

Perovskite 型 觸媒에 의한 一酸化炭素와 酸化窒素間の 酸化還元反應

金在湜 · 鄭碩湜 · 崔廷旭 · 李華榮

서울대학교 工科大学 化學工學科

(1982년 6월 20일 접수)

Redox Reaction between Nitric Oxide and Carbon Monoxide over Perovskite-type Catalysts

Jae Jin Kim, Suk Jin Chung, Jung Wook Choi and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received; June 20, 1982)

要 約

Perovskite 型 酸化物 觸媒를 이용한 一酸化炭素와 酸化窒素의 酸化還元反應을, 排氣가스 處理用 貴金屬 觸媒 代替 研究의 一環으로, 行하였다. ABO_3 및 $A_{1-x}A'_xBO_3$ 形態의 Perovskite 型 酸化物을 實驗室적으로 製造한 後, X-線 回折分析을 通하여 이들의 構造를 確認하였고, 循環式 回分反應器를 利用하여 이들의 觸媒活性, 酸化還元 反應機構, 反應速度 等を 調査하였다.

ABSTRACT

Perovskite-type catalysts were used for the reduction of nitric oxide with carbon monoxide as an alternative to precious metals, current commercial catalysts, for the neutralization of automobile emission gases. The perovskite-type oxides in the form of ABO_3 and $A_{1-x}A'_xBO_3$ were prepared in the laboratory and their structures were confirmed by X-ray diffraction analysis. The activities of catalysts, redox reaction mechanism, and reaction kinetics were studied in a batch recycle-type reactor.

1. 緒 論

自動車 排氣가스로 排出되는 公害가스의 主成分인 一酸化炭素, 酸化窒素, 亞黃酸가스 및 未反應의 炭化水素의 處理方案으로서 觸媒를 使用하는 主된 方法은 過剩의 空氣로서 觸媒轉換器에 依해 處理하는 것이다. 이제까지의 研究結果로서 Pt, Ru, Pd 또는 이들의 合金을 利用한 貴金屬 觸媒나, Cu - Ni, [Cu - Cr 系의 酸化物 觸媒가 有効한 것으로 研究되어 왔다.^{21), 33), 36), 41)} 그러나 이들 貴金屬 觸媒들은 高價이며 Ru 酸化物의 損失과 같은 經濟的인 問題點이 있어,¹⁶⁾ 이에 代置하기 爲한 觸媒로서 卑金屬 酸化物이 研究되었는데, 이것은 比較的 낮은 熱安定性, 觸媒活性, 公害가스에 對한 化學的인 安定性 缺如 등의 缺點이 있다.¹⁾ 이러한 缺點을 補完하기 爲하여 最近에 와서 Perovskite 型 酸化物 觸媒를 使用하는 研究가 始作되었다. Perovskite 型 酸化物은 1969年 Galasso, Goodenough, Longo 等에 依하여 給晶化學分野의 研究課題로 登場하였고,¹⁴⁾ 後, Libby 是¹⁸⁾ 1971 年에 公害處理에 있어서 安定性이 크고 活性이 强하여 貴金屬 觸媒에 代금가는 酸化還元觸媒로서 Perovskite 型 酸化物의 一種인 LaCoO_3 를 製造하여, 自動車 排氣가스 處理用 觸媒로 使用하였다.

本 研究에서는 Perovskite 型 酸化物을 製造하고 X-線 回折分析에 依한 構造解析과, 公害가스中에서 特히 酸化窒素와 一酸化炭素를 除去하는 研究의 一環으로 循環式 回分 反應器를 利用하여, Perovskite 型 酸化物 몇 가지의 觸媒 活性을 比較하고, 이들 觸媒를 利用한 酸化還元反應의 反應次數에 對하여 研究하였다.

1.1. Perovskite 型 酸化物의 構造^{1)~15)}

Perovskite 型 酸化物은 量論的으로 ABO_3 의 形態로 表示될 수 있으며, A^{n+} 와 B^{m+} 의 結合은 $n + m = 6$ 이다. 여기서, A는 稀土類, 알칼리土類 또는 납의 混合物로서 주로 La, Be, Mg, Sr, Ba 等이며, B는 轉移金屬이온으로서 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等이다. 또한

ABO_3 의 條件은 多樣하게 變化시킬 수 있으며, 配合이온의 組成에 따라서 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ 또는 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_xB_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ 等の 固體溶液으로 表示할 수 있다.

