

탄화수소에 의한 NO의 선택적 촉매 환원 반응에 대한 SnO₂의 촉매 반응 연구

이오상[†] · 이재도 · 이순보*

한국화학연구소 화학소재연구부 4팀

*성균관대학교 화학과

(1999년 8월 30일 접수, 2000년 7월 10일 채택)

Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons over SnO₂

Ohsang Lee[†], Jae-Do Lee and Soon-Bo Lee*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

*Chemistry Department, SungKyunKwan University

(Received 30 August 1999; accepted 10 July 2000)

요 약

탄화수소가 공존하는 과잉 산소 분위기에서 SnO₂에 의하여 NO_x가 환원되는 반응 메커니즘과 환원 활성에 대하여 연구하였다. 승온탈착 실험에서 환원 처리된 SnO₂ 표면에 흡착된 NO는 150 °C에서 NO로 탈착하고, 산화 처리된 경우에는 200, 300 및 390 °C에서 NO₂로 탈착하는 것이 관찰되었다. 그러나 탄화수소(에틸렌, 프로필렌 및 프로판)를 이용한 선택적 촉매 환원 반응에서는 NO_x 환원 활성 온도 영역에서 오히려 NO₂의 배출이 억제되었다. 같은 실험조건에서 NO_x 환원 활성의 상대적 세기는 “에틸렌>프로필렌>프로판”의 순으로 나타났으며, 본 실험 범위 내에서 반응 기체 중의 산소 농도 증가는 탄화수소 종류에 상관없이 NO_x 환원 활성을 감소시키는 것으로 나타났다. 또한 NO_x의 환원은 탄화수소의 연소와 함께 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로부터, SnO₂에 의한 NO_x 환원은 SnO₂ 표면에 생성된 NO₂와 탄화수소 활성체에 의하여 이루어지는 것으로 해석하였다.

Abstract – The mechanism and activity of SnO₂ for the selective catalytic reduction of NO_x at the atmosphere of hydrocarbons and an excess of oxygen has been studied. Temperature-programmed desorption showed that only NO was desorbed from the surface of reduced-SnO₂ at 150 °C and NO₂ was desorbed from the surface of oxidized-SnO₂ at 200, 300, and 390 °C, respectively. For the selective catalytic reduction of NO_x by hydrocarbons(ethylene, propylene, and propane), however, the formation of NO₂ was depressed in the NO_x reduction temperature region. The relative intensities of NO_x reduction appeared to be the order of “ethylene>propylene>propane” under the same experimental conditions. NO_x reduction activities had a tendency to decrease with increasing oxygen concentrations in the reaction gas compositions irrespective of hydrocarbon species our experimental conditions. It was observed that the NO_x reduction starts with the hydrocarbon combustion. From the results, it was proposed that NO_x was reduced by activated intermediate of hydrocarbons and NO₂ formed on SnO₂.

Key words: SnO₂, Selective Catalytic Reduction, NO_x Catalyst

1. 서 론

Iwamoto 등[1]과 Held 등[2]의 독자적인 연구로부터 Cu-ZSM-5가 탄화수소 공존 분위기에서 NO에 대하여 선택적 환원 활성을 갖는다고 보고한 이후, 많은 연구 그룹에 의하여 탄화수소를 이용하는 NO의 선택적 환원에 관한 연구가 이루어졌다. 그 결과 Co-, Ga- 및 H- 등이 치환된 ZSM-5[3-5], Fe-silicate[6], 알루미늄나[7], Cu-함침 SiO₂-Al₂O₃[8] 및 sulfate-promoted TiO₂, ZrO₂ 및 Fe₂O₃[9] 등의 촉매가 NO 환원 활성을 나타냄을 보고하였다.

SnO₂는 n-형 반도체 성질을 나타내는 금속산화물로, 표면에 각종 기체가 흡탈착하는 과정에서 전기지향이 변하는 성질을 이용하여 센서 재료로 활용하기 위한 연구가 주로 이루어져 왔으나[10-14], NO 흡착에 대해서는 그 유용성에 비하여 그다지 많은 연구가 되어있지 않다.

Niwa 등[15]은 SnO₂에 흡착된 NO를 적외선 분광법(infrared spectroscopy; IR)과 전자 상자성 공명 분광법(electron spin resonance spectroscopy; ESR)으로 확인한 결과 nitride 화합물과 nitrosyl 화합물이 공존함을 확인하였으며, Yamazoe 등[16]은 승온탈착(temperature-programmed desorption; TPD) 실험에서 얻은 결과[17]를 바탕으로 SnO₂ 표면에 세 종류의 NO 흡착자리가 있다고 확인한 바 있다.

Teraoka 등[18]은 SnO₂가 탄화수소를 환원제로 하는 선택적 촉매

[†]E-mail: ohsang@pado.kRICT.re.kr

환원(selective catalytic reduction; SCR) 반응에 의한 NO_x 환원 촉매로 활용할 수 있는 가능성을 보여주었다. 그러나 그들의 연구는 SnO₂를 NO_x 환원 촉매로 활용할 가능성을 제시하였을 뿐 보다 깊이 있는 연구 결과를 제시하지는 못하였다.

본 연구에서는 보다 구체적인 연구를 통하여 탄화수소를 이용하는 NO의 선택적 환원 반응에 대한 촉매로 SnO₂를 활용할 수 있는 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

질산 용액(질산 1 부피: 증류수 1 부피) 100 ml에 금속 Sn 5 g을 넣어 용해시켰다. Sn이 모두 용해된 후 천천히 암모니아수를 가하여 용액의 pH를 7로 조절하여 침전을 생성시켰다. 생성된 침전을 여과·건조한 후, 공기 중에서 700 °C로 4 시간 열처리하여 SnO₂ 분말을 제조하였다. 합성 SnO₂ 분말에 98 MPa의 압력을 가하여 펠렛을 만든 후 분쇄·분급하여 얻은 40/60 mesh의 과립분말만을 실험에 사용하였다.

