

## 화력발전소 상용 탈질 촉매의 활성저하 원인에 관한 연구

박광희 · 이준엽<sup>\*\*,†</sup> · 홍성호<sup>\*\*</sup> · 최상현<sup>\*</sup> · 홍성창

경기대학교 환경공학과, \*고려대학교 화공생명공학과, \*\*한국전력기술(주) 특수사업단 환경사업실  
(2008년 4월 8일 접수, 2008년 6월 18일 채택)

### A Study on the Deactivation of Commercial DeNOx Catalyst in Fired Power Plant

Kwang Hee Park, Jun Yub Lee<sup>\*\*,†</sup>, Sung Ho Hong<sup>\*\*</sup>, Sang Hyun Choi<sup>\*</sup>, and Sung Chang Hong

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

\*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-760, Korea

\*\*Environment Project Department, Korea Power Engineering Company, Gyeonggi-do 446-713, Korea

(Received April 8, 2008; accepted June 18, 2008)

화력 발전소에서 발생하는 질소산화물(NOx)을 제거하기 위하여 환원제로써 NH<sub>3</sub>를 이용한 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction: SCR)에 사용되는 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성저하에 관하여 연구하였다. 장기간 배기가스에 노출된 촉매(Used-cat)의 활성과 비표면적이 상당히 감소되었다. 촉매의 특성분석은 XRD, FT-IR, FE-SEM, IC/ICP 등을 이용하여 수행하였다. 분석결과 배기가스에 노출되지 않은 사용 전 촉매(Fresh-cat)와 사용 후 촉매(Used-cat) 두 촉매 모두 TiO<sub>2</sub>의 결정구조는 변하지 않았다. 그러나, FT-IR, FE-SEM, IC/ICP에 의한 촉매의 특성분석결과 사용 후 촉매(Used-cat) 표면에 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>가 침적이 되었음을 확인하였다. 또한, SO<sub>2</sub>에 대한 내구성이 우수한 촉매일수록 표면에 형성되는 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 적게 형성됨을 확인할 수 있었다.

The deactivation of V/TiO<sub>2</sub> catalyst used in SCR (Selective Catalytic Reduction) using ammonia as a reductant to remove the nitrogen oxides (NOx) in the exhaust gas from fired power plant has been studied. The activity and surface area of the catalyst (Used-cat) which was exposed to the exhaust gas for long period have considerably decreased. The characterizations of these SCR catalysts were performed by XRD, FT-IR, FE-SEM, and IC/ICP. The crystal structure of TiO<sub>2</sub> both fresh and used catalyst has not been changed. However, (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> deposited on the used catalyst surface verified from FT-IR, FE-SEM, and IC/ICP analysis. Moreover, the durability of SO<sub>2</sub> was increased by diminishing sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) form.

**Keywords:** deactivation, selective catalytic reduction (SCR), DeNOx, commercial TiO<sub>2</sub>

## 1. 서 론

질소산화물은 자동차와 같은 이동원 및 산업계, 발전설비 등과 같은 고정원에서 연소 시 배출되며 이를 제거하기 위한 기술 중에서 기술적 안정성과 경제적인 측면에서 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction : SCR)이 가장 널리 사용되고 있으며, 현재까지 SCR 공정에서 사용되고 있는 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매이다[1].

촉매는 여러 가지 요인으로 인하여 활성의 저하가 발생된다. 촉매의 비활성화는 고온에서 장시간 운전 시 아나타제(anatase)형 TiO<sub>2</sub>의 루틸(rutile)형으로의 변형과 소결에 의한 비표면적의 감소, 오일 연소 가스에서 알카리금속에 의한 촉매의 활성점의 피독현상, 석탄 연소 시 칼슘화합물에 의한 촉매 기공의 막힘, 석탄을 사용한 보일러의 경우 비소에 의한 촉매의 피독, 디젤엔진의 경우 윤활유의 인 성분의 축적 등으로 구분된다. 이중 황 함유 연료의 연소 시 SO<sub>2</sub>의 배출되는 SO<sub>2</sub>의 영향으로 장치의 부식은 물론 촉매의 deactivating agent로서 촉

매의 표면에 축적되어 탈질효율을 감소시켜 수명을 단축시키는 문제점이 있다[2-4]. 국내·외에서 저온 탈질촉매 개발을 위한 여러 가지 시도가 이루어지고 있으나, SO<sub>2</sub>에 의한 촉매의 활성저하와 이에 대한 SO<sub>2</sub>에 내구성을 갖는 촉매의 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구의 목적은 소각장에서 사용된 SCR용 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 대상으로 SO<sub>2</sub>에 의한 촉매 피독에 의한 활성저하의 원인을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 촉매제조방법

