

배가스 중 SO₂가 V/TiO₂ SCR활성에 미치는 영향

홍성창[†]

경기대학교 환경공학과
(2006년 6월 23일 접수, 2006년 7월 31일 채택)

The Effect of SO₂ in Flue Gas on the SCR Activity of V/TiO₂

Sung-Chang Hong[†]

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University
(Received June 23, 2006; accepted July 31, 2006)

V₂O₅/TiO₂계 선택적촉매환원법(SCR) 촉매는 SO₂가 존재하는 조건에서 SO₂의 산화 및 암모니아의 반응에 의해 형성된 황산암모늄염으로 인해 촉매는 비활성화될 수 있다. 본 연구에 의하면, SO₂에 의한 촉매의 비활성화는 SO₂의 흡착 이후 SO₃로의 산화 정도에 의존한다. SO₂의 산화는 배가스 내의 산소 농도에 약하게 영향을 받으며 비활성화 함량에 영향을 받는다. 또한 미반응 암모니아 역시 황산암모늄염 형성의 원인이므로 SCR 반응에 있어서 암모니아 투입비율에 대한 영향을 도출하였다. 황산암모늄염에 의해 비활성화된 촉매가 낮은 SCR 활성을 갖는 이유를 촉매의 기공부피 변화에서 찾을 수 있다. 이러한 황산암모늄염의 분해 반응도출을 위해 TPD (Temperature Programmed Decomposition) 실험이 수행되었다.

V₂O₅/TiO₂ catalyst can be deactivated by ammonium salts formed by SO₂ oxidation and unreacted ammonium in presence of SO₂ in flue gas. The deactivation of catalyst by SO₂ depends on the SO₂ oxidation to SO₃. The oxidation of SO₂ is weakly affected by oxygen concentration, and strongly by the amount of vanadium loaded onto titania supports. Because unreacted ammonia is one of elements to form the ammonium salts, it is important to control the mole ratio of NH₃/NO_x in SCR. Thus the experiments about NH₃/NO_x were carried out. The reason of low activity of catalyst deactivated by ammonium salts is the change of pore volume. And TPD (Temperature Programmed Decomposition) was performed to find the decomposition of ammonium bisulfate on deactivated catalyst.

Keywords: selective catalytic reduction, SO₂, ammonium bisulfate, deactivation

1. 서 론

최근 산업화가 급속도로 진행됨에 따라 자동차 수요 증가와 산업용 보일러 등의 사용은 급증하는 추세이며 이로 인한 대도시 대기오염 문제는 위험수위에 도달해 있다. 이중 천연가스, 오일, 석탄 등의 화석 연료의 연소로부터 배출되는 질소산화물(NO_x)은 시정장애, 온실효과(N₂O)를 유발할 뿐만 아니라 약 산성비의 약 30% 역시 NO_x가 그 원인이다. 또한 자외선 존재 하에 산소와 결합하여 광화학 스모그 물질(오존, PAN 등)을 유발시키는 등 대기오염의 주 원인으로 알려져 있다. 이와 같은 대기환경에 미치는 NO_x의 심각성으로 인해 세계 각국의 환경당국은 NO_x에 대해 엄격한 배출규제를 시행하고 있으며, 국내의 경우 또한 NO_x 관련 환경법규는 날로 강화되고 있는 실정이며 산업공장 등의 NO_x 배출원에서는 한층 강화된 환경법규에 능동적으로 대처하기 위하여 환경친화적이고, 경제적인 새로운 형태의 NO_x 제어 시스템에 대한 요구가 높아지고 있다. 우리 나라는 2005년부터 강화된 배출규제가 시작되었고, 서울시 및 경기도 등 지자체는 자체

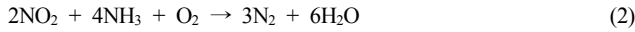
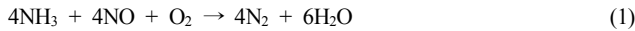
적으로 조례를 두어 더욱 강력한 법적 규제가 시행되고 있다.

이러한 NO_x를 저감 또는 제거하기 위하여 크게 3가지 방법이 적용될 수 있다. 저질소 함유 연료를 사용하는 방법(연소전 대책), 공연비, 체류시간, 연소온도, 재연소, 다단계 연소 등 연소조건 및 버너 개선에 의한 방법(연소기술개선), 배연탈질에 의한 방법(연소후 대책) 등인데, 이 중 배연탈질기술, 특히 선택적 촉매환원법(SCR, Selective Catalytic Reduction)이 가장 널리 적용되고 있다. SCR은 미국의 U.S. Petroleum사에서 정유공장의 배가스를 처리하기 위해 처음 개발된 이래로[1] 1970년대 초부터 일본을 중심으로 활발한 연구가 진행되었으며, 기술의 핵심은 촉매의 개발에 있으며, 촉매에 대한 연구는 초기 귀금속 촉매(Pt, Pd, Rh)에서 V계, W계, Fe계 등의 전이금속 산화물로 전환되었고 이들 전이금속촉매에 대한 활성향상과 SO_x에 대한 내피독성 향상이 현저히 이루어져 현재 일본에서는 538기의 공정이 이들 촉매를 사용하여 운전 중에 있다. 그 외에 미국과 독일에서도 NO_x의 오염도에 대한 인식이 커져 일본에서 기술을 도입하거나 자체기술 개발로 NO_x를 저감시키고 있다.

SCR은 암모니아를 환원제로 하여 촉매 상에서 다음의 화학반응식

[†] 주 저자 (e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

과 같이 반응하여 NO_x를 제거하는 기술로서 현재까지는 가장 범용적으로 적용되고 있다.



최근에는 NH₃-SCR에서 환원제로 사용되고 있는 NH₃의 독성, 폭발성, 미반응 암모니아의 배출 등이 문제시 되면서 CH₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 등과 같은 탄화수소를 환원제로 하는 촉매의 개발이 진행되고 있으며[2-4], 이는 결국 CH₄, C₃H₈은 각각 LNG 및 LPG를 환원제로 이용하기 위한 시도로 보이나 현재까지는 활성이 높지 못한 실정이며 탄화수소를 환원제로 사용할 경우 열수해상, SO₂에 의한 피독 및 다량의 CO, HCN, HCHO 발생 등에 대한 문제가 해결되어야 한다. 또한 이러한 일련의 연구들은 반응온도 400 °C 이상의 고온반응 및 수분, 황산화물이 존재하지 않는 비현실적인 부분에 집중되고 있어 현실적으로 상용화하기 어려운 수준에 있다.

