

천연망간광석을 이용한 선택적 촉매환원반응에서 수분에 의한 영향 및 조촉매에 의한 반응 특성 연구

최상현 · 이도경** · 조성필 · 이준엽* · 홍성호* · 홍성창**†

고려대학교 화학공학과, *한국전력기술(주) 환경에너지그룹, **경기대학교 환경공학과

Water Inhibition and Tungsten Loading Effect of SCR over NMO

Sang-Hyun Choi, Do-Kyung Lee**, Sung-Pil Cho, Jun-Yub Lee*,
Sung-Ho Hong*, and Sung-Chang Hong**†

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 13-701, Korea

*Power Engineering Research Institute, Korea Power Engineering Co., Inc., Yongin-si 449-713, Korea

**Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 442-760, Korea

Selective Catalytic Reduction (SCR) of nitric oxide with ammonia is widely recognized the most prominent technology to remove NO_x. NMO catalyst has a great activity at low temperature below 200°C in SCR. however, in the presence of H₂O, NO_x removal efficiency significantly decreased. in present study, H₂O inhibiting effect was investigated in SCR of NO_x and tungsten loaded NMO catalyst was studied NO_x removal efficiency in the presence of H₂O. As a result of SCR in the presence of water, H₂O adsorbed at active site competitively with NH₃ and it turned out that H₂O effect as a inhibition. tungsten loaded NMO catalyst was increased NO_x removal efficiency and it was high activity at 250~300°C. it was estimated that the application is possible with the SCR catalyst.

Key words : Natural manganese ore, Selective catalytic reduction, H₂O inhibition, DeNO_x

1. 서 론

천연가스, 오일, 석탄 등의 화석연료의 연소로부터 배출되는 NO_x는 시정장애, 온실효과(N₂O)뿐만 아니라, 산성비의 원인으로 작용하며(전체 산성비의 약 30%), 자외선 존재하에 산소와 결합하여 광화학 스모그 물질(오존, PAN 등)을 유발시키는 등 대기오염의 주 원인으로 알려져 있다.

선택적 촉매환원법은 NO_x를 저감하는 기술로 가장 널리 사용되고 있다. 선택적 촉매 환원법에 사용되는 촉매는 크게 활성성분과 담체, 보조 재료로 구성되며 활성성분으로는 V, W, Mo, Cu, Ni, Fe, Mn 등의 산화물이 사용되며, 담체로는 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, 활성탄, 제올라이트 등이 연구되고 있다¹⁻⁵. 활성분과 담체의 종류에 따라서 SCR 촉매로서의 활성이 크게 달라지며

현재까지는 vanadia-titania 촉매가 가장 우수한 활성을 보이는 촉매이다.

상용촉매로 TiO₂를 담체로한 바나듐계 촉매가 이용되고 있으며, 환원제로 NH₃를 사용하는 것이 일반적이다. 이들 촉매의 경우 300~400°C의 온도에서 높은 활성을 나타낸다.

현재까지 연구된 SCR용 촉매의 사용온도 범위는 크게 고온(zeolite 계열), 중온(V/TiO₂계열), 저온(Pt 계열)으로 나눌 수 있다. 이 중 저온 SCR 촉매로 사용되는 Pt 계열의 경우 적용온도가 약 250°C 정도이다. 이러한 조업 온도는 V/TiO₂ 계열의 상용촉매(약 350°C 전후)보다는 저온이지만 200°C 이하의 영역에서는 촉매활성이 크게 감소한다. 200°C 이하에서 SCR 촉매로 적용이 연구되어지고 있는 것은 주로 망간계 금속산화물이다. 이러한 망간산화물들은 산화-환

†To whom correspondence should be addressed.

원 순환반응이 일어나기 쉽고 망간이온 산화상태의 변화의 용이성이 망간산화물을 탈질반응 뿐 아니라 암모니아산화, VOC 제거, CO 산화등 여러 분야에 적용되고 있다.

