

고온 배가스 처리용 Lanthanoid계 Perovskite형  
촉매상에서 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 환원

이제근 · 이재희 · 임준혁\*

부경대학교 환경공학과  
\*부경대학교 화학공학과

(1999년 3월 23일 접수, 1999년 10월 15일 채택)

Reduction of NO<sub>x</sub> by CO on the Lanthanoid Perovskite-type  
Catalysts for Hot Gas Cleanup

Jea-Keun Lee · Jae-Hee Lee · Jun-Heok Lim\*

*Dept. of Environ. Eng., Pukyong Nat'l University*  
*\*Dept. of Chem. Eng., Pukyong Nat'l University*

ABSTRACT

Perovskite oxide catalysts doped on porous alumina beads are prepared in a citric acid solution. To investigate the applicability of the catalysts to the hot gas cleanup, a series of experiments on the reduction characteristics of NO<sub>x</sub> by CO as a reducing agent are carried out in a packed bed reactor containing the catalysts. Parameters tested are the operating temperature and CO/NO<sub>x</sub> molar ratio.

It is found that mixed complex oxides of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> are uniformly distributed on the alumina beads. The conversion efficiency of NO<sub>x</sub> by CO sharply increases with the operating temperature up to 700°C and then approaches 100% when CO/NO<sub>x</sub> molar ratio is greater than 1.0. The conversion efficiency of NO<sub>x</sub> is maintained by over 98% during a continuous operation for 23 hours at 800°C and space velocity of 10700hr<sup>-1</sup>.

---

Key Words : Perovskite-type Catalyst, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, Hot Gas Cleanup, NO<sub>x</sub>  
Conversion Efficiency, Reducing Agent

## 요 약 문

알루미늄 상에 페롭스카이트 산화물 촉매를 구연산 용액에서 제조하였다. 고온 배가스 처리에 페롭스카이트 촉매의 적용가능성을 평가하기 위해 충전 촉매 반응기내에서 조업온도와 CO/NO<sub>x</sub> 물비를 변화시키면서 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 환원특성을 실험하였다.

본 연구에서 제조한 촉매를 분석한 결과 알루미늄 상에 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>의 복합산화물이 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. CO/NO<sub>x</sub> 물비가 1보다 높은 조건에서 NO<sub>x</sub>의 전환율은 온도가 높아짐에 따라 700℃ 근방까지는 급격히 증가하였고, 그 이상에서는 100%에 근접하였다. 또한 조업온도 800℃, 공간속도 10700hr<sup>-1</sup>에서 23시간 연속조업한 결과 NO<sub>x</sub>의 전환율은 98% 이상으로 유지됨을 확인할 수 있었다.

주제어 : 페롭스카이트형 촉매, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, 고온 배가스 처리, NO<sub>x</sub> 전환율, 환원제

## 1. 서 론

석탄가압유동층연소(Pressurized Fluidized Bed Combustion, PFBC)와 같은 고효율 복합 발전 system은 다른 발전 system에 비해 발전 효율이 높고 CO<sub>2</sub> 등의 배가스량이 상대적으로 적게 배출되는 장점을 지니게 된다. 그러나 석탄 연소공정으로 부터 배출되는 고온 배가스 중에 함유되어 있는 분진과 부식성 가스로 인해 가스터빈의 마모와 고온 부식을 일으킴으로써 시스템의 수명을 단축시킨다. 따라서 이를 제어하기 위한 여러 가지 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 중에서도 산성가스처리를 위한 고온촉매반응기의 적용은 경제적이면서도 미량의 유해 가스 처리가 가능하리라 판단된다.

이러한 고온촉매반응기는 시스템 효율성을 위해 고온의 배가스를 직접 처리해야 하므로 600℃ 이상에서도 안정하고 전환율이 뛰어난 촉매의 필요성이 대두되고 있기 때문에 고온에서도 구조가 안정하고 활성이 높은 금속산화물 계통의 물질들에 대한 연구가 진행중에 있다. 이 중에도 희토류를 이용한 페롭스카이트 구조의 촉매는 70년대부터 자동차 배기가스 및 고온 배가스 제어용 촉매로 많은 주목을 받아 왔다<sup>1,2)</sup>. ABO<sub>3</sub> 구조의 페롭스카이트 산화물에서 lanthanoid 계열의 원소를 A-site에, 전이금속을 B-site에 적용한 페롭스카이트형 촉매는 귀금속 촉매에 비해 경제적이고 안정하면서도 대등한 촉매활성을 보여 배가스 처리용 촉매로 많은 관심의 대상

이 되어 왔다<sup>3,4)</sup>.