따라서 고정원에서 발생하는 NO_x 처리방법으로는 V₂O₅/TiO₂ 촉매 상에서 NH₃를 환원제로 하는 NH₃-SCR법이 널리 사용되고 있다. 이러한 상용화 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 경우 온도범위 300~400 °C의 고온에서 높은 NO_x 제거활성을 보이며, 활성온도범위가 고온이기 때문에 암모니아가 산화되어 NO를 증가시킬 뿐만 아니라 아래의 반응식과 같이 SO₂를 산화시켜 발생된 SO₃와 미반응 NH₃, H₂O의 반응으로 ammonium bisulfate (NH₄HSO₄) 및 ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄)를 생성시키게 된다. 저유황 증류를 사용하는 내연발전소, 산업체 보일러 배가스 및 폐기물 소각로의 배가스 중에는 보통 30~200 ppm의 SO₂가 포함되어 있으며, 반응조건에 따라 미반응 암모니아 및 수분과 반응하여 장치를 부식시키며, 촉매 활성의 저하를 유도한다. 그러므로 NH₃의 산화반응 및 SO₂의 산화반응을 줄이고 높은 NO_x 저감 활성을 가지는 촉매개발과 최적의 운전조건을 선정하는 것은 경제성 확보 및 미반응 환원제에 의한 2차공해의 방지라는 점에서 매우 중요하다.



이러한 황산 암모늄염(ammonium sulfate)은 두 가지 형태로써 ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄)는 분말상으로 배가스 중의 입자상 물질을 증가시키며, ammonium bisulfate ((NH₄HSO₄)는 촉매층과 하류 장치에 침착되는 점착성 물질로써 촉매의 성능저하 및 유체 흐름의 막힘현상을 일으키는 주 요인으로 작용한다.

상용화되고 있는 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 실공정에서 다양하게 적용되는데, 설치 위치에 따라 High Dust System, Low Dust System 그리고 Tail-End System으로 구분된다. High Dust System이나 Low Dust System은 SCR을 고온에서 운전할 수 있으나 고농도의 SO₂나 분진에 노출되기 때문에 촉매 피독이 우려된다. 분진에 대한 문제는 촉매형

Table 1. Physical Properties of Various Supports and Catalysts Em- ployed in the Present Study

TiO ₂ or Catalyst	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter (Å)
TiO ₂			
TiO ₂ (A)	75.2	0.282	150.0
TiO ₂ (B)	58.0	0.235	142.9
TiO ₂ (C)	90.5	0.237	104.8
TiO ₂ (D)	65.9	0.128	77.6
TiO ₂ (E)	192.9	0.634	131.5
TiO ₂ (F)	134.3	0.320	95.5
TiO ₂ (G)	12.7	0.023	73.8
TiO ₂ (H)	13.0	0.025	75.6
TiO ₂ (I)	4.4	0.006	52.9
Catalyst			
V[2]/TiO ₂ (A)	87.8	0.315	143.6
V[2]/TiO ₂ (B)	60.0	0.136	76.3
V[2]/TiO ₂ (C)	109.7	0.259	94.5
V[2]/TiO ₂ (D)	63.9	0.132	82.5
V[2]/TiO ₂ (E)	170.5	0.591	138.6
V[2]/TiO ₂ (F)	147.7	0.371	100.5
V[2]/TiO ₂ (G)	14.2	0.024	67.7
V[2]/TiO ₂ (H)	15.2	0.025	65.5
V[2]/TiO ₂ (I)	4.8	0.006	46.1

태를 개선하여 해결할 수 있으나 SO₂에 대한 내성은 촉매 분말의 활성 개선이 실행되어야 한다. 본 연구는 상기의 시스템에 적용될 수 있는 내황산성 촉매에 관한 것으로서, SO₂ 존재시 SCR 반응특성 및 상기 시스템에 적용될 수 있는 촉매에 관한 것이다. 본 연구를 통하여 NO_x 제거효율과 SO₂에 대한 내성과의 관계, 활성금속의 양이 미치는 영향, 운전조건 등이 미치는 영향을 도출하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 촉매제조

본 연구에 사용된 촉매는 V₂O₅를 비표면적 및 결정구조가 다른 여러 가지 상용화 TiO₂ 담체에 담지하여 제조하였다. 상용화 TiO₂ 담체로는 총 9종을 사용하였고 담체만의 SCR 반응특성을 측정할 때에는 V₂O₅/TiO₂ 담지촉매의 제조와 같은 조건으로 전처리하여 사용하였다. TiO₂ 및 V₂O₅/TiO₂ 각각의 물리적 성질은 Table 1에 나타내었으며, 이하 TiO₂의 종류별 표기는 TiO₂(A)~TiO₂(I)로 하였으며, 담지된 활성금속의 함량은 []에 나타내었다. 예로써 TiO₂(A)담체에 바나듐 2%를 담지한 촉매는 V[2]/TiO₂(A)로 나타내었다.

V₂O₅/TiO₂ 촉매를 제조하는 방법으로는 VOCl₃ 비수용액으로부터 얻는 방법과 NH₃VO₃를 NH₄OH 수용액이나 염산에 녹이는 방법 및 증류수 및 oxalic acid에 녹이는 방법이 있다. 본 연구에서 사용한 촉매는 함침법 중의 증발건조법에 의하여 제조되었다. 먼저 TiO₂에 대한 바나듐의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 바나듐 전구체를 가열된 증류수에 녹인다. 이 용액에 계산된 TiO₂ 담체를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시키고 나서 시료의 추가 건조를 위하여 110 °C dry oven에서 24 h 건조시킨 후 승온속도 10 °C/min의 tubular furnace에서 원하는 온도로 상승시킨

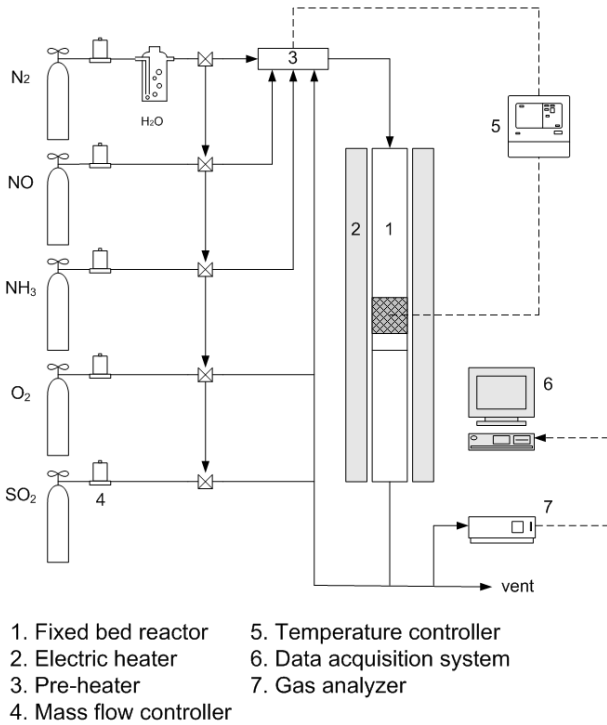


Figure 1. Schematic diagram of a fixed bed reactor.

