

천연가스 환원제를 이용한 질소산화물의 제거에 관한 연구

김진원, 이철위*, 박용기, 조영아¹, 박달령¹
 한국화학연구원 미세화학기술팀, 한국가스공사 이용기기연구센터¹
 (chulwee@kriect.re.kr*)

Studies on De-NO_x using natural gas as a reductant.

Jin Won Kim, Chul Wee Lee*, Young Ki Park, Young A Cho¹, Dal Ryung Park¹
 Advanced Chemical Technology Division KRICT, Center for Gas Utilization KOGAS¹
 (chulwee@kriect.re.kr*)

서론

대기오염물질인 질소산화물(NO_x)은 황산화물과 함께 산성비, 지구온난화, 광화학스모그의 주범으로 알려져 있다. 발생하는 NO_x에 대한 규제는 환경에 대한 인식이 높아짐에 따라 점점 더 강화되고 있고 고정원과 이동원에서 발생하는 NO_x의 제거에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다.[1-3] 촉매를 이용한 NO_x의 제거에 대한 연구는 주로 탄화수소를 환원제로 이용하는 연구가 진행이 되고 있다. 고정원에서 발생하는 NO_x의 제거를 위한 상업용 촉매로 암모니아를 환원제로 사용하는 V-Ti계 촉매가 현재 널리 사용되고 있지만, 암모니아의 부식성 및 독성으로 인해 누출 시 이차적인 오염이 발생할 수 있고 장치의 설치 및 유지보수 비용이 많이 든다는 문제 때문에 최근에는 탄화수소를 환원제로 이용하는 연구가 중점적으로 진행되고 있다. 특히, 탄화수소 중에서도 경제성이 높은 천연가스를 환원제로 사용하려는 노력이 진행되고 있으며, 메탄에 의한 NO_x의 선택적 촉매 환원반응(SCR)은 높은 반응온도와 낮은 활성이 문제가 되고 있다.

메탄을 이용한 SCR반응에서 Armor등[4]이 보고한 Co계열의 촉매 이후 Pd이 담지된 제올라이트가 더 우수한 활성을 보인다는 연구결과가 보고되고 있다. 메탄을 환원제로 이용한 최근의 연구동향을 살펴보면 Pd와 Co를 주촉매로 하여 조촉매의 첨가함으로써 반응활성 증진 및 내구성 향상에 대한 연구결과들이 대부분을 차지하고 있다.

K. Shimizu 등[5]은 Mordenite 담체를 이용하여 Pd를 담지시켜 산소분위기에서 메탄을 이용한 NO_x 환원 연구를 수행하여, 이중기능성 촉매는 Pd²⁺-NO complex와 NH⁴⁺가 중간체 생성에 중요한 역할을 하고, Pd(Oz)²⁺_n sites와 제올라이트의 Bronsted acid sites가 필요하다고 보고하였다.

J.A.Z. Pierterse등[6]은 ZSM-5, Ferrierite, Mordenite, Beta등의 담체에 Co와 Pd 이온을 담지하여 산소와 수증기가 존재하는 조건에서 NO_x 제거반응을 실시하였다. 실험결과 활성이 가장 우수한 촉매는 Mordenite와 ZSM-5에 담지한 촉매였고, 담지된 Pd의 분산도가 활성에 가장 큰 영향을 미치는 인자라고 보고하였다. 촉매담지 방법으로는 wet ion exchange 방법이 Pd의 분산도를 높이는데 가장 좋은 방법이라고 보고하였다.

P. Ciamelli등[7]은 FER, Beta, ZrO₂등의 담체에 Co를 담지하여 powder와 monolith 형태로 실험한 결과 Co-FER이 가장 좋다고 보고하였으며, 수증기가 존재하는 경우 활성이 낮아짐을 보고하였다.

M. Ogura등[8]은 Pd/zeolite촉매를 제조하여 반응활성을 비교해보고, Co의 첨가로 Pd/zeolite촉매가 안정해지는 것을 보고하였는데 사용한 zeolite 담체는 ZSM-5,

Mordenite, Ferrierite, Y, Beta 등이었다. 첨가된 Co가 Pd²⁺의 이온교환성질을 변화시켜 크게 안정화시키는 것으로 보고하였다.

