

## 유동층반응기에서 MeO/NMD를 이용한 저농도 연소가능 오염물의 제거

박태성 · 정순관 · 윤재성\* · 홍성창\*\* · 도동섭<sup>†</sup>

\*SK건설

\*\*경기대학교 환경공학과

고려대학교 화학공학과

(1998년 4월 16일 접수, 1998년 7월 15일 채택)

## The Removal of Low Concentration Combustible Pollutant Gas Using MeO/NMD Catalysts in a Fluidized Bed Reactor

Tae Sung Park, Soon Kwan Jeong, Jae Sung Yun\*,  
Sung Chang Hong\*\* and Dong Sup Doh<sup>†</sup>

\*SKEC Ltd.

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

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.

(Received 16 April 1998; accepted 15 July 1998)

### 요 약

저농도의 연소가능한 유기화합물을 제거하기 위하여 천연망간광석(NMD: Natural Manganese Dioxide)을 기본으로 하여 Pt, Pd를 담지시킨 촉매를 사용하여  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , CO의 산화반응을 유동층반응기에서 여러 변수에 대해 실험을 수행하였다. 동일한 유속에서 입자크기의 영향은 0.359 mm의 경우가 좋은 효율을 보였으며 층내 기포분율과 반응물의 체류시간의 영향으로 유속이 작고 중형비가 클수록 산화반응이 우수하였다. 또한 귀금속촉매를 NMD에 담지시킨 경우는 담지시키지 않은 경우보다 낮은 온도에서 유기화합물을 산화시켰고 메탄에 대해서는 PdO/NMD의 경우 실험온도가 Pd의 구조적인 변화를 일으키는 온도이상이므로 NMD보다 산화능력이 떨어졌다.

**Abstract**—For the removal of combustible pollutant gas at low concentration, the experiment about oxidation of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , CO, was carried out using platinum, palladium-impregnated NMD(Natural Manganese Dioxide) in the fluidized bed reactor for several variables. At the same flow velocity the effect of particle size on conversion appeared most efficient in the size of 0.359 mm. The oxidation was excellent at low flow velocity and large aspect ratio because of the effect of residence time of reactant. Also the noble metal-impregnated catalyst oxidated VOCs at more low temperature than catalyst without impregnation. For methane oxidation ability of PdO/NMD decreased in the reason that experimental temperature was so high that the structural transformation was caused.

Key words: Oxidation,  $\text{CH}_4$ , VOCs, Fluidization, NMD

### 1. 서 론

대부분의 제조산업공정에서는 저농도의 유기물질을 포함한 기체상의 오염물질이 배출된다. 이런 유기물질들은 탄화수소를 비롯하여 지방족 화합물, 방향족 화합물, 염소화 탄화수소, 알코올류, 알데히드류, 케톤류 등 그 종류가 다양하며 이는 반응물의 조성과 반응공정에 의존한다. 이런 물질들은 여러 화학공정에서 원료물질로 유용한 것이나 저농도로 인하여 그대로 대기 중에 배출되고 있는 실정이다. 유럽의 경우 대기 중으로 방출되는 휘발성유기물질(Volatile Organic Compound, VOC)의 양은 연간 약 14만톤 이상으로 엄격한 규

제의 대상이 되고 있다. 엄밀하게 VOC란 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물과 광화학적 산화반응을 일으켜 그 결과 지표면의 오존농도를 증가시키는 모든 유기화합물을 일컫는데 이 정의에 따르면 메탄을 비롯한 대부분의 탄화수소는 공식적인 VOC목록에서 제외된다. 따라서, 실제 방출되는 유기물질의 양은 매우 크다고 할 수 있다.

또한, 탄화수소는 천연가스의 연소공정에서 미반응물로서 저농도로 다량 배출되며 이중 많은 부분을 차지하는 메탄은 기상산화반응으로 제거될 수 있으나 매우 안정한 구조로 반응초기에 고온이 요구되고 높은 발열반응으로 인해 1,800 °C이상까지 작업온도가 증가하여 공기를 사용할 경우 질소와 산화반응을 일으켜 오염물질인 thermal  $\text{NO}_x$ 를 생성하게 된다. 따라서 메탄을 촉매에 의한 산화반응을 수행

<sup>†</sup>E-mail: fluidize@kucncx.korea.ac.kr

하게 되면 반응개시온도를 낮출 수 있을 뿐 아니라 반응온도를 낮추어 조업상 안전을 도모할 수 있고, thermal NOx의 생성도 억제할 수 있다. 상대적으로 안정한 화합물인 메탄을 제거한다면 결합이 약한 다른 유기화합물의 제거에도 적용이 가능할 것이다.

