

## NO<sub>x</sub> 제거를 위한 금속 담지 ZSM-5 촉매 평가

김진걸<sup>1</sup>, 유승준<sup>2\*</sup>, 김성수<sup>3</sup>

<sup>1</sup>순천향대학교 나노화공과, <sup>2</sup>서남대학교 환경.화공학과

<sup>3</sup>한국에너지기술연구소 폐기물 에너지 연구센터

### Evaluation of ZSM-5 supported metal catalyst for NO<sub>x</sub> removal

Jin-Gul Kim<sup>1</sup>, Seung-Joon Yoo<sup>2\*</sup> and Seong-Soo Kim<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Chemical Eng., Soonchunhyang University

<sup>2</sup>Dept. of Env. and Chemical Eng., Seonam University

<sup>3</sup>Waste Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research

**요약** 상압, 200°C - 500°C 조건에서 연소후 배기가스중의 질소산화물 감소 연구가 금속 담지 ZSM-5 촉매에서 수행되었다. 제조된 촉매의 특성은 XRD, SEM, EDX, ICP, ITR 분석 장치를 사용하여 분석하였다. EDX와 ICP 결과로부터 전이 금속이 촉매 표면에 분산된 것을 확인하였다. 금속 담지 ZSM-5 촉매중 Fe/ZSM-5가 최대 NO<sub>x</sub> 제거율을 보이는 온도 범위(380°C-400°C)는 ITR 결과의 최대 환원 속도를 나타내는 온도 400°C와 일치하므로, 환원 속도가 HC-SCR 반응 속도를 조절하는 것으로 판단된다.

**Abstract** NO<sub>x</sub> reduction of stationary exhaust was performed at atmospheric condition and the temperature ranging from 200°C to 500°C over ZSM-5 supported metal catalyst. The characteristics of the prepared catalysts were investigated using the analytical techniques such as SEM, XRD, EDX, ICP and ITR. The results of EDX and ICP analysis demonstrated that the most part of transition metal existed on the exterior surface of support. Maximum de-NO<sub>x</sub> yield over Fe/ZSM-5 shown between 380°C and 400°C was presumed to be due to the maximum H<sub>2</sub> reduction rate at 400°C of ITR.

**Key Words** : HC-SCR, Fe/ZSM-5, de-NO<sub>x</sub>, Reduction, ITR

## 1. 서론

### 1.1 분석결과

오존층 파괴, 지구의 온난화, 산성비, 그리고 광화학 스모그 등 지구의 환경 문제가 날로 심각해짐에 따라 이의 원인 물질에 대한 규명과 오염원 제거를 위한 기술개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 자동차 엔진이나 발전소, 공장 보일러, 가정용 난방기구와 같은 고온 열원에서 배출되는 배기가스의 주성분인 CO, CO<sub>2</sub>, 불완전 연소에 의해 생성된 탄화수소, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 그리고 분진 등이 지구의 환경을 오염시키는 주원인 물질 중의 일부이다.

한편, 스모그 형성과 산성비 그리고 인체에 해로운 영

향을 미치는 NO<sub>x</sub>의 대부분은 토양과 물에 존재하는 미생물의 활동, 번개 등에 의해서 자연적으로도 생성되지만 그 주원인은 화석연료의 고온 연소 반응 중 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 반응에 의해 생성되며 전체 NO<sub>x</sub> 배기량의 약 42%를 차지하고 있다. NO<sub>x</sub>물질은 디젤기관 등의 연소 산물로서 SCR(selective catalytic reduction)공정으로 저감 효율을 연구하는 중이며, 이전의 SCR에서는 환원제로 암모니아를 선택하여 사용하여왔다 [1].

이 촉매의 단점 중 하나는 산화조건에서 NO<sub>x</sub> 저감에 비효율적이고 암모니아가 취급과 저장에서 여전히 간접적인 대기오염을 야기시킨다는 점이다. 또한 다른 문제점으로는 암모니아 산화로 인해 높은 온도에서 NO와 N<sub>2</sub>로 바뀐다는 것이다. 따라서 최근에는 암모니아보다 위험성

\*교신저자 : 유승준(sjyoo001@hanmail.net)

접수일 09년 05월 21일

수정일 09년 06월 15일

재확정일 09년 08월 19일

이 적은 환원제로 propane, propene, methane 등 탄화수소 환원제를 사용하여 NO<sub>x</sub>를 저감하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다 [2-4].

