

## 국내 안료용 타이타니아를 담체로 이용한 $V_2O_5/TiO_2$ 촉매상에서 질소산화물 제거활성

### Activity of $V_2O_5/TiO_2$ Catalyst Using Domestic Pigment Titania as Support for Nitric Oxide Reduction

이정빈 · 이인영 · 김동화 · 엄희문 · 지평삼 · 추수태<sup>1)</sup> · 남인식<sup>1)</sup>

한국전력공사 전력연구원

<sup>1)</sup>포항공과대학교 환경공학부/화학공학과

(1999년 5월 26일 접수, 1999년 12월 22일 채택)

Jung-Bin Lee, In-Young Lee, Dong-Wha Kim, Hee-Mun Eum,  
Pyung-Sam Ji, Soo-Tae Choo<sup>1)</sup> and In-Sik Nam<sup>1)</sup>

Korea Electric Power Research Institute, Korea Electric Power Cooperation

<sup>1)</sup>Graduate School of Environmental Science & Technology/Dept. of Chem.

(Received 26 May 1999; accepted 22 December 1999)

#### Abstract

The activity of domestic pigment titania ( $TiO_2$ ) impregnated with vanadia ( $V_2O_5$ ) was investigated in the laboratory microreactor. The meta-titanic acid ( $TiO(OH)_2$ ) which was produced at Hankook Titanium was selected as the precursor for support. The domestic pigment  $TiO_2$  showed higher activity in the reduction of NO with  $NH_3$  than the foreign commercial  $TiO_2$ .  $WO_3$  were added to domestic  $V_2O_5/TiO_2$  catalytic system to improve the catalytic activity at higher reaction temperature between 400~500°C. Also, the deactivation of domestic  $V_2O_5/TiO_2$  and  $WO_3-V_2O_5/TiO_2$  catalyst by  $SO_2$  and  $H_2O$  was investigated.

**Key words** : Nitric oxide reduction, Vanadia/Titania, Ammonia, Pigment

#### 1. 서 론

발전소, 산업용 보일러 및 제철소 소결로 등의 고정원에서 대기 중으로 배출되어 광화학 스모그 및 산성비를 유발하는 질소산화물의 제거기술 중 가장 상업화된 기술은 촉매를 이용한 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이다(Bosch et

al., 1988). 상기 기술에는 귀금속, 금속산화물 및 제올라이트 등의 촉매가 이용되어져 왔는데, 특히 이들 촉매 중에서도 오산화바나듐( $V_2O_5$ )계 및 제올라이트계 촉매가 매우 뛰어난 것으로 알려져 있다. 오산화바나듐계 촉매는 담체 종류에 따라 그 특성이 달라지는데, 이산화티타늄( $TiO_2$ ), 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 및 이산화규소( $SiO_2$ ) 등이 담체로 이용된다. 이중 이산화티타늄에 담지된 오산화바나듐계 촉매가 실제 배

