

## 저귀금속 LaSrNiCoO<sub>3</sub> 촉매에 의한 자동차 배기증의 일산화탄소의 산화반응에 관한 연구

### A Study on the Oxidation of Carbon Monoxide for Exhaust of Car Engine by the LaSrNiCoO<sub>3</sub> Low Noble Metal Catalyst

이근배 · 이석희<sup>1)</sup>

중앙대학교 공대

<sup>1)</sup> 부산산업대학

(원고접수 : 1990. 2. 28)

Keun-Bai Lee, Seock-Hee Lee<sup>1)</sup>

College of Engineering, Chung Ang University

<sup>1)</sup> Pusan College of Industry

(Received 28 February 1990)

#### Abstract

The oxidation of carbon monoxide on a catalyst, LaSrCoO<sub>3</sub> was investigated with a plug flow system. Kinetic quantities such as reaction-rate, reaction order and Arrhenius-parameters at various reactor temperature from 200°C to 300°C were determined. Also, the optimum condition for the oxidation of carbon monoxide with this catalyst was determined and are as follows.

Partial pressure of oxygen	; 428mmHg
Partial pressure of carbon monoxide	; 332mmHg
Mixed molar ratio of oxygen and Carbon monoxide	; 1.3 : 1
Total gas flow	; 224ml/min
Reaction temperature	; 340°C

The reaction kinetic equation at the optimum condition, temperature range from 200°C to 340°C, are as follow.

$$v = Ae^{6.5Kcal/RT} [CO]^{0.93-0.98} [O_2]^{0.42-0.50}$$

In addition to this, numerical calculation were performed to evaluate the mass and heat transfer effect on this system.

#### 1. 서 론

산업의 급속한 발달과 자동차가 대중교통 수단으로서 급증하게 됨으로서 에너지 소비가 늘

고 이에 따른 탄화수소가 원료인 휘발유, 경유 등을 연소시킬 때 발생하는 일산화탄소의 문제는 대기오염이라는 커다란 사회문제로 대두되고 있다. 따라서 이러한 유독가스인 일산화탄소를 제거키 위한 방법이 절실히 요구된다. 일

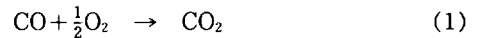
산화탄소의 제거방법은 수성가스에 의한 제거 방법<sup>1)</sup>, 연소조건의 개선에 의한 방법, 촉매를 이용한 전위제거 방법 등이 있으나 자동차 배기가스중의 일산화탄소의 제거 방법으로는 촉매에 의한 방법이 제일 좋은 방법으로 되어 있다<sup>2)</sup>. 현재 자동차에 정착 실용화되고 있는 촉매는 Pt, Pd 및 Rh 등의 귀금속 삼원촉매인데<sup>3)</sup>, 이것은 고가이고 또 자원면에서도 부족하다는 결점을 갖고 있기 때문에 보다 경제적이고 자원이 풍부한 저 귀금속촉매의 개발이 무엇보다 절실히 요구되는 것이며 특히 자동차 배기가스 정화용 촉매로서는 일산화탄소의 제거 뿐만 아니라 CH 및 NO<sub>x</sub>의 제거 문제도 동시에 고려한 촉매를 선택하여야만 되는 것이며 아울러 촉매의 특성중에서 내피독성, 내피열성 등의 특징이 우수하여야만 되는 것이다. 이와같은 촉매로서는 Perovskite형 촉매<sup>2,3)</sup>밖에 없다. 따라서 본 연구는 Perovskite형 촉매중에서 예비 실험결과 우수하다고 판명된 LaSrNiCoO<sub>3</sub> 촉매를 채택하여 일산화탄소의 산화반응에 대하여 연구 검토를 한 것이다. 촉매를 이용한 일산화탄소의 산화반응에 대한 연구로는 Langmuir의 백금 촉매를 사용한 연구<sup>4)</sup>를 위시하여 Kobayashi의 크롬 촉매를 사용한 연구<sup>5)</sup>, Kabel의 산화코발트 촉매를 사용한 연구<sup>6,7,8)</sup>, Brooks의 산화망간 촉매를 사용한 연구<sup>9,10)</sup>, Kummer의 산화니켈 촉매를 사용한 연구<sup>11-16)</sup>, Thomas의 산화구리 촉매를 사용한 연구<sup>17,18)</sup>, Libby의 LaCoO<sub>3</sub>계 화합물의 CO산화 촉매능에 관한 연구<sup>22,23)</sup>, Yao 등의 Mn과 Co가 포함된 Perovskite형 촉매에 의한 CO의 산화반응에 관한 연구<sup>24)</sup>, Voorhoeve 등의 LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 등이 CO의 산화반응에 관한 연구<sup>25)</sup> 등 각종 촉매를 이용한 연구가 진행되어 왔다. 이상과 같은 연구를 종합하여 보면 귀금속류의 촉매인 Pt, Pd 등은 내피독성, 내마모성, 내충격성, 내열성 등이 강하므로 일산화탄소의 산화반응에 매우 효율적인 것으로 알려져 있지만 경제적인 면에서는 실용화하는데 문제점을 가지고 있다<sup>19)</sup>. 이에 비하여 저귀금속류 촉매인 Ni, Co, Mn 등 3d 전위원소 금속들은 일산화탄소의 산화반응에 귀금속 촉매와 비길만큼 효율적인 면과 경제적인 면에서 활성적

인 촉매로 알려져 있다. 따라서 본 연구의 초점인 자동차 배기가스중의 일산화탄소의 제거 문제를 경제적인 면과 효율적인 면을 고려하여 LaSrNiCoO<sub>3</sub> 촉매를 사용하였을 때의 촉매의량, 산소와 일산화탄소의 혼합비, 반응온도, 산소의 량, 일산화탄소의 량 등의 상관관계를 연구하여 이것을 반응속도론적으로 해석하여 보았고 이것을 토대로 하여 반응속도 이외의 열 및 물질이동의 영향을 측정하여 보기 위해서 기체, 고체경막내의 물질 및 열이동 사항과 촉매 세공내의 물질이동 사항을 Data Simulation해 본 것이다.

## 2. 이 론

### 2.1 반응 속도시

일산화탄소의 산화반응을 총괄적으로 표시하면 다음과 같다.



그런데 본 반응에서 반응속도에 영향을 미치는 인자들을 표시하면

$$\begin{aligned} V &= \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = K \text{Pco}^x \text{Po}_2^y \text{Pcat}^z \\ &= k [\text{CO}]^x [\text{O}_2]^y [\text{cat}]^z \end{aligned} \quad (2)$$

로 된다.

여기서 촉매를 일정하게 하면

$$V = K' \text{Pco}^x \text{Po}_2^y = k' [\text{CO}]^x [\text{O}_2]^y \quad (3)$$

로 쓸 수 있다.

또한 산소의 분압과 온도를 고정시키면

$$V = K'' \text{Pco}^x = k'' [\text{CO}]^x \quad (4)$$

이 되고 여기서  $K'' = K' \text{Po}_2^y$ ,  $k'' = k' [\text{O}_2]^y$ 이다. 양변에 Ln을 취하면

$$\begin{aligned} \text{Ln } V &= \text{Ln } K'' + x \text{Ln } \text{Pco} \\ &= \text{Ln } k'' + x \text{Ln } [\text{CO}] \end{aligned} \quad (5)$$

이 된다.

일산화탄소의 분압과 온도를 고정시키면

$$V = K''' \text{Po}_2^y = k''' [\text{O}_2]^y \quad (6)$$

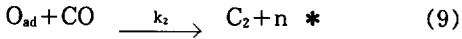
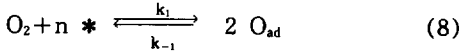
이 되고 여기서  $K''' = K' P_{CO}^x$ ,  $k''' = k'$  으로 진행될 때에는 다음 식으로 쓰여진다.  $[CO]^x$ 이다.

양변에 대수를 취하면

$$\begin{aligned} \ln V &= \ln K''' + Y \ln P_{O_2} \\ &= \ln k''' + y \ln [O_2] \end{aligned} \quad (7)$$

이 된다.

또 일산화탄소의 산화반응을 중간 물질로서 활성화된 산소를 경유하는 추차반응으로 가정하면 반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



단 여기서 \*는 활성화 분자를 뜻한다.

이것을 다시 상기식을 사용해서 일산화탄소의 생성 속도식으로 표시하면

$$V = \frac{d(CO_2)}{dt} = k_2 [O_{ad}] P_{CO} = k_2' \theta P_{CO} \quad (10)$$

로 된다. 단 여기서  $\theta$ 는 산소로 흡착된 분자로 피복된 흡착점의 비율을 말한다. 또 평형상태에서는 이 비율의 변화는 없으므로 활성화된 산소의 생성 속도식은

$$\begin{aligned} \frac{d[O_{ad}]}{dt} &= \frac{1}{2} k_1 P_{O_2} [*]^{n-k_{-1}} \cdot \\ [O_{ad}]^2 - k_2 [O_{ad}] P_{CO} &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

또는

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \frac{1}{2} k_1' P_{O_2} (1-\theta)^{n-k_{-1}} \theta^2 - k_2 \theta \cdot \\ P_{CO} &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

로 된다.

