

페로프스카이트형 촉매에서 입자상물질의 촉매연소반응

양진섭·홍성수[†]·정덕영*·오광중*·조경목**·류봉기***·박대원****

부경대학교 공과대학 화학공학과, *부산대학교 환경공학과, **금속공학과, ***재료공학과, ****화학공학과
(1998년 2월 26일 접수, 1998년 7월 13일 채택)

Catalytic Combustion of Soot Particulate over Perovskite-Type Oxides

Jin-Sup Yang, Seong-Soo Hong[†], Duck-Young Jung*, Kwang-Jung Oh*, Kyung-Mok Cho**,
Bong-Ki Ryu***, and Dae-Won Park****

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

*Department of Environmental Engineering, **Metallurgical Engineering, ***Material Engineering,

****Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received February 26, 1998; accepted July 13, 1998)

요약: 능금산법으로 제조된 페로프스카이트 촉매에서 입자상물질의 연소반응에 대하여 연구하였다. 페로프스카이트 산화물의 A 및 B site에 금속이온을 치환시켜 연소반응의 활성을 증가시켰다. 또한 반응온도, 산소의 농도, 공간속도, SO₂ 및 물의 영향에 대하여 조사하였다. LaCoO₃형 촉매의 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 연소개시 온도가 낮아졌고, 알칼리족 금속은 Cs > K > Na의 순서로 연소활성을 증가시켰다. 그러나 La_{0.6}Cs_{0.4}CoO₃ 촉매에서 B site에 Fe나 Mn을 치환시키더라도 연소개시 온도의 변화가 거의 없었다. 산소의 농도가 증가함에 따라 연소개시 온도는 낮아졌고 이산화탄소의 생성 속도는 산소분압의 영향을 별로 받지 않았다. 한편 공간속도의 증가에 따라 연소개시온도가 낮아졌고, 이산화황에 대한 촉매의 비활성화는 일어나지 않았으며, 반응물 중에 첨가된 물에 의해 연소반응이 촉진되었다.

Abstract: We have studied the catalytic combustion of soot particulate over perovskite-type oxides prepared by malic acid method. The catalysts were modified to enhance the activity by substitution of metal into A or B site of perovskite oxide. In addition, the reaction conditions, such as temperature, O₂ concentration, space velocity have been studied. The effect of SO₂ pretreatment and water introduced into reactants were also examined. In the LaCoO₃ catalyst, the partial substitution of alkali metals into A site enhanced the catalytic activity in the combustion of soot particulate and the activity was shown in the order: Cs > K > Na; In the La_{0.6}Cs_{0.4}CoO₃ catalyst, the substitution of Fe or Mn showed no effect on the ignition temperature. The ignition temperature decreased with increasing O₂ concentration and contact time. The introduction of water into reactants feed decreased the ignition temperature and the pretreatment of SO₂ showed no effect on the catalytic activity.

Key words: Catalytic Combustion, Soot Particulate, Perovskite-type Oxide, La_{0.6}Cs_{0.4}CoO₃

1. 서 론

현재 자동차에서 배출되는 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물 및 분진이 전체 대기오염의 50% 이상을 차지하고 있다. 따라서 자동차의 대기오염 문제를 해결하기 위해서 자동차에서 배출되는 이들 오염물질을 제거하는 것이 칩경이며, 이를 위한 다각적인 노력이 진행되어 왔다. 일찍이 미국에서는 캘리포니아주에서 발생한 광화학 스모그 사건 이후로 자동차에서 배출되는 오염물질에 대한 규제를 시작하였고, 1975년부터 자동차에서 배출되는 오염물질을 정화시킬 수 있는 촉매전환기를 설치하도록 하였다. 우리나라에서도 이러한 추세에 따라 가솔린이나 디젤엔진의 자동차에 대한 촉매전환 장치의 설치가 의무화되면서 대기오염원을 줄일려고하는 움직임이 대두되었다.

이러한 노력들은 대부분이 휘발유자동차에 대해서만 집중되어 왔다. 특히 삼원촉매장치의 사용과 더불어 배출가스 재순환방식

(EGR)을 사용하여 오염물질의 배출을 크게 줄일 수 있었다. 그러나 디젤자동차는 휘발유자동차에 비해 에너지 소비효율이 좋을 뿐만 아니라 연료의 저가 등으로 인해 대부분의 대형 자동차와 중장비들에 장착되어 있으므로 여기서 배출되는 오염물질도 처리할 필요성이 대두되었다. 특히 디젤 자동차에서 많이 배출되는 입자상물질에 대한 규제는 이미 오래 전부터 시행되고 있으며, 그 밖의 오염물질에 대한 규제도 강화되고 있다.

이러한 디젤 자동차에서 배출되는 오염물질로서는 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물 및 입자상 물질 등을 들 수 있으나 디젤 엔진은 공기가 비교적 충분한 상태에서 운전되므로 일산화탄소와 탄화수소는 휘발유자동차에 비해 크게 문제되지 않으나 입자상물질과 NO_x는 자동차 오염물질로서 크게 문제되고 있어 이에 대한 효과적인 처리가 필요한 실정이다. 이에 대한 처리기술로서 연소실 개선, 연료분사계의 개선, 흡기계의 개선 및 배출가스의 재순환 등을 이용하고 있으나 아직 완벽한 기술로서 인정받지 못하고 있는 실정이다. 이 중에서 NO_x의 처리에 대한 기술은 휘발유자동차의 삼원촉매의 개발 이후 많은 연구가 진행되고 있으며, 금속으로 치환된 제올라이트나 금속산화물 촉매들이 실제로 개발되고

[†] 주 저자 (e-mail: sshong@pinc.pknu.ac.kr)

있는 실정이다[1-3].

한편 디젤자동차에서 많이 배출되고 있는 입자상물질은 크게 용해성 유기물질 (soluble organic fraction: SOF), Soot 및 황화물로 구성된다[4]. 따라서 배기가스 성분중 대부분 탄화수소로 구성되어 있는 SOF, 및 기상 탄화수소, CO 및 냄새성분의 제거가 요구된다. 이와 같은 배출가스를 정화시키는 기술은 크게 대체연료로의 전환, 경유의 고품질화, 엔진성능의 개선 및 후처리장치의 부착 등으로 구분되며 이들은 상호보완적이다.

후처리 기술은 경유엔진에서 배출되는 배기가스 내에 포함된 공해물질을 운행조건에서 연속적으로 제거하는 기술로서 배기가스내의 매연을 여과제로 여과 및 포집하는 여과기술과 포집된 입자상물질을 운행조건에서 연속적으로 연소시켜 여과장치를 재생시키는 재생기술로 나누어진다. 이들 후처리기술 중에서 필터 트랩 방식은 매우 높은 여과효율을 나타내므로 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있으며 현재 실차시험 및 상업화단계의 개발도 추진되고 있다. 그러나 외국의 유수의 기술을 종합해 볼 때 필터 트랩 방식의 입자상물질 제거 장치는 control 장치의 복잡성, 내구도와 가격 등의 문제로 기술개발이 완성되지 못하고 있는 실정이다.

