

Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ 촉매에서 수소에 의한 일산화질소의 선택적 촉매 환원반응

김주영 · 하 광 · 서 곤[†]

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉로 77
(2014년 2월 10일 접수, 2014년 3월 13일 수정본 접수, 2014년 3월 18일 채택)

Selective Catalytic Reduction of NO by H₂ over Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ Catalyst

Juhyoung Kim, Kwang Ha and Gon Seo[†]

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 10 February 2014; Received in revised form 13 March 2014; accepted 18 March 2014)

요 약

지르코니아를 고정한 실리카(ZrO₂-SiO₂)와 망가니즈 산화물(MnO_x)에 백금을 담지하여 제조한 촉매에서 수소에 의한 일산화질소의 선택적 촉매 환원(H₂-SCR) 반응을 조사하였다. Pt-MnO_x 촉매에서는 NO 전환율이 낮으며, N₂O와 NO₂ 생성이 억제되었다. 반면, Pt/ZrO₂-SiO₂ 촉매에서는 NO 전환율이 높지만, 100~150 °C에서는 N₂O가, 200~300 °C에서는 온도가 높아지면 NO₂ 수율이 높아져, N₂ 수율이 낮았다. ZrO₂-SiO₂에 MnO_x와 백금을 같이 담지한 Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ 촉매에서는 100~150 °C에서 이들 성분의 상승작용으로 N₂ 수율이 조금 높아졌다. 이들 촉매에서 표면 조성, 산화 상태, 산성도를 조사하고, NO가 흡착되어 수소와 반응하는 과정의 IR 스펙트럼을 그렸다. NO의 H₂-SCR 반응에서 전환율과 생성물 수율을 촉매 구성 성분의 촉매작용과 연계하여 고찰하였다.

Abstract – Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by hydrogen (H₂-SCR of NO) over platinum catalysts impregnated on zirconia-incorporated silica (ZrO₂-SiO₂) and manganese oxide (MnO_x) was investigated. Pt-MnO_x catalyst showed low conversions and low yields of N₂O and NO₂ at 100-350 °C. On the other hand, NO conversions over Pt/ZrO₂-SiO₂ were very high, but N₂O was predominantly produced at 100-150 °C and the yield of NO₂ increased with temperature at 200-300 °C, resulting in poor N₂ yields. Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ exhibited a small enhancement in N₂ yield at 100-150 °C due to the synergy of MnO_x and ZrO₂-SiO₂. The surface composition and oxidation state of the catalyst components and the acidity of the catalysts were examined. IR spectra of the adsorption of NO and their subsequent reactions with hydrogen on these catalysts were also recorded. The variations of conversion and product yield according to the catalyst components in the H₂-SCR of NO were discussed in relation to their catalytic roles.

Key words: SCR, Synergy Effect, MnO_x, ZrO₂-SiO₂, Pt, NO

1. 서 론

화석 연료의 사용량 증가와 자동차의 보급 확대에 의해 산성비, 지구 온난화, 대기 오염 등의 환경 문제가 대두되면서 세계 각국은 대기 오염물질의 배출을 강하게 규제하고 있다. 진동과 소음이 심하나 연료 효율이 좋은 디젤 승용차의 보급이 확대되어 유럽에서는 신규 등록 승용차 중 디젤 자동차의 비율이 50% 이상에 달하고 있다[1]. 디젤 엔진의 제조 기술 발달로 우리나라에서도 디젤 승용차에 대한 수요가 증가하고 있다. 디젤 엔진은 산소 농도와 압축비가 높은 조

건에서 연소하기 때문에 가솔린 엔진에 비해 질소 산화물과 입자상 물질을 많이 배출한다. 디젤 엔진의 구조를 개선하여 이들 오염물질의 생성을 억제하거나, 배기가스를 촉매층에서 처리하여 오염물질을 제거한 후 대기로 배출한다[2].

촉매를 이용해 질소 산화물을 제거하는 기술로는 크게 NO_x 흡장 환원(NO_x storage reduction: NSR)과 선택적 촉매 환원(Selective catalytic reduction: SCR) 방법이 있다. NSR 방법에서는 질소 산화물을 바륨 산화물 등에 흡장시켜 제거하고, 포화되면 연료를 펄스로 주입하여 질소 산화물을 탈착시켜 환원하여 배출한다. 조작할 수 있는 온도 범위가 넓고 NO_x 전환율이 높지만, 환원 분위기를 만들기 위해 연료를 사용하므로 연비가 낮아지며, 반복 조작에 견딜 수 있도록 촉매의 안정성이 높아야 한다[3,4]. SCR 방법에서는 촉매층을 지나는 배기가스에 환원제를 공급하여 질소 산화물을 선택적으로 환원 제거한다[5-7]. 암모니아를 환원제로 사용하는 NH₃-SCR은 질소

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

산화물의 제거 효율이 아주 우수하지만, 암모니아의 위험성 때문에 자동차에는 암모니아로 쉽게 분해되는 요소를 환원제로(urea-SCR) 사용한다[8,9]. urea-SCR은 저장 탱크와 주입 장비가 필요하여 대형 자동차에 일부 적용되었으나, 요소 공급망 구축이 필요하고 반응하지 않은 암모니아의 배출(ammonia slip) 우려가 크다[10]. 디젤 연료를 부분적으로 분해하여 제조한 탄화수소(HC)를 환원제로 사용하는 HC-SCR도 연구되었다. 별도의 저장탱크나 공급 망 구축이 필요하지 않으나, 디젤 연료에 들어있는 황에 의해 촉매가 빨리 활성 저하되고 저온에서 활성이 낮다는 단점이 있다[11]. 이와 달리 디젤 엔진의 배기가스에 들어 있는 일산화탄소와 연료를 개질하여 제조한 수소를 환원제로 사용하는 H₂-SCR은 장점이 많다. 산소가 과잉으로 들어 있어도 NO의 선택적 환원 반응에 대한 선택성이 높고 2차 오염의 우려가 없다. 저온에서도 활성이 높은 촉매가 개발되면서 적용 가능성이 커지고 있다[12,13].

H₂-SCR 반응에는 수소를 저온에서 활성화할 수 있도록 귀금속 촉매를 사용한다. MgO-CeO₂에 백금을 0.1 wt% 담지하여 제조한 촉매는 N₂에 대한 선택성은 우수하지만, 반응 온도에 따라 NO 전환율이 크게 달라진다[14,15]. MnO_x에 백금을 담지한 촉매에서는 NO의 전환율은 낮으나, N₂O와 NO₂ 생성이 억제되어 N₂에 대한 선택성이 높다[8]. 지르코니아를 고정된 실리카(ZrO₂-SiO₂)에 백금을 담지한 촉매에서는 NO 전환율이 높으나, 저온에서는 N₂O가 고온에서는 NO₂가 많이 생성되어 N₂에 대한 선택성이 나쁘다[16]. 이런 점에서 ZrO₂-SiO₂에 백금과 MnO_x를 같이 담지하면 NO의 전환율이 높은 Pt/ZrO₂-SiO₂와 N₂에 대한 선택성이 우수한 Pt-MnO_x의 상승작용을 기대할 수 있다.

