

# MMO 촉매와 CO 환원제에 의한 N<sub>2</sub>O 분해에서 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub> 영향 연구

장길상<sup>†</sup> · 유경창

상명대학교 공업화학과  
(2009년 8월 25일 접수, 2009년 9월 11일 채택)

## The Effects of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the N<sub>2</sub>O Reduction with CO over MMO Catalyst

Kil Sang Chang<sup>†</sup> and Kyung-Chang You

Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea  
(Received August 25, 2009; accepted September 11, 2009)

아산화질소(N<sub>2</sub>O)는 각종 화학산업의 제조공정은 물론 유기 및 화석연료의 각종 연소공정으로부터 배출되는 대표적 온실가스이다. 온난화 효과는 CO<sub>2</sub>의 310배에 달하고 성층권에 도달해서는 오존층을 파괴하는 물질이지만 화학적으로 매우 안정하여 분해처리가 쉽지 않다. 각종 환원제를 이용한 SCR 반응도 대부분 450 °C 이상의 높은 온도를 요구하며 NOx 존재 시에는 활성이 현저하게 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 본 연구는 N<sub>2</sub>O 분해촉매의 실용화를 위한 기초연구로 진행되었으며, hydrotalcite형 화합물 전구체로부터 얻어진 혼합금속산화물촉매(MMO)와 CO 환원제를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해에서 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub> 등 성분이 촉매의 반응성과 내구성에 미치는 영향을 실험적으로 분석하여 실용화에 대비한 기본 자료로 삼고자 하였다. 본 실험에 사용된 MMO 촉매는 CO 환원제와 같이 사용할 경우 N<sub>2</sub>O 분해 성능이 크게 향상되어 200 °C 근처에서도 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 또한 NH<sub>3</sub> SCR에 의한 NOx 분해반응의 경우와 달리 SO<sub>2</sub> 영향이 치명적으로 나타나지 않았고, NH<sub>3</sub>에 의한 효과도 미미하여 촉매의 활성점을 공유하는 불순물 성분 정도의 영향에 불과한 것으로 판단되었다.

Nitrous oxide is a typical greenhouse gas which is produced from various organic or fossil fuel combustion processes as well as chemicals producing plants. N<sub>2</sub>O has a global warming potential of 310 times that of CO<sub>2</sub> on per molecule basis, and also acts as an ozone depleting material in the stratosphere. However, its removal is not easy for its chemical stability characteristics. Most SCR processes with several effective reducing agents generally require the operation temperature higher than 450 °C, and the catalytic conversion becomes decreased significantly when NOx is present in the stream. Present experiments have been performed to obtain basic design data of actual application concerning the effects of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the interim and long term activities of N<sub>2</sub>O reduction with CO over the mixed metal oxide (MMO) catalyst derived from a hydrotalcite-like compound precursor. The MMO catalysts used in the experiments, have shown prominent activities displaying full conversions of N<sub>2</sub>O near 200 °C when CO is introduced. The presence of SO<sub>2</sub> is considered to show no critical behavior as can be met in the NH<sub>3</sub> SCR DeNOx systems and the effect of NH<sub>3</sub> is considered to play as mere an impurity to share the active sites of the catalysts.

**Keywords:** greenhouse gas, nitrous oxide, hydrotalcite, MMO catalyst, DeNOx, DeN<sub>2</sub>O, CO reductant

### 1. 서 론

지구 온난화로 인한 기후변화 현상이 가시화 되고 있는 가운데 이에 대응하기 위한 온실가스 배출저감이 세계적인 이슈로 대두되고 있다. 온실가스는 특별히 인위적인 요인에 의해 배출되는 탄산가스(CO<sub>2</sub>)와 메탄(CH<sub>4</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O), HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub> 등 6개 종류의 물질을 지칭하는 것으로, 이들 중 아산화질소는 높은 온도에서 일어나는 연소반응의 대표적인 부산물로서 대부분 NOx 등과 더불어 발생하면서 대기오염을 유발시킨다[1-4]. 아산화질소(N<sub>2</sub>O)는 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 다음으로 많이 배출되는 성분으로 지구온난화 효과는 분자당 CO<sub>2</sub>의 310배에 달한다. 또한 성층권에서는 광화학반응에 의한 NO의 발생원

으로 오존층 파괴를 야기하지만, 환경영향에 대한 과소평가로 인하여 다른 질소산화물과 달리 엄격한 규제 대상에서 제외되어 왔다. 특별히 Chang[5]은 우리나라에서 산업분야별로 발생하는 N<sub>2</sub>O 현황과 제거기술 동향에 대해서 상세하게 언급하고 있다.

