Ti가 첨가된 Mn-Cu 혼합산화물을 이용한 저온 SCR 반응 특성

이현희 · 박광희* · 차왕석**,[†]

경기대학교 일반대학원, *환경에너지시스템공학과, **군산대학교 환경공학과
(2013년 5월 13일 접수, 2013년 7월 16일 심사, 2013년 9월 5일 채택)

Characterization of Low Temperature Selective Catalytic Reduction over Ti Added Mn-Cu Metal Oxides

Hyun Hee Lee, Kwang Hee Park*, and Wang Seog Cha**,[†]

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

*R&D Center, Alantum Corp., Gyeonggi-do 462-819, Korea

**Department of Environmental Engineering, University of Kunsan, Chollabuk-do 573-701, Korea

(Received May 13, 2013; Revised July 16, 2013; Accepted September 5, 2013)

본 연구는 공침법으로 Ti가 첨가된 Mn-Cu 혼합산화물을 이용하여 200 °C 이하의 저온 영역에서의 NH₃-SCR 반응특성에 관한 것이다. 제조된 촉매들은 BET, XRD, XPS, TPD를 이용하여 각각의 물리/화학적 특성을 분석하였다. Mn-Cu 혼합산화물은 매우 큰 비표면적과 저온에서의 높은 SCR 효율을 나타내었으며, Ti가 첨가된 경우 상대적으로 높은 SCR 효율과 N₂ 선택도를 나타내었다. 이러한 결과는 Ti가 첨가됨에 따라 화학 흡착된 산소종(Me-O_{ads})이 증가하여 NO가 NO₂로의 산화가 촉진되고, Mn³⁺와 같은 NH₃의 흡착점의 수가 증가되었기 때문이다.

In this study, Ti added Mn-Cu mixed oxide catalysts were prepared by a co-precipitation method and used for the low temperature (< 200 °C) selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃. Physicochemical properties of these catalysts were characterized by BET, XRD, XPS, and TPD. Mn-Cu mixed oxide catalysts were found to be amorphous with a large surface and they showed high SCR activity. Experimental results showed that the addition of TiO₂ to Mn-Cu oxide enhanced the SCR activity and N₂ selectivity. Ti addition led to the chemically adsorbed oxygen species that promoted the oxidation of NO to NO₂ and increased the number of NH₃ adsorbed-sites such as Mn³⁺.

Keywords: selective catalytic reduction, Cu-Mn mixed oxide, TiO₂, NH₃

1. 서 론

NO, NO₂ 그리고 N₂O와 같은 질소산화물(이하 NO_x)은 대기오염의 주요 원인 물질 중 하나이며, 광화학스모그, 오존층 파괴 및 온실효과를 야기시킨다. 이러한 NO_x는 90% 이상이 화력발전 산업용 보일러와 같은 고정오염원과 자동차, 선박과 같은 이동오염원에서 배출된다. NO_x를 제어하는 기술로서는 적은 비용과 높은 효율의 촉매 기술들이 널리 사용되고 있다.

이들 촉매 기술 중 NH₃를 환원제로 이용한 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)인 NH₃-SCR이 NO_x 제어에 있어서 매우 효과적인 기술로 알려져 있다. SCR의 일반적인 반응식은 다음과 같다.

