

MeO/NMD 촉매의 일산화탄소 산화반응성

박종수 · 홍성창* · 도동섭†

고려대학교 화학공학과

*경기대학교 환경공학과

(1995년 11월 17일 접수, 1996년 7월 26일 채택)

Activity of MeO/NMD Catalysts for CO Oxidation

Jong Soo Park, Sung Chang Hong* and Dong Sup Doh†

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.

*Dept. of Environ. Eng., Kyonggi Univ.

(Received 17 November 1995; accepted 26 July 1996)

요 약

고정층 반응기에서 이산화망간, 망간광석, MeO/NMD 복합촉매의 일산화탄소 산화반응성과 활성화에너지를 측정하여 이들의 촉매활성을 검토하였다. 이때 온도는 상온부터 400°C 범위, 압력은 대기압하에서 실행되었다. 복합촉매는 Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Cu, Zn, CuCr을 망간광석에 함침한 후 공기분위기에서 소성하여 각각 제조하였다. 망간광석이 일산화탄소 산화용 촉매 또는 담체로 사용가능함을 알 수 있었다. 망간광석에 소량의 금속산화물(0.5 wt%)이 담지됨에 따라서 일산화탄소 산화력의 증가를 볼 수 있었으며 검토된 금속 중 팔라듐산화물의 효과가 가장 우수함을 알 수 있었다. 담지금속들의 함량이 증가됨에 따라서 활성화에너지가 급격하게 감소하였으며 또한 활성화에너지는 순수한 이산화망간보다 망간광석이 낮음을 알 수 있었다.

Abstract—The activity of natural manganese dioxide(NMD), electrolytic manganese dioxide(EMD), and metal oxide (MeO)/NMD composite catalysts for CO oxidation has been studied as a function of temperature and metal oxide wt% in a differential plug flow reactor system in a temperature range 300-673 K and under atmospheric pressure condition. The MeO/NMD composite catalysts consisted of NMD and metals such as Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Cu, Zn, CuCr prepared by wet impregnation method and calcination in air. It was found from the experiment that NMD could effectively be utilized as a catalyst as well as a support for CO oxidation. By the impregnation of metal oxides on NMD, the oxidation activity of CO was increased, and palladium oxide showed the highest increase among other metal oxides. The activation energy of MeO/NMD composite catalysts decreased with the increase of MeO content and the activation energy of NMD was lower than that of EMD.

Key words: CO Oxidation, NMD, PdO, Activation Energy

1. 서 론

일산화탄소는 C₁ 화학의 원료물질로 사용될 수 있는 고가의 중요한 물질이나 연소로와 배출가스 중에 함유된 일산화탄소의 농도는 2000-3000 ppm 정도[1]의 저농도로서 이를 선택적으로 분리회수하여 사용할 수 있는 기술적인 개발이 이루어지지 않은 상태이며 대기 중으로 배출될 때 대기오염문제를 야기하는 물질이므로 이에 대한 대책이 시급한 상황이다.

이와 같은 목적으로 개발된 일산화탄소 제거용 장치들 중에서 대표적인 것으로 촉매를 사용한 산화장치를 들 수 있다. 촉매 산화장치로는 고정층 반응기에 촉매입자를 충전하거나 monolith 등에 활성이 있는 금속을 코팅하여 기체와의 접촉효율을 증가시키는 방법이 사용되고 있다. 현재 사용 중인 촉매들로는 대부분이 귀금속계열[1-

5]이므로 가격이 고가이며 사용가능한 총량의 제한성으로 인하여 저렴한 base metal을 이용한 연구가 많은 관심의 대상이 되고 있다. Base metal 한 가지만으로는 귀금속과 같은 성능을 나타내지 못하나 여러 가지가 혼합될 때 협동 mechanism에 의해 반응성이 크게 향상된다는 점[6-9]에 착안하여 가격이 저렴한 base metal을 이용한 혼합촉매에 관한 연구가 활발히 진행되었으며 대표적으로 MnO₂-CuO [10], CuO-CrO [11] 복합촉매를 들 수 있다.