N<sub>2</sub>O와 더불어 배출되는 질소산화물(NOx)은 대부분 수송기관 등의 이동배출원과 산업용 보일러나 대형 발전 설비와 같은 고정배출원에서 많이 발생하는 것으로 알려져 있다. 이러한 질소산화물의 제거 방법은 환원제와 촉매를 사용하여 질소산화물을 질소 및 수분으로 변환시키는 선택적촉매환원(Selective Catalytic Reduction) 기술을 많이 사용하고 있다[6-9]. 현재 암모니아(NH<sub>3</sub>)는 hydrocarbon과 더불어 가장 많이 사용하고 있는 SCR de-NOx 환원제인 반면 황산화물은 이들 촉매의 활성을 크게 저해하는 대표적 성분 중의 하나로 이를 방지하기 위한 기술들이 높은 온도를 필요로 하는 등 문제점들을 가지고 있다.

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: kschang@smu.ac.kr)

$N_2O$  제거에 있어서도 각종 촉매에 의한 직접 환원방법이나 환원제를 동반 사용하는 SCR 방법을 적용하고 있지만 일반적으로 잔존하는  $NO_x$ 가 직접 불순물로 작용할 뿐 아니라 높은 반응온도가 요구되는 등 제거 조건이  $NO_x$ 에 비해 많이 어렵다고 할 수 있다[10-18].  $N_2O$  배출 농도가 매우 높은 아디핀산 제조 공정의 경우  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  이상의 고온 열분해 방법을 사용하고 있지만 효율성과 경제성 측면에서 깊이 고려해봐야 될 문제이다.

기존의  $N_2O$  분해에 대한 촉매기술들을 살펴보면, 각종 금속산화물 지지체에 입혀 사용되는 귀금속 촉매류와 금속 성분이 이온교환된 Zeolite 촉매, hydrotalcite형 화합물 전구체를 이용한 mixed metal oxide (MMO) 촉매 등이 있다. Li와 Armor[16]는 zeolite에 다양한 금속을 함침하여 실험한 결과 Cu-ZSM5, Rh-ZSM5 등의 촉매가  $N_2O$  분해에 활성이 높은 것을 확인하였으며, Fe-ZSM 촉매는  $O_2$ 가 존재할 때 hydrocarbon을 환원제로 하는 SCR 반응에 사용되기도 하였다. Oi 등[17]은 ZnO를 지지체로 사용하는 Rh 촉매의 탁월한 활성을 발표한 바 있다. 이들 촉매들은 낮은 표면적에도 불구하고 비교적 높은 활성을 나타낸 것으로 보고되었으며, 촉매의 열 안정성 및  $H_2O$ ,  $SO_2$ 와 같은 가스들에 의한 반응 억제성과 피독성 등에 대해서도 Kapteijn 등 [18]에 폭넓게 언급되어 있다.

CO 환원제를 사용한  $N_2O$  제거에 대한 연구는 Delahay 등[19]이  $O_2$ 가 존재하는 조건에서 Fe-BEA 촉매와 함께 다양한 환원제를 대상으로 연구하였고  $N_2O$  분해에 CO가 가장 효과적으로 작용하는 것을 발표하였다. Javier Perez-Ramirez 등[21]은  $NO_x$ 와  $N_2O$ 가 공존하는 시스템에서 hydrocarbon을 환원제로 하는  $NO_x$  처리 반응 후에  $N_2O$ 를 처리하는 2중 반응기를 이용하여  $N_2O$  처리에 효과를 확인하였으나 역시  $400\text{ }^\circ\text{C}$  이상의 고온이 요구되었고 미량의  $NO$ 에 의해서도  $N_2O$  분해가 억제되어 분해성능에 크게 영향을 미치는 점들이 보고되어 있다.

이와 같이 다양한 촉매를 이용한  $N_2O$  분해에 대한 연구들이 다양하게 진행되어 왔지만 대체로 반응활성이 유지되기 위해서는  $400\text{ }^\circ\text{C}$  이상이 온도가 요구되는 것을 알 수 있다. 한편 hydrotalcite형 화합물 전구체로부터 제조되는 혼합금속산화물(MMO) 촉매의 제조와 활성에 대한 연구들이 이루어지는 한편, 이 촉매를 이용한  $N_2O$  분해연구가 많이 이루어져 왔으나  $N_2O$ 의 직접분해나 hydrocarbon을 환원제로 사용하는 반응에서는 특별히 높은 활성에 도달하지 못하였었다[10, 17, 20-22]. 그러나 CO를 환원제로 사용하는 MMO 촉매 반응에서  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 낮은 온도에서도  $N_2O$ 가 거의 100% 분해되는 두드러진 결과가 Chang 등[23]에 의해서 발표되었고 후속 연구들이 이루어졌다. Co, Al, Pd 등을 주성분으로 하는 hydrotalcite형 화합물을 공침전법에 의하여 합성하고 이를 소성하여 얻은 MMO 촉매는 CO 환원제와 함께  $N_2O$  분해 반응에 특별한 분해특성을 나타내었다.

