

N₂O 분해 반응에 대한 제올라이트 촉매의 acidity 영향

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

Effect of acidity of zeolite catalysts for N₂O decomposition

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

서론

아산화질소(N₂O)는 질산제조 및 아디프산(adipic acid) 제조공정, 순환형 석탄유동층 연소 등의 산업공정 설비로부터 발생하는 것으로 알려져 있다[1]. N₂O는 CO₂를 기준으로 하여 비교한 지구온난화지수(global warming potential, GWP)값이 약 310 정도가 되는 것으로 보고되어 왔다. 이러한 N₂O를 제거하는 방법으로 촉매를 이용하여 제거하는 방법이 연구되어 왔는데, 이러한 촉매 반응에 대해 사용되는 촉매들은 대부분 합성제올라이트 촉매를 이용하고 있으며, 가장 많이 사용되는 것은 ZSM-5계 촉매이다[2, 3]. 이외에도 MFI, MOR등을 이용하기도 한다. 본 연구에서는 N₂O 직접분해 반응에 대한 제올라이트 촉매의 산(acidity) 특성을 합성 및 천연제올라이트에 대해 비교실험을 수행하였다[5]. 실험을 위하여 천연제올라이트는 원료에서 촉매로 이용하기 위해서 NH₄Cl 수용액으로 4회 이상 처리하였으며, 합성제올라이트도 동일한 용액으로 수 회 처리하여 제조된 촉매에 대해서 N₂O 분해반응을 실시하였다. 천연제올라이트의 경우는 국내 포항시 영일만에서 채취된 것을, 합성제올라이트의 경우는 일본의 Tosoh사의 상업용 촉매를 사용하였다. 합성 및 천연제올라이트 모두 산 처리 횟수가 증가할수록 N₂O 제거효율은 증가하였는데 본 반응은 촉매 표면에 산 함량과 밀접한 관계를 갖는 것으로 조사되었다. 특히, 산 처리된 천연제올라이트 촉매는 550℃ 영역에서 최고의 N₂O 제거효율을 보여주었다.

실험

천연제올라이트의 산 처리에 따른 N₂O 제거효율을 보기위해 본 연구에서는 1N농도의 NH₄Cl수용액을 제조하여 95℃에서 7시간 동안의 전처리를 1~4회 실시하였다. 매회 처리 단계에서 2차 증류수로 5회 이상 세척하여 고체 시료의 표면pH가 7의 범위에서 유지하도록 하였고, 산 처리 단계별로 촉매를 건조하여 500℃에서 4시간 소성작업을 거쳐 4종의 시료를 만들었다. 합성제올라이트는 Y형인 JRC-Z-Y5.5와 Moder-nite형인 JRC-Z-M15, JRC-Z-M20를 선정하여 천연제올라이트와 동일한 조건으로 1~2회 산 처리하고 소성하여 시료를 만들었다. 실험에 사용된 주요 천연 및 합성제올라이트 촉매의 성분을 다음 Table 1, 2에 나타내었다.

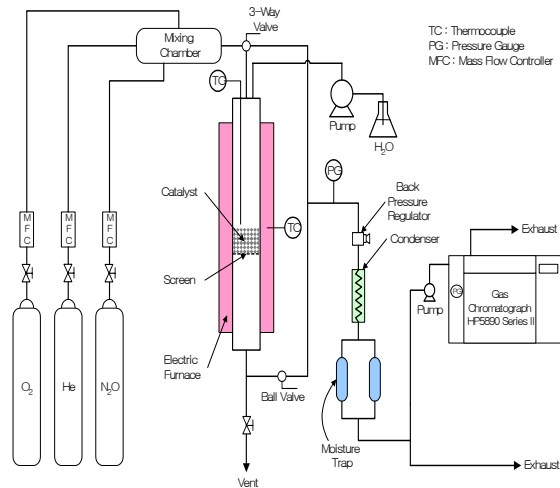
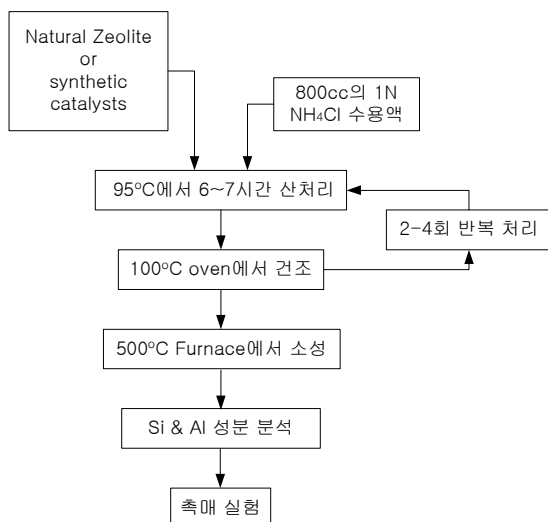
Table 1. Physicochemical characteristics of the natural zeolite catalysts employed in this work