이 연구에서는 ZrO₂-SiO₂에 MnO_x와 백금을 같이 담지한 촉매를 제조하여 NO의 H₂-SCR 반응에서 MnO_x와 ZrO₂-SiO₂의 상승작용을 조사하였다. 담지한 백금의 산화 및 분산 상태를 조사하여, 일산화질소의 흡착과 수소에 의한 환원 반응 과정의 FT-IR 스펙트럼과 연관 지어 백금, MnO_x, ZrO₂-SiO₂의 촉매작용을 검토하였다. NO의 전환율이 높으면서도 N₂에 대한 선택성이 우수한 촉매의 제조 방법을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

질산망가니즈(98%, Kanto) 수용액의 pH가 6.5가 되도록 탄산암모늄(20%, Junsei) 수용액을 가하여 망가니즈 화합물을 침전시켰다. 침전물을 중류수로 세척 여과한 후 100 °C에서 건조하고 500 °C에서 4시간 소성하여 망가니즈 산화물을 제조하였다. 금속 상태 백금의 담지량이 1.0 wt%가 되도록 망가니즈 산화물에 질산사아민백금(II) (≥50.0% Pt basis, Aldrich) 수용액을 가하여 백금을 담지하였다. 100 °C에서 건조한 후 질소(99.9%, 신일가스)와 수소(99.9%, 신일가스)의 부피 혼합비가 1:1인 혼합기체를 120 ml/min 속도로 흘리면서 백금 촉매를 환원하였다.

무수에탄올(99.0%, Daejung)에 녹인 지르코늄 프로폭사이드(70% w/w in *n*-propanol, Alfa Aesar) 용액에 무정형 실리카(SiO₂, Aldrich)를 가하여, 4시간 동안 80 °C로 환류 가열하였다. 무수에탄올로 씻어 미반응 지르코늄 프로폭사이드를 제거하고, 회수한 침전물을 100 °C에서 건조하였다. 400 °C에서 4시간 소성하여 실리카에 지르코니아를 고정하였다. 위에 설명한 방법대로 백금 전구체를 담지한 후 환원하여 지르코니아에 고정된 실리카에 백금을 담지하였다.

질산망가니즈 수용액에 지르코니아를 고정된 실리카를 넣어 회전식 증발기로 감압하면서 물을 제거하여 망가니즈 염을 담지하였다. 망가니즈의 담지량은 금속 상태로 5 wt%와 10 wt%가 되도록 조절하였으며, 450 °C에서 4시간 소성하였다. 위에 설명한 방법에 따라 망가니즈 산화물에 백금을 담지하였다.

망가니즈 산화물은 MnO_x로, 지르코니아 고정 실리카는 ZrO₂-SiO₂로 썼다. 백금을 담지한 촉매는 Pt-MnO_x, Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂, Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂, Pt/ZrO₂-SiO₂로 표기하였다. 괄호 안의 숫자는 망가니즈 산화물의 질량 %로 나타낸 담지량이다.

2-2. 촉매의 물리화학적 성질 조사

Rigaku사의 고분해능 X선 회절 분석기(HR-XRD, D/MAX Ultima III)로 니켈 필터를 거친 Cu Kα X-선을 이용하여 촉매의 X선 회절 패턴을 40 kV와 40 mA 조건에서 그렸다. 전계 방사형 주사 전자현미경(FE-SEM, JSM-7500F, JEOL)으로 촉매의 모양과 입자 크기를 조사하였다. FE-SEM에 부착된 에너지 분산 X선 분광 장치(EDX, Oxford)로 백금, 망가니즈, 지르코늄의 분산 상태와 함량을 분석하였다. X선 광전자 분광기(XPS, MULTILAB 2000 SYSTEM, SSK)로 백금, 망가니즈, 지르코늄의 표면 함량과 산화 상태를 조사하였다. Mg Kα X-선을 사용하였으며, C 1s (285.0 eV)를 기준으로 각 원소의 결합에너지를 보정하였다. 자동 흡착량 측정 장치(NanoPorosity-XQ, Mirae SI)로 질소의 흡착등온선을 그렸다. 200 °C에서 3시간 촉매를 배기하고 액체질소 온도로 냉각한 후 질소 기체를 가하여 흡착시켰다. 촉매의 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 식으로 계산하였다. 자체 제작한 승온 탈착 장치로 촉매에 흡착한 암모니아의 승온 탈착(Temperature programmed desorption: TPD) 곡선을 그렸다. 촉매 0.1 g을 400 °C의 헬륨(99.999%, 신일가스) 기류 중에서 1시간 활성화한 후 150 °C로 식혔다. 암모니아 희석기체(NH₃ 1010 ppmv/He balance, AIRKOREA)를 1시간 동안 흘려 충분히 흡착시켰다. 1시간 동안 헬륨 기체로 물리흡착한 암모니아를 제거하고, 10 °C/min 속도로 600 °C까지 온도를 높여가며 탈착하는 암모니아를 질량분석기(QMS 200, Balzer)로 검출하였다.

2-3. NO의 H₂-SCR 반응

희석촉매주식회사의 흐름형 반응기에서 H₂-SCR 실험을 수행하였다. 석영 반응관에 촉매 1 ml를 채우고, 400 °C에서 1시간 동안 질소 기체를 흘리면서 활성화하였다. 100 °C로 냉각한 후 일산화질소/산소/수소 혼합 기체(NO 470 ppmv/O₂ 4.7%/H₂ 0.75%/N₂ balance, Air products korea)를 7.5 L/min 속도로 흘려주었다. 반응기 온도는 100 °C부터 350 °C까지 50 °C 간격으로 올라가면서 H₂-SCR 반응을 조사하였다. 일산화질소(NO), 아산화질소(N₂O), 이산화질소(NO₂), 암모니아(NH₃) 농도를 NO_x 검출기(Process monitoring FT-IR I-series, MIDAC)로 측정하였다. 이 실험 조건에서 암모니아가 생성되나 농도가 1% 이내로 낮아서 따로 언급하지 않았다. NO 전환율, 질소 산화물과 질소의 수율은 아래 정리한 방법으로 계산하였다.

$$\text{NO 전환율(\%)} = (\text{NO}_{in} - \text{NO}_{out}) / \text{NO}_{in} \times 100$$

$$\text{N}_2\text{O 수율(\%)} = 2 \times \text{N}_2\text{O}_{out} / \text{NO}_{in} \times 100$$

$$\text{NO}_2 \text{ 수율(\%)} = \text{NO}_{2,out} / \text{NO}_{in} \times 100$$

$$\text{N}_2 \text{ 수율(\%)} = \text{NO 전환율} - \Sigma(\text{N}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{ and NH}_3) \text{ 수율}$$

$$\text{N}_2 \text{에 대한 선택도(\%)} = \text{N}_2 \text{ 수율} / \Sigma(\text{N}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{NH}_3, \text{ and N}_2) \text{ 수율} \times 100$$

하첨자 in과 out은 각각 반응물과 생성물 흐름을 나타내며, NO_m은 반응물 흐름의 ppmv 단위의 NO 농도이다.

