

# Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 탄화수소-SCR (Selective Catalytic Reduction) 연구

김문찬\* · 이철규

청주대학교 이공대학 환경학부

(2004. 9. 30. 접수, 2005. 3. 3 승인)

## A study of hydrocarbon SCR(selective catalytic reduction) on Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Moon-Chan Kim\* and Cheal-Gyu Lee

Department of Environmental Engineering, Cheongju University, Naedok-Dong,  
Sangdang-Ku, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

(Received Sep. 30, 2004, Accepted Mar. 3, 2005)

**요 약** : 본 연구에서는 자동차의 배출가스중에 포함된 NO를 비선택적 촉매환원법으로 환원시켜 제거하기 위하여 Ag의 함량을 여러 가지로 달리하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지한 촉매를 제조하였고, 제조한 촉매에 대하여 온도, 산소농도, 아황산가스농도의 변화에 따른 NO<sub>x</sub>의 전환율에 대하여 연구하였다. 또한 제조한 촉매의 물성분석을 통하여 촉매의 상태와 NO<sub>x</sub>의 전환율과의 관계를 알아보았다. 제조한 각각의 촉매에 대하여 반응조건을 여러 가지로 달리하여 반응실험을 한 결과 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Ag의 함량이 2 wt%일 때, 그리고 반응온도가 약 450 °C일 때 가장 높은 NO<sub>x</sub> 전환율을 나타냈다. 반응실험 전·후의 촉매에 대하여 X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Temperature Programmed Reduction (TPR), Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)등의 분석 결과와 반응실험 결과를 비교하여 볼 때 Ag의 산화상태가 잘 유지되지 못하여 고온에서는 NO<sub>x</sub> 전환율이 낮아지는 것으로 나타났다.

**Abstract** : Removal of NO contained in automobile exhaust gas was accomplished by the non-selective catalyst reduction method. The catalysts were prepared through loading of a specific amount of Ag into  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The conversion of NO<sub>x</sub> was studied by varying the temperatures, O<sub>2</sub> concentrations and SO<sub>2</sub> concentrations for the prepared catalysts. The influence of the structure of catalyst to NO<sub>x</sub> conversion was followed through the analysis of the physical properties of the prepared catalysts. Experiments were conducted on each of the catalysts by varying the reaction conditions to find an optimum condition. The catalyst Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows a highest NO<sub>x</sub> conversion when the Ag content was 2 wt% and a reaction temperature of about 450 °C. and after conducting the experiments, samples of before and after

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)43-229-8573 Fax : +82+(0)43-229-8569

E-mail : mckim@cju.ac.kr

experiments analyzed using XRD, XPS, TPR, and UV-Vis DRS experiments. The result indicated that when Ag oxide content could not be maintained well at high temperatures NO<sub>x</sub> conversion decreased.

**Key words** : Catalyst, NO<sub>x</sub>, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> concentration.

## 1. 서 론

연료의 연소열을 이용하는 공정에서는 연소 효율을 증가시키면 필연적으로 NO<sub>x</sub>의 발생량이 증가한다. 배출가스를 통해서 배출되는 NO<sub>x</sub>는 대부분 NO로 존재하지만 대기중에서 인체에 유해한 NO<sub>2</sub>로 쉽게 산화되어 오존의 생성을 촉진시키거나, 탄화수소 및 태양광 중의 자외선과 작용하여 광화학 스모그를 일으키는 원인물질로 작용한다. 또한, 인간을 비롯한 동물의 체내에 흡입되면 호흡기에 독성을 일으켜 만성 호흡기질환 등의 피해를 가져오기 때문에 NO<sub>x</sub>는 대기중으로 배출하기 전에 반드시 제거하여야 한다.<sup>1</sup>

NO<sub>x</sub>의 제어방법으로는 연료를 전처리하거나 연소설비를 개선하는 등의 전처리방법과 배출가스중에 포함된 NO<sub>x</sub>를 제거하는 후처리 방법이 있는데 NO<sub>x</sub>는 특성상 전처리 방법으로는 만족할 만한 효과를 기대하기 어렵기 때문에 후처리 방법을 많이 사용한다.

연소가스의 후처리방법은 크게 습식법과 건식법으로 나눌 수 있으며, 세부적으로 촉매분해, 촉매환원, 흡수, 흡착 등을 들 수 있다. 촉매를 이용하여 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 직접 분해시키는 촉매분해법은 매우 바람직한 방법이지만 상당한 고온에서도 분해율이 아주 낮아 널리 쓰이지 못하고 있다.<sup>2,3</sup> 흡수나 흡착에 의한 처리법은 다량의 약품과 흡착제를 사용하여야 하기 때문에 경제적인 면에서 문제가 될 뿐만 아니라 폐수나 폐기물 등과 같은 2차 오염물질이 발생되어 문제가 된다.

