

메탄의 부분산화를 이용한 이중 혼합금속산화물 촉매 반응시스템의 N₂O 분해 특성 연구

이난영 · 우제완[†]

상명대학교 공업화학과
110-743 서울시 종로구 홍지동 7
(2007년 10월 29일 접수, 2007년 11월 9일 채택)

N₂O Decomposition Characteristics of Dual Bed Mixed Metal Oxide Catalytic System using Partial Oxidation of Methane

Nan Young Lee and Je-Wan Woo[†]

Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, 7 Honggi-dong, Jongro-gu, Seoul 110-743, Korea
(Received 29 October 2007; accepted 9 November 2007)

요 약

Methane의 부분산화에 의하여 일산화탄소를 발생시키고 이를 이용하여 온실가스로 알려져 있는 N₂O를 분해시키기 위한 이중 촉매 반응시스템의 반응 특성을 살펴보았다. 일산화탄소를 발생시키기 위한 제1 반응기의 조건은 Co-Rh-Al (1/0.2/1) 촉매를 사용할 때 500 °C의 온도에서 methane과 산소의 비율이 5:1이고 GHSV 8,000 h⁻¹ 일때 가장 적합하였다. 제1 반응기에서 methane을 부분산화시켜 얻은 혼합 가스를 사용하는 이중 반응시스템에서 제2 반응기에 촉매로 Co-Rh-Al(1/0.2/1)과 Co-Rh-Zr-Al(1/0.2/0.3/1)을 사용한 경우 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 사용한 single bed system 보다 250 °C 이하의 저온에서 우수한 분해성능을 나타내었다. 두 경우 모두 250 °C 이상의 온도에서는 N₂O가 100% 분해되었다. 또한, 제2 반응기에서 N₂O 분해성능은 NO의 존재 유무에 관계없이 산소의 농도가 증가할수록 감소함을 보여주었다. 다만 NO가 존재할 경우 산소의 농도가 10,000 ppm 이하일 때 100% 분해율을 보이며 그 이상일 경우 급격히 감소하였다.

Abstract – N₂O decomposition characteristics of dual bed mixed metal oxide catalytic system was investigated. The partial oxidation of methane at first reactor of dual bed catalytic system was performed over Co-Rh-Al (1/0.2/1) catalyst under the optimized condition of 8,000 h⁻¹ GHSV, gas ratio (CH₄:O₂=5:1) at 500 °C. In the dual bed system investigated herein, the second catalyst bed was employed for the N₂O decomposition using product of partial oxidation of methane at first bed. An excellent N₂O conversion activity even at lower temperature (<250 °C) was obtained with Co-Rh-Al (1/0.2/1) or Co-Rh-Zr-Al (1/0.2/0.3/1) catalyst by combining Co-Rh-Al (1/0.2/1) hydrotalcite catalyst for the partial oxidation of methane in a dual-bed system. The N₂O conversion activity is drastically reduced in the presence of oxygen in second bed of a dual-bed system over Co-Rh-Al (1/0.2/1) catalyst at 300 °C.

Key words: N₂O Decomposition, Dual Bed Reactor, Mixed Metal Oxide Catalyst, Hydrotalcite Catalyst

1. 서 론

Nitrous oxide(N₂O)는 성층권의 오존층 파괴와 관련되어 있는 물질이며, COP3(제3회 UN 기후변화조약 체결국 회의, 1997년 교토)에서 CO₂, CH₄, CFCs 등과 함께 지구 온난화를 야기하는 중요한 온실가스로 거론되었다. N₂O는 CO₂에 비해 310배의 온실효과를 가지며, N₂O의 농도가 2배 증가하면 오존은 10% 감소하는 물질로 알려져 있다. 최근 지구 대기 중의 N₂O의 농도는 매년 약 0.2~0.3% 씩 증가하고 있는 것으로 보고되고 있다. N₂O는 연간 4.7~7 million

ton정도 대기 중으로 방출되는데, 발생원으로는 아디픽산과 질산의 제조과정[1]에서 발생하며, 자동차의 배기가스와 석탄의 연소, 유동층의 연소장치(FBC), 폐기물의 소각, 유기화학비료를 이용한 대규모 경작 등의 인위발생원과 자연발생원으로부터 발생한다[1-7].

N₂O는 400~1,000 °C의 고온에서 촉매 또는 열분해에 의해 분해될 수 있으나, 고온 운전의 경제적인 부담과 비효율성의 문제점들을 가지고 있고 NO_x가 공존할 경우 N₂O의 분해 효율을 급격하게 떨어지는 문제점들도 있어 이를 해결하기 위한 방안을 모색하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다[8-10].

