

**유동층 반응기에서 PdO/NMD 복합촉매의 충전량에 따른
일산화탄소의 산화반응성과 SO₂에 의한 피독효과**

이창훈, 박종수, 박영우*, 오광중**, 도동섭
고려대학교 공과대학 화학공학과
* 한국과학기술연구원 화공부
** 부산대학교 공과대학 환경공학과

**Oxidation of Carbon Monoxide along with weight change of
PdO/NMD Composite Catalyst and Deactivation by SO₂
in a Fluid Bed Reactor**

C.H. E, J.S. Park, Y.W. Park*, K.J. Oh**, D.S. Doh
Dept. of Chem. Eng., Korea University

* Dept. of Chem. Eng., Korea Institute of Science and Technology
** Dept. of Environ. Eng., Pusan Nat'l University

1. 서론

산업의 발달과 함께 환경문제가 심각한 상황에 이르렀고 이에 따라 환경오염에 대한 규제가 더욱 강화되고 있다. 특히 인간에게 큰 피해를 주고 있는 일산화탄소 제거는 중요한 관심사이며 초미의 문제이다. 일산화탄소는 주로 석탄이나 석유를 연료로 사용하는 화력발전소에서 방출되는 대량의 폐가스와 소각로나 공장의 연돌 등에서 방출되는 배기가스 내에 포함되어 있어 이것의 제거가 필요하다.

ZnO·Cr₂O₃ 촉매를 사용한 일산화탄소의 흡착연구가 시작된 이래 백금, 팔라듐 등의 귀금속과 희토류 금속을 촉매로 사용하여 많은 연구가 되어 왔다^{1,2,3}. 그 결과 귀금속의 산화력은 매우 좋은 것으로 나타났으나 가격이 비싸 저렴한 촉매 개발이 필요하게 되었다.

보통 하나의 base metal로는 귀금속과 같은 성능을 나타내지 못하기 때문에 몇개의 원소를 섞음으로서 성능을 향상시키고자 하였다. 그러한 예가 perovskite-type 촉매, 망간-구리 복합 산화물, 망간-은 복합 산화물 또는 구리-크롬 촉매 등이다^{4,5}.

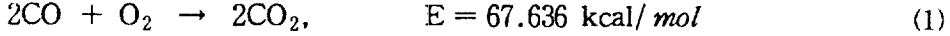
한편 대량의 기체를 처리하는 촉매 반응기로 유동층 반응기를 많이 쓰고 있다. 유동층에 사용되는 촉매는 고정의 촉매와 달리 내마모성이 좋아야 한다. 또한 많은 양의 촉매를 사용하기 때문에 값이 싸야 한다.

망간은 12번째로 풍부한 원소이며 전이 금속 중에는 철과 티타늄의 뒤를 이어 세번째로 많은 원소이다(지구의 crustal rocks의 1060ppm, 즉 0.106%). 러시아, 가봉, 남아공, 브라질, 오스트리아, 인도, 중국 등지에 많이 분포해 있는 값싼 원소이다. 또한 산화망간의 산화력에 대해 Imamura 등이 검증하였다⁴. 그러나 이때 사용한 망간은 전기분해에 의해 얻어진 EMD이다.

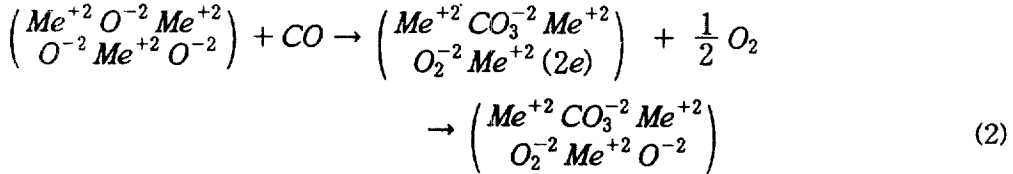
본 실험에서는 자연에서 얻어진 광석(NMD)을 이용해 저렴한 촉매를 제조하며 L/D의 변화에 따른 일산화탄소의 산화 반응성을 고찰하고자 한다. 또한 일반적으로 귀금속 촉매가 SO₂에 의해 활성이 감소된다. 본 실험에서는 SO₂에 대해 NMD촉매는 어떠한 성능을 나타내는지 고찰하고자 한다.

2. 이론적 배경

고온에서 일산화탄소는 충분한 산소가 있을 때 다음과 같은 반응이 쉽게 일어난다.



그러나 낮은 온도에서는 식(1)의 반응은 산화촉매를 사용하여야 가능하며, 촉매로 사용되는 금속산화물에서 반응이 일어나는 mechanism⁶⁾은 일반적으로 다음과 같이 알려져 있다.



