

## 망간황화물을 이용한 NO의 선택적 촉매 환원

정순관<sup>†</sup> · 박태성\* · 홍성창\*\*

한국에너지기술연구원 청정석탄 연구센터  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
\*이산화탄소저감 및 처리기술개발사업단  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
\*\*경기대학교 환경공학과  
443-760 경기도 수원시 영통구 의의동 산 94-6  
(2008년 1월 2일 접수, 2008년 1월 9일 채택)

## Selective Catalytic Reduction of NO on Manganese Sulfates

Soon Kwan Jeong<sup>†</sup>, Tae Sung Park\* and Sung Chang Hong\*\*

Clean Coal Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-343, Korea  
\*Carbon Dioxide Reduction and Sequestration R&D Center, 71-2 Jang-dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-343, Korea  
\*\*Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, 94-6 Yui-dong, Yeongtong-ku, Suwon 443-760, Korea  
(Received 2 January 2008; accepted 9 January 2008)

### 요 약

망간황화물이 NO의 선택적 촉매 환원에 미치는 영향을 반응성 및 속도론적평가와 TPR(Temperature Programmed Reduction), TGA분석을 통하여 고찰하였다. 망간산화물은 200 °C 이하의 저온에서 우수한 질소산화물 전환을 보였으나, 망간황화물의 경우 황화정도에 따라 질소산화물 전환은 고온으로 전이하였다. 또한 질소산화물 전환율도 황화정도에 따라 감소하였다. TPR 실험결과 망간산화물들은 160 °C 이하의 낮은 온도에서 환원이 시작되었으나 망간황화물은 280 °C 이상의 온도에서 환원이 시작되었다. TPR 실험을 통한 환원 시작온도는 촉매의 SCR 시작 온도와 관련이 있는 것으로 판단된다. 망간황화물의 활성화에너지는 다른 촉매에 비해 낮게 나타났으나 pre-exponential 상수 크기가 다른 촉매에 비해 1/1000배 만큼 작아 NO에 대한 활성이 낮게 나타났다. 천연망간광석은 함유된 다양한 금속산화물의 영향으로 순수한 망간산화물보다 낮은 온도에서 재생되었다.

**Abstract** – In this experimental, selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub> over manganese sulfates and manganese sulfates was investigated with catalytic activity, kinetics, temperature programmed reduction (TPR) and TGA. Manganese oxides showed high catalytic activity for SCR at temperature below 200 °C. In case of manganese sulfates, the temperature at which SCR of nitric oxide appears shifted to high temperature with sulfation degree, and the maximum catalytic efficiency decreased. The temperature of the onset of reduction for manganese oxides and manganese sulfates is about 160 °C and over 280 °C, respectively. We suggest that the onset of reduction in TPR correlates with the onset of SCR activity. Because the pre-exponential factor of manganese sulfates is lower as 1/1000 times than that of other catalysts, catalytic activity of manganese sulfates for NO showed low. The reduction temperature of natural manganese ore which consists of various metal oxides showed lower than that of pure manganese oxides.

Key words: Manganese Oxide, Manganese Sulfate, Selective Catalytic Reduction, TPR

### 1. 서 론

국내 에너지 소비량은 산업과 경제 발전에 비례하여 지속적으로 증가하고 있다. 에너지원으로서의 원자력의 경우 발전용으로만 제한되어 사용되고 있으며, 최근의 지역 이기주의와 안전성의 문제로

인하여 그 증가가 다소 둔화되고 있다. 또한 새로운 신재생에너지의 상용화는 다소간 시간이 필요할 것으로 예상된다. 따라서 향후 필요한 에너지의 많은 부분을 화석연료의 연소에 의해 충당할 것으로 예상된다. 그러나 화석연료 연소는 황산화물, 질소산화물을 포함한 많은 대기오염물질을 생성시킨다. 황산화물은 산성비의 원인이 되어 건축물의 부식과 토양, 수질의 복합적인 오염원으로 작용하며 질소산화물의 경우는 광화학 스모그를 형성시켜 인체에 치명적인 영향을 줄 수 있다. 이와 같은 오염물질이 대기오염에 미치는 심각

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jeongsk@kier.re.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 서강대학교 최철송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

성과 대기 중으로 배출되는 절대량의 증가에 대한 대처방안으로 정부에서는 강력한 대기오염물 배출허용치를 제시하고 있다. 또한 향후 전개될 그린라운드에서는 환경오염이 한 국가만의 문제가 아니라 인식의 토대로 국가간 무역에 환경기술이 하나의 무역장벽으로 작용할 것으로 예상되기 때문에 항 및 질소산화물에 대한 제어 기술의 개발은 매우 중요하다.

