

自動車 排氣가스 中の CO 가스 제거를 위한 촉매장치의 開發에 關한 研究

金 煥

서울工大 요염과

(1980년 12월 1일 접수)

The Study on the Supported Oxide Catalysts for Reducing CO Gas in Automotive Exhaust Gas

Hwan Kim

Dept. of Ceramic Eng., Seoul National University

(Received Dec. 1, 1980)

ABSTRACT

Perovskite-type oxide catalysts in the LaMnO_3 family were prepared by both freeze drying and precipitation technique, and their catalytic activities with respect to the oxidation of CO with O_2 were measured in the composite gases.

Freeze drying is a new technique for the prevention of migration of the solutes during drying. Therefore, the corrugated cordierite monolith fabricated with the ϕ 1mm stainless steel bar was directly impregnated with nitrate solutions containing the appropriate cations, freeze dried and calcined.

Precipitation was done by using $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ but the precipitated catalysts gave lower catalytic activity than the freeze dried samples due to, in part, relatively high calcining temperature.

In this study, freeze dried composition had high catalytic activity, and their apparent activation energy for oxidation of CO was calculated by the rate plots using the data where the percent conversion of CO was less than 20%.

1. 序 論

産業의 膨脹에 따른 환경公害의 發生은 生態界에 심각한 문제가 되고 있으며 특히 大都市에서의 自動車排氣가스는 大氣 汚染의 커다란 原因이 되고 있다. 따라서 外國에서는 이미 60年代부터 自動車 有害排氣가스에 對한 規制가 加해지기 始作하였으며 더욱 이들에 對한 規制는 날로 엄격해지고 있는 實情이다¹⁾.

自動車 排氣가스中の 有害成分 (CO, HC, NO_x , SO_2 等)을 줄이기 위한 方法으로는 引擎設計의 改良과 排

氣가스의 處理方式이 있으나 촉매의 converter를 使用한 後者의 方法이 많이 채택되고 있다. 現在는 Pt, Rh, Pd 및 Os 等의 貴金屬 촉매를 cordierite monolith 나 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 pellet 에 附着하여 常用化되고 있으나 값이 비싼 短點을 갖고 있다^{1,2)}.

한편 값이 싼 촉매로 base metal oxide (예로 NiO, Co_3O_4 , CuCr_2O_4 等)가 檢討되어 왔으나³⁻⁵⁾ 이들은 排氣 가스中の 다른 成分에 依한 poisoning 効果라든가 低活性 等에 문제가 있으며 이러한 點을 解決할수 있는 새로운 촉매로 LaCoO_3 , LaMnO_3 等의 perovskite 型 酸化

物 촉매가 最近 注目을 받기 시작하였다⁶⁻⁸⁾.

本 研究에서는 熱膨脹이 작고 機械的強度가 좋은 cordierite 를 合成하여 이를 自動車의 머플러에 장치하기 쉽게 monolithic 한 形態로 support 를 만든다음 여기에 凍結乾燥 方法에 의해 여러 種의 perovskite 型 酸化物 촉매를 부착시킨후 CO, O₂ 및 N₂ 로 構成된 合成가스를 通過시켜 CO 가스의 變換率을 測定하였으며 X線 回折分析, DTA 및 SEM 등을 利用하여 比較檢討함으로써 活性도와 촉매 converter로서 要求되는 여러條件을 만족시킬수 있는 촉매 장치를 개발하고자 하였다.

2. Perovskite 型 酸化物 촉매

LaMnO₃ 와 LaCoO₃ 그룹의 Perovskite 型 산화물은 처음에 전기적, 자기적 性質로 磁石의 대상이 되어 왔지만¹⁹⁻²⁰⁾ 1970年 Meadowcroft 가 Oxygen electrode material 로 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 가 거의 Pt 에 匹敵할 수 있다는 報告²¹⁾에 따라 Libby 가 이를 自動車 排氣가스의 촉매로 제안하게 되었다²²⁾. 특히 B site 이온이 Mn³⁺ 인 酸化物은 NO_x 를 CO 및 H₂로 환원시키는 경우에 문제점이 되는 암모니아의 生成이 貴金屬보다 적다는 報告²³⁾에 따라 LaMnO₃ 계의 촉매에 對한 研究가 活潑히 이루어져 왔으며 그중에서도 La_{1-x}Pb_xMnO₃ 와 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 계의 촉매가 活性이 우수한 것으로 報告되어 있다¹⁰⁻¹²⁾. 그러나 La_{1-x}Pb_xMnO₃ 의 경우는 低溫에서도 쉽게 환원되어 Oxygen deficit 가 생기며, 700°C 以上에서 환원되면 Pb의 증발로 因하여 LaMnO₃ 와 MnO 상태로 되는데 문제점이 있다¹¹⁾.

