HWAHAK KONGHAK Vol. 28, No. 1, February, pp. 104-113
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

구리이온을 함유하는 천연 제올라이트상에서 암모니아에 의한 일산화질소의 제거

황웅천 · 남인식 · 김영걸

포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소

(1989년 9월 4일 접수, 1989년 11월 6일 채택)

NO Reduction by NH_3 on Natural Zeolite Containing Cupric Ions

Ung-Cheon Hwang, In-Sik Nam and Young Gul Kim

Department of Chemical Engineering, POSTECH/RIST

(Received 4 September 1989; accepted 6 November 1989)

요 약

국내 영일군에서 채취되는 천연 제올라이트에 구리이온을 첨가시켜(CuNZA) 일산화질소를 암모니아로 선택적으로 제거하는 공정의 개발이 고정층의 흐름반응기에서 합성 배기가스를 사용하여 연구되어 졌다. 천연 제올라이트에 구리이온을 첨가시키므로써 반응속도가 100배 이상 증가되어 졌고 이 반응속도는 촉매의 구리 함량에 관계없이 합성 제올라이트(CuHM)와 유사하게 일산화질소의 농도에 대해 저온 영역에서 (200-300℃) 1차 속도식으로 잘 표현되어 졌다. 촉매상의 최적 구리 함량은 무게비로 3% 정도이다. 또한 CuNZA 촉매는 표면적, 기공분포와 Si/Al비와 같은 천연 제올라이트가 갖는 특이한 물리화학적 성질로 인해 이 공정의 가장 취약점 중의 하나인 유황성분에 대한 촉매활성저하 현상에 강할 것으로 기대되어 진다.

Abstract—Selective removal of NO by NH_3 on natural zeolite from Young-il, Korea with various copper loadings (CuNZA) has been studied in a packed bed flow reactor system with simulated flue gas. Two orders of magnitude increase in the reaction rate were achieved by the addition of copper ions to the catalyst. The first order, irreversible kinetic model with respect to NO concentration adequately fits experimental data for this reaction system as did for synthetic mordenite zeolite system (CuHM) over the low reaction temperature (200-300°C) covered, independent of the copper level. The optimum copper content is aboue 3wt%. It is expected that CuNZA catalyst will have stronger sulfur tolerance than CuHM because of its typical physical properties such as surface area, pore size distribution and Si/Al ratio.

1. 서 론

촉매상에서 NH_3로 NO를 선택적으로 제거하는 기술(Selective catalytic reduction)은 고정원에서 발생하는 NO_x를 90% 이상 제거하는 기술로서 가장 유망하다는 것은 잘 알려져 있다[1, 2]. 사용 촉매는 귀금속 촉매로부터 금속이 담지된 제올라이트 촉매까지 매우 다양하다[1]. 촉매의 다양성은 이 반응이 처리하고자 하는 배기가스의 조성이 사용하는 연료와 연소조건에 따라 크게 다르기 때문이다. 즉, 배기가스 조성에

따라 촉매의 선택이 달라져야 한다는 점이다. 배기가스 조성 중에 특히 유황성분이 촉매에 끼치는 피독작용이 지대하므로 NO_x제거 촉매개발의 많은 연구가 촉매의 활성저하에 대해 진행되고 있다[3, 4]. 이러한 연구는 촉매의 활성저하 현상을 촉매의 설계시에 반영하여 좀 더 개선된 촉매를 개발하자는데 그 의의가 있다. Nam 등은[3] V_2O_5가 담지된 알루미나 촉매의 경우 배기가스 중에 포함된 유황성분과 촉매담체인 알루미나와 반응하여 $Al_2(SO_4)_3$를 형성하여 촉매의 pore를 blocking함으로써 활성저하가 야기된다는 사실을 밝혀내어 촉매의 물리화학적 성질과 활성저하 현상의 상관관계를 구명함으로써 촉매담체의 구조변화를 촉매설계에 반영하여야 한다고 하였다.

제올라이트 촉매가 NO_x제거에 사용된 것은 그리 오래지 않다. 일본에서 집중적으로 연구되었으며[5-9] 주로 구리이온이 교환된 Y형 제올라이트에 대해 유황성분이 포함되어 있지 않은 배기가스에 대해 실험되었다. Kiovsky 등[4]과 Nam 등[10]은 mordenite 형태의 제올라이트에 대해 촉매활성의 관점에서 연구하여 Nam 등은 구리이온이 교환된 H-mordenite가 교환되지 않은 것에 비해 SCR 활성이 크게 향상됨을 보여주었다. 그 이유를 제올라이트의 Brönsted 산점 역시 활성을 가지나 이온교환된 구리이온이 더 강한 혹은 새로운 활성점을 형성하여 저온(200℃ 근처)에서도 좋은 활성을 보였다. 물론 이로 인해 고온에서(400℃ 근처) 암모니아 산화반응이 더 심각하여져 촉매활성의 최고점을 보여 준다. 유황성분에 대한 내구성은 Nam[11]의 탐사실험에서 CuHM 촉매는 쉽게 유황성분에 대해 활성저하가 일어남을 보여 주었으나 그 자세한 내용과 이유는 설명되어지지 않고 있다. 그러나 바나디아촉매의 경우[3]와 유사하게 Pore blocking에 의한 활성저하라고 생각되어 지는 많은 정성적인 증거가 있다. 예를 들면 촉매의 재생성이나 표면적의 감소이다[11]. 참고적으로 CuHM 촉매의 표면적은 500 m^2/g 정도이고 6-10Å 범위의 micropore를 가지며 2차원의 구조를 가지고 있다. 배기가스 중의 유황성분과 제올라이트의 알루미나성분과 반응하여 유황염을 형성하여 pore을 막음으로써 발생되는 CuHM의 활성저하 현상은 촉매담체의 구조를 변경하여 그 저하현상을 완화시킬 수 있다는 것은 많이 알려져 있다[11]. 즉, 산처리에 의한 제올라이트 구조상의 격자 알루미늄을 제거하여 pore의 크기를 확대시켜 활성저하 현상을 완화시키는 것이다. 혹은 제올라이트 대신 이와 유사한 촉매담체를 사용할 수도 있다.

