

고정층 반응기에서 망간광석(NMD)을 이용한 저농도 일산화탄소 산화특성

이영순* 박종수** 오광중

서울산업대학교 안전공학과*

고려대학교 화학공학과**

부산대학교 환경공학과

Oxidation Characteristics of Low Concentration CO Gas by the Natural Manganese Dioxide(NMD) in a Fixed Bed

Young Soon Lee* Jong Soo Park**, Kwang Joong Oh

Dept. of Safety Eng. Seoul National Politechic Univ.*

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.**

Dept. of Environ. Eng. Pusan National Univ.

요 약

고정층 반응기에서 망간광석을 이용하여 저농도의 일산화탄소 산화제어반응에 대하여 고찰하였다. 고려된 실험변수는 일산화탄소 농도 (500ppm~10000ppm), 산소 농도(500ppm~99.8%)와 촉매의 온도(50~750℃)이다. 또한 망간광석의 특성은 Thermogravimetric Analysis(TGA), 일산화탄소에 의한 환원, Temperature Programmed Reduction(TPR)실험을 이용하여 규명하였다.

망간광석의 일산화탄소 산화력은 순수이산화망간에 비해서 단위 면적당 높은 산화력과 750℃까지 가열된 후에도 산화력이 유지될 수 있는 안정된 촉매작용을 보였다. Temperature Programmed Desorption(TPD), TPR 실험과 TG 등의 분석결과 산소의 농도가 낮거나 무산소하에서 망간광석의 격자 내 산소가 쉽게 제공될 수 있음을 알 수 있었다. 일산화탄소의 농도가 500~3500ppm일 때 일산화탄소의 반응차수는 0.701이며 3500~10000ppm구간에서 일산화탄소의 농도에 무관한 0차 반응이었다.

ABSTRACT : The oxidation of carbon monoxide of low concentration on the natural manganese dioxide (NMD) has been investigated in a fixed bed reactor. The experimental variables were concentration of oxygen (500ppm~99.8%) and carbon monoxide (500ppm~10000ppm) and catalyst temperature (50~750℃). The NMD(Natural Manganese Dioxide) has been characterized by temperature - program reduction(TPR) using 2.4% CO/H₂ as a reducing agent, thermogravimetric analysis (TGA), and reduction of NMD by 2.4% CO/H₂.

It was found that the NMD catalyst activity on the unit area was greater than the MnO₂ catalyst for oxidation of CO at the same temperature. The thermal stability of oxidation activity was considered to be maintained when the NMD was heated to 750℃. The TGA, reduction by CO, and TPR of the NMD showed that the NMD had active lattice oxygen which was easily liberated on heating in the absence and low concentration of oxygen. The reaction order in CO is 0.701 between 500~3500ppm and almost zero between 3500~10000ppm of CO.

1. 서 론

세계적으로 산업화가 진행됨에 따라 유기화합물들이 공정의 용제 또는 연료로 사용되는 양은 급격하게 증가되고 있다. 이에 따라 공정에서 생성되거나 사용중에 배출되는 것들로는 VOC's, CH₄, CO, H₂ 등으로 이들의 발생량 또한 크게 증가되고 있다. 따라서 이들로 인한 작업장의 안전 문제와 환경오염문제가 대두되었다[1]. 그러나 이의 회수에 의한 재사용율은 매우 저조 또한 불가능한 실정으로서 대부분이 후처리 없이 작업장으로 누출되거나 대기 중으로 배출되는 실정이다. 이로 인하여 최근에 이들 유해물질 제어에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 대기오염에 대한 사회적인 관심도는 직접적으로 동식물에 영향을 미치지 않는 물질로서 안정된 물질인 일산화탄소까지도 지구 온난화를 야기함으로써 간접적으로 우리의 생존을 위협하는 물질로 분류될 정도로 이 분야에 대한 관심이 매우 높다. 따라서 현재까지는 오염물의 배출억제에 대한 투자는 미미한 실정이었으나 향후에 어떠한 형태로든지 이의 제제가 불가피한 상황으로 치닫고 있다.

이러한 유해물질들이 대기 중으로 확산되어 매우 낮은 농도로 회석될 때는 단기간내 우리의 생존권을 위협하는 형태로 대두되지는 않는다. 그러나 이를 사용하는 장치 등에서 작업장내로 누출될때에는 근로자의 건강에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 이들 유해물질들을 취급하는 작업장내에서는 이들의 다량 누출에 의하여 근로자나 인근주민에게 치명적인 영향을 미치고 소량 누출될때에는 직업병 등 근로자의 안전보건에 영향을 미친다[2]. 따라서 작업장에서 유해성 배출물이 적절하게 제어된다면 직접적으로 안전의 문제와 다음단계인 대기오염문제를 일소할 수 있을 것으로 기대된다.

