

## AMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(A=La, Sr, Ba) 및 CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>를 이용한 메탄의 촉매 연소

김성민 · 이준엽 · 조인호\* · 이대원\*\* · 이관영†

고려대학교 화공생명공학과  
136-791 서울시 성북구 안암동 5가  
\*SK에너지 기술원  
305-712 대전시 유성구 원촌동 140-1  
\*\*고려대학교 청정화학시스템연구소  
136-791 서울시 성북구 안암동 5가  
(2010년 12월 13일 접수, 2011년 1월 14일 채택)

## Catalytic Combustion of Methane over AMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(A=La, Sr, Ba) and CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Seongmin Kim, Joon Yeob Lee, In-ho Cho\*, Dae-Won Lee\*\* and Kwan-Young Lee†

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 5-ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea

\*Corporate R&D Center, SK Energy Instituted of Technology, 140-1, Wonchon-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea

\*\*Research Institute of Clean Chemical Engineering Systems, Korea University, 5-ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea

(Received 13 December 2010; accepted 14 January 2011)

### 요 약

Mn이 치환된 헥사알루미늄에이트 촉매인 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>을 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 공침법을 이용하여, 1,200 °C 5시간 소성을 통해 제조하였다. X-선 회절, 질소흡착을 통해 촉매의 결정구조와 비표면적을 분석한 결과, 결정 격자 내 거울면에 La가 존재하는 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>이 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>과 SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>보다 우수한 헥사알루미늄에이트 결정 구조를 가지는 동시에 13 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 가지고 있었다. 또한 SEM 분석을 통해 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>이 특유의 판상구조가 잘 발달함을 확인하였다. 메탄 연소 활성은 다음과 같은 차례로 증가하였고: LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> > SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> > BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>. 메탄 연소 활성은 비표면적에 의존하였다. LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>에 60 wt%의 CeO<sub>2</sub>를 첨가하고 700 °C의 저온에서 소성한 경우 700 °C의 저온에서 100% 전환율에 도달함으로써 ceria 첨가에 의한 메탄 연소 개선 효과를 확인할 수 있었으며, 이 촉매가 저온 및 중온 영역의 메탄 연소 촉매로 활용될 수 있음을 확인하였다. 그러나, 이 촉매의 경우 1,200 °C의 고온에서 5시간 소성한 후에는 ceria입자 크기의 증가로 인해 메탄의 연소 활성 개선 효과를 잃게됨으로 고온용 연소 촉매로서의 사용은 한계가 있음을 확인하였다.

**Abstract** – Mn substituted La, Sr or Ba- hexaaluminate were prepared by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> co-precipitate method and calcined at 1,200 °C for 5 h. Catalysts were characterized by X-ray diffraction and N<sub>2</sub> physisorption and scanning electron microscope (SEM). Compared to SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> and BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> in which La located at mirror plane showed better crystallinity and high surface area, 13 m<sup>2</sup>/g. LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> revealed well developed plate-like structure which is characteristic structure of hexaaluminate. The catalytic activity of methane combustion increased in the following order: LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> > SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> > BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> and was dependent on surface area of catalysts. 60 wt% CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> calcined at 700 °C showed enhanced methane activity and methane was oxidized completely at low temperature (700 °C). It was confirmed that addition of ceria seems to be effective for the low and middle temperature combustion of methane. But, after calcination at high temperature of 1,200 °C, it lost the promoting effect of ceria due to increase of ceria particle size and it had a limit to applying to the high temperature catalytic combustion.

Key words: Hexaaluminate, Methane, Catalytic Combustion, Ceria, Mirror Plane

### 1. 서 론

다양한 공정에서 열을 공급하는데 사용되는 일반 화염연소 방식은 NOx의 발생과 미연소 탄화수소 발생, 낮은 에너지 효율 등 많은 문제

점을 가지고 있다. 화염연소를 대체할 기술로 촉매 연소기술이 각광을 받아왔다. 촉매연소는 촉매를 이용해 연료의 연소 온도를 낮추고, 연료의 완전 연소를 가능하게 한다. 또한 다양한 공연비에서 우수한 연소성능을 보인다. 이러한 이유로 기존 화염연소와 비교해서 우수한 효율성을 보여주며 NOx와 CO 등과 같은 오염물의 배출을 줄여준다[1].

천연가스는 석유와 비교해 많은 매장량과 가격적 용이성, 단위 에

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kylee@korea.ac.kr

\*이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

너지당 낮은 이산화탄소 배출량 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 장점으로 인해 가정용 연료 및 가스터빈, 공장의 수소 생산 공정 등의 원료로 사용된다. 천연가스의 주성분으로 알려진 메탄은 매우 안정한 화합물로서 완전 산화가 어려우며 산화시 많은 에너지를 필요로 한다. 메탄은 기후 변화의 주범인 이산화탄소보다 오존층 파괴효과가 수십배 높기 때문에 미연소된 메탄의 대기중 방출은 기후 변화에 큰 영향을 끼칠 수 있다. 때문에 에너지 효율과 환경적 측면을 고려해 배출가스에 포함된 메탄을 효과적으로 제거하거나 효율적으로 사용하기 위한 촉매 연소 기술이 가스터빈과 수소스테이션 등에서 적용되어 왔다[2,3].

