

## 이산화 황 및 수증기에 의한 Copper Chromite 담지 촉매의 비활성화

金容祐·李賢九·金榮一\*·崔益綬\*

서울대학교 공과대학 화학공학과

\*한국동력자원연구소

(1987년 2월 27일 접수, 1987년 6월 5일 채택)

## Deactivation of Supported Copper Chromite Catalyst by Sulfur Dioxide or Water Vapor

Yong-Woo Kim, Hyun-Ku Rhee, Young-Yhil Kim\* and Ik-Soo Choi\*

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

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

(Received 27 February 1987; accepted 5 June 1987)

### 요 약

자동차 배기가스 정화용 촉매로 유망하게 대두되고 있는 copper chromite 담지 촉매상에서 일산화탄소의 산화 반응시 이산화 황과 물이 촉매활성에 미치는 영향을 실험적으로 관찰하였다. 이산화 황의 흡착으로 인한 촉매의 비활성화 정도는 심각하였으며 촉매상의 두 활성점중 특히 carbonyl site에서 그 영향이 큰 것으로 관찰되었다. 그리고 반응온도가 낮아지거나 이산화 황의 기상농도가 증가함에 따라 더욱 급격히 피독에 의한 활성의 저하를 나타냈다. 다만 이산화 황의 농도가 낮아짐에 따라 촉매의 피독 저항은 크게 증가하였으며 피독된 촉매의 활성이 고유 활성의 20% 이상 남아 있는 경우 촉매를 600-800°C로 가열하여 본래의 활성으로 재생할 수 있었다. 그러나 일단 완전히 피독되어 활성이 거의 소멸된 촉매의 경우에는 가열하거나 물로 씻는 방법으로는 큰 재생효과를 얻지 못하였다. 수증기 존재하에서 일산화탄소 산화 반응 실험결과, 높은 수증기분압이나 250°C 이하의 낮은 반응온도에서 활성이 저하되는 경향을 나타내었으나 250°C 이상의 높은 반응온도에서는 수증기의 영향을 무시할 수 있었다. 또한 낮은 반응온도에서 수증기의 흡착에 의하여 활성이 저하된 촉매도 고온으로 가열하면 본래의 활성으로 재생되었다.

**Abstract**—Copper chromite catalyst has a potential for use in automobile exhaust emission control. Here an experimental study has been carried out to examine the effects of sulfur dioxide and water vapor on carbon monoxide oxidation over supported copper chromite catalyst. The degree of deactivation of the catalyst under exposure to sulfur dioxide was rather severe, especially at the carbonyl site on the catalytic surface. The decrease in catalytic activity by poisoning tended to accelerate at low temperature and at high concentration of sulfur dioxide. It was only at very low concentration of sulfur dioxide that the catalyst maintained its activity to some extent. For the catalyst that maintained more than 20% of its intrinsic activity, its activity was fully recovered by heating at 600-800°C. Once completely poisoned, however, the catalyst could not be regenerated by heating or washing. The catalytic activity also tended to decrease in the presence of the water vapor if the reaction temperature was below 250°C. At higher temperatures above 250°C the effect of water vapor was found negligible. The catalyst deactivated by water vapor at low temperature recovered its original activity simply by heating. This implies that deactivation by water vapor is most likely due to the adsorption of water vapor.

## 1. 서 론

현재의 상업화된 배기가스 정화용 촉매로는 주로 귀 금속 촉매를 사용하고 있는 실정으로 자원의 부족량, 경제성을 고려하여 전이금속 촉매로 대처하려는 많은 노력이 진행중이며 여러 전이금속 촉매가 개발되고 있다[1, 2]. 그러나 피독에 의한 활성의 저하, 소결현상, 배기가스의 비정상적인 배출 등의 문제점으로 인하여 전이금속 촉매의 상업화가 이루어지지 못하고 있다. 배기가스에 포함된 주요 촉매피독물질은 황, 인, 납, 수증기 등을 들 수 있는데 특히 이산화 황에 의한 촉매의 피독현상은 전이금속 촉매를 사용하려는 희망에 가장 큰 저해 요인이며 이에 관하여 지속적인 연구가 진행되고 있으나 아직 근본적인 대책이 확립되지 못하고 있다.

