

1-butanol과 ethylene glycol을 이용하여 합성한 Sr hexaaluminate의 물리적 특성 및 메탄 연소 반응에 관한 연구

손정민[†] · 우성일*

전북대학교 자원·에너지공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
*한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2006년 10월 10일 접수, 2006년 12월 26일 채택)

A Study on Physical Properties and Catalytic Combustion of Methane of Sr Hexaaluminate Prepared using 1-butanol and Ethylene Glycol

Jung Min Sohn[†] and Seong Ihl Woo*

Department of Mineral Resources & Energy Engineering, 664-14, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea
*Department of Chemical & Biomolecular Engineering and Center for Ultramicrochemical Process Systems,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 10 October 2006; accepted 26 December 2006)

요 약

Sr hexaaluminate($Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19-\alpha}$)와 금속 alkoxide를 전구체로, 1-butanol과 ethylene glycol을 각각 용매로 사용한 sol-gel 법으로 합성하였다. 용매 변화에 따른 Sr hexaaluminate의 물리적 특성을 TG/DTA, XRD 및 N_2 adsorption을 이용하여 분석하였다. 합성 후 건조한 시료에 대한 열분해 거동을 분석한 결과는 1-butanol을 용매로 사용하여 합성한 hexaaluminate와 비교할 때, ethylene glycol을 용매로 이용한 경우 용매의 분해반응과 dehydroxylation 반응이 관찰되었고, 결정생성 온도도 상승하였다. Dehydroxylation 반응과 결정생성온도의 상승은 hexaaluminate의 소결현상을 가속시켜 낮은 비표면적의 원인이 되었다. 메탄에 대한 연소 반응으로 표면적 차이가 촉매 활성화에 영향을 주었음을 확인하였다.

Abstract – Sr hexaaluminate($Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19-\alpha}$) were prepared by sol-gel method of metal alkoxide with 1-butanol or ethylene glycol as a solvent. The physical properties of prepared hexaaluminates were examined by TG/DTA, XRD and N_2 adsorption. When ethylene glycol was used as a solvent, the decomposition reaction and dehydroxylation reaction was observed above 400 °C and the temperature of the formation of a crystal structure of hexaaluminate was also increased resulting in small specific surface area and low catalytic activity of methane compared to Sr-hexaaluminate with 1-butanol.

Key words: Hexaaluminate, Methane Combustion, Thermal Decomposition, 1-butanol, Ethylene Glycol

1. 서 론

화석 연료의 연소에 따른 공해 물질의 배출과 에너지 자원의 효율적인 이용을 위해 기존의 불꽃 연소 방식과는 다른 연소 시스템으로 무염 촉매 연소가 제안되었다. 촉매 연소는 최소의 공해 물질을 배출하고 초회박 연소계에서의 높은 연소 효율을 보일 것으로 기대하는 연소 시스템이다[1].

촉매 연소는 촉매 표면에서 공기와 탄화수소 가스의 표면 및 기상반응으로 열을 발생 시키면서 반응물을 완전 연소하여 이산화탄

소와 물로 전환하는 공정이다. 촉매 연소가 기존의 연소 공정에 비해 우수한 점은 첫째로 저온에서 조업이 가능하다는 것이고, 둘째는 낮은 공연비 영역에서 안정하게 연소를 수행할 수 있으며, 셋째는 기존의 불꽃 연소 공정보다 NO_x 가 발생하는 온도 영역 아래에서 조업이 가능하게 되어 NO_x 발생량을 감소시킬 수 있다는 것이다.

촉매 연소에 대해 많은 연구들이 수행되었으며[1, 2], 조업 온도가 600~800 °C인 가정용 기기와 자동차 배기 가스 처리에 촉매 연소 기술의 활용이 기대되고 있다. 가스 터빈, 보일러, 비행기 afterburner 같은 고온, 고압계에 대한 고온 연소 촉매의 개발도 많은 성과를 보이고 있으며 실용 단계에 들어가고 있다.

고온 촉매 연소의 실제 응용에 있어서 열적 안정성이 높은 촉매

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmsohn@chonbuk.ac.kr

물질의 개발이 가장 중요한 문제로 제기되고 있는 이유는 1,200 °C 보다 높은 고온 영역에서는 기존의 어떠한 촉매도 활성을 잃어버리기 때문이다. 고온 촉매 연소에서 다른 문제점은 반응이 일어 나는 넓은 온도 영역을 하나의 원소로 구성된 촉매로 전체 반응 영역을 포괄할 수 없다는 것이다.

상용으로 가장 넓게 사용되는 alumina 지지체를 중심으로 고온 내열성을 증진시키기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다[3-12]. 현재까지의 연구방향은 크게 두 가지로 나누어 질 수 있는데, 하나는 alumina 지지체에 부가물로 금속원소를 첨가하여 alumina의 고온에서의 결정성장이나 상변이를 지연시켜 고온 내열성을 확보하는 방법이다. Ba나 Sr이 첨가된 hexaaluminate 구조가 1,200 °C 이상의 고온에서 가장 높은 내열성을 가지는 것으로 보고되고 있다. 또, hexaaluminate 구조에 Mn과 같은 전이금속을 치환 시킴으로써 고온에서 필요한 촉매 활성을 확보하였다. 이와 달리, 부가물의 첨가 없이 alumina의 제조 조건과 전구체의 종류 등을 달리하면서 고온 내열성을 확보하려는 시도도 함께 진행되어왔다. Mizukami 등[13]은 alkoxide를 이용한 alumina 제조시 사용하는 용매에 따라 alumina의 상변이온도가 높아질 수 있음을 보고하였다. 또한 Vannice 등[14]은 alumina의 전구체인 α -diaspore로부터 높은 표면적의 α -alumina를 제조하였다고 보고하였다.

