 균열이 일어난 내부와 균열이 없는 외부로 각각 관찰하였다.

SEM-EDX 결과에 의하면 백금의 함량은 촉매 표면이 내부보다 많은 것을 알 수 있었으며 촉매 내부위치에 따라 차이가 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 촉매 표면의 물리적 상태에 따라 담지된 백금이 내부로 이동되는 양이 조금씩 다르기 때문이다.

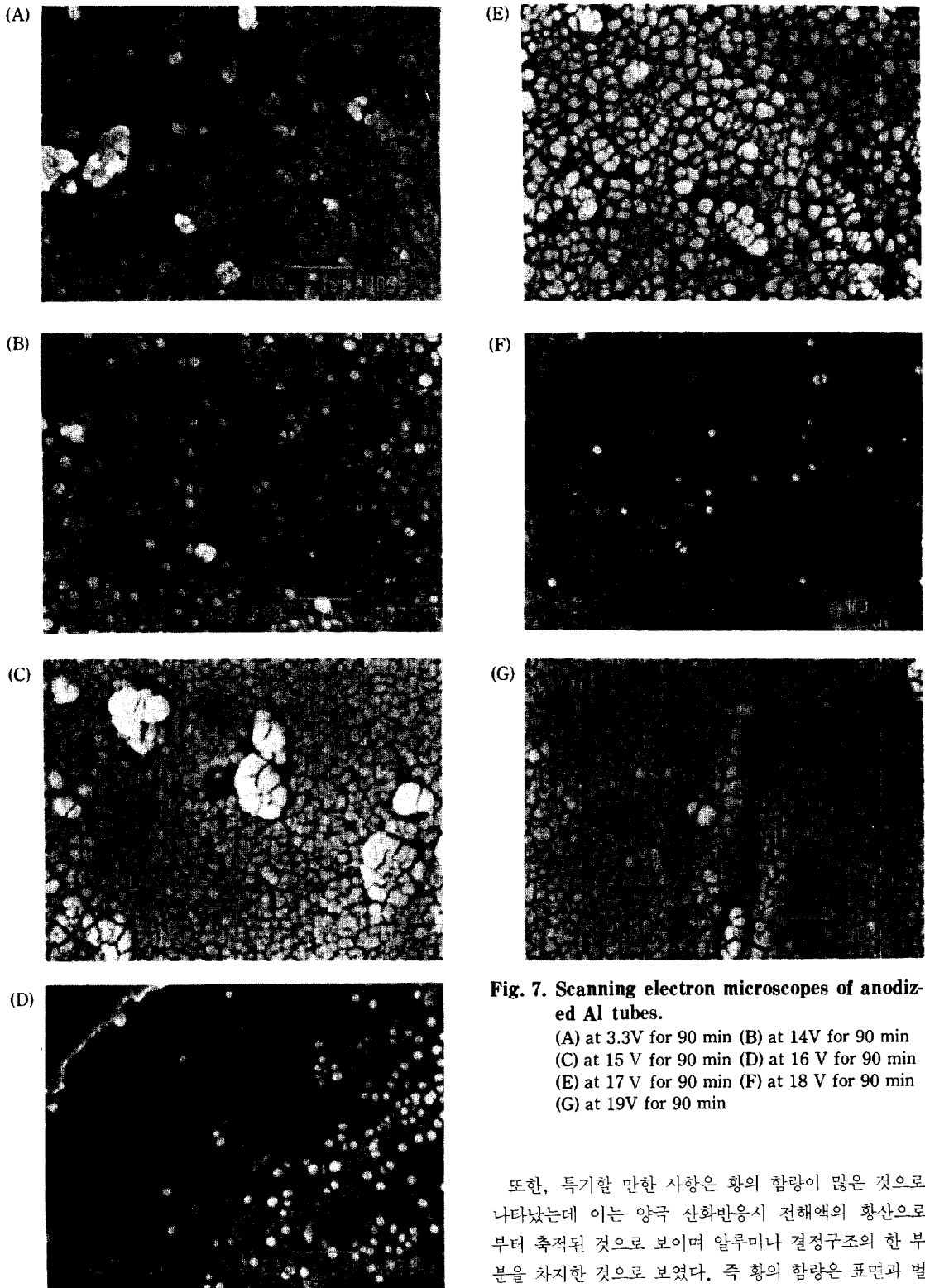


Fig. 7. Scanning electron microscopes of anodized Al tubes.

