

CU/제올라이트에 의한 NO 제거반응 NO Removal Reactoin by Cu/zeolite

신 창 섭*
Chang-Sub, Shin

ABSTRACT

To remove NO from flue gas, a direct decomposition method to N₂ and O₂ was investigated by using copper/zeolite catalyst.

The copper ion-exchanged HY type zeolite has high activity on NO decomposition. The decomposition activity was increased with the increase of ion-exchange level, contacting time and reaction temperature in the range of 300°C -500°C, and decreased with the oxygen addition.

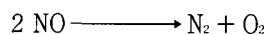
1. 서론

대기오염의 주요 원인물질로서 NO와 SO₂를 들 수 있으며 특히 고정발생원으로 부터 발생하는 이들의 제거는 대기오염방지의 가장 중요한 과제라고 할 수 있다.

배기가스중의 NO의 조절방법으로는 연소온도, 연소물질 및 혼합정도 등을 조절하는 연소 조절법도 쓰이고 있으나 이 방법으로는 NO의 배출농도를 환경 적정치 까지 조절할 수 없기 때문에 철저한 오염방지를 위하여는 배연탈질방법을 이용해

야 한다. NO의 제거에 대하여 지금까지 많은 연구가 진행되었으며 현재 암모니아를 환원제로 한 건식촉매환원법이 가장 효율적인 것으로 알려져 있다¹⁾.

그런데 최근 NO의 접촉분해반응에 대한 가능성이 발표되기 시작하였다^{2,7)}. 접촉분해반응은 촉매를 사용하여 NO를 직접 N₂와 O₂로 분해하는 반응으로 이 방법은 산화제, 환원제 등이 필요없고 반응공정이 다음과 같이 단순한 장점이 있다.



*正會員 : 충북대학교 공과대학 산업안전공학과

NO는 N₂와 O₂에 비하여 저온에서 열역학적으로 불안정하지만 N-O간의 결합에너지가 커서 절단이 용이하지 않으며, 분해반응을 일으키기 위하여는 많은 활성화에너지가 필요하다. 그러나 촉매를 사용할 경우 이 반응이 가능하며 여기에 사용가능한 촉매로서 Co, Ag, Pt, Cu, Ba 등이 거론되고있고⁶⁾ 페롭스카이트형 촉매에 대하여도 연구가 진행되고 있다. 그리고 지금까지 NO 제거반응이 주로 환원제를 이용하였기 때문에 자동차 등에 사용하기 어려웠으나 환원제가 필요없는 경우 고정발생원으로 부터 발생한 NO의 제거 뿐만 아니라 자동차 배기등 이동발생원에 대한 처리도 가능하게 된다.

그런데 접촉분해반응의 경우 배기가스중에 잔존하고 있는 산소에 의해 촉매가 산화되면 활성을 잃어버리는 문제점이 있다. 즉, 일반적으로 산화되지 않은 촉매만이 활성을 가진다. 그런데 Cu/제올라이트는 300°C-400°C에서 흡착된 산소를 용이하게 방출시키며 산소분위기에서도 제올라이트중에 Cu⁺가 안정하게 존재할 수 있는 점이 밝혀져 NO 분해반응에 사용이 가능한 것으로 추정된다¹³⁾.

본 연구에서는 NO를 Cu/제올라이트를 이용하여 제거하는 방법 중 NO를 직접 접촉분해하는 방법에 대하여 실험하였으며, 촉매의 제조 방법 및 반응온도등이 제거반응에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

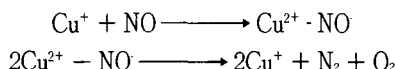
2. 이론적 배경

배기가스중 NO의 제거방법에 대하여는 지금까지 많은 연구발표가 있었으며 주로 환원제를 이용한 방법이었다. 藤元¹⁴⁾은 알루미늄담체상의 구리촉매에 의한 NO와 암모니아의 반응에 대하여 연구하였으며, 笠岡¹⁰⁾과 Arakawa 등¹⁾은 제올라이트 담체상의 구리에 대한 암모니아의 흡착점과 이를 이용한 NO와 암모니아의 반응에 대하여 발표하였다. Nishijima 등³⁾은 금속촉매의 NO

및 암모니아 흡착량에 대하여 연구하였고, Niiyma 등²⁾은 CuSO₄ 및 FeSO₄ 등의 황산염을 각각 촉매로 사용하여 표면산소의 역할에 대하여 규명하였다.

