

화재대피용 방독마스크 정화통용 코발트 촉매의 저온산화반응 효율

박재만 · 김덕기 · 신재호* · 신창섭

충북대학교 안전공학과 · 충북대학교 화학공학과*

1. 서 론

국내에서 사용되고 있는 대부분의 화재대피용 방독마스크 정화통은 외국에서 고가에 수입되고 있거나, 국내 제조사는 많은 기술을 외국에 의존하고 있다. 이들 정화통의 충전재는 일산화탄소(CO)를 제거하기 위해 망간(Mn), 구리(Cu)등을 활성탄에 담지시켜 제조한 촉매층과 SO₂, HCl 등의 유독가스를 제거하기 위한 제올라이트 등의 흡착층으로 구성되어있다. 그러나 이들 충전재중 CO 제거용 촉매는 상온에서 CO의 제거효율이 낮아 많은 양을 충전해야 하는 어려움이 있다.

Yao¹⁾는 배기가스 중의 일산화탄소 제거를 위한 연구에서 코발트를 전구물질로 알루미늄에 함침시켜 제조한 촉매의 경우 고온에서 일산화탄소 산화반응에 대해서 활성이 있음을 보고하였고, Jansson²⁾은 침전법으로 제조한 촉매를 통해 저온에서의 일산화탄소 산화반응 메커니즘에 대해 보고하였다.

본 연구에서는 화재대피용 방독마스크 정화통의 개발을 목적으로 상온에서 일산화탄소를 허용농도 이하로 제거할 수 있고, 제조가 간편하며 소형·경량인 정화통 개발을 이룰 수 있는 촉매에 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 0~20℃에서 촉매층을 통과하였다.

촉매의 제조는 일반적인 함침법인 incipient wetness 법을 사용하였고, 촉매의 담체로 사용된 γ -Al₂O₃(JRC-ALO-7)는 70~100 메쉬 입자 크기의 금속산화물로써, 600℃ 정도에서 알루미늄 겔을 소성하여 제조된 것이다. 코발트 전구체(Co(NO₃)₂·6H₂O)를 γ -Al₂O₃의 기공부피 만큼의 증류수에 용해한 뒤, 이 수용액을 γ -Al₂O₃에 담지시킨 후 이 흡착물을 상온에서 하루정도 숙성하여 건조시켰다. 담지된 코발트의 양은 5~20중량%가 되도록 사용하였고 2시간 가량 소성하여 일산화탄소 산화용 촉매를 제조하였다. 일산화탄소의 농도는 연소가스분석기(Quintox)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

3. 1 함침량의 변화에 따른 영향

귀금속의 경우 담지량은 1wt% 정도로 하여 촉매를 제조하나 금속 산화물 촉매의 경우는 이보다 높은 담지량을 필요로 한다. 그러나 금속 산화물의 담지량이 촉매의 성능과 반드시 비례하는 것은 아니며 담지량이 높은 경우 금속의 분산도가 떨어져서 촉매의 성능 저하를 유발하게 되기 때문에 적절한 담지량이 촉매의 성능을 좌우한다.

알루미나에 함침되는 코발트의 양을 변화시켰을 때의 촉매의 성능을 Fig. 1에 나타내었다. 400°C에서 일반공기로 두 시간 정도 소성시킨 후, 반응온도 5°C에서의 활성을 측정하였다. 코발트의 담지량을 5, 10, 15, 20 wt%로 변화시킨 결과 촉매의 성능면이나 경제적인 면을 고려할 때 10wt% 코발트 촉매가 가장 적절함을 알 수 있다. Fig. 2는 반응개시 후 30분에서의 일산화탄소 전환율을 금속의 담지량별로 구분하여 나타내었다.