(A) at 3.3V for 90 min (B) at 14V for 90 min
(C) at 15 V for 90 min (D) at 16 V for 90 min
(E) at 17 V for 90 min (F) at 18 V for 90 min
(G) at 19V for 90 min

또한, 특기할 만한 사항은 황의 함량이 많은 것으로 나타났는데 이는 양극 산화반응시 전해액의 황산으로부터 축적된 것으로 보이며 알루미나 결정구조의 한 부분을 차지한 것으로 보였다. 즉 황의 함량은 표면과 벌

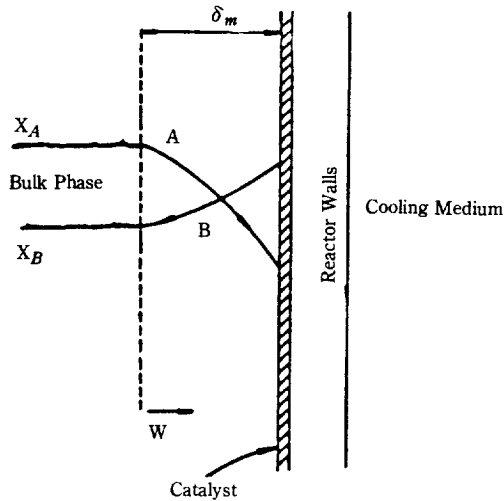


Fig. 8. Schematic diagram of the mass transfer process at tube wall.

크의 비율이 거의 같은 것으로 나타나 이미 생성된 피막에 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

4-3. CO의 산화반응을 적용한 모델식

Senkan 등[10]이 제안한 모델로서 $A \rightarrow (1+\epsilon)B$ 로 표시되는 반응이 tube-wall 반응기에서 일어날 때 반응물 A의 물질 수지식은 axial dispersion을 무시하면

$$\frac{d}{dz}(VC) = -\frac{4}{D_t}N_A \quad (1)$$

로 주어지며, N_A 는 A의 wall로의 molal flux이다.

반응에 의해 온도와 부피가 변하므로 반응기 내의 어떤 점에서의 속도는 local conversion ξ 와 온도 T 로 다음과 같이 표시된다.

$$V = V_0(1 + \epsilon\xi)(T/T_0) \quad (2)$$

또한 total molal density C_T , A의 mole fraction x 와 농도 C 는

$$C_T = C_0 T_0 / T \quad (3)$$

$$C = \frac{C_0(1-\xi)}{1+\epsilon\xi} (T_0/T) \quad (4)$$

$$x = \frac{1-\xi}{1+\epsilon\xi} \quad (5)$$

로 주어지며 하첨자 0는 관입구에서의 값들을 나타낸다. 반응물 A의 wall 방향의 물질전달은 Fig. 8에 도시하였다.

여기서 N_A 는

$$N_A = (N_A + N_B)x_f - DC_T \frac{dx_f}{dw} \quad (6)$$

의 식으로 표시되고, wall에서는 반응이 완전히 진행되기 때문에 $w = \delta_m$ 일 때 $x_f = 0$ 이 되며 이 조건에서 (6)식을 풀면

$$N_A = (DC_T / \delta_m \epsilon) \ln(1 + \epsilon x) \quad (7)$$

를 얻으며, 층류 영역에서의 film thickness δ_m [23]은

$$\delta_m = 1.863 D_t (Re \times Sc)^{-1/3}$$

가 되고 Schmidt number Sc , diffusivity D , 그리고 Reynolds number Re 의 온도 영향성을 고려하여 (3)-(5), (7), (8)식을 (1)식에 대입하여 정리하면

$$\frac{d\xi}{dz} = \frac{-2.147}{D_t \epsilon} (Re_0 \times Sc_0)^{-1/3} (T/T_0)^{1/3} \ln[(1 + \epsilon\xi)/(1 + \epsilon)] \quad (8)$$

이 된다.

또한, 난류 영역에서의 film thickness δ_m^t [10, 23]은

$$\delta_m^t = 25.97 D_t Re^{-0.75} Sc^{-1/3}$$

으로 주어지며, 같은 방법으로 δ_m^t 을 넣고 대입하면

$$\frac{d\xi}{dz} = \frac{-0.154}{D_t \epsilon} Re_0^{-0.25} Sc_0^{-2/3} (T/T_0)^{0.125} \ln[(1 + \epsilon\xi)/(1 + \epsilon)] \quad (9)$$

이 된다.

