

망간촉매를 이용한 메탄의 산화반응

장현태¹, 차왕석^{2*}

¹한서대학교 화학공학과, ²군산대학교 토목환경공학부

Catalytic Oxidation of Methane Using the Manganese Catalysts

Hyun Tae Jang¹ and Wang Seong Cha^{2*}

¹Dept. of Chem. Eng., Hanseo University,

²School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan Nat'l University

요약 본 연구에서는 탄화수소가스 중에서 가장 발화온도가 높은 메탄을 대상으로 전이금속 촉매의 산화반응 특성을 수행하였다. 망간의 경우 MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mn₄O₅와 같이 다양한 산화가를 나타내므로 산화망간을 선택하여 메탄산화반응실험을 실시하였다. 메탄의 산화를 위한 전이금속 촉매중 망간을 산화물형태로 Al₂O₃, TiO₂에 담지하였으며, 조촉매로는 Ni, Co 등을 이용하여 활성능과 수명의 향상을 연구하였다. 본 연구에서 촉매 제조는 과잉용액 함침법을 사용하였다. 촉매의 활성화에너지, T₅₀, T₉₀을 계산하기 위하여 온도와 공간속도에 대한 전환율을 측정하였다. Mn-Co, Mn-Ni의 두성분의 전이금속촉매의 수명이 망간촉매에 비하여 10%이상 증가하고 활성은 약간 감소함을 알 수 있었다.

Abstract This work was conducted to investigate the oxidation characteristics of methane having the highest ignition temperature among the other hydrocarbon gases using transition metal catalysts. The catalyst used for methane oxidation was manganese oxide having a various oxidation number, such as MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mn₄O₅. The manganese oxide(MnxOy) catalyst is impregnated on TiO₂, Al₂O₃ for methane oxidation. To enhanced both of activity and life time of catalysts, Ni and Co was used as a promoter. In this study, various co-catalysts were synthesized by using excess wet impregnation method. The effect of reaction temperature and space velocity was measured to calculate the activity of catalysts such as, activation energy of T₅₀, and T₉₀. The life time of bi-metallic manganese mixture, such as Mn-Co and Mn-Ni catalysts, were increased more 10 % than manganese oxide catalyst, but activity of those was decreased slightly.

Key Words : Methane, Catalytic Oxidation, Transition Metal, Conversion Temperature

1. 서론

산업화와 생활수준의 향상에 따른 다양한 오염물질에 노출이 증대되고 있다. 악취물질 및 휘발성유기화합물의 처리방법으로는 세정흡수법, 직접연소법, 흡착법, 촉매산화법, 생물학적 처리방법이 있으며[1-4], 본 연구에서는 촉매산화법에 사용될 수 있는 촉매의 탄화수소류에 대한

전환을 연구하였다. 대상물질로는 가장 높은 전환온도를 지닌 메탄을 대상으로 연구를 수행하여 메탄에 대한 전환율을 이용하여 다양한 탄화수소류에 대한 전환처리 가능성을 제시하고자 연구를 수행하였다. 산화촉매로 제시될 수 있는 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등의 금속산화물들과 Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir 등의 귀금속산화물을 들 수 있으며, 이를 활성화된 알루미늄, 산화티타늄, 산화지르코

본 연구는 지식경제부 전력·원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

*교신저자 : 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr)

접수일 10년 11월 09일

수정일 (1차 10년 12월 30일, 2차 11년 01월 10일)

게재확정일 11년 01월 13일

늄 또는 세라믹 담체에 담지시켜 사용하므로써 낮은 온도에서 산화가 가능하다. 또한 귀금속의 경우 450 °C 정도의 낮은 전환온도를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 전이금속을 이용하여 메탄의 산화를 연구하여, 다양한 메탄 및 탄화수소류를 연료로 사용하는 연소기에서 미량 배출되는 메탄과 미연소탄화수소 및 CO를 전환할 수 있고, 탄화수소류가 존재하는 작업장의 난방기 등에 설치하여 탄화수소류를 처리할 수 있는 저렴한 전이금속촉매를 제시하고자 연구를 수행 하였다.

