

# 동이 담지된 모더나이트 상에서 NO의 분해 및 환원 반응

이창용 · 모용기\* · 최고열\*

천안공업대학 환경공학과 · \*서울산업대학교 화학공학과

## Decomposition and Reduction of Nitrogen Oxide on Copper Loaded Mordenites

Chang-Yong Lee · Yong-Ki Mo\* · Ko-Yeol Choi\*

Department of Environmental Engineering, Chonan National Technical College

\*Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology

### 요 약

동을 담지한 모더나이트를 이용하여 고정층 연속흐름 반응기에서 NO 분해와 CO에 의한 NO 환원을 실시하였다. NO 분해에서는 많은 동함량에서 Cu<sup>0</sup>/HM이 CuO/HM보다 높은 분해 활성을 나타내었다. 이것은 Cu<sup>0</sup>/HM과 CuO/HM에 존재하는 Cu<sup>2+</sup>이온의 양과 CuO의 환원성 등의 차이에 관련된다고 보인다. NO 환원에서는 적은 동함량에서 CuO/HM이 Cu<sup>0</sup>/HM보다 높은 환원 활성을 나타내었다. 이것은 Cu<sup>0</sup>/HM과 CuO/HM에 존재하는 CuO의 환원성과 입자 크기 등의 차이에 관련된다고 보인다.

**ABSTRACT** : Catalytic decomposition and reduction of NO have been carried out on copper loaded mordenites in a packed bed flow reactor. For the decomposition of NO, Cu<sup>0</sup>/HM exhibited higher activities than CuO/HM at high copper content, which may be related to the difference in the amount of Cu<sup>2+</sup> ions and the reducibility of CuO between Cu<sup>0</sup>/HM and CuO/HM. However, Cu<sup>0</sup>/HM showed higher reduction activities than CuO/HM at low copper content. This result may be dependent on the difference in the amount of high-reducibility CuO between Cu<sup>0</sup>/HM and CuO/HM.

*keywords:*

### 1. 서 론

화석 연료의 사용으로 인하여 다량 배출되는 NOx와 같은 환경 오염 물질을 저감시키는 청정 기술 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 최

근에 개발된 가솔린을 사용하는 램버 엔진이나 경유를 사용하는 디젤 엔진은 과잉 공기를 사용하여 연료의 완전 연소를 유도하여 연소 효율이 향상되지만 thermal NOx가 문제가 되고 있다. 따라서 고효율 연소 기관의 개발에 있어 NOx의 저감 기술 개발이 시

급히 요구되고 있다.

DeNO<sub>x</sub> 기술은 촉매 분해 반응(catalytic decomposition), 선택적 무촉매 반응(selective noncatalytic reduction), 비선택적 촉매 환원(nonselective catalytic reduction), 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction) 등이 있다. 그 가운데 촉매를 이용한 오염 물질 제거 방법이 많이 연구되고 있으며, 특히 SCR은 높은 전화율과 안정적인 반응성으로 NO 저감에 활용되고 있다 [1-4]. SCR의 환원제로는 암모니아, 일산화탄소, 탄화수소 등이 사용되는데 암모니아의 경우 2차 오염물질 생성, 부식, 과도한 투자비와 운영비 등의 문제점이 있다. 한편, 촉매를 이용한 NO의 분해는 NO 환원에 비하여 전화율이 상대적으로 낮지만 가장 이상적인 NO 제거 방법으로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 분해 촉매로는 다양한 산화물과 동이온 제올라이트가 많이 연구되어 왔는데 [5-7], 제올라이트 촉매의 경우 산화물 촉매에 비해 활성은 우수하지만 높은 공연비 조건에서 산소에 의한 피독이 문제가 된다.

