

PA5) DeNO_x를 위한 선택적환원공정의 저온촉매 특성

최상기*, 최성우

계명대학교 환경과학과

1. 서 론

선택적 촉매환원(SCR) 공정은 촉매를 사용하여 질소산화물을 제거하는 기술로서 가장 발전되어 있고 아주 널리 사용되고 있다. 상용 V₂O₅/TiO₂계 촉매의 성분구성은 대부분의 경우 V₂O₅, TiO₂ 외에 공정조건에 따라서 WO₃, MoO₃, SiO₂ 등이 첨가되거나 sulfate 된다. 배기가스의 조건에 따라서 선정되며 첨가되는 조촉매는 V₂O₅ 보다 많은 양이 담지되어 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 부가적인 성능향상에 중요한 역할을 한다.

Vanadium을 기초로 한 촉매가 높은 활성과 SO₂에 대한 내구성이 있다 할지라도 몇 가지의 단점들이 있다. 300~400°C의 좁은 유효온도범위 내에서 활성이 있으며, 이 온도 범위에서 SCR 공정을 운영하는 것은 촉매표면에 NH₄HSO₄와 (NH₄)₂S₂O₇과 같은 ammonium sulfate 염의 침착으로부터 공극막힘 현상이 일어나지 않도록 하기 위해서이다. 따라서 촉매의 먼지 침착 뿐 아니라 배가스의 재가열을 피하기 위해 탈황장치와 전기집진기 전에 SCR 공정이 위치해야 한다. 이러한 이유 때문에 저온 SCR에서 높은 활성을 가지는 촉매 개발에 대해 관심이 집중되고 있다. 저온 SCR 촉매는 150~160°C의 온도에서 운영이 된다면 탈황장치와 전기집진기 다음에 위치할 수 있어 SCR의 경제성을 개선할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 막대한 동력비 및 촉매피독의 문제점을 해결하기 위해서는 200°C 이하의 저온영역에서 질소산화물제거에 활성을 보이는 촉매개발이 요구되어 SCR 공정에 사용되는 V₂O₅/TiO₂에 Mn계 산화물을 첨가하여 탈질효율 특성을 평가하고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

촉매종류에 따른 SCR 반응기의 NO_x 제거효율을 비교 평가하기 위해 모사가스는 N₂로 농도 조절한 5% O₂와 10% NO 및 81.5% NH₃를 사용하였으며, 모사가스는 BROOKS 5850E SERIES(Japan)의 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 조절하였으며, MFC는 GMC1000 Flow & Pressure Controller에 의해 유량이 정량적으로 반응기에 주입되도록 하였다. 모사가스는 mixing chamber에서 완전 혼합 후 SCR 반응기에 유입되어 각각의 운전 특성을 살펴보았으며, 반응기의 관은 스테인레스 재질을 사용하였다.

실험조건으로는 모사가스를 각 반응기로 1시간 동안 흘려보내 반응기를 안정화 시켰으며, NO_x의 초기 농도(NO_{x,i})는 500 ± 30 ppm 으로 일정하게 유지하였다. 또한, 환원제로 사용된 NH₃는 몰비 즉, NSR (Normalized Stoichiometric Ratio, NH₃/NO_x)은 NO_x 농도 500 ppm을 기준으로 해서 1.0으로 하였다.

SCR은 150~450°C의 온도(T_{INJ})범위에서 운전하였으며, 50°C 간격으로 반응온도별, O₂

농도(5%, 15%)별, 촉매종류별 NO_x의 제거율을 살펴보았다. 모사가스의 반응기내 체류시간은 유량 4 L/min일 때, 상용화된 sulfated V₂O₅-WO₃/TiO₂ 성분의 honeycomb 사각형태 촉매(cell density: 36 CPI)별로 사용하였으며, 촉매 크기는 공간속도(Space Velocity; SV)에 따라 2400 h⁻¹에서 NO_x 제거효율을 분석하였다.

