

알루미나에 담지된 플라티늄을 이용한 NO_x의 전환반응에 미치는 요인 분석

안 범 수[†]

대전대학교 자연과학대학 화학과
(2005년 3월 14일 접수 ; 2005년 5월 30일 채택)

Analysis of NO_x Conversion Reaction using Platinum supported on Alumina

Beom-Shu Ahn[†]

Department of Chemistry, Dae-Jin University, Po-Cheon 487-711, Korea
(Received March 14, 2005 ; Accepted May 30, 2005)

Abstract : Aluminum tri-butoxide was mixed with the water/ethanol solution and then chloroplatinic acid was added to the solution. The solution was dried at 100^oC for 15hrs to remove the solvent and water then it was calcined at 500^oC. The catalyst was activated with a gas mixture. During the activation, the temperature was increased from 150^oC to 500^oC. The necessary amount of urea was dissolved in 50mL water and injected. Aqueous urea solution was then mixed with the feed gas stream. At low temperatures, nitrogen containing compounds of urea decomposition are used as reductants in the reduction of NO_x. However at high temperatures the nitrogen containing compounds are oxidized to NO and NO₂ by oxygen instead of being used in the reduction. The activity of the catalyst was dependent on urea concentration in the feed stream when there was not adequate water vapor in the feed. The maximum conversion was shifted from 250^oC to 150^oC when water concentration was increased from 2 to 17%. It seems that the maximum temperature shifts to lower temperatures because the hydrolysis rate of HNCO increases with water, resulting in higher amounts of NH₃.

Key words : maximum conversion, urea decomposition, reductant, chloroplatinic acid,

1. 서 론

플라티늄, 은같은 전이금속은 알루미나와 함께 탄화수소에 의한 NO_x의 환원반응에서 촉매 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [1-3]. 그러

나 탄화수소나 산화된 탄화수소는 NO_x의 환원 효율을 낮게하고 여러 부산물을 만드는 것으로 나타났다. 디젤차의 배기가스에서 나오는 NO_x를 제거하기 위해서는 다른 방법을 찾는 것이 필요하다. 더 효율적이고 선택적으로 작용할 수 있는 물질을 필요로 한다. 암모니아는 동력장치에서 나오는 NO_x의 제거에 매우 선택적이고

[†]주저자 (e-mail : bsahn@daejin.ac.kr)

효과적인 환원제로 알려져 있다 [4,5]. 그러나 암모니아를 자동차등의 배기가스인 NO_x 제거를 위해 환원제로 사용하는 것은 부적절하다. 암모니아는 저장하고 다루기가 어려울 뿐 아니라 콘트롤러를 필요로 하기 때문에 다른 방법을 찾는 것이 필요하다. 우레아를 분해, 수화시키면 암모니아가 발생하므로 우레아는 좋은 암모니아 공급제라고 할 수 있다. 우레아는 독성이 없고 수용액에서 높은 농도로 변화시킬 수 있다. 우레아는 그 자신 뿐 아니라 분해 부산물인 HNCO , 그리고 암모니아까지 NO_x 의 환원에 이용될 수 있다 [6,7]. 알루미늄은 공업적으로 가장 많이 사용되는 지지체이다. 약한 산성이 있어 촉매반응에 참여하기도 한다. 금속의 분산성이 실리카 지지체에 비해 우수하고 지지체로서 가져야 할 물리적 기계적 성질이 우수하여 널리 사용된다 [8-10]. 알루미나 제조방법에 따라 결정구조와 고체상태가 다양하다. 알루미늄 용액에서 알루미나를 얻기 위해 침전시킬 때의 침전속도, 온도 및 pH와 같은 침전 조건에 의해 무정형 겔이 생성될 것인지 아니면 결정형이 얻어질 것인지 결정된다. 침전물이 수화 겔이라도 탈수 처리중에 결정형으로 변화하기도 한다. 고체상태는 탈수나 가열중에서 뿐 아니라 수용액에서 알루미나를 제조하는 중에도 변화 된다. 300°K 에서 무정형 알루미나 수화 겔은 암모니아 수용액과 반응하여 젤라틴형 boehmite를 경유하여 bayerite로 서서히 전환하기도 한다 [11,12]. 표면적이 큰 알루미나는 결정 상태의 수산화물을 열분해하거나 콜로이드 겔을 침전시켜 제조된다. 겔을 거치는 제조 방법이 알루미나의 세공 구조나 표면적 제어가 용이하여서 많이 사용된다. α -알루미나가 생성될 정도로 높은 온도에서 처리한 알루미나를 제외하고 대부분의 알루미나는 5% 이상의 수분이 함유되어 있다. 물은 단순히 물리 흡착된 상태에서부터 화학 결합을 이룬 상태까지 여러 형태로 알루미나에 존재한다. 약하게 흡착되어 있는 물은 350°K 정도로 가열하면 제거된다. 이보다 높은 온도로 가열하면 화학결합된 히드록시기가 만들어진다. 570°K 이상으로 가열하면 표면 히드록시기가 인접한 히드록시기와 함께 반응하여 물로써 제거된다.

