

암모니아를 환원제로 이용한 NOx 저감 촉매 기술

박순희¹, 이관영², 조성준^{3,*}

¹고려대학교 초저에너지 초저배출 자동차 사업단
02841 서울특별시 성북구 안암로 145
²고려대학교 화공생명공학과
02841 서울특별시 성북구 안암로 145
³전남대학교 화학공학부
61186 광주광역시 북구 용봉로 77

(2016년 11월 6일 접수; 2016년 11월 18일 수정본 접수; 2016년 12월 5일 채택)

Catalytic Technology for NOx Abatement using Ammonia

Soon Hee Park¹, Kwan-Young Lee², and Sung June Cho^{3,*}

¹Super Ultra Low Energy & Emission Vehicle Center, Korea University
145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Republic of Korea
²Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Republic of Korea
³School of Chemical Engineering, Chonnam National University
77 Yongbong-Ro, Buk-Gu, Gwangju, 61186, Republic of Korea

(Received for review November 6, 2016; Revision received November 18, 2016; Accepted December 5, 2016)

요 약

가솔린 자동차의 내연기관 배기가스 처리를 위한 촉매로 삼원촉매가 널리 사용되고 있다. 반면 디젤 자동차의 배출 오염 물질 처리를 위해서는 다양한 기술들이 연구개발되고 있다. 디젤 자동차의 특징인 희박연소 조건에서 발생하는 질소산화물의 저감과 제거를 위해 티타니아에 담지된 바나듐 촉매가 상용화되어 있다. 바나듐 촉매를 이용한 질소산화물 저감기술은 암모니아를 환원제로 이용함으로써 대형 디젤 차량에 효과적으로 적용할 수 있다. 최근 활발하게 연구개발이 이루어지고 있는 구리가 이온 교환된 제올라이트 촉매는 초고연비 자동차 개발의 필수 기술로 인식되고 있다. 본 총설에서는 디젤 엔진의 배기가스 중 질소산화물을 효과적으로 제거하기 위한 후처리 기술 중 하나인 암모니아를 이용한 선택적 촉매 환원 반응의 촉매로 사용되는 구리가 이온 교환된 제올라이트 촉매와 관련한 최근 연구개발 동향을 소개하고자 한다.

주제어 : NOx, NH₃, 제올라이트, Cu

Abstract : Three way catalyst has been used extensively for the exhaust gas treatment for the internal combustion gasoline engine. While, numerous research efforts have been directed to develop various technologies for the abatement of exhaust gas from diesel engine. Diesel engine operating under lean condition produces large amount of NOx and the corresponding catalytic technology employing vanadium supported titania using ammonia has been commercialized for heavy duty vehicle. Recently, the Cu catalyst supported on zeolite has been investigated for NOx abatement using ammonia because of its critical importance for ultra low emission vehicle. The current review shows the recent trend in research and development for zeolite based copper catalysts, which are mainly used as catalysts for selective catalytic reduction using ammonia, are one of the aftertreatment technologies for effectively removing nitrogen oxides from diesel exhaust.

Keywords : NOx, NH₃, Zeolite, Cu

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjcho@chonnam.ac.kr; Tel: +82-62-530-1902; Fax: +82-62-530-3389

doi: 10.7464/kst.2016.22.4.211 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

최근 자동차 산업의 최대 관심은 고연비·친환경 차량으로, 폭스바겐 사태를 계기로 자동차 배출가스 정화기술에 대한 대중적인 관심 또한 집중되고 있다. 현재 가장 엄격한 환경 규제는 유럽연합의 유로 6 (EURO VI)로, 향후 2020년까지 유럽과 미국 모두 자동차 배출가스에 대한 규제를 지속적으로 강화할 예정이다. 그와 함께 이산화탄소 배출 저감을 위한 차량 연비 규제도 강화될 예정이므로, 자동차 업계는 차량 연비 향상과 오염물 배출 저감을 동시에 달성해야 하는 상황이다.

과거에는 고연비 기술과 저배출 기술이 별도로 취급되어 개별적으로 연구되었으나, 최근에는 고연비를 위한 운전 조건과 저배출을 위한 정화장치의 성능이 서로 밀접하게 영향을 미친다는 인식이 확산되어 있다. 차량의 연비 향상을 위해 초고연비 엔진 기술을 적용할 경우 배출가스의 온도가 감소하기 때문에 기존 시스템에 최적화되어 있는 정화촉매의 활성이 저하되어 강화된 환경규제를 충족하는 것이 불가능해진 상황이다. 즉 고연비를 위한 엔진 조건 변경으로 인해 기존 정화 시스템의 성능이 저하되고 있으므로 최신 고연비 엔진 시스템에 적합한 정화시스템 개발이 필수적인 상황인 것이다.

자동차에서 발생하는 유해한 배기가스 성분은 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 질소산화물(NOx) 등이 있다. 이 중에서 질소산화물은 자동차에서 배출되는 대표적인 유해물질로 산성비나 스모그 등과 같은 환경오염문제를 야기할 수 있는 주요 원인 중 하나로 알려져 있다. 이러한 질소산화물에 의한 여러 문제를 예방하기 위하여 유럽에서는 유로 6로 이어지는 강력한 배출 규제를 실행 중이고, 미국에서도 저배출차량(low emission vehicle, LEV), 초저배출차량(ultra low emission vehicle, ULEV), 극초저배출차량(super ultra low emission vehicle, SULEV), 그리고 무배출차량(zero emission vehicle, ZEV) 등으로 분류하여 강력하게 규제하고 있다[1].

삼원촉매를 이용하여 배기가스 내 CO, HC, NOx를 서로 산화-환원시켜 효과적으로 제거하는 가솔린 엔진과 달리 산소과잉 조건에서 운전하는 디젤 엔진은 NOx를 제거하기 어렵다[2]. 차세대 엔진의 구조 개선, 배기가스 재순환장치(exhaust gas recirculation, EGR)의 도입 등으로 디젤 엔진 배기가스의 온도가 낮아지고 NOx의 배출량 역시 크게 감소하였지만, 이런 방법으로는 더욱 엄격해진 환경 규제를 만족할 수준까지 낮추기가 어려워 배기가스 내 NOx를 제거하기 위해 촉매를 사용하는 후처리 기술이 활발히 연구되고 있다.

이 총설에서는 디젤 엔진의 배기가스 중 NOx를 효과적으로 제거하기 위한 후처리 기술 중 하나인 암모니아를 이용한 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction, SCR) 반응의 촉매로 주로 사용되고 있는 티타니아에 담지된 금속 산화물 촉매와 구리가 이온 교환된 제올라이트 촉매에 대한 연구 사례들을 소개하고자 한다.

2. NOx 저감 기술

2.1. 배기가스 재순환장치

배기가스 재순환장치(exhaust gas recirculation, EGR)는 적용이 단순하면서도 질소산화물 저감효과가 탁월하여 현재 많은 차량에 적용되고 있다. EGR은 배기가스의 일부를 연료, 공기 등과 혼합하여 연소실로 주입하는 장치로 연소실 내에 배기가스의 이산화탄소나 물 등과 같은 불활성가스가 혼합되어 연소 온도가 낮아져 NOx 생성을 억제한다. 그러나 재순환되는 배기가스가 많으면 엔진의 출력은 물론 연비도 나빠지기 때문에 NOx 배출량이 많은 운전영역을 선택하여 이 영역에서만 적정량의 배기가스를 재순환시켜야 한다.

EGR은 연소온도를 낮추어 질소산화물(NOx)의 발생량을 줄이기 때문에 연소실로 재순환되는 배기가스의 온도를 낮추어주기 위해 냉각기(EGR Cooler)를 장착하면 효과가 더욱 커진다[3]. 반면 입자상물질(particulate matter, PM) 발생량은 증가하고 혼합기의 착화성이 불량하게 되어 기관의 출력을 감소시키는 단점이 있다.

2.2. 질소산화물 흡장-환원

1980년대 자동차의 연료소비효율 증가와 이산화탄소 감소를 위하여 희박 연소 엔진(lean-burn engine) 기술이 선을 보였으나, 기존의 삼원촉매만으로는 희박조건에서 NOx의 제거가 어려워 실용화되지 못하였다. 이 후 1994년 일본의 도요다 자동차에 의해 희박공연비 운전으로 연료소비율은 높이면서 질소산화물을 효과적으로 제거할 수 있는 새로운 개념의 삼원촉매가 개발되었다[4]. “질소산화물 흡장-환원 촉매(NOx storage and reduction catalysts, NSR catalysts)”라 명명된 이 촉매는 귀금속과 알칼리 또는 알칼리 토금속을 알루미늄에 담지한 촉매이다. 희박조건에서 NOx를 포집하였다가 농후조건에서 배출함으로써 촉매에 의해 질소산화물이 질소와 이산화탄소로 변환된다. NOx 흡장-환원 촉매는 고온 내구성이 우수하나 연료 중 황성분이 많을 경우 황에 의해 촉매가 피독되어 성능이 저하되는 단점이 있다. 따라서 이 경우 연료 중 유황성분을 30 ppm 이하로 낮추도록 요구하고 있다[5].

NOx 흡장 시스템은 일반적으로 기존의 삼원촉매에 질소산화물을 저장할 수 있는 성분을 혼합하여 구성한다. 질소산화물을 흡장할 수 있는 성분으로는 알칼리 금속(K, Na, Li, Cs)과 알칼리 토금속(Ba, Ca, Sr, Mg), 희토류 금속(La, Y) 등이 있다[6,7].

NSR에서는 먼저 연료가 희박한 조건에서 NOx를 저장한 후 짧고 주기적인 연료 과잉 조건에서 환원된다. Figure 1에 질소산화물 흡장-환원(NSR) 촉매의 작용 원리를 도식화하였다. 희박조건에서 배기가스 중 질소산화물은 백금입자 표면에서 NO₂로 산화된 후 산화바륨(BaO)으로 이동하여 흡장되고, 이후 재생 단계인 농후조건에서 흡장된 질소산화물을 환원시켜 제거한다[8]. NSR은 조작 온도 범위가 200~500 °C로 넓고 NOx 전환율도 80~90%로 높으나, 연료를 환원제로 사용

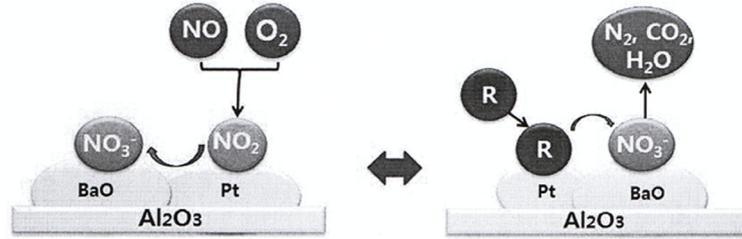


Figure 1. NOx storage and reduction mechanism of NSR catalysts. (a) Storage of NSR catalyst at lean condition, (b) Regeneration of NSR catalyst at rich condition.

