

전이금속 산화물이 담지된 모더나이트상에서의 메탄 산화반응

길준호 · 이창용 · 하백현

한양대학교 화학공학과
(1990년 5월 31일 접수, 1990년 11월 23일 채택)

Methane Oxidation on Oxides of Transition Metals on Mordenite

Jun-Ho Ghil, Chang-Yong Lee and Baik-Hyon Ha

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 31 May 1990 ; accepted 23 November 1990)

요 약

알루미늄 추출 모더나이트($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22$)에 동, 크롬, 니켈 그리고 코발트를 단독 또는 두 종을 혼합 함침시킨 후 500°C와 750°C에서 각각 환원·산화처리하여 산화촉매를 제조하고 메탄의 연소반응을 실시하였다. 이들 시료를 X선 회절분석한 결과, 담지한 금속은 환원·산화처리 후에는 대부분 20-30 nm 정도 크기의 CuO , Cr_2O_3 , NiO 및 Co_3O_4 등의 산화물로 분산되었다. 일반적으로 750°C에서 환원·산화처리하면 500°C에서 처리한 것에 비하여 모더나이트의 결정성이 저하되었지만 크롬이 첨가되면 모더나이트 결정성이 향상되었다. 이러한 안정성의 증가는 함침시 그리고 산화시 생성된 구조 내 크롬이온의 효과로 생각된다. 혼합물의 담지에서는 두 종의 금속의 결합산화물은 XRD 분석으로는 관찰할 수 없었다. 메탄의 산화활성은 500°C에서 환원·산화처리한 시료에서는 동>크롬>코발트, 니켈이 담지된 순으로 활성을 나타내었다. 두 종의 혼합 담지된 경우도 활성은 동함량의 수준 정도로 나타났으며 750°C에서 환원·산화처리하는 동종의 작용에 의한 모더나이트의 결정성 감소로 담지되는 동 이온의 감소 및 CuO 결정의 크기의 성장으로 인하여 활성이 저하하였지만 크롬을 첨가함에 의하여 이런 점이 개선되어 활성이 향상되었다.

Abstract—Combustion oxidation catalysts were prepared by impregnation of oxides of copper, chrome, nickel and cobalt on aluminum-deficient mordenites ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22$), which were redox-treated in reduction/oxidation atmosphere at 500°C and 750°C, respectively. For these catalysts methane combustion was carried out. X-ray diffraction analysis indicates that the metal oxides were dispersed with the average particle size of about 20-30 nm in the form of CuO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 and NiO . Redox-treated in reduction/oxidation atmosphere at 750°C reduced the crystallinity of the mordenite, but chrome addition improved the stability. This improvement in stability may be explained with the effect of remaining chrome ions in the mordenite pores which is formed when impregnating its salt as well as reoxidation pretreatment. On the catalysts containing two kinds of metal oxides, XRD study informs that the oxides were dispersed individually without formation of new oxide compounds. The catalytic activities for 500°C were appeared as the following order ; $\text{CuO/DM} > \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{DM} > \text{Co}_3\text{O}_4/\text{DM}$, NiO/DM . However catalytic activities for the catalysts redox-treated at 750°C was much reduced compared with the activities at 500°C, which is also explained with the reduction of mordenite crystallinity which makes the reduction of metal ion concentration and also of copper oxide particle size.

