

# 입상형 Mn계 탈질촉매의 소성조건 영향

박영옥\*, 유승한\*\*, 박광희\*\*\*, 김상웅\*\*\*\*, 차왕석\*\*

\*한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터

\*\*군산대학교 환경공학과

\*\*\*경기대학교 환경에너지시스템공학과

\*\*\*\*(주)리드제넥스

e-mail:wscha@kunsan.ac.kr

## NOx Removal of Pelletized Mn Catalyst on the Calcination Condition

Young Ok Park\*, Seung Han You\*\*, Kwang Hee Park\*\*\*,

Sang Wung Kim\*\*\*\*, Wang seog Cha\*\*

\*Clean Fossil Fuel Research Center, Korea Institute of Energy Research

\*\*Department of Environmental Engineering Kunsan National University

\*\*\*Department of Environmental Energy Systems Engineering Kyonggi University

\*\*\*\*Leadgenex, Co

### 요 약

저온용 Mn-Cu계 촉매의 적정 적용온도를 파악하기 위해 다양한 조건에서 소성하였으며 소성한 촉매를 사용하여 반응온도, 유속 등에 따른 탈질효율 변화를 조사하였다. 실험결과 촉매의 전처리과정에 서 바나듐-티타니아계 촉매보다 낮은 일정한 온도 이상으로 적용시 촉매의 산화가, pore 등에서 변화가 일어나며 궁극적으로 활성저하로 귀결됨을 알 수 있었다.

### 1. 서론

화학공장, 대형 발전소, 대형 보일러 등에서 주로 사용하는 연료는 화석연료이며 화석연료는 연소시 필연적으로 질소산화물(NOx)이 발생된다.

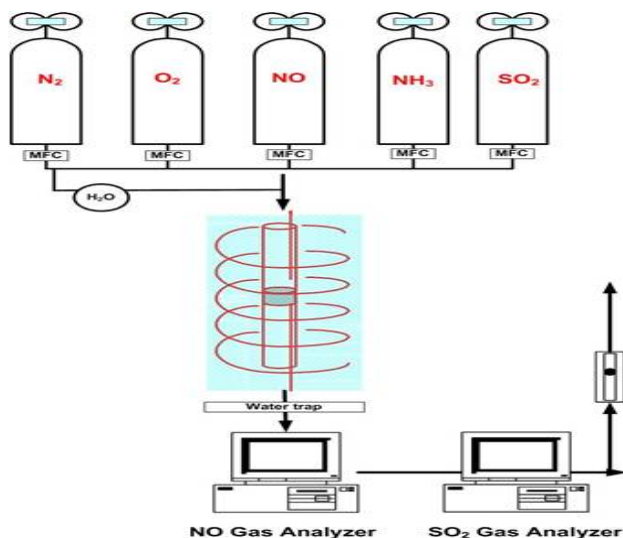
질소산화물은 주로 고온의 연소과정에서 공기중에 포함되어 있는 산소와 질소성분의 반응으로 생성되며 질소산화물은 시정장애, 온실효과(N<sub>2</sub>O)뿐만 아니라 산성비의 원인으로 작용하며, 오존, HCHO, PAN 등의 각종 산화제를 생성하여 2차오염을 유발시킨다. 연소 후 발생하는 질소산화물을 효과적으로 처리할 수 있는 기술로는 촉매와 환원제를 이용하는 선택적촉매환원기술(SCR: Selective Catalytic Reduction)과 촉매사용 없이 환원제만을 사용하는 선택적 무촉매 환원기술(SNCR: Selective Non Catalytic Reduction)이 있다. 이 중에서 선택적 촉

매환원기술이 제거효율이 우수하고 2차오염 발생 가능성이 적어 가장 효과적인 기술로 알려져 있다. 선택적 촉매환원공정에서 사용되는 상용화촉매는 높은 촉매활성, N<sub>2</sub>로의 높은 선택도, 배출가스 중 유해가스에 대한 높은 내구성 등의 특성을 가지는 바나듐-티타니아계이며, SCR촉매는 환원제로 NH<sub>3</sub>/urea를 이용하여 300~400℃의 반응온도 영역에서  $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ ,  $6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$ 의 반응을 거쳐, 질소산화물이 질소로 전환되는 것으로 알려져 있다. 바나듐-티타니아계 촉매는 300~400℃에서 운전되고 있으며 SO<sub>2</sub>에 대한 내구성이 우수한 편이지만 운전온도가 이슬점이하에서 조업되면 배가스 중 SO<sub>3</sub>와 암모니아가 반응하여 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 황산암모늄들의 형성으로 인해 촉매활성을 저하시킬 우려가 있다. 저온영역에서 생성된

황산암모늄 염은 분말상의 형태이며 촉매층과 덕트 등에 침적되며 점성을 지녀 촉매활성점의 masking 촉매기공의 plugging 현상을 유발하여 촉매활성을 심각한 수준으로 감소시키는 것으로 알려져 있다 [1-2]. 최근에는 탈황장치와 집진기 후단의 온도인 200℃ 이하에서 추가가열이 없는 저온상태에서 배가스 중 질소산화물을 제거할 수 있는 저온 탈질촉매 연구가 시도되고 있다[3].

