

금속/ZSM-5 촉매의 분산도에 따른 특성화 연구

조세정[†], 이해민[†], 이민주[†], 이주현[†], 한승탁^{*}, 김진걸[†]
인하대학교 화학공학과^{*}, 순천향대학교 나노화학공학과[†]
jgksch@sch.ac.kr

Characterization based on the dispersion of metal/zsm-5 catalyst

Saejung Cho[†], Hyemin Lee[†], Minjoo Lee[†],
Juhun Lee[†], Seungtak Han^{*}, Jingul Kim[†]
Inha University Dept. of Chemical Engineering^{*},
Soonchunhyang University Dept. of Chemical Engineering[†]

요 약

Fe, Co, Zn, Cu, Pt 등의 전이금속과 ZSM-5 2종(SiO₂/Al₂O₃ 몰비: 23, 50)과 γ -alumina를 담체로 사용하여 촉매를 합성하였다. 합성방법은 CVD(화학기상증착법)과 Dry Impregnation(건식함침법)방법이었다. CVD 방법으로 얻은 Fe/ZSM-5는 지지체로 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃의 몰 비가 작을수록, 즉 산점의 수가 많을수록 Fe 담지량이 증가하는 것으로 보인다. 등은 환원 온도 400°C에서 수소 환원 양이 최대 나타나며, 이는 보고되는 400°C에서의 최대 NO_x 제거 반응 속도와 비례하는 것으로 나타난다.

1. 서 론

오존층 파괴, 지구의 온난화, 산성비 그리고 광화학 스모그 등 지구의 환경 문제가 날로 심각해짐에 따라 이의 원인 물질에 대한 규명과 오염원 제거를 위한 기술개발에 대한 연구 활발히 진행되고 있다. 자동차 엔진이나 발전소, 공장 보일러, 가정용 난방 기구와 같은 고온 열원에서 배출되는 배기가스의 주 성분인 CO, CO₂, 불완전 연소에 의해 생성된 탄화수소, NO_x, SO_x 그리고 분진 등이 지구의 환경을 오염시키는 주원인 물질 중의 일부이다. 지금까지 질소산화물, 일산화탄소와 같은 유독 가스는 물론, 온실효과의 주원인이 되는 이산화탄소 그리고 오존층을 파괴하는 프레온 가스등에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 프레온 가스 이외의 배기물은 대부분 연소 장치로부터 배출되고 있기 때문에 화석연료를 사용하는 이상은 근본적으로 완전히 제거하는 것은 어려운 문제이지만, 이러한 환경오염원을 제거하는 배기가스 정화용 촉매의 개발이 1970년대 자동차 배

기가스 처리에 대한 연구가 시작된 후 전 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 한편 스모그 형성과 산성비 그리고 인체에 해로운 영향을 미치는 NO_x의 대부분은 토양과 물에 존재하는 미생물의 활동, 번개 등에 의해서 자연적으로도 생성되지만 그 주원인은 화석연료의 고온 연소 반응 중 N₂와 O₂의 반응에 의해 생성되며 전체 NO_x 배기량의 약 42%를 차지하고 있다. 연소 후 배기가스 중에 포함된 NO_x의 배출을 저감하는 방법에는 수용액의 사용여부에 따라 습식법과 건식법으로 크게 나눌 수 있다. 이 중 건식법이 경제적이고 공정이 단순하며 NO_x제거 효율 또한 높기 때문에 바람직한 방법으로 인정되고 있다. 건식법 중에는 암모니아를 환원제로 사용하여 NO_x를 선택적으로 제거하는 선택적 촉매 환원법, 촉매에 의해 NO_x를 무해한 N₂와 O₂를 직접 분해하는 촉매분해법 그리고 표면적이 큰 분자체나 활성탄을 이용한 흡착법 등 여러 기술이 있지만, 현재 90% 이상으로 NO_x를 제거할 수 있는 방법은 선택적 환원 기술로 현재까지 많은 연구가 진