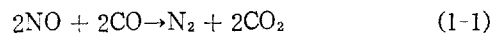
1.2. 酸化還元 觸媒反應

Ken Nobe⁴⁰⁾와 Querido⁴¹⁾는 一酸化炭素와 亞黃酸가스의 觸媒轉換에 對하여 研究하였으며, Jhaveri³⁵⁾와 Katz²⁹⁾는 一酸化炭素와 프로필렌의 酸化에 關하여 研究하였다.

酸化窒素와 一酸化炭素를 同時に 除去하는 酸化還元觸媒에 對하여는 많은 研究가 있으며, 特히 값이 低廉한 卑金屬酸化物 觸媒에 關한 研究가 크게 關心을 끌고 있다. Shelef³³⁾ 등은 貴金屬觸媒에 對하여 研究하였으며, Baker⁵⁴⁾ 등은 亞크롬酸鉍(Copper Chromite)觸媒에 對하여 研究하였다.

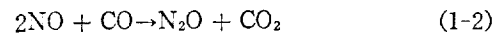
Perovskite 型 觸媒를 利用한 公害가스 處理에 關해서는 Libby¹⁸⁾가 LaCoO_3 를 製造하여 研究한 以來로 Chien¹⁹⁾과 Trimble²⁴⁾ 等에 依하여 一酸化炭素와 酸化窒素의 酸化還元反應에 對하여 研究하였다.

酸化窒素를 一酸化炭素와 反應시키는 境遇에 主反應은 다음의 反應式과 같이 窒素와 二酸化炭素가 生成되는 反應이다.^{22), 23)}



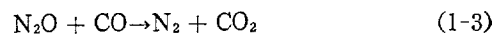
$$\Delta H = -178.5 \text{ Kcal/mol}$$

위의 反應은 主로 高溫에서 일어나며 副反應으로서 主로 低溫에서 일어나는 反應은 다음과 같다.



$$\Delta H = -92.8 \text{ Kcal/mol}$$

위의 反應에서 生成된 亞酸化窒素는 高溫이 되면 다음과 같은 反應이 可能하다.



$$\Delta H = -87.2 \text{ Kcal/mol}$$

2. 實 驗

2.1. 觸媒의 製造 및 構造分析

2.1.1. 觸媒의 製造

Perovskite 型 酸化物 中에서 B 이온이 Co 인 酸化物이 電極의 酸化還元反應에서 活性이 강한 觸媒로 報告되었으며,²⁸⁾ 또한 一酸化炭素를 酸素로 酸化시키는 境遇에 貴金屬과 거의 同等하다는 報告가 있다.^{2), 29)} 한편, B 이온이 Mn 인 酸化物은 酸化窒素를 一酸化炭素 및 水素로서 還元시키는 境遇에 問題點이 되는 암모니아의 生成이 적다는 報告도 있다.¹⁷⁾

따라서, 本 研究에서는 Perovskite 型 酸化物 中에서 代表的인 LaCoO_3 와 $\text{La}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{CoO}_3$ ($M: \text{Ba}, \text{Sr}$) 및 $\text{La}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($M: \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) 등을 製造하여 一酸化炭素와 酸化窒素의 酸化還元反應의 觸媒로 使用하였다.

2.1.1.1. LaCoO_3

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 를 1:1로 섞어서 電氣爐에서 서서히 加熱하면 녹기 始作하여 100°C 程度에서 검은색의 均一한 溶液이 된다. 900°C 까지 加熱하면 회색을 띤 固體가 되며, 15時間을 繼續加熱하면서 一定한 時間 間隔으로 電氣爐에서 觸媒를 꺼내서 갈아주고 다시 加熱을 繼續한다. 그러면 검은색의 粉末을 얻게 된다. 純粹한 LaCoO_3 를 얻기 爲해서는 未反應의 La_2O_3 를 除去해야 하는데, 그 方法은 飽和 鹽化암모니아 溶液에 넣어 100°C 에서 5時間가량 加熱해 주고 50°C 의 鹽化암모니아 溶液으로 씻어 준 다음 증류수로 充分히 씻어 주고 난 뒤에 120°C 에서 8時間 乾燥하는 方法이다.⁷⁾

다른 製法은 La_2O_3 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 를 몰 比로 1:2로 섞어 900°C 에서 17時間 加熱하는데 加熱도중에 電氣爐에서 觸媒를 꺼내서 갈아준 後에 다시 繼續加熱하여 검은색의 粉末을 얻는 方法이다.¹⁹⁾

위의 두가지 方法中에서 첫번째 方法은 X-線 回折分析을 行한 結果 Perovskite 型 構造 以外

에 다른 構造가 包含되어서 願하는 觸媒를 얻기가 어려웠고, 두번째 方法은 純粹한 Perovskite 型 構造를 얻을 수 있었으므로 다른 觸媒의 製造도 두번째 方法으로 製造하기로 하였다.