촉매성분은 SEM(Jeol, JSM-5410), EDS(Oxford, 6587-SP), XRD(MP-XRD, USA)를 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DeNO_x 제거효율

SCR 반응온도에 따른 촉매별 NO_x 제거효율을 살펴보면 A 촉매는 SCR 반응온도가 150℃에서 450℃로 상승함에 따라 5%에서 41%로 비례하여 NO_x 제거특성을 나타내었으며, B와 C 촉매는 300℃이상에서는 95% 이상의 NO_x 제거효율을 나타내었으나, 200℃의 반응온도에서 B와 C촉매의 효율이 각각 85%, 51%로 34%의 효율차이를 보여 촉매종류에 따른 반응활성 온도범위가 차이가 있었다.

반응 온도, O₂ 농도 및 NSR 변화에 따른 B, C 촉매와 Mn 첨가촉매간의 NO_x 제거효율은 Mn 첨가촉매가 약 10%정도 감소하지만 반응온도 범위가 기준촉매보다 약 100℃ 정도 감소한 150℃의 저온 영역임을 보여주었으며, 150℃, 10% O₂ 조건에서 NO_x 제거효율은 Mn 첨가촉매가 B 촉매 보다 8% 더 높았다.

3.2. 촉매특성분석

Monolithic 촉매들을 SEM-EDS 분석한 결과 A 촉매는 SiO₂와 TiO₂가 각각 35.94%, 24.31% 함유되어 있었으며, NO_x 제거효율이 우수하고 온도범위가 넓은 B 촉매의 경우 지지체로 사용된 80.61% TiO₂, NO_x 제거활성을 나타내는 4.7% V₂O₅, 촉매의 활성과 내구성을 향상시키기 위해 함유된 BaO, WO₃, SO₄²⁻ 성분이 각각 6.53%, 5.89%, 2.19%이었다. 300℃ 이상에서 95% 이상의 NO_x 제거효율을 나타낸 C 촉매는 지지체로 사용된 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂의 성분이 각각 45.53%, 35.60%, 10.59% 함유되어 있었으며, 6.16% V₂O₅, 2.23% SO₄²⁻가 포함되어 있었다.

A, B, C 촉매와 Mn 첨가촉매를 XRD 분석한 결과 2θ=25°, 48°에서 peak의 intensity가 나타나 Anatase 형 TiO₂인 것으로 확인되었으며, 2θ=32.978°에서 Manganese oxide(Mn₂O₃)의 XRD 피크를 확인할 수 있었다.

4. 요약

현재 고정원에서 상용화 촉매로서 사용되는 V₂O₅/TiO₂계 촉매는 고온 영역에서 최적 활성반응을 보이거나 NH₃의 산화반응으로 인해 NO_x의 제거효율을 낮추는 원인과 가열설비의 추가적인 설치에 따른 초기 투자비, 운전비용 상승 및 촉매 수명 단축 등의 경제적, 기술적인 문제점을 나타내고 있다.

본 연구에서는 저온 영역에서 높은 활성반응을 나타내는 촉매기술의 SCR 적용시 배출가

스 온도의 100℃ 감소에 따른 동력비의 절감과 촉매 수명 연장, 경제적, 기술적인 문제점을 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Bosch H., F. Janssen, 1988, Catalytic Reduction of nitrogen oxides. A review on the fundamentals and technology, *Catalysis Today*, 369-532.
- Kapteijn F., L. Singoredjo, and A. Andreini, 1994, Activity and Selectivity of Pure Manganese Oxides in the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, 3, 173-189.
- Liu Y., M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, and C. Li, 2001, Catalytic Oxidation of Chlorobenzene on Supported Manganese Oxide Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 61-67.
- Trawczyński J., B. Bielak, and W. Miśta, 2004, Oxidation of Ethanol over Supported Manganese Catalysts-Effect of the Carrier, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 271-279.
- Zaki M.I., M.A. Hasan, and L. Pasupulety, 2000, Influence of CuO_x Additives on CO Oxidation Activity and Related Surface and Bulk Behaviours of Mn₂O₃, Cr₂O₃ and WO₃ Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 198, 247-259.