이러한 관점에서 국내 영일군 일대에 산재하고 있는 천연 제올라이트 중에 mordenite 구조를 가지는 것으로 알려진 광석을 합성 제올라이트를 대신하여 SCR 반응에 적용하여 보자는 것이 이 연구의 목적이다. 이 천연 제올라이트는 합성 제올라이트보다 그 표면적이 비교적 작고 1000Å 범위의 잘 발달된 mesopore를 형성하고 있으므로 유황성분에 의한 활성저하에도 좋은 결과를 보여 줄 것으로 기대된다. 그러나 본 연구에서는 활성저하 현상보다는 우선적으로 이 천연 제올라이트의 SCR 반응에의 적용여부를 촉매활성의 관점에서 여러 가지 반응변수에 대해 알아 보았다. 즉 반응온도, 공간속도(space velocity), 암모니아 공급비, 산소의 영향 및 구리이온 함량에 대한 활성의 영향 등이 집중적으로 검토된 반응의 변수들이다.

2. 실 험

2-1. 촉매

경북 영일군 감포 일대에 산재해 있는 천연 제올라이트는 mordenite 형태로서 김 등[12]에 의해 G-111로 분류된다. 이 광석을 1N HCl용액으로 80℃에서 약 4시간 산처리를 통하여 광석 중의 불순물을 제거하고 100℃의 oven에서 건조시킨다. 건조된 시료를 1-2N의 $Cu(NO_3)_2$용액 중에서 90℃에서 8시간 동안 구리이온을 교환시키고 다시 100℃에서 건조시킨 후 12시간 동안 500℃의 muffle furnace에서 전처리하였다. 촉매상의 구리함량의 변화는 위의 처리를 8회 반복하여서 CuNZA-1부터 -8까지 8가지의 촉매를 얻었다. 또한 구리함량을 증가시키기 위하여 이온교환된 CuNZA-8 촉매에 $Cu(NO_3)_2$용액으로 구리이온을 담지시켜 CuNZAI를 제조하였다. Fig. 1이 이 과정을 잘 보여주고 있다.

이 촉매의 물리화학적 성질은 Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 Si/Al비는 산처리에 의해 2배 이상의 증가를 보였고 구리이온의 이온교환 횟수가 증가할수록 점점 안정되는 추세를 보여 주고 있다. 이는 산처리에 의해서는 원광석 중의 불순물과 제올라이트 구조상의 알루미늄이온이 제거되고 구리이온 교환과정에 의해서는 Si/Al비는 큰 변화없이 비교적 안정된 추세에 있다. 구리이온 교환시 용액의 pH는 대개 2-3 정도였다. BET 법에 의한 촉매의 표면적은 산처리에 의해서는 포함된 불순물의 제거로 인한 증가를 보였으나 구리이온 함량에 대해서는 어떤 조직적인 변화는 없는 것으로 보여 진다. 그러나 합성 제올라이트(HM과 CuHM)와의

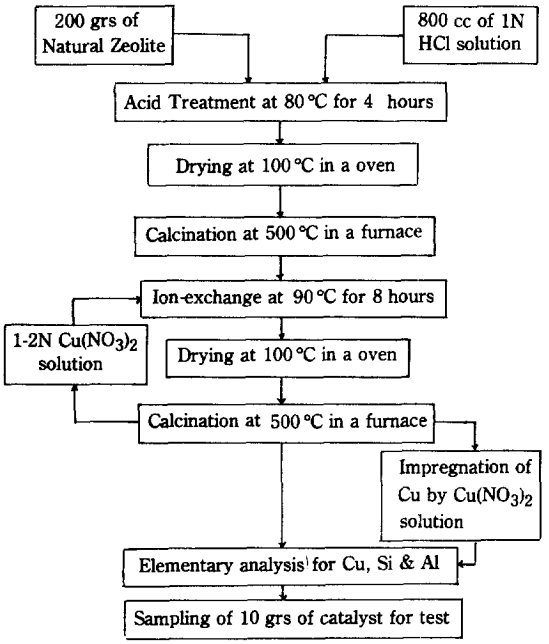

Fig. 1. Schematic flow diagram for catalyst preparation.

Table 1. Physicochemical properties of CuNZA and CuHM catalysts.

Catalyst	Surface Area (m^2/gr)	Si/Al Ratio	Cu Content (wt.%)	Pore Volume* (cm^3/gr)
NZ	129	4.25		
NAZ		8.45	0.027	0.393
CuNZA-1	180		0.78	
CuNZA-2		8.82	2.21	
CuNZA-3	170	7.9	2.36	
CuNZA-5		6.91	2.65	
CuNZA-6	160	7.06	2.78	
CuNZA-7		6.59	2.88	
CuNZA-8	191	6.75	2.93	0.347
HM (Zeolon 900H)	501	8.81	0.013	
CuHM	461	7.84	2.2	0.256

*Pore volume is measured by Hg porosimuter

비교에서 천연 제올라이트의 표면적이 월등히 작다. 이 사실은 Fig. 2의 수은 porosimeter 실험결과와 잘 일치된다. 즉 천연 제올라이트는 1000Å 부근에서 잘 발달된 mesopore의 분포가 있으나 합성 제올라이트는 수은 porosimeter로 측정이 불가능한 6-10Å 범위의 micropore만 존재함을 확인할 수 있었다. 10,000Å

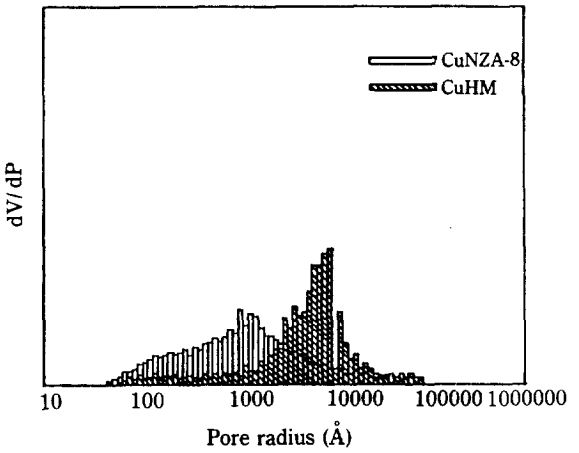

Fig. 2. Comparison of pore size distribution by Hg porosimeter for natural & synthetic zeolites.