습식법의 경우에는 자동차와 같은 이동원에 적용이 곤란하기 때문에 이동원에서 배출되는 NO<sub>x</sub> 제거를 위해서 촉매환원법에 대하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재 생산되는 자동차에는 삼원촉매가 장착되어 출고되고 있다. 그러나 귀금속이 주류를 이루는 삼원촉매는 저온영역에서는 활성이 좋으나 반응온도 영역이 좁고, 부생성물이 다시 오염물을 생성할 우려가 있으며, 가격이 비싸고, 연료 절감을 위해 공연비를 높게 설계할 경우 촉매활성이 낮아지는 단점이 있다.<sup>4</sup> 따라서 근래에는 가격이 저렴하며, 활성이 우수한 촉매에 대한

연구가 많이 이루어지고 있고, 금속산화물이나 제올라이트계 촉매가 각광받고 있으며, 현재 미국과 일본의 고정원에서 발생하는 NO<sub>x</sub>를 저감하는 공정의 많은 부분을 선택적 촉매환원법이 차지하고 있다.<sup>3</sup>

최근 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 의한 DeNO<sub>x</sub>의 연구경향은 반응물을 메탄 또는 수소로 사용하는 연구가 발표되고 있으며<sup>5,6</sup> 수소와 프로판을 반응물로 사용한 연구도 발표되고 있다.<sup>7</sup> 본 연구에서는 반응물은 상대적으로 가격이 저렴한 에탄올을 사용하고 기존의 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 개량하여 온도에 따른 변화와 피독물질인 아황산가스에 대한 내피독성등을 보고자 바나듐을 조촉매로 첨가하여 실험을 수행하였다.

본 연구에서는 배출가스중에 포함된 NO를 비선택적 촉매환원법으로 환원시켜 제거하기 위하여 은(Ag) 함량을 여러 가지로 달리하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지한 촉매를 제조하였고, 제조한 촉매에 대하여 온도, 산소농도, 아황산가스농도의 변화에 따른 NO<sub>x</sub>의 전환율에 대하여 연구하였다. 또한 제조한 촉매의 물성분석을 통하여 촉매의 상태와 NO<sub>x</sub>의 전환율과의 관계를 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

본 연구에서는 NO의 환원반응을 위해서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Ag를 담지한 촉매를 제조하여 반응실험을 하였다. 촉매를 제조하기 위해서 사용한 원료염으로는 silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>, Junsei, extra pure)를 사용하였다.

각각의 촉매는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용하였으며,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 금속을 담지시키기 전에 120 °C에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 제조한 촉매 중에서 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Ag의 함량이 0.6, 1.0, 1.4, 2.0 wt%가 되도록 각각 초기함침하였고, 120 °C에서 24시간 건조한 후 450 °C에서 공기 흐름중에서 2시간 소성하였다.

또한 소성과정에서 수소-산소 처리를 하여 1.0 wt% 및 2.0 wt%의 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하기도 하였는데, 수소-산소 처리는 300 °C에서 H<sub>2</sub>를 100 mL/min으로 흘려

보내 주면서 3시간 동안 소성하여 환원시킨 후, 다시 600 °C에서 공기를 흘려 보내 주면서 3시간 동안 소성하여 산화시키는 방법으로 제조하였다. 위에서 설명한 촉매의 표기를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. List of prepared catalysts and notations

Catalyst	Notation
Ag 0.6wt% with $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ag 1.0wt% with $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ag 1.4wt% with $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ag 2.0wt% with $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ag 1.0wt% with $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> treatment	(H)1.0Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ag 2.0wt% with $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> treatment	(H)2.0Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## 2.2. 촉매의 특성

### 2.2.1. XRD 분석

제조한 각각의 촉매에 대하여 반응실험을 하기 전과 반응실험을 한 후의 결정구조를 파악하기 위하여 분말 X-선 회절 분석을 하였으며, 분석기로는 Rigaku사의 D/MAX- $\Pi$ A를 사용하였다. XRD 분석 조건으로는 X-ray source는 CuK $\alpha$ , filter는 Ni, count는 2000 cps, voltage는 40 KV, current는 30 mA, scanning speed는 4° /min, scanning range는 20 ~ 80°의 조건으로 실험하였다.