연소가스로부터 NO<sub>x</sub>를 저감하는 기술은 (1) 연료중의 질소성분을 연소전에 제거하여 Fuel NO<sub>x</sub>의 발생을 원천적으로 방지하는 연소전 처리기술, (2) 연소조건을 개선하여 NO<sub>x</sub>의 생성을 저감하는 연소중 탈질기술, (3) 연소가스에 포함된 NO<sub>x</sub>를 연소후 제거하는 배연탈질기술이 있다. 연소중 탈질기술과 연소후 배연탈질기술은 Fuel NO<sub>x</sub>와 Thermal NO<sub>x</sub>의 동시 제거가 가능하여 궁극적인 NO<sub>x</sub> 저감이 가능한 반면, 연소전 처리기술은 Thermal NO<sub>x</sub>의 저감이 불가능하고 초기 시설 투자비와 운전경비가 막대하므로 현실적으로 적합한 방법이라 할 수 없다.

본 연구는 디젤엔진에서 발생하는 배기가스를 청정하게 후처리하는 촉매기술이다. 디젤 엔진에서 배출되는 개질배기가스는 디젤/공기비의 효율에 따라 차이가 있으나 0.1%의 H<sub>n</sub>C<sub>m</sub>(탄화수소) 0.1%의 NO, 1%의 H<sub>2</sub>, 0.05%의 CO로 구성된다. 따라서, 디젤엔진 후단의 희박탈질 촉매 반응기로 공급되는 개질가스에 포함된 0.1%(1000ppm)의 탄화수소는 희박탈질촉매 반응에서 NO<sub>2</sub>와 NO를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 탈질 환원제의 역할을 한다. 본 연구는 함침법으로 제조된 금속촉매와 배기가스 중의 미연소 탄화수소를 환원제로 사용하여 NO<sub>x</sub>를 저감하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 촉매 합성

촉매 합성을 위하여 사용된 전구체는 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5 H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O 였으며, 담체는 ZSM-5 (Zeolyst, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비: 23)과 γ-alumina(Sasol)를 사용하였다. 모든 NH<sub>4</sub>/ZSM-5 촉매는 사용하기 전에 drying oven에서 110°C에서 4시간 400°C에서 6시간 소성시킨다. 함침법(impregnation)을 사용하여 Fe/ZSM-5, Zn/ZSM-5, Cu/ZSM-5, Pt/γ-alumina 촉매를 합성하였다. 금속성분 무게 기준하여 4% 용액을 만들어 ZSM-5 촉매에 함침한 후, 110°C에서 건조 후 400°C에서 소성한다.

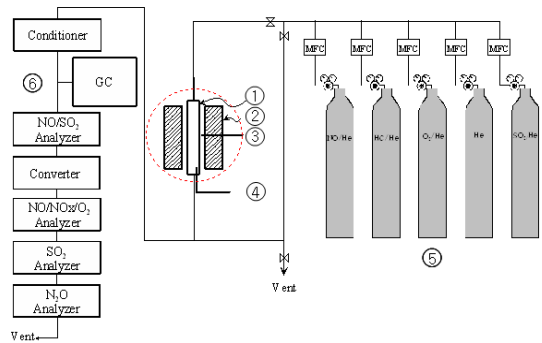
### 2.2 합성된 촉매의 특성 조사

합성된 촉매의 특성은 XRD, SEM, ICP, EDXS 분석에 의하여 분석되었다. 등온환원실험은 Union Gas사의 0.58% H<sub>2</sub>/99.42% N<sub>2</sub>가스를 매분당 40 cm<sup>3</sup> 사용하는 조

건에서 진행되었다. Fe/ZSM-5를 수소 처리하지 않은 상태에서 30mg 충전후, 열분석기(TCD)를 사용하여 환원에 사용된 H<sub>2</sub>의 양을 등온환원실험(ITR, isothermal reduction)을 통하여 측정하였다.

