

금속/ZSM-5 촉매의 HC-SCR 반응속도 연구

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

A study on reaction kinetics of HC-SCR 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), Dry Impregnation (건식함침법), Incipient Wetness Impregnation방법이 있다. CVD 방법으로 얻은 Fe/ZSM-5과 Dry Impregnation방법으로 얻은 Cu/ZSM-5은 NO저감효율에 있어 거의 비슷하였다. 지지체로 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃의 몰 비가 작을수록, 즉 산점의 수가 많을수록 우수한 것으로 보인다.

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 연가 활발히 진행되고 있다. 자동차 엔진이나 발전소, 공장 보일러, 가정용 난방기구와 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 배기가스 처리에 대한 연구가 시작된 후 전 세계적인

로 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 진행되고 있다. NO_x물질은 diesel 기관 등의 연소 산화물로서 SCR(selective catalytic reduction)공정으

로 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 NO_x를 저감할 수 있다. 그러나 이 촉매의 단점 중 하나는 사화조건에서 NO_x를 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 NO_x를 저감하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이 연구의 목적은 Chemical vapor deposition(CVD)와 Dry Impregnation(DI) 방법으로 Fe/ZSM-5 등 금속촉매를 제조하여 Hydrocarbon을 환원제로 사용하여 NO_x를 저감하는 연구이다.

2. 실험방법

반응 활성도를 측정하기 위하여 담체의 종류에 따른 반응 활성도를 조사하였다. 변경한 촉매를 사용하여 반응 실험 시 Activator의 화학적인 상태가 전환율에 따른 영향을 조사하였다. 실험은 반응 가스 60,000 GHSV의 유량을 사용하여 연속정상 조건에서 실행한다. TCD가 장착된 Gas Chromatograph와 NO_x 분석기를 사용하여 반응 kinetics를 조사한다. 촉매반응기 출구에서의 모사가스 성분은 NDIR 방식의 분석기를 사용하여 NO, NO₂, N₂O, CO, O₂ 농도를 분석한다.

2.1 촉매반응실험

본 연구에서 사용된 희박탈질촉매 반응 시스템은 탄화수소(환원제)/N₂, NO/N₂, O₂/N₂ 가스를 미리 정하여진 유량에 따라 혼합용기로 주입하고 예열한 후 가열된 모사 가스를 촉매 반응기로 직접 이송하였다. 촉매 반응기는 내경 23mm의 Pyrex 유리관으로 구성되며 1.0g의 촉매를 5.0g의 40 mesh silica sand와 섞여 이 혼합물을 Glass Fiber로 지지하였

다. 촉매 반응기는 전기가열장치 내부에 위치하여 0~600°C 사이에서 반응온도를 조절할 수 있도록 하며 모사가스의 유량은 1.0 liter/min이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 비철계 촉매

Figure. 1은 환원제로 i-butane, 촉매로 Zn(DI)/ZSM-5(23)을 사용하여 얻은 실험결과인데 NO저감 효율이 10%미만에 불과하여 Zn(DI)/ZSM-5(23)은 NO 저감에 효과적인 촉매가 아닌 것으로 보인다.

