

## 전이 금속 산화물이 담지된 La/Al 복합산화물 촉매상에서의 메탄 연소반응

서정권 · 하백현 · 고재천\* · 이정민\*

한양대학교 공과대학 화학공학과

\*한국화학연구소 화학공학연구실

(1993년 3월 20일 접수, 1993년 7월 12일 채택)

## Methane Combustion on Transition Metal Oxide Impregnated La/Al Oxide Catalysts

Jeong Kwon Suh, Baik Hyon Ha, Jae Cheon Koh\* and Jung Min Lee\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

\*Chemical Engineering Lab., KRICT

(Received 20 March 1993; accepted 12 July 1993)

### 요 약

La/Al 복합산화물( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3=19$ )에 한종의 전이금속을 담지시킨 후 대기중에서 소성처리하여 연소촉매를 제조하고 메탄 연소반응을 실시하였다. X선 회절 분석결과 La/Al 복합산화물은  $1200^\circ\text{C}$  이상에서 무정형으로부터 La- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이가 일어났다. 구리가 담지된 경우에는 결정성장이 촉진되는 반면에 크롬이 담지된 경우에는 결정성장이 억제되었다. 소성온도의 증가에 따라 촉매 표면에서의 구리의 조성은 점차 감소하여 고용체(solid solution)가 형성되는 것으로 보이며, 크롬은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 상태로 대부분 표면에 존재하는 것으로 나타났다. 메탄 연소반응에 대한 촉매활성은  $1200^\circ\text{C}$  에서 소성처리한 시료에서는 구리, 크롬>철>망간>코발트>니켈이 담지된 순으로 활성을 나타내었다. 구리가 담지된 La/Al 복합산화물은 소성온도의 증가에 따라 활성이 감소하였으나 크롬이 담지된 경우에는  $1400^\circ\text{C}$  까지 촉매활성이 거의 일정하게 유지되었다.

**Abstract**—Combustion catalysts were prepared by the impregnation of transition metal oxide on La/Al oxide( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3=19$ ), and then calcined in air. Methane combustion was carried out using these catalysts. X-ray diffraction analysis indicates that La/Al oxide was crystallized from amorphous form into La- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase above  $1200^\circ\text{C}$ . Crystallization was accelerated by the addition of copper on La/Al oxide, but it was retarded by the addition of chromium on La/Al oxide. The copper content of the surface of CuO-La/Al oxide decreased as the calcination temperature increased. This result indicates the formation of solid solution. In case of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -La/Al oxide,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mainly existed on the catalyst surface. The activities of catalysts calcined at  $1200^\circ\text{C}$  appeared as the following order; CuO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{MnO}>\text{CoO}>\text{NiO}$ . The catalytic activity of CuO-La/Al oxide decreased as the calcination temperature increased. However the catalytic activity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -La/Al oxide was still maintained after calcination at  $1400^\circ\text{C}$ .

## 1. 서 론

촉매를 이용한 연소반응(catalytic combustion)은 유출되는 배기가스의 오염 성분을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 에너지 효율도 제고시킬 수 있는 잇점을 가지고 있다[1, 2]. 현재 자동차 배기가스 정화, 냄새성분 제거, 불꽃없는 가열기 등과 같이 1000°C 이하에서 작용하는 촉매 연소 시스템이 개발되어 실용화되고 있다[3, 4].

최근에는 가스 터빈, 보일러, 제트 엔진 등과 같이 고온에서 연소 반응이 이루어지는 시스템에서 대기오염물질중의 하나인 질소 산화물( $\text{NO}_x$ )의 생성을 억제하기 위한 목적으로 촉매 연소반응 연구가 활발히 진행되고 있다[5, 6]. 고온 연소 시스템에 적용되는 촉매는 열적 안정성이 매우 중요한 물성으로 간주된다. 지금까지 개발된 연소 촉매는 대개 1000°C 이상의 고온에서 산화-환원이 반복되면 활성 성분(주로 Pt, Pd)과 지지체(주로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )의 소결에 의해 촉매 활성이 저하되기 때문에 고온 연소 시스템에 적용하기 어려운 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 알루미늄이나 희토류나 알칼리토 금속 산화물을 첨가하여 열적 안정성을 개선하였다는 보고도 있으며[7, 8], perovskite형 산화물의 경우 구조내에 격자산소결함으로 인한 산화-환원 특성을 갖고 있어 연소 시스템에 적용될 수 있는 새로운 촉매로서 연구대상이 되고 있다[9, 10]. 또한 고온에서 열적으로 안정하고 우수한 기계적 강도를 갖는 silicon carbide나 silicon nitride 등 세라믹 물질도 지지체로서의 가능성이 조사되고 있다[11].

