

과잉 산소 존재 하에서 Ru-HZSM-5 촉매를 사용한 NO 분해 반응 및 선택적 촉매 환원 반응에 관한 연구

배재용* · 정상철 · 이화영

서울대학교 화학공학과, *동양공업전문대학 공업화학과
(1997년 12월 8일 접수, 1998년 3월 16일 채택)

A Study on Direct Decomposition and Selective Catalytic Reduction of NO over Ru-HZSM-5 Catalyst in the Presence of Excess Oxygen

Jae Yong Bae*, Sang Chul Chung, and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
*Department of Chemical Technology, DongYang Technical College, Seoul 152-714, Korea
(Received December 8, 1997, Accepted March 16, 1998)

요약 : 본 연구에서는 여러 귀금속 이온 교환 HZSM-5 촉매상에서 NO의 선택적 환원 반응 및 과잉 산소 존재 하에서 탄화수소 환원제를 첨가하지 않은 조건에서의 직접 분해 반응을 수행하여 NO 제거 활성을 비교 검토하였으며, Cu-HZSM-5 촉매의 활성과도 비교하였다. 사용한 촉매 중 Ru-HZSM-5 상에서 탄화수소 환원제 없이 NO-O₂ 반응을 수행한 결과 최대 45%의 NO에서 N₂로의 전환율을 얻을 수 있었으며 수증기의 첨가에 대해서도 상당한 저항성을 나타내었다. 이러한 Ru-HZSM-5의 높은 활성은 NO를 과잉 산소 존재 하에서 NO₂로 전환시키는 능력이 우수하기 때문이라고 생각된다. Ru-HZSM-5 촉매상에서 NO는 기상 탄화수소 환원제가 없는 과잉 산소 존재 하에서는 먼저 NO₂로 산화된 후 이어 N₂로 분해되는 반응 경로를 거치는 것으로 생각되며 촉매 표면에 흡착되는 NO₂는 이 반응의 일종의 중간 생성물이라 판단된다.

Abstract : Reduction activity of precious metal-loaded HZSM-5 for NO has been studied and was compared to that of Cu-HZSM-5 in the presence of excess oxygen. It was found that among the catalysts used in this study, Ru-HZSM-5 was the most active catalyst for the reduction of NO to N₂ in the absence of hydrocarbon reductant. The highest conversion obtained was 45%. No severe inhibition of water vapor to the reduction was observed. It is suggested that the higher catalytic activity of Ru-HZSM-5 may result from the better ability to oxidize NO to NO₂ in the presence of excess oxygen. A proposed reaction mechanism for the reduction of NO to N₂ in the presence of excess oxygen is that NO is oxidized to NO₂ on the surface of Ru-HZSM-5 catalyst and the adsorbed NO₂ on the surface is then decomposed to N₂. NO₂ is supposed to be the reaction intermediate of the reaction.

1. 서 론

질소 산화물(nitrogen oxides, NO_x)은 산성비와 광화학 스모그를 유발하는 대표적인 대기 오염 물질이다. 질소 산화물의 화학종은 다양하지만, 일반적으로 가장 분해하기 어려운 산화질소(nitric oxide; NO)의 제거를 기본 연구 목표로 하고 있다. NO의 제거 방법으로는 암모니아를 선택적 환원제로 사용하는 암모니아 선택 환원법(selective catalytic reduction using NH₃; SCR-NH₃)이 현재 상용화되어 있으나 부식성과 독성이 있는 암모니아를 선택적 환원제로서 외부에서 공급하여야 한다는 데 근원적 문제점이 있다[1]. 따라서 1990년부터 엔진이나 산업용 보일러와 같은 배출원에서 발생하는 배기 가스 가운데 잔존하는 미연소 기상 탄화수소를 NO의 환원을 위한 선택 환원제로 사용하는 방안으로서 탄화수소 선택 환원법(SCR-HC)이 관심있는 연구 대상이 되었으며, Cu-ZSM-5를 위시한 각종 금속 이온 교환 제올라이트 촉매에 대하여 세계적으로 활발한 연구 활동이 지속되고 있다[1]. 또한 Pt, Rh, Ru, Ir과 같은 귀금속을 제올라이트 내에 도입한 귀금속 이온 교환 제올라이트 촉매는 저온에서의 질소 산화물 제거 활성이 뛰어나며 황산화물이나 수증기에 의한 촉매 탈활성화에 비교적 강하다는 특성이

있어서 많이 연구되어 왔다[2~4]. Ru계 촉매는 질소를 해리 흡착하는 성질이 있어서 주로 Ru/MgO의 형태로 암모니아 합성 촉매로 연구되고 있으나[5] SCR-HC에서는 Pt나 Rh 촉매에 비하여 활성이 떨어지므로 그다지 많이 연구되지 않은 편이다.

