

NO 산화를 위한 Mn계 촉매상 과산화수소 분해를 이용한 건식산화제 생성

장정희, 최희영, 한기보*

고등기술연구원 플랜트엔지니어링본부 청정에너지팀
449-863 경기 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

(2015년 4월 29일 접수; 2015년 6월 24일 수정본 접수; 2015년 6월 24일 채택)

Production of Dry Oxidant through Catalytic H₂O₂ Decomposition over Mn-based Catalysts for NO Oxidation

Jung Hee Jang, Hee Young Choi, and Gi Bo Han*

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering
175-28, 51 beon-gil, Goan-ro, Baegam-myon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi 449-863, Korea

(Received for review April 29, 2015; Revision received June 24, 2015; Accepted June 24, 2015)

요 약

본 연구에서는 배가스 내 존재하는 비교적 처리가 어려운 오염물질인 NO 기체에 대하여 처리효율을 증대시키기 위하여 NO 산화공정이 필요하며, 이에 필요한 건식산화제를 제조하는 방법으로 H₂O₂ 촉매분해가 도입되었다. H₂O₂ 분해공정 상에서 적용 가능한 촉매로서 다양한 Mn 기반의 불균일계 고체 산 촉매들이 제조되었으며, 이들이 지니는 물리화학적 특성이 주로 H₂O₂ 분해반응에 미치는 영향이 조사되었다. 그 결과, Mn 기반의 고체산 촉매들이 지니는 산점 특성이 H₂O₂ 촉매분해에 영향을 미침을 알 수 있었으며, 산점이 낮은 온도영역에서 많은 양의 산점의 특성을 지니는 촉매가 H₂O₂ 분해반응에서 가장 높은 성능을 나타냄과 동시에 제조된 건식산화제로 인해 높은 NO 산화율을 나타내었다. 대표적인 결과로서 K 성분이 첨가된 Mn 기반의 Fe₂O₃ 지지체 촉매가 적용될 경우, 가장 높은 H₂O₂ 분해효율과 더불어 가장 높은 NO 전환율을 나타내었다.

주제어 : Mn계 촉매, H₂O₂ 촉매 분해, 건식산화제, NO 산화

Abstract : The NO oxidation process has been applied to improve a removal efficiency of NO included in exhaust gas. In this study, to produce a dry oxidant for the NO oxidation process, the catalytic H₂O₂ decomposition method was proposed. A variety of the heterogeneous solid-acidic Mn-based catalysts were prepared for the catalytic H₂O₂ decomposition and the effect of their physico-chemical properties on the catalytic H₂O₂ decomposition were investigated. The results of this study showed that the acidic sites of the Mn-based catalysts has an influence on the catalytic H₂O₂ decomposition. The Mn-based catalyst having the abundant acidic sites within the wide temperature range in NH₃-TPD shows the best performance for the catalytic H₂O₂ decomposition. Therefore, the NO oxidation efficiency, using the dry oxidant produced by the H₂O₂ decomposition over the Mn-based catalyst having the abundant acidic properties under the wide temperature range, was higher than the others. As a remarkable result, the best performances in the catalytic H₂O₂ decomposition and NO oxidation was shown when the Mn-based Fe₂O₃ support catalyst containing K component was used for the catalytic H₂O₂ decomposition.

Keywords : Mn-based catalyst, Catalytic H₂O₂ Decomposition, Dry oxidant, NO oxidation

1. 서 론

NO_x는 대표적인 오염물질로서 석탄, 석유 등과 같은 화석 연료의 연소과정을 통해 생성 후 대기 중으로 배출된다[1]. 기

존 많은 연구자들이 NO_x를 효율적으로 제거하기 위한 다양한 연구가 수행 되었으며, 비교적 널리 적용되고 있는 기술로서 선택적 촉매환원법(selective catalytic reduction, SCR)이 있다. 그러나 선택적 촉매환원공정은 촉매가 적용된 가운데, 공정

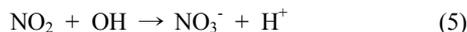
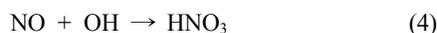
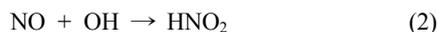
* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gbhan@iae.re.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/ksct.2015.21.2.130 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

효율을 증대시키기 위하여 높은 온도가 필요하며, 이로 인해 높은 설치 및 운전비용이 소요되어 경제성이 낮다[2]. 선택적 촉매환원법이 적용된 공정에서는 높은 온도가 필요한 이유로서 비교적 전환이 어려운 NO가 존재하기 때문이며, 이를 비교적 용이하게 처리하기 위하여 NO를 NO₂ 등으로 산화시켜주는 공정이 추가로 요구된다. 본 연구에서는 NO를 NO₂로 전환하기 위한 산화공정에 이용 가능한 건식산화제를 제조할 수 있는 H₂O₂ 촉매분해에 대한 연구가 수행되었다. 최근, 다양한 연구결과에서 전이금속인 Fe 및 Zr 등을 주요성분으로 포함하는 불균일계 촉매 상 H₂O₂ 분해반응을 통하여 건식산화제를 제조할 수 있다는 연구결과가 다수 보고된 바 있다[3-5]. 또한, H₂O₂ 촉매분해반응은 비교적 낮은 온도에서 진행됨으로써 운전온도가 낮아지며, 제조된 건식산화제는 산화공정에 적용될 경우, 낮은 온도에서 높은 산화효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다[5]. 이러한 간단한 설비로 저온에서 고효율로 운전 가능한 공정의 구현을 통해 기존 선택적 촉매환원법이 적용된 NO 처리공정 상 단점을 보완할 수 있을 것으로 사료된다[6-7]. 본 연구에서는 처리가 어려운 NO 가스를 전환시키기 위하여 NO 산화공정의 도입과 동시에 이에 활용 가능한 건식산화제를 생성시키기 위하여 H₂O₂ 촉매분해가 적용되었다. 따라서 H₂O₂ 촉매분해공정 상 다양한 물성을 지니는 촉매들을 제조 후 적용함으로써 이들이 지니는 물리화학적 특성이 H₂O₂ 촉매분해에 미치는 영향이 조사되었으며, 제조된 건식산화제를 이용하여 얻어진 NO 산화공정에 주입함에 따라 얻어진 NO 전환특성이 조사 되었다. 촉매를 이용한 H₂O₂ 분해를 통한 건식산화제 생산 반응식은 식 (1)에 나타내었으며, 이를 통한 NO 산화 반응식을 (2)~(5)에 나타내었다[12-14].



