

MnO₂와 금속담지활성탄의 물리적 혼합물을 이용한 NO의 저온 선택적 촉매 환원 반응

최종철 · 조철훈* · 정광은** · 전종기*** · 임진형**** · 박영권†

서울시립대학교 환경공학부, *나노에스텍, **한국화학연구원 신화학연구단, ***공주대학교 화학공학부, ****공주대학교 신소재공학부

(2007년 11월 8일 접수, 2007년 11월 28일 채택)

Low-Temperature SCR of NO over Physical Mixture of MnO₂ and Metal-Loaded Activated Carbon

Jong Cheol Choi, Chul-Hoon Cho*, Kwang-Eun Jeong**, Jong-Ki Jeon***, Jin-Heong Yim****, and Young-Kwon Park†

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Nano Stech Co., Ltd., R&DB Center 503, 906-5, Suwon 443-766, Korea

**New Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

***Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Gongju 314-701, Korea

****Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Gongju 314-701, Korea

(Received November 8, 2007; accepted November 28, 2007)

MnO₂와 K 또는 Cu 담지 활성탄으로 이루어진 혼성촉매상에서 암모니아를 환원제로 사용한 NO의 저온 선택적 촉매 환원 반응을 수행하였다. 반응물에 산소를 투입한 경우 NO의 제거율은 증가하였으며, 활성탄에 전이금속을 담지할 경우 탈질 효율이 증가한다. 수분이 존재하지 않는 경우 MnO₂와 K 담지 활성탄으로 이루어진 혼성촉매가 120 °C의 저온에서 가장 높은 탈질 효율을 보였으나, 수분이 존재할 경우 모든 촉매의 활성은 현저하게 떨어졌다. 수분 존재 시 MnO₂와 질산처리/열처리를 한 Cu 담지 활성탄을 물리적으로 1 : 1 (w/w) 비율로 혼합한 촉매가 MnO₂와 Cu 담지 활성탄을 단독으로 사용한 것에 비해 탈질효율이 더 우수하였다.

Selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia was carried out over the physical mixture of MnO₂ and K or Cu-loaded activated carbons (AC) at low temperature. Introduction of oxygen affected positively the reduction of NO. Metal-impregnated AC showed significantly enhanced catalytic activity. Without water, the mixed catalyst of MnO₂ and K-loaded AC exhibited the best activity in the reduction of NO at 120 °C. On the contrary, the activities of all the catalysts were significantly diminished in the presence of water. The mixed catalyst of MnO₂ and Cu-loaded AC treated with nitric acid and heat (1 : 1, w/w) exhibited the better activity for the reduction of NO than each single catalyst in presence of water.

Keywords: selective catalytic reduction, MnO₂, activated carbon, physical mixture

1. 서 론

질소산화물은 연소시 생성되는 대기오염물질로서 산성비의 원인으로 알려져 있으며, 광학스모그와 오존을 발생시킨다[1-4]. 암모니아를 환원제로 이용하여 질소산화물을 제거하는 선택적 촉매환원법(SCR)은 20세기 이후 보편화되어 있으며, 고정원에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위한 가장 효과적인 방법 중 하나로 인식되고 있다. SCR 촉매로는 티타니아(TiO₂) 또는 제올라이트 담체에 전이금속 산화물을 담지한 것들이 사용되고 있으나, 일반적으로 300 °C 이상의 고온에서 운전되고 있다. 이런 고온의 운전조건 때문에 배가스를 또다시 승온해야 하는 경제적 비용이 발생한다.

이러한 단점을 보완하기 위한 다양한 연구 중의 하나로 carbon을 이용한 방법이 있다. Carbon 기반 촉매는 SCR 반응에서 상대적으로 낮은 온도에서 활성을 나타낸다[5-16]. 활성탄에 전이금속산화물을 담지한 촉매는 100 °C 정도의 낮은 온도에서 높은 활성을 보인다[17, 18]. Carbon을 담지체로 이용한 촉매의 특성과 성능을 향상시키기 위한 다양한 시도들이 여러 논문들에서 보고 되고 있다[19-21].

SCR 촉매로 K이 함유된 carbon을 사용하였을 경우 일산화질소 제거에 효과적이라고 보고되고 있으며, 이는 이 방법이 저비용과 일산화질소에 대한 만족할 만한 제거능, 기계적 강도뿐 아니라 선택적 반응에 적절한 구조를 가진 것으로 알려져 있기 때문이다[22].

Cu(NO₃)₂를 담지한 carbon은 환원제로 암모니아를 사용하여 일산화질소를 제거하는데 높은 활성을 나타내었다[20,21]. Cu-C 혼합물은 높

† 교신저자(e-mail: catalica@uos.ac.kr)

Table 1. Properties of SGP-100AC (Activated Carbon)

Raw Material	Type	Bulk Density (g/cc)	Hardness (%)	Iodine Adsorption (m ² /g)	Specific Surface Area (m ² /g)	Total Pore Volume (cc/g)	Average Pore Diameter (Å)
Coal	Pellet	0.40~0.50	95	950	950	0.6~0.9	16~28

은 활성에 영향을 주는 인자로 알려져 있다. 전이금속 외에도, 암모니아의 흡착점을 제공하는 산성 산소 작용기(acidic oxygen functional groups)의 형성이 carbon의 촉매적 활성을 증가시키는 요인임을 여러 논문에서 밝히고 있다[5-7]. Cu(NO₃)₂를 담지할 때 carbon은 열처리를 하는 과정에서 질산에 의해 산화되고, 산소 작용기가 carbon 표면에 형성된다[23].