본 연구에서는, 금속 alkoxide를 이용한 hexaaluminate 제조시 사용되는 용매를 제조변수로 하여 소성온도에 따른 촉매 고온 내열성과 촉매 활성을 평가하였다. Hexaaluminate 구조가 형성되는 과정 중의 구조 변화를 알아보기 위해서 TG/DTA와 결정 분석을 위해 XRD를 표면적 및 기공분포 분석을 위해 N_2 adsorption 등의 방법을 사용하였다. 제조된 촉매의 활성을 평가하기 위해 메탄연소반응을 수행하였다.

2. 실험방법

2-1. 촉매제조

Hexaaluminate 지지체($Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19,\alpha}$)는 metal alkoxide의 hydrolysis 법으로 합성하였다[4]. Aluminum isopropoxide(이하 AIP, Aldrich 99.99%) 10 g과 조성에 맞게 계산된 Sr 금속(Aldrich, 99%)을 용매 100 ml에 넣고 질소 분위기를 유지하면서 5시간 혼합하여 용해하였다. 사용한 용매는 합성에 사용 전 용매에 molecular sieve를 넣어 3일 동안 보관하여 물을 제거하였다. 사용한 알코올 용매는 1-butanol(Aldrich 99.8% HPLC grade)과 ethylene glycol(Aldrich 99.8% anhydrous)이다. 위의 용액에 Mn nitrate(Wako)와 La nitrate(YAKURI PURE CHEMICALS 6-Hydrate) 수용액을 천천히 첨가시키면서 hydrolysis 반응을 진행시켰다. 생성된 겔 용액을 공기 중에서 80 °C를 유지하면서 강하게 섞으면서 12시간 숙성(aging)시켰다. 숙성시킨 겔을 rotary vacuum evaporator에서 건조시켰다. 건조한 알갱이를 막사사발에 넣고 갈아서 50~100 mesh의 크기를 갖는 분말로 분쇄시켰다. 분쇄된 분말을 500 °C에서 소성시킨 후 연속하여 1,000 °C, 1,200 °C, 1,400 °C에서 5시간 동안 공기를 흘리면서 소성시켰다. 소성 시 승온속도는 2 °C/min이다. 공기의 유속은 20 ml/min으로 BROOKS mass flow controller로 제어하였다. 사용한 용매에 따라 제조한 촉매를 구별하기 위해 촉매 조성식 다음에 -b(1-butanol)와 -c(ethylene glycol)를 붙여 구별하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

TG/DTA(thermogravimetric analysis)는 TG/DTA92 thermoanalyzer(SETARAM, France)를 이용하였다. 건조한 시료 20 mg을 Pt 용기에 넣은 후, Ar(30 ml/min)을 흘리며, 10 °C/min의 승온속도로 1,000 °C까지 올리면서 질량변화와 에너지 흐름을 기록하였다.

Cu K α X-ray tube가 장착된 X-ray diffractometer(Rigaku Co.)를 사용하여 결정구조를 분석하였다. 튜브의 전압과 전류는 각각 35 kV, 15 mA이고 촉매의 XRD spectra는 실온에서 기록하였다.

표면적과 기공분포측정은 ASAP 2000(micromeritics)을 사용하였다. 측정 전 시료는 0.5~0.6 g을 300 °C에서 2시간 정도 진공배기한 후에 질소 흡착으로 측정하였다.

2-3. 촉매반응 실험

소성된 hexaaluminate의 메탄의 촉매 연소 반응성 실험을 대기압 하에서 수행하였다. 연료는 메탄 1 vol%와 공기 99 vol%를 혼합하여 사용하였고, 유속은 50 ml/min으로 했다. 유속은 BROOKS mass flow controller로 조절하였다. 사용한 촉매의 양은 0.2 g이다. 사용한 반응기는 외경 10 mm인 quartz로 제작하였다. 연료 가스를 반응기로 직접 유입시키고 반응기 전체를 가열하면서 측정하고자 하는 온도에서 고정시켜 평형에 도달하면 촉매 층 바로 뒤에 장치되어 있는 K-type thermocouple로 평형 온도를 측정하였다. 반응이 끝나고 방출되는 가스는 ice-ethanol trap을 거쳐 물을 제거한 후, on-line gas chromatography(HP5840A, column: porapak Q; Detector: TCD)를 이용해 분석하였다. 본 반응실험의 space velocity는 20,000 h⁻¹로 고정하였다.

촉매의 활성은 메탄의 전환율이 10%가 되는 온도($T_{10\%}$)와 메탄의 전환율이 90%되는 온도($T_{90\%}$)로 나타내어 비교하였는데, $T_{10\%}$ 은 연소촉매가 반응을 개시하는 온도의 척도로서, $T_{90\%}$ 는 연소반응이 완전히 이루어지는 온도의 척도로서 활용할 수 있기 때문이다.

3. 결과 및 토론

건조된 후 얻어진 gel은 소성과정을 거치면서 hexaaluminate 결정을 가진 산화물을 형성하게 된다. gel 상에는 제조 시 사용된 용매, 금속 전구체에 있는 nitrate 기와 탄소유기물기 등이 함께 존재하고 있다. 소성과정에서 이러한 불순물들이 온도에 따라 어떤 형태로 제거되고, 어떤 온도상에서 oxide의 형성이 시작되는지는 소성 후 얻어지는 입자의 morphology, 표면특성, 결정구조 등에 직접적인 영향을 주게 된다. 그러므로, TG/DTA를 통한 승온과정 중의 질량 변화와 에너지의 흐름을 관찰함으로써 소성 후 얻어지는 hexaaluminate의 특성을 어느 정도 예측할 수 있다. 사용한 시료는 각각 1-butanol과 ethylene을 용매로 하여 합성하고 건조한 hexaaluminate 전구체를 사용하였다. Hexaaluminate의 조성은 두 시료 모두 $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$ 이다.