고정원의 배가스중에는 적게는 2%~20%까지의 수분이 포함되어 있으며 저온 영역에서의 활성의 저하는 수분에 의한 inhibition 으로 알려져 있다. 이러한 수분의 영향에 관해서는 V/TiO₂ 촉매의 경우 대부분의 연구가 고온영역에 집중되어 있으며 250°C 이상에서의 수분에 의한 활성저하는 미미한 것으로 알려져 있으며 오히려 암모니아의 산화반응 억제로 300°C 이상에서는 선택도와 활성이 약간 증대되는 것으로 알려져 있다.^{6,7)}

이러한 vanadia-titania 촉매의 단점을 보완하기 위해서 또 다른 금속산화물 조촉매를 사용하는 방법이 활발히 연구되고 있는데 현재 가장 많이 연구되고 있는 조촉매는 WO₃ 이다. WO₃의 첨가는 vanadia-titania 뿐만아니라 vanadia-alumina 촉매 vanadia-zirconia-alumina 촉매 및 manganese-alumina 촉매에 있어서도 상승효과를 보여주고 있다⁸⁻¹¹⁾.

망간금속 산화물은 산화반응에 매우 높은 활성을 갖는다고 알려져 있으며 이와 같은 활성은 기-고 반응 중 망간산화물의 산화상태변화를 통하여 쉽게 설명이 가능하다. 최근에는 Markvart¹²⁾ 등과 Singoredjo 등은¹³⁾ 순수한 MnO₂와 알루미늄에 담지시킨 망간금속산화물이 380-570K의 온도범위에서 환원제로 암모니아를 사용하는 SCR 반응에 매우 높은 활성이 있음을 밝혔다.

Park과 Lee^{14,15)}는 천연망간광석을 이용하여 저온에서 SCR 반응시 높은 활성을 나타낸다고 보고하였으며, SO₂에 의한 inhibition에 대하여 조사하였다.

본 연구에서는 저온에서 천연망간광석을 이용하여 수분에 의한 영향을 조사하고, 조촉매를 첨가하여 반응활성을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 촉매제조

본 실험에 상용된 천연망간광석은 오스트레일리아에서 수입한 것을 사용하였다. 천연망간광석은 실험전 jaw crusher와 roll mill을 사용하여 분쇄하였고, sieve를 이용하여 평균 particle diameter를 0.36 mm로 하였다. Table 1에 NMO의 물리화학적 특성치를 정리하였다.

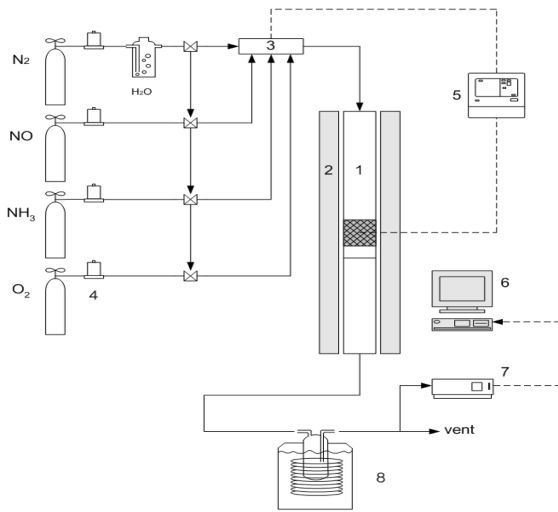
NMO 촉매에 조촉매를 담지할 경우에는 먼저 망간광석에 대한 조촉매 함량을 계산하고, 60°C로 가열된 증류수에 녹인다. 이 용액에 NMO를 혼합하여 slurry 상태의 혼합물을 1시간동안 교반 후 rotary vacuum evaporator[Eyela Co. N-N series]를 이용하여 70°C에서 수분을 증발시킨다. 이후 110°C dry oven에서 24시간 건조한 후 승온속도 5°C/min의 Tubular furnace에서 400°C에서 4시간 air분위기에서 소성하여 제조한다.