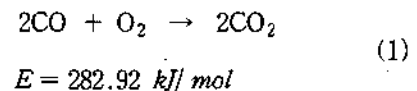
현재까지 이 분야의 연구 진척상황은 농도가 매우 높게 배출되는 폐가스를 소각로에서 연료와 함께 연소처리하는 단계의 수준이었다. 그러나 배출되는 농도가 매우 낮을 때, 즉 작업장내 농도가 수십 ppm 정도로 낮은 농도이면서 처리대상의 절대량이 많을 때는 연소처리가 어려우므로 새로운 처리방식이 요구된다. VOC's, CH₄ 등의 유기화합물과 CO, H₂ 등은 모두 산화할 수 있는 물질이므로 현재까지 연구된 산화촉매를 이용할 때 소각로보다 매우 낮은 온도에서 산화처리를 할 수 있는 물질이다. 그러나 현재까

지 개발된 산화촉매의 대부분은 고정층 반응기 혹은 monolith 등에 코팅하여 사용되고 있다[3-5]. 한편 작업장과 공정에서 배출되는 폐가스중에는 다량의 여러가지 성상의 분진이 함유되어 있으므로 촉매의 비활성화 및 촉매층의 공극을 감소시켜 압력손실을 초래하게 되며 궁극적으로 사용할 수 없다. 따라서 이러한 문제점이 발생되지 않으면서 대용량화할 수 있는 장치중[5]에서 유동층 반응기의 사용가능성이 검토된바 있다. 최근 들어 내마모성과 함께 산화촉매로의 기능을 갖춘 망간광석(natural manganese dioxide : NMD)을 유동층 촉매로 이용한 시도가 있었다[7]. 그러나 이는 유동층에서의 층내 물질로서 갖추어야 할 특성검토 또한 기본적인 산화력에 대한 검토 수준이었다.

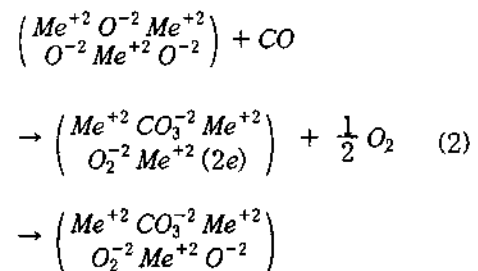
따라서 본 연구에서는 여러 작업장에서 발생하는 일산화탄소 산화장치를 개발하기 위한 기초자료로 망간광석의 일산화탄소 산화력과 반응속도, 가스 농도의 영향, 환원특성, 열적 안정성에 대하여 고찰하여 망간특성을 규명하였다. 또한 순수한 망간(MnO₂)과 활성을 비교함으로써 불순물들의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 배경

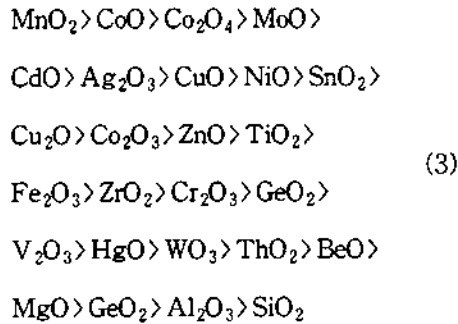
일산화탄소는 650℃ 이상의 온도에서 산소가 존재할 때 다음과 같이 자발적인 산화반응이 진행된다.



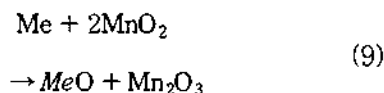
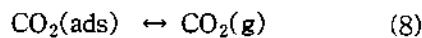
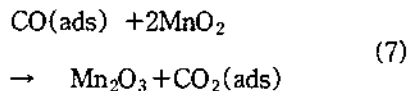
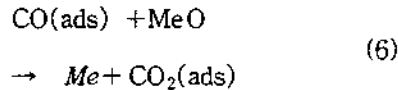
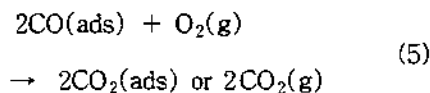
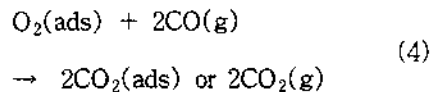
그러나 낮은 온도에서는 식(1)의 반응은 산화촉매를 사용하여야 가능하며, 촉매로 사용되는 금속산화물에서 반응이 일어나는 mechanism[8]은 다음과 같이 알려져 있다.



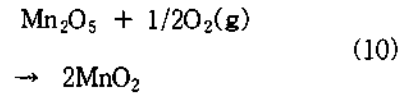
이 때 촉매의 고유활성도(SCA, Specific catalytic activity)는 다음과 같다[9].