이러한 목적을 위해서 현재 사용되고 있는 촉매는 대부분 귀금속 계열[1-5]이므로 가격이 고가이며 사용 가능한 총량의 제한성으로 인하여 저렴한 base metal을 이용한 연구가 많은 관심의 대상이 되고 있다. Base metal 한 가지만으로는 귀금속과 같은 성능을 나타내지 못하나 여러 금속산화물이 혼합될 때 협동 mechanism에 의해 반응성이 크게 향상된다는 점[6-8]에 착안하여 가격이 저렴한 base metal을 이용한 혼합촉매에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-10].

이와 같은 저렴한 base metal 중에서 망간산화물이 산소저장능력이 뛰어나 VOC 산화에 기능이 있다는 점은 널리 알려진 사실이다[11]. 또한 망간산화물과 다른 금속들을 혼합한 복합촉매를 제조하는 방법으로 산화력의 증진을 도모하고자 하는 연구가 많은 진척을 보이고 있다[6, 12]. 이와 같이 이산화망간의 활성을 취할 수 있는 방법으로서 이산화망간의 제조원료인 광석(Pyrolusite; NMD) 자체를 사용할 수 있다면 많은 장점이 있을 것이다. 광석은 정제전의 물질이므로 망간산화물 이외의 불순물이 포함되어 있으므로 순수한 이산화망간보다 반응성이 낮게 나타날 것으로 예상되나 여러 금속산화물의 상승효과에 의해 반응성이 우수하게 나타났다[13]. 또한 광석 그 자체를 촉매로써 사용하기 때문에 전처리과정이 단순하며 내마모성이 우수하여 유동층반응기와 같이 충내 기-고 반응이 격렬한 반응기에서 사용이 가능하다.

따라서 열 및 물질전달특성이 우수하며 연속조업에 따른 대용량화의 장점이 있는 유동층반응기[14]에서 NMD를 기초로한 촉매를 사용하여 메탄의 산화반응을 수행하여 그 산화특성을 고찰하고자 한다. 또한 일산화탄소 및 벤젠 같은 방향족화합물과 알코올의 산화반응특성을 고찰하여 다른 탄화수소류 및 VOC의 산화반응특성에 관한 고찰에 기초자료로 제공하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

본 연구에서 사용된 산화촉매와 촉매의 담체로서 사용한 망간광석은 호주산으로 물리·화학적 특징치는 Table 1에 나타내었다. 천연망간광석을 유동층반응기에서 사용할 수 있도록 roll mill을 사용하여 분쇄후 체분석을 통하여 적절한 크기인 40/50 mesh(mean  $d_p=0.359$  mm), 20/30 mesh(mean  $d_p=0.715$  mm)로 구분하고 구분된 입자들을 상온에서 24시간 동안 유동화시켜 마모되기 쉬운 부분을 제거한 다음 다시 체분석하고 충분히 혼합하여 평균입경의 변화를 최대한 억제하였다.

산화활성이 우수하다고 알려진 Pt, Pd와 같은 귀금속들을 담지량을 달리하여 망간광석에 담지시킨 복합촉매의 제조방법은 다음과 같다.

일정한 크기(40/50 mesh)의 망간광석을 dry oven에서 건조시킨 후 준비한 담지량에 따라 농도를 달리한  $\text{PdCl}_2$  수용액에 투입하고 70 °C에서 교반한 후 진공회전증발기에서 수분을 제거하였다. 제조된 촉매들을 100 °C에서 24시간 건조시킨 후 300 °C 공기분위기하에서 18시간 동안 소성하였고 상온으로 냉각시켜서 다시 40/50 mesh로 분쇄하여 사용하였다. Pt 담지촉매는  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 를 사용하여 동일한 과정

Table 1. Composition of the NMD

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

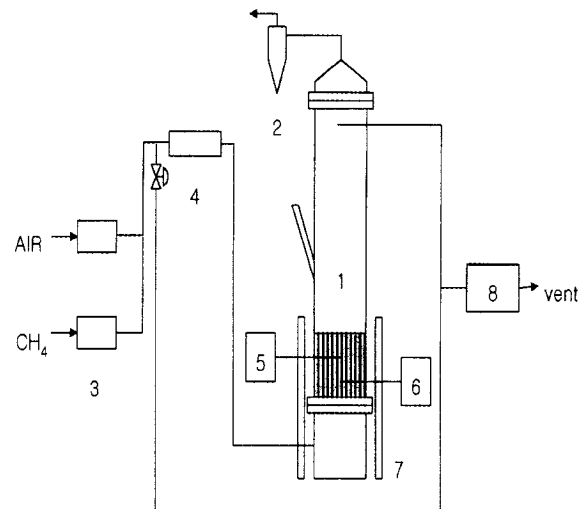


Fig. 1. Schematic diagram for the oxidation of  $\text{CH}_4$  in a fluidized bed reactor system.