제자리(in situ) 셀(GRASEBY, SPECAC)이 장착된 FT-IR(175C, BIO-RAD)로 NO의 H₂-SCR 반응을 조사하였다. 촉매 6~8 mg을 압축하여 얇은 판형 시료를 만들어 셀의 시료대에 놓고 헬륨 기체를 100 ml/min 속도로 흘리며 100 °C에서 30분 동안 활성화하였다. 100 °C에서 일산화질소 희석 기체(NO 500 ppmv/He balance, AIR KOREA) 100 ml/min 속도로 30분간 흘려주었다. 헬륨 기체를 100 ml/min으로 30분간 흘려 물리흡착한 질소 산화물을 제거한 다음 수소 희석 기체(H₂ 0.8%/He balance)를 100 ml/min으로 흘리면서 30초에 한번씩 IR 스펙트럼을 그렸다. 분해능이 4 cm⁻¹인 조건에서 4000~700 cm⁻¹ 범위를 16번 그려 신호/잡음 비를 낮추었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 물리화학적 성질 조사

제조한 촉매의 XRD 패턴을 Fig. 1에 보였다. 실리카 지지체와 지르코니아를 고정한 실리카에서는 2θ가 22°인 자리에서 폭이 넓은 회

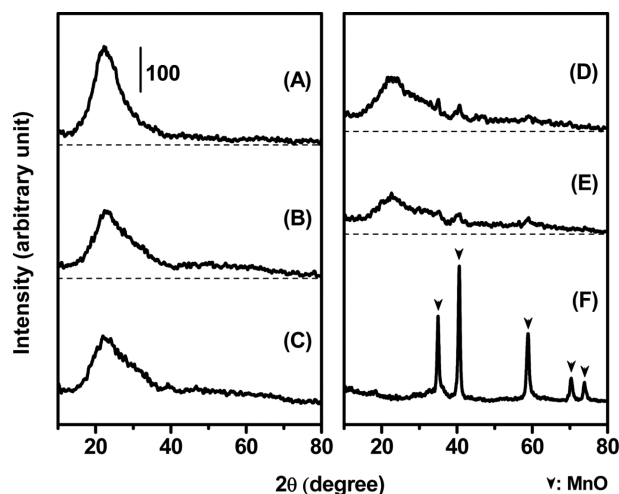


Fig. 1. XRD patterns of (A) SiO₂, (B) ZrO₂-SiO₂, (C) Pt/ZrO₂-SiO₂, (D) Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂, (E) Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂, and (F) Pt-MnO_x.

절 봉우리가 나타났다. 지르코니아를 고정하거나 망가니즈 산화물을 담지하면 이 회절 봉우리가 약해졌다. Pt-MnO_x 촉매에서는 2θ가 35.0, 40.6, 58.9, 70.2, 73.8°인 자리에서 강한 회절 봉우리가 나타났다. 망가니즈 산화물이 담지된 Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ 촉매에서도 같은 자리에서 회절 봉우리가 나타나지만 크기는 아주 약했다. 22°에서 나타나는 회절 봉우리는 무정형 실리카에서 나타나며, Pt-MnO_x에서 나타난 회절 봉우리는 산화망가니즈(MnO)에서 나타난다[17]. 실리카에 지르코니아를 고정하거나 망가니즈 산화물을 담지하면 실리카에 기인한 회절 봉우리가 작아진다. 망가니즈 염은 환원 과정에서 산화망가니즈 상태까지 환원되었다. 그러나 지르코니아와 백금에 기인한 회절 봉우리는 관찰되지 않아서, 이들은 크게 덩어리지지 않고 잘 분산되어 있다고 판단하였다.

FE-SEM으로 촉매 표면을 조사하였다. 지르코니아를 고정한 실리카에 백금과 망가니즈 산화물을 담지한 촉매에서 지르코니아, 망가니즈 산화물, 백금의 덩어리는 관찰되지 않았다. Fig. 2에 Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂의 분산 상태를 조사한 분석(mapping) 결과를 보였다. 지르코늄, 망가니즈, 백금의 신호가 고르게 퍼져 있어서 이들이 덩어리지지 않았고, 잘 분산되어 있었다.

제조한 촉매의 XPS 스펙트럼을 Fig. 3에 보였다. 모든 촉매에서

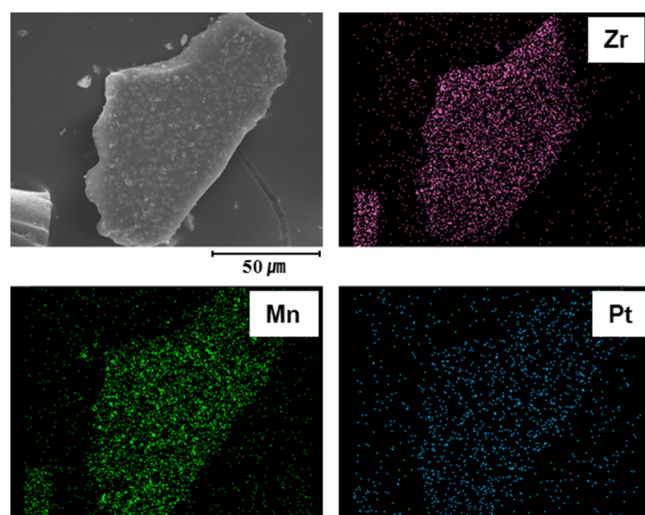


Fig. 2. EDX mapping of Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂.