N₂O의 분해반응에서 일산화탄소는 N₂O와 carrier gas에 많은 도움이 되는 것을 확인하였다. 일산화탄소의 농도가 0.2 V% 이하에서는 N₂O 반응에 특별한 효과는 발견할 수 없지만, 0.4 V% 이상

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwwoo@smu.ac.kr

‡ 이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

에서는 온도가 내려가면서 N₂O 분해가 95% 일어나는 것을 확인할 수 있다[7]. 일산화탄소의 효과에 대하여 McCabe와 Wong[8]은 일산화탄소는 N₂O를 제거하기 위한 'major removal pathway'라고 표현했다. Cho와 Shanks[9]는 CO-N₂O 반응의 낮은 비율에도 불구하고, N₂O는 일산화탄소가 Rh-Al₂O₃와 함께 존재할 때 좀 더 빠르게 전환된다고 보고하였다. Delahay 등[10]은 CO가 다양한 hydrocarbon과 ammonia와 비교해 보았을 때, 낮은 온도(470 K)에서 Fe-beta zeolite 촉매에서 N₂O 분해에 있어서 가장 효과적인 선택적 환원제라고 보고하였다.

본 연구에서는 methane에 대한 SCR 반응에서는 CO의 발생이 감지되고 또한 CO 환원제에 의한 N₂O 분해반응이 대단히 효과적이라는 기존의 연구 결과에 착안하여[12] methane을 부분산화시켜 일산화탄소를 발생시키고 이를 이용하여 N₂O 및 NOx를 분해시키기 위한 이중 촉매 반응시스템을 이용하여 N₂O 가스를 낮은 온도에서 높은 효율로 분해시킬 수 있는 조건을 찾고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료 및 분석기기

Hydrotalcite-type 전구체 혼합 금속 산화물 제조에 사용한 양이온 금속염 Co(NO₃)₃·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O와 pH를 조절하기 위해서 사용하는 NaOH, Na₂CO₃는 대정화학주식회사에서 구입하여 정제 과정 없이 하였다. Rh(NO₃)₃, Pd(NO₃)₂, ZrO(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃·6H₂O는 Aldrich Co.에서 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

제조한 혼합 금속산화물 촉매를 분석하기 위하여, XRD(D5000, Siemens사), SEM(JSM-5600LV, JEOL사), BET(BET-201AELPC, PMI사), FT-IR(FTS-3100MX, VARIAN사) 등을 사용하였다.

반응 후 생성물들은 gas chromatograph(6000 M, 영린 Instrument)를 사용하여 분석하였으며, 이 때 N₂O와 CO₂를 분리를 위하여 Molecular sieve 5 column과 PDHID(pulse discharged helium ionization detector)를 장착하여 분석하였고, CH₄와 CO를 분리하기 위하여 HayeSep DB column과 TCD(thermal conductivity detector)를 장착하여 기체 속에 남아있는 N₂O를 비롯한 CO, CO₂, CH₄ 등을 측정하였다.

2-2. 촉매 제조

Hydrotalcite-type 전구체로부터 혼합 금속 산화물 촉매를 제조하는 방법은 Perez-Ramirez 등[2]이 제시한 방법인 표준 수용상에서의 공침전(coprecipitation) 방법을 이용하였다.

본 연구에서 사용한 촉매 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 원하는 몰비의 2가 또는 3가의 혼합 금속산화물 촉매를 제조하기 위하여 규정량의 해당 금속염 시료를 증류수에 용해시켜 flask에 첨가한 후, NaOH와 Na₂CO₃가 일정 비율로 용해되어 있는 flask에 4시간 동안 서서히 가하면서 현탁 상태를 유지시킨다. pH가 10내지 12 정도임을 확인한 다음 용액이 균일하게 혼합되도록 30분 동안 교반해주어 공침전 반응이 일어나도록 한다. 현탁액을 65 °C로 유지하면서 반응이 완결될 때까지 교반하여 반응액을 균일하게 유지시킨다. 반응이 끝나면 반응물을 원심분리한 후 물로 세척한다. 과량의 물을 사용하여 Na₂O 등의 무기염 형태의 불순물을 제거해 준다. 세척된 hydrotalcite-type 화합물을 110 °C에서 1층 분히 건조시킨 다음, 500 °C로 소성하여 목적하는 혼합 금속 산화물 촉매를 제조한다.

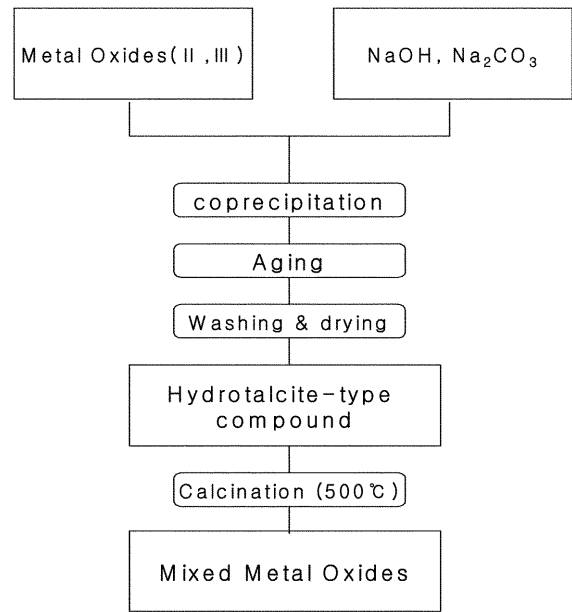


Fig. 1. Process diagram for the preparation of mixed metal oxide catalysts.

