

## 질소산화물의 촉매반응에 의한 저감기술에 관한 연구

### A Study on the Catalytic Removal of Nitric Oxide

홍성수 · 박종원<sup>1)</sup> · 정덕영<sup>3)</sup> · 박대원<sup>1)</sup> · 조경목<sup>2)</sup> · 오광중<sup>3)</sup>

부경대학교 화학공학과

<sup>1)</sup>부산대학교 화학공학과, <sup>2)</sup>금속공학과, <sup>3)</sup>환경공학과

(1997년 9월 18일 접수, 1998년 2월 24일 채택)

Seong-Soo Hong, Jong-Won Park,<sup>1)</sup> Duck-Young Jung<sup>3)</sup>

Dae-Won Park,<sup>1)</sup> Kyeong-Mok Cho,<sup>2)</sup> Kwang-Joong Oh<sup>3)</sup>

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University*

<sup>1)</sup>*Department of Chemical Engineering, Pusan National University*

<sup>2)</sup>*Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University*

<sup>3)</sup>*Department of Environment Engineering, Pusan National University*

(Received 18 September 1997; accepted 24 February 1998)

### Abstract

We have studied the reduction of NO by propane over perovskite-type oxides prepared by malic acid method. The catalysts were modified to enhance the activity by substitution of metal into A or B site of perovskite oxides. In addition, the reaction conditions, such as temperature, O<sub>2</sub> concentration, space velocity have been studied. In the LaCoO<sub>3</sub> type catalyst, the partial substitution of Ba, Sr into A site enhanced the catalytic activity in the reduction of NO. In the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(x=0 ~ 1.0) catalyst, the partial substitution of Fe into B site enhanced the conversion of NO, but excess amount of Fe decreased the conversion of NO. The surface area and catalytic activity of perovskite catalysts prepared by malic acid method showed higher values than those of solid reaction method. In the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the conversion of NO increased with increasing O<sub>2</sub> concentration and contact time. The introduction of water into reactant feed decreased the catalytic activity.

**Key words** : reduction of NO, perovskite-type oxides, malic acid method, effect of water, substitution of Ba, Sr and Fe, TPR

### 1. 서 론

현대는 과거 산업 성장 중심의 관점에서 벗어나 환경 문제에 대한 인식이 높아지고 있는 시대이다. 지구 온난화, 오존층 파괴, 광화학 스모그, 산성비에 의한 산림 파괴 등의 환경 문제는 우리의 일상 생

활 가까이에 다가서고 있으며, 최근의 GR (Green Round) 등을 통한 환경 오염에 대한 국제적인 규제를 볼 때 환경 문제가 한 국가의 경제에도 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다(Brigg, 1984).

이산화질소로 대표되는 NO<sub>x</sub>는 여러 가지 형태로 오염을 유발하는데, 우선 일산화질소가 자외선과 광화학적 반응을 통해 스모그를 일으키며, 대기 중에

서 산화되어 생성되는 이산화질소는 대기 중에서 일산화질소와 산소 라디칼로 분해되어 대기 중의 산소와 반응하여 오존의 형성을 유발한다. 또한 NOx는 아주 독성이 강한 물질로 이산화질소의 경우 1.5 ppm이 생리적 한계 농도이다(Lee, 1980).

이러한 NOx의 오염 배출은 자동차와 같은 이동 오염원에서의 배출가스가 주원인이다. 따라서 자동차의 대기오염 문제를 해결하기 위해서 자동차에서 배출되는 이들 오염물질을 제거하는 것이 첩경이며, 이를 위한 다각적인 노력이 진행되어 왔다. 일찍이 미국에서는 캘리포니아주에서 발생한 광화학 스모그 사건 이후로 자동차에서 배출되는 오염물질에 대한 규제를 시작하였고, 1975년부터 자동차에서 배출되는 오염물질을 정화시킬 수 있는 촉매 전환기를 설치하도록 하였다. 우리 나라에서도 이러한 추세에 따라 가솔린엔진의 자동차에 대한 촉매 전환 장치의 설치가 의무화되면서 대기 오염원을 줄이려고 하는 움직임이 대두되었다.

현재 보고되어진 NOx의 처리 방법으로는 연료에서 근본적으로 질소화합물을 제거하는 연료 탈질화법, 연소 과정에서 NOx를 줄이는 연소 수정법 및 배기가스를 처리하는 후처리법 등이 있다. 이들 방법 중에서 가장 미래 지향적인 기술로는 후처리법 중에서 촉매에 의해 NOx를 분해하는 방법이다(Park *et al.*, 1995). 따라서 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 촉매로서 제올라이트 및 금속 산화물 등이 많이 사용되고 있다(Nam, 1987; Galasso, 1969). 한편 실제 휘발유 자동차에 사용되고 있는 삼원 촉매 장치에서는 귀금속 촉매가 사용되고 있지만, 귀금속 촉매가 고가이고 매장량이 한정되어 있기 때문에 다른 촉매의 사용이 검토되고 있다. 또한 디젤 엔진의 경우 고출력을 요구하고 있고 연료와 공기의 비가 다르므로 귀금속 촉매를 이용할 수 없기 때문에 저가의 촉매를 개발하여 자동차에서 발생하는 NOx의 가스를 효과적으로 처리할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다.