하기 때문에 연료 효율이 떨어진다는 단점이 있다. 한편, NOx 흡착 반응 시 일부 원하지 않은 반응이 일어나는데, 이는 주로 연료 내에 포함되어 있는 황성분에 의해 생성된 유황화합물 때문이다[9,10]. 이산화황(SO₂)은 백금촉매에서 삼산화황(SO₃)으로 산화된 후 산화바륨(BaO)과 반응하여 황산바륨(BaSO₄)을 생성한다. 이와 같은 반응이 연속적으로 진행됨에 따라 바륨 활성점이 점차 황에 의해 포화상태가 되어 NOx에 대한 활성을 상실하게 된다. BaSO₄는 열적으로 분해시켜 제거할 수 있지만, 바륨 같은 NOx 흡착 물질로 구성된 황산염은 매우 안정적이기 때문에 황산염을 제거하기 위해서는 높은 온도가 요구된다. 이러한 이유로 인하여, 유황에 의한 활성저하는 질소산화물 흡착-환원(NSR) 촉매 시스템에 있어 해결해야 할 가장 큰 문제이다.

2.3. 선택적 촉매 환원

선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction, SCR) 기술은 1970년대 말 일본에서 화력 발전소의 배기가스 정화를 위해 개발된 이후 질산 공장이나 대형 보일러 등 고정원에 널리 사용되다가 1989년 선박용 엔진에 처음 장착된 것을 시작으로 최근 이동원의 배기가스 저감에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[11].

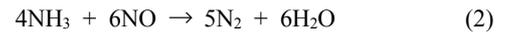
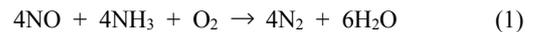
SCR 방법은 배기가스 유로에 촉매층을 장착하고 별도의 환원제를 분사하여 환원제와 질소산화물이 촉매작용에 의해 선택적으로 반응하게 하는 기술이다. 환원제로는 암모니아, 요소(Urea), 탄화수소(HC), 일산화탄소, 수소 등이 사용되는데, 특히 암모니아나 요소 등 암모니아계 환원제의 환원성이 뛰어나 점차 강화되는 디젤 자동차의 배기가스 배출 허용기준에 대처할 수 있는 기술로 주목받고 있다[3,11].

탄화수소(HC)를 환원제로 사용하는 HC-SCR 기술은 연료를 환원제로 사용하기 때문에 편리하지만, 이로 인해 연료효율이 떨어질 수 있고, CO 배출을 증가시킬 수 있으며, 촉매에 따라 사용 가능한 온도창이 좁아 실용성이 떨어진다고[12,13]. 이때 촉매는 주로 고온에서 활성이 좋은 Cu, Ce, Co를 담지한 제올라이트계 또는 저온에서 활성이 좋은 Pt, Pd, Ru 등의 귀금속을 담지한 촉매를 사용한다[14-17].

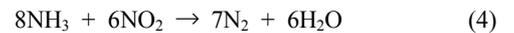
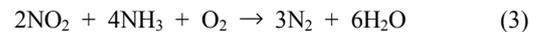
주로 발전기나 소각로 등의 고정된 설비에서 발생하는 NOx를 제거하기 위해 사용되던 NH₃-SCR은 NOx 전환율이 높고 온도창 범위가 넓어 차량에도 이용할 수 있는 기술이다. 하지

만 암모니아는 악취가 심하고 독성이 강해 이를 대신할 수 있는 Urea-SCR이 먼저 자동차에 적용되었다. 그러나 요소 역시 낮은 온도에서는 분해가 잘 되지 않고, 중간 생성물을 만들기도 하며 어는점이 낮아 겨울에 사용하기 어렵다는 문제점이 있다[11].

SCR 반응에서 NOx의 저감은 다음과 같은 반응에 의해서 이루어진다[18].



배기가스 중에는 산소가 포함되어 있어 (1) 반응이 주로 일어나기 때문에 일산화질소(NO)와 암모니아는 1:1로 반응하게 되어 일산화질소가 저감되는 만큼 암모니아가 필요하게 된다. 한편 배기가스 전체 질소산화물 중 약 5% 정도를 차지하고 있는 이산화질소(NO₂)는 다음과 같은 반응으로 제거된다.



반응식 (3)에 의하면 이산화질소(NO₂) 저감을 위해서는 일산화질소(NO)보다 2배의 암모니아(NH₃)가 필요하지만, 배기가스 중 NO₂ 함량이 적어서 고려하지 않는다.

SCR 반응의 촉매로는 V₂O₅계 산화물 촉매와 전이금속을 이온 교환한 제올라이트가 주로 사용된다. 이들 촉매는 300 °C 이상의 고온에서 90% 이상의 NOx를 제거하지만, 200 °C 이하의 저온에서는 활성이 매우 낮다. 따라서 디젤 자동차의 배기가스 정화에 적용하기 위해서는 저온 활성을 높일 수 있는 방안을 마련하는 것이 중요하다. 또한 미반응한 암모니아가 그대로 배출되는 암모니아 누출(slip)에 의한 2차 오염도 해결해야 할 문제이다. 그리고 연료 중 황 성분이 있으면 배기가스 중의 산소와 반응하여 삼산화황(SO₃)이 되고, 이 후 주입된 암모니아와 반응하는 부반응이 일어난다. 이렇게 생성된 물질에 의해 촉매가 피독되어 활성이 저하되고 반응기를 부식시키기도 하므로 SCR 반응의 상용화를 위해서는 이러한 사항들을 모두 고려하여 촉매를 설계해야 한다.

3. NOx 저감 촉매

3.1. 티타니아(TiO₂)에 담지된 금속산화물 촉매

자동차와 공장 등에서 배출되는 NOx를 효과적으로 제거하기 위해 NH₃를 이용한 SCR 반응이 널리 사용되고 있다[19-24]. 주로 V₂O₅/TiO₂(아나타제 상)에 WO₃나 MoO₃를 증진제로 첨가한 촉매들이 공업적으로 주로 사용된다[25-29]. 이러한 바나듐 계열의 촉매는 300~400 °C 온도 범위에서 우수한 효율을 나타내지만, 400 °C 이상의 고온과 200 °C 이하의 저온에서는 SCR 반응의 활성과 선택성이 현저히 낮아지는 문제점이 있다. 또한 바나듐은 성분 자체가 인체에 유해한 독성 물질이고, 텅스텐은 값이 비싼 성분이기 때문에 이를 대체할 수 있는 활성 성분을 찾는 연구가 활발히 진행되고 있다. Chen et al. [30]은 상업용 SCR 촉매인 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 CeO₂를 담지하여 바나듐과 텅스텐 함량을 줄여도 넓은 온도 범위(200~500 °C)에서 NOx 전환율이 높은 V₂O₅-WO₃-CeO₂/TiO₂ 촉매를 설계하였다. Figure 2(a)에서 보듯이 세륨(Ce) 함량에 따라 200 °C의 NOx 전환율이 9%에서 95%로 크게 증가하는데, 세륨 함량이 5% 이상만 되면 바나듐과 텅스텐의 함량을

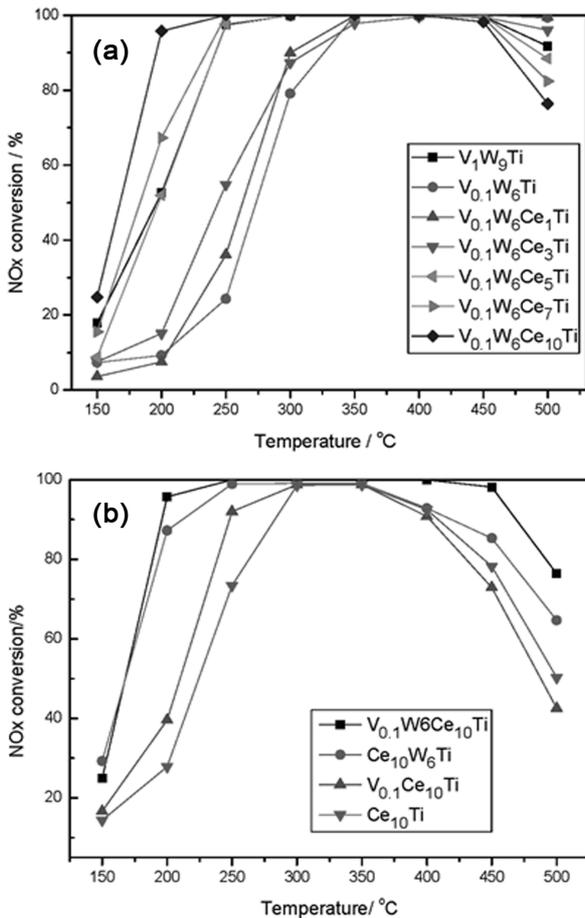


Figure 2. Effect of cerium loadings on NOx conversion (a) and NOx conversion over various catalysts V_{0.1}W₆Ce₁₀Ti, Ce₁₀W₆Ti, V_{0.1}Ce₁₀Ti, and Ce₁₀Ti. Reaction conditions: 500 ppm of NO, 500 ppm of NH₃, 3% O₂, N₂ as balance gas, GHSV, 28,000 h⁻¹ [30].

많이 줄여도 상용 촉매와 거의 유사한 활성을 보인다. 심지어 세륨이 10% 담지되면 바나듐 성분이 없어도 기존 상용 촉매보다 우수한 활성을 보인다(Figure 2(b)).

바나듐 대신 세륨(Ce)과 망간(Mn)을 활성 성분으로 하여 제조한 촉매도 Wang et al. [31]에 의해 발표되었다. 그들은 두 개의 금속을 동시에 TiO₂에 담지하여 NOx의 저온 전환율을 상당히 높일 수 있다고 주장하였다. 세륨과 망간을 각각 5%와 10%씩 담지한 Ce(5%)-Mn(5%)과 Ce(10%)-Mn(10%) 촉매의

