

## AlCoPd (1/1/0.05) 및 AlCoFe (1/1/2)의 혼합금속산화물 촉매에 의한 NO, N<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub>의 흡탈착 특성 연구

한아름<sup>†</sup>, 황영애<sup>†</sup>, 장길상\*  
 상명대학교 공업화학과, <sup>†</sup>화학과  
 110-743 서울시 종로구 홍지동 7

(2011년 6월 9일 접수; 2011년 6월 19일 수정본 접수; 2011년 6월 20일 채택)

## Adsorption-Desorption Characteristics of NO, N<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> over Mixed Oxide Catalysts of AlCoPd (1/1/0.05) and AlCoFe (1/1/2)

A-Reum Han<sup>†</sup>, Young-ae Hwang<sup>†</sup>, and Kil Sang Chang\*

Department of Industrial Chemistry and <sup>†</sup>Department of Chemistry, Sangmyung University  
 7 Hongji-dong, Jongrho-ku, Seoul 110-743, Korea

(Received for review June 9, 2011; Revision received June 19, 2011; Accepted June 20, 2011)

### 요 약

혼합금속산화물인 AlCoPd (1/1/0.05) 및 AlCoFe (1/1/2) 촉매의 Lean NO<sub>x</sub> Trap (LNT) 적용을 위하여 NO 및 N<sub>2</sub>O에 대한 흡착 및 탈착 특성을 살펴보았다. 이들은 NO 및 N<sub>2</sub>O에 대해 산화 과정 없이도 NO를 잘 흡착하는 성능을 나타냈다. 산소가 공존하는 복합 성분의 흡착에서는 흡착량이 많이 떨어졌지만 NO의 경우 산소 대비 높은 선택성과 흡착능을 유지한 반면 N<sub>2</sub>O의 선택성과 흡착능은 급격히 떨어지는 양상을 나타냈다. 또한 TPD로 살펴본 탈착 특성에서는 고온 영역에서 NO 및 N<sub>2</sub>O 성분이 분해되며 생성된 산소 성분 등이 높은 온도에서도 촉매에 강하게 결합되어 있는 것으로 파악되었다.

**주제어** : 온실가스, Lean NO<sub>x</sub>, 아산화질소, 혼합금속산화물촉매, 배기가스처리, LNT, NSR

**Abstract** : The adsorption and desorption behaviors of NO and N<sub>2</sub>O over two mixed oxide catalysts, AlCoPd (1/1/0.05) and AlCoFe (1/1/2), have been investigated for the lean NO<sub>x</sub> trap applications. The catalysts showed good adsorption capabilities for NO and N<sub>2</sub>O without needing oxidation step. The adsorption decreased a lot when they are co-adsorbed with oxygen. While NO kept high adsorbability and selectivity with respect to oxygen, those of N<sub>2</sub>O decreased sharply. From the TPD results, NO and N<sub>2</sub>O are considered to decompose into nitrogen and oxygen in the higher temperature range and the oxygen seems to be strongly attached to the catalysts even at high temperature.

**Keywords** : Greenhouse gas, Lean NO<sub>x</sub>, Nitrous oxide, Mixed oxide catalyst, Exhaust gas treatment, LNT, NSR

### 서 론

아산화질소(N<sub>2</sub>O)는 이산화탄소의 310배에 달하는 온실효과를 갖고 있는 대표적 온실가스이며 화학적으로 매우 안정된 물질이어서 성층권까지 도달하여 오존층을 파괴하는 물질이다[1,2]. NO<sub>x</sub> 또한 N<sub>2</sub>O 생성의 원인 물질로 간접온실가스로 분류되어 있으면서 산성비와 스모그의 주원인 물질로 규제되고 있다. 이들은 각종 유기물과 석유류의 연소 과정에서 동시에 발생하며 특히 연소과정에서 과잉으로 주입되는 산소로 인하여 제거에 많은 어려움을 겪고 있는 성분이다.

질소산화물의 주배출원으로는 자동차, 항공기, 선박들 외에 각종 산업용 보일러와 소각로 등이 있으며, 이들 연소로의 대부분은 완전한 연소를 위해 과잉의 산소를 사용하고 미반응 산소는 배기가스로 배출되며 이들은 연소 중 발생하는 NO<sub>x</sub> 및 N<sub>2</sub>O와 공존하여 이들 성분의 환원을 방해한다[3-8]. NO<sub>x</sub>를 제거하기 위해서는 일반적으로 선택적촉매환원 (SCR: Selective Catalytic Reduction) 방법이나 LNT (Lean NO<sub>x</sub> Trap) 방법이 쓰이고 있다. 반면에 화학적 안정성이 높은 N<sub>2</sub>O를 제거하기 위해서는 공존하는 NO<sub>x</sub>를 먼저 처리한 후 보다 높은 온도에서 탄화수소(hydrocarbon) 계통을 사용하여 환원시키는 방법이 사용되나 아직은 높은 전환 성능을 나타내지 못하고 있다.

\* To whom correspondence should be addressed.  
 E-mail: kschang@smu.ac.kr

SCR 방법은 환원제를 사용하여 질소산화물과 선택적으로 반응해 배기가스를 정화시키는 원리다. 이 장치는 산소와 반응하는 일반적인 자동차용 촉매저감장치와는 달리 배기가스 내의 질소산화물만을 선택적으로 저감하는 촉매장치다[9-13]. 환원제로 암모니아(NH<sub>3</sub>)나 여러 가지 탄화수소 화합물들이 사용되지만 특히 암모니아를 사용할 때 어떤 온도 영역에서는 다량의 N<sub>2</sub>O가 발생하는 문제점이 보고되고 있다[7]. 최적의 운전온도가 570 K 이상의 고온인 점은 촉매의 활성을 위하여 추가적인 열원을 필요로 하며 배기가스 중의 오염물 등에 의한 촉매의 비활성화 또는 피독 현상의 가능성이 있는 등의 단점이 있어 운전경비의 측면에서도 큰 부담이 되고 있다.