2.2. 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같이 가스주입부, 반응기, 반응가스 분석기로 구성되어 있다. 반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 이외의 실험조건은 Table 3에 정리하였다. 반응기에 공급되는 가스는 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분의 공급은 N₂가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며, 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도(50°C)의 물을 순환시켰다. NO와 NH₃가 반응하여 생기는 NH₄-NO₃, NH₄-NO₂와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가

Table 1. Composition and physical properties of NMO

(a) Chemical Analyses(wt.%)							
Component	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO	balance O ₂ of Mn and Fe
wt. %	51.85	3.13	2.51	3.86	0.11	0.25	38.33
(b) Physical Properties							
Mean particle size(mm)						0.359	
Density(kg/m ³)						3980	
Pore volume(cm ³ /g)						0.0369 (5~3000 Å)	
Surface area(m ² /g)						20.0	



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

Fig. 1. Schematic diagram of a fixed bed reactor.

Table 2. Experimental conditions in a fixed bed reactor

Particle size (μm)	359	
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	150 - 300	
Inlet gas conc. (N_2 balance)	NO_x (ppm)	210
	NH_3 (ppm)	210
	O_2 (%)	3(10, 15)
	H_2O (%)	8
Space velocity (hr^{-1})	60,000	
Total flow (cc/min)	500	

스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180°C 로 일정하게 유지하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)와 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였다. NO_2 는 암모니아가 5 ppm 이상 배출되는 부분은 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 그 이하의 부분에서는 상기의 화학 발광 분석기를 사용하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였으며, 반응 가스중의 수분농도는 상대습도기(Center 310, Center Technology Crop.)를 사용하여 상대습도를 측정한 후 psychometric chart를 이용하여 vol%로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분의 영향

고정원의 배기스중에는 적게는 2%~20%까지의 수분이 포함되어 있으며 저온 영역에서의 활성의 저하는 수분에 의한 inhibition으로 알려져 있다. 이러한 수분의 영향에 관해서는 V/TiO_2 촉매의 경우 대부분의 연구가 고온영역에 집중되어 있으며 250°C 이상에서의 수분에 의한 활성저하는 미미한 것으로 알려져 있으며 오히려 암모니아의 산화반응 억제로 300°C 이상에서는 선택도와 활성이 약간 증대되는 것으로 알려져 있다^{6,16}.

천연망간광석 촉매에 대하여 수분의 유·무에 따른 NO와 NH_3 의 SCR 반응참여 정도와 반응온도별 NO_x 전환율을 구하여 Fig. 2에 나타내었다. 우선 수분이 없는 경우를 보면 환원제인 암모니아가 자체산화반응이 우세한 고온영역에서는 NO_2 의 농도가 크게 증가하여 활성이 오히려 감소하나 저온영역에서는 암모니아의 산화반응보다는 NO와의 환원반응이 우세하기 때문에 저온영역에서 90% 이상의 탈질효율을 나타내고 있다.

하지만 수분이 존재하는 경우, 고온영역에서는 수분과 암모니아와의 경쟁흡착으로 인한 산화반응의 억제로 수분이 존재하는 경우보다 활성이 약간 증대하나, 저온영역에서는 미반응 암모니아의 배출과 이로 인한 촉매표면에 NO의 환원반응에 필요한 암모니아 흡착종의 부족으로 인해 탈질효율이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 수분이 존재하는 경우 수분이 암모니아 뿐만아니라 NO와도 경쟁흡착하기 때문인 것으로 사료된다.