후 air 분위기에서 4 h 동안 소성하여 제조하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

담체 및 촉매의 탈질반응 및 SO₂에 대한 내성 실험에 사용한 고정층 반응기는 Figure 1에 나타내었다. 이 실험장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N₂, O₂, NH₃, SO₂의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며 NO와 NH₃가 반응하여 생기는 NH₄NO₃, NH₄NO₂와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 150 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO와 NO₂는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)와 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를, SO₂의 분석은 화학 발광 분석기(43C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며, 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, GasTec. Co.)을 사용하였다.

촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 촉매를 유압프레스를 이용하여 5000 lb의 힘을 가하여 펠렛팅한 후 40~50 mesh 크기의 촉매를 채거름하여 얻었다. 각 촉매의 반응활성은 NO의 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의하였다.

$$NO_x \text{ (conversion, \%)} = \left(\frac{C_{\text{반응전 NO}_x} - C_{\text{반응후 NO}_x}}{C_{\text{반응전 NO}_x}} \right) \times 100 \quad (8)$$

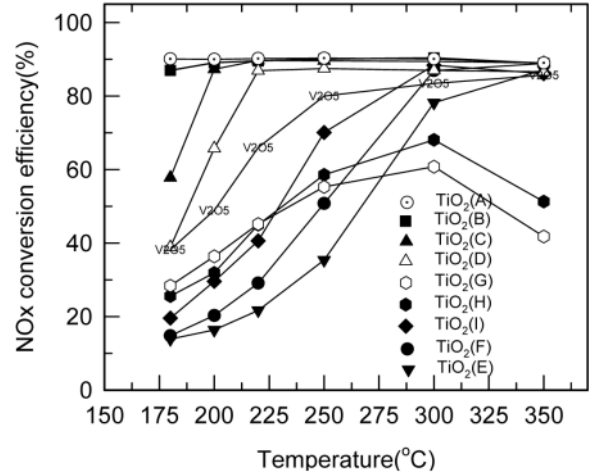


Figure 2. The effect of temperature on NOx conversion over V[2]/TiO₂ supports and V₂O₅ (NH₃/NO_x : 0.9, NO : 730 ppm, NO₂ : 80 ppm, O₂ : 13 vol%, S.V. : 30000 hr⁻¹).

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 담체의 영향

Figure 1에는 본 연구에 적용된 9종의 TiO₂에 동일량의 바나듐 2%를 담지하여 제조한 V₂O₅/TiO₂ 촉매 및 담지되지 않은 V₂O₅촉매를 사용하여 선택적 환원반응을 수행한 결과를 나타내었다. 활성성분인 V₂O₅만을 사용하여 SCR 반응을 수행한 결과 TiO₂ 담체에 담지된 촉매와 비교하여 TiO₂(A), TiO₂(B), TiO₂(C), TiO₂(D) 담체를 사용한 촉매의 경우는 상대적으로 활성이 크며, TiO₂(E), TiO₂(F), TiO₂(G), TiO₂(H), TiO₂(I) 담체를 사용한 촉매의 경우는 활성이 낮게 측정되었다. 따라서, 담체와 활성금속간의 상호작용에 의해 바나듐 산화물의 활성이 크게 좌우됨을 알 수 있었다. 이러한 담체의 역할에 대하여 문 [5]은 V₂O₅ 및 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 사용하여 NH₃를 사용한 촉매의 격자 산소 탈리 및 재생실험을 통하여 V₂O₅가 TiO₂에 담지될 때 격자산소의 활성이 bulk V₂O₅보다 커짐을 관찰하였으며 이를 통하여 V₂O₅가 TiO₂에 담지될 때 격자산소의 활성이 증가함으로써 반응활성이 증가됨을 설명하였다. 또한 Ozkan 등[6]도 담지된 촉매에서 비담지 촉매에서보다도 격자산소의 유동성이 뛰어나다고 보고하였는데, 이들은 동위원소 실험을 통하여 산소의 결합은 보충되고 이러한 산소의 결합은 기상의 산소에 의하여 주로 보충되며 촉매의 격자산소로부터 보충되는 것은 훨씬 적다고 하였다. 또한, 다양한 TiO₂ 담체에 동일량의 바나듐이 담지된 경우에도 담체에 따라 고온 및 저온영역에서의 반응활성은 크게 차이가 있음을 알 수 있었다. 저온영역에서의 반응활성의 크기는 TiO₂(A) > TiO₂(B) > TiO₂(C) > TiO₂(D) > TiO₂(G) > TiO₂(H) > TiO₂(I) > TiO₂(F) > TiO₂(E)의 순으로 각각의 차이가 뚜렷하며 300 °C 이상의 고온에서는 TiO₂(H)와 TiO₂(G)를 담체로 사용한 촉매의 경우 활성이 크게 감소하였다.

배가스 내 SO₂에 의한 영향은 촉매의 활성을 비활성화시키는 것으로 알려져 있다[7,8]. Figure 3에는 다양한 TiO₂ 담체를 사용한 SCR 촉매의 정상상태 도달 후 SO₂ 150 ppm을 투입하였을 때 나타나는 현상에 대하여 나타낸 결과이다. 촉매별 흡착되는 SO₂의 양은 크게 차이가 있으며 SO₂ 투입 전 정상상태 도달시 미반응 암모니아의 배출이 발생하는 V[2]/TiO₂(E) 및 V[2]/TiO₂(F)의 경우는 상기 실험조건에서 SO₂ 산화의 정상상태에 도달하지 못하며 16 h 이후 NOx 전환율이 감

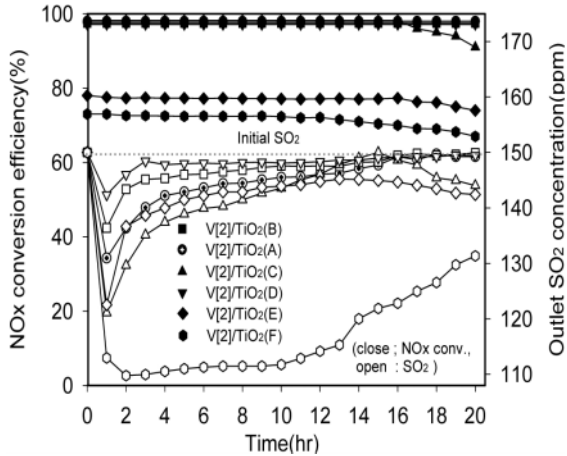


Figure 3. The effect of SO₂ (150 ppm) on NO_x conversion efficiency over various V[2]/TiO₂ at 200 °C (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 760 ppm, NO₂ : 50 ppm, O₂ : 3 vol%, S.V. : 10000 hr⁻¹).

