

주기적 조작하에서 Copper Chromite 담지촉매에 의한 일산화탄소의 산화반응

김용우* · 신창섭** · 이화영 · 이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 10월 1일 접수, 1991년 12월 12일 채택)

The Oxidation of Carbon Monoxide over Supported Copper Chromite Catalyst under Cyclic Operation

Yong-Woo Kim*, Chang-Sub Shin*, Wha Young Lee and Hyun-Ku Rhee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University
(Received 1 October 1991; accepted 12 December 1991)

요 약

반응물을 주기적으로 공급하면서 γ - Al_2O_3 에 담지된 copper chromite 촉매상에서 CO 산화반응 실험을 수행하여 반응물을 정상적으로 공급할 때의 결과와 비교, 분석하였다. 주기적 조작하에서 CO의 산화반응을 진행시키면 흡착이 더 잘 되는 산소가 촉매표면에 적절히 분배되어 결과적으로 촉매의 활성을 향상시킬 수 있다. 주기적 조작을 통한 반응속도의 향상은 주기를 반응계의 이완(relaxation)시간에 상응하는 크기로 유지할 때 가장 뚜렷하게 나타나는 것으로 관찰되었으며 온도가 상승함에 따라 CO의 탈착속도가 빨라져 주기적 조작의 효과가 감소되었다. 반응물의 조성이 주기적으로 변하도록 공급하면서 온도에 따라 CO의 시간 평균 전환율을 조사하여 정상조작하에서의 CO 전환율과 비교한 결과 360°C 이하의 온도에서는 주기적 조작의 경우에 CO 전환율이 더 높게 나타났는데 이는 CO의 탈착온도와 직접 연관되는 것이다. 또한 주기적 조작에 있어서의 주요 매개변수인 주기, 조성 및 진폭의 영향을 규명하였다.

Abstract—An experimental study has been carried out for the oxidation of CO on copper chromite supported over γ - Al_2O_3 by using cycled feeds and the results were compared with those obtained by using steady noncycled feeds. When the reaction proceeds under the conditions of cyclic operation, the more strongly adsorbed oxygen is distributed more favorably over the catalytic surface and this gives rise to a substantial enhancement of the catalytic activity. Such an enhancement seems to be more distinct when the period is maintained at the level of the relaxation time of the reaction system. The effect of cyclic operation tends to decrease with the temperature because the rate of CO desorption increases with the temperature. Between the two modes of operation, cycled and noncycled, with equal time-averaged concentration, the cycled one yields higher conversion of CO when the temperature is below 360°C, which corresponds to the desorption temperature of CO. Examined also are the effects of the period, the composition and the amplitude ratio which are considered as the major parameters in cyclic operation.

현주소 : *고려시멘트제조주식회사

**충북대학교 공과대학 산업안전공학과

1. 서 론

자동차 배기가스에 포함되어 있는 주요 공해성분으로서 CO, 탄화수소 화합물 및 질소산화물을 제거하려는 다양한 연구가 진행되고 있으며 가장 효과적인 대처방안으로 적절한 촉매와 촉매전환기의 개발이 요구된다.

비금속 촉매 중에서 copper chromite는 다른 비금속 촉매에 비하여 황화물 및 열에 안정하고 활성도 우수한 것으로 알려져 있어 많은 연구의 대상이 되고 있다[1-3]. Copper chromite 촉매는 1930년대 초 Adkins와 Connor[4]에 의하여 처음 소개되었으며 같은 시기에 Lory[5], Frazer와 Albert[6] 등은 copper chromite 촉매상에서의 CO 산화반응 연구의 일환으로 흡착 및 반응특성을 연구하는 등 비교적 많은 연구가 수행되었다[1-3, 7-13].

자동차 배기가스 전환기에 3원 촉매(three-way catalyst)를 충전하여 양론비 근처에서 공기와 연료간의 비를 조절하면 한 촉매층 내에서 주요 공해원인 CO, 탄화수소 및 질소산화물을 동시에 제거할 수 있다. 이 때 세 종류의 공해물을 효과적으로 제거하기 위하여 배기가스에 포함된 산화제와 환원제 간의 조성은 양론비를 유지하여야 하며 조작범위가 매우 좁으므로 특별한 제어계를 필요로 한다. 그래서 폐쇄회로 제어계에 의하여 공기와 연료비를 조절하는데 이 과정에서 배기가스의 조성이 약 0.5-2 Hz로 주기적으로 변하기 때문에[14] 이로 인하여 촉매 반응계에 매우 복잡한 물리 화학적 현상이 야기된다[15, 16]. 따라서 3원 촉매에 대한 중요한 연구과제로 반응물의 조성이 주기적으로 변하는 상태에서 촉매의 성능과 최적 조작조건을 조사하는 연구가 관심의 대상이 되고 있다[16].

주기적 조작은 1960년대 말 Douglas[17]와 Biale[18] 등이 반응물의 조성을 주기적으로 변화시킴으로써 전환율과 선택도를 향상시킬 수 있는 가능성을 이론적 연구로부터 관찰하여 소개된 이후 전환율 및 선택도를 향상시키거나 hot spot 문제를 해결하고자 반응물의 조성, 온도, 유량 또는 흐름방향을 주기적으로 조작하여 그 효과를 조사하는 연구가 이론적 또는 실험적 방법으로 수행되고 있다. 이러한 연구 결과들은 Bailey[19], Boreskov와 Matros[20], Renken[21], 그리고 Silveston과 Hudgins[22]가 요약 정리한 바 있다.

