

## 질소산화물의 선택적 환원 제거시 염화수소기체가 촉매에 미치는 영향

정진우 · 최광호 · 성희제\* · 채호정\* · 남인식\*

코오롱엔지니어링(주) 환경기술연구소  
\*포항공과대학교 화학공학과

(1999년 10월 15일 접수, 1999년 12월 29일 채택)

## The Effect of HCl Gas on Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide

Jin-Woo Choung · Kwang-Ho Choi · Hee-Je Seong\* · Ho-Jung Chai\* · In-Sik Nam\*

*Environmental R & D Center, Kolon Engineering Inc.  
\*Dept. of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology*

### ABSTRACT

This study is aimed at investigating an effect of HCl gas on selective reduction of NO<sub>x</sub> over a CuHM and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst. SCR process is the most effective method to remove NO<sub>x</sub>, but catalyst can be deactivated by the acidic gas such as HCl gas which is also included in flue gas from the incinerator.

In dry condition of flue gas, the CuHM catalyst treated by HCl gas has shown higher NO removal activity than the fresh catalyst. The activity of the catalyst can be restored by treating at 500°C. On the contrary, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst is obviously deactivated by HCl and the deactivation increases in proportion to the concentration of HCl gas. The deactivated catalyst is not restored to its original activity by heat treatment for regeneration. In wet flue gas stream, the CuHM catalyst has shown lower activity than fresh catalyst and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst was severely deactivated by HCl treatment. The activity loss of catalysts are mainly due to the decrease of Brönsted acid site on the catalyst surface by NH<sub>3</sub> TPD. The change of BET surface area of CuHM catalyst after the reaction isn't observed but V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst is observed. The amount of Cu<sup>++</sup> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is decreased after the reaction.

From these results, it is expected that CuHM catalyst should be better than V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for its application to the incineration of flue gas.

---

Key Words : Mordenite Type Zeolite, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, SCR, Nitrogen Oxide, NH<sub>3</sub>

## 요약문

본 연구에서는 소각로용 SCR(Selective Catalytic Reduction) 촉매개발의 일환으로, 소각로 배기가스 중에 다량 함유되어 있는 염화수소(HCl)기체가 촉매활성에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다. 연구에 사용된 촉매는 상용  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매와 구리이온이 교환된 모더나이트형 제올라이트, CuHM 촉매로 실험은 수분의 유무에 따라 건조가스 조건과 습윤가스 조건으로 나누어 수행하였다.

건조가스 조건에서는 염화수소농도가 증가함에 따라 CuHM 촉매의 NO 제거활성이 가역적으로 증가하는 반면  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매는 비가역적으로 저하되는 상반되는 결과를 보였다. 그리고 수분이 포함된 습윤가스 조건에서는 CuHM와  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매 모두 비가역적으로 활성이 감소됨이 관찰되었으나, 상대적으로 CuHM이 보다 안정적인 활성을 나타내었다. 이러한 활성변화는  $NH_3$  TPD(Temperature Programmed Desorption) 탈착곡선의 증가, 감소로부터 HCl에 따른 일시적인 산량 증가 또는 영구적인 산점의 변화와 관계됨을 알 수 있었다. 그리고 BET 및 ICP 분석을 통하여 염화수소기체에 의한 촉매의 표면적과  $Cu^{++}$  및  $V_2O_5$  함유량의 변화를 관찰하였다.

이상의 연구결과로부터 HCl과 같은 산가스를 함유하고 있는 배기가스 중의 질소산화물을 제거할 경우 CuHM 촉매에 대한 선택적 촉매 환원공정의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

주제어 :  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ , 모더나이트형 제올라이트, 선택적 촉매 환원, 질소산화물, 암모니아, 소각배기가스

## 1. 서론

대기오염물질 중 천연가스, 기름, 석탄 등의 화석 연료의 연소로부터 배출되는 황산화물 및 질소산화물은 산성비 및 산림파괴를 유발하고, 프레온 가스(CFCs)는 오존층 파괴를 일으키며, 이산화탄소, 메탄 및 아산화질소 등은 지구온난화 문제를 야기하는 등 지구환경에 커다란 위협이 되고 있다. 그 중 대기 중에 존재하는 기체상 질소산화물의 경우 연소에 의해 생성되는 것은 대부분 NO와  $NO_2$ 이고 보통 이들을 총칭해서 질소산화물( $NO_x$ )이라 부른다. 이 중에서 NO는 전체  $NO_x$  배출량의 90~95%를 차지하는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 하지만 NO는 대기 중에서 쉽게 산화되어  $NO_2$ 가 되며  $NO_2$ 가 되는 과정에서 산소라디칼로 분해되어 대기 중의 산소와 반응하여 오존을 형성하여 호흡기 질병과 숲을 황폐화시키는 주요인자로서 광화학스모그의 원인물질일 뿐만 아니라 산성비의 주요원인이 되는 대기오염물질로 알려져 있다.

