

산성 Fe-ZSM5 담체에 담지된 귀금속 촉매를 활용한 암모니아의 선택적 산화반응

김민성[†], 이대원[‡], 이관영^{†,‡,*}

[†]고려대학교 화공생명공학과
136-713 서울특별시 성북구 안암동 5-1
[‡]고려대학교 청정화공 시스템 연구소
136-713 서울특별시 성북구 안암동 5-1
[‡]고려대학교 그린스쿨 전문대학원
136-713 서울특별시 성북구 안암동 5-1

(2012년 3월 20일 접수; 2012년 3월 27일 수정본 접수; 2012년 3월 27일 채택)

Selective Catalytic Oxidation of Ammonia over Noble Catalysts Supported on Acidic Fe-ZSM5 Supports

Min-Sung Kim[†], Dae-Won Lee[‡], and Kwan-Young Lee^{†,‡,*}

[†]Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
5-1 Anam-dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-701, Korea
[‡]Research Institute of Clean Chemical Engineering Systems, Korea University
5-1 Anam-dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-713, Korea
[‡]Green School, Korea University
5-1 Anam-dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-713, Korea

(Received for review March 20, 2012; Revision received March 27, 2012; Accepted March 27, 2012)

요 약

본 연구에서는 산성을 갖는 Fe-ZSM5를 담체로 활용하여 Pd, Pt 등 귀금속을 담지한 후, 제조 촉매의 암모니아의 선택적 산화반응 활성을 평가하였다. 이들 중 Pt/Fe-ZSM5가 Pd/Fe-ZSM5 보다 높은 활성을 나타냈다. 또한 Pt/Fe-ZSM5 촉매에서 ZSM5 구조체 내 Fe의 이온교환량을 달리한 촉매의 실험을 수행하여, 암모니아의 선택적 산화반응에 가장 우수한 활성을 보이는 최적 조성비를 탐색하였다. 그 결과, Fe의 이온교환량이 적을수록 반응 활성이 증가하는 경향을 보였고, 저온 영역인 250 °C에서 100%의 암모니아 전환율을 나타냈다. 이와 같이 암모니아의 선택적 산화반응에 효과적인 Fe-ZSM5 담체에 대하여, ICP-AES, BET, XRD, NH₃-TPD 등과 같은 특성 분석을 수행하여 제조 촉매의 구조와 물성이 반응활성에 미치는 영향을 검토해보았다.

주제어 : 암모니아의 선택적 산화반응, Fe-ZSM5, Pt, 귀금속

Abstract : In this study, we investigated the activity of Pd and Pt supported on acidic Fe-ZSM5 supports for selective catalytic oxidation of ammonia (NH₃-SCO). Among the catalysts, Pt/Fe-ZSM5 catalyst exhibited superior NH₃-SCO activity to Pd/Fe-ZSM5 catalyst. We also tested Pt/Fe-ZSM5 catalysts with different Fe loading using ion-exchange method to prepare Fe-ZSM5 supports, which resulted in the increased catalytic performance with smaller Fe content: NH₃ was oxidized completely at low temperature (250 °C). The physicochemical properties of Fe-ZSM5 were investigated to figure out the relationship between the characteristics of the catalysts and the catalytic activity on NH₃-SCO by Inductively coupled plasma-atomic emissions spectrometer (ICP-AES), N₂ sorption, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed desorption of NH₃ (NH₃-TPD) technique.

Keywords : NH₃-SCO, Fe-ZSM5, Pt, Noble metal

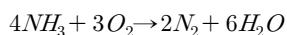
1. 서 론

최근 디젤엔진에서 배출되는 배기가스인 질소산화물 (NOx) 과 입자상 물질은 환경오염에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있어, EURO-6, Tier 2 등의 디젤엔진 배기가스 규제가 강화

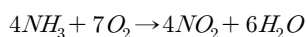
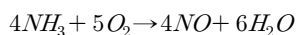
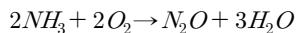
* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@korea.ac.kr

되고 있는 실정이다[1]. 디젤 엔진의 기계적 개선을 통해 배기가스의 배출 정도를 낮추고 있으나, 그 효과에 한계가 있어 배기가스 후처리 기술이 추가적으로 적용되고 있는 추세이다. 입자상 물질의 배출문제는 DPF (Diesel Particulate Filter) 장치를 통해 저감 효과가 크게 나타나지만[2], 질소산화물 제거 문제는 가솔린엔진에 적용되고 있는 삼원촉매 만으로는 그 효과를 기대하기 어렵다[3]. 디젤 질소 산화물의 저감 기술로는 다양한 후처리 기술이 있는데, LNT (Lean NOx Trap), LNC (Lean NOx Catalyst), Urea SCR (Selective Catalytic Reduction) 등이 개발되고 있고, 이 중 Urea SCR 시스템은 특히 높은 질소 산화물 저감효율로 각광받고 있다[4-6]. Urea SCR 시스템은 urea 수용액의 가수분해를 통해 생성된 NH₃를 환원제로 하여 질소 산화물을 제거하는 기술이다. 하지만 Urea SCR 시스템에서 질소 산화물의 환원 반응에 참여하고 남은 미반응 NH₃가 대기 중으로 배출되는 NH₃ slip 현상이 발생하는 문제점이 있다. NH₃ slip의 저감을 위한 방법으로는 촉매에 의한 선택적 산화 반응 (Selective Catalytic Oxidation, 이하 SCO)이 대표적이다.

