

고정원에서 배출되는 NO_x/SO_x의 동시제거를 위한 SCR 촉매의 제조법에 관한 연구

I. V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 촉매들의 표면특성과 반응성

Studies on the Preparation for the Simultaneous Removal of NO and SO₂ from Stationary Sources

I. Surface properties and reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalysts

구 미 화 · 정 석 진

경희대학교 공과대학 화학공학과
(원고접수 : 1992. 2. 1)

Mi-Hwa Gu, Suk-Jin Choung

Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee University
(Received: 1 February 1992)

Abstract

For removing NO_x and SO_x from the flue gases emitted from stationary sources, V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalysts were prepared by the conventional impregnation method (aqueous solution) and a sort of surface fixation method (nonaqueous solution) as reported excellent reproducibility catalysts. And these catalysts observed their catalytic activities as well as their surface properties.

V-Mo-O oxide, prepared from nonaqueous solution of VOCl₃ and Mo(CO)₆ and aqueous solution method, was supported as amorphous state by XRD and SEM measurements. The infrared spectra of fresh and used catalysts showed that in used catalysts, V=O bands decreased and new bands of vanadium oxysulfate appeared at 995, 1050, 1140cm⁻¹. Ammonium sulfate bands appeared at 2900, 2960cm⁻¹. In the catalysts prepared from nonaqueous solution, vanadium oxysulfate bands were very sensitive. So the catalysts prepared from nonaqueous solution may bring about the high activity.

Results from catalytic activity measurements at 350°C, in the presence of SO₂, NO conversion was more increased than in absence of SO₂. As the MoO₃ was added to V₂O₅/TiO₂ system, SO₂ conversion increased.

It found that from the results, V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalysts prepared from an nonaqueous solution may bring about the high activity for both the reaction of NO and SO₂ removal.

1. 서 론

발전소 보일러나 산업용 보일러 또는 내연기관등의 고정원에서 배출되는 NO_x 및 SO_x를 제거하는

배가스 처리기술은 크게 습식법과 건식법으로 나누어지며 우리나라의 경우는 주로 습식법인 scrubber에 의존하는 실정이다. 습식법은 또 다른 폐수처리라는 부차적인 문제를 야기시키며, 열회수의 측면에

서 불리하므로 미국, 일본 등의 선진국에서는 점차적으로 건식법에 의한 처리쪽으로 선회하고 있으며, 이들 건식법 중 Selective Catalytic Reduction(S. C. R.)법이 가장 유망한 공정으로 부각되고 있다.(남인식, 1988)

S. C. R. 기술의 핵심은 촉매의 조성과 반응기 형태인데 대부분의 연구가 촉매의 개발에 주안점을 두고 이루어지고 있다. 현재 일본등지에서 실용화된 상업용 SCR공정에서 사용되는 촉매계는 V₂O₅/TiO₂계로서 SO_x에 비교적 우수한 내구성을 지니고 있어 널리 사용되고 있다. 그러나 Wong등(1986)의 보고에 의하면, V₂O₅-TiO₂계 촉매는 반응온도 300℃ 근처에서 성능이 뛰어나고 SO₂에 대한 내구성도 뛰어나지만, 350℃ 이상에서는 NH₃의 산화반응이 현저해지므로 촉매의 성능저하가 급격히 이루어지는 결점이 있다고 한다. 또한 미반응의 O₂를 다량 함유하고 있는 플랜트의 배가스 조건하에서도 촉매의 산화활성이 커서 NH₃ → NO, NO₂, SO₂ → SO₃의 부반응을 초래하여 NO_x 제거율이 떨어지고 ammonium sulfate 등의 형성으로 장치부식과 조업방해를 초래한다는 보고도 있다(Kasaoka and Sasaoka, 1982). 따라서 이들 문제점들을 보완하기 위하여 앞으로 연구 개발해야 될 SCR공정의 과제는 높은 NO_x 제거율과 함께, 고온에서도 SO₂ 산화활성을 억제할 수 있는 새로운 촉매를 개발하거나, 아니면 NO_x와 SO_x의 동시제거가 한 반응기 내에서 이루어질 수 있는 반응시스템의 개발일 것이다. 이러한 요구사항에 따라 NO_x와 SO_x의 동시제거에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔다. 이들 연구는 NH₄HSO₄-NaHSO₄-V₂O₅의 용융염 촉매(Shikata et al., 1984a; Shikata et al., 1984b), CuO-(Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂)-TiO₂, V, Mo 산화물-TiO₂ 촉매, 용융담지 활성탄촉매등을 중심으로 이루어지고 있으나(Kato and Miyamoto, 1989), SO₂ 흡착에 의한 NO_x 제거율 감소, 고가의 촉매 재생비, 복잡한 장치 및 촉매에 축적된 황산암모늄염의 분리등의 문제점들이 아직 해결해야 할 과제로 남아 있다. 최근 Teraoka등(1987)의 NO_x/SO_x 동시제거 연구 보고에 의하면 V-Mo-O/TiO₂계 촉매를 종래의 수용성 담지법 대신 비수용매 담지법을 사용하여 제조한 결과 우수한 활성을 나타내었다고 보고하고 있다. 그리고 비수용매 촉매의 동시제거 활성 증진의 원인을 새로운 표면화합물인 VOSO₄의 생성에 기인한다고 추정하고 있다.