또한 이러한 금속산화물의 표면에서 일산화탄소의 산화반응이 진행될 때 높은 온도에서는 표면에 형성된 carbonate가 쉽게 분해되나 낮은 온도에서는 carbonate의 분해가 급격히 줄고 흡착된 일산화탄소가 금속산화물내의 산소보다 기상의 산소와 carbonate를 형성하며 기상에 산소가 없으면 촉매가 비가역적으로 환원되는 협동기구가 제안되었다[10]. 그러나 본 연구에서 사용한 NMD는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 여러가지의 금속산화물이 혼합되어 있으므로 예상되는 반응 기구는 좀 더 복잡할 것으로 예상된다. 즉,



과 같은 반응들이 예상되며 모든 반응이 거의 동시에 일어나나 귀금속인 백금의 결정질 촉매의 경우는 (8)식의 경우가 속도 결정단계로 알려져 있으며[11] 그 이외의 촉매 상에서는 식 (10)의 반응이 일산화탄소 산화반응속도의 결정단계로 생각된다.



3. 실험

3.1 촉매 및 장치

본 연구에서 사용한 촉매는 호주산 망간광석이며 조성은 Table 1과 같다. 고정층 반응기에 사용할 수 있도록 평균직경 0.51mm로 균일하게 분쇄하여 준비하였다. 또한 순수한 이산화망간은 알드리치사의 제품으로서 400mesh이하의 미세한 분말을 8000atm의 압력으로 가압하여 덩어리로 만든 후 평균입경 0.51mm (30/40mesh) 크기로 분쇄하여 준비하였다. NMD, MnO₂ 두 가지 촉매의 물리적 특성은 Table 2에 정리하였다.

반응실험, 환원반응 연구는 내경 4mm 석영 관으로 제작된 고정층 반응기에서 수행하였으며 장치 개략도는 Fig. 1과 같다. 반응기의 온도는 촉매층 하부에 장착된 K-type의 열전대로 측정되며 층의 온도가 일정하게 조절된다. 기체와 접촉되는 부분들은 온도가 높은 반응기 부분을 제외하고 모두 stainless steel(sus 316)로 제작하였다. 반응기에 공급되는 혼합 가스는 활성탄, CaSO₄, silica gel층을 차례로 통과시켜 수분을 제거하였다. 공기와 일산화탄소의 유량은 MFC(Multiple dyna-Blender Model 8284, Matheson Co.)를 사용하여 일정하게 유지하였다.

3.2 실험방법

수분 효과와 촉매 산화기의 영향을 배제하기 위하여 전처리를 수행하였다. 반응기에 촉매를 투입하고 400℃ 공기 분위기에서 30분 유지한 후 원하는 임의의 온도까지 냉각하였다.

이러한 전처리는 매 측정온도에서 모두 동일하게 수행하였다. 반응물을 공급한 후 20분 정도 경과 후에 배출농도를 측정하였다.

Table 1. Composition of the NMD

Component	MnO _x	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _y	CaO	MgO	balance O ₂ of Mn and Fe
wt. %	51.85	3.13	2.51	3.86	0.11	0.25	38.33

Table 2. Physical properties of NMD and EMD

	NMD	MnO ₂
BET surface area (m ² /g)	9.2	22.48
Pore volume(cm ³ /g)	0.0398(>930 Å)	0.0479(>1130 Å)
Average pore diameter(Å)	91.84	98.41
Bulk density(g/cm ³)	2.063	1.62

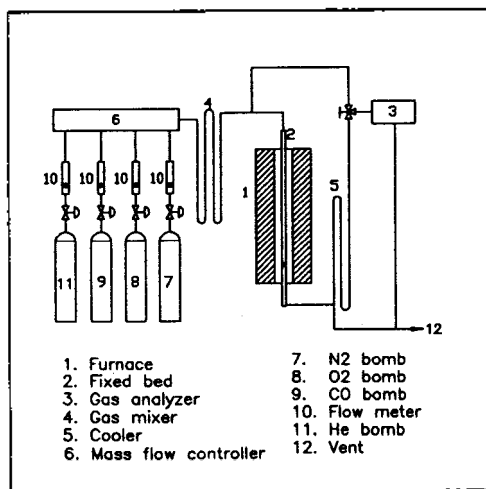


Fig. 1. Experimental apparatus.

공급된 일산화탄소의 농도는 2000ppm으로 일정하게 공급하였다. 반응기로부터 배출되는 가스는 상온으로 냉각하여 분석기로 공급하였다. 이 때 일산화탄소의 공급 및 배출농도는 NDIR 방식의 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하여 분석하였다.

본 연구에서 고려된 공간속도는 정상상태로 운전되는 자동차 배기 가스가 삼원 촉매장치내 체류시간과 유사하게 1.22×10^5 /hr로 공급하였다[12].