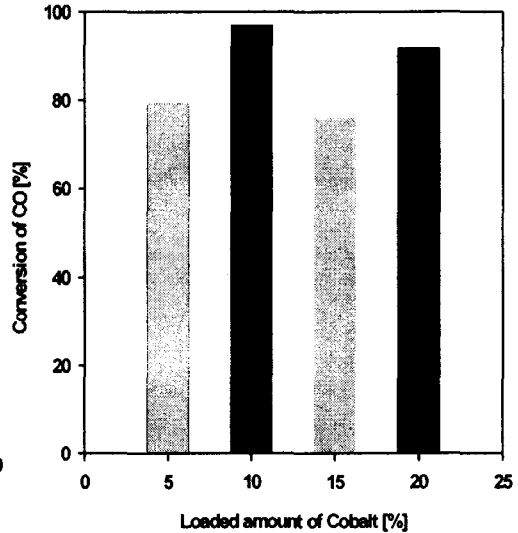
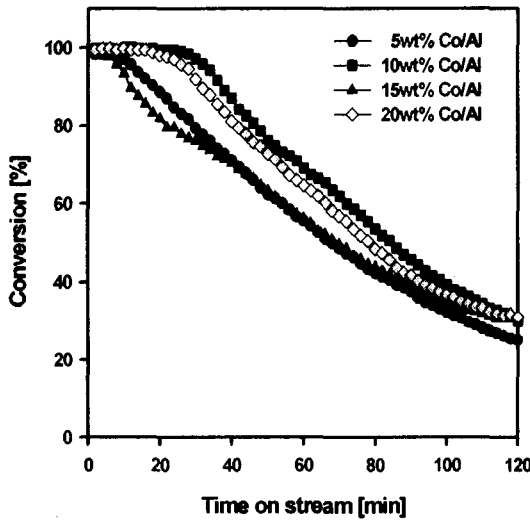


Fig. 1. Effect of calcination temperature on CO conversion. (Co-Al oxide catalyst, total flow : 300ml/min, temp. 5°C)

Fig. 2. Comparison of the CO conversion at 30 min with calcination temperature.

3. 2 소성온도의 영향

코발트를 알루미나에 함침시켜 제조한 촉매에 대해서 소성온도를 변화시켜 가며 일산화탄소 제거효율을 측정하였다. 문헌에 의하면 코발트 산화물 촉매가 200°C에서 Co_3O_4 형태로 전환되면서 이때부터 표면의 수분이 완전히 제거되고 표면 산소가 풍부해져 활성이 증가한다고 한다³⁾. 본 연구에서 200~500°C 범위에서 실험한 결과 200°C에서는 활성이 나타나지 않았고 350~400°C 온도범위에서 가장 좋은 활성을 나타냈다. 이 온도이상에서는 금속입자의 뭉침현상이 예상되며 비활성화의 원인이 된다. Fig. 3에 코발트-알루미나 촉매의 소성온도 변화에 따른 영향을 나타내었고 Fig. 4에 반응개시 후 30분에서의 일산화탄소 전환율을 소성온도 별로 구분하여 나타내었다.

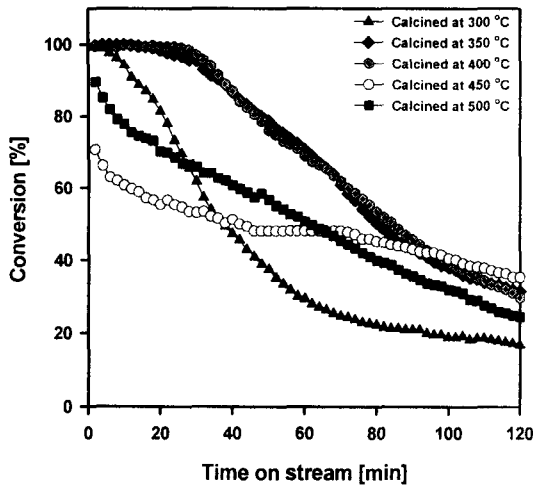


Fig. 3. Effect of loaded amount of cobalt on CO conversion. (Co-Al oxide catalyst, total flow : 300ml/min, temp. 5°C)

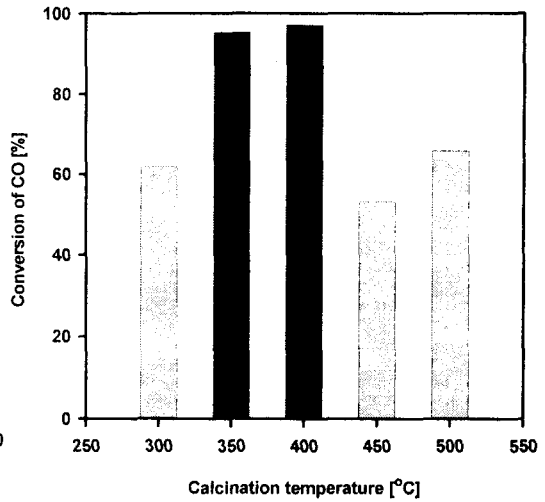


Fig. 4. Comparison of the CO conversion at 30 min with loaded amount of cobalt.