이 식을 유도하는데 있어서 온도 변화가 가스 성질에 미치는 영향들은 서로 상쇄되기 때문에 무시할 수 있으므로 물질 수지식은 에너지 수지식에 독립적으로 풀 수 있다. 또한 본 연구에서 사용한 도포된 촉매는 Hönicker[6]에 의하면 기공길이가 effectiveness factor가 계산된 bulk 촉매의 특성길이(characteristic length)보다 10-100배 정도 짧기 때문에 도포된 촉매의 effectiveness factor는 1이라고 하였으며 따라서 내부 물질전달의 영향을 거의 받지 않는다고 볼 수 있다.

그리고 Senkan 식을 이용하여 반응기 출구에서 전환율의 이론값을 계산할 때 등온반응으로 간주하였는데 이는 CO의 산화반응이 발열반응이므로 반응기 내에서 온도구배가 생기나 일정한 전환율이 계속적으로 유지되면 정상상태에 도달하게 되는데 이때는 전체적으로 반응기의 온도구배가 거의 없어지기 때문이었다.

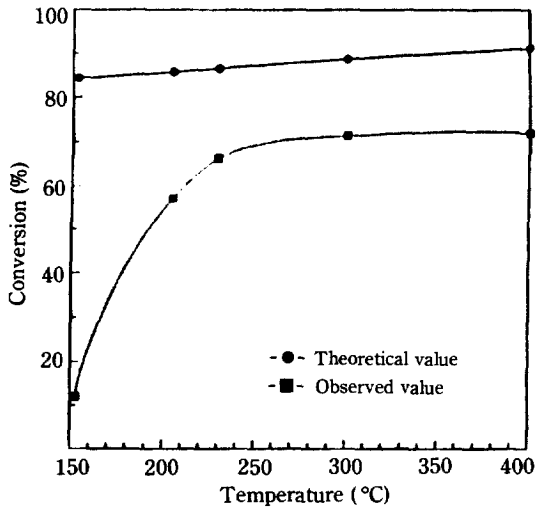


Fig. 9. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=316\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

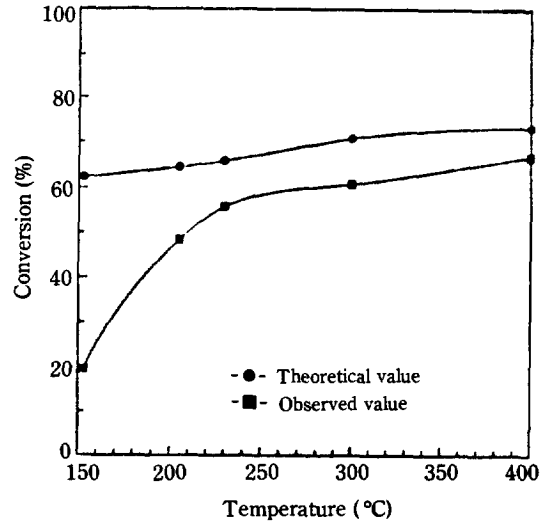


Fig. 11. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=633\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

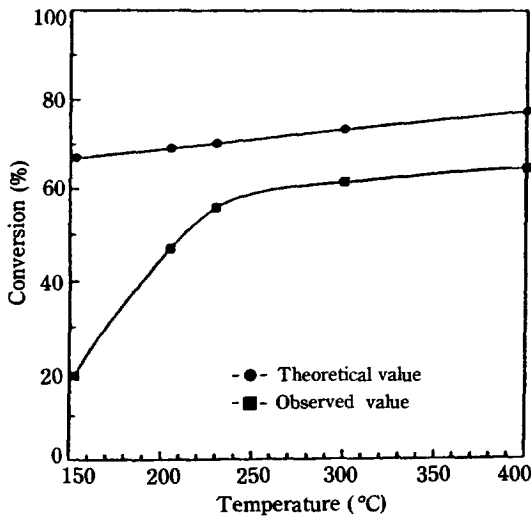


Fig. 10. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=554\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

4-4. CO의 산화반응 실험

양극 산화법으로 만들어진 tube-wall 반응기를 이용한 CO의 산화반응 결과를 살펴보면 30 cm/s 이하의 느린 유속에서는 200°C 영역에서 100%의 전환율을 얻었으며 유속을 증가시킬수록 전환율이 감소하다가 유속이 약 710 cm/s 이상이 되면 전환율이 50-60%로 거의 일정함을 볼 수 있었다. 이로보아 양극 산화반응으로 관 내벽에 생성된 산화피막은 촉매 담체로서 적당함을

알 수 있었다. 유속을 층류에서 난류로 변화시키면서 시행한 CO의 산화반응 결과를 아래에 나타내었다.