본 연구에서는 알루미늄이나 lanthanum oxide를 첨가하여 지지체의 열적 안정성을 개선하고자 하였으며, 활성 성분으로 전이금속산화물을 담지시켜 연소촉매를 제조하였다. 촉매의 구조 및 열적 특성은 X-선 회절 및 BET 비표면적을 측정하여 평가하였으며, 메탄 연소 반응에 대한 촉매활성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조 및 특성 분석

La/Al 복합산화물은  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 원하는 당량비(95:5)에 해당하도록 80°C 수용액에서 용해시킨 후 교반하면서 암모늄하이드록사이드 수용액을 첨가하여 수산화물로 공침시켜 제조하였다. 침전 후 여과액을 분석한 결과 실험오차내에서 100% 침전이 완료되는 것을 확인하였다. 침전물을 여과하여 회수하고 증류수로 pH 7 정도될 때까지 충분히 수세하였으며, 120°C 건조기에서 24시간 건조시킨 후 유발에서 분쇄하여 45-60 mesh 크기로 조절하고 700°C 대기중에서 2시간 소성처리하였다.

그리고 전이금속 성분의 담지는 각각 1N 농도로 조제된  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 앞서 제조한 La/Al 복합산화물에 별도의 언급이 없는 한 산화물 기준 무게비로 10%가 되게 첨가하였다. 다음에 40°C 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후 대기중에서 10°C/min의 승온속도로 1000°C-1500°C 까지 가열하고 2시간 유지시켜 전이금속산화물이 담지된 복합산화물 촉매를 제조하였다.

제조된 촉매의 결정구조는 XRD(Rigaku, D-MAX-3B)를 사용하여 분석하였으며 담지된 금속산화물의 표면 조성은 ESCA(V.G. Scientific, MK-2)를 사용하여 고진공상태에서 분석하였다. 미세구조는 주사식 전자현미경(Jeol, JSM-840A)을 사용하여 측정하였다. BET 질소흡착 측정은 기체흡착 장치(Quantachrome, Autosorb 1)를 사용하여 시료를 300°C에서 5시간 진공건조시킨 후 액체질소 온도(77 K)에서 수행하였다. 촉매의 표면적은 질소흡착 등온선으로부터 구했으며 세공크기 분포는 등온선의 탈착곡선으로부터 계산되었다. TPD분석은 시료를 1000°C의 산소 분위기(20 ml/min)에서 1시간 처리하고 다시 상온까지 냉각시킨 후 20 ml/min의 He기류 하에서 10°C/min의 일정한 승온속도로 1000°C까지 승온하면서 탈착된 산소를 TCD cell로 분석하였다.

### 2-2. $\text{CH}_4$ 연소 반응 실험

촉매 활성은 상압에서 고정층 반응기를 사용하여 측정하였으며, 반응기는 외경이 13 mm인 석영관을 사용하였다. 반응기 내부에 기체 공급층(알루미나 beads)과 촉매층에 각각 위치한 열전대에 의하여 기체의 온도와 반응온도를 측정하였다. 온도는 PID온도 조절기에 의하여  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내에서 조절되었다. 반응가스는  $\text{CH}_4$ (1 vol%)와 공기(99 vol%)의 기체 혼합물(한국표준연구소 제조)을 질량유량조절장치를 사용하여 30 ml/min의 일정한 유속으로 반응기에 공급하였다.

유출되는 배기가스는 냉각트랩을 사용하여 수분을 제거한 후 on-line으로 가스크로마토그래피(Hewlett Packard, 5890 Series II)를 이용하여 분석하였으며 칼럼은 carboxisieve S-II packing을 사용하였다. 이상의 실험장치를 Fig. 1에 나타내었으며, 촉매의 활성은  $\text{CH}_4$  전환율이 90%에 해당하는 온도(여기서는  $T_{90\%}$  표시)로 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매 합성

1200°C에서 소성한 여러 가지 전이금속 담지 La/Al 복합산화물 및 알루미늄 촉매의 메탄 연소반응에 대한

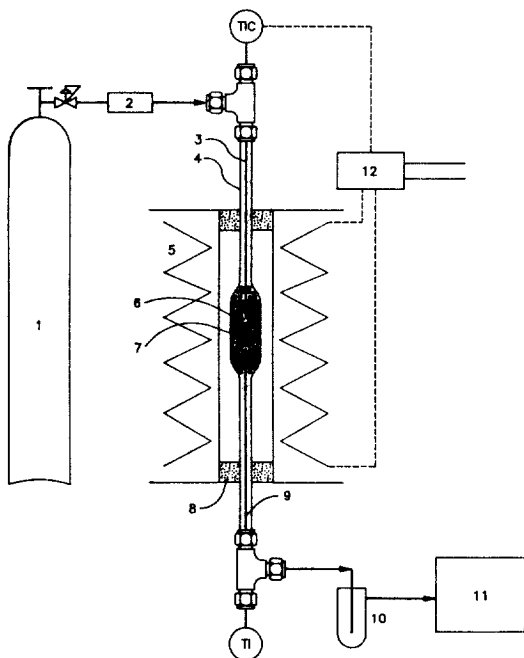


Fig. 1. Schematic diagram of catalytic combustion apparatus.