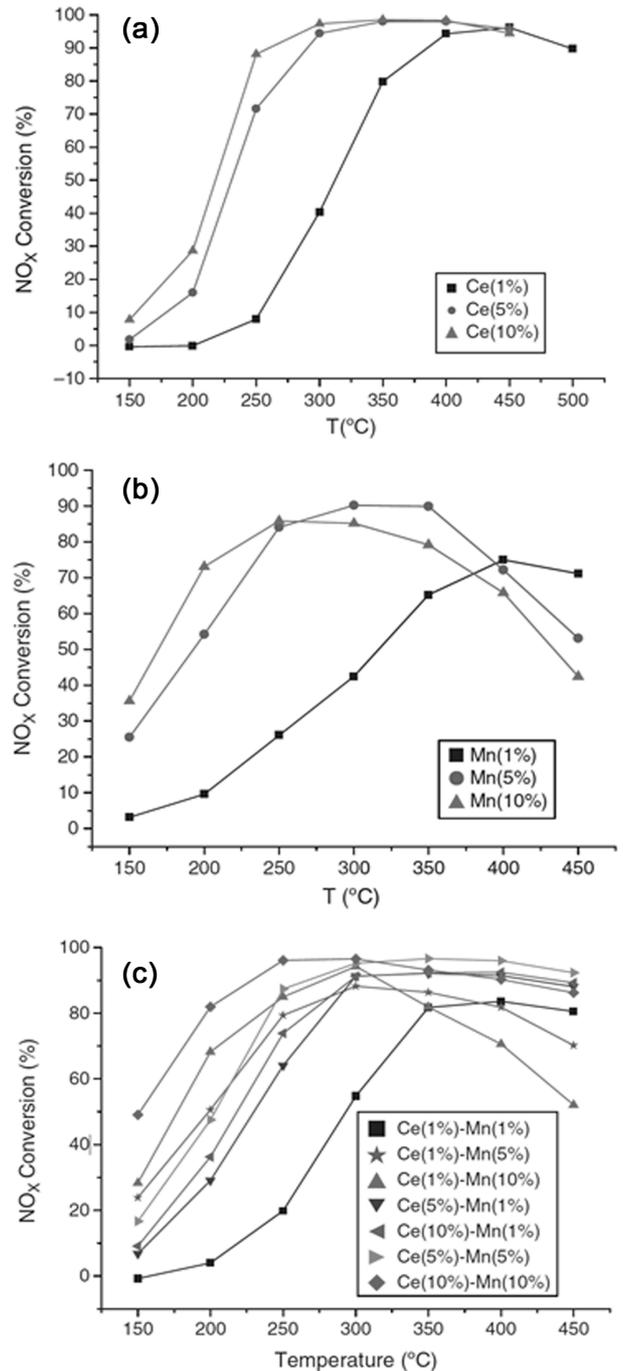


Figure 3. Effect of (a) Ce amount on Ce/TiO₂ catalyst, (b) Mn amount on TiO₂ catalyst, (c) Ce and Mn amounts on Ce-Mn/TiO₂ catalysts [31].

450 °C에서의 NOx 전환율은 각각 95%와 85%로 세륨과 망간이 따로 담지된 경우보다 훨씬 높다. 특히 Ce(5%)-Mn(5%) 촉매는 고온에서의 활성이 95%로 우수하고, Ce(10%)-Mn(10%) 촉매는 150 °C에서 활성이 50%로 다른 촉매보다 높아 용도에 맞게 함량을 조절하여 사용 가능하다. 즉 SCR 반응의 활성점인 금속 성분을 2가지 이상 사용하고, 담지량도 성분별로 각각 적절하게 조절하면 저온과 고온의 활성을 동시에 높일 수 있는 촉매 설계가 가능함을 보여준다.

티타니아(TiO₂) 계열 촉매에서 열적 안정성은 SCR 촉매로의 사용 가능성을 좌우하는 중요한 인자이다. TiO₂ 계열 촉매는 500 °C 이상이 되면 아나타제 상이 소결되어 표면적이 감소하거나, 루타일 상으로 전환되기 때문에 촉매 활성이 저하된다 [32,33]. 또한 반응 온도가 670 °C에 가까워지면 V₂O₅가 녹기 시작한다는 점도 활성에 영향을 미치는 인자 중 하나일 것이다 [34]. Madia et al. [35]은 TiO₂-WO₃-V₂O₅ 촉매의 V₂O₅ 농도에 따라 열적 안정성이 달라진다고 보고하였다(Figure 4). 바나듐 함량이 낮으면 활성점의 개수가 줄어들고, 반대로 바나듐 함량이 높으면 높은 온도에서 바나듐이 서로 뭉쳐(sintering) 활성점이 줄어들 뿐만 아니라 지지체인 TiO₂의 세공을 막기 때문에 표면적이 줄어들어 SCR의 활성이 낮아지므로 V₂O₅가 2% 담

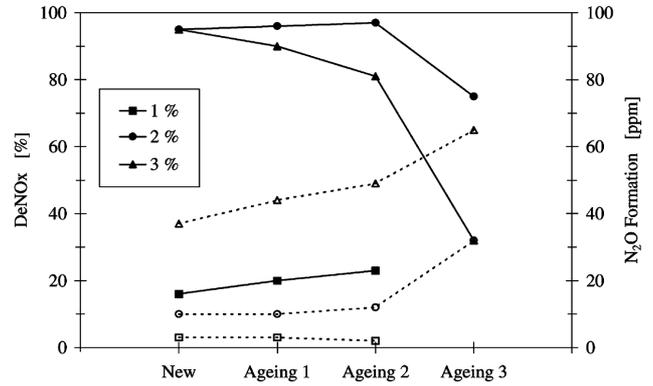


Figure 4. DeNOx at 10 ppm NH₃-slip and N₂O formation in new conditions and after ageing procedures 1, 2 and 3 for SCR catalysts with 1% (squares), 2% (circles) and 3% (triangles) V₂O₅. Full symbols: DeNOx, open symbols: N₂O formation. Feed: 1000 ppm NO, NH₃, 5% H₂O, 10% O₂, balance N₂. GHSV = 52,000 h⁻¹. Temperatures: 300 °C for DeNOx, 450 °C for N₂O formation [35].

지되었을 때 가장 좋은 SCR 활성과 열적 안정성을 보인다. 금속 활성 성분을 담지하는 담체로는 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂,

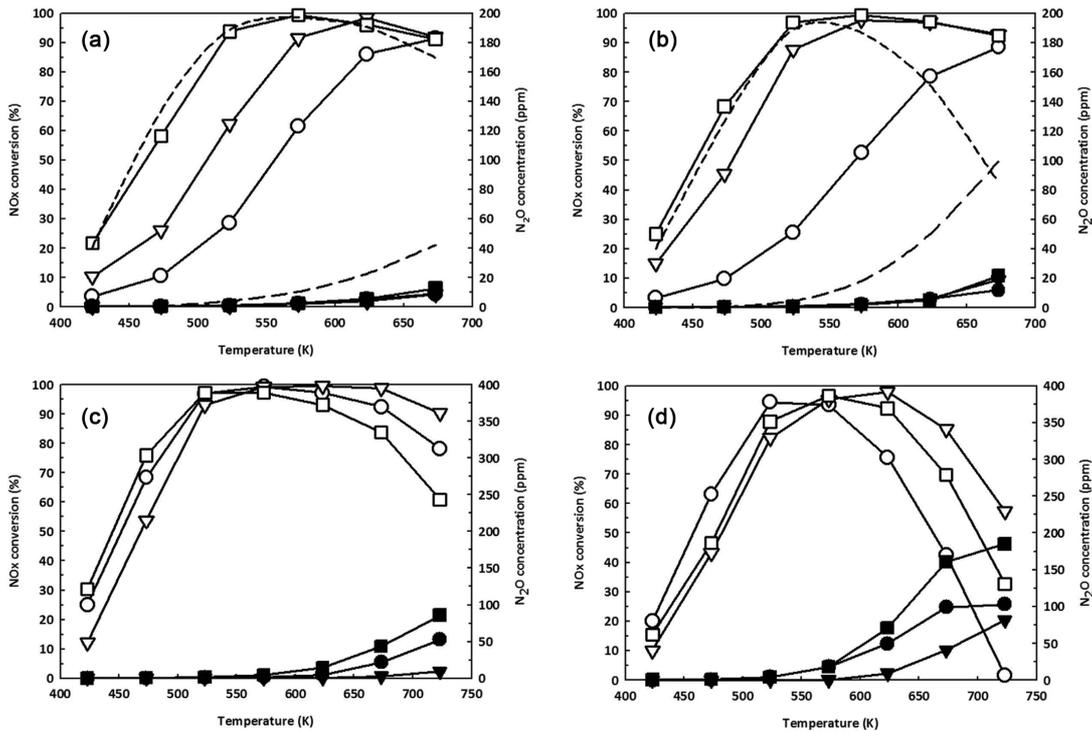


Figure 5. SCR activity of VO_x encapsulated in the zeolitic microporous TiO₂. Catalytic activity of V/TiO₂ catalyst calcined at (a) 673 K and (b) 773 K for over NO_x reduction using ammonia: (○, ●) 1wt%, (▽, ▼) 3 wt% and (□, ■) 5 wt%. The long and short dashed lines also represent the N₂O concentration and NO_x conversion from conventional V/TiO₂, respectively. The open and solid symbols were corresponded to NO_x conversion and N₂O formation, respectively. The dashed line was the catalytic performance of commercial V/TiO₂. The reactant consisting of 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 2% O₂ balanced with N₂ was flowed through the V/TiO₂ catalyst bed containing 0.15 g at GHSV = 40,000 h⁻¹. The catalytic activity of (c) 5 wt% V/TiO₂ catalyst and (d) conventional V/TiO₂ catalyst calcined at 773 K were measured in the different reaction conditions : (○, ●) dry reaction condition, (▽, ▼) wet reaction condition and (□, ■) dry reaction condition with hydrothermal aging at 773 K for 12 h in the presence of 5% water. In order to achieve the wet condition, the reactant consisting of 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 2% O₂ and 3% H₂O balanced with N₂ was flowed through the V/TiO₂ catalyst bed at GHSV = 40,000 h⁻¹ [41].

ZrO₂, CeO₂ 등이 사용되는데[36-40], 특히 TiO₂는 금속의 분산도를 좋게 하고, SO₂ 피독에 대한 저항성이 커 NO_x 제거용 촉매 지지체로 많이 연구되고 있다. 그러나 상업용 TiO₂는 주로 아나타제 상이어서 표면적이 크지 않고, 환원 조건에서 아산화질소(N₂O)의 생성을 용이하게 하기 때문에 400 °C 이상의 고온에서는 SCR 반응의 활성과 선택성이 현저히 낮아지는 문제점이 있어 많은 개선이 필요하다.

Lee et al. [41]은 상업용 TiO₂(아나타제 상)와 수산화알칼리 수용액을 수열 반응시켜 미세세공이 발달한 다공성 TiO₂ 나노 입자를 합성하였다. 이렇게 합성한 TiO₂ 나노 입자는 제올라이트와 비슷한 특성을 보이는데, 7 Å 정도의 미세세공이 많이 발달하여 표면적이 250 m² g⁻¹으로 아주 크고, 세공 부피도 0.15 ~ 0.20 ml g⁻¹이나 되는 등 촉매 지지체로 적당한 형태가 된다. 이러한 미세세공을 갖는 다공성 TiO₂에 바나듐을 담지하면 활성점인 VO_x와 지지체인 TiO₂ 사이의 강한 금속-지지체 상호작용(strong metal-support interaction, SMSI)으로 금속이 보다 더 작은 입자로 잘 분산되는 한편, NH₃에 의한 NO의 환원반응이 유리한 강한 세기의 브뤼스레드 산점이 생성되기 때문에 활성이 높아진다. 특히 고온에서 소성(calcination)하거나 수열처리하여도 TiO₂의 미세세공이 잘 유지되어 SCR 반응의 활성은 높게 유지되면서 N₂O의 생성은 억제된다는 큰 장점이 있다.

