

# 일산화탄소 제거를 위한 정화통용 침착금속화합물 촉매의 특성

박재만 · 김덕기 · 신체호\* · 신창섭

충북대학교 안전공학과 · \*충북대학교 화학공학과

## 1. 서 론

화재대피용 방독마스크의 주요한 기능은 상온에서의 일산화탄소 제거이며, 가장 효과적인 방법은 촉매에 의한 것이다. 일산화탄소 제거를 위한 호흡용 보호구의 정화통 충전재로써 범용으로 쓰이는 촉매는 Hopcalite로 Cu와 Mn이 혼합된 산화물 촉매이다. 그러나 이들 촉매는 상온에서 CO의 제거효율이 낮아 많은 양을 충전해야 하는 어려움이 있다.

여러 연구자들이 다양한 종류의 전이금속을 이용하여 저온에서의 일산화탄소 산화반응을 연구하였으나 이들 물질중 적은 수만이 활성을 나타내었는데, Yao<sup>1)</sup>는 배기가스 중의 일산화탄소 제거를 위한 연구에서 코발트를 전구물질로 알루미늄에 함침시켜 제조한 촉매의 경우 고온에서 일산화탄소 산화반응에 대해서 활성이 있음을 보고하였고, Jansson<sup>2)</sup>은 침전법으로 제조한 촉매를 통해 저온에서의 일산화탄소 산화반응 메커니즘에 대해 보고하였다.

본 연구에서는 일산화탄소를 저온에서 허용농도 이하로 제거하고, 소형·경량인 정화통 개발을 이룰 수 있는 촉매를 개발하고자 침착금속화합물에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

촉매의 일산화탄소에 대한 활성을 측정하기 위해 다음과 같이 실험장치를 구성하였다. 일산화탄소의 농도는 0.5 vol% 저장용기 가스를 공기와 혼합하여 시료농도 2600 ppm을 기준으로 실험하였다. 실험에 사용한 반응관은 석영 재질의 U자형관을 사용하였고 흐름라인은 1/4 inch 스테인레스 튜브를 사용하였다. 이때의 시료량은 0.05~0.1g 이고 혼합가스를 300 cc/min의 유속으로 반응온도 0~25℃에서 촉매층을 통과하였다.

촉매의 제조는 incipient wetness법과 흡착침전법을 사용하였고, 촉매의 담체로는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(JRC-ALO-7)로 70~100 메쉬 입자 크기의 금속산화물로서, 600℃ 정도에서 알루미늄 겔을 소성하여 제조된 것이다. 100℃에서 건조시킨 촉매를 400℃에서 소성하여 insitu로 산화반응 실험을 실시하였다. 일산화탄소의 농도는 가스분석기(Quintox Co., Ltd)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 금속촉매의 영향

Fig. 1은 코발트, 니켈, 백금을  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 함침시켜 제조한 촉매의 일산화탄소 전환율을 나타낸 그림이다. 반응온도 20 °C에서 2 h의 시간동안 코발트 촉매는 95 %이상의 전환율을 나타냈으나 백금, 니켈 등은 매우 낮은 성능을 나타냈다. Jansson은 저온에서 코발트가 성능을 나타내는 이유를 다음과 같은 메카니즘을 통해 설명하였다. 1) CO(g)가 산화된 코발트(Co<sup>3+</sup>) 자리에 흡착된 후 2) CO는 산소와 반응해서 CO<sub>2</sub>로 산화되어 탈착된다. 3) 이렇게 부분적으로 환원된(Co<sup>2+</sup>) 자리는 산소에 의해 Co<sup>3+</sup>로 재산화된다<sup>2)</sup>.

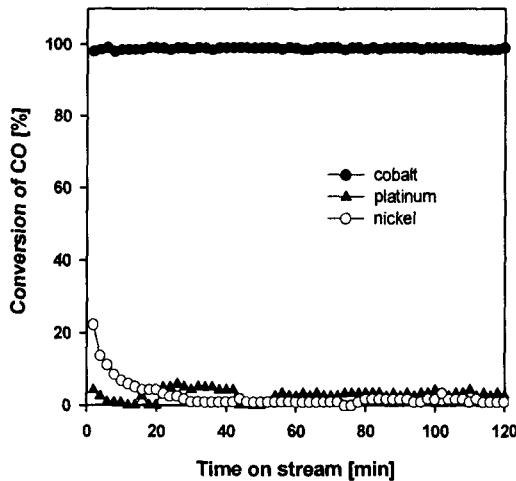


Fig. 1. Effect of catalysts on CO conversion. The loaded amount of metal was 10 wt.% Co, 1 wt.% Pt, 10 wt.% Ni and the reaction temperature was 20 °C.

