

Fe첨가에 따른 BET와 NSR흡장-환원 특성간의 관계

전지용*, 라현준*, 김진걸*
*순천향대학교 나노화학공학과
e-mail:jgksch@sch.ac.kr

Relationship between characteristics of BET and NSR kinetics by the effect of iron oxide addition.

Ji-Yong Jeon*, Hyun-Jun Na*, Jin-Gul Kim*
*Dept of Chemical Engineering, Sooncheonhyang University

요 약

상용화 되고 있는 Pt/BaO/Al₂O₃촉매에 Iron을 첨가량에 따른 흡장량의 증가를 알아내기 위한 실험을 실행하였다. SO₂를 포함하고 있는 배기가스중의 NO_x를 제거하기 위해 SO_x 존재 하에서 Pt/Co/BaO/Al₂O₃촉매에 Iron량을 증감하여 흡장량을 비교분석하였으며, 10%에서 높은 흡장 면적을 나타내었다. XRD와 BET 결과 고온 소성시 흡장량 감도는 Pt의 열화 소결이 원인인 것으로 나타난다.

1. 서론

자동차 배기가스에 포함된 대기 오염물질은 일산화탄소·탄화수소·질소산화물·납 등이 있으며, 일산화탄소에 의한 대기오염의 99%는 자동차의 배기가스가 원인이다. 광화학 스모그의 주요 원인이 되는 질소산화물·탄화수소·납 등에 의한 대기오염도 대부분이 자동차의 배기가스에서 기인한다. 이로 인해 스모그 현상과 같은 대기오염 문제로 인해 배기가스 규제가 점점 확대되고 있는 추세이다.

NO_x 배출을 억제하기 위한 1차적인 접근 방법으로는 연소 개선 방법이 고려된다. 이중 촉매 연소 기술은 NO_x와 HC발생을 가장 극소화할 수 있는 방안이다. 일반 화염연소의 경우에는 연소실의 국부온도가 thermal NO_x의 급격한 생성온도인 1500℃보다도 높게 상승하기 때문에 NO_x생성량이 많아진다. 반면, 이것을 해결하기 위하여 주로 선택되어지는 촉매연소는 연소개시 온도가 화염연소의 연소개시 온도보다 낮고, 고체표면에서 연소가 일어나기 때문에 연소에 의해 생성된 열을 이용하여 thermal NO_x 생성온도 이하인 비교적 저온 또는 저 농도의 연료를 산화시키는 것을 말한다. 그러나 연소개선에 의한 NO_x 생성 억제에는 한계가 있어 근본적으로 질소함량이 낮은 청정 연료로의 대체가 병합되어 fuel

NO_x를 동시 감소시키는 종합적인 NO_x 저감이 요구되어 지므로, 최근에는 메탄이 주성분인 천연가스의 사용이 날로 증가되어 가는 추세이다.

대부분의 선진국(미국, 유럽, 일본 등)의 경우 주요 NO_x 발생원이 되는 소각장 각종 발전소 자동차 등과 같은 사업장에서 NO_x제거를 위한 공정의 설치를 완료하고 NO_x배출 허용치를 더욱 강화하고 있으며, 국내의 경우도 최근 5년 동안 집중적으로 NO_x저감을 위한 NSR공정의 설치가 완료 되었거나 설치 중에 있다.

NSR공정에서 사용되는 촉매의 수명은 각각의 사업장에서 촉매가 운전되는 환경에 따라 다소 차이가 있으나 대개 2~5년 정도임을 고려 할 때 이미 설치되어 운전 중에 있는 촉매의 수명이 도래하게 되는 시점이 되는 현재를 포함하여 향후 2~3년에는 엄청난 양의 폐 촉매가 지속적으로 배출되게 될 것으로 전망된다.

따라서 본 연구에서는 Pt촉매를 이용하여 열소성의 온도에 따른 비표면적을 비교하고 철의 함량에 따른 비표면적 연구를 함으로써 깨끗한 환경 보전 및 비용 절감 효과를 유발 할 수 있는 기틀을 마련하고자 하였다.

2. 이론

2.1 BET

2.1.1 원리

BET는 장비의 기본원리를 발견한 Brunauer, Emmett & Teller의 이름을 모아 만든 용어으로써 어떠한 전제조건하에서 반응할 입자를 온도를 낮추어 입자 표면에 물리적으로 흡착된 가스의 양을 측정하여 그 입자의 비표면적을 얻는 방식의 실험방법이다.^[3] 여기서 물리적인 흡착은 가스흡착이라고도 하는데 이는 물질들이 매우 낮은 온도에 노출되었을 때 주변에 존재하는 가스의 분자가 Van der Waals force에 의해 끌어당겨지는 현상을 말한다.

