

PROX 반응을 위한 미세 채널 반응기의 제작 및 반응 특성에 관한 연구

원정연, 한종희¹, 남석우^{*1}, 임태훈¹, 홍성안¹, 이관영
 고려대학교 화공생명공학과, ¹한국과학기술연구원 연료전지연구센터
 (swn@kist.re.kr*)

Preferential oxidation of CO in Microstructured reactor

J-Y Won, J. Han¹, S. W. Nam^{*1}, T.-H. Lim¹, S.-A. Hong¹, K-Y Lee
 Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
¹Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science & Technology
 (swn@kist.re.kr*)

서론

PEMFC의 연료로 사용되는 수소는 주로 메탄올이나 가솔린 등과 같은 유기화합물의 개질 반응에 의해 생성되는데, 개질 반응 후 생성된 기체에는 1-3% 정도의 일산화탄소가 포함되어 있다. 이러한 기체가 연료 전지의 연료로 도입되기 위해서는 일산화탄소의 농도가 PEMFC의 전극 촉매를 피독 시키지 않고 적절히 운전시킬 수 있는 20 ppm이하로 감소되어야 한다. 따라서 일산화탄소가 포함된 수소 과량 기체 (hydrogen rich gas)를 연료 전지 시스템에 사용하기 위해서는 일산화탄소 제거 공정이 필요하다. 일산화탄소를 제거하는 방법으로는 일산화탄소 흡착, 수소 분리, 메탄화 반응, 수성가스 전환 반응, 일산화탄소 선택 산화 반응 등이 있는데, PEMFC를 위한 연료 개질기에서는 일산화탄소를 제거하는 방법으로 수성가스 전환 반응과 일산화탄소의 선택적 산화 반응이 주로 쓰인다. 여러 가지 개질 반응 중 비교적 저온에서 반응하는 메탄올 수증기 개질반응의 경우에는 생성된 가스의 일산화탄소의 농도가 1%정도 되기 때문에 수성가스 전환 반응은 필요하지 않다. 따라서 산화 반응에 의한 일산화탄소의 제거가 가장 적절하며 다음과 같은 일산화탄소 선택 산화 (preferential oxidation, PROX) 반응이 도입되었다.

연료 전지를 이용하는 휴대용 장치의 개발을 위해서는 연료 개질기의 소형화 및 경량화가 특히 중요하다. 현재 이용되고 있는 개질 기술은 고정층 반응기에 기본을 두고 있기 때문에 소형 연료 전지에 적용할 만큼 크기나 무게 면에서 실용성이 전혀 없다. 따라서 반도체 및 분석 장비 개발에 이용되어진 기술인 Microtechnology 에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. 이 기술을 이용하게 되면 크기가 줄어들 뿐만 아니라 효율성, 경량화, 잠재적인 가격 하락 등 여러 가지의 이점이 있다[1]. 그래서 미국, 독일, 일본 등 선진국에서는 소형 연료 개질기 개발에 그 역량을 집중하고 있으며 특히 Microchannel type의 초소형 연료 개질기 개발에 큰 비중을 두고 있다. 따라서 본 연구에서는 Micro technology를 이용하여 Microstructured reactor를 구성하고 이를 PROX반응에 적용시켜 보았다.

본론

1. 실험

본 미세 채널 반응기는 stainless steel 316을 사용하였고, 에칭 공정을 이용하여 미세 채널을 가공하였다. 가공된 channel의 size는 폭 0.7mm, 깊이 0.3mm이었으며, 가공된 plate의 채널과 촉매와의 접촉력을 높이기 위하여 알루미늄 확산막 공정(aluminizing)과 sol-gel 공정을 이용하여 알루미늄을 코팅하였다. 즉, Aluminizing 공정을 통하여 channel위에 알루미늄막을 코팅한 후 소성 온도를 달리하여 알루미늄으로 변화시켰으며,

