

촉매벽 반응기를 이용한 CO 산화반응 연구

박승두 · 이인화* · 최명재** · 홍석인

고려대학교 화학공학과

*조선대학교 환경학과

**한국화학연구소

(1992년 4월 20일 접수, 1992년 9월 4일 채택)

A Study of CO Oxidation Reaction Using Catalytic Wall Reactor

Seung-Doo Park, In-Wha Lee*, Myoung-Jai Choi** and Suk-In Hong

Department of Chemical Engineering, Korea University

**Department of Environmental Science, Chosun University*

***Korea Research Institute of Chemical Technology*

(Received 21 April 1992; accepted 4 September 1992)

요 약

알루미늄관의 내부벽을 양극산화시켜 알루미나층을 형성시킨 후, 백금 및 팔라듐을 알루미나 층에 담지시켜 촉매벽 반응기를 제작하였다. CO 산화반응을 모델반응으로 선택하여 이 반응기의 성능을 조사하였다. 양극산화의 조건을 조절함으로써 촉매의 담지정도를 조절할 수 있었다. 반응기의 길이를 조절하여 90% 이상의 전환율을 얻을 수 있었으며, Senkan식을 보정하여 저온과 고온영역에서 잘 맞는 다음과 같은 새로운 실험식을 제시하였다.

$$\frac{d\xi}{dz} = -\frac{0.154}{De} Re_o^{-0.13} Sc_o^{-2/3} \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} P\left(-\infty \leq Z \leq \frac{T_o - \mu}{\sigma}\right)$$

Abstract—The layer of alumina was formed in the inside of the aluminum tube by anodic oxidation, and Pt, Pd catalysts were impregnated on the alumina layer to make catalytic wall reactor. The CO oxidation reaction was investigated for the performance of this reactor as the model reaction. By controlling of the anodizing conditions, the extent of impregnation could be regulated. And by controlling the lengths of reactors, the conversion of over 90% could be obtained. A new empirical equation which was good consistent with the results was suggested by modifying the Senkan's equation.

$$\frac{d\xi}{dz} = -\frac{0.154}{De} Re_o^{-0.13} Sc_o^{-2/3} \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} P\left(-\infty \leq Z \leq \frac{T_o - \mu}{\sigma}\right)$$

1. 서 론

일반적으로 잘 알고 있는 촉매반응기는 고정층 반응기와 유동층 반응기를 들 수 있다. 이들의 단점은 촉매층의 온도조절이 어렵고 압력강하가 있으며 유효인자

(effectiveness factor)의 값이 작은 점이다. 이와 같은 단점을 개선할 수 있는 반응기로 촉매벽 반응기(catalytic wall reactor)를 제안한다. 촉매벽 반응기는 관벽 반응기(tube wall reactor)와 같은 개념으로 촉매를 반응기의 내벽에 담지한 형태이다. 일반적으로 알려진 관벽

반응기의 장점으로는 촉매표면의 온도조절이 용이하고, 압력강하가 작은 점이다. 또한 촉매의 표면과 반응물이 효과적으로 접촉할 수 있고, 촉매의 확산경로가 짧아 생성물의 선택도를 향상시킬 수 있다[1, 2]. 본 연구에서는 알루미늄관의 내벽을 양극산화시켜 알루미늄나층을 형성시킨 후 촉매를 담지시킨 새로운 구조의 촉매벽 반응기를 제작하였다. 이 반응기는 위에 언급한 관벽 반응기의 장점과 양극산화법에 의해 생성된 산화피막의 촉매 담체로서의 장점[3-6]을 결합시킨 형태이다. 백금은 담지한 촉매벽 반응기의 특성조사 및 CO 산화반응은 유 등[7]에 의해 수행되었고, 백금에 비하여 상대적으로 가격이 낮은 팔라듐을 이용하여 각 촉매 혹은 혼합촉매일 때 전환율을 살펴보고자 하였다. 또한 여러 조건의 양극산화반응에서 생성된 산화피막이 반응에 미치는 영향과 Senkan 등[8]에 의해 제시된 이론식에 의한 계산값과 본 실험에서의 실험값을 비교하여 반응기의 동특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 양극산화

