

## 층상 혼합금속산화물 촉매에 의한 N<sub>2</sub>O 분해에서 Ceria 첨가 및 CO 환원제의 영향

양기선, 장길상\*

상명대학교 공업화학과  
110-743 서울시 종로구 홍지동 7

(2010년 10월 14일 접수; 2010년 12월 15일 1차 수정본 접수;  
2010년 12월 17일 2차 수정본 접수; 2010년 12월 17일 채택)

### Effects of Ceria and CO Reductant on N<sub>2</sub>O Decomposition over the Layered Mixed Oxide Catalysts

Ki Seon Yang and Kil Sang Chang\*

Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University  
7 Hongji-dong, Jongrho-ku, Seoul 110-743, Korea

(Received for review October 14, 2010; 1st revision received December 15, 2010;  
2nd revision received December 17, 2010; Accepted December 17, 2010)

#### 요 약

온실가스로 알려진 N<sub>2</sub>O의 촉매 분해는 최소한 670 K 이상의 온도가 요구되는 난해한 공정으로 알려져 있다. 본 연구는 CO 환원제와 더불어 473 K의 저온에서도 N<sub>2</sub>O를 전량 분해될 정도로 높은 활성을 나타내는 혼합금속산화물(mixed metal oxide: MMO) 촉매에 Ce를 첨가함으로써 나타나는 N<sub>2</sub>O 분해활성의 영향을 검토하기 위하여 수행되었다. MMO 촉매는 Co 및 Al 외에 Rh과 Pd를 사용하고, 여기에 Ce를 미량 첨가하여 공침전법으로 제조하였으며, 결과적으로 Ce 함량이 증가함에 따라 촉매 표면적은 감소하고 N<sub>2</sub>O의 직접분해 활성이 감소하는 현상이 나타났다. 그러나 CO 환원제의 분위기 하에서는 이러한 활성 감소를 상쇄하고도 남은 정도의 높은 N<sub>2</sub>O 분해활성을 나타냈으며 Ce 첨가비율에 따른 활성저하도 줄일 수 있어서 MMO 촉매의 물리적 안정성 증대를 위해 Ce를 첨가할 경우 CO 환원제에 의한 N<sub>2</sub>O 환원 반응계의 활성 안정성도 유지될 수 있는 것으로 확인되었다.

주제어 : 온실가스, 질소산화물, 아산화질소, 혼합금속산화물촉매, 세리아, 배기가스 처리

**Abstract** : Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is a greenhouse material which is hard to remove. Even with a catalytic process it requires a reaction temperature, at least, higher than 670 K. This study has been performed to see the effects of Ce addition to the mixed oxide catalyst which shows the highest activity in decomposing N<sub>2</sub>O completely at temperature as low as 473 K when CO is used as a reducing agent. Mixed metal oxide(MMO) catalyst was made through co-precipitation process with small amount of Ce added to the base components of Co, Al and Rh or Pd. Consequently, the surface area of the catalyst decreased with the contents of Ce, and the catalytic activity of direct decomposition of N<sub>2</sub>O also decreased. However, in the presence of CO, the activity was found high enough to compensate the portion of activity decrease by Ce addition, so that it can be ascertained that the catalytic activity and stability can be maintained in the CO involved N<sub>2</sub>O reduction system when Ce is added for the physical stability of the catalyst.

**Keywords** : Greenhouse gas, Nitrogen oxide, Nitrous oxide, Mixed metal oxide catalyst, Ceria, Exhaust gas treatment

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kschang@sum.ac.kr

## 1. 서 론

아산화질소( $N_2O$ )는 분자 당 지구온난화 효과가  $CO_2$ 보다 310배에 달하는 물질이며[1,2], 대기 중에서의 수명은 120~150년에 이른다. 기술된 엔진 배기가스의  $NO_x$  처리에 사용되는 삼원촉매라든지  $NH_3$  환원제에 의한 선택적 촉매환원법 등은  $NO_x$ 의 환원에는 효과적이지만  $N_2O$ 의 환원에는 효과가 없을 뿐 아니라 오히려  $N_2O$ 의 발생을 야기하는 것으로 알려져 있다[3].

$N_2O$ 를 처리하는 방법으로는 크게 고온에서 열분해시키는 방법(selective non-catalytic reduction)과 환원제에 의한 선택적 촉매환원(selective catalytic reduction) 혹은 비선택적 촉매환원(non-selective catalytic reduction) 기술을 들 수 있다. 고열 분해 방식은  $N_2O$ 를 1,300 K 이상의 고온에서 분해하는 방식이나 주로 환원제를 사용하고 높은 에너지를 소모하기 때문에 아디핀산(adipic acid) 제조과정의 경우처럼 30~50%의 고농도로 배출되는  $N_2O$  처리에 쓰이지만 비교적 저온에서  $N_2O$ 를 저감시키는 촉매분해 반응법이 시설의 간편성과 에너지 비용의 절감이라는 측면에서도 보다 효과적이다.

$N_2O$ 의 촉매분해 연구는 온실가스의 문제가 제기되던 시점을 계기로 많은 연구가 이루어져 왔으며  $N_2O$ 의 화학적 안정성으로 인하여 대체로 높은 반응온도를 필요로 하였다.  $N_2O$ 에 대해 분해활성을 나타내는 다양한 금속 촉매들은 Kapteijn et al.[4]에 의해 잘 검토되었다. 이들은 대부분 670 K 이상의 온도를 필요로 하였으며 가장 높은 활성의 촉매일지라도 최소한 620 K 이상에서 활성을 나타내었다. Drago et al.[5]은 silica, magnesium oxide, hydrotalcite 등을 지지체로 하는 금속산화물 촉매의  $N_2O$  분해특성을 연구하였으나 770 K 이상에서야 95%의 분해 성능을 얻을 수 있었다. 이 밖에도 hydrotalcite 형 전구체를 합성하고 소성하여 얻는 MMO 촉매가 연구되었으며[6-10], Kannan과 Swamy는 공침법[11]에 의해 제조된 Cu-Al, Co-Al, Ni-Al 등 성분의 촉매가  $N_2O$  분해에 효과적임을 보고하였고, Armor et al.[9]은 Co-Rh-Al 성분의 촉매로 더 좋은 성능을 나타냄을 밝혔다.