이 중 배연가스 탈황기술은 크게 습식법과 건식법을 들 수 있으며 폐수처리문제 및 배가스 재가열이 필요한 습식법에 비해 건식탈황법은 탈황제로 석회석, 소석회, 알칼리 금속화합물 및 금속산화물 등과 같은 물질을 건조상태 및 반건조상태로 만들어 사용하므로 이와 같은 문제점이 없으며 한번 사용한 흡착제는 재생할 수 있어 반복사용이 가능한 점 등의 장점이 있다. 또한 탈질기술은 암모니아나 일산화탄소, 탄화수소 및 황화수소 등의 환원성가스를 사용하여 질소산화물을 촉매존에 하에 선택적으로 제거하는 선택적촉매환원법(SCR: Selective Catalytic Reduction)과 촉매 없이 800~1,200 °C 온도범위에서 암모니아나 요소수용액을 주입하여 제거하는 선택적 무촉매 환원법(SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction)이 주로 이용되며, 조업온도 및 경제적 측면에서 선택적촉매환원법이 가장 우수한 것으로 알려져 있다[1-3].

최근 들어 배연가스 처리기술은 순차적인 탈황, 탈질 공정에서 한 단계 발전한 동시처리 공정으로 변화하고 있다. 하나 이상의 오염물을 하나의 반응기에서 동시에 처리하는 공정은 반응기의 축소, 설치 및 운영비의 절감 등 많은 경제적 이익을 얻을 수 있다. 2차 오염물질의 생성이 없는 건식 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시 제거 기술은 고체반응물로서 망간계, 동계 등의 금속산화물을 사용하여 300~500 °C 온도 범위에서 황화반응을 통하여 황산화물을 제거하고 이때 생성된 metal sulfate와 금속산화물이 촉매로 작용하여 암모니아와 같은 환원성가스 분위기 하에서 선택적촉매환원법으로 질소산화물을 무해한 질소와 수분으로 환원시켜 제거하는 기술이며 이 때 생성된 metal sulfate는 재생탑에서 재생되어 연속적으로 사용하게 된다. 금속산화물을 이용한 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시 제거 공정에서는 주로 CuO를 이용하여 배연가스내의 SO<sub>x</sub> 제거 또는 암모니아를 도입하여 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub> 동시 제거공정에 관련된 연구가 진행되어왔다[4, 5]. 알루미늄이나 실리카에 CuO를 담지 시켜 제조한 흡착제-촉매는 수소, 메탄과 같은 환원성가스에 의해 재생 가능하다. Fukuzawa와 Ishihara[6]는 bauxite 담체에 CuO를 담지 시켜 고정층반응기에서 모사가스와 실제배연가스를 사용하여 실험을 수행하였다. SO<sub>2</sub>존재 하에서 CuO는 CuSO<sub>4</sub>로 전환되고 CuO와 CuSO<sub>4</sub>는 모두 어떤 온도조건에서 최고 NO 전환율을 나타내었다. 더 높은 온도에서는 산소에 의해서 암모니아가 산화되고 NO 전환율이 급격히 감소함을 보여주었다. 최고 제거효율을 나타내는 온도는 CuO의 경우 300 °C, CuSO<sub>4</sub>는 350 °C를 나타내어 sulfate형태가 50 °C 정도 높은 온도를 나타내었다. Jeong등[7, 8]은 망간산화물과 유동층반응기를 이용한 동시 탈황 탈질 연구를 수행하였으며, 망간산화물의 sulfation degree에 따라 NO 전환율이 고온으로 전이하는 것을 보였다.

이상과 같이 금속산화물을 이용한 동시 탈황 탈질에 대한 몇몇의 연구는 진행되었으나 금속산화물의 황화반응에 따라 NO 전환율이 고온으로 전이되며 전환율이 감소하는 원인에 대해서는 거의 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 TPR, 반응속도 평가 및 TGA 분석 등을 통하여 금속산화물의 황화반응이 SCR에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 료

본 연구에서 사용된 촉매 중 천연망간광석은 호주산으로 jaw crusher와 roll mill에서 분쇄 한 후 40~50 mesh(mean dp : 0.359 mm)로 체분리 하였다. 이를 유동층 반응기에서 12시간 동안 유동화 시켜 입자가 동일한 상태로 유지하게 한 후 다시 체분리 하여 사용하였다. 반응성과 TPR 시험의 비교를 위하여 두 종류의 망간산화물을 사용하였으며 MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 망간 전구체 (Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Aldrich Chem. Co.)를 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 담지법을 통하여 제조하였고 MnO<sub>2</sub>(Aldrich Chem. Co.)와 MnSO<sub>4</sub>(Merck Co.)는 상용화 제품을 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