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 촉매와 산화제를 우레아 수용액에서 사용하여 배기가스의 NO_x 를 효과적으로 제거하였다고 보고되었다 [13-15]. 농축된

우레아 용액을 사용하게 되면 압축된 암모니아 보관 탱크 같은 것이 필요 없게 된다. 우레아 용액은 저장하기 쉽고 환경 생태학적으로도 아무런 문제가 없다. 우레아는 널리 쓰이는 비료의 주성분이다. 또한 경제적으로도 유리하다. 그러나 우레아 용액은 섭씨 영하 11°C 에서 어는 문제가 있다. 또 기존의 촉매를 우레아 용액에 사용했을 때 촉매의 독성이 발생하기도 한다고 알려져 있다 [16-18]. 우레아에 의한 NO_x 의 환원과정을 이해하기 위하여 기체상에서 우레아의 가수분해와 분해과정, 그리고 촉매를 사용했을 경우 등에 관하여 많은 연구가 있었다. 그럼에도 불구하고 아직까지 낮은 온도에서 NO_x 의 환원과 우레아의 가수분해에 효과적인 촉매를 찾지 못하고 있다.

본 연구에서는 우레아 수용액에 의한 NO_x 의 환원과정에서 플라티늄/알루미나 촉매의 촉매 활성을 알아보려고 한다. 환원과정에서의 산소, 물, 우레아 농도의 영향을 조사하였으며 또한 촉매 활동도에 미치는 SO_2 의 영향을 알아보았다.

2. 실험

Aluminum tri-butoxide을 물/에탄올 용액에 넣고 2시간 교반시켰다. 여기에 필요한 양만큼의 chloroplatinic acid을 가하고 80°C 에서 10시간 건조시켜 물과 용매를 증발 시켰다. 이것을 500°C 에서 12시간 소결시켰다. 소결시킨 촉매는 활성화 시키기 위하여 산소를 통과시킨다. 이 과정 동안 온도를 실온으로부터 500°C 까지 서서히 증가시킨다. 그리고 500°C 에서 하루밤 놓아 두었다. 이렇게 만들어진 촉매를 갈아서 가루로 만들어 100mesh 체로 걸렀다. 반응기체 혼합물은 각각의 개별 기체로부터 혼합하여 사용하였다. 필요한 양의 우레아를 증류수에 녹인 후 약 120°C 정도되는 U 자관에 불어 넣어 반응기체와 섞이게 하였다. 촉매에 있는 상(phase)은 X-ray diffraction(Rigaku powder diffractor, 40kV, 100mA), NO_x 는 Thermo Environmental Analyser(CHL40), NH_3 는 TCD가 부착된 GC(SRI Inc.)를 사용하여 분석하였다. 촉매 크기와 분포는 JEOL-HRTEM이 사용되었다. 촉매 분말은 iso-propanol에서 반죽하고 알콜은 진공상태에서 증발 시켰다. 5% Pt 촉매의 XRD 스펙트럼을 보면 2 θ 가 40, 46, 68° 에