본 연구에서는 일반적인 SCR De $NO_x$  시스템에서 흔히 포함되는  $SO_2$  및  $NH_3$  성분이 MMO 촉매와 CO 환원제를 쓰는 시스템에서 나타낼 수 있는 영향을 촉매의 활성 및 내구성 등의 관점에서 분석 검토하여 장차 SCR De $NO_x$  시스템과 연계 혹은 활용할 때의 공정 자료로 삼고자 하는데 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조

MMO 촉매는 전구체인 hydrotalcite형 화합물을 제조하는 과정에서 그 특성들이 결정된다. Hydrotalcite형 화합물은 공침전법에 의하여 제조되는데 이를 위해 일정 비율의 시약급 cobalt (II) nitrate ( $Co(NO_3)_2$

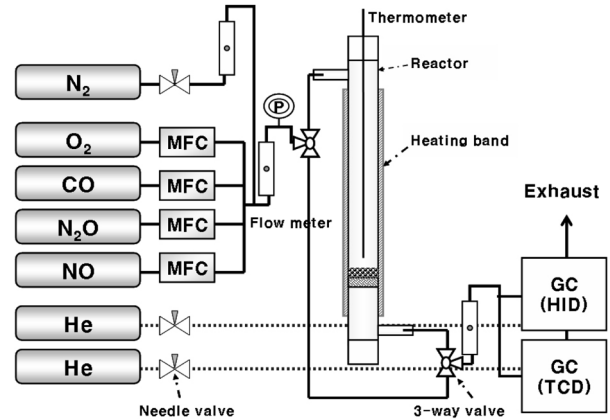


Figure 1. Schematic diagram of the reactor system for the catalytic removal of  $N_2O$ .

$\cdot 6H_2O$ )와 aluminium (III) nitrate ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 및 용액 형태의 palladium (II) nitrate ( $Pd(NO_3)_2$ )를 75 mL의 증류수에 용해하여 만든다. 이를 dropping funnel에 주입한 후 sodium hydroxide (NaOH)와 sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ )를 3.5 : 1 비율로 용해되어 있는 100 mL 용액의 반응기에 6 drop/min 정도의 속도로 천천히 가하고 침전물을 생성시킨다. 이때 pH는 10~14 범위를 유지하고 생성 침전물이 현탁 상태를 유지하도록 교반하면서 4 h 동안 반응시킨다. 금속용액이 전부 적기후에 반응기를 30 min 동안 더 교반한 후 잔여 반응이 진행될 수 있도록 현탁액을  $65\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하고 14 내지 16 h 동안 계속하여 교반시킨다. 반응이 완료된 후 반응물을 원심분리한 후 증류수로 여러 차례 세척하여 sodium과 nitrate 등을 제거하고  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 h 건조한다. 건조된 hydrotalcite를 고르게 분쇄하여 분말 형태로 만든 후 이를  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 로 소성하면 분말 상태의 MMO 촉매가 만들어지고  $N_2O$  분해실험에 이를 사용하였다.

### 2.2. 분해실험 및 반응장치

$N_2O$ 의 촉매 분해 장치는 Figure 1의 개략도와 같은 구성으로 제작되었고  $500\text{ }^\circ\text{C}$  이상의 고온에서도 견딜 수 있는 석영반응기를 이용하여 실험하였다. 정확히 무게와 길보기 부피를 측정된 촉매를 석영반응기에 채운 후 석영반응기의 온도조절을 위하여 최고  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 상승시킬 수 있는 고온 heating band를 temperature controller와 연결하여 사용하였다. 각종 gas 중 5 mL/min 이하의 유량은 MFC를 사용하여 정확한 유량을 제어할 수 있게 하였고, impurity는 Main flow gas인  $N_2$ 에 정확한 농도 비율로 혼합되어 있는 혼합가스를 이용하여 실험을 실시하였다. 각 가스 line들은 flow meter로 들어가기 전에 하나로 합쳐져 최종적으로 가스 유량과 압력을 확인할 수 있도록 하였으며, 총 가스의 유량은 시간당 공간속도(GHSV)를 20000~30000  $h^{-1}$  범위가 되도록 조절하였다. 혼합된 가스들은 3-way valve를 통해 반응기를 통하여 gas chromatography (GC)로 흐르는 line과 반응기를 통과하지 않고 바로 GC로 흐르는 bypass line으로 구분하여 놓았다. 반응기를 통과한 가스들은 helium ionization detector (HID)를 장치한 GC의 molecular sieve 5A 칼럼으로 유입되어  $N_2O$  분해효율을 분석하게 된다.