지금까지 화력발전소, 산업체 보일러 등과 같이

고정된 위치에서 화석연료를 사용할 때 발생하는 질소산화물을 제거하는 다양한 기술들이 연구되어 왔으며, 그 중에서 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR) 기술은 고정원에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위해 현재까지 제시된 여러 기술 중에서 경제적, 법률적 그리고 기술적인 모든 측면들을 충족시킬 수 있는 기술이다. 이 기술은 촉매를 사용하여 배기가스 중에 포함되어 있는 질소산화물을 제거하는 것으로 촉매가 SCR 공정 전체 투자비와 운영비에서 매우 큰 비중을 차지하고 있다. 현재까지 질소산화물을 제거하기 위해서 연구된 촉매로는 귀금속계 및 구리 산화물과 같은 다양한 금속산화물 촉매로부터 제올라이트 촉매에 이르기까지 다양하게 제시되고 있으나, 상용촉매로는 바나디아-타이타니아류의 촉매들이 많이 사용되고 있다.<sup>2)</sup>

SCR 촉매는 소각로, 발전소 등 고정원과 같은 대용량의 배기가스 처리에 적용하기 때문에 촉매의 우수한 질소산화물 제거활성 뿐만 아니라 촉매의 기계적 강도, 그리고 하니콤 형태와 같은 저압차 반응기 형태로의 가공 및 성형성이 우수해야 한다. 특히 도

시쓰레기 및 산업폐기물을 소각할 경우 폐기물내 포함되어 있는 염소 및 황에 의하여 배기가스 내에 염소화합물과 산성기체가 다량 발생하게 되므로 이에 대한 촉매 내구성을 가져야 한다. 최근까지 산성기체 중 아황산기체에 대한 촉매피독 연구는 상당한 연구가 이루어진 반면 염화수소기체와 염소화합물에 대한 연구는 전무한 실정이다. 그러므로 적용 대상에 따라서 다양한 특성을 필요로 하므로 모든 공정에 다 적용될 수 있는 촉매는 현실적으로 존재할 수 없다. SCR 촉매로 가장 많이 쓰이는 바나디아-타이타니아 촉매의 경우도 300℃ 이상의 높은 온도에서 우수한 질소산화물 제거성능을 보이므로 에너지 측면에서 비효율적일 뿐만 아니라 낮은 비표면적 그리고 약한 기계적 강도 등이 해결되어야 할 문제점으로 남아 있으며, 또한 배기가스 중에 포함되어 있는 염화수소기체에 대한 내구성이 매우 낮음을 본 연구에서 확인할 수 있었다. 그러므로 촉매의 질소산화물 제거성능과 기계적 강도 그리고 성형성이 우수할 뿐만 아니라 소각배기가스 중에 염소화합물과 산성기체를 많이 포함하는 공정에도 적용할 수 있는, 염소화합물과 산성기체에 대한 내구성이 우수한 촉매의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 폐기물 소각처리시 다량 발생하는 HCl 기체가 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR) 공정에서 촉매에 미치는 영향을 기존 SCR 촉매인 타이타니아를 담체로한 바나디아 촉매와 NO<sub>x</sub> 제거활성이 우수한 구리이온 교환된 제올라이트 촉매에 대하여 알아보고 소각배기가스 중의 질소산화물을 안정적으로 처리하는 내구성이 우수한 SCR 촉매를 개발하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 소각 배기가스와 유사한 조건에서 염화수소에 대한 영향을 배기가스 중 수분의 유무에 따른 영향을 살펴보았으며, 또한 그때의 촉매특성변화를 고찰하였다.

### 2.1. 촉매 제조

본 실험에 사용한 촉매는 구리이온 교환된 모더

나이트 촉매(CuHM)와 바나디아-타이타니아 촉매(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)이며 촉매의 제조 방법은 다음과 같다.

CuHM 촉매는 HM (Hydrogen-Mordenite, PQ Corporation)을 먼저 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1N 용액으로 90℃에서 20시간 동안 이온 교환시켰다. 이온 교환된 NH<sub>4</sub>-M 촉매는 잔여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 제거하기 위하여 증류수를 가하여 세척하고 110℃에서 건조하였다. 건조된 촉매는 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1N 용액 상에서 90℃로 이온 교환을 시킨 후, filtering 하였다. 그리고 잔여 이온을 제거하기 위한 washing은 filtering되고 난 용액의 pH가 약 6 정도가 될 때까지 충분히 행하였다. 세척된 시료는 건조기에서 110℃에서 overnight 시키고 500℃에서 5시간 동안 소성하였다. 이렇게 제조된 촉매는 HM을 모촉매로 제조된 경우 분말 형태이므로 지름 10mm, 길이 15mm 형태의 pellet으로 만들어 20/30 mesh의 촉매 크기로 분쇄하였다. 또한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 일본 Nippon Shokubai사에서 제조된 상용촉매를 사용하였다.