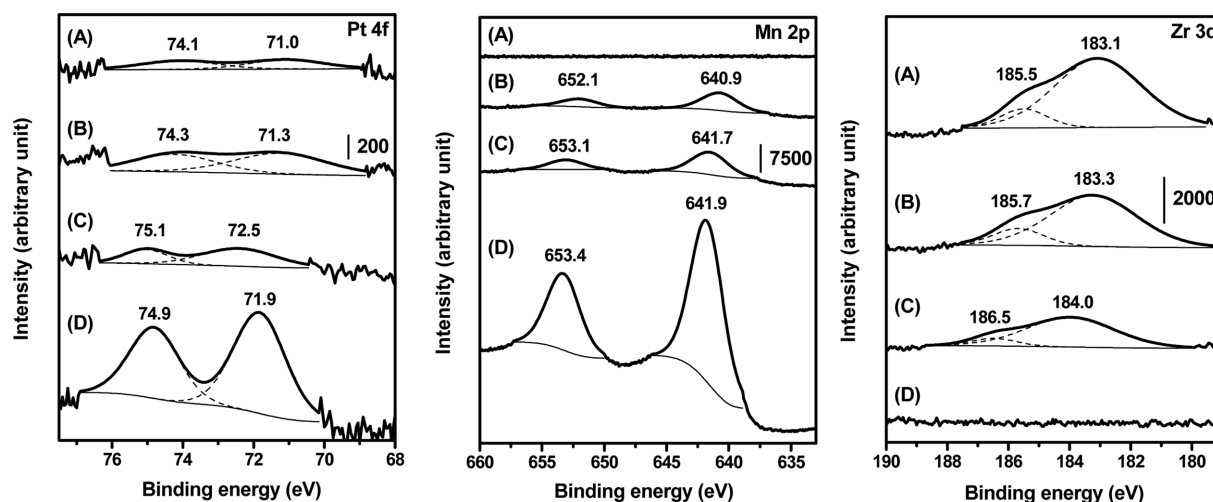


Fig. 3. XPS spectra of Pt 4f, Mn 2p, and Zr 3d on (A) Pt/ZrO₂-SiO₂, (B) Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂, (C) Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂, and (D) Pt-MnO_x.

백금 담지량은 1 wt%로 같은데도 불구하고 Pt 4f 신호는 촉매에 따라 차이가 컸다. 지르코니아 고정 실리카에 담지한 백금 촉매에서는 Pt 4f 신호가 매우 작았으나, 망가니즈 산화물에 담지한 백금 촉매에서는 Pt 4f 신호가 상당히 컸다. Pt 4f의 결합에너지도 Pt/ZrO₂-SiO₂에서는 71.0과 74.1 eV에서 나타나나, Pt-MnO_x에서는 71.9와 74.9 eV로 약간 다르다. 금속 상태 백금의 4f_{7/2} 결합에너지는 71.2 eV이나, +2가 산화물 상태에서는 72.3 eV로 약간 높다[18]. Pt-MnO_x에서 백금 신호가 크고 4f_{7/2} 결합 에너지가 71.9 eV이어서 백금은 +2 산화물 상태로 망가니즈 산화물에 고르게 퍼져 있다. ZrO₂-SiO₂에 담지한 촉매에서는 4f_{7/2} 결합에너지가 71.0 eV여서 금속 상태이나 신호가 작았다. 백금이 덩어리져 있지 않으므로 대부분 실리카 세공 내에 고정된 지르코니아에 담지되어 있을 가능성이 높다.

망가니즈의 2p 신호도 백금의 4f 신호와 비슷하다. Pt-MnO_x에서 Mn 2p_{3/2} 신호가 아주 뚜렷하고 결합에너지는 641.9 eV였다. Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ 촉매에서는 망가니즈 산화물의 담지량이 많아질수록 Mn 2p 신호가 커지고, 2p_{3/2} 결합에너지는 640.9에서 641.7 eV로 커졌다. MnO, Mn₂O₃, MnO₂에서는 망가니즈 원자의 산화수가 높아질수록 Mn 2p_{3/2} 신호의 결합에너지는 640.2, 641.4, 641.9 eV로 커진다[19]. Pt-MnO_x에서 Mn 2p_{3/2} 신호의 결합에너지가 641.9 eV여서, 표면의 망가니즈 산화물은 MnO₂ 상태이다. 반면, Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂에서 Mn 2p_{3/2} 피크의 결합에너지가 640.9 eV여서 Mn₂O₃ 상태에 가까우며, Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂에서는 결합에너지가 641.7 eV여서 MnO₂ 상태에 가깝다. 망가니즈 산화물의 담지량이 많으면 Pt-MnO_x처럼 표면의 망가니즈 산화물은 MnO₂ 상태이다.

실리카에 고정된 지르코니아의 Zr 3d_{5/2} 봉우리의 크기는 망가니즈 산화물을 담지하면 작아지면서, 결합에너지는 183.1 eV에서 184.0 eV로 높아졌다. ZrO₂에서 Zr 3d_{5/2} 봉우리의 결합에너지는 182.2 eV이나, 금속 상태의 지르코늄에서는 178.7 eV로 작아진다[20]. Pt/ZrO₂-SiO₂에서 Zr 3d_{5/2} 결합에너지가 183.1 eV이어서 ZrO₂ 상태에 가까우나, 결합에너지가 높아 지르코늄 원자와 결합한 산소 원자가 많다. 망가니즈 산화물의 담지량이 많아질수록 Zr 3d_{5/2} 봉우리의 결합에너지가 커져서 지르코늄 원자의 산화 상태가 높아진다. 백금이나 망가니즈 산화물을 실리카에 고정된 지르코니아에 담지하면 지르코늄 원자의 산화 상태가 높아지므로, 환원 분위기에서 잃어버릴 수 있는 산소 원자가 많아진다.

Fig. 4에는 촉매의 질소 흡착등온선과 이로부터 계산한 세공 크기 분포를 보였다. Pt-MnO_x에는 질소 흡착량이 아주 적고 P/P₀가 0.9 이상인 영역에서 조그만 히스테리시스 고리가 나타났다. 반면 지르코니아 고정 실리카에 담지한 백금 촉매에서는 질소 압력이 P/P₀가 0.85로 높아질 때까지 질소 흡착량이 계속 증가한다. 세공 크기 분포도에서 촉매 구성물질의 차이를 뚜렷히 볼 수 있다. Pt-MnO_x 촉매에는 세공 지름이 40 nm 정도인 중간세공이 조금 발달되어 있는데 비해, ZrO₂-SiO₂에 담지된 백금 촉매에는 5 nm 정도의 중간세공이 상당히 많이 발달되어 있다. 망가니즈 산화물을 담지하여도 세공 부피가 크게 줄어들지 않았다.

실리카는 중성물질이지만, 지르코니아를 고정하면 산성을 띤다. Fig. 5에 백금 촉매의 암모니아 승온 탈착 곡선을 보였다. 실리카 자체에서는 산점이 없어 암모니아가 탈착하지 않으나, 지르코니아를 고정하면 산점이 생성되어 암모니아가 상당히 많이 탈착한다. 백금을 담지한 Pt/ZrO₂-SiO₂에서 암모니아 탈착량이 더 많아지지만, 망가니즈 산화물을 담지하면 산점이 줄어든다. Pt-MnO_x에는 승온 탈

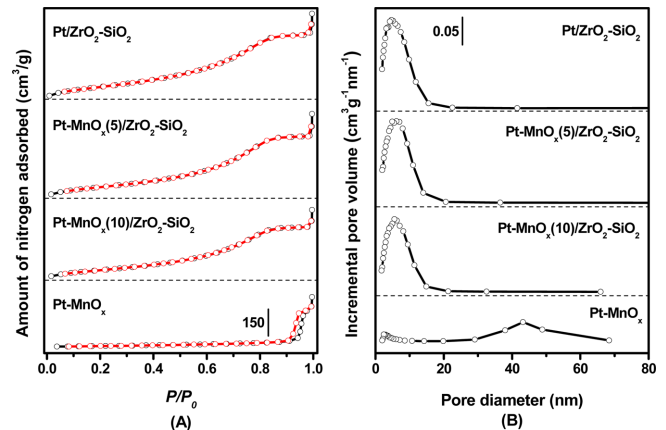


Fig. 4. (A) N₂ adsorption-desorption isotherms and (B) pore size distributions of Pt catalysts.

