

Rh/CeO₂ 촉매의 N₂O 분해반응 특성 및 효율증진 연구

남기복 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2018년 4월 9일 접수, 2018년 4월 24일 심사, 2018년 6월 8일 채택)

N₂O Decomposition Characteristics and Efficiency Enhancement of Rh/CeO₂ Catalyst

Ki Bok Nam and Sung Chang Hong^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, 154-42, Gwangguosan-ro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwangguosan-ro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received April 9, 2018; Revised April 24, 2018; Accepted June 8, 2018)

초 록

본 연구에서는 N₂O를 제거하기 위한 N₂O 분해 촉매와 반응특성에 대한 연구를 수행하고자 한다. 다양한 지지체에 Rh를 활성금속으로 촉매를 제조하여 실험을 수행하였으며, CeO₂를 지지체로 하는 Rh/CeO₂ 촉매에서 가장 우수한 N₂O 분해활성을 나타내었다. 특히 일정한 소성조건(500 °C-4 hr)에서 Rh/CeO₂ 촉매를 제조하였을 때 가장 우수한 활성을 나타내었다. 또한 촉매의 특성이 N₂O 분해 반응에 미치는 영향을 확인하고자 H₂-TPR 및 XPS 분석을 수행하였다. 실험결과, 촉매의 redox 특성증진과 Ce³⁺의 비율이 증가함에 따른 촉매의 산소전달능력의 증진이 N₂O 분해반응에 영향을 주는 것으로 확인되었다. 또한, N₂O와 NO가 동시에 발생하는 조건에서 N₂O 분해 반응특성과, N₂O와 NO를 동시에 처리 가능한 공정에 대하여 연구하고자 한다.

Abstract

In this work, the N₂O decomposition catalyst and reaction characteristics to control the N₂O removal were described. Experiments were carried out by using Rh as an active metal catalyst on various supports and the Rh/CeO₂ catalyst with CeO₂ support showed the best activity for the N₂O decomposition when it was prepared under the constant heat treatment condition (500 °C-4 hr). H₂-TPR and XPS analyzes were performed to confirm the effect of the physical and chemical properties of the catalyst on N₂O decomposition. As a result, it was found that the increase of the oxygen transfer capacity of the catalyst due to the increase of both the redox property and Ce³⁺ amount affected the decomposition reaction of N₂O. In addition, the future work will include a treatment process capable of decomposition N₂O and NO under the condition that N₂O and NO are simultaneously generated and its characteristics of N₂O decomposition reaction.

Keywords: NO, N₂O, decomposition catalyst, Rh/CeO₂, XPS

1. 서 론

과거 아산화질소(N₂O, nitrous oxide)는 대기 중에서 안정한 물질로 알려져 오랜 기간 동안 무해한 물질로 알려져 왔다. 특히 대기 내에서 광화학반응과 무관하기 때문에 대기오염물질에 포함되어 있지 않고, 국내 및 국외에서도 이에 대한 배출허용기준과 같은 법적 규제가 없는 실정이었다[1,2]. 그러나, 1990년대부터 N₂O가 지구 온난화 및 오존층 파괴의 원인으로 작용한다는 사실이 알려지면서 이를 제어하기

위한 다양 노력이 시도되었다. 특히, 유엔기후변화협약의 부속정서인 교토의정서에서는 선진국들의 구속력 있는 온실가스 감축의무를 규정하고 있다. 여기서 언급한 온실가스란 CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, FPCs, SF에 해당한다. 해당 교토의정서에는 우리나라는 포함되어 있지 않아, 감축의무는 없으나 향후 우리나라 또한 감축의무에 대한 압력이 점차 가증될 것이기에 이에 대한 효과적인 대응안이 필요하다.

N₂O의 지구온난화지수(global warming potential, GWP)는 310이므로[2], CO₂의 GWP가 1인 것으로 판단하면 동일한 농도 수준에서 CO₂의 310배, CH₄의 15배에 달하는 지구온난화 영향이 있다. 2014년 기준 전체 온실가스 배출량은 690.6백만톤 CO_{2eq.} 중 N₂O는 약 2.2%의 비중으로 14.9백만톤 CO_{2eq.}를 배출하고 있다[3]. N₂O의 분야별 발생량을 본다면 농업분야가 66.5%로 가장 크고 다음으로 에너지 분야 18.9%, 폐기물 분야 10.2%, 산업공정 분야 4.3% 순이다. 가장 많은 N₂O를 배출하는 농업분야의 경우 토양 경작과 질소비료의 사용이 주

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 154-42, Gwangguosan-ro,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-276-9733 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

된 요인이나 아주 작은 양이 배출되며 통제할 수 없을 정도의 넓은 영역에서 배출되고 있어 해당 N_2O 배출원에 대한 저감은 실질적으로 어려운 실정이다. 따라서 현실적으로 N_2O 를 저감할 수 있는 분야는 화학공정과 에너지산업분야이다. 화학공정 분야에서 N_2O 배출의 주요 공정은 아디프산(adipic acid)과 질산(nitric acid) 제조공정이다. 아디프산 제조공정의 경우 N_2O 의 배출이 25~40%로 매우 고농도가 배출되고 있다. N_2O 분해 반응은 기본적으로 발열반응으로 35 vol%의 N_2O 가스를 대상으로 반응시킬 경우 반응영역의 온도가 약 670 °C까지 상승하여 N_2O 처리에 용이하다. 하지만 질산제조 공정과 같은 다른 공정에서는 배가스의 N_2O 의 농도가 0.05~0.5 vol%로 낮으며, 반응온도의 영역이 500 °C 이하로 낮고, 촉매의 비활성화의 영향이 될 수 있는 NO_x , O_2 , H_2O , SO_2 등이 존재하기 때문에 앞서 언급한 아디프산 제조공정에 적용한 N_2O 제거 시스템을 활용할 수 없다. 따라서 이러한 질산제조 공정과 같은 낮은 농도에서 저농도로 배출되는 N_2O 를 제거할 수 있는 기술에 대한 연구가 필요한 실정이다. 또한, 에너지 분야에서 화석연료 연소 시 생성되는 질소산화물에 포함된 N_2O 와, 질소산화물을 저감하기 위한 탈질설비(SCR system: selective catalytic reduction) 후단에서 미량에 N_2O 가 배출됨에 따라 이에 따른 처리 기술 또한 요구되고 있는 실정이다[4].

