

## 탄화수소에 의한 NO의 선택적 촉매 환원 반응에서 Pt/MCM-48 촉매의 반응 메커니즘에 관한 연구

양재승 · 이성철 · 장재훈 · 이병용 · 정석진<sup>†</sup>

경희대학교 환경 · 응용화학대학  
449-701 경기도 용인시 기흥읍 서천리 1  
(2003년 2월 11일 접수, 2003년 4월 18일 채택)

## Studies on Reaction Mechanism of Pt/MCM-48 Catalysts in Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbon

Jae-Seung Yang, Sung-Chul Lee, Jae-Hun Jang, Byung-Yong Lee and Suk-Jin Choung<sup>†</sup>

College of Environmental Applied Chemistry, KyungHee University, 1 Seocheon-ri,  
Kiheung-up, Yongin, Gyeonggi 449-701, Korea  
(Received 11 February 2003; accepted 18 April 2003)

### 요 약

기본형의 Si-MCM-48에 알루미늄 치환량과 귀금속 담지량의 변화에 따라 다양한 촉매를 제조하였고, 이를 탄화수소에 의한 선택적 촉매 환원(HC-SCR) 반응에 적용하여 각각의 NO 환원반응 특성을 비교 고찰하였다. Pt/MCM-48 촉매의 NO 환원 활성을 고찰한 결과, 문헌상 보고 되고 있는 Pt/ZSM-5 촉매를 이용한 NO의 제거 활성과 비교하여 매우 우수한 결과를 보였다. 또한 5 vol% 이하의 산소 조건에서 그 활성이 현저하였으며, 특이하게 최고 활성에 도달한 후에 반응온도가 600 °C 까지 증가하여도 계속하여 그 활성을 유지하였다. XRD, TPD, TGA, XPS 등의 특성화를 통해 촉매의 표면 특성 및 반응 mechanism에 관한 연구를 수행하였으며, 이러한 결과로부터 Pt/MCM-48 촉매가 기존 촉매보다 일정 산소 조건에서 우수한 성능을 보이는 것은 담체의 표면 산특성과 촉매 고유의 redox mechanism에 기인한 것으로 해석하였다.

**Abstract** – Pt supported on MCM-48 was tested as a new catalyst for hydrocarbon-SCR process. MCM-48 is a new support material of the catalyst for SCR. Characterization and de-NO<sub>x</sub> activity test were performed for the newly synthesized MCM-48-supported catalysts. Pt(1 wt%)/MCM-48 showed 90% of NO reduction at 250-500 °C. It should be concluded, from what has been said above, that Pt/MCM-48 catalysts showed higher NO reduction conversion than zeolite based catalyst, and it was not affected by 5 vol% O<sub>2</sub> concentration and water vapor addition. It would be supposed that sustention of activity in that oxygen condition might be caused by surface acidic characteristic and its characteristic redox mechanism.

**Key words:** Hydrocarbon S.C.R., Mesoporous Material, De-NO<sub>x</sub>, Redox Mechanism

### 1. 서 론

대기 오염원 중에서 고정원 및 일부의 이동원으로부터 배출되는 NO를 제거하기 위한 기술로서 각종 환원제(암모니아, 탄화수소 등)에 의한 SCR(Selective Catalytic Reduction) 공정이 세계적으로 널리 보편화되어 사용되고 있다. 하지만 상업화 된 NH<sub>3</sub>-SCR 공정은 우수한 환원능력에도 불구하고 고온에서의 급격한 촉매의 활성저하, ammonium sulfate의 형성으로 인한 down-stream에서의 장치부식 및 조업방해, 암모니아의 저장 및 수송의 문제점 등으로 새로운 환원제를 사용한 공정이 요구되어 왔다[1-3].

NO<sub>x</sub> 저감용 촉매는, 현재 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 등이 암

모니아를 환원제로 하는 경우에 저온에서 NO<sub>x</sub> 제거 활성이 높고, 암모니아 자체의 산화분해작용이 비교적 낮은 이유로 상업화되고 있다[4-5]. 과잉의 산소 존재 하에서 탄화수소를 환원제로 이용하는 방안은 Cu-ZSM-5 촉매의 응용이 Iwamoto 등에 의하여 보고된 이래 수많은 연구 결과가 보고되고 있다[6-8]. Ga 및 In/H-ZSM-5는 메탄을 환원제로 사용하여 고 선택적으로 NO 환원을 촉진하고, Pt 또는 Ir을 첨가한 In/H-ZSM-5는 수증기 존재 하에서도 높은 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다[9, 10]. 그러나 현재 연구되고 있는 탄화수소 SCR은 아직까지 공존가스, 특히 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> 등에 의한 촉매 피독, 실용화를 위한 활성온도 영역의 확대, 활성 성분 및 담체의 내구성 증진, 기통성 담체 위의 담지 기술 등이 개선되어야 할 과제로 남아있다. 또한 탄화수소 SCR용 촉매의 담체로 많이 연구되어온 제올라이트와 같은 미세세공 분자체는 세공크기가 통상 1.3 nm 이하로 비교적 작기 때문에 확산저항, 수열안정성, 활성금속 담지의 한계성 등 여러 문제점을 안고 있다[11, 12].