기가스 조건에서 질소산화물 제거반응에 대한 촉매의 활성 및 내구성 측면에서 바람직하다 (Shikada *et al.*, 1983). 이산화티타늄을 제조하는 방법은 사염화티타늄( $TiCl_4$ )과 황화티타늄( $Ti(SO_4)_2$ )의 산용액으로부터 다양한 방법으로 만들어진다 먼저 Ti염의 산용액을 중화 반응시켜 ortho-titanic acid ( $Ti(OH)_4$ )를 생성시킨 후, 소성하여  $TiO_2$ 를 만드는 방법과 가수분해시켜 metatitanic acid ( $Ti(OH)_3$ )를 생성시킨 후, 소성하여 만드는 방법이 있다. 이때 소성온도에 따라 결정구조의 형태가 anatase 형태와 rutile 형태로 결정된다 (Matsuda *et al.*, 1983). 촉매제조용으로 생산되는 제품은 데구사(Degussa)의 P25, 롱프랑(Rhône-Poulenc)의 DT51, 유로타니타니아(Eurotitanium), 홈비캣(Hombikat)의 UV-100  $TiO_2$  등과 같이 상업용 이산화티타늄이 이용되는데, 이러한 이산화티타늄은 약 60~250  $m^2/g$ 의 비표면적을 갖고 우수한 물리적, 화학적 특성을 갖고 있지만, 가격면에서 고가라는 단점을 지니고 있다. 실제 상업용 촉매가격의 대부분이 이들 담체 가격에 의해 결정되므로, 담체의 선정은 경제성 측면에서 매우 중요하다. 본 연구에서는 촉매의 담체로 국내 안료 생산 공정의 중간생성물인 metatitanic acid ( $TiO(OH)_2$ )을 전처리하여 제조하였는데, 가격면에서 국외 상업용 이산화티타늄의 약 1/10 수준으로 매우 저렴하다. 이러한 안료용  $TiO_2$  담체에 활성물질인 오산화바나듐을 담지시켜 질소산화물 제거활성, 황산화물 및 수분에 대한 내구성 및  $SO_2$ 의 산화반응 등, 상업화에 요구되는 종합적인 성능을 시험하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 촉매

담체인  $TiO_2$ 가 국내 안료생산 공정의 중간생성물인 metatitanic acid ( $TiO(OH)_2$ )를 이용, 제조되었다. 제조된 담체(KEPCO)의 결정구조형태는 anatase형으로 비표면적은 80~120  $m^2/g$ 이고, 황(S) 성분을 2.7wt% 포함하고 있다. 이러한 KEPCO 담체를 이용,  $V_2O_5$  촉매 및  $WO_3-V_2O_5$  촉매가 종래의 담지법(impregnation method)에 의해서 제조되었다. 자세한 촉매제조 공정은 그림 1과 같다. 제조된 촉매는 반응장치에 충전시키기 위해서 20~30 mesh 크기로 파쇄한 후, 1.0g을 취하여 실험을 수행하였다.

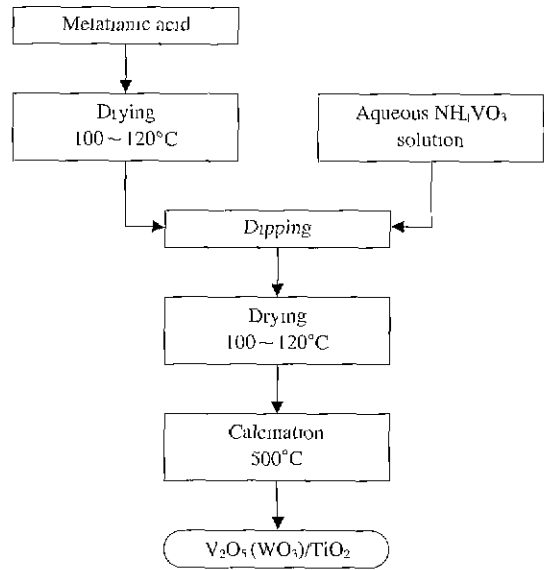


Fig. 1. Preparation of catalyst.