촉매에 의한  $N_2O$  환원반응은  $O_2$  및  $H_2O$  등에 의해 크게 영향을 받으며, 촉매의 활성이 크게 저하되기 때문에 CO 및 methane 등 탄화수소 환원제에 의한 선택적 촉매환원은  $N_2O$  저감의 효율적 방법으로 제시되어 왔다[12-17]. CO 환원제를 이용한  $N_2O$  분해 연구로서 Delahay et al.[18]은  $O_2$ 가 존재하는 조건에서 Fe-zeolite- $\beta$  (Fe-BEA) 촉매와 함께  $H_2$ ,  $NH_3$  및 hydrocarbon 등 다양한 환원제를 대상으로 실험한 결과 CO가 가장 효과적인 환원제임을 확인하였다. 또한 Debbagh Boutarouch et al.[19]의 Fe-ZSM-5 촉매를 이용한 실험에서는 NO와 CO가 존재하는 경우  $N_2O$ 의 분해에 미치는 영향 등이 검토되었으며 CO에 의한  $N_2O$  분해성능의 향상은 흡착된 산소원자를 제거하는 CO의 소거(scavenging) 효과 때문인 것으로 밝혔다. Javier Perez-Ramirez et al.[20]이 Fe-제올라이트 촉매를 사용하여 CO 환원제 존재 하에서  $N_2O$ 를 환원시키는 방법으로  $N_2O$  단일성분의 분해성능보다 향상되었음을 확인하였으나, 역시 670

K 이상의 고온이라는 문제점을 보였다.

Ceria는 금속산화물 지지체를 안정화시키고 표면적을 유지시키며 귀금속 성분들의 소결을 방지하는 등의 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있어서 촉매의 열적 안정성을 증가시키기 위한 성분으로 자동차 배기가스 촉매나  $NO_x$  분해촉매 등은 물론  $N_2O$  분해촉매에도 많은 적용 연구가 이루어지고 있다[21,22]. 대개는 귀금속촉매의 지지체로 사용되는 예가 많고 특히 zirconia 등 다른 금속산화물과 함께 사용되며 높은 산소 저장 특성을 가지고 있어서 산소를 제공하거나 혹은 거두어들이는 역할과 결부하여 질소산화물의 환원에 미치는 영향은 다양하게 나타난다[23,24].

본 연구에서는  $N_2O$  제거에 효율적으로 사용할 수 있는 Co와 Al 성분을 바탕으로 하고 활성이 높은 Rh과 Pd 성분을 첨가한 MMO 촉매의 저온 고효율 분해성능에 대하여 연구하였고 고온에서 운전하게 될 MMO 촉매에 ceria( $CeO_2$ )를 첨가했을 때  $N_2O$  분해반응에 미치는 영향과 CO 환원제가 작용할 때의  $N_2O$  제거효율을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조

본 연구에서 사용되는 촉매는 Mg, Al, Co, Ni 등 전이금속들을 포함하는 2가와 3가의 금속 질산염들을 공침전(co-precipitation)하여 layered double hydroxide(LDH) 형의 층상 구조를 갖는 전구체 화합물을 합성하고 이들을 분리, 세척, 건조 및 소성하는 공정으로 진행되었다. 제조과정에서는 NaOH 0.35 mole 및  $Na_2CO_3$  0.1 mole 혼합 수용액 100 ml가 담긴 반응 용기에 aluminum nitrate 0.025 mole 대비 촉매명의 mole 조성비에 따라 금속 성분들의 질산염을 혼합 용해하여 75 ml 용액을 만든 후 반응 용액의 pH가 11 이상이 유지되는지 관찰하면서 상온에서 일정량의 속도로 천천히 첨가한다. 합성된 침전물은 338 K에서 최소한 16시간 동안 숙성 후 걸러내어 3차례 이상 증류수로 충분히 세척 및 원심분리하는 과정을 되풀이 하여 층상구조를 갖는 LDH 화합물을 얻는다. 이 LDH 침전 화합물은 383 K의 건조기에서 밤샘 건조하고 분쇄해서 미세 분말 형태로 만들고 773 K에서 소성(calcination)하여 혼합금속의 산화물 촉매를 제조한다.

### 2.2. 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 특성을 분석하기 위한 방법으로 표면적을 BET(PMI BET-201-AELPC)를 사용하여 분석하였다. 촉매온도가 77 K까지 냉각된 등온조건에서  $N_2$  가스를 촉매 표면에 흡착시켜 multi-point 방법으로 측정하였다. 제조된 촉매의 분자구조는 FTIR(VARIAN FTS-3100MX)을 사용하여 400~4,200  $cm^{-1}$  영역(2.5~1.5  $\mu m$ )에서 분석하였으며, 수분에 의해 쉽게 손상되므로 수용액 상태의 물질을 제외한 시료에 대해 측정하였다. 제조된 촉매의 표면 상태나 기공의 정도는 주사전자 현미경(SEM; JEOL JSM-5600LV)을 사용하였다. 제조된 촉매의 소성과정에서 발생하는 물리화학적 변화를 측정하는 방법의

로 열중량분석기(thermogravimetric analyzer: TGA) (THASS XP-10)를 사용하여 2~10 K/min의 속도로 승온 시키며 773~1,173 K까지 분석하였다. 또한 제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위해서는 X선 회절 분석법(X-ray diffractometer: XRD) (Rigaku D/max-2500/PC)을 사용하였다.