과잉 산소로부터 NO<sub>x</sub>를 선택적으로 흡착 분리하여 NO<sub>x</sub>를 분해 처리하는 LNT 방식은 NSR (NO<sub>x</sub> Storage and Reduction) 방식으로도 불리며 연료가 산소에 비해 적은 Lean 상태에서 NO<sub>x</sub>를 포집하였다가 연료의 농후 영역에서 CO 혹은 H<sub>2</sub>에 의하여 환원되어 질소와 이산화탄소로 배출된다[14-19]. LNT 소재로는 일반적으로 Pt/BaO 촉매를 사용하지만 NO에 대해서는 흡착능이 좋지 않아 NO의 산화를 위해 고가의 귀금속인 Pt를 사용해야 하므로 촉매 가격이 높아지는 원인이 된다. 특히 자동차 등의 배기가스 처리에 사용되는 NO<sub>x</sub> trap은 고온 내구성과 황 성분에 의한 내 피독성을 가져야 한다. 그러나 NO에 대한 흡착능이 떨어지는 것처럼 N<sub>2</sub>O에 대한 흡착능이 거의 없고 더구나 Pt 촉매로도 N<sub>2</sub>O를 산화시키지 못하기 때문에 N<sub>2</sub>O 분해에 대한 LNT 효능은 기대할 수가 없는 실정이다.

본 연구는 NO 보다 NO<sub>2</sub>에 대하여 높은 흡착 성능을 나타내는 특성 때문에 고가의 Pt 금속이 첨가되어야 하는 Pt/BaO 계통의 촉매를 대체하기 위한 LNT 촉매 개발의 일환으로 진행되었다. LNT용 촉매는 일반적으로 사용되는 범위의 570~900 K의 고온 영역에서 NO 및 N<sub>2</sub>O에 대해 높은 흡착 성능을 가져야 하며 특히 O<sub>2</sub> 대비 선택도가 높을수록 좋다. 촉매의 흡탈착 특성을 규명하는 데는 촉매 층에 의한 각 성분의 흡착 곡선과 승온열탈착(TPD: Temperature Programmed Desorption) 방법에 의한 탈착 곡선을 이용하고자 하며, LNT 촉매로 매우 유력한 혼합금속산화물(mixed metal oxide) 촉매에 의한 NO, N<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub> 성분에 대하여 단독 혹은 복합적으로 작용하는 흡착 성능 및 탈착 거동을 알아보는데 목적이 있다.

이들 성분들에 대한 흡탈착 거동의 분석 결과는 연료 희박 상태에서의 NO 및 N<sub>2</sub>O의 선택 흡착과 연료 농후 상태에서의 환원 과정을 반복적으로 수행하는 LNT 반응의 가능성을 예측하는데 직접적인 정보를 제공할 뿐 아니라 NO를 산화한 후 흡착시키는 Pt/BaO 촉매의 흡탈착 특성과 좋은 비교가 될 수도 있다. 과잉 산소가 존재하는 희박 연소 조건에서 배출되는 NO 및 N<sub>2</sub>O를 제거하는데 사용된 혼합금속산화물 촉매로는 LNT 촉매로서 희박 NO의 흡착 및 CO에 의한 탈착 과정의 cycle 운전을 통하여 각기 NO와 N<sub>2</sub>O를 제거하는데 독특한 활성을 나타낸 것으로 발표된 바 있는 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매와 Fe가 다량 들어간 AlCoFe (1/1/2) 등 2가지이다[20]. 표시된 혼합비율은 촉매 합성 시 투입된 금속 성분의 몰(mole) 비

를 의미한다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조

본 연구에 사용된 LNT 촉매는 Al 및 Co의 2가지 성분과 Pd 혹은 Fe를 포함하는 2가와 3가의 금속 질산염들을 공침전(co-precipitation)하여 layered double hydroxide (LDH) 형의 층상 구조를 갖는 전구체 화합물을 합성하고 이들을 용액으로부터 분리, 세척, 건조한 후 하소(calcination)시켜 목적하는 혼합금속산화물 촉매를 얻는 공정으로 진행되었다. 먼저 NaOH 0.35 mole 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 mole 혼합 수용액 100 mL를 만든다. 그리고 aluminum nitrate 0.025 mole 대비 촉매의 조성비에 따라 금속 성분들의 질산염을 mole 비로 혼합 용해하여 75 mL 용액을 만든 후 상온에서 100 mL의 NaOH 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액에 일정량의 속도로 천천히 첨가한다. 이때 반응 용액의 pH가 11 이상이 유지되는지 확인하고, 합성된 침전물은 338 K에서 최소한 16시간 동안 aging 후 걸러내어 3차례 이상 증류수로 충분히 세척, 원심분리기로 분리하는 과정을 되풀이하여 LDH 화합물을 얻는다. 이 LDH 화합물을 383 K의 건조기에서 12시간 이상 건조하고 분쇄해서 미세 분말 형태로 만든 뒤 Furnace에 넣고 천천히 온도를 상승시켜 773 K에서 4시간 이상 하소(calcination)하여 혼합금속산화물 촉매를 제조하였다.

### 2.2. 촉매 특성 분석

제조된 혼합금속산화물 촉매의 결정 구조를 확인하기 위해서 X-ray diffractometer (XRD; D/max-2500/PC, Rigaku, Tokyo, Japan)와 scanning electron microscopy (SEM; JSM-5600LV, JEOL, Tokyo, Japan)가 사용되었으며 성분 조성을 알아보기 위해 energy dispersive spectrometry (EDS; JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)가 또한 사용되었다. 촉매의 표면적과 세공 특성은 BET sorptometer (ASAP 2010, Micromeritics, Norcross, GA, USA)를 사용하여 분석하였다.

### 2.3. 흡착 실험방법

혼합금속산화물 촉매에 대한 NO, N<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub>의 흡착 반응기는 석영으로 제작한 반응기 내에 소결유리필터(sintered glass filter)를 부착하고 분말 촉매를 얇게 깔았으며, 반응기는 873 K까지 올릴 수 있는 고온 heating band로 가열하고 controller와 연결하여 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 모든 사용 가스는 레귤레이터 게이지 압력을 3 kgf/cm<sup>2</sup> 이하로 유지하면서 공급하였으며, 유량은 mass flow controller (MFC)와 rotameter를 사용하여 제어하였다. 흡착의 전처리 과정으로 촉매 내의 NO 및 O<sub>2</sub> 등 잔여 성분을 제거하기 위해 773 K에서 CO로 환원 제거 시켰으며 후에 N<sub>2</sub>로 purge 시킨 후 반응기 온도를 573 K로 내려 흡착실험을 수행하였다. 흡착량은 일정 농도의 NO, N<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub> 가스는 단독 혹은 복합 성분으로 주입하였고 지속적으로 공급하면서 촉매층을 나오는 성분 농도를 측정할 파과곡선(breakthrough curve)으로부터 흡착량을 추산

하였다.