지금까지 수용성 담지법 및 비수용매 담지법에 의해 제조된 Mo-V-O/TiO₂계열 촉매들의 표면 현상의 특징들과 NO_x 및 SO_x의 제거 효율의 차이를 체계적으로 보고 검토한 자료는 거의 없다. 따라서

본 연구에서는 SO₂에 내구성이 강하고 고온부위에서도 비교적 안정성이 있는 TiO₂를 담체로 하고 활성 성분으로 V₂O₅와 MoO₃를 혼합한 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 촉매를 종래의 수용성 담지법과 새로운 촉매제조법인 비수용매 담지법으로 각각 제조하여 첫째, NO_x와 SO_x의 동시제거 촉매활성을 비교하여 비수용매 담지법으로 제조된 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 촉매계의 공업적 이용 가능성을 타진하여 보고, 둘째, 각종 표면특성 화학업(IR spectra, XRD, 질소흡착실험, SEM)을 통하여 서로 상이한 제조방법의 차이가 촉매 표면현상에 미치는 영향을 비교 관찰하여 보고자 하였다.

2. 실험 및 분석

2.1. 촉매의 제조

담체로는 anatase type의 TiO₂(Aldrich Cat. No. 23, 203-3)으로 200mesh 이상의 powder type을 사용했으며, BET 표면적은 약 166m²/g TiO₂이었고 기공부피(V_p)는 약 0.16cc/g TiO₂이었다. TiO₂를 담체로 한 금속산화물 촉매는 크게 종래의 수용성 담지법과 비수용매 담지법으로 나누어 제조하였다. 이때 수용성 담지촉매는 Bosch등(1986)의 제법에 따라 제조하였으며 비수용매 담지 촉매는 Teraoka 등(1987)의 제법에 따라 제조하였다. 촉매제조에 사용된 금속염들은 ammonium vanadate(NH₃VO₃; Junsei Chemical Co. : Japan), ammonium molybdate((NH₄)₆ · Mo₆ · O₂₄ · 4H₂O; Shinyo Pure Chemical Co. : Japan), molybdenum hexa carbonyl [Mo(CO)₆, Aldrich : U. S. A.], vanadyl trichloride [VOCl₃, Fluka Co. : Swiss]이었으며, 표 1에 제조된 촉매들을 제시하였으며 그림 1에 제조 절차를 도시하였다.

Table 1. List of Catalysts.

	Catalysts	Impregnation
Aqueous solution method(A)	10wt% V ₂ O ₅ /TiO ₂ 10wt% V ₂ O ₅ -10wt% MoO ₃ /TiO ₂ 10wt% MoO ₃ /TiO ₂	Wet
Nonaqueous solution method(B)	10wt% V ₂ O ₅ /TiO ₂ 10wt% V ₂ O ₅ -10wt% MoO ₃ /TiO ₂ 10wt% MoO ₃ /TiO ₂	Wet

2.2. 반응장치 및 재료

제조된 촉매들의 활성측정은 모조 배가스 합성장치와 촉매반응장치를 그림 2와 같이 제작하여 사용하였다. 이때 반응기는 외경 17.5mm, 내경 9.5mm, 길이 297mm의 스텐레스 강관을 사용했으며, 촉매층

수용성 10wt% V_2O_5/TiO_2 촉매의 제조

비수용매 10wt% V_2O_5/TiO_2 촉매의 제조

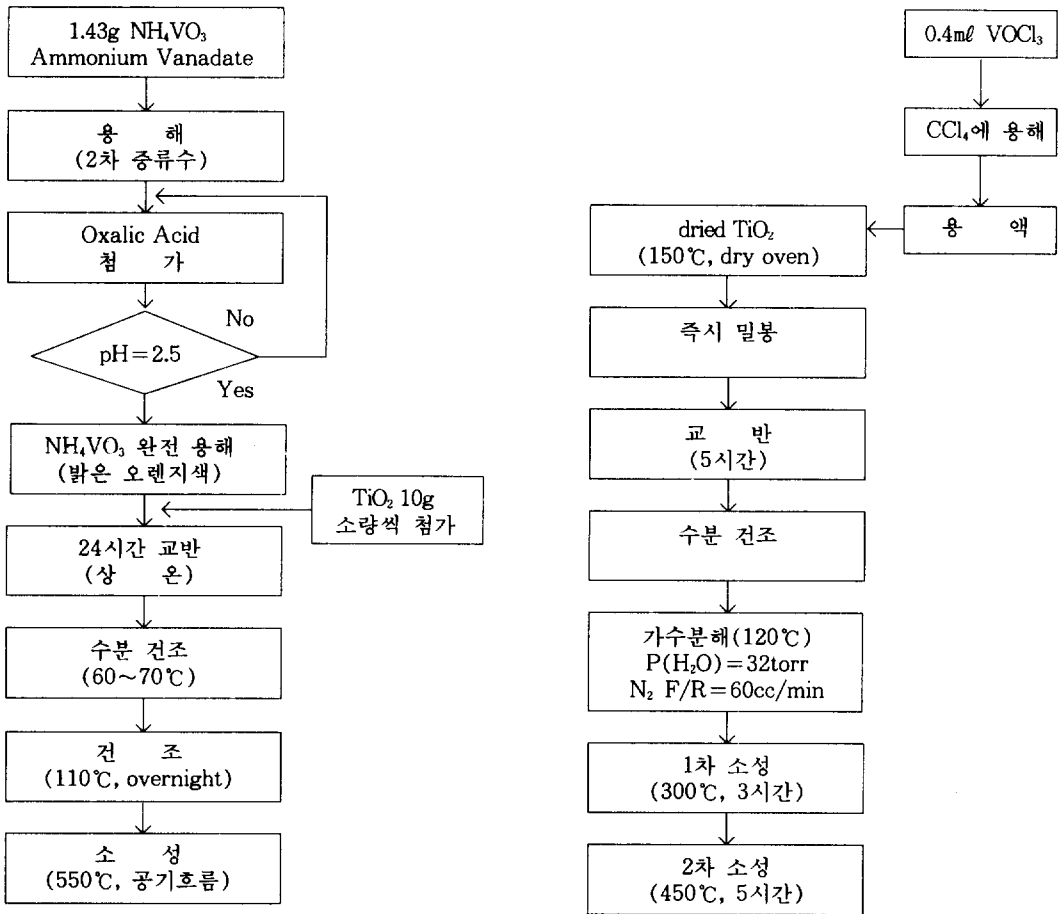


Fig. 1. Flow chart of the catalysts preparation.