### 2.2 촉매 세공내의 물질이동의 영향

총괄 반응속도에 미치는 세공내 물질이동의 영향은 촉매유효계수  $y$ 를 나타내는 식

$$\eta = \frac{\text{실제의 반응속도}}{\text{입자내부에서도 외부표면과 동일조건이라 가정했을 때의 이상적인 반응속도}} \quad (13)$$

로 쓸 수 있다. 이제 체적이  $V_p$ , 촉매의 외부표면적이  $S_p$ 일 때의 다공성 촉매내에서  $n$ 차 반응

$$\eta = \frac{1}{\phi_r} \left[ \frac{1}{\tan 30\phi_r} - \frac{1}{r} \right] \quad (14)$$

상기 식에서  $\phi_r$ 는 변수 Thiele 수[-]로서 다음 식으로 쓰여진다.

$$\phi_r = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{n+2}{2} \cdot \frac{\rho_p K C_{A0}^{n-1}}{D_e}} \quad (15)$$

### 2.3 기체-촉매 경막내의 물질 및 열이동의 영향

1) 물질 이동

기체와 촉매 표면사이의 물질이동속도는 단위체적용 기준으로 해서 다음과 같이 표시된다.

$$N_A = ka(C_A - C_{AS}) = k_G a(P_A - P_{AS}) \quad (16)$$

촉매 1g당의 표면적  $a$ 는

$$a = 6(1-\epsilon)/d_p \quad (17)$$

Chilton, Colburn(1934)에 의해서 제안된 물질이동의  $j_D$ 인자의 식은

$$\begin{aligned} j_D &= \frac{\bar{k}}{u} \left[ \frac{\mu}{\rho D} \right]^{2/3} = \frac{K_G P}{G_w} \left[ \frac{\mu}{\rho D} \right]^{2/3} \\ &= (Sh) (Re_p)^{-1} (Sc)^{-1/3} \end{aligned} \quad (18)$$

보다 간단한 식으로 나타내면

$$Re_p > 350 \text{ 일 때 } j_D = 0.989 (Re_p)^{-0.41} \quad (19)$$

$$Re_p < 350 \text{ 일 때 } j_D = 1.82 (Re_p)^{-0.51} \quad (20)$$

2) 열 이동

촉매-기체간의 열이동식도 물질이동식과 같은 식으로 쓰면 다음 식으로 나타낸다.

$$q = ha(T_s - T) \quad (21)$$

열이동의  $j_H$ 인자를 식으로 나타내면

$$\begin{aligned} j_H &= \frac{h}{C_p G} \left[ \frac{C_p \mu}{k} \right]^{2/3} \\ &= (Nu) (Re_p)^{-1} (Pr)^{-1/3} \end{aligned} \quad (22)$$

3) 경막확산과 화학반응

촉매 입자층 사이를 기체가 흘러 반응성분인 일산화탄소가 촉매 표면에 확산해서 반응하는 때를 생각하자. 정상상태에서는 직렬과정이며

로 확산속도는 반응온도와 같아져서 다음의 관계가 성립된다.

$$ka(C_A - C_{AS}) = -r_A(C_{AS}, T_S) \quad (23)$$

똑같은 이유에서 정상상태에 있어서의 반응에 의한 반응열은 기체-촉매입자간의 대류전열에 의한 이동속도와 같아져서 다음식이 성립된다.

$$ha(T_S - T) = -r_A(C_{AS}, T_S)(-\Delta H) \quad (24)$$

#### 4) 화학반응과 격막저항

정상상태에서 기체의 반응성분이 촉매의 입자를 둘러싸는 기체의 경막 이동속도는 입자내에서의 반응속도와 같으므로 (23)식중의  $k$ 를  $J_D$ 로 치환해서  $(C_A - C_{AS}) = \Delta C_A$ 로 놓으면

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \frac{-r_A}{kaC_A} = \frac{-r_A}{auC_A} (j_D)^{-1} \left[ \frac{\mu}{\rho D} \right]^{2/3} \quad (25)$$

여기서  $\Delta C_A/C_A$ 는 경막확산저항을 나타낸다. 실험의 조작조건이 결정되면  $j_D$ 가 결정되고 반응속도의 실험치로부터  $\Delta C_A$ 를 알 수 있으므로 촉매 입자의 표면 농도  $C_{AS}$ 가 계산된다. 더욱  $j_D$  및  $S_c$ 수의 범위가 좁아서 1-1.65범위에 들면  $-r_A/au$ 값이  $\Delta C_A$ 의 근사값이 된다. 정상상태의 반응계에서 발열량은 경막을 통한 발열량과 같으므로 (24)식이 성립된다. 이 반응속도를 물질이동속도로 나타내면

$$ka(C_A - C_{AS})(-\Delta H) = ha(T_S - T) \quad (26)$$

$h$  및  $k$ 를  $j$ 인자를 사용해서 나타내어 정리하면

$$\Delta T = T_S - T = (C_A - C_{AS}) \frac{-\Delta H}{C_p \mu} \left[ \frac{C_p \mu / K}{\mu / \rho D} \right]^{2/3} \frac{j_D}{j_H} \quad (27)$$

즉  $\Delta C_A$ 값으로부터 촉매와 기체의 온도차  $\Delta T$ 가 계산된다. 대다수의 기체에서는  $Pr/Sc$ 의 비가 1에 가까우며  $j_D/j_H$ 의 값이  $Re_p$ 수의 넓은 범위에서 0.7이 되므로 상기식은 근사적으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$T_S - T = 0.7 \frac{-\Delta H}{C_p \mu} (C_A - C_{AS}) \quad (28)$$

상기 식중의  $(-\Delta H) C_A/C_p \rho$ 은 단열반응에 의한 온도상승  $(\Delta T)_{max}$ 에 해당되므로

$$T_S - T = 0.7(\Delta T)_{max} (C_A - C_{AS})/C_A \quad (29)$$

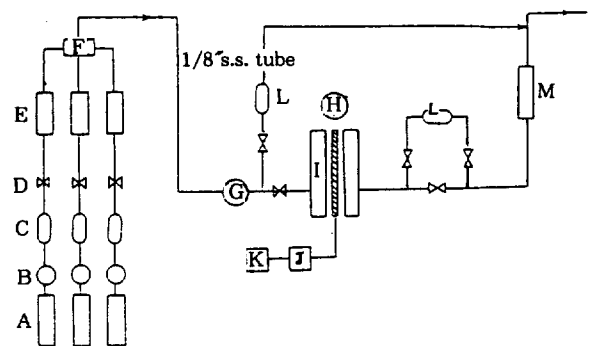
로 된다. 경막확산이 윤택하면  $C_{AS} \rightarrow 0$ 으로 되어서 경막내의 온도차를 단열온도상승  $(\Delta T)_{max}$ 의 70%로 된다. (28)식과 (29)식에서 알 수 있는 바와 같이 촉매입자의 표면적이 커지면  $\Delta C_A$ 가 작아지고 따라서  $\Delta T$ 도 작아진다. 즉 촉매입자의 크기가  $\Delta C_A$ 나  $\Delta T$ 에 상당한 영향을 줄을 알 수 있다.

## 3. 실험

### 3.1 시약 및 촉매의 제조

Lanthanum oxide는 일본의 Kanto Chem. Co.와 strontium nitrate와 cobalt nitrate는 Junsei Chem. Co.의 특급시약을 또 Nickel Nitrate는 Shinyo Pure Chem. Co.의 1급시약을 사용했으며 일산화탄소는 99.8%, 산소는 99.9%, 질소는 99.9%, 그리고 carrier gas인 헬륨은 99%의 일본 니혼사 제품을 사용했다.

또 본 실험에 사용된  $La_{1-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_3$  촉매들은 상기에서 언급한 일본의 각각의 회사 제품을  $La_{1-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_3$  각각의 소정량을 몰비로  $x$ 가 0, 0.02, 0.04, 0.06, 및 0.08이 되도록 정밀하게 취했고 또,  $y$ 가 0, 0.1, 0.2, 0.3 및 0.4가 되도록 정밀하게 칭량한 후 질산염 시약은 물에 용해했으며 lanthanum oxide을 95%에탄올에 녹여 수용액으로 해서 이 용액을 자기젓게



A : gas bomb      E : flowmeter      I : furnace  
B : regulator      F : mixing manifold      J : temp. controller  
C : dryer          G : pressure gauge      K : digital voltmeter  
D : needle valve    H : reactor            M : soap bubble flowmeter

Fig. 1. The schematic diagram of equipment.

