

Pt 담지 Mesoporous 물질을 이용한 NO의 선택적 촉매 환원 반응

장재훈, 이성철, 이병용, 김동진, 강미숙¹, 정석진*
 경희대학교 환경응용화학대학, 경희대학교 산학협력기술연구원¹
 (sjchoung@khu.ac.kr*)

Studies on the Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene over Mesoporous Material supported Pt Catalyst

Jae-Hun Jang, Sung-Chul Lee, Byung-Yong Lee, Dong-Jin Kim,
 Mi-Sook Kang,¹ Suk-Jin Choung*
 School of Environmental Applied Chemistry, Kyung-Hee University
 Industrial Liaison Research Institute, Kyung-Hee University¹
 (sjchoung@khu.ac.kr*)

서론

NO를 저감하는 기술로 환원제로 hydrocarbon을 이용한 de-NO_x SCR 반응 연구가 활발히 진행되고 있으며 그에 따라 zeolite 계열, metal oxide 계열 등 여러 촉매계가 제시되고 있다. 그러나 기존 촉매계는 낮은 수열안정성, 좁은 활성 온도 범위, 내부 확산 저항, 금속 담지의 한계 등의 문제점을 안고 있다[1,2].

이에 본 연구에서는 이상의 문제점을 해결하는 방법의 하나로서 세공크기가 기존의 zeolite 보다 큰 메조포러스 물질 중 구조적으로 상이한 MCM-41과 MCM-48을 선정하였으며 또한 활성 금속으로써 Pt를 사용하였다. 이렇게 제조된 두 촉매상에 있어 de-NO_x 활성 거동을 고찰하였고, 이러한 구조적 특이성이 활성 거동에 있어 미치는 영향을 알아보고자, 표면 화학적 고찰과 더불어 반응 메커니즘 연구를 실시하였다.

실험

촉매 제조

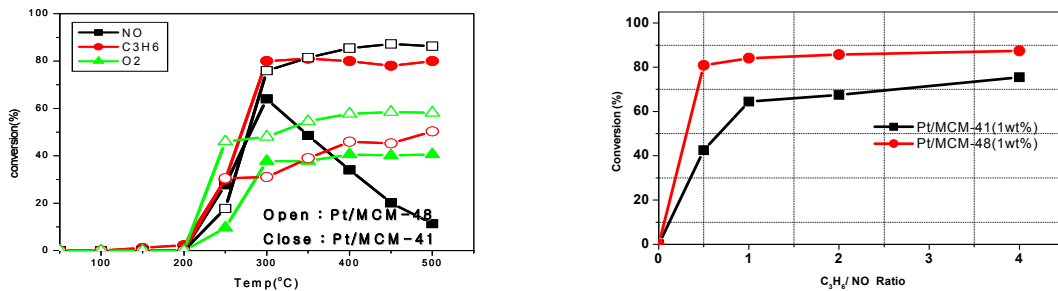
MCM-41 합성은 문헌에서 제시한 방법에 의거하여 직접 제조하였다[3,4,5]. 먼저 MCM-41의 합성 절차는 다음과 같다[3,4,5]. Silica source로는 Ludox HS 40 colloidal silica(40wt% SiO₂, Dupont)를 적당량의 증류수와 sodium hydroxide에 녹인 후, 계면활성제 cetyltrimethylammonium chloride(25wt% solution in water, Aldrich) 수용액에 천천히 적가한다. 이렇게 하여 얻어진 gel의 전체 몰 조성은 6SiO₂ : 1HTAcl : 1.5Na₂O : 0.15(NH₄)₂O : 350H₂O 이며 100℃에서 하루 동안 결정화시킨 후 pH를 11 조정하여 다시 결정화시키는 과정을 2회 이상 반복하였다. 결정화 후 washing, filtering 과정을 거쳐 건조된 시료를 공기 분위기, 550℃에서 12시간 소성하였다. MCM-48 합성 절차는 MCM-41과 거의 동일하나 계면활성제로써 cetyltrimethylammonium bromide(Aldrich) 및 LE-4(Aldrich)를 사용하였다. 또한 gel의 전체 몰 조성은 5SiO₂ : 0.85HTABr : 1.25LE-4 : 400H₂O이다. 제조된 분자체에 활성점으로써 작용할 Pt의 담지는 Pt 전구체로 Platinum chloride(Junsei)를 사용하여 건식 담지법에 의하여 담지시켰다.