한편, 대기 중 오염뿐만 아니라 하·폐수 내 고농도 암모니아성 질소로 인한 부영양화 등의 오염이 심화되고 있어, 이를 제거하기 위한 다양한 물리·화학적 방법들이 개발되고 있다. 이들 중 수중에 공기를 불어넣어 암모니아성 질소를 가스상 NH₃로 배출하는 암모니아 탈기법(Ammonia stripping)이 매우 효과적인 것으로 알려져 있는데[7], 대기중으로 배출되는 NH₃ 가스의 후처리 방안(Off gas treatment)에 대한 논의가 이루어지고 있다. 이 또한 NH₃-SCO 시스템으로 해결할 수 있을 것으로 기대되므로, 높은 효율의 기상 암모니아 처리 방법의 개발은 매우 중요한 것으로 판단된다. NH₃-SCO 시스템은 NH₃를 산소 존재 하에서 촉매 반응을 통해 선택적으로 물과 질소로 산화하는 반응을 토대로 한다.



하지만 NH₃ 산화 반응은 적용 촉매에 따라 다음과 같은 여러 부반응들을 통해 질소 산화물의 농도가 오히려 증가하는 역효과가 문제될 수 있다.



따라서 위와 같은 부반응을 방지하고 N₂로의 반응을 선택적으로 강화하기 위해 국내외에서 다양한 촉매 개발이 진행되고 있다. 초기에는 Co₃O₄, MnO₂, FeOx, V₂O₅, MoO₃ 등의 금속 산화물[8,9]이나 다결정성 구조를 가지는 금속[10]을 대상으로 NH₃-SCO에 대한 연구가 진행되었으나, 최근에는 Pd, Pt 등 귀금속을 활용하여 적용촉매의 저온 산화능 개선에 초점을 맞추고 있는 추세이다. 또한 담체에 대한 연구가 본격적으로 이루어지면서 담체의 표면 산세기, 비표면적, 결정 구조와 NH₃-

SCO 활성과의 상관관계에 관한 연구들이 주로 진행되고 있다. 그 예로 비표면적을 극대화시킨 SiO₂[11] 등이 담체로 활용되고 있으며 Al₂O₃[12-14], ZrO₂[15], 제올라이트[16-18] 등의 산성 담체가 주로 응용되고 있다. 특히 제올라이트는 ZSM5, Morlenites, Beta, Ferrierite, Clinoptilolite, Chabazite, Fausasite 등 다양한 담체가 활용되고 있으며, Fe, Cu, Co, Ni, Mn 등 다양한 전이금속들을 이온교환하여 적용된 사례가 보고된 바 있다[16]. 제올라이트의 종류에 따른 기공 구조 및 산 특성 외에도 제올라이트와 적용 금속 간의 이온교환량에 따라 NH₃-SCO 활성이 영향을 받으며, 다양한 Metal-Zeolite 중 Fe-ZSM5가 우수한 NH₃-SCO 활성을 나타낸 것으로 보고되고 있다[16].

본 연구에서는 저온 NH₃ 산화능이 우수한 귀금속 물질로 Pd, Pt를 산성 담체로써 활용이 가능한 Fe-ZSM5와 조합하여 NH₃-SCO 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매의 구조, 물성이 NH₃-SCO 활성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 제조

Fe-ZSM5는 액상 이온 교환법으로 제조하였다. 일정한 양의 FeCl₂·4H₂O (99%, Aldrich)를 증류수에 녹여 FeCl₂ 수용액을 제조하고, ZSM5 (Si/Al = 25, CBV5524G, Zeolyst)를 첨가하여 24시간 상온에서 교반하여 이온교환 시킨다. 교반이 끝난 후, Chloride 이온이 제거될 때까지 증류수를 이용하여 촉매를 세척하였다. 여과된 샘플을 12시간 동안 120 °C에서 건조시킨 후, 공기 분위기에서 6시간 동안 500 °C에서 소성시킨 후 제조를 완료하였다.