이러한 가스 흡착의 과정으로 단분자층 흡착량을 측정하면 흡착 가스의 분자 단면적으로부터 표면적을 계산할 수 있다.

$$S_r = \frac{V_m}{V_{st}} N_a$$

Sr : Real surface area

Vm : Mono-layer adsorption amount

Vst : Standard state volume of 1mol molecule gas

N : Avogadro constant

a : Adsorbates cross section area(N₂ : 1.62 × 10⁻¹⁹)

$$S = \frac{S_r}{W}$$

S : Specific surface area

W : Sample weight(g)

2.1.2 장비

BET 이론을 바탕으로 일정 온도에서 기체의 압력을 변화시켜 가면서 고체 표면에 흡착한 기체의 양을 측정하도록 제작한 장비이다. 일반적으로 액체질소 상에서 작동되며 진공펌프로 빈 반응기를 Evacuation하여 P₀를 측정한 후에 헬륨을 채워 빈 반응기의 P를 측정하고 다시 진공펌프로 Evacuation한 후에 시료가 존재하는 반응기에 질소를 채워 시료무게만큼 흡착량을 나타내주는 장치이다. 주로 활성탄과 같은 다공성 물질의 단위 무게 당 표면적 측정, 기공 크기 분포 등에 사용되며 분말의 입자 크기 측정에 활용된다.

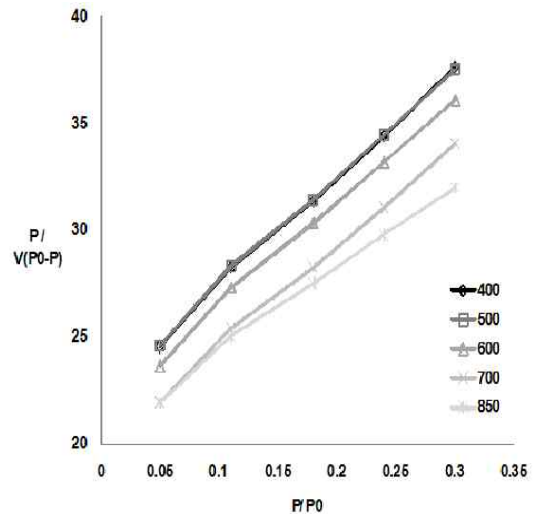
2.2 NOx Analyzer

비분산 IR 복사의 흡수에 근거한 스펙트럼 분석에 근거한다. 광과장에 따른 복사량의 감소가 해당가스 농도의 측정값이다.^[2]

3. 실험결과

3.1 BET 측정 결과

P/P₀의 범위를 0.05에서 0.3으로 5포인트, 즉 질소 가스의 농도를 바꾸면서 5회의 흡착량을 측정하였다. 이는 BET 식으로부터 단분자층 흡착량을 요구하기 위해 실시되는 실험 방식이다. 밑에 [그림 1]에서와 같이 여러 차례 측정한 흡착량을 흡착 등온선과 함께 그린 그래프를 BET plot이라고 한다.



[그림 1] 소성온도에 따른 3%Pt/2%Co/10%Fe/BaO/Al₂O₃ 촉매의 BET Point

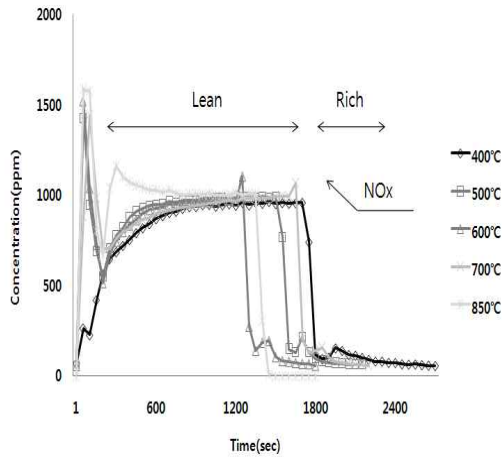
위 그림은 3%Pt/ 2%Co/ 10%Fe/ BaO/ Al₂O₃의 촉매를 400, 500, 600, 700, 850°C로 소성시킨 뒤 Micromeritics의 Flowprep 060 장비로 400°C에서 2시간정도 전처리를 한 후에 Gemini 2375 장비를 위 실험 방식으로 실험한 BET 결과이다. 위 직선의 기울기와 절편을 구하면 앞의 BET식으로부터 단분자 흡착량인 V_m을 얻을 수 있다.

[표 1] 소성온도에 따른 3%Pt/2%Co/10%Fe/BaO/Al₂O₃ 촉매의 BET면적 비교

Calcination Temperature(°C)	BET Area (m ² /g)
400	117.1216
500	116.8641
600	112.3656
700	106.0649
850	99.0744

밑에 [표 1]은 실험되어진 BET의 면적을 온도별로 구분한 것이다. BET 면적을 비교해보면 온도가 높아 질수록 비표면적이 낮음을 알 수 있다. 400°C와 500°C까지는 비슷한 면적을 나타내지만 600°C부터는 비표면적이 비교적 더 낮아짐을 볼 수 있다.