제조된 SnO₂ 분말은 X선 회절 분석기(Rigaku, Model 2155 D6)와 입도 분석기(Malvern, Model MasterSizer), BET 표면적 측정기(Micromeritics, Model ASAP 2400) 등으로 특성을 분석하였다. X선 회절 분석 결과에 의하면 제조된 분말은 루타일(rutile) 형이었으며, 평균 입도는 0.43 μm, 비표면적은 6.24 m²/g이었다.

2-2. 승온탈착

석영관으로 만든 고정층 반응기에 과립분말 3.72 g(약 2 ml)을 넣고 다음과 같이 산화 또는 환원 처리한 촉매에 NO를 흡착시킨 후 승온 중에 탈착하는 화학종을 조사하였다. 촉매의 산화처리는 He으로 희석한 10% O₂를 흘려주며 600 °C에서 1시간 열처리한 후 상온까지 냉각시켜 주었고, 환원처리의 경우에는 산소 대신 수소를 사용하였다. 상온으로 냉각된 산화, 환원처리 촉매 각각에 He으로 희석한 약 300 ppm NO를 흘려주어 포화 흡착시킨 후, He만을 흘려주어 반응기에 남아있는 NO와 약하게 흡착된 NO를 씻어내었다. NO가 포화 흡착된 산화, 환원처리 촉매 각각에 대해 1 l/min의 He을 흘려주며 5 °C/min으로 승온시켰을 때 탈착되는 화학종의 농도를 화학 발광식 NO/NO_x 분석기(Horiba, Model CLA-510SS)로 측정하였다.

2-3. NO_x 환원 활성

승온탈착 실험에 사용하였던 석영관 고정층 반응기에 과립분말 3.72 g(약 2 ml)을 넣고 2.5 °C/min으로 승온시켜가며 측정하였다. 실험의 주된 반응기체 조성은 300 ppm NO-800 ppm C₂H₄(또는 C₃H₆, C₃H₈)-7% O₂-He(타방기체)를 사용하였으며, 필요에 따라 반응기체의 조성을 변화시켰다. 반응기를 통과한 기체에 포함된 성분 및 농도는 화학발광식 NO/NO_x 분석기와 열전도도 검출기가 부착된 기체크로마토그래피(Donam, Model DS 6200)를 사용하여 분석하였다.

NO_x 환원 활성과 탄화수소 연소율은 각각 NO/NO_x 분석기와 기체크로마토그래피로 측정한 반응기 통과 전·후의 농도비로 나타내었으며, NO₂ 농도는 각각의 온도에서 화학 발광식 NO/NO_x 분석기로 측정한 NO_x 농도와 NO 농도의 차(NO₂=NO_x-NO)로 구하였다.

3. 결과 및 논의

3-1. 승온탈착

Fig. 1은 승온탈착으로부터 얻은 결과를 나타낸 것으로, SnO₂로부터 탈착되는 화학종은 전처리 방법에 따라 큰 차이를 나타내었다.

환원 처리한 SnO₂로부터의 탈착[Fig. 1(A)]은 그 경향이 매우 단순하

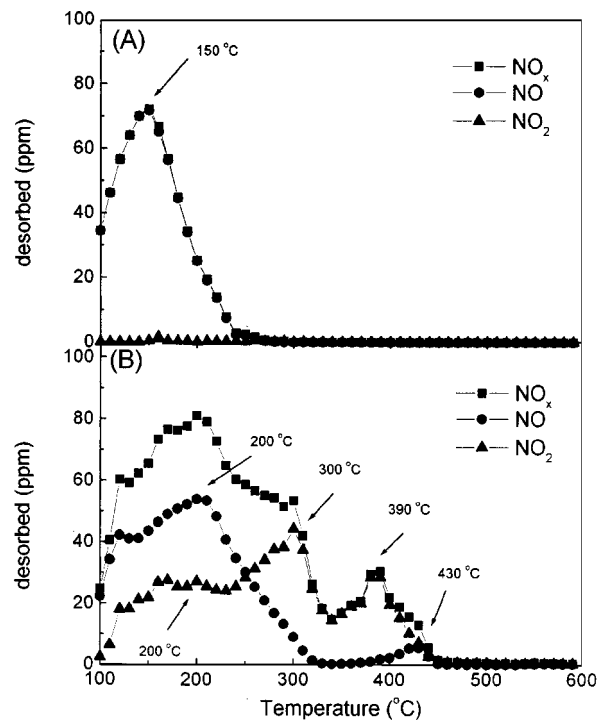


Fig. 1. Temperature-programmed desorption of adsorbed NO over (A) reduced and (B) oxidized-SnO₂, total flow-rate, 1 Liter/min, catalyst weight, 3.72 g

여 흡착된 NO는 상온부터 250 °C 사이의 단지 한 온도 구간에서 오직 NO로만 탈착하였다. 이때 탈착 피크의 중심은 150 °C로 나타났다. 이에 비하여 산화 처리한 경우[Fig. 1(B)]에는 보다 복잡한 형태를 나타내어 NO의 탈착과 함께 NO₂로도 탈착함이 확인되었다. 즉 NO의 경우에는 200 °C와 430 °C의 두 온도에서, NO₂의 경우에는 200 °C 및 300 °C, 390 °C의 세 온도에서 탈착 피크가 나타났다.

