

Perovskite형 복합산화물 촉매를 이용한 NOx제거에 관한 연구

배재호(학), 정재호(학), 신병선(정), 정석진(종)

경희대학교 공과대학 화학공학과

Removal of NOx on Perovskite type Mixed Oxide catalysts

Jae-ho Bae, Je-ho Choung, Byung-seon Shin, Suk-jin Choung

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee Univ.

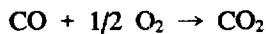
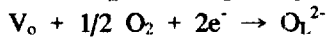
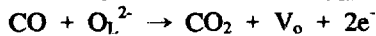
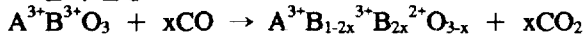
서론

근래에 들어 수행되고 있는 연구에서는 Zeolite계열, 특히 금속 이온 교환된 ZSM-5 촉매가 희박연소영역(A/F =22 이상)에서, 삼원촉매가 수행하지 못하는 NOx제거 능력이라든지 H/C제거를 위해 대두되고 있다. 하지만 Cu-ZSM-5의 경우 NO의 직접분해반응 및 Hydrocarbon을 이용한 선택촉매환원 반응으로의 N₂로의 선택성은 우수하나 여러 부수적인 문제점들을 안고 있어 최근, Zeolite계열과는 별도로 Perovskite구조를 가진 NO흡장형 복합산화물을 촉매로 응용한 사례가 있어 자동차용 촉매로 사용 가능성이 크게 기대된다. 우선 Perovskite는 고온 내구성이라든지 촉매성능 조절 용이성 등이 우수하며 산소의 흡,탈착 성능에 의해 oxygen storage성능을 갖고 있으므로 고온, 저가의 자동차 배기가스 정화용 촉매로 기대가 모아지고 있다.

이론

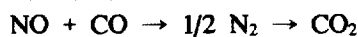
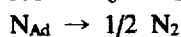
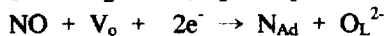
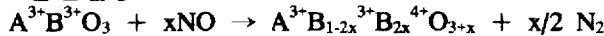
Perovskite란 ABO₃의 기본 구조식을 갖는 복합산화물로서 촉매로서 사용되는 perovskite는 A site에 희토류금속 또는 알칼리토금속류, B site에 전이금속류로 구성되어 있다. 일반적으로 perovskite를 조성, 제조방법 등에 따라 산소, 양이온, 결정구조 등의 defect가 존재하게 되며 이에 따라 전자기적 특성이 크게 변화되어 절연체, 반도체, 초전도체, 자성체 등에 많이 응용되고 있다[1]. 촉매적인 물성은 A site 이온의 크기, 종류 및 전기음성도에 따라 B site 이온의 전자상태가 변화되고 이에 따라 산소의 흡착 및 탈착의 성질도 갖게 되어 다음과 같은 산화 환원의 촉매적 특성을 갖게 된다.

< 산화반응 >



①

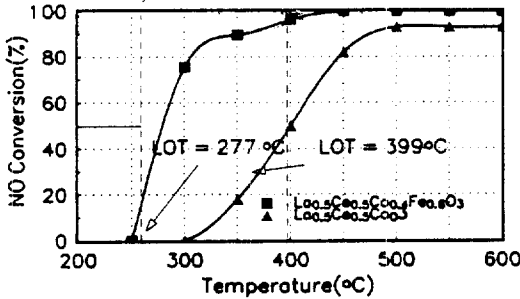
< 환원반응 >



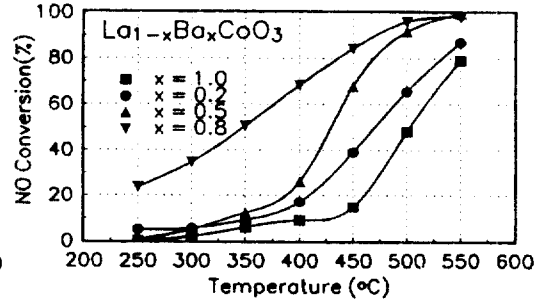
②

이때 놀라운 NO 제거 활성과 매우낮은 LOT를 관찰할 수 있었다. 이는 B site 치환을 하지 않은 촉매계보다 Oxygen Vacancy가 더욱 증가 하고 저온활성이 뛰어난 철의 효과가 두드러지게 나타났기에 이러한 결과가 기인한 것으로 사료된다.