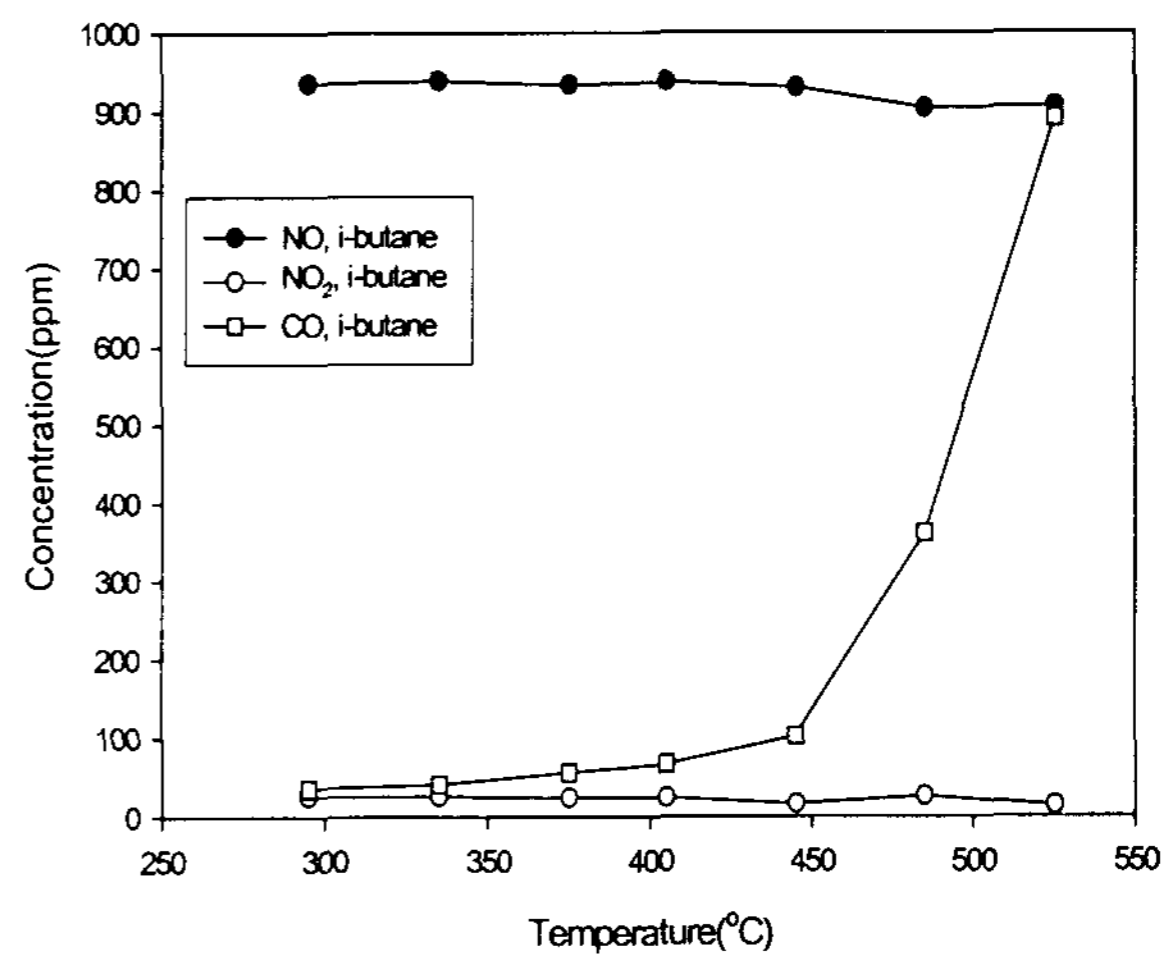


Figure. 1 i-butane과 Zn(DI)/ZSM-5(23)을 이용한 반응실험결과
: NO=1000 ppm, i-butane=1000ppm, O₂=14500ppm,
GHSV=30000/hr

Figure. 2은 환원제로 i-butane, 촉매로 Cu(DI)/ZSM-5(23)을 사용하여 얻은 실험결과인데 400°C에서 NO저감효율이 58.2%에 이르러 Co(DI)/ZSM-5(23)와 Zn(DI)/ZSM-5(23) 촉매에 비하여 상대적으로 우수한 NO 저감효율을 얻을 수 있었다. Cu/MFI 촉매는 HC-SCR 환원제로 이미 15년전부터 연구되기 시작하였다. 실험실 조건에서는 i-butane을 환원제로 사용 시 300°C 이상의 온도에서 100%에 가까운 NO저감이 가능한 것으로 보고되어 있다. 그러나 H₂O와 SO₂에 대한 안정성이 약해 실제 디젤엔진 배기가스를 사용한 실험에서는 촉매의 반응성이 급히 떨어지는 것으로 알려져 있다. 다른 연구팀에서 i-butane을 환원제로 사용하여 거의 100%의 NO저감효율을 얻은 반면에 본 연구에서는 58.2%에 불과한 현상은 촉매합성방법이 다르기 때문으로 보인다. 일반적으로 건식담지 방법은 담지되는 급속의 양을 사전에 알 수 있으며 실험결과

재현성이 높은 반면에 습식담지 방법은 담지 되는 금속이 더 미세하고 고르게 분산되어 합성되는 촉매의 반응성이 더 큰 것으로 알려져 있다.

