메탄에 의한 Ag/Al₂O₃ 촉매의 선택적 탈질 환원촉매반응에서 탈질전환율에 미치는 황화물 형성의 영향과 Mg첨가 효과

최희락 · 유창용^a · 하헌필^{a,*}

부경대학교 재료공학과, ^a한국과학기술연구원 계면엔지니어링센터

The Effects of Sulfate Formation and Mg Addition on the Selective Catalytic Reduction of NO_x with CH₄ on Ag/Al₂O₃ Catalysts

Choi Hee Lack, Chang Yong Yu^a and Heon Phil Ha^{a,*}

Division of materials Science and Engineering, Pukyong National University, Yongdang, Namgu, Busan, Republic of Korea

^aInterfacial engineering Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. box131, Cheongryang Seoul 130-650, Republic of Korea

(Received February 18, 2011; Revised March 8, 2011; Accepted March 30, 2011)

Abstract The influence of sulfate on the selective catalytic reduction of NO_x on the Ag/Al₂O₃ catalyst was studied when CH₄ was used as a reducing agent. Various preparation methods influenced differently on the deNO_x activity. Among the methods, cogelation precipitation gave best activity. When sulfates were formed on the surfaces of samples prepared by impregnated and deposition precipitation, deNO_x activity was enhanced as long as suitable forming condition is satisfied. The major sulfate formed in Ag/Al₂O₃ catalyst was the aluminum sulfate and it seems that this sulfate acted as a promoter. When Mg was added to the Ag/Al₂O₃ catalyst it promoted deNO_x activity at high temperature. Intentionally added sulfate also enhanced deNO_x activity, when their amount was confined less than 3 wt%.

Keywords : Ag/Al₂O₃, Sulfur poisoning, DeNO_x, Selective catalytic reduction, Mg sulfate

1. 서 론

에너지는 현대사회발전을 지속하기 위해서는 필연적으로 필요하지만, 에너지를 화석연료에 크게 의존하는 것은 에너지 고갈 문제뿐만 아니라 심각한 환경오염을 유발한다. 대표적으로는 온실가스효과[1] 유해 배기가스 성분에 의한 공기오염, 수질 및 토양오염을 들 수 있다. 연료의 연소과정에서 발생하는 질소산화물(NO_x)은 산성비, 광화학적 스모그나 온실가스효과 등을 유발하는 대표적인 공기오염물질이다. 질소산화물 처리문제는 연소조건의 개량에 의해서 발생 자체를 억제하는 연구도 많이 수행되고 있지만 이미 발생된 질소산화물을 제거하는 방법으로는 촉매

를 사용하여 선택적으로 환원 시키는 방법이 제거효율 측면이나 경제성에서도 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 일반적으로 발전소와 같은 고정원에서 발생하는 배연가스의 처리에는 암모니아를 환원제로 사용하여 효과적으로 질소산화물을 저감시킬 수 있으나, 자동차와 같은 이동원이나 도심 등지에서 발생하는 배연가스의 처리에는 사용 시 많은 제약이 따르는 암모니아를 대신하여 탄화수소를 환원제로 대체하여 사용하려는 연구가 많이 수행되어 왔다[2]. 촉매로는 주로 이온(e.g. Cu-, Co-, Fe-, Pt-)교환된 제올라이트나 여러 금속산화물(e.g. Al₂O₃, TiO₂, CeO₂) 지지체에 담지된 귀금속 촉매 등이 사용되었다[2, 3]. 그러나 금속이온이 교환된 제올라이트의 경우

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5461; E-mail : heonphil@kist.re.kr]

