

Microstructured reactor 제작 및 이의 PROX반응 적용

Manufacturing of Microstructured reactor for PROX system

원정연¹, 한중희, 남석우*, 임태훈, 홍성안, 이관영¹

고려대학교 화공생명공학과¹, 한국과학기술연구원 연료전지연구센터

1. 서론

휴대용 장치의 전원으로 각광받고 있는 PEMFC는 수소를 연료로 사용한다. 이 때 사용되는 수소는 유기화합물의 개질반응으로 생성되는데 반응물중에는 1~3%정도의 일산화탄소가 포함되어 있다. 일산화탄소는 PEMFC의 anode극으로 들어가 anode극의 촉매를 피독시킴으로써 PEMFC의 성능을 급격히 저하시킨다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 일산화탄소를 10ppm 이하로 제거할 수 있는 process가 필요하다. CO를 제거하는 방법에는 크게 일산화탄소 흡착, 메탄화 반응, 수성가스 전환 반응, 일산화탄소 선택적 산화반응이 있는데 연료 개질기에서 많이 쓰이는 것은 수성가스 전환 반응과 일산화탄소의 선택적 산화반응이다. 수성가스 전환 반응은 일산화 탄소를 1%미만으로 제거하는 것이 어렵기 때문에 일산화탄소의 산화 반응에 의한 일산화탄소 제거가 가장 적절하다.

연료 전지를 휴대용으로 사용하기 위해서는 연료전지 및 개질기를 소형으로 제조하는 것이 중요한데 이를 위해 Microstructured reactor에 많은 관심이 집중되고 있다. Microstructured reactor는 동일 부피에 따른 비표면적을 넓게 할 수 있기 때문에 열 및 물질 전달에 좋은 특성을 보여준다. 또한 channel size을 조절함으로써 폭발적으로 진행되는 반응의 진행 정도를 조절함으로써 안정성에도 기여할 수 있다[1]. 그러나 고정층 반응기와는 달리 Microstructu

red reactor의 경우 촉매와 반응기 채널의 접착력이 작기 때문에 높은 공간 속도에서 촉매층이 떨어져 나가는 문제점이 있다. 따라서 이번 연구에서는 촉매층과 microstructured reactor의 접착력을 높이기 위한 alumina층을 제조하였고, PROX반응에 활성이 있다고 보고되어 있는 Pt/Al₂O₃, CuO-CeO₂, Pt-Co/Al₂O₃를 코팅하여 반응 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

substrate제조를 위해서 stainless steel 316을 사용하여, 예칭 공정을 실시하였다. 이 때 가공된 channel의 size는 폭 0.7mm, 깊이 0.3mm를 가지도록 하였다. Substrate의 채널과 촉매와의 접착력을 증가시키기 위하여 알루미늄 확산막 공정(aluminizing)과 sol-gel 공정을 이용하여 알루미늄을 코팅하였다. 알루미늄이징 공정을 통하여 알루미늄층을 코팅한 후 고온 소성을 통하여서 알루미늄층을 α-alumina층으로 변화하였고, 이를 XRD분석과 SEM분석을 수행하여 확인하였다. 제조된 α-alumina층은 낮은 porosity 때문에 비표면적이 작으므로 sol-gel공정을 이용하여 γ-alumina층을 코팅하였다. 이 때 사용한 sol은 aluminum-tri-sec-butoxide를 사용하여boehmite sol을 제조하였다. 안정한 코팅층을 얻기 위하여 boehmite sol과 binder(Poly Vinyl Alcohol)의 비율을 달리 하여 코팅하였으며, 소성온도를 달리하여(400~800℃) 비표면적이 가장 높은 소성 온도를 정하였다. 제조된 알루미늄층위에 Pt/Al₂O₃, CuO-CeO₂, Pt-Co/Al₂O₃ 촉매 슬러리를 제조하여 스프레이 코팅법으로 코팅한 후 반응실험을 수행하였다. 이 때의 가스 조성은 일산화탄소 8000ppm, 이산화탄소 24%, 공기를 산화제로 사용하였으며, 수소로 밸런스를 맞추었다.

3. 결과 및 고찰

Substrate위에 boehmite sol을 코팅한 후 온도를 달리하여 소성한 후 그 결과를 Table 1에 도시하였다.

Table 1 BET surface area and enhanced factor of Al₂O₃ coatings at various calcinating temperatures

Temperature (℃)	400	430	460	500	600	700	800
Surface area (m ² /g)	4.2	7.0	10.1	3.5	2.1	-	-
Enhanced Factor (x10 ⁻²)	69	118.4	163.0	65.3	35.1	-	-

460°C에서 소성했을 때의 비표면적이 $10.1\text{m}^2/\text{g}$ 로 가장 컸으며, 이때의 enhanced factor는 16300의 값을 가졌다[2]. 소성온도가 증가하면서 비표면적이 감소하는 것을 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이것은 알루미나 입자들의 sintering현상에 의한 것으로 사료된다. SEM 분석을 수행한 결과 알루미나층의 두께는 약 $25\mu\text{m}$ 인 것으로 확인되었다.

