

# Ca 이온이 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR 반응에 미치는 영향 연구

김거중 · 홍성창<sup>†</sup>

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과  
(2016년 1월 14일 접수, 2016년 1월 25일 심사, 2016년 2월 22일 채택)

## Effect of Ca Ion on the SCR Reaction over VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

Geo Jong Kim and Sung Chang Hong<sup>†</sup>

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received January 14, 2016; Revised January 25, 2016; Accepted February 22, 2016)

### 초 록

본 연구에서는, 실제 150000 Nm<sup>3</sup>/hr 규모의 연소로에서 운전된 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR 촉매의 활성저하 원인을 규명하고자 XRD, BET, AES ICP, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행하였다. TiO<sub>2</sub>의 상전이 및 VO<sub>x</sub>의 결정화가 발생하지 않았기 때문에 열에 의한 촉매의 활성저하는 없는 것으로 나타났다. 반면, 성분 분석결과 S의 함량이 검출되지 않고 Ca이 다량 검출됨에 따라 SO<sub>2</sub>에 의한 피독이 아닌 Ca에 의한 피독이 발생하였음을 확인하였으며 이러한 Ca의 피독은 NH<sub>3</sub>의 흡착량을 감소시켜 반응활성을 감소시키는 것으로 나타났다.

### Abstract

In this study, we investigated the cause of the decrease in activities of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalyst used for the burner reactor at a scale of 150000 Nm<sup>3</sup>/hr using X-ray diffraction (XRD), brunauer-emmett-teller (BET), atomic emission spectroscopy inductively coupled plasma (AES ICP), H<sub>2</sub> temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), and NH<sub>3</sub> temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) analysis. Since the crystallization of the VO<sub>x</sub> and phase transition of TiO<sub>2</sub> did not occur, it was concluded that the catalyst was not deactivated by the thermal effect. In addition, from the elemental analysis showing that a large quantity of calcium was detected but not sulfur, the deactivation process of the VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalyst was mainly caused by Ca but not by SO<sub>2</sub>. The calcium was also found to decrease the catalytic activity by means of reducing NH<sub>3</sub> adsorption.

**Keywords:** calcium, deactivated, poisoning, alkali, NH<sub>3</sub>-SCR

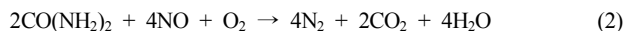
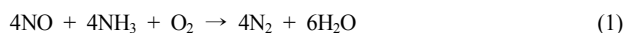
## 1. 서 론

20세기 이후 급속한 과학기술의 발달과 함께 인구의 급증, 도시화 · 산업화 등으로 많은 양의 에너지를 필요로 하고 있다. 특히, 전 세계 인구의 35% (2012년 기준) 이상의 인구비중을 차지하고 있는 중국과 인도를 중심으로 한 개발도상국들은 2000년대 이후 급격한 경제발전과 이에 수반되는 에너지 수요량의 증축을 위해 많은 양의 화석연료를 사용하고 있다. 하지만, 이러한 화석연료의 과다한 사용은 환경오염이라는 큰 문제를 야기하였으며 이러한 환경오염문제 중 특히 대기 오염은 그 특성상 확산에 의하여 인접국가도 영향을 줄 수 있어 국제적인 규제 대상이 되고 있다[1].

국내의 경우 자동차 보급의 증가와 산업발달 및 중화학공업의 육성, 도시화 현상 등으로 인하여 대기오염이 가속화 되고 있으며 이러한

대기오염물질 중 발전소 또는 연소로에서 발생하는 질소산화물은 인체 내로 흡입될 경우 폐기능 저하 및 혈액독으로 작용하며 산성비, 광화학 스모그의 발생에 의한 2차 오염물질에 의한 피해가 심각하기 때문에 문제로 대두되고 있는 실정이다.

현재 고정오염원 배가스 내의 질소산화물을 제어하기 위해 선택적 촉매환원법인 SCR (Selective Catalytic Reduction : SCR)을 사용하고 있다. SCR은 환원제를 이용하여 NO<sub>x</sub>를 인체에 무해한 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해하는 반응으로 NH<sub>3</sub> 또는 요소수(urea solution)를 환원제로 사용하고 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>를 촉매로하는 NH<sub>3</sub>-SCR 기술이 99% 이상의 NO<sub>x</sub> 제어효율로 인해 최적의 방지기술(BEST Available Control Technology; BACT)로 산업화단계에 있으며 반응식은 다음과 같다[2,3].