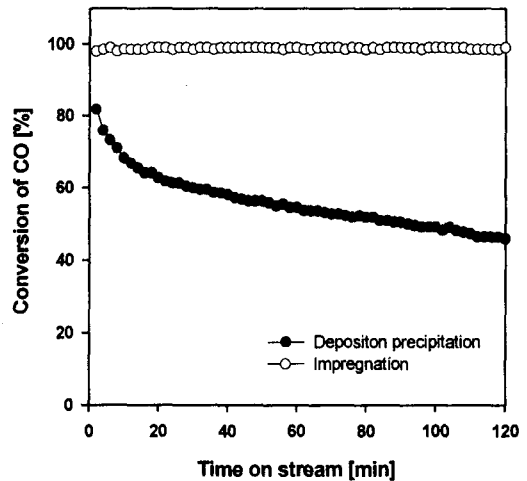


Fig. 2. Comparison of Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts preparation method and reaction temperature was 20 °C. (nominal content 10 wt.% Co)

### 3.2. 촉매 제조법의 영향

코발트 촉매를 함침법과 흡착침전법으로 제조하여 일산화탄소 전환율을 측정하였다. Haruta는 Au/TiO<sub>2</sub> 촉매를 흡착침전법으로 제조할 때 용액의 pH를 7~8로 조절함으로써 Au입자를 2~4nm로 제조하였다<sup>3)</sup>. 이렇게 나노크기로 제조된 금속입자는 담체상에 고르게 분산됨으로써 촉매의 활성을 폭발적으로 증가시킨다. Fig. 2는 코발트 촉매를 흡착침전법과 함침법으로 제조하였을 때의 일산화탄소에 대한 전환율 그림이다. 실제로 흡착침전법으로 제조된 촉매는 촉매 제조 과정에서 코발트의 전량이 담체에 흡착되지 않기 때문에 함유량 측면에서 본다면 함침법으로 제조했을 때 보다 적을 것으로 추정된다. Fig. 3에 흡착침전법으로 제조된 Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Au/TiO<sub>2</sub> 촉매의 일산화탄소 제거 성능을 나타내었고, Fig. 4는 코발트 전구체를 변화시켜 흡착침전법으로 촉매를 제조하였을 때의 전구체의 영향을 나타낸 그림이다.

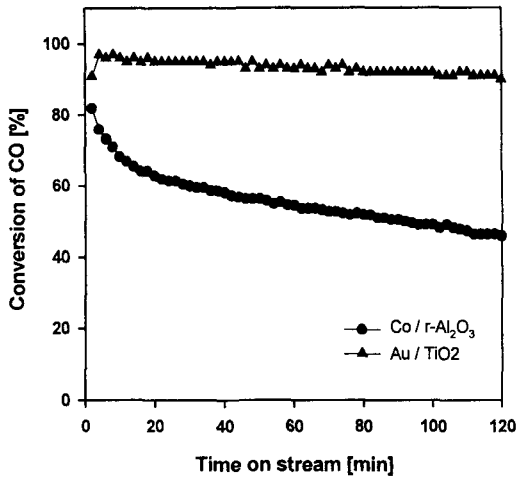


Fig. 3. Comparison of  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  catalysts and the reaction temperature was  $20^\circ\text{C}$ . (nominal content 10 wt.% Co and 8 wt.% Au, gas phase :  $\blacktriangle$  : 1% CO,  $\bullet$  : 0.25% CO)

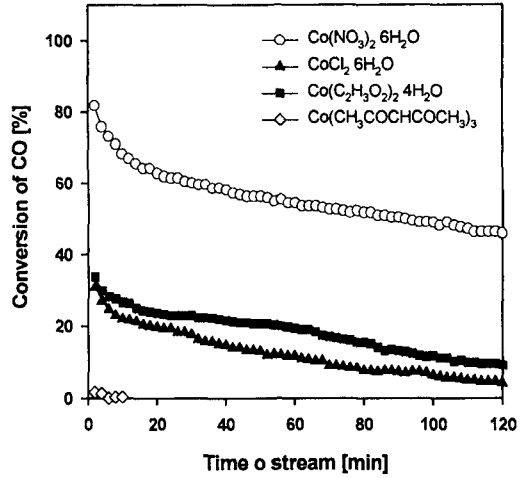


Fig. 4. Effect of Cobalt precursor and the reaction temperature was  $20^\circ\text{C}$ . ( $\circ$  : pH 8.2,  $\blacktriangle$  : pH 7.8,  $\blacksquare$  : pH 7.6,  $\diamond$  : pH 7.7)