망간광석의 환원반응 수행시 전처리는 다음과 같이 수행하였다. 300℃ 공기분위기에서 2시간 유지한 후 30분 동안 질소를 공급하여 반응기내 산소를 제거하였다. 전처리후에 2000ppm CO/N₂을 1.22×10^5 /hr로 공급하면서 일산화탄소의 전환율을 측정하였다. 측정 시간은 전환율의 변화속도에 따라서 임의의 간격으로 수행하였으며 전환율이 3%이하로 될 때까지 수행하였다. 또한 TGA에 사용된 망간 또한 동일한 전처리를 수행하였다.

TPR 실험시 망간의 전처리는 다음과 같은 순서로 진행되었다. 망간산화물의 영향을 배제하고자 300℃ 공기분위기에서 2시간 유지 후 질소를 공급하면서 30분을 유지하여 물리흡착된 산소를 제거한 후 상온으로 냉각하였다. 전처리 완료 후 2.4% CO/He 가스를 공급하면서 500℃까지 10℃/min으로 가열하면서 CO, CO₂의 농도를 1분 간격으로 on-line G/C(TCD, porapak Q, 1/8" 3m column, column temperature: 80℃)로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 NMD의 반응성

일산화망간이 일산화탄소 산화력이 있다는 점은

널리 알려진 사항이다[13-16]. 본 연구에서는 이의 원료인 망간광석(NMD)과 순수 이산화망간(MnO_2)의 일산화탄소 산화반응성에 대하여 고찰한 결과 Fig. 2와 같다.

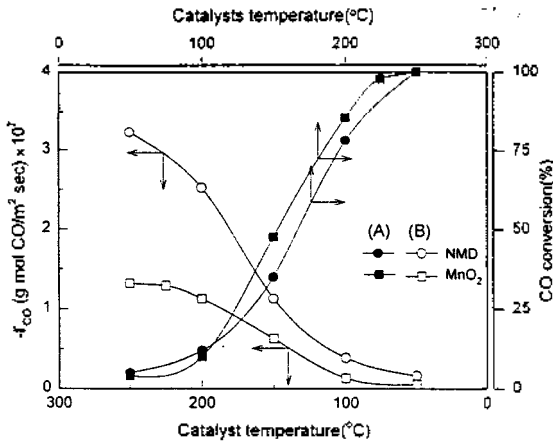


Fig. 2. The effect of temperature on the CO conversion(A) and moles of oxidized CO per the unit area(B). The space velocity (1.22×10^5 /hr) and Mn moles (1.88×10^{-2}) were hold constant.

두 촉매의 일산화탄소 전환율은 symbol(A)에서 볼 수 있는바와 같이 100°C부터 증가하여 250°C 전후로 100%에 가까운 전환율을 보였다. 순수한 이산화망간의 경우 NMD 보다는 반응성이 약간 높게 나타났다. 이는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 NMD 중에 약간의 불순물이 함유됨으로써 나타난 현상으로 볼 수 있다. 물론 NMD 중에 함유된 불순물 또한 일산화탄소의 산화력이 있는 것들이나 식(3)에서 볼 수 있는 바와 같이 산화력의 차이가 현저함으로 이들에 의한 영향은 무시될 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 대부분의 반응은 촉매의 표면에 흡착된 다음에 진행되므로 생성되는 이산화탄소 양은 촉매의 단위 면적과의 관계로 고찰할 필요가 있다. 따라서 단위 면적당 이산화탄소 생성량으로 고찰하면 Fig. 2의 symbol(B)와 같다. 단위 면적당 생성된 이산화탄소의 몰 수는 동일한 촉매 온도에서 NMD의 경우가 최대 2.6배 높은 결과를 보였다. 이러한 결과는 초기에 예상된 바와 반대 결과로서 다음과 같이 설명될 수 있다.