먼저 층류(laminar flow) 영역에서 온도와 전환율을 Fig.9와 10 그리고 11에 나타내었다. Fig.9에서 유입가스의 유속이 316 cm/s로 일정할 때 Senkan 등에 의하여 유도된 식의 이론값은 온도 영향을 거의 받지 않음을 볼 수 있는데 이는 이론식이 화학반응속도가 무시될 수 있을 정도로 빠르므로 총괄 반응속도가 확산저항에 의해서만 결정된다는 조건하에서 유도되었기 때문으로 보였다.

그러나 실험값은 250°C 이하의 낮은 온도 영역에서는 온도가 증가함에 따라 전환율이 큰 증가율을 나타내는데 이 영역에서는 접촉시간이 확산저항보다 더 중요하게 작용하기 때문이며, 온도가 증가하여 250°C 이상이 되면 온도가 실험치에 미치는 영향이 매우 작는데 이 영역에서는 확산저항이 접촉시간보다 중요하게 작용하는데 기인한다고 생각되어졌다. 그러므로 온도가 250°C 이상의 영역에서는 이론값과 실험값이 낮은 온도 영역과는 달리 접근된 값을 가짐을 알 수 있었다.

Fig.10은 유속을 증가시켜 554 cm/s로 되었을 때의 온도와 전환율을 도시한 것인데 이 경우에도 온도가 전환율에 미치는 영향은 유속이 316 cm/s일 때와 비슷하나 유속이 증가된 이 경우에는 이론값과 실험치가 온도가 250°C 이상의 높은 영역에서는 더 근접된 값을 가지며 유속을 더 증가시켜 633 cm/s일 때의 결과를 Fig.11에 도시하였으며, 전환율의 온도에 영향성은

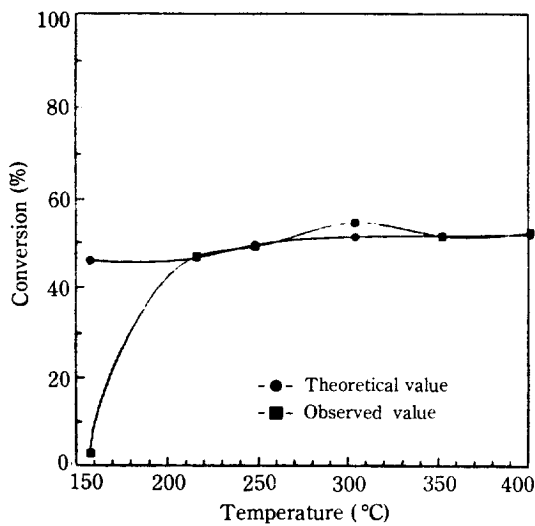


Fig. 12. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=1423\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

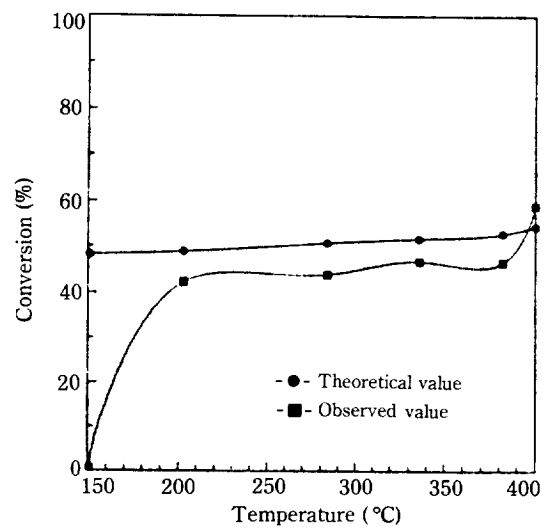


Fig. 14. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=1898\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

