

백금담지 관벽반응기에서 CO 산화반응에 대한 해석

유관식, 박승두, 홍석인
고려대학교 화학공학과

Analysis of CO Oxidation over Pt Catalyst Supported
by Tube Wall Reactor

Kwan Sik Yoo, Seung Doo Park, Suk In Hong
Department of Chemical Engineering, Korea University

서론

최근에 들어서 산업이 발달하면서 환경문제가 큰 사회문제로 대두되고 있다. 그 중에서 특히 공장이나 자동차에서 배출되는 일산화탄소는 그 오염정도가 심해 여러가지 방법으로 이를 제거하려는 연구들이 진행 중이다. 본 연구에서는 관벽반응기를 이용해서 일산화탄소를 제거하는 실험과 이에 대한 수치모사를 병행하여 수행하였다.

관벽반응기는 일반적으로 고정층이나 유동층에서는 어려운 촉매재생이 용이하고, 발열반응의 경우 온도조절이 쉽고, 압력강하가 무시될 수 있을 만큼 작으며, 내벽에 제한된 두께로 촉매가 도포되어있어 중간생성물의 선택도를 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 일산화탄소제거에 주로 사용되는 백금(Pt)촉매를 이용하여 일산화탄소의 산화반응을 연구하였다. 백금과 같은 귀금속촉매는 금속산화물 촉매와 비교해서 탄화수소의 산화에 높은 활성도를 갖고, 500°C이하의 온도에서 황에 의한 탈활성이 작다[1]. 반응기에 촉매를 담지 시키는 방법으로는 여러가지가 있으나, 알루미늄관을 양극산화시켜 알루미늄 표면에 무정형의 알루미나 산화피막을 생성시켜 촉매담체로서 좋은 성질을 가지는 무정형의 γ -알루미나를 생성토록 하였다.

본 연구에서는 위의 방법으로 제조된 촉매담지 관벽반응기에서의 일산화탄소 제거반응을 시행하여 아래의 수학적 모델로 제시된 식에 따른 전환율의 이론값과 실험값을 비교하여 반응기의 동특성을 연구하고자 하였다.

수학적 모델

본 연구의 모델 식은 일반적인 물질수지식을 이용하여 풀었다.[2] 이 때, 몇가지 가정을 도입하였다. ① 기체의 흐름은 층류이다. ② 반응은 반응기내의 관벽에서만 일어난다. ③ 반응기내의 속도구배는 없다. ④ 화학반응은 일차반응을 따른다. ⑤ 관벽에서의 온도는 일정하다. ⑥ 자연대류나 복사에 의한 열전달은 무시한다.

위의 가정 하에서 반응기내의 기체흐름에 대한 물질수지식을 세우면

$$v \frac{\partial c}{\partial z} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

으로 표시되고, (1)식을 풀기 위한 초기조건과 경계조건[3]은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$c = c_0 \text{ at } z = 0 \quad (2)$$

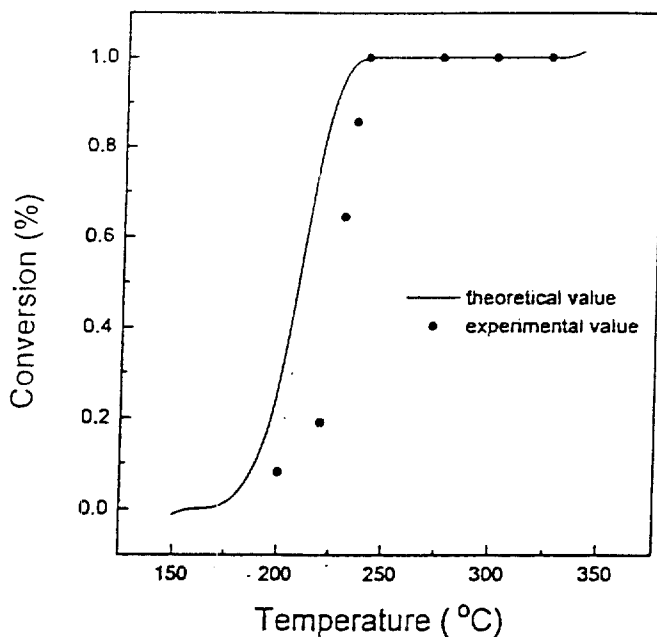


Fig2. The plot of theoretical and experimental CO conversion for 10cm tube wall reactor at 1mol % CO

