

**Rh와 Pt가 담지된 모더나이트에서 프로펜을 이용한 NO의
선택적 환원에 관한 연구**

박 상철, 박 찬호, 송 경화
삼성종합기술원 신소재응용연구소 에너지환경연구실

**Selective Reduction of Nitric Oxide with Propene on
Rh and Pt Supported on Mordenite**

Sang Cheol Park, Chanho Pak, Kyong Hwa Song
Energy/Environmental Lab. Materials and Devices Research Center
Samsung Advanced Institute of Technology

서론

산업이 발전됨에 따라 배출되는 유해 가스는 지구환경을 위협하고 있어 사회 문제로 대두되고 있다. 이 문제를 해결하기 위해서 미국 및 일본을 비롯한 선진 각국은 연비규제와 배기가스 규제를 동시에 만족시키기 위한 일환으로 회박연소 엔진(Lean burn engine)의 개발과 상용화에 관심을 집중시키고 있고, 이와 함께 회박연소엔진의 배기가스 처리용 촉매의 연구개발에 박차를 가하고 있다.

회박연소엔진의 배기가스 처리용 촉매는 기존의 3원촉매로는 규제치를 만족시킬 수 없다. 회박연소에서는 A/F 가 18-25 까지 증가되어 과잉의 산화분위기가 되므로, 산화 반응에 의해 HC(Hydrocarbons)와 CO는 정화가 용이하지만, NOx는 산화분위기에서 환원시켜야 하기 때문이다. 따라서 새로운 촉매계의 개발이 필요하게 되었다.

이러한 회박연소배기가스용 촉매계중에서 Iwamoto 등[1,2]에 의해 제안된 Cu 이온이 교환된 ZSM-5 촉매계가 최근까지 각광을 받았는데 그 이유는 환원제로 HC(Hydrocarbons)을 사용할 경우 직접분해반응 보다 낮은 온도(573 K)에서 높은 N₂로의 전환효율을 나타내기 때문이다. 그러나 이러한 촉매의 활성은 과잉의 산소분위기와 H₂O 분위기에서 급격한 활성 저하를 나타내는 단점이 있고, 특히 가솔린 용 회박연소엔진의 공회전 상태에서 배출되는 가스의 온도는 573 K보다 낮기 때문에 상용화하기 위해서는 많은 어려움이 있다고 한다[3]. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 ZSM-5에 Proton ion[4], Cobalt ion[5] 및 Cerium ion[6] 등을 이온교환시켰으나 여전히 문제점은 해결되지 않고 있다.

본 연구에서는 과잉의 산소분위기에서 활성이 크게 감소하지 않고, 저온에서도 높은 활성을 나타내는 촉매를 제조하기 위해서, Mordenite에 귀금속이온(Pt, Rh)을 이온교환시켜 NO 환원 활성을 산소분위기의 농도에 따라 측정하였고, 활성반응 전 후의 구조 변화를 측정하기 위해 XRD로 분석하였다.

실험 방법

Zeolite에 Pt 및 Rh의 이온교환은 Na-Mordenite(일본 TOSOH 사, Si/Al=10.7) 15 g을 0.002 M의 Tetraamine(II) platinum chloride hydrate (Pt(NH₄)₃Cl₂·xH₂O)와 Chloropentaamminerhodium(III) chloride [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂ 수용액에 첨가하여 60 - 80 °C의 온도에서 24 시간 교반에 의해 Pt와 Rh을 이온 교환 시킨 후 여과 시켰다. 여과된 Wet cake은 증류수와 함께 비이커에 넣고 교반에 의해 세척 및 여과를 3 회 한 후 110 °C의 온도에서 12 시간 건조시켰다. 건조된 Pt, Rh/Mordenite(이후 Pt/MOR, Rh/MOR로 각각 칭함) 분말은 500 °C에서 2시간 동안 열처리 한 후 NO 활성측정을 위한 시료로 이용하였다. 이때 ICP