N_2O 를 제거하는 방법 중 촉매를 이용한 방법이 다양하게 수행되고 있다. 일반적으로 촉매의 담체로는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , zeolite 등이 많이 사용되어지고 있고 활성금속으로 Rh, Ru, Pd, Co 등과 같은 다양한 금속이 사용되고 있으며, 이 중 Rh가 가장 우수한 반응활성을 나타냄이 보고되고 있다[5-9]. CeO_2 는 oxygen mobility 및 oxygen storage 능력이 우수한 물질로 알려져 있으며, Rh의 담체로 CeO_2 를 사용하면 CeO_2 로부터 산소를 전달받은 Rh가 기상으로 방출하여 Rh/ CeO_2 에서의 산소 탈착이 촉진되고, Rh의 활성뿐만 아니라 Rh의 담체로 인해 생성되는 CeO_2 의 oxygen vacancy가 N_2O 의 반응 활성 site로 작용하는 것으로 보고되고 있다[10].

하지만 상기 언급한 Rh/ CeO_2 연구에서는 비환원성 지지체인 Al_2O_3 와 환원성 지지체인 CeO_2 를 이용하여 촉매의 산소 거동에 따른 N_2O 분해 특성을 연구하였으나, 금속촉매에 있어서 활성금속과 지지체의 상호작용을 결정지을 수 있는 촉매 제조과정의 소성 조건에 따른 촉매의 특성과 N_2O 분해 효율에 대한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 CeO_2 를 지지체로 사용하는 Rh/ CeO_2 촉매의 제조과정의 소성 조건에 따른 촉매의 특성과 N_2O 분해효율의 상관관계에 대한 연구를 수행하였다. Rh/ CeO_2 촉매의 다양한 소성 조건에 따른 N_2O 분해 특성과 촉매의 특성분석을 위하여 XPS와 H_2 -TPR을 이용하여 해당 촉매 활성금속의 valence state를 조사하여 N_2O 분해와의 상관성을 연구하였다. 더 나아가 N_2O 와 NO가 동시에 반응물질로 생성되는 조건에서의 N_2O 분해반응 특성과 N_2O 와 NO를 동시에 해결하기 위한 공정에 대하여 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매는 CeO_2 , TiO_2 그리고 Al_2O_3 의 담체에 Rh를 담지하여 제조하였다. 사용된 Rh의 전구체는 rhodium solution ($Rh(OH)_3$)을 사용하였으며, 담체로 사용된 CeO_2 는 reagent grade CeO_2 (Sigma Aldrich, Co.), TiO_2 는 DT51 (Crystal, Co.), Al_2O_3 는 reagent grade γ - Al_2O_3 (Sigma Aldrich, Co.)를 사용하였다. 본 연구에서는 Rh금속의 함량을 담체의 무게 기준으로 1 wt%만큼 담지 하여 촉

매를 제조하였다. 본 연구에서 사용된 촉매제조법은 함침법 중의 wet impregnation method를 사용하였다.

먼저 담체에 대한 활성금속의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 활성금속 전구체를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 활성금속 용액이 완성되면 계산된 담체(CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3)를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 슬러리(slurry) 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 회전진공증발기(rotary vacuum evaporator)를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시키고 나서 시료의 추가건조를 위하여 건조오븐에서 103 °C로 24 h 건조시킨 후 10 °C/min의 승온속도로 관형로(tubular furnace)에서 원하는 온도로 상승시킨 후 그 온도에서 4 h 공기분위기에서 소성하여 제조하였다. 이때 소성 온도 및 시간은 촉매의 명칭에 기입하였으며, 예를 들어 500 °C에서 4 h 동안 소성 처리한 촉매의 경우 Rh/ CeO_2 500 cal-4 hr의 형식으로 기입하였다. SCR 및 N_2O 분해 반응실험은 powder type과 honeycomb coating type 두 가지 방식으로 수행되었으며, 먼저 powder type 실험은 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 유압프레스로 5,000 lb 힘을 가해 pellet 형태로 성형 후, 300~425 μm 크기로 분체 하여 얻은 촉매를 이용하여 실험을 진행하였다. Honeycomb coating type의 경우 고정층 반응기의 size 및 유량(cc/min) 그리고 공간속도(hr^{-1})를 고려하여 0.75 cc 부피의 ceramic honeycomb (50 cpsi)에 powder type의 촉매를 wash coating 방식으로 100 g/L 코팅을 수행하고 건조오븐에서 103 °C로 24 h 건조시킨 후 10 °C/min의 승온 속도로 관형로(tubular furnace)에서 500 °C까지 승온시킨 후 그 온도에서 4 h 공기분위기에서 소성하여 honeycomb coating catalyst를 제조하여 실험을 진행하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구의 SCR 및 N_2O 분해 반응 실험에 사용한 고정층 반응기에 공급되는 가스는 N_2 , O_2 , NO_x , N_2O , NH_3 의 가스로, MFC (mass flow controller)를 사용하여 유량을 조절할 수 있다. 수분의 경우 2중 jacket 형태의 bubbler에 공급되는 N_2 를 폭기하여 수분을 함유하게 함으로써 반응기에 수분을 공급되게 하였다. 이때, 공급되는 수분의 양을 일정 유지하기 위해 bubbler 외각에 circulator를 이용하여 일정 온도(45 °C)의 물을 순환시킴으로써, N_2 가스가 bubbler를 통과하여 반응기에 수분을 공급하는 양이 일정하게 하였다.

또한, 가스 공급관은 전체적으로 스테인레스 관으로 하였으며, 반응관에 NH_4NO_3 와 NH_4NO_2 형태의 염이 생성되는 것을 억제하기 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서, powder type 실험의 경우 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관을, honeycomb type의 경우 내경 22 mm, 높이 600 mm 석영관으로 제작하였으며 촉매 층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 또한, 반응기의 온도는 항상 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였다. 반응의 생성물 농도를 측정하기 위하여 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 chiller 내의 수분 trap에서 제거시킨 후 유입하였다.