### 2.2.2. TPR 분석

화학적 상태분석을 하기 위하여 TPR (temperature-programmed reduction; TPD/TPR 2900, Micromeritics) 실험을 하였다. TPR 실험에서 초기온도는 300 °C이고, 15 °C/min 으로 승온하였다. 환원가스로는 N<sub>2</sub>를 balance로 한 12%의 H<sub>2</sub>를 사용하였고, 유량은 35 mL/min로 하였으며, 촉매는 각각 0.3 g을 사용하였다.

### 2.2.3. XPS 분석

촉매의 산화상태를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. XPS는 Fisons사의 ESCALAB 220I-XL (AlK $\alpha$  excitation, 10 kV, 15 mA, 2 ~ 8 × 10<sup>-8</sup> mbar, fixed analyzer transmission)을 사용하였고, C1s (284.6eV)를 기준 피크로 하여 charging effect 등에 의한 shift를 고려하여 측정자료를 보정하였다.

XPS 분석 프로그램중의 하나인 XPSPEAK 로 피크분석 및 면적계산을 하였다.

### 2.2.4. UV-Vis DRS 분석

Ag의 표면구조에 대한 특성을 분석하기 위하여 UV-Vis DRS (ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy; UV-3101PC scanning spectrophotometer, W, D<sub>2</sub> lamp, Shimadzu)를 이용하여 220 ~ 900 nm의 범위에서 분석하였다. 보정은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 하였으며, reflectance %를 Cubelka-Munk transform하여 absorbance로 변환하였다.

### 2.2.5. 실험장치

반응실험을 하기 위하여 MFC (mass flow controller), 반응기, 히터, PID (proportional integral differential) controller, analyzer 등을 설치하였다. 각종 가스의 유량과 농도는 MFC (mass flow controller)로 조절하여 배출가스 조성을 모사하였다. MFC는 Bronkhorst사의 제품을 사용하였다. 사용한 가스 중에서 NO 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 각각 함량 15% (Ar balance)의 것을 사용하였고, SO<sub>2</sub>는 함량 10% (N<sub>2</sub> balance)의 것을 사용하였다. NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub> 가스는 유니온가스(주)의 제품을 사용하였고, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 가스는 삼성산소(주)의 제품을 사용하였다. 반응실험에 있어서 O<sub>2</sub>의 농도는 10% 및 5%로 조절하여 실험하였고, NO와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 각각 1,000 ppm으로 맞추었으며, SO<sub>2</sub>는 200 ppm으로 맞추어 실험하였다. 반응기를 통과하는 가스의 총 유량은 400 mL/min으로 조절하여 촉매의 공간속도를 28,000 h<sup>-1</sup>으로 하였다.

실험에 사용된 반응기는 고정층반응기의 형태를 가진 반응기를 사용하였다. 반응기에는 유리솥과 스테인레스 망을 이용하여 입상의 촉매를 0.6 g씩 충전하여 반응실험을 하였다. PID controller를 이용하여 반응기의 온도를 200 ~ 500 °C 범위에서 50 °C씩 단계적으로 승온하면서 NO<sub>x</sub>의 전환율을 조사하였다.

각 장치들간의 가스 연결관은 모두 스테인레스 혹은 테프론 재질을 사용하였다. 가스 농도를 분석하기 위한 가스분석기는 Italy의 Eurotron에서 제작한 Green Line MK2를 사용하였다. 반응장치의 전체적인 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

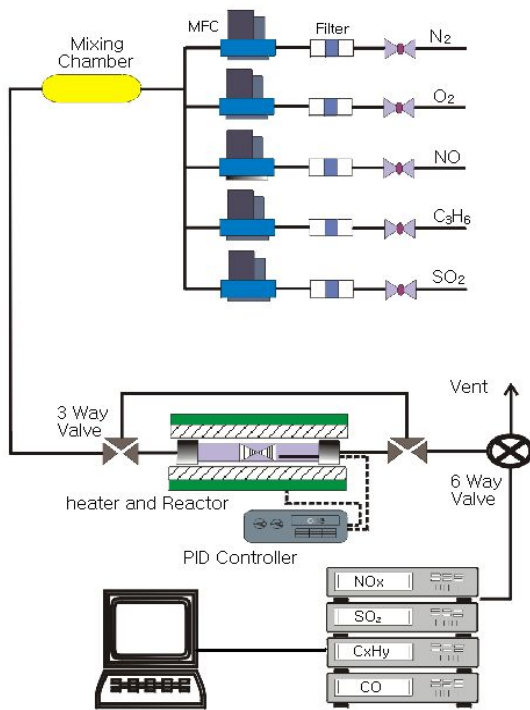


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매의 물성실험

##### 3.1.1. XRD 분석

N. Aoyama 등은  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 산화상태와  $\text{NO}_x$  전환율에 대하여 연구한 결과  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지시킨 Ag가  $\text{Ag}_2\text{O}$ 의 산화상태에 있을 때  $\text{NO}_x$  전환율이 높게 나타난다고 말했다.<sup>8</sup> 따라서 Ag가 산화상태를 잘 유지해야 높은  $\text{NO}_x$  제거 효과를 기대할 수 있다.