안정성이 떨어지고 비금속(base metal)산화물이나 수분이 있는 환경에서 활성이 떨어지게 되는 단점이 있다. 그리고 귀금속 촉매의 경우 N_2 로의 선택성(selectivity)이 떨어져 N_2O 로 전환되는 양이 많다는 단점이 있다[2]. 최근에는 탄화수소계 촉매 가운데 알루미나 담체에 은을 첨가한 촉매가 비교적 넓은 온도영역에서 높은 탈질효율을 나타내어 많은 관심을 받아왔다[4, 5]. 이 촉매는 다양한 탄화수소계 환원제에 고효율을 나타내지만 그 가운데 메탄은 탄화수소 가운데 가장 안정한 구조인 점에서 환원력은 다소 떨어지지만 천연가스를 환원제로 사용할 수 있다는 큰 장점이 있어서 환원제로 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 탄화수소를 환원제로 사용하는 촉매의 주요 피독 원인으로 알려져 있는 이산화황이 메탄을 환원제로 하는 Ag/Al_2O_3 촉매에 미치는 영향을 TEM-EDS, TPD, Quadrupole mass, 등의 물리화학적 분석을 통하여 연구하였고, 연구결과 이산화황을 피독물질로만 인식하지않고 특정조건에서 황화물을 표면에 형성시킬 경우 촉매의 활성을 증진시킬 수 있는 프로모터(promoter)의 역할을 할 수 있다는 가능성을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. Ag/Al_2O_3 촉매의 제조

2.1.1. IMP(Impregnation method)

Ag 의 전구체인 $AgNO_3$ (Ag 3 wt%)를 증류수에 넣어서 10분간 교반하여 용해시키고, $\gamma-Al_2O_3$ (97 wt% Alfa Aesar)와 혼합하여 1시간동안 교반시킨 후 회전증발기(Rotary evaporator)를 이용하여 용매를 증발시킨다. $100^\circ C$ 의 오븐에서 12시간 건조시켜 촉매 표면에 남아있는 수분을 제거시킨 분말을 $650^\circ C$ 에서 5시간 하소하였다. 이 과정이 끝난 촉매는 실험에 필요한 크기로 선별하기 위해 40~50 mesh의 체(sieve)를 사용하여 300~425 μm 크기로 분리하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. DP(Deposition Precipitation method)

DP법에선 침전제인 $NaOH$ 를 첨가하여 Al_2O_3 표면에 Ag 를 직접 담지하였다. 먼저, $AgNO_3$ (Ag 3 wt%)를 증류수에 넣어서 10분간 교반하여 용해시키고, $\gamma-Al_2O_3$ (97 wt% Alfa Aesar)를 첨가하여 20분간 교반시킨 이후 1M의 $NaOH$ 를 첨가하여 pH를

10.7로 맞추어준다. pH가 10.7에서 $NaOH$ 의 첨가를 중단하고 용매의 온도를 $60^\circ C$ 까지 상승시켜 1시간 동안 유지 후 필터링(5C 110 mm)과 세정($60^\circ C$ /증류수)후 $100^\circ C$ 의 오븐에서 12시간 건조 후 $650^\circ C$ 에서 5시간 하소 처리한다. 이 과정이 끝난 촉매는 실험에 필요한 크기로 선별하기 위해 40~50 mesh의 체(sieve)를 사용하여 300~425 μm 크기로 분리하여 실험에 사용하였다. $Ag/Mg/Al_2O_3$ 촉매의 제조는 DP 방법만을 사용하였다. $AgNO_3$ (Ag 3 wt%)를 증류수에 넣어서 10분간 교반하여 용해시키고, 다시 $Mg(NO_3)_2$ 를 첨가하여 10분간 교반시킨 다음 $\gamma-Al_2O_3$ (97% Alfa Aesar)를 첨가하여 20분간 교반하였다. 이후의 제조과정은 Ag/Al_2O_3 촉매의 제조방법과 동일하다.