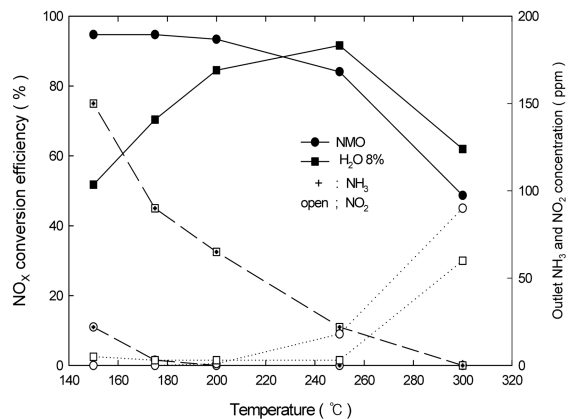


Fig. 2. The effect of H_2O on NO_x conversion and outlet NO_2 , NH_3 over NMO s.v.=60,000 hr^{-1} , $\text{NO}=190$, $\text{NO}_2=20$, $\text{H}_2\text{O}=8\%$, $\text{O}_2=15\%$, $\text{NO}_x/\text{NH}_3=1.0$.

Kijlstra¹⁷⁾는 Mn/Al₂O₃에 대해 수분 2vol% on-off 실험을 수행한 결과 수분 첨가시 활성이 초기대비 30%로 감소함을 관찰하였고, 수분 공급을 중단해도 활성이 초기의 85%밖에 회복되지 않음을 관찰하였다. 또한 on-off 실험을 계속 반복해도 inhibition과 deactivation 정도는 일정한 결과를 얻었다. 하지만 수분의 존재시 선택성에 있어서는 positive effect를 준다고 하였다. 임¹⁸⁾은 NMO, Mn/Al₂O₃, Mn/CeO₂에 대해 수분이 존재할 때 나타나는 활성의 감소는 수분과 암모니아와의 경쟁흡에 따른 inhibition 효과이며 deactivation은 나타나지 않는다고 하였으며 수분은 촉매상에 산소의 diffusion에 영향을 준다고 하였다.

천연망간 광석을 저온탈질 촉매로 적용하기 위해서 극복해야 할 문제가 배가스내의 포함된 수분의 영향으로 판단된다. Fig. 3에는 수분의 영향을 관찰하기 위한 H₂O(on-off) 실험을 결과를 나타내었다. 수분이 없는 상태에서 정상상태에 도달하면 수분을 공급한 후 2시간 동안 활성의 저하를 관찰하였으며, 이후 다시 수분의 공급을 중단한 뒤 초기의 정상상태로의 활성이 회복되는지를 관찰하였다. 이러한 수분의 공급과 중단실험을 여러번 수행한 결과 수분의 공급시 활성이 크게 감소하였으며, 미반응 암모니아 역시 배출농도가 크게 증가하였다. 또한 on-off 실험을 지속적으로 수행하는 동안 수분 존재시 inhibition 정도가 증가하나 수분의 공급을 중단하면 초기의 활성을 회복하였다. 하지만 망간광석의 수분에 의한 활성이 지속적으로 감소한다면 탈질 촉매로서의 적용이 불가능하다고 판단되어 수분이 있는

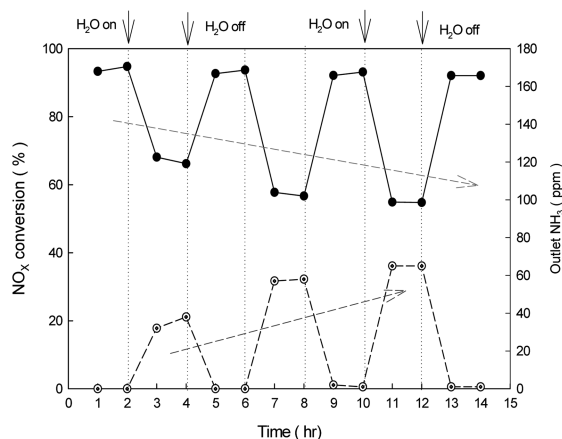


Fig. 3. The effect of H₂O(on-off) on NO_x conversion and outlet NH₃ slip over NMO. s.v.=60,000 hr⁻¹, NO=190, NO₂=20, H₂O=8%, O₂=15%, NO_x/NH₃=1.0 at 180°C.

