Korean Chem. Eng. Res., 51(3), 313-318 (2013)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2013.51.3.313

질소산화물 환원과 N_2O 생성에 있어서 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 V_2O_5 함량 영향

김진형 · 최주홍†

경상대학교 생명화학공학과/ERI
660-701 경남 진주시 가좌동 900
(2013년 2월 21일 접수, 2013년 5월 9일 채택)

The Effect of Vanadium(V) Oxide Content of V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalyst on the Nitrogen Oxides Reduction and N_2O Formation

Jin-Hyung Kim and Joo-Hong Choi†

Dept of Chemical and Biological Engineering/ ERI, Gyeongsang National University, 900 Gajwa-dong, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea
(Received 21 February 2013; accepted 9 May 2013)

요 약

V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 질소산화물 환원반응에 있어서 V_2O_5 함량이 NO 환원 및 N_2O 생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 분말촉매를 사용한 미분반응기에서 실험 연구를 수행하였다. 고정된 비율의 WO_3와 TiO_2에 V_2O_5 함량을 1에서 8 wt%까지 변화시킨 촉매에서 NO 환원반응과 암모니아 산화반응 특성이 조사되었다. V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매에서 NO 환원 반응은 200 ºC 이하에서도 상당량 진행되지만, V_2O_5 함량을 1 wt% 촉매의 경우 700 ppm의 NO를 99.9% 이상 전환시키는 최저 반응온도가 340 ºC 에서 아주 좁은 활성 온도창으로 일어났다. 그리고 이 활성온도는 촉매의 V_2O_5 함량이 증가됨에 따라 점점 저온 쪽으로 이동하여, 6 wt% 촉매의 경우 220~340 ºC에서 높은 활성을 보였다. V_2O_5 함량이 8 wt% 촉매의 경우 전 온도 구간에서 6 wt% 촉매보다 낮은 NO 환원율을 보였다. 그러나 반응온도 340 ºC 이상에서는 촉매의 V_2O_5 함량이 증가함에 따라 NO 전환율이 감소하였다. 이는 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 NO 환원을 위한 촉매 활성점 상당 크기 이상의 V_2O_5 입자와 관계되는 것으로 판단되며 촉매 입자가 클수록 320 ºC 이상에서 암모니아 산화에 의해 발생되는 N_2O 생성을 고려하여야 한다. V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매는 배기가스 중의 질소산화물 제거를 위하여 현재 통상적으로 350~450 ºC의 영역에서 운전되고 있으나, 고온 영역에선 2차 오염물인 N_2O의 발생을 피할 수 없고 에너지 소비량이 많으므로, 250~320 ºC의 저온 영역에서 적합한 촉매로써 V_2O_5 함량이 높은 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 사용이 권장되었다.

Abstract – In order to investigate the effect of V_2O_5 loading of V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst on the NO reduction and the formation of N_2O, the experimental study was carried out in a differential reactor using the powder catalyst. The NO reduction and the ammonia oxidation were, respectively, investigated over the catalysts compose of V_2O_5 content (1~8 wt%) based on the fixed composition of WO_3 (9 wt%) on TiO_2 powder. V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts had the NO reduction activity even under the temperature of 200 ºC. However, the lowest temperature for NO reduction activity more than 99.9% to treat NO concentration of 700 ppm appeared at 340 with very limited temperature window in the case of 1 wt% V_2O_5 catalyst. And the temperature shifted to lower one as well as the temperature window was widen as the V_2O_5 content of the catalyst increased, and finally reached at the activation temperature ranged 220~340 ºC in the case of 6 wt% V_2O_5 catalyst. The catalyst of 8 wt% V_2O_5 content presented lower activity than that of 8 wt% V_2O_5 content over the full temperature range. NO reduction activity decreased as the V_2O_5 content of the catalyst increased above 340 ºC. The active site for NO reduction over V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts was mainly related with V_2O_5 particles sustained as the bare surface with relevant size which should be not so large to stimulate N_2O formation at high temperature over 320 ºC according to the ammonia oxidation. Currently, V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts were operated in the temperature ranged 350~450 ºC to treat NOx in the effluent gas of industrial plants. However, in order to save the energy and to reduce the secondary pollutant N_2O in the high temperature process, the using of V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst of content V_2O_5 was recommended as the low temperature catalyst which was suitable for low temperature operation ranged 250~320 ºC.

Key words: Ammonia SCR, Vanadium-oxide, Vanadium Loading Effect, N_2O Formation

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhchoi@gnu.ac.kr
‡이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

아산화질소(Nitrous oxide, N_2O)는 대표적인 온실가스로써, 지구온난화 효과가 CO_2에 비해 310배에 이르고 150년의 분해기간이 소요될 만큼 대기 중에서 매우 안정적으로 존재하여 성층권에서 오존층을 파괴하는 대표적인 물질로 알려져 있다[1]. N_2O의 발생은 주로 아디프산과 질산 생산과정에서 생산되는 것으로 알려져 있으나, 화석연료나 바이오매스의 연소과정에서 발생되는 것도 무시할 수 없는 정도이다[2]. 특히 연소 후 배기가스 중 질소산화물을 제거하는 암모니아 선택적 촉매환원(Selective Catalytic Reduction, 이하 암모니아 SCR) 공정에서 N_2O가 다량으로 생성될 수 있다는 것에 큰 주목이 된다[3-6]. SCR 공정에서 N_2O의 생성에 관한 연구는 Pt 계열의 귀금속촉매를 이용한 SCR 공정에서 최초로 보고되었다[5]. 이후 오늘날 상용화되어 가장 널리 사용되고 있는 바나듐(vanadium) 계열 SCR 촉매에 의한 N_2O 생성특성에 관한 연구가 보고되었다[6-7]. SCR 촉매에 의한 N_2O 생성은 SCR 반응효율을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 배기가스 처리에서 발생되는 제2의 환경오염 물질이기 때문에 SCR 공정에서 가능한 충분히 억제되어야 하는 부반응물이다.