한편 페롭스카이트형 산화물은 그것과 동일한 이름을 가진 광물인 CaTiO<sub>3</sub>와 비슷한 구조를 가지고 있으며, 기술적으로 중요한 특성으로 인해 많은 연구가 행해져 왔다. Libby(1971)에 의해 co-perovskite가 자동차 배기가스 처리용 촉매로써 귀금속을 대신하여 사용하였고, 보다 최근에는 Teraoka 등

(1996)이 페롭스카이트형 산화물에서 질소산화물과 입자상물질을 동시에 제거하는 반응에 대해 연구하였다.

따라서 본연구에서는 perovskite형 촉매인 복합 산화물을 기존의 고상반응법 및 능금산법으로 제조하여 이들 촉매들의 특성을 XRD, 열분석 및 TPR 등을 이용하여 조사하였다. 또한 제조된 촉매를 사용하여 NOx 환원반응에서 활성을 조사하였다. 특히 페롭스카이트형 산화물의 조성을 변화시켜 촉매활성의 변화를 조사하였고, 반응조건에 따른 활성 및 반응물에 첨가된 물의 영향 등을 조사하였다.

## 2. 실험

페롭스카이트형 산화물을 제조하는 방법으로는 고상반응법, 공침법, 냉동건조법, 미스트 분해법 및 구연산법 등이 있고 변형된 구연산법으로서 Malic acid 법과 공침법의 변형인 분무 분해법 등이 보고되었다(Parravano, 1953). 페롭스카이트 촉매는 제조 방법에 따라 활성의 차이가 매우 심한데, 본 실험에서는 제조 방법에 따른 특성 변화를 비교하기 위하여 2가지 방법(능금산법과 고상반응법)으로 제조하였다. 우선 능금산법에서는 전구물질로서 각각 해당 금속의 질산염을 원하는 비만큼 칭량한 후 능금산과 섞어 초순수 100 cc에 녹여 용액으로 만든 후 10%로 희석시킨 암모니아수를 서서히 적가하였으며, 전체 용액을 충분히 교반하여 pH가 4.0이 되도록 조절하였다. 이후 150°C의 건조기에서 충분히 건조시켜 다공질로 만들었다. 이를 잘 분쇄한 후 전기로에서 200°C에서 30분, 350°C에서 30분, 600°C에서 12시간 소성하여 촉매 분말을 제조하였다. 위의 모든 과정에서 불순물의 영향을 극소화하기 위해 초순수를 사용하였으며, 단단계 승온처리 온도의 값은 열분석 실험 결과를 이용하여 결정하였다. 한편 고상반응법은 일반적인 제조법에 따랐다(Parravano, 1953).

제조된 촉매의 물리적 및 화학적 성질을 알아보기 위해 여러 가지 특성 분석을 행하였다. 우선 제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 x-선 회절 분석(XRD, Rigaku Co. Model DMax, target:Cu-K $\alpha$ )을 행하였고, 또한 제조된 촉매들의 비표면적을 알아보기 위해 표면적 측정장치(quantum chrome sur-

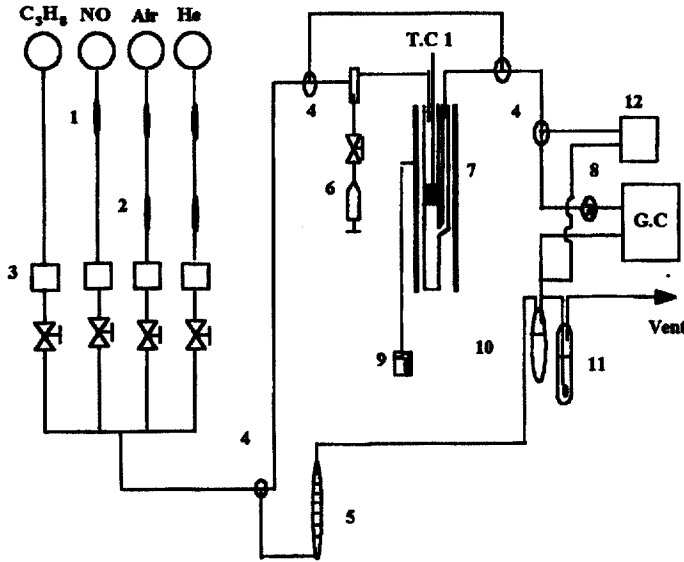


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

face area analyzer)를 사용하였다. 한편 제조된 촉매들의 환원상태를 알아보기 위해 승온환원실험(TPR: temperature programmed reduction)을 행하였다.

