

SO_x 함유 HC-SCR에서 산처리 Ag/Al₂O₃ 촉매의 반응 특성

이주현*, 박정환**, 김성수***, 유승준****, 김진걸**†

*(주)코켈 환경사업팀, **순천향대학교 나노화공과, ***한국에너지연구소 폐자원 에너지 연구센터,
**** 서남대학교 환경·화공학부

Effect of SO_x on HC-SCR Kinetics over Ag/Al₂O₃ Catalyst

JUHEON LEE*, JEONGWHAN PARK**, SEONGSOO KIM***, SEUNGJOON YOO****, JINGUL KIM**†

**Engineering Dept., Kocat*

***Dept. of Chemical Eng., Soonchunhyang Univ., Asan 337-745*

****Wastes Energy Center, Korea Institute of Energy Research, Yusongku, Daejeon*

*****Dept. of Env. and Chemical Eng., Seonam Univ., Namwon*

ABSTRACT

Ethanol was used as reducing agent to remove NO_x exhaust from the stationary source. Pre-treatment with sulfuric acid over Ag/Al₂O₃ catalyst was dedicated to overcome the SO₂ poisoning effect. The NO_x reduction experiment was performed under the simulated condition of power plant

The increased surface area with higher CPSI devoted to increase de-NO_x yield. De-NO_x yield of the NO_x exhaust containing 20 ppm of SO₂ increased after acid treatment with 0.7% H₂SO₄ over 4.0% Ag/Al₂O₃, where the increased dispersion of Ag found from the results of XRD and XPS was the dominant factor for the increased de-NO_x yield. However, the reason for the decreased de-NO_x yield with the acid treatment of higher concentration (1.0% and 2.0%) of H₂SO₄ was found to be due to the formation of Ag₂SO₄ crystallites found from XRD result. Acid-treated Ag/Al₂O₃ catalyst showed maximum de-NO_x yield at higher temperature than non-treated Ag/Al₂O₃ catalyst did.

KEY WORDS : Ag/Al₂O₃, ethanol(에탄올), Reduction(환원), Acid-treated(산처리), NO_x removal(질소 산화물 제거)

1. 서 론

연소 및 소각공정에서 발생하는 NO_x를 제거하기 위하여 수소를 다량 포함하는 환원제를 사용해야 하며, 이러한 기술은 HC-SCR 기술로 알려져 있으

며 크게 전처리기술과 후처리기술로 구분한다.

전처리 기술은 NO_x 발생 메카니즘의 주요 생성 영향 인자인 연소온도, 반응시간, 산소농도를 조절 하여 NO_x 발생을 최소화 하는 기술이다. 연료의 연소 과정에서 불가피 하게 생성되는 NO_x 배출물을 전처리 기술로 사용하여 저감시키는 데는 한계가 있는 것으로 알려져 있으므로 후처리 기술의 개발

†Corresponding author : jgksch@sch.ac.kr

[접수일 : 2011.7.5 수정일 : 2011.9.15 게재확정일 : 2011.10.21]

이 중요하다.

후처리 기술은 수용액의 사용여부에 따라 습식법과 건식법으로 구분된다. 습식법은 사용된 수용액의 폐수처리 비용도 많이 들고 NO_x 저감효율도 떨어지는 것으로 알려져 있다. 건식법은 선택적 촉매환원기술, 선택적 비촉매 환원기술, 플라즈마 이용기술 및 활성탄 이용기술로 나눌 수 있다. 선택적 촉매 환원기술은 기술, 경제 및 법률 면을 검토할 시 타당성이 우수한 것으로 알려져 있다.

산업용 시설 및 발전설비와 같은 회박 연소 시스템에서 배출되는 질소산화물을 저감하기 위하여, 후처리 기술인 암모니아를 환원제로 사용하는 NH₃-SCR 공정이 가장 많이 사용된다. 그러나, 암모니아 slip으로 인하여 발생하는 많은 문제로 인하여 암모니아대신 환원제로 메탄¹⁾, 프로판^{2,3)}, 알콜⁴⁻⁶⁾ 등의 알칸족 탄화수소를 환원제⁷⁾로 이용하여 자동차의 배기가스, 고정오염원 등에서 발생하는 NO_x를 N₂로 보다 효과적으로 환원시킬 수 있는 탄화수소 선택적 환원법 (HC-SCR) 연구가 활발히 진행되고 있다.