실험에 사용된 양극은 내경 8 mm, 외경 12 mm의 알루미늄관(A6061)을 사용하였고, 음극으로는 직경 1 mm의 알루미늄선(A5052)을 사용하였다. 알루미늄관을 전처리[7]하고 알루미늄관과 알루미늄선이 접촉하지 않게 설치한 후 내산펌프를 이용하여 일정온도(12-15℃)로 유지되는 전해액을 순환시켜준다. 수 분간 순환시켜 일정속도의 유체흐름이 되면 직류 정전압 정류기를 이용하여 전압을 22 V로 유지하며 양극산화 실험을 실시하였다. 전해액으로는 10%와 20% 황산용액을 사용하였고, 전해시간을 달리하면서 양극산화를 실시하였다. 반응 후 2차 증류수로 세척하고 120℃에서 2시간 건조시킨 후, 450℃에서 12시간 동안 공기 흐름하에서 열처리하였다.

2-2. 반응기의 제조 및 산화실험

백금과 팔라듐을 담지하기 위하여 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 1g (Kojina Chemical Co., LTD. 특급시약)과 $PdCl_2$ 1g (Inuisho precious metals Co., LTD. 특급시약)을 70 ml 아세톤에 상온에서 용해시키고, 각 조건에 따라 양극산화 처리한 알루미늄관 속에 채우고 20분간 흔들어 담지시켰다. 110℃에서 2시간 건조 후 균일한 촉매 담지를 위하여 다시 알루미늄관 속에 촉매가 섞인 용액을 20분간 흔들어 재담지시켰다. 그후 110℃에서 2시간 재건조 후, 450℃에서 5시간 공기흐름하에서 소성시켰다. 백금-팔라듐을 혼합담지(coimpregnate)하기 위하여

위의 용액을 동량 섞어 담지시키고 같은 방법으로 소성시켰다. CO 가스의 농도가 1%로 유지되도록 하며 공기와 혼합기에서 균일하게 혼합되어 예열관에서 일정온도가 되게 하였다. 혼합된 가스는 반응기로 유입되며, 반응기를 나온 가스는 가스크로마토그래피로 분석하였다[7].

3. 결과 및 고찰

3-1. 전류밀도의 시간에 따른 변화

이미 발표된 여러 논문들을 통하여 알 수 있듯이, 시간에 따른 전류밀도의 곡선들은 최대점과 최소점을 보였으며, 전해액의 농도가 높을수록 빨리 최고점에 도달하였다. 황산 전해액이 10%일 때, 전류밀도가 30분(곡선의 a부분) 정도에서 최소점을 나타내었으며 이것은 이 때까지 비저항값이 큰 활성층이 형성되었다가 기공층이 생성되기 시작하면서 다시 전류밀도가 증가되는 것으로 해석할 수 있다. 이 때부터 120분(b부분)까지 전류밀도가 증가함으로써 기공층의 성장이 계속되었고, 기공을 통해 이온들의 움직임이 활발하였음을 알 수 있다. 또한 240분(c부분) 정도에서 전류밀도가 일정한 상태로 유지되어 생성되는 기공층의 성장과 황산에 의한 알루미늄의 용해가 평형상태에 도달했다고 생각된다. 황산 전해액으로 20%를 사용하였을 때는 10%의 경우와는 달리 최소점을 볼 수 없었다. 이 이유는 아주 짧은 시간안에 활성층이 생성되어 그래프상의 스케일로는 표현될 수가 없는 것으로 생각된다. 25분(d부분) 정도에서 전류밀도가 최대값을 보였으며, 이 때까지 기공이 성장하였음을 나타낸다. 시간이 길어질수록 전류밀도가 감소하는데 이는 $3Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 + 6e^-$ 으로 표시되는 반응에서 기공 내의 Al^{3+} 이온이 기공이 길어짐에 따라 기공밖의 전해액과 잘 섞여지기 힘들어 기공 내에 축적되는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 이러한 이

