

배가스 중 CO가 H₂ SCR 반응에 미치는 영향 연구

김성수 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 대학원 환경에너지시스템공학과, *경기대학교 환경에너지시스템공학과
(2010년 3월 2일 접수, 2010년 5월 10일 채택)

The Effect of CO in the Flue Gas on H₂ SCR

Sung Su Kim and Sung Chang Hong^{*,†}

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

^{*}Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

(Received March 2, 2010; Accepted May 10, 2010)

본 연구는 Pt/TiO₂ 촉매를 이용한 H₂ SCR 반응에서 배가스 중 CO에 대한 영향을 조사하였다. 반응가스 중 공존하는 CO는 촉매표면의 활성점에서 환원제인 H₂와의 경쟁흡착을 유발하여 반응활성을 감소시키는 결과를 나타내었다. 또한 경쟁흡착은 반응활성의 감소와 함께 미반응 H₂ 및 CO의 생성을 야기하였으며 주입되는 CO의 농도가 증가할수록 이러한 현상들은 극심한 양상을 보였다. CO에 의한 inhibition을 최소화하기 위하여 PdO₂, CeO₂를 첨가하였으며 CeO₂를 첨가한 촉매가 100 ppm 이하의 공존 CO에 대한 내구성을 나타내었다.

This study presents the effect of CO in flue gas on the H₂ SCR by Pt/TiO₂ catalyst. Coexisting CO which has characteristics of competitive adsorption with H₂ as a reductant on the active sites showed the decrease of catalytic activity. Competitive adsorption with NO, CO and H₂ also caused the reduction of activity and H₂, CO slip simultaneously. With increasing the inlet CO concentration, such phenomenon became more pronounced. Adding PdO₂ and CeO₂ on the catalyst to avoid the inhibition by coexisting CO, CeO₂ added catalyst exhibited the durability against CO which fed 100 ppm under.

Keywords: Pt/TiO₂, H₂ SCR, CO, CeO₂

1. 서 론

촉매를 이용한 NOx의 제어는 최근 20년 동안 괄목할만한 성장을 이루었으나 300 °C 이상의 고온처리 공정인 NH₃-SCR이 주류를 이루었다. NH₃-SCR은 환원제인 NH₃의 사용 및 저장과 관련한 안정성 문제, 황산화물과 결합하여 생성된 ammonium bisulfate에 의해 촉매 및 장치의 파울링(fouling) 발생, 그리고 넓은 설치 공간의 필요성 등 여러 가지 단점이 있다[1]. 또한 최근 LNG, 열병합 발전기 등 저온 SCR (200 °C 이하)이 필요한 공정들이 크게 증가하고 있는 추세에 비추었을 때 NH₃-SCR 공정은 촉매의 특성(V₂O₅/TiO₂)상 약 300 °C 이상에서만 활성을 나타내므로 적절하지 못하다.

H₂는 가장 낮은 온도범위에서 NOx를 저감할 수 있고 환원제로 NH₃를 사용하지 않아 파울링 등의 문제를 고려하지 않는 장점이 있어 상기의 조건들을 잘 만족할 수 있다[2-4]. 또한 NO-H₂ 반응을 이용한 기술 중 핵심이라 할 수 있는 촉매기술들도 지속적으로 연구되어 우수한 성능을 나타낸다는 보고들도 많다[5-10]. H₂ SCR 공정에 사용되는 촉매들은 귀금속 계열 촉매를 주로 이용한다. 반응온도 영역은 대략 100~200 °C 범위이고 조건에 따라 다소 다르기는 하지만 NOx

전환율은 80% 이상으로 보고되고 있다[1,11]. 따라서 H₂ SCR 공정이 현재 저온영역에서의 NOx 제어에 있어 가장 적합한 공정이라 할 수 있다.