2-3. 이중 혼합 금속산화물 촉매 반응 장치 및 N₂O 분해반응

이중 반응 장치는 methane에 대한 SCR 반응에서는 CO를 발생시키는 제1 반응기와 CO 환원제에 의한 N₂O 분해반응이 진행되는 제2 반응기로 구성되어 있다. 두 개의 반응기를 중심으로 한 N₂O 분해반응 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 여러 종류의 gas를 정확히 혼합하기 위하여 mass flow controller(MFC)를 설치하여 각 gas의 유량을 조절할 수 있도록 하였으며 두 개의 반응기에서 반응 후 생성되는 gas의 조성 변화는 gas chromatograph를 사용하여 측정하였다.

실험에 사용한 두 개의 반응기는 고온에서 견딜 수 있도록 직경 1 cm의 석영반응기를 이용하였으며, 석영반응기에 혼합 금속산화물 촉매를 규정량 채우고 mass flow controller(MFC)를 사용하여 여러 종류의 gas들을 정확히 혼합한 후 반응기 안으로 흘려주어 측

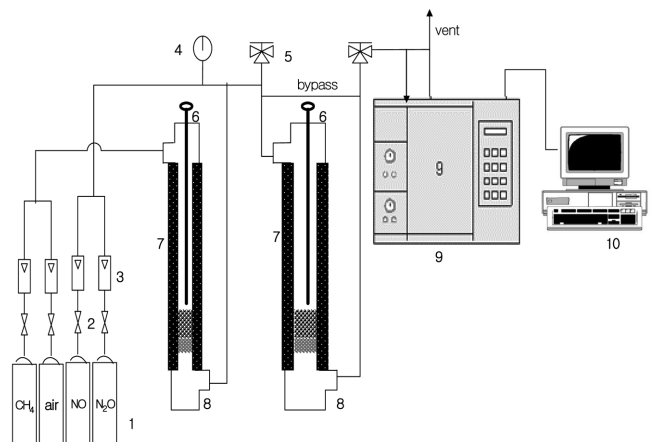


Fig. 2. Schematic diagram of dual bed catalytic experimental system for N₂O decomposition: (1) gas bomb (2) open-close valve (3) mass flow controller (4) pressure gauge (5) three-way valve (6) thermocouple (7) heating band (8) fixed-bed reactor (9) gas chromatograph (10) computer.

매의 반응 특성을 알아보았다. 촉매 층의 온도는 반응기 안으로 thermocouple를 촉매 층에 가깝게 설치하고 온도 controller를 사용하여 온도를 조절하면서 실험하였다. 반응기 안의 전체 압력은 거의 대기압과 비슷하게 유지하였다.

제1 반응기에서는 일산화탄소를 최적의 조건으로 발생시키기 위한 변수로 촉매, 반응온도, CH_4/O_2 몰비, 메탄의 공간속도 등을 실험 변수로 고려하였으며, Co-Rh-Al(1/0.2/1)를 사용하여 두 반응기에서 동일한 촉매를 사용할 수 있는 가능성을 확인하고자 하였다. N_2O 분해반응이 일어나는 제2 반응기에서는 촉매, 반응온도, flow rate, 산소 등에 따른 다양한 조건들이 실험 분석 되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제1 반응기에서의 부분 산화반응 특성

본 연구에서는 선행연구를 통해 발표한 바와 같이 single bed system을 통해서 200 °C의 낮은 온도에서 일산화탄소 환원제로 첨가시켜 100%의 N_2O 분해성능을 보여 주었는데[11], 이중 반응시스템을 통해서도 유사한 분해성능을 얻기 위해서는 제1 반응기의 조건 설정이 중요하였다. 제1 반응기의 목적인 일산화탄소를 최적의 조건으로 발생시키기 위한 변수로 촉매, 반응온도, CH_4/O_2 몰비, 메탄의 공간속도 등을 고려할 수 있다. 촉매로는 single bed system에서 N_2O 를 가장 효율적으로 분해시키는 Co-Rh-Al(1/0.2/1)를 사용하여[12] 두 반응기에서 동일한 촉매를 사용할 수 있는 가능성을 확인하고자 하였다.

