

탄화수소를 환원제로 하는 배연 탈질공정에서 금속이온교환된 ZSM-5촉매들의 촉매활성 및 표면특성 비교연구

김재천, 정석진
경희대학교 공과대학 화학공학과

Comparison Studies on the NO_x Removal Activities for the Treatment of Flue Gases from Stationary Sources by various Metal ion exchanged ZSM-5 Catalysts

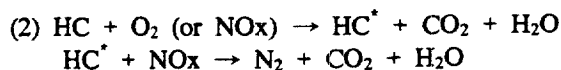
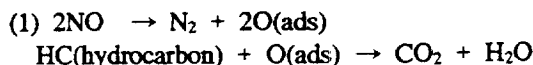
Jae-Cheon Kim, Suk-Jin Choung
Department of Chemical Engineering Kyunghee Univ.

서론

최근 환경을 오염시키는 물질은 질소산화물, 황산화물, 일산화탄소, 부유분진등 여러가지가 있다. 그중에서도 질소 산화물은 산성비의 원인이며 인체및 동물의 호흡기에 치명적인 영향을 미치고 있다. 따라서 질소산화물 저감기술에 관한 연구가[1] 상당히 진행되었고 현재 일본에서는 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction)이 상업화 되어 있다. 그러나 이공정은 미반응 암모니아의 공해문제, 장치부식, scale형성에 의한 배기유통저해, 고온에서 암모니아의 산화에 의한 NO생성등의 문제점들이 대두 되기 시작하였다[2]. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 최근에는 hydrocarbon을 환원제로 이온교환된 제오라이트를 사용하여 NO_x를 제거하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 본연구에서는 다양한 Si/Al비의 ZSM-5에 여러 금속을 이온교환시켜 프로필렌을 환원제로 사용하여 NO_x제거 능력을 알아 보았다.

이론

탄화수소를 환원제로 사용하여 NO_x를 제거하는 Mechanism은 NO의 직접분해, 탄화수소의 중간체의 생성으로 NO의 선택적 환원, NO가 NO₂로 전환된뒤 탄화수소와 선별적으로 반응하는 기구등 여러가지가 제안[3],[4],[5]되고 있다. 이를 식으로 나타내면 아래와 같다.



실험

다양한 Si/Al(28, 40, 180)의 H-ZSM-5에 여러 금속(Cu, Fe, Ga)을 이온교환[6]시켜 촉매를 제조하였다. 이때 사용한 시약은 Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Ga(NO₃)₃ · xH₂O 이었다. 먼저 NaNO₃ solution에 H-ZSM-5를 담가 40℃에서 교반

하여 Na-ZSM-5를 제조하였다. 이때 표면에 잔존하는 Na이온을 없게하기 위해 3회 filtering을 한후 충분한 양의 증류수로 세척 하였다. Na이온은 이온교환 능력이 뛰어나기 때문에 교환 하고자 하는 다른 금속이온과 우선적으로 쉽게 교환 된다. 또한 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 수용액을 만든후 앞서 제조한 Na-ZSM-5를 담가 40℃에서 12시간 교반시킨후 ph가 7.5가 될때까지 암모니아수로 적정하여 금속이 완전한 교환이 이루어지게 하였다. 또한 이를 충분히 세척한후 500℃에서 소성하여 Cu, Ga, Fe이 이온교환된 ZSM-5 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 이온교환정도를 ICP로 분석하였고, NO 흡착량을 알아보기 위해 NO TPD를 실시하였다. 또한 표면적 및 기공분포를 BET로 측정하였다. 제조된 촉매의 NO 제거 활성을 알아보기 위해 다음과 같은 반응장치를 자체 제작하여 사용하였다.(Fig. 1) 모든 gas는 mixing tank에서 충분히 혼합한 후 반응기로 통과시켜, 반응기 통과 전후의 농도변화를 측정하여 활성실험을 수행하였으며, NO 및 O₂ gas는 Horiba사(Model NO. CLA510SS)의 gas analyzer로, 환원제로 사용된 C₃H₆은 GOWMAC(Model 750P)사의 FID Gas Chromatography로 분석하였다. 반응조건은 NO:1000ppm, O₂:2vol%, C₃H₆:2000ppm이었으며 반응온도는 200-500℃이었다.