서 알루미늄의 2θ와 겹쳐서 나타나는 것을 보여 주었다. 졸-겔 방법을 이용한 촉매의 제조는 매우 좁은 폭의 입자 크기 분포를 나타내었다. 5% Pt 촉매는 NOx, O₂, H₂O의 흐르는 혼합 기체에 우레아 농도를 변화시키면서 시험하였다. 수증기의 농도가 3% 정도로 낮을 때 NOx의 전환은 우레아 농도가 바뀌어도 여러 온도에 걸쳐 크게 변하지 않았다. 10%의 전환이 150°C에서 일어나 최대 약 30% 까지 증가(250°C)하였다. 이후 온도가 400°C 까지 감소하는 추세를 나타내다 오히려 역반응이 일어나는 것을 보여 주었다.

우레아 농도를 일정하게 하고 수증기의 농도를 변화시켰을 때 전환율을 조사하였다. 물의 농도가 2% 일 때 250°C에서 최대 30% 까지 높아지다 400°C에서 5% 정도로 떨어 졌다. 그러나 물의 농도를 9% 까지 높이면 전환율이 매우 높게 나타 났으며 온도가 증가함에 따라 빠르게 감소하는 경향을 보여 주었다(Fig.1). 400°C 이상에서는 오히려 마이너스 전환을 나타내었다. 17% 수증기에서는 300°C 까지 전환율은 9%의 경우와 비슷하였으나 NOx전환은 350°C부터 마이너스를 보여 주었다. 반응 출구에서 NH₃를 분석해 보면 거의 전 온도 범위에 걸쳐 매우 낮은 농도를 나타내었다. N₂O의 생성은 다른 기체비율이 일정할 때 물의 변화에 따라 달라 졌다. 물이 2% 일 경우 N₂O의 최대는 250°C 부근에서 나타났으며 점차 감소하여 400°C 부근에서는 미미하였다. 물의 농도를 9%로 높였을 때 N₂O는 150°C 부근에서 최대치를 보이며 높게 나왔으며 온도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 물의 농도를 17% 까지 높여 주었을 때 N₂O의 생성은 앞의 9% 경우와 크게 다르지 않았다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1에서 우레아 농도의 변화에 대한 NOx의 전환율을 보면 280ppm 농도에서 최대 약 40%의 전환이 250°C에서 나타났다. 350°C로 온도가 증가하면서 10% 정도로 떨어졌다. 이와같은 사실들은 낮은 온도에서 우레아가 분해하여 생기는 질소화합물이 NOx의 환원에 환원제로 작용하여 N₂O로 바뀐다는 사실을 말해 준다. 그러나 높은 온도에서는 분해하여 생성된 질소화합

물이 NOx의 환원에 이용되는 대신 NO나 NO₂로 산화된다. 따라서 마이너스 변환율을 나타낸다. 이 사실을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. NO와 산소가 없는 상태에서 Pt 촉매의 우레아 분해 활성을 여러 온도에 걸쳐 조사하였다. Fig.2을 보면 200°C의 낮은 온도에서 CO₂가 형성되나 온도가 450°C로 증가하면서 CO₂의 형성은 점차 감소한다. 우레아는 CO₂의 형성 없이 분해될 수 있기 때문에 이것은 우레아 분해의 간접 증거라 할 수 있다. NH₃를 반응기 출구에서 조사해 보면 NH₃농도는 250°C에

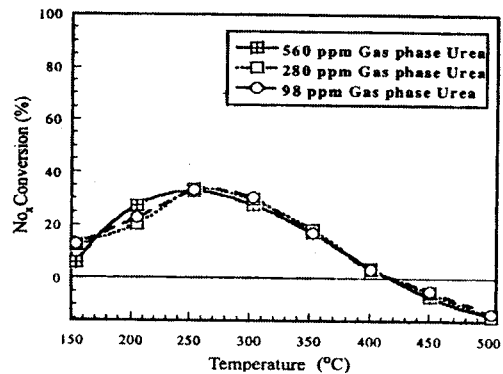


Fig. 1. NO_x reduction activity of 5% Pt as a function of urea concentration.