1. 서 론

열역학적 안정성 때문에 메탄의 산화 즉, 메탄의 연소는 탄화수소 중에서 매우 어려운 것의 하나로 알려져 있다[1]. 탄화수소의 연소에 이용되는 촉매는 탄화수소 농도가 높은 고온 연소반응에서는 보통 Pt 또는 Pd 등의 귀금속을 내열성 담체인 알루미늄에 담지하여 사용하며 [2,3], 또한 내열성의 금속산화물 복합체 촉매[4-6]도 많이 연구되고 있다. 그러나 중온 연소반응에서는 전이금속 산화물을 그대로 사용하거나 담지하여 사용한다. 또한 전이금속에 귀금속을 약간 첨가한 촉매도 실제 이용되고 있다[7,8]. 그리고 비정질 담체 대신 결정형의 제올라이트를 이용한 경우는 Cu(II)-Mordenite 또는 Pd/Mordenite에 Cu(II)의 첨가효과에 관한 연구[9,10]와 전이금속 이온교환 제올라이트 X를 이용한 연구[11] 등이 있다. 그러나 전이금속을 이온교환이 아닌 함침으로 제올라이트에 담지시켜 메탄 산화에 이용한 연구는 아직 없는 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 제올라이트 중에서 비교적 내열성이 좋은 모더나이트에 전이금속을 함침시킨 후 환원·산화처리로 동, 크롬, 니켈 그리고 코발트의 산화물을 단일 또는 혼합 담지시켜 이들이 나타내는 메탄 산화의 활성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 실험에 사용한 출발 시료는 Norton사의 제품인 Zeolon-900으로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 10이며 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 1에 가까운 Na형 모더나이트(NaM)이다. 일정량의 NaM을 1N NH_4NO_3 용액으로 이온교환하여 암모늄형 모더나이트(NH_4M)를 만든 후 120°C 에서 충분히 건조하고 500°C 의 건조공기 중에서 15시간 소성하여 수소형 모더나이트(HM)를 제조하였다. 그리고 이를 염산용액에 넣고 일정시간 가열한 다음 수세하고 500°C 의 건조공기 중에서 5시간 소성하여 탈알루미늄 수소형 모더나이트(DM)를 제조하였다. 이를 AAS로 원소분석한 결과 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 22였다. 그리고 전이금속의 담지는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 앞서 제조한 DM에 일정 무게비로 함침시켰다. 두 종의 전이금속 산화물을 담지시킬 경우에는 공침하였다. 최종적으로 이를 500°C 또는 750°C 에서 수소로 2시간 환원처리후 동일온도에서 산소로 1시간 산화처리하여 금속산화물이 담지된 촉매를 제조

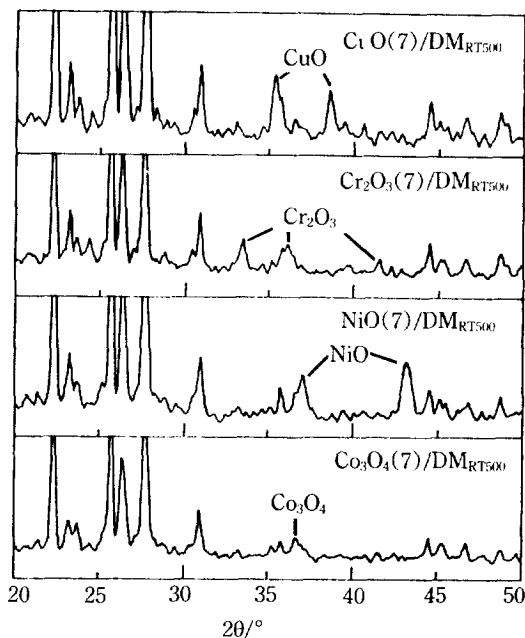


Fig. 1. XRD powder patterns of different oxide of transition metal loaded on DM.

하였다. Fig. 1은 500°C 에서 환원·산화처리한 전이금속 산화물 담지 모더나이트의 X선 회절도로써 담지된 전이금속 산화물종을 확인한 결과 CuO, Cr_2O_3 , NiO, Co_3O_4 이었다. 이들 시료는 담지된 금속산화물에 따라 NiO/DM, CuO- Cr_2O_3 /DM 등으로 나타냈으며 또한 담지함량 및 전처리온도는 CuO(7)/DM_{RT500}의 형식으로 표시하였다.

2-2. XRD 분석

제조된 촉매에서 담체의 결정도는 $19-31^\circ(2\theta)$ 사이의 5개의 결정면([330], [150], [202], [350], [402])의 피크 높이의 합을 비교하였다[12]. 또한 담지된 금속산화물의 평균 입자크기에서 CuO는 [111]면, Cr_2O_3 는 [104] 면의 피크의 반가폭을 이용하여 Scherrer식으로 구하였다. 분석에 사용한 기기는 Rigaku사의 X-ray Diffractometer(Geigerflux M-3A)이었다.

2-3. CH_4 산화반응

60-80 mesh 크기의 시료를 소형 고정층 연속 반응기인 석영관($\phi=9\text{ mm}$)에 넣고 상압에서 반응시켰다. 반응물의 조성은 90 vol%의 He에 나머지 10 vol%는 O_2/CH_4 의 비를 2로 하여 총유량 30 ml/min을 질량 유량 조절기로 조정 유지시켰다. 반응 생성물은 cold trap을

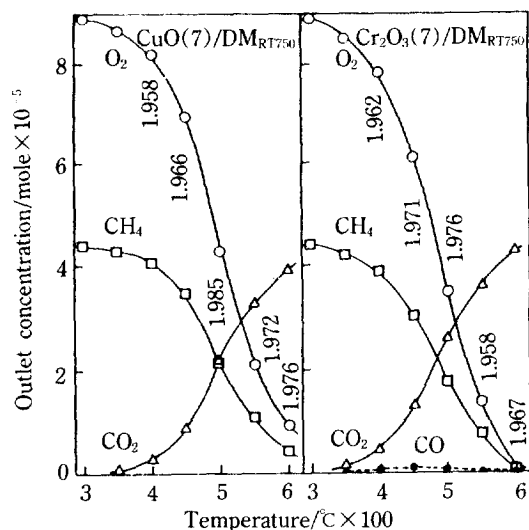


Fig. 2. Outlet concentration of reactants and products as a function of temperature on CuO(7)/DM_{RT750} and Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}.