촉매연소기술에서 촉매의 역할은 매우 중요하다. 연료에 대해 우수한 반응성을 가져야 하며 또한 높은 열적 내구성을 가지고 있어야 한다. 촉매연소용 촉매는 크게 귀금속 촉매와 금속 산화물 촉매로 구분할 수 있다. Pd와 Pt로 대변되는 귀금속 촉매는 우수한 연소활성으로 각광을 받아왔다. 그러나 귀금속 촉매는 고온에서 산화-환원 반응에 의한 입자간 뭉침현상과 활성종의 증발로 인해 활성저하뿐만 아니라 높은 원자재 비용이 문제가 된다. 때문에 귀금속 촉매와 비교해, 우수한 열적 안정성을 가지면서 비용이 저렴한 금속산화물 촉매에 대한 관심이 높아지고 있다. Ceria 및 zirconia 계열 금속산화물, 페로브스카이트, 헥사알루미늄네이트 등의 물질들이 메탄 및 일산화탄소 연소의 촉매로 연구되어왔다[4-7]. 이중 헥사알루미늄네이트는 뛰어난 열적안정성으로 고온 내구성을 필요로 하는 개질 및 연소반응의 촉매[8,9] 또는 로켓의 내열소재[10]의 대상으로 연구되고 있다. Arai와 Machida에 의해 소개된 헥사알루미늄네이트는  $Al_2O_3$  구조식을 가지고 있으며 거울면에 위치하는 A 자리 금속에는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속이 있다. Al 자리는 Co, Mn, Ni, Cu 등의 다양한 전이금속들로 치환할 수 있다. Machida 등은 Al을 Mn으로 치환했을 때 헥사알루미늄네이트의 메탄 연소 활성이 크게 개선된다고 보고하였다[11]. 한편 ceria는 우수한 산소저장 능력으로 자동차의 삼원촉매, PM제거 기술의 촉매로 적용되어 왔으며 다양한 산화환원 반응의 촉매 및 조촉매로 사용되어왔다[12,13].

본 연구에서는 열적 내구성이 우수하며 연소특성이 좋다고 알려진 Mn이 치환된 헥사알루미늄네이트의 거울면 금속을 La, Sr, Ba으로 변화시키며 촉매를 제조해 촉매의 물성과 메탄 연소 성능의 관계를 확인하였고 그 중 우수한 촉매를 선정하여 ceria 담지를 통해 메탄 연소 활성의 개선 효과를 확인해 보았다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 촉매제조

헥사알루미늄네이트의 제조는  $(NH_4)_2CO_3$  공침법을 이용하여 제조하였다.  $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (또는  $Sr(NO_3)_2$ 와  $Ba(NO_3)_2$ )를 3차 증류수에 당량비만큼 녹였다.  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 3차 증류수에 각각 당량비만큼 녹였다. 준비된 용액을 섞은 뒤 강하게 교반하면서 가열팬들을 이용해 용액의 온도를 60 °C로 일정하게 유지시켰다. 미리 준비해 둔  $(NH_4)_2CO_3$  용액을 전구체가 녹여진 용액에 넣으며 pH=7~8를 맞췄다. 이렇게 공침시킨 용액을 5시간 동안 60 °C에서 교반하며 숙성시켰다. 침전물을 여과한 후 3차 증류수로 수차례 세척하였다. 침전물을 110 °C에서 밤새 건조시킨 후 1,200 °C에서 5시간 소성과정을 거쳐 헥사알루미늄네이트 촉매를 제조하였다. 소성로의 승온 속도는 분당 5 °C로 제어하였다.

Ceria 담지 헥사알루미늄네이트는  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  을 녹인 수용액을  $LaMnAl_{11}O_{19}$ 에 질량비로 20 wt%, 40 wt%, 60 wt% 혼합한 후 110 °C에서 건조시켰다. 건조한 촉매는 700 °C와 1,200 °C에서 각각 5시간 소성 과정을 거쳐 제조하였다. 소성로의 승온 속도는 분당 5 °C로 제어하였다.

### 2-2. 촉매 특성 분석

제조한 촉매의 결정구조의 확인을 위해서 X선 회절분석기(D/MAX-III B X-Ray Diffractometer, Rigaku)를 사용하였다. 비표면적을 측정하기 위해 질소흡착 실험을 진행하였다(ASAP2010, Micromeritics). 미세구조 파악을 위해서 주사전자현미경(EX-200, Horiba)을 사용하였다.

