

## Copper Chromite 담지 촉매에 의한 일산화 탄소의 산화반응속도에 관한 연구

金容祐 · 李賢九 · 尹旺來\* · 金榮一\*

서울대학교 공과대학 화학공학과  
한국동력자원연구소\*

(1986년 10월 31일 접수, 1986년 12월 2일 채택)

## Reaction Rate of Carbon Monoxide Oxidation over Supported Copper Chromite Catalyst

Yong-Woo Kim, Hyun-Ku Rhee, Wang-Lai Yoon\* and Young Ihll Kim\*

*Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151*

*\*Korea Institute of Energy and Resources, Daejeon 300-31*

(Received 31 October 1986; accepted 2 December 1986)

### 요 약

$\gamma$ -알루미나를 담체로 copper chromite 촉매를 제조하여 180~300°C의 온도범위에서 일산화 탄소의 산화반응실험을 수행하였다. 제조된 촉매는 우수한 반응성을 나타내었는데 그 반응속도는 일산화 탄소의 분압이 증가함에 따라 거의 일차식으로 증가하였고 산소분압의 증가에 따라서는 다소 감소하는 경향을 보였다. 반응온도, 일산화 탄소의 분압 및 산소의 분압이 각각 반응속도에 미치는 영향을 체계적으로 조사하여 Langmuir-Hinshelwood형의 dual-site 반응기구에 따라서 반응이 진행되는 것을 밝히고 반응속도식을 결정하였다.

**Abstract**—Copper chromite catalyst was prepared with  $\gamma$ -alumina as support and used for oxidation of carbon monoxide in the temperature range between 180 and 300°C. The catalyst was found very active for the reaction. The reaction rate increased almost linearly with the partial pressure of carbon monoxide whereas it tended to decrease slightly as the oxygen partial pressure increased. The effects of the reaction temperature, the carbon monoxide partial pressure and the oxygen partial pressure were investigated systematically. By analyzing the experimental results it was confirmed that the reaction followed the dual site mechanism of Langmuir-Hinshelwood type, and the corresponding reaction rate equation was determined.

### 1. 서 론

연탄의 연소는 우리 국민 생활과 직결되는 과제이며 연탄 연소시 발생하는 일산화 탄소를 인한

인명상의 피해에 대하여는 효과적인 대처 방안이 강구되지 못하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 이 같이 문제가 되고 있는 일산화 탄소의 제거 방안의 하나로 촉매 작용에 의한 일산화 탄소의 산화반응

에 관하여 실험 연구를 수행하였다.

촉매를 이용한 일산화 탄소의 산화반응에 관한 연구는 1920년 이래 촉매의 표면 분석, 흡착, 촉매의 활성 조사 및 반응기구 조사 등과 관련하여 광범위하게 추진되어 오고 있으며 이같은 연구 결과가 일산화 탄소의 제거 목적으로 응용되고 있다[1, 2]. 상업적으로 사용되는 촉매는 주로 귀금속류의 산화물 촉매로서 자원의 부존량, 경제성 등을 고려할 때 귀금속 촉매의 대체를 위한 금속 산화물 촉매의 개발이 당면한 과제로 대두되고 있다. 그래서 전이 금속 혹은 희토류 금속 산화물 촉매에 대한 관심이 높아지고 있으나 아직 실용화 단계에 이르지 못하고 있다.

Hertl과 Farrauto[3], Sood 등[4] 및 Yu-Yao와 Kummer[5]의 여러가지 금속 촉매들에 대한 성능 실험 결과에 따르면  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  및  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 가 비교적 우수한 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 유황분에 의한 촉매의 피독, 자체환성 저하현상, 수증기에 의한 억제효과, 소결현상 등을 고려할 때  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 가 가장 우수한 촉매로 평가되고 있다.

