

공정조건에 따른 NH₃-SCR용 촉매의 질소산화물 제거특성

박광희¹, 차왕석^{2*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지시스템공학과

²군산대학교 토목환경공학부

NO_x Removal of NH₃-SCR Catalysts with Operating Conditions

Kwang Hee Park¹ and Wang Seog Cha²

¹Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University

²School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University

요 약 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)에서 촉매의 다양한 공정조건에서의 질소산화물 전환특성을 조사하였다. H₂-TPR을 통해 Mn, Cu가 포함된 탈질촉매의 경우 저온에서의 산소사용능력으로 우수함을 확인할 수 있었다. 탈질촉매 #1의 경우 반응온도가 증가함에 따라 탈질효율이 감소하나 탈질촉매 #2의 경우 반응온도가 증가함에 따라 탈질효율이 증가하다가 일정하였다. 이러한 현상은 두 촉매의 NH₃ 산화능력의 차이에 의한 것이다.

Abstract Performance of catalyst was studied with various operating conditions for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. It is confirmed that catalysts containing Mn and Cu have a good efficiency in the usage of oxygen by the H₂-TPR analysis. In the case of catalyst #1, NO_x conversion was decrease with the increase of reaction temperature. But in the case of catalyst #2, NO_x conversion was increased and then remained constant with the increase of reaction temperature. This phenomenon is due to the difference of the NH₃ oxidation of both catalysts.

Key Words : SCR, Mn-Cu-TiO₂, DeNO_x, space velocity, NH₃ oxidation

1. 서론

국내외 에너지 사용량은 지속적으로 증가하고 있으며, 그 수요를 충족하기 위해 세계적으로 원전 유지 및 확대 정책을 펼치고 있었다. 그러나 후쿠시마 원전사고 이후 원자력 발전에 대한 위험성이 대두되었고, 가장 큰 정책의 근거인 발전단가에 있어서도 논란이 일고 있다[1]. 또한 미국과 중국의 셰일가스의 개발의 촉진으로 인한 천연가스 가격의 하락으로 인하여 복합화력발전의 전력 생산확대 정책에 대한 관심이 집중되고 있다[2]. 이러한 천연가스를 이용한 복합화력의 경우 다른 화석연료에 비하여 대기오염물질이 매우 적게 배출된다. 그러나 이 역시 상대적으로 적은 것이 배출이 되지 않는 것은 아니다. 천연가스 연소 후 배기가스에는 다량의 질소산화물

이 포함되어 있다. 질소산화물에는 NO, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 등이 존재하는 것으로 알려져 있으며, 이 중 연소 후 배기가스에 포함되어 있는 것은 대부분의 NO, NO₂이다. 따라서 질소산화물이라고 할 때에는 NO와 NO₂를 뜻하며 통상 NO_x라고 표기한다. 전형적인 구성은 90~95% NO와 5~10% NO₂이다. 배기가스 내의 NO_x를 제거 방법에 있어서 선택적 촉매환원법 (Selective catalytic reduction: 이하 SCR)이 최적방지기술(Best Available Control Technology: BACT)로 알려져 있다[3]. SCR 촉매로는 금속산화물 촉매에서 Zeolite 촉매에 이르기까지 다양하게 제시되고 있으며, 이 중 V₂O₅/TiO₂는 SO₂에 대한 저항성이 우수하며 상업적으로 안정된 기술로써 가장 널리 사용되고 있다 [4-6].

천연가스를 이용한 복합사이클가스터빈(combined

본 연구는 지식경제부 전력·원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었음.

*Corresponding Author : Wang Seog Cha

Tel: +82-63-469-4106 email: wscha@kunsan.ac.kr

접수일 12년 08월 27일

수정일 12년 10월 05일

개재확정일 12년 11월 08일

cycle gas turbine) 방식의 발전의 경우 촉매 설치를 위해 많은 공간이 필요하지만 국내 시설의 경우 LNG 발전소 설계 시 촉매 설치를 위한 공간이 고려되어 있지 않다. 따라서 SCR 촉매는 배열회수장치(Heat Recovery Steam Generator: HRSG) 내부에 설치되어야 하며, HRSG 전단은 400℃ 이상이며, 후단은 200℃ 이하이다. 그러나 V₂O₅/TiO₂는 일반적인 적용온도는 300~400℃이며, 400℃ 이상에서는 NH₃산화가 발생하며, 200℃이하의 온도에서는 SCR 반응이 거의 진행되지 않는다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 저온(<200℃) SCR 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며[7], 이 중 망간산화물(MnO_x)을 활성물질로 사용한 촉매는 비교적 낮은 온도에서도 높은 활성을 나타내고 있어 사용 가능한 SCR촉매로 가장 많은 연구들이 진행되고 있다[8-11].