반응에서 사용한 실험장치는 그림 1에 나타내었다. 반응실험은 상압 연속 흐름반응장치를 사용하였다. 반응물인 NO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 및 산소는 He으로 희석시킨 것을 사용하였고, 반응기는 석영관으로 제작하여 사용하였다. 반응 온도는 자동차 배기가스 온도범위인 250~400로 촉매층에 파묻힌 thermocouple에 의해 연결된 온도 조절기(HY-P100)에 의해 조절되었다. 반응물은 NO 1,000 ppm에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1,000 ppm과 O<sub>2</sub>의 농도를 4 vol%로 고정하고, 헬륨을 희석가스로 사용하여 전체 유량을 100 cc/min으로 조절하고 GHSV가 30,000 l/kg-cat/hr로 일정한 조건에서 반응실험을 실시하였다. 분석은 NOx analyzer를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 촉매의 물성조사

제조하고자 하는 촉매의 각 금속 성분에 해당하는 질산염과 malic acid를 녹여 pH를 4.0으로 조절 한 용액을 150°C에서 건조시키면 sol-gel상태를 거

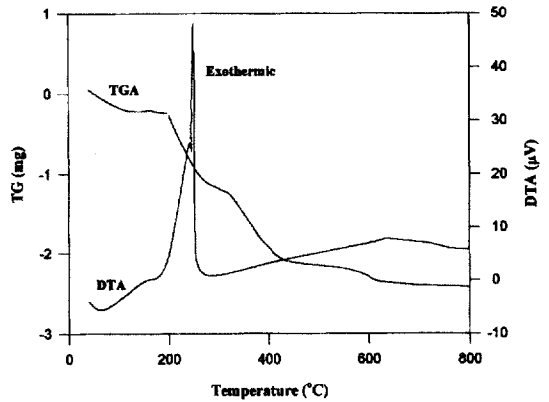


Fig. 2. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curves for the precursor of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>: heating rate=10 K/min.

쳐 건조된 분말상이 얻어지며 이 전구체를 그대로 600°C에서 소성하는 경우, SrCO<sub>3</sub> 등의 많은 불순물이 섞이게 된다. 이 불순물은 malic acid가 일시에 분해되어 생기는 CO 또는 CO<sub>2</sub>종이 미처 몸체상을 빠져나가기 전에 Sr이온과 결합하여 생성되는 것으로 추정되어진다. 이를 방지하기 위해 600°C에서 소성하기 전에 적절한 승온처리가 필요하였다. 그림 2에 공기 분위기 하에서 분말 전구체의 온도 상승

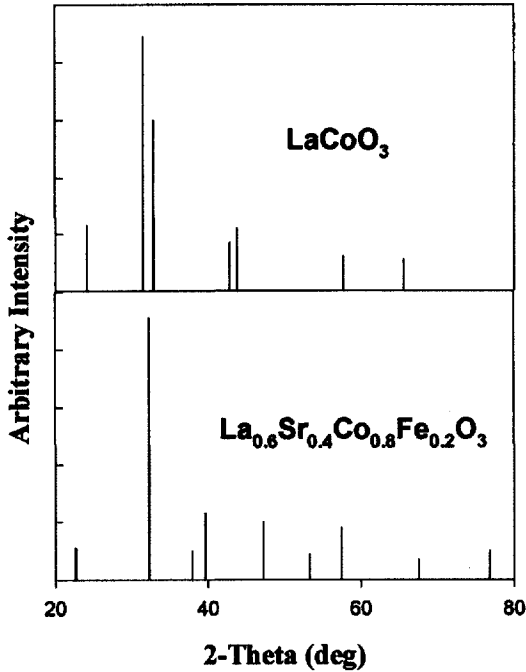


Fig. 3. X-Ray patterns of perovskite-type catalysts.

에 따른 무게 감소를 나타내었다. 150~280°C의 온도 구간에서의 첫번째 무게 감소는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 free malic acid의 분해로 인한 것이고, 330~380°C의 온도 구간에서의 두번째 무게 감소는 malic complex의 분해, 그리고 530~620°C의 온도 구간에서의 세번째 무게 감소는 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 Sr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 분해에 의한 것으로서 이는 구연산법에 대한 문헌상의 보고로 뒷받침된다. 세번째 무게 감소 단계는 페롭스카이트 구조로 결정화가 일어나면서 여분의 격자 산소가 제거되는 반응이 진행되는 것으로 결정화에 중요한 역할을 하는 단계이다(Meadowsroft, 1970). 따라서 각 처리 단계에서 충분한 반응시간을 주는 것이 페롭스카이트 단일상을 얻는데 중요하고, 이에 따라 이후의 실험에 사용한 촉매들은 200°C에서 30분, 350°C에서 30분, 600°C에서 12시간 최종 소성하였다.

위에서 논의한 바 있는 두방법으로 제조한 모든 촉매에 대하여 x-선 회절 분석기를 이용하여 페롭스카이트 구조의 생성 여부와 그 생성 정도를 알아 보았다. 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 페롭스카이트 산화물의 경우 Cuka의 x-ray를 사용할 때 위

그림 3에서 나타낸 것과 같이 33° 부근에서 강한 회절선이 나타나는 것으로 보아 문헌보고 값과 일치하는 것으로부터 단순 입방체를 갖는 순수한 페롭스카이트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다(Dicken et al., 1965).