그러나 대부분의 활성이 우수하다고 보고된 촉매들은 수증기와 SO₂가 존재하지 않는 조건에서 실험이 진행이 되었고, 반응가스중에 수증기나 SO₂가 존재하게 되면 활성이 크게 감소하는 것으로 보고가 되어 있다.

본 연구에서는 문헌에서 활성이 우수하게 보고된 zeolite 담체를 이용하여 담지금속의 분산도를 높이기 위해 Pd를 이온교환으로 제조하여 촉매를 제조하고, 이를 금속산화물로 수식한 후 수증기와 SO₂가 존재하는 반응가스 조건에서 환원제로 천연가스를 사용하여 NO_x제거 성능이 우수하고 내구성이 뛰어난 혼합촉매를 찾고자 하였다.

실험

1. 촉매의 제조

Pd이 담지된 제올라이트 촉매들은 이온교환 방법으로 제조하였다. 암모니아 수용액과 증류수를 1:1로 혼합한 용액 1L에 1wt%가 되도록 계산된 PdCl₂를 넣고 녹을때까지 교반한다. 용액의 온도를 80℃까지 승온시킨 후 담체로 사용하는 제올라이트를 넣어주고 10시간 동안 계속 교반한다. 교반이 끝난 후 필터를 실시하고 증류수로 여러 번 씻어준 후 110℃ 오븐에서 말린다. 제조된 촉매를 pellet형태로(425-850μm) 제조한 후 소성시킨다. 소성조건은 공기를 흘려주면서 상온에서 500℃까지 1℃/min의 속도로 승온시킨 후 2시간 동안 유지하였다.

2. 반응실험

제조된 촉매를 이용하여 고정층 반응기를 이용하여 반응활성을 측정하였다. 반응실험조건은 NO 1,250ppm, 천연가스 4,500ppm, O₂ 3%, He balance를 기본으로 필요에 따라 SO₂ 30ppm, H₂O 3%를 첨가하여 실험을 실시하였다.(천연가스의 조성: CH₄ 90.87%, C₂H₆ 5.81%, C₃H₈ 2.38%, n-C₄H₁₀ 0.44%, i-C₄H₁₀ 0.45%, i-C₅H₁₂ 0.01%, N₂ 0.02%, 부취제 4ppm) 반응가스의 유량은 100ml/min으로 실시하였고 공간속도는 20,000h⁻¹이 되도록 하였다. 모든 반응가스는 전자식 유량계와 유량조절기를 이용하여 유속을 조절하였다. 활성의 측정은 300-700℃구간에서 1℃/min으로 승온시키면서 활성을 측정하였다. G.C를 이용하여 반응물질중의 CH₄, O₂와 생성물중의 N₂, CO, CO₂, N₂O등을 분리하고자 하였고, NO_x의 분석은 화학발광식 NO_x 분석기(HORIBA)를 이용하였다. NO_x 전환율은 촉매층을 통과하지 않은 가스조성으로 분석되는 값을(C₀) 기준으로 온도별로 촉매층을 통과하는 NO_x의 농도(C_i)를 비교하여 다음과 같이 계산하였다.

$$NO_x \text{ conversion}(\%) = \frac{(C_o - C_i)}{C_o} * 100$$

3. 특성평가

담지된 금속의 분산도, 표면적, 산성도 구조 등의 물리 화학적 특성을 ICP, IR, XPS, TPD/TPR등의 방법을 이용하여 반응활성과의 관계를 규명하고자 하였다.

결론

제조된 촉매들의 Pd 담지량을 ICP를 이용하여 분석한 결과 모든 Pd의 담지량이 약 1wt%인 것을 확인하였다.

그림 1에는 제조된 촉매들을 이용하여 screen test를 실시한 결과를 나타내었다. H-MOR, NH₄-FER, Na-ZSM-5에 담지한 촉매들의 활성이 비교적 우수하게 나타났고

특히 Na-ZSM-5에 담지한 촉매의 경우는 다른 촉매들에 비해 저온부분부터 활성이 나타났고 활성을 유지하는 구간도 비교적 넓게 나타나고 있다. H-ZSM-5에 비해 Na-ZSM-5가 활성이 우수하게 나타났고, Beta의 경우 양이온의 종류에 따라 활성이 다르게 나타났는데 $\text{NH}_4 > \text{H} > \text{Na}$ 의 순서로 활성이 우수하였다. Screen test결과를 이용하여 향후 실험은 Pd/Na-ZSM-5 촉매를 선정하여 실험을 실시하였다.