반응실험을 하기 전의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 XRD spectra를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전형적인 피크가 뚜렷이 관찰되었다.<sup>9</sup> 그러나 XRD에서는 함량이 대략 8 wt% 이상이 되어야 제대로 특성피크가 나타나기 때문에 Ag metal 및 Ag oxide의 피크는  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크와 비교해 볼 때 거의 구분되지 않았다.

Fig. 3에는 1Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 2Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매에 대하여 각각 반응실험을 하기 전과  $\text{O}_2$  5%,  $\text{SO}_2$  200 ppm의 조건에서 반응실험을 한 후의 XRD 피크를 나타내었다. 그림에서 보듯이 반응실험 후에 Ag metal의 피크

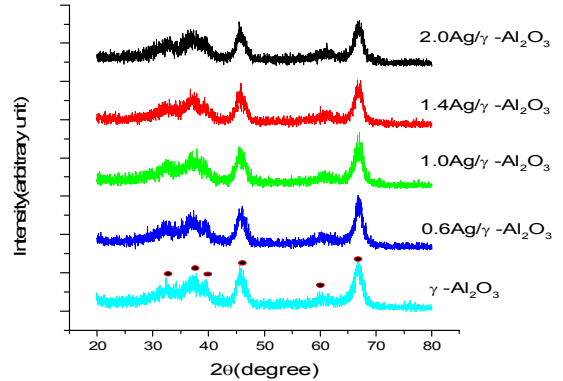


Fig. 2. XRD spectra of the fresh  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ● =  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

가 뚜렷이 나타났다. 반응실험에서  $\text{SO}_2$ 가 반응가스에 포함됨으로 인하여  $\text{NO}_x$ 의 전환율이 낮아지는 것으로 나타났는데 이것은 산화상태의 Ag가 환원상태의 metallic Ag로 바뀌었기 때문이다.

또한 반응실험에서 1Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 2Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다  $\text{NO}_x$ 의 전환율이 낮은 것으로 나타났는데, 이것은 1Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 포함된 Ag의 상당부분이 환원상태로 존재하기 때문인 것으로 사료되며, 반응후 촉매의 XRD spectra를 볼 때, 1Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 2Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다 Ag metal의 피크가 높게 나타난 것이 증거가 된다.

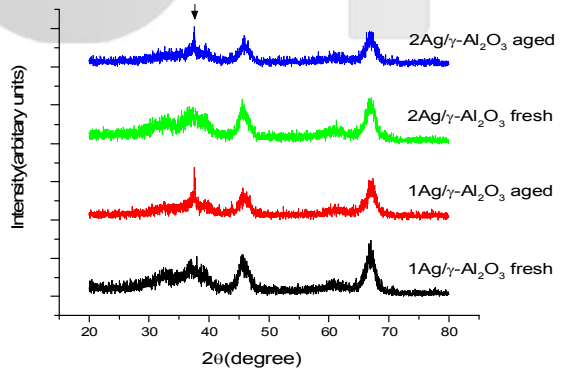


Fig. 3. XRD spectra of the fresh and the aged  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ↓ = Ag metal

##### 3.1.2. TPR 분석

제조한 촉매중에서 1Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 대하여 TPR 실험을 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 앞서서도 기술한 바와 같이  $\text{NO}_x$ 의 전환율은 Ag의 산화상태에 따라 크게 달라지며,  $\text{Ag}_2\text{O}$ 의 상태에서 높은  $\text{NO}_x$ 의 전환율을 기대할 수 있다. AgO의 상태에서는 결합력이

약해 낮은 온도에서도 쉽게 환원되어 Ag metal 로 되기 때문에 촉매의 산화상태가 AgO의 상태로 존재하면 높은 NO<sub>x</sub>의 전환율을 기대하기 어렵다.<sup>9</sup>

TPR 실험 결과 100~250 °C 근처에서 촉매 모두에 AgO에 의한 것으로 보이는 높은 피크가 나타났다. Ag의 산화상태 중에서 NO<sub>x</sub>의 환원반응에 효과가 있는 Ag<sub>2</sub>O 상태에 의한 피크는 350~500 °C 근처에서 나타났다.