두 가지 촉매의 미세기공의 평균직경과 분포의 차

이, 또는 고유한 산화력이 현저하게 다름으로 발생 가능한 현상이다. 먼저 물질전달 영향에 대하여 살펴보면 다음과 같다. NMD와 EMD의 경우 미세기공 평균직경이 거의 동일함으로 기체들의 물질전달저항이 거의 유사할 것으로 예상된다. 물론 미세기공 분포에 대한 자료는 없으나 전환율 고찰 결과인 Fig. 2의 symbol(A)에 나타난바와 같이 물질전달저항은 일산화탄소의 90%가 산화되는 온도까지 거의 동일한 경향을 보였다. 즉 90%의 일산화탄소 전환율을 보이는 온도 이하의 영역에서, 두 가지 촉매의 물질전달 영향은 무시될 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 물질전달에 의한 영향은 배제될 수 있다. NMD 중에 함유된 불순물들의 일산화탄소 산화력에 대한 고유 활성도는 망간산화물의 경우보다 낮으므로 EMD와 NMD의 단위 표면적당 일산화탄소의 산화력이 EMD의 경우가 높게 나타날 것이나 NMD중에 함유된 산화물들이 촉매작용에 활성을 보이지 않는다면 단위 면적당 순수한 이산화망간보다 일산화탄소의 산화력이 매우 낮게 된다. 그러나 본 연구 결과에서는 상반되는 결과를 볼 수 있었다. 즉 NMD내에 함유된 산화물들이 망간산화물의 활성을 배가하는 어떠한 작용 혹은 망간이외의 산화물들 간에 어떠한 협동 mechanism이 발생된 것으로 판단된다[10]. 그러나 본 연구진의 현재 연구단계에서는 어떠한 산화물의 작용인지 규명이 완료되지 못한 상황이며 다만 이러한 작용이 존재함을 발견하였다.

4.2 산소, 일산화탄소 농도의 영향

가스 중에 함유된 일산화탄소와 산소 농도는 주변 여건에 따라서 많은 영향을 받게 된다. 이로 인하여 일산화탄소의 산화력에 영향을 받을 수 있다. 따라서 산소와 일산화탄소 농도에 따른 산화력에 대한 영향이 고찰될 때 각 농도에 따른 반응성을 측정함으로써 사용가능한 범위를 제시할 수 있다.

먼저 산소 농도에 따른 반응성의 변화를 측정한 결과 Fig. 3과 같다.

이 때 일산화탄소 농도는 2000ppm으로 일정하게 유지하였으며 산소 농도 범위 1000ppm~99.8%에서 고찰하였으며 질소를 balance가스로 사용하였다.

촉매층 온도는 120°C, 200°C에서 수행하였다. 촉매온도 200°C에서 산소 농도 1.0% 이하일 때 농도에 무관한 0차 반응으로 진행되었으며 1%~21%구간에

서 선형적(반응차수=0.549)으로 증가되었으며 그 이상의 농도에서는 증가폭이 크게 둔화되는(반응차수 ≈ 0) 결과를 볼 수 있었다.

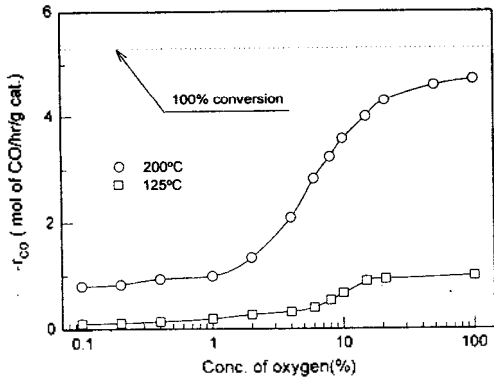


Fig. 3. Measured rates of the CO-O₂ reaction over NMD as a function of the O₂ concentration. The concentration of CO was held constant at 2000ppm.

이와 같이 산소 농도가 낮은 1% 이하에서도 일산화탄소를 산화할 수 있는 활성을 보이는 특징에 대해서는 4.4절의 characterization 부분에서 다루었다. 일산화탄소 농도에 따른 산화량의 변화에 대하여 고찰한 결과 Fig. 4와 같다.

고찰된 일산화탄소 농도범위는 500~10000ppm, 촉매 온도는 200℃에서 수행하였다. 산소의 농도는 21%로 동일하게 유지하였다. 고찰결과 일산화탄소 농도 500~3000ppm범위에서는 선형적인 증가(반응차수=0.701)를 볼 수 있었으며 그 이상의 범위에서는 일산화탄소 농도에 무관한 0차 반응을 보였다. 산소 농도가 매우 높은 21%의 경우 NMD 일산화탄소 산화능력이 최대 6 gmol/gcat./hr이었다. 따라서 200℃정도 온도가 주어질 때 3500ppm의 저농도 일산화탄소 산화촉매로서 사용 가능할 것으로 판단된다.

또한 일산화탄소와 산소 농도의 효과 고찰결과 일산화탄소 농도 3500ppm이상부터 산화물 수가 증가되지 않는 점으로 보아 반응의 속도 결정단계가 (6), (7)식이 무관함을 알 수 있다. 산소 농도 1~21% 범위에서 식(5), (10)과 같이 기상의 산소가 흡착 일산화탄소와 반응하여 이산화탄소의 생성을 촉진하거나 또는 환원된 망간의 재 산화속도를 촉진하는 영향을

미침으로서 이산화탄소의 생성 증진효과가 있었다.

