

Perovskite형 산화물 촉매에 의한 자동차 배기가스 정화에 관한 연구

김중배·이화영·이현구·이호인*

서울대학교 공과대학 화학공학과

*서울대학교 공과대학 공업화학과

(1988년 7월 16일 접수, 1988년 8월 22일 채택)

A Study on Automobile Exhaust Gas Control by Perovskite-type Oxide Catalysts

Joong Bai Kim, Wha Young Lee, Hyun-Ku Rhee, and Ho-In Lee*

Dept. of Chemical Engineering (* Dept. of Chemical Technology),
College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 16 July 1988; accepted 22 August 1988)

요 약

자동차 배기가스에 포함되어 있는 유해가스를 처리하기 위하여 페로브스카이트형 산화물을 monolith에 담지하여 연속식 흐름 장치에서 혼합가스의 활성 비교와 이산화황에 의한 피독 실험을 행하였다.

촉매는 고온 소성법보다 구연산법에 의해 제조된 촉매가 비표면적이 컸으며 담지에 있어서도 구연산법이 분산 부착법이나 냉동 건조법보다 담지가 잘 되는 것으로 나타났다.

혼합가스의 반응에 있어서 일산화탄소의 산화반응이 프로필렌에 우선하였고, 산화질소의 환원반응은 환원제인 일산화탄소의 산화반응이 진행됨에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 혼합가스의 촉매 활성에 있어서는 B 이온이 Co인 경우가 Mn보다 우수하였으며, Sr으로 A 이온을 부분적으로 치환한 경우 활성이 좋아졌고, 촉매에 약 5000 ppm의 백금을 첨가시켜 상업적인 백금 촉매에 필적하는 활성 결과를 얻을 수 있었다.

이산화황에 의한 피독에 의해 촉매의 활성은 현저하게 감소하였고 백금이나 팔라듐을 첨가시킴으로써 활성저하를 상당히 둔화시킬 수 있었으며 팔라듐의 첨가가 더 효과적인 것으로 나타났다. 이러한 피독에 의한 활성저하는 이산화황이 sulfate 상태로 촉매 표면에 부착하기 때문이라는 것을 확인하였다. 헤테로폴리 산계 촉매를 고온에서 소성한 복합 금속 산화물의 경우 이산화황의 피독에 대해 상당한 저항을 보이는 것이 확인되었다.

Abstract—Noble metal catalysts have been widely used for the treatment of exhaust gases from automobile. In this experiment, however, perovskite-type oxides(ABO_3) were tested for the treatment of mixed gas consisting of propylene, CO, NO, O_2 and N_2 . The deactivation of the catalysts due to SO_2 adsorption was investigated. Cordierite monolith was used as the support of the catalysts.

It was found that the surface area of the catalysts prepared by the amorphous citrate method was larger than those obtained from other methods. The oxidation rate of CO was faster than that of propylene, and the conversion of NO decreased rapidly, as the conversion of CO approached to 100%. As a B site ion, Co showed higher activity than Mn.

The substitution of Sr into the A site enhanced the activity, and the activity of the catalyst containing Pt (5000 ppm) was better than the commercial Pt on γ - Al_2O_3 .

The activity of the catalysts was severely depressed by the poisoning of SO_2 . The additions of Pt or Pd to perovskite enhanced some resistance to the SO_2 poisoning. The mixed oxides made from the heteropoly-acids showed high activities for the CO oxidation and the excellent resistance to the poisoning of SO_2 .

1. 서 론

최근 산업의 발전에 따라 환경오염의 문제가 대두되고 그 해결 방안에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다. 특히 자동차 배기가스에 의한 대기오염은 환경오염 문제의 커다란 부분을 차지하고 있다. 자동차 내연기관으로부터 방출되는 배기가스는 연료의 불완전한 연소로 생기는 일산화탄소, 탄화수소 화합물, 그리고 고온에서 질소와 산소의 반응으로부터 생기는 질소 산화물 등의 대기오염 물질을 포함하고 있다[1]. 이러한 물질에 대해서는 그 배출량에 대한 규제가 점점 강화되어 왔으며, 미국의 경우 1981년 각 물질에 대한 허용기준(g/mile)을 탄화수소의 경우 0.41, 일산화탄소 3.4, 질소 산화물 1.0으로 강화시킨 바 있다. 그간 배기가스 정화를 목적으로 공기대 연료의 비를 조절하거나 내연기관의 점화시기를 최적화하는 방법이 사용되어 왔으나 엄격해져 가는 허용기준을 만족시키기엔 한계가 있어 근원적 해결 방안으로 촉매를 이용하는 방법이 제시되었다[2].

현재 상업적으로 사용되고 있는 촉매는 Pt, Pd, Ru, Rh 등과 같은 귀금속 촉매로서 자동차 배기가스 처리에 필요한 조건들을 거의 만족시키고 있다[3]. 그러나 이들 귀금속 촉매는 경제적으로 값이 비싸고 부존이 편재되어 있으며 장차 자원고갈의 염려가 있는 등 문제점을 가지고 있다. 따라서 이들 귀금속 촉매를 대체하기 위한 목적으로 1970년대 이후 비금속 촉매에 대한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 비금속 촉매는 산화반응에 대하여 상당히 좋은 활성을 가지고 있는 반면에, 고온에서의 내구성이나 문제가 되고 저온에서의 활성이 크게 떨어지며 피독에 약한 단점을 가지고 있다[4]. 이러한 결점을 보완할 목적으로 시작된 연구의 하나가 페로프스카이트형 산화물 촉매에 관한 것이다[5].

페로프스카이트형 산화물은 ABO_3 의 구조를 갖는 물질로서 A에는 희토류 또는 알칼리토류 원소의 이온이, B에는 전이금속 이온이 비교적 자유롭게 치환될 수 있다. 본 연구에서는 LaCoO_3 와 LaMnO_3 계열의 페로프스카이트형 산화물 촉매에 Sr과 Ce를 부분적으로 치환시켜 monolith에 담지시킨 후, 배기가스와 그 성분이

혼합한 혼합가스에 대한 촉매 활성을 비교하였고, 이산화황에 의한 피독현상에 대해 조사하였다. 그리고 상업적으로 쓰이고 있는 백금 촉매와 그 결과를 비교하여 보았다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 연구에서는 고온 소성법, 냉동 건조법 그리고 구연산법을 써서 활성이 좋다고 알려져 있는[6, 7] Co 및 Mn계열의 페로프스카이트형 산화물 및 B 이온의 일부를 Pt나 Pd로 치환한 산화물을 합성하였으며, 이를 γ -알루미나와 cordierite monolith에 담지하여 촉매를 제조하였다. 또 조촉매로서의 영향을 알아보기 위하여 페로프스카이트형 산화물 위에 Pt를 담지하였다.