분해 실험에 사용된  $N_2O$  농도는 GC의 HID Detector의 분석범위를 고려하여 12500 ppm 정도를 택하였지만  $N_2O$  분해특성이 1차 반응 [24]으로 잘 나타낼 수 있다는 점을 고려하면 농도에 영향을 크게 받

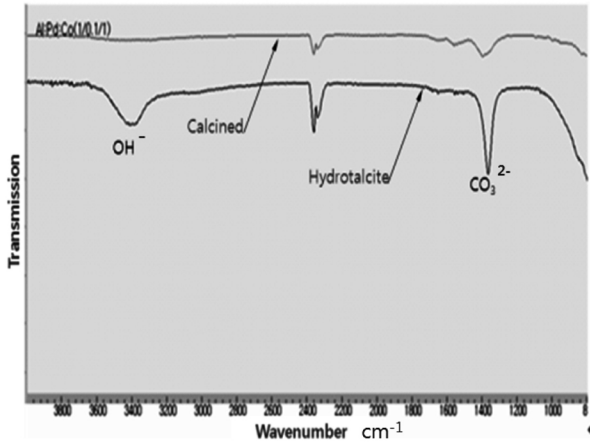


Figure 2. FTIR spectrums of Co-Pd-Al (1/0.1/1) hydrotalcite precursor and calcined MMO catalyst.

지 않을 것으로 생각된다. 다만 농도가 높아질 경우 N<sub>2</sub>O 분해반응이 발열반응이기 때문에 온도 상승에 기여할 수 있지만 다른 보고서를 통하여 이 부분에 대한 효과를 밝히고자 한다. 사용된 N<sub>2</sub>O와 CO 및 carrier gas인 질소는 99.999%의 고순도 가스를 사용하였으며 impurity 특성 실험에 사용된 가스는 N<sub>2</sub> balance의 125 ppm SO<sub>2</sub> 및 150 ppm NH<sub>3</sub>가 포함된 고순도 가스를 사용하였다.

### 2.3. 촉매의 특성

사용된 MMO 촉매의 특성을 확인하기 위한 비표면적 측정방법은 저온질소 흡착법에 따라 액체질소가 시료의 표면에 흡착하여 단분자층을 형성하는데 필요한 질소의 양을 측정하여 단위 질량당 표면적을 계산하는 방법인 BET (Brunauer, Emmett and Teller) 방법을 사용하여 촉매의 표면적을 분석하였다. 사용된 Co-Pd-Al (2/0.01/1), Co-Pd-Al (1/0.1/1), Co-Pd-Al (1/0.01/1) 조성의 촉매에 대해 분석된 표면적은 각각 89.5, 67.2, 74.3 m<sup>2</sup>/g을 나타내어 2층 OH 층으로 형성 발달된 중간 영역의 세공 구조를 예측하게 해준다.

또한 화합물의 특성 분석을 위해 FT-IR (Varian / FTS-3000MX) 기기를 사용하여 적외선 영역에서 화합물의 공유결합으로부터 발생하는 고유 스펙트럼을 확인하였다. Figure 2에 보인 Co-Pd-Al (1/0.1/1) 조성 촉매의 전구체인 hydrotalcite형 화합물과 500 °C로 소성하여 만든 MMO 촉매의 작용기를 비교하면, spectrum의 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak는 wavenumber가 1370 cm<sup>-1</sup> 근처에서 형성되고 OH peak는 약 3400 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나는데 MMO 촉매의 경우 peak의 크기가 감소하는 것은 소성 과정에서 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 빠져나가면서 혼합금속이 산화물로 형성되어 가는 것을 확인할 수 있는 과정이다. 소성 과정에서 가스의 발생으로 인한 미세 세공의 형성 과정은 SEM (Scanning Electron Microscope) 현미경에 의해 확인하였으며 이 밖에 촉매 구조들을 규명하는데 XRD (X-Ray Diffractometer)와 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) 등이 동원되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. CO에 의한 N<sub>2</sub>O 분해 성능

Rh 등이 첨가된 일부 촉매를 제외하면 일반적인 MMO 촉매는 N<sub>2</sub>O의 직접분해에 있어서 다른 촉매군들과 비교하여 뛰어난 활성을 보여 주지는 못했지만 CO 환원제를 사용했을 경우는 매우 특별한 활성을

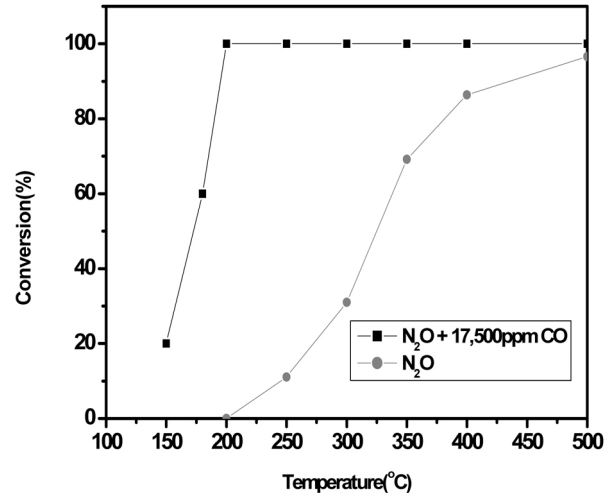


Figure 3. N<sub>2</sub>O removal efficiencies with and without CO over Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide catalyst under reaction conditions of 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO and 24500 hr<sup>-1</sup> GHSV.

