

팔라듐 담지량과 제올라이트 종류에 따른 H₂-SCR의 반응 특성

Reaction Characteristics of H₂-SCR Depending on Palladium Loading and Zeolite Type

서충길* †

Choong-Kil Seo

(Received 08 June 2026, Revision received 24 August 2026, Accepted 24 August 2026)

초록 : 지구 온난화로 인하여 이상기후 발생과 생태계에 초래되는 문제점이 증폭되고 있으며, 화석 연료 사용을 줄이고 그린 에너지로의 전환을 가속화하고 있다. 최근 H₂에 대한 활용도가 증가하고 있으며, H₂-엔진 및 H₂-SCR에 대한 연구 개발이 진행되고 있다. 이 연구는 H₂-엔진 및 가정용 보일러 후처리 촉매시스템용 H₂-SCR의 상용화를 위하여 Pd 담지량과 제올라이트 종류에 따른 유해 가스 저감에 미치는 영향을 파악하는 것이다. H₂-SCR 촉매의 물리·화학적 특성은 SEM-EDX, BET 비표면적, H₂-TPR 및 NO_x/CO 저감 성능을 통하여 파악하였다. (2) 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 100℃ 이상 온도에서도 NO_x 저감 능력이 양호하였다. (3) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 51%, 100℃에서 77%, 350℃에서 약 13%의 NO_x 전환율을 나타냈고, 100℃ 이하 저온에서 두 종류의 H₂-SCR보다 촉매 활성이 좋았다. 향후 지지체 CHA Zeolite 기반에 귀금속 Pd 활성종(Pd⁰, Pd²⁺) 제조법 및 Pd-전이금속 조합에 대하여 연구할 계획이다.

키워드 : 수소, 선택적인환원촉매, 질소산화물, 일산화탄소, 팔라듐

Abstract : Due to global warming abnormal climate conditions and problems affecting ecosystems are increasing, and the use of fossil fuels is being reduced and the transition to green energy is being accelerated. Recently, the utilization of H₂ has increased, and research and development on H₂-engines and H₂-SCRs are underway. This study aims to determine the effects of Pd loading and zeolite type on the reduction of harmful gases for the commercialization of H₂-engines and H₂-SCRs for domestic boiler aftertreatment catalyst systems. The physical and chemical properties of the H₂-SCR catalyst were determined through SEM-EDX, BET specific surface area, H₂-TPR, and NO_x/CO reduction performance. (2) The 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR showed good NO_x reduction ability even at temperatures above 100℃. (3) The 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR showed NO_x conversion rates of 51% at 75℃, 77% at 100℃, and about 13% at 350℃, and had better catalytic activity than the two types of H₂-SCR at low temperatures below 100℃. In the future, we plan to study the method of preparing active species(Pd⁰, Pd²⁺) of noble metal Pd based on CHA Zeolite support and Pd-transition metal combinations.

Key Words : Hydrogen, Selective Catalytic Reduction, NO_x, CO, Pd

* † 서충길(<https://orcid.org/0000-0003-2205-2111>) : 교수, 호원대학교 자동차기계공학과

E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

* † Choong-Kil Seo(<https://orcid.org/0000-0003-2205-2111>) : Professor, Department of Automotive & Mechanical Engineering, Howon University.

E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

1. 서 론

우리나라는 중동지역에 석유 의존도가 높은 현실이며, 미국-이란 전쟁으로 국제 유가 불안으로 가파르게 상승함에 따라 에너지 수급 우려와 물가 인상으로 국민 경제에 부담을 가중시키고 있다.

화석 연료 소비과정에서 발생하는 배출물질은 기후변화를 유발하고 생태계 오염을 심화시키는 주요 원인으로 작용하고 있으나, 아직까지도 화석 연료 에너지에 대한 의존도가 높고 중요한 에너지인 것은 자명한 현실이다. 이러한 문제점을 잘 극복하고자 전 세계적으로 내연기관을 사용하는 기계자동차에 대한 배기가스 규제가 엄격해져 왔다.

우리나라도 이산화탄소(CO₂)가 배출되지 않거나 배출량이 적은 ‘친환경자동차’인 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 및 수소연료전지전기차(Fuel Cell Electric Vehicle, FCEV)로 전환이 이루어지고 있다. 최근 일본에서 내연기관인 H₂-엔진이 출시되었고, 우리나라에서도 곧 상용화가 가까워졌지만, 배출되는 유해 가스인 질소산화물(NO_x)은 엄격해진 배기 규제를 충족시켜야 한다. 또한 가정용 보일러는 질소산화물(NO_x)과 일산화탄소(CO)에 대한 배기가스 규제가 엄격해졌고, NO_x는 저온 연소기술로 배기 규제를 충족시키고 있다. 엔진에서 연소 온도가 높으면 NO_x가 발생되며, 자동차에서 저감시키는 기술은 전처리 기술과 후처리 촉매 Urea-SCR(Selective Catalytic Reduction) 시스템이다.¹⁾

