

## 금속이온교환 제올라이트 촉매상에서 메탄을 이용한 산소과잉 배출가스중의 NO 제거

### Catalytic Removal of Nitric Oxide in Oxygen-Rich Exhaust with Methane over Metal Ion-Exchanged Zeolites

김 상 환\*, 박 정 규\*\*  
Sang Hwan Kim, Jung-Kyu Park

#### ABSTRACT

Selective catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of excess oxygen was investigated over copper and cobalt ion-exchanged ZSM-5 zeolites. Copper ion-exchanged ZSM-5(Cu-ZSM-5) has the limitations for commercial applications to lean-burn gasoline and diesel engines due to low thermal stability and resistance to water vapor and sulfur dioxide. But cobalt ion-exchanged ZSM-5(Co-ZSM-5) is more active at high temperatures and also stable to water vapor and sulfur dioxide for catalytic reduction of nitric oxide by methane. The catalytic activity of Cu-ZSM-5 for NO reduction increases with increasing temperatures, reaches the maximum conversion of 23.0% at 350°C, and then decreases with higher temperatures. In the meantime catalytic activities of Co-ZSM-5 show the maximum conversion of 25.8% at 500°C. Therefore Co-ZSM-5 catalysts have higher thermal stability at high temperatures. Catalytic activities of both zeolites were remarkably enhanced with the existence of oxygen in the exhaust. It is noted that the catalytic activity of Cu-ZSM-5 decreases with the increasing concentration of methane while the catalytic activity of Co-ZSM-5 decreases with increasing contents of methane in the exhaust. This may imply the existence of different paths of NO reduction by methane in the presence of excess oxygen for Cu-ZSM-5 and Co-ZSM-5 catalysts. For binary metal ion-exchanged ZSM-5, the primary ion-exchanged metal may be masked by secondary ion-exchanged component, which plays the important role for catalytic activities of binary metal ion-exchanged ZSM-5. Therefore CuCo-ZSM-5 catalysts show the similar volcano-shaped curves to Cu-ZSM-5 catalysts between the activity and temperature. It is interesting that the activities of CoCu-ZSM-5 catalysts indicate almost no dependence on the concentration of methane in the exhaust.

주요 기술용어 : Nitric oxide(일산화질소), Excess oxygen(과잉산소), Methane(메탄), Catalytic reduction (촉매환원), Zeolite(제올라이트)

#### 1. 서론

최근에 희박연소 엔진은 자동차의 연비를 10-20% 정도 향상시킬 수 있고 또한 앞으로 예상

\* 회원, 건국대학교 화학공학과

\*\* 회원, 건국대학교 기계공학과

되는 미국의 초저공해차량(ULEV) 규제치를 만족시킬 가능성이 있는 차세대 엔진으로서 많은 각광을 받고 있다. 1970년대부터 가솔린 자동차에서 널리 사용되고 있는 삼원촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐을 촉매로 사용하여 양론적인 공연비(=14.7)에서 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물을 동시에 제거하고 있다. 공연비가 증가하면 일산화탄소와 탄화수소의 제거율은 증가하는 반면에 질소산화물(NOx)의 제거율은 급격히 감소한다. 희박연소 엔진에서는 공연비가 17.0 이상으로 높아 배출가스에는 항상 5.0-15.0% 정도의 산소가 존재하고 있으므로 NOx의 환원제인 일산화탄소나 탄화수소가 NOx와 반응하는 대신에 산소와 반응하여 NOx의 제거율이 급격히 떨어진다. 그러므로, 자동차의 저연비화와 저공해화를 실현하기 위하여는 산소과잉의 희박연소 엔진에서 발생하는 NOx를 효과적으로 제거할 수 있는 촉매의 개발이 차세대 희박연소 엔진의 상용화에 앞서 해결하여야 할 중요한 과제이다.

지금까지, 산소과잉의 배출가스에서 NOx를 효과적으로 제거할 수 있는 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction)에서는 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 환원제로 사용하였다. 그러나 1990년 Iwamoto<sup>1)</sup>에 의하여 Cu-MFI(MFI:SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 23.3인 ZSM-5) 촉매상에서 일산화질소(NO)의 직접분해시에 공존하는 기체들의 영향을 연구하던 중에 암모니아 대신에 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 프로펜(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 및 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) 등의 탄화수소에 의하여 NO를 선택적으로 환원시켜 제거할 수 있다는 사실을 처음으로 발견하였다. 이러한 NO 환원반응의 전환율은 산소가 존재하면 더욱 증가하고 SO<sub>2</sub>가 존재하는 경우에도 NO의 환원반응이 계속된다고 보고하였다. Iwamoto와 Mizuno<sup>2)</sup>에 따르면 Cu-MFI 촉매를 사용하였을 경우 산소의 농도가 증가하면 NO 전환율이 급격히 증가하여 산소가 1%일 때 최고 80%의 NO 전환율을 보이며, 1% 이상의 산소 농도에서는 NO 전환율이 서서히 감소하는데 10%의 산소 농도에서도 50%라는 높은 NO 전환율을 유지하였다고 보고하

였다. 또한 500°C에서 300ppm의 SO<sub>2</sub>가 첨가됨으로써 NO 전환율이 15% 정도 낮아졌으나 Cu-MFI 촉매는 SO<sub>2</sub>에 대한 피독 저항이 크다고 발표하였다.

수증기에 의한 Cu-MFI 촉매의 피독을 Iwamoto 등<sup>3)</sup>이 관찰한 결과 3.9%의 수증기를 첨가하면 NO 분해활성이 75%에서 40%로 감소하지만, 수증기 첨가를 중단하면 활성이 다시 회복되어 가역적인 피독현상을 관찰하였다. 그러나 수증기 농도가 7.0% 이상이면 활성이 회복되지 않는 비가역적 피독을 보였다. 이는 수증기의 존재하에 Cu-ZSM-5 촉매에서 작은 CuO 입자들이 생성되기 쉬워지며, 이 입자들은 ZSM-5 제올라이트의 통로(Channel)보다 크기 때문에 빠른 활성저하를 일으킨다고 주장하였다.

