

다양한 상용 TiO₂ 담체의 물리화학적 특성과 Ce/Ti 촉매의 SCR 반응활성과의 상관성 연구

권동욱 · 홍성창[†]

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
(2015년 1월 26일 접수, 2015년 2월 11일 심사, 2015년 2월 12일 채택)

Correlation between Physicochemical Properties of Various Commercial TiO₂ Supports and NH₃-SCR Activities of Ce/Ti Catalysts

Dong Wook Kwon and Sung Chang Hong[†]

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-760, Republic of Korea

(Received January 26, 2015; Revised February 11, 2015; Accepted February 12, 2015)

초 록

다양한 상용 TiO₂ 담체를 이용한 Ce/Ti 촉매를 습윤침침법으로 제조하여 TiO₂의 물리화학적 특성 및 선택적촉매환원(SCR) 반응활성과의 상관관계에 관하여 연구하였다. TiO₂의 특성은 XRD, BET, XPS 및 pH와 같은 물리화학적 분석을 통해 수행되었다. Ce/Ti 촉매는 TiO₂의 물리화학적 특성에 따라 각기 다른 SCR 활성을 나타내었다. TiO₂의 비표면적이 증가됨에 따라 우수한 활성을 나타내었다. CeOx surface density의 경우 2.5~14.5 CeOx/nm²의 범위에서 우수한 활성을 보였으며, 14.5 CeOx/nm² 이상에서는 활성이 감소하는 경향을 나타내었다. TiO₂의 O/Ti mole ratio는 1.32~1.79의 범위에서 우수한 활성을 나타내었으며, TiO₂의 pH의 경우 SCR 활성과 영향이 없음을 확인하였다. 우수한 SCR 활성을 위해서는 세리아 산화물을 높은 비표면적 및 일정 O/Ti mole ratio를 가진 TiO₂에 담지되어야 하고 고분산된 세리아 산화물에 의한 낮은 CeOx surface density를 나타내는 촉매를 제조하여야 한다.

Abstract

Ceria supported on various commercial TiO₂ catalysts were prepared by wet-impregnation method. We confirmed that the correlation between physicochemical properties of TiO₂ supports and SCR activities. Physicochemical properties of the various TiO₂ were evaluated using X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and pH analysis. Ce/Ti catalyst exhibited different SCR activities with respect to physicochemical properties of TiO₂. An excellent activity was obtained as the surface area of TiO₂ increased. In the case of CeOx surface density, the excellent activity in a range of 2.5~14.5 CeOx/nm² was achieved and the activity tended to decrease above 14.5 CeOx/nm². The O/Ti mole ratio of TiO₂ in the range of 1.32 to 1.79 showed an excellent SCR activity. It was also confirmed that the pH of the TiO₂ has no effects on the SCR activity. In order to achieve excellent SCR activities, ceria oxide should be supported on TiO₂ possessing a high specific surface area and certain O/Ti mole ratio. In addition, the catalyst with the low CeOx surface density resulted from the high dispersed ceria oxide should be prepared.

Keywords: NH₃-SCR, Ce/TiO₂, ceria, NOx removal

1. 서 론

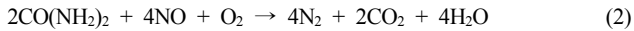
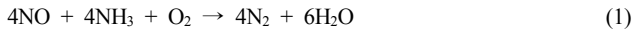
대기오염을 야기시키는 연소가스 중에 대표적인 오염물질로 황산화물(SO_x), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x) 등이 있다. 이 중 질소

산화물은 산업계, 발전설비 등의 고정원과 자동차와 같은 이동원에서 배출된다. 이러한 NO_x는 광화학스모그, 오존층 파괴, 온난화 및 산성비를 유발한다[1-3]. 이와 같이 대기환경에 미치는 질소산화물의 심각성은 국내에 국한된 문제가 아니라 세계적인 사회 문제로 대두되고 있다. 이로 인해 각국의 환경당국은 질소산화물에 대한 엄격한 배출규제를 시행하고 있다. 국내의 경우, 대기환경보전법을 통해 배출규제 강화 및 질소산화물에 대한 배출부과금, 초과부과금 제도, 총량규제, 배출권거래제도 시행 등을 포함하는 수도권 대기환경개선에 관한 특별법을 제정하여 시행하고 있다. 질소산화물 다량 배출시설인 대형 발전시설, 보일러 등의 배출허용기준 강화뿐 아니라 탈질시설 신규

[†] Corresponding Author: Graduate School of Kyonggi University, Department of Environmental Energy Engineering, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-760, Republic of Korea
Tel: +82-31-249-9733 e-mail: schong@kgu.ac.kr

설치 등을 유도하고 있다. 이에 따라 질소산화물 배출원에서는 한층 강화된 환경법규에 능동적으로 대처하기 위하여 환경 친화적이고, 경제적인 질소산화물 제거 기술에 대한 요구가 높아지고 있다.