3.2. 구리가 이온 교환된 제올라이트 촉매

1980년대 구리(Cu)가 이온 교환된 제올라이트를 이용하는 SCR 기술이 소개된 이래 제올라이트가 SCR 반응용 촉매로 많이 연구되고 있다[42-46]. 그 중 NO 분해 속도가 빨라 활성이 우수한 Cu²⁺ 이온이 교환된 Cu-ZSM-5가 가장 먼저 주목을 받았다[42]. 이 후 BEA, FER, MOR, FAU 등 많은 제올라이트가 NO_x 제거용 촉매로 꾸준히 연구되었고, 그 중 Cu-ZSM-5와 Cu-BEA는 상업적으로도 널리 이용되고 있다[44,47-51].

일반적으로 SCR 반응이 적용되는 디젤 배기가스 제거 공정은 디젤산화촉매장치(diesel oxidation catalyst, DOC)와 매연여과장치(diesel particulate filter, DPF)를 포함하고 있다. DPF는 축적된 입자상 물질(particulate matter, PM)을 태워 제거하기 위해 주기적으로 650 °C 이상으로 가열되기 때문에 DPF와 가깝게 위치해 있는 SCR 촉매층은 고온에 노출되게 된다[52]. 따라서 SCR 촉매는 높은 수열 안정성이 필수적인데, 앞서 언급한 제올라이트 들은 디젤 후처리 공정에 필요한 수열 안정성이 낮다는 단점을 극복하기 어려웠다[53,54].

그러나 BASF와 Johnson Matthey가 Cu-SSZ-13과 Cu-SAPO-34를 발표하면서 NO_x 제거용 제올라이트 연구가 활발해지게 된다[55,56]. SSZ-13은 Chevron research company에서 1985년 발표한 제올라이트로[57], 메탄올 전환반응(methanol to olefin, MTO)과 SCR 반응 등 여러 촉매반응에 사용되고 있다[58-60]. 특히 Cu²⁺ 이온을 교환한 Cu-SSZ-13은 넓은 온도 범위에서 NO_x 전환율이 높고, 고온의 수열처리에도 활성을 유지한다는 점에서 자동차용 촉매로 유력한 물질이라 할 수 있다. 최근 미국과 유럽에서는 경차와 중형 트럭의 디젤 정화 시스템에 Cu-SSZ-13과 Cu-SAPO-34를 도입하였다[59].

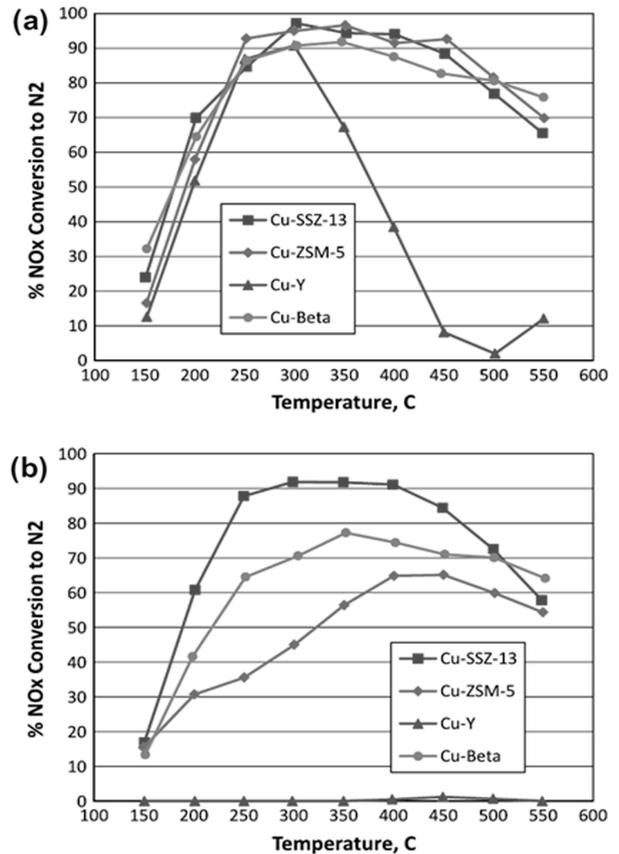


Figure 6. NO conversion to N₂ over Cu/zeolites (a) fresh catalysts and (b) after hydrothermal aging (Feed: 350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 10% H₂O in balance N₂) [53].

전이금속이 이온 교환된 제올라이트에서는 지지체인 제올라이트의 종류에 따라 NH₃-SCR의 활성과 수열 안정성이 크게 달라진다. Kwak et al. [53]은 Cu-ZSM-5, Cu-beta, Cu-SSZ-13, Cu-Y 등 여러 촉매에서 NH₃-SCR의 활성과 수열 안정성을 비교하였다. 300 °C 이상의 고온에서 Cu-Y의 활성이 급격히 감소하는 점을 제외하면 모든 촉매의 활성이 비슷하다 (Figure 6(a)). 그러나 800 °C에서 수열처리하면 촉매 종류에 따라 활성이 크게 달라진다(Figure 6(b)). 800 °C 수열 처리 후 Cu-SSZ-13을 제외한 다른 촉매에서는 NH₃-SCR의 활성이 크게 줄어드는데, 특히 Cu-Y에서의 활성은 완벽하게 사라진다. 이 결과는 Cu-SSZ-13이 기존의 상용 촉매로 사용되던 다른 촉매들에 비해 NH₃-SCR의 활성이 훨씬 우수하고 열적 안정성이 높다는 사실을 명백히 보여준다.

Cu-SSZ-13 촉매가 발표된 이후 많은 제올라이트가 NH₃-SCR용 촉매로 활발히 연구되었다. Moliner et al. [61]은 Cu-SSZ-39 제올라이트를 합성하여 NO_x 제거 활성을 연구하였다. 250 ~ 450 °C 범위에서 Cu-SSZ-39 촉매는 거의 100%에 가까운 NO_x 전환율을 보이고, 550 °C에서도 80% 이상의 전환율을 보인다(Figure 7(a)). 이에 반해 Cu-CHA 제올라이트는 비교적 좁은 온도 구간(350 ~ 420 °C)에서만 100%에 가까운 높은 전환율을 보이고, 470 °C 이상으로 온도가 높아지면 급격하게 감소한다. 그러나 수열 처리 후에는 두 촉매 모두 활성

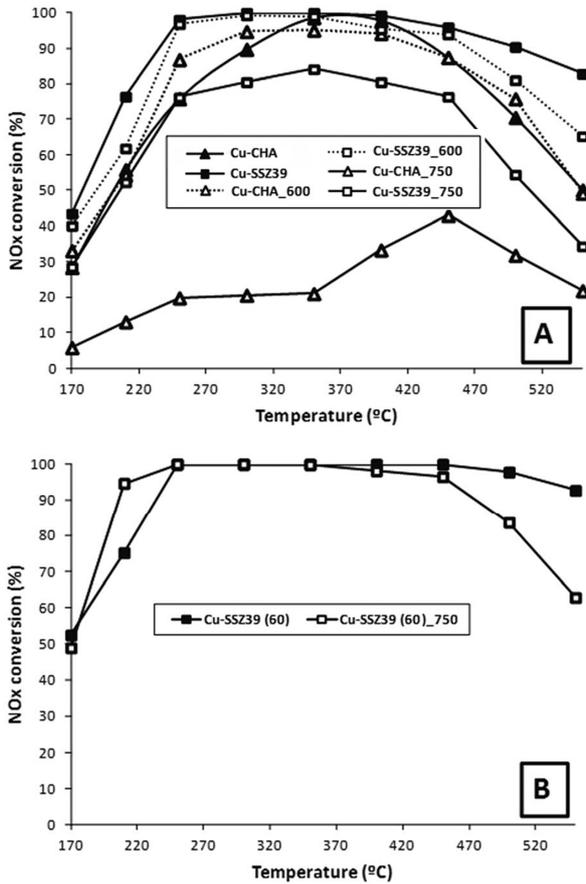


Figure 7. NH₃-SCR of NO_x activity using severe reaction conditions in the presence of water and high space velocity for (A) Cu-SSZ-39 and Cu-CHA without hydrothermal steaming treatment and after hydrothermal steaming at 600 or 750 °C; and for (B) Cu-SSZ-39(60) partially exchanged (60%) without hydrothermal steaming treatment and after hydrothermal steaming at 750 °C [61].

이 상당히 감소하는데, 750 °C에서 수열 처리한 Cu-CHA_750에서는 NO_x 전환율이 50% 이하로 크게 감소하는 것에 비해 Cu-SSZ-39_750에서는 250~450 °C 구간에서는 80%에 가까운 NO_x 전환율을 유지하였다. 이 때 Cu-CHA_750는 제올라이트 미세구조가 거의 붕괴되어 사라졌지만, Cu-SSZ-39에는 1/3 정도의 미세세공이 여전히 남아있음을 N₂ 흡착 실험과 XRD 회절 패턴으로 확인하였다.

제올라이트의 구리 함량에 따라 수열 안정성이 달라진다는 점은 이미 잘 알려져 있다[62]. 이는 금속 함량을 적절히 조절하여 제올라이트의 수열 안정성을 향상시킬 수 있다는 점을 암시한다. 실제로 구리 이온을 60% 정도 부분적으로 교환한 Cu-SSZ-39(60)와 750 °C에서 13시간 수열처리한 Cu-SSZ-39(60)_750 시료에서의 촉매 활성을 비교해 보면 매우 흥미로운 사실을 확인할 수 있다. 750 °C로 가혹한 수열 처리에도 불구하고 구리가 부분적으로 이온 교환된 Cu-SSZ-39(60)_750 촉매에서는 60% 이상의 높은 활성을 보인다(Figure 7(b)). 이러한 결과는 수열 안정성이 높은 Cu-SSZ-39가 자동차 산업에서 NH₃-SCR 촉매로 매우 흥미를 끌 수 있을 것이라는 가능성을 제시한다.

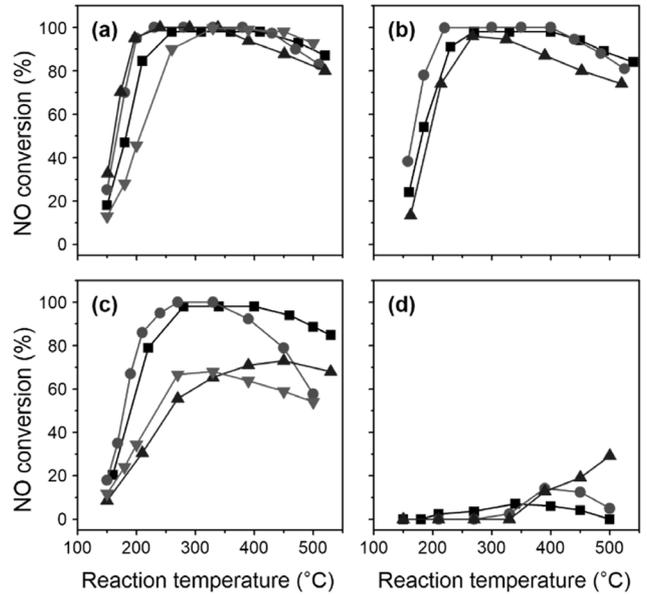


Figure 8. NO conversion as a function of temperature in NH₃-SCR reaction over (a) fresh, (b) 650 °C-, (c) 750 °C-, and (d) 850 °C-aged Cu-LTA(16) (■), Cu-SSZ-13(16) (●), Cu-ZSM-5(14) (▲), and Cu-PST-7(11) (▼) catalysts. The feed contains 500 ppm of NH₃, 500 ppm of NO, 5% O₂, 10% H₂O balanced with N₂ at 100,000 h⁻¹ GHSV. Hydrothermal aging was performed under flowing air containing 10% H₂O at the desired temperature for 24 h. The values in parentheses of the catalyst identification are Si/Al ratios [63].

