

망간 산화물 촉매상에서 일산화탄소의 산화반응 : 소성온도의 영향

박정현, 김윤정, 조경호, 김의식*, 신채호*

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410

(2011년 1월 20일 접수; 2011년 2월 21일 수정본 접수; 2011년 2월 25일 채택)

CO Oxidation Over Manganese Oxide Catalysts: Effect of Calcination Temperatures

Jung-Hyun Park, Yun Jung Kim, Kyung Ho Cho, Eui Sik Kim* and Chae-Ho Shin*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 410 Seongbongro, Heungdukgu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review January 20, 2011; Revision received February 21, 2011; Accepted February 25, 2011)

요 약

순수한 MnO₂ 산화물을 과망간산칼륨과 망간아세테이트를 사용하여 침전법으로 제조하였고 소성온도를 달리하여 CO 산화 반응을 수행하였다. 촉매의 물리화학적 특성을 알아보기 위하여 XRD, N₂ 흡착, H₂-TPR, CO-TPD 등의 특성분석을 수행하였다. MnO₂-300 촉매는 9 nm 크기 근처의 좁은 기공크기분포로 존재하며 181 m²/g의 높은 비표면적을 보였다. XRD와 H₂-TPR 분석으로 MnO₂ 촉매는 Mn⁴⁺와 Mn³⁺의 산화상태임을 확인하였다. CO-TPD 분석으로 소성온도가 높아질수록 탈착되는 CO₂의 양이 감소하는 것을 확인하였다. MnO₂ 촉매의 소성온도에 따른 최적 활성에서는 300 °C에서 소성한 촉매가 가장 좋은 활성을 나타냈으며, 200 °C 이하에서 100%의 CO 전환율을 보였다. 수분 존재하의 CO 산화반응은 활성점에 H₂O와 CO의 경쟁 흡착으로 촉매의 활성을 감소시켰으며 수분 제거 시 활성이 건조 조건과 동일하게 회복되었다.

주제어 : MnO₂, CO 산화반응, 소성온도, H₂-TPR, CO-TPD, 경쟁 흡착

Abstract : MnO₂ catalysts were prepared by precipitation method using potassium manganate and manganese acetate. The effect of calcination temperatures of MnO₂ catalysts for CO oxidation has been studied and their physicochemical properties were studied by X-ray diffraction (XRD), N₂ sorption, temperature programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), and temperature programmed desorption of CO (CO-TPD) techniques. MnO₂ calcined at 300 °C catalyst has a large surface area 181 m²/g having a narrow pore size distribution at 9 nm. The results of XRD and H₂-TPR showed that the catalysts calcined at different temperatures showed mixed oxidation states of Mn such as Mn⁴⁺ and Mn³⁺. CO-TPD showed that the quantity of CO₂ desorbed was decreased with increasing the calcination temperatures. The catalytic activity over the catalyst calcined at 300 °C exhibited the highest conversion reaching to 100% at 200 °C. H₂O vapor showed an inhibiting effect on the efficiency of the catalyst because of co-adsorption with CO on the active sites of manganese oxide catalysts and the initial catalytic activity of CO oxidation could be regenerated by removing H₂O vapor in the reactants.

Keywords : Manganese oxide, CO oxidation, Calcination temperature, H₂-TPR, CO-TPD, Competitive adsorption

1. 서 론

일산화탄소 산화반응은 환경적인 측면과 산업적인 측면에서 매우 중요한 반응이다. 공기정화장치, 환경 또는 산업적 배기 조절, 자동차 배가스 조절, PEMFCs에서 CO PROX 반응으로 CO제거 등 다양한 분야에 적용되는 반응으로, 전체적인 반응은 $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\Delta H_0 = -283 \text{ kJ/mol}$ 의 매우 간단한 반응이다. CO 산화반응에는 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속을 Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂ 등의 지지체에 담지한 촉매[1-4], Au

를 담지한 촉매들이 많이 사용되었다[5,6]. 그러나 귀금속 촉매들은 CO 산화반응에 높은 촉매활성 및 안정성을 보이지만 귀금속의 제한된 사용과 높은 원료비용으로 촉매로서 사용하기 어렵기 때문에 대체 활성물질로 전이금속으로의 관심이 높아졌다[7].

MnOx 촉매는 산화환원특성 때문에 촉매로서 또는 지지체로서 많이 연구되었다. 지지체를 사용하지 않은 MnO₂ 촉매[8], TiO₂, Al₂O₃ 등의 지지체를 사용한 MnOx 촉매[9], Cu-Mn으로 구성된 홉칼라이트(hopcalite) 산화물촉매[10] 등이 CO 산화반응 및 PROX반응에 대한 많은 연구가 진행되었다. Iwamura et al.[11]은 Ag-Mn 혼합산화물에 Ag가 첨가 시 CO 산

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: doctor@chungbuk.ac.kr, chshin@chungbuk.ac.kr

화반응에 우수한 활성을 보인다고 보고하였다. 구리와 망간의 혼합물인 홉칼라이트 촉매 또한 산화환원특성을 향상시켜 우수한 활성을 보인다고 보고되어 있다. 이는 $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{3+} / \text{Cu}^+\text{Mn}^{4+}$ 의 촉매 계에서 $\text{Cu}^{2+} / \text{Mn}^{4+}$ 상에 흡착된 CO와 $\text{Cu}^+ / \text{Mn}^{3+}$ 흡착한 O_2 의 상승작용에 기인한다[12]. MnOx 촉매의 우수한 산화환원 특성과 귀금속촉매에 비해 매우 낮은 촉매 제조 비용으로 학계 및 산업에서 계속적으로 연구되고 있다.