SCR공정에서는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ (anatase)촉매가 가장 널리 사용되고 있으며 상기 촉매는 배가스의 온도가 300~400 °C일 때 최적의 활성을 나타내고 있다. 하지만 SCR을 활용하는 공정에서 황이 포함되어 있는 연료를 사용할 경우 SO₂에 의하여 촉매활성이 저하되는 문제점이 있다[1]. 이를 보완하기 위해 바나듐계 촉매에 MoO₃를 첨가하거나 지지체로 zeolite를 사용하여 SO₂에 대한 촉매 피독현상을 억제하고는 있지만, 반응온도가 300~400 °C로 고온이므로 장시간 운전하게 되면 열적피로에 의해 촉매활성이 저하되는 문제점이 드러나고 있다. 이에 따라 SCR 공정을 전기집지기와 탈황설비 후단에 설치하는 것이 제안되고 있다. 탈황공정 후단의 온도는 120~250 °C의 매우 낮은 운전 조건이기 때문에 바나듐계 촉매와 zeolite 촉매를 적용할 시에는 배가스의 재가열이 필요하다. 이러한 문제 등을 해결하기 위해서 최근 많은 연구자들은 200 °C 이하의 저온에서도 높은 NO_x 제거효율을 나타내는 저온 SCR (Low temperature SCR, LT-SCR)촉매 연구에 집중하고 있다. 일부 전이금속 촉매들은 LT-SCR 촉매로서 적용 가능성이 확인되고 있다. 그 예로 단일 금속산화물 촉매[2,3], 복합 금속산화물

[†] Corresponding Author: University of Kunsan
Department of Environmental Engineering
Kunsan-si, Chollabuk-do 573-701, Korea
Tel: +82-63-469-4765 e-mail: wscha@kunsan.ac.kr

촉매[4,5], 지지체가 담지된 금속산화물 촉매[6-8] 그리고 Cu^{2+} 가 이온교환된 제올라이트[9]들이 대표적이다. 이들 금속산화물 촉매 가운데 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [10], $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ [11], $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [5] 그리고 $\text{MnO}_x/\text{active carbon}$ [12]과 같은 망간산화물 촉매들은 저온에서 높은 NO_x 제거효율을 나타내어 많은 연구가 이루어지고 있다.

또한, MnO_x 촉매의 활성을 증진시키기 위해서 현재 다양한 전이 금속산화물을 조촉매로서 첨가 또는 혼합하는 연구도 진행 중에 있다. 그 예로서 Cu-Mn [4], Cr-MnO_x [13], $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$ [5] 촉매들이 있다. 이들 촉매 중 MnO_x 에 Cu가 포함된 촉매(이하 Mn-Cu)가 저온에서 매우 우수한 산화능력이 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 Mn-Cu촉매는 Propane과 Ethanol의 산화에 있어서도 매우 우수한 것으로 알려져 있으며, 그 이유로는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 혼합상이 존재하고 이것은 보다 쉽게 환원반응을 일으키기 때문에 산화능력이 매우 우수하다고 보고되고 있다[14].

따라서 본 연구는 Mn-Cu의 촉매적 특성을 더욱 증가시키고자 촉매 지지체로 사용되는 Ti를 조촉매로 첨가하여 저온-SCR 촉매로서의 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 Mn-Cu촉매는 공침법(co-precipitation method)으로 제조되었다. Mn과 Cu의 원자비를 1.0으로 하여 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, purity : $\geq 98\%$)와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, purity : $\geq 99\%$)수용액을 준비하고 혼합하였다. 이 혼합용액의 pH는 NH_4OH 를 적정하여 10으로 조절하였으며, 상온에서 24 h 동안 보관한 후 pH가 중성이 될 때까지 여과와 세정을 반복하였다. 이 혼합 슬러리는 70 °C 회전진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 건조시켰다. Ti가 첨가된 촉매는 TiCl_4 (Sigma-Aldrich, purity : $\geq 99\%$)를 Mn-Cu 혼합용액에 Ti와 Mn의 비를 0.2로 하여 상기와 같은 방법으로 건조를 하였다. 최종적으로 건조된 시료들은 공기분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 350 °C와 500 °C의 온도에서 각각 4 h 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 여기서, 제조된 촉매들은 MC와 MCT로 표기하였으며, 기재된 숫자는 소성온도를 의미한다.

