

NO_x 제거를 위한 Fe/ZSM-5와 Co-Pt/ZSM-5의 상승 효과

김진걸^{1*}, 유승준^{2*}, 김성수³

¹순천대학교 나노화공과

²서남대학교 환경.화공학과

³한국에너지기술연구소 폐기물 에너지 연구센터

Synergy Effect of Fe/ZSM-5 and Co-Pt/ZSM-5 for NO_x removal

Jin-Gul Kim¹, Seung-Joon Yoo^{2*} and Seong-Soo Kim³

¹Dept. of Chemical Eng., Soonchunhyang University

²Dept. of Env. and Chemical Eng, Seonam University

³Waste Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research

요약 공간속도 30000 hr⁻¹에서 Fe/ZSM-5 촉매의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 감소함에 따라 NO_x 제거 수율은 증가하였다. Fe/ZSM-5는 반응 온도 350°C - 400°C 사이에서 최대 50%의 질소 산화물 제거 수율을 나타내지만 높은 CO 발생량이 관찰된다. Fe/ZSM-5 촉매에서 생성되는 CO를 제거하기 위하여 Co-Pt/ZSM-5 촉매를 직렬로 연속하여 사용하였으며, 공간속도 13000 hr⁻¹, 반응 온도 250°C 조건에서 90% 이상의 질소 산화물과 CO 제거 수율을 나타내었다.

Abstract In the condition of GHSV=30000 hr⁻¹, NO_x removal yield was higher as mole ratio of SiO₂/Al₂O₃ for Fe/ZSM-5 was lower regardless of preparation method such as CVD (chemical vapor deposition) and dry impregnation. In addition to this, Fe/ZSM-5 catalyst showed about 50% NO_x removal yield between 350°C - 400°C while CO formed significantly. To remove newly formed CO over Fe/ZSM-5, Co-Pt/ZSM-5 was used in conjunction with Fe/ZSM-5 in the series and this demonstrated over 90% removal yield of both NO_x and CO at 250°C and GHSV=13000 hr⁻¹.

Key Words : Fe/ZSM-5, CVD, i-butane, NO_x removal, Co-Pt/ZSM-5

1. 서론

지금까지 질소산화물, 일산화탄소와 같은 유독가스는 물론, 온실효과의 주원인이 되는 이산화탄소 그리고 오존층을 파괴하는 프레온가스 등에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 프레온 가스 이외의 배기물은 대부분 연소 장치로부터 배출되고 있기 때문에 화석연료를 사용하는 이상은 근본적으로 완전히 제거하는 것은 어려운 문제이다. 이러한 환경오염원을 제거하는 배기가스 정화용 촉매의 개발 연구가 1970년대 이후 세계적으로 이루어지고 있다 [1-5].

연소 후 배기가스 중에 포함된 NO_x의 배출을 저감하는 방법에는 수용액의 사용 여부에 따라 습식법과 건식

법으로 크게 나눌 수 있다. 이 중 건식법이 경제적이고 공정이 단순하며 NO_x 제거 효율 또한 높기 때문에 바람직한 방법으로 인정되고 있다. 건식법 중에는 암모니아를 환원제로 사용하여 NO_x를 선택적으로 제거하는 선택적 촉매 환원법, 촉매에 의해 NO_x를 무해한 N₂와 O₂를 직접 분해하는 촉매 분해법 그리고 표면적이 큰 분자체나 활성탄을 이용한 흡착법 등 여러 기술이 있지만, 현재 90% 이상으로 NO_x를 제거할 수 있는 방법은 선택적 환원 기술(SCR, Selective Catalytic Reduction)로 인정되고 있으며, 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다.

NO_x물질은 내연 연소 기관에서 연료 연소 후에 발생하는 부산물이며, SCR(selective catalytic reduction)공정으로 저감 효율을 연구하는 중이다. 이전의 SCR에서는

*교신저자 : 유승준(sjyoo001@hanmail.net)

접수일 09년 05월 29일

수정일 (1차 09년 07월 20일, 2차 09년 08월 07일)