탈질반응특성과 TPR실험은 고정층반응기에서 수행하였으며, 반응기는 내경 8 mm와 4 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작되었다. 반응장치는 가스공급부, 반응기의 온도를 조절하는 전기로, 분석부분으로 구성되어 있다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대로 측정되며 층의 온도가 일정하게 조절된다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>의 각 실린더로부터 반응기에 공급되며 유량은 MFC(Model 830, Sierra Instruments, Inc.) 사용하여 조절하였다. 반응 전후의 가스분석은 NDIR방식의 가스분석기를 (Uras 10E, Hartmann & Braun Co.) 사용하여 NO와 SO<sub>2</sub>가스를 분석하였으며, 암모니아와 NO<sub>2</sub>의 경우는 검지관을 사용하여 분석하였다. 탈질반응특성은 수분의 효과와 산화가의 영향을 배제하기 위해 일정량의 시료를 충전한 후 400 °C의 공기 분위기에서 약 30분간 유지한 후 원하는 온도로 냉각시킨 후 실험을 수행하였다. 반응 전환율은 반응가스를 주입한 후 배출되는 가스의 농도가 일정한 값을 보이는 정상상태의 값을 측정 계산하였다. TPR 실험은 내경 4 mm의 반응기에 50~100 mg의 시료를 충전한 후 다음과 같이 수행하였다. 시료의 전 처리는 300 °C의 산소분위기에서 약 2시간 정도 유지하여 수분의 효과를 배제하였으며 상온까지 냉각한 후 아르곤과 수소의 혼합가스(Ar 40 vol%, H<sub>2</sub> 60 vol%)를 37.2 μmol/s로 공급한다. 온도변화는 900 °C까지 10 °C/min의 속도로 온도를 상승시키며 900 °C에 도달한 후 약 1시간 동안 등온상태를 유지시켰다. 분석은 열전도도 방식의 검출기(TCD)가 부착된 GC를 사용하여 수행하였으며 검출기에 미치는 수분과 황 화합물의 영향을 최소화하기 위해 dry-ice trap를 사용하여 이들 물질을 제거하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용한 시료의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 천연망간광석은 천연상태에서 pyrolusite, psilomelane, manganite, braunite, hausmannite등 다양한 형태로 존재한다. XPS, XRF등의 분석결과 천연망간광석은 망간산화물을 주요 성분으로 하여 작은 양의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등의 존재한다. 주요성분인 망간산화물이 MnO<sub>2</sub>이고 철산화물이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 가정하면 천연망간광석 중 망간산화물의 양은 84%로 나타났다. 또한 망간산화물은 대부분 β-MnO<sub>2</sub>(pyrolusite)로 나타났으며 금속성분이 망간산화물에 침투되어 있는 형상인 CaMnSi<sub>4</sub>O<sub>18</sub>, KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>(cryptomelane), BaMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>(hollandite)이 소량 존재하는 것으로 나타났다. BET 표면적은 천연

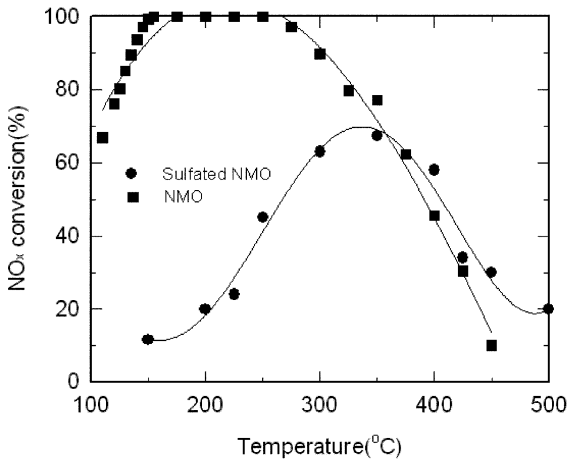
**Table 1. Physical and chemical properties of catalysts**

(a) Chemical analysis(wt.%) of NMO - balance oxygen of Mn and Fe:36.33

Composition	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	CaO	MgO
wt.%	51.85	3.13	2.51	3.86	0.11	0.25

(b) Physical properties

	NMO	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pore volume(cm <sup>3</sup> /g)	0.0392	0.0649	0.401
Mean pore diameter(Å)	134.36	119.27	52.47
Surface area(m <sup>2</sup> /g)	20	23	243



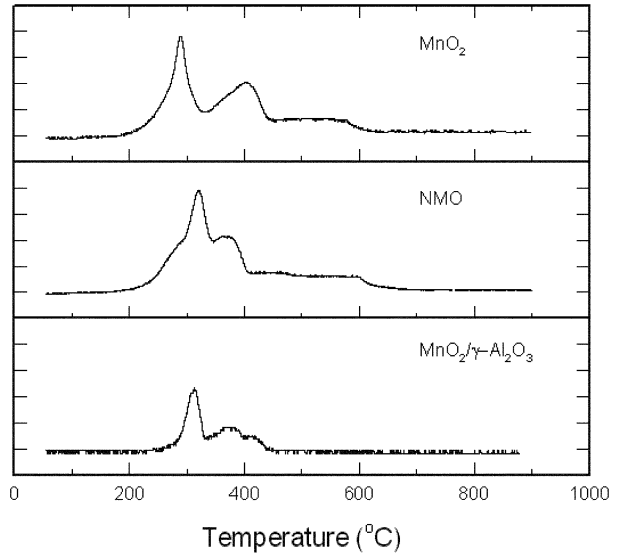
**Fig. 1. The comparison of SCR activity between NMO and sulfated NMO as a function of temperature.**

망간광석과 MnO<sub>2</sub>의 경우 20 m<sup>2</sup>/g와 23 m<sup>2</sup>/g으로 작게 나타났으며 MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 243 m<sup>2</sup>/g으로 나타났다.

