

# 수소 풍부 환원제 변화가 Co-Pt/ZSM5 촉매를 사용하는 탈질 HC-SCR 반응에 미치는 영향

김성수<sup>1</sup> · 김대영<sup>2</sup> · 오세용<sup>2</sup> · 유승준<sup>3</sup> · 서영석<sup>4</sup> · 김진걸<sup>4†</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구소 폐기물 에너지 연구센터, <sup>2</sup>서강대학교 화공과, <sup>3</sup>서남대학교 환경·화학부, <sup>4</sup>순천향대학교 나노화공과

## Effect of Change of Hydrogen Rich Reductant on HC-SCR over Co-Pt/ZSM5 Catalyst

SEONGSOO KIM<sup>1</sup>, DAEYOUNG KIM<sup>2</sup>, SEYONG OH<sup>2</sup>, SEONGJEON YOO<sup>3</sup>,  
YOUNGSEK SUR<sup>4</sup>, JINGUL KIM<sup>4†</sup>

<sup>1</sup>Waste Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research

<sup>2</sup>Dept. of Chemical Eng., Sogang University

<sup>3</sup>Dept. of Environmental and Chemical Eng., Seonam University

<sup>4</sup>Dept. of Chemical Eng., Soonchunhyang University

**Abstract** >> HC-SCR was conducted over Co-Pt/ZSM5 catalyst coated over 200 cpsi cordierite in the condition of atmospheric pressure and 200°C-500°C. Weight ratio of Co/Pt determined from EDX analysis was 8/2, which was almost equal to the weight ratio at preparation step. XPS showed that nitrates within cobalt precursor and chlorine within Pt precursor were removed. TEM result demonstrated that crystallite size of cobalt and Pt was under 5nm. Among these tested hydrocarbon reductants, isobutane (i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) showed the highest de-NO<sub>x</sub> yield of 80% under the condition of the mole ratio of reductant/NO<sub>x</sub> =1.0 at 180°C. De-NO<sub>x</sub> yield from HC-SCR was increased as the carbon number of hydrocarbon reductant was increased. The decrease of bonding energy between C and H of HC reductant played a role to increase of de-NO<sub>x</sub> yield, which indicated that the dissociation step of C-H bond of hydrocarbon molecule might be the rate determining step of HC-SCR. The increase of oxygen concentration in the feed resulted in the decrease of de-NO<sub>x</sub> yield but the increase of CO and N<sub>2</sub>O yield.

**Key words** : HC-SCR(탄화수소-선택적 촉매반응), de-NO<sub>x</sub>(탈질), Isobutane(이소부탄), Co-Pt/ZSM5(코발트-백금/제올라이트5)

## 1. 서 론

1986년 Iwamoto 등에 의하여 Cu/ZSM-5가 탄화수소 환원제를 사용하여 NO를 분해시킨다는 것이 처음 알려진 이후, 산소가 과잉으로 존재하는 희박조건

에서 탄화수소 환원제가 Cu/ZSM-5 촉매 상에서 NO를 환원시키는 탄화수소-선택적 촉매환원반응(HC-SCR) 반응이 1990년에 보고되었다<sup>1)</sup>. 그후, HC-SCR 반응에서 환원제로 사용되는 탄화수소로 메탄(methane), 프로펜(propene), 프로판(propane), 부탄(n-butane), 이소부탄(i-butane) 등을 사용하는 연구가 진행되었다. 그중 methane을 환원제로 사용하는 연구가 많이 수행되었는데, 그 이유는 methane은 활성화가 어려운

<sup>†</sup>Corresponding author : jgksch@sch.ac.kr

[ 접수일 : 2012.4.21 수정일 : 2012.6.11 게재확정일 : 2012.6.22 ]

단점에도 불구하고 상대적으로 안전하고 저렴하여 편리하게 사용할 수 있는 장점이 있기 때문이다.

메탄을 환원제로 사용하는 SCR 반응은 주로 제올라이트 계열 촉매를 사용하여 많이 연구되었는데, methane을 환원제로 사용한 경우 Cu/ZSM-5 촉매와 Pt/ZSM-5 촉매는 일반적으로 반응성이 매우 낮은 것으로 보고되었다<sup>2)</sup>.

Praserthdam 등은 propene을 환원제로 사용하고 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co/ZSM-5를 촉매로 사용하여 흡착, 일련의 승온탈착(temperature programmed desorption, TPD), 승온환원(temperature programmed reduction, TPR) 실험을 연속적으로 수행하여 두 촉매의 표면에 존재하는 화학종의 특성이 HC-SCR 반응경로에 미치는 영향을 조사하였다<sup>3)</sup>. 그 결과 Co/ZSM-5 촉매 표면의 화학종이 더 강하게 흡착되어 있으며 이 화학종의 생성과 제거가 반응속도를 결정하는 것으로 추정하였고, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 표면의 화학종은 다소 약하게 흡착되어 있어 반응이 여러 경로로 진행될 수 있음을 추정하였다. 일반적으로 Co/ZSM-5 촉매는 NO의 선택적 환원반응시 탈질 전환율이 낮지만 매우 선택도가 높은 장점이 있으며, 또한 다량으로 발생하는 N<sub>2</sub>O의 환원에도 활성도가 높다. 이와는 반면, 백금계 촉매는 SCR 반응에서 활성도가 매우 높으며 내구성도 좋으나 NO 환원 시 많은 양의 N<sub>2</sub>O가 발생하는 단점이 있다.

