

NOx의 SCR을 위한 이중층코팅 모노리스 촉매에서 바인더의 역할

유영재, 김기중, 강찬순¹, 이정대², 조현석, 김태희, 이정훈, 안호근*
 순천대학교 공과대학 화학공학과, ¹순천대학교 공업기술연구소,
²(주) 태평양 설록차 연구소
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

The Role of Binder in C₃H₆-SCR of NO_x over Double Wash-coat Monolith Catalysts

Young-Jae You, Ki-Joong Kim, Chan-Soon Kang¹, Jung-Dae Lee²
 Hyun Seok Cho, Tae Hee Kim, Jung Hun Lee, Ho-Geun Ahn*
 Dept. of Chemical Engineering, Sunchon National University
¹Industrial Technology Institute, Sunchon National University
²AMORE PACIFIC CORPORATION Sulloc cha Research Institute
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

서론

공기 중의 질소산화물(NO_x)은 NO, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 등이 존재하는 것으로 알려져 있으나 대기중에서 검출되는 것은 N₂O(nitrous oxide), NO(nitric oxide), NO₂(nitrogen dioxide)등이다. 이중 NO와 NO₂는 독성이 있으며 광화학반응을 일으켜 도시 내 smog를 발생시키며[1], N₂O는 지구온난화 가스로 알려져 있으며, 성층권내의 오존을 파괴하는 물질로 알려져 있다. NO_x의 제거 방법에는 연소 전에 연료 중에 포함된 질소성분을 제거하는 방법, 연소 도중에 그 생성을 억제시키는 방법, 배출되는 가스 중의 NO_x를 제거하는 방법이 있으며, 배출되는 가스 중의 NO_x를 제거하는 방법 중 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction)은 NO_x를 환원제와 반응시켜 N₂와 H₂O로 환원시키는 반응으로서 N₂로서의 선택성이 높고 운전비가 저렴하다는 장점이 있다[2]. 본 연구의 선행 실험에서는 모노리스의 제 1층에는 Au(5wt%)/Al₂O₃을 코팅하고, 제 2층에 제올라이트를 코팅하였을 때, 바인더로 colloidal silica를 사용하였다[3]. 이때 첨가된 바인더의 종류와 양을 변화시켜 촉매에 어떠한 영향이 미치는지 알아보기 위하여, 무기 바인더로 실리카 계열 바인더인 colloidal silica(CS), potassium silicate solution(PSS), tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 사용하였으며, 바인더의 첨가량도 변화시켜 실험하였다. 이때 제조된 촉매는 바인더의 종류를 제외하고 모든 성분과 제조방법을 동일하게 하였고, 제조된 촉매의 NO_x 환원에 대한 활성은 반응온도 150~450°C의 범위에서 조사하였다.

실험

촉매는 (주)오텍의 허니컴형 monolith(M, 400cell/in²)를 12g(Φ20mm)되게 cutting한 후 Al(NO₃)₃·9H₂O(Aldrich)를 사용하여 Al₂O₃/M 촉매를 제조하였다. Au/Al₂O₃/M 촉매는 ER급의 HAuCl₄(chloroauric acid, KOJIMA)를 사용하여 침착법으로 Al₂O₃/M상에 나노크기 금을 담지 하였으며 이 때 담지량을 5wt%로 담지시켰다. Au/Al₂O₃/M 촉매의 제 2층에는, silica 계열 binder를 사용하여 zeolite를 코팅하였으며, 이 때 binder의 첨가량을 달리

하여 촉매를 제조하였다. 공기 중에서 500°C로 3시간 소성하여 제조하였다. Zeolite는 일본참조촉매[JRC-Z-HM20, H-mordenite(HM)]를 사용하였다.

바인더로는 colloidal silica(CS), potassium silicate solution(PSS), tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 사용하였으며, 각각 0.2cc, 0.4cc, 0.8cc, 1.2cc씩을 첨가하여 촉매를 제조하였다. 제 2층에 코팅되는 제올라이트는 3g으로 동일하게 실험하였다.

HC-SCR에 의한 NO의 활성은 상압 유통식 반응장치를 이용하여 측정하였다. 반응기는 내경이 20mm인 pyrex관을 사용하였으며, 반응물로는 1% NO(bal. He)와 1% 프로필렌(10% O₂, bal. He)을 사용하였으며, 도입되기 전에 NO₂가 생성되어 반응물질로써 유입됨을 알았다. 촉매의 활성 조사에서 반응물 및 생성물의 농도는 GC(DC 6200, Donam Instruments)와 NOx Analyzer(CL700EL, ECO Physics)를 이용하여 분석하였다.