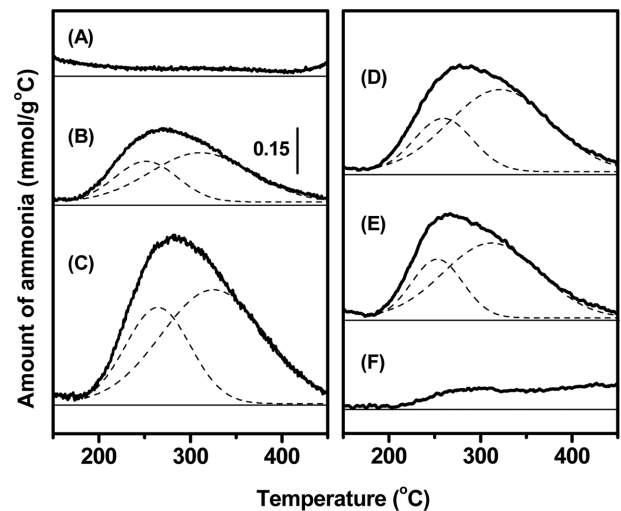


Fig. 5. NH₃-TPD profiles of (A) SiO₂, (B) ZrO₂-SiO₂, (C) Pt/ZrO₂-SiO₂, (D) Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂, (E) Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂, and (F) Pt-MnO_x.

착 곡선이 애매하여 산점이 있다고 보기 어려웠다. 실리카에 지르코니아를 고정하면 두 산화물의 계면에 산점이 생성된다[21]. 최고점 온도(T_M)가 260 °C와 320 °C 근처의 두 봉우리로 나눌 수 있어서, 지르코니아 고정 실리카에는 약한 산점과 강한 산점이 같이 있다. ZrO₂-SiO₂에 백금을 담지한 Pt/ZrO₂-SiO₂ 촉매에서는 환원 과정에서 촉매 표면의 과잉 산소가 제거되므로 산점이 많이 노출되어 암모니아의 탈착 봉우리가 아주 컸다. 망가니즈 산화물을 담지하면 표면 산점이 부분적으로 가리워져서 암모니아 탈착 봉우리가 작아졌다.

제조한 촉매의 조성, 표면적, 세공 부피, 산점 개수를 Table 1에 종합하였다. 망가니즈 산화물과 지르코니아의 담지 또는 고정량은 EDX로 분석한 결과와 비슷하나, 백금 담지량은 촉매에 따라 차이가 컸다. Pt-MnO_x 촉매에서는 담지한 백금이 거의 그대로 검출되지만, ZrO₂-SiO₂에 담지한 백금은 거의 검출되지 않았다. 지르코니아의 고정량에 비해 분석된 함량이 조금 적다. 백금과 지르코니아의 상당량이 실리카의 세공 내에 고정되기 때문으로 추정한다. XPS로 조사한 표면 조성도 EDX 분석 결과와 비슷하다. ZrO₂-SiO₂에 담지한 백금 촉매에서 망가니즈 산화물의 함량은 본래 담지량보다 조금 많게 검출되나, 백금과 지르코늄 함량은 상당히 낮았다. 겉 표면이 탄소와

Table 1. Composition, surface area, pore volume and the amount of acid sites of the Pt catalysts

Catalyst		Pt/ZrO ₂ -SiO ₂	Pt-MnO _x (5)/ZrO ₂ -SiO ₂	Pt-MnO _x (10)/ZrO ₂ -SiO ₂	Pt-MnO _x
Loading amount (wt%)	Pt	1	1	1	1
	Mn	-	5	10	70
	Zr	15	15	15	-
	Pt	0	0	0	0.9
Content ¹⁾ (wt%)	Mn	-	6	9	65
	Zr	13	13	10	-
	Pt	0.3	0.9	0.8	1.4
	Mn	-	6.7	13	36
Surface content ²⁾ (wt%)	Zr	17	12	9.5	-
	S_{BET} (m ² /g _{cat})	399	359	305	34
	Pore volume (cm ³ /g _{cat})				
	V_{micro} ³⁾	0.13	0.12	0.11	0.01
	V_{meso} ⁴⁾	0.67	0.62	0.53	0.33
Amount of acid sites (mmol/g)	Weak (T_{M1} , °C)	28 (265)	14 (260)	13 (253)	-
	Strong (T_{M2} , °C)	54 (325)	38 (321)	13 (312)	-

¹⁾Determined by EDX, ²⁾Calculated from XPS results, ³⁾HK-method, ⁴⁾BJH-method.

산소로 오염되어 있고, 백금과 지르코늄이 실리카의 세공에 많이 들어 있기 때문이다. 망가니즈 산화물 담지량이 많아지면 겉 표면의 지르코늄 농도가 낮아져서 망가니즈 산화물은 실리카 표면에 고정된 지르코니아 위에 담지된다고 볼 수 있다.

망가니즈 산화물을 담지하면 Pt/ZrO₂-SiO₂ 촉매의 표면적이 줄어 든다. 망가니즈 산화물의 담지량이 5와 10 wt%로 많아서 질량 증가에 따른 효과를 고려하면 표면적의 실제 감소 폭은 그리 크지 않다. 망가니즈 산화물을 담지하여도 같은 이유로 중간세공 부피가 크게 줄어들지 않는다. 이에 비해 암모니아 승온 탈착법으로 측정된 강한 산점과 약한 산점 개수는 망가니즈 산화물 담지로 크게 줄어든다. 망가니즈 산화물이 실리카에 고정된 지르코니아에 주로 담지되어 지르코니아와 실리카 계면에서 생성되는 산점이 줄어들었기 때문이다.

