

B-04

코발트 촉매에 의한 화재대피용 방독마스크의 효율향상

박재만, 김덕기*, 신채호**, 신창섭

충북대학교 안전공학과, 한국직업능력개발원*, 충북대학교 화학공학과**

Improvement of the emergency escape mask by cobalt catalysts

Jaeman Park, Deog-Ki Kim*, Chao-Ho Shin**, Changsub Shin

Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

Korea Research Institute for Vocational Education and Training*

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University**

1. 서론

인구의 증가, 산업화, 도시화 등의 결과로 아파트, 백화점 및 호텔 등의 화재위험성이 증가하면서 많은 사람들이 이용하는 공공건물내의 화재는 막대한 재산과 인명손실을 발생시키고 있다. 실내화재에서 인명 피해 중 대부분의 사망은 일산화탄소 등의 유독가스에 의한 질식과 중독으로 나타나고 있다. 화재대피용 방독마스크는 화재 시 발생하는 유독가스로부터 개인의 안전대피시간을 확보할 수 있는 중요한 수단중 하나이다. 호흡기 보호구에 상업용으로 널리 쓰이고 있는 가장 오래된 촉매로는 Cu-Mn 혼합산화물인 Hopcalite¹⁾가 있으나, 최근 상온, 상압에서 Cu-Zn 산화물 촉매가 이보다 더 효율적인 촉매로 보고된 바 있다²⁾. 그러나 Pt, Pd 등과 같은 일반 귀금속 촉매에 비하여 경제성은 있으나 상온에서 일산화탄소 제거 효율이 낮아 정화통의 무게와 부피가 크다는 단점이 있다. 최근에는 코발트 산화물 촉매가 일산화탄소의 저온 산화반응에서 활성이 있다고 보고된 이후 코발트 산화물을 이용한 일산화탄소 반응에 대한 연구가 많이 이루어졌다³⁻¹²⁾.

따라서 본 연구에서는 저온 일산화탄소 산화반응에 활성이 있는 코발트 촉매의 화재대피용 방독마스크에 적용하기 위하여 γ -Al₂O₃, TiO₂, activated carbon (이하: AC) 그리고 SiO₂를 지지체로 사용했을 경우 지지체별 촉매 특성과 소성온도 및 반응온도에 따른 일산화탄소의 산화반응 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 촉매는 기공부피를 이용하는 일반적인 함침법(incipient wetness method)법으로 제조하였다. 촉매 지지체로는 γ -Al₂O₃, TiO₂, AC, SiO₂를 사용되었고, 코발트 전구체로는 Co(NO₃)₂ · 6H₂O (98%, Aldrich)가 사용되었다.

코발트 함침량은 10wt% Co_3O_4 로 계산하여 지지체에 담지시켰고, 상온에서 24시간 건조한 후 원하는 온도에서 소성처리 한 다음 촉매 특성 및 일산화탄소 산화반응 실험을 하였다.

촉매의 특성은 열중량분석(TGA, SDT 2960), BET, X-선회절(XRD, Siemens D-5005) 분석을 통해 고찰하였다. 일산화탄소 산화반응 실험은 고정층 반응기를 이용하여 상압에서 수행하였다. 실험에 사용한 일산화탄소(20% CO + 80% N_2)의 농도는 실험조건에 따라 1%, 2%로 희석하였고, 산소농도는 몰 비로 정의되는 매개변수 $S(=2[\text{O}_2]/[\text{CO}])$ 를 8로 고정하였다. 나머지 희석가스는 He(ultra pure grade)을 사용하였다. 촉매 소성 및 일산화탄소 산화반응 시 수분의 영향을 최소화하기 위해 공기와 헬륨의 실린더에 350°C에서 전처리된 Molecular Sieve 5A(이하 MS 5A)트랩을 설치하였다. 반응기체의 유량은 100~200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, 반응온도는 저온 순환조와 전기로를 사용하여 -10~150°C로 하였다. 반응에 사용한 촉매의 양은 촉매의 종류에 따라 40~100mg으로 고정하였고, 반응에 앞서 촉매는 공기(20.5% O_2) 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ 의 유량하에서 10°C/min로 온도를 상승시켜 원하는 온도에서 2시간 반응관에서(*in-situ*) 소성 전처리 하였다.

일산화탄소의 농도 변화는 Quintox KM 9006 Combustion Analyzer를 사용하여 측정하였으며, 전환율은 일산화탄소의 농도 변화로 계산하였다.

3. 결과 및 토의

제조된 촉매의 열적 안전성을 살펴보고 전처리 소성온도의 범위를 결정하기 위해 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ 의 공기분위기에서 10°C/min로 온도를 상승시켜 800°C까지 열중량분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다.

