

PE6) 망간산화물을 이용한 질소산화물 제거시 전구체 및 전처리 조건의 영향

Effect of Precursor and Pretreatment Condition on the Removal of Nitrogen Oxides over Manganese Oxides

정순관 · 임형근¹⁾ · 홍성창²⁾ · 박영옥

한국에너지기술연구원, ¹⁾한국수자원공사, ²⁾경기대학교

1. 서 론

에너지 사용의 증대에 따라 대기중으로의 질소산화물 배출량이 증가하고 있으며, 이에 따른 산성비, 광화학 스모그등 많은 피해가 나타나고 있다. 이러한 질소산화물중 고정원에서 배출되는 질소산화물은 선택적 촉매환원법에 의해 제거가 되고 있다. 선택적 촉매 환원법에 사용되고 있는 촉매는 주로 V_2O_5/TiO_2 계열로써 300 ~ 400°C 영역에서 최적의 반응을 보인다(H. Bosch and F. Janssen, 1988). 그러나 촉매의 내구성 증진, 재가열에 따른 에너지 절감등의 이유로 저온에서 우수한 활성을 보이는 촉매의 개발이 필요하다. 이러한 저온 탈질 촉매중 망간산화물이 그 활성면에서 가장 우수한 촉매로 나타나고 있으나 망간산화물은 제조 조건에 따라 다양한 산화가를 갖는 다가의 금속산화물으로써 전처리 조건의 확립이 최적 촉매활성을 갖게하는 기본조건으로 볼 수 있다(L. Singoredjo, *et. al.* 1992; T.S. Park *et al.*, 2001). 따라서 본 연구에서는 다양한 전구체와 전처리 조건에 따른 망간산화물의 형태와 이를 이용한 저온 질소산화물 제거 실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

연구에 사용된 $Mn_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ 는 $\gamma-Al_2O_3$ 담체에 망간산화물의 전구체로써 manganese nitrate, manganese acetate, manganese carbonate를 원하는 담지량이 되도록 계산하여 그 양을 증류수에 용해시킨 후 50°C인 조건에서 진공 회전 증발기를 이용하여 서서히 증발시켜 촉매 기공내의 증류수를 제거한 후 120°C 산소분위기에서 24시간 건조하며, 이를 원하는 온도에서 소성하여 제조하였다. 사용한 전구체 및 소성온도는 표 1과 같다.

촉매의 활성평가는 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작된 고정층반응기를 사용하였으며, 반응물 및 생성물의 농도 분석은 비분산 적외선 방식 (NDIR : Non-dispersed Infrared) 가스분석기 (Uras 10E, Hartman & Braun Co.)와 화학 발광 방식의 가스분석기 (42CH, Thermo Inc.) 및 GC (HP6890)를 사용하였다.

Table 1. Preparation conditions of the impregnated $Mn_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ catalysts ($\gamma-Al_2O_3$ support : Procatalyse Co. LTD.)

Catalyst	Cal. Temp (°C)	Additives		solvent
		chemicals	Manufactured	
Mn(N)/ $\gamma-Al_2O_3$	400 600	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4-6H_2O$	Duksan Chem.	D.I. water
Mn(A)/ $\gamma-Al_2O_3$	400 600	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich Chem.	D.I. water
Mn(C)/ $\gamma-Al_2O_3$	400 600	$MnCO_3$	Wako Pure. Chem.	D.I. water

3. 결과 및 고찰

상기방법에 따라 제조된 망간산화물에 대한 110 ~ 310°C 범위에서의 질소산화물 전환율, 이산화질소 배출량 및 미반응 암모니아의 배출량을 살펴보았으며 그 결과는 그림 1, 2와 같다. 결과를 살펴보면 Mn(A) 400°C 소성 촉매가 150°C에서 최고 전환율을 보이고 있으며 110 ~ 210°C의 저온 영역에서 90% 이상의 우수한 질소산화물 제거 효율을 보임을 알 수 있다. 이 때 미반응 NO의 양은 온도가 증가할 수록 선형적으로 감소하였으나 NO₂ 배출은 고온으로 갈 수록 지수함적으로 증가하여 210°C 이상에서는 질소산화물 전환율이 급격히 감소하였다. 미반응 암모니아의 경우 160°C 이상에서는 배출되지 않았으며 Mn(A) 형태는 전 반응영역에서 미반응 암모니아의 배출이 나타나지 않았다. 저온 영역에서 거의 발생하지 않은 NO₂ 배출이 온도에 따라 증가하는 이유는 온도가 증가할 수록 암모니아의 산화가 촉진되어 선택적 촉매 환원법에 참여하는 암모니아가 미반응인 상태로 배출되고 또한 암모니아의 부족으로 NO가 촉매 활성점에 흡착되어 표면의 활성산소와 결합한 후 형성된 NO₂가 미반응 상태로 탈착되는 이유 때문으로 사료된다.

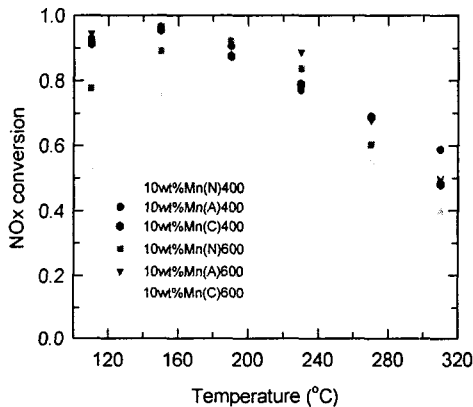


Fig. 1. Effect of precursor and calcination temperature on NO_x conversion.

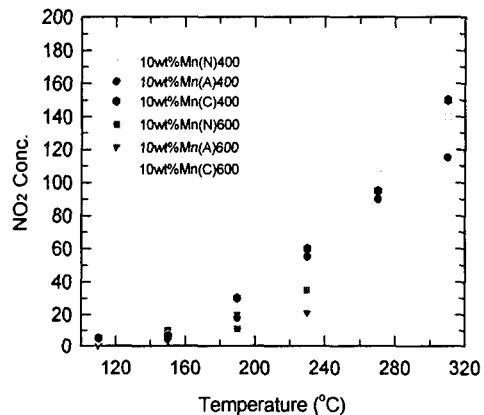


Fig. 2. Effect of precursor and calcination temperature on NO₂ outlet concentration.

참고 문헌

- Bosch, H. and Janssen, F. (1988) Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, A Review on the Fundamentals and Technology, Catal. Today, Vol. 2.
- Park, T.S., Jeong, S.K., Hong, S.H. and Hong, S.C. (2001) Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH₃ over Natural Manganese Ore at Low Temperature, Ind. Eng. Chem. Res., vol 40.
- Singoredjo L., Kover, R., Kapteijn, F. and Moulijn, J. (1992) Alumina Supported Manganese Oxides for the Low-temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 1.