고상반응법과 능금산법으로 제조한 perovskite계 촉매의 표면적을 표면적 측정장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Area Analyzer)를 이용하여 측정하였다. 시료는 200°C에서 1시간 동안 전처리시켰고, 분석 방법은 continuous flow system으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET 식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다. 표 1에 각 촉매의 제조 방법과 소성온도에 따른 표면적의 값을 나타내었다.

고상반응법으로 제조된 촉매는 대부분 1 m<sup>2</sup>/g 정도의 표면적을 보여주는 반면, 능금산법으로 제조된 촉매들은 10 m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적을 보여 주었다. 이와 같이 능금산법으로 제조된 촉매는 능금산이 전이금속과 착화합물을 이루고, 또 이 착화합물의 분해시 페롭스카이트형 산화물을 안정화시키는데 도움을 주기 때문에 고상반응법에 비해 비교적 낮은 온도(600°C)에서 소성되므로 큰 표면적을 가지는 것으로 생각된다. 또한 B site에 Fe의 첨가량이 증가하면 표면적이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Fe 종이 첨가된 암모니아와 착화합물을 쉽게 형성하여 페롭스카이트 구조를 쉽게 안정화시킴으로서 표면적을 증가시키는 것으로 생각된다.

Table 1. BET surface areas of various perovskite Catalysts.

Catalyst	Preparation Method	Calcining Conditions	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
LaCoO <sub>3</sub>	Malic acid	600°C, 12hr	4.0
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	Malic acid	600°C, 12hr	8.8
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> FeO <sub>3</sub>	Malic acid	600°C, 12hr	57.8
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	Malic acid	600°C, 12hr	20.0
La <sub>0.6</sub> Ba <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	Malic acid	600°C, 12hr	5.7
La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	Malic acid	600°C, 12hr	19.5
La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> FeO <sub>3</sub> (pH=1.0)	Malic acid	600°C, 12hr	12.8
La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> FeO <sub>3</sub> (pH=4.0)	Malic acid	600°C, 12hr	6.1
LaCoO <sub>3</sub>	Solid state rxn	1050°C, 12hr	1.1
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	Solid state rxn	1050°C, 12hr	0.8
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> FeO <sub>3</sub>	Solid state rxn	1050°C, 12hr	1.2

### 3. 2 Lanthanoid계 촉매의 A site 치환에 따른 활성 비교

반응시간에 따른 NO의 전환율을 조사해 본 결과 비교적 빠른 시간 내에 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 또한 300°C 부근의 온도에서는 20분 이내에 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있고, 반응 활성의 변화가 거의 일어나지 않았다. 따라서 각 온도에서의 NO의 전환율은 반응 1시간 후의 값으로 비교하였다.

그림 4에서 perovskite 촉매의 A site에 다른 금속을 치환시켰을 때 NO의 전환율을 나타내었다. A site에 Sr이나 Ba를 치환시키면 NO의 전환율이 증가하는 반면에 Ce를 치환시킨 경우에는 활성의 변화가 그다지 크지 않는 것을 볼 수 있다.

Perovskite형 복산화물은 ABO<sub>3</sub>형의 조성을 갖는 안정한 구조를 보유한 복산화물로서 A와 B의 자리에 여러 가지 원자의 금속을 도입하는 것이 가능하다. 따라서 금속 이온을 적당히 선택하여 산소 결합을 갖는 물질을 합성할 수 있다. Jonker 등(1953)에 의하면 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>에서 x=0.4 이상의 Sr을 치환시키면 산소 결합이 생긴다고 보고하고 있다. 한편 Obayashi (1975)에 의하면 LaNiO<sub>3</sub> 산화물은 산소기류 중에서도 300°C 이상에서 격자 산소가 떨어져

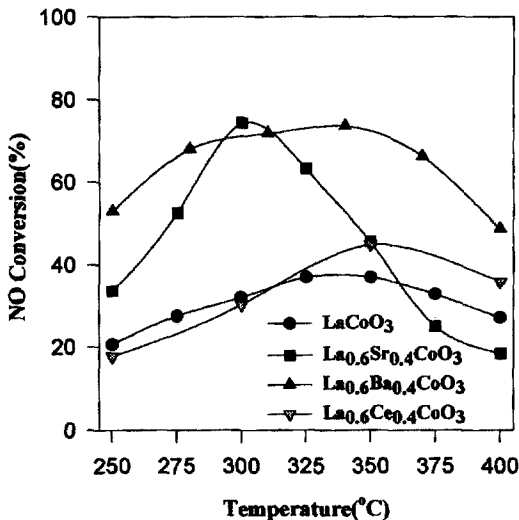
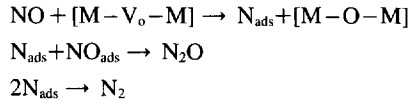


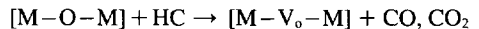
Fig. 4. The effect of reaction temperature on the conversion of NO over perovskite catalysts; NO=1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=1000 ppm, O<sub>2</sub>=4%, GHSV=30,000 hr<sup>-1</sup>.

나가는 것으로 보고하고 있다.