반응 메커니즘과 촉매표면의 이해는 연소촉매를 설계하는데 매우 중요하다. 촉매를 이용한 CO 산화반응에는 랭그미어-힌셜우드(Langmuir-Hinshelwood, LH) 메커니즘 또는 마스 반 크레블린(Mars Van Krevelen, MvK) 메커니즘을 따른다고 알려져 있다. 특히 MnOx 촉매상에서의 CO 산화반응은



의 MvK 메커니즘을 따르는 것으로 알려져 있다[8]. MvK 메커니즘은 1) 금속/지지체가 서로 독립적으로 산화, 2) 가스상의 CO분자가 산화물에 흡착, 3) 흡착된 CO와 산화물표면의 산소와 반응, 4) 생산된 CO_2 가 표면에서 탈착, 5) 촉매 표면의 산소 빈공간은 가스상의 산소 공급의 절차로 반응이 진행된다[13]. 촉매의 반응성은 다양한 산화상태, $\text{Mn}^{2+/3+}$ 또는 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 를 갖는 MnOx 촉매의 산화환원 성질과 산화물격자 내의 산소유동성과 연관 지을 수 있다[8]. Morgan et al.[13]은 CuMnO_x 와 Au/CuMnO_x 촉매를 이용한 CO 산화반응 메커니즘에서 Au의 도핑은 LH 메커니즘에 큰 영향을 주지 않지만, MvK 메커니즘을 증진시킨다 하였다. 이는 Au 도핑이 많은 양의 산소를 저장 할 수 있게 촉매표면을 개질하였기 때문이다. CO와 O_2 를 이용한 시간적 분석법(Temporal Analysis of Product, TAP)실험에서 CO 산화반응에 관계되는 두 종류의 산소가 존재한다고 하였고, 하나는 Au의 도핑 유무에 상관없이 산화물촉매에 존재하는 산소이며, 다른 한 종은 Au이 도핑되어 있는 촉매에만 관찰되는 산소라고 하였다.

촉매의 소성온도는 촉매의 결정상, 비표면적, 촉매의 활성 등 물리·화학적 특성에 영향을 미친다. Jones et al.[14]은 소성온도를 다양하게 변화시킨 Cu-Mn 산화물 촉매에서 CO 제거 활성은 소성온도에 영향을 받으며, 높은 비표면적과 무정형 상을 갖는 촉매가 우수한 활성을 보인다고 하였다. 또한 소성온도가 높아지게 되면 촉매의 활성 저하도 촉진된다고 하였다. Wang et al.[5]은 Au/ZnO 촉매상의 촉매활성은 소성온도에 따른 Au 입자의 크기, Zn의 상변화, 비표면적 등에 영향을 받는다고 하였다. Djinovic et al.[15]은 CuO-CeO₂ 촉매상에서 수성가스 전환반응에서 CuO의 양과 소성온도의 영향에 대하여 고찰하였는데, 소성온도의 증가는 CuO의 소결현상과 CeO₂입자의 뭉침현상을 유발하여 비표면적을 감소시켜 H₂ 생산에 부정적인 영향을 미친다고 하였다. 이외에도 소성온도가 촉매에 미치는 영향에 관한 연구들이 보고되었다[16,17]. 소성 온도는 촉매 활성 및 촉매 특성에 중요한 인자이다. 이에 본 연구에서는 뛰어난 산화환원 특성으로 CO 산화반응과 PROX반응 등에 우수한 활성을 보이는 MnO₂ 산화

물을 제조하고, X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), N₂-흡착을 통한 비표면적 측정, H₂-TPR (Temperature programmed reduction of H₂, H₂-TPR), CO-TPD (Temperature programmed desorption of CO, CO-TPD) 등의 특성 분석을 통해 소성온도 변화에 따른 촉매의 물리적 특성을 알아보고, MvK 메커니즘에 따라 소성온도와 촉매활성과 연관 짓기 위해 CO-TPD를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 연구에서 사용한 MnO₂ 산화물 촉매는 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (JUNSEI, 97%)와 KMnO₄ (JUNSEI, 97%)를 시작물질로 사용하여 침전법으로 제조하였다. 제조 방법은 KMnO₄를 600 mL의 탈이온수에 용해시키고 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O을 용해시킨 용액을 천천히 떨어뜨리면서 6시간 동안 교반하였으며, 두 전구체 물질사이의 반응을 통한 자연 침전을 유도하였기 때문에 따로 침전제는 사용하지 않았다. 두 물질은 다음과 같은 반응으로 산화물을 형성한다[18].



상온에서 6시간 교반 후, 촉매를 3 L의 증류수로 여과하였고 상온에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매를 공기를 흘려주면서 2 °C/min의 승온속도로 300에서 700 °C까지 100 °C 간격으로 소성온도를 변화하며 6시간 소성 후 CO 산화반응에 사용하였다. 제조한 촉매는 MnO₂-300, MnO₂-400, MnO₂-500, MnO₂-600, MnO₂-700이라 명명하였다.