Ba의 경향은 활성면에서는 Sr, Ce 과 크게 다를바가 없었고 모두 고온으로 갈 경우 높은 활성들을 보여주었다. (80% 이상)<Fig.6> 그러나 LOT에서는 Ce, Sr 과는 달리 Ba이 증가할수록 오히려 LOT도 감소하는 상반된 현상을 보였다. 이로써 Ba는 LOT를 줄일 수 있는 첨가금속으로 판단되었다.



<Fig.5> B site ion partial exchange (Fe) effecton $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CoO}_3$



<Fig.6> Activites result on perovskite type catalyst ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$)

결론

여러가지 Perovskite형 금속산화물 중에서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 촉매가 가장 우수한 NO 제거 활성을 보여주고 있었으나 높은 Light off temperature를 보완할 수 있는 제 3성분의 첨가가 필요하리라 생각된다. 제조 방법 차이에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 촉매의 활성은 Wet Process (Citrate precipitation Method)보다는 Solid State(Molten method)에서 제조된 촉매가 그 활성이 우수한 것으로 나타났으며 이는 XRD 분석으로부터 간접적으로 확인할 수 있었다. 그러나 수증기 효과를 알아 보기위해 10일간 수증기처리를 수행한 결과 활성이 상당히 감소하였다. 이로 Lean NOx 자동차 촉매로 사용하기는 현재에는 미흡한 것으로 사료되며 이에 내수성 증진을 위한 연구가 뒷받침되어야 할 것이다.

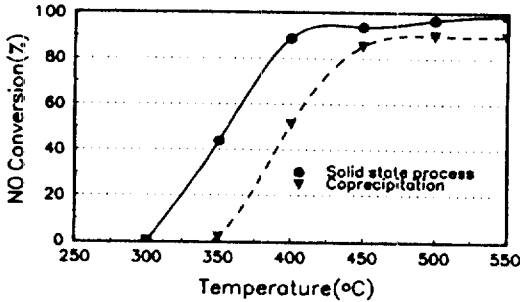
· $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 촉매에서 Sr성분이 증가할수록 (La성분이 감소할수록) NOx 전환 능력이 향상 되었으나 LOT는 오히려 증가하는 경향을 보였다. 마찬가지로 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 촉매에서도 Ce이 증가하면(La성분이 감소하면) 활성이 증가하여 Ce의 몰비가 0.5 이상일 때는 전환율이 90%이상의 우수한 NO제거 능력을 나타냈으며 또한 B site에 Fe이 추가로 부분치환 되었을 경우 450°C 에서부터 NO의 완전 제거가 관찰되고 저온활성도 매우 뛰어나 매우낮은 LOT를 갖는 거동을 보였다. 반면 A site 에 Ba 이 첨가될수록 활성도 증가하고 LOT도 감소하여 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CoO}_3$ 일때 최상의 촉매성능을 나타내었다.

참고문헌

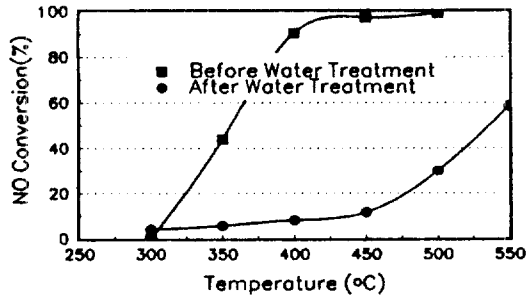
1. L.G.Tejuca and J.L.G.Fierro : "Properties and Applications od Perovskite-Type Oxides" Chapter2, Marcel Dekker Inc. N.Y. (1993)
2. N. Yamazoe et al. : Chemistry Letters, 665 (1987)
3. M. Ozawa et al. : US PATENT No. 4,921,829
4. I. Takahashi et al. : SAE Paper No. 950256