한편 NO의 환원반응은 intrafacial 촉매반응의 예로서 perovskite 촉매들로부터 산소 결합의 위치에서 분해된 형태의 화학 흡착에 의해서 진행되는 것으로 알려져 있다(Voorhoeve, 1975). 따라서 산화물 표면에 존재하고 있는 산소 결합에 NO의 흡착 및 흡착된 질소 원자와 산화질소는 다음의 반응에 의해 질소와 질소 산화물로 변하는 것으로 생각된다.



여기서 [M-V<sub>o</sub>-M]와 [M-O-M]는 산소 결합 및 산화물의 표면을 나타낸다. 계속해서 산화물 표면은 환원제인 탄화수소에 의해 다시 산소 결합을 갖게 된다.



위와 같은 반응기구로부터 산화물 표면에 존재하는 산소 결합이 촉매의 활성에 매우 중요한 역할을 하는 것을 볼 수 있다. 따라서 Sr이나 Ba으로 치환된 촉매의 경우에는 이와 같은 산소 결합의 수가 증가하기 때문에 NO의 전환율이 증가하는 것으로 생각된다.

또한 A site에 Ba이나 Sr이 치환된 금속산화물과 LaCoO<sub>3</sub> 촉매에 대한 승온환원실험(TPR)을 행하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 LaCoO<sub>3</sub> 촉매에서는 400°C 부근과 610°C 부근에서 두 개의 환원 피크가 나타났으나 A site에 Ba이나 Sr이 치환된 경우에는 고온 부근의 피크가 없어지면서 낮은 온도에서의 피크의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 A site에 Ba이나 Sr이 치환된 경우에는 촉매의 환원이 훨씬 용이하다는 것을 의미하고 있다. 즉, 본 실험의 반응 온도의 범위에서 Ba이나 Sr이 치환된 금속산화물이 비교적 쉽게 환원될 수 있으므로 앞에서 제시한 반응 기구에서처럼 산소 결합의 생성이 잘 일어나기 때문에 반응 활성이 증가하는 것으로 생각된다.

### 3. 3 Lanthanoid계 촉매의 B site 치환에 따른 활성 비교

그림 6에서는 LaCoO<sub>3</sub>형 perovskite 촉매의 A site

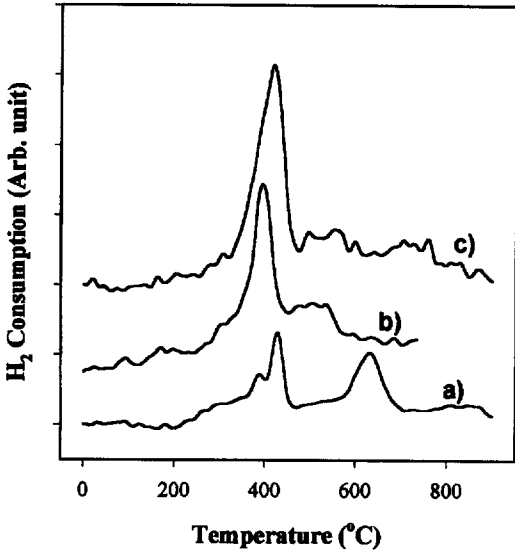


Fig. 5. TPR profiles measured for various perovskite type oxides calcined at 600°C for 12 hrs (heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>): a) LaCoO<sub>3</sub>, b) La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>, c) La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>

와 B site에 각각 Sr 및 Fe를 일부 치환시킨 경우의 NO의 전환율을 나타내었다.

A site에 Sr을 일부 치환시키면 반응 활성이 증가하였고, B site에 Fe를 치환시킨 경우 Fe치환분율이 0.2일 때는 NO의 전환율이 증가하였고, Fe치환분율이 0.35일 때에는 오히려 NO의 전환율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 치환된 촉매의 대부분은 300~325°C 온도 범위에서 최대 활성을 보여주었다.

Perovskite와 같은 산화물에서 산소 이온은 격자의 빈 공간을 통해서 이동하며, 이때 격자내 빈 공간이 크면 클수록 산소 이온의 이동도가 커진다. Cook 등(1991)에 의하면 격자빈공간이 클수록 음이온의 이동에 관련된 활성화 에너지가 작아지는 선형관계를 보인다고 보고되고 있다. 따라서 격자 내의 산소 이온종의 이동도가 커지게 되면 표면에서 쉽게 환원제와 결합하여 산소가 제거되고 산소 결합이 증가할 것으로 생각된다. 한편 Moon 등(1996)에 의하면 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>의 TPR 실험에서 Fe의 첨가는 쉽게 환원될 수 있는 α-산소종의 피크가 낮은 온도쪽으로 이동한다고 보고하였다. 또한

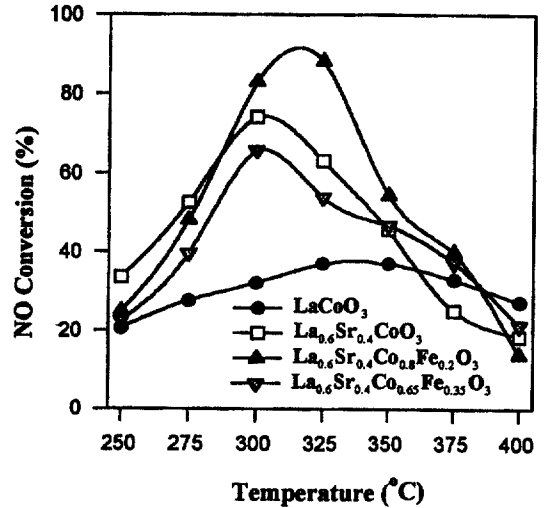


Fig. 6. The effect of reaction temperature on the conversion of NO over perovskite catalyst: NO=1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=1000 ppm, O<sub>2</sub>=4%, GHSV=30,000 hr<sup>-1</sup>.