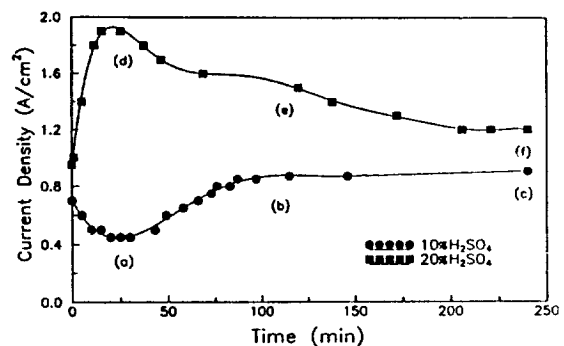
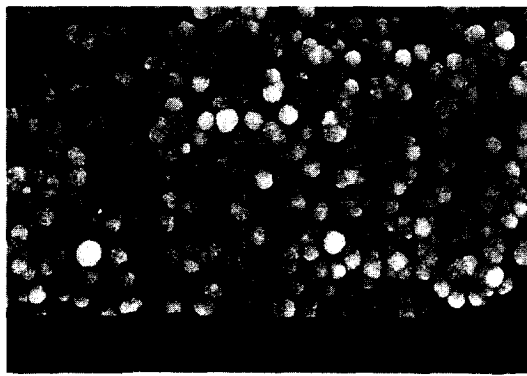


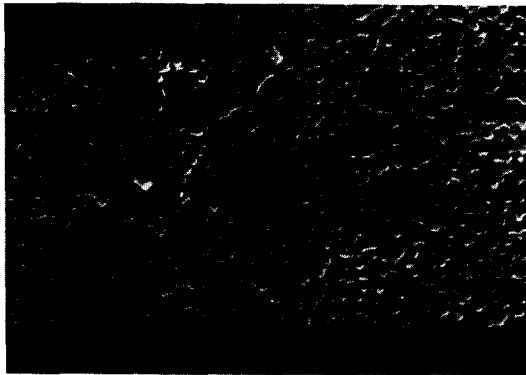
Fig. 1. Current density vs. time during anodization of constant voltage 22V.



(a) 30 min



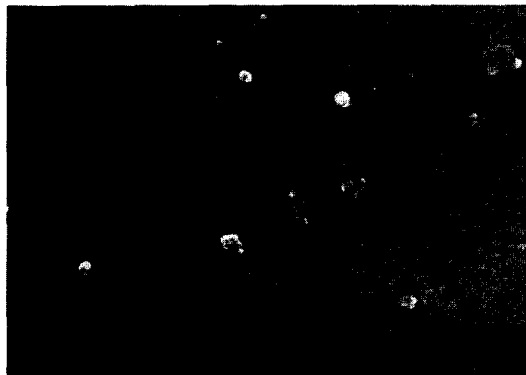
(d) 30 min



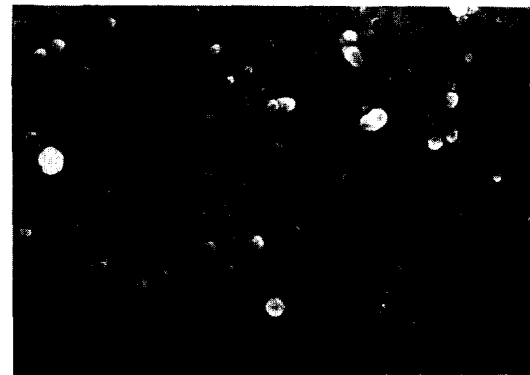
(b) 120 min



(e) 120 min



(c) 240 min



(f) 240 min

Fig. 2. Scanning Electron Microscope of the anodized surface formed at 22 V in 10% sulfuric acid(a, b, c) and 20% sulfuric acid(d, e, f).

유로 이 기공 밑바닥에서의 Al^{3+} 이온의 용출이 억제되어 산화속도가 조금씩 떨어지게 된다고 판단된다.