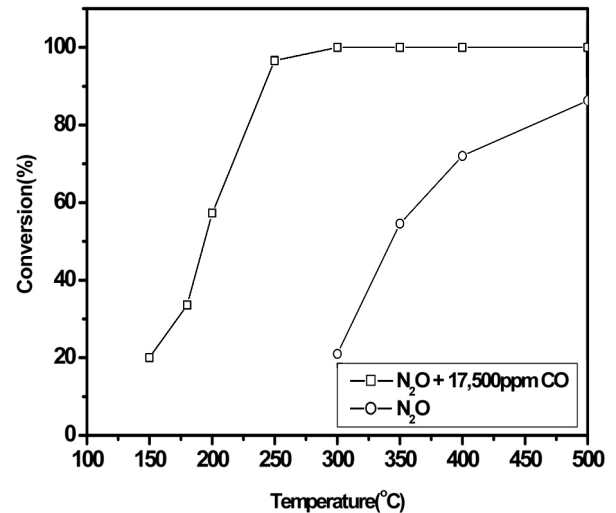


Figure 4. N<sub>2</sub>O decompositions with and without CO over Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide catalyst under reaction conditions of 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO and 30000 hr<sup>-1</sup> GHSV.

나타내었다. Figure 3과 Figure 4에는 Co-Pd-Al (1/0.1/1)과 Co-Pd-Al (2/0.01/1) 두 가지 조성의 산화물 촉매에 대해 N<sub>2</sub>O의 직접 분해성능과 CO를 환원제로 첨가 했을 때의 분해성능을 비교하였다. Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide 촉매의 경우 N<sub>2</sub>O 직접 분해가 500 °C에서 96% 분해효율을 나타내었고 온도가 하락함에 따라서 떨어지기 시작하여 200 °C에서 분해가 전혀 안 됐던 반면에, CO 환원제를 첨가하였을 경우에는 200 °C의 저온에서도 100% 분해효율을 나타내었다. Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide 촉매의 경우에 대해서도 N<sub>2</sub>O 직접 분해에서는 500 °C에서 86% 정도의 효율을 나타내었다가 온도를 내림에 따라 분해효율이 급격히 떨어져 300 °C에서는 21%의 낮은 분해효율을 나타냈지만 CO 환원제를 첨가했을 경우에는 200 °C의 저온에서도 96%의 높은 분해효율을 나타내었다.

이 결과는 촉매의 성분 조성에 따른 N<sub>2</sub>O 분해활성의 변화 정도를 나타내기에는 부족하지만 유사한 조성에서 CO 환원제의 효과를 입증

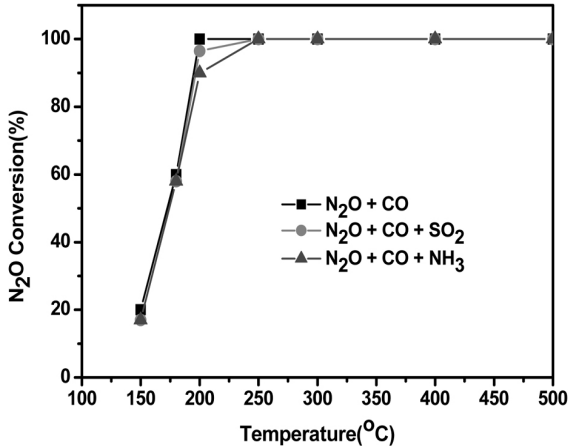


Figure 5. N<sub>2</sub>O removal efficiencies with CO over Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide catalyst in the presence of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> under reaction conditions of 125 ppm SO<sub>2</sub>, 151 ppm NH<sub>3</sub>, 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO and 24500 hr<sup>-1</sup> GHSV.

하는 데는 충분한 자료이다. 사용된 CO 농도는 17500 ppm으로 분해되는 N<sub>2</sub>O와 당량비로 소모되기 때문에 최소한 N<sub>2</sub>O 농도보다 높은 것에 유의할 필요가 있다. 다만 MMO 촉매나 CO 환원제가 공정 중에 포함된 다른 성분이나 불순물들에 대해 나타낼 활성에 대해서는 CO와의 반응성 등에 따라 부수적인 규명을 필요로 한다. N<sub>2</sub>O 제거시스템이 SCR DeNOx 후단 혹은 대체를 고려하는 경우 사용되는 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 황산화물(SO<sub>2</sub>) 등에 의한 영향은 큰 관심 중의 하나이다.

