

## 페로프스카이트형 산화물 촉매에 의한 프로필렌의 완전산화반응

탁용석·이근대\*·이화영·이호인\*\*

서울대학교 공과대학 화학공학과

\*부산공업대학 도장공학과

\*\*서울대학교 공과대학 공업화학과

(1988년 6월 10일 접수, 1988년 10월 16일 채택)

## Total Oxidation of Propylene over Perovskite-type Oxide Catalysts

Yong Seok Tak, Gun Dae Lee\*, Wha Young Lee, and Ho-In Lee\*\*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Department of Paint and Coating Engineering, Pusan National Institute of Technology, Pusan 608-026, Korea

\*\*Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 10 June 1988; accepted 16 October 1988)

### 요 약

비금속 촉매인 페로프스카이트형 산화물( $ABO_3$ )을 제조하여, 자동차 배기가스중에 포함되어 있는 탄화수소중의 하나인 프로필렌에 대한 완전산화반응 촉매로 이용하였다. 촉매는 고온소성법에 의하여 제조하였으며, 제조된 촉매는 소성온도가 낮아짐에 따라 촉매의 표면적이 크고 활성이 좋았다.  $LaCoO_3$ 와  $LaMnO_3$  촉매에 있어서 A-점이온의 일부가 적당량의 Sr로 치환됨에 따라 활성이 향상되었으며,  $LaMnO_3$  보다는  $LaCoO_3$ 의 활성이 더 좋았다. 이는 촉매의 환원능과 밀접한 관계가 있음을 알았다. 미량의 백금을 doping시킨 촉매는 원촉매보다 활성이 좋았고,  $SO_2$ 에 대한 피독에도 강하였다. 미분형반응기를 이용하여 반응차수를 결정하였으며, 반응온도가 증가함에 따라 프로필렌의 반응차수는 증가한 반면, 산소의 반응차수는 감소하였다.

**Abstract**—Perovskite-type oxides( $ABO_3$ ) were prepared and used for the complete oxidation of propylene which is one of hydrocarbons in the automobile exhaust gas. Perovskite catalysts were prepared at different calcination temperatures, and the lower calcination temperature gave the higher activity and surface area of the catalyst. In the case of  $LaCoO_3$  and  $LaMnO_3$ , substitution of proper amount of Sr into A-site enhanced the activity, and Co showed higher activity than Mn for B-site. The results were explained with the reducibility of the catalysts. The catalysts doped with the trace amount of Pt showed higher activity and better resistance to sulfur poisoning by  $SO_2$  than those without Pt. The reaction orders were determined, and the orders with respect to propylene and oxygen were increased and decreased with the increase of reaction temperature, respectively.

### 1. 서 론

자동차의 내연기관으로부터 방출되는 배기가스는, 연

료의 불완전한 연소로 인하여 생기는 일산화탄소, 탄화수소, 그리고 질소산화물( $NO_x$ )과 같은 공기오염물질을 포함하고 있다. 따라서 이러한 오염물질들의 배출량

에 대한 규제가 행해져 왔으며, 이 문제의 해결방안으로 공기와 연료의 비를 조절하거나, 내연기관의 성능을 향상시키는 방법이 제안되었으나 허용조건을 충분히 만족시킬 수 없었기 때문에 촉매를 이용하는 방법이 제시되었다[1].

현재 자동차에 사용되고 있는 귀금속 촉매는 좋은 성능을 가지고 있으나 경제적으로 값이 비싸고 산출 분포 지역이 편중되어 있는 공급상의 문제점과 자원고갈의 문제점을 지니고 있다. 따라서 이를 대체하기 위한 목적으로 비금속 촉매에 대한 연구가 관심의 대상이 되어 왔다[2].

페롭스카이트형 복합산화물은 구조가 잘 알려진 전형적인 산화물로서 양론적으로  $ABO_3$ 의 형태로 표시되며, 이때 A는  $La^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  등과 같은 희토류 또는 알칼리토류 원소의 이온이며, B는  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  등과 같은 전이금속의 이온이다. 따라서  $ABO_3$ 의 조성을 다양하게 변화시킬 수 있으며, 또한 A-점이온을 부분적으로 다른 원자의 이온으로 치환함에 따라 B-점이온의 산화상태와 격자산소의 결합량을 제어하는 일이 가능하며, 그 구조를 그대로 지닌 채 B-점이온을 다른 전이금속의 이온으로 치환하는 일이 가능한 것으로 알려져 있다[3].

페롭스카이트형 복합산화물은 특이한 전기적, 자기적 성질로 인하여 관심의 대상이 되어 왔으나, 촉매분야에서의 응용은 거의 없었다. 1970년 Co를 함유한 페롭스카이트가 산소전극재료로서 백금에 필적한다고 보고됨[4]에 따라 Libby[5]가 고온에서 안정한 위 물질을 자동차 배기가스 정화용 촉매로 제안하게 되었다. 특히 Co, Mn을 함유한 페롭스카이트가 일산화탄소의 산화반응과 산화질소의 환원반응에 대하여 귀금속보다 유리하다고 알려져 있다[6].