2. 실험방법

2.1. 촉매제조

Figure 1은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 담체로 사용하며, Mn계 활성물질이 담지된 촉매가 침전법에 의해 제조되는 과정을 나타낸 것이다. 활성물질의 전구체로서 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (시약급, Aldrich Co., 98% 이상)가 사용되었다. 비커에 일정량의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 를 증류수에 용해시킨 후 담체인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 혼합하였다. 이후 앞서 제조된 슬러리 상태의 혼합액의 pH 값이 9에서 10 사이의 범위에 도달할 때까지 침전제인 NH_4OH 용액을 적하하여

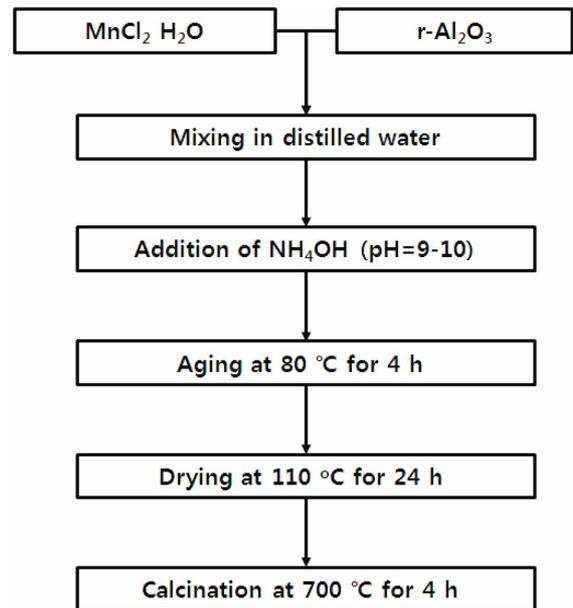


Figure 1. Preparation of Mn-Al₂O₃ catalysts.

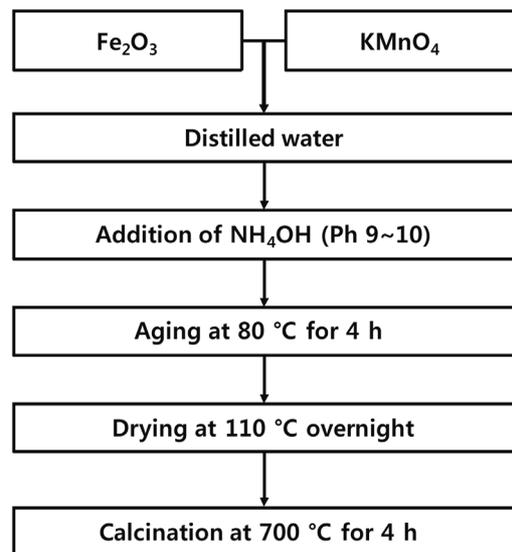


Figure 2. Preparation of K-Mn/Fe₂O₃ catalysts.

침전과정이 진행되었다. 슬러리 상태의 침전혼합물은 교반상태에서 약 80 °C에서 약 4 h 동안 증탕에 의해 숙성되었으며, 이후 110 °C에서 24 h 동안 건조, 약 700 °C에서 4 h 동안 소성되었다. 얻어진 고체생성물인 Mn계 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 분쇄하여 체질과정을 통해 약 100~150 μm 범위의 입도를 사용하여 촉매성능평가가 수행되었다. Figure 2는 Fe_2O_3 를 지지체로 사용하여 K 성분이 첨가된 Mn 기반 촉매에 대한 제조과정을 나타낸 것이다. 지지체로 사용한 Fe_2O_3 는 시중에 판매 중인 Fe_2O_3 (Powder, <5 μm , 시약급, Aldrich Co., 98% 이상)가 사용하였으며, 활성물질의 전구체로는 KMnO_4 (시약급, Aldrich Co., 98% 이상)가 사용되었다. 우선, Fe_2O_3 지지체는 증류수에 혼합과정을 통해 슬러리 상태로 만들어진 후 활성물질의 전

구체인 $KMnO_4$ 수용액과 혼합되었다. 이후 혼합물은 110 °C에서 약 12 h 동안 건조 후 700 °C에서 약 4 h 동안 소성시킴으로써 K 성분이 첨가된 Mn 기반의 Fe_2O_3 지지체 촉매가 제조되었다.

SO_4^{2-}/ZrO_2 촉매 제조는 $Zr(OC_3H_7)_4$ (시약급, Aldrich Co., 98% 이상) 를 암모니아수를 이용하여 침전시킨 후 110 °C에서 12시간 건조하였으며, 건조된 침전물에 1 N H_2SO_4 와 혼합하여 12시간 동안 숙성 후 120 °C에서 12시간 동안 건조 후 500 °C에서 소성하여 제조하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

제조된 다양한 촉매들이 가진 물리화학적 특성들이 H_2O_2 분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 다음과 같은 다양한 기법에 의해 조사되었다. 제조된 촉매들의 결정구조 및 성상을 조사하기 위하여 XRD 분석이 수행되었으며, 촉매를 구성하는 원소들에 대하여 정량 및 정성적 분석이 EDX (energy dispersive X-ray spectrometer for FE-SEM, 미국 FISONs Co., 모델명: LEO SUPRA 55, GENESIS 2000 (Carl Zeiss, EDAX), 분해능: 138 eV/5B-92U)를 이용함으로써 수행되었다. 시료표면의 정성/정량분석 및 구성하는 원소들의 화학적 결합상태를 조사하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, thermo electron사, K-Alpha 모델)가 이용되었다. 추가로 제조된 불균일계 촉매들의 산점 특성을 조사하기 위하여 NH_3 기체를 이용한 승온탈착(temperature programmed desorption, TPD) 실험이 다음과 같이 수행되었다. 약 10 vol.%의 농도를 지니는 NH_3 기체가 고정층 방식으로 충전된 촉매층을 6시간 동안 통과됨으로써 흡착과정이 진행된 이후 N_2 기체를 흘려주면서 상온에서 800 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온하여 탈착되는 NH_3 을 열전도성검출기(thermal conductivity detector, TCD)로 정량분석함으로써 산점특성이 분석되었다. 제조된 촉매들의 H_2O_2 촉매분해 특성을 조사하기 위하여 55 g의 H_2O_2 과 0.1 g의 제조된 촉매를 저울 위에서 반응시켰으며, 이때 시간에 따른 H_2O_2 의 무게변화를 2초 단위로 기록하여 분해량을 비교 평가하였다.

2.3. 촉매종류별 H_2O_2 분해 및 NO 전환 실험

촉매성능을 평가하는 실험 장치는 건식산화제가 생성되는 H_2O_2 촉매분해공정과 이로부터 제조된 건식산화제가 주입됨으로써 NO를 산화시킬 수 있는 NO 산화공정으로 연계하여 구성되었으며, Figure 3에 나타난 바와 같다. 촉매성능을 평가할 수 있는 H_2O_2 촉매분해반응은 외경이 1/2 inch인 SUS 재질의 관형 반응기 중심부분에 일정량의 촉매가 고정층으로 충전된 후 승온과 더불어 적당량의 유량으로 H_2O_2 가 통과함으로써 진행되었다. 전기로에 설치되어 있는 열전도대(K-type)를 촉매 충전층과 동일한 지점에 위치시킨 후 자동온도제어기를 이용하여 반응기 내부로의 열적 전달을 통해 반응온도가 제어되었다. 반응물로서 분해대상인 H_2O_2 (국내산, Duksan Co., 28~30%)는 원하는 양으로 정량펌프를 이용하여 주입하는 과정에서 기화된 상태로 반응기 내부로 주입될 수 있도록

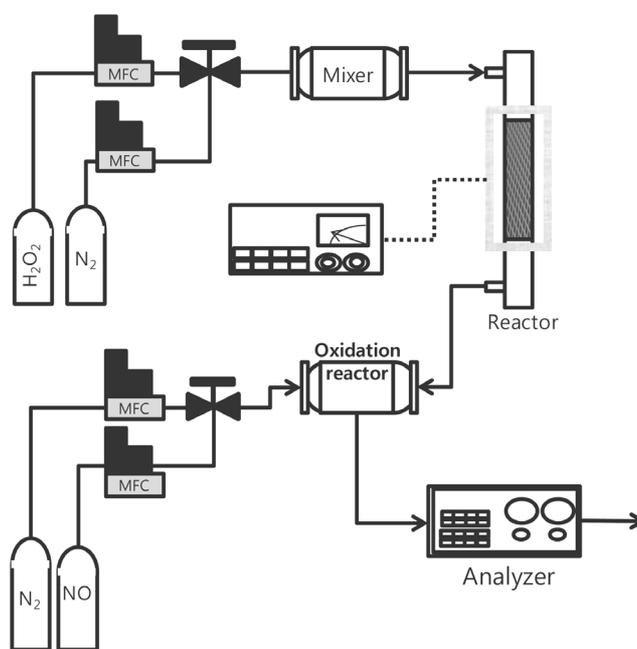


Figure 3. Schematic diagram of the experimental setup for catalytic H_2O_2 decomposition and NO oxidation.