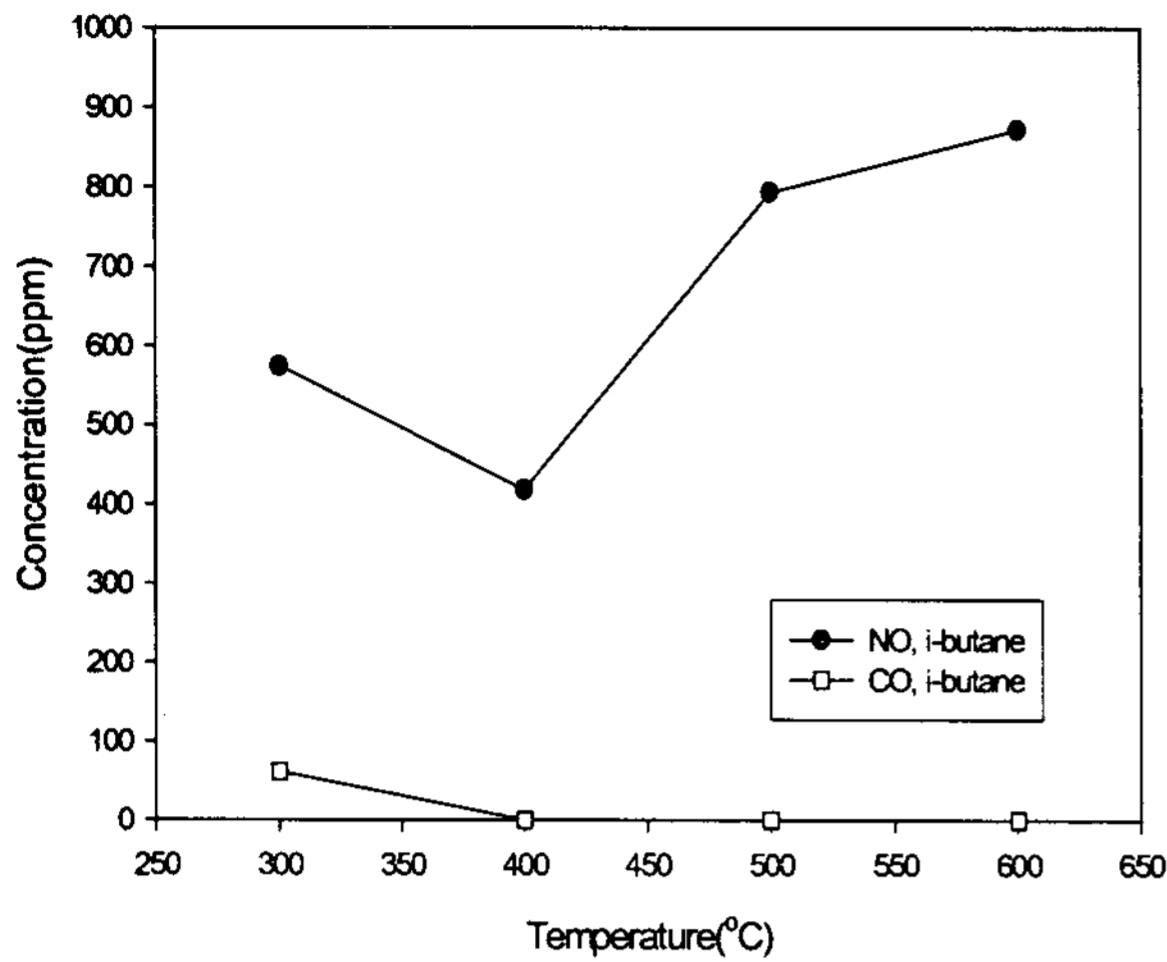


Figure 2. i-butane과 Cu(DI)/ZSM-5(23)을 이용한 반응실험결과 : NO=1000 ppm, i-butane=1000ppm, O₂=14500ppm, GHSV=30000/hr