Jo et al. [63]는 실리카 함량이 높은 LTA 제올라이트에서 NH₃-SCR 반응의 활성이 매우 우수하고 수열 안정성도 높다고 보고하였다. 보통 LTA 제올라이트의 Si/Al 몰비는 1이지만, SDA를 적절히 사용하면 Si/Al 몰비를 무한대까지 높일 수 있다. Figure 8은 Si/Al = 16인 LTA 제올라이트와 Si/Al = 11인 PST-7 (UFI)을 합성하여 NH₃-SCR 반응의 활성을 조사한 결과이다. 저온에서는 Cu-PST-7(11)과 Cu-LTA(16)의 활성이 Cu-SSZ-13(16)과 Cu-ZSM-5(14)에 비해 낮지만 고온에서는 모두 비슷하다. 그러나 Cu-LTA(16) 촉매는 750 °C에서 24시간 수열 처리하여도 80% 이상 활성이 유지될 정도로 Cu-SSZ-13(16)을 포함한 다른 촉매에 비해 수열 안정성이 월등히 우수하다. 물론 850 °C로 수열 처리하면 Cu-SSZ-13(16)과 마찬가지로 Cu-LTA(16)의 구조도 붕괴되어 촉매 활성이 급격히 사라진다. 이 결과는 4가지 촉매의 Cu 함량이 비슷(3.2 ± 0.2 wt%)하도록 잘 조절하여 제조한 시료에서 반응한 결과이므로 제올라이트의 구조에 따른 영향만 반영된 것이라는 점에 주목해야 한다.

NH₃-SCR 촉매인 구리가 이온 교환된 제올라이트에서 활성점은 구리 이온이기 때문에 촉매의 구리 함량이 중요하다. Kwak et al. [64]은 SSZ-13의 이온 교환 정도를 달리하여 구리 함량을 조절한 후 NO 전환율을 조사하였다. 구리 이온 교환 정도는 20~80%로 조절하였고, 이 때 구리 함량은 1.23~4.30%였다. 구리 함량이 많아지면 저온 활성이 소폭이긴 하지만

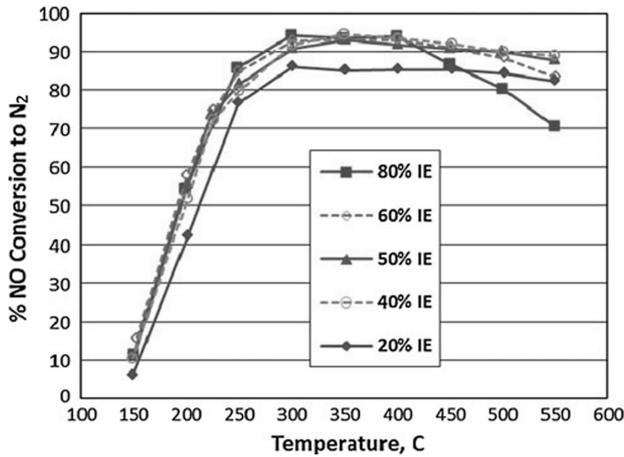


Figure 9. Effect of Cu ion-exchange level on NO reduction to N₂. Reaction condition: 350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 10% H₂O, balance N₂ at 200,000 h⁻¹ [64].

Figure 9에 보인 것처럼 약간 증가한다. 구리 함량과 상관없이 모든 샘플은 250 ~ 500 °C 사이에서 80 ~ 95%의 NO 전환율을 보인다. 그러나 구리 함량이 많으면 550 °C의 고온에서는 NH₃ 산화반응이 진행되어 NO의 전환율이 오히려 감소한다. 이 연구 결과에 따르면 Cu-SSZ-13에서 구리 이온 교환 정도는 40 ~ 60%가 적절한 것으로 보인다.

일반적으로 구리가 담지된 제올라이트 촉매의 고온 활성은 상당히 우수하지만, 저온 활성은 그다지 좋지 못하다. 그래서 Pt, Pd, Ru 등 귀금속을 담지하여 저온 활성을 높이려는 연구도 진행되었으나, 이 경우 고온에서의 활성이 낮고 물이나 황화합물에 의한 귀금속 피독 등 해결해야 하는 문제점도 많다.

4. 구리가 이온 교환된 제올라이트 촉매 연구 동향

4.1. 구조적인 특성

NH₃-SCR 반응에서 H-SSZ-13의 활성은 한계가 있는 반면 Cu²⁺ 이온으로 교환된 Cu-SSZ-13은 활성이 매우 높은 것으로 보아 구리를 포함하고 있는 부분(moieties)이 촉매 활성점이라는 것을 유추할 수 있다[46]. 따라서 Cu-SSZ-13 제올라이트에서 NO_x 전환율이 특별히 좋은 이유를 이해하기 위하여 구리 이온이 CHA 골격 구조 내에서 어떠한 형태로 어디에 위치하는지를 밝혀내는 것이 중요하다. 많은 분석 기법을 동반한 연구를 통해 Cu-SSZ-13 제올라이트에서 Cu²⁺ 이온은 Figure 10에서처럼 6MR (6-membered ring)에 존재하고 있다는 것을 밝혀내었다[65].

특히 Cu-SSZ-13 제올라이트에서 Cu²⁺ 이온은 다른 제올라이트에서와는 달리 고립된 Cu²⁺ 이온 형태로만 존재한다[66]. Cu²⁺ 이온의 함량이 낮은 경우에는 6MR에, 함량이 높아지면 몇몇 Cu²⁺ 이온은 정전기적 반발력 때문에 *cha* 동지 내로 이동한다[67]. 이처럼 제올라이트 골격 내에 고립된 Cu²⁺ 이온이 안정화 될 수 있는 6MR이 존재하고, NH₃-SCR 반응의 반응물 외 다른 분자가 통과하지 못하도록 세공 입구 크기가 작은 미세세공 제올라이트가 NH₃-SCR 반응에 활성이 높을 것으로 기대된다.

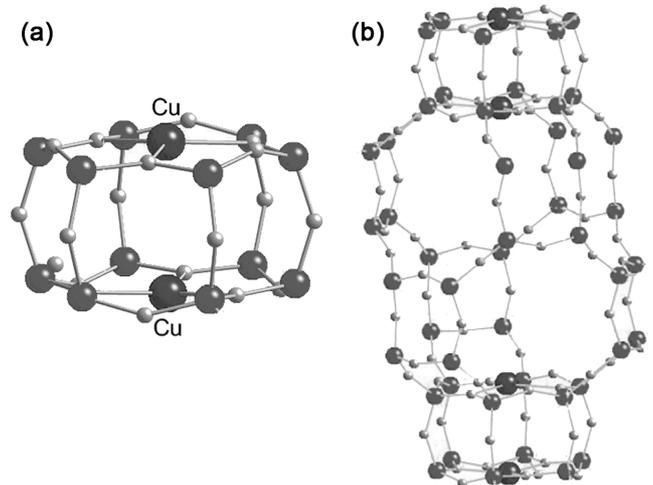


Figure 10. Location of copper ions in Cu-SSZ-13: (a) side view and (b) entire cage [65].

한편 자동차용 후처리 촉매로 제올라이트를 사용할 때 가장 큰 걸림돌인 수열 안정성은 제올라이트 골격 내에 들어 있는 알루미늄 원자와 관련이 있다. 제올라이트가 물이 있는 조건에서 고온에 노출되면 제올라이트 골격 내에서 정사면체 배위를 하고 있던 알루미늄 원자가 골격 밖으로 빠져나와 제올라이트 골격이 무너지게 된다. 이는 수열 처리한 제올라이트의 ²⁷Al MAS NMR (²⁷Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance)에서 화학적 이동(chemical shift) 값이 50 ~ 60 ppm인 정사면체 배위구조 알루미늄 피크 외에 0 ppm에서 정팔면체 배위구조에 해당하는 알루미늄 피크가 관찰되는지 여부로 쉽게 확인할 수 있다[53]. 이와 달리 Si/Al 몰비가 커서 실리카 함량이 많아지면 제올라이트 표면은 소수성이 되고 수열 안정성은 높아진다. 그래서 최근에는 6 MR이 있고, 세공 입구 크기가 작으며, Si/Al 몰비가 5 이상으로 실리카 함량이 높은 미세세공(high silica small pore) 제올라이트가 NH₃-SCR 반응 촉매로 큰 관심을 끌고 있다[46,63,68]. Table 1에는 이런 비슷한 특성을 갖는 제올라이트 중 다음 장의 합성법에서 소개할 몇몇 제올라이트를 골라 정리하였다.

Table 1. List of typical small pore zeolites

Framework type code	Material names	Ring size (# T-atoms)	Channel system
AEI	SSZ-39	8 6 4	3-dimensional
AFX	SSZ-16, SAPO-56	8 6 4	3-dimensional
CAH	SSZ-13, SAPO-34	8 6 4	3-dimensional
ERI	UZM-12	8 6 4	3-dimensional
LEV	SSZ-17	8 6 4	2-dimensional
LTA	Linde A, ZK-4, UZM-9	8 6 4	3-dimensional
RTH	SSZ-50	8 6 5 4	2-dimensional
SAS	SSZ-73	8 6 4	1-dimensional
UFI	UZM-5, PST-7	8 6 4	2-dimensional

4.2. 유기구조유도분자를 이용한 합성법

제올라이트는 실리카와 알루미나 등의 골격 구성 물질과 구조 유도 물질(structure directing agents, SDA), 물 등이 들어 있는 합성 모액을 수열반응시켜 합성한다. 실리카와 알루미나 원료로는 다양한 종류가 알려져 있으며, 그 종류와 순도에 따라 생성되는 제올라이트의 종류나 Si/Al 몰비가 달라진다. 구조 유도 물질은 알루미늄이 정사면체 배위를 할 때 생성되는 음전하에 대응하여 전기적으로 중성 상태를 만들고 또한 제올라이트 독특한 세공의 형태를 만들기 위해 첨가한다. 구조 유도 물질로 주로 사용하던 알칼리와 알칼리 토금속 이온이 여러 형태의 유기 양이온과 극성 물질로 확대되면서 다양한 골격 구조와 세공 모양, 크기를 갖는 제올라이트 합성이 가능해졌다[68].