### 2-3. 메탄연소 반응 실험

촉매의 활성은 상압에서 고정층 반응기를 사용하였으며 반응기는 1/2 inch 반응기를 사용하였다. 반응 온도는 K-type thermocouple을 촉매 층에 접촉시켜 제어하였고 300~900 °C 사이에서 메탄의 연소 성능을 평가하였다. 준비된 미세흐름 반응기에 0.5 g 촉매를 석영울로 고정시켰고 총 유량 500 ml/min로 반응가스를 흘려주었다. 반응가스 중 메탄과 산소는 부피 비율로 각각 1%, 20%로 유지하였고 질소가스로 총 유량을 보정하였다. 생성가스의 분석은 Carbosieve SII(Supelco) 컬럼이 장착된 가스크로마토그래피(Acme 6000, Younglin)에 반응기를 on-line으로 연결하여 TCD를 이용해 진행하였다. 생성가스에 포함된 수분은 가스크로마토그래피 전에 설치된 cold trap을 이용해 제거하였다. 메탄 전환율은 아래식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{메탄 전환율 (\%)} = \frac{(\text{주입된 메탄의 몰수} - \text{반응 후 메탄의 몰수})}{\text{주입된 메탄의 몰수} \times 100} \quad (1)$$

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. 소성 온도에 따른 La-Mn-Al의 X선 회절

헥사알루미늄네이트 결정은 1,000 °C 이상의 고온에서 결정이 생성되기 시작한다고 알려져있다. 소성 온도에 따른 헥사알루미늄네이트 결정의 생성을 확인하기 위해서 700 °C에서 1,200 °C까지 100 °C 단위로 소성온도를 변화시키면서 5시간 소성을 통해 La-Mn-Al 시료의 결정생성을 확인하였다. Fig. 1에 소성 온도를 높이면서 제조한 La-Mn-Al 시료의 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 700 °C 소성한 시료에선 헥사알루미늄네이트 결정은 아직 생성되지 않았고  $LaAlO_3$  결정이 존재함을 확인하였다. 1,000 °C까지 소성 온도가 증가함에 따라서  $LaAlO_3$ 의 결정성은 증가하였으나 1,100 °C와 1,200 °C에서 소성을 거친 시료는  $LaAlO_3$ 의 결정성이 감소함을 확인하였다. 헥사알루미늄네이트 특성 피크는 소성 온도 1,000 °C부터 나타나기 시작했으며 온도가 높아질수록 특성 피크가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 700 °C에서 1,000 °C까지는 La, Al 침전 금속들이 열역학적으로 안정한  $LaAlO_3$  페로브스카이트 결정을 생성하며 소성 온도가 1,000 °C에서 1,200 °C로 높아지면서 헥사알루미늄네이트 결정으로 상변화가 발생함을 알 수 있었다. Zheng등은 헥사알루미늄네이트의 생성과정을 아래 식 (2), (3)으로 설명하였고[14] 이 생성과정은 소성 온도에 따른 X선 회절 분석결과에서도 확인할 수 있다.

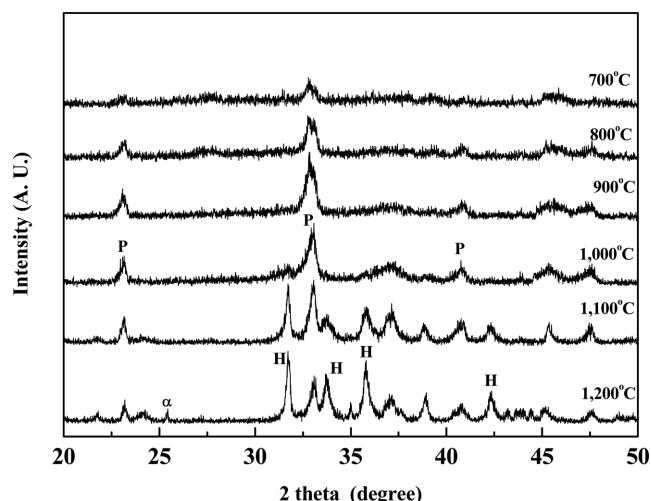
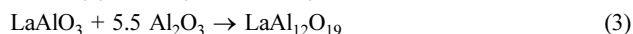
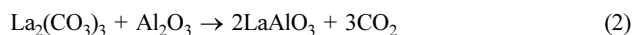


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of La-Mn-Al samples calcined at several calcination temperature (H: hexaaluminate, P: perovskite, α: α-alumina).