Figure 3는 환원제로 i-butane과 Propane, 촉매로 Pt(IW)/ γ -Alumina를 사용하여 얻은 실험결과인데 i-butane 보다 Propane을 사용하였을 때 NO저감효율이 더 우수함을 볼 수 있다. Propane을 환원제로 사용하였을 때 265°C에서 NO저감효율은 52.7%에 이르렀다. 그러나 앞서의 Zn(DI)/ZSM-5(23), Co(DI)/ZSM-5(23), Cu(DI)/ZSM-5(23) 촉매에 비하여 NO₂가 많이 발생하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 Pt 계열 촉매는 가장 반응성과 안정성이 높은 탈질촉매로 알려져 있다. 그러나 이 촉매는 N₂ 선택도가 낮고 많은 양의 N₂O를 발생하는 것으로 보고되어 있다. 본 연구에서도 Figure. 3에는 나타나지 않았으나 i-butane과 Propane을 환원제로 사용 시 다른 촉매와는 달리 10~20 ppm의 N₂O가 발생하였다.

3.2 철계 촉매

철이 담지된 Zeolite는 우수한 촉매성능으로 인하여 최근에 많은 연구가 수행되어 왔다. 특히 무수 FeCl₃의 CVD 기술에 의하여 얻어진 과잉교환 (Over-exchanged) Fe/ZSM-5(Fe/Al molar ratio > 0.5)는 HC-SCR 반응에서 NO제거에 매우 우수한 촉매인 것으로 알려져 있다.

Figure 4은 본 연구에서 환원제로 i-butane과 Propane, 촉매로 Fe(CVD)/ZSM-5(23)(Fe/Al molar ratio=0.77)을 사용하여