에서 얻은 이온교환 후 담지된 Pt와 Rh의 양은 각각 3.4, 1.0 wt % 이었다. NO 촉매 활성 측정은 상압식 흐름반응기(Fixed bed flow reactor)를 이용하여 측정하였고, 측정 조건은 NO : 500 ppm, Propene(C_3H_6) : 1500 ppm, CO : 1000 ppm, O_2 : 0 - 10 %, 그리고 Balance gas는 He를 사용하여 200 - 600 °C의 측정온도에서 측정하였다. 정화율은 미국 CAI 사의 NO(Chemiluminescent), CO(Non-dispersive infrared), THC(Flame ionization detector) 및 O_2 (O_2 sensor) analyzer를 이용하여 측정하였다. 반응 전 후의 이온교환 된 Mordenite의 결정구조는 XRD로 분석 하였다.

결과 및 고찰

그림 1은 Rh/MOR의 산소 농도에 따른 NO 환원 정화율을 온도에 따라 나타낸 그래프이다. 산소농도가 2 %에서 4 %로 증가됨에 따라 정화율은 70 %에서 60 %로 감소하고 있고, 산소 농도가 4 %에서 10 %로 증가됨에 따라 활성은 45 %로 점차 감소하고 있다. 이와같이 산소농도가 증가됨에 따라 NO 정화율이 감소하는 이유는 촉매 활성점에 O_2 가 NO보다 먼저 흡착되어 NO와 HC와의 환원 반응을 방해하기 때문이다[7]. 그리고 산소농도와 관계없이 250 °C에서 정화율이 가장 높은 이유는 200 °C 부근에서 HC의 산화가 일어나지 않아 NO의 환원반응을 일으키지 못해 활성이 낮고, 200 °C와 250 °C 사이의 온도에서는 HC의 산화가 급격히 발생됨에 따라 NO의 환원반응이 활발히 이루어져 높은 정화율을 나타내지만, 그러나 250 °C 이상의 온도에서는 HC의 자체산화가 NO와의 반응보다 먼저 일어나 점차 정화율이 감소하는 것으로 생각되기 때문이다. 따라서 250 °C 부근에서 가장 높은 NO 정화율을 나타내고 있다.

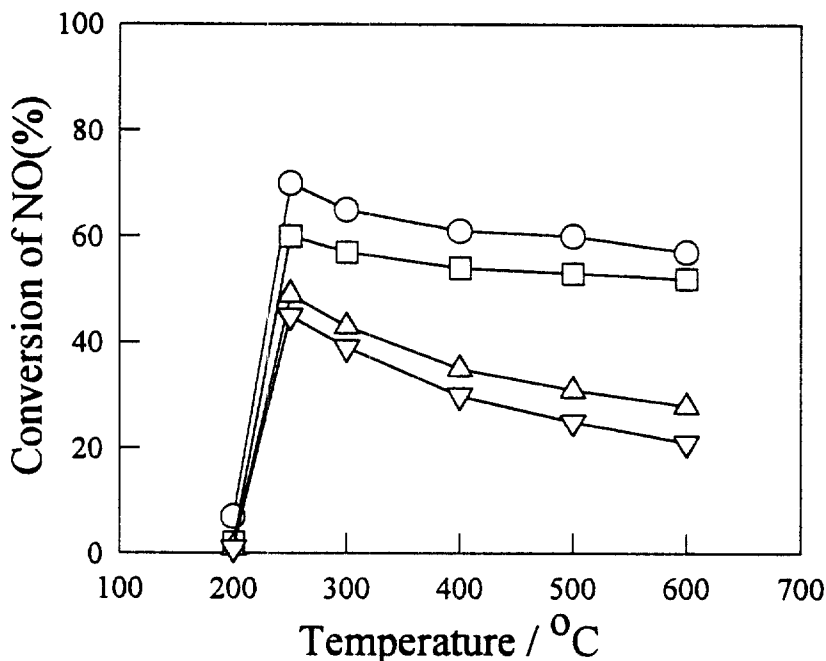


Figure 1. Conversion of NO over Rh/MOR was plotted against the reaction temperature in O_2 atmosphere: (○) 2%, (□) 4%, (△) 5% and (▽) 10%.