### 3-2. AMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(A=La, Sr, Ba)의 X선 회절, SEM, 비표면적 hexaal루미네이트 거울면에 위치한 금속 A를 La, Ba, Sr으로 바

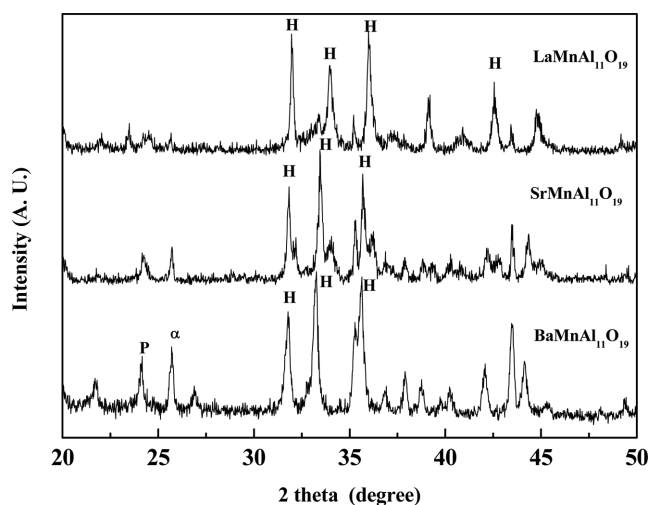


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> and BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> calcined at 1,200°C (H: hexaaluminate, P: perovskite, α: α-alumina).

꿔가면서 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>를 제조하였다. 소성은 hexaal루미네이트 결정이 잘 발달된 1,200 °C에서 5시간 동안 진행하였다. 결정생성을 확인하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였고 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 1,200 °C 소성 과정을 거친 시료 모두 hexaal루미네이트 결정 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 hexaal루미네이트 결정 생성 정도는 원하지 않았던 결정들의 생성으로 차이를 보였다. BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 hexaal루미네이트 상전이 과정시 존재하는 페로브스카이트와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 hexaal루미네이트와 공존하고 있으나 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 상대적으로 순수한 hexaal루미네이트 결정을 가짐을 확인하였다.

Fig. 3에 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 SEM 사진을 나타냈다. hexaal루미네이트 결정 구조는 2개의 스피넬 블록이 거울면을 기준으로 존재한다. a와 b축에 평행한 거울면은 입자 크기가 큰 La, Sr, Ba 등이 존재해 c축으로의 결정성장을 억제해 비등방성 결정 성장을 일으키며 판상 구조의 모양을 가지게 한다[15]. LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 모두 hexaal루미네이트의 독특한 결정 구조인 판상구조를 나타내었다. 하지만 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 판상구조를 잘 유지하며 입자간 뭉침 현상이 적는데 반해 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>과 SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 판상구조의 발달이 원활하지 않았다. 뿐만 아니라 입자간 뭉침 현상을 확인할 수 있었으며, 그 정도는 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>에서 심하게 나타났다. 이 같은 모폴로지는 앞선 X-선 회절분석에서 확인했듯이 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>과 SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>에서 hexaal루미네이트 결정의 생성이 불순물로 인해 원활하지 않았기 때문이라 생각된다.

Table 1에선 Mn 치환된 hexaal루미네이트 촉매의 비표면적을 정리해놓았다. LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 촉매는 1,200 °C의 높은 소성온도에서도 약 13 m<sup>2</sup>/g의 높은 표면적을 나타냈고 상대적으로 hexaal루미네이

Table 1. Summary of specific surface area and catalytic activity expressed as T<sub>10%</sub> and T<sub>90%</sub> of catalysts. Temperature when the methane conversion reaches x% is designated as T<sub>x%</sub>

Sample	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>10</sub>	T <sub>90</sub>
BaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	5	754	822
SrMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	9	550	745
LaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	13	509	713
20 wt.% CeO <sub>2</sub> /LaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , 700 °C, 5 h	20	521	711
40 wt.% CeO <sub>2</sub> /LaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , 700 °C, 5 h	16	516	644
60 wt.% CeO <sub>2</sub> /LaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , 700 °C, 5 h	30	498	644
20 wt.% CeO <sub>2</sub> /LaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , 1200 °C, 5 h	12	512	706
40 wt.% CeO <sub>2</sub> /LaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , 1200 °C, 5 h	10	510	706
60 wt.% CeO <sub>2</sub> /LaMnAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , 1200 °C, 5 h	10	506	695