- |                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| 1. Methane-air mixed gas | 7. Catalyst bed   |
| 2. Mass flow controller  | 8. Cowl           |
| 3. Thermocouple 1        | 9. Thermocouple 2 |
| 4. Quartz reactor        | 10. Cold trap     |
| 5. Heating furnace       | 11. GC            |
| 6. Alumina beads         | 12. Control panel |

Table 1. Catalytic activities for methane combustion

Additives	T <sub>90%</sub> (°C) <sup>a</sup>	
	La/Al oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CoO	693	715
CuO	549	678
NiO	697	719
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	543	580
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	591	670
MnO	663	695
—	748	753

<sup>a</sup>Temperature at which conversion level is 90%

활성(T<sub>90%</sub>)을 Table 1에 나타내었다. La/Al 복합산화물이나 알루미늄 지지체(support)만의 활성은 낮은 것으로 보아 lanthanum 성분이 활성 성분으로 작용하는 것은 아니며, 촉매 활성을 높이기 위해서는 특정한 활성 성분의 첨가가 필요하다는 것을 알 수 있다. 두 가지 지지체 모두 CuO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지시킨 경우에 활성이 가장 높았으며 다음은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>MnO>CoO>NiO의 순이었다. 활

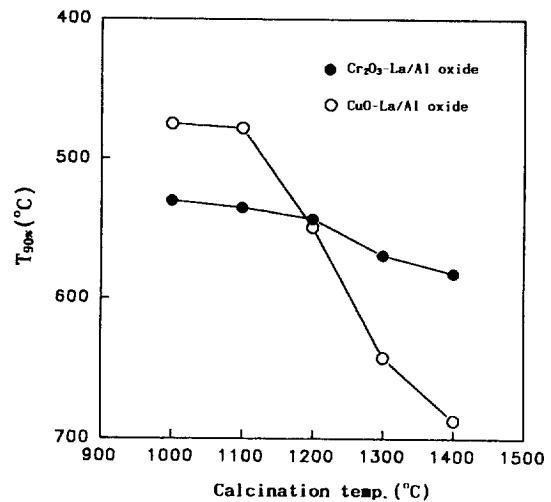


Fig. 2. Comparison of activity over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La/Al oxide and CuO-La/Al oxide treated at various calcination temperatures.

성에 있어서 이러한 경향은 전이금속담지 zeolite촉매상에서 메탄산화반응의 경우와 비슷하다[12]. 이와 같이 전이금속의 종류에 따라 서로 다른 활성을 갖는 것은 전이금속이온이 가지는 고유의 산화 활성차이도 있겠지만 담지시킨 금속산화물의 분산상태 및 산화물의 물성 등 여러 가지 원인이 복합적으로 작용한다고 생각된다. 담지된 전이금속 성분이 동일한 경우에 La/Al 복합산화물 촉매가 알루미늄 촉매에 비하여 활성이 높게 나타났는데 이는 lanthanum oxide와 알루미늄이 소성과정에서 높은 비표면적을 유지하는 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계통의 복합산화물을 형성함으로써 그만큼 활성 성분과의 소결(sintering)이 억제되기 때문으로 여겨진다.

구리와 크롬이 각각 담지된 La/Al 복합산화물 촉매를 여러 소성온도에서 처리한 경우 메탄 연소반응에 대한 활성을 Fig. 2에 나타내었다. 구리가 담지된 La/Al 복합산화물 촉매는 1100°C 이하에서 소성하였을 경우 크롬이 담지된 La/Al 복합산화물 촉매보다 높은 활성을 보였지만 1200°C 이상에서 소성한 경우는 활성이 급격히 감소하였다. 반면에 크롬이 담지된 La/Al 복합산화물 촉매는 1000°C 에서부터 1400°C 까지 소성하였을 경우에도 촉매 활성이 거의 일정하게 유지되는 것으로 보아 고온연소 촉매로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

크롬을 여러 비율로 La/Al 복합산화물에 담지시켜 1200°C 에서 소성처리한 촉매의 메탄 연소반응에 대한 활성을 Fig. 3에 나타내었다. 크롬의 함량이 10 wt%(산화물 기준)정도에서 메탄 연소반응에 대한 활성이 최대치를 나타냈으며 그 이상의 크롬을 함유하는 경우는 점차

