

MMO 촉매 하에서 N₂O 분해에 대한 메탄 SCR 반응 및 CO 생성 효과의 비교 연구

박선주 · 박용성[†]

상명대학교 공업화학과
(2008년 8월 20일 접수, 2008년 10월 8일 채택)

Comparative Reaction Characteristics of Methane Selective Catalytic Reduction with CO Generation Effect in the N₂O Decomposition over Mixed Metal Oxide Catalysts

Sun Joo Park and Yong Sung Park[†]

Department of Industrial chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea
(Received August 20, 2008; accepted October 8, 2008)

N₂O는 주요 온실가스 성분의 하나로서 광화학 스모그의 유발, 산성비의 전구체 등 온실효과에 상당한 기여를 하고 있는 물질이다. 이러한 N₂O 및 질소산화물을 제거하기 위하여 환원제를 이용한 Selective Catalytic Reduction (SCR) 반응 공정이 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 Hydrotalcite 형태의 전구체로부터 Mixed Metal Oxide 촉매를 제조하고 그를 사용하여 N₂O 분해를 위한 메탄 SCR 반응 및 CO의 생성효과를 비교 연구하였다. 실험결과 CH₄ 환원제의 첨가는 N₂O의 분해 반응에 긍정적인 영향을 미치며, 최적화된 O₂/CH₄ 비율의 조건에서 메탄의 부분산화에 의한 SCR 반응이 가장 높은 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Nitrous oxide (N₂O), known as one of the major greenhouse gases, is an important component of the earth's atmosphere, and gives rise to precursor of acid rain and photochemical smog. For the removal of N₂O and other nitrogen oxides, the SCR reaction system with various reductants is widely used. This study is based on the results of experimental and theoretical examinations on the catalytic decomposition of sole nitrous oxide (N₂O) and selective catalytic reduction of N₂O with CH₄ in the presence of oxygen using mixed metal oxide catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors. When CH₄ is fed together with a reductant, it affects positively on the N₂O decomposition activity. At an optimum ratio of CH₄ to O₂ mole ratio, the N₂O conversion activity is enhanced on the SCR reaction with partial oxidation of methane.

Keywords: N₂O decomposition, SCR reaction, mixed metal oxide catalysts, hydrotalcite

1. 서 론

질소산화물(NO, NO₂ and N₂O)은 대기오염의 주요 원인물질로서 대기 중에 존재하는 탄화수소(hydrocarbon) 유도체들과 반응하여 광화학 스모그(photochemical smog)의 유발, 산성비(acid rain)의 전구체, 오존층의 고갈 및 온실효과에 상당한 기여를 하며 인류의 건강과 생활환경에 막대한 해를 끼치는 유해대기오염물질이다[1-3]. 대부분의 질소산화물(95%)은 자동차, 선박과 같은 수송기관(49%)과 산업용 보일러나 대형 발전설비와 같은 고정원(46%)에서 발생된다. 따라서 화석 연료 사용 시 질소산화물의 발생량을 최소화하는 것이 매우 중요하다[4]. 이러한 질소산화물의 주요제거 방법은 환원제와 촉매를 사용하여 질소산화물을 인체에 무해한 질소 및 수분으로 변환시키는 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction) 법이다[5,6].

특히 이러한 대기오염물 중 질소산화물의 배출을 제거하기 위하여 환원제로 암모니아(NH₃)를 이용한 SCR 반응 공정기술이 경제적

· 기술적으로 저렴한 가격과 고효율로 질소산화물을 제거하는 기술로 가장 발전되어 있고 유망한 방법으로 널리 사용되고 있다[7].

그러나 이러한 SCR 반응은 촉매의 활성 증진과 황산화물의 피독을 방지하기 위하여 금속산화물이 첨가되어지거나 주로 350 °C 이상의 고온에서 우수한 활성반응이 일어나는 문제점을 가지고 있어 운전비용의 상승과 촉매의 수명을 단축시켜 산업체에 경제적인 부담이 된다[8].