행되고 있다. NOx물질은 diesel 기관 등의 연소 산화물로서 SCR(selective catalytic reduction)공정으로 저감 효율을 연구하는 중이다. 이전의 SCR에서는 환원제로 암모니아를 선택하여 사용하여왔다. 그리고 이 기술은 지금 고정원에서 적용하고 있다. 그렇지만 이 기술은 자동차에 적용하기 어렵다. 특히 diesel자동차의 경우 실제 배출가스성분 중 SO₂가 산화되어 SO₃가 되면 암모니아와 반응할 경우 장치 부식을 초래하는 문제점을 제공할 수 있다. 현재의 삼원 자동차 촉매는 화학양론적 조건에 밀접한 조작을 하는 구형 가솔린 엔진으로부터 NOx를 저감할 수 있다. 그러나 이 촉매의 단점 중 하나는 사화조건에서 NOx를 저감에 비효율적이고 암모니아가 취급과 저장에 여전히 간접적인 대기오염을 야기시킨다는 점이다. 또한 다른 문제점으로 암모니아 산화로 인해 높은 온도에서 NO와 N₂로 바뀐다는 것이다. 따라서 최근에는 암모니아보다 위험성이 적은 환원제로 propane, propene, methane등 Hydrocarbon을 사용하여 환원제에 의한 NOx를 저감하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이 연구의 목적은 Chemical vapor deposition(CVD)와 Dry Impregnation(DI) 방법으로 제조 전 금속 담지 촉매의 촉매특성을 연구하는데 있다.

2. 실험방법

2.1 촉매 합성

촉매합성을 위하여 사용된 전이금속은 FeCl₃ (Aldrich co. 99.9%)였으며 담체는 ZSM-5 2종 (SiO₂/Al₂O₃ 몰비: 23, 50)과 γ -alumina였다. Fe/ZSM-5 촉매는 CVD(화학기상증착법)과 Dry Impregnation (건식함침법) 방법으로 합성되었다. 각 합성방법은 아래와 같다.

2.1.1 CVD 방법

과잉교환 Fe/ZSM-5 촉매를 FeCl₃ CVD 방법으로 합성하였다. NH₄-ZSM-5가 Zeolyst사로부터 공급되었으며 이 Zeolite를 500°C에서 O₂ 존재 하에 4시간 동안 소성하여 H-ZSM-5로 전환시켰다. CVD 과정은 내경 1.0 cm의 석영관에서 수행하였다. 석영관의 상부에 유리섬유를 설치하고 4 cm 하부에 다시 유리섬유를 설치하고 그 위에 1.5 g의 H-ZSM-5가 놓이도록 하였다. 시료로부터 수분을 제거하기 위하여 300°C에서 40 ml/분의 He를 12시간동안 흐르게 한

후 온도를 30°C로 감소시킨 후 0.45g의 무수 FeCl₃를 석영관 상부의 유리섬유 위에 놓고 석영관 온도를 5°C/분의 속도로 가열시켜 320°C에 도달하게 한 후 이온도에서 30분간 유지하였다. ZSM-5의 Brønsted 산점과 승화된 FeCl₃의 반응으로 생성된 HCl은 100 ml의 0.05 M NaOH 용액에 흡수되어 적정되었다. Fe 담지과정이 종료된 후 1000 ml의 증류수와 섞여 30분간 세척을 한 후 여과하였다. 70°C의 공기 하에서 12시간동안 건조되었다. 건조된 시료는 공기 중에서 소성되었다.

2.1.2 Dry Impregnation 방법

NH₄-ZSM-5가 Zeolyst사로부터 공급되었으며 이 Zeolite를 500°C에서 O₂ 존재 하에 4시간동안 소성하여 H-ZSM-5로 전환시켰다. Iron(III) Chloride [FeCl₃] 등의 전구체를 금속성분 무게 기준하여 5% 용액을 만들어 H-ZSM-5 촉매에 함침한 후 110°C에서 말린 후 400°C에서 소성한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합성된 촉매의 특성 조사

Table 1은 본 연구의 여러 가지 방법으로 합성된 촉매의 종류를 보여준다. 합성된 각 촉매는 사용된 전이금속, 지지체, 합성방법에 따라 명칭을 정하였다. 합성된 각 촉매의 특성조사 결과는 아래와 같다.

