

천연제올라이트 촉매상에 메탄을 이용한 아산화질소의 선택적 제거

정우현, 조성수, 추수태*
고등기술연구원 Plant Engineering 센터
(stchoo@iae.re.kr*)

Selective Catalytic Reduction of Nitrous Oxide by Methane
over Natural Zeolite Catalysts

Woo-Hyun Jung, Sung-Soo Cho, Soo-Tae Choo*
Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)
(stchoo@iae.re.kr*)

서론

지금까지 지구온난화 및 오존층파괴 물질인 아산화질소(N_2O)를 제거하는 방법으로 촉매를 이용하여 제거하는 방법이 연구되어 왔다[1]. 이러한 촉매 반응에 대해 사용되는 촉매들은 대부분 합성제올라이트 촉매를 이용하고 있으며, 가장 많이 사용되는 것은 ZSM-5 계 촉매이다. 이외에도 MFI, MOR 등을 이용하기도 한다. N_2O 는 CO_2 를 기준으로 하여 비교한 지구온난화지수(global warming potential, GWP)값이 약 310 정도로 매우 높으며 질산 제조 및 아디프산(adipic acid) 제조공정, 순환형 석탄유동층 연소 등의 산업공정 설비로부터 발생하는 것으로 알려져 있다[2]. 본 연구에서는 국내산 천연제올라이트(NZ)를 지지체로 하여 철, 코발트, 구리 등의 원소를 이온교환법으로 담지한 촉매를 제조하여 직접분해 및 선택적 환원법에 의하여 N_2O 제거 실험을 수행하고자 하였다. 직접분해의 경우에도 활성은 나타났으나 물 등이 포함된 실제조건에서는 환원제에 의한 SCR 반응을 통한 제거 방법이 보다 효과적인 것으로 보고되어 있다[3, 5]. 환원제로 메탄, 프로판 및 암모니아 등을 사용하였고 메탄(CH_4)을 사용한 경우 반응온도 $450^\circ C$ 에서 100%의 N_2O 제거 활성을 확인하였다. 특히 천연제올라이트촉매가 N_2O 제거 반응에 최적화하기 위해 반응온도와 압력, 환원제 종류, 및 공간속도 등의 실험조건들을 변경하며 실험하였다.

실험

천연제올라이트는 자연 상태로 직접 촉매원료물질로 사용하기에는 불순물이 많이 포함되어 있어 촉매로서 요구되는 비표면적 및 산점분포 등이 매우 낮다. 따라서 촉매적 특성을 갖추기 위하여 산처리를 해야 하는데 본 연구에서는 1N농도의 NH_4Cl 수용액을 제조하여 $95^\circ C$ 에서 7시간 동안의 전처리를 4회 실시하였다. 그 후 충분히 세척한 후 건조하여 $500^\circ C$ 에서 4시간 소성작업을 거쳐 촉매지지체를 제조하였다. 산처리 전후 촉매시료의 원소분석을 실시한 결과, Na는 2.1%에서 0.4%으로, K는 2.3%에서 0.02%으로, Ca는 0.4%에서 0.2%으로 각각 감소하였다. 또한 비표면적은 $45m^2/g$ 에서 $220m^2/g$ 으로 증가하였다.

이렇게 제조된 천연제올라이트상에 촉매활성물질인 철, 코발트, 구리를 효과적으로 담지하기 위하여 0.1N농도의 NH_4NO_3 수용액을 제조하여 1차 이온을 실시하고 $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 와 같은 활성물질 전구시약으로 2차 이온교환을 하였다. Fig. 1이 이 과정을 잘 보여주고 있다. 최종으로 제조된 촉매를 활성물질에 따라 Fe/HNZ-1, Fe/HNZ-2, Co/HNZ, Cu/HNZ라고 하고, 각 촉매에 담지된 활성 물질의 양은 순서대로 Fe(4.5%), Fe(2%내외), Co(0.3%), Cu(1%내외)로 관찰되었다. 이 촉매를 다시 Pellet형태로 만든 뒤 파쇄하고 20~50mesh로 sieving한 후 실험하였다.