### 2.2. 촉매 특성분석

촉매의 원소분석과 촉매 표면적은 각각 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Spectro 사), BET ASAP 2010 (Micromeritics 사)에 의하여 분석되었고, 촉매표면의 산량 및 산세기 조사를 위하여 NH<sub>3</sub> TPD (Temperature Programmed Desorption, Gow-Mac의 TCD)를 사용하였다. TPD 실험방법은 다음과 같다.

촉매 표면의 산량 및 산세기를 조사하기 위하여 암모니아를 촉매에 흡착시킨 후 승온탈착실험을 한다. 분말형태의 촉매 0.2g을 외경이 1/4 in.인 U자형의 quartz micro reactor에 충전하고, 헬륨을 50 ml/min으로 흘리며 500℃에서 2시간 동안 전처리한다. 그 후 100℃에서 1시간 동안 순수한 암모니아를 충분히 촉매에 흡착시키고, 다시 헬륨으로 2시간 이상 purge시켜 촉매상에 물리적으로 흡착되어 있는 암모니아를 제거한다. Test는 승온온도를 10℃/min으로 100~900℃까지 행하며, 탈착된 암모니아는 GC/TCD로 분석하고, 탈착되는 성분은 Hiden Analytical사의 HPR20 Quadrupole Mass

Spectroscopy를 이용하여 확인한다.

### 2.3. 실험장치

본 연구에 사용된 반응장치시스템은 고정층 반응기로 전체적인 개략도는 Fig. 1과 같다. 고정층 반응시스템은 가스주입부분, 반응기부분, 그리고 반응가스분석부분으로 구성되어 있다.

가스주입부분은 NO, NH<sub>3</sub>, HCl, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 유량을 정확히 제어하기 위하여 mass flow controller (MFC)를 사용해서 주입한다. 물의 영향을 조사하기 위하여 saturator를 사용하여 bubbling 방법을 이용하며, 물이 vapor 상태로 혼합기내로 주입되도록 유도하기 위하여 balance 기체로서 질소를 bubbling 한다.

반응기부분은 furnace, thermocouple, 반응기, 그리고 촉매층으로 구성되어 있다. 반응기는 HCl 가스에 내부식성이 강한 3/8 in. 석영관을 사용하였으며, 촉매의 지지를 위해서는 100 mesh의 철망을 사용한다. Inconel tube 반응기는 반응조건에서 blank test를 수행하여 반응의 참여여부를 확인한다.

반응가스분석부분은 conditioner, analyzer, 그리고 recorder로 구성된다. Conditioner는 Thermo Environmental Instruments Inc.의 Conditioner (model 900)를 거쳐 분석할 기체에 대해 filtering, heating, 그리고 dilution을 행한다. Analyzer로 Chemiluminesce NO/NO<sub>x</sub> Analyzer(model 42H)

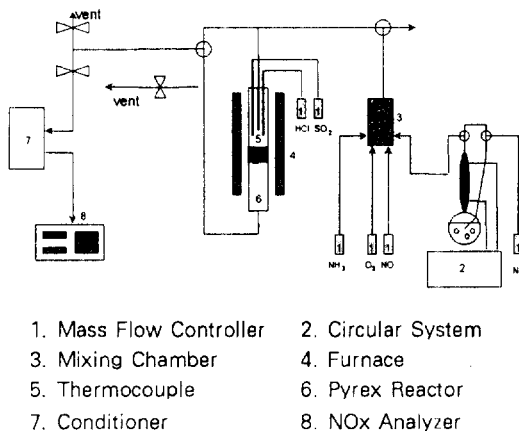


Fig. 1. A schematic diagram of reactor system.

를 사용하여 연속적으로 기체를 측정하며, 촉매의 활성 변화와 안정화 상태를 보기 위하여 chart형 recorder(Fisher Recordall series 5000)를 사용한다. 공간속도 (Space Velocity)를 100,000 hr<sup>-1</sup>로 고정한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 건조가스 조건에서의 NO 제거활성 고찰

#### 3.1.1. 반응온도 변화에 따른 NO 제거활성

Fig. 2는 CuHM 촉매에 대하여 225°C에서 450°C까지의 운전온도 범위에서 NO 제거활성을 보여주는 결과이다. Fig. 2를 보면 첫 번째 실험과 두 번째 실험 결과가 잘 일치하며, 반응온도가 350°C까지 증가함에 따라 NO 전환율도 증가하여 275~350°C에서 100%에 도달하지만 그 온도 이상에서는 점차 감소되었다. 이는 반응온도가 고온으로 증가함에 따라 NH<sub>3</sub> 산화 반응이 NO와 NH<sub>3</sub>의 반응보다 상대적으로 더 빨리 일어나기 때문이다.<sup>3)</sup>

