

# 금속을 이온교환시킨 ZSM-5 촉매 상에서 Nitric Oxide의 환원반응

안성환 · 김태옥 · 함현식

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부  
(1999년 12월 24일 접수 : 2000년 3월 30일 채택)

## Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide over Metal Exchanged ZSM-5 Catalysts

Sung-Hwan Ahn, Tae-Ok Kim and Hyun-Sik Hahm

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received December 24 1999 : Accepted March 30, 2000)

**Abstract** : The selective catalytic reduction(SCR) of nitric oxide by ethane in the presence of oxygen was investigated on Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5 and Ga-ZSM-5 catalysts over a range of 400, 450 and 500 °C. The catalysts were prepared by ion-exchange method. The composition of the reactant gases were 1000 ppm of NO, 1000 ppm of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and 2.5% of O<sub>2</sub>, and the reaction was conducted in a fixed-bed reactor at 1 atm. For the 20wt% Co-ZSM-5(50) catalyst, the NO conversion reached up to 100%, while the C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion and the CO selectivity were about 50% and 25%, respectively, at 450°C. For the 20wt% Cu-ZSM-5(50) catalyst, the NO conversion and the C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion were about 80% and 100%, respectively, but there was no CO produced. The metal ion-exchanged ZSM-5 catalysts exhibited a tendency to increase the NO conversion with the Si/Al ratio of the ZSM-5, that is, NO conversion was inversely proportional to the acidity of the catalysts. But, the effect of the acidity on NO conversion was not so large. From the XRD results of the catalysts before and after SCR reaction it was found that there was no structural change.

### 1. 서론

대기오염과 관련하여 해결해야 할 중요한 문제 중 하나는 연소 배출가스로부터 질소산화물(NOx)의 제거이다. 질소산화물은 1,600K 이상의 고온 연소시 공기 중에 존재하는 질소의 산화에 의하여 발생한다.<sup>1)</sup> 도시의 대기오염원 중 자동차 배기가스가 차지하는 비중이 가장 크다. 자동차 배기가스 중 질소산화물은 배출 당시에는 NO로 존재하며, 이 NO가 모든 질소 산화물의 출발물질이 된다.

질소산화물을 처리하기 위한 방법으로는 환원제 없이 촉매를 이용한 직접분해법<sup>2-9)</sup>, 화력발전소와 같은 고정원에서 방출되는 질소산화물을 NH<sub>3</sub> 환원제를 이용해서 질소로 환원 처리하는 방법<sup>10, 11)</sup>, 그리고 자동차와 같은 이동원으로부터 방출되는 질소산화물을 미연소 탄화수소를 환원제로 이용하여 질소로 환원 제거하는 방법<sup>2-5, 10, 12-15)</sup> 등이 있다.

기존의 자동차 배기가스 처리에 쓰이는 삼원촉매(three-way catalyst)는 산소가 존재하면 질소산화물

의 제거율이 급격히 감소하기 때문에 연료의 연소 효율을 높이는데 한계가 있으며, 만약에 새로운 촉매가 개발된다면 기존의 엔진보다 연소효율을 높일 수 있다.<sup>16)</sup> 그래서 산소의 존재 하에서도 질소산화물의 환원에 좋은 촉매 연구로 zeolite에 금속을 담지한 촉매들이 시도되었다. Iwamoto 등<sup>2)</sup>은 Cu를 이온교환한 zeolite 촉매는 높은 NO 분해활성을 나타내며, zeolite 가운데 ZSM-5가 산소 존재시 가장 높은 활성을 나타낸다고 보고하였다. Guyon 등<sup>17)</sup>은 Cu가 이온교환된 ZSM-5 촉매상의 NO-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> 기체간 반응에서 중간체인 NO<sub>2</sub>의 형성이 중요하다고 보고하였다. 또한, Burch 등<sup>18)</sup>은 여러 금속을 ZSM-5에 이온교환시킨 촉매 상에서 환원제로 에탄과 메탄을 넣어 반응시킨 결과, 환원제의 종류와 산소의 유무에 따라 촉매의 활성이 달라짐을 발표하였다.