3-2. NO의 H₂-SCR 반응

백금을 담지하지 않은 MnO_x와 ZrO₂-SiO₂에서는 NO의 H₂-SCR 반응이 진행하지 않아서 백금이 H₂-SCR 반응을 촉진하는 주요 활성 물질이다. 백금 담지량은 모두 1 wt%로 같지만, 어떤 물질에 담지했는지에 따라 NO의 H₂-SCR 반응에서 촉매 활성은 크게 다르다. 제조한 촉매에서 NO의 H₂-SCR 반응의 전환율과 N₂ 수율을 Fig. 6에 보였다. ZrO₂-SiO₂에 담지한 백금 촉매는 MnO_x 담지량에 상관없이 전환율이 100% 근처로 높으나, 반응온도가 높아지면 전환율이 낮아진다. 이와 달리 MnO_x에 담지한 백금 촉매에서는 100 °C에서 전환율이 30%로 상당히 낮으나, 온도가 높아지면 전환율이 높아진다. N₂ 수율도 촉매에 따라 다르다. Pt-MnO_x 촉매에서는 온도에 관계없이 N₂ 수율이 20% 정도로 일정하다. Pt/ZrO₂-SiO₂ 촉매에서는 100 °C에서 N₂ 수율이 40% 정도이고, 200 °C에서 45%로 최대가 되며, 온도가 더 높아지면 점차 낮아진다. 망가니즈 산화물을 5 wt% 담지한 Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂ 촉매는 100 °C에서 N₂ 수율이 50%로 더 높고, 150 °C에서는 60%까지 높아진다. 그러나 온도가 더 높아지면 N₂ 수율이 빠르게 낮아진다. 망가니즈 산화물을 10 wt% 담지한 Pt-MnO_x(10)/ZrO₂-SiO₂ 촉매의 온도에 따른 N₂ 수율의 변화 경향은 Pt/ZrO₂-SiO₂ 촉매와 비슷하나 실험 온도 범위에서 모두 낮았다. 100~150 °C 범위에서는 망가니즈 산화물을 5 wt% 담지한 촉매에서 N₂ 수율이 가장 높았다.

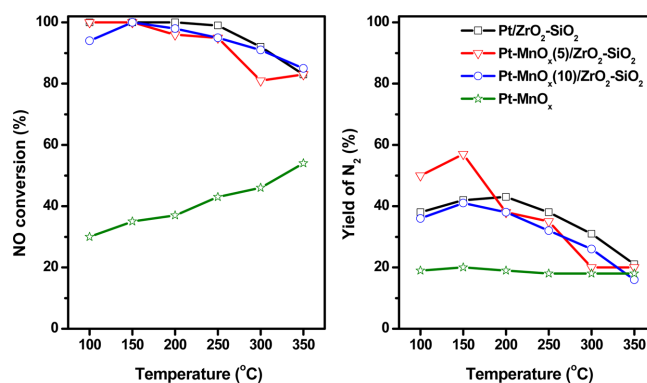


Fig. 6. Variations of NO conversion and yield of N₂ with temperature in the H₂-SCR of NO over Pt catalysts. Reaction conditions: GHSV; 450,000 h⁻¹, feed gas; NO 470 ppmv/O₂ 4.7%/H₂ 0.75%/N₂ balance.

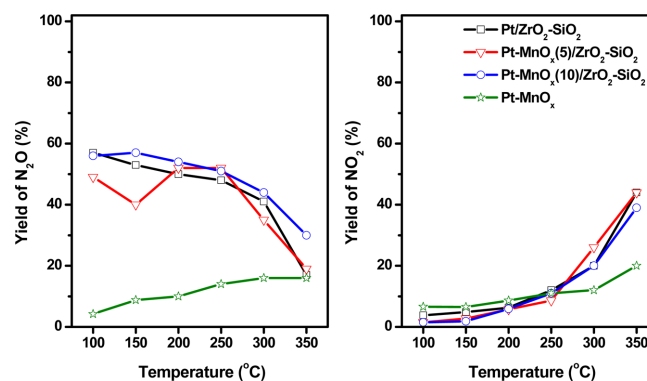


Fig. 7. N₂O and NO₂ yields as a function of temperature in the H₂-SCR of NO over Pt catalysts. The reaction conditions are same as those given in Fig. 6.

NO는 H₂-SCR 반응 중에 N₂ 외에도 N₂O와 NO₂로 전환된다. Fig. 7에 NO의 H₂-SCR 반응에서 N₂O와 NO₂ 수율을 정리하였다. ZrO₂-SiO₂에 담지한 백금 촉매에서는 100 °C에서 N₂O 수율이 55% 정도로 많이 생성되며 온도가 높아지면 수율이 빠르게 낮아진다. 망가니즈 산화물을 담지한 촉매에서도 N₂O 수율 변화 경향은 비슷하나, Pt-

$\text{MnO}_x(5)/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매에서는 100~150 °C 범위에서 N_2O 수율이 낮았다. Pt-MnO_x 에서는 100 °C에서 N_2O 수율은 5% 이하로 아주 낮았으나, 온도가 높아지면 조금씩 증가하여 350 °C에서 20%에 이른다.

NO_2 수율도 촉매에 따라 다르다. 어느 촉매에서나 100~200 °C 범위에서는 NO_2 수율이 낮다. 그러나 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 에 담지한 촉매에서는 250 °C 보다 온도가 높아지면 NO_2 수율이 급격히 증가하여 350 °C에서는 50%에 이른다. 반면 Pt-MnO_x 촉매에서는 온도에 따라 NO_2 수율이 증가하지만, 증가 정도가 매우 완만하여 350 °C에서도 20% 정도로 낮다. $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 에 담지한 백금 촉매에서는 저온에서는 N_2O 가 많이 생성되고 고온에서는 NO_2 가 많이 생성되지만, MnO_x 에 담지한 백금 촉매에서는 이에 비해 N_2O 와 NO_2 수율이 훨씬 낮았다. $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 와 MnO_x 에 담지한 백금 촉매에서 전환율과 N_2 , N_2O , NO_2 의 수율이 크게 다르고, 온도에 따른 변화 경향도 상당히 달랐다.

NO 의 H_2 -SCR 반응에서 촉매에 따라 활성과 선택성이 다른 이유를 백금의 산화 및 분산 상태 및 이에 따른 반응물의 흡착 상태 차이에서 찾을 수 있다. Fig. 8에 100 °C에서 $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Pt-MnO}_x(5)/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Pt-MnO}_x(10)/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, Pt-MnO_x 에 NO 를 흡착시킨 후 이를 수소와 반응시켜 그린 IR 스펙트럼을 보였다. $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 에 NO 가 흡착하면 1685 cm^{-1} 에서 큰 흡수띠가 나타나고 1544, 1446, 1373 cm^{-1} 에서 작은 흡수띠가 나타난다. 1685 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수띠는 금속 상태 백금에 흡착된 NO 에서 나타나고[22,23], 1544, 1446, 1373 cm^{-1} 흡수띠는 지르코니아에 흡착한 질산염에서 나타난다[22,24,25]. 1450 cm^{-1} 근처에서는 브룬스테드 산점에 흡착한 암모늄 이온의 흡수띠와 한자리(monodentate) 상태로 흡착한 질산염의 흡수띠가 나타난다[22,23,26]. 수소를 가하지 않은 상태이므로 NO 의 상당 부분은 금속 상태 백금에 그대로 흡착하고, 일부는 질산염 상태로 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 에 흡착되어 있다. 수소를 가하면 1685 cm^{-1} 흡수띠가 빠르게 없어지고, 1554와 1454 cm^{-1} 흡수띠가 커진다. 백금에 흡착한 NO 는 수소에 의해 없어지고 질산염과 암모늄 이온의 흡수띠가 커졌다.