Table 1. 합성된 촉매의 종류 및 명칭

No.	촉매명	전이금속	지지체 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 몰비)	합성방법
1	Zn(DI)/ZSM-5(23)	Zn	ZSM-5(23)	Dry Impregnation
2	Cu(DI)/ZSM-5(23)	Cu	ZSM-5(23)	Dry Impregnation
3	Co(DI)/ZSM-5(23)	Co	ZSM-5(23)	Dry Impregnation
4	Pt(IW)/ γ -Alumina	Pt	γ -Alumina	Incipient Wetness
5	Fe(DI)/ZSM-5(23)	Fe	ZSM-5(23)	Dry Impregnation
6	Fe(CVD)/ZSM-5(23)	Fe	ZSM-5(23)	CVD
7	Fe(CVD)/ZSM-5(50)	Fe	ZSM-5(50)	CVD
8	Co/Pt(DI)/ZSM(23)	Co/Pt	ZSM-5(23)	Dry Impregnation

3.2 XRD 분석결과

Figure 1의 그림1~5는 합성된 여러 촉매의 XRD

분석결과를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 그림 2~5의 전이금속이 담지된 촉매의 XRD 분석결과는 그림 1의 전이금속이 담지되지 않은 ZSM-5의 XRD 분석결과와 차이가 없었으며, 이러한 현상은 담지된 전이금속의 양이 적고 수십 nm 이하의 나노 크기 입자로 존재하여 XRD로 감지되지 않았기 때문으로 보인다.