게재확정일 09년 09월 16일

환원제로 암모니아를 선택하여 사용하여 왔으며 고정원에서 적용하고 있다. 그렇지만 이 기술은 NH₃ slip문제도 이동원인 자동차에 적용하기는 어려운 것으로 알려져 있다. 특히 이동원인 자동차의 디젤엔진이나 발전소, 공장 보일러, 가정용 난방기구와 같은 고온 열원에서 배출되는 배기가스의 주성분인 CO, CO₂와 불완전 연소에 의해 생성된 탄화수소, NO_x, SO_x 그리고 분진중 SO₂가 산화되어 SO₃가 되면서 암모니아와 반응할 경우 장치의 부식을 초래하는 문제점을 제공할 수 있다.[4]. 또한 다른 문제점으로는 암모니아 산화로 인해 높은 온도에서 NO와 N₂로 바뀐다는 것이다. 따라서 최근에는 암모니아보다 위험성이 적은 환원제로 propane, propene, methane 등의 탄화수소 환원제에 의한 NO_x를 저감하는 많은 연구가 진행되고 있다[1,2,5].

HC-SCR 반응에서 CVD(Chemical Vapor Deposition) 기술에 의하여 제조되는 Fe/ZSM-5는 NO_x 제거반응에서 매우 우수한 촉매인 것으로 알려져 있다[7]. 본 연구는 Fe/ZSM-5, Co-Pt/ZSM-5 금속 촉매하에 탄화수소 환원제를 사용하는 SCR 공정을 사용하여 배기가스 중의 NO_x를 저감하는 촉매를 개발하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 촉매 합성

모든 NH₄/ZSM-5 촉매는 사용하기 전에 drying oven에서 110℃에서 4시간 400℃에서 6시간 소성하여 H/ZSM-5로 전환하였다. 담체로 사용되는 ZSM-5(Zeolyst)는 2종류(SiO₂/Al₂O₃ 몰비: 23, 50)를 채택하였다. Fe/ZSM-5 촉매는 CVD(화학기상증착법)과 Impregnation(함침법) 방법, Co-Pt/ZSM-5 촉매는 함침법으로 합성하였다.

2.1.1 화학흡착법(CVD)

Marturano 등[11]의 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) 연구에 따르면, FeCl₃ CVD에 의해 Iron은 ZSM-5의 Brønsted Site에 위치한 고립된 Mononuclear Complex의 형태로 안정화된다.

CVD 과정은 내경 1.0 cm의 석영관에서 수행하였다. 석영관에 석영 섬유를 설치하고 그 위에 1.5 g의 H/ZSM-5(밀도 0.5 g/cm³)가 놓이도록 한후, 4cm 상부에 석영 섬유를 설치하였다. 시료로부터 수분을 제거하기 위하여 300℃에서 40 ml/분의 He를 12시간동안 흐르게 한다. 온도를 30℃로 감소시킨후 0.45g의 무수 FeCl₃를 석영관 상부의 유리섬유 위에 놓고 석영관 온도를 5℃/분

의 속도로 가열시켜 320℃에 도달하게 한 후 이 온도에서 30분간 유지하였다. ZSM-5의 Brønsted 산점과 승화된 FeCl₃의 반응으로 생성된 HCl은 100 ml의 0.05 M NaOH 용액에 흡수되어 적정되었다. Fe 담지과정이 종료된 후 1000 ml의 증류수와 섞여 30분간 세척을 한 후 여과하였다. 70℃의 공기하에서 12시간동안 건조한 후 전기로에서 400℃로 소성하였다[6,7]. 세척단계에서 Mononuclear Complex가 Octahedral Binuclear Fe Complex 형태로 바뀌어 안정화된다[11]. Binuclear Complex는 두개의 가장자리를 공유한 Octahedral Fe 원자로 구성된다. 세척후 Monomeric Fe 화학종은 존재하지 않는 것으로 보고된다.

2.1.2 Impregnation 방법

Cobalt(II) Nitrate [Co(NO₃)₂ · 6H₂O], Iron(III) Chloride{FeCl₃}, PtCl₆·xH₂O 등의 전구체를 금속성분 무게 기준으로 H/ZSM-5에 함침한다. Fe 4% 용액을 만들어 ZSM-5 촉매에 함침하여, 110℃에서 건조 후 400℃에서 소성하여 Fe/ZSM-5 촉매를 제조한다. Co 2.8%, Pt 1.2% 용액을 만들어 ZSM-5 촉매에 함침한 후, 110℃에서 건조 후 400℃에서 소성하여 Co-Pt/ZSM-5 촉매를 제조한다.