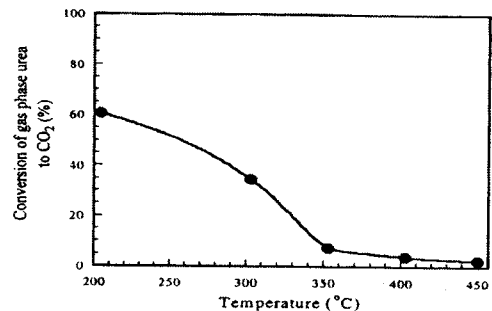


Fig. 2. Urea hydrolysis activity of 5% Pt in the absence of O₂ and NO_x in the feed.

서 450°C로 될 때까지 증가하였다. 흐르는 기체에 산소를 함께 흘려 보냈다. Fig.3에서 보는 것과 같이 우레아의 분해에 의하여 생긴 질소 화합물이 NO, NO₂, N₂O등으로 전환되었다. 250°C에서 N₂O로의 전환이 최대(30%)를 나타내었고

350, 400°C로 되면서 10% 이하로 감소하였다. 그러나 NO나 NO₂의 형성은 250°C 이하에서는 관찰되지 않았다. 이후 450°C 까지 온도가 증가하면서 우레아 분해에 의해 생긴 질소 화합물의 NO로의 변환은 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었다. NO₂는 300°C부근에서 약 5%에 도달한 후 온도가 증가에도 더 이상의 변화가 없었다. NH₃는 300°C에서 산화질소에 비해 낮은 농도를 나타내는데, 이것은 NH₃가 산소에 의해 산화되어 N₂O등으로 바뀌기 때문인 것으로 생각된다.

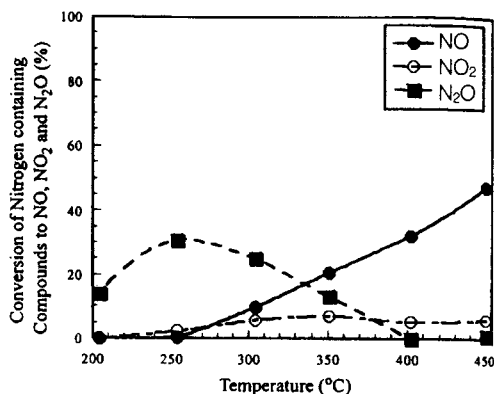


Fig. 3. Conversion of nitrogen containing compounds into oxidative products.

300°C 이상에서는 반응기에서 NH₃가 검출되지 않았다. 높은 온도에서 NO, NO₂등의 생성은 NH₃의 산화를 말해 주고 있다. Fig.4는 CO₂형성에 기초한 우레아의 분해를 여러온도에 걸쳐 보여주고 있다. 200°C에서 약 60%, 그리고 450°C에서 약 40%의 분해 정도를 나타내고 있다. NO의 환원 과정에서 산소의 역할을 알아보기 위해 산소가 없는 상태에서 실험을 하였다. Fig.5를 보면 NO_x의 전환이 200°C에서 약 33%, 그리고 250°C에서 최대 99%, 다시 450°C에서 5%정도로 나타나고 있다. SO₂를 산소대신 흐르는 기체에 넣어 실험을 하였는데 Fig.4에서 보는 것과 같다. 150°C에서 SO₂가 없을 때 99%의 전환을 보여 주었으나 SO₂의 존재하에서는 5%정도 밖에 되지 않는다. 그러나 250°C에서 SO₂가 있을 때 90%의 전환을 나타낸다. 350°C에서 SO₂의 존재하에서는 오히려 마이너스 전환율, 없을 때는 약 20%를 보여주고 있다.

5% Pt/Alumina 촉매의 활동성은 흐르는 기체에 수증기가 없으면 우레아의 농도에 무관하였다. 실제로 수증기의 농도가 2%에서 17%로 증가시켰을 때 최대 전환의 온도가 250°C에서 150°C로 이동하였다. NO_x의 최대 전환 온도가 낮은 온도로 이동한 것은 H₂CO의 가수분해가 수증기와 함께 증가하였기 때문으로 생각된다. 이것은 프로펜등의 산화에서 산소 효과와 비슷하다고 볼 수 있다. 300°C 이상에서 산소가 있는 경우에 NO_x의 전환은 마이너스를 보이는데 이것은 H₂CO, NH₃같은 질소화합물들의 산화 반응속도가 NO_x의 환원보다 빠르기 때문이다. 따라서 NO_x의 실질 전환은 온도와 함께 감소하고 300°C이상에서는 마이너스를 띄게 된다.