전이금속 촉매의 고유활성도(SCA, Specific catalytic activity)는 $MnO_2 > CoO > Co_2O_4 > MoO > CdO > Ag_2O_3 > CuO > NiO > SnO_2 > Cu_2O > Co_2O_3 > ZnO > TiO_2 > Fe_2O_3 > ZrO_2 > Cr_2O_3 > GeO_2 > V_2O_5 > HgO > WO_3 > ThO_2 > BeO > MgO > GeO_2 > Al_2O_3 > SiO_2$ 로 나타나므로 다양한 산화기를 지닌 망간을 주촉매로 선정하고 조촉매를 첨가하므로써 메탄의 전환율을 측정하였다. 또한 대부분의 화석연료의 사용시 포함되는 황화합물에 대한 전이금속촉매의 수명을 연구하여 이용 가능성을 제시하고자 연구를 수행하였다. 따라서 전이금속 촉매 및 담지체의 영향과 황화합물에 대한 내성을 지닌 n형 금속인 Ni, Co의 조촉매 사용에 의한 활성 및 내피독성의 변화를 연구하였으며, 활성의 경우 50%, 90% 전환온도를 측정하여 최적조성의 촉매를 선별 제시하고자 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 촉매 제조

상용화된 담지촉매인 $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 , ZrO 에 금속의 분산을 과잉용액침법(excess wet impregnation method)으로 분산하였다. 진공회전증발기에서 대부분의 수분을 제거한 후 105°C에서 24시간 건조 후 각 금속의 전구체 중에 포함된 금속 이외 물질을 제거할 수 있도록 공기분위기에서 적합한 온도로 소성하여 제조를 완료하였다. 함침량이 높은 경우에는 5 wt.%씩 반복하여 함침하여 분산도를 높이도록 하였다. 또한 천연망간광석의 경우 0.359mm (40/50mesh)의 크기로 일정하게 만들어 이를 전구물질 수용액에서 분산하고 진공증발기에서 건조하고 전기로에서 소성하여 사용하였다.

활성알루미나는 0.5M의 염산으로 세정한 후 500°C 공기분위기에서 소성하여 불순물 제거 및 활성화 전 처리를 한다. 세륨을 조촉매로 사용한 경우 세륨의 함량이

촉매 무게 일정 함량이 담지되도록 하였다. Ce염을 활성 알루미나의 70 Vol.%의 증류수에 용해한다. 준비된 용액에 활성알루미나를 투입한 다음 상온에서 30분간 교반 후 60°C 진공회전 증발기에서 1시간 건조 후 105°C 건조기에서 24시간 건조한다. 제조된 Ce/Al_2O_3 는 500°C 공기분위기에서 10시간 소성하여 산화물로 전환한 다음 금속 전구체를 담지하였다. 사용한 담체 및 금속의 전구체는 다음 표 1과 같다.

[표 1] 촉매제조에 사용된 담체 및 활성 전구체.

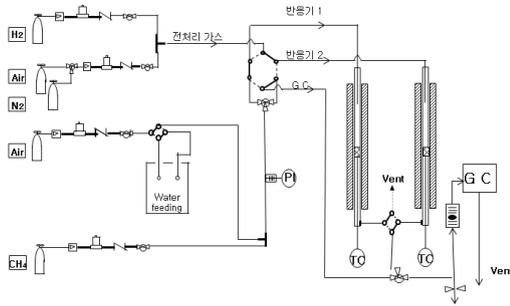
성분	시성식	제조사
Ti (anatage)	TiO_2	Yakuri Pure Chem. Co., LTD
Al(gamma)	Al_2O_3	Aldrich Chem. Co.
Zr	N_2O_7Zr	Fluka Chem. Co.
Ce	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich Chem. Co.
Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich Chem. Co.
Cu	$Cu(NO_3)_2$	Aldrich Chem. Co.
Fe	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich Chem. Co.
Mn	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich Chem. Co.
Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Junsei Chemical Co.
NMO	NMO	호주산 망간광석

2.2 실험장치

온도와 공간속도에 따른 활성능을 각 조성의 촉매에 대하여 실험하여 최적의 촉매조성을 도출하여야 하므로 활성능 시험장치를 제작하였다.

촉매활성능과 피독특성을 실험하여 최적 촉매선정을 위하여 그림 1에 나타난 바와 같이 장치를 구성하여 제작하였다. 장치의 실제 구성과 형태는 그림 1에 나타나 있다. 본 장치는 반응기를 동시에 2개를 사용할 수 있으며, 공기, 질소, 메탄, 황화수소를 각각 공급할 수 있도록 구성 하였으며, 메탄과 공기 및 황화수소는 표준가스를 사용하였으며 유량조절장치(Mass flow controller, MFC)를 사용하여 실험조건의 농도와 유량으로 조절하여 사용하였다. 또한 수분이 촉매 활성점에 흡착되므로 인하여 반응성이 크게 영향을 받고, 수분에 의한 영향을 측정하기 위하여 증습을 할 수 있도록 증습기를 설치하고 증습기를 등은 조작하므로써 일정한 비율의 수분을 공급할 수 있도록 하였다. 또한 4-Port 밸브를 이용하여 수분의 공급을 조절하였으며 증습기 온도와 증습기 통과 기체유량으로 수분 첨가량을 조절하였다. 활성화 측정 반응기는 2개 설치하여 한 개의 반응기의 활성화실험 수행시 나머지 반응기는 전처리를 실시하므로써 연속적인 실험을 가

