

탈질용 SCR 촉매의 TiO₂ 담체 제조 (II)
The Synthesis of TiO₂ Carrier of SCR Catalyst for Denitrification (II)

유연태, 최영운, 김병규, 홍성웅
 한국자원연구소 활용연구부

제1절 서론

화학공업이 발전함에 따라 이산화티타늄은 안료로서 뿐만 아니고 각종 기능재료로 각광을 받고 있다. 그 중에서 V₂O₅/TiO₂계의 촉매(SCR촉매)는 암모니아를 환원제로 하여 가장 우수한 질소산화물 제거 수단으로 알려져 있다. 환경 오염 문제가 날로 심각하게 대두됨에 따라 국내에서도 고정 배출원에 대한 질소산화물 제거 기술에 대한 연구의 수요가 증가되고 있다. SCR 촉매의 탈질능을 향상시키기 위해서는 활성물질을 다량 담지할 수 있는 담체의 제조가 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 비표면적이 넓은 TiO₂의 제조를 위하여, 안료용 TiO₂의 제조공정에서 발생하는 소성전 이산화티타늄과 황산암모늄을 고온에서 황산화 반응시켜 황산티타늄 [Ti(SO₄)₂]을 제조하는 연구를 수행하였고, 이 Ti(SO₄)₂로부터 중화반응에 의해 얻어지는 TiO₂의 비표면적 특성 및 황산화 반응의 메카니즘을 조사하였다.

제2절 실험 방법

Ti(SO₄)₂의 제조를 위하여, (NH₄)₂SO₄과 이산화티탄을 가열로 중에서 황산화 반응을 행하였다. 여기서 황산암모늄은 특급시약을 사용하였고, 이산화티탄으로는 황산법에 의한 안료용 TiO₂ (anatase형)의 제조 공정에서 가수분해에 의해 생성되는 함수 이산화티탄을 중화, 세척 후 건조하여 사용하였다. 혼합 시료의 조성은 황산암모늄을 1몰에서 7몰까지 변화시켰다.

황산화 반응으로부터 얻어진 황산티타늄을 약 200ml의 물에 용해한 후, 25%의 암모니아수로 pH8까지 중화하였다. 중화반응이 종료된 용액은 전기전도도가 2mS 이하까지 경사법(decantation)으로 수세하였고, 수세된

시료는 여과 후 건조하였다.

제3절 실험 결과

가. 황산화 반응

이산화티탄과 황산암모늄의 황산화 반응에 대한 메카니즘을 관찰하기 위하여, 이산화티탄과 황산암모늄의 혼합시료를 승온율 0.5°C/min.으로 가열하면서 중량변화와 결정구조 변화를 조사하였다. 혼합 시료는 다음과 같은 반응식(1)을 가정하여, 이산화티탄과 황산암모늄을 화학 당량비(1:2몰)로 제조하였다.

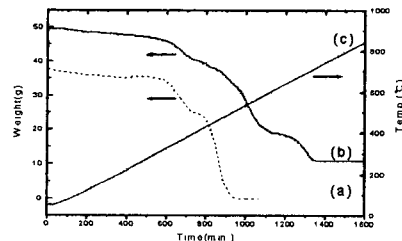
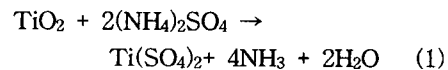


Fig. 1. Weight Change of Mixed Sample on Sulfation. (a) (NH₄)₂SO₄ (b) (NH₄)₂SO₄ + TiO₂ (c) Temperature

Fig. 1에서 실선 (b)는 온도 상승에 따른 혼합시료(50g)의 중량변화를 나타내고, 실선 (c)는 온도의 변화를 나타내고 있다. 또한, 점선 (a)는 혼합시료 중의 황산암모늄과 같은 중량(38.5g)의 황산암모늄을 별도로 가열하여 중량 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 황산암모늄은 410°C 부근에서부터 급격한 중량 감소 즉, 격렬한 분해 반응이 일어나며, 혼합시료의 중량 변화는

이 황산암모늄의 분해 반응과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, 325℃ 부근에서 혼합 시료의 중량 변화가 급격히 감소하는 것은 황산암모늄의 분해반응이 빨라지기 때문이고, 380℃ 부근에서 중량 감소율이 주는 것도 황산암모늄의 분해반응이 느려지기 때문이라고 생각된다.