Copper chromite 촉매에 관하여는 1930년대 초에 특허가 출원되었으며[6] 같은 시기에 Taylor[7], Lory[8] 그리고 Frazer와 Albert[6] 등은 copper chromite 촉매의 흡착 및 반응 특성에 관하여 실험 연구를 수행한 바 있다. 1970년대에 접어들어 새로운 기기들의 사용으로 일산화 탄소의 산화반응에 대한 연구가 활발히 진행되었는데 특히 자동차 배기가스가 심각한 오염원으로 대두되면서 연구의 중요성이 부각되었다. Hertl과 Farrauto[3], Rubene와 Davydov[9] 및 Ostrovskii와 Dyatlov[10]는 IR 분석법 및 calorimetric 방법 등을 사용하여 각 성분의 촉매 표면상의 흡착 특성을 조사하였다. 또한 Yu-Yao와 Kummer[5], Kuo 등[11]은 반응 실험을 통해 메딕수 형태의 반응 속도식을 제시하였는데 대체로 일산화 탄소의 분압에 대해 0.2~1.2 차의 의존성을 나타냈다. 그러나 반응기구에 대한 일관된 견해나 뚜렷한 결론이 아직 정립되어 있지 않은 상태이다.

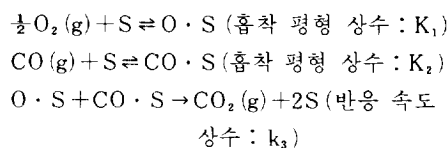
본 연구에서는  $\gamma$ -알루미나를 담체로 copper chromite 촉매를 제조하고 일산화 탄소의 산화반응에

적용하여 반응성을 조사하는 한편 반응온도 및 각 성분분압의 영향을 분석하여 반응기구와 반응 속도식을 규명하였다.

## 2. 반응기구의 제언

Copper chromite 촉매상에서 일산화 탄소의 산화반응이 일어날 수 있는 활성점으로는 구리 격자, 크롬 격자, 흡착된 산소, vacant site를 들 수 있고 산화반응에 참여할 수 있는 촉매 표면상의 산소로는 금속-산소 결합으로 흡착된 산소, 격자 산소 및 격자 산소 위에 흡착된 산소 등을 생각할 수 있다. 이들 활성점을 고려하여 기존의 연구결과를 분석 검토하면[3, 6-8, 10] 여러가지 반응기구가 설정될 수 있는데 대표적인 것으로 Langmuir-Hinshelwood 반응기구와 Eley-Rideal 반응기구를 고려할 수 있다. 다음에서 사용되는 기호중 S는 활성점,  $P_A$ 는 A 성분의 분압, k는 반응 속도 상수, K는 흡착 평형 상수를 나타내며  $C_{s0}$ 는 촉매 표면상의 활성점이 모두 반응물로 점유되었을 때의 반응물의 표면 농도를 의미한다.

우선 촉매 표면에 분해 원자 흡착한 산소와 분자 흡착한 일산화 탄소가 반응하는 Langmuir-Hinshelwood형 반응기구는 다음과 같고 표면 반응이 율속 단계로 되는 경우의 반응 속도식은 식(1)로 유도된다.

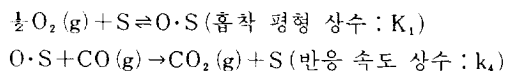


$$\text{Rate} = \frac{C_{s0}^2 k_3 K_1 K_2 P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CO}}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{CO}})^2} \quad (1)$$

Copper chromite 촉매의 경우 이산화 탄소의 생성 과정에 비해 탈착 과정이 빠르게 진행되므로 이산화 탄소의 흡착에 의한 영향을 무시할 수 있고 따라서 반응은 이산화 탄소의 흡착과 무관하게 진행된다고 가정한다[10].

한편 부분적인 탈착에 의하여 흡착 평형 상태에 있는 산소와 기상의 일산화 탄소가 반응하는 Eley-Rideal 형 반응기구는 다음과 같고 이 경우의 반응

속도식은 식(2)와 같이 구해진다.



$$\text{Rate} = \frac{k_1 K_1 P_{O_2}^{1/2} P_{CO}}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2}} \quad (2)$$

이 외에도 산소와 일산화 탄소의 흡착 site를 구분하거나 율속 단계를 지정하기에 따라서 여러가지 유형의 반응기구를 유추해낼 수 있으며 [12] 촉매의 반응성을 다각적으로 조사하여 위의 반응 속도식들을 검증함으로써 적절한 반응기구를 규명하고자 한다.

