

## 고정원배가스에서 SO<sub>x</sub> 존재하에서의 NO<sub>x</sub> 제거를 위한 Lanthanoid계 Perovskite형 촉매의 연구

이병용 · 이춘우 · 배재호 · 신병선 · 정석진<sup>†</sup>

경희대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 1월 31일 접수, 1997년 6월 13일 채택)

## The Studies on the Lanthanoid Perovskite Type Catalysts to Remove NO<sub>x</sub> under SO<sub>x</sub> Existence from Stationary Sources

Byong-Yong Lee, Choon-Woo Lee, Jae-Ho Bae, Byeong-Seon Shin and Suk-jin Choung<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., Kyunghee Univ., Suwon 449-701, Korea  
(Received 31 January 1997; accepted 13 June 1997)

### 요 약

ABO<sub>3</sub> 형태의 Perovskite계열 복합 산화물 촉매를 사용하여 SCR공정(Selective Catalytic Reduction Process)에서 프로필렌을 환원제로 사용하여 SO<sub>x</sub> 존재하에서의 NO<sub>x</sub> 제거 활성을 조사하여 보았다. LaCoO<sub>3</sub> 촉매는 NO 제거 활성이 A site에 Ce이 40% 치환되었을 때, 최고의 활성을 나타내었으며 B site에는 60%의 Fe를 부분 치환하였을 경우 저온(250-350 °C)에서의 활성이 약간 떨어지나 비교적 넓은 온도범위에서 NO<sub>x</sub> 제거 활성을 확보할 수 있었다. 또한 이는 전체적인 NO<sub>x</sub> 제거 활성 결과와 산소결함(oxygen vacancy) 측정 결과와 선형적으로 비례함을 얻을 수 있었고 이로부터 Perovskite형 촉매의 반응원리를 산소결함량과 연관하여 설명할 수 있었다.

**Abstract**—Mixed oxide catalysts of ABO<sub>3</sub> type Lanthanoid Perovskite have been investigated to remove NO<sub>x</sub> under SO<sub>x</sub> existence in SCR(Selective Catalytic Reduction) process using propylene as a reducing agent. When the catalyst was substituted 40% of A site by Ce, it showed the maximum activity for LaCoO<sub>3</sub> catalyst. Substitution of B site in LaCoO<sub>3</sub> with Fe 60% partially resulted in activity decrease in the range of low temperatures(250-350 °C), but there were significant NO<sub>x</sub> reduction activities in the wide range of reaction temperature. It was found that NO<sub>x</sub> reduction activities were linearly correlated with oxygen vacancies of catalysts, and therefore the reaction principles of Perovskite catalyst employed in this work were well elucidated by the theory of oxygen vacancy.

**Key words:** Lanthanoid Perovskite Catalysts, SCR(Selective Catalytic Reduction) Process, Oxygen Vacancy, NO<sub>x</sub> Reduction, Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>

### 1. 서 론

발전소 보일러나 산업용 보일러 또는 내연기관 등의 고정원에서 배출되는 NO<sub>x</sub>의 처리기술은 크게 전식법과 습식법이 있다. 습식법의 경우 또 다른 폐수처리라는 부차적인 문제를 야기시키며 열회수 차원에서 불리하므로 미국 등의 선진국에서는 점차 전식법으로 선회하고 있는 실정이다.

그러나 NH<sub>3</sub>를 환원제로 하는 선택적 촉매환원법(SCR공정)[1]에서는 고온에서는 촉매의 성능저하가 급격히 이루어지며 촉매의 산화반응이 커서 NH<sub>3</sub> → NO · NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub>의 부반응을 초래한다. 그리고 ammonium sulfate가 형성되어 장치 부식과 조업방해를 초래하는 것과 같은 이유로 NH<sub>3</sub>를 환원제로 하는 SCR공정은 우수한 NO<sub>x</sub> 제거 능력에도 불구하고 새로운 환원제가 절실한 실정이다.

SCR공정에서 NH<sub>3</sub> 대신 탄화수소를 환원제로 사용할 경우 구리 이

온교환된 zeolite 촉매상에서 NO의 높은 전환율과 질소로의 높은 선택성을 보이는 것이 발견되어 SCR공정에서 Cu-ZSM-5를 사용할 경우 상당한 실용화의 가능성이 있음을 알게 되었다[2,3]. 그러나, 아직 실용화를 위해서는 활성온도 영역의 확대, 내열성 및 내수성의 향상 및 기동성 담체위의 담지기술 등이 개선되어야 할 과제로 남아 있다.

이와는 별도로 열적 내구성, 내수성 및 가격경쟁력에 있어서 사용 가능성이 있다고 보고되고 있는 Perovskite형 촉매가 zeolite계 이외의 촉매로서 현재 활발히 연구되고 있는 실정이다[4,5].

특히 ABO<sub>3</sub>의 형태로 표시되는 Perovskite형 복합산화물은, 전형적인 산화물로서 이때 A site는 희토류 또는 알칼리토류 원소 이온이며 B site는 전이금속 이온이 되는 NO<sub>x</sub> 저감용 촉매로서 시험되고 있다[6]. 또한 A site 이온을 부분적으로 다른 원자가의 이온으로 치환함에 따라 B site 이온의 산화상태와 격자산소의 결함량을 제어하는 일이 가능하다는 것이 밝혀짐에 따라 종래의 특성과 전혀 다른

새로운 촉매제를 설계할 수 있게 되었으며 특히  $\text{NO}_x$ 저감용 촉매로서 그 응용성이 크게 기대되어지는 시점에 있다.

이에 따라 본 연구에서는

(1) 여러 종류의 희토류금속(La, Ce)을 치환한 Perovskite형 촉매를 제조하여 반응변수( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  효과)에 따른 활성 변화 양상을 고찰하고 이를 바탕으로  $\text{NO}_x$ 제거 활성의 근원이 되는 oxygen vacancy의 양을 정량적으로 측정하여  $\text{NO}_x$ 제거 활성과의 상호 관계를 고찰하고

(2) Cordierite상에 washcoating된 Lanthanoid계 Perovskite형 monolith촉매의  $\text{NO}_x$ 제거 활성을 측정함으로써 상용화의 가능성을 타진하고

이로부터 최종적으로 Perovskite형 촉매의 SCR용 촉매로서의 상용화가능성을 타진하는 것을 목표로 하여 그 제법 및 반응원리를 규명하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. Tolerance factor

Perovskite란  $\text{ABO}_3$ 의 기본구조식을 갖는 Fig. 1과 같은 복합산화물이다. 촉매로써 사용되는 Perovskite는 A site에 희토류금속 또는 알칼리토금속류, B site에 전이금속류 중에 적어도 하나로 구성되어 있다.