- |                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Fluidized bed        | 5. Pressure transducer    |
| 2. Cyclone              | 6. Temperature controller |
| 3. Mass flow controller | 7. Heater                 |
| 4. Pre-heater           | 8. Gas analyzer           |

을 통하여 제조하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 반응기는 고정층반응기와 유동층반응기를 사용하였으며 유동층반응기는 Fig. 1과 같다. 장치는 크게 유동층부, 반응가스공급부, 가스시료 채취 및 분석부분, 온도조절장치 등으로 구성되어 있다. 유동층부는 내경 4.02 cm, 높이 80 cm인 stainless steel(sus 316)로 제작되었다. 층내에 공급되는 기체를 균일하게 분산하기 위해서 유동층과 같은 재질로 만들어진 sintered metal형 분산판을 사용하였고 층으로부터 배출되는 기체 중에 포함된 미세입자를 포집하기 위하여 cyclone을 설치하였다. 층으로 공급되는 유동화용 기체는 공기압축기를 사용하여 압축한 공기를 정제와 정압조절과정을 마친 후 bomb으로부터 공급되는 메탄 또는 일산화탄소를 혼합하여 사용하였으며 유량과 농도는 유량계와 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 일정하게 유지하였고 공급되는 반응물 중의 농도와 배출시의 농도는 각 채취관으로부터 채취하여 상온으로 냉각시킨 후 NDIR 방식의 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하여 분석하였다.

벤젠과 알코올의 산화반응고찰시에는 액상의 시료를 유동층의 가스주입부에 stainless steel로 제작된 기화기를 통하여 증기화한 후 공기와 혼합하여 유동층반응기에 공급하였으며 분석은 FID type의 GC를 이용하였다.

반응기의 온도는 탑하부의 plenum부분과 층영역을 층외부에서 열선을 사용하여 조절하였으며, 최소유동화속도는 압력요동자료를 이용하여 결정하였다.

유동층반응기에서 반응실험은 실험조건에 따른 촉매를 투입한 후 온도에 따라 유속, 촉매의 크기, 중형비에 따른 반응성을 고찰하였고 실험조건은 Table 2와 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 메탄 산화반응 특성

유동층반응기내에서의 유기화합물의 산화반응특성을 알아보기 위

Table 2. Experimental condition in a fluidized bed reactor

Size of catalysts(mm)	NMD	0.715, 0.359
	PdO/NMD	0.359
	PtO/NMD	0.359
PdO & PtO wt%		1.0
Temperature(°C)		25-600
Inlet concentration(ppm)	CO	2000
	CH <sub>4</sub>	1600
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	400
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	400

Table 3. Minimum fluidization velocity of NMD [m/s]

Size	Temp.(°C)	25	100	200	300	400	500	600
0.359 mm		0.212	0.178	0.115	0.094	0.068	0.055	0.032
0.715 mm		0.421	0.363	0.316	0.233	0.173	0.152	0.144

하여 먼저 유동층반응기내에서 NMD의 동적특성을 알아야 한다. 이러한 동적특성 중 가장 중요하며 실험시 기준으로써 사용되는 것이 최소유동화속도이다. 최소유동화속도는 Puncchar 등[15]이 제시한 압력용량 표준편차와 유속과의 선형 관계를 이용하여 최소유동화속도를 직접 측정하였다.

Puncchar 등은 압력용량 표준편차와 유속과의 직선적인 관계를 다음과 같은 식으로 나타내었다.

$$S.D.=A+BU$$

위식에서 압력용량 표준편차가 0이 되는 지점에서의 유속이 최소유동화속도이므로  $U_{mf} = -A/B$ 로 정의하며 최소유동화속도를 계산하였다. 그 결과는 Table 3과 같다.

최소유동화속도는 두 입자 모두 온도가 증가할수록 감소하는 것을 보였다. 이는 온도가 증가할수록 기체의 밀도가 감소하고 점도는 증가하기 때문에 나타난 현상이다.

NMD 입자는 Geldart의 밀도와 입자크기에 의한 입자 분류표[16]를 보면 0.359 mm의 경우는 Group B 영역에 속하며 0.715 mm 입자의 경우는 Group B에 속하기는 하나 전반적으로 Group D의 영역에 가까이 근접해 있다. 이것은 고온실험에 앞서 예비적인 상온 유동층 실험을 통하여 0.359 mm 입자의 경우는 Group B의 특성을 나타내며 0.715 mm의 경우는 충팽창이 작고 입자의 혼합정도가 작은 것 등 Group D의 특성을 보이고 있어 이러한 입자는 Group B와 D의 경계 영역에 있는 것으로 보여진다.