3-2. SEM 분석

전해액의 농도가 10%일 때 시간에 따른 양극산화에 의해 생성된 표면의 상태를 관찰하기 위하여 Fig. 1의

곡선의 (a) 부분(30분 후), (b) 부분(120분 후) 및 (c) 부분(240분 후)의 SEM을 비교 분석하였다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 전류밀도가 최소값을 갖는 점에서 표면은 다공질 산화피막의 초기물질인 활성층으로 밀어지는 불규칙한 조직으로 덮여 있음을 보여준다. 한편 Fig. 2의 (b)와 (c)에서 볼 수 있는 바와 같이 양

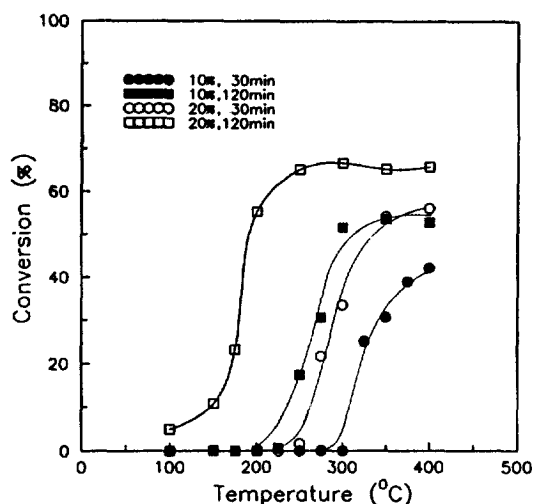


Fig. 3. The plot of experimental conversion of CO at $V_0 = 949$ cm/s with various anodizing conditions.

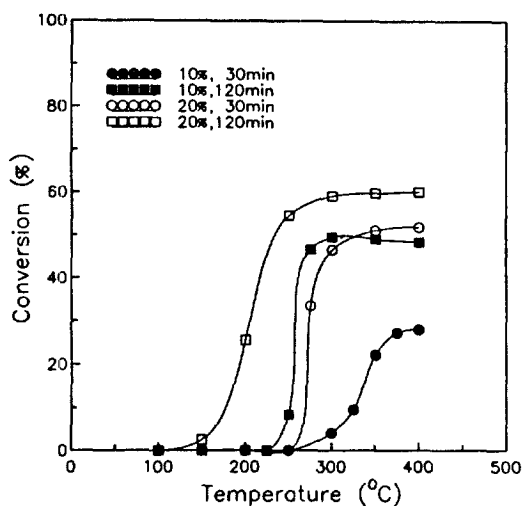


Fig. 4. The plot of experimental conversion of CO at $V_0 = 1898$ cm/s with various anodizing conditions.

극산화 표면은 시간이 흐름에 따라 미세한 구조의 다공질 층으로 변화되는 것을 알 수 있다. 전해액의 농도가 20%일 때 30분 경과 후의 SEM 사진을 Fig. 2(d)에 실었다. 이 경우 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같은 불규칙한 등근 구조는 볼 수 없었고, 전해액 10%의 120분 경과 후[Fig. 2(b)]의 경우에서 관찰할 수 있는 것과 유사한 다공질 조직의 표면구조를 볼 수 있었다. Fig. 2(f)에서는 Fig. 2의 (d)와 (e)에서와는 달리 규칙적인 구조가 없어졌는데, 이것은 표면의 높은 전해액의 농도에 장시간 노출되어 표면의 일부가 부식된 것으로 판단된다.

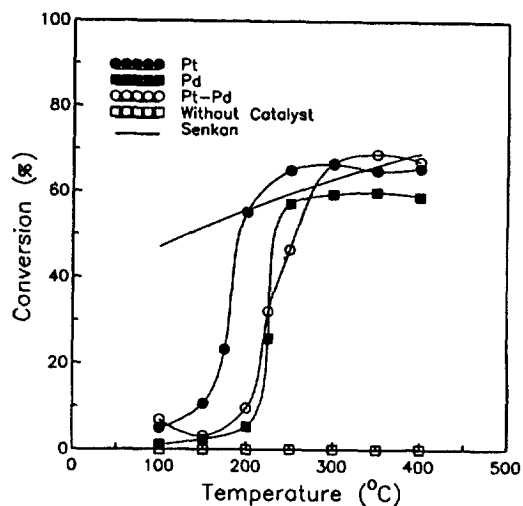


Fig. 5. The plot of Senkan's and experimental conversion of CO at $V_0 = 949$ cm/s.