이와 같은 저렴한 base metal 중에서 망간산화물이 일산화탄소의 산화촉매로서 기능이 있다는 점은 널리 알려진 사실이다[12-14]. 또한 망간산화물과 다른 금속들을 혼합한 복합촉매를 제조하는 방법으로 산화력의 증진을 도모하고자 하는 연구가 많은 진척을 보이고 있다[6, 15]. 이와 같이 이산화망간의 활성을 취할 수 있는 방법으로서는 이산화망간의 제조원료인 광석(Pyrolusite; NMD) 자체를 사용할

수 있다면 많은 장점이 있을 것이다. 광석은 정제전의 물질이므로 망간산화물 이외의 불순물이 포함되어 있으므로써 순수한 이산화망간보다 반응성이 낮게 나타날 것으로 예상된다. 그러나 촉매제조 단계나 취급과정에서 촉매의 강도가 요구되며, 이러한 필요조건을 만족시키면서 반응성이 유지된다면 매우 유용한 촉매 또는 담체로 사용될 수 있을 것으로 기대되나 이에 대한 연구는 현재까지 전무한 상황이다.

따라서 본 연구에서는 전형적인 촉매반응기인 고정층 반응기뿐만 아니라 촉매의 내마모성이 요구되는 타 공정[16]에서도 사용할 수 있는 촉매의 개발을 목적으로 망간광석을 사용하여 저농도(2000 ppm) 일산화탄소 산화 반응성에 대하여 고찰하였다. 또한 망간광석의 산화력을 배가하기 위하여 여러 가지 금속들(Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Cu, Zn, CuCr)을 담지하여 복합촉매를 제조하였으며 이의 반응특성과 활성화에너지를 실험적으로 측정함으로써 이들 촉매의 일산화탄소 산화능력을 제시하였다.

2. 실험

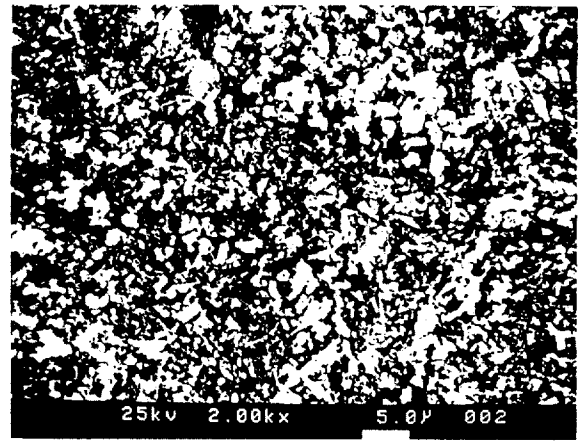
2-1. 촉매제조

2-1-1. NMD와 EMD의 준비

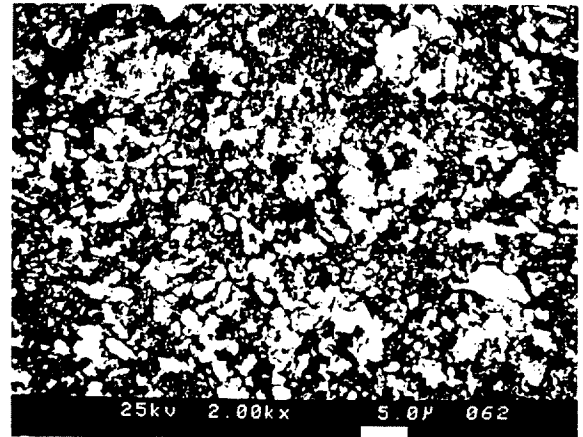
망간산화물과 다른 전이금속을 혼합하여 제조할 때 사용되는 망간들은 모두 전기적으로 정련된 순수한 이산화망간(Electrolytic Manganese Dioxide; EMD)[12-14, 17]이 사용되고 있다. 그러나 본 연구에서는 광석의 특성과 함께 이산화망간의 활성을 이용할 수 있는 시도로써 Australia산 망간광석(Natural Manganese Dioxide; NMD)의 반응성에 대하여 검토하고자 EMD와 NMD 두 가지를 준비하였다.

순수한 이산화망간은 400 mesh 이하인 미세입자이므로 이를 고정층 반응기에 사용하면 기체의 압력손실이 매우 크게 됨으로써 공정상의 문제점이 따르게 된다. 따라서 이산화망간 미세입자를 직경이 10 mm인 mold에서 8000 atm으로 압력을 가하여 덩어리로 만든 후 산소분위기로 유지하면서 400°C에서 24시간 소성하였으며 이를 40/50 mesh 크기로 분쇄하여 일산화탄소 산화촉매로 준비하였다. 이때의 물리적 특성은 Table 1에 나타난 바와 같다.

정제 전인 망간광석이 일산화탄소의 산화 촉매로서의 기능을 확인하기 위하여 망간의 제조원료인 광석(NMD)을 40/50 mesh로 분쇄한 후 복합촉매의 제조시에 필요한 공정과 동일한 전처리를 수행하여 촉매들의 동질성을 유지하였다. 이때 사용한 망간광석의 조성은 Table 2와 같으며 또한 40/50 mesh로 분쇄한 후 물리적인 특성은 Table 1과 같다. 제조된 EMD와 NMD의 표면상태를 관찰한 결과 Fig. 1과 같다. 두 가지 물질 모두 2000배로 확대된 상태의 형상이며



(A) Natural Manganese Dioxide(NMD).