이러한 NMD 입자의 유동층내 동적특성을 기준으로 입자크기, 유속, 종횡비에 대한 실험을 수행하였다. 먼저 입자크기에 대한 영향을 알아보기 위하여 종횡비와 공급되는 반응물의 양을 고정해 놓고 평균 입경이 0.359 mm, 0.715 mm인 NMD의 크기에 따른 메탄의 반응성을 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 반응 전환율은 유입농도를 plenum 부분에서 배출농도를 분산관으로부터 75 cm 상부에서 채취하여 다음과 같은 식에 따라 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\text{Inlet conc.} - \text{Outlet conc.}}{\text{Inlet conc.}} \times 100$$

그림에서 알 수 있듯이 입경이 0.359 mm일 때 전환율이 비교적 높게 나타났다. 이는 Toomey와 Johnstone[17]이 제안하고 Davidson과 Harrison[18]이 발전시킨 two-phase 이론에 따르면 최소유동화에 필요한 기체를 제외한 나머지는 기포로써 층을 통과하기 때문에 밀도가 같은 상태에서 입경이 작을수록 Table 3에서와 같이 낮은 속도에

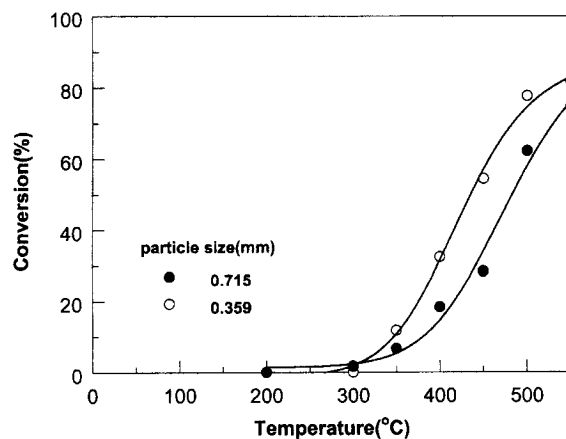


Fig. 2. The effect of particle size on the oxidation of CH<sub>4</sub>. (catalyst=NMD, L/D=1, U<sub>0</sub>=0.22 m/s)

서 유동화가 시작되므로 입경이 작은 0.359 mm의 경우가 기포로써 층을 통과하는 기포분율이 상대적으로 크기 때문에 전환율이 작게 나와야 한다. 그러나 0.22 m/s의 유속에서는 0.715 mm의 경우는 500 °C를 기준으로 볼 때 유속은 최소유동화속도의 1.5배에 불과하여 층내 혼합도가 떨어지고 emulsion상과 bubble상의 물질전달이 잘 이루어지지 않아 기-고 접촉효율이 감소하기 때문에 전환율이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

또한 도입유속을 일정하게 유지시킨 상태이므로 온도가 증가할수록 최소유동화속도가 감소하여 높은 온도에서 기포로써 층을 통과하는 미반응 가스의 양이 많아지나 전환율이 증가하는 것은 접촉시간 보다는 온도에 따른 촉매 활성화 상태의 증가로 인한 반응성의 증가가 우위를 보이고 있기 때문이다.

유동층반응기내의 유속의 영향을 알아보기 위하여 종횡비를 1로 고정하고 0.359 mm, 0.715 mm 두 입자에 대해 동일하게 U<sub>0</sub>/U<sub>mf</sub>비를 달리하며 온도에 따른 반응성을 고찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

반응물 공급속도인 U<sub>0</sub>/U<sub>mf</sub>가 증가할수록 층내 체류시간의 감소에 의하여 전환율이 감소되는 현상을 볼 수 있다. Fig. 2와는 달리 0.715 mm 입자와 0.359 mm 입자의 전환율 차이가 크게 나타났다. 이는 U<sub>0</sub>/U<sub>mf</sub>를 동일하게 유지시킨 상태이므로 반응에 영향을 주는 기포분율의 영향을 볼 때 0.715 mm 입자가 최소유동화속도가 상대적으로 크므로 층내 기포분율이 크고, 기포의 크기가 층높이와 U<sub>0</sub>-U<sub>mf</sub>에