### 2.3. N<sub>2</sub>O 분해 실험방법

N<sub>2</sub>O의 촉매분해반응은 773 K 이상의 고온을 견딜 수 있는 석영으로 제작한 반응기로 실시하였다. 내부에 powder 형태의 촉매 사용이 가능하도록 sintered glass를 부착하였고, 반응기 온도조절은 최고 873 K까지 온도를 올릴 수 있는 고온 heating band를 temperature controller와 연결하여 사용하였다. 모든 가스는 레귤레이터 게이지 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이하로 유지하며 가스 실린더와 gas chromatography(GC; YoungLin M600D, Acme 6000M) 연결라인 내의 압력이 0.05 MPa 이하가 유지 되도록 하였고, 50 ml/min 이하의 유량은 mass flow controller (MFC)를 사용하고 그 외의 유량은 flow meter를 사용하여 제어하였다.

분해에 사용된 N<sub>2</sub>O 농도는 아디핀산이나 질산 제조공정의 배기가스 처리처럼 높은 농도의 N<sub>2</sub>O를 처리하는데 쓰일 수 있는지 검토하기 위하여 1% 이상의 농도를 사용하였다. 각 가스 line들은 flow meter로 들어가기 전에 하나로 합쳐져 최종적으로 가스 유량과 압력을 확인할 수 있도록 하였고, 혼합된 가스들은 3-way valve를 통해 반응기를 통과하는 line과 통과하지 않는 bypass line으로 나누었다. 반응기를 통과한 가스들은 molecular sieve 5A 칼럼(1/8" × 45 cm)과 helium ionization detector(HID)를 장치한 GC와 HayeSep DB 칼럼(0.320 mm × 30 m)과 thermal conductivity detector(TCD)를 장치한 GC로 동시에 주입하여 분석하였다. GC의 carrier gas로 초고순도(99.999%)의 He를 사용하였으며 분해반응에 사용되는 N<sub>2</sub>O는 초고순도(99.999%)를 사용하였다. 그 외에 질소, Air, O<sub>2</sub>, CO 등은 99.9%의 것을 사용하였고 GC 검량을 위한 표준 가스로는 N<sub>2</sub> 혹은 He를 balance gas로 하는 1,000 ppm N<sub>2</sub>O, 10,000 ppm CO, 10,000 ppm CO<sub>2</sub>를 사용하였다. HID-GC로는 CO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 분석하고 TCD-GC로는 O<sub>2</sub> 및 CO 등을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MMO 촉매 특성분석

여러 가지 조성을 갖는 성분들의 공중합에 의해 제조된 촉매 전구체를 소성하는 과정에서 발생하는 물리/화학적 변화를 알아보기 위해 TGA 분석을 행하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 소성온도에 따른 질량의 변화를 통하여 처음 단계에서 결정수가 먼저 빠져 나가는 것으로 판단된다. 곧 이어서 493~553 K 사이에 -OH 결합에서 -O- 결합을 남기고 H<sub>2</sub>O가 증발해 나가고 온도가 더욱 올라가면서 -CO<sub>3</sub>- 결합에서 CO<sub>2</sub>가 증발해 나가면서 미세한 세공들이 더 확장되는 것으로 판단되고, 더불어 산화물 형태의 MMO 촉매가 형성된다. 더 이상의

Table 1. BET surface area results of MMO catalysts with compositions in the solution

MMO catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
Co-Rh-Al(1/0.2/1)	136.0
Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1)	66.5
Co-Rh-Ce-Al(2/0.01/0.01/1)	107.3
Co-Al(2/1)	122.7
Co-Pd-Al(1/0.1/1)	100.0
Co-Pd-Al(2/0.01/1)	116.6
Co-Pd-Ce-Al(2/0.01/0.01/1)	50.4
Co-Pd-Ce-Al(2/0.01/0.05/1)	42.4
Co-Pd-Ce-Al(2/0.01/0.1/1)	38.6

온도 증가에 따른 무게 변화가 계속되면서 대개 30~35%의 질량 감소가 있는 후 773 K에서 4시간 머물면서 소성을 완료하여 MMO 촉매를 제조하였다.

일정 몰 비의 혼합 금속 용액으로부터 공침전 방법으로 얻어진 hydrotalcite 형 전구체는 소성과정 후 금속산화물의 MMO 촉매가 생성되며, 이 촉매들의 surface area를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 촉매의 surface area 및 pore size는 흡착용량과 반응속도에 미치는 영향이 크다. 촉매의 합성 과정에서 금속 용액의 조성에 따른 촉매의 표면적을 보면 대체로 40~150 m<sup>2</sup>/g 정도의 범위를 나타내었으나 Ce이 함량이 높아질수록 표면적이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이밖에 일련의 촉매 합성과 소성 등 실험을 통해서 관측된 MMO 촉매의 평균 pore size는 7~15 nm 범위에서 형성되고 있는 것을 확인하였으며, 이들을 중심으로 최대 40 nm 이내에서 분포되었다. 간혹 100 nm 이상의 pore가 분포에 나타나기도 했지만 입자 크기를 고려할 때 입자들의 응집으로 인해 생기는 것으로 추정된다. 소성 과정을 통하여 얻어진 MMO 촉매의 pore는 전구체의 pore size에 비해서 대개 2 배 정도로 증대되는 추세를 나타내었다.

본 실험에 사용된 촉매들의 전구체 화합물이 고온소성 과정에서 변화하는 양상을 파악하기 위한 FTIR 분석의 결과는 Figure 2에서 나타내었다. 보는 바와 같이Co-Rh-Al(1/0.2/1) MMO 촉매

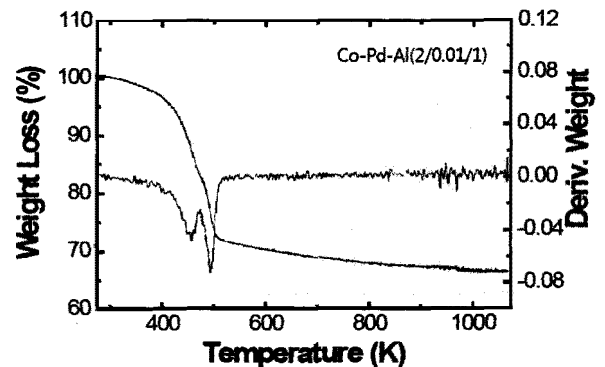


Figure 1. TGA results for the Co-Pd-Al(2/0.01/1) MMO precursor compound.

