

담지미세 금속입자에 의한 공기 분리공정의 금속선택에 관한 연구

김형천·우성일·김영걸*

한국과학기술원 화학공학과
(1987년 8월 21일 접수, 1988년 6월 29일 채택)

A Study on the Selection of Supported Metal Crystallites for the Separation of Air

H.C. Kim, S.I. Woo and Y.G. Kim*

Department of Chemical Engineering, KAIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea
(Received 21 August 1987; accepted 29 June 1988)

요 약

금속의 산소와 질소에 대한 선택적 흡착도의 차이를 이용하여서 새로운 공기 분리공정을 위하여 Co, Fe, Zn, Cu, Pt 금속들을 알루미늄이나 또는 실리카에 담지시켜서 흡착제를 만들었다. 이들에 대한 산소분리능을 비교하기 위해서 승온 탈착 실험(TPD)과 흡착실험을 수행하였다. Pt를 제외한 다른 금속들은 흡착한 산소를 거의 탈착시키지 못하여서 흡착제로 적합하지 못하였다. Pt의 경우 480°C까지는 산소흡착량이 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 감소하였다. Pt에 흡착된 산소 또는 표면 Pt 산화물의 산소를 승온탈착시키는 경우 대부분 500°C와 600°C 사이에서 최대 탈착속도를 나타내었다. 따라서 480°C에서 공기 중에서 산소를 선택적으로 흡착하여 대부분 530°C까지 온도를 올려 탈착시키는 temperature swing 방법에 의해서 연속적으로 공기중의 산소를 분리해 낼 수 있다. 흡, 탈착 cycle을 반복하여도 Pt/ γ -alumina의 산소흡착량이 크게 감소되지 않았다.

Abstract— Temperature Programmed Desorption (TPD) and static chemisorption experiments were carried out to find the best adsorbent for the economic separation of oxygen from air via the selective adsorption of highly dispersed metal crystallites. Co, Fe, Zn, Cu and Pt salts were impregnated into silica or alumina, calcined at 400°C and reduced at 500°C to prepare adsorbents for the separation of air. All the metals except for Pt desorbed oxygen very little, in spite of large amount of adsorption of oxygen because of the formation of stable oxide. The amount of adsorption of oxygen on Pt/ γ -alumina increased up to 480°C, but started to decrease above 500°C. Maximum desorption rate of oxygen from Pt/ γ -alumina was obtained between 500°C and 600°C when oxygen adsorbed on Pt/ γ -alumina or oxygen atoms in surface platinum oxide compound were desorbed by raising the temperature. The amount of oxygen adsorbed on Pt/ γ -alumina did not decrease much after the cyclic operation of adsorption and desorption.

1. 서 론

금속담지 촉매에 의한 산소 및 질소의 분리는 새로운 공정으로 종래의 문헌에 발표되지 있지 않다. 지금까지

*현주소 : 포항공과대학 화공과

공기 분리 방법으로서 많이 쓰이고 있는 것은 막(membrane)에 의한 것과 연소장치 등의 대규모 시설일 경우 제올라이트의 흡착 및 탈착 성질을 이용한 pressure swing 공정 등이다. 연소장치에 실제적으로

21%에서 28%로 부화된 공기를 사용하면 화염온도의 상승에 의한 열전달 향상과 배기가스의 부피감소에 의한 배기 손실 감소 등으로 40%의 에너지 절감효과가 나타난다. 또한 산소부화된 공기를 사용하면 같은 양의 발열량을 얻으면서 CO가 많이 연어져서 C_1 화학공정의 원료로 사용될 수 있다.

그러나 大岡五三實[1]에 의하면 이 pressure swing 공정은 에너지 소요가 $1.2-1.2 \text{ kWh/Nm}^3 (\text{O}_2)$ 정도로 크며, 막분리 경우 Ohka[2]의 보고에 의하면 에너지 소요도 크며 [$1.1 \text{ kWh/Nm}^3 (\text{O}_2)$], 그 막현이 문제가 되고 있다. 이에, 에너지 절약의 관점에서 제철공장 blast furnace나 시멘트 공장의 furnace에서 얻어진 폐열을 이용하여 담지된 미세 금속입자의 산소 및 질소에 대한 흡착도의 차이를 이용하여 고순도 산소 또는 산소 부화된 공기를 제조할 수 있는 temperature swing 분리공정에 관심을 갖게 되었다. 이러한 공정이 경제적이 되려면, 흡, 탈착온도가 상온에서 많이 벗어나지 않아야 되며, temperature swing의 폭을 줄이기 위해서 흡착온도와 탈착온도의 차이가 적어야 한다. 본 연구에서는 위와같은 성질을 가지는 금속을 선정하기 위하여 Co, Zn, Fe, Cu, Pt 등을 알루미늄 또는 실리카에 담지시켜서 그들의 흡착 및 탈착 성능을 비교하였다.

