

산소분위기에서 프로판에 의한 질소산화물 제거용 선택적 Co/ZSM-5 촉매의 공존양이온효과

박석준*, 이철위, 스타키프, 김영상*, 정필조
한국화학연구소 고체화학팀 · *고려대 화학과

Cococation Effect on Co/ZSM-5 for Abatement of NO_x by Propane in the presence of Oxygen

S.-J Park*, C. W. Lee, A. Yu. Stakheev, Y.-S. Kim*, P. J. Chong
Solid-state Chem Lab., KRICT · *Dept. of Chem., Korea Univ.

1. 서 론

산업용 보일러, 가스터빈, 화력발전소 및 석유화학 plant 등과 같은 고정배출원과 이동배출원인 각종 자동차에서 배출되는 대기오염물질에는 NO_x, SO_x 및 VOC 등이 있으며, 인체 및 지구환경과 생태계에 미치는 영향이 커서 전 세계적으로 배출규제가 강력히 요구되고 있다. 그중 가장 유독한 오염물질인 NO_x는 고온 연소과정에서 발생하며 산성비와 광화학 스모그의 직접적인 원인이 되어 막대한 간접피해가 발생하고 있다.

이러한 질소산화물은 촉매에 의한 직접분해법이 가장 간단하고 바람직한 NO_x 제거법이나, 실제 연소폐가스에는 과량의 산소가 포함되어 있어서 NO와 O₂가 촉매에 경쟁적으로 흡착을 하기 때문에 현재까지도 이상적인 촉매는 개발되지 못하고 있다.

따라서 촉매표면의 산소를 제거하고 촉매의 활성도를 증진시킬 수 있는 환원제가 필요하다. 현재까지 실용화된 NO_x 제거프로세스에서 환원제로는 암모니아가 가장 보편화되어 있으며 CO, H₂, 탄화수소 등도 연구되어 있다.

Cu/ZSM-5는 현재까지 개발된 SCR (Selective Catalytic Reduction) 촉매 중에서 실용화 가능성이 가장 높지만 수분과 과잉산소 분위기에서 활성이 저하되고 고온내열성이 약하다는 단점이 지적되고 있다.

Armor group의 최근 연구결과에 의하면 가혹조건으로 750 °C에서 2% 수증기를 99시간 동안 통과 시킨 후 N₂O 분해반응활성은 Cu/ZSM-5의 경우 거의 상실된 반면, Co/ZSM-5는 60% 이상의 전환율을 나타낸 것으로 보고하였다. Co/ZSM-5는 수·열 안정성이 우수하여 촉매특성을 개선한다면 실용화 가능성이 클 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구에서는 비교적 우수한 NO 환원 활성을 갖는 Co/ZSM-5 촉매를 제조하고 촉매특성 및 반응기구를 조사하여 활성도를 개선하고자 하였다.

2. 실험

담체의 종류, 활성금속 성분의 종류와 양, 담지방법 등에 따라 여러가지 촉매를 제조하였다. 담체로는 주로 HZSM-5를 사용하여 단일금속 또는 혼합 금속이온을 수회 반복 이온교환하여 제조하였다. 제조한 촉매는 활성도 조사 전에 550 °C, 산소분위기에서 소성하여 사용하였다. 제조한 촉매에 담지된 활성금속 성분의 함량을 조사하기 위하여 EDS와 AAS를 사용하였다.

촉매의 활성도 측정은 외경이 12 mm인 quartz 반응기를 사용하여 표 1과 같은 실험조건으로 200-600 °C에서 수행하였다. 반응물과 생성물중의 NO, NO₂ 농도는 Chemiluminescence type의 NO_x Analyzer (Kimoto Model 272)를 이용

하여 측정하였고 산소, 질소, 탄화수소의 농도는 MS-13X column을 부착한 TCD-GC (HP-5890)를 이용하여 분석하였다. 활성도 측정 후 산소와 탄화수소의 농도를 각각 변화시키면서 이들의 의존도와 선택도를 조사하였다.