2.1.1.2. $\text{La}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{CoO}_3$ ($M: \text{Ba}, \text{Sr}$)

La_2O_3 와 MCO_3 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 를 몰 比로 0.85:0.3:2가 되도록 混合하여 電氣爐에서 17時間 加熱해 주면서 LaCoO_3 와 같은 方法으로 製造하였다.¹⁹⁾

2.1.1.3. $\text{La}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($M: \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$)

La_2O_3 와 MCO_3 및 MnCO_3 를 몰 比로 0.7:0.6:2가 되도록 混合하여 1000°C 에서 30時間 加熱해 주면서 LaCoO_3 와 같은 方法으로 製造하였다.^{17), 29), 30)}

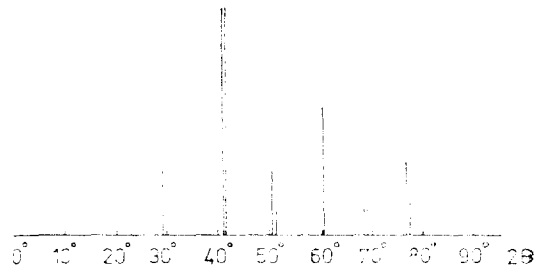


Fig. 1. X-Ray Diffraction Pattern of LaCoO_3

Table 1. Observed Spacings (Å) and Intensities from LaCoO_3 powder.

2θ	d	Intensity
29.3	3.82	M
41.7	2.721	VS
42.3	2.681	VS
51.9	2.213	M
52.8	2.181	W
60.9	1.911	S
68.5	1.721	VW
69.3	1.701	VW
76.2	1.568	M
77.6	1.545	M

VS : very strong

S : strong

M : mild

W : weak

VW : very weak

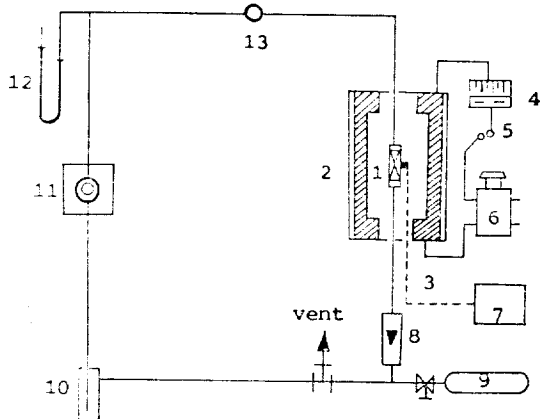
2.1.2. X-線 回折分析^{37)~39)}

實驗室에서 製造한 觸媒의 粉末을 X-線 回折法(Fe-Mn)에 依해 分析한 結果中 一例는 Fig. 1에 圖示한 바와 같으며, $n\lambda = 2d \sin \theta$ 式에 依해서 計算된 格子面 間隔 d 와 測定된 強度는 Table 1에 나타내었다. Fig. 1 및 Table 1에서 살펴보면 d 값이 거의 비슷한 것이 두個 또는 세個가 나타나고 있으며, LaCoO_3 以外の 觸媒들도 이와 類似한 傾向을 보였는데 이것은 Perovskite의 構造가 약간 비틀어진 形態를 나타내는 菱面體系(Rhombohedral System)임을 確認할 수 있었다.⁵⁾

2.2. 觸媒의 活性 實驗

2.2.1. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에서 使用한 實驗裝置는 Fig. 2와 같은 循環式 回分反應裝置³¹⁾로서 反應器는 內徑이 5mm 이고 長이가 10cm 인 스텐레스管이며, 여



1. Reactor
2. Electric Tubular Furnace
3. Thermocouple
4. Temperature Controller
5. Relay
6. Slidac
7. Digital Thermometer
8. Rotameter
9. N_2 Cylinder
10. Gas Mixer
11. Micro-tube pump
12. Mercury Manometer
13. Gas Sampling Point

Fig. 2. Batch Recycle Reactor of Tubular-flow Type

기에 100mg의 觸媒를 充填하고 觸媒層의 上下에 세라믹솜(Kao Wool 1400)을 充填시켜서 觸媒의 流動을 防止하였다. 反應器는 管狀電氣爐에 넣고 反應器에 熱電對(Chromel-Alumel)를 附着시켜서 反應溫度를 電壓調節器와 溫度調節器를 使用하여 調節하였다.