(B) Electrolytic Manganese Dioxide(EMD).

Fig. 1. SEM micrograph of NMD and EMD.

두 물질의 표면상태가 유사함을 알 수 있다.

2-1-2. 제조

망간광석을 분쇄하여 제조한 촉매의 산화력을 도모하고자 금속을 담지하였다. 이때 사용된 금속들로는 Pd, Pt, Ru, Cu, CuCr, Ag, Zn이며 이들 각각에 대하여 담지량이 다른 촉매를 제조하였다. 제조과정에 대하여 PdO/NMD 촉매의 경우를 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

원하는 PdO의 함량을 결정하고 이때 필요한 palladium(II) chloride를 0.01 M 염산용액에 녹인 후 망간광석을 투입하였다. 이때 용액의 양은 망간광석의 pore 부피와 공극 부피합의 1.3배가 되도록 하였다. 수용액과 망간이 혼합된 슬러리는 진공회전 증발기에서 75°C를 유지하면서 대부분의 수분을 제거하였으며, 건조기에서 105°C를 유지하면서 12시간 건조하였고, 350°C 공기분위기에 24시간 소성하여 산화물의 형태로 만든 후 제조된 촉매를 40/50 mesh가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

다른 종류의 복합촉매 제조시 사용된 조건들은 Table 3과 같으며, 제조순서는 PdO/NMD 촉매와 동일하다.

2-2. 장치 및 반응

본 연구에 사용된 일산화탄소 산화용 반응기는 내경 4 mm인 석영관으로 제작되었으며, 기체의 흐름이 피스톤 형태로 유지되는 전형적인 미분형 고정층 반응기로서 Fig. 2와 같다. 기체와 접촉되는 부분들은 온도가 높은 반응기 부분을 제외하고 모두 stainless steel(sus

Table 1. Physical properties of NMD, EMD, 5.0 wt% PdO/NMD catalyst

	NMD	EMD	5.0 wt% PdO/NMD
BET surface area(m ² /g)	17.02	22.48	16.5
Pore volume(cm ³ /g)	0.0398	0.0479	0.0381
	(>930 Å)	(>1130 Å)	(>1100 Å)
Average pore diameter(Å)	91.84	98.41	87.02

Table 2. Composition of the NMD

Component	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO	Balance oxygen of Mn and Fe
wt%	51.85	3.13	2.51	3.86	0.11	0.25	38.33

Table 3. Preparation conditions of MeO/NMD catalysts

Catalysts	Calc. T(°C)	Source		wt%	Solvent
		Name	Manufactured Co.		
PdO/NMD	400	PdCl ₂	INUIHO PRECIOUS METALS CO., LTD., Japan	0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 1.0, 5.0	0.01 M HCl
PtO/NMD	400	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	WAKO-PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., Japan	0.25, 0.5, 5.0	D.I. water
RuO/NMD	400	RuCl ₃ ·3H ₂ O	YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD., Japan	0.5	D.I. water
AuO/NMD	400	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD., Japan		D.I. water
CuO/NMD	350	CuCl ₂ ·3H ₂ O	YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD., Japan	1.25, 2.5, 5.0, 10	D.I. water
AgO/NMD	350	AgNO ₃	Junsei Chemical Co., Ltd., Japan	0.5, 2.5, 10	D.I. water
CuCrO/NMD	350	Cr(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD., Japan	0.5, 5.0	D.I. water
ZnO/NMD	350	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD., Japan	0.5, 5.0	D.I. water

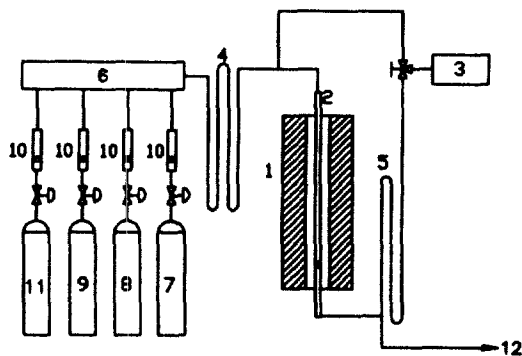


Fig. 2. Experimental apparatus.

