

ZSM-5 담지 La/Co/Ce 혼합금속산화물 흡착제에 의한 NO의 선택적 흡착제거에 대한 연구

김대성, 박민석, 이상호, 박상언
한국화학연구소, 공업촉매연구팀

Sorptive Removal of NO on ZSM-5 Supported La/Co/Ce Based Mixed Metal Oxide Absorbent

D.S. Kim, M.S. Park, S.H. Lee, and S.-E. Park
Industrial Catalysis Lab., KRICT, Taejeon 305-606, Korea

I. 서론

열역학적으로 불안정한 질소산화물 (NO_x)은 환경오염의 주원인이며 NO , NO_2 , N_2O 의 3가지 성분으로 크게 나눌 수 있다. N_2O 는 독성이 크지 않지만 이산화탄소와 함께 지구 온난화의 주원인 물질이며, NO 는 고정원과 유동원에서 배출되는 배기가스 질소산화물의 주성분으로 공기중에 나오면 상온에서도 산소와 반응하여 쉽게 NO_2 로 전환된다. 이러한 NO 와 NO_2 는 인체에 매우 유해한 발암성 물질로 심각한 대기오염을 일으키며, 황산화물과 함께 산성비의 원인이 되어 지구환경에 악영향을 미치므로 이들을 효율적으로 제거하고자 하는 노력이 많이 이루어지고 있다 [1].

기존에 알려진 NO_x 제거방법 가운데 고정원에서 배출되는 NO_x 의 저감을 위해 암모니아의 환원제를 사용한 선택적 촉매환원법 (NH_3 -SCR)이 사용되어 왔으나 암모니아의 보관 및 미반응된 암모니아의 배출이 2차적인 환경문제를 야기시키는 것으로 알려져 있으며 암모니아 대신에 배기가스중에 포함된 탄화수소 환원제를 이용한 선택적 촉매환원법에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 탄화수소를 이용한 NO_x 의 선택적 촉매환원 기술은 배기가스 처리에 있어 NH_3 -SCR 기술을 대체할 매우 유망한 기술로 여겨지지만 배기가스에서 배출되는 다른 기체, 예를 들면 수증기, SO_x , 이산화탄소 등에 의해 촉매활성이 크게 영향받는다는 점이 실용화에 큰 제약으로 받아들여지고 있다. 또한 효율성과 비용측면을 고려할 때 촉매환원공정이 회석된 NO_x (일반적으로 배기가스중의 NO_x 농도는 1 vol. %미만) 제거에 항상 효과적인 것은 아니기 때문에 NO_x 를 효율적으로 농축시킬 수 있는 기

착 활성을 갖는 흡착제의 흡착능에 주로 기인된다. 한편, 담체에 담지되지 않은 La/Co/Ce 혼합 금속산화물 자체의 활성을 측정할 경우에는 담지된 경우보다 낮은 약 50%의 흡착제거율을 나타내었다.

NO TPD 실험결과 ZSM-5 그 자체는 과잉의 산소기류하에서 100°C 정도에서 적은 양의 NO 탈착 피크를 보여주는 반면에 ZSM-5 담지 La/Co/Ce 혼합금속산화물은 상호 상승효과에 의해 100°C에서 뿐만아니라 350°C에서도 많은 양의 NO 탈착피크를 보여주고 있다. 또한 Fig 2에서 제시한 바와같이 ZSM-5 담지 혼합금속산화물의 NO TPD를 살펴보면 산소의 존재에 관계없이 상당한 양의 NO가 탈착됨을 보여주고 있다. 이러한 NO 흡착활성은 혼합 금속산화물이 제올라이트 담체에 고분산 담지되고 담체 표면과의 상호작용에 크게 기여 한다고 보여진다. 또한 제올라이트 세공내의 NO의 Pore filling 효과, 이온교환 자리와의 상호작용등이 NO의 선택적 흡착 활성을 상승시키는데 기여한다고 사료된다. 현재 *In-situ* FT/IR 실험을 통하여 NO의 흡착이 어떠한 형태로 흡착제거 되는가를 규명하고자 실험중에 있다.