능하게 하였으며, 흐름공정은 그림 1에 자세히 나타나있으며 반응기의 전환은 3-way valve와 6-port valve, 4port valve를 이용하여 조절하였다. 또한 분석에 사용된 G.C. 6-port valve sampling loop로 유입되는 가스량을 조절하기 위하여 micro valve와 압력계를 이용하여 일정량의 분석시료가 연속적으로 G.C.의 sampling port로 공급되게 구성하였다. 이와 같은 실험장치를 이용하여 촉매의 활성능과 피독특성을 실험하였다.



[그림 1] 촉매활성실험장치 구성도

2.3 실험방법

촉매 활성능에 대한 기초자료를 통한 선별작업을 위하여 외경 1/4 inch 석영반응기를 이용하여 공간속도 10,000 hr⁻¹ ~ 50,000 hr⁻¹, 반응온도 120 ~ 580 °C 범위에서 촉매 활성능을 시험하였다. 실험장치는 두 개의 반응기를 동시에 사용하며 한 개의 반응기에서 반응이 진행되는 동안 다른 반응기는 전처리 반응기로 반응의 전처리를 통하여 균일한 조건에서 촉매의 활성을 비교하고자 촉매의 제조조건 중 해당 소성온도에서 공기를 사용하여 전처리 시키고 난 후 온도 및 공간속도에 따라 모델 반응물(CH₄ 1000ppm + air)을 MFC를 이용하여 조건에 따라 공급한다. 반응활성능에 대한 실험을 각각의 조건별로 제조된 촉매에 대하여 수행하고 있으며, 메탄, 이산화탄소 측정엔FID(Flame-ionization-detector), TCD(Thermal-conductivity- detector)을 동시에 사용하여 측정하였다.

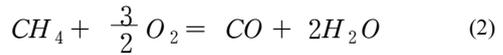
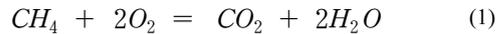
촉매의 산점에 흡착되는 영향을 줄이기 위하여 프로그램 래밍 콘트롤러와 6-port valve를 이용하여 장시간 전처리 및 모델가스의 흐름으로 정상상태에 도달 한 후 수행하였으며, 또한 피독실험도 모델가스에 황화수소를 첨가하여 3시간 간격으로 측정하므로써 황산화물에 의한 피독특성을 규명하였다. 이때 황화수소의 농도는 PID(photo-ionization-detector, VICI valco instrument Co. LTD.)를 이용하여 측정하였다.

촉매의 활성능과 피독특성을 실험하기 위하여 메탄,

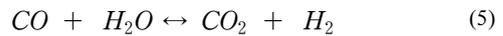
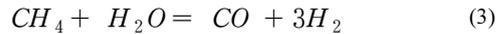
공기, 황화수소 표준가스를 이용하여 모델반응물(CH₄ 1,000ppm+Air / CH₄ 500ppm+Air / CH₄ 1,000ppm+Air+ water 1.4% / CH₄ 1,000ppm+H₂S 200ppm+Air)의 조성으로 각각 만들어 촉매층에 공급하여 공급된 반응물의 전환율로써 촉매의 활성능과 황화합물에 의한 피독특성을 시험하였다. 반응시 물과 촉매 활성점에서 선택성을 보기 위하여 주입공기에 수분을 포화시켜 공급하므로써 수분에 의한 영향을 고찰하였다.

2.4 메탄산화반응 메커니즘

촉매를 이용한 메탄의 연소는 귀금속 촉매의 경우 대부분이 550 °C이하에서 완전한 산화가 진행되며, 본 연구의 전이금속 촉매의 표면에서 다음과 같이 식(1), 식(2)로 두 반응이 진행된다. 두 반응 중에서 주 반응은 메탄과 산소의 몰 비에 의하여 결정된다[5].



부반응으로 steam reforming인 식(3), 식(4) 반응이 진행될 수 있으며, 또한 식(5)인 water gas shift 반응도 진행된다[30].