NO의 제거에 있어서 가장 이상적인 방법은 기상 환원제를 필요로 하지 않는 NO의 직접 분해 반응이다. 그러나 이러한 NO 직접 분해 반응은 과잉 산소가 존재하는 반응 조건에서 실용적인 수준의 고효율 및 내구성을 갖는 촉매의 개발이 이루어지지 않고 있다는 문제가 있다. 과잉 산소 분위기 하에서의 NO의 분해 반응은 과잉 산소 원자가 촉매 표면에 강하게 부착되어 촉매 표면의 활성점을 피독하고 활성점의 재생을 방해하는 것으로 알려져 있으며[6] 이 때문에 이 방면의 연구는 활발하게 이루어지지 않았다. 예를 들어 기상 탄화수소 환원제가 없는 경우 Cu-HZSM-5는 산소 농도 5% 이상에서는 거의 활성을 나타내지 않으며, Pt-제올라이트의 경우에도 산소 농도가 1%인 경우에는 NO의 최대 전환율이 30%에 달하지만, 산소 농도가 5%까지 상승하는 경우에는 전환율이 8% 정도로 낮아지는 것으로 보고되었다[7]. 본 논문에서는 몇 가지 귀금속 이온 교환 HZSM-5를 제조하고 그 촉매 활성을 Cu-HZSM-5와 비교하였다. Ru-HZSM-5의 촉매 활성을 중점적으로 검토하였

Table 1. Catalysts Prepared by Ion-Exchange and Impregnation

Catalysts	Precursor	Preparation Condition	Ion Exchange level
Pt-HZSM-5	$t\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$	ion-exchange, 95°C, 18h	125%
Ru-HZSM-5(1)	RuCl_3	ion-exchange, 95°C, 18h	149%
Ru-HZSM-5(2)	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	mpregnation, 25°C, 24h	1.0 wt%
Ru-Cu-HZSM-5	RuCl_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (each)	ion-exchange, 95°C, 18h	Ru 95%, Cu 205%
Pt-Ru-HZSM-5	$t\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$, RuCl_3 (each)	ion-exchange, 95°C, 18h	Pt 109%, Ru 159%
Cu-HZSM-5	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ion-exchange, 95°C, 18h	Cu 221%

으며, 기상 환원제인 프로펠렌을 반응물에 첨가하는 경우와 그렇지 않은 경우의 NO 분해 활성을 비교하고, Ru-HZSM-5 촉매가 $\text{NO} + \text{O}_2$ 반응에서 나타내는 특성들을 Cu-HZSM-5 촉매와 비교하여 논하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

Pt 및 Ru 이온 교환 제올라이트 및 담지 제올라이트를 제조하였으며, 촉매 활성의 비교를 위하여 Cu-HZSM-5도 함께 제조하였다. 또한 일차 이온 교환된 촉매에 이차적으로 다른 금속을 이온 교환하는 방법으로 공이온 교환 촉매인 Ru-Cu-HZSM-5, Pt-Ru-HZSM-5도 제조하였다. 제조된 촉매들의 개요는 Table 1에 나타내었다.

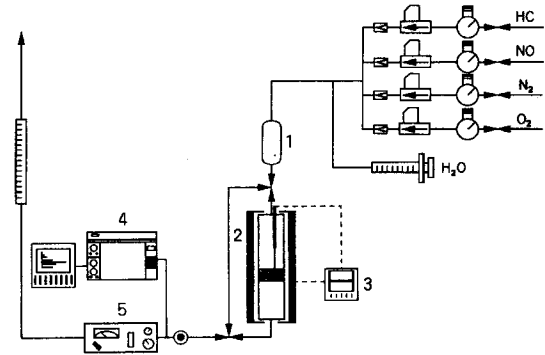
촉매 제조에 사용한 모 제올라이트로는 Aekyung-PQ Corporation 제품인 HZSM-5(CBV3020E, BET surface area: 425 m², SiO₂/Al₂O₃ ratio: 30)를 사용하였다. 이온 교환은 0.020 M 농도의 전구 물질(precursor) 수용액을 사용하여 95°C에서 18시간 동안 실시하였다. 이온 교환이 끝난 제올라이트 현탁액은 여과 후 탈이온수로 3회 세척하여, 단순 내포되어 있는 전구 물질 성분을 완전히 제거하였다. 수세가 끝난 제올라이트 분말은 110°C에서 3시간 건조 후 공기 분위기에서 550°C로 2시간 소성하였다. Ru-Cu-HZSM-5 촉매는 미리 제조한 Cu-HZSM-5 촉매에 Ru 전구 물질 수용액을 사용하여 2차로 공이온 교환하여 제조하였으며 Pt-Ru-HZSM-5 촉매도 동일한 절차로 제조하였다. 담지 촉매를 제조할 때에는 귀금속 성분을 함유하는 전구 물질 용액을 만들고 소정의 귀금속 함량을 계산 후, 모 제올라이트에 해당량을 첨가하고 잘 교반하여 25°C에서 24시간 함침 후 건조 및 소성하였다. 제조된 촉매의 금속 함량은 ICP-AES로 분석하였고 촉매의 이온 교환도는 다음 식에 의하여 계산하였다. 전구 물질의 해리 화학종을 감안하여 Ru 및 Pt 이온의 산화수는 3, Cu 이온의 산화수는 2로 계산하였다.

$$\text{촉매의 이온 교환도 (\%)} = \frac{\text{해당 금속 이온의 산화수} \times \text{해당 금속 이온의 수}}{\text{Al 이온의 수}}$$

이온 교환 후의 촉매의 결정성에 어떠한 변화가 발생하는지를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였다. 분석 결과 이온 교환 후의 촉매의 결정성은 이온 교환하기 이전의 모제올라이트의 결정성에 비해 뚜렷한 변화가 없어, 큰 크기의 금속 클러스터의 형성이 없이 균일하게 금속 성분이 이온 교환되어 촉매 표면에 고루 분산되었음을 알 수 있었다.