一般的으로 Perovskite 型 산화물은 理論적으로 ABO₃ 로 表示되며, 여기서 A는 희토류, 또는 남의 化合物로 주로 La³⁺, Be²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 등이며 B는 3d, 4d, 5d 의 전이금속으로 Ti⁴⁺, Mn³⁺, Co³⁺, Ni²⁺ 등이다. Pauling 이 測定에 따르면 A는 산소와 12面體를 이루고 B는 6面體를 이루고 있으므로 R_A/R_O 의 比는 1.0以上, R_B/R_O 의 比는 0.414以上이 되어야 하지만 대개 R_A>0.9Å, R_B>0.51Å 이거나 Goldschmidt의 tolerance factor (t)가

$$0.75 < t = \frac{\sqrt{2}(r_A + r_O)}{2(r_B + r_O)} < 1$$

이 되면 Perovskite 構造를 갖게된다²⁰⁾. 한편 ABO₃ 의

組成은 A site 혹은 B site 에 다른 ion 을 置換하여 多樣하게 變化시킬수 있으며 置換되는 ion 에 따라 distortion 의 程度가 變하게 된다.

이러한 perovskite 型 酸化物 촉매의 산화-환원작용은 反應物에 의한 表面에서의 산화-환원 (intrafacial catalysis)과 反應이 일어나도록 상대적으로 活性이 있는 表面을 갖은 상태에서 적당한 atomic orbital 을 제공하여 주는 (suprafacial), 두가지 mechanism 에 依한다¹⁵⁾. 즉 비교적 inert 한 A site 의 陽이온이 촉매적으로 活性이 있는 전이원소 B를 multiple oxidation state 로 만들어 이것이 산화-환원을 일으키게 하던가, 효과적인 Suprafacial catalysis 가 일어나도록 하는 것을 可能케 한다. 例를들어 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 촉매로 CO를 직접 O₂ 로 산화시킬 경우 Mn³⁺ 이 donor 로 Mn⁴⁺ 가 acceptor 로 作用하면서 생기는 전자의 移動에 의해 촉매의 特性을 나타낸다¹⁷⁾.

3. 實驗方法

3.1. cordierite 의 合成 및 monolith 의 製造

cordierite 를 合成하기 위한 出發原料로는 pink kaoline 과 층주활석 및 Al₂O₃ 를 使用하였으며 이들의 化學組成을 Table 1 에 表示하였다. 한편 Al₂O₃ 는 日本 關東化學(株)의 特許 示약을 使用하였다.

pink kaoline 과 層주활석 및 Al₂O₃ 는 50:41:9 의 무게比로 混입하여 Ball mill 에서 6時間 습식분쇄한 후 成形한 다음 1320°C 에서 1時間 燒成하여 cordierite 를 合成하였으며 이를 X線 回折分析으로 確認하였다. 이와같이 合成한 cordierite 는 200mesh 以下로 다시 粉碎한 다음 3% CMC 용액을 10~15wt% 添加하여 페트를 만들어 40cells/cm² 인 honey comb 형태의 mold 로 monolith 를 成形, 乾燥하였다. 充分히 乾燥된 monolith 는 1000°C 에서 1時間 燒成함으로써 유기물질을 除去하고 強度를 갖도록 하였으며 촉매를 부착시키기 위해 圓마지로 φ2cm×3cm 의 크기로 加工하여 desiccator 에 보관하였다.

3.2. 촉매의 제조 및 부착

3.2.1 凍結乾燥法

凍結乾燥에 의한 方法은 比較的 低溫에서 second

Table 1. The chemical composition of raw materials. (wt%)

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ig. loss
Pink kaoline	0.01	0.1	—	0.5	3.7	38.3	44.1	14.2
Chungju Talk KA325	—	—	3.5	28.7	2.7	1.2	56.1	6.1

Table 2. The symbols of catalysts and composition of their starting raw materials(mole fraction)

symbol	Nitrate La(N- O ₃) ₃ · 6H ₂ O	Mn(N O ₃) ₂ · 4H ₂ O	Sr(N- O ₃) ₂	Ni(N- O ₃) ₂ · 6H ₂ O	Co(N- O ₃) ₂ · 6H ₂ O	Mg(N- O ₃) ₂ · 6H ₂ O
LSM ₂	1	2	1	—	—	—
L ₂ NM	2	1	—	1	—	—
LCM ₂	1	2	—	—	1	—
LMM ₂	1	2	—	—	—	1

phase의 存在가 있는 촉매를 얻을수 있으며 比表面積이 커다란 長點이 있다¹⁰⁾. 촉매 제조의 시약으로는 分解溫度가 낮은 질산염을 택하였으며 이때 La(NO₃)₃·6H₂O는 Merck社 製의 特級을, 外의 질산염은 和光 純藥(株)의 1級을 使用하였다.

먼저 La(NO₃)₃·6H₂O, Mn(NO₃)₂·4H₂O, Sr(NO₃)₂·Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O 및 Mg(NO₃)₂·6H₂O의 질산염을 Table 2과 같은 촉매의 組成에 맞추어 물에 섞어 교반기로 完全히 溶解할때 까지 교반하여 용액 상태로 만들었다. 다음 이 용액에 monolith를 담그고 眞空(≈4torr)속에서 30分 정도 液壓함으로써 monolith 內의 氣孔까지 용액이 침투하도록 한후 常壓으로 하여 10時間동안 浸漬시켰으며 이를 꺼내어 바로 ≈-70°C의 低溫槽에 冷却시켜 놓은 hexane에 집어 넣어 急冷시킨 후 역시 冷却되어 있는 플라스크에 넣고 ≈1 torr 정도로 減壓하였다. 이 때 처음 8시간 동안은 熱을 加하지 않고 眞공상태를 유지시켰다가 slidax를 연결한 heating mantle를 利用하여 約 80°C로 加熱하여 2時間 동안에 걸쳐 H₂O를 完全히 승화시켰다. 이렇게하