지금까지의 선행 연구결과를 살펴보면 A-site에는 Lanthanum(La)이 가장 높은 촉매 활성도를 나타내었고 B-site에는 Cobalt(Co)인 경우가 좋은 활성을 보였다. Nitadori 등<sup>5)</sup>은 A-site 금속의 종류에 관계없이 촉매활성도가 일정하나, B-site 금속의 변화에 따라 촉매 활성도 차이를 보였고, A-site에 소량의 알칼리토류 원소를 부분 치환한 perovskite-type 혼합금속산화물(A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>)의 경우 촉매 활성도가 상당히 증가하며, 특히 Sr을 부분 치환했을 때 촉매 활성도가 상대적으로 크게 증가한다고 보고하였다. 또한 Morin 등<sup>6)</sup>에 의하면 촉매의 활성도와 안정성(stability)은 앞의 구조에서 x 값에 따라 변화를 보이는 것으로 보고되어 왔으며, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>의 경우 0.4≤x≤0.6의 좁은 범위 내에서 촉매가 가장 좋은 열적 안정성을 보였다고 보고하고 있다.

그러나 지금까지 금속 산화물촉매를 이용한 촉매 반응기에 대한 연구는 주로 600℃ 이하의 저온에서 연구되었고, 연구내용 또한 단순한 촉매의 활성과 반응메커니즘에 대한 연구에 초점을 맞추어 왔으며<sup>7,8)</sup>, 600℃ 이상의 고온 배가스 제어를 위한 연구와 이를 산화물 담지체에 담지하여 고온 배가스 처리에 적용한 연구에 대해서는 아직까지 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 페롭스카이트 촉매중 뛰어난 활성을 지니고 배가스제어에 유리할 것으로 예상되는 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> 촉매를 알루미늄 담지체에 담지시켜 촉매/담지체 입자를 제조한 후 촉

매로서의 적용가능성을 평가하기 위해 BET, XRD 및 SEM을 이용하여 물리적 특성을 분석하였다. 또한 페로프스카이트 산화물 촉매가 담지된 입자가 충전된 고온 촉매 충전반응기내에서 조업조건(조업온도, CO/NO<sub>x</sub> 몰비) 변화에 따른 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 환원특성을 파악하였으며, 동시에 페로프스카이트 산화물 촉매상에서 고온 배가스에 함유된 NO<sub>x</sub>의 직접분해 반응특성을 파악하고자 하였다. 이를 위해 본 연구에서는 처리대상가스에 산소를 주입하지 않은 상태에서 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 환원특성과 NO<sub>x</sub>의 직접분해 반응특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 페로프스카이트 촉매의 제조 및 담지

담지촉매를 제조하기 위해서는 다공성의 담지체 표면에 촉매분말을 washcoat 등의 방법으로 담지시키는 방법이 주로 사용되어 왔다. 그러나 촉매를 분말상태로 입자(담지체) 표면에 담지시키면 촉매가 균일하게 분포되지 않고 촉매분말에 비해 상대적으로 작은 담지체의 미세 기공으로는 촉매입자가 들어가지 않게 된다. 따라서 촉매입자를 담지체에 분산시켜 담지하는 방법보다는 담지체 표면에서 직접 촉매층을 합성하는 방법이 유리할 것이다. 본 연구에서는 담지체 표면에 촉매를 균일하게 도포시키기 위하여 구연산 졸-겔법<sup>9)</sup>으로 제조한 용액을 진공상태에서 입자표면에 도포시킨 후 소성과정을 거쳐 알루미나 표면에 작은 크기의 촉매 입자가 안정적으로 형성되도록 하는 진공침투법을 사용하였다.

본 연구에서 촉매를 제조한 과정을 간단히 Fig. 1에 도식화하였다. 실험방법을 순서대로 설명하면 우선 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.9%)를 0.5:0.5:1의 몰비로 증류수에 녹이고 사용된 질산염과 같은 몰수의 구연산(citric acid, WAKO, 99.9%)을 증류수에 녹여 같이 혼합하였다. 이때 금속질산염과 구연산은 반응 후 중간전구체인 유기금속 질산염 형태로 변한다. 페로프스카이트를 직접 합성하는 경우에는 증류수에 녹아있는 전구체를 건조시킨 후 소성시키면 분말형

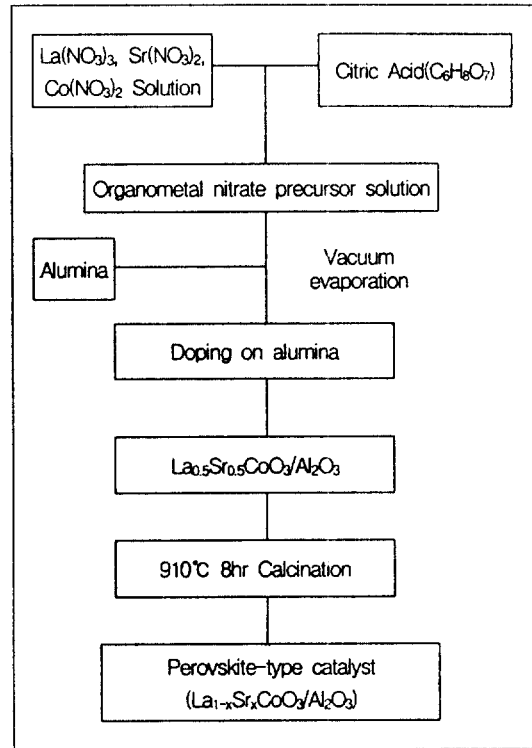


Fig. 1. The flow diagram of perovskite-type catalyst preparation process.

