

## 프로펜에 의한 NOx의 환원에서 이중층 코팅 모노리스 촉매의 활성

강찬순, 유영재, 김기중, 안성준, 김태희, 박진화<sup>1</sup>, 안호근\*  
 순천대학교 화학공학과, <sup>1</sup>한국환경기술진흥원  
 (hgahn@sunchon.ac.kr\*)

## Activity of Double Wash-coated Monolith Catalysts in Reduction of NOx with Propene

Chan-Soon Kang, Young-Jae You, Kee-Jong Kim, Seong-Jun Ahn, Taehee Kim,  
 Jin-Hwa Park<sup>1</sup> and Ho-Geun Ahn\*  
 Dept. of Chemical Engineering, Sunchon National University  
<sup>1</sup>Korea Institute of Environmental Science and Technology  
 (hgahn@sunchon.ac.kr\*)

## 서론

NOx는 시정장애, 온실효과(N<sub>2</sub>O) 뿐만 아니라 산성비의 원인으로 작용하며(전체 산성비의 약 30%), 산소와 결합하여 광화학 스모그를 일으킬 뿐 아니라 25 ~ 100ppm 정도의 농도에서는 심한 기관지염과 폐렴을 일으키고, 식물의 성장속도를 둔화하거나 고사시키는 등 대기오염물질 중에서 가장 심각한 오염원으로 알려져 있다. 이와 같이 NOx에 의한 대기오염의 심각성이 알려지면서 전 세계적으로 NOx와 관련된 환경법규가 날로 강화되고 있는 실정이다[1]. 본 연구에서는 NOx 처리기술 중 기존기술의 성능향상과 비용절감을 위해 촉매를 사용하여 반응온도가 낮고 설비비가 저렴한 선택적 촉매 환원법(SCR)을 선택하여 촉매개발에 목적을 두었다. 또한 제올라이트, 귀금속 담지촉매, 금속산화물 담지촉매 등을 사용하여 모노리스 상에 이중층으로 wash-coat하였으며 본 연구에서는 특히, 제2층에 코팅하게 될 제올라이트의 종류를 다양하게 사용하여 촉매특성을 조사하였다. 제올라이트계 촉매는 NO보다는 환원제의 흡착이 유리한 점과 귀금속 촉매는 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 높은 활성을 보이는 점을 적절하게 조합, 활용하여 NO의 환원반응에 효과적인 촉매를 제조할 수 있다[2]. 따라서 이번 보고에서는 monolith의 제1층에는 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 코팅하고 제2층에는 H-mordenite, Cu-mordenite, MCM-41, H-ZSM-5, Cu-ZSM-5를 각각 double wash-coat하여 프로펜에 의한 NOx의 환원반응 특성을 검토하였다.

## 실험

촉매제조방법은 먼저 (주)오텍(400cell/in<sup>2</sup>)의 허니컴형 monolith(M)를 12g(Φ20mm)되게 cutting한 후 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(Aldrich사)를 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매를 제조하였다. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매는 HAuCl<sub>4</sub>(chloroauric acid, Aldrich사)를 사용하여 침착법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 상에 나노크기 금을 담지 하였으며 이 담지량을 ICP로 조사하였다[3,4].

Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 촉매의 제2층에는, colloidal silica용액을 binder로 사용하여 zeolite를 코팅하였다. Zeolite는 H-mordenite인 일본참조촉매[JRC-Z-HM15(2) (HM)], 이를 이온교환한 Cu-mordenite와 MCM-41 그리고 H-ZSM-5, 이를 이온교환한 Cu-ZSM-5를 사용하였다

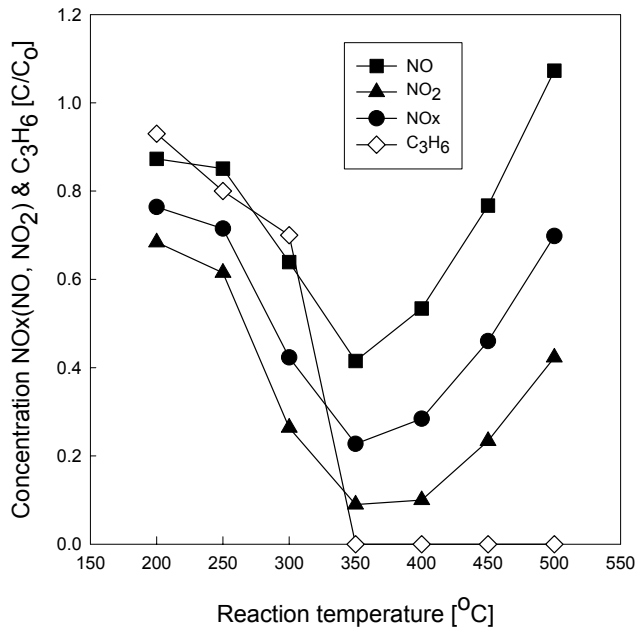


Fig. 1. Effect of reaction temperature on concentration ratio of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> for CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M catalyst.