금속 촉매상에서 이산화 황은 강한 화학흡착에 의해 [3], 물은 물리흡착에 의해 [4, 5] 촉매를 피독시킬 뿐만 아니라 산화 반응에 억제효과를 나타낸다. 이산화 황에 의한 촉매의 비활성화현상을 규명하기 위하여 일산화탄소 산화 반응실험을 통한 활성화에너지의 측정, 촉매의 활성점과 이산화 황과의 관계 [6] 및 촉매층을 통과한 이산화 황의 양과 촉매 활성의 관계 [7] 등을 평가하려는 실험연구가 진행되고 있다.

Farrauto와 Wedding [7]에 따르면 CuO 촉매의 경우 이산화 황에 의한 촉매의 피독은 황산염이 형성되어 흡착함에 따라 영구피독으로 진행된다고 보고하였다. 그 후 같은 연구자들 [8]은 copper chromite 촉매상에서 이산화 황에 의한 촉매의 피독상태를 여러 방법으로 관찰한 결과, 이산화 황은 SO<sub>2</sub> 혹은 SO<sub>3</sub>의 형태로 흡착되고 황산염은 형성되지 않는다고 주장하여 이산화 황에 의해 피독된 copper chromite 촉매의 재생 가능성을 시사한 바 있으며 실제 실험을 실시한 결과 피독된 촉매를 800°C의 온도에서 가열하거나 물로 세척하는 방법으로 촉매의 활성을 60% 이상 재생시킬 수 있었다. 또한 Sood 등 [9, 10]은 낮은 산소농도에서 이산화 황의 산화 반응으로 SO<sub>3</sub>를 형성시키거나 일산화탄소와의 반응으로 COS를 형성시키는 방법으로 이산화 황의 제거 방안을 제시하였다. 그러나 copper chromite 촉매상에서 이산화 황에 의한 피독현상의 일관된 견해가 제시되지 못하고 있으며 따라서 뚜렷한 대책이 수립되지 못하고 있다.

촉매를 피독시키는 성분중의 하나인 수증기는 촉매의 활성점에 흡착하여 활성을 저하시키거나 [11] 혹은 water-gas shift 반응을 일으키는 등 [12] 복합적인 관

계를 가지는 것으로 알려져 있다. 한편 Yu-Yao와 Kummer [5]는 수증기와 이산화 황이 동시에 존재할 때 수증기가 활성점에 물리흡착하여 이산화 황의 흡착을 지연시키기 때문에 피독에 대한 저항이 향상되는 것을 관찰하였다. 그리고 반응물의 흡착이 전체 반응 속도를 윤택하게 되는 온도에서 수증기에 의한 일산화탄소 산화 반응 억제효과가 사라진다고 보고하였다.

본 실험에서는 금속 산화물 촉매중 활성이 비교적 우수한 copper chromite 담지 촉매상에서 일산화탄소의 산화 반응시 이산화 황과 수증기의 존재에 의한 영향을 관찰하고 이들 피독물질에 의한 영향을 최소로 할 수 있는 방안을 강구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 반응부는 직경 6mm, 길이 40cm의 pyrex관을 사용하여 수직 고정층 연속식 반응기로 조립하였으며 muffle furnace를 이용하여 가열하였다. 반응기의 온도를 제어하기 위하여 촉매층 중간에 chromel-alumel 열전대를 설치하였으며 개폐방식의 온도제어기를 사용하여 촉매층 온도를 ±2°C 이내의 오차 범위로 일정하게 유지하였다.

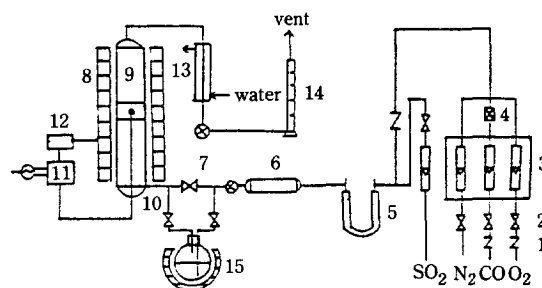


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- |                            |                         |
|----------------------------|-------------------------|
| 1. On-Off Valve            | 2. Needle Valve         |
| 3. Rotameter               | 4. Mass Flow Controller |
| 5. Dehumidifier            | 6. Gas Mixer            |
| 7. Sampling Port           | 8. Muffle Furnace       |
| 9. Reactor                 | 10. Thermowell          |
| 11. Temperature Controller |                         |
| 12. Relay                  | 13. Condenser           |
| 14. Soap Film Flowmeter    |                         |
| 15. Water Bubbler          |                         |