촉매 활성 측정

촉매반응 활성측정장치는 자체 제작된 장치를 사용하였으며 충전층 반응기(quartz, 1/2 inc)를 사용하였다. 촉매의 충전량은 6cc로 하였으며, 반응온도는 50-500℃까지 활성을 측정하였다. 반응물의 농도는 NO 1000ppm, Propylene 1000ppm, O₂ 2.5vol%이었으며 공간속도를 30,000 h⁻¹사이에서 수행하였다. 반응기를 통과한 배기가스의 분석은 화학발광식 NOx, SO₂, O₂분석기(HORIBA CLA210SS)와 Automotive analyzer(MEXA-554JK, Horiba)를 사용하였다.

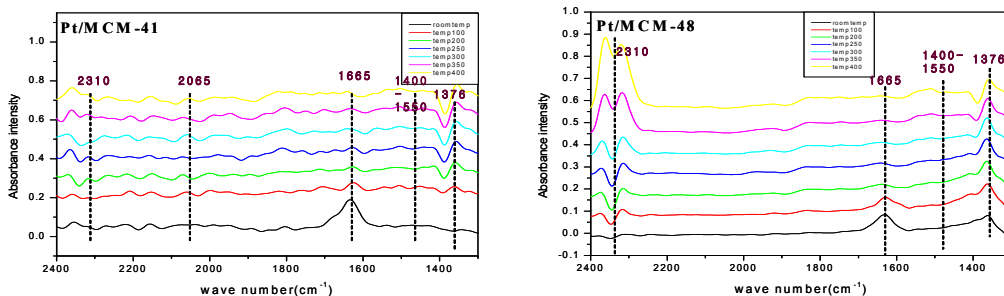
결과 및 고찰

온도별 각 촉매의 성능 평가 결과, 그림 1(a)와 같이 두 촉매 모두 light off temperature 가 250℃에서 나타났으며 300℃에서 Pt/MCM-41의 경우 약 62%, Pt/MCM-48의 경우 약 83%의 de-NOx 최고 성능을 보였다. 그러나 Pt/MCM-41의 촉매는 300℃이후 활성이 점점 감소되어 500℃ 이후에서 약 18%의 성능을 나타내었다. 반면 Pt/MCM-48의 촉매는 300℃에서의 높은 활성을 500℃까지 유지하는 특이한 활성결과를 보였다. 이는 환원제의 활성거동에서 예상되듯이 Pt/MCM-41 촉매는 Pt/MCM-48 촉매에 비하여 300℃이상의 고온하에서 환원제가 산소에 의하여 쉽게 산화되어 NO의 전환율이 급격히 떨어지는 것으로 사료된다. HC/NO ratio에 따른 de-NOx 활성 측정 후, 그림 1(b)에 나타내었다. NO/HC=1 이상에서는 NO의 전환율이 큰 차이를 보이지 않았지만 NO/HC=0.5에서 Pt/MCM-41의 전환율은 약 40%정도 감소함을 볼 수 있다. 이는 Pt/MCM-41 촉매는 HC의 의존도가 상대적으로 큰 것으로 생각되어진다.



(a) 온도에 따른 de-NOx 활성 거동 (b) HC/NO의 ratio에 따른 de-NOx 활성 거동
 그림 1. 운전 조건 별 de-NOx 활성 거동.

반응 활성 측정 결과, Pt/MCM-41과 Pt/MCM-48의 촉매에 있어서 NOx의 환원 반응 경로는 상이할 것으로 예상하였다. 이를 확인하고자 우수한 기법으로 통용되는 In-situ IR을 적용하여 반응 경로를 확인하였다. Pt/MCM-41과 Pt/MCM-48촉매에 모든 반응물 (NO, C₃H₆, O₂)을 주입시킴과 동시에 온도를 승온하면서 IR을 측정한 결과를 그림 2에