탄화수소 선택적 환원법 기술은 1990년대에 Iwamoto 등이 탄화수소를 환원제로 이용시 NO의 환원반응에 활성이 있음을 보고한 이후로, 제올라이트 계열의 촉매를 이용한 탈질 성능 연구가 지금까지도 활발히 진행 중이다^{8,9)}. 탄화수소 선택적 환원법에 적용되는 촉매로서는 Pt, Pd, Ag, Ni, Cu 등이 있으며, 그 담체로는 제올라이트 계열과 Al₂O₃ 등이 있다. 그중 귀금속촉매는 SO_x에 대한 저항력이 강하고, 저온에서도 높은 활성을 보이는 장점을 갖고 있지만, 온도구배가 짧고, N₂O를 형성한다는 단점을 갖고 있다⁹⁾.

이에 비해 Ag/Al₂O₃ 촉매는 최근 보고된 바에 의하면 Pt/Al₂O₃와 Cu/ZSM-5 보다 더 높은 NO_x 저감성능을 보이며 이는 Ag⁺ 및 Agⁿ Cluster와 탄화수소와의 반응성에 의하여 그 활성이 증가한다고 보고된다¹⁰⁾. 또한 메탄, 프로펜, 프로판, 에탄올 등의 환원제에서도 Ag/Al₂O₃ 촉매는 높은 효율을 보이는 것으로 보고되었고, 메탄을 환원제로 이용한 HC-SCR 반응에서는 500~600°C에서 80~90%의

높은 탈질 효율을 보인다고 보고되었다¹¹⁾. 그러나 이러한 촉매는 열수현상에 대한 내구성이 떨어지고, 활성온도 범위가 좁으며, SO₂에 의한 피독현상, 수증기 등의 영향으로 촉매의 활성이 많이 감소하는 경향을 나타내는 것으로 보고되었으며, 발생하는 부생성물의 처리도 쉽지 않아 아직까지 상업적으로 이용하기가 어려운 실정이다. 따라서, 상기 기술한 공정에서 나타나는 문제점을 해결하는 Ag/Al₂O₃ 촉매 개발은 산업적으로 매우 요구되는 기술인 것으로 판단된다.

금번 연구하고자 하는 Ag/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 HC-SCR에서 환원제로 사용되는 탄화수소는 환경적으로 유해성이 없고 운영상 편리함을 고려하여 에탄올을 환원제로 선정하였다. 에탄올-SCR은 촉매의 높은 cell density를 필요로 하는 특성상 압력손실이 암모니아-SCR 촉매보다 상대적으로 크므로 높은 공간속도를 필요로 한다. 또한, 대형빌딩 및 발전소는 경우, 중유등의 사용으로 인하여 배기가스 내에 SO₂가 존재하므로 촉매의 피독을 방지하는 기술이 필요한 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 본 연구는 상업적인 조건을 만족하는 높은 공간속도 조건에서 탈질 반응 성능이 우수하고, 피독물질인 SO_x에 대한 내황성이 우수한 Ag/Al₂O₃ 촉매 개발을 목표로 한다.

2. 실험과정

2.1 촉매 제조

Codierite honeycomb(200 cpsi, 세라컴)에 γ-Al₂O₃(Axens, SPH557, 303 m²/g)를 코팅한 후알루미나 대비 2 wt%, 4 wt% Ag을 함유한 촉매를 금번 연구에 사용하였다. 함침과정이 끝난 촉매는 120°C에서 2시간 건조 후, 소성로를 이용하여 600°C에서 6시간 소성 한다. 상기 과정이 끝난 촉매를 H₂SO₄(Aldrich, 99.8%)을 0.7, 1.0, 2.0 wt% 함유하고 있는 수용액에 함침한다. 연속하여 120°C에서 2시간 동안 건조¹²⁾ 과정을 거쳐 촉매를 제작하여 NO_x 제거 성능 측정실험을 하였다.