2. 실험

2-1. 담지금속 재료

담체로서는 Strem Chemicals, Inc. 제품인 SiO_2 와 United Catalytic Inc.의 제품인 γ -알루미나 pellet을 사용하였다. 이를 45/60 mesh의 가루로 만든 후 건조기에 보관하였다. 원하는 양의 금속염들을 녹인 수용액을 증류수로 희석하여 담체와 혼합한 후 Rot-a-vapor 장치를 사용하여 80°C 에서 물을 증발시켜 금속을 담지시킨 후 24시간 동안 drying oven에서 수분을 제거한 후 원형로(furnace)에서 공기를 흘리면서 4시간 동안 500°C 에서 처리하여 소성하였다.

2-2. 승온탈착(TPD) 장치 및 실험

실험장치는 Fig. 1과 같이 설계 제작되었으며, carrier gas로는 헬륨을 사용하였다. 분석기기는 Varian(Series 1400) Thermal Conductivity Detector를 사용하였다. 실험방법은 앞서 제조한 담지금속을 quartz 반응기에 넣고 수소흐름하에서 2시간

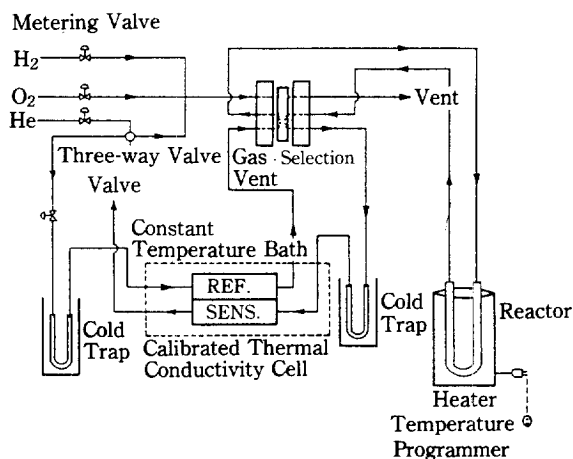


Fig. 1. Schematic diagram of TPD experiment set-up.

동안 400°C 에서 환원시킨 후 흡착된 수소의 탈착을 위해 동일 온도에서 30분간 헬륨을 흘려보냈다. 이후 계속적인 헬륨흐름하에서 흡착온도로 조정한 후 산소를 30 cc/min 속도로 30분간 흘리면서 흡착시킨 후 상온으로 냉각하여 temperature programmer를 이용, 온도를 10°C/min 의 속도로 올리면서 실험을 행하였다.

2-3. 흡착실험

기체의 흡착을 위해서 일반적인 static 흡착장치가 이용되었고 진공은 rotary pump와 diffusion pump를 이용해서 10^{-6} torr 로 유지되었다. 산소와 공기를 제외한 모든 기체는 장치로 들어오기 전에 oxy-trap과 molecular sieve를 통과하여 O_2 , CO_2 , H_2 를 제거하고, 산소와 공기는 molecular sieve만을 통과시켜서 H_2O , CO_2 불순물을 제거하였다. 실험은 각 담지금속을 400°C 에서 수소흐름하에서 환원시킨 후 각 흡착온도에서 기체흡착을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TPD에 의한 흡착온도에 따른 Pt/ γ -alumina의 탈착능 변화

Fig. 2(A)는 산소흡착을 25°C 에서 수행한 뒤에 10°C/min 으로 온도를 올려 가면서 얻은 TPD spectrum이다. 364°C 에서 T_m (peak temperature)을 가지는 band(I), 600°C 에 T_m 을 가지는 band(II), 670°C 에서 T_m 을 갖는 band(III)의 세가지

