

LaMnO₃형 페로브스카이트 산화물에서 입자상물질의 촉매연소반응

이 용 화 · 이 근 대 · 박 성 수 · 홍 성 수
부경대학교 응용화학공학부
(2004년 3월 25일 접수; 2004년 6월 12일 채택)

Catalytic Combustion of Carbon Particulate over LaMnO₃ Perovskite-Type Oxides

Yong Hwa Lee, Gun-Dae Lee, Seong Soo Park and Seong-Soo Hong
Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 25 March, 2004; accepted 12 June, 2004)

We have studied the catalytic combustion of soot particulates over perovskite-type oxides prepared by malic acid method. The catalysts were modified to enhance the activity by substitution of metal into A or B site of perovskite oxide. In addition, the reaction conditions such as temperature and O₂ concentration were investigated. The partial substitution of alkali metals into A site in the LaMnO₃ catalyst, enhanced the catalytic activity in the combustion of carbon particulate and the activity was shown in the order: Cs > K > Na. For the La_{1-x}Cs_xMnO₃ catalysts, the catalytic activity showed the maximum value with x=0.3 but no more increase on the catalytic activity was shown with x > 0.3. For the La_{0.8}Cs_{0.2}MnO₃ catalyst, the substitution of Fe or Ni increased the ignition temperature. The ignition temperature decreased with an increase of O₂ concentration, however, no more increase in the catalytic activity was shown with O₂ concentration > 0.2. The introduction of NO into reactants showed no effect on the catalytic activity.

Key Words : Combustion, Carbon particulate, Perovskite oxide, LaMnO₃, NO, Diesel engine exhaust gas

1. 서 론

자동차 엔진이나 발전소, 공장 보일러, 가정용 난방 기구와 같은 고온 열원에서 배출되는 배기 가스의 주성분인 CO, CO₂, 불완전 연소에 의해 생성된 탄화 수소, NO_x, SO_x 및 분진 등이 지구의 환경을 오염시키는 주원인 물질 중의 일부이다. 이중 현재 자동차에서 배출되는 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물 및 분진이 전체 대기오염의 50% 이상을 차지하고 있다. 따라서 자동차의 대기오염 문제를 해결하기 위해서 자동차에서 배출되는 이들 오염물질을 제거하는 것이 첩경이며 이를 위한 다각적인 노력이 진행되어 왔다. 일찍이 미국에서는 캘리포니아주에서 발생한 광화학 스모그 사건 이후로 자동차에

서 배출되는 오염물질에 대한 규제를 시작하였고, 1975년부터 자동차에서 배출되는 오염물질을 정화시킬 수 있는 촉매전환기를 설치하도록 하였다. 우리나라에서도 이러한 추세에 따라 가솔린이나 디젤 엔진의 자동차에 대한 촉매전환 장치의 설치가 의무화되면서 대기오염원을 줄이기 위한 움직임이 대두되었다¹⁾.

특히 이러한 디젤 자동차에서 배출되는 오염물질로서는 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물 및 입자상 물질 등을 들 수 있으나 디젤엔진은 공기가 비교적 충분한 상태에서 운전되므로 일산화탄소와 탄화수소는 휘발유 자동차에 비해 크게 문제화되지 않으나 입자상 물질과 NO_x는 자동차 오염물질로서 크게 문제시되고 있어 이에 대한 효과적인 처리가 필요한 실정이다. 이에 대한 처리기술로서 연소실 개선, 연료분사계의 개선, 흡기계의 개선 및 배출가스의 재순환 등을 이용하고 있으나 아직 완벽한 기술로서 인정받지 못하고 있는 실정이다²⁾.

Corresponding Author : Seong-Soo Hong, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1465
E-mail : sshong@pknu.ac.kr

한편 디젤자동차에서 많이 배출되고 있는 입자상 물질은 크게 용해성 유기물질(Soluble Organic Fraction: SOF), soot 및 황화물로 구성된다³⁾. 따라서 배기가스 성분중 대부분 탄화수소로 구성되어 있는 SOF, 기상·탄화수소, CO 및 냄새성분의 제거가 요구된다. 이와 같은 배출가스를 정화시키는 기술은 크게 대체연료로의 전환, 경유의 고품질화, 엔진성능의 개선 및 후처리 장치의 부착 등으로 구분되며 이들은 상호보완적이다.

이들 후처리 기술 중에서 필터 트랩 방식은 매우 높은 여과효율을 나타내므로 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있으며 현재 실차시험 및 상업화단계의 개발도 추진되고 있다. 그러나 외국 유수의 기술을 종합해 볼 때 필터 트랩 방식의 입자상 물질 제거 장치는 control 장치의 복잡성, 내구도와 가격 등의 문제로 기술개발이 완성되지 못하고 있는 실정이다.