2.1.3. CG(Co-Gelation precipitation method)

CG법은 DP, IMP법과는 달리 담체제조를 위해 $\gamma-Al_2O_3$ 대신 $Al(NO_3)_3$ 를 증류수에 넣어서 10분간 교반하여 용해시키고 $Al(NO_3)_3$ 를 넣어서 1시간동안 교반 후 TMAH(Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)를 서서히 첨가하여 겔화시킨다. pH가 10.7이 되면 교반을 중지하고 12시간동안 상온에서 Aging시킨다. 이후 필터링과 세정을 하여 pH를 중성으로 낮춘 이후, $65^\circ C$ 의 진공오븐에서 용매를 모두 건조시킬 때까지 건조시킨다. 건조가 완료된 분말은 $650^\circ C$ 에서 5시간 하소한다. 이 과정이 끝난 촉매는 실험에 필요한 크기로 선별하기 위해 40~50 mesh의 체(sieve)를 사용하여 300~425 μm 크기로 분리하여 실험에 사용했다. CG법의 경우 다른 제조법보다 Ag 의 손실이 크기 때문에 최초 합성시 목표치보다 더 많은 Ag 를 첨가한다. 촉매 제조시 Ag 가 5%이상 첨가하게 되면 Al_2O_3 표면에 금속 Ag 가 형성된다. 금속 Ag 는 과량 존재 시 CH_4 를 직접 산화시켜서 촉매활성을 저감시키기 때문에 잉여의 양은 제거하여야한다[6]. 이 때문에 일반적으로 CG법으로 촉매를 제조하게 되면 제거(leaching) 공정을 거치게 된다. 제거 공정에서는 10% HNO_3 용액을 사용한다. 제거 공정을 거치면서 촉매표면의 금속 Ag 는 상당부분 제거되어 촉매표면 개질 효과를 가지게 된다.

2.1.4. SO_4-Ag/Al_2O_3

Ag/Al_2O_3 촉매에 의도적으로 황화물을 만들어 준

SO₄-Ag/Al₂O₃ 촉매는 DP법으로 제조한 Ag/Al₂O₃(DP) 촉매에 IMP법으로 NH₄HSO₄를 첨가하여 제조하였다. DP법으로 만든 Ag/Al₂O₃ 촉매를 하소 처리한 후 과산화황산암모늄(NH₄HSO₄)를 증류수에 넣어서 10분간 교반하여 용해시키고, Ag/Al₂O₃(DP)를 첨가하여 1시간동안 교반시킨 후 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시키고 100°C 오븐에서 12시간동안 건조시켜 촉매 표면에 남아있는 수분을 제거한다. 건조된 분말은 650°C에서 5시간 하소 처리한다. 이 과정이 끝난 촉매는 40~50 mesh의 체(sieve)를 사용하여 300~425 µm 크기로 분리하여 실험에 사용했다.

2.2. 촉매의 구조 및 탈질반응 특성 분석

2.2.1. 고정층 반응기에 의한 NO_x 전환율 측정

촉매의 탈질 반응 실험에는 고정층 반응기를 사용하였다. 반응기에 공급되는 가스는 He, O₂, CH₄, NO, SO₂의 각 용기로부터 MFC(Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 가스 공급관은 스테인레스 관을 사용하였으며 반응가스 중 수분이 응축되는 것을 방지하기 위하여 관 주위를 heating band로 감아 온도를 100°C로 일정하게 유지시켰다.

반응기는 연속흐름형 고정층 반응 장치이며 외경 10 mm, 내경 8 mm, 높이 580 mm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 촉매 하부에 quartz wool을 압착하여 촉매층을 지지하였다. 고정층 상부에 장착된 K-type 열전대를 이용하여 PID 제어방법으로 반응기의 온도를 유지시켰다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 Infrared Gas Analyzer(Fuji Electric Systems CO.)를 이용하였으며 CH₄의 농도는 Micro Gas Chromatograph(CP-4900 VARIAN CO.)를 이용하여 분석하였다.