일반적으로 A, B ion의 크기는  $R_A > 0.9$ ,  $R_B > 0.51$  [ $\text{\AA}$ ]을 만족해야 하며, A와 B의 valance합은 (+6)을 유지해야 한다[7]. 또한 이 Perovskite구조는 이온 크기비와 기본 구조로부터 변형된 정도를 나타내는 다음식과 같은 Tolerance factor (T) 값을 만족해야 한다.

$$T = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{4(R_B + R_O)}}$$

이때 T값이 0.9-1.0 사이의 값을 가질 때는 완전한 Perovskite구조를 갖으며 0.82-0.89 사이에서는 변형된 Perovskite구조를 갖는다. 그리고 그 이하의 값에 대해서는 직방정계(orthorhombic)나 단사정계(monoclinic)구조로서 완벽한 Perovskite구조를 얻을 수 없다.

### 2-2. Perovskite촉매 표면상의 산소 결함과 NO 반응원리

Perovskite에는 결함이 항상 존재하며, 예를 들어  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_3$ 에 (+2)가 양이온을 A site에 치환하는 경우 다음과 같은 결함(defects)이 존

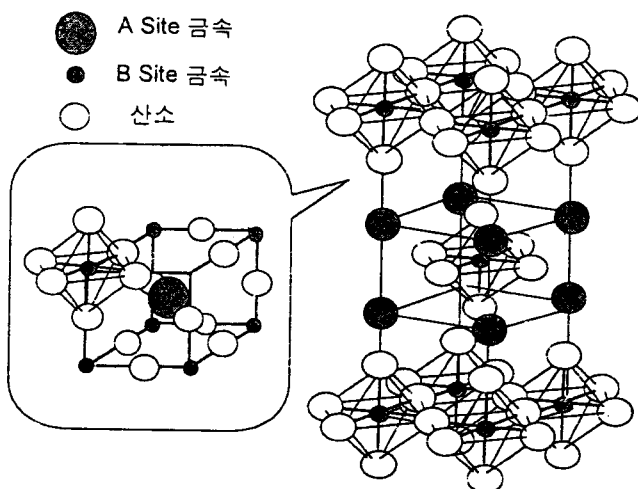
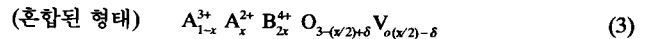
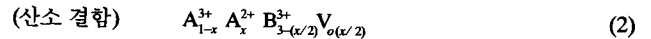
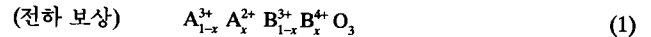


Fig. 1. Structure of perovskite type mixed metal oxides.

재할 수 있다.



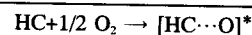
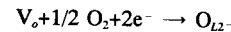
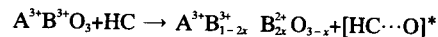
대부분은 식 (3)의 혼합된 결함이 존재하며 이러한 산소 결함의 생성으로 인하여 격자 산소는 이동이 가능하게 된다. Perovskite의 촉매반응 기구는 격자 산소의 운동성(mobility)의 크고 작음에 따라 Intrafacial process와 Suprafacial process의 2가지로 나뉜다.

(i) Intrafacial process는 산소 결함이 많이 존재하여 격자 산소의 운동성이 큰 mechanism이라 할 수 있다. Intrafacial mechanism은 아래의 (4)-(6)으로 나타낼 수 있으며 산소결함이 중요한 변수임을 알 수 있다.

(ii) Suprafacial process는 산소 결함이 적어 격자 산소의 운동성이 작은 경우이며, 따라서 반응에 참여하는 산소는 주로 표면 근처의 산소에 국한되고 표면에서의 반응이므로 저온에서의 반응 기구라고 할 수 있다.

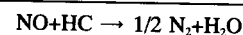
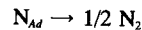
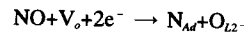
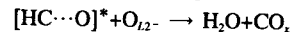
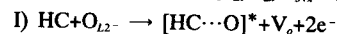
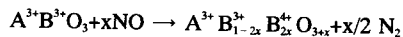
Perovskite촉매는 A site 이온의 크기, 종류 및 전기음성도에 따라 B site 이온의 전자상태가 변화되고 이에따라 산소의 흡착 및 탈착의 성질도 갖게 되어 다음과 같은 산화 환원의 배기가스 정화촉매로의 반응 기구를 갖게 된다[8].

<산화반응>

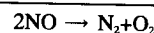
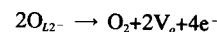
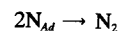
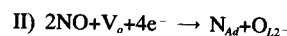


(4)

<환원반응>



(5)



(6)

따라서 본 연구에서는 제조된 각종 Perovskite촉매의 산소 결함의 양을 정량적으로 측정하는 방법론을 개발하고 이를 근거로 활성과의 상호 관계를 고찰하려고 한다.

## 3. 실험

### 3-1. Washcoating된 Monolith담지 Perovskite계 촉매의 제조

$\text{LaCoO}_3$ 를 기본 촉매로 하여 La이 존재하는 A site에 Ce를 각각 0.2, 0.4, 0.6 mol씩을 각각 치환하였으며 Co가 존재하는 B site에는 A site의 부분 치환과 동일한 방법으로 일부분의 Co를 Fe로 부분 치환하여 제조하였다. 이때 촉매 제조는 탄산나트륨을 침전제로 하는 공침법(coprecipitation)에 의해 제조되었으며 침전물은 증류수에 의해 세척하고 나서 여과한 뒤 건조, 소성하여 제조하였다[9]. 앞에서 설명한 절차를 Fig. 2에 나타내었다.