환원제인 H₂는 부분산화, 수증기 개질, 수성반응 후단 등에서 얻을 수 있으나 CO의 분리공정이 존재하지 않으므로 가스조성 중 CO를 배제하기 어렵다. 반응가스 중의 CO는 대부분의 H₂ SCR 관련 연구에서 고려되지 않은 사항이라 그 영향에 대한 조사는 미미하다. 따라서 본 연구에서는 배가스 중 CO가 H₂-SCR 공정에 미치는 영향을 조사하였으며, 이러한 CO에 대한 내구성 증진을 위하여 조촉매들의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매는 impregnation method로 제조되었다. 사용된 지지체는 Millenium사의 상용 TiO₂ (anatase phase)를 사용하였으며 그 특성을 Figure 1 및 Table 1에 나타내었다. 촉매 제조 방법은 먼저 TiO₂에 대한 Pt의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 Platinum chloride [PtCl₄; Aldrich Chemical Co.]를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이 때 용액은 밝은 오렌지 색을 띤다. 이

† 교신저자 (e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

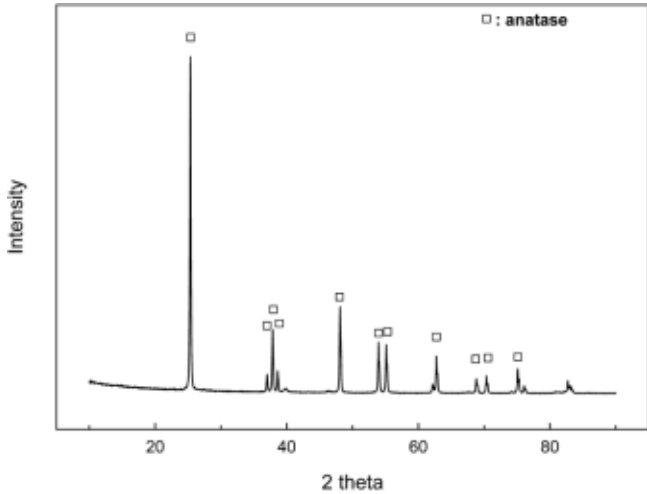


Figure 1. X-Ray diffraction of TiO₂ support.

Table 1. Physicochemical Properties of TiO₂

BET surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Particle size (μm)
72.90	13.54	23.26

용액에 계산된 지지체를 조금씩 저어가며 혼합하여 슬러리 상태의 용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 시료의 추가건조를 위하여 110 ± 5 °C 건조기에서 24 h 건조시키고 승온 속도 10 °C/min의 관형로에서 310 °C로 상승시킨 후 3 h 동안 환원하여 촉매독으로 작용할 수 있는 chloride를 제거하고, 400 °C, 4 h 공기분위기에서 소성하여 최종적으로 촉매를 얻었다.

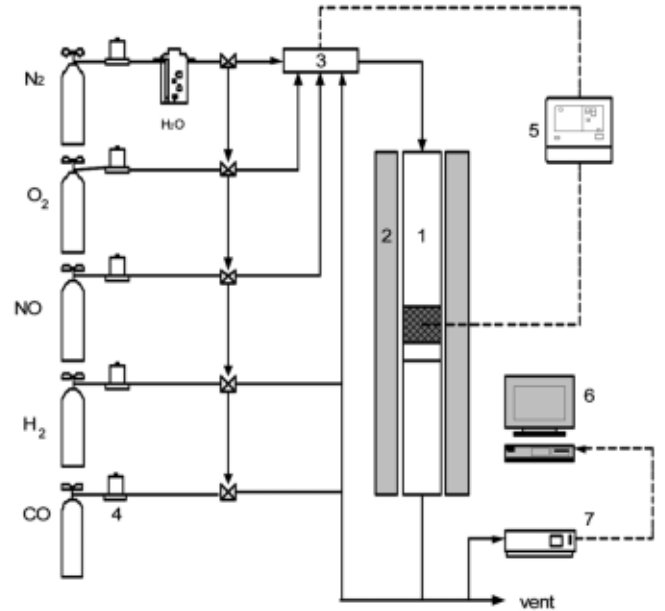
2.2. 실험장치 및 방법

H₂ SCR 반응에서 CO의 영향을 조사한 실험 장치는 Figure 2와 같다. 본 실험 장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성되었다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며, 반응기로 유입되는 부분은 수분이 응축되지 않도록 heating band를 이용하여 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위하여 quartz wool을 사용하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO, NO₂는 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며, 분석기로 유입되기 전에 수분은 완전히 제거하였다. H₂ 분석은 GC (HP, 5890)를 이용하였으며, 검출기는 TCD를 사용하였다.