Urea-SCR 후처리시스템은 환원제 요소수(Urea)를 주입해야 하고, 요소수가 동결되는 문제점이 있다. 그러나 H₂-엔진에 공급되는 에너지 H₂는 친환경 에너지원이며, H₂ 환원제를 이용하여 NO_x를 저감시키는 후처리시스템은 H₂-SCR 촉매이다.²⁾ 또한 가정용 보일러에서 배출되는 NO_x와 CO를 동시에 저감시키는 촉매 또한 H₂-SCR이라 할 수 있으며, 저온에서 고온까지 NO_x 저감 성능에 관한 연구는 중요하다.

그간 H₂-SCR 촉매시스템에 대한 선행 연구는, 주촉매 영향,³⁻⁵⁾ 첨가 물질인 조촉매 영향,⁶⁻⁸⁾ 지지

체 영향,⁹⁾ 배출 가스에 대한 반응 메커니즘^{10,11)} 등에 관한 연구들이 진행되어 왔다. 선행 연구에서 H₂-SCR 촉매는 환원제를 H₂를 활용하므로, H₂ 특성상 저온 영역대에서 유해 가스 저감 능력이 향상되었으나, 중고온으로 상승할수록 환원제 산화 등 문제로 인하여 NO_x 저감 성능이 감소하였다. 또한 가정용 보일러는 125℃ 이하 저온에서 NO_x와 CO를 동시에 저감하는 것이 중요하다. H₂-엔진은 운전조건에 따라 배기가스 온도가 저온에서 고온까지 분포하고 있으므로, 온도 영역대에 따라 NO_x 저감 능력이 확보되어야 하는 도전적이면서도 어려운 연구과제이다. 향후 연구 전략은 저온에서 고온까지 NO_x 저감 능력 향상 및 내구성까지 확보 가능한 H₂-SCR 촉매를 개발하는 것이다.

이 연구는 저온과 중온영역에서 NO_x 저감 성능 향상을 목적으로, 산화물 지지체 CeO₂ 기반에 Pd 담지량과 Zeolite 종류가 유해 가스 저감 성능 향상에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

2. 촉매 제조 및 실험 방법

이 연구에 사용된 H₂-SCR 촉매의 제조 공정도 Fig. 1에 나타내었다. 2 g의 촉매 구성 물질을 제조하고자 주촉매, 조촉매 및 지지체의 물질을 넣었다. 먼저 산화물 지지체를 공침법(co-precipitation)으로 제조하였고, 그 다음에 귀금속을 함침법(impregnation)으로 담지하였다. 촉매 물질 간의 계면활성을 위하여 pH 8.0으로 조절한 후, 3시간 동안 교반(stirring)하였다. 건조기 온도를 100℃로 설정한 후 24시간 건조(drying)하였다. 제조된 분말을 밀링(milling)한 후 500℃에서 2시간 소성(calcination)하였다. 지지체 화합물(9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂)에 0.75wt%의 Pt(ALDRICH, Tetraammineplatinum (II) nitrate)를 넣고 3시간 함침하였다. Pd(ALDRICH, Palladium(II) acetate) 담지량에 따른 영향은, 귀금속 0.75wt% Pt를 담지하고, 그 이후에 Pd를 담지하였다. 5wt% Zeolite 종류에 영향은, 여러 조촉매를 함께 공침할 때 넣어서 제조하였다. 조촉매 Zeolite는 Zeolite(Zeolyst inc, CP814E), NaZSM5(ZEOBULDER CO., LTD), CHA Zeolite(CHA

Zeolite(ManPro com.)를 3종을 이용하였다. 건조, 밀링 및 소성을 거쳐 400CPSI(Cell Per Square Inch)의 담체(substrate)에 198 g/L을 코팅하였다. 500℃에서 3시간 동안 공기로 소성하였고, 400℃에서 30분 동안 H₂ 5%로 환원(reduction) 처리하였다.

H₂-SCR의 NO_x와 CO의 유해 가스 성능을 파악을 위한 모델가스반응조건을 Table 1에 나타내었다. 가스 구성은 수천 ppm의 NO_x를 배출하는 H₂-엔진 및 200 ppm 이하의 CO를 배출하는 가정용 보일러에서 배출되는 가스(한국 규제)를 고려하였다. 촉매 전단 온도는 75~350℃ 정상 상태 조건을 유지하면서, 유해 가스 저감 성능을 파악하였다. 촉매의 NO_x와 CO의 전환율은 식 (1)과 같고,

$$\frac{(NO_x/CO_{in} - NO_x/CO_{out}) \times 100}{(NO_x/CO_{in})} \quad (1)$$

촉매 전단에 들어가는 유해 가스(NO_x, CO) 농도 대비 H₂-SCR 촉매 후단에서 배출되는 유해 가스의 농도로 구한다. 분석기로는 MRU 가스분석기(VarioPlus Industrial, MRU Instruments, Inc.)를 이용하여 1초 간격으로 정량적으로 측정하였다.

