

# 산화철 허니컴 구조 촉매를 활용한 일산화탄소 저온 산화반응 연구

이동훈 · 엄성현<sup>†</sup>

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터  
(2018년 11월 26일 접수, 2018년 12월 11일 심사, 2018년 12월 20일 채택)

## Honeycomb-structured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Low-temperature CO Oxidation

Donghun Lee and Sunghyun Uhm<sup>†</sup>

Plan Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin-si 17180, Korea  
(Received November 26, 2018; Revised December 11, 2018; Accepted December 20, 2018)

### 초 록

코디어라이트 허니컴 표면에 알루미늄 위시코트 지지체를 형성시키고 비교적 단순한 건식 코팅 공정으로 산화철 촉매를 코팅함으로써 실제 환경에 효과적으로 적용이 가능한 모노리스 구조 촉매를 제조하였다. 허니컴 통로 벽 구조적으로 형성된 위시코트 알루미늄 미세 기공으로 균일하게 코팅된 산화철 촉매를 확인하였으며, 일산화탄소 산화 반응에 적용하기 위하여 산화철 촉매의 열처리 효과를 검증하였다. 350 °C 부근에서 열처리한 산화철 촉매가 가장 우수한 촉매 성능을 발휘하였고, 200 °C 이상의 온도 영역에서 100% 전환율을 나타내었다.

### Abstract

We report the effective fabrication processes for more practical monolith catalysts consisting of washcoated alumina on a cordierite honeycomb monolith (CHM) and iron oxides nanoparticles in the alumina prepared by a simple dry coating method. It is confirmed that iron oxide nanoparticles were well deposited into the mesopore of washcoated alumina which is formed on the corner wall of honeycomb channel, and the effect of annealing temperature was evaluated for carbon monoxide oxidation catalysts. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM catalysts annealed at 350 °C exhibited the most enhanced catalytic activity, 100% conversion efficiency at more than 200 °C operating temperature.

**Keywords:** CO oxidation, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Honeycomb structure, Monolith, Catalyst utilization

## 1. 서 론

일산화탄소 산화 반응은 불균일 촉매 반응 중 반응식이 가장 간단한 반응 중 하나이기도 하며, 화재 시 유독가스 제거, 자동차 배기가스 정화 등의 환경적 측면과 수소 제조 PROX (preferential oxidation) 공정, 이산화탄소 레이저 내부 충전가스 분해 억제, 연소반응열을 이용한 에너지 효율 향상 등 산업적 측면에서도 활용도가 크기 때문에 꾸준한 관심으로 연구의 대상이 되고 있다[1-6].

새로운 고효율 촉매 기술을 최종적으로 완성하기 위해서는 적용 환경에 적합하게 스케일업하는 단계가 필수적이다. 이를 위한 촉매 설계는 펠릿(pellet), 구슬모양(bead) 혹은 허니컴(honeycomb) 모노리스(monolith) 형태의 구조 촉매를 제조하는 방향으로 나눌 수 있으며, 이 과정에는 촉매 활성 물질 이외에도 물질 전달, 화학적 안정성, 기계적 안정성 측면을 보완하기 위한 다양한 첨가제를 포함하는 촉매 배합 기술이 요구된다[7-9]. 이 중에서 펠릿 혹은 구슬모양 구조체는 압력

강도가 높을 뿐만 아니라 유체 흐름으로 발행하는 여러 가지 기계적 응력에 따른 마멸(attrition)로 인해 점차적으로 촉매의 파손이 발생할 수 있기 때문에 허니컴 모노리스 구조체는 몇몇 분야에서 표준 구조체로써 사용되기도 한다.

다만, 허니컴 모노리스 구조체는 비표면적이 1.0 m<sup>2</sup>/g 이하로 매우 작기 때문에 촉매 지지체(support)로써 역할을 수행하는데 제한적이다. 때문에 γ-알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혹은 실리카(SiO<sub>2</sub>) 등 비표면적이 큰 다공성 금속산화물을 통로 벽 표면에 코팅하여 위시코트(washcoat) 지지체로써 사용하게 된다[10].

이에 본 연구에서는 선행연구에서 개발된 온도조절 화학기상증착법(TR-CVD)[3-5,11]과 위시코트 박막 제조공정을 활용하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite 허니컴 모노리스 촉매를 제조함으로써 일산화탄소 산화 반응 실제 환경에 효과적으로 적용이 가능한 구조 촉매 제조 공정을 완성하고자 하였다.