### 2.3 HC-SCR 반응 실험장치 및 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 사용된 HC-SCR 반응 실험장치이다. 이 장치에서는 모사가스를 사용하였는데 모사가스는 He balance로 농도는 1000 ppm 탄화수소(환원제), 1000 ppm NO, 1.5% O<sub>2</sub>였다. 모사가스는 예열된 후 촉매 반응기로 흘러보냈다. 촉매 반응기는 내경 23 mm의 Pyrex 유리관으로 구성되었으며 1.0 g의 촉매를 5.0 g의 40 mesh Silica Sand와 섞어 이 혼합물을 Glass Fiber 로 지지하였다. 모사가스의 유량은 매분당 1.0 liter 이었으며 GHSV 30000이었다. 촉매 반응기는 전기로 내부에 위치하여 0°C- 600°C 사이에서 PID 제어장치를 사용하여 반응온도를 조절할 수 있도록 하였다. 촉매반응기 출구에서의 모사가스의 성분은 NDIR 방식의 분석기(Siemens, Ultramat)를 사용하여 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub> 농도를 분석하였으며 HP 6890 GC를 사용하여 HC, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 농도를 측정하였다



[그림 1] de-NO<sub>x</sub> 반응 실험 장치

## 3. 실험결과 및 고찰

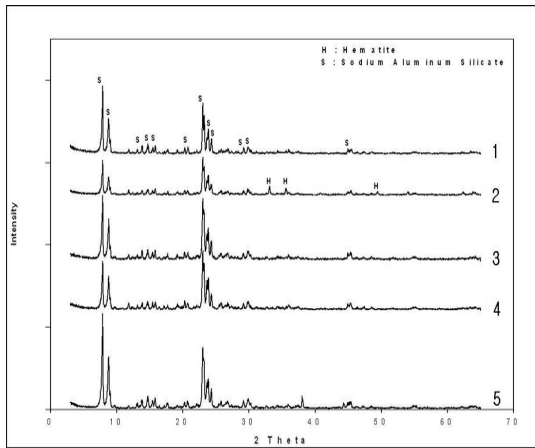
### 3.1 합성된 촉매의 특성 조사

표 1은 본 연구를 위하여 합성된 촉매의 종류를 보여 준다. 합성된 각 촉매는 사용된 전이금속, 지지체, 합성방법에 따라 명칭을 정하였다. 합성된 각 촉매의 특성조사 결과는 아래와 같다.

[표 1] 합성된 촉매의 종류

No.	촉매명	전이금속	지지체 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 몰비)	합성방법
1	Zn/ZSM-5	Zn	ZSM-5(23)	Impregnation
2	Cu/ZSM-5	Cu	ZSM-5(23)	Impregnation
3	Pt/γ-Alumina	Pt	γ-Alumina	Impregnation
4	Fe/ZSM-5	Fe	ZSM-5(23)	Impregnation

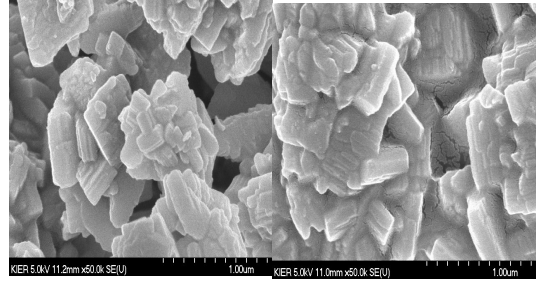
그림 2의 그림1-5는 합성된 여러 촉매의 XRD 분석결과를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 그림 2-5의 전이금속이 담지된 촉매의 XRD 분석결과와 그림 1의 전이금속이 담지되지 않은 ZSM-5의 XRD 분석결과와 차이가 없었으며, 이러한 현상은 담지된 전이금속의 양이 적고 수십 nm 이하의 나노크기 입자로 존재하여 XRD로 감지되지 않았기 때문으로 보인다.