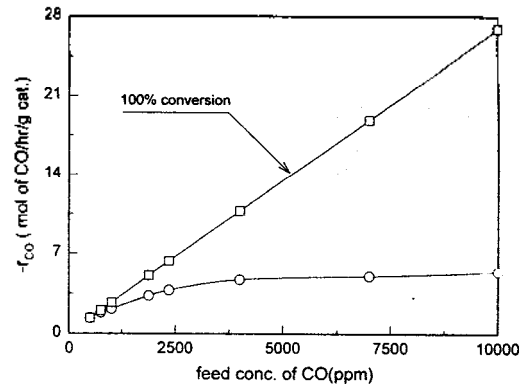


Fig. 4. Measured rates of the CO-O₂ reaction on the NMD as a function of the CO concentration. The concentration of O₂(21%, N₂ balance) and gas temperature(200℃) were held constant.

또한 촉매온도 125℃일 때 산소농도에 따른 반응성 변화 경향은 200℃와 동일하였으나 처리되는 일산화탄소 몰 수가 현저한 차이를 보였다. 이는 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 온도에 따른 반응성 차이로서 나타난 결과이다.

4.3 열적 안정성

촉매로서 갖추어야할 조건 중에서 반응성은 물론이며 열적인 안정성이 필요하다. 일산화탄소가 산화될 때 발생하는 열로 국부적으로 매우 높은 온도에 노출되므로서 초기 활성보다 낮아질 수 있다. 특히 본 연구에서 검토하고있는 망간광석은 이산화망간 이외의 불순물들이 다량 포함되어있어 이들 각각은 열적으로 안정되어 있어도 혼합물의 형태로 되어있을 때 상대적으로 낮은 온도에서 영향을 받을 수 있게 된다. 따라서 이에 대한 고찰을 수행한 결과 Fig. 5에 나타난 바와 같다.

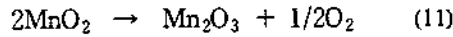
Fig. 5는 일산화탄소 2000ppm(air balance)인 혼합가스 온도를 10℃/min으로 일정하게 증가시키면서 전환율을 측정하였다. 촉매온도 200℃부터 반응성이 증가하기 시작하여 400℃에서 100%의 일산화탄소 전환율을 보였으며, 400℃에서 750℃까지 100%의 전환

율이 유지되었다. 750℃에서 60분 유지 후에 -10℃/min의 속도로 냉각하면서 전환율을 측정하였다. 온도 증가시의 경우보다 낮은 온도에서 동일한 반응성을 보였다. 이러한 원인은 가스온도의 변화속도가 빠른 반면 촉매내부로의 열전달속도가 느려 촉매온도가 균일하지 않으므로 발생된 현상이다.

650℃부터 일산화탄소는 촉매가 없이도 자발적으로 산화가 가능한 온도이나 망간광석이 750℃의 온도까지 가열되었을 경우 촉매활성의 감소가 발생될 수 있으므로 이에 대한 검증으로서 동일한 실험을 수행하였다.

첫 번째 반응성과 동일한 결과를 보인 점으로 보아 NMD의 활성이 유지된 것으로 판단된다.

NMD중에 함유된 이산화망간은 530~550℃에서 (11)식과 같은 반응이 진행되어 망간 산화가가 변화된다[17].



따라서 이와 같이 망간광석중에 함유된 이산화망간 산화가 변화가 발생됨에도 불구하고 일산화탄소 산화력에 변화가 발생되지 않는 점은 이산화망간의 형태가 MnO_2 , Mn_2O_3 에 관계없이 산화력이 일정함으로 나타난 결과이다. 또한 NMD내 함유된 불순물 또한 고찰된 온도범위에서 산화반응성에 영향이 없었다.

4.4 Characterization

이상과 같이 NMD 반응성에 대하여 개괄적으로 고찰하였다. 그러나 일반적인 타 촉매와는 다르게 산소의 농도가 매우 낮은 영역에서도 일산화탄소의 산화가 진행되었다.

이와 같은 반응성을 보이게 된 원인에 대한 부분은 미지의 사실로 남겨져 있다. 따라서 반응성 원인에 대한 규명으로서 TGA, reduction by CO, TPR 연구로부터 NMD 특성에 대한 고찰을 수행하였다.

- TGA

Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 온도에 따라서 NMD의 중량변화가 발생되었다. 즉 망간적자내 산소가 이탈된다. 또한 산소 배출은 사용가스의 종류에 따라서 다른 특성을 보였다. 무산소 조건일 때와 공기를 사용한 경우 NMD의 중량변화가 다르게 나타

났다. 상온부터 200℃까지 분위기 가스에 관계없이 NMD의 중량변화(0.5%)가 동일하게 나타났다. 망간의 온도 200 ~ 400℃에서는 무산소 조건일 때 중량의 변화(1.82%)가 더욱 크게 발생되었다.