사용하여 H₂O를 제외한 CH₄, O₂, CO₂ 및 CO를 Carbo-sphere 컬럼물질을 사용하여 GC(Shimadzu, GC-4C PTF)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산소/메탄 몰비의 영향

Fig. 2는 CuO(7)/DM_{RT750}과 Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}상에서 메탄 산화반응과 미연소 반응시 예상되는 일산화탄소 등 생성여부를 알아보기 위하여 O₂/CH₄의 몰비가 이론적 양론비인 2의 조건하에서 온도에 따라 메탄 및 산소와 물을 제외한 반응생성물의 출구농도를 나타낸 것이다. Key 옆의 수치는 그 온도에서 메탄의 전화량에 대한 산소의 소모량의 비(CO₂/C_{CH₄})이다. 메탄 산화반응이 일어나기 위한 이론적 양론식은 CH₄ + 2O₂ = CO₂ + 2H₂O로서, 완전산화시에는 일산화탄소는 생성되지 않으며 CO₂/C_{CH₄} = 2이다.

CuO(7)/DM_{RT750}에서는 측정온도 전구간에서 일산화탄소는 전혀 검출되지 않으며 CO₂/C_{CH₄}의 비는 거의 2를 나타낸다. 이러한 결과는 동 함량 및 환원·산화처리 온도에 관계없이 CuO/DM 및 동을 포함한 두 종의 전이금속 산화물이 담지된 시료에서 동일하였다. 그러나 Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}에서는 CO₂/C_{CH₄}의 비는 거의 2를 나타내지만 일산화탄소가 메탄의 산화가 일어나는 측정 온도 전구간에서 미량 검출되었다. 이러한 결과는 Cr₂O₃(7)/DM_{RT500}에서도 동일하였으며 NiO(7)/DM 및 Co₃O₄(7)/DM에서도 같은 결과를 나타내고 있다. 이는 이들 시료에서는 메탄의 연소가 일어날 때 일산화탄소 산화반응에 대한 산화활성이 다소 낮은 때문으로 생각된다. 그러므로 CuO/DM상에서 미연소 생성물인 일산화탄소가 전혀 검출되지 않은 이유는 동이 메탄 및 일산화탄소 모두의 산화반응에 높은 활성점으로 작용하기 때문으로 생각된다.

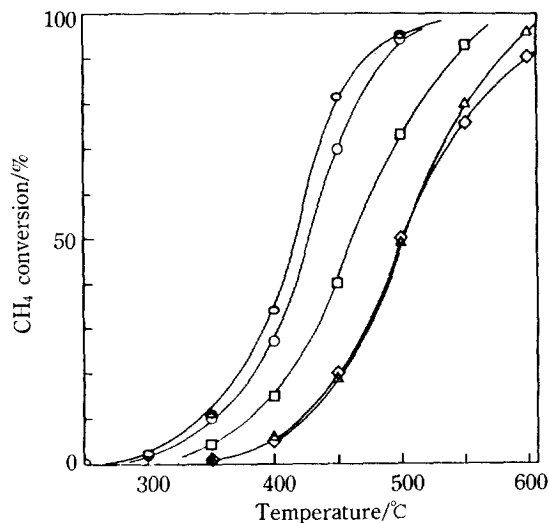


Fig. 3. Comparison of activity over several catalyst samples treated in redox cycle at 500°C.