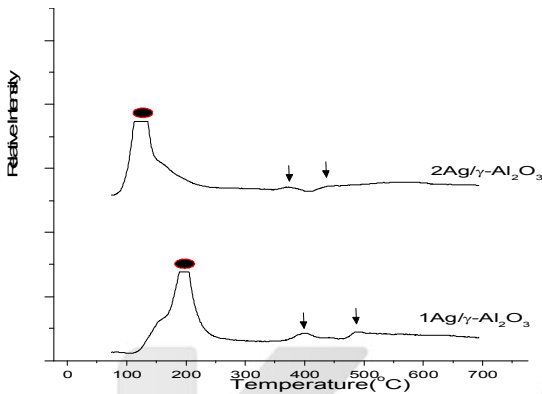


Fig. 4. H<sub>2</sub> TPR of Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ●=AgO, ↓=Ag<sub>2</sub>O

### 3.1.3. XPS 분석

반응실험을 하기 전의 2Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ag3d 궤도에 대한 XPS 피크를 나타내었다. Ag3d에 대한 XPS 피크에서는 스핀 5/2 및 3/2에 대한 피크가 특성적으로 나타나며, 결합에너지는 Ag3d<sub>5/2</sub>가 Ag3d<sub>3/2</sub>보다 6eV 만큼 낮은 특징이 있다.<sup>8</sup>

전체적인 피크의 위치가 거의 비슷하게 metallic Ag의 피크로 나타난 것은 산화상태의 Ag가 SO<sub>2</sub>에 의해서 metallic Ag로 환원되었기 때문이다.

Fig. 5에는 2Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 반응실험을 하기 전과 반응실험 후의 Ag3d XPS 피크를 나타내었다. 반응실험 후의 촉매가 반응실험 전의 촉매보다 결합에너지가 더 높은 쪽으로 피크가 크게 이동하였다.

XPS 분석 결과에서 볼 때 전체적으로 반응실험을 하기 전보다 반응실험을 한 후의 Ag3d 피크의 위치가 높은 결합에너지 쪽으로 이동하였는데 이것은 반응 후에 SO<sub>2</sub>의 작용으로 Ag의 산화상태가 저하되어 metallic Ag로 바뀌었기 때문이다.

### 3.1.4. UV-Vis DRS 분석

UV-Vis DRS를 이용하여 반응 전의 촉매와 SO<sub>2</sub>가 반응물에 포함된 반응 후의 상태특성을 분석한 결과

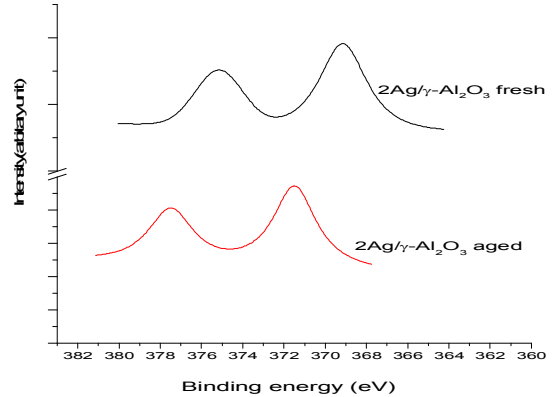


Fig. 5. XPS spectra of Ag3d from the fresh and the aged 2Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

를 Fig. 6에 나타내었다. Ag에 대해서 UV-Vis DRS 분석을 하면 270~290 nm와 370~390 nm에서 Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>에 의한 피크가 나타나며, 315 nm에서는 metallic Ag 막에 의한 피크가, 그리고 420~460 nm에서는 metallic Ag 집합체에 의한 피크가 나타난다.<sup>9</sup>

2Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 250 nm 이하의 산화 Ag의 피크가 반응실험 후에 약 300 nm의 metallic Ag로 이동한 것을 볼 수 있다.

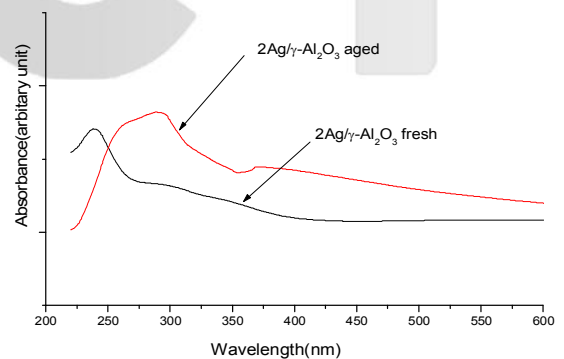


Fig. 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra of 2Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 3.2. 반응실험 결과

### 3.2.1. 은 함량에 따른 영향

Fig. 7에는 반응가스중의 산소농도가 10%일 때  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Ag를 각각 0.6, 1.0, 1.4, 2.0 wt% 담지시켜 제조한 촉매의 온도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환율을 나타내었다.