Cu-Ni 산화물, 바나디움산화물, 망간산화물 등 저온에서 우수한 탈질 특성을 보이는 여러 촉매에 대하여 최근에 연구가 진행되고 있으나 이중 다가의 금속산화물인 망간산화물이 가장 우수한 저온 탈질 특성을 보이고 있다[24-26]. 망간산화물에 대한 저온 탈질 특성 및 반응기구 규명 등에 대한 연구가 몇몇 연구자들에 의해 진행되고 있다[27].

본 연구에서는 우수한 저온 탈질 특성을 보이는 K 담지 활성탄과 Cu 담지 활성탄을 각각 망간 산화물과 물리적으로 혼합하여 촉매를 제조하고, 이를 이용하여 저온 SCR 특성을 연구하였다.

2. 실험

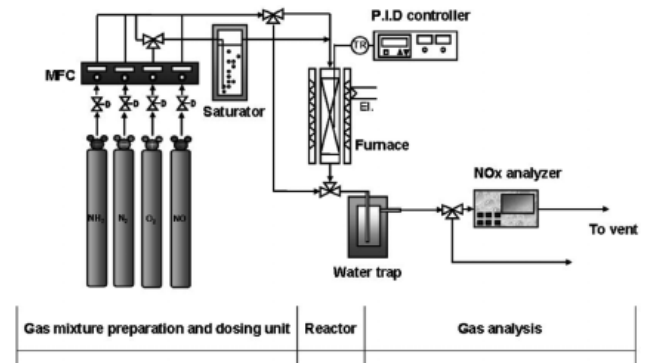
2.1. 촉매제조

본 연구는 망간산화물(MnO₂, Junsei Chemistry Co.)과 활성탄(SGP-100AC, Samchully Activated carbon Co.)을 SCR 반응의 촉매 물질로 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄(SGP-100AC)의 특성분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

SCR 촉매의 제조과정은 다음과 같다. 활성탄을 체질(sieving, 150~200 mesh)하여 일정 크기로 분류한 후 초기에 함유된 불순물을 최대한 제거하기 위하여 함침처리 전에 진공 가열탈착을 수행하였다. 공기 중의 이물질과의 접촉을 방지하여 기능저하에 대비하였다. 금속담지 활성탄은 활성탄에 침착물로 Cu(NO₃)₂ 및 KNO₃를 사용하였다. 금속 담지 방법은 과량 용액 함침법(excess water impregnation)으로 회전 증발기(rotary evaporator)에서 80 °C로 3 h 이온교환 후 증발·건조하였으며, 금속 도입량은 3 wt%로 조절하였고, 금속 담지 활성탄은 110 °C에서 10 h 추가 건조시켰다. 질산처리 활성탄은 건조 활성탄을 질산(2 N)으로 80 °C에서 3 h 처리한 후 pH가 5가 될 때까지 증류수로 세척과 건조를 반복하였다. 질산처리 효율을 비교하기 위하여 질산처리 후 금속담지 활성탄을 같은 방법으로 제조하였다. 금속담지 후 열처리의 영향을 알아보기 위해 질소 분위기에서 350 °C에서 3 h 동안 열처리를 하였다. 제조한 촉매는 건식 분쇄를 하여 분쇄물의 입경 분포를 50~150 μm로 하고 110 °C에서 10 h 동안 건조 후 실험하였다.

2.2. 실험 방법

탈질반응 실험을 위한 고정 층 반응기는 내경 10 mm, 높이 300 mm인 석영관으로 제작하였으며 반응기 내 channeling 현상을 최소화하고 촉매 층을 고정하기 위해서 촉매 층 상하에 석영 솜을 충전하였다. 반응기의 온도는 반응기 외벽에 위치한 전기로에 의해 등온을 유지할 수 있게 되어 있으며, 보온재를 이용하여 가스의 예열 및 등온을

**Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.**

유지하도록 되어 있다. 반응기 안으로 삽입한 K-type의 열전도대를 PID 온도조절기와 연결하여 온도를 유지·조절하였다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N₂, O₂, NH₃의 각 실린더로부터 Mass Flow Controller (Sierra Instruments, Inc. & Hi-Tec co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 반응기에 들어가기 전 가스에 포함되어 있는 수증기가 관에 응축되는 것을 방지하기 위해 혼합가스가 지나가는 라인에 heating band를 감아 110 °C를 유지하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 bypass line과 반응기 유출라인의 일산화질소 농도를 일산화질소 분석기(42C, Thermo Ins)를 통하여 분석하였다. 공정의 구성은 Figure 1에 나타내었다.