Yamazoe 등[16]은 사중극자 질량 분석기(quadrupole mass spectrometer, 이하 Q-mass; 원문에는 단순히 'mass'로 표기되어 있음)를 사용한 위와 유사한 실험으로부터, 산화 처리한 SnO₂에 NO 또는 NO₂를 흡착시킨 경우에는 280, 380 °C의 두 온도에서, 환원 처리한 SnO₂에 흡착시킨 경우에는 200 °C의 한 온도에서 NO가 탈착함을 확인하였다. 이를 근거로 하여 각 탈착 온도에 대응하는 NO의 흡착 형태가 200, 280 °C에서는 Sn-N=O의 nitrosyl형, 380 °C에서는 Sn-O-N-O의 nitride형일 것으로 추정하였다. 그러나 이 실험에서는 산화 처리한 SnO₂의 경우에도 탈착하는 NO_x 화학종으로 NO만 확인하였을 뿐 NO₂의 탈착은 확인하지 않았음에 유의할 필요가 있다.

Misono 등[19]은 Ce-ZSM-5에 NO를 흡착시킨 후 얻은 승온탈착 실험 결과에서 흡착된 NO가 80, 100, 360 °C에서 대부분 NO₂로 탈착하고, NO로는 매우 적은 양만이 탈착하는 것을 NO/NO_x 분석기로 확인한 것을 감안할 때, Yamazoe 등[16]의 실험에서도 NO₂가 탈착하였을 가능성이 있다.

본 연구의 승온탈착 실험결과 중 NO의 탈착에 대해서만 Yamazoe 등[16]의 실험결과와 비교하여 보면, 환원 처리한 경우에는 200 °C→150 °C로, 산화 처리한 경우에는 280, 380 °C→200, 430 °C로 탈착하는 온도가 차이를 나타내었다. 이와 같이 탈착 온도가 차이는 원인을 단순히 승온속도(10 °C/min; Yamazoe 실험, 5 °C/min; 본 실험) 차이로 해석할 수도 있겠지만, NO의 탈착량과 NO₂의 탈착량을 합하여 Fig. 1(B)에서와 같이 NO_x 탈착량으로 표시하면 탈착 온도가 차이가 나는 원인을 명확하게 알 수 있다.

Q-mass에 의한 화합물 분석에서는 가속전자에 의한 충격으로 관찰 대상 화합물의 분자량에 해당하는 피크와 함께 그 조각들의 피크도 함께 나타난다. SnO_2 에 흡착된 NO로부터 탈착이 예상되는 NO 및 N_2O , NO_2 각각에 대한 질량 스펙트럼 데이터(질량/주피크에 대한 퍼센트) [20]를 보면 NO(30/100, 14/13, 16/4)와 N_2O (44/100, 30/31, 14/13, 28/11, 16/5)의 경우에는 분석 대상 화합물이 주피크로 나타나지만, NO_2 는 30/100, 46/37, 16/22, 14/9로 오히려 조각에 해당하는 NO가 주피크로 나타난다.

그러므로 Yamazoe 등[16]의 실험에서 NO_2 가 확인되지 않은 이유는 탈착 화합물을 Q-mass로 분석하였기 때문인 것으로 추정할 수 있다. 즉 200, 300, 390 °C 등 세 온도에서 탈착(특히 300, 390 °C에서는 NO에 비하여 NO_2 로의 탈착이 더 많음)한 NO_2 가 Q-mass의 가속전자에 의하여 깨어져 NO로 인식되었을 가능성이 매우 높다.

이와 같이 가속전자에 의하여 NO_2 가 NO로 깨어져 NO의 스펙트럼만 나타난다면, 본 실험에서 나타난 세 온도에서의 NO_2 는 Q-mass에서 NO로 나타날 것이므로 이것과 본래의 NO 피크를 합하여 생각할 수 있으며(결국, $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$), 그 결과 본 실험의 NO_x 피크 위치인 Fig. 1(B)와 같이 200, 300, 390 °C가 된다. 이 결과는 Yamazoe 등의 결과와 거의 일치하는 것이다.

Yamazoe 등[17]은 SnO_2 에 대한 승온 탈착 실험으로부터 α_1 (80 °C), α_2 (150 °C), β (500 °C), γ (600 °C 이상)의 산소 탈착 자리가 존재함을 확인한 바가 있다. 이 실험결과는 Cox 등[10]이 SnO_2 (110) 단결정을 이용하여 얻은 결과와 좋은 비교가 된다.

Cox 등[10]은 산화 처리한 SnO_2 (110) 시료의 온도를 증가시키면서 4-점접 전도도 측정법(4-point conductivity probe method)을 사용하여 전도도를 측정한 결과, 서서히 증가하던 전도도가 427 °C에서 급격히 증가하는 것을 발견하였다. 이때 이온 산란 분광법(ion scattering spectroscopy; ISS)으로 측정한 표면의 O/Sn비는 저온부에서 급격히 감소하다가 427 °C에서부터는 거의 평행이 유지됨을 확인하였다. Cavicchi 등[14]은 과도하게 산화된 루타일(110)면에 존재할 수 있는 산소의 종류를 (1) 화학흡착산소(chemisorbed oxygen), (2) 가교산소(bridging oxygen), (3) 평면내부 산소(in plane oxygen) 등 세 가지로 가정할 바 있는데, Cox 등[10]은 그들의 실험결과를 Cavicchi 등[14]의 모델에 적용하여 설명하였다. 저온부에서 O/Sn비가 급격히 감소하는 것은 '화학흡착산소'의 탈착에 의한 것으로 이때에는 시료의 전도도에 크게 영향을 주지 않지만, 427 °C 이상에서는 '가교산소'가 탈착하여 시료내 자유전자의 농도를 증가시키기 때문에 전도도가 급격히 증가한다고 설명하였다. 그러므로 Yamazoe 등[16]과 Cox 등[10]의 실험결과를 비교하면 'α피크'는 '화학흡착산소', 'β피크'는 '가교산소', 'γ피크'는 '평면내부산소'에 각각 대응함을 알 수 있다.

