

알루미나 현탁 K₂PtCl₄ 수용액 내에서 Pt 환원으로 제조된
Pt/Al₂O₃ 촉매의 NO 선택적환원 반응에 대한 활성화도

김수진, 정석중, 한요한, 이정호, 김형록, 전종열*
한국화학연구원 화학기술연구부
(jjyok@kriect.re.kr*)

Activity of Pt/Al₂O₃ prepared by Pt reduction in a Al₂O₃-suspended K₂PtCl₄ solution
for the SCR of NO by H₂

Su Jin Kim, Suk Jong Jeong, Yo Han Han, Jung Ho Lee, Hyungrok Kim,
Jong Yeol Jeon*
Division of Advanced Chemical Technology, KRICT
(jjyok@kriect.re.kr*)

서론

질소산화물(NO_x)은 광화학스모그와 산성비를 유발하고, 폐수중, 폐암 등 각종 호흡기 질병을 일으킨다. 인구밀집지역의 NO_x는 후처리장치가 아직 개발되지 못한 디젤자동차에서 주로 배출된 (lean NO_x) 것으로, 우리나라는 디젤자동차의 비율이 높아 1999년도에 lean NO_x의 양이 전체 자동차 NO_x의 80%를 넘어섰고, 이후 디젤자동차의 지속적인 증가로 lean NO_x의 양이 해마다 증가하고 있다. 이로 인해 lean NO_x에 의한 환경 및 인체 피해가 날로 심해지고 있는 실정이다. 2005년부터는 국내에서도 디젤승용차가 판매될 예정이어서 lean NO_x로 인한 사회적 문제는 앞으로 더욱 가중될 전망이다. 따라서 lean NO_x를 효과적으로 제거 (DeNO_x) 할 수 있는 디젤자동차용 NO_x 정화촉매의 개발은 매우 시급하고도 중차대한 과제이다.

귀금속촉매는 활성이 우수하고[1-2], 수열분위기에 강하며, SO_x에 내성이 커 [3-4] lean NO_x 정화용 후보촉매로서 널리 연구되고 있다. 그러나 귀금속촉매가 실용화되기 위해서는 활성 온도범위가 좁고 온실가스인 N₂O로의 전환율이 큰 단점이[5] 개선되어야 한다.

NO_x 환원반응은 일반적으로 귀금속촉매의 결정크기에 의존하는 특성을 보인다. Pt 촉매 위의 NO 환원반응에서 NO의 N₂O로의 전환율은 Pt 입자가 작을수록, 반면 N₂O로의 전환율은 Pt 입자가 클수록 증가하는 것으로 보고 되고 있다[6-7]. Pt 촉매가 이러한 구조민감형특성을 가지므로 본 연구에서는 H₂에 의한 NO의 환원반응에 대해 Pt/Al₂O₃ 촉매의 제조방법이 NO 전환율 및 N₂ 선택도에 미치는 영향을 조사해 보았다. 즉, Al₂O₃ 입자가 현탁된 K₂PtCl₄ 수용액 내에서 capping agent로 polyacrylate, 환원제로서 H₂를 사용하여 Pt 전구체를 Al₂O₃ 위에 환원시켜 Pt/Al₂O₃ (Cat-1) 촉매를 제조하고 이의 활성을 종래 함침법으로 제조한 Pt/Al₂O₃ (Cat-2) 촉매의 활성과 비교하였다.

실험

1. 촉매 제조

K₂PtCl₄와 polyacrylate (M_w 2100) 혼합수용액에 (polyacrylate/K₂PtCl₄ 몰비 5) γ-Al₂O₃ (Condea Catapal B) 입자를 넣고 교반하면서 하룻밤동안 H₂로 Pt를 환원시킨 후, 용액에 존재하는 polyacrylate를 증류수로 leaching, 입자의 원심분리, 분리된 입자의 100°C 건조, 300°C의 muffle로에서 5시간 소성하여 Cat-1을 (1wt% Pt) 제조했다. Cat-2는 (1wt% Pt) 함침법으로 제조한 다음 300°C에서 5시간 소성하여 얻었다.