3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

본 연구에 사용된 일산화탄소 산화용 장치는 Fig.1과 같다. 장치는 크게 유동층부, 반응가스와 유동화용 공기 공급장치, 가스 시료채취 및 분석부분, 온도 조절장치, 유동층의 상태를 확인할 수 있는 장치로 구성 되어있다.

유동층은 내경이 4.2cm이며 높이 80cm인 stainless 316 steel로 제작되었다. 층내로 공급되는 기체를 균일하게 공급하기 위해서, 유동층과 같은 재질로 만들어진 sintered metal 분산판을 탑하부에 장착하였다. 층으로부터 배출되는 기체 중에 포함된 미세입자를 포집하기 위하여 cyclone을 설치하였다.

층으로 공급되는 유동화용 기체는, 압축기를 사용하여 압축한 공기를 정제와 정압조절 과정을 마친 후 사용하였으며, 반응물인 일산화탄소는 질소로 희석한 10 Vol.% bomb로부터 공급하였다. 이 때 혼합가스의 유량과 농도는 MFC (MULTIPLE DYNA - BLENDER Model 8284, Matheson Co.)를 사용하여 일정하게 유지하였다.

유동층으로 공급되는 반응물 중에 함유된 일산화탄소의 농도와, 층내의 농도 및 배출직전의 일산화탄소 농도는 각 sampling port로부터 채취된 것을 NDIR 방식의 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co)를 사용하여 분석하였다.

반응가스의 온도에 따른 효과에 대하여 고찰하고자, 가스의 온도를 원하는 온도로 조절 가능하도록 탑하부의 plenum부분과 in bed영역의 층외부에 열선을 감아 가열하였다. 입자의 유동화상태는 in bed의 중앙에 압력 전달장치를 장착하여 확인하였다.

3.2 촉매제조

본 연구에 사용된 PdO/NMD 복합산화촉매의 담체는, 자연산 망간광석 덩어리를 분쇄후 체분석하여 입경별로 균일한 크기를 얻었다. Palladium(II) chloride을 약산에 용해시켜 완전한 수용액으로 만든후 천연산 망간광석에 투입한후, 회전 건조 증발기에서 70°C를 유지하면서 대부분의 수분을 제거하고, 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매를 공기 분위기인 400°C 전기로에서 소성하여 palladium을 oxide형태로 전환하였으며, 이를 다시 체분석하여 일정한 크기로 만든 후 사용하였다.

3.3 실험방법

본 실험에서는 L/D를 1, 1.5, 2, 2.5로 변화시켜 가며 온도에 따른 반응성을

검토하였으며 이 때 일산화탄소의 공급농도는 2000ppm이었다. 온도는 슬라이더스로 서서히 올라가며 각 온도에서 반응성을 검토하였다. SO₂에 대한 피독효과를 알기 위해 SO₂를 층내에 1000ppm로 공급하며 deactivation를 살폈다.

4. 결과 및 고찰

L/D가 1일 때의 0.359mm NMD의 온도에 따른 반응성의 결과를 Fig.2에 보였다. 반응곡선을 보면 온도에 매우 민감하므로 촉매내의 기공 확산이나 물질전달 그리고 층내의 수력학적 특성보다 온도에 따른 촉매의 반응성이 가장 중요한 요소임을 알 수 있다. 따라서 촉매 유동층의 성능을 향상시키기 위해서는 우선 촉매 성능을 향상시키는 것이 필요하다. 촉매성능을 향상시키기 위하여서 NMD에 PdO의 양을 변화시켜가며 담지시켜 그 반응성을 조사하였다. Fig.3에 결과를 보였다. PdO 담지 함량이 0.2wt.%일 때 반응성의 변곡점이 발생함을 알 수 있었다.

Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이 공탐속도가 0.24m/sec일 때 250℃에서 90%의 전환율을 나타내며 0.48m/sec에서는 360℃에서 같은 결과를 보인다. 따라서 250℃에서 360℃사이의 고온의 기체라면 NMD는 그 자체로도 좋은 산화촉매로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