이에 본 연구는 Mn-Cu-TiO₂ 삼원계 촉매와 비교 대조군으로 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 이용하여 SCR 주요 공정조건인 반응온도, 공간속도 영향에 따른 SCR 활성을 조사하였다.

2. 촉매제조 및 실험장치

2.1 촉매제조

본 연구에 사용된 촉매는 공침법(co-precipitation)으로 제조하였으며, 제조방법은 먼저 Mn(NO₃)₂·xH₂O (Sigma ≥98%)과 Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (Sigma ≥99%)과 TiCl₄ (Sigma)를 Cu/Mn mole ratio는 1.0, Ti/Mn mole ratio는 0.2가 되도록 수용액을 혼합하였다. 이들 혼합된 용액에 NH₄OH(Sigma-Aldrich, 28.0-30.0% NH₃ basis)을 pH 10이 될 때까지 혼합한다. 이 후 24시간 동안 실온에서 aging한 후 얻어진 슬러지는 증류수로 세척한 후 진공증발기를 통해 70℃에서 건조하였다. 건조된 촉매는 250℃에서 4시간 동안 공기분위기에서 소성하였다.

비교 대조군으로서 V₂O₅/TiO₂촉매는 국내의 기업에서 제조된 상용촉매를 사용하였다.

2.2 실험방법

SCR 활성 실험을 위한 반응장치는 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성되었다. 가스주입부분은 N₂, O₂, NH₃, NO의 각 실린더로부터 MFC(Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 수분의 공급은 N₂를 버블러(Bubbler)를 통하여 수분을 공급하였다. 가스의 구성은 NO 800 ppmv, NH₃/NO_x=1.0, O₂ 3vol%, H₂O 6vol%이며, 가스의

총 유량은 500ml/min이다. 실험 시 촉매는 200mg을 충전하였다.

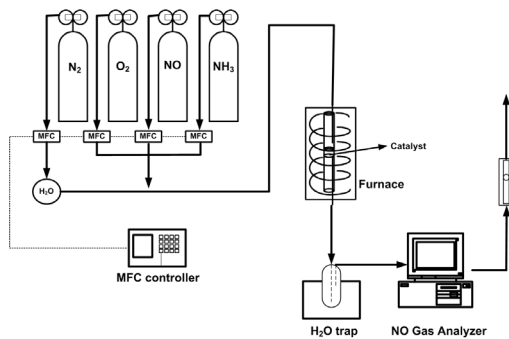
가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관(SUS-316L)으로 하였으며 반응가스 중의 NO와 NH₃가 반응하여 생기는 염의 생성을 방지하고 수분이 응축되지 않기 위하여 150℃로 일정하게 유지한다. 반응기 부분은 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 그리고 반응가스 분석부분은 NO는 비분산적외선가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 냉각기 내의 수분 트랩에서 제거시킨 후 유입하였다.

모든 가스의 농도는 정상상태(steady-state)에서 측정하였다. 본 연구에 사용된 촉매의 NO 전환율(conversion, X(%))은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{NO}_x \text{ (conversion, \%)} = \frac{C_{\text{반응전 NO}_x} - C_{\text{반응후 NO}_x}}{C_{\text{반응전 NO}_x}} \times 100$$