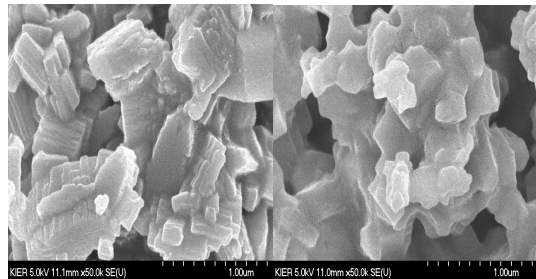
[그림 2] 합성된 촉매의 XRD 분석결과  
1.ZSM-5 2.Zn/ZSM-5 3.Cu/ZSM- 4.Pt/ZSM--5 5.Fe/ZSM-5

그림 3은 합성된 촉매의 SEM 사진을 보여준다. 그림 (a)는 전이금속이 담지되지 않은 ZSM-5의 사진이며 각 결정의 경계가 뚜렷이 나타남을 알 수 있다. 담지된 전이금속은 그림 2의 XRD 결과로부터 수십 nm 크기의 입자로 존재하는 것으로 나타나므로 SEM 사진으로 전이금속의 담지여부를 확인할 수는 없으나, 그림 (a)와 Impregnation 방법으로 합성된 촉매의 SEM 사진인 그림 (b), (c), (d)를 비교하여 보면 결정과 결정사이가 연속적임을 알 수 있으며 이러한 형상은 전이금속의 담지로 인한 것으로 추정된다.

표 II는 여러 촉매의 EDX 분석결과(wt%)를 보여주고 있는데 그림 2의 XRD 분석결과나 그림 3의 SEM 분석결과와는 달리 여러 촉매의 표면에 상당량의 전이금속이 분포하고 있음을 보여준다.



(a) ZSM-5 (b) Zn/ZSM-5



(c) Cu/ZSM-5 (d) Fe/ZSM-5

[그림 3] 금속 담지 ZSM-5 촉매 SEM 결과

[표 2] 금속 담지 ZSM-5 촉매의 EDX 결과

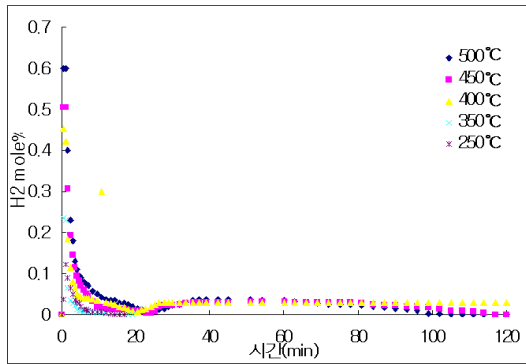
촉매	전이금속	O	Cl	Si	Al
Zn/ZSM-5	5.30(Zn)	52.91	-	38.77	3.01
Cu/ZSM-5	2.75(Cu)	57.90	-	36.46	2.89
Fe/ZSM-5	2.76(Fe)	54.98	1.2	38.95	2.11

표 3은 여러 촉매의 ICP 성분분석 결과(wt%)를 보여준다. 표 II와 표 III을 비교하여보면 표 2는 촉매표면에서의 분석결과이고 표 III은 촉매전체의 평균 조성인 관계로 표 III의 값이 더 작은 것을 알 수 있으며, 이러한 형상은 전이금속이 지지체의 외부표면에 더 많이 존재하는 것을 나타낸다.

[표 3] 금속 담지 ZSM-5 촉매의 ICP 결과

촉매	전이금속	Si	Al
Zn/ZSM-5	1.66(Zn)	28.28	2.29
Cu/ZSM-5	0.85(Cu)	25.62	2.11
Fe/ZSM-5	0.99(Fe)	27.82	1.57