NOx를 제거하기 위해 다양한 방법들이 연구·개발되었으며, 이 중 최적의 방지기술(Best Available Control Technology; BACT)은 요소수(Urea solution) 또는 암모니아(NH₃)를 환원제로 이용한 선택적촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction; SCR)으로서 반응식은 다음과 같다[4].



SCR은 상업적으로 널리 사용되고 있으며, V₂O₅/TiO₂ (anatase TiO₂)에 WO₃를 첨가한 촉매들이 주로 사용된다. 이러한 바나듐 계열의 촉매는 300~400 °C의 온도 범위에서 우수한 효율을 나타낸다[5]. 그러나, 바나듐계 촉매는 400 °C 이상 온도의 SCR 반응에서 선택성을 저하시키고, 활성성분인 바나듐의 휘발에 관한 문제점이 있다. 또한, 바나듐 성분 자체가 인체에 유해한 독성 물질이기 때문에 환경적인 측면에서 부정적인 영향을 미친다. 이러한 단점을 고려하여, 현재 많은 연구자들은 바나듐의 함량을 감소하는 연구 및 바나듐을 대체하여 새로운 금속원소를 활성성분으로 하는 NH₃-SCR 촉매에 대한 연구를 수행하고 있다. 특히, 세리아(Ceria; CeO₂)는 산소저장능력 및 산화 환원 특성이 우수하기 때문에[6] 바나듐 대체 물질로 기대되고 있다. 세리아를 이용한 SCR 촉매로서 Ge(or Mn)/CeO₂-WO₃[7], CeO₂/TiO₂[8,9], CeO₂/Al₂O₃[10], MnOx-CeO₂[11], CeO₂/ZrO₂[12], CeO₂/TiO₂-SiO₂[13], CeO₂/WO₃[14,15] 및 Fe-Ce-Mn/ZSM-5[16] 등이 연구되었다. 이 중, TiO₂를 담체로 한 CeO₂/TiO₂ 촉매는 기존 상용촉매와 동일한 온도범위(300~400 °C)에서 우수한 활성을 나타내며, 바나듐계 상용촉매에서 사용하는 TiO₂ 담체를 사용하기 때문에 촉매 생산성 측면에서 비교적 수월하다. 따라서 본 연구에서는 NH₃-SCR 활성이 우수한 비 바나듐계 Ce/TiO₂ 촉매의 연구를 수행하기 위하여 다양한 상용 TiO₂에 ceria를 담지하여 촉매를 제조하였으며, 이때 TiO₂의 물리화학적 특성이 SCR 반응활성에 미치는 인자에 대한 연구를 수행하고자 한다. TiO₂의 물리화학적 특성은 XRD, BET, XPS 및 pH 분석을 통해 수행되었다.

2. 실험장치 및 방법

상용적으로 사용되는 TiO₂를 다양한 제조사로부터 입수하였다. 각각의 TiO₂는 Cristal Global사의 TiO₂ (A) 및 TiO₂ (B), Hombikat사의 TiO₂ (C), Ishihara사의 TiO₂ (D)-TiO₂ (F), Evonik Degussa사의 TiO₂ (G), Pure Chemicals사의 TiO₂ (H) 그리고 Aldrich사의 시약급 anatase 타입의 TiO₂ (I)로 총 9종을 사용하였다. 이들 TiO₂를 담체로 하여 cerium (III) nitrate (20 wt% Ce; Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Aldrich Chemical Co.)를 증류수에 녹여 세리아 수용액을 제조한 후, wet impregnation method로 세리아 산화물을 TiO₂에 담지하였다. 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela CO. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 65 mmHg의 진공에 의하여 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 시료는 미세기공의 잔여수분의 추가 건조를 위하여 103 °C의 dry oven에서 24 h 건조시킨 후 공기를 주입하면서 tubular furnace에서 10 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 상승시킨 후 3 h 동안 소성하여 제조하였다.

2.1. 촉매의 특성분석

촉매의 비표면적 측정은 ASAP 2010C를 사용하였으며 Brunauer-Emmett-Teller (BET)식을 이용하여 비표면적을 측정하였다. 각각의 시료는 110 °C에서 4 h 동안 진공상태로 degassing한 후 분석하였다.

XRD (X-ray diffraction) 분석은 결정구조를 분석하기 위하여 실시하였으며, PANalytical Co.의 X'Pert PRO MRD에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu Kα (λ = 1.5056 Å)가 사용되었으며, X-ray generator는 30 kW이고, monochromator는 사용하지 않았다. 2θ는 10~90°의 범위에서 6 °/min의 주사속도에 의하여 측정되었다. TiO₂의 결정구조의 혼합비율을 계산하기 위해서 anatase와 rutile의 주 특성 피크인 2θ = 25.2°와 27.4°로 하였다.