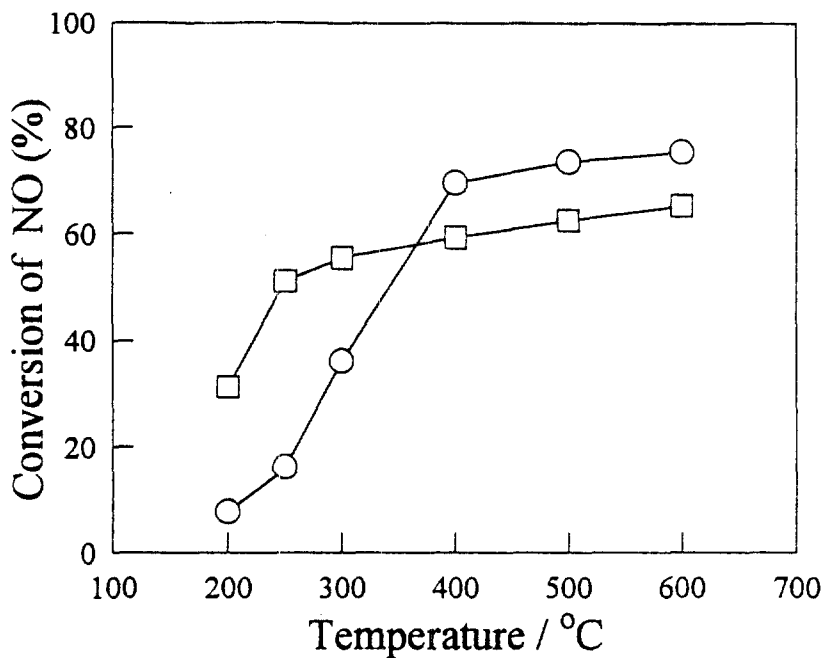


Figure 2. Conversion of NO over (□) Rh/MOR and (○) Pt/MOR was plotted against the reaction temperature in the absence of O₂.

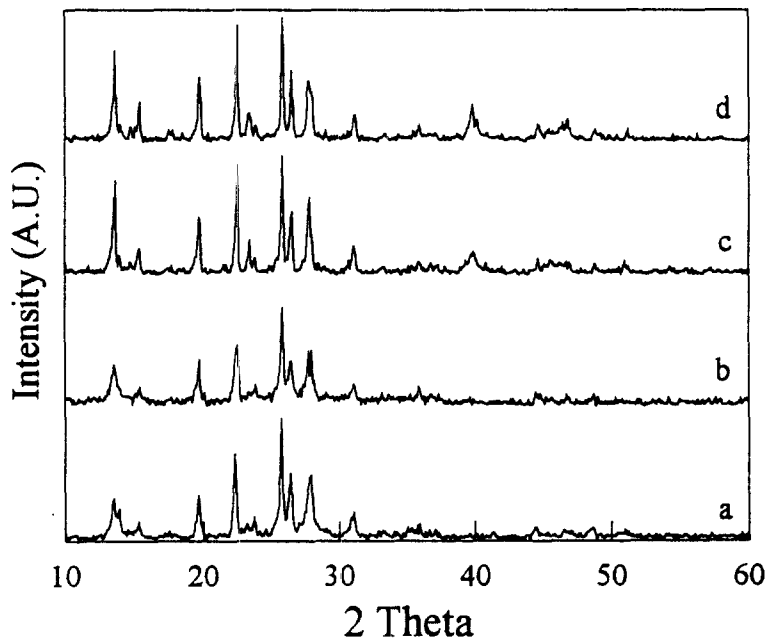


Figure 3. XRD patterns for (a) Rh/MOR, (b) Rh/MOR after reaction, (c) Pt/MOR and (d) Pt/MOR after reaction.

