

분산제 첨가에 따른 탈질촉매의 강도세기 및 전환특성

이현희¹, 박광희², 차왕석^{3*}

¹경기대학교 환경에너지시스템공학과, ²(주)알란텀연구센터, ³군산대학교 환경공학과

Strength and conversion characteristics of DeNO_x catalysts with the addition of dispersion agent

Hyun Hee Lee¹, Kwang Hee Park² and Wang Seog Cha^{3*}

¹Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University

²R&D Center, Alantum Corp

³Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

요 약 가혹한 조건에서도 사용할 수 있도록 촉매의 강도세기를 증진시키기 위해 다양하게 촉매를 개질하였다. SCR촉매는 바인더와 분산제를 이용하여 개질하였으며 고정층반응기에서 실험하였다. 개질된 촉매에 대한 수소이용정도, 암모니아 흡착정도를 FT-IR과 H₂-TPR을 이용하여 측정하였다. 2.3g의 바인더, 4.7g의 에탄올 그리고 0.1g의 분산제가 SCR촉매에 적절하게 침지된 경우 촉매 강도세기에 있어 약 12%의 증가가 있었다. 그러나 촉매의 강도세기가 증가하는 것에 반해 SCR촉매의 효율은 2~10% 감소하는 경향을 보였다. 그리고 바인더, 분산제, SiO₂용액으로 구성된 혼합용액을 촉매에 침지시킬 경우, 촉매의 질소산화물 전환율은 다소 감소하였다. 이는 SCR 반응에 있어 활성점 역할을 하는 Bronsted 산점과 Lewis 산점이 SiO₂에 의해 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

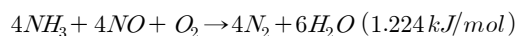
Abstract Various modified SCR catalysts were prepared and tested to improve the strength of catalysts for use under severe conditions. The SCR catalysts were modified with a binder and dispersion agent, and tested at the fixed bed reactor. FT-IR and H₂-TPR were used to analyze the degree of hydrogen use and ammonia adsorption by the modified catalysts. In the case of the SCR catalysts coated with 2.3g of the binder, 4.7g of ethanol, and 0.1g of dispersion agent, the strength of catalyst was increased by approximately 12%. On the other hand, despite the enhancement of strength, the activities of the SCR catalysts were decreased by 2-10%. When the mixed solution composed of binder, dispersion agent and SiO₂ solution was precipitated on the catalyst, the NO_x conversion of the catalyst was decreased slightly. The Bronsted acid site and Lewis acid site worked as the activators for the SCR reaction, and were decreased by SiO₂.

Key Words : binder, dispersion agent, NO_x conversion, SiO₂, strength of catalyst

1. 서론

질소산화물(이하 NO_x)은 연소과정에서 발생하여 산성비와 광화학스모그와 같은 대기오염을 유발한다[1,2]. 이러한 NO_x를 제거하기 위한 방법은 매우 다양하나 NO_x의 높은 제거 효율과 경제성 및 안정성 면에서 가장 우수한

기술은 연소 후 배기가스를 선택적 촉매환원법(Selective catalytic reduction: 이하 SCR)으로 제거하는 기술이 최적 방지기술로 알려져 있다[3]. SCR 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다[4].



본 연구는 지식경제부 전력·원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었음.

*Corresponding Author : Wang Seog Cha (Kunsan National University)

Tel: +82- email: wscha@kunsan.ac.kr

Received August 29, 2013

Revised (1st November 4, 2013, 2nd November 25, 2013)