태의 페로프스카이트가 생성된다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 1과 같이 전구체를 담지체에 용액상태로 진공에서 담지시켰다. 용액으로 담지시킬 경우에는 담지체 표면에 균일한 담지가 가능하고 진공을 걸 경우 담지체의 미세기공까지 용액이 침투해 들어갈 수 있다. 담지체로는 평균직경 2mm의 다공성 구형 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pellet(Junsei)을 사용하였다. 전구체가 담지된 담지체는 건조 후에 800~900°C의 고온에서 소성 후 표면의 전구체가 페로프스카이트 결정을 형성하도록 하였다.

촉매/담지체 pellet을 본 연구에 적용하기 위해 BET, XRD, SEM 등을 이용하여 실험전과 실험후의 촉매 물성 및 표면구조를 분석하였다. 촉매를 담지하기 전과 담지한 후의 담지체 비표면적은 BET(Micromeritics Gemini III 2375)로 측정하였으며, 촉매와 담지체의 결정구조는 XRD(Rigaku MAX IIA, Philips PW 1710, Cu target K $\alpha$ )를 이용하여 측정하였다. 또한, 담지체 표면에 촉매가 균일하게 담지되었는지 확인하기 위하여 SEM(Scanning

Electron Microscopy, HITACHI S-2700)으로 표면 분석하였다.

## 2.2. 충전촉매 반응장치 및 조업

본 연구에 사용된 충전층 반응기의 장치도를 Fig. 2에 도식화하였다. 충전층 반응기의 시스템은 혼합가스를 처리하는 충전층 촉매반응기, 일정농도의 혼합가스를 공급하는 가스공급부, 조업온도를 가열 또는 유지하기 위한 온도제어부 그리고 마지막으로 배출되는 가스를 포집, 분석하는 배가스 분석부로 구성되어 있다. 촉매반응기는 내경 1.28cm, 반응기 높이가 40cm의 stainless steel 재질 원통형으로 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 가열기 내부에 설치되어 있고 가스공급은 annulus부의 상부로 유입되어 반응기 하부에서 annular tube의 내부로 공급함으로써 촉매층에서 가스의 온도를 일정하게 유지하였다. 촉매는 층높이 10cm로 촉매반응기에 충전하여 고정층으로 실험하였다. 반응기 가열을 위해 총길이 50cm, 내경 5cm, 두께 0.5cm의 stainless steel에 열선을 상하단에 각각 2kW씩 설치하여 조업 최고 온도(800℃)까지 가열시킬 수 있도록 제작하였다. 그리고 가열부의 외부는 15cm 두께의 단열재(ceramic wool)로 단열시켰다. 촉매반응기에는 반응기 하부에서부터 10cm, 40cm높이에 각각 1개씩 2개의 열전대를 설치하여 반응기의 유입가스 온도분포를 측정하였다.

실험에 사용된 시료가스는 CO와 NO<sub>x</sub>가 각각 3000ppm(N<sub>2</sub> balance), 1000ppm(N<sub>2</sub> balance)이 되도록 조제된 가스 bomb를 사용하였으며, 조업 조건에 따라 CO/NO<sub>x</sub> 몰비를 변화시켜 실험하였다. 반응가스의 혼합 및 주입에는 gas mixer와 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하였다.

실험은 반응기의 온도를 일정온도까지 상승시킨 후 일정온도에 도달하게 되면 혼합가스를 주입하였다.

일정조건에서 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 전환율을 파악하기 위해 반응기 유입부와 유출부에 설치된 시료가스 채취용 tap을 통해 가스시료를 채취하였으며, 채취된 가스시료는 자동가스분석기(Bacharach model 300 NSX)를 이용하여 가스농도를 분석하였고, 이러한 결과로부터 NO<sub>x</sub>의 전환율을 계산하였다.

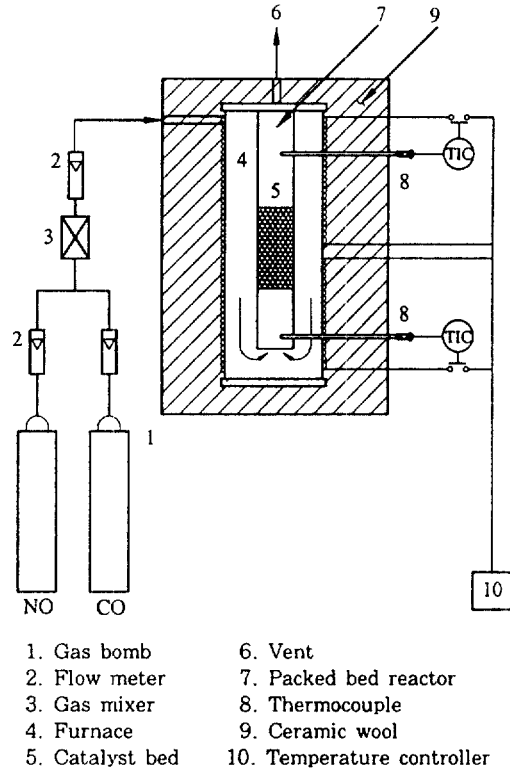


Fig. 2. Schematic diagram of the packed bed reactor.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 담지촉매의 물성

본 연구에서 제조한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구형 pellet이 촉매로써 필요한 기본적인 물성과 구조를 지니고 있는가를 확인하기 위하여 XRD, BET, SEM 등으로 분석한 결과는 다음과 같다.