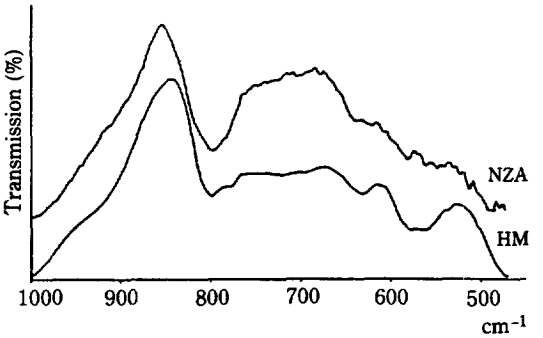

Fig. 3. Comparison of IR spectra for natural & synthetic zeolites.

부근의 기공분포는 분체 사이의 공간을 연유된 것으로 생각되어 진다.

사용된 천연 제올라이트의 형태를 파악하기 의한 IR과 XRD 결과를 Fig. 3과 4에서 볼 수 있다. IR은 제올라이트의 구조를 보여 주는 낮은 영역의 파장에서 합성 mordenite와 비교하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 본 연구에 사용된 천연 제올라이트는 합성 mordenite와 유사한 형태의 투광 결과를 보여 주고 있다. 마찬가지로 Fig. 4의 XRD 결과도 그 강도에는 다소간의 차이를 보여 주고 있으나 같은 경향의 회절을 보여 주고 있다. 이상의 정성적인 실험결과로부터 본 연구에 사용된 천연 제올라이트에는 상당량의 mordenite 성분이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

2-2. 반응장치

Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 고정층의 연속식 촉매

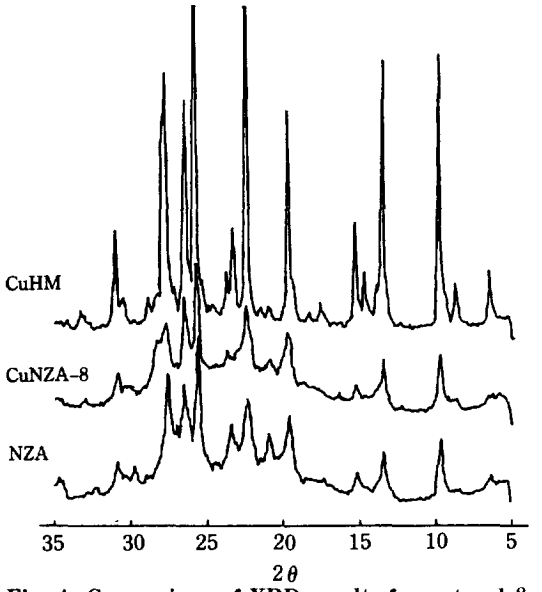

Fig. 4. Comparison of XRD results for natural & synthetic zeolites.

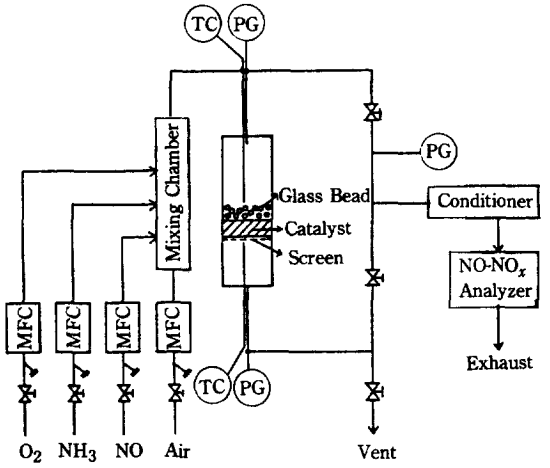

Fig. 5. Flow diagram of fixed bed reactor system.

반응장치를 촉매활성 실험을 위하여 제작하였다. 보일러의 배기가스 조성을 고려하여 공기를 balance gas로 사용하였다. 물론 보일러의 배기가스에는 수분, CO, CO_2 등이 N_2 및 O_2와 더불어 포함되어 있으나 보일러 제작 설치의 어려움으로 인해 본 연구에서는 Bombe 공기를 사용하였고 NO와 NH_3는 mixing chamber에서 공기속으로 주입하였다. Mixing chamber 내부에서의 NH_4NO_3형성으로 인해 많은 실험의 어려움이 있었으나 이 chamber를 Heating tape에 의해 가열(150℃)하므로써 해결할 수 있었다. 주입되는 공기, NO 및 NH_3의 유량은 Datametrics의 mass flow controller에 의해 조절되어 지고 total flow rate는 합산에 의하여 구하였다. Down flow에 의해서 조업되어 지는 이 반응기는 내부물질 전달현상을 최소화시키기 위해 20/30 mesh 크기의 1g 정도의 촉매량을 매 실험에 사용하였다. 반응기에서의 가스 성분의 혼합성을 높이기 위해 촉매층 바로 위에 촉매층과 같은 높이의 유리구슬층을 설정하였다. 반응온도는 반응기 내부의 유리구슬층 바로 위와 촉매를 지지하고 있는 SUS Screen 직후에 Thermocouple을 삽입하여 상부온도와 하부온도를 동일하게 유지하면서 반응기의 등온조건을 만족시켰다. 반응기전후의 가스농도는 On-line으로 연결된 NO 분석기와 mass spectrometer로 분석 및 확인되었다.

2-3. 분석법

촉매의 elementary analysis는 A.A를 사용하여 Al, Si 및 Cu 함량을 측정하였다. 물리적인 성질은 Carlo-Erba사의 mercury porosimeter(최고 30,000 psi), Micrometrics의 BET 장치와 Rigaku사의 X-ray diffractometer에 의해 촉매의 pore size distribution, Surface area 및 결정성에 대해 각기 알아 보았다. 이 실험의 가장 중요한 부분인 NO와 NH_3분석은 Thermo Electron의 Chemiluminescent NO-NO_x 분석기를 사용하여 NO와 NH_3를 0-10,000 ppm까지 측정할 수 있었다. NH_3분석은 NO와 total 질소화합물과의 차이에 의해 구해졌다. 물론 이 방법으로 NH_3농도가 90% 이상 측정되어 질 수 없다는 사실은 기억되어져야 한다[11]. 그러나 본 연구과정에서는 심각한 NH_3농도 측정문제가 야기되지 않았는데 그 이유는 유황성분에 의한 촉매활성저하 실험을 시도하지 않았고 mass flow controller에 의해 암모니아의 농도가 재확인될 수 있었기 때문이다. 반응 중의 생성물 즉, N_2O 혹은 NO_2를 확인하기 위하여서는 VG의 Quadrapole mass spectrometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응 변수