전체적으로 볼 때 NO<sub>x</sub> 전환율은 30~40% 정도로 나타났다. Ag의 함량이 증가함에 따라서 NO<sub>x</sub>의 전환율

이 높아지는 것으로 나타났다. 이것은 T. Miyadera<sup>10,11</sup>가 Ag의 함량을 변화시켜가면서 실험하였을 때 2 wt%에서 가장 활성이 뛰어나다고 한 것과 일치한다. 또한 촉매의 반응온도가 450 °C 근처일 때 NO<sub>x</sub>의 전환율이 가장 높은 것으로 나타났는데 이것도 역시 다른 많은 연구자들의 결과와 일치한다.<sup>11-13</sup>

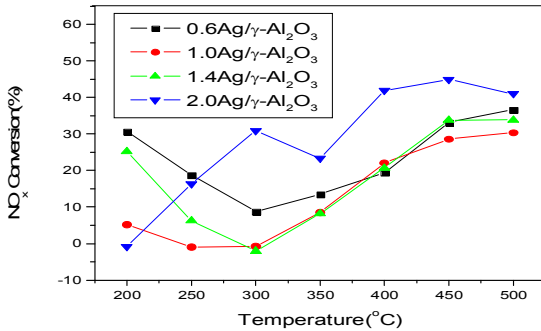
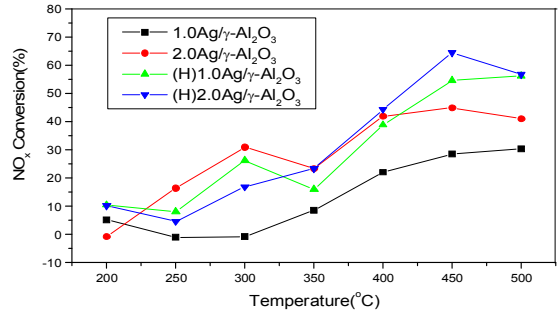


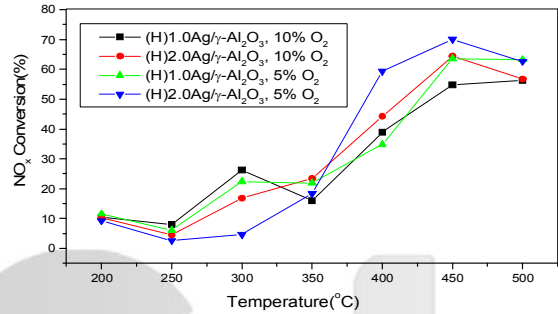
Fig. 7. Effect of silver loading on the conversion of NO<sub>x</sub> over Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 10% O<sub>2</sub>.

### 3.2.2. 수소-산소 처리의 영향

T. Miyadera<sup>10</sup>는 수소-산소 처리하여 소성한 2.0 wt%의 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 가지고 실험하였을 때 NO<sub>x</sub> 전환율이 높게 나왔다고 보고하였다. 본 연구에서는 촉매의 소성과정에서 300 °C에서 3시간 동안 수소가스를 흘려보내주고, 다시 600 °C에서 3시간 동안 공기를 흘려보내주는 수소-산소 처리를 하여 1.0 wt% 및 2.0 wt%의 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하고 반응실험을 하였다. 수소 산소 처리를 하지 않은 촉매와 수소-산소 처리를 한 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환율을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 400 °C에서 500 °C 사이에서 T. Miyadera<sup>10</sup>의 결과와 비교하여 보면 수소-산소 처리하지 않은 촉매에 비하여 약 15%에서 20% 정도 전환율이 증가한 것으로 나타났으며, 이것은 T. Miyadera의 결과보다 약 5% 이상 증가한 것으로 나타났다. 실험결과 촉매의 소성 과정에서 수소-산소 처리를 한 촉매는 수소 산소 처리를 하지 않은 촉매보다 높은 NO<sub>x</sub> 전환율을 가지는 것으로 나타났다. 또한 수소-산소 처리를 하지 않은 경우와 마찬가지로 Ag의 함량이 1 wt%일 때 보다 2 wt%일 때 NO<sub>x</sub>의 전환율이 더 높게 나타났다.