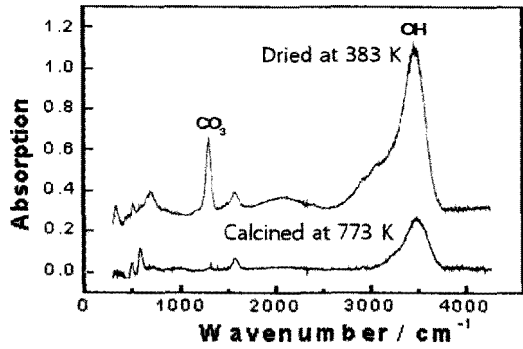


Figure 2. FT-IR spectrums of Co-Rh-Al(1/0.2/1) MMO catalyst and its precursor before calcination.

의 경우 hydrotalcite 형 전구체는 3,500  $\text{cm}^{-1}$  부근에 나타난 OH peak와 1,350  $\text{cm}^{-1}$  부근에 나타난  $\text{CO}_3^{2-}$  peak가 773 K 소성 후 spectrum에서는 많이 줄어들었거나 거의 나타나지 않아 소성과정에서  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CO}_2$ 가 빠져 나간 것을 알 수 있고 이것이 MMO 촉매의 pore 구조에 영향을 미치는 것을 알 수 있다[7,25,26].

Co-Rh-Al(1/0.2/1)과 Ce이 첨가된 MMO 촉매의 형상이 SEM 사진으로 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에 나타나 있는 Rh이 함유된 Co-Rh-Al(1/0.2/1) MMO 촉매의 SEM 사진은 입자가 수십에서 백여 nm 크기의 미립자인 것을 알 수 있는데 촉매 입자의 크기는 일정하지 않았으며 Ce이 첨가되면서 결정의 형상이 달라졌다. Figure 3(b)의 Ce이 첨가된 Co-Rh-Ce-Al

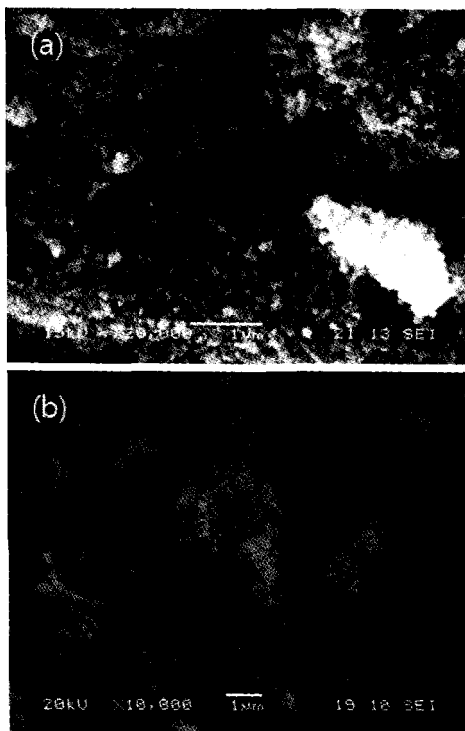


Figure 3. SEM pictures of MMO catalysts. (a) Co-Rh-Al(1/0.2/1) MMO of magnification x20,000, and (b) Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1) MMO of magnification x10,000.

(1/0.2/0.01/1) MMO 촉매의 경우 표면의 형상이 마치 비정질 성이 증가된 것 같은 모습을 보이고 있다.

실험에 사용된 MMO 촉매들의 결정구조는 XRD 분석을 통하여 확인하였는데 Co-Rh-Ce-Al와 Co-Pd-Ce-Al 촉매의 소성 후 XRD 그래프를 Figure 4에 나타내었다. 두 결과의 spectrum 형태가  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 와 유사한 모습을 보이고 있어 MMO 촉매의 주 결정 형태는 spinel 구조로 판단되며 미량으로 합성에 첨가된 Pd, Rh 및 Ce에 대한 peak들은 확인할 수 없었다.

### 3.2. CO 환원제를 이용한 $\text{N}_2\text{O}$ 분해성능

선행된 연구에서 MMO 촉매에 의한  $\text{N}_2\text{O}$  분해연구를 통하여 Rh이나 La 등 전이금속성분을 사용할 경우 623 K에서도 90% 이상의 고활성을 보이는 촉매 조성들을 구현한 바 있지만 이러한 고가의 촉매 성분들도  $\text{O}_2$ , NO 등의 성분에 의해 성능 저하가 뚜렷이 나타나는 양상을 보였다[10,28].  $\text{N}_2\text{O}$  분해온도가 높을수록 이들에 의한 분해성능 저하는 감소하지만 분해반응온도의 증가는 에너지 사용량의 증가로 직결되어 곧 경제성의 문제로 이어지게 된다. 이와 같은 문제에 대응하고자 탄화수소(hydrocarbon)나 알코올(alcohol) 및 CO 등의 환원제를 이용하는 선택적 촉매환원법 등이 연구되었으나 그다지 효과적인 결과를 얻지는 못하였다. 그러나 Al 및 Co를 바탕으로 다른 활성 금속을 첨가하여 제조한 MMO 촉매와 더불어 공급되는 CO 환원제는 473 K 근처의 온도에서  $\text{N}_2\text{O}$ 를 거의 100% 제거할 수 있는 활성을 나타내게 하였다[27,28].