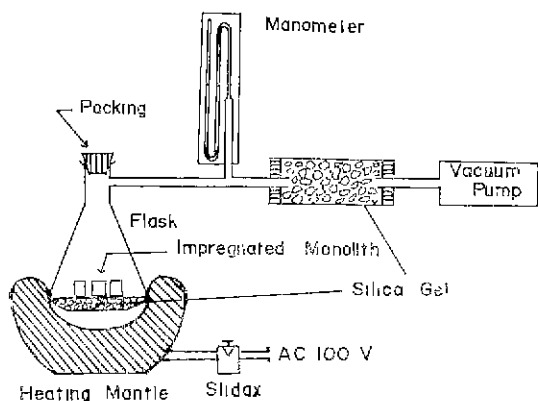


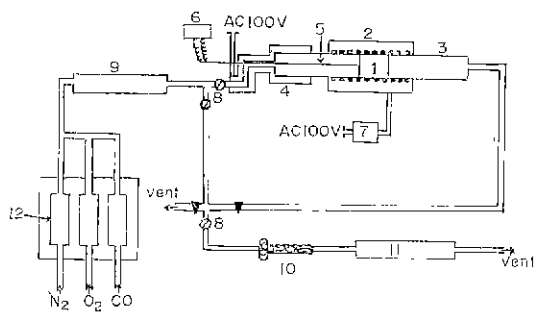
Fig. 1. The apparatus for freeze dryer.

여 乾燥된 monolith는 꺼내어 바로 500°C에서 1時間 燒成하였으며 燒成後 무게를 달아 부착된 촉매의 量을 測定하였다. 이와같은 操作을 한번 더 반복한 후 最終적으로는 700°C의 공기중에서 2時間 燒成하였으며 이 때 monolith에 부착된 촉매의 量은 1.0~1.3g 정도이다. 한편 support의 種類에 따른 差異를 比較하기 위하여 cordierite monolith 대신 γ-Al₂O₃ pellet에도 같은 方法으로 촉매를 부착시켰으며 凍結乾燥를 위해 本實驗에서 使用한 장치는 Fig. 1과 같다.

3.2.2. 析出法

析出法은 질산염이나 황산염에 Precipitating agent로 (NH₄)₂CO₃나 NH₄OH 용액을 과잉으로 넣어 탄산염이나 수산화물로 析出し킨 다음 이를 指定 溫度에서 酸化물로 分解시키는 方法으로 凍結乾燥시킨 촉매 보다 分解溫度가 높아 多少 活性이 低下되지만 제조방법이 簡單하여 有利하다^{12,13)}.

本實驗에서는 各 촉매의 組成으로 調整된 질산염 용액에 NH₄CO₃ 0.2mol% 용액을 과잉으로 添加하여 탄산염으로 析出し킨후 여과지로 濾하고 100°C에서 充分히 乾燥한 다음 LSM₂의 組成은 800°C, L₂NM의 組成은 900°C에서 各各 2時間 燒成하였다. 이와같이 제조된 촉매는 8g씩 各各 물 30cc에 넣어 分散시키고 이 현탁액에 monolith를 1分 程度 담근후에 꺼내어 自然乾燥하고 다시 500°C에서 1時間 燒成하는 操作을 2회 반복하였으며 最終적으로 700°C에서 2時間 燒成하였다. 이 때 monolith에 부착된 촉매의 量은 1.0



- 1. Catalyst
- 2. Heater
- 3. Stainless steel pipe
- 4. Preheater
- 5. Thermocouple
- 6. Thermometer
- 7. Temp. controller
- 8. Selecting cocks
- 9. Mixing chamber
- 10. Filter
- 11. CO-HC analyser
- 12. Flow meter

Fig. 2. Apparatus for the indirect method of activity measurement.

~1.2g 정도이다.

3.3 촉매의 活性化 測定

제조된 촉매의 活性化를 測定하기 위하여 92% N₂, 6% O₂, 2% CO 로 構成된 合成가스를 使用하여 CO 가스의 CO₂ 變換率을 測定하였다. 분배도 부터 나오는 N₂, O₂ 및 CO 를 유량계로 調整하여 가스의 組成 및 流速를 調整하였으며 가스의 流速은 6000~hr GHSV 로 하였다 活性化 測定에 사용한 장치를 Fig 2 에 나타내었다.

合成가스는 일단 mixing chamber 에서 混合한 다음 band heater 로 豫熱시켜 촉매 反應器內로 注入시켰다. 촉매 反應기는 內徑 20mm 의 stainless steel pipe 로 주위에 니크롬線으로 된 heater 를 장치하였으며 Cr-Al 열전대로 反應기 入口의 溫度를 測定하였다. 촉매 反應기를 거쳐 나온가스는 filter 를 통과시켜 CO-HC analyser (Horiba 社製, MEXA-324F 型)에 依해 연속적으로 CO 가스의 溫度를 測定하였다. 溫度는 촉매 反應기 入口의 가스 溫度를 約 200°C/hr 로 昇溫하면서 CO 의 含量이 0.05vol. % 씩 줄어들 때 마다 溫度를 測定하였다.