### 2.2 실험장치 및 실험방법

촉매반응장치는 그림 2와 같이 모사가스(simulated gas)를 주입하는 가스주입부, 촉매를 충전하는 고정층 반응기부, 그리고 반응후의 가스농도를 측정하는 분석기부 등으로 구성되어 있다. 모사가스는 MFC(Mass Flow Controller, Brooks Co., 5850E)를 이용, 공간속도(GHSV, Gas Hourly Space Velocity)를 100,000  $hr^{-1}$ 로 일정하게 조절한 후, 혼합탱크(mixing chamber)에 주입한다. MFC와 혼합탱크사이에 역류가 발생하지 않도록 check valve를 설치하였다. 반응기내에는 반응기체의 channeling 현상을 방지하기 위하여 촉매층 상부에 약 2 mm 크기의 glass bead를 설치하였고, 반응기의 재질은 반응기 자체의 반응참여를 최소화하기 위하여 aluminium tube(내경 9.5 mm, 길이 1,000 mm)를 사용하였다. 이때, 반응기의 온도는 전기로(Lindberg Three Zone Furnace, Model 55347-4)에 의해서 조절된다. 촉매층 상단부분에 K-type의 열전대를 설치하여 반응온도를 측정하였고, 장치내에서의 기화 및 응축을 방지하기 위해 모든 배관에 열선을 감아 온도를 150~170°C로 유지하였다. 분석기기는  $NO$  및  $SO_2$  가스의 경우, Thermo Electron Co.사(Model 42C)의 배기가스 분석기를, 환원제로 사용된  $NH_3$  가스는 Analytical Devel-

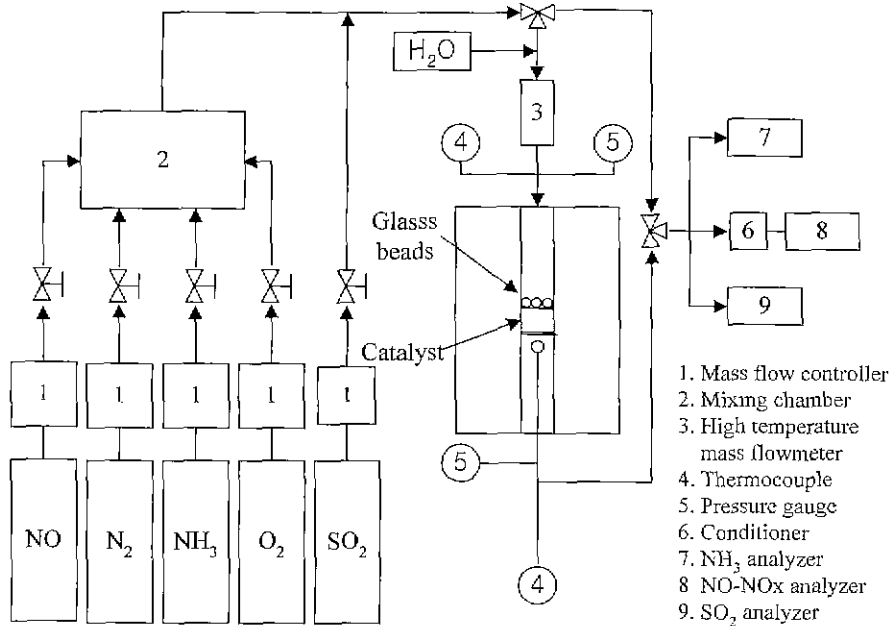


Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed reactor system.

opment Co.사(Model ADC 1440/A-18101)의 분석기를 각각 사용하였고,  $SO_3$  가스는 80 wt%의 이소프로필 알콜을 흡수액으로 사용하여 0.2N의 염화바륨으로 적정하여 분석하였다. 이때 사용된 초기 모사가스 조성은  $NO : 500$  ppm,  $[NH_3]/[NO]$  몰비 : 1.0 및  $O_2 : 5$  vol%이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 담체의 활성

국의 상업용 촉매의 담체와 제조된 KEPCO 담체의 반응온도에 따른 질소산화물 제거활성은 그림 3과 같다. KEPCO 담체가 국의 상업용 촉매 담체보다 NO 제거 활성이 우수함을 알 수 있다. 이는 KEPCO 담체에 포함된 황 성분이 산점(acid site)을 증가시켜 SCR 반응에 유리하게 작용하였기 때문인 것으로 추정된다(Busca *et al.*, 1998). 국의 담체중에서 0.8wt% 황 성분을 포함하고 있는 DT51도 황 성분을 포함하고 있지 않은 P25 촉매보다 300°C 이상의 반응온도에서 상대적으로 우수한 활성을 보였다. 특히, 반응활성이 300°C 이상에서 활발히 진행