본 연구에서는 여러가지 형태의 페롭스카이트 촉매를 제조하여 자동차 배기가스에 포함되어 있는 미연소 탄화수소중의 일부인 프로필렌의 완전산화반응에 대한 촉매로 이용하여 그 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

사용한 페롭스카이트형 촉매는 고온소성법으로 제조하였다.  $LaMO_3$  (M: Co, Mn)의 경우,  $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 를 소량의 증류수에 녹여 얻은 용액에  $La_2O_3$  분말을 잘 분산시킨 후, 80°C로 유지된 건조기에 넣어 완전히 건조시킨 다음 300°C의 전기로에서 2시간 동안 유

지시키면서 질산염으로부터 질소산화물을 제거하였다. 생성된 고상물질의 균일한 혼합을 위해 잘 갈아 분말형태로 한 다음, 이것을 다시 고온(800°C, 1100°C)에서 24시간 소성하여 제조하였다. 그리고 A-점이온의 일부를 치환한  $La_{1-x}A_xMO_3$  (A: Sr, Ba M: Co, Mn)의 경우는 치환량에 따라  $La_2O_3$ ,  $A(NO_3)_2$  및  $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 를 일정한 물비로 혼합하여 위와 같은 방법으로 제조하였다.

한편, 촉매의 활성 및 황에 의한 피독의 저항성에 미치는 백금의 효과를 조사하기 위하여, 위에서 제조한 촉매의 일부에 백금을 doping하였다. 백금을 doping한 촉매는 doping시키고자 하는 백금의 농도를 결정된 뒤 일정량의  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 증류수에 녹여 페롭스카이트형 촉매와 함께 균일하게 섞은 후 80°C의 건조기에서 건조시킨 다음 700°C에서 2시간 동안 소성하여 제조하였다.

제조된 촉매들의 X선 회절분석 결과, 페롭스카이트 구조를 가지고 있음을 확인하였으며,  $LaCoO_3$ 와  $La_{0.85}Sr_{0.15}CoO_3$ 에 대한 X선 회절 분석결과가 Fig. 1에 나타나 있다. Quantasorb 표면적 측정기(Quantachrome, QS-11)를 이용하여 제조된 촉매의 표면적을 측정하였으며 그 결과가 Table 1에 나타나 있다. 촉매 제조시의 소성온도에 따라 표면적이 다르게 나타났으며 800°C의 경우가 1100°C에 비해 표면적이 크게 나타났다.

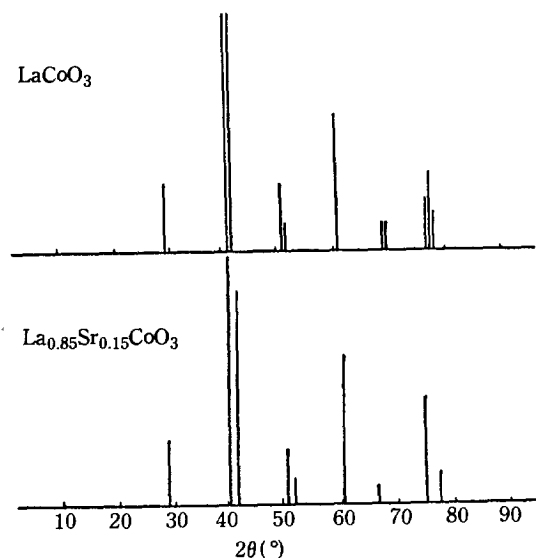


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $LaCoO_3$  and  $La_{0.85}Sr_{0.15}CoO_3$ .

Table 1. Surface areas of the various catalysts

Catalyst	Calcination Temp.(°C)	Surface Area(m <sup>2</sup> /g)
LaCoO <sub>3</sub>	800	4.2
	1,100	0.9
La <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> CoO <sub>3</sub>	800	3.5
	1,100	1.1
LaMnO <sub>3</sub>	800	3.0
	1,100	0.9
La <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> MnO <sub>3</sub>	800	3.2
	1,100	1.2

## 2-2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서 사용한 반응장치는 연속흐름 반응기로 Fig. 2에 나타나 있다. 반응기는 1/4" stainless steel 관을 사용하여 제작하였으며 200 mg의 촉매를 충전하여 실험하였다. 반응실험은 600°C에서 100 cc/min의 공기로 1시간 동안 전처리한 후 시작하였으며, 반응온도 범위는 250°C-500°C이었다. 반응물 및 생성물의 분석은 GC(Yanaco, G-1800)로 행하였으며, 이 때 검출기로는 TCD, column 충전물질로는 Porapak Q(φ 4 mm×2m)를 사용하였다.