일반적으로 유기 구조 유도 물질을 사용하여 제올라이트를 합성하면 Si/Al 몰비가 큰 제올라이트가 생성된다. 유기 양이온들은 알칼리 무기 양이온보다 부피가 커 전체 양전하 개수가 더 적게 존재하게 되므로 이를 중화하기 위해 필요한 알루미늄 개수가 줄어들게 되어 Si/Al 몰비가 큰 제올라이트가 생성되는 것이다. 또한 유기 구조 유도 물질 계면에서 제올라이트 골격이 자라기 시작하므로 유기 분자의 구조와 크기에 따라 다른 형태의 세공을 갖는 제올라이트가 생성된다.

Moliner et al. [68]는 유기 구조 유도 물질을 이용하여 다양한 종류의 미세세공 제올라이트를 합성하는 방법을 소개하였다. Figure 11에 보인 것처럼 여러 형태의 유기 구조 유도 물질에 따라 생성되는 제올라이트의 종류가 달라진다. NH₃-SCR 반응에 큰 활성을 보이는 차바자이트(CHA)는 원래 알칼리 양이온을 사용하여 Si/Al 몰비가 3 이하로 합성되던 제올라이트이다[69]. 그런데 1985년 Zones가 부피가 큰 *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium (TMAda, Figure 11) 이온을 유기 구조 유도 물질로 사용하여 Si/Al 몰비가 10 이상인 큰 등지를 가진 3차원 채널 구조의 SSZ-13을 합성하는데 성공하였다[57]. 한

편 TMAda보다 크기가 작은 *N*-methyl quinuclidine을 사용하면 중간 크기의 등지와 2차원의 미세세공을 가진 SSZ-17이 합성된다[70]. 크기가 더 큰 quinuclidine과 polymethylene bridge 이 결합된 diquaternary ammonium 화합물을 사용하면 매우 큰 등지를 가진 3차원의 미세세공 제올라이트인 SSZ-16이 생성된다[71]. CHA와 골격 밀도가 같고 비슷한 크기의 등지를 가졌지만 D6R의 배열이 다른 SSZ-39는 다양한 종류의 중간 크기 알킬 그룹이 치환된 사이클릭(cyclic) 암모늄 양이온을 사용하여 합성할 수 있다는 점은 매우 흥미롭다.

2000년대에 들어서며 UOP 연구진은 이러한 구조 유도 물질을 두 가지 이상 혼합하여 새로운 조성 또는 구조를 갖는 제올라이트를 합성하였다[72]. 일명 charge density mismatch (CDM) 방법이라 불리는 이 방법은 제올라이트 결정 생성 시 발생하는 골격의 음전하를 최대한 보상하기 위하여 다양한 종류의 구조 유도 물질들을 혼합하여 사용한다. 이 방법을 사용하면 새로운 제올라이트를 합성하거나 알고 있는 제올라이트의 Si/Al 몰비를 조절할 수 있다[73,74]. 대표적인 예로 Si/Al 몰비가 1인 제올라이트 A (LTA)와 같은 구조의 ZK-4는 tetramethylammonium 이온을 SDA로 사용하여 합성한다[75]. 이때 얻어지는 ZK-4은 Si/Al 몰비가 1-2로 알루미늄 함량 조절이 쉽지 않다. 그러나 Lewis et al. [72]은 diethyldimethylammonium (DEDMA)과 tetramethylammonium (TMA), tetraethylammonium (TEA), Na 이온 등 유기 구조 유도 물질과 무기 구조 유도 물질을 동시에 사용하여 Si/Al 몰비가 6인 실리카 함량이 높은 UZM-9 (LTA)을 합성하였다[72]. 그 밖에도 UZM-5 (UFI), UZM-12 (ERI) 등 Si/Al 몰비를 높인 다양한 종류의 미세세공 제올라이트 합성 사례 등이 꾸준히 보고되고 있다[73,74].

4.3. 경제적인 합성법

대부분의 유기 구조 유도 물질은 값이 굉장히 비싸 제올라이트 제조 단가가 높다. 그래서 상대적으로 값이 싼 유기 구조

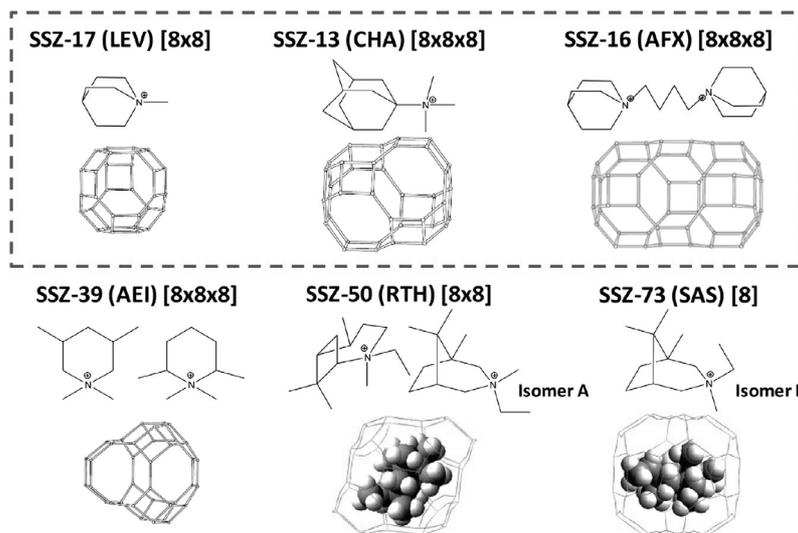


Figure 11. Small pore zeolites synthesized by Zones et al. with the OSDAs used and the large cavities present in those molecular sieves [68].

유도 물질을 사용하여 제올라이트를 합성하려는 시도가 계속되고 있다. 특히 NH_3 -SCR 반응에 월등한 활성을 보이는 Cu-SSZ-13 합성에 사용되는 *N,N,N*-trimethyl-1-1-adamantammonium hydroxide (TMAdaOH)는 아주 비싼 물질로 최종 생성물인 Cu-SSZ-13의 가격이 상승하게 되어 촉매 반응 응용에 한계가 생길 수밖에 없다. 그래서 상대적으로 저렴한 유기 구조 유도 물질을 사용하여 SSZ-13을 합성하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Chen et al. [76]은 가격이 아주 저렴한 choline chloride를 유기 구조 유도 물질로 사용하여 SSZ-13을 합성하였다. sodium metaaluminate와 colloidal silica를 각각 알루미늄과 실리카 원료로 사용하고, choline chloride를 SDA로 사용하여 수산화나트륨 수용액에 녹인 합성 모액을 140 °C에서 5일간 수열 합성하면 Si/Al 몰비가 6.28이고 BET 표면적이 603 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 인 SSZ-13을 합성된다. 이렇게 합성한 SSZ-13 역시 NH_3 -SCR 반응에 높은 활성을 보인다. 보다 더 쉽고 빠르게 SSZ-13을 합성하기 위해 몇몇 경우엔 상업용 SSZ-13을 씨앗으로 사용하기도 하였다.

SSZ-13을 저렴하면서도 쉽고 빠르게 합성하기 위해 SSZ-13을 씨앗으로 사용하는 방법이나 상업용 FAU 제올라이트 등 구조가 다른 제올라이트를 사용하는 방법[77-79] 등도 많이 연구되고 있다. 이 경우 다양한 종류의 SDA를 사용하여 시도하였는데, 원래의 SDA와 비슷한 구조를 가진 *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium Iodide부터 choline chloride까지 더 싼 SDA를 이용하여 제올라이트의 제조 단가를 낮추려는 노력을 많은 연구자들이 끊임없이 진행하고 있다.

일반적으로 SSZ-13은 Na^+ 이온이 들어 있는 상태로 합성하므로 NH_3 -SCR 반응에 사용하기 위해서는 Na^+ 이온을 NH_4^+ 이온으로 교환한 후 다시 Cu^{2+} 이온으로 교환해야 하는 번거로움이 있다. 그래서 Ren et al. [80, 81]은 값이 싼 Cu^{2+} 이온과 테트라에틸렌펜타민의 착물(Cu-TEPA, Figure 12)을 이용하여 원-포트(one-pot) 합성을 시도하였다. 이렇게 합성된 Cu-SSZ-13은 저렴한 가격으로 빠르고 쉽게 합성할 수 있을 뿐만 아니라, NH_3 -SCR 반응에서도 좋은 활성을 보인다. 그러나 구조 유도 물질에 포함되어 있는 구리 이온의 양이 너무 많아 오히려 1 M ammonium nitrate 용액을 사용하여 구리 이온을 제거해야 한다. 그러나 구리 이온이 쉽게 제거되지 않고 상당량이 제올라이트 골격에 남아 있어 구리 함량을 조절하기 어

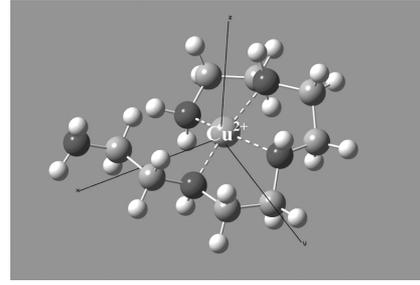


Figure 12. Optimized geometry of Cu-TEPA complex. Distances of three axes: x , 9.22 Å ; y , 7.28 Å ; z , 3.49 Å ; TEPA: tetraethylenepentamine [80].

렵고, 구리 이온을 대체할 수 있는 다른 활성 성분으로 이온 교환하는 데에도 한계가 있다는 단점이 있다[76].

두 종류의 유기 구조 유도 물질을 사용하여 미세세공에는 큰 변화가 없으면서 메조세공(mesopore)을 가진 SSZ-13을 합성한 사례도 있다. 일반적인 SSZ-13에는 메조 세공이 거의 없지만, Wu et al. [82]는 trimethyl-adamantan ammonium hydroxide와 diquatery ammonium을 구조 유도 물질로 사용하여 메조 세공 부피가 0.21-0.45 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 까지 발달된 메조세공 SSZ-13을 합성하였다(Figure 13). 이 경우 CHA와 ZSM-5 등의 구조 유도 물질로 사용되기도 하는 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_4\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_4\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_6\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_9$ 등 탄소 길이가 긴 유기분자를 구조 유도 물질로 사용하였다. 이렇게 합성된 메조세공 SSZ-13에서는 반응물의 확산이 용이해지므로 다양한 촉매반응에 활용될 수 있다.