식(2)와 같은 반응은 온도가 매우 높을 때에 진행될 수 있는 반응이다. 따라서 촉매층 분위기 온도는 사용한 시스템의 온도조건에서는 생성이 어려우나 반응이 진행되는 촉매의 표면온도는 550 °C 보다 높게 유지된다. 따라서 산소의 농도가 충분한 조건에서 식(2)와 같은 반응의 진행이 용이하며 이는 메탄에 비해서 산소의 몰비가 높을 때 발생빈도는 더욱 증가된다[6, 7]. 또한 steam reforming 반응 역시 흡열반응(ΔH₂₉₅ = 206.1kJ/mol)으로 진행이 어려우나 메탄 연소시 발열량이 충분하므로 발생 가능하다. 따라서 물질전달 및 열전달이 반응속도에 영향을 미치지 않는 light-off(T₅₀) 온도 이하에서 산소와 메탄의 반응속도는 메탄 농도에 대하여 대부분의 연구결과와 1차 반응이며, 산소의 농도에 대해서는 촉매 및 온도범위에 따라서 반응차수가 0.5 ~ 1.0로 다양하다.

또한 산화 활성화 에너지 역시 조사된 온도범위와 촉매에 따라서 다양하게 나타나며 다른 물질의 산화 활성화 에너지보다 매우 높다.

메탄은 귀금속의 표면에 흡착될 때 수소 원자가 제거되는 분해반응이 진행되어 메틸 또는 메틸렌 라디칼이 형성된다. 생성된 라디칼은 흡착된 산소와 반응하여 CO₂와 H₂O가 생성되거나 또는 formaldehyde가 생성된다. 촉매상의 formaldehyde는 HCHO의 형태로 탈착되거나 일산화탄소와 수소원자로 분해되어 흡착상태가 유지되며 이들은 흡착된 산소와 반응하여 CO₂와 H₂O를 형성하게 된다. 이러한 반응들은 산소와 메탄의 조성에 의하여 결정된다. 반응이 진행될 때 formaldehyde의 배출은 극 미량이므로 생성된 후 촉매의 표면에서 탈착되는 것보다 CO(a), H(a)의 형태로 분해과정이 매우 신속하다[8, 9].

3. 결과 및 고찰

3.1 조촉매에 따른 활성화

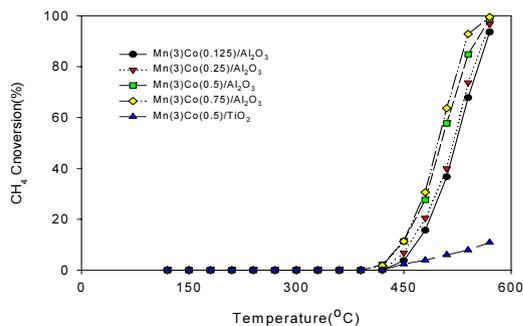
메탄에 대한 산화 특성을 고찰하기 위하여 모델가스로 메탄을 사용하여 메탄의 산화를 연구하였다. 메탄에 대한 활성능을 담체 및 조촉매의 종류와 함침량에 대하여 실험하여 그림 2, 그림 3, 그림 4에 각각 나타내었다. 그림에 표기된 촉매의 담지된 금속 양은 괄호안의 숫자로 표기하였으며, 담지체인 알루미늄 질량대비 질량 %로 나타내었다.

본 연구에서는 다양한 산화를 지니고 있으며, 저온 활성이 우수한 망간을 조촉매로 선정하여 실험을 수행하였다. 조촉매로는 활성능은 낮으나 황화합물에 대한 내피독성이 우수한 n형 전이금속인 Ni, Co를 대상으로 수행하였으며, 이전의 결과(6)와 비교 평가를 하였다. 메탄은 탄화수소류 중에서 가장 높은 인화점을 가지고 있으며 높은 구조적 안정성으로 인하여 촉매 연소시에도 가장 높은 활성온도를 나타내는 물질이다. 따라서 메탄에 대한 활성능을 나타내는 온도 이하에서 대부분의 휘발성유기 화합물 및 탄화수소류는 연소가 일어나므로 다양한 물질의 산화처리를 명구하기 위한 기준물질로는 적합하다 할 수 있다. 메탄 산화 실험조건은 촉매는 0.1 cc, 공간속도 10,000hr⁻¹, 메탄농도 1,000ppm인 조건에서 동일하게 실험을 수행하였으며, 메탄의 농도 측정은 G.C.(HP 6890N, Carrier gas : He, Dector : FID, Column : Gasflow 30 m, Oven Temp.: 50℃)를 사용하였다.

