

탄화수소를 환원제로 이용한 금속공이온교환된 ZSM-5촉매들의 NOx 제거활성에 관한연구

김재천(학), 정석진(중)
경희대학교 공과대학 화학공학과

Comparison Studies on the NOx Removal Activities on the various Metal co-ion exchanged ZSM-5 Catalysts

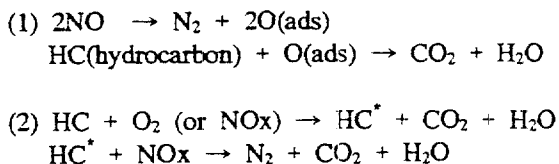
Jae-Cheon Kim, Suk-Jin Choung
Department of Chemical Engineering Kyunghee Univ.

서론

질소 산화물은 산성비의 원인이며 인체 및 동물의 호흡기에 치명적인 영향을 미치고 있다. 따라서 질소산화물 저감기술에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. NO는 낮은 온도에서 N₂와 O₂에 비해 열역학적으로 불안정하므로 촉매에 의한 직접 분해가 가장 간단하고 경제적인 NO제거방법이다.[1] 그래서 NO직접분해를 귀금속이나 금속산화물을 이용한 연구가 많이 시도되고 있다. 그러나 반응물중에 포함된 산소 또는 NO 직접분해로 생성된 산소가 adsorption site에 NO와 경쟁적으로 흡착하여 활성저하를 초래하였다. 그래서 이 surface oxygen을 제거하고 촉매활성을 재생시키기 위해 NH₃, HC 과 CO등을 환원제로 사용하는 S.C.R.(Selective Catalytic Reduction) 공정이 활발히 연구되고 있다.[2][3]. 이러한 공정중에서도 NH₃를 환원제로 사용하는 선택적 촉매환원법은 현재 상업화 되어 있다. 그러나 이공정에서는 미반응 암모니아의 공해문제, 장치부식, scale형성에 의한 배기유통저해, 고온에서의 암모니아의 산화반응에 의한 NO생성등의 문제점들이 대두되기 시작하였다. 이러한 문제점들을 해결해보고자 최근에는 hydrocarbon을 환원제로 금속이온교환된 제오라이트를 사용하여 NO를 제거하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 본연구에서는 다양한 금속을 ZSM-5에 이온교환하여 NO제거활성을 살펴 보았으며, 또한 활성증진을 목적으로 두가지 금속을 공이온교환 시킨후의 NO제거 활성을 알아보았다.

이론

탄화수소를 환원제로 사용하여 NOx를 제거하는 Mechanism은 NO의 직접분해, 탄화수소의 중간체의 생성으로 NO의 선택적 환원, NO가 NO₂로 전환된뒤 탄화수소와 선별적으로 반응하는 기구등 여러가지가 제안[4],[5]되고 있다. 이를 식으로 나타내면 아래와 같다.



증가하였다. 이는 각 금속들이 각기 독립적으로 active site로 작용하여 상호 상승 작용을 한것으로 추측된다. 또한 NO 제거 활성 증가 정도는 금속에 따라 약간씩 차이를 보였으며 이는 각 금속들의 상호작용과 관련이 있는 것으로 생각되며 이에 대한 연구가 집중적으로 수행되어져야 할것이다.