본 연구에 사용된 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매로 vanadium을 비표면적 및 결정구조가 다른 상용화 TiO<sub>2</sub> 담체에 담지하여 제조하였다. 사용된 TiO<sub>2</sub> 담체의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 담지된 바나듐의 함량은 2 wt%이다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하는 방법으로는 VOCl<sub>3</sub> 미수용액으로부터

† 교신저자(e-mail: ljj@kopec.co.kr)

**Table 1. Physical Properties of Various Supports Employed in the Present Study**

TiO <sub>2</sub>	BET area (m <sup>2</sup> /g)	W (wt%)	SO <sub>3</sub> (wt%)	Si (wt%)	Mo (wt%)
TiO <sub>2</sub> (A)	92	-	1.2	-	-
TiO <sub>2</sub> (B)	92	-	2.1	-	6.67
TiO <sub>2</sub> (C)	80	10.8	0.4	-	-

얻는 방법과 NH<sub>3</sub>VO<sub>3</sub>를 NH<sub>4</sub>OH 수용액이나 염산에 녹이는 방법 및 증류수나 oxalic acid에 녹이는 방법이 있다. 본 연구에서는 사용된 촉매제법은 NH<sub>3</sub>VO<sub>3</sub>를 oxalic acid에 녹이는 방법을 사용하였다.

**2.2. 실험 장치**

실험장치의 구성은 크게 가스주입 부분, 반응기 부분, 그리고 반응 가스분석 부분으로 나누었다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분의 공급은 N<sub>2</sub>가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며, 반응 가스중의 수분농도는 상대습도기를 사용하여 상대습도를 측정된 후 psychrometric chart를 이용하여 vol%로 환산하였다. 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 자켓 형태의 bubbler 외부에 항온수조를 이용하여 일정온도(45 °C)의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며 NO와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생기는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co. 및 ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, SO<sub>2</sub>는 화학 발광 분석기(43C HL, Thermo Ins.) 사용하였다. 또한 NO<sub>2</sub>의 농도와(9 L, Gas Tec. Co.) NH<sub>3</sub>의 농도는(3 M, 3 La, 3 L, Gas Tec. Co.) 검지관을 사용하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 저온순환수조로 영하 40 °C를 유지하여 수분을 제거한 후 유입하였다.

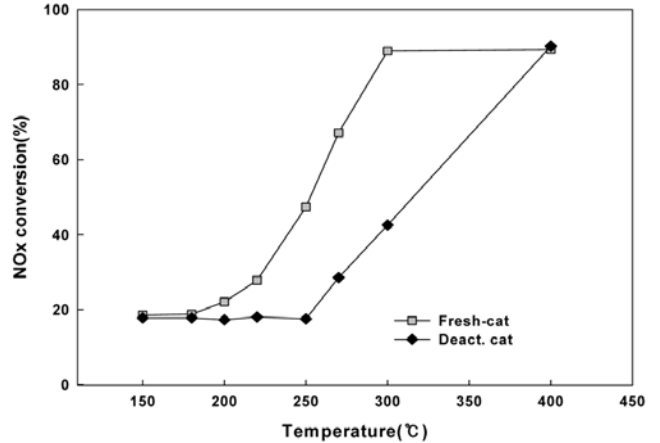
**2.3. 촉매 특성 분석**

촉매의 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, 이 때 시료는 110 °C에서 3~5 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다.

TiO<sub>2</sub>담체 및 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, XRD pattern은 Rigaku Co.의 D/Max-III (3 kW) diffractometer에 의하여 분석되었다. Radiation source로는 Cu Kα (λ = 0.1506 nm)가 사용되었으며, 2θ = 10~90°의 범위에서 4°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

촉매의 표면반응을 관찰하기 위한 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)분석은 Jasco FT-IR660 plus를 사용하였다. 분석 시 KBr/CaF<sub>2</sub> window를 사용하였으며 DR (Diffuse Reflection) method를 적용하였다.

IC (Ion Chromatography)는 DIONEX-120 Automated Dual Column IC를 사용하여 분석하였다. Column은 AS4A SC 4 mm이며 flow rate 1 mL/min, eluent는 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>로 하였으며 anion self-regenerating suppressor는 ASRS-I 4 mm로 하였다.