이 α-산소종은 Co나 Fe와 강하게 결합한 산소종이 아니고 금속산화물내에서 자유롭게 이동하며 격자 내외의 출입이 자유로운 가역적인 산소종으로서 산소 환원반응에 관여하는 산소종이라 보고하고 있다. 따라서 Fe의 첨가에 따른 격자의 팽창은 산소 환원반응의 활성종인 α-산소종의 금속간 결합 에너지를 낮추어 산소환원이 용이하게 일어나도록 하게 된다.

결국 B site에서 Fe의 일부 치환은 산소의 환원이 용이하게 일어나도록 도와줌으로서 앞에서 언급하였던 것처럼 NO의 환원반응에서 꼭 필요한 산소 결합을 보다 빠른 속도로 생성되게 한다.

한편 Fe의 치환량이 더욱 증가하면 격자팽창 이외의 또 다른 변화가 존재하여 산소환원을 낮추는 것으로 생각된다. Moon 등(1996)에 의하면 Fe의 치환량이 증가하면 주위의 산소종을 격자 내에 강하게 구속하여 가역적으로 격자 내외를 움직이지 못하게 하는 산소종의 양을 증가시킨다고 보고하고 있으며, 그러므로 Fe의 치환량의 증가는 상대적으로 산소환원의 활성종인 α-산소종의 양을 감소시키게 된다. 따라서 그림 6에서 나타나는 것처럼 Fe의 치환율이 0.35 이상이면 오히려 α-산소종의 비율이 줄어들기 때문에 반응 활성이 감소하는 것으로 생

각된다.

**3.4 촉매 제조 방법에 따른 활성 비교**

그림 7에서는 고상반응법 및 능금산법으로 제조한  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  촉매에 대한 NO의 전환율을 반응 온도에 따라 나타내었다.

능금산법으로 제조된 촉매가 활성이 훨씬 큰 것으로 나타났다. 또한 고상반응법으로 제조된 촉매의 경우에는 350°C 부근에서 최대 활성을 나타내고 있으나 능금산법으로 제조된 촉매들은 이보다 낮은 온도에서 최대 활성을 보여주고 있음을 볼 수 있다. 이것은 앞에서도 언급한 것처럼 능금산법으로 제조된 촉매가 표면적이 크게 증가함으로써 반응활성점이 증가하기 때문으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 새로운 방법으로 제조된 perovskite 금속산화물의 경우에는 NO 반응에서의 효과적인 촉매로 작용할 수 있을 것으로 생각된다.

**3.5 반응조건에 따른 촉매활성의 비교**

그림 8에서는  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  촉매에서 반응물 중 산소 농도의 변화에 따른 NO의 전환율을 나타내었다. 산소가 공급되지 않은 경우에는 NO의 전

환율이 매우 낮은 것을 볼 수 있다. 이 결과는 산소가 NO의 분해에 꼭 필요하다는 것을 의미하고 있고 특히 제올라이트계 촉매는 산소가 존재하지 않으면 전혀 반응이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 산소는 탄화수소의 산화를 촉진시킬 뿐만 아니라 NO의 산화도 동시에 촉진시킬 것으로 생각된다. NO는  $NO_2$ 나  $NO_3$  형태로 산화되지만 이들이 탄화수소와 반응하여  $N_2$ 나  $N_2O$ 의 생성을 촉진시킬 것으로 추정된다.

한편 산소의 농도가 증가함에 따라 반응의 활성이 증가하고 있으나 이와 더불어 탄화수소의 산화 반응속도가 증가함으로써 산소의 농도가 크게 증가하면 NO의 환원반응속도를 감소시킬 것으로 생각된다.

그림 9에서는  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  촉매에서 공간속도의 변화에 따른 NO의 전환율의 변화를 나타내었다. 여기서 전체 반응물의 유속은 일정하게 유지시키면서 촉매의 양을 변화시켜 원하는 공간속도를 얻었다.

