

단 신

NO의 선택적 촉매 환원반응에 대한 Co/ZSM-5의 소성조건에 따른 안정성에 관한 연구

朴碩俊[†] · 李哲偉 · 鄭弼朝*

한국화학연구소 화학소재연구단

[†](주)제오빌더

(1997. 4. 10 접수)

Calcination Effect on the Stability of Co/ZSM-5 for the Selective Catalytic Reduction of NO

Seok Joon Park[†], Chul Wee Lee, and Paul Joe Chong*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

Yusong P.O. Box 107, Taejon 305-606, Korea

[†]Zeobuilder Co., Ltd, Seoul 137-073, Korea

(Received April 10, 1997)

고온 연소과정에서 발생하는 질소산화물(NO_x)은 광화학 스모그와 산성비의 원인이 되어 생물체에 막대한 피해를 입히게 되므로 이를 줄이고자 하는 연구가 범세계적으로 이루어지고 있다.^{1~5}

산업용 보일러, 가스터빈, 화력발전소 및 석유화학 플랜트 등과 같은 고정발생원에서 배출되는 NO_x 를 제거하는 방법으로는 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction : SCR)이 효과적이며, 이때 선택성이 있는 환원제로는 NH_3 가 보편화되어 있는데 CO , H_2 및 탄화수소 등도 널리 연구되고 있다. 그러나 NH_3 를 환원제로 사용하는 SCR법은 미반응 NH_3 누출로 인한 2차 오염, 장치 부식 및 운송 문제 등의 몇 가지 단점이 지적되어 NH_3 를 대체할 수 있는 환원제로 탄화수소를 이용하는 SCR에 관심이 집중되어 있다.

최근 Li와 Armor⁴는 메탄을 환원제로 이용한 SCR에서 Co/ZSM-5가 우수한 NO 환원활성을 갖는다고 보고하였으며, 본 저자들의 최근 연구⁶에서도 Co/ZSM-5는 프로판을 환원제로 사용한 SCR에서 우수한 NO 환원활성을 보여주었다. 그러나 코발트의 이온교환율이 낮은 Co/ZSM-5는 고온 산화 분위기에서 안정하였지만 코발트가 과량으로 담지된 경우에는 제올라이트 격자 내부 또는 표면에 존재하는 코

발트 산화물로 인하여 촉매 특성이 변하였다.

이러한 촉매가 실용화되려면 고온 다습한 조건에서도 활성을 잃지 않고 오랫 동안 유지되어야 하는데, 촉매의 활성과 안정성은 촉매를 이루고 있는 화학종의 종류와 그들의 상대적인 양에 따라 결정될 수 있을 것이다.

본 보고에서는 촉매의 노화 과정을 이해하고 안정성을 개선하려는 연구의 일환으로 산화질소(NO)의 선택적 촉매 환원반응에서 Co/ZSM-5의 소성시간에 따른 촉매의 활성과 안정성에 대하여 조사하였다.

촉매 담체의 출발물질은 $\text{NH}_4\text{ZSM}-5$ 를 사용하였는데, 이는 HZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, PQ Co.)를 80°C 에서 $0.5 \text{ M } \text{NH}_4\text{NO}_3$ 수용액으로 3회 이온교환하여 제조하였다. 담지량이 다른 Co/ZSM-5는 농도가 다른 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 수용액에 $\text{NH}_4\text{ZSM}-5$ 를 가하고 이 용액에 10% NH_4OH 수용액을 가하여 pH 7.0으로 조절한 후 $25\sim80^\circ\text{C}$ 에서 24시간 이온교환 하여 제조하였다. 이온 교환 후 모든 시료는 여과하고 더운 증류수로 세척하였으며 $105\pm5^\circ\text{C}$ 에서 5~10시간 동안 건조하였다. 이렇게 하여 얻은 촉매의 담지량은 Co(0.28)/ZSM-5 등으로 표기하였으며, 팔호 속의 숫자는 이온 교환율, Co/Al 비를 뜻한다. Co/SiO₂ 시료는 SiO₂(300 m²/g)에 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 가하여 표준적심법

(standard incipient wetness)으로 제조하였다.⁷ 19% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZSM}-5$ 는 Co_3O_4 를 19 무게% 되게 HZSM-5와 혼합하여 제조하였다. 본 연구에서 제조한 시료의 금속 함량은 문헌⁸에 따라 산처리하여 원자흡수분광분석법(Perkin-Elmer 2380 AAS)으로 분석하였다.