본 연구에서는 제올라이트 Y 및 ZSM-5에 비하여 상대적으로 연구가 적은 모더나이트에 함량을 달리하여 동을 담지한 후 환원·산화 또는 환원 처리하여 촉매를 제조하고 XRD와 ESR을 이용하여 동특성을 분석하고 NO의 분해 활성과 CO에 의한 NO의 환원 활성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매 제조

#### 2.1.1 HM 제조

Na형 모더나이트인 Zeolon-900(Norton Co, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10)을 1 M NH<sub>4</sub>Cl 용액으로 80℃에서 24시간 동안 이온교환하고 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃에서 건조시켜 암모늄형 모더나이트(NH<sub>4</sub>M)를 제조하였다. NH<sub>4</sub>M을 500℃에서 4시간 동안 공기로 소성시켜 수소형 모더나이트(HM)을 제조하였다. 제조된 HM에 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액으로 여러 가지 무게 비로 함침시키고 120℃에서

건조한 후 400℃에서 공기로 소성하였다.

#### 2.1.2 촉매 전처리

동이 담지된 시료를 500℃에서 수소와 산소로 각각 2시간과 1시간동안 환원·산화 처리하거나 또는 500℃에서 수소로 2시간 환원 처리하여 최종적으로 촉매를 제조하였다. 촉매의 표시는 환원·산화 처리한 시료는 CuO/HM 그리고 환원 처리한 시료는 Cu<sup>0</sup>/HM으로 나타내었다.

## 2.2 특성 분석

#### 2.2.1 XRD 분석

시료 중의 동의 상태와 모더나이트의 결정화도를 분석하기 위하여 Rigaku사의 X-ray Diffractometer (D/Max-C)를 사용하여 XRD 분석을 하였다. X-선원은 CuKα이고 스캔속도는 8°/min이었다.

#### 2.2.2 ESR 분석

시료 중의 Cu<sup>2+</sup>이온을 분석하기 위하여 Varian사의 E-4 Spectrometer를 사용하여 ESR 분석을 하였다. 분석 방법은 시료 500mg을 ESR cell에 넣고 탈기한 다음 상온에서 측정하였다.

## 2.3 반응 실험

NO 분해는 60~80 mesh 크기의 촉매 시료를 석영관으로 제조한 고정층 반응기에 넣고 상압 하에서 실시하였다. 반응물로는 NO(1.97%)/He를 사용하였으며 GHSV는 900h<sup>-1</sup>이었다. CO에 의한 NO 환원은 NO 분해와 동일한 방법으로 실험을 실시하였다. 반응물로는 CO(1850ppm)/He과 NO(1.97%)/He의 혼합 가스를 사용하였고 GHSV는 19800h<sup>-1</sup>이었다.

반응 생성물의 분석은 Varian사의 GC(GC-3700)를 사용하였고 GC의 칼럼은 CTR-1을 사용하였다. NO의 분석은 Advanced Pollution Instrumentation사의 NO<sub>x</sub> Analyzer(2000AH)를 사용하였다. 모든 시료에 대하여 전화율은 500℃에서 활성이 일정하게 나타나는 반응 개시 2시간 경과 후에 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 특성 분석

Fig. 1과 Fig. 2에 동함량 3%와 7% CuO/HM과 Cu<sup>0</sup>/HM 시료의 X-선 회절도를 나타내었다. CuO/HM과 Cu<sup>0</sup>/HM 시료의 X-선 회절도에서 19~30°사이의 5개 결정면에 대한 모더나이트 특성 피크가 뚜렷하게 나타난다[8-9]. CuO/HM과 Cu<sup>0</sup>/HM 시료에서 모더나이트의 결정화도는 동함량에 관계없이 모두 95% 이상으로서, 모더나이트의 결정성 저하는 거의 일어나지 않았다.

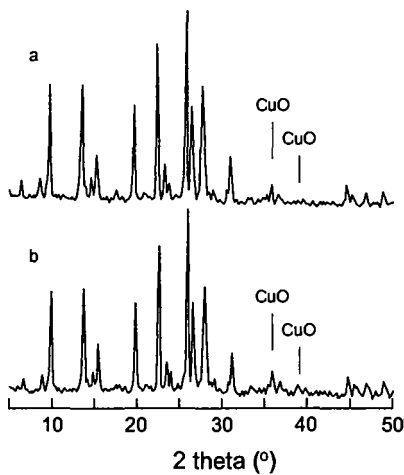


Fig. 1. XRD powder patterns of CuO/HM. Copper content, a: 3%, b: 7%.