TiO₂의 O/Ti mole ratio를 측정하기 위한 XPS 분석은 Thermo Co.의 Alpha-K를 사용하였으며, Al Kα X선(1486.6 eV)을 이용하여 진공도를 10⁻⁶ Pa로 유지하면서 측정하였다.

Ce/Ti 촉매의 CeOx surface density는 다음과 같은 식을 통해 계산되었다:

$$n_s(\text{CeOx nm}^{-2}) = c_w \cdot N_A/M_w \cdot S_{\text{BET}} \cdot 10^{18} \text{ nm}^2/\text{m}^2 \quad (3)$$

상기 식 (3)에서 c_w (g/g)는 ceria의 함량, N_A는 Avogadro's number (6.022 × 10²³/mol), M_w는 ceria의 분자량(140.12 g/mol) 그리고 S_{BET} (m²/g)는 TiO₂의 비표면적을 나타낸다.

2.2. 촉매의 활성 평가

반응기는 연속 흐름형 고정층 반응기로 내경 8 mm 석영관(quartz pipe)으로 제작하였으며, 촉매 층을 고정하기 위하여 quartz wool을 사용하였다. 반응기에 공급되는 가스는 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 공급유량을 조절하였다. 반응 물질의 구성은 NO 800 ppm, NH₃ 800 ppm, O₂ 3 vol%, H₂O 8 vol% 와 balance 가스는 N₂를 사용하였다. 300 mg (약 0.6 cc)의 시료를 반응기 내부에 충전하였고 전체 유량은 600 cc/min이며, 이 상태에서의 공간속도(Gas Hourly Space Velocity; GHSV)는 약 60,000 h⁻¹이다. 또한, 수분의 공급은 N₂가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였다. 이때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 자켓 형태의 bubbler 외부에 항온수조를 이용하여 일정온도(45 °C)의 물을 순환시켰다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO 및 NO₂의 농도 측정은 비분산적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, N₂O의 농도 측정은 비분산적외선 가스분석기(ULTRAMAT 6, Siemens)를 그리고 NH₃의 농도 측정은 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다. 모든 데이터는 반응온도에서 60 min 동안 steady state에 도달한 후에 측정되었다. Steady state에서의 가스농도를 다음의 식에 따라 NOx conversion을 계산하였다.

$$\text{NOx conversion (\%)} = (([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{out}})/([\text{NO}]_{\text{in}})) \times 100 \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 다양한 TiO₂ 담체에 따른 Ce/Ti 촉매의 반응활성

세계적으로 수많은 제조사에서 다양한 용도의 TiO₂를 생산하고 있으며, 용도에 따라 각기 다른 물성을 나타낸다. 다양한 종류의 상용 TiO₂ (A-I)에 대하여 XRD 분석을 수행하여 Figure 1에 나타내었다. 모든 TiO₂에서 2θ = 25.28°의 anatase TiO₂ 주 피크인(101)면 회절피

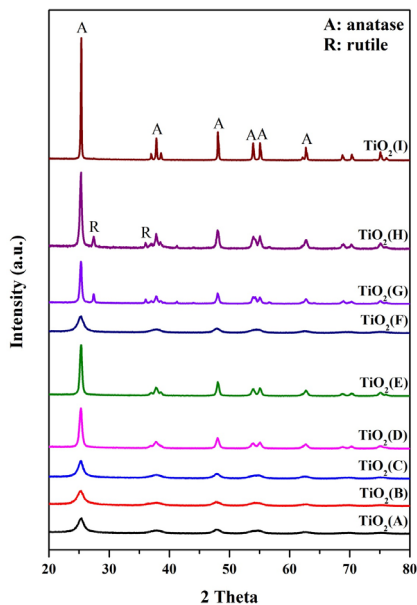


Figure 1. X-ray diffraction of various TiO₂.

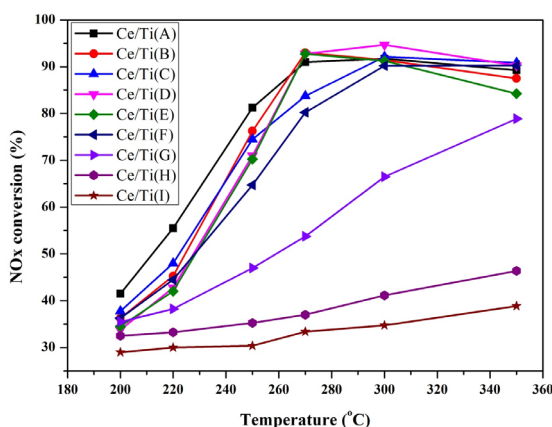


Figure 2. The effect of temperature on NO_x conversion of Ce/Ti catalysts (NH₃/NO_x : 1.0, NO : 800 ppm, O₂ : 3%, H₂O : 8%, GHSV : 60,000 h⁻¹).