(Magnetic stirrer)로 저어주면서 70°C 항온조에서 Aspirator로 진공으로 하여 수분을 증발시켜 금속염의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 막자사발로 충분히 갈아준 후 이를 전기로로 옮겨 서서히 승온시켜 400°C에서 1시간 열분해시켜 검은색의 고체상을 얻었고 이것을 다시 막자사발에서 미분쇄하여 균일하게 혼합시킨 후 자기도자기에 옮겨 전기로에 넣어 소성하였다. 소성조건은 공기중에서 5°C/min의 속도로 전기로를 승온시켜 880°C에서 24시간 유지한 후 노냉시킨 다음, 이를 다시 마노막자사발에서 미분쇄하여 균일하게 혼합시킨 후 자기도자기에 옮겨 전기로에 넣어 소성하였다. 소성조건은 공기중에서 5°C/min의 속도로 전기로를 승온시켜 880°C에서 24시간 유지한 후 노냉시킨 다음 원하는 조성의 복합산화물 시료를 얻었다. 또, 이것을 원하는 입자의 크기로 만들기 위해서 막자사발에서 적당히 분쇄한 후, differential analysis를 행하여 입자가 50mesh에서 325mesh까지의 여러가지 크기의 시료를 만들었고 이것을 건조기속에 넣어두고 사용하였다.

### 3.2 장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 즉 반응관은 내경 0.645cm, 길이 33cm인 곧은 석영관을 사용하였으며 이 반응관에 촉매 0.1g을 넣어 plug반응 형태로 반응할 수 있도록 하기 위하여 양단에 석면섬유로 막아서 사용하였다. 또 반응온도의 정확한 조절을 위하여 thermocouple이 촉매층에 가깝도록 정밀히 설치하였으며 교류전자계폐기와 슬라이다를 사용하여 온도를 정밀하게 조절하였다. 반응관 앞에 압력계를 부착하여 유체의 흐름에 역압이 걸리는지의 여부를 알 수 있도록 장치하였으며 시료의 분석은 반응전과 반응후의 시료를 채취하여 분석하였는데 정확을 기하도록 노력하였다. 또한 가스의 유속을 정확히 측정하기 위해서 미세조절밸브를 장치하여 측정하였으며 이 측정된 가스 유속의 보정을 하기 위하여 bubble soap flowmeter를 더 설치하여 사용하였다. 반응전과 반응후의 시료를 분석하기 위하여 열전도검출기가 부착된 Perkin Elmer사의

Sigma 2000가스크로마토그래프를 사용하였다. column packing material은 일본가스크로 주식회사의 W.G.-100mesh것을 사용하였으며 분석된 각 피크의 면적을 가스크로마토그래프에 연결된 Perkin Elmer사의 Sigma 15 data station으로 해석하였다.

가스크로마토그래프의 조작은 먼저 헬륨가스를 30ml/min의 속도로 100°C에서 8시간 보내어 column내의 불순물을 제거한 다음 촉매를 활성화시키기 위해 반응물인 일산화탄소와 산소의 혼합물을 30ml/min의 속도로 300°C에서 1시간 동안 보낸 후 자연냉각시켰다, 미세조절밸브를 조정하여 산소와 일산화탄소의 량을 상온에서 각각 측정하여 이 값을 컴퓨터로 처리하여 volumetric velocity의 값으로 구하였으며 이것을 다시 압력의 표시인 mmHg의 단위로 바꾸어 표시하였다. 이것은 앞으로의 촉착이론에 의한 논문 전개때의 편의를 위한 것이다. 모든 실험은 적어도 5회 반복한 실험을 통하여 얻은 결과를 소수 3째자리까지 측정하여 사사오입해서 소수 2째자리로 하여 정리하였으며 최소자승법에 의하여 통계처리한 후에 표시하였다.

### 4. 결과 및 고찰

본 연구는 본 실험에서 채택한 LaSrNiCoO<sub>3</sub> 촉매의 각각의 원소의 최적의 몰비 혼합비율을 결정하기 위해서 예비실험 결과 먼저 Ni와 Co의 가장 좋은 몰비인 La<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>촉매에서 가장 반응이 우수한 Sr의 최적의 첨가몰비를 알아보기 위한 실험을 행하였고 다음에 La와 Sr의 가장 좋은 몰비인 La<sub>0.96</sub>Sr<sub>0.04</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>촉매에서 Ni대 Co의 몰비의 가장 좋은 조건을 알아보기 위한 실험을 행하였다. 이렇게 해서 택한 가장 좋은 조성비인 La<sub>0.96</sub>Sr<sub>0.04</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 표면적과 세공용적 그리고 평균세공반경을 측정하여 촉매 특성을 알아내었고 이 촉매의 일정량을 사용하여 일산화탄소의 산화반응에 있어서 필연적으로 대두되는 일산화탄소의 분압과 산소의 분압의 관계를 측정하여 최적 조건하에서의 일산화탄소와 산소의 혼합비를 알아내었고 이 최적혼합비하에서 반응은

도에 관한 상관관계를 검토하여서 이것을 속도론적으로 검토 연구하여 보았고 이것을 기체-촉매경막내의 물질 및 열이동 사항과 촉매세공내의 물질이동 사항을 계산하여 보았고 컴퓨터로 data simulation하여 mono-graph를 작성하여 실험을 못한 부분의 예측을 가능하게 하는 조건표의 역할을 할 수 있도록 노력하였는데 그 결과는 다음과 같다.

#### 4.1 $La_{1-x}Sr_xNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 촉매의 최적 Sr 몰비

먼저 최적의  $La_{1-x}Sr_xNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$  촉매의 가장 반응이 우수한 Sr의 최적의 첨가 몰비를 알아내기 위해서 x를 0, 0.02, 0.04, 0.06 및 0.08로 변경하면서 실험하였다. 이때의 정조건은

사용촉매량 ; 0.1g(0.645cm × 1.8cm)  
 촉매입도 ; 325mesh  
 일산화탄소와 산소의 혼합 몰비 ; 1 : 1.3  
 일산화탄소의 압력 ; 332mmHg  
 산소의 압력 ; 428mmHg  
 질소의 압력 ; 30mmHg  
 원료가스의 유속 ; 224ml/min  
 반응 온도 ; 340°C

이었는데 x가 0일 때는 일산화탄소의 전화율이 85%이었으며, 0.02일 때는 92%, 0.04일 때는 98%, 0.06일 때는 95%, 0.08일 때는 91%를 보여서 x의 혼합비가 0.04일 때 가장 좋은 결과를 얻었다. 따라서 이하에서의 실험은 La대 Sr의몰비가 0.96 : 0.04인 촉매의 조성비 것을 택하기로 하였다.

#### 4.2 $La_{0.96}Sr_{0.04}Ni_{1-y}Co_yO_3$ 촉매의 최적 Co의 몰비

상기 4-1에서 정한 최적의  $La_{0.96}Sr_{0.04}Ni_{1-y}Co_yO_3$  촉매의 가장 반응이 우수한 Co의 최적의 첨가 몰비를 알아내기 위해서 y를 0, 0.1, 0.2, 0.3 및 0.4로 변경하면서 실험하였다. 이때의 정조건은 4-1때와 같았는데 이로부터 얻은 결과는 y가 0일 때는 일산화탄소의 전화율이 82%이었으며 0.1일 때는 86%, 0.2일 때는 99%, 0.3일 때는 94%, 0.4일 때는 82%를 보여서 y의 혼합비가 0.2일 때 가장 좋은 결과를 얻었다. 따라서 이하의 실험에서는 몰 조성비

가  $La_{0.96}Sr_{0.04}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 인 촉매만을 택해서 실험하기로 하였다.

#### 4.3 $La_{0.96}Sr_{0.04}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 촉매의 표면적

촉매의 표면적은 가스의 흡착량 및 촉매로서의 활성도에 크게 영향을 미친다. 촉매의 표면적은 클수록 좋은 것인데 세공의 내벽 또는 기공을 등에 의해서 형성되는 내표면에 대부분을 이룬다. 표준비점  $-198.5^{\circ}C$ 에 있어서의  $La_{0.96}Sr_{0.04}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_3$  촉매에 의한 질소의 흡착량을 질소가스의 분압을 달리하면서 측정하였다.

각각의 시료에 대해서 B.E.T.법을 적용하여 표면적과 입자의 직경을 계산하여본 결과는 다음 표 1과 같다.

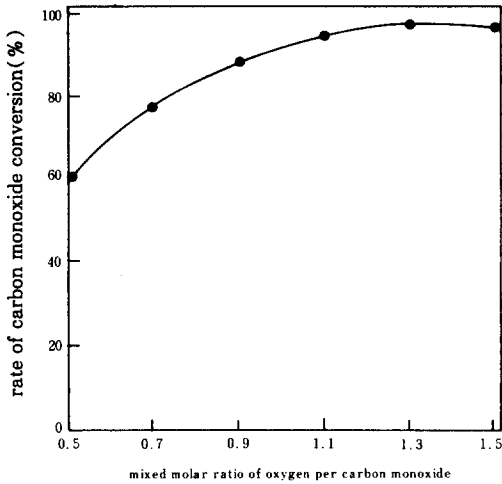
**Table 1.** Surface area and particle diameter of sample.