NO가 NH_3와 촉매상에서 반응을 할 경우에 관련된 반응은 20여종 이상이고[1] 그 중에서 특히 다음의 세 가지 반응이 중요하다.

$$6NO+4NH_3 \rightarrow 5N_2+6H_2O \quad (1)$$

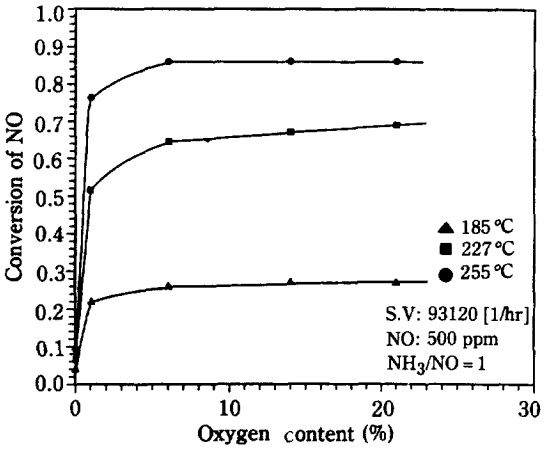

Fig. 6. Effect of O_2 content on NO conversion for CuNZA-8 catalyst.

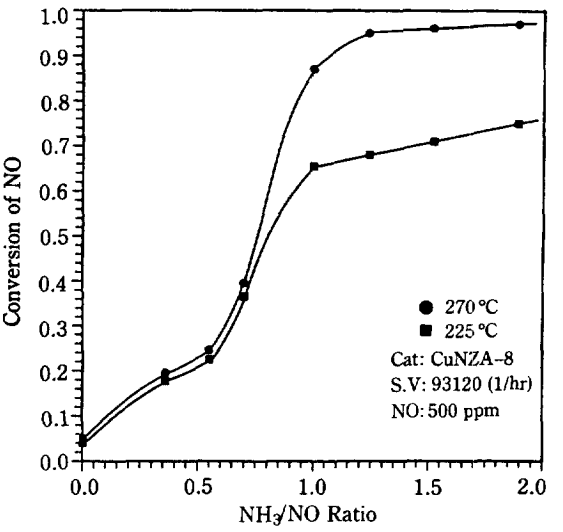

Fig. 7. Effect of NH/NO feed ratio on NO conversion for CuNZA-8 catalyst.

or $4NO+4NH_3+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$ (1)′

$4NH_3+5O_2 \rightarrow 4NO+6H_2O$ (2)

$4NH_3+3O_2 \rightarrow 2N_2+6H_2O$ (3)

남[1]에 의해 자세히 고찰된 바와 같이 반응 (1) 혹은 (1)′가 주반응이고 반응 (2)와 (3)이 부반응으로서 반응(1)에서 제거하려는 NO가 반응 (2)에서 다시 생성되거나 반응 (3)에 의해 주반응의 환원제인 NH_3가 필요없이 소비되어 이 반응계의 취약점의 하나인 촉매활성의 최고점을 반응온도에 따라 나타나게 된다. 그 구체적인 원인은 Nam 등[13]에 의해 관찰되었다. 반응 (1)과 (1)′는 어느 하나가 반응계를 지배하는데 아직 상당한 논란의 대상이 되고 있다. 그 원천적인 이유는 ppm 수준의 암모니아를 flow reactor 상에서 어떻게 측정하느냐 하는데에 달려 있는 것으로 생각되어 진다. 물론 산소의 isotope[14]를 사용하여 구명할 수도 있으나 직접적으로는 암모니아의 소비량으로 증명되어져야 할 것이다. 이러한 반응들은 물론 사용하는 촉매에 따라서 또한 반응조건에 따라 결정되어 지므로 일반화시키기는 어렵다[14].

산소의 반응참여도를 알아 보기 위해 Fig.6에 NO 전환율을 배기가스와의 산소함량에 대해 표시하여 보았다. 산소가 전혀 배기가스 중에 포함되지 않았을 경우는 1% 이상 포함되었을 경우보다 그 NO 전환율에 있어서 비교가 되지 않는다. 또한 산소함량이 1% 이상인 경우는 21%(공기의 산소함량)에까지 큰 변화는 보이지 않고 특히 6%부터 21%까지는 거의 일정한 NO 전환율을 보여 주고 있다. 이는 보일러 배기가스의 산소함량이 5-6%인 점을 고려하여 본 실험에서 배기가스로 공기를 사용하여도 촉매활성을 조사하는 면에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 더욱이 반응온도에 대한 산소함량의 영향도 거의 없는 것으로 나타났다. 이 결과만을 보면 이 반응에 산소가 직접 관련하여 반응 (1)′처럼 산소가 하나의 반응물로 참가할 수 있으나 이에 대한 직접적인 증거는 아니다. 그 구체적인 예로써, 암모니아 소비율을 실험결과로부터 계산해 본 결과 저온에서는 반응 (1)을 따르는 경향이 있고 반응온도가 높을수록 증가하여 반응 (1)′을 따르는 경향이 있었다. 이 현상은 잘 알려진 바와 같이 반응온도가 증가할수록 반응 (2)와 (3)이 점점 중요해지기 때문이다. 합성 제올라이트인 HM과 CuHM도 똑같은 현상을 보여 주었다[10]. 부언하면, 산소가 반응물로 반응에 참여하지 않고 다만 촉매상의 활성점의 산화에만 관련한다고 생각하면 산소는 반응에 의해 소비되지는 않지만 꼭 필요한 성분임에는 틀림없다.