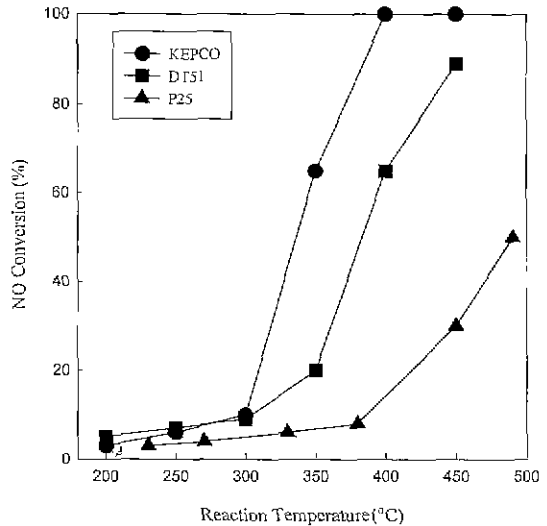


Fig. 3. Comparison of titania supports' activity. S.V. = 100,000/hr,  $[NO] = 500$  ppm,  $[NH_3]/[NO] = 1.0$ ,  $[O_2] = 5.0\%$ .

되는 것으로 보아, 황 성분은 300°C 이상에서 반응활성에 크게 관여하는 것으로 생각된다.

3.2 촉매의 활성화

TiO<sub>2</sub> 표면에 황이 존재하더라도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 담지할 경우, vanadium sulfate와 같은 성분으로 존재하지 않고 amorphous한 vanadate 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Busca *et al.*, 1998). 그러나 촉매표면의 산도의 영향 역시 클 것으로 예상되어 본 연구에서는 산도를 중심으로 SCR 촉매 활성을 알아보았다. KEPCO 및 국외 담체에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 2wt% 담지시킨 후 NO 제거활성을 측정하였다. 그림 4와 같이 황을 포함하고 있는 KEPCO 담체 및 DT51 담체에 활성물질을 담지한 촉매가 황을 포함하고 있지 않은 P25계 촉매보다 200~500°C의 반응온도 영역에서 NO 제거활성이 우수함을 알 수 있다. 이는 활성물질이 담지된 촉매의 경우, 황 성분이 상기 반응온도 영역에서 SCR 반응에 관여함을 의미한다. 이러한 질소산화물 제거활성에 대한 황 성분의 영향은 FTIR 실험을 통해서도 확인되었다. KEPCO 촉매의 경우, 그림 5와 같이 250°C까지 온도에서 1430 cm<sup>-1</sup> 위치의 Brønsted 산점 및 1370 cm<sup>-1</sup> 위치의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 peak가 관찰되었다. 따라서, KEPCO 촉매의 활성증가는 이러한 산점에 의한 영향으로 판단된다.

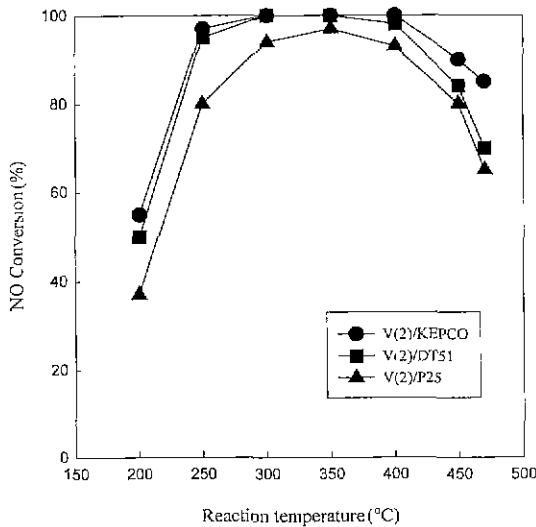


Fig. 4. Effect of reaction temperature on NO conversion over V(2)/titania catalysts. S.V. = 100,000/hr, [NO] = 500 ppm, [NH<sub>3</sub>]/[NO] = 1.0, [O<sub>2</sub>] = 5.0%.