Table 1 Reaction condition

| Parameter | | Application |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Catalyst | | Ag/Al ₂ O ₃ |
| Reducing agent | | Ethanol |
| Reaction temperature range(°C) | | 200 ~ 500 |
| Ag loading(%) | | 4.0 |
| Flow rate(L/min) | | 15 |
| Space velocity(hr ⁻¹) | | 20,000 |
| Feed | NO(ppm) | 700 |
| | CO(ppm) | 200 |
| | O ₂ (%) | 13 |
| | H ₂ O(%) | 5 |

2.2 실험장치

실험 장치는 크게 주입장치(가스, 환원제 주입장치), 반응장치 및 가스 측정 장치로 구분한다.

반응기 가열로는 2-zone 전기로를 사용하여 구성하였으며, 상단과 하단의 온도를 온도제어장치를 이용하여 독립적으로 제어할 수 있어 보다 정확한 온도제어를 할 수 있도록 하였다. 반응기 내에는 k-type thermocouple 이 촉매층의 진단과 후단에 각각 설치되어 있어 촉매의 반응온도를 파악하였다.

실험에 소요되는 가스는 각각의 가스 실린더에서 조절기에 의해 일정한 압력으로 공급되며, 가스의 농도는 유량제어장치(MFC)를 이용하여 Table 1에 나타난 양만큼 계산되어 혼합장치로 공급되도록 하였다. 수분과 환원제는 액상펌프를 이용하여 공급하였으며, 실험 전에 보정하여 오차를 최소화하였다. 주입된 수분과 환원제는 heating tape로 예열되는 1/16" tube를 통과하여 반응기 진단에서 모사 가스와 혼합되어 반응기로 유입된다. 최종적으로 촉매 성능을 검증하기 위한 측정 장비는 Gas analyzer (Eurotron, MKII, Italy)을 이용하였으며, 본 측정 장비로 NO, NO₂, O₂ 및 CO의 농도를 측정하였다.

2.3 합성된 촉매의 특성조사

제조된 촉매의 외벽에 코팅된 금속을 채취하여 XRD 분석을 하였으며, scan 범위는 18~70(2θ)이며, scan 속도는 6°/min이다. 사용된 장비는 Rigaku사의 D/MAX 2200-Ultima 분석장비를 사용하였

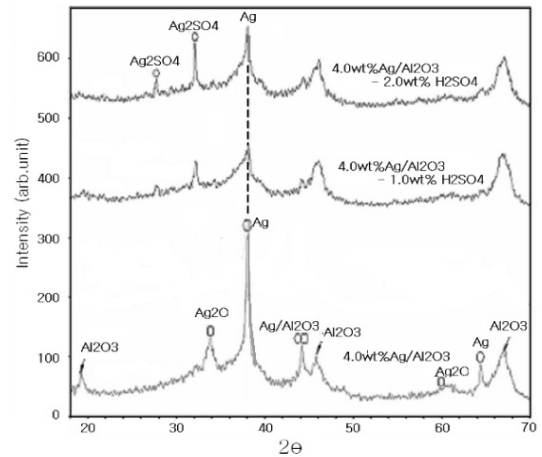


Fig. 1 XRD result over the effect of acid treatment of Ag/Al₂O₃ catalyst

다. XPS (ESCALAB 210)를 사용하여 촉매 표면 영역에 존재하는 원소의 종류나 상대조성, 화학 상태 등을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성 분석