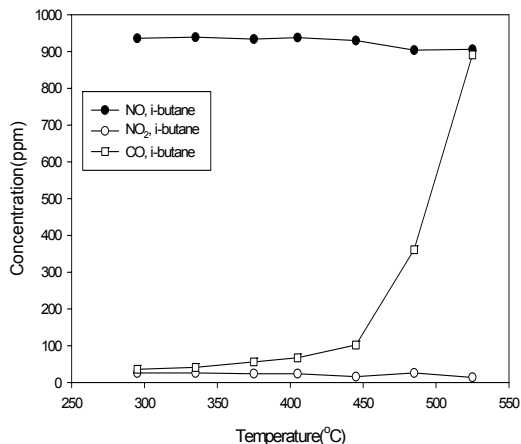
Fe/ZSM-5 촉매의 반응 온도 변화에 따른 수소에 의한 환원 결과가 아래 그림 4에 나타나 있다. 환원 온도 250°C, 350°C 에서의 수소 환원량보다 400°C-500°C에서 환원량이 증가하는 것을 알수 있으며, 환원 시간이 경과함에 따라 400°C 에서 수소 환원량이 항상 최대로 유지되는 것을 알수 있다. ITR 결과는 그림 8에 제시된 Fe/ZSM-5 촉매의 NO 제거 반응 시의 최적 반응 온도 범위인 380°C-400°C와 일치하므로, 환원성이 NO<sub>x</sub> 제거 반응 속도를 지배하는 것으로 판단된다.



[그림 4] Fe/ZSM-5 촉매의 등온환원 실험결과

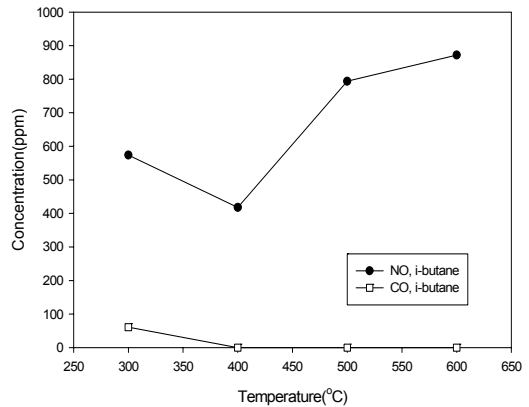
### 3.2 합성된 촉매의 반응특성 조사

그림 5는 환원제로 i-butane, 촉매로 Zn/ZSM-5을 사용하여 얻은 실험결과인데 NO저감효율이 10%미만에 불과하여 Zn/ZSM-5은 NO 저감에 효과적인 촉매가 아닌 것으로 보인다.



[그림 5] i-butane과 Zn/ZSM-5을 이용한 반응실험 결과

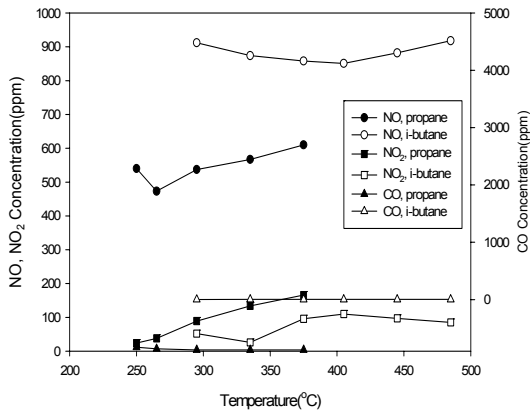
그림 6은 환원제로 i-butane, 촉매로 Cu/ZSM-5을 사용하여 얻은 실험결과인데 400°C에서 NO저감효율이 58.2%에 이르러 Zn/ZSM-5 촉매에 비하여 상대적으로 우수한 NO 저감효율을 얻을수 있었다.



[그림 6] i-butane과 Cu/ZSM-5을 이용한 반응실험결과

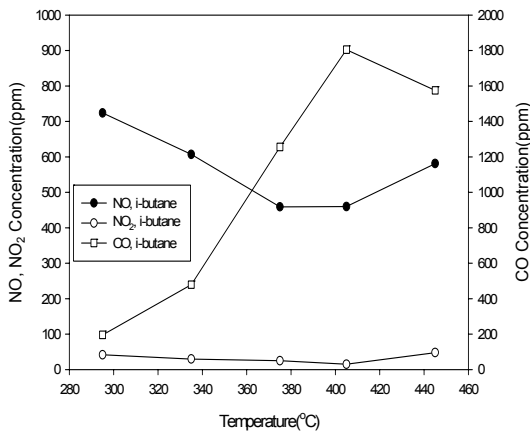
Cu/MFI 촉매는 HC-SCR 환원제로 이미 15년전부터 연구되기 시작하였다[5,6]. 실험실 조건에서는 i-butane을 환원제로 사용시 300°C 이상의 온도에서 100%에 가까운 NO저감이 가능한 것으로 보고되어 있다[7]. 그러나 H<sub>2</sub>O와 SO<sub>2</sub>에 대한 안정성이 약해, 실제 디젤엔진 배기가스를 사용한 실험에서는 촉매의 반응성이 급히 떨어지는 것으로 알려져 있다[6].