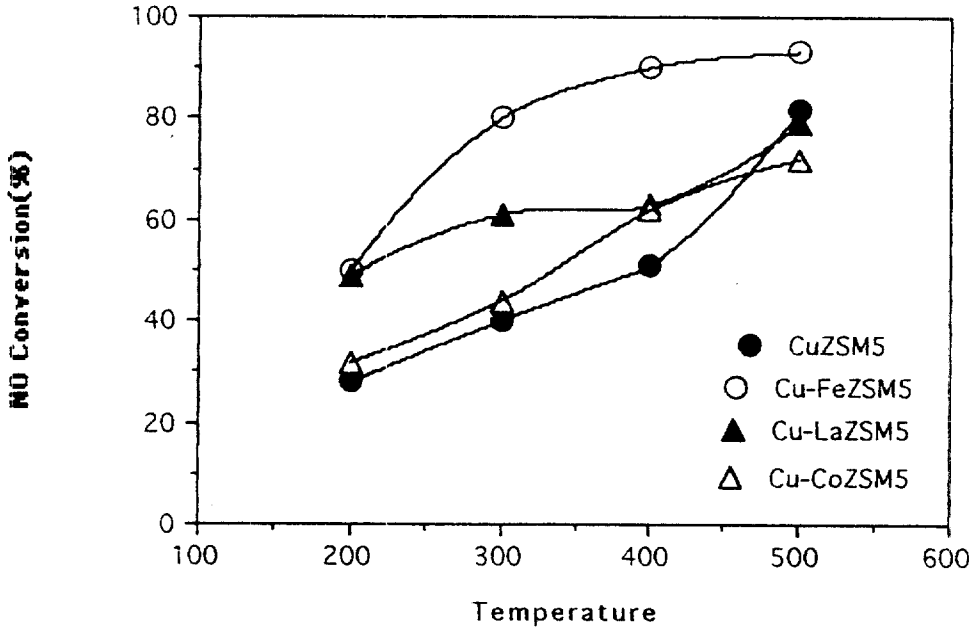


Fig. 5 NO conversion of Fe, Co, La addition on Cu-ZSM-5

결론

프로필렌을 환원제로 하는 금속이온교환된 ZSM-5촉매에서는 Cu-ZSM-5가 가장 좋은 NO 제거 활성을 보여 주었다. 또한 Cu-ZSM-5의 활성증진을 도모하기 위해 Mg을 첨가한 결과 NO 제거 활성이 향상되었으며 또한 물에 대한 내구성도 증진 되었다. 또한 Cu-ZSM-5에 여러 금속을 공이온교환 시킨 결과 전체적으로 NO 제거 활성은 증가하였다.

참고문헌

1. J. N. Armor, App. Cat. B L21-L29 (1992)
2. E. Ito, App. Cat. B 95-104 (1994)
3. Hall, App. Cat. B 303-321 (1993)
4. S. Sato, Catal. Lett., 12, 193, (1992)
5. J. L. d'Itri et al., Appl. Cat., 2, L7 (1993)
6. M. Iwamoto et al., Chem. Lett. 851-854 (1992)
7. Kikuchi, Appl. Cat. B, (1993) L1-L5
8. Jennifer Appl. Cat., B 79-96 (1995)

다양한 금속을 이온교환한 결과 가장 활발히 연구되고 있는 Cu-ZSM-5가 가장 좋은 활성을 보여 주었다. (Fig. 1) Fe-ZSM-5은 저온영역(200~400℃)에서 Cu-ZSM-5에 못지않은 우수한 활성을 보여 주었으며, 또한 Co-ZSM-5도 비교적 좋은 활성을 보여 주었다. 이는 Iwamoto[6]등에 의해 보고된 가역적 NO흡착량이 Cu:4.28, Co:1.52, Fe:0.52로 다른 금속에 비해 NO흡착량이 우수한 금속이 좋은 활성을 보여주었다. 이는 ZSM-5에 이온교환된 금속에 따라 NO흡착량이 달라지며 이 NO흡착량이 NO제거 활성과 밀접한 관련이 있음을 알수있다. 그리고 Ga은 ethylene을 환원제로 사용하는 조건에서는 좋은 활성을 보이는데 반해[7], propylene을 환원제로 사용하는 조건에서는 비교적 저조한 활성을 나타내었다. 또한 Cu-ZSM-5는 10vol%의 물이 첨가된 조건에서는 심각한 활성저하를 초래하였다. 이는 Si/Al몰비가 높은 180이 28보다 물에대한 내구성이 강한 것으로 보아 (Fig.2) ZSM-5의 dealumination에 의한 CuO particle의 형성으로 추측되어진다.

2. Cu-ZSM-5에 Mg을 첨가시 NO 제거 활성

Mg을 첨가하므로써 NO제거 활성은 Cu-ZSM-5보다 약간 향상되었다.(Fig. 3) 이는 Mg이 active site인 Cu ion을 안정화 시키거나 acid site를 증가시키기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Mg/Cu-ZSM-5는 10 vol% water 존재시에도 물에의한 활성저하가 거의 없었는데 이는 Mg 이온이 Cu이온의 aggregation과 CuO로 전환되는 것을 막기 때문인것으로 사료된다.