Gandhi 등[15]은 정상조작에 비하여 주기적 조작하에서 선택도가 향상되는 것을 관찰하였는데, 이는 3원 촉매 중에 포함된 산소저장(oxygen storage) 성분의 작용으로 저연료(fuel-lean)농도 조건에서는 과잉의 산소가 흡수, 저장되고 고연료(fuel-rich)농도 조건에서는 산소가 방출되는 산소저장 효과에 의한 것이라고 설명

하였다. 이와 같은 주기적 조작에 의한 촉매활성의 향상과 이에 관련된 촉매현상을 이해하기 위하여 다양한 연구가 수행되었는데, 몇 가지 예를 들면 활성성분과 산소저장성분으로 작용하는 Ce의 함량에 따른 촉매에 흡수된 산소함량의 조사[23], 산소가 흡착된 촉매에 CO 혹은 탄화수소를 주입 반응시켰을 때 발생하는 생성물의 조사[24], 산화 또는 환원 조건사이의 변동에 따른 반응속도의 변화[23-25], 특히 반응물 성분을 계단적으로 공급하여 촉매반응 현상을 조사[24]하는 연구가 수행된 바 있다. 또한 촉매의 조성 및 주기적 조작변수로서 주기와 진폭의 변화에 따른 영향[26]을 해석하여 주기적 조작에 따른 반응 현상을 분석하려는 연구도 진행되고 있다. 연구 대상 촉매는 주로 귀금속 촉매 또는 귀금속과 비금속의 혼합촉매이며 비금속 촉매를 대상으로 한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 비금속 촉매인 copper chromite 촉매를 제조하고 CO 산화반응에 적용하여 주기적 조작하에서 복잡한 촉매반응계의 물리 화학적 현상을 파악하였다. 또한 주기적 조작변수인 유입조성, 주기, 진폭 및 주기분해비(cycle split ratio)의 영향을 분석하여 최적의 주기적 조작 조건을 규명하였으며 정상상태 조작의 경우보다 더 높은 수율을 얻을 수 있는 가능성을 분석, 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 실험장치 및 촉매

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 장치의 기본형태는 반응물 주입부, 반응부 그리고 분석부로 구성된다. 반응기는 내경 6 mm의 석영관을 사용하여 플러그류 고정층 반응기 형태로 조립하였고 전기로를 이용하여 가열하였다. 그리고 반응기의 온도조절을 위하여 촉매층의 중간에 열전대를 설치하였으며 PID 제어방식의 온도제어기(HY-8000)를 이용하여 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였다.

반응부로 공급되는 반응물 성분은 정상 흐름과 주기적 흐름이 가능하도록 신속히 동작하는 솔레노이드 밸브에 최대 5 Hz까지 조절이 가능한 전원 pulsator를 연결하여 장치를 구성하였다. 그리고 솔레노이드 밸브의 순환동작에 의한 반응물 흐름의 진동현상을 방지하고자 솔레노이드 밸브 전후에 마노메타를 연결하고 출구에 설치된 밸브를 이용하여 압력을 일정하게 조절하였다.

반응물은 고순도의 일산화탄소(99.9%, 일본 제철화학)와 산소이었으며 알콘으로 총 유량을 조절하였다. 반응 성분들을 주기적으로 공급하기 위하여 일부의 반응물을 솔레노이드 밸브를 통해 공급하였으며 직접 반

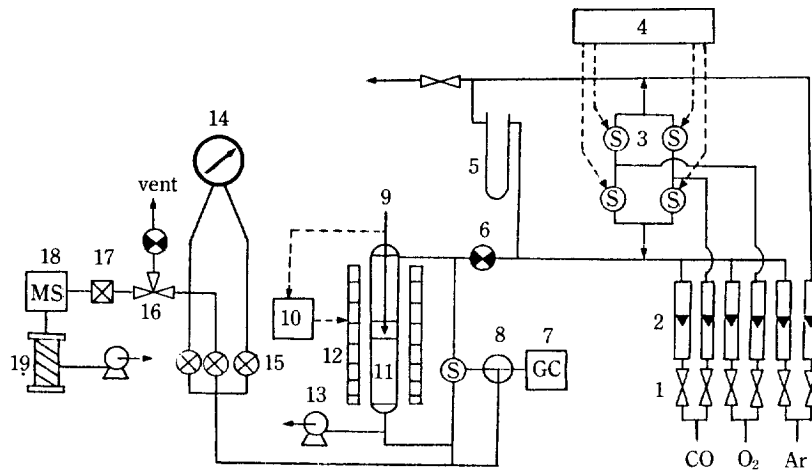


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Needle valve | 8. 6-way valve | 15. Regulating & shut-off valve |
| 2. Rotameter | 9. Thermocouple | 16. Cross pattern fine metering valve |
| 3. Solenoid valve | 10. Temperature programmer | 17. Variable leak valve |
| 4. Electric pulse generator | 11. Reactor | 18. Mass spectrometer |
| 5. Manometer | 12. Furnace | 19. Diffusion pump |
| 6. Diaphragm seal valve | 13. Rotary pump | |
| 7. Gas chromatograph | 14. Differential pressure gauge | |