#### 3.1.2. HCl에 따른 NO 제거활성

Fig. 3에서 보면 CuHM 촉매의 경우 HCl 기체를 1,000ppm과 5,000ppm 농도로 450°C에서 2시간

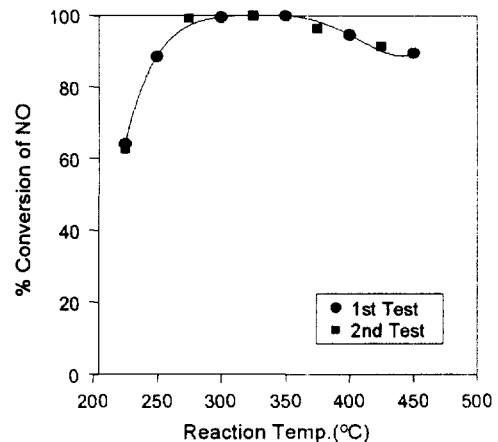


Fig. 2. Reproducibility of experimentation for the reduction of NO by NH<sub>3</sub> over CuHM catalyst.

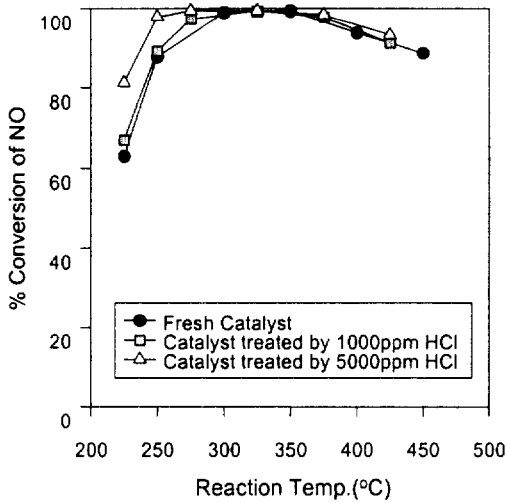


Fig. 3. NO conversion of CuHM exposed to 1000 and 5000ppm of HCl at 450°C for 2hrs.

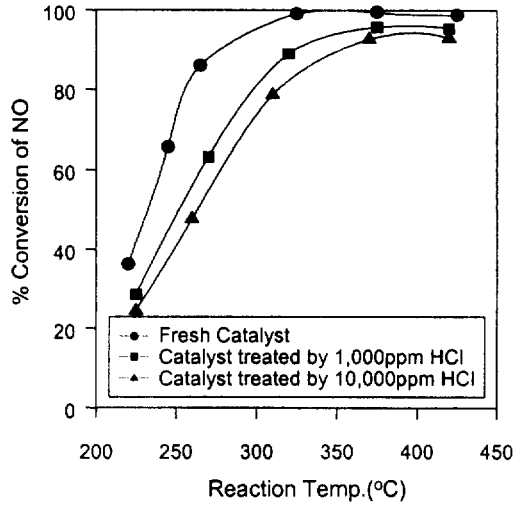


Fig. 4. NO conversion of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  exposed to 1,000 and 10,000ppm of HCl at 450°C for 2hrs.

동안 노출시킨 후 활성실험을 한 결과, HCl 1,000 ppm을 반응기에 주입하면 약간의 활성 증가 현상이 관찰되는 반면 HCl을 5,000ppm 주입한 실험결과는 fresh 촉매의 225°C 온도에서 활성이 64%에서 80%까지 활성이 증가하였고 250°C에서는 88%에서 95% 이상 크게 활성이 증가되었다.

Fig. 4는  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매의 경우 상용화된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매를 이용하여 촉매 활성 연구를 수행한 것이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매는 fresh 촉매와 비교하여 촉매에 HCl 기체를 1,000ppm과 10,000ppm 농도로 450°C에서 2시간 동안 노출했을 때 저온 영역인 220~300°C에서 활성이 10% 이상 저하되며, HCl 처리 농도가 10,000ppm일 때 활성 저하 정도는 더 심해진다. 또한 반응속도가 큰 350°C 이상의 고온에서도 활성 저하가 관찰되는 반면 HCl의 주입 농도에 크게 영향을 받지 않는다.