크[17]가 관찰되어 anatase TiO₂ 결정구조를 가진 것을 알 수 있다. TiO₂ (G) 및 TiO₂ (H)의 경우 2θ = 27.44°의 rutile TiO₂의 주 피크인 (110)면과 2θ = 36.09°의 rutile TiO₂ 피크인(101)면의 회절피크[18]가 관찰되었으며, anatase와 rutile의 상이 공존하고 있음을 알 수 있다. 또한, TiO₂ (I)에서는 가장 큰 피크를 확인할 수 있다. TiO₂ 제조 시 소성온도가 증가함에 따라 anatase TiO₂ (101)의 intensity가 증가한다. 이는 소성온도가 증가함에 따라 비결정질의 티타닌산이 결정화되어 anatase TiO₂의 결정화도가 증가함을 의미한다. 준안정성인 anatase는 고온의 열에 의해 rutile로 상전이 되는 것으로 알려져 있다[19]. TiO₂ (G) 및 TiO₂ (H)에서 rutile 피크가 관찰된 것으로 보아, 제조 시 비교적 다른 TiO₂보다 높은 온도에서 소성된 것으로 판단된다.

상기의 다양한 TiO₂ 담체에 활성금속인 Ce를 TiO₂에 대하여 무게 비 20 wt% 담지하였으며, 동일한 방법으로 제조된 Ce/Ti (A-I) 촉매에 대하여 공간속도 60,000 h⁻¹, 200~350 °C의 운전조건에서 NH₃-SCR 실험을 실시하였다. Figure 2에 다양한 TiO₂를 담체로 하여 제조된 Ce/Ti 촉매의 SCR 반응활성을 나타내었다. 모든 촉매는 각기 다른 반

Table 1. The S_{BET}, O/Ti Mole Ratio and pH of Various TiO₂

TiO ₂	S _{BET} (m ² /g)	O/Ti mole ratio	pH
TiO ₂ (A)	344.7	1.75	5.93
TiO ₂ (B)	249.3	1.37	2.56
TiO ₂ (C)	288.7	1.32	5.42
TiO ₂ (D)	97.4	1.79	2.51
TiO ₂ (E)	59.2	1.52	2.51
TiO ₂ (F)	276.0	1.42	6.30
TiO ₂ (G)	43.3	1.83	3.87
TiO ₂ (H)	9.6	1.89	6.95
TiO ₂ (I)	11.0	2.16	7.04

응온도에서 서로 다른 활성을 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 TiO₂에 같은 조건으로 동일한 양의 Ce를 담지하여 제조된 촉매 간에 활성 차이가 나타나는 것은 TiO₂ 담체의 영향으로 판단된다. 250 °C의 반응온도에서 활성이 가장 높은 촉매는 Ce/Ti (A)이며, Ce/Ti (I) 촉매의 경우 그 활성이 다른 촉매에 비해 상대적으로 매우 저조하게 나타났다. 담지된 금속 산화물 촉매에 있어서도 담체의 영향을 받는다. 담체에 따라 활성도는 TiO₂ (anatase, high surface) > TiO₂ (rutile) > TiO₂ (anatase, rutile) > γ-Al₂O₃ > SiO₂ > TiO₂ (anatase, low surface) 순서로 나타난다고 알려져 있다[20]. 본 연구에서도 Table 1의 TiO₂ (A), TiO₂ (B) 및 TiO₂ (C)는 anatase type의 높은 비표면적과 낮은 결정성을 보이기 때문에 우수한 활성을 나타낸다. TiO₂ (D) 및 TiO₂ (E)는 anatase type이지만 TiO₂ (A), TiO₂ (B) 및 TiO₂ (C) 보다 비교적 낮은 비표면적과 높은 결정성을 보이기 때문에 일부 효율이 저하된 것으로 판단된다. 반면, TiO₂ (I)의 경우 anatase type의 매우 낮은 비표면적을 보이기 때문에 가장 저조한 활성을 나타낸다. 또한, TiO₂ (G) 및 TiO₂ (H)는 anatase 및 rutile 상이 공존함에 따라 anatase type의 높은 비표면적을 보이는 TiO₂ (A), TiO₂ (B) 및 TiO₂ (C)로 제조된 촉매 보다 비교적 낮은 활성을 보이는 것으로 판단된다.