反應을 始作시키기 前에 反應系를 窒素로써 씻어내어 反應系 內部的 氣스를 가스크로마토그래프로 分析하여 酸素가 나타나지 않을 때까지 약 40 分間 窒素를 通過시켰다. 다음에 水銀마노메타를 連結하여 反應系 內部的 壓力이 外部보다 조금 높게 窒素를 注入하여 外部로부터 酸素가 包含된 空氣가 反應系로 들어오는 것을 防止하였다. 實驗室에서 製造한 一酸化炭素와 酸化窒素의 一定量을 反應裝置에 注入한 다음, 微量투브펌프를 使用하여 反應混合物을 循環시키고, 가스크로마토그래프로 循環氣스의 組成이 一定하게 되었는가를 確認한 다음에 反應溫度까지 急加熱하여 反應을 始作하였다.

2.2.2. 反應物 및 生成物의 分析

反應物質은 酸化窒素, 一酸化炭素이고 生成物質은 窒素, 亞酸化窒素, 二酸化炭素 등이어서 가스크로마토그래프의 熱傳導度檢出器(TCD)로 分析을 行하였다. 가스크로마토그래프의 칼럼充填物質로는 Molecular Sieve 5A를 使用하여 酸素, 窒素, 酸化窒素, 一酸化炭素의 分離가 可能하였고 Active Charcoal을 使用하여 酸素+窒素+酸化窒素+一酸化炭素, 二酸化炭素, 亞酸化窒素의 分離가 可能하였다.

2.2.3. 反應條件

酸化窒素를 一酸化炭素로 還元시키는 境遇에 反應에 影響을 주는 것은 反應溫度, 反應物質의 濃度, 觸媒의 組成 等이다.

一般的인 形態가 ABO_3 인 Perovskite 型 酸化物中에서 B가 Co, Mn 인 境遇가 活性이 强하다는 報告¹⁾에 따라서 本 研究에서 製造된 B가 Co 인 Co Perovskite는 LaCoO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M: Ba, Sr)이고 B가 Mn 인 Mn Perovskite는 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M: Ba, Sr, Pb)인데 여기서 x 의 값은 Co Perovskite는 $x \leq 0.6$ ⁶⁾, Mn Per-

Table 2. Reaction Conditions for NO Reduction with CO

Initial Concentration	NO 2.8~3.2% CO 6.8~7.2% N ₂ Balance
Reactor	St. Steel 5mm ϕ \times 10cm.
Catalyst Packing	100mg, Powder
Catalyst Activation	350°C, 1hr
Space Velocity	6l(STP)/hr. g-cat
Reaction Temperature	250~460°C

ovskite는 $0.25 < x < 0.6$ 이다.^{10,25)} 그런데, x 값을 변화시켜 가면서 각각의 촉매에 대하여 실험을 행하는境遇는 相當한 時間이 所要되므로 지금까지 研究된 結果들을 參考로 하여 Co Perovskite는 $x = 0.15$, Mn Perovskite는 $x = 0.3$ 으로 決定하여 實驗을 行하였다.

各 活性實驗에서의 反應條件은 Table 2 와 같다.

3. 結果 및 檢討

3.1. 觸媒의 活性

3.1.1. Co Perovskite

$\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매에 대하여 反應溫도의 變化에 따르는 酸化窒素의 濃度變化를 反應時間에 대하여 圖示한 結果 Fig. 3 와 같이 反應溫도가