**Figure 1. The effect of temperature on NOx conversion over catalysts (NH<sub>3</sub>/NOx : 1.0, NO : 730 ppm, NO<sub>2</sub> : 68 ppm, O<sub>2</sub> : 3%, H<sub>2</sub>O : 6%, SO<sub>2</sub> : 500 ppm, S.V : 60000 hr<sup>-1</sup>).**

ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)는 Perkin-Elmer Optima 3000XL를 사용하였다. RF power는 1300 Watt, plasma flow는 15 L/min, coolant flow는 0.5 L/min, nebulizer flow는 0.8 L/min로 하였다. Teflon bottle에서 HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>를 4 : 4 : 1로 혼합한 시약 2 mL로 0.1 g의 시료를 decomposition한 후 증류수로 희석하여 ICP 분석하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 실제 발전소에서 사용된 탈질촉매의 활성저하**

SO<sub>2</sub>의 존재로 인하여 SCR 공정의 위치 및 효율과 운전조건이 결정되며 SO<sub>2</sub>에 의한 촉매의 비활성화는 단순히 SO<sub>2</sub> 자체만의 문제가 아니라 촉매에서 산화되어 생성되는 SO<sub>3</sub>에 의해 발생한다. SO<sub>3</sub>의 형성은 고온의 Furnace에서 전체 SO<sub>2</sub>농도의 0.7%가 형성되고 또한 SCR 촉매의 산화에 의한 0.5~1.0%의 SO<sub>3</sub>가 형성된다[5]. SO<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub>로 산화되어 생성된 SO<sub>3</sub>는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)를 형성시키고 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O와 결합하여 황산암모늄염을 형성시킨다.

Figure 1은 장기간 실제 발전소 SCR운전에 사용되어진 탈질촉매를 사용 후 촉매(Used-cat)와 사용 전 촉매(Fresh-cat)에 대하여 온도에 따른 NOx 전환율에 대하여 실험하였다. SO<sub>2</sub>에 장기간 노출된 Used-cat의 경우 200~300 °C 사이의 온도 범위에서 NOx 전환율에 있어서의 차이를 나타 내었다. 일반적인 발전소에서의 운전 조업조건인 270 °C와 300 °C에서는 각각 39%, 45%의 Used-cat이 Fresh-cat에 비하여 낮은 전환율을 보였다.

**3.2. 실제 발전소에서 사용된 탈질촉매의 표면분석 및 상태변화**

**3.2.1. 피독된 탈질촉매의 구조상의 변화**

실제 중유화력 발전소에서 사용된 V/TiO<sub>2</sub> 탈질촉매의 활성의 저하 원인을 알아 보기 위하여 촉매의 구조를 XRD를 통하여 분석하였다. Titania는 일반적으로 anatase, rutile 그리고 brookite의 세가지 결정상을 가지고 있으나 이중에서 anatase는 준안정적인 구조로 외부의 열적 에너지에 의하여 보다 안정적인 형태인 rutile로 전이하게 된다. 따라서 준안정적인 상태의 anatase가 rutile보다 활성이 높은 것으로 알려져 있다[6].

Figure 2는 Fresh-cat와 Used-cat의 XRD 패턴이다. 분석결과 Fresh-

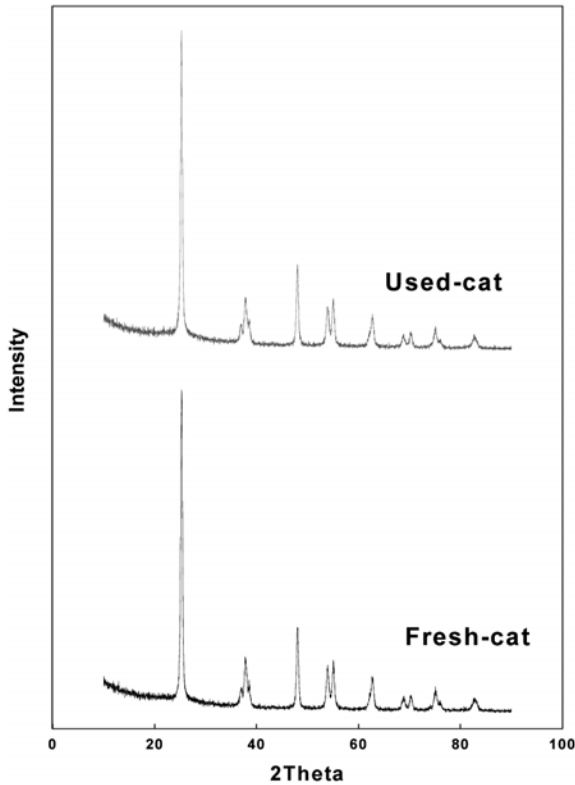


Figure 2. X-ray diffraction of catalysts.

cat와 Used-cat 두 촉매 모두 전형적인 anatase의 패턴을 나타냈으며 이는 Used-cat 표면에 흡착되어 있는 물질이 결정성을 이루어지지 않고 있으며, 또한 장기간 사용으로 인한 열적인 충격에 의한 상전이의 변화도 없음을 나타낸다.