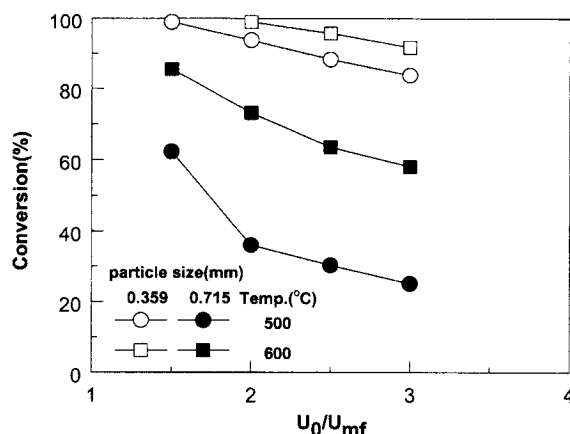


Fig. 3. The effect of gas velocity (U<sub>0</sub>/U<sub>mf</sub>) on the oxidation of CH<sub>4</sub> with temperature. (NMD, L/D=1)

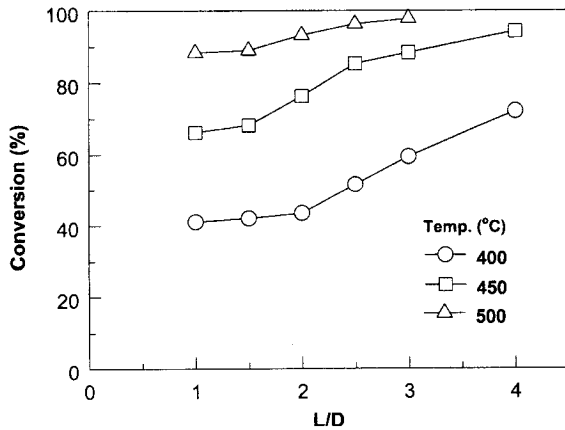


Fig. 4. The effect of L/D on the oxidation of  $\text{CH}_4$  with temperature. ( $d_p=0.359$  mm, catalyst=NMD,  $U_0/U_{mf}=2.5$ )

의존하므로 큰 입자의 경우 기포가 커서 미반응인 상태로 층을 통과하는 기체물질의 절대량이 많기 때문이다. 또한 0.715 mm 입자의 경우 Group D 입자의 특성인 wake가 감소하고 backmixing이 적은 특성을 보여 0.359 mm 입자보다 전환율이 낮게 나타났다.

각 입자들은 온도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라지고 동일한  $U_0/U_{mf}$ 의 경우라도 온도가 높은 영역에서의 최소유동화속도가 상대적으로 작기 때문에 기포분율이 작아 전환율이 높게 나타났다. 두 입자간의 전환율 증가차이는 0.359 mm 입자는 상대적으로 유입되는 절대가스량이 작아 반응전환율의 감소가 작으나 0.715 mm 입자의 경우는 유입가스의 절대량이 많아 기-고 접촉시간이 급격히 감소하여  $U_0/U_{mf}$ 가 증가할수록 반응전환율의 감소폭이 크게 나타났다.

또한 종횡비에 따른 메탄의 산화반응특성을 알아보기 위하여 층내 온도와 도입 유체량을 동일하게 유지하면서 ( $U_0/U_{mf}=2.5$ ) 종횡비(L/D)에 따른 메탄전환율에 대하여 고찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

종횡비가 증가할수록 접촉시간이 증가함으로 인해서 전환율이 증가됨을 알 수 있다. 500 °C에서는 반응성이 높기 때문에 접촉시간이 증가하여도 큰 전환율의 증가를 보이지 않으나 낮은 온도에서는 반응성이 낮아 접촉시간의 증가에 따라서 전환율의 증가폭이 커 종횡비가 증가할수록 각 온도간의 전환율 차이가 감소하는 것을 보였다. 이는 반응성이 낮아도 유동층내에서 slugging 현상이 일어나지 않는 영역안에서 접촉시간을 증가시키면 전환율의 증가를 얻을 수 있는 것을 보이는 것이다.

일반적으로 탄화수소의 산화반응에서 온도와 전환율의 관계는 크게 탄화수소와 촉매와의 반응성이 영향을 주는 부분과 열 및 물질전달에 의한 영향을 받는 두 부분으로 구분할 수 있다. 열 및 물질전달이 반응의 유효단계인 부분에서는 촉매표면에서의 반응속도가 반응물이 bulk stream에서 촉매 표면으로 이동하는 속도(또는 촉매 표면에서 반응물이 탈착하는 속도)보다 빠르게 되어 반응이 물질전달에 의해 제한받게 된다. 따라서 고온영역에서 반응속도는 촉매활성의 증가에 따라 증가하지 않는다.