산처리 과정에 따른 Ag/Al₂O₃ 의 여 XRD 분석

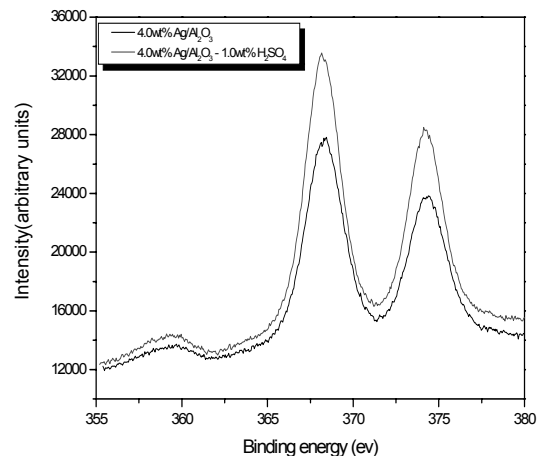


Fig. 2 XPS result over the effect of acid treatment of Ag/Al₂O₃ catalyst

결과를 Fig. 1에 나타내었다. 황산의 처리 농도가 높아질수록 Ag 결정 크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 따라서, Ag 분산도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 황산 처리 농도가 증가할수록 Ag₂SO₄ 결정이 생성되는 것을 관찰 할 수 있다^{12,13}.

합성된 촉매를 황산 처리함에 따라 나타나는 XPS 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ag의 결합 에너지는 3d_{5/2}, Binding Energy(eV)가 368 eV에서 나타나며, H₂SO₄처리 후에 해당 에너지 준위의 세기가 증가하므로 Ag 표면 담지량이 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 산처리에 따른 Ag 분산도 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

3.2 황산처리에 따른 반응 특성 조사

Ag/Al₂O₃ 촉매는 HC-SCR 적용조건에 가장 알맞은 촉매라는 것을 알 수 있지만 배기가스에 SO₂가 존재 시 촉매의 비활성으로 인하여 상업화하기가 힘든 실정이다. 따라서 지금까지도 SO₂의 영향에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔지만 정확하게 규명된 것이 없으며, SO₂의 영향에 대하여 보고된 문헌마다 조금씩 의견차이가 있다. 일반적으로 Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 SO₂는 촉매의 피독현상을 가져오고, 촉매의 활성을 급격히 저하시키는 것으로 보고되었다^{14,15}. 또한 에탄올, 프로판, 등의 환원제를 이용한 Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 Ag의 담지량(%)과 SO₂ 농도 변화 실험 조건에 따라서 성능이 증가된다고 보도된바 있다^{12,13}.

3.2.1 황산 처리된 촉매의 cell density 변화에 따른 de-NO_x test

상업적으로는 200 cpsi 조건에서 촉매를 제조하므로 cell density 변화에 따른 황산 처리된 Ag/Al₂O₃ 촉매의 NO_x 저감효율을 관찰하고자 하였다. 4.0 wt% Ag/Al₂O₃-0.7 wt% H₂SO₄ 촉매를 100 cpsi, 200 cpsi cordierite에 담지한 후 SO₂ 존재 유무(20ppm)에 따른 반응실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 200 cpsi 촉매가 100 cpsi 촉매보다 SO₂ 존재 유무에 관계없이 항상 NO_x 저감효율이 증가함을 알 수

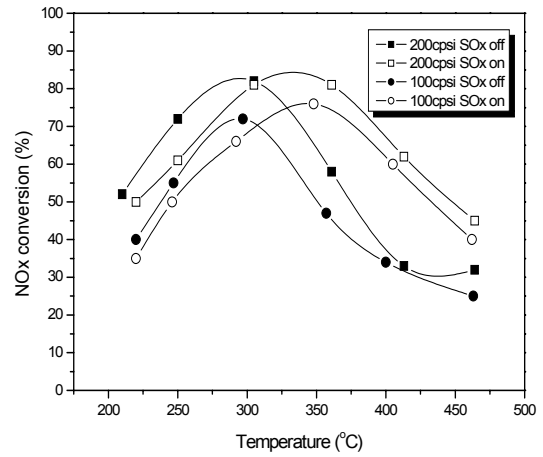


Fig. 3 Effect of cell density on de-NO_x test over Ag/Al₂O₃ treated with H₂SO₄, SO₂ : 20ppm, Ethanol/NO_x mol ratio = 2

있었다. 또한, SO_x 존재시에는 최대 전환율이 나타나는 온도가 50°C 정도 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 cell density가 높을수록 촉매 담지량이 증가하므로, 이에 따른 촉매 총표면적이 증가하여 NO_x 저감효율이 뛰어난 것으로 판단된다.