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjchoung@khu.ac.kr

이상에서 언급한 탄화수소 SCR의 현존하는 문제점을 해결하는 방법의 하나로서 세공크기가 종래의 제올라이트 보다 훨씬 큰 금속 담지 메조포러스 분자체가 새로이 제안되고 있다[13]. 이에 본 연구에서는 최근 새롭게 메조 크기의 세공을 갖는 분자체로 각광을 받고 있는 MCM-48에 Pt를 담지한 촉매를 이용, 프로필렌을 환원제로 사용한 SCR 시스템에 적용시켜 새로운 SCR용 촉매로서의 가능성을 타진하고 그 촉매상의 반응 특성을 고찰하여 보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매제조

본 연구에 사용된 메조포어 분자체 중의 하나인 Si-MCM-48 및 Al-MCM-48은 문헌을 참고로 하여 합성하였다[14, 15]. Si-MCM-48의 합성법은 다음과 같다. 우선 적당량의 silica source인 LuDox-40(Aldrich Chem.)을 증류수에 NaOH(Daejung)와 함께 60 °C에서 천천히 교반 하여 1시간 이상 충분히 녹여 투명한 용액을 제조한다. 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide(HTABr)(Aldrich Chem.) 역시 적당량의 LE-4(Aldrich Chem.)와 함께 증류수에 투여하여 약 40 °C에서 천천히 교반 하며 30분 이상 투명한 용액이 될 때까지 용해 시켰다. 이렇게 제조된 두 용액을 동시에 용기에 넣어 준 후 40분 이상 강하게 교반 하여 충분히 혼합되도록 하였다. 그 후 100 °C에서 약 48시간 수열합성을 하였으며 수열합성 된 gel 혼합물은 상온으로 온도를 식혀 pH를 적절히 조절한 후 다시 100 °C에서 36시간 이상 수열 합성하였다. 이렇게 제조된 분자체는 증류수로 세척을 통해 분자체를 제조하였다. 제조된 분자체에서 반응 후 남은 잉여 계면활성제를 제거하기 위하여 550 °C 까지 10시간 이상 승온한 후 550 °C에서 12시간 유지하는 소성 과정을 거쳐 최종 분자체를 합성하였다. Al-MCM-48은 Si-MCM-48의 합성방법과 거의 동일한 방법으로 제조하며, 알루미늄 치환체는 sodium aluminate(Junsei Chem.)를 사용하였다.

Al-MCM-48은 Si/Al 비 80, 60, 40인 3가지 종류를 합성하였으며 이후 분자체는 Al-MCM-48(x), x=Si/Al ratio로 구분하여 명명하였다. 제조된 분자체에 Pt의 담지는 Pt의 전구체로 tetraammine platinum chloride monohydrate(Aldrich Chem.)를 사용하여 전식 담지법으로 제조하였다. 이때 Pt의 담지량은 1, 3, 5 wt%까지 담지하였다.

### 2-2. 반응실험

제조된 촉매의 NO 제거 효율을 측정하기 위하여 반응실험장치를 제작하여 촉매의 성능을 측정하였다. 고정원에서 배출되는 배기가스를 모사하기 위한 NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> gas는 N<sub>2</sub>를 운반 기체로 사용하여 각각 MFC를 통과한 후 혼합기에서 충분히 혼합된다. 모사된 배기가스는 촉매가 충전된 반응기를 통과하게 된다. 촉매를 통과한 배기가스는 다양한 분석기를 이용하여 분석하였는데, 반응기를 통과한 NO는 chemiluminescent method를 사용하여 NO의 농도를 분석하는 NO<sub>x</sub> analyzer(Horiba, CLA-510SS)를 이용하여 분석하였고, O<sub>2</sub> 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 농도는 automotive analyzer(Horiba, MEXA 554JK)를 이용하여 분석하였다[16]. 분말 형태의 촉매를 사용하게 되면 반응기내에 압력차이가 발생하게 되므로 촉매를 pellet으로 성형하여 일정한 크기로 분쇄하여 실험하였다. 촉매의 충전량은 6 cc로 하였으며 공간속도는 30,000 h<sup>-1</sup>으로 측정하였다. 배기가스 중에 공존하는 수증기를 모사하기 위하여 증발기에서 수증기를 발생시켜 반응 가스들과 충분히 혼합한 후에 반응기로 유입 시켰다. 반응가스의 조성은 NO 1,300 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 1,300 ppm, O<sub>2</sub> 2 vol%를 사용하였다.

### 2-3. 촉매 특성 분석실험

제조된 분자체 및 분자체 촉매의 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석 실험(Rigaku Model, D/max 11A)을 실시하였다. 이때 CuK $\alpha$  target,

Ni filter를 사용하여 40 kV, 100 mA, scanning speed 1.0°/min의 조건으로 2 $\theta$ 는 1.5°-10° 범위에서 측정하였다. 제조된 분자체 및 촉매의 표면적, 세공 부피, 세공 크기를 측정하기 위하여 ASAP2000 (Micromeritics, USA)을 사용하였고, 측정 전 촉매 표면의 불순물을 제거하기 위하여 고진공 하에서 350 °C, 5시간 동안 전처리를 실시하였다. 제조된 분자체의 산 특성을 고찰하기 위하여 NH<sub>3</sub>-TPD를 실시하였다. 연구에 사용된 TPD장치는 자체 제작된 장치로서 Gow-Mac사의 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다. 또한 각 분자체의 소수성도를 간접적으로 측정하기 위하여 TGA/DTA(TA INSTRUMENTS, TGA 2050) 측정 실험을 실시하였다. 측정 전 분자체는 350 °C, 24시간 동안 전처리를 실시하였으며, 물의 흡착을 유도하기 위하여 암모니아수가 충전되어 있는 데시케이터에서 24시간 방치시켰다. 이렇게 전처리된 각 분자체는 상온에서부터 750 °C까지 10 °C/min으로 승온하면서 측정하였다.

촉매 표면 원소들의 결합상태 및 촉매 표면 농도 비를 측정하기 위하여 XPS(Phi사, PHI 5700) 측정 실험을 실시하였다. XPS 측정을 위하여 촉매를 두께 5 mm이하의 얇은 박막으로 제조하여 측정하였으며, X-ray source로 Al mono를 사용하여 350 W, 15 kV의 조건으로 측정하였으며 이때 Pass Energy=23.5 eV로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Si/Al 비의 변화에 따른 MCM-48의 표면 특성 변화

순수 MCM-48은 실리케이트로 구성된 3차원 구조의 물질로서 기본적으로 산점을 갖고 있지 않다. 이에 본 연구에서는 새로운 산점을 부과하기 위하여 Al을 각각의 골비로 MCM-48 골격에 치환하여 제조하였다.