한편, 페로프스카이트형 산화물 촉매중에 존재하는 격자산소중 반응에 참여하는 격자산소량을 측정하기 위하여 진공전자천칭(Cahn, Model 2000)을 사용하였으

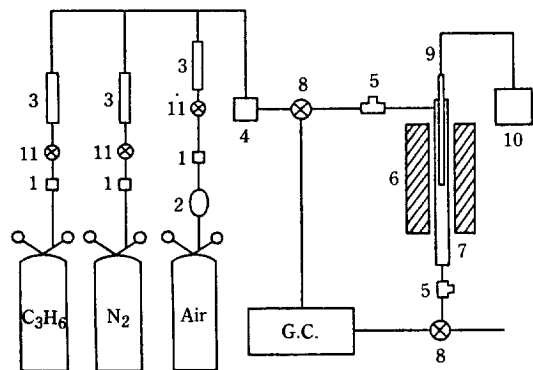


Fig. 2. The schematic diagram of the reaction system.

1. Pressure regulator
2. Moisture trap
3. Rotameter
4. Mixing chamber
5. Injection port
6. Furnace
7. Reactor
8. Three-way valve
9. Thermocouple
10. Temperature controller
11. Needle valve

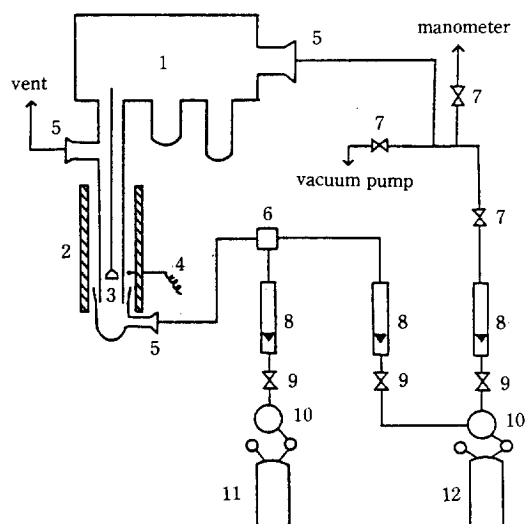


Fig. 3. The schematic diagram of the electro-microbalance.

1. Microbalance
2. Electric furnace
3. Sample tare
4. Thermocouple
5. Glass joint
6. Mixer
7. Pyrex valve
8. Rotameter
9. Precision needle valve
10. Pressure regulator valve
11. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> cylinder
12. N<sub>2</sub> cylinder

며, 이에 대한 장치도가 Fig. 3에 나타나 있다. 400°C에서 3시간 동안 N<sub>2</sub>기체를 흘려 시스템 내부의 산소를 완전히 제거한 후, 프로필렌을 5 cc/min으로 도입하여 산화시킴으로써 나타나는 시료의 무게감량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

## 3-1. 프로필렌의 산화반응

1100°C에서 소성한 LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CoO<sub>3</sub> 및 La<sub>0.70</sub>Sr<sub>0.30</sub>CoO<sub>3</sub>의 프로필렌 산화반응에 대한 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 이들은 모두 430-450°C 부근에서 50%의 전환율을 보였으며, La<sup>3+</sup>의 일부를 Sr<sup>2+</sup>로 치환한 경우가 높은 활성을 보였으며, Sr<sup>2+</sup>를 15% 치환한 경우가 30% 치환한 경우보다 더 큰 활성의 증가를 보였다.

Fig. 5는 800°C와 1100°C에서 소성된 LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CoO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub> 및 La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>의 프로필렌 산화반응에 대한 활성을 나타낸 것이다. Manganate에 비하여 cobaltate가 활성이 좋았으며,

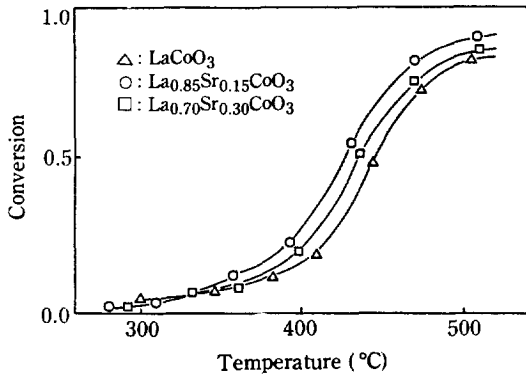


Fig. 4. The effect of A-site substitution on the activity.

(space velocity: 85,000 ml/hr-g-cat,  $P_{C_3H_6}$ : 0.01 atm,  $P_{O_2}$ : 0.06 atm, calcination temp.: 1,100°C)

각각의 경우  $La^{3+}$ 의 일부를  $Sr^{2+}$ 로 치환한 경우가 더 높은 활성을 보였다. 또한 800°C에서 소성된 촉매가 1100°C에서 소성된 촉매에 비하여 월등히 좋은 활성을 보였으나 백금을 소량 doping한 경우에는 미치지 못하였다.