2-2. 실험 장치

본 실험에서 사용한 장치는 Fig. 1과 같은 연속 흐름식 반응장치를 사용하였으며, 반응물은 압력조절기와 정밀 니들 밸브, 로타미터를 통과하여 반응기에 유입된다. 반응기는 3/8인치 스테인레스 파이프로 제작하였으며 크로멜-알루멜 열전대를 반응기를 관통하여 촉매층에 이르도록 설치하였다. 반응물과 생성물은 반응기 전후에 설치한 시료 채취구에서 가스용 미세 주사기를 써서 채취하여 가스크로마토그래프로 분석하였다. 페로프스카이트형 산화물 속에 존재하며 반응에 참여하는 격자 산소량은 Cahn 2000 진공 전자 천칭을 사용하여 측정하였으며 그 장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 온도를 300°C 로 유지한 상태에서 시스템 내부에 진공을 걸어 준 후 헬륨을 흘려서 공기물 완전히 몰아낸 뒤 일산화탄소를 분당 10ml의 유량으로 반응계에 유입시켜 페로프스카이트형 산화물 시료의 무게 감량을 측정하였다.

2-3. 실험 방법

2-3-1. 혼합가스를 이용한 활성조사

촉매 활성 비교 실험은 프로필렌 0.5%, 일산화탄소 2%, 산화질소 0.2%, 산소 4%, 아르곤 3.8%, 질소

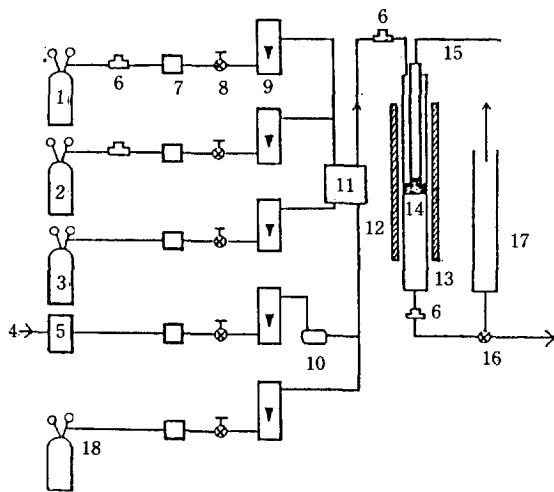


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. C_3H_6 | 10. Moisture Trap |
| 2. SO_2 or NO | 11. Gas Mixer |
| 3. N_2 | 12. Electric Furnace |
| 4. Compressed Air | 13. Reactor |
| 5. Air Filter | 14. Catalyst Bed |
| 6. Injection Pot | 15. Thermocouple |
| 7. Pressure Regulator | 16. Three-way Valve |
| 8. Precision Needle Valve | 17. Bubble Flowmeter |
| 9. Rotameter | 18. CO |

89.5%의 부피비로 가스를 혼합하여 반응기에 도입시켰고, 산화질소원으로는 산화질소 농도가 4.98%인 아르곤 베이스 표준가스를 사용하였으며, 산소원으로는 압축 공기를 사용하였다. 이러한 반응물을 촉매층에 통과시킨 후 나오는 생성물의 조성과 반응물의 조성을 여러 온도범위에서 분석하여 일산화탄소, 프로필렌, 산화질소의 전환율을 구해 보았으며 여기서 온도는 반응물이 촉매층을 통과하기 바로 전의 온도를 측정하였다.

촉매는 monolith에 약 10 wt%로 담지시켜 사용하였으며 monolith는 윗면적이 0.57 cm^2 이고 높이는 0.7 cm 인 형태로 사용하였다. 총유량은 $24,000 \text{ h}^{-1}$ GHSV로 실험하였으며 공간속도의 변화에 따르는 영향을 관찰하기 위하여 반응물의 조성은 그대로 둔채 총유량과 담지 촉매량을 변화시켜 실험하였다. 또 빈 반응기에서의 반응 정도를 알아보기 위하여 촉매 없이 반응물을 유입시켜 그 결과를 이 후 실험에 고려하였으며 산소의 영향을 알아보기 위하여 반응물에서의 산소의 조성을 변화시켜 실험을 행하였다.

촉매의 전처리에는 600°C 에서 2시간 동안 공기를 흘려

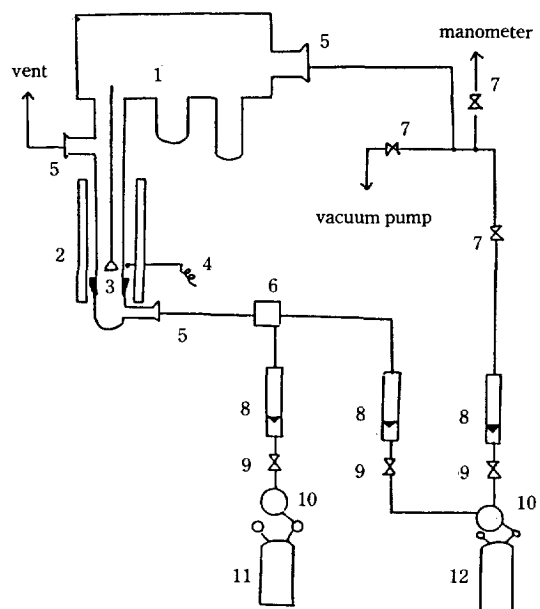


Fig. 2. Apparatus of active lattice oxygen measurement.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. Cahn 2000 electrobalance | 7. Pyrex Valve |
| 2. Electric Furnace | 8. Rotameter |
| 3. Sample Tare | 9. Precision Needle Valve |
| 4. Thermocouple | 10. Pressure Regulator |
| 5. Glass Joint | 11. CO |
| 6. Mixer | 12. He |

주었고, 기존 촉매인 Pt와 활성 비교를 하기 위하여 상업적으로 사용되는 γ -알루미나에 담지된 백금 촉매에 대해서도 실험을 실시하였다.

2-3-2. SO_2 피독 실험

SO_2 피독에 의한 성능저하 실험은 우선 일산화탄소 2%, 산소 2%, 질소 96%의 조성으로 실험을 수행하여 온도에 따른 일산화탄소의 산화반응 활성을 조사하였다. 그 후 400°C 에서 이산화황을 위의 조성과 더불어 50 ppm으로 흘려주면서 시간에 따른 활성의 감소를 조사하였고 약 15시간이 지난 뒤 50 ppm의 이산화황이 계속 첨가된 상태에서 온도에 따른 일산화탄소의 산화반응 활성을 조사하여 피독이 되기 전과 비교하여 보았다. 여기서 온도는 촉매층을 통과하기 바로 전의 온도를 말하며 촉매 충전량 및 기타 조건들은 혼합가스의 활성조사에 준하였다.