그림에서 나타나듯이 공간속도의 증가에 따라 반응물과 촉매와의 접촉시간의 감소에 따라 촉매의 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과

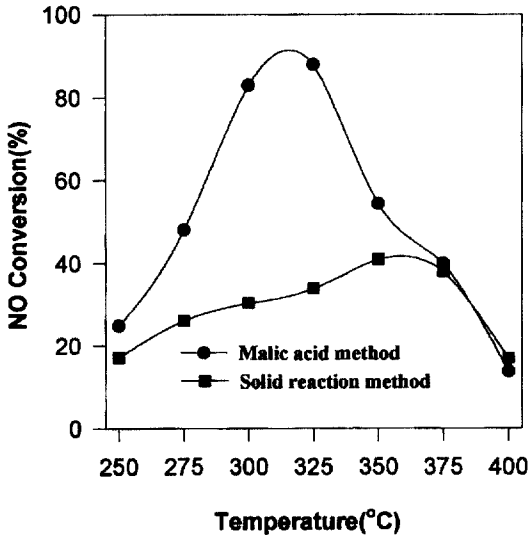


Fig. 7. The effect of reaction temperature on the conversion of NO over perovskite catalysts: NO=1000 ppm,  $C_3H_8$ =1000 ppm,  $O_2$ =4%, GHSV=30,000hr<sup>-1</sup>.

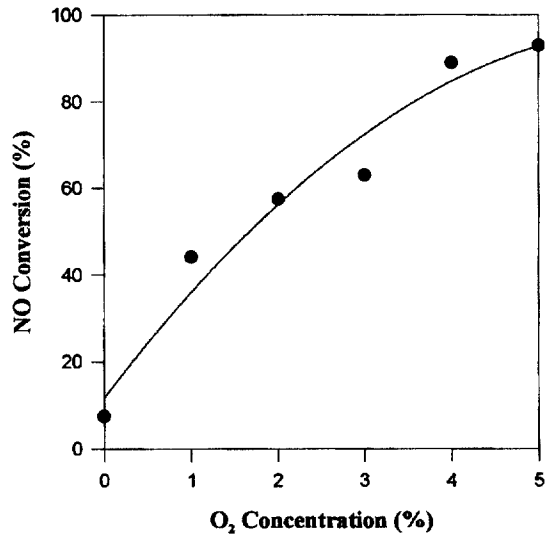


Fig. 8. The effect of oxygen concentration on the NO conversion over  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  catalyst: NO=1000 ppm,  $C_3H_8$ =1000 ppm,  $T_R$ =325°C,  $O_2$ =4%.

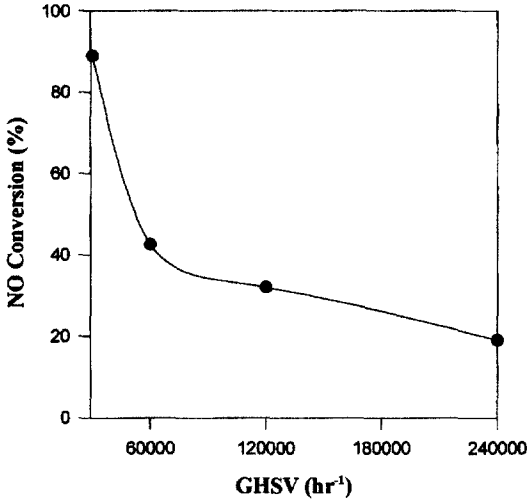


Fig. 9. The effect of space velocity on the NO conversion over  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  catalyst:  $\text{NO}=1000$  ppm,  $\text{C}_3\text{H}_8=1000$  ppm,  $T_R=325^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2=4\%$ .

는 대부분의 금속산화물 촉매에서 나타나는 것으로 알려져 있다(Torikai *et al.*, 1991). 따라서 실제 상업화 및 장치의 scale up에서 촉매 활성과 공간 속도와의 관계는 매우 중요할 것으로 생각된다.

### 3.6 반응물 중 물의 효과

모든 자동차의 배기가스에는 다량의 물이 함유되어 있으므로 물에 대한 저항성이 높은 촉매의 개발이 요구되고 있다. 그러나 현재까지 알려진 모든 촉매들이 물에 대한 저항성이 매우 약한 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서도 물에 대한 저항성을 알아보기 위해서 반응가스 혼합물에 물을 함께 주입하면서 촉매 활성의 변화를 조사하여 그 결과를 그림 10에 나타내었다.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  촉매상에서 물의 주입은 촉매의 활성을 어느 정도 감소시키는 것을 볼 수 있다.

반응물 중에 첨가된 물은 현재까지 많이 연구된 제올라이트계 촉매의 골격 구조의 탈알루미늄에 의해 활성 성분인 금속의 작용을 막기 때문으로 알려져 있는데(Torikai *et al.*, 1991), 실제로 이것이 제올라이트계 촉매가 상업화를 가로막고 있는 실정이다. 그러나 대부분의 금속산화물 촉매에서는 물의

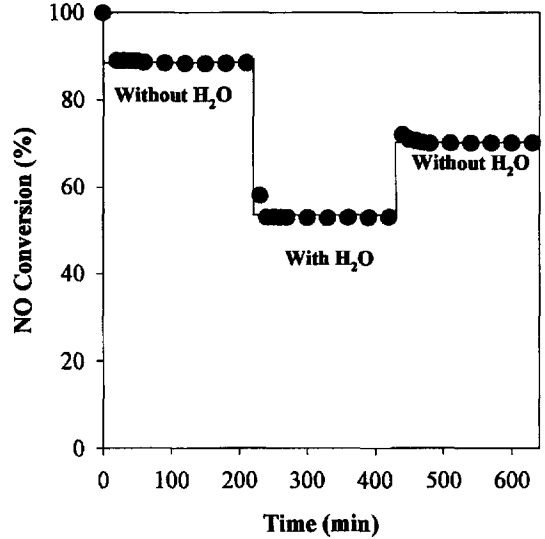


Fig. 10. Reversibility of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  catalyst deteriorated by water vapor:  $\text{NO}=1000$  ppm,  $\text{C}_3\text{H}_8=1000$  ppm,  $\text{O}_2=4\%$ ,  $\text{H}_2\text{O}=5$  vol%,  $T_R=325^\circ\text{C}$ .