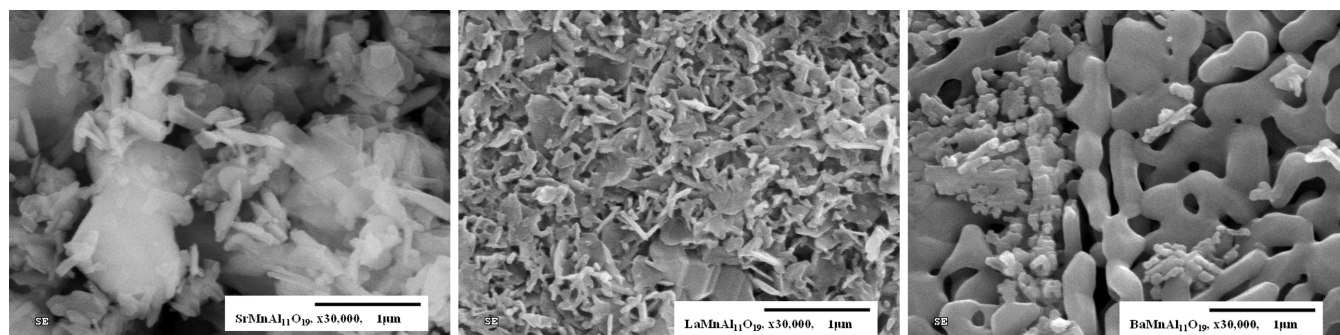


Fig. 3. SEM image of SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> and BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> calcined at 1,200 °C.

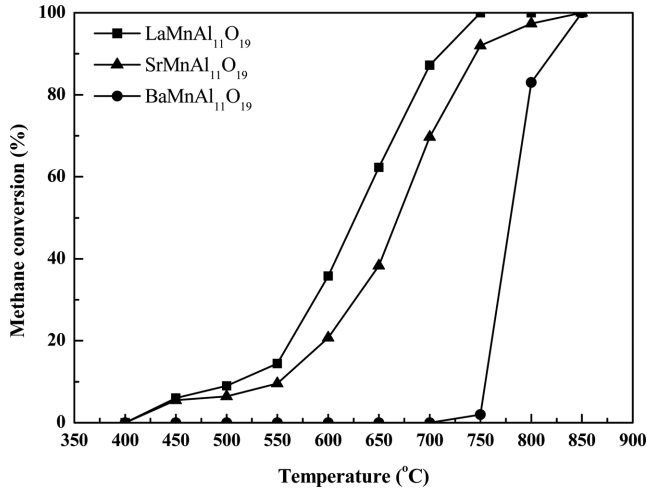


Fig. 4. Conversion of methane over  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  and  $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ . Reaction conditions: catalyst loading 0.5 g, total flow rate 500 ml/min,  $\text{CH}_4$  1 vol%,  $\text{O}_2$  20 vol% in  $\text{N}_2$  balance.

트 결정 생성이 억제된  $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 과  $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 는 상대적으로 낮은  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 와  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내었다. 고온에서 헥사알루미네이트가 높은 비표면적을 유지하는 이유는 헥사알루미네이트의 비등방성 결정성장을 야기하는 거울면이 고온에서도 견고하게 유지되어 입자간 뭉침 현상을 억제하기 때문이라고 알려져있다[15].

### 3-3. $\text{AMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ (A=La, Sr, Ba)의 메탄 연소 활성

$\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 의 메탄 연소 활성을 Fig. 4에 나타내었다. Table 1에선 실험에 사용된 촉매의 메탄 전환율 10%와 90%에 도달한 온도를 각각  $T_{10}$ 과  $T_{90}$ 으로 표기하였으며 전 촉매에 걸쳐서 실험이 진행된 온도 범위에선 일산화탄소의 생성 없이 메탄의 완전연소가 이루어졌다.  $T_{10}$ 은 연료가 얼마나 쉽게 개시되는지를 나타낸다.  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 의  $T_{10}$ 은  $509^\circ\text{C}$ 를 나타내었고  $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 과  $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 은 각각  $550^\circ\text{C}$ 와  $750^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 메탄이 90% 전환되는 온도( $T_{90}$ )을 확인해도  $T_{10}$ 과 같은 경향성을 나타냈다. 정리하면 메탄 연소 활성은 다음과 같은 순서로 얻어졌고:  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19} > \text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19} > \text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  이 같은 순서는 비표면적 순서와 일치했다:  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $13 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $>$   $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $9 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $>$   $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). 즉,  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  촉매가 다른 촉매와 비교해서 메탄 촉매 연소 특성이 우수함을 확인할 수 있었고 메탄연소 성능은 비표면적에 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 헥사알루미네이트의 메탄연소 활성은 비표면적에 의존한다고 알려져 있다 [16].  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 의 높은 활성은 판상구조의 발달에 따른 높은 비표면적에 기인한다고 생각된다. 메탄의 연소 활성을 보다 개선시키고자 높은 비표면적과 메탄 연소 반응활성을 가진  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 를 담체로 선정해 ceria를 담지한 후 소성 온도를 달리해 메탄 연소 반응에 적용해 보았다.