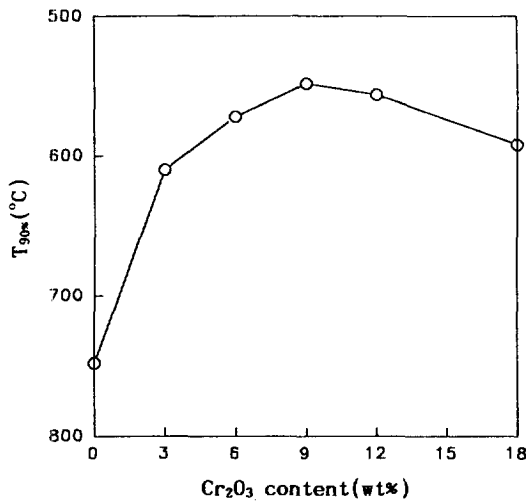


Fig. 3. Catalytic activity versus content of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on La/Al oxide.

활성이 감소하였다. 이는 크롬 성분이 촉매의 활성점으로 작용하는 것을 나타내며, 어느 정도까지는 촉매표면에 미세한 입자 상태로 분산되어 있으나, 크롬 함량이 높게 되면 일부의 크롬 성분이 그대로 bulk 상태로 존재하여 촉매의 단위 표면적이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

### 3-2. 결정 구조 및 표면 조성

La/Al 복합산화물을 여러 소성조건에서 처리한 후 얻은 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 1000°C에서 2시간 처리하였을 경우는 약한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 특성 피크를 포함하는 거의 무정형의 형태를 보이고 있다. 1200°C에서 2시간 처리하였을 경우 hexagonal 형태의 aluminum lanthanum oxide (La<sub>2</sub>Al<sub>24.4</sub>O<sub>39.6</sub>)와  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성 피크가 나타났으며 cubic perovskite 구조를 갖는 lanthanum aluminate (LaAlO<sub>3</sub>)도 일부 존재함을 알 수 있다. 1400°C에서 2시간 처리한 경우 La<sub>2</sub>Al<sub>24.4</sub>O<sub>39.6</sub>, lanthanum aluminum oxide (LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>) 및  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성 피크가 우세하게 나타났으며 LaAlO<sub>3</sub>의 특성 피크는 거의 소실되었다. 따라서 LaAlO<sub>3</sub>는 La/Al 복합산화물 생성과정에서 중간 단계의 물질임을 알 수 있으며 이는 Ropp 등의 연구결과와 일치하고 있다[13]. LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>와 La<sub>2</sub>Al<sub>24.4</sub>O<sub>39.6</sub>은 모두  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 구조를 갖는 복합산화물로서 거의 비슷한 물성을 나타내며 그 생성기전은 출발물질의 조성에 관계되는 것으로 알려져 있는데[14] 본 연구결과 소성온도에도 기인하는 것으로 생각된다.

La/Al 복합산화물에 활성 성분인 구리와 크롬을 담지시켜 소성처리한 후 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 구리를 담지시킨 경우에 1000°C에서도 결정화가

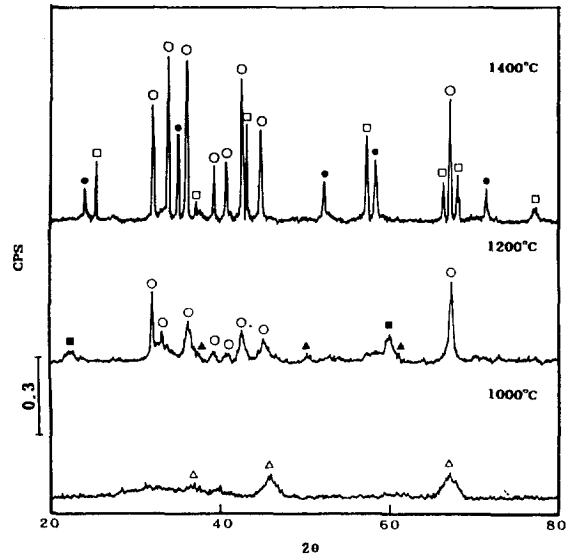


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of La/Al oxide treated at various calcination temperatures.

