

Pt/MCM-41을 이용한 NO의 선택적 촉매환원에 관한 연구

한상현 · 양재승 · 정석진[†]

경희대학교 환경응용화학부
(2000년 1월 6일 접수, 2000년 7월 10일 채택)

Studies on the Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene over MCM-41 Supported Pt Catalyst

Sang-Hyun Han, Jae-Seung Yang and Suk-Jin Choung[†]

School of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee Univ.
(Received 6 January 2000; accepted 10 July 2000)

요 약

본 연구에서는 Mesopore계열의 분자체 중 활용범위가 증대되고 있는 MCM-41에 platinum을 담지시켜 propylene을 환원제로 하는 선택적 촉매환원 반응을 수행하였다. 먼저 분자체 제조후 구조형성여부 확인을 위하여 XRD, 질소흡탈착등온선, B.E.T표면적측정 등을 수행하였으며 NO-TPD를 통해 NO 탈착특성과 표면반응특성을, 그리고 모사 배기가스장치를 통한 NO환원활성을 측정하였다. 전체적인 활성의 경향은 활성금속으로 작용하는 platinum의 특성으로 인하여 저온영역(250 °C 내외)에서 최대 NO환원활성을 보여주고 있으며 이는 NO-TPD를 통하여 볼 때 저온영역(300 °C 이하)의 NO흡탈착이 우세하기 때문인 것으로 판단된다. 담지체 효과에 있어서는 silica type mesopore 담지촉매에 비하여 Al을 골격에 치환시킨 mesopore담지촉매가 더욱 우수한 NO환원 활성을 나타내었다. 이는 치환된 Al이 추가의 흡착활성점으로 작용되기 때문인 것으로 판단되며 흡탈착등온선의 비교로부터 Al/MCM-41이 보다 넓은 것과 일치하는 현상이다. Pt(5 wt%)/Al-MCM-41상에서 10 vol%의 수증기를 첨가했을 때에도 NO환원활성은 저하되지 않았으며, 종래의 Me-ZSM-5에 비하여 내수성 및 내황성이 향상된 보다 실용성있는 SCR촉매로 제안할 수 있는 가능성을 확인하였다.

Abstract – At present study, platinum doped MCM-41(Si/Al=40) catalyst, which has been widely used as a new type of meso-porous catalyst, was tested for the reduction of NO_x with propylene as reducing agent. In order to confirm the structure, various characterization techniques such as XRD, N₂ adsorption-desorption isotherms, NO-TPD, and BET surface area measurements were performed. Also, by using a simulated flow gas mixture, NO reduction activity test was carried out on various kind of catalyst such as Pt/MCM-41, Pt/Al-MCM-41 and Pt-ZSM-5. The general trends of activity measurements showed that the maximum NO conversions appeared at relatively lower temperature region(low than 250 °C) probably due to the existence of Pt on support. This is supported by the existence of larger peaks at lower temperature region from TPD pattern, when compared with that of MCM-41 only. Specially Al exchanged MCM-41 showed the best NO conversion activity than others. It is speculated that the exchanged Al sites give rise to additional active site for NO adsorption, because Al-MCM-41 shows a larger hysteresis loop in adsorption-desorption isotherms. 10 vol wt% water was added to the stimulated flow gases, but the NO conversion activity was not changed significantly on Pt/Al-MCM-41. Therefore, newly proposed Pt/MCM-41 catalyst might be a better candidate for the practical use in SCR process using propylene than on conventional Me-ZSM-5 catalysts.

Key words: Hydrocarbon SCR, MCM-41, Nitric Oxide

1. 서 론

발전소 보일러나 산업용 보일러 또는 내연기관 등의 고정원에서 배출되는 NO_x를 제거하는 배가스 처리기술은 연소제어방식에 의한 방법보다 더 높은 제거효율이 요구되는 경우에 유용하다. 여러 가지 배연

가스 처리기술중 선택적 촉매 환원법(SCR)은 가장 진보되고 효과적인 기술로 이를 채용하는 국가가 늘고 있으며 90% 이상의 제거 효율을 기대할 수 있다. 현재 상업화된 기술로는 NH₃를 환원제로 하는 Selective Catalytic Reduction(SCR)기법이 가장 유망한 공정으로 부각되고 있으며, 일본의 경우 1977년에 처음으로 SCR법이 도입된 이래 1989년까지 약 255기의 플랜트가 운전중에 있다. 이중 약 60%는 석유연소 버너이고, 21%는 석탄화력 보일러, 19%는 가스 보일러이다. 유럽(특히

[†]E-mail: sjchoung@nms.kyunghee.ac.kr

독일)에서는 1990년 초까지 많은 설비가 일본의 SCR 기술을 채택해 오고 있다. 현재 미국에서는 EPRI의 연구를 통하여 석탄화력 또는 오일화력 발전소에서 파일럿 1 MW SCR 반응기 4기를 운영중에 있다.

그러나 현재 상업화된 NH_3 를 환원제로 하는 SCR공정에서는 ① 고온에서 촉매 성능저하가 급격히 이루어지며, ② 촉매의 산화반응이 커서 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \cdot \text{NO}_2$, $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ 의 부반응을 초래하며 ③ ammonium sulfate 등의 형성으로 장치 부식과 조업방해를 초래하며 ④ 다량으로 배출되는 촉매의 처리와 암모니아의 수송, 저장의 어려움 등과 같은 이유로 NH_3 를 환원제로 하는 SCR공정은 우수한 NO_x 제거 능력에도 불구하고 새로운 환원제가 절실히 요구되고 있고, 이에 연료중에 포함되는 탄화수소류를 환원제로 사용하는 연구가 진행중이다.