상업적으로 사용되고 있는 백금 촉매에 대해서도 위와 같은 실험을 실시하여 페로프스카이트형 산화물 촉매와 비교하여 보았다. 또한 헤테로폴리산계 촉매를 600

-700°C에서 2-3시간 소성하여 복합 금속 산화물로 전환한 뒤 이 복합 금속 산화물이 일산화탄소의 산화시 피독에 대한 영향을 알아보기 위해 위와 같은 방법으로 피독실험을 행하여 보았다.

3. 결과 및 검토

3-1. 촉매 특성 조사

X-선 회절분석 결과를 보면 33°부근의 커다란 피크가 페롭스카이트형 산화물의 입방체 구조를 나타내는데, 인접하여 비슷한 값이 두 개 나타나는 것은 페롭스카이트의 구조가 다소 비틀어진 형태를 지니고 있다는 점을 보여준다. B 이온에 Pt나 Pd를 첨가한 촉매의 경우 대체로 기본 촉매에 준함을 알 수 있었으며, γ -알루미나에 담지된 경우에는 그 색깔이 파랑거나 약간의 고동색을 띠고 있음을 관찰할 수 있었는데 짐작하였듯이 페롭스카이트 구조 이외에도 여러가지 크기가 작은 피크들도 많이 발생한 것으로 보아 페롭스카이트 구조 외의 다른 구조 화합물이 상당량 생성되는 것으로 추측할 수 있었다[8, 9].

BET 방법을 이용한 M-Quantasorb(Quantachrome)를 이용하여, 제조한 여러가지 촉매들의 표면적을 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

전반적으로 고온 소성법으로 제조한 경우보다 구연산법으로 제조한 촉매의 비표면적이 큰 것으로 나타났으며, 소성 온도가 낮을수록 또 소성 시간이 짧을수록 비

표면적이 크게 나타났다. 또 촉매가 이산화황에 의해 피독됨에 따라 표면적이 다소 감소함을 알 수 있었다.

3-2. 촉매의 활성

혼합가스에서의 촉매 활성 비교 실험은 대부분의 결과를 24,000 h⁻¹ GHSV에서 실험을 수행하여 얻었다. 공간 속도를 변화시키기에 따라 촉매의 활성이 어떤 영향을 받는지 알기 위해 40,000 h⁻¹ GHSV와 15,000 h⁻¹ GHSV에 대해서 실험을 행하였으며 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 결과에서 보듯이 반응물에서의 조성이 큰 일산화탄소의 전환율은 공간 속도에 의해 그리 큰 변동을 나타내지 않았으나, 프로필렌과 질소산화물의 경우에는 공간 속도에는 크게 관계가 없었는데 이것은 두 화합물의 양이 적고 또 그 반응에 있어서도 공간 속도보다는 다른 요소에 의해 영향을 받음을 짐작할 수 있었다.

반응물에 포함되어 있는 산소의 양에 따른 촉매의 활성 변화를 알아보기 위해 반응물의 산소의 양을 달리하여 산화 분위기(Over-stoichiometry)와 환원 분위기(Below-stoichiometry)에서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 산화 분위기에서는 일산화탄소와 프로필렌의 산화반응은 매우 잘 일어났으며 일산화탄소가 프로필렌보다 더 낮은 온도에서 전환율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 산화질소의 환원반응은 환원제로서의 일산화탄소의 전환율이 1로 되었을 때 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며 미반응의 프로필렌이 환원제로서의 역할을 함에 따라 산화질소의 전환율이 0으로 떨어지는 않았다. 반면, 환원 분위기에서는 일산화탄소나 프로필렌 산화반응의 최대 전환율이 0.7 미만으로 낮은 활성을 나타내었으며 산화 분위기에서와 마찬가지로 일산화탄소의 산화반응이 프로필렌의 산화반응보다 우선함을 알 수 있었고 이것은 반응물 속에 일산화탄소의 양이 프로필렌의 양보다 많아서 생기는 현상으로 생각할 수 있다. 산화질소의 환원반응은 환원제로서의 일산화탄소나 프로필렌의 산화반응이 적게 일어남에 따라 고온에서의 활성 감소는 매우 경미하게 나타났다. 이와 같은 실험을 상업적인 백금 촉매에 대해서 실시하였는데 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 백금 촉매는 γ -알루미나에 담지된 것으로 공간 속도 12,000 h⁻¹ GHSV에서 실험을 수행하였으며 그 결과는 페롭스카이트형 산화물 촉매에서 관찰된 비슷한 경향을 보임을 알 수 있었다.

촉매 활성을 비교하기 위하여 비표면적이 크게 나타나고 담지가 잘되는 구연산법에 의해 monolith에 촉매

Table 1. Surface area of various catalysts

Catalysts	Calcination Method		Citrate Method	
	900 °C	800 °C	24 h	6 h
LaCoO ₃	2.475	4.125	4.128	5.297
LaMnO ₃	3.156	3.280	7.919	18.133
La _{0.85} Sr _{0.15} CoO ₃	2.870	5.500	7.133	8.987
La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃	2.025	3.914	9.639	16.219
La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	5.095	5.715	6.368	9.286
La _{0.9} Ce _{0.1} MnO ₃	5.704	5.392	28.554	32.525
LaCoO ₃				5.000
(SO ₂ poisoned 24hr)				
LaCoO ₃		3.325		4.602
(SO ₂ poisoned 48hr)				
La _{0.9} Ce _{0.1} Co _{0.995}				16.250
Pt _{0.005} O ₃				
La _{0.85} Sr _{0.15} Co _{0.995}				10.080
Pt _{0.005} O ₃				