NH_3/NO 공급비의 영향은 Fig.7에서 볼 수 있는 것처럼 그 공급비가 1 이하에서는 공급비에 따라 증가추세를 나타내고 있으나 1 이상에서는 그 증가추세가 완화되어 큰 차가 없는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 특별한 경우를 제외하고 NH_3/NO 공급비를 1로 고정하여 실험하였다. 그 이유는 SCR 기술의 또 다른 문제점 중의 하나인 미반응 암모니아의 유출이 또 다른 대기오염을 야기시킬 수 있기 때문이다. 온도에 따라서 공급비의 NO 전환율의 영향이 다소간 차이는 있으나 전체적으로 같은 경향을 나타내고 있다. NH_3/NO 공

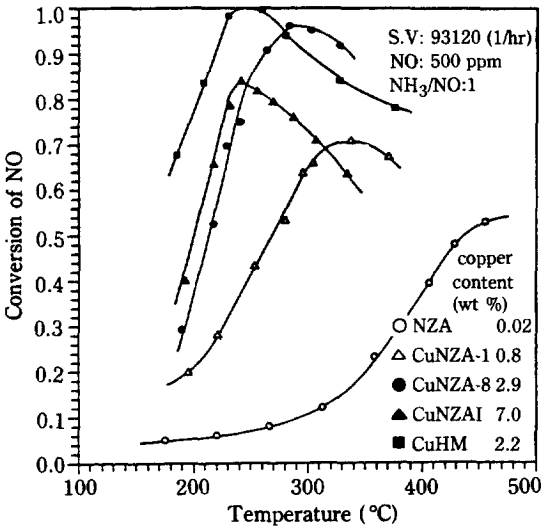

Fig. 8. Superior performance of CuNZA catalyst.

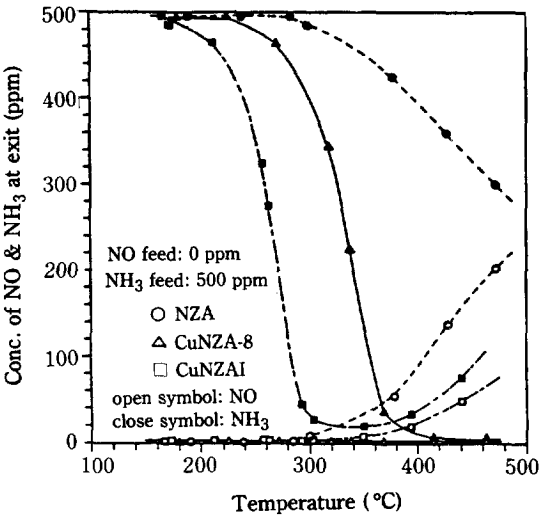

Fig. 9. NH_3 oxidation behaviors for NZA, CuNZAI-8 & CuNZAI catalysts.

급비는 실제 상업화 공정에서 가장 중요한 변수 중의 하나로서 전체 공정의 조업비면과 NO 전환율에 결정적인 역할을 한다.

3-2. 촉매의 활성

이온교환된 금속이온이 촉매활성에 미치는 영향을 알아 보기 위해 구리이온이 교환된 천연 제올라이트(CuNZA-8)와 교환되지 않은 NZA 와의 비교가 Fig. 8에 잘 나타나 있다. 반응온도 범위 200-350℃ 범위에서 CuNZA-8 촉매는 NZA 보다 NO 전환율에서 현저한 차이를 보여 주고 있다. 특히 270℃ 근처에서는 CuNZA-8은 90% 정도의 NO 전환율을 보이나 NZA는 10% 미만이다. 270℃ 이상에서는 암모니아 산화반응이 시작되어 NO 전환율은 최고치를 보이며 점점 감소하는 전형적인 NO 제거촉매의 활성을 보여 주고 있다. 유사한 실험을 구리이온이 교환된 합성 제올라이트(CuHM, 2.2 wt%의 구리함량)와 비교하면 CuHM이 저온에서는 (<300℃) CuNZA-8 보다 큰 NO 전환율을 보여 준다. 300℃ 이상에서는 오히려 CuNZA-8 촉매가 CuHM 보다 높은 NO 전환율을 보여 준다.

반응온도가 높아짐에 따라 NO 전환율이 최고치를 보여 주는 현상을 구명하기 위하여 NH_3 산화반응실험을 NO를 공급하지 않고 NH_3와 공기만 주입하여 실험하였다. Fig. 9에서 볼 수 있는 것처럼 구리이온이 교환되지 않은 NZA 촉매는 300℃부터 NH_3 산화반응이 시작되어 NO를 생성함을 알 수 있고 CuNZA-8 촉매의 경우도 유사하게 300℃부터 NH_3 산화반응은 시작되나 NZA 촉매와는 달리 NO를 전혀 생성하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 구리이온이 함침된 CuNZAI 촉매는 CuNZA-8 촉매와는 달리 300℃ 이상에서부터 NH_3 분해반응이 시작되어 NO가 형성됨을 관찰하였다. Mass spectrometer 분석결과로부터 NH_3 분해에 의한 N_2O의 생성은 없음을 확인할 수 있었다. 이 결과는 구리이온이 교환된 촉매의 경우는 NH_3 산화반응이 NO를 생성하지 않고 질소로 분해하는 반응 (3)를 따르고 구리이온이 교환되지 않은 촉매의 경우는 NO를 생성하는 반응 (2)가 지배적임을 암시한다. 그러나 구리이온이 함침된 촉매의 경우는 NO가 생성되었다. 이 현상은 촉매상에서 구리이온이 이온상태로 혹은 금속산화물 상태로 촉매상에 존재여부가 반응에 크게 관련된 것으로 생각되어 진다. 또한 구리이온을 포함하지 않은 NZA 촉매의 경우는 촉매상의 산점이나 미량의 잔여 금속산화물의 영향인 것으로 생각되어 진다. 유사한 결과가 합성 제올라이트인 CuHM과 HM 촉매상에서도 관찰되었다. 이 현상은 SCR 반응의 취약점의 하나인 반응 후의 NH_3 유출 관점에서 상당히 중요한 사실로 인식되어 져야 할 것이다.

CuNZA-8 촉매는 CuHM 촉매보다는 저온에서 그 활성에 있어서는 열세이나 고온에서는 오히려 우수하므로 국내 영일산 천연 제올라이트도 NO 제거 촉매로서 충분한 가능성을 보여 주고 있다. 특히 합성 제올라이트는 전혀 국내에서는 생산되지 않는 점을 고려하면 이러한 결과는 상당히 고무적이다. 또한 CuNZA 촉매는 이 반응에 대해 아직 개선의 여지가 남아 있다. 즉, 원

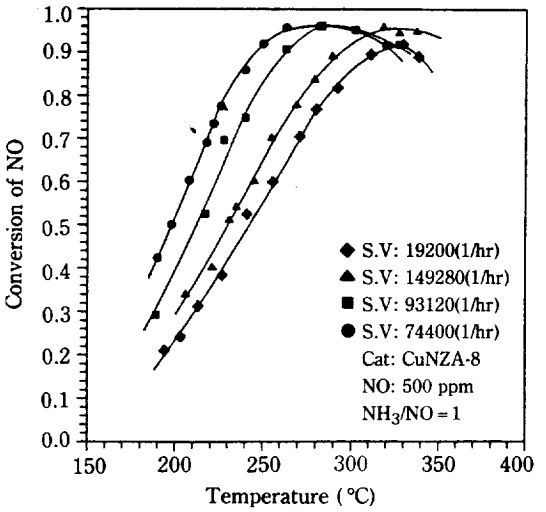

Fig. 10. Space time effect of CuNZA-8 catalyst on NO conversion.