Mesh	surface area(cm <sup>2</sup> )	particle diameter(cm)
20-32	$0.53 \times 10^{-2}$	$6.08 \times 10^{-2}$
32-50	$1.10 \times 10^{-2}$	$2.95 \times 10^{-2}$
60-80	$1.54 \times 10^{-2}$	$2.10 \times 10^{-2}$
100-150	$3.12 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-2}$
325 이상	$7.53 \times 10^{-2}$	$0.43 \times 10^{-2}$

#### 4.4 일산화탄소와 산소와의 혼합비

4-1에서와 똑같은 최적의 정조건하에서 직경 0.645cm의 반응관에 0.1g의 촉매를 충전하여 최적의 일산화탄소와 산소와의 몰혼합비를 알아보기 위해서 일산화탄소의 량을 충분한 과량인 0.0437mol/g cat·min로 하여 일산화탄소의 전화율을 알아보기 위해서 산소의 혼합몰비를 다음과 같이 변경하면서 실험한 결과는 그림 2와 같다.

이것에 의하면 일산화탄소 1mol에 대한 산소의 혼합몰비가 0.5일 때 60%의 전화율을 나타내었고, 0.7일 때는 78%, 0.9일 때는 89%, 1.1일 때는 94.5%, 1.3일 때는 95.8%의 전화율을 나타내었다. 이것으로 보아서 혼합몰비가 1.3 이상이면 충분한 조건임을 알 수 있다. 이와같은 사실은 일산화탄소의 산화반응에서 사



**Fig. 2.** Influence of mixed molar ratio for oxygen per carbon monoxide

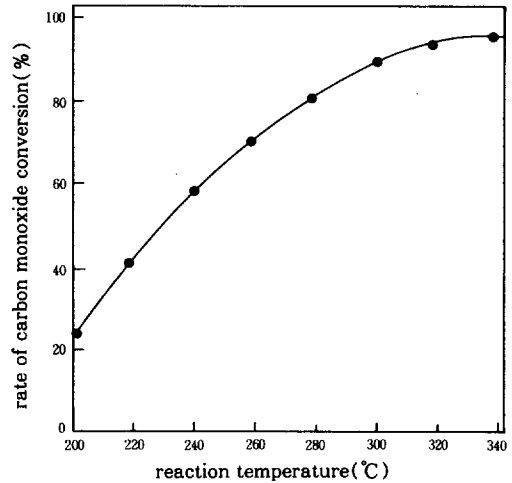
용되는 산소의 량이 이론량의 2.6배에 해당되는 양으로서 일산화탄소를 완전하게 전량을 산화시키기 위해서는 최소한 이론량의 2.6배 이상을 보내는 것이 최선의 방법임을 말해주고 있다.

**4.5 반응온도**

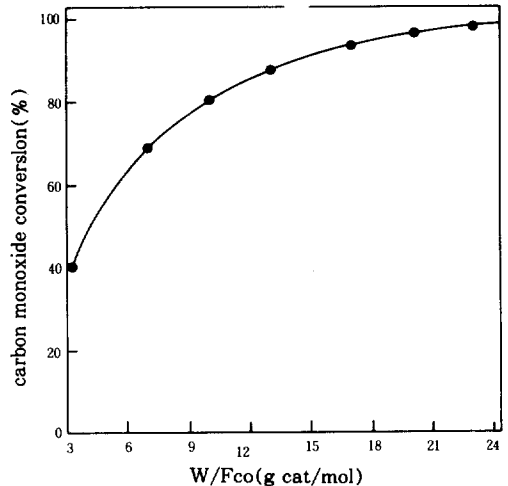
원료가스의 혼합몰비가 1 : 1.3 즉 일산화탄소의 분압 332mmHg와 산소의 분압 428mmHg를 택하여 온도를 220°C에서 340°C까지 변경시키면서 실험하였는데 이로부터 얻은 결과는 그림 3과 같다. 이 때의 원료가스의 전압은 790mmHg이고 유량은 224ml/min이었다. 이것에 의하면 상기와 같은 최적조건하에서는 반응온도가 200°C일 때 50%, 220°C일 때 62.1%, 240°C일 때 73%, 260°C일 때 81.0%, 280°C일 때 88.0%이었고 300°C일 때 93.0%, 320°C일 때 96.2%, 340°C일 때 최고로 되어서 99%의 전환율을 나타내었다. 이는 온도의 증가에 따라 촉매의 활성화가 활발해져 산소의 흡착을 용이하게 함으로써 일산화탄소와 반응이 빠르게 진행되는 것으로 추측된다. 또 200°C에서 340°C 사이의 관계가 양호한 직선성을 보이고 있어서 반응기구가 본 실험의 모든 온도의 범위에서 동일 素반응으로 진행되고 있음을 알 수 있다.

**4.6 촉매량과 일산화탄소량과의 관계**

모든 반응조건은 4-1과 4에서와 똑같은 정조건으로 취하고 촉매량과 일산화탄소의 전환율을 알기 위해서 실험한 결과는 그림 4와 같다. 이것에 의하면 일산화탄소의 양이 1몰에 대하여 촉매의 양이 3g일 때는 40%의 전환율을 보였고 7g일 때는 69.5%, 10g일 때는 81%, 13g일 때는 88.5%, 17g에서는 94%, 20g에서는 95%, 그리고 23g 이상에서는 95.8%의 전환율을 보였다. 이것으로 보아 일산화탄소 1몰을 전화시키는데 필요한 충분한 촉매의 양은 23g임을 알 수 있다.



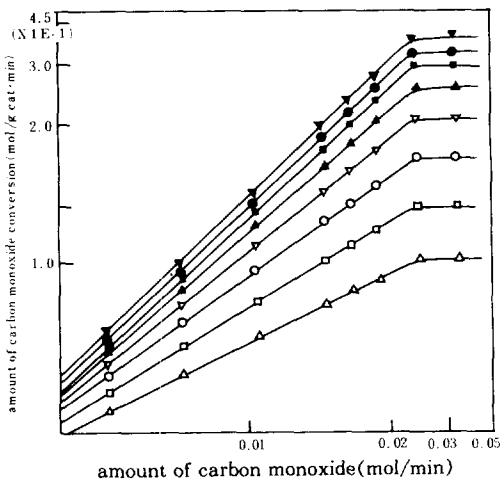
**Fig. 3.** Effect of reaction temperature



**Fig. 4.** Effect of catalyst amount for conversion of carbon monoxide

#### 4.7 일산화탄소의 양

본 실험에서 사용한 촉매가 세공용적이  $1.74\text{cm}^3/\text{g}$ 이고 평균세공반경이  $6.41 \times 10^{-6}\text{cm}$ 이며 총표면적이  $54.24\text{m}^2/\text{g}$ 이었는데 이 촉매를 본 연구의 장치의 반응에서 충분한 과량인  $0.1\text{g}$ 을 정확히 취하여 내경이  $0.645\text{cm}$ 인 반응관에 채워서 최적의 일산화탄소의 전화하는 량을 알아보기 위하여 4-1 및 3에서 지적한 바와 같이 기타의 조건을 최적조건으로 일정하게 유지하면서 산소의 량을  $0.0563\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 의 대과량으로 보내면서 반응온도를  $200^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$ ,  $260^\circ\text{C}$ ,  $280^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$  및  $340^\circ\text{C}$ 로 하여 각각의 반응온도에서 일산화탄소의 량을  $\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 나타내어 원료가스의 전압이  $790\text{mmHg}$ 가 되도록 질소가스를 보충하여 다음과 같이 변화시켜서 실험하였는데 이로부터 얻은 결과는 Fig. 5와 같다. 이것에 의하면 상기의 최적 조건하에서는 어떤 반응온도에서나 일산화탄소의 양이 증가함에 따라서 생성물인 이산화탄소의 양이 증가됨을 알 수 있었고 일산화탄소의 양이  $0.0437\text{mol/min}$ 에 도달되었을 때 전화율이 어떤 반응온도에서나 최고점에 도달되고 있음을 보여주고 있다. 따



**Fig. 5.** Effect of carbon monoxide amount on the carbon monoxide oxidation at oxygen gas flow  $0.568\text{mol/g}\cdot\text{cat}\cdot\text{min}$  and various temperatures

( $\Delta$  :  $200^\circ\text{C}$ ,  $\square$  :  $220^\circ\text{C}$ ,  $\circ$  :  $240^\circ\text{C}$ ,  $\nabla$  :  $260^\circ\text{C}$ ,  $\blacktriangle$  :  $280^\circ\text{C}$ ,  $\blacksquare$  :  $300^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$  :  $320^\circ\text{C}$ ,  $\blacktriangledown$  :  $340^\circ\text{C}$ )

라서  $200^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0219\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서  $50\%$ ,  $220^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0271\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서  $62.1\%$ ,  $240^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0391\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서  $73.0\%$ ,  $260^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0354\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서  $81.0\%$ ,  $280^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0385\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서  $88.0\%$ ,  $300^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0406\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서  $93.0\%$ ,  $320^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0420\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서  $96.2\%$ ,  $340^\circ\text{C}$ 에서는  $0.0433\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 되어서 최고의 전화율인  $99\%$ 를 나타내었다. 따라서 이 실험치의 기율기와 절편으로 부터 각 반응온도에 있어서의 일산화탄소의 반응차수와 이때의 겉보기 속도상수를 계산하여 본 결과는 그림 2와 같다.

