

# 페로브스카이트형 촉매계를 이용한 고정원 배가스로부터의 NOx 와 SOx의 동시제거 기술에 관한 연구

이 병 용, 정 석 진  
경희대학교 공과대학 화학공학과

## The Studies on the Simultaneous Removals of NOx and SOx from Stationary Sources by using Perovskite type Catalysts

Lee Byong-Yong, Choung Suk-Jin  
Dept. of Chemical. Eng., Kyung Hee Univ.

### Abstract

At present studies, we are going to suggest the new type of Perovskite derived catalysts which modify the defects of transition metals impregnated. Perovskite type catalyst is a typical mixed metal oxides, and there are "defect"s (from like that oxygen, cation, crystallic structure) were made by difference from composition, preparing method and so forth. And because this, its electro-magnetic character could be much changed.

By using this phenomena, it could utilize the modification of adsorption/desorption characters as well as the catalytic activities in NOx reduction. Because perovskite type catalyst can exchange the metal of the each lattice site freely and it is possible to represent the peculiar

### 1. 서 론

현재 NH<sub>3</sub>를 환원제로 하는 S.C.R(Selective Catalytic Reduction)공법이 상업화되어 있으나 배기유류의 저해, 고온에서의 암모니아 산화반응에 의한 NO생성 등의 문제가 있다. 이를 해결하고자 최근에 Hydrocarbon을 환원제로 하는 금속이온 교환된 Zeolite를 이용한 NOx제거 연구가 수행<sup>(1),(2)</sup>되고 있으나 배가스 중에 SO<sub>2</sub> 또는 과잉 산소가 존재하는 경우 상당한 활성이 저하되고 반응조건이 고온, 저공간속도이어야 하는 등의 문제점을 가지고 있다.

이에 따라 열적 내구성, 내수성 및 가격경쟁력에 있어서 사용가능성이 있다고 보고되고 있는 Perovskite형 촉매가 Zeolite계 이외의 촉매로서 현재 활발히 연구되고

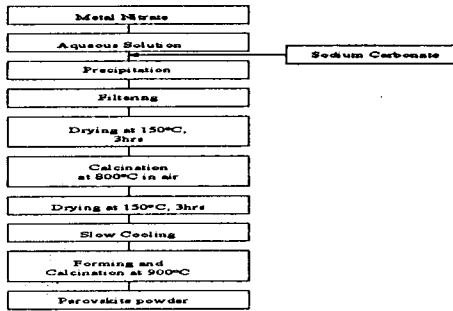
있는 실정이다.

특히 ABO<sub>3</sub>의 형태로 표시되는 Perovskite형 복합산화물은, 전형적인 산화물로서 이때 A Site는 희토류 또는 알칼리토류 원소 이온이며 B Site는 전이금속 이온이 되는 NOx저감용 촉매로서 시험되고 있다. 또한 A site 이온을 부분적으로 다른 원자가의 이온으로 치환함에 따라 B site 이온의 산화상태와 격자산소의 결합량을 제어하는 일이 가능하다는 것이 밝혀짐에 따라 종래의 특성과 전혀 다른 새로운 촉매계를 설계할 수 있게 되었으며 특히 NOx저감용 촉매로서 그 응용성이 크게 기대되어지는 시점에 있다.

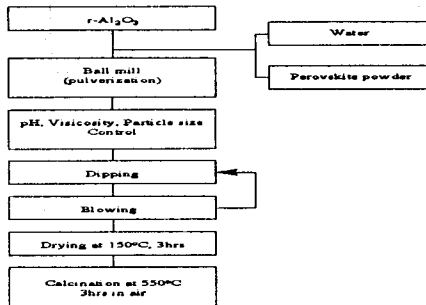
### 2. 본 론

(1) Washcoating된 Monolith 담지 Perovskite계 촉매의 제조 LaCo<sub>3</sub>을 기본 촉매로 하여 La이 존재하는 A Site에 Ce를 각각 0.2, 0.4, 0.6mol씩을 각각 치환하였으며 Co가 존재하는 B site에는 A Site의 부분치환과 동일한 방법으로 일부분의 Co를 Fe로 부분치환하여 제조하였다. 이때 촉매 제조는 탄산나트륨(Sodium Carbonate)을 침전제로 하는 공침법(Coprecipitate)<sup>(3),(4)</sup>에 의해 제조되었다.

기통성이 우수한 Monolith기재위에 위에서 제조된 Powder형 perovskite촉매를 washcoating법에 의해 제조하였다. 이때 monolith기재 약 2.8g당 1.2~1.3g의 분말 촉매가 coating되도록 제조하였다. 위에서 설명한 절차를 <Fig. 1> 및 <Fig. 2>에 나타내었다.