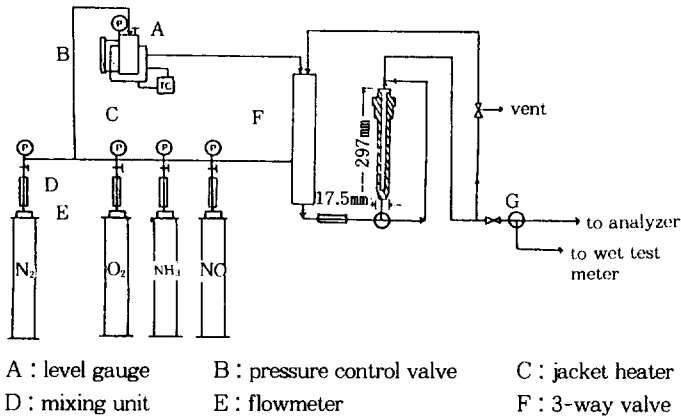


Fig. 2. Schematic diagram of simulated flue gas and catalytic reactor system.

진충 상하에는 석영구를 충전하여 예열 및 후열 부위로 사용하였다. 또한 K-type의 열전대를 촉매층 상단부 및 예열부 중간부에 각각 설치하여 온도를 감지하였다. 반응물의 표준조성은 NO : 300ppm, NH₃ : 300ppm, SO₂ : 200ppm, O₂ : 2 vol%의 N₂를 분위기 가스로 하여 모조 배가스를 합성하여 사용하였으며 공간속도(space velocity)는 7,000hr⁻¹이며 반응온도는 350℃이었다.

2.3. 분석

반응물 및 생성물의 분석은 환경청 고시 제 91-73호(91. 11. 5) 대기오염공정 시험방법 절차에 의거하여 실시하였다. 이때 사용한 방법으로는 NO_x 분석은 습식법으로 "Phenol di-sulfuric acid법"을 채택하였으며 SO₂의 분석은 과산화수소수에 흡수시켜 0.1N NaOH 용액으로 중화적정하였으며, 지시약으로는 Methyl Red와 Methyl Blue의 혼합지시약을 사용하였다. NH₃분석은 0.5% Boric acid에 흡수시켜 0.1N 황산용액으로 중화적정하였으며 지시약으로는 혼합지시약을 사용하였다. O₂분석은 일본 Cosmos Co.의 Model No. Xo-326A의 디지털 산소 분석기를 사용하였다.

촉매들의 표면적 및 기공분포를 측정하기 위해서 가스 용적 흡착장치를 사용하여, -195℃, 10⁻⁶torr의 고진공 상태에서 N₂ 흡탈착실험을 실시하여 흡탈착 등온선을 얻은 뒤 BET식 및 Kelvin식에 의거하여 각각 계산하였다(Satterfield, 1980).

담체에 금속성분의 담지에 따른 활성성분의 결정과 담체와의 상호작용에 의한 촉매 표면상태를 알아보기 위해 XRD실험을 실시하였으며 이때 사용한 장치는 Rigaku Co.의 Model No. RAD-3A이었으며 이때 사용한 target은 Cukα, filter는 Ni이었다.

SEM 관찰을 위해서는 Jeol Co.의 JSM-840을 이용하였다.

촉매제법의 차이에 따른 반응활성점의 차이와 SO₂존재하에서의 활성점의 변화양상을 보기 위해 IR측정을 실시하였으며 이때 사용한 IR spectroscopy는 Perkin Elmer Co.의 것이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 활성 측정 결과

본 연구에서는 수용성 담지법 및 비수용매 담지법등의 상이한 제법에 의해 제조된 촉매들을 반응 온도 350℃에서 NO-NH₃-O₂계와 NO-SO₂-NH₃-O₂계로 나누어 촉매활성 실험을 실시하였으며 그 결과를 표 2와 표 3에 나타내었다.

Table 2. Steady state activity of various catalysts.

Catalysts	loading (%)		NO+NH ₃ +O ₂ steady state conversion of NO
	V ₂ O ₅	MoO ₃	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (aqueous)	10	-	45%
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (nonaqueous)	10	-	57%

NO : 300ppm, NH₃ : 300ppm, O₂ : 2vol%, T : 350℃, sv : 7,000hr⁻¹

Table 3. Steady state activity of various catalysts.

Catalysts	loading (%)		NO + SO ₂ + NH ₃ + O ₂		
	V ₂ O ₅	MoO ₃	st-st conv. of NO	st-st conv. of NH ₃	st-st conv. of SO ₂
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (aqueous)	10	-	70.4%	78%	8.4%
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (non aq.)	10	-	75%	84%	7.5%
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂ (non aq.)	10	10	67%	84%	21.4%

NO-NH₃-O₂계에서의 V₂O₅/TiO₂ 촉매활성은 수용성 담지촉매는 50% 이하의 NO 전환율, 비수용매 담지촉매는 57%의 NO 전환율을 나타내었다. 두 촉매 모두 비교적 낮은 전환율을 보였으며 그 중 수용성 촉매의 경우 더욱 낮은 전환율을 보였다.

