

페로브스카이트형 산화물에서 일산화탄소에 의한 질소산화물의 환원반응

문 행 철 · 선 창 봉 · 이 근 대 · 안 병 현* · 임 권 택** · 홍 성 수[†]

부경대학교 공과대학 화학공학부, *재료공학부, **화상정보공학부
(1998년 11월 28일 접수, 1999년 4월 8일 채택)

Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Carbon Monoxide over Perovskite-Type Oxide

Haeng-Chul Moon, Chang-Bong Sun, Gun-Dae Lee, Byuong-Hyun Ahn*, Kwon-Taek Lim**, and Seong-Soo Hong[†]

School of Chemical Engineering, *Material Engineering, **Imaging Science & Technology,
Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Received November 28, 1998; accepted April 8, 1999)

요 약: 능금산법으로 제조된 페로브스카이트형 산화물에서 CO에 의한 NO의 환원반응에 대한 연구를 행하였다. 촉매는 주로 Lanthanoid계 페로브스카이트를 사용하였고, 활성을 증가시키기 위해 A, B site에 Sr, Ba 및 Fe, Mn 등을 치환시켰다. LaCoO₃ 촉매에서 A site에 Sr을 일부 치환시키면 NO 전환율이 증가하였다. 한편 B site에 Fe나 Mn을 일부 치환시키면 NO의 전환율이 증가하였으나 Fe의 치환량이 커지면 오히려 전환율이 감소하였다. 한편 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ 촉매에 SnO₂나 MnO₂를 혼합하면 촉매활성이 증가하는 상승효과를 보였다. 반응물에 첨가된 물은 촉매활성을 감소시켰으나 촉매에 대한 물의 작용은 어느 정도 가역적이었다. 또한 반응물에 첨가된 이산화황은 NO의 전환율을 감소시켰다.

Abstract: We have studied the reduction of NO by CO over perovskite-type oxides prepared by malic acid method. The catalysts were modified to enhance the activity by substitution of metal into A or B site of perovskite oxides. In the LaCoO₃ type catalyst, the partial substitution of Sr into A site enhanced the catalytic activity on the conversion of NO at less than 350 °C. In the La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ catalyst, the partial substitution of Fe or Mn into B site enhanced the conversion of NO, but excess amount of Fe decreased the conversion of NO. In addition, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ mixed with SnO₂ or MnO₂ showed the synergy effect on the reduction of NO. The introduction of water into reactants feed decreased the catalytic activity but the deactivation was shown to be reversible. The introduction of SO₂ into reactants feed also decreased the catalytic activity

Key words: Reduction of NO, Perovskite-type Oxides, Malic Acid Method, SnO₂, MnO₂, Synergy Effect

1. 서 론

NOx는 대도시나 공장지대의 공해를 야기시키는 가스성분이라는 것은 잘 알려져 있다. 특히 NO₂는 위험한 성분으로서 대기중에 50 ppm 정도 존재하면 생체의 죽음을 초래하는 것으로 알려져 있고 0.05와 0.2 ppm 사이의 낮은 농도에도 호흡기의 장애를 일으킨다. 더욱이 대기중의 수분 및 탄화수소와 더불어 광화학반응으로 대도시의 가장 심각한 문제중의 하나인 스모그 현상을 일으키는 것으로 NO₂가 더 알려져 있다[1,2]. 고온의 배기가스 중에는 대부분의 NOx가 NO로 존재하는데, 그 이유는 NO가 비교적 고온에서 안정한 상태에 있기 때문이다. 그러나 상온에서는 쉽게 NO₂로 산화되어 공해의 직접적인 원인이 된다. NO와 NO₂ 이외의 질소산화물로서는 N₂O, N₂O₃, N₂O₅ 등도 직접적인 공해성분은 아니나 상온에서 쉽게 해로운 성분으로 분해된다.

이와 같은 NOx의 제거방법으로는 습식법과 건식법이 있다. 습식법의 경우에는 막대한 장치비와 유지비가 소요될 뿐만 아니라 2차 오염물질의 처리가 요구되므로 경제적인 면에서 효율성이 떨어진다. 반면에 건식법은 처리효율이 높을 뿐만 아니라 공정이 간단하므로 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다. 이러한 건식법 중

에서도 촉매를 사용하여 선택적으로 NOx를 환원시키는 공정(selective catalytic reduction, SCR)에 대한 연구가 1970년대부터 많이 행해져 왔다. 많은 촉매들이 연구되어져 왔으나 배기가스 중에서 촉매독으로 작용하는 SO_x나 수분 등에 의한 촉매 활성의 저하 등으로 인해서 상업화가 된 경우가 많지 않은 실정이다.

따라서 우수한 활성을 지닌 촉매개발에 대해 지금까지 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 촉매로서 세올라이트 및 금속 산화물 등이 많이 사용되고 있다[3]. 한편 실제 휘발유 자동차에 사용되고 있는 삼원 촉매 장치에서는 귀금속 촉매가 사용되고 있지만, 귀금속 촉매가 고가이고 매장량이 한정되어 있기 때문에 다른 촉매의 사용이 검토되어지고 있다. 또한 디젤 엔진의 경우 고출력을 요구하고 있고 연료와 공기의 비가 다르므로 귀금속 촉매를 이용할 수 없기 때문에 저가의 촉매를 개발하여 자동차에서 발생하는 NOx를 효과적으로 처리할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다.

한편 페로브스카이트형 산화물은 그것과 동일한 이름을 가진 광물인 CaTiO₃와 비슷한 구조를 가지고 있으며, 기술적으로 중요한 특성으로 인해 많은 연구가 행해져 왔다. Libby[4]에 의해 Co-perovskite가 자동차 배기가스 처리용 촉매로써 귀금속을 대신하여 사용하였고, 본 연구실에서도 페로브스카이트형 산화물에서 질소산화물과 입자상물질을 동시에 제거하는 반응에 대해 연구하였다[5].