3-3. 양극산화 조건에 따른 반응결과

Fig. 3에서 보는 바와 같이 산화반응에 백금촉매를 사용하였을 때, 전해액의 농도가 높을수록, 양극산화의 시간이 길어질수록, CO 산화반응의 온도는 낮아지며, 전환율이 높아짐을 알 수 있다. 이는 SEM에서도 볼 수 있는 바와 같이 전해액의 농도와 전해시간이 증가함에 따라 백금 촉매입자를 담지할 수 있는 다공성의 활성 알루미늄층의 표면상태가 산화반응에 유리하게 개선되는 것으로 판단할 수 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 20% 전해액으로 120분 양극산화하여 담체를 만든 경우, CO의 유속을 2배로 증가시켰을 때 Fig. 3 경우의 전환율과 반응온도의 관계가 큰 차가 없음을 나타낸다. 이는 반응기 벽에 담지된 촉매의 표면에서 유속이 빠른 경우에도 반응이 진행됨을 보여준다. 또한 10% 전해액으로 30분 양극산화시켰을 경우(Fig. 1의 곡선 a부분) Fig. 3과 4를 비교해 보면 유속이 2배 빠른 Fig. 4의 경우가 전환율이 현저하게 감소했음을 보여준다. 이는 Fig. 2의 SEM 사진에서 보듯이 초기의 활성층이 형성된 단계로서 이 경우는 촉매 담지능력이 불량한 것으로 해석할 수 있다.

3-4. 촉매에 따른 반응결과

같은 조건(20% H_2SO_4 120 min)으로 양극산화시키고 여러 종류의 촉매를 담지시키고 산화반응시킨 결과를 살펴보았다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 급격한 전환율 상승을 가져오는 온도, 즉 충분한 활성화에너지를 갖게 되는 온도가 Pt, Pt-Pd 및 Pd의 순으로 증가하였다. 이 의미는 Pt의 경우 가장 낮은 온도에서 활성화된다는

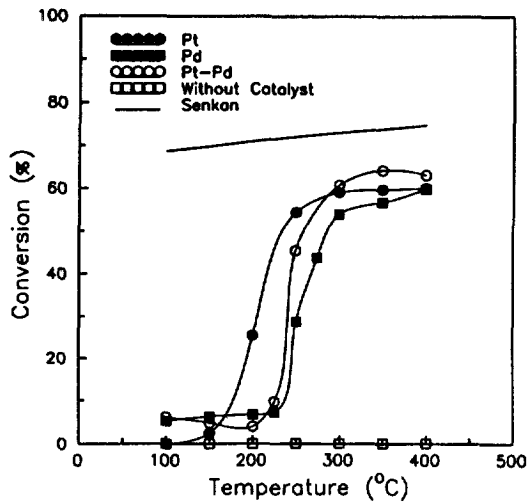


Fig. 6. The plot of Senkan's and experimental conversion of CO at $V_o=1898$ cm/s.

것을 말해준다. 특히 Pt-Pd 촉매인 경우 저온영역에서는 Pd 촉매의 전환율을, 고온영역에서는 Pt 촉매와 비슷한 높은 전환율을 유지하고 있다. 촉매를 담지시키지 않은 경우에는 CO의 산화반응이 전혀 일어나지 않은 것으로 미루어 CO 산화반응은 CO 가스가 촉매입자에 흡착하여 산화되는 촉매반응임을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6에서 보는 바와 같이 유속을 2배 증가(1898 cm/s)시킨 경우 앞의 저속인 경우에 비해 전체적인 총 전환율은 약간 감소했음을 보이는데, 이는 빠른 유속에 의해 확산의 증가보다 접촉시간의 감소가 점차 지배하고 있음을 보여준다.

3-5. 온도와 유속에 따른 결과

관벽 반응기의 경우에 대하여 Senkan 등이 제시한 이론식을 이용하여 계산값을 구하였다. Senkan 등이 제안한 모델은 A→B로 표시되는 반응이 관벽에서 일어나고 표면으로의 확산저항이 전환율을 지배한다고 할 때, 반응물 A의 물질수지식은 촉방향의 분산을 무시하면

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

으로 주어지며, 반응에 의하여 온도와 부피가 변하는 것을 고려하여 전환율 ξ 과 온도 T로 식 (1)을 풀어 결과식을 기술하면 다음과 같다[9].