Fig. 1은 천연망간광석과 이를 400 °C에서 황화 반응시킨 시료의 온도에 따른 SCR 반응 특성을 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 천연망간광석의 경우 200 °C 근처에서 최대 전환율을 보이고 있다. 또한 120 °C 이상의 온도에서 SCR 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 황화된 천연망간광석의 경우 질소산화물의 반응영역이 고온으로 이동되었으며 최고 전환율을 나타내는 온도도 300 °C 근처로 나타났다. 천연망간광석이 황화된 경우 질소산화물의 전환율은 감소하였으나 망간 sulfate가 NO에 대한 촉매반응성을 보이는 것을 알 수 있다. 즉 이를 이용하여 유동층 혹은 이동층반응기와 같은 다양한 반응기에서 동시 탈황탈질 반응을 수행할 수 있음을 의미한다.

Fig. 2는 망간산화물의 TPR 결과를 나타낸 그림이다. Kapteijn[9] 등은 망간산화물의 산화기에 따른 실험결과 산화기에 따라 환원이 일어나는 온도와 형태가 확연히 구별된다고 하였다. 또한 수조 존재 하에서 다음과 같은 순서로 환원반응이 진행된다고 하였다[10].

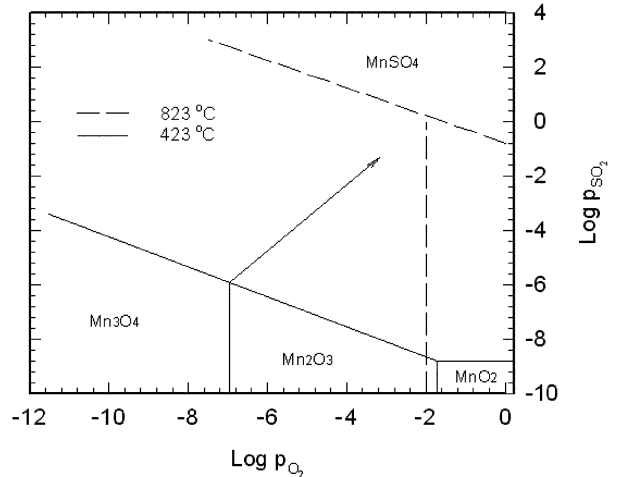
MnO<sub>2</sub>는 수소분위기에서 250 °C 이하에서 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 중간물을 거쳐 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 변하며 250 °C 이상에서(1,200 °C까지는) MnO가 평형 환원물질이며, 1,200 °C 이상에서는 MnO는 수소에 의해 Mn 금속으로 환원된다. TPR 실험 결과 모든 시료는 두 개의 피크를 보이고 있으나 MnO<sub>2</sub>와는 달리 천연망간광석과 MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 망간 이외의 성분 때문에 두 번째 피크의 크기가 작게 나타났다. 환원 반응이 일어나는 두 피크의 온도도 MnO<sub>2</sub>의 경우 288, 400 °C이며



**Fig. 2. TPR profiles of manganese oxides (reducing gas : Ar 40vol.% based H<sub>2</sub>, gas flow rate : 50 ml/min, 10 K/min).**

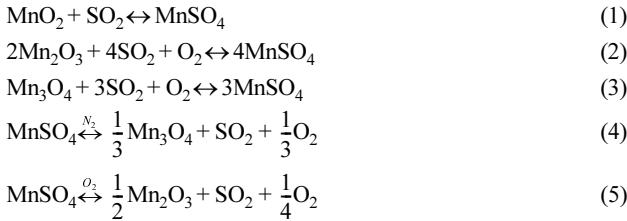
NMO는 305, 385 °C로 거의 유사하게 나타났다. 첫 번째 피크는 MnO<sub>2</sub>가 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 거쳐 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 전환된 것이며, 두 번째 피크는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 MnO로 상변이 한 것을 나타낸다. TPR 실험결과 후 최종 생성물은 MnO의 대표적인 색인 green gray 색을 띠고 있었으며 XRD 확인결과 MnO임을 알 수 있었다. Kapteijn 등은 망간산화물의 TPR 실험 시 나타나는 onset 점이 SCR 반응의 시작온도와 상관관계가 있다고 주장하였다. 본 실험에서도 MnO<sub>2</sub>와 천연망간광석의 onset 시점이 160 °C 부근으로 나타났다. 이는 촉매반응 시 가장 중요한 요소 중의 하나인 redox 반응이 망간산화물의 경우 낮은 에너지에서도 가능하다는 것을 의미한다. 이런 요인들이 망간산화물의 저온 SCR 특성을 설명해주는 자료중의 하나라고 판단된다.