본 연구에서는 이와 같은 NOx를 처리하기 위한 새로운 촉매공정을 개발하고자 한다. 따라서 란타노이드계 페로브스카이트형 산화

[†] 주 저자 (e-mail: sshong@pine.pknu.ac.kr)

물을 새로운 방법으로 제조하여 이들 촉매를 사용하여 CO에 의한 NO의 환원반응에서의 활성을 조사하였다. 또한 페롭스카이트형 산화물에 금속산화물을 혼합하였을 때의 촉매활성의 변화에 대해 조사하였다. 반응조건에 따른 촉매의 활성의 변화와 반응물에 첨가된 물이나 이산화황의 영향을 조사하였다. 그리고 제조된 촉매의 특성 및 반응메카니즘을 고찰하였다

2. 실험

페롭스카이트형 산화물을 제조하는 방법으로는 고상반응법, 공침법, 냉동건조법, 미스트 분해법, 및 구연산법등이 있고 변형된 구연산법으로서 malic acid 법과 공침법의 변형인 분무 분해법등이 보고되었다[6]. 페롭스카이트 촉매는 제조 방법에 따라 활성의 차이가 매우 심한데, 본 연구실에서 능금산법으로 제조된 촉매가 NOx와 입자상물질의 제거반응에서 활성이 큰 것을 이미 보고한 바 있다[5,7,8]. 능금산법에 의한 제조방법은 전구 물질로서 각각 해당 금속의 질산염을 원하는 비만큼 칭량한 후 능금산과 섞어 초순수 100 cc에 녹여 용액으로 만든 후 10%로 희석시킨 암모니아수를 서서히 적하하였으며, 전체 용액을 충분히 교반하여 pH가 4.0이 되도록 조절하였다. 이후 150 °C의 건조기에서 충분히 건조시켜 다공질로 만들었다. 이를 잘 분쇄한 후 진기로서 200 °C에서 30분, 350 °C에서 30분, 600 °C에서 12시간 소성하여 촉매 분말을 제조하였다. 위의 모든 과정에서 불순물의 영향을 극소화하기 위해 초순수를 사용하였으며, 다단계 승온 처리 온도의 값은 열분석 실험 결과를 이용하여 결정하였다.

제조된 촉매의 물리적 및 화학적 성질을 알아보기 위해 여러 가지 특성 분석을 행하였다. 우선 제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석(XRD, Rigaku Co. Model DMax, target:Cu-K α)을 행하였고, 또한 제조된 촉매들의 비표면적을 알아보기 위해 표면적 측정장치(Quanta Chrome Surface Area Analyzer)를 사용하였다.

반응실험은 상압 연속 흐름반응장치를 사용하였다. 반응물인 NO, CO 및 산소는 He으로 희석시킨 것을 사용하였고, 반응기는 석영관으로 제작하여 사용하였다. 반응온도는 250~400 °C로 촉매층에 파묻힌 thermocouple에 의해 연결된 온도조절기(HY-P100)에 의해 조절되었다. 반응물은 NO 1000 ppm에 대하여 CO 1000 ppm과 O₂의 농도를 5 vol %로 고정하고, 헬륨을 희석 가스로 사용하여 전체 유량을 100 cc/min로 조절하고 GHSV가 30,000 l/kg-cat/hr로 일정한 조건에서 반응실험을 하였다. 생성물의 분석은 NOx analyzer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 물성조사

제조하고자 하는 촉매의 각 금속 성분에 해당하는 질산염과 malic acid를 녹여 pH를 4.0으로 조절한 용액을 150 °C에서 건조시키면 sol-gel 상태를 거쳐 건조된 분말상이 얻어지며 이 전구체를 그대로 600 °C에서 소성하는 경우, SrCO₃ 등의 많은 불순물이 섞이게 된다. 이 불순물은 malic acid가 일시에 분해되어 생기는 CO 또는 CO₂ 종이 미처 몸체상을 빠져나가기 전에 Sr이온과 결합하여 생성되는 것으로 추정되어진다. 이를 방지하기 위해 600 °C에서 소성하기 전에 적절한 승온처리가 필요하였다. Figure 1에 공기 분위기 하에서 분말 전구체의 온도 상승에 따른 무게 감소를 나타내었다. 150~280 °C의 온도 구간에서의 첫 번째 무게 감소는 NO₃⁻와 free malic acid의 분해로 인한 것이고, 330~380 °C의 온도 구간에서의 두 번째 무게 감소는 malic complex의 분해, 그리고 530

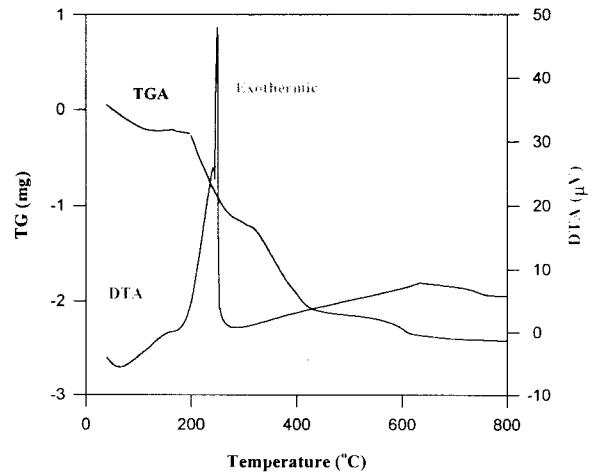


Figure 1. Thermogravimetric analysis and different thermal analysis curves for the precursor of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃.

~620 °C의 온도 구간에서의 세 번째 무게 감소는 Sr(NO₃)₂와 Sr(CO₃)₂의 분해에 의한 것으로서 이는 구연산법에 대한 문헌상의 보고로 뒷받침된다[9]. 세 번째 무게 감소 단계는 페롭스카이트 구조로 결정화가 일어나면서 여분의 격자 산소가 제거되는 반응이 진행되는 것으로 결정화에 중요한 역할을 하는 단계이다[10]. 따라서 각 처리 단계에서 충분한 반응시간을 주는 것이 페롭스카이트 단일상을 얻는데 중요하고, 이에 따라 이후의 실험에 사용한 촉매들은 200 °C에서 30분, 350 °C에서 30분, 600 °C에서 12시간 최종 소성하였다.

한편 제조한 모든 촉매에 대하여 X-선 회절 분석기를 이용하여 페롭스카이트 구조의 생성 여부와 그 생성 정도를 알아보았다. Figure 2에 XRD 결과를 나타내었다. 그림에서 나타났듯이 본 실험서 제조한 페롭스카이트 산화물의 경우 Cu_{K α} 의 X-ray를 사용할 때 33° 부근에서 강한 회절선이 나타나는 것으로 보아 문헌보고값과 일치하는 것으로부터 단순 입방체를 갖는 순수한 페롭스카이트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다[9].