응기로 주입되는 양과의 비를 조절하여 진폭비를 변화시켰다. 반응물의 공급주기는 0.2-2.5 Hz 범위 내에서 조절하였다. 여기서 진폭비는 “진폭/시간평균농도”로 정의되며 양론수(stoichiometric number : SN)는 공급되는 반응물 중 산화제와 환원제의 몰비로서 다음과 같이 표현된다.

$$\text{양론수} = 2 \times (\text{산소의 몰수}) / (\text{일산화탄소의 몰수})$$

반응물과 생성물 조성의 분석에는 열전도도 검출기(thermal conductivity detector)를 이용하는 gas-chromatograph(Yanaco, G-1800 & Shimadzu GC-3BT)를 사용하였다. 또한 조성을 시간분해 결과로 얻고자 3-way valve(Nupro SS-SS2-X fine metering valve)를 사용하여 반응부에서 미량의 분석기체를 진공부로 흘러 보내면서 질량분석기(VG Mass Torr FX)로 분석하였다.

일산화탄소 산화반응과 관련해서 귀금속 촉매를 비롯하여 다양한 비금속 촉매가 활성을 지니는 것으로 보고되어 있으며[1-3] 비금속 촉매 중 특히 copper chromite 촉매는 활성이 비교적 우수해 그 제조에 관하여 많은 연구가 되어 있다[27-35]. 본 연구에서 사용한 copper chromite 담지촉매는 기존의 연구[27, 28]에서와 동일한 방법으로 제조하였다.

3. 결과 및 검토

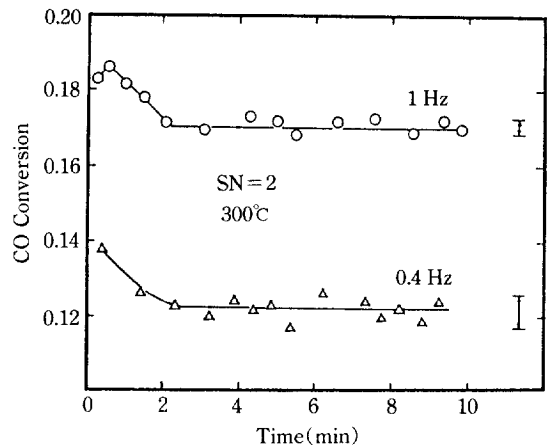


Fig. 2. CO conversion as a function of time under cyclic operation with SN=2 at 300°C.

3-1. 주기불변상태(cycle invariant state)의 조사

Fig. 2는 주기불변상태(cycle invariant state)를 조사하고자 양론수(SN)를 2로 유지하고(CO와 산소의 시간평균분압은 공히 1.125×10^{-2} atm) 진동수를 각각 1 Hz와 0.4 Hz로 하여 주기적인 조작을 하면서 임의시간에서 CO 전환율을 조사하여 나타낸 것이다. 두 경우 모두 1-2분 후 정상적인 주기적 조작 상태에 도달하였으며 전환율은 시간에 따라 일정한 범위 내에서 진동

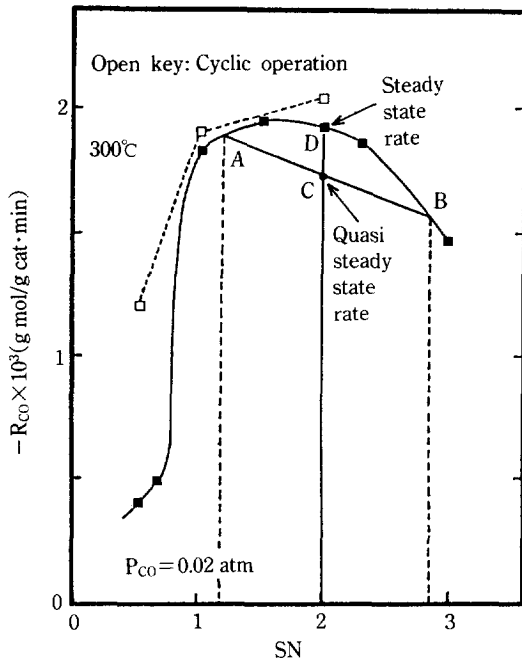


Fig. 3. Comparison of the reaction rate between the cyclic operation and the steady operation.

하고 있다. 특히 전환율의 진동폭은 주기가 짧을 때 더 작게 나타나는데 이같은 결과는 주기가 짧아짐에 따라 반응물이 반응기에 유입되기 전에 혼합되어 그 흐름이 완전한 square wave 형태를 취하지 못하고 진폭이 줄어들기 때문에 나타나는 것으로 여러 연구자에 의하여 여러 가지 주기에 대한 응답을 시간에 따라 분석함으로써 확인된 바 있다[26].

한편 총 유량에 따른 반응물의 혼합정도를 조사한 결과 150 ml/min(STP) 이하인 경우 반응물이 반응기로 유입되기 전에 혼합되어 거의 주기적 조작의 효과를 나타내지 못하며 그 이상의 총 유량에서는 정상조작과 주기적 조작사이에 전환율의 차이가 뚜렷이 나타났다. 따라서 200 ml/min(STP) 이상의 총 유량에서 주기적 조작 실험을 수행하였으며 조작조건을 변화시키고 나서 5분 후에 여러 주기에 걸쳐서 임의로 5번 이상의 자료를 취하여 평균함으로써 시간평균 전환율을 구하였다.