Fig. 3은 Mah[11]와 Ingraham[12]의 결과로부터 얻은 산소 및 이산화황의 분압과 온도에 따른 MnSO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 평형에 관한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 423 °C의 경우 MnO<sub>2</sub>는 SO<sub>2</sub>의 분압이 10<sup>-9</sup>atm이상일 경우 SO<sub>2</sub>와 반응하여 MnSO<sub>4</sub>를 형성한다. 또한 423 °C 이하의 온도에서는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산

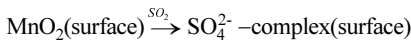


**Fig. 3. Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 427 to 827 °C.**

화되는 데 필요한 산소 분압이  $10^{-7}$  atm 정도면 가능하며 0.02 atm 일 경우는  $MnO_2$ 로 까지 산화될 수 있음을 보여준다. 이는 본 실험의 조업조건인 300~500 °C의 온도범위 그리고 산소 3~21%,  $SO_2$  2,000 ppm의 농도에서는 대부분의 망간산화물은  $MnO_2$ 로 존재하고,  $SO_2$ 와 반응시  $MnSO_4$ 를 형성할 것으로 예측되며 망간산화물의 탈황반응 및 열적분해반응은 다음과 같은 식으로 진행됨을 알 수 있다.



또한 망간산화물과  $SO_2$ 의 반응생성물은 반응온도와 반응생성물의 surface coverage에 의존하며 200 °C 이하의 낮은 온도에서 surface coverage가 높을 때는 다음 식 (6)과 같은 surface complex 종을 생성시킬 수 있다[13]. 300 °C 이상의 고온에서는  $SO_2$ 분자가 bulk상태의 망간산화물에 침투해 들어가 순수한 상태의  $MnSO_4$ 를 생성시킨다.



황화반응을 시킨 천연망간광석의 환원성 가스 하에서의 재생특성을 고찰하기 위해서 TPR실험을 수행하였으며 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었으며 Table 2에 최고 peak를 나타내는 온도를 나타내었다.

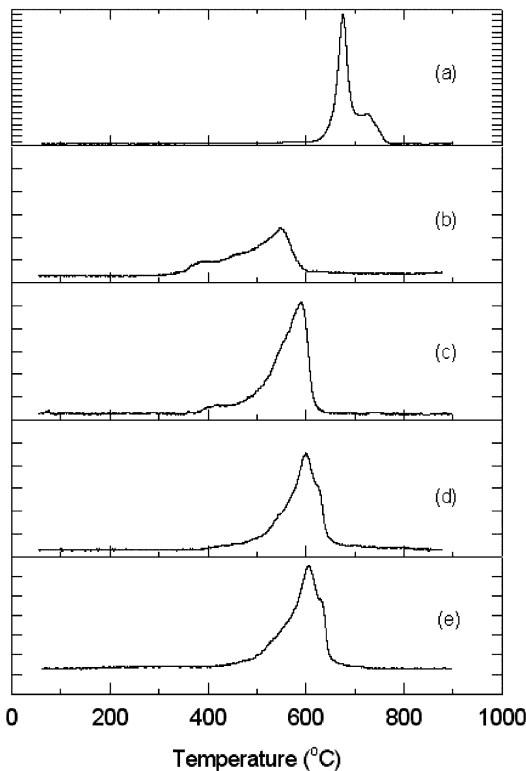


Fig. 4. TPR profiles of sulfated  $MnO_2$  with sulfation temperature. (reducing gas : Ar 40 vol% based  $H_2$ , gas flow rate : 50 ml/min, sample wt. 50 mg, 10 K/min) (a):  $MnSO_4$ (Merk) sulfation temp.: (b) 350 °C, (c) 400 °C, (d) 450 °C, (e) 500 °C.

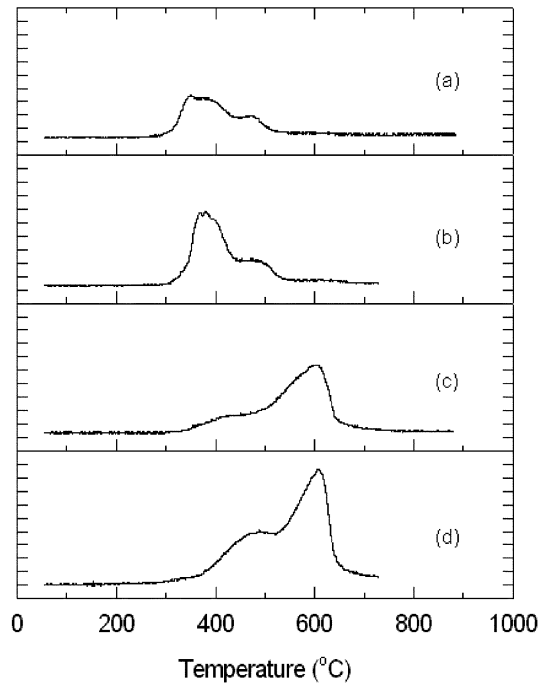


Fig. 5. TPR profiles of sulfated NMO with sulfation temperature. (reducing gas : Ar 40 vol% based  $H_2$ , gas flow rate : 50 ml/min, sample wt. 50 mg, 10 K/min) sulfation temp.: (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C.