가열되었다. 이후 N_2 를 운반기체로 이용함으로써 이동시켜, 챔버형 혼합기 내에서 혼합 후 관형 촉매반응기 내부로 주입되었다. 실험에 사용된 가스는 보정된 MFC (mass flow controller, Linetech Co.)를 이용하여 실험 변수에 맞게 조절되었다. 반응기 후단부분에는 열선이 끝나는 지점에 수분제거를 위해서 응축기 및 흡착제 충전층이 사용되었다. H_2O_2 분해효율(H_2O_2 decomposition efficiency, %)은 식 (6)에 대입함으로써 계산되었다. H_2O_2 촉매분해공정 후단에 연이어 설치된 NO 산화공정을 위한 시스템에는 H_2O_2 분해에 의해 제조된 건식산화제 및 주반응 대상물인 NO가 원하는 농도로 동시에 공급될 수 있도록 구축되었다. NO 산화공정에서는 주입되는 건식산화제와 NO 가스 사이의 접촉효율이 증대될 수 있도록 2.5 mm 직경의 비드형 알루미늄이 고정층으로 충전된 관형반응기(재질: SUS, 외경: 1/2 inch, 길이: 50 cm)가 사용되었다. 이러한 관형반응기 내부로 H_2O_2 촉매분해에 의해 제조된 건식산화제와 NO 가스를 동시에 반응기 내부로 주입시킴으로써 반응성실험이 수행되었다. 이 때 가스조성은 1,000 ppm의 농도에 해당하는 NO가 이용되었으며 희석 가스로는 N_2 가 이용되었다. 기본적인 공급가스에 대한 농도값은 Table 1과 같다. 가스 유량은 보정된 MFC (mass flow controller, Linetech Co.)를 통해 조절되었으며, 반응조건은 Table 2와 같다. 반응물 및 생성물은 PDD (pulsed discharge detector) 검출기가 장착된 G.C

Table 1. Basic composition in the gas bomb

Reactant gas	Composition
NO	1,000 ppm
Balance gas : N_2	

Table 2. Basic reaction conditions for the catalytic H₂O₂ decomposition

Factors	Values
Temperature	150 °C
Space velocity	36,000 cm ³ /g-cat. · h
Input NO concentration	1,000 ppm

Table 3. Basic operation conditions of G.C

Conditions	Values
Column material and length	Hysep Q (20 ft)
O.D.	1/8 inch
Carrier gas, flow rate	He, 30 cm ³ /min
Column oven temperature	40-110 °C
Injector temperature	110 °C
Detector temperature	110 °C

(gas chromatograph, DS science, Korea)에 온라인으로 연결시켜 5 min마다 주입시킴으로써 모니터링하였다. G.C로 NO 및 NO₂를 분석하기 위하여 Hayesep Q가 충전된 SUS 재질의 분리관이 사용되었으며, 자세한 G.C에 대한 운전조건은 Table 3에 나타내었다. 반응성 결과를 얻기 위한 NO 전환율(NO conversion, %)은 다음과 같이 반응 전/후의 NO 및 NO₂ 등 기체들의 농도를 식 (7)에 대입함으로써 계산되었다.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ decomposition efficiency (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{out}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{in}}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{No conversion (\%)} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매별 특성분석

Table 4는 H₂O₂ 분해를 위하여 제조된 K-Mn/Fe₂O₃, K-Mn/Al₂O₃, Mn/Al₂O₃, ZrO₂ 촉매들이 지니는 구성성분들과 이들의 함량을 조사하기 위한 EDX 분석결과이다. 지지체인 Fe₂O₃에 약 30 및 70 wt% 함량에 해당하는 K와 Mn 성분이 담지된 K-Mn/Fe₂O₃ 촉매 상에는 Mn 성분이 각각 5.3과 10.7 at.%, Fe 성분이 17.3과 10.3 at.%, K 성분이 약 3.6 및 8.1 at.%로 존재함을 알 수 있다. Al₂O₃ 지지체에 각각 10, 30, 70 wt%로 담지된 Mn/Al₂O₃ 촉매들에는 Mn 성분의 담지량이 증가할수록 각각의 함량이 3.5, 7.2 및 13.5 at.%순으로 증가하였다. 황산에 의한 표면처리 여부에 따른 ZrO₂와 SO₄²⁻/ZrO₂ 촉매의 경우에는 표면처리 여부에 관계없이 약 25~26 at%에 해당하는 Zr 성분이 구성되어 있음을 알 수 있으며, O 성분을 제외한 S 성분은 표면처리됨에도 불구하고 그 함량이 매우 적어 검출되지 않은 것으로 사료된다.

Table 4. EDX analysis of the various catalysts for the catalytic H₂O₂ decomposition

Element	Content (at.%)						
	K-Mn/Fe ₂ O ₃		Mn/Al ₂ O ₃			ZrO ₂	
	30 wt%	70 wt%	10 wt%	30 wt%	70 wt%	-	sulfated
Na	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	16.5	13.2	10.1	-	-
Mn	5.3	10.7	3.5	7.2	13.5	-	-
Fe	17.3	10.3	-	-	-	-	-
K	3.6	8.1	-	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	25.9	26.1
O	73.8	70	53	65.4	53	73.1	73.9

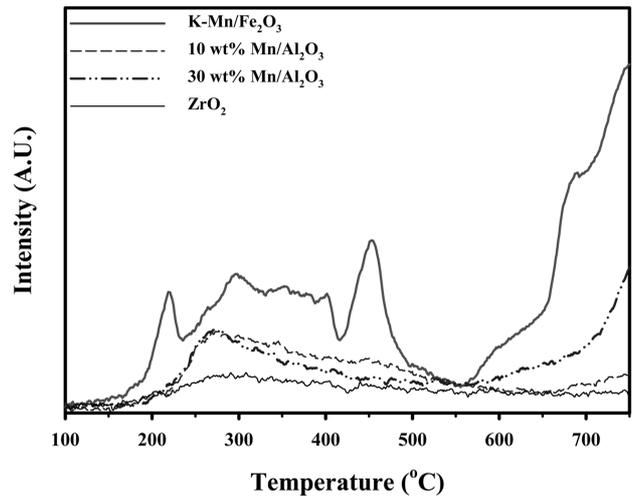


Figure 4. Acidic properties of the various catalysts by NH₃-TPD.