### 3.1.3. HCl 처리시 시간에 따른 NO 제거활성

Fig. 5는 CuHM 촉매를 사용하여 225°C의 온도에서 1,000ppm, 5,000ppm 농도변화에 따른 활성 실험을 수행한 결과이다. 1,000ppm 농도에서는 시간에 따라 활성이 증가되는 것을 볼 수 있으며, 5,000ppm 농도로 HCl을 반응기에 주입하였을 때

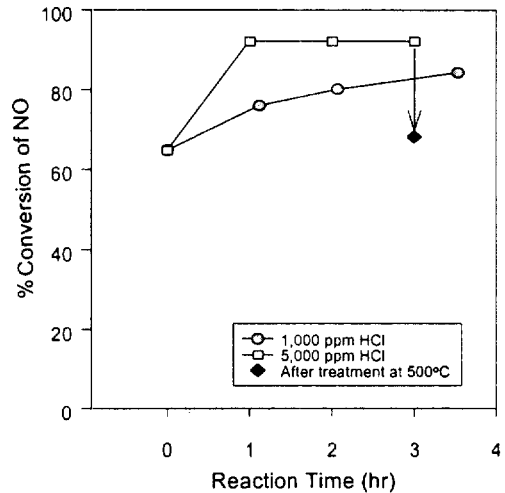


Fig. 5. NO conversion of CuHM catalyst exposed to 1,000 and 5,000ppm of HCl at 225°C.

는 HCl을 주입한 후 1시간 이내에 NO 제거 활성이 90% 수준까지 도달하나 그 이후에는 활성 변화가 나타나지 않는다. 또한 1,000ppm 농도로 HCl을 주입할 경우 NO 전환율이 낮아지는 것이 측정되며, 이 촉매를 HCl 주입없이 500°C로 승온시켜 2시간 동안 처리한 후, NO 제거 활성을 측정한 결과 fresh한 촉매와 비슷한 활성이 관찰된다.<sup>4)</sup>

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매의 경우 400°C에서 HCl과

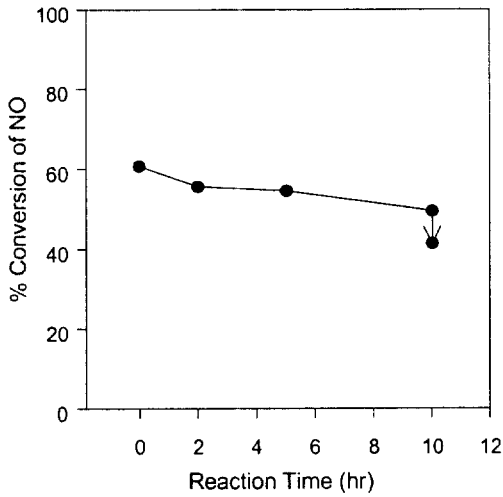


Fig. 6. Continuous test for  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  catalyst treated by 5,000ppm of HCl at 250°C.

반응시켜 250°C로 온도를 내려 측정한 촉매의 활성은 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 시간에 따라 점차 낮아지는 경향을 보인다. 250°C에서 초기 활성이 60%인  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매를 HCl을 주입하며 연속 실험을 수행한 후 500°C에서 처리하여 가역성을 조사한 결과 250°C일 때 NO 제거 활성이 피독되어 있던 촉매보다 활성 저하 정도가 완화되었음을 관찰하였으며, 원래의 상태로 회복되지 못한 것을 보여 줌으로써  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매는 HCl에 의한 피독이 비가역적이라고 할 수 있다.

### 3.1.4. $NH_3$ TPD에 의한 촉매의 산점과 활성과의 관계

$NH_3$ 를 이용한 SCR 반응에 있어 산세기는 반응과 직접 관련이 있는데 이는 basic한  $NH_3$ 를 반응기체로 사용하기 때문이다. SCR 반응에서 CuHM 촉매와  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매 모두 Brönsted 산점이 활성과 직접적으로 관련이 있으며  $NH_3$  TPD를 통하여 촉매 산점 연구를 수행한다.

Fig. 7은 CuHM 촉매에 대한  $NH_3$  TPD 결과로서 HCl 처리전의 탈착 peak를 200°C에서 탈착되는 LTP(Low Temp. Peak)와 380°C 영역의 ITP(Intermediate Temp. Peak), 그리고 600°C 영역의 HTP(High Temp. Peak)에서 관찰할 수 있다.

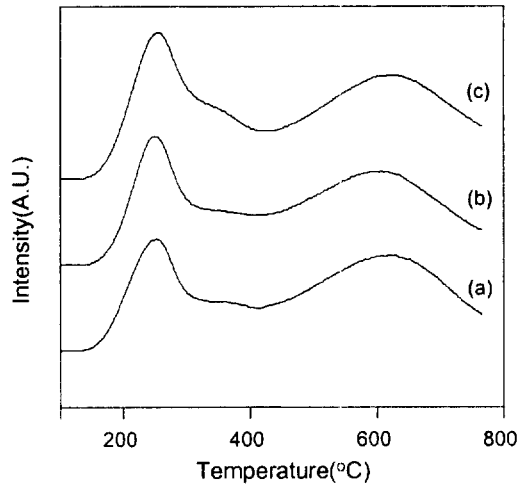


Fig. 7.  $NH_3$  TPD spectra of CuHM catalyst (a) fresh catalyst (b) treated by 1,000 ppm of HCl (c) treated by 5,000ppm of HCl.