Table 2. Maximum peak temperature in the TPR of samples

Samples	max. peak temp. in TPR(°C)	
	Sulfation temp(°C)	
$MnO_2$	350	552
	400	589
	450	598
	500	605
NMO	350	340~400
	400	378
	450	600
	500	608
$MnSO_4$	676	

그림에서 보는 바와 같이 황화된 두 시료 모두 Fig. 3의 경우 보다 피크를 나타내는 온도가 고온으로 전이하였다. 또한 TPR onset 개시점도 고온으로 증가하여 400 °C에서 황화시킨 경우  $MnO_2$ 는 360 °C, 천연망간광석의 경우 280 °C를 나타내고 있다. 이는 redox 반응이 순수한 망간산화물보다 어렵다는 것을 의미하며 이와 같은 요인으로 인하여 Fig. 1에서와 같이 황화시킨 시료의 SCR 반응특성이 고온으로 전이된 것으로 판단된다. 순수한  $MnO_2$ 를 각 온도에서 황화 반응시킨 시료의 TPR 최고 peak 온도는 황화반응온도에 따라 다소 증가하지만 552~605 °C 범위로 큰 차이를 보이지 않는다. 하지만 각 온도에 따라 황화반응을 시킨 천연망간광석은 TPR 최고 peak 온도가 350, 400 °C에서 황화 반응시킨 시료의 경우는 최고 peak가 340~400 °C 사이이고 그 peak형태가 동일하며, 450, 500 °C에서 황화 반응시킨 시료의 경우는 약 600 °C에서 최고 TPR peak를 보인다. 이와 같은 현상에 대한 원인은 두 측면에서 볼 수 있다. Bjornbom등[14]의 환원온도(800 °C)가 높은  $MnSO_4$ 와 낮은

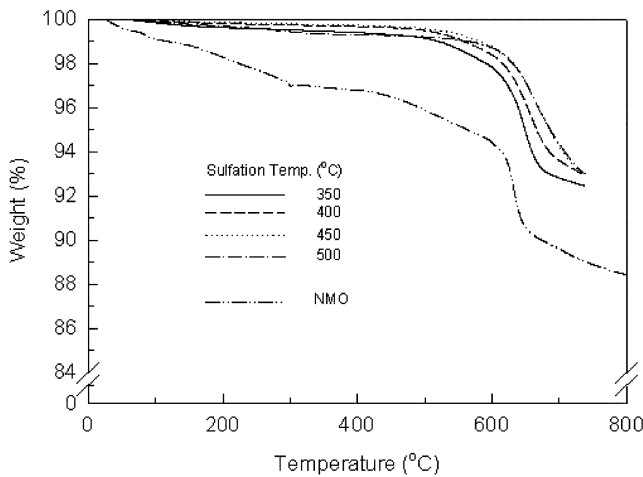


Fig. 6. TGA spectra of NMO and sulfated NMO (Air, 10 K/min).

(300 °C) CuSO<sub>4</sub>의 무게 비에 따른 TPR 실험결과에 따르면 CuSO<sub>4</sub>의 무게비가 증가함에 따라 MnSO<sub>4</sub>의 환원온도가 550 °C까지 감소하며 담체에 담지 시켰을 경우 환원온도가 감소한다고 하였는데 이와 같이 측면에서 천연망간광석의 경우는 β-MnO<sub>2</sub> 외에 복합금속산화물로 구성되어 있으므로 이들 금속산화물의 황화반응물이 망간광석의 환원반응에 상승효과를 줄 수 있다는 점과 450 °C와 500 °C 사이에서 생성되는 표면 황화물 중의 결정구조의 차이로 인한 것으로 사려된다. 따라서 재생온도가 대표적인 건식탈황제인 구리산화물보다 높아 탈황제로서 불리한 망간산화물과는 달리 천연망간광석의 경우 탈황 조업온도를 450 °C이하로 할 경우에는 재생온도가 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제와 비슷하고 또한 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제에 비해 기계적 강도와 제조의 용이성 및 경제성 면에서 이점이 있어 실제 탈황공정에 탈황제로 적용 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 6은 천연망간광석과 350, 400, 450, 500 °C의 온도에서 황화반응시킨 천연망간광석의 열중량분석 결과이다. 열중량분석은 상온에서 300 °C까지 일정온도로 승온시킨 후 수분으로 인한 무게 감소의 영향을 배제시키기 위하여 300 °C로 일정하게 유지시켜 시료내부의 미세기공속에 존재하는 수분을 제거하였다. 그럼에서와 같이 300 °C에서는 대부분의 망간산화물은 MnO<sub>2</sub>의 형태로 존재한다. 열중량분석결과 600 °C 부근에서 급격한 무게감소를 보이는데 이는 격자산소가 빠져나감으로써 나타나는 현상이며 약 1,000 °C 온도 영역까지는 대부분의 망간산화물이 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태로 존재할 것으로 예측된다. 망간산화물의 열적 분해반응은 다음과 같은 반응식을 통해 일어나며 Strohmeier 등[15]은 manganese nitrate를 400 °C에서 소성시키면(pyrolusite) β-MnO<sub>2</sub>가 생성되고 600 °C에서 소성시키면(hausmannite) α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성된다고 하였다. 또한 1,000 °C에서 소성시킬 경우에는 α-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 생성됨을 확인하였다.