2.1.3 성형 Honeycomb 촉매제조법

Impregnation제조법으로 만든 Fe/ZSM-5, Co/Pt/ZSM-5 촉매를 유기바인더, SiO₂, Water에 용해한 용액을 만들어 혼합한 뒤 교반조에서 하루 동안 교반시킨다. 교반 후 Honeycomb (400 cpsi)에 코팅한다. 건조로에서 110℃, 2시간 승온 110℃, 2시간 유지 400℃, 2시간 승온 400℃ 3시간 소성시킨다.

2.1.4 반응실험

촉매 반응기는 전기가열장치 내부에 위치하여 상온 - 600℃ 사이에서 반응온도를 조절할 수 있도록 하였으며, 모사가스의 유량은 1000 sccm이며 GHSV 30,000 hr⁻¹로 유지하였다. 촉매반응기 출구에서의 모사가스의 성분은 NDIR 방식의 분석기(Siemens, Ultramat)를 사용하여 NO, NO₂, N₂O, CO, O₂ 농도를 분석하였다.

2.1.4.1 충전 촉매층 반응실험

반응가스는 모사가스를 사용하였는데 탄화수소(환원제)/N₂, NO/N₂, O₂/N₂ 가스를 미리 정하여진 유량에 따라 700 cm³ 부피의 혼합용기로 주입하고 예열한 후 가열된 모사가스를 촉매 반응기로 이송하였다.

촉매 반응기는 내경 23 mm의 Pyrex 유리관으로 구성되었으며 1.0 g의 촉매(밀도 0.5g/cm³)를 5.0 g의 40 mesh Silica Sand와 섞어 이 혼합물을 Glass Fiber 로 지지하였다.

2.1.4.1 성형(Honeycomb Monolith) 촉매 반응실험

반응기(길이 700mm, 직경 600mm, SUS304)의 중앙 부분에 촉매가 위치할 수 있도록 plate를 설치하였다. plate의 크기는 지름 50mm 이며 중앙에 30×30(가로×세로 mm)의 정사각형 크기로 가공하여 촉매를 설치할수 있도록 하였다. 또한 반응기의 가열을 위한 Heater 는 2-zone furnace이며 상단과 하단의 온도를 temperature controller를 이용하여 독립적으로 제어할 수 있어 보다 정확한 온도제어를 할 수 있도록 하였다. 반응기 내에는 k-type thermocouple 이 촉매층의 전단과 후단에 각각 설치되어 있어 촉매의 반응온도를 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합성된 촉매의 반응특성 조사

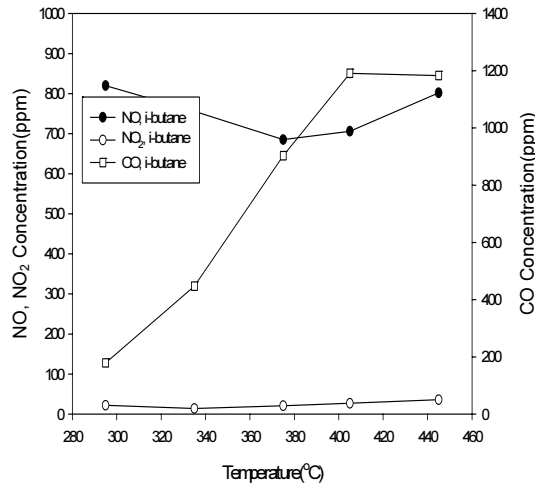
3.1.1 충전 분말 촉매 반응실험

철이 담지된 Zeolite는 우수한 촉매성능으로 인하여 최근에 많은 연구가 수행되어 왔다[7-10]. 특히 무수 FeCl₃ 전구체로 부터 CVD 기술에 의하여 얻어진 과잉교환(Over-exchanged) Fe/ZSM-5(Fe/Al molar ratio > 0.5)는 HC-SCR 반응에서 NO제거에 매우 우수한 촉매인 것으로 알려져 있다[7].