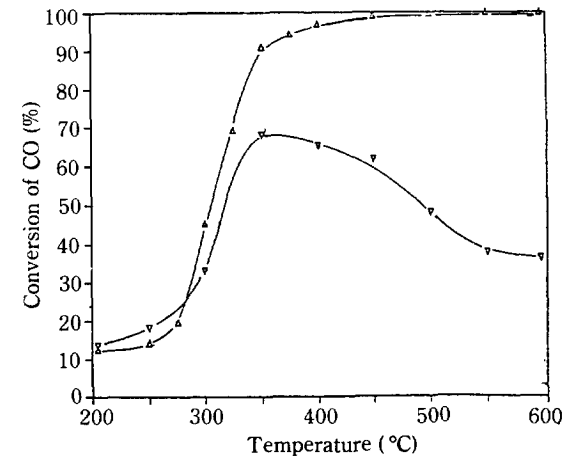
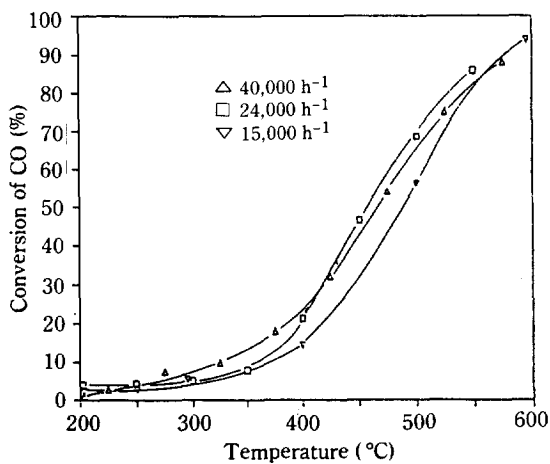
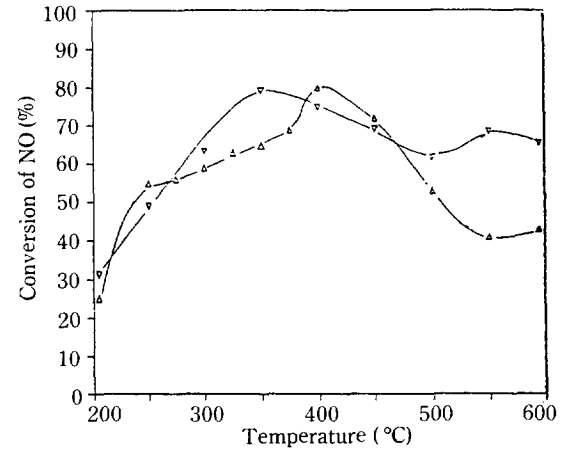
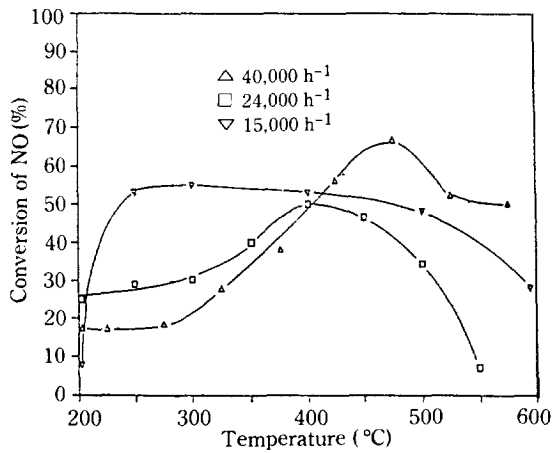
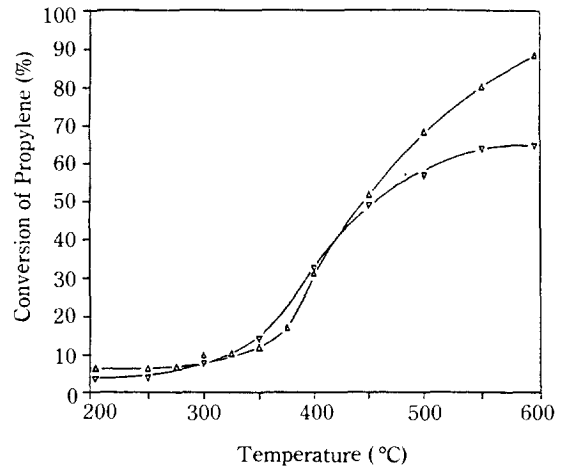
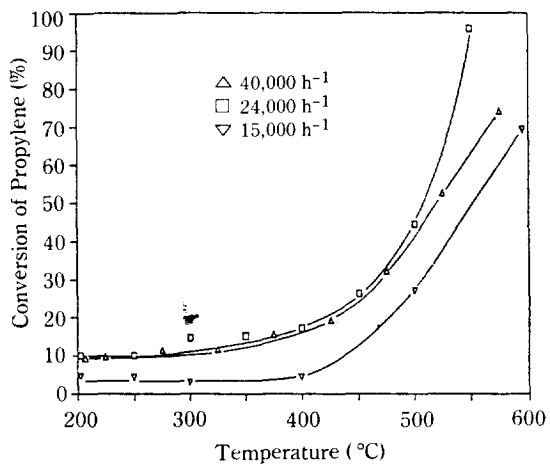


Fig. 3. Catalytic activity of LaCoO_3 in various total flow rates.

Fig. 4. Catalytic activity of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.995}\text{Pt}_{0.005}\text{O}_3$ in different O_2 atmosphere.