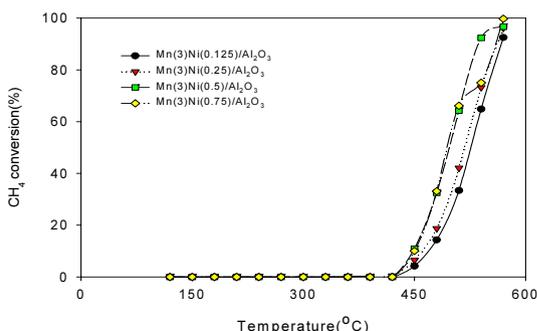
실험은 400℃까지 1℃/min으로 승온하고 4시간을 유

지하여 촉매에 흡착되어 있는 불순물 및 수분을 제거하고, 실험온도로 2시간에 걸쳐 조절한 후 메탄을 공급하고 공급후 3시간 후 충분히 반응 전환율이 정상상태에 도달한 후 3번을 측정하여 평균값을 사용하였다.

티타니아 담체와 지르코니아 담체가 황화합물에 대한 내피독성이 활성알루미나 보다 우수하므로 담지체의 영향을 실험하여 그림 2, 그림 3, 그림 4에 각각 나타내었다. 지르코니아의 경우 활성능이 매우 낮으므로 비교 대상에서 제외하였다. 그림 2에 의하면 알루미나 담체와 티타니아 담체를 사용한 경우 티타니아 담체에서는 매우 낮은 활성을 나타내고 있다. 이는 알루미나 담체에 비하여 티타니아 담체의 표면적이 매우 작으므로 인하여, 암모니아에 대하여 상대적으로 활성화에너지가 상대적으로 매우 크고 반응속도가 느린 메탄의 반응 특성에 의하여 나타난 결과이다. 이와 같이 낮은 반응 전환율은 조촉매의 함침량에 관계 없이 나타나고 있다. 그림에서 조촉매인 Co의 함침량이 0.75 wt.%인 경우가 활성능이 높게 나타나고 있다. 이는 조촉매의 사용에 따라 흡착점에서 반응 활성화에너지의 감소에 의한 것으로서 망간 조촉매에 대한 결과가 다른 전이금속을 사용한 경우보다 메탄의 산화력이 높게 나타나고 있다. 이와 동일한 결과는 Ni를 조촉매로 사용한 그림 3 결과에도 동일하게 나타나고 있다.



[그림 2] 망간촉매의 Co 첨가에 따른 메탄 활성능



[그림 3] 망간촉매의 Ni 첨가에 따른 메탄 활성능

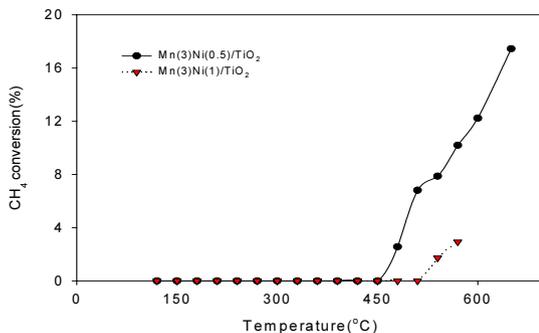
메탄의 산화반응의 경우 함침량 증가에 따라 저온 활성능의 증가가 확연하게 나타나고 있으며 이는 조촉매로 Co를 사용한 결과와 동일하다. 이러한 특성은 [표 2]의 메탄에 대한 T₅₀과 T₉₀의 자료로 확인할 수 있다. T₅₀과 T₉₀은 촉매에 의하여 반응물이 50% 전환율을 나타내는 온도이며, T₉₀의 경우 90%의 전환율을 나타내는 온도이다. 따라서 온도에 대한 활성능을 비교할 경우 활성화에너지와는 달리 직접적인 비교가 이루어질 수 있는 척도로 사용될 수 있다.

티타니아를 사용한 경우 반응성이 매우 낮으며, 촉매에 의하여 산화반응온도의 저감이 촉매를 사용하지 않은 온도와 차이가 없으므로 나타내지 않았다.

담체에 의한 영향은 그림 4의 티타니아를 사용한 경우와 비교하면 조촉매로 Co를 사용한 경우와 동일하게 티타니아를 사용한 경우 매우 낮은 전환율을 나타내고 있다.

[표 2] 전이금속 복합촉매 메탄 50%, 90% 전환온도

촉매명	T ₅₀ (CH ₄ , °C)	T ₉₀ (CH ₄ , °C)
Mn(5)/Al ₂ O ₃	494	546
Mn(4)Co(1)/Al ₂ O ₃	473	531
Mn(3)Co(2)/Al ₂ O ₃	476	535
Mn(2)Co(3)/Al ₂ O ₃	468	528
Mn(1)Co(4)/Al ₂ O ₃	478	540
Co(5)/Al ₂ O ₃	456	533
Mn(3)Co(0.125)/Al ₂ O ₃	523	566
Mn(3)Co(0.25)/Al ₂ O ₃	519	561
Mn(3)Co(0.5)/Al ₂ O ₃	502	551
Mn(3)Co(0.75)/Al ₂ O ₃	498	537
Mn(3)Ni(0.125)/Al ₂ O ₃	526	567
Mn(3)Ni(0.25)/Al ₂ O ₃	518	562
Mn(3)Ni(0.5)/Al ₂ O ₃	497	538
Mn(3)Ni(0.75)/Al ₂ O ₃	495	553