1. Furnace
2. Fixed bed
3. Gas analyzer
4. Gas mixer
5. Cooler
6. Mass flow controller
7. N₂ bomb
8. O₂ bomb
9. CO bomb
10. Flow meter
11. He bomb
12. Vent

316)로 제작하였다.

반응기로 공급되는 공기와 일산화탄소의 혼합가스 유량과 농도는 MFC(Sierra Co.)를 사용하여 조절하였다. 반응기로 공급되는 공기는 활성탄, CaSO₄, silica gel층을 차례로 통과시켜 함유된 불순물을 제거한 후 일산화탄소를 혼합하였다. 이때 혼합가스의 공간속도(GHSV)는 2.34×10^5 ~ 1.22×10^5 범위로는 이는 자동차 삼원 촉매장치내 배가스의 체류시간과 유사한 조건[18]에서 변화시켰다.

공급되는 기체 중에 함유된 일산화탄소의 농도와 배출되는 일산화탄소 농도는 NDIR 방식의 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하여 분석하였으며, 반응기로부터 배출되는 가스의 온도를 상온으로 냉각하여 분석기로 공급하였다. 반응기로 공급되는 일산화탄소의 농도는 정상상태로 운전되는 자동차의 배출가스 농도인 2000 ppm[1]으로 일정하게 유지하였다. 촉매의 반응성을 검토하는 실험에서는 촉매의 부피를 1 cm³로 모두 동일한 부피를 유지하였으며, 반응속도 측정시 일산화탄소의 전환율이 30% 내외가 되도록 촉매의 양을 조절하였다. 반응기에 촉매를 투입하고 원하는 임의의 온도에 도달한 후 20분 정도 경과 후에 배출농도를 측정하였으며, 온도는 저온에서 고온으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 수분의 효과와 촉매산화의 영향을 배제하기 위하여 산소분위기 400 °C에서 30분 유지 후에 질소분위기 하에서 30분간 유지하는 전처리를 수행하였다. 일산화탄소의 산화 활성화에너지는 125~400°C에서 수행되었으며 반응특성은 상온부터 99.5% 전환되는 온도까지 진행하였다. 반응차수는 산소 농도를 21 vol%로 유지한 상태에서 일산화탄소의 농도범위 700~2500 ppm에서 측정되었다.

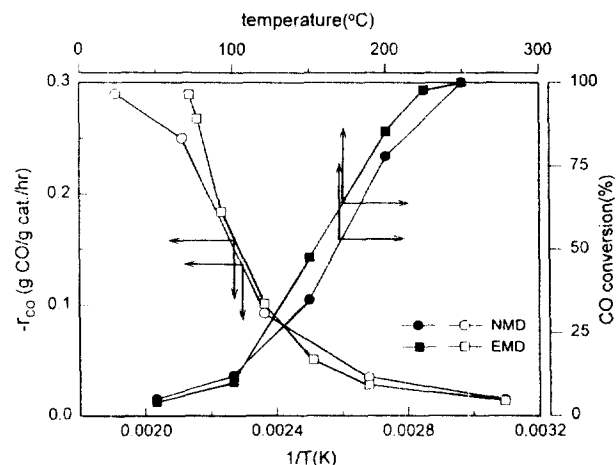


Fig. 3. CO oxidation power of NMD and EMD. The gas flow rate(2 l/min) and Mn moles(1.88×10^{-2}) were held constant(open symbols). The space velocity(1.22×10^5 /hr) and gas flow rate(2 l/min) were held constant(closed symbols).

3. 결과 및 고찰

3-1. EMD와 NMD의 반응성

현재 널리 사용되고 있는 망간산화물(EMD)의 일산화탄소 산화능력과 함께 망간광석이 갖는 장점인 내마모성[19]과 강도를 이용하기 위하여 먼저 두 물질의 반응성에 대한 검토를 수행한 결과 Fig. 3(open symbols)에 나타낸 바와 같다. 이는 촉매의 양을 1g 동일하게 투입하여 공간속도가 동일하도록 유지된 상태의 반응성이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 두 물질 모두 100°C부터 산화력이 증가하기 시작하여 250°C에서 99.5%의 전환율을 보였다. 순수 이산화망간을 사용하였을 경우 150°C 이상의 온도부터 225°C 이하의 온도에서 약 10% 정도 높은 반응성을 보였다. 이는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 정제되기 전의 것이므로 망간산화물 이외의 것들이 미량 함유되어 있으므로 나타난 결과이다. 불순물들 모두 산화촉매로서의 기능을 갖는 것들이나 촉매의 고유 활성도가 이산화망간에 비하여 매우 낮은 금속산화물들이므로 결국 동일 부피 내에 이산화망간의 분자수만 감소된 형태이므로 동일한 온도와 체류시간에서 순수한 이산화망간보다 전환율이 낮게 나타났다. 이에 대한 확인으로서 Fig. 3(closed symbols)에서 볼 수 있는 바와 같이 망간의 분자수가 같은 상태이면 일산화탄소 산화력의 차이가 없음을 알 수 있었다. 물론 170°C 이상의 온도부터 망간광석보다 순수한 이산화망간에 의한 일산화탄소의 산화력이 높게 나타나나 이는 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 단위 질량당 표면적이 크고 또한 pore의 평균직경이 클수록 물질전달 저항이 적게 됨으로써 나타난 결과이다.