Pd(NO₃)₂ (Aldrich, 99%) 용액을 이용하여 목표하는 담지량의 전구체 용액을 제조하였다. 이 용액을 이용하여 앞서 제조한 Fe-ZSM5와 함침법(Incipient wetness method)을 통해 Pd를 담지시켰다. 또한 Pt/Fe-ZSM5 촉매는 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich, 99.995%)를 목표하는 담지량에 맞게 전구체 용액을 만든 후, Fe-ZSM5에 함침하여 제조하였다. 제조된 촉매는 120 °C에서 12시간 건조시키고 공기 분위기에서 500 °C 소성을 6시간 동안 수행한 후 최종적으로 촉매 제조를 완료하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

촉매의 비표면적과 기공부피를 측정하기 위해 Micromeritics사의 ASAP 2010을 이용하여 질소 흡착 BET 분석을 수행하였다. 분석에 앞서 촉매 기공내의 수분을 제거하기 위해 각 샘플을 3 mmHg 하에서 6시간 동안 300 °C로 가열하여 전처리하였다. 촉매 내 금속의 정량 분석을 위해 ICP-AES 분석을 수행하였다. 분석기는 Jobin Yvon사의 138 Ultrac를 이용하였다.

촉매의 결정 구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. Rigaku사 Rotaflex model을 이용하였고, X선은 40 kV, 150 mA의 조건으로 사용하였다. 스캔 범위는 3-60°, 스캔 간격은 0.01°, 스캔 속도는 4°/min으로 설정하였다. XRD 분석시 내부 표준물질로 니켈 파우더(Sigma-Aldrich)를 일정 비율(10 wt%)로 샘플에 혼합한 뒤 분석하였다.

Fe 이온교환량에 따른 Fe-ZSM5 산세기의 측정은 BELCAT-M-77 (BEL JAPAN Inc.)을 이용하여 NH₃-TPD 실험을 통해 분석하였다. 샘플의 양은 0.1 g이었으며, 500 °C에서 He를 35 mL/min으로 흘려주면서 1시간 동안 전처리한 후 상온으로 냉각시켰다. 촉매에 3% NH₃/He 혼합기체를 50 mL/min으로 흘려주면서 100 °C에서 1시간 동안 NH₃를 흡착시킨 후 50 mL/min의 He 흐름 하에서 600 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온하면서 탈착되는 NH₃의 농도를 연속측정 하였다.

또한 NH₃-SCO 활성이 매우 우수한 Pt/Fe-ZSM5 내의 Fe, Pt의 형상을 확인하기 위하여 HRTEM (200 kV Schottkey FEG, FEI Tecnai F20)을 이용하였다.

2.3. NH₃-SCO 실험

암모니아 산화반응의 촉매 활성을 평가하기 위하여, 상압의 고정층 반응기를 이용하였으며, 반응기는 1/2 inch 원통형 석영관을 사용하였다. 제조된 촉매(60 mg)를 고정층 반응기에 충전시킨 후, K-type 열전대를 촉매층 전단에 위치하여 반응 온도(200~500 °C)를 제어하였다. 반응물의 총 유량은 500 mL/min으로 설정하였고, 반응물의 농도는 암모니아 2,000 ppm, 산소 6.5%로 구성하였으며 각각의 반응가스는 압력 조정기와 질량유량계(5850E, Brooks)를 이용하여 일정한 유속으로 반응관에 공급하였다. NH₃의 흡착을 방지하기 위하여 모든 관에 heating band를 장착하여 150 °C로 가열하였다. 반응 후 가스 중 질소는 Molecular Sieve 컬럼이 장착된 가스 크로마토그래프(M600D, 영린기기)의 열전도도검출기를 통해 측정하였고, 다른 생성물인 NO, NO₂, N₂O, 미반응 NH₃는 퓨리에변환적외선 분광기 (Spectrum GX, Perkin-Elmer)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

Table 1에 Fe-ZSM5 담체의 Fe 함량과 BET 결과를 나타내었다. ICP-AES 결과에 따르면, Fe는 이온교환량에 따라 목표한 담지량에 ±0.5% 이내로 근접한 결과를 보였다. Fe 이온교환량이 감소함에 따라 비표면적과 기공부피가 증가하였고, Figure 6(a)의 실험 결과와 비교하면 이온교환량이 작아질수

Table 1. ICP-AES and BET results of Fe-ZSM5

Sample	Iron content (wt%) ^a	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Fe-ZSM5 (0.5% Fe)	0.52	452	0.273	2.4
Fe-ZSM5 (1% Fe)	1.08	442	0.265	2.3
Fe-ZSM5 (2% Fe)	1.98	411	0.246	2.3
Fe-ZSM5 (4% Fe)	4.13	360	0.232	2.5

^a Resolution : 0.005 nm (UV) and 0.05 nm (Visible)

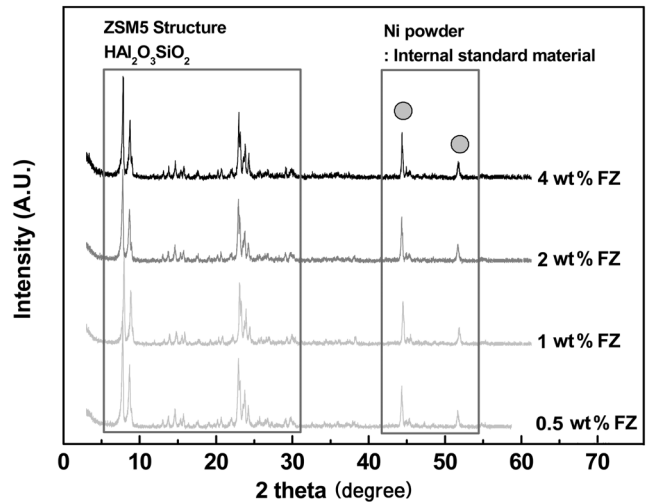


Figure 1. XRD patterns of Fe-ZSM5 (FZ) catalysts.