촉매의 활성도 측정시 NO의 촉매반응은 외경 12 mm, 길이 60 cm의 석영관으로 제작한 고정상 반응기에서 수행하였다. 반응 기체의 압력을 방지하기 위하여 시료는 펠렛으로 만들어 부순 후 50~80매쉬의 입자 크기를 갖는 것만 선별하여 약 0.23 g을 반응기에 충전하였다. 반응기를 수직으로 세워 K-type의 열전쌍을 촉매층에 놓게 한 후 전기로에 탑재하여 가열하였다. 이때 온도 프로그래머를 이용하여 반응 온도와 시간을 조절하였다. 반응 전 시료를 산소 분위기에서 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 1~18시간 동안 소성하였다. 반응 혼합 가스는 He을 바탕 가스로 하여 900 ppm의 NO, 1000 ppm의 C_3H_8 및 2%의 O_2 조성이 되도록 혼합하였으며 반응기에 공급 유속은 $230\text{ cm}^3/\text{min}$ (GHSV=30,000 h^{-1} , 시료의 걸보기 밀도를 약 0.5 g/cm^3 으로 가정)이었다. 반응기에 유입 및 유출되는 산소, 질소 그리고 프로판 조성은 열전도도 검출기가 부착된 기체크로마토그라프(HP-5890-II)로 분석하였다. 이때 분리관은 분자체 13X($1/8\text{ in} \times 6\text{ ft}$)를 사용하였다. NO와 전체 NO_x 의 농도는 화학발광식 NO/NO_x 분석기(Kimoto Model 272)를 이용하여 측정하였다. 질소 산화물의 전환율은 질소 생성량으로부터 산출하였으며 프로판 전환율은 반응 전과 반응 후의 프로판 농도비로 계산하였다. NO_2 생성량은 NO_x 와 NO의 농도 차로 계산하였다. 또한 촉매의 구조 특성은 X-선 회절분석기(Rigaku D-MAX-3B)로 조사하였다. 촉매의 흡착 특성은 승온탈착(Temperature-Programmed Desorption: TPD) 실험으로 조사하였는데, 촉매 성능 실험에서 사용한 것과 동일한 반응기를 사용하여 다음과 같은 절차를 따라 실시하였다. 시료를 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 10% O_2/He 혼합 가스를 통과시키며 전처리하였다. 시료에 NO 흡착은 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 NO/He 혼합 가스(약 0.5% NO, $250\text{ cm}^3/\text{min}$)를 통과시켜 수행하고 NO 흡착이 포화된 후, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 헬륨을 불어 넣어 촉매 표면에 약하게 흡착된 NO를 제거하였다. 탈착되는 질소 산화물의 농도를 NO/NO_x 분석기로 측정하여 탈착되는 NO가 더 이상 없을 때 촉매

에 헬륨을 유입($170\text{ cm}^3/\text{min}$)하면서 $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하며 탈착되는 NO 농도를 연속적으로 측정하여 온도의 함수로 NO의 TPD 곡선을 구하였다.

활성 금속 이온이 담겨진 촉매는 적절한 조건에서 소성시킴으로써 활성을 갖게 되는데, 촉매의 활성도와 안정성은 소성조건에 영향을 받으므로 Co(3.2)/ZSM-5에 대하여 소성의 영향을 살펴보았다. 시료를 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 산소 분위기 하에서 각각 다른 시간 소성 후, 소성시간에 따른 NO_x 전환율 변화를 조사하여 Fig. 1(a)에 나타내었다. 소성을 오래시킨 시료일수록 NO_x 전환율이 현저히 감소하여 최대 NO_x 전환율은 1시간 소성시킨 시료가 63%, 9시간 소성시킨 시료가