이상과 같은 참고문헌의 연구 결과들에 의하면 본 연구의 승온탈착 실험에서 얻은 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다. 즉, 환원 처리한 SnO_2 에 흡착시킨 NO는 단지 150 °C에서 NO만이 탈착하였으므로, 이것은 환원처리에 의하여 산소가 제거된 표면에 "Sn-N=O"의 nitrosyl 형태로 흡착된 NO의 탈착에 의한 것으로 해석할 수 있다. 산화 처리한 SnO_2 에 흡착시킨 NO는 이 온도보다 높은 200, 300, 390 °C에서 NO와 함께 다량의 NO_2 가 탈착하는 것으로 볼 때 이들은 "Sn-O-N-O"의 nitride 형태로 흡착된 것이었음을 알 수 있다. 즉, SnO_2 에서의 산소 탈착과 비교하였을 때 각 온도에서의 NO_2 탈착은, 200 °C에서는 화학흡착산소(α산소)와 300 °C에서는 가교산소(β산소)와 390 °C에서는 평면내부산소(γ산소)와 반응한 NO의 탈착에 대응하는 것을 알 수 있었다.

3.2. SnO_2 의 NO 환원 활성

Fig. 2는 300 ppm NO-800 ppm C_2H_4 -7% O_2 -He(바탕기체)의 반응 기체 조성에 대해 온도 변화에 따른 SnO_2 의 촉매 활성을 측정한 결과

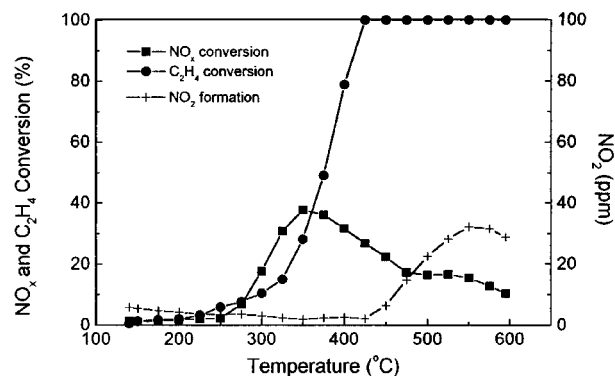


Fig. 2. The catalytic activity of SnO_2 for NO_x reduction with C_2H_4 in excess O_2 .

(300 ppm NO, 800 ppm C_2H_4 , 7% O_2 , He balance, GHSV=30,000 h^{-1})

로서, 350 °C에서 약 38%의 NO_x 환원 활성을 나타내었다. 이 환원 활성 곡선은 거의 좌우 대칭에 가까운 형태로 Teraoka 등[18]의 실험 결과와 잘 일치하였다.

이 결과를 다른 NO_x 환원 촉매들에 대한 연구 결과와 비교하였을 때 두 가지 다른 점을 발견할 수 있었다. 첫째, 7%의 과잉 산소 분위기 기임에도 불구하고 NO_x 환원 활성 온도 영역에서 촉매층을 통과한 후의 배출 기체에서는 NO_2 가 거의 검출되지 않았다는 점이다. 배출 기체 중에 포함된 NO_2 농도[실험에 사용된 2.04% NO-He(바탕기체)는 산소가 없는 경우 NO_2 가 거의 생성되지 않지만, 위 실험 조성과 같이 7%의 산소가 공존하는 경우에는 7-8 ppm 정도의 NO_2 가 생성되었음]는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 반응 온도가 증가함에 따라 매우 서서히 감소하다가, NO_x 환원 활성이 최고값의 절반 정도로 감소한 후 425 °C를 지나서야 서서히 증가하였다. 일반적으로 NO_x 환원 활성이 큰 촉매(금속 이온 교환 제올라이트 및 금속 산화물)들의 경우 그 환원 활성 온도 영역에서 NO가 N_2 로 환원될 때 상당량의 NO_2 를 생성한다고 알려져 있는 점을 고려하면, Fig. 2의 결과와 같이 SnO_2 촉매가 NO_x 를 환원시킬 때, NO_2 생성이 억제된 것처럼 나타난 것은 앞 절의 승온탈착 실험에서 관찰된 SnO_2 의 NO_2 생성 결과와 상반되는 것이었다.

둘째, NO_x 환원 활성값이 최고값을 나타내는 350 °C에서 측정한 에틸렌의 연소율이 약 28%에 불과한 것으로, 이후 온도가 증가함에 따라 에틸렌의 연소율이 증가하여도 NO_x 환원 활성은 점차 감소하였다. 이온 교환 제올라이트 등에서 NO_x 환원 활성의 최고값이 공급된 탄화수소가 거의 100% 연소하는 시점에서 나타난 것과는 다소 차이가 있었다.

3.3. 탄화수소에 대한 선택성

Fig. 3(A)-(C)는 NO_x 환원 반응의 환원제인 탄화수소를 에틸렌 및 프로필렌, 프로판으로 바꾸어가며 실험한 결과이다. 사용한 탄화수소 각각에 대한 차이점은 다음과 같다.

NO_x 환원 활성을 나타낸 Fig. 3(A)에 의하면 불포화탄화수소인 에틸렌과 프로필렌의 환원 활성 최고값은 약 37%로 거의 비슷한 수준을 나타내었으나, 포화탄화수소인 프로판은 약 10%로 매우 낮게 나타났다. 이것은 기존의 많은 연구결과에서와 같이 포화탄화수소가 불포화탄화수소에 비하여 활성화되기 어렵다는 것을 나타내는 것이다. 즉, SnO_2 촉매를 이용한 NO_x 환원 반응에서 불포화탄화수소는 포화탄화수소보다 높은 환원 효과를 나타낸다.