**Table 2.** Reaction order of carbonmonoxide and apparent rate of equation 4,  $k''$ .

reaction temp( $^\circ\text{C}$ )	reaction order of carbonmonoxide	apparent rate constant, $k''(\text{sec}^{-1})$
200	0.92	0.215
220	0.93	0.274
240	0.94	0.352
260	0.95	0.440
280	0.96	0.550
300	0.97	0.665
320	0.98	0.806
340	0.99	0.974

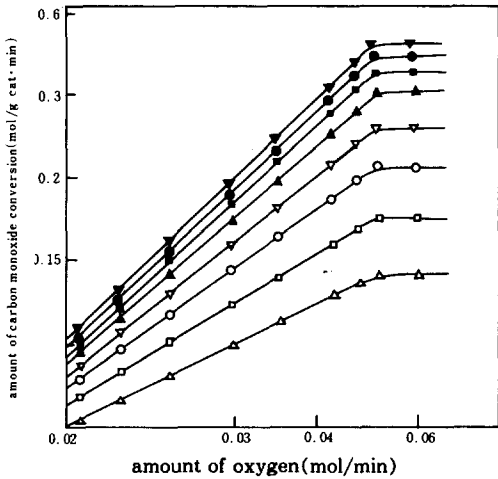
이것에 의하면  $200^\circ\text{C}$ 에서  $0.92$ 차,  $220^\circ\text{C}$ 에서  $0.93$ 차,  $240^\circ\text{C}$ 에서  $0.94$ 차,  $260^\circ\text{C}$ 에서  $0.95$ 차,  $280^\circ\text{C}$ 에서  $0.96$ 차,  $300^\circ\text{C}$ 에서  $0.97$ 차,  $320^\circ\text{C}$ 에서  $0.98$ 차 그리고  $340^\circ\text{C}$ 에서  $0.99$ 차이었다.

#### 4.8 산소의 량

표면적이  $54.27\text{m}^2/\text{g}$ 인 촉매  $0.1\text{g}$ 을 채운 본 실험장치의 반응관에 일산화탄소의 량을 상기 실험에서 얻은 최적의 량이  $0.437\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 고정시키고 반응온도를  $200^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$ ,  $260^\circ\text{C}$ ,  $280^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$  및  $340^\circ\text{C}$ 로 하여 각각의 반응온도에서 산소의 량을  $\text{mol/g cat}\cdot\text{min}$ 로 나타내어 다음과 같이 변화시켜서 실험한 결과는 Fig.6과 같다.

이때의 원료가스의 전압은  $790\text{mmHg}$ 가 되





**Fig. 6.** Effect of oxygen amount on the carbon monoxide oxidation at carbon monoxide gas flow 0.437mol/g cat·min and various temperatures  
 (△ : 200°C, □ : 220°C, ○ : 240°C, ▽ : 260°C, ▲ : 280°C, ■ : 300°C, ● : 320°C, ▼ : 340°C)

도록 질소가스를 흘려보냈다. 이것에 의하면 상기와 같은 최적조건하에서는 어떤 반응온도에서나 산소의 양이 증가함에 따라 생성물인 일산화탄소의 양이 증가하고 있음을 보여주고 있으며 산소의 양이 0.0568mol/g cat·min에 도달하였을 때 전환율이 최고점에 도달하여서도 반응온도 200°C에서는 0.0284mol/g cat·min로 되어서 50%, 220°C에서는 0.0353mol/g cat·min로 되어서 62.1%, 240°C에서는 0.0415mol/g cat·min로 되어서 73%, 260°C에서는 0.0460mol/g cat·min로 되어서 81%, 280°C에서는 0.0500mol/g cat·min로 되어서 88%, 300°C에서는 0.0528mol/g cat·min로 되어서 93%, 320°C에서는 0.0546mol/g cat·min로 되어서 96.2% 그리고 340°C에서는 0.0562mol/g cat·min로 되어서 99%인 최고의 전환율을 나타내었다. 따라서 이 실험치로부터 각 반응온도에서의 산소의 반응차수와 겉보기 속도상수를 계산하여 본 결과는 표 3과 같다.

**Table 3.** Reaction order of oxygen and apparent rate constant of equation 6,  $k''$ .

reaction temp(°C)	reaction order of carbonmonoxide	apparent rate constant, $k''$ (min <sup>-1</sup> )
200	0.40	0.126
220	0.43	0.162
240	0.45	0.209
260	0.46	0.260
280	0.47	0.324
300	0.48	0.391
320	0.49	0.472
340	0.50	0.570

이것에 의하면 산소의 반응차수는 반응온도 200°C에서 0.40차, 220°C에서 0.43차, 240°C에서 0.45차, 260°C에서 0.46차, 280°C에서 0.47차, 300°C에서 0.48차, 320°C에서 0.49차, 340°C에서 0.50차이었다.

**4.9 전 반응영역에서의 속도식**

4.7의 실험은 산소의 량이 큰 과량일 때의 일산화탄소의 양과의 관계를 나타낸 것이며 4.8 실험은 일산화탄소가 큰 과량으로 존재할 때의 산소의 양과의 관계를 나타낸 것이다. 따라서 본 4.9실험에서는 산소와 일산화탄소가 서로 양론적으로 넓은 범위에 있는 전영역의 반응에 대하여 적용시킬 수 있는 속도식을 작성코져 한 것이다. 따라서 표 2의  $k''$ 값과 표 3의  $k''$ 값으로부터 (3)식의 반응속도상수값  $k'$ 를 계산한 결과는 표 4와 같다.

**Table 4.** Calculation of reaction rate constant  $k'$ .

reaction temperature (°C)	reaction rate constant $k'$ (min <sup>-1</sup> )
200	0.269
220	0.349
240	0.454
260	0.571
280	0.717
300	0.873
320	1.063
340	1.293

따라서 이값을 이용하여 활성화에너지를 산출하기 위해 Arrhenius plot을 한 결과는 그림 7과 같다.

반응속도상수와 온도와의 관계에서 양호한 직선성을 보여주고 있으며 이로부터 산출한 활성화에너지값은 6.5Kcal/mol이었다. 따라서 반응온도가 200°C로부터 340°C사이의 온도에서 산소농도와 일산화탄소농도가 큰 폭으로 변화하는 전반응영역에서의 속도식은

$$V = Ae^{6.5Kcal/RT} [CO]^{0.92-0.99} [O_2]^{0.40-0.50}$$

로 쓸 수 있다.

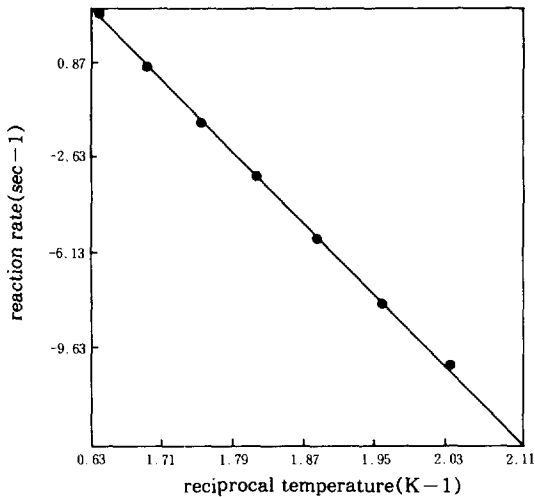


Fig. 7. Arrhenius plot

#### 4.10 촉매세공내의 물질이동의 영향

(15)식으로부터  $\phi_T$ 를 계산하기 위해서는 속도상수 k 및 입자내 유효확산계수 De가 필요한데 이 두가지를 정밀도가 높게 계산하는 방법이 없다. 따라서 저자들은 본 연구의 4.1에서 4.9까지의 연구에서 가장 양호한 최적반응조건인 산소분압 428mmHg, 일산화탄소의 분압 332mmHg 원료가스의 유속 224ml/min, 반응온도 340°C로 하여 촉매입자의 직경을 0.0608, 0.0295, 0.0210, 0.0104, 0.0043cm으로 변경시켜서 반응속도를 측정하여본 결과는 그림 8과 같다.