위의 두 가지 type 촉매를 각각 반응기에 충전한 후, 촉매의 불순물 제거 및 촉매의 산화상태를 균일하게 유지하기 위한 목적으로 500 °C에서 전처리를 수행한다. 전처리 이후 원하는 실험온도까지 하강 후 실험온도에서의 steady-state을 위해 1 h가량 유지한다. 실험 온도가 steady-state에 도달하면 일정량의 가스를 반응기 내로 투입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기

Table 1. Experimental Condition in a Fixed Bed Reactor

Size	Powder type (μm)	40~50 mesh (359)
	Honeycomb type (CPSI)	100 g/L (50)
Temperature (°C)		250~500
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	N ₂ O (ppm)	1,000
	O ₂ (%)	3.6
	H ₂ O (%)	6
	NO (when used) (ppm)	500
	NH ₃ (when used) (ppm)	500
Space velocity (hr ⁻¹)	Powder type	60,000
	Honeycomb type	40,000
Total flow (cc/min)		500

특한다.

수분이 공급되는 실험의 경우는 실험 종류에 따라 먼저 N₂O, O₂, N₂를 투입하거나, NH₃, NO, N₂O, O₂, N₂를 주입하여 상기의 방법에 의해 정상상태에 도달 후 수분을 투입하며, 이후 생성물의 농도가 일정해 질 때까지 지속시키고 농도변화를 측정하였다. 각 촉매의 반응 활성은 NO의 전환율 및 N₂O 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{NO Conversion (\%)} = \frac{C_{\text{반응전 NO}} - C_{\text{반응후 NO}}}{C_{\text{반응전 NO}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{N}_2\text{O Conversion (\%)} = \frac{C_{\text{반응전 N}_2\text{O}} - C_{\text{반응후 N}_2\text{O}}}{C_{\text{반응전 N}_2\text{O}}} \times 100 \quad (2)$$

또한, 본 연구에서 실시한 SCR 반응 및 N₂O 분해반응 실험에 관한 운전변수를 Table 1에 나타내었다.

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. H₂-TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 산화-환원 능력을 평가하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 촉매 0.3 g을 충전한 다음 50 cc/min의 5% O₂/He gas를 주입하여 400 °C에서 30 min간 유지하여 촉매 표면의 수분 및 불순물 제거와 촉매를 활성화 시키는 전처리 과정을 수행하였다. 이후, 상온(약 30 °C)으로 온도를 낮춘 다음 1 h 동안 10% H₂/Ar 50 cc/min을 흘리면 촉매 표면 수소의 흡·탈착을 안정화시켰다. 그런 다음 10% H₂/Ar 50 cc/min을 지속적으로 흘리면서 10 °C/min 승온 속도로 900 °C까지 승온하며 TCD로 H₂의 농도를 monitoring 하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다.

2.3.2. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

촉매 표면의 금속들의 산화상태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. XPS 분석은 Thermo사의 Alpha-K를 사용하였으며, excitation source로서 Al Kα monochromatic (1486.6 eV)를 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24 h 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10⁻⁶ Pa로 유지하기 위하여

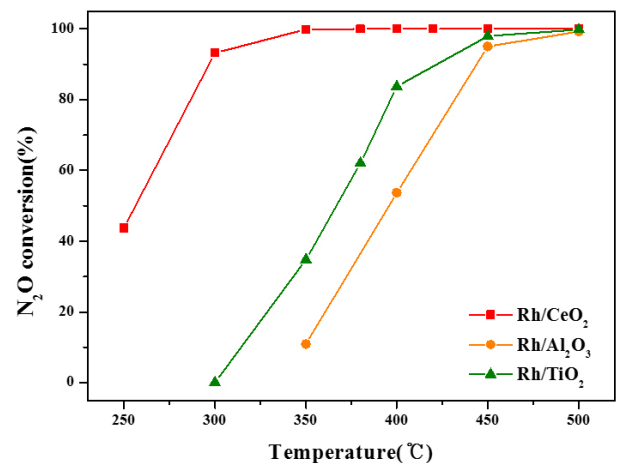


Figure 1. Effect of support on N₂O conversion over Rh/CeO₂ catalysts.

표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 Ti, Ce, Rh, C, O 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

3. 결 과

3.1. Rh/CeO₂ 촉매의 N₂O 분해 반응 특성

3.1.1. 소성온도에 따른 반응 특성

본 연구에서는 N₂O 분해 촉매로 많이 사용되어 지고 있는 Rh를 활성금속으로 하고 CeO₂, Al₂O₃, TiO₂의 다양한 지지체를 이용하여 촉매 제조 후 powder type 촉매를 이용해, 각 촉매의 N₂O 분해 효율을 조사하여 Figure 1에 나타내었다.

실험결과에서 나타나듯, CeO₂, Al₂O₃, TiO₂를 지지체로 사용한 Rh 촉매의 N₂O 분해 효율은 500 °C 이상의 고온에서는 사용된 촉매 모두에서 우수한 분해효율(~100%)을 나타내었지만, 온도가 저온으로 낮아지는 경우 Al₂O₃와 TiO₂를 지지체로 사용한 촉매에서 급격한 효율감소를 보였다. 하지만 CeO₂를 지지체로 사용한 Rh/CeO₂ 촉매에서는 350 °C에서 100%, 300 °C에서 91% 이상의 높은 N₂O 분해효율을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 350 °C 이하의 온도에서 40% 이하의 N₂O 분해효율을 나타낸 두 촉매(Rh/Al₂O₃, Rh/TiO₂)와 비교하여 Rh/CeO₂ 촉매가 매우 우수함을 확인할 수 있다. 따라서,

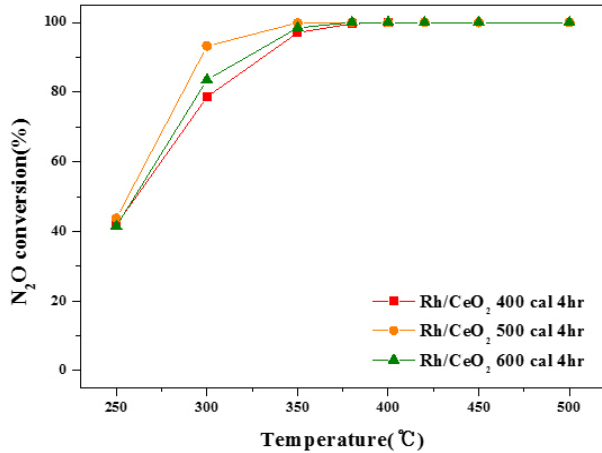


Figure 2. Effect of preparation calcination temperature on N₂O conversion over Rh/CeO₂ catalysts.