반응기 내로 유입되는 혼합가스의 농도는 일산화질소 350 ppm, 암모니아 350 ppm, 산소 5 vol%이다. 수분은 포화수증기 장치의 온도와 포화수증기 장치 통과유량을 조절하여 혼합가스의 10 vol%로 조절하였다. 반응의 W/F는 0.01 g min/mL로 일정하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분이 없는 경우

고정원에서 배출되는 질소산화물이 포함된 폐가스에는 일정량의 산소가 들어있다. 산소는 SCR 공정에서 일산화질소 전환율을 증가시키는 효과를 나타낸다[28-32]. 따라서, 공정에서 산소를 주입하면 보다 높은 처리효율을 기대할 수 있다. 하지만 산소량이 증가하면 처리해야 할 폐가스의 양도 증가하며, 이는 처리시설의 규모와 촉매 사용량의 증가를 의미한다. 따라서 고효율을 보이면서도 가능한 적은 양의 산소를 사용하는 것이 경제적이다. 본 실험은 산소의 유입원인 공기를 이용하여 혼합가스를 만들어 질소산화물의 제거효율을 비교하는 실험을 수행하였고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 탈질실험에 사용된 촉매는 MnO₂와 활성탄을 질량비율 1 : 1로 혼합한 촉매이다. 혼합가스의 탈질은 산소의 vol%에 영향을 받는다. MnO₂와 활성탄을 혼합한 촉매는 무 산소 조건에서 낮은 탈질효과를 나타내었다. 1 vol%의 산소조건에서 초기탈질효율은 우수하였으나, 반응 개시 1 h 경과 후부터 활성이 감소하는 경향을 보여주었다. 5 vol%의 산소조건에서 장시간 동안 100%에 가까운 처리효율을 보였다. 촉매상에서 NO의 산화반응

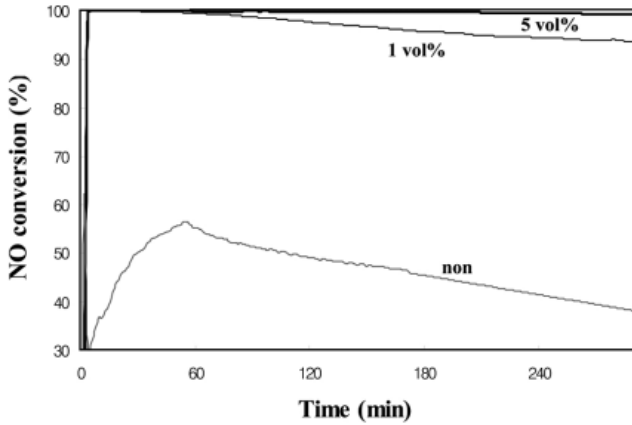
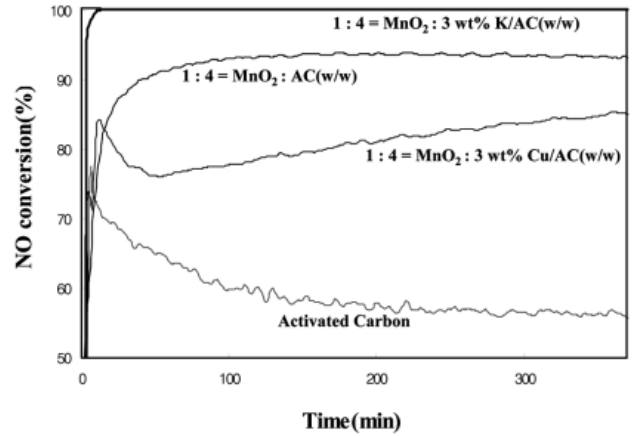


Figure 2. Effect of O₂ vol% on NO conversion over physical mixture of MnO₂ and AC (W/F 0.01 g min/mL, Temp: 120 °C, NH₃/NO = 1(v/v)).



(a) Shot-term operation

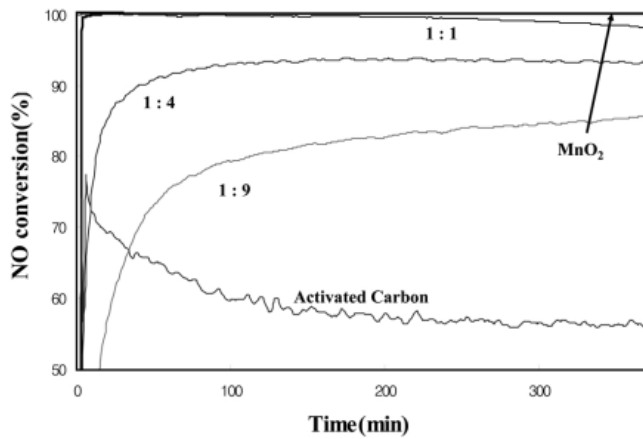
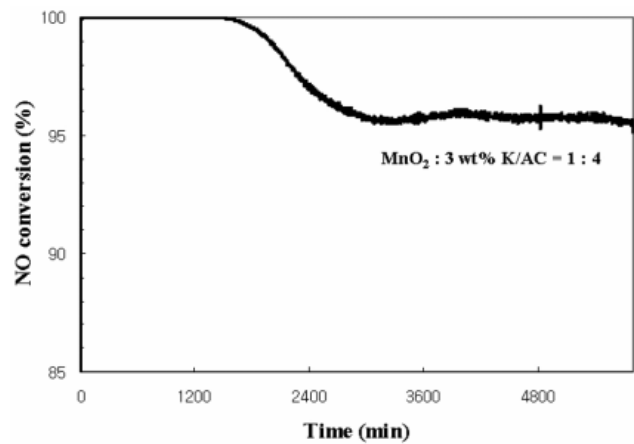