Bruch 등은 alumina가 담체인 Pt 촉매와 propane을 환원제로 사용하여 HC-SCR 반응을 연구하였다. 그들은 이 촉매가 200°C 정도의 낮은 온도에서도 NO를 N<sub>2</sub>로 환원시키는데 효과적임을 보고하였다<sup>4)</sup>. Burch 등은 Pt/ZSM-5 촉매의 낮은 선택도로 인하여 촉매 표면의 흡착된 N 분자와 NO 분자가 다시 결합하여 N<sub>2</sub>O가 생성된다고 보고하였다<sup>4)</sup>.

반응성을 향상시키기 위하여 여러 연구팀에서 Co/ZSM-5를 HC-SCR 촉매로 사용하였으며, 특히 Li와 Armor는 NO 전환율이 치환된 Co<sup>+2</sup> 이온의 양에 비례하나 치환된 양 이외의 과잉되는 것은 영향이 없음을 보고하였다<sup>6)</sup>. Cant와 Liu는 Co/MFI 촉매를 사용하여 반응실험을 하였으며, 그 결과 촉매상에서 NO<sub>2</sub>에 의

한 methane C-H 해리과정이 반응속도를 결정한다고 발표하였다<sup>5)</sup>. Cant와 Liu는 Co/MFI 촉매를 사용하여 환원제로서의 methane과 i-butane의 반응경로를 비교하였는데 methane의 경우 촉매표면에 흡착되어 있는 NO<sub>2</sub>에 의한 H 제거가 반응속도 결정단계인 반면에 i-butane의 경우 NO의 산화가 반응속도 결정단계인 것으로 추정하였다<sup>5)</sup>.

서술한 바와 같이, 아직까지 대부분의 연구논문은 반응기구 및 반응 중간체의 규명을 위하여 1-2개의 경질 탄화수소만을 환원제로 사용하여 수행된 연구결과만을 다루고 있으므로, 환원제의 종류가 촉매의 반응성에 미치는 영향을 포괄적으로 조사하는 연구가 필요한 실정이다. 발표된 논문을 검토할 시, 코발트와 백금의 특성을 함유한 Co-Pt/ZSM-5 촉매가 HC-SCR 반응에서 높은 활성을 나타낼 것으로 기대됨에 따라, 금번 연구에서는 기존의 연구가 심도있게 이루어지지 않은 Co-Pt/ZSM-5 촉매를 이용하여 탄화수소 환원제 변화에 따른 HC-SCR 반응을 연구하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매 합성방법

Co-Pt/ZSM5 촉매의 경우 Aldrich사의 Pt 전구체 [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O], Cobalt(II) Nitrate [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]를 사용하여 무게비 Co : Pt = 8 : 2 용액을 만들고 Zeolyst사의 ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비=23)촉매에 전구체 함량이 3.0 무게%가 되도록 함침한 후 110°C로 2시간 동안 승온 하여 12시간 유지하고, 400°C로 2시간 동안 승온 후 400°C로 3시간 유지시켜 소성하여 촉매를 제조하였다.

### 2.2 HC-SCR 실험 방법

본 연구에서는 반응 원료로서 경질탄화수소로 구성된 혼합가스를 사용하였으며, GHSV 30000, He balance로 농도는 1000-2000ppm 탄화수소(환원제), 1000ppm NO,

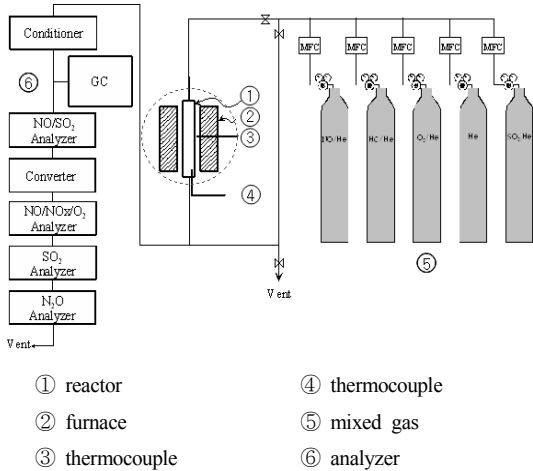


Fig. 1 Experimental Apparatus of HC-SCR

1.5-8% O<sub>2</sub> 였다. 반응기 출구에서의 배출 가스의 성분은 NDIR 방식의 분석기(Siemens)를 사용하여 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub> 농도를 분석하였으며 HP 6890 GC를 사용하여 HC, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 농도를 측정하였다. Fig. 1에 실험장치를 나타내었다.