3.2.2 촉매의 황산 처리농도에 따른 de-NO_x test

4.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 0.7wt% 황산 처리

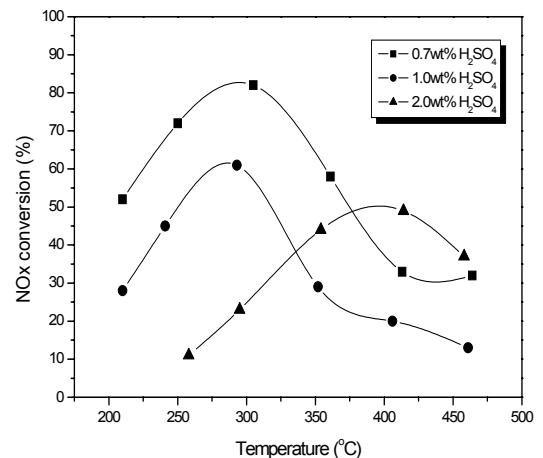


Fig. 4 Effect of strength of H₂SO₄ on de-NO_x test over acid treated Ag/Al₂O₃ (without SO₂)

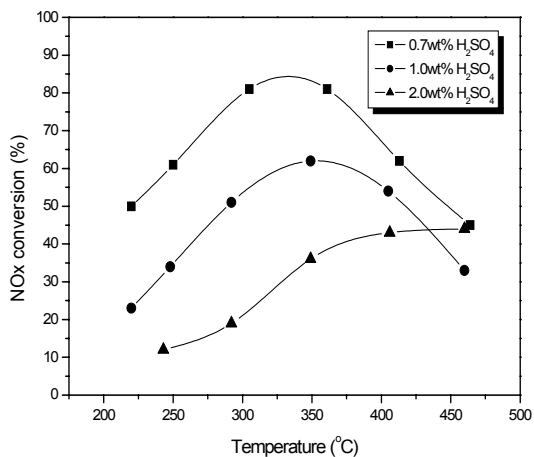


Fig. 5 Effect of strength of H₂SO₄ on de-NO_x test over acid treated Ag/Al₂O₃ (with SO₂) SO₂ : 20ppm, Ethanol/NO_x mol ratio = 2

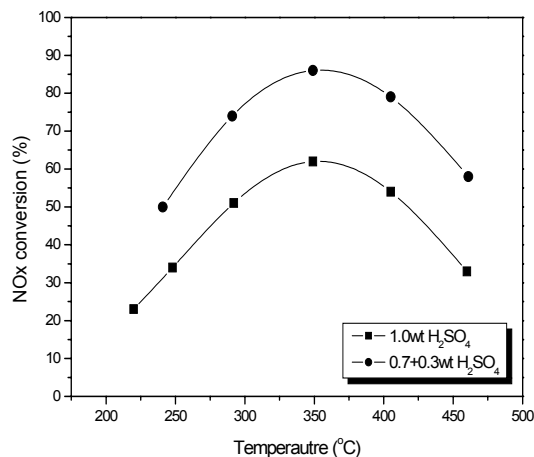


Fig. 7 Effect of treatment method by H₂SO₄ on de-NO_x test over acid treated Ag/Al₂O₃. (with SO₂) SO₂ : 20ppm, Ethanol/NO_x mol ratio = 2

시 촉매의 활성이 증가하며 NO_x 저감효율이 증진되는 것을 이전 실험을 통해 확인하였다⁶⁾.