3.2. TiO₂의 물리화학적 특성과 반응활성과의 상관관계

Table 1은 이 연구에서 사용한 9종의 TiO₂에 대하여 비표면적, O/Ti mole ratio 및 pH를 나타낸 표이다. 비표면적은 촉매 반응이 표면반응인 특성상 중요한 인자로 다루어진다. TiO₂ (A-I)는 9.6~344.7 m²/g으로 각기 다른 비표면적을 나타낸다. Kapteijn 등[21]은 활성의 원인을 비표면적의 차이에서 기인한다고 보았다. Madia 등[22]에 의하면, 높은 비표면적의 TiO₂는 낮은 비표면적을 갖는 TiO₂에 비하여 anatase sintering이나 anatase-rutile의 상전이가 낮은 온도에서 진행한다고 언급하였다. 이에 비표면적의 영향을 확인하고자 다양한 TiO₂의 비표면적에 따른 Ce/Ti 촉매의 SCR 반응활성을 Figure 3에 나타내었다. TiO₂의 비표면적이 증가함에 따라 300, 250 및 200 °C에서 우수한 SCR 활성을 나타내는 경향을 확인할 수 있다. 따라서, Ce/Ti 촉매의 SCR 반응활성에서 TiO₂ 담체의 비표면적은 중요한 요소로서 직접적인 활성요인으로 작용할 수 있다.

SCR 촉매에서 TiO₂를 담체로 하여 활성성분을 첨가할 때 활성성분의 적정 surface density는 존재한다. VO_x/TiO₂ 촉매의 경우 하나들의 monolayer surface density는 약 7.9 atoms/nm²로 알려져 있다[23]. 본 연구에서도 Ce/Ti 촉매의 CeO_x surface density가 촉매 활성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 CeO_x surface density에 따른 SCR 반응활성

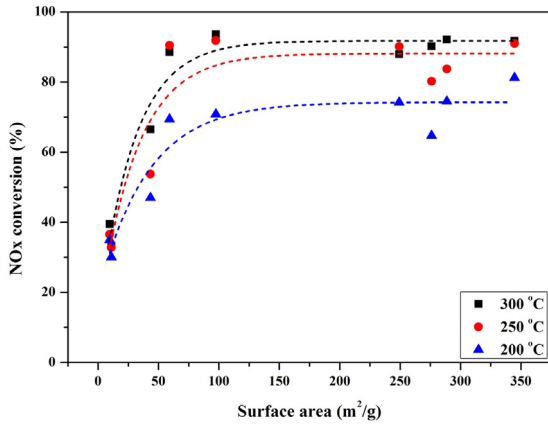


Figure 3. Correlation of the surface area with NOx conversion over Ce/Ti catalysts.

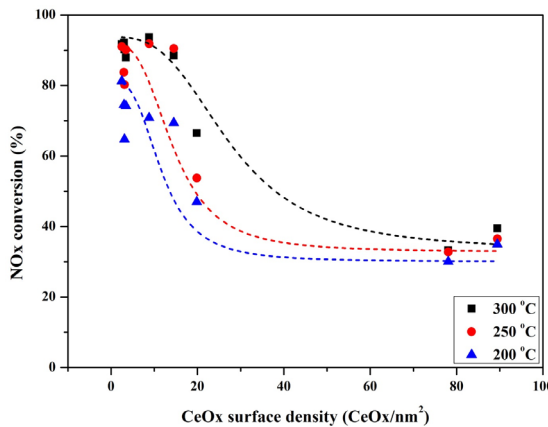


Figure 4. Correlation of the CeOx surface density with NOx conversion over Ce/Ti catalysts.

Table 2. The CeOx Surface Density of Ce/Ti Catalysts with Different TiO₂ Supports

Cataylst	CeOx surface density (CeOx/nm ²)
Ce/Ti (A)	2.49
Ce/Ti (B)	3.45
Ce/Ti (C)	2.98
Ce/Ti (D)	8.82
Ce/Ti (E)	14.53
Ce/Ti (F)	3.11
Ce/Ti (G)	19.84
Ce/Ti (H)	89.44
Ce/Ti (I)	78.07

을 Figure 4에 나타내었다. CeOx surface density는 촉매 면적당 CeOx의 개수를 나타낸 값으로서 각 촉매마다 2.5~89.4 CeOx/nm²의 다양한 값을 갖는다(Table 2). 특히, 2.5~14.5 CeOx/nm²의 범위에서 우수한 활성을 나타내었으며, CeOx surface density가 증가함에 따라 활성은 감소하는 경향을 보였다. 활성성분이 촉매 표면에 적정 표면밀도 이상으로 첨가될 경우 활성성분간의 거리가 매우 가까워지고 촉매 제조 시 열처리로 인해서 활성성분의 agglomeration 현상이 발생되며,