### 2.3 촉매 특성 분석 방법

시료 보정을 위하여 제조된 촉매를 함유한 cordierite 외벽에 존재하는 시편을 채취하였다. 따라서 EDX (Oxford ISIS 300)을 사용하여 촉매 내층에 존재하는 코발트와 백금의 원소비를 분석하였다. TEM(Jeol100)을 사용하여 촉매에 분산된 코발트, 백금의 결정 크기를 관찰하였다. XPS(ESCALAB 210)을 사용하여 촉매 표면에 존재하는 코발트, 백금의 산화상태를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 촉매 특성 분석

EDX 분석을 통하여 촉매 표면에 존재하는 전이금속 함침 양을 알 수 있었다. 함침 방법으로 합성된 Co-Pt/ZSM-5 표면에서의 Al, Co, Pt의 조성은 각각 3.11wt.%,

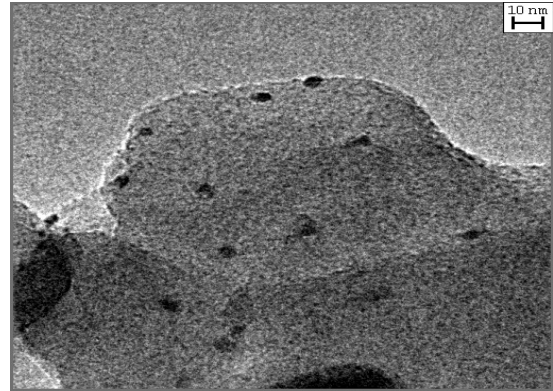


Fig. 2 TEM result of: Co-Pt/ZSM-5

1.99wt.%, 0.5wt.%으로 분석되므로, 담지된 Co와 Pt 상대비는 8:2로 나타났다. 따라서 전구체에 존재하는 Co와 Pt 상대비인 8:2와 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 합성된 촉매의 TEM 사진을 보여준다. Co, Pt 분말이 ZSM-5 표면에 5nm 이하의 크기로 비교적 균일하게 분포하고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Co-Pt/ZSM-5의 XPS 분석 결과이다. 산화되지 않은 원소상태 Co<sub>2p</sub>의 binding energy는 780.2eV에서 나타나는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서는 787eV에서 최대 검출선이 확인된다. Co는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>형태로 ZSM-5의 표면에 담지된 것으로 분석되며 CoNO<sub>x</sub> 전구체에 존재하는 NO<sub>x</sub>는 모두 제거된 것으로 판단된다. Pt<sub>4f</sub>의 경우는 binding energy가 74~75eV로서 분석 결과 PtO<sub>4</sub> 구조로 판명되므로 PtCl<sub>6</sub> 전구체에 존재하는 chlorine은 모두 제거된 것으로 판단된다.

### 3.2 반응 결과

#### 3.2.1 환원제 종류의 영향

Fig. 4에서 Fig. 6까지는 Co-Pt/ZSM-5을 촉매로 사용하고 환원제로서 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 등의 alkane과 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 등의 alkene을 환원제로 사용한 HC-SCR 반응실험 결과를 보여주고 있다. 공급 원료의 조성은 NO 농도 약 1000ppm, NO<sub>2</sub> 농도 약 50ppm, 환원제인 탄화수소 농도 약 1000ppm, O<sub>2</sub> 농도는 약 1.5%였다.

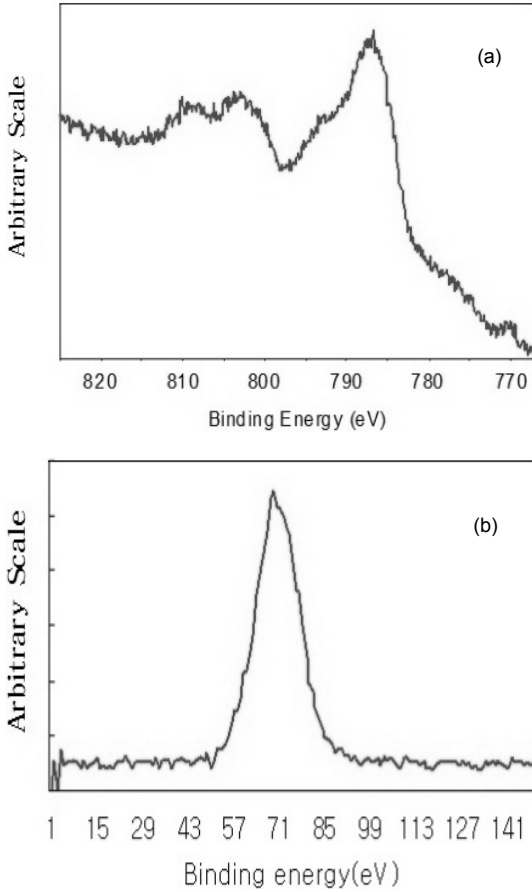


Fig. 3 XPS result of (a) 2p of Co and (b) 4f of Pt

Fig. 4의 (a)는 탄화수소의 종류가  $\text{NO}_x$  전환율에 미치는 영향을 보여주며, Fig. 4의 (b)는 탄화수소의 전환율을 보여주고 있다. Fig. 4 (a)의 결과에서 볼 수 있듯이  $\text{NO}_x$  전환율은 환원제의 종류와 관계없이 반응온도가 증가함에 따라 증가하여 최고값을 통과한 후 다시 감소하였다. 환원제인 alkane의 반응성 크기의 순서는 탄소수가 증가할수록  $\text{NO}_x$  탈질 전환율 및 탄화수소 전환율이 증가하며, 이러한 결과는 alkane 화합물에서 탄소수 증가에 따른 C-H 결합 에너지가 감소하는 순서와 비례하므로, C-H 해리 단계가 반응 속도 단계인 것을 나타내는 것으로 판단된다.