따라서, 본 연구는 ZSM-5에 금속(Cu, Co, Ga)을 이온교환시킨 촉매를 이용하여 산소가 과량(25%) 존재시 촉매 및 반응조건에 따른 질소산화물의 환원 반응활성을 조사하여 보았다. 환원제로는 탄화

수소 중 에탄을 사용하였다. 그리고, 담체인 ZSM-5의 Si/Al 비 변화에 따른, 즉 촉매의 산도변화에 따른<sup>18)</sup> NO의 전환율을 조사하여 보았다. 또한, XRD를 이용하여 반응 전·후 촉매의 구조 변화를 조사하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

촉매 제조용 시약 및 가스들은 각각 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Shimakyu, 99%), Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Aldrich, 99.9%), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Duksan, 97%), NO/He(1000ppm), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He(1000ppm), O<sub>2</sub>(99.995%) 및 He(99.999%)를 사용하였다. 담체인 ZSM-5는 국립품질기술원에서 제조한 것을 사용하였다.

반응에 이용한 촉매는 20wt% Cu-ZSM-5, 20wt% Co-ZSM-5 및 20wt% Ga-ZSM-5였으며, 모든 촉매는 이온교환법으로 제조하였다. 담지될 해당량의 금속염을 증류수에 녹인 후 담체인 Na-ZSM-5와 함께 24시간 동안 교반 후, 여과와 세척을 거쳐 건조시킨다. 이 교반·여과·세척 과정을 3회 반복하여 촉매를 완성한 후 30/50 mesh이하로 분쇄한 다음, 500°C에서 산소를 30 mL/min의 속도로 흘려주면서 5시간 소성시켰다. 제조된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2. 실험 방법 및 분석

촉매의 반응활성 실험은 고정층 반응기(packbed-bed reactor)를 이용하여 수행하였으며, 반응기는 길이가 60 cm, 지름이 10 mm인 원통 석영관을 사용하였으며, 반응실험에 이용한 촉매의 양은 1 g이었다.

소성을 마친 촉매를 석영 반응기 안에 고정시킨 다음 He를 흘려보내면서 500°C에서 30분간 활성화시켰다. 이어서 온도를 반응온도로 낮추고 반응물을 공급하기 시작하였다. 반응을 1시간 정도 진행하여 정상상태에 도달하였을 때 GC로 분석하였다. 각 실험마다 반응물의 유량은 NO/He 50 mL/min, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He 50 mL/min 및 O<sub>2</sub> 5mL/min(2.5% 조성)으로 유지시켰고, 캐리어 가스인 He를 같이 흘려주어 총 유량이 200 mL/min가 되도록 하였다. 모든 실험은 산소 존재 및 상압 하에서 실시했으며, 온도에 따른 반응성을 보기 위해서 반응은 400, 450 및 500°C에서 수행하였다.

반응물 및 생성물의 분석을 위해서 반응기와 on-

line으로 연결된 GC(Shimadzu GC-8A)를 사용하였으며, column packing 물질은 Porapak Q와 molecular sieve 13X를 사용하였다. 또한, 촉매의 반응 전·후 구조 변화를 알아보기 위해서 XRD (Rigaku 3270)를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매에 따른 NO 전환율 비교

NO의 선택적 촉매 환원 반응에서 ZSM-5 담체에 Cu를 이온교환시킨 촉매가 좋은 촉매 활성을 나타낸다고 알려져 있다. 또, Burch 등<sup>19)</sup>은 Co 금속을 이온교환시킨 촉매가 Cu 금속을 이온교환시킨 촉매보다 산소 존재시 촉매 활성이 더 좋다고 발표했으며, Kikuchi 등<sup>20)</sup>은 Ga 금속을 이온교환시킨 촉매가 활성이 좋은 촉매라고 보고하였다. 그러나, 기존의 연구 결과들은 서로 다른 반응조건에서 얻어졌기 때문에 본 실험에서는 같은 반응조건 하에서 이들 세 가지 금속이 이온 교환된 촉매들의 NO 전환율을 살펴보았다.