활성도 측정 후 촉매를 실온으로 냉각하여 NO 가스로 포화 흡착 시킨 후 8 °C/min의 속도로 600 °C 까지 온도를 올리면서 180 ml/min의 유속으로 He를 흘려보내며 탈착되는 NO 농도를 2 °C 마다 측정하여 TPD profile을 온도의 함수로 구하였다.

3. 결과 및 토의

Co/ZSM-5 촉매

ZSM-5에 코발트 이온교환 횟수 및 용액 농도를 조절하여 코발트 교환농도가 다른 몇가지 촉매를 제조하여 NO 흡착량을 조사하였다. 이온교환 횟수가 많아지면 그로 인하여 Co 교환 농도가 증가하며 100 % 교환에 해당하는 농도 (Co/Al=0.5)까지 NO 흡착량은 증가하였으나, 그 이후 (overexchange) 다소 감소하는 경향을 보여주었다 (그림 1 참조). 이러한 현상은 과량의 코발트가 교환된(overexchanged) 촉매에서는 여분의 코발트가 산화물을 형성(CoO_x)하여 프로판의 연소반응에 주로 이용 되어 NO 환원활성이 감소한 것으로 해석된다.

Co²⁺ 농도가 증가할수록 NO 활성도는 커지며 동시에 최대 활성온도가 서서히 낮은 온도 방향으로 이동하는 경향을 보여주지만, 과량의 Co가 교환된 촉매는 NO 활성도가 감소하였으나 오히려 낮은온도 영역 (250 - 450 °C)에서는 그 활성도가 상대적으로 증가하였다.

Co/ZSM-5와 Cu/ZSM-5의 TPD (Temperature Programmed Desorption) 결과는 Armor등에 의하여 보고된 것과 매우 유사하나 분해능 (resolution)이 좋지 못하였다. Co/ZSM-5의 주된 TPD는 적어도 두개의 곡선들 즉, 150 과 250 °C에 각각 중심을 둔 탈착 곡선들이 중첩된 것처럼 보이는데, 낮은온도에서 탈착되는 화학종 A, (NO)_x-Co/ZSM-5와 높은온도에서 탈착되는 화학종 B, (NO)_y-Co/ZSM-5는 아직 정확히 규명되지는 않았으나, 다음과 같은 해석이 가능하다. ZSM-5에는 여러개의 양이온 교환자리가 있어 화학종 A, B에 있는 Co이온의 위치와 분위기는 서로 다르고, 그로 인하여 각각의 Co 이온에 흡착되는 NO 분자수와 배위양식이 다를것이다. 즉, Co이온은 ZSM-5 골격내 NO가 쉽게 접근할 수 있는 적어도 두개의 다른자리에 이온교환되어 NO를 흡착하면 (ZSM-5 10-ring의 크기는 약 5.2 Å, NO kinetic diameter는 3.17 Å), 화학적 물리적으로 다른 분위기를 갖는 화학종을 형성하여 각각 다른온도에서 탈착하게된다.

또한 TPD 자료에서 알 수 있는것은, Co/ZSM-5가 Cu/ZSM-5보다 더 많은 양의 NO를 흡착할 수 있다는 것이다. 일반적으로 탄화수소에 의한 NO 환원 반응이 잘 이루어지려면 탄화수소와 NO가 각각 활성화되어 산화, 환원반응이 서로 어울려 이루어져야 하는데, Co/ZSM-5의 경우는 (Cu/ZSM-5의 TPD와 비교해보면) NO를 활성화시키는데 주로 기여하기 때문에 Cu/ZSM-5보다 활성도가 낮다. 따라서 Co/ZSM-5의 탄화수소에 대한 반응성을 개선하면 활성도를 증진시킬 수 있을 것이다.

혼합 금속촉매

Co/ZSM-5의 NO 환원활성 및 흡착특성을 개선시키기 위하여 알칼리토금속 (2A족 원소 : Mg, Ca, Sr, Ba 등)을 함께 담지한 촉매를 제조하여 NO 활성과

촉매특성을 조사하였다.