소함을 볼 수 있다. 이와는 달리 초기 SCR 반응의 정상상태에서 미반응 암모니아의 배출이 없는 V[2]/TiO₂(A), V[2]/TiO₂(B) 및 V[2]/TiO₂(D)의 경우는 16 h을 전후하여 SO₂ 산화 정상상태에 도달하며 NO_x 전환율도 일정하게 유지된다. 그러나, V[2]/TiO₂(C) 촉매의 경우는 초기 SO₂ 흡착이 이들 촉매에 비해 다소 높으며 16 h 후 SO₂ 산화가 정상상태에 도달하지 못하여, NO_x 전환율이 감소하기 시작한다. 이러한 SO₂의 흡착특성은 촉매의 종류에 따라 크게 차이가 나며 이러한 흡착특성에 SCR 반응활성에 영향을 미침을 알 수 있었으며, 초기 미반응 암모니아가 배출되는 경우에는 투입되는 SO₂와 반응하여 촉매 표면에 황산암모늄염이 생성된다고 판단된다. 또한, 촉매상에서 SO₂ 산화반응의 정상상태 도달시간은 SCR 반응의 정상상태 도달시간이 약 1 h인 것과 비교하여 상당히 길다. 이는 Svachula 등[9]과 Orsenigo 등[10]이 주장한 바와 같이 SCR 반응은 interphase & intraparticle diffusion rate control 반응인 반면, SO₂ 산화반응은 초기 촉매표면에 vanadium sulfite가 형성되며 이러한 sulfite와 기상의 SO₂ 및 SO₃ 간의 평형에 의한 chemical reaction control 반응이기 때문인 것으로 보인다.

촉매상에 흡착된 SO₂에 의한 SCR 반응특성에 미치는 영향에 대해 고찰하기 위하여 Figure 3에서 실험한 시료를 사용하여 200 °C 이하의 저온영역에서 SCR 반응을 수행하여 fresh 촉매의 반응활성과 비교한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 실험결과 SO₂ 산화반응에 정상상태에 도달한 V[2]/TiO₂(A), V[2]/TiO₂(B) 및 V[2]/TiO₂(D)의 경우 및 16 h 이후 SCR 반응 활성이 저하되는 V[2]/TiO₂(C) sulfate 촉매 반응활성은 온도가 감소함에 따라 저하됨을 볼 수 있었으며, 초기 미반응 암모니아가 배출되는 상태에서 SO₂가 투입되어 표면에 황산암모늄염이 생성된 V[2]/TiO₂(E), V[2]/TiO₂(F) 촉매의 경우는 200 °C에서는 다소 SCR 반응 활성이 증가하나, 온도가 감소함에 따라 fresh 촉매에 비해 반응활성이 저하됨을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 촉매 표면에 형성된 sulfite(V-SO₃)는 저온영역에서의 반응활성을 저하시킴을 알 수 있었으며, 암모니아와의 반응에 의해 생성된 황산암모늄염은 일정온도까지는 SCR 반응활성 향상에 기여하며 이 이하의 온도에서 활성저하의 원인으로 작용함을 알 수 있었다. 보다 높은 온도에서의 황산암모늄염에 의한 활성 증가현상에 대하여 이[11]는 V/TiO₂ 촉매를 사용하여 SCR 반응정상상태에서 SO₂를 투입한 실험에서 반응 초기 5 h까지 약 10%까지 증가됨을 확인하고, 이는 황산암모늄염에 의한 암모니아 흡착산점의 증가를 원인으로 제시하였으며, 15 h 후에

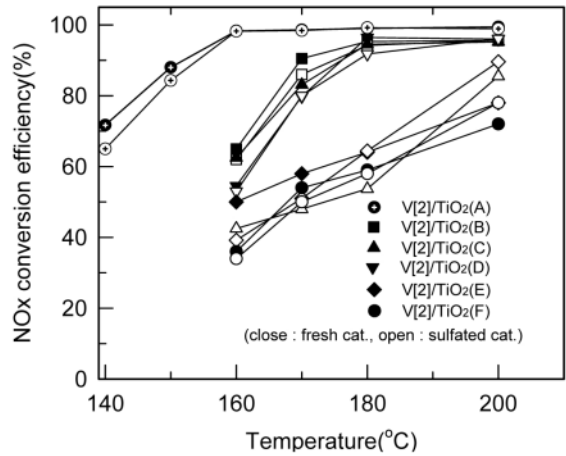


Figure 4. The comparison of various of fresh V[2]/TiO₂ and sulfated V[2]/TiO₂ on NO_x conversion efficiency (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 760 ppm, NO₂ : 50 ppm, O₂ : 3 vol%, S.V. : 10000 hr⁻¹).

는 반응활성이 서서히 감소함을 보고하였다. 그러나 Figure 3에서 볼 수 있듯이 SO₂ 산화반응이 연속적으로 발생하는 상태에서는 NO_x 전환율의 상승을 관찰할 수 없었으며, 따라서 SO₂가 연속적으로 투입되는 실제 공정에서는 황산암모늄염에 의한 암모니아 흡착량 증가는 기대할 수 없다.

3.2. 산소 농도의 영향

SCR 반응에서 산소는 산화제로 작용한다. 촉매의 연속적인 산화/환원이 진행되기 위해서는 산소가 필수적이다. 본 절에서는 황산암모늄염의 생성 원인인 SO₂ 산화에 있어서 반응온도에 따른 산소 농도의 영향을 도출하였다.