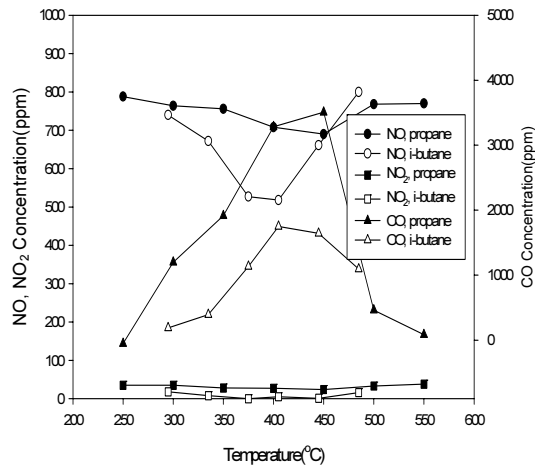
그림 1은 본 연구에서 환원제로 i-butane과 propane, 촉매로 Fe(CVD)/ZSM-5(50)을 사용하여 얻은 실험결과인데 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 50으로 매우 크며 NO 저감효율이 31.5%에 불과하였다.

그림 2에 사용된 Fe/ZSM-5(23)의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 23으로서, NO_x 제거율 약 50%를 나타내므로 수율 증가는 그림 1과 비교하여 ZSM-5 성분중 Al₂O₃ 증가에 따른 산점의 증가에 비례하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나, ICP 분석을 통한 Fe(CVD)/ZSM-5(23)의 Fe/Al mole ratio 는 0.77로서 문헌에 보고된 0.5보다 컸는데도, i-butane을 환원제로 사용하였을때 405°C에서 NO저감효율이 최고 48.2%에 불과하여 다른 연구팀에 의하여 보고된 값(>70%)보다 훨씬 낮았다. 이러한 현상은 본 연구에서 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 23으로 다른 연구팀이 사용한 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 10~20 보다 커서 산점의 수가 적기 때문으로 보인다[8]. FeCl₃ CVD가 가장 균

질하며 재현성 있는 과잉 교환 Fe/ZSM-5를 합성하는 방법으로 알려져 있지만, 아직 활성점이 특성에 관한 논쟁이 진행중이며, 더욱이 합성중 각 단계에서 Iron과 ZSM-5에 일어나는 현상은 아직도 잘 설명되지 못하고 있다 [7,9,10].

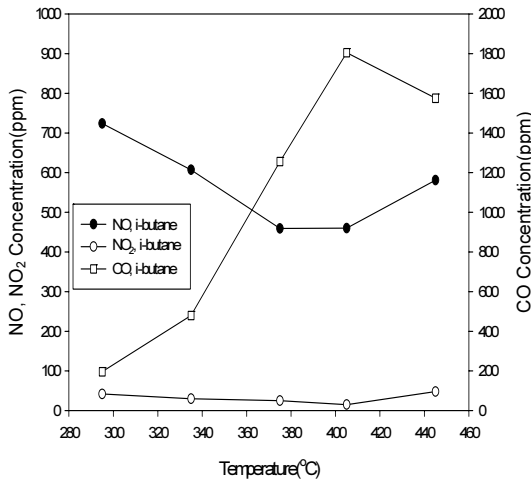


[그림 1] i-butane과 Fe(CVD)/ZSM-5(50)을 이용한 실험결과 : NO = 1000 ppm, i-butane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 30000 hr⁻¹

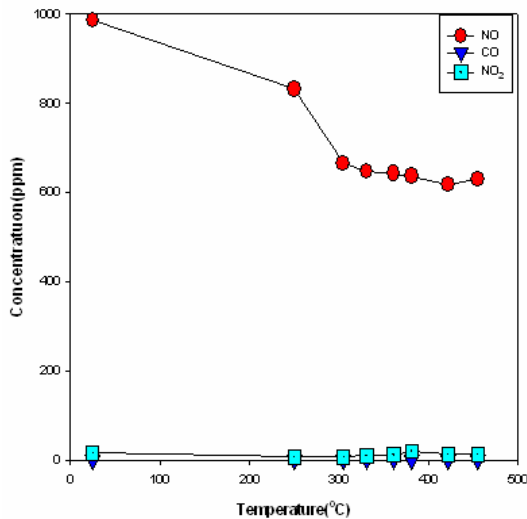


[그림 2] i-butane, propane과 Fe(CVD)/ZSM5(23)을 이용한 실험결과 : NO = 1000ppm, i-butane = 1000ppm, propane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 30000 hr⁻¹

반면, 그림 2과 그림 3에 제시된 바와 같이 Fe/ZSM-5 촉매는 CO가 많이 발생하는 것을 알 수 있다.