한편 디젤자동차에서 배출되는 입자상 물질을 촉매를 사용하여 저감시키는 촉매전환장치는 여러 장점을 갖는데 입자상 물질의 저감 뿐만 아니라 CO, 탄화수소 및 냄새성분과 알데히드, PAH, nitro-PAH와 같은 기상 또는 입자상 물질에 결합된 유해물질 까지도 제거한다⁴⁾. 또한 장치구조가 간단하고 가격이 저렴하며 더욱이 연료 소모율이 상대적으로 낮아 자동차의 구조변경이 필요하지 않아 쉽게 장착할 수 있다. 따라서 이와 같이 높은 활성을 가진 촉매가 개발되면 flow-through 지지체에 담지시켜 사용하면 트랩 시스템과 같이 입자상 물질을 여과한 후 재생하여야 하는 재생 시스템의 복잡성, 난해성 및 고가의 문제점을 해결할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 산화반응에서 우수한 활성을 나타내고 있는 복합금속 산화물인 페롭스카이트계 촉매를 새로운 제조법으로 제조하여 입자상 물질을 효과적으로 제거하고자 한다. 특히 이들 촉매의 활성을 조사하고 제조된 촉매의 특성분석과 실제 배출가스의 조건에서 활성이 큰 촉매를 개발하고 반응 메커니즘을 규명을 하고자 한다.

2. 실험

전구물질로서 각각 해당 금속의 질산염을 원하는 비만큼 칭량한 후 농금산과 섞어 초순수(Ultra pure water) 100cc에 녹여 용액으로 만든 후 10%로 희석시킨 암모니아수를 서서히 가하였으며, 전체 용액을 충분히 교반하여 pH가 4.0이 되도록 조절하였다. 이후 150°C의 건조기에서 충분히 건조시켜 다공질로 만들었다. 이를 잘 분쇄한 후 전기로에서 200°C에서 30분, 350°C에서 30분, 600°C에서 12시간 소성하여 촉매 분말을 제조하였다. 위의 모든 과정에서 불순

물의 영향을 극소화하기 위해 초순수를 사용하였으며, 적절한 pH값과 다단계 승온 처리 온도의 값은 각각 XRD와 열분석 실험 결과를 이용하여 결정하였다.

한편 탄소입자의 산소에 의한 연소반응은 고상촉매, 고상(탄소입자) 및 기상 반응물(산소)간의 반응으로 진행된다. 고체상태의 탄소입자를 계속적으로 공급하기가 곤란하므로 고상반응물을 촉매와 함께 섞어 공급한 다음 기상 반응물을 계속적으로 흘려주면서 반응온도를 일정한 비율로 상승시키는 temperature programmed reaction (TPR) 기술을 사용하였다. O₂는 moisture trap을 거쳐서, 헬륨은 99.999%의 고순도 가스를 moisture trap 과 oxygen trap을 거친 후 사용했다. 각 가스의 유량은 MFC(Tylan Co.)를 사용하여 조절하였다. 석영관으로 제작된 고정층 반응기를 사용하였고 반응 온도는 200°C부터 1°C/min의 속도로 600°C까지 승온시키면서 실험을 실시하였다. 반응물은 O₂의 농도를 4 vol%로 고정하고, 헬륨을 희석 가스로 사용하여 전체 유량을 100 cc/min으로 조절하고 GHSV(Gross Hourly Space Velocity)가 30,000 l/kg-cat/hr로 일정한 조건에서 반응 실험을 실시하였다. 탄소입자는 디젤 soot와 조성이 비슷한 carbon black(Printex U, Degussa Co.)을 사용하였고, 촉매에 대해 5 wt%로 섞어서 agate mortar에서 충분히 미세한 분말로 같은 다음 반응기에 충전시키고 반응가스를 흘리면서 실험하였다. 생성물의 분석은 기체크로마토그래프를 사용하였으며 충전물질로서는 Propak Q를 사용하였다.

본 실험에서는 촉매의 환원상태를 알아보기 위하여 temperature-programmed reduction(TPR) 실험을 실시하였다. 촉매의 사용량은 100 mg을 사용하였고, 반응기는 석영 재질의 관형 반응기를 사용하였다. TPR 실험을 실시하기 전에 헬륨으로 200°C에서 1시간 동안 전처리를 실시한 후, 상온까지 반응기를 다시 냉각한다. 헬륨에 희석된 5 vol.% 수소를 사용하여 100mL/min의 유량으로 반응기로 유입시켰고, mass signal의 안정화가 확인되면, 승온 속도 10 K/min의 속도로 30°C에서 700°C까지 실험하였다. 수소의 변화량의 분석은 Mass spectrometer [HPR20 Gas Analysis System with a QIC inlet by HIDEN Analytical]를 사용하였다. 또한 제조된 촉매의 결정 구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석(XRD, PHILIPS, X'Pert-MPD System: Cu-Ka)을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 물성조사

제조하고자 하는 촉매의 각 금속 성분에 해당하

는 질산염과 농금산을 녹여 pH를 4.0으로 조절한 용액을 150℃에서 건조시키면 sol-gel 상태를 거쳐 건조된 분말상이 얻어지며 이 전구체를 그대로 600℃에서 소성하는 경우, MnCO₃ 등의 많은 불순물이 섞이게 된다.