본 연구에서는 저온촉매로 알려진 Mn계 촉매를 사용하여 전처리 조건 및 황산화물에 대한 탈질특성을 조사하였으며 탈질특성 변화는 H<sub>2</sub>-TPR, XRD, 비표면적 분석 등으로 확인하였다.

## 2. 실험장치 및 방법



[그림 1] 촉매활성실험장치 개략도

담체 및 촉매의 탈질반응 실험에 사용한 고정층 반응기를 [그림 1]에 나타내었다. 이 실험장치는 크게 가스주입 부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석 부분으로 구성하였다.

반응기에 공급되는 가스는 NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>의 각 실린더로부터 MFC(Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한 수분의 공급은 N<sub>2</sub>가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며, 이 때 공급되는 양을 일

정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 항온 순환조를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관으로 하였으며 NO와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생기는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180℃로 일정하게 유지하였다.

반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 600mm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며 가스유입 부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산적외선가스분석기(Uras 10E, Hartman&Braun Co.)와 화학발광분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며 NO<sub>2</sub>는 암모니아가 5ppm이상 배출되는 부분은 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을, 그 이하의 부분에서는 상기의 화학발광분석기를 사용하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.

촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, XRD pattern은 Rigaku Co.의 D/Max-III(3kW) diffract meter에 의하여 분석되었다. Radiation source로는 Cu Ka( $\lambda = 0.1506\text{nm}$ )가 사용되었으며,  $2\theta = 10\sim 90^\circ$ 의 범위에서 4°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다. 촉매의 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, 이 때 시료는 110℃에서 3~5시간 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다. 촉매의 표면반응을 관찰하기 위한 FT-IR(Furier Transform Infrared Spectroscopy)분석은 Jasco FT-IR660 plus를 사용하였다. 분석 시

KBr/CaF<sub>2</sub> window를 사용하였으며 DR(Diffuse Reflection) method를 적용하였다.

를 이용한 산화가 분석결과로부터 확인할 수 있었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 사사

본 연구는 지식경제부 전력·원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] 이상진, 홍성창, “소각로 SCR 폐탈질 촉매의 피독과 효율재생에 관한 연구”, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 3, pp. 259-263, June, 2008.
- [2] 박광희, 이준엽, 홍성호, 최상현, 홍성창, “화력발전소 상용 탈질촉매의 활성저하 원인에 관한 연구”, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 5, pp. 376-381, August, 2008.
- [3] 박광희, 유승한, 박영옥, 김상용, 차왕석, “저온에서 Mn-Cu 촉매의 NOx 전환특성”, 한국산화기술학회 논문지 제12권 9호, pp. 4250-4256, 2011.



[그림 2] 소성 탈질촉매의 반응온도에 따른 탈질효율

[그림 2]는 다양한 조건에서 소성한 Mn-Cu계 촉매의 반응온도에 따른 탈질효율 변화를 나타낸 그림이다. 탈질촉매는 입자형이며 실험조건은 NO 750ppm, NO<sub>2</sub> 48ppm, NH<sub>3</sub> /NO<sub>x</sub> = 1.0, O<sub>2</sub> 8%, H<sub>2</sub>O 6%, SV 60,000hr<sup>-1</sup> 이었다.

그림에서 전체적으로 약 240℃이하의 온도에서 비교적 높은 탈질효율을 보이나 280℃이상의 온도에서는 상당히 낮은 수준의 탈질효율을 나타내고 있다. 그리고 소성온도에 따라 각 반응온도에서의 탈질효율에서 다소 차이가 나타남을 알 수 있으며 변화경향은 온도가 증가할수록 감소함을 알 수 있다.

### 4. 결론

Mn-Cu계 저온 탈질촉매를 사용하여 다양한 조건에서 소성한 후 소성촉매를 대상으로 반응온도, 유속에 대한 영향을 조사하였다. 촉매의 소성조건에 따라 탈질촉매의 활성변화가 일어났으며 대체적으로 일정온도 이상에서 소성온도가 증가할수록 탈질효율이 감소하는 것으로 나타났으며 이러한 결과는 XPS