$\text{CH}_4$ 가 환원제 일 때 Fe/ZSM-5 촉매의 경우  $\text{NO}_x$  전환율이 0에 가깝고 Co/ZSM-5 촉매의 경우  $\text{NO}_x$  전환율이 비교적 높은 사실은 다른 연구팀에 의해서

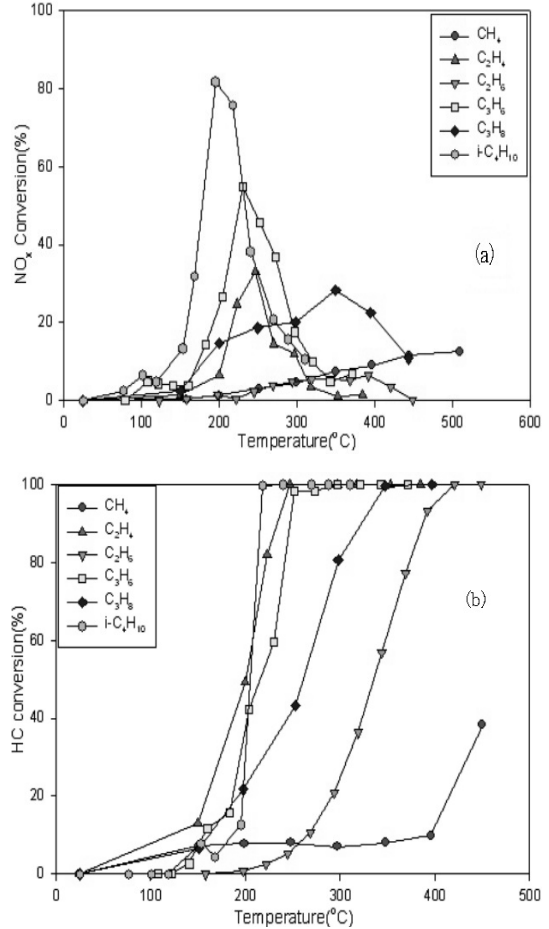
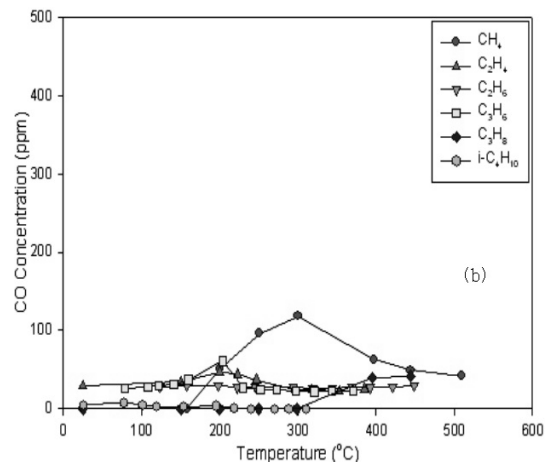
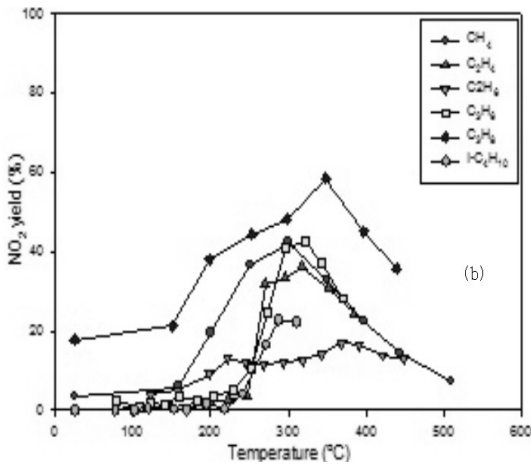
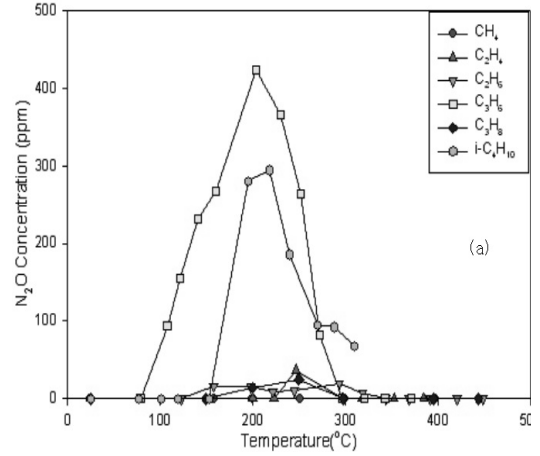
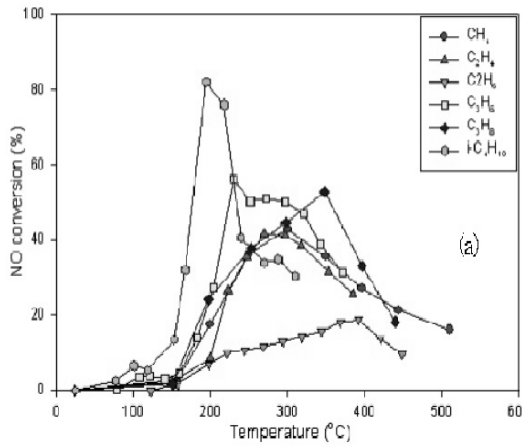