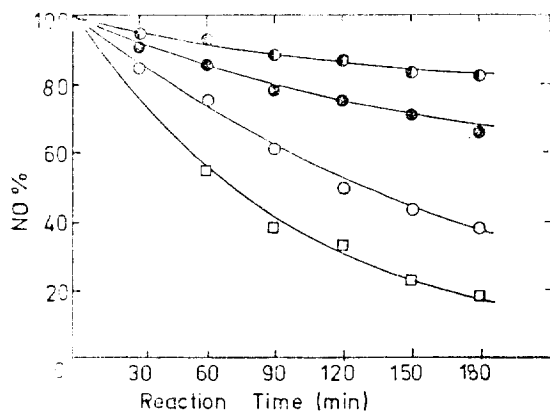


Fig. 3. Temperature Dependence of Activity of $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CoO}_3$ for the Reduction of NO with CO
260°C, 310°C, 360°C, 240°C

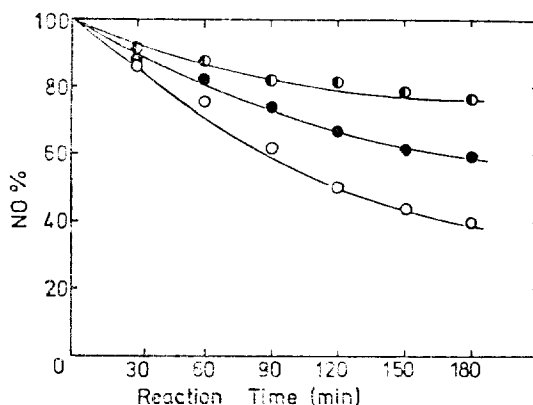


Fig. 4. Activity of Co Perovskite for the Reduction of NO with Ca 360°C
 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$, LaCoO_3 ,
 $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CoO}_3$

增加할수록, 反應時間이 길어질수록 轉換率이 增加하였다. LaCoO_3 와 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매도 類似한 傾向을 보였다.

촉매의 組成變化에 따르는 各 촉매의 單位 質量當의 活性을 比較한 結果 Fig. 4 와 같이 다음의 結果를 얻었다.



3.1.2. Mn Perovskite

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 촉매도 Co Perovskite 촉매와 마찬가지로 Fig. 5 에 圖示한 바와 같이 反應溫도가 增加할수록 轉換率이 增加하였으며, $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ 와 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ 촉매도 類似한 傾向을 보였다.

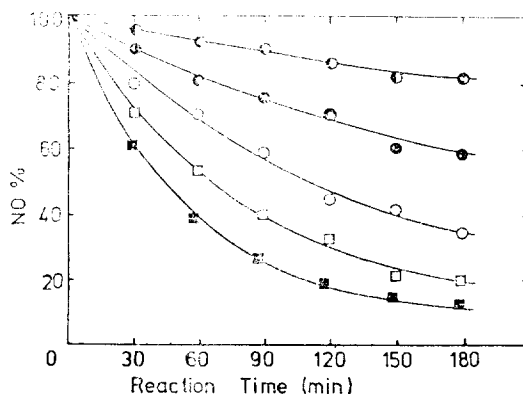


Fig. 5. Temperature Dependence of Activity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ for the Reduction of NO with CO
260°C, 300°C, 360°C, 420°C, 460°C,

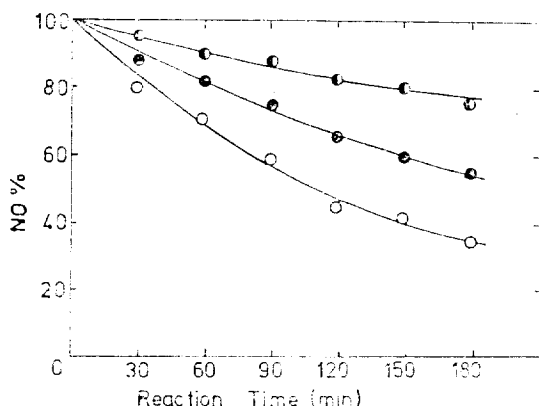
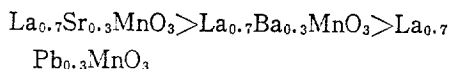


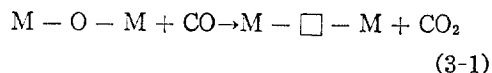
Fig. 6. Activity of Mn Perovskite for the Reduction of NO with CO at 360°C
 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$,
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

촉매의組成變化에 따르는各 촉매의單位質量當의活性은 Fig. 6에圖示한바와같이다음의結果를 얻었다.