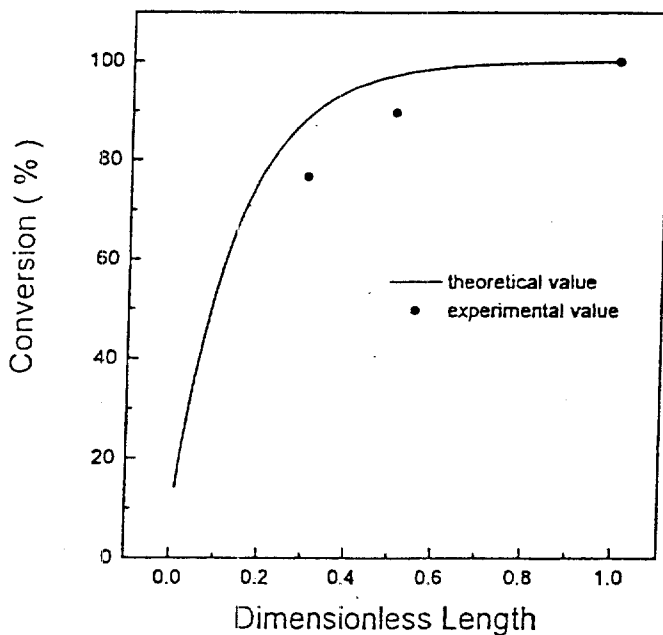


Fig3. The plot of theoretical and experimental CO conversion for 10cm tube wall reactor at 240 (°C) ,1 mol% CO

E_a ; activation energy

참고문헌

1. R. Pasad , L. A. Kennedy and E. Ruckenstein : *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26(1), 1 (1984)
2. R. B. Bird , W. E. Stewart and E. N. Lightfoot : "Transport Phenomena", Wiley Co., N.Y. (1959)
3. X. Song , L. D. Shmidt and R. Aris : *Chem. Eng. Sci.* 46(56), 1203 (1991)
4. Ferzinger, J. H. : "Numerical Method for Engineering Application", Wiley Co., N.Y. (1981)

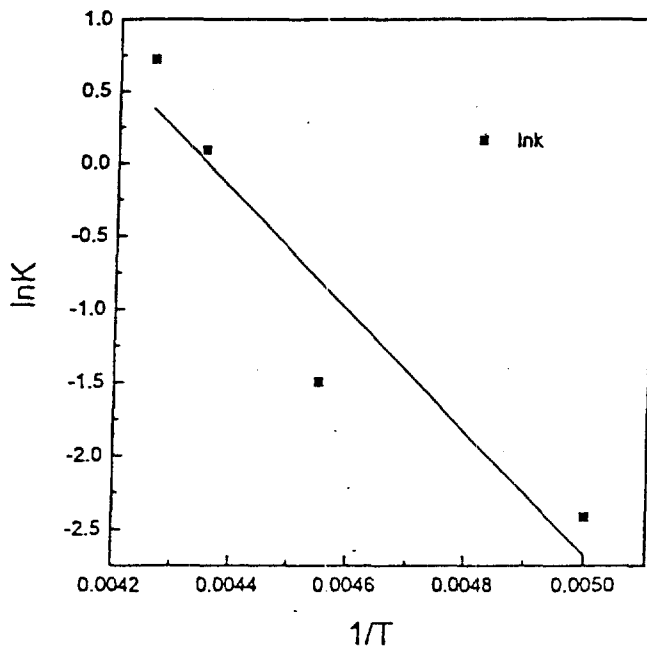


Fig1. The plot of reaction rate constant k and $1/T$

flow controller를 사용하여 반응기에 공급하였으며 반응생성물은 gas chromatography (TCD)를 사용하여 분석하였다. 전기화학실험은 potentiostat와 pulse generator, oscilloscope를 이용하였으며 전극과의 연결은 Pt 선을 이용하였다. Pt 선의 노출된 부분은 ceramic bond로 덮어서 노출부분의 반응성을 없앴다.