이 불순물은 malic acid가 일시에 분해되어 생기는 CO 또는 CO₂가 미처 몸체상을 빠져나가기 전에 Mn이온과 결합하여 생성되는 것으로 추정된다.

이를 방지하기 위해 600℃에서 소성하기 전에 적절한 승온처리가 필요하다. Fig. 1에 공기 분위기 하에서 분말 전구체의 온도 상승에 따른 열분석 결과를 나타내었다. 150~280℃의 온도 구간에서의 첫 번째 무게 감소는 NO₃⁻와 free malic acid의 분해로 인한 것이고, 330~380℃의 온도 구간에서의 두 번째 무게 감소는 malic complex의 분해, 그리고 530~620℃의 온도 구간에서의 세 번째 무게 감소는 Mn(NO₃)₂ 혹은 MnCO₃의 분해에 의한 것으로서 이는 구연산법에 대한 문헌상의 보고로 뒷받침된다⁵⁾. 세 번째 무게 감소 단계는 페로프스카이트 구조로 결정화가 일어나면서 여분의 격자 산소가 제거되는 반응이 진행되는 것으로 결정화에 중요한 역할을 하는 단계이다⁶⁾. 따라서 각 처리 단계에서 충분한 반응 시간을 주는 것이 페로프스카이트 단일상을 얻는데 중요하다. 이에 따라 이후의 실험에 사용한 촉매들은 200℃에서 30분, 350℃에서 30분, 600℃에서 12시간 소성하였다.

본 실험에서 제조한 촉매에 대하여 X-선 회절 분석기를 이용하여 페로프스카이트 구조의 생성 여부를 알아보았다. 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

페로프스카이트 산화물의 경우 CuKα의 X-ray를 사용할 때 위 Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 33° 부근에서 강한 회절선이 나타나는 것으로 보아 문헌 보

고 값과 일치하는 것으로부터 단순 입방체를 갖는 순수한 페로프스카이트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다⁵⁾.

촉매 상에서 입자상 물질의 연소특성을 파악하기 위해 촉매와 입자상 물질을 혼합하여 열분석 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 입자상 물질은 carbon black(Degussa사, Printex-U)으로서 매연의 성분과 가장 비슷한 것으로 알려져 있다.

촉매를 혼합하지 않은 순수한 carbon black의 경우에는 연소가 개시되는 온도가 500℃ 이상인 것을 볼 수 있는 반면에 촉매를 혼합한 경우에는 연소개시온도가 상당히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 특히 La_{0.7}Cs_{0.3}MnO₃ 촉매를 혼합한 경우에는 개시온도가 200℃ 이상 감소하는 것을 볼 수 있다.

또한 입자상 물질이 전부 연소되는 온도도 400℃

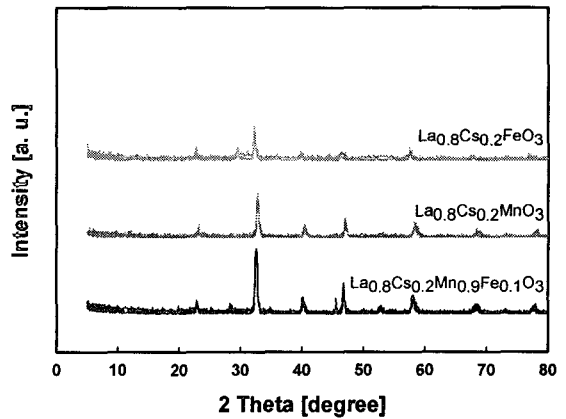


Fig. 2. XRD patterns of perovskite type oxides prepared by malic acid method.

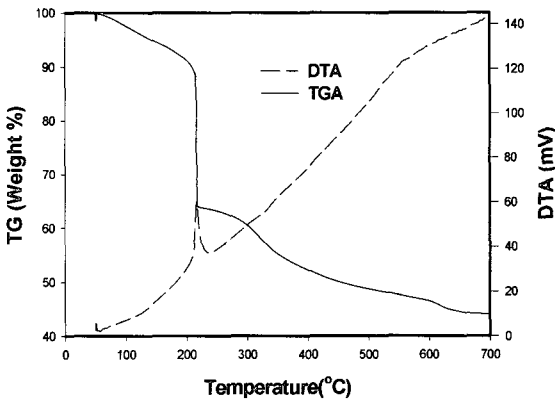


Fig. 1. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curve for the precursor of La_{0.7}Cs_{0.3}MnO₃; heating rate=10 K/min.