2.2. 반응 장치 및 실험 방법

반응물과 기상 환원제로는 NO 1.00%(He balance), C₃H₆ 1.00%



1. mixing chamber 2. electric muffle furnace 3. Temperature controller/programmer 4. gas chromatograph 5. NO/NO_x analyzer

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

(He balance)의 혼합 가스를 각각 사용하였다. 반응 장치는 통상적인 흐름식 고정층 반응 장치로서, 반응기로는 중간부에 소결 유리 필터(sintered glass filter)가 달린 외경 10 mm인 석영관을 사용하였으며 온도 프로그래밍이 가능하고 PID 제어되는 전기로에 설치되었다. 반응물 각각은 압력 조절기, 질량 유량 조절기(mass flow controller)를 경유하여 반응기 직전에 혼합조(mixing chamber)를 통과하여 완전히 혼합시킨 후 반응기로 이동되게 하였다. 반응기를 통하여 나온 생성물은 GC(Yanaco G1800, TCD) 및 NO/NO_x analyzer(Rosemount 951A)를 사용하여 분석하였다. 실험 장치의 개형은 Fig. 1에 나타내었다.

주로 수행한 대표적인 실험 조건에서 반응물의 조성은 1000 ppm NO, 1000 ppm C₃H₆이었으며 산소 농도는 0%, 3.0%, 6.0%, 9.0% 등으로 변화하여 실험하였다. 수증기가 도입되는 경우 발생하는 촉매의 활성 변화를 검토하기 위해 주사기 펌프(syringe pump)를 통하여 반응제로 물을 정량적으로 주입하였으며, 주입구에는 히터를 설치하여 주입 즉시 증발되도록 하였다. 반응기를 통과하는 기체의 총 유량은 200 mL/min이었으며 사용한 촉매량은 0.100~0.400 g, WHSV는 촉매의 겉보기 밀도(apparent density)를 1.0으로 가정할 때 30,000~120,000 h⁻¹이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ru-ZSM-5상에서의 NO + O₂ 반응

본 실험에 앞서 반응물 중의 NO가 기상 산소에 의하여 비촉매적으로 기상 산화하여 NO₂를 형성할 가능성을 조사하기 위하여 바탕 시험(blank test)을 실시하였다. 실험 장치 내부에서 NO에서 NO₂로의 산화가 비촉매적으로 현저하게 일어나는지에 대해서는 양설이 있으며, Pirone 등[8]은 Cu-HZSM-5를 촉매로 사용하여 NO + O₂ 반응을 실시한 결과 NO는 촉매상에서 NO₂로 전환된다는 보고를 하고 있는 반면 Li와 Hall[9]은 실험 장치의 내부에서 NO의 NO₂로의 산화가 비촉매적으로 현저하게 일어난다고 보고하고 있다. 바탕 시험 결과, 전체 반응 온도 영역에 걸쳐 비촉매적인 NO에서 NO₂로의 전환율은 최대 5% 미만으로 나타났으며 따라서 실험 장치 내부에서 NO₂의 비촉매적 기상 산화가 심각하게 일어날 가능성은 배제할 수 있었다.

또한 모제올라이트인 HZSM-5가 가지는 촉매 활성의 정도를 미리 알아보기 위하여 HZSM-5상에서 NO+O₂반응을 수행하였으며 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과 NO에서 N₂로의 최대 전환율은 13%선이고 NO에서 NO₂로의 최대 전환율 또한 동일 온도에서 15% 정도여서 NO + O₂반응에서 모제올라이트 자체의 활성

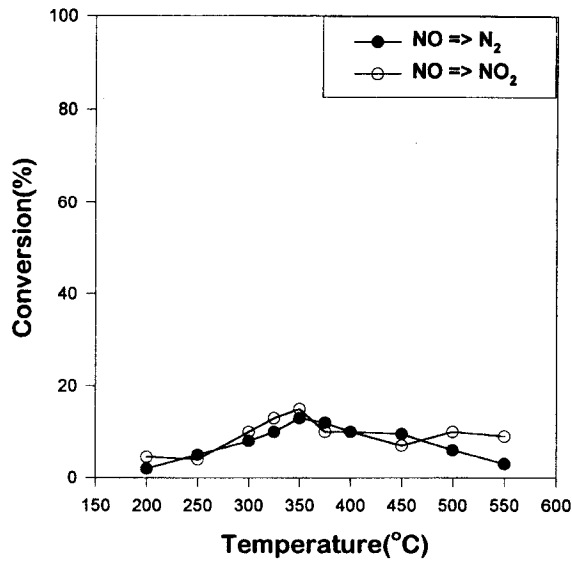


Fig. 2. Temperature dependence of catalytic activity over HZSM-5 in NO + O₂ reaction. (NO : 1000 ppm, O₂ : 3.0%, WHSV : 60,000h⁻¹)