이러한 문제들을 해결하기 위하여 2중층 구조를 가지고 있어 적절한 표면적을 형성하는 Hydrotalcite-type 전구체로부터 얻어진 Mixed Metal Oxide 형태의 촉매에 대한 연구도 많은 관심속에 활발히 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Hydrotalcite-type 전구체를 이용하여 적절한 촉매를 제조하고, CH₄를 환원제로 사용한 SCR 반응을 통하여 N₂O 분해효율을 향상시킴으로써 대기 중이나 자동차 배기가스로부터의 오염물질인 N₂O를 제거하고자 하였다.

[†] 교신저자 (e-mail: yspark@smu.ac.kr)

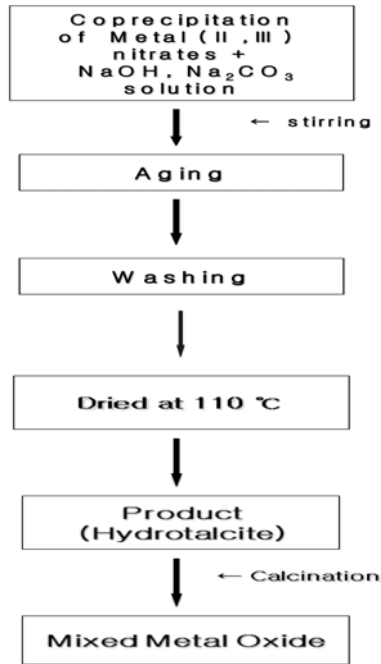


Figure 1. Flow sheet for the preparation of MMO catalyst.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

NaOH와 Na₂CO₃를 계산된 비율로 증류수에 용해한다. 위의 용액을 반응기에 첨가한 후 Metal(II) nitrate와 Metal(III) nitrate를 일정비로 증류수에 용해한 용액을 4 h 동안 서서히 가한다. 이때 일정한 속도로 교반해 준다. 모든 반응물들이 첨가되어 침전이 만들어지면 균일한 혼합을 위하여 30 min 동안 교반한다. 침전이 완전하게 혼합되었다면 65 °C에서 16 h 동안 Aging시킨다. 반응이 완료되면 증류수로 Washing한다. 이때 과량의 물을 사용하여 sodium, nitrate를 완전하게 제거한다. 3회의 Washing을 거쳐 얻어진 Hydrotalcite-type 화합물은 110 °C에서 12 h 동안 건조시킨다. 건조시킨 전구체는 25 °C부터 500 °C까지 온도를 올리고 500 °C에서 4 h 동안 소성하여 MMO 촉매를 얻는다. 제조된 촉매는 N₂O 분해 실험 시 사용되기 전까지 desiccator 안에서 보관하였다.

2.2. 실험장치

반응기는 500 °C 고온에서 견딜 수 있는 석영(Quartz) 재질을 사용하였고 촉매는 perforated glass 위에 일정량을 고루 분포시킨다. N₂O 및 CH₄ 등은 Mass flow controller를 통하여 반응기로 gas를 넣어주었다. 반응기의 촉매층을 통과한 반응 후의 gas를 gas chromatography를 사용하여 N₂O 분해율을 측정하였다. gas 분석에는 Molecular Sieve 5A column과 PDHID (pulse discharged helium ionization detector) detector가 사용되었다. 촉매는 MMO type의 촉매를 powder 형태로 사용하였다. 검량선 작성과 N₂O 분해 실험에 사용된 gas (He, N₂, Air, N₂O, NO, CH₄, O₂ 등)의 순도는 99.999%이었으며 N₂O 검량곡선은 10000 ppm/N₂ 표준gas를 사용하여 얻었고 생성된 CO의 양은 면적비를 이용하여 상대적으로 비교하였다. 다음의 Figure 2에서는 실험 장치의 Schematic diagram을 나타내었다.