이후 진행될 N₂O 분해 촉매는 CeO₂를 지지체로 이용한 Rh/CeO₂의 촉매를 이용하여 연구를 수행하였다.

먼저 촉매 제조에 있어 최적의 소성 조건을 확인하기 위한 방법으로 CeO₂ 담체에 Rh를 담지 시켜 다양한 온도 조건에서 소성한 powder type 촉매를 이용하여 소성 조건에 따른 N₂O 분해 효율을 조사하였다. 실험에 사용된 촉매는 활성금속인 Rh의 함량은 1 wt%로 지지체 CeO₂에 담지한 후 소성온도를 400, 500, 600 °C의 온도에서 4 h 동안 소성하여 촉매를 준비하였다. N₂O 분해 활성실험은 공간속도 60,000 hr⁻¹에서 N₂O를 1,000 ppm을 주입하였으며, 자세한 실험 조건은 2.2절 Table 1에서 나타난 바와 동일하게 수행하여 실험결과를 Figure 2에 나타내었다. 실험결과 350 °C 이상의 온도에서 사용된 촉매 모두에서 N₂O 분해 효율이 100%를 나타내었다. 하지만 350 °C 이하의 온도에서는 효율이 점차 감소하였으며, 300 °C에서는 가장 큰 활성차이를 나타내었다. 지지체 CeO₂에 Rh를 담지 후 소성 조건 500 °C에서 4 h 동안 수행한 Rh/CeO₂ 500 cal-4hr 촉매에서 93% 이상의 N₂O 분해효율로 가장 우수한 활성을 나타내었으며, Rh/CeO₂ 600 cal-4 hr (N₂O conv. 81%), Rh/CeO₂ 400 cal-4 hr (N₂O conv. 79%)의 순서로 N₂O 분해 활성을 나타내었다.

지지체 CeO₂에 Rh를 활성금속으로 하게 되는 경우, Rh의 site는 N₂O 분해반응에서 직접적인 활성 site로의 작용한다고 보고되고 있다 [11]. 하지만 본 실험에서 사용된 촉매는 모두 동일한 함량의 Rh 1%의 촉매를 사용하였기 때문에 반응활성 site의 양적 차이로 인한 활성 차이라고 판단하기 어렵다. 따라서, Figure 2에 나타난 활성차이는 촉매의 산화-환원 특성 및 valence state 등의 영향에 의한 활성차이로 판단되며 이를 증명하기 위하여 다음과 같이 H₂-TPR과 XPS 분석실험을 수행하여 각 촉매의 특성분석을 수행하였다.

3.1.2. 촉매특성과 N₂O 분해 반응의 상관관계

기존 연구에 따르면 N₂O의 분해반응은 촉매의 산화-환원과 관련이 있다고 보고되고 있다[12]. 따라서, 본 연구에서는 앞서 N₂O 분해 반응에 사용된 촉매의 산화-환원 특성을 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하여 다음 Figure 3에 나타내었다.

실험 결과 앞선 N₂O 분해 실험에 사용된 촉매 모두에서 100~104 °C 부근의 환원 peak를 확인할 수 있다. 이 중 가장 활성이 우수하였던 Rh/CeO₂ 500 cal-4 hr 촉매에서 가장 낮은 온도(100 °C)에서 환원

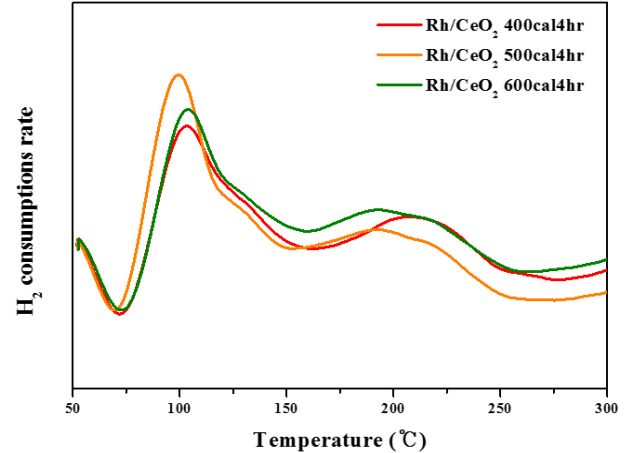
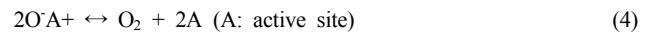


Figure 3. H₂-TPR profiles of Rh/CeO₂ catalysts with preparation calcination temperatures.

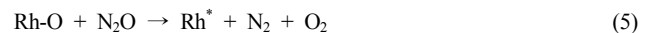
peak를 나타내었으며 그 다음으로 Rh/CeO₂ 600 cal-4 hr (104 °C), Rh/CeO₂ 400 cal-4 hr (104 °C)의 순서로 환원 peak의 생성 온도 및 크기의 차이를 확인할 수 있다.

N₂O 분해 촉매에서 산소의 거동은 다음과 같이 나타나는 것으로 보고되고 있다[13].



따라서 N₂O 분해 촉매에서 반응활성은 활성 site의 유리한 산소거동 특성, 즉 산화-환원 특성에 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 해당 H₂-TPR 결과의 산화-환원 특성은 앞 절에서의 N₂O 분해 활성 (Figure 2)과 동일한 순서를 나타내며 이는 N₂O 분해 반응이 촉매의 산화-환원 특성의 영향을 받는 것이라는 결과를 뒷받침한다. 따라서 N₂O 분해 촉매는 제조 과정에서 촉매의 산화-환원 특성을 증진시켜 결과적으로 반응활성을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

앞서 설명했듯이, Rh는 N₂O 분해 반응에서 활성 site로 작용하며, 지지체로 사용된 CeO₂는 우수한 산소 전달 능력으로 N₂O 분해반응에 긍정적인 영향이 미친다. 특히 N₂O 분해 반응은 다음과 같은 mechanism에 의하여 진행된다고 보고되고 있다[14].