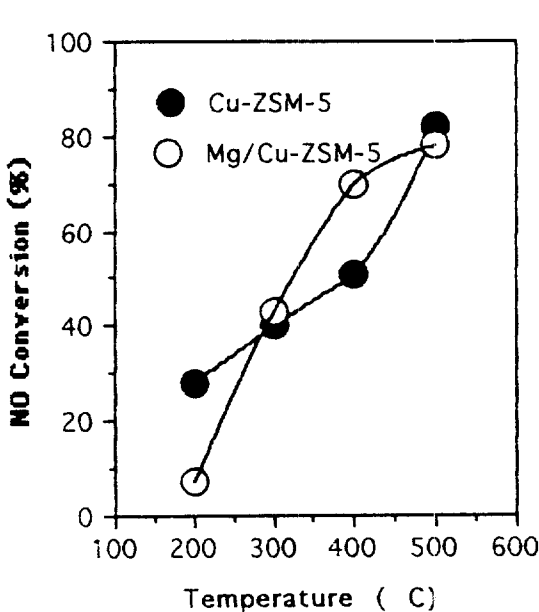


Fig.3 NO conversion of Mg/Cu-ZSM-5 vs. Cu-ZSM-5

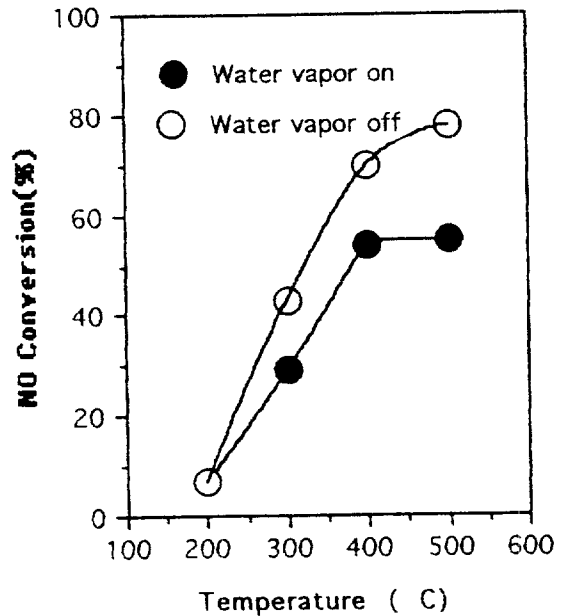


Fig.4 NO conversion of Mg/Cu-ZSM-5 with 10 vol% water

3. Cu-ZSM-5에 Fe, Co, La을 첨가시 NO제거 활성

일반적으로 Cu-ZSM-5보다 Fe, Co, La을 공이온 교환 시킨후의 NO제거 활성은

술의 개발이 필요로 하고있다. 이러한 연구로서 최근에 NO_x의 선택적 흡탈착 공정이 배기가스중의 NO_x분리 및 농축에 효과적이고 가능성있는 제거방법으로서 보고되고 있다 [2].

배기가스중 NO_x의 새로운 제거방법으로 금속산화물 및 이온교환 제올라이트 흡착제를 이용한 NO_x의 흡탈착 제거기술이 최근에 크게 부각되고 있는데, 이러한 NO_x의 흡탈착 제거기술로는 회석된 NO_x의 선택적 분리 또는 농축기술로서의 흡착, 흡수 및 반응법 등이 포함된다. 더우기 이러한 기술에 Temperature Swing 또는 Pressure Swing Cycle 시스템을 조합할 때 NO_x 흡탈착 제거기술이 저농도 NO_x제거를 위한 보완기술로서 뿐만 아니라 1 차적인 NO_x제거기술로서 더욱 중요성을 높일 수 있을 것으로 받아들여지고 있다 [3]. 본 연구에서는 NO_x의 흡착과 접촉분해능을 갖는 금속산화물중 La/Co/Ce 성분의 혼합 금속산화물을 취하여 ZSM-5 제올라이트에 담지시켜 과잉의 산소 존재하에서 NO_x의 선택적 흡착제거 반응에 대한 특성을 수행하였다.

II. 실험

본 연구에서의 질소산화물 흡착 및 분해반응에 사용된 흡착제는 기존에 알려진 La/Co/Ce계 금속산화물들의 질산염을 전구체로 하고, 시트르산과 에틸렌 글리콜을 이용하여 졸-겔법으로 ZSM-5(Si/Al=40) 담체에 담지시켜 제조하였다. 담지된 흡착제는 금속산화물이 담체와 충분한 상호작용이 일어나도록 공기중에서 300°C와 500°C에서 각각 5시간동안 단계적으로 소성한후 마지막으로 600°C에서 6시간동안 소성하였다.

흡착활성은 외경이 13mm인 석영반응기의 Quartz Frit 위에 흡착제 100mg을 충전하여 NO(1000ppm), C₃H₈(1000ppm), O₂(3%)를 반응기체로 사용하고 나머지는 헬륨을 전달기체로 하여 총 유량이 100ml/min, GHSV=30,000hr⁻¹인 조건에서 측정하였다. 반응후 생성된 질소를 분석하기 위하여 Molecular Sieve 5A column과 탄화수소 및 이산화탄소 분석을 위하여 Porapak Q column을 장착한 TCD-GC를 사용하였으며 가스분석기(Dai System 6000)를 사용하여 반응전후의 NO를 분석하였다. 반응전에 흡착제의 전처리는 헬륨으로 500°C에서 30분간 탈수 및 활성화시킨후 반응온도를 상온에서 600°C 까지 승온속도를 10°C/min을 유지하고 연속적으로 승온시켜 가면서 활성을 측정하였다.

제조된 흡착제에 함유된 금속산화물들의 결정구조 확인을 위해 XRD를 사용하였으며 BET 흡착장치를 이용하여 액체 질소 온도에서의 질소 물리흡착량