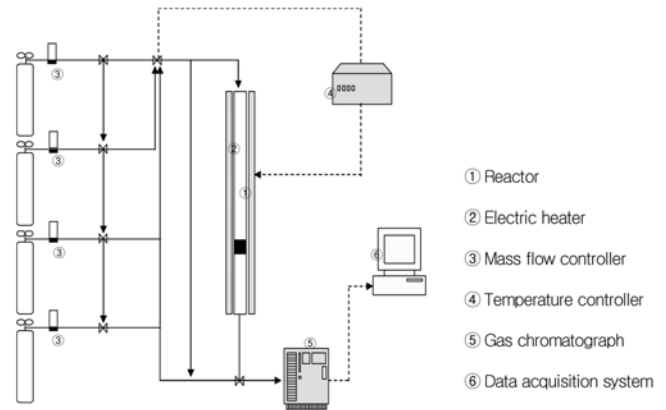


Figure 2. A schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Surface Area of MMO Catalysts Measured by BET

MMO catalysts	Metal molar ratio	Measured specific surface areas (m ² /g)
Co / Pd / Al	1 / 0.1 / 1	100.02
Co / Pd / Al	1 / 0.2 / 1	89.42
Co / Rh / Al	1 / 0.2 / 1	225.88
Co / Rh / Pd / Al	1 / 0.2 / 0.1 / 1	127.91

3. 결과 및 고찰

3.1. Hydrotalcite-type 화합물과 MMO type 촉매의 특성

3.1.1. 촉매에 대한 BET surface area 측정

조성과 성분이 다른 촉매의 surface area를 측정하였다. hydrotalcite-type 화합물은 소성시켜 MMO 촉매를 제조하고 각각의 surface area를 비교하여 Table 1에 나타내었다. surface area와 흡착량은 상호 비례관계에 있으나 surface area와 비례하여 촉매의 활성이 커지는 것은 아니다. 따라서 몇 가지 촉매의 활성테스트를 거치고 surface area를 고려하여 Co/Rh/Al (1/0.2/1) 촉매를 선택해 실험에 사용하였다.

3.1.2. Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

Figure 3에서 Hydrotalcite 형태의 전구체와 hydrotalcite 형태 화합물을 500 °C에서 소성한 Mixed Metal Oxide 촉매의 FT-IR 분석을 비교하였다. 소성한 후에는 CO₂의 형태로 CO₃²⁻기가 감소한 것을 확인할 수 있었고 OH¹기도 감소하는 것을 확인하였다. C-O 결합인 경우 1480 cm⁻¹ 정도에서 spectrum을 나타냈으며, O-H 결합인 경우는 3100~3700 cm⁻¹ 사이에서 spectrum을 나타내었다[19].

3.1.3. 촉매들의 X-ray diffraction (XRD) 측정

Figure 4에는 Co/Rh/Al 촉매의 XRD pattern (2θ = 10~80°)을 나타내었다. Hydrotalcite 형태의 화합물과 이를 500 °C에서 소성한 Mixed Metal Oxide 촉매를 비교하였다. scan speed는 5.0 deg/min, sampling pitch는 0.05 deg, preset time은 0.60 sec로 설정하여 분석하였다. Rh의 비율을 달리하여 분석한 결과 비율과 관계없이 같은 위

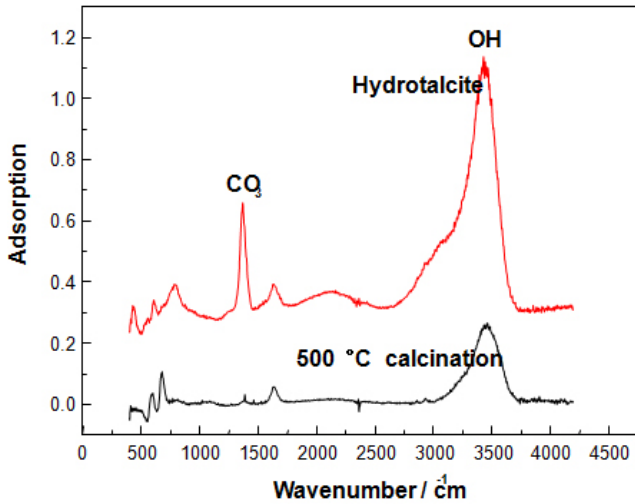


Figure 3. Comparison of FT-IR spectrum between hydrotalcite-type compound and MMO catalyst.