그러나 최근에는 岩本⁶⁾등에 의하여 NO의 접촉분해가 가능한 것이 알려지면서 이에 대한 연구가 시작되었다. NO의 분해는 열역학적으로 1000°C 이하의 온도에서 충분히 진행할 수 있으나 속도론적으로 NO는 아주 안정하기 때문에 촉매의 이용이 필요하다.

NO의 접촉분해반응에 대하여 제안된 반응기구는 다음과 같다¹³⁾. 촉매의 온도가 350°C 이상 상승하면 산소의 탈리가 일어나 이와 동시에 구리이온의 일부가 Cu⁺로 환원된다. Cu⁺ 상에 NO는 NO⁻상태로 흡착하고 이때 N과 O간의 결합이 약해져 탈착과 함께 분해 반응이 일어난다.



그런데 NO의 접촉분해는 환원제가 필요없는 간단한 방법이지만 배기중의 산소에 의한 반응저해로 인하여 지금까지 수명이 길고 활성이 높은 촉매가 발견되지 않았다. 즉, 산소에 의하여 촉매가 피독 되어 NO 분해능이 없어지는 현상으로 이에 따라 NO 처리를 위해 표면 흡착산소의 제거를 위한 고온 탈기처리 및 환원제등이 필요하였다. 그런데 구리를 이온교환시킨 제올라이트의 경우 산소분위기에서도 활성을 유지하는 것이 밝혀졌다⁹⁾. 제올라이트 중에서는 ZSM-5가 비교적 높은 활성을 가지고 있는 것이 알려졌으며 이때 이온교환한 Cu/ZSM-5에는 Cu⁺가 안정적으로 존재하기 때문인 것으로 밝혀졌다⁷⁾.

3. 실험

3.1 실험장치 및 방법

실험은 fig. 1과 같은 연속식 실험장치를 사용하였으며 파이렉스관을 반응기로 사용하였고 시료는 약 0.1 g 을 충전하였다. 반응가스는 저장탱크로부터 압력조절계와 유량계를 통하여 공급되었으며, 적정비율로 혼합된 후 반응기로 보내졌고 온도조절계로 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 범위에서 반응 온도를 조절하였다.

반응물 및 생성물의 농도를 측정하기 위하여 infrared spectrometer (IR)와 gas chromatography (GC)를 사용하였다. NO 와 NO₂의 농도는 IR (JASCO Report-100)을 NaCl cell을 사용하여 연속적으로 측정하였으며, N₂ 및 N₂O는 TCD 형 GC를 사용하여 측정하였고, carrier gas는 헬륨을 사용하였다. 또한 시료의 열분해 온도는

DTA-TG (Shimadzu DT-20B, TG 20)를 사용하였다.

실험은 각 저장기에서 공급되는 반응물을 혼합하여 유체의 흐름이 정상상태에 도달한 것을 확인한 후 시작하였다. NO의 농도는 1.99vol% - 4.65 vol %, 그리고 N₂는 10 ml/min - 40 ml/min, Air는 5ml/min - 20ml/min 사이에서 변화시키며 공급하였으며 반응온도는 300°C - 500°C 이었다.