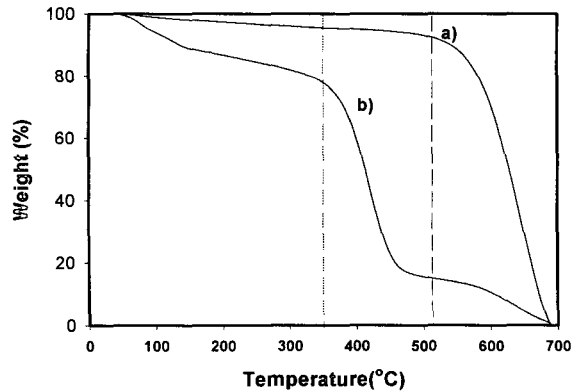


Fig. 3. TG spectra of carbon particulates with La_{0.8}Cs_{0.2}MnO₃ catalyst; a)carbon only, b)carbon +La_{0.8}Cs_{0.2}MnO₃ , heating rate=1 K/min.

부근으로서 나타났다. 즉 이와 같은 결과는 페롭스카이트형 촉매는 입자상 물질의 연소속도를 촉진시킨다는 것을 의미하고 있다.

3.2. Lanthanoid계 촉매의 A site 치환에 따른 연소반응성의 비교

탄소입자의 산소에 의한 연소반응은 고상촉매, 고상(탄소입자) 및 기상반응물(산소)간의 반응으로 진행된다. 고체상태의 탄소입자를 계속적으로 공급하기가 곤란하므로 고상 반응물을 촉매와 함께 섞어 공급한 다음 기상반응물을 계속적으로 흘려주면서 반응온도를 일정한 비율로 상승시키는 temperature programmed reaction(TPR) 기술을 사용하였다. 촉매를 넣지 않고 탄소입자만을 연소시킬 때에는 500°C에서 연소가 개시되었으나(Fig. 3), 촉매를 탄소입자와 함께 넣은 경우에는 350°C 이하의 온도에서 연소가 개시되는 것을 볼 수 있었다. 또한 온도가 상승함에 따라 배출되는 이산화탄소의 양이 증가하여 최대를 보이다가 급격히 감소하는데, 이것은 탄소입자가 전부 연소되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 4에서 페롭스카이트 촉매의 A site에 다른 금속을 치환시켰을 경우의 탄소입자의 연소반응에 따른 이산화탄소의 배출량을 나타내었다.

한편 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 연소반응의 활성이 크게 증가하는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서도 Cs를 치환시킨 촉매는 연소개시 온도를 가장 크게 감소시키는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 연소반응에서는 산소가 반응에 관여하게 된다. 따라서 페롭스카이트 산화물들의 산화환원 특성을 알아보기 위하여 승온 환원실험(TPR)을 행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 Cs으로 치환된 경우에는 환원 피크가 낮

은 온도에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과로부터 A site에 Cs이 치환되면 환원이 매우 용이하게 일어난다는 것을 의미한다. 즉 낮은 온도에서 촉매의 환원이 용이하다는 것은 촉매 내에 존재하는 산소의 흡탈착이 쉬워진다는 것을 의미하게 되고 입자상 물질의 연소반응에서 필요한 산소의 공급이 용이해지므로 반응성이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 4에서 연소개시 온도를 보면 Cs > K > Na의 순서로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 일반적으로 탄소의 수소나 물에 의한 가스화 반응에서 알칼리족 금속은 높은 활성을 보여주고 있으며 그 순서는 Cs > K > Na와 같다. 이러한 반응은 알칼리 탄산염에 의한 cellulose char의 산화반응에서도 같은 순서로 반응활성이 나타난다고 보고하고 있다. 한편 Teraoka등⁷⁾에 의하면 페롭스카이트형 산화물의 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 촉매의 연소 반응성이 증가한다고 보고하고 있다. 특히 K가 A site에 일부 치환되면 hexagonal 구조를 가지게 되며 페롭스카이트 구조에 산소 공백을 생성시키거나 B site 이온을 산화시킨다고 보고하고 있다.

즉 페롭스카이트 구조의 변화를 야기시켜 산화반응의 활성을 증가시키는 것으로 생각된다. 또한 치환된 알칼리 금속들은 탄소입자들의 표면을 활성화 시킴으로서 연소반응 속도를 증가시키는 것으로 생각된다.