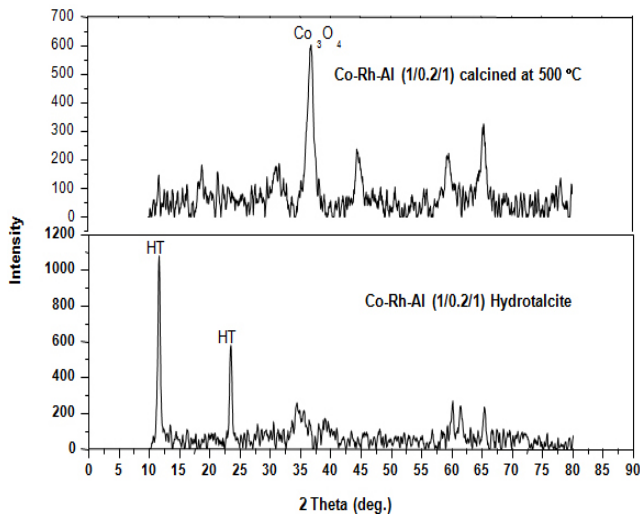


Figure 4. XRD pattern of Co/Rh/Al (1/0.2/1) htlc catalyst.

치에서 같은 peak가 나타났으며 Hydrotalcite peak는 500 °C로 소성하여 Mixed Metal Oxide 촉매가 된 결과 사라진 것을 확인 할 수 있었다. 500 °C에서 소성된 촉매의 peak에서는 같은 위치에서 Co의 산화물 형태가 나타나는 것을 확인하였다[15-17].

3.2. 촉매의 종류에 따른 N₂O 분해율 비교

Mixed Metal Oxide 촉매를 제조성분을 달리하고 같은 성분의 촉매도 구성 비율을 다르게 하여 N₂O 단일성분의 분해성능을 측정하는 실험을 하였다. Figure 5에는 Co/Al 촉매를 사용하여 500 °C부터 250 °C까지 50 °C씩 감소시키면서 실험한 결과를 나타내었다. Al의 양을 고정하고 Co의 양을 늘려가면서 Co/Al의 몰비를 1/1, 2/1, 3/1로 각각의 촉매를 제조하여 실험하였다. 각 실험의 전체유량은 200 mL/min으로 SV는 30000으로 고정시켰다. 테스트 결과, Co/Al = 1/1 비율에서 가장 높은 분해율을 나타내었다. Figure 6에는 Co/Al 촉매에 귀금속을 첨가하여 제조한 촉매를 사용하여 N₂O 분해성능을 테스트하였다. 실험조건은 Co/Al 촉매의 실험과 같은 전

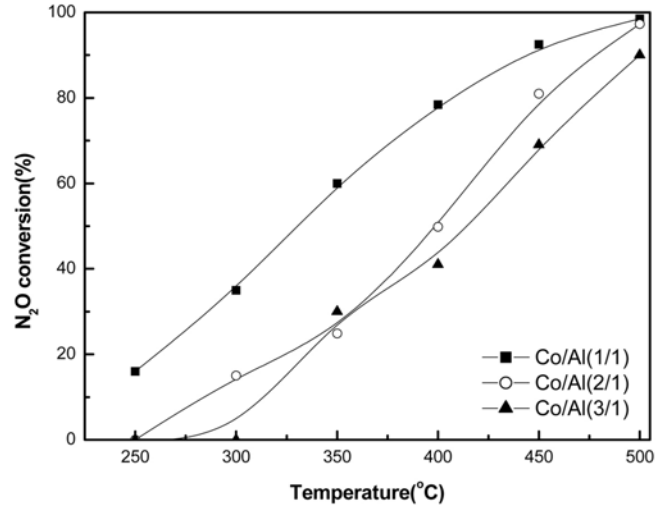


Figure 5. N₂O decomposition over various Co/Al MMO catalysts at temperature = 500~250 °C and gas hourly space velocity (GHSV) = 30000 h⁻¹.