Fig. 1은 $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$ -b(A)와 $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$ -c(B)의 TG/DTA profile이다. $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$ -b의 경우 질량감소곡선은 세 부분으로 나누어 질 수 있었다. 먼저 100 °C에서 200 °C까지 질량감소가 있는 영역에서는 넓은 흡열 peak를 보이고 있는데, 이는 gel 내의 함유된 수분과 알코올 용매의 증발로 인한 것으로, 이 때 전체 질량의 약 40 wt%가 감소하였다. 200 °C 이상에서 2개의 발열 peak가 보이는데, 200 °C에서 나타나는 peak는 날카롭고 좁은

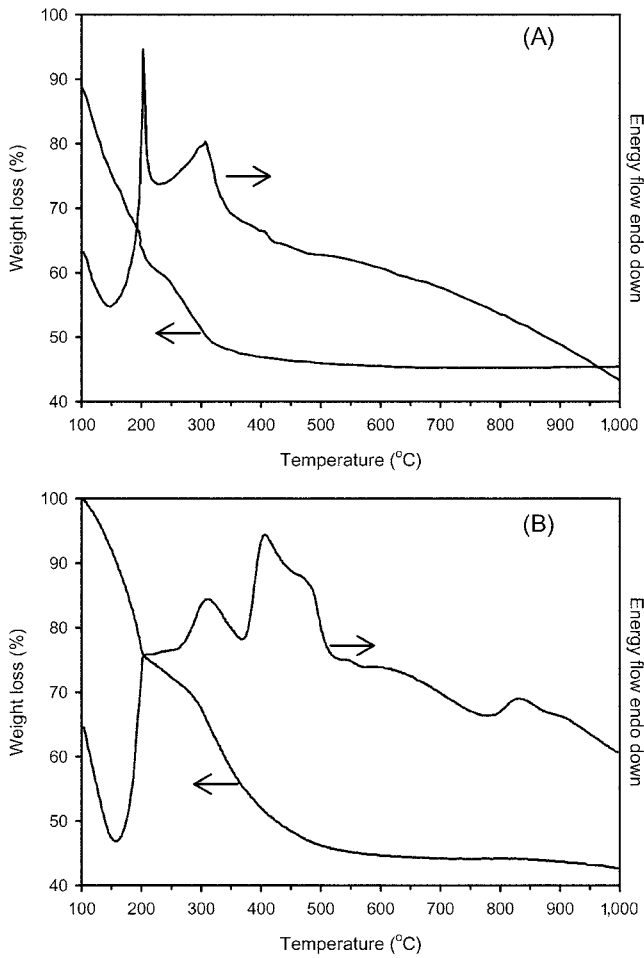


Fig. 1. TG/DTA profile of $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19-b}$ (A) and $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19-e}$ (B) precursor.

peak형상이고, 이 때는 약 5 wt%의 질량의 감소가 일어났다. 이후 250~350 °C 영역에서 또 다른 발열 peak가 나타나고 있다. 이 때의 질량감소는 약 15 wt% 정도였다. 2개의 발열 peak는 gel 전구체 상에서 화학적으로 결합된 유기물기나 nitrate 류의 열분해반응으로 분

해되기 때문으로 추정된다. 이후 1,000 °C까지는 질량감소가 없이 일정한 질량을 유지하고 있다. 이러한 결과에서 $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19-b}$ 전구체는 400 °C 이하에서 전구체의 불순물이 모두 제거되었다고 할 수 있다.

$Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19-e}$ 의 경우 200 °C까지 질량감소는 앞의 profile과 동일하게 나타나는데, 이는 gel 내부에 존재하는 수분 등의 증발 때문이다. 이 때, 약 25 wt%의 질량감소가 있었다. 300 °C와 400~500 °C에서 2개의 발열 peak가 관찰되는데, 이는 앞 결과와 비교할 때, peak가 나타나는 온도는 100 °C 상승하고, 그 peak의 넓이는 더욱 넓어진 형상을 보이고 있다. 이는 gel 내부의 불순물들의 분해반응이 일어나는 온도가 더욱 높아졌음을 보여주고 있다. 이 온도 범위 동안 30 wt%의 질량감소가 일어나고 있다. 이후, 300~400 °C와 800 °C 부근에서 2개의 흡열 peak가 나타나고 있다. 800 °C에서의 흡열 현상은 유기용매를 이용한 알루미늄의 제조 중에도 관찰되는데 [13], 이는 boehmite 층 사이에 Al 원자와 결합하고 있는 hydroxyl group이 분해하여 물이 발생할 때 dehydroxylation 때문이라고 설명하고 있다. 약 500 °C까지 질량감소 현상이 관찰되었으며 이는 1-butanol을 용매로 사용한 경우보다 100 °C 정도 상승한 것이다. Ethylene glycol의 자연점화온도는 약 410 °C로 500 °C 부근의 발열 현상 및 질량 감소는 잔류한 ethylene glycol의 자연점화로 인한 열분해 때문으로 설명할 수 있을 것이다.

고온 연소 촉매로 hexaaluminate 구조 내열성 지지체는 그 제조법에 따라 내열성에 큰 영향을 받고 있는 것으로 보고되고 있다[11]. 영향을 미치는 변수로는 aging 시간, 수화 반응 시 첨가되는 물의 양[3], 온도, 알코올 용매의 종류 등이다.