황산농도(0.7, 1.0, 2.0wt%)에 따라 처리된 촉매의 NO_x 저감효율을 비교하기 위하여 SO₂의 존재유무에 따른 반응실험결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 배기가스에 SO₂가 포함되어 있지 않은 경우에는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 0.7wt%, 1.0wt% H₂SO₄로 처리된 촉매는 약 300°C에서 최대 탈질 성

능을 나타내지만 2.0wt% H₂SO₄로 처리된 촉매는 약 400°C에서 최대 탈질 성능을 나타내고 있다. 배기가스에 SO₂가 포함되어 있는 경우에는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 0.7wt%, 1.0wt% H₂SO₄로 처리된 촉매는 약 330°C에서 최대 탈질 성능을 나타내지만 2.0wt% H₂SO₄로 처리된 촉매는 약 450°C에서 최대 탈질 성능을 나타내고 있다.

SO_x 존재 조건에 따라 3가지 촉매 성능을 비교한 결과, 0.7wt% H₂SO₄로 처리된 촉매가 저온에서 최대 수율을 나타내므로 NO_x 저감효율이 가장 우수하다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 황산처리 농도가 높아질수록 탈질 성능이 감소하는 것은 Fig. 1의 XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 황산처리의 농도가 높아짐에 따라 Ag₂SO₄의 과잉생성으로 인하여 촉매의 피독현상에 기인하는 것으로 판단된다.

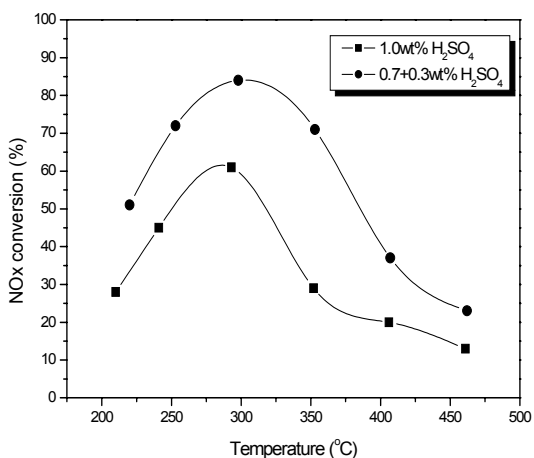


Fig. 6 Effect of treatment method by H₂SO₄ on de-NO_x test over acid treated Ag/Al₂O₃ (without SO₂)

3.2.3 촉매의 황산 처리 방법에 따른 de-NO_x test

상기 황산 처리 농도가 0.7%에서 가장 탈질성능이 우수한 것으로 나타남에 따라, 황산 처리 방법에 따른 NO_x 저감효율을 관찰 하고자 하였다.

4.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 각각 황산처

리 농도를 1.0wt% H₂SO₄, 0.7 + 0.3wt% H₂SO₄로 달리하여 SO₂의 존재유무에 따른 실험결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 배기가스에 SO₂가 포함되어 있지 않은 경우에는 두촉매 모두 약 300°C에서 최대 탈질 성능을 나타내며, 0.7 + 0.3wt% H₂SO₄로 처리된 촉매가 최대 탈질 성능을 나타내는 것으로 나타난다. 배기가스에 SO₂가 포함되어 있는 경우에는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 두촉매의 최대 탈질 성능이 나타나는 온도는 약 350°C로 관측되며, 0.7 + 0.3wt% H₂SO₄로 처리된 촉매가 최대 탈질 성능을 나타내는 것으로 관측된다. Fig. 6과 Fig. 7의 결과로부터 처리된 황산의 농도가 같더라도 일정농도를 각각 분리하여 황산 처리를 할 경우 더욱 우수한 NO_x 제거성능을 나타내는 것을 관측할 수 있다. 이는 Ag/Al₂O₃ 촉매를 황산 1차 처리시 Fig. 2의 XPS 분석결과에서 Ag의 분산도가 증가하는 것으로 나타나므로, 황산 재처리 시에는 Ag의 분산도가 더욱 증가할 것으로 예측되며, 이에 따라 탈질 성능이 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 에탄올을 환원제로 이용하여 NO_x 제거 실험결과 에탄올/NO_x mole ratio = 2, O₂ = 13%, H₂O = 5%, S.V. = 20,000hr⁻¹에서 우수한 탈질성능을 얻을 수 있었다.
- 2) 황산 처리된 촉매는 촉매상에서 Ag가 재분산되고, SO₂에 내구성을 가짐으로서 개선된 촉매성능을 나타내었다
- 3) 황산 처리 농도별(0.7~2.0wt%) 실험시 0.7wt% H₂SO₄ 처리된 촉매가 탈질 제거 성능에서 우수한 결과를 나타내었다.
- 4) 황산 처리의 농도가 같더라도 일정농도를 각각 분리하여 황산 처리한 촉매가 우수한 탈질 성능을 나타내었다.
- 5) 배기가스에 SO₂가 포함될 시에는 최대 탈질 전환 온도는 30°C~50°C 증가하는 것으로 나타난다.