○: La<sub>2</sub>A<sub>24</sub>O<sub>39.6</sub>, ●: LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>, ■: LaAlO<sub>3</sub>  
□:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲:  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, △:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

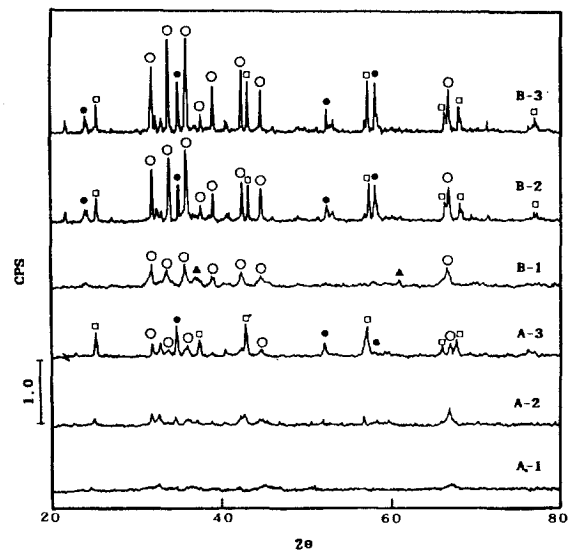


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La/Al oxide and CuO-La/Al oxide treated at various calcination temperatures.

○: La<sub>2</sub>A<sub>24</sub>O<sub>39.6</sub>, ●: LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>, □:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲:  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A-1: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La/Al oxide at 1000°C for 2hr  
A-2: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La/Al oxide at 1200°C for 2hr  
A-3: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La/Al oxide at 1400°C for 2hr  
B-1: CuO-La/Al oxide at 1000°C for 2hr  
B-2: CuO-La/Al oxide at 1200°C for 2hr  
B-3: CuO-La/Al oxide at 1400°C for 2hr



Fig. 6. XPS spectra of Cr supported on La/Al oxide.

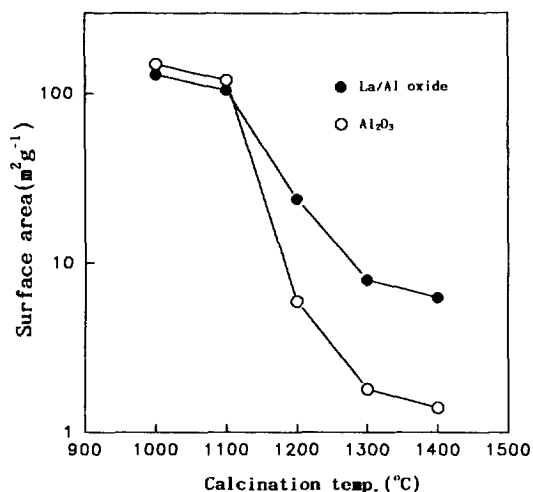
Table 2. Surface concentration of additives on La/Al oxide after calcination

Calcination temp.(°C)	Additive content(wt%)	
	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1000	12.4	12.2
1200	11.7	12.2
1400	9.2	12.1

어느정도 진행되어  $\text{La}_2\text{Al}_{24.4}\text{O}_{39.6}$ 와  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크를 확인할 수 있었다. 1200°C에서는  $\text{La}_2\text{Al}_{24.4}\text{O}_{39.6}$ ,  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  및  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크가 강하게 나타나는 반면 CuO의 특성 피크가 거의 나타나지 않는 것으로 보아 구리 성분이 결정화 과정에서 La/Al 복합산화물 표면에 작은 입자 상태로 분산되거나 고용체를 형성하기 때문으로 추정된다. 크롬을 담지시킨 경우 1200°C에서도 거의 무정형 형태를 나타냈으며, 1400°C에서는  $\text{La}_2\text{Al}_{24.4}\text{O}_{39.6}$ ,  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  및  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크는 확인되었으나 구리를 담지시킨 경우보다 결정도가 훨씬 낮았다.

크롬을 담지시킨 La/Al 복합산화물을 1200°C에서 2시간 소성처리하였을 경우에 Cr 2P<sub>3/2</sub> 영역에서의 XPS 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 576.7 eV 근처에서 나타난 최대 피크는 Cr<sup>3+</sup>에 의한 것으로 대부분의 크롬이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태로 존재한다는 것을 알 수 있다. 한편 앞의 XRD 결과에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 특성 피크가 거의 나타나지 않은 점으로 미루어 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 La/Al 복합산화물 표면에 아주 미세한 입자상태로 분산되어 있음을 알 수 있으며 이로 인하여 결정화와 입자 성장을 막아주는 것으로 생각된다.

구리와 크롬이 담지된 La/Al 복합산화물을 여러 소성

Fig. 7. Comparison of surface area over La/Al oxide and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treated at various calcination temperatures.

조건에서 처리하였을 경우 표면 조성을 ESCA로부터 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. 구리를 담지시킨 La/Al 복합산화물의 표면에서의 구리의 조성은 1000°C에서 1400°C까지 소성온도가 증가함에 따라 4분의 1정도 감소하였다. 이것은 촉매 표면에 존재하는 구리 성분의 일부가 La/Al 복합산화물 결정구조에 incorporation되어 촉매 표면과 내부의 조성이 균일해지기 때문으로 추정된다. 크롬을 담지시킨 La/Al 복합산화물은 같은 소성 온도 범위에서 표면 조성이 거의 일정하게 유지되었으며, 크롬성분이 촉매 내부보다 표면에 많이 존재하는 것으로 나타났다. 이상의 표면 분석 결과로부터 La/Al 복합산화물에 활성금속성분으로서 구리나 크롬을 담지시킬 경우에 고온연소촉매용으로는 열적으로 보다 안정한 크롬이 효과적임을 알 수 있다.