Fig. 3에 반응물 methane과 산소의 몰비 변화에 따른 CO의 생성 농도변화를 나타내었다. Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매로 methane의 농도를 10%로 하고 유속을 50 ml/min로 선택하였으며, 공기의 양은 methane과의 비율에 따라 결정하였다. 실험결과 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매의 경우 이론적 반응비인 methane/산소가 2부근에서 최적의 결과를 보여주리라는 예상과 달리 전 실험영역에서 methane/산소의 몰비가 증가할수록 CO 생성 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 실험 후에 촉매의 상태를 보면 분말형태의 촉매가 서로 엉겨 붙어 표면적이 현저히 감소하는 현상이 발견되었는데, 이는

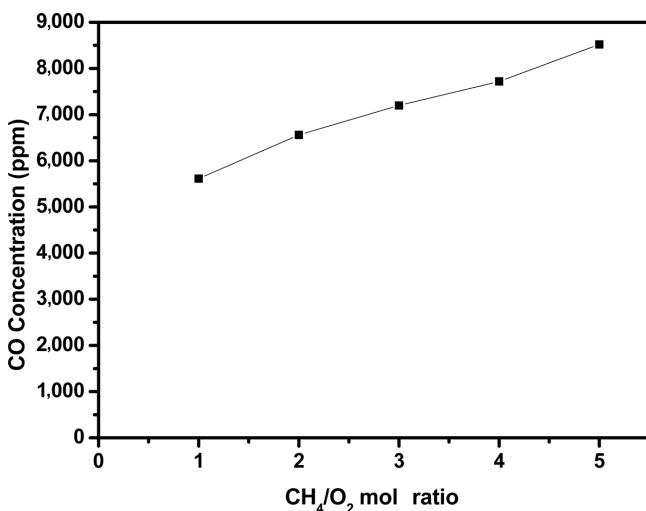


Fig. 3. Effect of CH_4/O_2 mol ratio on the formation of CO in the partial oxidation of methane over Co-Rh-Al(1/0.2/1) catalyst at 500 °C.

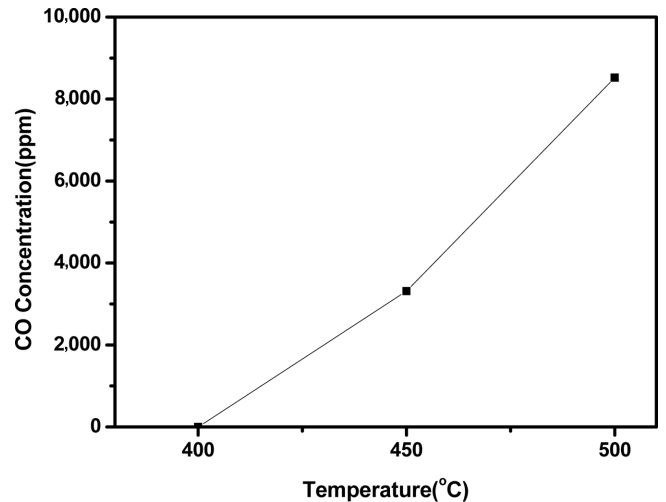


Fig. 4. Effect of temperature on the formation of CO in the partial oxidation of methane over Co-Rh-Al(1/0.2/1) catalyst under the condition of 12,000 h^{-1} GHSV, 90,900 ppm CH_4 , 18,000 ppm O_2 , and balance N_2 .

methane이 부분 산화되는 과정에서 반응에 참여하는 산소가 부족할 경우 CO로 산화되지 못하고 methane이 열분해되어 일어나는 현상으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서는 두 기체의 몰비가 5 일 때 가장 적합한 것으로 판단하였다.

온도 변화에 따른 CO의 생성농도를 알아보기 위해 Fig. 3에서 실험한 내용을 바탕으로 제1 반응기에 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 투입하고 GHSV가 12,000 h^{-1} 가 되도록 10% methane을 50 ml/min, 공기를 5 ml/min의 유속으로 유입시켜 발생하는 일산화탄소의 농도를 살펴보았다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 500 °C 온도에서 가장 많은 양의 CO가 생성되고, 온도가 낮아짐에 따라 생성되는 일산화탄소의 농도가 급격히 감소해서 400 °C에서는 거의 발생되지 않음을 확인하였다. 또한 500 °C 이상의 온도에서는 메탄이 완전 연소되어 이산화탄소와 물이 다량 생성되므로, 제2 반응기에서의 질소산화물 분해 시 많은 문제점을 보일 것으로 예상되어 본 연구에서는 500 °C 이하의 범위만을 관찰하였다.

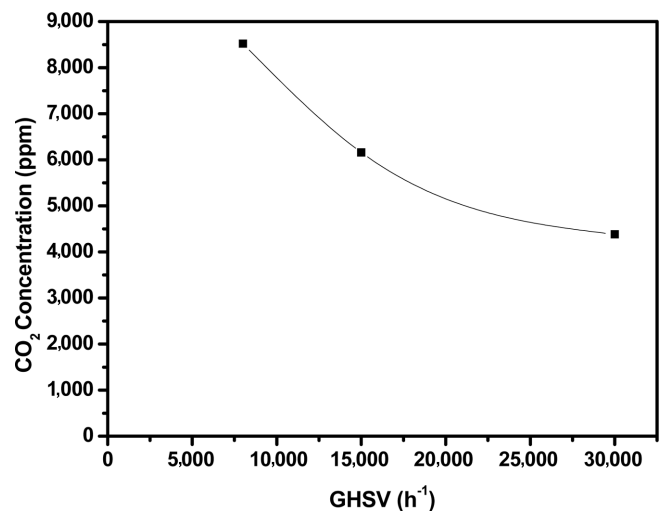


Fig. 5. Effect of GHSV on CO formation in the partial oxidation of methane over Co-Rh-Al(1/0.2/1) catalyst under the condition of gas ratio ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5:1$) at 500 °C.