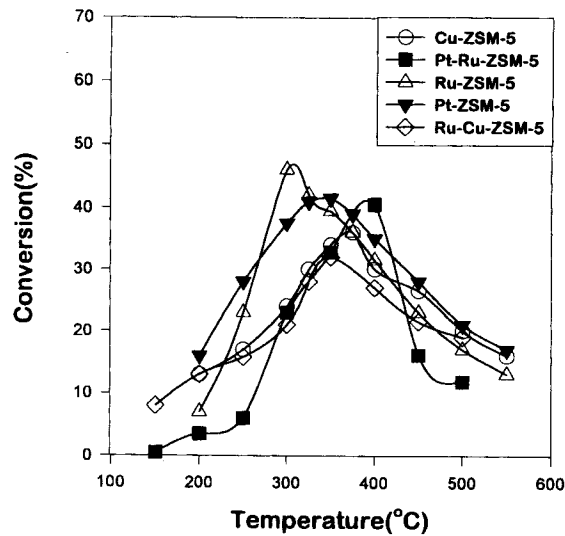


Fig. 3. Temperature dependence of the conversion of NO to N₂ over various catalysts in NO+O₂ reaction. (NO : 1000 ppm, O₂ : 3.0%, WHSV : 60,000h⁻¹)

은 비교적 작은 수준임을 알 수 있었다. 또한 이 실험 결과로부터 NO를 NO₂로 산화시키거나 N₂로 분해하는 주된 활성점은 HZSM-5의 산점이 아니라 금속 이온 또는 금속 산화물 활성점일 것으로 판단할 수 있었다

Pt, Ru, Cu-HZSM-5 및 공이온 교환된 촉매인 Pt-Ru-HZSM-5, Ru-Cu-HZSM-5 촉매를 사용하여 기상 탄화수소 환원제를 첨가하지 않은 실험인 NO+O₂ 반응 및 환원제로서 프로필렌을 1000 ppm 첨가한 SCR 반응을 각각 실시하였다. NO+O₂ 반응에서 반응 온도에 따른 NO의 전환율 변화를 Fig. 3에 나타내었고 SCR 반응에서 반응 온도에 따른 전환율 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

실험 결과 Ru-HZSM-5 촉매의 경우 NO+O₂ 반응에서 NO에서 N₂로의 최대 전환율은 Pt나 Cu-HZSM-5보다 우수한 수준인 45%

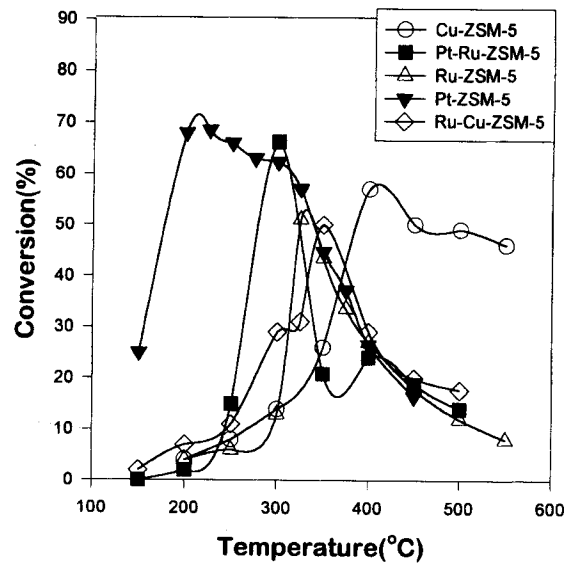


Fig. 4. Temperature dependence of the conversion of NO to N₂ over various catalysts in SCR reaction. (NO : 1000 ppm, C₃H₆ : 1000 ppm, O₂ : 3.0%, WHSV : 60,000 h⁻¹)

로 나타났으며 20% 이상의 전환율을 보이는 활성 온도 영역은 250~450°C로 비교적 광범위한 것으로 나타났다. 반면에 프로필렌을 1000 ppm 첨가한 SCR 반응에서는 최대 NO 제거 활성이 325°C에서 50%로 나타났으며 활성 온도 영역은 비교적 좁게 나타났다. SCR 반응의 경우 Pt-HZSM-5는 200°C 부근의 저온에서 우수한 NO 제거 활성을 보였으며, Cu-HZSM-5는 350°C 이상의 비교적 고온에서 활성을 나타내었다. 이러한 실험 결과는 일반적으로 귀금속 이온 교환 제올라이트 촉매의 경우 Cu-HZSM-5보다 낮은 온도 영역에서 활성을 나타낸다는 기존 보고[2, 10]들과 잘 일치한다. 공이온 교환 제올라이트 촉매를 사용하여 온도에 따른 NO에서 N₂로의 전환율을 조사한 결과, Pt-Ru-HZSM-5 및 Ru-Cu-HZSM-5의 두 경우 모두 NO+O₂ 반응과 SCR 반응 공히 두 개별 구성 금속 이온 교환 촉매의 활성 분포(activity profile)들을 합친 것과 흡사한 활성 분포를 나타내었다. 이는 공이온 교환 촉매상에서 Pt와 Ru, Ru와 Cu 두 금속 이온 사이의 긴밀한 상호 작용으로 인한 활성의 상승 또는 저해 작용은 일어나지 않았음을 의미하는 것으로 해석된다.