Accepted December 5, 2013

SCR 시스템에 사용되고 있는 촉매는 TiO_2 와 Al_2O_3 가 주로 이용되고 있으며, 활성물질로는 V_2O_5 계열의 물질이 가장 널리 사용되고 있다[5]. 그 외에도 최근에는 발암성 물질인 V_2O_5 를 대체하는 WO_3 또는 MnO_2 가 사용되고 있다[6,7]. 이러한 촉매들은 분말형태 촉매가 아닌 성형 및 가공을 통해 실제공정에서 배출되는 질소산화물을 제거 하기 위해 적용되고 있다. 일반적으로 촉매는 벌집모양(Honeycomb, 배연가스에 분진을 함유한 석탄 또는 기름 연소 장치) 또는 알갱이 모양(Pellet, 가스연소장치)이다[8]. 하지만, 벌집모양으로 가공된 촉매의 경우 반응가스의 접촉면적 부족으로 인해 반응활성이 저하되는 문제점이 있으며, 알갱이 모양의 촉매는 반응가스와의 반응성은 우수하지만, 분말형태의 촉매를 압축하여 가공하기 때문에 촉매변환기(Catalytic converter)의 운행 중 발생하는 여러 가지 기계적 응력에 따른 마모로 인하여 점진적인 촉매의 손실이 발생하는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 바인더와 분산제를 다양한 조합으로 혼합한 혼합액을 상용촉매에 침지시켜 촉매의 강도세기 증가정도를 조사하였으며, 아울러 개질된 촉매를 대상으로 질소산화물 전환율도 측정하였다. 또한 제조된 촉매의 BET, H_2 -TPR, FT-IR 분석을 통해 촉매의 물리 화학적 특성이 SCR 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

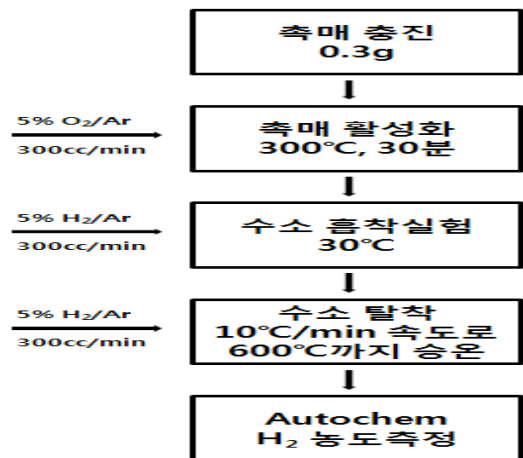
2.1 촉매제조

본 연구에서는 pellet 형태로 성형된 상용 SCR촉매를 사용하였으며, 압축강도를 증진시키기 위해 10g의 촉매를 기준으로 비이커에 바인더(binder : silicate계), 에탄올 및 분산제(disperser : alumina계, Aluminadisperal P2)를 일정비율로 혼합하여 혼합액을 만든 후 일정량을 주입하였다. 혼합액을 주입한 촉매를 초음파 분산기에 1시간 분산시킨 후 70℃의 건조기에서 건조과정을 거친 후 최종적으로 촉매를 제조하였다. 본문의 표와 각 그림에서 표기된 기호는 각 혼합조건에서 촉매의 무게와 바인더 및 분산제의 무게에 따라 C15와 같은 형식으로 표기하였다.

2.2 촉매 특성분석

촉매의 비표면적 및 pore size distribution 분석은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였다. FT-IR 분석은 JASCO사의 FTIR 600 Plus를 통하여 수행하였다. 촉매의 흡착된 산소의 환원특성을 알아보기 위하여 H_2 -TPR을 실시하였으며, Fig. 1로 정리하였다. 100 μm 이하

로 분쇄된 0.3g의 촉매를 충전한 다음 5% O_2/Ar 가스를 300 cc/min의 유속으로 주입하였으며 촉매표면의 수분 제거 및 촉매의 활성화를 위해 상기의 유속 조건에서 300℃에서 30분간 유지하였다. 상온(약 30℃)으로 하강한 후 5% H_2/Ar 가스를, 30 cc/min의 유속으로 주입하여 촉매표면에 수소를 흡착시키며, 충분히 흡착될 때까지 monitoring 하였다. 이후 5% H_2/Ar 가스를, 30 cc/min의 유속으로 지속적으로 주입하며 10 °C/min의 승온속도로 600℃까지 승온하면서 H_2 농도의 변화를 측정하였다. 분석기는 2920 Autochem(Micromeritics)를 사용하였으며, 농도 측정을 위해 detector는 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다.



[Fig. 1] Experimental procedure of H_2 -TPR.

압축강도 실험시 사용한 실험장치는 강도측정기(MTC-001)를 사용하였다. 강도측정은 pellet형태로 된 촉매시료를 강도측정기에 주입한 후 일정한 하중을 가해 촉매시료가 파손되는 시점을 기준으로 단위면적당 적용하중(kgf/mm^2)의 값을 구하였다.