Table 4. Comparison of price of EMD and NMD

	Imported or manufactured	Price(\$/kg)	Mn content(wt%)
EMD(99 wt%)	Aldrich Co.	40	63.2
NMD(Pyrolusite)	Australia	0.25	51.85

Table 5. Activation energy of MeO/NMD catalyst for CO oxidation

Catalysts	wt%	E(kJ/mol)	T(°C)	Reaction order (P _{co})	Ref.
EMD		42.61	150-350	0.72(130°C)	this work
MnO ₂	100	40.6	75-150	-	17
Mn ₂ O ₃	100	50.4	130	0.68(130°C)	6
Ag/Mn	3/7	47.04	130	0.51(130°C)	6
NMD		35.00	150-400	0.69(150°C)	this work
PdO/NMD	0.05	31.26	150-400	-	this work
	0.1	29.22	150-400	-	this work
	0.2	25.6	175-400	-	this work
	0.4	19.0	175-350	0.85(150°C)	this work
	1.0	17.9	175-400	-	this work
	5.0	14.2	175-300	-	this work
Pd/SiO ₂	5.0	103.3	127-177	-	23
PtO/NMD	0.25	8.7	400-200	-	this work
		37.8	200-150	-0.609(180°C)	this work
	0.5			-1.374(180°C)	this work
				0.4585(225°C)	
	5.0	15	180-400	-	this work
Pt wire		133	227-527	-1.0	21
Pt/SiO ₂		50.4	37-49	-	22
Pt/SiO ₂	5		177<	-0.2	23
CuO/NMD	0.6027	37.3	150-400	-	this work
	0.2063	30.5	125-400	-	this work
	2.5	38.5	180-400	-	this work
	5	25.8	150-400	-	this work
	10	22.6	180-400	-	this work
AgO/NMD	1	32.2	200-400	-	this work
	2	31.2	150-400	-	this work
	5	29.2	150-400	-	this work
	10	27.0	150-400	-	this work

망간광석이 갖는 다른 장점은 차치하고 반응성 측면만 보더라도 광석임에도 불구하고 전 온도범위에서 전화를 약 10% 정도로 근소한 차이를 보인다는 점은 매우 흥미로운 점이며 Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 원료의 가격을 고려한다면 EMD의 가격이 NMD의 160배 고가이므로 망간광석을 사용하는 것이 오히려 경제적으로 유리할 수도 있을 것이다.

3-2. 활성화에너지

망간광석이 순수한 이산화망간에 가까운 일산화탄소 산화력이 있음을 확인하였다. 따라서 값싸고 자체 산화력이 우수한 NMD를 base metal로 하는 복합촉매를 제조하고자 일산화탄소의 산화활성이 있는 여러 가지 금속들을 NMD에 담지하여 촉매를 제조하였으며 이에 대한 일산화탄소의 산화 활성화에너지를 측정한 결과 Table 5와 같다. 또한 본 연구에서 사용된 촉매들과 현재 많은 연구의 대상이 되고 있는 귀금속 촉매들과 상대적인 값을 비교하고자 타 연구진의 자료와 함께 나타냈다. 활성화에너지는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 온도에 따른 겉보기 속도상수와와의 관계를 도시한 Arrhenius plot 으로부터 구할 수 있었으며 대표적인 것으로 NMD, EMD, 0.4 wt%

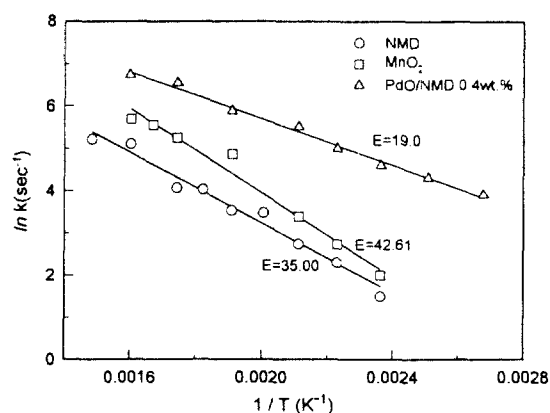
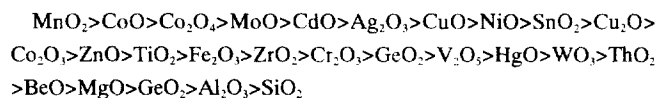


Fig. 4. The Arrhenius plot of NMD, EMD, 0.4 wt% PdO/NMD catalyst for CO oxidation.