충진되는 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 분말 촉매를 유압프레스를 이용하여 5000 pound의 힘으로 pelleting한 후 40~50 mesh의 촉매를 sieving하여 얻었다. 반응 활성 실험은 촉매 일정량을 반응기 내로 충전하고, 실험온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기 내로 주입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 유지시켰다. 반응이 정상상태가 되면 농도를 기록하였으며 실험의 조건 및 변수는 Table 2에 정리하였다.

CO 및 CO, H₂ 공존시 온도에 따른 흡착 실험은 Micromeritics사의 2920 (Autochem)과 Pfeiffer vacuum社의 Quadrupole mass를 사용하였으며, 실험방법은 다음과 같다. cry-cooler를 이용하여 촉매층을 25 °C로 일정하게 유지시킨 상태에서 CO gas를 충분히(정상상태에 도달할



- 1. Fixed bed reactor
- 2. Electric heater
- 3. Pre-heater
- 4. Mass flow controller
- 5. Temperature controller
- 6. Data acquisition system
- 7. Gas analysis

Figure 2. Schematic diagram a fixed bed reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis.

Table 2. Experimental Conditions on Reaction System

Temperatuer (°C)	80~300	
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NOx (ppm)	800
	O ₂ (%)	3
	H ₂ O (%)	8
	H ₂ (ppm)	4000
	CO (ppm)	100~1000
Space velocity (hr ⁻¹)	30000	
Total flow (cc/min)	500	

때 까지) 흡착시킨다. 그 후 inert한 Ar 분위기로 승온하며 탈착되는 CO 및 CO₂를 Quadrupole mass를 이용하여 추적하였다. 또한 H₂가 공존하는 조건의 흡착 실험은 CO와 H₂를 동시에 유입시킨 후 탈착되는 CO, CO₂를 추적하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. H₂ SCR 반응에서 CO의 영향

H₂ SCR에서 반응가스 중 공존하는 CO의 영향을 조사하기 위하여 Figure 3에 100 ppm의 CO가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우의 반응활성 실험결과를 나타내었다. CO가 존재하지 않을 때는 반응온도가 증가함에 따라 NOx 제거율이 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 반면 CO가 공존할 경우 반응온도 80 °C에서 급격한 반응활성 저하를 나타내며 반응온도 100 °C부터 CO가 공존하지 않을 경우와 유사한 경향을 보였다. 따라서 100 °C 이하의 저온영역에서 공존하는

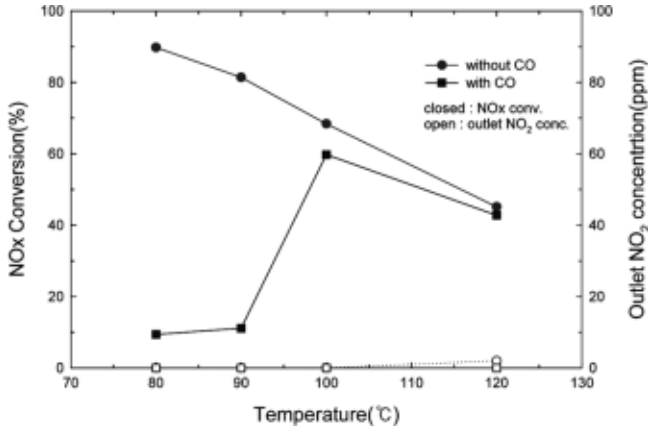


Figure 3. The effect of coexisted CO on NOx conversion over Pt/TiO₂ (H₂/NOx 2.0, NO 650 ppm, NO₂ 150 ppm, CO 100 ppm, O₂ 3%, H₂O 8%, S.V. = 30000 h⁻¹).

