

NOx의 프로펜 SCR에서 Pt와 Mordenite를 이중으로 코팅한 모노리스 촉매의 활성

강찬순, 유영재, 김기중, 강웅일, 정경환¹, 김병현¹, 박진화², 안호근*
 순천대학교 화학공학과, ¹한국문화기술연구원, ²한국환경기술진흥원
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

Activity for SCR of NOx by Propene over Double Wash-coated Monolith Catalysts with Platinum and Mordenite

Chan-Soon Kang, Young-Jae You, Ki-Jung Kim, Ung-Il Kang, Kyong-Hwan Chung¹,
 Byung-Hyun Kim¹, Jin-Hwa Park² and Ho-Geun Ahn*
 Dept. of Chem. Eng. Sunchon National Univ.,
¹Korea Institute of Culture Technology,
²Korea Institute of Environmental Science and Technology
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

서론

NOx란 질소산화물의 총칭으로 NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 등 다양한 화합물들이며, 실제적으로 대기 중에서 검출되는 것은 N₂O(nitrous oxide), NO(nitric oxide)과 NO₂(nitrogen dioxide) 등으로 연소시 배출되는 NOx의 발생량 중 약 95%가 NO로 배출되고 나머지가 NO₂이다. 질소산화물은 온실효과와 산성비 및 광화학 스모그를 일으키는 등 대기오염물질 중에서 가장 심각한 오염원으로 알려져 있다. 이러한 이유로 전세계적으로 NOx와 관련된 환경법규가 날로 강화되고있는 실정이다[1]. NOx 처리기술 중 배기가스 처리기술(FGT)은 선택적 촉매환원법(SCR), 선택적 무촉매환원법(SNCR), 흡착법 및 흡수법 등이 알려져 있다. 본 연구에서는 기존기술의 성능향상과 비용절감을 위해 촉매를 사용하여 반응온도가 낮고 설비비가 저렴한 SCR을 선택하여 촉매개발에 목적을 두었다. 또한, SCR의 연구대상은 제올라이트, 귀금속 담지촉매, 금속산화물 담지촉매 등을 주로 사용하고 있다. 제올라이트계 촉매는 NO보다는 환원제의 흡착이 유리한 점과 귀금속 촉매는 NO를 NO₂로 산화시키는데 높은 활성을 보이는 점을 적절하게 조합, 활용하여 NO의 환원반응에 효과적인 촉매를 제조할 수 있다[2]. 따라서 이번 보고에서는 monolith의 제1층에는 Pt/SiO₂나 Pt/Al₂O₃를 코팅하고 제2층에는 H-mordenite나 Cu-mordenite를 각각 double wash-coat하여 프로펜 의한 NO의 환원반응 특성을 검토하였다.

실험

SCR 촉매개발을 위한 촉매제조는 먼저 (주)오텍(400cell/in²)의 honeycomb형 monolith(M)를 12g(Φ20mm)되게 cutting한 후 Al(NO₃)₃·9H₂O(Aldrich)와 SiO₂(Sillica colloidal, Aldrich)를 사용하여 Al₂O₃/M와 SiO₂/M촉매를 제조하였다. Pt/Al₂O₃/M와 Pt/SiO₂/M촉매는 H₂PtCl₆(chloroplatinic acid, Aldrich)를 사용하여 함침법으로 Al₂O₃/M와 SiO₂/M에 백금을 담지하였다[3,4].