이것에 의하면 촉매입자의 직경이 0.0608cm

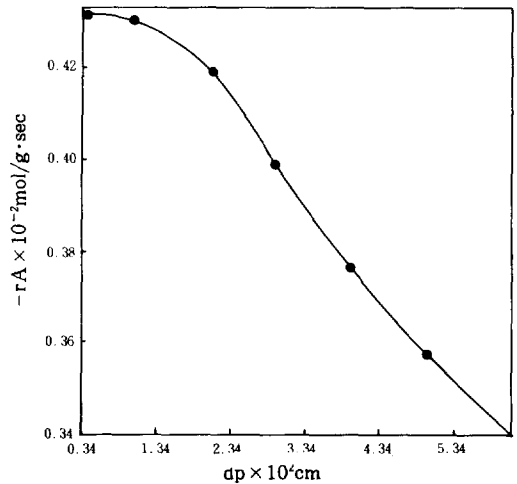


Fig. 8. Effect of particle diameter on the oxidation

일 때는 34.0mol/g sec, 0.00295일 때는 37.9mol/g sec, 0.0210일 때는 42.7°Cmol/g sec, 0.104일 때는 43.3, 0.0043일 때는 43.3이다.

그런데 본 반응은 0.99차 반응이어서 크게 보아서 대략 1차 반응이라고 말할 수 있다. 따라서 촉매입자의 직경이  $d_{p1}$ 일 때의 반응속도를  $(-r_A)_1$ 이라고 하고 이것보다 큰 입자의 직경의 반응속도를  $(-r_A)_2$ 라 하고 촉매를 구형이라고 본다면  $V_F/S_F = d_p/6$ 로 되어서

$$\phi_{T2}/\phi_{T1} = d_{p2}/d_{p1} \tag{30}$$

$$\eta_2/\eta_1 = (-r_A)_2/(-r_A)_1 \tag{31}$$

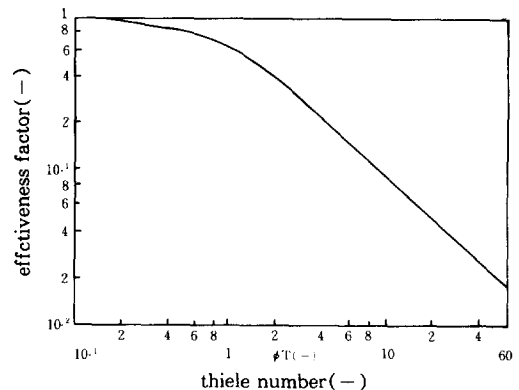


Fig. 9. Relation between effectiveness factor and thiele number

의 관계가 성립된다. 소립자의 직경이 0.0104cm일 때의  $\eta_1$ 를 알고 있으므로 (31)식으로부터  $\eta_2$ 가 계산된다. 다음에 이  $\eta_2$ 에 해당되는  $\phi_{T2}$ 를 그림 9로부터 구하고 (30)식으로부터  $\phi_{T1}$ 를 계산한다.

그러면  $\phi_{T1}$ 에 대한  $\eta_1$ 을 (28)식을 계산하여 소립자의 직경이 0.0104cm일 때의  $y_1$ 값과 비교하여 일치하면 그림 9의 눈금을 읽음이 정확한 것이다. 본 실험에서는 5종류의 촉매입자의 시료가 있으므로 2개씩 이상과 같은 각각의 본 실험에서는 5종류의 촉매입자의 시료가 있으므로 2개씩 이상과 같은 각각의 계산을 행하여 얻은  $y_1$ 값들은 다음 표 5와 같다.

**Table 5.** Relation between effectiveness factor and particle diameter.

$d_p \times 10^2$ [cm]	6.08	2.05	2.10	1.04	0.43
$\eta$	0.78	0.87	0.98	0.99	0.99

이것에 의하면 촉매입자의 직경이 0.0210cm (60-80mesh) 이상의 반응에서는 반응속도라고 말할 수 있으나 0.0205cm (35-50mesh) 이상에서는 물질이동의 영향이 상당히 많이 나타나고 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 결과를 종합해보면 촉매의 유효계수는 촉매입자의 크기에 크게 의존되며 또한 가스유속의 양에도 크게 의존됨을 알았으므로 이것을 입증하기 위해서 data simulation을 하여본 결과, 촉매입자의 직경이  $10^{-5}$ m 이상으로 할 경우 촉매의 유효계수는 0.5 이상으로 되었고 가스유속은 최적조건인 3배 이상으로 하면 유효계수는 0.5 이하가 됨을 알았다.

**4.11 기체-고체촉매 경막 내의 물질이동**

촉매의 입자의 직경이 0.0295cm 이상의 시료의 실험에서는 기체를 중심으로 하여 측정된 반응속도는 표면반응이외도 열 및 물질이동의 영향이 포함되어 있음을 4.10의 실험에서 알았다. 따라서 저자는 이 문제를 해결코자 먼저 물질이동의 영향에 대하여 논하고자 한다.

양상간의 분압차가  $\Delta P_A/P_{AS} > 0.1$ 인 경우에는 기체-고체 경막 내의 물질과정의 영향을 무시할 수 없다. 이 문제를 실험적 방법으로 해결

할 수 없는 것은 아니지만 대단히 많은 노고가 뒤따른다. 그러므로 저자는 (16)식과 (18)식으로부터 양상간의 분압차를 구하는 방정식인 (32)식을 얻었다.

$$\Delta P = P_A - P_{AS} = \frac{(-r_A) \cdot P \cdot (Sc)^{2/3}}{J_b \cdot a \cdot G_m} \quad (32)$$

이 식을 이용해서  $\Delta P$ 를 쉽게 추산할 수 있는 방법을 개발코자 하여 도해법으로 다음의 그림 10의 monograph를 작도하였다.

단, 이 그림에서 1점쇄선으로 표시된 부분은 사용하는 방법을 알 수 있도록 나타낸 것인데 저자들이 행한 실험중의 1예의 조건들이다.

즉, 산소, 일산화탄소, 질소의 혼합물인 반응가스의 총밀도가  $4.81 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ 이고 이 가스의 유속이  $4.24 \times 10^5 \text{cm}^3/\text{hr}$ 이므로 질량속도는 20.4g/hr로 계산된 점을 택하였고 또 사용된 촉매의 표면적은  $54.27 \text{m}^2/\text{g}$ 이고,  $J_b$ 는 (18)식과 (21)식으로부터 계산하여 2.861로 계산되었고 Sc number는 점도가 0.0104g/m h이고  $d_p$ 가  $2.1 \times 10^{-4}(\text{m})$ 이었으므로  $103 \times 10^{-3}$ 으로 계산되었으며 가스의 전압력 P는 1.04atm이었으므로 이때의  $\Delta P$ 를 계산한 결과를 mono-graph상에서 눈금으로 읽어보면  $5.88 \times 10^{-4} \text{atm}$ 이 됨을 보여주고 있다.

다음에 (32)식과 그림 10을 이용해서 촉매 직경의 크기에 의해서 좌우되는 일산화탄소의 산화율과 양상간의 분압차의 관계 및 입자표면의 농도로부터 입자표면에서의 압력을 계산하여 본 결과는 표 6과 같다.

**Table 6.** Surface pressure of catalyst.

$d_p \times 10^2$ [cm]	$X^A$	$P^A$ (atm)	$P^{AS} = P^A - \Delta P$
6.08	0.36	0.437	$0.437 - (5 \times 10^{-4})$
2.95	0.52	0.437	$0.437 - (6 \times 10^{-4})$
2.10	0.71	0.437	$0.437 - (7 \times 10^{-4})$
1.04	0.74	0.437	$0.437 - (7 \times 10^{-4})$
0.43	0.74	0.437	$0.437 - (7 \times 10^{-4})$

**4.12 기체-고체 촉매 경막 내의 열이동**

촉매입자의 직경이 0.0295cm 이상의 시료에서는 기체쪽에서 본 반응속도중에는 표면반응이외도 열이동의 영향이 포함되고 있다.