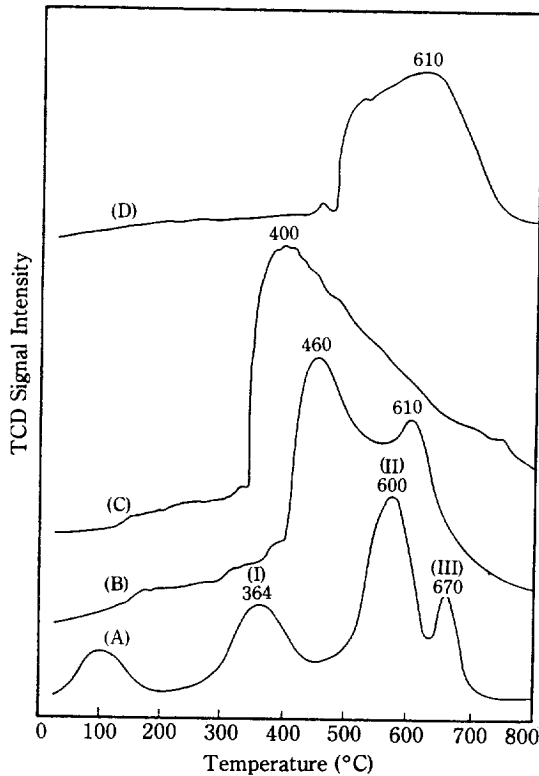


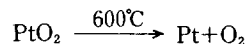
Fig. 2(A). TPD spectrum of oxygen adsorbed on Pt/ γ -alumina at 25°C.
 2(B). TPD spectrum of oxygen adsorbed on Pt/ γ -alumina at 200°C.
 2(C). TPD spectrum of oxygen adsorbed on Pt/ γ -alumina at 400°C.
 2(D). TPD spectrum of oxygen adsorbed on Pt/ γ -alumina at 500°C.

band가 관찰되었다. 즉 세가지 서로 다른 O₂의 흡착 site가 존재함을 알 수 있었다. 25°C에서 흡착시킨 경우에는 100°C와 200°C 사이에서 intensity가 작은 band가 보이는데 이것은 Pt가 담지되지 않은 alumina에 O₂를 25°C에서 흡착시키고 승온탈착을 하였을 경우에 얻어지는 band의 크기와 위치로 보아서 알루미나, 담체에 흡착되었다가 탈착되는 산소로 생각이 된다.

Fig. 2(B)를 보면 시료를 산소와 200°C에서 접촉시킬 경우 고온 band인 (III)이 없어지고 나머지 band (I), band(II)의 T_m도 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 결합에너지가 가장 큰 흡착점을 나타내는 band (III)이 없어지는 것은 탈착공정이 낮은 온도에서 이루어질 수 있으므로 공업적으로는 바람직한 일이라고 생각된다. Fig. 2(C)는 400°C에서 산소를 흡착시킨 경우인데, 이 경우에는 매우 넓은 low temperature band

(T_m=400°C)만 남고 다른 band들은 shoulder로만 관찰되었다. 이렇게 산소를 상온에서 흡착시킨 경우에 얻어지는 탈착 band가 흡착온도를 200°C와 400°C로 바꾸었을 때 그 위치와 intensity가 변하는 것은 다음 두 가지로 설명이 될 수 있다. 200°C와 400°C에서 O₂가 흡착하므로써 Pt입자의 구조가 바뀌거나 표면에 suboxide compound가 생기면 O₂의 탈착 band의 위치와 intensity가 바뀌어질 수 있다. Yeates 등[3]은 Pt/ γ -Al₂O₃에 의한 CO산화반응 연구에서 고압에서 반응속도가 oscillation되는 것을 발견하였다. 이러한 현상의 원인으로 반응온도인 180°C에서 Pt suboxide가 존재함을 IR로 증명하였다. 따라서 200°C에서 Pt표면에 suboxide가 생겨서 O₂의 탈착 band가 상온에서 O₂를 흡착시킨 경우와 틀리게 된다. 400°C에서 O₂를 흡착시키면 suboxide layer가 성장하여 bulk oxide layer로 바뀌어서 탈착 band가 oxide의 분해에 의한 아주 폭이 넓은 band로 바뀌어진다고 Sales 등[4]은 Pt의 산화반응 연구를 하였는데 130°C와 330°C 사이에서 Pt를 산소로 산화시킬 때 oxygen up-take가 logarithmic growth law에 의해서 증가됨을 보고하였다. 또한 산소의 흡착이 activated chemisorption인 경우에 흡착점이 변하지 않더라도 산소탈착 band가 변할 수 있다. Zowitak 등[5]은 담지 코발트 촉매의 경우 H₂ 흡착온도에 따른 TPD band의 변화를 관찰하였는데 이는 H₂ 흡착이 activated chemisorption이기 때문이라고 설명하였다. Aben 등[6]도 수소 흡착온도에 따른 TPD band의 변화를 보고하였다.

Fig. 2(D)는 500°C에서 산소시료를 처리시킨 경우의 TPD spectrum으로 T_m이 610°C로 증가하고 매우 넓은 band를 형성하고 있어서 500°C에서 산소는 Pt와 반응하여 Pt oxide bulk가 형성되는 것으로 생각된다. 흡착온도인 500°C보다 낮은 온도에서 탈착되는 band가 관찰되지 않았다. 이 결과는 Berry[7]의 Pt wire를 가지고 산화반응 및 형성된 PtO₂의 산소탈착 반응결과와 일치하고 있다. Berry는 Pt wire를 1.3 atm의 산소하에서 450~600°C 사이에서 산화반응속도를 저항측정법으로 측정하였다. 500°C부터 급격하게 산화반응속도가 증가하여서 530°C부근에서 최대 반응속도를 가지며, 580°C 이상에서는 산화반응속도가 0이 되는 것을 관찰하였다. 즉 생성된 Pt oxide가 분해되어서 다음과 같은 반응이 일어나게 된다.