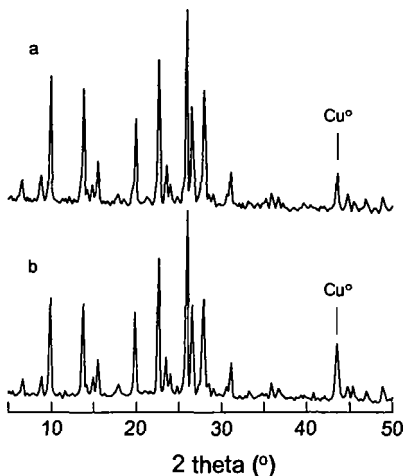


Fig. 2. XRD powder patterns of Cu<sup>0</sup>/HM. Copper content, a: 3%, b: 7%.

한편, Fig. 1의 X-선 회절도에서는 35.6°와 38.8°에서 CuO 특성 피크가 나타나며 Fig. 2의 X-선 회절도에서는 43.3°에서 Cu<sup>0</sup> 특성 피크가 나타난다. 또한 CuO 특성 피크와 Cu<sup>0</sup> 특성 피크는 시료 중의 동함량의 증가에 따라 강도가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 CuO/HM 시료에서 동은 CuO로 존재하는 반면 Cu<sup>0</sup>/HM 시료에서는 동이 Cu<sup>0</sup>으로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3은 동함량 3%와 7% CuO/HM 시료의 ESR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Cu<sup>2+</sup>이온에 의한 높은 스핀밀도를 갖는 전형적인 ESR 스펙트럼을 보여준다. 이들 시료의 ESR 스펙트럼 강도를 이온교환을 36%인(동함량 기준으로 약 3%) Cu<sup>2+</sup>HM 시료의 그것과 비교한 결과 각각 20%와 50% 정도로 나타났다.

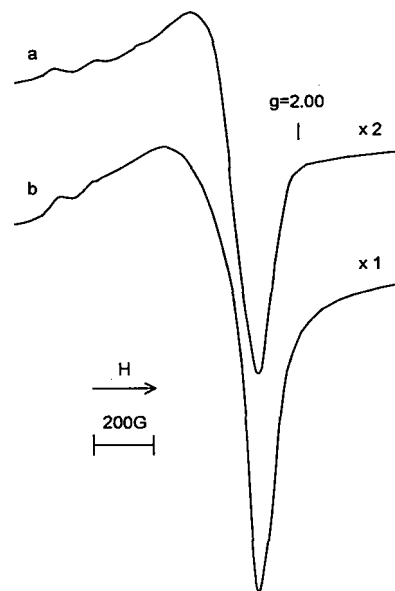


Fig. 3. ESR spectra of CuO/HM. Copper content, a: 3%, b: 7%.

이러한 결과로부터 이들 CuO/HM 시료에서 Cu<sup>2+</sup>이온 함량은 동함량에 비하여 상당히 적음을 알 수 있다. CuO/HM 시료는 이온교환이 아닌 수용액 함침으로 동을 담지하였기 때문에 환원처리 후 재산화처리 과정에서 Cu<sup>2+</sup>이온보다는 CuO로의 재산화가 더 쉽게 이루어진다[10]. 결국 CuO/HM 시료에서 담지된 동의 대부분은 Fig. 1에서 확인되는 CuO로 존재하며 동 일부가 Cu<sup>2+</sup>이온으로 존재한다고 볼

수 있다. 한편, Fig. 3에는 나타나지 않았지만  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료의 경우에는 동이 Fig. 2에서 보여주는  $\text{Cu}^0$  상태로 존재하기 때문에 ESR signal이 나타나지 않았다.