### 3-4. $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 의 X선 회절 분석, 비표면적

$\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 를 담체로 한 ceria 담지 촉매의 제조를 통해 담지량과 소성 온도에 따른 메탄 연소 활성의 개선 효과를 살펴보았다. Ceria를 질량비로 20%, 40%, 60% 담지한 후 각각의 촉매를  $700^\circ\text{C}$ 와  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 소성하였고 X선 회절분석을 통해 결정성을 확인해보았다. Fig. 5에 X선 회절 분석결과를 나타냈으며 ceria의 결정이 생

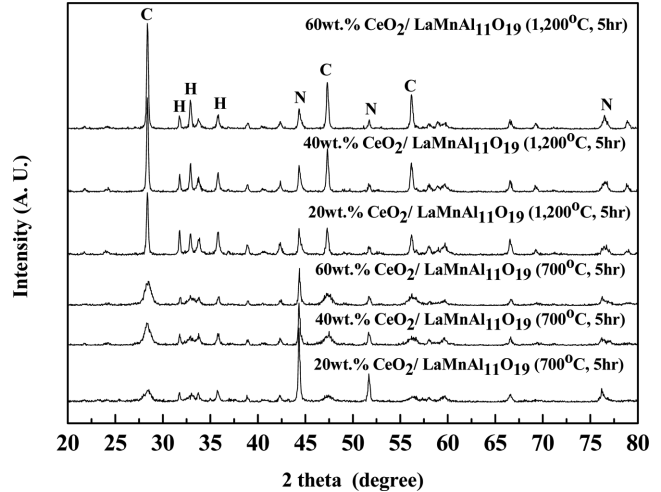


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of X wt%  $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  calcined at  $700^\circ\text{C}$  and  $1,200^\circ\text{C}$  (X=20, 40 and 60, H: hexaaluminate, C: ceria, N: Ni as internal standard,  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  was calcined at  $1,200^\circ\text{C}$  for 5 h).

Table 2. Average particle size of ceria on the  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  estimated by Scherrer equation based on XRD measurement

Sample	Average particle size of ceria (nm)
20 wt.% $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ , $700^\circ\text{C}$ , 5 h	10
40 wt.% $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ , $700^\circ\text{C}$ , 5 h	11
60 wt.% $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ , $700^\circ\text{C}$ , 5 h	11
20 wt.% $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ , $1,200^\circ\text{C}$ , 5 h	43
40 wt.% $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ , $1,200^\circ\text{C}$ , 5 h	46
60 wt.% $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ , $1,200^\circ\text{C}$ , 5 h	43

성되었음을 확인할 수 있었다. X선 회절 분석 결과를 이용해 담지된 ceria의 입자 크기를 확인하기 위해 ceria 입자의 (111)면을 이용해 Scherrer 공식을 적용하였고 계산된 ceria 입자 크기는 Table 2에 나타냈다. 자세한 Scherrer 공식은 아래 식 (4)에 나타내었다. Scherrer 공식을 통해,  $700^\circ\text{C}$ 에서 소성한  $\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  촉매의 ceria 입자는 담지량에 따른 차이 없이 약 10 nm의 크기를 가졌다. 하지만  $1,200^\circ\text{C}$ 의 고온 소성 후에는 ceria 입자가 약 40 nm의 크기를 가지는 것을 확인하였다. 고온 소성 후 ceria 입자 크기의 증가는 고온 노출로 인한 ceria 입자간 뭉침 현상으로 설명할 수 있다.

$$T_{(hkl)} = 0.9 \lambda / B_{(hkl)} \cdot \cos \theta_{(hkl)} \quad (4)$$

( $T_{(hkl)}$ =입자 크기,  $B_{(hkl)}$ =(hkl)면의 FWHM,  $\theta_{(hkl)}$ =(hkl)면의 Bragg angle,  $\lambda=1.5406$ )

$\text{CeO}_2/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  촉매의 비표면적은 Table 1에 정리하였다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 소성한 촉매의 비표면적은 ceria 담지 전  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 의 비표면적  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 비해 증가하였다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 소성한 ceria 담지 촉매의 비표면적 증가는 ceria가 저온에서 가지는 높은 비표면적에 기인한 것으로 생각된다. 그에 반해  $1,200^\circ\text{C}$  고온 소성을 한 ceria 담지 촉매의 비표면적은 각각의 촉매가 대략  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 담체인  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  촉매와 비교해 소폭 감소하였다. 이는 고온 소성으로 ceria의 입자 크기가 증가하여 ceria 본래의 비표면적이 줄어들었으며, 이와 더불어 ceria 입자에 의해 헥사알루미네이트의 기공이 막히는 현상이 일어났기 때문으로 생각할 수 있다.