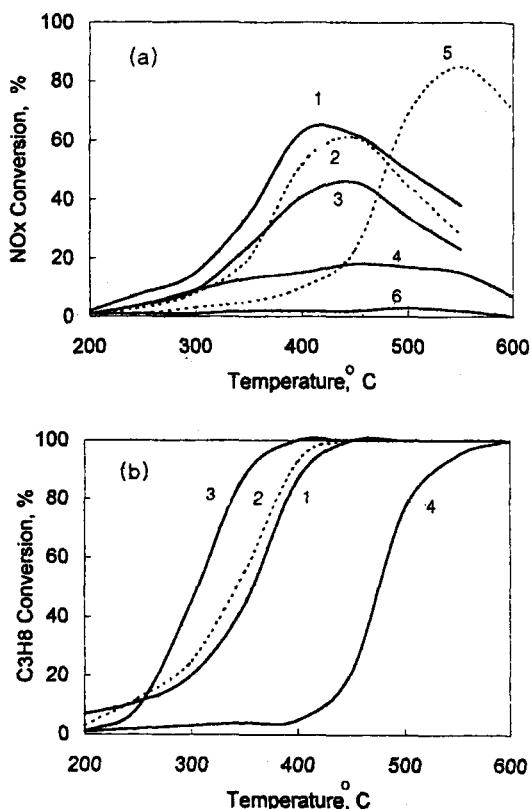


Fig. 1. (a) NO_x conversion during selective catalytic reduction over. (1) 1 h, (2) 2 h, (3) 4 h, (4) 9 h calcined Co(3.2)/ZSM-5, (5) Co(0.28)/ZSM-5, and (6) 10% Co/SiO₂. Reaction conditions: NO=900 ppm, C_3H_8 =1000 ppm, O_2 =5%, GHSV=30,000 h^{-1} . (b) C_3H_8 conversion during selective catalytic reduction over (1) 1 h, (2) 9 h calcined Co(3.2)/ZSM-5, (3) 10% Co/SiO₂, and (4) Co(0.28)/ZSM-5. Reaction conditions: NO=900 ppm, C_3H_8 =1000 ppm, O_2 =5%, GHSV=30,000 h^{-1} .

18%를 보여주었으며 최대 활성은 400~450 °C에서 관찰되었다. Fig. 1(a)에는 Co(0.28)/ZSM-5와 10% Co/SiO₂의 NO_x 전환율도 함께 나타내었는데 Co(0.28)/ZSM-5의 경우 550 °C에서 85%의 NO_x 전화율을 보여주는 반면 10% Co/SiO₂는 모든 온도영역에서 4% 미만의 낮은 활성을 보여주고 있다. 이 두 시료는 산소분위기에서 9시간 소성한 후에도 NO_x 전환율은 Co(3.2)/ZSM-5처럼 감소하지 않았다.

Co(3.2)/ZSM-5의 비활성화(deactivation) 과정에서 수반되는 활성 자리(active sites) 감소와 촉매 조성이 어떻게 변하는지 조사하기 위하여 SCR 반응에서 프로판 전환율과 NO 산화 반응에 의한 NO₂ 형성량을 측정하였다. 소성시간이 서로 다른(1시간과 9시간) Co(3.2)/ZSM-5에 대한 프로판 전환율을 이온 교환율이 낮은 Co(0.28)/ZSM-5와 활성 금속이 산화물로 존재하는 10% Co/SiO₂와 비교하여 Fig. 1(b)에 나타내었다. Co(3.2)/ZSM-5는 소성을 오래할수록 프로판 전환율이 증가하여 1시간 소성한 촉매의 경우 350 °C에서 38%의 전환율을 보이다가 9시간 소성한 촉매에서는 동일 온도에서 약 55%의 전환율을 나타내었다. 10% Co/SiO₂의 경우 프로판 전환율은 더 빠르게 진행되어 350 °C에서 약 70%, 450 °C에서 완전 산화된 반면, Co(0.28)/ZSM-5의 프로판 전환율은 350 °C에서 약 3%, 500 °C에서도 30%에 불과하였다.