제조된 담체 및 촉매의 구조를 파악하기 위하여 X-선 회절분석 실험을 실시하였다. 제조된 Si-MCM-48의 구조를 분석한 결과 Si-MCM-48의 주 특성 peak이라 할 수 있는 (211) (220) (420) (322) 등의 peak들이 나타남을 Fig. 1에서 확인할 수 있었다[17, 18]. 따라서 합성 절차에 의해 제조된 Si-MCM-48이 올바르게 합성되었음을 알 수 있었고 또한 그 구조는 MCM-48의 전형적인 구조인 삼차원 입방구조를 가지고 있음을 확인할 수가 있었다[17]. Al을 치환 시킨 분자체들의 구조를 분석한 결과 Si/Al비가 80에서 40으로 Al의 양이 증가할수록 peak의 강도는 약간씩 감소를 하지만 모든 특성 peak들이 여전히 잘 나타남을 볼 수 있다. 하지만 Si/Al=40 이하에서 Al이 과량으로 치환 된 경우에는 (420) (322) (422)등 MCM-48의 주 특성 peak이 대부분 나타나지 않았다. 이는 과량의 Al 치환으로 인하여 그 구조가 붕괴된 결과라 사료된다.

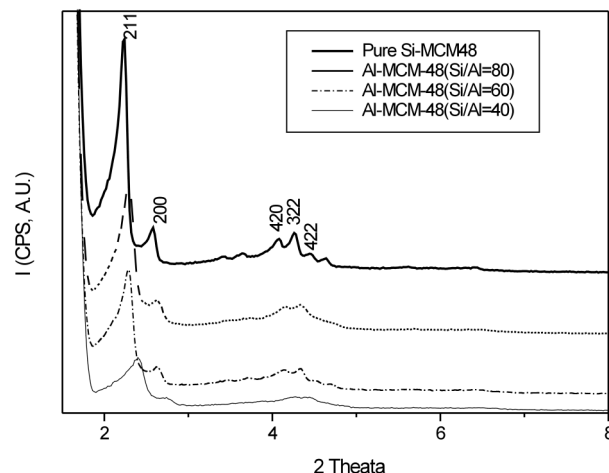


Fig. 1. XRD patterns of Si-MCM-48 and Al-MCM-48.

**Table 1. Summary of BET results**

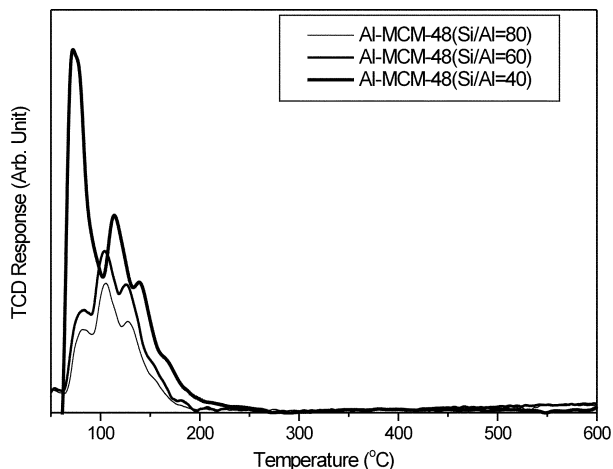
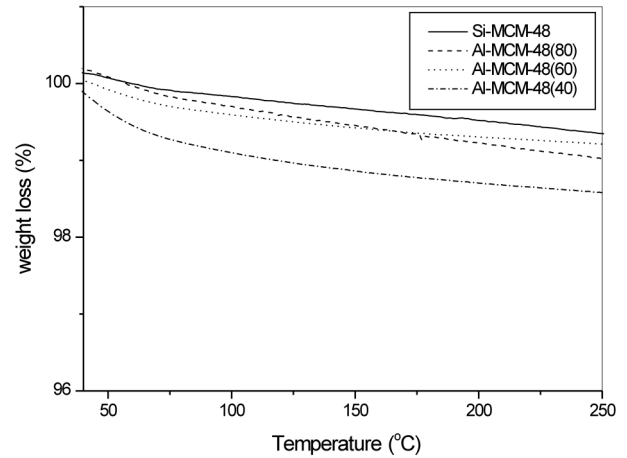
Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (Å)
Si-MCM-48	1054.0	1.06	32.8
Al-MCM-48 (Si/Al=80)	1547.0	1.63	32.4
Al-MCM-48 (Si/Al=60)	1461.2	1.56	32.5
Al-MCM-48 (Si/Al=40)	1626.0	1.67	33.4

제조된 분자체 및 촉매들의 세공 특성을 파악하기 위하여 질소등온흡착 실험을 실시하였다. 이렇게 분석된 분자체들의 표면적, 세공 부피 및 세공 크기를 Table 1에 정리하였다.

Si/Al 비에서 일단 Al이 치환되면 Si/Al 비에 크게 상관없이(Si/Al=80-60까지) BET 표면적은 약 1,000 m<sup>2</sup>/g에서 1,500 m<sup>2</sup>/g 근처의 값으로 현저히 증가하고 세공 부피도 1.1 cc/g에서 약 1.6 cc/g으로 현저히 증가하나 세공의 크기는 치환에 상관없이 약 32-33 Å로 큰 변화가 없었다. 이는 Si-MCM-48의 기본 골격에 Al이 치환될 때 내부세공이 팽창되어 세공크기와 표면적이 증가되었으나 세공입구는 Al치환에 영향 받지 않음을 알 수 있었다. 그러나 Si/Al=40 이하의 Al 과잉 치환에 이르러서는 골격 구조가 파괴되어 표면적, 세공크기 및 세공입구 크기가 모두 급격히 증가되는 것으로 판단된다.