○ : CuO(14)/DM, □ : CuO(7)/DM, △ : Cr₂O₃(7)/DM, ◇ : NiO(7)/DM, ◇ : Co₃O₄(7)/DM

3-2. 여러 담지 금속산화물의 활성비교

Fig. 3은 500°C에서 Fig. 4는 750°C에서 환원·산화처리한 CuO(7)/DM, CuO(14)/DM과 Cr₂O₃(7)/DM, NiO(7)/DM, Co₃O₄(7)/DM의 메탄 산화의 활성을 온도에 따라 나타낸 것이다. 500°C에서 환원·산화처리한 경우 메탄 산화활성은 CuO(14)/DM > CuO(7)/DM > Cr₂O₃(7)/DM > Co₃O₄(7)/DM, NiO(7)/DM의 순으로 나타났다. 활성에 있어 이러한 경향은 Rudham과 Sanders[11]가 보고한 전이금속 이온교환 제올라이트 X상에서 메탄 산화의 활성의 순서인 Cu(II) > Cr(III) > Ni(II) > Co(II)와 비슷한 경향을 나타낸다. 이러한 전이금속이 종류에 따라 서로 다른 활성을 갖는 것은 각 전이금속 이온이 가지는 고유의 산화활성 차이[13]도 있겠지만 담지시 생긴 금속이온과 환원·산화처리시 제올라이트 결정 내로 이온화로 생긴 금속이온 등이 활성점으로 됨은 물론

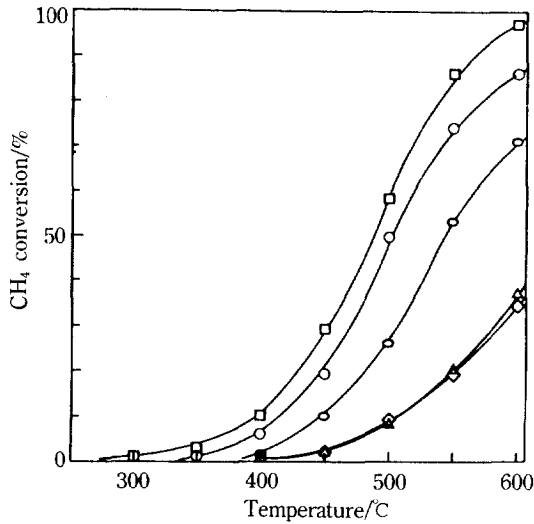


Fig. 4. Comparison of activity over several catalyst samples treated in redox cycle at 750°C.

○ : CuO(14)/DM, ○ : CuO(7)/DM, □ : Cr₂O₃(7)/DM, △ : NiO(7)/DM, ◇ : Co₃O₄(7)/DM

산화물의 분산 상태의 차이 및 산화물의 물성 등 여러 가지 원인이 복합적으로 작용한다고 생각된다. 동이 담지된 모더나이트를 수소 및 산소로 환원·산화처리를 반복하면 동은 대부분은 환원성이 다른 두 종류 이상의 CuO로 분산되고 나머지는 환원성이 좋은 동이온으로 분산되는데[14, 15] 이러한 동이온과 환원성이 좋은 CuO 등이 촉매활성에 역할을 하는 것은 분명하나 현재로는 확실한 활성점의 구분은 곤란하며 계속적인 연구가 더 요구된다.

750°C에서 환원·산화처리한 경우에는 500°C에서 환원·산화처리한 경우와 비교하여 활성이 전반적으로 낮게 나타난다. 특히 CuO/DM_{RT750}의 경우 심한 활성감소를 보이며, 메탄 산화의 활성은 Fig. 3의 결과와는 달리 Cr₂O₃(7)/DM > CuO(7)/DM > CuO(14)/DM > Co₃O₄(7)/DM, NiO(7)/DM의 순이며 동함량이 많음에도 불구하고 CuO(14)/DM_{RT750}의 활성이 CuO(7)/DM_{RT750}보다 낮게 나타난다. 이러한 결과로부터 동이 담지된 모더나이트를 750°C에서 환원·산화처리를 수행하면 동이 원인이 되어 모더나이트 결정이 부분적으로 파괴[15-17]됨으로 촉매활성이 저하된다고 생각할 수 있다.

3-3. CuO/DM에 다른 금속 산화물 첨가의 영향

Fig. 5는 동함량 7 wt%에 3종의 전이금속을 1, 3, 7 wt%의 함량으로 각각 담지시켜 500°C 및 750°C에서 환원·산화처리하여 450°C에서의 메탄 산화의 활성을

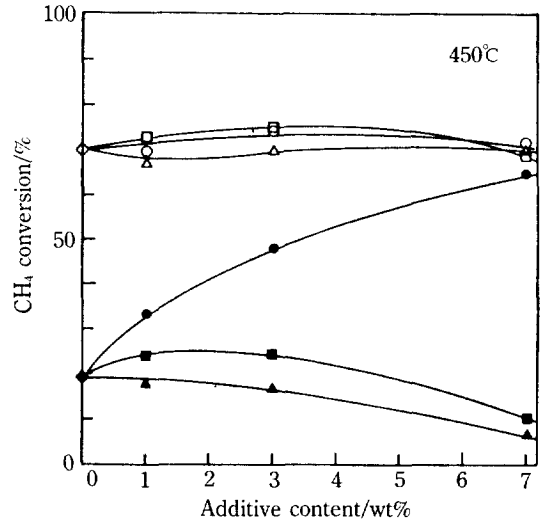


Fig. 5. CH₄ conversion at 450°C versus additive content of chromium, nickel and cobalt of the catalyst samples.