기존 연구<sup>5)</sup>에 의하면, CuHM 촉매의  $Cu^{++}$  교환 정도가 클수록 ITP와 HTP의  $NH_3$  탈착 peak는 증가하여 이 영역의 peak는  $Cu^{++}$ 에 의한 활성점과 관련이 있는 것으로 보고하였다. HCl 처리와 미처리한 촉매에 상관없이 촉매의  $NH_3$  탈착 peak의 위치는 일치함을 알 수 있다. 또한 Brönsted 산점으로 알려진 HTP는 크기에 있어 큰 변화가 없었다. 그러나 HCl로 처리한 촉매는 그 농도에 따라 LTP와 ITP의 완만한 증가를 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 HCl 기체에 반응시킨 CuHM 촉매의 산점 변화가 촉매 표면에 일시적인 산증가 효과를 야기하는 것으로 표면에서 쉽게 증발하기 때문에 가역적 반응이 일어난다.

Fig. 8은  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매에 대한  $NH_3$  탈착곡선으로 700°C 영역의 peak는 촉매 자체의 붕괴에 따른 탈착 peak로서 반응활성과는 관련이 없다. 촉매를 1,000ppm과 10,000ppm의 HCl에 2시간 동안 노출시켰을 때, 500°C 영역에서 탈착하는  $NH_3$ 는 HCl 처리에 의하여 감소된 것이 뚜렷이 관찰된다. 그러나 HCl의 농도에 따른 촉매의  $NH_3$  탈착 peak는 큰 변화가 없어 Fig. 4의 활성결과와 잘 일치한다. 이처럼 전체적인  $NH_3$  탈착량의 감소는 결국 촉매 표면에 의한 산점 감소와 관련이 있으며, 특히 Brönsted 산점으로 파악되는 500°C 탈착

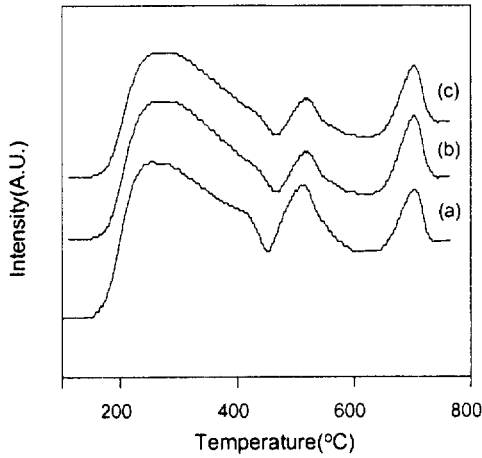


Fig. 8. NH<sub>3</sub> TPD spectra of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst (a) fresh catalyst (b) treated by 1,000ppm of HCl (c) treated by 10,000ppm of HCl.

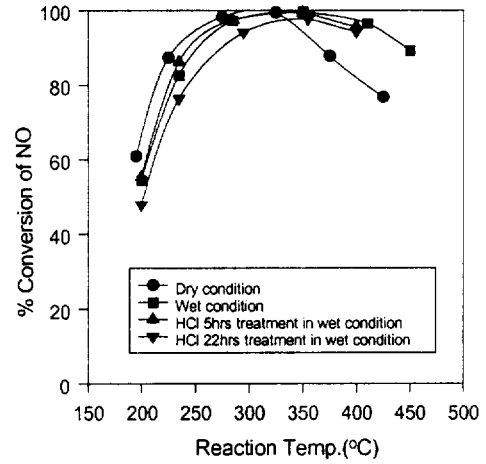


Fig. 9. NO conversion of CuHM treated by 5,000ppm of HCl at 450°C in wet condition.

peak의 감소로 인하여 비가역적인 활성 변화가 진행된 것이 촉매 표면 산점의 변화와 관련된다.

### 3.2. 습윤가스 조건에서의 NO 제거활성 고찰

#### 3.2.1. CuHM 촉매

Fig. 9는 물이 포함되어 있는 습윤가스 조건에서 높은 NO 제거 활성을 보이는 CuHM 촉매에 대하여 HCl에 의한 활성 실험을 수행한 것이다. 물이 포함된 배기가스에 HCl을 5시간 동안 주입하여 450°C에서 촉매를 처리할 때에는 건조가스 조건의 결과와 같이 뚜렷한 NO 제거 활성 증가는 나타나지 않고, 22시간 처리했을 때는 오히려 활성이 감소되는 것으로 관찰된다.