본 실험에서는 Cu, Co 및 Ga이 이온교환된 촉매 즉, Cu-ZSM-5(50), Co-ZSM-5(50) 및 Ga-ZSM-5(50) 촉매 상에서의 NO 환원반응을 450°C에서 수행하였고 그 결과를 Figs. 1~3에 나타내었다. 촉매의 표현에서 소괄호 안의 숫자는 32절에서 언급한 Al/Si의 비를 의미한다.

Fig. 1은 시간에 따른 NO의 전환율을 나타낸 것인데, 20wt% Co-ZSM-5(50) 촉매는 100%의 NO 전환율을 보였고, 그 다음으로 20wt% Cu-ZSM-5(50) 촉매가 약 80%의 NO 전환율을, 마지막으로 20wt% Ga-ZSM-5(50) 촉매는 약 20~30%의 NO 전환율을 각각 나타내었다. 이것은 Burch 등이 주장한, 산소 존재시 Co 금속이 이온교환된 촉매가 Cu 금속으로 이온교환된 촉매보다 450°C에서 NO 전환율이 높다는 것과 일치하는 것이다. 그러나 Ga이 이온교환된 촉매는 비교적 낮은 전환율을 나타냈다.

Fig. 2는 CO의 선택도를 나타낸 것인데, 20wt% Co-ZSM-5(50) 촉매와 20wt% Ga-ZSM-5(50) 촉매는 환원제인 에탄으로부터 약 25%의 CO 선택도를 나타내었다. 그러나 20wt% Cu-ZSM-5(50) 촉매의 경우는 CO가 발생되지 않았다. 따라서 NO의 전환율과 CO의 발생이라는 두 가지 관점에서 생각할 때 어떤 촉매가 우수하다고 단정하기가 어렵다.

Fig. 3은 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 전환율을 나타낸 것인데, 20wt%

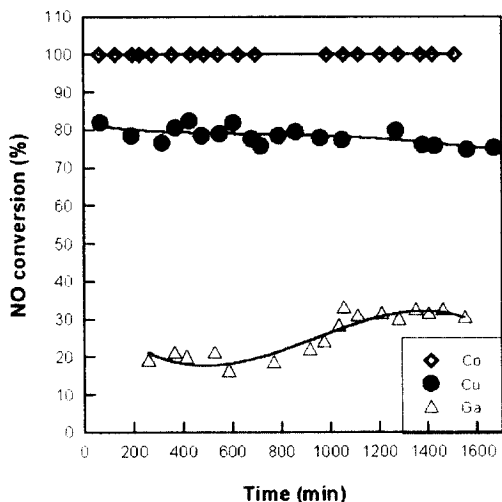


Fig. 1. NO conversion with C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> over 20wt% Ga, Cu, Co-ZSM-5(50) at 450°C.

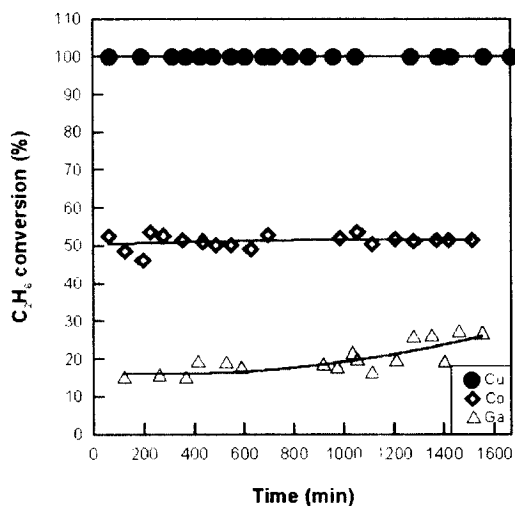


Fig. 3. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion over 20wt% Cu, Ga, Co-ZSM-5(50) at 450°C.