2.3 SCR 활성실험

SCR 반응특성과 온도 및 농도의 영향에 관한 실험 등은 고정층 반응기에서 실시하였으며, 이 실험장치는 크게 가스주입부분과 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성되어 있다. 반응기로 유입되는 가스는 수분이 응축되지 않도록 180℃를 일정하게 유지하여 예열하였고, 반응기의 온도는 상승시키며 실험하였다. 반응조건은 N_2 분위기하에 NO의 농도를 750ppm, NO_2 의 농도는 48ppm으로 고정하고, 반응가스 내의 산소의 농도는 전체 주입 가스량의 3 vol%로 주입하였다. 반응조건 중의 수분은 6 vol%(1 bar_{abs}기준)로 하여 총 유입되는 기체의 공

간속도를 $30,000\text{hr}^{-1}$ 로 유지하였다. 이때 유입되는 기체의 유량은 MFC(Mass Flow Controller, MKS)를 이용하여 반응장치에 주입하였으며, 반응물의 농도와 촉매반응을 통한 생성물의 농도는 cold trap을 거쳐 수분이 완전히 제거시킨 후 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)로 측정하였다[9]. 본 연구에 사용된 촉매의 NO 전환율(conversion, X (%))은 아래와 같이 정의하여 계산되었다.

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

[Table 1] The method of preparation and properties of catalysts.

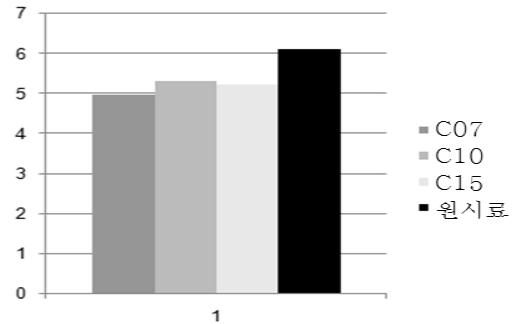
Code	C	C5	C10	C07	C1510	C1005	C0701
Cat.(g)	-	10	10	10	10	10	10
Binder(g)	-	5	3.3	2.3	2	3.3	2.3
Ethanol(g)	-	10	6.7	4.7	10	6.7	4.7
Dispersing agent(g)	-	-	-	-	1	0.5	0.1
BET (m^2/g)	101.1	98.0	99.32	98.68	101.2	100.9	100.3
Total pore volume (cm^3/g)	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Average pore diameter (nm)	12.09	11.90	12.08	11.98	11.69	12.00	11.97

3. 결과 및 고찰

3.1 SCR촉매의 강도증진 연구

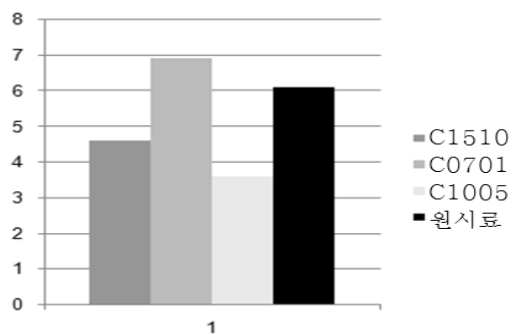
SCR촉매의 강도를 증진시키기 위해 먼저 바인더 또는 분산제를 용매인 에탄올에 충분히 혼합시킨 혼합액을 상용촉매에 침지시켰다. 최적의 혼합액 조성을 파악하기 위해 바인더, 용매, 분산제 농도를 다양하게 변화시켰으며, 제조된 촉매는 건조 및 소성과정을 거친 후 pore volume, BET 등의 물리적인 특성을 측정하였으며 물리적인 특성치를 Table 1에 나타내었다. 표에서 바인더만 첨가한 경우 전체적으로 원시료 및 분산제를 첨가한 경우보다 비표면적에서 미세한 감소가 있음을 알 수 있다. 그리고 total pore volume과 average pore diameter에서도 바인더와 분산제를 첨가한 경우가 원시료에 비해 전체적으로 미세한 감소가 있었다. Fig. 2는 촉매에 바인더와 에탄올

을 1:2 비율로 혼합한 혼합액을 각각 7, 10, 15g 침지시켜 제조한 촉매의 강도세기 변화를 측정한 그림이다.



[Fig. 2] Change of compression strength of catalyst with the loading amount of mixed solution.