소성시간이 증가할수록 프로판 산화 활성도가 증가한 이유는 제올라이트 세공내 또는 외부 표면에 존재하는 여분의 코발트가 산화물로 전환되어 이 산화물에 의하여 프로판 산화 반응이 촉진되었기 때문으로 해석된다. 프로판 산화 반응은 코발트 산화물이 존재하지 않는 Co(0.28)/ZSM-5에서 보다 10% Co/SiO₂에서 훨씬 빠르게 진행되는 것은 이를 뒷받침해 주는 결과이다. 실제 상용화되어 있는 탄화수소의 산화 반응이나 크래킹에 코발트 산화물 촉매가 널리 사용되고 있다.¹⁰

산소 공존하에서 NO는 NO₂로 산화되는데 이 반응은 코발트 산화물 표면에서 촉진된다. Fig. 2는 소성시간이 서로 다른(1시간과 9시간) Co(3.2)/ZSM-5에 대한 NO 산화(NO+O₂→NO₂) 활성도를 NO₂ 형성량으로 도시한 것으로, Co(0.28)/ZSM-5 및 10% Co/SiO₂와 비교하였다.

Co(3.2)/ZSM-5는 소성을 오래할수록 NO₂ 형성량도 증가하여 1시간 소성한 촉매는 450 °C로부터

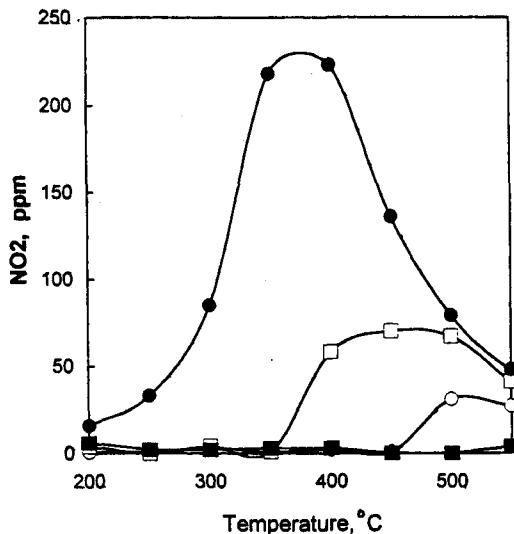


Fig. 2. NO₂ formation over Co/ZSM-5 and 10% Co/SiO₂. Co(3.2)/ZSM-5 after calcined for 1 h (○), 9 h (□), Co(0.28)/ZSM-5 (■) and 10% Co/SiO₂ (●). Reaction conditions: NO=900 ppm, O₂=5%, GHSV=30,000 h⁻¹.

NO₂ 형성이 시작되어 500 °C에서 35 ppm(초기 NO 농도는 900 ppm)을 보이던 것이 9시간 소성한 촉매에서는 350 °C로부터 NO₂ 형성이 시작되어 450 °C 약 70 ppm의 NO₂가 형성되었다. 또한 10% Co/SiO₂에서 NO₂ 형성 반응은 낮은 온도에서 진행되어 350 °C에서 약 230 ppm을 나타낸 반면, Co(0.28)/ZSM-5는 전 온도 범위에서 약 3 ppm 이하의 낮은 NO 산화 활성을 보여주었다. 이것은 NO 산화 활성이 이온 교환 자리에 존재하는 Co²⁺에서는 거의 진행되지 않으며 코발트 산화물 자리가 큰 활성을 지니고 있음을 뜻한다. 본 저자들의 최근 연구¹¹에서도 Co/ZSM-5상에서 NO 산화 반응은 제올라이트 내의 Bronsted 산성 자리나 코발트 산화물 표면에서 진행되며 이온 교환 자리에 위치한 Co²⁺ 이온은 NO 산화 활성이 거의 없는 것으로 조사되었다. 코발트가 파잉 담지된 Co(3.2)/ZSM-5 경우 고온, 산화 분위기에 장시간 노출되면 코발트 산화물 형성이 증가되고 활성 자리가 감소된 것으로 해석된다.