능금산법으로 제조한 perovskite계 촉매의 표면적을 표면적 측정 장치를 이용하여 측정하였다. Table 1에 각 촉매의 표면적의 값을 나타내었다. 능금산법으로 제조된 촉매들은 10 m²/g 이상의 표면적을 보여주었다. 또한 이 값들은 고상반응법에 의해 제조된 촉매에 비해 표면적이 매우 큰 것으로 나타났다[10]. 이러한 표면적은 촉매의 활성과 상관관계를 가지고 있지는 않았다.

3.2. Lanthanoid계 촉매의 A site 치환에 따른 활성 비교

Figure 3에서 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ 촉매에서 반응시간에 따른 NO의 전환율을 나타내었다. 전체적으로 볼 때 비교적 빠른 시간 내에 정상 상태에 도달하는 것을 볼 수 있다. 또한 300 °C 부근의 온도에서는 20분 이내에 정상 상태에 도달하는 것을 볼 수 있고, 그 이후 반응 활성의 변화가 거의 일어나지 않았다. 따라서 각 온도에서의 NO의 전환율은 반응 1시간 후의 값으로 비교하였다.

Figure 4에서 LaCoO₃ 촉매의 A site에 다른 금속을 치환시켰을 때 NO의 전환율을 나타내었다. A site에 Sr을 치환시키면 325 °C 이하에서 NO의 전환율이 증가하는 반면에 Ba를 치환시키면 325 °C 이상의 고온에서 NO의 전환율이 증가하였고, Cs를 치환시킨 경우에는 활성이 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 프로판올 환원제로 사용한 경우에 비해 NO 전환율의 증가폭은 감소하였으나 같은 경향을 보여주고 있다[7]. 즉 Sr을 치환시킨 경우에는 NO의 최대전환율을 보이는 온도가 300 °C 부근의 저온

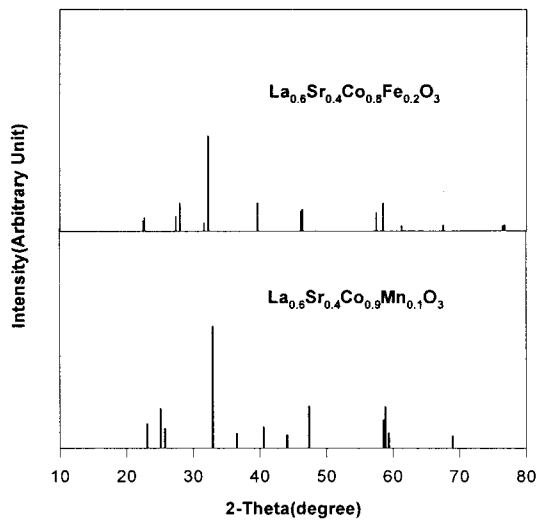


Figure 2. XRD patterns of perovskite catalysts prepared by malic acid method.

Table 1. BET Surface Areas of Various Perovskite Catalysts

Catalyst	Preparation Method	Calcining Conditions	Surface Area (m ² /g)
LaCoO ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	4.0
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	8.8
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	13.3
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	11.8
La _{0.6} Ba _{0.4} CoO ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	5.7
La _{0.6} Cs _{0.4} CoO ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	4.5
LaMnO ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	10.9
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	12.0
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Mn _{0.2} O ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	10.8
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.9} Mn _{0.1} O ₃	Malic acid	600 °C, 12 hr	12.4
LSCF + SnO ₂ ¹⁾			25.5
LSCF + MnO ₂ ¹⁾			18.2

LSCF = La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃

¹⁾ LSCF and metal oxide are physically mixed

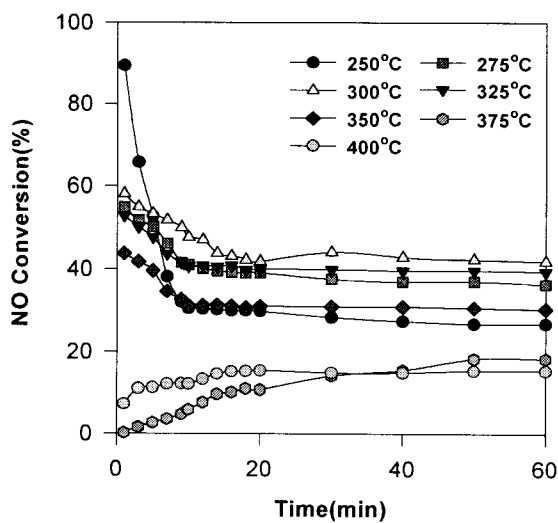


Figure 3. Effect of reaction time on NO conversion as a function of reaction temperature over La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ catalyst: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, O₂ = 5%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

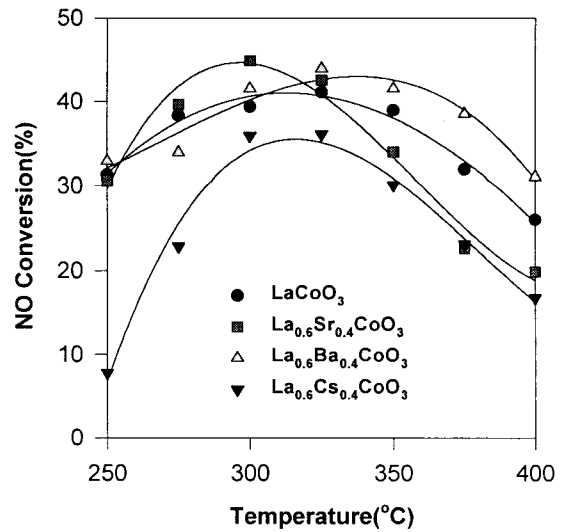
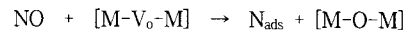


Figure 4. Effect of reaction temperature on NO conversion over various perovskite catalysts: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, O₂ = 5%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

으로 이동하였고, Ba를 치환시킨 경우에는 높은 온도 범위에서 활성의 증가가 나타났던 것과 잘 일치하고 있다[7]. 한편 Cs를 치환시킨 경우에는 입자상물질의 산화반응에서는 활성이 큰 것으로 나타났으나[7,8], NO의 환원반응에서는 오히려 촉매활성이 감소하는 것으로 나타났다.