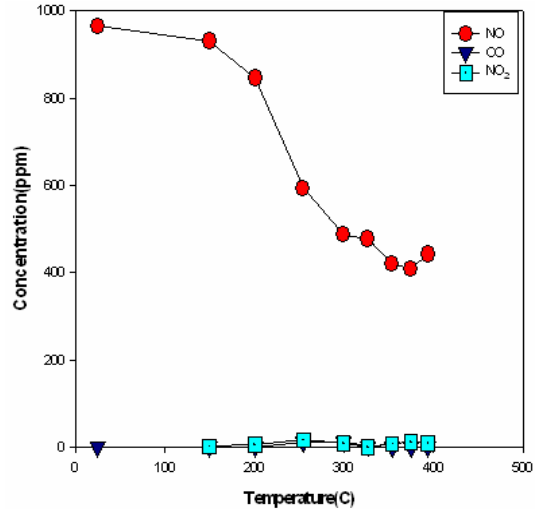
[그림 3] i-butane과 Fe(함침)/ZSM-5(23)을 이용한 실험결과 : NO = 1000 ppm, i-butane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 30000 hr⁻¹



[그림 4] i-butane과 Co-Pt/ZSM-5(23)을 이용한 실험결과 : NO = 1000 ppm, i-butane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 30000 hr⁻¹

그림 3은 본 연구에서 환원제로 i-butane, 촉매로 Fe(함침)/ZSM-5(23)을 사용하여 얻은 실험결과인데 375~405 °C에서 NO 저감효율이 51.5%에 이르렀다. ICP 분석에 의한 Fe/Al 몰비는 0.3 으로서 그림 2의 Fe/Al= 0.77보다 작지만, NO저감효율은 거의 비슷하여 SiO₂/Al₂O₃ 몰비 즉 산점의 수가 중요한 변수인 것으로 판단된다[6,7]. 그

림 4는 본 연구에서 환원제로 i-butane, 촉매로 Co-Pt/ZSM-5를 사용한 반응실험 결과인데, 300~450 °C에서 NO 저감효율이 40%로 나타나며, CO는 거의 발생하지 않았다[4].

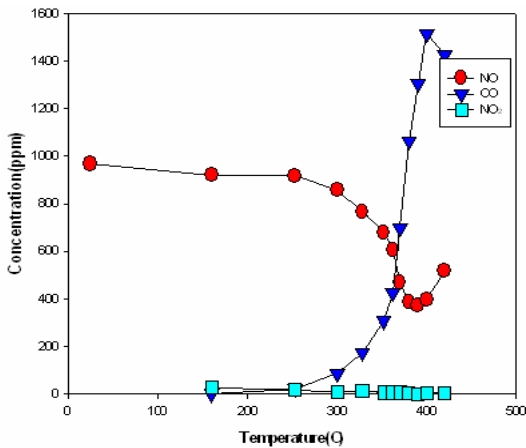


[그림 5] i-butane을 사용하여 Fe/ZSM-5(23)과 Co-Pt/ZSM-5(23)을 직렬로 연결한 실험결과 : NO = 1000 ppm, i-butane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 30000 hr⁻¹

Fe/ZSM-5 촉매를 사용하는 HC-SCR 결과는 그림 1 - 그림 3에 나타나는 바와 같이 반응 온도가 증가함에 따라 NO_x는 감소하지만 CO가 증가하는 것으로 나타난다. 실제 후처리 장치에 적용하기 위하여 배출되는 CO를 감소시키는 촉매가 필요하다. 따라서 NO_x와 CO를 동시에 저감하는 촉매를 개발하기 위하여 Figure 5에 나타난 바와 같이 Fe/ZSM-5와 Co-Pt/ZSM-5를 직렬로 연결하여 NO_x 및 CO 농도를 측정하였다. NO_x 전환율이 350 °C에서 60%에 도달하여 CO의 발생량은 매우 적게 나타났다. 따라서 직렬 촉매 시스템은 NO와 CO를 동시에 최대로 저감하는 것으로 판단된다.