주입하는 촉매분말 및 주입가스의 조건은 표 1과

Table 1. Experimental conditions in the fixed bed reactor

Particle size (µm)	300~425
Temperature (°C)	400~700
NO _x (ppm)	475, 750
Inlet gas conc.	NO _x : CH ₄ 1 : 8
(He balance)	O ₂ (vol%) 5
	SO ₂ (ppm) 80
Space velocity (hr ⁻¹)	9,000
Total flow (cc/min)	150

같다.

환원제의 주입량 결정을 위하여 3%Ag/Al₂O₃(IMP) 촉매에 NO:CH₄를 1:1~1:12 비율로 변화시키며 550°C에서 촉매활성 실험을 하였다. 이 결과 NO:CH₄가 최소 1:3 비율 이상이 되어야 NO가 전환되었고 1:12의 비율까지 CH₄의 양이 많을수록 전환율은 10%에서 55%까지 거의 직선적으로 상승함을 확인하였다. CH₄ 비율이 많아질수록 전환율이 증가하지만 경제적인 면과 높은 전환율을 양면을 고려하여 NO : CH₄의 비율은 1:8로 고정하였다.

2.2.2. TPD(Temperature Programmed desorption)

TPD 실험은 Autochem 2920(Micromeritics)를 사용하였으며 촉매에 형성된 sulfate 종을 알아보기 위해 수행한 SO₂-TPD 실험 조건을 표 2에 나타냈다. 먼저 0.1 g의 촉매를 반응기에 충전 후 He를 25 ml/min으로 흘리면서 650°C에서 1시간동안 예열처리를 하였다. 흡착량은 온도가 증가함에 따라 감소하게 되므로 샘플의 온도를 상온으로 낮춘 이후 5%SO₂/He를 25 ml/min의 유량으로 흘려주어 1시간동안 충분히 흡착시켰다. 이후 He gas를 25 ml/min로 30분 동안 흘려주어 물리적으로 흡착되었거나 기상의 SO₂를 제거시킨 후 10°C/min의 속도로 상온에서 1000°C까지 승온하여 SO₂ 탈착량을 측정하였다.

2.2.3. TEM-EDS

TEM-EDS 분석은 STEM, EDS과 CCD 카메라가 장착된 JEM 2100F(JEOL Co.) 2Å point-to-point 분해능의 전자현미경을 사용하였다. 촉매 분말 시편은 카본 그리드상에 에탄올로 골고루 분산시킨 후 관찰 하였다.

Table 2. The reaction conditions in SO₂-TPD

SO ₂ -TPD Analysis conditions	
Sample weight	100 mg
Pretreatment	25 ml/min He at 650°C/1hr
Adsorption	25 ml/min 5% SO ₂ /He at room temperature for 1hr
Purging	25 ml/min He at room temperature for 30 min
Desorption	25 ml/min He
Temperature range	room temperature~1000°C
Heating rate	10°C/min

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. γ - Al_2O_3 분말의 촉매 특성

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 사용되는 지지체인 γ - Al_2O_3 는 비표면적이 넓고, 지지체 자체만 사용하는 조건에서도 그림 1에서 보듯이 600~650°C에서는 상당한 정도의 탈질 촉매활성을 나타낸다. 하지만 600°C보다 낮은 온도에서는 촉매활성이 매우 낮으며, SO_2 환경에서의 촉매 특성의 실험 결과 γ - Al_2O_3 의 탈질 촉매활성이 급격히 떨어지는 것을 알 수 있다. 고온에서의 급격한 촉매활성 저하는 이 온도영역에서 이산화탄소 검출량이 급격히 증가하는 것으로 보아 메탄의 직접 산화 때문인 것으로 보인다.

Fig. 1. Temperature dependence of deNOx activity for γ - Al_2O_3 .

Fig. 2. DeNOx activity of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with different amount of silver (SO_2 80 ppm).