실험에 사용된 가스는 국내 성강특수가스상사로부터 제조된 것을 공급받아 사용하였으며 He 및 N<sub>2</sub>O는 99.999%의 초고순도 급을 사용하였고, 그 외에 질소, Air, O<sub>2</sub>, CO 등은 99.9%의 것을 사용하였다. 흡착에 사용된 NO는 질소로 희석하여 제조한 2,000 ppm 표준가스를 사용하였다. 가스 성분의 분석에는 2개의 가스분석기(PG250, VA3000, Horiba, Ltd., Kyoto, Japan)를 on-line으로 연결하여 NO, N<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub> 등을 분석하였다.

### 2.4. TPD 실험

혼합금속산화물 촉매에 대한 NO 및 N<sub>2</sub>O 성분의 탈착 거동은 승온열탈착(TPD, BEL-CAT, BEL, Japan) 방법에 의하여 이루어졌다. 분말 형태의 촉매를 25~50 mg 범위에서 취하여 Quartz로 된 sample cell에 넣고 TPD의 adapter에 연결한다. NO 및 N<sub>2</sub>O 가스의 농도는 촉매 시료의 양에 비추어 낮은 농도가 필요하였으므로 헬륨으로 희석하여 사용하였다. 희석 비율을 맞추기 위하여 시료 가스와 헬륨의 양은 MFC로 조절하였으며 각 가스 라인들은 촉매로 들어가기 전에 합쳐져 유량계(Flow meter)로 최종적인 가스의 유량을 확인할 수 있게 하였다.

NO 및 N<sub>2</sub>O를 흡착하기 전 전처리 과정으로는 천천히 773 K까지 온도를 올려주면서 He을 45분간 흘려주어 촉매에 흡착되어 있는 성분들을 제거해 주었다. 다음에 573 K의 일정 온도에서 농도가 조절된 성분시료를 pulse 형으로 주입하여 40분 동안 충분히 흡착시킨 뒤 관 속에 남아 있거나 약하게 흡착되어 있는 잔여 성분을 제거하기 위하여 10분간 He을 흘려보낸다. 이 후에 75분 동안에 걸쳐 온도를 5 K/min의 속도로 올리면서 1,023 K까지 탈착시켰으며 탈착되는 성분의 농도를 열전도도검출기(Thermal conductivity detector, TCD)로 검출하고 mV 단위로 기록되도록 한다. 온도가 최종 1,023 K에 다다르면 잔류 성분의 탈착을 위하여 그 온도에서 10분 동안을 더 유지되도록 하였다[21-26].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 특성 분석

본 연구에서 시험하고자 하는 촉매는 AlCoPd (1/1/0.05) 및 AlCoFe(1/1/2) 산화물로 제조된 촉매는 XRD, SEM, EDS 및 BET 등으로 결정구조와 입자 형상, 성분의 조성 비율 및 표면적과 세공 분포 등이 측정되었으며 이 결과들은 NO 및 N<sub>2</sub>O 제거를 위한 cycle 운전 성능을 발표한 바 있어 여기에 단지 그 결과만을 요약해 놓는다[20].

실험에 사용된 혼합금속산화물 촉매의 XRD 패턴은 전형적으로 A(II)B(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 타입을 취하는 spinel 구조를 나타내었다. AlCoPd (1/1/0.05) 산화물 촉매는 소량 첨가된 Pd 성분의 결정구조가 나타나지 않은 가운데 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 구조와 잘 매치되었으며, AlCoFe (1/1/2) 산화물 촉매는 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 구조를 함께 가지고 있는 것으로 나타나 Fe 및 Al이 III가 금속의 위치를 공유함으로써 cobalt-alumino ferrite [Co(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] 구조를 형성하고 있는 것으로 추정되었다.

EDS를 통한 촉매 성분의 조성 비율을 확인한 결과 XRD에 나타나지 않았던 AlCoPd (1/1/0.05) 산화물 촉매의 Pd 함량은 0.35% 정도였으며 O 29.5, Al 11.3, Co 58.9%를 나타냈다. AlCoFe (1/1/2) 산화물에 대해서는 O 32.7, Al 3.7, Co 19.7, Fe 43.6%를 나타내었다. SEM으로 확인된 촉매의 형상은 flake-type의 좀 큰 덩어리가 조금 나타나는 외에는 nano-size인 0.1 μm 이하의 구형으로 이루어져 있었다. 촉매의 표면적은 AlCoPd (1/1/0.05) 및 AlCoFe (1/1/2) 산화물에 대해 각각 67.2 m<sup>2</sup>/g 및 106.7 m<sup>2</sup>/g을 나타내었고 평균 13.1 및 9.9 nm 세공 크기를 갖는 발달된 meso-pore의 특성을 가지고 있었다.

### 3.2. NO의 흡착

기존에 많이 사용되고 있는 Pt/BaO 계통의 촉매는 NO보다 NO<sub>2</sub>에 대한 흡착 성능이 높아서 NO를 산화하기 위한 목적으로 Pt를 첨가한 것으로 촉매가격의 큰 상승 요인이다. 본 연구는 NO의 산화를 동반하지 않고 직접 촉매에 흡착되고 탈착되는 과정을 검토하기 위한 것으로, 사용된 촉매는 AlCoPd (1/1/0.05) 및 AlCoFe (1/1/2) 산화물이다. Figure 1에 300 °C에서 행한 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매의 NO 흡착 파과곡선을 나타내고 있는데 (a)는 단일 성분인 NO를 424 ppm 농도로 하고 30,000 hr<sup>-1</sup>의 공간속도로 흘려보냈을 때의 흡착 파과곡선이며 (b)는 같은 유량 속도로 1.51%의 산소와 490 ppm의 NO를 복합적으로 흡착시켰을 때 2-성분계의 파과곡선이다.