물에 의한 산적 특성 변화를 관찰하기 위해 활성 저하된 촉매에 대하여 NH<sub>3</sub> TPD 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 5,000ppm 농도로 22시간 동안 반응시킨 촉매는 활성저하가 관찰되었지만 NH<sub>3</sub> 탈착량에 있어서는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 다만 Brønsted산점으로 파악되는 HTP의 peak가 shoulder를 형성하며 감소되는 것으로 확인되어 활성에 어떤 영향을 미친 것으로 파악된다. 이는 400°C에서 반응시킨 10,000ppm 농도의 HCl을 19시간 동안 반응시킨 촉매에 대한 NH<sub>3</sub> 탈착량을 비교할 때, HTP 영역의 peak 감소

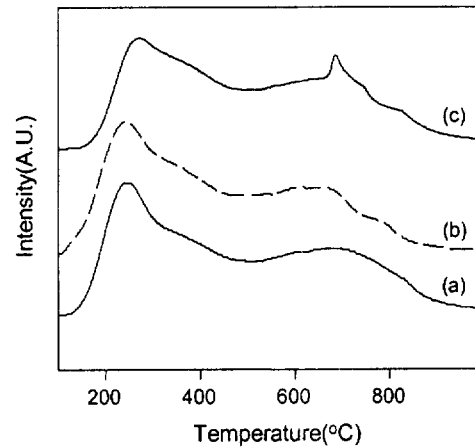


Fig. 10. NH<sub>3</sub> TPD spectra of CuHM catalyst (a) fresh catalyst (b) treated by 5,000ppm of HCl at 450°C for 22hrs in wet condition (c) treated by 10,000ppm of HCl at 400°C.

가 뚜렷이 관찰되고 전체적으로 NH<sub>3</sub> 탈착량이 감소하여 반응에 참여하는 산점의 수가 저하되어 활성이 감소한 것으로 생각할 수 있다.

#### 3.2.2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매

Fig. 11에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 대한 활성 영향은 건조조건과 마찬가지로 활성이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 350°C 이상의 고온

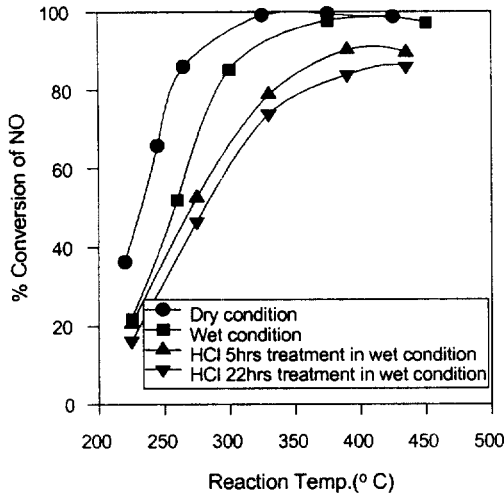


Fig. 11. NO conversion of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  treated by 5,000ppm of HCl at 450°C in wet condition.

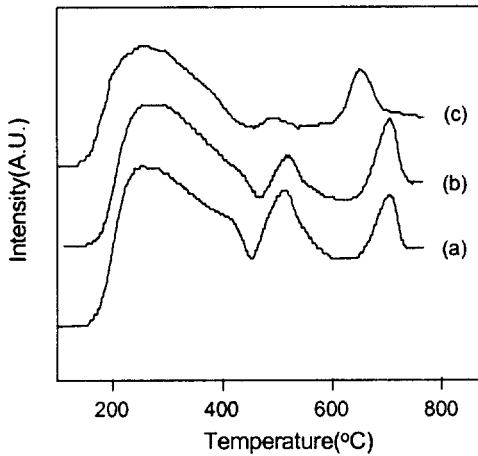


Fig. 12.  $NH_3$  TPD spectra of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalyst (a) fresh catalyst (b) treated by 10,000ppm of HCl at 450°C for 2hrs in dry condition (c) treated by 5,000ppm of HCl at 450°C.

에서도 NO 제거 활성이 90%에도 미치지 못해 촉매의 활성 저하가 많이 진행된 것으로 생각된다. Fig. 12에서 보면, 습윤조건에 대한  $NH_3$  TPD 결과를 건조조건에서 HCl 10,000ppm으로 반응시킨 탈착 곡선과 비교할 때, 500°C 영역의 탈착 peak의 감소가 더 두드러짐을 알 수 있다. 따라서 탈착 peak의 감소가 활성 저하와 직접적 관계가 있는 것으로 판단된다.

Table 1. Physical properties of the catalysts after HCl treat

Items		before	after
CuHM	BET surface area	333	326
	Si/Al ratio	5	5.4
	$Cu^{++}$ (wt%)	1.3	0.89
$V_2O_5-WO_3/TiO_2$	BET surface area	140	103
	$V_2O_5$ (wt%)	2.04	1.69

### 3.3. HCl 가스 처리에 의한 촉매특성 변화

HCl 가스 처리에 의한 촉매특성 변화를 관찰하기 위하여 습윤가스 조건에서 HCl 가스를 10,000ppm 함유한 반응가스에서 22시간 반응시킨 후 그 전·후의 촉매에 대한 BET 비표면적 측정을 수행하였다. 그 결과 CuHM의 표면적변화는 거의 없음을 관찰할 수 있어 표면적의 변화만으로는 HCl에 따른 활성저하의 이유를 설명할 수 없었다. 그리고 반응 전·후에 대한 촉매의 Si/Al 비를 측정하기 위해 ICP 분석을 수행한 결과 그 비가 5에서 5.4로 증가하였고 이는 활성점으로 작용하는 Al의 추출에 기인한다. 따라서 Si/Al 비 변화로부터 촉매활성의 감소를 설명할 수 있다.