SCR 공정을 위해 다양한 촉매들이 제시되고 있으나, 그 중에서 TiO_2를 지지체로 이용한 V_2O_5-WO_3계 촉매는 반응활성이 높고 현장 적응력이 강하기 때문에 발전소와 소각로 등의 배기가스에 존재하는 질소산화물 처리를 위해 가장 널리 사용되는 촉매이다[7-10]. 최근에 V_2O_5-WO_3/TiO_2계 촉매의 N_2O 생성에 관한 연구로써, Nova 등[11]은 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 소결온도에 따른 N_2O 생성특성에 관한 연구에서 촉매 소결온도가 높고 반응온도가 높을수록 N_2O의 생성이 증가한다고 하였다. 또한 Yates 등[12]은 고정된 양의 TiO_2에 V_2O_5와 WO_3의 다양한 비율에 따른 N_2O 생성특성실험을 통하여 V_2O_5 함량이 증가할수록 N_2O의 생성이 증가하는 연구결과를 보였다. Djerad 등[13]은 V_2O_5-WO_3/TiO_2계 촉매의 V_2O_5 함량에 따른 N_2O 생성특성 실험을 통하여 V_2O_5 함량이 8 wt%일 때 SCR 반응온도가 증가할수록 N_2O의 생성이 급격하게 증가한다고 하였다. 또한 이들은 반응가스 내 산소의 농도가 높을수록 N_2O가 적게 생성되는 연구결과를 보고하였다[14]. 이상과 같은 일연의 연구결과들로부터 V_2O_5-WO_3/TiO_2계 촉매를 이용한 SCR 반응에 있어서 V_2O_5 함량에 따라 N_2O의 생성이 증가될 수 있다는 것을 예상할 수 있다. 그러나 이들의 연구보고는 V_2O_5 함량에 따라 SCR 반응의 특성과 연관된 체계적이고 종합적 결론을 얻기에는 제한적이다. 따라서 본 연구에서는 고정된 비율의 WO_3와 TiO_2에 V_2O_5 함량을 변화시켜서 제조된 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매에서 암모니아 SCR 실험을 통하여 N_2O 생성 및 NO 환원특성의 종합적인 역학관계를 알아보고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매제조

연구에 사용된 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매는 함침법으로 제조되었다. 먼저 증류수를 사용하여 옥살산을 녹인 수용액에 각각 정해진 양의 ammoniummeta-vanadate (NH_4VO_3, Junsei Chemical사)와 ammonium para-tungstate $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, ALDRICH^{R}사)를 첨가하여 완전히 녹인 용액을 제조한 후에, 용액에 정해진 양의 TiO_2 파우더(Degussa Ltd. P25)를 충분히 젖을 정도로 첨가하고 자석교반기 위에서 60 °C의 온도를 유지하면서 약 20분간 교반하였다. 교반이 끝난 겔(gel)상태의 촉매를 120 °C의 건조기에서 12시간 동안 건조한 후에, 450 °C에서 5시간 동안 공기 분위기에서 소결되었다. 소결이 끝난 촉매를 분쇄한 후에 체(standard sieve)로 걸러 100~140 mesh 크기의 촉매를 선택하여 실험에 사용하였다. 본 연구에서 변수로 둔 V_2O_5의 함량은 TiO_2 함량의 1~8 wt%의 범위로 제조하였으며, WO_3는 TiO_2 함량의 9 wt%로 고정하였다. 실험에 사용된 촉매의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of the catalysts prepared with different V_2O_5 loading

Catalyst	V_2O_5 (wt%)[a)]	WO_3 (wt%)[a)]	TiO_2 (wt%)[a)]
1V9WT	0.91	8.18	90.91
2V9WT	1.80	8.11	90.09
3V9WT	2.68	8.04	89.28
6V9WT	5.22	7.83	86.95
8V9WT	6.84	7.69	85.47

[a)]Based on total mass

2-2. 실험장치

본 연구를 위한 암모니아 SCR 실험 장치는 연속흐름식 상압 반응기로써 Fig. 1과 같이 구성되었다. 반응에 필요한 모사가스를 제조하기 위하여 5,000 ppm의 NO 가스, 10,000 ppm의 NH_3 가스, 고순도 공기 그리고 고순도 질소를 각각 사용하여 필요한 농도의 반응가스를 혼합하였다. 대표적인 반응 가스는 N_2 분위기에서 암모니아와 NO가 각각 700~800 ppm (v/v), 700 ppm (v/v) 그리고 산소가 7% (v/v)으로 구성되었다. 모든 가스의 흐름은 MFC (mass flow controller, BROOKS^R 5850E)로 제어되었다. 반응기는 1 인치 튜브(SUS316)에 Fig. 1에 보인 바와 같이 유니온(union) 결합으로 제작되었으며, 분말촉매 0.1 g이 충전되는 미분 반응기로 운전되었다. 반응물의 공간속도는 320 °C에서 70,000^{h-1}이 되게 유지되었다. 반응은 PID형 온도 조절기를 사용하여 200~400 °C의 온도범위에서 수행되었다. 반응기를 제외한 모든 라인의 가스는 가열 테이프와 온도조절기를 사용하여 150 °C 로 예열된 상태를 유지하여 가스 운반에 있어서 반응물 및 생성물의 흡착을 제한하였다. 반응과 생성 가스는 각각 FT-IR 분석기 (MIDAC I1801 FTIR Spectrometer, USA)에 바로 유입되어 온라인으로 분석이 진행되었다.