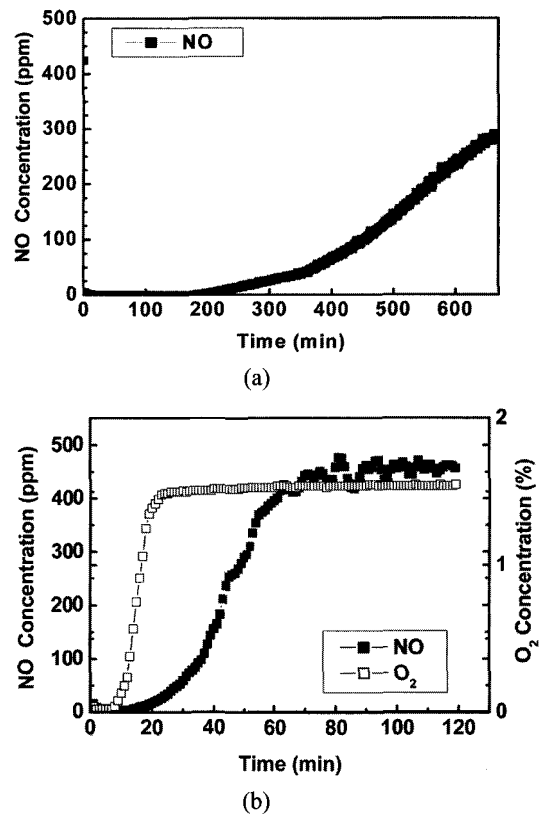
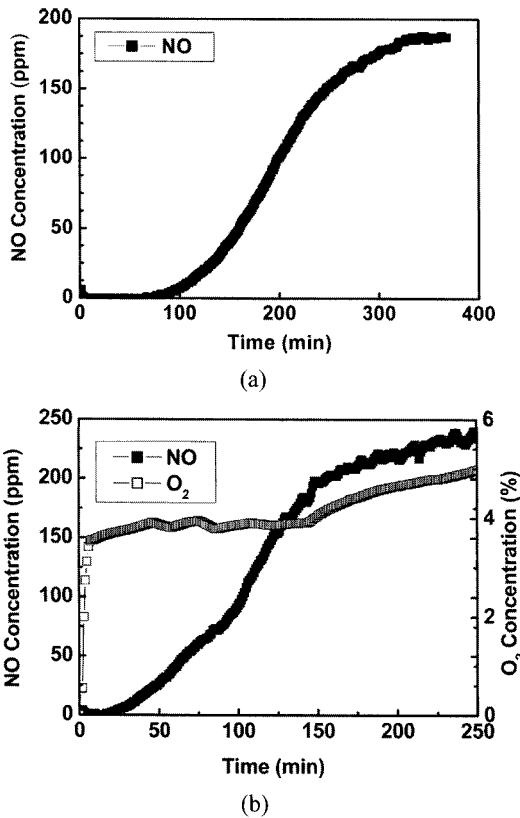


Figure 1. Adsorption breakthrough curves of (a) 424 ppm NO, and (b) 490 ppm NO and 1.51% O<sub>2</sub>, onto AlCoPd (1/1/0.05) catalyst at 573 K and 30,000 hr<sup>-1</sup> GHSV.

단일 NO 성분일 경우 흡착은 서서히 진행되었고 아직 완전히 평형에 도달하지 않은 상태에서도 95.5 mg/g-cat의 NO가 흡착되었다. 이는 촉매 질량의 10%에 가까운 흡착 성능을 나타낸 것으로 NO<sub>2</sub>로 흡착하는 경우라면 30% 이상의 더 높은 흡착 성능을 보일 수 있는 정도이며 Pt/BaO 계에서는 거의 나타나기 힘든 값이라고 할 수 있다. 다만 산소가 같이 존재하는 복합 성분의 흡착에서는 1.51% 농도의 산소와 동시에 흡착되는 동안 산소보다 더 늦게까지 지속적으로 흡착되는 양상을 보이면서 15.1 mg/g-cat의 NO가 흡착된 것으로 산출되었다.



**Figure 2.** Adsorption breakthrough curves of (a) 240 ppm NO, and (b) 310 ppm NO and 3.46% O<sub>2</sub>, onto AlCoFe (1/1/2) catalyst at 573 K and 30,000 hr<sup>-1</sup> GHSV.

NO의 흡착 성능이 NO<sub>2</sub>보다 떨어지는 경우라면 강한 산화 촉매인 Pd에 의해서 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되어 흡착될 경우 최소한 단일 성분의 흡착능에 대응하는 정도 이상의 흡착량을 보일 것으로 예측되지만 현저하게 떨어지는 흡착능으로 보아 NO<sub>2</sub>로 산화되며 흡착되는 것으로는 보이지 않았다. O<sub>2</sub> 흡착에 대한 NO의 흡착 성능의 비율을  $SNO = [NO \text{ 흡착량}(\text{mmol/g-cat}) / NO \text{ Feed 농도}(\text{ppm})] / [O_2 \text{ 흡착량}(\text{mmol/g-cat}) / O_2 \text{ Feed 농도}(\text{ppm})]$ 라고 하면 O<sub>2</sub>에 대한 NO의 흡착 선택도로 정의할 수 있으며, 이 경우 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매에 대한 산소의 흡착량이 78.6 mg/g-cat인 반면 NO는 15.1 mg/g-cat로  $SNO = 6.31$ 의 값을 나타내었다.

AlCoFe (1/1/2) 산화물 촉매에 대한 NO 단일 성분 및 NO와 O<sub>2</sub> 복합 성분의 흡착 실험도 같은 방법으로 진행되었다. 흡착 온도는 300 °C이며 NO의 농도는 240 ppm이었고 흡착 파과곡선은 Figure 2에 나타내었다. (a)는 NO 단일 성분에 대한 것이며 (b)는 NO와 O<sub>2</sub> 복합성분으로 행한 흡착 파과곡선이다. 단일 성분의 NO 흡착은 역시 서서히 6시간에 걸쳐 진행되었고 산출된 흡착량은 28.25 mg/g-cat로 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매에 비하여 많이 낮은 양이었다. O<sub>2</sub>와의 복합 성분으로 흡착시켰을 경우에는 산소는 금방 포화에 다다랐고 흡착량은 22.84 mg/g-cat를 나타낸 데 비해 계속 진행된 NO의 흡착량은 15.2 mg/g-cat로 단일 성분 흡착량과 비교하여 많이 떨어지긴 했지만  $SNO = 79.38$ 로 상당히 높은 선택도를 유지하는 것으로 나타났다. 이들 촉매들의 NO 단일 성분 및 산소와의 복합 성분에 대한 흡착량의 결과를 Table 1에 나타내었다.

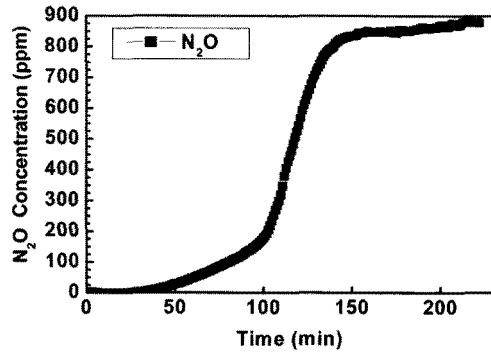
### 3.3. N<sub>2</sub>O의 흡착

N<sub>2</sub>O는 화학적으로 매우 안정한 성분이어서 촉매분해에도 최소한 400 °C 이상을 필요로 하는 온실가스의 하나이다[27,28]. 더구나 Lean NO<sub>x</sub>를 제거하기 위한 LNT 방식도 흡착능이 좋아지는 NO<sub>2</sub>로 전환하기 위해 NO의 산화 과정을 필요로 하고 있다. 일반적으로 N<sub>2</sub>O는 대부분의 LNT 촉매에 대해 흡착능이 매우 떨어지며 쉽게 산화도 되지 않아 N<sub>2</sub>O를 LNT 방식으로 처리하는 시도는 별로 이루어지지 않았다.