표 3의 SO₂가 반응에 참여한 경우는 V₂O₅/TiO₂촉매의 경우 수용성 담지촉매와 비수용매 담지촉매 모두 NO-NH₃-O₂계인 경우보다 NO 전환율이 증가되었음을 볼 수 있었으며 반면에 SO₂의 경우는 매우 낮은 전환율을 보였다. 그러나 V₂O₅/TiO₂에 MoO₃를 담지시킨 V₂O₅-MoO₃/TiO₂촉매는 V₂O₅/TiO₂촉매보다 NO 전환율은 다소 감소했으나 SO₂ 전환율은 21%로 현격히 높아졌음을 볼 수 있다. Teraoka(1987)등은 SO₂가 NO-NH₃반응에 존재함으로써 SO₂가 촉매표면에 금속성분과 반응하여 vanadium oxysulfate를 생성하며 이로 인해 반응활성이 증가한다고 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서도 관찰된 SO₂의 첨가로 인한 NO 제거효율의 증가 원인은 VOSO₄의 생성에 의한 것으로 생각되며, IR spectra를 통하여 이를 확인할 수 있었다.

비수용매로 제조된 V₂O₅/TiO₂에 MoO₃를 담지시킨 촉매에서의 NO_x와 SO_x 제거반응에서 NO 전환율은 V₂O₅/TiO₂계 촉매보다 다소 떨어졌으나 SO₂ 전환율은 현격히 높아졌음을 볼 수 있다. NO 전환율이 저하된 것은 NO를 선택적으로 환원해야할

NH₃의 일부가 소모되어 조촉매 성분으로 추가된 MoO₃상에서 SO₂ 전환반응으로 소모되어 황산암모늄을 생성하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 NO-NH₃반응의 최적조건인 동일 물비가 형성되지 못함으로서 상대적으로 NO 전환율이 저하된 것으로 생각된다. 또한 동일 촉매상에서 SO₂ 전환율이 V₂O₅/TiO₂촉매보다 증가한 것은 SO₂의 일부는 Teraoka등(1987)이 추정했던 표면화합물인 vanadium oxysulfate의 형성에 소모되고, 일부의 SO₂는 NH₃-SO₂반응에 의한 ammonium sulfate의 형성에 소모됐기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험에서는 실용적인 목적에 사용하기에는 비교적 낮은 NO와 SO₂의 전환율밖에는 얻지 못했으나 NO-NH₃-O₂반응계에 SO₂가 첨가될 경우 NO 전환반응의 활성을 증진시키는 경향을 확인할 수 있었으며 비수용매 제법에 의한 V₂O₅-MoO₃/TiO₂계 촉매가 수용성 담지에 의한 V₂O₅/TiO₂촉매계에 비하여 높은 SO₂ 제거효과를 보여줌으로써 NO_x/SO_x 동시제거에 응용될 수 있는 가능성을 발견할 수 있었다.

3. 2. 표면물성의 변화

촉매제조 방법에 따른 촉매 표면적 및 기공분포의 변화

본 실험에 사용된 촉매들의 표면적, 기공부피, 기공반경등을 표 4에 나타내었다.

Anatase Type의 담체 TiO₂는 200mesh이상의 고체 powder로 표면적이 166m²/g TiO₂로 다른 보편적인 담체인 γ -alumina(200~250m²/g cat.)나 SiO₂(300~350m²/g cat.)보다는 비교적 작은 표면적을 보이고 있다. TiO₂ 담체에 금속 V₂O₅를 담지시키면 급격한 비표면적의 감소가 초래됐으며 그 정도는 수용성 담지촉매의 경우 훨씬 크게 나타났다. 또한 수용성 담지촉매의 경우 MoO₃ 첨가에 따라 표면적

이 130m²/g cat.에서 121m²/g cat.로 줄어들었으나, 비수용매 담지촉매에서는 MoO₃ 첨가로 인한 비표면적의 변화가 거의 없는 것으로 보아 MoO₃ 담지가 표면적 변화에 영향을 거의 미치지 않음을 알 수 있었다.

그림 3에 도시한 담체와 비수용매 촉매의 기공분포상태를 보면 금속성분을 비수용매 담지법으로 담지시킨 V₂O₅-MoO₃/TiO₂의 경우, 평균 기공반경이 6nm인 uni-modal의 기공분포를 가지며, 30nm 이상의 비교적 큰 기공도 생성됐음을 볼 수 있었다. 이는 담체에 금속성분이 담지됨으로써 담체-금속성분의 상호작용에 의해 비교적 큰 기공도 형성됐으나 그 보다도 금속성분이 담지됨으로써 표면적 증가에 기여하는 담체의 미세기공을 막아버려 표면적의 감소를 초래한 것이라 생각된다.

그림 4에 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 촉매의 제법에 따른 흡탈착 등온선을 나타내었다. 수용성 담지촉매의 경

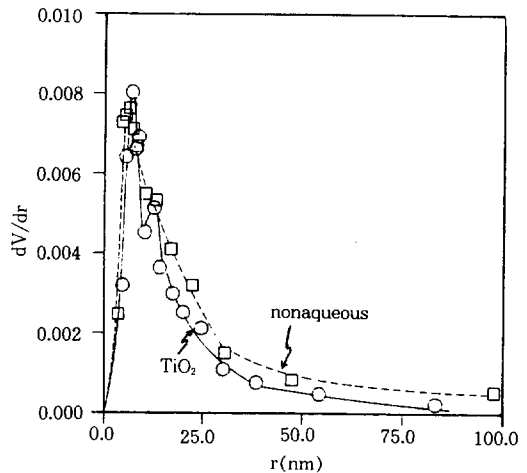


Fig. 3. Pore size distribution of TiO₂ and 10wt% V₂O₅-10wt% MoO₃/TiO₂(non aqueous).

Table 4. Physical properties of various catalysts.