위와같은 Berry의 결과와 비교하여 보면 500°C에서 산

소를 처리한 경우는 multilayer의 bulk oxide층이 형성됨을 알 수 있다.

3-2. TPD에 의한 Fe/SiO₂, Cu/SiO₂, Zn/SiO₂, Co/SiO₂의 산소탈착능 비교

실리카에 담지된 Fe, Cu, Zn, Co에 산소를 상온, 200°C, 400°C에서 흡착시킨 후에 상온부터 700°C까지 탈착을 시켜서 얻어지는 TPD 스펙트럼을 각각 Fig. 3, 4, 5 및 6에 나타내었다. 탈착되는 산소의 양과 금속들이 100% 분산도를 가졌을 경우로 가정했을 때 금속원자 한개당 탈착되는 산소분자의 갯수를 계산하여 Table 1에 나타내었다. Pt인 경우에는 흡착온도를 올려감에 따라 탈착량이 증가하였으나, 다른 금속들은 감소하였다. 단위금속원자당 탈착되는 산소의 갯수도 Pt에 비해서 1/10-1/30 정도의 값을 가진다.

Pt를 제외하고는 온도가 증가함에 따라서 탈착되는 산소의 양이 감소하였다. 이것은 산소흡착시 흡착반응이 발열반응이므로 흡착온도를 올려감에 따라서 흡착된 양이 감소하여서 TPD 실험을 수행할 경우 탈착량이

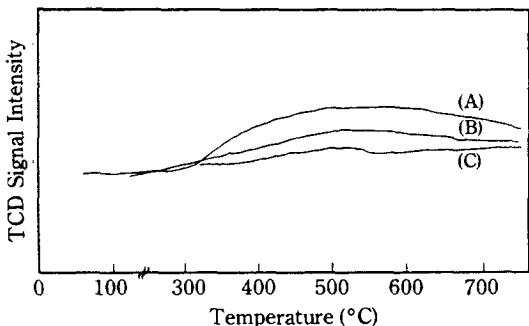


Fig. 3. TPD spectrum of oxygen adsorbed on Fe/silica at 25°C(A), 200°C(B), and 400°C(C).

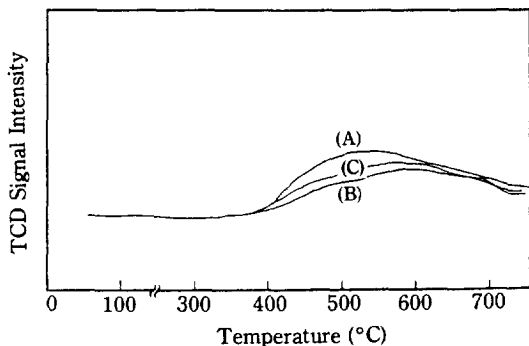


Fig. 4. TPD spectrum of oxygen adsorbed on Cu/silica at 25°C(A), 200°C(B), and 400°C(C).

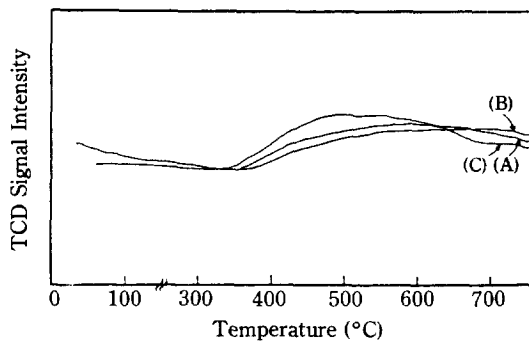


Fig. 5. TPD spectrum of oxygen adsorbed on Zn/silica at 25°C(A), 200°C(B), and 400°C(C).

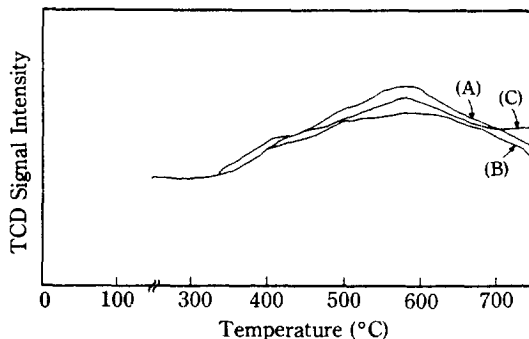


Fig. 6. TPD spectrum of oxygen adsorbed on Co/silica at 25°C(A), 200°C(B), and 400°C(C).