3.2. 反應機構

一酸化炭素는 酸化物 속의 格子酸素에 依하여 酸化되어 二酸化炭素가 되며,

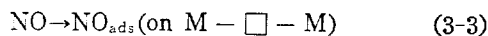
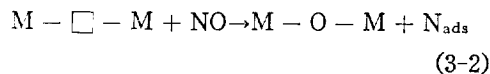


여기서,

$\text{M}-\text{O}-\text{M}$: 酸化物의 表面

$\text{M}-\square-\text{M}$: 酸素空白

還元된 觸媒上에서 酸化窒素는 다음과 같이 分解되거나 分子形態로 吸着되고,



吸着된 窒素原子와 酸化窒素는 다음의 反應에 依하여 窒素와 亞酸化窒素가 生成되는 것으로 解析된다.



窒素 分圍氣에서 一酸化炭素만을 Perovskite 型 酸化物 觸媒層에 循環시켰을 때, 時間에 따르는 一酸化炭素의 轉換率을 Fig. 7에 圖示하

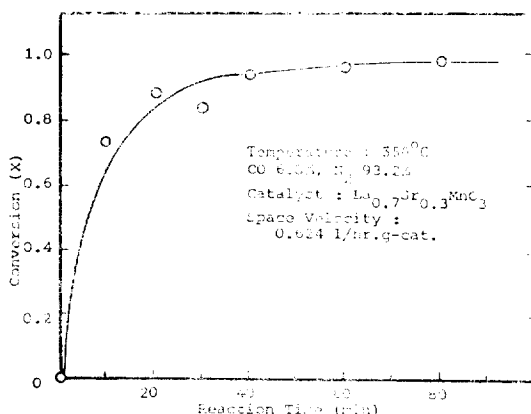


Fig. 7. conversion change with Reaction Time for carbon Monoxide Batch Recycling.

였다. 反應氣流中에 酸素가 存在하지 아니한데도 一酸化炭素가 酸化되어 二酸化炭素로 轉換되는 것으로부터 酸化物 觸媒中의 格子酸素가 一酸化炭素와 反應하여 二酸化炭素가 되는 (3-1) 式의 酸化反應機構를 確認할 수 있었다.

3.3. 反應速度論의 考察

本 實驗에 使用된 反應系는 循環式 回分反應系로서 全體 反應系가 同一한 組成에 있으므로 어떤 時間에서의 反應速度는 다음과 같이 주어진다. ^{31, 32)}

$$-r_{\text{NO}} \cdot V \cdot dt = V_t \cdot dP_{\text{NO}} \quad (3-6)$$

여기서,

V : 觸媒의 부피

V_t : 全體 反應系의 부피

P_{NO} : 酸化窒素의 分壓

反應速度를 power law model에 適用시키면

$$-r_{\text{NO}} = k P_{\text{NO}}^m P_{\text{CO}}^n \quad (3-7)$$

으로 表示할 수 있으므로 (3-6) 式과 (3-7) 式을 整理하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{V_t}{V} \cdot \frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = k P_{\text{NO}}^m P_{\text{CO}}^n \quad (3-8)$$

이 式의 兩邊에 對數를 取하면

$$\ln \left[\frac{V_t}{V} \cdot \frac{dP_{\text{NO}}}{dt} \right] = \ln k + m \ln P_{\text{NO}} + n \ln P_{\text{CO}} \quad (3-9)$$

가 되어 最少自乘法으로 $\ln k$, m , n 을 求할 수 있다.

Table 3. Binary Power Law Correlations

Catalyst	Power Law Exponent		Reaction Rate Constant k(260°C, *300°C)	
	NO	CO		
LaCoO ₃	0.44	0.56	40	hr ⁻¹
La _{0.85} Ba _{0.15} CoO ₃	-0.17	0.36	4.8 atm	^{0.81} hr ⁻¹
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	0.66	-0.45	11 atm	^{0.79} hr ⁻¹
*La _{0.7} Ba _{0.3} MnO ₃	0.85	0.13	85 atm	^{0.02} hr ⁻¹

Table 4. Binary Power Law Correlation
Catalyst: La_{0.85} Ba_{0.15} CoO₃

Temperature (°C)	Power Law Exponent		Reaction Rate Constant k	
	NO	CO		
2 6 0	-0.17	0.36	4.8	atm ^{0.81} hr ⁻¹
3 1 0	0.54	0.4	8.9 × 10	atm ^{0.06} hr ⁻¹
3 6 0	0.62	0.86	1.4 × 10 ³	atm ^{-0.48} hr ⁻¹