따라서 본 실험에서 나타난 고온영역에서의 전환율의 증가폭이 작은 것은 반응의 속도결정단계가 물질전달에 있음을 보이는 것이다. 즉, 온도가 증가됨에 따라 촉매의 활성이 증가되어 층내로 공급되는 반응물은 층의 하부에서 대부분의 반응이 진행되고 미반응된 반응물은 기포상에 포함되어 emulsion상으로의 물질전달이 어려움을 보이는 결과로 사료된다. 또한 낮은 온도영역에서는 종횡비에 따라 반응성의 증가가 큰 것은 물질전달에 비해 반응속도가 속도결정 단계임을 보이는 것으로 사료된다.

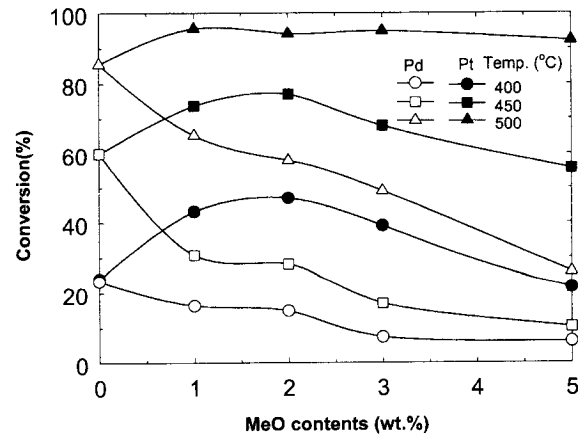


Fig. 5. The effect of Pt and Pd contents on the oxidation of  $\text{CH}_4$  in a fixed bed reactor.

### 3-2. 복합촉매의 메탄산화 반응성

망간광석만을 사용해도 메탄의 산화가능성을 알 수 있었고, 촉매의 기능을 배가하기 위해서 메탄산화능력이 우수하다고 알려진 Pd와 Pt를 NMD에 담지시켜 고정층반응기에서 메탄산화특성을 고찰하였다. 고정층반응기는 내경 4mm의 석영관으로 공간속도는 40,000  $\text{hr}^{-1}$ , 농도는 1,600 ppm으로 일정하게 유지하며 온도, 금속산화물 담지량에 대하여 실험을 수행하였다.

Pd, Pt의 담지량을 변화시키면서 메탄의 산화특성을 고찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 Pt/NMD 촉매의 경우 Pt의 양이 작은 부분에서는 촉매활성이 증가하였으나 그 이후에는 감소하는 것을 보였다. 이는 NMD의 밀도( $3.98 \text{ g/cm}^3$ )가 크고 표면적( $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ )이 작기 때문에 담지되는 귀금속산화물이 NMD에 고르게 분산되지 않고 cluster를 이루어 메탄이 흡착될 수 있는 활성점이 감소하기 때문으로 사료된다.

Pd/NMD촉매는 Pd의 담지량이 증가해도 반응성의 증가는 나타나지 않고 오히려 반응성이 감소함을 보였다. CO 산화의 경우 NMD에 Pd를 담지시켰을 경우 촉매활성의 증가를 보였으나[13] 메탄의 경우 감소한 것은 Pd가 오히려 NMD의 메탄활성점을 막는 불순물로서 작용하는 것으로 사료되며 이러한 담체, 금속산화물과 반응물에 대한 상호작용의 연구는 더 진행되어야 할 것이다.

전환율이 90%일 때의 온도를 T90이라 할 때 Pt의 담지량이 T

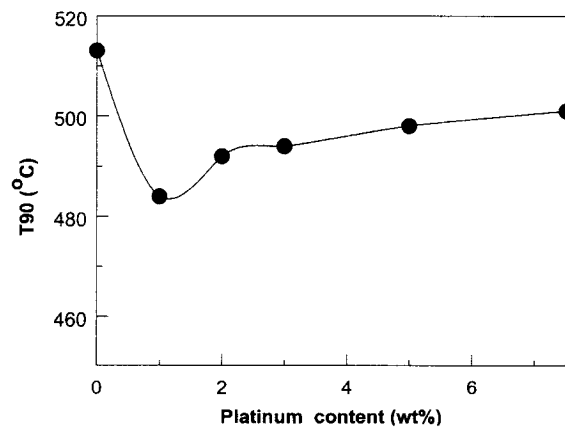


Fig. 6. The effect of platinum contents on T90 for the oxidation of  $\text{CH}_4$  in a fixed bed reactor.