## 2. 실험방법

대용량 구조 촉매 제조를 위하여 셀 밀도 100 cpsi (cells per square inch), 150 mm (w) × 150 mm (L) × 50 mm (H) 규격의 상용 코디어라이트 허니컴 모노리스(cordierite honeycomb monolith, CHM, Ceracomb)

<sup>†</sup> Corresponding Author: Institute for Advanced Engineering (IAE),  
Plan Engineering Center, Yongin-si 17180, Korea  
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: elektrik@iae.re.kr

를 이용하였으며, 적용성 평가를 위하여 구조체를 10 mm (w) × 10 mm (L) × 50 mm (H) 크기로 소분하여 사용하였다. 촉매 활성 물질 로딩량 향상을 위해서 다공성 금속산화물인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 위시코트 박막형태로 코팅하였다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 알루미늄아 졸(alumina sol, Al = 10~20%, Alitech) 용액을 이용한 함침(dip-coating)법으로 코팅되었으며, 허니컴을 알루미늄아 졸 용액에 담근 후 100 °C 오븐에서 건조하는 과정을 3회 이상 반복하여 알루미늄아 두께를 조절하였고, 건조된 허니컴 지지체 표면의 알루미늄아는 800 °C에서 2 h 동안 열처리함으로써 알루미늄아 결정 형태를 gamma 형태로 전환하였다[12]. 알루미늄아 코팅 전/후 비표면적 변화를 BET 분석기(Micromeritics, TristarII 3020)를 활용하여 확인하였다.

촉매 활성물질로써 사용된 철(Fe)은 선행연구에서와 같이 유기 전구체인 ferrocene (bis(cyclopentadienyl)iron, Fe(Cp)<sub>2</sub>, Fe = 25~30.5%, STREM)을 사용하였으며, 온도조절 화학 기상 증착법(temperature regulated-chemical vapor deposition, TR-CVD)을 활용하여 최종적으로 FeO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM 촉매를 제조하였다[3,11].

온도조절 화학 기상 증착법으로부터 제조된 FeO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM 촉매는 반응기 내부 한정적인 산소 용량으로 인해 산소와 충분히 반응하지 못한 철 입자의 완전한 산화 반응을 위해 FeO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM을 석영 관 반응기(내부 직경 15 mm, 높이 600 mm) 중심부에 quartz wool을 이용하여 고정된 후 산소를 50 mL/min으로 주입하면서 250, 350, 550, 750 °C에서 2 h 동안의 열처리를 통해 산화철의 결정 상태를 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태로 전환하여 촉매 성능 평가를 진행하였다. 촉매 성능 평가는 열처리 과정에서 사용된 동일한 반응기 중심부에 열처리가 완료된 촉매를 quartz wool을 이용하여 고정된 후 일산화탄소에 노출된 분위기에서 반응 전과 후의 일산화탄소 농도를 10 min 마다 일산화탄소 및 이산화탄소의 가스 농도를 GC-TCD/FID (Younglin, YL6500)와 Molesieve 13X, Porapak N 컬럼을 이용하여 분석하여 일산화탄소의 전환율을 계산하였다. 일산화탄소(CO 1% in Ar, Rigas)의 유량은 10 mL/min으로 주입하였으며, 공간 속도를 10,000 h<sup>-1</sup>로 조절한 후 100, 150, 200, 250, 300 °C의 반응 온도에서 평가하여 반응 온도에 따른 일산화탄소 산화 반응의 결과를 확인하였으며, 반응 온도를 150 °C로 고정된 후 공간 속도를 1,000, 5,000, 10,000, 20,000, 40,000 h<sup>-1</sup>로 변화시키면서 공간 속도에 따른 일산화탄소 산화 반응의 활성을 평가하였다.

일산화탄소 산화 반응에 따른 촉매의 일산화탄소 전환율은 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{Conversion of CO} = \frac{M_{in\ CO} - M_{out\ CO}}{M_{in\ CO}} \times 100 \quad (1)$$

허니컴 내부에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 과정과 Fe의 증착 특성을 파악하기 위하여 각 과정에서 XRF (X-ray fluorescence spectroscopy, SHIMADZU XRF-1800)를 이용하여 개별 성분들의 함량을 분석하였다. 제조된 촉매의 미세구조 관찰을 위해 전자주사현미경(Nova Nano SEM 200, FEI Co.)으로 표면 구조를 분석하였으며, Al과 Fe의 코팅 후 각 성분의 분산 정도를 파악하기 위해 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 병행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