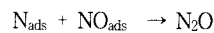
Perovskite형 복산화물은 ABO₃형의 조성을 갖는 안정한 구조를 보유한 복산화물로서 A와 B의 자리에 여러 가지 원자의 금속을 도입하는 것이 가능하다. 따라서 금속 이온을 적당히 선택하여 산소 결합을 갖는 물질을 합성할 수 있다. Jonker 등[11]에 의하면 La_{1-x}Sr_xO₃에서 x = 0.4 이상의 Sr을 치환시키면 산소 결합이 생긴다고 보고하고 있다. 한편 Obayashi[12]에 의하면 LaNiO₃ 산화물은 산소기류 중에서도 300 °C 이상에서 격자 산소가 떨어져 나가는 것으로 보고하고 있다. 따라서 Sr로 치환된 촉매가 300 °C 부근에서 높은 활성을 보이는 것과 잘 일치하고 있다.

한편 NO의 환원 반응은 intrafacial 촉매반응의 예로서 perovskite 촉매들로부터 산소 결합의 위치에서 분해된 형태의 화학 흡착에 의해서 진행되는 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 산화물 표면에 존재하고 있는 산소 결합에 NO의 흡착이 다음과 같이 진행된다.

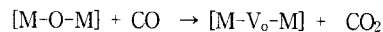


여기서 [M-V_o-M]와 [M-O-M]는 산소 결합 및 산화물의 표면을 나타낸다.

또한 흡착된 질소 원자와 산화질소는 다음의 반응에 의해 질소와 질소산화물로 변하는 것으로 생각된다.



계속해서 산화물 표면은 환원제인 일산화탄소에 의해 다시 산소 결합을 갖게 된다.



위와 같은 반응 기구로부터 산화물 표면에 존재하는 산소 결합

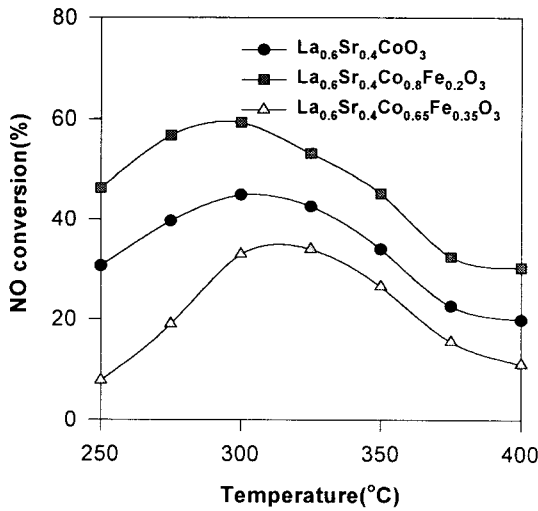


Figure 5. Effect of reaction temperature on NO conversion over various perovskite catalysts: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, O₂ = 5%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

이 촉매의 활성화에 매우 중요한 역할을 하는 것을 볼 수 있다. 또한 본 연구실에서 페로프스카이트형 산화물에 대해 행하였던 승온환원 실험 (TPR)에 의하면 LaCoO₃ 촉매의 A site에 Sr이나 Ba를 치환시키면 400 °C 저온부근에서의 피크가 증가하는데, 이것은 촉매의 환원이 용이하다는 것을 의미한다고 보고하고 있다[5]. 따라서 Sr이나 Ba로 치환된 촉매의 경우에는 이와 같은 산소 결합의 수가 증가하기 때문에 NO의 전환율이 증가하는 것으로 생각된다.

3.3. Lanthanoid계 촉매의 B site 치환에 따른 활성 비교

Figure 5에서는 LaCoO₃형 perovskite 촉매의 A site와 B site에 각각 Sr 및 Fe를 일부 치환시킨 경우의 NO의 전환율을 나타내었다.

A site에 Sr을 일부 치환시키면 저온에서의 반응 활성이 증가하였고, B site에 Fe를 치환시킨 경우 Fe의 치환분율이 0.2일 때는 NO의 전환율이 증가하였고, 0.35가 되면 오히려 NO의 전환율이 감소하는 것을 볼 수 있다.

Perovskite와 같은 산화물에서 산소 이온은 격자의 빈 공간을 통해서 이동하며, 이때 격자내 빈 공간이 크면 클수록 산소 이온의 이동도가 커진다. Cook 등[14]에 의하면 격자빈공간이 클수록 음이온의 이동에 관련된 활성화 에너지가 작아지는 선형관계를 보인다고 보고되고 있다. 따라서 격자 내의 산소이온종의 이동도가 커지게 되면 표면에서 쉽게 환원제와 결합하여 산소가 제거되고 산소 결합이 증가할 것으로 생각된다. 한편 Moon 등[15]에 의하면 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃의 TPR 실험에서 Fe의 첨가는 쉽게 환원될 수 있는 α-산소종의 피크가 낮은 온도쪽으로 이동한다고 보고하였다. 또한 이 α-산소종은 Co나 Fe와 강하게 결합한 산소종이 아니고 금속산화물내에서 자유롭게 이동하며 격자 내외의 출입이 자유로운 가역적인 산소종으로서 산소 환원 반응에 관여하는 산소종이라 보고하고 있다. 따라서 Fe의 첨가에 따른 격자의 팽창은 산소 환원 반응의 활성종인 α-산소종의 금속간 결합 에너지를 낮추어 산소 환원이 용이하게 일어나도록 하게 된다.

결국 B site에서 Fe의 일부 치환은 산소의 환원이 용이하게 일어나도록 도와줌으로써 앞에서 언급하였던 것처럼 NO의 환원 반응에서 꼭 필요한 산소 결합을 보다 빠른 속도로 생성되게 한다.

한편 Fe의 치환량이 더욱 증가하면 격자팽창 이외의 또 다른 변화가 존재하여 산소 환원을 낮추는 것으로 생각된다. Moon등[15]에 의하면 Fe의 치환량이 증가하면 주위의 산소종을 격자 내에 강

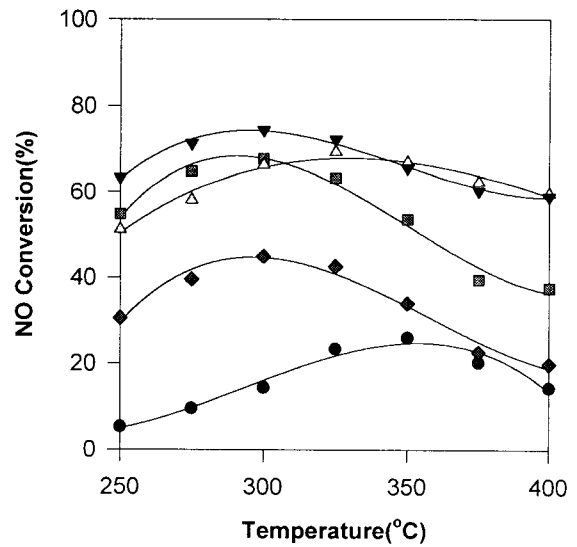


Figure 6. Effect of reaction temperature on NO conversion over various perovskite catalysts: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, O₂ = 5%, GHSV = 30,000 hr⁻¹. (▼) La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Mn_{0.1}O₃, (■) La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Mn_{0.2}O₃, (▲) La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₃, (◆) La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃, (●) La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃.