록 증가된 비표면적에 백금 담지가 효과적으로 이루어져 우수한 활성을 보였을 것이라 판단되었다. 촉매들의 평균 기공 크기는 2.3~2.5 nm으로 거의 유사했다.

Figure 1은 이온교환량을 달리한 Fe-ZSM5 담체의 XRD 분석 결과이다. 5~31° 범위 내 피크들은 ZSM5 격자의 특성 회절 피크들을 나타낸다. 네 촉매 모두 일정한 크기의 피크들을 보여 Fe 이온교환량 변화에 따른 ZSM5 구조의 손실은 없는 것으로 판단되었다. Table 1의 Fe 이온교환량이 증가함에 따른 기공 부피의 감소가 Hematite (Fe₂O₃)의 생성 때문이라 예상하였지만 Hematite 특성 회절 위치인 33.15°, 35.65°에서 피크들이 발견되지 않았고, 이외에도 여타 Fe 산화물의 특성 피크들이 발견되지 않았다. Qi et al.은 6.7 wt% 이하의 Fe가 담지된 Fe-ZSM5 촉매에서는 Fe 특성 피크가 발견되지 않는 것으로 보고하여[19], Figure 1의 결과와 일치하는 것으로 확인되었다.

Figure 2에 Fe-ZSM5의 NH₃-TPD 결과를 나타내었다. 피크는 150~280 °C 영역과 350~500 °C 영역에 하나씩 존재하는데 일반적으로 나타나는 두 개의 피크 중 고온에서의 피크가 Bronsted 산점에 해당된다고 보고된 바 있다[20]. 210 °C 부근에서 네

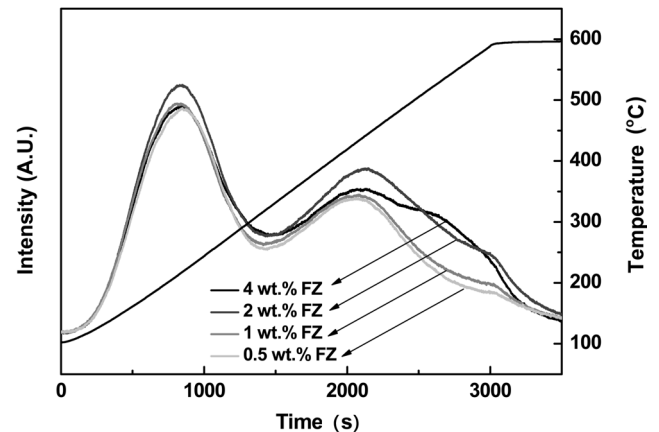


Figure 2. NH₃-TPD profiles of Fe-ZSM5 (FZ) catalysts.

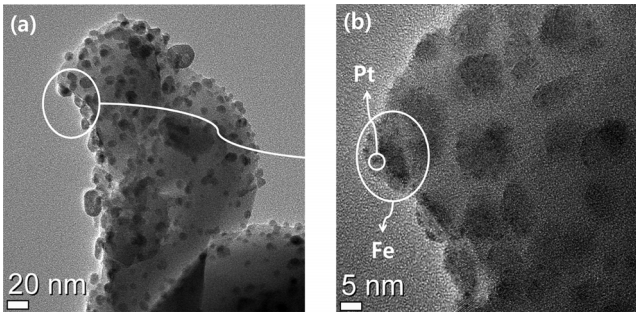


Figure 3. (a) HRTEM micrographs of 0.1 wt% Pt / 0.5 wt% Fe-ZSM5 catalyst; (b) Highly magnified HRTEM images of 0.1 wt% Pt / 0.5 wt% Fe-ZSM5 catalyst.

촉매의 피크가 유사하게 형성되었고, 피크 면적은 2 wt% Fe-ZSM5가 다른 촉매에 비해 근소하게 컸다. 고온 영역에서는 0.5, 1 wt% Fe-ZSM5가 420 °C에서 피크를 보였고, 2, 4 wt% Fe-ZSM5는 20 °C 가량 상승된 440 °C에서 피크가 존재하였다. 피크가 보다 높은 온도에서 발생하는 점과 피크 면적이 늘어나는 것으로 보아 Fe를 2 wt% 이상 이온교환하면 Bronsted 산점에 영향을 주어 NH₃-SCO 활성의 차이가 발생하는 것으로 판단되었다.