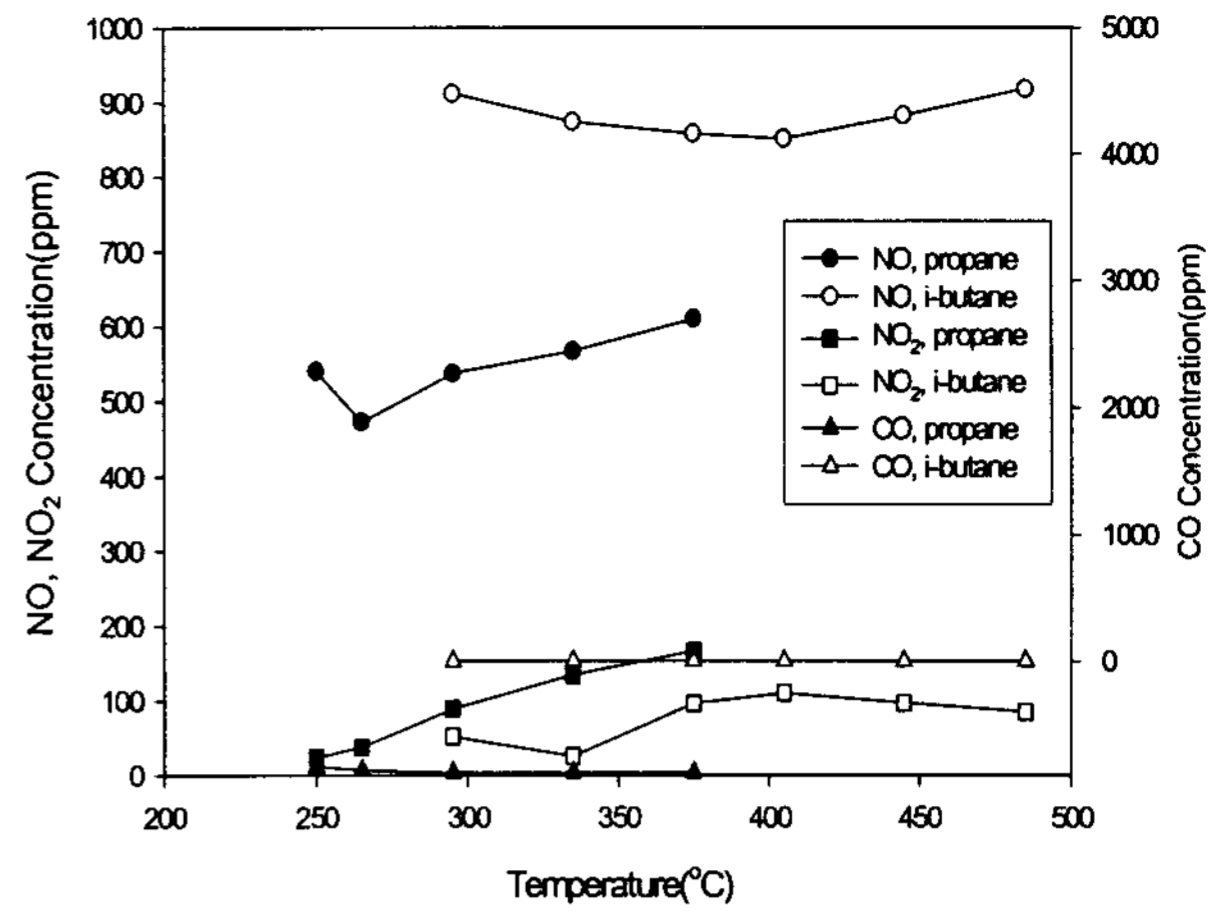


Figure 3. i-butane, Propane과 Pt(IW)/ γ -Alumina를 이용한 실험결과 : NO=1000 ppm, i-butane=1000ppm, propane=1000ppm, O₂=14500ppm, GHSV=30000/hr

얻은 실험결과인데 Pt(IW)/ γ -Alumina과는 반대로 Propane보다 i-butane을 사용하였을 때 NO저감효율이 더 우수함을 볼 수 있다. Fe(CVD)/ZSM-5(23) 촉매는 앞서의 다른 촉매에 비하여 CO가 많이 발생하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 본 연구에서 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 23으로 다른 연구팀이 사용한 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 10~20 보다 커서 산점의 수가 적기 때문으로 보인다.