Figure 3. Effect of mixing ratio of MnO₂ and AC wt% ratio on NO conversion (W/F 0.01 g min/mL, O₂: 5 vol%, Temp: 120 °C, NH₃/NO = 1 (v/v)).



(b) Long-term operation

Figure 4. Effect of metal on NO conversion over novel catalyst (W/F 0.01 g min/mL, O₂: 5 vol%, Temp: 120 °C, NH₃/NO = 1 (v/v)).

은 (1)과 (2)를 따르고,



이를 통해 탈질효율이 증가한다고 Rao와 Hougén[28], Mochida [29,30], Rubel[31], Zhu[32] 등의 연구에서 밝혔다. 5 vol% 이상의 산소조건에서는 보다 높은 처리효율을 보일 것으로 예상되나 과잉되는 공기투입량에 따라 탈질장치의 부피 및 촉매의 양이 증가해야 하는 경제적인 손실이 있으므로 본 실험은 더 높은 산소 투여 실험은 하지 않았다. 본 실험에서 경제적이면서 탈질성능에 고효율을 낼 수 있는 산소의 범위는 5 vol%임을 알 수 있었다.

MnO₂와 활성탄의 물리적 혼합비율을 달리하여 일산화질소 제거효율을 비교한 결과는 Figure 3과 같다. 혼성촉매의 탈질효율은 MnO₂ 단독으로 사용한 경우보다는 낮고, 활성탄을 단독으로 사용한 경우보다는 높은 결과를 나타내었다. 혼합비율에 있어서 MnO₂와 활성탄의 비율이 1 : 1 (w/w)로 혼합한 촉매가 가장 우수한 탈질 효율을 보였다. 그러나 MnO₂는 활성탄에 비해 고가이기 때문에 혼성촉매를 만드

는데 있어서 MnO₂의 혼합비가 증가하는 것은 바람직하지 못하다. 상대적으로 너무 적은 양의 MnO₂를 사용한 1 : 9 (w/w)로 혼합한 촉매는 탈질성능이 낮아 고효율의 탈질장치 적용에 적합하지 않았다. 본 실험에서는 MnO₂와 활성탄의 물리적 혼합비율이 1 : 4 (w/w)인 혼성 촉매가 90~93% 정도의 우수하고 안정적인 탈질성능을 나타내 경제적 및 안정적 촉매로 판단된다.

MnO₂와 활성탄에 Cu와 K를 각각 3 wt%로 담지한 금속담지 활성탄(3 wt% Cu/AC, 3 wt% K/AC)을 1 : 4 (w/w)로 물리적 혼합하여 실험을 하였다. Figure 4(a)에서 알 수 있듯이 MnO₂와 물리적인 혼합을 하는 데 있어 Cu 담지 활성탄을 사용한 것보다 K 담지 활성탄을 사용한 촉매가 우수한 탈질성능을 보였다. 금속을 담지하지 않은 활성탄을 같은 비율로 혼합한 것에 비해 K 담지 활성탄을 사용하였을 경우 탈질효율이 증가하였으며, Cu 담지 활성탄을 사용한 경우는 탈질효율이 감소하였다. 120 °C의 저온영역에서 일산화질소는 K를 담지한 활성탄에 높은 흡착능을 보인다고 보고되고 있으며[33], 본 촉매계에서도 활성탄 표면에 담지된 K의 영향으로 암모니아와 일산화질소의 반응이 활성탄 표면에서 증가한 것으로 판단된다. MnO₂와 3 wt% K/AC을 1 : 4 (w/w)로 물리적 혼합하여 사용하였을 경우 MnO₂와 금속을 담지하지 않은 활성탄을 1 : 1 (w/w)로 물리적 혼합하여 사용하였을 때보다 MnO₂ 양을 60% 적게 사용하고 효율은 더 높게 할 수 있었다. Figure 4(b)에 MnO₂와 3 wt% K/AC을 1 : 4 (w/w)로