Figure 5에는 SO₂ 투입시 정상상태에 도달한 후 200 °C에서의 V[2]/TiO₂(A), V[2]/TiO₂(B) 및 V[2]/TiO₂(D) 촉매와 300 °C에서의 V[2]/TiO₂(B) 촉매의 산소농도별 SO₂ 산화반응 전환율을 나타낸 결과이다. 먼저, 본 실험영역에서는 반응온도 및 촉매의 종류와 관계없이 산소농도 증가에 대해 SO₂ 전환율의 변화는 없었다. 또한 TiO₂ 종류에 따른 SO₂ 전환율의 차이는 크게 나타나지 않았으나, V[2]/TiO₂(B) 촉매를 사용한 경우 300 °C의 고온에서 200 °C와 비교하여 약 4배의 SO₂ 전환율 증가를 보이며, 300 °C의 경우 규제치 1%와 비교하여도 2배 이상 높은 수준이다. SO₂ 산화반응에서는 산소농도에 의해 산화활성은 영향을 받지 않으며, 상기 촉매에 있어서 SO₂ 산화반응이 정상상태에 도달 후 NO_x 전환율에 영향을 미치지 않는다는 점에서 SO₂가 V/TiO₂ 촉매상에서 흡착되는 사이트는 암모니아의 흡착 사이트인 V=O와는 다르며 독립적임을 추정할 수 있었다. 이러한 SO₂의 흡착사이트에 대하여 Orsenigo 등[12]은 V₂O₅/WO₃/TiO₂ 상용촉매를 사용하여 SO₂ 초기농도 및 바나듐 함량 등을 변화시킨 실험을 통하여 바나듐 사이트에 대부분의 SO₂가 흡착하며, 흡착되어 형성된 바나듐 sulfite(V-SO₃)와 기상의 SO₃ 사이의 흡탈착 평형에 의해 SO₂ 산화 활성이 결정된다고 하였으며, 또한 Dunn 등[13,14]은 다양한 종류의 담체상(Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CeO₂)에 바나듐을 담지시켜 SO₂ 산화실험을 수행하였는데 이들은 Raman spectrometer 분석을 통하여 세 가지의 바나듐-산소 결합종에 대한 산화 활성 사이트로의 가능성을 분석하였다.

또한, Svachula[9] 등은 SO₂ 산화반응에 따른 온도의 영향에 관하여 다음과 같은 반응식을 제시하였으며, 산화반응은 SO₂농도에 대하여 1차, 산소 및 수분농도에 대하여 0차 반응임을 제시하였으며 반응온도

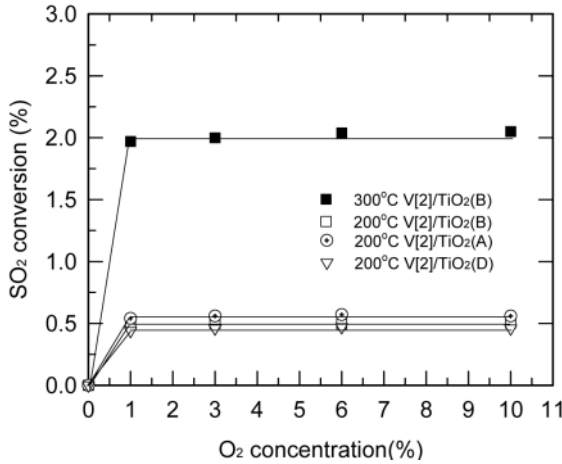


Figure 5. The sulfur dioxide oxidation activity as a function of O₂ concentration over various V[2]/TiO₂ in SCR reaction (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 760 ppm, NO₂ : 50 ppm, O₂ : 3 vol%, SO₂ : 150 ppm, S.V. : 10000 hr⁻¹).

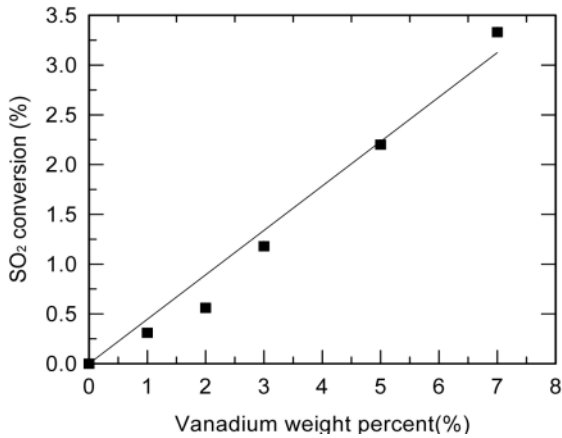


Figure 6. The sulfur dioxide oxidation activity as a function of vanadium weight percent over V[x]/TiO₂(A) in SCR reaction (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 760 ppm, NO₂ : 50 ppm, O₂ : 3 vol%, SO₂ : 150 ppm, S.V. : 10000 hr⁻¹).

가 360 °C에서 420 °C로 증가시 활성화 에너지는 50 kcal/mol에서 20 kcal/mol로 낮아진다고 하였다.

$$k_{s_{O_2}} = -\frac{Q}{V_c} \frac{T+273}{273} \ln(1-X_{SO_2}) \quad (9)$$

따라서, 저온영역에서는 촉매상에 침적되는 바나듐-sulfite(V-SO₃)의 생성량도 적으며 SO₂의 산화반응에 의해 발생하는 SO₃도 적음에도 불구하고 이 온도영역에서 아직까지 상용화되지 못하고 있는 이유는 촉매상의 황산 암모늄염 축적 때문이다.

3.3. 바나듐 함량의 영향

일반적으로 SCR 반응활성은 바나듐 함량이 일정량 이상 증가시 증대된다. 따라서 SO₂ 산화 역시 V-O-Ti 사이트의 수에 비례하므로 이에 대한 영향을 도출할 필요가 있다. 바나듐 함량을 달리한 V[x]/TiO₂(A) 촉매에 대하여 SO₂의 SO₃로의 전환율을 Figure 6에 도시하였다. 그림과 같이 바나듐 함량 증가에 따라 SO₂ 전환율은 선형적으로

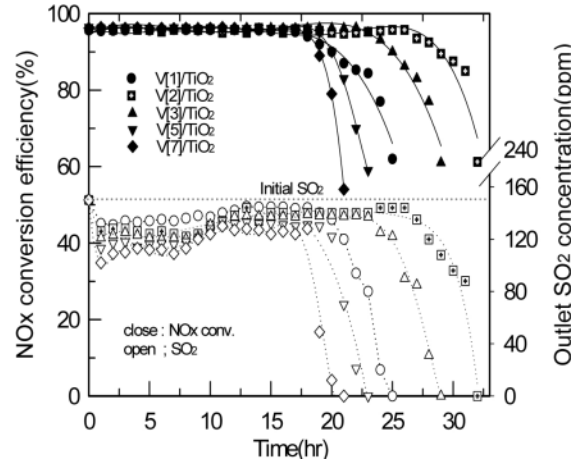


Figure 7. The effect of SO₂ and H₂O in the case of feeding simultaneously on NO_x conversion over V[x]/TiO₂(B) at 200 °C (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 760 ppm, NO₂ : 50 ppm, O₂ : 3 vol%, SO₂ : 150 ppm, H₂O : 6 vol%, S.V. : 10000 hr⁻¹).