	Na (%)	K (%)	Ca (%)	Si/Al Ratio	BET area (m ² /g)
Raw Material	2.1	2.3	0.4	3.9	45
HNZ-2	0.7	0.08	0.2	5.5	205
HNZ-4	0.4	0.02	0.2	6.9	220

Table 2. Physicochemical characteristics of the synthetic catalysts employed in this work

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	NaO ₂ (%)	Si/Al Ratio	BET area (m ² /g)
JRC-Z-Y5.5	67.3	20.3	12.4	5.6	660
JRC-Z-M15	84.8	9.37	5.78	15.4	320
JRC-Z-M20	87	7.99	5.78	18.5	340

Fig. 1에는 위에 기술한 시료의 제조과정을 간략하게 나타내었다. 실험을 위해 다시 Pellet형태로 만든 뒤 파쇄하고 내부 물질 확산 영향의 최소화를 위해 20~50mesh로 sieving한 후 실험하였다. Fig. 2에서는 촉매 성능시험을 위해 구성한 고정층 반응장치를 보여주고 있다. 촉매는 반응기의 중간부분에 STS 316L 망(200 mesh screen)을 위치시키고 공간속도 조절을 위해 촉매의 충전량을 적절히 조절하면서 실험을 실시하였다. 각각의 반응가스를 cylinder에서 질량유량계(MFC)로 조절하여 mixing chamber로 주입하였으며, 가압조건의 실험을 위해 back pressure regulator를 후단에 두었다. 촉매 충전층의 전, 후의 반응가스 농도측정을 위하여 Alltech사의 Packed Column인 HayeSep Q, 80/100사용하여 TCD가 장착된 Gas Chromatography (Hewlett-Packard사의 5890 Series II)를 이용하여 N₂O와 동시에 N₂, O₂를 측정하였다.

**Fig. 1.** Schematic flow diagram for catalyst preparation.**Fig. 2.** Flow diagram of packed-bed flow reactor system.

결과 및 고찰

Fig. 3과 Fig. 4는 공간속도 1500hr⁻¹에서 합성 및 천연제올라이트와의 원료물질과 산 처리된 촉매의 반응온도에 따른 N₂O 제거활성을 보여 주고 있다. 합성 제올라이트의 경우 산 처리를 거친 촉매가 N₂O 제거활성이 좋았으며 Y형 제올라이트보다 Modernite형 제올라이트의 경우가 더 좋은 결과를 나타내었다. 천연제올라이트의 경우는 시료의 원료물질에서도 약간의 N₂O 제거활성을 나타내었으며 산 처리의 횟수가 증가할수록 N₂O 제거활성이 좋아졌다.

Fig. 5은 가장 활성이 좋은 4회 산 처리한 천연제올라이트(HNZ-4)에 대해 환원제(Methane), 산소 및 수분에 대해 N₂O 제거활성이 어떠한 영향을 받는지 실험한 결과이다. 환원제의 경우 기존의 실험결과에 준하여 methane을 사용하였다[4]. 산소의 경우 반응에 영향을 거의 주지 않았으며 수분의 경우는 상당한 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