3. 3 촉매 담체의 영향

Fig. 5는 TiO₂(p-25 degusa)를 담체로 하여 제조한 촉매의 일산화탄소 전환율을 시간과의 그래프로 나타낸 것이다. 이 경우 알루미늄을 담체로 하여 제조한 촉매보다 활성이 현저히 떨어졌는데, TiO₂의 경우 담체와 금속 전구체의 상호작용이 알루미늄을 담체로 사용했을 때보다는 적게 일어나는 것으로 판단된다. Fig. 6은 활성탄에 코발트를 함침시켰을 때의 결과이다. 이 경우는 순수하게 코발트 자체만의 영향으로 담체가 활성물질을 분산 담지시키는 목적 외에는 활성점을 제공하지 않는 것으로 예상된다.

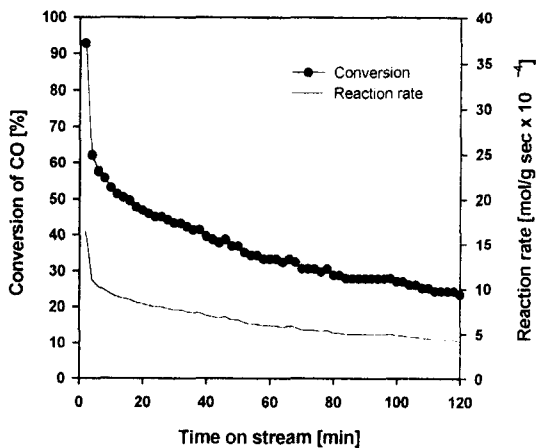


Fig. 5. CO conversion over Co-Ti oxide catalyst. (Calcined at 400°C, total flow : 100ml/min, temp. 25°C)

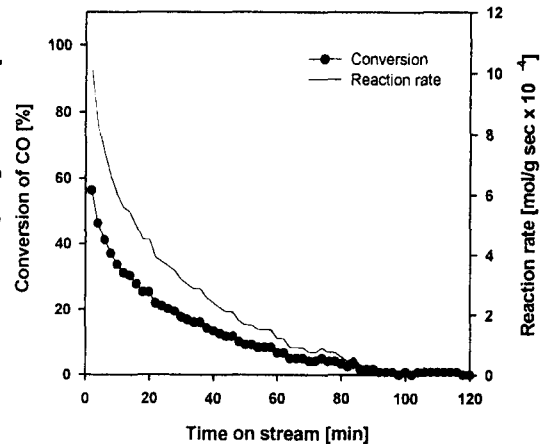


Fig. 6. CO conversion over Co-activated carbon. (Calcined at 250°C 3h, total flow : 100ml/min, temp. 25°C)

4. 결 론

화재대피용 방독마스크 정화통 개발을 위한 일산화탄소 산화반응 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전구물질로 코발트 산화물을 이용하여 알루미나에 함침시켜 제조한 촉매의 경우 코발트의 함침량을 변화시켜 제조한 결과, nominal content로 10wt%일 때 가장 좋은 활성을 나타냈다.
- 2) 촉매의 전처리 과정으로 200~500°C 온도범위에서 소성시켰을 때, 200°C에서 소성시킨 촉매의 경우 일산화탄소에 대해서 활성을 나타내지 않았고 350~400°C의 온도에서 소성시킨 촉매는 표면산소의 증가로 인해 활성이 증가하였다.
- 3) 촉매제조시 담체로 알루미나, 티타니아, 활성탄 등으로 변화시켜 제조한 결과, 코발트를 전구물질로 하여 함침법으로 제조한 촉매의 경우 $Al_2O_3 > TiO_2 > AC$ 순으로 활성의 증가를 보였고, 금속과 담체간의 상호결합 정도가 활성증대의 요인으로 예상되었다.

참고문헌

- 1) Yao, "The oxidation of Hydrocarbons and CO over metal oxides III. Co_3O_4 ", *J. Catal.* Vol. 33, pp. 108~122, 1974.
- 2) Jansson, "Low-Temperature CO oxidation over Co_3O_4/Al_2O_3 ", *J. Catal.* Vol. 194, pp. 55~60, 2000.
- 3) 박은덕, "촉매를 이용한 일산화탄소의 산화 반응", 석사학위논문, 포항공과대학교 대학원, 1997.