따라서 디젤자동차에서 배출되는 입자상물질을 촉매를 사용하여 저감시키는 촉매전환장치는 여러 장점을 갖는데 입자상물질의 저감 뿐만 아니라 CO, 탄화수소 및 냄새성분과 알데히드, PAH, nitro-PAH와 같은 기상 또는 입자상물질에 결합된 유해물질까지도 제거한다[5]. 또한 장치구조가 간단하고 가격이 저렴하며 더욱이 연료 소모율이 상대적으로 낮아 자동차의 변경이 필요하지 않아 쉽게 장착할 수 있다. 따라서 이와 같이 높은 활성을 가진 촉매가 개발되어 flow-through 지지체에 담지시켜 사용하면 트랩시스템과 같이 입자상물질을 여과한 후 재생하여야 하는 재생시스템의 복잡성, 난해성 및 고가의 문제점을 해결할 수 있다.

이와 같은 입자상물질의 제거에 효과적인 촉매로서는 여러 가지의 금속산화물들이 많이 연구되어 왔다. 즉 PbO, Co₃O₄, V₂O₅, MoO₃ 및 CuO 등이 입자상물질의 산화반응에 좋은 활성을 나타낸다고 보고되고 있다[6-7]. 또한 귀금속 촉매로서 Pt 및 Pd 등이 우수한 촉매로 보고되어 있으며[8], 부반응인 이산화황의 산화를 억제하는 바나듐산화물이 조촉매로 사용되어진 보고도 있다[9]. 그러나 아직까지 실제로 NO_x의 제거촉매와 더불어 입자상물질의 제거촉매도 완전히 실용화되지 못하고 있는 실정이다.

한편 페롭스카이트형 산화물은 그것과 동일한 이름을 가진 광물인 CaTiO₃와 비슷한 구조를 가지고 있으며, 기술적으로 중요한 특성으로 인해 많은 연구가 행해져 왔다. Libby에 의해 Co-perovskite가 자동차 배기가스 처리용 촉매로써 귀금속을 대신하여 사용하였고[10], 보다 최근에는 Teraoka 등[11]이 페롭스카이트형 산화물에서 질소산화물과 입자상물질을 동시에 제거하는 반응에 대해 연구하였다.

본 연구에서는 이러한 산화반응에서 우수한 활성을 나타내고 있는 복합금속산화물인 페롭스카이트계 촉매를 새로운 제조법으로 제조하여 입자상물질을 효과적으로 제거하고자 한다. 특히 본 연구실에서 란타노이드계 페롭스카이트 촉매를 능금산법으로 제조하여 표면적이 크게 증가시킨 적이 있는데[12], 이 제조법에 의하면 고상반응법에 비해서 반응활성이 크게 증가하는 것을 알았다. 따라서 제조된 촉매들의 특성을 분석하고 입자상물질의 연소반응에서 반응활성을 조사하였다. 또한 촉매성분 및 반응조건의 변화에 따른 반응활성을 조사하였다.

2. 실험

대부분의 페롭스카이트형 산화물들은 각 전구 물질들을 고온에

서 반응시켜 얻는 고상반응법으로 손쉽게 제조할 수 있으며, 또한 거의 대부분의 페롭스카이트형 산화물들은 고온에서 소성하기만 하면, 표면적은 작지만 만족할 만한 구조를 갖게 된다. 이에 비하여 공침법과 냉동 건조법은 과정이 복잡하지만 저온에서 소성하므로 표면적이 비교적 큰 촉매를 얻을 수 있으며, 미스트 분해법과 구연산법은 더 낮은 온도에서도 페롭스카이트형 산화물을 얻을 수 있고 분무 분해법은 비표면적이 넓은 페롭스카이트의 제조에 이용되고 있는 분무 건조법과 구연산 착화물법의 장점을 결합한 새로운 방법이 알려져 있다.

전구 물질로서 각각 해당 금속의 질산염을 원하는 비만큼 칭량한 후 능금산과 섞어 초순수(Ultra pure water) 100 cm³에 녹여 용액으로 만든 후 10%로 희석시킨 암모니아수를 서서히 적가하였으며, 전체 용액을 충분히 교반하여 pH가 4.0이 되도록 조절하였다. 이후 150 ℃의 건조기에서 충분히 건조시켜 다공질로 만들었다. 이를 잘 분쇄한 후 전기로에서 200 ℃에서 30분, 350 ℃에서 30분, 600 ℃에서 12시간 소성하여 촉매 분말을 제조하였다. 위의 모든 과정에서 불순물의 영향을 극소화하기 위해 초순수를 사용하였으며, 적절한 pH값과 다단계 승온 처리 온도의 값은 각각 XRD와 열분석 실험 결과를 이용하여 결정하였다.

한편 탄소입자의 산소에 의한 연소반응은 고상촉매, 고상(탄소입자) 및 기상반응물(산소)간의 반응으로 진행된다. 고체상태의 탄소입자를 계속적으로 공급하기가 곤란하므로 고상반응물을 촉매와 함께 섞어 공급한 다음 기상반응물을 계속적으로 흘러주면서 반응 온도를 일정한 비율로 상승시키는 temperature programmed reaction (TPR) 기술을 사용하였다. O₂는 moisture trap을 거쳐서, 헬륨은 99.999%의 고순도 가스를 moisture trap과 oxygen trap을 거친 후 사용했다. 각 가스의 유량은 micrometering valve를 사용하여 조절하였다. 반응기는 식영관으로 fixed bed를 사용하였고 반응 온도는 200 ℃부터 1 ℃/min의 속도로 600 ℃까지 승온시키면서 실험을 실시하였다. 반응물은 O₂의 농도를 4 vol%로 고정하고, 헬륨을 희석 가스로 사용하여 전체 유량을 100 cc/min으로 조절하고 GHSV가 30,000 L/kg-cat/hr로 일정한 조건에서 반응 실험을 실시하였다. 탄소입자는 디젤 soot와 조성이 비슷한 carbon black(Printex U, Degussa Co.)을 사용하였고, 촉매에 대해 5 wt %로 섞어서 agate mortar에서 충분히 미세한 분말로 같은 다음 반응기에 충전시키고 반응가스를 흘리면서 실험하였다. 생성물의 분석은 기체크로마토그라프를 사용하였으며 충전물질로서는 Propak Q를 사용하였다.

또한 제조된 촉매의 산화 및 환원 상태를 알아보기 위해 승온환원실험 (TPR: temperature programmed reduction)을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 물성조사

촉매상에서 입자상물질의 연소특성을 파악하기 위해 촉매와 입자상물질을 혼합하여 열분석 실험을 행하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 입자상물질은 carbon black (Degussa사, Printex-U)으로서 매연의 성분과 가장 비슷한 것으로 알려져 있다[13].