2.2. 촉매 특성분석

제조한 MnO₂ 산화물 촉매의 결정성을 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여 XRD 분석을 하였다. CuKα의 파장(1.5418 Å)을 사용하였으며, 사용한 전압과 전류는 30 mA, 50 kV이고, 0.12 °/min의 주사 속도로 2θ = 10~70 °의 범위에서 측정하였다. 제조한 촉매의 비표면적 및 총 기공부피는 액체질소 온도 하에서 질소흡착으로 Micromeritics사의 ASAP 2020을 사용하였다. P/P₀ = 0.05~0.2 범위 내에서 측정된 값으로 비표면적을 구하였고, 총 기공부피는 P/P₀ = 0.995에서의 흡착량으로 계산하였다. 또한 MnO₂ 산화물 촉매의 환원정도를 알아보기 위해 질량분석기(Pfeiffer, QMS200)를 사용하여 H₂-TPR을 수행하였다. 0.1 g의 촉매를 승온 속도 10 °C/min으로 상온에서 300 °C까지 온도를 올린 후 헬륨으로 300 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 온도를 상온으로 내린 다음, 5% H₂/Ar을 50 cm³/min으로 흘려주면서 상온에서 600 °C까지, 10 °C/min으로 승온시키며 수소 소모 정도를 측정하였다. 또한 산화물 촉매내의 산소의 이동성을 측정하기 위해서 CO-TPD를 수행하였다. 전처리 조건은 H₂-TPR과 같으며, 전처리 후, 5% CO/N₂를 50 cm³/min으로 흘려주면서 1시간 동안 CO를 흡착시켰다. 흡착 후, 50 cm³/min의 유량으로 헬륨

가스를 흘려주면서 물리 흡착된 CO 분자를 제거시키고, 상온에서 800 °C까지 10 °C/min으로 승온시키며 탈착되는 CO₂의 양을 측정하였다.

2.3. CO 분해반응

CO 산화반응은 내부 직경 12 mm인 U자 모양의 석영 고정층 반응기로 상압 하에서 실시하였다. 반응 전에 제조한 MnO₂ 산화물촉매 0.1 g을 석영 반응기에 충전시키고 N₂ (150 cm³/min) 분위기 하에서 2 °C/min의 속도로 300 °C까지 상승시키고, 1시간 동안 유지한 후 5 °C/min의 냉각속도로 50 °C까지 냉각하였다. 반응 조건으로는 CO/O₂/N₂의 비를 0.5/20/79.5의 몰비로 하여 CO의 농도를 0.5 vol%로 고정하였고 총 유량 150 cm³/min로 유지하였다. 이때 기체 유량속도(Gas Hourly Space velocity, GHSV)는 90,000 cm³/g cat./h.으로 계산되었다. 또한 수분의 영향을 관찰하기 위해 물이 충전되어 있는 포화기를 사용하여 용적비로 3%의 수분을 반응기로 공급하였다. CO, O₂와 N₂는 유량 조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응 장치에 주입하였고, 반응 후 CO 농도는 IR 시스템이 구축되어 있는 CO 분석기(Teledyne Model 7600)로 실시간 분석을 진행하였다. CO 전환율은 반응된 CO 농도를 공급된 CO 농도로 나누어 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

침전법으로 제조한 MnO₂ 산화물 촉매의 물리화학적 특성을 알아보기 위해 XRD, N₂ 흡착, H₂-TPR, CO-TPD분석을 수행하였다.

본 연구에서 사용한 MnO₂ 산화물 촉매의 XRD 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. X-선 회절 패턴에 존재 가능한 망간산화물은 MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO가 있으며, 저온에서 안정한 형태인 MnO₂는 500 °C 근처에서의 소성처리만으로도 쉽게 Mn₂O₃상으로 환원 처리된다고 보고되어 있다[16]. XRD 분석 결과 MnO₂는 400 °C까지 순수한 α-MnO₂ 피크만 관찰되었다. 500 °C 이상의 소성온도에서는 α-MnO₂와 Mn₂O₃ 피크가 공존하였고 Mn₂O₃ 피크는 소성온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다[16].

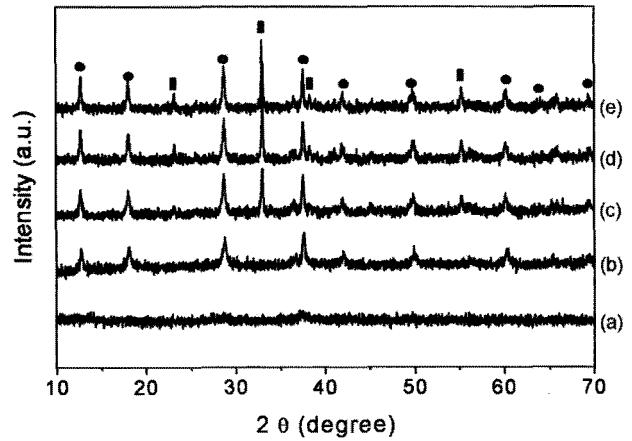


Figure 1. Powder XRD patterns of manganese oxide calcined at different temperatures: (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 600, and (e) 700 °C (● MnO₂, ■ Mn₂O₃).