Fig. 2(A)는 1,200 °C에서 소성한 후, Sr과 La의 조성 변화에 따른 $Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19-b}$ 의 XRD diffraction(잘못된 표기)이다. 1,000 °C 소성 후에 이미 hexaaluminate 특성 peak가 관찰되었다. 고온 연소 촉매용 hexaaluminate 계 촉매의 경우 hexaaluminate 결정 생성이 넓은 표면적을 제공하기 위한 기본적 필수 요소이다. $SrMnAl_{11}O_{19-b}$ 의 경우, XRD에서 1,200 °C 소성 후 1,000 °C에 생성된 hexaaluminate 결정 peak 이외에 또 다른 peak가 기존의 peak보다 약 1~2° 높은 지점에서 관찰되는데, 이로부터 또 하나의 결정이 성장하고 있다고 추측할 수 있다. 이 peak는 1,400 °C 소성 후에 더욱 크게 나타나는 것으로부터 2개의 결정상이 존재하고 있다고 생각된다. 이러한 현

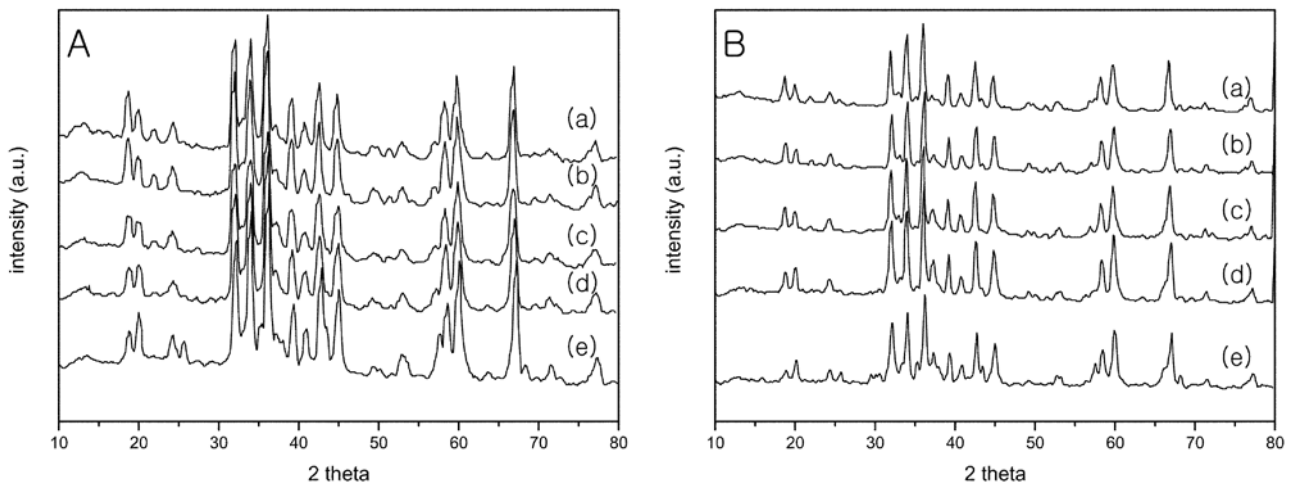


Fig. 2. XRD spectra of $Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19-b}$ (A) and $Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19-e}$ (B) calcined at 1,200 °C. (a) $x=1$ (b) $x=0.8$ (c) $x=0.5$ (d) $x=0.2$ (e) $x=0$.

상은 첨가된 Mn에 의해 2 가지 hexaaluminate 상이 생성되기 때문이다. Machida 등[12]은 두 상의 hexaaluminate 결정상은 Mn의 조성이 다른 두 개의 hexaaluminate 결정이 생성되었기 때문이라고 설명하였다. 두 종류의 hexaaluminate 결정이 생성된다는 것은 결정의 균일성을 깨게 되므로 고온에서의 안정성이 약해 질 것으로 예상할 수 있다. Mn의 조성이 다른 두 개의 hexaaluminate 결정은 Sr 일부를 La로 치환하면서 사라졌다. La의 조성에 관계없이 각각의 hexaaluminate 촉매는 1,000 °C 소성 후에 결정이 생성되었음이 확인되었다. 이는 La의 첨가로 인한 치환이 결정내의 Sr의 위치에서만 일어나고 있기 때문이며, La로 완전히 치환된 경우의 hexaaluminate 결정도 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 그것과 크게 다르지 않음을 보여주고 있다. 1,200 °C에서 소성한 hexaaluminate의 Sr과 La의 조성 변화에 따라 XRD pattern을 비교할 때, $2\theta = 32^\circ, 34^\circ, 36^\circ$ 의 세 개의 주 peak의 성장 형태가 각각 다른 경향을 보이고 있다. hexaaluminate 결정에서 $2\theta = 32^\circ$ 는 (110), $2\theta = 34^\circ$ 는 (107), $2\theta = 36^\circ$ 는 (114) 방향의 결정을 나타내고 있다. La 조성이 0.2와 0.5인 경우 XRD pattern은 거의 유사한 형태를 보이고 있다. Sr만이 존재하는 $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 과 비교할 때, $2\theta = 32^\circ$ 인 (110) 방향의 결정 성장이 더 빠른 것으로 관찰되었다. La의 함량이 0.5 이상인 경우, $2\theta = 34^\circ$ 인 (107) 방향의 결정성장이 La의 함량이 커짐에 따라 점차적으로 억제되고 있음이 관찰되고 있다. 또, $2\theta = 36^\circ$ 인 (114) 방향의 결정 성장도 억제되어, $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 의 경우와 비교할 때, 완전히 다른 결정 성장 형태를 보이고 있다. 이런 결정 성장 속도의 차이는 1,400 °C 소성 후에는 사라져 단일한 hexaaluminate 상을 보이고 있다.