3.4 기타

凍結乾燥 및 析出法에 依해 만들어진 試料의 熱的學動을 관찰하기 위하여 DTA 分析을 하였으며, support 와 촉매의 反應有無 및 부착 상태를 X線 回折分析과 SEM 으로 檢討하였다.

4. 結果 및 考察

4.1 DTA 分析

La(NO₃)₃·6H₂O, Sr(NO₃)₂ 및 Mn(NO₃)₂·4H₂O 를 1:1:2 의 mole 比로 混合한 溶液을 凍結乾燥 및 (NH₄)₂CO₃ 로 析出시킨 試料의 DTA 曲線은 Fig. 3 에 나타내었다. 凍結乾燥시킨 試料는 hygroscopic 한 特性때문에 70° 부근에서 큰 吸熱反應을 나타내며 110°C 부근에서 부터 계속적으로 NO₂ 가스 가 발생되며 580°C 以上에서

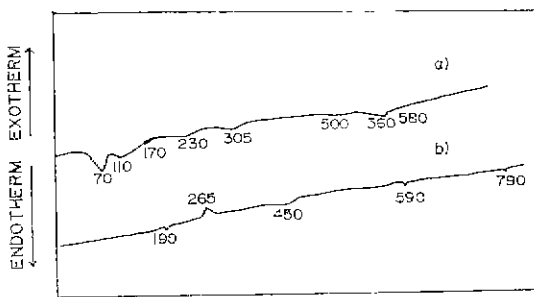


Fig. 3. DTA curves for a) freeze dried LSM₂ nitrate salt and b) precipitated LSM₂ carbonate salt.

완전히 酸化物로 變化함을 알 수 있다. 그러나 析出시킨 試料는 凍結乾燥된 試料에 比하여 明確한 反應 peak 를 나타내지 않았다. P.K·Gallagher et al.¹³⁾에 依하던 150~200°C, 400~500°C, 및 700~800°C 에서 CO₂ 가 계속 발생하며 酸化物로 된다고 報告하였으나 Fig. 3 (b)에서도 265°C 및 590°C 의 peak 에 對하여는 多少 의 疑의 이치가 있으나 190°, 450°, 760°C 부근의 弱한 吸熱反應은 CO₂ 의 分解에 依한것으로 推定된다.

以上的 結果에서 析出法으로 만들어진 担架열 試料는 凍結乾燥法에 依해 만들어진 担架열 보다 酸化物로 되는 最終分解 溫度가 約 200°C 정도 높은 것으로 確認되었다.

4.2 X線 回折分析

Fig 4 는 La_{0.5}Sr_{0.5}Mn(NO₃)₆ 溶液에 monolith 를 浸漬시켜 凍結乾燥시킨 다음 500, 600, 700°C 에서 各各 1時間씩 燒成한 後 이를 粉砕하여 X線回折分析한 結果이다.

500°C 에서 燒成하였을 경우 cordierite peak 以外에 뚜렷한 perovskite 構造의 酸化物는 나타나지 않으나 燒成溫度가 높아짐에 따라 peak 는 점차 明確해짐을 알 수 있다. 이것은 DTA 分析 結果 580°C 부근 以上에서

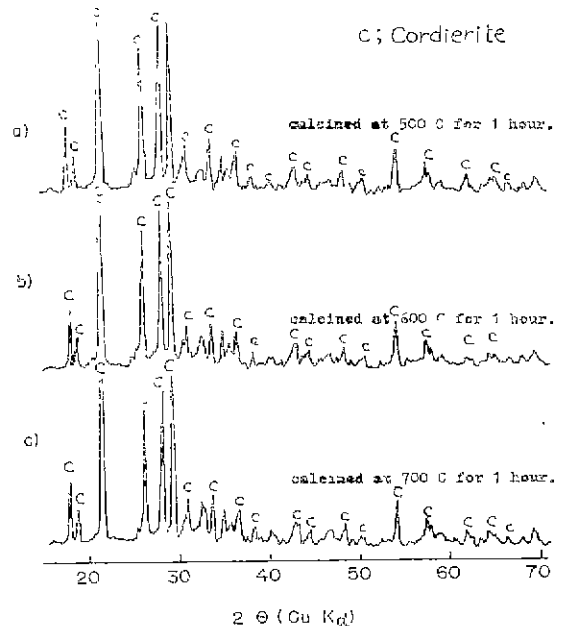


Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of LSM₂ supported to cordierite prepared by freeze drying.

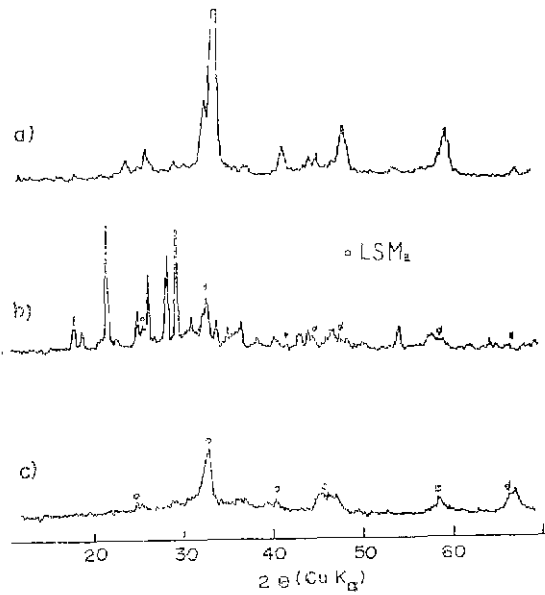


Fig. 5. The X-ray diffraction patterns of freeze dried LSM_2 , a) catalyst b) support to cordierite and c) supported to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellet.