그림에서 상용촉매에 혼합액을 침지시킨 경우 전체적으로 혼합액을 침지시키지 않은 원 상용촉매에 비해 강도가 감소하는 것으로 나타났다. 강도세기의 감소정도는 침지되는 혼합액의 양이 적을수록 더욱 증가함을 알 수 있다. Fig. 3은 바인더와 에탄올을 혼합하여 제조한 혼합액에 분산제를 각각 0.1, 0.5, 1g 씩 첨가하여 제조한 촉매의 강도세기 변화를 측정한 그림이다. 그림에서 분산제를 0.1g 첨가한 경우 원 상용촉매보다 압축강도가 약 12% 증가되는 것을 확인할 수 있다. 분산제를 0.1g보다 많은 0.5g, 1g 첨가한 경우는 오히려 원 상용촉매보다 압축강도에서 감소하는 것으로 나타났다.



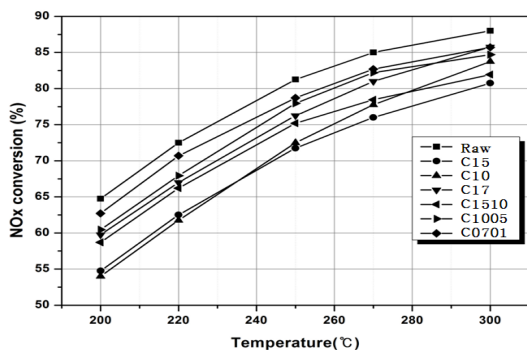
[Fig. 3] Change of compression strength of catalyst with the loading amount of dispersing agent.

3.2 바인더 및 분산제 침지조건에 따른 탈질 반응 특성

촉매의 압축강도 증진을 위하여 바인더, 용매, 분산제를 침지시켜 제조한 Pellet형 촉매의 경우 원 상용촉매에

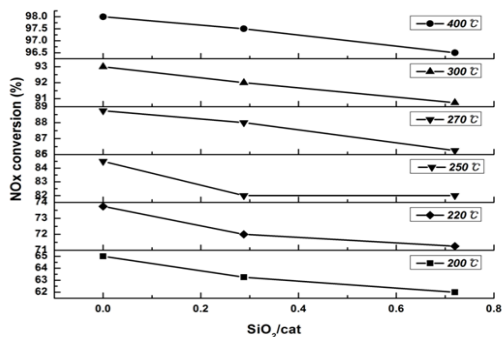
비해 탈질효율에 있어 전반적으로 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 4는 촉매의 압축강도 증진을 위하여 바인더, 용매, 분산제를 침지시켜 제조한 pellet형 촉매의 탈질효율 변화를 나타낸 그림이다.

그림에서 바인더 또는 분산제가 침지된 촉매의 경우 원 상용촉매에 비해 탈질효율에 있어 전반적으로 다소 감소하는 경향을 보이고 있으며, 특히 분산제를 첨가하지 않은 경우가 더욱 감소하는 것으로 나타났다. 상기와 같이 강도증진을 위해 첨가된 바인더의 역할을 보다 자세히 조사하기 위해 바인더의 주요성분 중의 하나인 SiO₂의 비율을 인위적으로 조절하여 pellet형 촉매를 제조하여 각 촉매의 탈질특성을 연구하였다. SiO₂함량은 무첨가, 2.88g 첨가, 7.2g 첨가의 3종류로 하였다.



[Fig. 4] The effect of reaction temperature on NOx conversion over code C catalysts.

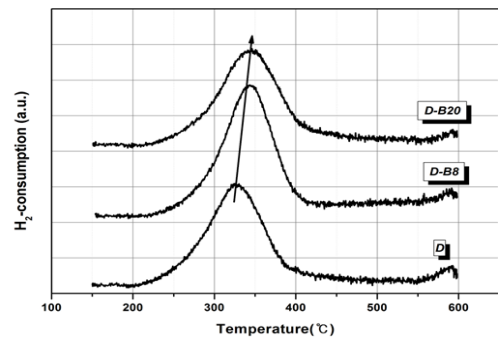
Fig. 5는 SiO₂ 비율변화에 따른 각 반응온도별 질소산화물 전환율 변화를 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 200~400 °C의 온도영역에서 SiO₂ 비율이 증가할수록 질소산화물 전환율은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 촉매의 redox 특성은 SCR 반응에 중요한 활성인자로 작용하는 것으로 알려져 있다[10,11].