Table 5. Acidic properties of the various catalysts by NH₃-TPD

Catalyst	Peak No.	Max. Temp. (°C)	Quantity (mmol/g)
	1	217.7	0.066
	2	297.3	0.372
	3	355.5	0.212
	4	399.3	0.062
	5	452.7	0.225
	6	689.9	0.109
	7	762.9	1.337
Mn/Al ₂ O ₃	10 wt%	1	294
	30 wt%	1	278.9
		2	771.6
ZrO ₂	1	293.5	0.138

전체 NH₃ 흡착량에 대응하는 산점의 양은 온도에 따라 변화하는 NH₃ 탈착량에 해당하는 선형그래프에 대한 적분값으로 판단할 수 있으며, 이에 대한 산점의 총량은 Fe₂O₃ < ZrO₂ <

10 wt% Mn/Al₂O₃ < 30 wt% Mn/Al₂O₃ < K-Mn/Fe₂O₃의 세기 순으로 나타낼 수 있다. 산점의 총량과 더불어 산점의 세기와 분포 등을 Figure 4로 나타낼 수 있다. Figure 4와 Table 5에서 보는 바와 같이 각 촉매에 해당하는 산점의 세기에 해당하는 NH₃ 탈착온도를 살펴보면, 우선 가장 낮은 산량을 가지는 ZrO₂ 촉매는 약 293 °C으로 비교적 낮은 세기에 해당하는 산점을 가지며 이 때 산점의 양 또한 비교적 0.138 mmol/g으로 적음을 알 수 있다. ZrO₂ 촉매에 비해 다소 많은 양의 산점을 지니는 10 wt% Mn/Al₂O₃ 촉매 또한 산점의 총량은 다소 0.889 mmol/g으로 많으나, 산점의 세기는 약 294 °C에 해당하는 탈착온도에서 나타내는 것으로 보아 약산점에 해당하는 것으로 판단된다. 이에 비해 다소 많은 산점을 지니는 30 wt% Mn/Al₂O₃ 촉매는 약 270 °C과 370 °C에 이르는 비교적 센 산점을 지니며, 산점의 양 또한 각각 0.392 및 1.424 mmol/g로 각 산점에 해당하는 양이 많은 것으로 나타났다. 비교적 많은 산점을 지니는 K-Mn/Fe₂O₃ 촉매는 약 217, 297, 355, 399, 452, 689, 762 °C에 해당하는 다양한 세기의 산점을 지니고 있어 그 분포가 다양하게 존재하며, 산점의 양 또한 0.066에서 1.337 mmol/g으로 비교적 다양한 세기의 산점을 고르게 지니고 있음을 알 수 있다. K-Mn/Fe₂O₃ 촉매는 H₂O₂ 촉매분해반응 시 반응속도를 결정하는 전자이동이 빠르게 진행되며, 이는 촉매 상 H₂O₂가 지니는 비공유전자를 받을 수 있는 Lewis 산점인 강/약산점의 분포가 K 성분으로 인해 골고루 풍부하게 존재하기 때문이다. K는 환원후 ionic형태로 되어 담체 또는 Mn상에 위치하게 되어 Mn의 전자적 성질을 변화시킨다. K가 Mn의 활성점을 점유하게 되어 이 활성점이 감소하고 NH₃-TPD을 통해 보면 촉매의 산점의 세기가 약해져서 약산점의 분포가 증가하게 된다[15,16]. 또한 포함된 MnO₄ 구조 상 높은 산화상태로 인해 전자 및 산소이동성이 풍부하기 때문이라 사료되므로 H₂O₂분해 반응에 유리할 것이라 판단된다. 촉매를 기반으로 하는 Al₂O₃ 담체 기반의 MnO₂ 촉매를 사용하는 경우에는 MnO₂ 함량이 증가될수록 Mn₂O₃에 해당하는 상대적으로 높은 산화상태로 전환되는 특성이 있어 반응성이 향상되나, 촉매성능을 향상시키는 데는 한계가 있을 것으로 판단되며, 상기 언급되는 Lewis 산점의 양 및 세기를 풍부하게 하는 데 촉매 설계 상 한계가 있기 때문이라 사료된다. 기타 Mn 성분이 포함된 여러 촉매들의 성능시험 결과, 반응성이 낮은 것으로 사료되며, 이는 H₂O₂ 촉매분해 상 기본 활성물질인 Mn 성분 함량이 낮아 높은 활성이 기대하기 어려우며, 특히 SO₄²⁻/ZrO₂ 촉매의 경우, 강산점이 기대되기는 하나 기본 활성물질인 Mn 성분의 부재와 동시에 Brønsted 산점의 종류에 해당되므로 낮은 성능으로 H₂O₂ 촉매분해에는 적당하지 않은 것으로 사료된다. Figure 5는 Fe₂O₃, Al₂O₃, K-Mn/Fe₂O₃, Mn/Al₂O₃ 촉매에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Fe₂O₃ 촉매의 경우에는 Rhombohedrol 구조의 결정성을 지니는 것으로 얻어졌으며, 이를 지지체로 사용하여 제조된 K-Mn/Fe₂O₃ 촉매 상에서는 Rhombohedrol 구조의 Fe₂O₃가 존재하며, 동시에 K_{1.33}Mn₈O₁₆ 화합물 형태와 α-MnO₂ 화합물 형태가 공존하는 것으로 나타났다. Al₂O₃는 γ-Al₂O₃ 화합물로 존재하며, 이를 지

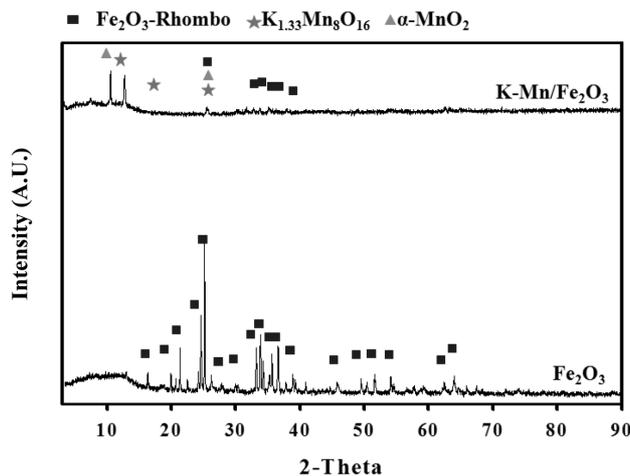


Figure 5. XRD analysis of the various catalysts.

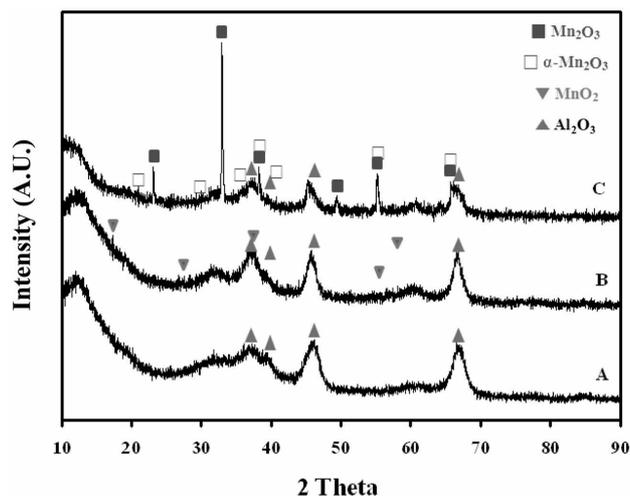


Figure 6. XRD analysis of the various catalysts. (A: Al₂O₃, B: 10 wt% Mn/Al₂O₃, C: 30 wt% Mn/Al₂O₃).