작용이 제올라이트계 촉매와 다른 작용을 하고 있는 것으로 알려져 있는데(Nam, 1987), 반응물 중에 포함된 물이 촉매의 활성점에 반응물과 경쟁적으로 흡착하여 반응물의 흡착을 방해하기 때문으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 perovskite형 금속산화물에서도 물이 촉매의 활성점을 잠식하기 때문으로 생각된다.

한편 이와 같은 물의 작용은 가역적인 비활성화로 알려져 있는데, 즉 물의 공급이 끊어지면 촉매의 활성이 다시 부활되는 것으로 알려져 있다(Nam, 1987).

그림에서 나타나듯이  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  촉매에서 물의 공급을 다시 중단하면 활성이 초기에 비해 낮은 값을 보이지만 어느 정도 회복되는 것을 볼 수 있다. 따라서  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  촉매에서는 물의 흡착이 어느 정도 가역적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 앞에서 언급하였던 것처럼 촉매의 활성점에 대한 물의 흡착이 경쟁적으로 일어나고 있다는 것을 설명하고 있다. 즉 물이 촉매의 활성점을 잠식함으로써 촉매의 비활성화를 초래하는 것으로 생각된다.



## 4. 결 론

Lanthanoid계 perovskite 촉매를 사용하여 프로판을 환원제로 하여 NO의 환원반응을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1.  $\text{LaCoO}_3$ 계 perovskite형 산화물 촉매상에서 A site를 Sr 및 Ba으로 일부 치환시키면 NO 전환율이 증가하였다. 이것은 반응에 필요한 산소결합의 생성을 도와주기 때문으로 생각된다.
2.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 계 perovskite형 산화물 촉매상에서 B site에 Fe를 일부 치환시키면 NO 전환율이 증가하였다. 그러나 Fe의 첨가량이 많아지면 오히려 NO의 전환율이 감소하였다.
3. 능금산법으로 제조된 촉매의 표면적은 고상반응법으로 제조된 것보다 표면적은 증가하였고 NO 분해반응의 활성이 크게 증가하였다.
4. 산소의 농도가 증가할수록 NO의 환원반응의 활성이 증가하였고, 산소가 존재하지 않으면 환원반응이 일어나지 않았다. 한편 공간속도의 증가는 촉매의 활성을 감소시켰다.
5. 반응물 중에 첨가된 물은  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  촉매에서 촉매의 활성을 감소시켰으나 물의 작용은 어느 정도 가역적인 것으로 나타났다.

## 감사의 말씀

본 연구는 부산대학교 환경기술·산업개발 연구센터와 삼성중공업의 지원으로 이루어진 것이며 연구비의 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Briggs, W.S.(1984) *Applied Industrial Catalysis*, vol. 3, Academic Press, New York.
- Cook, R.L. and A.F. Sammuells (1991) *Solid State Ionics*, 45, 311.
- Dicken, P.G. and M.S. Whittingham (1965) *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1226.
- Galasso, F.S.(1969) Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds, 3-128.
- Jonker, G.H. and J.H. van Santen (1953) *Physica*, 19, 120pp.
- Lee, S.D.(1980) Nitrogen oxides and their effect on health, Ann Arbor Publisher, Michigan. 382pp.
- Libby, W.F.(1971) Promising catalyst for autoexhaust, *Science*, 171, 499pp.
- Meadowsroft, D.B. (1970) *Nature*, 226, 847pp.
- Moon, H.D. and H.I. Lee (1996) A study on the catalytic characteristics of oxygen reduction in the alkaline fuel cell, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, 7(3), 554pp.
- Nam, I.S. (1987) A catalytic process for the reduction of NOx from stationary sources, *Catalysis*, 3, 5pp.
- Obayashi, H.(1975) *Japan, J. Appl. Phys.*, 14, 330pp.
- Park, D.R. and H.S. Park(1995) *Catalysis*, 11(1), 19pp.
- Parravano, G.(1953) *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1497pp.
- Shangguan, W.F., Y. Teraoka, and S. Kagawa (1996) Simultaneous catalytic removal of NOx and diesel soot particulates over ternary  $\text{AB}_2\text{O}_4$  spinel-type oxides, *Appl. Catal.*, B, 8, 217pp.
- Torikai, Y., H. Yahiro, N. Misuno, and M. Iwamoto (1991) *Catal. Lett.*, 9, 91pp.
- Voorhoeve, R.J.H. (1975) Perovskites containing ruthenium as catalysts for nitric oxide reduction, *J. solid State Chem.*, 14, 395pp.