◇ : CuO(7)/DM_{RT500}
○ : CuO-Cr₂O₃(7)/DM_{RT500}
□ : CuO-NiO/DM_{RT500}
△ : CuO-Co₃O₄(7)/DM_{RT500}
◆ : CuO(7)/DM_{RT750}
● : CuO-Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}
■ : CuO-NiO/DM_{RT750}
▲ : CuO-Co₃O₄(7)/DM_{RT750}

나타낸 것이다. CuO-NiO/DM_{RT500}, CuO-Co₃O₄/DM_{RT500} 및 CuO-Cr₂O₃/DM_{RT500} 모두 니켈, 코발트 및 크롬의 첨가함량에 무관하게 활성의 크기는 동만 담지한 시료와 비교하여 차이가 없다. Fig. 3에서 Cr₂O₃(7)/DM_{RT500}의 경우 메탄 산화의 활성이 비교적 높음에도 불구하고 CuO(7)-Cr₂O₃(7)/DM_{RT500}의 활성이 CuO(7)/DM_{RT500}과 거의 같게 나타난다. 이는 동을 포함한 두 종의 전이금속 산화물이 담지된 모더나이트상에서 메탄 산화 활성에는 동외의 금속 산화물에 의한 활성의 상승 효과는 거의 나타나지 않는 것으로 생각된다. 또한 CuO-NiO/DM_{RT750}, CuO-Co₃O₄/DM_{RT750}에서는 니켈 또는 코발트 첨가함량에 따라 활성은 거의 일정하다가 첨가함량이 3 wt% 이상에서는 낮아져 CuO(7)-NiO(7)/DM_{RT750}, CuO(7)-Co₃O₄(7)/DM_{RT750}에서는 활성감소를 나타낸다. 그러나 CuO-Cr₂O₃/DM_{RT750}의 경우는 크롬 함량의 증가에 따라 메탄의 산화활성이 점점 향상되어 크롬함량이 동함량과 같은 수준 즉 CuO(7)-Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}에서는 CuO(7)-Cr₂O₃(7)/DM_{RT500}의 활성과 비슷한 수준까지 크게 개선된다.

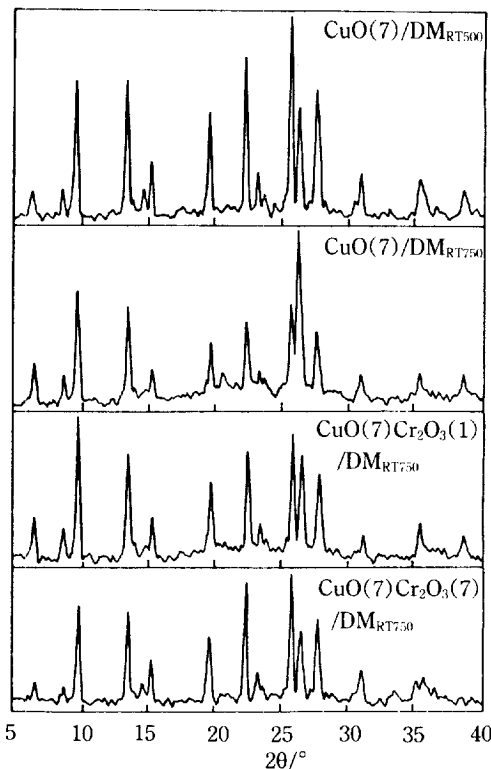


Fig. 6. XRD powder patterns of CuO(7)/DM and CuO-Cr₂O₃/DM.