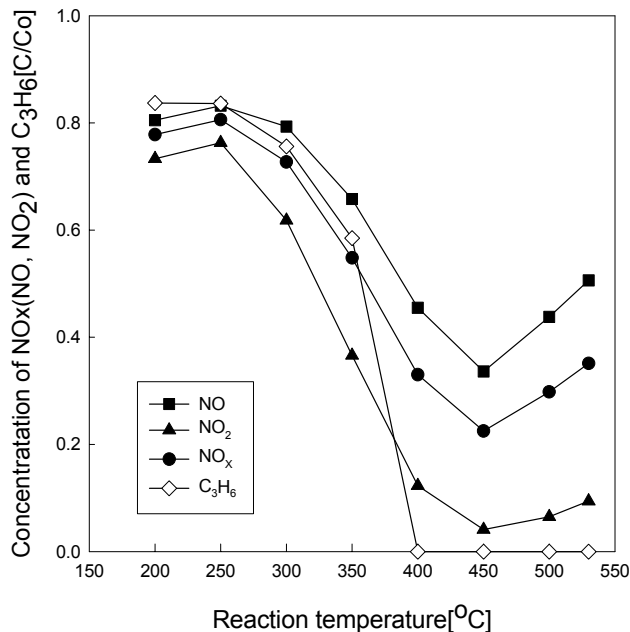


Fig. 2. Effect of reaction temperature on concentration ratio of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> for Cu-ZSM-5//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M catalyst.

[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, 반응물로는 NO(1% bal. He)와 프로펜(1%, 5% O<sub>2</sub>, bal. He)을 사용하였으며 도입되기 전에 NO<sub>2</sub>가 생성되어 반응물로서 유입됨을 알았다. NO<sub>2</sub>의 농도는 2330ppm이었다.

촉매의 활성 성능조사에는 GC(GC-14B, Shimadzu), NO<sub>x</sub> analyzer(CLD-700EL, ECO Physics)로 조사하였다.

## 결과 및 고찰

Fig. 1은 CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매에 대한 반응온도에 따른 NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>)와 프로펜의 농도변화를 나타낸 것이다. 먼저 CuM/M 촉매와 비교하면, CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 촉매의 활성은 250°C부터 급격한 농도의 감소를 보이다가 약 80%의 최대 활성을 보이는 350°C부터 감소하고 temperature window가 넓은 반면 CuM//M 촉매는 최대 활성 온도가 400°C로 비교적 높다. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 촉매와 비교하면, NO의 활성이 크게 증가하고 temperature window가 넓어짐을 보였다. 프로펜의 전화율도 350°C에서 완전히 산화됨을 보여 CuM 제올라이트를 코팅한 이중층 구조 촉매(CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M)는 활성이 크게 향상되고 temperature window 역시 넓어짐을 보였다.

Fig. 2는 H-ZSM-5에 Cu를 이온 교환한 Cu-ZSM-5//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매에 대한 반응온도에 따른 NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>)와 프로펜의 농도변화를 나타낸 것으로, 프로펜의 농도가 감소하는 250°C부터 NO<sub>x</sub>의 농도도 급격히 감소하다가 최대 활성온도가 450°C에서 75%정도의 농도감소를 보였다. 이는 CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매의 최대 활성온도인 350°C보다 100°C정도 높음을 알 수 있다.

Fig. 3은 MCM41//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 촉매의 반응온도에 따른 NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>) 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 농도변화를 나타낸 것으로, 최대 활성온도가 400°C인 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M보다 450°C로 증가하였고, CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매보다 temperature window가 좁고 최대 활성온도 또한 100°C정도 높음을 보여 MCM-41 제올라이트를 코팅한 촉매의 경우 그 효과가 오히려 감소함을 보였다.

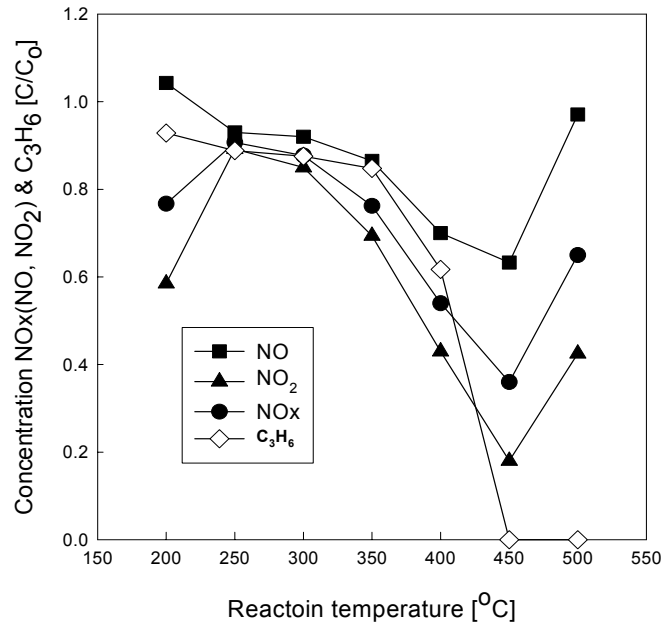


Fig. 3. Effect of reaction temperature on concentration ratio of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> for MCM-41//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M catalyst.