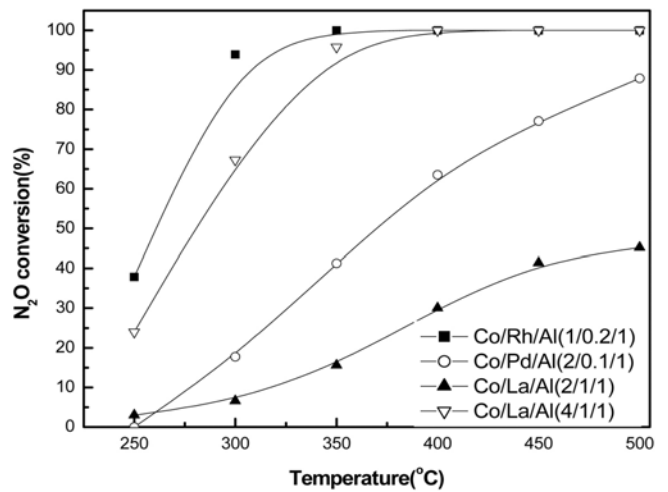


Figure 6. N₂O decomposition over various MMO catalysts at temperature = 500~250 °C and gas hourly space velocity (GHSV) = 30000 h⁻¹.

체유량 200 mL/min으로 SV는 30000으로 고정하였다. 그 결과 Co/Rh/Al (1/0.2/1)는 350 °C까지 100%의 분해율을 보였으며 그 이하의 온도에서도 가장 좋은 성능을 보였다. BET를 통해 측정된 다양한 촉매의 surface area와 N₂O 단일성분의 분해성능을 살펴보았을 때 Co/Rh/Al (1/0.2/1) 촉매가 가장 뛰어난 활성을 보일 것으로 판단하여 메탄의 SCR 반응실험을 진행하였다.

3.3. N₂O 단일성분과 CO 첨가 시 분해 성능 비교

Figure 7에서는 N₂O 단일성분의 분해성능과 CO를 첨가 했을 때의 분해성능을 비교 실험한 결과이다. 단일성분의 N₂O에 각각 17500 ppm의 CO를 첨가하였다. N₂O 단일성분은 300 °C의 온도에서도 90% 이상의 분해성능을 나타내었으며 350 °C에서는 100% 분해되었다. 그러나 CO를 17500 ppm 첨가 할 경우 250 °C의 저온에서도 100% 분해성능을 보였으며 200 °C에서도 이미 97%의 높은 분해율을 나타내었다.

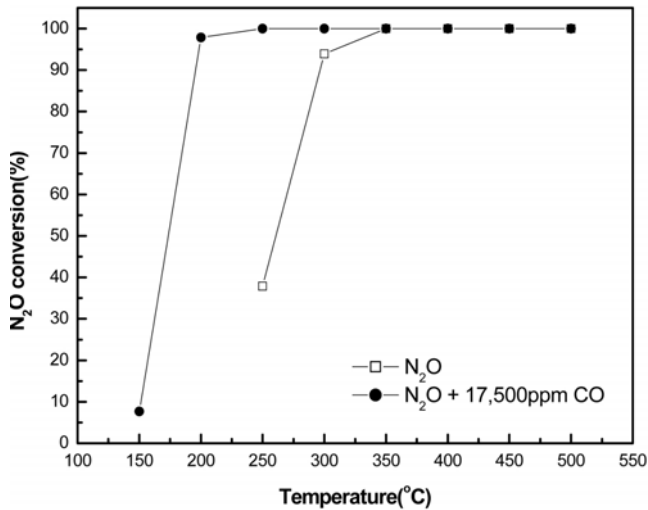


Figure 7. Comparison of N₂O decompositions between N₂O single component and N₂O with CO over Co/Rh/Al (1/0.2/1) hfc catalyst at temperature = 500~250 °C and gas hourly space velocity (GHSV) = 30000 h⁻¹.