NO_2 가스가 완전히 방출되어 산화분이 이루어지는 것과 대체로 一致하고 있다.

Fig. 5 는 凍結乾燥 시킨 후 700°C 에서 2 時間 燒成한 LSM_2 組成의 촉매단의 시험과 이물 cordierite monolith 및 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellet 에 부착시켜 700°C 에서 2 時間 燒成하여 活性를 測定한 시험을 比較한 X 線 回折 圖이다. 여기서 確認할 수 있는 것은 support 와 촉매가 反應하여 새로운 生成物을 形成하지 않았으며 다만 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 support 가 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 轉移하였을 뿐이다.

4.3. SEM 考察

support 表面에 촉매의 부착 狀態를 SEM 으로 관찰한 사진을 Fig. 6 에 比較하였다. 여기서 촉매의 부착 상태는 촉매의 제조방법, support 의 種類에 따라 差異가 있음을 알 수 있는데 특히 析出法으로 만든 촉매를 현탁액으로 만들어 부착시킨 시험보다 凍結乾燥法에 의해 촉매를 부착한 시험이 더욱 均一하게 부착되어 있으며 support 의 表面은 촉매의 原料인 질산염에 의해 etching 되어 있음을 알 수 있다. 한편 촉매가 support 에 充分히 부착되어 있지 않음을 알 수 있는데 이는 용액이나 현탁액의 농도 및 혼합回數를 조절함으로써 解決할 수 있으리라 기대된다¹⁶⁾.

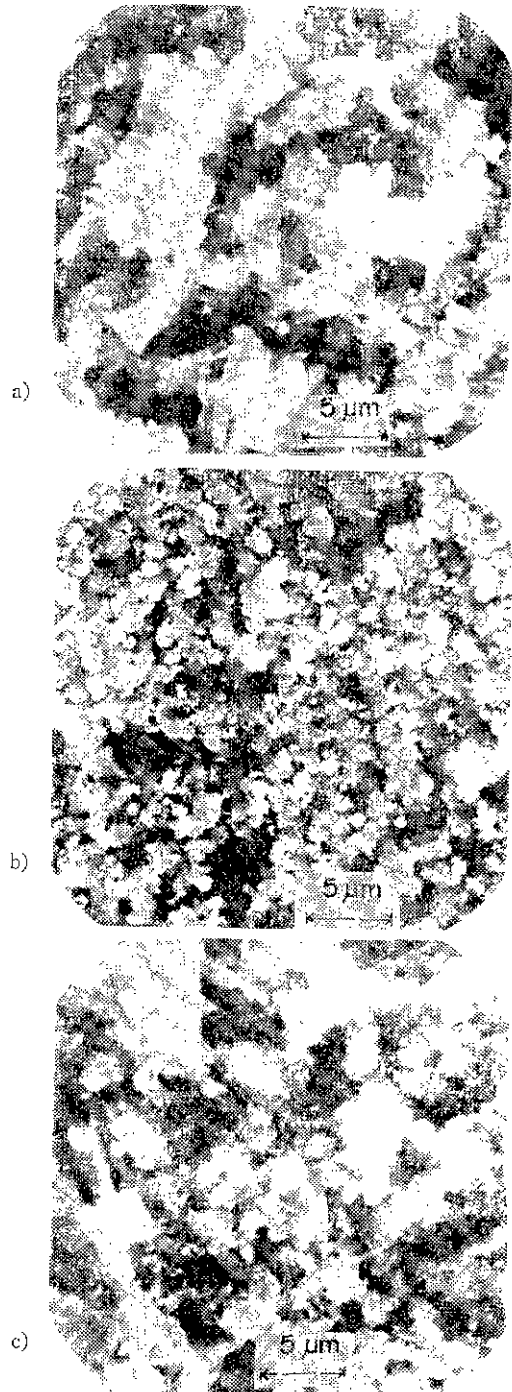


Fig. 6. The SEM photographs of specimens.

- a) LSM_2 supported to cordierite by freeze drying.
- b) LSM_2 supported to cordierite by precipitation.
- c) LSM_2 supported to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by freeze drying.

Table 3. Amounts of catalyst adhered to support and its activity.

Catalyst	Support	Preparative technique	Weight of support (g)	No. of impregnation	Weight of catalyst (g)	Catalyst/Support ratio (Wt %)	CO % conversion at 300°C
LSM ₂	cordierite monolith	freeze drying	9.804	2	1.244	12.7	86.5
LCM ₂	"	"	10.392	2	1.034	9.9	90.5
L ₂ NM	"	"	11.088	2	1.154	10.4	80.0
LMM ₂	"	"	11.433	2	1.194	10.4	60.0
LSM ₂	"	Precipitation	10.460	3	1.080	10.3	40.0
L ₂ NM	"	"	9.729	3	1.140	11.6	24.0
LSM ₂	γ-Al ₂ O ₃ pellet	Ereeze drying	5.022	2	0.689	13.7	63.5

4.4. 촉매의 활성

CO를 CO₂로 酸化시키는 反應에 영향을 주는 因子로 反應溫度, 反應物質의 농도 및 촉매의 組成 등을 들 수 있다.