Figure 3은 0.1 wt% Pt / 0.5 wt% Fe-ZSM5의 HRTEM 분석 결과이다. Figure 3(a)에서 Fe가 평균 10 nm 크기로 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 20-30 nm 가량의 크기를 가진 검은 덩어리는 Fe 산화물로 분석되었는데 분포가 넓게 형성되어있지 않으므로 촉매 활성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. Figure 3(b)는 450,000 배 확대된 이미지인데, 이 이미지를 통해 Pt의 담지 상태를 확인할 수 있었다. Pt는 EDX 분석 결과 대체로 Fe 위에서만 발견되었으며, Pt의 평균 크기는 1 nm 이하에서 매우 고르게 분포되어있음을 확인할 수 있다.

3.2. Pd/Fe-ZSM5, Pt/Fe-ZSM5 촉매의 NH₃-SCO 활성 평가

NH₃ 전환반응에 효과적인 촉매의 활성성분을 탐색하기 위하여, 2 wt%의 일정한 Fe 이온교환량을 가진 Fe-ZSM5 담체에 Pd, Pt을 담지하여 실험을 수행하였다. Figure 4(a)는 Fe-ZSM5에 Pd 담지량을 달리하여 실험을 수행한 결과이다. Pd 담지량이 늘어날수록 NH₃ 전환율이 상승했고, 2 wt% Pd 담지 촉매가 전 온도 구간에 걸쳐 여타 Pd 담지량의 촉매들에 비해 10~20% 높은 NH₃ 전환율을 보였다. Figure 4(b)는 2 wt% Pd/Fe-ZSM5에 의한 생성물 수율을 나타내고 있는데, 350 °C 이상에서 90% 이상의 NH₃ 전환율, 15% 이하의 NO₂, N₂O 수율을 보였다. 같은 온도 구간에서 NO 수율이 증가하였지만 55% 이상의 N₂ 수율을 보였다.

Pd 외에 NH₃-SCO 활성이 우수한 것으로 알려진 Pt를 Fe-ZSM5에 담지한 촉매를 평가해보았다. Figure 5(a)에 따르면 Pt의 담지량을 달리한 촉매를 대상으로 한 실험 결과, 모든 촉매가 300 °C 이상에서 NH₃ 전환율이 100%에 이르는 우수한 활

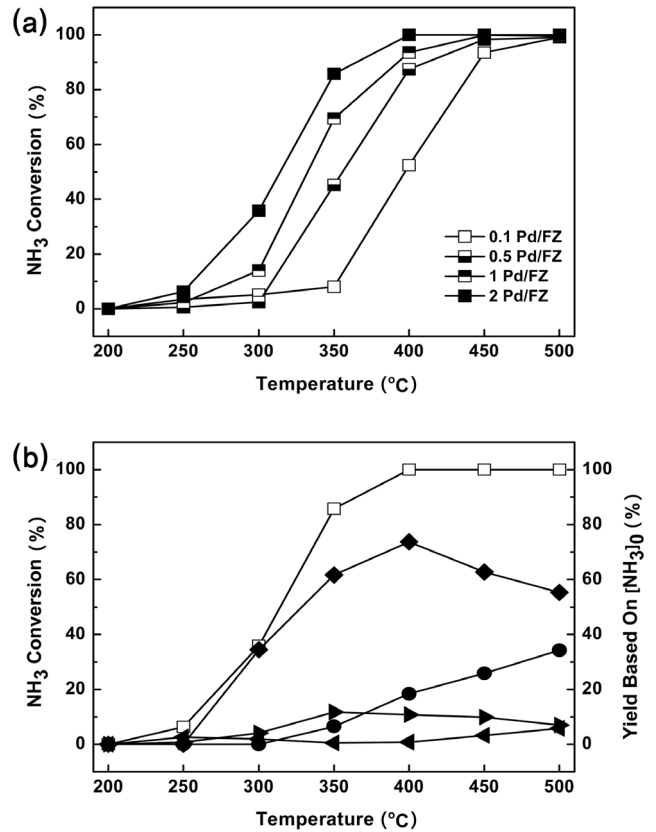


Figure 4. (a) NH₃ conversion of x-wt% Pd / 2 wt% Fe-ZSM5; (b) Yields of products and NH₃ conversion of 2 wt% Pd / 2 wt% Fe-ZSM5: NH₃ 2,000 ppm, O₂ 6.5%, He balance, w/f=0.12 gcat·min/L (cat. wt=0.06 g): NH₃ conversion (□), N₂ yield (◆), NO yield (●), NO₂ yield (◀), N₂O yield (▶).

성을 보였다. 250 °C에서 0.1 wt% Pt/Fe-ZSM5가 타촉매 실험 결과에 비해 낮은, 약 63%의 NH₃ 전환율을 보였지만 담지량 대비 효과 측면에서 Pt 담지량은 0.1 wt%를 목표로 하여, 촉매 성능을 개선하는 것이 적절하다고 판단되었다. Figure 5(b)는 0.1 wt% Pt/Fe-ZSM5의 생성물 수율을 나타낸 결과이다. N₂O 수율이 300 °C 부근에서 20% 이상을 보였지만 해당 온도 부근에서 55% 가량의 N₂ 수율을 유지하였다.