증가함을 보여주며, 바나듐 함량이 3% 이상에서 SO₃로의 전환율이 1%를 초과함을 알 수 있었으며 이러한 결과에 대하여 Svachula 등[9]은 SCR 반응은 바나듐 함량에 따라 1차반응이나, SO₂ 산화반응은 2차반응임을 규명하면서 상용화시 바나듐 함량은 될 수 있는 한 적어 져야 함을 지적하였다.

SO₂에 의한 SCR 활성저하는 수분이 존재하는 경우 황산암모늄의 생성에 의해 가속화 되어질 수 있다. 따라서, 실공정 조건과 같이 SO₂와 수분이 동시에 존재할 경우의 SCR 반응 효율의 유지는 매우 중요한 요건이다. 이러한 영향을 도출하기 위하여 수분 6% 및 SO₂가 150 ppm으로 유입되는 경우에 V[x]/TiO₂(B) 촉매의 200 °C에서 SCR 반응 활성 변화 및 배출되는 SO₂의 양을 시간에 따라 측정하였으며 이를 Figure 7에 도시하였다.

실험결과 초기 미반응 암모니아가 배출되는 V[1]/TiO₂(B) 촉매의 경우는 반응초기부터 배출되는 SO₂의 양은 없으며, 따라서 미반응 암모니아는 SO₂ 및 수분과 반응하여 황산 암모늄염이 형성됨을 확인할 수 있었다. 이외의 촉매의 경우는 초기 암모니아의 배출이 없어 일정 시간 동안 촉매상에 바나듐-sulfite(V-SO₃)가 형성되며 바나듐 함량이 많은 촉매의 경우 황산 암모늄염에 의한 NO_x 전환율 감소가 빨리 발생하였다. 이러한 결과를 바탕으로 미반응 암모니아의 배출이 없는 경우 SO₂가 촉매상에 흡착하여 바나듐-sulfite(V-SO₃)와 기상의 SO₃와 평형에 이른 상태에서 촉매상의 SCR 활성 유지는 매우 중요하며 본 실험조건에서는 V[2]/TiO₂(B) 촉매의 경우 12 h 후에, V[2]/TiO₂(A) 촉매의 경우는 25 h 후에 SCR 활성저하로 인한 미반응 암모니아가 배출되며 이 경우 V-SO₃ 및 공급되는 수분과 반응하여 황산 암모늄의 형성이 급격히 발생함을 알 수 있었다.

3.4. 암모니아의 영향

미반응 암모니아의 배출에 의해 황산암모늄이 형성되며 이로 인해 촉매는 비활성화된다. 따라서 SCR 운전시 미반응암모니아와 직접적인 연관이 있는 암모니아 투입비에 대하여 그 영향을 살펴보았다. Figure 8은 V[2]/TiO₂(A) 촉매상에서 NH₃/NO_x 몰비를 변경시키면서 수분 및 SO₂ 동시 투입에 의한 영향을 나타낸 결과이다. 실험결과 NH₃/NO_x 몰비가 1.0인 경우를 기준으로 0.9로 하였을 경우 초기에 촉매상에 흡착되는 SO₂의 양은 다소 많아지나 촉매표면에 황산암모늄

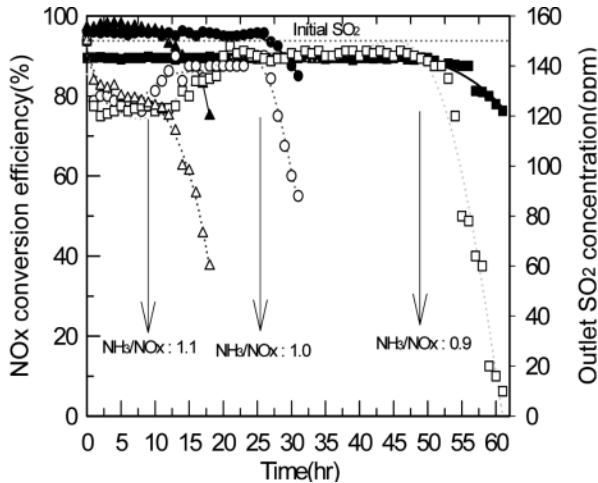


Figure 8. The effect of NH₃/NO_x mole ratio in the case of feeding simultaneously SO₂ and H₂O on NO_x conversion over V[2]/TiO₂(A) at 200 °C (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 760 ppm, NO₂ : 50 ppm, O₂ : 3 vol%, SO₂ : 150 ppm, H₂O : 6 vol%, S.V. : 10000 hr⁻¹).

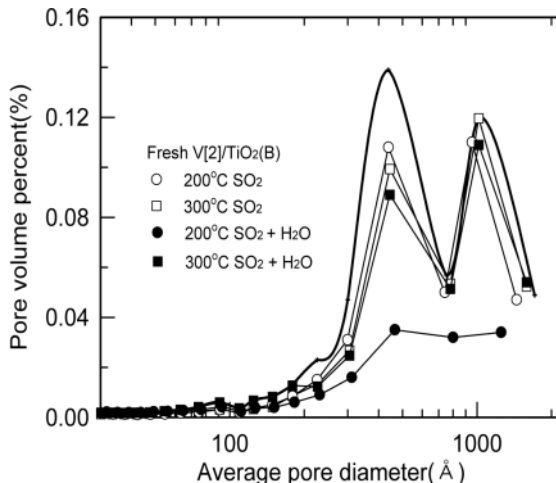


Figure 9. The pore size distribution of V[2]/TiO₂(B) before and after deactivation test at 200 °C and 300 °C (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 760 ppm, NO₂ : 50 ppm, O₂ : 3 vol%, SO₂ : 150 ppm, H₂O : 6 vol%, S.V. : 10000 hr⁻¹).

형성으로 인한 NO_x 전환율이 감소되기 시작하는 시간은 2배 이상 증가됨을 볼 수 있었다. 또한, 1.1로 하였을 경우 본 실험온도인 200 °C에서는 미반응 암모니아의 단독 산화반응이 거의 발생하지 않아 미반응 암모니아를 배출되기 때문에 투입 SO₂는 즉시 미반응 암모니아 및 수분과 반응하여 촉매상에 황산암모늄염을 형성하며 이로 인해 NO_x 전환율은 초기에 급격히 감소된다. 이러한 실험결과에 대하여 Svachula 등[9]은 SO₂의 산화반응 사이트로써 V-SO₃를 제시하였으며, 그들의 kinetics 연구에 의하면 수분 및 암모니아 존재시 생성되는 V-SO₃-H₂O 및 V-SO₃-NH₃ 중간체에 의해 SO₂ 산화시 필요한 중간체인 V-SO₃-SO₂의 생성을 억제하여 산화반응 활성을 저하시킨다고 하였다. 따라서, 본 실험결과 NH₃/NO_x 몰비가 1.1인 경우 반응초기 미반응 암모니아의 영향으로 SO₂ 흡착량은 적었으나, 12 h 후 촉매표면에 형성되는 황산암모늄염의 영향으로 NO_x 전환율이 급격히 감소하는 것으로 판단된다.