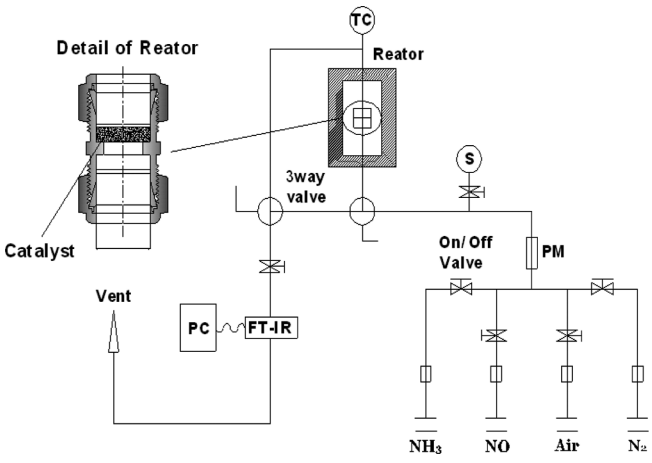

Fig. 1. The schematic diagram of the experimental unit for NO reduction with NH_3.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질소산화물 환원반응(SCR)과 N_2O 생성특성

Fig. 2는 V_2O_5 함량에 1~8 wt% 변화하여 제조된 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매에서 NO 전환율과 N_2O 생성량을 온도변화에 따라 나타낸 그래프이다. 각 촉매의 암모니아 SCR 활성은 200 ℃ 이하에서도 나타나지만, V_2O_5 함량이 1 wt% 촉매의 경우 99.9% 이상의 NO 전환 활성을 보이는 반응온도 시작점이 340 ℃ 이며 그 온도 활성창이 10 ℃ 내외로 아주 좁은 것을 볼 수 있다. 그러나 V_2O_5 함량이 2, 3, 6 wt%인 촉매는 99.9% 이상의 NO 전환 활성을 보이는 반응온도 시작점이 차례대로 낮은 온도 쪽으로 이동하고 온도 활성창도 증가하여, 6 wt%인 촉매의 경우 220~340 ℃의 넓은 범위에서 99.9% 이상의 NO 전환율을 보였다. V_2O_5 함량이 증가함으로 인하여 저온영역에서의 NO 전환율이 증가하는 특성은 선행연구결과와 매우 유사하다[8-9,16-17]. 하지만 V_2O_5 함량이 8 wt%인 8V-9W/T 촉매에서 NO 전환율은 최고 95%에도 도달하지 못하고 전 온도 구간에서 V_2O_5 함량이 6 wt%인 6V-9W/T 촉매보다 저조한 활성을 나타내었다. 그러나 320 ℃ 이하의 저온 영역에서는 1~3V-9W/T 촉매보다 높은 활성을 보였다. 이와 같이 촉매들의 저온 활성 특성을 분석해 볼 때 촉매에서 V_2O_5 함량이 높아 어느 사이즈 이상의 V_2O_5 입자가 형성되어야 촉매의 활성점을 구성할 수 있다는 것을 알 수 있다. Alemany 등[10]의 선행연구에 의하면 9 wt% WO_3/TiO_2 표면에 V_2O_5가 단일층(mono layer)으로 구성되기 위해서는 이론적으로 최소한 2.9 wt% 이상의 V_2O_5 함량이 필요하다. 따라서 V_2O_5 함량이 2.9 wt% 이하인 1~3V-9W/T 촉매는 촉매표면에 V_2O_5 단일 입자 형성비율이 아주 낮을 것으로 판단되며, 이 촉매가 저온에서 NO 환원을 위한 충분한 활성점을 갖고 있지 못하기 때문에 6V-9W/T 촉매의 활성에 미치지 못하는 것으로 보인다. 촉매의 V_2O_5 함량이 증가할수록 V_2O_5 단일 입자 형성비율이 증가하여 6V-9W/T 촉매가 최고의 활성을 보인다고 할 수 있다. 마찬가지 이유로 8V-9W/T 촉매의 경우 V_2O_5 함량이 많아서 적절한 크기의 V_2O_5 입자가 상당량 존재하지만 매우 큰 입자도 형성되어서 V_2O_5 입자의 분산도가 저조하기 때문에 6V-9W/T 촉매보다 저조한 활성을 나타내는 것이다. 8V-9W/T 촉매가 큰 입자의 V_2O_5를 함유하고 있을 것이라는 가정은 Nova 등[11]이 수행한 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 소결온도가 높을수록 NO 전환율이 떨어지고 N_2O 생성이 증가한다는 보고와 일치한다.

V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매에서 암모니아 SCR은 촉매의 V_2O_5 함량이 3 wt% 이하일 경우 N_2O 생성이 300 ℃ 이상에서 발생되지만 V_2O_5 함량이 6 wt%와 8 wt% 함유된 촉매에서는 260 ℃ 부터 N_2O가 생성되는 것을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 그리고 온도가 높을수록 그 발생량이 증가되는 것을 볼 수 있다. 따라서 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 암모니아 SCR에서 N_2O가 생성을 위한 활성점이 단독으로 노출된 V_2O_5 입자와 연관되어 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결론은 Fig. 2에서 340 ℃ 이상에서는 V_2O_5 함량이 높은 촉매일수록 일관되게 N_2O 생성량이 증가되는 결과가 뒷받침한다.

