

ZSM-5 담지 삼성분혼합금속산화물 촉매상에 의하여
산소과량존재하에서 NO의 선택적 촉매환원반응

김경미, 김대성, 이상호, 박상연
한국화학연구소 촉매연구부

Selective Catalytic Reduction of NO with Propylene in Oxygen Excess
over ZSM-5 Supported Ternary Mixed Metal Oxides Catalysts

G. M. Kim, D. S. Kim, S. H. Lee and S. -E. Park
Catalytic Research Division, KRICT, Taejeon 305-606, Korea

I. 서론

질소산화물(NO_x)은 열역학적으로 질소와 산소에 비하여 고온영역에서 불안정함은 잘 알려져 있다. 고정원과 유동원에서 배출되는 질소산화물은 산성비, 광화학 스모그 등의 대기오염을 유발시키므로 이들을 효율적으로 제거하고자 하는 노력이 많이 이루어지고 있다(1). 질소산화물의 배출은 산업폐기물의 경우를 제외하고는 주로 고온연소시 공기중의 질소와 산소의 반응과 연료속에 포함된 질소화합물의 연소에 기인한다. 연소시 조절을 통하여 질소산화물의 생성을 줄이는 것외에는 배기가스처리에 의한 질소산화물 제거기술이 필요하다.

희박연소 개솔린엔진이나 디젤엔진 배기가스는 기존 알려진 3원 촉매로서는 효율적으로 NO_x 를 제거할 수 없음이 알려져 있다. 그러므로 제올라이트 또는 알루미늄과 같은 산촉매, 전이금속이 이온교환된 제올라이트, 금속실리케이트 그리고 최근에는 탄화수소를 환원제로 이용한 NO_x 의 선택적촉매환원 연구가 혼합금속산화물등과 같은 촉매상에서 많이 진행되고 있다(2). 이온교환된 제올라이트의 경우는 산소과잉이나 수증기하에서 내열성과 내구성이 부족하나, 금속산화물의 경우는 그 금속이온이 전이 금속일 경우 높은 활성을 나타내며 고온에서 괄목할만한 질소산화물 분해활성을 가지고 있으며 내열성과 촉매 안정성을 가진다고 알려져 있다. 그러나 과잉의 산소가 존재하면 NO의 분해활성도가 떨어진다(3). 지금까지 혼합금속산화물을 이용하여 과잉의 산소 존재시 탄화수소를 이용한 선택적촉매환원활성에 관한 보고가 잘 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 NO_x 의 흡착과 접촉분해반응능을 갖고 금속산화물(4)중 Co-, La-, Ce-, 및 Sr-산화물중 삼성분으로 삼성분혼합금속산화물을 ZSM-5에 담지시킨 촉매상에서 환원제로서 프로필렌을 이용하여 산소가류하에서 NO_x 를 제거하는 선택적촉매환원반응을 수행하였다.

II. 실험

NO_x의 흡착 및 분해반응이 알려진 금속산화물중에서 Co, La, Sr, Ce중 삼성분을 취하여 시트르산과 에틸렌 글리콜을 사용하여 졸-겔법으로 삼성분혼합금속산화물의 전구체를 ZSM-5(Si/Al=40) 담체에 담지 시켰다. 담지된 촉매들은 단계적으로 공기중에서 300 °C와 500 °C에서 각각 5 시간씩 소성하였다.

촉매 금속성분의 상(相), 분산상태를 측정하기 위해 XRD를 사용하였다. 반응가스(NO_x, O₂, C₃H₆)를 촉매에 흡착시켜 In situ FT-IR을 비롯하여 TPD와 TPR 등을 통한 촉매의 산특성과 산화-환원 특성을 조사하였다. 촉매활성 측정은 외경이 13 mm인 고정층 반응기를 사용하고 촉매 100 mg을 충전하여 NO(1000 ppm), C₃H₆(1000 ppm), O₂(3 %), He(balance)의 기체조성하에서 GHSV=30.000hr⁻¹으로 수행하였으며 Porapak Q와 Molecular Sieve 5A column을 가진 TCD-GC를 이용하여 반응물과 생성물을 분석하였으며, 연소형가스분석기(Dai System 6000)를 이용하여 반응 전후의 NO를 분석하였다 (그림 참고).