촉매를 혼합하지 않은 순수한 carbon black의 경우에는 연소가 개시되는 온도가 500 ℃ 이상인 것을 볼 수 있는 반면에 촉매를 혼합한 경우에는 연소개시온도가 상당히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 특히 La_{0.6}Ce_{0.4}CoO₃ 촉매를 혼합한 경우에는 개시온도가 200 ℃ 이상 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 입자상물질이 전부 연소되는 온도도 400 ℃ 부근으로서 나타났다. 즉 이와 같은 결과는 페롭스카이트형 촉매는 입자상물질의 연소속도를 촉진시킨다는 것을 의미하고 있다.

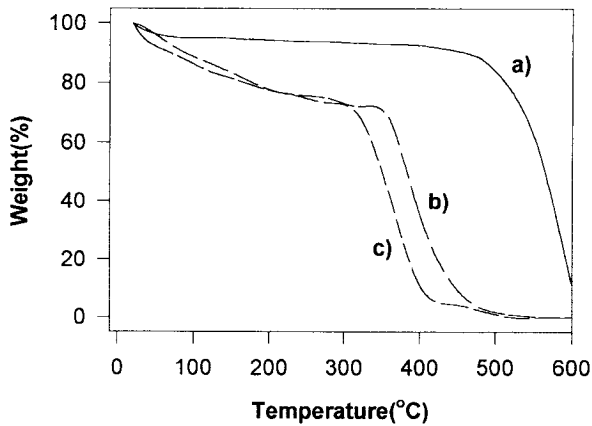


Figure 1. TG spectra of carbon particulates with catalysts: a) carbon only, b) carbon + LaCoO₃, c) carbon + La_{0.6}Ce_{0.4}CoO₃, heating rate = 1 K/min.

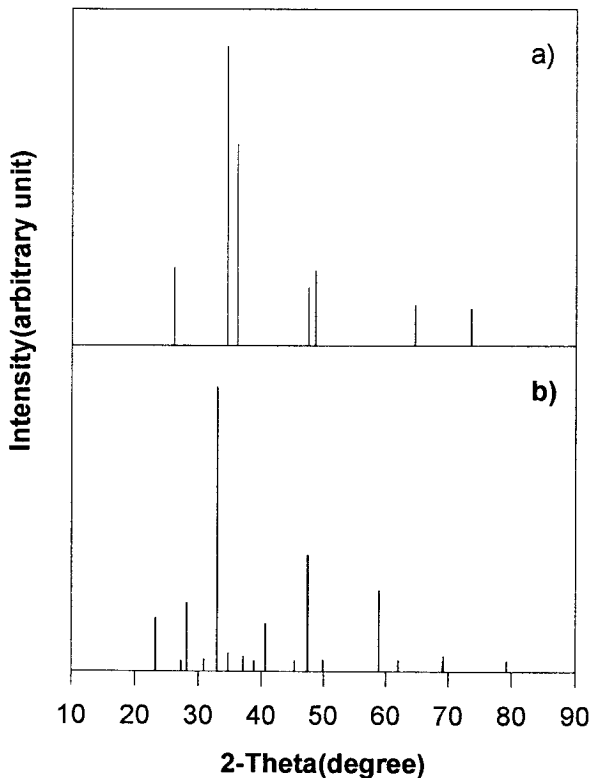


Figure 2. XRD patterns of perovskite catalysts prepared by malic acid method a) LaCoO₃, b) La_{0.6}Ce_{0.2}Cs_{0.2}CoO₃.

본 실험에서 제조한 모든 촉매에 대하여 X-선 회절 분석기를 이용하여 페롭스카이트 구조의 생성 여부와 그 생성 정도를 알아 보았다. 분석 결과 중 일부를 Figure 2에 나타내었다. 페롭스카이트 산화물의 경우 Cu_{Kα}의 X-ray를 사용할 때 위 Figure 2에서 나타난 것과 같이 33° 부근에서 강한 회절선이 나타나는 것으로 보아 문헌 보고값과 일치하는 것으로부터 단순 입방체를 갖는 순수한 페롭스카이트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다[14].

능금산법으로 제조한 perovskite계 촉매의 표면적을 표면적 측정 장치 (Quntachrome, Autosorb-1 Surface Area Analyzer)를 이용하여 측정하였다. 시료는 200 °C에서 1시간 동안 전처리시켰고, 분

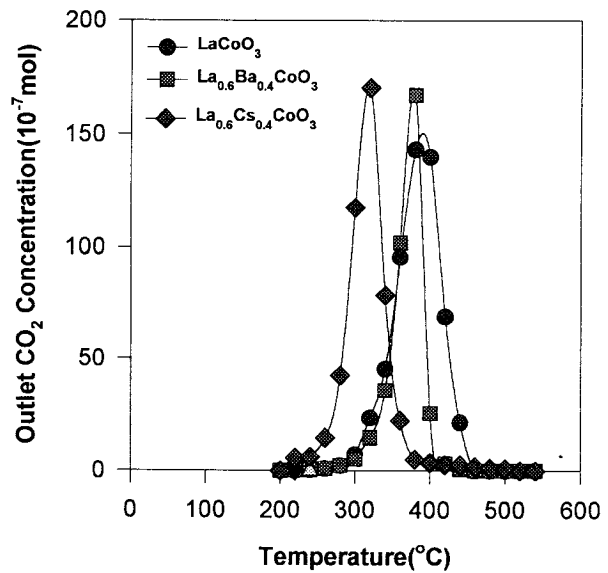


Figure 3. Temperature programmed reaction of removal of carbon particulated over perovskite oxides; heating rate = 1 K/min.

석방법은 continuous flow system으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물인 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET 식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다. 능금산법으로 제조된 촉매들은 10 m²/g 전후의 표면적을 보여주었다. 이러한 표면적은 촉매의 활성과 상관관계를 가지고 있지는 않았다.

3.2. Lanthanoid계 촉매의 조성변화에 따른 연소반응성의 비교

탄소입자의 산소에 의한 연소반응은 고상촉매, 고상(탄소입자) 및 기상반응물(산소)간의 반응으로 진행된다. 고체상태의 탄소입자를 계속적으로 공급하기가 곤란하므로 고상반응물을 촉매와 함께 섞어 공급한 다음 기상반응물을 계속적으로 흘려주면서 반응온도를 일정한 비율로 상승시키는 temperature programmed reaction (TPR) 기술을 사용하였다. Figure 1에 나타난 바와 같이 촉매를 넣지 않고 탄소입자만을 연소시킬 때에는 500 °C에서 연소가 개시되었으나, 촉매를 탄소입자와 함께 넣은 경우에는 300 °C 이하의 온도에서 연소가 개시되는 것을 볼 수 있었다. 또한 온도가 상승함에 따라 배출되는 이산화탄소의 양이 증가하여 최대를 보이다가 급격히 감소하는데, 이것은 탄소입자가 전부 연소되었기 때문으로 생각된다.