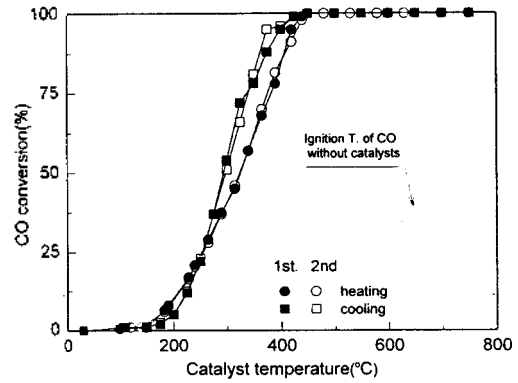


Fig. 5. The effect of the catalyst temperature on the CO conversion of the NMD catalysts. The heating rate(10℃) and the space velocity(1.22×10^5 /hr) were hold constant.

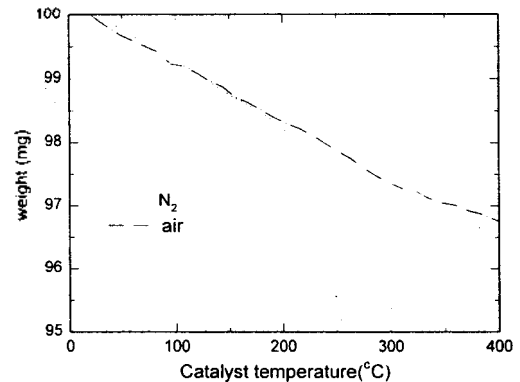


Fig. 6. TGA of the NMD by air and N_2 . The heating rate(5℃/min) was hold constant.

이와 같이 주위가스의 산소농도에 따라서 산소가 배출될 수 있는 특성으로 인하여 1%이하의 농도에

서는 산소농도와 관계없이 이산화탄소의 생성속도가 동일하게 나타난 것이다. 즉 이 때의 이산화탄소 생성 속도는 망간 환원 속도만의 함수임을 의미하는 것이다.

- NMD의 환원특성

장시간 환원성 분위기에 노출될 때 전화율의 변화 즉, NMD에서 배출되는 산소량과 시간에 따른 변화에 대한 고찰로서 NMD의 온도 300℃에서 환원특성에 대하여 고찰하였다. Fig. 7은 무산소 조건에서 일산화탄소 200ppm을 공급하였을 때 공급초기에 일산화탄소 전환율이 70%이었으며 150분 경과후 전화율이 3%로 감소되었다.

Fig. 7의 전환율 곡선의 아래부분(A)을 적분하여 산화된 일산화탄소 몰 수를 구한 결과 6.18×10^{-3} mol로서 NMD에 흡착된 산소에 의한 양으로 보기에 너무 많은 양이다. 이로부터 제공된 산소의 몰수를 알 수 있으며 또한 NMD의 중량변화를 계산할 수 있다. 이 때 제공된 산소는 0.1g으로, NMD 중에 망간이 모두 MnO_2 의 형태로 존재한다면 150분 경과후에 $MnO_{1.34}$ 정도로 망간 산화도가 감소된 것으로 판단된다.

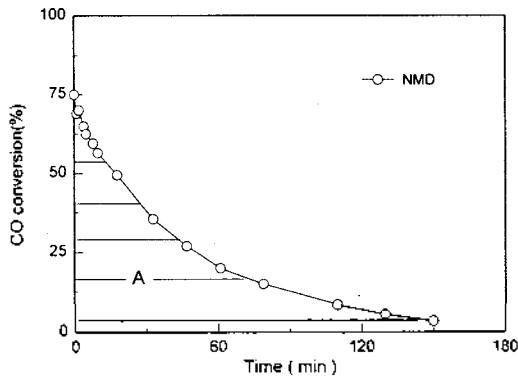


Fig. 7. Reduction of the NMD by 2.4% CO/He. The catalyst temperature(300℃), concentration of CO (200ppm, N₂ balance), and space velocity(1.22×10^5 /hr) were hold constant.

이와 같이 NMD의 경우 환원성 분위기에서 격자 산소가 쉽게 제공될 수 있었다.

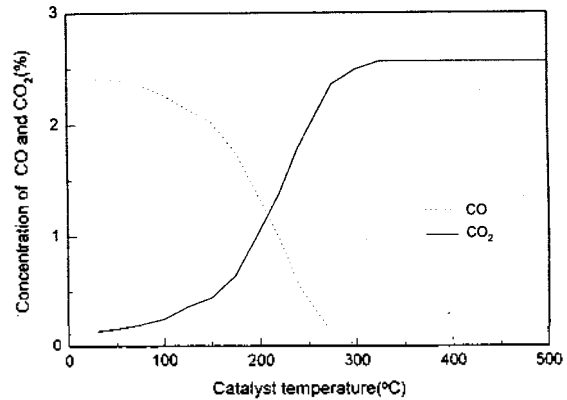


Fig. 8. TPR by CO(2.4%, He balance) of the NMD. The heating rate(10℃/min) and mixed gas flow rate (92cc/min) were hold constant.