2. 촉매 특성화

제조된 촉매에 대해 X-선 회절패턴을 (Cu K α radiation, Bruker D8 Discover DADDS, 40kV, 40mA) 조사하고 TEM (EM912 Omega, Carl Zeiss, 120kV) 분석을 하였다. 촉매의 TEM 분석 시료는 1 M HCl 용액에 촉매를 넣어 Al₂O₃ 용해, Pt 입자의 원심분리, Pt 입자를 메탄올에 분산, copper grid에 Pt 입자를 증착시키는 과정으로 제조했다.

3. 촉매의 활성화

촉매 0.2g을 quartz 반응기에 넣고, 1000 ppm NO, 4000 ppm H₂, 3% O₂, balance He로 이루어진 반응가스를 흘리면서 (140 cc/min, GHSV 21000 h⁻¹) 생성물의 농도를 GC로 분석하며 제조된 촉매의 활성을 조사하였다. H₂ 및 N₂ 가스는 molecular sieve 5A column을, N₂O는 Porapak Q column을 각각 이용해 분석했다.

실험결과 및 토의

자동차엔진 구동 초기에는 배기가스의 온도가 낮기 때문에 DeNO_x 촉매는 200°C 이하의 낮은 온도에서도 NO_x을 환원시킬 수 있어야 바람직하다. H₂가 환원제로 사용된 NO_x 환원반응에서는 일반적으로 촉매의 활성이 200°C 이하의 저온에서 나타나므로 DeNO_x 온도만을 고려했을 때 H₂는 가장 이상적인 환원제이다. 그러므로 최근에 H₂를 환원제로 사용한 De-NO_x 촉매개발 연구가 활발히 이루어지고 있다[8].

그림 1은 Cat-1과 Cat-2의 NO 환원반응에 대한 활성을 비교한 것이다. 이 그림에서 Pt/Al₂O₃ 촉매는 제조방법에 따라 NO의 환원반응에 대한 활성이 다를 수 있다. Cat-1 위에서 NO 전환율은 (N₂와 N₂O로의 전환율 합) 최고 94%인 반면 Cat-2 위에서 NO의 전환율은 최고 72%에 그치고 있다. N₂로의 전환율 또한 Cat-1 위에서 최고 56%, Cat-2 위에서는 최고 44%로 나타나 Cat-1 위에서 N₂가 더 잘 생성되었다.

환원제 H₂가 100% 소모되는 온도는 Cat-1의 경우 150°C, Cat-2는 140°C로 나타나 두 촉매 위에서 H₂의 연소 (light off) 특성은 엇비슷하였다. 그림 1에서 알 수 있듯이 Cat-2 위에서 NO의 N₂로의 전환율은 H₂가 100% 소모되는 140°C보다 높은 온도에서는 점차 하강하는 경향을 나타냈다. 이에 반해, Cat-1 위에서 NO의 N₂로의 전환율은 H₂가 100% 소모되는 150°C 이상의 온도에서도 약 70°C의 온도범위에 걸쳐 반응온도의 증가에 따라 계속 증가하였다. 이와 같이 H₂의 연소반응이 Pt/Al₂O₃의 제조방법에 그다지 영향을 받지 않는 반면 흡착된 NO가 N₂로 전환되는 반응은 Pt/Al₂O₃ 촉매의 제조방법에 크게 의존했다.

TEM 분석에 의하면 Pt 입자의 결정크기는 Cat-1이 약 5-15nm이고 (그림 2), Cat-2는 이보다 큰 20-30 nm 범위이다. Pt(111) X-선 회절 피크의 자료를 Scherrer 식에 적용하여 얻은 Pt 입자의 결정크기는 Cat-1이 약 8 nm, Cat-2는 약 23 nm이다. 그러므로 NO 환원반응에 대한 Cat-1과 Cat-2의 활성 차이는 Pt 입자의 크기 차이 때문인 것으로 해석될 수 있겠다. 그림 3은 Pt 함량이 각각 1wt%와 2wt%인 Cat-1의 활성을 비교한 것이다. 여기서 NO 환원반응이 Pt 입자의 결정크기에 의존함을 다시 확인할 수 있다. Cat-1의 Pt 함량이 1 wt%에서 2wt%로 증가하여 Pt 입자가 커질 때 NO의 전환율과 N₂ 및 N₂O로의 전환율은 모두 감소하고 있다.