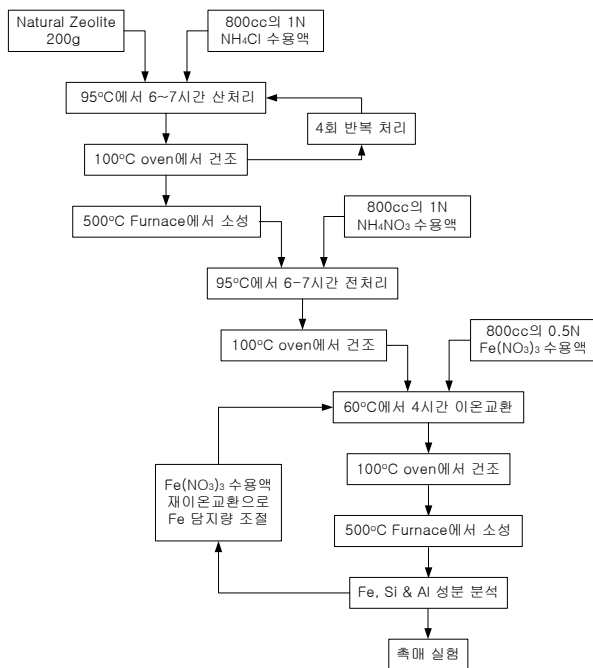


Fig. 1. Schematic flow diagram for catalyst preparation.

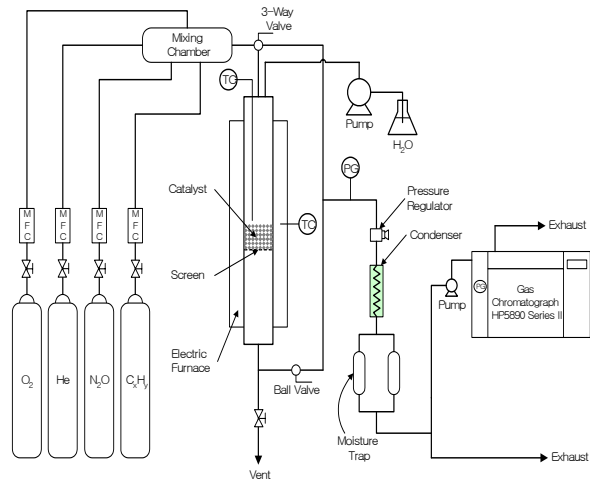


Fig. 2. Flow diagram of packed-bed flow reactor system.

Fig. 2에서는 촉매 성능시험을 위해 구성된 고정층 반응장치를 보여주고 있다. 촉매는 반응기의 중간부분에 STS 316L 망(200 mesh screen)을 위치시키고 공간속도 조절을 위해 촉매량을 적절히 조절하면서 실험을 실시하였다. 실제로 공정상의 배기가스조건과 유사하게 실험하기 위하여 각각의 반응 gas를 cylinder에서 질량유량계(MFC)로 조절하여 mixing chamber로 주입하였다. 또한 반응 gas의 예열과 후단 line상의 수분응축을 막기 위하여 heating tape를 이용하여 가열 해주고, regulator 후단에서는 냉매를 이용한 re-circulation 장치와 응축기를 이용하여 수분을 강제로 응축시킨 후 분석라인으로 배기가스를 보냈다. N_2O 의 농도측정을 위하여 Gas Chromatography(Hewlett-Packard사의 5890 Series II)를 이용하였고 Alltech사의 Packed Column인 HayeSep Q, 80/100를 이용하여 N_2O 와 동시에 N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 를 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 3은 공간속도 15000 hr^{-1} 에서 철, 코발트, 구리가 담지된 천연제올라이트 촉매에서의 N_2O 직접분해성능을 보여주고 있다. 반응온도가 350°C 부터 활성이 보여지며 600°C 에서는 최고 제거활성을 보여주고 있다. 코발트가 이온교환된 경우에 다른 금속보다 100°C 정도 낮은 결과를 보여주어서 반응공정상에서 적절한 온도범위의 공정에 환원제를 주입하지 않고도 N_2O 를 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 제조된 촉매들을 공간속도 15000 hr^{-1} 에서 CH_4 를 N_2O 와 동일한 농도로 주입하여 비교실험 한 것으로 반응온도에 따른 촉매의 N_2O 제거활성을 보여주고 있다. Fe/HNZ-1 촉매가 가장 좋은 결과를 보여줬으며, 다시 이 Fe/HNZ-1 촉매로 환원제를 바꿔가며 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 메탄, 프로판 같은 탄화수소를 환원제로 사용했을 때가 암모니아를 사용했을 때 보다 제거활성이 150°C 정도 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 최근 발표된 연구결과[2, 3, 5]와 거의 유사한 내용들이다. 결국, N_2O 제거를 위해서는 메탄 등의 탄화수소계 환원제가 유리할 것으로 판단된다.