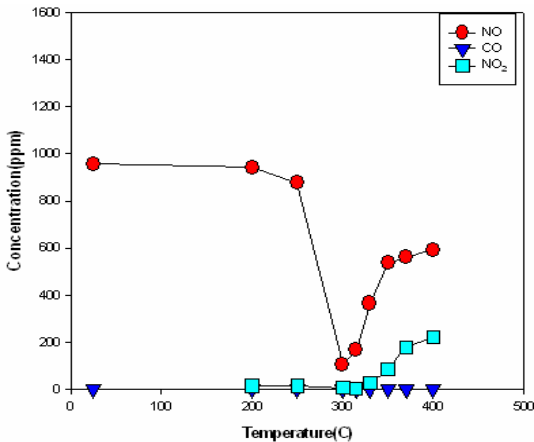
3.1.2 성형(Honeycomb Monolith) 촉매 반응 실험

환경 공정에서 실제 적용하는 촉매는 Honeycomb 상태의 성형 촉매이다. 촉매의 정화성능이나 촉열재의 열교환속도는 이들의 표면적에 비례한다. Honeycomb형태는 다른 형태와 비교하여 같은 표면적이라 하더라도 Compact하고 공기의 저항이 아주 적은 특징을 갖고 있다. 따라서, NO_x와 CO제거 속도를 성형 Honeycomb(cpsi 400) 촉매를 사용하여 측정하였다.



[그림 6] i-butane을 사용하여 Honeycomb 형태의 Fe/ZSM-5(23)을 이용한 반응 실험 결과 : NO = 1000 ppm, i-butane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 30000 hr⁻¹

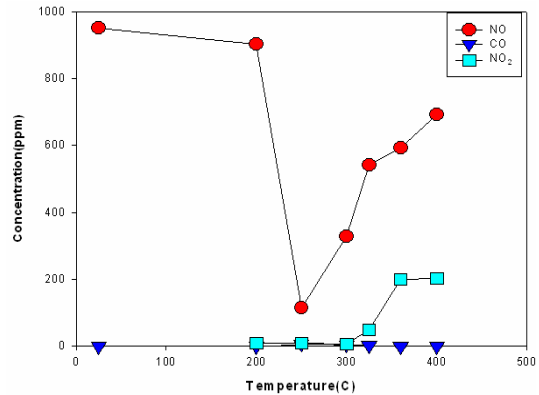
그림 6은 본 연구에서 환원제로 i-butane, Honeycomb에 Fe/ZSM-5를 담지시켜 측정한 반응 결과이며, NO는 360°C ~ 400°C에서 62% 저감하였다. 하지만 여전히 분말 충전상태의 실험과 마찬가지로 CO가 발생하였다.



[그림 7] i-butane을 사용하여 Honeycomb 형태의 Co-Pt/ZSM-5를 이용한 반응 실험 결과 : NO = 1000 ppm, i-butane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 30000 hr⁻¹

그림 7은 본 연구에서 환원제로 i-butane, 촉매로 Honeycomb 형태의 Co-Pt/ZSM-5의 반응실험 결과이다. 300°C에서 NO 저감효율이 90%이며 CO는 거의 발생하지 않았지만 NO₂가 발생하였다.

그림 8은 Fe/ZSM-5 Honeycomb과 Co-Pt/ZSM-5 Honeycomb을 직렬로 연결한 반응실험 결과이다. 250°C에서 저감효율이 90%까지 가능함에 따라 그림 5과 비교하여 반응 수율 최대 온도를 50°C 저감하는 것으로 나타난다.



[그림 8] i-butane을 사용하여 Honeycomb 형태의 Fe/ZSM-5와 Co-Pt/ZSM-5를 직렬로 연결한 반응 실험 결과 (NO = 1000 ppm, i-butane = 1000ppm, O₂ = 14500ppm, GHSV = 13000 hr⁻¹

4. 결론

- 1) 충전 촉매 반응 실험에서 CVD와 함침법으로 얻은 Fe/ZSM-5는 NO저감 효율이 비슷하였으며, 반응성은 지지체로 사용된 ZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 작을수록 (산점증가) 우수하므로 산점이 중요한 변수인 것으로 판단된다.
- 2) 충전 및 성형 촉매 사용시 Fe/ZSM-5는 수분과 SO₂ 피독에 강한 반면 CO가 많이 발생하여 추가로 Co-Pt/ZSM-5를 사용한 결과 발생하는 CO를 90% 이상 제거가 가능하였다.
- 3) Honeycomb 성형 촉매 상태로 Fe/ZSM-5와 Co-Pt/ZSM-5, 환원제 i-butane을 사용시 GHSV가 13000 hr⁻¹일때 250°C에서 NO_x저감효율이 90%까지 가능하였다.