Fig. 4  $\text{NO}_x$  and HC Conversion from HC-SCR using Co-Pt/ZSM-5. ( $\text{NO}$  1000,  $\text{NO}_2$  50 ppm, HC 1000,  $\text{O}_2$  1.5%, He balance)

여러 번 보고되었다. 그 이유는 Fe 이온에 붙어있는  $\text{NO}_y$ (nitrate, nitro)는  $\text{CH}_4$ 와 반응을 하지 않지만, Co 이온에 붙어 있는  $\text{NO}_y$ 기는  $\text{CH}_4$ 와 쉽게 반응하기 때문인 것으로 보고되었다<sup>7)</sup>.

Alkene이 환원제로 사용된 Fig. 4에서 Fig. 6까지에 나타난 바와 같이,  $\text{NO}_x$  제거 수율은 전반적으로 C-H 결합에너지가 작은  $\text{C}_3\text{H}_6$ 가  $\text{C}_2\text{H}_4$ 보다 반응성이 우수한 것으로 나타난다. 그러나 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 탄화수소 전환율은  $\text{C}_2\text{H}_4$ 가  $\text{C}_3\text{H}_6$ 보다 높은 것으로 나타난다. 이러한 현상은 Pt 표면에서 탄화수소와  $\text{O}_2$ 간의 산화반응이  $\text{C}_3\text{H}_6$ 보다  $\text{C}_2\text{H}_4$ 에서 잘 일어나기 때문인 것으로 판단된다. Chen 등도 Fe/ZSM-5



**Fig. 5** (a) NO conversion and (b) NO<sub>2</sub> yield from HC-SCR using Co-Pt/ZSM-5 (NO 1000, NO<sub>2</sub> 50 ppm, HC 1000, O<sub>2</sub> 1.5%, He balance)

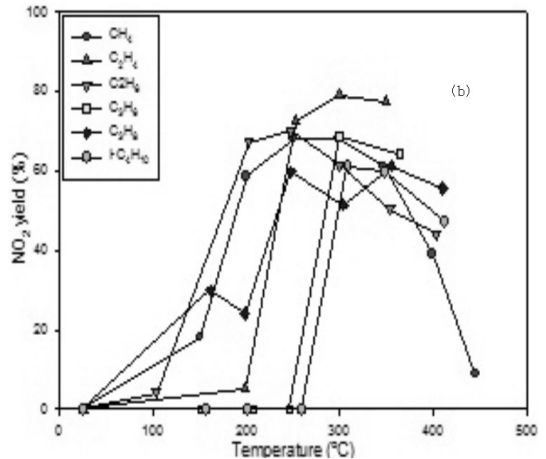
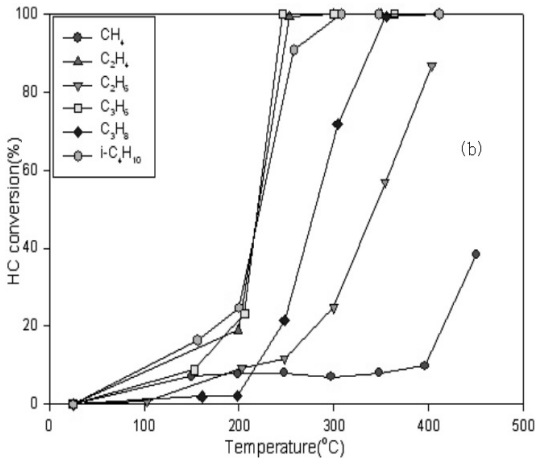
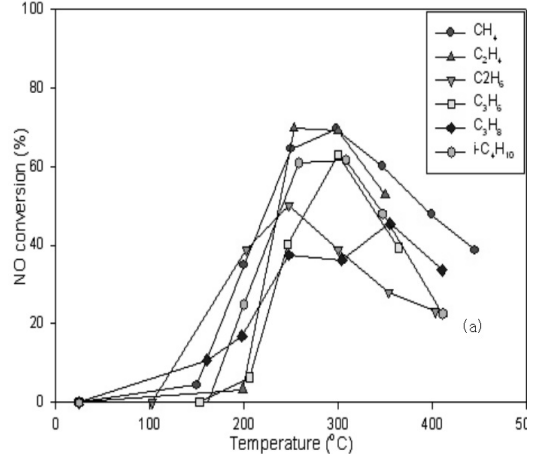
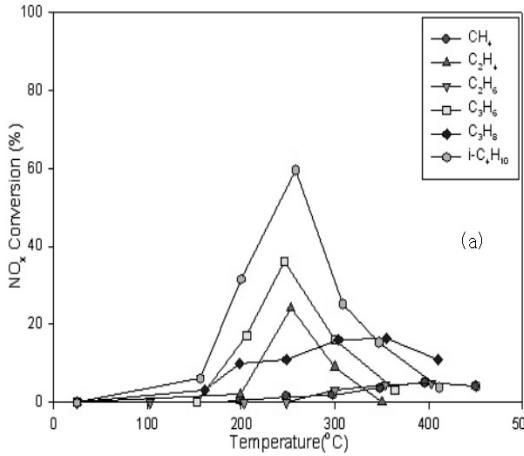
**Fig. 6** (a) N<sub>2</sub>O and (b) CO concentration from HC-SCR using Co-Pt/ZSM-5. (NO 1000, NO<sub>2</sub> 50 ppm, HC 1000, O<sub>2</sub> 1.5%, He balance)