먼저 Rh를 활성 site로 하여 N₂O의 분해반응이 진행된다(식 (5)). 반응에 의하여 환원된 Rh의 활성 site는 다른 기상상의 N₂O에 의하여 재산화 되거나(식 (6)), 지지체 ceria의 산소를 이용하여 재산화되기도 한다(식 (7)). 그리고 해당 과정에서 환원된 Ce*는 다시 N₂O와 반응하는 활성 site로 작용한다(식 (8)). 따라서 해당 논문에서 사용한

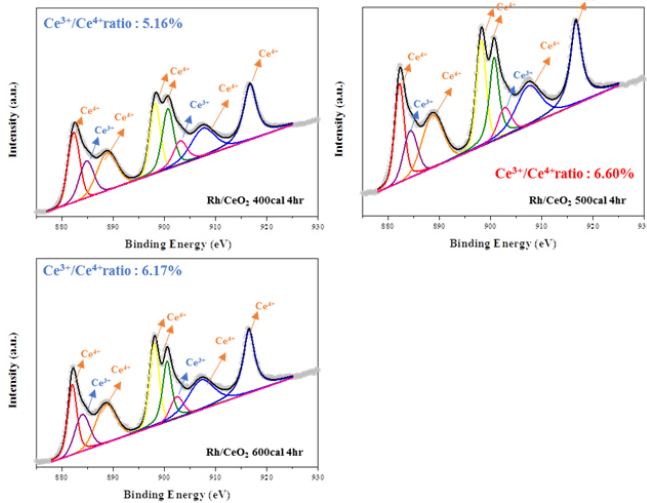


Figure 4. Deconvoluted XPS result of Ce 3d for Rh/CeO₂ catalysts with different calcination temperatures.

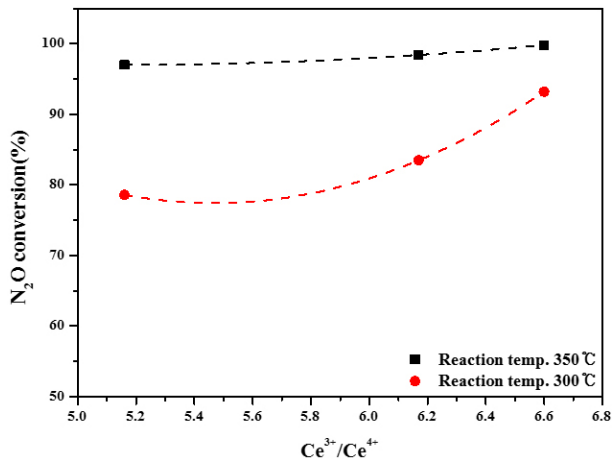


Figure 5. Correlation of Ce valence state and N₂O decomposition over Rh/CeO₂ catalyst.

Rh/CeO₂ 촉매에서 지지체로 사용된 ceria의 valence state가 반응활성에 영향을 미칠 것으로 판단되어 다음 XPS 분석을 수행하였다.

Ce는 일반적으로 Ce³⁺ 및 Ce⁴⁺의 산화상태를 나타내며, 각 산화상태에서 각기 다른 반응활성을 나타낸다. 산소가 참여하는 반응에서 불안정한 상태로 존재하여 Ce₂O₃에서 CeO₂의 형태로 쉽게 변화되며, 산화-환원 조건에서 Ce³⁺ 뿐만 아니라 Ce⁴⁺의 원자 및 원자기를 갖는다. 이러한 Ce의 특징을 종합하면 Ce의 화학종은 온도와 산소 농도에 영향을 받는 것을 확인할 수 있다[15]. 따라서 본 실험에서 사용된 Rh/CeO₂ 촉매에서 소성온도에 따른 Ce의 산화상태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. Ce는 Ce 3d peak로 구분할 수 있으며 본 연구에서 사용된 촉매들의 Ce 3d peak를 Figure 4에 나타내었다.

Ce 3d peak는 8개의 산화 peak로 분리가 가능하고 Ce의 valence state는 Ce⁴⁺ 및 Ce³⁺가 공존하고 있는 것을 특징으로 한다. Spin-orbit interaction에 의해 Ce 3d_{3/2}와 Ce 3d_{5/2}로 나눌 수 있다[10,11]. Binding energy 약 882.5, 889.4, 898.3 eV에서는 Ce 3d_{3/2}의 Ce⁴⁺ peak가 검출되고, 900.6, 907.7, 916.6 eV에서 Ce 3d_{5/2}의 Ce⁴⁺ peak가 검출되었다. 또한 886.5 eV에서는 Ce 3d_{3/2}의 Ce³⁺ peak가, 906.5 eV에서는 Ce 3d_{5/2}

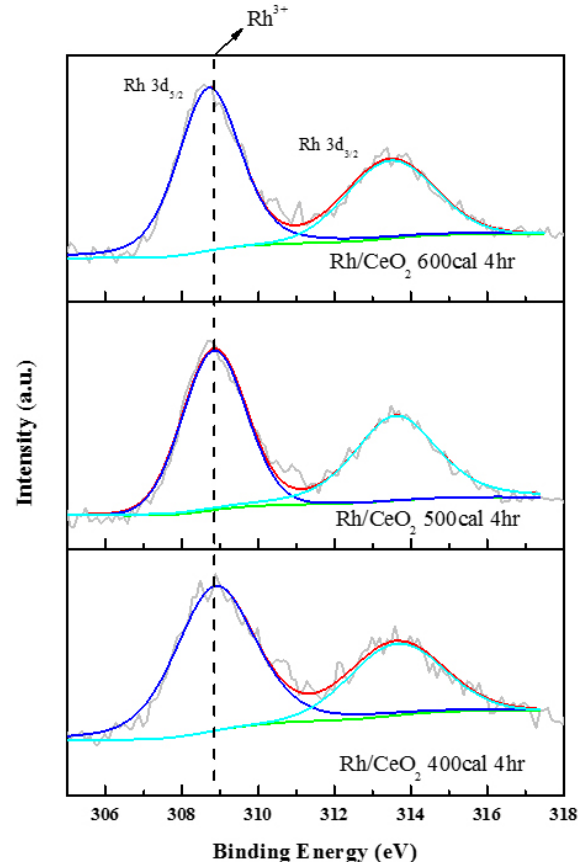
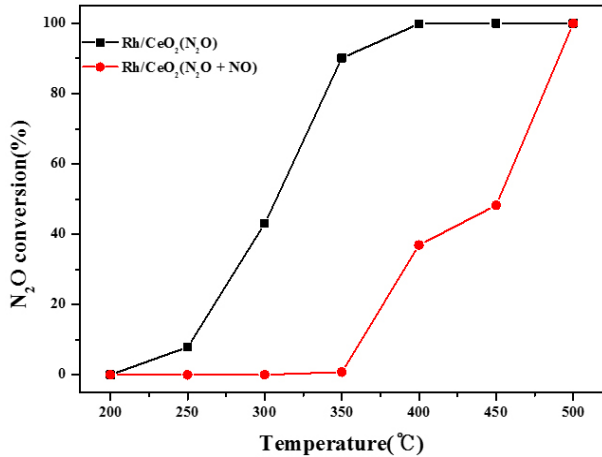