MMO 촉매를 이용한  $\text{N}_2\text{O}$  단일 성분의 분해 반응의 경우, 귀금속의 Rh을 함유한 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매는 623 K 이상의 온도 조건에서  $\text{N}_2\text{O}$ 를 100% 분해할 수 있는 활성을 나타냈다. 이 촉매의 조성에 cerium을 추가한 Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1) 촉매의  $\text{N}_2\text{O}$  분해성능은 Figure 5에 나타낸 바와 같이

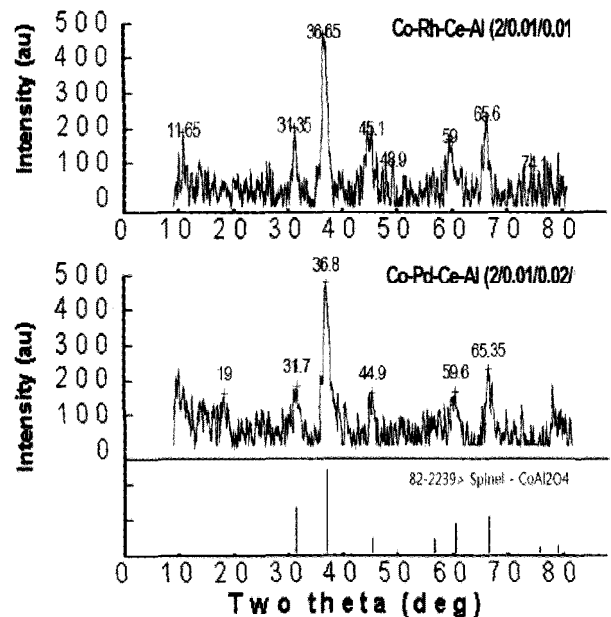


Figure 4. XRD results of Co-Rh-Ce-Al(2/0.01/0.01/1) and Co-Pd-Ce-Al(2/0.01/0.02/1) MMO catalysts.

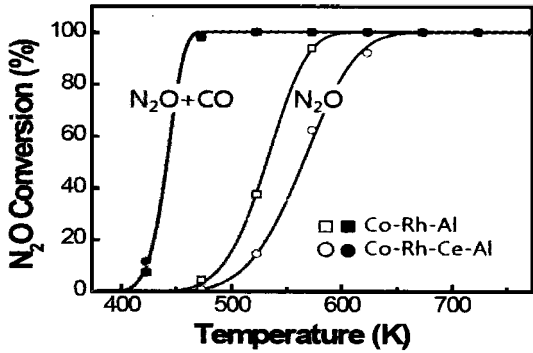


Figure 5. N<sub>2</sub>O removal efficiencies of Co-Rh-Al(1/0.2/1) MMO and Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1) MMO catalysts with inlet condition of [N<sub>2</sub>O] = 12,500 ppm, [CO] = 17,500 ppm and GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup>.

100% 분해되는 최저 온도가 Ce이 포함하지 않은 경우보다 50 K 정도 높아져서 Ce이 포함될 경우 활성이 저하되는 것을 알 수 있다. 이것은 Ce의 첨가가 촉매 표면적의 감소를 가져와 활성 저하로 이어질 수 있고 다른 한편으로는 ceria의 산소를 포집하는 능력이 뛰어나 활성점을 점유함으로써 N<sub>2</sub>O의 분해 활성을 저하시키기 때문일 수도 있다.

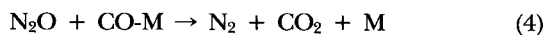
일반적으로 촉매에 의한 N<sub>2</sub>O의 직접분해 공정은 다음의 반응식으로 표시된다[29].



위 반응에서 첫 번째 반응은 온도 조건이 허락할 경우 매우 빠르게 일어나며 (2)번 반응이 속도 결정단계로 여겨지고 있는데 흡착된 산소를 얼마나 빨리 제거해줄 수 있는가에 따라 반응 속도가 좌우된다. Ceria의 경우 산소를 흡착하는 성능이 뛰어나 (2)번 반응의 진행을 더디게 하는 효과가 있는 것으로 판단된다.

그러나 CO 환원제가 공급될 경우 반응속도는 빠르게 증가하여 두 촉매는 모두 473 K 부근에서 N<sub>2</sub>O를 거의 완전히 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>로 전환시키는 활성을 나타냄으로서 CO가 N<sub>2</sub>O의 환원에 크게 기여하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 Ce의 첨가가 N<sub>2</sub>O 분해성능을 저하시키는 면이 있지만 CO 환원제의 사용은 Ce 첨가로 인한 활성의 저하를 상쇄시키고 반응 온도를 150~200 K 정도 낮아진 473 K의 저온에서도 N<sub>2</sub>O를 100% 제거시킬 수 있도록 빠른 반응 특성을 유지하게 하였다. 이때 주입되는 CO 환원제의 농도는 N<sub>2</sub>O를 충분히 환원시킬 수 있도록 N<sub>2</sub>O 농도의 1.3~1.5배를 유지하였다.

환원제로 CO가 들어가는 N<sub>2</sub>O 분해반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



위 식에서 보듯이 (1)번 반응식의 흡착 산소는 (3)번 반응식에 서처럼 CO에 의하여 제거되는 CO의 산소 scavenger effect로 반응속도가 빨라진다는 관측도 있지만 속도의 증가에 한계가 있다. 본 반응과 같이 매우 빠르게 진행되는 환원반응의 경우에는 (4)식과 같이 N<sub>2</sub>O가 흡착된 CO와의 표면반응을 통하여 환원이 되며 이 반응은 매우 빠르게 진행되어 CO에 의한 N<sub>2</sub>O 분해를 빠르게 하는 것으로 알려져 있다[30]. Ceria가 미량 첨가된 촉매의 경우에도 (3,4)식의 빠른 반응속도가 유지되면서 Ce 첨가로 인한 표면적 감소 등이 전반적인 반응속도에는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