하게 구속하여 가역적으로 격자 내외를 움직이지 못하게 하는 산소종의 양을 증가시킨다고 보고하고 있으며, 그러므로 Fe의 치환량의 증가는 상대적으로 산소 환원의 활성종인 α-산소종의 양을 감소시키게 된다. 따라서 Fe의 치환율이 0.35 이상이면 오히려 α-산소종의 비율이 줄어들기 때문에 반응 활성이 감소하는 것으로 생각된다.

Figure 6에서는 LaCoO₃형 perovskite 촉매의 A site와 B site에 각각 Sr 및 Mn을 일부 치환시킨 경우의 NO의 전환율을 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 B site에 Mn을 일부 치환시키면 NO의 전환율이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 Mn의 치환율이 0.1인 경우에 최대활성을 보여주고 있으며 Mn의 치환율이 증가함에 따라 최대활성을 보이는 온도가 높은 온도쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

이와 같이 B site에 Mn을 일부 치환시키면 NO의 활성이 증가하는 것은 Fe의 치환에서처럼 산소의 환원이 용이하게 일어나도록 도와줌으로써 NO의 환원반응에서 꼭 필요한 산소 결합을 보다 빠른 속도로 생성시키기 때문으로 추정된다. 또한 B site에 Mn을 전부 치환시키면 활성이 크게 감소할 뿐만 아니라 Mn의 치환율이 0.1 이상에서는 오히려 활성이 떨어지는 것은 산소 결합의 생성에 필요한 α-산소종이 줄어들기 때문으로 추정된다.

3.4. 금속산화물의 첨가에 따른 촉매의 활성

Figure 7에서 활성이 매우 큰 것으로 나타난 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ 촉매와 여러 가지 금속산화물을 혼합한 촉매상에서 NO의 전환율을 나타내었다. 여기서 페로프스카이트 산화물과 금속산화물은 1:1의 비율로 기계적으로 혼합하여 사용하였다.

그림에서 나타나듯이 혼합된 금속산화물에서 MnO₂ 및 SnO₂가 혼합된 경우에는 NO의 전환율이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 반응온도 325 °C 이상의 온도에서는 NO의 전환율에서 20% 이상 증가한 것을 볼 수 있다. 이와 같은 금속산화물의 첨가에 따른 NO 환원반응의 활성의 증가는 Misono등 [16]에 의한 Mn₂O₃ + Ce-ZSM-5 촉매, Inaba등[17]에 의한 alumina+ Pt/silica 촉매 및 Mn₂O₃ + Au/Al₂O₃ 촉매[18] 등에서 보고되고 있다.

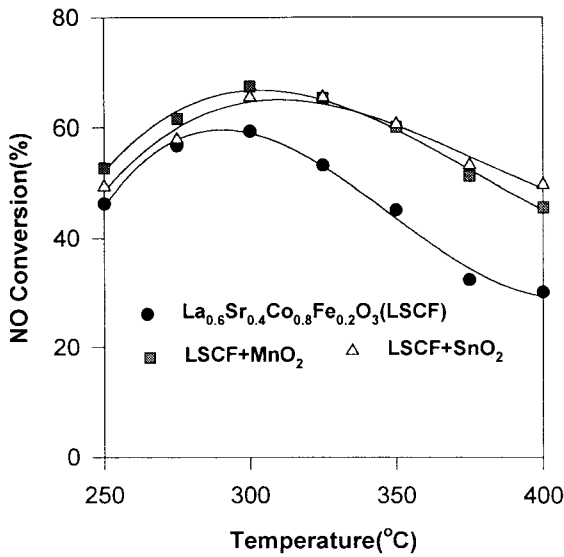
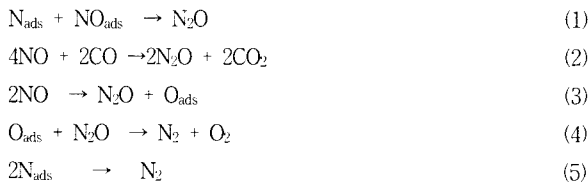


Figure 7. Effect of reaction temperature on NO conversion over perovskite and metal oxide mixtures: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, O₂ = 5%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

한편 Li 등[19]에 의하면 NO는 해리된 상태로 촉매표면에 흡착된다고 보고하고 있다. 또한 흡착된 질소원자는 다른 흡착된 질소원자와의 반응에 의해 N₂를 생성시키거나 흡착된 질소원자가 NO와 반응하여 N₂O를 생성시킨다. 또한 이 N₂O는 NO 분해반응에서 중간물질로서 알려져 있으며 페로프스카이트형 산화물에 의해서 분해되는 것으로 보고되고 있다[20]. 한편 Teraoka 등[21]에 의하면 페로프스카이트형 산화물상에서 소량의 N₂O가 생성된다고 보고하고 있다.

Simonot 등[22]에 의하면 Co₃O₄와 같은 금속산화물은 비교적 낮은 온도에서 CO 존재하에서 NO의 N₂O로의 반응을 촉진시키는 것으로 보고하고 있다. 또한 여기서 생성된 O_{ads}는 다시 촉매를 산화시키거나 N₂O를 N₂ 및 O₂로 분해시키는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서도 혼합된 금속산화물은 N₂O의 생성속도를 증가시킴으로써 NO의 분해반응을 도와주는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로부터 다음과 같은 반응경로를 추측할 수 있다.



여기서 반응 (1), (4) 및 (5)는 주로 페로프스카이트 산화물에서 일어나고 반응 (2)와 (3)은 금속산화물에 의해서 촉진되는 것으로 생각된다.

Figure 8에서는 SnO₂와 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ 촉매를 혼합한 촉매에서 혼합비율에 따라 NO 전환율을 나타내었다.