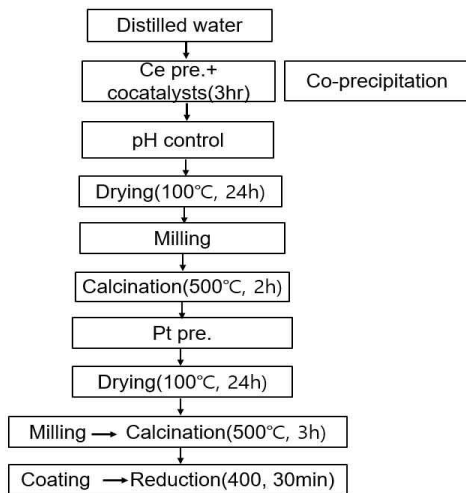


Fig. 1 Catalyst manufacturing process diagram of Co-precipitation of H₂-SCR

Table 1 Model gas components for evaluation the performance of H₂-SCR

Gas components	Concentration
NO(ppm)	500
CO(ppm)	700
O ₂ (%)	5
H ₂ (%)	1
H ₂ O(%)	1.5
N ₂	Balance
SV(h ⁻¹)	28,000

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Pd 담지량 및 Zeolite 종류에 따른 H₂-SCR 촉매의 물리·화학적 특성

Fig. 2는 주 지지체 CeO₂ 기반의 산화물 지지체에 Pd 담지량에 따른 SEM 이미지를 나타내고 있다. 주 지지체인 세리아 CeO₂의 결정구조는 입방정계(cubic crystal system)이며, SEM 이미지에서 약 50 nm급으로 잘 분포되어 있다. 또한 입자로는 확인이 안되지만 9.2wt%가 담지된 산화마그네슘(MgO)는 입방정계 구조에 속하며, 열적 안정성과 표면 반응성을 촉진시킨다. 조촉매 지르코니아(ZrO₂)는 촉매에서 화학적·열적 안정성이 뛰어나며, 양성(amphoteric) 산-염기 성질 및 산화-환원 특성을 동시에 지닌 물질이다. 표면에는 Lewis/Bronsted 산점과 염기성이 동시에 존재하며, 이중 금속이온(Ce⁴⁺, Y³⁺, La³⁺)과의 혼합 산화물 형성 시 산화-환원 성능이 크게 향상된다. 나트륨(Na)은 표면 염기성(basicity)을 제어할 하며, 산소 이동성 향상 및 매연(soot)을 산화시키는 물질이다. 주 지지체인 CeO₂는 약 20~50 nm 수준으로 형성되어 있다. 촉매의 물질은 작은 입자로 골고루 잘 분산(dispersion) 되어야만 촉매 활성이 향상된다. Fig. 2(b)는 주 지지체 CeO₂ 기반의 산화물 지지체에 Zeolite 종류에 따른 SEM 이미지를 나타내고 있다. Fig. 2(b) SEM 이미지에서 CeO₂ 입자 기반에 Zeolite(SiO₂/Al₂O₃)가 가느다란 실과 같은 형상으로 공침법으로 제조된 산화물 지지체와 연결되어

있다. Zeolite의 형상과 입자 사이지를 명확하게 구분할 수는 없지만, 적절하게 담지된 조촉매는 산-염기성 성질을 개선하며, 촉매 흡착의 세기 및 열적 내구성도 향상시킨다.

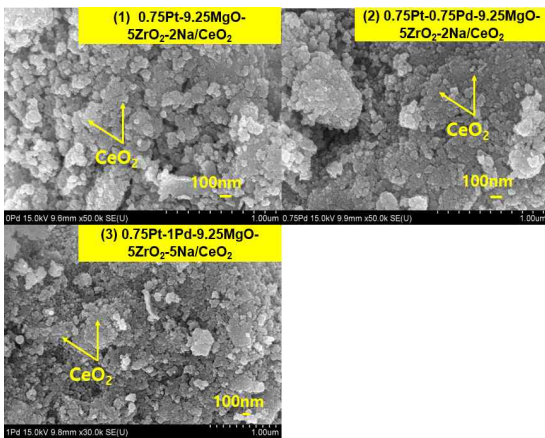
Table 2는 6종류의 H₂-SCR의 물리적인 특성을 나타내고 있다. Pd 담지량에 따른 특성에서 (1) 0.75Pt-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 Pd가 포함되지 않은 촉매로써 23.680 m²/g, Pore size는 12.272 nm이다. Pd 담지량이 가장 많은 (3) 0.75Pt-1Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 27.252 m²/g, Pore size는 13.119 nm이다. Zeolite 종류에 따른 특성에서 (4) 0.75Pt-5Zeolite-9.25MgO-