반응기체로는 고순도의 일산화탄소(99.99%, 일본 제철화학)와 산소를 사용하였으며 희석제로는 질소를 사용하여 총유량을 조절하였다. 또 피독물질로는 질소 분위기에서 농도가 1055 ppm인 이산화 황(한국표준연구소 조제)을 사용하였다.

반응물과 생성물의 조성분석을 위해 반응기 전후에 마련된 시료 채취구로 부터 일정량의 시료를 취하였으며 열전도도 측정기가 부착된 gas-chromatograph (Yanaco, G1800)로 분석하였다. Molecular sieve 5A와 Porapak Q(Shimadzu사 제품)를 각각 내경 4 mm, 길이 2m되는 컬럼에 충전하여 사용하였으며 분석기 컬럼의 온도는 50°C로 유지하였다.

## 2-2. 촉매의 제조

Copper chromite 촉매의 제조방법은 여러 연구자에 의해 다양하게 제시되어 있다[4, 13-16]. 본 연구에서 사용한 copper chromite 담지 촉매는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 담체로 3.75 M의  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, 일본 국산화학)포화 수용액과 3.15 M의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, 일본 국산화학)포화 수용액을 개별 초기 함침시켜 제조하였다. 이때 알루미늄, 구리분 및 크롬분의 무게함량이 각각 80%, 12% 및 8%가 되도록 하였다. 그리고 점도가 더 큰 크롬분을 구리분보다 먼저 함침시켜 활성성분이 촉매 기공내로 더욱 깊숙히 침투되도록 하였다. 제조된 촉매는 열적안정성을 높이고 표준상태에서  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 형태를 갖도록 하기 위하여 과잉의 CuO를 3M의 HCl 수용액으로 침출시킨 다음 120°C에서 12시간 동안 건조하고 500°C에서 6시간 소성하여 후처리를 완료하였다. 이와같이 제조된 촉매는 열적안정성이 우수하며 표준상태에서  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 형태를 갖는 것으로 알려져 있다[14, 15]. 본 연구에서 제조된 촉매의 X-선회절 분석(JEOL, JDX-5 P)결과는 문헌[14]에 보고된 것과 일치됨을 확인하였다. 담체로 사용한  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (미국 General Motors사 제공)의 BET 표면적은  $96 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며 100 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. 이산화 황에 의한 촉매의 피독

이산화 황에 의한 촉매의 피독을 실험적으로 관찰하기 위하여 촉매 0.1gm을 높이 1.25 cm로 충전하고 온도를 300, 350 또는 400°C로 유지하면서 반응실험을 수행하였다. 이때 일산화탄소와 산소의 분압을 각각

0.05 atm, 이산화 황의 기상농도를 100, 150 또는 200 ppm으로 하고 나머지는 질소로 구성되는 기체 혼합물을 연속적으로 촉매층에 유입시켜 시간에 따른 촉매 활성의 변화를 조사하였다.

Fig. 2는 이산화 황 존재하에서 시간에 따른 촉매의 활성 저하 정도를 나타낸 것이다. 반응조건은 Fig. 2에 표시한 바와 같으며 반응 혼합물의 공간 시간(space time)은  $11.2 \text{ g-cat} \cdot \text{hr}/\text{mol}$ 로 유지하였으나 다만 점선으로 표시된 결과는 공간 시간을  $9.25 \text{ g-cat} \cdot \text{hr}/\text{mol}$ 로 한 경우에 대한 것이다. 실험결과 이산화 황에 의한 피독은 심각한 것으로 나타났으며 특히 반응온도가 낮아지거나 이산화 황의 기상농도가 증가함에 따라 피독의 정도가 증가하는 경향을 보였다.