결 과

Fig. 1은 바인더로 colloidal silica(CS)를 0.4cc사용하여 제조한 HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M촉매에 의한 반응온도에 따른 NOx와 C₃H₆의 전환율을 나타낸 그래프이다. 250°C부터 NOx의 전환율이 증가하기 시작하고 350°C에서 급격하게 증가하여 최고 전환율을 보이며 다시 감소하였다.

Fig. 2은 바인더로 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 0.4cc사용하여 제조한 HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M촉매에 의한 반응온도에 따른 NOx와 C₃H₆의 전환율을 나타낸 그래프이다. NOx의 최대 전환율은 400°C에서 나타나 다른 바인더를 사용하였을 때보다 50°C정도 높은 온도에서 최대 전환율이 나타남을 알 수 있었다. Window temperature도 상당히 좁게 나타남을 볼 수 있었다. 또한 전체적으로 전환율이 낮게 나타나 NOx 제거에 부적절함을 알 수 있었다.

바인더로 potassium silicate solution(PSS)를 0.4cc사용하여 위와 같은 실험을 수행하였다. 바인더로 colloidal silica를 사용하였을 때와 유사한 결과가 나왔으나, 전체적으로 NOx의 전환율이 낮게 나타났으며, window temperature 또한 좁게 나옴을 알 수 있었다.

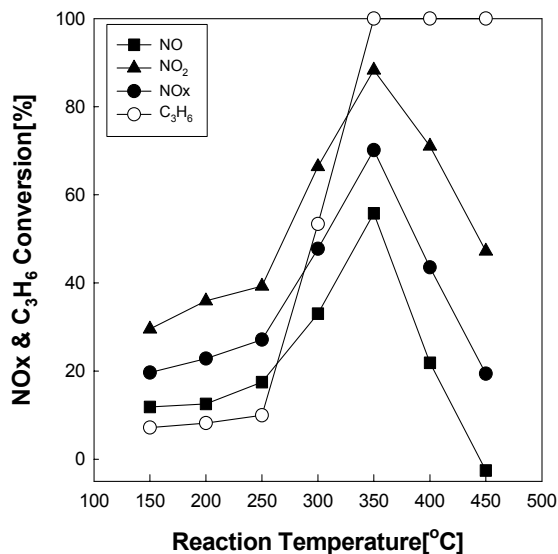


Fig. 1 Effect of reaction temperature on conversion of NOx and C₃H₆ for HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M(CS) catalyst.

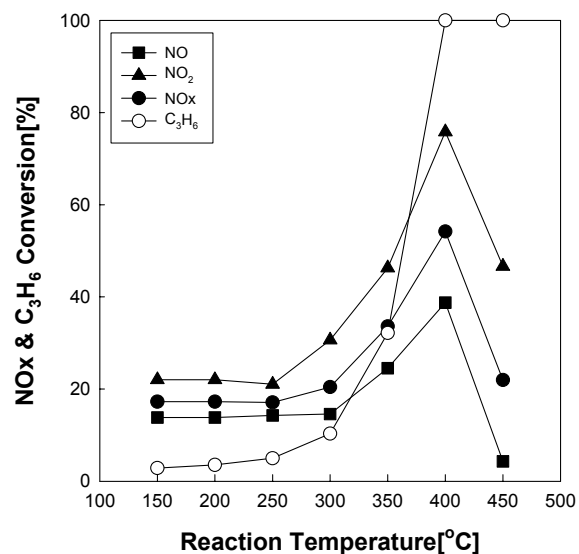


Fig. 2 Effect of reaction temperature on conversion of NOx and C₃H₆ for HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M(TEOS) catalyst.

Fig. 3과 4는 바인더의 첨가량에 따른 촉매에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M촉매를 제조할 때 바인더인 colloidal silica(CS)를 각각 0.2CC와 1.2cc를 첨가하여 제조한 촉매를 가지고 실험한 반응온도에 따른 NO_x와 C₃H₆의 전화율 그래프이다. Colloidal silica(CS)를 0.2cc만 사용하여 zeolite를 코팅하면, colloidal silica를 0.4cc(Fig. 1)를 첨가하여 zeolite를 코팅하였을 때와 window temperature은 크게 차이가 없음을 보여준다. 그러나 NO_x의 전체적인 전화율은 떨어지는 모습을 볼 수 있다. 또한 NO₂의 전화율은 유사하나 NO와 NO_x의 전화율이 낮음을 볼 수 있다.