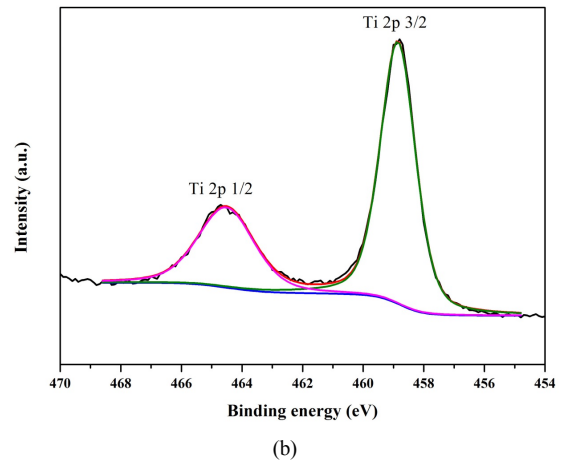
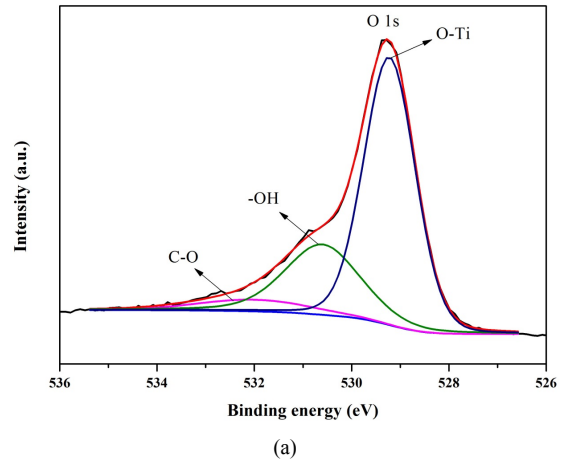


Figure 5. XPS result of TiO₂ (A) : (a) peak of O 1s (b) peak of Ti 2p.

이 결과로 crystalline metal oxide가 형성된다. 이러한 crystalline metal oxide는 촉매의 환원 능력을 억제시켜 탈질효율을 감소시킨다[24]. 이러한 결과로부터 SCR 반응에 사용되는 Ce/Ti 촉매의 적절한 CeOx surface density가 존재함을 알 수 있다.

NH₃-SCR 반응에서 산소의 존재는 필수조건이기 때문에 촉매로부터 격자산소를 제공할 수 있는 능력은 활성을 결정짓는 중요한 요소이다[25]. 격자산소를 원활히 제공할 수 있는 TiO₂ 담체가 우수한 촉매의 중요 요소가 된다면, 제공될 수 있는 TiO₂의 격자산소에 대한 분석이 필요하다. 이에 TiO₂의 격자산소에 대하여 XPS 분석을 실시하였다. 산소는 O 1s 피크로 구분할 수 있으며, TiO₂ (A)의 O 1s 피크를 Figure 5(a)에 나타내었다. O 1s 피크는 Gaussian-Lorentzian curve fitting에 의하여 3개의 피크들로 분리할 수 있다. 529.6 eV의 피크는 O-Ti로서 TiO₂의 격자산소의 특성 피크를 나타낸다. 530.8 eV에 해당되는 -OH 피크는 hydroxyls 또는 표면 흡착 산소종이다. 532 eV의 C-O 피크는 hydroxyl-like groups 및 화학흡착된 수분을 나타낸다[26]. 이에 다양한 TiO₂ 담체에 대하여 O 1s 피크를 분리하여 O-Ti에 대한 단위 부피당 원자수를 측정하였다. 또한, XPS 분석으로부터 TiO₂ (A)의 Ti 2p를 분석하여 Figure 5(b)에 나타내었다. Ti⁴⁺의 Ti 2p 3/2 피크는 458.8 eV에서 나타나며 Ti 2p 1/2 피크는 464.5 eV에서 관찰된다[27]. 다양한 TiO₂ 담체에 대하여 Ti 2p 피크를 분리하여 Ti⁴⁺의 Ti 2p 3/2 피크에 대한 단위 부피당 원자수를 측정하여 O/Ti mole ratio를 구하였다. 이렇게 측정된 O/Ti mole ratio와 SCR 반응 활성과의 관계를

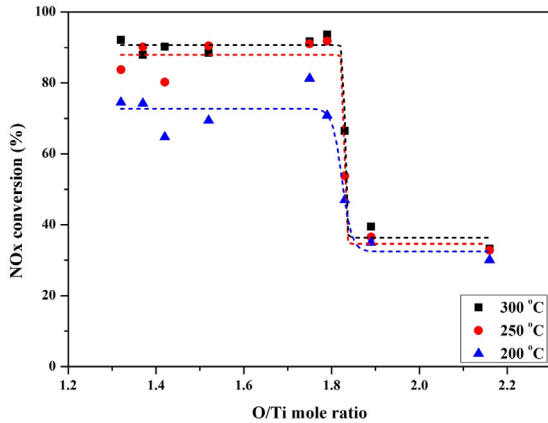


Figure 6. Correlation of the O/Ti mole ratio with NOx conversion over Ce/Ti catalysts.

Figure 6에 나타내었다. TiO₂의 O/Ti mole ratio는 1.32~2.16의 범위에서 측정되었으며, 특히 1.32~1.79의 범위에서 우수한 활성을 나타내었다.