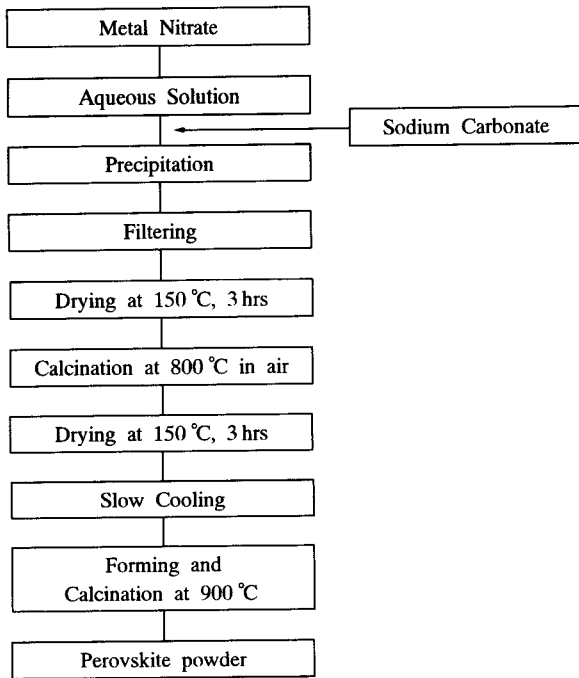


Fig. 2. Block diagrams of powder type perovskite preparation.

또한 기통성이 우수한 monolith기재 위에 위에서 제조된 Powder형 Perovskite촉매를 washcoating하여 monolith형 촉매를 제조하였다. Monolith촉매의 경우 Powder형 촉매를 출발물질로 하여 여기에 물을 첨가하여 슬러리를 만든 다음 입자 크기를 7-9  $\mu\text{m}$ 로 조절하기 위해 1시간 정도 milling한 후 점도를 400 cP, 산도를 4.5 pH로 맞추는 다음 monolith기재 약 2.8 g당 1.2-1.3 g의 분말촉매가 coating되도록 제조하기 위해 dipping, blowing을 반복하여 최종적으로 monolith형 촉매를 제조하였다.

Monolith기재 위에 washcoating의 여부를 시각적으로 확인하기 위해 SEM 및 EDX분석(Leica社 JSE-840A)을 실시하였다.

### 3-2. 활성 측정 장치 및 활성 실험방법

제조된 촉매들의 활성 측정을 위하여 Fig. 3과 같은 모조 배가스 합성 장치 및 촉매 반응장치를 자체 제작하여 사용하였다. 고정원에

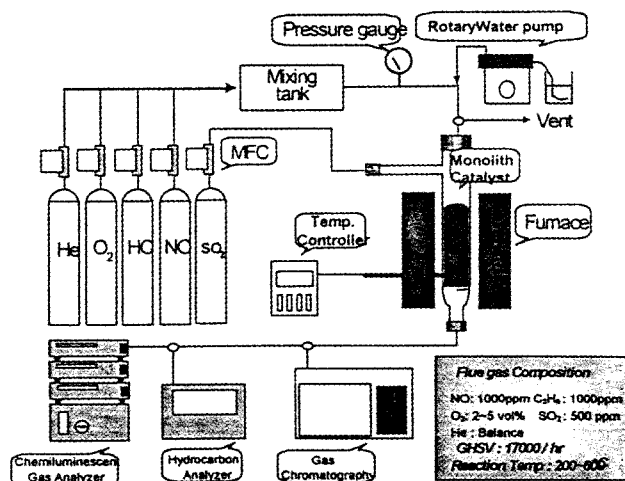


Fig. 3. Simulated flue gas and catalytic reactor system.

서 배출되는 배가스를 모사하기 위해 각 반응 가스성분들을 혼합 탱크로 통과시켜 충분히 혼합한 후 반응기 통과 전후의 농도변화를 측정하였다. 이때 사용되어진 반응기는 ID=0.95 cm, L=43.5 cm(촉매 충전 부피=약 8.2 cc, GHSV=약 17,000 h<sup>-1</sup>) stainless steel 반응기를 제작하여 monolith형 촉매의 활성 측정에 사용되었으며 K-type의 열전대를 촉매단층 하단부에 설치하여 촉매층 표면의 온도를 감지하였다. 반응에 사용된 촉매의 물에 대한 내수성을 알아보기 위해 약 15 ml/min의 일정한 속도로 syringe pump를 이용하여 장치에 반응 gas들과 함께 주입하였으며 이때 수증기가 반응물내에서 차지하는 부피는 10 vol%정도가 되었다. 이때 장치내에서의 각종 가스성분의 응축을 방지하기 위해 장치내의 모든 stainless steel 배관에 열선을 감아서 온도를 170-180 °C정도로 유지하였다. 이때 반응온도는 200-600 °C, 반응시간은 0-80분, 촉매는 1/2" × 1/2" × 2.56" 크기의 monolith형의 촉매를 사용하였으며 사용되어진 배가스의 조성은 He를 balance가스로 하여 NO와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>가 1:1인 NO:1,000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:1,000 ppm, O<sub>2</sub>:2 vol%를 표준으로 삼았다.

## 4. 결과 및 논의

### 4-1. Perovskite촉매의 제조 결과

#### 4-1-1. Tolerance Factor값의 계산

실험에 앞서 본 실험에 사용된 Perovskite 촉매의 tolerance factor (T)를 이론적으로 계산하여 그 값이 Perovskite구조를 갖는지를 일단 확인한 후 제조에 임하였다. 그 tolerance factor(T)값은 Table 1과 같다. 본 실험에서 채택된 A site의 Ce치환 촉매나 B site의 Fe치환 촉매의 경우 대부분 tolerance factor값이 0.9이상으로 Perovskite 구조를 잘 유지하고 있음을 알 수 있었으나 A site에 과도한 Ce을 치환한 La<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>CoO<sub>3</sub>의 경우 factor값이 0.897로서 다소 변형된 Perovskite구조로 전이되었음을 알 수 있었다.

#### 4-1-2. TG/DTA 분석 결과

Perovskite계 촉매를 제조하는데 있어 충분히 Perovskite 구조를 가지며 또한 그 구조가 파괴되거나 변형되지 않는 온도 범위를 모색하기 위해 촉매 제조 중간 과정(소성을 거치지 않은 건조된 상태)에서 TG/DTA(열중량 분석 및 시차 열중량 분석)를 승온율 20 °C/min, Ar분위기로 측정하여 상전이 온도를 알아내어 모든 촉매 제조의 구조변화 온도를 결정하였다.

La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>의 경우 Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 800 °C 부근부터 무게감소가 시작되고 870 °C에서 작은 흡열피크가 관찰됨으로써 구조변화 현상이 일어남을 확인할 수 있었다. 따라서 최종적인 Perovskite구조가 형성되는 것을 보장하기 위하여 Lanthanoid계 Perovskite촉매계에 대하여 900 °C이하에서 소성을 실시하였다.