H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> treatment & untreated catalysts(10% O<sub>2</sub>)



H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> treatment catalysts(5% O<sub>2</sub>)

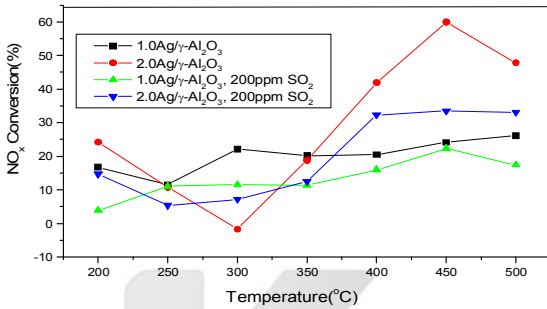
Fig. 8 Effect of H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> treatment on the conversion of NO<sub>x</sub> over Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.3. 아황산가스의 영향

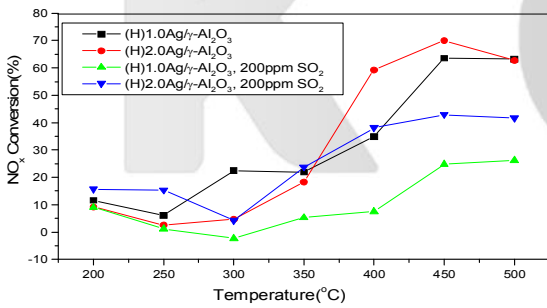
배기가스에 존재하는 SO<sub>2</sub>에 의한 영향을 알아보기 위하여 1.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (H)1.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (H)2.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 반응가스중의 O<sub>2</sub> 농도를 5%로 고정하고 SO<sub>2</sub>를 200 ppm으로 혼합하여 실험하고, SO<sub>2</sub>가 혼합되지 않았을 때와 활성을 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. SO<sub>2</sub>에 의한 영향을 살펴본 결과 반응가스중에 200 ppm의 SO<sub>2</sub>가 함유됨으로 인하여 NO<sub>x</sub>의 전환율이 매우 낮아졌으며, SO<sub>2</sub>의 영향이 T. Miyadera<sup>14</sup> 등의 연구결과보다 더 뚜렷이 나타났다.

Fig. 10에는 반응가스 중에 SO<sub>2</sub>가 200 ppm 함유되어 있을 때 수소-산소 처리한 촉매와 처리하지 않은 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환율을 비교하여 나타내었다. 반응가스 중에 SO<sub>2</sub>가 포함되어 있을 때 (H)2.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 SO<sub>2</sub>가 없을 때 보다 NO<sub>x</sub> 전환율이 낮아지는 하지만 2.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다는 높은 NO<sub>x</sub> 전환율을 나타낸 반면에 (H)1.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 SO<sub>2</sub>의 존재로 인하여 전환율이 급격히 낮아져 1.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다도 낮은 NO<sub>x</sub> 전환율을 나타내었다. 따라서

(H)1.0Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 SO<sub>2</sub>에 의하여 쉽게 피독된다고 할 수 있다. 반응가스중에 SO<sub>2</sub>가 포함되어 있는 경우에는 300 °C 이상의 온도 범위에서는 SO<sub>2</sub>의 영향을 받아 NO<sub>x</sub>의 전환율이 매우 낮아지는 것을 볼 수 있다. 반응가스중에 SO<sub>2</sub>가 포함되어 있는 조건에서 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 NO<sub>x</sub> 전환율이 전체적인 온도 범위에서 낮아지는 반면에 AgV/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 저온영역에서는 NO<sub>x</sub> 전환율이 약간 높아지고 고온영역에서는 NO<sub>x</sub> 전환율이 낮아졌다.



H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> untreated catalysts



H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> treatment catalysts

Fig. 9. Effect of SO<sub>2</sub> on the conversion of NO<sub>x</sub> at 5% O<sub>2</sub>.

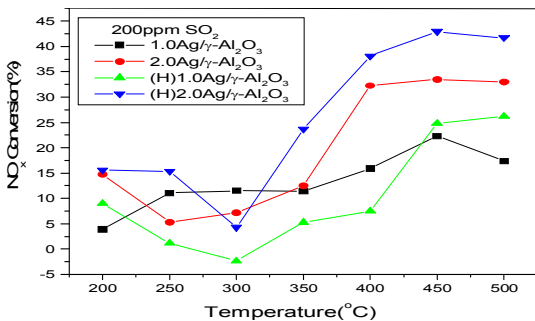


Fig. 10. Effect of H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> treatment on the conversion of NO<sub>x</sub> over Ag/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 5% O<sub>2</sub> and 200 ppm SO<sub>2</sub>.

### 3.2.4. 산소의 영향

Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 (H)Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 O<sub>2</sub> 농도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환율을 Fig. 11에 나타내었다. N<sub>x</sub>의 환원반응을 위해서는 O<sub>2</sub> 농도가 최적인 환원조건이 적당하다. 예상했던 바와 같이 모든 반응실험 결과에서 O<sub>2</sub>의 농도가 5%일 때가 10%일 때보다 NO<sub>x</sub>의 전환율이 약간 높게 나타났다.