한편 흥미로운 결과로서 알칼리족 금속의 크기가 커질수록 반응활성을 더욱 증가시키는 것을 볼 수 있는데, 이것은 계속적인 연구로서 정확한 이유를 밝혀야겠지만 금속이온의 크기가 커질수록 페롭스카이트 구조의 변화를 더욱 크게 야기시켜 산소공

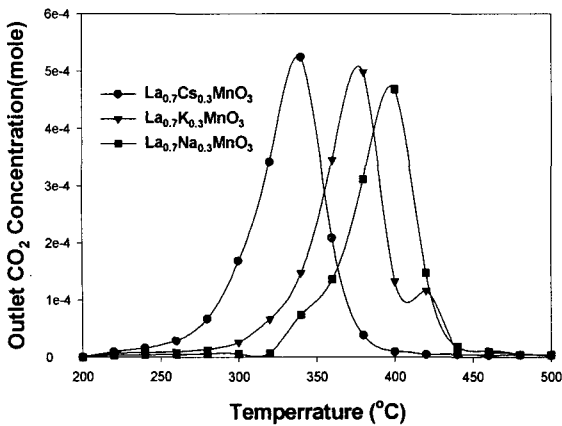


Fig. 4. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulates over perovskite oxides; heating rate=1 K/min.

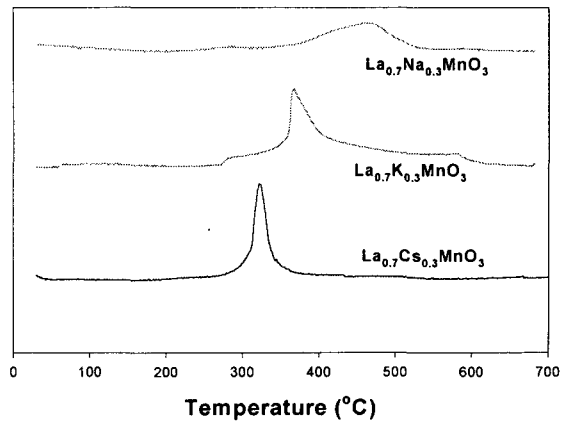


Fig. 5. TPR profiles measured for various perovskite type oxides calcined at 600°C for 12 hrs; heating rate=10 K/min, gas mixture=5% H₂/He.

백 등 산화반응의 활성을 더욱 증가시키는 것으로 생각된다.

또한 Cs양을 달리하여 치환된 촉매들의 연소특성을 연구하기 위하여 연소반응실험(temperature programmed reaction)의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 Cs의 치환량이 증가함에 따라 최대연소를 보이는 온도가 증가하다가 치환량이 0.3 이상이 되면 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 페로프스카이트형 산화물의 A site에 알칼리 금속이 치환되면 oxygen vacancy site를 증가시켜 산화반응의 활성을 증가시키기 때문으로 생각된다. 그러나 Cs의 치환량이 증가함에 따라 결정 격자 내에 Cs의 양은 증가하게 되는데, 격자 내에서의 용해도 한계를 벗어남으로서 페로프스카이트 산화물의 표면에만 존재함으로써 촉매활성의 증가에 도움이 되지 못하기 때문으로 생각된다.

이와 같은 결과도 승온환원실험으로 확인할 수 있는데, Fig. 7에서 나타나듯이 Cs의 치환량을 증가시키면 Cs의 치환량이 0.1 경우 가장 높은 온도에서 피크가 나타났으나 Cs의 치환량이 0.3일 때 가장 낮은 온도에서 피크가 형성되었고 이후 치환량이 더 증가하더라도 환원피크가 낮은 온도로 이동하지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 연소반응의 반응성이 더 이상 증가하지 않는 것은 Cs의 치환량이 0.3인 경우에 가장 적절한 산소공백을 가지기 때문으로 생각된다.

3.3. Lanthanoid계 촉매의 B site 치환에 따른 연소반응성의 비교

페로프스카이트형 산화물의 촉매 활성은 주로 ABO₃의 B에 의해 크게 좌우된다. Voorhoeve⁸⁾는 B점이 Mn일 경우가 Cr, Ni, Fe일 경우보다 CO 산화반응

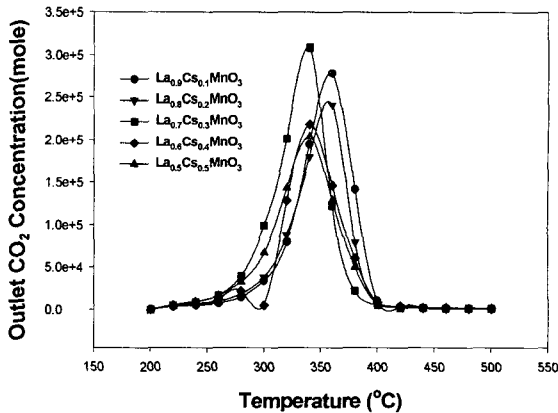


Fig. 6. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulates over La_xCs_{1-x}MnO₃ perovskite oxides; heating rate=1 K/min.