예비실험 결과, 페롭스카이트형 산화물 촉매상에서 당량 이상의 충분한 산소만 있으면 산화반응은 부반응이 거의 일어나지 않는 완전산화반응으로 진행되었다. 즉, 완전산화반응을 위하여는 프로필렌 1몰당 산소

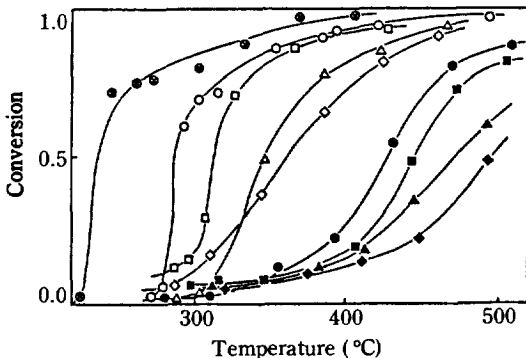


Fig. 5. The effect of calcination temperature on the activity.

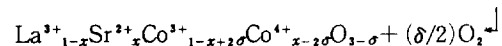
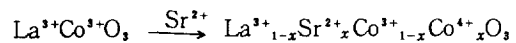
$LaCoO_3$ [calcination temp.: 800°C(□), 1,100°C(■)],  $La_{0.85}Sr_{0.15}CoO_3$ [calcination temp.: 800°C(○), 1,100°C(●)],  $LaMnO_3$ [calcination temp.: 800°C(◇), 1,100°C(◆)],  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ [calcination temp.: 800°C(△), 1,100°C(▲)], 780 ppm Pt-doped  $LaCoO_3$ [calcination temp.: 800°C(⊗)] (space velocity: 85,000 ml/hr-g-cat,  $P_{C_3H_6}$ : 0.01 atm,  $P_{O_2}$ : 0.06 atm)

4.5몰 이상을 필요로 한다. 따라서 반응실험은  $C_3H_6$  1%,  $O_2$  6%,  $N_2$  93%의 산소과잉 분위기에서 행하였으며, 고온에서의 자연산화반응을 무시할 수 있도록 전체의 유량을 크게하였다.

일반적으로 페롭스카이트형 산화물 촉매상에서의 반응은, 촉매 표면위에 흡착된 성분사이에서의 반응 및 그들의 흡착-탈착반응이 격자산소의 제거를 포함하는 반응보다 빠르게 일어나는 suprafacial반응과, 촉매의 격자로부터 산소의 제거와 그 역과정이 촉매반응보다 더 빠르게 일어나는 intrafacial반응으로 구분된다[2].

Nakamura 등[7]은, 페롭스카이트형 촉매에서의 산화반응이 촉매가 환원과 재산화를 반복하면서 진행되는 산화-환원 메카니즘을 통하여 일어나는 것으로 제안하였다. 즉, 반응이 시작되면서 촉매 표면에 격자산소의 결함이 발생되고 이 결함을 통하여 기상의 산소가 쉽게 활성화되어 촉매 표면에 흡착된 후 격자점으로 확산됨으로써 산화반응이 촉진되는 것으로 보고하였다. 또한 Tascon 등[8]도  $LaCoO_3$ 상에서의 CO 산화반응이 intrafacial반응을 포함하는 산화-환원 메카니즘에 의한 것으로 시사한 바 있다. 본 실험에서의 프로필렌의 산화반응도, 촉매의 반응 표면적에 주로 의존하는 suprafacial반응 보다는 intrafacial반응에 의한 산화-환원 메카니즘이 크게 작용하리라 예상된다. Fig. 4의 결과에서 각 촉매들의 활성차이는  $Sr^{2+}$ 에 의한  $La^{3+}$ 의 치환효과로 설명이 가능하지만, Fig. 5에서 나타나는 결과들은 단순히 표면적의 차이로만 설명될 수 없는 또 다른 문제점을 보여준다. 즉 1100°C로 소성했을 때 manganate가 cobaltate보다 표면적이 다소 클에도 불구하고(Table 1) cobaltate가 보다 좋은 활성을 보이는(Fig. 5) 것으로 보아 표면적 이외에 또 다른 요인이 페롭스카이트형 촉매의 활성에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

먼저  $La^{3+}$ 의 일부가  $Sr^{2+}$ 로 치환된 촉매( $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ )에 있어서 치환에 의한 영향을 살펴보면,  $La^{3+}$  일부가  $Sr^{2+}$ 로 치환됨에 따라 촉매에 존재하는  $Co^{3+}$ 의 일부가  $Co^{4+}$ 로 산화되는 것으로 알려져 있다[9]. 그리고 이때 생성된  $Co^{4+}$ 는 비교적 불안정하여 다시  $Co^{3+}$ 로 환원되려는 경향을 가지게 된다[10, 11]. 이러한 과정을 식으로 나타내어 보면 다음과 같다[12].