NO 환원반응은 환원제의 종류에 따라 크게 영향을 받으므로 각각의 촉매에 따라 우수한 환원제를 선택하는 것이 중요하다. Iwamoto와 Hamada<sup>4)</sup>는 Cu-MFI 촉매상에서 과잉의 산소가 존재하는 경우에 탄화수소를 NO가 선택적 환원을 일으킬 수 있는 성분(예를 들어, 에틸렌, 프로펜, 프로판)과 비선택적 환원을 일으킬 수 있는 성분(예를 들어, 일산화탄소, 수소, 메탄)을 확인하였다. 선택적 환원제는 NO를 질소로 전환시키지만 비선택적 환원제는 그렇지 못하다. 환원제는 선택성이외에도 최고 NO 전환율을 나타내는 온도에도 영향을 미친다. Cu-MFI 촉매의 경우 에틸렌, 프로펜, 프로판 및 부탄을 환원제로 사용하였을 때, NO의 N<sub>2</sub>로의 최고 전환율을 나타내는 온도는 각각 250°C, 325°C, 275-400°C 및 300°C였다.

탄화수소에 의한 선택적 촉매환원법(SCR)에 대하여 Held 등<sup>5)</sup>은 Cu-MFI 같은 여러 가지 금속이온교환된 제올라이트의 활성을 조사하였다. 더욱이 탄화수소, 암모니아 및 요소(Urea)를 포함한 환원제의 영향을 조사하였으며 이로부터 희박연소 가솔린엔진과 디젤엔진의 적용에 관해서도 보고하였다. 따라서 산소가 존재하는 경우에 NO의 제거에 암모니아가 유일한 환원제라는 널리 인정된 생각을 바꾸게 하였으며 이로

부터 암모니아 대신에 탄화수소를 이용하여 NO를 제거하는 새로운 촉매의 개발에 관한 연구가 폭발적으로 증가하였고 여러 가지 촉매들이 발견되었다. 이를 Tables 1 및 2에 자세히 요약하여 놓았다.

Hamada 등<sup>6-8)</sup>은 처음으로 알루미나 및 H-zeolite 같은 산성 산화물도 고농도의 산소존재하에 프로펜 및 프로판에 의하여 NO의 선택적 환원에

활성이 있음을 보였다. 공간속도가 1,800hr<sup>-1</sup>에서 1,000ppm의 NO, 330ppm의 프로판에서 H-mordenite 촉매상에서 반응온도가 400°C인 경우에 NO 전환율이 65%에 달하였다. 또한 알코올이 산화분위기에서 NO의 선택적 환원에 효과적인 환원제로 사용될 수 있다고 보고하였다.

NO의 직접분해를 위한 Cu-ZSM-5 촉매에서 Inui 등<sup>9)</sup>은 탄화수소의 탄소수가 선택적 촉매환

Table 1 Catalysts for selective reduction of nitric oxide by hydrocarbon in the presence of excess oxygen

Catalyst*	Researchers	Date
Cu-MFI	Iwamoto et al. (Hokkaido Univ.)	Jan. 1990
	Held et al. (Volkswagen)	Feb. 1990
H-MOR, H-MFI	Hamada et al. (Natl. Chem. Lab. for Ind.)	Oct. 1990
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , metal oxides	Kintaichi et al. (Natl. Chem. Lab. for Ind.)	Oct. 1990
Cu-silicate	Inui et al. (Kyoto Univ.)	Oct. 1990
Fe-, Ga-silicate	Kikuchi et al. (Waseda Univ.)	Nov. 1990
Fe-Y, -MFI	Mochida et al. (Kyushu Univ.)	Nov. 1990
Cu-, Co-, Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yu-u et al. (Hokkaido Univ.)	Mar. 1991
CuO + H-MFI	Yokota et al. (Toyota)	Mar. 1991
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> , /ZrO <sub>2</sub> , /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kintaichi et al. (Natl. Chem. Lab. for Ind.)	Apr. 1991
Co-, Ag-, Zn-MFI	Yu-u et al. (Hokkaido Univ.)	Apr. 1991
Co/, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hamada et al. (Natl. Chem. Lab. for Ind.)	Apr. 1991
H-FER	Hosose et al. (Hokkaido Univ.)	Apr. 1991
Cr-, Mn-silicate	Inui et al. (Kyoto Univ.)	Apr. 1991
Ce-zeolite	Misono et al. (Univ. of Tokyo)	June 1991
TiO <sub>2</sub> -ZnO	Tabata et al. (Cosmo)	Sep. 1991
Fe-MOR	Sato et al. (Hokkaido Univ.)	Sep. 1991
Cu-SAPO	Ishihara et al. (Oita Univ.)	Sep. 1991
Cu/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hosose et al. (Hokkaido Univ.)	Sep. 1991
Ir/SiO <sub>2</sub> (by CO)	Kikuchi et al. (Waseda Univ.)	Sep. 1991
LaCoO <sub>3</sub> + Ti-MOR	Nakatsuji et al. (Sakai Chem. Ind.)	Dec. 1991

\*MFI : ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=23.3)

Y : Y zeolite(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5.6)

MOR: mordenite(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10.5)

FER : ferrierite(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=12.3)

Table 2 Activity for selective catalytic reduction of nitric oxide into nitrogen by hydrocarbon in the presence of excess oxygen

Catalyst	Reductant		Conversion into N <sub>2</sub> *(%)				
	Gas	Conc.(ppm)	200°C	250°C	300°C	400°C	500°C
H-MOR-100 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	-	5	13	27	23
H-MOR-100 <sup>2)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	330	-	-	58	65	48
Cu-MOR-110 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	-	26	18	-	-
H-MFI-100 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	7	20	33	39	33
H-MFI-100 <sup>2)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	330	-	-	60	62	43
Mn-MFI-127 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	-	16	27	23	17
Co-MFI-90 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	-	6	36	40	25
Ni-MFI-99 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	-	11	30	38	21
Cu-MFI-102 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	9	41	32	16	-
Zn-MFI-96 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	-	-	6	11	25
Ag-MFI-90 <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	-	-	13	21	47
Ce-MFI-16 <sup>3)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	8	12	25	30	8
Fe-silicate <sup>4)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1000	0	-	53	20	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	0	-	5	6	22
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1,5)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	0	-	4	13	28
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2,5)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	330	-	-	4	49	29
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1,5)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	250	0	-	6	21	26
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	330	-	-	27	47	28
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ZrO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	330	-	-	11	22	33

\*: The symbol - indicates no data available

1): [NO]=1,000ppm, [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]=250ppm, [O<sub>2</sub>]=2.0%, and W/F=0.2g s/cm<sub>3</sub>

2): [NO]=1,000ppm, [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]=330ppm, [O<sub>2</sub>]=10.0%, and W/F=1.0g s/cm<sub>3</sub>

3): [NO]=1,000ppm, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=166ppm, [O<sub>2</sub>]=2.0%, and W/F=0.2g s/cm<sub>3</sub>

4): [NO]=1,000ppm, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=1,000ppm, [O<sub>2</sub>]=10.0%, and W/F=0.33g s/cm<sub>3</sub>

5): The amount of metal loaded is omitted

원에 미치는 영향을 기초로 microscopic sequential mechanism을 제안하였다. 최근에는 탄화수소와 산소가 존재하는 경우에 NO의 환원반응이 metallosilicate 촉매상에서 일어난다고 보고하였다. 이 촉매에 대하여 Kikuchi 등<sup>10)</sup>도 metallosilicate 촉매의 활성에서 처음으로 Fe-silicate가 NO 환원반응에 대해 높은 활성과 안정성이 있다고 보고하였으며 탄소의 잔유물이 활성 중간체라고 생각하였다.

Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 Jen과 Gandhi<sup>11)</sup>는 산소의 영향을 관찰하였는데 300°C에서는 산소

농도 증가에 따라 단조로운 증가를 보이지만 350°C나 482°C에서는 산소농도가 0%에서 0.2%로 증가할 때 NO 전환율이 급격히 증가하다가 산소농도가 0.2%에서 3.0%까지 더 증가할 때는 감소하는 경향을 보였다.

Vannice 등<sup>12)</sup>은 메탄을 이용한 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용한 촉매에서 산소가 존재하지 않을 때는 메탄과 NO가 반응하지만 산소가 존재할 때는 메탄과 NO<sub>2</sub>가 반응하여 메틸기가 형성되며 따라서 산소가 존재하면 메틸 라디칼의 형성이 쉬워지며 탄소를 포함한 표면 중간체의 생성으로 NO

와 급격히 반응하여 산소 존재로 NO 전환율이 증가한다고 주장하였다. Hamada 등<sup>13)</sup>도 NO<sub>2</sub>의 환원이 NO의 환원보다 쉽게 일어남을 확인하였으며 NO<sub>2</sub>를 중간체로 하는 반응기구를 제안하여 이 사실을 뒷받침하고 있다.

탄화수소를 이용하여 산소과잉의 배출가스에 포함된 NO를 제거하기 위한 연구는 대부분 탄소수가 2 이상이고 선택적 환원제인 에틸렌, 프로펜 및 프로판 등의 탄화수소를 사용하는 것에 집중되었다. 그러나 메탄은 천연가스를 사용하는 각종 공장, 보일러 및 천연가스 차량으로부터 쉽게 구할 수 있으므로 탄소수가 1이고 비선택적 환원제인 메탄을 이용하여 산소과잉의 배출가스에 포함된 NO를 효과적으로 제거할 수 있는 촉매의 개발은 실용적인 관점에서 매우 바람직한 방법이다. 이를 위한 Cu-ZSM-5 촉매는 고온에서의 내구성이 떨어지고 배출가스에 포함된 수증기나 SO<sub>2</sub>에 쉽게 피독된다. 반면에 Co-ZSM-5 촉매는 고온에서의 활성이 우수하고 수증기나 SO<sub>2</sub>에 대한 피독이 적게 일어난다. 따라서 본 연구에서는 메탄을 환원제로 사용하여 산소과잉의 배출가스에 포함된 NO를 제거하기 위하여 높은 활성을 가진 Cu-ZSM-5 촉매와 고온에서 내구성이 우수하고 피독저항이 강한 Co-ZSM-5 촉매의 장점을 가진 촉매를 개발하기 위하여 구리와 코발트 두 가지 금속을 이온교환시킨 CuCo-ZSM-5와 CoCu-ZSM-5 촉매의 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매제조

본 실험에서 사용한 모든 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매는 미국 PQ Co.에서 제조한 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 30인 Na-ZSM-5 제올라이트를 전구체로 하여 이온교환법에 의하여 제조하였다. 먼저 0.6 N HCl에 Na-ZSM-5를 넣고 실온에서 10시간 동안 교반하면서 이온교환시켜 H-ZSM-5를 생성한 다음에 Fig. 1에 나타난 것처럼 이를 110°C에서 24시간동안 건조시켰다. 다음에 구리 및 코발트

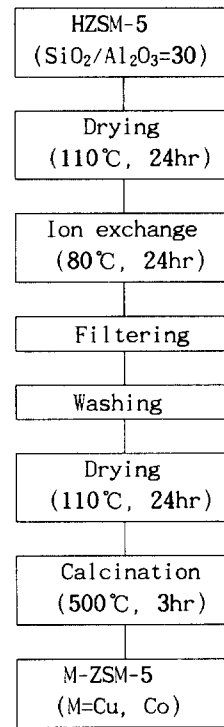


Fig. 1 Preparation of metal ion-exchanged ZSM-5 catalysts

금속염의 순도가 99.99% 이상인 Aldrich Co.의 아세트산구리[Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] 및 질산코발트 [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]를 증류수에 녹여 0.021mole/l의 낮은 농도를 가진 수용액을 만들고 여기에 제올라이트인 H-ZSM-5를 넣고 80°C에서 24시간동안 반응시켜 H-ZSM-5에 있는 양이온을 금속 양이온으로 교환시켰다. 이온교환시킨 용액은 여과하여 케이크는 초순수로 여러 차례 세척한 다음에 110°C의 오븐에서 24시간 건조시키고 500°C의 전기로에서 산소를 흘려 보내면서 3시간동안 소성하였다. 이와 같이 최종적으로 얻은 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매의 Si, Al, Cu 및 Co의 양은 ICP-AES(Kyoto Optical Laboratory Mark II)로 분석하여 촉매의 조성을 결정하였다. 이온교환법으로 제조한 여러 가지 촉매의 조성은 Table 3에 요약하여 놓았다. 여기서 이온교환율(Ion Exchange Ratio)은 (양이온의 산화수)×(금속 양이온의 수)/(알루미늄 양이온의 수)로 구하였으며 앞에서 ICP-

Table 3 Characteristics of metal ion-exchanged ZSM-5 catalysts

Catalyst	Si/Al <sup>+</sup>	Metal/Al <sup>+</sup>			Exchange ratio(%)			Metal loading(wt %)		
		Cu	Co	Total	Cu	Co	Total	Cu	Co	Total
Cu-ZSM-5	15.0	0.307	0	0.307	61	0	61	1.99	0	1.99
Co-ZSM-5	15.0	0	0.216	0.216	0	43	43	0	1.31	1.31
CuCo-ZSM-5	15.0	0.451	0.147	0.598	90	29	119	2.90	0.89	3.79
CoCu-ZSM-5	15.0	0.069	0.258	0.327	14	52	66	0.46	1.58	2.04

\* molar ratio

AES로부터 얻은 촉매에 대한 데이터를 이용하였다.