#### 4-1-3. Perovskite형 촉매의 XRD 분석 결과

La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 Fig. 5와 같이 소성을 거치지 않은 촉매의 XRD pattern과 900 °C에서 소성하였을 때를 비교하였을 때 판이한 성향을 보이고 있다.

Table 1. Tolerance factor value of various Perovskite type catalysts

Catalyst	Tolerance factor (T)	Perovskite structure
LaCoO <sub>3</sub>	0.912	○
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	0.906	○
La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	0.902	○
La <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub> CoO <sub>3</sub>	0.897	△
La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	0.903	○

○: Perfect Perovskite. △: Transformed Perovskite.

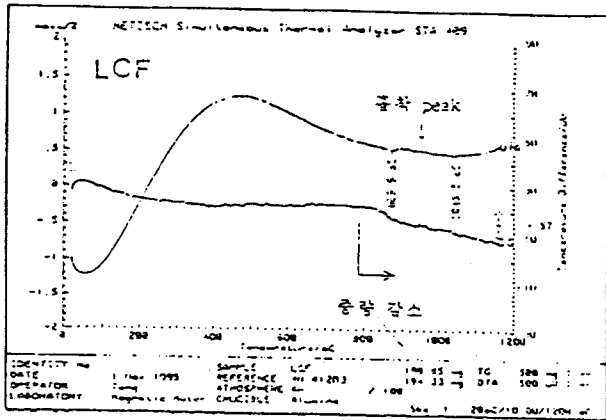


Fig. 4. TG/DTA curves of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  perovskite catalyst.

소성 전의 pattern에서는 거의 amorphous한 형태를 띄고 있다가 소성 후의 촉매에 대해선  $2\theta=22^\circ, 29^\circ, 33^\circ, 58^\circ$  위치에서 Lanthanoid계의 Perovskite 주 peak가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 tolerance factor 0.9-1사이의 정확한 Perovskite 결정구조를 확보한 촉매가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

#### 4-1-4. Washcoating된 Monolith담지 촉매의 제조 결과

위에서 제조된 촉매에 대하여 상업적 응용 가능성을 알아보기 위하여 상업용 자동차 촉매의 지지체(support)로 사용되고 있는 코디얼라이트(cordierite)계의 honeycomb형 monolith에 washcoating을 실시하였다. 이에 대해 monolith표면에 균일하게 coating되었는지를 시각적으로 확인하고자 SEM을, 표면에 분포된 성분을 확인하기 위해 EDX를 실시하였다.

코팅된 monolith촉매를 3등분하여 각각의 코팅된 상태를 확인하였으며  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 monolith촉매에 대한 성분을 Table 2에 나타내었다.

위의 결과에서 각 성분의 검출량을 비교해 볼 때  $\text{La}_{0.6}/\text{Ce}_{0.4}$ 의 비가

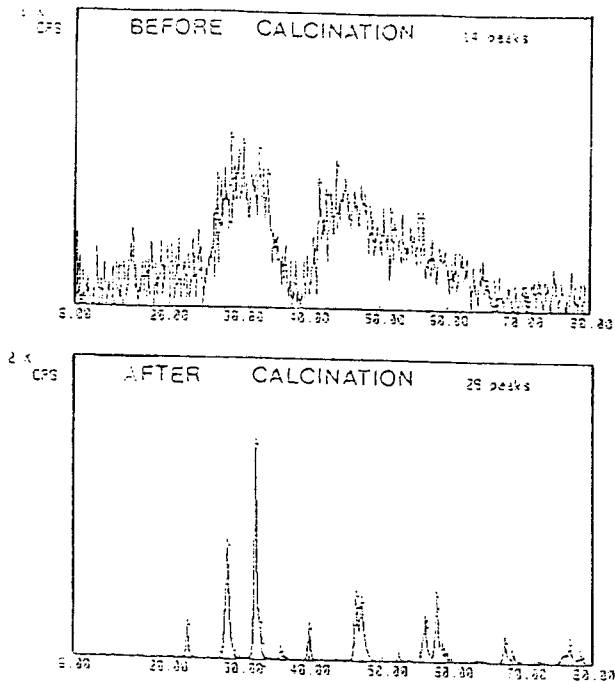


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  Perovskite before and after calcination.

Table 2. List of EDX results  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  monolith catalysts

Ingradiant(%)	O	Co	La	Ce	La/Ce
Part					
I (washcoating upper portion)	54.59	11.85	13.69	19.87	0.69
II (middle part)	61.31	8.51	12.48	17.7	0.70
III (lowest end)	49.67	13.62	15.05	21.66	0.70

모두 0.69-0.7의 값을 갖고 있는 것으로 보아 원하는 정확한 La/Ce 비로 제조된 Perovskite가 washcoating된 것으로 판단된다.

또한 Fig. 6은 제조된 monolith담지 Perovskite촉매의 표면을 확대한 것으로 표면의 세공 구조가 비교적 균일하여 표면에 금속 산화물 및 금속의 덩어리(cluster) 등이 형성되지 않고 있음을 볼 수 있다.

#### 4-2. Monolith담지 Perovskite촉매의 $\text{NO}_x$ 제거 활성 결과

Perovskite 즉, Lanthanum을 기본 A site로 하는 Lanthanoid계 Perovskite촉매 중에서도  $\text{LaCoO}_3$ 를 토대로 하여 Ce를 A site에 부분치환하여 그 특성을 알아보았다. 아울러 최고의 활성을 나타낸다고 사