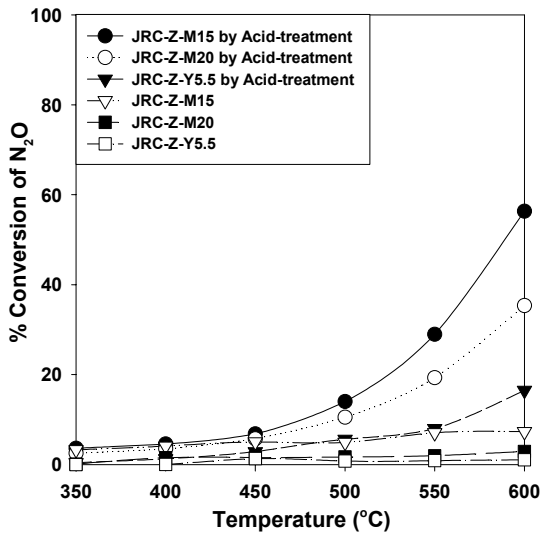


Fig. 3. N₂O direct decomposition over synthetic zeolites catalysts : GHSV=15000hr⁻¹, [N₂O]= 1000ppm, [O₂]=2% in He balance.

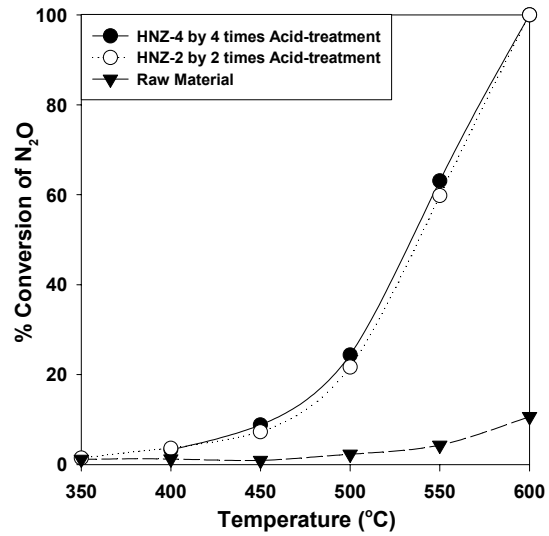


Fig. 4. N₂O direct decomposition over natural zeolites catalysts : GHSV=15000hr⁻¹, [N₂O]= 1000ppm, [O₂]=2% in He balance.

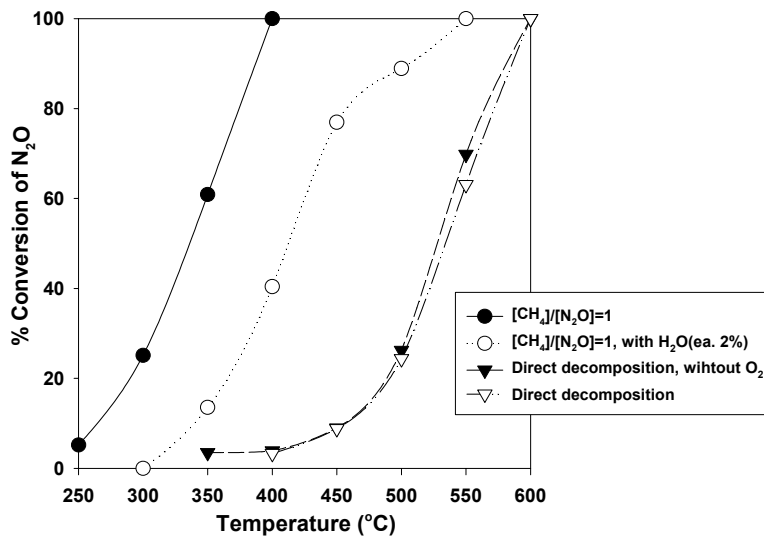


Fig. 5. Effect of CH₄, O₂ and H₂O on N₂O removal activity over HNZ-4 catalyst: S.V.=15000hr⁻¹, [N₂O]= 1000ppm in He balance.

Fig. 6는 HNZ-4를 공간속도를 바꾸어 가며 실험한 결과를 나타내고 있는 것으로 공간속도가 증가함에 따라서 동일 반응온도 상에서 N₂O 제거활성이 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 공간속도가 증가할수록 반응기 내에서 반응물의 체류시간이 짧아지므로 생기는 현상으로 이해된다.

Fig. 7는 HNZ-4를 반응온도는 500°C로 고정하고 공간속도와 압력을 변화시키면서 실험한 내용이다. 반응압력이 높을수록 N₂O 제거활성이 좋아짐을 알 수 있다. 이는 N₂O 제거반응이 비가역 반응이어서 압력이 가해질수록 반응기내에서 반응물의 체류시간이 길어지므로 생기는 현상으로 이해된다.