촉매표면에 sulfate가 존재하게 되면 고체산 특성을 가지게 되는 것은 고체산 연구에서 이미 잘 알려져 있다(Lee *et al.*, 1989). 반면에 P25 촉매는 그림 6과 같이 1270 cm<sup>-1</sup> 위치의 Lewis 산점 peak가 관찰되었으며, Brønsted 산점은 대부분 소멸된 것으로 관찰

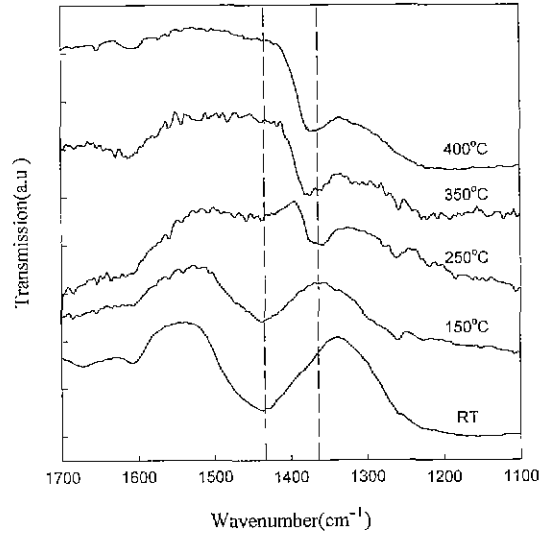


Fig. 5. NH<sub>3</sub> IR spectra of V(2)/KEPCO at different temperatures.

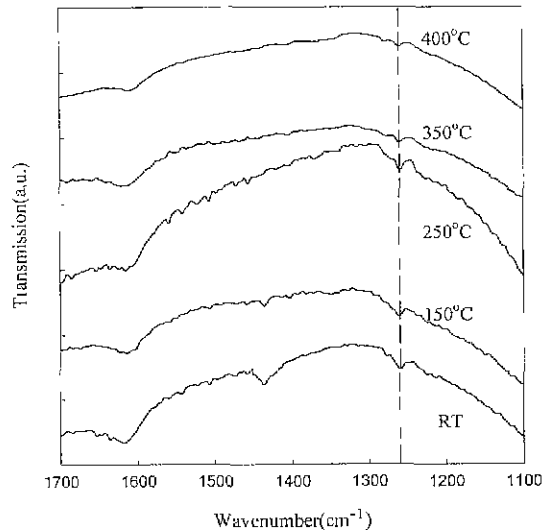


Fig. 6. NH<sub>3</sub> IR spectra of V(2)/P25 at different temperatures.

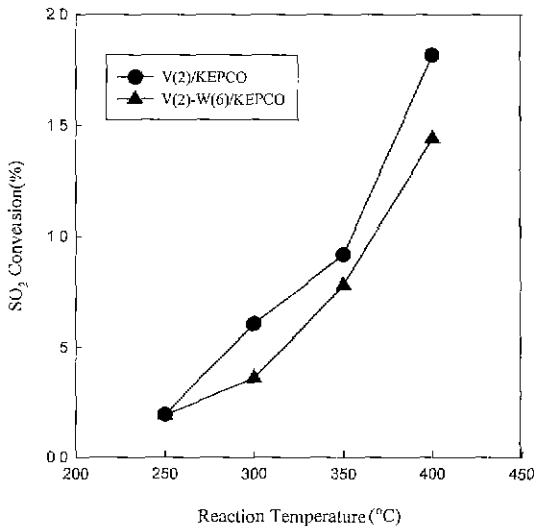


Fig. 7. Effect of reaction temperature on SO<sub>2</sub> conversion over V(2)/KEPCO catalyst with and without tungsten (W).  
S.V. = 100,000/hr, [NO] = 500 ppm, [NH<sub>3</sub>]/[NO] = 1.0, [O<sub>2</sub>] = 5.0%.