Catalysts	loading (wt%)		surface area (m ² /g)	pore volume (cc)	mean pore diameter(Å)	preparation method
	V ₂ O ₅	MoO ₃				
TiO ₂	—	—	166	0.15	100	—
V ₂ O ₅			5.8			
MoO ₃			1.9			
V ₂ O ₅ /TiO ₂	10	—	130.0	—	—	Aqueous
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	10	10	121.3			
V ₂ O ₅ /TiO ₂	10	—	142.0	0.15	100	Non aqueous
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	10	10	144.2			

우는 세공이 잉크병처럼 입구와 병의 반지름의 크기가 다른 미세기공의 전형적인 히스테리시스 루프를 나타내고 있으며 비수용매 담지촉매는 hysteresis loop가 보다 광범위한 상대압력(P/P₀)에 퍼져 있어 거대기공이 산재하여 있음을 시사하고 있다. 이 형태는 Thomas 등(1967)에 의하면 다양한 입구 크기를 갖는 잉크병 모양의 기공에서 일어나는 루프의 형태로 압력이 줄어들면 부분적으로 차 있던 기공이 우선적으로 탈착되고 완전히 차 있는 기공은 평형압이 될 때까지 응축되는데 이들 과정의 반복으로 인해 형성되는 루프라고 보고하고 있다. 따라서 비수용매 담지촉매는 수용성 담지촉매와는 달리 매우 불규칙한 입구 크기를 갖는 기공들이 표면에 분포하고 있음을 추정할 수 있었으며 기공분포 곡선에서도 부분적으로 이런 현상들이 나타나고 있음을 알 수 있었다.

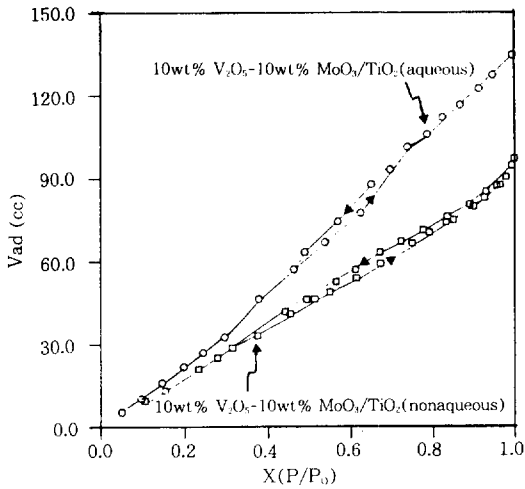


Fig. 4. Adsorption and desorption isotherms.

비수용매 담지촉매와 수용성 담지 촉매의 표면담지 금속의 결정성 비교

담체로 사용한 Anatase type의 담체 TiO₂와 활성성분을 담지시킨 10wt% V₂O₅/TiO₂, 10wt% MoO₃/TiO₂ 및 10wt% V₂O₅-10wt% MoO₃/TiO₂ 촉매들의 XRD 결과를 그림 5와 그림 6에 도시하였다.

담체로 쓰인 TiO₂의 경우 angle 2θ=25.28°의 피크는 주 피크로서 anatase type의 (101)면의 회절에 해당된다.

10wt% V₂O₅/TiO₂ 촉매를 제법에 의해 구분하여 비교하여 보면, 금속 V₂O₅를 담체에 담지시킴으로써 피크 강도가 현저히 줄어드는 현상을 볼 수 있다. 또한 수용성 담지법으로 제조된 촉매의 경우 2θ=

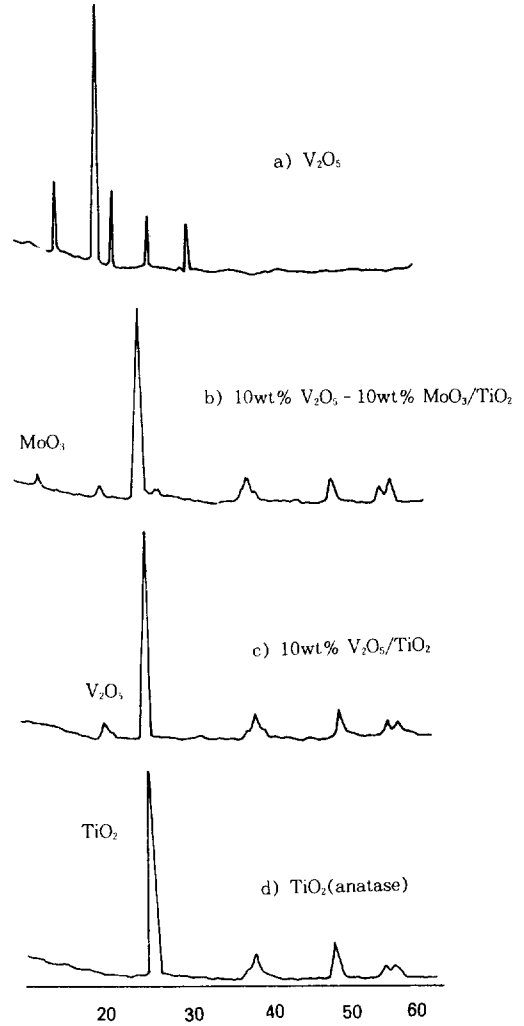


Fig. 5. XRD patterns of TiO₂ and various catalysts (nonaqueous).