3.2.2. 실제 발전소에서 사용된 탈질촉매의 비표면적 분석

촉매의 활성에 영향을 미치는 인자 중 물리적 특성은 비표면적, 불순물함량, 입자크기, 공극크기분포 그리고 밀도 등으로 알려져 있다. 비표면적은 촉매 반응이 표면반응인 관계로 중요한 인자로 다루어져 왔다. 일반적으로 비표면적이 클수록 활성 site가 증가하여 활성이 높다. Pervulescu 등[7]은 비표면적이 클 때 vanadium의 분산도가 향상되고 이는 Lewis 산점에 ammonia의 화학흡착을 유도한다고 하였다. 또한 높은 비표면적의 titania는 낮은 비표면적을 갖는 titania에 비하여 anatase sintering이나 anatase-rutile의 상전이가 낮은 온도에서 진행된다[8].

Table 2은 Fresh-cat과 Used-cat의 BET를 나타낸 표이다. BET 값은 Fresh-cat은 63.1698 m<sup>2</sup>/g, Used-cat은 43.6224 m<sup>2</sup>/g으로 Used-cat의 BET값이 감소하였다. XRD 패턴에서는 상전이가 발견되지 않았으며 다른 구조적인 변화는 발견되지 않았다. 따라서 촉매의 BET 감소는 촉매의 구조의 변화가 아니라 표면에서의 기공의 막힘 등에 의한 침적물의 형성으로 비표면적이 감소하는 것이며, 이에 따라서 NOx 전환율이 감소된 것으로 판단된다.

3.2.3. 실제 발전소에서 사용된 탈질촉매의 표면분석

실제 발전소에서 사용된 Used-cat의 표면을 분석하기 위하여 FT-IR과 SEM 그리고 IC/ICP 분석을 통하여 피독 원인 물질을 확인하여 보았다.

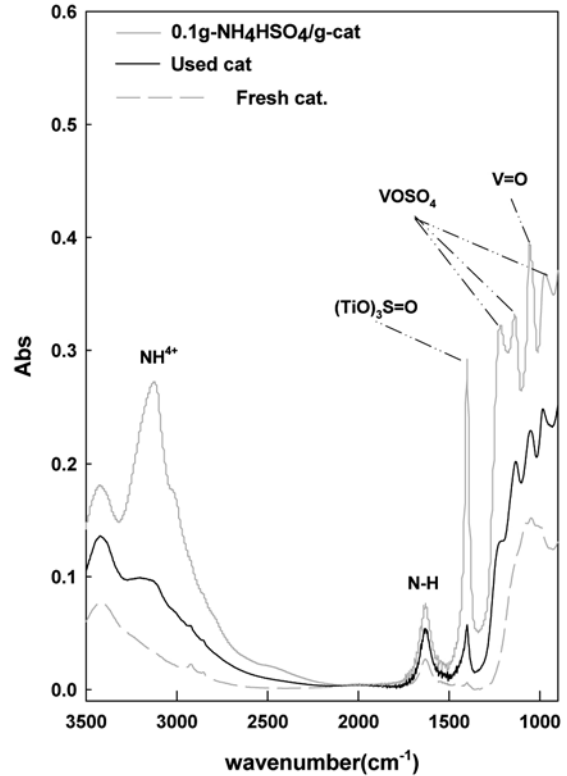


Figure 3. FT-IR analysis of catalysts.