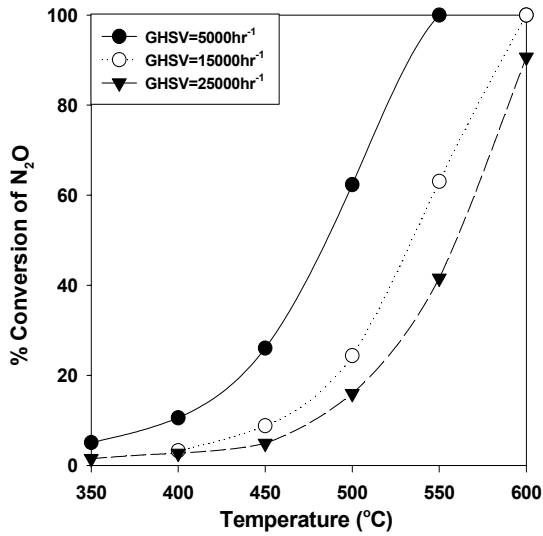


Fig. 6. Effect of space velocity for N₂O direct decomposition over HNZ-4 catalyst : [N₂O]=1000 ppm, [CH₄]=1000ppm, [O₂]=2% in He balance.

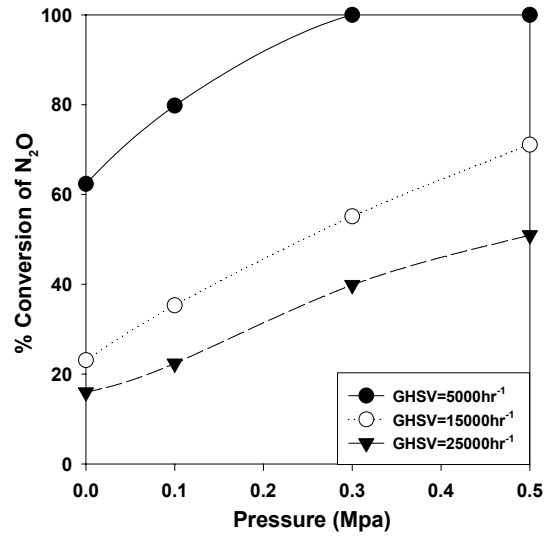


Fig. 7. Effect of pressure for N₂O direct decomposition over HNZ-4 catalyst : 500°C, S.V.=15000hr⁻¹, [N₂O]=1000ppm, [O₂]=2 % in He balance.

결론

합성 및 천연제올라이트 모두 산 처리횟수가 증가 할수록 N₂O 제거활성이 좋아졌으며, 이는 촉매표면의 산(acidity) 특성이 N₂O 제거반응에 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 실험에서는 N₂O 직접 제거반응에서 국내산 천연제올라이트가 550°C 이상 온도에서 우수한 활성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 특히 천연제올라이트의 경우 N₂O 제거반응은 산소의 유무에는 영향이 없었으나 수분에는 상당한 영향을 받는 것으로 조사되었다.

감사

본 연구는 한국환경기술진흥원(KIEST)의 차세대핵심환경기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Hwang, W. C., Nam, I. S. and Kim, Y. G., "NO Reduction by NH₃ on Natural Zeolite Containing Cupric Ions", *HWAHAK KONGHAK*, 28(1), 104-113(1989).
- A. Guzman-Vargas, G. Delahay and B. Coq, "Catalytic Decomposition of N₂O and Catalytic Reduction of N₂O and N₂O + NO by NH₃ in the Presence of O₂ over Fe-zeolite", *Appli. Catal. B: Environmental*, 42, 369-379(2001).
- R.W. van den brink, S. Booneveld, J.R. Pels, D.F. Bakker and M.J.F.M. Verhaak, "Catalytic Removal of N₂O in Model Flue Gases of a Nitric Acid Plant using a Promoted Fe-zeolite", *Appli. Catal. B: Environmental*, 32, 73-81(2001).
- 추수태, 정우현, 조성수, "아산화질소의 선택적 촉매 제거반응을 위한 clinoptilolite 형 천연제올라이트 촉매개발", *J. Korea. Ind. Chem.*, 14(7), 1007(2003).
- Adriano Zecchina, Carlo Lamberti, Silvia Bordiga, "Surface acidity and basicity: General concepts", *Catalysis Today*, 41, 129-177(1998).