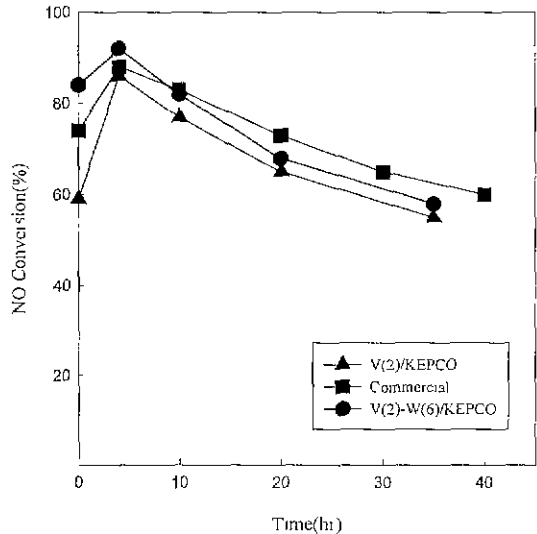


Fig. 8. SO<sub>2</sub> poisoning for NO-NH<sub>3</sub> reaction over V(2)/KEPCO, V(2)-W(6)/KEPCO and commercial catalyst at 250°C.  
S.V. = 50,000/hr, [NO] = 500 ppm, [NH<sub>3</sub>]/[NO] = 1.0, [O<sub>2</sub>] = 5.0%, [SO<sub>2</sub>] = 1.0%.

되었다. 따라서, KEPCO 촉매의 활성증가는 이러한 Bronsted 산점의 증가가 원인인 것으로 사료된다.

### 3.3 촉매의 SO<sub>2</sub> 산화반응

SO<sub>2</sub>의 산화반응에 의해 생성되는 SO<sub>3</sub>는 환원제 암모니아와 결합하여 각종 황산염을 생성하고 촉매의 활성을 저하시킨다. 이를 방지하기 위해 국외 상업용 SCR 촉매는 WO<sub>3</sub> 및 MoO<sub>3</sub> 등을 조촉매로 첨가하여 사용한다 (Nova, 1998; Lietti, 1996; Nojiri *et al.*, 1995; Hums and Spitznagel, 1994). 그림 7은 6 wt% WO<sub>3</sub>를 첨가한 KEPCO 촉매의 SO<sub>2</sub> 산화반응을 실험한 결과이다. WO<sub>3</sub>를 첨가한 경우, SO<sub>2</sub>의 산화반응에 대한 활성이 250°C에서는 차이가 없다가 온도가 증가하면서 상대적으로 크게 낮아짐을 알 수 있다. 이는 WO<sub>3</sub>가 촉매표면에 새로운 산점을 만들어 산화반응을 완화시키기 때문인 것으로 사료된다 (Alemany *et al.*, 1995).

### 3.4 촉매의 내구성

그림 8은 반응온도 250°C, 공간속도 50,000/hr 및 SO<sub>2</sub> 농도 10,000 ppm 조건에서 KEPCO 촉매에 대하

여 활성저하 실험을 행한 결과이다. 조촉매를 첨가한 촉매 및 첨가하지 않은 촉매 모두 SO<sub>2</sub> 가스가 주입되는 초기에 NO 제거율이 증가하다가 시간이 지나가면서 서서히 감소함을 알 수 있다. 초기에 활성도가 증가하는 것은 촉매표면에 황성분이 Bronsted 산점으로 작용하기 때문인 것으로 추정된다. 그러나, 반응시간이 지나면서 이들에 의한 영향보다 촉매상에서 황화합물의 침적으로 인한 기공 막힘현상 (pore blocking) 등이 크게 영향을 주어 활성도가 감소하는 것으로 추정된다. 그림 9는 반응온도만을 300°C로 올려 촉매의 활성저하 현상을 관찰한 결과로 초기활성을 그대로 유지함을 알 수 있다. 이는 300°C 이상의 고온영역에서는 촉매표면에 형성된 황화합물이 완전히 분해되기 때문에 활성저하 현상이 발생되지 않은 것으로 생각된다. 즉, 반응온도가 SO<sub>2</sub>에 의한 촉매의 활성저하 현상에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다. 그림 10은 배기가스에 수분이 포함된 조건에서 SO<sub>2</sub>의 주입농도를 2,000 ppm 및 5,000 ppm으로 하고, 반응온도 250°C에서 활성저하 현상을 관찰한 결과이다. 수분을 포함한 조건에서 활성저하 현상은 급격히 진행되는데, SO<sub>2</sub>의 농도를