수 있다. 이로서 흡장물질인 YBC의 NO 흡장능력은 우수하기는 하나 그 온도 범위가 너무 고온이기 때문에 자동차촉매로 단독으로 사용하기에는 무리인것 같아 제3의 성분이 첨가,보완되어야 할 것이다.[4]

YBC의 내수성을 시험하기 위하여 특별히 촉매를 과잉 수증기하(습도 100 %)에서 10일간 처리하여 활성을 측정해 본 결과 NO 제거 활성과 LOT 공히 현저히 약화됨을 보였다. (NO 제거율: 5~10%, LOT: 530℃) <Fig.2>.



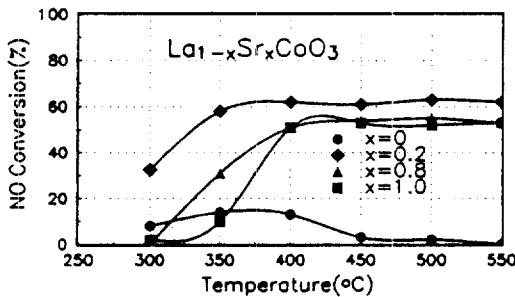
<Fig.1> Activites result on perovskite type catalyst (YBa₂Cu₃O_{7-δ})



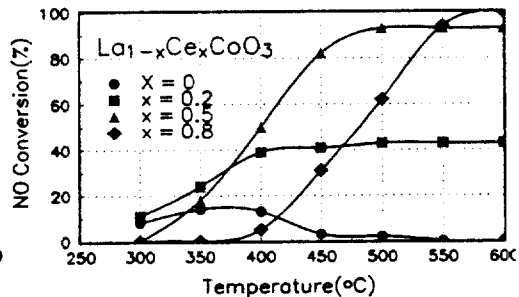
<Fig.2> Water vapor treatment effect on YBa₂Cu₃O_{7-δ} (Solid State process)

2. Lanthanide 계열 Perovskite 촉매의 활성실험결과

LaCoO₃ 에 Sr과 Ce 및 Ba을 부분치환 (0 , 20 , 50 , 80 , 100 % 치환) 하였을 경우의 NO제거 능력을 살펴보았다<Fig.3,4>. Sr 이 첨가 될수록 NO 제거 활성은 증가하는 경향을 보였고 Sr이 전혀 첨가되지 않았을 경우 저조한 NO 제거 능력을 나타내었다. 그 이유는 A site의 부분 치환이 이루어지지 않아 Charge compensation 및 Oxygen vacancy가 생기지 않아 NO가 흡장될 공간을 만들어주지 못한것으로 사료된다. Light off temperature (LOT)를 살펴보면 활성의 특성과는 반대로 Sr의 양이 증가되면 미약하나마 LOT는 약간 증가하는 경향으로 나타났지만 거의 차이가 없는 것으로 보여진다. 이로서 Sr이 증가 하면 활성에는 영향이 있지만 LOT에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그러나 Ce의LOT의 경향은 Sr에비해 큰 폭으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.



<Fig.3> Activites result on perovskite type catalyst (La_{1-x}Sr_xCoO₃)



<Fig.4> Activites result on perovskite type catalyst (La_{1-x}Ce_xCoO₃)

한편 La_{1-x}Ce_xCoO₃ 의 활성결과중 최적이라고 생각되는 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃ 에 B Site, 즉 Co의 자리에 Fe를 부분 치환을 하여 활성측정을 실시해 보았다<Fig.5>..

을 500°C에서 수행하였다. 이때 O₂와 NO의 반응에 의해 NO₂가 생성되는 것을 억제하기 위해 O₂를 촉매층에 직접 접촉하도록 반응기를 제작하였다. Fig.1에 나타내었듯이 O₂의 증가에 따라 Cu-ZSM5-145의 경우 NO의 N₂로의 전환율은 75%에서 30%로 줄어든 반면 이온교환율이 상대적으로 낮은 Cu-ZSM5-100의 경우 45%에서 거의 활성이 사라짐을 알 수 있었다.