그림 1과 2의 결과를 종합해 볼 때 H₂에 의한 NO 환원반응에서 NO의 전환율과 N₂ 및 N₂O의 생성율은 촉매 Pt 입자의 크기가 작을수록 유리하다. 이는 propylene과 같은 탄화수소를 환원제로 사용하는 NO 환원반응에서와는 부분적으로 상반되는 결과이다. 탄화수소가 환원제로 사용된 반응에서 NO의 N₂로의 전환율은 Pt 입자의 크기가 작을수록 증가하고, 반면에 N₂O로의 전환율은 Pt 입자가 작을수록 떨어진다[6-7]. 이러한 반응결과와의 차이는 본 연구의 H₂에 의한 NO 환원반응이 단순하게 하나의 활성점에서 일어나는 반응이 아니기 때문으로 보여진다. 그림 1 및 2에서 알 수 있듯이 반응온도 vs. 전환율 그래프가 2개의 피크로 이루어진 것을 볼 때 NO의 H₂에 의한 환원은 단순하게 일어나는

반응이 아니며, 적어도 2개의 다른 활성점에서 일어나는 반응으로 추정된다. NO의 환원 반응에 미치는 Pt 결정크기의 영향, 활성점의 위치 및 반응메카니즘 등을 파악하기 위해서 추가적인 연구가 필요하며, 이의 규명을 위한 연구를 현재 수행하고 있다.

결론

Al₂O₃ 입자가 현탁된 K₂PtCl₄ 수용액 내에서 Pt를 H₂로 환원하여 제조한 Pt/Al₂O₃ 촉매는 기존의 함침법으로 제조한 Pt/Al₂O₃보다 NO의 환원반응에 대한 활성이 더 우수하였다. TEM 및 X-선 회절 분석 결과 Cat-1의 Pt 입자는 Cat-2의 Pt 입자보다 크기가 더 작은 것으로 나타나 H₂에 의한 NO 환원반응이 Pt 결정의 크기가 작을수록 더 잘 일어난다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 실험결과는 Pt 촉매의 결정구조를 최적화할 경우 성능이 더 우수한 De-NO_x 촉매를 개발할 수 있음을 제시하였다.

참고문헌

1. D.K. Captain, K.L. Roberts and M.D. Amiridis, Catal. Today, 42(1998), 93.
2. R. Burch, P. Fornasiero and T.C. Walting, J. Catal., 176(1998), 204.
3. A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Obuchi, Appl. Catal. B, 2(1993), 71.
4. R. Burch and P.J. Millington, Catal. Today, 26(1995), 185.
5. E. Seker and E. Gulari, J. Catal., 194(2000), 4.
6. H.K. Shin, H. Hirabayashi, H. Yahiro, M. Watanabe and M. Iwamoto, Catal. Today, 26(1995), 13.
7. J.H. Lee and H.H. Kung, Catal. Lett., 51(1998), 1.
8. T. Nanba, C. Kohno, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama and A. Obuchi, Appl. Catal. B, 46(2003), 353.

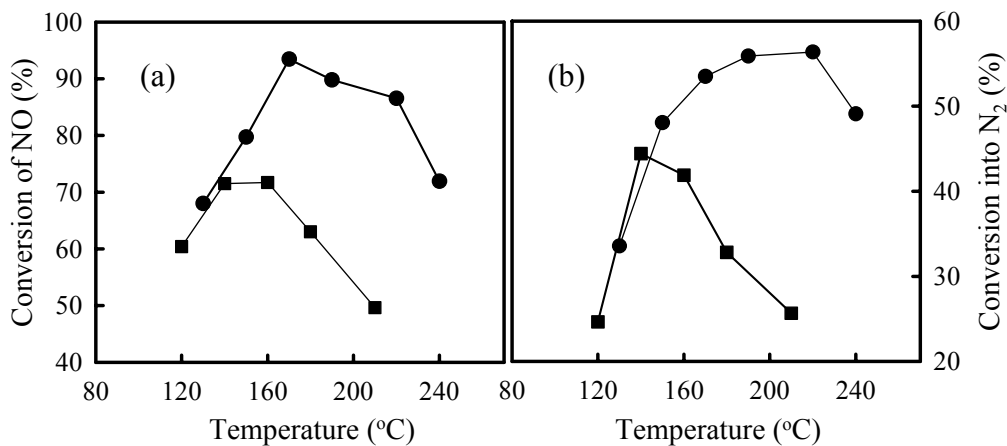


그림 1. 반응온도에 따른 (a) NO 전환율 및 (b) N₂로의 전환율 (● : Cat-1, ■ : Cat-2) ; 1000 ppm NO, 4000 ppm H₂, 3% O₂, balance He.