Fig. 2에서 주목이 되는 점은 반응온도가 낮을 경우 낮은 NO 전환율은 촉매활성이 저조하여 미반응 NO가 과도하게 존재하기 때문으로 이해된다. 그러나 반응온도가 높은 경우 NO 환원반응과 N_2O 생성반응이 경쟁적으로 일어나기 때문에 NO 환원반응의 한계성을 보이는 것으로 이해된다. 특히 반응온도가 높아지고 V_2O_5 함량이 높을수록 N_2O 생성이 증가되고, 340 ℃ 이후부터는 N_2O 생성이 급격하게 증가하는 특성을 나타낸다. 이와 같이 암모니아 SCR에서 생성되는 부반응 물질 N_2O의 생성이 현재 상업운전 조건인 350 ℃ 이상에서는 매우 심각한 문제임을 알 수 있다.

NH_3 SCR 반응 시스템에서 진행될 수 있는 화학반응은 반응식 (1)~(7)에 의해 이루어는 것으로 이해되고 있다. 암모니아 SCR에서 질소산화물이 제거되는 반응은 반응식 (1)~(3)에 의하여 질소산화물이 질소로 환원되는 경우이다. Fig. 3에서 보인 바와 같이 질소 선택도를 기준으로 볼 때, 이 값이 99.9% 이상 되는 반응온도는 300 ℃ 이하에서 가능하고, 촉매의 V_2O_5 함량이 증가할수록 질소 선택도는 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그리고 질소 선택도 저하가 N_2O의 생성의 증가와 밀접한 관계를 보인다. 암모니아 SCR에서 N_2O의 생성과 관련된 화학 반응식은 (4)와 (6)이다. 반응식(4)에 의한 N_2O 생성은 반응물의 분리탈착 과정에서 발생되는 것이고 식 (6)의 경우는 암모니아 직접산화에 의한 것이다.

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$4NH_3 + 2NO_2 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O \quad (2)$$

$$4NH_3 + 6NO + 5N_2 + 6H_2O \quad (3)$$

$$4NH_3 + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O \quad (4)$$

$$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O \quad (5)$$

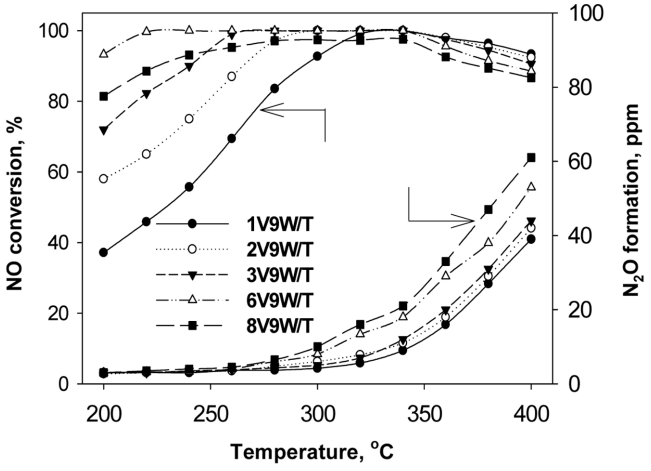

Fig. 2. NO conversion and N_2O formation over catalysts with different vanadium loading.

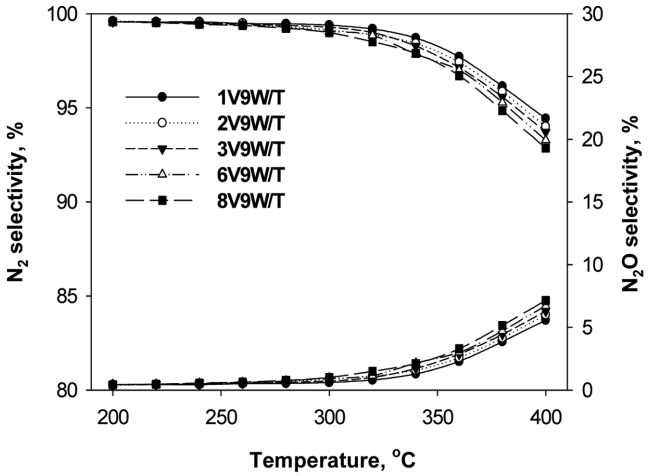

Fig. 3. N_2 and N_2O selectivity of SCR over the catalysts.

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O \quad (6)$$

$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O \quad (7)$$

V_2O_5 함량이 8 wt%인 8V-9W/T 촉매가 V_2O_5 함량이 6 wt%인 6V-9 W/T 촉매 보다 모든 실험온도 범위에서 활성이 떨어지는 결과를 보이는 이유는 필요 이상의 높은 V_2O_5 함량으로 인하여 촉매의 분산성이 떨어져서 활성면적이 떨어지는 원인으로 이해될 수 있겠으나, 이와 동시에 paracrystalline과 같은 단독 V_2O_5의 면적이 증가하여 SCR 활성점이 감소하고 암모니아 산화 반응이 우세한 큰 사이즈의 V_2O_5 입자가 촉매층을 잠식하기 때문으로 볼 수 있다[18]. 이와 같은 추론은 Fig. 3에서 보인 바와 같이 각 촉매에서 암모니아 단독 산화반응에서 N_2O가 생성되는 특성이 암모니아 SCR 반응과 비슷한 결과를 보이고, 특히 V_2O_5 함량이 높은 8V-9W/T와 6V-9W/T의 경우 암모니아 산화 반응에서 발생되는 N_2O 생성이 현저하게 증가되는 결과에서 알 수 있다.