광석에 포함된 양이온을 NH_3로 교환시킨 후 다시 양이온 즉 구리나 다른 금속 등을 교환시켜서 활성을 개선할 수 있다. 이것은 Brönsted 산점의 반응에 참여도를 고려하면 쉽게 이해할 수 있다[10]. 구리교환량에 대한 영향은 2-3 wt% 사이의 함량에서는 큰 변화를 찾아볼 수 없었으나 Fig. 8에서 보는 것처럼 NZA와는 큰 차이가 있었다. 구리교환량도 CuHM과 마찬가지로 3% 이상 증가시키기는 이온교환법으로는 어렵고 함침법으로는 7%까지 증가시켰으나 촉매활성면에서는 이온교환된 촉매에 미치지 못함을 알 수 있었다. 또한 이온교환율의 최고치는 천연 제올라이트에 포함되어 있는 불순물의 함량 때문인 것으로 생각되어 진다. Nam 등의 연구[10]에 의하면 CuHM의 경우는 2 wt% 정도의 구리이온 함량의 경우 촉매활성면에서 최고치를 나타내어 최적 구리이온 함량은 2 wt% 내외라 하였다. 천연 제올라이트의 경우도 유사하게 구리이온 함량에 대해 촉매활성이 항상 비례하지 않고 오히려 최적치가 있음을 알 수 있다.

3-3. 반응 속도식

구리이온이 교환된 천연 제올라이트의 NO 제거반응에 대한 kinetics를 구명하기 위해 반응기의 공간속도에 따른 NO 전환율을 관찰하였다. Fig. 10은 CuNZA-8 촉매의 NO 전환율을 반응온도에 따른 반응기의 공간속도에 대해 표시하였는데 저온에서는(280℃ 미만) 공간속도가 증가할수록 촉매활성이 감소하고 고온에서는 어떤 조직적인 변화는 볼 수 없었으나 NO 전환율의 최고치가 고온쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이것은 공간속도가 증가할수록 반응기 내에서의 반응물의 체류시간이 짧아지므로 생기는 현상이다. 반응기의 공간속도는 반응물을 포함하는 가스유속의 촉매층이 차지하는 부피에 대한 비로 표시하였다.

이 반응의 속도식을 유도하기 위하여 LHHW 방법론에 의해 다음과 같이 두 종류의 흡착 및 반응점(S1 및 S2)이 CuNZA에 존재함을 가정하였다. 이 사실은 이 촉매의 산점과 금속점이 모두 반응에 참여한다는 점에서 타당하다고 생각되어 진다.

$$NO + S1 \rightarrow NO\text{-}S1 \quad (4)$$

$$NH_3 + S2 \rightarrow NH_3\text{-}S2 \quad (5)$$

$$NO\text{-}S1 + NH_3\text{-}S2 \rightarrow N_2\text{-}S1 + H_2O\text{-}S2 \quad (6)$$

$$N_2\text{-}S1 \rightarrow N_2 + S1 \quad (7)$$

$$H_2O\text{-}S2 \rightarrow H_2O + S2 \quad (8)$$

촉매 표면에서의 반응 (6)이 비기초반응(nonelementary reaction)으로써 전체 반응을 지배한다고 가정하면,

$$r = k' C_{NO-S1} C_{NH3-S2} \quad (9)$$

촉매 표면에 존재 가능한 모든 반응점의 수지식에 반응 (4), (5), (7), (8)의 평형관계를 고려하면,

$$C_{S0} = C_{S10} + C_{S20} \quad (10)$$

$$C_{S10} = C_{S1}(1 + K_{NO}P_{NO} + K_{N2}P_{N2}) \quad (11)$$

$$C_{S20} = C_{S2}(1 + K_{NH3}P_{NH3} + K_{H20}P_{H20}) \quad (12)$$

식 (10), (11), (12)와 반응 (4), (5)에서 유도된 평형식을 식 (9)에 대입하면,

$$r = k' K_{NO} P_{NO} K_{NH3} P_{NH3} C_{S1} C_{S2} = \frac{k' K_{NO} K_{NH3} C_{S0} C_{S20} P_{NO} P_{NH3}}{(1 + K_{NO}P_{NO} + K_{N2}P_{N2})(1 + K_{NH3}P_{NH3} + K_{H20}P_{H20})} \quad (13)$$

만일에 $K_{NO}P_{NO} + K_{N2}P_{N2} \ll 1$이고 $K_{NH3}P_{NH3} \gg 1 + K_{H2O}P_{H2O}$이면 식 (13)은,

$$r = kP_{NO} \quad (14)$$

식 (14)를 위한 위의 가정은 NH_3와 NO의 화학흡착실험에 의한 정성적인 방법으로 확인되어 졌다. 식 (14)는 이 반응이 단순히 NO농도에 대해 1차 반응속도식으로 간단하게 표시됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 NO 전환율에 대해 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln(1 - X_{NO}) = -k\tau \quad (15)$$

1차 속도식은 저온 영역에서 구리이온으로 교환된 합성 제올라이트의 경우 뿐만 아니라 여러 종류의 촉매에도

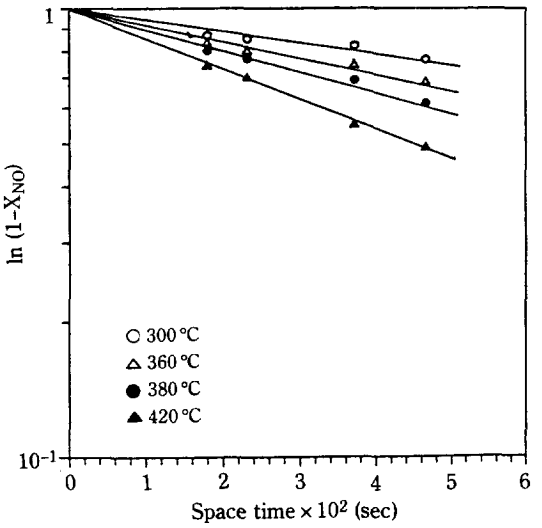

Fig. 11. First order plot for NZA catalyst.