Table 1. Amount of desorbed oxygen(V) for various dispersed metals as a function of adsorption temperature.

metal	support	V(μ l/g adsorbent)		
		25°C	200°C	400°C
Pt(1 wt%)	γ -Al ₂ O ₃	195.2 (0.170)	347.2 (0.302)	387.5 (0.337)
Fe(3 wt%)	SiO ₂	194.2 (0.016)	110.3 (0.009)	
Cu(3 wt%)	SiO ₂	114.2 (0.011)	110.3 (0.008)	91.0 (0.009)
Zn(3 wt%)	SiO ₂	91.3 (0.009)	81.7 (0.008)	84.0 (0.008)
Co(3 wt%)	SiO ₂	145.2 (0.012)	142.3 (0.012)	102.8 (0.008)

(): Number of oxygen molecules desorbed per single metal atom.

적은지 또는 온도가 증가함에 따라 탈착되기 어려운 bulk oxide가 형성이 되는지는 ESCA나 AES와 같은 실험을 수행하여야 정확하게 알 수 있으나, 종래에 보고된 관련 문헌결과로부터 다음과 같이 추론할 수 있

다. Kust[8]에 의하면 Cu가 800°C에서 산소와 반응하여 CuO bulk oxide를 만드는 것으로 보고되었다. 따라서 산소흡착시간이 30분 정도이어서 상온과 200°C에서는 거의 bulk oxide 형성이 안될 것으로 생각이 되며, 500°C에서는 어느 정도 bulk oxide가 형성될 수 있다고 생각이 된다. Lloyd[9]에 의할 것 같으면 ZnO를 만들기 위해서 Zn vapor를 공기와 혼합하여 버너에서 태워준다고 보고되었다. 따라서 Zn도 Cu와 마찬가지로 bulk oxide 형성이 어려우며 온도에 따라서 탈착량이 감소하는 것은 흡착량이 감소하기 때문으로 생각이 된다. 그러나 Co인 경우는 Reuel과 Bartholomew[10]에 의하면 담지된 cobalt는 400°C, 산소 분위기하에서 Co_3O_4 로 전환된다고 보고하였으므로, 흡착온도가 200°C인 경우 이미 bulk oxide 형성이 시작되며, 500°C에서는 모두 산화물로 존재한다고 생각된다. Brenner와 Hucul[11]은 alumina에 담지된 철입자의 평균 산화수(average oxidation number)를 측정하기 위해서 300°C에서 산소로 반응시켜 산소 소모량을 측정하였는데 이것은 이 온도에서 철입자가, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 존재하기 때문이라고 하였다. 따라서 Fe인 경우에도 고온에서는 bulk oxide로 존재한다고 볼 수 있다. 이 결과로부터, 흡착온도가 올라감에 따라서 Fe, Co 등은 탈착되기 어려운 bulk 산화물 내지는 표면 산화물이 형성되어서 산소로 탈착이 잘 안되며, Cu, Zn인 경우는 온도가 올라감에 따라 산소흡착이 잘 일어나지 않는 것으로 생각된다.

Brennan 등[12]이 발표한 금속막의 산소에 대한 흡착열을 살펴보면 Fe인 경우 136 kcal/mol, Co인 경우 100 kcal/mol, Pt인 경우 64 kcal/mol로 나타났는데 Pt가 가장 적은 흡착열을 가지므로 금속 산소간의 결합세기가 가장 작아서 탈착이 용이함을 알 수 있다. 또한 Berry[7] 결과에 의하면 Pt의 경우 bulk 산화물 또는 표면산화물이 형성되어도 쉽게 산소를 내어놓을 수 있는 것을 알 수 있다. Table 2에 Turnbull[13]이 발표한 열역학 data로부터 계산한 Co, Fe, Zn, Pt 산화물의 분해반응에 대한 표준 자유에너지(ΔG)를 나타내었다. 온도가 올라갈수록 ΔG 가 감소하는 것을 알 수 있으며, 음의 값을 가지려면 PtO_2 를 제외하고는 아주 높은 온도를 가져야 되는 것을 알 수 있다. PtO_2 의 경우 550°C 이상에서는 ΔG 가 음의 값을 가지게 되어서 Pt와 산소로 분해되는 반응이 자발적으로 일어나게 된다. 따라서 흡착 또는 표면산화물로 되었던 산소들의 탈착이 550°C 이상에서 일어나게 되며 PtO_2 가 다시 Pt금속으로 전환되어서 산소를 흡착할 수 있게 된다.

Table 2. Standard Gibbs free energy changes (kJ/mol) in the decomposition reaction of various oxides as a function of temperature.