를 촉매를 사용하여 탄화수소 종류 변화에 따른 탈질 반응을 보고하였으며, alkane의 반응성이 탄소수가 작을수록 높은 이유는 촉매 표면에 축적된 탄소류 침전물이 촉매 반응점과 환원제의 접촉을 방해하기 때문인 것으로 발표하였다. 이와 같은 Chen의 보고 내용을 고려하면, Fig. 4(b)에서 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>보다 탄화수소 전환율이 높은 이유는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 분자크기가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>보다 더 커서 탄소류 침전물 층을 지나 촉매 반응점과 접촉하기가 더 어렵기 때문인 것에 기인하는 것으로 판단된다<sup>8)</sup>.

Fig. 5는 동일한 실험에서의 NO 전환율과 NO<sub>2</sub> 수

율을 보여주며, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 환원제로 사용한 경우에도 NO 전환율이 최고 19%나 되었다. 특이한 사항은 CH<sub>4</sub>를 환원제로 사용한 경우, Co-Pt/ZSM-5촉매는, 보고된 Fe/ZSM-5 촉매보다 NO 전환율은 최고값이 8% 정도 감소하였고 NO<sub>2</sub> 수율의 최고값이 19%나 감소하여, 차이에 해당하는 11%가 NO<sub>x</sub> 전환율 증가로 나타남을 알 수 있다<sup>9)</sup>.

Fig. 6는 동일조건에서 Co-Pt/ZSM-5 촉매를 사용하였을 때 N<sub>2</sub>O 농도와 CO 농도 변화를 보여준다. Co-Pt/ZSM-5를 촉매로 사용한 경우에는 촉매중의 Pt에 의하여 상당량의 N<sub>2</sub>O가 발생하였다<sup>10)</sup>. Fig. 6의



**Fig. 7** (a) NO<sub>x</sub> and (b) HC Conversion from HC-SCR using Co-Pt/ZSM-5. (NO 1000, NO<sub>2</sub> 50 ppm, HC 2000, O<sub>2</sub> 8%, He balance)

**Fig. 8** (a) NO conversion and (b) NO<sub>2</sub> yield from HC-SCR using Co-Pt/ZSM-5 (NO 1000, NO<sub>2</sub> 50 ppm, HC 2000, O<sub>2</sub> 8%, He balance)

(a)에서 볼 수 있듯이 CH<sub>4</sub>를 환원제로 사용할 때는 N<sub>2</sub>O가 생성되지 않았으나 다른 탄화수소를 환원제로 사용하는 경우 N<sub>2</sub>O가 발생하였다. 특히 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>를 사용한 경우 최고 425ppm, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>를 사용한 경우 최고 290ppm의 N<sub>2</sub>O가 발생하였다. 이러한 현상은 역시 Co-Pt/ZSM-5 촉매에 포함된 Pt 때문으로 보이며, 귀금속 촉매에 적용이 가능한 NO<sub>x</sub> 분해 반응기구로 설명이 가능한 것으로 보인다.

이에 따르면, 이 반응기구는 주로 귀금속 촉매에 많이 적용되는 것으로 NO가 귀금속 촉매 표면에 N 원자와 O원자로 해리 흡착되고, 흡착된 N원자 2개가

결합하여 탈착되며 N<sub>2</sub>가 생성된다. 이 반응기구에서 탄화수소의 역할은 귀금속 촉매 표면의 O원자를 제거하여 NO 분자가 분해 흡착할 수 있도록 하는 일종의 O원자 scavenger로 작용하며, 촉매표면에 흡착된 N원자가 NO와 반응하여 N<sub>2</sub>O가 생성되도록 한다. Maisuls 등은 Co-Pt/ZSM-5 촉매를 사용하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR 반응실험을 수행한 바 있다<sup>11)</sup>. 그들의 실험에서 Pt의 wt%가 0.2일 경우 325°C에서 약 17mol %의 N<sub>2</sub>O가 발생하였으며 Pt의 wt%를 1로 증가시켰을 경우 N<sub>2</sub>O의 농도 또한 증가하여 225°C에서 약 48mol%의 N<sub>2</sub>O가 발생하였다.