Table 1과 Figure 2에 혼합산화물의 비표면적 및 총 기공부피를 나타내었다. MnO₂ 산화물의 등온 곡선은 전형적인 IV 형태의 등온곡선을 보였으며, 소성온도가 증가함에 따라 비표면적 및 총 기공부피가 감소함을 알 수 있다. MnO₂-300의 비표면적은 181 m²/g, 총 기공부피는 0.401 cm³/g이고, MnO₂-

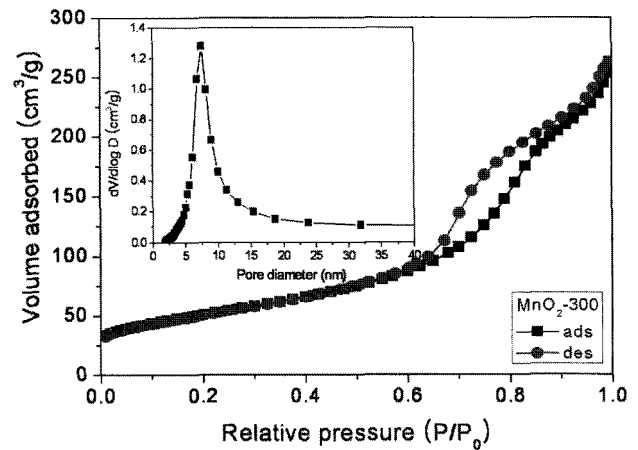


Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms of MnO₂-300. (■ adsorption, ● desorption). The inset shows BJH pore size distribution measured from desorption isotherm.

Table 1. Physicochemical properties of MnO₂ oxide catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	XRD phase (%)		Reduction temp. (°C) ^a	
			MnO ₂	Mn ₂ O ₃	MnO ₂ → Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄ → MnO
MnO ₂ -300 ^b	181	0.401	100	-	304	347
MnO ₂ -400	73	0.295	100	-	333	358
MnO ₂ -500	34	0.216	75	25	338	360
MnO ₂ -600	21	0.153	53	47	339	368
MnO ₂ -700	15	0.105	58	42	345	376

^a Temperature measured by H₂-TPR

^b Calcined at this temperature (°C) for 6 h

700의 비표면적은 15 m²/g, 총 기공 부피는 0.105 cm³/g로 소성온도가 높아짐에 따라 비표면적 및 총 기공부피가 줄어들어 각각 92%, 74%의 감소율을 보였다. 이는 소성온도가 증가함에 따라 촉매의 소결현상으로 미세입자 크기가 커짐과 동시에 MnO₂에서 Mn₂O₃로의 상변화에 의한 소결현상으로 비표면적 및 기공부피가 감소한 것으로 여겨진다. 또한 MnO₂-300 촉매가 넓은 비표면적을 갖는 것은 Figure 2의 삽도에서 보듯이, BJH식을 이용하여 등온곡선 중 탈착곡선으로 구한 세공이 9 nm 정도 크기의 세공을 형성, 증기공을 갖는 MnO₂가 합성되어 넓은 비표면적을 보이는 것으로 판단된다.

Mn 종의 환원성은 촉매 활성과 밀접하게 관련되어 있다 [19]. 본 연구에서 제조한 MnO₂ 산화물 촉매의 환원정도를 알아보기 위해 H₂-TPR을 수행하여 Figure 3에 나타냈다. MnO_x의 환원은 다음과 같은 순서를 따른다고 알려져 있다[9].

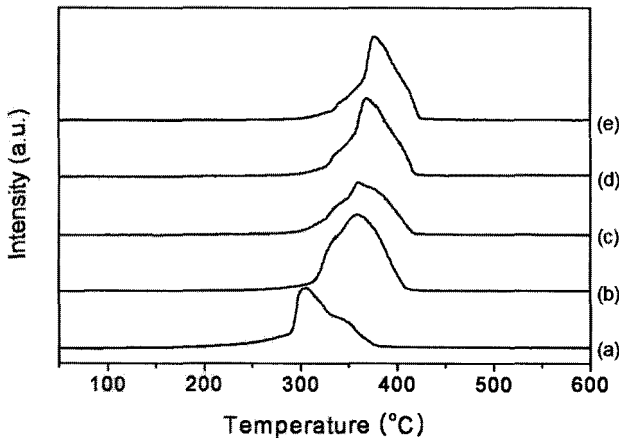
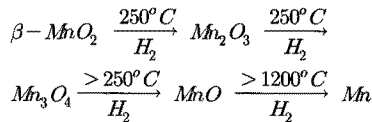


Figure 3. H₂-TPR profiles of MnO₂ oxide catalysts calcined at different temperatures: (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 600, and (e) 700 °C.

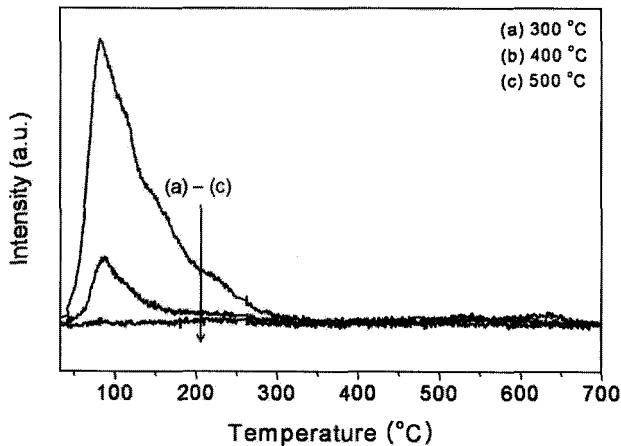


Figure 4. CO-TPD profiles of MnO₂ oxide catalysts: (a) MnO₂-300, (b) MnO₂-400, and (c) MnO₂-500.