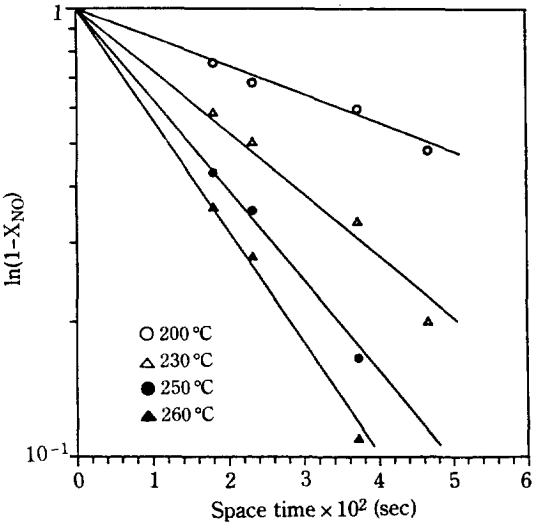

Fig. 13. First order plot for CuNZA-8 catalyst.

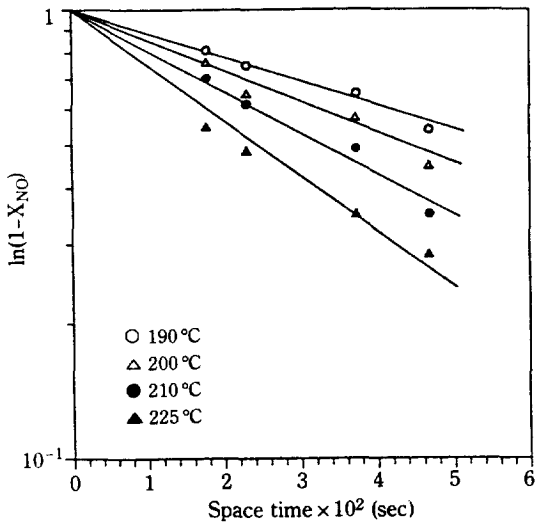

Fig. 12. First order plot for CuNZA-2 catalyst.

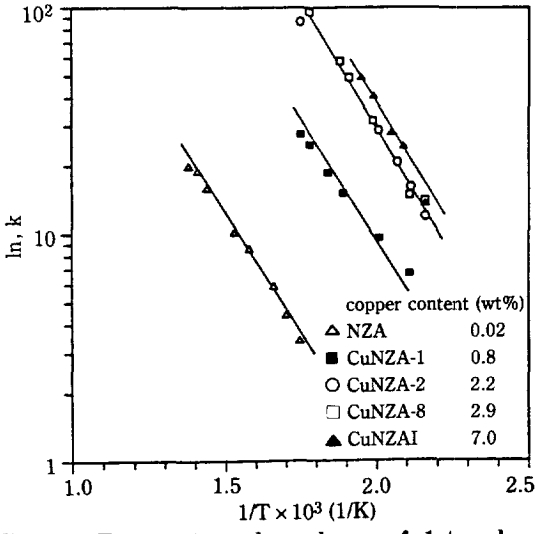

Fig. 14. Temperature dependence of 1st order rate constants for CuNZA catalysts.

이 반응에 잘 적용되어 졌다[10].

Fig. 10의 결과를 식 (15)에 의거 Fig. 11부터 13에 걸쳐 NZA와 CuNZA 촉매에 대해 구리 함량에 따라 표시하였다. 이 결과로부터 이 촉매반응도 저온범위에서는 촉매의 구리 함량에 관계없이 NO농도에 대한 1차 속도식으로 잘 표현됨을 알 수 있다. Fig. 11-13의 온도에 대한 관계직선으로부터 그 기울기를 구하면 1차 속도반응식의 속도상수 k이다. 사용촉매의 크기가 20/30 mesh이므로 내부물질 전달을 무시하고 Arrehenius식에 의해 속도상수 k를 온도의 역수로 표시하면 이 촉매반응의 활성화에너지를 쉽게 계산할 수 있다. Fig. 14에서 구한 활성화에너지는 약 10 Kcal/g-mole로서 Nam 등[10]에 의한 합성 제올라이트의 경우 12.9 Kcal/g-mole보다 다소 낮은 감은 있으나 기본적으로 같은 범위라고 생각할 수 있다. 또한 Fig. 14의 직선은 이 반응이 일차속도식을 잘 따른다는 또 하나의 증거가 될 수 있다. 물론 온도가 상승할수록 혹은 고온범위(300℃ 이상)에서는 일차 반응속도식이 적용되지 못한다. 그 이유는 이미 언급된 바와 같이 고온에서는 암모니아 산화반응이 점점 심각하여져서 NO 전환율이 온도상승에도 불구하고 저하되기 때문이다.

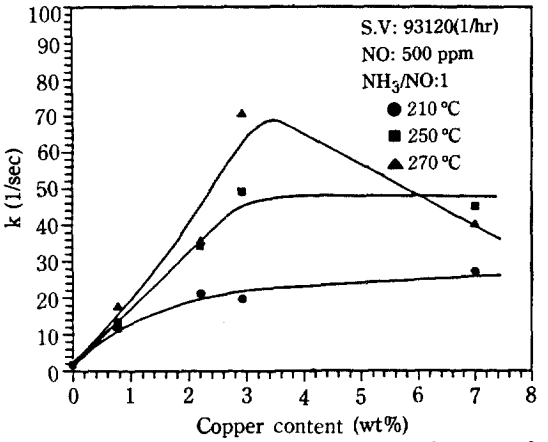

Fig. 15. Effect of copper content on NO removal activity.

Nam 등[13]은 이 현상을 Two parameter model로 표시하였으나 이 model도 결국은 저온 영역에서 1차식으로 표현되므로 같은 맥락으로 생각할 수 있다. Two parameter model을 사용하기 위해서는 농도측정에 있어 재현성과 response time이 개선된 암모니아 분석법(ppm 수준)이 동반되지 않고는 이 속도식 유도에 어려움이 많다.

