

PE10) 은촉매의 탄화수소 SCR에서 수소전처리에 의한 영향 A Effect of H₂ Pretreatment of Hydrocarbon SCR over Silver Catalyst

김문찬 · 고선환
 청주대학교 이공대학 환경공학부

1. 서론

연료의 연소열을 이용하는 공정에서는 연소 효율을 증가시키면 필연적으로 NO_x의 발생량이 증가한다. 배출가스를 통해서 배출되는 NO_x는 대부분 NO로 존재하지만 대기중에서 인체에 유해한 NO₂로 쉽게 산화되어 오존의 생성을 촉진시키거나, 탄화수소 및 태양광중의 자외선과 작용하여 광화학스모그를 일으키는 원인물질로 작용한다. 또한, 인간을 비롯한 동물의 체내에 흡입되면 호흡기에 독성을 일으켜 만성호흡기질환 등의 피해를 가져오기 때문에 NO_x는 대기중으로 배출하기 전에 반드시 제거하여야 한다¹.

본 연구에서는 배출가스중에 포함된 NO를 비선택적 촉매환원법으로 환원시켜 제거하기 위하여 은(Ag) 함량을 여러 가지로 달리하여 γ -Al₂O₃에 담지한 촉매를 제조하였고, 제조한 촉매에 대하여 온도, 산소농도, 아황산가스농도의 변화에 따른 NO_x의 전환율에 대하여 연구하였다. 또한 제조한 촉매의 물성 분석을 통하여 촉매의 상태와 NO_x의 전환율과의 관계를 알아보았다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 NO의 환원반응을 위해서 γ -Al₂O₃에 Ag를 담지한 촉매를 제조하여 반응실험을 하였다. 촉매를 제조하기 위해서 사용한 원료염으로는 silver nitrate(AgNO₃, Junsei, extra pure)를 사용하였다.

각각의 촉매는 γ -Al₂O₃를 담체로 사용하였으며, γ -Al₂O₃는 금속을 담지시키기 전에 120℃에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 제조한 촉매 중에서 Ag/ γ -Al₂O₃ 촉매는 Ag의 함량이 0.6, 1.0, 1.4, 2.0 wt%가 되도록 각각 초기함침하였고, 120℃에서 24시간 건조한 후 450℃에서 공기 흐름중에 2시간 소성하였다.

또한 소성과정에서 수소-산소 처리를 하여 1.0wt% 및 2.0wt%의 Ag/ γ -Al₂O₃를 제조하기도 하였는데, 수소-산소 처리는 300℃에서 H₂를 100mL/min으로 흘려 보내 주면서 3시간 동안 소성하여 환원시킨 후, 다시 600℃에서 공기를 흘려 보내 주면서 3시간 동안 소성하여 산화시키는 방법으로 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

수소-산소 처리를 하지 않은 촉매와 수소-산소 처리를 한 촉매의 NO_x 전환율을 비교하여 그림 1에 나타내었다. 실험결과 촉매의 소성과정에서 수소-산소 처리를 한 촉매는 수소-산소 처리를 하지 않은

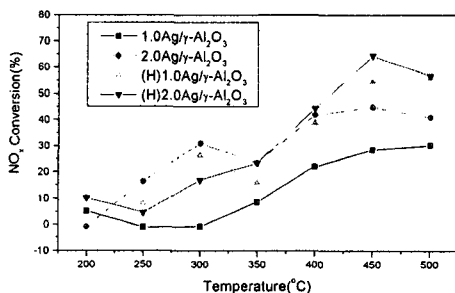


Fig. 1. Effect of H₂-O₂ treatment on the conversion of NO_x over Ag/ γ -Al₂O₃.

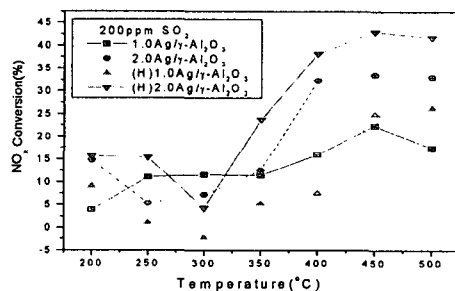


Fig. 2. Effect of H₂-O₂ treatment on the conversion of NO_x over Ag/ γ -Al₂O₃ at 5% O₂ and 200ppm SO₂.

촉매보다 높은 NO_x 전환율을 가지는 것으로 나타났다. 또한 수소-산소 처리를 하지 않은 경우와 마찬가지로 Ag의 함량이 1wt%일 때 보다 2wt%일 때 NO_x의 전환율이 더 높게 나타났다.