### 3.2 NO 분해

Fig. 4는 동함량 7%  $\text{CuO}/\text{HM}$ 과  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료에 대하여 반응시간에 따른 NO의 분해 전환율을 나타낸 것이다. 담지된 동이  $\text{CuO}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$ 이온으로 존재하는  $\text{CuO}/\text{HM}$  시료에서는 초기 전환율이 약간 증가하다가 반응이 약 2시간 경과한 후에 일정하게 나타났다. 이러한 현상은 불균일 촉매에서 흔히 나타나는 현상으로써 촉매 활성점의 반응 분위기에 대한 적응 및 안정화에 기인하는 것이다. 담지된 동이  $\text{Cu}^0$  상태로 존재하는  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료에서는 높은 초기 전환율이 감소하다가 반응이 2시간 정도 경과한 후에 일정한 활성을 보여준다. 이러한 현상은  $\text{Cu}^0$ 이 흡착 산소에 의하여  $\text{CuO}$ 로 산화되기 때문으로써  $\text{Cu}^0$ 의 산화가 완료되면 일정한 활성을 나타낸다[6]. 결국  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료에서 동은  $\text{Cu}^0$  상태로 존재하지만 반응이 진행되면서 동은  $\text{CuO}/\text{HM}$  시료와 마찬가지로  $\text{CuO}$  및  $\text{Cu}^{2+}$ 이온과 같은 산화 상태로 전환됨을 알 수 있다.

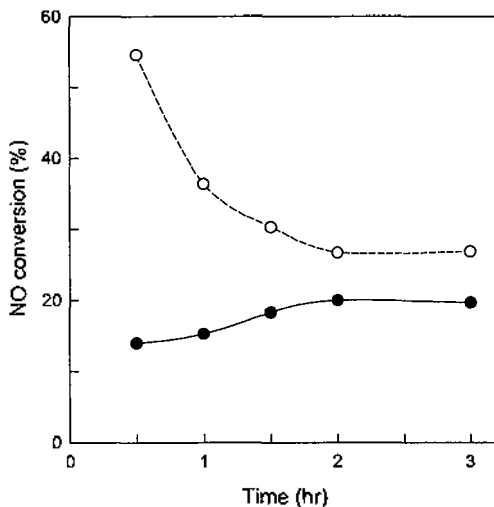


Fig. 4. NO conversion at 500°C as a function of reaction time on  $\text{CuO}/\text{HM}$  and  $\text{Cu}^0/\text{HM}$ . Copper content = 7%. Solid key:  $\text{CuO}/\text{HM}$ , open key:  $\text{Cu}^0/\text{HM}$ .

Fig. 5는  $\text{CuO}/\text{HM}$ 과  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료의 동함량에 따른 NO의 분해 전환율을 나타낸 것이다.  $\text{CuO}/\text{HM}$ 과  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료 모두 동함량에 따라 NO 전환율이 증가하는 경향을 보여주는데  $\text{O}_2$ 는 거의 검출되지 않았으며  $\text{N}_2\text{O}$ 는 전혀 검출되지 않았다. NO 분해는 두 종류의 경로로 진행된다. Winter[11]에 따르면  $\text{N}_2\text{O}$ 를 경유하는 반응 (1)은 보통 450°C 이하에서 일어난다. 이 보다 높은 온도에서는 NO가 직접  $\text{N}_2$ 와  $\text{O}_2$ 로 분해되는 반응 (2)가 일어나는데  $\text{O}_2$ 가 거의 검출되지 않는 것은 생성된  $\text{O}_2$ 가 NO와 반응하여  $\text{NO}_2$ 를 생성하기 때문이다.

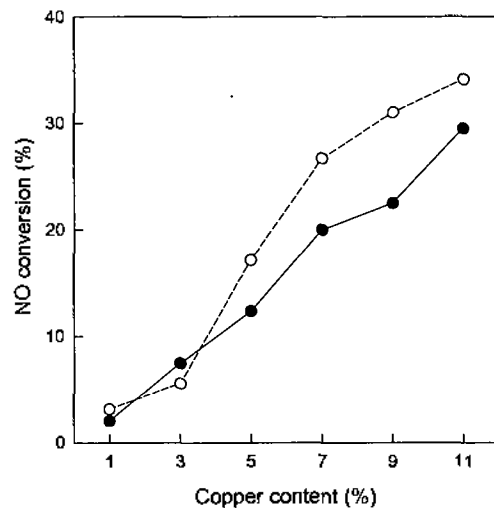
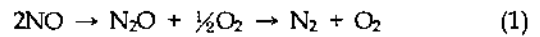


Fig. 5. NO conversion at 500°C as a function of copper content on  $\text{CuO}/\text{HM}$  and  $\text{Cu}^0/\text{HM}$ . Solid key:  $\text{CuO}/\text{HM}$ , open key:  $\text{Cu}^0/\text{HM}$ .