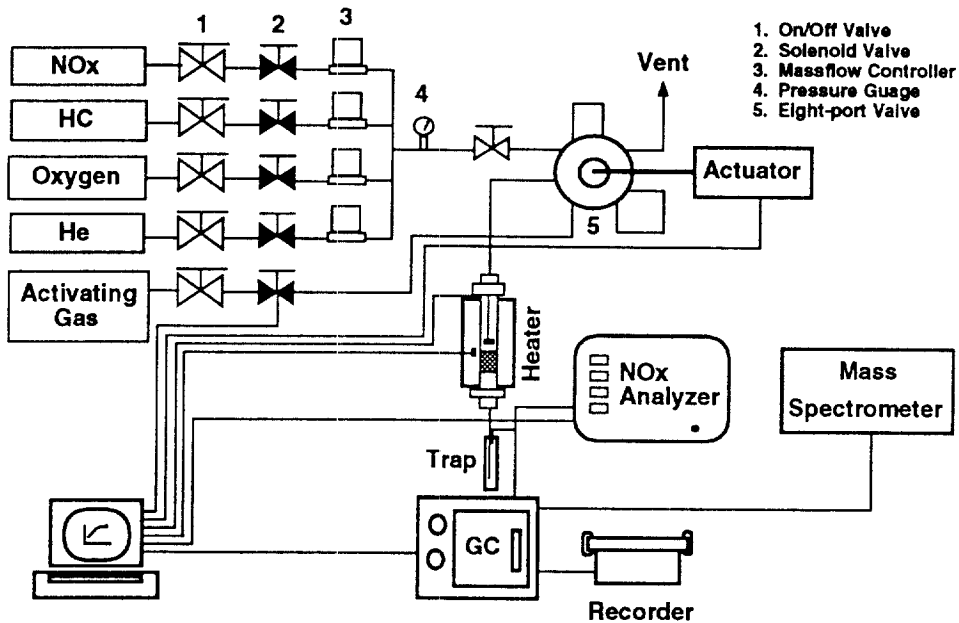


그림. Schematic of deNO_x activity test unit

III. 결과 및 고찰

이들 제조된 삼성분혼합금속산화물촉매들은 조사된 반응온도범위(200-650 °C)에서 아주 약간의 NO가스의 선택적촉매환원반응을 일으켰으나 제올라이트에 담지시킨 경우에는 그 환원활성이 크게 상승한 것을 표에서 보듯이 알 수 있다. 다른 연구 결과에서는(4) 각각의 금속산화물의 선택적 촉매환원활성이 아주 미약했다고 보고하고 있으며 혼합금속산화물은 다소 활성이 높으나 비교적 높은 온도에서야 활성을 나타내고 있음을 보고하고 있다. 한편 페로프스카이트같은 혼합금속산화물도 500 °C 정도에서 약한 활성을 보여주고 있다고 보고하고 있다. ZSM-5 그 자체는 고온에서야 NO의 선택적촉매환원반응이 일어나는 것에 비하여(5) 이들 ZSM-5 담지 삼성분혼합금속산화물촉매들은 상호상승효과에 의해 ZSM-5 및 삼성분혼합금속산화물자체촉매들 보다 반응온도범위에서 환원활성이 훨씬 우수했다. 그리고 반응초기상태에서 Co/La/Sr-Oxides가 ZSM-5에 담지된 촉매(6)가 산소를 방출(20 %)하는 반면, Ce가 첨가된 Co/La/Ce-Oxides, Co/Ce/Sr-Oxides 과 Ce/La/Sr-Oxides담지된 촉매는 반응초기 짧은 시간동안 반응기가스중의 산소를 거의 소모(0.1 %)하는 경향을 나타냈다. 이는 삼성분의 금속종류와 그 결정상에 크게 영향받을 것을 보여줌을 알 수 있다.

표. ZSM-5담지 삼성분혼합금속산화물 촉매상에서 NO의 선택적환원활성(%).