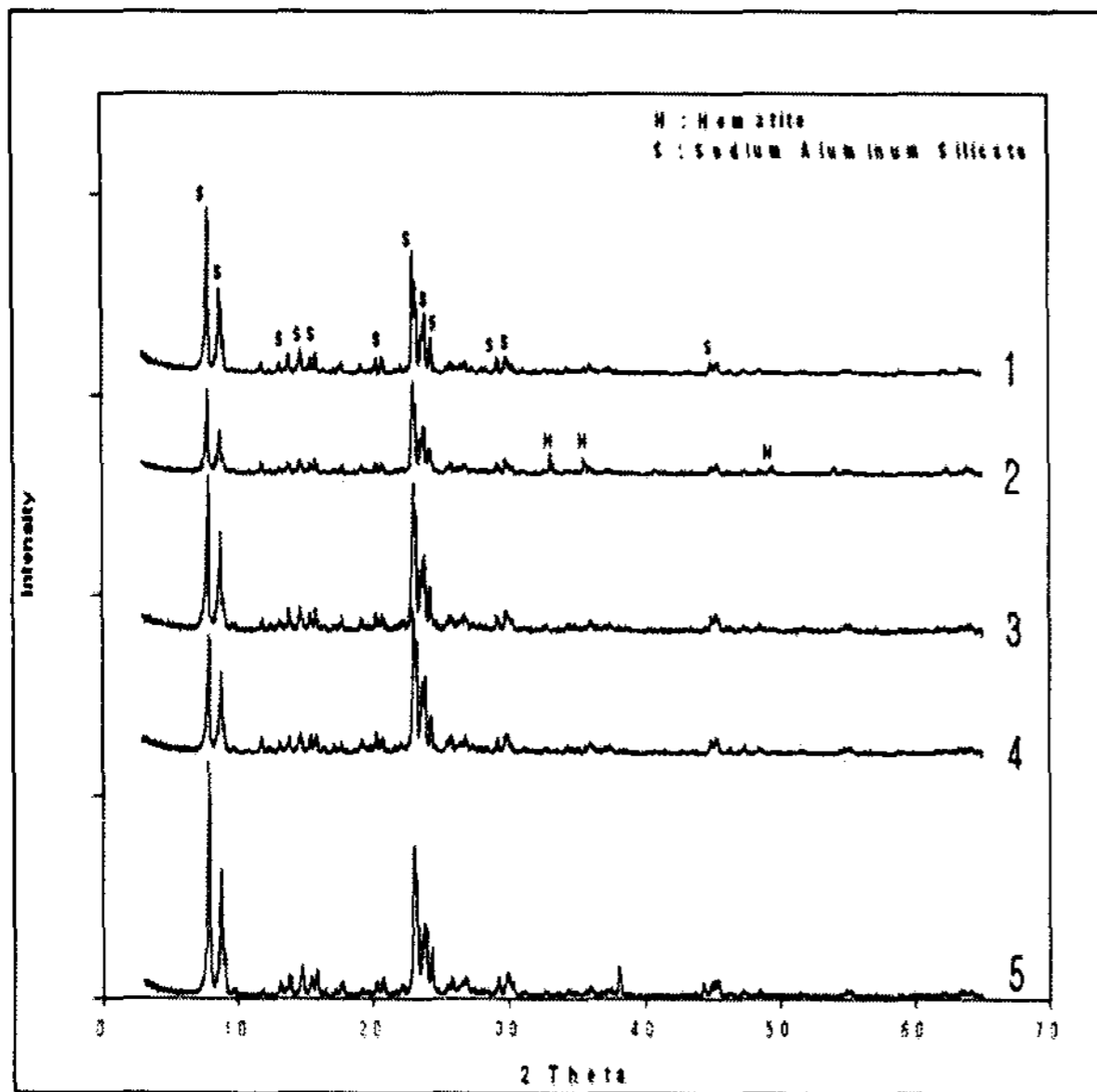


Figure 1. 합성된 촉매의 XRD 분석결과

3.3 SEM 분석결과

Figure 2는 합성된 촉매의 SEM 사진을 보여준다. 그림 (a)는 전이금속이 담지되지 않은 ZSM-5(23)의 사진인데 각 결정의 경계가 뚜렷이 나타남을 알 수 있다. 담지된 전이금속이 수십 nm 크기의 입자로 존재하는 경우, SEM 사진으로 전이금속의 담지 여부를 확인할 수는 없으나 그림 (a)와 Dry Impregnation 방법으로 합성된 촉매의 SEM 사진인 그림 (b), (c), (d), (f)를 비교하여 보면 결정과 결정사이가 연속적임을 알 수 있으며 이러한 형상은 전이금속의 담지로 인한 것으로 추정된다. 반면에 CVD 방법으로 합성된 촉매의 SEM 사진인 그림 (e), (g)는 비교적 각 결정의 경계가 뚜렷하며 이러한 현상은 Dry Impregnation 방법보다 CVD 방법이 전이금속을 지지체에 더 미세하고 고르게 분산시키기 때문으로 추정된다.