PdO/NMD에 대하여 나타내었다. 이때 반응차수는 1차로 가정된 상태에서 구한 값이며 촉매의 무게를 기준으로 측정된 값이다. 또한 임의의 온도변수 몇 지점에서 일산화탄소의 반응속도 상수(n)를 측정하였다. 그 결과 NMD는 0.69차(150°C), EMD는 0.72(130°C), 0.4 wt% PdO/NMD 촉매는 0.85(150°C)로서 타 촉매와 유사한 결과를 보였다.

Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 순수한 망간산화물의 활성화에너지에 비해서 망간광석의 일산화탄소 산화 활성화에너지가 낮게 나타났다. 이는 동일한 몰 수의 망간산화물에 대한 일산화탄소의 반응성에 대한 연구의 결과에서 볼 수 있었던 바와 같이 물질전달 저항이 나타나는 온도보다 낮은 영역에서 동일한 처리량을 볼 수 있었다. 그럼에도 불구하고 활성화에너지가 적게 나타난 것은 저온에서 망간광석 중에 함유된 망간 이외의 물질들이 반응에 관여함을 의미하는 것이며 또한 이들에 의하여 반응이 쉽게 진행될 수 있도록 하는 어떠한 역할이 있음을 의미하는 것이다.

금속산화물의 일산화탄소 산화고유활성도(SCA, specific catalytic activity)는 다음과 같은 순서로 알려졌다[20].



즉 망간광석 중에 함유된 SiO₂, Al₂O₃, FeO₂, CaO, MgO 등의 물질들은 일산화탄소의 고유활성도는 낮으나 망간의 표면에서 일산화탄소의 산화반응이 보다 쉽게 진행될 수 있도록 중간 역할을 할 수 있는 물질임을 알 수 있다.

또한 망간광석에 다른 금속산화물이 담지될 때 Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 금속들이 담지된 모든 촉매의 경우 활성화에너지의 급격한 감소를 볼 수 있었다. 가장 대표적인 것으로 백금을 담지한 촉매의 경우를 들 수 있다. Pt/NMD 0.25 wt% 촉매의 경우로서 Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 180°C에서의 반응차수가 음의 값을 나타내었으며 225°C에서 양의 값을 나타냈다. 그러나 Berlowit [21] 등이 백금 단결정(100) 촉매를 사용하여 연구한 바에 의하면 200°C 이하의 온도에서는 0차 그 이상의 온도구간에서는 음으로 보고되었다. 이러한 점은 단결정의 경우는 어떠한 경계온도를 전후로 반응의 경로가 바뀌는 것이며 본 연구의 경우는 경계온도를 전후하여 속도결정단계가 다른 과정으로 이동되는 것[24]으로서 망간광석에 의한 영향으로 판단된다. 팔라듐의 경우 또한 Cant[23] 등의 연구 결과에 의하면 SiO₂의 표면에 담지될 때 활성화에너지가 127-177°C의 범위에서 103.3 kJ/mol로서 매우 높은 값을 나타내었으나 본 연

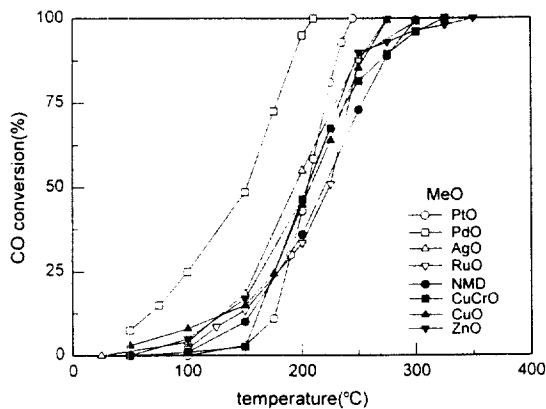


Fig. 5. The effect of MeO on CO conversion over MeO/NMD. The space velocity (1.22E5/hr) and 0.5 wt% MeO/NMD were held constant.