허니컴 모노리스(honeycomb monolith) 구조체는 단위 체적당 높은 기하학적 표면적과 넓은 입구 개면적(open frontal area)으로 인한 낮

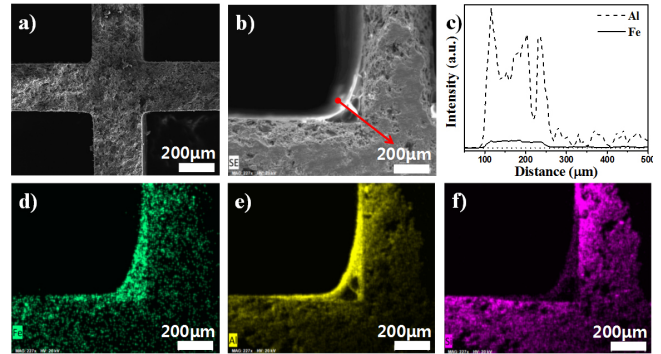


Figure 1. SEM images of (a) as-received 100 cpsi cordierite honeycomb monolith (CHM), (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM catalysts prepared by washcoat and TR-CVD, and (c) EDS line spectrum (red arrow direction in (b)) of Al and Fe. EDS mapping images of (d) Fe (e) Al, and (f) Si of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM catalysts respectively.

은 압력 강하 등이 장점으로 촉매 지지체로써 널리 쓰이고 있으나 세라믹 재질 허니컴은 비표면적(specific surface area)이 0.1~0.3 m<sup>2</sup>/g 정도로 매우 낮기 때문에 촉매 활성 물질을 충분히 코팅할 수 없다. 본 연구에서 이용한 허니컴 구조체 역시 0.1 m<sup>2</sup>/g 수준의 비표면적으로 보유하고 있으며 알루미늄아( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 위시코트(washcoat)를 형성함으로써 10~15 m<sup>2</sup>/g 수준으로 비표면적으로 확장시킬 수 있었다. 일반적인 상용 알루미늄아 비표면적이 150 m<sup>2</sup>/g인 것을 고려하면 낮은 수치라고 할 수 있지만, 허니컴 구조체 자체의 무게를 고려하면 위시코트 알루미늄아의 비표면적은 비교적 양호한 수준으로 평가할 수 있다.

이렇게 형성된 알루미늄아 지지체 위에 촉매 활성 물질인 산화철을 코팅하고 열처리 단계를 거쳐 최종적으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite honeycomb monolith (CHM) 촉매를 제조하였다. Figure 1에는 위시코트 코팅 공정과 온도조절 화학 기상 증착법(TR-CVD)을 활용하여 제조된 촉매 구조를 보여주고 있다. 특히, 가열 공기 순환 방식으로 구조체 온도를 균일하게 조절함으로써 대형 구조체의 코팅 균일성을 향상시킬 수 있었다[11]. Figure 1(b)에서 볼 수 있듯이 다공성 알루미늄아 위시코트가 허니컴 채널 구석 벽면으로 균일하게 형성되었음을 알 수 있으며, Figure 1(d)~(f)에서 알루미늄아 기공 내부로 산화철 물질이 균일하게 코팅되었다는 것을 확인할 수 있다. 알루미늄아 위시코트 기공 내부로의 산화철 물질의 고른 분포는 Figure 1(c) EDS line spectrum에서도 확인할 수 있으며, Figure 1(d)에서 보이는 허니컴 벽면 내부의 철 성분은 코팅 과정에서 형성된 것뿐만 아니라 본 연구에서 사용한 코디에라이트 허니컴에 2% 내외의 철 성분이 포함되어 있기 때문이다.

CO 산화 반응에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 효과적으로 적용하기 위해서는 열처리 과정이 필요하며 열처리 온도에 따라 촉매 활성이 다름을 선행연구에서 확인하였다[3]. Figure 2에 열처리 온도에 따른 CO 산화 반응 촉매 활성을 비교하였다. Mesopore가 발달된 알루미늄아 비드(bead)를 지지체로 사용한 선행연구[3]에서는 750 °C 이상의 고온에서 열처리한 경우 촉매 활성이 높은 결과를 얻은 반면, 본 연구에서는 350 °C 부근에서 열처리한 촉매 활성이 가장 높게 나타났다. 더욱이 열처리 온도가 500 °C 이상이 되면 급격하게 촉매 활성이 저하되어 250 °C 낮은 온도에서 열처리 한 촉매보다도 낮은 활성을 보이게 된다. 이것은 알루미늄아 비드(직경 1 mm)의 경우 mesopore 구조 깊숙이 확산되어 코팅된 산화철 물질은 높은 온도에서도 뭉침 현상 없이 열처리 과정을 거쳤기 때문에 효과적으로 촉매 활성을 유지할 수 있기 때문이라고 판단된다. 반면에 위시코트 알루미늄아 지지체의 경우 상대적으로 깊이