Table 2 Physical specification of H₂-SCR(wt%)

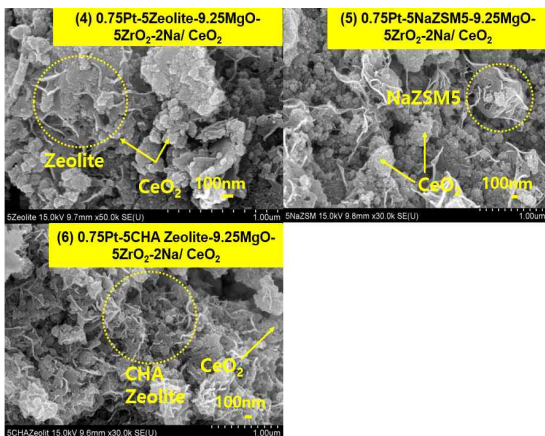
Catalyst	BET (m ² /g)	Pore size (nm)
(1) 0.75Pt-9.25MgO-5ZrO ₂ -2Na/CeO ₂ (STD.)	23.680	12.277
(2) 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO ₂ -2Na/CeO ₂	20.258	12.292
(3) 0.75Pt-1Pd-9.25MgO-5ZrO ₂ -2Na/CeO ₂	27.252	13.119
(4) 0.75Pt-5Zeolite-9.25MgO-5ZrO ₂ -2Na/CeO ₂	41.974	9.606
(5) 0.75Pt-5NaZSM5-9.25MgO-5ZrO ₂ -2Na/CeO ₂	56.156	6.345
(6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO ₂ -2Na/CeO ₂	20.840	15.287

Table 3 Elements analysis of three types of Zeolites(wt%)

Elements(wt.%)	(4) 5Zeolite	(5) 5NaZSM5	(6) 5CHA Zeolite
O	20.200	23.360	21.120
Al	0.096	0.153	0.383
Si	0.880	1.306	0.223
Si/Al ratio	9.103	8.521	0.582



(a) Pd



(b) Zeolite

Fig. 2 SEM image of H₂-SCR according to the Pd loading amount and kinds of Zeolite

5ZrO₂- 2Na/CeO₂ H₂-SCR은 41.974 m²/g, Pore size는 9.606 nm이다. (5) 0.75Pt-5NaZSM5-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/ CeO₂ H₂-SCR은 56.156 m²/g, Pore size는 6.345 nm이며, 가장 Pore size가 작고 BET 비표면적이 크다. 그에 비해 (6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 20.840 m²/g, Pore size는 15.287 nm로 3종류의 Zeolite 종류중에 물리적으로 BET 비표면적은 작고 Pore size는 큰 편이다. 일반적으로 BET 비표면적이 크면 활성사이트가 많아서 촉매의 성능 향상에 도움이 되나, 촉매의 흡착-반응-탈착의 전체 반응속도(reaction rate)가 빨라야 한다.

Table 3은 Zeolite 종류에 따른 Si/Al 비율을 나타내고 있다. (4)와 (5) H₂-SCR은 Si/Al 비율이

9.103, 8.521로 Si 함량이 많고 Al 함량이 적으며, Si 함량이 많으면 고온 안정성과 HC 흡·탈착 성능이 우수하다. 그에 비해 (6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR에 포함된 CHA Zeolite의 Si/Al 비율은 0.582로 Al 함량이 많다. 일반적으로 Al 원자가 많을수록 음전하가 증가하여 강한 산성도를 가지며, 높은 금속 담지 능력을 가지므로 NO_x 저감 성능 능력을 향상시킬 수 있다. CHA 구조는 고유의 기공 크기와 형태 덕분에 특정 분자를 선택적으로 가두거나 반응시키는 데 탁월하며, Pore size는 0.38×0.38 nm이다. 유해가스 NO, NO₂, CO의 분자 크기가 0.11~0.4 nm 수준이면 유해 가스와의 촉매 반응할 때 Pore 안에 흡착-반응-탈착할 때 유리할 수 있다.