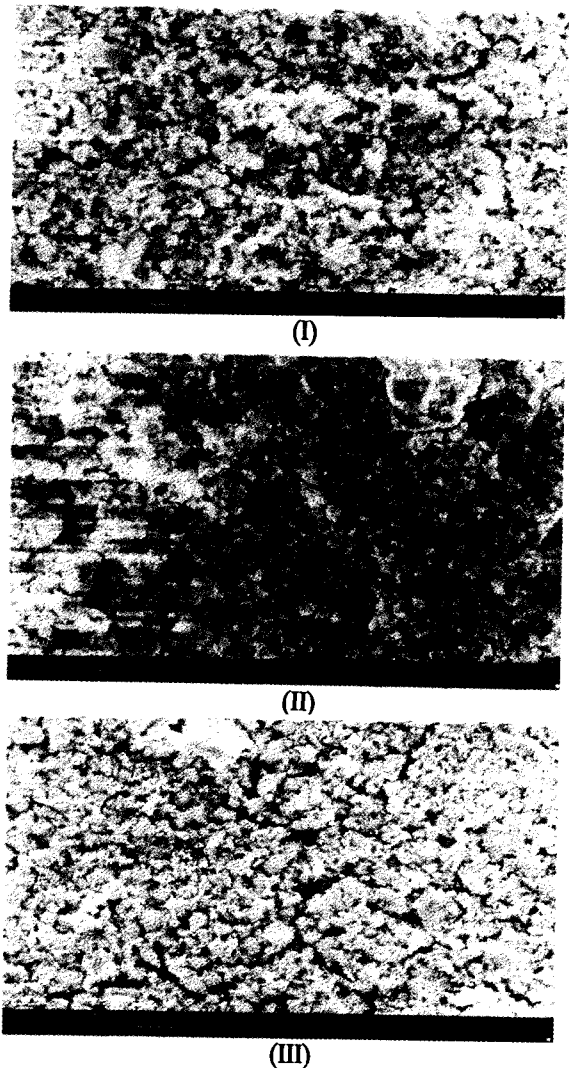


Fig. 6. SEM photographic of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  (I), (II), (III).

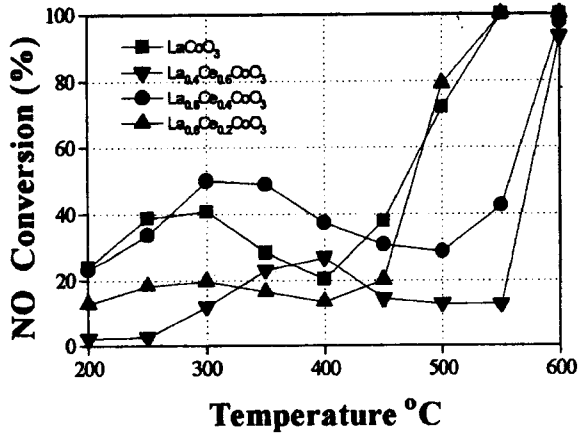


Fig. 7. NO conversion activities on  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ .

료되는 최적의 촉매계에 대하여 B site치환을 실시하여 그 효과에 대하여 고찰하였다. 여기서 NO의 전환율은 각 온도의 정상상태에서 m초기 농도에 대한 NO의 소모량의 비로 정의하였다.

#### 4-2-1. A site금속치환( $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ )에 따른 활성실험결과

산소 저장기능이 우수하다고 알려진 Ce를 치환(0, 20, 40, 60 % 치환)하였을 경우의 활성을 보면 300 °C에서 최대 활성(약 50 % conversion)을 보이며 400 °C이상에서는 활성이 감소하였다(Fig. 7).

이는 400 °C이상에서 환원제인 탄화수소가 선택적으로 공존 산소와 산화되어 NO환원이 촉진되지 않았기 때문이며 500 °C이상의 고온에서 다시 활성이 증진되는 것은 탄화수소와 상관없이 NO의 직접 분해 반응(direct decomposition)이 일어나기 때문인 것으로 사료된다[10]. 본 실험조건에서는 CO가 포함되어 있지 않으나 대부분의 연소 배가스에는 상당한 양의 CO가 함유되어 있는데 Perovskite의 산소 결함을 새로이 창출할 수 있는 강력한 환원제인 CO가 추가될 경우 NO 전환에 상당한 영향을 줄 수 있음을 본 연구과정의 연구결과로부터 알 수 있었다[11]. 실험결과에 의하면, Ce이 첨가될 시 Ce이 40%치환된  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 경우 NO의 전환율이 실질 SCR공정상의 반응온도인 300 °C에서 약 50%로 최고의 활성을 보였으나 60% 치환될 시 오히려 NO의 전환율이 떨어졌다. 또한 직접 분해 반응(direct decomposition)도 500 °C이후에서 생기는 것으로 보아 Ce이 치환될 경우 최적값은  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 부근이라 생각된다.

#### 4-2-2. B site 금속 치환에 따른 활성 실험결과

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 의 활성 결과 중에서 최적의 활성을 갖는다고 생각되

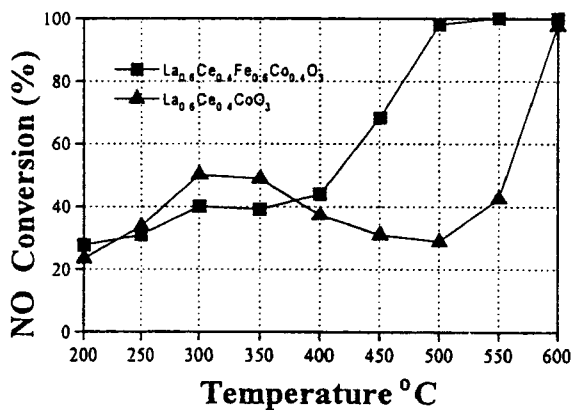


Fig. 8. NO conversion activities on  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  perovskite catalysts.

는  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 B site에 Fe를 최적이라 판단되는 60 % 치환[12]하여 활성 측정을 실시해 보았다(Fig. 8). 이때 A site만 부분치환한 것에 비해 약간 낮은 NO제거 전환율을 관찰할 수 있었다. 즉, NO 환원반응이 일어나는 저온부위인 300 °C에서 최고 40 %의 전환율이 있었고 직접 분해 반응(direct decomposition)이 일어나는 고온부위인 500 °C부근에서는 A site만 치환된  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  보다도 우수하였다. 이는 B site에 Fe를 부분치환할 경우 저온활성은 약간 떨어지나 넓은 온도범위에서 비교적 넓은 NO제거 활성을 확보할 수 있다는 점에서 유리한 촉매제라고 제안할 수 있다. 다만, 뒷절에서 논의하겠지만, SO<sub>2</sub>의 공존시 상당한 피독효과가 나타나므로 실용화하기에는 어려운 것으로 판단된다. 따라서  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 촉매는 SO<sub>2</sub>가 없는 배가스 조건하에서 다양한 온도의 배가스 조건에 대응할 수 있는 우수한 촉매라 판단된다.