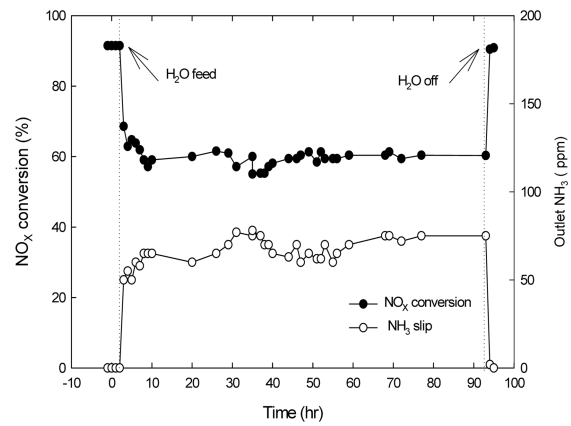


Fig. 4. Decline of NO conversion with time after H₂O feed at 180°C. s.v.=60,000 hr⁻¹, NO=190, NO₂=20, H₂O=8%, O₂=15%, NO_x/NH₃=1.0.

조건에서 long run test를 수행하였으며 이의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수분이 공급된 후 약 10시간까지 inhibition 정도가 증가하나 10시간 이후부터는 활성의 감소가 없었으며, 90시간 후 수분의 공급을 중단하면 초기 활성을 회복하는 것으로 보아 수분에 의한 영향은 inhibition 임을 확인하였다.

3.2. 조촉매에 의한 영향

천연망간광석을 저온 탈질용 촉매로서 사용할 경우 나타나는 가장 큰 문제점 중 하나가 배가스 중 수분에 의한 inhibition이므로 이의 영향을 최소화 하면서 활성 증대를 목적으로, NMO에 조촉매를 담지하여 반응활성에 미치는 영향을 조사하였다.

선택적 촉매 환원법에서 가장 우수한 활성을 보이는 촉매는 TiO₂에 바나듐을 담지한 촉매로 알려져 있으며, 여기에 조촉매로 텅스텐을 사용하고 있다. 수분의 inhibition을 감소시켜 활성을 증대시키기 위하여 천연망간광석에 SCR에서 조촉매로 가장 널리 사용되는 텅스텐을 담지하여 이에 따른 영향을 조사하였다.^{8,11)}

Fig. 5~6은 텅스텐을 각각 3, 6%를 NMO에 담지하여 탈질반응 실험결과이다. 텅스텐을 담지시 NO_x conversion은 250°C 이하의 온도구간에서는 감소하나 이 이상의 온도구간에서는 상승하였다. 각 반응 온도별 Outlet NO₂의 농도를 보면 텅스텐을 담지시 NH₃ 산화에 의한 NO₂의 생성을 억제하는 것으로 판단되어 NMO의 암모니아 단독산화반응을 실시하여 Fig. 7에 나타내었다. 암모니아 단독산화반응 역시 암모니아의

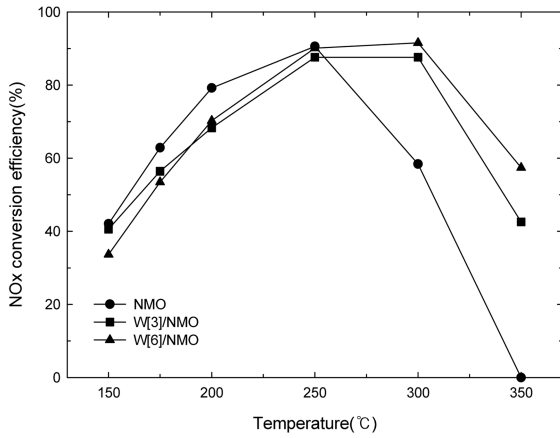


Fig. 5. The effect of tungsten loading% on NO_x conversion over NMO. s.v.=60,000 hr⁻¹, NO=190, NO₂=20, H₂O=8%, O₂=15%, NO_x/NH₃=1.0.