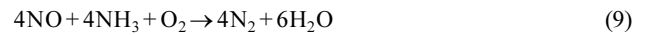
MnSO<sub>4</sub>의 열적재생온도는 800-1,100 °C로 알려져 있으며 600 °C 온도 영역에서의 무게감소는 망간광석표면에 존재하는 격자산소의 방출로 인한 것이다. 황화반응온도가 증가할수록 무게감소가 일어나는 온도가 증가하는 것은 황화반응온도가 증가함에 따라 망간광

Table 3. The activation energy and kinetic parameters of catalysts in SCR

Catalyst	A (mol/g of cathatm <sup>n+m</sup> )	E (kcal/mol)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	5.19×10 <sup>6</sup>	12.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	3.45×10 <sup>4</sup>	10.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	2.41×10 <sup>8</sup>	14.6
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26×10 <sup>7</sup>	14.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.09×10 <sup>6</sup>	13.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.70×10 <sup>7</sup>	15.0
MnO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4.8-7.2
NMO	8.41×10 <sup>6</sup>	6.26
MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.45×10 <sup>6</sup>	8.17
NMO(sulfated 350 °C)	1.185×10 <sup>3</sup>	5.04
NMO(sulfated 450)	1.37×10 <sup>3</sup>	5.45

석의 sulfation degree 증가로 인한 것으로 사료된다.

황화된 정도에 SCR 반응의 속도론 적 고찰을 위하여 반응속도 상수를 측정하였으며 타 논문에 발표된 바나듐 촉매와의 비교 값을 Table 3에 나타내었다. 산소 존재 하에서 SCR총괄반응식은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.



이 때 반응속도 식은 반응가스중에 물이나 SO<sub>2</sub>가스가 존재하지 않을 경우 power law expression으로 나타내면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r = kC_{\text{NO}}^n C_{\text{NH}_3}^m C_{\text{O}_2}^l \quad (10)$$

여기서 k = A<sub>1</sub>e<sup>-E/RT</sup>이다.

산소가 과잉으로 존재할 경우에는 l은 0으로 가정할 수 있으며 NH<sub>3</sub>/NO 몰비가 1.0이상인 조건에서는 암모니아가 촉매표면에 매우 빠른 속도로 강하게 흡착하고 따라서 반응속도는 암모니아 농도에 영향을 받지 않으므로 m은 0으로 가정할 수 있다. 그러므로 위의 반응속도식은 다음 식과 같이 간단히 표현 가능하다.

$$r = kC_{\text{NO}}^n \quad (11)$$

또한 많은 연구자들의 연구결과에서 반응속도는 NO농도에 선형적으로 증가한다고 밝혀져 있으므로 NO농도에 대해 반응속도를 1차라고 하면 다음 식과 같이 반응속도식을 나타낼 수 있으며 본 연구에서는 식 (12)를 이용하여 pre-exponential factor값과 활성화에너지 값을 계산하였다.

$$r = kC_{\text{NO}} \quad (12)$$

활성화에너지는 천연망간광석에 대해서 6.26 kcal/mol, MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 8.17 kcal/mol로 천연망간광석의 활성화에너지가 낮게 나타났다. 또한 상용으로 사용되고 있는 바나듐촉매의 경우에 비하여 낮은 활성화에너지를 보였다. 이는 망간산화물이 상대적으로 낮은 온도에서도 SCR 특성을 보이는 것을 의미한다. 350 °C, 450 °C에서 황화반응을 거친 천연망간광석의 경우 활성화에너지는 각각 5.04, 5.45 kcal/mol로서 매우 낮게 나타났으나 pre-exponential factor