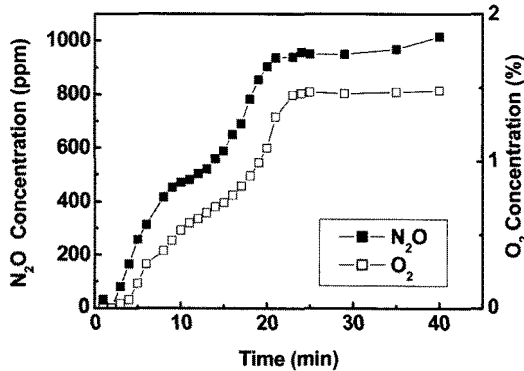
N<sub>2</sub>O의 흡착 과정은 NO의 흡착 과정과 동일한 방식으로 진행되었다. Figure 3에는 흡착 반응의 온도를 300 °C로 하고

**Table 1.** Amounts of adsorbates depending on the catalysts and adsorption types

Adsorption Type	Catalysts				
	Feed Components	AlCoPd (1/1/0.05)		AlCoFe (1/1/2)	
		Feed Concentration (ppm)	Adsorbed (mg/g-cat)	Feed Concentration (ppm)	Adsorbed (mg/g-cat)
Single-component	NO	424	95.5	240	28.25
	N <sub>2</sub> O	824	53.59	365	24.66
NO-O <sub>2</sub> Two-components	NO	490	15.1	310	15.23
	O <sub>2</sub>	1.51%	78.6	3.46%	22.84
N <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> Two-components	N <sub>2</sub> O	1,117	2.53	1,026	4.4
	O <sub>2</sub>	1.48%	58.24	1.40%	53.33

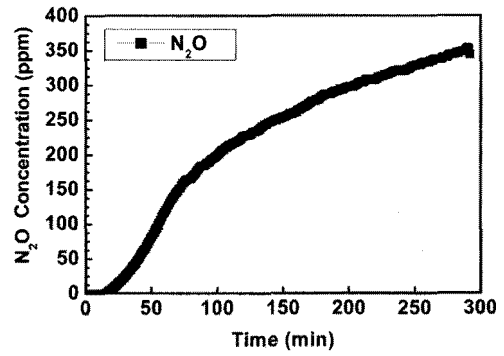


(a)

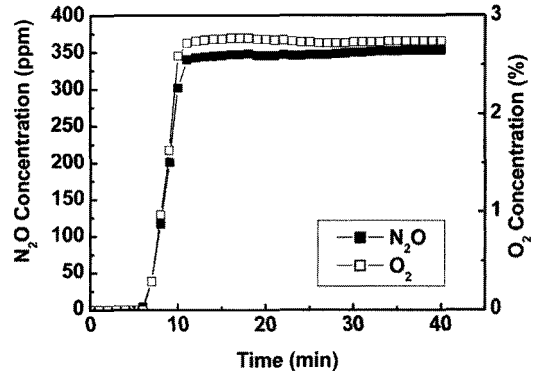


(b)

**Figure 3.** Adsorption breakthrough curves of (a) 824 ppm  $N_2O$ , and (b) 1,117 ppm  $N_2O$  and 1.48%  $O_2$ , onto AlCoPd (1/1/0.05) catalyst at 573 K and  $30,000 \text{ hr}^{-1}$  GHSV.



(a)



(b)

**Figure 4.** Adsorption breakthrough curves of (a) 365 ppm  $N_2O$ , and (b) 1,026 ppm  $N_2O$  and 1.40%  $O_2$ , onto AlCoFe (1/1/2) catalyst at 573 K and  $30,000 \text{ hr}^{-1}$  GHSV.

AlCoPd (1/1/0.05) 촉매에 824 ppm 농도의  $N_2O$  단일 성분을  $30,000 \text{ hr}^{-1}$ 의 공간속도로 220여 분 동안 흘려보내면서 나타나는  $N_2O$  농도의 파과곡선(a)과 1117 ppm의  $N_2O$ 와 1.48%의  $O_2$ 를 동시에 흘려보낸 2성분계 흡착 파과곡선(b)을 나타내었다.

단일 성분의 흡착에서  $N_2O$  흡착량은 53.6 mg/g-cat에 달해 흡착 성능이 높은 것을 확인했지만 2성분 흡착에서는 58.24 mg/g-cat이 흡착된 산소의 흡착량에 비해 단지 2.53 mg/g-cat만이 흡착되는 현상을 보였으며  $SN_2O = 0.42$ 로 NO에 비해  $N_2O$ 의 흡착량과 선택성은 급격히 떨어지는 현상을 보였다.

AlCoFe (1/1/2) 촉매에 대한  $N_2O$  흡착 파과곡선의 결과는 Figure 4에 나타내었다.  $N_2O$  농도는 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매의 경우보다 낮은 365 ppm  $N_2O$ 를 사용하였지만 파과곡선의 상승이 보다 더 가파른 것으로 보아 흡착속도가 빠른 것으로 판단되는 외에는 총 흡착량이 24.66 mg/g-cat로 공급 농도를 고려하면 유사한 흡착량 변화의 경향을 보이는 것으로 생각되었다. 서로 비슷한 농도의 산소가 존재할 경우 복합 성분의 흡착 파과곡선을 통해서 나타난 결과는  $O_2$ 가 53.44 mg/g-cat에 비하여  $N_2O$ 는 4.4 mg/g-cat 흡착되었으며  $SN_2O = 0.82$ 로 선택도가 낮은 편이지만 AlCoPd (1/1/0.05)에 비해 좀 더 높은  $N_2O$  흡착 성능을 가질 것으로 예상되었다. 이들 촉매들의  $N_2O$  단일 성분 및 산소와의 복합 성분에 대한 흡착량의 결과도 역시 Table 1에 나타내었다.

