

Cu-ZSM-5 촉매를 이용한 과산소 분위기에서의 프로필렌에 의한 질소산화물의 선택적 환원 반응 기구에 관한 연구

황인철, 김도희, 우성일
한국과학기술원, 화학공학과

Catalysis of Cu-ZSM-5 during the Selective Catalytic Reduction of NO by Propene in the Presence of a Excess Oxygen

I. C. Hwang, D. H. Kim and S. I. Woo
Dept. of Chemical Engineering, KAIST

서론

자동차 엔진이나 공장에서 배출되는 가스에 의한 대기 오염은 인류가 해결해야 할 중요한 문제이다. 이 중 질소산화물은 스모그와 산성비의 주요한 원인이다. Iwamoto(1)와 Held등(2)은 Cu-ZSM-5 촉매가 과산소 분위기에서 조차 탄화수소를 이용한 질소산화물의 선택적 환원 반응에 매우 효과적이라고 보고하였다. 그러나 미래의 엄격한 환경규제를 만족하기에는 충분하지 않은 실정으로 실용화에 어려움을 갖고 있다. 이에 반응기구의 규명은 고성능의 촉매 개발에 필수적이라 할 것이다.

여기서는 펄스 이용한 반응 실험과 승은 산화반응, DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)를 이용하여 질소산화물의 선택적 환원 반응 기구를 제안하려고 하며 흡착된 일산화탄소를 이용한 적외선 분광스펙트럼을 이용하여 반응 중 구리이온의 산화/환원 거동과 mobility가 같이 언급될 것이다.

실험

촉매제조

실험실에서 제조된 Na-ZSM5 (Si/Al=31)가 사용되었으며 copper acetate를 이용하여 전형적인 이온교환 방법을 통해 Cu-ZSM-5 촉매가 제조되었다. 이온교환량은 ICP/AES를 이용하여 측정하였는데 80%이상의 이온교환률 갖는 촉매를 사용하였다.

Pulse Reaction

반응은 고정층 반응기를 이용하여 350°C에서 수행되었으며 반응물은 0.02g의 촉매에 30 ml/min의 He 흐름하에서 0.25, 1, 2 그리고 4 ml의 부피를 갖는 sampling loop를 이용하여 주입되었다. 반응물과 생성물은 GC를 이용하여

molecular sieve와 Gaskropak column을 이용하여 분석하였다.

승온산화반응

(1) C₃H₆ (2) C₃H₆ + O₂ (3) C₃H₆ + NO 그리고 (4) C₃H₆ + NO + O₂의 반응물을 이용하여 350°C에서 1시간동안 반응을 진행시킨 후 산소 분위기하에서 촉매의 온도를 10°C/min으로 승온하며 생성물을 Mass spectrometry로 분석하였다.

DRIFT spectra

MFC (Mass Flow Controller)와 4 port valve로 구성된 gas flow system에 부착된 in situ DRIFTS cell을 이용하여 (1) NO + C₃H₆ (2) C₃H₆ + O₂ (3) NO + O₂ 그리고 (4) NO + C₃H₆ + O₂등의 350°C 반응하에서 spectra를 얻었으며 위의 반응 후 상온에서 CO를 흡착한 후 적외선 흡수 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 토론

NO (1000 ppm), propene (1000 ppm)과 O₂ (2 %)를 이용한 반응 실험에서 NO의 N₂로의 전환율은 온도의 증가와 함께 증가하여 350°C에서 최고치를 나타내었는데 이 때 프로필렌의 이산화탄소로의 산화반응이 100%에 도달하였다.