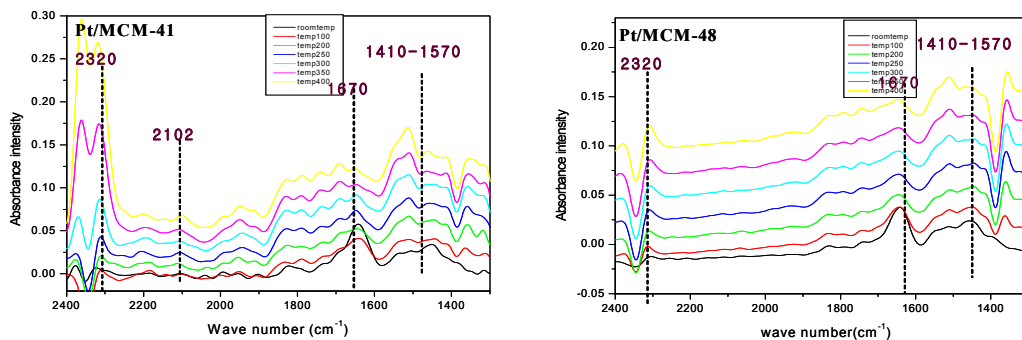


(a) Pt/MCM-41 (b) Pt/MCM-48

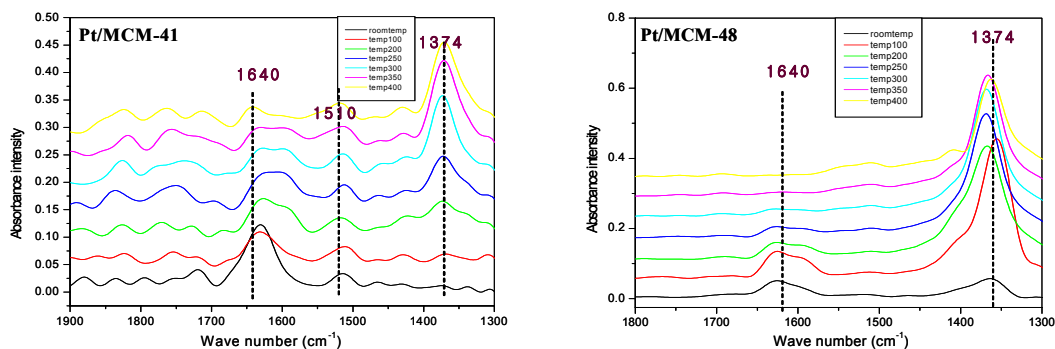
그림 2. NO, C₃H₆, O₂ 조건하에서 온도에 증가에 따른 IR spectra

나타내었다. 두 촉매 모두 1665cm^{-1} 에서의 gas phase의 C_3H_6 와 gas phase의 NO 에 의한 peak와 C_3H_6 이 부분 산화된 formate 또는 acetate 에 기인한 $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 에서 peak이 관찰되었으며 이는 온도가 증가함에 따라 감소됨을 알 수 있었다. 또한 2310cm^{-1} 에서의 CO_2 에 의한 peak은 온도가 증가함에 따라 증가되는 것을 관찰할 수 있는데 이는 반응이 진행됨에 따라 생성물으로써 CO_2 를 생성하는 결과를 사료된다. 그러나 Pt/MCM-41촉매는 Pt/MCM-48 촉매에서 볼 수 없었던 2065cm^{-1} 의 CO peak이 관측되었다.

각각의 반응물의 중간 생성물을 확인하고자 NO 와 O_2 만을 주입, C_3H_6 와 O_2 만을 주입 시킴과 동시에 승온하면서 IR을 측정하였다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이 NO 와 O_2 만을 주입한 분위기에서 IR을 측정한 결과, 두 촉매 모두 촉매 표면에 흡착된 nitrate 종에 기인한 $1300\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 영역에서 peak이 동일하게 관측되었다. 그러나 그림 3(b)에서와 같이 C_3H_6 와 O_2 를 주입한 분위기에서는 peak 경향이 두 촉매가 상이하게 관측되었는데 우선 2320cm^{-1} 에서 나타나는 CO_2 peak을 보면 Pt/MCM-41촉매가 Pt/MCM-48 촉매에 비하여 온도에 따라 상당히 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 전절에서 논의한 바와 같이 Pt/MCM-41촉매는 고온영역에서 환원제로 사용되는 C_3H_6 가 반응에 참여하기보다는 O_2 와 반응하여 완전 산화되는 정도가 상대적으로 큰 것으로 사료된다. 또한, Pt/MCM-41 촉매에서 촉매 표면에 linear하게 흡착된 CO peak이 계속적으로 관측되었다.