3-4. 크롬함량의 영향

CuO-Cr₂O₃/DM_{RT750}에서 크롬첨가로 인한 활성의 유지를 알아보기 위하여 크롬 첨가함량에 따른 모더나이트의 결정구조의 변화를 측정하였다. Fig. 6은 Fig. 5에 대한 CuO(7)/DM_{RT750}, CuO(7)-Cr₂O₃(1)/DM_{RT750}, CuO(7)-Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}의 X선 회절도를 Cu(7)/DM_{RT500}과 비교하여 나타낸 것이다. 크롬이 첨가되지 않은 CuO(7)/DM_{RT750}은 CuO(7)/DM_{RT500}과 비교하여 26.4°(2θ)의 [350]면 피크를 제외한 모든 결정피크의 크기의 감소가 나타나는데 이는 750°C에서 환원·산화처리한 CuO(7)/DM에서 모더나이트 결정성의 저하 및 변화가 일어났음을 알 수 있다. 그러나 크롬이 첨가된 CuO(7)-Cr₂O₃(1)/DM_{RT750}에서는 결정성의 저하가 상당히 개선되었고, 크롬함량이 동함량과 같은 CuO(7)-Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}에서는 구조적인 변형 및 결정도의 감소가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 크롬이 동과 함께 담지되면 750°C에서 환원·산화처리시 담지된 동에 의한 모더나이트의 결정구조의 변형을 크롬이온이 방지하여 줌으로서 크롬함량에 따라 모더나이트의 구조 안정성이 향

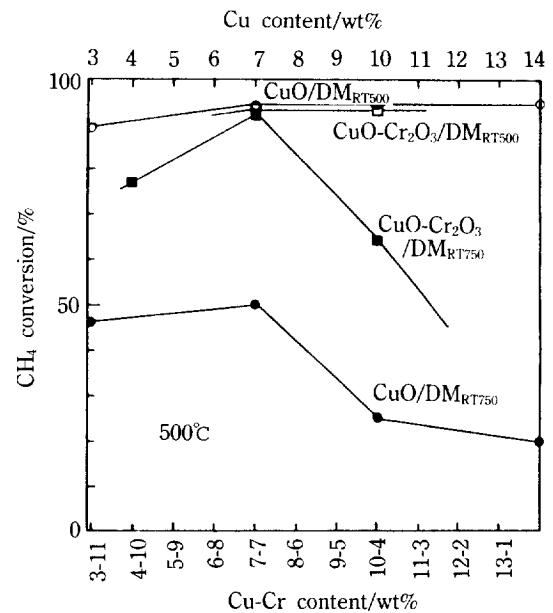


Fig. 7. CH₄ conversion at 500°C versus content of Cu and Cr of CuO/DM and CuO-Cr₂O₃/DM.

상됨을 의미한다. 제올라이트 Y에 크롬이 이온교환되면 그로 인한 구조안정성에 기여한다는 연구결과[18, 19]가 있다. 왜냐하면 크롬이온은 환원이 매우 힘들어 상당량 이온이 결정내부에 존재하기 때문이다. 따라서 여기서 크롬이 안정성을 주는 것은 촉매의 제조 및 처리시 모더나이트에 일부 이온교환으로 침투된 크롬이온이 모더나이트 결정의 안정성을 높이며 크롬의 첨가량에 따라 크롬이온의 양도 증가하기 때문에 동으로 인한 모더나이트 결정구조의 변화를 방지한다고 볼 수 있다. 이러한 효과는 실제 크롬이온으로 교환된 CrM에서 TPR연구결과[17] 크롬이온의 환원이 매우 힘들 것을 확인할 수가 있었다.

그런데 Moroz와 Bulusheva 등[20]에 의하면 동과 크롬이 혼합 또는 담지된 촉매는 전처리조건에 따라 동과 크롬의 복합 산화물인 CuCr₂O₄의 형성을 high-temperature X-ray chamber를 사용하여 확인하였다. 그러나 본 연구의 환원·산화처리한 CuO(7)-Cr₂O₃(7)/DM에서는 CuCr₂O₄를 XRD로는 확인하지 못했다. 본 연구에 사용된 시료의 경우는 동과 크롬의 양이 적고 동과 크롬이 모더나이트상에 잘 분산되어 있기 때문에 CuCr₂O₄ 등의 생성이 힘들고 생성된다 하더라도 매우 미량 존재할 것으로 추측되며 이에 대하여서는 계속적인 분석 및 고찰이 요구된다. 그러므로 Fig. 5의 CuO-Cr₂O₃

Table 1. Average particle size of CuO and Cr₂O₃ and crystallinity of mordenite of CuO/DM, CuO-Cr₂O₃/DM and Cr₂O₃/DM treated in 1 redox cycle at 750°C

Content/wt%		Particle size/nm		Crystallinity /%
Cu	Cr	CuO[111]	Cr ₂ O ₃ [104]	
3	—	—	—	>90 (>95) ^a
7	—	25 (20) ^a	—	90> (>95) ^a
10	—	27 (20) ^a	—	80> (>95) ^a
14	—	32 (21) ^a	—	80> (>90) ^a
—	7	—	25	>95
—	10	—	29	>95
4	10	—	27	>90 (>95) ^a
7	7	20	21	>95 (>95) ^a
10	4	23	—	90> (>95) ^a

^a: treated in 1 redox cycle at 500°C

/DM_{RT750}에서 크롬함량의 증가에 따른 메탄 산화활성의 증가는 크롬의 담지함량이 증가에 따라 모더나이트의 크롬이온에 의한 결정구조의 변형이 완화된 후 동이 갖는 활성이 유지된다고 설명할 수가 있다.