$\Delta P \times qp^7$

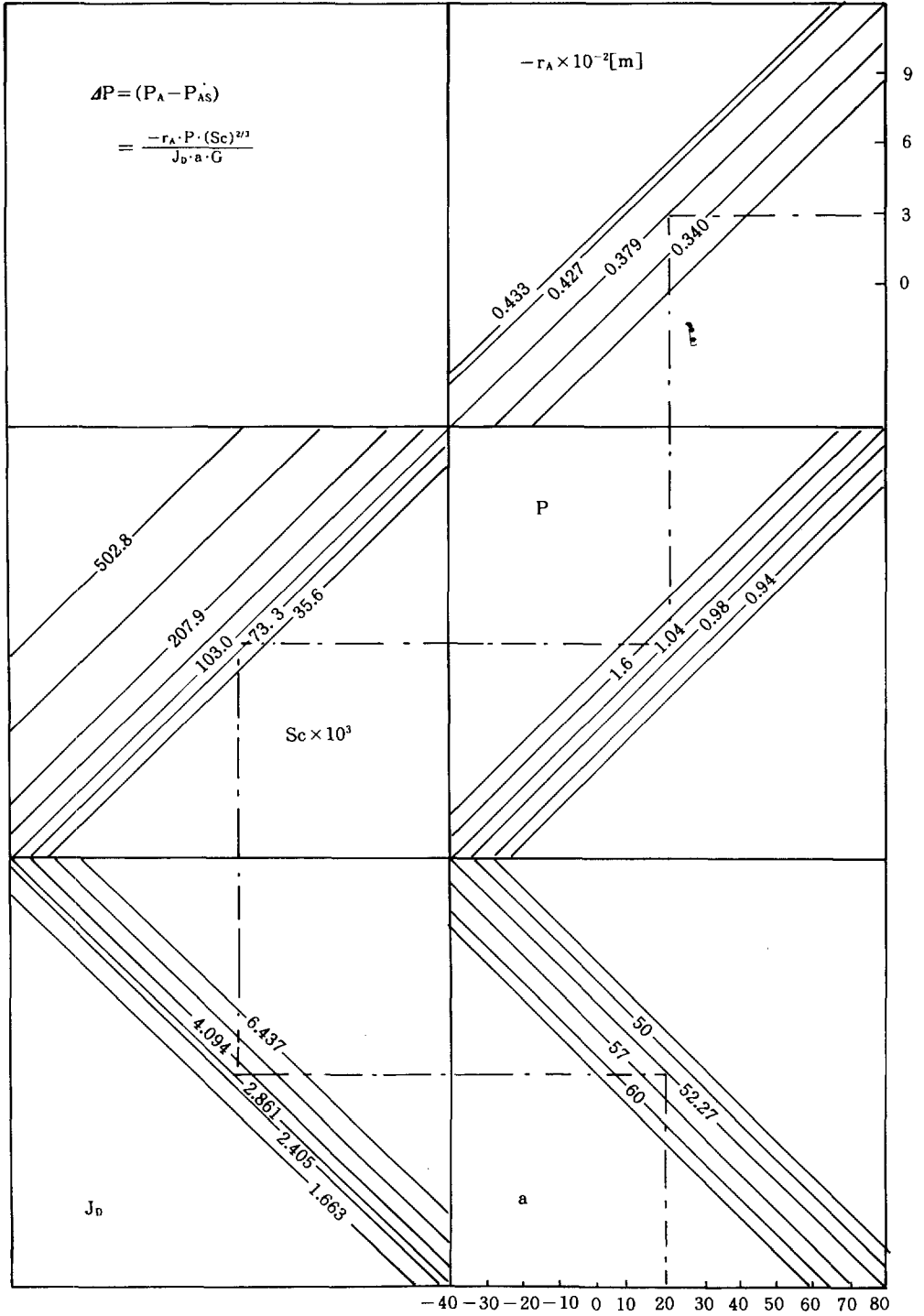


Fig. 10. Monograph of partial pressure difference.

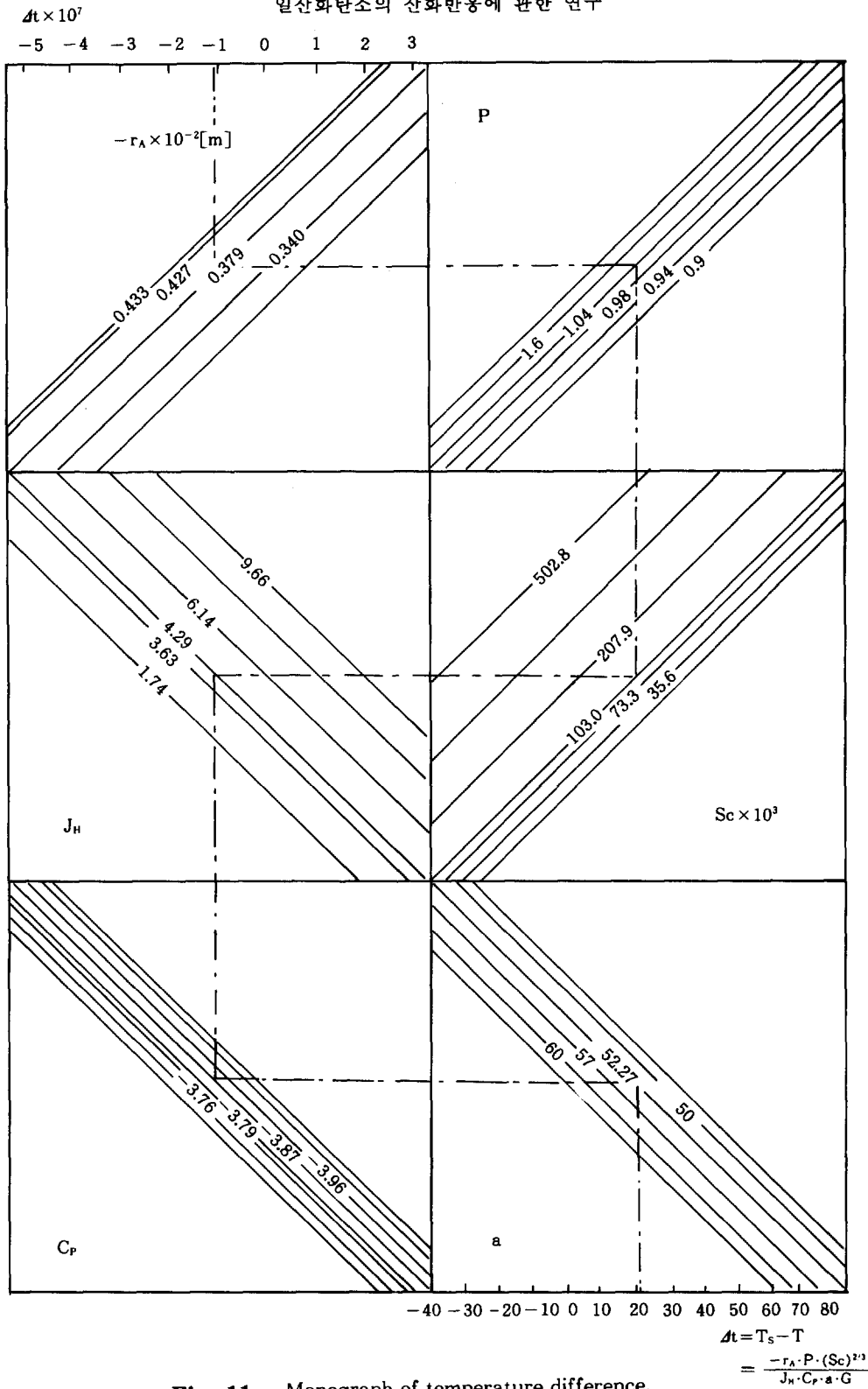


Fig. 11. Monograph of temperature difference.

양상간의 온도차가  $\Delta t > 5K$ 인 경우는 기체-고체 경막내의 물리과정의 영향을 무시할 수가 없다. 그러나, 이와같은 물리과정을 연구하기 위해서는 실험상 많은 노고가 필요하다. 따라서 저자는 (21)식과 (22)식으로부터 양상간의 온도차  $\Delta t$ 를 구하고자 식을 유도 정리하여서 (33)식을 얻었다.

$$\Delta t = T_s - T = \frac{-r_A \cdot P \cdot (Sc)^{2/3}}{J_H \cdot C_p \cdot a \cdot G} \quad (33)$$

따라서 이식을 이용해서  $\Delta t$ 를 쉽게 추산할 수 있는 도해법으로 다음 그림 11의 monograph를 작성하였다. 단, 이 그림에서 1점쇄선으로 나타낸 부분은 불실험 영역의 1예를 지적하여 본 것이다.

즉 가스질량속도 20.4g/hr, 촉매의 표면적 54.27m<sup>2</sup>/g,  $C_p = -3.87$ ,  $J_H = 4.29$ ,  $Sc = 103.3 \times 10^{-3}$ ,  $P = 1.04$ (atm),  $-r_A \times 10^{-2} = 0.379$ (m)일 때의  $\Delta t$ 가  $-1.01 \times 10^{-4}$ 임을 보여주고 있다.

다음에 (33)식과 그림 11를 이용해서 촉매의 직경과 일산화탄소의 전화율 및 양상간의 온도차의 관계로부터 촉매입자의 표면의 온도를 계산하여 본 결과는 표 7과 같다.

Table 7. Surface temperature of catalyst.

$d_p \times 10^2$ [cm]	$T_s - T$	$T_s$
6.08	$-9.41 \times 10^{-5}$	$340 - (9.4 \times 10^{-5})$
2.95	$-1 \times 10^{-4}$	$340 - (1 \times 10^{-4})$
2.10	$-1 \times 10^{-4}$	$340 - (1 \times 10^{-4})$
1.04	$-1 \times 10^{-4}$	$340 - (1 \times 10^{-4})$
0.34	$-1 \times 10^{-4}$	$340 - (1 \times 10^{-4})$

## 5. 결 론

촉매의 표면적이 54.27m<sup>2</sup>/g이고 평균 세공 반경이  $6.41 \times 10^{-6}$ cm인 La<sub>0.96</sub>Sr<sub>0.04</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 0.1g을 반응관에 채워서 일산화탄소의 산화반응실험을 하여 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 본 연구의 일산화탄소의 산화반응의 가장 양호한 최적의 반응조건은 아래와 같다.