Rh이 다량 포함된 촉매의 N<sub>2</sub>O 분해 및 환원 성능은 매우 뛰어나지만, 촉매의 실용화에는 고비용의 문제에 부딪치게 된다. Rh의 양을 Al 대비 100분의 1 수준인 0.01 비율까지 내려서 제조한 MMO 촉매도 CO 환원제에 의한 N<sub>2</sub>O 환원 반응의 활성이 특별히 떨어지지 않아 미량만 첨가해도 CO 존재 하에서는 높은 활성을 유지하는 것으로 확인되었다. Ce이 미량 첨가된 촉매의 경우에는 Figure 6에 도시한 바와 같이 CO 환원제가 있는 경우 Ce을 첨가하지 않은 경우와 비교하여 활성이 별로 달라지지 않았고 473 K에서 N<sub>2</sub>O가 거의 전량 환원되었다. 그러나 직접분해에서는 여전히 활성이 감소하는 것으로 나타나 NO 및 O<sub>2</sub> 등 CO를 소모시키는 성분들이 존재할 경우 활성이 많이 저하될 것으로 예상되었다. 촉매활성이 매우 높지만 매우 고가인 귀금속인 Rh 성분을 대체하여 Pd을 첨가한 Co-Pd-Al(1/0.1/1) 촉매의 N<sub>2</sub>O 분해 및 환원 성능에 대해서도 Figure 6에 비교 도시하였다. 보이는 바와 같이 N<sub>2</sub>O 단일성분의 분해 성능은 Rh을 첨가한 촉매보다 낮지만 CO 환원제를 이용한 경우 거의 동등한 활성을 나타내고 있다.

동일한 성분으로 Co와 Pd의 조성비를 변화시킨 Co-Pd-Al(2/0.01/1) 촉매는 Figure 7에 나타난 바와 같이 Co-Pd-Al(1/0.1/1) 촉매에 비해 CO 환원제를 이용한 N<sub>2</sub>O 환원성능이 473 K에서 미미하게 떨어진 결과를 나타냈지만 미량의 Ce을 첨가한 촉매의 경우에는 활성이 오히려 증가한 것으로 나타났다. 그러나 이는 앞에서의 예를 보더라도 Ce 첨가의 일반적인 경향으로 보기에 무리가 있어 보인다. Figure 8에는 Co-Pd-

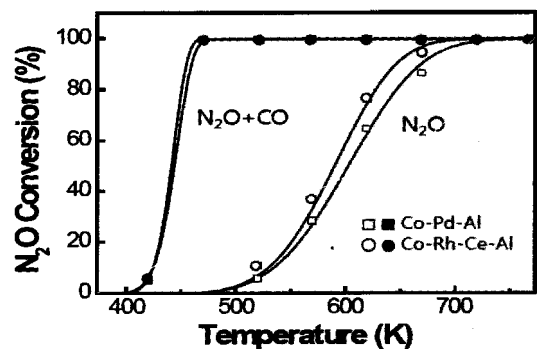


Figure 6. N<sub>2</sub>O removal efficiencies of Co-Rh-Ce-Al(2/0.01/0.01/1) and Co-Pd-Al(1/0.1/1) MMO catalysts with inlet condition of [N<sub>2</sub>O] = 12,500 ppm, [CO] = 17,500 ppm and GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup>.

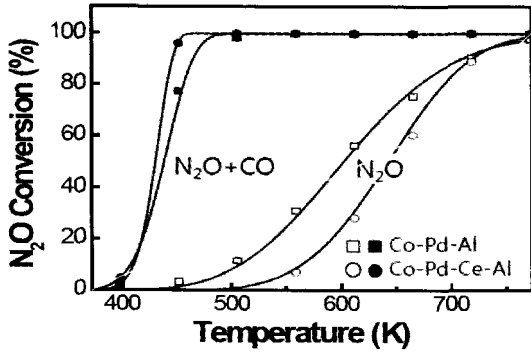


Figure 7. N<sub>2</sub>O removal efficiencies of Co-Pd-Al(2/0.01/1) MMO and Co-Pd-Ce-Al(2/0.01/0.01/1) MMO catalysts with inlet condition of [N<sub>2</sub>O] = 12,500 ppm, [CO] = 17,500 ppm and GHSV = 60,000 h<sup>-1</sup>.

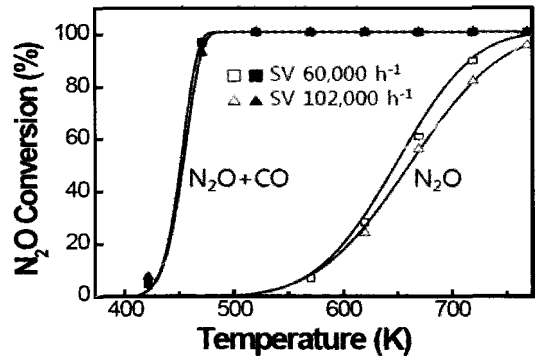


Figure 9. N<sub>2</sub>O removal efficiencies of Co-Pd-Ce-Al(2/0.01/0.01/1) MMO catalyst depending on GHSV change with inlet condition of [N<sub>2</sub>O] = 12,500 ppm, [CO] = 17,500 ppm and GHSV = 60,000 and 102,000 h<sup>-1</sup>.

Al(2/0.01/1) MMO 촉매에서 Ce의 함량을 증가시키면서 N<sub>2</sub>O 환원반응의 활성을 나타내고 있는데 미미하게나마 Ce의 함량이 증가할수록 활성이 떨어지는 것을 볼 수 있다.

Table 1에 나타나 있는 촉매의 표면적 값들은 Ce의 함량이 증가할수록 떨어지고 있어서 촉매활성의 감소를 예측할 수 있게 해주지만 촉매활성이 반드시 표면적의 크기에 의해 좌우되는 것은 아니다. 전반적인 반응속도는 흡착속도와 반응속도 및 탈착속도가 복합적으로 작용하여 나타나는 것이며 표면적의 감소는 흡착속도나 반응속도로 상쇄될 수 있는 부분이다. Figure 9에는 반응시간에 직접 영향을 미치는 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)에 따른 환원 반응의 성능 변화의 정도를 보여 주고 있는데, GHSV가 2배로 증가하여도 전환율의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 반응시간이 절반으로 줄어들었음에도 불구하고 473 K 이상의 활성온도 영역에서는 완벽한 반응이 이루어질 정도로 충분한 반응시간이 주어지고 있음을 뜻하고 있다.