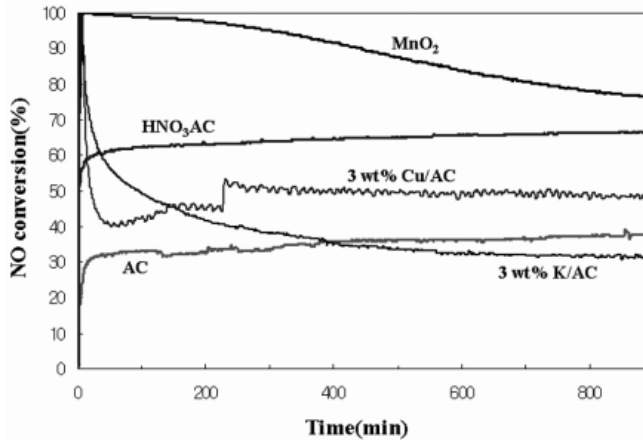


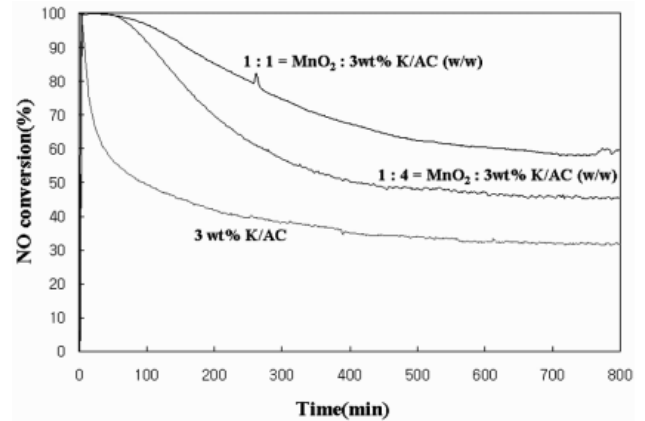
Figure 5. NO conversion over various catalysts (W/F 0.01 g min/mL, O₂: 5 vol%, H₂O: 10 vol%, Temp: 120 °C, NH₃/NO = 1 (v/v)).

물리적 혼합한 촉매의 반응시간에 따른 일산화질소 제거 반응 활성 안정성 결과를 나타내었다. 반응 개시 후 30 h까지는 100%에 가까운 안정적인 탈질효율을 보였으며, 30 h이 경과하면서부터 탈질효율은 조금 감소하였지만 100 h 가까이 95%의 안정적인 탈질효율을 보였다. 초기 100%의 탈질효율을 유지하다 30 h 이후 처리효율이 감소하는 요인은 활성탄에 담지된 K의 흡착점의 blocking에 의한 것으로 사료된다.

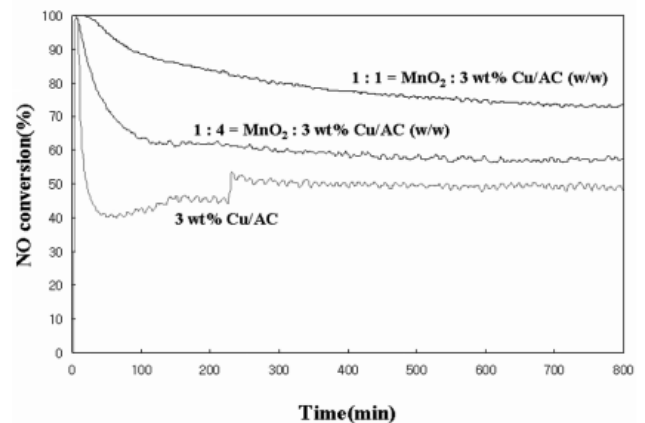
3.2. 수분이 존재하는 경우

수증기는 소각로나 발전소와 같은 고정오염원의 배가스 중 한 부분을 차지하고 있으며, 촉매의 활성을 감소시키는 요인으로 작용한다. 그러므로 산업공정에 적용하기 위해서는 배가스 중 수증기에 의한 비활성화에 견딜 수 있는 De-NO 촉매의 개발이 필요하다[34]. 수분의 영향을 알아보기 위하여 혼합가스에 수분을 10 vol%로 주입하여 일산화질소 제거반응을 수행하였다. Figure 5에서 알 수 있듯이 수분이 존재하는 조건에서 MnO₂를 단독으로 사용한 경우 탈질효율은 급격한 비활성화 현상을 나타내며 수분이 존재하지 않는 조건에 비해 크게 감소하였다. 활성탄 또한 수분이 없는 조건보다 낮은 36%의 탈질효율을 보였다. 이는 수분이 촉매 활성점에 질소산화물과 경쟁 흡착하여 NO 전환율을 감소시키는 요인으로 작용하기 때문으로 사료된다[35]. 활성탄의 탈질 효율을 증가시키기 위해 질산처리를 하여 탈질반응을 수행하였다. 질산처리한 활성탄의 경우 처리하지 않은 활성탄에 비해 22% 정도 더 높은 탈질 효율을 보였다. 활성탄을 산처리 하였을 경우 활성탄의 표면에 작용기인 산소와 carbon이 결합된 oxygen group이 많이 생기고, 그 작용기의 증가로 인해 암모니아의 표면 흡착력이 증가되고 결과적으로 질소산화물 제거 효율이 증가하는 것으로 알려져 있다[10,13]. 또한 활성탄에 미세한 마이크로 영역을 증가시켜 비표면적을 증가시키는 장점이 있다. 특히 질산(HNO₃)을 이용하여 활성탄을 산처리 하였을 경우 활성탄 표면에 작용기인 oxygen group (-COOH, -OH, -COO 등)이 많이 형성되어 탈질 효율이 증가한다[21].