### 3. 실험

#### 3-1. 촉매의 제조

Copper chromite 촉매는 일산화 탄소의 산화 반응과 관련하여 많은 연구의 대상이 되고 있으며 그 제조 방법도 다양하게 제시되어 있다 [7, 8, 13, 14]. 본 연구에서는  $\gamma$ -알루미나를 담체로 3.75M의  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  포화 수용액을 먼저 함침시킨 다음에 다시 3.15M의  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  포화 수용액을 함침시켜 copper chromite 촉매를 제조하였다.

제조된 촉매의 열적 안정성을 높이기 위하여 3M의 HCl 용액으로 과잉의 CuO를 침출시킨 다음 120°C에서 12시간 건조하고 500°C에서 6시간 소성하여 후처리를 완료하였다.

사용된  $\gamma$ -알루미나는 표면적이 96m<sup>2</sup>/g이며 100 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

#### 3-2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 반응부는 직경 0.9cm, 길이 40cm의 stainless steel 관을 사용하여 수직 고정층 연속식 반응기로 조립하였으며 muffle furnace를 이용하여 가열하였다. 촉매층 중간에 chromel-alumel 열전대를 설치하고 개폐 방식의 온도 제어기를 이용하여 촉매층 온도를 일정하게 유지하였다.

반응 기체로는 고순도의 일산화 탄소와 산소를 사용하였으며 희석제로는 질소를 사용하여 총 유량을 조절하였다. 반응기 전후에 마련된 시료 채취

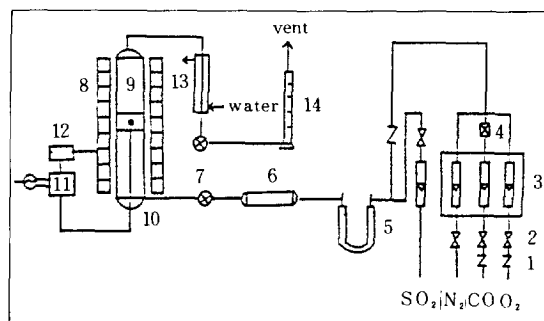


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- |                    |                            |
|--------------------|----------------------------|
| 1. On-Off valve    | 8. Muffle furnace          |
| 2. Needle valve    | 9. Reactor                 |
| 3. Rotameter       | 10. Thermowell             |
| 4. Mass controller | 11. Temperature controller |
| 5. Dehumidifier    | 12. Relay                  |
| 6. Gas mixer       | 13. Condenser              |
| 7. Sampling port   | 14. Soap film flowmeter    |

기로 부터 일정량의 시료를 취하여 열전도도 측정기를 이용하는 gas-chromatograph로 분석하였는데 컬럼의 충전 물질로는 Molecular Sieve 5A와 Activated Charcoal을 사용하였다.

### 4. 결과 및 검토

#### 4-1. 촉매 성능 실험

정상 상태에서 반응온도 및 각 성분의 분압이 일산화 탄소 산화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일산화 탄소의 분압 (0.01~0.08 atm), 산소의 분압 (0.03~0.16 atm) 및 온도 (180~300°C)를 변화시켜 가며 실험을 행하였다. 실험은 재현성을 확인하고 반응에 관련된 제반 현상들을 관찰하기 위해 각 성분의 분압 및 온도를 증가시켜 가면서 반응 속도를 조사한 다음 다시 감소시켜 가면서 반복하여 행하였다.

촉매가 없는 상태에서의 산화 반응의 정도를 측정하기 위하여 무촉매 반응 실험을 실시하고 그 결과를 Fig. 2에 촉매 반응의 경우와 비교하여 나타내었다. 350°C 이하의 온도에서는 촉매 작용이 없으면 반응이 거의 일어나지 않는 것을 관찰할 수 있었다.

일산화 탄소의 분압과 산소의 분압이 각각 0.01 및 0.03 atm으로 유지되도록 하고 총 유량을 변화

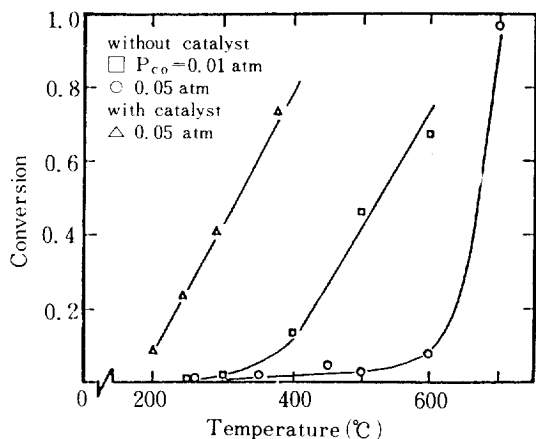


Fig. 2. Conversion of carbon monoxide under various conditions.