Pt/γ-Alumina는 HC-SCR 반응실험에서 반응활성을 비교하기 위하여 선택되는 보편적인 촉매로 알려져 있다. 그림 7은 환원제로 i-butane과 propane, 촉매로 Pt/γ-Alumina을 사용하여 얻은 실험결과인데 i-butane 보다 propane을 사용하였을 때 NO저감효율이 더 우수함을 볼수 있다. Propane을 환원제로 사용하였을 때 265°C에서 NO저감효율은 52.7%에 이르렀다. 그러나 앞서의 Zn/ZSM-5, Cu/ZSM-5 촉매에 비하여 NO<sub>2</sub>가 많이 발생하는 것을 알수 있다. 일반적으로 Pt 계열 촉매는 가장 반응성과 안정성이 높은 탈질촉매로 알려져 있다. 그러나 이 촉매는 N<sub>2</sub> 선택도가 낮고 많은 양의 N<sub>2</sub>O를 발생하는 것으로 보고되어 있다[7]. 본 연구에서도 그림 7에는 나타나지 않았으나 i-butane과 propane을 환원제로 사용시 다른 촉매와는 달리 10~20 ppm의 N<sub>2</sub>O가 발생하였다.



[그림 7] i-butane, propane과 Pt/ $\gamma$ -alumina를 이용한 실험 결과

철이 담지된 Zeolite는 우수한 촉매성능으로 인하여 최근에 많은 연구가 수행되어 왔다[8-13]. 그림 8은 본 연구에서 환원제로 i-butane, 촉매로 Fe/ZSM-5을 사용하여 얻은 실험결과인 Pt/ $\gamma$ -alumina과 비교하여 NO 저감효율이 더 우수하며, 375°C-405°C에서 NO 저감효율이 51.5%에 이르는 것으로 나타난다.



[그림 8] i-butane과 Fe/ZSM-5을 이용한 실험결과

다른 촉매에 비하여 CO가 많이 발생하는 것을 알 수 있다. 그러나, i-butane을 환원제로 사용하였을때 405°C에서 NO저감효율이 최고 51.5%에 불과하여 다른 연구팀에 의하여 보고된 값(>70%)보다 훨씬 낮았다. 이러한 현상은 본 연구에서 사용된 ZSM-5의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 23으로 다른 연구팀이 사용한 ZSM-5의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 1

0~20 보다 커서 산점의 수가 적기 때문으로 보인다[8].