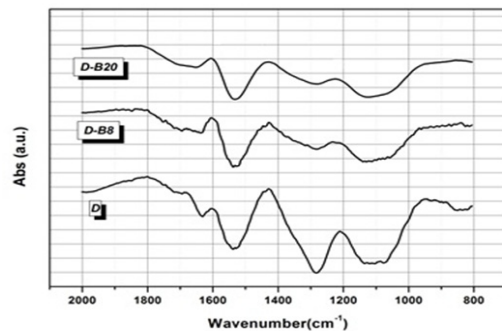
[Fig. 5] The effect of SiO₂/catalyst ratio on NOx conversion over code D catalysts.

이러한 특성을 고려하여 상기 촉매에 대한 redox특성을 확인하기 위해 H₂-TPR실험을 수행하였다.

Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 D, D-B8 및 D-B20 촉매는 약 324~346 °C사이의 온도영역에서 환원 peak를 나타내었다. D촉매에 바인더의 침지양이 증가할수록 즉, 촉매에 함유된 SiO₂의 양이 많이 존재할수록 환원 peak는 고온으로 이동하는 것을 알 수 있는데, 이는 촉매에 바인더가 첨가됨에 따라 촉매의 환원능력이 감소되어 SCR 반응활성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.



[Fig. 6] H₂-TPR profiles of various D catalysts with different SiO₂/catalyst ratio.



[Fig. 7] FT-IR spectra of NH₃ adsorption on various D catalysts with different SiO₂/catalyst ratio.

또한, SiO₂가 첨가된 D 촉매들이 SCR 반응의 첫 번째 단계라 할 수 있는 NH₃ 흡착특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다. NH₃는 최소한 2가지 이상의 형태(Bronsted 산점과 연결된 ammonium ion과 Lewis 산점과 연결된 NH₃ 흡착종)로 흡착된다[12]. 이에 따라 각각의 촉매들에 대하여 200 °C에서 5,000 ppm의 NH₃를 1시간동안 흡착시킨 후 정상상태에 도달하였을 때 NH₃ 흡착종을 확인한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. NH₃ 흡착 peak는 1210, 1420, 1605 cm⁻¹에서 생성된다. 1210 cm⁻¹와 1605 cm⁻¹에서 생성된 peak는 Lewis 산점에

흡착된 NH_3 의 peak이며[13], 1420 cm^{-1} 에서 생성된 peak는 Bronsted 산점 및 Lewis 산점에 흡착된 NH_3 가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 바인더의 성분인 SiO_2 에 의하여 SCR 반응의 시작점인 Bronsted 산점이 감소하여 NO_x 전환율이 저하되는 것으로 판단된다.

본 연구에서 사용한 바인더의 경우 촉매의 물리적인 특성 즉 비표면적은 변화시키지 않는 장점은 있으나 입자들을 보다 강하게 접착시켜 주는 역할이 다소 부족한 단점이 있으므로 향후 연구방향은 촉매입자의 기공을 막지 않으면서 각 구성 물질을 강하게 접착시켜 주는 바인더의 Screen 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 배기가스 중의 질소산화물을 제거하기 위한 SCR촉매로 사용되는 상용 pellet 형태의 촉매를 이용하여 바인더 및 분산제 첨가를 통한 압축강도 증진, 제조된 각 촉매의 SCR 반응특성을 조사하였으며, 이를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 바인더와 에탄올의 혼합하여 제조한 혼합액에 알루미나계 분산제(Aluminadisperal P2)를 0.1g 첨가한 경우 압축강도에서 약 12%의 증진효과가 있었다.
2. 압축강도를 증진시키기 위해 주입된 바인더, 에탄올 및 분산제 등은 SCR 반응에서 질소산화물 전환율을 일부 감소시키는 역할을 수행함을 알 수 있었다.
3. 바인더의 주성분인 SiO_2 를 주입하여 제조된 촉매의 SCR 반응활성은 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 주입된 SiO_2 에 의하여 SCR 반응의 주요인자인 촉매의 환원능력이 고온에서 발생하며, NH_3 의 흡착점인 Bronsted 산점 및 Lewis 산점의 감소가 야기되어 SCR 반응활성이 감소하였다.