\triangle Over-Stoichiometry
 ∇ Below-Stoichiometry

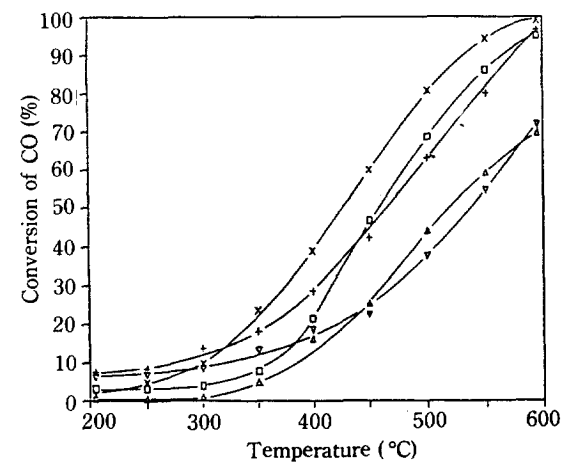
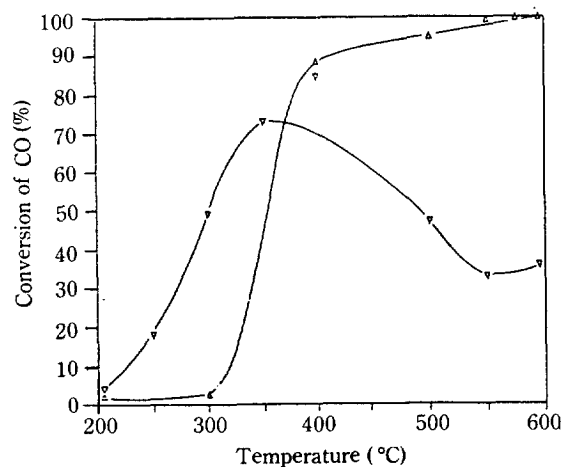
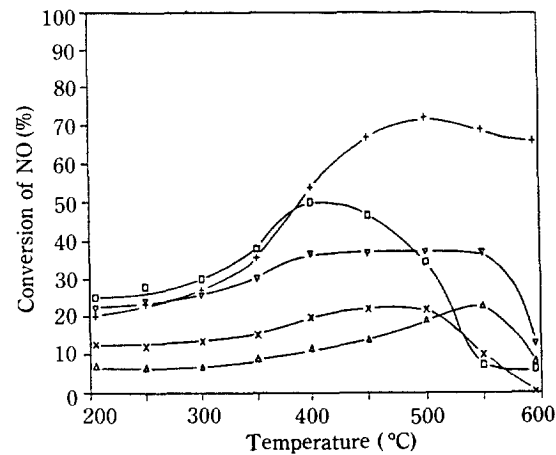
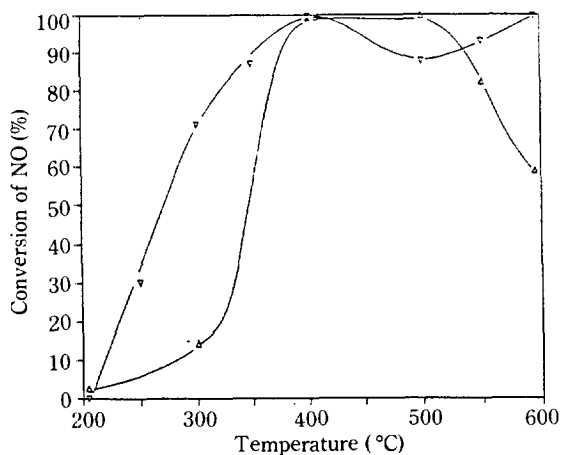
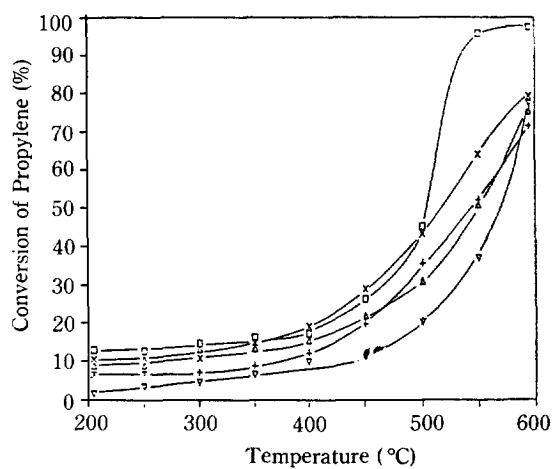
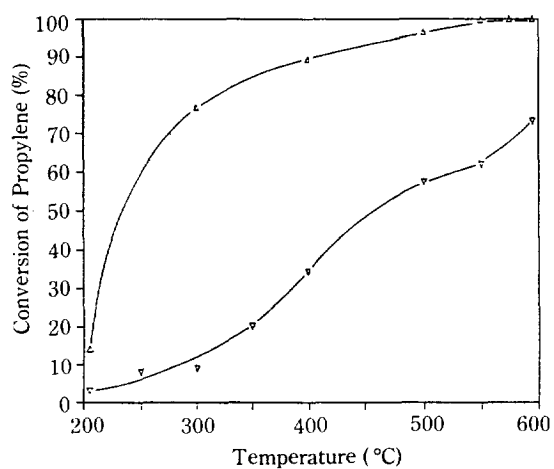


Fig. 5. Catalytic activity of commercial Pt in different O_2 atmosphere.

△ Over-Stoichiometry
▽ Below-Stoichiometry

Fig. 6. Catalytic activity of various Perovskite-type oxides catalysts.

□ $LaCoO_3$ + $La_{0.85}Sr_{0.15}CoO_3$
△ $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ × $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$
▽ $La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$

를 담지시켜 사용하였으며 산화 분위기에서 실험을 수행하였다. 여러가지 페로브스카이트형 산화물 촉매의 활성을 Fig. 6에 나타내었으며 촉매의 선택은 본 연구실에서 그동안 수행하여 온 실험 결과를 고려하였다[6, 7, 10].

결과를 살펴보면 B 이온이 Co인 경우가 Mn인 경우보다 전체적으로 활성이 좋은 것으로 나타났으며, $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ 는 산화반응의 활성은 좋으나 산화질소의 환원반응에서 낮은 활성을 나타내었고, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 가 산화반응과 환원반응 모두에서 비교적 높은 활성을 나타내었다. 이 결과와 Table 2, Fig. 7에 나타낸 반응에 참여하는 격자 산소량 측정 결과를 연관시켜 볼 때 혼합 기체에서도 산화반응의 경우는 그 격자 산소에 의한 무게 감량의 크기와 촉매 활성 사이에 깊은 관련이 있음을 알아낼 수가 있었다. 이는 La의 일부가

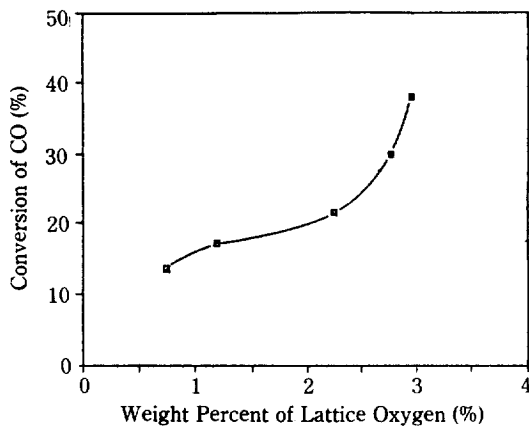


Fig. 7. Weight % of lattice oxygen vs. catalytic activity.

reaction temperature: 300 °C

- LaCoO_3
- ▣ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$
- ▤ $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$
- ▥ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$
- $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$

Table 2. Weight percent of active lattice oxygen (measured by Cahn 2000 electrobalance)

Catalyst	wt % of Lattice Oxygen
LaCoO_3	2.243
LaMnO_3	0.932
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$	2.770
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$	3.059
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	0.738
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$	1.186
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.995}\text{Pt}_{0.005}\text{O}_3$	2.474