5. 결론

디젤 자동차의 배가스 처리를 위해 암모니아를 환원제로 이용하고 구리를 이온 교환한 제올라이트 촉매를 사용하는 기술의 개발 현황을 소개하였다. 특히 최근 활발하게 연구개발이 이루어지고 있는 SSZ-13을 기점으로 자동차 배출 오염 물질 제거 촉매 담체로서의 제올라이트 특성에 관해 간략히 제시하였다. 제올라이트 담지 촉매의 개발은 제올라이트의 다양한 합성법과 특성 분석 결과를 바탕으로 이루어지고 있음을 알 수 있으며, 특히 신규 미세 세공 제올라이트의 합성은

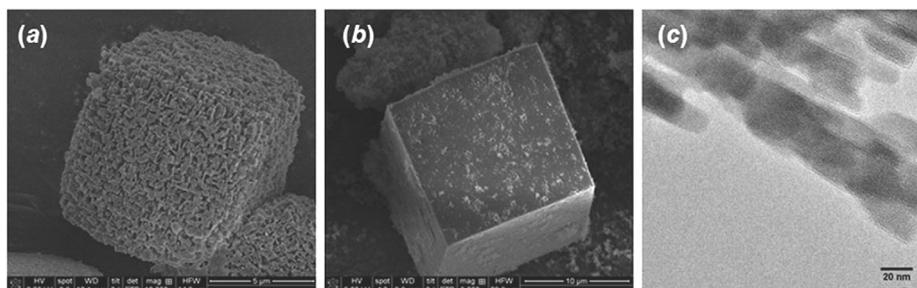


Figure 13. SEM images of (a) mesoporous SSZ-13, (b) conventional SSZ-13 and (c) TEM image of mesoporous SSZ-13 [82].

제올라이트 담지 촉매 개발의 중요한 출발점이면서 더불어 경제적인 합성법은 촉매 상용화를 위한 기반이 된다.

감사

이 총설은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구사업입니다 (NRF-2016 R1A5A1009592).

References

1. <http://www.dieselnet.com/standards> (accessed Nov. 2016).
2. Papadakis, V. G., Pliangos, C. A., Yentekakis, I. V., Verykios, X. E., and Vayenas, C. G., "Development of High Performance, Pd-Based, Three Way Catalysts," *Catal. Today*, **29**, 71-75 (1996).
3. Storey, J. M. E., Sluder, C. S., Lance, M. J., Styles, D., and Simko, S., "Exhaust Gas Recirculation Cooler Fouling in Diesel Applications: Fundamental Studies, Deposit Properties and Microstructure," Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning, Crete Island, Greece (June 2011).
4. Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S.-S., and Kasahara, K., "The New Concept 3-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engine: NO_x Storage and Reduction Catalyst," *Catal. Today*, **27**, 63-69 (1996).
5. Elbouazzaoui, S., Corbos, E. C., Courtois, X., Marecot, P., and Duprez, D., "A Study of the Deactivation by Sulfur and Regeneration of a Model NSR Pt/Ba/Al₂O₃ Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 236-243 (2005).
6. Yang, M., Li, Y., Wang, J., and Shen, M., "NO_x Removal Efficiency and Ammonia Selectivity During the NO_x Storage-Reduction Process over Pt/BaO (Fe, Mn, Ce)/Al₂O₃ Model Catalysts. Part II: Influence of Ce and Mn-Ce Addition," *Appl. Catal. B: Environ.*, **102**, 362-371 (2011).
7. Takeuchi, M., and Matsumoto, S., "NO_x Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines," *Top. Catal.*, **28**, 1-4 (2004).
8. Chaugule, S. S., Yezerets, A., Currier, N. W., Ribeiro, F. H., and Delgass, W. N., "'Fast' NO_x Storage on Pt/BaO/γ-Al₂O₃ Lean NO_x Traps with NO₂ + O₂ and NO + O₂: Effects of Pt, Ba Loading," *Catal. Today*, **151**, 291-303 (2010).
9. Elbouazzaoui, S., Corbos, E. C., Courtois, X., Marecot, P., and Duprez, D., "A Study of the Deactivation by Sulfur and Regeneration of a Model NSR Pt/Ba/Al₂O₃ Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 236-243 (2005).
10. Luo, J.-Y., Kisinger, D., Abedi, A., and Epling, W. S., "Sulfur Release from a Model Pt/Al₂O₃ Diesel Oxidation Catalyst: Temperature-Programmed and Step-Response Techniques Characterization," *Appl. Catal. A: General*, **383**, 182-191 (2010).
11. Park, S. M., "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides Promoted by Storage Function," Ph.D. Dissertation, Chonnam National University, Gwangju (2010).
12. Burch, R., Breen, J. P., and Meunier, F. C., "A Review of the Selective Reduction of NO_x with Hydrocarbon under Lean-Burn Conditions with Non-Zeolitic Oxide and Platinum Metal Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**, 283-303 (2002).
13. Kaspar, J., Fornasiero, P., and Hickey, N., "Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives," *Catal. Today*, **77**, 419-449 (2003).
14. Komvokis, V. G., Iliopoulou, E. F., Vasalos, I. A., Triantafyllidis, K. S., and Marshall, C. L., "Development of Optimized Cu-ZSM-5 DeNO_x Catalytic Materials both for HC-SCR Applications and as FCC Catalytic Additives," *Appl. Catal. A: Gen.*, **325**, 345-352 (2007).
15. Shichi, A., Katagi, K., Satsuma, A., and Hattori, T., "Influence of Intracrystalline Diffusion on the Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbon over Cu-MFI Zeolite," *Appl. Catal. B: Environ.*, **24**, 97-105 (2000).
16. Shichi, A., Statsuma, A., and Hattori, T., "Influence of Hydrocarbon Molecular Size on the Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbon over Cu-MFI Zeolite," *Appl. Catal. A: Gen.*, **207**, 315-321 (2001).
17. Liu, Z., and Woo, S. I., Recent Advances in Catalytic DeNO_x Science and Technology, *Catal. Rev.*, **48**(1), 43-89 (2006).
18. Pârvulescu, V. I., Grange, P., and Delmon, B., "Catalytic Removal of NO," *Catal. Today*, **46**, 233-316 (1998).
19. Grossale, A., Nova, I., and Tronconi, E., "Study of a Fe-zeolite-based System as NH₃-SCR Catalyst for Diesel Exhaust Aftertreatment," *Catal. Today*, **136**, 18-27 (2008).
20. Nova, I., Ciardelli, C., Tronconi, E., Chatterjee, D., and Weibel, M., "NH₃-NO/NO₂ SCR for Diesel Exhausts after Treatment: Mechanism and Modelling of a Catalytic Converter," *Top. Catal.*, **42-43**, 43-46 (2007).
21. Grossale, A., Nova, I., and Tronconi, E., "Study of a Fe-zeolite-based System as NH₃-SCR Catalyst for Diesel Exhaust Aftertreatment," *Catal. Today*, **136**, 18-27 (2008).
22. Schuler, A., Votsmeier, M., Kiwic, P., Gieshoff, J., Hauptmann, W., Drochner, A., and Vogel, H., "NH₃-SCR on Fe Zeolite Catalysts-From Model Setup to NH₃ Dosing," *Chem. Eng. J.*, **154**, 333-340 (2009).
23. Chen, L., Li, J., Gea, M., and Zhu, R., "Enhanced Activity of Tungsten Modified CeO₂/TiO₂ for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia," *Catal. Today*, **153**, 77-83 (2010).
24. Kim, M. H., "Performance Management of a DeNO_x System for Stationary Sources and Regeneration Strategies of DeNO_x Catalysts," *Clean Technol.*, **22**(3), 141-153 (2016).
25. Yates, M., Martín, J. A., Martín-Luengo, M. Á., Suárez, S., and Blanco, J., "N₂O Formation in the Ammonia Oxidation

- and in the SCR Process with V_2O_5 - WO_3 Catalysts,” *Catal. Today*, **107-108**, 120-125 (2005).
26. Choo, S. T., Yim, S. D., Nam, I.-S., Ham, S.-W., and Lee, J.-B., “Effect of Promoters Including WO_3 and BaO on the Activity and Durability of V_2O_5 /sulfated TiO_2 Catalyst for NO Reduction by NH_3 ,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 237-252 (2003).
 27. Seo, C.-K., and Chio, B. C., “Physicochemical Characteristics According to Aging of Fe-Zeolite and V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 SCR for Diesel Engines,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **25**, 239-249 (2015).
 28. Shan, W., Liu, F., He, H., Shi, X., and Zhang, C., “A Superior Ce-W-Ti Mixed Oxide Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NOx with NH_3 ,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **115-116**, 100-106 (2012).
 29. Lietti, L., Nova, I., Ramis, G., Acqua, L. D., Busca, G., Giamello, E., Forzatti, P., and Bregani, F., “Characterization and Reactivity of V_2O_5 - MoO_3 - TiO_2 De-NOx SCR Catalysts,” *J. Catal.*, **187**, 419-435 (1999).
 30. Chen, L., Li, J., and Ge, M., “Promotional Effect of Ce-doped V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of NOx by NH_3 ,” *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21177-21184 (2009).
 31. Wang, Z., Li, X., Song, W., Chen, J., Li, T., and Feng, A., “Synergetic Promotional Effects Between Cerium Oxides and Manganese Oxides for NH_3 -Selective Catalyst Reduction Over Ce-Mn/ TiO_2 ,” *Mater. Express*, **1**(2), 167-175 (2011).
 32. Nova, I., Acqua, L., Lietti, L., Giamello, E., and Forzatti, P., “Study of Thermal Deactivation of a De-NOx Commercial Catalyst,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 31-42 (2001).
 33. Saleh, R. Y., Wachs, I. E., Chan, S. S., and Chersich, C. C., “The Interaction of V_2O_5 with TiO_2 (Anatase): Catalyst Evolution with Calcination Temperature and *O*-Xylene Oxidation,” *J. Catal.*, **98**, 102-114 (1986).
 34. Oliveri, G., Ramls, G., Busca, G., and Escibano, V. S., “Thermal Stability of Vanadia-Titania Catalysts,” *J. Mater. Chem.*, **3**(12), 1239-1249 (1993).
 35. Madia, G., Elsener, M., Koebel, M., Raimondi, F., and Wokaun, A., “Thermal Stability of Vanadia-tungsta-titania Catalysts in the SCR Process,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**, 181-190 (2002).
 36. Smirniotis, P. G., Sreekanth, P. M., Peña, D. A., and Jenkins, R. G., “Manganese Oxide Catalysts Supported on TiO_2 , Al_2O_3 , and SiO_2 : A Comparison for Low-Temperature SCR of NO with NH_3 ,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6436-6443 (2006).
 37. Li, Y., Cheng, H., Li, D., Qin, Y., Xei, Y., and Wang, S., “ WO_3 / CeO_2 - ZrO_2 , a Promising Catalyst for Selective Catalytic Reduction (SCR) of NOx with NH_3 in Diesel Exhaust,” *Chem. Commun.*, 1470-1472 (2008).
 38. Qi, G., and Yang, R. T., “Performance and Kinetics Study for Low-temperature SCR of NO with NH_3 over MnOx-CeO₂ Catalyst,” *J. Catal.*, **217**, 434-441 (2003).
 39. Nie, J., Wu, X., Ma, Z., Xu, T., Si, Z., Chen, L., and Weng, D., “Tailored Temperature Window of MnOx-CeO₂ SCR Catalyst by Addition of Acidic Metal Oxides,” *Chin. J. Catal.*, **35**, 1281-1288 (2014).
 40. Peng, Y., Li, K., and Li, J., “Identification of the Active Sites on CeO_2 - WO_3 Catalysts for SCR of NOx with NH_3 : An in situ IR and Raman Spectroscopy Study,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **140-141**, 483-492 (2013).
 41. Lee, S. G., Lee, H. J., Song, I. H., Youn, S. H., Kim, D. H., and Cho, S. J., “Suppressed N_2O Formation During NH_3 Selective Catalytic Reduction Using Vanadium on Zeolitic Microporous TiO_2 ,” *Sci. Rep.* doi: 10.1038/srep12702.
 42. Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y., and Kagawa, S., “Removal of Nitrogen Monoxide through a Novel Catalytic Process. 1. Decomposition on Excessively Copper Ion Exchanged ZSM-5 Zeolites,” *J. Phys. Chem.*, **95**, 3727-3730 (1991).
 43. Centi, G., and Perathoner, S., “Nature of Active Species in Copper-Based Catalysts and Their Chemistry of Transformation of Nitrogen Oxides,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **132**, 179-259 (1995).
 44. Tolonen, K. R., Maunula, T., Lomma, M., Huuhtanen, M., and Keiski, R. L., “The Effect of NO_2 on the Activity of Fresh and Aged zeolite Catalysts in the NH_3 -SCR Reaction,” *Catal. Today*, **100**, 217-222 (2005).
 45. Kwak, J. H., Tonkyn, R. G., Kim, D. H., Szanyi, J., and Peden, C. H. F., “Excellent Activity and Selectivity of Cu-SSZ-13 in the Selective Catalytic Reduction of NOx with NH_3 ,” *J. Catal.*, **275**, 187-190 (2010).
 46. Fickel, D. F., Addio, E. D., Lauterbach, J. A., and Lobo, R. F., “The Ammonia Selective Catalytic Reduction Activity of Copper-Exchanged Small-Pore Zeolites,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **102**, 441-448 (2011).
 47. Shwan, S., Nedyalkova, R., Jansson, J., Korsgren, J., Olsson, L., Skoglundh, M., “Hydrothermal Stability of Fe-BEA as an NH_3 -SCR Catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 12762-12772 (2012).
 48. Colombo, M., Nova, I., Tronconi, E., Schmeißer, V., Konrad, B. B., and Zimmermann, L., “NO/ NO_2 / N_2O - NH_3 SCR Reactions over a Commercial Fe-Zeolite Catalyst for Diesel Exhaust Aftertreatment: Intrinsic Kinetics and Monolith Converter Modelling,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 106-118 (2012).
 49. Frey, A. M., Mert, S., Due-Hansen, J., Fehrmann, R., and Christensen, C. H., “Fe-BEA Zeolite Catalysts for NH_3 -SCR of NOx,” *Catal. Lett.*, **130**, 1-8 (2009).
 50. Ha, H.-J., Hong, J.-H., Choi, J.-H., and Han, J.-D., “Selective Catalytic Reduction of NOx with Ammonia over Cu and Fe Promoted Zeolite Catalysts,” *Clean Technol.*, **19**(3), 287-294 (2013).
 51. Long, R. Q., and Yang, R. T., “Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe^{3+} -Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study,” *J. Catal.*, **207**, 274-285 (2002).