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매의 경우 습윤가스 조건에서 HCl 가스에 의하여 표면적 감소가 두드러짐을 확인할 수 있었으며,  $V_2O_5$  담지량 또한 2.04에서 1.69%로 크게 감소함을 관찰하였다. 따라서 이러한 촉매 특성의 변화가 NO 제거활성에 직접적으로 영향을 주는 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

소각로에서 배출되는 질소산화물의 제거를 위하여 CuHM 촉매와  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매와의 제거 활성을 소각 배기가스와 유사한 조건에서 염화수소에 대한 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 건조가스 조건에서의  $NO_x$  제거특성은 CuHM 촉매의 경우 HCl 기체에 의하여 가역적인 제



거활성증가 현상을 관찰할 수 있었고 그 정도는 HCl 기체 농도에 비례함을 알 수 있었다. 또한 이러한 현상은 NH<sub>3</sub> TPD 분석결과로부터 LTP(200°C)와 ITP(380°C)의 가역적 증가로 인한 촉매표면에서의 산증가 효과와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 반면 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 HCl 기체에 의하여 촉매의 비가역적 피독에 의하여 활성저하가 일어났으며, NH<sub>3</sub> TPD 결과 Brönsted 산점으로 파악되는 500°C 영역에서의 탈착 peak의 감소에 의한 것으로 사료된다.

- 2) 습윤가스 조건에서의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 살펴보면 CuHM 촉매와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 모두 물이 포함되어 있는 습윤가스 조건에서 NO 제거활성의 감소현상이 나타났으며, 반응 전·후의 촉매에 대한 NH<sub>3</sub> TPD 결과를 보면 두 촉매 모두 Brönsted 산점으로 파악되는 HTP의 감소가 관찰되었다. 이는 전체적으로 NH<sub>3</sub> 탈착량이 감소하는 것으로 반응에 참여하는 산점의 수가 저하되어 활성이 감소한 것으로 사료된다.
- 3) HCl 기체에 의한 CuHM 촉매특성 변화를 살펴본 결과 반응 전·후의 촉매 표면적 변화는 거의 없는 반면 촉매의 Si/Al 비는 5에서 5.4로 증가하였다. 이는 HCl 기체에 의하여 모더나이트 내의 Al이 추출됨을 의미하며, 이러한 결과로부터 Al 추출과 더불어 구리이온의 추출에 의하여 촉매활성점이 감소되는 것으로 판단된다.
- 4) 이상의 연구결과로부터 소각 배기가스와 같이 염화수소를 함유하는 경우, 질소산화물을 제거하기 위한 선택적 촉매 환원공정에서는 기존의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 비하여 CuHM 촉매가 촉매활성 및 내구성 면에서 적용 우수성이 높음을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

1. 남인식, "고정원에서의 NO<sub>x</sub> 제거," 화학공업과 기술, **6**(2), 155(1988).
2. H. Bosch and F. Janssen, "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides," *Catal. Today*, **2**(4), 369~532(1988).
3. 최 훈, 암모니아에 의한 질소산화물의 선택적 촉매환원에서 구리이온이 교환된 제올라이트 촉매가 담지된 하니콤반응기 설계, 석사학위논문, 포항공과대학교(1992).
4. H. Matsumoto, K. Yasui and Y. Morita, "The Catalytic Activity of Zeolite-Hydrogen Chloride System," *J. Catal.*, **12**, 84~89 (1968).
5. E. Y. Choi, I. S. Nam and Y. G. Kim, "TPD Study of Mordenite-Type Zeolite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **161**, 597~604(1996).
6. 성희제, 산처리된 SCR 촉매의 NO 제거 활성, 석사학위논문, 포항공과대학교(1998).
7. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, N.Y.(1974).
8. U. S. Ozkan, Y. Cai, M. W. Kumthekar and L. L. Zhang, "Role of Ammonia Oxidation in Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide over Vanadia Catalysts," *J. Catal.*, **142**, 182~197(1993).
9. K. Fogar and H. Jaeger, "Redispersion of Pt-Zeolite Catalysts with Chlorine," *Appl. Catal.*, **56**, 137~147(1989).
10. 손성섭 외, "환경공학기술개발사업, 로타리킬른식 소각시스템 요소기술 개발, 2단계 2차년도 연차보고서," 코오롱엔지니어링(주), pp. 115~190(1997).