3.2. N<sub>2</sub>O 분해에 대한 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>의 영향

선행되었던 많은 연구에서 공정 중 NOx 및 다른 impurity 성분들이 존재하였을 경우 아무리 최적화 된 촉매 조성이라도 N<sub>2</sub>O 분해 효율은 급격히 저하된다는 사실들이 잘 알려져 있다. 일반적으로 NO, O<sub>2</sub> 등 불순물이 존재하는 경우 N<sub>2</sub>O 분해성능 저하는 저온에서 더욱 심각하고 고온에서는 상대적으로 그 영향이 적어지지만 SCR DeNOx 경우처럼 NH<sub>3</sub>의 산화에 의한 분해성능 저하나 ammonium bisulfate 등으로 인한 촉매 비활성화는 심각한 문제가 된다.

Figure 5와 6에는 Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide 촉매와 Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide 촉매에 대해 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>의 존재 시 N<sub>2</sub>O 분해 특성 결과를 나타내었다. Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide 촉매의 경우, impurity가 존재하지 않았을 경우 200 °C에서도 100%의 분해효율을 나타내었던 사실에 비해 SO<sub>2</sub>가 포함되었을 경우에는 250 °C 이상의 범위에서야 100%의 N<sub>2</sub>O 분해효율을 나타내었다. 200 °C에서는 SO<sub>2</sub>가 존재하지 않았을 경우에 비해 분해효율이 낮았지만 98% 정도로 매우 높은 분해효율을 나타내었다. NH<sub>3</sub>가 포함되었을 경우에도 250 °C 이상에서는 100%의 분해효율을 나타내었지만 200 °C에서는 88%의 분해효율을 나타내었다. Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide 촉매의 경우에는 impurity가 존재하지 않았을 때 250 °C 이상에서 100%의 N<sub>2</sub>O 분해효율을 나타내었고 200 °C에서도 97%로 거의 완전한 분해효율을 나타내었고 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub> 각 성분이 존재하는 경우에도 200 °C에서는 90%, 250 °C 이상에서는 100%의 분해 효율을 나타내었다.

실험에 사용된 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>의 농도는 각각 125 및 151 ppm으로 실제 공정에서 발생할 수 있는 범위에서 선정하였고, 이 정도 농도 범위의 SO<sub>2</sub> 혹은 NH<sub>3</sub>의 존재 하에서는 Co-Pd-Al oxide 촉매와 CO 환원제를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해에서는 적절한 설계 변수와 운전조건을 설정해 줌

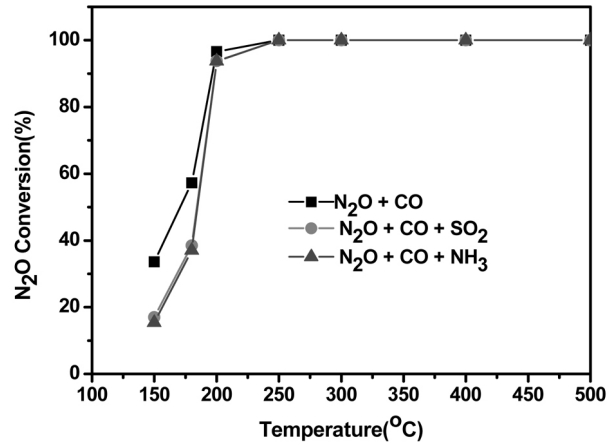


Figure 6. N<sub>2</sub>O removal efficiencies with CO over Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide catalyst in the presence of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> under reaction conditions of 125 ppm SO<sub>2</sub>, 151 ppm NH<sub>3</sub>, 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO and 24500 hr<sup>-1</sup> GHSV.

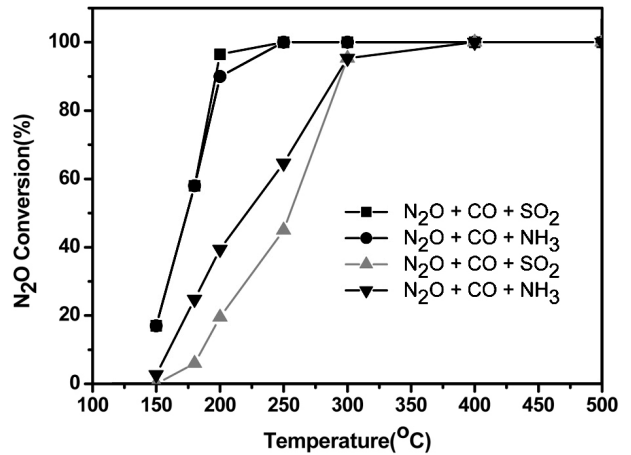


Figure 7. N<sub>2</sub>O removal efficiencies with CO over Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide catalyst after full adsorption of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> under reaction conditions of 125 ppm SO<sub>2</sub>, 151 ppm NH<sub>3</sub>, 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO and 24500 hr<sup>-1</sup> GHSV.