(1) C₃H₆, (2) C₃H₆ + O₂의 펄스 반응 결과는 프로필렌이 Cu-ZSM-5 촉매의 구리 이온과 제올라이트에 모두 반응함을 보여주고 이를 승온 산화반응을 통해서도 확인할 수 있었다. 또한 프로필렌 산화 반응중에도 촉매위에 산소가 존재할 수 있음을 확인하였다. NO + C₃H₆의 펄스 반응으로 프로필렌의 도입량이 증가함에 따라 NO가 흡착할 수 있는 구리 이온이 프로필렌에 의하여 deactivation됨을 알 수 있었다. 프로필렌의 펄스 반응에 뒤따른 산소에 의한 펄스 산화 실험은 기체상의 산소에 의해 구리 이온에 존재하는 프로필렌이 산화되어 vacant Cu site로 재생됨을 보여준다.

그림 1.은 NO와 C₃H₆의 펄스반응 후 산소 펄스 반응에 의한 반응물의 소비량과 생성물의 생성량 변화를 보여준다. NO와 C₃H₆의 반응에 의하여 질소가 발생하나 그 양은 펄스의 증가와 함께 감소하였으나 산소에 의한 산화반응 후 질소의 생성이 증가하였다. 이는 구리 이온위에 흡착된 NO가 C₃H₆와 반응하여 질소로 환원됨을 나타내고 이 때 산소는 프로필렌에 의해 deactivate된 구리 이온을 재생시켜 주는 역할을 함을 보여준다. 승온산화 반응은 NO와 C₃H₆의 반응 후 촉매의 구리 이온에 존재하는 화학종은 프로필렌만의 반응 후 존재하는 화학종과

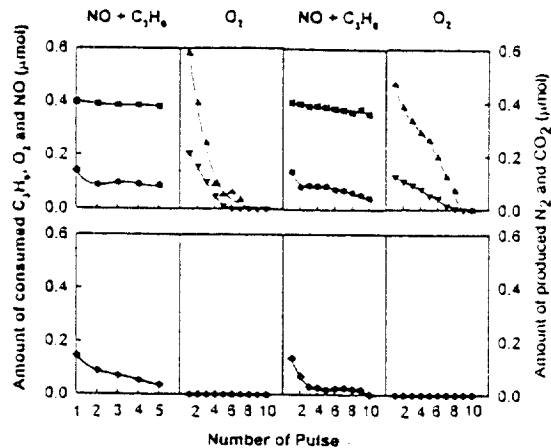


Figure 1. The variation of amount of product and consumed reactant as a function of number of pulse during the pulse reaction: (■) C₃H₆, (●) NO, (▲) O₂, (▼) CO₂ and (◆) N₂

같음을 보여주고 산소 존재하에서는 구리 이온에는 어떠한 화학종도 존재하지 않고 제올라이트에 coke가 생성됨을 보여준다.

그림 2.는 반응 중 촉매에 존재하는 화학종에 대한 DRIFT 스펙트럼을 보여주고 있다. NO와 NO + O₂의 반응중에 촉매위에는 구리와 결합된 NO₂ species (1630 cm⁻¹)가 존재하나 프로필렌의 존재하에서는 NO₂ species가 존재하지 않음을 보여준다. 또한 NO₂의 적외선 흡수 강도는 NO + O₂의 경우가 더 강함을 보여주고 있다. 1300 cm⁻¹ 이하의 제올라이트 골격의 진동에 의한 적외선 흡수띠는 프로필렌이 없는 경우 구리 이온은 +2가 (918 cm⁻¹)로 존재하고 촉매 표면위에 ELO (extra lattice oxygen)가 존재함(3)을 나타내고 프로필렌에 의해 쉽게 환원됨을 보여준다 (4).