층류영역에서

$$\delta = 1.863D(Re \times Sc)^{-1/3} \quad (2)$$

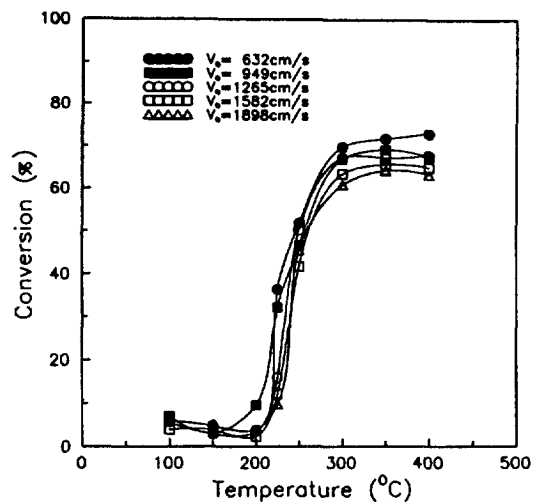


Fig. 7. The plot of experimental conversion of CO with gas velocities over Pt-Pd/ Al_2O_3 -coated catalyst.

$$\frac{d\xi}{dz} = -\frac{2.147}{De} Re_o^{-2/3} Sc_o^{-2/3} (T/T_o)^{1/3} \ln \frac{1+\epsilon\xi}{1+\epsilon} \quad (3)$$

난류영역에서

$$\delta = 25.97 D Re^{-0.75} Sc^{-1/3} \quad (4)$$

$$\frac{d\xi}{dz} = -\frac{0.154}{De} Re_o^{-0.25} Sc_o^{-2/3} (T/T_o)^{1/3} \ln \frac{1+\epsilon\xi}{1+\epsilon} \quad (5)$$

윗 식 중 (3)과 (5)식을 이용하여 구한 계산값과 실제 반응결과를 비교해 보면 촉매의 활성화 에너지를 고려해 주지 않는 저온영역에서 큰 차이가 있으나 활성화 에너지를 갖는 200°C 이상에서는 계산값과 실험값이 비슷함을 보여준다. 또한 앞의 Fig. 5와 6을 비교해 보면 Fig. 5에서는 저온영역에서(약 200°C 이하) 계산값과 실험값 사이에 큰 차이를 보였고, Fig. 6에서는 저온과 고온 영역에서 모두 큰 차이가 있다. 이들 값이 서로 맞게 하기 위하여 Senkan식에 포함되지 않았던 속도론적 저항을 고려해 보정해야 한다. 반응의 총 전환율을 Fig. 7에서 살펴보면 유속이 2배 증가하면 전환율은 약 5% 감소하고, 촉매가 활성을 갖는 온도는 유속에 관계없이 일정한 온도에 의하여 지배받음을 알 수 있다. Senkan식 중 유속의 함수인 레이놀즈(Reynolds No.)의 차수와 상수값을 보정하여 고온영역에서의 총 전환율을 실제에 근접시켰다. 또한 활성화 에너지 이상을 갖는 촉매의 분율을 전환율 곡선의 기울기 크기로부터 정규분포 형태를 갖는 확률함수(P)로써 보정하여 새로운 실험식을 얻어낼 수 있었다.

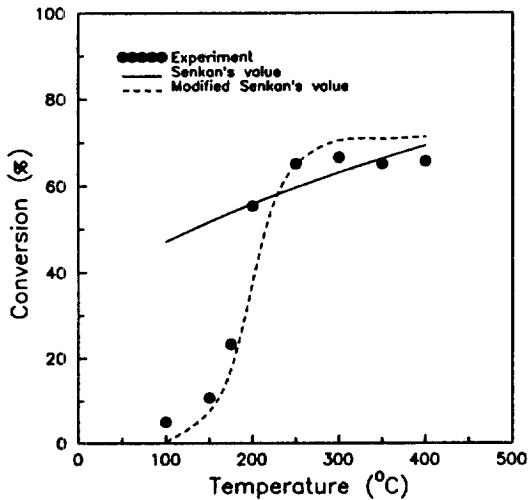


Fig. 8. The plot of experimental, Senkan's and new model's conversion of CO at $V_o = 949$ cm/s.