#### 3.1.1. 비표면적(BET)

촉매반응기의 성능은 공간속도 및 공간시간으로 표시될 수 있다. 이 경우에 단위시간당 단위질량의 촉매에서 반응량을 증가시키기 위해서는 넓은 비표면적을 필요로 한다. 비표면적은 기공직경이 작은 미세기공의 비가 증가할수록 커진다. 촉매를 담지체 위에 담지시킬 경우 담지체의 기공도에 따라 촉매/담지체의 비표면적이 큰 영향을 받게 된다. 또한 기

Table 1. Comparison of the specific surface area between the original alumina and the perovskite-type catalyst doped on alumina support

Material	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	Remarks
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0079	-
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3824	Sintering for 8hr at 910°C

공도와 기공크기가 클수록 촉매의 기계적 강도는 약해지고, 기체의 반응접촉면적은 넓어지는 상관관계가 있다. 그러므로 본 연구에서도 비표면적 및 기공의 영향을 보기 위하여 앞에서 제조한 perovskite-type 촉매의 비표면적을 BET로 측정하였다. BET로 촉매 재료분말의 비표면적을 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 촉매를 담지하지 않은 경우와 담지한 경우의 비표면적 차이가 매우 큼을 알 수 있다. 우선 담지체(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet)의 비표면적을 측정한 결과 0.008m<sup>2</sup>/g으로 매우 작은 비표면적을 나타내어 미세기공이 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 20wt%의 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> 촉매를 담지한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구형 pellet의 비표면적을 측정한 결과 1.4m<sup>2</sup>/g의 값을 보였다. 담지체의 비표면적은 촉매에 비하여 매우 작은 값을 나타내므로 촉매/담지체에서 촉매가 대부분의 비표면적을 갖는 것으로 볼 수 있다. 일반적인 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>(A site : Sr, Ba, Ca, Ce, B site : Co, Mn, Fe, 0 ≤ x ≤ 0.4)계 perovskite의 비표면적은 850°C에서 소성한 경우 3.0~8.6m<sup>2</sup>/g이며 1200°C에서 소성한 경우는 0.3~0.9m<sup>2</sup>/g으로 보고되어 있다<sup>3)</sup>. 이러한 문헌 결과와 비교하면 본 연구에서 선택한 구연산졸-겔법과 진공침투법에 의한 perovskite-type 촉매제조법에 의해서도 일반적인 소성방법에서와 같은 유사한 비표면적을 얻을 수 있었다. 그러나 최근 연구에서 능금산법 등의 방법으로 획기적인 비표면적의 확대가 가능하다는 연구결과가 발표되고 있으므로 이 방법의 응용도 필요할 것으로 보인다<sup>3)</sup>.

### 3.1.2. 결정구조(XRD)

촉매 제조과정 중 소성과정에서 담지체(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가

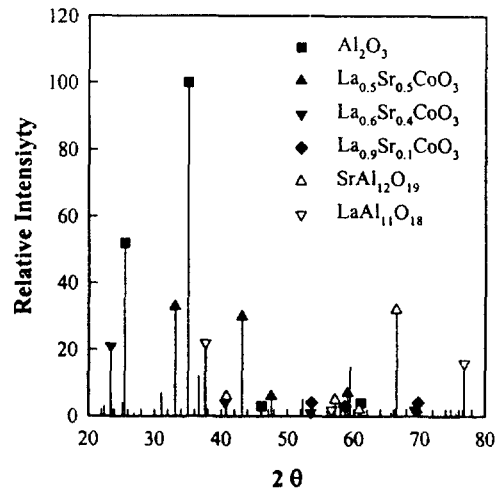


Fig. 3. The XRD data of perovskite-type catalyst(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, x=0.5) doped on alumina support.

촉매의 결정구조 형성에 영향을 주어 다른 물질이 생성될 수도 있으므로 제조된 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(x=0.5)가 담지체 표면에 결정구조를 이루었는지 확인하기 위하여 소성된 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet을 X-선 회절(X-ray diffraction) 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과에서 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>의 주요 peak와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak가 동시에 나타남을 볼 수 있으며, 이 결과로부터 담지체 표면에서도 perovskite가 안정한 결정구조를 이루고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 우선 확인할 수 있는 것은 알루미늄의 존재였다. 이는 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구형 pellet에서 페롭스카이트의 양은 20% 이하이고 나머지 80%는 알루미늄이므로 당연한 결과이다. 그리고 JCPDS card와 대조한 결과로는 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>(JCPDS 36-1394), La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>(JCPDS 36-1393), La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>(JCPDS 36-1392), SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(JCPDS 26-0976), LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>(JCPDS 34-0467) 등의 결정이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 XRD 분석결과로는 촉매의 구성성분 중에서 금속원소 La과 Sr이 담지체인 알루미늄과 반응하여 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 등의 복합산화물 형태를 구성하는 것으로 볼 수 있다. 이는 촉매담지시 결정이 형성된 촉매분말을 담지시키지 않고 전구체 상태에서 담지시킨 후 담지체 표면에서 소성하였기 때문에

일어나는 것으로 판단된다.