Figure 3에서 페롭스카이트 촉매의 A site에 다른 금속을 치환시켰을 경우의 탄소입자의 연소반응에 따른 이산화탄소의 배출량을 나타내었다. 여기서 사용한 촉매들은 본 연구실에서 NO 제거반응에서 높은 활성을 보여주었던 Ba으로 치환된 촉매[12]와 연소반응에서 높은 활성을 보이는 것으로 알려진 알칼리족 금속으로 치환된 촉매에 대해 연소반응성을 측정된 것이다.

NO의 전환반응에서 높은 활성을 보여주었던 Ba으로 치환된 경우에는 LaCoO₃에 비해 연소반응성이 거의 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 또한 NO의 제거 반응에서 최대 활성점을 보인 온도보다 약간 높은 온도범위에서 최대 연소효율을 보이는 것으로 나타났다 [12]. 이와 같은 결과는 입자상물질과 NO의 동시 제거가 어느 정도 가능하다는 것을 의미하고 있다. 한편 Cs으로 치환된 촉매의 경우에는 다른 금속이온으로 치환된 경우에 비해 연소개시 온도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 연소반응의 활성이 크게 증가하는 것으로 알려져 있는데

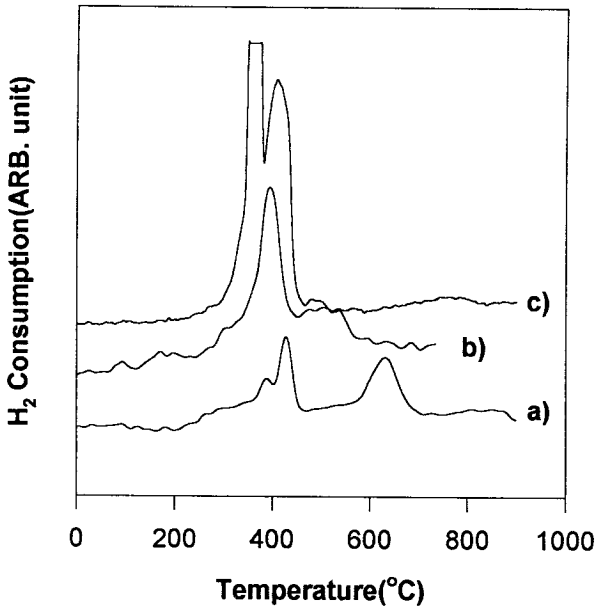


Figure 4. TPR profiles measured for various perovskite type oxides calcined at 600 °C for 12 hrs(Heating rate = 10 K/min), gas mixture = 7.5% H₂/N₂.
a) LaCoO₃, b) La_{0.6}Ba_{0.4}CoO₃, c) La_{0.6}Cs_{0.4}CoO₃.

[15], 본 연구에서도 Cs를 치환시킨 촉매는 연소개시온도를 가장 낮추는 것을 볼 수 있다.

페로프스카이트형 산화물의 격자산소중에 가역적인 산소종은 완전 산화반응에 활성을 갖는 것으로 알려져 있다[16]. 또한 이들 가역적인 산소종은 Moon 등[17]에 의하면 승온탈착실험에서 350 °C 부근의 낮은 온도범위에서 나타나는 α-산소종으로 보고하고 있다. 따라서 이와 같은 페로프스카이트 산화물들의 가역적인 산소종의 환원특성을 알아보기 위하여 승온환원실험 (TPR: temperature programmed reduction)을 행하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 LaCoO₃ 촉매에서는 400 °C와 610 °C 부근에서 두 개의 환원피크가 나타났으나 A site에 Ba이나 Cs이 치환되면 고온 부근의 피크는 없어지고 낮은 온도 온도에서의 피크의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 Cs로 치환된 경우에는 저온 부근의 피크의 크기가 매우 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과로부터 A site에 Cs가 치환되면 환원이 매우 용이하게 일어난다는 것을 의미한다. 즉 낮은온도에서 촉매의 환원이 용이하다는 것을 의미하게 되고 입자상물질의 연소반응에서 필요한 산소의 공급이 용이해지므로 연소반응성이 증가하는 것으로 생각된다.

Figure 5에서 A site에 Ce 이외에 알칼리족 금속을 또 다시 치환시킨 경우에 입자상물질의 연소반응성을 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 연소개시 온도가 Cs > K > Na의 순서로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 탄소의 수소나 물에 의한 가스화 반응에서 알칼리족 금속은 높은 활성을 보여주고 있으며 그 순서는 Cs > K > Na와 같다고 보고되고 있다[15]. 또한 알칼리탄산염에 의한 cellulose char의 산화반응에서도 같은 순서로 반응활성이 나타난다고 보고하고 있다[13]. 한편 Teraoka[11]등에 의하면 페로프스카이트형 산화물의 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 촉매의 연소반응성이 증가한다고 보고하고 있다. 특히 K가 A site에 일부 치환되면 hexagonal 구조를 가지게되며 페로프스카이트 구조에 산소공백을 생성시키거나 B site 이온을 산화시킨다고 보고

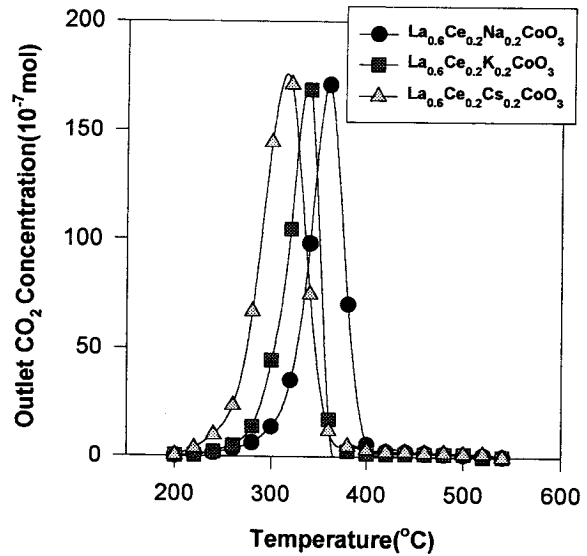


Figure 5. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulated over perovskite oxides: heating rate = 1 K/min.