페로프스카이트 산화물이나 SnO₂를 단독으로 사용한 경우보다 혼합하여 사용하였을 경우에 활성이 증가하는 것을 볼 수 있으며 두 물질을 같은 비율로 혼합한 경우에 최대 활성을 보여주고 있다. 이 결과는 두 물질을 혼합하였을 때 상승효과 (synergy effect)가 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 SnO₂가 첨가됨으로써 앞에서 언급한 N₂O의 생성반응속도를 증가시킴으로써 NO의 분해반응을 도와주기 때문으로 생각된다.

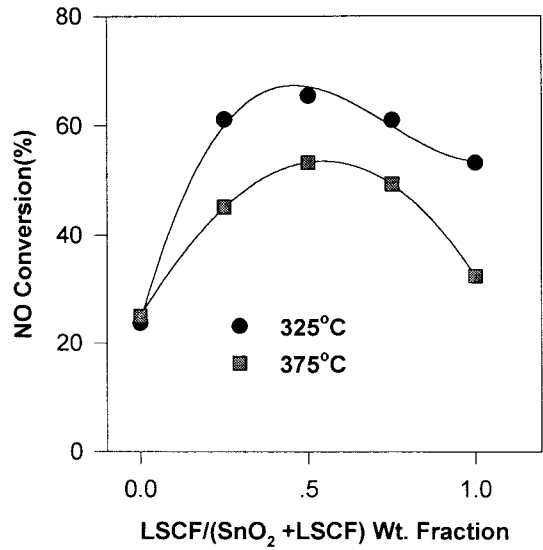


Figure 8. Effect of LSCF/(LSCF + SnO₂) wt. fraction on NO conversion: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, O₂ = 5%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

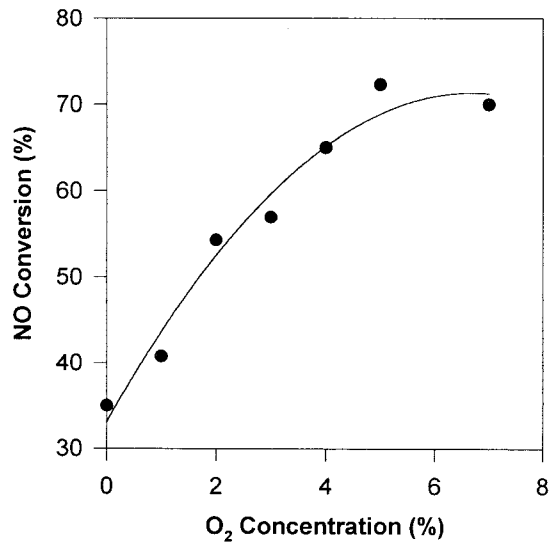


Figure 9. Effect of oxygen concentration on NO conversion over La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Mn_{0.1}O₃ catalyst: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, T_R = 325 °C, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

3.5. 반응조건의 영향

Figure 9에서는 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Mn_{0.1}O₃ 촉매에서 반응물중 산소농도의 변화에 따른 NO의 전환율을 나타내었다.

산소가 공급되지 않는 경우에는 NO의 전환율이 매우 낮은 것을 볼 수 있다. 이것은 페로프스카이트 산화물의 활성점의 재생을 용이하게 일으키지 못하기 때문으로 생각된다. 이 결과는 산소가 NO의 분해반응에서 꼭 필요하다는 것을 의미하고 있으며, 특히 제올라이트계 촉매에서도 산소가 존재하지 않으면 전혀 반응이 일어나지 않는다는 보고와 잘 일치하고 있다[23]. 이와 유사하게 H-mordenite 촉매 위에서 산소가 존재하지 않으면 NH₃에 의하여 NO환원이 일어나지 않음을 확인하였다[24]. 또한 산소는 일산화탄소의 산화를 촉진시킬 뿐만 아니라 NO의 산화도 동시에 촉진시키는 것으로 생각된다. NO는 NO₂나 NO₃의 형태로 산화되지만 이들

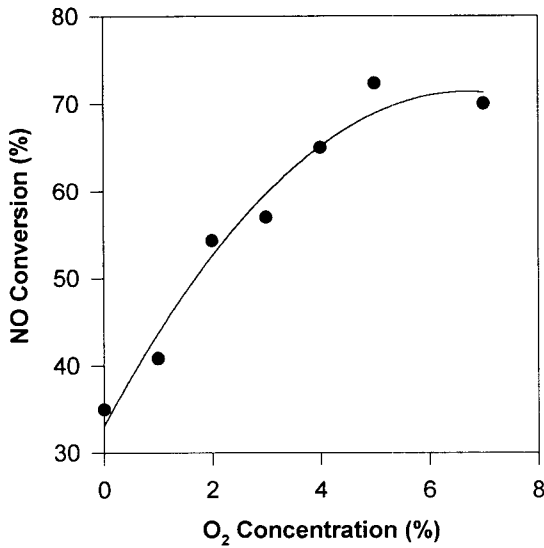


Figure 9. Effect of oxygen concentration on NO conversion over $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ catalyst: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, $T_R = 325^\circ\text{C}$, GHSV = 30,000 hr^{-1} .

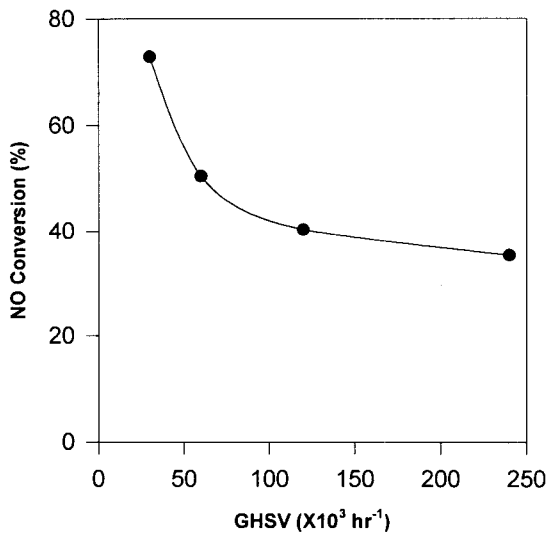


Figure 10. Effect of space velocity on NO conversion over $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ catalyst: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, $T_R = 325^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 = 5\%$.

이 일산화탄소와 반응하여 N_2 나 N_2O 의 생성을 촉진시킬 것으로 추정된다.