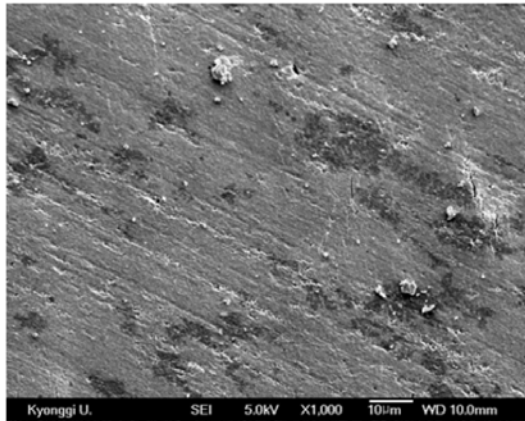
Table 2. BET Analysis of Catalysts

Catalyst	Fresh cat	Used cat
BET area (m <sup>2</sup> /g)	61.1698	43.6224

W. Sjoerd *et al.*[9]는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 이용하여 NH<sub>3</sub>-SCR에서 SO<sub>2</sub>의 영향을 조사하였다. 그는 FT-IR을 분석을 통하여 440 ppm의 SO<sub>2</sub>, 20 vol% O<sub>2</sub>/He을 447 K에서 1 h 흡착하여 실험한 결과 1372 cm<sup>-1</sup> band에서 (TiO)<sub>3</sub>S=O형태의 blocking이 형성된다고 하였고, 고정 원에서의 SOx/NOx를 동시에 제거하기 위한 공정에서 SO<sub>2</sub>가 포함된 고정원에서 사용되어진 촉매를 FT-IR로서 분석한 결과 991, 1050, 1140 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 peak가 관찰되었고 이를 VOSO<sub>4</sub>이 원인이라고 하였다. 또한 S. T. Choo[10]는 Sulfated TiO<sub>2</sub>에서 NH<sub>3</sub>의 흡착은 1610과 1450 cm<sup>-1</sup> 그리고 3720 cm<sup>-1</sup> 형성되었다고 하였다. 이는 각각 루이스 산점, 브뤼스테인드 산점, 하이드로젠 bonding이라 하였다.

Fresh cat.와 Used cat. 그리고 Fresh cat. 1 g에 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>를 0.1 g을 담지하여 만든 촉매에 혼합하여 slurry 상태의 용액을 제조하여 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시키고 나서 시료의 추가건조를 위하여 110 °C dry oven에서 24 h 건조시킨 후 KBr : sample을 100 : 1로 혼합하여 wafer를 제조한 후 FT-IR분석을 실행하여 Figure 3과 같은 결과를 얻었다.

1393 cm<sup>-1</sup> peak는 (TiO)<sub>3</sub>S = O형태로서 TiO<sub>2</sub>의 표면 위에 형성되어진 SO<sub>2</sub>의 형태이고 986, 1136, 1243 cm<sup>-1</sup> peak는 VOSO<sub>4</sub>이 표면에 형성되어 있는 형태이며 1650 및 3462 cm<sup>-1</sup> peak는 NH<sub>3</sub>가 표면에 흡착된 형태이다. 이는 Fresh cat.에 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>를 담지시켜 만든 시료와도 일치하는 것으로 촉매표면에 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>의 형성을 확인하였다. 또한 표면을 관찰하기 위하여 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron



(a)



(b)

Figure 4. SEM analysis of catalysts. (a) Fresh catalyst, (b) Used catalyst.

Table 3. IC/ICP-AES Analysis of Catalysts

Element	N	S	V	Ca	As	Cl
Sample	Wt%					
- Fresh-catalyst	0.0892	0.433	0.43	0.54	0.00002	0.0025
- Used-catalyst	1.053	4.765	0.38	0.46	0.00022	0.0018

Microscope) 분석을 실시하여 Figure 4에 나타내었다.

촉매의 표면에 다량의 불순물이 형성되어 촉매의 표면을 덮고 있는 것을 확인하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 IC/ICP 분석결과 역시 S, N 원소의 함량이 상당량 증가한 것을 확인하였다. 촉매의 표면에 형성되어 있는 물질은 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>이며 이로 인하여 촉매의 활성점이 막혀 활성이 저하되었음을 알 수 있었다.

### 3.3. SO<sub>2</sub> 존재 시 탈질반응 활성연구

#### 3.3.1. NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>의 몰비

SCR 공정은 촉매 상에 황산암모늄 염의 침적 및 축적을 막기 위해서 300 °C 이상의 조업온도에서 운전되고 있고 상용촉매의 SO<sub>2</sub> 산화력을 1% 이내로 제한하고 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>의 몰비를 0.8 이하로 적용하고 있으나 낮은 vanadium 함량과 NH<sub>3</sub> 농도로 활성이 높지 못하다. 이러한 이유로 상용 SCR 촉매는 SO<sub>2</sub>에 대해 내구성이 강한 WO<sub>3</sub>를 사용하고 있으며, 이는 SO<sub>2</sub>의 산화력을 억제하고 촉매의 물리적, 형태학적