### 3.3. 상용제품과의 성능 비교

화재대피용 방독마스크의 제조 규격은 일산화탄소에 대하여 시험가스농도 2,500 ppm에서 3분간 350 ppm 이하로의 제거성능이 요구되어진다. 현재 상용화된 정화통의 충전재로 쓰이는 촉매와  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 일산화탄소 제거성능을 반응온도  $25^\circ\text{C}$ 에서 분석

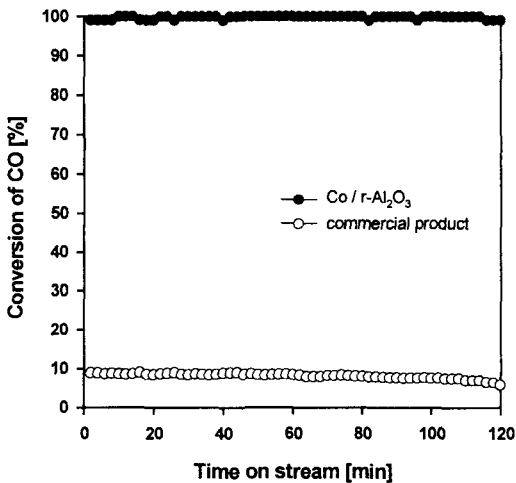


Fig. 5. Comparison of efficiency between commercial product and  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  on CO oxidation and the reaction temperature was  $25^\circ\text{C}$ . (sample weight  $\circ$  : 0.1 g,  $\bullet$  : 0.05 g)

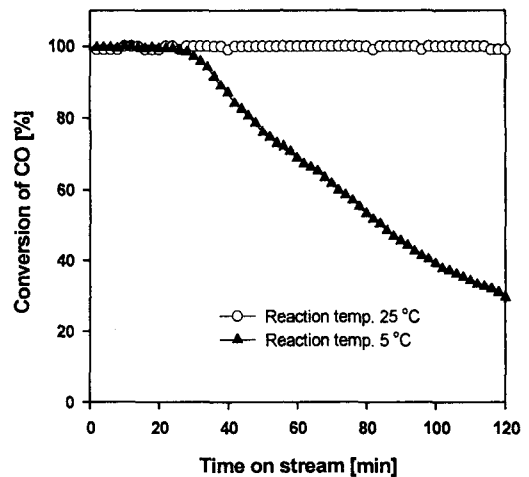


Fig. 6. Effect of reaction temperature  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  on CO oxidation.

하여 Fig. 5에 나타내었다. 상용제품이 시료량 0.1 g에서 2 h의 시간동안 10 % 내외의 전환율을 나타내는데 비해 Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 0.05 g의 시료량으로 95 % 이상의 일산화탄소 제거 성능을 나타낸다.

Fig. 6은 Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 반응온도 5 °C에서의 일산화탄소 전환율을 나타낸 그림인데, 30 min 시간동안 95 % 이상의 전환율을 나타내고 이후 전환율이 감소한다.

#### 4. 결 론

일산화탄소 제거를 위한 첨착금속화합물 촉매에 대한 산화반응 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 코발트, 니켈, 백금을  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 함침시켜 제조된 촉매에 대하여 코발트 촉매는 일산화탄소 제거율이 높게 나타났으나, 니켈, 백금은 낮은 전환율을 나타냈다.
- 2) 촉매의 제조법에 관한 비교 실험을 통해서 코발트 촉매의 경우, 함침법과 흡착침전법으로 촉매를 제조하였을 때, 함침법으로 제조한 촉매가 더 높은 전환율을 나타내었고, 전구체로는 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 사용했을 때 가장 좋은 성능을 보였다.
- 3) 상용제품과의 성능 비교를 통해서 Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 상용제품에 비해 1/2의 시료량으로 10배 정도로 높은 일산화탄소 제거 성능을 나타내었다.

#### 참고문헌

- 1) Y. Yao, "The oxidation of Hydrocarbons and CO over metal oxides III. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *J. Catal.* Vol. 33, pp. 108~122, 1974.
- 2) J. Jansson, "Low-Temperature CO oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catal.* Vol. 194, pp. 55~60, 2000.
- 3) M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold", *Catalysis Today*, Vol. 36, pp. 153~166, 1997.