지체로 하는 Mn/Al₂O₃ 상에서는 γ-Al₂O₃과 동시에 K_{1.33}Mn₈O₁₆ 형태의 화합물이 존재하며, α-MnO₂ 화합물은 존재하지 않는 것으로 나타났다. Figure 6은 지지체인 Al₂O₃와 Mn 성분을 함량에 따라 담지시켜 제조한 Mn/Al₂O₃ 촉매에 대한 XRD 분석결과이다. Al₂O₃는 γ-Al₂O₃ 형태의 화합물로 존재하는 것을 알 수 있으며, 이를 지지체로 이용하여 10 wt% Mn 성분이 담지된 10 wt% Mn/Al₂O₃ 촉매의 경우에는 MnO₂ 화합물 형태를 XRD 분석을 통해 추가로 존재함을 알 수 없었다. 또한 30 wt% Mn/Al₂O₃ 촉매의 경우에는 지지체인 γ-Al₂O₃ 형태의 화합물과, Mn₂O₃ 형태의 화합물이 존재하며, MnO₂ 및 α-Mn₂O₃ 형태의 화합물은 XRD 분석에서는 확인할 수 없었다. 이를 통해서 Al₂O₃ 지지체에 Mn 성분을 담지시켜 화합물로 제조할 경우, Mn 성분의 함량이 증가할수록 다른 산화상태의 화합물로 전환됨을 알 수 있으며, 이는 H₂O₂ 분해반응의 특성 상 산화-환원반응이 주된 반응경로가 될 것으로 사료되며, 활성물질인 Mn 성분의 산화상태가 큰 영향인자로 작용할 것으로 사

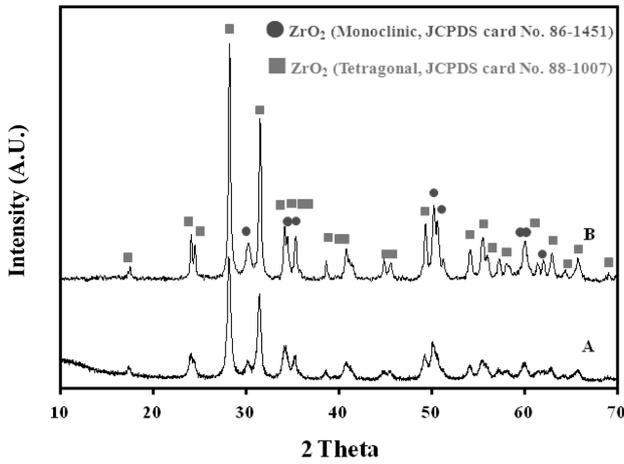
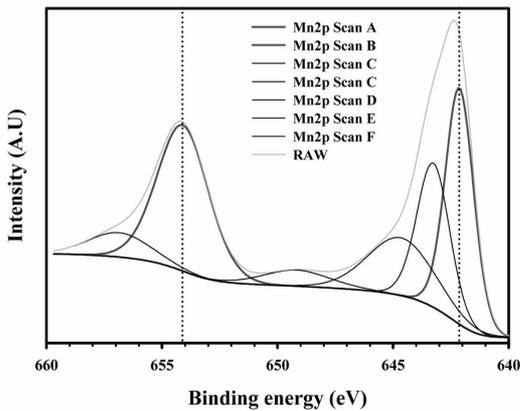


Figure 7. XRD analysis of the various catalysts (A: ZrO₂, B: SO₄²⁻/ZrO₂).

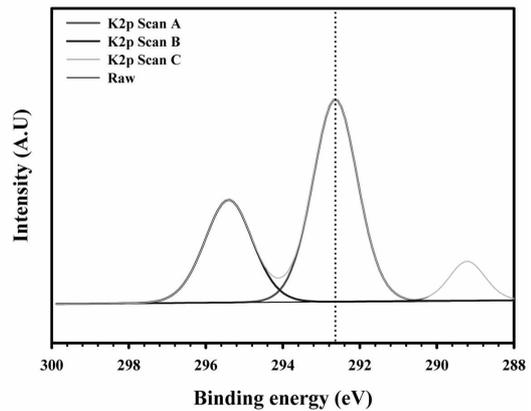
료된다. Figure 7은 ZrO₂ 촉매와 황산으로 표면을 처리하여 제조된 SO₄²⁻/ZrO₂ 촉매에 대한 XRD 분석 결과이다. 그 결과, ZrO₂ 촉매는 monoclinic 및 tetragonal 구조가 공존하는 형태의 ZrO₂ 화합물임을 알 수 있으며, 황산으로 표면처리된 SO₄²⁻/ZrO₂ 촉매의 경우 sulfate 관능기 및 관련 ZrO₂ 화합물 자체의

결정변화를 가져오기 어려우므로 결정구조 및 관련 특성의 변화를 확인할 수 없다.

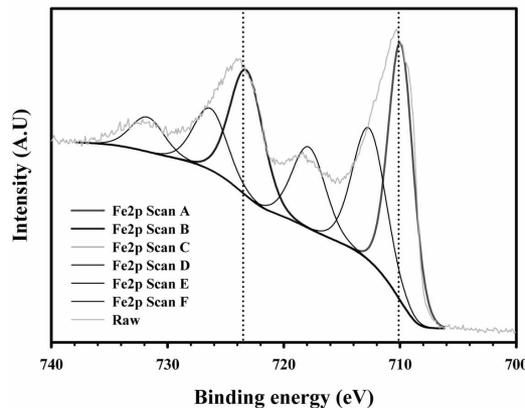
Figure 8은 지지체인 Fe₂O₃에 K와 Mn 성분이 포함된 K-Mn/Fe₂O₃ 촉매에 대하여 구성된 원소들의 결합상태를 확인하기 위한 원소 성분들에 대한 각각의 결합에너지를 측정된 XPS 분석결과이다. Figure 8(a)에서 나타난 바와 같이 Mn 성분이 가지는 결합에너지의 피크는 다양하게 얻어졌으나, 약 642.2와 654.1 eV에 해당하는 결합에너지 위치에서 나타났으며, 이러한 결합에너지 위치에 해당하는 Mn 성분이 포함된 화합물의 형태는 KMnO₄인 것으로 나타났다. 또한 이는 K 성분에 대한 결합에너지를 측정된 결과인 Figure 8(b)에서 292.6 eV에 해당하는 결합에너지 피크의 위치가 얻어짐에 따라 K 성분 또한 KMnO₄ 형태의 화합물에 포함된 결합구조를 나타낸 것임을 확인할 수 있다. Figure 8(c)에서 얻어진 Fe 성분에 대한 결합에너지는 약 710.05 및 723.5 eV에 해당하는 두 개의 피크가 관찰되었으며, 이러한 결합에너지는 Fe₂O₃ 화합물에 포함된 Fe 성분의 결합에너지로 판명되었다. 따라서 K-Mn/Fe₂O₃ 촉매의 성상은 지지체인 Fe₂O₃에 KMnO₄ 성분이 대부분 포함된 성상으로 이루어져 있는 것으로 사료된다. Figure 9는 지지체인 γ-Al₂O₃에 10 wt%에 해당하는 Mn 성분을 담지하여 제조된 10 wt% Mn/Al₂O₃ 촉매에 대하여 구성 원소들이 지니는 결합에너지를 측정



(a) Mn2p



(b) K2p



(c) Fe2p

Figure 8. XPS analysis of Fe₂O₃ & K-Mn/ Fe₂O₃ catalysts.