Figure 6. Deconvoluted XPS result of Rh 3d for Rh/CeO₂ catalysts with different calcination temperatures.

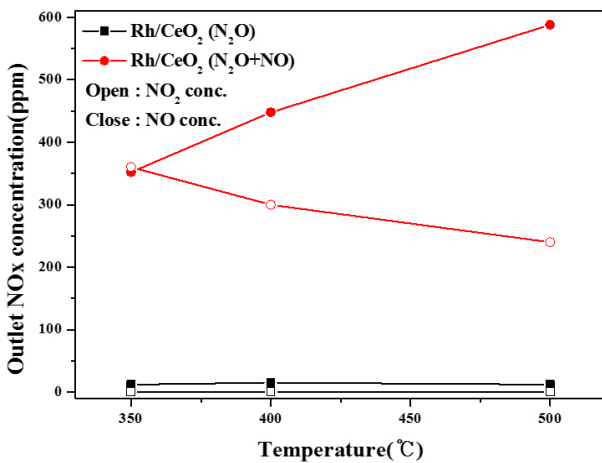
의 Ce³⁺ peak가 검출되었다[16,17]. 각기 다른 소성온도에서 제조된 촉매의 Ce valence state를 비교한 결과 Rh/CeO₂ 500 cal-4 hr에서 Ce³⁺/Ce⁴⁺ ratio 6.60%로 가장 높은 비율의 Ce³⁺를 나타내었으며, Rh/CeO₂ 600 cal-4 hr에서는 Ce³⁺/Ce⁴⁺ ratio 6.17%, Rh/CeO₂ 500 cal-4 hr에서는 Ce³⁺/Ce⁴⁺ ratio 5.16%의 순서를 나타내었다. 일반적으로 Ce³⁺종은 non-stoichiometric종으로 촉매의 표면 oxygen vacancy를 증가시켜 촉매의 산소 이동성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다[18]. 따라서 Rh/CeO₂ 촉매의 Ce³⁺종의 증가로 촉매상의 산소의 이동성이 증가하고, 이로 인하여 N₂O 반응 과정에서 환원된 Rh⁰의 재산화속도 증가 및 지지체 ceria에 의한 새로운 활성 site로 인하여 N₂O 제거 효율이 증가되는 것으로 판단된다. 또한, Ce valence state와 N₂O 분해 활성의 관계를 나타낸 Figure 5에서 확인이 가능하듯, Ce³⁺ 비율이 증가할수록, N₂O 분해 활성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

또한 본 실험에서 활성금속으로 사용된 Rh의 산화상태를 확인하기 위하여, 동일한 방법으로 XPS 분석을 수행하여 다음 Figure 6에 나타내었다.

Rh의 경우 Rh 3d peak로 구분할 수 있다. Figure 7에서 각각 306~310 eV 및 312~315 eV에 위치하는 Rh 3d_{5/2}와 Rh 3d_{3/2} peak가 확인되었다[19]. 하지만 본 실험에서 사용된 촉매에서는 Rh의 산화상태는 대부분 308.9 eV에 해당하는 Rh³⁺종을 나타내고 있으며, 일부 peak의 intensity 차이 외에는 눈에 띄는 차이점이 나타나지 않아, 해당 활성금속(Rh)의 산화상태의 차이는 없거나 매우 미미할 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Figure 7. The effect of NO on N₂O conversion over Rh/CeO₂ ((a) N₂O conv., (b) Outlet NOx conc.).

따라서, Rh/CeO₂ 촉매의 N₂O 분해 반응은 촉매의 산화-환원 특성 및 지지체로 사용된 CeO₂의 산소 전달 능력이 N₂O 분해 반응 활성증진에 영향이 있는 것으로 판단된다.

3.2. 질소산화물(NOx, N₂O) 동시 제어 process

NO 및 NO₂는 질산제조 공정의 중간 생성물로, 배가스에 N₂O와 함께 일부 포함되어 배출될 수 있다. 또한 탈질설비가 설치된 다양한 배출시설에서는 환원제가 일부 산화되어 NO와 N₂O가 동시에 배출된다. 이러한 NO는 N₂O 분해반응에 있어서 부정적인 영향을 미친다고 보고되고 있다[14]. 따라서 이러한 NO의 존재가 본 연구에서 사용된 N₂O 분해 촉매(Rh/CeO₂)에 미치는 영향을 확인하기 위하여 앞서 수행한 Figure 3의 실험에서 가장 우수한 반응활성을 나타낸 Rh/CeO₂ 500 cal-4 hr 촉매에 기존 실험조건과 동일한 조건(N₂O 1,000 ppm, O₂ 3.6%, Q 500 cc/min)에 추가적으로 NO 500 ppm을 주입하여 실험을 수행하였다. 해당 실험은 실 사용처에 대한 적용성 평가를 위하여 부피 0.75 cc (S.V 40,000 hr⁻¹) 의 50 cpsi ceramic honeycomb을 이용해 코팅촉매(100 g/L)를 제작 후 공간속도 40,000 hr⁻¹ 조건에서 실험을 수행하였다. N₂O 분해반응에 NO가 미치는 영향은 다음 Figure 7에 나타내었다.