250 °C 이하의 온도에서는 MnO₂가 Mn₂O₃를 거쳐 Mn₃O₄로 환원되고, 250 °C 이상의 온도에서는 Mn₃O₄가 MnO로 환원되어 나타난다. MnO에서 Mn 금속으로의 환원은 열역학적인 이유로 1,000 °C까지 온도를 높여도 나타나지 않는다[16]. 본 연구에서 사용한 MnO₂ 산화물 촉매는 210 °C에서 시작하여 420 °C까지 넓은 온도 범위에서 두 단계 환원이 일어난다. MnO₂-300은 303 °C와 347 °C를 정점으로 하는 두 개의 환원피크가 관찰되었다. 저온의 피크는 MnO₂/Mn₂O₃가 Mn₃O₄로 환원된 것이고, 고온의 피크는 Mn₃O₄가 MnO로 환원된 피크로 이는 종래의 결과와 잘 일치하였다[19,20]. 그러나 소성온도가 높아지게 되면 환원 피크의 온도가 고온으로 이동한다. 이는 촉매의 소결현상이 일어나 벌크 형태의 망간산화물을 형성하였기 때문으로 볼 수 있다. 또한 소성온도가 높아짐에 따라 고온의 환원피크가 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 CO 산화반응에 활성이 없는 MnO 상이 많아진다는 것을 의미한다[20]. MnO_x 산화물 촉매상에서의 CO 산화반응은 MvK 메카니즘을 따른다고 보고되었다[8]. MvK 반응메카니즘에 따라 소성온도 변화에 따른 촉매반응성의 영향을 알아보기 위하여 CO-TPD분석을 수행하였다. 분석 전 촉매를 헬륨을 흘려주면서 전처리하였고, 상온에서 질소로 맞추어진 5% CO를 1시간 동안 촉매에 흡착시키고, 표면 또는 격자에 존재하는 여분의 산소와 반응하여 탈착되는 CO₂를 검출하였다. 여기서 흡착질로 사용한 CO의 m/e = 28보다는 미량으로 촉매에 존재하는 산소와 반응하여 검출되는 CO₂의 m/e = 44로 관찰하였다. Figure 4에 나타내었듯이 소성온도가 높아질수록 탈착되는 CO₂의 양이 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. 탈착되는 CO₂의 피크넓이는 MnO₂-300 > MnO₂-400 > MnO₂-500의 순서이며, 이는 촉매의 반응성과 같은 경향을 보인다. XRD, H₂-TPR의 결과에서 보듯이 소성온도가 높아질수록 촉매의 소결현상이 심화되어 비표면적이 줄어들었고, 비표면적의 감소는 CO가 흡착할 수 있는 흡착점의 감소를 야기시켰다. 또한 촉매 표면의 재배열에 의해 촉매구조가 변화했기 때문에 촉매 구조내의 격자산소의 이동을 방해하여 흡착한 CO와의 반응을 억제함으로써 탈착된 CO₂의 양이 감소하는 경향을 보인다.

3.2. CO 산화반응

촉매의 합성방법, 소성온도 등은 촉매의 구조에 중요한 인자이며, 이들은 일반적으로 촉매 활성에 영향을 미친다. 침전법으로 MnO₂ 산화물 촉매를 제조하고 소성온도에 따른 촉매의 활성을 알아보기 위해 CO 산화반응을 0.5% CO, 20% O₂의 반응 조건으로 50 °C에서 300 °C의 온도범위에서 수행하였다. 소성온도에 따른 MnO₂ 산화물 촉매 상에서 CO 산화반응에 대한 촉매의 활성을 Table 2와 Figure 5에 나타내었다. MnO₂-300 > MnO₂-400 > MnO₂-500 > MnO₂-600 > MnO₂-700의 순으로 활성이 나타났다. 건조조건에서 50% 전환율 온도는 75, 113, 138, 134, 143 °C로 소성온도가 높아질수록 CO 산화반응의 활성은 낮아졌다. 이처럼 MnO₂-300이 가장 좋은 활성을 보이는 것은 넓은 비표면적으로 CO 및 O₂의 흡착점

Table 2. Reaction temperatures at 20, 50, 90% conversion in CO oxidation over MnO₂ oxide catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	Dry conditions ^a			Wet conditions ^b		
	T _{20%} (°C)	T _{light-off} (°C) ^c	T _{90%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{light-off} (°C) ^c	T _{90%} (°C)
MnO ₂ -300	40.9	75.3	134.4	135.6	158.0	205.9
MnO ₂ -400	80.7	112.7	156.3	158.5	186.1	257.2
MnO ₂ -500	108.0	137.6	185.4	171.6	207.8	270.3
MnO ₂ -600	113.7	134.2	177.8	177.8	203.8	265.6
MnO ₂ -700	122.8	143.0	173.3	184.2	213.2	257.1

^a Dry conditions: 90,000 cm³/g cat./h GHSV, 0.5 vol%CO and 20 vol%O₂ in feed.

^b Wet conditions: Dry conditions and 3 vol%H₂O in feed.

^c Temperature of light-off means that 50% conversion of CO oxidation.

이 많이 존재하기 때문이며[21], 이는 H₂-TPR의 결과에서 알 수 있듯이 MnO₂ 또는 Mn₂O₃이 MnO로의 환원이 낮은 온도에서 이루어지기 때문이다.