3-2. SCR 촉매의 암모니아 산화특성

암모니아 SCR에서 N_2O의 생성이 NH_3 직접산화에 의한 것인지 아니면 반응식 (4)와 같이 암모니아와 NO의 반응에 의한 것인지를 판단하기 위하여 SCR 촉매의 암모니아 직접산화 특성을 관찰하였다. 암모니아 산화 반응의 예상 경로는 반응식 (5)~(7)이다. 반응식 (5)의 경우 2차 질소산화물 공해를 발생하지 않지만 반응가스 중 암모니아의 농도를 떨어뜨리는 큰 원인이 된다. 반응식 (7)에 의한 산화반응은 Pt 촉매를 이용한 질산합성공정에서 NO를 생산하기 위해서 활용하지만 대부분의 전이금속 화합물을 촉매로 사용하는 공정에서 일어난다. 그러나 V_2O_5-WO_3/TiO_2계 촉매의 경우 본 연구에서 진행된 모든 실험조건 내에서는 NO의 생성은 전혀 관찰되지 않았다. 따라서 암모니아 직접산화 반응에서는 반응식 (7)의 경로가 거의 발생되지 않는 것으로 판단되며 NH_3 산화에 의한 N_2O 생성은 반응식 (6)에 의해 생성되는 것으로 보인다.

V_2O_5 함량에 따른 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 NH_3 산화에 의한 전환율과 N_2O 생성특성을 알아보기 위하여 200~400 ºC의 온도범위에서 실험한 결과를 Fig. 4에 보였다. NH_3 전환율이 220 ºC 부터 모든 촉매에서 미세하게 발생하다가 온도가 상승할수록 급격하게 증가하였고 촉매의 V_2O_5 함량이 증가할수록 NH_3 전환곡선의 변곡점이 저온으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 2에서 보인 바와 같이 99.9% 이상의 SCR 활성을 갖는 반응온도 시작점이 촉매의 V_2O_5 함량 증가에 따라 저온으로 이동하는 것과 같은 결과이다. 따라서 암모니아 SCR의 반응활성은 촉매에 의한 암모니아의 활성과 깊은 관계가 있음을 알 수 있다. 이는 암모니아 SCR에서 암모니아 흡착이 우선적으로 진행되어야 하는 것을 알 수 있다. 즉 암모니아 SCR의 반응기구가 Eley Rideal 모델에 따라 흡착된 암모니아와 가스 상의 NOx가 반응한다는 이론을 뒷받침하는 결과이다.

Fig. 4에 보인 실험결과에서 촉매의 V_2O_5 함량이 1에서 8 wt%까지 증가함에 따라 암모니아 산화반응 활성이 일관성 있게 증가하는데, 이는 Fig. 2에 보인 SCR 활성이 8V-9W/T 촉매의 경우 감소하는 결과와 차이를 보인다. 이런 결과로 볼 때 SCR 활성점은 촉매의 담체인 TiO_2의 영향을 받지만 암모니아 산화 활성점은 V_2O_5 단독 표면과 연관이 있는 것을 추정할 수 있다. 따라서 V_2O_5 함량의 증가로 인하여 V_2O_5 단독 표면이 많아진 촉매에서 암모니아 산화반응이 활발히 진행되는 것을 알 수 있다. 특히 V_2O_5 함량이 8 wt%인 8V-9W/T 촉매는 그 분산도가 낮을 것임에도 불구하고 높은 NH_3 산화력을 가지는 이유는 V_2O_5 단독 표면적이 증가되고 이곳에서 암모니아 산화반응이 우선적으로 일어난다는 추론을 뒷받침한다.

선택된 촉매들에 의한 암모니아 산화반응에서 NO는 거의 생성되지 않고 그 생성물이 N_2와 N_2O 이었다. Fig. 5에 NH_3 산화반응에 의한 N_2와 N_2O의 선택도(Selectivity)를 보였다. 그림에서 N_2O가 발생되는 반응온도 시작점은 280 ºC 부근으로써, Fig. 2에 보인 SCR 반응에서 N_2O가 발생되는 반응온도 시작점과 동일하다. 그러나 SCR 반응은 N_2O가 발생되는 온도보다 훨씬 낮은 200 ºC 이하에서 그 반응이 진행된다. 따라서 촉매표면에서 N_2O의 탈착이 N_2의 탈착보다 훨씬 불리하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 NH_3 산화에 의한 N_2O 선택도와 SCR 반응에 의한 N_2O 선택도를 서로 비교해본 실험결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 V_2O_5 함량이 1~3 wt%인 경우 동일한 반응온도에서 SCR 반응에 의한 N_2O 선택도가 NH_3 산화에 의한 N_2O 선택도보다 더 높았다. 하지만 V_2O_5 함량이 6 wt%와 8 wt%인 경우 340 ºC 이하의 동일 온도에서는 SCR 반응에 의한 N_2O 선택도가 NH_3 산화에 의한 N_2O 선

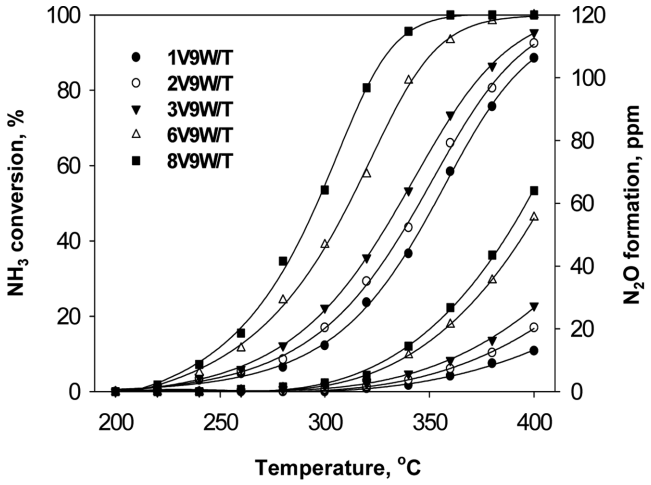

Fig. 4. NH_3 conversion and N_2O formation during ammonia oxidation over the catalysts.