그러나, 연료나 연료 첨가제 또는 환원제로 사용되는 NH<sub>3</sub>를 생산하기 위한 요소수에는 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성에 영향을 미칠 수 있는 Na, Ca, K 등과 같은 원소들이 미량 포함되어 있어 이에 따른 활성저

<sup>†</sup> Corresponding Author: Graduate school of Kyonggi University, Department of Environmental Energy Systems Engineering, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea  
Tel: +82-31-249-9733 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

가 발생할 수 있다는 연구보고가 언급되고 있다[4-6]. 특히, 석탄화력발전소의 석탄회(Ash)에 포함된 알칼리금속의 대부분은 수용액에 녹지 않으므로 비활성화 정도는 미미하나, 유류 연소발전소에서 발생하는 알칼리금속은 대부분이 수용성이므로 촉매표면에 흡착하여 SCR 반응을 저해한다고 보고하고 있다[5,7]. 하지만, 실제 석탄화력발전소에서 적용한 촉매의 실질적 촉매의 분석과 이를 이용한 촉매활성저하에 대한 연구는 아직 수행되어 있지 않아 발전소 내부에서 발생하는 알칼리금속의 영향 평가 연구가 미비한 실정이다.

이에 본 연구에서는 실제 연소로에서 조업된 촉매를 이용하여  $VO_x/TiO_2$  촉매에 활성저하를 야기한 물질을 조사하고, 알칼리금속으로 인한 변화된 촉매 특성과 이러한 촉매의 특성이 SCR 반응활성에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서는 사용된 촉매는  $150,000 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  규모의 연소로에서 사용된  $VO_x/TiO_2$ 를 fresh한 촉매와 SCR 조업 3, 5개월 그리고 9개월 후의 촉매를 사용하였다. 또한, 알칼리금속 중 Ca이 탈질촉매에 부정적인 영향을 미침을 확인하기 위하여 fresh 촉매에 Ca 이온을 인위적으로 첨가시켰으며 인위적으로 Ca 이온을 첨가한 방법은 다음과 같다.

먼저 fresh 촉매로 사용되는  $VO_x/TiO_2$ 에 대하여 Ca를 무게비(0.025-0.5 wt%)로 결정된 후 계산한다. 계산된 Ca의 양은 전구체를 제외한 순수 활성금속의 양만큼을 계산한 후 증류수에 녹인다. 이때 사용된 Ca의 전구체로는 Calcium nitrate tetrahydrate [ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ : Aldrich Chemical Co.]을 사용하였다. Ca의 전구체가 증류수에 완전히 용해되면 정량된  $VO_x/TiO_2$ 를 천천히 Ca 수용액에 혼합한다. 슬러리 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela CO. N-N series)를 이용하여  $70^\circ\text{C}$ 에서  $65 \text{ mmHg}$ 의 진공에 의하여 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 시료의 추가 건조를 위하여  $103^\circ\text{C}$  dry oven에서 24 h 건조시킨 후  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 관형로에서  $400^\circ\text{C}$ 로 상승시킨 후 그 온도에서 4 h 공기 분위기에서 소성하여  $x\%Ca/VO_x/TiO_2$ 를 제조하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

본 연구의 SCR 반응 실험에 사용한 고정층 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 이 실험 장치는 Figure 1과 같이 크게 가스주입부분, 반응기 부분 그리고 반응 가스 분석부분으로 구성되어 있다. 반응기에 공급되는 가스는  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ 의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량이 조절된다. 또한, 수분의 공급은  $N_2$ 가 버블러(bubbler)를 통과하여 수분을 함유하도록 하였다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관(SUS 316L)으로 하였으며  $NO$ 와  $NH_3$ 가 반응하여 생기는 염의 생성을 방지하고 반응가스 중 수분의 응축을 방지하기 위하여  $180^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지한다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여  $NO$ 는 비분산적외선가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 냉각기 내의 수분 트랩에서 제거시킨 후 유입하였다. 또한, 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 촉매를 유압프레스를 이용하여 5,000 lb의 힘을 가한 후  $300\text{-}425 \mu\text{m}$  크기의 촉매를 sieving하여 얻었다.

본 연구에 사용된 촉매의  $NO$  전환율(Conversion, %)은 다음과 같

이 계산하였다.

$$NO\text{conversion}, X(\%) = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100 \quad (3)$$

### 2.3. 촉매 특성분석

#### 2.3.1. XRD (X-Ray Diffraction)

$TiO_2$  담체 및  $Pt/TiO_2$  촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, XRD pattern은 Rigaky Co.의 D/Max-III (3 kW) diffractometer에 의하여 분석되었다. Radiation source로는 Cu Ka ( $\lambda = 0.1506 \text{ nm}$ )가 사용되었으며,  $2\theta = 10\text{-}90^\circ$ 의 범위에서  $4^\circ/\text{min}$ 의 주사속도에 의하여 측정되었다.

#### 2.3.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

촉매의 pore size 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 pore size distribution은 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법에 의하여 계산하였다. 이때 각각의 시료는  $300^\circ\text{C}$ 에서 2 h 동안 진공상태로 degassing 한 후 분석하였다.