3.2. Ag 첨가량에 따른 Ag/γ - Al_2O_3 분말의 촉매특성

Ag 를 알루미나에 담지할 때 Ag 의 첨가량이 어느 한계 이하일 경우 하소 시 대부분 표면에서 산화물의 형태로 존재하게 된다. 그러나 그 첨가량이 한계량을 넘어서게 되면 이온상태가 아닌 금속 Ag 입자를 형성하기 시작하고 금속 Ag 입자는 환원제인 CH_4 를 직접 산화시켜서 탈질 반응을 저해하는 것으로 알려져 있다[6]. 본 실험에서는 Ag 의 첨가량을 3 wt% 이하로 제한하였다. Ag 의 첨가량을 1~3 wt% 범위에서 변화시킨 DP 샘플들의 탈질효율 측정된 결과 큰 차이가 없었지만 SO_2 공급시 탈질효율 향상이 가장 크게 나타났고 550°C이상에서의 고온 탈질특성이 우수하게 나타났다(그림 2). 그림에서 알 수 있듯이 전반적으로 탈질효율이 약 10% 이상 상승하였고 특히 450~650°C 영역에서는 탈질효율의 증가가 15% 정도가 되었다. 특히 3 wt% Ag 시편의 경우 600°C에서 약 20%의 증가를 나타냈다. 이에 따라 이 후의 연구에서 제조하는 촉매에 대한 Ag 의 기준 첨가량을 3 wt%로 하였다.

3.3. 촉매 제조방법에 따른 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 SO_2 피독 특성

그림 3은 Ag 를 3 wt% 첨가하였을 때 탈질촉매의 제조 방법에 따른 SO_2 피독 특성을 나타낸다. 그림을 보면 CG법으로 제조한 경우의 촉매가 가장 우수한 탈질효율을 보여준다. CG법으로 제조한 촉매의 경우에 Ag 를 첨가 후 표면에 있는 금속상의 Ag 를 제거하였다. 그러므로 Ag 는 주로 Al-O-Ag 결합을 하여

Fig. 3. DeNOx activity of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts from different synthesis methods.

Ag⁺의 상태를 유지하여 촉매특성이 우수한 것으로 알려져 있다.[7] 그러나 CG법은 제조공정이 까다롭고 고가인 단점이 있다. CG법으로 제조한 촉매의 경우에는 SO₂ 첨가 시 탈질효율이 저하되는 것을 알 수 있다. 반면 DP법이나 IMP법으로 제조한 촉매의 경우 탈질효율은 CG법으로 제조한 촉매보다 낮았지만 SO₂ 첨가 시 탈질효율이 저하되는 것이 아니라 오히려 상승하는 것을 볼 수 있다. 계속되는 연구에서는 CG법에 비하여 제조공정이 현저히 낮아 양산 적용이 용이하고 SO₂ 첨가 시 탈질효율이 증가하는 원인을 분석하여 SO₂ 첨가를 선용할 수 있는 방안을 찾을 수 있다는 점을 감안하여 DP법으로 촉매를 제조하였다.

DP법으로 제조된 촉매에 SO₂를 지속적으로 흘려준 상태에서도 탈질효율의 변화가 지속되는지 여부를 살펴보았다. 그림 4는 DP법으로 제조된 3wt% Ag/Al₂O₃촉매를 600°C에서 120시간 유지 후 SO₂ on-off실험을 하였을 때의 탈질효율을 나타낸다. 80 ppm SO₂ 환경에서 향상되었던 탈질효율은 시간의 경과에도 불구하고 계속적으로 유지되었고 SO₂를 off한 상태에서는 탈질효율이 약 45%로부터 30%의 원 위치로 돌아가는 양상을 보인다. 이로부터 알 수 있는 것은 탈질효율의 향상이 생성된 황화물에 기인한 것이라면 SO₂를 지속적으로 공급하지 않을 경우 탈질효율이 감소하는 것으로 보아 이 황화물은 600°C 이하에서 대부분 분해되기 때문인 것으로 보인다. 그림 5는 AgO, Al₂O₃, Ag/Al₂O₃ 시편의 표면에 황화물을 표면에 형성시킨 후 10%산소 분위기에서