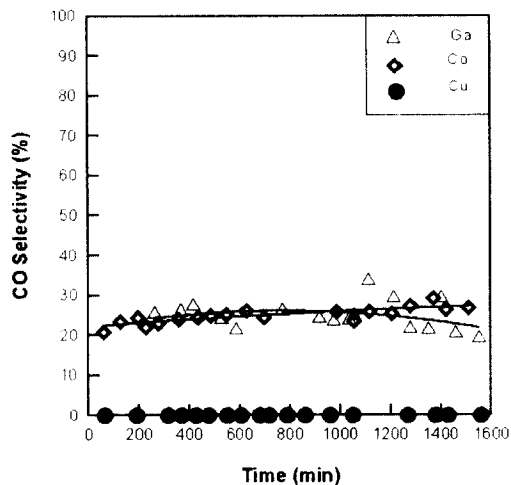


Fig. 2. CO selectivity over 20wt% Cu, Ga, Co-ZSM-5(50) at 450°C.

Cu-ZSM-5(50) 촉매는 100%의 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전환율을, 20wt% Co-ZSM-5(50) 촉매는 약 50% 정도로 낮은 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전환율을 각각 보였으며, 20wt% Ga-ZSM-5(50) 촉매는 약 20%로 매우 낮은 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전환율을 나타내었다.

본 실험결과 20wt% Co-ZSM-5(50) 촉매는 NO를 N<sub>2</sub>로 100% 전환시키는 매우 활성이 높은 촉매임을 알 수 있었다. 그러나, 인체에 영향을 줄 수 있는 새로운 환경 오염원인 CO를 발생시킨다는 단점을 갖고 있었다. 반면 20wt% Cu-ZSM-5(50) 촉

매는 NO의 환원은 80% 였지만 CO의 생성이 전혀 없었고 또, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 전환율이 100%로서 매우 우수함을 알 수 있었다.

### 3.2. Si/Al 비에 따른 NO의 전환율 비교

Zeolite는 양이온을 교환시키거나 Si/Al 비를 바꿈에 따라 산도(acidity) 및 산량의 조절이 가능하므로, 담체의 산도에 따른 NO의 전환율 변화를 알아보기 위해 담체인 ZSM-5의 Si/Al 비를 다르게 하여 실험을 수행하였다.

본 실험에서는 ZSM-5의 Si/Al 비가 각각 50, 100, 400인 담체에 20wt% Cu 금속이 담지된 촉매를 450°C에서 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>와 함께 NO의 선택적 촉매 환원반응 실험을 하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4는 Si/Al 비가 다른 촉매 상에서의 NO 전환율을 나타낸 것인데, Si/Al 비에 따른 전환율의 큰 차이는 없었지만, Si/Al 비가 400인 20wt% Cu-ZSM-5(400) 촉매의 경우 NO의 전환율이 약 90%로 가장 높았고, 그 다음이 Si/Al 비가 100인 20wt% Cu-ZSM-5(100) 촉매로서 약 85% 정도의 NO 전환율을, 마지막으로 Si/Al 비가 50인 20wt% Cu-ZSM-5(50) 촉매가 약 80% 정도의 NO 전환율을 나타내었다. 또한, 세 촉매 모두 다 100%의 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전환율을 보였다.

본 실험 결과로 담체인 ZSM-5의 조성인 Si/Al 비를 바꾸어 산도를 변화시켰을 때, 산도가 증가할수록 즉, Si/Al 비가 감소할수록 NO 전환율이 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 Al의 양이 증가할수록

표면에 acid site의 수가 증가하며 따라서 surface hydroxyl group의 수가 증가하고, 이 surface hydroxyl group이 NO의 전환율에 영향을 미친 것으로 생각된다. 그러나 산도의 영향이 그리 크지 않음을 알 수 있었다.

### 3.3. 온도에 따른 NO 전환율

Burch<sup>12)</sup>와 Kim 등<sup>14)</sup>은 Cu-ZSM-5 촉매 상에서 환원제로 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 사용한 경우의 실험에서 반응온도가 변함에 따라 NO 및 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 전환율이 변화됨을 보고하였다.