NO_x 저감용 촉매는, 현재 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 등이 암모니아를 환원제로 하는 경우에 지온에서 NO_x 제거 활성이 높고, 암모니아 자체의 산화분해작용이 비교적 낮은 이유로 상업화 되어 있다. 과잉의 산소 존재하에서 탄화수소를 환원제로 이용하는 방안은 이미 1988년 일본의 Toyota의 특허에 의하여 공개되었고, Cu-ZSM-5 촉매의 응용이 Iwamoto와 Held 등에 의하여 보고된 이래 수많은 연구결과가 보고되고 있다.

그러나, 아직까지 ① 공존가스, 특히 H_2O , SO_2 등에 의한 촉매 피독, ② 실용화를 위한 활성온도 영역의 확대, ③ 활성성분 및 담체의 내구성 증진, ④ 기공성 담체위의 담지기술 등이 개선되어야 할 과제로 남아 있다.

Mesopore를 갖는 분자체중 특히 1992년 Mobil사에서 합성에 성공한 MCM-41분자체는 기존 제올라이트 촉매의 단점으로 지적되어 오던 제한된 세공크기(1.3 nm 이하)와 취약한 내수열성, 그리고 흡착물질의 세공내 확산저항 등을 상당히 해결한 분자체라고 할 수 있다[1, 2].

MCM-41의 경우 구조유도제로 사용되는 surfactant의 alkylchain의 길이에 따라 pore size를 조절할 수 있고 일정한 pore size distribution을 갖는 균일한 pore들의 육방벌집배열로 큰 BET표면적($1,000 \text{ m}^2/\text{g}$)과 pore volume으로 인해 활성물질을 담체내 고루 분산시키는 데 유리한 구조를 가지고 있다. 따라서 ZSM-5를 비롯한 기존의 제올라이트가 해결하지 못한 여러 문제점들을 해결할 수 있는 가능성을 가진 새로운 분자체라 할 수 있다. 본 연구에서는 메조포러스 분자체 촉매의 실용가능성을 타진하며 아울러 이제껏 시도되어 보지 않은 NO환원용 SCR 촉매로서의 사용가능성을 타진하여 보고자 한다. 특히 내수성 및 배기가스중의 SO_x 의 내구성을 중심으로 MCM-41담지 Pt촉매의 사용가능성을 검토하여 보고자 한다.

2. 실험

2-1. MCM-41 분자체의 제조

MCM-41 분자체의 합성[3, 4]은 silica source로 Ludox HS40 colloidal silica(40 wt% SiO_2 , Dupont)를 사용하여 적당량의 증류수와 sodium hydroxide에 녹인후 계면활성제 cetyltrimethyl-ammonium chloride(25 wt% solution in water, Aldrich) 수용액에 천천히 적가하여 한다. 이렇게 하여 얻어진 gel의 전체 몰 조성은 $6\text{SiO}_2 : 1\text{HTAC} : 1.5\text{Na}_2\text{O} : 0.15(\text{NH}_4)_2\text{O} : 350\text{H}_2\text{O}$ 이며, 97°C 에서 하루동안 결정화시킨 후 pH를 11로 조정하여 다시 결정화시켰으며, 이 과정을 2회이상 반복하였다. 결정화 후 washing, filtering과정을 거쳐 건조된 시료를 공기분위기에 상온에서 550°C 로 12시간 동안 승온후 550°C 에서 6시간동안 소성하였다. 합성된 분자체로의 platinum담지는 습식담지법을 기본으로 하여 다양한 담지방법을 시도하였으며 특성화를 통하여 담지여부를 확인하였다. 촉매 제조절차를 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 활성측정장치

촉매반응 활성측정장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 구성하였으며

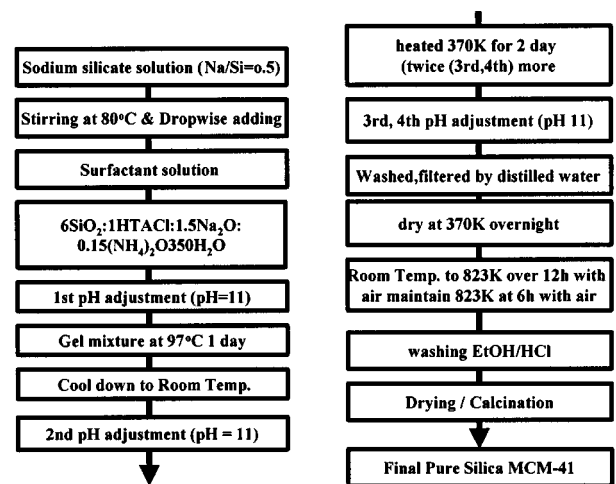


Fig. 1. Preparation procedure of MCM-41.

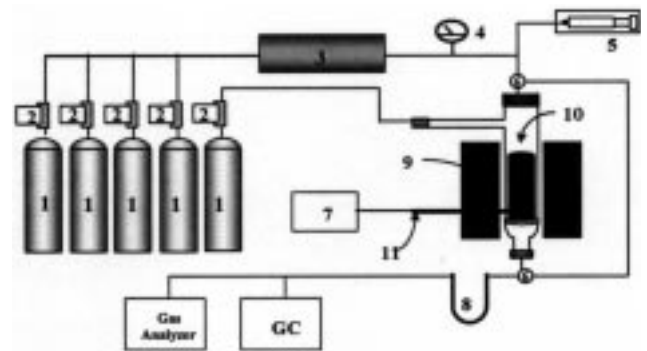


Fig. 2. Schematic diagrams of simulated gas mixing and reaction apparatus.