Fig. 2(B)는 ethylene glycol을 용매로 하여 합성하고 1,200 °C에서 소성한 hexaaluminate의 XRD peak를 보여주고 있다. Ethylene glycol을 용매로 사용한 경우, 1-butanol을 용매로 사용한 경우와 달리 1,000 °C로 소성하면 XRD에서 hexaaluminate 결정 구조 peak가 관찰되지 않는다. 용매로 사용한 ethylene glycol은 두개의 -OH 그룹을 가진 diol로 alkoxide 기에 존재할 경우, sol-gel 반응 속도를 낮추게 된다. 낮은 반응 속도로 인해 sol-gel 반응 중 hexaaluminate 입자 생성 중 원소들의 균일성이 떨어질 수 있다. 이로 인해 hexaaluminate 결정이 생성되는 온도가 높아지는 원인이 될 수 있다.

1,200 °C에서 소성한 후, 얻어진 시료는 Sr과 La의 조성에 관계없이 모두 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정 구조를 보이고 있었다. 1-butanol을 용매로 사용하여 제조된 hexaaluminate와는 달리 Sr과 La의 조성비에 관계없이 XRD에서 peak의 pattern도 모두 거의 동일한 모습을 보였다. XRD 결정 분석 결과로부터 용매에 관계없이 1,200 °C에서 고온 소성 후 hexaaluminate 결정이 형성된 것이 확인할 수 있었으며, 1-butanol을 사용한 경우보다 ethylene glycol을 사용한 hexaaluminate의 결정 생성 온도가 높았으며, $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b를 제외하고는 소성 온도를 상승시켜도 균일한 결정 구조를 보이고 있다. 또한, alkoxide를 출발 물질로 하는 hydrolysis 법을 사용한 sol-gel 법으로 합성함으로써 공침법을 이용하여 hexaaluminate를 합성한 Groppi 등[5]에 의해 보고된 중간 형성 단계의 산화물의 형성도 발생하지 않았다.

Fig. 3은 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b의 조성도 변화에 따른 표면적 변화와 1,200 °C에서 소성한 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -e의 표면적을 나타내었다. 표면적은 용매변화와 소성온도에 따라 다른 값을 보였다. $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b의 경우, 1,000 °C에서 소성 후 44 m^2/g 로 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b중 가장 높은 표면적을 보였으나, 1,200 °C에서 소성 후 표면적은 급격히 감소하여 8.6 m^2/g 이 되었다. 이는 XRD에서 확인할 수 있

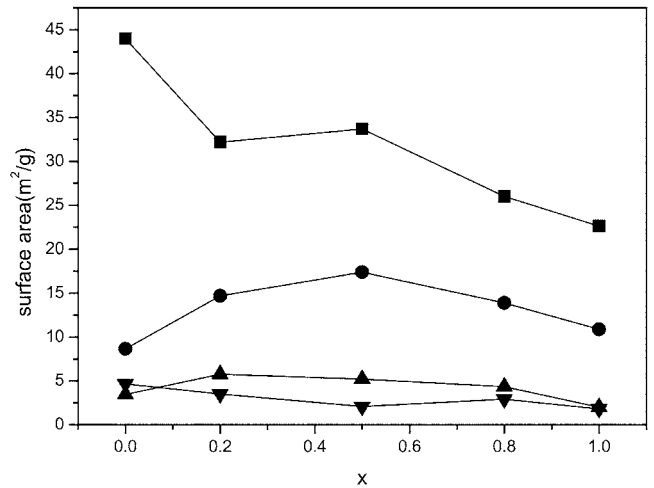


Fig. 3. Surface areas of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b and $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -e.
 ■ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b calcined at 1,000 °C,
 ● $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b calcined at 1,200 °C,
 ▲ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b calcined at 1,400 °C,
 ▼ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -e calcined at 1,200 °C.

었던 것처럼 2상의 결정 생성 때문으로 볼 수 있다. $0.2 \leq x \leq 1$ 의 범위에서는 1,000 °C와 1,200 °C에서 소성한 경우, $x = 0.5$ 에서 최대값을 보이는 꼬깔 형태의 분포를 보이고 있다. 1,400 °C에서 소성 후에는 $x = 0.2$ 가 가장 큰 값을 보이고 있으나, 대체로 약 5 m^2/g 정도의 비슷한 값을 보이고 있다. La가 일부 첨가됨으로써 hexaaluminate 촉매의 표면적은 향상되었으나 Sr과 La의 비가 같을 때, 가장 높은 표면적 값을 보였고 $x > 0.5$ 인 경우 표면적은 감소하였다.