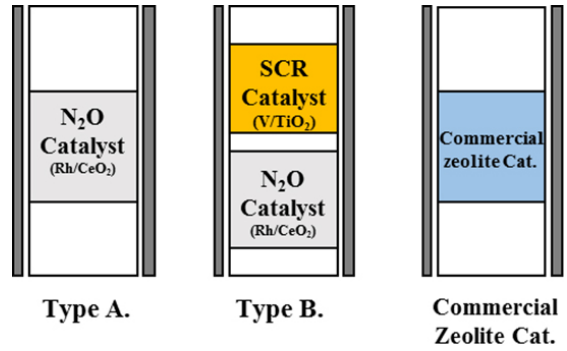
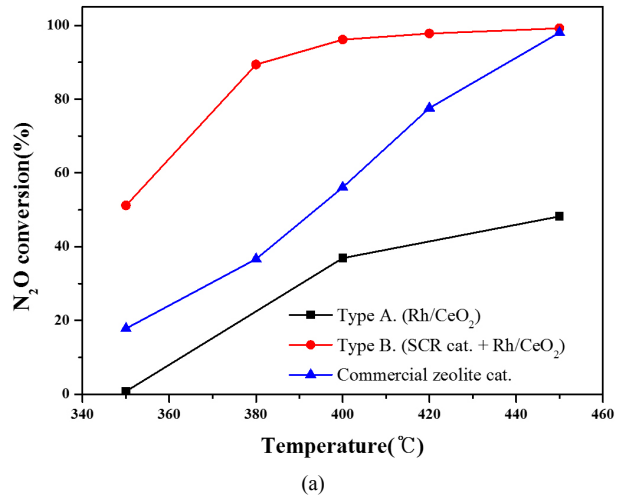
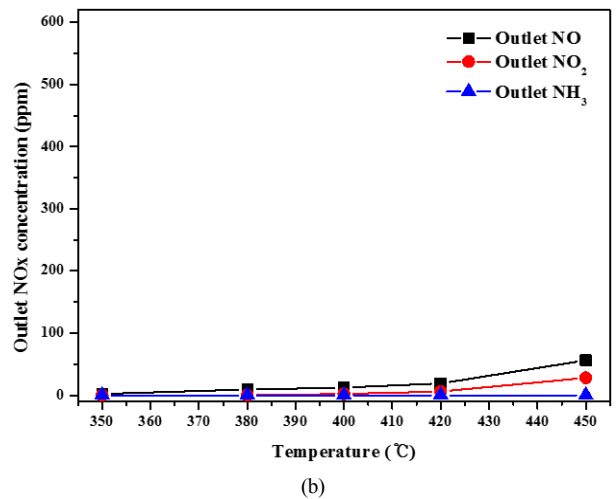


Figure 8. Schematic diagram of the N₂O decomposition device.



(a)



(b)

Figure 9. The effect of reaction temperature on NOx, N₂O conversion over SCR catalyst, Rh/CeO₂ catalyst ((a) N₂O conv., (b) Outlet NOx conc. at Type B).

Figure 7(a)에 나타나듯, N₂O 분해 반응 중 NO가 주입되는 경우 효율이 급격하게 감소하는 것으로 확인할 수 있다. 특히 N₂O 분해 활성이 ~100%를 나타내는 400~450 °C 온도에서부터 급격한 효율 감소를 나타내었으며, N₂O만 주입될 경우에는 350 °C 온도에서 ~90%의 전환율을 나타내었지만 N₂O + NO가 동시에 주입되는 경우 0%로 N₂O 분해 활성이 나타나지 않았다. 또한 Figure 7(b)에 나타나듯, 해

당 반응에 의하여 배출되는 NO_x를 측정할 결과 NO를 주입하지 않은 반응에서는 발생하지 않던 NO_x종이 NO를 주입함에 따라 N₂O 분해반응 활성이 나타나는 온도범위(350~500 °C)에서 다량 배출됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통하여 N₂O 분해 반응 중 NO_x의 존재는 N₂O 분해 효율에 부정적인 역할을 하는 것과 동시에 N₂O로의 선택성 또한 감소시키는 영향이 있는 것으로 판단된다. 해당 활성 감소의 원인은 NO가 산소 존재 하에서 촉매 반응을 통하여 NO₂로의 산화반응이 진행되는데, 이러한 산화반응은 N₂O 분해 반응을 억제하고, 또한 NO 및 NO₂는 촉매 표면에 N₂O의 흡착을 억제하여 N₂O 분해 반응을 억제한다고 보고되고 있다[14].

따라서, Rh/CeO₂를 이용하여 N₂O + NO 실험 결과처럼 낮은 N₂O 전환율의 문제점을 해결하기 위해, N₂O 분해 촉매 전단에 동일한 크기(50 cpsi, 0.75 cc)의 SCR 코팅촉매(V/TiO₂, 100 g/L)를 충전하고 환원제인 NH₃를 주입하여 전단에서 NO를 제거한 후 후단에서 N₂O를 제거하는 방법의 2단 촉매 장치 실험을 수행하였다. 해당 2단 촉매 실험장치의 모식도를 Figure 8에 나타내었으며, 해당 장치에서 수행한 실험결과를 다음 Figure 9에 나타내었다. 또한 해당 process와 기존 사용 N₂O 분해촉매의 N₂O 분해성능을 비교하기 위하여 Figure 8 및 Figure 9에 동일한 크기의 ceramic honeycomb (50 cpsi, 0.75 cc (S.V 40,000 hr⁻¹))에 상용 N₂O 분해촉매로 사용되고 있는 zeolite catalyst를 코팅한 촉매(100 g/L)를 이용한 실험결과를 함께 나타내었다.