### 3-3. 표면적 변화

La/Al 복합산화물과 순수한 알루미늄의 소성온도의 변화에 따른 비표면적 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 1000°C 정도에서는 두 가지 시료의 비표면적은 거의 비슷하였다. 그 이상의 온도에서는 알루미늄의 비표면적이 더욱 급격히 감소하며 1400°C에서 1-2 m²/g에 불과하였다. 이것은 알루미늄이  $\gamma$ -phase에서  $\alpha$ -phase로 전이되기 때문이다. La/Al 복합산화물의 경우 1400°C에서도 8 m²/g 정도의 비표면적이 유지되는 것을 알 수 있는데 이는 앞의 XRD 결과에서 언급한 바와 같이 총상구조를 갖는 La- $\beta$ -alumina의 생성에 기인한다고 볼 수 있다. Machida 등은 촉매연소과정에서 전환율이 낮을 경우에는 래디칼 반응이 지배적이기 때문에 촉매의 활성은 활성점의 수와

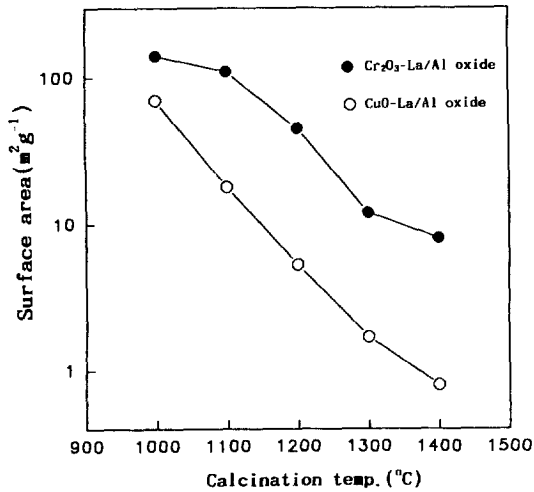


Fig. 8. Comparison of surface area over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La/Al oxide and CuO-La/Al oxide treated at various calcination temperatures.

성질에 크게 의존하지만 전환율이 높을 경우에는 물질 전달 속도가 지배적이 된다고 하였다[8]. 즉 고온 연소 과정에서 반응분자는 활성점에 도달하자마자 바로 산화되고 반응속도는 촉매 표면까지의 반응물의 확산에 의존하게 된다. 따라서 촉매의 표면적이 크면 클수록 효과적이라 할 수 있다.

구리와 크롬이 담지된 La/Al 복합산화물의 소성온도에 따른 비표면적 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 구리를 담지시킨 경우 1200°C 에서 비표면적이 5 m<sup>2</sup>/g 정도로 지지체에 비하여 급격히 감소하였으며 1400°C 에서는 1 m<sup>2</sup>/g 이하가 되었다. 이러한 결과는 첨가된 구리 성분이 La/Al 복합산화물과 고온의 소성과정에서 고용반응을 일으켜 결정성상이 촉진되고 입자와 입자까지의 소결현상이 일어나기 때문으로 추정된다. 한편 크롬을 담지시킨 경우에 소성온도가 증가함에 따라 비표면적 결과는 지지체와 비슷한 감소경향을 보였으며 1400°C 에서는 10 m<sup>2</sup>/g 정도로서 오히려 지지체보다 비표면적이 높다는 것을 알 수 있다. 이것은 앞의 XRD와 표면분석 결과에서 언급한 바와 같이 크롬 성분이 고온에서도 촉매 표면에 안정한 상태로 분산되어 있기 때문에 그만큼 촉매의 소결이 억제되는 것으로 여겨진다.