### 3.1.3. 표면구조(SEM)

일반적으로 산화물 촉매를 monolith등의 구조체에 담지시킬 경우에는 촉매를 미분(fine powder)으로 만든 후 슬러리 용액에서 담지체 표면에 담지시키는 방법을 사용한다. 그러나 본 연구에서와 같이 평균직경 2mm의 구형입자에 촉매입경이 1~5μm 크기인 슬러리 상태의 촉매를 직접 담지시키게 되면 미세 기공까지 침투하지 못하게 된다. 따라서 본 연구에서는 진공침투법을 이용하여 액체상태의 촉매 전구물질을 담지체 표면에 침투시킨 후 소성하여 촉매를 담지시켰으며, 촉매담지체의 촉매분포특성을 소성전후의 촉매표면을 SEM으로 측정하여 Fig. 4, 5, 6에 표시하였다.

Fig. 4는 촉매를 담지하지 않은 순수한 담지체(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 결과이며, Fig. 5는 촉매를 담지한 후의 촉매/담지체 표면을 나타낸 것이다. 촉매를 담지하지 않은 순수한 담지체의 표면(Fig. 4)에 비해 담지 후의 표면에는 새로운 물질이 생성되어있음을 확인할 수 있었다. 앞의 XRD 결과를 근거로 보면 담지체 표면에 생성된 물질은 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> 구조의 촉매인 것으로 판단할 수 있었다. 더 자세한 확인을 위해 Fig. 6에 담지한 촉매의 표면을 10,000배 확대하여 나타내었다. Fig. 4의 결과와 비교하면 담지체 표면에 형성된 촉매층의 미세입자를 명확히 확인할 수 있었으며 대략적인 촉매입자의 크기를 보면 모두

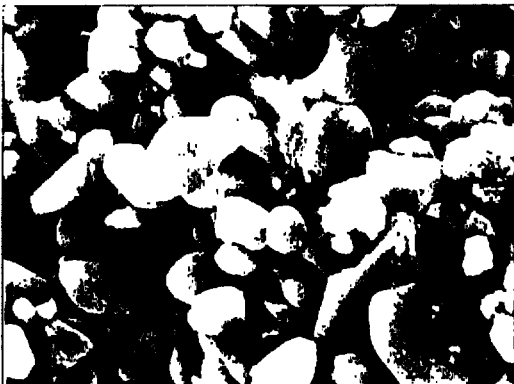


Fig. 4. Scanning electron micrograph of the original Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support(Magnification value 3,000×).



Fig. 5. Scanning electron micrograph of the perovskite-type catalyst doped on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support(Magnification value 3,000×).



Fig. 6. Scanning electron micrograph of the perovskite-type catalyst doped on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support(Magnification value 10,000×).

0.3μm 이하의 크기로 분말제조에 의한 것보다 훨씬 작은 입자크기를 얻을 수 있었다.

## 3.2. 조업조건에 따른 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 환원

### 3.2.1. 온도의 영향

일반적으로 내열성 촉매는 저온에서 낮은 촉매 활성을 보이지만 온도 증가에 따라 촉매 활성이 급속하게 증가하게 된다. La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구형

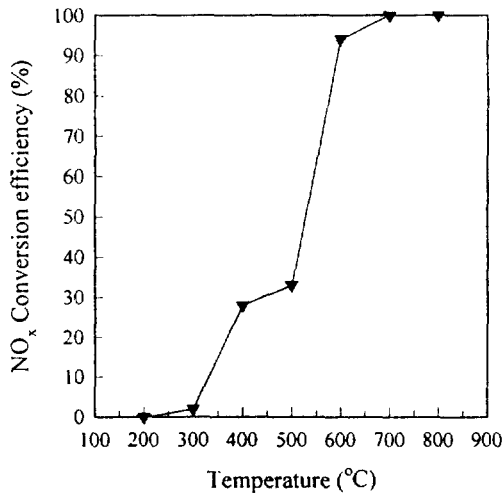


Fig. 7. Conversion efficiency of reduction of NO<sub>x</sub> by CO with the temperature (Inlet CO concentration=636ppm, Inlet NO<sub>x</sub> concentration=476ppm : S.V.=10700hr<sup>-1</sup>).

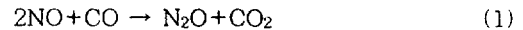
pellet 촉매의 온도에 따른 NO<sub>x</sub>의 전환율을 Fig. 7에 나타냈다.

본 연구에서도 일반적인 경향을 보이고 있으나, 연구결과를 좀 더 세분화하였을 때 300°C 이하의 저온영역과 300°C부터 600°C까지의 중온영역, 그리고 600°C 이상의 고온영역으로 나누어 볼 수 있다. 우선 저온영역에서는 온도에 따른 전환율의 증가가 매우 적으므로 촉매활성이 거의 없다고 볼 수 있고, 중온영역에서는 전환율이 급속히 증가하여 700°C 이상에서는 100%에 가까운 전환율을 보였다. 이러한 경향은 저온영역에서의 반응속도는 반응물속단계(kinetics-limited controlling step)이고 고온영역에서의 반응속도는 물질전달속도가 지배하는 확산속단계(diffusion-limited controlling step)가 되어 일어나는 현상이다<sup>10)</sup>.