Table 5. Binary Power Law Correlation
Catalyst: La_{0.7} Sr_{0.3} MnO₃

Temperature (°C)	Power Law Exponent		Reaction Rate Constant k	
	NO	CO		
2 6 0	0.66	-0.45	1.1 × 10	atm ^{0.79} hr ⁻¹
3 0 0	0.28	0.16	1.77 × 10 ³	atm ^{0.56} hr ⁻¹
3 6 0	0.55	1.68	1.23 × 10 ⁴	atm ^{-1.23} hr ⁻¹
4 2 0	0.65	2.6	4.13 × 10 ⁵	atm ^{-2.25} hr ⁻¹

Co Perovskite 와 Mn Perovskite 中에서 活性가 강한 觸媒를 各各 두가지씩 擇하여 反應次數를 求해 보면 Table 3에 있는 바와 같다. 260°C에서 LaCoO₃는 酸化窒素과 一酸化炭素에 對해 陽의 次數를 나타내며, La_{0.85}Ba_{0.15}CoO₃는 酸化窒素에 對해서 陰의 次數, 一酸化炭素에 對해서 陽의 次數를 나타낸다. 260°C에서 La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃는 酸化窒素에 對해서 陽의 次數, 一酸化炭素에 對해서 陰의 次數를 나타내며, 300°C에서 La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃는 酸化窒素과 一酸化炭素에 對해서 陽의 次數를 나타낸다.

위의 陽, 陰의 次數를 吸着으로 說明하면 酸化窒素과 一酸化炭素는 같은 觸媒上에 相互競爭의 吸着하면서²⁶⁾ 陰의 次數를 나타낸 成分이 觸媒에 強하게 吸着되어 反應을 妨害하는

結果로 解析된다.

即, 酸化窒素가 低溫에서는 還元된 酸化物 觸媒上에서 (3-3)式과 같이 分子形態로 吸着되어서 還元된 酸化物 觸媒表面의 酸素空位(M-□-M)을 占여 (3-2)式과 같이 酸化窒素가 分解되어 N_{ads}로 吸着되는 것을 妨害하여 (3-4)式과 같이 酸化窒素가 亞酸化窒素로 轉換되는 低溫에서의 主反應을 妨害하는 것으로 解析된다.

또한 一酸化炭素도 低溫에서는 還元된 酸化物 觸媒上에서 酸化窒素의 吸着과 相互競爭하면서



와 같이 分子形態로 吸着되어 酸素空位(M-□-M)을 占여서 (3-2)와 (3-3)式的 反應을 妨害하여 NO_{ads}와 N_{ads}의 生成을 妨害하므로 式(3-4)로 이어지는 酸化窒素가 亞酸化窒素로 轉換

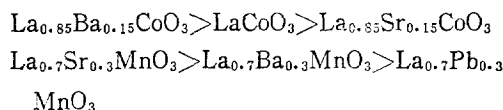
되는 低溫에서의 主反應을 妨害하는 것으로 解析된다.

그러므로 260°C에서 酸化窒素은 $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CoO}_3$ 觸媒 위에 一酸化炭素은 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 觸媒 위에 强하게 吸着되어서 低溫에서의 主反應을 妨害하는 것으로 解析된다. 예를 들어, 反應機構는 다르지만, 貴金屬 觸媒를 使用하였을 때, Pt에서는 一酸化炭素가 强하게 吸着되며, Ru에서는 酸化窒素가 强하게 吸着되어서, 反應을 妨害한다는 報告가 있다.^{20,27)}

그러나 反應溫度가 300°C 以上으로 上昇하면 反應次數는 Table 4 와 Table 5 에서 볼 수 있듯이 酸化窒素과 一酸化炭素 모두에 對해서 陽의 次數가 되어 反應速度가 增加되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 高溫에서는 酸化窒素과 一酸化炭素가 分子形態로 酸素空白($\text{M} - \square - \text{M}$)에 吸着되는 것이 抑制되어 反應(3-2)가 促進됨으로서 高溫에서의 主反應인 反應(3-5)의 窒素 生成 反應이 促進됨을 알 수 있다.

4. 結 論

(1) 觸媒의 組成變化에 따르는 Co Perovskite 및 Mn Perovskite 觸媒의 觸媒 單位 質量當 酸化還元 活性도는 다음과 같았다.



(2) 250~460°C의 實驗溫度範圍에서 反應溫度가 增加할수록, 接觸時間이 길어질수록 酸化窒素 및 一酸化炭素의 轉換率이 增加하였다.