세 번째 변수로 촉매 층에서의 체류시간과 밀접한 관련을 갖는 공간속도의 변화에 따른 CO의 생성량을 Fig. 5에 나타내었다. 제 1 반응기에 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 충전시키고 500 °C에서 methane과 산소의 몰비를 5로 조절하여 공급하면서, GHSV가 8,000 h⁻¹, 15,000 h⁻¹, 30,000 h⁻¹의 조건으로 나누어 CO와 H₂의 생성량을 살펴보았다. 실험을 통해서 전체 flow rate가 증가할수록 주입가스들과 촉매와의 접촉시간이 짧아질수록 CO의 생성량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 GHSV가 8,000 h⁻¹ 이하에서는 촉매층에서의 체류시간이 길어지면서 부분산화에서 완전산화인 CO₂로 전환되는 양이 많아진 것을 확인하였다.

Fig. 3-5의 변수조작을 통해서 얻은 첫 번째 반응기의 최적 조건은 CH₄/O₂ 몰비 5:1 조건에서 GHSV 8,000 h⁻¹과 반응온도 500 °C로 설정하여 N₂O와 NO의 분해실험을 하였다.

3-2. 이중 반응시스템에서의 N₂O 분해특성

앞 절에서의 연구결과를 활용하여 제1 반응기에서 methane을 부분 산화시킨 다음 제2 반응기로 유입시켜 N₂O의 환원 분해특성을 살펴보았다. 두 개의 반응기 모두 Co-Rh-Al(1/0.2/1)의 촉매를 사용하고 제1 반응기에는 methane을 10%의 농도로 50 ml/min, 공기를 5 ml/min 비율로 공급하면서 500 °C에서 methane을 부분 산화시켜 생성된 CO 및 H₂를 제2 반응기로 유입시켰다. 제2 반응기에서 total flow rate가 200 ml/min 상태에서 N₂O의 농도가 10,000 ppm 이 되도록 유지시키고 온도를 500 °C에서 점차 내려가면서 반응 특성을 살펴보았다.

Fig. 6에서 보는 것과 같이 이중 반응시스템을 이용한 N₂O 분해 성능은 single bed system을 이용한 N₂O 분해성능과 유사한 분해 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 250 °C 이상에서는 100%의 분해율을 보이며 이는 single bed 시스템에서 환원제로 일산화탄소를 직접 첨가시켜 얻은 조건과 비슷한 결과를 보이는 것이며, 250 °C 이하에서는 오히려 약간 높은 분해성능을 나타내었다. 이로부터 제1 반응기에서 methane이 부분 산화 될 때 생성되는 이산화탄소나 미반응 methane이 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 사용한 N₂O 분해반응에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

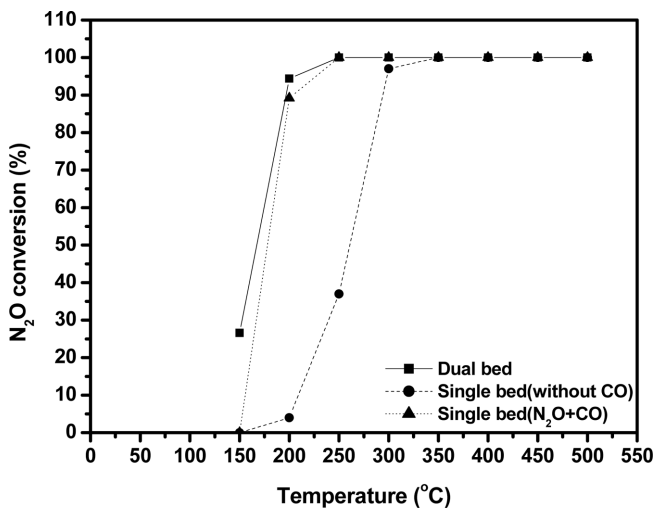


Fig. 6. Comparison of the N₂O decomposition over Co-Rh-Al(1/0.2/1) catalyst in the single bed and dual-bed reaction system.