Co/ZSM-5에 알칼리토금속을 함께 이온교환시킴으로써, 활성도는 현저하게 좋아졌다 (cocation effect). 즉, 최대 활성온도가 약 450 °C이며, 이때 80 - 85 % NO 전환율을 보여준다. 이는 Co만 함유된 ZSM-5 시료에 비하여 최대 활성 온도가 약 100 °C 저온 방향으로 이동하였고, 활성도는 10 - 15 % 증가하였다 (그림 2 참조). 활성도의 증가는 알칼리 토금속이 Co와 공존함으로써 탄화수소에 대한 반응성이 개선되었음을 뜻한다. 알칼리토금속을 함유한 Co/ZSM-5의 C₃H₈ 전환율은 Co/ZSM-5의 그것보다 더 좋으며, Cu/ZSM-5를 닮아가는 경향을 보여준다. 즉, 알칼리토금속에 의하여 촉매의 특성이 개선되어 환원제로 사용한 propane을 activation시켜 selectivity를 증가시켰기 때문으로 생각되었다.

산소 및 탄화수소 의존도

촉매활성에 민감한 영향을 주는 산소 및 탄화수소 농도에 대한 NO 환원 활성을 조사하였다. 산소 및 탄화수소 (본 연구에서는 프로판 사용)는 NO환원에 필수적이며 최적농도는 촉매의 특성에 크게 의존한다. Co/ZSM-5는 탄화수소의 농도에 영향을 받지 않으며 프로판의 농도를 증가시켜도 NO 제거율은 좋아지지 않는 것으로 보아, Co 만으로는 탄화수소를 활성화시키는데 한계가 있는 것으로 생각되었다. 반면에 코발트와 알칼리토금속이 함께 담지된 촉매에서는 탄화수소의 농도에 크게 의존하여 탄화수소의 농도가 증가 할수록 NO 활성은 10 - 20 % 증가하여 프로판 농도가 1500 ppm 이상이 되면 NO 전환율이 90 % 이상을 유지한다. 따라서 SCR에서 NO 환원활성은 탄화수소의 활성과 밀접한 관계를 가지며 NO 와 HC의 활성 화학종이 균형을 이룰 때 가장 효과적인 NO 제거가 가능할 것으로 판단된다.

대부분의 NO제거 촉매반응에서 요구되는 산소량은 약 1 - 2 % 범위 이지 만 실제 시스템에서는 장치에 따라 2 - 15 % 범위의 산소가 공존하므로 과량의 산소 존재하에서도 활성을 유지하는 촉매개발이 바람직하다. Cu/ZSM-5 촉매는 1 %에서 최대활성을 나타내며 산소농도가 증가할수록 활성은 감소한 반면 Co/ZSM-5는 반대로 산소농도가 4 % 일때 까지는 NO 전환율이 40에서 67 % 로 증가하다가, 산소농도의 증가에 관계없이 일정한 NO 전환율을 보여주었고, Co+Ba/ZSM-5는 1 - 10 % 산소농도 범위에 대해 일정한 NO 환원 활성을 보여주었다.

요약하면, 프로판과 산소가 공존하는 가운데 Co/ZSM-5에 의한 NO 전환율은 Co²⁺ 이온이 100 % 교환될때 까지는 비례하여 증가하다가 (550 °C에서 최대활성 70 %), 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 경향을 보여주었다. 일반적으로 탄화수소에 의하여 NO가 선택적으로 환원 되려면, 촉매 표면위에서 탄화수소와 NO가 모두 activation 되어야 반응이 쉽게 진행되는데, Co/ZSM-5는 TPD 자료로부터 NO를 activation 시키는데 주로 기여하는 것으로 해석되었다. 프로판을 activation시킬 수 있는 알칼리토금속 이온 (Mg, Ca, Sr, Ba 등)을 공존시킴으로써 NO 저감율을 향상시킬 수 있었다.

4. 참고문헌

1. M. Iwamoto, *Seikyū Gakkaishi*, **34**, 375 (1991).
2. J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, **4** L11(1994).
3. J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, **4**, N18(1994).