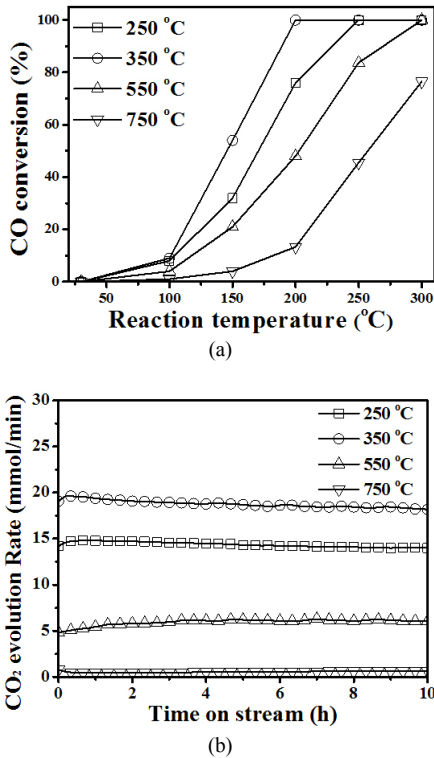


Figure 2. (a) CO conversion as a function of reaction temperature and (b) CO<sub>2</sub> evolution rate at 200 °C as a function of time over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM catalysts annealed at different temperatures respectively. Space velocity = 10,000 h<sup>-1</sup>.

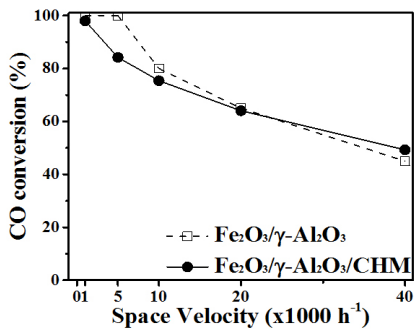


Figure 3. Catalytic activity at 150 °C as a function of GHSV for CO oxidation reaction over (●) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM and (□) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bead catalysts respectively.

가 낮아 높은 온도에서 열처리한 경우 뭉침 현상으로 촉매 활성이 저하되는 비율이 더 크기 때문에 상대적으로 낮은 온도에서 열처리해야만 활성이 유지되는 것으로 추정된다. 다만, mesopore가 지나치게 발달하게 되면 공간 속도가 높은 실제 환경에서 촉매 이용률이 낮아져 임계 성능을 발휘하지 못할 수 있다. 하지만 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM 촉매의 경우 알루미늄 위시코트 두께를 적절히 조절하여 이러한 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 구조로 판단되며 두께에 따른 성능 최적화는 차후 연구에서 진행할 예정이다. 산업계에서는 공정에서 발생하는 300 °C 이하의 중저온 폐열을 재이용하는 기술 개발이 중요 이슈로 부각되고있기 때문에[13,14] 본 연구에서 개발된 저가의 산화철 촉매는 경제성을 확보한 중저온 폐열 활용기술로써 이용도가 높다고

하겠다.

성능 최적화에 앞서 촉매 이용률에 대한 간접적인 분석을 위해 공간 속도에 대한 촉매 활성 변화를 비교하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM 촉매의 경우 전환 효율 100% 가능 온도가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 다소 높은 200 °C 이상인 것을 감안하여 150 °C 부근에서 실험을 진행하였다. 두 촉매 모두 최적화된 온도에서 열처리를 거친 후 사용하였다. Figure 3에 보이는 바와 같이 공간 속도가 낮은 영역에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 활성이 높은 반면, 공간 속도가 점점 높아짐에 따라 촉매 활성은 역전되어 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM 촉매 활성이 커지게 된다. 때문에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CHM 촉매 이용률은 매우 높은 것으로 추정할 수 있으며, 알루미늄 위시코트 두께 및 기공 구조를 적절히 제어한다면 보다 효과적인 촉매 제조가 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