구에서 고찰된 Pd/NMD의 촉매의 경우는 이보다 현저히 낮은 값을 보였다. 물론 이는 측정된 온도의 범위가 다름으로써 발생할 수 있는 현상으로 판단할 수 있으며 또한 팔라듐이 SiO_2 나 NMD에 담지될 때 분산입자의 크기가 다름으로써 발생한 현상[25] 또한 배제할 수 없는 요인으로 볼 수도 있다. 그러나 변화폭이 이들만의 효과로서 나타날 수 있는 활성화에너지의 변화만으로 보기에는 너무 큰 차이므로 이 또한 중간단계에 망간광석에 의한 관여가 있음을 반증하는 자료이다.

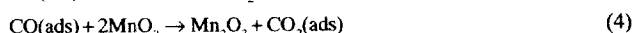
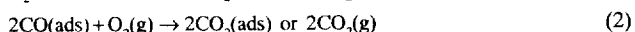
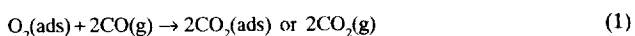
이러한 자료를 종합하면 망간광석에 금속산화물이 담지될 때 일산화탄소의 산화반응이 보다 용이하게 진행될 수 있음을 알 수 있으며 이들의 상대적인 반응성은 다음과 같다.

3.3. 담지금속에 따른 반응성

본 연구에서 사용한 망간광석 중에 함유된 대부분은 망간산화물로서 이의 역할이 기대되어 이에 일산화탄소와의 결합력이 우수한 금속산화물을 담지하여 망간산화물과 우수한 활성을 보이는 금속산화물에 대한 선별작업을 수행하였다.

망간광석 0.5 wt%에 해당되는 금속산화물이 담지되었을 때 일산화탄소의 산화율에 대하여 고찰된 결과 Fig.5와 같다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 미량의 금속산화물이 첨가됨에 따라 전반적으로 망간광석에 비해서 일산화탄소 반응성의 증가를 도모할 수 있었다. 특히 팔라듐 산화물이 담지된 경우에 220°C에서 망간에 비해서 전환율이 60%의 증가를 보이는 효과를 볼 수 있었으며 다른 금속산화물에 비하여 전환율이 30-40% 정도 높게 나타났다.

복합 촉매의 제조시 혼합되는 금속산화물들은 각각의 다른 특성을 이용하여 상호 보완적인 역할, 즉 산소와 일산화탄소에 대한 친화력이 다른 점을 이용하여 반응의 속도 결정단계의 진행을 보다 용이하도록 고안된 것이다. 망간산화물과 다른 금속 산화물이 혼합된 촉매의 표면에서 일산화탄소의 산화반응은 식 (1)-(7)과 같이 진행된다. 귀금속 촉매의 표면에서 일산화탄소의 산화반응이 진행될 때 속도 결정단계는 산소의 전달단계인 식 (7)이다.



이는 귀금속은 일산화탄소와의 결합력이 매우 우수하여 산소가 흡착될 수 있는 흡착점의 수가 상대적으로 감소되기 때문이다[26]. 특히 이러한 현상은 저온에서 속도 결정단계로 작용하여 일산화탄소의 반응차수가 음의 값을 갖게 되는 주된 원인이다. 이러한 현상을 배제하고자 많은 연구가 수행되었다. 대표적인 촉매로서 PdO/ Mn_2O_3 [27], Pt/ SnO_2 [15, 28], Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [8, 9], Au/ MnO_2 [15] 촉매 등을 들 수 있다. 이때 사용된 금속산화물들은 산소의 전달자로서 이용되었다.

Gardner[15] 등의 연구 결과에 의하면 Au/ MnO_2 촉매의 일산화탄소 산화활성이 매우 우수한 것으로 보고되었다. 그러나 본 연구의 고찰결과 이의 효과는 palladium보다 매우 저조하게 나타났다. 이러한 원인으로서는 본 연구에서 제조한 촉매는 담지법에 의하여 제조되었으므로 금의 분산도가 좋지 못함으로써 발생한 현상으로 판단된다. 또한 망간의 특성상 팔라듐과 가장 우수한 상승효과(synergistic effect)가 유도되는 특성 등에 의한 복합적인 원인 또한 배제할 수 없을 것으로 판단된다. 백금은 단결정일 때와 알루미늄이나 분산될 때 모두 팔라듐보다 우수한 산화력[22]을 보였으며 또한 cerium과 혼합될 때 우수한 산화력을 보이는 조합이었으나 본 연구에서 사용된 망간산화물과의 별다른 효과는 볼 수 없었다. 망간산화물의 경우 일산화탄소보다 산소와의 친화력이 우수함으로 망간표면에 담지금속의 종류에 관계없이 산소의 흡착능력은 우수함에도 불구하고 전체적인 반응속도 증가가 작은 점으로 볼 때 식 (6) 또는 (7)의 진행이 PdO/NMD 촉매보다 용이하지 못함을 보이는 결과로 판단된다.