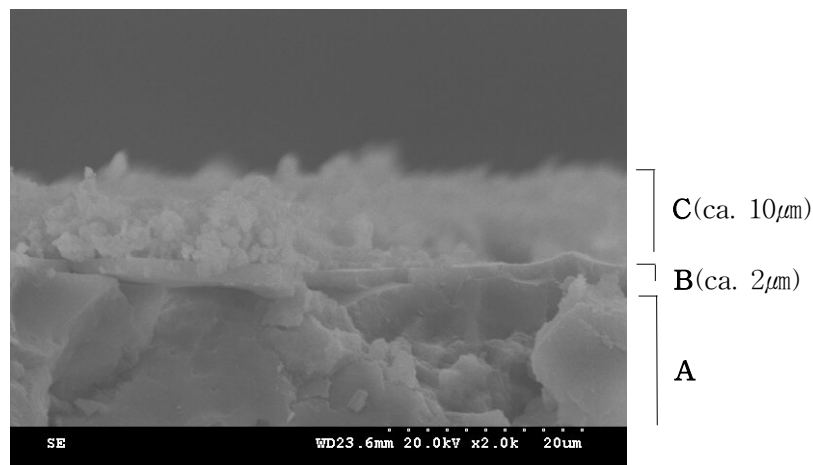


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of double wash-coated catalysts.

Fig. 4는 monolith와 제조한 이중층으로 코팅한 절단면을 SEM image로 나타내었다. 코팅하지 않은 monolith 단면 사진에서는 별달리 구분되는 경계면은 보이지 않고 한 물질의 층으로 이루어진 것으로 보이지만 CuM//Pt/SiO<sub>2</sub>/M 단면을 조사하면 뚜렷하게 monolith 층위에 다른 두 층이 구분되어 있음을 알 수 있다. A는 monolith 본체인데, 이 monolith 위의 제1층에는 귀금속 촉매(Pt/SiO<sub>2</sub>)층(B)이 약 2 $\mu$ m 두께로 형성되었으며 제2층에 제올라이트(CuM)층(C)이 약 10 $\mu$ m 두께로 형성되어 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 원하는 이중층구조의 촉매임을 다시 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 NO<sub>x</sub>의 농도를 효율적으로 저감하기 위하여 SCR 촉매를 개발하였으며 나노크기의 금입자와 제올라이트를 double wash-coat하여 그 특성을 조사하였다. 그 결과 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 촉매상에 CuM을 코팅하게 되면 최대 활성온도가 50 $^{\circ}$ C 정도 내려가는 경향을 보였으며 temperature window도 매우 넓어짐을 알 수 있었다. 그러나 Cu-ZSM-5와 MCM41를 코팅하면 오히려 좋지 않음을 보였고 NO<sub>x</sub> 저감에 가장 우수한 촉매는 CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M이었다.

## 결론

NO<sub>x</sub> 효과적인 저감을 위하여 프로펜을 환원제로 한 선택적촉매환원법(SCR)을 사용하였으며 제조한 이중층구조 모노리스 촉매는 monolith 상에 제1층은 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 코팅하고, 제2층에는 CuM, Cu-ZSM-5, MCM-41 등의 제올라이트를 코팅하였다. 촉매 특성조사 결과 촉매활성서열이 CuM//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M > Cu-ZSM-5//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M > MCM41//Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 순이었으며 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에 CuM을 코팅하게 되면 temperature window가 확장하고 촉매성능이 현저하게 개선됨을 알 수 있었다. 또한, SEM이미지를 통하여 제조한 이중층구조의 절단면을 관찰한 결과 두 성분이 코팅되어있음을 보여 이중층으로 코팅됨을 확인하였다. 산소 존재 하에서 제1층에 코팅된 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 제올라이트 층을 통과한 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는 산화기능을 하고, 제2층에 코팅된 제올라이트는 프로펜을 흡착하여 NO<sub>2</sub>를 환원시키는 환원기능을 하는 것으로 생각할 수 있었다. 귀금속 촉매성분과 zeolite의 특성을 combination한 이중층구조 monolith 촉매는 탄화수소를 환원제로 하는 NO<sub>x</sub>의 SCR에 유용한 촉매시스템으로 활용될 수 있음을 알았다.

## 사사

본 연구는 한국산업기술재단 2004년 지역혁신 인력양성사업에 의하여 이루어졌으며, 지원에 감사드립니다.

## 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).