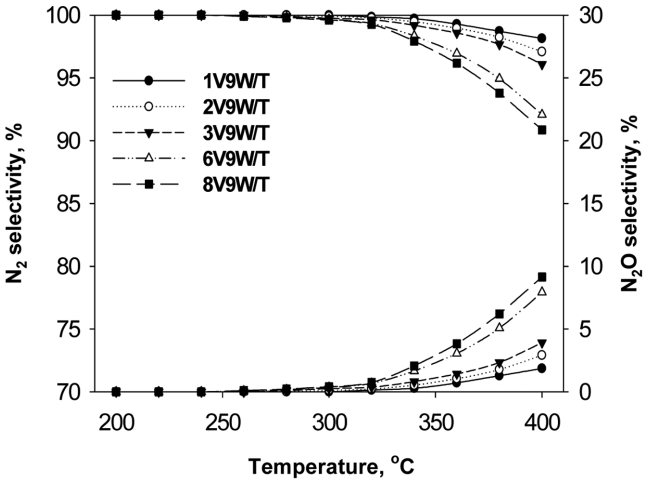

Fig. 5. N_2 and N_2O selectivity during ammonia oxidation over the catalysts.

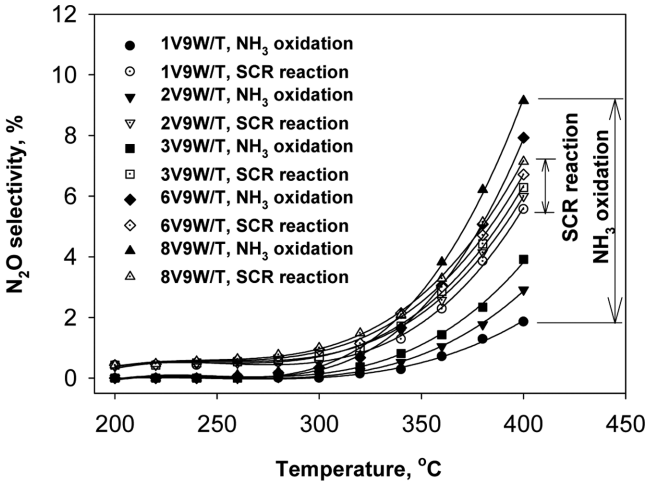

Fig. 6. N_2O selectivity during ammonia oxidation and SCR reaction over the catalysts.

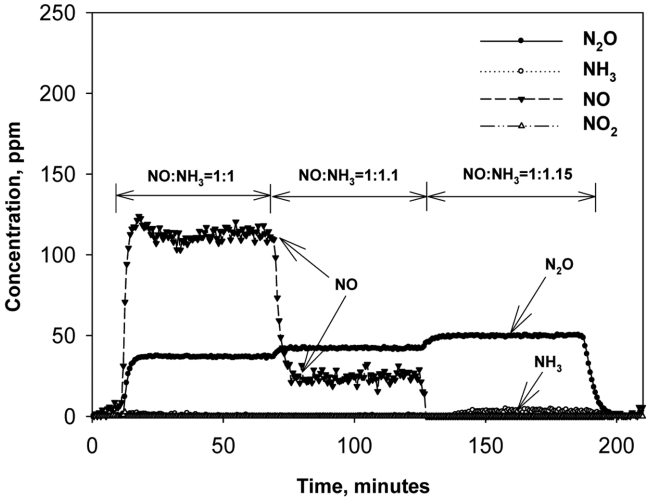

Fig. 7. Slip concentration during ammonia SCR at NH_3/NO ratio operating temperature over 3V-9W/T at 400 °C.

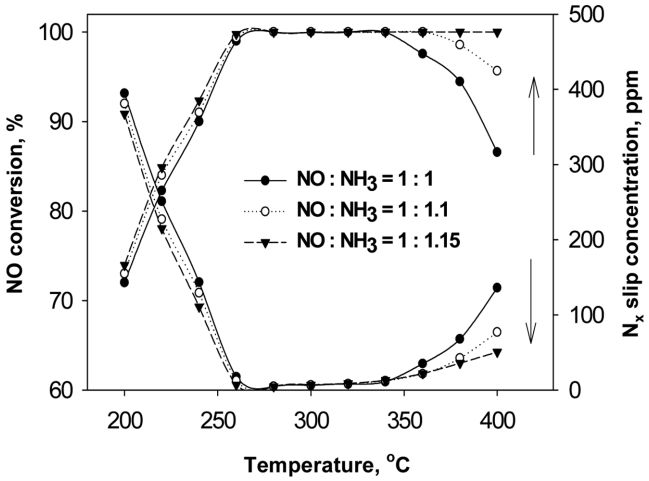

Fig. 8. NO conversion and N_x slip concentration over 3V-9W/T at different NH_3/NO ratio.

택도보다 높았지만 340 °C 이상의 반응온도부터 암모니아 산화에 의한 N_2O 생성이 급격하게 증가하여 SCR 반응에 의한 N_2O 선택도보다 NH_3 산화에 의한 N_2O 선택도가 높은 특성을 보였다. 이러한 결과는 암모니아 SCR에서 V_2O_5 단독 표면적이 적은 촉매의 경우 SCR에 의하여 N_2O 생성이 조절되지만, V_2O_5 단독 표면적이 많은 촉매에서는 이 표면에서 암모니아 산화가 단독으로 진행되는 것을 의미한다.