위의 결과들을 촉매층을 통과한 총 이산화 황의 양에 대한 촉매 활성의 변화로 환산하여 나타내면 이산화 황의 농도가 200 ppm일 때 촉매 단위 질량당 총 이산화 황의 양이 10.7 mg 그리고 이산화 황의 농도가 150 ppm일 때에는 12.8 mg이 될 때까지 활성의 변화가 거의 없었고 그 이상의 이산화 황이 유입될 때 비로소 급격한 활성의 저하를 보였다. 한편 이산화 황의 농도가 100 ppm인 경우에는 촉매의 단위 질량당 총 유입된 이산화 황의 양이 13.5 mg 이상일 때까지도 촉매 성능의 변화가 거의 없었다. 그리고 이산화 황의 기상농도가 증가함에 따라 온도의 영향이 증가하였으며 반응 혼합물의 유속이 높아(공간 시간 =  $9.25 \text{ g-cat} \cdot \text{hr}/\text{mol}$ ) 일산화탄소의 초기 전환율이 70%로 되는 경우에는 Fig. 2에 점선으로 나타낸 바와 같이 이산화 황의 유입과 동

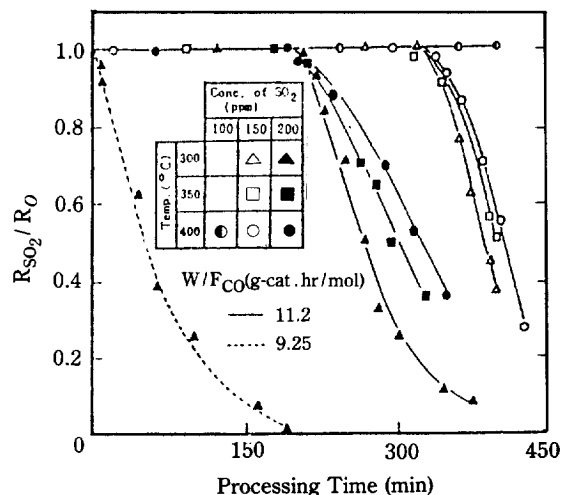


Fig. 2. Effect of  $\text{SO}_2$  content on the reaction rate at various temperatures.

시에 촉매 활성이 급격히 감소하기 시작하였다.

Wheeler와 Robell[17]은  $H_2S$ 에 의한 Pt-Pd 촉매의 피독에서 완전 피독 시간을 물질전달속도, 활성 표면적의 크기, 흡착속도 및 피독제농도 등의 함수로 고려하여 실험결과로부터 그 함수관계를 규명하였으며 고정층 반응기의 모델 해석을 통하여 그 관계식의 유효성을 검증한 바 있다. 이때의 실험 및 모델 해석의 결과가 Fig. 2에 보인 실험결과와 유사한 경향을 나타내는 점으로 미루어 이산화 황에 의한 copper chromite 촉매의 피독시간이 물질전달속도, 활성 표면적의 크기, 흡착속도 및 피독제농도 등에 의하여 영향을 받는 것으로 추론된다.

Fig. 3에는 이산화 황의 기상농도가 150 ppm, 일산화탄소와 산소의 분압이 각각 0.05 atm, 그리고 나머지는 질소로 구성되는 300°C, 1atm의 혼합물에 100분 동안 노출시킨 촉매와 노출시키지 않은 촉매의 반응속도를 비교하여 나타낸 것이다. 이들 촉매 각각에 대하여 일산화탄소와 산소의 분압을 0.05 atm으로 유지하면서 반응 실험을 실시한 결과 이산화 황에 노출된 촉매의 경우 200°C 이하의 반응온도에서는 촉매의 반응성이 전혀 없는 것으로 관찰되었다. 이 결과는 Farrauto와 Wedding[8]에 의하여 보고된 바와 같이 copper chromite 촉매의 일산화탄소 산화를 위한 활성점으로 알려진 carbonyl complex와 carbonate complex중에서 180°C 이하의 온도에서도 반응성을 갖는

carbonyl complex, 즉 구리성분 위에서 피독이 더욱 심함을 나타내고 있다.