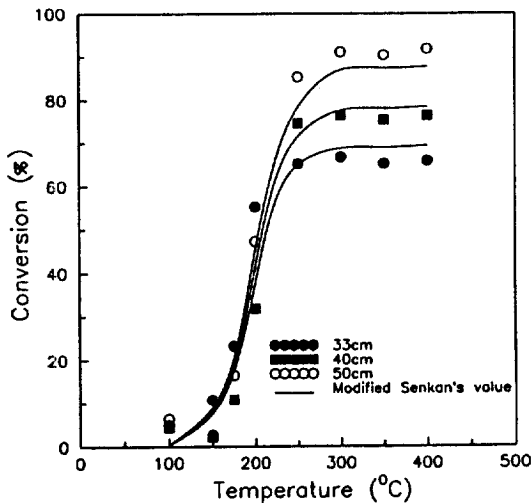


Fig. 9. The plot of experimental conversion of CO at $V_o = 949$ cm/s with reactor lengths.

$$\frac{d\xi}{dz} = -\frac{0.154}{De} Re_o^{-0.13} Sc_o^{-2/3} \ln \frac{1+\varepsilon\xi}{1+\varepsilon} P\left(-\infty \leq Z \leq \frac{T_o - \mu}{\sigma}\right) \quad (6)$$

여기에서 Pt의 경우 : $\mu = 469.77$ K $\sigma = 37.20$

Pd의 경우 : $\mu = 499.02$ K $\sigma = 24.86$

Pt-Pd의 경우 : $\mu = 515.37$ K $\sigma = 12.80$

Fig. 8에서 Senkan의 계산값과 실제 반응결과와 식 (5)의 새로운 식에 의한 계산값을 비교해 보았다.

3-6. 길이에 따른 반응결과

같은 조건으로 반응기를 만들고 길이에 따른 전환율의 변화를 살펴보면 Fig. 9에서와 같이 길이가 길어짐에 따라 총 전환율의 일정한 증가를 보이고 있다. 특히 50 cm일 때는 전환율이 90% 정도로 33 cm의 약 64%에 비교하여 큰 전환율을 보이고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

(1) 반응기의 관 내부에 양극산화피막을 갖는 촉매벽 반응기를 제작할 수 있었다.

(2) 팔라듐이나 백금-팔라듐 혼합촉매보다 백금촉매가 가장 낮은 활성화 온도를 보였으며, 백금-팔라듐 혼합촉매의 경우 전환율은 저온에서 팔라듐의 전환율과 비슷하였고 고온에서는 백금의 전환율과 비슷함을 알 수 있었다.

(3) 반응속도저항과 확산저항의 영향을 고려한 다음과 같은 새로운 실험식을 제시하였다.

$$\frac{d\xi}{dz} = -\frac{0.154}{De} Re_o^{-0.13} Sc_o^{-2/3} \ln \frac{1+\varepsilon\xi}{1+\varepsilon} P\left(-\infty \leq Z \leq \frac{T_o - \mu}{\sigma}\right)$$

사용기호

- A : reacting species
- B : products
- C : local molal concentration [mol/cm³]
- D : diameter of reactor [cm]
- ln : natural logarithm
- N_A : molal flux of A [mol/cm²-sec]
- P : probability
- Re : Reynolds number
- Sc : Schmidt number
- T : local temperature [K]
- V : local axial velocity [cm/s]
- z : axial distance from beginning of catalyst coated section [cm]
- δ : thickness of mass-transfer boundary layer [cm]
- ε : isothermal expansion coefficient
- μ : average value
- ξ : local conversion
- σ : variance value

참고문헌

1. Baron, T., Manning, W.R. and Johnstone, H.F.:

- Chem. Eng. Prog.*, **48**, 125(1952).
2. Smith, T. G. and Carberry, J. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 221(1975).
 3. Diggl, J. W., Downie, T. C. and Goulding, C. W.: *Chem. Rev.*, **69**, 365(1969).
 4. Keller, F., Hunter, M. S. and Robinson, D. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411(1953).
 5. Renshaw, T. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 185(1961).
 6. Franklin, R. W. and Stirland, D. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 262(1963).
 7. 유병강, 최명재, 이인화, 홍석인 : 화학공학, **27**(6), 833(1989).
 8. Senkan, S. M., Evans, L. B. and Howard, J. B: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **15**, 184(1976).