이와 같이 제조된 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매는 크기가 0.2-0.3 $\mu\text{m}$ 인 분말이어서 이를 그대로 사용하면 반응기에서의 압력강하가 너무 크기 때문에 이를 700kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축하여 성형한 다음에 425-850 $\mu\text{m}$ (20-40mesh) 크기의 알갱이(Granule)로 만들어 사용하였다. 두가지 금속을 이온교환시킨 CuCo-ZSM-5 촉매는 각각의 금속염 수용액의 농도를 한가지 금속인 경우의 절반인 0.0105mole/l로 하여 먼저 코발트를 이온교환시킨 다음에 건조 및 소성 과정을 마친 다음에 여기에 구리를 이온교환시켰으며 CoCu-ZSM-5 촉매는 반대로 구리를 먼저 이온교환시키고 다음에 코발트를 이온교환시켰다. 이온교환율은 알루미늄 원자 2개에 구리 및 코발트 원자 1개가 결합하는 것을 100으로 하였다.

## 2.2 촉매활성 측정

촉매의 활성은 모조배출가스가 플러그흐름으로 흐르는 Fig. 2와 같은 튜브형태의 미소반응기(Microreactor)를 사용하여 측정하였다. 반응기는 내경이 10mm, 길이가 400mm인 스테인레스강(SUS 316)이 재질인 튜브로 만들었으며 반응기의 입구에는 모조배출가스가 플러그흐름을 유지하도록 유리섬유를 넣었으며 반응기 전후에서의 압력차를 줄이기 위하여 이미 살펴 본 바와 같이 촉매를 성형화한 다음에, 분쇄하여 크기가 20-40 mesh인 부분만을 선택하여 이를 미소반응

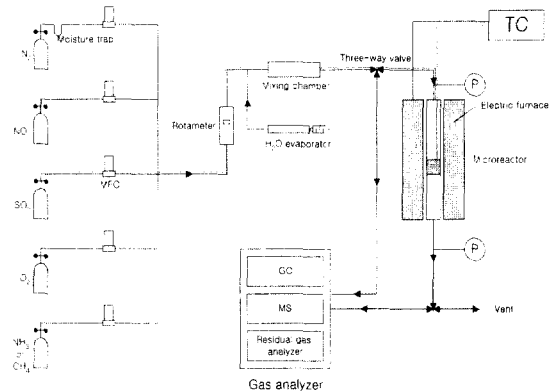


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

기에 넣어 촉매의 활성을 측정하였다. 이때에 촉매의 온도는 K형 열전대를 사용하여 측정하였으며 미소반응기의 온도는 비례적분미분제어를 하는 정교한 온도조절기(한영전자 HYP-100)를 사용하여 200°C부터 600°C 사이에서 원하는 온도를 정확하게 유지하였다. 모조배출가스로 사용하는 혼합기체의 조성은 전형적으로 1,000ppm의 NO, 1,000ppm의 CH<sub>4</sub>, 3%의 O<sub>2</sub> 그리고 나머지는 N<sub>2</sub>로 구성되어 있으며 기체의 유량은 공간속도가 10,000 hr<sup>-1</sup>가 되도록 유지하였다.

기체 각각의 유량(NO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>)은 질량유량조절기(Hastings Instruments Co. HFC-202)에 의하여 정확하게 유지되도록 하였으며 전체 유량을 확인하기 위하여 로타미터를 통과시킨 다음에 혼합기에서 균일하게 혼합하였다. 여기에 일정한 온도를 유지하고 있는 증발기로부터 발생된 수증기를 첨가하여 미소반응기로 보내

어졌다. 반응기 전후에 있어서 혼합기체의 농도는 Mass Spectrometer (Ametek Co. M200)와 함께 TCD를 갖춘 Gas Chromatography(Yanaco Co. G-3800) 그리고 Chemiluminescence NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Analyzer(Thermo Environmental Instruments Co. 42C)를 사용하여 혼합기체의 NO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 등의 농도를 측정하였다. 가스크로마토그래피는 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 CO를 분리하기 위하여 molecular sieve 5A column(0.32mm×2.5m) 그리고 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>를 분리하기 위하여 Porapak Q column(0.32mm×2.5m)를 사용하였다.

촉매의 특성분석을 위하여 표면적, 기공크기 및 기공크기분포를 측정하기 위하여 BET Surface Analyzer(Micro metrics Co. ASAP 2000), 촉매의 조성과 결정상을 분석하기 위하여 X-Ray Diffractometer(Rigaku Co. RAD-C), 촉매표면에서의 성분을 분석하기 위하여 Fourier Transform Infrared Spectrometry(Nicolet Co. Impact 400), 촉매의 표면을 분석하기 위하여 Scanning Electron Microscopy (JEOL Co. JSM-840A) 및 승온탈착 실험을 위하여 Temperature Program med Desorption/Reduction (Micrometrics Co. 2705) 등을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

이온교환법에 의하여 제조한 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매는 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 80°C에서 24시간동안 한번만 이온교환시켜 이온교환율이 각각 61% 및 43%로 낮았다. 구리가 코발트보다 H-ZSM-5 제올라이트에서 이온교환능력이 더 우수함을 알 수 있다. 이러한 사실은 동일한 조건에서 H-ZSM-5 제올라이트를 구리와 코발트로 이온교환시키고 구리와 코발트의 양이온 크기가 거의 같다는 사실을 감안하면 H-ZSM-5 제올라이트에 금속 양이온을 이온교환시키는 방법을 나타내고 있다. 코발트를 먼저 이온교환시키고 다음에 구리를 이온교환시킨 CuCo-ZSM-5 촉매의 전체 이온교환율은 119%(Co에 대하여 29%, Cu에 대하여 90%)인 반면에 구리를

먼저 그리고 나중에 코발트를 이온교환시킨 CoCu-ZSM-5 촉매의 이온교환율은 66%(Cu에 대하여 14%, Co에 대하여 52%)인 사실로 미루어 보아 먼저 이온교환시킨 금속은 나중에 이온교환시킨 금속에 의하여 masking 된다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매의 온도에 따른 NO 전환율을 나타내고 있다. 두가지 촉매에 대하여 온도가 증가함에 따라서 NO 전환율은 증가하다가 일정한 온도에서 최고에 도달한 후 더 이상의 온도 증가에 대하여는 NO 전환율이 감소하고 있다. 높은 온도에서 NO 전환율이 감소하는 것은 메탄 혹은 활성 중간체의 산화반응이 활발하기 때문이다. 최고의 활성을 나타내는 온도와 그때의 NO 전환율은 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매에 대하여 전자는 350°C에서 23.0% 그리고 후자는 500°C에서 25.8%의 NO 전환율을 나타내고 있다. 따라서 Co-ZSM-5 촉매는 고온에서 활성을 유지하고 있어 열안정성이 Cu-ZSM-5 촉매보다 우수한 편이라고 생각된다. Li와 Armor<sup>14,15)</sup>는 실험실에서 자신들이 직접 제조한 이온교환율이 각각 120% 및 140%인 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-