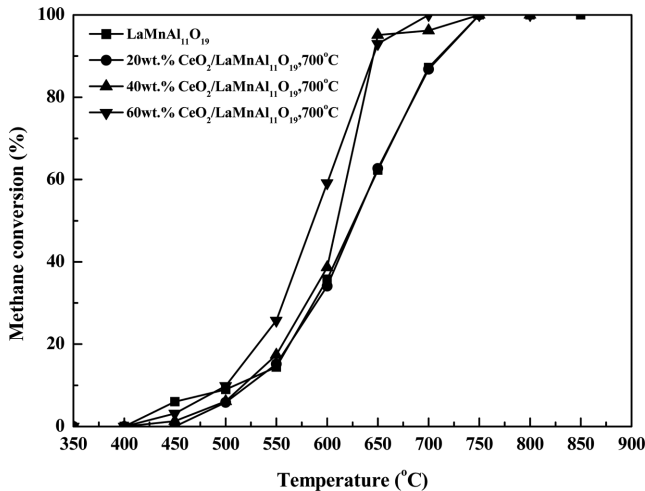


Fig. 6. Conversion of methane over X wt% CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> calcined at 700 °C. (X=20, 40 and 60, LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> was calcined at 1,200 °C for 5 h). Reaction conditions: catalyst loading 0.5 g, total flow rate 500 ml/min, CH<sub>4</sub> 1 vol%, O<sub>2</sub> 20 vol% in N<sub>2</sub> balance.

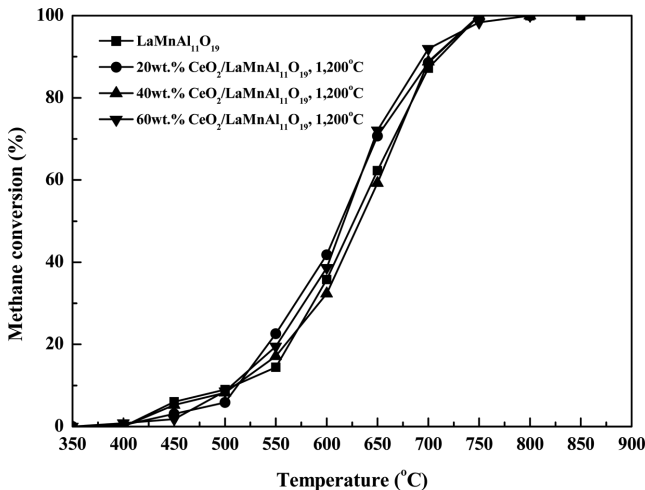


Fig. 7. Conversion of methane over X wt% CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> calcined at 1,200 °C. (X=20, 40 and 60, LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> was calcined at 1,200 °C for 5 h). Reaction conditions: catalyst loading 0.5 g, total flow rate 500 ml/min, CH<sub>4</sub> 1 vol%, O<sub>2</sub> 20 vol% in N<sub>2</sub> balance.

### 3-5. CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 메탄 연소 활성

700 °C에서 5시간 소성한 CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 메탄연소 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 700 °C에서 소성한 촉매는 ceria 담지량이 높아짐에 따라 메탄 연소 활성이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 20 wt% CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 메탄연소 활성은 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>와 반응 활성 면에선 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 40, 60%로 담지량이 증가할수록 촉매의 연소 활성은 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 60 wt.% CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 전 온도 범위에서 높은 메탄 연소 활성을 나타내었고 소성온도와 같은 온도인 700 °C에서 100% 전환율을 보임으로써 이 촉매가 저온 촉매 연소의 촉매로 활용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

1,200 °C의 고온 소성 후에도 ceria에 의한 연소활성 증진 효과를 갖는지 확인하기 위해 메탄 연소 실험을 진행하였고 Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. 1,200 °C의 고온에서 5시간 소성 후 메탄의 연소

활성은 ceria 담지량에 따라 활성 차이를 확인할 수 없었으며 ceria 담지 촉매의 연소 활성은 담체인 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 연소 활성과 비교해 큰 차이를 확인할 수 없었다. 이 같은 결과는 고온 소성에 따른 ceria 입자 크기의 증가와 함께 ceria의 연소 활성의 감소에 기인한 것으로 생각된다. 1,200 °C의 고온에서 열처리된 ceria는 결정성 산화물의 형태는 유지하지만 메탄의 연소 활성은 감소하는 것으로 볼 수 있다. Ceria의 낮은 열적 안정성은 ceria의 고온 촉매 연소 적용 시에 문제가 될 수 있을 것으로 여겨진다.