프로필렌을 환원제로 사용한 경우 온도 증가에 따른 NO_x 환원 활성 변화는 초기에 매우 서서히 증가하다가 350 °C에서 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 활성이 감소하는 경향은 에틸렌과 비슷하게

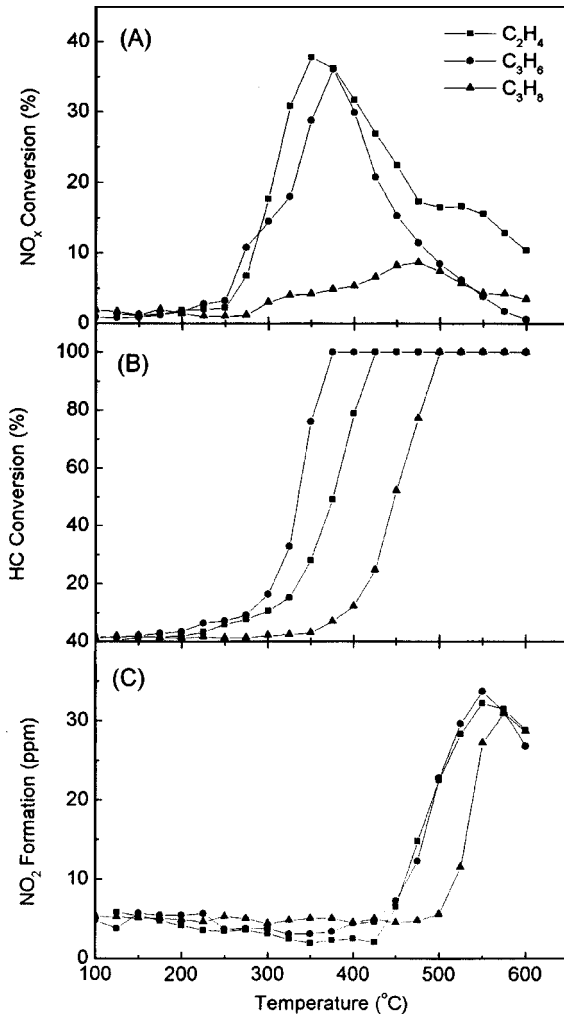


Fig. 3. The catalytic activities of SnO₂ for NO_x reduction with different hydrocarbons.

(300 ppm NO, 800 ppm HC, 7% O₂, He balance, GHSV=30,000 h⁻¹)

서서히 감소하였다. 따라서 프로필렌의 경우 유효한 NO_x 환원 활성 영역은 매우 좁은 온도 범위로 제한되었다.

환원제로 사용한 탄화수소의 연소율을 나타낸 Fig. 3(B)에 의하면 프로필렌의 경우에는 에틸렌의 경우와 달리 100% 연소된 이후에 NO_x 환원 활성 최고점이 나타났다. 이에 비하여 에틸렌과 프로판의 경우에는 공급된 탄화수소가 완전히 연소되기 전에 NO_x 최고 활성점이 나타났으며 이러한 경향은 산소 농도를 변화시켜가며 조사한 다음 절의 실험에서도 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 3(C)는 탄화수소 각각에 대하여 온도에 따른 NO₂의 생성량을 나타낸 것이다. 에틸렌과 프로필렌의 경우에는 약 425 °C부터, 프로판은 500 °C부터 NO₂ 생성량이 증가하기 시작하였다. 이것은 Fig. 2에서와 같이 NO_x 환원 활성이 최고값의 절반 정도 감소하였을 때로서, SnO₂ 촉매에 의한 NO_x 환원 과정에서 NO₂의 생성이 억제된 것처럼 나타나는 현상 및 그 온도 범위가 탄화수소의 종류에 무관하다는 것을 나타낸다.

3.4. 산소 농도 변화에 따른 촉매 활성

Fig. 4(A)-(C)는 SnO₂ 촉매의 NO_x 환원 활성에 산소 농도 변화가 미치는 영향을 조사한 결과이다. 환원제인 에틸렌 및 프로필렌, 프로판 각각에 대하여 산소 농도를 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10%로 변화시켜가며 측정하였다.

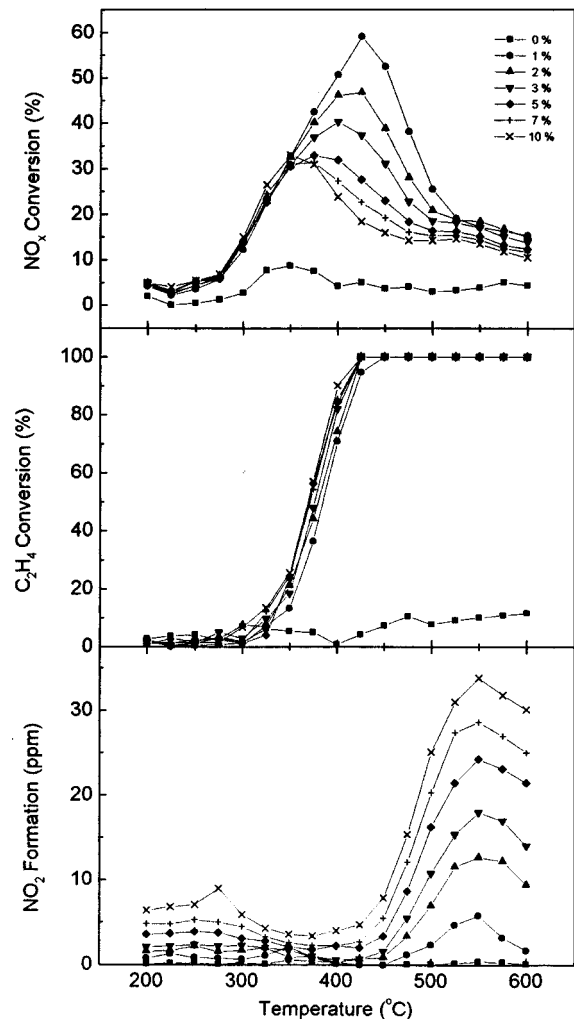


Fig. 4(A). The effects of O₂ for NO reduction activity with C₂H₄ over SnO₂.