Figure 9(a)에 나타난 실험결과를 확인하면, N₂O와 NO가 동시에 주입되는 경우 Rh/CeO₂ 촉매만 설치된 Type A에서는 매우 낮은 N₂O 전환율을 보인 반면, 전단에 SCR 촉매(V/TiO₂)를 설치하고 후단에 Rh/CeO₂ 촉매를 충전하는 Type B에서는 N₂O의 전환율이 전 온도 구간에서 ~50% 이상 증진됨을 확인할 수 있다. 또한 Figure 9(b)에 나타난 배출 가스의 NO_x의 농도 측정 결과에서처럼 NO 및 NO₂가 측정되지 않는 것을 통하여, 전단에 설치된 SCR 촉매에서 배가스에 포함된 NO 및 NO₂가 N₂O 분해촉매에 주입되기 전에 모두 제거되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 N₂O 분해 반응을 억제시키는 NO를 전단에 설치한 SCR 촉매(V/TiO₂)에서 우선적으로 제거하여, N₂O 분해 반응의 억제영향이 감소함에 따른 활성증진으로 판단된다. 해당 실험 결과는 Figure 9(a)에 나타난 현재 N₂O 분해 촉매로 사용되고 있는 commercial zeolite catalyst의 동일한 조건(N₂O 1,000 ppm, NO_x 500 ppm)에서의 N₂O 분해 성능과 비교하여도 450 °C 이하의 온도에서 20%~50% 이상 우수한 분해성능을 나타내어, 2단 촉매를 적용하는 방법으로 기존 commercial zeolite catalyst와 비교하여 우수한 성능을 기대할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Rh/CeO₂ 촉매의 소성 조건에 따른 촉매 특성과 그에 따른 N₂O 분해 반응 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

CeO₂ 담체로 하는 Rh/CeO₂ 촉매를 다양한 온도에서 소성을 수행한 경우 일정한 온도의 소성조건(500 cal-4 hr)에서 가장 우수한 반응활성을 나타내었다. 이러한 반응활성의 차이는 소성처리가 촉매의 저온 산화-환원 특성을 증진시키고 담체의 valence state에 영향을 주어 Ce³⁺종을 증가시켜, 이러한 특성들이 촉매의 산소거동 특성을 우수하게 하거나, N₂O의 새로운 반응 활성 site생성이 증가되어 결과적으로 N₂O 분해반응을 증진시키는 것으로 판단된다.

또한, N₂O 분해 반응 중 NO가 주입되게 되면 NO 및 NO₂에 의한

inhibition 영향으로 N₂O 분해 반응이 크게 감소하나, 이러한 문제는 전단에 SCR 촉매를 충전하여 NO를 제거하는 방법으로 해결이 가능하다.

따라서, N₂O와 NO가 동시에 배출시설에 설치되는 질산제조 공정 후단과 탈질설비 후단의 대기오염물질 저감 system에 해당 Rh/CeO₂ N₂O 분해 촉매와 기존의 SCR 촉매를 함께 충전하는 방법으로 통하여 연소 시 발생하는 NO 및 N₂O의 동시 제거가 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2017학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. W. H. Yang and M. H. Kim, Catalytic reduction of N₂O by H₂ over well-characterized Pt surfaces, *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 908-918 (2006).
2. J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, and J. A. Moulijn, Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today?, *Appl. Catal. B*, **44**, 11-141 (2003).
3. Greenhouse Gas Inventory & Research Center of Korea, *National Greenhouse Gas Inventory Report of Korea*, Ministry of Environment, Korea (2016).
4. H. K. Moon, Formation of N₂O in NH₃-SCR deNO_x reaction with V₂O₅/TiO₂-based catalysts for fossil fuels-fired power stations, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(2), 163-170 (2013).
5. S. C. Christoforou, E. A. Efthimiadis, and I. A. Vasalos, Catalytic conversion of N₂O to N₂ over metal-based catalysts in the presence of hydrocarbons and oxygen, *Catal. Lett.*, **79**, 137-147 (2002).
6. P. Francesco, S. Martina, S. Giorgio, G. Eugenio, B. Flora, and M. Maela, Ru/ZrO₂ catalysts: II. N₂O adsorption and decomposition, *J. Catal.*, **192**, 158-162 (2000).
7. X. Zhang, Q. Shen, C. He, C. Ma, J. Cheng, Z. Liu, and Z. Hao, Decomposition of nitrous oxide over Co-zeolite catalysts: role of zeolite structure and active site, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 1249-1258 (2012).
8. M. Hussain, D. Fino, and N. Russo, N₂O decomposition by mesoporous silica supported Rh catalysts, *J. Hazard. Mater.*, **211-212**, 255-265 (2012).
9. K. Doi, Y. Y. Wu, R. Takeda, A. Matsunami, N. Arai, T. Tagawa, and S. Goto, Catalytic decomposition of N₂O in medical operating rooms over Rh/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and Pt/Al₂O₃, *Appl. Catal. B*, **35**, 43-51 (2001).
10. H. Song, *Synthesis and Reaction Characteristics of N₂O Decomposition Catalysts Derived from Hydrotalcite-type Precursors*, MS. Thesis, Sangmyung Univ., Korea (2004).
11. S. S. Kim, S. J. Lee, and S. C. Hong, Effect of CeO₂ addition to Rh/Al₂O₃ catalyst on N₂O decomposition, *Chem. Eng. J.*, **169**, 173-179 (2011).
12. L. Chen, H. Y. Chen, J. Lin, and K. L. Tan, FT-IR, XPS and TPR studies of N₂O decomposition over Cu-ZSM-5, *Surf. Interface Anal.*, **28**, 115-118 (1999).
13. X. Li, Z. Changbin, H. Hong, and T. Yasutake, Catalytic decomposition of N₂O over CeO₂ promoted Co₃O₄ spinel catalyst, *Appl. Catal. B*, **75**, 167-174 (2007).

14. S. Parres-Esclapez, M. J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea, and A. Bueno-Lopez, Preparation and characterisation of γ - Al_2O_3 particles-supported Rh/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂ catalyst for N₂O decomposition in the presence of O₂, H₂O and NO_x, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **11**, 251-261 (2012).
15. A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, UK (2001).
16. P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, and G. Thornton, Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **0**, 1686-1698 (1976).
17. A. E. Nelson and K. H. Schulz, Surface chemistry and microstructural analysis of Ce_xZr_{1-x}O_{2-y} model catalyst surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, **210**, 206-221 (2003).
18. L. Chen, J. Li, M. Ge, and R. Zhu, Enhanced activity of tungsten modified CeO₂/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia, *Catal. Today*, **153**, 77-83 (2010).
19. D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Effect of chlorine on the chemisorptive properties of Rh/CeO₂ catalysts studied by XPS and temperature programmed desorption techniques, *J. Catal.*, **174**, 52-64 (1998).