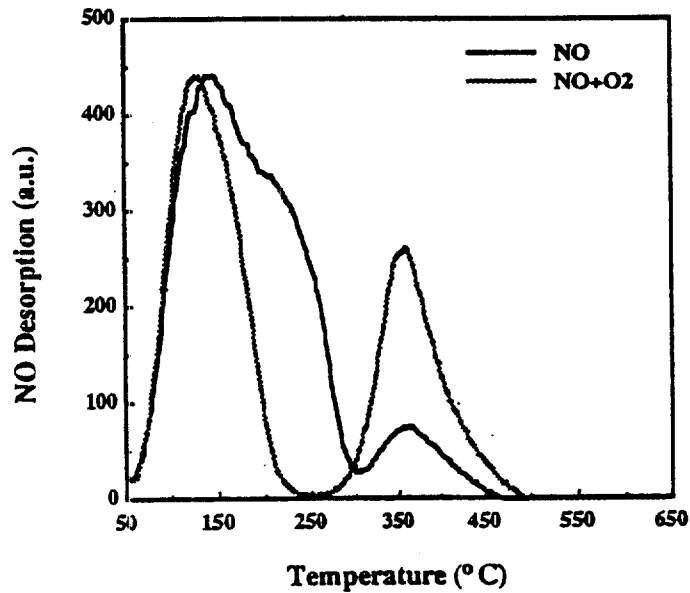


Fig.2. NO TPD of La/Co/Ce oxides/HZSM-5 with and without oxygen excess

IV. 참고문헌

1. M. Iwamoto, Proc. of Meeting of Catal. Tech. for Removal of NO, Tokyo, Japan, 17, (1990).
2. J.A. Ritter and R.T. Yang, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1023 (1990).
3. H. Arai and M. Machida, Catal. Today, 22, 97 (1990).

으로부터 촉매의 비표면적을 측정하였다. 또한 촉매표면의 결합에너지 및 표면 조성을 측정하기 위해 XPS를 사용하였다. 한편 본연구에서 사용된 혼합 금속산화물 담지 흡착제의 환원온도 및 NO의 탈착에 관한 정보를 얻기 위해 수소기체에 의한 TPR 및 NO의 TPD 분석을 수행하였다. 흡착제에 대한 NO흡착 및 산소와 탄화수소에 의한 NO의 분해 반응 메커니즘을 규명하기 위해 *in-situ* FT-IR 분석을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구에서 제조한 ZSM-5에 담지된 La/Co/Ce 혼합 금속산화물은 표면적이 330 m²/g 이었고 ZSM-5의 Pentasil 구조와 함께 혼합 금속산화물은 Calcium Cobalt Lanthanum 상과 동일한 구조를 나타내었다. 혼합 금속산화물을 이용하여 과잉의 산소 기류하에서 반응물 조성에 따른 질소산화물의 선택적 흡착 제거 반응의 반응조성과 반응온도에 따른 초기활성을 측정하여 Fig. 1에 제시하였다. 흡착 제거 활성은 상온에서 초기 약 1시간동안 약 90% 이상의 NO가 흡착제거 되었으며, 이러한 활성은 반응온도가 200°C까지 지속되었다. 그리고 200°C 이상에서는 온도가 증가할수록 NO의 흡착량이 감소함을 보여주었다. 이러한 낮은 온도에서의 NO 흡착제거 경향은 프로필렌이 존재하거나 존재하지 않는 상태에서도 동일한 흡착제거 경향을 보여 주었다. 이러한 ZSM-5 담지 La/Co/Ce 혼합 금속산화물 상에서 NO의 흡착제거는 NO의 분해나 NO의 선택적 촉매 환원이라기 보다는 흡

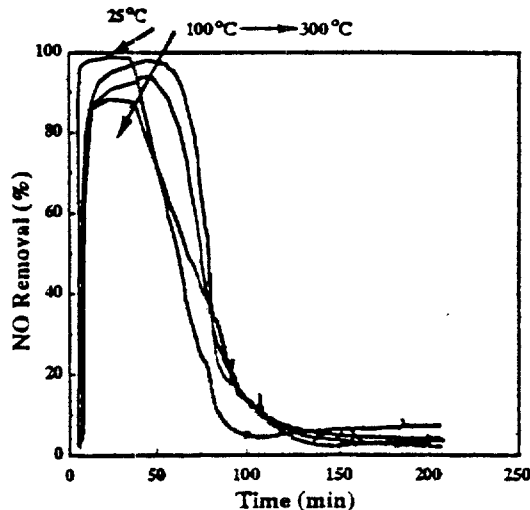


Fig. 1. NO removal of La/Co/Ce oxides/HZSM-5 with propylene in oxygen excess.