3-2. 정상조작 결과와의 비교

정상조작 및 주기적 조작하에서 양론수에 따른 CO 산화반응속도를 Fig. 3에 나타내었다. Bailey[19]에 의하면 주기적 조작은 주기의 크기에 따라 세 영역으로 구분될 수 있다. 즉 촉매계의 물리 화학적 현상이 일어나는데 소요되는 이완시간(relaxation time)을 기준으로 이보다

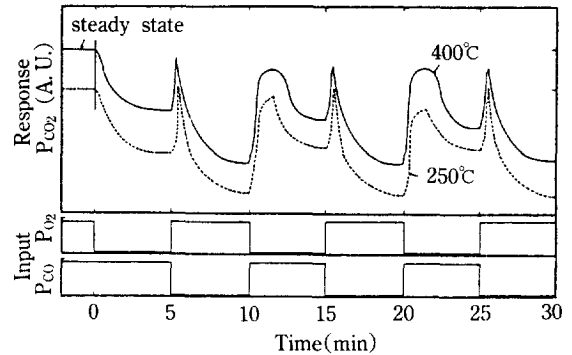


Fig. 4. Instantaneous CO₂ production as a function of time during the switch of concentration with a frequency of 0.1 Hz.

아주 긴 주기의 경우에는 quasi-steady state(QSS) cyclic operation, 아주 짧은 주기의 경우에는 relaxed steady state cyclic operation, 그리고 중간 정도 주기의 경우에는 intermediate cyclic operation으로 구분된다.

새로운 조건으로 조작조건이 바뀌었을 때 새로운 정상상태에 도달하기에 충분한 시간을 갖는 QSS의 경우 이완시간에 비하여 주기가 매우 길기 때문에 두 정상상태 사이의 단순한 전환을 이루게 되며 반응속도는 두 조성에서의 반응속도의 평균치에 해당된다. Fig. 3에서 점 A와 점 B간에 조성이 주기적으로 변할 때 A와 B의 평균 조성과 직선 AB가 만나는 점인 C가 QSS에서의 반응속도가 되며 D는 시간평균농도에서의 정상조작 반응속도가 된다. 그러므로 반응속도 대 조성곡선의 형태로부터 두 가지의 다른 상황이 관찰되는데 양론비(SN=1)에 해당하는 산소농도를 경계로 하여 그 이하에서는 QSS에서의 반응속도가 정상조작의 반응속도보다 항상 높고, 그 이상에서는 QSS에서의 반응속도가 정상조작시의 반응속도보다 항상 낮은 양상을 나타내고 있다.

자동차 배기가스 전환기에서 진동수는 0.5-2 Hz로 매우 짧기 때문에 촉매계의 물리 화학적 이완시간이 매우 긴 반응계의 경우에 주기적 조작은 relaxed steady state cyclic operation에 해당한다. 이 경우에는 반응물을 square wave 형태로 주입하여도 촉매전환기 내에서 반응물의 혼합으로 그 조성은 진동하지 않고 균일하게 되며 극단적으로 주기가 짧을 경우에 계는 정상상태에서 조작되는 것과 마찬가지로 된다. Copper chromite 촉매상에서의 CO 산화반응계에 있어서 이완시간은 다음 절의 시간분해 결과로부터 조사하기로 한다.

한편 300°C에서 1 Hz의 진동수로 반응물의 조성이 변하는 주기적 조작의 경우 정상조작보다도 전환율이

향상되었으며 특히 산소 부족 상태에 해당하는 양론수 0.5인 경우에 가장 큰 향상도를 나타내었다.

3-3. 주기적 조작에 따른 흡착 및 반응특성

반응조건을 순간적으로 변화시킨 후 시간분해 결과로 얻어진 응답을 해석하여 촉매상에서의 반응물의 흡·탈착 및 반응특성을 파악함으로써 주기적 조작에 따른 촉매활성의 변화 요인을 조사할 수 있다. Fig. 4는 주기를 10분으로 길게 하여 산소와 CO를 교대로 계단주입하거나 공급을 차단하면서 이산화탄소의 응답을 질량분석기로 분석하여 시간분해(time resolved) 결과로 나타낸 것이다.

2-3 주기 후에 정상적인 주기적 조작의 응답을 나타내며 이완시간은 1-2초로서 이것은 자동차 배기가스 전환기에서의 진동수인 0.5-2 Hz와 거의 상응하여 intermediate cyclic operation에 해당하는 것으로 관찰된다.

CO가 계단입력되고 산소의 공급이 중단될 경우 이산화탄소의 발생량은 급격히 증가하여 일정시간 동안 최대 발생속도를 유지한 후 급격히 감소하다가 다시 느리게 감소하였다. 여기서 이산화탄소의 발생량이 매우 느리게 감소하는 단계에서는 기상의 산소를 무시할 만하므로 이 때 발생된 이산화탄소는 촉매의 격자산소 또는 저장산소가 사용된 것으로 보인다.