### 3-4. 미세구조 및 세공 크기 분포

La/Al 복합산화물 및 구리와 크롬을 각각 담지시킨 La/Al 복합산화물을 1400°C 에서 소성처리하였을 경우에 결정입자 형태를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. La/Al 복합산화물의 입자형태는 얇은 판상구

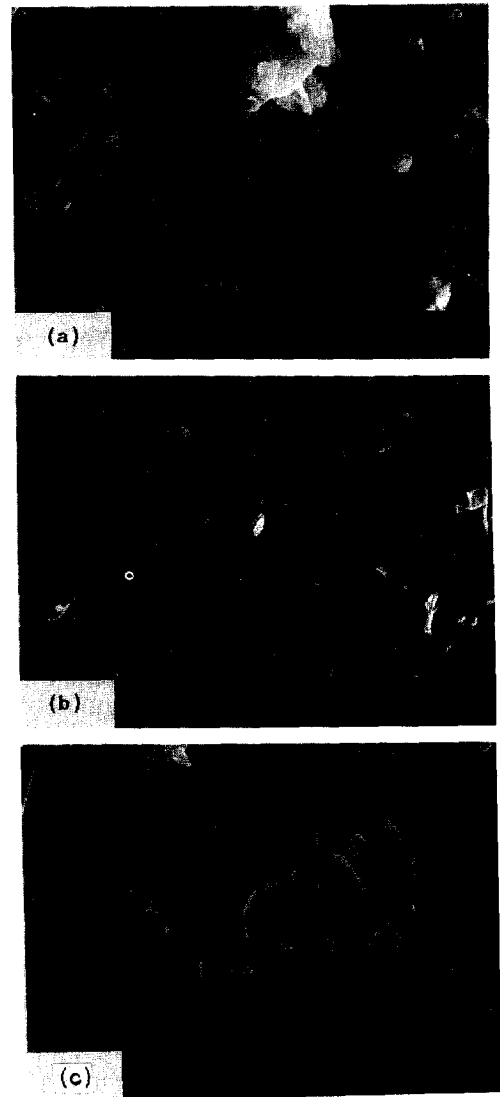


Fig. 9. SEM photographs of several samples calcined at 1400°C.

(a) La/Al oxide, (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La/Al oxide, (c) CuO-La/Al oxide

조를 하고 있으며 크롬을 담지시켰을 경우는 지지체보다 더욱 미세하고 치밀한 입자형태를 나타내었다. 구리를 담지시킨 경우는 지지체보다 훨씬 성장된 입자형태를 나타냈으며 알루미늄의 경우와 같은 등근형태의 입자도 일부 존재되어 있음을 알 수 있다.

1400°C 에서 소성처리한 La/Al 복합산화물과 크롬을 담지시킨 복합산화물 및 알루미늄에 대하여 질소 흡탈착 등온선의 탈착곡선으로부터 구한 세공 크기 분포를 Fig.

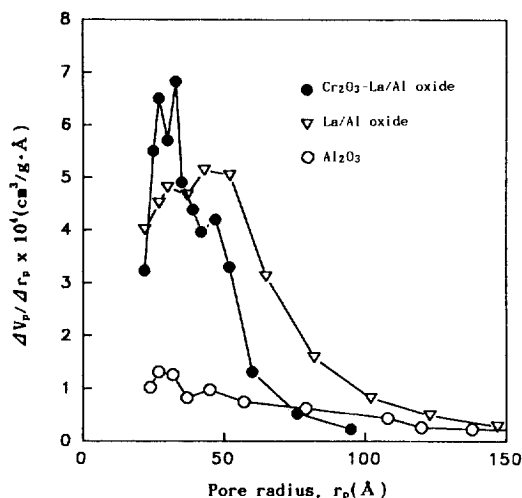


Fig. 10. Pore size distributions of several samples calcined at 1400°C.

10에 나타내었다. 각 시료의 세공구조는 Pierce가 제시한 수치적분법에 의하여 해석되었으며 다층흡착두께에 대하여 Hasley식이 적용되었다[15]. La/Al 복합산화물의 경우에 대부분이 20-100 Å범위의 넓은 세공 크기 분포를 보였으며 알루미늄의 경우는 입자내부에 세공구조가 거의 없는 것으로 보아 소결이 많이 진행되었음을 알 수 있다. 크롬을 담지시킨 La/Al 복합산화물의 경우는 20-50 Å정도로서 지지체보다 미세하고 균일한 세공 크기 분포를 보였으며 평균기공률은 0.03 cm³/g정도로서 지지체의 0.04 cm³/g보다 다소 작은 값을 나타내었다. 이것은 지지체 표면에 분산되어 있는 Cr₂O₃가 세공을 일부 막고 있기 때문으로 생각된다.

### 3-5. TPD 결과

1200°C에서 소성처리한 La/Al 복합산화물 및 구리와 크롬을 각각 담지시킨 La/Al 복합산화물의 촉매 활성을 규명하기 위하여 시료를 1000°C의 산소 분위기에서 처리한 후 TPD 분석을 수행하였다. 이와 같이 얻어진 산소 TPD 결과를 온도의 함수로서 Fig. 11에 나타내었다. La/Al 복합산화물의 경우에 측정온도범위에 걸쳐 최대 피크는 관찰할 수 없었으며 전체적인 산소탈착량도 아주 작았다. 구리를 담지시킨 La/Al 복합산화물의 경우는 920-950°C에서 한 개의 날카로운 산소탈착피크가 나타났으며, 크롬을 담지시켰을 경우는 500°C 근처와 950°C 근처에서 두 개의 완전한 산소탈착피크가 나타났다. 이와 같은 TPD 분석결과는 메탄 연소과정에서 촉매의 활성화와 연관지을 수 있는데 산소탈착량이 크면 클수록 촉매의 활성은 높은 것을 알 수 있다.