## 4. 결 론

공침법으로 제조한 La-Mn-Al 산화물은 1,000 °C부터 핵사알루미늄네이트 결정으로 상전이가 일어나며 1,200 °C 이전에 생성됨을 확인하였다. 1,200 °C에서 5시간 소성을 거쳐 제조한 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 모두 핵사알루미늄네이트 결정을 가지고 있었다. 하지만 La가 거울면에 위치한 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>가 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>와 SrMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>보다 우수한 핵사알루미늄네이트 결정성을 나타내었다. 이 같이 높은 결정성으로 인해 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 1,200 °C의 고온 소성 후에도 13 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 유지하였으며 비표면적이 가장 높은 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>가 가장 우수한 메탄 연소활성을 나타내었다. 1,200 °C의 고온 소성으로 제조된 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>에 CeO<sub>2</sub>를 담지하고 700 °C에서 소성한 60 wt% CeO<sub>2</sub>/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 700 °C의 저온에서 100% 메탄 전환율을 보임으로써 메탄 연소 활성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 그러나 1,200 °C 고온 소성 후엔 ceria 입자크기가 증가함으로써 700 °C 이상의 고온 연소에서는 ceria 첨가에 의한 메탄연소활성 증진 효과를 기대하기 어려움을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지 R&D사업의 일환으로 연구되었습니다(2004-N-HY12-P-01).

## 참고문헌

1. Prasad, R., Kennedy, L. A. and Ruckenstein, E., "Catalytic Combustion," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**(1), 1-58(1984).
2. Groppi, G., Belloli, A., Tronconi, E. and Forzatti, P., "Catalytic Combustion of CO-H<sub>2</sub> on Manganese-substituted Hexaaluminates," *Catal. Today*, **29**(1-4), 403-407(1996).
3. Reddy, S. and Vyas, S., "Recovery of Carbon Dioxide and Hydrogen from PSA Tail Gas," *Energy Procedia*, **1**(1), 149-154(2009).
4. Ayastuy, J. L., Gurbani, A., González-Marcos, M. P. and Gutiérrez-Ortiz, M. A., "CO Oxidation on Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-supported CuO Catalysts: Correlation Between Activity and Support Composition," *Appl. Catal. A: Gen.*, **387**(1-2), 119-128(2010).
5. Wilkes, M. F., Hayden, P. and Bhattacharya, A. K., "Catalytic Studies on Ceria Lanthana Solid Solutions I. Oxidation of Methane," *J. Catal.*, **219**(2), 286-294(2003).
6. Lee, S. H., Lee, J. Y., Park, Y. M., Wee, J.-H. and Lee, K.-Y., "Complete Oxidation of Methane and CO at Low Temperature over LaCoO<sub>3</sub> Prepared by Spray-freezing/freeze-drying Method," *Catal. Today*, **117**(1-3), 376-381(2006).
7. Kusar, H. M. J., Ersson, A. G. and Järås, S. G., "Catalytic Com-

- bustion of Gasified Refuse-derived Fuel," *Appl. Catal. B: Environ.*, **45**(1), 1-11(2003).
8. Xu, Z., Zhen, M., Bi, Y. and Zhen, K., "Catalytic Properties of Ni Modified Hexaaluminates  $\text{LaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-8}$  for  $\text{CO}_2$  Reforming of Methane to Synthesis Gas," *Appl. Catal. A: Gen.*, **198**(1-2), 267-273(2000).
  9. Zhang, K., Zhou, G., Li, J. and Cheng, T., "The Electronic Effects of Pr on  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  for  $\text{CO}_2$  Reforming of Methane," *Catal. Commun.*, **10**(14), 1816-1820(2009).
  10. Bansal, N. P. and Zhu, D., "Thermal Properties of Oxides with Magnetoplumbite Structure for Advanced Thermal Barrier Coatings," *Surf. Coat. Technol.*, **202**(12), 2698-2703(2008).
  11. Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H., "Catalytic Properties of  $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$  ( $\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Co, and Ni}$ ) for High-temperature Catalytic Combustion," *J. Catal.*, **120**(2), 377-386(1989).
  12. Trovarelli, A., de Leitenburg, C., Boaro, M. and Dolcetti, G., "The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis," *Catal. Today*, **50**(2), 353-367(1999).
  13. Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M. and Moulijn, J. A., "Enhanced Soot Oxidation by Lattice Oxygen Via  $\text{La}^{3+}$ -doped  $\text{CeO}_2$ ," *J. Catal.*, **230**(1), 237-248(2005).
  14. Zheng, J., Ren, X., Song, Y. and Ge, X., "Catalytic Combustion of Methane over Iron- and Manganese-substituted Lanthanum Hexaaluminates," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **97**(1), 109-114(2009).
  15. Inoue, H., Sekizawa, K., Eguchi, K. and Arai, H., "Changes of Crystalline Phase and Catalytic Properties by Cation Substitution in Mirror Plane of Hexaaluminate Compounds," *J. Solid State Chem.*, **121**(1), 190-196(1996).
  16. Li, S., Liu, H., Yan, L. and Wang, X., "Mn-substituted Ca-La-Hexaaluminate Nanoparticles for Catalytic Combustion of Methane," *Catal. Commun.*, **8**(3), 237-240(2007).