Pt/Fe-ZSM5는 Pd/Fe-ZSM5에 비해 90% 이상의 NH₃ 전환율에 도달한 온도가 100 °C 이상 낮았으며, N₂ 수율 측면에서도 350 °C 이하에서 강점을 보이는 바 Pd 촉매보다 우수하다고 평가되었다.

3.3. Fe 이온교환량에 따른 Pt/Fe-ZSM5 촉매의 NH₃-SCO 활성 평가

앞서 수행한 실험 결과에서 우수한 NH₃-SCO 활성을 보였던 0.1 wt% Pt/Fe-ZSM5에서 Fe-ZSM5 담체의 Fe 이온교환량을 변화하면서 NH₃-SCO 활성의 변화를 관찰하였다. Figure 6(a)에 의하면 Fe 이온교환량이 작을수록 NH₃ 전환율이 100%에 도달하는 온도 범위가 넓어짐을 알 수 있다. 그 결과 0.1 wt% Pt/0.5 wt% Fe-ZSM5 촉매는 250 °C 이상에서 NH₃ 전환율이 100%에 이르는데, 이는 Figure 5(a)의 1 wt% Pt / 2 wt% Fe-

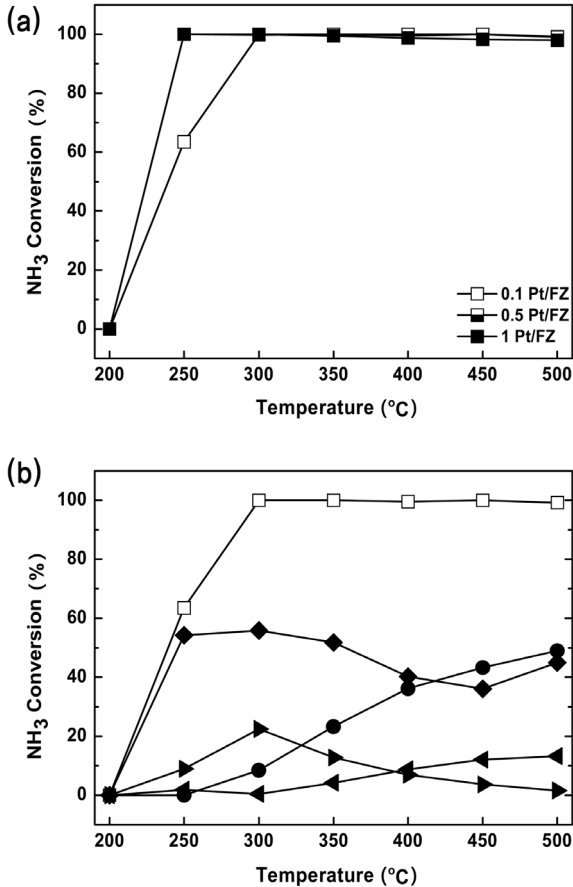


Figure 5. (a) NH_3 conversion of x-wt% Pt / 2 wt% Fe-ZSM5; (b) Yields of products and NH_3 conversion of 0.1 wt% Pt / 2 wt% Fe-ZSM5: NH_3 2,000 ppm, O_2 6.5%, He balance, $w/f=0.12 \text{ gcat} \cdot \text{min/L}$ (cat. wt. = 0.06 g): NH_3 conversion (\square), N_2 yield (\blacklozenge), NO yield (\bullet), NO_2 yield (\blacktriangleleft), N_2O yield (\blacktriangleright).