두 종류의 전극물질에 대하여 600°C의 온도에서 CO 산화반응을 행하였으며 반응기체의 분압, 작동전극과 기준전극 사이의 과전압, pulse, 재활성화 시간 등에 따르는 개회로 전위 및 반응속도의 변화를 관찰하였다.

결과 및 토론

전극표면에서 산소의 교환반응이 주된 반응이고 기상산소와 전극에 흡착된 산소 사이에 열역학적 평형이 이루어지면 작동전극과 기준전극 사이에 나타나는 개회로 전위(OCP)는 Nernst식에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$E = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{P_{\text{O}_2}}{0.21} \text{ (atm)} \quad (2)$$

Figure 1은 Pt전극을 사용하였을 때 He, O₂, CO 등 혼합기체의 분압 및 조성에 따르는 OCP의 변화를 나타낸 것이다. 작동전극에 He과 O₂ 만을 공급할 때 OCP가 가장 높게 나타나며 실선은 식(2)에 의한 이론치를 나타낸다. 실험치와 이론치와의 일치는 전극에서의 주된 반응이 식(1)의 산소교환반응이고 기상산소와 전극에 흡착된 산소사이에 열역학적 평형이 이루어져 있다는 것을 의미한다. 나머지 세개의 결과는 전체 반응기의 압력 중 P_{O₂} + P_{CO}의 분압과 P_{CO}/P_{O₂}를 변화시켰을 때의 결과로서 He과 O₂만 있을 때의 개회로 전위에 비해서 CO가 첨가되었을 경우 개회로 전위가 점차 낮아진다. 이와 같이 개회로 전위가 낮아지는 것은 산소교환반응 외에도 다음과 같은 CO의 전기화학적 반응에 의해 형성되는 전위가 기존의 개회로 전위에 영향을 미치기 때문이다.



이와 같이 산소교환반응(1) 및 식(3)의 두 가지 전기화학반응에 의해 형성되는 새로운 전위를 혼합전위(mixed potential)라고 한다[3]. P_{CO}/P_{O₂}가 1보다 작을 때에는 산소만 있는 경우와 같이 분압에 비례하여 증가하였으나 1보다 큰 경우에는 분압이 증가함에 따라 개회로 전위가 감소하였으며 1인 경우에는 기울기가 0이었다. 기울기가 0인 것은 O₂와 CO 각각의 개회로 전위가 -142mV에서 평형을 이룬 상태, 즉 평형전위가 전체 반응물의 분압이 변화하여도 동일하게 유지되는 것을 의미한다. P_{CO}/P_{O₂}가 1이 아닌 경우에는 분압이 상대적으로 큰 기체의 영향이 크게 나타난다.

Figure 2는 T=600°C, P_{CO}+P_{O₂}=0.02atm, P_{CO}/P_{O₂}=0.5일 때 Pt전극에 step 형태의 pulse potential을 가하는 경우 pulse의 형태에 따른 전환율을 potential이 일정하게 가해지는 경우와 비교하여 반응시간의 함수로 표시한 것이다. Potential을 pulse로 가할 경우 일정하게 가하는 것에 비하여 짧은 시간 동안 pulse potential을 가하고도 비슷한 결과를 얻을 수 있다. 전환율은 potential을 일정하게 가한 것과 pulse로 가한 것 모두가 OCP상태에 비하여 2배 정도 증가하였으며 pulse의 경우 potential을 가하는 시간과 가하지 않은 시간의 비가 10, 100, 990으로 증가함에 따라 변화 폭이 크지는 않지만 전환율이 4% 정도 증가하였다. 이것은 potential을 일정하게 가하지 않고 pulse와 같이 단속적으로 가하더라도 전환율이 크게 감소하지 않는 것을 나타낸다.

Figure 3과 figure 4는 Pt와 perovskite전극을 산소로 재활성화시킨 후 CO를