실험에서 나타난 바와 같이 두 촉매는  $N_2O$ 에 대해서보다

NO에 대해서 높은 흡착능을 나타내었다. 산소와의 복합 성분 흡착에서는 NO 단일 성분의 흡착량에 비하여 NO와  $O_2$  복합 성분의 흡착량이 더 높지 않은 점은 NO가  $NO_2$ 로 산화 흡착된 것으로 보이지 않는 점이며, 특히  $N_2O$ 와  $O_2$  복합 성분의 흡착에서  $N_2O$ 의 흡착량이 급격히 떨어진 것은 흡착점의 산소 점유에 의한 결과로 볼 수 있으나 앞으로 면밀히 더 검토할 필요가 있을 것이다.

### 3.4. NO의 TPD 특성

AlCoPd (1/1/0.05) 촉매에 각각 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm의 NO를 흡착시킨 뒤 573 K에서 1,023 K까지의 TPD 곡선을 Figure 5에 나타내었다. 온도가 373 K에서 서서히 올라가면서 NO 농도는 빠른 증가를 보이고 630 K 정도에서 peak를 형성한 후 천천히 감소하다가 770 K를 지나면서 다시 NO의 농도가 증가하고 970 K 근처에서 다시 적은 peak를 나타내었다. 더구나 1,000 K를 넘어서 다시 peak가 나타날 가능성을 보이고 있다. TPD에서 서로 다른 peak는 서로 다른 활성화 에너지를 필요로 한다는 뜻이므로 형태가 다른 흡착이거나 다른 성분일 가능성을 나타낸다. NO는 고온 촉매층에서  $N_2$  및  $O_2$ 로 분해 혹은  $N_2O$ 로 환원될 가능성이 매우 높으며 여기서 생성된  $N_2$ 나  $O_2$ , 혹은  $N_2O$  등은 TCD 값에 영향을 미칠 수 있다. 또는 NO의 흡착된 형태가 metal oxide의 산소 ligand와 결합한 nitrate ( $NO_3^-$ ) 형태일 가능성도 배제할 수 없다.

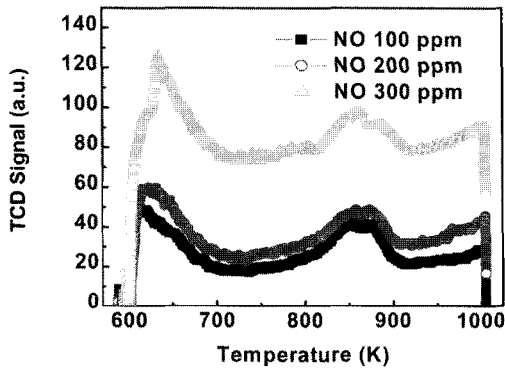


Figure 5. TPD patterns of AlCoPd (1/1/0.05) catalyst after full adsorption of 100, 200 and 300 ppm of NO.

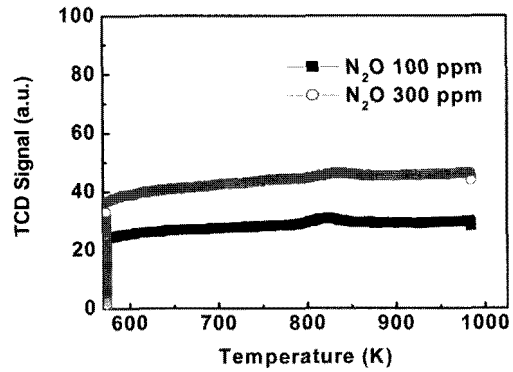


Figure 8. TPD patterns of AlCoPd (1/1/0.05) catalyst after full adsorption of 100 and 300 ppm of N<sub>2</sub>O.

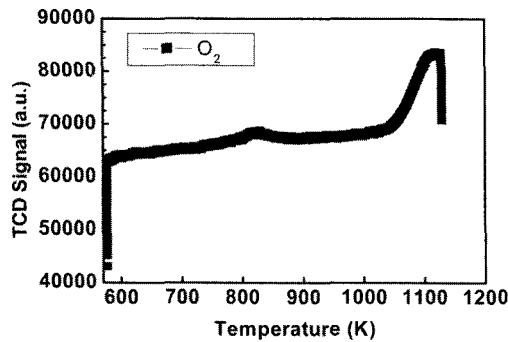


Figure 6. TPD pattern of AlCoPd (1/1/0.05) catalyst after full adsorption of 2,043 ppm O<sub>2</sub>.

Figure 6에는 2,043 ppm의 산소로 흡착 포화된 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매의 TPD 결과를 나타내었다. 흡착된 산소는 온도가 올라가는 초기에 이미 빠른 속도로 탈착이 진행되었지만 1,100 K를 넘어서 peak가 나타날 정도로 계속해서 탈착이 이루어지고 있음을 보이고 있다. Figure 5에서 1,000 K가 넘을 때까지 NO의 탈착이 다 이루어지지 않은 이유가 NO의 분해로 인한 O<sub>2</sub>의 생성과 흡착에 영향을 받을 수 있었다는 것을 설명해주고 있다.

Figure 7에는 AlCoFe (1/1/2) 촉매에 대한 NO의 TPD 곡선을 나타내었다. 탈착은 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매에 비해 서서히

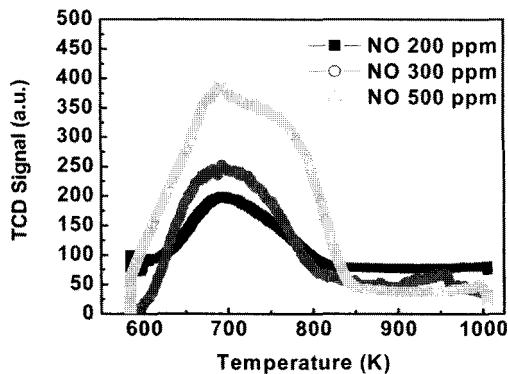


Figure 7. TPD patterns of AlCoFe (1/1/2) catalyst after full adsorption of 200, 300 and 500 ppm of NO.

진행되는 것으로 보이고 peak도 700 K 근처에서 형성되었고 점차 줄어들었다가 1,020 K 근처에서 다시 농도가 약간 증가하는 경향을 보이고 있으므로 그 이상의 온도에서 적은 peak가 나타날 가능성을 보였다. 이 촉매의 경우 앞서 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매의 경우보다 곡선이 단순하여 반응 활성이 보다 단순할 수도 있음을 보여준다. 흡착 시료의 농도가 높아지면서 peak가 더 높고 넓어졌으며 1,020 K를 지나서 다시 peak가 나타날 것 같은 것도 NO의 분해로 인한 O<sub>2</sub>의 영향이 있을 것으로 생각된다.