수분이 존재하는 조건에서 3 wt% K/AC 및 3 wt% Cu/AC를 이용하여 질소산화물을 제거한 실험 결과를 Figure 5에 나타내었다. 3 wt% K/AC은 수분이 존재하지 않는 실험 조건에서는 높은 탈질효율을 보였으나 수분 존재 시 반응 초기에는 높은 탈질 효율을 보이지만 시간이 지남에 따라 급격하게 탈질 효율이 감소하여 30% 이하의 낮은 탈질 효율을 보였다. 이는 수분이 존재할 경우 수분이 질소산화물



(a) 3 wt% K/AC



(b) 3 wt% Cu/AC

Figure 6. Effect of mixing weight ratio of MnO₂ and metal-loaded AC on NO conversion (W/F 0.01 g min/mL, O₂: 5 vol%, H₂O: 10 vol%, Temp: 120 °C, NH₃/NO = 1 (v/v)).

보다 선택적으로 활성탄에 담지된 K에 경쟁 흡착하여 활성탄표면에서의 질소산화물의 환원반응을 저해하기 때문이라고 판단된다. 반면에 저온에서 질소산화물 제거능력이 우수한 Cu를 담지한 3 wt% Cu/AC은 반응 초기에는 K담지 활성탄에 비해 낮은 탈질효율을 보이지만 15 h 이상 장시간 실험 하였을 경우 50% 이상의 안정한 탈질효율을 보였다.

MnO₂와 금속담지 활성탄과의 혼합비율에 대한 영향을 알아보기 위해 MnO₂와 (a) 3 wt% K/AC, (b) 3 wt% Cu/AC를 각각 다른 비율로 혼합하여 질소산화물 제거실험을 수행하여 각각의 탈질효율을 Figure 6에 나타내었다. 수분이 존재하지 않는 조건에서는 MnO₂와 3 wt% K/AC의 물리적 혼합비가 1 : 4 (w/w)로 만들어진 촉매를 사용하였을 경우 장시간 안정적이고 높은 탈질 효율을 보였지만, 수분이 존재하는 조건에서는 45%의 낮은 탈질효율을 보였다. MnO₂의 양을 증가시켜 MnO₂와 3 wt% K/AC의 물리적 혼합비율을 1 : 1 (w/w)로 하여 실험을 수행하였지만, 58~59% 정도의 탈질효율을 보였다. 수분이 존재하는 NH₃-SCR 공정에는 MnO₂와 K 담지 활성탄의 혼성촉매의 질소산화물 제거율이 너무 낮아 적용하기가 어려운 것으로 판단된다.

수분 존재 시 좀 더 안정적인 탈질효율을 보인 3 wt% Cu/AC을 MnO₂와 각기 다른 비율로 혼합하여 탈질 실험을 수행한 결과 물리적 혼합비가 1 : 4 (w/w)로 만들어진 촉매를 사용하였을 경우 57%의 낮은 탈질효율을 보였다. MnO₂의 양을 증가시켜 물리적 혼합비가 1 : 1

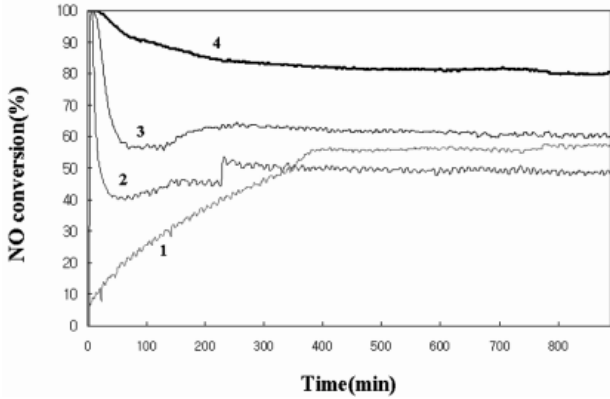


Figure 7. Effect of various treatment on NO conversion over (1) 3 wt% Cu/HNO₃AC, (2) 3 wt% Cu/AC, (3) 3 wt% Cu/HNO₃AC & 350 °C Heat Treatment in N₂ and (4) MnO₂ : 3 wt% Cu/HNO₃ AC & 350 °C Heat Treatment in N₂ = 1 : 1 (w/w) (W/F 0.01 g min/mL, O₂: 5 vol%, H₂O: 10 vol%, Temp: 120 °C, NH₃/NO = 1 (v/v)).

(w/w)로 만들어진 촉매를 제조한 후 실험을 수행한 결과 73%의 탈질 효율을 나타내었다. 이상의 결과에서 수분이 존재할 경우의 적용 가능한 금속 담지 활성탄은 3 wt% Cu/AC이고, MnO₂와 3 wt% Cu/AC의 물리적 혼합비율은 1 : 1 (w/w)이다.