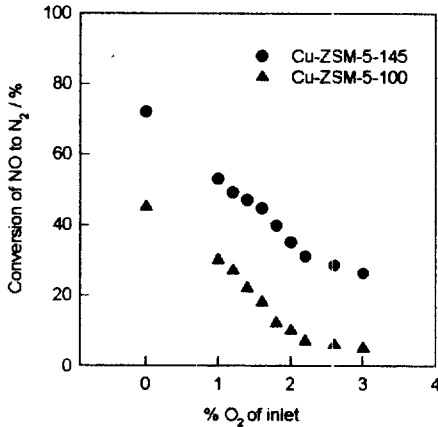


Fig. 1. Influence of oxygen on the decomposition activities of Cu-ZSM-5-145 and Cu-ZSM-5-100 at 500°C

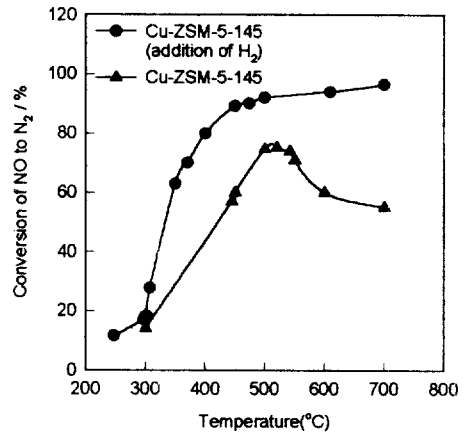


Fig. 2. Influence of Hydrogen of the decomposition activities of Cu-ZSM-5 (H₂: 4vol%, NO 8vol%)

이는 이미 알려진 바와 같이 O₂가 NO분해 활성점에 경쟁적으로 흡착하기 때문이다. 이렇게 활성이 저하된 촉매를 500°C에서 전처리하고 산소를 첨가하지 않고 실험하였을 때 다시 원래의 활성이 나타났다. 또한 표면에 남아있는 산소를 제거하기 위해 500°C의 수소기류하에서 환원처리하고 실험하였을 경우 촉매의 활성은 수소처리 전보다 상당히 높았으나 반응시간에 따라 활성이 감소하여 수소처리 전과 같은 활성을 나타내었다. 이 결과로 500°C에서 전처리 후에도 촉매 표면에 존재하는 산소가 완전히 탈착하지 않고 남아 있음을 알 수 있었다. 또한 촉매 표면에 흡착된 산소가 수소와의 반응에 의해 제거됨에 따라 활성점이 생성되기 때문에, 반응 초기에는 분해 활성이 높으나 NO의 분해생성물인 O₂에 의해 촉매표면이 피독되어 원래의 활성을 나타내었다고 생각된다. 한편 CO 기류하에서 500°C로 2시간 동안 전처리하고 실험하였을 경우 반응초기에 활성이 높아지는 현상이 관찰되지 않았다. 수소를 NO와 함께 흘리면서 실험하였을 경우 Fig.2 에서 보듯이 촉매의 활성은 250°C부근에서 나타나기 시작하여 300-400°C에서 급격히 증가하였고 500-700°C에서도 활성은 서서히 증가하였다. 활성 실험 도중 수분이 배출관으로 방출되었는데 이는 촉매표면에 존재하는 O₂가 촉매 표면에서 수소와의 반응에 의해 H₂O가 생성되기 때문이다. 수소가 촉매 표면의 O₂와 비교적 저온에서도 반응하여 촉매 표면의 O₂를 제거하기 때문에 NO의 분해활성점이 생성되어 250°C정도의 저온에서도 활성이 유지되는 것으로 사료된다. 또한 수소를 첨가하였을 때 촉매의 활성은 600°C이상에서도 감소하지 않고 증가하였는데, 이는 수소가 NO분해반응기구나 활성점의 상태에 영향을 미치지