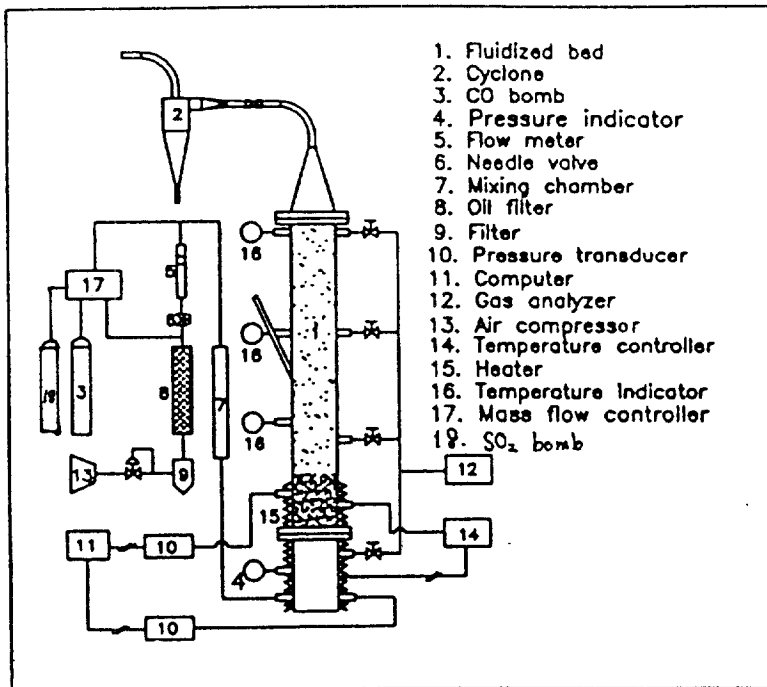


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

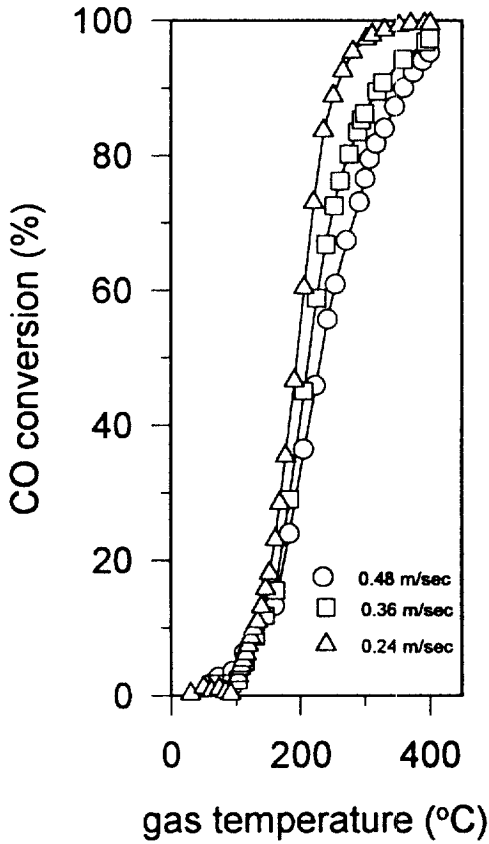


Fig. 2 Carbon monoxide Oxidation at L/D=1 with 0.359mm NMD

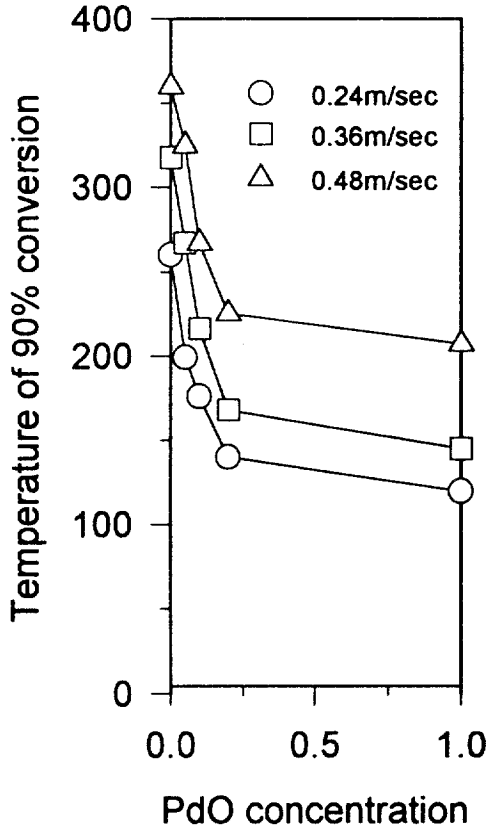


Fig. 3 The effect of PdO Concentration on the CO oxidation in the views 90% conversion

참고문헌

1. Crucq, A. and Frennet, A., "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, vol. 30, 155(1987).
2. Anderson, J. R. and Boudart, M., "Catalysis : Science and Technology", Springer Verlag, New York, vol. 5, 124(1984).
3. Leach, B. E., " Applied Industrial Catalysis", vol. 1, Academic Press, New York, 20(1983).
4. Imamura, S., *et al.*, *J. of Catalysis*, vol. 109, 198(1988).
5. Kiselev, V. F. and Krylov, O. V., "Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides", Springer Verlag, New York, 181(1989).
6. Stone, F. S., *Advances in Catalysis*, 13, 274(1962).