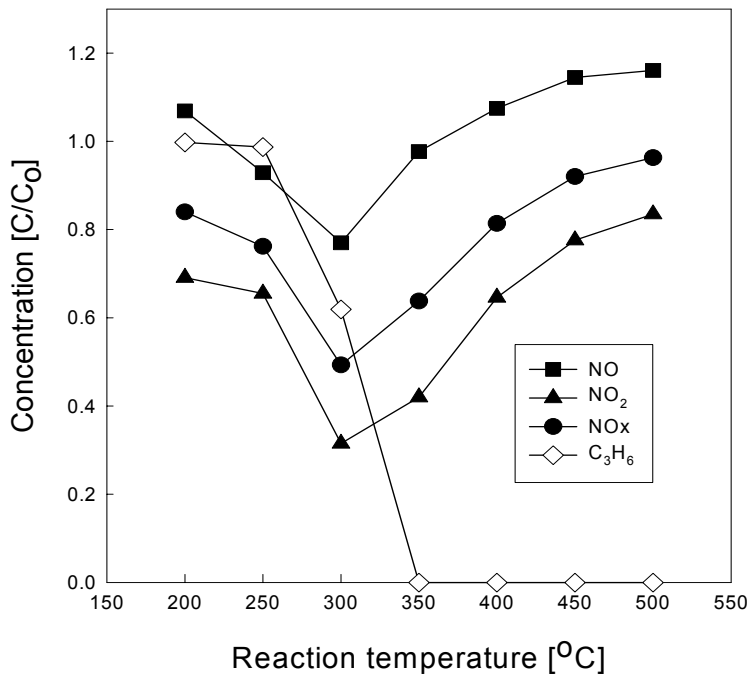


Fig. 1. Effect of reaction temperature on NOx and C₃H₆ concentration for Pt/Al₂O₃/M catalyst.

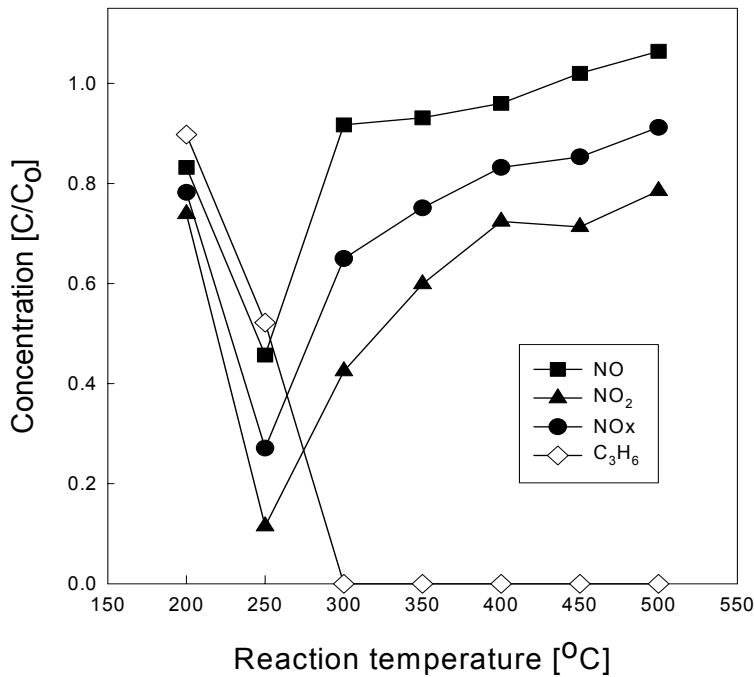


Fig. 2. Effect of reaction temperature on NOx and C₃H₆ concentration for HM/Pt/Al₂O₃/M catalyst.

제조한 백금촉매의 실제 담지량은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 조사하였다. Pt/Al₂O₃/M와 Pt/SiO₂/M 촉매의 제2층에는, binder로 colloidal silica용액을 사용하여 zeolite를 코팅하였다. Zeolite는 H-mordenite인 일본참조촉매[JRC-Z-HM15(2)(HM)]와 이를 이온교환한 Cu-mordenite를 사용하였다[5]. 제조한 촉매의 특성은 TEM, SEM과 X-ray 회절분석으로 조사하였다. NO의 분해와 프로펜에 의한 NO의 환원에 대한 활성은 상압 유통식 반응장치를 이용하여 측정하였다. 반응기는 내경이 20mm인 pyrex관을 사용하였으며, 반응물로 도입한 NO와 프로필렌의 농도는 각각 5000ppm되게 혼합하였는데 반응기에 도입되기 전에 NO₂가 생성되어 반응물로써 유입됨을 알았다. NO₂의 농도는 2330ppm이었다.

산소의 농도는 2.5mol%이었다. 반응물과 생성물 중에서 C₃H₆, N₂O, N₂는 GC(GC-14B, Shimadzu)를 이용하여 분석하였으며, NOx(NO, NO₂)의 농도는 NOx analyzer (CLD-700EL, ECO Physics)로 조사하였다.