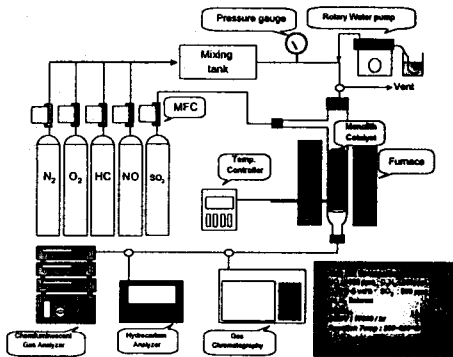
<Fig. 1> Block diagram of powder type perovskite preparation



<Fig. 2> Block diagram of monolith type catalysts

(2) 활성 측정 장치 및 활성 실험방법

제조된 촉매들의 활성 측정을 위하여 모조 배가스 합성 장치 및 촉매 반응장치를 자체 제작하였으며, 배출되는 배가스를 모사하기 위해 각 반응 가스성분들을 혼합 탱크로 통과시켜 충분히 혼합한 후 반응기 통과 전후의 농도변화를 측정하였다<Fig. 3>. 반응온도는 200~600°C, 반응시간은 0~80분, 촉매는 1/2" x 6.5cm 크기의 washcoating된 monolith형의 촉매를 사용하였다. 이때 사용되어진 배가스의 조성은 He 또는 N<sub>2</sub>를 Balance가스로 하였으며 NO와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>가 1:1인 NO : 1000ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : 1000ppm O<sub>2</sub> : 2Vol%를 표준으로 삼았다.

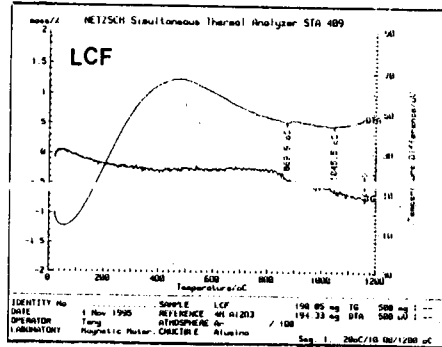


<Fig. 3> Simulated flue gas and Catalytic Reactor System

3. Perovskite형 촉매의 제조 결과

3.1 TG/DTA 분석 결과

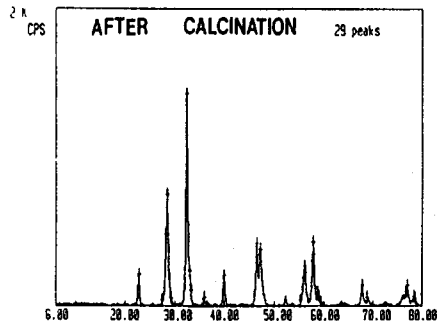
La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>의 경우 <Fig. 4>에서 보여지는 것과 같이 800°C부근부터 무게감소가 시작되고 870°C에서 작은 흡착 Peak가 관찰됨으로서 상전이 현상이 일어남을 확인할 수 있었다. 따라서 최종적인 Perovskite 구조가 형성되는 것을 보장하기 위하여 Lanthanide계 Perovskite 촉매는 900°C에서 소성을 실시하였다.

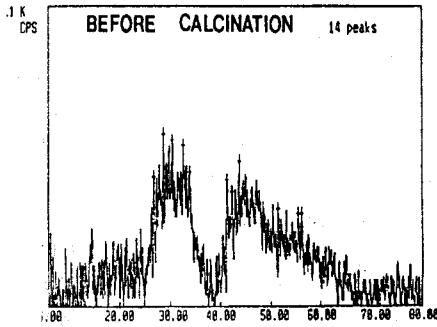


<Fig. 4> TG/DTA Curves of Perovskite (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>)

3.2 Perovskite형 촉매의 XRD 분석결과

La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>의 경우 900°C에서 소성 하였을 때 소성전의 pattern에서는 이렇다할 주 peak가 나타나지 않고 있다가 소성후의 촉매에 대해서 2θ = 22°, 29°, 33°, 58° 위치에서 Lanthanoid계의 perovskite 주 peak가 생성 되었음을 확연히 알 수 있었다<Fig. 5>. 이상의 결과로부터 tolerance factor 0.9~1사이의 정확한 Perovskite결정구조를 확보한 촉매가 제조되었음을 확인할 수 있었다.