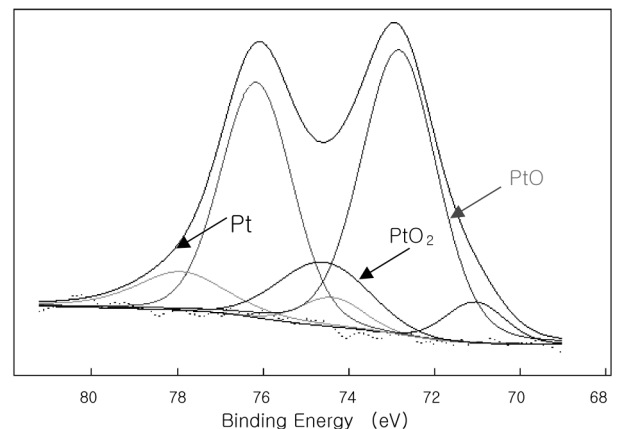
제조된 분자체의 산특성 및 흡탈착 경향을 파악하기 위하여 NH<sub>3</sub>-TPD 실험을 수행하였다. Si/Al ratio에 따라 제조된 분자체들의 NH<sub>3</sub>-TPD 실험 결과는 Fig. 2와 같다. Al-MCM-48(Si/Al=80) 및 Al-MCM-48(Si/Al=60)은 거의 같은 양상의 탈착 경향을 보였는데 80 °C 근처에  $\alpha$  peak, 100 °C 근처에 가장 큰  $\beta$  peak 그리고 120 °C 근처에서  $\gamma$  peak가 공통적으로 나타남을 볼 수 있다. 그러나 골격 구조가 파괴되기 시작하는 Al-MCM-48(Si/Al=40)에서는 현저한  $\alpha$  peak와 다소 증가된  $\beta$  및  $\gamma$  peak를 관찰할 수 있다. 여기에서 80 °C 근처의  $\alpha$  peak는 물리흡착에 의한 탈착 peak로 사료되며, 골격 구조가 파괴된 Si/Al=40에서의  $\alpha$  peak의 급격한 증대는 골격 파괴 이후에 표면의 불균일성으로 인한 물리흡착량이 대폭적으로 증가되었기 때문이라고 사료된다. 그러나  $\beta$  및  $\gamma$  peak의 크기는 비교적 Si/Al 비의 값에 따라 Al 치환량이 증가할수록 선형적으로 증가함을 알 수 있고, 따라서 치환된 Al이 분 촉매에서 약산 및 강산점의 역할을 함을 알 수 있었다.

Long 그룹 [19]에서 제시된 담체의 소수성 측정 방법에 의거하여 제조된 담체의 소수성도를 간접적으로 측정하기 위해 TGA 실험을 실시하였다. 물에 대한 친수성이 탄화수소에 대한 소수성을 대변하기 때문에 승온에 의한 탈착현상은 물에 대한 친화력을 측정할 수 있는 근거가 되며 아울러 탄화수소에 대한 친화력 즉, 소수성을 대변하는 지수가 된다.

**Fig. 2. NH<sub>3</sub>-TPD results of Al substituted MCM-48.****Fig. 3. TGA results of Al substituted MCM-48.**

본 실험에서는 전처리 과정에서 인위적으로 물을 담체에 흡착시켰으며 승온 과정에서 나타나는 무게 감소율을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 물리흡착에 의한 무게 감소로 사료되는 150 °C 미만에서 Si-MCM-48과 Al-MCM-48(Si/Al=80) 및 Al-MCM-48(Si/Al=60)은 0.5%미만의 무게 감소율을 보였으나 Al-MCM-48(Si/Al=40)은 약 1.5% 정도의 비교적 큰 무게 감소율을 보였다. 이것은 NH<sub>3</sub>-TPD 실험 결과와 상응하는 결과로, 골격 구조가 상당히 파괴된 Al-MCM-48(Si/Al=40)에서는 골격 구조 내·외에서 존재하는 알루미늄에 의하여 물에 대한 흡착량이 비교적 큰 것으로 해석되며 나아가 타 담체보다 소수성이 작아질 것으로 사료된다.

반응 활성점으로 생각되어지는 Pt의 상태를 Pt/Si-MCM-48 촉매의 XPS 측정 실험을 통하여 고찰하여 보았다. Pt가 담지 후 어떠한 상태로 존재하는지를 알아보기 위하여 Pt-4f X-ray photoelectron spectra를 분석하였다. Pt가 산소와 결합한 상태에 따라 XPS의 binding energy는 변하며 이는 이미 기존의 문헌상에 잘 알려져 있다[20, 21]. 이를 살펴보면 Pt이 금속 자체로 존재할 경우의 binding energy는 70.8 eV이며 Pt-O 및 Pt-O<sub>2</sub>일 경우에는 각각 72.93 eV, 74.50 eV로 binding energy는 약간씩 전이하게 된다. Fig. 4에서는 이를 토대로 본 연구에 사용된 촉매의 Pt-4f X-ray photoelectron spectra를 세 가지 원소로 deconvolution하였다. 이 결과를 살펴보면 MCM-48 분자체에 담지된 Pt은 70% 이상이 대부분 산소와 결합한 Pt-O의 결합형태로 존재하며 8%는 Pt 금속자체로 존재하고 18.18%는 PtO<sub>2</sub>의 형태로 존재한다. 즉 반응의 주 활성점의 전구체로 여겨지는 Pt종은 대부분 Pt-O의 형태로 존재하며 반응에 참여하는 것을 알 수 있다.

**Fig. 4. Pt-4f X-ray photoelectron spectra of Pt (5 wt%)/Si-MCM-48.**

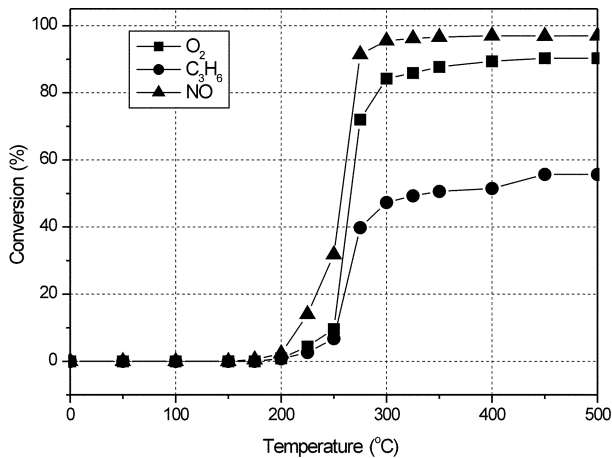


Fig. 5. NO conversion of Pt (1 wt%)/Si-MCM-48.