시키면서 여러 온도에서 일산화 탄소의 전환율을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 이로 부터 총 유량이 어느정도 높게 유지되면 반응 속도는 총 유량의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 반응기구 검증에 위한 실험에서는 미분형 해석이 가능하도록 전환율이 7% 이하로 되도록 하였으며 또한 촉매 입자 주변의 물질 전달의 영향을 배제하기 위하여 총 유량을 충분히 높게 유지하였다.

한편 촉매입자 내부의 확산 저항에 관하여는 여러가지 판별 기준이 제시되어 있는데 [15, 16] 본 연구의 실험 조건하에서는 확산 저항의 영향을 무시할 만한 것으로 평가되었다.

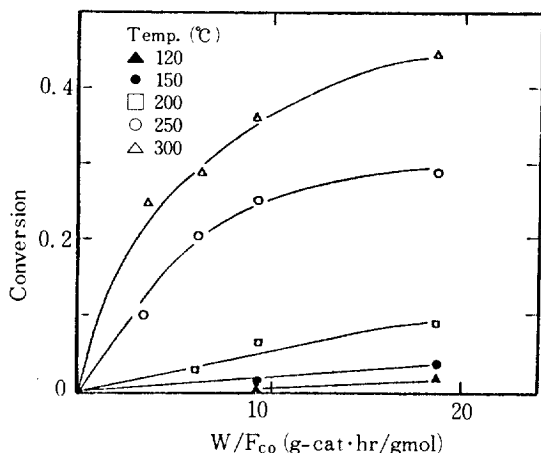


Fig. 3. Effect of the total flow rate on the conversion at various temperatures.

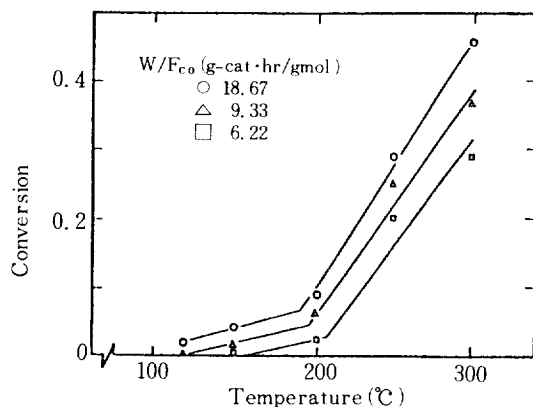


Fig. 4. Effect of the reaction temperature on the conversion.

#### 4-2. 온도의 영향

반응 온도는 일산화 탄소의 분압과 함께 산화반응 속도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 Fig. 4는 일산화 탄소 전환율에 미치는 반응온도의 영향을 나타낸 것이다. 각 경우에 모두 200°C 부근에서 전환율의 증가 경향이 크게 변하는데 이는 Hertzl과 Farrauto [3]가 확인한 바와 같이 carbonate complex에 포함된 이산화 탄소가 200°C 이상에서 분해, 탈착하기 때문인 것으로 이해된다.

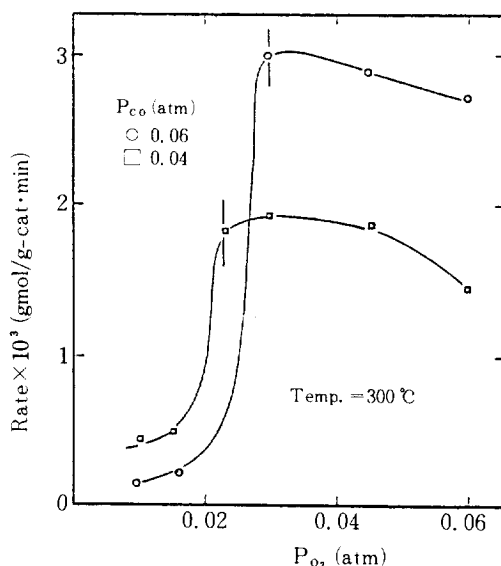


Fig. 5. Effect of the oxygen partial pressure on the reaction rate of CO oxidation.