그림 2에는 반응가스 중에 SO₂가 200ppm 함유되어 있을 때에 수소-산소 처리한 촉매와 처리하지 않은 촉매의 NO_x 전환율을 비교하여 나타내었다. 반응가스 중에 SO₂가 포함되어 있을 때 (H)2.0Ag/γ-Al₂O₃ 촉매는 SO₂가 없을 때 보다 NO_x 전환율이 낮아지기는 하지만 2.0Ag/γ-Al₂O₃ 촉매보다는 높은 NO_x 전환율을 나타낸 반면에 (H)1.0Ag/γ-Al₂O₃는 SO₂의 존재로 인하여 전환율이 급격히 낮아져 1.0Ag/γ-Al₂O₃ 촉매보다도 낮은 NO_x 전환율을 나타내었다. 따라서 (H)1.0Ag/γ-Al₂O₃는 SO₂에 의하여 쉽게 피독된다고 할 수 있다.

그림 3에는 1Ag/γ-Al₂O₃와 2Ag/γ-Al₂O₃ 촉매에 대하여 각각 반응실험을 하기 전과 O₂ 5%, SO₂ 200ppm의 조건에서 반응실험을 한 후의 XRD 피크를 나타내었다. 그림에서 보듯이 반응실험 후에 Ag metal의 피크가 뚜렷이 나타났다. 반응실험에서 SO₂가 반응가스에 포함됨으로 인하여 NO_x의 전환율이 낮아지는 것으로 나타났는데 이것은 산화상태의 Ag가 환원상태의 metallic Ag로 바뀌었기 때문이다.

또한 반응실험에서 1Ag/γ-Al₂O₃가 2Ag/γ-Al₂O₃ 보다 NO_x의 전환율이 낮은 것으로 나타났는데, 이것은 1Ag/γ-Al₂O₃에 포함된 Ag의 상당부분이 환원상태로 존재하기 때문인 것으로 사료되며, 반응후 촉매의 XRD spectra를 볼 때, 1Ag/γ-Al₂O₃가 2Ag/γ-Al₂O₃ 보다 Ag metal의 피크가 높게 나타난 것이 증거가 된다.

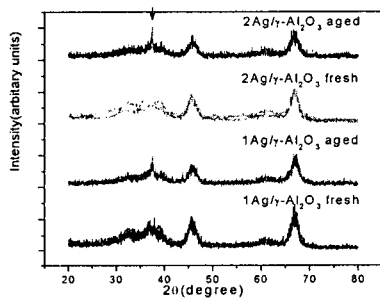


Fig. 3. XRD spectras of the fresh and the aged Ag/γ-Al₂O₃. (↓) Ag metal

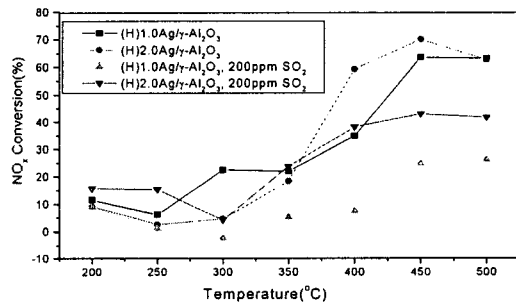


Fig. 4. Effect of SO₂ on the conversion of NO_x at 5% O₂.

그림 4에는 2Ag/γ-Al₂O₃ 촉매에 대하여 반응실험을 하기 전과 반응실험 후의 Ag3d XPS 피크를 나타내었다. 반응실험 후의 촉매가 반응실험 전의 촉매보다 결합에너지가 더 높은 쪽으로 피크가 크게 이동하였다.

XPS 분석 결과에서 볼 때 전체적으로 반응실험을 하기 전보다 반응실험을 한 후의 Ag3d 피크의 위치가 높은 결합에너지 쪽으로 이동하였는데 이것은 반응 후에 SO₂의 작용으로 Ag의 산화상태가 저하되어 metallic Ag로 바뀌었기 때문이다.

참고 문헌

- 이창용 (1991) 「금속산화물이 담지된 모더니이트상에서 일산화질소의 분해」, 한양대학교
- T. Miyadera (1993) Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen containing organic compounds, Appl. Catal. B, 2, 199-205.
- T. Miyadera and K. Yoshida (1993) Alumina-supported Catalysts for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Propene, Chem. Lett. 1483-1486.
- N. Aoyama, K. Yoshida, A. Abe and T. Miyadera (1997) Characterization of highly active silver catalyst for NO_x reduction in lean-burning engine exhaust, Catal. Lett. 43, 249-253.