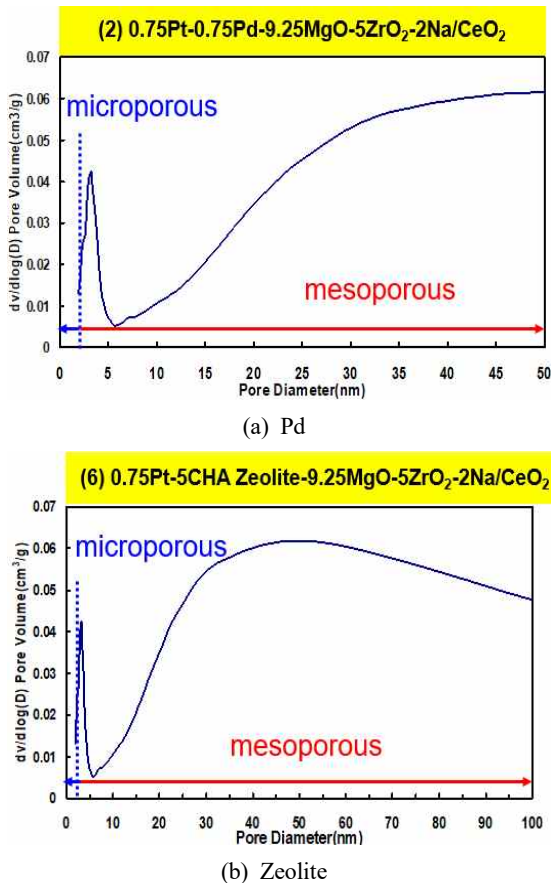
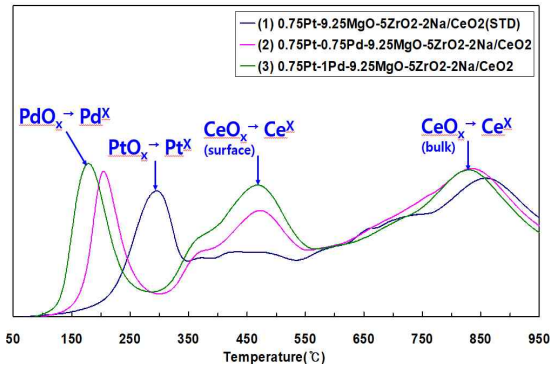


Fig. 3 BJH adsorption pore volume according to the Pd loading and Zeolite type of H₂-SCR

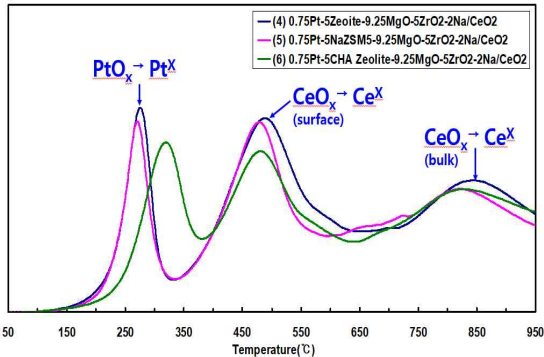
Fig. 3은 H₂-SCR 중에서 대표적으로 0.75wt% Pd 담지량과 CHA Zeolite의 BJH 흡착 pore 포어 (pore) 체적 분포를 나타내고 있다. 마이크로포어 (microporous)는 2 nm 이하의 포어(기공)로 분자 수준의 작은 기공, 높은 표면적, 작은 분자 흡착에 유리하다. 메조포어(mesoporous)는 2~50 nm 사이로 중간크기 기공으로 큰 분자도 흡착 가능하며, 촉매와 약물 전달에 활용한다. 매크로포어 (macroporous)는 50 nm 이상의 큰 포어로 확산 저항이 적고 구조적 지지체 역할에 적합하다. (2) 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 3 nm급의 포어가 일부 생성되었고, 약 50 nm급이 많다. 귀금속 Pd 담지량이 증가할수록 포어 사이즈가 약 32 nm에서 50 nm로 증가하는 경향을 나타냈다. NO_x, CO 및 H₂의 기체 분자크기는 0.317, 0.376 및 0.289 nm이다. 촉매 반응에 있어서는 0.289~0.376 nm 사이즈의 포어가 많이 발달할수록 촉매의 반응속도(reaction rate)가 빨라진다. Fig. 3(b)는 (6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 포어 사이즈 및 체적을 나타내고 있다. 3 nm 사이즈에 메조 포어가 생성되며, 50 nm 포어 사이즈가 많이 발달되어 있다. 포어 사이즈가 3 nm급이 많이 생성될수록 NO_x, CO, O₂ 및 H₂가 흡착하고 반응하고 탈착되는 활성 사이트 생성이 많이 된다.

Fig. 4는 Pd 담지량 및 Zeolite 종류에 따른 H₂-TPR(Temperature Programmed Reduction, BEL-CAT)을 나타내고 있다. H₂-TPR 분석은 촉매의 환원 특성 분석으로 촉매 물질의 환원 온도 분포와 H₂ 양으로부터 환원 정도를 관찰할 수 있는 분석 방법이다. Fig. 4(a)에서 약 180°C와 210°C에서 생성된 피크는, PdO_x가 Pd⁰로 환원되는 것이다. 온도차가 나는 것은 귀금속 PdO_x의 산화물의 결합력의 크기 때문이며, 산화물은 형태보다는 원자 형태일 때 촉매의 반응성은 좋다. 약 300°C에서 생성된 피크는 PtO_x 산화물 또는 Pt²⁺/Pt⁴⁺ 산화종에서 Pt⁰로 환원되는 것이다. 약 470°C에서 생성된 피크는, H-spillover로 지지체 CeO_x의 표면에서 Ce^x로 환원되는 것이다. 약 840~860°C에서 생성된 피크는 주 지지체 CeO₂의 구조물의 격자 산소 (lattice oxygen, bulk)가 환원되는 것이다. Fig. 4(b)