TPD실험을 한 결과 Ag황화물은 400°C이하에서 분해되며 Al황화물은 600°C부근에서 분해되고 Ag/Al₂O₃표면에 있는 황화물은 300-500°C 사이에서 대부분 분해됨을 보여준다. 그림 4에서처럼 SO₂를 off한 상태에서는 탈질효율이 원 위치로 돌아가는 결과는 그림 5의 실험결과로부터 알 수 있듯이 600°C이하에서는 형성된 황화물이 분해되었기 때문이라는 해석을 잘 뒷받침 해주고 있다.

촉매상에 형성된 황화물의 분석은 TEM-EDS를 통하여 수행하였다[12]. 황이 존재는 연역은 구별할 수 있었지만 특정한 결정구조를 분석을 할 정도의량은 형성되지 않았다.

탈질효율의 향상이 생성된 황화물에 기인한 것인

Fig. 5. TPD analysis for AgO, Ag/Al₂O₃, Al₂O₃. Fig. 6. Variation of deNO_x activity when different amount of SO₄ were formed in Ag/Al₂O₃ catalysts.

Fig. 4. Time on stream test of de NO_x activity for Ag/Al₂O₃ catalysts (SO₂ 80 ppm).

Fig. 6. Variation of deNO_x activity when different amount of SO₄ were formed in Ag/Al₂O₃ catalysts.

지의 여부를 확인하기 위하여 촉매를 제조하는 공정에서부터 미리 황화물을 형성시킨 후 탈질효율을 측정하였다. 황화물은 촉매 제조 과정에 과산화황산암모늄을 첨가하여 형성시켰다. 그림 6에서 알 수 있듯이 SO_4 형성량이 2 wt%일 경우 탈질효율이 향상되었다. 그러나 과도한 양의 SO_4 가 첨가 되었을 때에는 오히려 탈질효율이 저하되었다. 이런 결과를 바탕으로 탈질효율 향상을 위해서는 최적의 SO_4 량이 존재함을 알 수 있다.

3.4. Mg첨가에 따른 Ag/ Al_2O_3 촉매의 SO_2 피독 특성

Ag/ Al_2O_3 촉매의 SO_2 피독 특성의 연구 결과에서 SO_2 를 흘려주었을 때 탈질효율이 향상되는 현상이 발견되었다. 이러한 결과를 바탕으로 SO_2 와 황화물을 더욱 잘 형성할 것으로 예상되는 Mg를 [9] Ag/ Al_2O_3 촉매에 첨가하여 탈질효율의 변화를 관찰하였다. 이때 Mg의 첨가는 전술한 바와 같이 AgNO_3 (Ag 3 wt%)와 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 를 전구체로 사용하여 DP법으로 제조하였다. Ag의 함량을 3 wt%로 고정된 상태에서 Mg의 함량에 따른 탈질성능을 비교한 결과 그림 7에서 알 수 있듯이 Mg를 10 wt% 첨가한 경우에 탈질효율이 증가하였고, SO_2 를 흘려주었을 때 600°C 이상에서 탈질효율이 더욱 향상되는 것을 알 수 있다. Mg 첨가시에 탈질효율을 향상시키는 최적의 Ag 첨가량을 찾기 위하여 Mg첨가량을 10 wt%로 고정한 후에 Ag의 첨가량을 변화시켜면서 탈질 효율의 변화를 관찰하였다. 이 결과 그림 8에서 알 수 있듯

Fig. 7. Variation of deNOx activity when Mg were added in Ag/ Al_2O_3 catalysts.

Fig. 8. Variation of deNOx activity when different amount of Ag were added in 10%Mg/Ag/ Al_2O_3 catalysts (SO_2 80 ppm).

Fig. 9. Time on stream test of deNOx activity for 2.3%Ag/10%Mg/ Al_2O_3 catalysts (SO_2 80 ppm).