이러한 결과로 볼 때 망간광석의 물리, 화학적 특성을 동시에 이용하여 수 있도록 망간광석에 금속산화물을 함침법으로 담지할 때 팔라듐과의 상승효과(synergistic effect)가 가장 우수함을 알 수 있다.

4. 결 론

고정층 반응기에서 망간광석에 금속산화물(Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Cu, Zn, CuCr)을 각각 담지하여 일산화탄소의 산화 활성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 망간광석은 순수 이산화망간과 거의 동일한 일산화탄소 산화력을 보였으며, 동일한 온도구간에서 망간광석의 활성화에너지가 이산화망간보다 작은 값을 보였다.

(2) 망간광석에 금속산화물이 담지됨에 따라서 일산화탄소의 산화 활성화에너지가 급격하게 감소되었으며 귀금속의 경우 단결정면에서의 활성화에너지보다 매우 작은 값을 보였다.

(3) 망간광석에 금속산화물을 담지하였을 경우 일산화탄소의 산화 반응성이 증가되었으며 검토된 금속 중에서 팔라듐이 가장 우수한 효과를 보였다.

감 사

본 연구는 경기대학교 '95년도 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Crucq, A. and Frennet, A.: "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, **30**, 395(1987).
2. Anderson, J.R. and Boudart, M. Eds.: "Catalysis Science and Technology", Springer Verlag, New York, **5**, 124(1983).

3. Leach, B. E.: "Applied Industrial Catalysis", Academic Press, New York, **1**, 20(1983).
4. Yao, Y. F. Y.: *J. of Catal.*, **87**, 152(1984).
5. Yao, Y. F. Y.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 293(1980).
6. Imamura, S., Sawada, A., Uemura, K. and Ishida, S.: *J. of Catal.*, **109**, 198(1988).
7. Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. and Iijima, S.: *J. of Catal.*, **115**, 301(1989).
8. Serre, C., Garin, F., Belot, G. and Maire, G.: *J. of Catal.*, **141**, 1(1993).
9. Serre, C., Garin, F., Belot, G. and Maire, G.: *J. of Catal.*, **141**, 9(1993).
10. Brittan, M. I., Bliss, H. and Walker, C. H.: *AIChE J.*, **16**(2), 305 (1970).
11. Severino, F. and Laine, J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 396(1983).
12. Masayoshi, K., Hiroaki, M. and Haruo, K.: *J. of Catal.*, **21**, 48(1971).
13. Masayoshi, K. and Haruo, K.: *J. of Catal.*, **27**, 100(1972).
14. Masayoshi, K. and Haruo, K.: *J. of Catal.*, **27**, 108(1972).
15. Gardner, A. D., Hoflund, B. G., Upchurch, B. T., Schryer, D. R., Kielin, E. F. and Schryer, J.: *J. of Catal.*, **129**, 114(1991).
16. Kunii, D. and Levenspiel, O.: "Fluidization Engineering", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, 15(1991).
17. Books, C. S.: *J. of Catal.*, **8**, 272(1967)
18. Crucq, A. and Frennet, A.: "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, **30**, 155(1987).
19. Park, J. S., Oh, K. J., Park, Y. U. and Doh, D. S.: *J. of KSEE*, **17**(5), 451(1995).
20. Anderson, J. R. and Boudart, M., Eds.: "Catalysis Science and Technology", Springer-Verlag, Berlin, **3**, 108(1982).
21. Berlowit, P. J., Peden, C. H. F. and Goodman, D. W.: *J. of Phys. Chem.*, **92**, 5213(1988).
22. Cant, N. W. and Donaldson, R. A.: *J. of Catal.*, **70**, 320(1981).
23. Cant, N. W., Hicks, P. C. and Lennon, B. S.: *J. of Catal.*, **54**, 372 (1978).
24. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 32(1972).
25. Zafiris, G. S. and Gorte, R. J.: *J. of Catal.*, **140**, 418(1993).
26. Kiselev, V. F. and Krylov, O. V.: "Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides", Springer Verlag, New York, 181(1989).
27. Imamura, S., Tsuji, Y., Miyake, Y. and Ito, T.: *J. of Catal.*, **151**, 279(1995).
28. Boulahouache, A., Kons, G., Lintz, H. G. and Schulz, P.: *Appl. Catal.*, **91**, 115(1992).