그림 2에는 Pd/Na-ZSM-5 촉매를 이용하여 반응가스 조성에 따른 NO_x 전환활성을 나타낸 것이다. 반응가스중에 SO₂가 존재하는 경우 400°C이하의 저온부분의 반응활성이 크게 감소한 반면 고온부분의 반응활성이 오히려 약간 더 크게 나타나는 것으로 나타났다. 이것은 반응가스중에 존재하는 SO₂가 저온부분에서 한 종류의 활성자리에 흡착되어 촉매를 비활성화시키기 때문으로 사료된다. 온도가 증가하면 흡착된 SO₂가 탈착되어 다른 종류의 활성자리가 반응에 참여할 수가 있게 되어 반응활성이 증가하는 것으로 보인다. 수증기와 SO₂가 공존하는 경우에는 SO₂만 존재하는 경우와 비교하여 반응의 경향은 유사하게 나타나지만 고온부분의 반응활성이 더욱 크게 감소하는 것으로 나타났다. 여기에는 보이지는 않았지만 환원제인 메탄의 산화반응을 보면 반응가스중에 SO₂가 존재하는 경우에 fresh 경우보다 좀더 높은 온도에서 산화반응이 일어나고 SO₂와 수증기가 공존하는 경우에는 훨씬 더 높은 온도에서 산화반응이 일어나는 것을 관찰할 수가 있었다. 실제 배기가스중에는 메탄의 산화반응에 의한 수증기와 부취제에서 발생하는 SO₂가 존재하고 있고 촉매의 실제적용을 위해서는 수증기와 SO₂가 존재하는 조건에서 활성이 우수한 촉매의 개발이 필요하다.

SO₂와 수증기가 반응가스중에 존재하는 경우 NO_x 환원반응 성능을 향상시키기 위해 흡장형 촉매와 산화촉매를 같이 사용하여 NO_x와 SO_x를 흡장하여 메탄산화반응 성능을 향상시키는 시스템에 대한 특허도 다수 출원되고 있다.

본 연구에서는 수증기와 SO₂의 존재조건에서도 우수한 활성을 가지는 촉매를 개발하기 위해 Pd/Na-ZSM-5 촉매와 3종 이상의 혼합금속산화물 촉매를 혼합하여 제조하였다. 제조한 혼합촉매를 이용한 실험결과를 그림 3에 나타내었다. 혼합촉매를 사용하는 경우에도 반응가스중에 SO₂가 존재하면 활성이 감소하고 수증기와 공존하면 활성이 더욱 감소하여 그림 2에서와 마찬가지로의 결과를 보였다. 그러나 Pd/Na-ZSM-5 촉매 단독으로 사용하는 경우에 비해 SO₂와 수증기가 존재하는 조건에서도 더욱 높은 반응활성을 보이는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Nishizaka, Y. and Misono, M. : *Chem Lett.*, 2237(1994)
2. Loughran, C. J. and Resasco, D. E. : *Appl. Catal B*, **5**, 351(1995)
3. Park, Y. K., Lee, J. W., Lee C. W., Park, S.-E. : *J. Mol. Catal. A*, **158**, 173(2000)
4. Li, Y. and Armor, J. : *Appl. Catal. B*, **1**, L31(1992)
5. Ken-ichi S., Fumio O., Yasuisa N., Atsushi S. and Tadashi H. : *J. Catal.*, **195**, 151(2000)
6. J.A.Z. Pieterse, R.W. van den Brink, S. Booneveld and F.A. de Bruijn : *Appl. Catal B*, in press(2003)
7. P. Ciambilli, P. Corbo, M.C. Gaudino, F. Migliardini and D. Sannino : *Topics in Catalysis*, **16/17**, 413(2001)
8. M. Ogura, S. Kage, M. Hayashi, M. Matsukata and E. Kikuchi : *Appl. Catal. B*, **27** L213(2000)