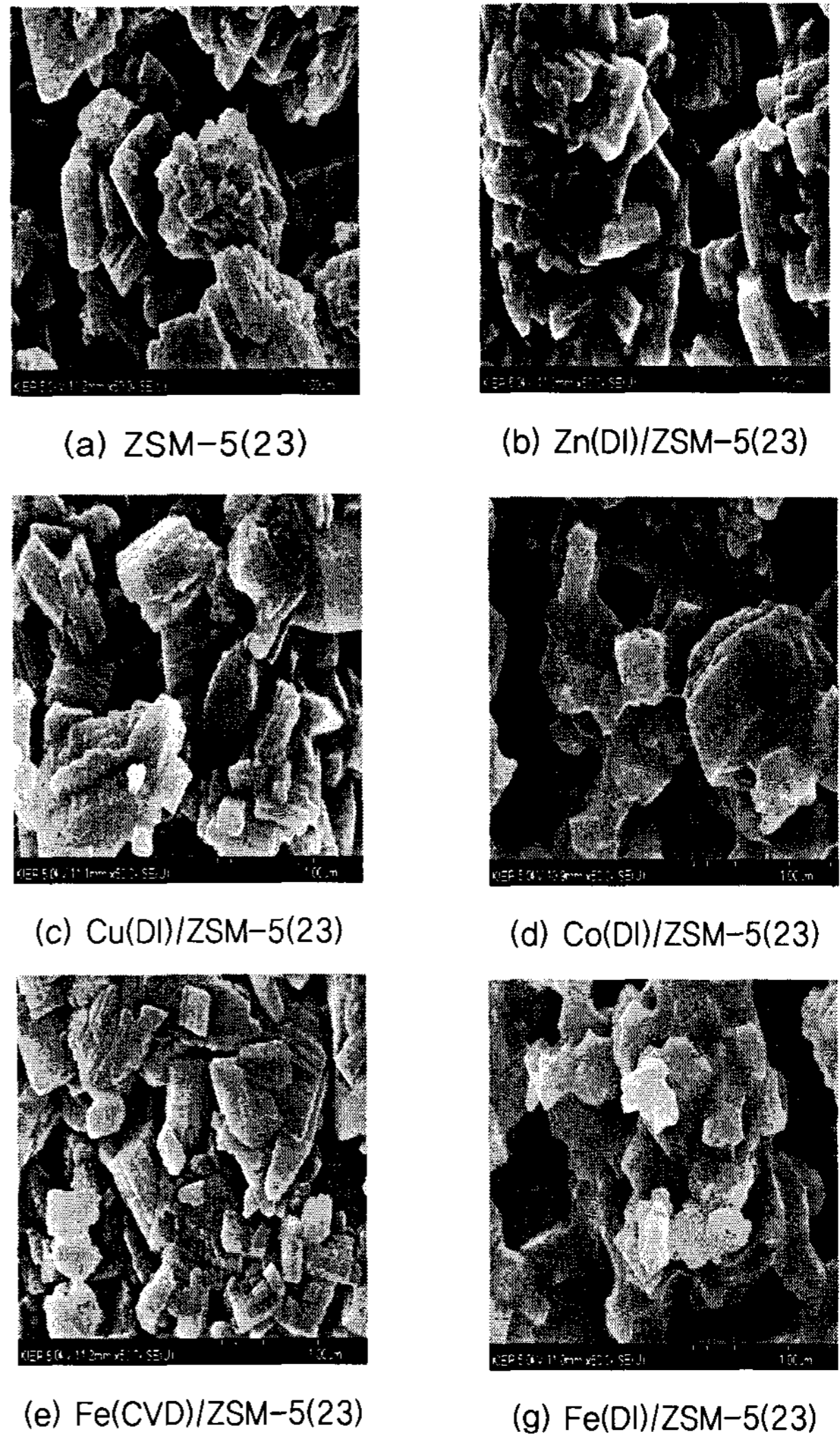


Figure 2. 합성된 촉매의 SEM 사진 : (a) ZSM-5(23), (b) Zn(DI)/ZSM-5(23), (c) Cu(DI)/ZSM-5(23), (d) Co(DI)/ZSM-5(23), (e) Fe(CVD)/ZSM-5(23), (f) Fe(DI)/ZSM-5(23)

3.4 EDX분석 결과

Table 2는 여러 촉매의 EDX 분석결과를 보여주고 있는데 Figure. 1의 XRD 분석결과나 Figure. 2의 SEM 분석결과와는 달리 여러 촉매의 표면에 상당량의 전이금속이 분포하고 있음을 보여준다.

Table 2. 여러 촉매의 EDX 분석결과(wt.%)

촉매	전이금속	O	Cl	Si	Al
Zn(DI)/ZSM-5(23)	5.30(Zn)	52.91	-	38.77	3.01
Cu(DI)/ZSM-5(23)	2.75(Cu)	57.90	-	36.46	2.89
Co(DI)/ZSM-5(23)	0.61(Co)	53.11	-	43.84	2.44
Fe(CVD)/ZSM-5(23)	9.27(Fe)	46.71	1.62	38.87	2.81
Fe(CVD)/ZSM-5(50)	6.04(Fe)	51.26	2.02	39.37	1.30
Fe(DI)/ZSM-5(23)	2.76(Fe)	54.98	1.2	38.95	2.11

3.5 ICP 분석결과

Table 3은 여러 촉매의 ICP 성분분석 결과를 보여준다. Table 3과 Table 2를 비교하여 보면 Table 2은 촉매표면에서의 분석결과이고 Table 3은 촉매 전체의 평균 조성인 관계로 Table 3의 값이 더 작은 것을 알 수 있으며 이러한 형상은 전이금속이 지지체의 외부표면에 더 많이 존재하는 것을 나타낸다.

Table 3. 여러 촉매의 ICP 분석결과(wt %)

촉매	전이금속	Si	Al
Zn(DI)/ZSM-5(23)	1.66(Zn)	28.28	2.29
Cu(DI)/ZSM-5(23)	0.85(Cu)	25.62	2.11
Co(DI)/ZSM-5(23)	0.21(Cu)	31.34	1.81
Fe(CVD)/ZSM-5(23)	3.59(Fe)	29.91	2.25
Fe(CVD)/ZSM-5(50)	2.24(Fe)	29.09	1.00
Fe(DI)/ZSM-5(23)	0.99(Fe)	27.82	1.57

3.5 등온환원실험결과

CVD 제조 방법에 의하여 제조된 Fe(CVD)/ZSM-5(23) 촉매의 반응 온도 변화에 따른 수소에 의한 환원 결과가 아래 Figure. 3에 나타나 있다. 환원 온도 250°C, 350°C에서의 수소 환원량보다 고온에서 환원량이 증가하는 것을 알 수 있다. 400°C에서 수소 환원량이 최대로 나타나며, 500°C, 550°C로 환원 온도가 증가함에 따라 환원량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 CVD 방법에 의하여 제조된 Fe(CVD)/ZSM-5(23) 촉매의 NO 제거 반응시 최적 반응 온도와 비례하는 것을 관찰할 수 있다.