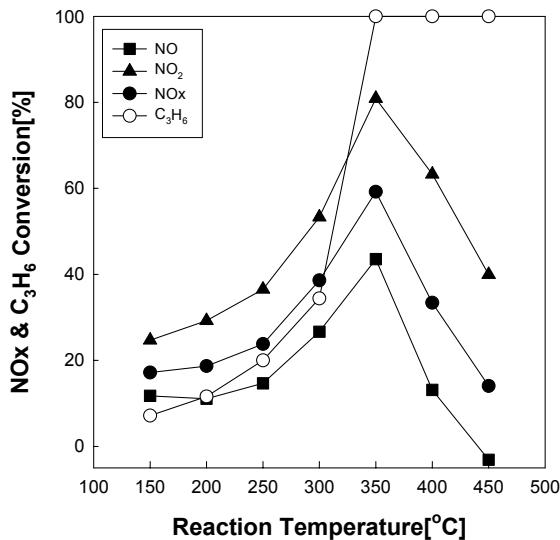


Fig. 3 Effect of reaction temperature on conversion of NO_x and C₃H₆ for HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M(CS 0.2) catalyst.

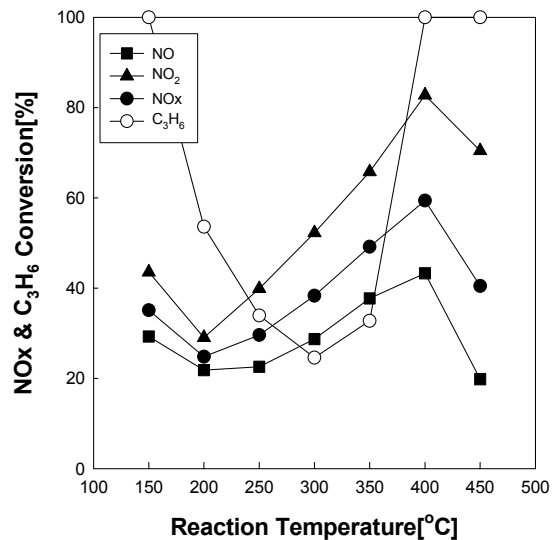


Fig. 4 Effect of reaction temperature on conversion of NO_x and C₃H₆ for HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M(CS 1.2) catalyst.

Fig. 4는 HM//Au(5wt%)/Al₂O₃/M촉매를 제조할 때 colloidal silica를 1.2cc만 첨가하여 제조한 촉매를 사용하여 실험한 것으로 NO_x의 최고 전화율은 400°C로 앞선 실험보다 50°C정도가 높아졌음을 보이며, window temperature도 좁게 나타남을 알 수 있었다. 또한 200°C의 저온부에서 NO_x의 전화율이 감소하였다가 다시 증가하는 현상과 C₃H₆가 150°C에서 사라짐을 보여준다. 이는 바인더의 첨가량의 증가에 따라 제 2층에 H-mordenite가 많이 붙어 NO_x와 C₃H₆의 초기 유입시 H-mordenite층에 C₃H₆가 흡착하여 NO_x와 반응시간이 늘어남에 따라 NO_x 도입부에서는 NO_x 전화율이 증가하다 어느 정도 시간이 지나면 흡착과 탈착이 평형관계가 되면서 NO_x의 전화율이 감소하였다가 증가하는 것으로 보인다.

위와 같은 방법으로 PSS와 TEOS를 바인더로 사용하였을 때, PSS는 CS의 경우와 유사한 경향을 보이나 활성이 떨어졌으며, TEOS와 같은 경우는 접착력이 낮아 제올라이트가 잘 붙지 않음을 육안으로 확인이 가능하였다. TEOS와 같은 경우는 1.2cc를 사용하였을 때, CS 0.4cc를 사용하였을 때와 거의 유사한 결과가 얻어졌으나, TEOS 0.4cc를 사용하였을 때는 NO_x 전화율이 낮음을 알 수 있었다.

결론

NO_x의 효과적인 저감을 위하여 프로필렌을 환원제로 한 HC-SCR에 관한 연구를 수행하였다. 이중층 구조 monolith 촉매는 제 1층에 Au와 Pt를 Al₂O₃상에 담지하여 코팅하였으며, 제 2층에는 silica 계열 바인더를 이용하여 mordenite를 코팅하여 바인더의 역할을 고찰하였다. 바인더를 사용하여 H-mordenite를 코팅하였을 때 colloidal silica(CS)>potassium silicate solution(PSS)>tetraethyl orthosilicate(TEOS)순으로 활성이 증가함을 알 수 있었다. PSS를 사용하여 제조한 촉매에는 K₂O가 제거되지 않고 남아 촉매 활성을 떨어뜨리고, TEOS와 같은 경우는 점도가 낮아 촉매의 제 2층에 제올라이트를 적게 코팅함으로 해서 전환율이 낮게 나타났다. 또한 바인더의 첨가량에 따라서 촉매 활성에 커다란 차이를 보여, 바인더에 따라 최적 조건이 존재함을 알 수 있었다.

사사

본 연구는 2005년도 전남지역환경기술개발센터의 연구비 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

1. 문승현, 화학공업과 기술, 제5권 제4호, 1987.
2. 최원길, 화학공업과 기술, 제6권 제4호, 1988.
3. H.-G. Ahn, Catalysis Today, 111, 229-235, 2006.