本實驗에서는 반응기 入口의 가스溫도를 測定하여 溫度에 따른 CO 가스의 變換率을 求하였으며 本계 酸化反應이 發熱反應이고 또 熱傳達이 高르지 못한 點 등을 고려하면 반응기 入口의 가스溫度가 正確한 反應溫度는 아니다¹⁵⁾. 가스의 溫度가 增加하면 CO 가스의 變換率이 增加하는데 100~200°C 사이에서 기울기가 갑자기 커졌다가 變換率이 80% 이상이 되면 다시 기울기가 감소하여 變換率과 溫度와의 曲線은 일반적으로 S字形態를 갖게 된다. Table. 3는 各 support에 부착된 촉매의 量 및 반응기 入口의 가스溫度가 300°C

일 때 CO의 變換率을 나타낸 것이다.

Fig. 7에 凍結乾燥시킨 촉매의 組成에 따른 活性을 比較하였는데 置換된 ion의 種類에 따라 Co²⁺ > Sr²⁺ > Ni²⁺ > Mg²⁺의 順으로 나타났다.

촉매의 活性은 촉매 自體의 intrinsic activity 以外에도 配조과정, support의 比表面積 및 부착程度에 따라 크게 左右되므로¹⁵⁾ 斷言하기 어려우나 특히 LCM₂의 촉매가 가장 活性이 높은 理由는 Co²⁺ 이온의 置換으로 因한 配素의 vacancy生成이 活性에 영향을 준 것으로도 推定되나¹⁷⁾ Co²⁺ 대신 Mg²⁺를 置換한 경우에는 活性이 매우 낮게 나타나는 것으로 보아 perovskite 구조의 산화물 以外에 一部 생기는 Co₃O₄, Mn₃O₄ 및 (LaCoMn)₂O₃ 등의 산화물이 촉매로 作用한 것으로 思料된다. Fig 8은 LSM₂의 촉매에 對하여 凍結乾燥 및 析

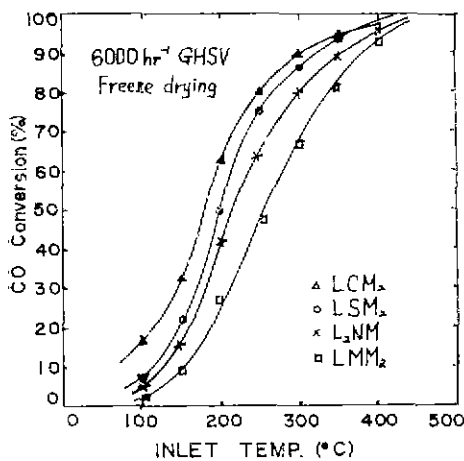


Fig. 7. Catalytic oxidation of CO for freeze dried samples.

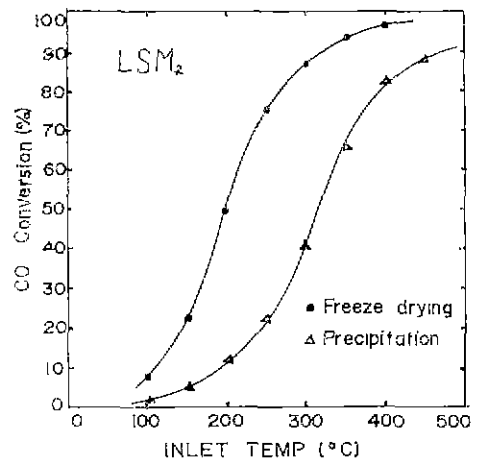


Fig. 8. Effect of preparative technique on catalytic oxidation of CO over LSM₂.

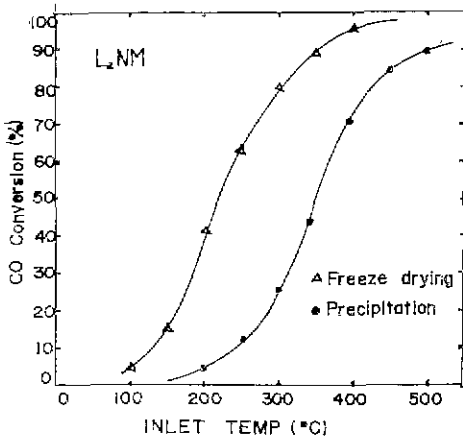


Fig. 9. Effect of preparative technique on catalytic oxidation of CO over L₂NM.

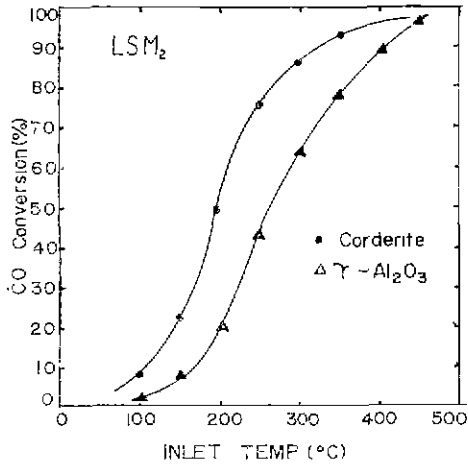


Fig. 10. Effect of support on catalytic oxidation of CO over LSM₂

出法에 따른 活性의 差異를 比較한 것이며 Fig. 9는 L₂NM에 對한 比較이다.