한편 산소를 계단유입시키고 CO의 공급을 중단할 경우의 이산화탄소 응답은 조작과 동시에 overshoot를 보이고 급격히 감소하여 이산화탄소가 거의 발생하지 않는 상태까지 감소하는 양상으로 촉매표면에서 CO의 점유율이 최대일 때 최고 반응속도를 나타내었다. 산소 유입단계에서의 최대 이산화탄소 분압이 CO 유입단계에서 보다 높으며 최대 분압에 도달하는 시간도 매우 빠른 것으로 나타났는데 이는 촉매표면에서 산소가 더욱 강하게 흡착하기 때문이다[27]. 이들 결과를 종합하면 주기적 조작에 의하여 쉽게 흡착하는 산소를 촉매표면에 적절히 분배함으로써 촉매의 성능을 향상시킬 수 있음을 알게 된다.

온도를 달리한 실험결과로부터 반응물의 흡·탈착과 주기적 조작에 의한 촉매활성의 관계를 더욱 명확히 알 수 있다. 즉 400°C의 경우 250°C에 비해서 CO 유입단계와 산소 유입단계에서 각각 생성된 이산화탄소의 최대 분압간의 차이가 매우 줄어들었으며 또한 두 성분이 모두 유입되어 정상상태에서 생성된 이산화탄소의 분압을 기준으로 비교하면 특히 산소 유입단계의 overshoot 정점에서의 이산화탄소 분압이 현저히 줄어들었다. 이는 온도가 상승함에 따라 CO의 탈착속도가 빨라져 주기적 조작효과가 감소하였음을 암시한다. 또한 정상 조작에서 보다 생성된 이산화탄소의 분압이 항상 낮게

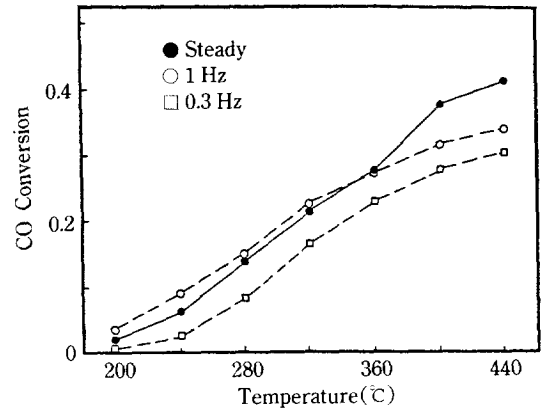


Fig. 5. Comparison of the time-averaged CO conversion between the cyclic operation and the steady operation with SN=2.

유지되었다.

한편 250°C에서 산소 유입단계의 overshoot 정점에서 이산화탄소 분압은 정상조작에서 생성된 이산화탄소 분압보다 높아 주기가 적절히 짧을 경우 주기적 조작에 의하여 촉매의 성능이 향상될 수 있는 것으로 관찰된다. 즉 주기적 조작을 통한 반응속도의 향상은 주기를 반응계의 이완시간에 상응하는 크기로 유지할 때 가장 효과적으로 나타난다.

기존연구결과를 검토하면 주기적 조작에 의하여 촉매활성이 향상되는 원인은 두 가지로 구분하여 볼 수 있는데, Gandhi 등[15]은 저장효과(storage effect)를 제시하여 산화조건에서 파잉의 산소가 촉매에 저장되며 순수 환원조건에서 저장된 산소가 반응에 참여하게 되므로 주기적 조작에 의하여 촉매의 활성이 향상되는 것으로 추론하였다. 한편 Zhou 등[36, 37]은 정상조작의 경우 촉매표면의 많은 부분에 산소가 흡착해 있거나, 촉매표면에 반응물의 섬(island)들이 매우 크게 형성되는데 비하여 주기적 조작의 경우에는 CO와 산소의 촉매표면 조성이 양론비에 근접하게 유지되거나 반응물의 작은 섬들이 많이 형성되어 결과적으로 상대 반응물과 접촉하게 될 확률을 크게 함으로써 전환율이 높아지는 것으로 추론하였다.

이와 같은 결과를 참고로 하여 Fig. 4에서 관찰한 바를 검토하면 흡착이 더 잘 되는 산소의 촉매표면 조성이 주기적 조작에 의한 반응속도의 향상여부를 결정하는 중요한 요인으로 판단된다. 이밖에 온도가 상승함에 따라 반응물의 탈착속도 상승, 단속적 유입 또는 light-off 온도 이하에서 촉매를 냉각하는 효과 등의 물리적 현상이 주기적 조작하에서 촉매활성에 영향을 주는 인자로 고려될 수 있다.

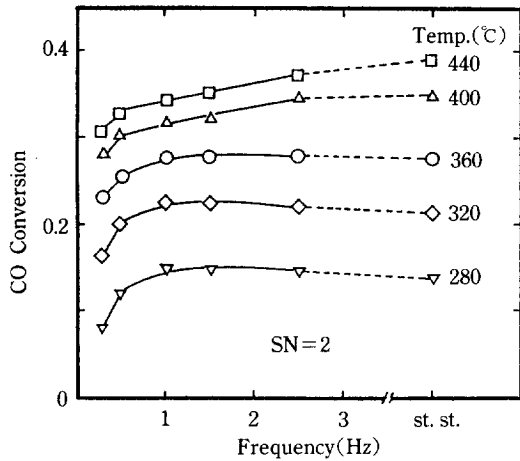


Fig. 6. Effect of the frequency on the time-averaged CO conversion with SN=2 and amplitude ratio=0.4.