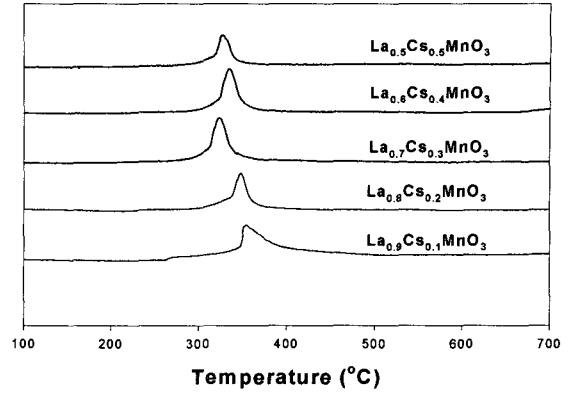


Fig. 7. TPR profiles measured for La_xCs_{1-x}MnO₃ perovskite type oxides calcined at 600°C for 12 hs; heating rate=10 K/min, gas mixture=5% H₂/He.

에 대한 활성이 높다고 주장하였다.

Fig. 8에서는 A site에 Cs을 치환시키고 B site에는 Mn, Fe 및 Ni를 치환시킨 촉매들에 대한 연소반응의 활성을 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 반응성은 B site에 Mn으로 치환한 경우 가장 높은 활성을 보였다. 이것은 Yamazoe등⁹⁾에 의하면 Mn-based 페로프스카이트형 산화물이 Fe-based 페로프스카이트형 산화물보다 기상 산화반응에서 높은 활성을 보여준다고 보고하고 있다.

Fig. 9에서는 위 촉매의 환원 특성을 나타내었다. 그림을 보면 B site에 Mn으로 치환된 촉매는 가장 낮은 온도 부근에서 비교적 선명한 환원피크가 형성되었고, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 비교적 다른 촉매에 비해 좋은 활성을 나타내었다. 그러나 B site에 Fe로 치환한 경우에는 가장 높은 온도에서 환원 피크를 보여주고 있으며 연소반응에서도 가장 낮은

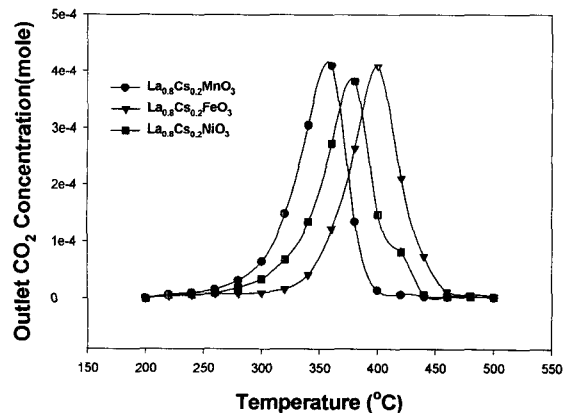


Fig. 8. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulates over perovskite oxides; heating rate=1 K/min.

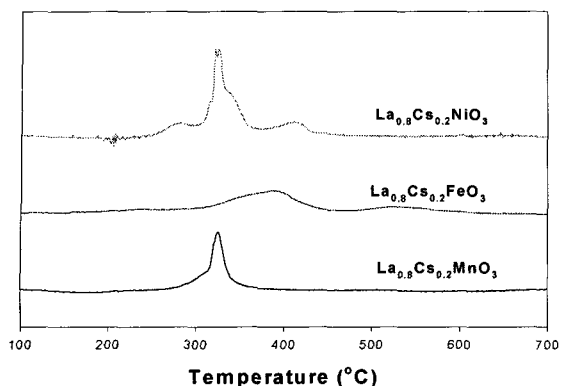


Fig. 9. TPR profiles measured for various perovskite type oxides calcined at 600°C for 12 hs; heating rate=10 K/min, gas mixture=5% H₂/He.

활성을 보여주는 것을 Fig. 8에서 볼 수 있다.

3.4. 산소농도의 영향

Fig. 10에서는 La_{0.7}Cs_{0.3}MnO₃ 촉매상에서 산소의 농도에 따른 탄소입자상 물질연소반응의 활성을 나타내었다.

산소의 분압이 증가함에 따라 연소개시와 연소완결 온도가 점점 낮아지는 것을 볼 수 있으며, TPR 곡선이 좁아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 TPR 곡선의 전체 면적은 거의 일정하였다. 또한 산소를 전혀 넣지 않은 경우에도(Fig. 11(c)) 산소가 있는 경우에 비해서 훨씬 고온에서 이산화탄소가 배출되기 시작하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 격자내의 산소가 탄소입자를 연소시키는데 사용되기 때문으로 생각된다. 또한 산소의 농도가 증가할수록 연소반응의 개시온도가 점차 낮아지다가 2% 이상의 산소 농도