Fig. 7은 500°C 및 750°C에서 환원·산화처리한 것에 대하여 총담지량 14 wt% 중 동과 크롬의 함량이 각각 4-10, 7-7, 10-4 wt%인 CuO-Cr₂O₃/DM의 500°C에서의 메탄 산화의 활성을 동함량이 3, 7, 10, 14 wt%인 CuO/DM과 비교하여 나타낸 것이다. 500°C에서 환원·산화처리한 시료에서는 CuO/DM과 CuO-Cr₂O₃/DM 모두 담지함량에 관계없이 거의 같은 활성을 나타낸다. 그러나 750°C에서 환원·산화처리한 시료의 경우 CuO/DM_{RT750}의 활성은 500°C에 비하여 매우 낮아지며 동함량에 따라 활성이 크게 떨어지고 있다. 그러나 CuO-Cr₂O₃/DM의 활성은 높게 유지하며 7-7>4-10>10-4의 순으로 나타난다.

Table 1은 Fig. 7의 시료 및 Cr₂O₃/DM_{RT750}에서 모더나이트 결정도 및 담지된 산화물의 평균 입자크기를 나타낸 것이다. CuO/DM의 경우, CuO/DM_{RT500}은 동함량에 관계없이 대부분 95% 이상의 결정도를 유지하며 CuO입자의 크기도 거의 같다. 그러나 CuO/DM_{RT750}에서는 동함량의 증가에 따라 결정도가 감소하고 산화동의

입자크기도 커지고 있다. 이는 CuO/DM에서 환원·산화처리 온도 및 동함량이 모더나이트의 구조 변형에 직접적인 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 Cr₂O₃/DM_{RT750}의 경우 크롬함량에 따라 입자크기는 증가하지만 모더나이트의 결정도는 95% 이상으로 크롬만이 담지된 경우에는 모더나이트의 결정구조에 큰 변화가 없다.

그러므로 Fig. 7에서 CuO/DM_{RT750}이 CuO/DM_{RT500}보다 활성이 크게 떨어지는 것은 이들 시료에서 모더나이트 결정도의 감소로 동이 분산이 저하하고 이로 인한 활성점의 감소가 일어나기 때문으로 설명할 수 있다. 그리고 CuO(3)/DM_{RT750}의 활성감소 폭이 가장 적은 것은 동함량이 적어 앞서 언급한 바와 같이 동의 산화 환원시 구조의 변화가 소폭 일으키는 것이 원인으로 생각된다. 따라서 CuO/DM_{RT750}에서 메탄 산화의 활성 감소는 모더나이트 결정도의 저하로 인한 CuO의 입자 크기의 증가뿐 아니라, 앞서 언급했던 산화활성을 가지고 있다고 생각되는 동이온의 감소에도 관련이 있다고 생각된다. 그러나 CuO-Cr₂O₃/DM의 경우는 750°C에서도 결정도의 변화가 없다. 일반적으로 CuO-Cr₂O₃/DM_{RT750}에서는 담지량이 증가하면 동이 입자크기는 커지는 경향을 보이지만 CuO/DM_{RT750} 및 Cr₂O₃/DM_{RT750}에서의 입자 보다는 매우 작다.

이러한 결과는 크롬이 상당량 이온상태로 모더나이트구조의 안정성을 향상시킬 뿐 아니라 동이 분산에도 도움을 주고 분산상태가 좋으면 동결정과 모더나이트 결정사이에 접촉면적이 커져서 산화처리시 동이온의 생성도 커지기 때문이다. 그런데 CuO-Cr₂O₃/DM_{RT750}의 결정도는 동과 크롬의 함량(wt%)이 7-7>4-10>10-4의 순으로 나타나고 있다. CuO(4)-Cr₂O₃(10)/DM_{RT750}의 경우 활성이 낮은 이유는 동함량이 비슷한 CuO(3)/DM_{RT750}의 결정도가 90% 이상이므로, 크롬의 영향이기 보다는 동함량이 적기 때문으로 생각된다. 그러나 CuO(7)-Cr₂O₃(7)/DM_{RT750}은 95% 이상의 결정도를 나타내며 CuO(10)-Cr₂O₃(4)/DM_{RT750}의 결정도는 90% 이하를 보이는 것은 CuO-Cr₂O₃/DM_{RT750}에서 동과 크롬의 함량비가 매우 중요하며 최적비가 존재하는 것으로 생각된다. 그런데 CuO(4)-Cr₂O₃(10)/DM_{RT750}의 결정도가 CuO(3)/DM_{RT750}의 결정도와 차이가 없음에도 불구하고 활성에 있어서는 큰 차이를 보이고 있다. 이도 CuO(4)-Cr₂O₃(10)/DM_{RT750}이 CuO(3)/DM_{RT750}보다 동과 크롬의 함량이 많기 때문으로 볼 수 있지만 이와 아울러 크롬의 첨가에 따른 동이 분산의 향상으로 추측된다.