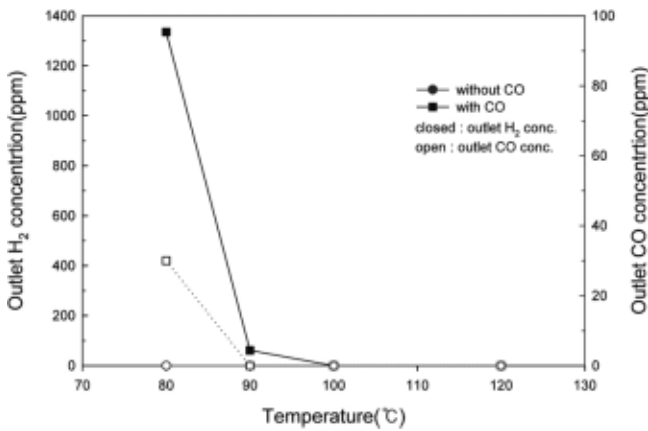


Figure 4. The effect of coexisted CO on H₂, CO slip over Pt/TiO₂ (H₂/NOx 2.0, NO 650 ppm, NO₂ 150 ppm, CO 100 ppm, O₂ 3%, H₂O 8%, S.V. = 30000 h⁻¹).

CO가 H₂ SCR 반응에 부정적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Figure 4에 미반응 H₂와 CO의 농도를 추적하여 나타내었다. CO가 공존할 시 저온영역에서 미반응 H₂와 CO가 다량 검출되는 것을 알 수 있다. 이러한 특성을 규명하기 위하여 CO TPD 실험을 H₂ 유무에 따라 수행하여 Figure 5에 나타내었다. 흡착된 CO는 촉매의 산소에 의하여 기상의 산소가 존재하지 않아도 CO₂로 탈착되는 것이 특징이다. 또한 CO 흡착 시 H₂가 공존할 때에는 흡착된 CO량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경쟁흡착 특성에 의하여 CO가 공존할 시 촉매상에서 환원제인 H₂가 반응하지 못하고 배출되어 H₂ SCR 반응활성이 저하됨을 알 수 있다.

한편 100 °C 이상의 온도 영역에서는 SCR 반응과는 별개로 활성점에서 흡착되어 inhibition을 나타내는 CO가 CO₂로 산화되어 탈착될 수 있는 충분한 에너지가 공급되어 outlet에서 CO₂만을 배출하므로 CO에 대한 영향이 거의 없어진다. Figure 5의 CO TPD 결과에서도 약 100 °C를 기준으로 CO가 흡착되어 있지 않고 탈착되는 특성을 나타내어 상기의 주장을 뒷받침한다. 따라서 100 °C 이상의 반응에서는 공존하는 CO의 영향이 거의 나타나지 않는 특성을 보이는 것으로 판단된다.

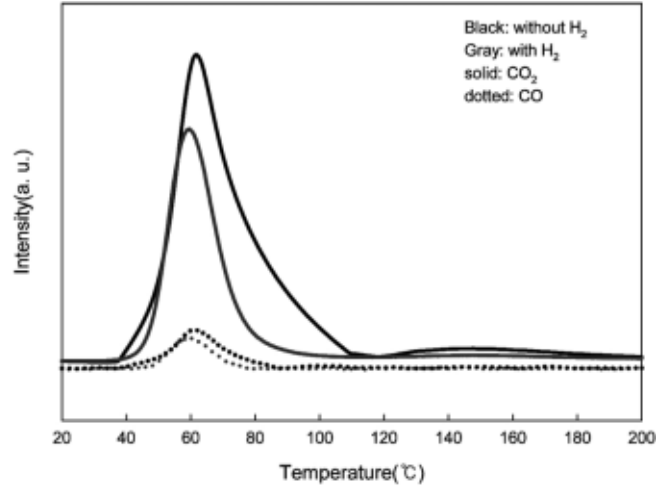


Figure 5. The CO-TPD profiles over Pt/TiO₂ (10% CO/Ar, 10% H₂/He, 10 °C/min, cat. : 0.2 g).