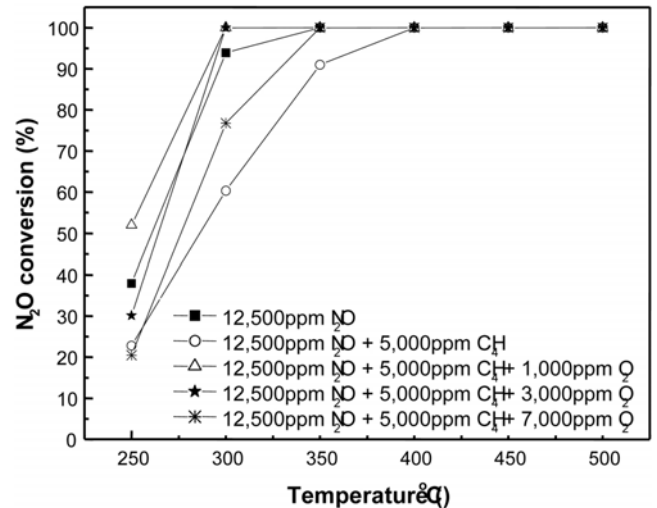


Figure 9. N₂O decompositions using the SCR reaction over Co/Rh/Al (1/0.2/1) hfc catalyst with the change of oxygen concentration in the feed gas.

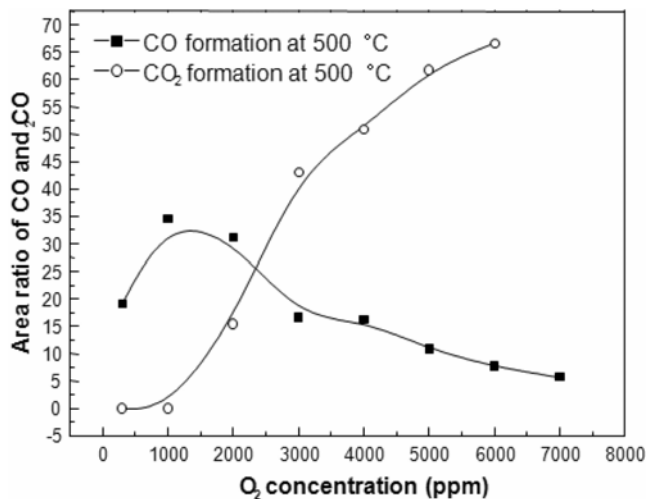


Figure 8. The efficiencies of partial oxidation performance of CH₄ with varying O₂ concentration over Co/Rh/Al (1/0.2/1) hfc catalyst at 500 °C.

이 실험 결과를 통하여 소량의 CO 존재 하에서 급격한 분해효과가 있는 것을 확인 할 수 있었으며 본 연구에서는 methane의 부분 산화를 이용하여 다량의 CO를 생성할 수 있는 CH₄ (methane)와 O₂ (oxygen)의 최적 비율을 찾으려 하였다.

3.4. Methane의 부분산화 반응을 통한 CO의 생성

Methane의 부분산화에 의한 CO의 생성을 확인하기 위한 목적으로 500 °C의 온도에서 메탄(CH₄)과 산소(O₂)가 반응하는 과정에서 생성되는 CO₂의 생성 변화와 N₂O 분해에 강한 환원제로 작용할 CO의 생성 변화를 Figure 8에 나타내었다. Co/Rh/Al (1/0.2/1) 촉매를 사용하였으며 GHSV 30000 h⁻¹에서 메탄(CH₄)의 농도는 5000 ppm으로 고정 시키고 산소(O₂)의 양을 변화 시키면서 실험한 결과,

산소농도 1000 ppm에서 CO의 생성량이 최대를 나타내었으며 산소(O₂)의 농도가 1000 ppm보다 증가하거나 감소할 경우 CO의 생성은 최대점을 기준으로 감소하였다. 또한 CO의 양이 최대인 산소농도 1000 ppm에서 가장 적은 양의 CO₂ 생성을 보였으므로 methane SCR 반응을 이용한 N₂O 분해반응에 첨가 될 메탄(CH₄)과 산소(O₂)의 비율은 메탄(CH₄) 5000 ppm과 산소(O₂) 1000 ppm으로 결정하여 실험하였다.