참 고 문 헌

- 1) A. Keshavaia, X. She, and F. Stephanopoulos. "Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts", Appl. Catal. B, Vol. 27, 2000, pp. L1-L9
- 2) T. Miyadera, "Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds", Appl. Catal. B, Vol. 2, 1993, pp. 199-205
- 3) F. C. Meunier, J. P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, and J. R. H. Ross, "Mechanistic Aspects of the Selective Reduction of NO_x by Propene over Alumina and Silver Alumina Catalysts", J. Catal., Vol. 187, 1999, pp. 493-505.
- 4) J. G. Kim, M. J. Lee, H. M. Lee, J. Y. Jeon, S. S. Kim and S. J. Yoo, "Study of efficiency of hydrogen rich biodiesel as reductant for HC-SCR over Al₂O₃ supported Ag Catalyst", Trans. Korean Hydrogen Energy Soc., Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 232-237.
- 5) K. Masuda, T. Tsujimura, K. Shinado, and T. Kato. "Silver-promoted catalyst for removal of nitrogen oxides from emission of diesel engines", Appl. Catal. B, Vol. 9, 1996, pp. 33-40.
- 6) H. H. Lee and J. G. Kim, "Kinetics of hydrogen rich ethanol as reductant for HC-SCR over Al₂O₃ supported Ag Catalyst", Trans. Korean Hydrogen Energy Soc., Vol. 21, No. 6, 2010, pp. 519-525.
- 7) K. Shimizu, A. Satsuma, and T. Hattori, "Catalytic performance of Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons", Appl. Catal. B, Vol. 25, 2000, pp. 239-247.
- 8) Iwamoto, M., Yajiro, H., Shundo, S., and Mizuno, N., "Influence of Sulfur Dioxide on

- Catalytic Removal of Nitric Oxide over Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolite”, *Appl. Catal.*, Vol. 69, L15, 1991, pp. L15-L19.
- 9) R. Burch, and P. J. Millington, “Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts”, *Catal. Today*, Vol. 26, 1995, pp. 185-206.
 - 10) T. Furusawa et al., “Selective reduction of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts”, *Applied Catalysis B: Env.*, Vol. 37, 2002, pp. 205-216.
 - 11) A. Keshavaraja et al., “Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts”, *Applied Catalysis B: Env.*, Vol. 27, 2000, pp. L1-L9.
 - 12) S. Satokawa et al., “Influence of low concentration of SO₂ for selective reduction of NO by C₃H₈ in lean-exhaust conditions on the activity of Ag/Al₂O₃ catalyst”, *Applied Catalysis B: Env.*, 34, 2001, pp. 299-306.
 - 13) T.N. Angelidis, and N. Kruse, “Promotional effect of SO₂ on the selective catalytic reduction of NO_x with propane/propene over Ag/ γ -Al₂O₃”, *Applied Catalysis B: Env.*, Vol. 34, 2001, pp. 201-212.
 - 14) F.C. Meunier, and J. R. H. Ross. “A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts”, *Appl. Catal. B*, Vol. 39, 2002, pp. 283-303.
 - 15) H. W. Jen., “Study of nitric oxide reduction over silver/alumina catalysts under lean conditions: Effects of reaction conditions and support”, *Catal. Today*, Vol. 42, 1998, pp. 37-44.