(300 ppm NO, 800 ppm C₂H₄, 0-10% O₂, He balance, GHSV=30,000 h⁻¹)

반응 기체 조성 중에 산소가 포함되지 않은 경우 SnO₂는 탄화수소의 종류에 무관하게 촉매 활성을 나타내지 못하였다. 이 결과는 NO_x가 환원되기 위해서는 반드시 탄화수소의 연소가 함께 동반되어야 함을 나타내는 것으로 해석할 수 있으며, 또한 기존의 많은 연구에서 탄화수소 활성체(C_xH_y*)는 탄화수소의 연소 과정 중에 나타날 수 있는 연소 중간체 또는 촉매 표면에 퇴적된 탄소상 물질을 의미하며 *는 반응 중간 단계에 있는 활성체임을 나타내는 기호로 사용하였음)가 NO 환원을 위한 활성물질로 작용한다는 연구 결과와 일치하는 것으로 SnO₂ 촉매는 환원제의 도움 없이는 NO_x를 직접 분해하지 못한다는 것을 나타낸다. 그러나 Fig. 2, 3의 실험에서 확인한 바와 같이 반응 기체 조성에 산소가 첨가된 경우에는 산소 농도에 따라 일정량의 NO_x 환원 활성을 나타내었다.

3.4-1. 에틸렌의 경우

Fig. 4(A)는 환원제로 에틸렌을 사용하여 얻은 결과로서 본 반응물 조성 중에서는 산소 농도가 1%일 때 425 °C에서 약 60%의 가장 높은 NO_x 환원 활성을 나타내었다. 산소 농도가 증가하면 NO_x 환원 활성이 감소하며, 또한 최고 활성 온도도 낮은 쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다. 그러나 5% 이상의 산소 농도에서는 최고 활성(35-40%) 및 온도(350 °C)가 더 이상 변하지 않았다.

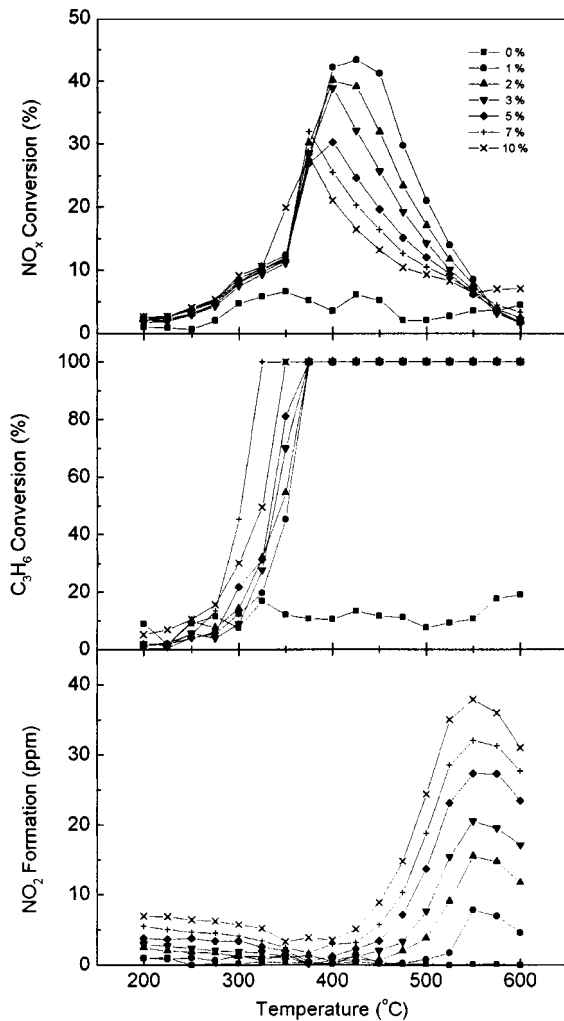


Fig. 4(B). The effects of O_2 for NO reduction activity with C_3H_6 over SnO_2 . (300 ppm NO , 800 ppm C_3H_6 , 0-10% O_2 , He balance, GHSV=30,000 h^{-1})

이와 같이 산소 농도가 증가할 때 촉매의 NO_x 환원 활성이 감소하는 것은 NO_x 환원에 C_xH_y 가 밀접하게 관여하기 때문으로 생각된다. 실험결과에서 확인한 바와 같이 환원 활성이 시작되는 초기의 낮은 온도($\sim 350^\circ C$ 까지)에서는 산소 농도에 무관하게 같은 정도의 환원 활성값을 나타내었다. 이것은 반응 초기에는 반응 기체 조성에 포함된 산소 농도에 상관없이 생성된 C_xH_y 가 모두 NO_x 의 환원에만 사용되었기 때문이라 생각된다. 그러나 $350^\circ C$ 이상에서는 농도 증가에 따라 환원 활성이 감소하는 1, 2, 3%의 낮은 산소 농도 집단과, 농도에 무관한 5, 7, 10%의 높은 산소 농도 집단으로 나누어 나타났다.

Fig. 4(A)에서 에틸렌의 연소율은 산소 농도 증가에 거의 무관하게 $275^\circ C$ 에서 연소가 시작되어 $425^\circ C$ 에서 100% 연소하는 것을 알 수 있다. NO_x 의 환원도 이 온도 구간에서 일어났다. 이와 같이 에틸렌이 연소하는 과정에서 생성된 C_xH_y 는 1-3%의 낮은 산소 농도에서는 계속하여 NO_x 환원에 사용되는데 반하여, 5-10%의 높은 산소 농도에서는 NO_x 를 환원시키는데 사용되지 못하고 과잉으로 존재하는 산소에 의하여 연소가 촉진되기 때문이라 생각된다.