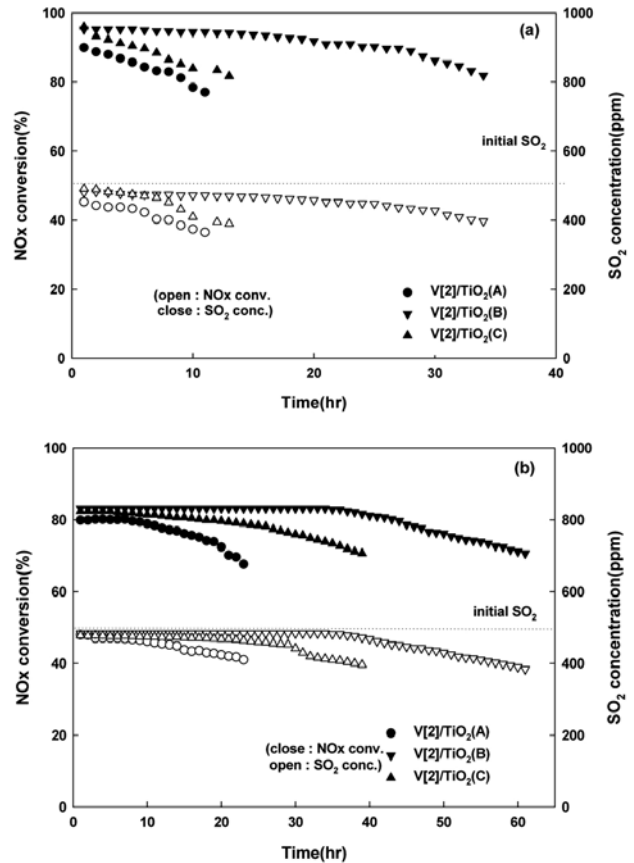


Figure 5. The effect of SO<sub>2</sub> on NO<sub>x</sub> conversion and SO<sub>2</sub> concentration over V[2]/TiO<sub>2</sub> catalysts at 250 °C. (NO : 730 ppm, NO<sub>2</sub> : 68 ppm, O<sub>2</sub> : 3%, H<sub>2</sub>O : 6%, SO<sub>2</sub> : 500 ppm, S.V : 60000 hr<sup>-1</sup>)-(a) NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> : 0.8, (b) NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> : 1.0.

그리고 구조적인 특성상 SCR 활성을 증가시킨다고 알려져 있다[9,10].

250 °C에서 SCR 반응 시 초기 NO<sub>x</sub> 전환율을 K<sub>0</sub>라 하였고, SO<sub>2</sub> 500 ppm을 투입하여 촉매의 활성이 저하되어 NO<sub>x</sub> 전환율이 감소되었을 때를 K<sub>r</sub>라 하였을 때  $\frac{K_r}{K_0} = 0.85$ 까지 실험하였다.

각기 다른 상용화된 TiO<sub>2</sub>담체를 이용하여 촉매를 제조하여 공간속도 60000 hr<sup>-1</sup>에서 NO<sub>x</sub> 800 ppm, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비 1.0, O<sub>2</sub> 3%, H<sub>2</sub>O 6%에서 SCR반응이 정상상태에 이르렀을 때 SO<sub>2</sub> 500 ppm을 투입하여 반응온도 250 °C에서 SCR 촉매의 시간에 따른 활성 변화 실험을 실시하여 실험하였다.

Figure 5(a)에서와 같이 V[2]/TiO<sub>2</sub>(A)촉매의 경우 초기 250 °C에서 SCR반응이 정상상태에 이르렀을 때 NH<sub>3</sub> slip이 50 ppm 정도 발생하였으며, 이러한 NH<sub>3</sub> slip의 영향으로 SO<sub>2</sub> 투입 후 급격한 SO<sub>2</sub> 농도와 NO<sub>x</sub> 전환율의 감소를 보였다. V[2]/TiO<sub>2</sub>(C)촉매의 경우 초기 250 °C에서 SCR반응이 정상상태에 이르렀을 때 NH<sub>3</sub> slip이 5~10 ppm 정도로 발생하였으며, 5 h 이후 서서히 SO<sub>2</sub>농도와 NO<sub>x</sub>전환율의 감소를 보였다. 그러나 V[2]/TiO<sub>2</sub>(B)의 초기 NH<sub>3</sub> slip이 5 ppm 정도 발생함에도 불구하고 SO<sub>2</sub>에 대한 내구성이 우수하였다.

SCR 반응초기 NH<sub>3</sub> slip에 의한 영향을 무시하기 위하여 상기 모든 촉매가 250 °C에서 SCR 반응 시 NH<sub>3</sub> slip이 발생하지 않는 조건인 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>의 몰비가 0.8에서 Figure 5(b)와 같이 SCR 촉매의 시간에 따른 활성변화 실험을 실시하였다. 모든 촉매가 NH<sub>3</sub> 부족으로 초기