### 3.5. N<sub>2</sub>O의 TPD 특성

온실가스이면서 화학적 안정성이 높은 N<sub>2</sub>O의 TPD 곡선을 통하여 흡착 및 탈착 성능을 알아볼 수 있다. Figure 8에는 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매에 각각 100 및 300 ppm의 N<sub>2</sub>O 단일 성분을 573 K에서 흡착시킨 뒤 1,023 K까지 75분 동안에 서서히 온도를 올리면서 탈착 시켜 TCD 변화로 나타내었다. 온도가 올라가면서 Peak 없이 전체 온도 구간에서 서서히 탈착되는 pattern을 보였다. 탈착되는 N<sub>2</sub>O는 전 온도구간에 대해 거의 peak를 확인할 수 없을 정도로 고루 탈착되는 양상을 보여 특성의 화학적 결합을 예상하기 보다는 Figure 6에서 보인 산소의 TPD 양상과 유사함을 보였다.

AlCoFe (1/1/2) 촉매에 대해서도 N<sub>2</sub>O의 농도를 조절하며 573 K에서 40분간 충분히 흡착시킨 뒤 앞에서와 같은 방식으로 온도를 올리면서 탈착시켰다. Figure 9에는 100 및 300 ppm의 N<sub>2</sub>O의 평형 흡착에 대한 TPD 곡선이 나타나 있다. 낮은 온도에서 탈착은 매우 서서히 증가했으며 770 K 쯤에서 peak가 나타나고 서서히 감소하며 1,023 K가 되어도 탈착이 다 이루어지지 않아 높은 온도에서 또 하나의 peak를 형성할 가능성이 보였다.

대체로 N<sub>2</sub>O는 최소한 650 K 이상의 고온에서 촉매에 흡착될 때 질소 분자가 생성되어 탈리되고 산소 원소(O)가 촉매에 흡착되어 남으며[29] 일반적으로 N<sub>2</sub>O 분해효과 증대는 주로 환원제에 의한 산소제거효과(oxygen scavenger)에 기인한다는 사실이 보편화 되어 있어[30] 생성된 산소의 낮은 탈착이 TCD 측정에 반영됐을 수도 있음은 유의할 필요가 있다.

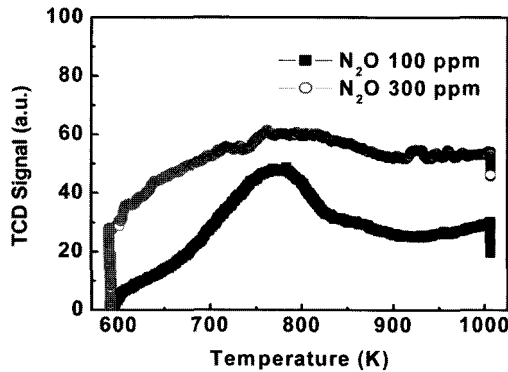


Figure 9. TPD patterns of AlCoFe (1/1/2) catalyst after full adsorption of 100 and 300 ppm of N<sub>2</sub>O.

#### 4. 결론

본 연구는 혼합금속산화물인 AlCoPd (1/1/0.05)과 AlCoFe (1/1/2)의 두 촉매에 대하여 NO 및 N<sub>2</sub>O 제거를 위한 LNT 촉매로의 사용을 목적으로 이들에 대한 흡착 및 탈착 특성을 상세히 살펴보려는데 목적이 있었다. 먼저 NO, N<sub>2</sub>O 단일 성분의 흡착 성능과 O<sub>2</sub> 존재에 의한 복합 성분의 흡착 성능을 알아보고 또한 TPD에 의한 탈착 특성을 확인하는 방법으로 진행되었으며 촉매의 성격과 NO 및 N<sub>2</sub>O 성분의 화학적 특성 차이에 따른 변화들을 알아낼 수 있었다.

결론적으로 AlCoPd (1/1/0.05) 및 AlCoFe (1/1/2) 촉매는 NO 및 N<sub>2</sub>O에 대해 산화 과정 없이도 NO를 잘 흡착하는 성능을 가졌으며 특별히 N<sub>2</sub>O에 대해서도 강한 흡착 성능을 나타내었다. 산소가 존재하는 복합 성분의 흡착에서는 흡착점의 공유로 흡착량이 떨어졌지만 NO의 경우 산소 대비 높은 선택성을 유지한 반면 N<sub>2</sub>O의 선택성과 흡착량은 급격히 떨어지는 양상을 나타냈다.

산화 성능이 높을 것으로 예상되는 Pd가 함유된 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매가 AlCoFe (1/1/2) 촉매와의 복합성분 흡착능을 비교해 볼 때 특별히 NO의 산화를 통해 더 많은 NO를 흡착한 증거는 없으며 NO 그대로도 산소 대비 높은 선택도를 나타내었다.

TPD 결과를 통하여 알 수 있는 사항은 두 촉매 모두 NO와 N<sub>2</sub>O의 탈착 패턴이 서로 다른 양상을 나타냈으며 AlCoFe (1/1/2) 촉매가 한 개의 Peak를 나타내며 탈착하는 반면 특히 AlCoPd (1/1/0.05) 촉매는 NO에 대해 Double Peak의 양상을 나타내었고 N<sub>2</sub>O에 대해서는 전 온도구간에서 뚜렷한 Peak를 나타내지 않았다.

그러나 TPD 결과들은 높은 온도 영역의 촉매층에서 일어날 수 있는 NO 및 N<sub>2</sub>O의 직접 분해반응에 의한 N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>로의 분해 결과가 TCD의 측정값에 영향을 미쳤으며 최소한 O<sub>2</sub>의 경우 높은 온도에서 peak를 형성하는 것으로 보아 높은 온도 영역에서도 아주 강한 결합이 형성돼 있음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Nevison, C., "Review of the IPCC Methodology for Estimat-

ing Nitrous Oxide Emissions Associated with Agricultural Leaching and Runoff," *Chemosphere-Global Change Sci.*, **2**, 493-500 (2000).

2. Scott, M. J., Sands, R. D., Rosenberg, N. J., and Izaurrealde, R. C., "Future N<sub>2</sub>O from US Agriculture: Projecting Effects of Changing Land Use, Agricultural Technology, and Climate on N<sub>2</sub>O Emissions," *Global Environ. Change*, **12**, 105-115 (2002).

3. Jeong, S. K., Park, T. S., and Hong, S. C., "Selective Catalytic Reduction of NO on Manganese Sulfate," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 473-479 (2008).

4. Suna, B.-Z., Chena, W.-K., Wang, X., and Lu, C.-H., "A Density Functional Theory Study on the Adsorption and Dissociation of N<sub>2</sub>O on Cu<sub>2</sub>O(111) Surface," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7501-7505 (2007).