한편 산소의 농도가 증가함에 따라 반응의 활성이 계속 증가하고 있으나 이와 더불어 과잉의 산소가 일산화탄소의 산화 반응속도를 증가시킴으로써 NO와의 반응할 기회를 감소시키는 결과를 가져오거나 또는 산소의 농도가 크게 증가하면 산소와 NO의 활성점에 경쟁적으로 흡착이 진행되면서 NO 환원반응의 속도를 감소시킬 것으로 생각된다. 실제로 Torikai 등[25]에 의하면 Cu-ZSM-5 촉매에서 산소농도가 커지면 NO의 환원속도가 떨어진다고 보고하고 있다.

Figure 10에서는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매에서 공간속도의 변화에 따른 NO의 전환율을 나타내었다. 여기서 전체반응물과 유속은 일정하게 유지시키면서 촉매의 양을 변화시켜 실제 원하는 배출가스 조건에서 실험을 수행하였다.

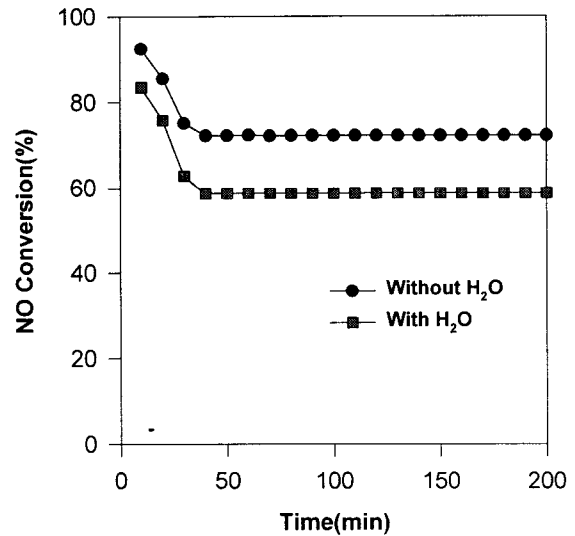


Figure 11. Effect of water introduced into reactants on NO conversion over $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ catalyst: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, $T_R = 325^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 5 \text{ vol } \%$, GHSV = 30,000 hr^{-1} .

그림에서 나타나듯이 공간속도의 증가에 따라 반응물과 촉매와의 접촉시간이 감소함에 따라 촉매의 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 NO의 환원반응에서 대부분의 금속산화물 촉매에서 같은 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다[24]. 따라서 실제 상업화 및 장치의 scale up에서 촉매의 활성과 공간속도와의 관계는 매우 중요한 것으로 생각된다.

3.6. 반응물중 물의 효과

모든 소각장의 배출가스중에는 다량의 물이 함유되어 있으므로 물에 대한 저항성이 높은 촉매의 개발이 요구되고 있다. 그러나 대부분의 제올라이트계 촉매들은 물에 대한 저항성이 매우 약한 것으로 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서도 물에 대한 저항성을 알아보기 위해 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매에서 반응가스 혼합물에 물을 5 vol. % 주입하면서 촉매활성의 변화를 조사하여 그 결과를 Figure 11에 나타내었다.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매상에서 물의 주입은 촉매의 활성을 약 10% 정도 감소시키는 것을 볼 수 있다.

반응물중 첨가된 물은 현재까지 많이 연구된 제올라이트계 촉매의 골격구조의 탈알루미늄에 의해 활성 성분인 금속의 작용을 막기 때문으로 알려져 있는데[14], 실제로 이것이 제올라이트계 촉매가 상업화를 가로막고 있는 실정이다. 그러나 대부분의 금속 산화물 촉매에서는 물의 작용이 제올라이트계 촉매와 다른 작용을 하고 있는 것으로 알려져 있는데[24], 반응물 중에 포함된 물이 촉매의 활성점에 반응물과 경쟁적으로 흡착하여 반응물의 흡착을 방해하기 때문으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 perovskite형 금속 산화물에서도 물이 촉매의 활성점을 잠식하기 때문으로 생각된다.

한편 이와 같은 물의 작용은 가역적인 비활성화로 알려져 있는데, 즉 물의 공급이 끊어지면 촉매의 활성이 다시 부활되는 것으로 알려져 있다[23]. 따라서 본 연구에서도 물의 가역적인 비활성화를 조사하여 그 결과를 Figure 12에 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매에서 물의 공급을 다시 중단하고 2시간 정도 He으로 촉매표면에 흡착된 물을 제거하

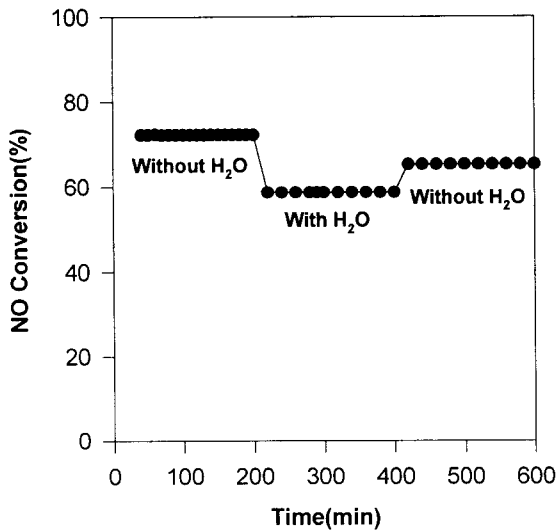


Figure 12. Reversibility of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ catalyst deteriorated by water vapor: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, $T_R = 325^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 5 \text{ vol } \%$, GHSV = $30,000 \text{ hr}^{-1}$.

면 활성이 초기에 비해 낮은 값을 보이지만 어느 정도 회복되는 것을 볼 수 있다. 따라서 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매에서는 물의 흡착이 어느 정도 가역적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 앞에서 언급하였던 것처럼 촉매의 활성점에 대한 물의 흡착이 경쟁적으로 일어나고 있다는 것을 설명하고 있다. 즉 물이 촉매의 활성점을 잠식함으로써 촉매의 비활성화를 초래하는 것으로 생각된다. 따라서 물에 대한 저항성이 비교적 크고 가역적인 작용을 보여주는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매는 충분히 상업화의 가치가 있는 것으로 생각된다.