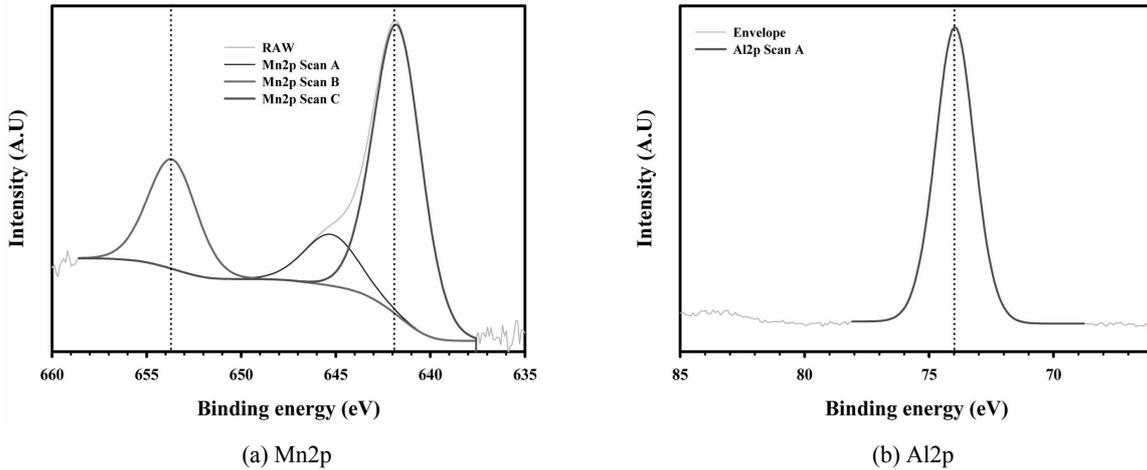


Figure 9. XPS analysis of 10 wt% Mn/Al₂O₃ catalysts.

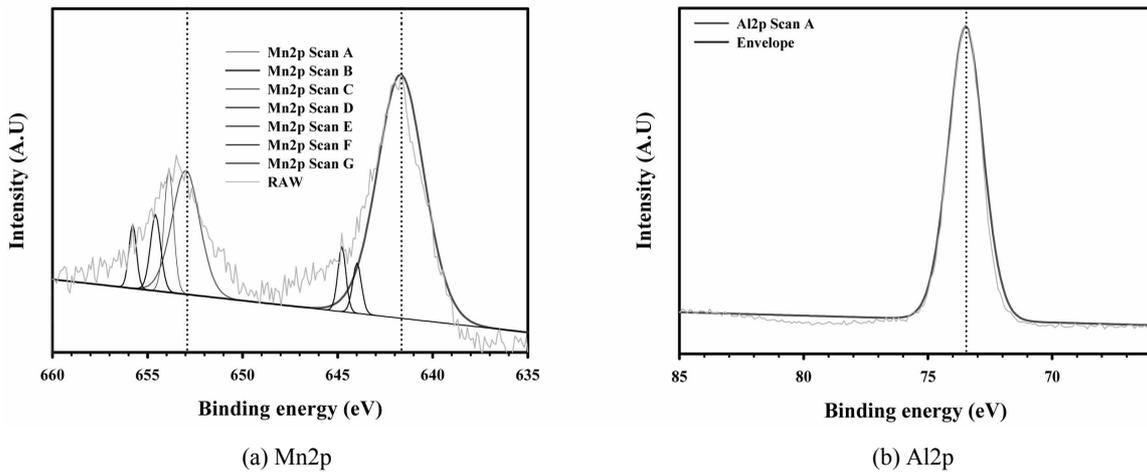


Figure 10. XPS analysis of 70 wt% Mn/Al₂O₃ catalysts.

한 XPS 분석 결과이다. Figure 9(a)에서 보는 바와 같이 Mn 성분이 지니는 결합에너지의 위치가 약 641.8과 653.8 eV로서 이러한 결합에너지를 지니는 주된 Mn 화합물은 MnO₂임을 알 수 있다. 그리고 Figure 9(b)를 통해 또 다른 성분인 Al₂O₃ 내에 포함된 Al 성분에 대한 결합에너지는 73.9 eV에서 단일 피크로 나타남을 알 수 있다. 이러한 피크 위치는 Al₂O₃ 화합물로서 제조 전 투입된 화합물 형태가 지지체로서 그대로 유지함을 알 수 있다. Figure 10은 지지체인 Al₂O₃에 Mn 성분이 담지된 70 wt% Mn/Al₂O₃ 촉매에 대하여 구성 원소들의 결합에너지를 측정된 XPS 분석 결과이다. Figure 10(a)에서 앞서 언급된 10 wt% Mn 성분이 담지된 촉매에 비해 비교적 많은 숫자의 결합에너지 피크를 확인할 수 있으며, Mn 성분의 함량이 증가할수록 MnO₂ 성상 이외에 다양한 성상의 Mn 화합물이 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 가장 주된 결합에너지의 위치는 각각 641.7과 652.8 eV에 해당하는 피크가 관찰되었으며, 이러한 결합에너지 경향은 MnO₂ 화합물의 경우에 얻을 수 있는 결과라 할 수 있다. Figure 10(b)에서 나타난 바와 같이 Al 성분에

대한 결합에너지 위치는 73.6 eV로서 전형적인 Al₂O₃ 화합물로 존재함을 의미한다. 이러한 결과를 토대로 Mn 성분이 MnO₂ 성상으로 존재함과 동시에 이들이 지지체인 Al₂O₃에 담지된 촉매가 제조된 것으로 사료된다. Figure 11은 황산에 의한 표면처리 여부에 따라 제조된 ZrO₂ 및 SO₄²⁻/ZrO₂ 촉매에 대하여 구성하고 있는 원소들에 대한 결합에너지를 측정된 XPS 분석 결과이다. Figure 11(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 표면처리 여부에 관계없이 Zr 성분이 지니는 결합에너지에 해당하는 피크의 위치는 186.5 eV로서 ZrO₂ 화합물로 구성되어 있음을 알 수 있다. Figure 11(c)에서 알 수 있듯이 황산으로 표면처리된 SO₄²⁻/ZrO₂ 촉매에 존재하는 S 성분에 대한 결합에너지의 피크 위치가 약 168.8 eV이다. 이는 SO₄²⁻ 관능기를 형성할 경우에 해당하는 결합에너지로서 황산에 의한 표면처리과정으로 인해 ZrO₂ 표면에 SO₄²⁻ 관능기가 형성되어 있음을 의미한다. 이러한 SO₄²⁻ 관능기로 처리된 촉매의 경우 산점의 세기 및 양을 더욱 강화시킴으로써 관련 반응기작이 포함된 반응에서 촉매 효과를 증대시켜주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