에서 290~320℃에서 생성된 피크는, 주촉매 PtO_x 산화물 또는 Pt²⁺/Pt⁴⁺ 산화종에서 Pt^x로 환원되는 것이다. 약 490℃에서 생성된 피크는, H-spillover로 지지체 CeO_x의 표면에서 Ce^x로 환원되며, 약 830~850℃에서 생성된 피크는 주 지지체 CeO₂의 구조물의 격자 산소(lattice oxygen, bulk)가 환원되는 것이다. (3) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 CeO₂ 표면에서의 환원되는 H₂ 소모량이 적다.



(a) Pd



(b) Zeolite

Fig. 4 H₂-TPR profile according to the Pd loading and Zeolite type of H₂-SCR

3.2 Pd 담지량 및 Zeolite 종류에 따른 H₂-SCR의 de-NO_x/CO 성능

Fig. 5는 H₂-SCR 촉매의 산화와 환원반응 메커니즘을 나타내고 있다. 주촉매 Pt(Co 등)가 O₂가 있는 분위기에서 NO와 CO를 산화시키며, NO는 NO₃ 질산염(nitrate)으로 흡착된 뒤 환원제 H₂가

공급된다. 저온에서도 환원제 분자 수소(H₂)는 스페일오버(spillover)됨에 따라 수소(H) 원자로 분해된 뒤, 산화물 지지체로 이동하여 확산됨에 따라 촉매 반응성이 향상되어 NO_x를 저감시킨다. 유해 가스 NO와 CO의 환원과 산화 반응식은 식 (2)~(6)과 같다.

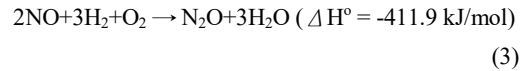
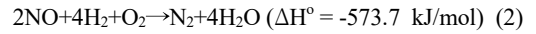


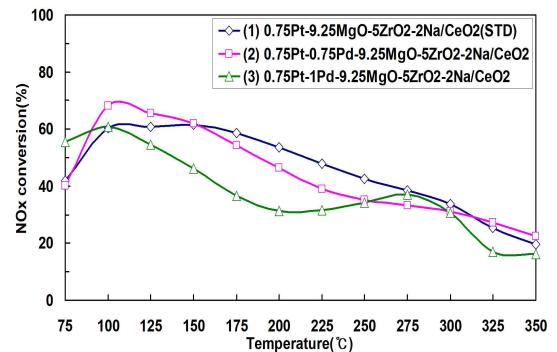
Fig. 5 Mechanism of simultaneous harmful gas reduction of H₂-SCR

Fig. 6은 H₂-SCR의 Pd 담지량에 따른 유해 가스 저감 성능을 나타내고 있다. Pd는 CO, HC를 산화시키며, 저온에서 Pd-CeO₂(산화세륨) 계면에서 발생하는 산소 공극(oxygen vacancy)이 NO_x를 강하게 흡착·저장하는 특성을 가지고 있다. Pd가 담지되지 않은 (1) 0.75Pt-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ (STD) H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 약 41%, 100℃에서 60%, 350℃에서 약 18%의 NO_x 전환율을 나타내고 있다. H₂-SCR은 100℃ 이하 저온에서도 환원제 수소의 활성이 좋으므로 NO_x 전환율이 약 60% 수준을 나타내며, 온도가 상승하면 수소 환원제가 산화되는 문제점이 있어서 촉매 온도