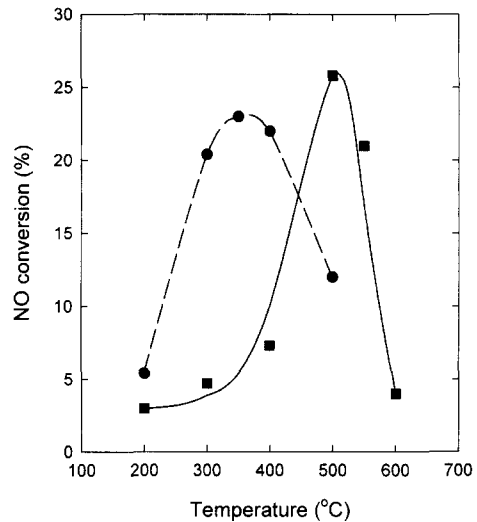


Fig. 3 Effect of temperature on nitric oxide conversion with methane over Cu-ZSM-5(●) and Co-ZSM-5(■) catalysts. [NO]=1,000ppm, [CH<sub>4</sub>]=1,000ppm, [O<sub>2</sub>]=3%, and SV=10,000hr<sup>-1</sup>

5 촉매상에서 메탄을 환원제로 이용하여 NO 전화율을 측정된 결과 전자는 400°C에서 최고 8%, 그리고 후자에 대하여는 450°C에서 최고 34%의 NO 전화율을 얻었다. 이들의 결과와 비교하면 본 연구에서 사용한 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매의 이온교환율이 각각 61% 및 43%로 낮은 데도 우수한 활성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매가 각각 최고의 활성을 나타내는 350°C 및 500°C에서 NO 전화율이 환원제인 메탄의 농도에 강하게 의존함을 보여주고 있다. Cu-ZSM-5 촉매에서는 메탄 농도의 증가에 따라서 NO 전화율이 감소하는 반면에 Co-ZSM-5 촉매에서는 메탄 농도가 증가함에 따라 NO 전화율이 증가한다. 더욱이 Co-ZSM-5 촉매에서는 메탄이 존재하지 않으면 NO의 환원반응이 거의 일어나지 않다가 메탄이 존재하면 NO 전화율이 급격히 상승함을 알 수 있다. 이는 Cu-ZSM-5 촉매상에서 환원제인 메탄이 NO와 반응하는 환원반응보다는 오히려 산소와 반응하는 산화반응이 진행되기 때문이다. 반면에 Co-ZSM-5 촉매상에서는 환원제인 메탄이 NO와

반응하는 환원반응이 진행되기 때문이라 생각된다. Amiri 등<sup>16)</sup>도 산소과잉의 조건에서 Co-ZSM-5 촉매상에서 메탄에 의한 NO 환원반응의 반응속도가 400°C에서 배기가스의 성분인 NO, O<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>에 대하여 각각 0.44, 0-1(혹은 0.18) 및 0.56의 반응차수가 된다고 보고하였다. 여기서 사용한 전체 메탄 농도는 배출가스에 포함된 산소의 농도 2.5%보다는 훨씬 적다. Iwamoto 등<sup>3)</sup>이 산소과잉의 조건에서 에틸렌을 환원제로 하여 NO 환원반응을 연구한 결과에 의하면 290-340°C에서 NO, O<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>에 대하여 반응차수는 각각 1.90, 0.78 및 -0.95를 얻어 에틸렌에 대한 반응차수가 -0.95로 에틸렌에 의하여 NO 전화율이 심하게 감소함을 관찰하였다.

Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매에서 배출가스에 존재하는 산소농도가 NO 전화율에 미치는 영향을 Fig. 5에 보여주고 있다. 이에 의하면 산소가 존재하지 않을 때에는 아주 낮은 NO 전화율을 나타내고 있으나, 산소의 농도가 2% 정도까지 증가하면 NO 전화율이 급격히 증가하다가 산소

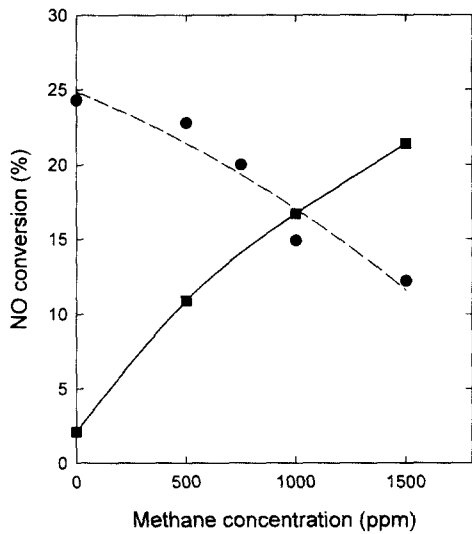


Fig. 4 Effect of methane concentration on nitric oxide conversion over Cu-ZSM-5(●) and Co-ZSM-5(■) catalysts at 350°C and 500°C, respectively. [NO]=1,000ppm, [O<sub>2</sub>]=3%, and SV=10,000hr<sup>-1</sup>

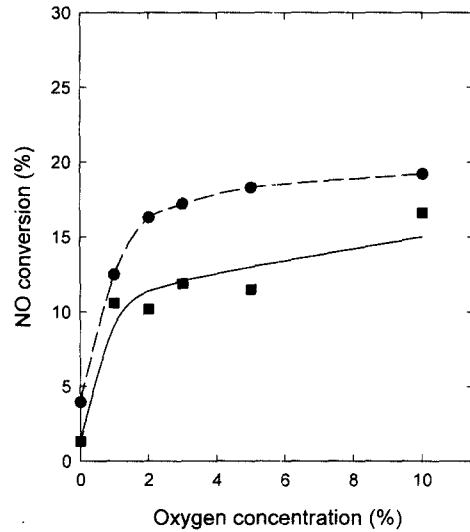


Fig. 5 Effect of oxygen concentration on nitric oxide conversion with methane over Cu-ZSM-5(●) and Co-ZSM-5(■) catalysts at 350°C and 500°C, respectively. [NO]=1,000ppm, [CH<sub>4</sub>]=1,000ppm, and SV=10,000hr<sup>-1</sup>



의 농도가 2% 정도를 넘으면 NO 전환율이 서서히 증가한다. 두가지 촉매 중에서 Cu-ZSM-5 촉매가 산소에 약간 더 의존함을 알 수 있다.