일반적으로 산화 반응 촉매상에 수분의 존재는 촉매의 빠른 활성 저하 및 선택도에 영향을 미친다고 보고되고 있다

[22-24]. Avgourpoulos et al.[25]은 수소가 과량으로 존재하는 반응분위기의 CO 산화 반응에서 수분 존재 시 CO 완전산화 온도가 수분이 없을 때 보다 80 °C 이상 고온으로 이동한다고 하였으며, 같은 수소 전환율에서 선택도가 30% 이상 차이가 난다고 보고하였다. Chen et al.[22]은 CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ 촉매를 사용한 메탄올의 리포밍반응에서 CO 제거 반응 시 수분의 첨가는 촉매의 반응온도를 약 30 °C 고온으로 이동시키고 수소 선택도도 35% 낮아진다고 보고하였다. 또한 저온에서 우수한 활성을 보이는 흡칼라이트 촉매도 반응물 중 수분이 존재하면 촉매 활성이 급격하게 감소한다[14]. 본 연구에서 수행된 CO 산화반응 시 3%의 수분이 첨가되었을 때 50%의 전환율 온도는 소성온도에 따라 각각 158, 186, 208, 204, 213 °C 이었다. 사용된 촉매의 CO 제거활성에 있어 수분이 첨가되지 않은 건조 조건보다 약 60~80 °C 정도, 50%의 전환율 온도가 고온으로 이동하였다. 이는 첨가된 수분이 CO분자와 촉매 표면에 경쟁적으로 흡착하여 촉매의 활성점을 차지하였기 때문이다[26]. 본 연구에서 CO와 수분의 경쟁흡착에 따른 촉매의 활성점 변화를 알아보기 위하여 CO-TPD를 수행하였다. 분석 전 300 °C에서 1시간 동안 헬륨을 흘려주면서 전처리 하였다. 전처리 후 다음과 같이 3 kPa CO, 3 kPa CO + 3 kPa H₂O

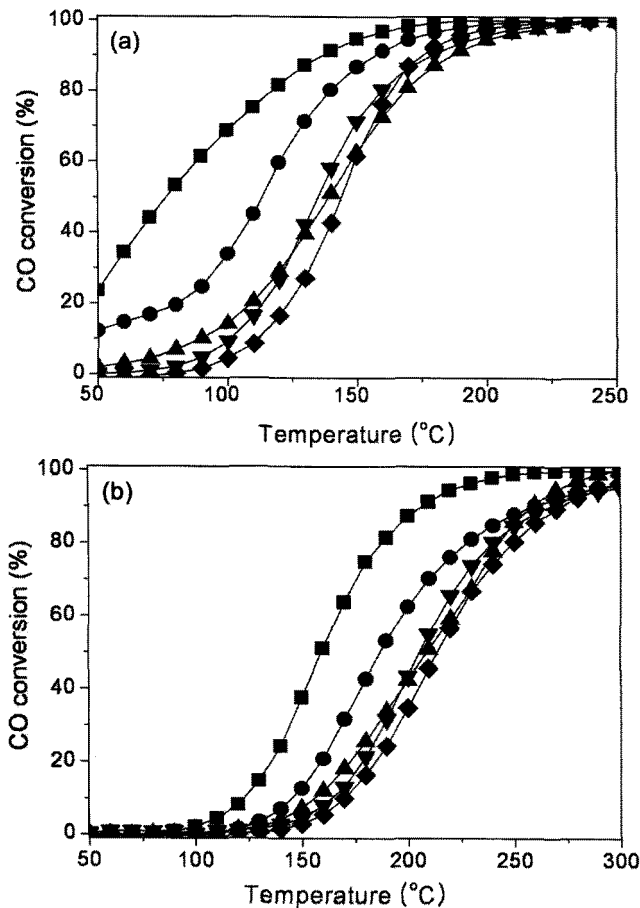


Figure 5. CO conversion in dry (A) or wet (B) conditions as a function of reaction temperature over MnO₂ oxide catalysts: (■) MnO₂-300, (●) MnO₂-400, (▲) MnO₂-500, (▼) MnO₂-600 and (◆) MnO₂-700. Reaction conditions: 90,000 cm³/g cat./h GHSV, 0.5 vol%CO and 20 vol%O₂ in a balance of N₂ in feed where 3 vol% water vapor was repeatedly added.

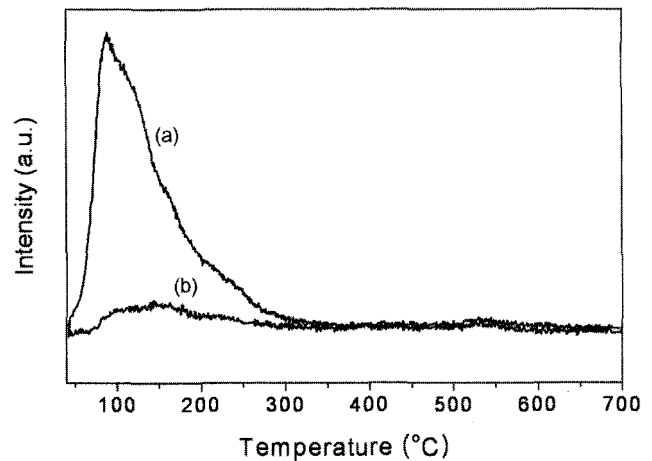


Figure 6. CO-TPD profiles of MnO₂-300 oxide catalysts. Pretreatment: (a) 3 kPa CO, and (b) 3 kPa CO + 3 kPa H₂O.