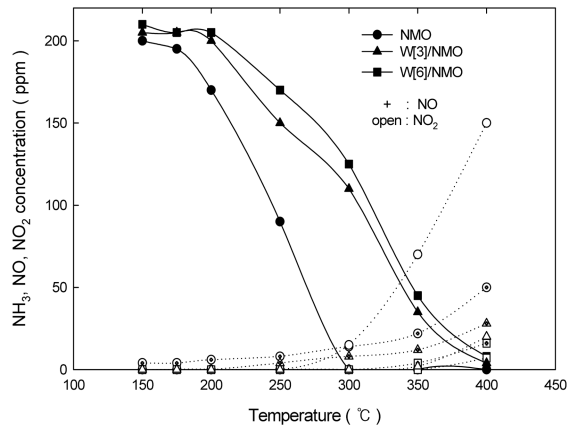


Fig. 7. The effect of tungsten loading% on NH₃ oxidation over NMO. s.v.=60,000 hr⁻¹, NO=190, NO₂=20, H₂O=8%, O₂=15%, NO_x/NH₃=1.0.

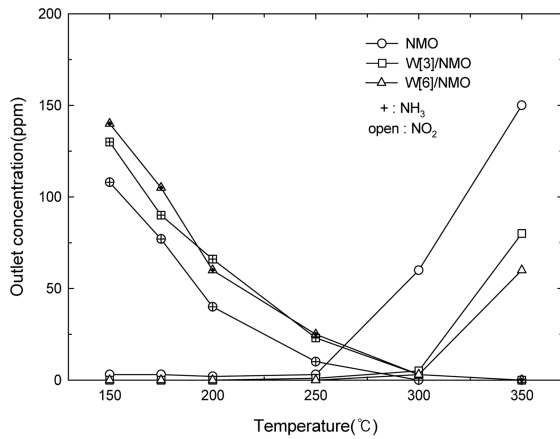


Fig. 6. The effect of tungsten loading% on outlet NH₃ concentration over NMO. s.v.=60,000 hr⁻¹, NO=190, NO₂=20, H₂O=8%, O₂=15%, NO_x/NH₃=1.0.

산화에 의한 NO₂의 생성이 억제되는 것을 확인할 수 있었으며, NO₂의 생성억제가 NO_x 전환율의 증가 요인으로 조사되었다.

천연망간광석에 텅스텐을 6% 담지시 반응온도 300°C에서 NO_x 전환율이 크게 증가하여 91%의 최고 활성을 나타내었으며, 이는 값싼 천연망간광석을 개질해서 탈질촉매로의 적용이 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

천연망간광석은 SCR 반응시 저온에서 매우 우수한 활성을 나타내지만 수분이 존재시 활성이 급격히 저하

된다. 수분은 on-off 실험을 수행한 결과 수분 공급을 중단하면 초기 활성을 회복하는 것으로 보아 수분에 의한 영향은 inhibition임을 확인하였다.

수분에 의한 급격한 활성 저하는 SCR 촉매로 부적합하므로 SCR 촉매의 조촉매로 널리 사용되는 텅스텐을 NMO에 담지하여 반응활성을 조사한 결과 250°C 이하의 반응온도에서는 반응활성이 감소하나 이 이상의 온도에서는 NO_x 전환율이 크게 증가하였다. 암모니아 단독 산화반응 실험결과 암모니아 산화에 의한 NO₂의 생성이 억제되어 NO_x 전환율이 증가하였다.

천연망간광석에 텅스텐을 6% 담지시 반응온도 250~300°C에서 NO_x 전환율이 90% 이상의 높은 활성을 나타내었으며, 이는 값싼 천연망간광석을 개질해서 탈질촉매로의 적용이 가능하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부 산업기술평가원의 “저비용·고활성 촉매 및 저에너지 소비형 공정시스템 개발”(과제번호 : 10024184-2005-11) 과제의 결과물로서 지원기관에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. P. Kobylinski and B. W. Taylor, “The Catalytic Chemistry of Nitric Oxide; Part(II) Reduction of Nitric Oxide over Noble Metal Catalysts”, *J. Catal.*, **1974**, 33, 376.