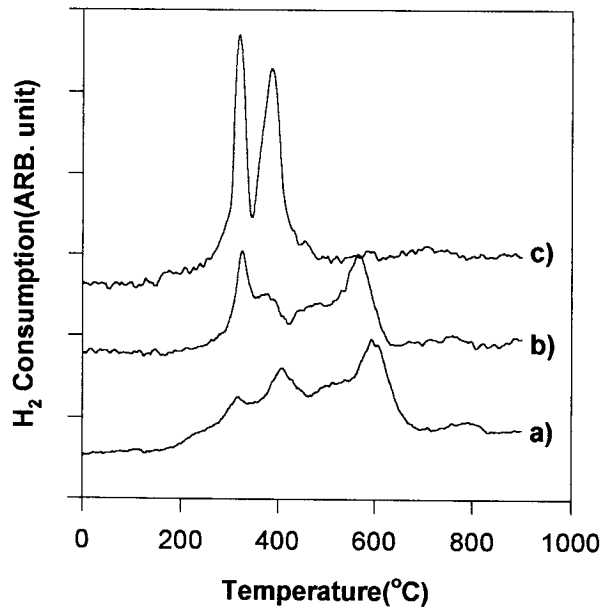


Figure 6. TPR profiles measured for various perovskite type oxides calcined at 600 °C for 12 hrs (Heating rate = 10 K/min), gas mixture = 7.5% H₂/N₂) : a) La_{0.6}Ce_{0.2}Na_{0.2}CoO₃, b) La_{0.6}Ce_{0.2}K_{0.2}CoO₃, c) La_{0.6}Ce_{0.2}Cs_{0.2}CoO₃.

하고 있다. 즉 페로프스카이트 구조의 변화를 야기시켜 산화반응의 활성을 증가시키는 것으로 생각된다. 또한 치환된 알칼리 금속들은 탄소입자들의 표면을 활성화시킴으로서 연소반응 속도를 증가시키는 것으로 생각된다.

한편 흥미로운 결과로서 알칼리족 금속의 크기가 커질수록 반응 활성을 더욱 증가시키는 것을 볼 수 있는데, 이것은 계속적인 연구로서 정확한 이유를 밝혀야겠지만 금속이온의 크기가 커질수록 페로프스카이트 구조의 변화를 더욱 크게 야기시켜 산소공백등 산화반응의 활성을 더욱 증가시키는 것으로 생각된다.

한편 알칼리금속이 치환된 촉매들의 승온환원실험을 행하여 그

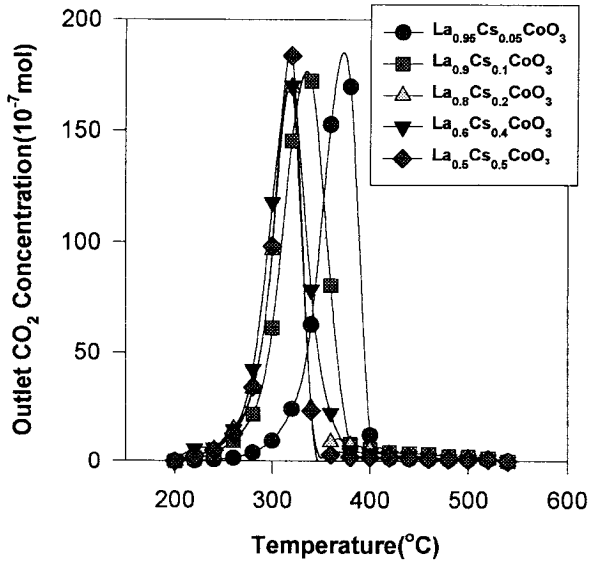


Figure 7. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate over perovskite oxides: heating rate = 1 K/min.

결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 Na나 K가 치환된 경우에는 고온부근의 환원피크가 나타났지만 Cs이 치환되면 고온부근의 피크가 없어지면서 낮은 온도에서 피크의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 낮은 온도에서 나타나는 피크가 연소반응에서 직접적으로 관여하므로 이 피크의 크기가 증가할수록 반응성이 증가할 것으로 예상된다. 즉 앞에서 언급한 것처럼 연소반응에 관여하는 산소의 공급이 용이해짐으로써 입자상물질의 연소를 도와줄 수 있는 산소의 이동이 잘 일어나게 된다. 즉 반응성의 순서인 Cs > K > Na의 순서와 승온탈착실험에서 나타나는 낮은 온도 부근의 피크의 크기가 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다.

Figure 7에서는 A site에 가장 높은 활성을 보여준 Cs를 치환량을 달리하여 제조한 촉매를 사용하여 탄소입자의 연소반응에 대한 활성을 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 Cs의 치환량이 증가함에 따라 최대연소율 보이는 온도가 증가하다가 치환량이 0.2 이상이 되면 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 페로프스카이트형 산화물의 A site에 알칼리 금속이 치환되면 oxygen vacancy site를 증가시켜 산화반응의 활성을 증가시키기 때문으로 생각된다. 그러나 Cs의 치환량이 증가함에 따라 결정격자내에 Cs의 양은 증가하게 되는데, 격자내에서의 용해도 한계를 벗어남으로써 페로프스카이트 산화물의 표면에만 존재함으로써 촉매활성의 증가에 도움이 되지 못하기 때문으로 생각된다.

이와 같은 결과도 승온환원실험으로 확인할 수 있는데, Figure 8에서 나타나듯이 Cs의 치환량을 증가시키면 Cs의 치환량이 0.1 이하에서는 낮은 온도 부근의 피크가 매우 낮게 나타났으나 Cs의 치환량이 증가함에 따라 저온 부근의 피크의 크기는 점차 증가하는 반면에 고온 부근의 피크는 점차 작아지는 것을 볼 수 있다. 또한 Cs의 치환량이 0.2 이상인 경우에도 낮은 온도 부근의 피크의 크기는 계속 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 연소반응의 반응성이 더 이상 증가하지 않는 것은 Cs의 치환량이 0.2인 경우에 가장 적절한 산소공백을 가지기 때문으로 생각된다.

한편 페로프스카이트형 산화물의 촉매 활성은 주로 ABO₃의 B에 의해 크게 좌우되는 것으로 알려져 있는데[18], Voorhoeve[19]는 B 점이 Co 및 Mn일 경우가 Cr, Ni, Fe일 경우보다 CO산화반응에 대한 활성이 높다고 주장하였다. 본 연구실에서도 B site에 Fe를

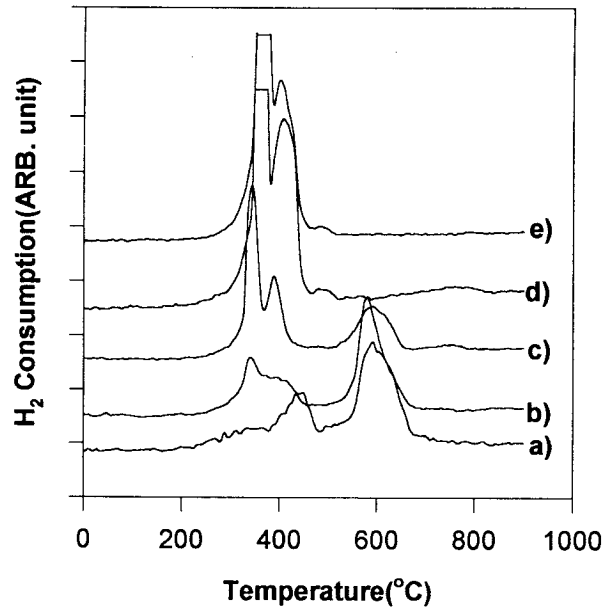


Figure 8. TPR profiles measured for various La_{1-x}Cs_xCoO₃ oxides calcined at 600 °C for 12 hrs(Heating rate = 10 K/min), gas mixture = 7.5% H₂/N₂). a) x = 0.05, b) x = 0.1, c) x = 0.2, d) x = 0.4, e) x = 0.5.