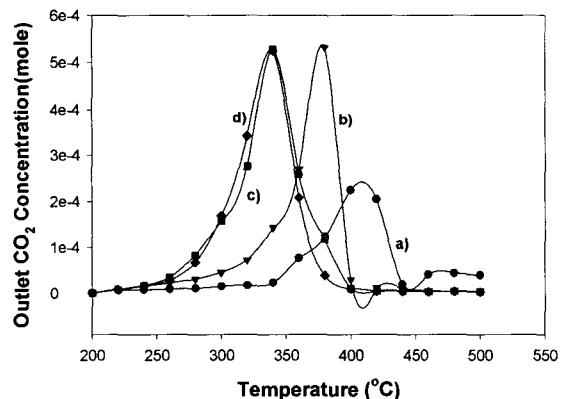


Fig. 10. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulates at various oxygen concentration over La_{0.7}Cs_{0.3}MnO₃ catalyst; heating rate=1 K/min.
a) No oxygen, b) 1% c) 2%, d) 4% oxygen.

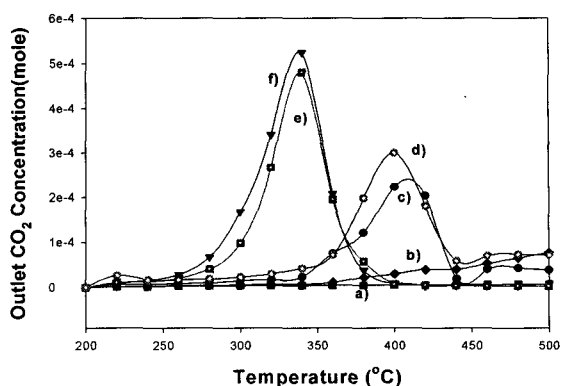


Fig. 11. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulates over La_{0.7}Cs_{0.3}MnO₃ catalyst at the various reaction conditions; heating rate=1 K/min, NO= 500 ppm, O₂=4%, a)carbon, b)carbon+oxygen, c)carbon+catalyst, d)carbon+NO+oxygen, e)carbon+NO+oxygen+catalyst, f)carbon+oxygen+catalyst.

에서는 산소의 농도가 증가하더라도 촉매 활성에 영향을 미치지 않았다.

Ahlström등¹⁰⁾에 의하면 디젤엔진으로부터 얻어진 soot를 촉매를 사용하지 않고 연소시킬 때 산소의 농도가 증가함에 따라 연소개시 온도가 낮아지는 것을 보고하고 있으며, Yang등¹¹⁾에 의하면 soot와 산소와의 반응에서 산소분압에 따라 연소개시 온도가 점차 감소하다가 일정 분압 이상이 되면 더 이상 감소하지 않는다고 보고하고 있다. 따라서 La_{0.7}Cs_{0.3}MnO₃ 촉매상에서 산소의 농도는 2% 이면 충분히 탄소입자의 연소반응에 필요한 촉매의 산화, 환원에 필요한 양으로 생각된다.

3.5. NO의 영향

Fig. 11은 La_{0.7}Cs_{0.3}MnO₃ 촉매에 대하여 반응조건들을 변화시켰을 때 배출되는 이산화탄소량의 변화를 나타낸 그림이다.

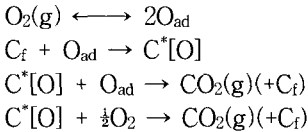
산소와 촉매를 넣지 않고 탄소입자만을 반응시킨 경우에는(Fig. 11(a)) 고온에서도 거의 반응하지 않으며, 촉매를 넣지 않고 탄소입자와 산소만을 공급한 경우에는 (Fig. 11(b)) 고온에서 서서히 탄소가 연소되었다. 한편, 산소를 넣지 않고 촉매와 입자상 물질만을 넣었을 경우(Fig. 11(c))에는 산소를 공급한 경우에 비해서 100°C 이상의 고온에서 탄소입자가 연소되었다. 이것은 촉매 내에 존재하는 격자산소가 연소반응에 사용되었기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과는 Teraoka 등¹²⁾의 보고와 잘 일치하고 있다.

촉매가 존재하지 않고 NO를 산소와 함께 공급한

경우에도(Fig. 11(d)) 산소를 넣지 않고 촉매만을 사용한 경우와 거의 비슷한 경향을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 반응물 중의 NO가 고온에서 열분해되어 생성된 산소가 산화제로 작용하여 지속적으로 탄소입자의 연소반응에 사용되어지기 때문으로 생각된다.

한편 산소와 NO가 존재하는 경우에는(Fig. 11(e)) 배출되는 탄소량이 최대가 되는 온도가 약 330°C로 NO가 존재하지 않는 경우와(Fig. 11(f)) 거의 비슷한 결과를 보여준다. 이와 같은 결과는 NO가 입자상 물질의 촉매연소반응에서 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

이상의 결과로부터 볼 때 탄소입자의 연소개시 온도는 촉매를 사용하지 않았을 경우에 비해 약 200°C 이상 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 반응물이 촉매표면에서 활성화가 된다는 것을 의미하고 있다. 이와 같은 결과로부터 탄소입자와 산소와의 반응은 다음과 같은 반응기구로 진행되는 것으로 생각된다.