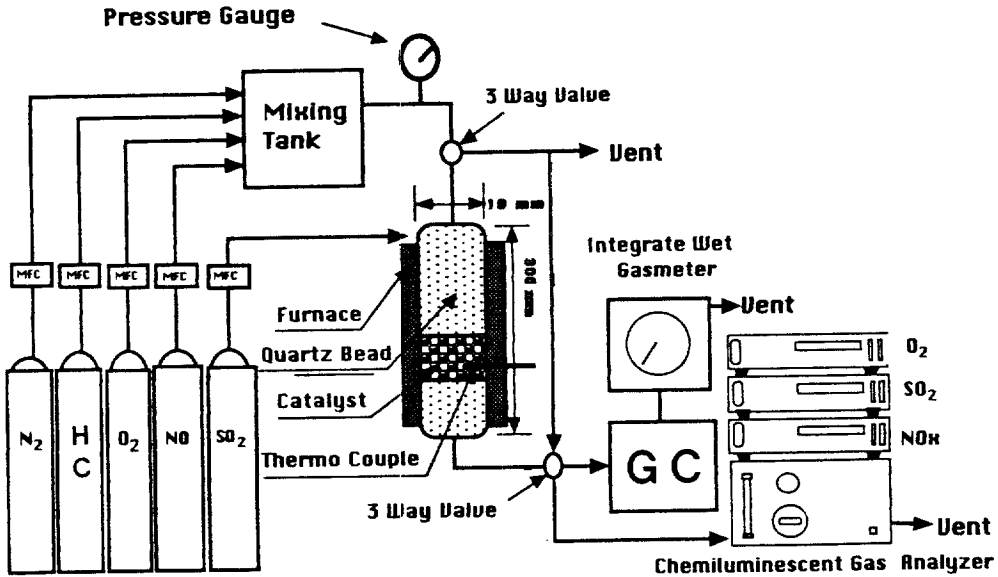


Fig. 1 Simulated gas mixing and catalytic reactor system

결과 및 고찰

1. 이온교환 정도 측정

이온교환은 먼저 H-ZSM-5를 Na⁺으로 교환시키고 여기에 원하는 금속을(Cu, Fe, Ga)을 Na⁺와 이온교환하였다. 따라서 이론적 이온교환율은 Na⁺여액을 ICP로 분석하여 다음의 식(1)에 의하여 계산 하였고 그 결과를 Table 1에 나타 내었다.

이 결과에서도 Armor[7]와 같이 Si/Al비가 낮을수록 이론적 이온교환율은 증가하였다. 이는 Si/Al비가 크면 음이온이 상당한 간격을 두고 존재하기 때문이다. 음이온에 대응하는 양이온이 3가인 Fe, Ga은 2가인 Cu에 비해 동일한 Si/Al비에서 더 낮은 이온교환율을 보여주는데 이는 3가인 양이온은 3개의 음이온과 중화되어야 하므로 결정구조의 제한으로 이온교환이 이루어지지 않는 위치도 있기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1. Degree of ion exchange level

Catalysts	Si/Al mole ratio	degree of exchange
Cu-ZSM-5	28	10.9 %
	40	9.7 %
	180	2.8 %
Fe-ZSM-5	28	8.5 %
Ga-ZSM-5	28	9.1 %

$$\text{이론적 이온교환율(\%)} = \frac{\text{amount of extracted Na}^+ \text{ after exchange}}{\text{amount of Na}^+ \text{ exchanged with H}^+ \text{ in ZSM-5}} * 100 \quad (1)$$

2. Si/Al비에 따른 NO 제거활성

반응온도별로 Cu-ZSM-5 촉매의 NO제거 능력을 살펴보면 저온영역(200°C)에서는 Si/Al비가 높은 180이 약간 높은 활성을 보였으며(Fig. 2) 고온영역(500°C)에서