#### 4. 결론

1. EDX와 ICP 결과로부터 전이 금속이 촉매 표면에 분산된 것을 확인하였다.
2. Fe/ZSM-5를 사용시 첫째, ITR 결과에서 촉매의 환원성은 400°C에서 최대로 나타나며, 둘째, HC-SCR 반응에서 NO<sub>x</sub> 제거 전환율은 380°C-400°C 조건에서 전환율이 최대로 나타났다. 따라서, 환원 특성과 HC-SCR 반응성은 비례하는 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- [1] Long, R. Q. and Yang, R. T., "Superior Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia", J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, No. 23, pp. 5595-5598, 1999.
- [2] Chen, H. Y., Voskoboinkov, T., and Sachtler, W. M. H., "Reduction of NO<sub>x</sub> over Fe/ZSM-5 catalysts: Adsorption complexes and their reactivity toward hydrocarbons", J. Catal., Vol. 180, I. 2, pp. 171-183, 1999.
- [3] Mori, T., Yamauchi, S., Yamanura, H., and Yatanabe, M., "New hollandite catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propene", Appl. Catal. A., Vol. 129, pp. L1-L8, 1995.
- [4] Belver, C. and Vicente, M. A., "Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: II. nature of the iron species active for the reduction of NO<sub>x</sub> with propene", Appl. Catal., Vol. 50, I. 4, pp. 227-234, 2004.
- [5] Petunchi, J. O. and Hall, W. K., "On the role of nitrogen dioxide in the mechanism of the selective reduction of NO<sub>x</sub> over Cu/ZSM-5 zeolite", Appl. Catal. B. Env., Vol. 2, pp. L17-L26, 1993.
- [6] Kharas, K. C. C., Robota, H. J., and Liu, D. J., "Deactivation in Cu/ZSM-5 lean-burn catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 2, pp. 225-237, 1993.
- [7] Perez-Ramirez, J., Garcia-Cortes, J. M., Kapteijn, F., Mul, G., and Moulijn, J. A., "Characterization and performance of Pt-USY in the SCR of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions", Applied Catalysis B: Environmental Vol. 29, pp. 285-298,

2001.

[8] Chen, H. Y., and Sachtler, W. M. H., "Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NOx reduction in the presence of water vapor", Catal. Today, Vol. 42, I. 1-2, pp. 73-83, 1998.

[9] Battison, A. A., Bitter J. H., and Koningsberger, D. C., "EXAFS characterization of the binuclear iron complex in overexchanged Fe/ZSM-5 structure and reactivity", Catal. Lett. Vol. 66, No. 1-2, pp. 75-79, 2000.

[10] Marturano, P., Drozdova, L., Kogelbauer, A., and Prins, R. R., "Fe/ZSM-5 prepared by sublimation of FeCl3: The structure of the Fe species as determined by IR, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy", J. Catal., Vol. 1992, II. 1, pp. 236-247, 2000.

[11] Li, Y. and Armor, J. J. N., "Selective catalytic reduction of NOx with methane over metal exchanged zeolites", Appl. Catal. B., Env., Vol. 2, I. 2, pp. 239-256, 1993.

[12] Pirngruber, G. D., Frunz, L., and Pieterse, J. A. Z., "The synergy between Fe and Ruthenium in N2O decomposition over FeRu-Fer catalysts: A mechanistic explanation", J. Catal., Vol. 243, I. 2 pp. 340-349, 2006.

[13] Younghoon, M. L. and Sachtler. W. M. H, "Possible reasons for the superior performance of zeolite based catalysts in the reduction of nitrogen oxides", Catal. Today, Vol. 114, I.4, pp. 340-345, 2006.

**김 진 결(Jin-Gul Kim)**

[정회원]



- 1980년 2월 : 서강대학교 화공과 학사
- 1989년 6월 : 미국 일리노이대 화공과 석사
- 1992년 6월 : 미국 일리노이대 화공과 박사
- 미국 IGT 선임 연구원
- 1992년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 나노화공과 교수

<관심분야>

촉매 화학 반응, 수소 전이 촉매, 배기가스 처리 반응

**유 승 준(Seong-Joon Yoo)**

[정회원]



- 1988년 2월 : 서강대학교 화공과 학사
- 1992년 8월 : 서강대학교 화공과 석사
- 1997년 2월 : 서강대학교 화공과 박사
- 1997년 3월 ~ 현재 : 서남대학교 환경.화공과 교수
- 2008년 11월 : Marquis Who's Who in the world 세계 인명사전 등재

<관심분야>

미립자 제조, 촉매 합성

**김 성 수(Seong-Soo Kim)**

[정회원]



- 1981년 2월 : 서강대학교 화공과 학사
- 1992년 6월 : 미국 텍사스주립대 화공과 석사
- 1993년 5월 : 미국 피츠버그대 화공과 박사
- 1994년 8월 ~ 2007년 6월 : 한국 에너지 연구소 폐기물 에너지 연구 센터 책임연구원
- 2007년 7월 ~ 현재 : 한국 에너지 연구소 폐기물 에너지 연구 센터장

<관심분야>

Plasma 화학 반응, 배기가스 제거반응, 열분해 반응