참고문헌

- [1] Mori, T., Yamauchi, S., Yamanura, H., and Watanabe, M., "New hollandite catalysts for the selective

reduction of nitrogen monoxide with propene", Appl. Catal. A., 129, pp. L1-L8, 1995.

[2] Belver, C. and Vicente, M.A., "Fe-saponite pillared and impregnated catalysts:II. nature of the iron species active for the reduction of NO_x with propene", Appl. Catal., Env. Vol. 50, I.4, pp. 227-234, 2004.

[3] Li, Y. and Armor, J. N., "Selective catalytic reduction of NO_x with methane over metal exchanged zeolites," Appl. Catal. B., Env, Vol. 2, I. 2, pp. 239-256, 1993.

[4] Long, R. Q. and Yang, R. T., "Superior Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia", J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, No. 23, pp. 5595-5598, 1999.

[5] Perez-Ramirez, J., Garcia-Cortes, J. M., Kapteijn, F., Mul, G., and Moulijn, J. A., "Characterization and performance of Pt-USY in the SCR of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions", Applied Catalysis B: Environmental Vol. 29, pp. 285~298, 2001.

[6] Chen, H. Y. and Sachtler, W. M. H., "Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor," Catal. Today, Vol. 42, I.1-2, pp.73-83, 1998.

[7] Marturano, P., Drozdova, L., Kogelbauer, A., and Prins, R. R., "Fe/ZSM-5 prepared by sublimation of FeCl₃: the structure of the Fe species as determined by IR, 27Al MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy", J. Catal., Vol. 192, I. 1, pp.236-247, 2000.

[8] Chen, H. Y., Voskoboïnikov, T., and Sachtler, W. M. H., "Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 catalysts: adsorption complexes and their Reactivity toward hydrocarbons", J. Catal. Vol. 180, I. 2, pp. 171-183, 1999.

9] Battison, A. A., Bitter J. H., and Koningsberger, D. C., "XAFS characterization of the binuclear iron complex in over-exchanged Fe/ZSM-5 structure and reactivity", Catal. Lett. Vol. 66, No.1-2, pp. 75-79

[10] Gerhard D. Frunz, L., and Pieterse, J. A. Z., "The synergy between Fe and Rutenium in N₂O decomposition over FeRu-Fer catalysts: A mechanistic explanation," J. Catal., Vol. 243, I. 2, pp. 340-349, 2006.

[11] Marturano, P., Drozdová, L., Pirngruber, G., Kogelbauer, A., and Prins, R., "The Mechanism of Formation of the Fe Species in Fe/ZSM-5 Prepared by CVD," Phys. Chem., Vol.3, No.24, pp.5585-5595, 2001.

김진걸(Jin-Gul Kim)

[정회원]



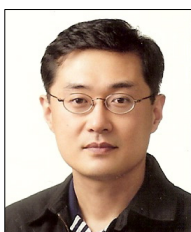
- 1989년 6월 : 미국일리노이주립대 화공과 박사
- 1992년 6월 : 미국일리노이주립대 화공과 박사
- 2003년 3월 ~ 2006년 2월 : 한국연주소 책임연구원
- 1992년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 나노화학공학과 교수

<관심분야>

촉매 화학 반응, 수소 전이 촉매, 배기가스 처리 반응

유승준(Seong-Joon Yoo)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서강대학교 화공과 학사
- 1992년 8월 : 서강대학교 화공과 석사
- 1997년 2월 : 서강대학교 화공과 박사
- 1997년 3월 ~ 현재 : 서남대학교 환경.화공과 교수
- 2008년 11월 : Marquis Who's Who in the world 세계인명사전 등재

<관심분야>

미립자 제조, 촉매 합성

김성수(Seong-Soo Kim)

[정회원]



- 1981년 2월 : 서강대학교 화공과 학사
- 1992년 6월 : 미국 텍사스주립대 화공과 석사
- 1993년 5월 : 미국 피츠버그대 화공과 박사
- 1994년 8월 ~ 2007년 6월 : 한국 에너지 연구소 폐기물 에너지 연구 센터 책임연구원
- 2007년 7월 ~ 현재 : 한국 에너지 연구소 폐기물 에너지 연구 센터장

<관심분야>

Plasma 화학 반응, 배기가스 제거반응, 열분해 반응