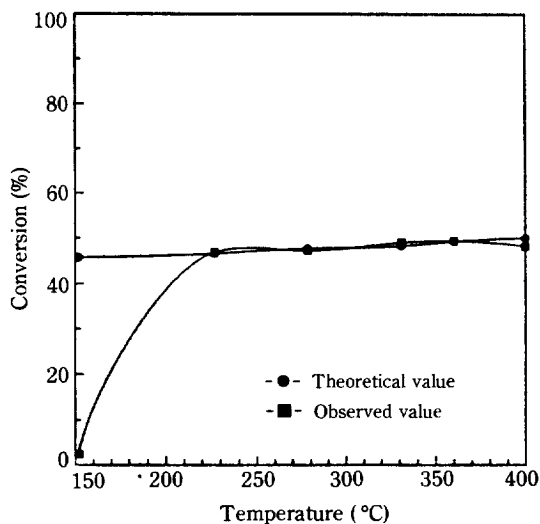


Fig. 13. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=1581\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

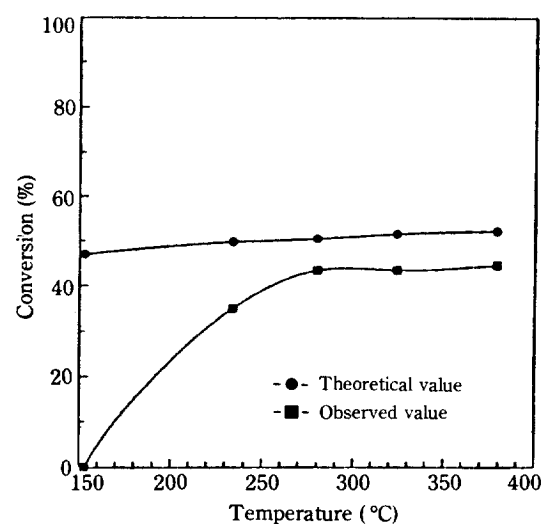


Fig. 15. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=2214\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

앞의 두 경우와 비슷하나 유속이 증가된 이 경우에는 250°C 이상의 높은 온도 영역에서 이론값과 실험값이 매우 접근된 값을 가져 전환율에 있어서 10% 미만의 근접성을 띠고 있음을 볼 수 있는데 이것은 유속이 증가함에 따라 확산저항이 상대적으로 점점 중요하게 작용하여 이론식의 조건에 접근하기 때문에 전환율의 이론값과 실험값도 접근된 값을 갖는다고 생각되어졌다.

난류(turbulent flow) 영역에서 CO의 산화반응 결과를 Fig. 12-16에 나타내었다. Fig. 12와 13은 유속이 각각 1423 cm/s와 1581 cm/s일 때의 온도와 전환율을 도시한 것으로서 온도가 250°C 이상에서는 이론값과 실험값이 일치하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 Senkan 등이 제안한 이론식이 난류영역에서 유도된 것임을 생각할 때 위의 두 유속에서는 Senkan 등이

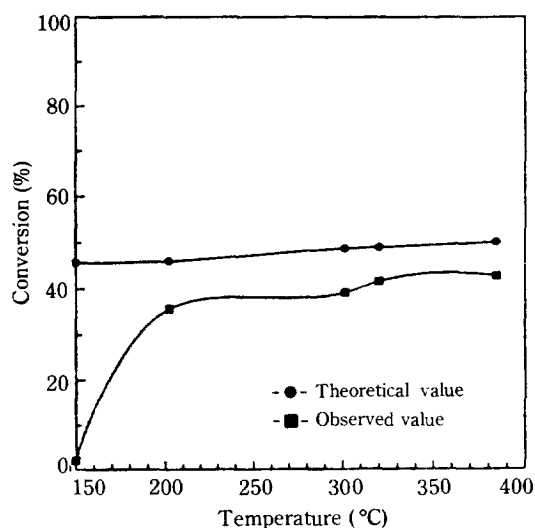


Fig. 16. The plot of theoretical and experimental conversion of CO at $V_0=2457\text{cm/s}$ as the function of reaction temperature.

가정한 조건, 즉 확산저항이 총괄 반응속도를 지배하는 영역에 해당한다고 볼 수 있다.

그러나 유속을 더 증가시켰을 때의 결과는 Fig. 14, 15 그리고 16에 나타난 바와 같이 전환율의 이론값과 실험값이 층류 영역과 유사한 성향을 보이거나 난류영역에서는 유속이 증가해도 250°C 이상의 높은 온도영역에서는 전환율의 이론값에 대한 근접성이 거의 일정함을 볼 수가 있는데, 이것은 유속이 어떤 값에 도달했을 때 확산이 한계에 도달하게 되며 이때는 유속이 증가하면 전환율은 확산저항과 함께 접촉시간의 영향도 받게 되는데 온도가 충분히 높은 영역 이상에서는 온도 증가에 따라 온도의 영향성이 크지 않기 때문인 것으로 생각되었다.