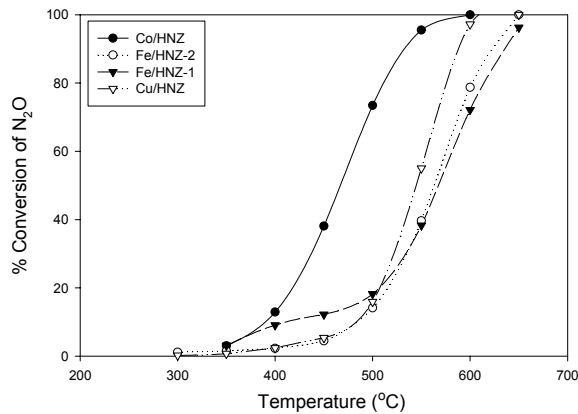


Fig. 3. N₂O direct decomposition over Fe/HNZ-1, Fe/HNZ-2, Co/HNZ & Cu/HNZ catalyst : S.V.=15000hr⁻¹, [N₂O]=1000ppm, [O₂]=2% in He balance.

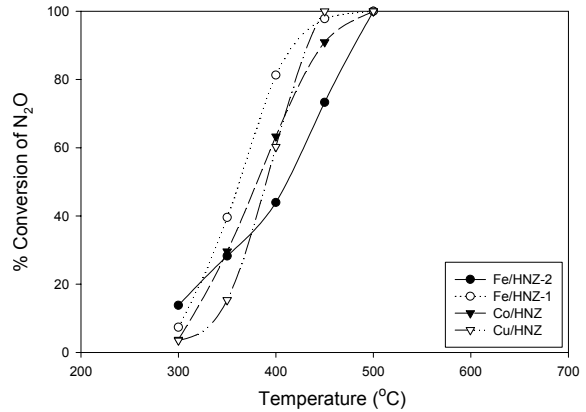


Fig. 4. Effect of CH₄ for N₂O removal over Fe/HNZ-1, Fe/HNZ-2, Co/HNZ & Cu/HNZ catalyst : S.V.=15000hr⁻¹, [N₂O]=1000ppm, [CH₄]=1000ppm, [O₂]=2% in He balance.

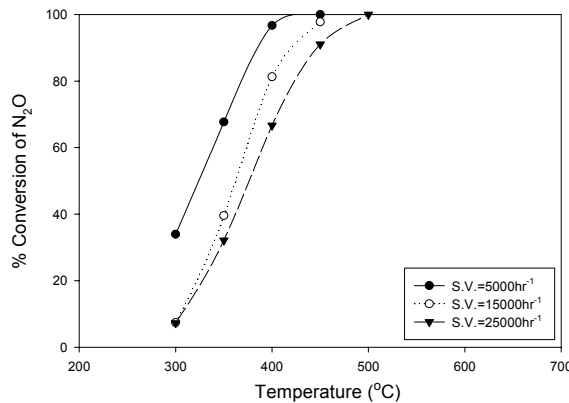


Fig. 5. Effect of space velocity for N₂O removal over Fe/HNZ-1 catalyst : [N₂O]=1000ppm, [CH₄]=1000ppm, [O₂]=2% in He balance.

Fig. 6은 Fe/HNZ-1 촉매를 CH₄를 N₂O와 동일한 농도로 주입하고 공간속도를 바꾸어 가며 실험한 결과를 나타내고 있는 것으로 공간속도가 증가함에 따라서 동일 반응온도 상에서 전환율이 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 공간속도가 증가할수록 반응기내에서 반응물의 체류시간이 짧아지므로 생기는 현상으로 이해된다. Fig. 7은 Fe/HNZ-2 촉매로 반응온도는 400°C로 고정하고 압력을 변화시키면서 실험한 내용이다. 반응압력이 높을수록 N₂O 제거활성은 좋아지나 0.3Mpa 이상의 가압은 큰 효과가 없는 것으로 관찰되었다.