<Fig. 5> XRD patterns of Perovskite ( $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ) before and after calcination

### 3.3 Washcoating된 Monolith담지 촉매의 제조 결과

Monolith표면에 균일하게 coating되었는지를 확인하고자 EDX를 실시하였다. Coating된 monolith촉매를 3등분하여 각각의 코팅된 상태를 확인하였으며  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 monolith촉매에 대한 성분을 <Table. 1>에 나타내었다.

성분	O	Co	La	Ce	La/Ce
부					
(상단부분)	56.5	12.3	14.1	20.6	0.69
(중간부분)	60.7	8.4	12.3	17.5	0.70
(하단부분)	57.8	16.1	17.8	26.2	0.66

<Table. 1> List of EDX results  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  monolith catalysts 위의 결과에서 각성분의 검출량을 비 $\text{La}_{0.6}/\text{Ce}_{0.4}$ 의 비가 모두 0.66~0.7의값을 갖고 있는 것으로 보아 원하는 정확한 La/Ce비로 제조된 Perovskite형 촉매가 washcoating된 것으로 판단된다.

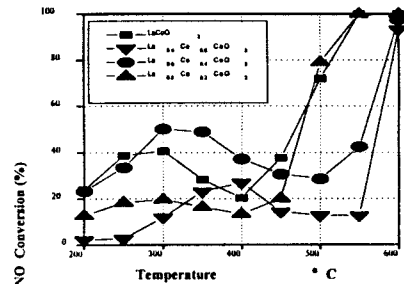
### (4) 촉매의 활성 결과

4.1 Monolith담지 Perovskite촉매계의 NOx제거활성 결과 Lanthanium을 기본 A site로 하는 Lanthanid계 Perovskite촉매중에서  $\text{LaCoO}_3$ 를 토대로 하여 Ce을 A site에 부분치환하여 그 특성을 알아보았다. 또한 최고의 활성을 나타낸다고 사료되는 최적의 촉매계에 대하여 B site이온 교환을 실시하여 그 효과에 대하여 고찰하였다.

가. A site금속 치환( $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ )에 따른 활성실험 결과 Ce을 치환(0, 20, 40, 60% 치환)하였을 경우의 활성을 보면 저온활성이 우수하여 300°C에서 최대 활성 (약 50% conversion)을 보이며 400°C이상에서는 활성이 감소하였다 <Fig. 6>. 이는 400°C이상에서 환원제인 탄화수소가 선택적으로 공존 산소와 산화되어 NO환원이 촉진되지 않았기 때문이며 500°C이상의 고온에서 다시 활성이 증진

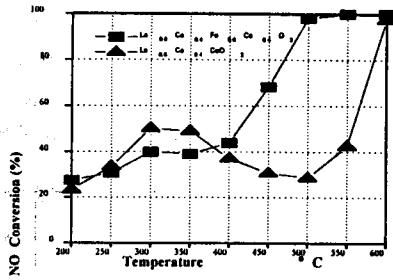
되는 것은 탄화수소와 상관없이 NO의 직접 분해 반응(direct decomposition)이 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 질소 balance gas의 경우 저온 활성이 미약한데 이는 질소와 NO가 경쟁 흡착하여 질소가 차지하기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 현상은 Perovskite형 촉매에서 민감하게 보여지는 현상으로 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 Perovskite의 산소결함을 새로이 창출할 수 있는 강력한 환원제인 CO가 추가될 경우 주목될 수 있음을 본 연구과제의 연구결과로부터 알 수 있었다<sup>5)</sup>.

실험결과에 의하면, Ce이 40%치환된  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 경우 NO의 전환율이 실질 S.C.R공정상의 반응온도인 300°C에서 약 50%로 최고의 활성을 보였으며 직접분해반응(direct decomposition)도 500°C이후에서 생기는 것으로 보아 Ce이 치환될 경우 최적값은  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 부근이라 생각된다.



<Fig. 6> NO removal activities on  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$

나. B site 금속 치환에 따른 활성 실험 결과 최적의 활성을 갖는다고 생각되는  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 B site에 Fe을 60% 치환하여 활성 측정을 실시해올때 A site만 부분치환한것에 비해 약간 낮은 NO제거 전환율을 관찰할 수 있었다<Fig. 7>. 즉, NO 환원전환율이 일어나는 저온부위인 300°C에서 최고 40%의 전환율이 있었고 직접분해반응(direct decomposition)이 일어나는 고온부위인 500°C부근에서는 A site만 부분치환  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  보다도 우수하였다. 이는 B Site에 Fe을 부분치환할 경우 저온 활성은 약간 떨어지나 넓은 온도 범위에서 비교적 넓은 NO제거 활성을 확보할 수 있다는 점에서 유리한 촉매계라고 제안할 수 있다.