4. 결 론

동, 크롬, 니켈, 코발트 등의 한 종의 전이금속 및 동을 포함한 두 종의 전이금속을 알미늄 추출 모더니이트에 담지시켜 수소 및 산소로 환원·산화처리한 다음 메탄 산화반응을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 한 종의 전이금속이 담지된 시료에서는 500℃에서 환원·산화처리한 경우 모더니이트상에서 20 내지 30 nm 정도로 분산되었으며 산화동이 담지된 것이 가장 큰 활성을 나타내었다. 750℃에서 환원·산화처리한 것은 모든 시료에서 500℃에 비하여 활성의 감소가 일어났으며 이는 모더니이트의 결정구조가 산화 환원시동에 의하여 부분적으로 파괴되어 동이온의 감소 및 그의 산화물의 분산이 저하하기 때문으로 설명된다.

동을 포함하여 두 종의 전이금속이 담지된 시료에서는 500℃에서 환원·산화처리한 경우에는 활성은 거의 비슷하였다. 그러나 750℃에서 환원·산화처리하면 CuO-Cr₂O₃/DM만이 크롬이온에 의하여 모더니이트의 결정성의 저하가 방지되고 높은 메탄 산화활성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구(과제번호: KOSEF 860406)에 의하여 수행된 것입니다.

REFERENCES

- Mannion, W. A., Cohn, J. G., Thompson, C. E. and Mooney, J. J.: "Catalysts for the Control of Automotive Pollutants", p. 1(1975).
- Dwyer, F. G.: "Catalysis for Control of Automotive Emission", *Catalysis Review*, **6**, 261(1972).
- Cullis, C. F. and Willatt, B. M.: *J. Catal.*, **83**, 267 (1983).
- Kato, A., Yamashita, H. and Matsuda, S.: "Successful Design of Catalyst", by Inui, T., Elsevier Science Pub., Amsterdam(1988).
- Lovishgedus, L., Summers, J. C., Schlatter, J. C. and Baron, K.: *J. of Catal.*, **56**, 321(1979).
- Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K. and Seiyama, T.: *Applied Catalysis*, **26**, 265(1986).
- Innes, W. B.: US Patent No. 3,438, 721, April 15 (1969).
- Brrigs, W. S., Stover, W. A. and Handerson, D. S.: US Patent No. 3, 288, 558, November 29, (1966).
- Fletcher, P., Lower, P. R. and Townsent, R. P.: *Spec. Publ. Chem. Soc.*, **33**, 353(1980).
- Takahashi, N., Saito, M., Nagumo, M. and Mijin, A.: *Zeolites*, **6**, 420(1986).
- Rutham, R. and Sanders, M. K.: *J. of Catal.*, **27**, 287 (1972).
- Richard, W. O. and Rollmann L. D.: *Inorg. Chem.*, **16**, 651(1977).
- Hurst, N. W., Gentry, S. J. and Jones, A.: *Catalysis Review*, **24**, 233(1982).
- Choi, K. Y.: Ph. D. Thesis, Hanyang Univ., Seoul, Korea(1989).
- Lee, C. Y., Choi, K. Y. and Ha, B. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**(1), 7(1988).
- Miro, E. E., Lombardo, E. A. and Petunchi, J.: *J. Catal.*, **104**, 176(1987).
- Lee, C. Y. and Ha, B. H.: in preparation(1988).
- Tvaruskova, Z. and Bozacek, V.: *Collection Czech. Chem. Comm.*, **45**, 2479(1980).
- Goupil, J. M., Hemiduy, J. F. and Cornet, D.: *Zeolites*, **2**, 47(1982).
- Moroz, E. M., Bulusheva, V. S., Ushakov, U. A., Tsybulya, S. V. and Levitskii: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 185(1987).