2.2. 반응 실험

촉매의 SCR 반응활성을 확인하기 위한 반응기는 연속흐름형 고정층 반응기로서, 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관을 사용하였고, 촉매층을 고정하기 위해 Quartz wool을 사용하였다. 반응기에 공급되는 가스는 N_2 , O_2 , NH_3 , NO가 각각의 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분의 공급은 Ar이 Bubbler를 통하여 수분을 함유하도록 하여 반응기 내로 주입시켰다. 가스공급관은 반응기로 유입되는 NO와 NH_3 가 반응하여 생성되는 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않도록 180 °C를 일정하게 유지하여 예열하였다. 반응 조건은 Ar 분위기 하에 반응가스 중 NO의 농도는 780 ppm, NO_2 는 20 ppm, NH_3 는 820 ppm으로 고정하고, 반응가스 내의 O_2 의 농도는 전체 주입 가스량의 3 vol.%로 주입하였으며, 수분은 8 vol.% (1 bar_{abs} 기준)로 하여 총 가스 유량은 500 cc/min로 유지하였다. 또한, 이때 유입되는 기체의 공간속도는 60000 hr⁻¹으로 고정하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO의 농도는 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)로 측정하고, NO_2 의 농도와 미반응하여 배출되는 NH_3 의 농도는

각각 검지관(NO_2 : 9 L, NH_3 : 3 M, 3 La, 3 L, Gas Tec. CO.)을 사용하여 측정하였으며, 해당 반응온도에서 30 min 동안 유지한 후 측정하였다.

NO의 산화성능을 조사하기 위한 NO 단독산화 실험에 주입되는 가스는 상기와 같이 Ar 분위기 하에서 반응가스 중 NO의 농도는 400 ppm, O_2 의 농도와 수분의 농도는 전체 주입 가스량의 각각 3 vol.%와 8 vol.%로 SCR 반응실험과 동일하게 고정하여 반응기 내로 주입하였다. 촉매층에 의한 NO_x 의 전환율과 N_2 선택도, NO가 NO_2 로의 전환되는 비율은 다음과 같이 계산하였다[15].

$$\text{NO}_x \text{ conversion } (\%) = \frac{[\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{IN}} - [\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{OUT}}}{[\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{IN}}} \times 100$$

$$\text{N}_2 \text{ selectivity } (\%) = \frac{[(\text{NO})_{\text{IN}} + (\text{NH}_3)_{\text{IN}}] - (\text{NO}_2)_{\text{OUT}} - 2(\text{N}_2\text{O})_{\text{OUT}}}{[(\text{NO})_{\text{IN}} + (\text{NH}_3)_{\text{IN}}]} \times 100$$

$$\text{NO conversion } (\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{IN}} - [\text{NO}]_{\text{OUT}}}{[\text{NO}]_{\text{IN}}} \times 100$$

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. 촉매의 비표면적 및 Pore Size Distribution 분석

촉매의 비표면적 및 pore size distribution 분석은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET식을 이용하여 pore size distribution은 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법에 의하여 계산하였다. 이때 각각의 시료는 110 °C에서 3~5 h 동안 진공상태로 degassing 한 후 분석하였다.

2.3.2. XRD (X-ray Diffraction)

촉매의 결정구조 및 crystallite size 및 unit cell volume을 분석하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, PANalytical Co.의 X'Pert PRO MRD에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 $\text{CuK } \alpha$ ($\lambda = 1.5056$ Å)가 사용되었으며, X-ray generator는 30 k이고, monochromator는 사용하지 않았다. $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 의 범위에서 6°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

2.3.3. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

VG Scientific사의 ESCALAB 210을 사용하였으며, Excitation source로써 Al K α monochromatic (1486.6 eV)을 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24 h 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10~12 mmHg로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 Mn, Cu, Ti, V, O, C 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

2.3.4. TPD (Temperature Programmed Desorption)

NH_3 의 흡착능력을 평가하기 위하여 NH_3 -TPD를 실시하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 30 mg의 촉매를 충전 후 우선 50 cc/min의 Ar을 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min간 유지하여 촉매표면의 수분을 제거하고 또한 촉매를 활성화시켰다. 다음 상온(약 30 °C)으로 하강한 후 1 vol.% NH_3/Ar 으로 30 min간 촉매에 NH_3 를 흡착시키고, Ar으로 Purging하며 충분한 시간동안 물리 흡착된 NH_3 를 배제시켰다. 이후 50 cc/min의 유량으로 Ar을 주입하면서 600 °C까지 승

Figure 1. X-ray diffraction spectra of Mn-Cu oxides catalysts.