3.2 시료제조

본 실험에서는 비교적 공경이 큰 JRC-Z-HY 5.6(HY type, SiO₂/Al₂O₃ mol 비=5.6)을 담체로

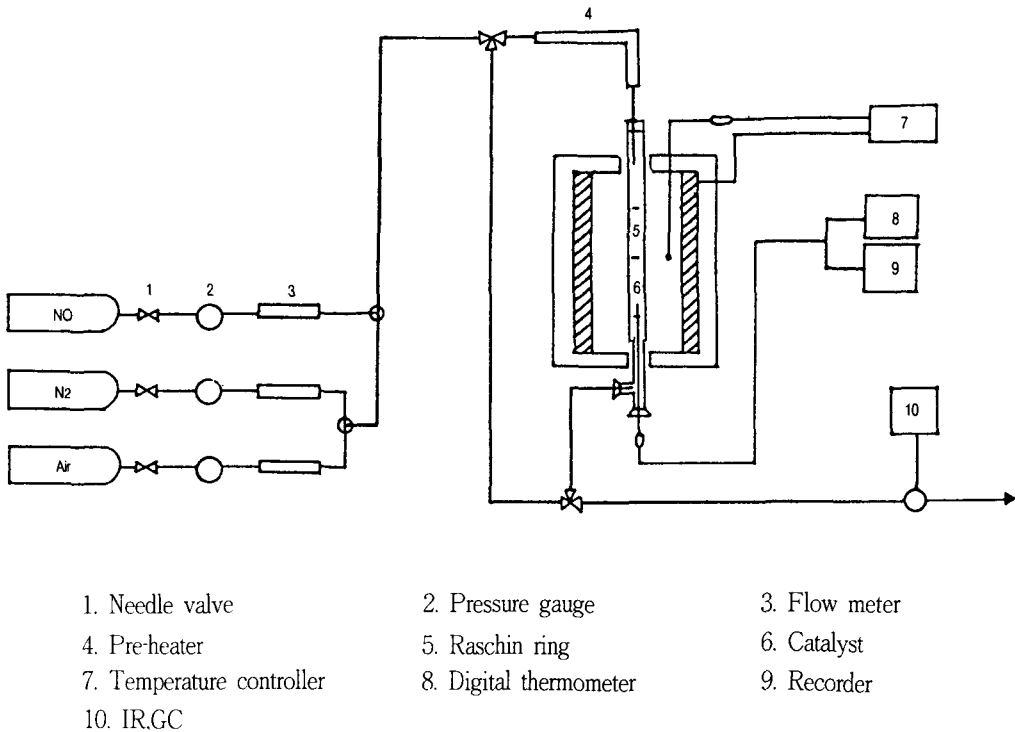


Fig. 1 Schematic diagram of flow system.

사용하였으며 시료는 이온교환법과 함침법을 사용하여 제조하였다.

이온교환법의 경우 제올라이트를 0.1N $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 넣고 상온에서 교반하여 이온교환을 시켰으며, 이온교환율을 높이기 위하여 24 시간마다 새로운 용액으로 갈아주었고 이온교환이 종료되면 세정 후 110°C에서 25시간 건조시켰다. 이렇게 이온교환된 구리의 함량은 AA로 측정된 결과 1.0wt%(Sample A), 2.4wt%(Sample B) 이었다. 또한 이온교환율을 높이고 짧은 기간에 이온교환을 시키기 위하여 0.1N $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 에 NH_4NO_3 를 첨가하고 암모니아수를 이용하여 pH를 7.5로 맞춘 용액을 사용하였다. 이 경우 상온에서 24시간 이온교환 시켰으며 이때의 이온교환된 구리함량은 3.2wt%(Sample C) 이었다.

함침법의 경우는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 제올라이트의 pore volume 과 같은 양으로 만들어 제올라이트에 함침시켰다. 함침 후 시료는 이온교환법과 같이 110°C에서 25시간 건조시켰으며 더 높은 담지율의 시료를 제조하기 위하여 함침 후 건조된 시료에 다시 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 함침시켰다. 그리고 건조과정 후 질소 분위기, 500°C에서 처리하였으며 이 과정에 의하여 구리담지율 23.7wt%(Sample D) 의 시료를 만들었다.