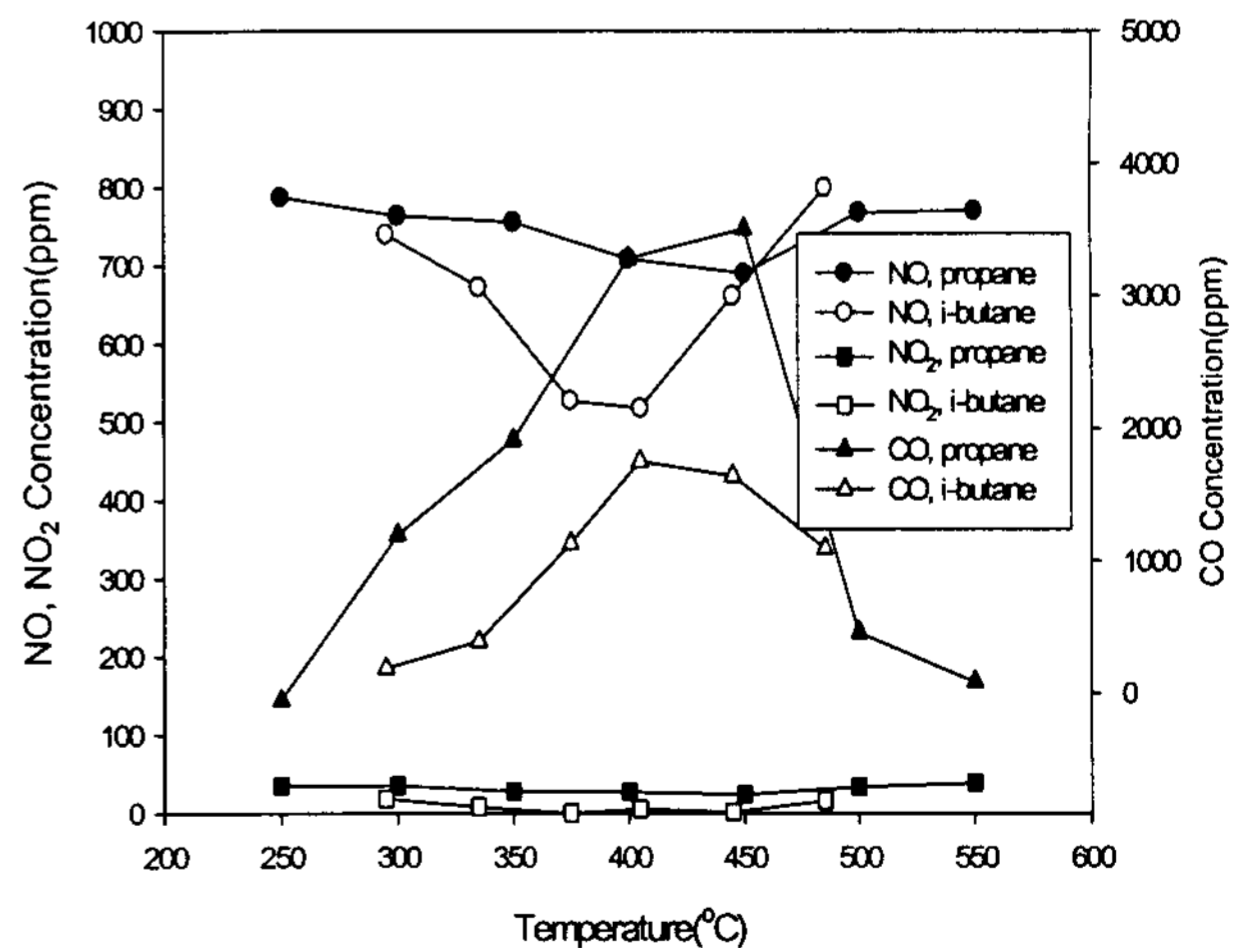


Figure 4. i-butane, Propane과 Fe(CVD)/ZSM-5(23)을 이용한 실험결과: NO=1000 ppm, i-butane=1000ppm, propane=1000ppm, O₂=14500ppm, GHSV=30000/hr

Figure 5은 본 연구에서 환원제로 i-butane과 Propane, 촉매로 Fe(CVD)/ZSM-5(50)을 사용하여 얻은 실험결과인데 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 50으로 아주 커서 NO저감효율이 31.5%에 불과하였다.