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Reactants | 7. Temperature |
| 2. Mass-flow controller | 8. Cold trap |
| 3. Mixing tank | 9. Furnace |
| 4. Pressure gauge | 10. Catalyst bed |
| 5. Syringe pump | 11. Temperature indicator |

SCR공정의 배가스조성을 모사화하기 위하여 NO , O_2 와 환원제로 사용되는 propylene이 첨가되며 연소시 생기는 수분을 첨가하기 위하여 syringe pump를 장착하였다. 반응기는 1/2" 내경의 석영반응기를 사용하고 반응기내부의 촉매충진량은 0.3 g으로 하였다. 반응기를 통과한 배기가스의 분석은 화학발광식 NO_x , SO_2 , O_2 분석기(HORIBA CLA 210 SS)와 gas chromatography(Gowmac 750P-FID, Gowmac 580-TCD)를 사용하였으며, 반응온도 $100\text{-}500^\circ\text{C}$ 범위에서 측정하였다.

반응물의 농도는 NO 1,800 ppm, propylene 1,800 ppm, O_2 2-10 vol%, 그리고 He를 carrier gas로 사용하여 반응기를 통과하는 공간속도는 $30,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 수행하였다.

2-3. BET 및 질소등온흡착실험 장치

제조된 촉매들의 표면적 및 질소흡착거동, 세공크기 및 부피, 표면적 등을 측정하여 활성과의 상관성을 도출하고자, Micrometrics사의 ASAP 2000을 이용하여 측정하였다.

2-4. X선 회절분석장치

제조된 MCM-41의 구조형성여부와 아울러 금속담지후의 구조변화여부를 확인하기 위하여 XRD(MAC Science, M18XHF)를 이용하였다.

Target source로는 $\text{CuK}\alpha$ 로 하고 power는 18 KW scan speed는 1.0 deg/min으로 1.5°-10°까지 분석하였다.

2-5. Temperature Programmed Desorption

Platinum담지 MCM-41의 NO흡탈착 경향을 검토하여 활성과의 상호 관계를 고찰해 보고자 temperature programmed desorption장치를 사용하였다.

2-6. ^{29}Si -MAS-NMR 실험

MCM-41의 합성 후 남아있는 silanol group들의 농도를 조사하여 Si의 결정 구조를 파악하기 위해서 ^{29}Si -Magic Angle Spinning(MAS)-NMR을 측정하였다. 본 연구에서는 United Inova사의 300 MHz NMR을 사용하여 실험을 수행하였다. First Delay(d1)은 10초, Number of Transients(NT)는 2000번으로 하였다.

3. 결과 및 토의

3-1. MCM-41의 구조형성결과 분석

제조된 MCM-41분자체의 구조형성여부를 확인하기 위하여 XRD 및 BET를 수행하여 본 결과, Fig. 3과 같이 MCM-41의 주특성 peak이 확인되었다. 특히 d_{100} value값은 MCM-41의 경우 39.8, Al-MCM-41의 경

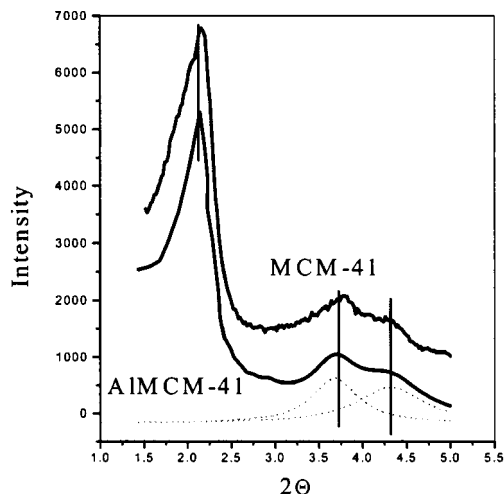


Fig. 3. XRD Patterns of MCM-41 and Al-MCM-41.

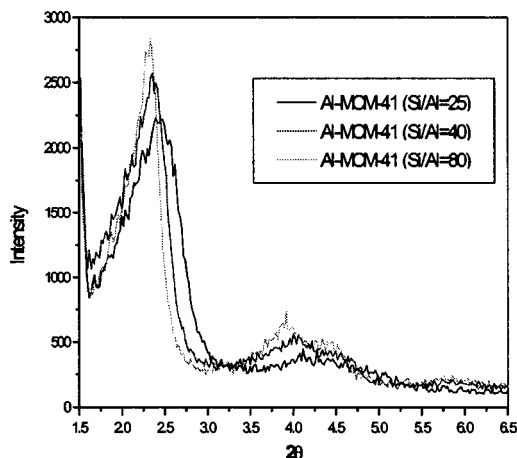


Fig. 4. XRD patterns of Al substitution amount variation on Al-MCM-41.