Fig. 6은 구리 및 코발트의 두 가지 금속 양이온을 ZSM-5 제올라이트에 이온교환시킨 CuCo-ZSM-5, CoCu-ZSM-5 및 Cu-ZSM-5과 Co-ZSM-5를 물리적으로 혼합한 Cu-ZSM-5+Co-ZSM-5 촉매의 온도에 따른 NO 전환율을 나타내고 있다. 코발트를 먼저 구리를 나중에 이온교환시킨 CuCo-ZSM-5 촉매는 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 전체 이온교환율이 119%인 반면에 구리를 먼저 코발트를 나중에 이온교환시킨 CoCu-ZSM-5 촉매는 이온교환율이 66%로 낮은 편이다. 전자의 경우, 금속 양이온이 2개의 알루미늄 원자와 균형을 이루고 있으며 담지량이 적은 경우에 발생하는 반면에, 후자의 경우에는 금속 양이온이 1개의 알루미늄 원자와 균형을 이루고 있으며 주로 담지량이 많은 경우와 Si/Al 몰비가 큰 경우에 일어나며 이러한 촉매에서는  $Cu^{+2}$  이온 이외에도  $Cu^{+1}$  이온과 CuO이 존재하기 때문이다. 이는

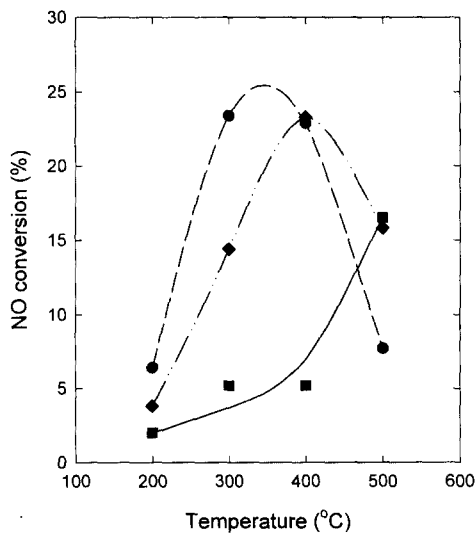


Fig. 6 Effect of temperature on nitric oxide conversion with methane over CuCo-ZSM-5(●), CoCu-ZSM-5(■), and physical mixture of Cu-ZSM-5 and Co-ZSM-5(◆) catalysts at 500°C. [NO]=1,000ppm, [CH<sub>4</sub>]=1,000ppm, [O<sub>2</sub>]=3%, and SV=10,000hr<sup>-1</sup>

ESR 분석에 의하여 담지량이 적은 Cu-ZSM-5 촉매에서는 주로  $Cu^{+2}$  이온이 존재하며 담지량이 증가함에 따라서 이의 농도가 감소하고 담지량이 많은 경우에는  $Cu^{+1}$  이온이 관찰되었다.<sup>16)</sup> 두가지 금속을 이온교환시킨 경우에는 첫 번째 이온교환시킨 금속은 두 번째 이온교환시킨 금속에 masking되어 있음을 알 수 있다.

두 가지 금속을 이온교환시킨 촉매의 활성에 대하여 나중에 이온교환시킨 금속이 미치는 영향에 대하여 상세한 연구가 없어 이를 예측할 수는 없지만 Te reoka 등<sup>17)</sup>이 Cu-ZSM-5 촉매상에 에틸렌에 의한 NO 환원에서 공동으로 이온교환(Co-exchanged)시킨 코발트, 칼슘, 철, 니켈 등이 Cu-ZSM-5 촉매의 활성을 증가시키고 촉매의 활성을 나타내는 온도시창(Temperature Window)을 넓힌다고 보고하였다. 또한 공동으로 존재하는 성분이 Cu-ZSM-5 촉매의 활성이 최대가 되는 온도에는 아무런 영향을 미칠 수 없음을 확인하였다. 그러나 최고활성을 나타내는 온도가상이 되면 공동으로 이온교환시킨 촉매는 모두 Cu-ZSM-5 촉매보다 활성이 우수하였다. 이는 공동으로 존재하는 성분이 Cu-ZSM-5 촉매에서의 구리 양이온의 위치, 응결 상태 및 전자상태를 변화시켜 산소에 의한 에틸렌의 산화반응을 억제하기 때문이라고 보고하였다. CuCo-ZSM-5 촉매는 코발트 성분이 masking되어 온도에 따른 NO 전환율은 Cu-ZSM-5 촉매와 유사한 경향을 보였으나 온도시창의 확대는 관찰되지 않았으나 350°C에서 NO 전환율이 최대 26.0%로 나타나 촉매의 활성은 증가하였다. CoCu-ZSM-5 촉매도 마찬가지로 먼저 이온교환시킨 구리 성분이 masking되어 Co-ZSM-5 촉매와 유사한 경향을 보여 고온에서의 내구성이 우수함을 알 수 있다. Cu-ZSM-5+Co-ZSM-5 촉매는 단순히 물리적으로 혼합시킨 촉매임에도 불구하고 높은 활성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

두 가지 금속을 이온교환시킨 CuCo-ZSM-5 및 CoCu-ZSM-5 촉매의 메탄 농도의 변화에 따른 NO 전환율은 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 CuCo-

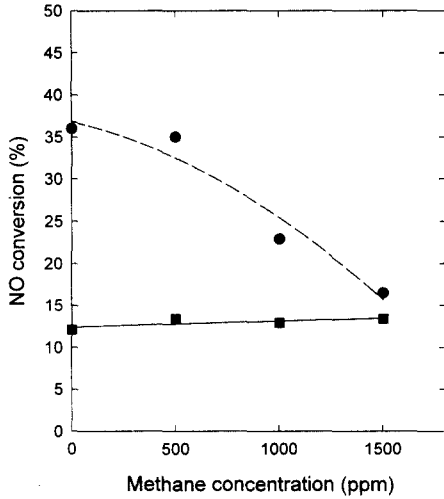


Fig. 7. Effect of methane concentration on nitric oxide conversion over CuCo-ZSM-5(●) and CoCu-ZSM-5(■) catalysts at 350°C and 500°C, respectively. [NO]=1,000ppm, [O<sub>2</sub>]=3%, and SV=10,000hr<sup>-1</sup>