산소의 분압 ; 428mmHg

일산화탄소의 분압 ; 332mmHg

산소와 일산화탄소의 비 ; 1.3 : 1

원료가스의 유속 ; 224ml/min

반응온도 ; 340°C

2) 본 반응에서 택한 온도와 농도의 범위에서는 반응속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$v = Ae^{-6.5K_{cal}/RT} \cdot [CO]^{0.92 \sim 0.99} \cdot [O_2]^{0.40 \sim 0.50}$$

단 일산화탄소의 반응차수는 200°C에서 0.92차, 220°C에서 0.93차, 240°C에서 0.94차, 260°C에서 0.95차, 280°C에서 0.96차 300°C에서 0.97차, 320°C에서 0.98차 그리고 340°C에서 0.99차 이었다.

또 산소의 차수는 220°C에서 0.40차, 220°C에서 0.43차, 240°C에서 0.45차, 260°C에서 0.48차, 280°C에서 0.47차 300°C에서 0.48차, 320°C에서 0.49차 그리고 340°C에서 0.5차 이었다.

3) 결론 1)과 같은 최적조건인 경우는 촉매 직경이 0.0210cm 이하에서는 경막내의 온도차나 일산화탄소의 분압차는 상당히 작음을 확인하였다.

그리고 또, 경막내의 열 및 물질이동에 대한 수치계산의 결과 경막내의 온도차나 일산화탄소의 분압차는 촉매입자의 크기에 상당히 의존되어서, 촉매직경이 0.0296cm 이상에서 확실하게 나타남을 알았으며 가스유속에는 그리 큰 영향을 받지 않는다.

4) 촉매의 유효계수는 촉매입자의 크기와 가스유속의 양에 크게 의존함을 알았다. 예로 촉매입자의 크기는  $2.08 \times 10^{-2}$ cm때부터 나타나기 시작했으며  $10^{-5}$ m 이상으로 할 경우 촉매의 유효계수가 0.5가 되었고 가스유속은 최적조건인 3배 이상으로 하여야만 유효계수는 0.5 이하가 됨을 알았다.

(이 연구는 1989년도 문교부 학술연구조성비의 지원에 의하여 수행되었음.)

## 참 고 문 헌

1. 이근배, (1985), 수성가스반응에 관한 속도론적 연구, 중대논문집, 29, 109.
2. Katzman H., et al, (1976), Chemitech, 369.
3. Johnson D.W., et al, (1977), 48, 87.
4. Langmuir I., (1922), Themechanism of the

- catalytic action of platinum, *Trans. Far. Soc.* 17, 621.
5. Kobayashi M., (1979), kinetics of carbonmon-oxide oxidation over chromium sesquioxide with two reaction paths, *J. chem. Tech, Biotechnol.*, 29, 552.
  6. Kabel R.L. and Perti D., (1985), kinetics of CO oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , *AICHE. J.* 31, 1420.
  7. El-Shobaky G., Nabarawy T., and Ghazy T., (1982), The effect of chemisorbed oxygen and the textural characteristics of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysis on their catalytic activity, *Surface Technology*, 19, 153.
  8. El-Shobaky G., Petro N. and Ghazy T., (1983), The catalytic oxidation of CO on Lithium-Doped CoO catalysts., 19, 27.
  9. Broods C.S., (1967), The kinetics of hydrogen and carbomonoxide oxidation over a Manganese oxide, *J. of Catal.*, 8, 272.
  10. Kobayashi M. and Kobayashi H., (1972), Application of transient response method to the study of heterogeneous catalysis, *J. of Catal.*, 27, 100.
  11. Kummer J.T. and Yung-Fang Yu Yao, (1973), The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides, *J. of Catal.*, 28, 124.
  12. Kopal I., Senegacnik M. and Kopal H., (1977),  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  kinetic isotope effect in the catalytic oxidation of CO over NiO., *Catal.*, 49, 1.
  13. Bheema Raju V., Rao D.Y., and Chakrabarty D.K., (1982), Oxidation of carbon monoxide on doped Nickel oxide catalysts, *Indian J. of Chem.*, 21, 350.
  14. Parravano G., (1953), The catalytic oxidation of carbonmonoxide on nickel oxide, *JACS*, 75, 1452.
  15. Deren J., et al, (1974), Relation between the physicochemical, electronic and catalytic properties of nickel oxide doped with, *J. of Catal.*, 34, 124.
  16. Batra L.P. and Robaux O., (1975), Cluser model calculations for electronic energy levels of oxygen chemisorbed on Ni, *Surface Sci.*, 49, 653.
  17. Thomas N.T., Gatetto L.S. and Ken Nobe, (1967), Catalytic combustion of carbomonoxide on Copper oxide, 1 & EC process design and development, 8, 282.
  18. Habraken F., Mester C., and Bootsma G., (1980), The adsorption and incorporation of oxygen on Cu(100) and its reaction with carbonmonoxide; comparison with Cu(111) and Cu(100), *Surface Sci.*, 97, 264.
  19. Cannon W.A. and Welling C.E., (1952), *Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Ddev.*, 152.
  20. 大竹博雄, (1982), *化學工學Ⅲ*, 岩波書店, 2nd ed.
  21. Shelef M., Otto K. and Candhi H., (1968), The oxidation of CO by  $\text{O}_2$  and NO on supported Chromium oxide and other metal oxide catalysts., *J. of Catal.*, 12(1968), 361.
  22. Libby W.F., (1971), *Science*, 171, 499.
  23. Libby W.F., (1971), Promising Catalysts for Auto Exhaust, *Science*, 171, 499.
  24. Yao H.C. (1975),: 36, 266.
  25. Voorhoeve R, et al, (1972), *Science*, 177, 353.

### Nomenclature

- a : specific surface area,  $\text{m}^2/\text{m}^3$   
 C : specific constant in gas-solid system  
 $C_{As}$  : Concentration at surface,  $\text{mol}/\text{cm}^3$   
 $C_P$  : heat capacity at constant pressure,  $\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$   
 D : molecular diffusivity,  $\text{m}^2/\text{s}$   
 $d_p$  : catalyst's particle diameter, m  
 $G_M$  : mass flow rate,  $\text{Kg}/\text{m}^2 \text{ s}$   
 h : heat transfer coefficient,  $\text{cal}/\text{m}^2 \text{ min K}$   
 $j_D$  : mass transfer dimensionless group  
 $j_H$  : heat transfer dimensionless group  
 $K_P$  : equilibrium constant  
 $k_G$  : mass transfer coefficient of gas phase  
 $k_L$  : mass transfer coefficient of liquid phase

$K, K', K'', K'''$ : reaction rate constant for pressure unit of equation	$Sh$ : Shewood number, dimensionless( $K_c d/D$ )
$k, k', k'', k'''$ : reaction rate constant for concentration unit of equation 13, 14, 15, 17	$St$ : Stanton number, dimensionless( $hC_p/G$ )
$L$ : particle length, m	$T_s$ : temperature at surface, K
$N_A$ : molar flux, mol/m <sup>2</sup> ·min	$u$ : local velocity, m/s
$N_0$ : Nusselt number, dimensionless	$V$ : amount of adsorbed gas
$N_U$ : Nusselt number, dimensionless	$V_G$ : volume of pore, m <sup>3</sup>
$P$ : atmospheric pressure, atm	$V_H$ : volume of helium, m <sup>3</sup>
$P_{AS}$ : pressure at surface, atm	$V_M$ : volume of mercury, m <sup>3</sup>
$P_{CO}$ : partial pressure of carbonmonoxide, atm	$V_m$ : effective molecular coverage area per molecule of gas chemisorbed
$P_{O_2}$ : Partial pressure of oxide, atm	$V_o$ : standard volume, l/mol
$Pr$ : Prandtl number, dimensionless( $\rho du/\mu$ )	$\alpha$ : area per one molecule of gas chemisorbed
$P_s$ : Saturated vapor pressure, atm	$r_A$ : reaction rate, mol/m <sup>3</sup> ·min
$q$ : heat transfer flux, cal/m <sup>2</sup> ·min	$\Delta H$ : heat of reaction, cal/mol
$r$ : mean particle diameter	$\epsilon, \epsilon_P$ : Porosity
$Re$ : Reynolds number, dimensionless( $\rho du/\mu$ )	$\theta$ : rate of coverage area
$Rep$ : Reynolds number of particle, dimensionless ( $\rho du/\mu$ )	$\eta$ : effectiveness factor, dimensionless
$Sc$ : Schimidt number, dimensionless( $\rho/\mu D$ )	$k$ : thermal conductivity, cal/m·min·K
$S_g$ : metal area, m <sup>2</sup> /g	$\mu$ : viscosity, Kg/m·s
	$\rho_c$ : solid density, Kg/m <sup>3</sup>
	$\rho_p$ : particle density, Kg/m <sup>3</sup>