촉매피독현상의 온도 의존성을 단순히 검토하기 위해 일산화탄소의 산화 반응 속도를 일산화탄소 및 산소농도의 멍함수 형태로 생각하고[6] Fig. 3의 결과로부터 Arrhenius 도표를 작성하면 활성화에너지의 값이 피독되지 않은 촉매의 13.1 Kcal/mol에 비하여 피독된 촉매의 경우에는 15.8 Kcal/mol로 높게 나타나는데 이러한 관찰은 Hertl과 Farrauto[6]의 실험결과와 같은 경향을 보이는 것이다.

### 3-2. 피독된 촉매의 재생

촉매상에서 이산화 황에 의한 피독과 가열에 의한 재생효과를 조사하기 위하여 촉매 0.1g을 반응기에 충전하고 다음과 같이 실험을 실시하였다. 먼저 이산화 황의 농도가 200 ppm, 일산화탄소와 산소의 분압이 각각 0.05 atm, 그리고 나머지가 질소로 구성되는 기체 혼합물을 300°C, 1atm 상태에서 촉매층에 유입하면서 280분간 반응 실험을 수행하여 시간에 따른 전환율의 변화를 조사하였다. 그 후 기체 혼합물의 유입을 중단하고 공기하에서 600°C 또는 800°C로 1시간 동안 가열한 다음 다시 위의 기체 혼합물을 유입하여 반응 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 기체 혼합물의 공간 시간은 곡선 1의 경우 11.2g-cat·hr/mol, 곡선 2와 3의 경우 9.25g-cat·hr/mol로 유

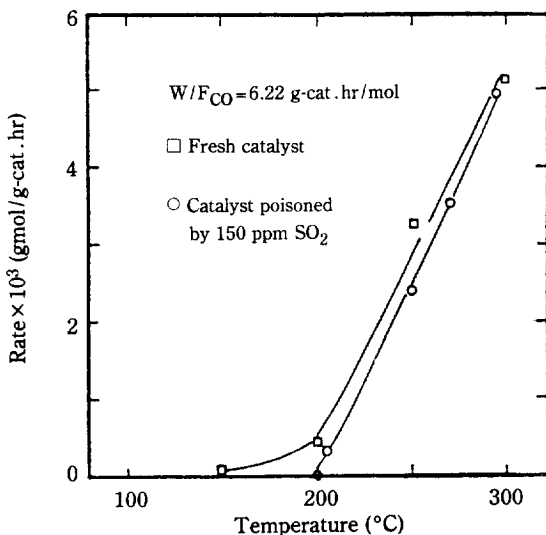


Fig. 3. Comparison of catalytic activities between fresh catalyst and catalyst poisoned by 150 ppm  $SO_2$ .

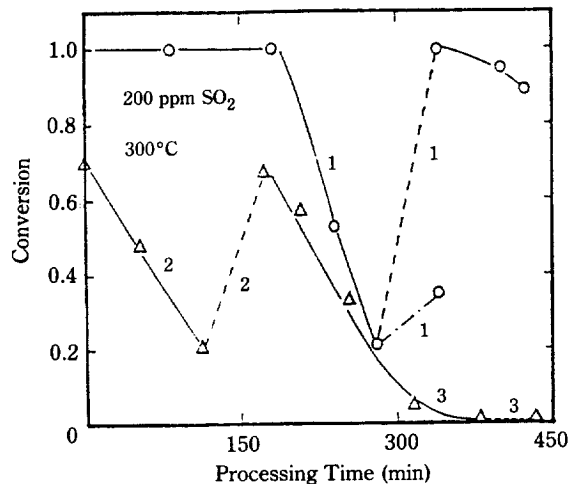


Fig. 4. Effect of  $SO_2$  on the reaction rate and degree of regeneration by means of heating. (----; heated at 600°C for 1 hr, -.-.-; heated at 800°C for 1 hr).

지하였으며 반복실험하여 실험결과와 재현성을 확인하였다.