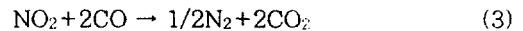
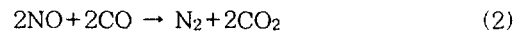
한편 Simonot 등<sup>11)</sup>과 Zhao 등<sup>12)</sup>은 NO의 두 개의 분자가 해리된 형태로 촉매표면에 흡착된다는 근거로 다음의 두 가지 반응이 일어날 수 있음을 보고한 바 있다. 즉, 촉매표면에서 (i) 흡착된 질소와 다른 흡착된 질소원소와 반응하여 N<sub>2</sub>를 형성하는 반응, (ii) 흡착된 질소원소는 NO분자와 반응하여 N<sub>2</sub>O를 형성하는 반응이다. 여기에서 Simonot 등<sup>11)</sup>에 의하면 생성된 N<sub>2</sub>O는 NO 분해를 위한 중간단계

체가 될 수 있고 페롭스카이트 촉매에 의해 분해될 수 있다고 보고하였다. 또한 N<sub>2</sub>O는 290~320°C에서 생성되고 320°C 이상에서는 생성되지 않는다고 보고하고 있다. 그러므로 320°C 이하의 저온에서는 NO가 N<sub>2</sub>O로 분해되나 고온으로 이동함에 따라 NO가 N<sub>2</sub>로 전환되어 제거된다고 할 수 있다.

이를 근거로 본 연구에서 실험한 결과 500°C에서 33%의 전환율을 보였으나 600°C에서는 94%의 높은 전환율을 보임으로서 500~600°C 온도범위에서 급속한 변화를 보였다. 따라서 600°C 이하의 저온에서는 아래 반응식(1)과 같이 NO와 CO가 몰비 2:1로 반응하는 것으로 판단된다.



고온에서는 아래 반응식(2)와 (3)에 의해 NO<sub>x</sub>가 CO와 반응하여 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>로 전환된다.



이러한 결과는 powder 형태인 LaCoO<sub>3</sub> perovskite 촉매를 이용하여 온도변화에 따라 NO와 CO의 반응특성을 연구한 Simonot 등<sup>11)</sup>과 B-site 이온에 Ni를 주입한 Zhao 등<sup>12)</sup>이 연구한 NO흡착에 대한 연구결과와 유사한 경향을 보였다.

Fig. 7에서 보면 300°C부터 온도의 증가에 따라 전환율이 급속하게 증가하지만 400~500°C의 중온영역에서는 전환율의 증가폭이 줄어들었다가 500~600°C 온도영역에서 다시 급격하게 증가하는 경향을 보였다.

고온에서 전환율이 증가하는 현상과 중온영역에서 전환율의 증가곡선에 변곡점이 보이는 현상은 순수한 페롭스카이트 분말을 이용한 연구에서는 없었던 것으로 앞의 XRD 결과를 토대로 설명하면 다음과 같다.

본 연구에서 제조한 담지촉매의 표면에는 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>와 동시에 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 등의 복합산화물 결정이 형성되어 있다. 문헌상의 연구결과<sup>13)</sup>에 의하면 분자량이 큰 알루미늄 계열의 복합산화물은 고온에서 좋은 촉매효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 400°C 이하의 온도에서는 페롭스

카이트가 촉매작용을 하여 NO를 전환시키므로 Simonot 등<sup>11)</sup>의 결과와 같이 320°C부터 400°C 사이에서 NO가 N<sub>2</sub>로 되는 환원반응의 전환율이 급격하게 올라가는 것으로 볼 수 있다. 그리고 500~600°C 이상의 고온영역에서는 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 등의 복합산화물이 촉매 작용을 하여 Fig. 7과 같은 전환율의 변화를 가져오는 것으로 판단되었다. 한편 고온에서 담지체인 알루미늄이 반응에 영향을 주는 것인지를 확인하기 위하여 촉매를 담지시키지 않고 동일한 실험을 수행하여 보았으나 알루미늄만으로는 고온에서 촉매성능이 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

### 3.2.2. CO/NO<sub>x</sub> 몰비의 영향

CO/NO<sub>x</sub> 몰비의 변화에 따른 NO<sub>x</sub>의 전환율을 Fig. 8에 나타내었다. CO/NO<sub>x</sub> 몰비 1.0~3.0의 범위에서 NO<sub>x</sub>의 전환율은 평균 98.8%로 나타났다. 그러나 CO의 전환율은 CO/NO<sub>x</sub> 몰비가 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 본 실험조건이 O<sub>2</sub>를 주입하지 않은 조건에서 실험하였기 때문에 반응식 (2)에 따라 CO가 NO와 1:1로 반응하고 남은 미반응 CO는 처리가스에 포함되어 배출되는 것은 당연한 결과라고 여겨지나 Fig. 8에 나타난 CO의 전환율이 양론적으로 계산한 전환율(주입한 CO가 NO와 양론적으로 1:1로 반응한다고 가정하여 계산한 CO 전환율)보다 높게 나타난 것은 CO의 전환에 대한 다른 고찰이 요구됨을 알 수 있다.