그림 2는 Rh/MOR과 Pt/MOR 촉매의 산소가 없는 분위기에서 NO 정화율을 온도에 따라 나타낸 그래프이다. Pt/MOR은 200 °C에서는 8 %의 낮은 정화율을 나타내지만 250 °C에서 부터 400 °C 까지의 온도에서 급격히 활성이 증가하고 있다. 그리고 Rh/MOR은 초기 200 °C에서 250 °C 까지 31 %에서 51 %의 활성을 나타내고 있고, 그 이후 600 °C 까지 서서히 증가하고 있다. 이와같이 산소가 없는 분위기에서도 일정온도에서 부터 급격한 활성이 나타나 600 °C의 온도에서 각각 76 %와 66 %의 활성을 보이는 이유는 HC대신에 CO가 환원제로 직접 작용하여 NO의 N₂로의 활성 반응을 일으키기 때문이다. 이러한 결과는 3원촉매에서도 나타나는 반응과 동일한 것으로 생각된다[8]. 그리고 Pt/MOR에서 산소농도가 증가됨에 따라 최고활성온도가 고온에서 저온으로 이동하는데 앞으로 이에 관한 연구를 계속하려 한다.

그림 3의 a)와 c)는 Mordenite에 Rh와 Pt의 이온교환 후의 결정구조이고, b)와 d)는 Rh/MOR과 Pt/MOR 촉매의 10 % 산소분위기에서 활성 측정 후의 XRD 결정 구조이다. a)와 c)에서 이온교환 된 Rh와 Pt의 XRD peak가 나타나지 않는 이유는 담지된 귀금속의 양이 적고, 그리고 입자 크기가 적기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 b)와 d)에서 알 수 있듯이 결정구조에 큰 차이가 없는 것은 촉매제조시 이온교환 후 열처리와 과잉의 산소분위기에서의 활성측정 후에도 Mordenite의 결정구조에 변화가 없기 때문인 것으로 생각된다.

결론

Mordenite에 귀금속이온(Pt, Rh)을 이온교환시켜 NO 환원 활성을 산소 농도에 따라 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Rh/MOR에서 산소농도를 2 - 10 %로 증가시켜 온도에 따른 활성을 측정할 때 2 %에서 가장 높은 70 %의 활성을 얻었고, 온도에 따라서는 250 °C에서 가장 높은 활성이 나타났다.
2. 산소가 없는 분위기에서 Rh/MOR과 Pt/MOR은 각각 250 °C에서 부터 400 °C 까지, 200 °C에서 250 °C 의 온도 부근에서 급격한 활성 증가를 나타냈는데, 그 이유는 환원제가 HC 가 아닌 CO와 NO가 N₂로 반응하기 때문인 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. Iwamoto, M., Yahiro, H., Yu-u, Y., Shundo, S. and Mizuno, N.: *Shokubai*, **32**, 436 (1990).
2. Li, Y. and Amor, J. N.: *Appl. Catal. B*, **1**, L31 (1992).
3. Monroe, D. R., DiMaggio, C. L., Beck, D. D. and Matekunas, F. A.: *SAE paper no. 930737* (1993).
4. Hamada, H., Kinatichi, Y., Sasaki, M., Ito, T. and Tabata, M.: *Appl. Catal.* **64**, L1 (1990).
5. Sato, S., Yu-u, Y., Yashiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Appl. Catal.* **70**, L1 (1991).
6. Misono, M. and Kando, K.: *Chem. Lett.* 1001 (1991).
7. Barch, R. and Scire, S.: *Appl. Catal. B*, **3**, 295 (1994).
8. Yao, H. C., YuYao, Y. F. and Otto, K.: *J. Catal.* **56**, 21 (1979).