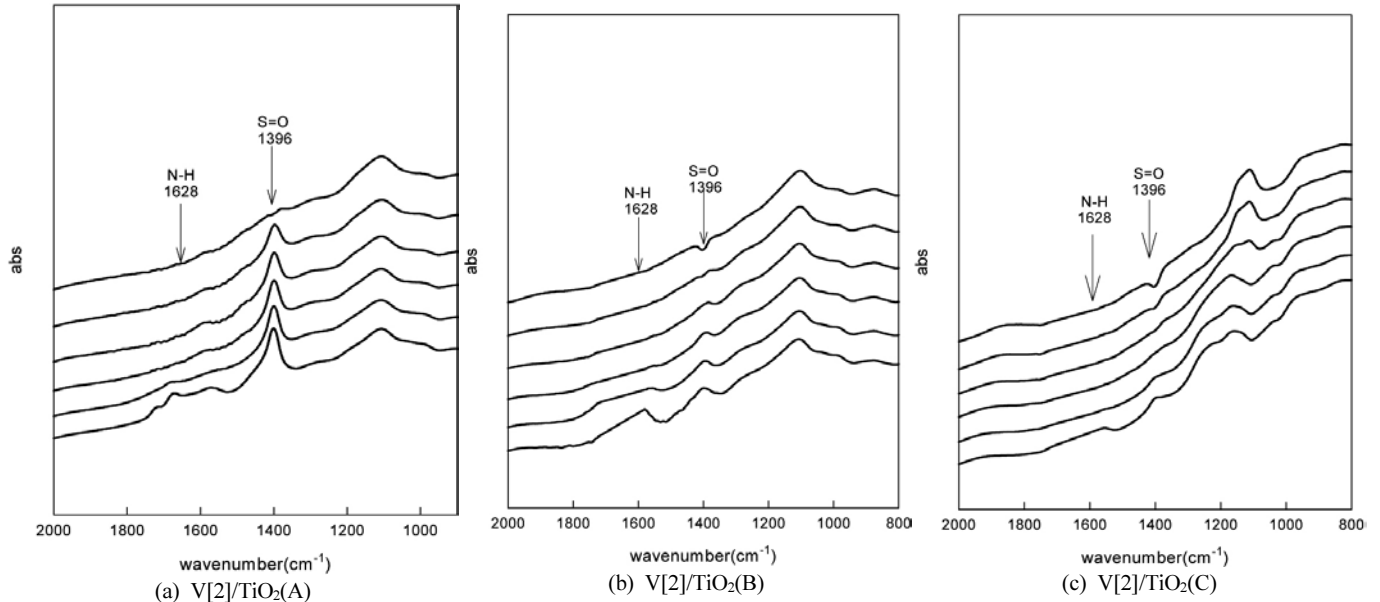


Figure 6. FT-IR spectra obtained under heating 50 °C from 150 °C to 400 °C on V[2]/TiO<sub>2</sub> catalysts after SCR reaction for 20 hr. (NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> : 0.8, NO : 730 ppm, NO<sub>2</sub> : 68 ppm, O<sub>2</sub> : 3%, H<sub>2</sub>O : 6%, SO<sub>2</sub> : 500 ppm, S.V : 60000 hr<sup>-1</sup>)-(a) V[2]/TiO<sub>2</sub>(A), (b) V[2]/TiO<sub>2</sub>(B), V[2]/TiO<sub>2</sub>(C).

NO<sub>x</sub> 전환율이 80% 정도까지 감소하였으며 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비가 1.0 일 때와 비교하여 SO<sub>2</sub>에 대한 내구성이 크게 증가함을 알 수 있었다. 실제 공정에서도 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비를 0.9~0.8로 하여 NH<sub>3</sub> slip을 최소화하여 황산암모늄염의 생성을 억제하고 있다. NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비 1.0 일 때는 NH<sub>3</sub> slip의 영향으로 촉매별로 SO<sub>2</sub>에 대한 내구성을 비교하기가 어려웠으나 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비가 0.8 일 때는 촉매별로 SO<sub>2</sub>에 대한 내구성에 차이를 나타내었다.

### 3.4. 황산암모늄염의 생성과 내구성과의 관계

Vanadium-titania 촉매는 저온 SCR 반응에서 높은 NO<sub>x</sub> 전환율과 SO<sub>2</sub>에 대한 활성저하에 대한 내성이 다른 촉매에 비하여 높다. 그러나 SO<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub>로의 산화되면서 NH<sub>3</sub>나 H<sub>2</sub>O와의 반응에 의하여 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>나 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 같은 화합물이 형성되며, 이들 물질은 반응기와 열교환기에서 부식과 막힘을 유발시킨다[10]. 이러한 황산암모늄염은 200 °C 이하의 저온에서는 NH<sub>3</sub>와 SO<sub>3</sub>의 농도가 낮은 농도에서도 생성속도가 크며 이 온도영역에서는 분해가 되지 않아 촉매의 기공막힘 현상을 유발시켜 SCR 활성의 급격한 저하를 초래하게 된다.