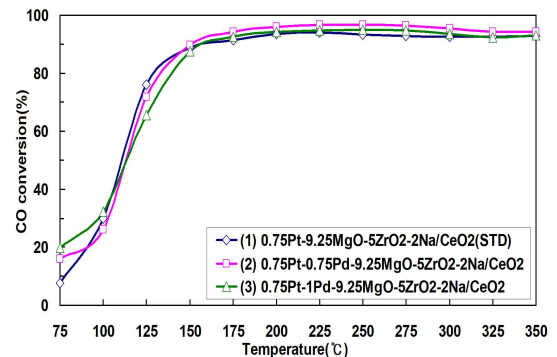
250℃ 이상에서는 약 40%의 수준의 NOx 전환율을 나타내고 있다. (2) 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 40%, 100℃에서 69%, 350℃에서 23%의 NOx 전환율을 나타내고 있다. Pd 담지량이 가장 많은 (3) 0.75Pt-1Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 약 55%, 100℃에서 60%, 350℃에서 약 15%의 NOx 전환율을 나타내고 있다. Pd 담지량이 많으므로 75℃ 저온에서 다른 H₂-SCR 촉매보다 15%의 NOx 전환율은 상승하였지만, 100℃ 이상 온도에서는 NOx 전환율이 최저 수준이다. (2) 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CO₂ H₂-SCR이 100℃ 이상 온도에서도 NOx 저감 능력이 양호하며, 저온과 중온을 고려하고 귀금속의 담지량으로 인한 경제성을 고려하면 0.75Pd 담지량이 적절하다고 판단한다. Fig. 6(b)에서 일산화탄소(CO) 산화는 식 (5)에서 볼 수 있듯이, 산화반응에 필요한 에너지가 낮으므로 175℃ 이상 온도에서 90% 이상 저감되고 있다. 75℃에서 (3) 0.75Pt-1Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR이 20% 수준의 CO 전환율을 나타내고 있으며 저온 활성이 좋다. 이는 적절하게 담지된 Pd 귀금속이 NOx와 CO 환원 및 산화 반응에 기여했기 때문이다.

Fig. 7은 산화물 지지체에 첨가된 제올라이트(Zeolite) 종류에 따른 유해 가스 저감 성능을 나타내고 있다. 여기서 조촉매로 사용된 제올라이트는 NOx 저감과 저온 시동 시 탄화수소(HC) 흡착·저감에 탁월한 특성을 나타내는 물질이다. 공침법으로 제조된 산화물 지지체에 5wt% Zeolite가 담지된 (4) 0.75Pt-5Zeolyst-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 31%, 125℃에서 68%, 350℃에서 24%의 NOx 전환율을 나타내고 있다. (5) 0.75Pt-5Na ZSM5-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 39%, 125℃에서 60%, 350℃에서 약 12%의 NOx 전환율을 나타내고 있다. (6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 51%, 100℃에서 77%, 350℃에서 약 13%의 NOx 전환율을 나타내고 있다. 100℃ 이하 저온에서 두 종류의 H₂-SCR 보다 촉매 활성이 좋다. 이는 CHA Zeolite

의 포어 크기가 NOx와 H₂와 동등한 수준의 구조를 가지고 있어서 흡착·반응·탈착의 촉매 전체 반응속도(reaction rate)를 향상시켰기 때문이다. 조촉매 Zeolite 종류에 따른 Fig. 7(b)의 CO 전환율을 보면, 세 종류 H₂-SCR은 75℃에서 약 20%, 150℃에서 약 90% 수준의 CO 전환율을 나타내고 있다. CHA Zeolite가 포함된 (6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 125℃ 이하 온도에서 다른 종류 H₂-SCR보다 10~27% 수준으로 CO 전환율이 가장 우수하다. 유해 가스 NOx와 CO에 대하여 저온 영역에서 활성이 월등히 향상된 성능을 나타내고 있다. H₂-SCR 촉매에 0.75wt% Pd 담지량과 조촉매 5wt% CHA Zeolite가 포함될 때, 저온에서 유해 가스 저감 성능을 향상시켰다.



(a) NOx conversion



(b) CO conversion

Fig. 6 De-NOx/CO performance of H₂-SCR according to the Pd loading

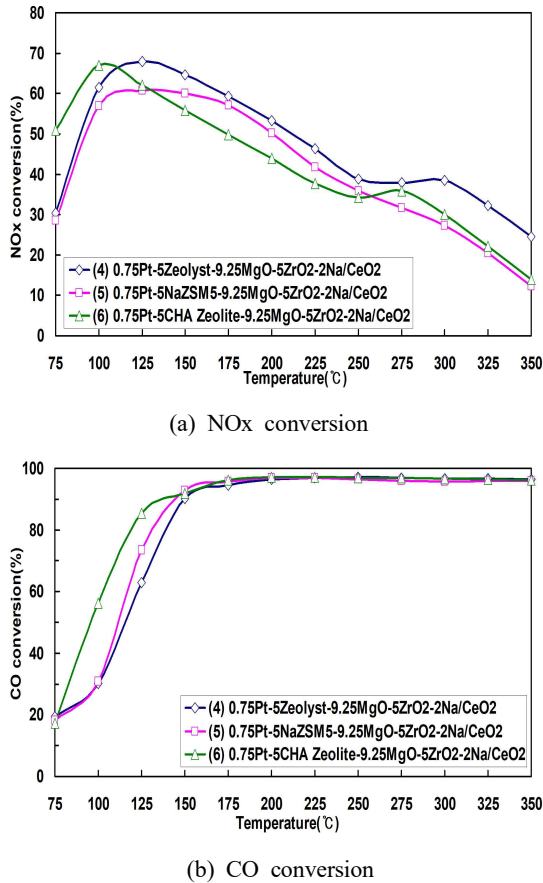


Fig. 7 De-NOx/CO performance of H₂-SCR according to the Zeolite type

4. 결 론

저온과 중온영역에서 NO_x 저감 성능 향상을 목적으로, Pd 담지량과 조촉매 Zeolite 종류가 유해 가스 저감 성능에 미치는 영향을 파악하였으며, 결과는 다음과 같다.