제조된 알루미나층위에 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, $\text{Pt}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 0.1g씩 코팅한 후 반응한 결과를 Fig.1.에 도시하였다. 이 때의 CO 농도는 8000ppm이었으며, O_2/CO 의 값은 1을 가지도록 하였다.

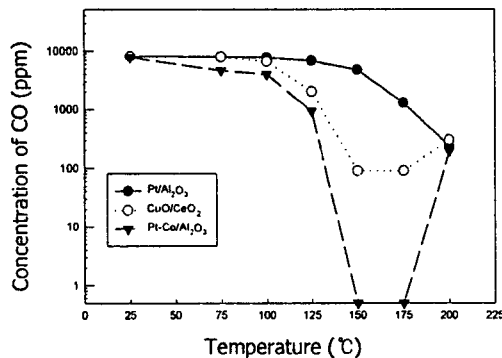


Fig. 1. Comparison of activities for CO oxidation on catalysts;
total flow rate = 30 sccm, catalyst mass = 0.1g,
CO concentration = 8000ppm, $\text{O}_2/\text{CO} = 1$.

상용촉매인 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 인 경우 일산화탄소를 100~200°C구간에서 모두 산화시키지 못하는 모습을 관찰할 수 있었고, 200°C에서 약 200ppm까지 일산화탄소가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 비귀금속 촉매인 $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 촉매는 100°C부터 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 우수한 활성을 보였으며, 150°C부근에서 약 90ppm정도의 일산화탄소가 남아있음을 관찰하였다. 코팅된 세 가지 촉매중 $\text{Pt}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 가장 좋은 활성을 보였으며, 100°C부터 일산화탄소의 농도가 급격히 줄어드는 것을 관찰할 수 있었고 150~175°C에서 일산화탄소가 모두 산화되는 것을 관찰할 수 있었다. 175°C보다 높은 온도에서 일산화탄소가 다시 생성되는 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 저온에서는 촉매에 흡착된 산소종이 흡착에너지가 큰 일산화탄소와 반응하여 이산화탄소로 변환되어 탈착되지만, 비교적 높은 온도에서는 수소와 일산화탄소가 경쟁적으로 산소와 반응하여 미량의 일산화탄소가 산소와 반응하지 못하여 확인되는 것으로 생각된다.

$\text{Pt}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 로딩된 substrate에 O_2/CO 의 비율을 달리하여 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 2. 도시하였다.

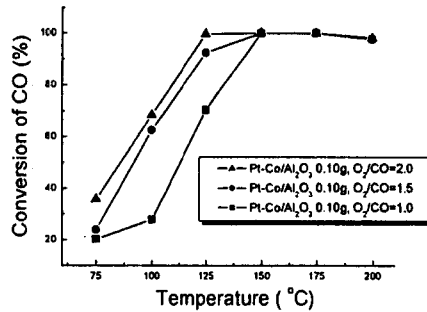


Fig. 2. Influence of O₂/CO molar ratio on the conversion of CO; inlet CO conc. = 8000ppm, total flow rate = 30cc/min

반응기에 들어가는 산소농도를 달리하여 실험한 결과를 Fig.2.에 나타내었다. 산소 농도가 증가할수록 저온도 영역에서의 활성이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 일산화탄소에 대한 산소 농도가 약 2배일 때 약 125°C부터 일산화탄소가 모두 산화하는 것을 관찰할 수 있었다. 산소 농도가 증가함에 따라 일산화탄소가 모두 산화되는 온도 구간이 넓어지는 것을 관찰할 수 있었으나, 출구쪽의 산소가 검출되는 양은 적은 점으로 보아 산소에 대한 선택도는 떨어지는 것으로 생각된다.

4. 결론

- 1) 알루미늄이징과 sol-gel코팅을 통하여 약 25 μ m의 알루미나 층을 코팅할 수 있었다.
- 2) Pt/Al₂O₃, CuO-CeO₂, Pt-Co/Al₂O₃중 Pt-Co/Al₂O₃를 코팅하였을 때 가장 높은 활성을 보였으며, 150~175°C에서 일산화탄소가 모두 산화되는 것을 관찰할 수 있었다.
- 3) O₂/CO값을 증가시킬수록 저온 영역에서 활성이 증가하였으며, CO를 완전 산화시킬 수 있는 온도 구간이 50°C정도로 넓어지는 것을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

- [1] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, Microreactors, New Technology for Modern Chemistry, WILEY-VCH (2000)
- [2] K. Haas-Santo, M. Fichtner, K. Schubert, Appl. Catal. A, 220, 79-92 (2001)