- TPR by CO

일정온도에서 NMD의 환원특성에 대하여 고찰한 결과 NMD의 무게 10%에 해당되는 산소가 배출되었다. 이와 같이 산소가 배출될 때, 온도에 따른 배출 특성을 고찰하기 위하여 TPR실험을 수행하였다. 망간의 환원은 상온부터 발생하여 200℃까지 약간씩 증가되었으며, 200 ~ 300℃ 구간에서는 급격히 증가하였으며 300 ~ 500℃구간에서는 환원되는 양이 동일하게 나타났다. 즉 300℃부터 공급된 일산화탄소 전량을 산화할 수 있는 산소를 공급할 수 있었다. 이러한 결과로부터 TGA에서 무게 감량의 원인은 NMD 내 망간의 격자산소 이탈임을 확인할 수 있다. 즉 상온부터 무게의 감소가 발생되어 감소율이 200℃까지 일정하게 유지된 점은 TGA 결과와 일치되는 결과이다. 또한 TPR 결과 200 ~ 300℃ 구간에서 이산화탄소의 발생량이 급증된 점 역시 TGA에서 무게 감소율이 증가된 점과 일치하는 결과이다. TGA 결과와 비교한다면 상온 ~ 200℃ 구간에서 이산화탄소 농도가 낮게 나타났으며 200℃ 이상의 구간에서 이산화탄소 발생량이 많아진 것 또한 TGA의 결과에서 보면 무산소조건일 때 망간의 환원속도가 증가될 수 있었다. 따라서 일산화탄소가 공급될 때 망간의 환원이 더욱 가속됨으로서 발생하는 이산화탄소의 발생량이 급증하게 된 것으로 판단된다.

5. 결 론

고정층 반응기에서 망간광석을 이용한 일산화탄소 산화반응성과 이의 characterization으로서 TGA, 일산화탄소에 의한 환원, TPR 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

망간광석은 이산화망간에 비해서 단위면적당 많은 일산화탄소를 산화할 수 있었다. 이는 망간광석중에 함유된 산화물들에 의한 영향인 것으로 사료된다. 망간광석이 750℃까지 가열되어도 일산화탄소 산화활성이 유지되는 열적인 안정성을 보였다. 또한 저온에서 산소의 농도가 낮은 경우에도 일산화탄소의 산화력이 있었다. 이러한 원인은 산소의 농도와 촉매의 온도가 매우 낮을 때에도 망간광석이 환원되면서 산소의 제공이 용이함으로써 발생된 현상으로 설명할 수 있었다.

참고문헌

- 1) Crucq. A. and Frennet, A. : "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, 30, 155(1987)
- 2) Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G. and Seaborg, G. T.: "Encyclopedia of Chemical Technol.", 3rd ed., John Wiley & Sons, 4, 790(1978)
- 3) Zafiris, G. S. and Gorte, R. J. : J. of Cata., 140, 418(1993)
- 4) Yao, Y. F. Y. : J. of Cata., 87, 152(1984)
- 5) Yao, Y. F. Y. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 293(1980)
- 6) Kunii, D. and Levenspiel, O. : "Fluidization Engineering", 2nd ed., "Butterworth-Heinemann, Boston, 15(1991)
- 7) Park, J. S., Oh, K. J., Park, Y. U., and Doh, D. S.: J. of KSEE, 17(5), 451(1995)
- 8) Stone, F. S. : "Advances in Catalysis", 13, 274 (1962)
- 9) Anderson, J. R. and Boudart, M. : "Catalysis Science and Technology", Springer-Verlag, Berlin, 3, 108(1982)
- 10) Imamura, S., Sawada, A., Uemura, K., and Ishida, S. : J. of Catalysis, 109, 198(1988)
- 11) Berlowit, P. J., Peden, C. H. F., and Goodman, D. W. : J. of Phys. Chem., 92, 5213(1988)
- 12) Crucq. A. and Frennet, A. : "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, 30, 395(1987)
- 13) Masayoshi, K., Hiroaki, M., and Haruo, K. : J. of Cata., 21, 48(1971)
- 14) Masayoshi, K. and Haruo, K. : J. of Cata., 27, 100(1972)
- 15) Masayoshi, K. and Haruo, K. : J. of Cata., 27, 108(1972)
- 16) Books, C. S. : J. of Cata., 8, 272(1967)
- 17) Kordesch, K. V.: "Batteries", Marcel Dekker, Inc., N.Y., 181(1974)