따라서  $La^{3+}$ 의 일부가  $Sr^{2+}$ 로 치환됨에 따라 촉매내에

존재하는 격자산소가 더욱 쉽게 방출될 수 있게 되며, 이로 인하여 더욱 강한 산화능력을 갖게 될 것이다. 또한  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  촉매계에 있어서  $\text{Sr}^{2+}$ 에 의한 치환 정도( $x$ )가 커질수록 격자산소의 방출능력도 더욱 커질 것으로 예상된다. 프로필렌의 산화반응이 intrafacial 반응을 포함하는 것으로 가정할 경우, 촉매 표면에 존재하는 활성격자산소(active lattice oxygen)의 양과 촉매활성 사이에 깊은 관련이 있으리라 생각된다. 그러나 Fig. 4의 결과를 보면  $\text{Sr}^{2+}$ 를 15% 치환한 경우가 30% 치환한 경우보다 더 큰 활성을 나타내고 있다. 이러한 것은  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  촉매계에서  $x$ 의 양이 증가할 경우, 활성격자산소량의 증가에 따라 촉매 자체의 환원성이 커지는 반면 촉매의 재산화가 어려워지므로 [7] 재산화속도가 점점 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 촉매의 활성은 이러한 두 가지 요소의 상호작용에 의해,  $x$ 값에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보일 것으로 생각되며 따라서 기상산소의 출입이 가장 크게 되는  $x$ 의 최적값이 존재할 것으로 예상된다. 그러므로 Fig. 4에서  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ 의 경우, 활성격자산소의 양이 많은 반면 촉매의 재산화속도는 느려져 전체적인 활성격자산소의 출입량이 상대적으로 적게 되어  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 에 비하여 활성이 떨어지는 것으로 생각된다. 이와 유사한 경향을 Nitadori 등[12]의 연구 결과에서도 볼 수 있다. 즉 이들의 연구결과에 의하면, 프로판과 메탄을 산화반응에 사용된  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  촉매가  $x=0, 1-0.2$ 범위에서 최고의 활성을 나타내고 있다.

다음으로 cobaltate 촉매가 manganate 촉매보다 더 좋은 활성을 가지는 이유에 대해 고찰해 보면, 이러한 촉매들의 활성과 이들 촉매들의 격자내 산소의 결합에너지가 서로 밀접한 관계를 갖는다[13]. 즉  $\text{LaCoO}_3$ 의 경우가  $\text{LaMnO}_3$  경우보다 격자내 산소의 결합에너지가 더 작다는 점[14]을 고려해 볼 때, cobaltate 촉매가 manganate 촉매보다 더 많은 활성격자산소를 지니고 있을 것으로 생각된다. 그러므로 산화반응에 있어서 cobaltate 촉매가 manganate 촉매보다 더 좋은 활성을 나타내게 된다. 그리고 프로필렌의 완전산화반응에 있어서 페로프스카이트형 촉매보다 훨씬 뛰어난 활성을 나타내는 백금[15]은, 페로프스카이트형 촉매에 미량으로 doping 되더라도 전체촉매의 활성에 크게 기여함을 알 수 있다.

### 3-2. 격자산소의 반응성

Fig. 6은 격자산소의 반응성을 알아보기 위하여, He

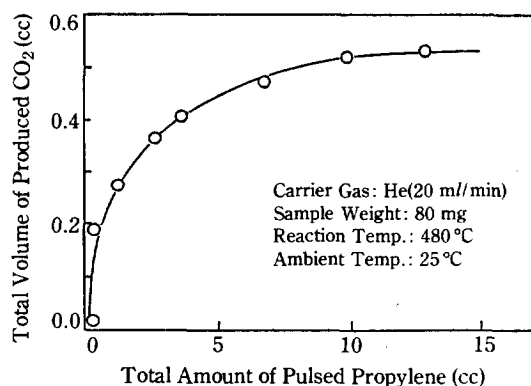


Fig. 6. Determination of active lattice oxygen in  $\text{LaCoO}_3$ .

을 운반기체로 사용하여 480°C의  $\text{LaCoO}_3$  촉매층에 통과시킨 후, 기체크로마토그래프의 column 안으로 직접 들어가는 반응계에 순수한 프로필렌을 펄스형태로 주입하고 그 결과로 생성된  $\text{CO}_2$ 의 양을 측정하였다. 이 경우, 프로필렌의 산화반응에 참여하는 산소는 모두 격자산소이므로 측정된  $\text{CO}_2$ 의 양으로부터 활성격자산소의 양을 계산할 수 있다.