Table 1. Properties of Mn-Cu and Ti-Mn-Cu Catalysts

Sample	Calcination temp. (°C)	SBET (m ² /g)	XRD phase
MC-350	350	195.4	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄
MC-500	500	30.2	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄
MCT-350	350	141.1	Anatase Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄
MCT-500	500	22.7	Anatase Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄

온하며 Quadrupole Mass (200 M)를 이용하여 탈착되는 NH₃ 및 반응 생성물을 Monitoring하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 분석

Figure 1은 각기 다른 온도에서 소성된 MC와 MCT 촉매들의 XRD 분석을 수행한 결과이며, 해당 단계의 조성들은 Table 1에 나타내었다. 500 °C에서 소성된 촉매들의 경우, 결정형(Crystalline) Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (JCPDS file no. 44-0909)의 생성된 Peak들이 관찰되었다. 또한, 350 °C에서 소성된 촉매도 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ peak가 관찰되지만, 상기 촉매는 상대적으로 낮은 온도에서 제조되어 Intensity가 매우 작게 나타났기 때문에 비정질화 되었다고 판단된다. Ti가 첨가된 MCT 촉매의 경우에는 Anatase TiO₂에 의한 Peak를 확인할 수 있으며, 높은 소성온도에서 소성된 MCT-500의 경우 MCT-350보다 Mn-Cu 산화물상과 같은 Intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Table 1에 나타난 것과 같이 소성온도가 증가할수록 촉매의 비표면적은 MC-350 > MC-500과 MCT-350 > MCT-500 같이 감소하였다. 이와 같이 소성온도가 증가함에 따라 비표면적의 극심한 감소는 촉매가 비정질 상태에서 결정질 상태로 변화하는 것이며, 이는 XRD 분석 결과와 일치한 것을 알 수 있다.

3.2. 소성온도에 따른 MC와 MCT 촉매의 SCR 반응활성

350 °C와 500 °C에서 소성된 MC와 MCT 촉매를 사용하여 반응온도에 따른 SCR 활성을 Figure 2에 나타내었다. 그 결과, MC-500 촉매와 MCT-500 촉매의 NO_x 전환율은 MC-350과 MCT-350 촉매에 비해 매우 낮은 활성을 나타내었다. Kang 등[4]은 미정질형태의 Cu-Mn 혼합산화물 촉매에 있어서 비정질을 이루고 있을 때 높은 SCR 활성을

Figure 2. NO_x conversion and N₂ selectivity over Mn-Cu oxides catalysts, as a function of reaction temperature.

Table 2. Surface Atomic Concentration of MC-350 and MCT-350 Catalysts as Determined by XPS Analysis

Sample	Atomic concentration (%)				
	Mn	Cu	O	Ti	Mn/Cu
MC-350	18.1	15.1	66.8	-	1.20
MCT-350	14.4	11.7	71.5	2.4	1.23

나타낸다고 보고하였다. 앞선 XRD 결과에서 MC-500과 MCT-500 촉매는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 형태의 결정상이 확인할 수 있으며, 비교적 낮은 비표면적을 이루고 있다. 이는 높은 소성온도에 의한 것으로 촉매에 형성된 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 결정의 소결현상(sintering) 때문에 SCR 반응활성 site가 감소되어 촉매 활성이 저하된 것으로 판단된다.