각각의 상태를 XRD와 optical microscope를 이용하여 관찰하였다. 생성된 알루미나의 비표면적을 늘리기 위하여 sol-gel코팅법을 이용하여 γ -알루미나를 코팅하였다. γ -알루미나 코팅을 위해 boehmite sol을 제조하여 dip-coating을 수행하였고, 이 때 코팅된 sol층의 크랙을 방지하기 위하여 binder(PVA solution)의 비율을 달리하여 최적의 코팅 비율을 찾았다. 코팅된 sol층을 400~500°C에서 소성 온도를 달리하여 γ -Al₂O₃로 변화시켰고, 질소흡착법을 이용하여 비표면적이 가장 넓은 소성 온도를 결정하였다. 촉매 슬러리를 만들어 제조된 생성된 알루미나층 위에 코팅하였고, 이 때 사용된 촉매는 Pt-Al₂O₃, CuO-CeO₂, Pt-Co/Al₂O₃이며 촉매를 plate에 0.1g 담지한 후 반응 실험을 실시하였다. 초기 일산화탄소의 농도는 8000ppm으로 맞추었으며, CO₂의 농도는 24%로 하였고, 공기를 산화제로 사용하였으며, 수소로 밸런스를 맞추었다.

2. 결과 및 고찰

알루미나 sol 코팅후 소성온도의 변화에 따라 플레이트에 코팅된 알루미나의 비표면적을 측정하였으며 그 결과를 table 1에 도시하였다.

Table 1

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

Temperature (°C)	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°C일 때가 10.1 m²/g으로 비표면적이 가장 넓은 것을 관찰할 수 있었고, enhanced factor(measured BET surface area/geometrical surface area of plate)를 도입한 결과 [2], 16300의 값을 가졌다. 460°C이후의 온도에서는 비표면적이 감소하는 것을 발견할 수 있는데, 이것은 알루미나 입자들의 sintering 현상에 의한 것으로 생각된다[3]. 제조된 알루미나 층의 두께를 측정하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)분석을 실시하였고, 분석결과 총 알루미나 층의 두께는 25~27 μ m이었다. 완성된 알루미나층위에 다양한 촉매를 코팅하였으며 촉매에 따른 활성을 Fig.2.에 도시하였다. 채널에 코팅된 촉매는 반응 온도가 상승함에 따라 출구의 일산화탄소 농도가 줄어드는 경향을 관찰할 수 있었고, 100°C부터 일산화 탄소가 급격히 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. Fig.2.에서 살펴보면 Pt/Al₂O₃는 일산화탄소가 8000ppm인 반응 환경에서 Pt-Co/Al₂O₃촉매를 사용했을 때 보다 나쁜 활성을 보였다. Pt/Al₂O₃ 촉매를 사용하였을 때 150°C부터 일산화탄소가 급격히 감소하는 것을 관찰할 수는 있었으나 일산화탄소가 모두 산화되지는 않았으며, 최고 활성을 보이는 200°C에서 약 200ppm의 일산화탄소가 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 비귀금속 촉매로 각광받고 있는 전이 금속 촉매인 CuO-CeO₂인 경우 Pt/Al₂O₃보다 우수한 활성을 보이고 있었다. 그러나 일산화탄소를 10ppm이하로 줄이지는 못하였으며, 150~175°C에서 약 90ppm 정도의 일산화탄소가 존재하는 것을 알 수 있었다. 가장 좋은 활성을 보이고 있는 Pt-Co/Al₂O₃의 경우 125°C부터 일산화탄소가 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었고, 150~175°C에서 일산화탄소가 모두 산화되는 것을 볼 수 있었다. 175°C보다 높은 온도에서 일산화탄소가 측정되는 것을 관찰할 수 있었는데, 이것은 비교적 저온에서는 촉매에 흡착된 산소종이 흡착 에너지가 큰 일산화탄소와 반응하여 이산화탄

소로 변환되고 탈착이 되지만 고온에서는 이 산소종이 일산화탄소와 반응을 하지 못하고, 수소와 반응하여 물을 생성하는 수화반응($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ or $H_2 + O_{(a)} \rightarrow H_2O$)이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

가장 좋은 활성을 보이는 Pt-Co/Al₂O₃가 0.1g이 코팅된 플레이트를 이용하여 유량을 증가시켜 반응 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig.3에 도시하였다. 반응 가스의 유량이 50cc/min까지 늘어나도 일산화 탄소의 전환율이 100%인 것을 관찰할 수 있었지만 그 이상의 유속에서는 반응 출구의 일산화 탄소의 농도가 10ppm이상인 것을 확인할 수 있었다. 높은 유속에서도 반응 활성을 증가시키고자 산소와 일산