결론

본 연구에서 제조된 국내산 천연제올라이트(NZ)를 지지체로 하여 촉매활성물질인 금속을 담지한 촉매로 다양한 조건의 실험을 수행한 결과 천연제올라이트 촉매도 N₂O 제거 반응에 적용될 수 있는 것으로 조사되었다. 제조된 촉매는 400~600°C 이상의 넓은 운전 온도에서 N₂O를 제거할 수 있기 때문에, N₂O를 발생시키는 다양한 공정의 후처리기술에

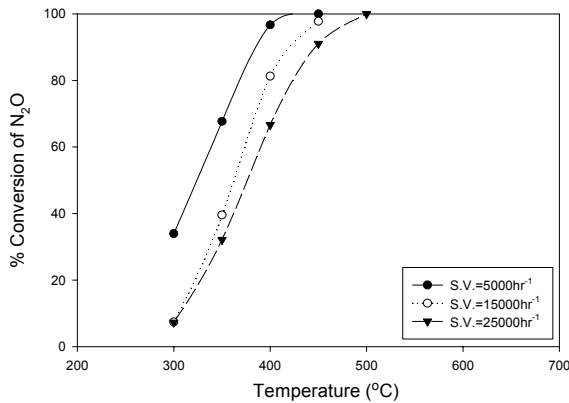


Fig. 6. Effect of space velocity for N_2O removal over Fe/HNZ-1 catalyst : $[N_2O]=1000\text{ppm}$, $[CH_4]=1000\text{ppm}$, $[O_2]=2\%$ in He balance.

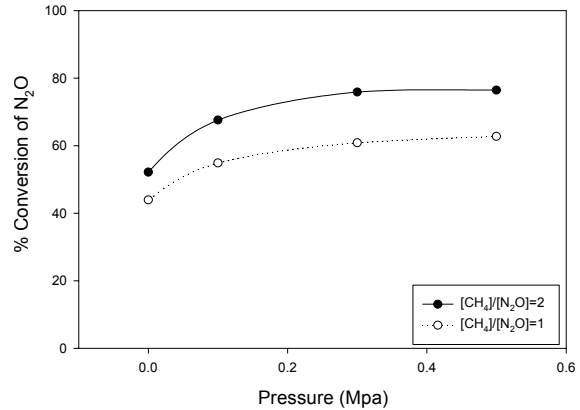


Fig. 7. Effect of pressure for N_2O removal over Fe/HNZ-2 catalyst : 400°C , $S.V.=15000\text{hr}^{-1}$, $[N_2O]=1000\text{ppm}$, $[O_2]=2\%$ in He balance.

적용할 수 있을 것이다. 또한 N_2O 와 함께 포함된 NO_x 도 적절한 환원제를 사용하거나 탈질 촉매를 조합한다면 전 질소산화물의 동시제거가 가능할 것으로 판단된다.

감사

본 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대핵심환경기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Hwang, W. C., Nam, I. S. and Kim, Y. G., "NO Reduction by NH_3 on Natural Zeolite Containing Cupric Ions", *HWAHAK KONGHAK*, 28(1), 104-113(1989).
2. A. Guzman-Vargas, G. Delahay and B. Coq, "Catalytic Decomposition of N_2O and Catalytic Reduction of N_2O and $N_2O + NO$ by NH_3 in the Presence of O_2 over Fe-zeolite", *Appli. Catal. B: Environmental*, 42, 369-379(2001).
3. R.W. van den brink, S. Booneveld, J.R. Pels, D.F. Bakker and M.J.F.M. Verhaak, "Catalytic Removal of N_2O in Model Flue Gases of a Nitric Acid Plant using a Promoted Fe-zeolite", *Appli. Catal. B: Environmental*, 32, 73-81(2001).
4. G. Centi and F. Vazzana, "Selective Catalytic Reduction of N_2O in Industrial Emission Containing O_2 , H_2O , and SO_2 : Behavior of Fe/ZSM-5 Catalysts", *Catal. Today*, 53, 683-693(1999).
5. R.W. van den brink, S. Booneveld, M.J.F.M. Verhaak and F.A. de Bruijn, "Selective Catalytic Reduction of N_2O and NO_x in a Single Reactor in Nitric Acid Industry", *Catal. Today*, 75, 227-232(2002).