촉매의 활성이 고유활성의 20% 이상 남아있는 촉매의 경우 600°C로 1시간 이상 가열할 때 그 활성이 완전히 재생되었다(곡선 1 및 2의 점선부분 참조). 그러나 피독에 의하여 활성이 거의 소멸된 촉매의 경우 고온으로 가열하여도 재생효과를 나타내지 않는 것으로 관찰되었다(곡선 3의 점선부분 참조). 한편 활성이 고유활성의 20% 이상 남아있는 촉매를 800°C로 가열할 때는 촉매의 활성이 별로 향상되지 않았다(곡선 1의 일점쇄선부분 참조). 800°C보다 높은 온도로 가열할 때에도 같은 현상을 보이는데 850°C 이상의 온도에서는 촉매 담체인  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 소결에 의한 것으로 추정되나 800°C의 경우에 대하여는 더 연구할 필요가 있다고 생각된다.

한편 피독된 촉매를 물로 충분히 세정한 후 성능을 조사한 결과 25% 정도 촉매 활성이 재생되는 것을 관찰하였는데 이는 이산화 황이 부분적으로는  $\text{SO}_2$  혹은  $\text{SO}_3$ 의 형태로 흡착하기 때문인 것으로 추정되나 이들 성분이 극미량이므로 분석에 의한 확인은 하지 못하였다.

### 3.3. 수증기 존재하에서 일산화탄소의 산화

수증기 존재하에서 일산화탄소의 산화반응 실험을 실시하기 위하여 water bubbler를 설치하였으며 물의 온도를 변화시켜 일정한 물의 증기압이 되게 한 후 산화반응 실험을 수행하였다. 이때 bubbler내 물의 액위를 충분히 높게 하여 반응 혼합물이 수증기로 포화되게

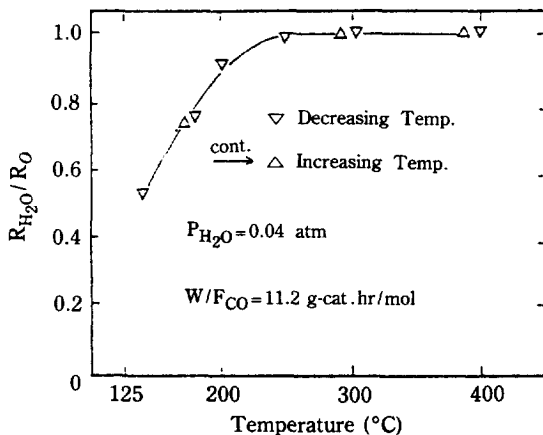


Fig. 5. Variations in the reaction rate under the presence of water vapor at various temperatures.

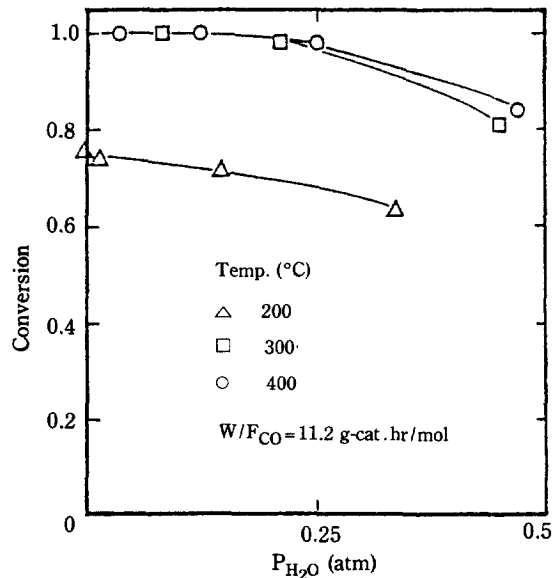


Fig. 6. Effect of the water vapor on the conversion of CO at various temperature.

하였는데 반응 혼합물중 일산화탄소와 산소의 분압은 각각 0.05 atm이고 나머지는 질소로 구성되었다.

Fig. 5는 수증기압 0.04 atm에서 물이 촉매 활성점을 점유하기 때문에 생기는 반응 속도의 저하를 수증기 없는 조건에서의 일산화탄소 산화반응 속도와의 비로 나타낸 것이다. 200°C 이하의 반응온도에서 촉매의 활성이 급격히 감소하였는데 이는 수증기가 활성점에 흡착하기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 일단 수증기에 의해 활성이 떨어진 촉매를 다시 고온으로 가열할 때 흡착된 수증기는 쉽게 탈착되고 곧 본래의 활성으로 재생되었다.