따라서, 본 실험에서는 높은 NO 전환율을 보인 20wt% Cu-ZSM-5(400) 촉매에서 반응온도에 따라 NO의 전환율이 어떻게 변하는가를 알아보기 위해

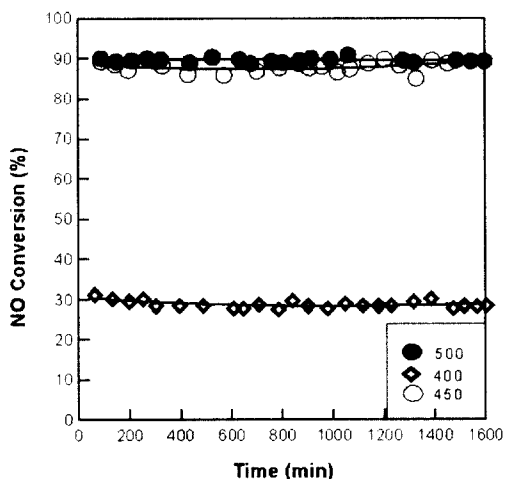


Fig. 5. NO conversion over 20wt% Cu-ZSM-5(50) at 400, 450 and 500°C.

반응온도 400, 450 및 500°C에서 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림을 보면, 반응온도가 500°C 및 450°C일 때 약 90%의 NO 전환율을, 그리고 400°C일 때 약 30%의 NO 전환율을 나타내었다. 본 실험 조건에서 20wt% Cu-ZSM-5(400) 촉매는 반응온도가 높을수록 NO 전환율이 높았다. 그러나, 450°C와 500°C에서는 NO 전환율 차이가 거의 없음을 알 수 있었다.

Burch 등<sup>12)</sup>은 Cu-ZSM-5 촉매 상에서 반응온도가 500°C 이상에서만 환원제가 완전산화되고, NO

전환율은 반응온도 450°C에서 약 50%정도였으나, 500°C에서는 감소함을 보고하였다. 그러나, 본 실험 결과는 Burch 등이 주장한 결과와는 다르게 400°C에서 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 완전산화 되었고, NO 전환율도 450와 500°C의 온도에서는 거의 비슷함을 보여주었다. 또한, Kim 등<sup>14)</sup>은 환원제로 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>는 다른 탄화수소 환원제보다 고온인 450°C에서 NO 전환율이 약 45% 정도 된다고 보고하였다. 그러나, 본 실험에서는 450°C와 500°C에서 약 90%의 NO 전환율을 나타내었다. 이것은 Burch 등과 Kim 등이 사용한 촉매와 본 실험에서 사용한 촉매의 Cu 금속 담지량이 차이가 나기 때문이라 생각된다. 즉, 본 실험에 사용된 촉매의 Cu 금속의 담지량이 많기 때문에 NO가 많이 흡착되어 반응 활성이 높아졌기 때문이라고 생각된다. 그리고 400°C에서 전환율이 30%로 낮은 것은 이 온도에서 반응활성에 필요한 충분한 에너지를 줄 수 없기 때문에 생기는 현상으로 생각된다.

### 3.4. 반응에 따른 촉매의 구조 변화

반응 전·후 촉매의 구조변화를 알아보기 위해 XRD를 이용하였다. Fig. 6에 20wt% Cu-ZSM-5(50) 촉매의 반응전·후 XRD 패턴을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 반응 전·후 촉매 구조의 변화가 발견되지 않았다. 이는 반응 조건에서 ZSM-5의 구조가 깨어지지 않았음을 의미하는 것이다.