으로써 활성 저하에 의한 효과를 보완할 수 있는 문제로 생각된다.

MMO 촉매와 CO 환원제를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해에서 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub> 존재할 때의 분해 활성이 미미한데 비하여 실제 상용화 과정에서 impurity에 장기간 노출되는 경우에 대한 N<sub>2</sub>O 분해효과의 자료가 필요하다. 이를 위하여 MMO 촉매에 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>를 충분히 흡착시킨 상태에서 N<sub>2</sub>O 분해특성을 확인하여 보았다. N<sub>2</sub>O 분해를 실험하기 전에 MMO 촉매층에 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>를 125 및 151 ppm으로 각각 흡착시킨 후 N<sub>2</sub>O와 CO 및 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>를 같이 흘려보내면서 N<sub>2</sub>O 분해 실험을 시행하였다.

Figure 7과 8에는 이런 반응조건에서 N<sub>2</sub>O 분해특성을 나타내고 있다. Co-Pd-Al (1/0.1/1) 및 Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide 촉매 모두의 경우 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>를 각기 완전히 흡착된 상태에서의 실험에서 N<sub>2</sub>O 분해효율은 다시 떨어져서 큰 300 °C 이상에서야 완전 분해가 이루어짐을 볼 수 있다. 이것은 흡착된 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>가 촉매 활성점을 점유하여 그만큼 CO 및 NO의 흡착 활성점이 줄어들어 효과에 의한 것이며 촉매의 비활성화가 최대로 이루어진 것을 뜻하고 있다. 실제 공정에서 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>가 각각 이런 농도로 유입될 때 새로운 촉매가 장착되더라도 차츰

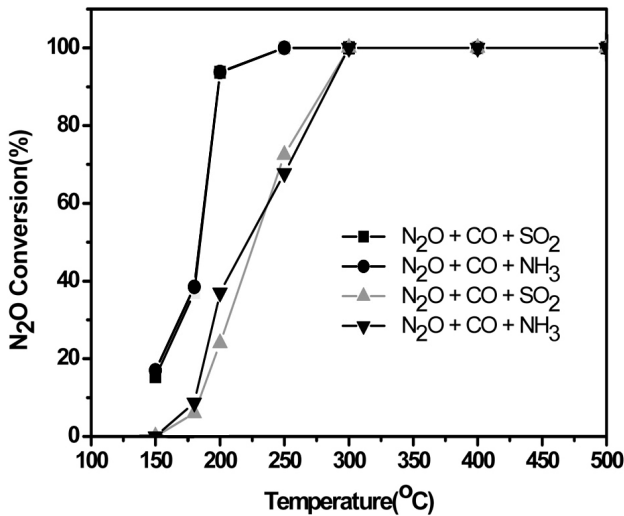


Figure 8. N<sub>2</sub>O removal efficiencies with CO over Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide catalyst after full adsorption of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> under reaction conditions of 125 ppm SO<sub>2</sub>, 151 ppm NH<sub>3</sub>, 12500 ppm N<sub>2</sub>O, 17500 ppm CO and 30000 hr<sup>-1</sup> GHSV.

활성이 감소하여 최종 활성이 도달하게 될 범위를 말해 주는 것이다.

더불어 한 가지 더 예측할 수 있는 것은 일정 농도의 SO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O의 완전 흡착을 통하여 가스 농도에 대해 대응하는 흡착평형이 존재한다는 사실이며 다른 주된 성분들과도 다성분간 평형관계가 형성될 수 있다는 것이다. 따라서 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub> 등 impurity들이 일단 흡착이 되더라도 공정 중에 impurity 성분이 존재하지 않을 경우에는 다른 성분에 의하여 다시 탈착되어 촉매활성이 재생될 수 있는 특성을 갖는다. 이는 농도의 변화, 특히 impurity 농도가 낮아질 경우 다성분간 흡착평형에 의하여 촉매 활성이 좀 더 높아질 수 있음을 뜻한다.

한 가지, 두 성분이 동시에 유입되는 경우는 촉매 표면에서 SCR DeNOx 시스템에서 가장 큰 문제로 대두되는 ammonium bisulfate의 형성 가능성을 내포하고 있어 검토를 요하지만 NH<sub>3</sub>를 환원제로 사용하지 않는 본 MMO 촉매시스템의 실험 범주에서 제외되었음을 첨언하고자 한다.