3.7. 이산화황의 영향

NO의 환원반응에서 촉매의 실용화에 중대한 영향을 미치는 것으로 이산화황에 의한 피독이 있다. 따라서 촉매의 피독을 최소화하여 억제시키면서 이산화황의 산화활성도 낮은 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

Figure 13에서 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매에서 이산화황을 500 ppm으로 반응물과 함께 공급하면서 시간에 따른 NO의 전환율을 나타내었다. 그림에서 나타났듯이 이산화황을 함께 주입하는 경우에는 NO의 전환율이 20% 정도 낮아지는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 금속산화물은 이산화황에 의해 쉽게 피독되어 활성의 저하가 일어나는 경우가 많이 보고되고 있다[26]. 또한 이산화황은 산화되어 SO_3 나 SO_4 로 산화되어 촉매의 활성점을 막거나 이산화황이 촉매의 활성점을 직접 잠식함으로써 촉매의 비활성화를 초래하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 결과는 많은 제올라이트 촉매에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 따라서 상업화를 위한 촉매를 개발하고자 하면 이산화황에 대한 저항성이 큰 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

4. 결 론

페롭스카이트형 산화물을 사용하여 일산화탄소에 의한 NO의 환원반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LaCoO_3 형 페롭스카이트 산화물에서 A site에 Sr을 치환시키면 저온에서 NO 분해반응의 활성이 증가하였고, Ba를 치환시키면 높은 온도범위에서 NO 분해반응의 활성이 증가하였다.

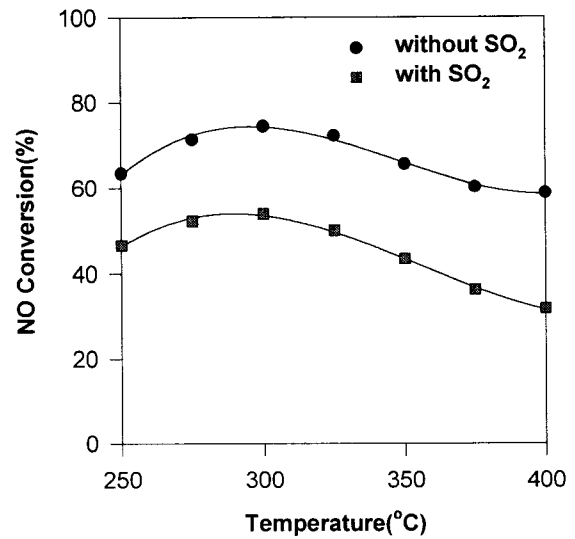


Figure 13. Effect of SO_2 introduced into reactants on NO conversion over $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ catalyst: NO = 1000 ppm, CO = 1000 ppm, $T_R = 325^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{SO}_2 = 500 \text{ ppm}$, GHSV = $30,000 \text{ hr}^{-1}$.

2) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}(\text{Mn})_x\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 1.0$)형 페롭스카이트 산화물에서 B site에 Fe나 Mn을 치환시키면 NO의 전환반응의 활성이 크게 증가하였다. 그러나 Fe나 Mn을 과잉 치환시키면 오히려 NO의 전환율이 감소하였다.

3) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 촉매와 MnO_2 및 SnO_2 를 치환시키면 NO의 분해반응속도가 증가하였다. 또한 이들은 synergy 효과를 나타내었다.

4) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 촉매에서 산소의 농도가 증가하면 NO의 전환율은 증가하였고, 산소가 공급되지 않으면 전환율이 크게 떨어졌다. 또한 공간속도의 증가는 NO의 전환율을 감소시켰다.

5) 반응물에 첨가된 물은 촉매의 활성점을 잠식하여 NO의 전환율을 감소시켰으나 물을 제거하면 촉매의 활성이 다시 부활되는 것으로 보아 물에 의한 비활성화는 가역적이었다. 또한 반응물에 첨가된 이산화황은 촉매의 활성점을 잠식하여 NO의 전환율을 크게 감소시켰다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 지정 환경기술·산업개발 연구센터(RRC-IETI)의 지원(과제번호: 97-10-16-99-B-1)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. S. Briggs, "Applied Industrial Catalysis", vol. 3, Academic Press, New York(1984).
2. S. D. Lee, "Nitrogen Oxides and their effect on health", Ann Arbor Publisher, Michigan, 382(1980).
3. J. Hightower, "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Plenum Press, New York (1975).
4. W. F. Libby, *Science*, **171**, 499(1971).
5. S. S. Hong, J. S. Yang and G. D. Lee, *React. Kin. & Catal. Lett.*, in press.
6. R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika and D. W. Johnson, *Science*, **180**, 62(1973).

7. S. S. Hong, G. D. Lee, J. W. Park, D. W. Park, K. M. Cho and K. J. Oh, *J. Kor. Chem. Eng.*, **14**, 491(1997).
8. J. S. Yang, G. D. Lee, B. H. Ahn and S. S. Hong, *J. Ind. & Chem. Eng.*, **4**, 263(1998).
9. D. J. Anderson and F. R. Sale, *Powder Metall.*, **22**, 14(1979).
10. A. D. Wadsley, "New Stoichiometric Compounds", P. 134, Academic Press, New York/London(1964).
11. G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica*, **19**, 120(1953).
12. H. Obayashi, *Japan, J. Appl. Phys.*, **14**, 330(1975).
13. R. J. H. Voorhoeve, *J. Solid State Chem.*, **14**, 395(1975).
14. R. L. Cook and A. F. Sammuells, *Solid State Ionics*, **45**, 311 (1991).
15. H. D. Moon and H. I. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 554(1996).
16. C. Yokoyama and M. Misono, *Catal. Lett.*, **29**, 1(1994).
17. M. Ibane, Y. Kintaichi and H. Hamada, *ibid*, **36**, 223(1996).
18. A. Ueda, T. Oshima, M. haruta and G. Centi, *Environ. Catalysis, Societa Chimica Italiana*, 343(1995).
19. Y. Li and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6145(1990).
20. S. Louis, V. Raj and Srinivasan, *J. Catal.*, **65**, 121(1980).
21. Y. Teraoka, K. Nakano, W. Shangguan and S. Kagawa, *Catal. Today*, **27**, 107(1996).
22. L. Simonot, F. Garin and G. Maire, *Appl. Catal., B*, **11**, 181 (1997).
23. I. S. Nam, *Catalysis*, **3**, 5(1978).
24. F. Solomosi and J. Kiss, *J. Catal.*, **54**, 42(1978).
25. Y. Torikai, H. Yahiro, N. Misuno and M. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **9**, 91(1991).
26. T. F. Y. Tao, *J. Catal.*, **36**, 266(1975).