이 부가지 結果의 例에서 析出法에 依해 제조된 촉매 보다는 凍結乾燥로 제조한 촉매의 活性이 훨씬 良好함을 알수 있는데 이는 주로 凍結乾燥시켜 만든 촉매가 비교적 낮은 溫度에서 燒成되었고, SEM 관찰에서 보듯이 비교적 均一하게 촉매가 부착된 것에 起因하는 것으로 推定된다.

Fig. 10은 Support를 달리한 LSM₂의 活性을 比較한 것이다.

Table 2의 結果에서 γ-Al₂O₃는 높은 比表面積으로 因해 catalyst/support의 比가 큰데도 불구하고 cordierite

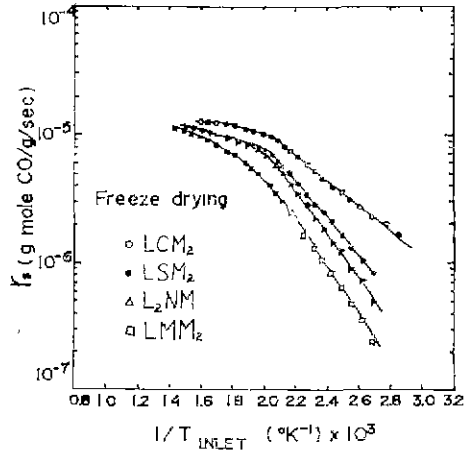


Fig. 11. CO conversion rates for freeze dried compositions.

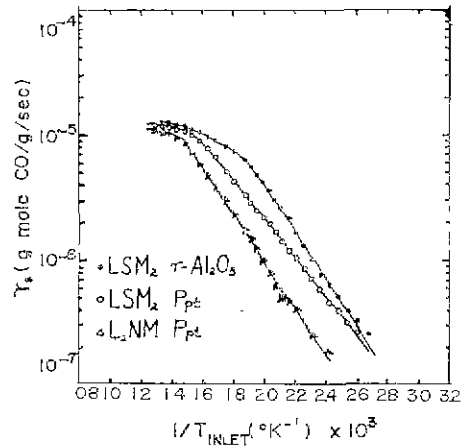


Fig. 12. CO conversion rates for other compositions.

monolith보다 活性이 低下되고 있음을 알수 있는데 이것은 γ-Al₂O₃가 700°C에서 δ-Al₂O₃로 轉移하면서 比表面積의 감소로 活性의 低下를 가져온 것으로 推定된다.

Fig. 11 및 Fig. 12은 溫度와 反應速度와의 關係를 나타내었다. 이때 反應速度는

$$r_s = \frac{F \cdot x}{W \cdot S} = k P^{m_{O_2}} P^{n_{CO}} \exp(-\Delta E/RT)$$

r_s : specific reaction rate (mlCO₂ produced/sm²-min)

F : 가스의 量 (ml)

x : 變換率

W : 부착된 촉매의 量 (g)

S : 比表面積 (m²/g)

Table. 4. Catalytic parameters and apparent activation energy.

Catalyst	Support	Prepartive technique	Apparent activation energy(kcal/mole)	Temp.(°C) for 20% conversion of CO	Temp(°C) for 80% conversion of CO
LSM ₂	cordierite monolith	Freeze drying	6.7	145	280
"	γ -Al ₂ O ₃ pellet	"	8.9	200	360
"	cordierite monolith	Precipitation	7.6	245	390
L ₂ NM	"	Freeze drying	7.8	160	300
"	"	precipitation	9.9	285	425
LCM ₂	"	Freeze drying	4.1	110	248
LMM ₂	"	"	8.4	185	350

로 주어지며^{12, 13, 15)} γ s의 단위들 CO g-mole/g-catalyst/sec로 환산하여 촉매의 무게에 따른 활성의 차이를 비교하였다. 다음 위 결과로부터 CO 변환율이 20% 이하인 온도에서 apparent activation energy를 구하여 Table 4에 표시하였다.

일반적으로 저온에서 활성이 좋으면 활성화에너지는 작아지기 같은 조건의 LSM₂도 cordierite monolith에 부착된 것이 γ -Al₂O₃ pellet에 부착된 촉매보다 활성화에너지가 낮으며 이는 앞서言及했듯이 γ -Al₂O₃가 δ -Al₂O₃로轉移하면서 일어나는比表面積의 감소와 활성의低下에起因한 것으로 判定된다⁴⁾.

5. 結 論

cordierite를 合成하여 monolith를 만들고 여기에 凍結乾燥 및 析出法에 의해 제조된 촉매를 부착시켜 合成가스에 의한 活性測定, SEM 및 X-線回折分析等을 통해 얻어진 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 析出法보다 凍結乾燥法에 의해 제조된 촉매가 더욱 均一하게 support에 부착되었으며 活性도 더 良好하였다.
2. LaMnO₃에 各種 ion을 置換시켜 組成을 變化시켰을 경우 Co²⁺ > Sr²⁺ > Ni²⁺ > Mg²⁺의 순서로 活性이 크게 나타났다.
3. support의 差이에 따른 活性을 比較한 結果 γ -Al₂O₃ pellet보다 cordierite monolith가 더욱 良好하였다.
4. CO의 變換率이 20% 이하인 溫度에서 活性化에너지는 活性이 클수록 낮아지며 凍結乾燥된 La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃의 경우 約 6.7kcal/mole 이었다.
5. 以上の 結果를 綜合하면 촉매의 活性은 촉매의 組成, 製造방법, 촉매의 부착상태, support의 종류에

따라 크게 영향을 받는다.