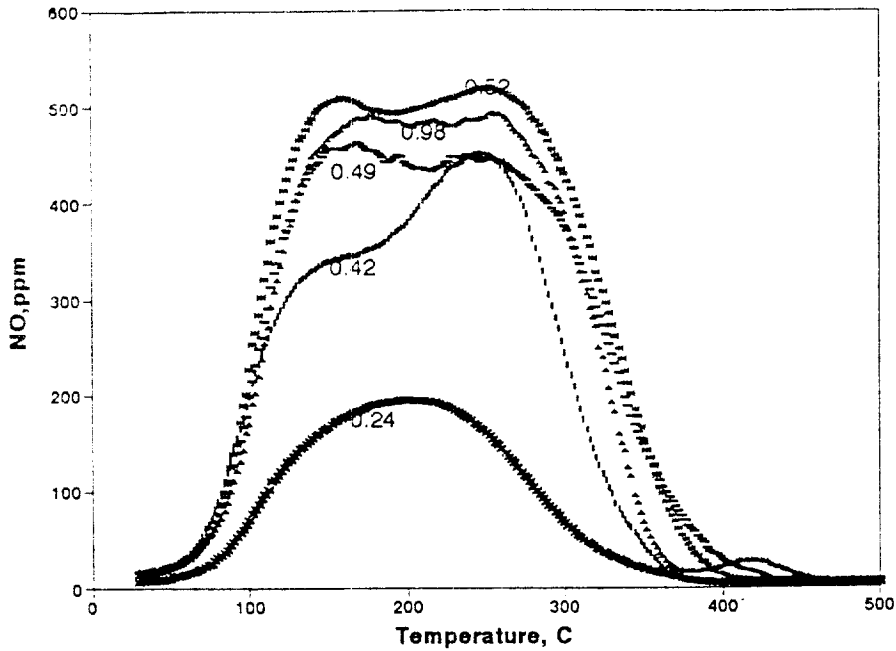


Fig. 1. TPD profiles of Co-ZSM-5 with various ion exchange level. The numerals stand for the ratios of Co/Al

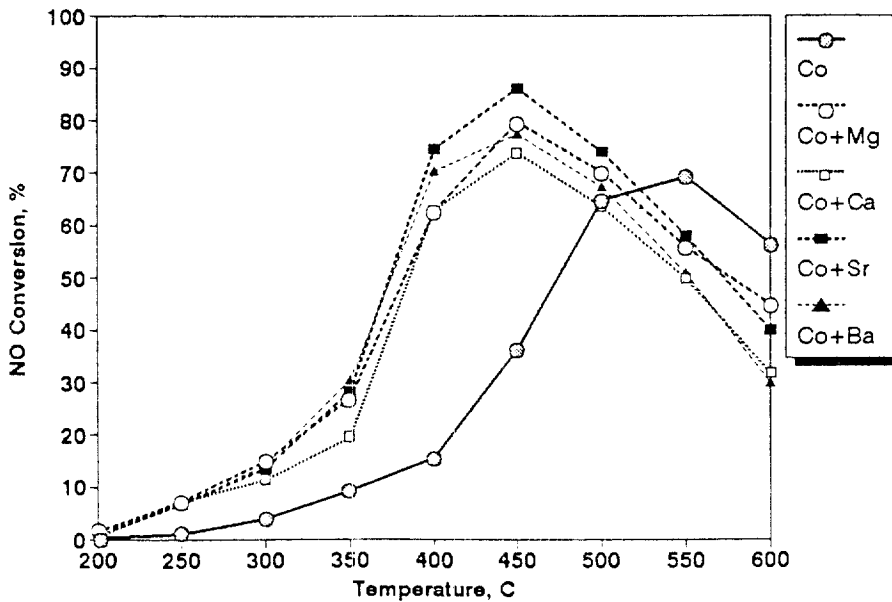


Fig. 2. Temperature dependencies of NO conversion during selective reduction on Co-ZSM-5 and Co+alkaline earth metal-ZSM-5.