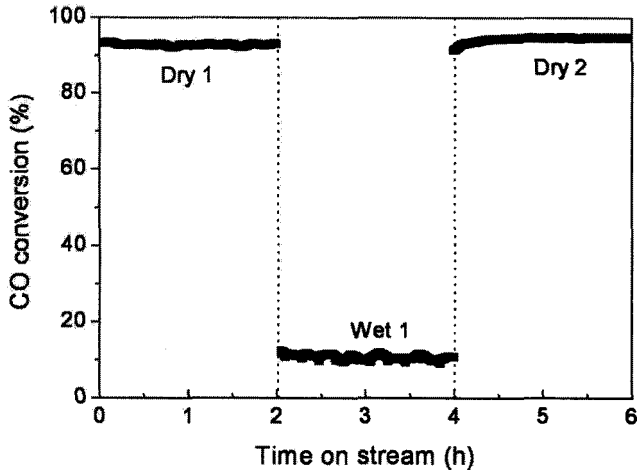


Figure 7. CO conversion in dry or wet conditions as a function of time on stream over MnO₂-300 catalyst. Reaction conditions: 120 °C, 90,000 cm³/g cat./h GHSV, 0.5 vol%CO and 20 vol%O₂ in a balance of N₂ where 3 vol% water vapor was repeatedly added.

의 흡착조건을 달리하여 MnO₂-300 표면에 상온에서 흡착시키고 물리 흡착된 CO 및 H₂O를 헬륨을 흘려주어 배출시켰다. 배출 후에 상온에서 700 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온하면서 탈착되는 CO₂의 양을 질량분석기로 검출하여 Figure 6에 나타내었다. CO 또는 CO + H₂O를 동시에 흡착시킨 경우 모두 40 °C 부터 350 °C까지 넓은 온도 범위내에서 CO₂ 피크가 관찰되었다. CO만 흡착시킨 경우 98 °C를 정점으로 하는 넓은 피크가 관찰되었고, H₂O를 같이 흡착시킨 경우는 상대적으로 작은 피크가 관찰되었다. 이는 촉매 표면에 반응물인 CO와 불순물로 존재하는 H₂O가 경쟁흡착으로 인하여 H₂O가 일부분 촉매 표면의 흡착점을 차지하고 있기 때문에 CO만 흡착시켰을 때보다 상대적으로 작은 양의 CO와 표면의 산소가 반응하여 적은 양의 CO₂만 탈착되었기 때문이다.

승온반응에서 가장 좋은 활성을 보인 MnO₂-300을 시간에 따른 반응활성 및 H₂O의 영향을 알아보기 위해 120 °C에서 등온반응을 수행한 결과를 Figure 7에 도식화하였다. H₂O가 존재하지 않을 시의 MnO₂-300 촉매는 등온반응에서 안정적인 촉매활성을 유지하였으며, 반응이 진행되는 동안 발열반응이 진행되어 촉매층의 온도가 약 130 °C까지 상승하였다. H₂O의 영향을 알아보기 위해 같은 반응온도에서 포화기로 3% H₂O를 공급하였다. 수분 존재 시 CO 산화반응 활성은 반응 초기부터 급격하게 감소하였으며, 시간이 지남에 따라 미세한 활성 저하가 관찰되었다. 또한 H₂O 존재 시 촉매층의 온도는 123 °C 정도로 심한 발열이 일어나지 않았다. H₂O의 공급을 끊고 건조조건으로 CO 산화반응을 다시 수행하였을 때 CO제거 전환율은 92%로 처음 건조조건에서의 활성으로 회복되었다. 이는 촉매상에서 흡착한 H₂O가 120 °C의 반응온도에서 가역적으로 탈착하였기 때문으로 볼 수 있다.

4. 결론

KMnO₄와 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O를 시작물질로 하여 침전법으로 제조한 MnO₂ 산화물 촉매상에서 소성온도에 따른 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보고 CO 완전산화 반응을 수행하였다. 소성온도 증가에 따라 제조한 촉매는 MnO₂와 Mn₂O₃상이 공존하였으며, 소성온도가 높아짐에 따라 비례적으로 촉매의 결정성이 증가하여 입자크기가 증가하였고 이는 비표면적과 총 가공부피의 급격한 감소와 연관지을 수 있었다. CO 산화반응 수행 결과, MnO₂-300이 가장 우수한 촉매활성을 보였다. 이는 MvK 메커니즘을 기초로 한 CO-TPD 실험결과와 CO₂가 탈착된 면적비와 잘 일치하였다. 수분의 첨가는 일산화탄소 반응 종료온도를 60~80 °C 고온으로 이동시켰으며, 이는 반응 시 첨가된 수분이 촉매의 활성점에 CO와 경쟁적으로 흡착하여 활성점이 감소하였기 때문이다. MnO₂-300 촉매상에서 수행한 등온 반응에서 수분의 첨가는 촉매의 급격한 촉매의 활성 저하를 초래하나, 수분 제거 후 초기의 활성을 회복하는 것으로 보아 H₂O는 사용된 촉매 상에서 가역적으로 탈착하는 것을 알 수 있었다.

감사

이 논문은 2010학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 충북대학교 산학협력단에 감사드립니다.