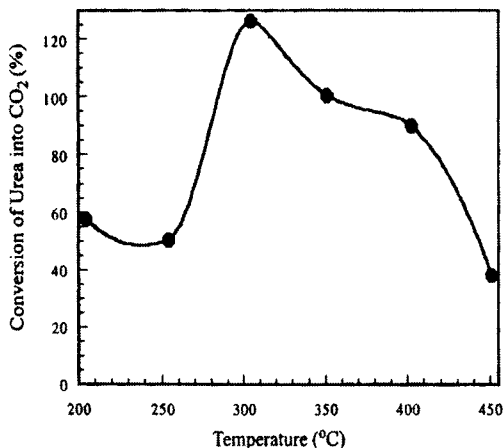


Fig. 4. Conversion of urea into CO₂.

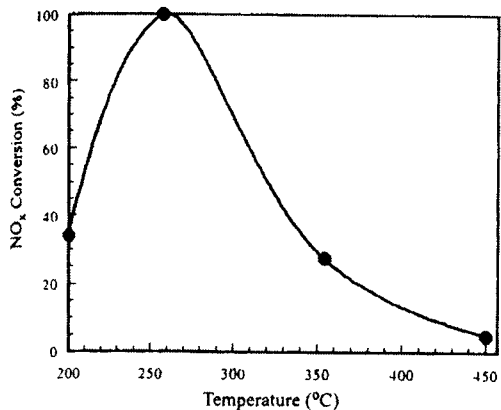


Fig. 5. NO_x reduction activity of 5% Pt as a function of temperature.

산소가 NOx의 최대 전환 온도를 낮은 쪽으로 이동시키는 것을 확인 할 수 있다. 산소 없이 NOx, 우레아, 수증기를 가지고 하였을 때는 NOx의 최대 전환 온도가 250°C에서 나타났으며 Fig.3에서 보는바와 같이 온도가 높아져도 마이너스를 띄지 않았다. 10% 정도의 산소가 주입되었을 때는 NOx의 최대 전환이 200°C로 되었으며, 350°C로 온도가 높아지면서 마이너스로 되는 경향을 나타내었다. 일부 금속 결정에 의해서 NO는 산소가 있을 때에도 암모니아에 의해서 환원되는데 이는 NH3의 탈수소화가 환원반응의 첫 과정으로 일어나는 사실과 부합된다. 암모니아나 이소시안산 등에 의한 NO의 산화에서 N, OH 같은 중간체들은 NH3나 H2O의 탈수소화 반응에 의해 만들어지는데 이들 중간체의 존재는 다른 부반응들을 동반한다. 산소의 농도 영향을 보면(Fig.6) Pt에 흡착된 산소가 NH3나 HNCO와 반응하여 NH2나 NH의 형성을 시작하는 것으로 짐작할 수 있다. 이렇게 만들어진 중간체가 350°C 이하에서 NO를 N2나 N2O로 환원시킨다고 볼 수있다. 그러나 더 높은 온도에서는 질소를 갖는 화합물들의 산화반응이 NO의 환원과 동시에 일어난다. NOx는 암모니아 뿐 아니라 우레아, 우레아 분해물인 HNCO 등에 의해 다음과 같이 환원된다.

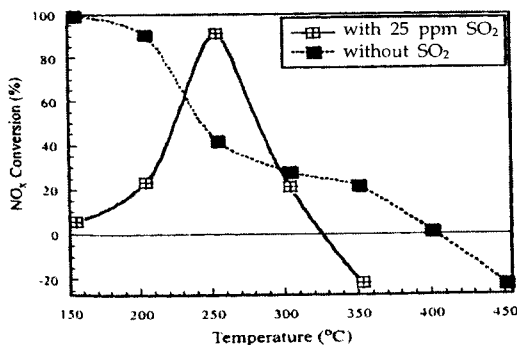
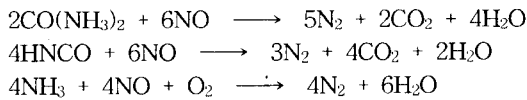


Fig. 6. NOx reduction activity of 5% Pt as a function of SO2 concentration.