코디어라이트 허니컴 구조체를 활용하여 일산화탄소 산화 반응을 위한 모노리스 구조 촉매 제조 공정을 완성하였다. 허니컴 채널 벽 표면에 알루미늄 위시코트 지지체를 형성시킨 후 온도제어 화학기상증착법으로 위시코트 알루미늄 미세 기공에 산화철 촉매를 균일하게 코팅함으로써 실제 환경에 효과적으로 적용이 가능한 모노리스 구조 촉매를 제조할 수 있었다. 산화철 촉매의 열처리 효과를 검증한 결과, 350 °C 부근에서 열처리한 산화철 촉매가 가장 우수한 촉매 성능을 발휘하였다.

다만, 200 °C 이상의 다소 높은 온도 영역에서 100% 전환율을 나타내었는데, 본 연구에서 제조한 산화철 촉매가 저가의 소재라는 것, 특히 저가의 전구체를 사용한 점 및 단순한 제조 공정으로 구성된 점을 고려한다면 충분히 상업적으로 경쟁력을 갖추고 있다고 판단된다.

#### 감 사

이 논문은 2018년도 환경부 “환경산업선진화기술개발사업”의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. RE201804086).

#### References

1. S. Ko, D. H. Kim, Y. D. Kim, D. Park, W. Jeong, D. H. Lee, J.-Y. Lee, and S.-B. Kwon, Investigation on CO adsorption and catalytic oxidation of commercial impregnated activated carbons, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 513-517 (2013).
2. J.-H. Park, Y. J. Kim, K. H. Cho, E. S. Kim, and C.-H. Shin, CO oxidation over manganese oxide catalysts: Effect of calcination temperatures, *Clean Technol.*, **17**, 41-47 (2011).
3. I. H. Kim, H. O. Seo, E. J. Park, S. W. Han, and Y. D. Kim, Low temperature CO oxidation over iron oxide nanoparticles decorating internal structures of a mesoporous alumina, *Sci. Rep.*, **7**, 40497 (2017).
4. S. W. Han, I. H. Kim, D. H. Kim, K. J. Park, E. J. Park, M.-G. Jeong, and Y. D. Kim, Temperature regulated-chemical vapor deposition for incorporating NiO nanoparticles into mesoporous media, *Appl. Surf. Sci.*, **385**, 597-604 (2016).
5. S. W. Han, D. H. Kim, M.-G. Jeong, K. J. Park, and Y. D. Kim, CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature, *Chem. Eng. J.*, **283**, 992-998 (2016).
6. D. R. Schryer and G. B. Hoflund, Low-temperature CO-oxidation

- catalysts for long-life CO<sub>2</sub> lasers, *NASA Conference Publication* 3076 (1990).
7. S. Mitchell, N.-L. Michels, and J. Pérez-Ramírez, From powder to technical body: The undervalued science of catalyst scale up, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 6094-6112 (2013).
  8. V. G. Baldovino-Medrano, M. T. Leb, I. V. Driessche, E. Bruneel, C. Alcázar, M. T. Colomer, R. Moreno, A. Florencie, B. Farin, and E. M. Gaigneaux, Role of shaping in the preparation of heterogeneous catalysts: Tableting and slip-casting of oxidation catalysts, *Catal. Today*, **246**, 81-91 (2015).
  9. F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, and L. Bergström, Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1643-1666 (2014).
  10. M. Adamowska and P. D. Costa, Structured Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by washcoated deposition on a ceramic honeycomb for compressed natural gas applications, *J. Nanopart.*, 601941 (2015).
  11. M. Seo, S. Y. Kim, Y. D. Kim, and S. Uhm, Study on the simple preparation method of honeycomb-structured catalysts by temperature-regulated chemical vapor deposition, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 18-21 (2018).
  12. Z.-X. Sun, T.-T. Zheng, Q.-B. Bo, M. Du, and W. Forsling, Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, **319**, 247-251 (2008).
  13. C. Oh, H. Im, and I. Kim, Study on heat storage and transportation system for recovering non-using low-temperature heat, *New Renew. Energy*, **10**, 29-35 (2014).
  14. G. P. Panayiotou, G. Bianchi, G. Georgiou, L. Aresti, M. Argyrou, R. Agathokleous, K. M. Tsamos, S. A. Tassou, G. Florides, S. Kalogirou, and P. Christodoulides, Preliminary assessment of waste heat potential in major European industries, *Energy Procedia*, **123**, 335-345 (2017).