이 Ag가 약 2.3 wt%정도 첨가 되었을 때 가장 우수한 탈질효율을 보임을 알 수 있다.

Ag 2.3 wt%, Mg 10 wt%를 첨가한 촉매에 대하여 600°C에서 SO_2 on-off실험을 하였다. 그림 9에서 알 수 있듯이 SO_2 를 흘려주었을 때 탈질효율이 증가하지만, SO_2 공급을 중지하였을 경우에도 Mg를 첨가하지 않은 경우와는 다르게 탈질효율은 크게 감소하지는 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 SO_2 주입시 형성된 마그네슘 황화물이 탈질효율을 향상시키지만 마그네슘 황화물이 알루미늄 황화물보다는 안정하므로 [8] 600°C에서는 분해가 빨리 일어나지 않는다는 것으로 판단된다. TEM-EDS 결과 그림 12에서와 같이 대부분의 황성분이 기지를 구성하는 Al이나

Mg이 존재하는 영역에서 검출 되었다. 그러므로 SO₂가 경우에 따라 불규칙적으로 함유되어 배출되는 배연가스 등을 처리하기 위해서는 Mg가 첨가된 탈질 촉매가 유리함을 알 수 있다.

He 분위기에서 생성된 황화물의 탈착온도와 양을 조사해보기 위하여 SO₂를 흘려주면서 촉매활성을 측정하고 난 후의 3%Ag/Al₂O₃, 3%Ag/10%Mg/Al₂O₃, 2.3%Ag/10%Mg/Al₂O₃, 3%Ag/1.5%SO₄/Al₂O₃시편들에 대하여 SO₂-TPD 실험을 수행하였고, 탈착되어 나온 가스를 질량분석기를 이용하여 SO₂가 분해되어 나온 양을 측정하여 수행하였다. 그림 10에 SO₂-TPD 실험결과를 나타내었다. SO₂-TPD실험 결과 Mg가 첨가된 촉매에서 더 많은 황화물이 형성되어 있고, 분해도 970°C 이상의 고온 영역에서 일어남을

Fig. 10. Mass spectrometer analysis for 3%Ag/Al₂O₃, 3%Ag/10%Mg/Al₂O₃, 2.3%Ag/10%Mg/Al₂O₃, 3%Ag/1.5%SO₄/Al₂O₃.

Fig. 11. TEM image of 3%Ag/Al₂O₃.

Fig. 12. (a), (b), (c) EDS analysis data for the area indicated in Fig. 11.

알 수 있다. 질량분석 데이터와 각 촉매의 활성을 비교하여 볼 때 Mg가 첨가되었을 경우 촉매상에 안정적으로 다량 형성된 Mg 황화물이 600°C에서 NO_x 전환율을 상대적으로 더 많이 향상시켰음을 알 수 있다.

3.5. 황화물의 분석

Ag/Al₂O₃촉매에 SO₂ 공급(flow)을 하였을 때 주로 생성되는 황화물의 종류를 확인하기 위하여 3 wt%Ag가 첨가된 Ag/Al₂O₃ 촉매에 대하여 투과전자현미경 및 성분 분석을 하였다. 그림 11의 TEM 사진은 SO₂를 공급하여 촉매활성을 측정한 3%Ag/Al₂O₃촉매의 사진이다. 그림 12에서 보는 바와 같이 조대한 Ag 입자가 존재하는 분말에 대하여 Ag-rich 영역과(a,b) 일반기지영역(c)에 대하여 EDS 성분 분석을 한 결과 Al이 주로 존재하는 기지영역에서 황 성분이 검출되는 것으로 보아 생성된 주요 황화물은 황성물질인 Ag의 황화물이 아니라 촉매 담체의 기지를 구성하는 Al의 황화물이 형성되었을 것으로 추정된다. 형성된 황화물은 XRD나 TEM에 의한 상 분석이 되지 않을 정도로 미량 존재하였다. 황화물이 촉매의 탈질 전환율을 향상시킨다는 보고는 있었으나[9-13] 실험조건이 상이한 상태에서 일관된 결과를 보여주지는 못하고 있다. 그리고 메탄을 환원제로 유사한 연구를 수행한 Angelidis and Kruse [14]의 연구에서도 직접적인 원인은 규명되지 못한 상태이며 향후 이에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것이다