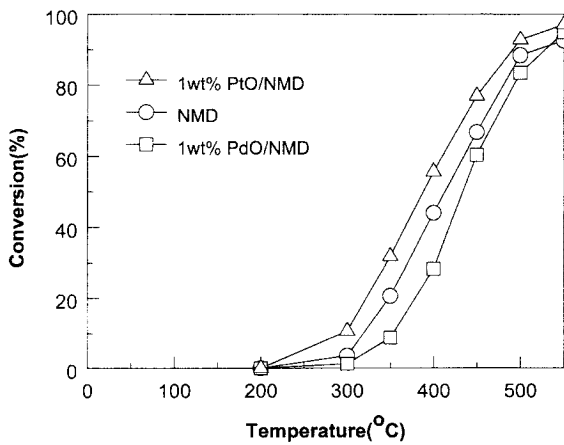


Fig. 7. The oxidation of  $\text{CH}_4$  on MeO/NMD with temperature.  
( $d_p=0.359$  mm,  $U_0/U_m=2.5$ ,  $L/D=1$ )

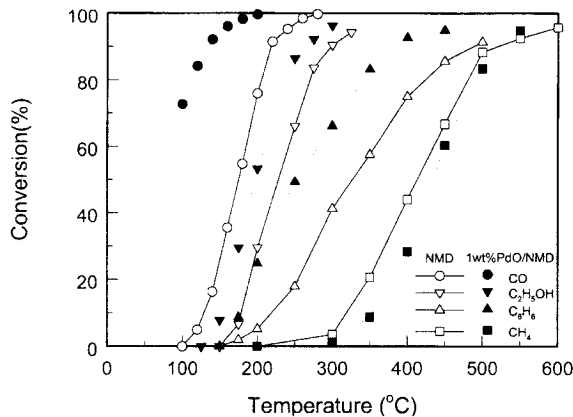


Fig. 8. The oxidation of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  on the NMD and PdO/NMD.  
( $d_p=0.359$  mm,  $U_0/U_m=3$ ,  $L/D=1$ )

90에 미치는 영향은 Fig. 6과 같다. 이는 고정층반응기에서 담지량을 달리한 복합촉매 1g을 반응기에 투입한 후 200 °C 공기 분위기 하에서 20분간 유지한 다음 반응물을 투입하여 600 °C까지 5 °C/min으로 온도를 증가시키면서 배출되는 메탄의 농도를 측정하여 얻은 결과이다.

Pt의 양이 약 1 wt%일 때 온도가 가장 낮았으며 이로 미루어 보아 Pt의 최적 담지량은 1 wt%임을 알 수 있다. 담지량이 작을 경우는 담체인 NMD 전체에 고루 분산이 되지 않고 많은 경우는 Pt의 뭉침 현상이 일어나 촉매활성점의 감소를 가져오기 때문으로 보여진다.

Pt, Pd를 각각 1 wt%씩 NMD에 담지시킨 것과 NMD 단독을 유동층반응기에서 메탄의 산화반응을 수행한 결과는 Fig. 7과 같이 PtO/NMD > NMD > PdO/NMD의 순서를 보였다.

### 3-3. 벤젠, 알코올, 일산화탄소의 산화반응특성

유동층반응기에서 일산화탄소와 에탄올, 벤젠, 메탄의 촉매에 따른 산화특성을 고찰한 결과는 Fig. 8과 같다.

물질자체의 구조적 안정도와 반응물과 촉매간의 흡착특성으로 인하여 일산화탄소, 에탄올, 벤젠, 메탄순으로 저온에서 산화반응이 개시되어 완결되며 메탄의 경우를 제외하고는 귀금속담지촉매가 망간광석만을 사용한 경우보다 반응성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다. 특히 일산화탄소와 에탄올의 경우 급격하게 반응이 진행되어 귀

금속담지촉매를 사용한 경우 200 °C이하에서도 90 %이상의 고전환율을 얻을 수 있었다. 또한 망간광석만을 사용하여도 300 °C이하에서 높은 전환율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 메탄을 제외한 대상물질에서 PdO/NMD의 경우가 더 높은 전환율을 보였다. 이는 귀금속 촉매를 담지시킨 경우가 산소를 흡착하고 이를 활성화시키는 능력이 금속산화물보다 뛰어나기 때문에 여러 금속산화물의 복합체로 이루어진 NMD의 경우 보다 전환율이 높게 나온 것이다[19].

일반적으로 Pd의 경우 CO 혹은  $\text{C}_2\text{C}_8$  탄화수소의 산화반응에 우수하게 알려져 있고 그 반응은 활성화된 Pd 표면의 산소에 기상의 반응물이 결합하여 반응을 하고 반응하여 빠져 나간 산소는 지지체인 금속산화물에 격자산소에서 보충해 준다고 보고되어 있다[20]. 그러므로 Pd의 지지체인 금속산화물은 산소전달능력이 우수하여야 한다. NMD의 경우 그 자체로도 반응성을 가지며 산소전달능력이 뛰어나기 때문에 촉매 혹은 지지체로써 사용이 가능하다[13]. 또한 그 제조의 용이성이나 싼 가격으로 볼 때 충분한 효용 가치를 갖는다고 볼 수 있다.