#### 2.3.3. $H_2$ -TPR (Temperature Programmed Reduction)

$100 \mu\text{m}$  이하로 분쇄된 30 mg의 촉매를 충전 후 우선  $50 \text{ cc}/\text{min}$ 의 Ar을 흘리며  $300^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 후 30 min간 유지하여 촉매표면의 수분을 제거하고 또한 촉매를 활성화시켰다. 상온(약  $30^\circ\text{C}$ )으로 하강한 후  $5 \text{ vol}\% H_2/\text{Ar}$   $50 \text{ cc}/\text{min}$ 을 흘리며 촉매표면의 흡탈착을 안정화시켰다. 이후  $5 \text{ vol}\% H_2/\text{Ar}$   $50 \text{ cc}/\text{min}$ 을 지속적으로 흘리며  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $800^\circ\text{C}$ 까지 승온하며  $H_2$ 의 농도를 측정하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도 측정을 위한 detector는 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다.

#### 2.3.4. $NH_3$ -TPD (Temperature Programmed Desorption)

$100 \mu\text{m}$  이하로 분쇄된 30 mg의 촉매를 충전 후 우선  $50 \text{ cc}/\text{min}$ 의 Ar을 흘리며  $300^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 후 30 min간 유지하여 촉매표면의 수분을 제거하고 또한 촉매를 활성화시켰다. 상온(약  $30^\circ\text{C}$ )으로 하강한 후  $1 \text{ vol}\% NH_3/\text{Ar}$ 으로 30 min간 촉매에  $NH_3$ 를 흡착시키고, Ar으로 purging하며 충분한 시간 동안 물리 흡착된 ammonia를 배제시켰다. 이후  $50 \text{ cc}/\text{min}$ 의 유량으로 Ar을 주입하면서  $600^\circ\text{C}$ 까지 승온하며 Quadrupole Mass (200M)를 이용하여 탈착되는  $NH_3$  및 반응생성물을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. SCR 운전에 따른 $VO_x/TiO_2$ 촉매의 활성저하

본 연구에서는  $150,000 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  규모의 연소로에서  $VO_x/TiO_2$  촉매를 이용하여 SCR 9개월 운전 시 시간에 따른 탈질효율과 SCR 후단에서의 조업온도를 측정하여 Figure 1에 나타내었다.

그 결과, 8개월 이전에는 조업조건인 SCR 조업온도가 변함에 따라 SCR의 반응활성변화가 발생하여 조업온도가 낮을 때 SCR 반응활성이 낮아지고 조업온도가 높을 때 SCR 반응활성이 우수해지는 결과를 나타내었다. 그러나, 8개월 이후 안정적인 조업온도에도 불구하고 활

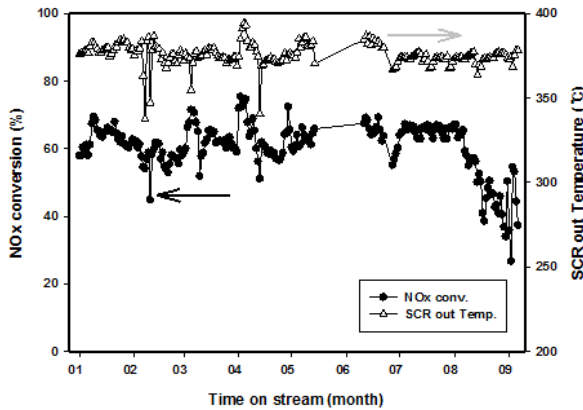


Figure 1. NO<sub>x</sub> conversion and outlet temperature for the SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>.

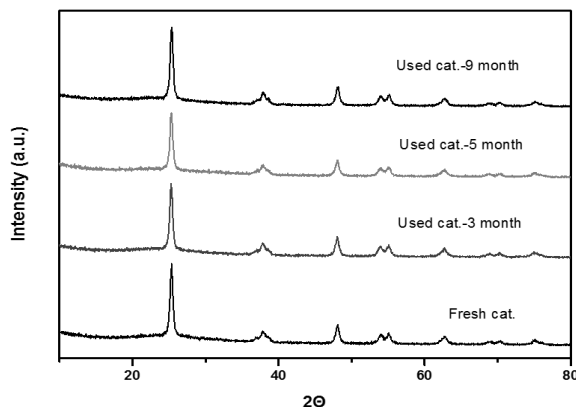


Figure 2. X-ray diffraction of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts.

성이 감소하여 9개월 후에는 SCR 반응활성이 40% 이하로 낮아지는 결과를 나타내었다.