이상의 과정으로 제조된 시료를 정리하면 표 1 과 같다. 한편 시료를 DTA-TG 분석을 한 결과 본 실험온도 범위에서 시료가 안정되어 있는 것을 알 수 있었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 이온교환량의 영향

HY형 제올라이트를 담체로 한 Cu/제올라이트를 사용하여 NO 를 직접 접촉분해한 실험결과를 그림 2에 나타내었다. 이온교환 정도가 다른 세가지 촉매를 사용하여 실험한 결과로 구리함량이 3.2 wt% 인 경우와 2.4wt% 인 경우에 비해 1.0 wt% 인 경우 전환율이 크게 떨어졌다. 炭本²⁾에 의하면 구리이온 교환율이 낮은 경우는 아주 낮은 NO 전환율을 나타내지만 어느 수준 이상의 교환율에서는 급격히 전환율이 증가 한다고 보고하였고 이 현상에 대한 설명으로 다음과 같은 두 가지 가정을 하였다. 즉, 제올라이트 표면에 두 종류 이상의 이온교환 site 가 존재하며 초기에 교환된 구리이온은 분해활성이 낮고 이온교환 후반에 교환된 구리이온이 유효한 활성점으로 작용한다는 가정이 그 하나이고, 다른 하나는 NO 의 분해활성은 2개 이상의 구리이온의 참가에 의하여 발생하는 것으로 교환율이 어느정도 이상 높아져야 이온교환된 구리 2개 이상이 한번에 작용할 수 있다는 가정이다.

그리고 반응온도 300°C에서는 거의 제거되지 않았으며, 이는 NO 가 분해하기 위하여는 제올라이트상의 구리가 Cu^+ 로 전화하여야 하며 이 전화는 350°C 이상에서 주로 활발하게 일어나기 때문으로 보인다. 여러 연구자들^{2,9)}에 의하면 가

Table 1. List of samples.

Sample	Support	Cu loading value(wt%)	Preparation method
A	JRC-Z-HY 5.6	1.0	ion exchange
B	JRC-Z-HY 5.6	2.4	ion exchange
C	JRC-Z-HY 5.6	3.2	ion exchange
D	JRC-Z-HY 5.6	23.7	impregnation

장 높은 활성을 나타내는 온도가 500°C 부근이고 그보다 높은 영역에서는 오히려 NO 전환율이 낮아진다고 보고하였는데 본 실험범위인 배기가스 온도범위 300°C-500°C 범위에서 온도증가에 따라 전환율이 증가하였으며, 온도가 높아질수록 증가 폭은 줄어들었다.

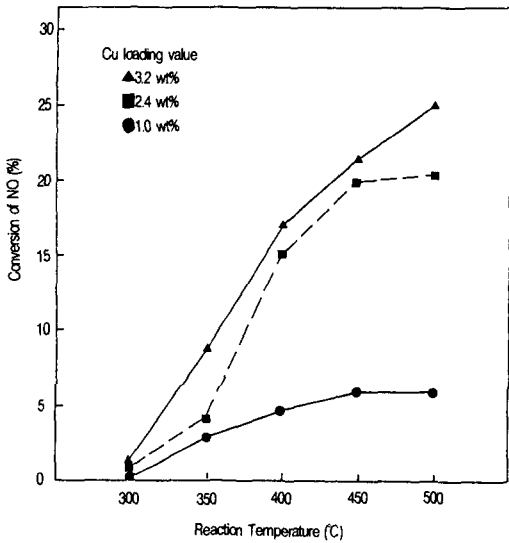


Fig. 2 Effect of reaction temperature on NO conversion (Sample A, B, C).

4.2 시료제조법의 영향

그림 3에서는 이온교환한 시료와 함침법에 의하여 함침된 시료의 활성을 비교하였다.

높은 이온교환율을 얻기 위하여는 많은 시간과 반복적인 조작이 필요하지만 이온교환 용액을 암모니아수를 사용하여 pH를 적절히 조절한 후 이온교환 하면 1회의 이온교환 조작으로도 구리이온을 제올라이트중에 고농도로 담지 시킬 수 있다.

岩本⁶⁾에 의하면 가장 적절한 pH 범위는 7.5-8.0으로 pH를 높이면 높일수록 많은 양의 구리

가 이온교환되나 pH8 이상에서는 구리이온의 담지상태가 변화하여 NO 제거능력이 떨어지는 것으로 보고되어 있다.

함침법의 경우는 높은 담지량으로 만들기 위하여 함침과 건조과정을 몇번 반복하여 제조하였다. 이온교환된 시료의 담지량은 3.2wt% 이고 함침된 시료는 23.7wt% 로 담지량의 차이가 아주 큰 상태 였는데 전환율을 비교하여 보면 낮은 온도범위에서는 함침의 경우가 약간 높게 나타났으나 450°C 이상의 높은 온도에서는 이온교환된 경우 더 높은 전환율을 나타내었다.