3.5. Methane SCR 반응을 이용한 N₂O 분해

N₂O는 12500 ppm, 메탄(CH₄)은 5000 ppm을 주입하였으며 전체 유량은 200 mL/min으로 GHSV는 30000 h⁻¹으로 고정된 상태에서 산소(O₂)의 농도를 0 ppm부터 7000 ppm까지 증가 시키면서 실험한 결과를 Figure 9에 나타내었다. N₂O 단일성분의 분해율과 비교해 보았을 때 산소(O₂)가 첨가 되지 않은 경우는 분해성능이 현저하게 저하되었다. 산소(O₂)를 1000 ppm, 3000 ppm, 7000 ppm으로 농도를 증가시키면서 주입한 경우 모두 메탄(CH₄)만 들어간 경우보다 높은 분해성능을 나타내었으나 산소(O₂)의 농도는 1000 ppm에서 가장 높은 분해율을 보이고 그 이상의 농도에서는 도리어 분해율이 감소하는 현상을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Hydrocarbon-type 전구체를 이용하여 활성이 우수한 촉매들을 제조하고 이를 촉매 하에서 메탄(CH₄)의 SCR 반응 및 부분산화 반응을 통하여 저온에서 N₂O를 가장 효율적으로 분해시키는 조건과 반응공정에 대한 연구를 시도하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 성분과 비율에 따라서 촉매를 제조하고 N₂O 분해 성능을 테스트 했을 때 성분이 같아도 비율에 따라 다른 성능이 나타났으며 효율적인 최적의 성분과 비율이 있음을 확인하였다. 즉 촉매의 specific surface area를 측정하였을 때 촉매의 성능과 specific surface area의 크기가 관련이 있음을 확인하였다.

2) CH₄만을 환원제로 주입하였을 때 N₂O 분해활성이 나아지지 않는 반면 일산화탄소(CO)를 직접 주입하여 환원제로 사용한 경우 N₂O 단일성분의 분해율에 비하여 250 °C이하의 저온에서도 높은 효율을 보여 일산화탄소(CO)가 N₂O 환원에 직접 작용하는 환원제임을 확인하였다.

3) 메탄(CH₄) 환원제의 첨가는 산소(O₂)가 존재하는 조건에서 N₂O의 분해 반응에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 확인되었는데 이는 CH₄의 부분산화에 의한 SCR 반응의 가능성을 입증하였다.

4) 메탄(CH₄)과 산소(O₂)를 이용하여 부분산화 반응을 진행하였으며 CO와 CO₂의 생성을 확인하였다. 그 결과 CO의 생성이 최대이고 CO₂의 생성이 최소가 되는 산소(O₂)의 비율이 일치하였으며 그 부분에서 methane 환원제에 의한 N₂O의 SCR 분해반응 효과가 높을 것을 기대할 수 있었다.

5) 산소(O₂)의 존재는 N₂O 환원을 방해하는 방향으로 작용하지만 SCR 반응에서는 hydrocarbon 환원제의 분해를 야기하여 N₂O의 환원을 도움으로서 산소(O₂)는 methane의 SCR 반응에 꼭 필요한 성분이라는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 상명대학교 자연과학연구소 연구비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Bosch and F. Jassen, *Catal. Today*, **2**, 369 (1998).
2. M. P. Kang, Y. S. Song, H. S. Lee, S. D. Kim, Y. O. Park, T. S. Hwang, and Y. W. Rhee, *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 725 (2002).
3. G. S. Qi and R. T. Tang, *Apply Catal. B*, **217** (2003).
4. G. S. Qi and R. T. Tang, *Catal.*, **434** (2003).
5. H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today.*, **2**, 369 (1998).
6. V. I. Paevulescu, P. Geaege, and B. Delmon, *Catal. Today*, **46**, 233 (1998).
7. S. M. Cho, *Chem. Eng. Prog.*, **90**, 39 (1994).
8. L. L. Sloss, A. K. Hjakmasson, H. N. Soud, L. M. Cambell, D. K. Stome, G. S. Shareef, T. Emmel, M. Maibodi, C. D. Livemgood, and J. Markvssen, *Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book*, Plenum Press, New York (1992).
9. D. A. Hickman and L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis*, **138**, 267 (1992).
10. F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, and A. Vaccari, *Applied Clay Science*, **16**, 185 (2000).
11. G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifiro, and A. Vaccari, *Applied Clay Science*, **10**, 69 (1995).
12. B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, and H. Papp, *Applied Catalysis B*, **13**, 205 (1997).