담체인 TiO₂는 electrostatic forces에 의하여 분산성이 달라지며, electrostatic forces는 pH에 영향을 받아 표면의 형성되는 금속산화물의 형태가 달라질 수 있다[28]. Wachs 등[23]은 바나듐계 촉매에서 다양한 담체에 첨가되는 VOx가 monolayer로 첨가될 수 있는 최대치의 surface density는 pH와 같은 담체의 특성에 의하여 결정될 수 있다고 언급하였다. Panagiotou 등[29,30]에 의하면, TiO₂ 담체에 함침법으로 WOx 및 MoOx를 첨가 시 pH에 따라 촉매 표면 위에 형성되는 metal의 구조가 다르다고 주장하였다. 이러한 의견들을 바탕으로 본 연구에서도 TiO₂의 pH를 측정하여 Ce/Ti 촉매의 SCR 반응활성에 미치는 영향을 확인하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. TiO₂의 pH가 2.5 근처에서 일부 우수한 SCR 활성이 관찰되었지만, pH의 증가에 따른 효율 증가 및 감소의 경향이 나타나지 않았다. TiO₂ 담체의 pH가 SCR 반응활성이 영향을 미치는 요소이긴 하지만, 본 연구에서 Ce/Ti 촉매의 효율과의 명확한 상관관계는 나타나지 않았다.

4. 결 론

다양한 상용 TiO₂ 담체에 따른 Ce/Ti 촉매의 SCR 반응특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Ce/Ti 촉매의 SCR 반응 활성 실험 결과 모든 촉매는 각기 다른 SCR 전환율을 나타내었다. Ce/Ti 촉매의 SCR 반응에서 TiO₂의 비표면적은 중요한 요소로 작용한다. CeOx surface density는 SCR 활성과 상관관계를 나타내며, 세리아의 고분산으로 인한 낮은 CeOx surface density (2.5~14.5 CeOx/nm²)를 가진 촉매에서 우수한 SCR 활성이 관찰되었다. TiO₂의 격자산소에 따른 반응활성을 확인하고자 O/Ti mole ratio에 따른 활성과의 상관성을 관찰한 결과, 1.32~1.79의 O/Ti mole ratio 범위에서 우수한 활성을 나타내었다. 한편, TiO₂의 pH는 Ce/Ti 촉매의 SCR 활성과 상관성이 없는 것으로 확인되었다. 본 연구를 통해 기존 상용 SCR 촉매인 VOx/TiO₂의 단점을 보완하고자 비바나듐계 촉매인 Ce/Ti 촉매에 관하여 연구를 수행하였다. Ce/Ti 촉매에서 담체인 TiO₂의 물리화학적 특성을 분석하여 보다 우수한 SCR 활성을 나타내는 촉매를 제조하기 위한 인자를 도출할 수 있었다. 우수한 SCR 활성을 위해서는 높은 비표면적 및 일정 O/Ti mole ratio를 가진 TiO₂를 담체

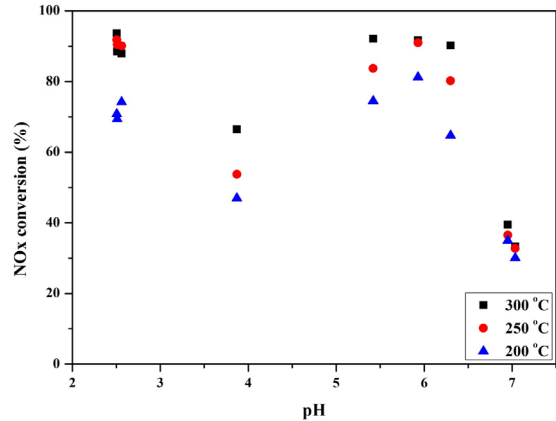


Figure 7. Correlation of the pH with NOx conversion over Ce/Ti catalysts.

가 사용되어야 하며, 활성성분인 세리아의 고분산에 의한 낮은 CeOx surface density를 나타내는 Ce/Ti 촉매가 요구된다.

감 사

본 연구는 2014학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

References

- G. Qi and R.T. Yang, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnOx-CeO₂ catalyst, *J. Catal.*, **217**, 434-441 (2003).
- P. S. Metkar, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, Selective catalytic reduction of NOx on combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts: Sequential and dual layer configurations, *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 67-80 (2012).
- S. Roy, M. S. Hedge, and G. Madras, Catalysis for NOx abatement, *Appl. Energy*, **86**, 2283-2297 (2009).
- P. Forzatti, Present status, and perspectives in de-NOx SCR catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**, 221-236 (2001).
- H. Karge, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd edn, 8 (2008).
- X. Gao, Y. Jiang, Y. Zhong, Z. Luo, and K. Cen, The activity and characterization of CeO₂-TiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃, *J. Hazard. Mater.*, **174**, 734-739 (2010).
- H. Chang, J. Li, J. Yuan, L. Chen, Y. Dai, H. Arandiyani, J. Xu, and J. Hao, Ge, Mn-doped CeO₂-WO₃ catalysts for NH₃-SCR of NOx: Effects of SO₂ and H₂ regeneration, *Catal. Today*, **201**, 139-144 (2013).
- W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi, and C. Zhang, An environmentally-benign CeO₂-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NOx with NH₃ in simulated diesel exhaust, *Catal. Today*, **184**, 160-165 (2012).
- W. Q. Xu, Y. B. Yu, C. B. Zhang, and H. He, Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst, *Catal. Commun.*,