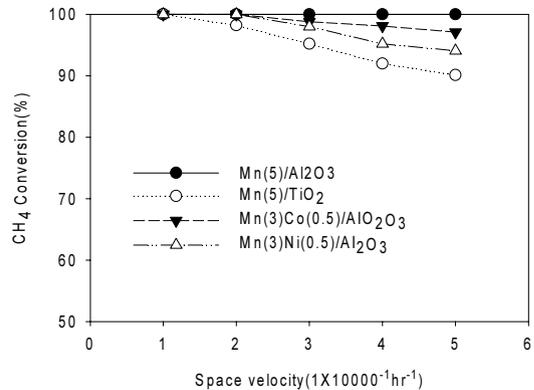


[그림 4] 망간촉매 Ni 첨가에 따른 메탄 활성능(TiO₂ 담체).

3.1 공간속도 및 담지량의 영향

메탄에 대한 공간속도의 영향을 그림 5에 나타내었다. 그림 5는 공급되는 메탄의 농도는 1,000 ppm(air balance)에서 일정하게 유지하였고 반응온도 600°C에서 공간속도는 10,000~50,000 hr⁻¹사이에서 변화시키며 실험한 결과이다.

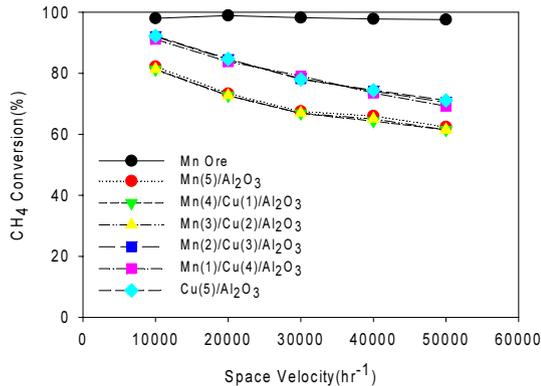
전반적으로 반응속도가 물질전달속도에 비해 매우 크기 때문에 공간속도에 의한 영향이 그다지 크게 나타나지 않을 것으로 예상되었다. 그러나 실험범위에서 공간속도가 증가함에 따라 메탄에 대한 전환율이 감소함을 나타내고 있어, 공간속도에 의한 영향이 30,000 hr⁻¹ 이상에서 상당히 크게 나타남을 알 수 있다. 티타니아의 경우 비표면적이 작으므로 그 영향이 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 앞에서 예측한 바와 같이 티타니아의 경우는 반응활성온도는 낮아지고 있으나, 공간속도의 영향을 고찰한 결과 낮은 반응성을 지니고 있음을 알 수 있었다. 또한 타 금속의 경우 표3의 결과와 같이 낮은 활성화에너지를 나타내지만 공간속도의 영향에서는 Ni와 Co의 조촉매가 가장 우수하게 나타났다.



[그림 5] 촉매 및 담체에 따른 메탄 산화의 공간속도 영향 (600°C).

촉매의 활성은 포함된 금속함량에 따라서 영향을 받을 수 있다[6]. 따라서 망간과 전이금속의 함침량에 따른 영향을 고찰하기 위하여 망간과 구리의 함량을 5 wt.%로 유지한 상태에서 제조된 촉매의 공간속도 영향을 그림 6(6)에 나타내었다. 두 전이금속의 비율이 유사한 경우가 높은 전환율을 나타내었다. 전환율에 대한 비교를 장 등의 실험결과를 표 3에 나타내었으며, 이 또한 담지량에 대한 실험을 담지량 변수를 2 wt.%, 5 wt.% 및 5 wt.%씩 증가하면서 20 wt.%까지 실험을 수행하였다. 5 wt.%

이상에서는 동일한 전환율을 나타내고 있으며, 저온 활성이 15 wt.% 까지 약간 증가함을 알 수 있으며, 20 wt.%에서는 오히려 감소하는 것으로 나타나 있다. 이는 담지량이 커짐에 따라 촉매의 분산도가 낮아져 비표면적이 감소되어 나타나는 현상으로 사료된다.



[그림 6] 촉매 및 담체에 따른 메탄 산화의 공간속도 영향 (600°C)(10).