### 4-3. 각 성분 분압의 영향

Fig. 5 에는 일정한 일산화 탄소의 분압 및 온도에서 산소의 분압을 변화시킬 때 산화반응 속도의 변화를 나타내었다. 산화반응의 양론비에 해당하는 산소의 분압보다 높은 범위에서는 반응 속도가 높게 유지되나 산소의 분압이 양론비 이하로 떨어지면 반응 속도가 급격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 양론적으로 과잉인 산소 분압에서, 산소 분압이 증가함에 따라 산화반응 속도가 다소 감소하는 경향을 보였는데 이는 산소의 흡착 속도가 빨라 산소 분압이 증가하게 되면 산소의 흡착 점유율이 높아지고 따라서 경쟁 흡착하는 일산화 탄소가 흡착할 수 있는 활성점이 줄어들게 되어 반응 속도가 감소하는 것으로 추정할 수 있다.

본 연구에서는 양론적으로 과잉인 산소 분압 상태에서 반응기구 검증을 위한 실험을 수행하였다.

Fig. 6 은 250°C에서 일산화 탄소의 분압(0.01~0.08 atm) 및 산소의 분압(0.03~0.15 atm)의 변화에 따른 반응 속도의 변화를 나타낸 것이다. 일산화 탄소의 분압의 증가에 따라 산화반응 속도는 거의 선형적으로 증가하였으나 산소 분압의 증가는

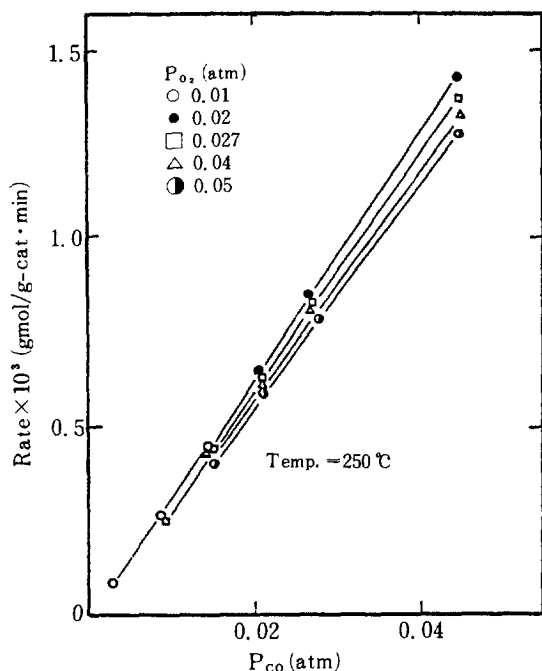


Fig. 6. Effect of the CO partial pressure on the reaction rate of CO oxidation

오�히려 반응 속도를 다소 억제하는 효과를 보였다. 이와 같은 경향은 180~300°C의 모든 온도에서 마찬가지로 관찰되었다.

이러한 결과는 산소가 일산화 탄소에 비하여 매우 높은 흡착능을 가지므로 일산화 탄소의 흡착이 크게 견제되는 현상에 기인하는 것으로 생각된다. 위의 관찰을 종합하면 산화반응의 반응기구로서 촉매 표면의 활성점에 일산화 탄소와 산소가 경쟁적으로 흡착하여 반응하는데 흡착된 일산화 탄소의 분율이 매우 낮은 상태에서 산화반응이 진행되는 Langmuir-Hinshelwood형의 dual-site반응기구를 생각할 수 있다.

### 4-4. 반응기구 및 속도식

일산화 탄소의 산화반응기구를 규명하고자 실험 결과를 종합하여 앞에서 제시된 반응 속도식들을 변형하여 선형 회귀분석법으로 점검하는 한편 반응 속도 상수 및 흡착 평형 상수를 구하여 이 값들이 물리적인 의미를 갖는지 조사하였다.