#### 4. 결 론

본 연구는 hydrotalcite형 화합물을 전구체로 하여 얻은 혼합금속산화물(MMO) 촉매와 CO 환원제에 의한 N<sub>2</sub>O 분해특성이 특이하게 뛰어난 점을 이용하여 장치의 상용화에 대비한 기초 연구로 진행되었다. 특히 SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub> 등 각종 impurity가 존재하는 경우 촉매 및 N<sub>2</sub>O 분해 성능에 미칠 영향을 검토하고 일련의 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

혼합금속산화물(MMO) 촉매에 CO 환원제를 사용할 경우 200 °C까지의 저온에서도 N<sub>2</sub>O를 100% 분해할 수 있다는 것은 매우 획기적인 사실이며, 기본적으로는 Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide 촉매와 Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide 촉매는 N<sub>2</sub>O 분해성능에서 큰 차이를 보이지 않았으며 최적화 과정을 통하여 Pd의 함량이 최소화 될 수 있을 것으로 판단된다.

미량의 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>의 impurity가 포함 되어 있을 경우, Co-Pd-Al oxide 촉매를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해에 있어서는 약 200 °C의 저온에서도 Co-Pd-Al (1/0.1/1) oxide 및 Co-Pd-Al (2/0.01/1) oxide 촉매가 약 90% 이상의 높은 분해효율을 보였다. 이것은 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>의 impurity 존재

시에도 Co-Pd-Al oxide 촉매를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해에는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알아냈다. SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>가 다량 흡착되었을 경우에는 300 °C 이하의 분해반응에서 효율이 다소 급격히 감소하였으나 더 이상의 활성 저하는 예측되지 않았다. 또한 주요 활성 금속으로 판단되는 Pd의 최소화 가능성과 더불어 MMO 촉매의 상용화에 대한 가능성을 배가할 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 상명대학교 자연과학연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- J. Fenhann, *Technol. Forecasting and Soc. Change*, **63**, 313 (2000).
- C. Brink, C. Kroeze, and Z. Klimont, *Atmos. Environ.*, **35**, 6299 (2001).
- C. Nevison, *Chemosphere - Global Change Sci.*, **2**, 493 (2000).
- L. Armesto, H. Boerrigter, A. Bahillo, and J. Otero, *Fuel*, **82**, 1845 (2003).
- K. S. Chang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 17 (2008).
- P. Forzatti, *Appl. Catal. A.*, **222**, 221 (2001).
- N. Macleod, R. Cropley, J. M. Keel, and R. M. Lambert, *J. Catal.*, **221**, 20 (2004).
- A. Obuchi, A. Ogata, H. Takahashi, J. Oi, G. R. Bamwenda, and K. Mizuno, *Catal. Today*, **29**, 103 (1996).
- J. A. Sullivan and O. Keane, *Appl. Catal. B*, **61**, 268 (2005).
- J. Perez-Ramirez, J. Overijnder, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, **23**, 59 (1999).
- G. E. Marnellos, E. A. Efthimiadis, and I. A. Vasalos, *Appl. Catal. B*, **46**, 523 (2003).
- M. J. Scott, R. D. Sands, N. J. Rosenberg, and R. C. Izaurralde, *Global Environ. Change*, **12**, 105 (2002).
- V. A. Kondratenko and M. Baerns, *J. Catal.*, **225**, 37 (2004).
- F. Goncalves and J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B*, **50**, 271 (2004).
- T. W. Dann, K. H. Schulz, M. Mann, and M. Collings, *Appl. Catal. B*, **6**, 1 (1995).
- Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, **1**, L21 (1992).
- J. Oi, A. Obuchi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, R. Tanaka, T. Hibino, and S. Kushiyama, *Appl. Catal. B*, **13**, 197 (1997).
- F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, **9**, 25 (1996).
- G. Delahay, M. Mauvezin, A. Guzman-Vargas, and B. Coq, *Catal. Commun.*, **3**, 385 (2002).
- R. Drago, K. Jurczyk, and N. Kob, *Appl. Catal. B*, **13**, 69 (1997).
- J. Perez-Ramirez, J. M. Garcia-Cortes, F. Kapteijn, M. J. Illan-Gomez, A. Ribeiro, C. S. M. d. Lecea, and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, **25**, 191 (2000).
- J. N. Armor, T. A. Braymer, T. S. Farris, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, and C. S. Swamy, *Appl. Catal. B*, **7**, 397 (1996).
- K. S. Chang, H.-J. Lee, J.-W. Woo, and Y.-S. Park, *Appl. Catal. A*, **309**, 129 (2006).
- K. S. Chang, H. Song, Y.-S. Park, and J.-W. Woo, *Appl. Catal. A*, **273**, 223 (2004).