지지체별 초기 100~150°C까지의 무게 감소는 수분의 손실에 의한 것이다. 이후 촉매의 무게손실은 촉매 전구체 물질로 이용된 질산염(nitrate) 성분의 제거에 의한 것과 공기 중 노출에 의해 촉매에 흡착된 물질의 탈착으로 인한 것으로 여겨진다.

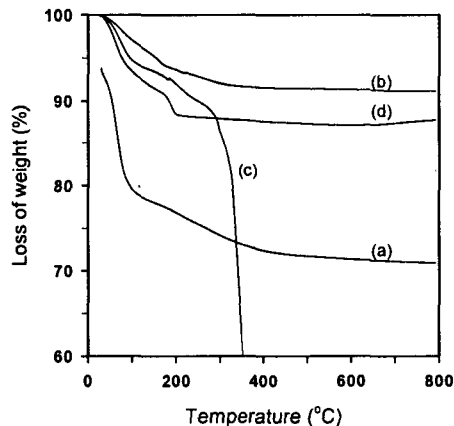


Fig. 1. Thermogravimetric analysis of impregnated cobalts supported on (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) TiO_2 , (c) AC and (d) SiO_2 .

Co/ γ -Al₂O₃의 경우 약 450℃이후 무게손실이 거의 나타나지 않았고, Co/TiO₂는 350℃이후 무게손실이 거의 나타나지 않았다. 또한 Co/AC 경우 280℃이후 급격한 무게감소를 보였는데 이는 AC의 탄화에 의한 것으로 보이며, SiO₂는 220℃이후 무게손실이 거의 나타나지 않았다. 그러므로 코발트 전구체 물질로 이용된 질산염 성분이 완전히 제거되는 온도는 지지체의 종류에 따라 다르게 나타났다.

또한 Co/ γ -Al₂O₃, Co/TiO₂, Co/AC, Co/SiO₂의 소성온도에 따른 일산화탄소 전환율은 각각 450℃, 300℃, 250℃, 500℃에서 소성처리한 경우 가장 높게 나타났다. 즉, 코발트 촉매의 최적의 소성온도는 촉매 전구체 물질인 질산염 성분이 충분히 제거된 이후의 온도로 나타났다.

일산화탄소의 산화반응에 있어 지지체에 따른 코발트 촉매의 활성을 비교한 결과는 Fig. 2에 나타났다. 촉매의 활성을 비교하기 위해 촉매의 양을 0.05g으로 하여 동일한 조건에서 실험하였다. 다만, Co/AC 촉매의 경우 촉매의 양을 0.05g로 했을 경우 일산화탄소의 전환율이 매우 적게 나타나, 촉매의 양을 0.10g으로 하여 실험하였다. 일산화탄소의 전환율은 Co/ γ -Al₂O₃ > Co/TiO₂ > Co/SiO₂ > Co/AC 순으로 높게 나타났다. 특히 γ -Al₂O₃는 반응시간 90분까지 100% 일산화탄소 전환율을 보였다.

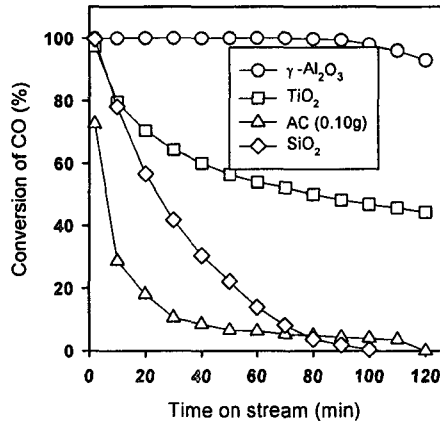


Fig. 2. CO conversion over supported Co catalyst on γ -Al₂O₃, TiO₂, AC and SiO₂. Reaction conditions: gas composition, 1% CO/4 %O₂ in He; reaction temperature, 20℃; total gas flow, 100 cm³ min⁻¹; catalyst quantity, 0.05g.

촉매의 기공분포 특성을 살펴보기 위해 지지체별 일산화탄소 산화반응에서 가장 높은 전환율을 나타낸 소성온도에서 촉매를 처리한 후 BET 분석을 수행하였고, 그 결과는 Fig. 3에 나타났다. BJH 식을 이용한 촉매별 기공분포의 경우 Co/ γ -Al₂O₃는 100~110 Å, Co/TiO₂와 Co/SiO₂는 120~180 Å, Co/AC는 20 Å 이하의 미세공이 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 촉매 소성 후 형성되는 코발트 산화물의 크기와 분포는 지지체의 기공크기의 영향을 받는다⁷⁾. 기공크기가 20 Å 이하인 경우 코발트 입자가 너무 커서 기공내부로 들어갈 수 없어 지지체 표면에 위치하게 된다. 또한 기공크기가 40 Å 이상에서는 기공크