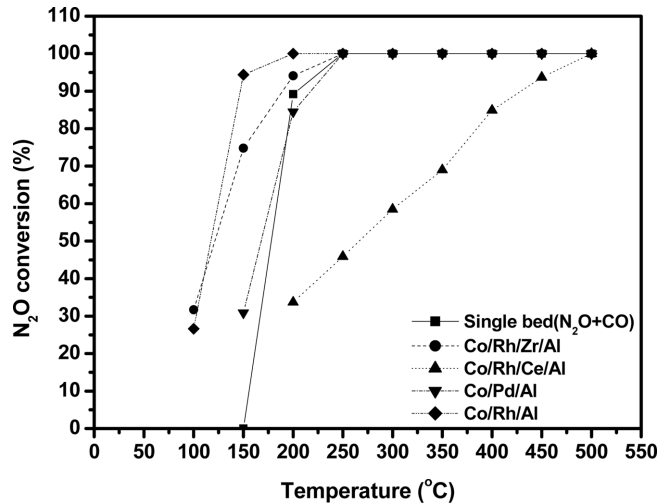


Fig. 7. Comparison of the N₂O decomposition efficiencies between single bed and dual bed system of various catalyst (Co-Rh-Al(1/0.2/1), Co-Rh-Zr-Al (1/0.2/0.3/1), Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1), Co-Pd-Al(1/0.2/1)).

다음으로 촉매의 종류를 다양화시켜 dual bed system에서의 N₂O 분해성능을 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 사용하고 일산화탄소 환원제를 첨가시킨 조건의 single bed system과 비교하였다. 제2 반응기에는 제1 반응기에서 일산화탄소를 발생시키기 위하여 사용한 촉매인 Co-Rh-Al(1/0.2/1)을 기본으로 하여 zirconia를 첨가한 Co-Rh-Zr-Al(1/0.2/0.3/1), ceria를 첨가한 Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1) 및 Co-Pd-Al(1/0.2/1) 등을 촉매로 사용하여 N₂O 분해특성을 살펴 보았다.

Fig. 7에서의 분해성능을 비교해 보았을 때, Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 사용한 이중 반응시스템의 경우 분해효율이 가장 우수하였다. Zirconia가 포함된 Co-Rh-Zr-Al(1/0.2/0.3/1) 촉매의 경우도 250 °C 이하에서는 single bed system 경우보다 우수한 결과를 나타내었다. Zirconia 자체는 온도에 대해 높은 내구성을 보이지 않음에도 불구하고, 일반적으로 zirconia가 포함된 촉매는 높은 온도에서도 넓은 표면적을 유지한다. Aluminium이 있는 촉매에 zirconia를 첨가하면 zirconia가 aluminium의 pore structure를 유지시켜 촉매의 활성을 유지시키는데 도움이 되기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 ceria를 첨가한 Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1) 촉매의 경우 기대와는 달리 500 °C 이상에서만 100% 분해되는 결과를 보이고 있다. Ceria는 특별히 산소 흡착능이 뛰어난 금속이고 NOx 환원 촉매의 조촉매로 많이 쓰이는 촉매이며, 선행연구결과에서 보여준 250 °C 이상이 온도에서 100% 분해율을 나타낸 결과[12]와 비교하여 매우 낮은 분해능을 보이고 있다. 이중 반응시스템에서 N₂O의 분해 성능이 저하되는 이유는 제1 반응기의 반응 부산물인 CO₂에 의해 N₂O의 분해성능이 저하되는 것으로 생각될 수 있다. 이중 반응시스템의 경우 제1 반응기에서 생성되는 일산화탄소와 수소 이외에도 이산화탄소와 물 등의 부수적인 생성물과 미 반응물인 methane이 제2 반응기로 주입될 수 있다. 본 연구 조건에서는 제1 반응기에서 이산화탄소가 1,500~2,500 ppm 정도 생성되는 것을 GC를 통해서 확인하였고, 이때 ceria가 이산화탄소에 민감하다는 사실을 single bed system을 통해서 확인할 수 있었다. 제2 반응기의 촉매를 rhodium보다 가격이 저렴한 palladium을 포함한 Co-Pd-Al(1/

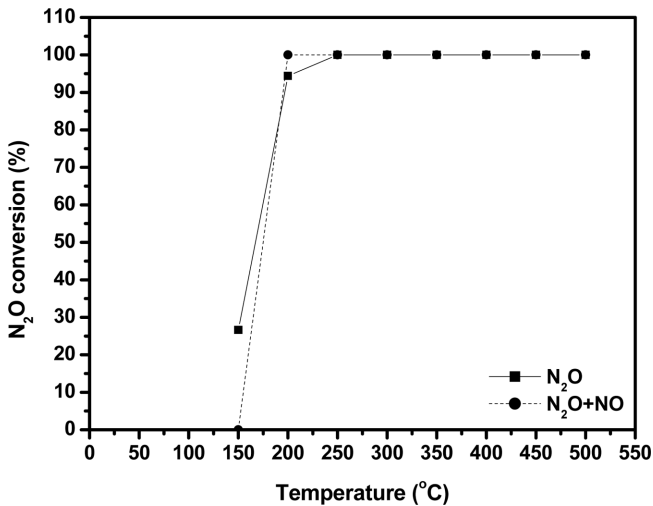


Fig. 8. Influence of the presence of NO on the N₂O conversion over Co-Rh-Al(1/0.2/1) catalyst in a dual bed system.