따라서 비교적 낮은 온도에서 소성된 Mn-Cu 혼합산화물 촉매는 상대적으로 비정질의 형태를 이루고 있기 때문에 높은 반응활성을 나타낸다고 할 수 있다. 또한, Ti가 첨가된 MCT-350은 MC-350 촉매에 비하여 비교적 높은 SCR 활성과 N₂ 선택도(Selectivity)를 나타내었으며, 일반적으로 Mn-Cu 산화물 촉매에서 문제점으로 알려진 N₂O의 생성 농도는 두 촉매에서 모두 1.5 ppm 이하로 낮았지만 MCT-350 촉매(0.5 ppm)가 MC-350 촉매(1.2 ppm)에 비해 비교적 낮은 농도의 N₂O가 생성되는 것을 알 수 있었다.

3.3. Ti첨가에 따른 촉매 표면의 Mn과 Cu의 원자가 특성

상기와 같이 촉매에 Ti가 첨가됨으로써 촉매의 활성차이가 나타나는 원인을 조사하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. 촉매의 활성금속인 Mn과 Cu의 표면 원자의 농도는 촉매활성에 중요한 변수로 작용할 수 있기 때문에 XPS 분석을 통해 결정된 MC-350과 MCT-350 촉매의 Mn과 Cu 그리고 Ti의 표면 원자 농도를 Table 2에 나타내었다.

두 촉매는 동일한 Mn과 Cu의 비율로 제조되었음에도 불구하고 표면 원자의 농도는 서로 상이하게 나타났다. MCT-350 촉매의 경우, MC-350 촉매에 비하여 Mn과 Cu의 농도가 낮은 것을 알 수 있으며, 이는 촉매에 첨가된 Ti가 촉매 표면에 존재함에 따라 Mn과 Cu의 표면 농도를 감소시킨 것으로 판단된다.

상기 두 촉매의 표면 원소의 산화상태를 조사하기 위하여 O 1s, Cu 2p, Mn 2p_{3/2}의 XPS spectra를 분석하여 Figure 3에 나타내었다. Peak fitting deconvolution을 이용하여 Mn 2p_{3/2}의 XPS spectra는 Figure

Figure 3. XPS spectra of MC-350 and MCT-350 catalysts : (a) Mn 2p, (b) Cu 2p, and (c) O 1s.

Table 3. Binding Energy (eV) and Percentage of Differential Valence States of MC-350 and MCT-350 Catalysts

XPS spectra	Element valence	Binding energy (eV) (Percentage of valence stats, %)	
		MC-350	MCT-350
Cu2p (eV)	Cu ²⁺	933.5 (100.0)	933.2 (100.0)
	Mn ³⁺	641 (0)	641 (20.0)
Mn2p (eV)	Mn ⁴⁺	641.8 (87)	641.8 (73.3)
	Mn-nitrate	644 (13)	644 (6.7)
	O ²⁻ (Me-O _{latt})	529.2 (66.4)	529.2 (47.7)
O1s (eV)	OH/CO ₃ ²⁻ (Me-O _{ads})	530.6 (29.4)	530.6 (37.9)
	H ₂ O	532.6 (4.2)	532.1 (14.4)

3(a)에 나타낸 바와 같이 Mn-nitrate (644.0 eV)와 Mn⁴⁺ (641.8 eV) 그리고 Mn³⁺ (641.0 eV)의 3개의 Peak로 분리할 수 있다[16,17]. 모든 촉매에서 나타난 Mn⁴⁺의 Peak는 비슷한 반면, Mn-nitrate와 Mn 2p_{3/2}의 Mn³⁺의 Peak는 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 또한, Figure 3(b)에 나타난 것과 같이 Cu 2p의 Peak는 분리가 되지 않고 이전에 보고된 Cu-Mn 산화물에서 나타나는 Cu 2p의 Cu²⁺ Peak (933.9 eV)와 유사하게 나타났다[18]. Cu 산화물 촉매에서 Cu의 산화상태는 대부분 Cu²⁺와 Cu⁺, Cu⁰로 나타나며, SCR 반응활성에 있어서는 Cu의 산화상태가 Cu⁺로 존재할 때 반응성이 뛰어나다고 보고된 바 있다. 하지만 본 연구의 촉매는 XPS 분석에서 확인할 수 있듯이 비교 대상이 되는 촉매 모두 Cu의 산화상태가 Cu²⁺로만 나타났으므로 Cu의 산화상태에 대한 SCR 반응활성 차이를 찾아볼 수 없었다.