5. 결 론

양극 산화반응으로 알루미늄관 내벽에 알루미늄나 피막을 생성시켜 tube-wall 반응기로 사용하여 CO 산화반응을 시행한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극 산화반응으로 알루미늄관 내벽에 생성된 산화피막은 무정형의 γ -알루미나이었으며, 생성된 산화피막에 백금을 1.5% 담지시켜 tube-wall 반응기로 사용하여 CO의 산화반응을 시행한 결과 층류영역과 난류영역에서 50-60%의 전환율을 얻었다.

2. 양극 산화반응의 조건을 변화시켜 피막 두께에 의

하여 기공길이를 조절할 수 있었으며, 생성된 기공길이는 관의 길이방향에 균일함을 알 수 있었다.

3. 본 연구에서 사용한 tube-wall 반응기는 촉매가 활성을 가진 250°C 이상에서는 유속이 1400-1600 cm/s 영역에서는 총괄적인 반응기의 동특성이 확산저항에 의하여 지배되나, 유속이 1400 cm/s 이하 또는 1600 cm/s 이상이 되면 확산저항과 함께 속도론적인 저항을 고려한 모델식이 되어야 함을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

- A : reacting species
- B : products
- C : local molal concentration of A [mol/cm^3]
- C_T : total molal concentration all species [mol/cm^3]
- D_i : diameter of reactor [cm]
- D : diffusivity of A in B [cm^2/sec]
- $\ln(\cdot)$: natural logarithm
- N_A : molal flux of A to wall [$\text{mol}/\text{cm}^2\text{sec}$]
- N_B : molal flux of B (positive toward wall) [$\text{mol}/\text{cm}^2\text{sec}$]
- Nu : Nusselt number
- Re : Reynolds number
- Sc : Schmidt number
- T : local temperature [K]
- V : local axial velocity [cm/sec]
- w : local coordinate normal to tube-wall [cm]
- x : bulk-phase mole fraction of A
- x_f : local value of mole fraction A in film
- z : axial distance from beginning of catalyst coated section [cm]

Greek Letters

- δ_m : thickness of mass-transfer boundary layer [cm]
- ϵ : isothermal expansion coefficient
- ξ : local conversion of A to B

Subscript

- 0 : corresponds to the inlet of the reactor ($z=0$)

REFERENCES

1. Delmon, B. and de Keyser, N.: in "Chemical and Physical Aspects of Catalytic Oxidation"(J.L. Portefaix and F. Figueras, Eds.). Edition du CNRS, Paris, 1979.
2. Tiltscher, H., Wolf, H., Jager, W., and Dialer, K.: *Chem. Ing. Tech.*, **53**, 363 (1981).

3. Bunger, H. and Fetting, F.: *Chem. Ing. Tech.*, **53**, 463 (1981).
4. Friedrichsen, W.: *Chem. Ing. Tech.*, **41**, 967 (1969).
5. Honiche, D.: *Appl. Catal.*, **5**, 179 (1983).
6. Honiche, D.: *J. Catal.*, **105**, 10 (1987).
7. Honiche, D.: *J. Catal.*, **105**, 19 (1987).
8. Baron, T., Manning, W.R., and Johnstone, H.F.: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 125 (1952).
9. Smith, T.G. and Carrbery, J.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 221 (1975).
10. Senkan, S.M., Evans, L.B., and Howard, J.B.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 184 (1976).
11. Setoh, S. and Miyata, A.: *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, **11**, 317 (1932).
12. Keller, F., Hunter, M.S., and Robinson, D.L.: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
13. Trillat, J.J. and Tertain, R.: *Rev. Aluminium*, **26**, 315 (1949).
14. Heber, K.V.: *Electrochimica. Acta*, **23**, 127 (1978).
15. Paolini, G., Masaero, M., Sacchi, F., and Paganeli, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 32 (1965).
16. Tiltscher, H., Wolf, H., Jager, W., and Dialer, K.: *Chem. Ing. Tech.*, **53**, 363 (1981).
17. Nagayama, M. and Tamura, K.: *Electrochimica. Acta*, **12**, 1097 (1972).

•