그림 3.은 반응 후 구리 +1가에만 선택적으로 흡착하는 일산화탄소를 촉매에 흡착한 후 얻은 적외선 흡수 스펙트럼이다. He에 의한 500°C 전처리 후, 프로필렌 산화반응과 CO에 의한 환원 후에 얻은 스펙트럼과 NO + C₃H₆의 반응 후에 얻은 스펙트럼을 비교하면 반응물 중의 NO에 의하여 2141 cm⁻¹의 적외선 흡수띠가 발생함을 알 수 있다. Masai등 (5)은 이것을 제올라이트의 channel intersection과 같은 넓은 공간으로 이동되어진 구리 이온에 흡착한 CO에 의한 것으로 규정하였다. SCR 반응의 온도에 따른 2141 cm⁻¹ 띠의 흡수강도와 반응활성과는 연관성이 있음을 알 수 있었는데 이들 결과로 부터 반응물중의 NO는 제올라이트에 존재하는 구리이온을 반응물이 쉽게 도달할 수 있는 site로 이동시킴을 알 수 있었다. 또한 프로필렌 산화 반응과 SCR 반응 후의 Cu +1가 이온의 양을 비교하면 NO가 구리 이온의 환원을 방해함을 알 수 있다.

위의 결과들로부터 다음과 같은 반응기구를 제안할 수 있다.

NO는 Cu-O₂ adduct와 반응하여 Cu-NO₂ species를 형성하고 이 species가 프로필렌에 의해 질소로 환원된다. 이 때 산소의 역할은 구리 이온위에서 NO₂ 형성

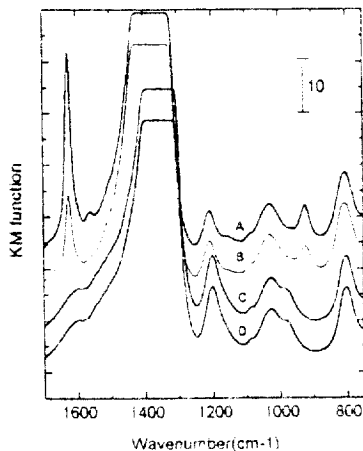


Figure 2. DRIFT spectra obtained during the reaction of (A) NO + O₂ (B) NO (C) NO + C₃H₆ and (D) NO + C₃H₆ + O₂ over Cu-ZSM-5

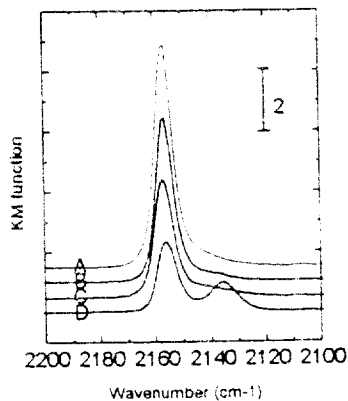


Figure 3. DRIFT spectra of CO adsorbed on Cu-ZSM-5 after (A) treatment in CO/He at 773K, (B) reaction of C₃H₆ and O₂ at 623K, (C) treatment in He at 773K and (D) reaction of NO and C₃H₆ at 623K

을 도와주고 구리이온에 흡착되어 있는 프로필렌을 산화시켜 NO가 흡착할 수 있는 vacant Cu 활성점을 형성시켜 준다.

결론

Cu-ZSM-5 촉매상에서 프로필렌에 의한 NO의 선택적 환원 반응은 구리 이온위에 형성된 NO₂의 프로필렌에 의한 환원반응을 통하여 이루어지면 반응물중에 과량으로 존재하는 산소는 NO₂ 형성을 도와주며 프로필렌에 의해 비활성화된 구리이온을 재활성화시켜 주는 역할을 한다. 또한 제올라이트상의 구리이온은 반응물중의 NO의 영향으로 반응물이 쉽게 도달할 수 있는 site로 이동하였다.

참고문헌

1. Iwamoto, M., "Symposium on Catalytic Technology for the Removal of Nitrogen Oxides." Catalysis Soc. Japan, (1990).
2. Held, W., Konig, A., Richter, T., and Puppe, L., SAE paper 990,469 (1990)
3. Valyon J., and Hall W. K., *J. Phys. Chem.*, **97**, 7054, (1993)
4. Sarkany J., and Sachtler W. M. H., *Zeolites*, **14**, 7, (1994)
5. Itho Y., Nishiyama S., Tsuruya S., and Masai M., *J. Phys. Chem.*, **98**, 960, (1994).