XPS spectra를 통해 분석된 O1s의 Peak는 Figure 3(c)처럼 금속 산화물의 격자산소(529.1~529.2 eV)와 표면의 흡착 산소(529.6 eV), 화학 흡착된 수분(532.0 eV)으로 분리가 가능하다[19]. 이를 통해 얻어진 결합 에너지(eV) 및 각각의 원자가 상태의 비율을 Table 3에 나타내었다. MC-350과 MCT-350 촉매 표면에 존재하는 Mn과 Cu의 비율은 Table 2에 나타낸 것과 같이 다소 차이가 없었지만, 각각의 상대 원자가는 크게 차이나는 것을 알 수 있다. 특히, Mn의 산화상태는 비화학 양론적 산화 중인 Mn³⁺ 및 Mn²⁺ 뿐만 아니라 Mn⁴⁺로도 존재한

다고 알려져 있다[4,18]. 우리의 연구에서도 MC-350과 MCT-350 촉매 표면의 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 비율은 각각 0과 0.27로 나타났다. 이에 따라 MCT-350 촉매는 MC-350 촉매에 비해 보다 많은 비화학 양론 Mn 종을 가지는 것을 알 수 있으며, 조촉매로 첨가된 Ti는 Mn-Cu 혼화산화물 촉매의 화학적 상태변화에 기인한다고 판단된다.

또한, MC-350과 MCT-350 촉매 표면의 흡착 산소종(Me-O_{ads})과 격자 산소(Me-O_{latt})의 비율은 각각 0.4와 0.8을 나타내었으며, SCR 반응활성이 우수했던 MCT-350 촉매는 MC-350 촉매보다 표면에 흡착되어 있는 산소가 많이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Zhang 등 [20]이 연구한 것과 같이 Mn-Cu 산화물에 Ce 산화물을 추가 담지하면 표면에 흡착된 산소종이 증가하는 결과와 유사하다. 촉매 표면에 흡착된 산소종은 높은 산소의 이동성으로 인하여 NO를 NO₂로의 산화반응으로 진행되는 Fast-SCR 반응에 기인하는 것으로 알려져 있으며[21], 이로 인하여 MCT-350 촉매의 SCR 반응활성이 MC-350 촉매보다 높게 나타난 것으로 사료된다.

3.4. MC-350과 MCT-350 촉매의 NH₃ 흡착 특성

MC-350 촉매에 Ti가 첨가됨에 따른 NH₃의 흡착 특성을 확인하기 위해 MCT-350 촉매와 비교하여 NH₃-TPD 분석을 수행하였으며, NH₃ (m/e = 15, NH⁺) 탈착 Peak는 Figure 4(a)에 나타낸 것과 같이 두 촉매에서 모두 NH⁺-TPD spectra는 서로 비슷한 경향을 나타내었다. 110 °C 영역에서 나타나는 탈착되는 NH₃의 Peak는 Bronsted 산점에 연결된 약한 산점에 해당된다고 보고된 바 있다[22].