일반적으로 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 가장 대표적인 활성저하 원인으로는 SO<sub>2</sub>에 의한 활성저하가 있다. 이러한 SO<sub>2</sub>에 의한 활성저하는 이슬점 이하의 낮은 온도에서 황산염암모늄에 의한 피독에 의해 발생된다고 보고 되고 있다[8]. 하지만 본 연구에서는 조업온도가 대부분 380 °C 이상의 고온에서 운전됨에 따라 황산염암모늄이 형성되지 않았을 것으로 판단되어 SO<sub>2</sub>에 의한 활성저하는 배제하였다.

### 3.2. SCR 운전에 따른 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 물리적 특성 변화

VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 고온에서 장기간 사용됨에 따라 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>의 담체인 TiO<sub>2</sub>가 준안정성(metastable)인 아나타제(anatase)에서 루타일(rutile)로의 상전이가 발생하여 탈질효율이 감소한다고 보고되고 있다 [9]. 이에 담체인 TiO<sub>2</sub>의 상전이와 표면의 VO<sub>x</sub>의 응집 및 결정화를 관찰하기 위하여 비교대조군으로 사용하지 않은 촉매(fresh cat.)와 3개월, 5개월 그리고 활성이 급격하게 감소한 9개월 동안 사용된 촉매(used-cat.)에 대하여 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2을 살펴보면 4개의 시료 모두 피크의 crystalline의 증가에 따른 intensity 증가나 반가폭의 변화는 관찰되지 않았으며 free-VO<sub>x</sub> 결정화에 의해 생성될 수 있는 crystalline 피크 또한 관찰되지 않았다. 또한, TiO<sub>2</sub>가 상전이에 따라 발생할 수 있는 rutile의 피크가 관찰되지 않고 anatase 고유의 피크만 관찰되어 장시간의 고온의 영역에서 운전

Table 1. Surface Area, Total Pore Volume, Mean Pore Diameter and Crystallite Size of Catalysts

Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore diameter (Å)	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)
Fresh cat.	55.4	0.1097	59.884	22
Used cat. -3 month	50.9	0.1030	60.135	21
Used cat. -5 month	53.3	0.1062	60.863	22
Used cat. -9 month	48.3	0.0892	66.054	23

<sup>a</sup> Size of crystallite size calculated from XRD pattern (2 theta : 25.3, 101 plane of anatase)

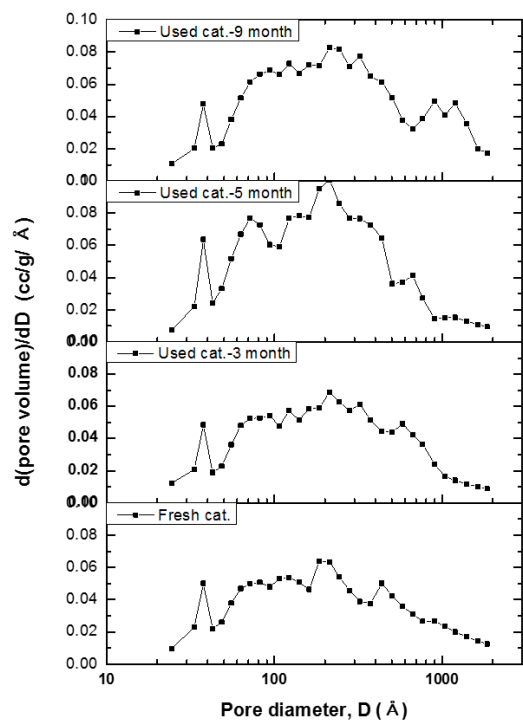


Figure 3. Pore distribution of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts.

되었음에도 anatase에서 rutile로의 상전이는 진행되지 않은 것으로 나타났다.

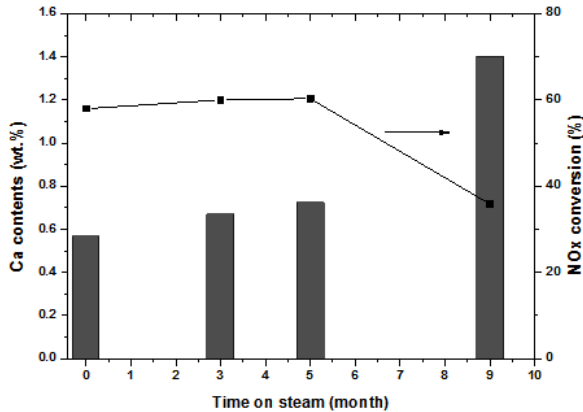
계속하여 Table 1에 나타낸 바와 같이 anatase TiO<sub>2</sub>의 101면(23.5°)의 XRD 패턴에서 계산된 결정크기(crystallite size) 또한 21-23 nm로 계산되었으며 이는 결정크기의 변화가 거의 없음을 나타낸다.

상기 두 가지의 결과에 따라 열에 의한 담체인 TiO<sub>2</sub>의 상전이와 표면의 VO<sub>x</sub>의 결정화는 일어나지 않은 것으로 판단된다.