$\text{Pt-MnO}_x(5)/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 에 NO 의 흡착과 수소에 의한 환원 제거 거동은 $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 와 거의 비슷하다. 다만 NO 의 흡착으로 1581 cm^{-1} 흡수띠가 아주 크게 나타나 MnO_x 에 NO 가 질산염 상태로 흡착함을 보여준다[22,24,25]. 백금에 NO 상태로 흡착하거나 MnO_x 에 질산염 상태로 흡착한 NO 는 수소에 의해 제거된다. 1448 cm^{-1} 흡수띠 폭이 넓어지는 점으로 미루어 여러 상태의 질산염으로 흡착한다고 추정한다.

Pt-MnO_x 에 대한 NO 의 흡착과 수소에 의한 환원 과정에서 그린 IR 스펙트럼은 위에 보인 스펙트럼과 크게 다르다. 질산염 상태로 흡착한 NO 에 기인한 1566과 1423 cm^{-1} 흡수띠가 나타나고 백금에 흡착한 NO 의 흡수띠는 나타나지 않았다[22,24,25]. Pt-MnO_x 에는 백금이 +2가 상태로 담지되어 있어 NO 가 그대로 흡착하지 않는다. 수소를 가하여도 질산염에 기인한 흡수띠만 커졌을 뿐 암모늄 이온의 흡수띠는 나타나지 않아서 NO 의 H_2 -SCR 반응 중에 암모니아가 생성되지 않음을 시사한다.

NO 의 H_2 -SCR 반응에서는 백금의 역할이 매우 중요하다. NO 가 백금에 해리흡착하여 질소와 산소 원자로 나뉘고, 수소는 백금에 해리흡착한다. 활성화된 수소 원자가 산소 원자를 제거하고, 남아 있는 질소 원자가 서로 결합하여 N_2 가 생성된다. 질소 원자가 NO 와 반응하면 N_2O 가 생성되고, 산소 원자와 NO 가 반응하면 NO_2 가 생성된다. $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매에서 저온에서는 N_2O 가 많이 생성되면서도 N_2 수율이 높은 이유는 활성화된 수소 원자에 의해 산소 원자가 제거되거나 산소 원자가 금속 백금에 강하게 결합하여, 질소 원자가 서로

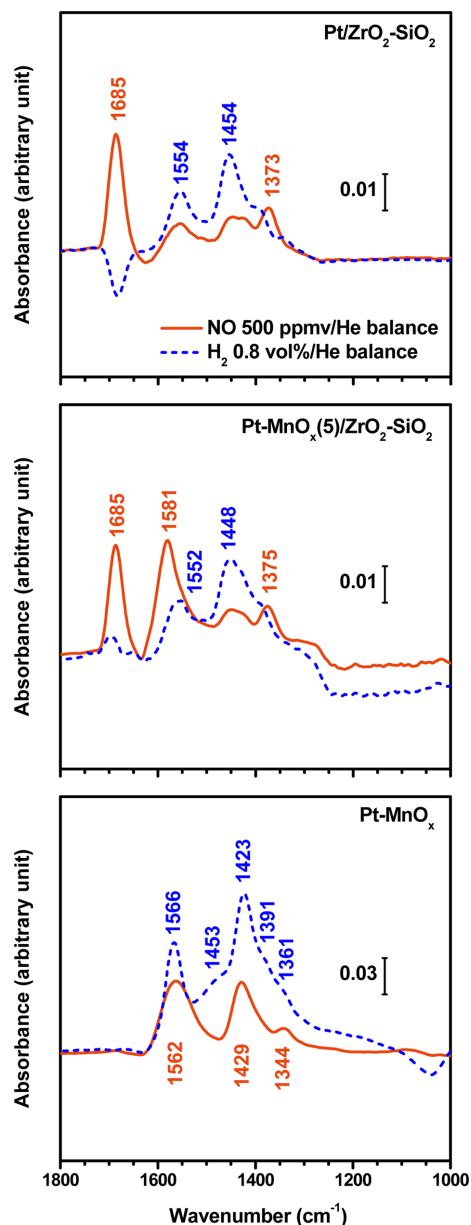


Fig. 8. FT-IR spectra of adsorbed materials on the catalysts exposed to NO flow (NO 500 ppmv/He balance) and subsequently reduced by H_2 flow (H_2 0.8%/He balance) at 100 °C.

결합하거나 NO 와 반응하여 N_2O 가 될 가능성이 크기 때문이다. 온도가 높아지면 NO 의 흡착량이 줄어들어 전환율이 낮아진다. 이와 함께 산소 원자의 활동도가 커져 NO 와 반응하므로 NO_2 수율이 높아진다. 이에 비해 Pt-MnO_x 촉매에서는 백금이 금속 상태가 아니고 +2가에 가까운 상태여서 NO 가 해리흡착하지 않으므로 NO 의 전환율이 낮다. 대신 수소에 의해 MnO_x 에 산소 빈자리가 생성되고, 이 자리에 NO 가 흡착하여 SCR 반응이 진행된다. 질소 원자가 서로 결합하여 N_2 가 되고, 남아 있는 산소 원자는 수소로 제거되어 산소 빈자리가 재생되나, 속도가 느려 N_2 수율이 낮다. 백금 표면에 해리흡착한 질소와 산소 원자가 없으므로 N_2O 와 NO_2 생성이 억제되나, 온도가 높아지면 산소 빈자리가 많이 생성되어 전환율이 높아진다.

이런 의미에서 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 에 MnO_x 와 백금을 같이 담지하면 MnO_x 에서는 N_2O 와 NO_2 생성이 억제되어 N_2 에 대한 선택성이 높다. 금

속 상태 백금에는 NO와 H₂가 모두 해리흡착하므로 N₂ 생성이 유지되어 Pt/ZrO₂-SiO₂와 Pt-MnO_x의 상승작용이 예상된다. 실제로 이 두 성분이 같이 들어 있는 Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂에서는 100~150 °C 범위에서 N₂ 수율이 Pt/ZrO₂-SiO₂나 Pt-MnO_x보다 높아서 상승작용이 나타났다. 그러나 온도가 높아지면 Pt/ZrO₂-SiO₂에서 진행되는 N₂O와 NO₂ 생성 반응이 주도적으로 진행되어 상승작용이 사라졌다. 망가니즈 산화물의 담지량이 많아지면 표면적과 산점이 모두 줄어들어 촉매 활성이 줄어들었다. ZrO₂-SiO₂와 MnO_x의 상승작용을 더 높이려면 MnO_x에 백금을 +2가 상태가 아닌 금속 상태로 담지하며, N₂O와 NO₂ 생성을 촉진하는 NO의 해리흡착이 억제되도록 백금의 덩어리를 작게 만들고, MnO_x와 ZrO₂-SiO₂의 접촉면이 넓어져 NH₃ 생성을 유도하는 등 Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂ 촉매의 제조 방법 개선이 필요하다.