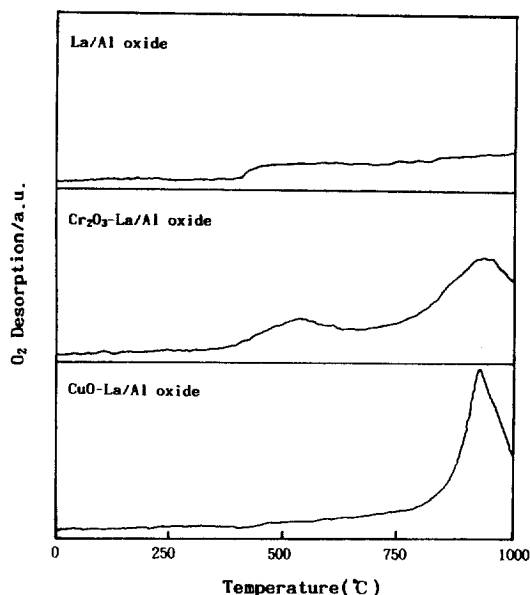


Fig. 11. TPD profiles of oxygen from several samples calcined at 1200°C.

## 4. 결 론

공침법으로 제조한 La/Al 복합산화물에 한종의 전이 금속을 담지시켜 여러 온도에서 소성처리한 다음 결정 구조와 메탄 연소반응에 대한 촉매특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. La/Al 복합산화물은 소성온도의 증가에 따라 무정형에서 층상구조를 갖는 La-β-Al₂O₃로 상전이가 일어나며, 구리가 담지된 경우에는 결정성장이 촉진되는 반면에 크롬이 담지된 경우에는 결정성장이 억제되므로서 촉매의 비표면적이 상대적으로 높았다. 구리가 담지된 La/Al 복합산화물은 소성온도의 증가에 따라 표면에서 구리의 조성이 감소하는 것으로 나타나 고용체가 형성되는 것으로 보이며, 크롬이 담지된 경우에는 표면에서 크롬성분이 안정한 Cr₂O₃상태로 존재하였다. 1200°C에서 소성처리한 경우 촉매활성은 구리와 크롬을 담지시킨 것이 가장 활성이 높았으며 다음은 철>망간>코발트>니켈의 순이었다. 구리가 담지된 La/Al 복합산화물은 소성온도의 증가에 따라 촉매활성이 급격히 감소하였으나 크롬이 담지된 경우 1400°C까지 촉매활성이 거의 일정하게 유지되었다.

## 참고문헌

1. Dwyer, F. G.: *Catalysis Review*, **6**, 261(1972).
2. Shelef, M.: *Catalysis Review*, **11**, 1(1975).

3. Trim, D. L.: *Applied Catalysis*, **7**, 249(1983).
4. Prasad, R., Kennedy, L. A. and Ruckenstein, R.: *Catalysis Review*, **26**, 1(1984).
5. Enga, B. E. and Thompson, D. T.: *Platinum Metals Review*, **23**, 134(1979).
6. Pfefferle, L. D. and Pfefferle, W. C.: *Catalysis Review*, **29**, 219(1987).
7. Matsuda, S., Kato, S., Mizumoto, M. and Yamashita, H.: "Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin, vol. 4, p. 879, Dechema Frankfurt(1984).
8. Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H.: *J. Catalysis*, **103**, 385(1987).
9. Voorhoeve, R. J. H.: "Advanced Materials in Catalysis", (Burton, J. J. and Garten, R. L. Eds.), p. 129, Academic Press, New York(1977).
10. Zhang, H. M., Shimizu, Y., Teraoka, Y., Miura, N. and Yamazoe, N.: *J. Catalysis*, **121**, 432(1990).
11. Kesselring, J. P., Krill, W. V., Chu, E. K. and Kendall, R. M.: Symp. Mew Fuels Adv. Comb. Technol., p. 433(1979).
12. Rutham, R. and Sanders, M. K.: *J. Catalysis*, **27**, 287(1972).
13. Ropp, R. C. and Carroll, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 416(1980).
14. Fritsche, E. T. and Tensmeyer, L. G.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 167 (1967).
15. Lowell, S. and Shields, J. E.: "Powder Surface Area and Porosity", Chapman and Hall, New York, p. 62(1984).