5. Chang, K. S., and You, K.-C., "The Effects of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the N<sub>2</sub>O Reduction with CO over MMO Catalyst," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 653-657 (2009).

6. Yang, K. S., and Chang, K. S., "Effects of Ceria and CO Reductant on N<sub>2</sub>O Decomposition over Layered Mixed Oxide Catalysts," *Clean Tech.*, **16**, 239-246 (2010).

7. Yates, M., Martin, J. A., Martin-Luengo, A., Suarez, S., and Blanco, J., "N<sub>2</sub>O Formation in the Ammonia Oxidation and in the SCR Process with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> Catalysts," *Catal. Today*, **107-108**, 120-125 (2005).

8. Rivallan, M., Ricchiardi, G., Bordiga, S., and Zecchina, A., "Adsorption and Reactivity of Nitrogen Oxides (NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O) on Fe-zeolites," *J. Catal.*, **264**, 104-116 (2009).

9. Holles, J. H., Davis, R. J., Murray, T. M., and Howey, J. M., "Effects of Pd Particle Size and Ceria Loading on NO Reduction with CO," *J. Catal.*, **195**, 193-206 (2000).

10. Tronconi, P. E., Nova, I., Ciardelli, C., Chatterjee, D., and Weibel, M., "Redox Features in the Catalytic Mechanism of the "Standard" and "Fast" NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> Over a V-based Catalyst Investigated by Dynamic Methods," *J. Catal.*, **245**, 1-10 (2007).

11. Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., Burkhardt, T., and Weibel, M., "NH<sub>3</sub> SCR of NO<sub>x</sub> for Diesel Exhausts Aftertreatment: Role of NO<sub>2</sub> in Catalytic Mechanism, Unsteady Kinetics and Monolith Converter Modelling," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 5001-5006 (2007).

12. Olympiou, G. G., and Efstathiou, A. M., "Industrial NO<sub>x</sub> Control via H<sub>2</sub>-SCR on a Novel Supported-Pt Nanocatalyst," *Chem. Eng. J.*, **170**, 424-432 (2011).

13. Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Konrad, B., Chatterjee, D., Ecke, K., and Weibel, M., "SCR-DeNO<sub>x</sub> for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment: Unsteady-state Kinetic Study and Monolith Reactor Modelling," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5301-5309 (2004).

14. Cant, N. W., Liu, I. O. Y., and Patterson, M. J., "The Effect of Proximity between Pt and BaO on Uptake, Release, and Reduction of NO<sub>x</sub> on Storage Catalysts," *J. Catal.*, **243**, 309-

- 317 (2006).
15. Szailer, T., Kwak, J. H., Kim, D. H., Hanson, J. C., Peden, C. H. F., and Szanyi, J., "Reduction of Stored NO<sub>x</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts with H<sub>2</sub> and CO," *J. Catal.*, **239**, 51-64 (2006).
  16. Dawody, J., Skoglundh, M., Olsson, L., and Fridell, E., "Kinetic Modelling of Sulfur Deactivation of Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> Storage Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **70**, 179-188 (2007).
  17. Su, Y., Kabin, K. S., Harold, M. P., and Amiridis, M. D., "Reactor and in Situ FTIR Studies of Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> Storage and Reduction (NSR) Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **71**, 207-215 (2007).
  18. Seo, C.-K., Kim, H., Choi, B., Lim, M. T., Lee, C.-H., and Lee, C.-B., "De-NO<sub>x</sub> Characteristics of a Combined System of LNT and SCR Catalysts According to Hydrothermal Aging and Sulfur Poisoning," *Catal. Today*, **164**, 507-514 (2011).
  19. Artioli, N., Matarrese, R., Castoldi, L., Lietti, L., and Forzatti, P., "Effect of Soot on the Storage-reduction Performances of PtBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT Catalyst," *Catal. Today*, **169**, 36-44 (2011).
  20. Peng, X., Yang, K.-S., and Chang, K. S., "Application of Mixed Oxide Catalysts to the Removal of Lean NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O Using Transient-Mode Cyclic Operations," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, DOI 10.1166/jnn.2011.4512. (2011).
  21. Wang, Z., Sklyarov, A. V., and Keulks, G. W., "TPD Study of the Interaction of Oxygen and NO with Reduced Cu/ZSM-5," *Catal. Today*, **33**, 291-302 (1997).
  22. Hwang, I. C., Xin, M., Woo, S. I., "UHV-TPD study of NO Adsorption/Reaction over Cu/ZSM-5," *Appl. Surf. Sci.*, 121-122, 310-313 (1997).
  23. Ciuparu, D., Bensalem, A., Pfefferle, L., "Pd-Ce Interactions and Adsorption Properties of Palladium: CO and NO TPD Studies over Pd-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **26**, 241-255 (2000).
  24. Dropsch, H., and Baerns, M., "Interaction of Methane with Supported Pd Catalysts Studied by Adsorption Microcalorimetry and TPD/TPSR Techniques," *Appl. Catal. A: Gen.*, **65**, 159-169 (1997).
  25. Hussain, G., and Rahman, M. M., "An Infrared Study of Co-Adsorption of N<sub>2</sub>O and CO on ZnO," *Spectrochimica Acta Part A*, **64**, 880-885 (2006).
  26. Hong, W.-J., Iwamoto, S., and Inoue, M., "Direct NO Decomposition over a Ce-Mn Mixed Oxide Modified with Alkali and Alkaline Earth Species and CO<sub>2</sub>-TPD Behavior of the Catalysts," *Catal. Today*, **164**, 489-494 (2011).
  27. Centi, G., Perathoner, S., and Rak, Z. S., "Reduction of Greenhouse Gas Emissions by Catalytic Processes," *Appl. Catal. B: Environ.*, **41**, 143-155 (2003).
  28. Chang, K. S., and Peng, X., "NO Presence Effects on the Reduction of N<sub>2</sub>O by CO over Al-Pd-Co Oxide Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 455-460 (2010).
  29. Dandl, H., and Emig, G., "Mechanistic Approach for the Kinetics of the Decomposition of Nitrous Oxide over Calcined Hydrotalcites," *Appl. Catal. A: Gen.*, **168**, 261-268 (1998).
  30. Debbagh Bouttarbouch, M. N., Garcia Cortes, J. M., Soussi El Begrani, M., Salinas Martinez de Lecea, C., and Perez-Ramirez, J., "Catalytic Conversion of N<sub>2</sub>O over FeZSM-5 Zeolite in the Presence of CO and NO," *Appl. Catal. B: Environ.*, **54**, 115-123 (2004).