여기서 기체상태의 산소가 촉매표면에 해리흡착된 다음, 흡착된 산소종[O_{ad}]은 반응성이 큰 탄소입자[C_f]를 공격하여 중간체인 C^{*}[O]를 생성시키게 된다. 계속해서 C^{*}[O]와 흡착된 산소 또는 기체상태의 산소와 반응하여 탄소입자의 표면에 반응성이 큰 C_f를 남겨두고 이산화탄소를 생성시키게 된다. 여기서 중간체인 C^{*}[O]의 생성에 대해서는 명확하지는 않지만 이와 같은 산소를 포함하는 표면활성종이 char 표면에서 확인된 보고가 있다¹³⁾.

5. 결 론

페롭스카이트형 촉매 상에서 입자상 물질의 연소반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 페롭스카이트 촉매의 전구체에 대해서 열분석 자료를 분석한 결과 촉매의 형성 단계는 3단계로 나타났다. 그래서 이 후의 촉매의 소성은 단계별 승온 소성을 하였다. 페롭스카이트형 촉매를 사용하면 촉매를 사용하지 않은 경우에 비해 탄소입자상 물질의 연소개시 온도를 200°C 이상 낮출 수 있었다.
- 2) LaMnO₃형의 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 연소개시 온도가 낮아졌고, 알칼리족 금속은 Cs>K>Na의 순서로 연소 활성이 증가하였다. 또한 LaMnO₃형의 기본 촉매 구조에서 A

site에 치환된 Cs의 양이 0.3인 경우 가장 좋은 활성을 보여 주었고 그 이상 치환했을 경우에는 활성이 더 이상 증가하지 않았다.

- 3) La_{0.8}Cs_{0.2}MnO₃ 촉매에서 B site에 Mn 대신 Ni, Fe를 치환시키면 연소활성이 오히려 감소하였다.
- 4) 산소의 농도가 증가함에 따라 연소개시 온도는 낮아졌으나 2% 이상의 산소 농도에서는 이산화탄소의 생성속도는 산소 분압의 영향을 별로 받지 않았다.
- 5) 반응물 중에 첨가된 NO는 입자상 물질의 연소반응에 영향을 주지 않았다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 부설 자동차테크노센터의 2003년도 자동차부품 기술개발사업의 연구비와 2003년 BB21 사업의 지원을 받아 행해졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Searles, R. A., 1988, Car exhaust pollution control, Platinum Metals Rev., 32, 123-130.
- 2) Lee, S. D., 1980, Nitrogen Oxides and their effect on Health, Ann Arbor Publishers, Michigan, 382pp.
- 3) Heck, R M. and R. J. Farrauto, 1993, Catalytic Air Pollution Controll, VNR press, 293pp.
- 4) Bickel, K. and W. A. Majewski, 1993, Evaluation of a catalyzed ceramic diesel particulate filter and catalytic converter on an underground mine vehicle, SAE 922330, 1-7.
- 5) Anderson, D. J. and F. R. Sale, 1979, Production of conducting oxide powders by amorphous citrate peocesses, Powder Metall., 2L, 14-19.
- 6) Hong, S. S., G. D. Lee, J. W. Park, D. W. Park, K. J. Oh and K. M. Cho, 1997, Catalytic Reduction of NO over Perovskite-type Catalysts. KJChE, 14(6), 491-497.
- 7) Teraoka, Y., K. Nakano, S. Kagawa and W. F. Shangguan, 1995, Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-type oxides, Appl. Catal. B, 5, L181-L185.
- 8) Voorhoeve, R. J. H., 1977, Advaned material in catalysis, Academic press, 129pp.
- 9) Yamazoe, N. and Y. Teraoka, 1990, Oxidation catalysis of perovskites relation to the bulk

- structure and composition, *Catal. Today*, 8, 175-199.
- 10) Ahlstrom, A. F. and C. U. I. Odenbrand, 1990, Combustion of soot deposits from diesel engines on mixed oxides of vanadium pentoxide and cupric oxide, *Appl. Catal.*, 60, 157-172.
- 11) Yang, J. S., S. S. Hong, D. Y. Jung, K. W. Oh, K. M. Cho, B. K. Ryu and D. W. Park, 1998, Catalytic combustion of soot particulate over perovskite-type oxides, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9(6), 803-810.
- 12) Teraoka, Y., K. Nakano, W. F. Shangguan and S. Kagawa, 1996, Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides, *Catal. Today*, 27, 107-113.
- 13) Yamashita, H., H. Yamada, A. Tomita, A. Kyotani and R. Heflerich, 1993, Influence of char surface chemistry on the reduction of nitric oxide with chars, *Energy & Fuels*, 7, 85-89.