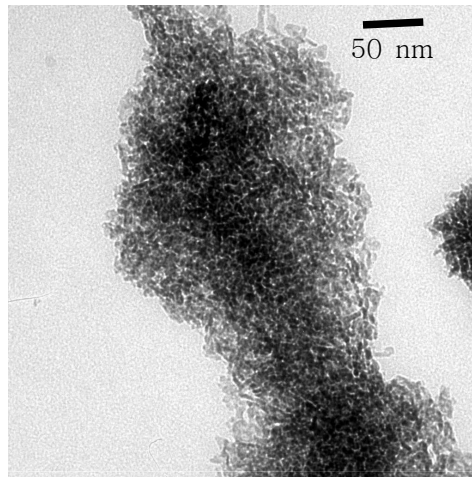


그림 2. Cat-1 촉매의 TEM 사진.

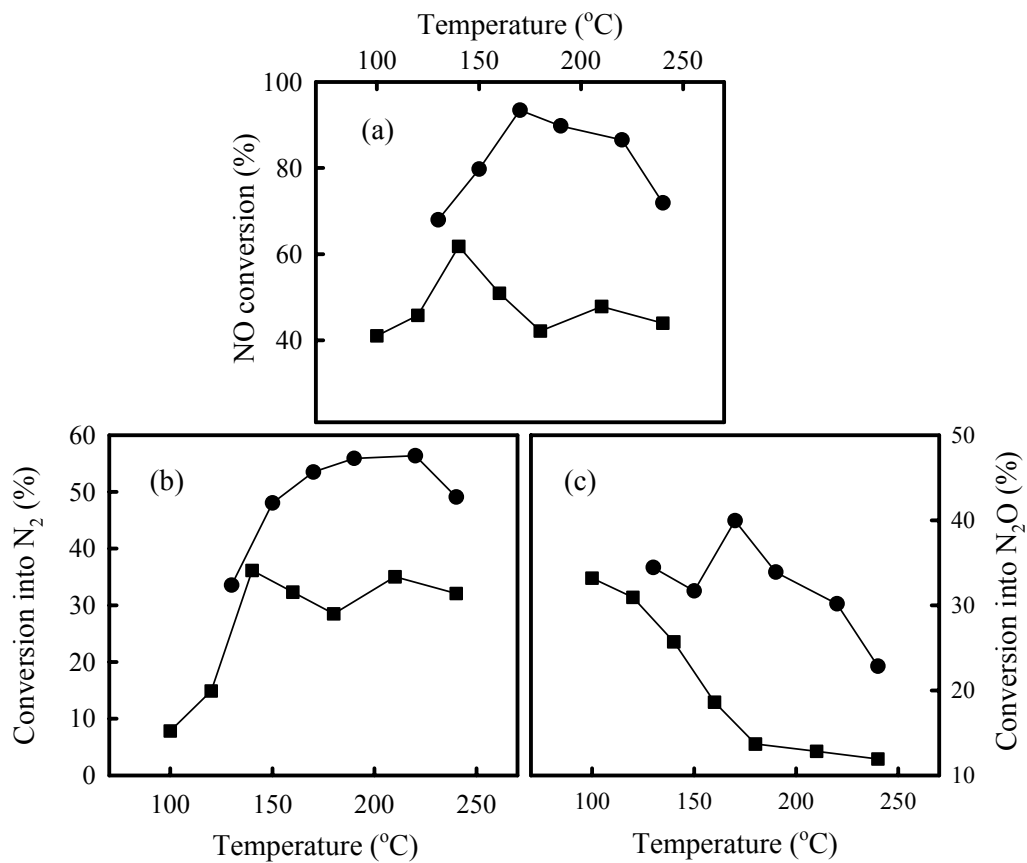


그림 3. 반응온도에 따른 (a) NO 전환율, (b) N₂로의 전환율 및 (c) N₂O로의 전환율 (● : 1 wt% Pt, ■ : 2wt% Pt); 1000 ppm NO, 4000 ppm H₂, 3% O₂, balance He.