반응온도 상승에 따른 혼합시료의 결정구조 변화를 조사한 결과, 혼합시료의 반응온도가 300℃에서는 반응식 (2)의 반응이 진행되었고, 500℃에서는 반응식 (3)의 반응이, 550℃ 이상에서는 반응식 (4)의 반응이 일어남을 확인할 수 있었다.

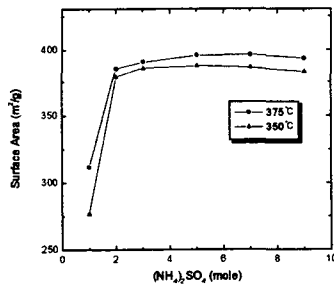
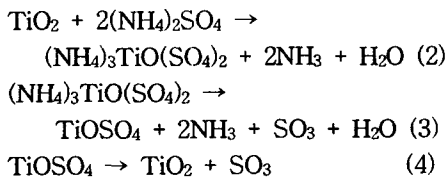


Fig. 2. Surface Area(m²/g) Change of TiO₂ on the Various Contents of (NH₄)₂SO₄ at 350°C and 375°C.

Table 1. Surface area(m²/g) of TiO₂ on the Various Contents of (NH₄)₂SO₄ at 350°C and 375°C.

	350°C	375°C
1M	277.0	311.8
2M	379.0	385.3
3M	385.8	390.7
5M	387.7	396.0
7M	386.5	396.5
9M	383.0	393.5

나. 중화반응에 의한 비정질 TiO₂ 제조

위의 실험에서 얻은 주 반응 생성물인 (NH₄)₃TiO(SO₄)₂를 물에 용해한 후 암모니아수로 중화하여 비정질 이산화티탄을 제조하였다. 350℃에서 황산화 반응을 행한 시료의 X선 회절 분석 결과, 중화반응에 의해 얻어지는 TiO₂는 비정질의 결정구조를 보였고, 미반응 anatase형 TiO₂는 황산암모늄의 조성이 5mole 이상에서 완전히 사라졌다. 375℃에서 황산화 반응을 행한 시료의 경우에는 미반응 TiO₂는 황산암모늄의 조성이 3mole 정도에서 거의 사라졌다. 이 결과로부터, 이산화티탄의 황산화 반응은 350℃ 보다는 375℃에서 활발하다고 하는 앞 항의 실험결과를 다시 한번 확인할 수 있었다.

이와 같이 중화반응으로부터 얻은 비정질 이산화티탄은, 촉매용 담체의 중요한 특성인 비표면적이 조사되었다. 그 결과를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보여주듯이, 비정질 이산화티탄의 비표면적은 황산화반응이 활발했던 375℃에서 얻은 시료들이 높은 것으로 나타났으며, 비표면적의 최대값은 황산암모늄의 조성이 5mole일 때 나타났다. 그렇지만, 혼합시료중 TiO₂와 황산암모늄의 화학 당량비인 1 : 2 mole 혼합시료의 비표면적은 최대값의 97% 이상을 보이고 있으며, 미반응 TiO₂의 존재가 원인으로 생각된다.

제5절 결론

황산암모늄을 이용한 이산화티탄의 황산화반응의 최적 조건은 반응온도 375℃, TiO₂와 (NH₄)₂SO₄의 몰비 1 : 5이고 이때 주 생성물은 (NH₄)₃TiO(SO₄)₂의 변형된 복합암모늄티타닐황산염이었다. 이 조건에서 제조한 TiO₂의 비표면적은 396.5m²/g이었고, 비정질 형태의 결정구조를 가지고 있었다.

참고문헌

1. Halstead W.D. : J. Appl. Chem., 20, 129 (1970)
2. Kiyoura R. and Urano K. : Ind. Eng. Chem. Process. Dev., 9, 529 (1973)