#### 4-2-3. 반응 조건에 따른 NO<sub>x</sub> 제거 활성 결과

##### (1) 산소의 농도에 따른 영향

NO<sub>x</sub>제거에 있어서 SCR(Selective Catalytic Reduction)이나 NSCR(Non Selective Catalytic Reduction) 모두 산소농도가 반응활성에 직접적으로, 또는 간접적으로 영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 일반적으로 여러 산화물 촉매상에서 산소 농도가 낮을 때는 산소 농도에 비례해서 빠르게 반응속도가 증가하다가 산소 농도가 2-3 vol% 이상에서는 더이상 반응 활성에 영향을 끼치지 못하며, 제올라이트 촉매의 경우에는 산소가 존재하지 않으면 반응이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다[13].

Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 전체적으로 2 vol%의 산소 조건하에서의 활성(반응온도: 300-350 °C에서  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ : 50 %의 NO전환율)에 비하여 5 vol% O<sub>2</sub>의 경우 전반적으로 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 과잉 산소 조건하에서는 NO제거 활성이 저하되는 것을 발견할 수 있었다.

이는 Perovskite촉매에서는 NO<sub>x</sub>제거의 원천을 격자내의 산소의 결핍 현상(oxygen vacancy)으로 설명될 수 있으므로 산소의 농도가 높을수록 산소 결핍현상이 작아져 NO<sub>x</sub>제거 활성이 낮아지는 것으로 사료된다. 또한 과량의 산소(5 vol%)하에서는 프로필렌과 반응하여 NO와 반응할 기회를 감소시켜 활성이 감소하는 것으로 사료된다. 그러나  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$  촉매의 B site에 Fe를 부분 치환한  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  경우의 5 vol%의 과잉 산소 조건하에서도 S.C.R공정상에서의 반응온도인 300-350 °C에서 약 40-43 %로 변화가 거의 없음을 알 수 있었으며 특히 B site에 Fe를 치환할 경우 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 내산소성이 다소나마 향상하는 것을 볼 수 있었다.

##### (2) 물첨가에 따른 영향

물에 대한 내구성을 알아보기 위해 10 vol%의 수증기를 첨가하여

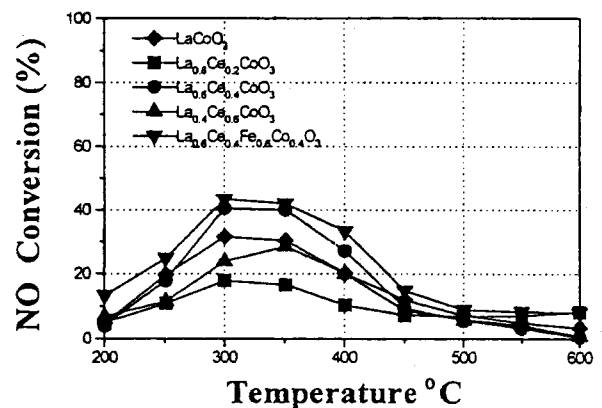


Fig. 9. NO conversion in 5 vol% oxygen contents.

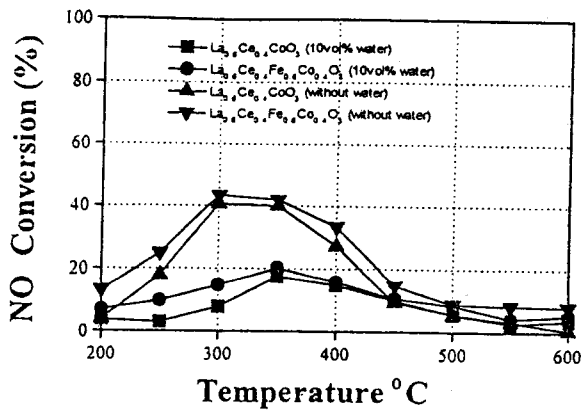


Fig. 10. NO<sub>x</sub> conversion actives as water vapor addition (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> and La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>).

NO제거 활성을 살펴보았다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 물을 첨가하기 전에 비하여 전체적으로 활성이 크게 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는 수증기 존재하에서 수증기 분자가 NO제거 활성에 영향을 미치는 산소의 결핍 위치를 메워버리는 즉, 산소 결핍현상을 감소시키기 때문으로 사료된다. 따라서 Perovskite형 촉매는 내수성이 강하지 못하다는 것을 이 실험으로부터 알 수 있었는데 이에 대한 개선이 필요할 것이다.

#### 4-3. Monolith형 촉매에 대한 SO<sub>2</sub> 존재하에서 NO<sub>x</sub> 제거 효과

NO<sub>x</sub>와 SO<sub>2</sub>의 동시 제거 효과를 알아보기 위해 모조배가스에 SO<sub>2</sub>를 500 ppm 첨가하여 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>와 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>에 대하여 활성 측정을 해보았다. 그 결과 Fig. 11에서 볼 수 있듯이 전체적으로 SO<sub>2</sub> 제거 활성이 40% 미만으로 나타나 전환율이 저조하였으나 NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> 둘 다 비슷한 양이 소모되었다. 문헌에 의하면[14] SO<sub>2</sub>는 O<sub>2</sub>보다 더 높은 전자 친화도를 가지고 상온에서 SO<sub>2</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 형태의 음이온으로 환원된 산화물 촉매에 흡착, surface sulfate를 형성하는 것으로 알려지고 있다. Fe를 부분치환한 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 300-500 °C 사이의 광범위한 반응 온도에서 30-40%의 전환율을 보이고 있다. 또 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> 촉매는 400-500 °C 사이에 60% conversion의 고온 활성을 보이고 있는 것이 특징이라 하겠다. SO<sub>2</sub>가 공존하지 않을 때의 활성에 비하여 현격한 활성 감소가 보이며 주로 탄화수소에 의한 NO<sub>x</sub> 환원 영역인 저온 활성이 집중적으로 쇠퇴되었음을 알 수 있으며 이로부터 Perovskite형 촉매는 SO<sub>2</sub> 피독에 취약하며 동시 제거용 촉매로서는 고온 영역 반응 조건을 제외하고는 불리

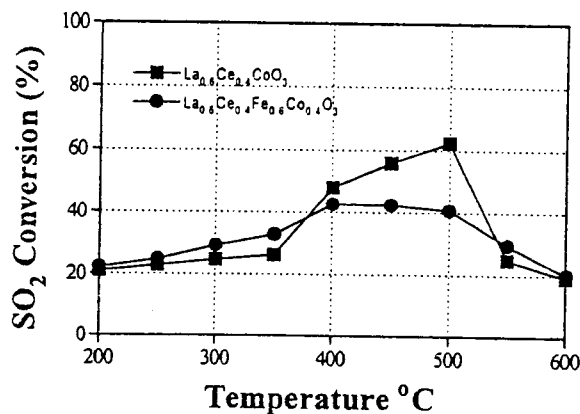


Fig. 11. SO<sub>2</sub> Conversion (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> and La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>).