. 본 연구에서 결과에 의하면 그림 6과 같이 황화물이 과량으로 형성시켰을 때나 SO₂를 의도적으로 많이 공급 하였을 때 탈질전환율이 급격히 감소하는 것으로 보아 황화물은 촉매 표면에 부분적으로 형성될 때에만 프로모터의 역할을 하고, 활성점을 덮을 정도로 과량이 첨가될 경우 오히려 촉매를 피독시키는 역할을 하였다.

4. 결 론

Ag/Al₂O₃촉매에 대하여 메탄을 환원제로 사용하여 탈질효율을 측정하였다. 80 ppm의 이산화황이 공급되는 분위기에서 황화물이 형성되었을 경우 DP법이나 IMP법으로 만든 촉매의 경우 탈질효율이 상승하였다. Ag/Al₂O₃촉매의 경우 상승하였던 탈질효율은 550°C에서 이산화황이 없는 조건에서 장시간 유지시켰을 경우 탈질효율은 이산화황을 공급하기 이전의 상태로 되었다.

TEM-EDS에서 관찰된 기지의 Al황화물의 존재는 TPD 시험 결과 저온에서는 Ag황화물이, 고온에서는 Al 황화물이 순차적으로 분해되는 결과와 잘 부합된다는 것을 확인할 수 있었다.

생성되는 황화물의 안정화를 위해서 Mg를 10% 첨가한 경우 이산화황이 공급되는 분위기에서 안정한 황화물을 형성하여 고온에서 탈질효율을 향상시켰으며, 이산화황의 공급을 중단한 경우에도 탈질효

율의 변화가 크게 일어나지 않았다.

Mg를 첨가한 Ag/Al₂O₃촉매의 경우 적당량의 황화물을 형성시켜줄 경우, 이산화황이 없거나 낮은 함량으로 존재할 경우 60% 이상의 우수한 탈질효율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

“본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원과 21세기 프론티어사업 나노소재사업단(07K1501-01812)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다”.

참고문헌

- [1] N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic and H. Topsoe: J. Catal., **151** (1995) 226.
- [2] N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic and H. Topsoe: J. Catal., **151** (1995) 241.
- [3] A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata and Y. Murakami: J. Phys. Chem., **85** (1981) 2366.
- [4] R. Burch, J. P. Breen and F. C. Meunier: Appl. Catal. B, **39** (2002) 283.
- [5] K. Shimizu: Phys. Chem. Chem. Phys., **8** (2006) 2677.
- [6] F. C. Meunier, J. P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson and J. R. H. Ross: J. Catal., **187** (1999) 493.
- [7] X. She and M. Flytzani-Stephanopoulos: Catal. Today, **127** (2007) 207.
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_of_formation
- [9] Y. Shi, H. Pan, Y. Zhang and W. Li: Catal. Commun., **9** (2008) 796.
- [10] Z. Liu, J. Li and A. S. M. Junaid: Catal. Today, **153** (2010) 95.
- [11] M. Tabata, H. Tsuchida, K. Miyamoto, T. Yoshinari, H. Yamazaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito: Appl. Catal. B, **6** (1995) 169.
- [12] K. I. Shimizu, T. Higashimata, M. Tsuzuki and A. Satsuma: J. Catal., **239** (2006) 117.
- [13] R. Ke, Q. Chen, J. Li, Y. Zhu and J. Hao: Catal. Commun., **8** (2007) 589.
- [14] T. N. Angelidis and N. Kruse: Appl. Catal. B, **34** (2001) 201.