앞의 Fig.2에서 본 것처럼 산소와 NOx가 없을 때 우레아는 200 - 400°C에서 분해, 가수분

해되면서 NH3, HNCO, CO2로 바뀌었다. 350°C 이하에서 암모니아의 농도는 CO2에 기초한 양보다 작았다. 이것은 HNCO나 우레아에 의한 고분자의 형성 때문으로 믿어진다. 350°C 이상에서 우레아의 10% 이하만 CO2로 바뀐다고 해서 이것이 우레아 분해과정 중의 HNCO나 NH3의 형성 가능성을 배제할 수 없다. 이 HNCO나 NH3의 존재는 Fig.3에서 공급 기체속에 산소를 주입하여 나타나는 것으로 간접 확인 할 수 있다. 알루미늄에서의 Pt는 좋은 산화 촉매로써 작용하기 때문에 산소의 존재는 CO2 뿐 아니라 NO, NO2, N2O, CO2등을 만든다. 낮은 온도에서는 기체상의 반응 양한 우레아가 남아 있었다. Fig.4는 약 60%의 우레아가 환원 반응에 소모되었음을 보여주고 있다. 그리고 일부는 낮은 온도에서 그대로 있다가 온도가 올라가면서 분해되거나 가수분해 과정을 거친다. 이것들이 CO2 형성을 유발한다. 그러나 온도가 450°C로 올라감에 따라 CO2의 양은 40%로 떨어졌다.

200°C 이하에서 물, 이산화황, 암모니아들이 반응하여 ammonium sulfate를 만든다. 그러나 이것은 온도가 올라가면 분해되기 시작한다. SO2 존재하에서(250°C 이하) NOx 전환율이 감소하는 것은 NOx의 환원이 일어나는 촉매의 흡착점을 ammonium sulfate가 점유하기 때문으로 믿어진다. 그러나 250°C 이상으로 온도가 되었을 때 전환율은 90% 이상의 높은 값을 보이는데, 이것은 SO2가 없을 때보다 높은 수치이다 (Fig.7). 이와같은 증가는 ammonium sulfate의 분해 때문일 것이다. NO2 전환이 250°C에서 60% 대로 떨어 졌다가 시간이 지나도 이 값은 변하지 않았다.

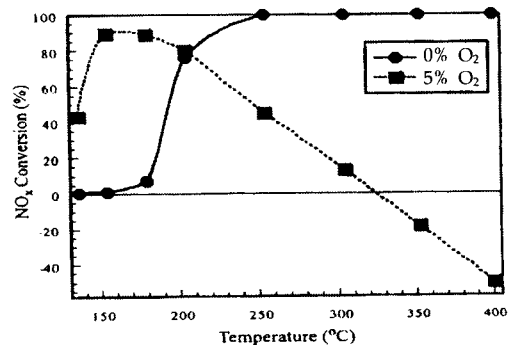


Fig. 7. NOx reduction activity of 5% Pt as a function of O2 concentration.

알루미늄에서 플라티늄의 산도는 SO_2 와 산소에 의해 증가하고 우레아의 가수분해는 금속 산도와 함께 가속된다. 그러므로 가수분해가 증가하면 온도가 올라감에 따라 NO_x 의 전환도 증가한다. 그러나 우레아의 가수분해 증가는 동시에 질소 화합물의 산화에 의한 NO , NO_2 의 형성을 도와 주는데, 이로 인하여 350°C 에서 마이너스 전환율을 나타낸다. NO 와 NO_2 는 SO_2 가 있을 때가 없을 때 보다 우레아의 가수분해 과정에서 더 많이 만들어 졌다. 350°C 에서 우레아의 NO , NO_2 로의 전환은 SO_2 가 있을 때 각각 40%, 20% 증가하였다.