Yokoi 등<sup>14)</sup>은 LaCoO<sub>3</sub> 페로프스카이트 촉매상에서 NO<sub>x</sub>의 직접분해특성을 연구한 결과, 700°C 조건에서 NO가 환원제 없이도 다음의 반응식 (4)에 의해 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 직접 분해됨을 확인하였으나 그 전환율은 대략 5.7% 정도임을 발표한 바 있다.



그러므로 Fig. 8의 결과에서 CO의 전환율이 이론치 보다 높게 나타난 이유는 본 연구에서 사용한 페로프스카이트 촉매상에서 NO가 반응식 (4)에 의해 직접분해반응이 진행되어 생성된 O<sub>2</sub>가 고온에서 미반응 CO와 반응하기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 이유로 CO의 전환율이 Fig. 8에 실선으로 나타

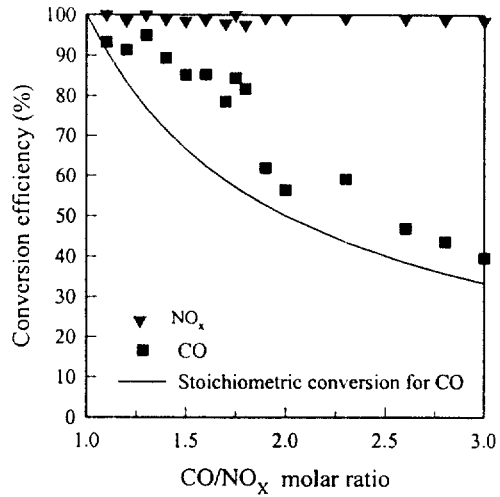


Fig. 8. NO<sub>x</sub> and CO conversion efficiency vs. CO/NO<sub>x</sub> molar ratio (Temp. = 800°C, S.V.=10700 hr<sup>-1</sup>; range of inlet CO concentration=600~720ppm; range of inlet NO<sub>x</sub> concentration = 200~650ppm).

낸 이론적인 값보다 높게 나타난다고 생각된다. Fig. 8의 결과치로부터 본 연구에서 사용한 페로프스카이트 촉매의 NO<sub>x</sub> 직접분해율을 간접적으로 계산한 결과 2.3~27.3% 범위임을 알 수 있었으나, NO<sub>x</sub>의 직접분해반응특성에 대한 연구가 더 진행되어야 되리라 본다.

본 연구 결과로부터 실험에 사용된 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지촉매는 몰비 1.0~1.8의 조건에서 NO<sub>x</sub> 전환에 뛰어난 촉매 성능을 보일 것으로 판단된다. 그러나 촉매 반응기에서 조업조건에 따른 촉매활성도 중요하지만 그 촉매활성이 장시간 유지되어야 실용성이 있게 되며, 촉매가 단시간 내에 비활성화되거나 촉매독 현상이 일어나게 된다면 초기의 높은 전환율은 아무런 의미가 없게 된다. 따라서 본 연구에서는 조업온도 800°C, NO<sub>x</sub> 476ppm, CO 636ppm, 공간속도 10700hr<sup>-1</sup>의 조건으로 시간에 따른 촉매성능을 확인하고자 연속조업하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

23시간의 연속운전 실험에서 NO<sub>x</sub>의 전환율이 100% 가까이 유지된다. 실험결과로부터 연구에 사용한 perovskite-type 촉매는 단시간 내에 촉매 비활성화가 일어나지는 않는 것으로 예상되나, 실용화



Table 2. Variation of NO<sub>x</sub> conversion efficiency with the operating time at 800°C (Space velocity=10700hr<sup>-1</sup>, CO/NO<sub>x</sub> molar ratio=1.34)

Time(hr)	C <sub>(t)</sub> /C <sub>0</sub>	Efficiency(%)
0.5	0	100
1.0	0	100
1.5	0	100
2.0	0	100
2.5	0	100
3.0	0	100
3.5	0	100
4.5	0	100
5.5	0	100
6.0	0	100
7.5	0	100
9.0	0	100
9.5	0	100
11.0	0	100
12.0	0	100
13.0	0	100
14.0	0	100
14.5	0.024	97.6
15.0	0	100
15.5	0	100
16.0	0	100
17.0	0	100
18.0	0	100
20.0	0	100
20.5	0.105	89.5
21.0	0	100
21.5	0.164	83.6
22.0	0	100
22.5	0	100
23.0	0	100

C<sub>(t)</sub>: Concentration of NO<sub>x</sub> in the exhaust gas at time t

C<sub>0</sub>: Concentration of NO<sub>x</sub> in the inlet gas

를 위해선 장시간의 연속실험을 통한 촉매활성화 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 본다.