3-4. 온도 변화에 따른 주기적 조작의 효과

Fig. 5는 양론수 2에서 반응물을 정상적으로 공급하거나 또는 반응물의 조성이 주기적으로 변하도록 공급하면서 CO의 시간평균 전환율을 비교하여 나타낸 것이다.

진동수 1 Hz로 조작되는 경우 반응온도 360°C를 경계로 하여 더 낮은 온도에서는 CO 전환율이 주기적 조작의 경우에 더 높았으며 이 경계가 되는 온도는 승온탈착 실험결과 350°C 전후에서 나타난 CO의 탈착온도와 밀접한 관계를 갖는다. 즉 반응물의 탈착온도 이상에서는 온도의 상승에 따라 탈착속도가 빨라져 앞에서 논의한 주기적 조작의 효과가 상대적으로 감소하기 때문에 주기적 조작시 정상조작에 비해 전환율이 감소된다. CO의 승온탈착 실험은 촉매를 상온에서 CO(5%)-He으로 포화 흡착시킨 후 선형적으로 가열하면서 CO의 응답을 관찰하여 수행하였으며 180°C와 350°C에서 두 개의 탈착곡선이 관찰되었다. 한편 진동수 0.3 Hz의 경우는 반응물의 공급주기가 너무 커서 QSS 주기적 조작에 해당되며 주기적 조작 효과보다는 반응물이 단속적으로 공급되는데 따른 영향이 더욱 크므로 정상조작에 비하여 주기적 조작의 경우에 항상 더 낮은 전환율을 나타내었다.

3-5. 진동수의 영향

앞에서 살펴본 바와 같이 진동수에 따라 전환율의 값이 많이 변하는데 진동수의 영향을 조사하고자 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 양론수를 2, 그리고 진폭비를 0.4로 유지하고(CO와 산소의 시간평균분압은 공히 1.125×10^{-2} atm) 0.3-2.5 Hz의 진동수로 반응물의 조성을 변화시키

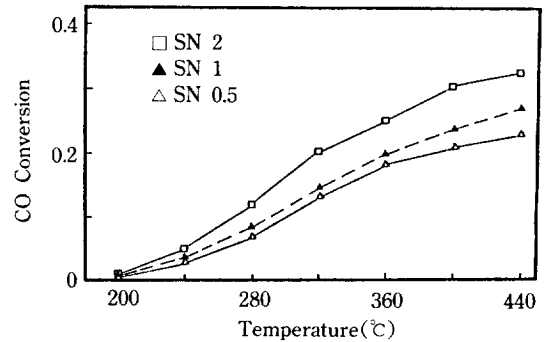


Fig. 7. Effect of the feed composition on the time-averaged CO conversion under cyclic operation with the frequency of 0.5 Hz.

면서 CO의 전환율을 조사하였다. Fig. 5에서와 마찬가지로 360°C를 전후로 하여 곡선의 형태가 달라지는데 360°C 이하에서는 최고의 전환율을 갖는 최적 진동수가 1 Hz 주위에서 나타났다. 그러나 400°C와 440°C에서는 이같은 현상이 나타나지 않았으며 정상조작에 비하여 주기적 조작시에 전환율이 더 낮았다. 한편 QSS 주기적 조작에 해당되는 0.3-1.0 Hz의 낮은 진동수에서는 온도에 관계없이 진동수가 작을수록 전환율이 감소하며 이는 반응물의 주기적 공급에 따라 촉매층을 냉각시키는 단속적인 영향이 크기 때문인 것으로 판단된다.

3-6. 양론수(SN)의 영향

Fig. 7은 진동수 0.5 Hz에서 공급되는 반응물의 양론수에 따른 CO 전환율을 여러 온도에서 비교하여 나타낸 것이다. 양론수가 클수록 전환율이 높으며 반응온도가 높아질수록 전환율의 차이가 크게 나타났다. 그리고 양론수가 0.5일 때에는 반응온도 360°C까지는 산소가 부족한 상태임에도 불구하고 양론수가 1인 정상조작의 경우보다 더 높은 전환율을 유지하고 있어 주기적 조작의 효과가 매우 넓은 온도 및 온도범위에서 나타났다.

3-7. 진폭의 영향

여러 온도에서 두 가지 서로 다른 진폭비에 대한 CO의 시간평균 전환율을 Fig. 8에 나타내었다. 촉매의 light-off 온도인 300°C 근처를 경계로 낮은 온도에서는 진폭이 큰 경우에 더 높은 전환율을 나타내었으며 높은 온도에서는 반대 현상이 관찰되었다. 이는 진폭이 작을수록 정상조작의 양상에 가까워지기 때문으로 고온부분에서는 정상조작의 특징이 강한 진폭이 작은 경우에 전환율이 높고, 반대로 저온부분에서는 주기적 조작의 특징이 강한 진폭이 큰 경우에 전환율이 높았다. 이와 같은