Fig. 6에서 보면 촉매 표면의 격자산소는 초기에 쉽게 빠져나가다가, 그 제거되는 속도가 점점 줄어 결국 어떠한 한계값을 주게 됨을 관찰할 수 있다.  $\text{LaCoO}_3$ 의 경우 480°C에서 총 격자산소중 4.51%가 반응에 참여하였다. 이 값은 반응온도 및 촉매의 조성에 따라 달라지며 촉매의 활성의 변화와 깊은 관련이 있는 것으로 생각된다. 페로프스카이트형 촉매에서, B-점이온이 바뀌거나 A-점이온중의 일부가 다른 금속이온으로 치환될 경우, B-점이온과 격자산소와의 결합력이 변하게 되는데 이것은 활성격자산소의 양과 관련된다[13].

Table 2는 800°C에서 소성한 여러가지 페로프스카이트형 촉매에 대하여, 촉매내의 총 격자산소중 반응에 참여하는 격자산소의 양을 나타낸 것이다. 이러한 측정은 Fig. 3에 보여지는 진공전자천칭을 이용하여 수행하였으며 이때 촉매층의 온도는 400°C이었다. Table 2로

Table 2. Amount of active lattice oxygen in various catalysts at 400°C

Catalyst	Active Lattice Oxygen % w.r.t. Total Lattice Oxygen
$\text{LaCoO}_3$	3.07
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$	9.13
$\text{LaMnO}_3$	2.82
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	2.98

부터 manganate보다 cobaltate가 더 많은 활성격자 산소를 가지며, 또한 각각의 경우  $\text{La}^{3+}$ 의 일부를  $\text{Sr}^{2+}$ 로 치환한 촉매가 더 많은 활성격자 산소를 가짐을 알 수 있다. 한편 cobaltate의 경우  $\text{Sr}^{2+}$ 를 30% 치환한 촉매가 15% 치환한 촉매에 비하여 약간 더 많은 활성격자 산소를 소유하였다. 이와같은 결과들은 앞절에서 설명한 여러가지 실험결과와 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다. 즉  $\text{La}^{3+}$ 의 일부가  $\text{Sr}^{2+}$ 로 치환됨에 따라 활성격자 산소의 양이 증가하며, cobaltate 촉매가 manganate 촉매보다 더 많은 활성격자 산소를 가짐을 알 수 있다.

### 3-3. 소성온도의 영향

촉매의 소성온도에 따른 활성비교가 Fig. 5에 나타나 있다. 800°C에서 제조된 촉매의 활성이 1100°C에서 제조된 촉매의 활성에 비하여 월등히 좋음을 볼 수 있다.

Obayashi와 Kudo[16]는 페롭스카이트형 촉매상에서의 산소흡탈착실험을 통하여, 소성온도가 높은 촉매일수록 산소의 흡탈착량이 적어지며, 이것이 촉매의 반응활성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고한 바 있다. 한편 Table 1로부터 800°C에서 소성된 촉매와 1100°C에서 소성된 촉매의 표면적 차이가 매우 큰 것을 알 수 있는데, Obayashi와 Kudo가 관찰한 산소흡탈착량 차이는 바로 이러한 표면적 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 실제로 800°C에서 소성된 촉매들은 1100°C에서 소성된 촉매들에 비하여 3-4배의 표면적을 갖고 있다. 또한 800°C와 1100°C에서 소성된 촉매들에 대한 진공 전자친침 실험으로부터 얻은 활성격자 산소의 양을 보면 모두 미미하였으나 서로 차이가 있는 것으로 보아 Fig. 5의 소성온도에 따른 촉매 활성의 차이는 표면적의 차이와 활성격자 산소량의 차이에 의한 복합적인 현상으로 생각된다.

### 3-4. $\text{SO}_2$ 피독에 의한 영향

Fig. 7은 본 연구에서 가장 활성이 좋았던  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 에 대하여 반응물질에 포함된 미량의  $\text{SO}_2$ 에 의한 촉매의 활성저하를 조사한 것이다. 본 실험조건하에서  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 는 반응시작 후 약 5시간이 지나면서 현격한 활성저하를 보였으며, 미량의 백금을 doping한  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ 의 경우에는 약 20시간 이후부터 활성저하를 보이기 시작하였다. 일반적으로  $\text{SO}_2$ 에 의한 촉매의 피독은  $\text{SO}_2$ 가 과잉산소 분위기하에서  $\text{SO}_3$ 로 산화되면서 촉매와 반응하여, 촉매 표면에 황산염(sulfate)을 형성하기 때문인 것으로 알려져 있

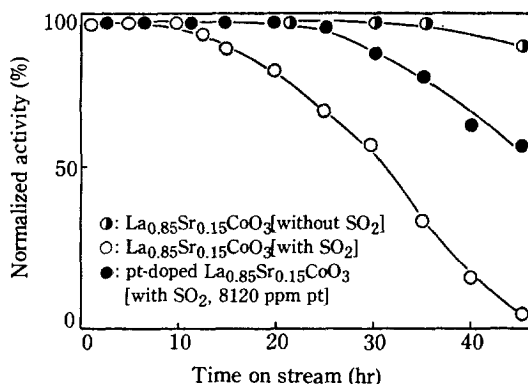


Fig. 7. The effect of sulfur poisoning by  $\text{SO}_2$  on the activity.