Reaction	Temperature (°C)		
	200	300	400
$\text{NiO} = \text{Ni} + 1/2 \text{O}_2$	196.2	187.3	178.4
$\text{Co}_3\text{O}_4 = 3\text{CoO} + 1/2 \text{O}_2$	125.4	108.7	91.7
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2$	173.0	160.0	145.7
$\text{ZnO} = \text{Zn} + 1/2 \text{O}_2$	300.9	291.0	261.2
$\text{PtO}_2 = \text{Pt} + \text{O}_2$	78.3	57.6	36.9

즉 500°C와 550°C 사이에서 temperature swing을 시키게 되면 공기중에서 선택적으로 산소를 분리해 낼 수가 있다.

3-3. 흡착 및 탈착 cycle의 연속공정에 따른 Pt/ γ -alumina의 산소분리능의 변화

공업적으로 공기로부터 산소 및 질소를 분리하거나 또는 부화된 산소를 만드는 방법으로 담지된 금속입자를 이용하려면 흡착 및 탈착 cycle을 여러 번 거쳐도, 흡착량이 현저히 떨어지지 않아야 된다. 이러한 전제조건을 실험하기 위해서 550°C에서 산소를 흡착시키고 700°C까지 올려서 탈착시키는 temperature swing($\Delta T=150^\circ\text{C}$) 방법을 사용했을 때, 흡·탈착되는 양을 TPD로 검토하였다(Fig. 7). Fig. 7(A)는 550°C에서 산소흡착을 시키고 난 후에 실온까지 온도를 낮춘 다음에 700°C까지 올리면서 탈착을 시켰을 때의 TPD spectrum을 나타내고 있다. Fig. 2(D)와 비교하면 흡착량이나 band의 형태가 비슷함을 알 수 있다. Fig. 7(B)는 흡착 및 탈착 cycle이 두번째일 때 얻어진 TPD로 흡착량이 7(A)와 비교해 보면 약간 줄어들었으며, T_m 도 530°C에서 525°C로 약간 감소하였다. Cycle #3에서는 [Fig. 7(C)] 산소탈착량의 변화가 거의 없고, T_m 은 475°C로 떨어짐을 알 수 있다. Cycle #4에서는 [Fig. 7(D)]이 T_m 이 480°C 정도로 증가하나 흡착량의 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 위의 결과로부터 반복되는 흡착·탈착과정에서도 탈착되는 산소의 양의 변화가 거의 없었으며, T_m 이 약 50°C 정도 감소하는 것은 반복되는 흡·탈착과정에서 edge site나 corner site의 fraction이 감소하는 것으로 생각될 수 있는데 이것은 반복된 산소처리에 의한 annealing effect에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 흡착온도와 탈착온도를 500°C와 550°C로

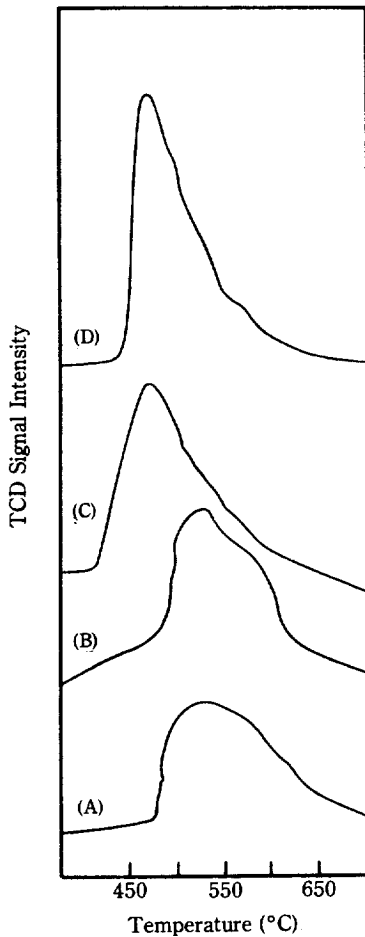


Fig. 7. TPD spectrum of oxygen desorbed from Pt/ γ -alumina at the different cycles of adsorption and desorption.
(A) First cycle, (B) Second cycle, (C) Third cycle, (D) Fourth cycle

바꾸어 temperature swing을 시켰을 경우에 반복되는 흡·탈착 cycle에 대한 산소흡착량의 변화를 나타내었다. Temperature swing이 550°C에서, 흡착 700°C에서 탈착이 일어나는 경우와 달리 흡탈착 cycle의 반복과 함께 Pt/ γ -alumina의 산소흡착량이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 500~550°C까지 반복되는 네번의 실험중 Pt입자의 분산도(H/Pt)가 0.881에서 0.147로 급격하게 감소되는 것을 발견하였다. 따라서 담지 Pt입자의 표면적이 감소하게 되어서 산소흡착능이 떨어짐을 알 수 있다. Mastard와 Bartholomew [14], Benson과 Boudart[15], Benson 등[16], Lee와 Kim[17]은 Pt/ γ -alumina의 경우 소결된 Pt입자를 530°C와 550°C에서 산소로 일정시간 처리하면 재분