또한, Figure 4(b)는 NH₃가 탈착될 시 생성되는 반응물을 Quadrupole Mass (200 M)를 이용하여 N₂O (m/e = 44, N₂O⁺)를 측정할 결과이다. N₂O⁺의 탈착 Peak는 70~250 °C (T1)와 340~600 °C (T2)의 온도영역에서 나타났다. 첫 번째 Peak (T1)은 NH⁺-TPD spectra에서 나타난 것과 같이 약한 산점인 Bronsted 산점에 의해 탈착되는 N₂O⁺ Peak이며, 두 번째 Peak (T2)에서 탈착되는 N₂O⁺는 강한 Lewis 산점에 흡착된 NH₃에 기인하여 생성된 것으로 판단된다. 이에 따라 T2와 T1의 Peak 면적 비율(T2/T1)을 확인해 본 결과, 각각 0.56과 1.41로 나타났다. Kijlstra 등[10]은 MnO_x/Al₂O₃ 촉매 표면에 존재하는 Mn³⁺에 의해 NH₃가 Lewis 산점에 흡착된다고 하였다. XPS 분석 결과에 나타내었

Figure 4. (a) NH_4^+ ($m/e = 15$) and (b) N_2O^+ ($m/e = 44$) profiles of NH_3 -TPD over MC-350 and MCT-350 catalysts.

듯이 MCT-350 촉매와 MC-350 촉매에서 모두 NH_3 의 흡착점인 Mn^{3+} 가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 MCT-350 촉매의 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 비가 MC-350 촉매보다 큰 것으로 보아, MCT-350 촉매가 N_2 선택도를 향상시킬 수 있는 Lewis 산점 즉, Mn^{3+} 가 더 많이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. NO 산화 반응 특성

Ti가 첨가됨으로써 증가한 표면의 흡착 산소종은 NO가 NO_2 로 산화되어 반응이 진행되는 Fast-SCR에 기인하는 것을 조사하기 위해 MC-350과 MCT-350 촉매를 이용하여 온도에 따라 NO 산화실험을 수행한 결과를 Figure 5에 나타내었다. NO의 산화 반응은 SCR 반응 활성이 우수하였던 MCT-350 촉매에서 활발히 진행되는 것을 확인할 수 있다. Koebel 등[23]은 특히 저온 SCR 반응에서 NO가 NO_2 로의 부분적 산화 반응은 SCR 성능 향상에 긍정적인 영향을 미친다고 하였다. 또한, R. Jin 등[24]은 $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 저온 SCR 반응에서는 촉매 표면에 흡착된 산소종과 NH_3 종이 NO의 산화 반응에 직접 영향을 준다고 언급하였으며, 이 반응경로는 150 °C 이상의 온도에서 NO의 산화 반응에 상당히 기여한다고 하였다. 따라서 XPS 결과로부터 확인된 MCT-350 촉매의 화학 흡착된 산소종에 의해 NO가 NO_2 로 쉽게 산화되어 SCR 반응활성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Mn-Cu 혼합산화물 촉매에 Ti를 첨가하여 제조된 촉

Figure 5. NO conversion to NO_2 over MC-350 and MCT-350 catalysts, as a function of reaction temperature.

매의 저온 SCR 반응특성을 조사하였으며, 이를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 소성온도가 증가됨에 따라 Mn-Cu 혼합산화물 촉매의 비표면적이 크게 감소되었는데, 이는 비정질 상태에서 결정질 상태로 변화하는 것을 XRD 분석에 의해 확인할 수 있다.
- 2) XPS 및 NH_3 -TPD 분석을 통해 Ti가 첨가된 Mn-Cu 혼합산화물 촉매는 Mn^{4+} 에 비해 Mn^{3+} 가 우점하고 있으며, Mn^{3+} 는 저온 SCR 반응 활성을 증진시킬 뿐만 아니라 N_2 선택도에 기여하는 것을 알 수 있다.
- 3) SCR 반응활성이 가장 우수하였던 MCT-350 촉매표면에 존재하는 화학 흡착된 산소종은 SCR 반응 단계 중 NO가 NO_2 로의 산화반응에 작용하여 SCR 반응활성을 증진시킨다.