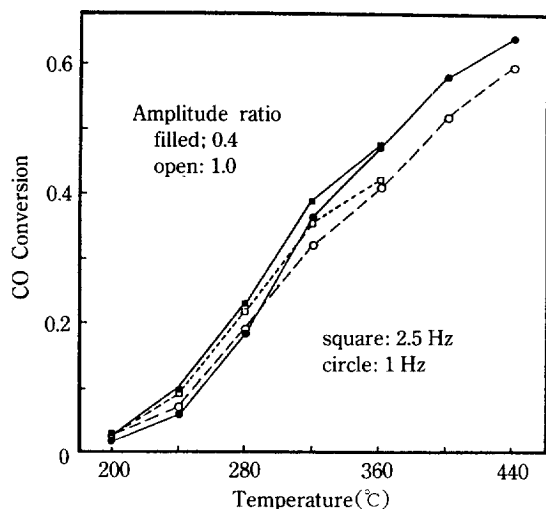


Fig. 8. Effect of the amplitude ratio on the time-averaged CO conversion under cyclic operation.

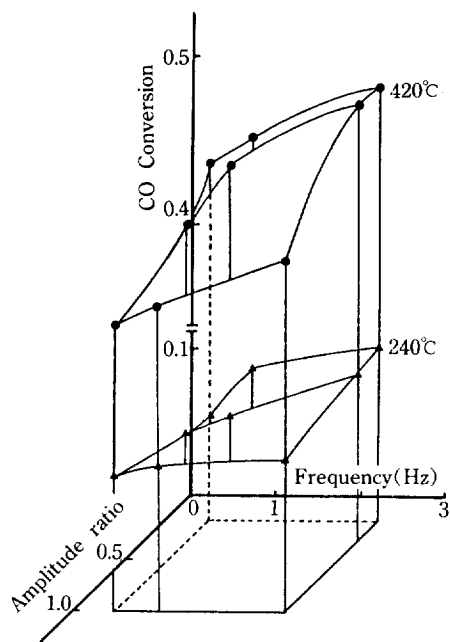


Fig. 9. Effect of the amplitude ratio and frequency on cyclic performance of the copper chromite catalyst.

분기점은 주기가 짧을수록 낮은 온도에서 나타났으며 2.5 Hz의 경우 분기점이 200°C 정도로 낮아서 실험실 온도범위에서는 항상 작은 진폭의 경우에 전환율이 더 높았다.

Fig. 9는 CO 전환율에 대한 주기와 진폭의 영향을 종합하여 3차원 공간에 도시한 것으로 240°C와 420°C의

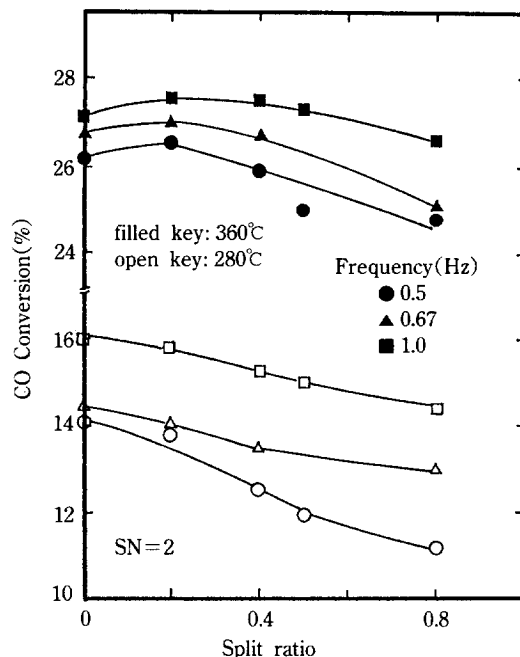


Fig. 10. Effect of the cycle split ratio for CO on time-averaged CO conversion.

등온면(isothermal surface)을 나타낸다. 그림의 전반적인 경향은 앞에서 살펴본 전형적인 주기적 조작의 효과를 나타내고 있는데, 420°C의 경우에는 비교적 고온에서 관찰된 경향과 마찬가지로 정상조작과 유사한 조작조건인 짧은 주기와 작은 진폭비에서 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 한편 240°C의 경우에는 1 Hz 주위에서 최적 주기가 존재하며 진폭비에 따른 영향이 420°C에 비하여 현저하게 감소하였다.

3-8. 주기분해비(cycle split ratio)의 영향

Fig. 10은 280°C와 360°C에서 CO에 대한 주기분해비(cycle split ratio)의 변화에 따른 CO 전환율의 변화를 나타낸 것이다. 이 때 양론수는 공히 2로 유지하여 반응물의 시간평균조성은 일정하며 비대칭적인 주기적 조작을 하기 때문에 한 주기동안에 산소와 CO의 유입 시간이 달라지게 된다. CO에 대한 주기분해비가 작아져서 주기적으로 유입되는 CO의 양이 감소함에 따라 전환율이 증가하며 주기분해비가 0으로 되어 산소만을 주기적으로 조작할 때에 가장 높은 전환율을 나타내었다. 이는 Fig. 4에서도 살펴본 바와 같이 더욱 잘 흡착되는 산소를 주기적으로 공급할 때 그 효과가 더 크게 나타나는 것을 의미하며 각 주기에서 동일한 경향을 나타내었다. 그러나 360°C에서는 주기분해비가 0.2 부근일 때 최대 전환율을 나타내어 고온에서는 탈착속도가

증가하여 흡착이 더 잘 되는 성분의 주기적 조작 영향이 줄어드는 것으로 추정된다.