참고문헌

- Xu, J., Mullins, D. R., and Overbury, S. H., "CO Desorption and Oxidation on CeO₂-supported Rh: Evidence for two types of Rh Sites," *J. Catal.*, **243**, 158-164 (2006).
- Wang, F., and Lu, G., "High performance Rare Earth Oxides LnO_x (Ln = La, Ce, Nd, Sm and Dy)-Modified Pt/SiO₂ Catalysts for CO Oxidation in the presence of H₂," *J. Power Sources*, **181**, 120-126 (2008).
- Xua G., and Zhang Z.-G., "Preferential CO oxidation on Ru/Al₂O₃ Catalyst: An Investigation by considering the simultaneously involved Methanation," *J. Power Sources*, **157**, 64-77 (2006).
- Van Giezen J. C., van den Berg F. R., Kleinen J. L., van Dillen A. J., and Geus J. W., "The Effect of Water on the Activity of Supported Palladium Catalysts in the Catalytic Combustion of Methane," *Catal. Today*, **47**, 287-293 (1999).
- Wang, F., and Lu, G., "Hydrogen Feed Gas Purification over Bimetallic Cu-Pd Catalysts-Effects of Copper Precursors on CO oxidation," *Inter. J. Hyd. Ener.*, 2010, in press.
- Xu, R., Wang, X., Wang, D., Zhou, K., and Li, Y., "Surface Structure Effects in Nanocrystal MnO₂ and Ag/MnO₂ Catalytic Oxidation of CO," *J. Catal.*, **237**, 426-430 (2006).
- Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., and Iijima, S., "Gold Catalysts prepared by Coprecipitation for Low-Temperature

- Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide," *J. Catal.*, **115**, 301-309 (1989).
8. Ramesh, K., Chen, L., Chen, F., Liu, Y., Wang, Z., and Han, Y.-F., "Re-investigating the CO Oxidation Mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ Catalysts," *Catal. Today*, **131**, 477-482 (2008).
 9. Strohmeier, B. R., and Hercules, D. M., "Surface Spectroscopic Characterization of Manganese/Aluminum Oxide Catalysts," *J. Phys. Chem.*, **88**, 4922-4929 (1984).
 10. Hasegawa, Y., Fukumoto, K., Ishima, T., Yamamoto, H., Sano, M., and Miyake, T., "Preparation of Copper-containing Mesoporous Manganese Oxides and their Catalytic Performance for CO Oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**, 420-424 (2009).
 11. Imamura, S., Sawada, H., Uemura, K., and Ishida, S., "Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Manganese-Silver Composite Oxides," *J. Catal.*, **109**, 198-205 (1988).
 12. Fortunato, G., Oswald, H. R., and Reller, A., "Spinel-type Oxide Catalysts for Low Temperature CO Oxidation generated by use of an Ultrasonic Aerosol Pyrolysis Process," *J. Mater. Chem.*, **11**, 905-911 (2001).
 13. Morgan, K., Cole, K. J., Goguet, A., Hardacre, C., Hutchings, G. J., Maguire, N., Shekhtman, S. O., and Taylor, S. H., "TAP studies of CO Oxidation over CuMnOX and Au/CuMnOX Catalysts," *J. Catal.*, **276**, 38-48 (2010).
 14. Jones, C., Cole, K. J., Taylor, S. H., Crudace, M. J., and Hutchings, G. J., "Copper Manganese Oxide Catalysts for Ambient Temperature Carbon Monoxide Oxidation: Effect of Calcination on Activity," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **305**, 121-124 (2009).
 15. Djinović, P., Batista, J., and Pintar, A., "Calcination Temperature and CuO loading Dependence on CuO-CeO₂ Catalyst Activity for Water-Gas Shift Reaction," *Appl. Catal. A: Gen.*, **347**, 23-33 (2008).
 16. Paldey, S., Gedevisanishvili, S., Zhang, W., and Rasouli, F., "Evaluation of a Spinel based Pigment System as a CO Oxidation Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **56**, 241-250 (2005).
 17. Xu, R., Wang, X., Wang, D., Zhou, K., and Li, Y., "Surface Structure Effects in Nanocrystal MnO₂ and Ag/MnO₂ Catalytic Oxidation of CO," *J. Catal.*, **237**, 426-430 (2006).
 18. Lee, H. Y., Manivannan, V., and Goodenough, J. B., "Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte," *J. Solid State Chem.*, **144**, 220-223 (1999).
 19. Tang, Q., Huang, X., Wu, C., Zhao, P., Chen, Y., and Yang, Y., "Structure and Catalytic Properties of K-doped Manganese Oxide Supported on Alumina," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **306**, 48-53 (2009).
 20. Hu, J., Chu, W., and Shi, L., "Effects of Carrier and Mn loading on Supported Manganese Oxide Catalysts for Catalytic Combustion of Methane," *J. Nat. Gas Chem.*, **17**, 159-164 (2008).
 21. Hamoudi, S., Larachi, F., Adnot, A., and Sayari, A., "Characterization of Spent MnO₂/CeO₂ Wet Oxidation Catalyst by TPO-MS, XPS, and S-SIMS," *J. Catal.*, **185**, 333-344 (1999).
 22. Chen, Y.-Z., Liaw, B.-J., and Huang, C.-W., "Selective Oxidation of CO in Excess Hydrogen over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **302**, 168-176 (2006).
 23. Lee, H. C., and Kim, D. H., "Kinetics of CO and H₂ Oxidation over CuO-CeO₂ Catalyst in H₂ Mixtures with CO₂ and H₂O," *Catal. Today*, **132**, 109-116 (2008).
 24. Wu, Z., Zhu, H., Qin, Z., Wang, H., Ding, J., Huang, L., and Wang, J., "CO Preferential Oxidation in H₂-rich Stream over a CuO/CeO₂ Catalyst with High H₂O and CO₂ tolerance," *Fuel*, 2010 in press.
 25. Avgouropoulos, G., and Ioannides, T., "Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ Catalysts prepared via the Urea-Nitrate Combustion Method," *Appl. Catal. A: Gen.*, **244**, 155-167 (2003).
 26. Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., and Ioannides, T., "Combined Steam Reforming of Methanol over Cu-Mn Spinel Oxide Catalysts," *J. Catal.*, **251**, 7-20 (2007).