52. Lee, J., Paratore, M., and Brown, D., "Evaluation of Cu-Based SCR/DPF Technology for Diesel Exhaust Emission Control," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, **1**(1), 96-101 (2009).
53. Kwak, J. H., Tran, D., Burton, S. D., Szanyi, J., Lee, J. H., and Peden, C. H. F., "Effects of Hydrothermal Aging on NH₃-SCR Reaction over Cu/zeolites," *J. Catal.*, **287**, 203-209 (2012).
54. Cavataio, G., Jen, H., Warner, J., and Girard, J., "Enhanced Durability of a Cu/Zeolite Based SCR Catalyst," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, **1**(1), 477-487 (2009).
55. Bull, I., Boorse, R. S., Jaglowski, W. M., Koermer, G. S., Moini, A., Patchett, J. A., Xue, W. M., Burk, P., Dettling, J. C., and Caudle, M. T., "Copper CHA Zeolite Catalysts," U.S. Patent No. 0,226,545 (2008).
56. Andersen, P. J., Collier, J. E., Casci, J. L., Chen, H.-Y., Fedeyko, J. M., Foo, R. K. S., and Rajaram, R. R., "SCR Method and System Using Cu/SAPO-34 Zeolite Catalyst," E.P. No. 2,150,328B1 (2008).
57. Zones, S. I., "Zeolite SSZ-13 and its Method of Preparation," U.S. Patent No. 4,544,538 (1985).
58. Wu, L., and Hensen, E. J. M., "Comparison of Mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 Zeolite Catalysts for the Methanol-to-Olefins Reaction," *Catal. Today*, **235**, 160-168 (2014).
59. Ma, L., Cheng, Y., Cavataio, G., McCabe, R. W., Fu, L., and Li, J., "Characterization of Commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 Catalysts with Hydrothermal Treatment for NH₃-SCR of NOx in Diesel Exhaust," *Chem. Eng. J.*, **225**, 323-330 (2013).
60. Deimund, M. A., Harrison, L., Lunn, J. D., Liu, Y., Malek, A., Shayib, R., and Davis, M. E., "Effect of Heteroatom Concentration in SSZ-13 on the Methanol-to-Olefins Reaction," *ACS Catal.*, **6**, 542-550 (2016).
61. Moliner, M., Franch, C., Palomares, E., Grill, M., and Corma, A., "Cu-SSZ-39, an Active and Hydrothermally Stable Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NOx," *Chem. Commun.*, **48**, 8264-8266 (2012).
62. Baik, J. H., Yim, S. D., Nam, I.-S., Mok, Y. S., Lee, J.-H., Cho, B. K., and Oh, S. H., "Control of NOx Emissions from Diesel Engine by Selective Catalytic Reduction (SCR) with Urea," *Top. Catal.*, **30/31**, 1-4 (2004).
63. Jo, D., Ryu, T., Park, G. T., Kim, P. S., Kim, C. H., Nam, I.-S., and Hong, S. B., "Synthesis of High-Silica LTA and UFI Zeolites and NH₃-SCR Performance of Their Copper-Exchanged Form," *ACS Catal.*, **6**, 2443-2447 (2016).
64. Kwak, J. H., Tran, D., Szanyi, J., Peden, C. H. F., and Lee, J. H., "The Effect of Copper Loading on the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Over Cu-SSZ-13," *Catal. Lett.*, **142**, 295-301 (2012).
65. Fickel, D. W., and Lobo, R. F., "Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1633-1640 (2010).
66. Deka, U., Juhin, A., Eilertsen, E. A., Emerich, H., Green, M. A., Korhonen, S. T., Weckhuysen, B. M., and Beale, A. M., "Confirmation of Isolated Cu²⁺ Ions in SSZ-13 Zeolite as Active Sites in NH₃-Selective Catalytic Reduction," *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4809-4818 (2012).
67. Gao, F., Kwak, J. H., Szanyi, J., and Peden, C. H. F., "Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNOx Catalysts," *Top. Catal.*, **56**, 1441-1459 (2013).
68. Moliner, M., Martínez, C., and Corma, A., "Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis," *Chem. Mater.*, **26**, 246-258 (2014).
69. Barrer, R. M., "Zeolites and Their Synthesis," *Zeolites*, **1**, 130-140 (1981).
70. Zones, S. I., and Nordstrand, R. A., "Further Studies on the Conversion of Cubic P Zeolite to High Silica Organozeolites," *Zeolites*, **8**, 409-415 (1988).
71. Lobo, R. F., "Synthesis and Rietveld Refinement of the Small-Pore Zeolite SSZ-16," *Chem. Mater.*, **8**, 2409-2411 (1996).
72. Lewis, G. J., Miller, M. A., Moscoso, J. G., Wilson, B. A., Knight, L. M., and Wilson, S. T., "Experimental Charge Density Matching Approach to Zeolite Synthesis," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **154**, 364-372 (2004).
73. Blackwell, C. S., Broach, R. W., Gatter, M. G., Holmgren, J. S., Jan, D. Y., Lewis, G. J., Mezza, B. J., Mezza, T. M., Miller, M. A., Moscoso, J. G., Patton, R. L., Rohde, L. M., Schoonover, M. W., Sinkler, W., Wilson, B. A., and Wilson, S. T., "Open-Framework Materials Synthesized in the TMA⁺/TEA⁺ Mixed-Template System: The New Low Si/Al Ratio Zeolites UZM-4 and UZM-5," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1737-1740 (2003).
74. Miller, M. A., Moscoso, J. G., Koster, S., Gatter, M. G., and Lewis, G. J., "Synthesis and Characterization of the 12-Ring Zeolites UZM-4 (BPH) and UZM-22 (MEI) via the Charge Density Mismatch Approach in the Choline-Li₂O-SrO-Al₂O₃-SiO₂ System," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170**, 347-354 (2007).
75. Kerr, G. T., "Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. 11. The Synthesis and Properties of Zeolite ZK-4," *Inorg. Chem.*, **5**, 1537-1539 (1966).
76. Chen, B., Xu, R., Zhang, R., and Liu, N., "Economical Way to Synthesize SSZ-13 with Abundant Ion-Exchanged Cu⁺ for an Extraordinary Performance in Selective Catalytic Reduction (SCR) of NOx by Ammonia," *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 13909-13916 (2014).
77. Itakura, M., Goto, I., Takahashi, A., Fujitani, T., Ide, Y., Sadakane, M., and Sano, T., "Synthesis of High-Silica CHA Type Zeolite by Interzeolite Conversion of FAU Type Zeolite in the Presence of Seed Crystals," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **144**, 91-96 (2011).

78. Zones, S. I., "Conversion of Faujasites to High-Silica Chabazite SSZ-13 in the Presence of N,N,N-Trimethyl-1-Adamantanmonium Iodide," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(22), 3709-3716 (1991).
79. Zones, S. I., and Nordstrand, R. A., "Novel Zeolite Transformations: The Template-Mediated Conversion of Cubic P Zeolite to SSZ-13," *Zeolites*, **8**, (1988).
80. Ren, L., Zhu, L., Yang, C., Chen, Y., Sun, Q., Zhang, H., Li, C., Nawaz, F., Meng, X., and Xiao, F.-S., "Designed Copper-Amine Complex as an Efficient Template for One-Pot Synthesis of Cu-SSZ-13 Zeolite with Excellent Activity for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃," *Chem. Commun.*, **47**, 9789-9791 (2011).
81. Xie, L., Liu, F., Ren, L., Shi, X., Xiao, F.-S., and He, H., "Excellent Performance of One-Pot Synthesized Cu-SSZ-13 Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃," *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 566-572 (2014).
82. Wu, L., Degirmenci, V. D., Magusin, P. C. M. M., Szyja B. M., and Hensen, E. J. M. "Dual Template Synthesis of a Highly Mesoporous SSZ-13 Zeolite with Improved Stability in the Methanol-to-Olefins Reaction," *Chem. Commun.*, **48**, 9492-9494 (2012).