- 9, 1453-1457 (2008).
10. Y. S. Shen, S. M. Zhu, T. Qiu, and S. B. Shen, A novel catalyst of CeO₂/Al₂O₃ for selective catalytic reduction of NO by NH₃, *Catal. Commun.*, **11**, 20-23 (2009).
 11. G. Qi, R. T. Yang, and R. Chang, MnOx-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, *Appl. Catal. B: Environ.*, **51**, 93-106 (2004).
 12. Z. Wang, Z. Qu, X. Quan, and H. Wang, Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over ceria-zirconia mixed oxides, *Appl. Catal. A: Gen.*, **411-412**, 131-138 (2012).
 13. C. Liu, L. Chen, J. Li, L. Ma, H. Arandiyani, Y. Du, J. Xu, and J. Hao, Enhancement of activity and sulfur resistance of CeO₂ supported on TiO₂-SiO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6182-6189 (2012).
 14. Y. Peng, J. Li, L. Chen, J. Chen, J. Han, H. Zhang, and W. Han, Alkali metal poisoning of a CeO₂-WO₃ catalyst used in the selective catalytic reduction of NOx with NH₃: an experimental and theoretical study, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 2864-2869 (2012).
 15. C. Liang, L. Junhua, G. Maofa, M. Lei, and C. Huazhen, Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NOx with NH₃ over CeO₂-WO₃ Catalysts, *Chin. J. Catal.*, **32**, 836-841 (2011).
 16. G. Zhou, B. Zhong, W. Wang, X. Guan, B. Huang, D. Ye, and H. Wu, In situ DRIFTS study of NO reduction by NH₃ over Fe-Ce-Mn/ZSM-5 catalysts, *Catal. Today*, **175**, 157-163 (2011).
 17. B. S. Shirke, P. V. Korake, P. P. Hankare, S. R. Bamane, and K. M. Garadkar, Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, **22**, 821-824 (2011).
 18. X. Meng, H. Huang, H. Weng, and L. Shi, Ni/ZnO-based Adsorbents Supported on Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂: A Comparison for Desulfurization of Model Gasoline by Reactive Adsorption, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 3213-3217 (2012).
 19. R. D. Shannon and J. A. Pask, Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391-398 (1965).
 20. P. G. Smirniotis, P. M. Srekanth, D. A. Pena, and R. G. Jenkins, Manganese oxide catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A comparison for low-temperature SCR of NO with NH₃, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6436-6443 (2006).
 21. F. Kapteijn, A. D. V. Langeveld, J. A. Moulijn, and A. Andrein, Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts: I. Characterization: Effect of Precursor and Loading, *J. Catal.*, **150**, 94-104 (1994).
 22. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, and A. Wokaun, Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process, *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**, 181-190 (2002).
 23. I. E. Wachs, Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts, *Catal. Today*, **27**, 437-455 (1996).
 24. I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, and S. Boghosian, Molecular structure and catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the SCR of NO by NH₃: In situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂, *J. Catal.*, **239**, 1-12 (2006).
 25. P. W. Seo, S. P. Cho, S. H. Hong, and S. C. Hong, The influence of lattice oxygen in titania on selective catalytic reduction in the low temperature region, *Appl. Catal. A: Gen.*, **380**, 21-27 (2010).
 26. F. L. Toma, G. Bertrand, S. Begin, C. Meunier, O. Barres, D. Klein, and C. Coddet, Microstructure and environmental functionalities of TiO₂-supported photocatalysts obtained by suspension plasma spraying, *Appl. Catal. B: Environ.*, **68**, 74-84 (2006).
 27. I. Bertóti, M. Mohai, J. L. Sullivan, and S. O. Saied, Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.*, **84**, 357-371 (1995).
 28. T. W. Chien and H. Chu, Removal of SO₂ and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous NaClO₂ solution, *J. Hazard. Mater.*, **80**, 43-57 (2000).
 29. G. D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, The interfacial chemistry of the impregnation step involved in the preparation of tungsten(VI) supported titania catalysts, *J. Catal.*, **262**, 266-279 (2009).
 30. G. D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, A. G. Kalamounias, S. Boghosian, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, Interfacial impregnation chemistry in the synthesis of molybdenum catalysts supported on titania, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11868-11879 (2010).