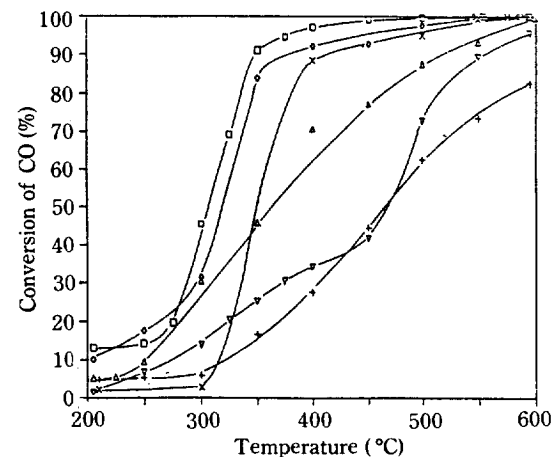
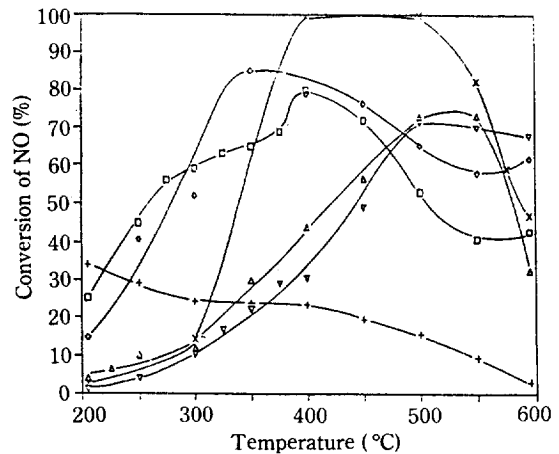
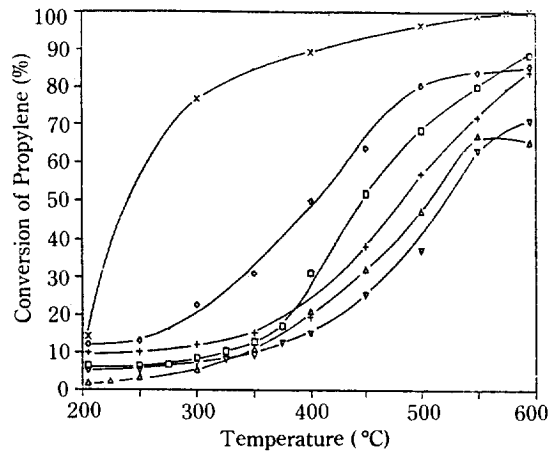


Fig. 8. Effect of Pt addition on catalytic activity.

- ▽ 500 ppm Pt
- △ 1000 ppm Pt
- 5000 ppm Pt
- ◇ 10000 ppm Pt
- × Commercial Pt (12,000 h⁻¹GHSV)
- + Commercial Pt (24,000 h⁻¹GHSV)

Sr로 치환됨에 따라 격자 산소의 결함이 발생하여 기상 산소의 출입이 자유롭게 됨으로써 활성이 좋아진다는 보고[7, 11]와 일치한다.

$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 에 Pt를 부분적으로 첨가시킨 촉매의 활성 실험 결과를 상업적인 백금 촉매와 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 그래프를 살펴보면 전반적으로 첨가된 백금의 양이 증가함에 따라 촉매의 활성이 좋아졌으며 Pt가 5000 ppm 첨가되었을 경우에는 일산화탄소의 산화반응에서 상업적인 백금 촉매보다 더 높은 활성을 나타내었고 10000 ppm의 Pt가 첨가된 촉매와 그 리 큰 활성 차이를 나타내지 않았다[12]. 따라서 페로 스키이트형 산화물 촉매에는 5000 ppm의 Pt가 첨가된 경우가 가장 최적인 것을 알아낼 수 있었다.

3-3. 이산화황에 의한 촉매의 피독

페로 스키이트형 산화물 촉매의 이산화황 첨가에 따른 피독 현상은 시간에 따른 활성 감소와 400°C에서 12-24시간 동안 50 ppm의 SO_2 를 흘려준 후 온도에 따른 활성곡선을 구해 피독이 되기 전의 활성곡선과 비교하는 두 가지 방법으로 실험을 행하였다.

페로 스키이트형 산화물 촉매는 이산화황이 반응물에 포함되어 있지 않은 경우에는 활성 저하가 상당히 느렸으나, 50 ppm의 이산화황이 첨가되는 경우 약 2시간 안에 활성이 현저히 감소하였으며 Pt나 Pd가 첨가된 경우에는 상당히 피독에 대한 저항이 증가하는 것으로 나타났으나 4-6시간 안에 마찬가지로 활성이 떨어졌다.

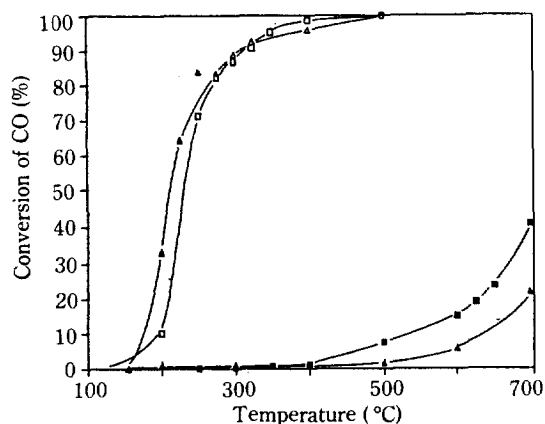


Fig. 9. SO_2 poisoning on $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$.
 \square $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ \blacksquare Same catalyst after poisoning
 \triangle $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ \blacktriangle Same catalyst after poisoning

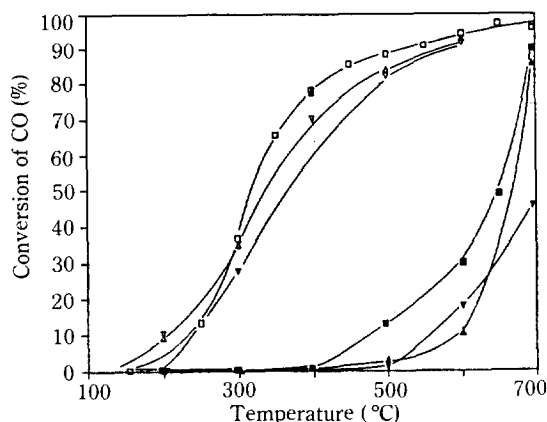


Fig. 10. SO_2 poisoning on $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$.
 \square $x = 0.005$ \blacksquare After poisoning
 \triangle $x = 0.001$ \blacktriangle After poisoning
 ∇ $x = 0.0005$ \blacktriangledown After poisoning