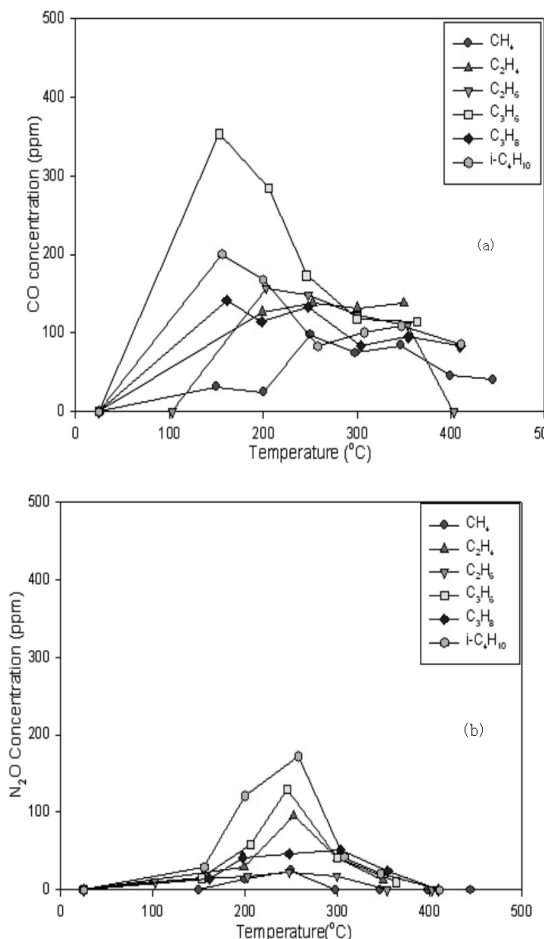


Fig. 9 (a) N<sub>2</sub>O concentration and (b) CO Conversion from HC-SCR using Co-Pt/ZSM-5 (NO 1000, NO<sub>2</sub> 50 ppm, HC 2000, O<sub>2</sub> 8%, He balance)

Fig. 4(a), Fig. 5(a)에서 alkane인 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>과 alkene인 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>가 NO<sub>x</sub> 제거율이 가장 높은 것으로 나타나는데, 이는 탄소수가 많을수록 CH 결합력이 감소하는 것과 비례한다. 따라서, alkane과 alkene 모두 탄소수가 작을수록 CH 간의 결합력이 증가하므로 N<sub>2</sub>O 수율이 감소하는 것으로 판단된다.

Co-Pt/ZSM-5를 촉매로 사용할 시에는 최고 115ppm의 CO가 발생하였을 뿐이며 이러한 현상은 Co-Pt/ZSM-5 촉매에 포함된 Pt의 산화력 때문인 것으로 보인다.

### 3.2.2 환원제 농도의 영향

Fig. 7에서 Fig. 9까지는 Co-Pt/ZSM-5를 촉매로 사용하고 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 등의 alkane과 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 등의 alkene을 환원제로 사용한 HC-SCR 반응 실험 결과를 보여주고 있다. 공급 원료의 조성은 NO 농도 약 1000 ppm, NO<sub>2</sub> 농도 약 50ppm, 환원제인 탄화수소 농도 약 2000ppm, O<sub>2</sub> 농도는 약 8%였다.

Fig 4에서 Fig. 6까지는 O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>비가 15일시 환원제/NO<sub>x</sub>의 비가 1로 유지되었다. 이와는 반면, Fig. 7, 8에서는 O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>가 80이므로 환원제/NO<sub>x</sub>의 비를 2로 증가시켰다.

Fig. 7의 HC-SCR의 반응성은 환원제인 alkane의 탄소수가 증가할수록 NO<sub>x</sub> 탈질 전환율 및 탄화수소 전환율이 증가하며, 이러한 반응 속도 결과는 Fig. 4에서 설명한 바와 같이 C-H 해리 단계가 반응 속도 단계이기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7의 (a)에서 볼 수 있듯이, NO<sub>x</sub> 전환율의 전반적인 변화 양상은 Fig. 4(b)의 환원제인 탄화수소/NO<sub>x</sub>비가 1일 때와 비교하여 NO<sub>x</sub> 전환율이 감소한 것을 볼 수 있다. 그 이유는 초기 혼합가스 중의 O<sub>2</sub> 농도 또한 8%로 증가하여 Co-Pt/ZSM-5 촉매 중의 Pt에 의하여 탄화수소 및 NO의 산화가 용이하여 졌기 때문인 것으로 추정된다.