[표 3] 전이금속 복합촉매의 메탄에 T₅₀, T₉₀(°C)(10)

Catalysts	CH ₄	
	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Mn(5)/Al ₂ O ₃	494.62	545.94
Mn(4)Cu(1)/Al ₂ O ₃	467.15	520.66
Mn(3)Cu(2)/Al ₂ O ₃	487.99	539.76
Mn(2)Cu(3)/Al ₂ O ₃	465.61	516.10
Mn(1)Cu(4)/Al ₂ O ₃	470.00	523.30
Cu(5)/Al ₂ O ₃	467.29	520.00
Mn(3)Fe(2)/Al ₂ O ₃	488.97	539.32
Mn(2)Fe(3)/Al ₂ O ₃	507.33	548.42
Mn(1)Fe(4)/Al ₂ O ₃	502.42	542.91
Fe(5)/Al ₂ O ₃	515.87	543.73
Mn Ore	409.19	473.21

[표 4] 전이금속 복합촉매의 메탄에 활성화에너지

Catalysts	E (kJ/gmol)
Mn(5)/Al ₂ O ₃	134.05
Mn(4) Co(1)/Al ₂ O ₃	191.59
Mn(3) Co(2)/Al ₂ O ₃	181.45
Mn(2) Co(3)/Al ₂ O ₃	168.23
Mn(1) Co(4)/Al ₂ O ₃	145.29
Co(5)/Al ₂ O ₃	126.16
Mn Ore	133.50

3.2 황화합물에 의한 피독특성

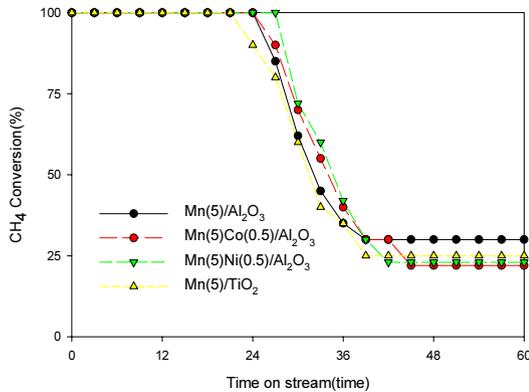
귀금속 촉매의 사용으로는 내피독성이 부여되나 현재 까지 보고된 바에 의하면 전이금속촉매의 경우 내피독성은 전혀 가지지 못하는 것으로 되어있다. 따라서 수명을 측정하여 본 연구에서 연구된 전이금속 촉매의 사용 가능성을 제시하기 위하여 황화합물에 대한 내피독성을 측정하였다. 또한 황화합물에 의하여 피독 이후에도 일부 활성을 지니고 있는 경우 다양한 용도의 사용이 가능하므로 이에 대한 실험을 수행하였다. 담체의 경우 일반적으로 사용되는 γ -Al₂O₃의 경우 TiO₂, ZrO₂ 담체에 비하여 내피독성이 떨어진다[6, 11-15].

본 연구에서 선별된 MnO₂, Mn₂O₃ 및 NMO 촉매의 경우는 황화수소 200ppm에서 약 24시간 정도의 수명을 나타내고 있으며, 조촉매의 첨가에 의하여 피독현상이 완화되고 있다. 황화합물에 대한 내구성의 결과는 그림 7에 표기되어 있다. 그림은 촉매 0.1g, 공간속도 10,000 hr⁻¹, 황화수소 200 ppm, 메탄 10,000 ppm(air balance)인 조건에서 메탄에 대한 전환율을 시간에 대하여 나타낸 그림이다.

전이금속촉매 표면에서 황화합물의 유입시 산화촉매의 격자 산소와 결합하여 SO₂를 생성하며 생성된 SO₂가 O₂와 반응하여 SO₃로 된 후 촉매의 성분 중의 하나와 반응 또는 흡착하여 sulfation 화합물을 형성한다. 따라서 sulfation된 촉매는 활성을 잃게 된다. 그림 7에서 조촉매의 첨가에 따라 내피독성의 약간의 증가를 나타내며 이는 n형금속의 첨가에 따라 생성된 SO₂가 촉매표면과의 반응율을 지연시키는 것으로 해석되며, 이와 같은 작용에 의한 황화합물에 대한 조촉매첨가에 의한 내구성의 증진은 매우 미미하게 나타났다. 또한 티타니아 담체의 사용에서도 일부의 결과에서는 알루미늄보다 내구성이 나쁘게 나타났으며, 이는 전이금속을 사용하고 티타니아 담체의 표면적이 작으므로 인하여 오히려 활성점이 작아지므로 황화반응의 반응양론 비에 의한 것으로 해석된다. 이러한 결과는 NMO에서도 나타났다.