기가 증가할수록 코발트 입자 크기가 증가하고, 코발트의 분포는 감소한다고 하였다. 그러므로 미세공이 발달한 AC를 지지체로 사용한 경우 코발트 산화물이 기공내부 보다는 표면에 형성될 것으로 보인다. 또한 기공이 40 Å 이상인 지지체에서 코발트 산화물의 분포는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ 순으로 증가할 것이며, 코발트 산화물의 입자크기는 $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 순으로 증가할 것이다. Borgmann 등⁶⁾은 각각의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 그리고 SiO_2 지지체에 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 함침법으로 제조하여 600°C에서 3시간간 소성 처리한 촉매상에서 코발트 산화물의 입자크기와 분포정도를 측정 한 결과, 코발트 산화물의 입자크기는 $\text{Co}/\text{TiO}_2 > \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 분포 정도는 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{TiO}_2 > \text{Co}/\text{SiO}_2$ 순으로 나타났다고 보고하였다.

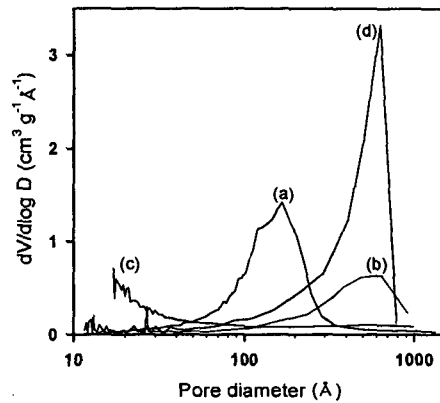


Fig. 3. Pore size distribution calculated from desorption branch of cobalt catalysts supported on (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) TiO_2 , (c) AC and (d) SiO_2 .

지지체별 소성온도에서 코발트 산화물의 결정상태를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. 일반적으로 200°C 이상의 온도에서 소성 후 생성 가능한 코발트 산화물은 Co_3O_4 , CoO 등이다. 이러한 코발트 산화물은 지지체의 종류에 따라 600°C에서 소성 후에 Al_2O_3 는 Co_3O_4 , TiO_2 경우에는 CoO 와 CoTiO_3 결정상이 SiO_2 에서는 Co_3O_4 상이 형성된다고 보고되었다⁶⁾.

그러나 Fig. 4에 나타낸 지지체별 XRD 분석결과 모든 촉매상에서 관찰되는 넓은 피크로 인하여 코발트 산화물의 결정상으로 나타나는 피크들을 관찰하지 못했다.

지지체별 촉매의 반응온도에 따른 일산화탄소의 산화반응 특성을 살펴보기 위해 -10~150°C에서 반응온도를 변화시켜 실험하였다. 촉매의 활성화에너지는 지지체의 종류와 반응온도의 구간에 따라 Table 1과 같이 나타났다.

일반적으로 일산화탄소의 산화반응에서 반응온도가 증가하면 반응 속도가 증가함에도 불구하고⁸⁾, 본 반응에서는 지지체로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 그리고 AC를 사용한 촉매의 경우 반응온도 80°C와 90°C 이하에서는 반응온도가 증가함에 따라 촉매활성이 감소하는 음활성화 에너지를 보였고, 그 이상의 반응온도에서는 반응온도가 증가함에 따라 촉매활성이 증가하는 양활성화 에너지를 나타냈다. 그러나 지지체로 SiO_2 를 사용한 촉매에서는 모든 반응

온도에서 양활성화에너지를 보였다.

반응온도의 증가에 따른 음활성화에너지는 80 ppb 이하 수분의 초 건조 상태, 170°C 이하에서의 저온 일산화탄소의 산화반응에서 Au/Mg(OH)₂ 촉매 상에서 보고된 바 있다⁹⁾.

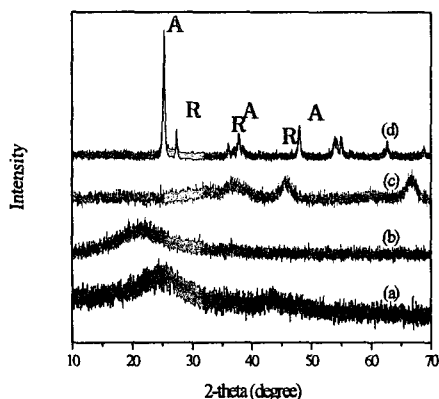


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of cobalt catalysts supported on (a) γ -Al₂O₃, (b) TiO₂, (c) AC and (d) SiO₂. The catalysts were calcined at 450, 300, 250 and 500°C for 2 hr, respectively. A and R mean the reflections of anatase and rutile phase, respectively.

Table 1. Activation energy of catalysts with reaction temperature.