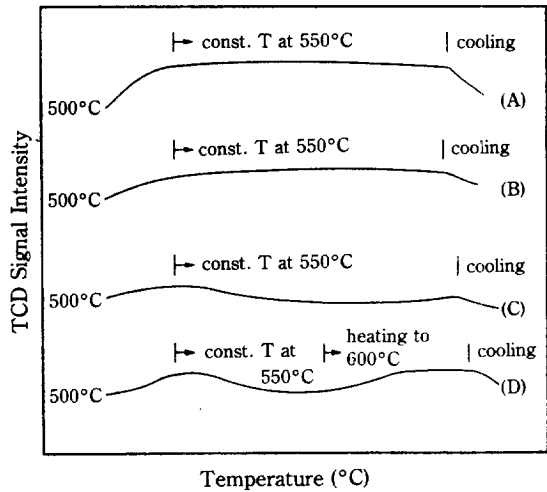


Fig. 8. TPD spectrum of oxygen from Pt/ γ -alumina at the different cycles of adsorption and desorption.
(A) First cycle, (B) Second cycle, (C) Third cycle, (D) Fourth cycle

산되어 Pt입자의 표면적이 다시 원상태로 회복된다고 보고하였다. 따라서 산소탈착과정에서 소결된 Pt입자가 550°C에서 산소흡착시 다시 재분산이 일어나 흡착능을 회복하나 500°C에서 산소를 흡착시킬 경우는 재분산이 충분하게 일어나지 못하여서 흡·탈착 cycle에 따라서 산소흡착능의 감소가 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 550°C에서 흡착단계를 가지는 것이 더 바람직하다.

3-4. 흡착온도에 따른 Pt/ γ -alumina와 Fe/SiO₂의 산소흡착능 변화

위에서 설명한 TPD 실험에서 좋은 산소탈착능을 보인 Pt와 그렇지 못한 금속인 Fe에 대하여 온도에 따른 산소흡착능을 비교하기 위하여 화학흡착 실험을 행하였다. 담지금속 1g에 흡착되는 기체의 양은 표준상태 부피로 환산하여 계산하였다. 실제로 화학흡착되는 양은 총흡착량 중 가역적으로 흡착(reversible adsorption)된 산소량을 빼주므로써 얻어졌다. 담체에 대한 비가역 흡착량은 전무하였다. 상온에서 500°C까지 각각의 온도에 따른 흡착된 산소량을 Fig. 9에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하였다. 이는 흡착온도가 증가함에 따라 산소원자가 금속 내부로 침투해 들어가 얇은 산화물 피막을 형성하고 또한 고온에서 금속원자당 흡착되는 산소의 원자수가 증가했기 때문일 것이라 생각된다. 즉 고온에서 다음과 같은 반응에 의해서

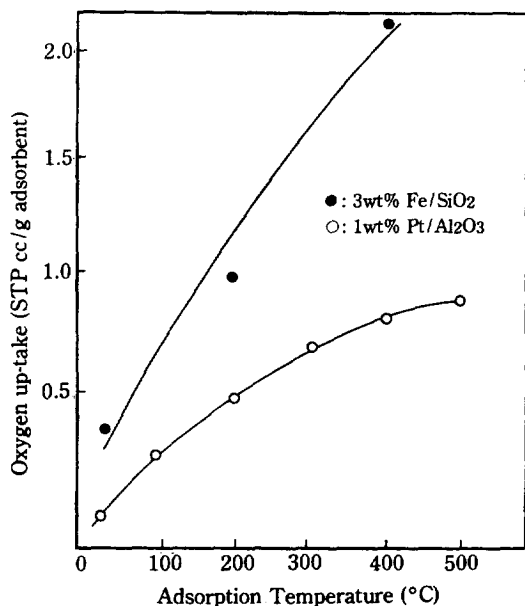
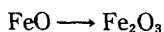
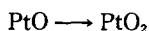


Fig. 9. Amount of adsorption of oxygen on Fe/silica and Pt/ γ -alumina at different adsorption temperatures.



PtO와 FeO가 bulk 산화물 내지는 표면산화물로 변하는 것으로 생각된다. 따라서 Fe인 경우가 Pt보다 산소

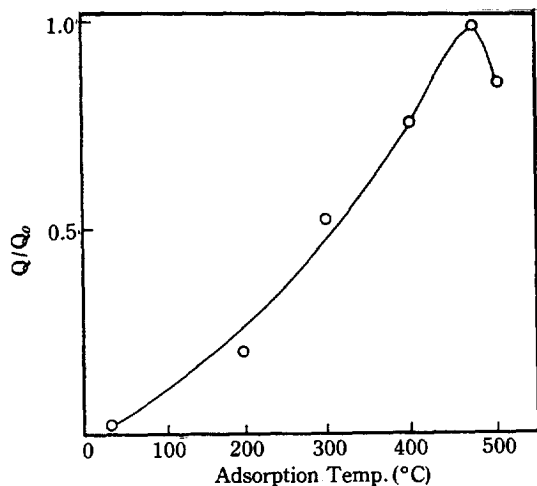


Fig. 10. Relative change in the amount of oxygen adsorbed at different adsorption temperature measured with pulse injection method.