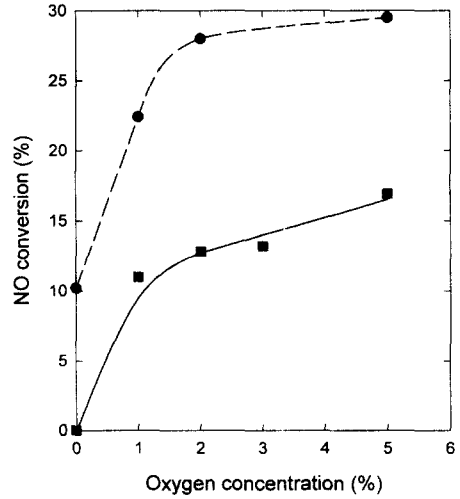


Fig. 8. Effect of oxygen concentration on nitric oxide conversion with methane over CuCo-ZSM-5(●) and CoCu-ZSM-5(■) catalysts at 350°C and 500°C, respectively. [NO]=1,000ppm, [CH<sub>4</sub>]=1,000ppm, and SV=10,000hr<sup>-1</sup>

ZSM-5 촉매는 Cu-ZSM-5 촉매와 같이 메탄농도의 증가에 따라 NO 전환율이 감소하였으나 CoCu-ZSM-5 촉매는 메탄의 증가에 따른 NO 전환율의 증가가 매우 완만하여져 거의 메탄의 농도에 무관하다고 말할 수 있다. 이는 먼저 이온교환시킨 구리이온과 나중에 이온교환시킨 코발트이온의 메탄농도에 다른 NO 전환율 변화의 특성이 서로 상쇄되어 NO 전환율이 메탄농도에 거의 변화가 없게 된다고 사려된다. Fig. 8은 CuCo-ZSM-5 및 CoCu-ZSM-5 촉매의 산소 농도에 따른 NO 전환율의 변화를 나타내고 있는데 Fig. 5와 비교하면 산소에 의한 NO 전환율의 증가가 더욱 현저한 것을 나타내고 있다. Fig. 9는 공간속도의 증가에 따라서 NO 전환율이 서서히 감소하는 것을 보여주고 있으며 이는 원하는 NO 전환율을 얻기 위하여 배기가스의 유량이 어떻게 변하는지를 나타내고 있다.

Fig. 10은 본 연구에서 사용한 H-ZSM-5, Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5, CuCo-ZSM-5 및 CoCu-ZSM-5 촉매들의 X선회절 패턴을 보여주고 있다. 이에 의하면 제올라이트의 결정구조는 구리 및 코발트를 이온교환시키면서 전혀 변하지 않은 사실

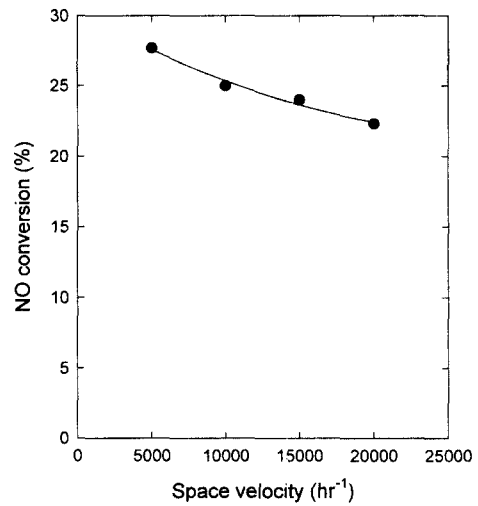


Fig. 9. Effect of space velocity on nitric oxide conversion with methane over Cu-ZSM-5(●) catalysts at 350°C. [NO]=1,000ppm, [CH<sub>4</sub>]=1,000ppm, and [O<sub>2</sub>]=3%

을 알 수 있고, 구리 및 코발트의 담지량이 Cu-ZSM-5 촉매인 경우에 1.99% 그리고 Co-ZSM-5 촉매인 경우에도 1.31%로 매우 낮아 XRD 분석에서 감지되지 않았다고 볼 수 있다. 만일 Cu-ZSM-

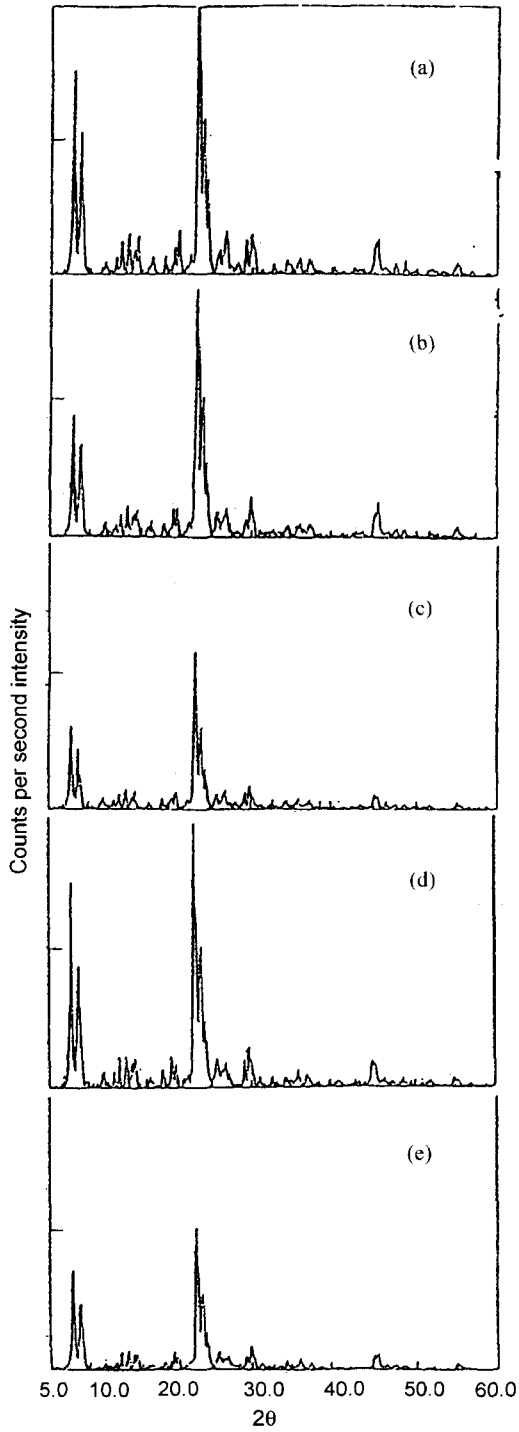


Fig. 10 XRD patterns of (a)H-ZSM-5, (b)fresh and (c)used Cu-ZSM-5, (d)fresh and (e)used Co-ZSM-5 catalysts

5 축매에서 CuO가 존재하였다면  $2\theta$ 가  $35.6^\circ$ ,  $38.8^\circ$  및  $83.6^\circ$  그리고 CoO인 경우에는  $2\theta$ 가  $42.6^\circ$ ,  $49.7^\circ$  및  $72.9^\circ$ 에서 피이크가 관찰되었어야 한다.

Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 축매의 IR 스펙트럼이 Fig. 11에 나타나 있다. 제올라이트의 IR 피이크는 주로 파수가  $400^{-1}$ ,  $300\text{cm}^{-1}$  범위에서 관찰되는데, 이 중에서 파수가 460, 559, 794, 1,097 및  $1,226\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 IR 피이크는 제올라이트의 알루미늄 및 규소 격자에 기인한 것이다. Fig. 11에 나타난 IR 스펙트럼은 H-ZSM-5 제올라이트의 IR 스펙트럼과 거의 같음을 알 수 있다. 따라서 구리 및 코발트의 이온교환에 의하여 ZSM-5의 결정구조가 거의 변하지 않았음을 알 수 있다. 파수 1620 및  $794\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피이크는 반응후의 피이크가 반응전에 비하여 크기가 약간 줄었음을 알 수 있다. 이는 아마도 금속이온의 위치, 응결 및 전자상태의 변화로 ZSM-5의 알루미늄이 감소한 것으로 생각된다.

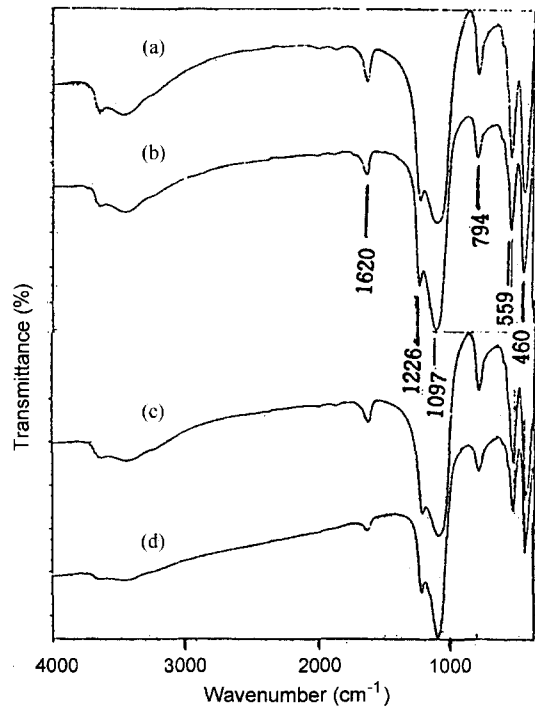


Fig. 11 IR spectra of (a)fresh and (b)used Cu-ZSM-5 and (c)fresh and (d)used Co-ZSM-5 catalysts

#### 4. 결론

산소과잉의 배기가스에 포함된 NO를 메탄을 이용하여 제거하는 선택적 촉매환원법을 살펴본 결과 제올라이트 촉매 중에서 Co-ZSM-5가 아주 우수한촉매임을 확인하였고 코발트를 몇차례 이온교환시키면 이온교환율이 140% 정도가 되면 NOx를 완전히 제거할 것으로 기대되어 이에 대한 연구가 계속되어야 한다. Cu-ZSM-5 및 Co-ZSM-5 촉매의 NO 전화율이 메탄의 농도에 대하여 아주 다르게 나타나는 사실은 원하는 NO 전화율을 얻기 위하여 사용하여야 하는 촉매의 종류와 메탄의 농도를 결정하게 해준다. 구리 및 코발트를 함유한 ZSM-5 촉매가 가진 장점의 상승효과를 얻기 위하여 제조한 CuCo-ZSM-5 및 CoCu-ZSM-5 촉매에서 먼저 이온교환시킨 금속은 나중에 이온교환시킨 금속에 masking되어 있음을 확인할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 1996년도 건국대학교 학술진흥연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) M. Iwamoto, "Catalytic Decomposition of Nitrogen Monoxide," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol.54, p. 121, 1990.
- 2) M. Iwamoto, N. Mizuno, "NOx Emission Control in Oxygen-Rich Exhaust through Selective Catalytic Reduction by Hydrogen," *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, Vol.207, p.23, 1993.
- 3) M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, N. Mizuno, "Influence of Sulfur Dioxide on Catalytic Removal of Nitric Oxide over Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolite," *Appl. Catal.*, Vol.69, p. L15, 1991.
- 4) M. Iwamoto, H. Hamada, "Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes," *Catal. Today*, Vol.

- 10, p.57, 1991.
- 5) W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe, "Catalytic NOx Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas," SAE 900496, 1990.
- 6) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, "Transition Metal-Promoted Silica and Alumina Catalysts for the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Propane," *Appl. Catal.*, Vol.75, p.L1, 1991.
- 7) H. Hamada, Y. Kintaich, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, "Highly Selective Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbon over H-form Zeolite Catalysts in Oxygen-Rich Atmospheres," *Appl. Catal.*, Vol.64, p.L1, 1990.
- 8) Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, "Selective Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons over Solid Acid Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere," *Catal. Lett.*, Vol.6, p.239, 1990.
- 9) T. Inui, S. Iwamoto, S. Kojo, T. Yoshida, "Decomposition of Nitric Oxide on Metallosilicates under a Excess Oxygen Condition with Coexistence of a Low Concentration of Cetane," *Catal. Lett.*, Vol.13, p.87, 1992.
- 10) E. Kikuchi, K. Yogo, S. Tanaka, M. Abe, "Selective Reduction of NO with Propylene on Fe-silicate Catalysts," *Chem. Lett.*, p.1063, 1991.
- 11) H. W. Jen, H. S. Gandhi, "Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbon in Oxidizing Atmosphere," American Chemical Society, 1994.
- 12) M. A. Vannice, A. B. Walter, X. Zhang, J. of Catalysis, Vol.159, p.119, 1996.
- 13) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Tataba, M. Sasaki, T. Ito, "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons," *Shokubai(Catalyst)*, Vol.33, p.59, 1991.
- 14) Y. Li, J. N. Armor, "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen," *Appl. Catal. B*, Vol.1, p. L31, 1992.
- 15) Y. Li, J. N. Armor, "Metal Exchanged Ferrierites as Catalysts for the Selective Reduction of NOx with Methane," *Appl. Catal.B*, Vol.3, p. L1, 1993.
- 16) M. D. Amirdis, T. Zhang, R. Farrauto, "Select-

- tive Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons," *Appl. Catal.*, Vol.10, p.203, 1996.
- 17) Y. Tereoka, H. Ogawa, H. Furukawa, S. Kagawa, "Influence of Cocations on Catalytic Activity of Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolite for Reduction of Nitric Oxide with Ethane in the Presence of Oxygen," *Catal. Lett.*, Vol.12, p. 361, 1992.