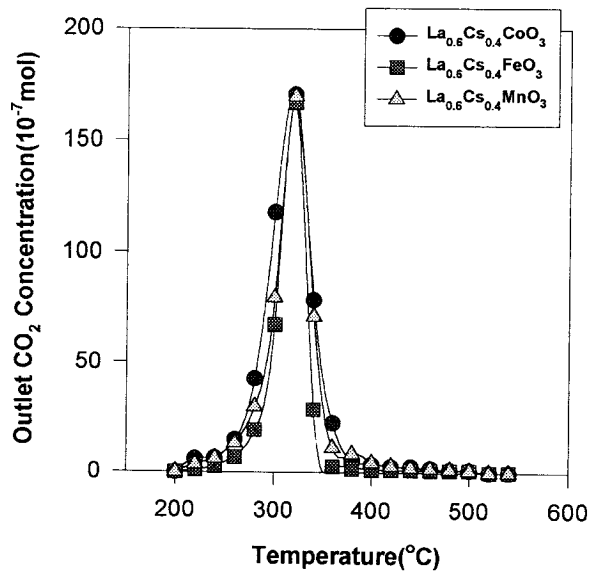


Figure 9. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate over perovskite oxides: heating rate = 1 K/min.

치환시키면 NO 환원반응의 활성이 크게 증가하는 것을 보고한 바 있다[12].

Figure 9에서 A site에 Cs를 치환시키고 B site에는 Co, Mn, Fe를 치환시킨 촉매들에 대한 연소반응의 활성을 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 거의 비슷한 활성을 보여주는 것을 볼 수 있다. Yamazoe[20] 등에 의하면 Co 및 Mn-based 페로프스카이트형 산화물이 Fe-based 페로프스카이트형 산화물보다 기상산화반응에서 높은 활성을 보여준다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서 나타나는 결과로부터 B site의 이온의 치환은 촉매활성에 아무런 영향을

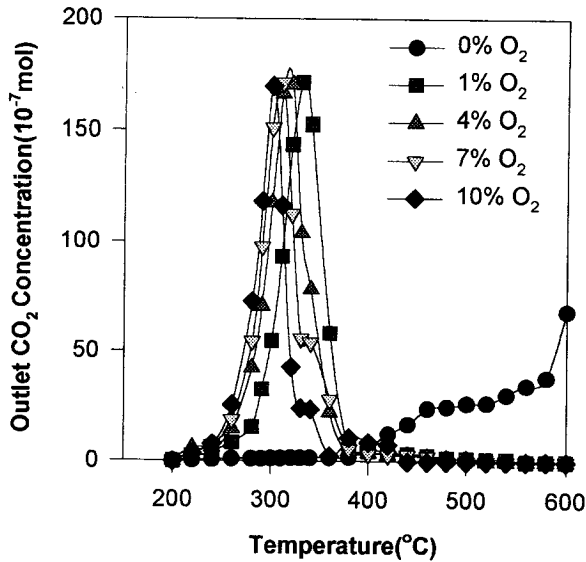


Figure 10. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate at various oxygen concentration over $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ Catalyst: heating rate = 1 K/min.

미치지 않는 것을 볼 수 있다.

이와 같은 결과는 입자상물질의 연소반응에서 B site에 대한 이온의 치환보다는 A site에 알칼리족 금속이온의 치환에 따라 촉매 활성이 영향을 많이 받는다는 것을 알 수 있다.

3.3. 산소농도의 영향

Figure 10에서는 산소의 농도에 따른 탄소입자상 물질과 산소의 승은 연소반응 실험 결과에 대해 나타내었다.

산소의 분압이 증가함에 따라 연소개시와 연소완결 온도가 점점 낮아지는 것을 볼 수 있으며, 반응 곡선이 좁아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 반응 곡선의 전체 면적은 거의 일정하였다. 또한 산소를 전혀 넣지 않은 경우에도 고온에서 이산화탄소가 배출되기 시작하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 격자내의 산소가 탄소입자를 연소시키는데 사용되기 때문으로 생각된다.

Ahlström[21] 등에 의하면 디젤엔진으로부터 얻어진 soot를 촉매를 사용하지 않고 연소시킬 때 산소의 농도가 증가함에 따라 연소개시 온도가 낮아지는 것을 보고하고 있으며, Ciambelli[22] 등도 Cu-K-V 촉매상에서 soot와 산소와의 반응에서 산소분압에 따라 같은 결과를 보여주는 것으로 보고하고 있다. 또한 이들은 연소속도는 산소분압의 제곱근에 비례한다고 보고하고 있다.

Figure 10에서 승은 연소반응 곡선으로부터 연소개시온도에서 260 °C까지의 온도범위에서는 탄소입자의 소모량이 약 20% 이하의 값을 나타내고 있다. 따라서 이 온도범위에서의 이산화탄소의 생성에 대한 Arrhenius plot를 구하여 Figure 11에 나타내었다. 그림에서 나타났듯이 직선의 관계가 잘 들어 맞는 것을 볼 수 있다. 또한 결보기 활성화에너지를 구해보면 산소의 분압에 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있다.

이상의 결과로부터 불 때 탄소입자의 연소개시 온도는 촉매를 사용하지 않았을 경우에 비해 약 200 °C 이상 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 반응물이 촉매표면에서 활성화가 된다는 것을 의미하고 있다. 이와 같은 결과로부터 탄소입자와 산소와의 반응은 다음과 같은 반응기구로 진행되는 것으로 생각된다.

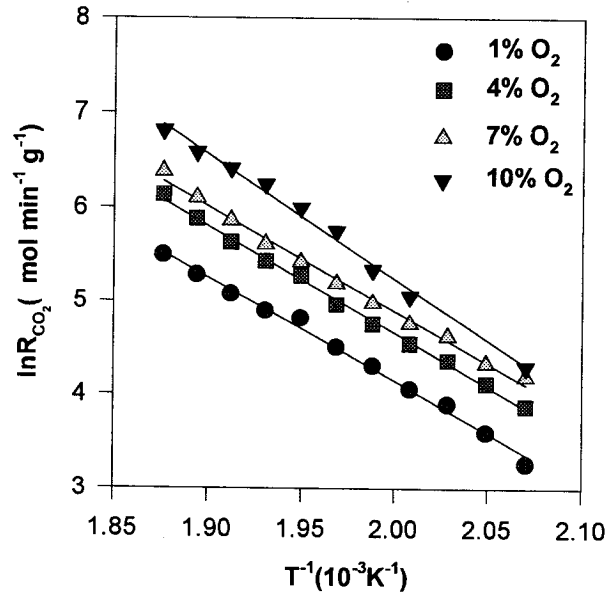
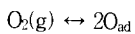


Figure 11. Arrhenius plots for the formation rate of carbon dioxide over $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ catalyst.