Fig. 9에는 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 와 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ 의 피독 전과 피독 후의 활성곡선이 나타나 있는데 피독 후의 활성곡선을 보면 이산화황에 의한 현저한 활성 감소를 관찰할 수 있었다. 백금이나 팔라듐을 첨가한 촉매에 대한 실험 결과를 Fig. 10, 11, 12에 나타내었고, 그 결과를 살펴보면 백금이나 팔라듐 첨가량의 증가에 따라 피독 정도가 상당히 완화되기는 하나 역시 적지 않은 활성 감소를 보이고 있으며 팔라듐을 첨가한 촉매가 백금을 첨가한 촉매보다는 좀 더 피독 정도를 완화시키는 것으로 나타났다. Fig. 13에는 상업적으로 쓰이는 7-알루미나에 담지된 백금 촉매와 그 결과를 비교하여 보았으며 전체적으로 백금보다 피독에 약한 것으로 나

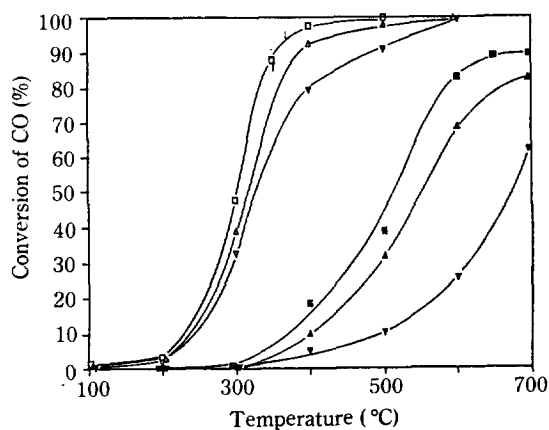


Fig. 11. SO_2 poisoning on $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$.
 \square $x = 0.005$ \blacksquare After poisoning
 \triangle $x = 0.001$ \blacktriangle After poisoning
 ∇ $x = 0.0005$ \blacktriangledown After poisoning

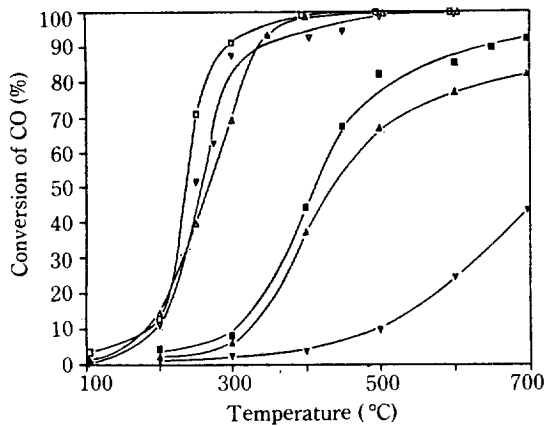


Fig. 12. SO_2 poisoning on $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$.

- $x = 0.005$ ■ After poisoning
 △ $x = 0.001$ ▲ After poisoning
 ▽ $x = 0.0005$ ▼ After poisoning

타났으나 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.995}\text{Pd}_{0.005}\text{O}_3$ 의 경우 활성 저하가 많이 줄어든 것으로 나타났다.

이와 같은 피독 현상에 대해서 좀 더 알아보기 위하여 주사 전자 현미경 사진을 촬영해 본 결과 촉매 입자가 이산화황에 의해 피독됨에 따라 입자가 커지는 현상에 수반하여 표면에 어두운 색의 물질이 덮이는 것을 관찰할 수 있었으며 그 결과를 Fig. 14에 나타냈다. 이 어두운 색의 물질은 이산화황이 페로프스카이트형 산화물 표면에 부착되어 형성하는 sulfate로 추측된다[13].

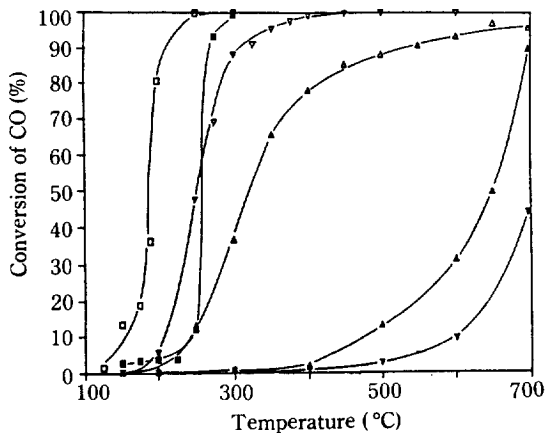


Fig. 13(a). Effect of Pt addition on SO_2 poisoning.

- Commercial Pt
 △ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.995}\text{Pt}_{0.005}\text{O}_3$
 ▽ $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.995}\text{Pt}_{0.005}\text{O}_3$
 ■ After poisoning
 ▲ After poisoning
 ▼ After poisoning

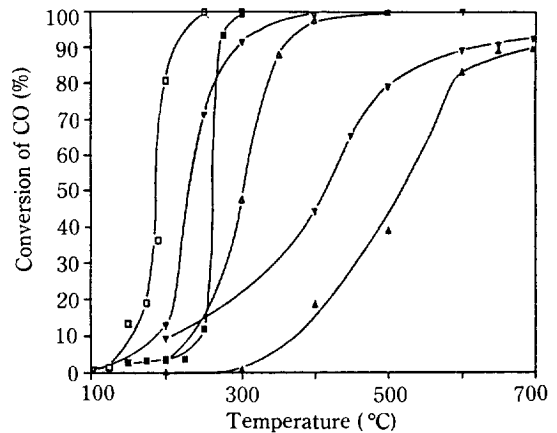


Fig. 13(b). Effect of Pd addition on SO_2 poisoning.