결과 및 고찰

나노크기의 백금 담지량은 Al₂O₃/M의 Al₂O₃에 대하여 1wt%이었으며 담지된 백금입자는 모노리스 상에 비교적 균일하게 분포하였다.

Fig. 1은 제2층이 없는 Pt/Al₂O₃/M 촉매의 반응온도에 따른 NO, NO₂, NOx 및 C₃H₆의 농도변화를 초기농도에 대

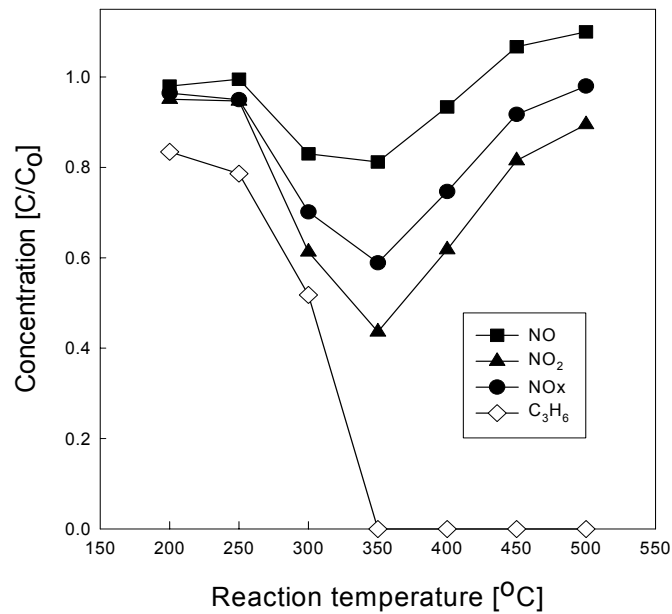


Fig. 3. Effect of reaction temperature on NO_x and C₃H₆ concentration for Pt/SiO₂/M catalyst.

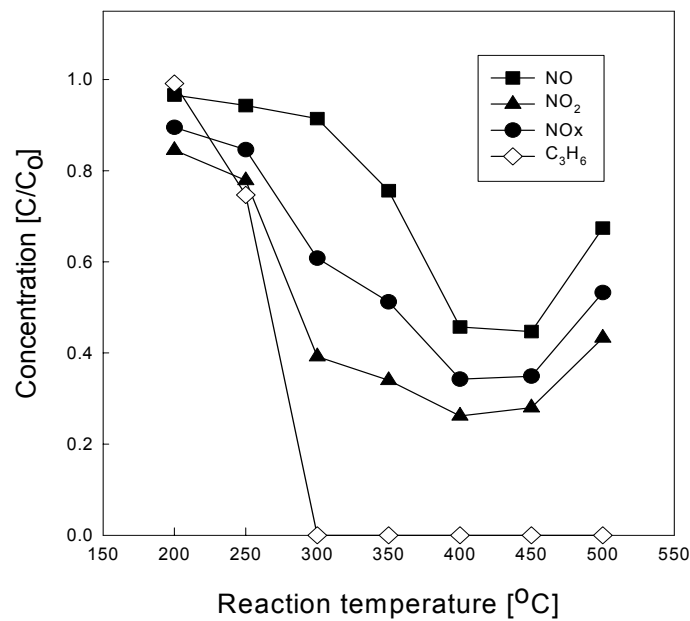


Fig. 4. Effect of reaction temperature on NO_x and C₃H₆ concentration for CuM/Pt/SiO₂/M catalyst.

한 비(C/C_0)로 나타낸 것으로, NO_x의 농도변화는 온도가 올라감에 따라 감소하다가 프로펜이 완전 산화하는 300°C 이후부터 다시 증가하기 시작하였다. NO₂는 300°C에서 70%의 농도 감소를 보였으며 NO는 300°C에서 20%의 농도 감소를 보이다가 이후부터 오히려 NO