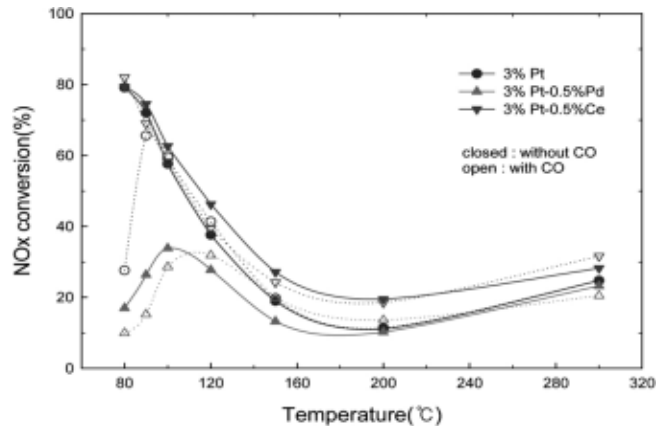


Figure 6. The effect of promote metal on NOx conversion over Pt catalysts (NO 728 ppm, NO₂ 70 ppm, O₂ 3%, CO 100 ppm, H₂O 8%, S.V. = 30000 h⁻¹).

3.2. Pd, Ce 첨가의 영향

전절에서 H₂ SCR 반응에서의 CO의 부정적 역할(100 °C 이하 저온 영역에서의)을 고찰하였으며 이러한 영향은 H₂, CO의 경쟁흡착 특성에 기인한다는 것을 확인하였다. 하지만 CO의 부정적 영향은 100 °C 이상의 반응온도 영역에서 흡착된 CO의 CO₂로의 산화에 의하여 그 영향이 미미해짐을 알 수 있었다. 저온영역에서 촉매에 흡착된 CO를 산화시켜 탈착시킬 수 있다면 공존하는 CO에 대한 부정적 영향을 감소시킬 수 있다. 따라서 본 절에서는 부정적인 CO의 영향을 최소화하기 위하여 조촉매를 탐지하고자 하였다. 첨가된 물질은 Pd와 Ce이며, 두 가지 물질 모두 우수한 산화력으로 인하여 산화 촉매로 자주 사용되고 있다[12-15]. 첨가된 Pd와 Ce는 동일량인 0.5 wt%로 첨가되었으며 주입된 CO는 100 ppm으로 고정하였다. Figure 6에 Pd와 Ce가 첨가된 촉매 및 대조군으로서 첨가되지 않은 촉매의 주입가스 중 CO의 영향에 대한 결과를 나타내었다. CO가 공존하지 않을 경우 Pt-Ce/TiO₂ 촉매와 Pt/TiO₂ 촉매는 CO 유무에 관계없이 거의 유사한 반응활성을 보인다. CO가 공존할 경우에는 Pt/TiO₂ 촉매의 반응성이 저온영역에서 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있으나 Pt-Ce/TiO₂ 촉매의 경우에는