3-3. NO와 NH_3의 비율에 따른 활성 및 N_2O 생성특성

대부분의 SCR 연구자들은 최적의 SCR 촉매일 경우, 약간의 O_2와 400 °C 이하의 조건에서는, 양론적인 NO와 NH_3의 비율로써 반응식 (1)에 의해 거의 100%의 암모니아 SCR이 진행된다는 것에 동의한다[7,15]. 하지만 본 연구에서와 같이 340 °C 이후 급속하게 증가하는 부산물 N_2O 생성으로 인하여 실제 반응조건에서 SCR 반응 (1)을 위한 NH_3의 비율(NH_3/NO)이 1이하로 줄어들게 되는 것을 쉽게 짐작할 수 있다. 따라서 암모니아 산화가 활발하게 진행되는 온도인 400 °C에서 암모니아의 비율을 증가하여 NO 환원특성을 비교하여 보았다.

Fig. 7의 결과를 보면 400 °C의 고온에서는 반응 당량비인 NH_3/NO의 비율 1일 때 700 ppm의 NO 반응가스에 대한 NO 미반응량이 120 ppm을 초월하고 N_2O도 40 ppm 이상 발생하는 것을 볼 수 있다. 그러나 NH_3/NO의 비율을 1.1로 증가시키면 NO 잔류량이 20 ppm 이하로 낮아지고 N_2O 발생량은 45 ppm으로 증가된다. NH_3/NO의 비율을 1.15로 더욱 증가시키면 NO가 100% 전환되고 2 ppm 이하의 암모니아 잔류량과 함께 N_2O 발생량이 50 ppm으로 증가되는 것을 볼 수 있다. Fig. 7의 결과에서 주목되는 점은 반응가스에 암모니아 주입량이 증가함에 따라 N_2O 발생량이 일관성 있게 증가하는 부분이다. 따라서 암모니아 SCR에서 N_2O 발생량은 암모니아 직접산화 반응에 큰 영향을 받는 것으로 볼 수 있다.

공해물질 전체량인 Nx 누출농도(Nx=NO+N_2O+NH_3)로 비교할 때, NH_3/NO의 비율이 1, 1.1, 그리고 1.15로 증가됨에 따라서 Nx 농도가 각각 150 ppm, 80 ppm, 그리고 50 pm으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 반응온도가 높은 경우 NH_3 산화에 의하여 일부분의 암모니아가 SCR에 참여하지 못하여 결국 NO 전환율을 떨어뜨리는 결과를 보인다. 따라서 이러한 미반응 NO를 줄이기 위해서는 NH_3/NO의 비율을 높여 NO의 전환율을 높여야 할 필요가 있으며, 이를 경우 N_2O 발생량이 증가되기 때문에 NH_3/NO 비율의 최적화가 필요하다. Fig. 8은 반응온도 전체 구간에 대하여 NH_3/NO 비율에 따른 NO 전환율과 Nx 누출농도를 보인 것이다. 그림에서 보듯이 NH_3 산화에 의해 감소된 NO 전환율이 340 °C 이상의 온도영역에서 NH_3/NO의 비율이 1, 1.1, 그리고 1.15로 증가됨에 따라 NO 전환율은 상승하고 Nx 노출농도는 감소하는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

V_2O_5의 함량이 다른 일연의 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매에서 암모니아 SCR 활성과 N_2O 생성특성 실험을 통하여 다음의 결론을 얻었다.

V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 V_2O_5 함량이 증가할수록 저온에서의 촉매활성이 증가하여 99.9% 이상의 NO 전환율을 보이는 반응온도 시작점이 1 wt% 촉매의 경우 340 °C에서 6 wt% 촉매는 220 °C까지 이동하는 반응특성을 보였다. 그러나 340 °C 이상의 고온에서는 V_2O_5 함량이 증가할수록 낮은 NO 전환율을 보였다. 그리고 V_2O_5 함량이 8 wt%인 촉매의 경우 저온에서 6 wt%에 비하여 낮은 촉매활성을 보

였으나 다른 촉매와 비교하면 상대적으로 높은 활성을 보였으며, 고온에서는 모든 촉매에 비하여 낮은 NO 전환율을 보였다. V_2O_5 함량이 높은 촉매가 고온에서 상대적으로 낮은 NO 전환율을 나타내는 이유는 이 촉매에 상당량 존재하는 큰 입자의 V_2O_5이 N_2O 생성을 촉진시키기 때문으로 판단되었다. 따라서 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매에서 NO 환원을 위하여 촉매의 활성점과 관련이 있는 V_2O_5 입자가 어느 정도 독립적인 사이즈로 존재되어야 하는 것으로 추정되었다. 그러나 V_2O_5 입자가 너무 클 경우 고온에서 암모니아 산화에 의한 N_2O 생성이 유리한 활성점으로 작용하는 것으로 보였다.

V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매에서 순수한 NH_3의 산화반응 특성을 관찰한 결과 NH_3의 산화를 위한 반응 시작점은 이 촉매의 SCR 반응 시작점보다 높은 온도부터 시작되었으나 N_2O가 발생하는 온도와 그 특성은 SCR 반응 결과와 동일한 특색을 보였다. 즉 V_2O_5 함량이 높은 촉매일수록 NH_3의 전환 상승곡선의 변곡점 온도가 낮은 곳으로 이동하고, N_2O 생성량이 증가하였다. 암모니아 산화반응에서 NO의 발생은 관찰되지 않았고 반응 생성물은 모두 N_2와 N_2O로 구성되었다. 촉매의 V_2O_5 함량이 작을 경우 동일 온도에서 NH_3 산화에 의한 N_2O 생성량이 SCR 반응에 의한 N_2O 생성량이 적었으나, 촉매의 V_2O_5 함량이 높은 경우 반대의 결과를 보였다. 따라서 V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매의 암모니아 SCR에서 N_2O 생성은 V_2O_5이 단독 입자로 존재하는 촉매표면에서 유리하게 진행되고, V_2O_5 입자가 클수록 고온에서 촉매의 암모니아의 산화반응이 촉진되는 것을 알 수 있었다.