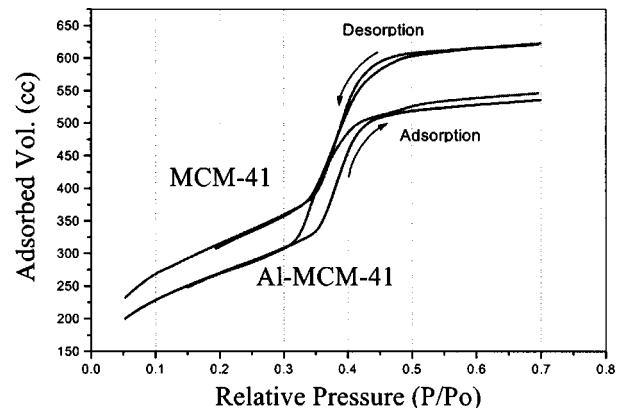


Fig. 5. N_2 Adsorption isotherm of MCM-41 and Al-MCM-41.

우 39.2이었으며 이로써 MCM-41의 구조가 일정한 세공크기를 가지는 규칙적인 결정을 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

또한 MCM-41 분자체 자체로는 산점이 없기 때문에, Al을 구조속에 치환시켜 산점 부여후 사용하게 되는데 본 실험에서 사용된 촉매들의 Al치환량에 따른(Si/Al=25-80) 구조 형성의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 전반적으로 구조속에 Al의 치환량이 많아질수록 기본구조에서 점차 이탈되는 현상을 볼 수 있었다.

3-2. MCM-41의 세공구조 및 표면적 측정결과

질소흡탈착등온선 Fig. 5에서 보는 바와 같이 급격한 흡착량 증가에 따른 세공의 응축현상에 의한 상대압력 0.2-0.4사이에서의 hysteresis loop상의 급격한 흡착량 변화를 관찰할 수 있었다. 제조된 MCM-41 및 platinum담지 MCM-41의 BET결과를 Table 1에 정리하였는데 표면적에서도 전형적인 mesopore영역의 분자체가 가지는 1,000 m^2/g 의 고 표면적을 유지하고 있으며 세공 부피도 1.017 cc/g 로 매우 큰 값을 알 수가 있다. 또한 C_{16} 계열의 surfactant를 제조시 사용한 결과 30 Å 이상의 세공크기를 가지며 세공크기 분포(pore size distribution)에서도 단일분포를 이루고 있다. 그리고 silica의 골격에 Al을 치환하였을 경우 표면적이나 세공크기, 세공부피가 일부 감소하며 Al 치환량이 많을수록 그 감소폭이 클 수 있으며 이는 질소등온흡착실험에서 보였던 hysteresis loop의 표면적이 넓어지는 것과 연관시켜 보면 세공내부의 Al 치환으로 인한 세공벽 두께의 상대적인 감소로 세공크기와 부피, 표면적 등의 변화를 초래했다고 사료된다. 이는 Pt를 담지하였을 경우에도 같은 양상으로 나타나는 것으로 확인되었다.

3-3. MCM-41의 산점규명 및 NO흡착거동확인 실험결과

분자체 촉매의 흡탈착 양상을 확인하기 위하여 승온탈착실험을 수행하였다.

Table 1. Specific surface area of MCM-41 catalysts

Catalysts	BET Surface Area (m^2/g STP)	Pore Vol. (cc/g STP)	Pore Size (Å)
MCM-41	1140.46	1.017	35.7
Al-MCM-41(Si/Al=25)	782.11	0.639	32.7
Al-MCM-41(Si/Al=40)	973.63	0.897	36.7
Al-MCM-41(Si/Al=80)	1002.58	0.891	35.0
Pt(1 wt%)/MCM-41	1126.62	0.962	34.2
Pt(1 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40)	914.68	0.828	36.0
Pt(5 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40)	900.41	0.750	33.4

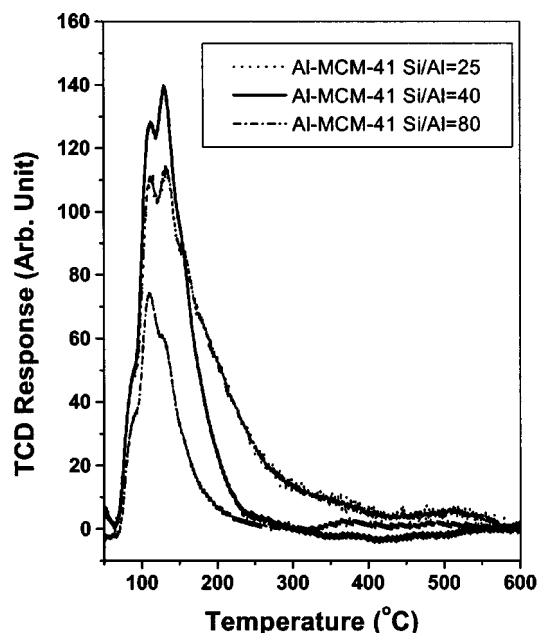
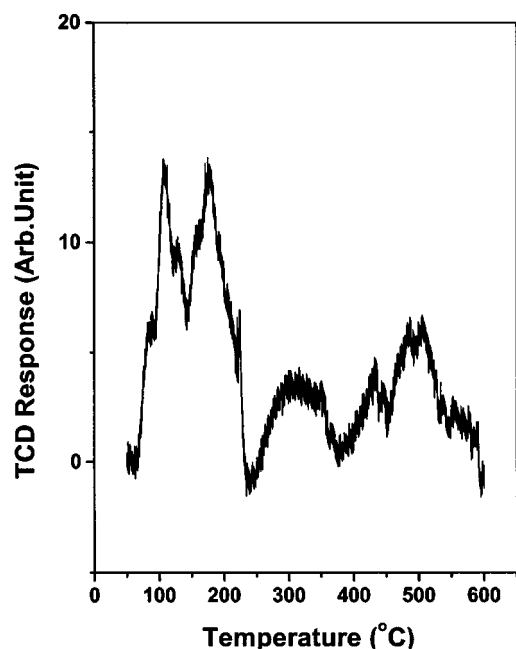
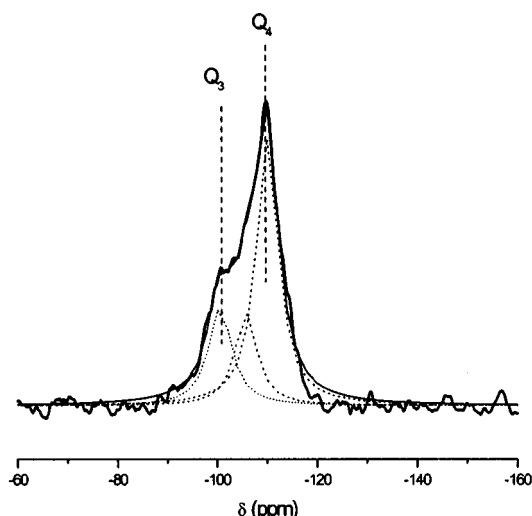
Fig. 6. NH_3 -TPD Patterns of Al substitution amount variation over.