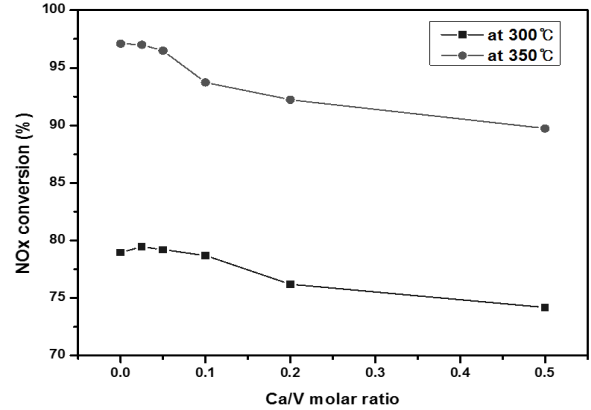
Figure 3에는 fresh cat.와 used cat.의 공극 크기 분포(pore-size distribution)를 나타낸 것이다. 사용시간이 증가할수록 50 Å 이하의 공극의 변화는 관찰되지 않으나 50 Å 이상 크기의 공극분포가 큰 쪽으로 이동하여 used cat.-5와 used cat.-9의 경우 200~300 Å의 분포가 fresh 촉매와 used cat.-3에 비해 높음을 확인할 수 있었으며, used cat.-9의 경우 900 Å 이상 크기의 공극분포가 높아짐을 확인함에 따라 고온의 열에 장기간 노출됨으로써 일부 미세 공극의 소결(sinter

**Table 2. Elemental Composition of Catalysts by ICP-AES**

Catalyst	Ti	W	Si	Ca	Mg	Al	Na	K	S	V	Ca/Ti
Fresh cat.	44.9	6.3	4.2	2.6	0.05	1.2	0.1	0.16	1.1	0.2	0.057
Used cat. -3 month	45.6	6.2	3.8	2.7	0.08	1.3	0.1	0.12	0.9	0.3	0.059
Used cat. -5 month	43.2	6.5	4.3	3.7	0.01	1.5	0.1	0.2	0.7	0.2	0.086
Used cat. -9 month	42.6	6.9	5.1	6.4	0.07	1.4	0.1	0.18	1.0	0.3	0.15



**Figure 4. Ca contents (%) and NO<sub>x</sub> conversion (%) of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> time on-stream.**



**Figure 5. NO<sub>x</sub> conversion (%) of the VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with different Ca loading at 300, 350 °C.**

ing)이 발생한 것으로 판단된다. 촉매의 물성을 나타내는 비표면적, 공극의 부피, 평균 공극 직경 등 물성을 정리하여 Table 1에 나타내었다.

촉매의 소결에 의하여 비표면적과 전체 공극의 부피는 일부 감소하는 경향을 보이며, 상대적으로 작은 공극이 감소하여 결과적으로 평균 공극의 직경은 크게 나타났다. 그러나 이러한 물성의 변화가 SCR 반응에 있어서 탈질효율을 60%에서 30% 감소시키는 요인이라 보기에는 다소 무리가 있다. 이미 2000년에 EUROCAT 촉매를 이용하여 280 °C에서 9,000 h 사용된 촉매의 비표면적이 사용 전 촉매와 비교하여 최대 55 m<sup>2</sup>/g에서 48 m<sup>2</sup>/g으로 감소하고 공극의 부피 또한 0.269 cm<sup>3</sup>/g에서 0.1674 cm<sup>3</sup>/g으로 감소함에도 불구하고, 탈질효율은 1% 정도 감소되거나 비슷하다는 연구결과를 발표한 바 있다[10,11]. 상기 결과들을 토대로 보면 이러한 비표면적 및 공극의 부피가 일부 감소가 발생하더라도 촉매에 미치는 영향은 매우 미비할 것으로 판단할 수 있다.

**3.3. SCR 운전에 따른 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 알칼리 금속 피독현상**

NH<sub>3</sub>-SCR 방법을 이용하여 NO<sub>x</sub>를 제거하는 공정에서는 환원제(NH<sub>3</sub>)가 필수적인데, 환원제 확보를 위해 무수암모니아(anhydrous ammonia)나 암모니아수(ammonia water) 등을 저장하는 시설을 별도로 설치하는 것은 안전상의 문제가 있다. 이러한 이유로 암모니아계 환원제 중 안전성이 비교적 높은 요소(urea)를 사용할 수 있는데 요소는 열에 의해 쉽게 암모니아와 수분으로 분해되기 때문에 SCR의 환원제로 함께 사용되고 있다. 그러나 요소수에는 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성에 영향을 미칠 수 있는 Na, Ca, K 등과 같은 원소들이 미량 포함되어 있다. 이러한 미량의 알칼리 및 알칼리 토금속은 장기간 노출 시 촉매 표면에 축적되어 활성저하를 야기한다[12].

VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성에 알칼리금속이 미치는 영향에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 이루어졌다[12,13]. Tang 등[12]은 나트륨과 칼슘(Ca)성분은 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매 표면의 산도(acidity)와 촉매의 환원력을

감소시켜 촉매의 활성을 저하시킨다고 하는 상반된 주장을 하였다. 반면, Shikada 등[13]은 나트륨(Na)과 리튬(Li)의 첨가에 의해 이들 촉매의 활성이 증가되고 칼륨(K)성분에 의해서는 촉매의 활성이 저하된다고 하였다.

이에 따라 본 연구에서는 촉매의 활성저하의 원인이 알칼리 금속에 의한 것인지 파악하기 위해 fresh 촉매와 3, 5개월 그리고 9개월 동안 사용된 촉매의 AES ICP 분석을 수행하여 촉매의 성분을 분석하였다.

분석항목은 Mg, Al, Na, K, Fe, Cl, S, V, Ti를 분석하였으며, Table 2에 나타내었다. 각각의 함량은 분석을 샘플 위치를 달리 하여 3회 분석하여 평균을 낸 값이다. 상대적으로 가장 강한 촉매독으로 알려진 K의 경우[14]에는 그 함량의 변화가 거의 없으며, 또 다른 촉매 독으로 알려진 Na의 함량 또한 함량의 증가가 발견되지 않았다. 반면, Ca의 경우 9개월간 사용된 촉매에서 다른 촉매들과는 달리 많은 양이 검출됨을 확인할 수 있었다. 가장 많은 함량을 차지하고 있는 Ti와의 비율을 보면 그 차이는 더욱 명확하게 나타난다. 5개월간 운전된 촉매의 Ca/Ti가 0.086인 것에 비해 9개월간 사용된 촉매는 거의 2배에 가까운 0.150으로 나타났다. 이는 다량의 Ca이 촉매에 침적되어 있음을 의미한다.

이러한 촉매 표면에 존재하는 Ca의 함량과 탈질효율과의 관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 나타낸 바와 같이 Ca함량이 증가함에 따라서 탈질효율이 감소하는 결과를 볼 수 있다. 따라서 활성저하의 주 원인이 Ca에 의한 것으로 추측이 가능하다. Ca에 의한 촉매 피독은 Ca 자체의 화학적인 결합에 의하여 발생될 수 있으며[15], 또 다른 이유로는 유리된 CaO가 SO<sub>3</sub>와 반응하여 촉매표면에 CaSO<sub>4</sub>를 형성하고 이러한 CaSO<sub>4</sub>는 촉매표면의 파울링 현상을 야기 시키며 반응물질이 촉매 내에 확산되는 것을 방지한다고 알려져 있다[16]. 그러나, 본 연구에서는 원소 분석에서 S의 함량의 변화가 없는 것으로 보아 CaSO<sub>4</sub>에 의한 촉매의 활성저하라고 할 수 없고, Ca이 촉매와의 화학결합에 의해 발생한 활성저하로 판단된다.

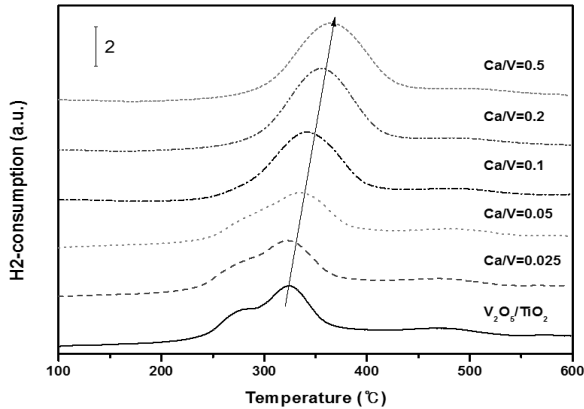


Figure 6. H<sub>2</sub>-TPR profiles of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with different Ca loading.

### 3.4. Ca/VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 반응특성 연구

앞서 추측한 Ca의 탈질 촉매에 부정적인 영향을 정량적 평가를 위해 사용되지 않은 fresh 촉매에 Ca 이온을 인위적으로 첨가 시켜 탈질 효율을 실험하였으며 Figure 5에 나타내었다.

그 결과, Ca/V 함량비가 낮은 촉매의 경우 탈질효율에 미치는 영향이 매우 미미하였으나, Ca/V 함량비 0.1 이상에서부터는 Ca 함량이 증가할수록 탈질효율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 앞서 9개월간 운전된 촉매의 활성저하의 직접적인 원인으로 Ca에 의한 활성저하가 발생한 것으로 판단된다.

VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 SCR 반응은 촉매와 반응물간의 산소 전이로 진행된다. Lietti 등[17]은 NO를 유입시키면서 TPR분석을 수행한 결과 impurity로서의 O<sub>2</sub> 감소 시점과 NO의 감소시점이 일치함을 말하며 이는 격자산소의 참여를 의미하며 동시에 환원의 용이성을 언급하였다. 또한, VO<sub>x</sub>-WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매보다 탈질효율이 더 높은 이유를 촉매의 환원성(reducibility)의 차이 때문이라고 보고하였다. 또한, Sorrentino[18]은 H<sub>2</sub>-TPR에서 쉽게 환원되는 촉매가 SCR 반응에서 NO에 대한 활성이 더 높으며 H<sub>2</sub>-TPR에서 발견되는 환원력과 활성과의 관계가 있다고 보고하였다. 이에 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 환원성에 Ca 이온이 미치는 영향을 조사하기 위하여 Ca 함량에 따른 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 H<sub>2</sub>-TPR 실험을 수행하여 Figure 6에 나타내었다.

그 결과, Ca 함량이 증가함에 따라 수소에 의해 소모되는 최대 환원 피크가 점차 고온으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 Ca의 함량이 증가함에 따라 촉매의 환원성이 낮아지고 격자산소의 참여를 방해하게 되어 반응 활성이 저하에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그러나 기존연구자들을 통해 알칼리금속이 촉매에 미치는 영향은 H<sub>2</sub>-TPR 결과에 의한 환원성(reducibility)의 차이보다는 NH<sub>3</sub> 흡착 특성에 의한 효율저하가 보다 크다고 보고되고 있다[4-6].

Nicosia 등[14,16]에 따르면 K, Ca 등에 의한 활성저하는 Bronsted 산점과 V<sup>5+</sup> = O점(site)을 막을 정도도의 VO<sub>x</sub>(010) 표면의 non-atomic hole을 차지함으로써 NH<sub>3</sub>가 활성점에 접근하기 어려운 상태를 만들어 발생된다고 하였다. 따라서 동일한 VO<sub>x</sub> structure를 가지고 있는 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 대하여 촉매 표면에 존재하는 Ca가 NH<sub>3</sub> 흡착특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매와 Ca 이온을 함량별로 첨가한 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NH<sub>3</sub>-TPD를 수행하여 Figure 7에 나타내었으며 NH<sub>3</sub>-TPD의 면적을 산출하여 Figure 8에 Ca의 함량에 따라 변화하는 NH<sub>3</sub> 흡착량을 나타내었다.

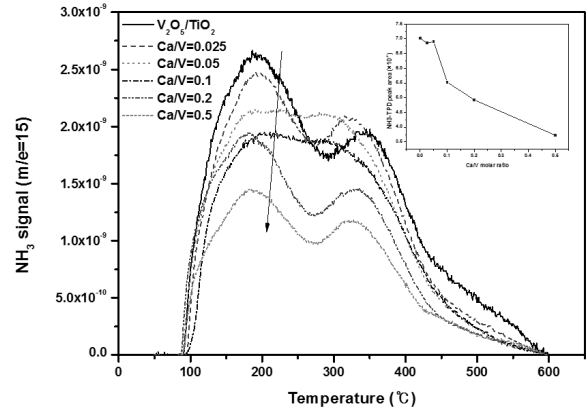


Figure 7. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with different Ca loading.

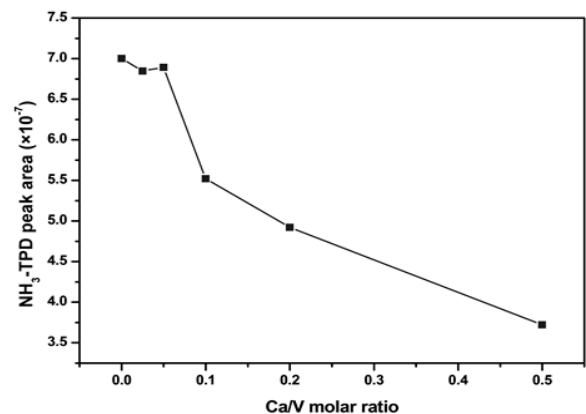


Figure 8. NH<sub>3</sub>-TPD peak area of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with different Ca loading.