NO_2 생성량은 산소 농도에 무관하게 $425^\circ C$ 까지 서서히 감소하다가 이후 증가하는 경향이 Fig. 3, 4의 결과와 일치하였다. 다만 NO_2 는 산소 농도가 높을수록 비례적으로 많은 양이 생성되었다.

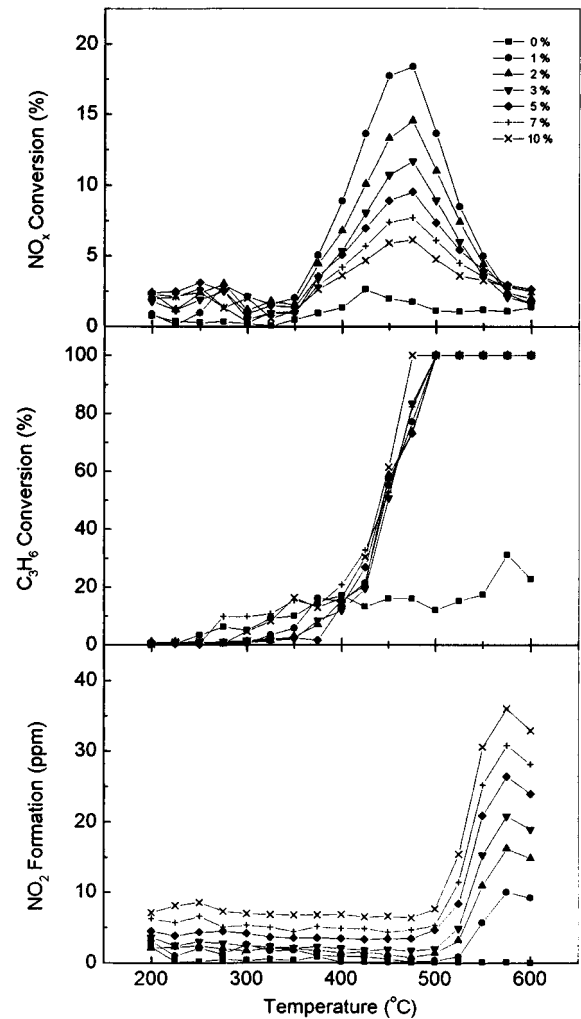


Fig. 4(C). The effects of O_2 for NO reduction activity with C_3H_8 over SnO_2 . (300 ppm NO , 800 ppm C_3H_8 , 0-10% O_2 , He balance, GHSV=30,000 h^{-1})

3-4-2. 프로필렌의 경우

Fig. 4(B)는 환원제로 프로필렌을 사용하여 얻은 결과로서 산소 농도가 1%일 때 $425^\circ C$ 에서 약 45%의 NO_x 환원 활성을 나타내었다. 또한 에틸렌에서와 같이 산소 농도 증가는 NO_x 환원 활성을 감소시키고, 최고 활성 온도도 낮은 쪽으로 이동시켰다. 프로필렌의 연소율은 에틸렌과 달리 산소 농도에 따라 달리 나타났다. 프로필렌은 산소 농도가 높을수록 보다 낮은 온도에서 연소되어 1% 산소의 경우와 7% 산소의 경우 100% 연소 온도가 약 $50^\circ C$ 차이를 나타내었다. NO_2 생성량 변화는 모든 면에서 에틸렌의 경우와 일치하였다.

3-4-3. 프로판의 경우

Fig. 4(C)는 환원제로 프로판을 사용하여 얻은 결과로서 산소 농도 1%에서 $475^\circ C$ 에서 약 18%의 NO_x 환원 활성을 나타내었다. 이 온도는 에틸렌 또는 프로필렌의 경우에 비하여 약 $50^\circ C$ 높은 온도에서 나타난 것으로 불포화탄화수소에 비하여 포화탄화수소의 활성화가 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 또한 에틸렌, 프로필렌의 경우에는 산소 농도에 무관하게 같은 기울기의 상승 곡선을 나타내었으나, 프로판의 경우에는 산소 농도 각각에 대해 다른 기울기를 나타내었다. 그러나 프로판의 연소율은 산소 농도에 무관하게 거의 같게 나타났으며, 또한 NO_2 의 생성량 변화는 모든 면에서 에틸렌, 프로필렌의 경우와 유사하였다.

이상의 실험결과로부터 SnO₂ 촉매가 NO_x를 환원시키기 위해서는 탄화수소의 연소 과정이 반드시 필요하다는 것을 알 수 있었으며, 탄화수소의 연소 개시 온도와 NO_x 환원 활성의 개시 온도가 일치하는 것도 알 수 있었다. 또한 산소량이 증가할 때 활성이 감소하는 것은 적정량 이상의 산소는 오히려 C_xH_y*의 농도를 감소시키는 역할을 하기 때문이라 생각되었다. 이것은 C_xH_y*가 환원제 역할을 한다는 기존의 연구보고와 일치하는 것이었다.

과잉 산소 분위기에서 탄화수소에 의한 NO_x 환원 활성 실험결과와 앞 절의 승온탈착 실험결과를 함께 고려하여 볼 때, C_xH_y*에 의하여 환원되는 NO_x 화학종은 SnO₂ 표면에 생성된 NO₂* (여기서 *는 반응 중간 단계에 있는 활성제임을 나타내는 기호로 사용하였음)이어야 할 것으로 생각된다. 즉, SnO₂의 NO_x 환원 활성 온도 영역을 250-500 °C로 넓게 보았을 때, 이 구간에서 SnO₂ 표면에 NO₂*가 생성될 수 있음을 승온탈착 결과로부터 알 수 있었다.