Fig. 6은 수증기 분압의 변화에 따른 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다. 온도가 높을 때는 수증기 분압이 0.25 atm 이상일 때 활성이 저하되었으나 200°C에서는 수증기가 미량이라도 존재하면 활성이 저하되는 경향을 나타내었다. 일산화탄소의 산화반응 속도는 일산화탄소의 분압에 대하여 1차이므로 Fig. 6의 결과로부터 일산화탄소의 산화반응 속도를 수증기 분압에 대하여 멱함수의 형태로 표시하면 대체로 수증기 분압에 대하여 -0.13차로 되어 수증기는 산화반응에 억제효과를 나타내는 것으로 관찰된다.

## 4. 결 론

이산화 황에 의한 copper chromite 담지 촉매의 피

독 상황은 심각하였으며 특히 반응온도가 낮거나 이산화 황의 기상농도가 증가함에 따라 활성은 현저하게 저하하였다. 실험 조건의 범위에서는 촉매층을 통과한 이산화 황의 총 유입량이 촉매 단위 질량당 10.7~12.8 mg에 달하는 시점에서 활성이 급격히 감소하기 시작하였으며 실험을 실시한 범위에서 반응온도와 관계없이 이산화 황의 기상농도가 증가함에 따라 활성이 감소하기 시작하는 점까지의 총 유입량이 감소하는 경향을 보였다.

수증기 존재하에서 일산화탄소 산화반응시 촉매의 활성점 부위에 수증기가 흡착하게 되어 촉매의 활성이 저하되는 것으로 추정된다. 낮은 반응온도 및 높은 수증기 분압하에서 수증기의 영향이 컸으며 활성이 저하된 촉매는 고온에서 촉매에 흡착된 물을 탈착시킴으로써 활성을 완전히 되찾을 수 있었다.

## NOMENCLATURE

$F_{CO}$	: molar flow rate of carbon monoxide (mol/min)
$P_{H_2O}$	: partial pressure of component water vapor (atm)
Rate	: Reaction rate of carbon monoxide oxidation (mol/g-cat. hr)
$R_{SO_2}, R_{H_2O}$	: rates of oxidation in the presence of $H_2O$ and $SO_2$ , respectively (mol/g-cat. hr)
$R_0$	: rate of oxidation prior to the introduction of $SO_2$ or $H_2O$ (mol/g-cat. hr)
W	: weight of catalyst (g)

## REFERENCES

1. Lockwood, W.H. and Frazer, J.C.W.: *J. Phys. Chem.*, **38**, 735 (1934).
2. Cannon, W.A. and Welling, C.E.: *Ind. Eng. Chem.*, **1**(3), 152 (1962).
3. Shelef, M., Otto, K. and Otto, N.C.: *Adv. Catal.*, **27**, 311 (1978).
4. Lory, E.C.: *J. Phys. Chem.*, **37**, 685 (1933).
5. Yu-Yao, Y.F. and Kummer, J.T.: *J. Catal.*, **39**, 104 (1975).
6. Hertl, W. and Farrauto, R.J.: *J. Catal.*, **29**, 352 (1973).
7. Farrauto, R.J. and Wedding, B.J.: *J. Catal.*, **32**, 249 (1973).
8. Farrauto, R.J. and Wedding, B.J.: *J. Catal.*, **33**, 249 (1974).
9. Sood, A., Quinian, C.W. and Kittrell, J.R.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **15**(3), 176 (1976).
10. Sood, A., Goetz, V.N. and Kittrell, J.R.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **13**(2), 110 (1974).
11. Katz, M.: *Adv. Catalysis*, **5**, 177 (1953).
12. Chinchin, G.C., Logan, R.H. and Spencer, M.S.: *Appl. Catal.*, **12**, 69 (1984).
13. Taylor, H.S.: *J. Phys. Chem.*, **53**, 578 (1931).
14. Stroupe, J.D.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**(2), 596 (1949).
15. Shoup, R.D., Hoekstra, K.E. and Farrauto, R.J.: *Amer. Ceramic Soc.*, **54**(6), 565 (1976).
16. Chen, H.C., Gillies, G.C. and Anderson, R.: *J. Catal.*, **62**, 362 (1980).
17. Wheeler, A. and Robell, A.J.: *J. Catal.*, **13**, 299 (1969).