2. H. Bosch and F. Janssen, "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, A Review on the Fundamentals and Technology", *Catal. Today*, **1988**, 2(4), 369.
3. G. Centi, S. Perathoner, D. Bigliano, and E. Giamello, "Adsorption and reactivity of NO on copper-on-alumina catalysts. 1. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH₃ conversion", *J. Catal.*, **1995**, 151, 75.
4. H. Yamashita, H. Yamada, and A. Tomita, "Reaction of nitric oxide with metal-impregnated carbon in the presence of oxygen", *Appl. Catal.*, **1991**, 78.
5. Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, and W. F. Shangguan, "Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulates Catalyzed perovskite-type Oxides", *Appl. Catal.*, **1995**, 5, L181.
6. J. M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen and I. E. Wachs, "Effect of Water Vapor on the Molecular Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts at Elevated Temperatures", *J. Molecular Catal. A.*, **1996**, 110, 41.
7. V. Turco, L. Lisi, R. Pirone and P. Ciambelli, "Effect of Water on the Kinetics of Nitric Oxide Reduction over High-surface-Area V₂O₅/TiO₂ Catalyst", *Appl. Catal.*, **1994**, 3, 133.
8. Jean-Marie Herrmann(F-4) and Jean Disdier(F-4), "Electrical properties of V₂O₅-WO₃/TiO₂ EUROCAT catalysts evidence for redox process in selective catalytic reduction (SCR) deNO_x reaction", *Catalysis Today*, **2000**, 56, 329.
9. M. C. Paganini, L. D. Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, and G. Busca, "An EPR Study of the Surface Chemistry of the V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst: Redox Behaviour and State of V(IV)", *J. Catal.*, **1997**, 166, 195.
10. M. D. Amiridis, I. E. Wachs, G. Deo, J. M. Jehng, and D. S. Kim, "Reactivity of V₂O₅ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ : Influence of Vanadia Loading, H₂O, and SO₂", *J. of Catal.*, **1996**, 161, 247.
11. P. Ciambelli, M. E. Fortuna, D. Sannino, and A. Baldacci, "The Influence of Sulphate on the Catalytic Properties of V₂O₅-TiO₂ and WO₃-TiO₂ in the reduction of Nitric Oxide with Ammonia", *Catal. Today*, **1996**, 29, 161.
12. M. Markvart and V. Pout, "Selective Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia Using Non-platinum Catalysts", *Ind. Chem. Eng.*, **1975**, 15, 546.
13. L. Singoredjo, R. Kover, F. Kapteijn and J. Moulijn, "Alumina Supported Manganese Oxides for the Low-temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia", *App. Catal. B: Environ.*, **1992**, 1, 297.
14. J. L. Lee, S. B. Kim and S. C. Hong, "Characterization and reactivity of natural manganese ore catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen", *Chemosphere*, **2003**, 50, 1115.
15. T. S. Park, S. K. Jeong, S. H. Hong and S. C. Hong, "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH₃ over Natural Manganese Ore at Low Temperature", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 4491.
16. V. Turco, L. Lisi, R. Pirone and P. Ciambelli, "Effect of Water on the Kinetics of Nitric Oxide Reduction over High-surface-Area V₂O₅/TiO₂ Catalyst", *Appl. Catal.*, **1994**, 3, 133.
17. W. S. Kihlstra, J. C. M. C. Daamen, J. M. van de Graaf, B. van der Clinder, E. K. Poels, A. Bliiek, "Inhibition and Deactivating Effects of Water on the Selective Catalytic Reduction on Nitric Oxide with Ammonia over MnOx/Al₂O₃", *App. Catal. B: Environ.*, **1996**, 7, 337.
18. 임형근, "배가스 특성에 따른 망간계 금속산화물을 이용한 SCR 반응 특성 연구", 고려대학교 M. S. Thesis, **2001**.