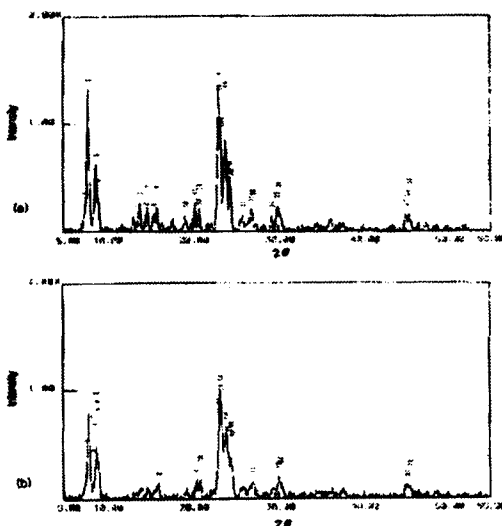


Fig. 6. XRD patterns for the 20wt% Cu-ZSM-5(50): (a) before reaction, (b) after reaction.

#### 4. 결 론

대기 오염원 중의 하나인 NO를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 기술인 선택적 촉매 환원 반응에 관한 연구로, Cu, Co 및 Ga 금속을 이온 교환시킨 ZSM-5 촉매와 산소 존재 하에서 환원제로 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 이용하여 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Co-ZSM-5(50) 촉매와 Cu-ZSM-5(50) 촉매는 450°C에서 각각 100%와 80%의 NO 전환율을 나타내었지만, 환원제로 사용된 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 전환율에서는 각각 50%와 100%의 전환율을 보였고, CO의 선택도는 각각 25%와 0%로 나타났다.
2. Zeolite의 특성인 산도의 변화에 따른 NO 환원 실험 결과, 담체인 ZSM-5의 Si/Al 비가 클수록 즉, 산도가 감소할수록 NO의 전환율이 증가함을 알 수 있었다. 그러나 NO의 전환율에 미치는 산도의 영향은 그리 크지 않았다.
3. 20wt% Cu-ZSM-5(400) 촉매 상에서 온도에 따른 NO 전환율을 비교해 본 결과, 400°C에서는 약 30%, 450°C와 500°C에서는 약 90% 정도로 높은 온도에서 더 높게 나타났다. 그리고, 반응에 따른 촉매의 구조변화는 없었다.

#### 참고문헌

1. Marchetti, L. and Fomi, L., *Applied Catalysis B*, **15**, 179(1998).
2. Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y. and Kagawa, S., *J. Phys. Chem.* **95**, 3727(1991).
3. Tabata, M., Tsuchida, H., Miyamoto, K., Yoshinari, T., Yamazaki, H., Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M. and Ito, T., *Applied Catalysis B*, **6**, 169(1995).
4. Wang, W. and Hwang, S. J., *Applied Catalysis B*, **5**, 187(1995).
5. Kikuchi, E., Ogura, M., Terasaki, I. and Goto, Y., *J. Catal.*, **161**, 465(1996).
6. Iwamoto, M. and Hamada, H., *Catalysis Today*, **10**, 57(1991).
7. Loughran, C. J. and Resasco, D. E., *Applied Catalysis B*, **5**, 351(1995).
8. Lee, C. Y., Choi, K. Y. and Ha, B. H., *Applied Catalysis B*, **5**, 7(1995).
9. Pirone, R., Ciambelli, P., Moretti, G. and Russo, G., *Applied Catalysis B*, **8**, 197(1996).
10. Heck, R. M. and Farrauto, R. J., *Catalytic Air Pollution Control*, p.161. (1995).
11. Amiridis, M. D., Zhang, T. and Farrauto, R. J., *Applied Catalysis B*, **10**, 203 (1996).
12. Burch, R. and Scires, S., *Applied Catalysis B*, **3**, 295(1994).
13. Sasaki, M., Hamada, H., Kintaichi, Y. and Ito, T., *Catalysis Letters*, 297(1992).
14. Kim, M. H., Nam, I. S. and Kim, Y. G., *Applied Catalysis B*, **6**, 297(1995).
15. Smits, R. H. H. and Iwasawa, Y., *Applied Catalysis B*, **6**, L201(1995).
16. Heck, R. M. and Farrauto, R., J., *Catalytic Air Pollution Control*, p.191, (1995).
17. Guyon, M., Chanu, V. L., Gilot, P., Kessler, H. and Prado, G., *Applied Catalysis: B*, **8**, 183(1996).
18. Bhatia, S., *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, p.96, CRC Press. (1990).