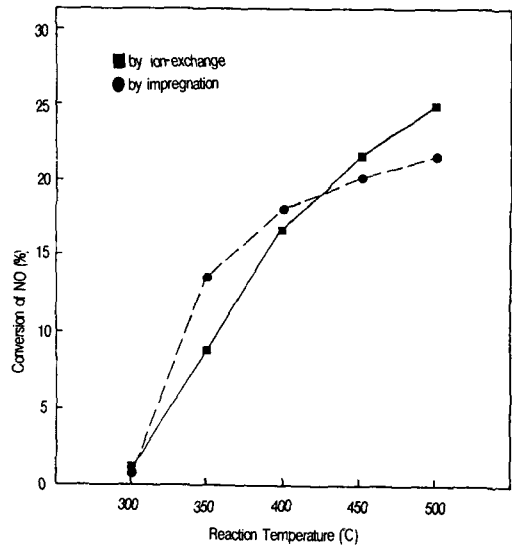


Fig. 3 Effect of preparation method of catalyst on NO Conversion (Sample C,D).

4.3 접촉시간 및 NO 농도의 영향

그림 4는 유량의 변화에 따른 전환율의 변화를 나타낸다. 시료의 양을 0.1g으로 하고 A/F 값을 0.16 g.s/cm³에서 0.48 g.s/cm³으로 변화시킨 경우 NO의 전환율이다. 여기서 A는 촉매의 양(g)이고 F는 유량(cm³/s)이다.

그림 5는 NO 농도의 변화에 따른 전환율의 영향을 나타낸다. 반응 가스중의 NO 농도의 증가에 따라 전환율이 선형적으로 감소하고 있는 것으로 나타났다.

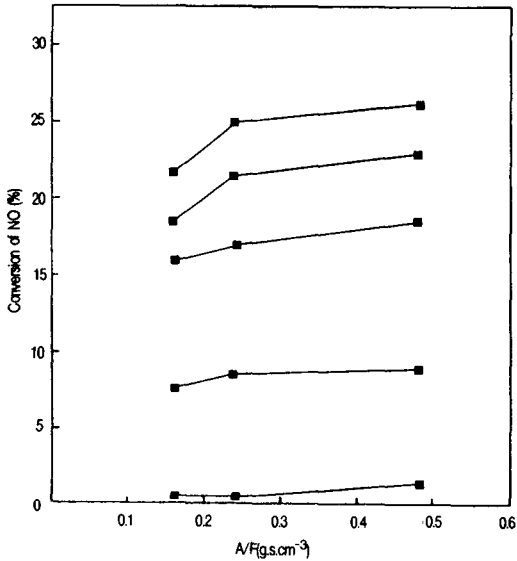


Fig. 4 Effect of A/F on NO conversion (Sample C).

4.4 공존산소의 영향

일반적으로 환원상태에 있는 금속표면위에서 NO 분해반응을 시키면 분해반응이 진행되지만 반응의 진행과 함께 금속자체의 산화가 진행되어 활성이 소실되며 구리계 촉매중 CuO/SiO₂, Cu²⁺/SiO₂ 등은 처음은 분해활성을 가지나 위와 같은 이유로 시간이 지나감에 따라 점차 활성을 잃어버리게 된다. 그런데 구리이온교환 Y형 제올라이트의 경우 300°C-400°C에서 구리이온교환체가 흡착산소를 용이하게 방출하는 특성이 있으며 이 특성을 이용하여 NO의 접촉분해에 구리 이온교환 제올라이트를 사용하게 된 것이다. 그러나 산

소의 존재하에서 분해활성이 크게 낮아지며 그림 6은 반응가스중 산소의 양이 11%인 경우로서, NO 분해활성은 가지고 있으나 산소가 없는 경우에 비하여 전환율이 많이 낮아진 것을 볼 수 있다.