참 고 문 헌

1. M. J. Jeon, J. K. Jeon, S. H. Park, and Y. K. Park, Removal of nitrogen oxides using Cu-Mn/CeO₂-ZrO₂ catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 348-351 (2012).
2. X. Tang, J. Hao, W. Xu, and J. Li, Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods, *Catal. Commun.*, **8**, 329-334 (2007).
3. 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.*, **40**, 4491-4495 (2001).
4. M. Kang, E. D. Park, J. M. Kim, and J. E. Yie, Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH₃, *Catal. Today*, **111**, 236-241 (2006).
5. G. Qi, R. T. Yang, and R. Chang, MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, *Appl. Catal. B: Environ.*, **51**, 93-106 (2004).
6. G. Qi and R. T. Yang, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnO_x-CeO₂ catalyst, *J. Catal.*, **217**, 434-441 (2003).
7. M. Kang, E. D. Park, J. M. Kim, and J. E. Yie, Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures, *Appl.*

- Catal. A: Gen.*, **327**, 261-269 (2007).
8. L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, and J. Moulijn, Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, 297-316 (1992).
 9. A. Z. Ma and W. Grunert, Selective catalytic reduction of NO by ammonia over Fe-ZSM-5 catalysts, *Chem. Commun.*, **1**, 71-72 (1999).
 10. W. S. Kijlstra, M. Biervliet, E. K. Poels, and A. Blik, Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnOx/Al₂O₃, *J. Catal.*, **171**, 219-230 (1997).
 11. J. Li, J. Chen, R. Ke, C. Luo, and J. Hao, Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over MnOx/TiO₂ catalysts, *Catal. Commun.*, **8**, 1896-1900 (2007).
 12. G. Marban, T. Valdes-Solis, and A. B. Fuertes, Mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over carbon-supported Mn₃O₄ role of surface NH₃ species: SCR mechanism, *J. Catal.*, **226**, 138-155 (2004).
 13. Z. H. Chen, X. H. Xi, C. P. Cen, X. Gao, and L. F. Wang, Selective Catalytic Reduction of NOx on Cr-Mn mixed oxide at low temperature, *Advanced Materials Research*, **233**, 1564-1567 (2011).
 14. M. R. Morales, B. P. Barbero, and L. E. Cadus, Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **67**, 229-236 (2006).
 15. W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi, and C. Zhang, An environmentally-benign CeO₂-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NOx with NH₃ in simulated diesel exhaust, *Catal. Today*, **184**, 160-165 (2012).
 16. G. Qi and R. T. Yang, Characterization and FTIR studies of MnOx-CeO₂ catalyst for low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15738-15747 (2004).
 17. J. H. Ko, S. H. Park, J. K. Jeon, J. M. Sohn, S. H. Lee, and Y. K. Park, Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Mn/CeO₂ and Mn/ZrO₂, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 105-111 (2012).
 18. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, and T. Ioannides, Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts, *J. Catal.*, **251**, 7-20 (2007).
 19. J. S. Dalton, P. A. Janes, N. Jones, J. A. Nicholson, K. R. Hallam, and G. C. Allen, Photocatalytic oxidation of NOx gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach, *Environ. Pollut.*, **120**, 415-422 (2002).
 20. X. Zhang, K. Ma, L. Zhang, G. Yong, Y. Dai, and S. Liu, Effect of precipitation method and Ce doping on the catalytic activity of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation, *Chinese J. Chem. Phys.*, **24**, 97-102 (2011).
 21. W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi, and C. Zhang, A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NOx with NH₃, *Appl. Catal. B: Environ.*, **115**, 100-106 (2012).
 22. D. A. Pena, B. S. Uphade, and P. G. Smimiotis, TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃: I. Evaluation and characterization of first row transition metals, *J. Catal.*, **221**, 421-431 (2004).
 23. M. Koebel, M. Elsener, and G. Madia, Reaction pathways in the Selective Catalytic Reduction process with NO and NO₂ at low temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 52-59 (2001).
 24. R. Jin, Y. Liu, Z. Wu, H. Wang, and T. Gu, Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: a comparative study, *Chemosphere*, **78**, 1160 (2010).