한편,  $\text{CuO}/\text{HM}$ 과  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료 모두 반응이 2시간 경과한 후에는 동이 산화 상태로 존재함에도 불구하고 동함량 5% 이상에서  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료의 분해 활성이  $\text{CuO}/\text{HM}$  시료보다 높게 나타난다.  $\text{CuO}/\text{HM}$  및  $\text{Cu}^0/\text{HM}$  시료의 NO 분해 활성은 동이온 및 산화물의 환원성에 관계된다. Iwamoto 등[5]은 동이온교환 제올라이트에서 NO의 분해 활성은  $\text{Cu}^{2+}$ 이온의 환원성과 활성점인  $\text{Cu}^+$ 이온의 안정성에 관련

이 있다고 보고하였다. 동이온교환 모더나이트에서 이온교환율이 낮을 때는 주로 안정성이 큰 유리  $Cu^{2+}$  이온이 존재하고 이온교환율이 높아질수록 환원성이 좋은  $Cu^{2+}$  이온 cluster가 증가한다[12]. 또한 환원·산화처리한 동담지 모더나이트에는 환원성이 서로 다른 2종 이상의 CuO가 존재하며 동함량이 증가할수록 환원성이 좋은 CuO 양도 증가한다[14]. 따라서 CuO/HM과  $Cu^0$ /HM 시료 모두 동함량이 증가함에 따라 활성이 증가하는 것은 환원성이 좋은 동이온과 CuO이 증가하기 때문이다. 또한 많은 동함량에서 발현하는  $Cu^0$ /HM과 CuO/HM 시료의 분해 활성 차이는 시료에 존재하는  $Cu^{2+}$  이온의 양과 CuO의 환원성 등의 차이에 기인한다고 추측된다. 이는  $Cu^0$ /HM 시료의 경우  $Cu^0$ 의 산화가 분해 생성되는  $O_2$ 에 의하여 이루어지기 때문에 CuO/HM 시료의 경우보다 환원성이 큰 CuO의 생성이 더 용이하다고 생각된다.

### 3.3 NO 환원

Fig. 6은 동함량 7% CuO/HM과  $Cu^0$ /HM 시료에 대하여 CO/NO 몰비에 따른 NO의 환원 전환율을 나타낸 것이다. CuO/HM과  $Cu^0$ /HM 시료 모두에서 몰비에 따라 활성이 거의 선형적으로 증가하는데  $N_2O$ 는 검출되지 않았다. CO/NO 몰비가 낮은 분위기에서는 NO와 CO의 경쟁 흡착에서 NO가 우세하므로 반응 (3), (4), (5)가 전체 반응을 주도하게 된다[13]. 따라서  $CO/NO \leq 1$ (양론비)과 같은 낮은 몰비에서는 반응 (4)에 의하여 CO 양이 많을수록 활성이 증가한다고 볼 수 있다. 한편, 낮은 몰비에서는 반응 (5)에 의하여  $N_2O$ 가 많이 생성하지만 Fig. 6의 결과에서  $N_2O$ 가 검출되지 않은 것은 반응 온도가  $500^\circ C$ 로서 매우 높기 때문이라고 생각된다.

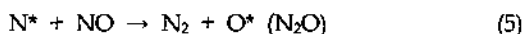


Fig. 7은  $CO/NO = 0.33$ 에서 CuO/HM과  $Cu^0$ /

HM 시료의 동함량에 따른 NO의 환원 전환율을 나타낸 것이다. 동함량 5% 이하에서는 CuO/HM 시료에 비하여  $Cu^0$ /HM 시료의 활성이 높게 나타난다. 동함량 5% 이상에서는 CuO/HM과  $Cu^0$ /HM 시료가 거의 비슷한 활성을 보여주며 동함량 7% 시료가 최대 활성을 보이고 있다. 동함량 7% CuO/HM 및  $Cu^0$ /HM 시료의 NO 전환율은 약 30%로써  $CO/NO = 0.33$ 에서 NO의 이론적 최대 전환율인 33%와 비교하면 이들 시료의 활성이 매우 높음을 알 수 있다.