### 3.2. Pt 담지 MCM-48 촉매들의 활성 특성

제조된 Si-MCM-48 분자체에 1 wt%의 Pt를 담지시켜 활성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 200 °C부터 약간씩 NO 제거 활성이 나타나기 시작하여 300 °C부근에 95% 이상의 NO 제거 활성을 보였으며 이러한 활성은 온도가 500 °C까지 증가하여도 꾸준히 유지됨을 확인할 수 있었다. 최고활성은 300 °C부터 500 °C까지 일정하게 유지되는 반면에 O<sub>2</sub> 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>은 온도가 증가함에 따라 계속 소모되는 것을 알 수 있다. 이는 NO의 환원과는 관계없이 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이 O<sub>2</sub>와 선택적으로 반응하여 산화되는 결과로 사료된다.

Pt의 담지량을 변화시켜 활성을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Pt의 담지량이 1 wt%에서 5 wt%로 증가함에 따라 활성이 약간 증가하였으나 Pt 담지량에 크게 영향을 받지 않았다. 그러나 최대 활성이 나타나는 온도는 약 20 °C 감소하는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 이러한 결과는 Pt 담지량이 늘어날수록 저온영역으로 최고활성온도가 전이된다고 보고한 Long과 Yang[22]의 결과와 잘 일치하고 있다. 이러한 최고활성온도의 하강 이동은 담지량 증가에 따라 표면에서의 활성점 전구체인 PtO가 환원제에 의하여 일부 환원되어 활성점인 Pt로 전이됨으로써 부가적으로 저온에서 NO를 환원시키는 양이 증대되어짐으로써 일어나는 결과라고 사료된다. 이를 통하여 Pt의 담지량 조절은 활성의 증진뿐 아니라 활성온도 영역을 일부 조절할 수 있는 하나의 설계 인자로 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

Si/Al 비를 변화시켜가며 제조한 분자체에 각각 1 wt%의 Pt를 담지

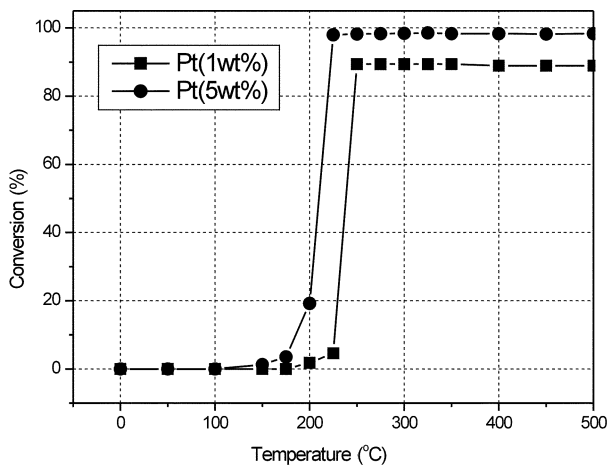


Fig. 6. NO conversion of Pt/MCM-48 as changing loading.

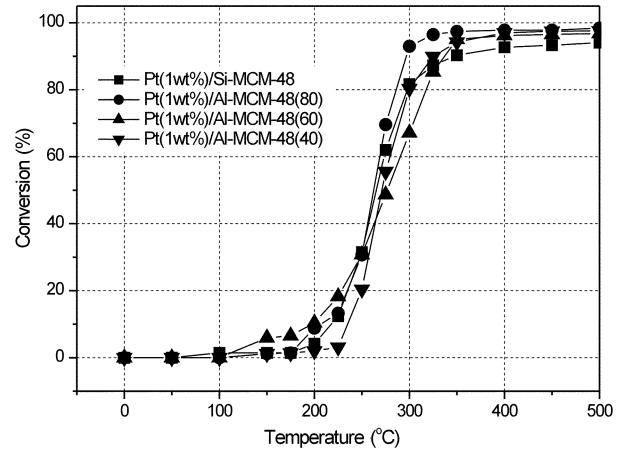


Fig. 7. NO conversion of Pt (1 wt%) /Al-MCM-48(x) and Pt (1 wt%)/ Si-MCM-48.

시킨 후 활성을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 담체별 활성 결과를 보면 Si-MCM-48에 비하여 Al-MCM-48(Si/Al=80)이 좀 더 좋은 활성을 보였고 Al 치환량이 보다 많은 Al-MCM-48(Si/Al=60, 40)등의 다른 나머지 두 분자체는 오히려 활성이 약간 저하되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 Al 치환량이 미소한 Si/Al=80의 경우, 치환된 Al이 새로운 흡착점으로 존재하며, 주 활성점인 Pt 이외의 추가 활성점으로 작용하여 NO의 환원반응에 기여하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 Al의 치환량이 보다 많은 Si/Al=60, 40에 이르러서는 TGA 측정 실험 결과와 상응하듯이, 물에 대한 친화력이 강해져 흡착점에 의한 추가의 활성 기여 보다는 분자체의 친수성도에 보다 크게 기여함으로써 NO의 환원제인 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 흡착을 감소시키고, 이로 인해 NO 환원 반응률을 떨어뜨리는 결과를 초래한 것으로 사료된다. 따라서 Si-MCM-48에서의 활성 증진을 위한 Al 치환은 같은 분자체의 소수성도를 크게 떨어뜨리지 않는 범위에서 미량 치환하였을 경우, NO 환원 반응의 활성 증진을 유도할 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. 반응 인자에 따른 de-NO<sub>x</sub> 촉매 활성 변화