Co/ZSM-5에서 NO는 이온 교환된 Co²⁺에 대부분 흡착되므로 NO 흡착량을 조사하면 소성으로 인하여 수반되는 촉매 조성 변화에 관한 정보를 얻을 수 있을 것이다.¹² 소성과정에서 손실되는 Co²⁺ 이온을 조사하기 위하여 NO-TPD 실험을 수행하였다. 소성시

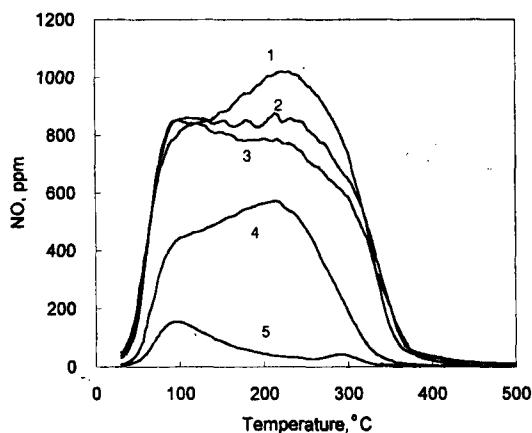


Fig. 3. NO-TPD profiles of (1) 1 h, (2) 4 h (3) 9 h calcined Co(3.2)/ZSM-5, (4) Co(0.28)/ZSM-5, and (5) 10% Co/SiO₂. Pretreatment: calcined at 500 °C for 1 h under 10% O₂/He and adsorb NO. Desorption of NO: measured by heating with He-purging at regular intervals (every 2 °C).

간이 다른 Co(3.2)/ZSM-5의 TPD 변화 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 100 °C와 230 °C에서 두 개의 특성 피크가 관찰되었는데, 이는 Co/ZSM-5 표면에는 최소한 두 가지 다른 NO 흡착 자리가 있음을 뜻한다. 이 피크 크기와 모양은 촉매의 소성시간에 따라 변하는데, 1시간 소성한 시료의 TPD 곡선의 경우 100 °C에서 보다 230 °C에서 더 많은 탈착을 보였으며 소성 시간이 증가되어도 100 °C에서 탈착 피크는 큰 변화가 없었으나 230 °C에서 피크는 소성시간 증가에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 이 결과로부터 Co/ZSM-5에는 안정성이 서로 다른 두 종류의 Co²⁺ 이온이 존재하며, 그 중에서 NO 흡착 세기가 강한 Co²⁺ 이온이 고온 산화 분위기에서 먼저 손실되는 것으로 보인다. Fig. 3에는 Co(0.28)/ZSM-5와 10% Co/SiO₂의 NO-TPD 곡선도 함께 나타내었는데, 이 두 시료는 산소분위기에서 9시간 소성한 후에도 NO 흡착량은 더 이상 감소하지 않았다. 주로 코발트 산화물이 담지된 것으로 예상되는 10% Co/SiO₂는 다른 시료에 비하여 NO 흡착량이 매우 적음을 알 수 있다.

Co(3.2)/ZSM-5 촉매를 고온 산화 분위기에서 장시간 소성하면 제올라이트 구조가 일부 붕괴된다는 사실이 XRD로부터 관찰되었다. Fig. 4(a)는 활성 금속 이온이 담지되지 않은 HZSM-5, (b)는 18시간 소성한 Co



Fig. 4. XRD patterns of (a) HZSM-5, (b) 18 h calcined Co(0.28)/ZSM-5, (c) 1 h calcined Co(3.2)/ZSM-5, (d) 18 h calcined Co(3.2)/ZSM-5 and (e) 19% Co₃O₄/ZSM-5.

(0.28)/ZSM-5, (c)와 (d)는 각각 1시간과 18시간 소성한 Co(3.2)/ZSM-5이며 (e)는 19% Co₃O₄/ZSM-5(Co₃O₄와 ZSM-5의 혼합물)에 대한 XRD 결과이다. 이온 교환율이 낮은 18시간 소성시킨 Co(0.28)/ZSM-5의 XRD 패턴은 활성 금속 담지 전인 HZSM-5의 것과 거의 같아서 이 시료 중의 코발트 이온은 제올라이트에 골고루 분산되어 구조에 거의 영향을 주지 않고 있음을 짐작할 수 있다. 1시간 소성한 Co(3.2)/ZSM-5의 결정성은 다소 감소되어 있으며 바탕선도 상승되어 있다. 이는 이온 교환 용량 이상으로 교환된 촉매에는 여분의 코발트가 제올라이트 세공 속이나 외부 표면에 존재하여 결정성에 영향을 주고 있음을 뜻하는 결과이다. 18시간 소성한 시료의 결정