20.256°에서 미약한 V₂O₅의 피크를 볼 수 있는데 비해 비수용매법으로 제조된 촉매의 경우는 V₂O₅의 피크를 거의 확인할 수 없었다. V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 촉매에서도 비슷한 결과를 나타내고 있다. 이로부터 활성성분이 담체에 담지됨으로써 금속의 결정성이 현저히 줄어들며 담체-활성금속의 표면반응으로 인해 비정질의 표면화합물을 형성하기 때문이라고 생각된다. 비정질화의 정도는 비수용매 담지촉매의 경우 더욱 뚜렷이 나타나고 있음을 볼 수 있으며, 이는 촉매 제조과정에 있어서의 차이에 의한 것으로 생각된다. 유기용매(CCl₄)에 금속염을 용해하여 제조한 비수용매법의 경우 담체 TiO₂가 금속염 용

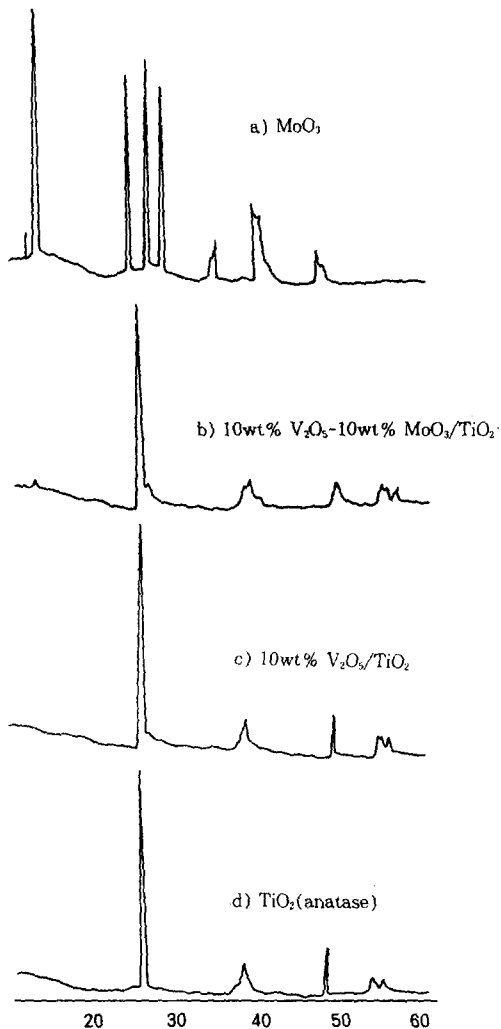
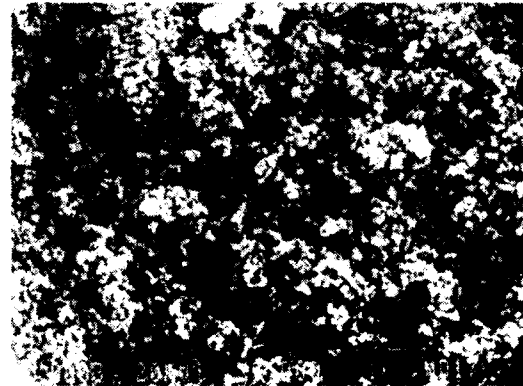


Fig. 6. XRD patterns of TiO_2 and various catalysts (aqueous).

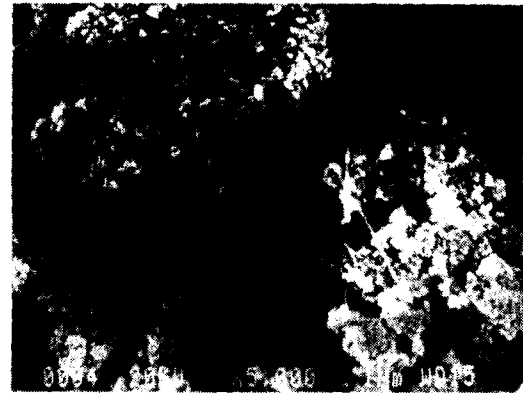
액상에서 서로 응집하지 않고 부유하기 때문에 금속성분이 담체 표면에 미세한 입자형태로 고르게 담지되었을 것으로 생각되지만 수용성 담지법의 경우는 담체의 강한 수분응집력으로 인해 TiO_2 입자들이 덩어리를 형성하고 있기 때문에 금속성분의 고른 담지가 어려워 촉매표면에 금속성분의 덩어리가 일부 형성된 것으로 보인다.

SEM 촬영 결과

그림 7은 10wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매 표면을 SEM 관찰한 결과이다. 수용성 담지촉매와 비수용성 담지촉매 모두 비결정의 표면을 이루고 있음을 볼 수



(a)



(b)

- a) 10wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (aqueous)
b) 10wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (nonaqueous)

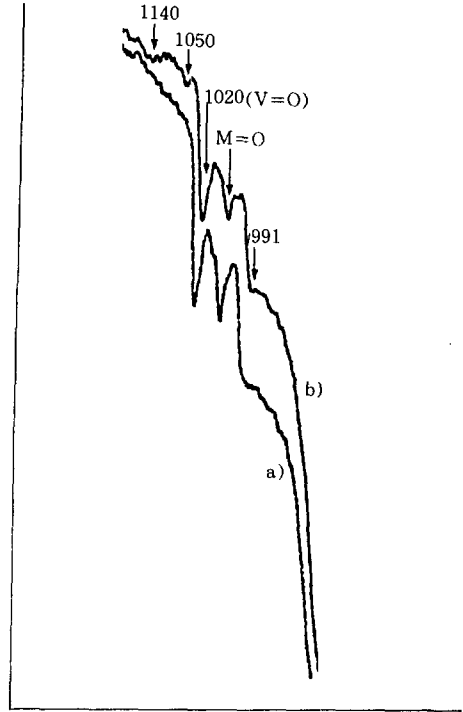
Fig. 7. Scanning electron microscope (SEM) of catalysts.