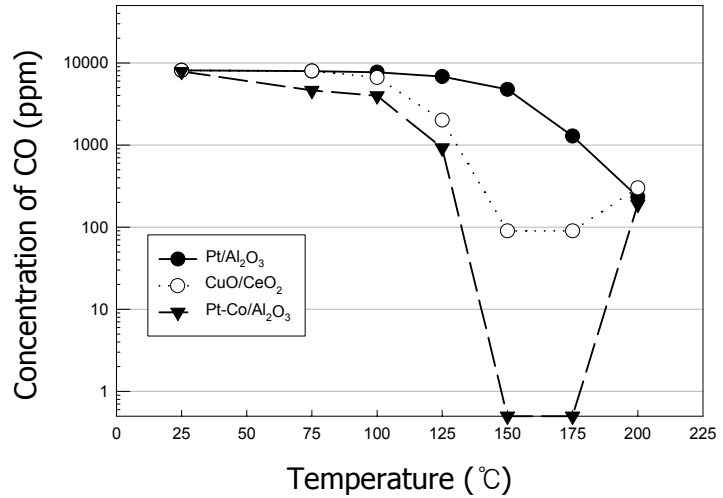


Fig. 2. Comparison of activities for CO oxidation on catalysts.; total flow rate = 30sccm, catalyst mass = 0.1g, CO concentration is 8000ppm, O₂/CO = 1.

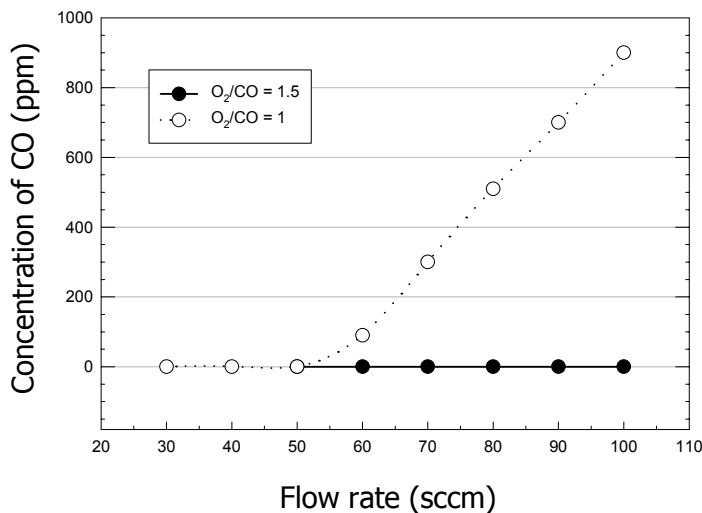


Fig. 3. Activity at 175°C according to linear velocity; 0.7 x 0.3 (mm) plate loaded with 0.1g Pt-Co/Al₂O₃ catalyst ; O₂/CO = 1 ~ 1.5 , CO concentration is 8000 ppm.

화탄소의 양론비를 1.5로 늘려 실험을 수행하였고, 그 결과를 양론비가 1일 때와 비교하여 Fig.3.에 도시하였다. 산소와 일산화탄소의 양론비가 1일 때와는 달리 1.5의 값을 가질 때 유량이 50cc/min이상 흐를지라도 일산화탄소가 완전히 산화되는 것을 관찰할 수

있었으며, 전체 유량 100cc/min까지 증가시켜 본 결과 출구쪽의 일산화탄소가 검출되지 않았다.

결론

1. 알루미늄이징과 sol 코팅을 통해서 20~25 μm 의 알루미늄층을 얻을 수 있었고, 소성 온도가 460°C일 때 plate의 비표면적이 가장 넓었으며, 그 때의 enhanced factor값은 16300을 가졌다. 이 때 표면에 크랙은 발생하지 않았다.
2. Pt/Al₂O₃, CuO-CeO₂, Pt-Co/Al₂O₃중 Pt-Co/Al₂O₃를 코팅하였을 때 가장 높은 활성을 보였으며, 150~175°C에서 일산화 탄소가 모두 산화되는 것을 관찰할 수 있었다.
3. 반응 온도가 175°C이고, O₂/CO의 양론비가 1.5일 때 유량을 100cc/min까지 늘려도 일산화탄소가 완전히 산화되는 것을 알 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)
- [3] L.L. Murell, Catal. Today 35, 225~245 (1997)