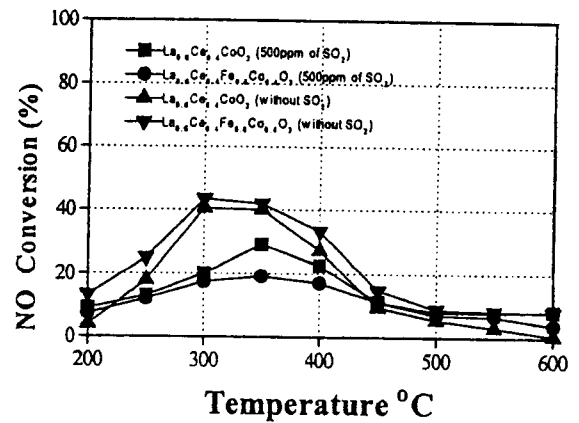


Fig. 12. NO Conversion in SO<sub>2</sub> existence (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> and La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>).

함을 알 수 있었다. 그러나 SO<sub>2</sub> 전환의 최대는 500 °C 부근이고 NO<sub>x</sub> 전환의 최대는 300 °C 부근으로 적절한 촉매 설계를 통해 SO<sub>2</sub>의 온도 window 폭을 넓힐 경우 NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>의 동시 제거가 가능할 것이며 이에 관한 추가 연구가 계속되어야 할 것이다.

Fig. 12에 SO<sub>2</sub> 존재하에서의 NO제거 활성을 도시하였다.

그리고 본 결과에서 사용된 촉매가 monolith 위에 washcoating된 Perovskite형 촉매임을 감안할 때 본 실험 결과에서 SO<sub>2</sub> 존재하에서 NO<sub>x</sub> 제거 활성이 기대에 못 미치는 것은 washcoating 기술의 부족에서 오는 것이 보다 현실적인 이유라고 사료되며, washcoating 기술의 개선에 따라 보다 높은 활성이 나올 수 있으리라 기대한다.

#### 4-4. Perovskite 촉매의 산소결핍농도와 활성간의 상관 관계 결과

이론에서 언급하였듯이 Perovskite 촉매의 NO<sub>x</sub> 제거의 원인이 되는 것은 격자 속의 산소의 결핍현상(oxygen vacancy)으로 설명될 수 있다. 산소결핍현상이 존재한다면 1 mol의 CO가 1 mol의 CO<sub>2</sub>를 생성할 것이라는 아래의 반응기구를 이용하여 간접적으로 산소 결핍량을 간접적으로 측정하였다. 이러한 산소 결핍량을 정량적으로 측정하기 위해 gas chromatography의 샘플링 밸브(sampling valve)와 컬럼 사이에 반응기를 설치하여 장치를 제작하였다(Fig. 13). 샘플링 밸브를 통해 1 cc의 일정량의 CO를 주입한다. 이리하여 다음의 반응 기구에서 볼 수 있듯이 CO 분자가 Perovskite 격자 속의 산소와 결합하여 CO<sub>2</sub>를 방출하면서 그와 동시에 격자내의 빈공간이 생성된다.

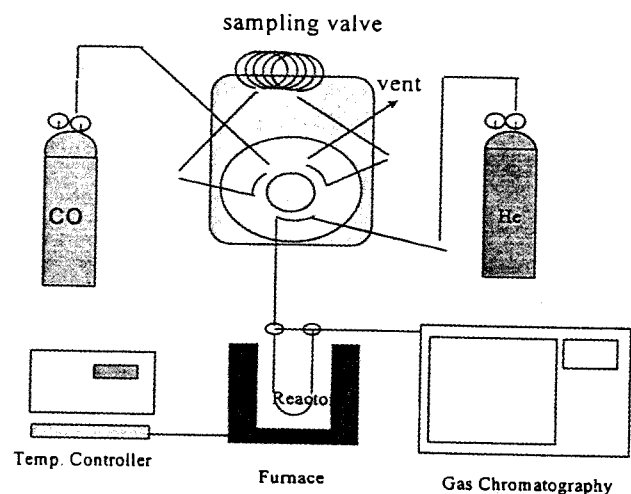


Fig. 13. Oxygen vacancy concentration evaluation system.

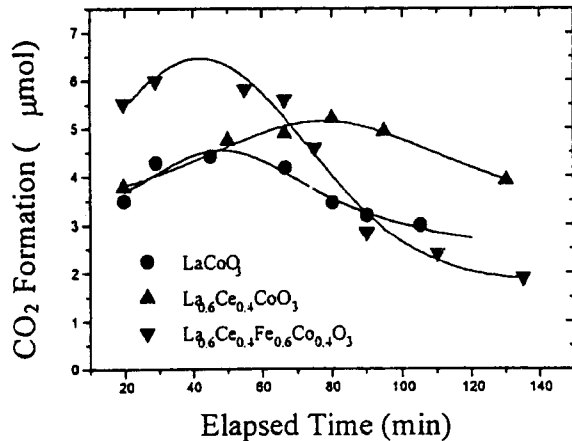
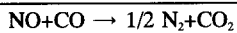
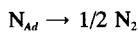
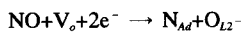
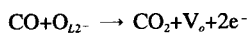


Fig. 14. Oxygen vacancy concentration evaluation (by CO<sub>2</sub> formation amount).



본 실험에서는 TCD검출기가 장착된 gas chromatography에서 이 CO<sub>2</sub>의 농도를 구하므로써 산소 결함의 농도를 간접적으로 추산하여 보았다. CO gas는 He balance 20 vol%가 사용되었다.

우선 gas sampling valve 루프 안의 부피는 1cc로 일정하므로 그 몰수는 다음의 Van der Waals 식에서 구할 수 있었다.

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Lanthanoid계 Perovskite촉매들은 어느 적정 시간에 최대값을 나타내고 그 이후 차츰 감소하고 있는 경향을 보인다. 여기서 특이할 만한 사항은 LaCoO<sub>3</sub>에 A site에 Ce를 첨가할 때 그리고 그 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>에 B site를 Fe로 부분 치환할수록 CO<sub>2</sub>의 생성량이 증가하고 있는 현상을 관찰할 수 있었다(Fig. 14).