환원제인 탄화수소가 없을 경우, 과잉 산소 분위기에 놓여 있는 SnO₂는 그 표면에 산소로 덮여있을 것이므로 이때 흡착되는 NO는 표면산소와 반응하여 NO₂로 탈착하게 될 것이다. 그러나 탄화수소가 있는 경우에는 또한 탄화수소도 이 온도 구간에서 활성화가 되므로, SnO₂ 표면에 생성된 C_xH_y*와 반응하여 환원되는 NO_x 화학종은 NO₂*가 되어야 할 것이다. 그러므로 SnO₂ 촉매에 의한 NO의 환원 과정은 반응관에 공급된 NO와 탄화수소가 촉매 표면에 흡착되어 NO₂*와 C_xH_y*로 활성화된 후 N₂로 환원되는 것으로 추정된다.

4. 결 론

탄화수소가 공존하는 과잉 산소 분위기에서 SnO₂에 의한 NO_x의 환원 반응과 SnO₂의 NO_x 환원 활성에 대하여 연구하였다.

SnO₂는 전처리 조건에 따라 그 표면 특성이 쉽게 변하였는데, 표면산소가 제거된 환원 표면에는 NO가 Sn-N=O의 nitrosyl형으로 흡착되며, 이와 같은 흡착상태의 NO는 150 °C의 낮은 온도에서 NO로 탈착하였다. 산화 처리한 경우에는 nitrosyl형과 함께 표면산소 위에 흡착한 Sn-O-N-O의 nitride형이 공존하는 것으로 생각되며, 이들 모두 승온과정 중에 200, 300, 390 °C에서 NO₂로 탈착하는 것이 관찰되었다.

그러나 승온탈착 실험 결과와는 달리 에틸렌, 프로필렌 및 프로판 등의 탄화수소를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원 반응에서는, NO_x 환원 활성이 활발한 온도 영역에서 배출된 반응 후 기체 중에서 NO₂가 거의 검출되지 않았다.

NO_x 환원 활성 실험에서 환원제인 탄화수소들의 NO_x 환원 활성의 상대적 세기는 같은 실험조건에서, “에틸렌>프로필렌>프로판”의 순으로 나타났다. 이는 기존에 알려진 바와 같이 포화탄화수소의 활성화가 불포화탄화수소에 비하여 어렵다는 것을 나타내는 것으로 해석하였다.

산소 농도가 NO_x 환원 활성에 미치는 영향을 관찰한 결과, 본 실험 조성 중에서는 1% 산소일 때 가장 활성이 높았으며, 산소 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 실험에 사용된 세 가지 탄화수소에서 거의 비슷하게 나타났다. 또한 NO_x의 환원은 탄화수소의 연소와 함께 시작되는 것을 알 수 있었다.

NO_x 환원 활성 실험에서 배출된 반응 후 기체 중의 NO₂ 농도는 탄화수소의 종류 및 산소 농도에 상관없이, 활성이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 NO_x에 대한 SnO₂ 촉매의 환원 활

성이 증가할 때 반응 후 기체 중의 NO₂ 농도가 감소하는 현상은 다른 촉매들과 비교할 때 매우 독특한 것이다.

이상의 실험결과로부터 SnO₂ 촉매가 과잉 산소 분위기의 NO를 탄화수소 연소 과정에서 환원시키는 과정은, 승온탈착 실험결과를 함께 고려하여 볼 때 SnO₂ 표면에 생성된 NO₂*와 C_xH_y*의 반응에 의한 것으로 추정할 수 있다.

과잉 산소 분위기에서 SnO₂ 촉매가 NO_x를 환원하는 과정에서 NO₂를 생성·배출하지 않는 특징은, SnO₂가 NO_x 환원 촉매로 활용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

참고문헌

1. Iwamoto, M., Yahiro, H., Yu-u, Y., Shundo, S. and Mizuni, N.: *Shokubai*, **32**, 430(1990).
2. Held, W., Konig, A., Richter, T. and Puppe, L.: *SAE Paper*, 900496 (1990).
3. Petunchi, J. O. and Hall, W. K.: *Appl. Catal.*, **B2**, L17(1993).
4. Inui, T., Iwamoto, M. and Shimizu, S.: *Proc. of 9th Congress on Catalysis*, Budapest, B.8(1992).
5. Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M. and Ito, T.: *Appl. Catal.*, **64**, L1(1990).
6. Kikuchi, E., Yogo, K., Tanaka, S. and Abe, M.: *Chem. Lett.*, 1063 (1991).
7. Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T. and Tabata, M.: *Appl. Catal.*, **70**, L15(1991).
8. Hosose, H., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Chem. Lett.*, 1859(1991).
9. Hamada, H., Kintaichi, Y., Tabata, M., Sasaki, M. and Ito, T.: *Chem. Lett.*, 2179(1991).
10. Cox, D. F., Fryberger, T. B. and Semancik, S.: *Phys. Rev. B*, **38**, 2072 (1988).
11. deFresart, E., Draville, J. and Gilles, J. M.: *Appl. Surf. Sci.*, **11/12**, 637(1982).
12. Erickson, J. W. and Semancik, S.: *Surf. Sci.*, **187**, L658(1987).
13. Cox, D. F., Fryberger, T. B. and Semancik, S.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 828(1988).
14. Cavicchi, R., Tarlov, M. and Semancik, S.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2347(1990).
15. Niwa, M., Manami, T., Kodama, H., Hattori, T. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **53**, 198(1978).
16. Takami, J., Akiyama, M., Xu, C., Miura, N. and Yamazoe, N.: *Shokubai*, **31**, 393(1989).
17. Yamazoe, N., Fuchigami, J., Kishikawa, M. and Seiyama, T.: *Surf. Sci.*, **86**, 335(1979).
18. Teraoka, Y., Harada, T., Iwasaki, T., Ikeda, T. and Kagawa, S.: *Chem. Lett.*, 773(1993).
19. Yokoyama, C. and Misono, M.: *J. Catal.*, **150**, 9(1994).
20. SPECRTA Instruments Inc., *Technical Data*, RGA Application Bulletin # 208.