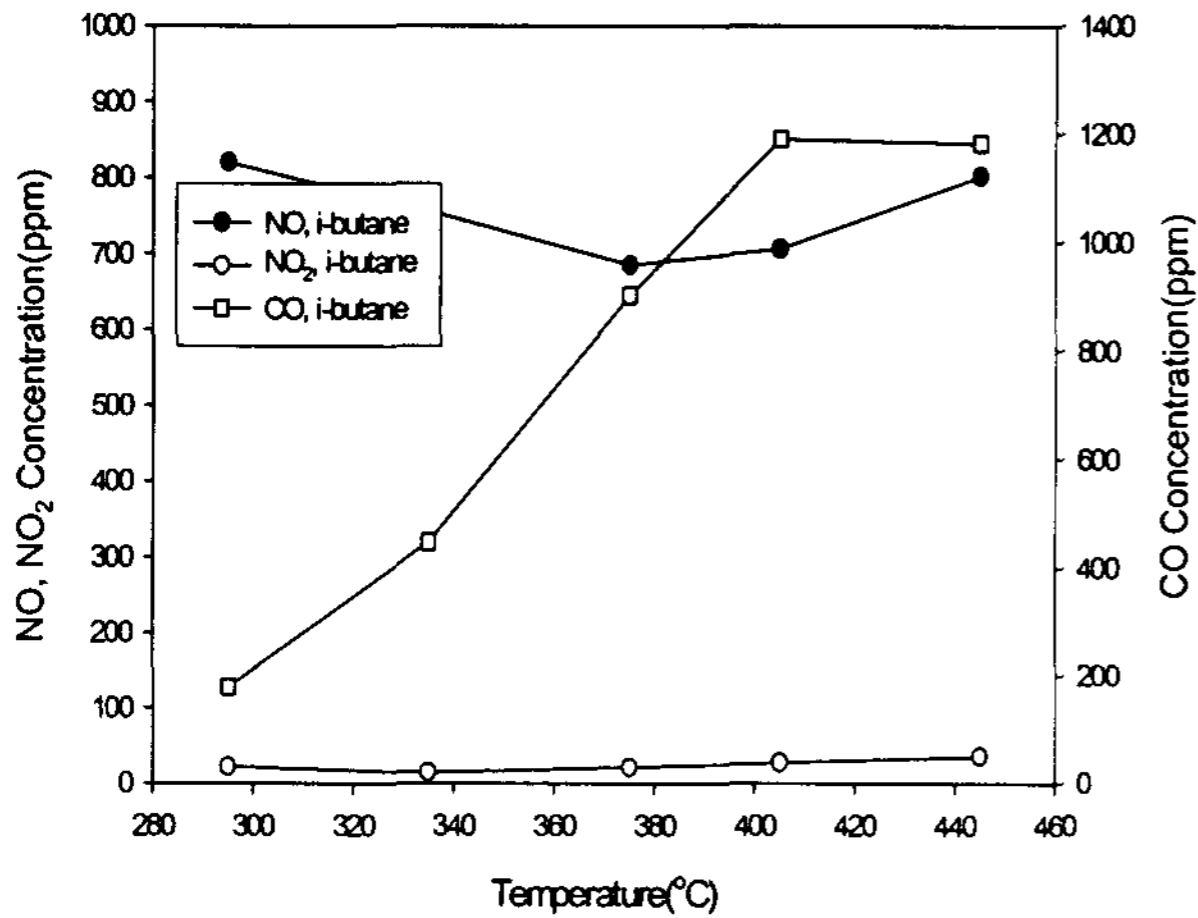


Figure 5. i-butane과 Fe(CVD)/ZSM-5(23)을 이용한 실험결과 :

NO=1000 ppm, i-butane=1000ppm, O₂=14500ppm,
GHSV=30000/hr

4. 결론

본 실험의 중요한 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (1) Fe, Zn, Cu, Pt 전이금속과 ZSM-5 2종 (SiO₂/Al₂O₃ 몰비: 23, 30)과 γ -alumina를 담체로 사용하여 촉매를 합성하였다. 합성방법은 CVD(화학기상증착법), Dry Impregnation(건식 함침법), Incipient Wetness Impregnation방법이었다.
- (2) CVD 방법으로 얻은 Fe/ZSM-5과 Dry Impregnation방법으로 얻은 Cu/ZSM-5은 NO 저감효율에 있어 거의 비슷하였다.
- (3) 반응성은 지지체로 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃의 몰 비가 작을수록, 즉 산점의 수가 많을수록 우수한 것으로 보인다.

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).
- [3] Nishizaka, Y. and Misono, M., "Essential Role of Acidity in the Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide by Methane in the Presence of Oxygen over Palladium-Loaded Catalysts," Chem. Lett., No.2, pp.2237(1994).
- [4] Yogo, K., Ihara, M., Terasaki, I., and Kikuchi, E., "Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Methane or Ethane on Gallium Ion-Exchanged ZSM-5 in Oxygen-Rich Atmosphere," Chem. Lett., No.2, pp.229 (1993).
- [5] Kumthekar, M.W. and Ozkan, U. S., "Activity and Temperature-programmed Adsorption/Desorption Behavior of Pd-TiO₂ Catalysts in NO/CH₄ Reduction and NO Decomposition Reactions," Catal. Today, Vol.35, Issue 1, pp.107~112(1997).
- [6] Burch, R. and Watling, T.C., "The Difference between Alkanes and Alkenes in the Reduction of NO by Hydrocarbons over Pt Catalysts and Lean-burn Conditions," Catal. Lett., Vol.43, No.1-2, pp.19~23(1997).
- [7] Marturano, P., Kogelbauer, A., and Prins, R., "Preparation of Overexchanged Fe-ZSM-5 Zeolites Using the Ferrous Oxalate Method: Why Does It Fail?," J. Catal. Vol.190, Issue 2, pp.460~468(2000).