“각사의 글”

本 研究는 1979年度 “峨山社會福祉事業團”의 研究費 支援으로 이루어진 것으로 峨山財團 및 關係諸位에 감사드리며 研究 隊行에 積極的으로 도와주신 KIST의 張性道 博士, 이순근 博士 및 本大學院 黃圭煥君에 對 謝意를 表합니다.

6. 참고문헌

- 1) 이문득, 김준용, 김용서, “자동차 배기가스 허용 한도 및 검사방법”, 문교부 기획연구 보고서, 서울대학교 공과대학, 1979.
- 2) 최주용, 주재배, 박진용, 최웅, “자동차 배기가스의 촉매 전환에 관한 실험연구”, 서울대학교 공대 연구보고, 12[1] 19~25 (1980)
- 3) Yung-Fang Yu Yao, “The Oxidation of Hydrocarbons and CO over Metal Oxides; III CO₂,” *J. of. cat.*, 33, 103~122 (1974)
- 4) Y. F. Yu Yao and J. T. Kummer, “A study of High Temperature Treated Supported Metal Oxide Catalysts,” *ibid.*, 46, 388-401 (1977)
- 5) R. D. shoup, K. E. Hoekstra and R. J. Farrauto, “Thermal Stability of a Copper-Chromite Auto Exhaust Catalyst,” *Am. Cer. Soc. Bull.*, 54[6], 565~568 (1975)
- 6) D. B. Meadowcroft, “Low-cost Oxygen Electrode Materials,” *Nature*, 226, 847~848 (1970)
- 7) W. F. Libby, “Promising Catalyst for Auto Exhaust,” *Science*, 171 [3970], 449~450 (1971)
- 8) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, P. E. Freeland and B. T. Matthias, “Rare-Earth Oxides of Man-

- ganese and Cobalt Rival Platinum for the Treatment of Carbon Monoxide in Auto Exhaust." *ibid*, **177** [4046], 353~54 (1972)
- 9) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, D. W. Johnson, Jr., "Rare-Earth Manganites; Catalysts with Low Ammonia Yield in the Reduction of Nitrogen Oxides," *ibid*, **180** [4081], 62~64 (1973)
- 10) D. W. Johnson, Jr. and P. K. Gallagher, "Studies of some Perovskite Oxidation Catalysts Using DTA Technique," *Thermo chimica Acta*, **7**[4], 303~309 (1973)
- 11) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr. and F. Schrey, "Studies of some supported perovskite oxidation catalysts," *Mat. Res. Bull.*, **9**[10], 1345~1352 (1974)
- 12) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr. J. P. Remeika, F. Schrey, L. E. Trimble, E. M. Vogel and R. J. H. Voorhoeve, "The Activity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ without Pt and $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ with Varying Pt Contents for the Catalytic Oxidation of CO," *ibid*, **10**[6], 529~538 (1975)
- 13) Yung-Fang Yu Yao, "The Oxidation of Hydrocarbons and CO over Metal Oxides; IV. Perovskite-Type Oxides," *J. of Cat.*, **36**, 266~275 (1975)
- 14) S. Katz, J. T. Croat and J. V. Lankonis, "Lanthanum Lead Manganite Catalysts for Carbon Monoxide and Propylene Oxidation," *Ind Eng. Chem, Prod. Res. Dev.*, **14**[4], 274~279 (1975)
- 15) D. W. Johnson, Jr., P. K. Gallagher, F. Schrey and W. W. Rhodes, "Preparation of High Surface Area Substituted LaMnO_3 Catalysts," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **55**[5], 520~523, 527 (1976)
- 16) D. W. Johnson, Jr., P. K. Gallagher, F. J. Schnetler and E. W. Vogel, "Novel Preparative Techniques for Supported Oxide Catalysts," *ibid*, **56** [9], 785~792 (1977)
- 17) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo and P. K. Gallagher, "Perovskite-Like $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ and Related Compound: Solid State Chemistry and the Catalysis of the Reduction of NO by CO and H_2 ," *J. of solid state chem.*, **14**, 395~406 (1975)
- 18) F. J. Schnetler, F. R. Monforte and W. W. Rhodes, "A Cytiochemical Method for Preparing Ceramic Materials," pp. 79~90 in science of ceramics. Vol. 4, Edited by G. H. Stewart, British ceramic Society, Henry Blocklock & Co Ltd, Manchester, England, (1968)
- 19) A. Wold, R. J. Arnett and J. B. Goodenough, "Some Magnetic and Crystallographic Properties of the System $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-x}$," *J. Appl. Phys.*, **21** [3], 387~389 (1958)
- 20) H. Ohbayashi, T. Kudo and T. Gejo, "Crystallographic, Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln: Lanthanoid Elements)," *Jap. J. Appl. phys.*, **13**[1], 1~7 (1975)