1) (2) 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR과 (6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 3 nm급 일부 메조 포어와 50 nm급 포어가 많이 발달되어 있다. 포어 사이즈가 3 nm급이 많이 생성될수록 NO_x, CO, O₂ 및 H₂가 흡착-반응-탈착하는 활성사이트가 많아져 촉매반응에 유리하다.

2) (2) 0.75Pt-0.75Pd-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂

H₂SCR은 100℃ 이상 온도에서도 NO_x 저감 능력이 양호하였고, 저온과 중온 및 귀금속의 경제성을 고려하면 0.75Pd 담지량이 적절하였다.

3) (6) 0.75Pt-5CHA Zeolite-9.25MgO-5ZrO₂-2Na/CeO₂ H₂-SCR은 촉매 온도 75℃에서 51%, 100℃에서 77%, 350℃에서 약 13%의 NO_x 전환율을 나타내며, 100℃ 이하 저온에서 두 종류의 H₂-SCR보다 촉매 활성이 좋았다. CHA Zeolite의 포어 크기가 NO_x와 H₂와 동등한 수준의 구조를 가지고 있어서 촉매 반응에 유리하였다. 향후 지지체 CHA Zeolite 기반에 귀금속 Pd 활성종(Pd⁰ 금속, 이온 Pt²⁺) 제조법 및 Pd-전이금속 조합에 대하여 연구할 계획이다.

Author contributions

C. K. Seo; Conceptualization. Data curation. Investigation. Project administration. Writing-original draft. Writing-review & editing.

References

1. C. H. Jung, S. H. Lee, J. H. Jang, S. K. Na, G. M. Choi, M. S. Choi and Y. S. Park, 2025, "Performance optimization of static mixer in urea-SCR system considering flow and turbulence characteristics", Results in Engineering, 26(6), 104951. (<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104951>)
2. C. K. Seo, 2025, "Effect of NH₃ Concentration on Harmful Gas Reduction Performance of H₂-SCR", Journal of the Korea Academia-Industrial, 26(7), 411-417. (<https://doi.org/10.5762/KAIS.2025.26.7.411>)
3. L. Cao, Q. Wand and J. Yang, 2020, "Ultrafine Pt particles directed by poly vinylpyrrolidone on zeolite beta as an efficient low-temperature H₂-SCR catalyst", Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(1), 103631. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103631>)

4. G. J. Kim, J. H. Shin, S. B. Kim and S. C. Hong, 2023, "The role of Pt valence state and La doping on titanium supported Pt-La/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction with H₂", *Applied Surface Science*, 608, 155040.
(<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155040>)
5. C. N. Costa and A. M. Efstathiou, 2007, "Mechanistic Aspects of the H₂-SCR of NO on a novel Pt/MgO-CeO₂ Catalyst", *The Journal Physical Chemistry C*, 111(7), 3010-3020.
(<https://doi.org/10.1021//jp064952o>)
6. C. K. Seo, 2018, "Effect of containing promoter on SCR catalysts", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 19(9) 474-481.
(<https://doi.org/10.5762/KAIS.2018.19.9.474>)
7. X. Zhang, X. Wang, X. Zhao, Y. Xu, Y. Liu and Q. Yu, 2015, "Promotion effect of tungsten on the activity of Pt/HZSM-5 for H₂-SCR", *Chemical Engineering Journal*, 260, 419-426.
(<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2014.09.030>)
8. F. J. P. Schott, P. Balle, J. Adler and S. Kureti, 2009, "Reduction of NO_x by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst in Oxygen-rich Exhaust", *Applied Catalysis b: Environmental*, 87(1-2), 18-29.
(<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.08.021>)
9. C. K. Seo, 2024, "De-NO_x/CO Performance According to Ag Loading Amount and Support Type of H₂-SCR", *International Journal of Automotive Technology*, 25, 745-754.
(<https://doi.org/10.1007/s12239-024-00088-6>)
10. C. K. Seo, 2023, "Effect on de-NO_x/CO Performance of the exhaust gas of H₂-SCR", *Journal of Power System Engineering*, 27(2), 5-12.
(<https://doi.org/10.9726/kspse.2023.27.2.005>)
11. K. Yokota, M. Fukui and T. Tanaka, 1997, "Catalytic removal of nitric oxide with hydrogen and carbon monoxide in the presence of excess oxygen", *Applied Surface Science*, 121-122(2), 273-277.
([https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00305-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00305-X))