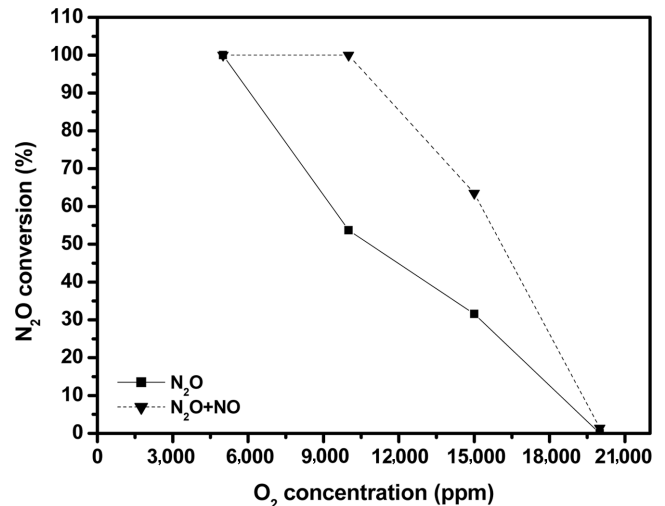


Fig. 9. N₂O conversion as a function of O₂ feed concentration in second bed of a dual-bed system over Co-Rh-Al (1/0.2/1) catalyst at 300 °C.

0.2/1)을 촉매로 선택하여 사용한 경우도 250 °C에서도 100% 분해율을 나타내는 것을 확인하였다. 다만 150 °C에서 분해율이 0%로 떨어지는 등 저온에서 낮은 결과를 보였다.

여러 종류의 촉매를 이용하여 methane의 부분산화에 의한 N₂O 분해성능을 알아본 결과, dual bed system에서 실험한 N₂O 분해성능은 ceria가 포함된 촉매를 제외하고는 single bed system에서 CO 환원제에 의해 분해 실험한 데이터와 유사하거나 부분적으로 250 °C 이하의 저온에서 우수한 분해성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

3-3. 이중 반응시스템에서 NO와 N₂O의 동시 분해 효과

Single bed system에서 일산화탄소 존재하에 NO가 100 ppm이 들어간 경우 N₂O 분해성능이 우수한 결과[11]를 얻은 바 있는데, 이를 이중 반응시스템에 적용시켜 비교해 보았다. 이중 반응시스템에서 N₂O의 분해성능이 좋았던 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 이용하여 제1 반응기의 온도를 500 °C로 methane 40 ml/min, 공기 4 ml/min을 흘려주어 CO를 생성시키고, 제2 반응기에는 NO를 100 ppm, N₂O를 10,000 ppm을 흘려주어 주입되는 총 가스 유량을 200 ml/min으로 고정시킨 다음, 온도를 낮추어 가며 실험을 하였다. Fig. 8의 결과를 살펴보면, 200 °C 이상에서는 100% 분해되었고, 150 °C에서 0%의 분해율을 보였다. 이는 NO가 포함되지 않은 경우보다 200 °C에서는 좋은 결과를 보임을 알 수 있다. NO의 분해율을 살펴보면, 250 °C 이상의 온도에서는 100%, 200 °C에서 69.1%, 150 °C에서 2.2% 분해되었다.

기존의 연구에 의하면 single bed system에서 O₂의 첨가는 N₂O 분해성능을 저하시키는 역할을 하였는데[11, 12] 촉매에 따라 분해율의 차이는 있지만 CO 첨가에 의한 N₂O 분해반응의 경우, 500 °C에서 100% 분해성능을 보인 반응이 O₂의 첨가로 500 °C에서 50% 이하의 분해율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이에 본 연구에서는 이중 반응시스템에서 O₂의 첨가로 N₂O 분해성능에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다.

Fig. 9에는 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 이용하여 O₂의 영향을 알아본 결과를 도시하였다. Co/Rh/Al 촉매는 N₂O의 분해성능이 뛰

어나 500 °C 높은 온도에서 산소가 다량 들어가도 100%의 분해율을 보이므로 보다 낮은 온도인 300 °C에서 O₂의 영향을 알아보았다.

제1 반응기의 온도를 500 °C로 하고 10% methane 40ml/min, 공기 4ml/min을 주입하고, 제2 반응기의 온도를 300 °C로 고정시키고 O₂의 양을 늘려가면서 얻은 N₂O 분해율을 Fig. 9에 도시하여 나타냈다. O₂의 첨가가 N₂O 분해성능을 급격하게 저하시키는 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 NO의 유무에 따른 N₂O 분해성능을 살펴보기 위하여 제2 반응기의 온도는 300 °C로 고정하고 NO 100 ppm, N₂O 12,500 ppm을 흘려주고 총 가스 유량을 200 ml/min 일 때 O₂의 양을 늘려가면서 N₂O 분해성능을 살펴보았다. O₂ 10,000 ppm 이하일 때 100% 분해율을 나타냈으나, O₂의 양이 더욱 증가할수록 분해성능이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 이중 반응시스템을 이용하여 제1 반응기에서 생성된 일산화탄소를 제2 반응기에 첫 번째 반응기와 같거나 다른 촉매를 충전시켜 NO 및 N₂O를 주입하고 이의 분해성능을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 제1 반응기에서 methane을 부분산화시켜 CO 환원제를 생성시키는 최적 조건은 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 사용할 때 500 °C의 온도에서 CH₄와 O₂의 비율이 5:1이고 GHSV 8,000 h⁻¹의 조건이다.