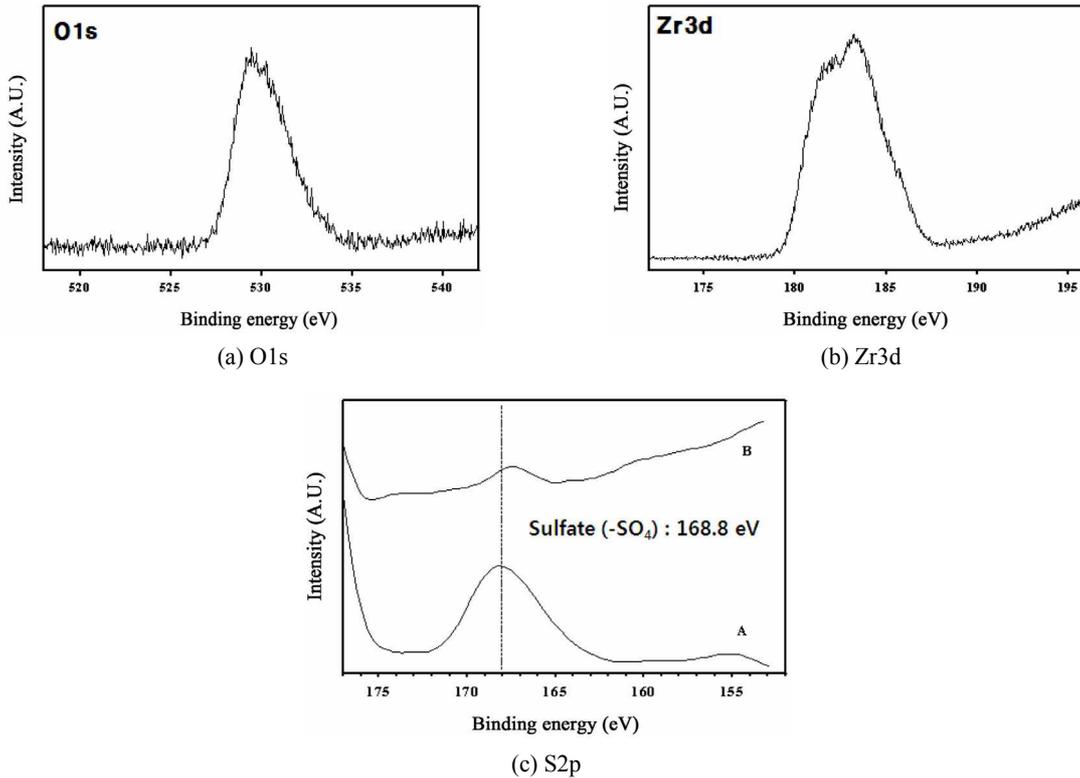
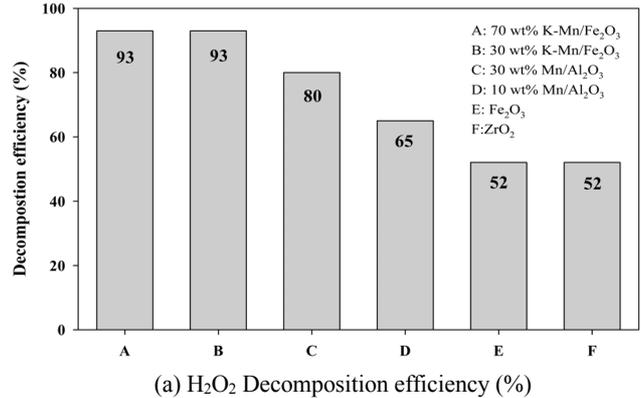


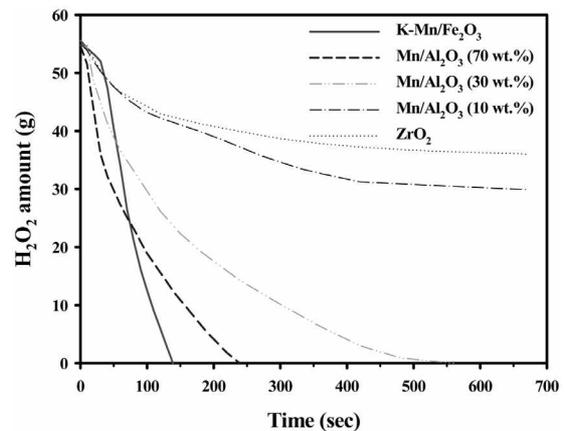
Figure 11. XPS analysis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts (A: 황산 처리 전, B: 황산 처리 후).

3.2. 촉매 종류에 따른 H_2O_2 분해 및 NO 전환

촉매에 의한 H_2O_2 분해를 확인을 위해 실험을 진행한 결과, H_2O_2 분해효율이 높았던 촉매는 K-Mn/ Fe_2O_3 와 Mn/ Al_2O_3 촉매였으며, 그 다음으로 30 wt% Mn/ Al_2O_3 > 10 wt% Mn/ Al_2O_3 > Fe_2O_3 > $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 의 순으로 나타났다. 활성물질의 종류에 따라 H_2O_2 분해효율이 달라지며 이때 발생하는 건식산화제의 양도 달라지게 된다[9-11]. Figure 12(a)는 건식산화제 제조를 위하여 수행된 촉매 종류에 따른 H_2O_2 분해효율로서 전환율을 나타낸 것이다. 이러한 결과는 제조된 다양한 촉매들이 지니는 물리화학적 특성 중에서 특히 H_2O_2 분해반응이 지니는 특성과 가장 연관성이 높은 흡착점에 해당하는 촉매의 산점 분포에 의해 큰 영향을 받는다고 할 수 있다. H_2O_2 분해반응 특성 상 전자의 이동성에 의한 산화-환원반응에 기인하여 반응 여부 또는 반응성이 달라지며, 이러한 반응특성이 곧 고체 촉매의 루이스 산점과 연관이 있기 때문이다. 또한 산점 중에서 반응 대상물인 H_2O_2 의 특성상 약 산점의 분포 및 양에 따라 반응성 크기가 결정되는 것으로 사료된다. Figure 12(b)는 건식산화제 제조를 위한 촉매 종류별 H_2O_2 촉매분해에 따른 H_2O_2 분해량을 나타낸 것이다. 사용된 촉매는 K-Mn/ Fe_2O_3 촉매와 함량이 각각 다른 10, 30, 70 wt% Mn/ Al_2O_3 촉매, 그리고 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 촉매 등이었다. 그 결과, 촉매의 종류에 관계없이 시간이 따라 H_2O_2 분해효율이 점차 증가함을 알 수 있으며, 촉매의 종류에 따라 H_2O_2 촉매분해효율이 안정될 때까지 걸리는 시간, 즉 반응속도에 차이가 있는 것으로 나타났다. 반응성 크기순서는 K-Mn/ Fe_2O_3 > 70 wt% Mn/ Al_2O_3 > 30 wt%



(a) H_2O_2 Decomposition efficiency (%)



(b) H_2O_2 amount (g)

Figure 12. Effect of the various catalysts on the catalytic H_2O_2 decomposition.

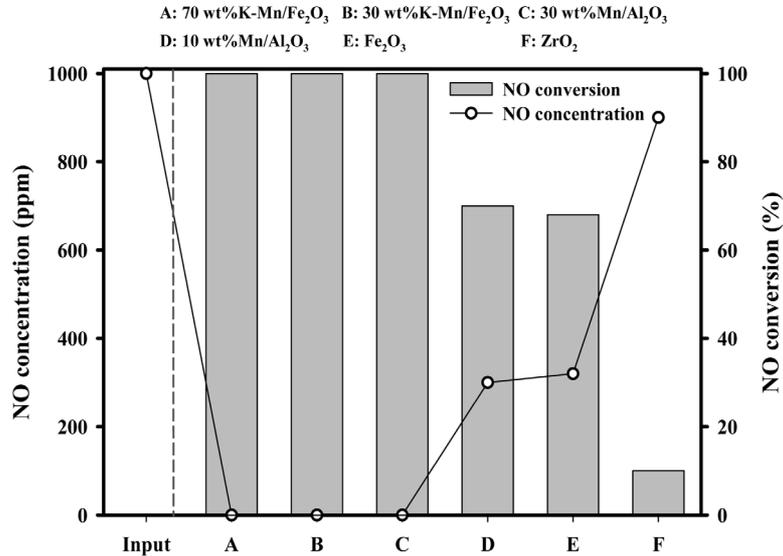


Figure 13. Effect of the various catalysts on NO oxidation.