SO<sub>2</sub> 내구성과 황산암모늄염 생성과의 관계를 알아보기 위하여 상용화된 3가지 촉매를 이용하였다. 이들 세 촉매를 공간속도 60000 hr<sup>-1</sup>에서 NO<sub>x</sub> 800 ppm, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비 0.8, O<sub>2</sub> 3%, H<sub>2</sub>O 6%에서 SCR 반응이 정상상태에 이르렀을 때 SO<sub>2</sub> 500 ppm을 투입하여 반응온도 250 °C에서 20 h를 반응시킨 후 FT-IR DR (Diffuse Reflection) method로 분석하였으며 표면의 수분을 제거하기 위하여 150 °C로 1 h 유지하여 측정 후 50 °C/hr 온도를 상승시키며 표면의 분해반응을 관찰하였다. 세 촉매 모두에서 황산암모늄염의 형태의 peak를 확인할 수 있었으며 앞 절에서 설명한 (TiO)<sub>3</sub>S=O 형태로서 TiO<sub>2</sub>의 표면 위에 형성되어진 SO<sub>2</sub>의 intensity는 촉매의 내구성이 우수하였던 촉매일수록 촉매에 형성된 황산염은 V[2]/TiO<sub>2</sub>(B) 촉매에서 가장 적었으며 V[2]/TiO<sub>2</sub>(A)촉매에서 (TiO)<sub>3</sub>S=O peak intensity가 가장 크게 관찰되었다. 따라서 내구성이 우수한 촉매일수록 황산염의 생성이 적게 발생함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구는 실제 중유화력발전소에서 탈질촉매의 활성의 저하의 원인을 살펴보고 촉매의 활성의 저하에 원인을 살펴보고자 하였다.

1) 중유를 사용한 연료를 장기간 연소 시 탈질촉매의 활성이 저하되었음을 확인 할 수 있었다.

2) 탈질촉매의 활성저하의 원인을 알아보기 위하여 탈질촉매의 구조상의 변화를 XRD 분석을 통하여 관찰한 결과 전형적인 anatase TiO<sub>2</sub>의 구조를 나타내었으며 다른 구조상의 변화는 없었으며 새로이 결정성을 이루는 물질이 발견되지 않았다.

3) 탈질촉매의 표면을 분석하기 위하여 FT-IR, SEM 분석을 실시하였다. FE-SEM분석 결과 표면에 다량의 불순물이 표면에 침적이 되어 있음을 확인하였고 표면에 침적된 불순물의 성분을 FT-IR, IC/ICP 분석을 통하여 관찰하였다. 그 결과 촉매의 표면에 형성되어 있는 물질은 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>로 확인되었다.

4) 상용 TiO<sub>2</sub> 담체로 탈질촉매를 제조하여 고농도의 SO<sub>2</sub>를 주입하여 SCR 반응활성의 저하를 살펴보았다. 각 상용 TiO<sub>2</sub>별로 촉매의 활성의 저하는 차이가 있었으며 SO<sub>2</sub>에 대한 내구성이 우수한 촉매일수록 표면의 황산염(SO<sub>4</sub>-2)이 적게 발생함을 확인하였다.

중유화력 발전소의 탈질촉매의 활성 저하는 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub> 그리고 H<sub>2</sub>O의 결합에 의한 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> 생성으로 촉매에 축적되어 비표면적을 감소함에 기인한 것이다. 따라서 SO<sub>2</sub>가 탈질촉매의 표면에서의 황산염(SO<sub>4</sub>-2)로의 전환을 감소하는 연구가 수행되어야 탈질촉매의 SO<sub>2</sub>에 의한 내구성을 증진시킬 수 있을 것이다.

## 감 사

이 논문은 산업자원부 산업기술평가원의 “저비용·고활성 촉매 및 저에너지 소비형 공정시스템 개발”(과제번호 : 10024184-2005-11)과제의 결과물로서 지원기관에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. R. M. Heck, *Catal. Today*, **53**, 519 (1999).
2. H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
3. Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, and T. L. Susharina, *Usp. Khim.*, **59**, 1676 (1990).
4. Yu. Sh. Matros and A. S. Noskov, *Usp. Khim.*, **59**, 1700 (1990).
5. J. Svachula, L. J. Alemany, N. Ferlazzo, and P. Forzatti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 826 (1993).
6. C. B. Rodella and V. R. Mastelaro, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 833 (2003).
7. V. I. Parvulescu, S. Bohosian, V. Parulescu, S. M. Jung, and P. Grange, *J. Catal.*, **217**, 172 (2003).
8. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, and A. Wokaun, *Appl. Catal. B: Environmental*, **39**, 181, (2002).
9. W. Sjoerd kiljstra *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 951 (1996).
10. S. T Choo, Ph. D. Thesis, Pohang university of Science and Technology, Pohang, Korea (2000).