있다. 또한 비수용성 담지촉매 표면에서 보이는 가는 바늘형의 기둥은 촉매제조 과정 중 2단소성에 의한 열처리로 인해 생성된 금속결정이라고 생각된다. Kotter 등(1989)은 순수한 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 는 매우 비결정질이며 열처리 시간이 증가함에 따라 결정성이 증가하여 V_2O_5 덩어리가 촉매표면에 형성된다고 보고하고 있으며 이는 본 연구와 일치함을 볼 수 있다. 반면, 1단소성(550°C)에 의해 제조된 수용성 담지촉매의 경우는 미세한 바늘형의 결정은 볼 수가 없었다. 수용성 담지촉매의 경우는 미세한 입자들이 비교적 균일한 입자 크기를 갖고 표면에 분포하고 있는데 비해 비수용성 촉매의 경우는 작은 기공을 갖는 미세한 입자들이 촉매표면에 분포하며 덩어리져 있고, 이들 덩어리들이 다른 덩어리와 연결되어

큰 기공을 이루고 있음을 볼 수 있었다. 이런 표면 특성때문에 수용성 촉매와 비수용매 촉매의 표면적이 차이가 크게 나는 것이라 생각되며 비수용매 촉매의 기공분포곡선과 흡탈착곡선에서도 이러한 비수용매 촉매표면의 특이한 사항을 뒷받침해주는 결과라고 생각된다.

촉매 표면에서 SO₂접촉에 의한 V=O 활성점의 변화 양상 측정

TiO₂ 담지 금속촉매들의 제조법에 따른 표면반응 활성점의 변화 양상을 그림 8과 그림 9에 나타내었다. V₂O₅/TiO₂의 경우 1020cm⁻¹ 근처에서 NO-NH₃ 촉매반응 활성점인 V=O stretching vibration을 볼 수 있으며 이 피크 강도는 순수 V₂O₅ 금속이 담체에 담지됨으로써 크게 감소하였으며 복합촉매의 경우는 더욱 감소하였다. V=O 피크 강도 감소폭은 비수용매 촉매의 경우 더욱 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. Teraoka등(1988)은 비수용매 담지촉매의 경우, V=O stretching vibration band가 1020cm⁻¹ 근처에서 전혀 나타나지 않았는데 그 이유를 V=O 피크가 낮은 파장 쪽으로 이동하여 TiO₂담체의 강한 흡수파에 겹쳐졌기 때문인 것으로 보고하고 있으나 Teraoka등(1988)의 결과는 Inomata 등(1980)의 O₂가 V=O에 미치는 영향에 관한 연구에서 O₂가 0% 일때의 결과와 일치하는 점으로 보아 비수용매 담지촉매제조 과정이 전혀 O₂의 접촉이



a) 10wt% V₂O₅-10wt% MoO₃/TiO₂ (fresh)
b) 10wt% V₂O₅-10wt% MoO₃/TiO₂ (used)

Fig. 9. IR spectra of used catalysts.

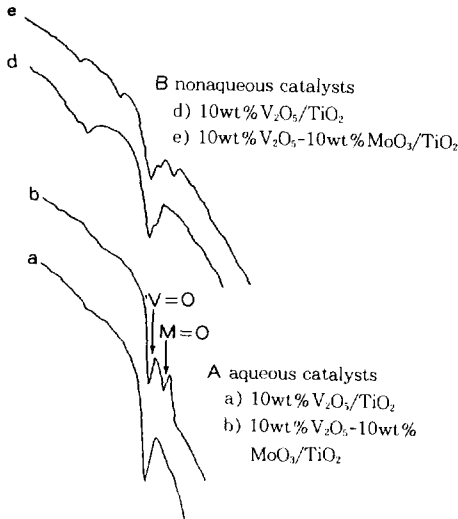


Fig. 8. IR spectra of fresh catalysts.

없는 상태에서 실시되었음을 추측할 수 있었으며, 본 실험에 사용된 촉매의 IR spectra의 결과는 촉매제조 과정 중 약간의 O₂가 공급된 상태에서 이루어졌기 때문에 나타난 결과라 생각된다. 10wt% MoO₃/TiO₂ 촉매의 경우 수용성법에 의해 제조된 촉매에서 약 991cm⁻¹의 M=O stretching vibration이 관측되지 않았으나, 비수용매 촉매의 경우 관측된 점은 매우 특이한 현상으로 생각된다.

NO_x/SO_x 동시제거 반응후의 각 촉매들의 IR spectra를 비교해 보면 V=O의 피크 크기가 순수한 상태일때보다 훨씬 줄어든 것을 볼 수 있었으며 약 995cm⁻¹, 1050cm⁻¹ 및 1140cm⁻¹ 근처에서 새로운 피크가 성장하고 있는 것을 볼 수 있다. 이 새로운 피크는 비수용매 담지촉매의 경우 더욱 뚜렷이 나타나고 있다. 수용성 담지촉매에서 10wt% V₂O₅-10wt% MoO₃/TiO₂촉매는 1040cm⁻¹, 1100cm⁻¹, 2900cm⁻¹ 및 2960cm⁻¹에서 새로운 피크를 볼 수가 있었다. 2900cm⁻¹과 2960cm⁻¹의 peak는 SO₂-NH₃ 반응에 의해 생성된 황산암모늄의 피크라고 추정하

며 1100cm^{-1} , 1040cm^{-1} peak는 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매에서도 나타난 피크와 같은 것으로 생각된다.

NO_x/SO_x 동시제거 반응활성 측정 결과 SO_2 전환 반응이 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매보다 MoO_3 가 담지된 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 촉매에서 더욱 크게 나타난 것과 관련시켜 생각해 보면, 2900 및 2960cm^{-1} 피크가 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매에서는 생성되지 않았으나 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 촉매에서 생성된 이유가 설명되리라 생각된다. 즉, MoO_3 에 의한 활발한 SO_2 변환반응으로 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매보다도 많은 황산암모늄염이 생성되어 촉매상에 축적된 것이라 생각된다. Teraoka(1987) 등은 NO-NH_3 반응에서 SO_2 존재로 표면 금속성분과 SO_2 가 반응하여 새로운 표면 화합물인 VOSO_4 가 생성 됐는데 이를 IR Spectra가 991cm^{-1} , 1049cm^{-1} , 1133cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보고 있다. 따라서, 995cm^{-1} , 1050cm^{-1} , 1140cm^{-1} 의 peak는 Teraoka 등(1987)이 추정된 VOSO_4 에 동일한 피크라고 생각된다.