Pt(1wt%)/Si-MCM-48 촉매를 대상으로 산소 농도를 변화시키며 활성 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. 산소가 전혀 없는 경우에도 90% 이상의 높은 NO 환원활성이 나타났다. 이는 제올라이트(ZSM-5)상의 NO

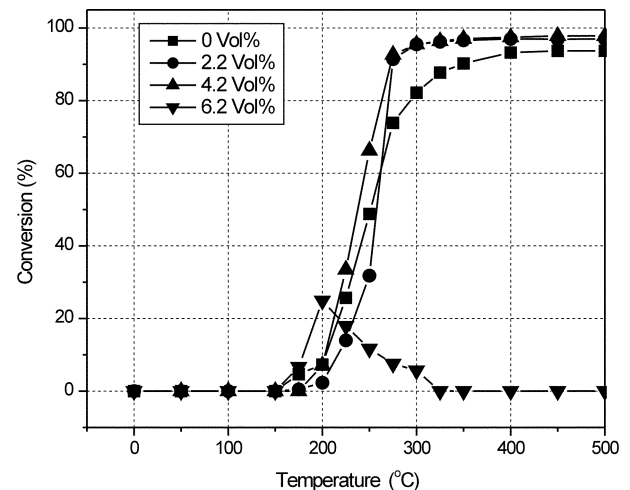


Fig. 8. NO conversion of Pt (1 wt%) / Si-MCM-48 as changing oxygen concentration.

환원 반응에서 산소 부재 시에는 미소한 촉매 활성을 보이다가 미량의 산소 공존 시에 최대의  $\text{de-NO}_x$  활성이 나타나는 Iwamoto 등의 보고 [23]와 비교 할 때 현격한 차이를 보이는 것으로서 메조포어 물질인 MCM-48의 특징으로 사료된다. 또한 산소의 농도가 4.2 vol%까지 증가함에 따라 NO의 환원활성은 산소가 전혀 없는 상태에 비하여 약 5%정도 소폭 증가함을 알 수 있었다. 하지만 산소의 농도가 과잉 조건인 6 vol%이상으로 증가할 경우 최고 활성이 급격히 저하하였으며 최고 활성온도(약 200 °C) 이상의 고온 영역에서의 활성 경향도 쉽게 떨어져서 300 °C 이상에서는 전혀 활성을 보이고 있지 않음을 볼 수 있다. 이는 300 °C이상에서 소모되는 탄화수소의 대부분이 산소와의 선택적 반응에 의하여 산화, 소모되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 산소농도 0.4 vol%까지는 반응온도의 증가에도 불구하고 높은 활성을 유지하는 점이 특이한 현상으로 보여진다. 이러한 현상은 Inui 등 [24]이 주장한 redox mechanism으로 설명이 가능하다. Inui의 XPS 실험결과에 의하면 활성금속 대부분은 Pt-O의 상태로 하였다가 환원제로 주입된  $\text{C}_3\text{H}_6$ 가 Pt-O상태로 존재하는 활성 점에 흡착하여 표면반응 후 탈착 하면서 Pt-O를 Pt로 환원시키며  $\text{C}_3\text{H}_6$ 는  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^*$ 의 중간체로 변형되게 된다. 이렇게 환원된 Pt위에 NO가 흡착하여 이웃에 흡착한 다른 NO와 반응하여  $\text{N}_2$ 로 탈착하게 되며 Pt는 다시 Pt-O의 상태로 산화되게 된다. 이렇게 산화된 Pt-O는 다시  $\text{C}_3\text{H}_6$ 에 의하여 환원되어 다시 NO의 환원반응에 참여하게 된다. 또한  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^*$ 의 중간체 역시 직접적으로 NO를 환원시키며 반응에 참여하게 된다. 이러한 반응의 순환으로 활성점은 계속하여 NO를 환원시키는 것으로 사료된다. 위의 본 실험에서 0.4 vol%까지의 희박한 산소 조건 하에서 활성을 측정하였을 때, 약 200 °C 부근부터 활성이 나타나기 시작하여 약 300 °C 이후에 90%이상의 활성이 유지되는 현상은 위에서 설명된 반응 mechanism에 의한 것이라 사료된다. 하지만 Fig. 8에서와 같이 산소가 6 vol%이상의 과잉으로 존재할 경우에는 과잉산소와  $\text{C}_3\text{H}_6$ 에 의한 산화반응이 보다 우세하여 Pt를 환원시켜야 할  $\text{C}_3\text{H}_6$ 의 대부분이 소진됨으로써 실질적으로 NO 환원반응에 참여하는 활성 점인 PtO가 환원되지 못하여 활성을 저하시키는 것으로 판단된다. 따라서 본 실험 결과로부터 Pt(1 wt%)/MCM-48의 경우, 4 vol%  $\text{O}_2$  이하의 희박한 산소 조건 안에서 반응을 진행시킬 때에만 300 °C 이상의 온도에서 최고활성을 확보할 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 과잉 산소 조건(10 vol% 전후)을 수반하는 lean-burn 엔진이나 디젤 엔진 배기가스에는 본 실험에서 사용하는 Pt/MCM-48 촉매는 적절치 않음을 알 수 있다. 그러나 공존 산소가 전혀 없거나 희박한 조건에서 NO의 환원 활성이 잘 일어나지 않는 종래의  $\text{V}_2\text{O}_5$  계열 촉매나 제올라이트 계열 촉매에 비하여 본 실험에서 사용한 Pt/MCM-48 촉매는 높은 활성을 확보할 수 있다는 점에서 큰 차이점을 보이고 있다. 이는 MCM-48 계열 촉매의 반응 mechanism이 redox mechanism에 의하여 진행되기 때문인 것으로 사료된다.