(space velocity: 125,520 ml/hr·g-cat,  $\text{SO}_2$  concentration: 23 ppm)

다[17]. 본 실험에서도, 일단 피독된 촉매를 800°C에서 공기로 처리한 후 활성을 조사하였을 때 촉매의 활성이 재현되지 않았으며, 이것은  $\text{SO}_2$ 가 어떤 형태로든 촉매 표면에 매우 강하게 흡착되어 있음을 암시한다. 따라서 백금을 doping한 촉매가  $\text{SO}_2$  피독에 대한 저항성을 보이는 것은,  $\text{SO}_2$ 가 백금에 비교적 약하게 흡착하여 반응온도에서도 쉽게 탈착을 일으킬 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 특히 본 실험의 경우에는 적은 표면적을 지닌 페롭스카이트 촉매상에 비교적 많은 양의 백금을 doping함으로써, 아주 작은 크기의 백금 cluster 형성이 가능할 것으로 생각되며, 이러한 크기의 백금 cluster가 나타내는 전자부족(electron deficient)현상[18]에 의해 백금과  $\text{SO}_2$ 사이의 결합력이 더욱 더 약해질 것으로 추측된다.

### 3-5. 반응차수

$\text{LaCoO}_3$  촉매 위에서의 반응속도식을 결정하기 위하여, 미분형 반응기 조건을 만족시키도록 전환율이 10% 이하로 유지되는 조건하에서 반응실험을 행하였다. 전환율이 크게 되는 고온의 경우에는 촉매의 양을 줄이거나 전체의 유량을 크게 함으로써 이 조건을 만족시켰다. 반응속도의 일반식,  $\text{rate} = k P_{\text{C}_3\text{H}_6}^m P_{\text{O}_2}^n$ 에서 양변에 대수를 취하여  $\ln[\text{rate}] = \ln k + m \ln P_{\text{C}_3\text{H}_6} + n \ln P_{\text{O}_2}$ 의 관계식을 얻은 후, 속도상수와 반응차수를 결정하기 위하여 4개의 다른 온도에서 한 성분의 분압을 일정하게 유지한 후 다른 성분의 분압을 변화시켜 가면서 반응속도를 측정하는 방법으로 진행하였다. 여기서  $k$ 는 속도상수이며,  $m$ 과  $n$ 은 프로필렌과 산소에 대한 각각의 반응차수를 뜻한다.

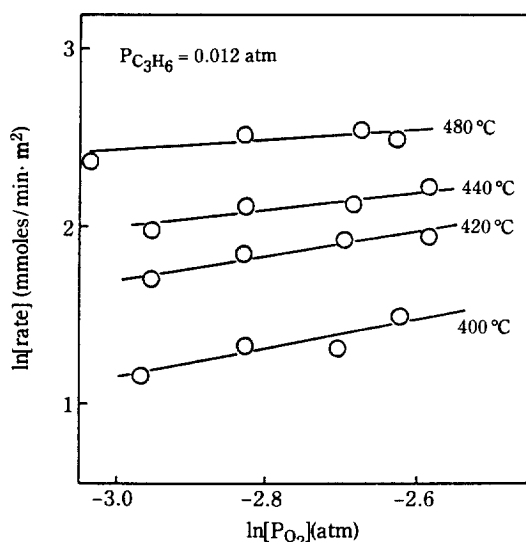


Fig. 8. Variation of the rate of  $\text{CO}_2$  formation with  $\text{O}_2$  pressure at a fixed  $\text{C}_3\text{H}_6$  pressure and various temperatures.

Fig. 8은 프로필렌의 농도를 일정하게 유지시키고 산소의 농도를 변화시켜 가면서 반응속도를 측정된 경우이고, Fig. 9는 그 반대의 경우이다. 위의 그림에 나타난 직선의 기울기로부터 반응차수  $m$ ,  $n$ 을 구하였으며 Table 3에 나타내었다. Table 3에서, 반응온도에 따른 두 반응물의 반응차수 변화에 대한 전체적인 경향을

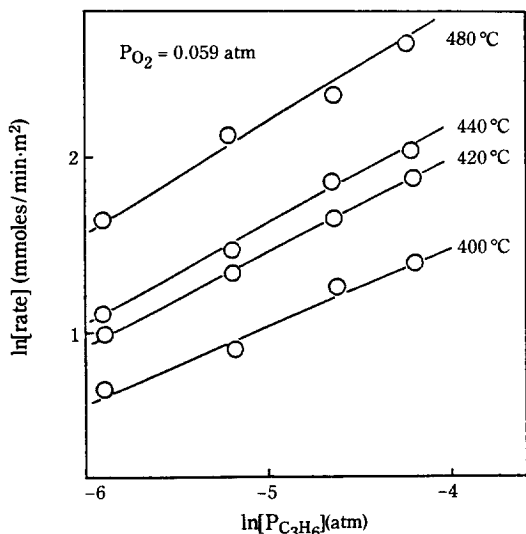


Fig. 9. Variation of the rate of  $\text{CO}_2$  formation with  $\text{C}_3\text{H}_6$  pressure at a fixed  $\text{O}_2$  pressure and various temperatures.