Ternary Oxides	Metal Oxides wt% on ZSM-5	Reaction Temperature(°C)				Maximum Conversion Temp. (Conv. %)	
		300	400	500	600		
Co/La/Sr	100	48	29	4	3	320 (60)	
	25	70	46	31	25	270 (75)	410 (84)
	6	10	55	78	20	480 (84)	
Co/La/Ce	100	35	47	30	20	410 (48)	
	25	97	77	48	26	240 (90)	295 (97)
	6	30	42	62	30	480 (69)	
Co/Ce/Sr	100	32	56	26	18	385 (60)	
	25	80	52	32	22	270 (82)	320 (82)
	6	38	68	42	24	420 (71)	
Ce/La/Sr	100	20	23	31	20	510 (32)	
	25	34	67	43	25	270 (52)	400 (67)
	6	38	52	37	24	410 (52)	

삼성분혼합금속산화물담지량이 25 wt%에서 6 wt%로 감소할때 최대활성온도는 고온으로 이동하였으며, 그 환원활성도는 대체로 감소하는 경향성을 나타냈다. 위에 언급된 네가지 삼성분혼합금속산화물들이 ZSM-5에 25 wt%담지된 경우 모두 NO환원최대활성온도는 삼성분혼합금속산화물자체보다 저온으로 이동하였으며 그 환원활성도는 크게 두 봉우리 형태를 나타내며 증가하는 경향성을 나타냈다(표 참고). 본실험에 의하면 ZSM-5와 삼성분혼합금속산화물간의 최적혼합비율은 약 25 wt%을 알 수 있었다. 한편 두 온도에서의 고효성을 나타낸 예는 아직까지의 문헌에는 보고된바 없으며 이는 고표면적과 특별한 세공을 갖는 ZSM-5에 담지시켰기 때문에 얻어졌다고 보아졌다.

삼성분혼합금속산화물중에도 Co/La/Ce-Oxides가 25 wt% ZSM-5에 담지된 촉매의 경우는 가장 큰 NO환원활성(95-65 %)을 넓은 온도 범위(200-450 °C) 나타냈으며 고온(700 °C)으로 갈수록 NO_x환원활성도가 많이 감소하였지만 최소한 20%의 NO환원활성을 계속 유지하였다.

ZSM-5담지 삼성분혼합금속산화물중에 Ce의 량이 증가할수록 표에서 알 수 있듯이 NO환원활성은 감소하였고 NO환원최대활성온도는 고온으로 이동하였다. 삼성분혼합금속산화물이 담지된 ZSM-5 촉매는 두종류로 된 혼합금속산화물이 담지된 촉매(7)보다 그 활성이 뛰어났다. 삼성분혼합금속산화물이 ZSM-5에 담지된 촉매중 활성금속의 담지량의 차이에 따라 NO환원활성에 대한 영향이 다르게 나타났다. 이는 각 금속산화물이 단독의 산화물상이라기 보다는 상호작용된 혹은 결합에 의하여 각기의 서로 다른 결정상으로 담지된 것임을 표에서 알 수 있다. 또 이들은 고표면적과 세공 및 이온교환자리를 갖는 ZSM-5와의 또 다른 상호작용으로 NO의 선택적촉매환원활성에 기여한 것으로 사료된다.

IV. 참고문헌

1. Iwamoto, M., Proc. of Meeting of Catal. Tech. for Removal of NO, Tokyo, Japan, 17 (1990).
2. Armor, J. N., Appl. Catal. B: Environmental, 1, 221, (1992).
3. Iwamoto, M., Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1395 (1994) and references therein.
4. Tabata, T., Kokitsu, M. and Okada, O., Catal. Today, 22, 147-169 (1994).
5. Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, O., Ito, T., and Tabata, M., Appl. Catal., 75, L1 (1991).
6. 김경미, 이윤조, 박상언, 전학제, 한국화학학회 추계학술발표회 논문초록집 422, (1994).
7. 이윤조, 김경미, 전학제, 박상언, 한국화학학회 추계학술발표회 논문초록집 421, (1994).