References

- [1] Wenqing Xu, Yunbo Yu, Changbin Zhang, and Hong He, "Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/TiO₂ catalyst", *Catal. Commun.*, 9(6), 1453-1457, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2007.12.012>
- [2] Hanna Sjövall, Louise Olsson, Erik Fridell, and Richard J. Blint, "Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Cu-ZSM-5 – The effect of changing the gas composition", *Appl. Catal. B: Environ.*, 64(3-4), 180-188, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.003>
- [3] Johnson T. V., "Review of diesel emissions and control", *Int. J. Engine Res.*, 10(5), 275-285, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1243/14680874JER04009>
- [4] Laura Casagrande, Luca Lietti, Isabella Nova, Pio Forzatti, and Alfons Baiker, "SCR of NO by NH_3 over TiO₂-supported V₂O₅ - MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior", *Appl. Catal. B: Environ.*, 22(1), 63-771, 1999.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00035-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00035-1)
- [5] Park, K.H. and W.S. Cha, "NO_x removal of NH_3 -SCR catalysts with operating conditions", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society.*, 13(11), 5610-5614, 2012.
- [6] Luca Lietti, "Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NO_x catalysts by transient methods", *Appl. Catal. B: Environ.*, 10(4), 281-297, 1996.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)80001-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(97)80001-X)
- [7] Park, K.H., S.H. You, Y.O. Park, S.W. Kim, and W.S. Cha, "NO_x removal of Mn based catalyst for the pretreatment condition and sulfur dioxide", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society.*, 13(4), 1923-1930, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2012.13.4.1923>
- [8] Xiaolong Tang, and Jiming Hao, Wenguo Xu, Junhua Li, "Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods", *catal. commun.*, 8(3), 329-334, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2006.06.025>
- [9] Park, K.H. and W.S. Cha, "Effect of Vanadium Oxide Loading on SCR Activity and SO₂ Resistance over TiO₂-Supported V₂O₅ Commercial De-NO_x Catalysts", *Appl. Chem. Eng.*, 23(5), 485-489, 2012.
- [10] Sorrentino A., S. Rega, D. Sannino, A. Magliano, P. Ciambelli, and E. Santacesari, "Performances of V₂O₅-based catalysts obtained by grafting vanadyl tri-isopropoxide on TiO₂-SiO₂ in SCR", *Appl. Catal. A: Gen.*, 209(1-2), 45-57, 2001.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00742-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00742-0)
- [11] Jih-Mirn Jehng, Goutam Deo, Bert M. Weckhuysen, and Israel E. Wachs, "Effect of water vapor on the molecular structures of supported vanadium oxide catalysts at elevated temperatures", *J. Mol. Catal. A.*,

110(1), 41-54, 1996.

DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00061-1](http://dx.doi.org/10.1016/1381-1169(96)00061-1)

- [12] Liang Chen, Junhua Li, and Maofa Ge, "Promotional Effect of Ce-doped V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3 ", *J. Phys. Chem. C*, 133(50), 21177-21184, 2009.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp907109e>

- [13] Sohn, J.R., J.G. Kim, T.D. Kwon, and E.H. Park, "Characterization of Titanium Sulfate Supported on Zirconia and Activity for Acid Catalysis", *Langmuir*, 18(5), 1666-1673, 2002.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la011304h>

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>

폐기물 가스화 및 열분해

이 현 희(Hyun-Hee Lee)

[정회원]



- 2011년 2월 : 경기대학교 환경공학과 (환경공학 학사)
- 2013년 2월 : 경기대학교 일반대학원 환경에너지시스템공학과 (환경공학 석사)
- 2013년 3월 : 경기대학교 환경에너지시스템공학과 대기오염제어 연구실 위촉연구원

<관심분야>

환경에너지, 오염물질 저감기술

박 광 희(kwang-Hee Park)

[정회원]



- 2006년 2월 : 경기대학교 환경공학과(공학사)
- 2008년 2월 : 경기대학교 환경공학과(공학석사)
- 2013년 2월 : 경기대학교 환경에너지시스템공학과(공학박사)
- 2013년 3월 ~ 현재 : (주)알란템 연구센터

<관심분야>

질소산화물 제거기술