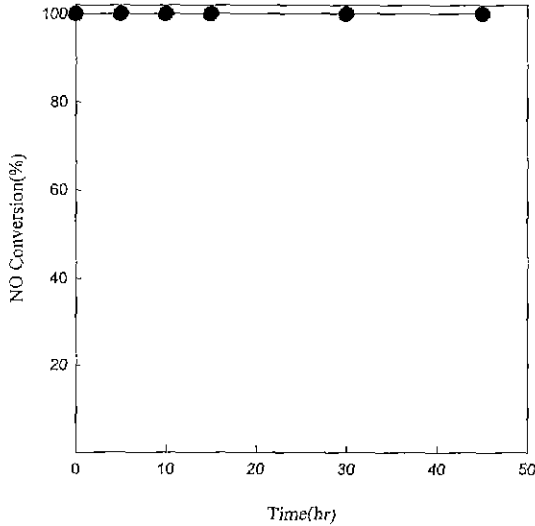


Fig. 9. SO<sub>2</sub> poisoning for NO-NH<sub>3</sub> reaction over V(2)/KEPCO at 300°C.  
S.V. = 50,000/hr, [NO] = 500 ppm, [NH<sub>3</sub>]/[NO] = 1.0, [O<sub>2</sub>] = 5.0%, [SO<sub>2</sub>] = 1.0%. Temp = 300°C.

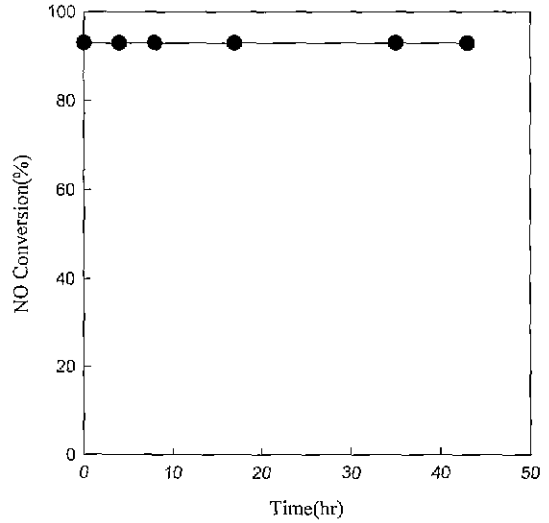


Fig. 11. SO<sub>2</sub> poisoning for NO-NH<sub>3</sub> reaction over V(2)/KEPCO in the presence of water.  
S.V. = 100,000/hr, [NO] = 500 ppm, Temp. = 300°C, [O<sub>2</sub>] = 5.0%, [H<sub>2</sub>O] = 5.0%, [SO<sub>2</sub>] = 2,000 ppm.