Mn/Al₂O₃ > 10 wt% Mn/Al₂O₃ > SO₄²⁻/ZrO₂ 등의 순으로 나타났으며, 이는 상기 촉매성능테스트 결과와 동일한 경향으로 얻어졌다. 상기 수행된 촉매 종류에 따라 수행된 H₂O₂ 분해반응특성에 따라 제조된 건식산화제를 이용하여 후단에서 연계 가능한 산화공정 상에서 진행되는 NO 산화반응에 대한 특성을 조사하고자 하였다. Figure 13은 상기 촉매종류에 따라 수행된 H₂O₂ 분해반응 후 얻어진 건식산화제를 산화공정에 모사 배가스와 함께 주입함으로써 NO 전환효율(그래프 내 수치, 단위: %)을 조사한 것이다. 반응온도는 150 °C로 제어하였으며, H₂O₂ 분해공정 상에서 H₂O₂ 주입량, 촉매 충전량은 각각 0.3 g/min, 0.5 g이었다. 산화공정 또한 반응온도를 150 °C로 제어한 가운데 주입된 모사 배가스의 유량과 이에 포함된 NO 농도는 각각 300 ml/min, 1,000 ppm이었다. 촉매 종류에 따라 산화공정에서 NO가 전환되는 효율이 다르게 나타났으며, H₂O₂ 분해공정에서 얻어진 촉매의 성능에 따라 NO 전환율이 달라짐을 알 수 있다. 이러한 경향으로 H₂O₂ 분해공정에서 사용된 촉매 종류별 산화공정에서 NO 전환 효율이 가장 높은 촉매는 K-Mn/Fe₂O₃, Mn/Al₂O₃ 촉매였으며, 이때 산화공정에서 얻어진 NO 전환율은 약 100%에 도달하였다. 그리고 H₂O₂ 분해공정에서 사용된 촉매별 산화공정에서의 NO 전환율 크기는 K-Mn/Fe₂O₃ ≈ Mn/Al₂O₃ >> 30 wt% Mn/Al₂O₃ > 10 wt% Mn/Al₂O₃ > Fe₂O₃ > SO₄²⁻/ZrO₂ 등의 순으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 H₂O₂ 촉매분해 상에서 얻어진 건식산화제 생성과 더불어 이로부터 얻어진 건식산화제를 연이은 NO 산화공정에 주입하여 NO 전환특성이 조사되었다. 우선 다양한 촉매를 제조하여 H₂O₂ 분해반응에 적용한 결과, 촉매가 지니는 산점 특성이 H₂O₂ 분해효율에 가장 큰 영향을 미치며, 촉매표면에 존재하는 산점의 세기가 약산점으로부터 강산점에

이르기까지 고르게, 그리고 양적으로 풍부하게 존재할수록 H₂O₂ 분해효율이 높게 나타났다. 또한 이로부터 얻어진 건식산화제를 NO 산화공정에 주입하여 활용한 경우, H₂O₂ 분해효율이 증대될수록 NO 전환효율이 상승되는 결과를 얻었다. 따라서 제조된 다양한 촉매들 가운데, 가장 약산점으로부터 강산점에 이르는 고르고 풍부한 산점을 지니는 촉매로서 K 성분은 첨가된 Mn 기반 Fe₂O₃ 촉매가 가장 높은 H₂O₂ 분해효율을 나타내었으며, 이를 적용한 H₂O₂ 분해공정 상 생성된 건식산화제를 활용한 NO 산화공정 상에서 최적화된 운전조건으로 얻어진 NO 전환율이 약 100%에 도달하였다.

감사

본 연구는 환경부의 환경산업선진화기술개발사업에서 지원받았습니다.

References

1. Qi, G., and Yang, R. T., "Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Iron and Manganese Oxides Supported on Titania," *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 217-225 (2003).
2. Dahiya, R. P., Mishra, S. K., and Vee, A., *Ind. IEEE Trans. Plasma Sci.*, **21**, 346-348 (1993).
3. Lin, S. S., and Gurol, M. D., "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications," - Environmental Science & Technology (ACS Publications). *Environ. Sci. Technol.* (1998).
4. Lousada, C. M., and Jonsson, M., "Kinetics, Mechanism, and Activation Energy of H₂O₂ Decomposition on the Surface of ZrO₂," *The Journal of Physical Chemistry C (ACS Publications)*. *J. Phys. Chem. C.* (2010).

5. Pham, A. L.-T., Lee, C., Doyle, F. M., and Sedlak, D. L. A., "Silica-supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 8930-8935 (2009).
6. Adewuyi, Y. G., and Owusu, S. O., Ultrasound-Induced Aqueous Removal of Nitric Oxide from Flue Gases: Effects of Sulfur Dioxide, Chloride, and Chemical Oxidant-The Journal of Physical Chemistry A (ACS Publications). *J. Phys. Chem. A.* (2006).
7. Ding, J., Zhong, Q., Zhang, S., Song, F., and Bu, Y., "Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Coal-fired Flue Gas by Catalytic Oxidation-removal Process with H₂O₂," *Chem. Eng. J.*, **243**, 176-182 (2014).
8. Ding, J., Zhong, Q., and Zhang, S., "Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ with H₂O₂ over Fe Based Catalysts at Low Temperature," *RSC Adv.*, **4**, 5394 (2014).
9. Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J., and Gregor, C., "Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10929-10936 (2007).
10. Choudhary, V. R., Samanta, C., and Jana, P., Hydrogenation of Hydrogen Peroxide over Palladium/Carbon in Aqueous Acidic Medium Containing Different Halide Anions under Static/Flowing Hydrogen-Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications)...and *Eng. Chem...* (2007).
11. Schmidt, H. F., Meuris, M., Mertens, P. W., Rotondaro, A. L. P., Heyns, M. M., Hurd, T. Q., and Hatcher, Z., "H₂O₂ Decomposition and Its Impact on Silicon Surface Roughening and Gate Oxide Integrity," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 727-731 (1995).
12. Mauldin, R. L., Kosciucha, E., Henrya, B., Eiselea, F. L., and Shettera, R., "Measurements of OH, HO₂ + RO₂, H₂SO₄, and MSA at the South Pole During ISCA 2000," *Atmos. Environ.*, **38**, 5423-5437 (2004).
13. Thomas, D., and Vanderschuren, J., "Modeling of NO_x Absorption into Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3315-3322 (1997).
14. Park, S. Y., Deshwal, B. R., and Moon, S. H., "NO_x Removal from the Flue Gas of Oil-fired Boiler Using a Multistage Plasma-catalyst Hybrid System," *Fuel Proc. Technol.*, **89**, 540-548(2008).
15. De Fang et al., "Fuel Processing Technology," *Fuel Proc. Technol.*, **134**, 465-472 (2015).
16. De Fang, He, F., Da Li and Xie, J., "Applied Surface Science," *Appl. Surf. Sci.*, **285**, 215-219 (2013).