(2) 1의 조건으로 methane을 부분산화시켜 얻은 혼합 가스를 사용하는 이중 반응시스템에서 제2 반응기에 촉매로 Co-Rh-Al(1/0.2/1)과 Co-Rh-Zr-Al(1/0.2/0.3/1)을 사용한 경우 Co-Rh-Al(1/0.2/1) 촉매를 사용한 single bed system 보다 저온에서 우수한 N₂O의 분해성능을 나타내었으며 Co-Pd-Al(1/0.2/1)를 사용한 경우 대등한 결과를 나타내었다.

(3) 제2 반응기에 촉매로 Co-Rh-Ce-Al(1/0.2/0.01/1)을 사용한 경우 이중 반응시스템에서 대단히 저조한 N₂O 분해성능을 보였다. 이는 제1 반응기의 반응에서 생성되는 일산화탄소 등 부생성물들이 Ce의 활성을 저하시키기 때문이다.

(4) 제2 반응기에서 N₂O 분해성능은 NO의 존재 유무에 관계없이 산소의 농도가 증가할수록 감소함을 보여주었다. 다만 NO가 존재할 경우 산소의 농도가 10,000 ppm 이하일 때 100% 분해율을 보이며 그 이상일 경우 급격히 감소하였다.

감 사

본 연구는 2007학년도 상명대학교 자연과학연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Reimer R. A., Slaten C. S., Seapan M., Lower M. W. and Tomlinson P. E., "Abatement of N₂O Emissions Produced in the Adipic Acid Industry," *Environ. Progr.* **13**, 134(1994).
2. Perez-Ramirez J., Overeijnder J., Jacob F. K. and Moulijn A., "Structural Promotion and Stabilizing Effect of Mg in the Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide Over Calcined Hydrotalcite-like Compounds," *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 59-73(1999).
3. Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J. and Moulijn, A., "Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide," *Applied Catalysis B: Environmental* **9**, 25-64(1996).
4. Kondratenko, V. A. and Baerns, M., "Mechanistic and Kinetic Insights into N₂O Decomposition over Pt Gauze," *J. Catal.*, **225**(1), 37-44(2004).
5. Wojtowica, M. A., Pels, J. R. and Moulijn, J. A., "Nitrous Oxide Formation in Low Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with V₂O₅/TiO₂ Catalysts," *Fuel Proc. Technol.* **20**, 149(1993).
6. Meyer, R. J. and Pietsch, E. (Editors), "On the Nature of Different Fe Sites in Fe-Containing Micro and Mesoporous Materials and Their Catalytic Role in the Abatement of Nitrogen Oxides From Exhaust Gases," *Gemeins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol., 4, Verlag Chemie, Berlin, 558-597(1936).
7. Dann T. W., Schulz K. H., Mann M. and Collings M., "Supported Rhodium Catalysts for Nitrous Oxide Decomposition in the Presence of NO, CO₂, SO₂ and CO," *Applied Catalysis B: Environmental*, **6**, 1-10(1995).
8. McCabe, R. W. and Wong, C., "Steady-State Kinetics of the CO-N₂O Reaction over An Alumina-supported Rhodium Catalyst," *J Catal.*, **121**, 422(1990).
9. Cho, B. K. and Shanks, B. H., "Oxygen Availability in Mixed Cerium/praseodymium Oxides and the Effect of Noble Metals," General Motors Research Laboratories Research Report PC-421, March(1998).
10. Delahay, G., Mauvezin, M. and Guzman-Vargas, A., "Effect of the Reductant Nature on the Catalytic Removal of N₂O on Fe-zeolite-β, Catalysts," *Catal. Commun.*, **3**, 385(2002).
11. Chang, K. S., Lee, H. J., Park, Y. S. and Woo, J. W., "Enhanced Performances of N₂O Destruction in the Presence of CO over the Mixed Metal Oxide Catalysts Derived from Hydrotalcite-type Precursors," *Applied Catalysis A: General*, **309**, 129-138(2006).
12. Chang, K. S., Song, H., Park, Y. S. and Woo, J. W., "Analysis of N₂O Decomposition over Fixed Bed Mixed Metal Oxide Catalysts Made from Hydrotalcite-type Precursors," *Applied Catalysis A: General*, **273**, 223-231(2004).