2.3 촉매특성분석

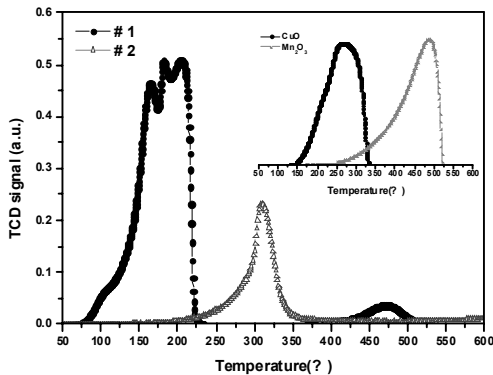
촉매의 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 Brunauer - Emmett -Teller식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 각각의 시료는 110℃에서 3~5시간 동안 진공상태로 degassing한 후 분석하였다. 촉매의 환원능력을 평가하기 위하여 H₂-TPR(Temperature Programmed Reduction)을 수행하였다. 분쇄된 50 mg의 촉매를 충전 후 N₂와 O₂를 흘리며 30 cc/min의 공기를 흘리며 350℃까지 10℃/min으로 승온한 다음 30분간 유지하여 촉매표면의 수분 및 기타 불순물을 제거하고 또한 촉매를 활성화시킨다. 이 후 시료를 상온(약 30℃)로 하강한 후 5% H₂/Ar 30cc/min을 흘리며 촉매표면의 흡탈착을 안정화시킨다. 이후 5% H₂/Ar 30cc/min을 지속적으로 흘리며 10℃/min의 속도로 900℃까지 승온하며 TCD (Temperature Conductivity Detector)로 H₂의 농도를 monitoring한다. TCD의 reference gas는 Ar으로 하였으며, 이때 TCD로 수분의 유입을 막기 위하여 반응 후의 가스는 molecular sieve(4A) trap을 거쳐 TCD로 유입된다.



[그림 1] 실험장치의 개략도
[Fig. 1] Schematic diagram of the experimental system.

3. 실험결과 및 고찰

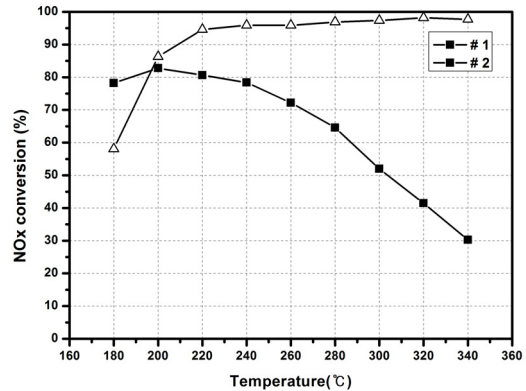
SCR 촉매 #1, #2를 대상으로 각 촉매의 환원특성을 조사하였으며, 기준물질로 CuO와 Mn₂O₃의 H₂-TPR분석을 실시하여 [그림 2]에 나타내었다. CuO는 약 260℃에서 최대환원 peak가 나타나며, Mn₂O₃는 약 490℃에서 최대환원 peak가 나타났다. 이는 MnO_x와 비교하여 CuO는 낮은 온도에서 환원됨을 확인할 수 있다.



[그림 2] #1, #2 촉매와 CuO, Mn₂O₃의 H₂-TPR
[Fig. 2] H₂-TPR of #1, #2 catalysts and CuO, Mn₂O₃ as reference material.

Mn, Cu, Ti가 포함된 촉매인 #1의 경우 150~220℃ 부분과 470℃부분에서 큰 peak와 작은 peak가 각각 형성된다. 160℃ 부근에 존재하는 peak는 표면에 존재하는 CuO에 의한 것으로 판단되며, 180과 200℃ 부근에 존재하는 peak는 표면에 존재하는 MnO_x가 환원됨에 의하여 발생한 peak로 예상할 수 있다. 또한 400~450℃에 존재하는 peak는 TiO₂가 환원됨으로 발생하는 peak로 판단된다. #1

의 경우 CuO와 Mn₂O₃의 각각의 환원 peak보다 낮은 온도에서 환원되는 이유는 Mn, Cu가 포함된 촉매의 경우 TiO₂가 Cu 또는 Mn 등과 상호작용에 의한 것으로 판단되며, 이에 220℃이하에서도 산소사용 능력이 우수한 것으로 판단된다. 이에 비해 비교 대조군으로서 사용된 V₂O₅/TiO₂촉매인 #2의 경우 200℃ 이상에서 환원 반응이 시작되어 310℃부분에서 peak가 형성됨을 보이고 있다. 따라서 촉매의 환원 능력 및 환원반응에 있어서 #1이 #2보다 유리함을 확인할 수 있다.



[그림 3] #1, #2 촉매의 온도에 따른 NO_x 전환율.

[Fig. 3] NO_x conversion(%) of #1, #2 catalysts as a function of temperature.