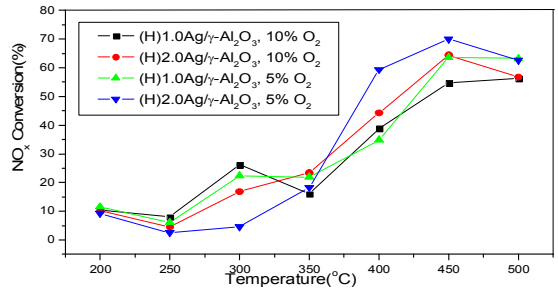


Fig. 11. Effect of O<sub>2</sub> concentration on the conversion of NO<sub>x</sub> over (H)Ag/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## V. 결론

배출가스 중에 존재하는 유해성분인 NO를 무해한 N<sub>2</sub>로 환원시키기 위하여 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하고, 배출가스 조성을 모사하여 반응실험을 하였으며, 반응실험을 하기 전과 후의 촉매에 대하여 XRD, TPR, XPS, UV-Vis DRS 실험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Ag를 0.6, 1.0, 1.4, 2.0wt% 담지시켜 반응실험을 한 결과 Ag의 담지량이 2.0wt%일 때, 그리고 반응온도가 약 450 °C일 때 NO<sub>x</sub>의 전환율이 가장 높게 나타났다.
- (2) 소성과정에서 수소-산소 처리를 한 (H)Ag/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 수소-산소 처리를 하지 않은 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 NO<sub>x</sub>의 환원에 더 효과적이었다.
- (3) 반응가스 중의 산소농도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환율을 볼 때 산소의 농도가 낮은 환원분위기에서 NO<sub>x</sub>가 잘 환원되는 것으로 나타났다.
- (4) 제조한 촉매에 대한 반응 전·후의 물성실험 결과와 반응실험 결과를 비교할 때, Ag가 산화상태를

잘 유지하고 있는 촉매들은 모두 고온에서 높은 NO<sub>x</sub> 전환율을 나타냈다.

### 참고 문헌

1. 이창용, 금속산화물이 담지된 모더니트상에서 일산화질소의 분해, 한양대학교, 1(1991).
2. 김병환, 선택적 촉매 환원법(SCR)에 의한 고정원에서의 NO<sub>x</sub> 저감에 관한 연구, 건국대학교, 5-22(1992).
3. 김희강, 외 3명 編, "대기오염과 제어", 동화기술, 357-359(1996).
4. J. Barbier Jr. and D. Duprez, "Steam effects in three-way catalysts", *Appl. Catal. B*, **4**, 105-140 (1994).
5. S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, "Promotion effect of H<sub>2</sub> on the low temperature activity of the selective reduction of NO by light hydrocarbons over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Appl. Catal. B*, **42**, 179-186(2003).
6. C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, X. Bao, "Investigation on the catalytic roles of silver species in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with methane," *Appl. Catal. B*, **51**, 171-181(2004).
7. M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt, M. Schneider, M.-M. Pohl, R. Fricke, "The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Catal.* **51**, 261-274(2004).
8. N. Aoyama, K. Yoshida, A. Abe and T. Miyadera, "Characterization of highly active silver catalyst for NO<sub>x</sub> reduction in lean-burning engine exhaust", *Catal. Lett.* **43**, 249-253(1997).
9. T. Miyadera and K. Yoshida, "Alumina-supported Catalysts for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Propene", *Chem. Lett.* 1483-1486(1993).
10. T. Miyadera, "Selective reduction of NO<sub>x</sub> by ethanol on catalysts composed of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> without formation of harmful by-products", *Appl. Catal. B*, **16**, 155-164(1998).
11. Y. Ukisu and T. Miyadera, "Infrared study of catalytic reduction of lean NO<sub>x</sub> with alcohols over alumina-supported silver catalyst", *Catal. Lett.* **39**, 265-267(1996).
12. T. Chafik, S. Kameoka, Y. Ukisu and T. Miyadera, "In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study of surface species involved in NO<sub>x</sub> reduction by ethanol over alumina-supported silver catalyst", *J. Mol. Catal. A*, **136**, 203-211(1998).
13. T. Miyadera, "Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen containing organic compounds", *Appl. Catal. B*, **2**, 199-205(1993).
14. T. Miyadera, "Selective reduction of nitric oxide with ethanol over an alumina-supported silver catalyst", *Appl. Catal. B*, **13**, 157-165(1997).