Fig. 7. NO-TPD Pattern of Pt(1 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40).

먼저 활성점으로 작용하는 분자체의 산점의 거동을 파악하기 위하여 Si/Al=25-80 사이의 분자체를 대상으로 NH_3 -TPD를 수행하였는데 Fig. 6에서와 같이 특정 Si/Al ratio에서 약산점으로 사료되는 저온영역의 탈착량이 최대를 이루었다. 이를 기준으로 본 연구는 최대산점을 갖는 Si/Al=40을 기준으로 촉매를 제조하여 활성실험을 수행하였다.

NO-TPD결과 Fig. 7에서 보여지듯이 비교적 저온영역인 200 °C 내에서 가장 큰 2개의 peak로 나누어 나타나고 있으며 350 °C 전후 및 500 °C 근처에서도 추가의 탈착 peak를 발견할 수 있었다. 이는 저온영역에서의 흡착량이 상대적으로 고온영역에서의 흡착량보다 많은 것으로 사료되며 이 저온영역의 NO흡착이 NO환원활성과 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 8. ^{29}Si MAS NMR Spectra of Si-MCM-41.

3-4. MCM-41의 Silica 결정 구조 상태 확인결과

합성 중에 다른 종류의 oligomeric Si-species가 반응물 내에 공존한다. 이들은 Q_n 으로써 표현된다. 여기서 n은 1에서 4이며 이 n은 인근 가장 근접한 이웃 Si 원자의 수이다. 이것들은 일반적으로 Si 원자가 MCM-41의 벽내에서 연결성을 가지고 존재함을 의미한다. two-(Q_2), three-(Q_3), four-fold(Q_4)된 silicon 원자가 산소의 연결하에서 상호결합되어 있음을 의미한다. 이러한 변화는 내부 silanol group의 축합에 의한 것이다. Q_3 와 Q_4 는 흔히 메조포어 분자체에서 나타나는데 이것은 ^{29}Si MAS NMR을 이용하여 측정할 수 있다.

MCM-41에서는 -100 ppm에서 Q_3 , -110 ppm에서 Q_4 의 peak이 일반적으로 나타난다. 본 실험에서도 역시 -100에서 Q_3 , -110에서 Q_4 의 peak이 나타남을 확인할 수 있었으며 이로써 Silica의 tetrahedrally substituted 된 구조를 확인할 수 있었다(Fig. 8).

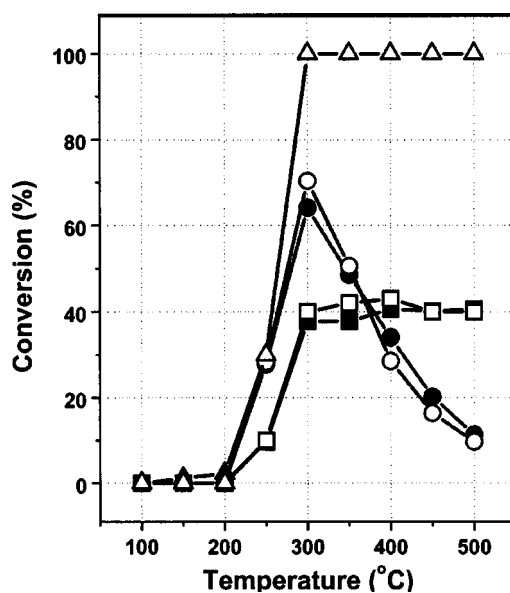


Fig. 9. NO Removal activity of MCM-41 and Al-MCM-41 supported Pt (1 wt%).

■ O_2 , ● NO, ▲ H_2C , Open: Al-MCM-41, Close: MCM-41

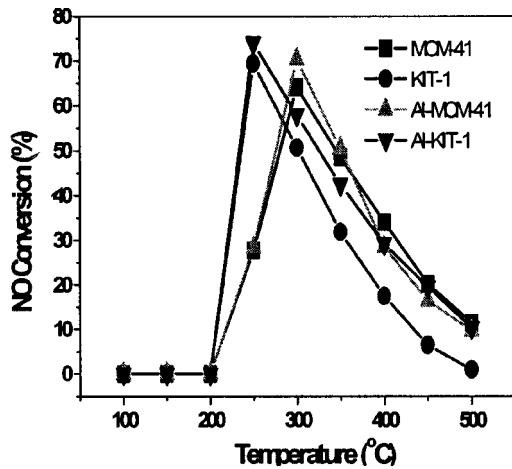


Fig. 10. NO Removal activity of MCM-41 and KIT-1 supported Pt(1 wt%).