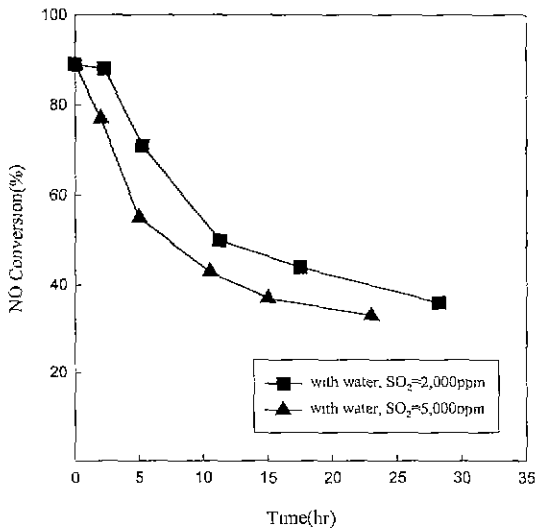


Fig. 10. SO<sub>2</sub> poisoning for NO-NH<sub>3</sub> reaction over V(2)/KEPCO in the presence of water.  
S.V. = 100,000/hr, [NO] = 500 ppm, Temp. = 250°C, [O<sub>2</sub>] = 5.0%, [H<sub>2</sub>O] = 5.0%.

질로 이들 농도가 증가함에 따라서 생성속도가 더욱 빠르게 진행되기 때문이다 그러나, 반응온도를 300°C로 올리면 그림 9와 동일하게 활성저하 현상은 관측되지 않았다(그림 11).

#### 4. 결 론

배연탈질용 KEPCO 촉매 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)가 국내 안료생산 공정의 중간생성물인 metatitanic acid(Ti(OH)<sub>3</sub>)를 이용하여 제조되었다. KEPCO 촉매의 성능을 국외 상용 담체를 이용하여 제조된 촉매와 함께 비교 실험한 결과, KEPCO 촉매는 더 우수한 탈질율을 보이고, 조촉매 WO<sub>3</sub>를 첨가하여 SO<sub>2</sub> 산화반응을 저감시킬 수 있다는 사실을 확인하였다. 또한, 반응온도 300°C 이상 조건에서는 활성저하 현상이 발생되지 않는 등, 국산 탈질 촉매의 실용화 가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경부의 G-7 선도 기술 개발 사업의 일환으로 지원되었으며 이에 감사드립니다.

증가시킬수록 이러한 현상은 더욱 증가됨을 알 수 있다 이는 SO<sub>2</sub> 및 수분이 암모늄염의 생성 원인물

### 참 고 문 헌

- Alemaný, L. J., L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, and F. Bigani (1995) Reactivity and physicochemical characterization of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  De-NO<sub>x</sub> catalysts, *J. Catal.*, 155, 117-130.
- Bosch, H. and F. Janssen (1988) Catalytic reduction of nitrogen oxides, *Catalysis Today*, 2, 369-532.
- Busca, G., L. Lietti, G. Ramis, and F. Berti (1998) Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environmental*, 18, 1-36.
- Hume, E. and G. W. Spitznagel (1994) Deactivation behavior of SCR DeNO<sub>x</sub> catalysts—basis for the development of a new generation of catalysts, *Div. Pet. Chem. ACS*, 39, 130-136.
- Lee, J. S. and D. S. Park (1989) Interaction of pyridine and ammonia with a sulfate promoted ironoxide catalyst, *J. Catal.*, 120, 46-54.
- Lietti, L. (1996) Reactivity of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  de-NO<sub>x</sub> catalysts by transient methods, *Appl. Catal. B: Environmental*, 10, 281-297.
- Matsuda, S. and A. Kato (1983) Titanium oxide based catalyst, *Appl. Catal.*, 8, 149-165.
- Nojiri, N., Y. Sakai, and Y. Watanabe (1995) Two catalytic technologies of much influence on progress in chemical process development in Japan, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 37, 145-178.
- Nova, I., L. Lietti, L. Casagrande, L. Dall'Acqua, and L. Giamello (1998) *Appl. Catal. B Environmental*, 17, 245-258.
- Shikada, T., K. Fujimoto, T. Kunugi, and H. Tomimaga (1983) Reduction of nitric oxide with ammonia on silica-supported vanadium oxide catalyst, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 33A, 446-454.