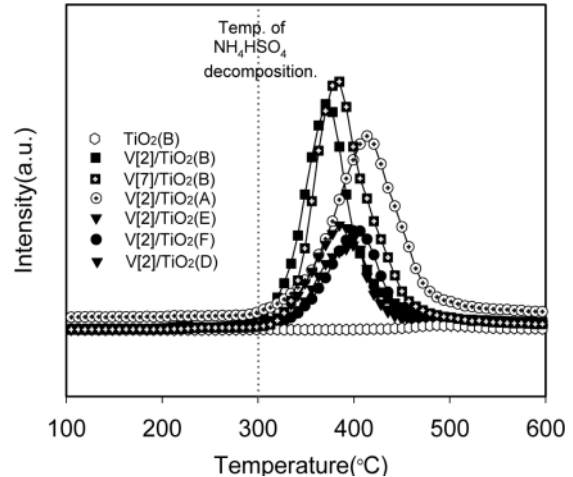


Figure 10. The decomposition of NH₄HSO₄ formed on a variety of V/TiO₂ (Analysis conditions. : 0.5 g-cat. deposited on 0.05 g NH₄HSO₄, Heating rate 10 °C/min, He flow rate 200 cc/min).

이러한 황산암모늄염의 촉매 표면상에서의 존재를 확인하기 위하여 V[2]/TiO₂(B) 촉매를 사용하여 SO₂만을 투입하였을 경우의 촉매와 SO₂ 및 H₂O를 동시에 투입하여 반응실험을 수행한 촉매를 반응하지 않은 fresh 촉매와 비교하여 기공 크기별 기공부피분포를 Figure 9에 나타내었다. SO₂만을 투입한 촉매의 경우 300 °C의 고온 및 200 °C의 저온에서 모두 400~900 Å 사이의 일정한 크기의 기공부피만이 감소한 반면, SO₂와 H₂O를 동시에 투입한 촉매의 경우는 고온영역에서의 기공부피 감소는 상기 두 시료와 유사하나, 200 °C의 촉매의 경우는 전 영역의 기공부피가 크게 감소함을 볼 수 있었다. 따라서, 200 °C의 반응온도에서 SO₂와 H₂O를 동시에 투입한 촉매의 경우 촉매표면에 점착성의 ammonium bisulfate의 형성으로 인하여 촉매 기공이 plugging되어 있는 것으로 추정되며 이는 암모니아가 sulfate 반응으로의 참여로 인한 NO_x 전환율 감소로부터 SO₂와 반응하는 암모니아의 몰비가 1:1인 것을 감안하면 반응초기에는 분말상의 ammonium sulfate보다는 ammonium bisulfate가 지배적으로 형성됨을 알 수 있었다.

3.5. 황산암모늄염의 분해

저온영역에서 촉매표면에 형성된 ammonium bisulfate의 분해가능성에 관하여 조사하기 위하여 Figure 10은 다양한 V/TiO₂ 촉매상에 일정량의 ammonium bisulfate를 담지시킨 후 일정한 속도로 온도를 상승시키면서 배출되는 SO₂를 측정하여 이 물질의 촉매상에서의 최대분해 가능온도를 나타낸 결과이다.

촉매상에 담지된 ammonium bisulfate는 온도가 상승함에 따라 분해반응이 진행되면서 SO₂가 발생되기 시작하나, 윤[15]에 의하면 이 물질의 melting point가 146.9 °C인 점을 감안하면 온도증가에 따라 용해되는 ammonium bisulfate는 촉매 표면에서 탈착되어 반응기 하부로 흘러내리게 되므로 발생하는 SO₂의 양은 크게 의미가 없다. 단지 분해되어 SO₂가 발생하는 온도가 이 물질을 분해할 수 있는 온도로서 판단할 수 있다. 먼저 TiO₂(B) 담체만을 사용하였을 경우는 ammonium bisulfate의 분해에 의한 SO₂의 발생은 약 500 °C에서 미량 발생함을 볼 수 있었으며, 이는 담체단독으로는 ammonium bisulfate를 산화시킬 수 있는 활성산소를 제공하기 어렵기 때문인 것으로 판단된다. 바나듐이 담지된 촉매의 경우 V[2]/TiO₂(B)와 V[7]/TiO₂(B)를 비교하여 보면 바나듐 함량에 무관하게 (NH₄)HSO₄가 분해될 수 있는 온도

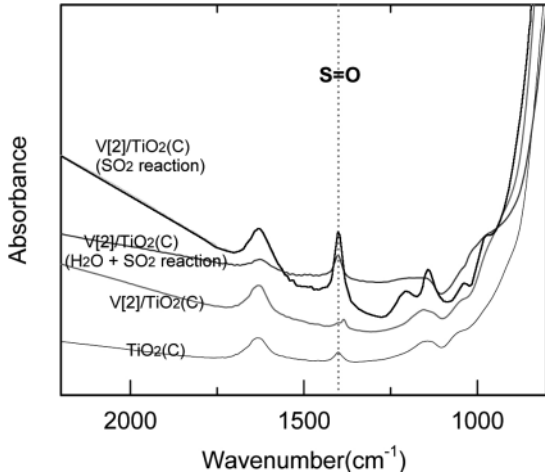


Figure 11. FT-IR spectra of $\text{TiO}_2(\text{C})$ and $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{C})$ catalysts after reaction as respect to reaction conditions.

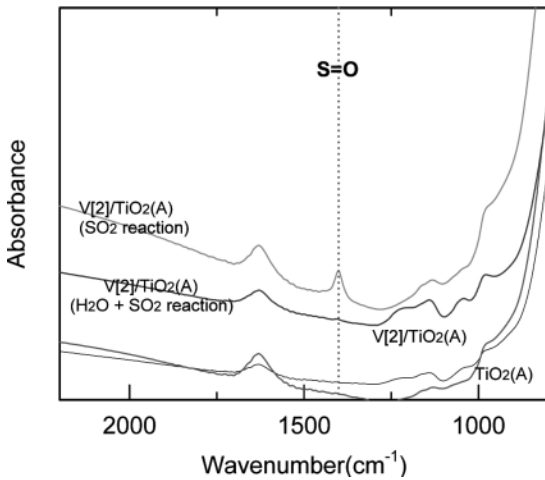


Figure 12. FT-IR spectra of $\text{TiO}_2(\text{A})$ and $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{A})$ catalysts after reaction as respect to reaction conditions.