또한 본 연구의 주촉매인 망간산화물의 산화(MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄)에 따라서 sulfation 실험 결과 400°C 근처에서 Mn₂O₃ > MnO₂ > Mn₃O₄의 순서로 sulfation rate가 감소하였으며, 고온으로 갈수록 sulfation rate가 증가함을 확인하였다. 특히 MnO₂의 경우 MnSO₄의 형태로 sulfation 되며 450°C에서의 sulfation rate가 350°C에 비해 5배정도 더 큼을 확인하였고, sulfation온도에 따른 촉매 활성의 저하는 sulfation degree차에 의한 것이며, MnSO₄의 메탄 산화능이 일부 존재함을 알 수 있었다.

이상의 황산화물의 피독실험 결과 본 연구에서는 최종적으로 망간에 조촉매의 첨가에 의한 내피독성의 향상은 공정의 복잡성과 비용면에서 망간의 단독 사용보다 낮게 나타나고 있으며, 담체의 경우도 전이금속이 황화합물과 황화반응을 유발하므로 고분산인 알루미늄 담체가 더 유리하게 나타났다. 따라서 본 연구에서는 전이금속의 경우 최종적으로 저온활성, 질소의 선택도, 제조비용 등을 종합적으로 검토한다면 조촉매의 사용없이 Mn(5)/Al₂O₃를 최적의 조성으로 도출할 수도 있다.



[그림 7] 전이금속촉매 조성에 대한 내구성 실험(실험조건 : GHSV=10,000hr⁻¹, CH₄ 1,000ppm, H₂S 200ppm, 반응온도 350℃)

4. 결론

전이금속계열 Mn계 촉매에 대한 활성능과 황화합물에 대한 피독특성을 실험 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 활성알루미늄에 망간촉매를 주촉매로 사용하고, 조촉매로는 Co, Ni를 사용한 경우 활성능과 황화합물에 대한 내피독성이 가장 우수하게 나타났다.
2. 망간의 함침량은 5 wt.%에서 가장 우수하였으며, Co, Ni 조촉매를 1 wt.% 이하로 첨가한 경우 활성화에너지와 T₅₀은 증가하나 상대적 저온활성능 증진과 공간속도의 영향이 작게 나타나며, 10 %의 수명연장을 나타내었다.
3. Mn(5)/γ-Al₂O₃, Mn-Ni/γ-Al₂O₃의 촉매에 대하여 황화수소 100ppm, 10,000hr⁻¹에서 50시간 정도의 수명을 나타내고 있다. 이러한 피독 특성은 실제 1ppm 이하로 존재하는 사용처에서 3년 이상의 수명을 나타낼 것으로 예측할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Deutschmann, O.; Behrendt, F.; Warnatz, J. *Catal. Today*, 21, 461, 1994.
- [2] Vesper, G.; Frauhammer, J.; Schmidt, L. D.; Eigenberger, G. *Stud.Surf. Sci. Catal.*, 109, 273, 1997.
- [3] Lapisardi, G.; Urfels, L.; Gélín, P.; Primet, M.; Kaddouri, A.; Garbowski, E.; Toppi, S.; Tena, E. *Catal. Today*, 117, 564, 2006.
- [4] Bonarowska, M.; Karpiński, Z. *Catal. Today*, 137, 498, 2008.
- [5] C. Serre, F. Garin, G. Belot and G. Maire, *J. Catal.*, 141, 9, 1993.
- [6] U.S. Patent 5759948, June, 2, 1998.
- [7] D. L. Trimm and D.W. Lam, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1405, 1980.
- [8] M. P. Lapinski, G. G. Silver, J. G. Ekerdt and R. W. Mcvabe, *J. Catal.*, 105, 258, 1987.
- [8] J. Miwa, K. Awano and Y. Murakami, *Appl. Catal.*, 7, 315, 1983.
- [9] 장현태의 4인, *자연과학연구논문집*, Vol. 4, pp.43 ~ 48, 2002.
- [10] J. B Lefers and P. Lodder, *Eur. Patent* 427344, 1991.
- [11] Choudhary, T. V.; Banerjee, S.; Choudhary, V. R. *Appl. Catal. A: Gen.* 234, 1, 2002.
- [12] Gélín, P.; Primet, M. *Appl. Catal. B: Environ.* 39, 1, 2002.
- [13] Gélín, P.; Urfels, L.; Primet, M.; Tena, E. *Catal. Today* 83, 45, 2003.
- [14] Burch, R.; Urbano, F. J. *Appl. Catal. A: Gen.* 124, 121, 1995.

장현태(Hyun-Tae Jang)

[정회원]



- 1986년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1991년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1996년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공학과 교수

<관심분야>
흡착, 유동층반응

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>

폐기물 가스화 및 열분해