본 실험에 사용된 수용성 담지촉매와 비수용성 담지촉매 모두에서 vanadium oxysulfate(VOSO_4)의 피크를 관찰할 수 있었는데, Teraoka 등(1987)의 비수용성 담지촉매에서만 VOSO_4 가 생성되며, VOSO_4 가 새로운 반응활성점으로 작용하기 때문에 비수용성 촉매의 반응활성이 증가한다는 보고와는 상이하다. 그러나 Okazaki 등(1981)도 수용성 촉매상에서의 NO-NH_3 반응에 SO_2 가 존재함으로써 반응활성이 증가하는데 그 원인을 새로운 표면화합물 oxysulfate가 생성되어 반응활성점으로 보고한 점으로 보아, 비수용성 촉매뿐만 아니라, 수용성 촉매상에도 oxysulfate 표면화합물이 생성되리라 추측되며, 비수용성 담지촉매의 경우가 oxysulfate(VOSO_4)의 형성이 수용성 담지촉매보다 용이하고 수용성 촉매보다는 황산암모늄 생성이 느리고 피독에 대한 내구성이 커서 촉매 반응활성이 크게 나타난 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 각기 다른 제법으로 제조한 촉매들에 대해 다양한 표면특성과 작업과 활성을 측정하여 제법에 따른 촉매특성을 비교 관찰해 보았다.

XRD와 SEM을 통해 촉매제법에 따른 표면 담지 금속의 결정성을 비교해 본 결과 비수용성 담지 촉매와 수용성 담지 촉매 모두 금속성분이 담지됨으로써 비정질의 표면화합물이 형성되었으며, 특히 수용성 촉매의 경우 금속성분 담지후 현격한 표면적의 감소를 초래함을 관찰할 수 있었다.

또한, SO_2 접촉 전후에 있어서 촉매표면의 변화 여부를 IR을 통해 관찰해 본 결과 SO_2 접촉 후,

NO 반응활성점으로 사용된다고 알려진 V=O 결합에 해당하는 peak가 감소함을 볼 수 있었으며, 995cm^{-1} , 1050cm^{-1} 및 1240cm^{-1} 에서 Vanadium oxysulfate에 해당하는 peak가 생성되었는데 그 정도는 비수용성 담지 촉매의 경우 더 강함을 볼 수 있었다. 또한, 2900cm^{-1} 및 2960cm^{-1} 에서 황산암모늄염의 새로운 peak가 생성됨을 관찰할 수 있었다.

반응온도 350°C 에서 각기 다른 제법에 의해 제조된 촉매들에 대해 활성을 측정해 본 결과, SO_2 가 존재함으로써 NO 전환율이 더욱 증가하였으며 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계 촉매에 MoO_3 를 주입함으로써 SO_2 전환율이 더욱 증가하였다.

이상의 결과를 종합하여 보면 비수용성 담지 촉매의 경우 수용성 담지 촉매보다 SO_2 에 의한 Vanadium oxysulfate의 형성이 용이하며, 또한 수용성 담지 촉매의 경우 SO_2 가 피독물질로 작용하는데 반해 비수용성 담지 촉매의 경우 NO 반응활성점인 V=O 결합외에 SO_2 와 표면금속과의 결합으로 생성되는 Vanadium oxysulfate가 또다른 NO 반응활성점으로 작용하는 것으로 생각되며 이로부터 SO_2 가 NO 제거에 있어서 반응 촉진제로 사용될 수 있다는 것으로 사료된다. 따라서 비수용성 담지법으로 제조된 촉매가 NO_x/SO_x 동시제거용 촉매로서의 가능성을 발견할 수 있었다.

〈갑 사〉

이 논문은 1990년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- 남인식(1988) 화학공업과 기술, 6(2)
 Bosch, H., F. J. G. Janssen (1986) Appl. Catal., 25, 239
 Inomata, M., A. Miyamoto and Y. Murakami, (1980) J. Catal., 62, 140
 Kasaoka, S. and E. Sasaoka (1982) J. Fuel. Soc. of Japan, 61, 126
 Kato, A. and A. Miyamoto (1989) Shokubai, 31 (8) M. Kotter, H. G. Lintz, T. Turek (1989) Appl. Catal., 52, 225
 Okazaki, S., M. Kumasaka, J. Yoshida and K. Kosaka (1981) IEC, Prod. Res. Develop., 20, 301
 Satsuma, A., A. Hattori and A. Miyamoto (1989)

- J. Phys. Chem, 93, 1484
- Satterfield(1980) "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Inc., 10
- Shikada, T., T. Oba, K. Fujimoto and H. Tominaga. (1984) IEC, Prod. Res. Develop., 23, 417
- Shikata, T., T. Oba, K. Fujimoto and H. Tominaga, (1984) 8th Cong. of Catalysis, III-637
- Teraoka, Y., K. Shinanae and N. Yamazoe. (1987) Chem. Lett., 2047
- Teraoka, Y., A. Yamashita and N. Yamazoe. (1987) Shokubai, 29(6), 530
- Teraoka, Y., A. Yamashita and N. Yamazoe. (1988) Chem. Lett., 1301
- Thomas, J. M., W. J. Thoms(1967) Introduction to principles heterogeneous catalysis, Academic Press
- Wong, W. C. K. Nobe (1986) IEC Prod. Res. Develop., 22, 179