3.2. 산소 농도에 따른 영향

NO+O₂ 반응에서 활성이 높은 것으로 나타난 Ru-HZSM-5 촉매를 사용하여 산소 농도를 3.0%, 6.0%, 9.0%로 변화시켜 가면서 NO에서 N₂로의 전환율의 변화를 조사하여 Fig. 5에 나타내었으며, 비교 대상으로 사용된 Cu-HZSM-5 촉매의 경우는 Fig. 6에 나타내었다.

Ru-HZSM-5 촉매의 경우 산소 농도가 9.0%로 높은 경우 가장 높은 활성을 나타내었으며 NO에서 NO₂로의 전환율도 산소 농도가 높아질수록 증가하였다. Cu-HZSM-5의 경우에도 촉매 활성을 나타내었는데 Ru-HZSM-5와는 달리 산소 농도가 6.0%일 때 최대 활성을 나타내었다. Cu-HZSM-5의 경우 산소 농도 증가에 따라 NO에서 NO₂로의 전환율이 변화하는 정도가 Ru-HZSM-5의 경우보다 훨씬 큰 것으로 나타났다. 즉, Ru-HZSM-5상에서는 산소의 농도가 높아질수록 NO에서 N₂로의 전환율 및 N₂에서 NO₂로의 전환율이 상승하는 결과를 보였으며, Cu-HZSM-5상에서는 산소의 농도가 6.0%까지 증가하면 NO에서 N₂로의 전환율이 높아지고

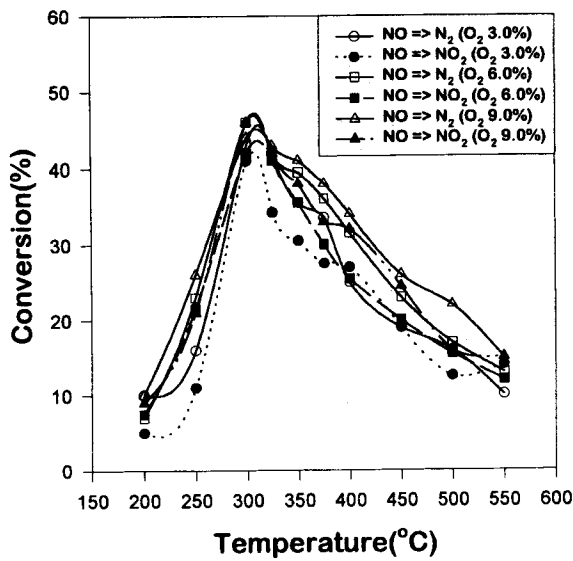


Fig. 5. Temperature dependence of catalytic activity with respect to O₂ concentration over Ru-HZSM-5. (NO : 1000ppm, O₂ : 3.0, 6.0, 9.0%, WHSV : 60,000h⁻¹)

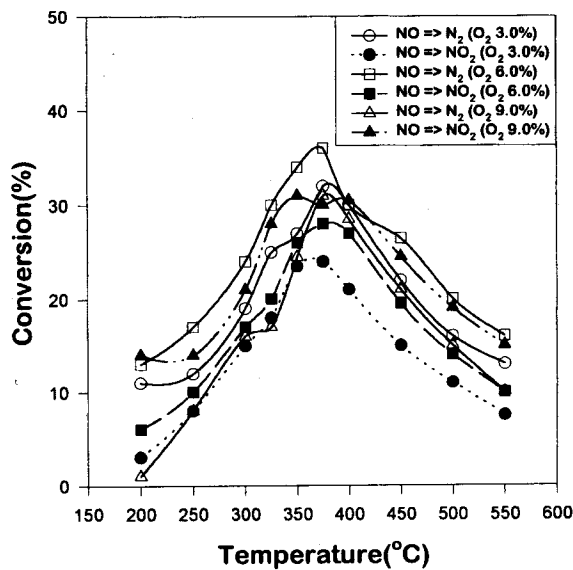


Fig. 6. Temperature dependence of catalytic activity with respect to O₂ concentration over Cu-HZSM-5. (NO : 1000 ppm, O₂ : 3.0, 6.0, 9.0%, WHSV : 60,000 h⁻¹)

NO에서 NO₂로의 전환율도 큰 폭으로 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 현상에 대한 가능한 설명으로는 기상 환원제인 프로필렌이 없는 경우 Ru-HZSM-5상에서는 촉매 표면에 흡착된 산소가 NO와 먼저 반응하여 NO₂로 산화되는 과정이 빠르게 진행되고, 이어 NO₂를 반응 중간체로 하여 재차 N₂로의 분해가 일어나는 것으로 해석할 수 있다[11, 12].