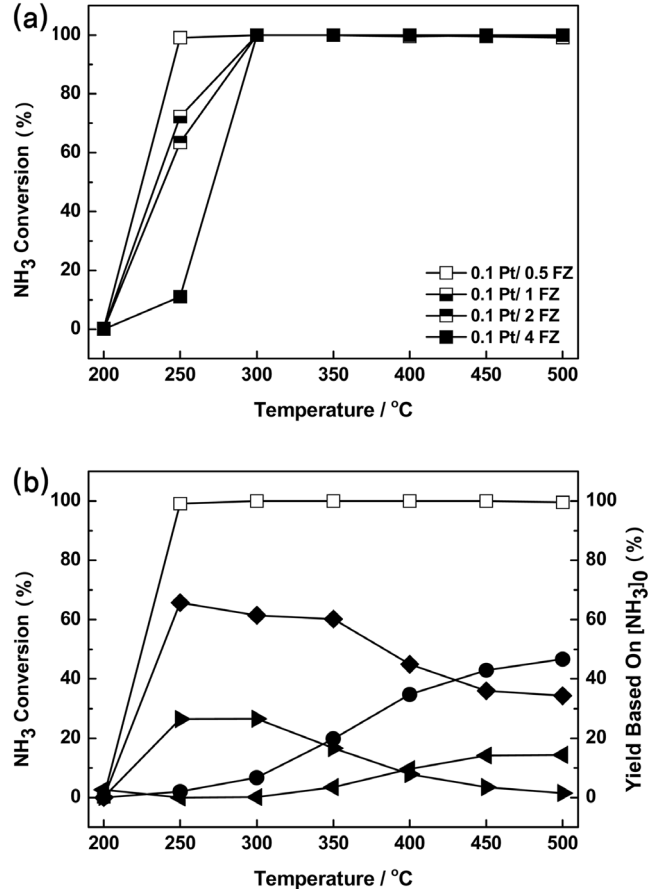


Figure 6. (a) NH_3 conversion of 0.1 wt% Pt / x-wt% Fe-ZSM5; (b) Yields of products and NH_3 conversion of 0.1 wt% Pd / 0.5 wt% Fe-ZSM5: NH_3 2,000 ppm, O_2 6.5%, He balance, $w/f=0.12 \text{ gcat} \cdot \text{min/L}$ (cat. wt. = 0.06 g): NH_3 conversion (\square), N_2 yield (\blacklozenge), NO yield (\bullet), NO_2 yield (\blacktriangleleft), N_2O yield (\blacktriangleright).

ZSM5 촉매와 유사한 수준의 성능으로 확인되었다. 0.1 wt% Pt / 0.5 wt% Fe-ZSM5 촉매의 생성물 수율은 Figure 6(b)에 도시하였다. 400 °C를 기점으로 NO_2 , N_2O 수율이 온도 변화에 따라 서로 trade-off 하는 경향을 보였다. 500 °C로 근접할수록 NO 수율이 증가함에 따라 N_2 수율이 40% 미만으로 낮아졌지만 250 °C의 저온에서 70%에 이르는 매우 우수한 활성이 관찰되었다.

0.1 wt% Pt / 0.5 wt% Fe-ZSM5는 1 wt% Pt / 2 wt% Fe-ZSM5에 비해 Pt의 담지량이 매우 낮음에도 불구하고 Fe 이온교환량 변화에 의한 담체의 성질 변화를 도모하여 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 활성이 극대화 되었다. Figure 5(b) 결과와 비교하면 100%의 NH_3 전환율이 250 °C까지 유지되었고, 250~350 °C 구간에서 N_2 수율이 10~20% 가량 높게 형성된 것으로 보아, $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 반응에 최적 조성을 가진 촉매로 판단되었다.

4. 결론

본 연구에서는 산성 담체로서 활용이 가능한 Fe-ZSM5에 Pd, Pt을 담지한 촉매를 대상으로 실험을 수행하여, $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 에 우수한 활성을 보이는 촉매의 활성성분과 조성을 탐색하

였다. Fe의 이온교환량(2 wt%)이 고정된 Fe-ZSM5 담체에 Pd, Pt을 담지한 촉매의 활성을 비교한 결과, Pt/Fe-ZSM5가 90% 이상의 NH_3 전환율과 40~50% 이상의 질소 수율을 보이는 온도 범위가 넓었으며, 특히 매우 적은양의 귀금속을 담지한 0.1 wt% Pt / 2 wt% Fe-ZSM5 촉매가 우수한 활성을 보였다. 본 촉매 조성의 최적화를 위해 철의 이온 교환량을 변화시켜 실험을 수행한 결과, 0.1 wt% Pt / 0.5 wt% Fe-ZSM5가 일반적으로 암모니아 산화 활성이 낮은 250 °C 영역까지 100%의 NH_3 전환율을 보였다. 따라서 본 연구 대상 촉매에 대한 실험 결과, Pt이 Pd에 비해 소량의 담지로도 저온에서 암모니아의 전환에 탁월한 것으로 나타나므로, Pt/Fe-ZSM5가 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 반응에 매우 적합한 촉매로 판단되었다.

Fe-ZSM5 담체에 따른 XRD 분석으로, 담체의 구조가 활성에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났다. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 결과에서는 Fe의 이온교환량에 따라 Bronsted 산점의 변화가 있는 것으로 확인되었다. 또한 가장 우수한 활성을 보인 0.1 wt% Pt / 0.5 wt% Fe-ZSM5 촉매의 HRTEM 분석 결과, Pt이 촉매 표면에 매우 고르게 분포되어 있는 것으로 나타났다. 종합하면, Fe의 이온교환량에 따른 담체의 산성 변화와 Pt 분포의 변화가 $\text{NH}_3\text{-}$

SCO 활성에 영향을 미치는 것으로 판단되었으며, FT-IR, H₂-TPR 등 다양한 분석법을 통하여 촉매 물성과 활성의 상관관계 규명이 필요할 것으로 보인다.