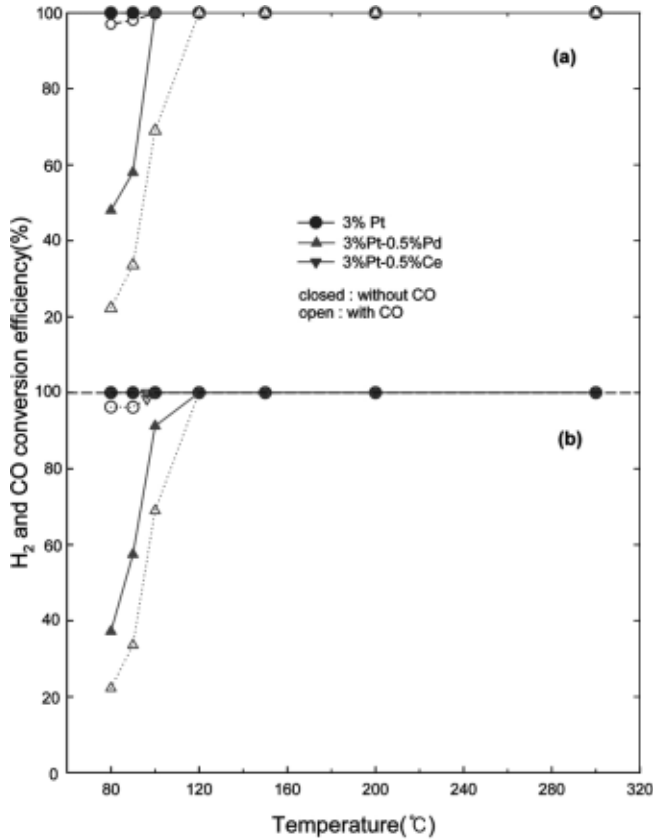


Figure 7. The effect of promote metal on H₂, CO slip over Pt catalysts. (a) : CO slip, (b) : H₂ slip (NO 728 ppm, NO₂ 70 ppm, O₂ 3%, CO 100 ppm, H₂O 8%, S.V. = 30000 h⁻¹).

거의 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있다. Figure 7에 미반응 CO 및 H₂를 추적하여 나타내었다. Pt-Ce/TiO₂ 촉매는 미반응 H₂ 및 CO가 거의 없었으나 Pt/TiO₂ 촉매는 미반응 H₂와 CO가 다소 발생하는 것을 확인할 수 있다. 한편 Pd를 첨가한 촉매의 경우에는 CO의 존재 유무에 관계없이 전체적으로 저조한 반응활성을 나타내었다.

3.3. CO 농도의 영향

CO 주입량을 증가시키면서 H₂ SCR 반응 실험을 수행하여 Figure 8에 그 결과를 나타내었다. 반응온도 100 °C에서는 적은 양의 CO 주입시에도 NOx 전환율이 급격히 감소하는 것을 보인다. 반면 120 °C에서는 100 ppm의 CO가 공급되었을 때 활성화 정도가 비교적 덜 하며, CO 주입량이 300 ppm이 될 때부터 반응온도 100 °C에서처럼 NOx 전환율이 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 150 °C의 반응온도에서는 초기 NOx 전환율은 두 반응온도에 비하여 낮았으나 CO 주입 농도를 700 ppm까지 증가 시켰을 때에도 활성화 폭이 상대적으로 적은 것을 확인할 수 있다. 따라서 전절의 결과들과 마찬가지로 저온영역에서 CO의 영향이 극심함을 보이고, 120 °C 이상의 고온영역에서는 CO의 영향이 감소함을 알 수 있다. 하지만 실 공정에 적용할 때 주입되는 CO의 영향을 감소시키기 위하여 반응온도를 증가시키면 촉매의 SCR 반응활성이 감소할 수 있으므로 이에 대한 고려가 요구된다.