종합적으로, Ru-HZSM-5 상에서는 기상 탄화수소 환원제가 존재하지 않는 NO+O₂반응의 경우 중요한 반응 단계는 NO에서 NO₂로의 산화 단계이며, 이 단계의 활성은 산소의 농도가 증가하면 촉진되는 것으로 사료된다.

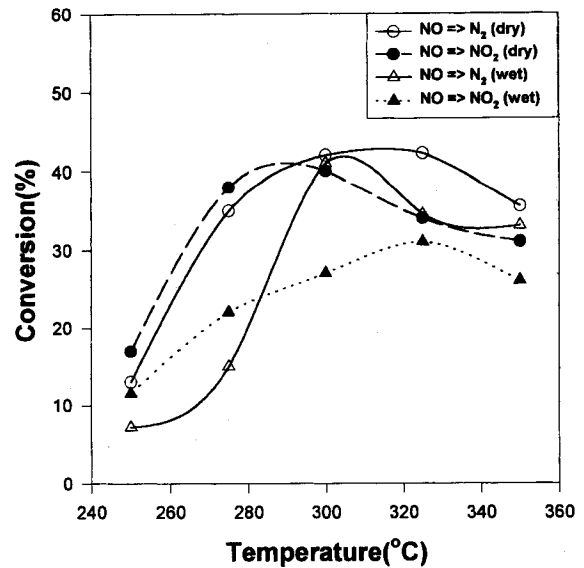


Fig. 7. Effect of water vapor addition on the activity of Ru-HZSM-5 in NO+O₂ reaction. (NO : 1000 ppm, O₂ : 3.0%, H₂O : 10.0%, WHSV : 60,000 h⁻¹)

3.3. 수증기 첨가 및 공간 속도 변화의 영향

NO 제거 촉매의 성능 평가에 있어서 수증기에 대한 촉매의 내구성은 상당히 중요한 문제인데 이는 질소 산화물이 포함된 배기가스에는 필연적으로 상당량의 수증기가 함유되어 있기 때문이다. Cu-HZSM-5 촉매의 경우에는 수증기에 의한 이러한 촉매 활성 저하가 실용화를 막고 있는 최대의 걸림돌로 알려져 있기도 하다 [1]. Fig. 7에서는 Ru-HZSM-5 촉매상의 NO+O₂ 반응에서 10.0%의 수증기가 반응물에 첨가되는 경우 일어나는 NO에서 N₂, NO에서 NO₂로의 전환율 변화를 나타내었다.

수증기가 첨가된 경우 300°C에서는 NO에서 N₂로의 전환율이 약 42%로서, 수증기를 첨가하지 않은 경우의 측정값과 큰 차이가 없었으나 NO에서 NO₂로의 전환율은 수증기를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 약 27% 정도로 감소하였다. 또한 325°C에서는 NO에서 N₂로의 전환율이 40%에서 33%로 7%가량 감소하였으며 NO에서 NO₂로의 전환율은 300°C의 경우에 비해 약간 늘어났으나 역시 수증기를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 33%에서 28%로 5% 정도 감소하였다.

Fig. 8에서는 SCR반응에서의 수증기 첨가 효과를 나타내었다. SCR 반응에서 수증기가 첨가되는 경우 NO에서 N₂로의 최대 전환율은 50%에서 40%로 약 10%가량 감소하며, 최대 활성을 나타내는 온도도 50°C 가량 고온으로 이동하는 것으로 관찰되었다. 특히 수증기 첨가는 NO에서 NO₂로의 전환율을 현저하게 저하시키는 경향이 있으며, 이것이 NO에서 N₂로의 전환율 감소에도 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

SCR 반응에서 반응물에 수증기가 첨가될 경우 발생하는 흥미있는 현상으로는 촉매 층에 생기는 탄소상 침적(carbonaceous deposits)이 감소하는 현상을 들 수 있었다. SCR 반응의 경우 최대 전환율을 나타내는 온도에 도달하기 이전의 저온 영역에서는 일반적으로 촉매 층에 탄소상 침적이 발생하여 축적되는데[13] 실험 결과 수증기가 반응물에 투입되면서 검정색이던 촉매 층이 회색으로 변화하는 현상이 육안으로 관찰되었으며 수증기는 촉매 층에 생기는 탄소상 침적을 현저히 완화시키는 효과가 있는 것으로 판단되었다.

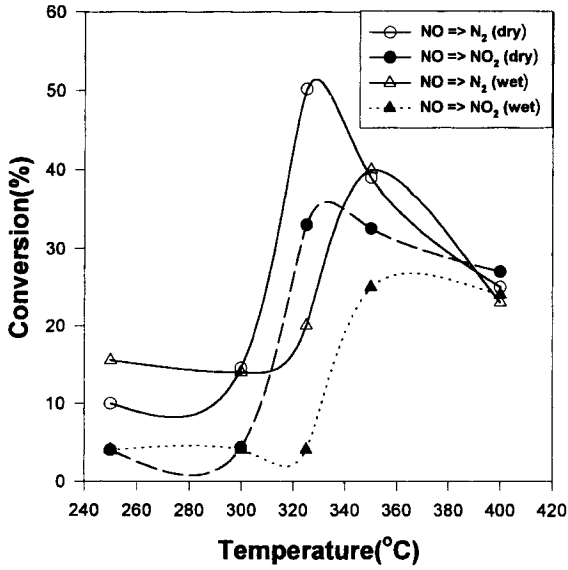


Fig. 8. Effect of water vapor addition on the activity of Ru-HZSM-5 in SCR reaction. (NO : 1000 ppm, O₂ : 3.0%, C₂H₆ : 10.0%, WHSV : 60,000 h⁻¹)