최근 자동차 배가스와 수처리 시설 내 암모니아 제거 기술에 관한 성능은 주로 저온 영역에서 평가되고 있으므로, 해당 반응 조건에서 우수한 활성을 가지는 기술의 개발 여부가 중요한 요소이다. 상기 Pt/Fe-ZSM5 촉매는 특히 배가스 내의 반응 조건에서 우수한 활성을 보이므로 자동차 배가스의 암모니아 저감에 큰 기여를 할 것으로 예상되며, 또한 수처리 시설에 안정적으로 적용이 가능할 것으로 기대된다.

감사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호 : GT-11-B-01-007-0).

참고문헌

- Yun, B. K., Kim, C. M., Kim, J. H., Kim, M. Y., Choi, H. H., Cho, G. B., Kim, H. S., and Jeong, Y. G., “A numerical Sstudy on the Diesel NO_x Reduction with the Urea-SCR Aftertreatment,” *Transactions of KSAE*, **9**(6), 328-333 (2008).
- Lee, D. W., Song, S. J., and Lee, K. W., “Reduction of Lean NO₂ with Diesel Soot over Metal-exchanged ZSM5, Perovskite and γ -Alumina Catalysts,” *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 452-458 (2010).
- Shinjoh, H., “Noble Metal Sintering Suppression Technology in Three-way Catalyst: Automotive Three-way Catalysts with the Noble Metal Sintering Suppression Technology Based on the Support Anchoring Effect,” *Catal. Surv. Asia*, **13**, 184-190 (2009).
- Kim, H. S., Jeong, Y. G., Song, M. H., Lee, S. W., Park, H. D., and Hwang, J. W., “Influential Factors for NO_x Reduction Performance of Urea-SCR System for an In-use Medium Duty Diesel Engine,” *Transactions of KSAE*, **17**(1), 154-161 (2008).
- Sahu, J. N., Hussain, S., and Meikap, B. C., “Studies on the Hydrolysis of Urea for Production of Ammonia and Modeling for Flow Characterization in Presence of Stirring in a Batch Reactor Using Computational Fluid Dynamics,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(6), 1380-1385 (2011).
- Kang, M., Choi, J. S., Park, E. D., and Yie, J. E., “Low-temperature Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia over Supported Manganese Oxide Catalysts,” *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(1), 191-195 (2007).
- Quan, X., Wang, F., Zhao, Q., Zhao, T., and Xiang, J., “Air Stripping of Ammonia in a Water-sparged Aerocyclone reactor,” *J. Hazard. Mater.*, **170**, 983-988 (2009).
- Ilchenko, N. I., and Golodets, G. I., “Catalytic Oxidation of Ammonia,” *J. Catal.*, **39**, 73-86 (1975).
- Jang, H. T., Park, Y. K., Ko, Y. S., and Cha, W. S., “Selective Catalytic Oxidation of Ammonia in the Presence of Manganese Catalysts,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 498-505 (2008).
- Gang, Lu, “Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen,” *Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, Eindhoven*, 2002.
- Yang, R. T., Pinnavaia, T. J., Li, W., and Zhang, W., “Fe³⁺ Exchanged Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 Molecular Sieves for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃,” *J. Catal.*, **172**, 488-493 (1997).
- Olofsson, G., Hinz, A., and Andersson, A., “A Transient Response Study of the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen on Pt/CuO/Al₂O₃,” *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4113-4123 (2004).
- Lin, S. D., Gluhoi, A. C., and Nieuwenhuys, B. E., “Ammonia Oxidation over Au/MO_x/ γ -Al₂O₃-Activity, Selectivity and FTIR Measurements,” *Catal. Today*, **90**, 3-14 (2004).
- Amblard, M., Burch, R., and Southward, B.W.L., “A Study of the Mechanism of Selective Conversion of Ammonia to Nitrogen on Ni/ γ -Al₂O₃ Under Strongly Oxidising Conditions,” *Catal. Today*, **59**, 365-371 (2000).
- Jang, H. T., Park, Y. K., and Ko, Y. S., “Ammonia Conversion in the Presence of Precious Metal Catalysts,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(4), 806-812 (2008).
- Long, R. Q., and Yang, R. T., “Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Fe-exchanged Zeolites,” *J. Catal.*, **201**, 145-152 (2001).
- Qi, G., and Yang, R. T., “Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Fe/ZSM-5 Catalysts,” *Appl. Catal., A*, **287**, 25-33 (2005).
- Long, R. Q., and Yang, R. T., “Noble Metal (Pt, Rh, Pd) Promoted Fe-ZSM-5 for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to N₂ at Low Temperatures,” *Catal. Lett.*, **78**, 353-357 (2002).
- Qi, G. Gatt, J. E., and Yang, R. T., “Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Fe-exchanged Zeolites Prepared by Sublimation of FeCl₃,” *J. Catal.*, **226**, 120-28 (2004).
- Topsoe, N. Y., Pedersen, K., and Derouane, E. G., “Infrared and Temperature-programmed Desorption Study of the Acidic Properties of ZSM-5-type Zeolites,” *J. Catal.*, **70**, 41-52 (1981).