Table 3. Reaction orders w.r.t. two reactants at various temperatures

Temperature(°C)	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{O}_2$
400	0.41	0.78
420	0.51	0.70
440	0.53	0.66
480	0.60	0.30

보면 반응온도가 증가함에 따라 프로필렌의 반응차수는 증가하는 반면, 산소의 경우는 이와 반대로 반응차수가 감소하고 있다. 이와 유사한 경향은 Bi, Mo 등의 혼합산화물 촉매상에서 프로필렌의 산화반응실험을 행한 Krenzke와 Keulks[19]의 실험결과에서도 볼 수 있다.

먼저 프로필렌의 경우를 보면, 반응온도가 증가할수록 프로필렌의 흡착에 의한 표면농도가 감소할 것이며, 따라서 반응온도의 증가에 따라 프로필렌의 반응차수는 증가하는 것으로 생각된다. 그리고 반응온도의 증가에 따라 산소의 반응차수가 감소하는 현상에 대해 고찰해보면, 이는 반응온도가 증가함에 따라 촉매내의 활성격자산소가 더욱 더 쉽게 빠져 나올 수 있고, 또한 반응물로 공급되는 기상산소가 더욱 용이하게 활성격자산소로 치환이 가능하기 때문인 것으로 생각된다. 이와같이 반응온도에 따라 반응물의 반응차수가 변하는 것은 촉매의 환원 및 재산화과정과 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

페롭스카이트형 산화물 촉매에 의한 프로필렌의 완전산화반응에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 800°C 이상의 고온소성법으로 페롭스카이트형 촉매를 제조할 경우 촉매의 소성온도가 낮아짐에 따라 촉매의 표면적이 커지고 활성이 좋았다.
2. B-점이온이 Co인 촉매가 Mn인 경우보다 활성이 좋았으며, A-점이온의 일부를 Sr로 치환하는 경우 격자산소를 활성화시켜 촉매의 활성을 증가시켰다.
3. Pt를 doping시킨 촉매는 산화반응에 대한 활성 및 피독물질인  $\text{SO}_2$  존재하에서의 활성이 원 촉매보다 좋았다.
4. 미분형 반응기를 이용하여 두 반응물의 반응차수를 구하였고, 반응온도가 증가함에 따라 프로필렌의 반응차수는 증가한 반면 산소의 반응차수는 감소하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 차관연구비에 의하여 이루어진 것으로서 연구비를 지원하여 준 재단에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

- Gallagher, P.K., Johnson, D.W., and Schrey, F.: *Mat. Res. Bull.*, **9**(10), 45 (1974).
- Burton, J.J. and Garten, R.L.: "Advanced Materials in Catalysis", Academic Press, New York, N.Y., 1977.
- 中村悌二, 御園生誠, 内島俊雄, 米田幸夫: 日化, 1679 (1980).
- Meadowcroft, D.B.: *Nature*, **226**, 847 (1970).
- Libby, W. F.: *Science*, **171**, 499 (1971).
- Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., and Johnson, D.W.: *Science*, **180**, 62 (1973).
- Nakamura, T., Misono, M., and Yoneda, Y.: *J. Catal.*, **83**, 151 (1983).
- Tascon, J.M.D. and Tejuca, L.G.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 591 (1981).
- Teraoka, Y., Yoshimatsu, M., Yamazoe, N., and Seiyama, T.: *Chem. Lett.*, 893 (1984).
- Nakamura, T., Misono, M., and Yoneda, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 394 (1982).
- Nakamura, T., Misono, M., and Yoneda, Y.: *J. Catal.*, **83**, 151 (1983).
- Nitadori, T., Ichiki, T., and Misono, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 621 (1988).
- Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., and Trimble, L.E.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **272**, 3 (1976).
- Murali Dhar, G. and Srinivasan, V.: *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 435 (1982).
- Katz, S., Croat, J.J., and Laukonis, J.V.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14**, 274 (1975).
- Obayashi, H. and Kudo, T.: *Denkikagaku*, **44**, 503 (1976).
- Voorhoeve, R.J.H., Johnson, D.W., Remeika, J.P., and Gallagher, P.K.: *Science*, **195**, 4281 (1977).
- Gallezot, P., Datka, J., Massardier, J., Primet, M., and Imelik, B.: *Proc. 6th Int. Cong. Catal.*, **2**, 696 (1977).
- Krenzke, L.D. and Keulks, G.W.: *J. Catal.*, **64**, 295 (1980).