이로써 앞에서 언급한 Lanthanoid계 Perovskite촉매들의 활성 증감을 설명할 수 있었다. 즉 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>의 경우 시간이 지날수록 CO<sub>2</sub>의 생성량은 비교적 급격히 감소하고는 있지만 활성이 뛰어난 이유는 초기(0-20 min)에서의 CO<sub>2</sub>생성량이 상당히 우수함을 알 수 있다. 여기에 실제 반응조건에서는 공존산소가 상당량 존재하므로 빈 격자를 다시 bulk의 산소가 메워주는 순환을 빨리함을 알 수 있었다.

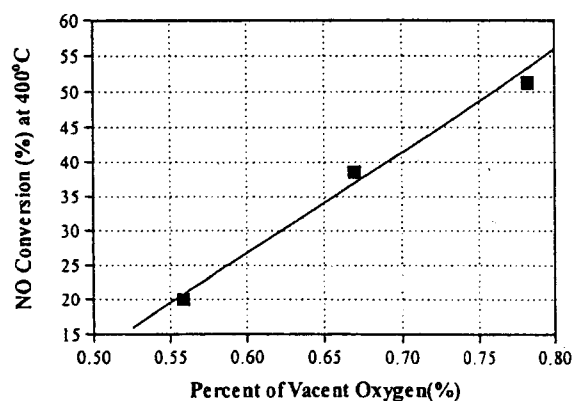


Fig. 15. NO conversion vs. percent vacant oxygen at 400 °C.

Table 3. Oxygen vacancy concentration (amount) of various perovskite catalysts

Catalyst	LaCoO <sub>3</sub>	La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>
mol/g cat	4.067 × 10 <sup>-3</sup>	4.058 × 10 <sup>-3</sup>	4.088 × 10 <sup>-3</sup>
Lattice			
Oxygen mol/g cat	7.94 × 10 <sup>-4</sup>	7.90 × 10 <sup>-4</sup>	8.02 × 10 <sup>-4</sup>
Max. CO <sub>2</sub> formation (μmol)	4.43 × 10 <sup>-6</sup>	5.29 × 10 <sup>-6</sup>	6.22 × 10 <sup>-6</sup>
Percent of vacant oxygen(%)	0.56	0.67	0.78

초기의 산소결함농도와 400 °C에서의 각 촉매들의 NO<sub>x</sub> 제거 활성 결과를 상관지어 보았을 때 NO<sub>x</sub> 제거 활성의 근원이 되는 oxygen vacancy의 양, 즉 CO<sub>2</sub>의 생성량과 NO<sub>x</sub> 전환율은 선형적으로 비례함을 알 수 있었다(Fig. 15).

이렇게 생성되는 산소결함의 정도, 단위 촉매 mol당 산소결함을 Table 3에 요약하였다.

## 5. 결 론

본 연구 결과 프로필렌을 환원제로 하는 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>촉매는 NO 제거 활성이 A site에 Ce를 40 %정도 치환하였을 시 최적의 활성을 보였으며 B site에 Fe를 60 %를 부분치환할 경우, 저온에서의 활성의 향상이 있었다. 또한 이는 전체적인 활성결과와 산소결함(oxygen vacancy)측정결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었으며 이로부터 Perovskite형 촉매의 반응원리를 설명할 수 있었다. 또한 본 연구는 촉매의 실용화에 필수적이라 할 수 있는 기통성이 있는 담체위의 담지 기술을 적용하였다. 아울러 zeolite계열 촉매에 비하여 촉매 제조가 용이하며, 특히 가격면에 있어서 경제성있는 Perovskite형 촉매의 사용은 공정상의 운명에 있어서 그 기대효과가 크다고 할 수 있겠다. 또한 SO<sub>x</sub>가 거의 존재하지 않는 배기가스의 조건하에서의 응용 가능성이 크다고 할 수 있겠다.

이에 따라, 본 연구에서 수행된 Perovskite형의 monolith 촉매의 활용성은 S.C.R공정상에서 필수적이라 할 수 있는 저압차 반응기 설계에 큰 도움을 줄 수 있을 것이라 사료된다.

## 감 사

본 연구는 1995년도 한국전력 공사의 지원(과제 번호 95-13)사업의 일환으로 연구를 수행하였으며 이에 감사를 드립니다.

## 사용기호

O<sub>L</sub> : lattice oxygen

R<sub>A</sub> : atomic radius of A site metal [Å]

R<sub>B</sub> : atomic radius of B site metal [Å]

R<sub>O</sub> : atomic radius of oxygen [Å]

T : tolerance factor

V<sub>o</sub> : oxygen vacancy

## 참고문헌

1. Behrens, F. S., Ikeda, S. and Yamashita, T.: *Power Engineering*,

- 49, (September 1991).
2. Petunchi, J. O. and Keith, H. W.: *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 239(1994).
3. 정석진, 김재천, 이병용: 한국 대기 보존 학회, **12**(4), 421(1996).
4. Misono, M.: *Chemistry Letters*, 1001(1991).
5. Kharas, K. C. C., Robota, H. J. and Liu, D. J.: *Applied Catalysis B: Environmental*, **2**, 207(1993).
6. Twu, J. and Gallagher, P. K.: "Properties and Applications of Perovskite-type Oxides", Marcel Dekker Publication, Chap. 1, 1(1993).
7. Weller, M. T.: "Inorganic Materials Chemistry", Oxford Science Publication, Chap. 4, 38(1994).
8. Seiyama, T.: "Properties and Applications of Perovskite-type Oxides", Marcel Dekker Publication, Chap. 10, 215(1993).
9. Ozawa, M., Kimura, M. and Isogai, A.: United State PATENT No. 4, 921, 829.
10. Zhang, X., Arden, B. W. and Albert, V. M.: *Journal of Catalysis*, **155**, 209(1996).
11. 정석진, 배재호: 화학공학의 이론과 응용, **1**(2), 1704(1995).
12. Iwamoto, M., Yahiro, H. and Tanda, K.: "Successful Design of Catalysts", Elsevier Science Publication, 219(1989).
13. Li, W.: "Properties and Applications of Perovskite-type Oxides", Marcel Dekker Publication, Chap. 7, 145(1993).