4. 결 론

주기적 조작하에서 copper chromite 담지촉매에 의한 CO 산화반응에 대하여 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 주기적 조작하에서는 더 강하게 흡착하는 성분인 산소가 촉매표면에 적절히 분배되기 때문에 촉매의 성능을 향상시킬 수 있는데 이 경우에 반응속도의 향상은 주기를 반응계의 이완시간(relaxation time)에 상응하는 크기로 유지할 때 가장 효과적으로 나타난다. 그리고 온도가 상승함에 따라 CO의 탈착속도가 빨라져 주기적 조작의 효과가 감소한다.

(2) 360°C 이하의 온도에서는 정상조작에 비하여 주기적 조작의 경우에 더 높은 CO 전환율을 얻을 수 있으며 이러한 현상은 CO의 탈착온도와 직접적인 관계를 갖는다.

(3) 고온에서는 정상조작의 특성에 가까운 조건인 짧은 주기와 작은 진폭에서 더욱 높은 활성을 나타내며 저온에서는 최고 전환율을 갖는 최적주기가 진동수 1 Hz 주위에서 존재한다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 주신 한국과학재단에 감사사를 드립니다.

REFERENCES

1. Cannon, W. A. and Welling, C. E.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1**, 152(1962).
2. Hertl, W. and Farrauto, R. J.: *J. Catal.*, **29**, 352(1973).
3. Yu-Yao, Y. F. and Kummer, J. T.: *J. Catal.*, **39**, 104(1975).
4. Adkins, H. and Connor, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1091(1930).
5. Lory, E. C.: *J. Phys. Chem.*, **37**, 685(1933).
6. Frazer, J. C. W. and Albert, C. G.: *J. Phys. Chem.*, **40**, 101(1936).
7. Kuo, J. C. W., Morgan, C. R. and Lassen, H. G.: SAE paper No. 710289, Detroit, Michigan(1971).
8. Morgan, W. L. and Farrauto, R. J.: *J. Catal.*, **31**, 140(1973).
9. Kingsburi, P. I. and Hertl, W.: *J. Catal.*, **32**, 333(1974).
10. Rubene, N. A. and Davydov, A. A.: *Teoreticheskaya Eksperimentalnaya Khimiya*, **12**(3), 391(1975).
11. Shoup, R. D., Hoekstra, K. E. and Farrauto, R. J.: *Am. Ceramic Soc.*, **54**, 565(1975).
12. Ostrovskii, V. E. and Dyatlov, A. A.: *Kinet. Katal.*, **20**(4), 958(1979).
13. Serverino, F., Brito, J., Carias, O. and Laine, J.: *J. Catal.*, **102**, 172(1986).
14. Zechnall, R., Baumann, G. and Essele, H.: SAE paper No. 730,566, Detroit, Michigan, 1973.
15. Gandhi, H. S., Piken, A. G., Shelef, M. and Delosh, R. G.: SAE paper No. 760,201, Detroit, Michigan, 1976.
16. Herz, R. K. and Shinouskis, E. J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 385(1985).
17. Douglas, J. M.: "Process Dynamic and Control", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972.
18. Bailey, J. E.: *Chem. Eng. Commun.*, **54**, 11(1973).
19. Bailey, J. E.: "Periodic Phenomena", Chemical Reactor Theory, A Review, edited by Lapidus, L. and Amudson, N. R., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 758(1977).
20. Borekov, G. K. and Matros, Yu. Sh.: *Catal. Rev. -Eng. Sci.*, **25**, 551(1983).
21. Renken, A.: *Int. Chem. Eng.*, **24**, 202(1984).
22. Silveston, P. L.: *Sadhana*, **10**, 217(1987).
23. Metcalfe, I. S. and Sundaresan, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), 1109(1986).
24. Schlatter, J. C. and Mitchell, P. J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 288(1980).
25. Herz, R. K.: *ACS Symposium Series*, **178**, 59(1982).
26. Muraki, H., Shinjoh, H., Sobukawa, H., Yokota, K. and Fujitani, Y.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 43(1985).
27. 김용우, 이현구, 윤왕래, 김영일: *화학공학*, **25**(1), 101(1987).
28. 김용우, 이현구, 김영일, 최익수: *화학공학*, **25**(5), 454(1987).
29. Lazier, T.: U.S. Patent 1,746,782(1930).
30. Calingaert, J. and Edgar, R.: *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 878(1934).
31. Stroupe, J. D.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 569(1949).
32. Gray, S. I. and Russel, L. F.: *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **56**, 36(1979).
33. Chen, H.-C., Gillies, G. C. and Anderson, R. B.: *J. Catal.*, **62**, 367(1980).

34. Tonner, S. P., Wainwright, M. S., Trimm, D. L. and Cant, N. W.: *Appl. Catal.*, **11**, 93(1984).
35. Hanic, F., Plesh, G., Dolezel, P. and Oveckova, J.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32**(2), 393(1986).
36. Zhou, X. and Gulari, E.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 883 (1986).
37. Zhou, X., Barshad, Y. and Gulari, E.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1277(1986).