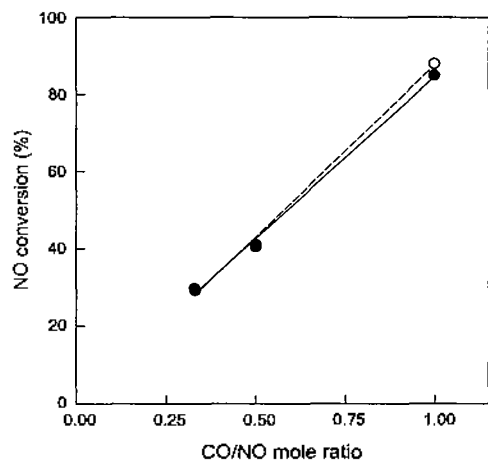


Fig. 6. NO conversion at  $500^\circ C$  as a function of CO/NO mole ratio on CuO/HM and  $Cu^0$ /HM. Copper content = 7%. Solid key: CuO/HM, open key:  $Cu^0$ /HM.

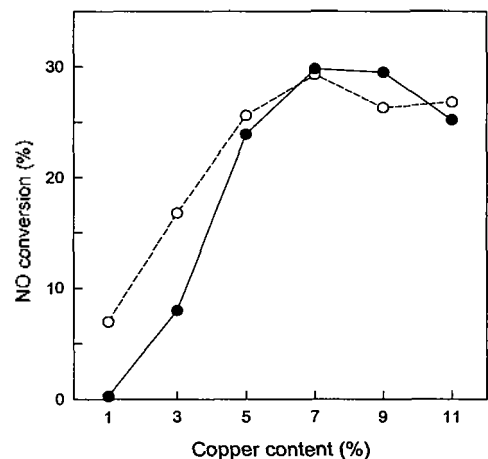


Fig. 7. NO conversion at  $500^\circ C$  as a function of copper content on CuO/HM and  $Cu^0$ /HM.  $CO/NO = 0.33$ . Solid key: CuO/HM, open key:  $Cu^0$ /HM.

Fig. 8은 CO/NO = 0.5에서 CuO/HM과 Cu<sup>o</sup>/HM 시료의 동함량에 따른 NO의 환원 전환율을 나타낸 것이다. 동함량 7% 이하에서는 CuO/HM 시료에 비하여 Cu<sup>o</sup>/HM 시료의 활성이 높게 나타난다. 동함량 7% 이상에서는 CuO/HM과 Cu<sup>o</sup>/HM 시료의 활성이 큰 차이를 보이지 않는다. CuO/HM 시료에서는 동함량 9%가 최대 활성을 보이지만 Cu<sup>o</sup>/HM 시료에서는 동함량에 따라 활성이 약간 증가하지만 증가 경향으로 볼 때 동함량 11% 근처에서 최대 활성이 나타날 것으로 추측된다. 동함량 9% CuO/HM 및 Cu<sup>o</sup>/HM 시료의 NO 전환율은 약 43%로써 CO/NO = 0.5에서 NO의 이론적 최대 전환율인 50%와 비교하면 상당히 높은 활성을 나타낸다.

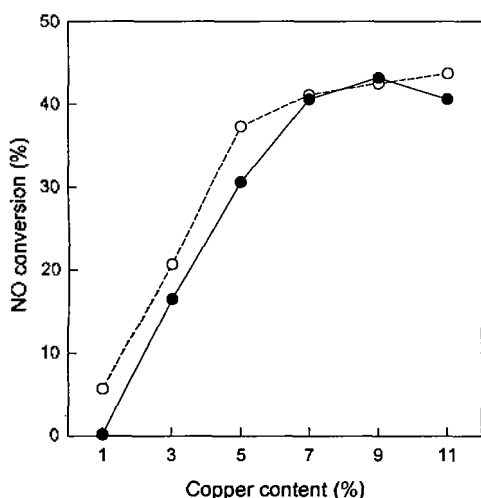


Fig. 8. NO conversion at 500°C as a function of copper content on CuO/HM and Cu<sup>o</sup>/HM. CO/NO = 0.5. Solid key: CuO/HM, open key: Cu<sup>o</sup>/HM.