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -e의 경우, Sr의 조성에 관계없이 모두 같은 조성의 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b 촉매에 비해 매우 낮은 값을 보이고 있다. 전체적으로 5 m^2/g 이하의 낮은 표면적을 보이고 있다. 이는 1,400 °C에서 소성한 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -b의 표면적 값과 비슷한 결과이다. XRD에 의한 결정 구조분석으로부터 hexaaluminate 결정이 생성된다는 것은 확인할 수 있었으나 hexaaluminate 결정 생성으로 기대 하였던 고온처리동안 표면적 감소 억제 효과는 얻을 수 없었다. 이런 결과는 건조한 hexaaluminate gel 전구체가 소성 중 hexaaluminate 결정으로 전환되는 과정에서 용매의 종류가 달라짐에 따라 열처리 중 gel이 받는 영향이 다를 수 있다. TG/DTA 결과와 XRD 결정분석 결과에서 용매변화에 따른 표면적의 차이를 추론할 수 있다. Johnson[15]은 알루미늄 입자성장은 인접한 입자 사이에서 연속적으로 알루미늄 표면 hydroxyl group이 반응하여 물이 제거되는 dehydroxylation에 의해서 진행된다고 보고하였다. 이로 인해, 미세 입자들은 큰 입자로 성장해가며 결국 비표면적의 감소로 이어진다고 하였다. 따라서 넓은 표면적을 얻기 위해서는 열처리 중 dehydroxylation이 억제되어야 한다. TG/DTA의 결과로부터 ethylene glycol을 용매로 사용했을 경우, 800 °C 부근에서 dehydroxylation에 의해 생성된 것으로 보이는 흡열 peak가 관찰되었고, 고온에서도 질량 감소가 진행되었다. 이로 인해 입자가 성장하는 소결현상이 진행되었고, 이것이 ethylene glycol을 용매로 사용한 hexaaluminate의 비표면적이 1-butanol을 사용하여 합성한 hexaaluminate에 비해 낮은 이유가 될 수 있을 것이다. Hexaaluminate의 열처리 중에 dehydroxylation이 소결 현상의 원인이라는 연구 결과는 Wang 등 [16]에 의해서도 보고되고 있다.

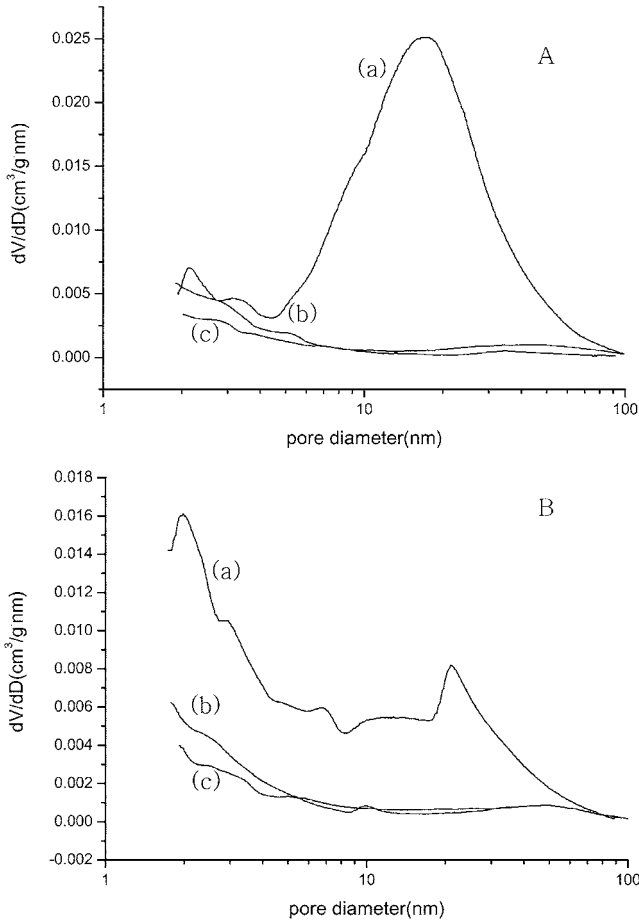


Fig. 4. Pore size distribution of SrMnAl₁₁O₁₉-b(A) and Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉-b (B) calcined at (a) 1,000 °C, (b) 1,200 °C, (c) 1,400 °C.

Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)는 각각 SrMnAl₁₁O₁₉-b와 Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉-b의 소성온도에 따른 기공분포의 변화를 보여 주고 있다. 1,000 °C 소성 후에는 SrMnAl₁₁O₁₉와 Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉는 각기 다른 형태의 기공분포를 보여주고 있다. SrMnAl₁₁O₁₉의 경우, 10 nm 이상에서 최대기공크기를 보이는 분포를 보였으나, Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉는 1 nm 부근의 micropore 영역에서 최대값을 보이고 있다. 또, 10 nm 이상에서 또 하나의 기공이 존재하는 형태를 보이고 있다. 일반적으로 촉매 지지체는 2개 이상의 기공을 가지는 bimodal 한 형태를 가진다고 알려져 있다[17]. 큰 쪽의 기공은 입자들 사이의 공간에 의해 나타나는 것이고, 작은 쪽의 기공은 입자내부에서 발전된 기공이다. 소성온도가 높아짐에 따라 대부분의 큰 기공은 파괴되나, 미세 기공들은 영향을 받지 않는다고 알려져 있다. 이러한 현상은 본 촉매의 기공분포에서 잘 나타나고 있다. 1,200 °C에서 소성 후 급격한 기공부피의 감소가 발생하였다(Table 1). 이러한 결과는 기공부피 분포도로부터 10 nm 이상의 큰 기공의 감소로 인한 것임을 알 수 있다.