(Q_0 : Amount of oxygen adsorbed at 480°C;
Q: Amount of oxygen adsorbed at T°C)

탈착능이 작은 것은 철 산화물이 분해되어 산소를 내어 놓기가 어려운 것으로 설명될 수 있다. 실제로 Pt/ γ -alumina가 공기분리에 사용될 경우에는 동적인 공기흐름하에서 산소흡착이 일어나야 되기 때문에 산소흡착능도 순간주입식(pulse injection)으로 측정하는 것이 좋다. 온도에 따른 흡착량의 상대적인 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 순간 주입법에 의한 산소흡착량은 480°C에서 최대값을 가지며 그 이상에서는 감소했다. 이는 산소의 탈착반응이 흡착과 동시에 일어나는 것으로 설명될 수 있다.

4. 결 론

담지된 Fe, Cu, Zn, Co, Pt 미세금속들의 흡착온도에 따른 탈착능을 살펴보면 Pt를 제외한 다른 금속은 700°C까지 탈착온도를 올려도 탈착이 잘 일어나지 않았으나 Pt의 경우는 탈착이 잘 되었다. Pt의 경우 흡착온도가 400°C 이상에서 bulk 또는 표면상태의 산화물이 형성되나 550°C 이상에서 산소를 내어놓으면서 다시 Pt로 전환되어 산소를 다시 흡착할 수 있다. Static 화학흡착법에 의한 Pt/ γ -alumina에 흡착되는 산소량은 500°C에서 최대값을 가지며 그 이상에서는 탈착이 일어나서 감소하게 된다. Temperature swing을 550°C와 700°C사이에서 시키면 소결된 Pt입자들이 재분산되어 연속 흡·탈착 cycle을 거쳐도 산소흡착량이 감소되지 않았으나 temperature swing이 500°C와 550°C사이에서 일어나는 경우에는 소결된 Pt입자가 완전하게 재분산되지 못하여 산소흡착능의 감소가 관찰되었다. 이상과 같은 결과에서 담지된 Pt입자에 의해서 공기중의 산소 및 질소의 분리 및 산소부화공기를 생산할 수 있다고 생각이 된다. 그러나 Pt의 값이 비싸기 때문에 값이 싼 다른 금속의 발견, 첨가제 또는 다른 종류의 금속을 사용하여서 흡착과 탈착이 더 낮은 온도에서 일어날 수 있도록 하는 연구가 더 필요하다고 생각된다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 준 산학협동재단에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. 大岡五三實: Proceedings of 2nd Korea-Japan Technology Exchange Workshop, 65 (1985).

2. Ohka, I.: Proceedings of 2nd Korea-Japan Technology Exchange Workshop, 72 (1985).
3. Yeates, R.C., Turner, J.E., Gellman, A.J. and Somorjai, G.A.: *Surface Sci.*, **149**, 175 (1985).
4. Sales, B.C., Turner, J.E. and Maple, M.B.: *Surface Sci.*, **112**, 272 (1981).
5. Zowtiak, J.M., Weatherbee, G.D. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **82**, 230 (1983).
6. Aben, P.C., Van der Eijk, H. and Oelderik, J.: Proc. 5th Int. Cong. Catal., **1**, 717 (1973).
7. Berry, R.J.: *Surface Sci.*, **76**, 415 (1978).
8. Kust, R.N.: Encyclopedia of Chemical Technology, **7**, 106 (1979).
9. Lloyd, T.G.: Encyclopedia of Chemical Technology, **24**, 855 (1984).
10. Reuel, R.L. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **85**, 63 (1984).
11. Brenner, A. and Hucul, D.A.: *Inorg. Chem.*, **18**, 2836 (1979).
12. Brennan, D., Hayward, D.O. and Trapnell, B.M.W.: Proc. Roy. Soc., **A258**, 81 (1960).
13. Turnbull, A.G.: CSIRO-NPL, Thermodata System, Version 3 (1981).
14. Mastard, D.G. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **67**, 186 (1981).
15. Benson, J.E. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **4**, 704 (1965).
16. Benson, J.E., Hwang, H.S. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **30**, 146 (1973).
17. Lee, T.J. and Kim, Y.G.: *J. Catal.*, **90**, 279 (1984).