Support	0~90°C	90~150°C
γ -Al ₂ O ₃	-	+
Support	-10~80°C	80~110°C
TiO ₂	-	+
AC	-	+
SiO ₂	+	+

+ : positive activity energy

- : negative activity energy

Au/Mg(OH)₂ 촉매상에서 10 ppm 정도의 수분이 존재할 시에는 저온 영역이라 할 지라도 양활성에너지 값을 나타냈으며 고온 영역에서는 오히려 활성을 높여 주는 역할을 한다고 보고하였다. 초건조 상태에서의 온도 변화에 따른 활성에너지를 변화는 반응기구가 온도 구간에 따라 변화한다는 것으로 볼 수 있으며, 저온 영역에서의 반응 활성상은 반응물인 일산화탄소가 일반적인 산소 분자가 아닌 OH 라디칼과 반응하여 H 라디칼과 이산화탄소를 생성하는 것으로 설명하고 있다. 이는 촉매상에서 나타난 저온 영역의 온도 증가에 따른 활성 감소도 반응물인 일산화탄소의 산화반응 기구가 일반적인 반응물인 일산화탄소와 산소 흡착 이외의 다른 요인이 반응에 관여하여 나타난다고 볼 수 있다¹⁰⁾.

반면 반응온도에 따른 Co/SiO₂의 반응활성은 반응온도 -10~80°C에서는 Co/ γ -Al₂O₃, TiO₂ 그리고 AC 촉매와 달리 반응온도가 증가함에 따라 반응활성속도가 증가하는 양활

성화에너지 형태를 나타냈다. 이는 지지체로 사용된 SiO₂가 비활성 지지체로 촉매 특성변화에 영향을 주지 못하고 있기 때문이다.

4. 결론

1. 일산화탄소 산화반응에서 코발트 촉매의 활성은 지지체의 영향을 많이 받았고, 촉매의 활성 크기는 Co/ γ -Al₂O₃ > Co/TiO₂ > Co/SiO₂ > Co/AC 순으로 나타났다.
2. 코발트 촉매는 소성온도에도 많은 영향을 받았으며, 촉매별 최적 소성온도는 Co/SiO₂가 500℃, Co/ γ -Al₂O₃가 450℃, Co/TiO₂가 300℃ 그리고 Co/AC가 250℃이었다. TGA 결과 이들 소성온도는 코발트 전구체로 사용된 질산염이 제거된 이후로 질산염의 존재 여부가 촉매의 활성에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.
3. Co/ γ -Al₂O₃, Co/TiO₂, Co/AC 촉매의 일산화탄소 산화반응 활성화에너지는 반응온도 80℃이하에서 음활성화에너지를, 반응온도 80℃이상에서는 양활성화에너지를 보였다. 그러나 Co/SiO₂ 촉매의 경우 반응온도의 증가에 따라 양활성화에너지를 보였다.

참고문헌

1. Arttur B. Lamb, William C. Bray and J. C. Frazer, "The removal of carbon monoxide from air", *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 12, pp.213-223 (1920).
2. S. H. Taylor, G. J. Hutching and A. A. Mizaeri, "Copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation", *Chem. Commun.*, pp.1373-1374 (1999).
3. H.-K. Lin, H.-C. Chiu, H.-C. Tsai, S.-H. Chien, and C.-B. Wang, "Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide", *Catalysis Letter*, Vol. 88, pp.169-174 (2003).
4. J. Jansson, "Low-Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, Vol. 194, pp.55-60 (2000).
5. L. B. Backman, A. Rautiainen, M. Lindblad, A. O. I. Krause, "Effect of support and calcination on the properties of cobalt catalysts prepared by gas phase deposition", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 191, pp.55-68 (2000).
6. M. Voß, D. Borgmann, and G. Wedler, Characterization of alumina, silica, and titania supported cobalt catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol. 212, pp.10-21 (2002).
7. A. M. Saib, M. Claeys, and E. van Steen, "Silica supported cobalt Fisher-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support", *Catalysis Today*, Vol. 71, pp.395-402 (2002).
8. I. Manuel, C. Thomas, C. Bourgeois, Colas, H. Matthes, and G. Djéga-Mariadassou, "Comparison between turnover rates of CO oxidation over Rho or Rhx+ supported on

- model three-way catalysts", *Catalysis Letter*, Vol. 77, pp.191-193 (2001).
9. D. A. H. Cunningham, W. Vogel, and M. Haruta, "Negative activation energies in CO oxidation over icosahedral Au/Mg(OH)₂ catalyst", *Catalysis Letter*, Vol. 63, pp.43-47 (1999).
 10. 김덕기, 신창섭, 신채호, "Co₃O₄/γ-Al₂O₃ 촉매상에서 저온 일산화탄소 산화반응", *화학공학*, Vol. 42, pp.371-374 (2004).