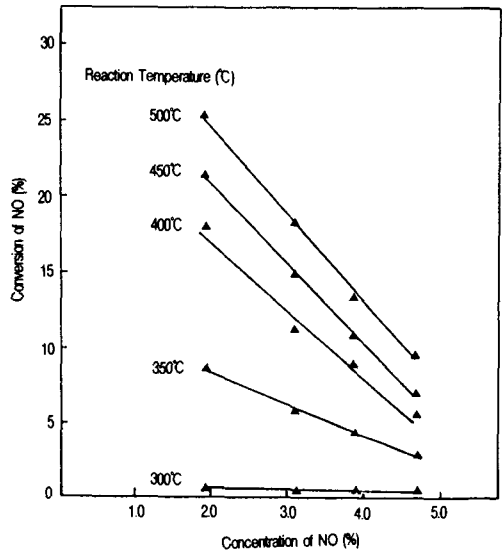


Fig. 5 Effect of NO concentration at various reaction temperatures (Sample C).

5. 결론

Cu/제올라이트에 의한 NO의 접촉분해실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NO 전환율은 구리이온교환량 2.4wt% 이상에서 크게 증가하였으며, 함침법에 의한 시료도 NO 전환에 활성을 가지고 있다.
2. 접촉 분해온도 300°C 에서는 NO 전환이 거의 일어나지 않았으나 350°C 이상에서는 온도의 증가와 함께 전환율이 증가 하였다.
3. 접촉시간 증가와 NO 농도의 감소에 따라 NO 전환율이 증가하였다.

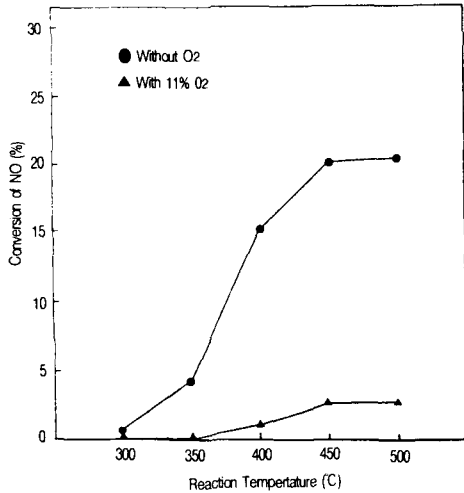


Fig. 6 Effect of O₂ on NO conversion (Sample B).

4. 배기가스중의 공존산소에 의하여 NO 전환율이 많이 감소하였다.

감 사

이 논문은 1990년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

(1) Arakawa, T., Mizumoto, M., Takita, Y.,

Yamazoe, N. and Seiyama, T., Bulletin Chem. Soc. Jap., 50.6.1431(1977)
 (2) Niiyama, H., Murata, K., Ebitani, A. and Echigo, E., J. Cat., 48.194(1977)
 (3) Nishijima, A., Kiyozumi, Y. and Toda, N., Bulletin Chem. Soc. Jap., 52.12.3724(1979)
 (4) Shin, C.S. and Niiyama, H., J. Jap. Petro. Inst., 31(2) 147(1988)
 (5) 岩本正和, 八尋秀典, 水野哲孝, 日本化學會誌, 5, 574(1991)
 (6) 岩本正和, 觸媒, 31, 112(1989)
 (7) 岩本正和, 觸媒學會小討論會, 17(1990)
 (8) 安田弘之, 似鳥泰平, 水野哲孝, 御園生誠, 日本化學會誌, 5, 604(1991)
 (9) 安保重一, 野村幸生, CATSJ Meeting Abstracts, 33, 2, 83(1991)
 (10) 笠岡成光, 笹岡英司, 日本化學會誌, 3, 439(1978)
 (11) 加藤 明, 官本 明, 觸媒, 31, 8, 578(1989)
 (12) 田道秀二, 松本泰重, CATSJ Meeting Abstracts, 31.6, 353(1989)
 (13) 乾 智行, 古城眞一, 吉田隆司, 柴田雅史, 岩本伸司, CATSJ Meeting Abstracts, 33, 2, 77(1991)
 (14) 藤元 薫, 堀井典子, 鹿田 勉, 富永搏夫, 功刀泰碩, 燃料協會誌, 56, 598, 118(1977)