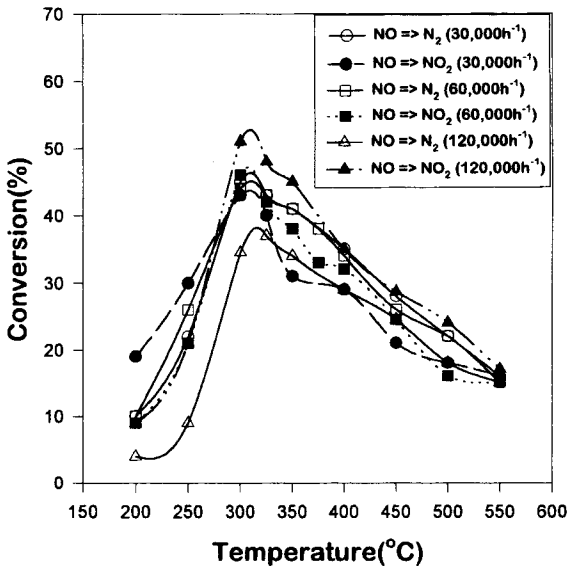


Fig. 9. Effect of space velocity on the activity of Ru-HZSM-5 in NO+O₂ reaction. (NO : 1000 ppm, O₂ : 3.0%, WHSV : 30,000~120,000 h⁻¹)

Fig. 9에서는 NO+O₂ 반응에서 공간 속도의 증가에 따른 NO에서 N₂로의 전환율 변화를 나타내었다. 60,000 h⁻¹까지는 공간 속도의 증가가 전환율에 큰 영향을 주지 않고 있으나 120,000 h⁻¹의 큰 공간 속도에 도달하면 전체 온도 영역에서 전환율이 약 8~10% 감소하는 경향을 나타내었다.

3.4. NO+O₂ 반응의 반응 기구

현재까지 제안된 금속 이온 교환 제올라이트 촉매상에서의 NO 제거 반응 기구에 따르면 탄화수소 선택 환원제의 역할은 첫째, 촉매 표면에 흡착되어 있는 표면 산소를 제거하여 NO가 활성점에 잘 흡착될 수 있도록 도와주는 역할을 하거나[14] 둘째, NO 또는

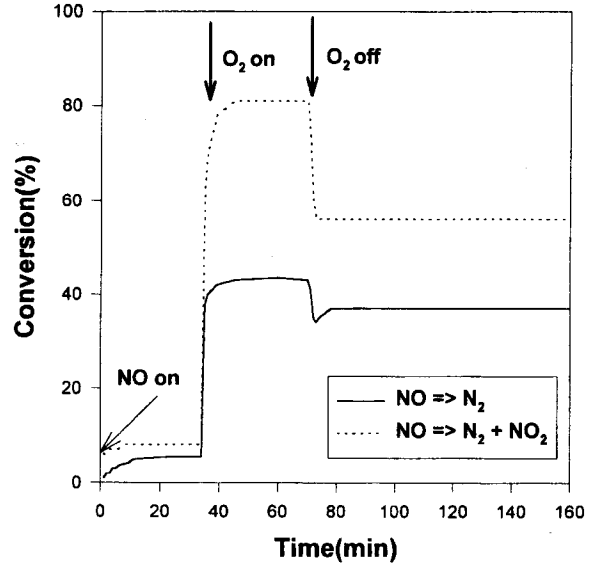
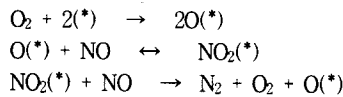
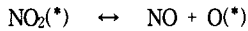
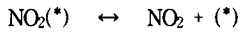


Fig. 10. Transient response of NO conversion with O₂ injection over Ru-HZSM-5.