실험 조건하에서 일산화 탄소는 흡착이 잘 안되므로 식(1)의 분모에서  $K_2 P_{CO}$ 항을 다른 두 항의 합에 비하여 무시하고 식(1)을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\text{Rate} = \frac{k K_1 P_{O_2}^{1/2} P_{CO}}{(1 + K_1 P_{O_2})^2} \quad (3)$$

또는

$$\left( \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO}}{\text{Rate}} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{k K_1}} + \sqrt{\frac{K_1}{k}} P_{O_2}^{1/2} \quad (4)$$

여기서  $k = k_3 K_2 C_{S_0}^2$ 는 겉보기 반응 속도 상수를 나타낸다. 따라서 이 식에 대응하는 반응기구가 타당한 것이라면 일정한 온도에서 여러가지의 일산화 탄소 및 산소의 분압에 따라 반응 속도를 측정하여  $(P_{O_2}^{1/2} P_{CO} / \text{Rate})^{1/2}$  대  $P_{O_2}^{1/2}$ 의 그래프를 작성하는 경우 실험 결과는 직선성을 나타낼 것으로 예상된다.

여러 온도에서의 실험 결과를 위의 절차에 따라서 Fig. 7에 나타내었는데 각 온도에서 모두 좋은 직선성을 보이고 있다. 선형 회귀 분석법으로 직선을 결정할 때 그 신뢰도는 98% 이상으로 나타났다. 이는 곧 일산화 탄소의 산화반응이 Langmuir-Hin-

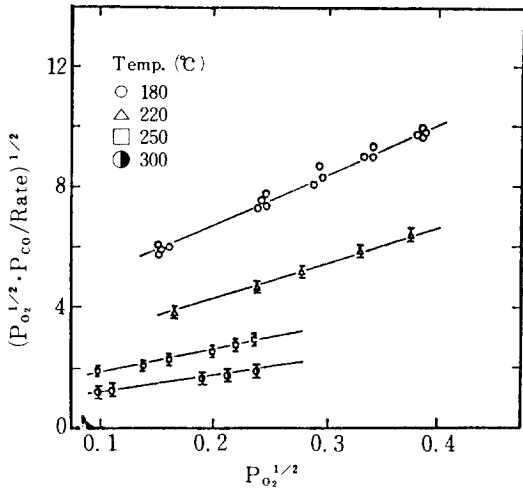


Fig. 7. Linear regression analysis of the experimental data taken at various temperatures.

shelwood 형의 dual site 반응기구를 따라서 진행되는 일산화 탄소의 흡착된 농도가 낮은 상태에서 표면반응이 율속 단계로 된다는 앞에서의 추론을 뒷받침하는 것이라고 평가된다.

더 나아가서 Fig. 7의 각 직선으로부터 기울기와 종축 절편을 취하여 각 온도에서의 겉보기 속도 상수  $k$ 와 산소의 흡착 평형 상수  $K_1$ 을 결정할 수 있는 바 이렇게 계산된 값들을 Table 1에 수록하였다.

식(2)로 표현되는 경우를 포함하여 다른 유형의 반응기구를 설정하여 반응 속도식을 유도하고 위에서와 같이 선형 회귀분석하면 직선성을 나타내지 않거나, 반응 속도 상수 및 흡착 평형 상수 중에

Table 1. Apparent reaction rate constant ( $k$ ) and adsorption equilibrium constant ( $K_1$ ) at various temperatures.

Reaction temp. ( $^{\circ}$ K)	$k$ (gmol/g-cat·min)	$K_1$ (atm $^{-1}$ )
453	0.02	4.52
493	0.04	6.13
523	0.11	7.32
573	0.26	9.01

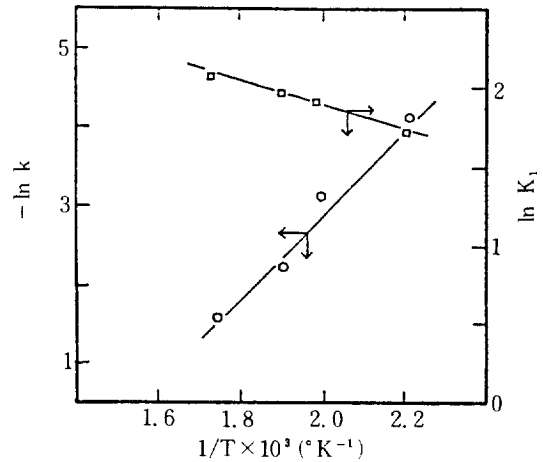


Fig. 8. Arrhenius plots for the apparent reaction rate constant( $k$ ) and for the adsorption equilibrium constant for oxygen ( $K_1$ ).