또한 본 연구와 같이 CO가 존재하여 동시반응이 일어나는 경우에는 촉매표면에서 N<sub>2</sub>O와 isocyanate가 생성되어 N<sub>2</sub>로 환원된다는 반응기구조도 제안되어 있다<sup>8)</sup>. 따라서 앞으로의 연구에서는 배출가스 중에 가능한 중간생성물의 분석도 이루어져야 할 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구는 고온 배가스 중의 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 환원특성과 직접분해 반응특성을 파악하고자 perovskite-type 촉매(La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>)를 알루미늄 담지체에 담지시킨 후 촉매의 물성을 조사하였다. 또한 NO와 CO 가스를 이용하여 조업온도, CO/NO<sub>x</sub> 몰비 등의 조업조건 변화에 따른 담지촉매의 성능을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 구연산 졸-겔법에 의해 페롭스카이트 촉매를 알루미늄 담지체에 담지시켜 XRD, BET 및 SEM을 이용하여 분석한 결과 담지촉매는 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>의 perovskite 결정구조를 이루고 있었고 비표면적은 1.4m<sup>2</sup>/g으로 기존의 졸-겔법에 의한 페롭스카이트 촉매와 동일한 수준의 물성을 얻을 수 있었다.
- 2) 담지 촉매 충전반응기에서 CO/NO<sub>x</sub> 몰비 1.34에서 온도변화(200~800°C)에 따른 CO에 의한 NO<sub>x</sub>의 전환율을 실험한 결과 500~600°C에서 전환율이 급격하게 증가함을 보였다. 그리고 700°C 이상의 온도에서는 100%에 근접함을 볼 수 있었으며, 이 결과로부터 본 연구에 사용한 페롭스카이트 촉매가 고온에서 NO 환원에 탁월할 것으로 예상된다.
- 3) 조업온도 800°C, 공간속도 10700hr<sup>-1</sup>의 조건에서 CO/NO<sub>x</sub> 몰비 변화에 따른 NO<sub>x</sub>의 전환율은 CO/NO<sub>x</sub> 몰비 변화에 관계없이 98% 이상의 전환율을 보였다. 이때 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 NO<sub>x</sub>의 직접분해율을 간접적으로 계산한 결과 본 실험조건에서 NO<sub>x</sub> 중 2.3~27.3% 정도가 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해됨을 확인할 수 있었다. 또한 23시간 동안 연속조업한 결과 NO<sub>x</sub>의 전환율은 98% 이상으로 전환율이 유지되었음을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

1. Katzman, H., Pandolfi, L., Pedersen, L. A. and Libby, W. F., "Lead-tolerant auto exhaust catalysts," *CHEMTECH*, June.

- 369~371(1976).
2. Viswanathan, B., Properties and Application of Perovskite-type Oxides, Marcel Dekker Publication, Chap., 13, pp. 271~288 (1993).
  3. Arai, H., Yamada, T., Eyuchix, K. and Seiyama, T., "Catalytic Combustion of methane over various Perovskite-type Oxides," *Appl. Catal.*, **26**, 265~276(1986).
  4. Nakamura, T., Misono, M. and Yoneda, Y., "Reduction-Oxidation and Catalytic Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ," *J. Catal.*, **83**, 151~159(1983).
  5. Nitadori, T., Ichiki, T. and Misono, M., "Catalytic Properties of Perovskite-type Mixed Oxides ( $\text{ABO}_3$ ) Consisting of Rare Earth and 3rd Transition Metals. The Roles of the A-and B-Site Ions." *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 621~626(1988).
  6. Morin, F., Trudel, G. and Denos, Y., "The phase stability of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ," *Solid State Ionics*, **96**, 129~139(1997).
  7. George, S. and Viswanathan, B., "Catalytic Oxidation of CO on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  Perovskite Oxides," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **22**, 411~415(1983).
  8. Tascon, J. M. D., Tejnca, L. G. and Rochester, C. H., "Surface Interactions of NO and CO with  $\text{LaMO}_3$  Oxides," *J. Catal.*, **95**, 558~566(1985).
  9. Anderton, D. J. and Sale, F. R., "Production of Conducting Oxide Powders by Amorphous Citrate Process," *Powder Metallurgy*, **22**(1), 14(1979).
  10. Ma, J., Fang, M., and Lau, N. T., "The catalytic reduction of  $\text{SO}_2$  by CO over lanthanum oxysulphide," *Appl. Catal.*, **150**, 253~268(1997).
  11. Simonot, L. and Grain, F., Maire, G., "A Comparative study of  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and a mix of  $\text{LaCoO}_3$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  II. Catalytic properties for the CO+NO reaction," *J. Catal.*, **11**, 181(1997).
  12. Zhao, Z., Yang, X. and Wu, Y., "Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO," *Appl. Catal.*, **8**, 281~297(1996).
  13. Ryu, C. K., Han, H. H., Song, K. S. and Kang, S. K., "Recent Development of Catalytic Materials for High Temperature Combustion," *Energy R&D*, **17**(3), 1~19 (1995).
  14. Yokoi, Y. and Uchida, H., "Catalytic activity of perovskite-type oxide catalysts for direct decomposition of NO : Correlation between cluster model calcinations and temperature-programmed desorption experiments," *Catal. Today*, **42**, 167~174 (1998).