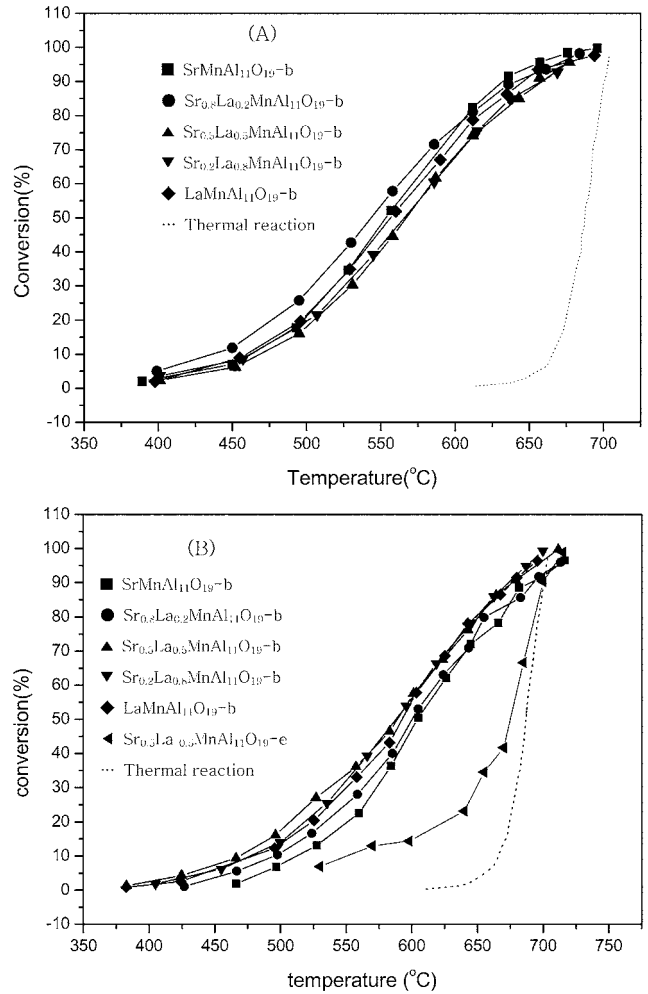


Fig. 5. Catalytic combustion of methane over Sr_{1-x}La_xMnAl₁₁O₁₉-b calcined at 1,000 °C(A) and Sr_{1-x}La_xMnAl₁₁O₁₉-b and Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉-e calcined at 1,200 °C(B).

또한 1,200 °C 소성 후 대부분의 기공이 10 nm 이상의 크기를 가지는 기공이므로 고온소성 후 입자 성장과 이동에 의해 기공의 감소가 급격히 일어났고, 이로 인해 표면적의 감소도 함께 수반되었을 것을 유추할 수 있다. 한편, 평균 기공의 크기는 소성온도가 상승함에 따라 SrMnAl₁₁O₁₉-b의 경우는 감소하고, Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉-b의 경우는 증가하였다.

Sr_{1-x}La_xMnAl₁₁O₁₉-b의 소성온도에 따른 메탄연소 반응에서 메탄의 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. 1,000 °C에서 소성한 촉매의 경우, 가장 낮은 저온 활성값(T_{10%})을 보이는 것은 Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉였다. 이 때의 T_{10%} 값은 443 °C 이었다. 그 외의 촉매들의 T_{10%} 값은 약 460 °C 정도로 비슷한 값을 보였다. 1,200 °C에서 소성한 후, 촉매는 1,000 °C에서 소성한 경우와는 다른 활성 경향을 보이는데, 이 때에는 Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉가 가장 낮은 T_{10%} 값을 보이고 있다.

Table 1. Pore volume and avg. pore diameter of SrMnAl₁₁O₁₉-b(A) and Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl₁₁O₁₉-b(B) calcined at various temperatures

Calcination temperature(°C)	SrMnAl ₁₁ O ₁₉ -b			Sr _{0.5} La _{0.5} MnAl ₁₁ O ₁₉ -b		
	1,000	1,200	1,400	1,000	1,200	1,400
Total pore volume(cm ³ /g)	0.3	0.037	0.022	0.13	0.057	0.026
Avg. pore diameter(nm)	17.8	17.7	8.8	11.8	14.6	15.4

$T_{10\%}$ 는 $x = 0.5 < 1 < 0.8 < 0 < 0.2$ 순서로 높아졌다. 1,000 °C 소성에서 가장 높은 저온 활성을 보였던 $Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$ 가 1,200 °C에서 소성한 후 가장 낮은 활성을 보이고 있다. 또한, $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$ 의 경우 1,000 °C에서 소성한 시료와 1,200 °C에서 소성한 시료 사이의 $T_{10\%}$ 값이 6 °C 밖에 차이가 나지 않아 소성온도의 상승으로 인한 표면적 감소(33.8 m²/g → 17.5 m²/g)에도 활성저하가 보이지 않고 있다.

이 외의 촉매는 소성온도가 상승됨에 따라 1,000 °C에서 소성한 시료에 비해 $T_{10\%}$ 값이 16 °C($LaMnAl_{11}O_{19}$)에서 71 °C($Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$)로 높아졌다. 표면반응으로 반응이 개시되는 저온영역에서 보이는 Sr과 La의 조성변화에 따른 촉매 활성의 차이는 기상반응이 시작되는 650 °C 부근이상에서 전환률 곡선은 크게 2개의 곡선으로 합쳐지는 것처럼 보인다. 높은 활성을 보인 $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$, $LaMnAl_{11}O_{19}$ 와 $Sr_{0.2}La_{0.8}MnAl_{11}O_{19}$ 의 전환률 구배 곡선이 하나로 모아지고, $SrMnAl_{11}O_{19}$ 와 $Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$ 의 전환률 구배 곡선이 하나로 모아졌다. 전환률이 90%에 도달하는 온도인 $T_{90\%}$ 도 $SrMnAl_{11}O_{19}$ 와 $Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$ 가 690 °C이고, $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$, $LaMnAl_{11}O_{19}$, $Sr_{0.2}La_{0.8}MnAl_{11}O_{19}$ 가 675 °C로 약 15 °C의 차이가 나고 있다. 표면적 값과 $T_{10\%}$ 값을 비교할 때, 가장 넓은 표면적으로 보인 $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$ 가 $T_{10\%}$ 값이 가장 낮았으나, 그 이외의 경우에는 표면적 값과의 관련성을 보이지 않고 있다. 1,200 °C에서 소성한 $Sr_{0.5}La_{0.5}MnAl_{11}O_{19}$ -e의 경우(Fig. 5(B) ◀), 1,200 °C에서 소성한 $Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19}$ -b보다 낮은 전환률을 보여주고 있다. 이는 $Sr_{1-x}La_xMnAl_{11}O_{19}$ -b에 비해 매우 낮은 표면적이 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

1-butanol과 ethylene glycol을 용매로 사용하여 합성한 Sr-hexaaluminate의 물리적 특성 및 메탄 연소 활성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Hydrolysis법을 이용한 sol-gel법 합성에서 용매변화는 hexaaluminate의 물리적 특성에 큰 영향을 주었다. Ethylene glycol을 용매로 이용하여 합성한 hexaaluminate는 1-butanol을 용매로 이용하여 합성한 hexaaluminate에 비해 400 °C 이상의 고온에서 열분해 및 dehydroxylation 반응이 관찰되었고, hexaaluminate 결정 생성도 1,200 °C 소성 후에 확인할 수 있었다.