- Commercial Pt
 △ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.995}\text{Pt}_{0.005}\text{O}_3$
 ▽ $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.995}\text{Pt}_{0.005}\text{O}_3$
 ■ After poisoning
 ▲ After poisoning
 ▼ After poisoning

헤테로폴리산계 촉매를 600-700°C에서 2-3시간 소성하여 헤테로폴리산의 Keggin 구조를 깨고 만든 복합 금속 산화물로 추정되는 촉매에 대한 피독 실험 결과를 Fig. 15에 나타냈다. 이 촉매는 이산화황에 의한 피독

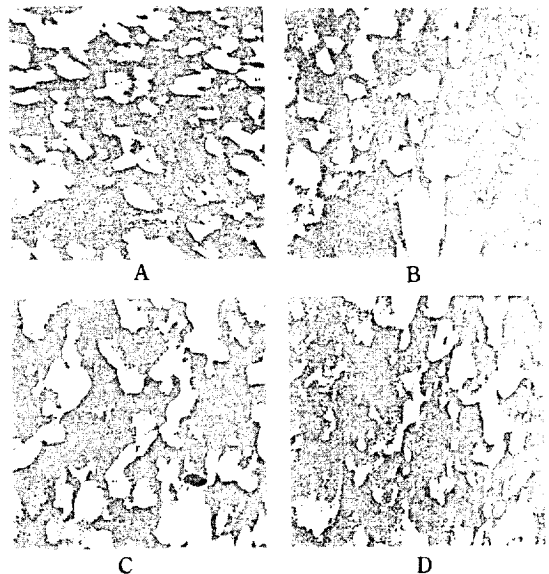


Fig. 14. SEM photograph ($\times 12000$).

- A: Fresh LaCoO_3
 B: SO_2 Poisoned LaCoO_3 (30 min)
 C: SO_2 Poisoned LaCoO_3 (1 hr)
 D: SO_2 Poisoned LaCoO_3 (24 hr)

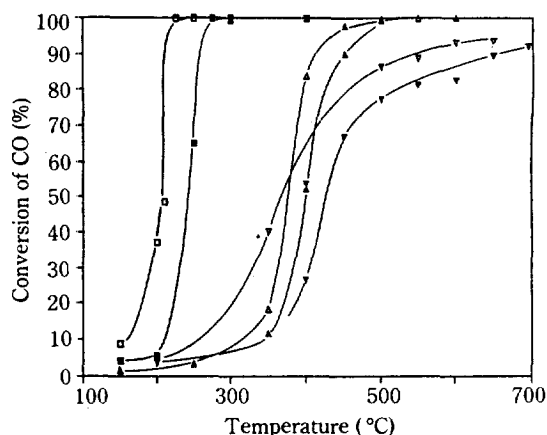


Fig. 15. SO_2 poisoning on complicated metal oxides made from various heteropoly acids catalysts.

- Commercial Pt
- △ Metal Oxides from $\text{BiPMo}_{12}\text{O}_3$
- ▽ Metal Oxides from $\text{BiPMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_3$

이 거의 일어나지 않았으며 일산화탄소의 산화반응에서도 자동차 배기가스 정화용 촉매로서의 가능성을 엿볼 수 있었다. 따라서 이 촉매에 대한 특성 조사, 내구성 검사 및 기타 제반 실험을 제안하는 바이다.

4. 결 론

페롭스카이트형 산화물 촉매에 의한 혼합가스의 정화 및 이산화황에 의한 피독현상에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온 소성법과 구연산법을 사용하여 페롭스카이트형 산화물 촉매를 합성하였으며 분산 부착법, 냉동 건조법 및 구연산법을 사용하여 페롭스카이트형 산화물 촉매를 담지하였다. 촉매의 비표면적은 소성온도가 낮아짐에 따라서 커짐을 알 수 있었고, 구연산법으로 제조된 촉매가 고온 소성법으로 제조된 촉매보다 비표면적이 더 큰 것을 알 수 있었으며 구연산법을 이용하였을 때 가장 담지가 잘 되는 것으로 나타났다.

2. 혼합가스의 반응에서 일산화탄소의 산화반응이 프로필렌의 산화반응보다 우선하였고, 이는 반응물의 조성 중 일산화탄소의 양이 많아서 생기는 현상으로 사료된다. 또 산화질소의 환원반응은 일산화탄소의 전환율이 1에 가까이 갔을 때 급격한 감소를 보였으며, 환원제로서 일산화탄소가 없는 경우에는 프로필렌이 환원제로 작용함을 알았다.

3. 전반적으로 B 이온이 Co인 촉매가 Mn인 촉매보

다 활성이 우수했으며, A 이온의 La를 부분적으로 Ce으로 치환한 경우, 산화반응이 잘 일어났고, Sr으로 치환한 경우 즉 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 는 산화반응과 환원반응 모두에서 활성이 좋아졌다. 이와 같은 현상은 치환에 의하여 생기는 격자 산소의 결합량 및 반응에 참여하는 격자 산소량과 깊은 관계가 있음을 확인하였다.

4. Pt를 B 이온에 부분적으로 첨가한 촉매의 경우 첨가량이 증가함에 따라 활성이 증가하였고 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.995}\text{Pt}_{0.005}\text{O}_3$ 는 상업적인 백금 촉매와 필적하였고 백금 첨가량이 최적인 것으로 나타났다.

5. Pt나 Pd를 첨가한 경우 그 첨가량의 증가에 따라 피독저항이 증가하였으며 Pd를 첨가한 촉매가 Pt를 첨가한 촉매보다 좀 더 피독 정도를 완화시키는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 차관연구비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해준 한국과학재단에 심심한 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Briggs, W.S.: "Applied Industrial Catalysis", vol. 3, Academic Press, New York (1984).
2. Satterfield: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, New York (1980).
3. Kobylinski, T.P., Taylor, B.W., and Young, J.E.: "Stabilized Ruthenium Catalyst for NO Reduction", SAE Paper 740250, Detroit, Michigan (1974).
4. Voorhoeve, R.J.H.: "Advanced Materials in Catalysis", Academic Press, New York (1977).
5. Meadowcroft, D.B.: "Low-cost Oxygen Electrode Materials", *Nature*, **226**, 847 (1970).
6. 탁용석: 공학 석사 학위논문, 서울대학교 화학공학과(1986).
7. 배재용: 공학 석사 학위논문, 서울대학교 화학공학과(1987).
8. Zhang, H.M., Teraoka, Y., and Yamazoe, N.: "Preparation of Perovskite-type Oxides with Large Surface Area of Citrate Process", *Chem. Letters*, 665 (1987).
9. Nudel, J.N., Umansky, B.S. and Lombardo, E.A.: "Bulk, Surface and Catalytic Characterization of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System", *Applied Catalysis*, **31**, 275 (1987).
10. 김재진: 공학 박사 학위논문, 서울대학교 화학공

- 학과(1981).
11. 中村悌二, 御園生誠, 内島俊雄, 米田幸夫: 페로브스카이트型 複合酸化物의 酸化反應活性, 日化, 1679(1980).
 12. Marzo, L. and Fernandez, L.: "Destroy NO Catalytically", *Hydrocarbon Processing*, **59**, 87 (1980).
 13. Delmon, B.: "Characterization of Catalyst Deactivation: Industrial and Laboratory Time Scales", *Appl. Catal.*, **15**, 1 (1985).