3-5. Platinum담지 MCM-41의 예비실험결과

MCM-41과 Al-MCM-41(Si/Al=40) 촉매들의 Pt 담지량을 1 wt%로 고정시키고 각 촉매들의 NO 제거 활성을 측정하여 Fig. 9에 표시하였다. C_3H_8 는 300 °C 미만에서는 NO 소모와 비례하다가 300 °C 이상에서는 급격히 산화되어 100% 전환됨을 볼 수 있으며, 이는 300 °C 전후에서 산소소모가 급격히 늘어나다가 300 °C 근처에서 최대 전환율을 보이다가 일정한 수준이 되는 것으로도 입증될 수 있다. NO전환율은 300 °C 근처에서 최대전환율을 보이다가 그 이상의 온도에서는 급격히 활성이 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 환원제인 C_3H_8 가 O_2 와 산화반응으로 소모되기 때문임을 알 수 있다. 여기서 Pt/MCM-41은 약 70%의 전환율을 보이고 있으며, Al 치환으로 인하여 소량의 추가의 활성점이 생성된 것으로 판단되며 이는 NH_3 -TPD 및 NO-TPD 결과와도 일치되는 현상이다. Al이 치환된 Al-MCM-41 촉매 중에서는 Si/Al 비가 40인 촉매에서 최대 NO제거 활성이 나타났으며, Si/Al 비가 25 및 80인 경우에는 이보다 NO 제거활성이 떨어짐을 볼 수 있다. 이 결과는 Fig. 6에서 제시된 Si/Al 비에 따른 NH_3 -TPD에 의한 촉매산도 측정 결과와도 일치되는 현상이다. 즉 NO제거 활성은 저온에서의 촉매 산도와 직접적으로 관련된 것으로 보이며 이때 최대산도는 Si/Al비가 40일 때임을 알 수 있다.

다음은 1 wt%의 Pt를 담지한 MCM-41과 KIT-1 촉매에 대하여 NO 제거활성을 측정 비교하여 보았다. Fig. 10에서와 같이 MCM-41 계열의 촉매는 300 °C 근처에서 최고 NO 제거 활성을 보이는데 반하여 KIT-1 계열의 촉매는 그보다 낮은 250 °C 근처에서 70%의 최고활성을 보이는 것으로 나타났다. 이와 같은 최대 활성의 저온이동은 촉매의 세공구조 차이에 기인한 것으로 보인다. 즉, MCM-41의 세공구조인 1차원의 단순한, 일직선으로 곧게 뻗은 세공 구조에 비하여 KIT-1은 불규칙하고 보다 3차원의 sinusoidal한 형태의 세공구조가 흡착질의 3차원 확산에 보다 효율적으로 일어나며 이로 인하여 촉매의 light-off가 보다 용이하여 저온에서 최대 활성이 나타나지 않았는가 생각된다.

3-6. Platinum 담지량변화에 따른 NO제거활성

본 연구에서 최적의 담지체라고 사료되는 Al-MCM-41을 기준으로 Pt의 담지량을 각각 0.5 wt%와 5 wt%까지 변화시킨후 활성을 조사하여보았다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 0.5 wt% 담지시에는 1 wt%시보다 약간 낮은 NO제거 활성(약 65%)을 보임과 동시에 최고 활성온도에서도 250 °C로 약간 감소하였으며 5 wt%를 담지하였을 경우에는 약 90%의 NO제거활성을 보이며 최고활성온도도 200 °C로 많이 낮아진

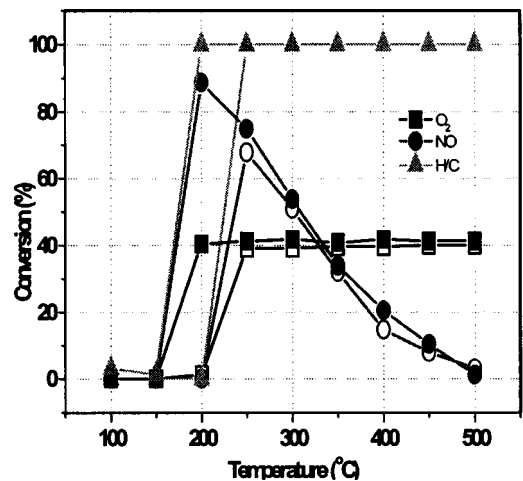


Fig. 11. NO Removal activity of Pt loading variation Al-MCM-41(Si/Al=40).

■ O_2 , ● NO, ▲ HC / Open: Pt(0.5 wt%)/Al-MCM-41, Close: Pt(5 wt%)/Al-MCM-41

것을 조사할 수 있었다.

담지량변화에 따라 약간씩 최고활성온도가 전이되고 있는 것을 볼 수 있는데, Pt담지량이 늘어날수록 저온영역으로 최고활성온도가 전이된다고 보고한 Cho 등의 결과와도 일치한다.