Fig. 14에서 볼 수 있는 또 다른 관찰은 이 촉매는 구리 함량에 관계없이 측정된 실험범위 내에서 일정한 활성화에너지를 가지고 있다. 이 현상은 구리이온이 활성점이라는 관점에서는 쉽게 이해될 수 있고 구리이온이 전혀 포함되어 있지 않은 경우에도 반응점의 성격에 따라 공통 활성점을, 혹은 유사한 활성화에너지를 가질 수 있으므로 놀라운 결과는 아니다. 합성 제올라이트인 CuHM의 경우[10]에도 같은 반응에서 유사한 결과가 관찰되었고 Chou와 Vannice[15]도 Pd촉매상에서 benzene 수소화반응이 Pd함량에 상관없이 공통 활성화에너지를 나타냄을 확인하였다. 또한 Arrhenius식에서 Frequency factor는 많은 경우에 반응점 수를 나타내는 것으로 알려져 있는데 이러한 관점에서 보면, 구리이온의 함량이 촉매상에서 증가할수록 활성화에너지의 변화없이 단지 반응점 수만 증가하다가 일정하게 되는데 이는 이온교환된 구리이온은 활성점을 형성하나 함침된 경우는 반응점 수에 있어서 큰 변화없이 일정함을 나타낸다.

촉매상에서의 최적 구리 함량을 알아 보기 위하여 Fig. 15에 구리이온 함량에 대한 1차 반응속도상수를 표시하였다. 세 가지의 다른 반응온도에서 측정하여 본 결과 온도에 관계없이 3 wt% 부근에서 최고의 활성치를 보여 주고 있다.

4. 결 론

국내 영일산 천연 제올라이트를 산처리한 후 구리이온을 교환시킨 CuNZA 촉매가 합성 제올라이트에서 출발한 촉매와 마찬가지로 NO를 암모니아로 제거하는 반응에 아주 우수함을 보여 주었다. 촉매활성의 관점에서 최적 구리이온 교환량은 무게비로 약 3%이고 표면적은 약 190 m^2/g이다. 합성 제올라이트와 비교하여 표면적이 작고 1000Å 범위의 mesopore를 가지는 세공분포에 있어 유리한 천연 제올라이트 촉매가 유황성분에 대한 활성저하 현상에 더 강할 것으로 생각되어 진다. 촉매활성면에서는 저온 영역에서 다소간 합성 제올라이트보다 열등한 점은 촉매의 물리화학적 성질을 개선함으로써 혹은 반응기 설계시에 이 점을 고려하여 조절되어 질 수 있다. 이 공정의 또 다른 약점인 잔여 암모니아의 유출 문제는 구리이온이 이온교환된 경우에는 고온에서(400℃ 이상) NH_3가 NO가 아닌 질소로 분해되므로 다른 촉매 특히, V_2O_5나 TiO_2 촉매에 비하여 월등히 우수함을 알 수 있었다. 또한 이 촉매반응은 저온범위(280℃ 이하)에서 촉매의 구리 함량에 무관하게 NO농도에 대해 1차 반응속도식으로 잘 표현되고 그 활성화에너지는 공통적으로 약 10 Kcal/g-mole이다.

경제적인 측면에서 보면 NO제거반응에 우수한 촉매로 알려진 합성 제올라이트인 CuHM 촉매를 국내산 천연 제올라이트로 대체할 수 있을 뿐만 아니라 이 촉매에 의한 반응공정을 개발할 수 있고 또 상업화할 수 있다는 의미에서 상당한 의의가 있다고 생각되어 진다. 물론 상업화단계에 가기 위해서는 더 많은 연구와 노력이 필요한 것은 당연하다.

감 사

이 논문은 1987년도 문교부 자유공모과제 학술 연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

C_{s0} : initial concentration of adsorption and reaction sites, mole/g of cat

C_{s10} : initial concentration of NO & N_2 adsorption and reaction sites, mole/g of cat

C_{s20} : initial concentration of NH_3 & H_2O adsorption and reaction sites, mole/g of cat

C_{s1} : concetration of adsorption and reaction sites occupied by NO & N_2 during the course of reaction, mole/g of cat

C_{s2} : concentration of adsorption and reaction sites occupied by NH_3 & H_2O during the course of reaction, mole/g of cat

k, k' : rate constants, g of cat/mole hr

K_i : equilibrium adsorption constants of i component, atm^{-1}

P_i : partial pressure of i component, atm

r : reaction rate, mole/g of cat hr

S1 : NO adsorption and reaction sites on Cu (or support)

S2 : NH_3 adsorption and reaction sites on Cu (or support)

X_{NO} : conversion of NO

τ : reactor space time, hr

REFERENCES

1. 남인식 : 촉매, **3**(2), 5(1987).
2. 남인식 : 화학공업과 기술, **6**(2), 31(1988).
3. Nam, In-Sik, Eldridge, J.W. and kittrell, J.R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25,** 192 (1986).
4. Kiovsky, J.R., Koradia, P.B. and Lim, C.T.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19,** 218 (1980).
5. Mizumoto, M., Yamazoe, N. and Seiyama, T.: *J. of Catal.*, **59,** 319 (1979).
6. Seiyama, T., Arakawa, T., Matsuda, T., Takita, Y. and Yamazoe, N.: *J. of Catal.*, **48,** 1 (1977).
7. Seiyama, T., Mizumoto, M., Ishihara, T. and Yamazoe, N.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18,** 279 (1979).
8. Arakawa, T., Mizumoto, M., Takita, Y., Yamazoe, N., and Seiyama, T.: *Bull. of the Chem. Soc. of Jap.*, **50,** 1431 (1977).
9. Mizumoto, M., Yamazoe, N. and Seiyama, T.: *J. of Catal.*, **55,** 119 (1978).
10. Nam, In-Sik, Eldridge, J.W. and Kittrell, J.R.: Catalysis 1987 (Edited by J.W. Ward), Studies in Surface Science and Catalysis, **38,** 589 (1988).
11. Nam, In-Sik: Ph.D. Thesis, University of Massachusetts, Amherst, (1983).
12. 김종택, 손종락, 김해원, 김호식 : 비석의 공업적 이용개발, 경북대 공업화학과 연구보고서(1978).
13. Nam, In-Sik, Eldridge, J.W. and Kittrell, J.R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25,** 186 (1986).
14. Bosch, H. and Janssen, F.: *Catalysis Today,* **2,** 369 (1988).
15. Chou, Pen and Vannice, A.: *J. of Catal.*, **107,** 129 (1987).