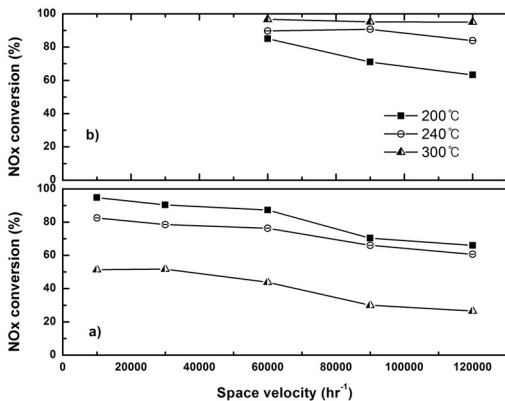
[그림 3]은 SCR 촉매 #1, #2의 반응온도에 따른 NO_x 전환율을 나타낸 그림이며 실험조건은 NO 750 ppm, NO₂ 48ppm, H₂/NO_x=1.0, O₂ 3vol%, 공간속도 60,000hr⁻¹이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 180℃에서 #1의 경우 78.2% 전환율을 보이며 이에 비해 #2의 전환율은 58.1%로 #1보다 낮은 NO_x 전환율을 나타냈다. 또한 200℃ 이상의 온도에서 #1의 경우 반응온도가 증가함에 따라 NO_x 전환율이 82.7%에서 30.3%로 감소하나 #2의 경우 반응온도가 증가함에 따라 NO 전환율이 증가하다 240℃이상부터는 96~98%로 전환율이 일정해지는 경향을 나타낸다.

[그림 4]는 NO 750ppm, NO₂ 48ppm, NH₃/NO_x=1.0, O₂ 3vol% 조건에서 공간속도를 10,000~120,000hr⁻¹으로 달리하여 반응온도에 따른 NO 전환율을 측정하였다. #1 촉매는 SV 10,000~120,000 h⁻¹조건에서 실험을 수행한 결과 공간속도가 감소함에 따라 NO_x 전환율이 200℃온도에서 95% 이상으로 증가하지만, [그림 3]의 결과와 같이 온도가 증가함에 따라 NO 전환율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와는 대조적으로 SV 60,000~120,000 h⁻¹조건에서 실험을 수행한 #2 촉매의 경우 반응온도가 증가

할수록, 공간속도가 증가할수록 NO_x 전환율이 감소하는 결과를 얻을 수 있다.

#1 촉매가 200℃보다 낮은 반응온도에서 높은 NO_x 전환율을 나타내는 이유는 H₂-TPR분석에서 나타난 바와 같이 200℃ 이하의 낮은 온도에서 촉매의 환원반응이 발생하기 때문인 것으로 판단된다. 이에 비해, 200℃ 이상에서 환원반응이 시작되기 때문에 #2 촉매는 200℃ 이상의 온도에서 85%이상의 높은 NO_x 전환율을 나타내는 것으로 판단할 수 있다.

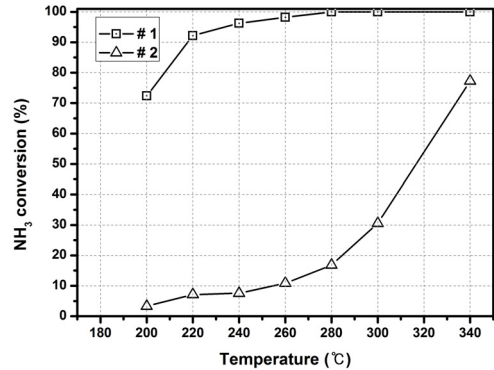
B. Roduit 등 [12]에 따르면 #2 촉매와 같은 V₂O₅/TiO₂ 촉매 상에서 SCR 반응은 200℃ 이하의 저온에서 흡착된 암모니아와 흡착된 NO가 반응하는 Langmuir Hinshelwood (L-H) 반응 모델에 의하여 그 반응이 결정되며, 200℃ 이상의 온도에서는 NO가 거의 흡착되지 않아 흡착된 NH₃와 NO가 반응하는 Eley-Rideal (E-R)반응에 의하여 그 반응이 결정되며, 300℃ 이상의 온도에서는 SCR 반응보다 NH₃ 산화반응이 진행되기 때문에 오히려 NO_x 전환율이 감소한다고 하였다. 이에 #1 촉매의 온도가 증가함에 따른 NO_x 전환율이 감소하는 원인을 조사하기 위하여 NH₃ 산화반응 실험을 수행하였다. 실험조건은 NH₃ 800ppm, O₂ 3vol%, 공간속도 60,000hr⁻¹에서 NH₃ 산화율을 측정하여 [그림 5]에 나타내었다.



[그림 4] #1, #2 촉매의 공간속도에 따른 NO_x 전환율. [Fig. 4] NO_x conversion(%) of a)#1, b)#2 catalysts as a function of space velocity.