한편 전절에서 CO에 대한 내구성이 우수한 촉매로 선정되었던 Pt-Ce/TiO₂ 촉매의 경우, Pt/TiO₂ 촉매에 비하여 저농도의 주입 CO에

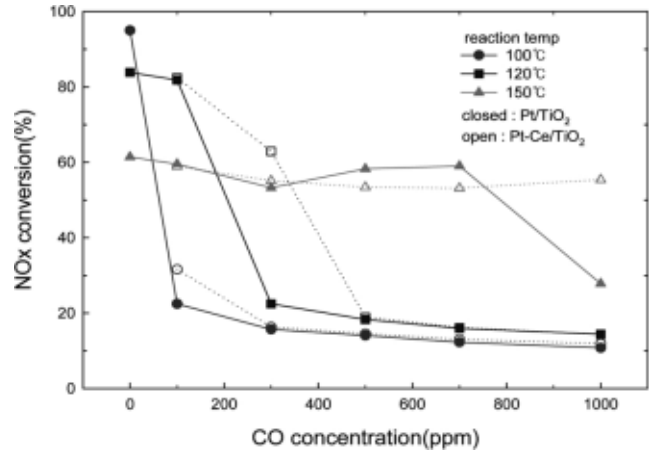


Figure 8. The effect of inlet CO concentration on NOx conversion over Pt/TiO₂ (NO 728 ppm, NO₂ 70 ppm, O₂ 3%, CO various H₂O 8%, S.V. = 30000 h⁻¹)

대해서 효과적인 내구성을 보였으나 300 ppm 이상의 주입농도에서는 뚜렷한 영향을 나타내지 않았다.

4. 결 론

Pt/TiO₂ 촉매를 H₂ SCR 반응에서 공존하는 CO의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) H₂ SCR 반응에서 주입되는 CO는 NOx 및 H₂와의 경쟁흡착으로 인하여 반응활성에 부정적인 영향을 미친다. 또한 이러한 현상은 CO TPD test 및 H₂, CO slip을 통하여 확인하였다.
- 2) Pt/TiO₂를 이용한 H₂ SCR 반응에서는 주입되는 CO 농도가 증가할수록 반응활성에 더 큰 영향을 미치게 된다. 또한 반응온도가 증가할수록 경쟁흡착에 의한 영향이 감소하므로 CO에 대한 영향은 점점 감소하게 된다. 하지만 반응온도의 증가는 촉매의 반응활성 감소를 야기하므로 바람직하지 않은 공정의 운용이 아니다.
- 3) 배가스 중 CO가 존재할 경우 본 연구에서 도출된 CeO₂ 첨가 촉매를 적용한다면 CO의 영향을 다소 감소시킬 수 있으나 높은 농도의 CO에 대해서는 만족스럽지 못하다. 향후 추가 연구를 통해 CO에 대한 내구성이 더욱 증진되는 촉매를 개발하거나 CO에 대한 영향이 최소화 될 수 있는 조건(배가스 중 CO가 100 ppm 이하인 조건)에서 적용하는 것이 최적이라고 할 수 있다.

감 사

본고는 한국에너지기술평가원의 에너지·자원기술개발사업(과제 번호 : 2009201020002A-11-3-010)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. S. Kim, H. J. Choi, and S. C. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **21**, 18 (2010).
2. R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **70**, 296 (1966).
3. T. P. Kobylinski and B. W. Taylor, *J. Catal.*, **31**, 450 (1973).
4. T. P. Kobylinski and B. W. Taylor, *J. Catal.*, **33**, 376 (1973).

5. R. Burch, P. J. Milington, and A. P. Walker, *Appl. Catal., B*, **4**, 65 (1994).
6. K. Tomishige, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **157**, 472 (1995).
7. W. C. Hecker and A. T. Bell, *J. Catal.*, **92**, 247 (1985).
8. A. Hornung, M. Muhler, and G. Ertl, *Catal. Lett.*, **53**, 77 (1998).
9. K. C. Taylor and R. L. Klimisch, *J. Catal.*, **30**, 478 (1973).
10. S. J. Huang, A. B. Walters, and M. A. Vannice, *J. Catal.*, **173**, 229 (1998).
11. R. Burch, A. A. Shestov, and J. A. Sullivan, *J. Catal.*, **186**, 353 (1999).
12. C. Samanta and V. R. Choudhary, *Chem. Eng. Sci.*, **136**, 126 (2008).
13. F. Liang, H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, and J. Wang, *Catal. Commun.*, **10**, 737 (2009).
14. M. Luo, M. He, Y. L. Xie, P. Fang, and L. Y. Jin, *Appl. Catal., B*, **69**, 213 (2007).
15. X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, and W. Shen, *Appl. Catal., B*, **81**, 115 (2008).