Ceria는 산소저장능력(Oxygen Storage Capacity)이 높을 뿐 아니라 촉매 중에서 귀금속의 분산을 도우며 alumina 지지체의 열적 안정성을 증가시킨다. 또한 표면의 금속 지지체 등에서 촉

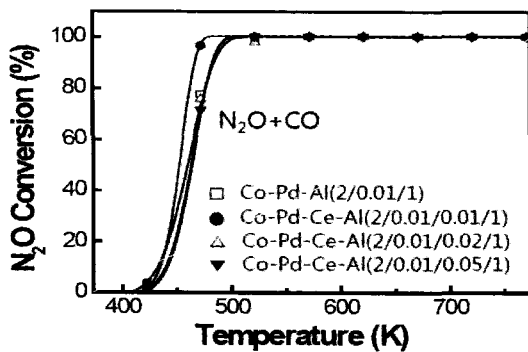


Figure 8. N<sub>2</sub>O removal efficiencies of Co-Pd-Ce-Al MMO catalysts depending on Ce content with inlet condition of [N<sub>2</sub>O] = 12,500 ppm, [CO] = 17,500 ppm and GHSV = 60,000 h<sup>-1</sup>.

매활성을 향상시키며, 흡착 산소에 의한 산화성능의 향상을 통해 CO 제거에 도움을 주는 등 복합적인 효과를 가지는 것으로 알려져 있다[23]. Ceria의 뛰어난 산소저장 특성은 CO에 의한 N<sub>2</sub>O 환원을 어렵게 할 수 있어서 다량 사용을 배제한 소량 첨가하는 방식은 촉매의 열적 안정성을 증가시키고 반응에도 긍정적인 효과를 가져 올 수 있다. 앞의 실험 결과들을 볼 때 미량 첨가한 Ce의 효과는 CO 환원제 분위기 속에서 N<sub>2</sub>O 분해활성의 저하를 가져오지 않는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

Cerium을 포함하는 혼합된 금속 성분들로부터 공침전법에 의하여 hydrotalcite 형 촉매 전구체를 합성하고 다시 소성하여 만든 MMO 촉매를 사용하여 N<sub>2</sub>O의 직접 분해 및 CO 환원제에 의한 N<sub>2</sub>O 환원반응을 통하여 촉매 성분에 첨가된 ceria의 영향을 검토하였다.

금속성분과 조성 비율에 따라서 MMO 촉매를 제조하고 N<sub>2</sub>O 분해성능을 시험했을 때 N<sub>2</sub>O의 직접촉매분해의 활성은 촉매의 성분 조성에 따라 다른 성능을 나타냈으나, CO 환원제의 개입은 현격한 촉매활성의 증가를 가져와 최소한 150 K 이상의 반응온도 저하를 가져오게 하였으며 현격히 빨라진 반응속도로 인해 N<sub>2</sub>O의 직접촉매분해 과정에서 나타났던 분해활성의 차이를 감쇄시키고 최고의 활성을 나타내었다.

Rh과 Pd 등이 포함된 MMO 촉매의 제조 시 미량의 Ce를 첨가해서 얻어진 촉매의 결과는 먼저 촉매 표면적의 감소로 나타났으며 또한 산소 흡착 성능의 증가로 N<sub>2</sub>O 분해를 방해하여 활성의 저하로 이어졌다. 그러나 Ce의 첨가로 인한 활성 저하는 CO 환원제가 존재하는 경우의 빠른 N<sub>2</sub>O 환원반응으로 인해 상쇄될 수 있었으며 촉매의 열적 안정성 증대를 기하는 목적 외에도 삼원촉매 등과 같이 산화 성능을 향상시키기 위해 산소 저장 특성을 필요로 하는 경우 Ce 첨가에 대한 안정적이고 높은 촉매활성을 유지할 수 있을 것으로 판단되었다.