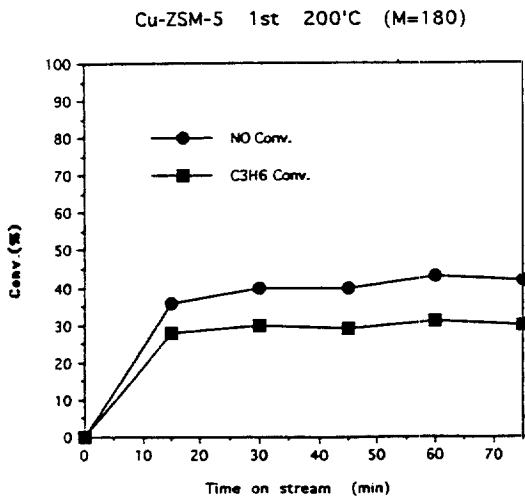


Fig. 2 NO conversion of Cu-ZSM-5 at 200°C (Si/Al=180)

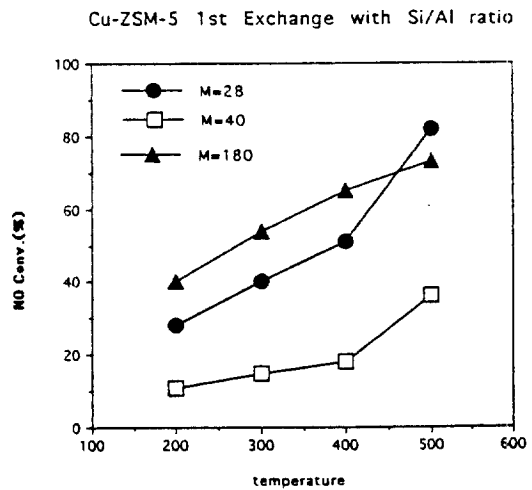


Fig. 3 NO conversion of Cu-ZSM-5 with Si/Al ratio

는 Si/Al비가 낮은 28이 더 좋은 활성을 보여 주었다.(Fig. 3) 따라서 Si/Al비가 높은 180이 비교적 저온(200℃)인 보일러 배가스에 응용될수 있을것으로 사료되며 이에대한 구조 및 표면연구가 더 진행되어야 할것이다.

3. 이온교환된 금속에 따른 ZSM-5촉매의 NO제거활성

여러 금속의 이온교환 효과를 살펴보면 일반적으로 우수한 활성을 보인다고 알려진 Cu가 전체적으로 좋은 활성을 보였으며(Fig. 4)이온교환을 증가 시킬수록 더 좋은 활성을 보일것으로 기대된다. 또한 Fe은 저온영역(200~400℃)에서 Cu에 못지않은 비교적 좋은 활성을 나타 내었다. 이는 Fe은 ZSM-5에 이온교환 시킨후 표면적, pore volume, pore size가 parent ZSM-5보다 증가한 것으로 보아 표면적 및 기공구조의 변화에 의한 것이 아닌가 사료된다. 그리고 Ga은 ethylene을 환원제로 사용하는 oxygen rich(10 vol%) 조건에서 좋은 활성을 보이는데 반해[8] propylene을 환원제, 산소(2 vol%)인 조건에서는 비교적 저조한 활성을 나타내었다.

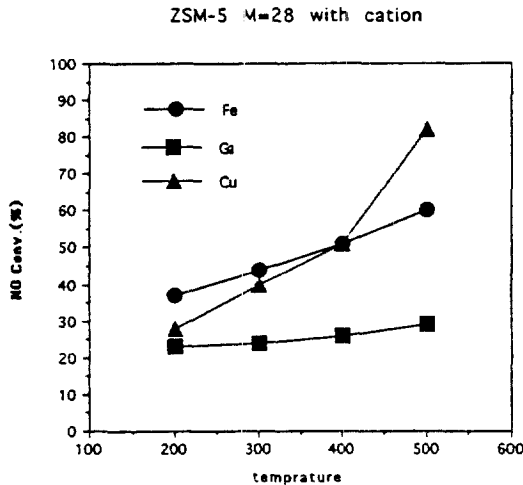


Fig. 4 NO conversion of various metal ZSM-5

참고문헌

1. M. Iwamoto et al., Shokubai, 32, 462(1990)
2. M. Iwamoto, "Future opportunities in catalytic and separation technology", Elsevier, Amsterdam, 1990, p 121
3. M. Iwamoto, J of Automobile Eng., 207, 23 (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., Appl. Cat., 70 (1991) L1-L5
7. John N Armor, Appl. Cat. B, Environmental, 2, 239, (1993)
8. Kikuchi, Appl. Cat., B (1993) L1-L5