Alkene이 환원제로 사용된 경우, Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 NO<sub>x</sub> 제거 수율은 전반적으로 C-H 결합에너지가 작은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>보다 반응성이 우수한 것으로 나타난다. 반면 Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 탄화수소 전환율은 alkene 환원제인 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 경우 비슷하며 환원제의 탄소수 증감이 영향을 미치지 않는 것으로 나타난다. 이러한 현상은 공급조건에서 Fig. 7(b)의 O<sub>2</sub>/환원제비가 Fig. 4(a)의 O<sub>2</sub>/환원제비보다 상대적으로 높으므로, Fig. 5(b)와는 반대로 Pt 표면에서의 탄소류 침적이 낮아서 촉매 반응점과 환원제의 접촉이 원활하게 이루어지기 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 8은 Fig. 7과 동일한 조건에서의 NO 전환율과 NO<sub>2</sub> 수율을 보여준다. Fig. 8의 (a)의 NO 전환율을

Fig. 5의 (a)의 NO 전환율과 비교하면, Fig. 8에서 NO 전환율은 전반적으로 감소하지만 NO<sub>2</sub> 수율은 증가하므로 총 NO<sub>x</sub> 전환율은 감소하는 것으로 나타난다. 이러한 이유는 Fig. 7의 공급가스의 조건(O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>=80, O<sub>2</sub>/환원제=40)이 Fig 4의 공급가스 조건(O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>=15, O<sub>2</sub>/환원제=15)보다 산화조건이므로 NO가 환원보다는 쉽게 산화되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9은 Fig. 7과 동일한 조건에서 Co-Pt/ZSM-5 촉매를 사용하였을 때 N<sub>2</sub>O 농도와 CO 농도를 보여 준다. Fig. 6과 비교하여 N<sub>2</sub>O 농도는 감소하고 CO 농도는 증가하는 것으로 나타난다. 이러한 이유는 Fig. 8에서 설명한 바와 같이 Fig. 7의 공급가스의 조건(O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>=80, O<sub>2</sub>/환원제=40)이 Fig. 4의 공급가스 조건(O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>=15, O<sub>2</sub>/환원제=15)보다 NO가 환원보다는 산화되기 쉬운 조건이므로, Co-Pt/ZSM5 촉매의 Pt 산화력이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

- 1) 환원제로 사용한 여러 탄화수소 중에서도 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>를 사용시 NO<sub>x</sub> 전환율이 가장 우수하여 환원제/NO<sub>x</sub> 비가 1.0일때 180°C에서 80%의 높은 NO<sub>x</sub> 전환율이 가능하였다.
- 2) 탄화수소 환원제의 탈질 반응성은 탄소수 증가 순서로 증가하였고, 이러한 순서는 탄화수소의 C-H 결합에너지 크기 감소 순서와 일치하며 환원제를 구성하는 C-H 결합으로부터의 H 제거가 속도지배 단계일 가능성을 나타낸다.
- 3) 산소 농도가 증가함에 따라, NO<sub>x</sub> 전환율은 감소하며, Pt 표면에서 환원제와 산소와의 산화반응에 의하여 CO, N<sub>2</sub>O 수율이 증가하는 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Yahiro and M. Iwamoto, "Copper ion-exchanged zeolite catalysts in deNO<sub>x</sub> reaction", Appl. Catal. A: General, Vol. 222, 2001, pp. 163-181.
2. A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata and K. Mizuno, "Performance of platinum group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 2, 1993, pp. 71-80.
3. P. Praserthdam and K. Kraiwattanawong, "Some aspects about the nature of surface species on Pt based and MFI based catalysts for the selective catalytic reduction of NO by propene under lean burn condition", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 38, 2002, pp. 227-241
4. R. Burch and S. Scire, "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged ZSM5 zeolites", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 3, 1994, pp. 295-318.
5. N. W. Cant and I. O. Y. Liu, "The mechanism of the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons on zeolite catalysts", Catal. Today, Vol. 63, 2000, pp. 133-146
6. Y. Li and J. N. Armor, "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over metal exchange zeolites", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 2, 1993, pp. 239-256.
7. D. C. Andrew, R. Dimpelmann and N. W. Cant, "The rate determining step in the selective reduction of nitric oxide by methane over Co-ZSM5 catalyst", J. Catal., Vol. 151, 1995, pp. 356-363
8. H. Y. Chen, T. Voskoboinikov, and W. M. H. Sachtler, J. Catal., Vol. 180, 1998, pp. 171-183
9. S. S. Kim, D. Y. Kim, S. Y. Oh, S. J. Yoo, J. H. Park, and J. G. Kim, "Effect of change of hydrocarbon reductant on HC-SCR over Fe/ZSM5 catalyst", Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc., V. 22, No. 2, 2011, pp. 265-273.
10. R. Burch, P. J. Millington and A. P Walker, "Mechanism of selective reduction of nitrogen monoxide on platinum based catalysts in the presence of excess oxygen", Appl. Catal. B Environmental, Vol. 4, 1994, pp. 65-94.
11. S. E. Maisuls and J. A. Lercher, "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> to nitrogen over Co-Pt/ZSM-5", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 29, 2001, pp. 69-81.