## 5. 결 론

유동층반응기에서 천연망간광석을 이용하여 저농도 유기물질( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )의 산화반응특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 천연망간광석을 사용하여 메탄산화반응을 수행한 결과 90 % 이상의 전환율을 얻을 수 있었으며 동일 유속에서 입자크기가 작을수록 층내 기-고간의 접촉효율이 우수하여 반응성이 증가됨을 알 수 있었고 유동화질을 판단할 수 있는 동일  $U_0/U_m$ 에서는 공급되는 기체의 절대유량이 큰 입자가 매우 많으므로 작은 입자에 비해 동일 유속에서 보다 반응성의 감소폭이 큼을 알 수 있었다.

(2) 층내 공급되는 기체의 양( $U_0/U_m$ )이 증가함에 따라 기포분율의 증가로 기-고간의 접촉효율이 감소하여 반응성이 감소하며 종횡비( $L/D$ )가 증가할수록 층내 기체의 체류시간이 증가하여 반응성이 증가하나 고온에서는 물질전달의 영향으로 전환율 증가폭이 크지 않음을 알 수 있었다.

(3) 귀금속촉매(Pd, Pt)의 담지량에 따른 메탄의 산화반응을 고정층반응기에서 수행한 결과 Pt의 경우 1 wt%일 때 가장 활성이 우수하였으며 고온에서는 온도의 영향이 지배적이어서 촉매의 활성에 따른 반응성의 변화가 크지 않았고 Pd의 경우 담지량이 증가할수록 오히려 활성이 감소함을 알 수 있었다.

(4) 저농도의 일산화탄소와 에탄올에 대해 산화반응을 고찰한 결과 망간광석만으로도 우수한 반응성을 얻을 수 있었고, Pd를 사용한 경우 모두 일산화탄소, 에탄올순으로 저온에서 활성이 증가함을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제(971-1109-063-1) 지원으로 이루어진 것이며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

$d_p$	: particle diameter [mm]
MeO	: metal oxide [-]
NMD	: natural manganese dioxide [-]
S.D.	: standard deviation [-]

$U_{mf}$  : minimum fluidization velocity [m/s]  
 $U_0$  : superficial gas velocity [m/s]

### 참고문헌

- McCabe, R. W. and Mitchell, P. J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 196(1984).
- Nagal, M. and Gonzalez, R. D.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 525(1985).
- Lee, J. H. and Trimm, D. L.: *Fuel Processing Technology*, **42**, 339 (1995).
- Ahn, T., Pinciewski, W. V. and Trimm, D. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 55(1986).
- Hicks, R. F., Haihua, Q., Michael, L. Y. and Raymond, G. L.: *J. of Catal.*, **122**, 295(1990).
- Imamura, S., Sawada, A., Uemura, K. and Ishida, S.: *J. of Catal.*, **109**, 198(1988).
- Haruta, M., Yamada, N., Koobayashi, T. and Ijima, S.: *J. of Catal.*, **115**, 301(1989).
- Serre, C., Garin, F., Belot, G. and Maire, G.: *J. of Catal.*, **141**, 1(1993).
- Brittan, M. I., Bliss, H. and Walker, C. H.: *AIChE J.*, **16**(2), 305 (1970).
- Severino, F. and Laine, J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 396(1983).
- Watanabe, N., Yamashita, H., Miyadera, H. and Tomiaga, S.: *App. Cat. B: Environ.*, **8**, 405(1996).
- Gardner, A. D., Hoflund, B. G., Upchurch, B. T., Schryer, D. R., Kielin, E. F. and Schryer, J.: *J. of Catal.*, **129**, 114(1991).
- Park, J. S., Park, Y. W., Oh, K. J. and Doh, D. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **17**, 451(1995).
- Jang, H. T., Cha, W. S. and Doh, D. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 64(1996).
- Puncochar, M., Drahos, J., Cermak, J. and Selucky, K.: *Chem. Eng. Commun.*, **35**, 81(1985).
- Geldart, D.: *Powder Tech.*, **7**, 285(1973).
- Botterill, J. S. H., Teoman, Y. and Yuregir, K. R.: *Powder Tech.*, **31**, 101(1982).
- Toomey, R. D. and Johnstone, H. F.: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 220 (1952).
- Davidson, J. F. and Harrison, D.: "Fluidized Particles", Cambridge University Press(1963).
- Cullis, C. F. and Willatt, B. M.: *J. of Catal.*, **83**, 267(1983).
- Imamura, S., Tsuji, Y., Miyake, Y. and Ito, T.: *J. of Catal.*, **151**, 279(1995).