음수값을 갖는 것이 나타나거나, 또는 온도 의존성에서 일관성이 결여되거나 하여 물리화화적인 관점에서 모순을 나타내었다.

Table 1에 보인 겉보기 반응 속도 상수  $k$ 와 산소의 흡착 평형 상수  $K_1$ 에 대하여 Arrhenius plot을 작성하여 Fig. 8에 나타내었다. 두 경우 모두 양호한 직선성을 얻은 것은 앞에서 논의된 반응기구의 타당성을 다시 한번 입증하는 결과라고 하겠다. 이 결과로부터  $k$ 와  $K_1$ 을 각각 다음과 같이 온도의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\ln k = 10.26 - 6589.77/T \quad (5)$$

$$\ln K_1 = 5.02 - 1594.70/T \quad (6)$$

여기서  $T$ 는 절대 온도로서  $^{\circ}$ K의 단위를 가지며  $k$ 와  $K_1$ 은 각각 Table 1에 표시된 단위를 갖는다. 이로 부터 일산화 탄소 산화반응의 겉보기 활성화 에너지는 13.09Kcal/gmol이며 촉매 표면에 분해된 자 흡착하는 산소의 흡착열은 -3.17Kcal/gmol임을 알 수 있다. 특히 산소의 흡착은 흡열 과정임을 의미하는데 이는 Frazer와 Albert [6]의 관찰과 일치하는 것이다.

## 5. 결 론

$\gamma$ -알루미나를 담체로 copper chromite촉매를 제조하여 일산화 탄소의 산화반응 실험에 적용한 결

과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 촉매는 200°C 이상의 온도에서 산소의 분압을 양론비 이상으로 유지할 때 일산화 탄소의 산화에 대하여 우수한 반응성을 나타내었다.
2. 촉매에 의한 산화반응은 산소와 일산화 탄소가 촉매 표면에 경쟁 흡착하며 표면상에서 반응하는 Langmuir-Hinshelwood 형의 dual site 반응기구를 따르며 이때 일산화 탄소의 흡착된 농도가 낮은 상태에서 표면 반응이 율속 단계로 되는 것을 검증하였다.
3. 산화반응 속도식은 식(3)과 같이 표현될 수 있으며 반응의 겉보기 활성화 에너지는 13.09 Kcal/gmol, 산소의 흡착열은 -3.17 Kcal/gmol 로 결정되었다.

## REFERENCES

1. Dwyer, F.G.: *Catal. Rev.*, **6**, 261 (1972).
2. Roth, J.F. and Gambell, J.W.: SAE Paper 730277, Detroit, Michigan (1973).
3. Hertl, W. and Farrauto, R.J.: *J. Catal.*, **29**, 352 (1973).
4. Sood, A., Quinian, C.W. and Kittrell, J.R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15** (3), 176 (1976).
5. Yu-Yao, Y.F. and Kummer, J.T.: *J. Catal.*, **39**, 104 (1975).
6. Frazer, J.C.W. and Albert, C.G.: *J. Phys. Chem.*, **40**, 101 (1936).
7. Taylor, H.S.: *J. Phys. Chem.*, **53**, 578 (1931).
8. Lory, E.C.: *J. Phys. Chem.*, **37**, 685 (1933).
9. Rubene, N.A. and Davydov, A.A.: *Teoreticheskayai Éksperimentalhaya Khimiya*, **12** (3), 391 (1975).
10. Ostrovskii, V.E. and Dyatlov, A.A.: *Kinet. Katal.*, **20** (4), 958 (1979).
11. Kuo, J.C.W., Morgan, C.R. and Lassen, H.G.: SAE Paper 710289, Detroit, Michigan (1971).
12. Kim, Y.-W.: M.E. Thesis, Seoul National University (1986).
13. Shoup, R.D., Hoekstra, K.E. and Farrauto, R.J.: *Amer. Ceramic Soc.*, **54** (6), 565 (1975).
14. Chen, H.C., Gillies, G.C. and Anderson, R.: *J. Catal.*, **62**, 362 (1980).
15. Mears, D.E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10** (40), 54 (1971).
16. Yang, K.H. and Hougau, O.A.: *Chem. Eng. Prog.*, **46** (3), 146 (1950).