가 생성되는 것으로 나타났다. 이는 반응온도가 300°C 이상에서 프로펜이 완전히 산화되면 제1층에서 생성된 NO₂가 환원되지 못하고 다시 NO로 되돌아가기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 HM/Pt/Al₂O₃/M 촉매의 반응온도에 따른 NO, NO₂, NO_x 및 C₃H₆의 농도변화를 초기농도에 대한 비(C/C₀)로 나타낸 것이다. NO_x의 농도변화는 반응온도가 250°C에서 75%의 농도감소를 보이며 250°C 이후부터 프로펜의 완전산화와 함께 전화율이 감소함을 보인다. NO₂는 250°C에서 90%의 높은 저감효과를 보였고 NO 또한 250°C에서 60%의 양호한 저감효과를 보였다. 이 결과에서 제2층이 없는 Pt/Al₂O₃/M 및 제2층만이 존재하는 HM/M과 CuM/M 촉매보다 활성온도가 저온영역으로 이동하였으며 넓은 temperature window를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 SiO₂를 지지체로 사용하여 제조한 Pt/SiO₂/M 촉매의 반응온도에 따른 NO, NO₂, NO_x 및 C₃H₆의 농도변화를 초기농도에 대한 비(C/C₀)로 나타낸 것으로, NO_x의 농도변화는 반응온도가 올라감에 따라 40% 정도까지로 농도감소를 보이다가, 프로펜이 완전 산화하는 350°C 이후부터 다시 증가하기 시작하였다. NO₂는 350°C에서 약 60%의 농도감소를 보였으며 NO는 350°C에서 20%까지 감소 후 증가하였다.

Fig. 4는 제2층에 CuM을 코팅한 CuM/Pt/SiO₂/M 촉매의 반응온도에 따른 NO, NO₂, NO_x 및 C₃H₆의 농도변화를 초기농도에 대한 비(C/C₀)로 나타내었다. NO_x의 농도는 CuM의 코팅으로 크게 감소하였다. 그리고 활성창이 300°C에서 450°C까지 매우 넓게 나타났으며 NO, NO₂, NO_x의 저감효과 또한 매우 우수함을 알 수 있다. 또한, Pt/SiO₂/M 및 HM/M 과 CuM/M 촉매보다 활성온도가 저온영역으로 내려가고 넓은 temperature window를 보여, double wash-coat한 monolith 촉매는 제2층 없이 금속담지 촉매층만 있거나 제1층이 없이 제올라이트만 코팅한 촉매보다 NO_x 제거효율이 훨씬 향상됨을 알았다.

결론

Double wash-coat한 monolith 촉매의 제1층에 Pt/SiO₂나 Pt/Al₂O₃를 코팅하고, 제2층에는 mordenite가 코팅되었다. 이 촉매를 프로펜을 환원제로 하는 NO_x의 선택적환원(SCR)에 적용하여 활성과 생성물의 분포를 조사하였다. Double wash-coat한 monolith 촉매는 제2층 없이 금속담지 촉매층만 있거나 제1층이 없이 제올라이트만 코팅한 촉매보다 훨씬 NO_x의 환원활성이 좋았다. 또한 temperature window가 확장되었고 촉매성능이 현저하게 개선되었다. 산소 존재하에서의 프로펜에 의한 NO의 환원반응에서는 제1층에 코팅된 Pt/Al₂O₃는 제올라이트 층을 통과한 NO를 NO₂로 산화시키는 산화기능을 하고, 제2층에 코팅된 제올라이트는 프로펜을 흡착하여 NO₂를 환원시키는 환원기능을 하는 것으로 생각할 수 있었다. 귀금속 촉매성분과 zeolite의 특성을 combination한 이중구조 코팅 monolith 촉매는 탄화수소를 환원제로 하는 NO_x의 SCR에 유용한 촉매시스템으로 활용될 수 있음을 알았다.

참고문헌

- [1] 동종인, *NICE*, 19(6), 700(2001).
- [2] H.-G. Ahn and J.-D. Lee, *Studies in Surf. Sci. Catal.*, 146, 701(2003).
- [3] 박해경, 이진구, 김태원, 김두성, *촉매*, 17(1), 30(2001).
- [4] Burch R, Loader PK, *Applied Catalysis A: General*, 122(2), 169(1995).
- [5] Atfield MP, Weigel SJ, Cheetham AK, *J. of Catalysis*, 170(2), 227(1997).