성은 더욱 감소되어 소성 전의 시료에 대한 XRD 피크의 적분 면적을 기준으로 약 78%로 계산되어 제올라이트의 구조가 일부 붕괴되었음을 보여주고 있다. 또한 36.8°에서 새로운 피크가 발견되었는데, 이는 19% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZSM}-5$ 의 XRD 패턴에서도 관찰되었으며 Co_3O_4 에 의한 것으로 해석되었다.¹³

과잉 담지된 Co/ZSM-5가 고온 산화 분위기에 장시간 노출되면 촉매의 비활성화가 일어나며 이는 제올라이트 세공이나 외부 표면에 존재하는 여분의 코발트가 코발트 산화물을 형성하였기 때문으로 해석할 수 있다. 이온교환 자리에 존재하는 Co^{2+} 이온은 고온 소성이 직접적인 원인이 되어 이탈되지는 않을 것이다. 그 이유는 이온 교환량이 낮은 Co(0.28)/ZSM-5를 600 °C, 산소 분위기에서 24시간 방치한 후에도 XRD 패턴은 거의 변하지 않았기 때문이다. 따라서 고온소성 분위기 하에서 제올라이트 세공 내에 위치한 이온교환 자리 외의 코발트 화학 종이 산화물(Co_3O_4)을 형성하고, 고온 산화 분위기에서 또 다른 화학반응에 의해 서로 응집되면서 ZSM-5의 구멍(두 channel이 교차하는 지점의 최대 직경 약 9 Å)보다 더 크게 성장하여, 제올라이트의 구조가 붕괴되었고 이온교환 자리에 위치한 Co^{2+} 이온들이 이탈되어 NO 환원 활성이 저하된 것으로 해석할 수 있다.

Co/ZSM-5 계열에서 촉매 활성 저하의 원인은 이온교환 자리 이외의 여분의 코발트 화학종이 산화물을 형성하기 때문이며 SCR 촉매에서 코발트 조성은 촉매의 안정성을 좌우하는 중요한 원인이 될 수 있다.

본 연구에서는 코발트가 소량 이온 교환된 Co(0.28)/ZSM-5와 과량으로 담지된 Co(3.2)/ZSM-5 두 개의 극단적인 조성을 갖는 시료를 비교 연구함으로써 촉매의 안정성을 부분적으로 이해하였으나, 실제 Co/ZSM-5가 가혹한 분위기에서 오랫 동안 활성을

잃지 않는 최적의 코발트 조성을 찾아내기 위하여는 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

인용 문헌

- Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Yu-u, Y.; Shundo, S.; Mizuno, N. *Shokubai* **1990**, 32, 430.
- Iwamoto, M.; Hamada, H. *Catal. Today* **1991**, 10, 57.
- Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T. *Appl. Catal.* **1991**, 70, L15.
- (a) Li, Y.; Armor, J. N. *Appl. Catal. B: Environmental* **1993**, 2, 239. (b) Li, Y.; Armor, J. N. US Patent 5171553, 1992.
- Petunchi, J. O.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1993**, 141, 323.
- Stakheev, A. Yu.; Lee, C. W.; Park, S. J.; Chong, P. J. *Appl. Catal. B* **1996**, 9, 65.
- Palmer, J.; Vannice, M. A. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1980**, 30, 205.
- Evmerides, P.; Dwyer, J. *Chimika Chronika New Series* **1982**, 11, 131.
- Bekkum, H. V.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1991**, 58, 299.
- Obuchi, A.; Ogata, A.; Mizuno, K.; Ohi, A.; Nakamura, N.; Ohuchi, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 247.
- Stakheev, A. Yu.; Lee, C. W.; Park, S. J.; Chong, P. J. *Catal. Lett.* **1996**, 38, 271.
- (a) Zhu, C. Y.; Lee, C. W.; Chong, P. J. *Zeolites* **1996**, 17, 483. (b) Lee, C. W.; Chong, P. J.; Lee, Y. C.; Chin, C. S.; Kevan, L. *Microporous Materials*; in press.
- Goryashchenko, S. S.; Alimov, M. A.; Fedorovskaya, E. A.; Slovenskaya, K. I.; Slinkin, A. A. *Kinet. Catal.* **1994**, 35, 540.