V_2O_5-WO_3/TiO_2 촉매를 사용하여 암모니아 SCR를 수행할 경우 V_2O_5 함량이 높은 촉매를 사용하여 250~320 ºC의 저온에서 운전하는 것이 2차 공해물인 N_2O 생성을 억제하고 공정의 에너지 소비량도 감소시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 340 ºC 이상의 고온에서 암모니아 SCR를 수행하는 경우 산화에 의한 암모니아 손실분을 고려하여 NH_3/NO 비율을 높여주어야 NO 전환율의 목표치를 맞출 수 있었다. 그러나 이 경우에 또 다른 공해물질인 N_2O 생성이 촉진되므로 NH_3/NO 비율의 적절한 최적화가 요구되었다.

감 사

이 논문은 2011년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업(2011-0013402)와 경상대학교의 지원을 받아 수행된 것입니다.

참고문헌

1. Centi, G., Perathoner, S. and Vazzana, F., CHEMTECH **29**, 48(1999).
2. Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K. and Moulijn, J. A., "Formation and Control of N_2O in Nitric Acid Production Where do We Stand Today?," *Appl. Catal. B: Environ.,* **44**, 117-151(2003).
3. Kim, M. H., "Formation of N_2O in NH_3-SCR DeNO_xing Reaction with V_2O_5/TiO_2-Based Catalysts for Fossil Fuels-Fired Power Stations," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK),* **51**, 163-170(2013).
4. Blanco, J., Avila, P., Suárez, S., Martín, J. A. and Knapp, C., "Alumina- and Titania-based Monolithic Catalysts for Low Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides," *Appl. Catal. B: Environ.,* **28**, 235-244(2000).
5. Otto, K., Shelef, M. and Kummer, J. T., "Studies of Surface Reactions of NO by Isotope Labeling. II. Deuterium Kinetic Isotope Effect in the Ammonia-Nitric Oxide Reaction on a Supported Platinum Catalyst," *J. Phys. Chem.,* **75**(7), 875-879(1971).
6. Kramlich, J. C. and Linak, W. P., "Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere, and in Combustion and Industrial Systems," *Prog. Energy Combust. Sci.,* **20**, 149-202(1994).
7. Bosch, H. and Janssen, F., "Formation and Control of Nitrogen Oxides," *Catal. Today*, **2**, 369-532(1988).
8. Moricawa, S., Takahashi, K., Mogi, J. and Kurita, S., "The Effect of the Vanadium Component on the Life of the WO_3-TiO_2 Catalyst Used for the Reduction of NO_x with NH_3," *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **55**, 2254-2257(1982).
9. Alemany, L. J., Lietti, L., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Busca, G., Giamello, E. and Bregani, F., "Reactivity and Physicochemical Characterisation of V_2O_5-WO_3/TiO_2 De-NO_x Catalysts," *J. Catal.,* **155**, 117-130(1995).
10. Choi, J. H., Kim, S. K. and Bak, Y. C., "The Reactivity of V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalyst Supported on a Ceramic Filter Candle for Selective Reduction of NO," *Korean J. Chem. Eng.,* **18**, 719-724(2001).
11. Nova, I., Acqua, L. D., Lietti, L., Giamello, E. and Forzatti, Y. P., "Study of Thermal Deactivation of a de-NO_x Commercial Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.,* **35**, 31-42(2001).
12. Yates, M., Martín, J. A., Maríin-Luengo, M. Á., Suárez, S. and Blanco, J., "N_2O Formation in the Ammonia Oxidation and in the SCR Process with $_2O_5$-WO_3 Catalysts," *Catal. Today,* **107**, 120-125(2005).
13. Djerad, S., Tifouti, L., Crocoll, M., Weisweiler, W. and Mole, J., "Effect of Vanadia and Tungsten Loadings on the Physical and Chemical Characteristics of V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalysts," *Catal. A: Chem.,* **208**, 257-265(2004).
14. Djerad, S., Crocoll, M., Tifouti, L. and Weisweiler, W., "Effect of Oxygen Concentration on the NO_x Reduction with Ammonia over V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalysts," *Catal. Today,* **113**, 208-214(2006).
15. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F., "Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review," *Appl. Catal. B: Environ.,* **18**, 1-36(1998).
16. Economidis, N. V., Pe, D. A. and Smirniotis, P. G., "Comparison of TiO_2-based Oxide Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO: Effect of Aging the Vanadium Precursor Solution," *Appl. Catal. B: Environ.,* **23**, 123-134(1999).
17. Lee, B. W., Cho, H. and Shin, D. W., "Characterization and De-NO_x Activity of Binary V_2O_5/TiO_2 and WO_3/TiO_2, and Ternary V_2O_5-WO_3/TiO_2 SCR Catalysts," *J. Ceram. Pro. Res.,* **8**(3), 203-207(2007).
18. Bond, G. C. and Tahir, S. F., "Vanadium Oxide Monolayer Catalysts Preparation, Characterization and Catalytic Activity," *Appl. Catal.*, **71**, 1-31(1991).