4. 결 론

우레아가 환원제로 사용되었을 때 NO_x 의 전환은 넣어주는 산소와 물에 크게 의존하였다. 산소와 NO 가 없을 때 우레아의 가수분해는 모든 온도 범위에 걸쳐 NO_2 , N_2O 등의 형성이 없이 일어났다. 그러나 산소가 있을 때는 질소를 갖는 화합물들이 200°C 이상에서 NO , NO_2 , N_2O 등으로 산화 되었다. 따라서 NO_x 의 환원에 부정적인 영향을 미친다. 낮은 온도에서 우레아가 분해하여 생기는 질소화합물이 NO_x 의 환원에 환원제로 작용하여 N_2O 로 바뀌었다. NO_x 의 환원과정 중에 산소, 물, 우레아가 있을 때 생기는 N_2O 의 양은 온도와 물에 매우 민감하였다. 250°C 이하에서 SO_2 는 NO_x 의 전환 활성을 감소시키는데, 이것은 ammonium sulfate가 도중에 생성되기 때문으로 생각된다. 300°C 이상에서 SO_2 가 있을 때의 전환은 없을 때와 비교해서 낮게 나타났다.

참고문헌

1. 전학제, 촉매개론, pp 249 - 322, 한림원 (1995).
2. A. Fendler, C. Mirodatos, and L. Mleczko, Comparative Study of the Catalytic oxidation of Methane in Fixed bed and Fluidized bed reactors, *Cataytic Today*, **40**, 181 (1998).
3. W. F. Reay and W. H. Sawyer, Rare Earth Chrysotile Catalysts, *U. S. Pat.*, **3,888,793**, June 10 (1975).
4. 최주환, 촉매제조 및 귀금속회수 공정, pp 53 - 88, 피어슨 에듀케이션 (2000).
5. H. J. Schoennagel, Reforming Catalyst, Preparation of Ccatalyst and Reforming Process, *European*, **332,734**, July 29 (1979).
6. T. Otaki, Catalyst Compositions, Japanese Kokai, 54-110997, Aug. 30 (1979).
7. R. E. Patrick, Hydrogen Transfer Catalysts, *U. S. Pat.*, **3,825,503**, July 23 (1974).
8. C. Elmasides and X. Verykios, Mechanistic Study of Partial oxidation of Methane to Synthetic gas over Modified Rh/Ti Catalyst, *J. Catal.*, **203**, 447 (2001).
9. J. M. Lee, H. T. Shin, and K. H. Lim, Morphologies of Three phase Emulsions of the Ternary nonionic Anphiphile/Oil/Water systems, *J. Colloid Interface Sci.*, **257**, 344 (2003).
10. A. Siska, Z. Konya, K. Niesz, and K. Herradi, Production of Cabon tube on Different Metal supported Catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74**, 329 (2001).
11. K. H. Lim, H. U. Kim, and J. M. Lee, Microemulsion and its Applications, *J. Kor. Oil. Chem. Soc.*, **21**, 97 (2004).
12. M. P. Pilemi, Nanosized Particles made in Colloidal assemblies, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
13. J. H. Fenler, Colloid Chemical Approach to Nanotechnology, *Kor. J. Chem. Eng.*, **18**, 1 (2001).
14. S. B. Kim, Y. K. Kim, J. Y. Hwang, H. S. Park, and H. S. Hahm, Effect of Temperature and Reactants flow rate on the Synthetic gas in a Fixed bed reactor, *J. Kor. Oil. Chem. Soc.*, **21**, 225 (2004).
15. B. B. Tewari, Studies on Interaction of Essential metal ions with Bioactive Ligaands, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 809 (2004).
16. N. H. Lee, J. C. Byub, and S. B. Han, Development of Schiff base Complexes for the Catalysts of Olefin Oxidation,

- Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 1365 (2002).
17. S. H. Park, Tolyandoplatinum (II) Complex, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 15 (2001).
18. S. A. Korashy, Charaterization of Carbon exchange and Cesium Selectivity of Silicate hydrate, *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**, 515 (2002).