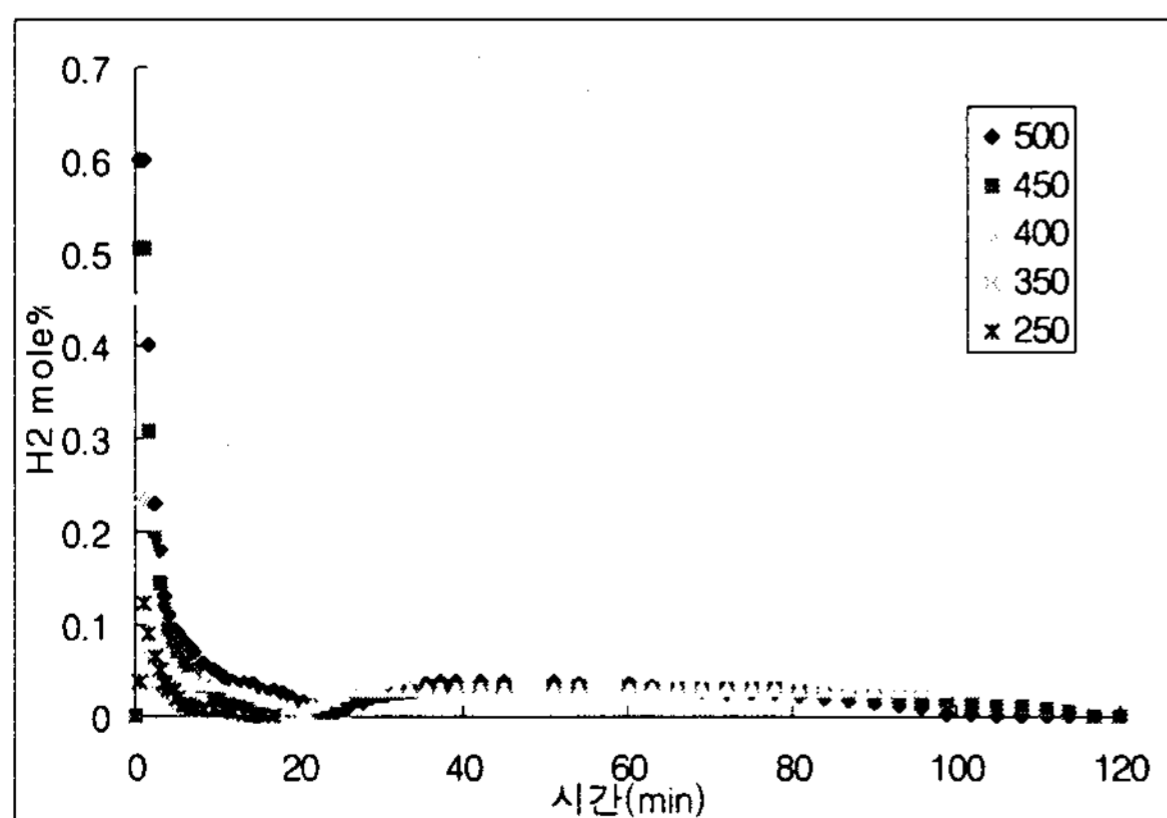


Figure 3. Fe(CVD)/ZSM-5(23) 촉매의 등온환원반응 실험결과

4. 결론

본 연구의 중요한 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (1) Fe 전이금속과 ZSM-5 2종(SiO₂/Al₂O₃ 몰비: 23, 30)과 γ -alumina를 담체로 사용하여 촉매를 합성하였다. 합성방법은 CVD(화학기상증착법) 과 Dry Impregnation (건식함침법)방법이었다.
- (2) CVD 방법으로 얻은 Fe/ZSM-5은 지지체로 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃의 몰비가 작을수록, 즉 산점의 수가 많을수록 Fe 담지량이 증가하는 것으로 보인다.
- (3) 등온 환원 온도 400°C에서 수소 환원량이 최대로 나타나며, 이는 보고되는 400°C에서의 최대 NO_x 제거 반응 속도와 비례하는 것으로 나타난다.

참고문헌

[1] Chen, H.-Y., and Sachtler, W.M.H., "Activity and Durability of Fe/ZSM-5 Catalysts for Lean Burn NO_x Reduction in the Presence of Water Vapor," Catal. Today Vol. 42, Issue 1-2, pp.73~83(1998).

[2] Long, R.Q., and Yang, R.T., "Superior Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia," J. Am. Chem. Soc. Vol.121, No.23 pp.5595~5596(1999).