질산처리를 한 활성탄의 탈질효율이 증가한 것으로 보아 금속을 활성탄에 담지하기 전에 활성탄을 질산으로 전처리하였을 경우 탈질효율이 증가될 것이라 예상하고, 질산으로 전처리한 활성탄에 Cu를 담지한 촉매(1)와 질산처리를 하지 않은 활성탄에 Cu를 담지한 촉매(2), 질산처리와 Cu를 담지시킨 후 질소 분위기에서 350 °C 열처리한 Cu 담지 활성탄 촉매(3) 각각의 질소산화물 처리효율을 비교하여 Figure 7에 나타내었다. 질산처리하지 않은 (2) 촉매에 비해 질산처리한 (1) 촉매가 400분 이후부터 안정적이고 7% 가량 높은 탈질 효율을 보였다. 질산처리한 활성탄과 질산처리하지 않은 활성탄의 경우 후처리로 열처리를 한 (3)의 경우 열처리를 하지 않은 (1)에서 나타났던 초기의 처리효율 저하를 막고 안정적인 60%의 탈질효율을 보였다. 활성탄에 Cu를 담지하기 전 질산처리를 하였을 경우 탈질효율이 증가하며 Cu 담지 후 350 °C 질소분위기에서 열처리를 해주는 것이 Cu 담지 활성탄의 탈질효율을 증가시킬 수 있는 방법임을 확인할 수 있었다. (4)는 MnO₂와 질산처리 활성탄에 Cu를 담지하고 350 °C 열처리한 것을 물리적으로 1 : 1 (w/w) 혼합한 촉매의 탈질 실험이며 탈질효율은 80%를 유지하였다. 질산처리와 350 °C 열처리를 하지 않은 것을 혼합촉매로 사용하였을 때 효율이 73%인데 비해 보다 7% 정도의 높은 탈질효율을 보였다. 10 vol%의 수분이 존재 시 MnO₂만 존재하였을 경우보다 질산처리활성탄에 Cu를 담지하고 열처리한 것과 같이 존재할 경우 금속의 전자이동이 자유로워져서 활성점 역할을 하는 망간 이온 상태, Cu 이온상태가 되기 쉬워지는 것으로 생각되어진다. 이 실험을 통해 MnO₂와 금속담지활성탄과 물리적으로 혼합하여 제조하여도 상승효과를 기대할 수 있음을 알 수 있었다.

온도의 변화에 따른 탈질효율을 알아보기 위하여 MnO₂와 질산처리 활성탄에 Cu를 3 wt% 담지하고 질소분위기에서 350 °C 열처리한 것을 물리적으로 1 : 1 (w/w) 혼합한 촉매를 사용하여 질소산화물 제거 실험을 하였다. Figure 8에서 나타나듯이 120 °C인 경우 80% 정도로 높은 탈질효율이 안정하게 유지되지만 100 °C인 경우 탈질 효율이 60% 미만으로 급격하게 낮아졌다. 140 °C에서는 94% 정도의 탈질효율을 보였고, 160 °C에서는 98%의 높은 탈질 효율을 보였다. 수분

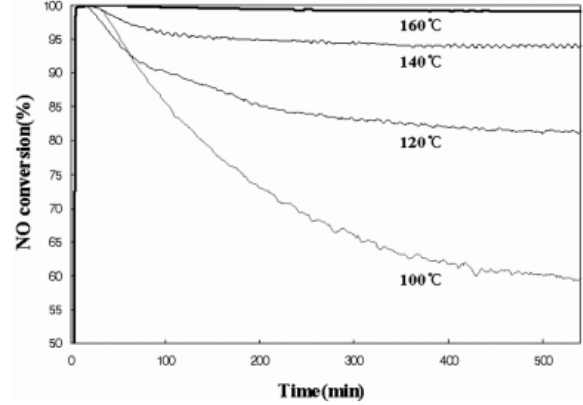


Figure 8. Effect of temperature on NO conversion over navel catalyst (W/F 0.01 g min/mL, O₂: 5 vol%, H₂O: 10 vol%, NH₃/NO = 1 (v/v)).

이 존재하는 조건에서 온도변화에 탈질 효율이 크게 바뀌는 것을 알 수 있었다. 이 촉매를 사용할 경우 80% 이상의 고효율의 탈질효율을 얻기 위해서는 120 °C 이상으로 운전 온도를 유지해야 할 필요가 있다.