산소의 농도가 2.1 vol%일 경우를 기준으로 Pt이 각각 1 wt% 담지된 MCM-41, MCM-48 및 ZSM-5 촉매의 활성경향을 비교 고찰하여 보았다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 Pt이 담지된 MCM-41과 ZSM-5는 150 °C 부근부터 활성이 증가하여 200 °C 근처에서 최고 활성을 보인 후 다시 활성이 감소하는 형태의 활성경향을 보인다. 반면에 Pt이 담지된 MCM-48 촉매는 200 °C 부근부터 활성이 나타나기 시작하여 300 °C에서 최고 활성이 나타나며 이러한 활성은 500 °C까지 계속 유지된다. 이는 ZSM-5나 MCM-41 계열 촉매는 200 °C 이상의 고온 조건하에서 쉽게 환원제가 산소에 의해 선택적으로 산화되어 NO의 환원을 방해하는 반면, MCM-48 계열의 촉매는 과잉 산소의 조건이 아닌 한 고온에서 산소가 환원제와 산화되기 보다는 NO의 환원 반응에 참여하기 때문에 고온 조건하에서도 높은 NO 환원 반응이 진행되는 특이한 성질이 있음을 관찰할 수 있다.

Pt(1wt%)/Si-MCM-48 촉매를 대상으로 수증기가 첨가되었을 때의 활

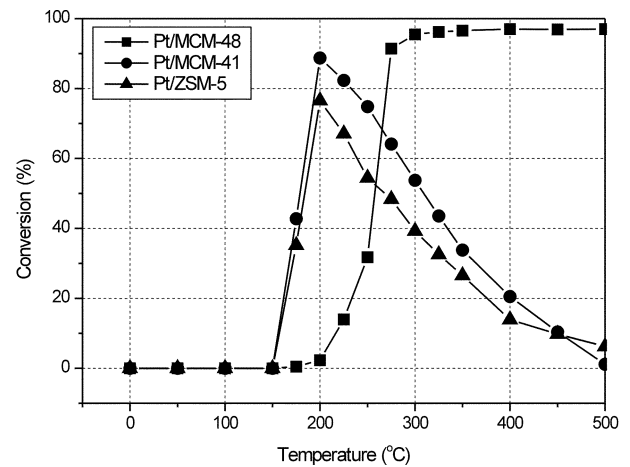


Fig. 9. Comparison of NO conversion of Pt supported MCM-41, MCM-48 and ZSM-5 with 2.1 vol% oxygen.

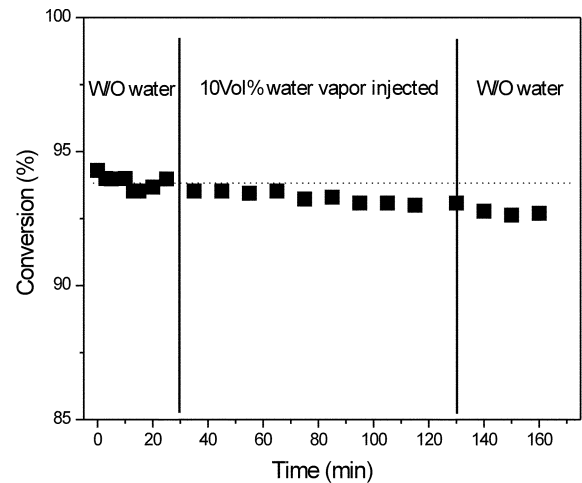


Fig. 10. NO conversion of Pt (1 wt%)/Si-MCM-48 at 350 °C with water vapor injection.

성변화를 Fig. 10에서 고찰하여 보았다. 10 vol%의 수증기를 첨가하였으며 활성이 안정화되어 최적활성을 보이는 350 °C에서 실험을 수행하였다. 수증기가 첨가된 후에도 의미 있는 현격한 활성 저하는 관찰되지 않았다. 그러나 수증기를 차단한 이후로는 가역적인 활성의 회복은 보이지 않았다. 본 결과로부터 Pt이 담지된 MCM-48촉매가 기존의 SCR 공정에 연구되었던 타 담체(ZSM-5, MCM-41)에 비해 내수열성이 비교적 우수한 것으로 판단되며, 이와 같은 현상은 MCM-48의 구조적 특징에 기인한 것으로 사료된다. 즉, MCM-48은 비교적 넓은 세공 크기로 인하여 수증기의 확산 저항을 극복하기에 유리하며, 또한 3차원적 입방 구조로 구조적 안정성이 우수하기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구 결과를 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다. 지금까지 메조포어 분자체를 탄화수소 S.C.R 반응에 적용시킨 사례는 거의 보고되지 않고 있다.

이에 본 연구를 통하여 Pt/MCM-48 촉매를 탄화수소 SCR에 적용시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Pt/MCM-48촉매의 NO 환원 활성을 고찰한 결과 기존의 zeolite 계열 촉매 보다 높은 제거 활성을 얻었다. 특히 0.4 vol%의 산소 조건에서는