본 실험에서의 0.5 wt%, 1 wt% 구간에서의 활성온도의 50 °C 상승은 고표면적인 분자체에 담지된 미량의 활성금속이 분산 담지됨으로서 일어나는 효과라고 사료되며 1 wt%, 5 wt%구간의 약 100°C의 최고활성온도 하강은 급격한 담지량증가와 더불어 platinum metal이 저온에서부터 산화되면서 부가적으로 NO를 환원시키는 양이 급격하게 많아짐으로써 일어나는 결과라 사료된다.

3-7. Water Vapor 첨가에 따른 활성변화양상고찰

최적활성을 보이는 Pt(5 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40) 촉매를 대상으로 공정변수효과를 조사해 보았다. 공정상 발생할 수 있는 water vapor의 공존시에 활성에 영향을 줄 수 있는 인자에 대해서 관찰하였는데 먼저 반응중의 10 vol%의 water vapor를 첨가시키면서 최고활성온도인 200°C에서의 활성경향을 조사하였다. Fig. 12에서와 같이 water vapor의 첨가에 따른 활성저하는 없는 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 액상반응에서 수분에 매우 취약한 MCM-41계열의 촉매계의 특성과 비교해 볼 때, 기상반응에 미치는 수분의 역할은 거의 미미한 것으로 보고되는 결과와 일치하며, 수분첨가시 활성저하가 관찰되며 수분공급 중단시 원래의 활성을 나타내는 가역적인 수분첨가효과를 나타내는 다른

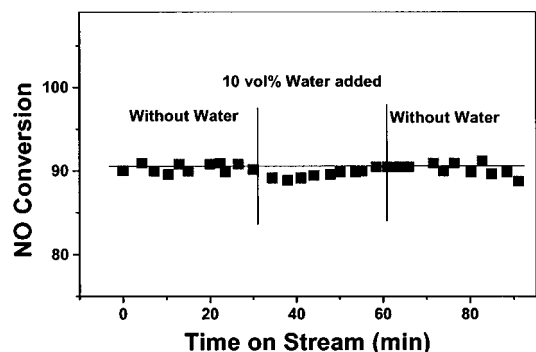


Fig. 12. Water vapor addition effect of Pt(5 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40).

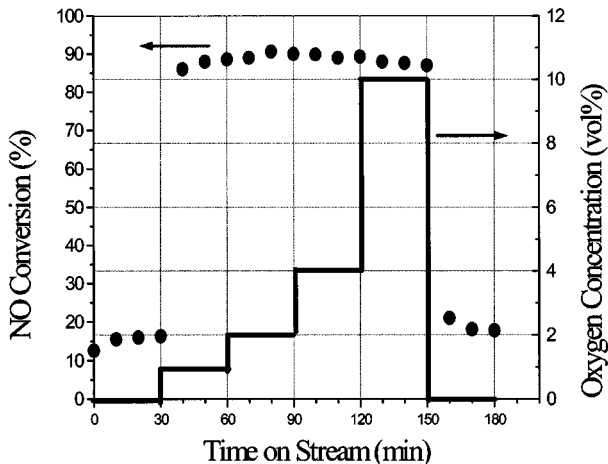


Fig. 13. O₂ Concentration variation effect of Pt(5 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40).

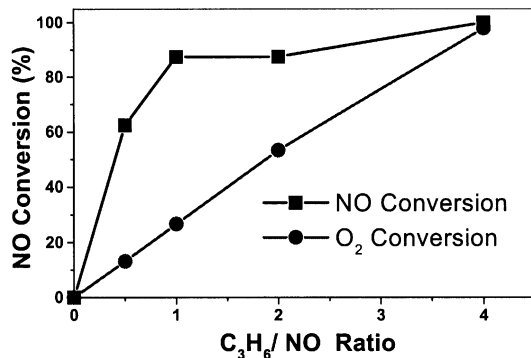


Fig. 14. C₃H₆/NO Concentration ratio variation effect of Pt(5 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40).

zeolite계열의 내수성이 취약한 Cu-ZSM-5 등의 촉매보다 월등히 우수한 내수성을 입증하는 결과라 할 수 있다.

3.8. 산소농도변화에 따른 활성변화결과 고찰

산소농도의 변화에 따른 NO전환율을 조사하였는데 Fig. 13에서와 같이 특정산소농도(2 vol%) 이상에서는 산소농도의 변화가 활성에 영향을 미치지 않고 정상상태를 유지하는 것으로 확인되었다.

이는 Cu-ZSM-5나 기타 zeolite 상에서는 2% O₂ 이상의 과잉산소 조건하에서 NO의 N₂로의 전환율이 점차 떨어진다는 보고와는 차별화 되는 결과로서, 과잉 산소 조건에서의 Al-MCM-41의 독특한 NO전환 거동인 것으로 주목된다. 그러나 본 실험결과는 N₂로의 선택도를 고려치 않은 total NO의 소모량을 근거로 산출한 % conversion이므로 과잉산소 조건하에서의 높은 NO 전환율의 유지는 높은 N₂로의 전환율을 유지한다고 보기보다는 본 촉매상에서 NO가 과잉 O₂와 쉽게 반응하여 상당량의 NO₂를 형성함으로써 total NO의 소모량을 증가시킨 데 주된 원인이 있는 것으로 판단된다.

3.9. 환원제양 변화(C₃H₆/NO Ratio)에 따른 활성변화 결과 고찰

환원제의 양과 NO제거활성간의 상관관계를 도출하고자 propylene의 농도를 변화시켜가며 NO제거율을 조사하였다(Fig. 14).