<Fig. 7> NO conversion

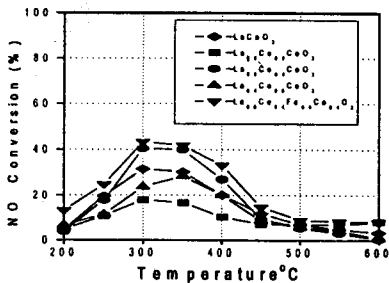
( $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  vs  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ )

#### 4.2 반응 조건에 따른 NOx 제거 활성 결과

##### (가) 산소의 농도에 따른 영향

<Fig. 8>에서 볼 수 있듯이 5vol%  $\text{O}_2$ 의 경우 전반적으로 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 과잉 산소 조건 하에서는 NO 제거 활성이 저하되는 것을 발견할 수 있었다.

Perovskite 촉매에서는 NOx 제거의 원인은 격자내의 산소의 결핍현상(Oxygen Vacancy)으로 설명될 수 있다. 그러므로 산소의 농도가 높을수록 산소결핍현상이 작아져 NOx 제거 활성이 낮아지는 것으로 사료된다. 또한 과량의 산소(5vol%) 하에서는 프로필렌과 반응하여 NO와 반응할 기회를 감소시켜 활성이 감소하는 것으로 사료된다. 그러나  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  촉매의 B site에 Fe를 부분치환한  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  경우의 5x의 과잉 산소 조건 하에서도 S.C.R 공정상에서의 반응 온도인 300~350°C에서 약 40~43%로 변화가 거의 없음을 알 수 있었으며 특히 B site에 Fe를 치환할 경우 내산소성이 다소나마 향상하는 것을 볼 수 있었다.

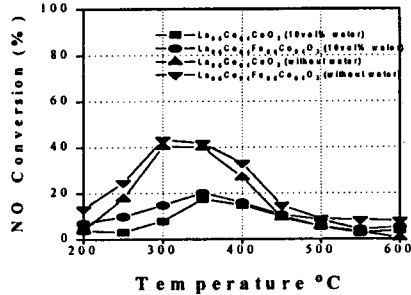


<Fig. 8> NO Conversion in 5vol% Oxygen contents

##### (나) 물 첨가에 따른 영향

물에 대한 내구성성을 알아보기 위해 10vol%의 water vapor를 첨가하여 NO 제거 활성을 살펴보았다. <Fig. 9>에 나타난 바와 같이 물을 첨가하기 전에 비하여 전체적으로 활성이 크게 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는

water vapor에 존재하에서  $\text{H}_2\text{O}$ 가 NO 제거 활성에 영향을 미치는 Oxygen Vacancy를 메워버리는 즉, 산소 결핍현상을 감소시키기 때문으로 사료된다. 따라서 perovskite형 촉매의 약점은 내수성이 강하지 못하다는 점이 지적될 수 있다.

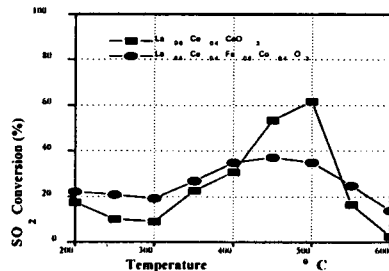


<Fig. 9> NO conversion as water vapor addition

( $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  vs  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ )

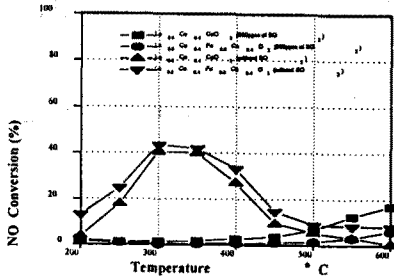
#### 4.3 Monolith형 촉매에 대한 NOx, SOx 등시 제거 효과

NOx와 SOx의 등시 제거 효과를 알아보기 위해 모조배가스에 SOx를 500ppm 첨가하여  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 와  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 에 대하여 활성 측정 결과를 <Fig. 10>에서 볼 수 있듯이 전체적으로  $\text{SO}_2$  제거 활성이 40% 전환을 미만으로 나타났다. 그리고 Fe를 부분 치환한  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  촉매의 경우 300~500°C 사이의 광범위한 반응 온도에서 30~40%의 전환율을 보이고 있다. 또  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  촉매는 400~500°C 사이에 60% conversion의 고온 활성을 보이고 있는 것이 특징이라 하겠다. SOx 존재하에서의 NO 제거 활성은 <Fig. 11>에 도시한 것과 같이 SOx가 공존하지 않을 때의 활성에 비하여 현격한 활성 감소가 보이며 주로 탄화수소에 의한 NOx 환원 영역인 저온 활성이 집중적으로 쇠퇴되었음을 알 수 있었다.