의 크기가 다른 촉매에 비해 약  $10^3$  정도 낮게 나타나 SCR 반응 효율이 낮을 것을 예측할 수 있으며 이는 Fig. 1의 결과에 잘 나타나고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 망간황화물이 NO의 선택적 촉매 환원에 미치는 영향을 반응성 및 속도론적 평가와 TPR, TGA 분석을 통하여 고찰하였다. 망간산화물의 질소산화물 전환은  $200^\circ\text{C}$  이하의 저온에서 높게 나타났으나, 망간황화물의 경우  $300^\circ\text{C}$  이상의 고온으로 전이하였으며 전환율도 100%에서 70%로 감소하였다. TPR 실험을 통한 분석결과 망간산화물의 환원 시작온도는  $160^\circ\text{C}$  근처였으나 황화반응이 진행됨에 따라  $280^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 환원반응이 시작하였다. 즉 NO 환원 반응에 필수적인 redox 반응이 황화물이 형성됨에 따라 고온으로 전이하며 이에 따라 최적반응 온도도 고온으로 전환되는 것으로 사료된다. 순수한 망간산화물의 환원온도는  $400^\circ\text{C}$ 로 나타났으나 천연망간광석의 경우 포함되어 있는 다양한 금속산화물의 영향으로  $280^\circ\text{C}$ 에서 환원반응이 나타났다. 이는 망간산화물을 이용한 동시 탈황/탈질 반응시 천연망간광석의 경우가 낮은 재생온도를 갖는 보다 경제적인 촉매임을 보여준다. 천연망간광석의 활성화에너지는  $6.26\text{ kcal/mol}$ 로 바나듐계열의 촉매에 비하여 낮은 값을 보였으며 이는 천연망간광석의 저온 SCR 반응 특성을 대변한다. 망간황화물의 경우 pre-exponential factor의 크기가 다른 촉매에 비해 약 1/1000 수준으로 낮아 SCR 반응 효율이 낮은 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 논문은 서강대학교 최청송 교수님의 세심한 지도로 완성되었으며, 이에 저자들은 무한한 감사를 표합니다.

#### 참고문헌

- Bosch, H. and Janssen, F., "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, A Review on the Fundamentals and Technology," *Catal. Today*, **2**(4), 369-521(1988).
- Shin, B. S., Lim, S. Y. and Choung, S. J., "WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> Addition Effect on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> as Promoters for Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> from Stationary Sources," *Korean J. Chem. Eng.*, **11**(4), 254-260(1994).
- Park, S. Y., Yoo, K. S. and Lee, J. K., "Effects of Organic and Inorganic Additives on Selective Non Catalytic Reduction Reaction of NO<sub>x</sub> in a Pilot Plant Scale Flow Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **44**(5), 540-546(2006).
- Yeh, J. T., Demski, R. J., Strakey, J. P. and Joubert, J. I., "Combined SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Removal from Flue Gas," *Environ. Prog.*, **4**(4), 223-228(1985).
- Yeh, J. T., Demski, R. J., Strakey, J. P. and Joubert, J. I., "Process Simulation of the Fluidized-Bed Copper Oxide Process Sulfation Reaction," *Environmental Progress*, **4**(2) 44-50(1987).
- Fukuzawa, H. and Ishihara, Y., *CRIEPI report E279001*, Japan (1979).
- Jeong, S. K., Park, T. S. and Hong, S. C., "Simultaneous SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> Removal in a Fluidized Bed Reactor Using Natural Manganese Ore," *J. Chem. Tech. & BioTech.*, **76**, 1080-1084(2001).
- Jeong, S. K., Park, T. S., Doh, D. S. and Hong, S. C., "Combined DeSO<sub>x</sub>/DeNO<sub>x</sub> Reactions on a Natural Manganese Ore in a Fluidized Bed Reactor," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**, 166-170(2001).
- Kapteijn, F., Langeveld, A. D. V., Moulijn, J. A. and Andreini, A., "Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts I. Characterization : Effect of Precursor and Loading," *J. Cat.*, **150**, 94-104(1994).
- Barner, H. E. and Mantell, C. L., "Kinetics of Hydrogen Reduction of Manganese Dioxide," *I&EC Proc. Des. Dev.*, **7**(2), 285-294(1968).
- Mah, A. D., *U.S. Bureau of Mines RI5600*(1960).
- Ingraham, T. R. and Marier, P., "Kinetics of the Formation of MnSO<sub>4</sub> from MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Its Decomposition to Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *Trans Metall. Soc. AIME*, **242**, 2039(1968).
- Otsuka, K., Tanaka, K. and Morikawa, A., "The Reaction between SO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub> and the Role of the Sulfate Complex in the SO<sub>2</sub>-induced Isomerization of cis-2-Butene," *Bull. Chem. Soci. of Japan*, **52**, 2069-2074(1979).
- Bjornbom, E. N., Druesne, S., Zwinkels, M. F. M. and Jaras, S. G., "Study on the Regeneration of Copper-Manganese Sorbent for Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gases," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1853-1858(1995).
- Strohmeier, B. R. and Hercules, D. M., "Surface Spectroscopic Characterization of Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *J. Phys. Chem.* **88**, 4922-4927(1984).