(3) 酸化窒素의 還元反應次數는, 低溫에서 觸媒成分이 따라 酸化窒素과 一酸化炭素에 對하여 各各 陽 또는 陰의 次數로 나타났으며, 溫度가 上昇하여 300°C 以上の 高溫이 되면 모두 陽의 次數가 되었다.

(4) Perovskite 型 酸化物 觸媒에 의한 一酸化炭素와 酸化窒素의 酸化還元反應에 參與하는 酸

素는 酸化物 觸媒의 格子酸素이었다.

5. 參 考 文 獻

1. R.J.H. Voorhoeve, "Advanced Materials in Catalysis," Chapter 5, Academic Press (1977).
2. R.J.H. Voorhoeve, et. al., Science, **177**, 353 (1972).
3. J.B. Goodenough and J.M. Longo, "Landolt-Bornstein New Series," Vol. 4, part a, pp.126-314, Springer-Verlag, Berlin and New York (1970).
4. V.M. Goldschmidt, Skrif. Nor. Vidensk. Akad. Oslo. I., **8**, 7 (1926).
5. F. Askham, et. al., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2799 (1950).
6. H. Obayshi, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., **13**, 1 (1974).
7. A. Wald and R. Ward, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1029 (1953).
8. A. Wald, et. al., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 6365 (1957).
9. S.W. Strauss, et. al., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5084 (1951).
10. A.H. Morrish, et. al., Can. J. of Phys., **47**, 2629 (1969).
11. L. B. Sis and G.P. Goodenough, J. Appl. Phys., **44**(12), 5553 (1973).
12. P.M. Raccach and J.B. Goodenough, Physical Review, **155**(3), 932 (1967).
13. J. Happel and M.A. Hnatow, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **14**, 154 (1975).
14. J.J. Burton, "Advanced Materials in Catalysis," Academic Press, New York, 129 (1977).
15. A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," Oxford Clarendon Press, 476 (1975).
16. T.P. Kobylinski, et. al., SAE Paper 740250, Detroit, Michigan (1974).
17. R.J.H. Voorhoeve, et. al., Science, **180**, 62 (1973).
18. W.F. Libby, Science, **171**, 499 (1971).
19. M.W. Chien, et. al., Ind. Eng. Chem.,

- Prod. Res. Dev., **14**, 131 (1975).
20. R. Schleppey Jr. and Y.T. Shah, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **15**, 172 (1976).
21. T.P. Kobylinski and B.W. Taylor, J. Catal., **33**, 376 (1974).
22. R.L. Klimish and G.J. Barnes, Environmental Science and Technology, **6**, 543 (1972).
23. T.P. Kobylinski and B.W. Taylor, J. Catal., **33**, 376 (1974).
24. L.E. Trimble, Mat. Res. Bull., **9**, 1405 (1974).
25. R.J.H. Voorhoeve, et. al., J. Solid. State Chem., **14**, 395 (1975).
26. M. Shelef and J.P. Kummer, Chem. Eng. Progr., **67**, 74 (1971).
27. R. Schloppy Jr. and Y.T. Shah, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **16**, 47 (1977).
28. D.W. Meadowcraft, Nature, **226**, 847 (1970).
29. S. Katz, et. al., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **14**, 274 (1975).
30. D.W. Johnson Jr. and P.K. Gallagher, Thermochemica Acta, **7**, 303 (1973).
31. J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics," 2nd. ed., 476, McGraw-Hill (1970).
32. A.E. Dassano, et. al., Ind. Eng. Chem., Fund. Quart., **7**, 655 (1968).
33. M. Shelef and K. Otto, J. Catal., **12**, 361 (1968).
34. R.A. Baker and R.C. Doerr, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. **4**, 170 (1965).
35. N.C. Jhaveri and L.S. Caretto, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **14**, 142 (1965).
36. S.E. Voltz and C.R. Margen, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **12**, 294 (1973).
37. R.D. Shannon, J. Inorg. Chem., **6**, 1474 (1967).
38. S.C. Sorenson, J. Appl. Phys., **44**, 5553 (1973).
39. K. Nag and A. Roy, Thermochemica Acta, **17**, 247 (1976).
40. G.I. Bazes, et. al., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **14**, 294 (1975).
41. R. Querido and W.L. Short, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., **12**, 10 (1973).