## 감 사

본 연구는 상명대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Nevison, C., "Review of the IPCC Methodology for Estimating Nitrous Oxide Emissions Associated with Agricultural Leaching and Runoff," *Chemosphere-Global Change Sci.*, **2**, 493-500 (2000).
- Scott, M. J., Sands, R. D., Rosenberg, N. J., and Izaurrealde, R. C., "Future N<sub>2</sub>O from US Agriculture: Projecting Effects of Changing Land Use, Agricultural Technology, and Climate on N<sub>2</sub>O Emissions," *Global Environ. Change*, **12**, 105-115 (2002).
- Yates, M., Martin, J. A., Martin-Luengo, A., Suarez, S., and Blanco, J., "N<sub>2</sub>O Formation in The Ammonia Oxidation and in the SCR Process with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> Catalysts," *Catal. Today*, **107-108**, 120-125 (2005).
- Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J., and Moulijn, A., "Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **9**, 25-64 (1996).
- Drago, R., Jurczyk, K., and Kob, N., "Catalyzed Decomposition of N<sub>2</sub>O on Metal Oxide Supports," *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 69-79 (1997).
- Kannan, S., "Decomposition of Nitrous Oxide over the Catalysts Derived from Hydrotalcite-like Compounds," *Appl. Clay Sci.*, **13**, 347-362 (1998).
- Dann, T. W., Schulz, K. H., Mann, M., and Collings, M., "Supported Rhodium Catalysts for Nitrous Oxide Decomposition in the Presence of NO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and CO," *Appl. Catal. B: Environ.*, **6**, 1-10 (1995).
- Tichit, D., Medina, F., Coq, B., and Dutartre, R., "Activation under Oxidizing and Reducing Atmospheres of Ni-containing Layered Double Hydroxides," *Appl. Catal. A: Gen.*, **159**, 241-258 (1997).
- Armor, J. N., Braymer, T. A., Farris, T. S., Li, Y., Petrocelli, F. P., Weist, E. L., Kannan, S., and Swamy, C. S., "Calcined Hydrotalcites for the Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O in Simulated Process Streams," *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 397-406 (1996).
- Chang, K. S., Song, H., Park, Y.-S., and Woo, J.-W., "Analysis of N<sub>2</sub>O Decomposition over Fixed Bed Mixed Metal Oxide Catalysts Made from Hydrotalcite-type Precursors," *Appl. Catal. A: Gen.*, **273**, 223-231 (2004).
- Kannan, S., and Swamy, C., "Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide on in situ Generated Thermally Calcined Hydrotalcites," *Appl. Catal. B: Environ.*, **3**, 109-116 (1994).
- Yoshida, M., Nobukawa, T., Ito, S., Tomishige, K., and Kunimori, K., "Structure Sensitivity of Ion-exchanged Fe-MFI in the Catalytic Reduction of Nitrous Oxide by Methane under an Excess Oxygen Atmosphere," *J. Catal.*, **223**, 454-464 (2004).
- Van den Brink, R. W., Booneveld, S., Pels, J. R., Bakker, D. F., and Verhaak, M.J.F.M., "Catalytic Removal of N<sub>2</sub>O in Model Flue Gases of a Nitric Acid Plant Using a Promoted Fe Zeolite," *Appl. Catal. B: Environ.*, **32**, 73-81 (2001).
- Nobukawa, T., Yoshida, M., Okumura, K., Tomishige, K., and Kunimori, K., "Effect of Reductions in N<sub>2</sub>O Reduction over Fe-MFI Catalysts," *J. Catal.*, **229**(2), 374-388 (2005).
- Yamada, K., Kondo, S., and Segawa, K., "Selective Catalytic Reduction of Nitrous Oxide Over Fe-ZSM-5: the Effect of Ion-Exchange Level," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 227-234 (2000).
- Satsuma, A., Maeshima, H., Watanabe, K., Suzuki, K., and Hattori, T., "Effects of Methane and Oxygen on Decomposition of Nitrous Oxide over Metal Oxide Catalysts," *Catal. Today*, **63**, 347-353 (2000).
- Nobukawa, T., Yoshida, M., Kameoka, S., Ito, S., Tomishige, K., and Kunimori, K., "Selective Catalytic Reduction of N<sub>2</sub>O with CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O Decomposition over Fe-zeolite Catalysts," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **154**(3), 2514-2521 (2004).
- Delahay, G., Mauvezin, M., Guzman-Vargas, A., and Coq, B., "Effect of the Reductant Nature on the Catalytic Removal of N<sub>2</sub>O on Fe-zeolite-b Catalysts," *Catal. Commun.*, **3**, 385-389 (2002).
- Debbagh Bouttarbouch, M. N., Garcia Cortes, J. M., Soussi El Begrani, M., Salinas Martinez de Lecea, C., and Perez-Ramirez, J., "Catalytic Conversion of N<sub>2</sub>O over FeZSM-5 Zeolite in the Presence of CO and NO," *Appl. Catal. B: Environ.*, **54**, 115-123 (2004).
- Perez-Ramirez, J., Santhosh Kumar, M., and Bruckner, A., "Reduction of N<sub>2</sub>O with CO over FeMFI Zeolites: Influence of the Preparation Method on the Iron Species and Catalytic Behavior," *J. Catal.*, **223**, 13-27 (2004).
- Yu, Q., Liu, L., Dong, L., Li, D., Liu, B., Gao, F., Sun, K., Dong, L., and Chen, Y., "Effects of Ce/Zr Ratio on the Reducibility, Adsorption and Catalytic Activity of CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for NO Reduction by CO," *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**, 350-360 (2010).
- Granger, P., Dujardin, C., Paul, J.-F., and Leclercq, G., "An Overview of Kinetic and Spectroscopic Investigations on Three-Way Catalysts: Mechanistic Aspects of the CO+NO and CO+N<sub>2</sub>O Reactions," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **228**, 241-253 (2005).
- Kaspar, J., Fornasiero, P., and Graziani, M., "Use of CeO<sub>2</sub>-based Oxides in the Three-way Catalysis," *Catal. Today*, **50**, 285-298 (1999).

24. Imamura, S., Shono, M., Okamoto, N., Hamada, A. and Ishida, S., "Effect of Cerium on the Mobility of Oxygen on Manganese Oxides," *Appl. Catal. A: Gen.*, **142**, 279 (1996).
25. Moroz, T., Razvorotneva, L., Grigorieva, T., and Mazurov, M., "Formation of Spinel from Hydrotalcite-like Minerals and Destruction of Chromite Implanted by Inorganic Salts," *Appl. Clay Sci.*, **18**, 29-36 (2001).
26. Prevot, V., Forano, C., and Besse, J. P., "Hybrid Derivatives of Layered Double Hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, **18**, 3-15 (2001).
27. Chang, K. S., and You, K.-C., "The Effects of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the N<sub>2</sub>O Reduction with CO over MMO Catalyst," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 653-657 (2009).
28. Chang, K. S., and Peng, X., "NO Presence Effects on the Reduction of N<sub>2</sub>O by CO over Al-Pd-Co oxide catalyst", *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**(3), 455-460 (2010).
29. Dandl, H. and Emig, G., "Mechanistic Approach for the Kinetics of the Decomposition of Nitrous Oxide over Calcined Hydrotalcites," *Appl. Catal. A: Gen.*, **168**, 261-268 (1998).
30. Chang, K. S., Lee, H.-J., Park, Y.-S., and Woo, J.-W., "Enhanced Performances of N<sub>2</sub>O Destruction in the Presence of CO over the Mixed Metal Oxide Catalysts Derived from Hydrotalcite-type Precursors," *Appl. Catal. A: Gen.*, **309**, 129-138 (2006).