4. 결 론

(1) 백금은 MnO_x에 +2가 상태로 담지되거나 ZrO₂-SiO₂에는 금속 상태로 담지된다. NO가 금속 상태 백금에 흡착하여 질소와 산소 원자로 해리흡착하므로, Pt/ZrO₂-SiO₂에서는 NO의 H₂-SCR 반응 중에 N₂O와 NO₂가 많이 생성된다. 그러나 Pt-MnO_x에서는 백금이 +2가 상태로 담지되어 NO가 해리흡착하지 않으므로 N₂O와 NO₂ 수율이 매우 낮다.

(2) ZrO₂-SiO₂에 MnO_x와 Pt를 같이 담지한 Pt-MnO_x(5)/ZrO₂-SiO₂에서는 MnO_x에서 NO가 선택적으로 환원되어 Pt/ZrO₂-SiO₂와 Pt-MnO_x에 비해 저온에서 N₂ 수율이 20% 정도 높아졌다. 그러나 온도가 높아지면 Pt/ZrO₂-SiO₂에서 N₂O와 NO₂ 생성 반응이 빨라져 상승작용이 사라졌다. Pt-MnO_x(x)/ZrO₂-SiO₂에서는 백금이 +2가와 금속 상태로 담지되며, 금속 상태 백금에서 반응이 많이 진행되어 Pt/ZrO₂-SiO₂와 촉매 거동이 비슷하였다.

(3) NO의 H₂-SCR 반응에서 N₂ 수율을 높이려면 N₂O와 NO₂ 수율을 낮추어야 하므로, 이들 생성반응과 상관성이 높은 백금의 산화 및 분산 상태를 조절해야 한다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업의 결과물입니다(NRF-2009-0094055). FT-IR을 이용한 촉매 반응 실험에 도움을 주신 희성촉매주식회사의 김은석님에게 깊이 감사 드립니다.

References

- Association des Constructeurs Europeens d'Automobiles, "New passenger car registrations," (2012).
- <http://www.doosan.com/doosanengine/kr/media/engineschool/history/index.page>.
- Liu, Z. and Woo, S. I., "Recent Advances in Catalytic DeNO_x Science and Technology," *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **48**, 43-89(2006).
- Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S. and Kasahara, K., "The New Concept 3-way Catalysts for Automotive Lean-burn Engine: NO_x Storage and Reduction Catalyst," *Catal. Today*, **27**, 63-69(1996).
- Shelief, M., "Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-free Reductants," *Chem. Rev.*, **95**, 209-225(1995).
- Jeong, S. K., Park, T. S. and Hong, S. C., "Selective Catalytic Reduction of NO on Manganese Sulfates," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3) 473-478(2008).
- Kim, J.-K., Park, K.-H., Hong, S.-C., Lee, E.-D. and Kang, Y., "Effects of Calcium on the Activity of V₂O₅/TiO₂ Catalysts in SCR Processes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(5) 772-777(2012).
- Park, S. M., Kim, M. Y., Kim, E. S., Han, H. S. and Seo, G., "H₂-SCR of NO on Pt-MnO_x Catalysts: Reaction Path via NH₃ Formation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **395**, 120-128(2011).
- Ham, S. W., Nam, I. S. and Kim, Y. G., "Activity and Durability of Iron-exchanged Mordenite-type Zeolite Catalyst for the Reduction of NO by NH₃," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(3), 318-324(2000).
- Miller, W., "Development of Urea-SCR for Heavy Duty Trucks Demonstration Update," 6th DEER Workshop(2000).
- Hamada, H. and Haneda, M., "A Review of Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrogen and Carbon Monoxide," *Appl. Catal. A: Gen.*, **421-422**, 1-13(2012).
- Fu, L. and Chuang, K. T., "Control of Nitrogen Oxide (NO_x) Emissions by Selective Catalytic Reduction with Hydrogen over Hydrophobic Catalysts," *Energy Fuels*, **3**, 740-743(1989).
- Liu, Z., Li, J. and Woo, S. I., "Recent Advances in the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Hydrogen in the Presence of Oxygen," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8799-8814(2012).
- Costa, C. N. and Efstathiou, A. M., "Low-temperature H₂-SCR of NO on a Novel Pt/MgO-CeO₂ Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**, 240-252(2007).
- Costa, C. N., Savva, P. G., Fierro, J. L. G. and Efstathiou, A. M., "Industrial H₂-SCR of NO on a Novel Pt/MgO-CeO₂ Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**, 147-156(2007).
- Park, S. M., Jang, H.-G. Kim, E. S., Han, H. S. and Seo, G., "Incorporation of Zirconia onto Silica for Improved Pt/SiO₂ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by H₂," *Appl. Catal. A: Gen.*, **427-428**, 155-164(2012).
- Si, H., Wang, H., Shen, H., Zhou, C., Li, S., Lou, S., Xu, W., Du, Z. and Li, L. S., "Controlled Synthesis of Monodisperse Manganese Oxide Nanocrystals," *Cryst. Eng. Comm.*, **11**, 1128-1132(2009).
- Pitchon, V. and Fritz, A., "The Relation Between Surface State and Reactivity in the DeNO_x Mechanism on Platinum-based Catalysts," *J. Catal.*, **186**, 64-74(1999).
- Oku, M., Hirokawa, K. and Ikeda, S., "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Manganese-oxygen Systems," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **7**, 465-473(1975).
- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. and Muilenberg, G. E., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, USA(1979).
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. and Hattori, H., "New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **51**, (1989).
- Costa, C. N. and Efstathiou, A. M., "Mechanistic Aspects of the H₂-SCR of NO on a Novel Pt/MgO-CeO₂ Catalyst," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3010-3020(2007).
- Wu, P., Li, L., Yu, Q., Wu, G. and Guan, N., "Study on Pt/Al-MCM-41 for NO Selective Reduction by Hydrogen," *Catal. Today*, **158**, 228-234(2010).
- Hadjiivanov, K., "Use of Overtones and Combination Modes for

- the Identification of Surface NO_x Anionic Species by IR Spectroscopy," *Catal. Today*, **68**, 157-161(2000).
25. Sedlmair, C., Seshan, K., Jentys, A. and Lercher, J. A., "Elementary Steps of NO_x Adsorption and Surface Reaction on a Commercial Storage-reduction Catalyst," *J. Catal.*, **214**, 308-316(2003).
26. Yang, S., Wang, X., Chu, W., Song, Z. and Zhao, S., "An Investigation of the Surface Intermediates of H_2 -SCR of NO_x over Pt/H-FER," *Appl. Catal. B: Environ.*, **107**, 380-385(2011).