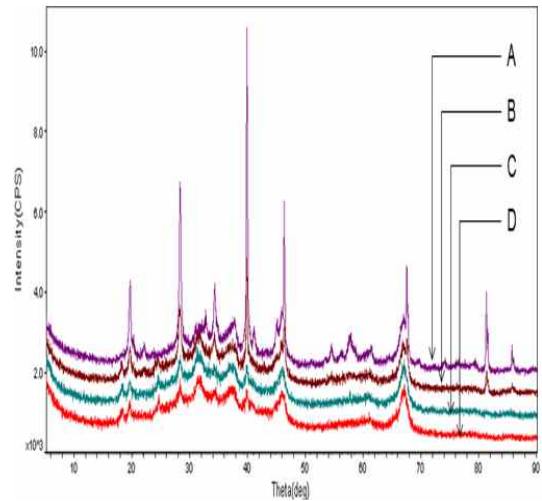
3.2 NOx Analyzer 측정 결과



[그림 2] 소성온도에 따른 3%Pt/2%Co/10%Fe/BaO/Al₂O₃ 촉매의 NOx Analyzer 흡장면적 결과

[그림 2]는 BET로 측정했던 촉매를 Siemens Ultramat23 NOx Analyzer로 Total NOx의 량을 측정 한 데이터이다. 위 그림에서 Lean은 산화과정으로 희박연료상태에서의 NOx 흡장량을 나타내며, Rich는 환원과정으로 연료가 풍부할 때를 나타낸다. 농도가 시간에 따라 변함을 나타내는데 더 이상 변하지 않는 정상상태가 될 때 시작점과의 면적을 구하여 흡장량을 알 수 있다. 그래프가 서서히 증가하는 400, 500, 600, 700°C까지는 흡장이 됨을 알 수 있다. 그러나 850°C에서는 그래프가 역으로 증가하며 떨어지는 모습에서 전혀 흡장이 되지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 촉매의 열화현상 때문인데 [그림 3]의 XRD 분석 데이터를 보면 이 현상을 설명할 수 있다. 열화가 됨으로써 흡장면적은 상대적으로 줄어드는 모습을 위 NOx Analyzer의 데이터에서 알 수 있었다. 흡장량이 많을수록 NOx 저감 효과가 커지는 것을 나타내는데 열화가 되면 효율이 낮아짐을 알 수 있다. [표 2]에서 그 면적을 비교분석 하였다.

3.3 XRD 측정 결과



[그림 3] 소성온도에 따른 3%Pt/2%Co/10%Fe/BaO/Al₂O₃ 촉매의 XRD Data
(A)850°C, (B)700°C, (C)600°C, (D)500°C

XRD는 2 θ 0 ~ 90°에서 실험되었다. 위 그림을 보면 850°C, 2 θ 40°에서 sharp peak를 볼 수 있다. 이는 소성 온도가 증가함에 따라 촉매의 활성물인 Pt의 열화소결이 증가하여 NSR에서 흡장 성능이 감소하는 것을 관찰할 수 있으며, BET결과 소성온도는 열화시 촉매 표면적에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타난다.

400°C 3%Pt/ 2%Co/ 10%Fe/ BaO/ Al₂O₃ 촉매가 가장 흡장성능이 좋았고 BET 면적 또한 넓게 나타났다. XRD에서는 소성온도가 낮을수록 Pt의 분산이 잘되는 모습을 볼 수 있다. 이는 촉매가 열화가 되지 않을수록 흡장 성능이 좋음을 나타낸다.

[표 2] 소성온도에 따른 3%Pt/2%Co/10%Fe/BaO/Al₂O₃ 촉매의 흡장성능 비교

Calcination Temperature(°C)	storage efficiency (NOx mole/Ba mole)
400	0.50
500	0.27
600	0.29
700	0.24
850	x

4. 결론

- 1) 열화온도 증가에 따라 흡장량이 감소하였다.
- 2) BET와 XRD 결과 Pt의 열화소결이 흡장량 감소의 원인으로 판단된다.

참고문헌

- [1] NO_x Storage-reduction catalyst (nsr catalyst) for automotive engines: sulfur poisoning mechanism and improvement of catalyst performance Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 121, 1999, Pages 245-250 Naoto Miyoshi, Shin'ichi Mastumoto
- [2] (주)정안기술 NO_x Analyzer Ultramat23 Manual
- [3] (주)D.A MOUNTECH BET Manual
- [4] (주)Protech Korea Gemini BET Manual
- [5] Simultaneous removal of NO_x and soot on Pt - Ba/Al₂O₃ NSR catalysts Applied Catalysis B: Environmental, Volume 64, Issues 1-2, 18 April 2006, Pages 25-34 Lidia Castoldi, Roberto Matarrese, Luca Lietti, Pio Forzatti
- [6] A comparative study of Pt/Ba/Al₂O₃ and Pt/Fe-Ba/Al₂O₃ NSR catalysts: New insights into the interaction of Pt -Ba and the function of Fe Applied Catalysis B: Environmental, Volume 78, Issues 1-2, 17 January 2008, Pages 38-52 Jin-Yong Luo, Ming Meng, Yu-Qing Zha, Ya-Ning Xie, Tian-Dou Hu, Jing Zhang, Tao Liu