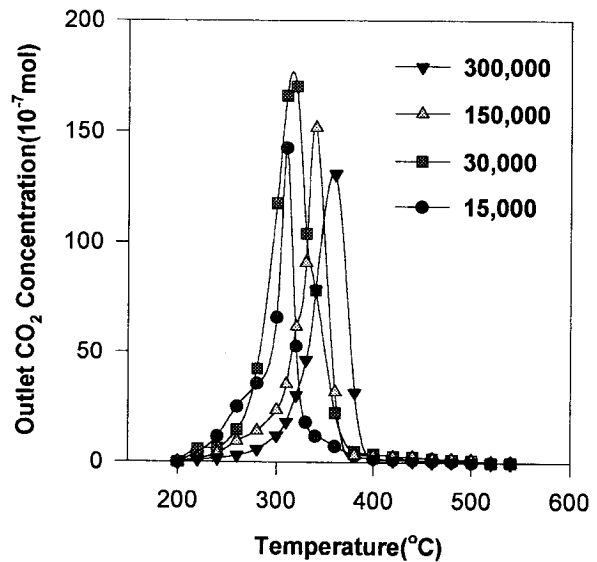
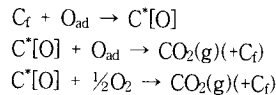


Figure 12. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate on the effect of space velocity over $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ catalyst: heating rate = 1 K/min.



여기서 기체상태의 산소가 촉매표면에 해리흡착된 다음, 흡착된 산소종[O_{ad}]은 반응성이 큰 탄소입자[C_f]를 공격하여 중간체인 $C^*[O]$ 를 생성시키게 된다. 계속해서 $C^*[O]$ 와 흡착된 산소 또는 기체상태의 산소와 반응하여 탄소입자의 표면에 반응성이 큰 C_f 를 남겨두고 이산화탄소를 생성시키게 된다. 여기서 중간체인 $C^*[O]$ 의 생성에 대해서는 명확하지는 않지만 이와 같은 산소를 포함하는 표면활성종이 char 표면에서 확인된 보고가 있다[23].

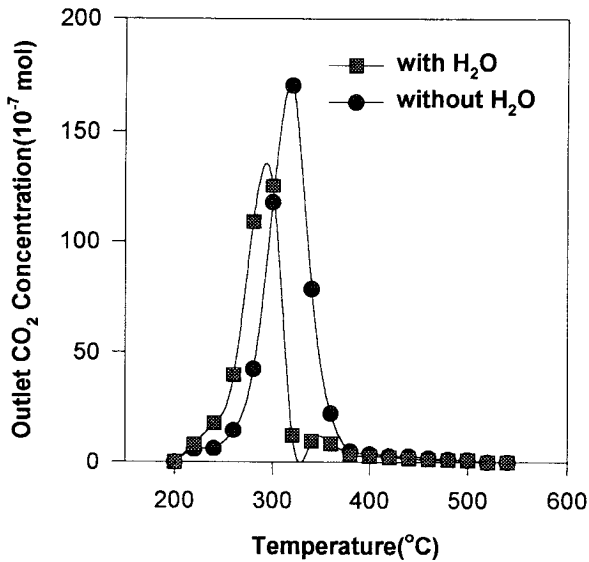


Figure 13. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate on the effect of H_2O over $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ catalyst: heating rate = 1 K/min.

3.4. 공간속도의 영향

Figure 12에서 $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ 촉매에서 공간속도의 변화에 따른 연소반응의 활성을 나타내었다. 여기서 탄소입자의 양과 전체반응물의 유속은 일정하게 고정시키고 촉매의 양을 변화시켜 촉매와의 공간속도를 변화시켰다.

공간속도가 증가함에 따라 반응물과 촉매와의 접촉시간이 감소하므로 연소반응의 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 공간속도가 30000 이하에서는 연소개시온도가 거의 변하지 않았다. 또한 탄소입자가 전부 없어지는 온도는 거의 일정한 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 본 연구실에서 행했던 NO의 제거반응에서와 거의 같은 경향을 보여주고 있다[12]. 따라서 실제로 상업화 및 장치의 scale up에서 촉매의 활성과 공간속도와와의 관계는 매우 중요할 것으로 생각된다.

3.5. 반응물중의 물의 효과

모든 자동차의 배기가스에는 다량의 물이 함유되어 있으므로 물에 대한 저항성이 높은 촉매의 개발이 요구되고 있다. 그러나 현재까지 알려진 모든 촉매들이 물에 대한 저항성이 매우 약한 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서도 물에 대한 저항성을 알아보기 위해서 반응 가스 혼합물에 물을 함께 주입하면서 촉매 활성의 변화를 조사하여 그 결과를 Figure 13에 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 물을 반응물중에 첨가하면 입자상물질의 연소반응을 도와주는 것을 볼 수 있다. 즉 물이 공급되는 경우에는 연소개시온도 및 50%의 전환율을 보이는 온도가 약 20 °C 정도 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 물의 첨가에 따른 NO 제거반응에서 활성의 저하와는 다른 결과를 보여주고 있다[12]. NO의 환원반응에서 반응물 중에 포함된 물이 촉매의 활성점에 반응물과 경쟁적으로 흡착하여 반응물의 흡착을 방해하기 때문으로 알려져 있다. 따라서 perovskite형 금속 산화물에서도 물이 촉매의 활성점을 잠식하기 때문으로 생각된다. 그러나 입자상물질의 제거반응과 같은 연소반응에서는 촉매의 활성이 물의 영향을 그다지 많이 받지 않는 것으로 알려져 있다[23,24]. 이것은 촉매의 활성점에 물이 흡착하더라도 연소반응에서 용이하게 탈착되거나 오히려 물의 산소

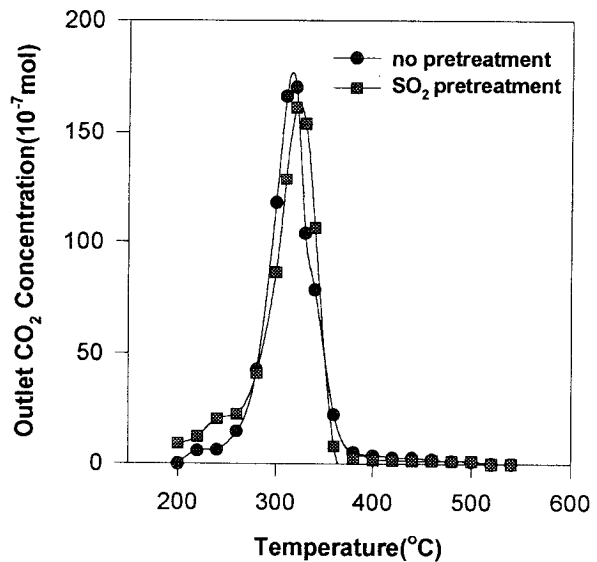


Figure 14. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate on the effect of SO_2 over $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ catalyst: heating rate = 1 K/min.