NO₂와 반응하여 -N-C-O계의 합질소 반응 중간체를 형성하여 N₂와 CO₂로 분해되도록 하는 역할을 하는 것으로 크게 나뉜다[13, 15]. 본 연구에서 Ru-HZSM-5상에서 기상 탄화수소 환원제를 사용하지 않고 NO+O₂ 반응을 수행한 결과 Ru-HZSM-5 촉매는 탄화수소 선택 환원제가 없어도 최대 45% 정도의 NO를 N₂로 분해할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 Ru-HZSM-5는 NO를 NO₂로 산화시키는 능력이 다른 촉매들에 비하여 훨씬 뛰어난 것으로 나타났으며, 이러한 NO₂의 생성 단계는 기상 환원제가 없는 NO+O₂ 반응에 의한 NO분해에서 중요한 역할을 한다고 생각되었다. 따라서, Ru-HZSM-5상에서의 NO+O₂ 반응에서는 NO₂의 생성 단계가 중요한 단계인 것으로 판단되었으며 기상 탄화수소 환원제가 없는 경우 NO₂는 반응에 있어서 중간 생성물로 작용하고, NO가 촉매의 표면에 흡착되어 있는 O(ad)와 만나 NO₂로의 산화가 일어나며 흡착된 NO가 N₂로 분해되며 O(ad)가 재생되는 NO분해 반응 기구를 갖는다고 판단된다. 이러한 가설을 확인하기 위하여 Ru-HZSM-5를 사용하여 550°C에서 질소를 흘려주면서 1시간 동안 전처리한 후, NO+O₂ 반응에서 가장 활성이 높은 온도인 300°C에서 1000 ppm의 NO만을 흘려주며 NO분해 실험을 수행하였는데, 이 실험 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

실험 결과 기상 산소가 존재하지 않는 경우 NO의 N₂로의 전환율은 약 5% 미만을 나타내었으며 이러한 산소 결핍 분위기에서 300°C의 낮은 온도에서는 거의 NO의 분해 반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 다시 3.0% 농도의 기상 산소를 반응계로 도입시키는 경우 전환율은 45% 선까지 급속히 상승하였으며, 30분간 산소를 흘려준 후 산소를 차단하고 질소와 NO를 흘려주면 2시간까지는 약 36%에 달하는 안정된 전환율을 보여주었다. 이로써 촉매상의 활성점(*)로 표시할 때 산소의 역할은 촉매 표면에 광범위하게 흡착된 후 기상의 NO와 결합하여 흡착 상태의 NO₂(*)를 형성하고, 이 NO₂(*)가 다른 NO_x(*), 또는 기상의 NO와 반응하면서 N₂로 분해되는 과정을 거친다고 판단되었다. 제안된 반응 기구를 요약하면 다음과 같다.





4. 결 론

- 1) Ru-HZSM-5 촉매는 NO+O₂ 반응에서 NO에서 N₂로의 최대 전환율 45%를 나타내었으며 기상 탄화수소 환원제가 존재하지 않는 반응 조건에서 Pt나 Cu-HZSM-5보다 우수한 촉매로 판단되었다.
- 2) Pt-Ru-HZSM-5 및 Ru-Cu-HZSM-5의 경우 NO+O₂ 반응과 SCR 반응 모두에서 두 금속 이온 사이의 긴밀한 상호 작용으로 인한 활성의 상승 또는 저해 작용은 일어나지 않았다.
- 3) Ru-HZSM-5 촉매의 경우 산소 농도가 9.0%로 높은 경우 가장 높은 활성을 나타내었으며 NO에서 NO₂로의 전환율도 산소 농도가 높아질수록 증가하였다.
- 4) 10.0%의 수증기가 첨가된 경우 NO+O₂ 반응에서 NO에서 N₂로의 전환율은 수증기를 첨가하지 않은 경우와 큰 차이가 없었으나 NO에서 NO₂로의 전환율은 42%에서 27%로 감소하였다. SCR 반응에서는 NO에서 N₂로의 최대 전환율은 50%에서 40%로 감소하며, 최대 활성을 나타내는 온도도 50℃ 가량 고온으로 이동하였다.
- 5) Ru-HZSM-5상에서 기상 탄화수소 환원제가 존재하지 않는 NO+O₂반응의 경우 중요한 반응 단계는 NO에서 NO₂로의 산화 단계이며, 이 단계의 활성은 산소의 농도가 증가하면 촉진되는 것으로 생각된다.

감 사

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. M. Shelef, *Chem. Rev.* **95**, 209(1995).
2. G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami and T. Suzuki, *Appl. Catal. B*, **1**, L15(1992).
3. H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Chem., Lett.*, 2235(1992).
4. B. Cho, J. Yie, and K. Rahmoeller, *J. Catal.* **157**, 14(1995).
5. F. Rosowski, O. Hinrichsen, M. Muler and G. Ertl, *Catal. Lett.*, **36**, 29(1996).
6. T. Inui, S. Kojo, M. Shibata, T. Yoshida, and S. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **69**, 355(1991).
7. M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57(1991).
8. R. Pirone, P. Ciambelli, G. Moretti, and G. Russo, *Appl. Catal. B*, **8**, 197(1996).
9. Y. Li and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6145(1990).
10. H. Hirabayashi, H. Shin, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *72nd CATSJ Meeting Abstract*, No.1H310.
11. M. Shelef, C. Montreuil and H. Jen, *Catal. Lett.*, **26**, 277(1994).
12. C. Yokoyama and M. Misono, *J. Catal.*, **150**, 9(1994).
13. C. Rottlinder, R. Andorf, C. Plog, B. Krutzsch and M. Baerns, *Appl. Catal. B*, **11**,49(1996).
14. R. Burch, P. Millington and A. Walker, *Appl. Catal. B*, **4**, 65(1994).
15. T. Beutel, B. Adelman, G. Lei and W. Sachtler, *Catal. Lett.*, **32**, 83(1995).