200℃ 이하의 저온에서 활성이 우수하였던 #1 SCR 촉매의 NH₃ 산화율이 온도가 증가함에 따라 증가하며 260℃ 이상에서는 100% 가까운 NH₃ 산화율을 나타내었다. 반면 #2 촉매의 경우는 300℃ 이하에서는 매우 낮은 30% 이하의 NH₃ 산화율을 나타내었다. 따라서 #1의 경우 반응온도가 증가함에 따라 NO_x 전환율이 감소하는 이유는 이와 같이 암모니아가 SCR 반응보다 NH₃ 산화반응이 우

선적으로 발생하기 때문으로 판단된다.



[그림 4] #1, #2 촉매의 반응온도 따른 NH₃ 전환율. [Fig. 4] NH₃ conversion(%) of #1, #2 catalysts as a function of temperature.

4. 결론

Mn, Cu가 포함된 #1과 V₂O₅/TiO₂로 이루어진 #2 SCR 촉매를 이용하여 반응온도에 따른 반응활성과 반응특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

Mn, Cu가 포함된 #1 SCR 촉매의 경우 저온에서의 산소 사용능력이 우수하여 이로 인해 #2 SCR 촉매에 비하여 저온에서 높은 질소산화물 제거능력을 가짐을 알 수 있었다.

#1 SCR 촉매는 저온에서의 높은 질소산화물 제거율을 나타내나 반응온도가 증가함에 따라 탈질효율이 감소하였다. 이는 반응온도가 증가할수록 NH₃산화반응이 급격하게 일어나 주반응인 질소산화물 환원반응이 크게 억제되어 질소산화물 제거 효율이 지속적으로 감소함을 알 수 있었다. 이와 반대로 저온에서의 산소 사용능력이 적은 #2 촉매의 경우 반응온도가 증가할수록 질소산화물 제거율이 증가함을 확인할 수 있었다.

Mn, Cu가 포함된 #1 촉매의 경우 200℃ 이하의 저온에서의 SCR 촉매로서 V₂O₅/TiO₂인 #2 촉매보다 우수한 질소산화물 제거능력을 갖는 촉매로 사용될 수 있으나, 200℃ 이상의 온도에서 암모니아의 산화를 억제시킬 수 있는 연구가 추가적으로 필요할 것으로 판단된다.

References

[1] Alemany L.J., F. Berti, "Characterization and com

- position of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts", Appl. Catal., B, 10, pp. 299-311, 1996.
- [2] Bosch H., F. Janssen, "Catalytic reduction of nitrogen oxides: A review on the fundamentals and technology", Catalysis Today, 2, pp. 369-379, 1988.
- [3] Chen Z., Q. Yang, H. Li, X. Li, L. Wang, S. Chi Tsang, "Cr-MnO_x mixed-oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature", J. Catal., 276, pp.56-65, 2010.
- [4] Cho S.M., "Properly apply selective catalytic reduction for NO_x removal", Chem. Eng. Prog., 90, pp. 39-45, 1994.
- [5] Kijlstra W.S., D.S. Brands, E.K. Poels, A. Blik, "Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃", J. Catal., 171, pp. 208-218, 1997.
- [6] Li J., H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review", Catal. Today, 175, pp. 147-156, 2011.
- [7] Qi G., R.T. Yang, "Characterization and FTIR Studies of MnO_x-CeO₂ Catalyst for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃", J. Phys. Chem. B, 108, pp. 15738-15747, 2004.
- [8] Roduit B., A. Wokaun, A. Baiker, "Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res., 37, pp. 4577-4590, 1998.
- [9] Vivoda V., "Japan's energy security predicament post-Fukushima", Energy Policy 46 pp. 135-143, 2012.
- [10] Willett R.E., "Natural gas prices: Shale gas makes wall street go medieval on prices", Natural Gas & Electricity 28 pp. 13-16, 2012.
- [11] Wood S.C., "Select the Right NO_x Control Technology", Chem. Eng. Prog., 90, pp. 33, 1994.
- [12] Wu Z., R. Jin, H. Wang, Y. Liu, "Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature", Catal. Commun., 10, pp. 935-939, 2009.

박 광 희(kwang-Hee Park)

[준회원]



- 2006년 2월 : 경기대학교 환경공학과(공학사)
- 2008년 2월 : 경기대학교 환경공학과(공학석사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 경기대학교 일반대학원 환경공학과 박사과정

<관심분야>
질소산화물 제거기술

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>
폐기물 가스화 및 열분해