(a) NO , O_2 조건하에서 온도에 따른 IR spectra



(b) C_3H_6 , O_2 조건하에서 온도에 따른 IR spectra

그림 3. 각각의 반응물 조건하에서 온도에 따른 IR spectra

De- NO_x 성능이 최고로 나타내었던 온도인 300°C 에서 모든 반응물을 주입하면서 시간에 따른 IR peak 거동을 관측하여 그림 4에 나타내었다. Pt/MCM-41촉매에 있어 Pt/MCM-48 촉매에서 볼 수 없었던 2065cm^{-1} 의 $-\text{CO}$ peak, 2112cm^{-1} 의 $-\text{CN}$ peak, 2160cm^{-1} 의 $-\text{NCO}$ peak이 관측되었다. 또한 시간이 흐름에 따라 CO 에 기인한 peak이

증진됨과 동시에 $-NCO$ 의 peak이 증진하였다가 다시 감소됨을 볼 수 있다. 이 결과 Pt/MCM-41 촉매상의 de- NO_x 반응 경로에서 $-NCO$ 가 주요 중간생성물로 예상되어진다. 반면 Pt/MCM-48 촉매는 부분 산화된 C_3H_6 자체가 주요 중간 생성물으로써 흡착된 $-NO$ 들의 상호 연계 반응하여 N_2 로 환원되거나, 부분 산화된 C_3H_6 와의 직접적인 반응에 의한 환원 반응이 예상된다.

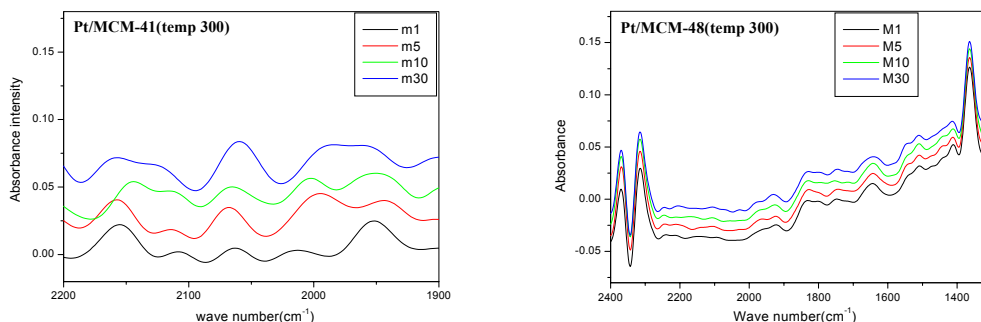


그림 4. 최고 활성 온도 영역에서 시간에 따른 IR spectra

즉, 위의 결과로부터 각 촉매의 반응 경로를 정리 하면, 우선 Pt/MCM-41의 경우 주입된 환원제 C_3H_6 가 O_2 와 반응하여 생성된 acetate종 또는 formate종이 Pt-O에 흡착하여 $-CO$ 를 형성하고 이것은 흡착된 Nitrate 종과 반응하여 $-NCO$ 종을 형성한다. 형성된 $-NCO$ 는 다시 이웃의 $-NO$ 와 표면반응 후 N_2 와 CO_2 로 탈착할 것으로 예상되어진다. Pt/MCM-48 촉매의 경우 환원제로 주입된 C_3H_6 가 Pt-O상태로 존재하는 활성점에 흡착하여 표면반응 후 탈착하면서 Pt-O를 Pt로 환원시키며 C_3H_6 는 $C_3H_6O^*$ 의 중간체로 변형되게 된다. 이렇게 환원된 Pt위에 $-NO$ 가 흡착하여 이웃에 흡착된 다른 $-NO$ 와 반응하여 N_2 로 탈착하게 되어 Pt는 다시 Pt-O의 상태로 산화하게 된다. 또한 생성된 $C_3H_6O^*$ 중간체 역시 흡착 NO와 직접 반응하여 NO를 환원시키는 것으로 사료된다.

결론

In-situ IR 측정 결과, 두 촉매가 상이한 반응 경로를 가짐을 알 수 있었다. 이것은 촉매의 구조에 기인한 것으로 다시 말하면, Pt/MCM-48의 cubic의 3차원 구조가 de- NO_x 반응에 있어 중요한 환원제의 산화 정도를 제어하는데 유효할 것으로 사료된다. 또한 Pt Oxide 종에 의해 부분 산화된 $C_3H_6O^*$ 가 NO와의 직접반응을 유도함으로써 넓은 온도영역에서의 de- NO_x 활성과 활성증진에 기여한 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00164-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Walter S., Hannelore V., and Andreas J., Appl. Catal. B, 33(2001) 263.
- [2] Shen S.-C., and Kawi S., J. Phys. Chem. B, 103(1999) 8876.
- [3] Seo. G, HWAHAK KONGHAK, 36(1998) 364.
- [4] Kim, J.M., Kwak, J. H., Jun, S. and Ryoo, R., J. Phys. Chem., 99(1995) 16742.
- [5] A. Monnier, F. schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Dargolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka, Science, 261(1993) 1299