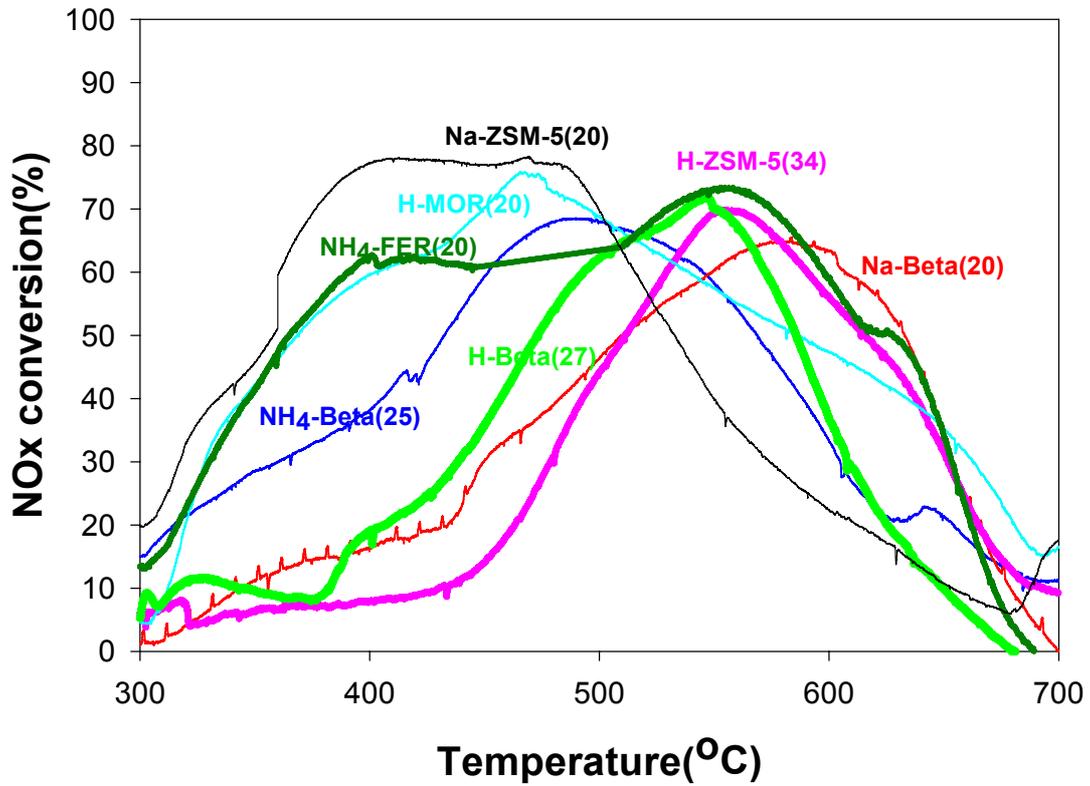


그림 1. Pd을 담지한 zeolite별 NOx 전환활성 (SiO₂/Al₂O₃ 표시)

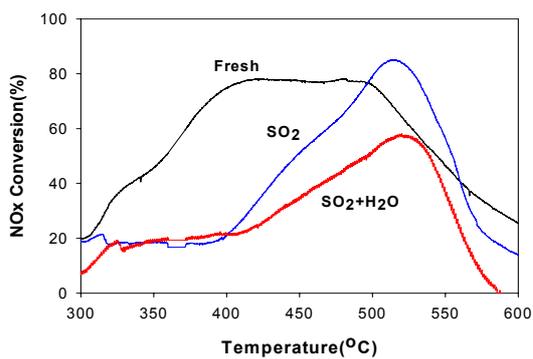


그림 2. Pd/Na-ZSM-5 촉매를 이용한 반응가스 조성에 따른 NOx 전환활성

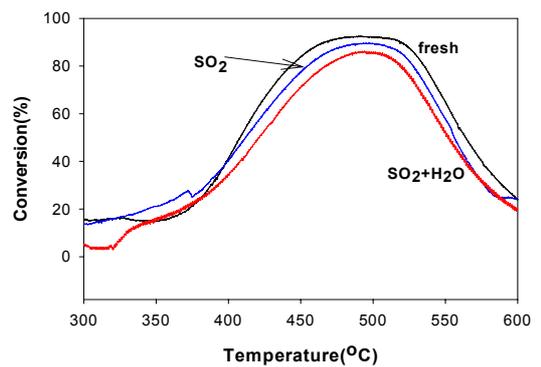


그림 3. 혼합촉매를 이용한 반응가스 조성에 따른 NOx 전환활성