(2) 1-butanol로 합성한 hexaaluminate의 표면적은 Sr과 La의 혼합비에 관계없이 ethylene glycol로 합성하고 동일 온도에 소성한 hexaaluminate에 비해 높은 값을 보였다. 이는 ethylene glycol을 용매로 합성한 hexaaluminate의 경우, 1-butanol을 용매로 합성한 hexaaluminate에 비해 열처리 중 입자 간의 dehydroxylation 반응에 의한 소결 현상과 hexaaluminate 결정 생성의 지연 때문인 것으로 생각된다.

(3) 1-butanol로 합성한 hexaaluminate가 ethylene glycol로 합성하고 동일한 온도에서 소성한 hexaaluminate에 비해 메탄 활성 반응에서 낮은 $T_{10\%}$ 와 $T_{90\%}$ 를 보였으며, 이는 두 hexaaluminate 사이의 큰 표면적 차이에 기인한 것으로 생각된다.

(4) 결론적으로 본 연구에서는 1-butanol을 용매로 합성한 hexaaluminate가 ethylene glycol을 용매로 합성한 hexaaluminate에 비해 고온 열처리 후 높은 열안정성과 메탄 활성을 보였다.

참고문헌

1. Trimm, D. L., "Catalytic Combustion," *Applied Catalysis*, **7**, 249-282(1983).
2. Arai, H. and Machida, M., "Recent Progress in High-temperature Catalytic Combustion," *Catalysis Today*, **10**, 81-95(1991).
3. Woo, S. I., Kang, S. K. and Sohn, J. M., "Effect of Water Content in the Precursor Solution on the Catalytic Property and Stability of $Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$ High-temperature Combustion Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **18**, 317-324(1998).
4. Sohn, J. M., Kang, S. K. and Woo, S. I., "Catalytic Properties and Characterization of Pd Supported on Hexaaluminate in High Temperature Combustion," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **186**, 135-144(2002).
5. Groppi, G., Bellotto, M., Cristiani, C., Forzatti, P. and Villa, P. L., "Preparation and Characterization of Hexaaluminate-based Materials for Catalytic Combustion," *Applied Catalysis A: General*, **104**(2), 101-108(1993).
6. Ersson, A. G., Johansson, E. M. and Jaras, S. G., "Techniques for Preparation of Manganese-substituted Lanthanum Hexaaluminates," *Studies in Surface Science and Catalysis*, **118**, 601-608(1998).
7. Euzen, P., Le Gal, J. H., Rebours, B. and Martin G., "Deactivation of Palladium Catalyst in Catalytic Combustion of Methane," *Catalysis Today*, **47**(1-4), 19-27(1999).
8. Groppi, G., Bellotto, M., Cristiani, C., Forzatti, P. and Villa, P. L., "Thermal Evolution Crystal Structure and Cation Valence of Mn in Substituted Ba-beta- Al_2O_3 Prepared via Coprecipitation in Aqueous Medium," *J. Materials Science*, **34**(11), 2609-2620(1999).
9. Lee, S. G., Lee, H., Lee, C. H., Kwon, J. Y., Park, H. C., Hong, S. S. and Park, S. S., "Synthesis and Catalytic Properties of Barium Hexaaluminates Incorporated with Chromium and Lanthanum," *Reac. Kin. & Catal. Lett.*, **86**(2), 299-306(2005).
10. Yeh, T.-F., Lee, H. G., Chu, K. S. and Wang, C. B., "Characterization and Catalytic Combustion of Methane over Hexaaluminates," *Mat. Sci. & Eng. A*, **384**(1-2), 324-330(2004).
11. Machida, K., Eguchi, K. and Arai, H., "Preparation and Characterization of Large-Surface-Area $BaO \cdot 6Al_2O_3$," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3659-3665(1988).
12. Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H., "Effect of Structural Modification on the Catalytic Properties of Mn-Substituted Hexaaluminates," *J. Catalysis*, **123**(2) 477-485(1990).
13. Maeda, K., Mizukami, F., Niwa, S., Toba, M., Watanabe, M. and Masuda, K., "Thermal Behaviour of Alumina from Aluminium Alkoxide Reacted with Complexing Agent," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**(1), 97-104(1992).
14. Mao, C.-F., Vannice, M. A., "High Surface Area α -alumina. I.: Adsorption Properties and Heats of Adsorption of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, and Ethylene," *App. Catal. A: General*, **111**(2), 151-173(1994).
15. Johnson, M. F. L., "Surface-area Stability of Aluminas," *J. Catalysis*, **123**, 245-259(1990).
16. Wang, J., Tian, Z., Xu, J., Xu, Y., Xy, Z. and Lin, L., "Preparation of Mn Substituted La-hexaaluminate Catalysts by Using Supercritical Drying," *Catalysis Today*, **83**, 213-222(2003).
17. Satterfield, C. N., *Heterogeneous catalysts in industrial practices*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, NY(1991).