300 °C-500 °C까지의 고온영역에서 90% 이상의 전환율을 확보할 수 있었다. 이는 200 °C 이상의 고온 영역에서 제올라이트나 MCM-41 계열의 촉매가 공존 산소에 의해 쉽게 산화되어 환원제에 의한 NO 환원을 억제하는데 비하여, MCM-48 계열의 촉매는 500 °C까지 환원제의 산화 선택성이 낮아 높은 NO 환원 활성을 계속 확보할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 내수열성 면에서도 기존의 제올라이트 촉매에 비하여 비교적 높은 안정성을 보이거나 가역적인 활성 회복을 보이지는 않았다. Pt/MCM-48 촉매에서는 탄화수소 SCR 반응에서 redox mechanism을 잘 따름을 여러 가지 표면 특성화를 통하여 확인할 수 있었다. 즉, 활성금속 대부분은 Pt-O의 상태로 되었다가 환원제로 주입된 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>가 Pt-O 상태로 존재하는 활성점에 흡착하여 표면반응 후 탈착하면서 Pt-O를 Pt로 환원시키며 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O\*의 중간체로 변형되게 된다. 이렇게 환원된 Pt위에 NO가 흡착하여 이웃에 흡착한 다른 NO와 반응하여 N<sub>2</sub>로 탈착하게 되며 Pt는 다시 Pt-O의 상태로 산화되게 된다. 이렇게 산화된 Pt-O는 다시 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>에 의하여 환원되어 다시 NO의 환원 반응에 참여하게 된다. 즉, Pt/MCM-48 촉매가 Pt/MCM-41과 Pt/ZSM-5 등의 타 촉매와 비교하여 실용화를 위한 넓은 활성 온도 영역을 갖고 있으며, 과량의 수증기 조건하에서도 그 활성을 잘 유지하는 장점을 갖고 있음을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00164-0)지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Vogt, E. T. C., van Dillen, A. J., Greus, J. W. and Janssen, J. J., "Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> on Silica Catalyst," *Catal. Today*, **2**, 569-579(1988).
- Byrne, J. W., Chen, J. M. and Spenenello, B. K., "Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> using Zeolitic Catalysts for High Temperature Applications," *Catal. Today*, **13**, 33-42(1992).
- Lietti, L., Savachula, J., Forzatti, P., Ramis, G. and Bregani, P., "Surface and Catalytic Properties of Vanadia-Titania and Tungsta-Titania Systems in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides," *Catal. Today*, **17**, 131-139(1992).
- Choi, H., Ham, S., Nam, I., Kim, Y., Sim, J. and Ha, B., "NO Reduction with Ammonia Using Parallel Passage Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(1), 91-98(1996).
- Bosch, H. and Janssen, F., "Formation and Control of Nitrogen Oxides," *Catal. Today*, **2**, 369-379(1988).
- Sato, S., Yu-u, Y., Yahiro, H., Mizuno N. and Iwamoto M., "Cu-ZSM-5 Zeolite as Highly Active Catalyst for Removal of Nitrogen Monoxide from Emission of Diesel Engines," *Appl. Catal.*, **70**(1), L1-L5(1991).
- Bennett, C. J., Bennett, P. S., Golunski, S. E., Hayes J. W. and Walker, A. P., "Selective Reduction of Nitrogen Oxides Under Oxidising Exhaust-Gas Conditions," *Appl. Catal. A*, **86**(2), L1-L6(1992).
- Ansell, G. P., Diwell, A. F., Golunski, S. E., Hayes, J. W., Rajaram, R. R., Truex, T. J. and Walker, A. P., "Mechanism of the Lean NO<sub>x</sub> Reaction over Cu/ZSM-5," *Appl. Catal. B*, **2**(1), 81-100(1993).
- Miyamoto, A., Himei, H., Oka, Y., Maruya, E., Katagiri, M., Vetrivel, R. and Kubo, M., "Computer-Aided Design of Active Catalysts for the Removal of Nitric Oxide," *Catal. Today*, **22**, 87-96(1994).
- Kikuchi, E. and Yogo, K., "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide by Methane on Zeolite Catalysts in an Oxygen-Rich Atmosphere," *Catal. Today*, **22**, 73-86(1994).
- Walter, S., Hannelore, V. and Andreas, J., "Surface Species During Catalytic Reduction of NO by Propene Studied by in situ IR-Spectroscopy over Pt Supported on Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with MCM-41 type Structure," *Appl. Catal. B*, **33**(3), 263-274(2001).
- Shen, S.-C. and Kawi, S., "Understanding of the Effect of Al Substitution on the Hydrothermal Stability of MCM-41," *J. Phys. Chem. B*, **103**(42), 8870-8876(1999).
- Shen, S.-C. and Kawi, S., "Kinetic Studies of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Propylene on Pt/MCM-41 Catalyst," *Catal. Today*, **68**, 245-254(2001).
- Pena, M. L., Kan, Q., Corma, A. and Rey, F., "Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Materials from the System SiO<sub>2</sub>:CTAOH/Br: H<sub>2</sub>O," *Micro. & Meso. Mater.*, **44**, 9-16(2001).
- Zhao, D. and Goldfarb, D., "Synthesis of Mesoporous Manganosilicates: Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **8**, 875-876(1995).
- Han, S., Yang, J. and Choung, S., "Studies on the Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene over MCM-41 Supported Pt Catalyst," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 578-584(2000).
- Kumar, D., Schumacher, K., du Fresne van Hohenesche, C., Grun, M. and Unger, K. K., "MCM-41, MCM-48 and Related Mesoporous Adsorbents: their Synthesis and Characterization," *Colloids and Surf. A: Physicochemical and Eng. Aspects*, **187**, 109-116(2001).
- Dapurkar, S. E., Badamali, S. K. and Selvam, P., "Nanosized Metal Oxides in the Mesopores of MCM-41 and MCM-48 Silicates," *Catal. Today*, **68**, 63-68(2001).
- Yang, H., Ping, Z., Niu, G., Huiwen, J. and Long, Y., "TG/DTG/DTA Study on Interaction between the Framework of High Silica Hydrophobic FAU Zeolite and Adsorbed Organics," *Langmuir*, **5382-5388**(1999).
- Shen, S.-C., Kawi, S., "Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO in the Presence of Excess O<sub>2</sub> over Pt/Si-MCM-41 Catalyst," *J. of Catal.*, **213**(2), 241-250(2003).
- Burch, R. and Millington, P., "Role of Propene in the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide in Copper-Exchanged Zeolites," *Appl. Catal. B*, **2**, 101-116(1993).
- Long, R. and Yang, R. T., "Pt/MCM-41 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Hydrocarbon in the Presence of Excess Oxygen," *Catal. Lett.*, **52**, 91-96(1998).
- Yvonne, T., Beate, B. and Jens, W., "Zeolite-Based Materials for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with Hydrocarbons," *Micro. & Meso. Mater.*, **30**, 3-41(1999).
- Inui, T., Iwamoto, S., Kojin, S., Shimizu, S. and Hirabayashi, T., "Removal of Nitric Oxide on Metallosilicate Catalysts," *Catal. Today*, **22**, 41-57(1994).