CuO/HM 및 Cu<sup>o</sup>/HM 시료의 NO 환원 활성은 NO 분해와 마찬가지로 동이온 및 산화물의 환원성에 관계된다. 그러나 NO 분해 활성을 나타낸 Fig. 5의 결과와는 달리 Fig. 7과 Fig. 8의 결과에서는 동함량이 적을 때 Cu<sup>o</sup>/HM 시료의 활성이 CuO/HM 시료보다 높게 나타나며 특히 동함량 1% 시료의 경우 CuO/HM 시료는 활성이 거의 없지만 Cu<sup>o</sup>/HM 시료는 비교적 높은 활성을 보인다. 이러한 결과로부터 CuO/HM 시료에서 환원성이 좋은 CuO의 양은 Cu<sup>o</sup>/HM 시료에 비하여 적으며 동함량이 적을 경우

그 차가 크다고 추측된다. 따라서 적은 동함량에서 발현하는 Cu<sup>o</sup>/HM과 CuO/HM 시료의 환원 활성 차이는 시료에 존재하는 환원성이 좋은 CuO의 양에 관련된다고 생각된다.

#### 4. 결 론

수소형 모더나이트에 함량을 달리하여 동을 담지하고 500°C에서 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>로 환원·산화 또는 H<sub>2</sub>로 환원 처리하여 제조한 CuO/HM과 Cu<sup>o</sup>/HM 촉매 상에서 NO 분해와 CO에 의한 NO 환원을 실시하였다. 환원·산화 처리한 CuO/HM에서 동은 CuO와 Cu<sup>2+</sup>이온으로 존재하고 환원 처리한 Cu<sup>o</sup>/HM에서는 동은 Cu<sup>o</sup>로 존재하지만 NO 분해 또는 NO 환원 반응이 진행되면 CuO/HM처럼 동은 산화 상태로 존재하였다. NO 분해에서는 많은 동함량에서 Cu<sup>o</sup>/HM이 CuO/HM보다 높은 분해 활성을 나타냈는데 이것은 시료 중에 존재하는 Cu<sup>2+</sup>이온의 양과 CuO의 환원성 등의 차이에 기인한다고 판단된다. NO 환원에서는 적은 동함량에서 Cu<sup>o</sup>/HM의 환원 활성이 CuO/HM의 그것보다 높게 나타났는데 이것은 시료 중에 존재하는 환원성이 큰 CuO의 양의 차이에 기인한다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. Yamaguchi, M., Matsushita, K. and Takami, K.; *Hydrocarbon Processing*, 101, Aug. (1976).
2. Marzo, L. and Fernandez, L.; *Hydrocarbon Processing*, 87, Feb. (1980).
3. Hill, H. L.; *Hydrocarbon Processing*, 141, Feb. (1981).
4. Leimkuehler, J., Ellison, W. and Makansi, J.; *Power*, 53, Aug. (1986).
5. Iwamoto, M., Yahiro, H., Kutsumo, T. and Kagawa, S.; "New Development in Zeolite Science Technology", ed. by Murakami, Y. et al., Elsevier, Amsterdam, p 943 (1986).
6. Lee, C. Y., Choi, K. Y. and Ha, B. H.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 5, 7 (1994).

7. Spassova, I., Khristova, M., Panayotov, D. and Mehandjiev D.: *J. Catal.*, 185, 43 (1999).
8. Cullity, B. D.: "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, London, pp 32~78 (1978).
9. Ballmoos, R. V. and Higgins, J. B.: "Collection of Simulated XRD Powders Patterns for Zeolites", 440S-441S (1990).
10. Lee, C. Y., Choi, K. Y. and Ha, B. H.: *HWAHAK KONGHAK*, 26, 404 (1988).
11. Winter, F. R. S.: *J. Catal.*, 22, 158 (1971).
12. Kucherov, A. V., Slinkin, A. A., Kondrat'ev, D. A., Bondarenko, T. N., Rubinstein, A. M., and Minachev, Kh. M.: *Zeolites*, 5, 320 (1985).
13. Rewick, R. T. and Wise, H.: *J. Catal.*, 40, 301 (1975).
14. Lee, C. Y., Han, K. H. and Ha, B. H.: *Microporous Materials*, 11, 227 (1997).