는 300 °C 이상이며, 다른 TiO_2 를 사용한 V/TiO_2 촉매에서도 일정한 분해온도를 볼 수 있었다. 이러한 결과로부터 V/TiO_2 촉매에서 형성된 ammonium bisulfate는 300 °C 이상의 고온에서 분해가 시작되기 때문에 200 °C의 저온영역에서는 생성된 후에 분해반응은 기대할 수 없다. 따라서 저온 영역에서의 SO_2 존재시의 SCR 반응 촉매의 조건으로는 바나듐-sulfite(V-SO_3)가 평형상태에 도달한 후, 미반응 암모니아를 억제하기 위한 SCR 반응 활성유지가 필수적이라고 할 수 있다. 한편 이러한 촉매상에 형성되는 바나듐-sulfite(V-SO_3)와 ammonium bisulfate의 존재를 확인하기 위하여 Figure 11과 Figure 12는 각각 SO_2 에 의해 SCR 활성저하 영향이 가장 큰 $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{C})$ 촉매와 영향이 가장 적은 $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{A})$ 촉매의 반응조건에 따른 표면의 FT-IR 결과를 나타내었다.

측정에 사용된 촉매의 전처리 실험조건으로는 NH_3/NO_x 몰비는 1.0, 공간속도 10000 hr^{-1} , NO 760 ppm, NO_2 50 ppm의 조건으로 수행되었으며 SO_2 가 투입된 경우는 150 ppm을 공급하였고 수분이 투입된 경우는 6%를 공급하였으며 실험은 20 h 수행하였다. 분석결과 SO_2 가 투입된 실험 후 촉매의 경우 $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{C})$ 촉매와 $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{A})$ 촉매 모두 S=O stretching을 나타내는 wavenumber 1375 cm^{-1} band가 나타

남을 관찰하였다. 또한 이 band의 absorbance 크기는 SO_2 만이 투입된 경우의 촉매가 SO_2 와 수분이 동시에 투입된 실험 후의 시료에 비해 더욱 큼을 알 수 있었으며, $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{C})$ 촉매가 $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{A})$ 촉매에 비해 뚜렷한 band 크기를 보여 주고 있다.

따라서, 반응실험에서 나타난 바와 같이 $\text{V}[2]/\text{TiO}_2(\text{C})$ 촉매가 SO_2 의 흡착량이 매우 크며 이 영향으로 인하여 SCR 촉매활성이 크게 저하됨을 알 수 있었다. 또한 SO_2 와 수분이 동시에 투입된 경우에 SO_2 만이 투입되었을 때 보다 작은 band 크기를 보여주는 원인으로는 수분에 의한 SO_2 산화억제 현상과 더불어 표면에 생성된 NH_4HSO_4 내의 S=O stretching의 absorbance가 V-SO_3 내의 S=O stretching의 absorbance에 비해 상대적으로 작게 측정되기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계 SCR 촉매는 TiO_2 담체에 따라 활성이 다르며, 저온영역에서는 활성이 현격한 차이를 나타낸다. 탈질효율이 우수한 촉매의 경우 SO_2 가 존재시에도 높은 활성을 보이며, SO_2 의 전환율이 작게 일어난다.

SO_2 의 산화는 배가스 내의 산소의 농도에 영향을 받으나 1% 이상의 농도에서는 차이가 없다. 따라서 SO_2 의 산화는 0차 반응이다. 그러나 활성금속인 바나듐 함량에 따라서 큰 영향을 받아 선형적으로 증가한다. 또한 SCR 반응시 투입되는 암모니아의 몰비에 영향을 받는데, 반응 초기 SO_2 흡착량은 적으나 시간이 지남에 따라 황산암모늄염을 형성하여 NO_x 전환율이 저하된다. 이러한 황산암모늄염으로 인하여 촉매의 기공은 차단되어 기공 부피가 감소하고 SCR 활성은 감소된다. 황산암모늄염의 생성은 ammonium sulfate보다는 ammonium bisulfate가 지배적으로 형성되며, 촉매 표면에 형성된 황산암모늄염은 300 °C 이상의 온도에서 분해되기 시작한다.

탈질효율이 높은 촉매의 경우 SO_2 의 산화율이 낮고, 황산암모늄염의 형성이 작게 일어나 활성저하되는 시간이 연장되는 것으로 판단되어진다.

감 사

본 연구는 2005학년도 경기대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- H. L. Hill, "SCR Process Cuts NO_x Emission" Hydrocarbon Processing, 141 (Feb.1981).
- K. A. Bethke, C. Li, M. C. Kung, B. Yang, and H. H. Kung, *Catal. Lett.*, **31**, 287 (1995).
- J. M. Calo, E. M. Suuberg, I. Aarna, S. Linares-Solano, De. L. C., Linas-Martinez, and M. J. Lllan-Gomez, *Energy and Fuel*, **13**, 761 (1999).
- N. W. Cant, A. D. Cowan, I. O. Y. Liu, and A. Satsuma, *Catal. Today*, **54**, 473 (1999).
- S. H. Moon, Ph. D., Seoul National Univ., Seoul, Korea (1996).
- U. S. Ozkan, M. W. Kumthekar, and Y. P. Cai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2924 (1994).
- S. Kasaoka, E. Sasaoka, and H. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **62**, 1226 (1989).

8. K. Kusakabe, H. Kawamura, H. J. Kim, and S. Morooka, *Fuel*, **69**, 917 (1990).
9. J. Svachula, L. J. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, and E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 826 (1993).
10. C. Orsenigo, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, and F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2350 (1998).
11. Y. G. Lee, M. S. Thesis, Pohang Univ. of Sci. and Tech., Pohang, Korea (1999).
12. C. Orsenigo, A. Beretta, P. Forzatti, J. Svachula, E. Tronconi, F. Bregani, and A. Baldacci, *Catal. Today*, **27**, 15 (1996).
13. J. P. Dunn, H. G. Stenger Jr., and I. E. Wachs, *Catal. Today*, **51**, 301 (1999).
14. J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger, and I. E. Wachs, *Appl. Catal.*, **19**, 103 (1998).
15. M. J. Yoon, M. S. Thesis, Korea Univ., Seoul, Korea (1998).