4. 결 론

120 °C의 저온에서 수분이 존재하지 않는 경우 K을 활성탄에 담지하였을 때 높은 질소산화물 제거율을 나타내었으며, 이를 MnO₂와 물리적으로 1 : 4 (w/w) 혼합하여 사용한 경우 100%에 가까운 탈질효율을 보였다. 10 vol%의 수분이 존재하는 경우 수분이 없을 때 높은 활성을 나타내던 K을 담지한 활성탄은 급격한 비활성화 현상을 보이던 매우 낮은 활성을 나타내었다. Cu를 담지한 활성탄은 K을 담지한 활성탄에 비해 높은 활성과 안정성을 나타내어 수분이 존재하는 공정에 적합하다. 활성탄을 질산으로 전처리하고 금속 담지 후 350 °C의 열처리를 하였을 경우 탈질효율은 증가하였다. 활성탄은 표면 작용기 (-COOH, -OH, -COO 등)가 많이 존재할 경우보다 높은 탈질효율을 나타내며 질산처리를 하였을 경우 표면 작용기가 증가하여 효과적이다. 수분 존재 시 활성탄에 Cu를 담지한 경우 활성탄의 탈질효율은 증가하였고, 질산처리 활성탄에 Cu를 담지하였을 때보다 높은 탈질효율을 나타내었다. MnO₂와 금속담지 활성탄의 적절한 혼합비율은 운전 조건에 따라 달라지며, 수분이 존재하는 조건에서 MnO₂와 질산전처리와 350 °C의 열후처리를 병행하여 만든 Cu 담지 활성탄을 물리적으로 1 : 1 (w/w) 혼합하여 만든 촉매가 NH₃-SCR 공정에 촉매로 사용하기에 적합하다.

참 고 문 헌

1. I. Glassman, *Combustion*, 2nd ed., 318, Academic Press, New York (1987).
2. A.-K. Hjalmarsson, *NOx Control Technologies for Coal Combustion*, 15, IEA Coal Research, London (1990).
3. J. Benítez, *Process Engineering and Design for Air pollution Control*, 254, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1993).
4. S. C. Wood, *Chem. Eng. Prog.*, **90**, 32 (1994).
5. I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara, and S. Ida, *Fuel*, **62**, 867 (1983).
6. Y. Komatsubara, S. Ida, H. Fujitsu, and I. Mochida, *Fuel*, **63**,

- 1738 (1984).
7. K. Kusakabe, M. Kashima, S. Morooka, and Y. Kato, *Fuel*, **67**, 714 (1988).
 8. E. Richter, H.-J. Schmidt, and H.-G. Schecker, *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 332 (1990).
 9. L. Singoredjo, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J.-M. Martín-Martínez, and H.-P. Boehm, *Carbon*, **31**, 213 (1993).
 10. S. N. Ahmed, R. Baldwin, F. Derbyshire, B. McEnaney, and J. Stencel, *Fuel*, **72**, 287 (1993).
 11. J. K. Lee, D. J. Suh, S. Par, and D. Park, *Fuel*, **72**, 935 (1993).
 12. J. K. Lee, T.-J. Park, D. Park, and S. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1882 (1993).
 13. B. J. Ku, J. K. Lee, D. Park, and H.-K. Rhee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2868 (1994).
 14. M. T. Izquierdo and B. Rubio, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 4017 (1998).
 15. J. Muñiz, G. Marbán, and A. B. Fuertes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, 25 (1999).
 16. H. Teng, Y.-F. Hsu, and Y.-T. Tu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **20**, 145 (1999).
 17. J. Pasel, P. Käšner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, R. Dziembaj, and H. Papp, *Appl. Catal. B: Environ.*, **18**, 199 (1998).
 18. M. Yoshikawa, A. Yasutake, and I. Mochida, *Appl. Catal. A: General*, **173**, 239 (1999).
 19. Z. Zhu, Z. Liu, S. Li, H. Niu, T. Hu, T. Liu, and Y. Xie, *Appl. Catal. B: Environ.* **26**, 25 (2000).
 20. H. Teng, L.-Y. Hsu, and Y.-C. Lai, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2369 (2001).
 21. L.-Y. Hsu and H. Teng, *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 21 (2001).
 22. A. García-García, M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Fuel*, **76**, 499 (1997).
 23. L.-Y. Hsu and H. Teng, *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 69 (2003).
 24. J. Blanco, P. Avila, S. Suarez, J. A. Martin, and C. Knapp, *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 235 (2000).
 25. F. Kapteijn, A. D. V. Langeveld, J. A. Moulijn, and A. Andreini, *J. Catal.*, **150**, 94 (1994).
 26. W. S. Kijlstra, D. S. Brands, E. K. Poles, and A. Bliet, *J. Catal.*, **171**, 208 (1997).
 27. J. Y. Lee, S. B. Kimm, and S. C. Hong, *Chemosphere*, **50**, 1115 (2003).
 28. N. Rao and O. Hougen, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **48**, 110 (1952).
 29. I. Mochida, S. Kisamori, M. Kawano, Y. Matsumura, and M. Yoshikawa, *Energy Fuels*, **8**, 1341 (1994).
 30. I. Mochida, N. Shirahama, S. Kawano, Y. Korai, A. Yasutake, and M. Tanoura, *Fuel*, **79**, 1713 (2000).
 31. A. M. Rubel, M. L. Stewart, and J. M. Stencel, *J. Mater. Res.*, **10**, 562 (1995).
 32. Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu, and H. Niu, *Fuel*, **79**, 651 (2000).
 33. F. Gonçalves and J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B: Environ.*, **50**, 271 (2004).
 34. G. Qi and R. T. Yang, *J. Catal.*, **271**, 438 (2003).
 35. J. Muñiz, G. Marbán, and A. B. Fuertes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, 25 (1999).