가 연소반응을 도와주기 때문으로 생각된다. 이것에 대한 자세한 메카니즘은 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3.6. SO_2 에 의한 촉매의 피독효과

탄소입자의 연소반응에서 촉매의 실용화에 중대한 영향을 미치는 것으로 이산화황에 의한 피독이 있다. 또한 이산화황은 황산염으로 산화되어 배기가스중 입자상물질과 혼합되므로 고온에서 촉매 사용할 때 오히려 입자상물질의 배출량을 증가하는 결과를 초래하게 된다. 따라서 촉매의 피독을 최소한으로 억제시키면서 이산화황의 산화활성도 낮은 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

Figure 14에서 $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ 촉매를 이산화황으로 피독시켰을 때의 연소활성을 나타내었다. 피독은 250 °C에서 12시간 동안 3000 ppm의 이산화황을 50 mL/min의 유속으로 흘려준 후 다시 He를 1시간 정도 흘려준 다음 연소활성을 조사하였다.

그림에서 나타나듯이 이산화황으로 피독시킨 경우와 그렇지 않은 경우에도 연소개시온도와 최대연소온도가 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 즉 이것은 촉매가 이산화황에 의해 거의 활성을 잃지 않는다는 것을 의미한다.

일반적으로 금속산화물은 이산화황에 의해 쉽게 피독되어 활성의 저하가 일어나는 경우가 많이 보고되고 있다[24]. 한편 La_2O_3 나 V_2O_5 등은 이산화황에 대한 저항성이 큰 것으로 알려져 있다[25]. 이들 촉매는 이산화황에 의해 피독되더라도 활성의 저하가 거의 없는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 란타노이드계 페롭스카이트도 이산화황에 대한 저항성이 큰 La_2O_3 의 영향 때문인 것으로 생각된다. 따라서 $La_{0.6}Cs_{0.4}CoO_3$ 촉매는 연소반응의 활성이 우수할 뿐만 아니라 이산화황에 대한 저항성도 매우 큰 것으로 여겨지므로 실제 디젤엔진의 배출가스의 정화에 획기적인 전기를 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

페롭스카이트형 촉매상에서 입자상물질의 연소반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 페롭스카이트형 촉매를 사용하면 촉매를 사용하지 않은 경우에 비해 탄소입자상물질의 연소개시 온도가 200 °C 이상 낮아졌다.

2) LaCoO₃형 촉매의 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 연소개시 온도가 낮아졌고, 알칼리족 금속은 Cs > K > Na의 순서로 연소활성을 증가시켰다. 또한 NO 환원반응에서 활성이 좋았던 Ba의 치환은 연소반응의 크게 활성을 증가시키지 않았다. 그러나 La_{0.6}Cs_{0.4}CoO₃ 촉매에서 B site에 Fe나 Mn을 치환시키더라도 연소개시 온도의 변화가 거의 없었다. 또한 La_{1-x}Cs_xO₃ 촉매에서 Cs의 치환 분율이 0.2일 때까지 연소개시 온도가 낮아졌고, 그 이상의 치환에서는 연소개시온도의 변화가 거의 없었다.

3) 산소의 농도가 증가함에 따라 연소개시 온도는 낮아졌고 이산화탄소의 생성속도는 산소 분압의 영향을 별로 받지 않았다.

4) 공간속도의 증가에 따라 연소개시온도가 낮아졌고, 이산화황에 대한 촉매의 비활성화는 일어나지 않았으며, 반응물중에 첨가된 물에 의해 연소반응이 촉진되었다.

감 사

본 연구는 부산대학교 환경기술·산업개발 연구센터와 삼성중공업의 지원으로 이루어진 것이며 연구비의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Heller, Chemical Week, 22, Nov, (1991).
- M. Iwamoto et al., *Appl. Catal.*, **70**, L1-L5(1991).
- M. Iwamoto et al., *ibid.*, **60**, L15-L19(1991).
- R. M. Heck and R.J. Farrauto, "Catalytic Air Pollution Control", VNR press, (1993).
- R. Beckmann, W. Engeler and E. Mueller, SAE 922330.
- R. J. Farrauto, K.E. Voss and R. J. Heck, SAE 932720.
- I. Fukano, K. Sugawara, K. Sasaki and T. Hinjou, SAE 932958.
- K. Voss, K. Kibe, C. Hirt and R. Farauto, SAE 940240.
- K. Narusawa, S. Hori and T. Abe, SAE 950157.
- W. F. Libby, *Science*, **171**, 499(1971)
- Y. Teraoka, K. Nakano, W.F. Shangguan and S. Kagawa, *Catal. Today*, **27**, 107(1996).
- S. S. Hong, G. D. Lee, J. W. Park, D. W. Park, K. M. Cho and K. W. Oh, *Kor. J. of Chem. Eng.*, **14**, 491(1997).
- D. W. McKee, *Fuel*, **62**, 170(1983).
- J. van Doorn, J. Varloud and V. Perrichon, *Appl. Catal.*, **B**, **1**, 117(1992).
- J. P. A. Neef et al., *Appl. Catal.*, **B**, **8**, 57(1996).
- T. Nakamura, M. Misono and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 394(1982).
- H. D. Moon and H. I. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 554(1996).
- R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, P. E. Freeland and B. T. Matthias, *Science*, **177**, 352(1972).
- R. J. H. Voorhoeve, "Advanced material in catalysis", pp. 129, Academic Press, New York(1977).
- N. Yamazoe and Y. Teraoka, *Catal. Today*, **8**, 175(1990).
- A. F. Ahlstrom and C. U. I. Odenbrand, *carbon*, **27**, 475(1989).
- P. Ciambelli et al., *Thermochim. Acta*, **162**, 83(1990).
- H. Yamashita, H. Yamada, A. Tomita, Kyotani and R. Helderich, *Energy & Fuels*, **7**, 85(1993).
- Y. Watanabe, S. Miyazaki, T. Maruyana and Y. Saito, *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 135(1986).
- M. Y. Sultanov, I. S. Al'tshel and Z. Z. Makhmudova, *Kinet. Kata.*, **28**, 213(1987).