C₃H₆/NO 비가 0.5-1 사이에서는 급격한 활성증가를 보이나 그 이상의 비율에서는 증가세가 완화된다는. 이는 반응에 참여하는 환원제의 양의 적정비율이 존재함을 나타내는 것으로 만족할만한 제거효율을 얻기 위해서는 대략 1이상의 비율을 첨가하여야 한다는 보고와 더불어, MCM-

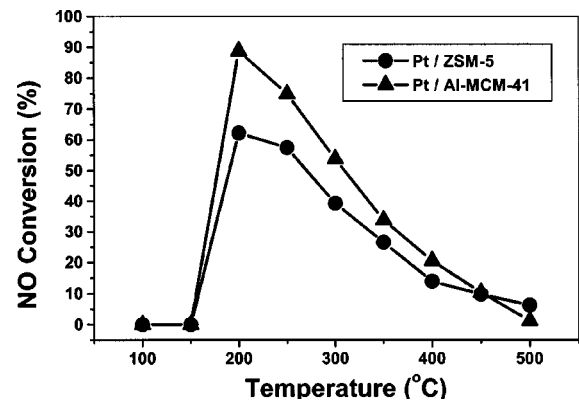


Fig. 15. Comparison NO removal activity between Pt(5.9 wt%)/ZSM-5[5] and Pt(5 wt%)/Al-MCM-41(Si/Al=40).

41 촉매계에서도 이같은 사실이 적용된다는 것을 확인하였다.

3-10. Pt(5.9 wt%)/ZSM-5와의 활성비교고찰

많은 연구가 되어지고 있는 ZSM-5촉매계에 Pt를 담지한 촉매의 활성결과[5]와 본 연구에서 수행되어진 Pt(5 wt%)/Al-MCM-41 촉매의 활성비교를 해본 결과(Fig. 15) 최고활성온도와 전체적인 활성경향은 비슷하나 Pt/ZSM-5대비 약 30%의 활성증진이 관찰되었다. 공정변수효과에서도 우수한 내구성을 보이는 본 촉매계의 활용가능성은 실로 높으며 실용화에 적합한 SCR용 촉매개발에 유용하리라 사료된다.

4. 결 론

- (1) Mesopore구조를 가지며 질소산화물 제거 촉매에 그 가능성이 기대되는 MCM-41의 직접적인 합성과 특성화 및 활성조사를 실시하였다.
- (2) 제조된 MCM-41에 platinum을 담지시켜 SCR반응조건에 적용시킨 결과, Pt(5 wt%)/Al-MCM-41에서 약 90%의 NO 제거 활성을 보였다. 이는 mesopore구조의 활성물질의 확산이 용이하고 고 표면적과 큰 세공크기에서 기인한 활성금속의 고른 분산으로 인한 결과라 사료된다.
- (3) 문헌상 보고되고 있는 Pt/ZSM-5촉매를 이용한 NO제거활성과 비교하여볼때 활성온도와 경향은 비슷하나 활성도에서 MCM-41촉매가 월등히 우수한 결과를 보였으며 이에 따른 mesopore계열 담체의 실용가능성을 제시하였다.
- (4) 반응중 10 vol% 수증기의 첨가는 활성에 영향을 미치지 않았으며, 수증기 첨가시 활성저하 후 가역적인 활성복구가 관찰되는 타 담지체(Al₂O₃, ZSM-5) 대비 내수성측면에서 매우 우수한 촉매로 사료된다.
- (5) 산소농도의 변화효과에서 특정산소농도(2 vol%) 이상에서는 산소농도의 변화가 활성에 영향을 미치지 않고 정상상태를 유지하는 것으로 확인되었고 환원제 농도변화에서도 C₃H₆/NO 비가 0.5-1 사이에서는 급격한 활성증가를 보이나 그 이상의 비율에서는 증가세가 완화된다는 만족할만한 제거효율을 얻기 위해서는 대략 1이상의 비율을 첨가하여야 한다는 사실을 확인하였다.
- (6) 결론적으로 탄화수소를 환원제로 하는 선택적 촉매 환원 공정용 촉매로써 MCM-41계열의 귀금속촉매의 실용화에 가능성이 있음을 최종 확인하였다.

감 사

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단 자유공모과제(과제번호: 1998-001-E01419)의 지원으로 이루어 졌습니다. 지원하여 주신 관계자 여러

분께 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S.: *Nature*, **359**, 710(1992).
2. Beck, J. S., Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J. and Vartuli, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834(1992).
3. Seo, G.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 364(1998).
4. Kim, J. M., Kwak, J. H., Jun, S. and Ryoo, R.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742(1995).
5. Cho, B. K. and Yie, J. E.: *Applied Catalysis B: Environmental*, **10**, 263(1996).
6. Hamada, H.: *App. Cat.*, **64**, L1(1990).
7. Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y. and Kagawa, S.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 3727(1991).
8. Iwamoto, M.: *App. Cat.*, **70**, L1-L5(1991).
9. Sayari, A.: *Stud. in Surface Sci. and Cat.*, **102**, 1(1996).
10. Mobil Corporation: US Patent No.5143707.
11. Wanger, A. C., Paula, B., Varaldo, M. W. and Ulf, S.: *Zeolites*, **18**, 408(1997).
12. Wark, M., Bruckner, A., Liese, T. and Grunert, W.: *J. of Catalysis*, **175**, 48(1998).
13. Yang, R. T. and Long, R. Q.: *Catalysis letter*, **52**, 91(1998).