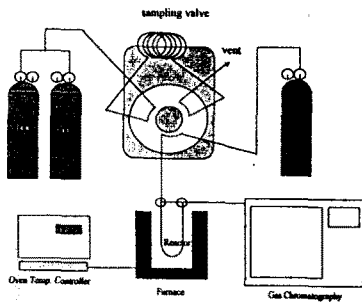
<Fig. 10>  $\text{SO}_2$  Conversion

( $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  vs  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ )

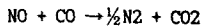
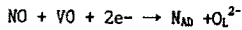
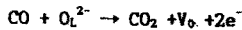


<Fig. 11> NO Conversion in SOx exist (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> vs La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>)

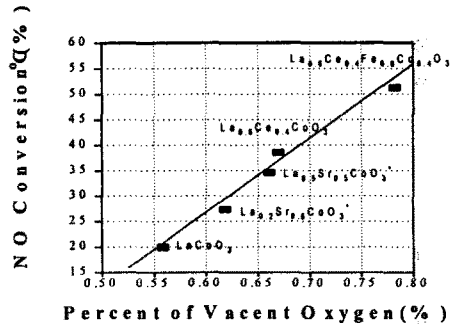
4.4 Perovskite촉매의 산소결함농도와 활성간의 상관관계 결과 산소결함량을 정량적으로 측정하기 위해 Gas Chromatography의 샘플링밸브와 칼럼사이에 반응기를 설치하여 장치를 제작하였다<Fig 12>. 이렇게 해서 다음의 반응기구에서 볼 수 있듯이 CO 분자가 Perovskite격자 속의 산소와 결합하여 CO<sub>2</sub>를 방출하면서 그와 동시에 격자내의 빈공간이 생성된다.



<Fig. 12> Oxygen Vacancy concentration evaluation system



<Fig. 13>에서 LaCoO<sub>3</sub>의 A site에 Ce를 첨가할때 그리고 그 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>에 B site를 Fe로 부분 치환할 수록 CO<sub>2</sub>의 생성량이 증가 하고 있는 현상을 관찰 할 수 있었다. 이로써 앞에서 언급한 Lanthanide계 perovskite촉매들의 활성증감을 설명할 수 있었다. 여기에 실제 반응 조건에서는 산소의 상당량존재 하므로 빈 격자를 다시 Bulk의 산소가 메꿔주는 순환을 빨리 함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 NO의 환원과 산소 결합과의 상관관계를 알 수가 있었다.



<Fig.13> NO conversion vs Percent vacant oxygen at 400°C

### 3. 결론

프로필렌을 환원제로 하는 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>촉매는 NO제거 활성이 A site에 Ce을 40%정도 치환하였을시 최적의 활성을 보였다. 그러나 저온에서의 NO제거 활성은 ZSM-5계 촉매에 비해 떨어짐을 알 수 있었으나 B site에 Fe을 60%을 부분치환할 경우, 저온에서의 활성의 향상이 있었다. 또한 이는 전체적인 활성결과와 산소결함(Oxygen Vacancy)측정결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었으며 이로 부터 Perovskite형 촉매의 반응원리를 규명할 수 있었다. 또한 본연구는 촉매의 실용화에 필수적이라 할 수 있는 기공성이 있는 담체위의 담지 기술을 적용하였다. 사용된 촉매들이 Perovskite형 Monolith촉매들임을 감안할 때, 이를 바탕으로 한 실험 결과는 상업화에 한 발 더 다가간 data라 할 수 있겠다. 아울러 Zeolite계열 촉매에 비하여 구입 및 촉매 제조가 용이하며, 특히 가격면에 있어서 경제성있는 Perovskite형 촉매의 사용은 공정상의 운영에 있어서 그 기대효과가 크다고 할 수 있겠다. 또한 SOx가 거의 존재하지 않는 배기가스의 조건 하에서의 응용가능성은 Zeolite계열 촉매에 비하여 크다고 할 수 있겠다.

이에 따라, 본연구에서 수행된 Perovskite형의 Monolith 촉매의 활용성은 S.C.R공정상에서 필수적이라 할 수 있는 저압차 반응기 설계에 큰 도움을 줄 수 있을 것이라 사료되며 특히, 이를 바탕으로한 환경촉매분야로의 응용 연구도 쉽게 접근할 수 있으리라 생각된다.

### 참고 문헌

- [1] S. Sato, M Iwamoto, App. Cat. 70(1991) L1-L5
- [2] J. Petunch, Hall, App. Cat. 2 (1993) 303-321
- [3] M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, United State PATENT No. 4,921,829