Ca 함량이 증가할수록 탈착되는 NH<sub>3</sub> signal (m/e = 15)의 intensity가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Nicosia 등[16]의 주장과 같은 현상에 의해 발생된 것으로 판단할 수 있다. Ca 함량이 증가될수록 활성점과 반응하여 자리를 차지하는 양이 증가됨으로써 NH<sub>3</sub> 흡착을 어렵게 하는 것으로 판단할 수 있다. 즉 9개월 동안 SCR 반응을 진행하는 과정 중에 촉매 표면에 Ca 침착됨에 따라 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NH<sub>3</sub> 흡착능력이 감소하게 되어 SCR 반응활성이 저하된 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR 반응에 알칼리금속이 미치는 영향 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 150,000 Nm<sup>3</sup>/hr 규모의 연소로에서 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 SCR 9개월 운전결과 SCR 반응활성이 40% 이하로 낮아지는 결과를 나타내었으며 이러한 반응활성 저하의 원인을 규명하기 위해 다양한 분석을 수행하였다. XRD 분석결과 TiO<sub>2</sub>의 상전이와 표면의 VO<sub>x</sub>의 결정화는 일어나지 않았으며 비표면적 및 공극의 직경 또한 큰 변화가 관찰되지 않아 열에 의한 촉매의 물리적 특성의 변화는 활성저하의 원인이 아닌 것으로 나타났다. VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 알칼리금속 피독의 여부를 확인하고자 성분 분석을 수행한 결과 SCR 9개월 운전 촉매에서 S는 검출되지 않고 Ca이 다량 검출되어 Ca/Ti 비가 0.150으로 나타남에 따라 SO<sub>2</sub>에 의한 피독이 아닌 Ca이 촉매와

화학 결합되어 반응활성의 저하를 초래한 것으로 나타났다. 계속하여 Ca이 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 미치는 영향을 조사하고자 인위적으로 Ca를 첨가하여 NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행한 결과 Ca이 첨가됨에 따라 NH<sub>3</sub>의 흡착량이 감소함을 확인하였으며, 이에 따라 반응활성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, SCR 9개월 운전된 촉매는 Ca이 피독됨에 따라 NH<sub>3</sub>의 흡착량이 감소하게 되어 반응활성이 저하된 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 2015학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

## References

1. S.-U. Park and Y.-H. Lee, Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, *Atmos. Environ.*, **36**, 619-628 (2002).
2. K. Skalska, J. S. Miller, and S. Ledakowicz, Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review, *Sci. Total Environ.*, **408**, 3976-3989 (2010).
3. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, and J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous catalysis, 2nd ed., 2352-2385, Wiley-VCH, German (2008).
4. M. Calatayud and C. Minot, Effect of alkali doping on a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst from periodic DFT calculations, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6411-6417 (2007).
5. L. Chen, J. Li, and M. Ge, The poisoning effect of alkali metals doping over nano V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts on selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>, *Chem. Eng. J.*, **170**, 531-537 (2011).
6. M. Klimczak P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas, and P. Claus, High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH<sub>3</sub>-SCR catalysts—Part I: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.*, **95**, 39-47 (2010).
7. Q. Wan, L. Duan, J. Li, L. Chen, K. He, and J. Hao, Deactivation performance and mechanism of alkali (earth) metals on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for oxidation of gaseous elemental mercury in simulated coal-fired flue gas, *Catal. Today*, **175**, 189-195 (2011).
8. K. H. Park, J. Y. Lee, S. H. Hong, S. H. Choi, and S. C. Hong, A study on the deactivation of commercial DeNox catalyst in fired power plant, *Appl. Chem. Eng.*, **19**, 376-381 (2008).
9. A. Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, and S. Nojima, Studies on the preparation of supported metal oxide catalyst using JRC-reference catalysts; II. Vanadia-titania catalyst: effect of starting solution and phase of titania, *Appl. Catal. A-Gen.*, **232**, 93-106 (2002).
10. E. M. Serwicka, Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses, *Catal. today*, **56**, 335-346 (2000).
11. P. Forzatti, I. Nova, and A. Beretta, Catalytic properties in deNO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> reactions, *Catal. today*, **56**, 431-441 (2000).
12. F. Tang, B. Xu, H. Shi, J. Qiu, and Y. Fan, The poisoning effect of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions doped on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>, *Appl. Catal. B-Environ.*, **94**, 71-76 (2010).
13. T. Shikada and K. Fujimoto, Effect of added alkali salts on the activities of supported vanadium oxide catalysts for nitric oxide reduction, *Chem. Lett.*, **12**, 77-80 (1983).
14. D. Nicosia, I. Czeka, and O. Krocher, Chemical deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution: part II. Characterization, *Appl. Catal. B-Environ.*, **77**, 228-236 (2008).
15. O. Krocher and M. Elsener, Chemical deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution: I. Catalytic studies, *Appl. Catal. B-Environ.*, **77**, 215-227 (2008).
16. D. Nicosia, M. Elsener, O. Krocher, and P. Jansohn, Basic investigation of the chemical deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts by potassium, calcium, and phosphate, *Top. Catal.*, **42**, 333-336 (2007).
17. L. Lietti, P. Forzatti, and F. Bregani, Steady-State and Transient Reactivity Study of TiO<sub>2</sub>-Supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> De-NO<sub>x</sub> Catalysts: Relevance of the Vanadium-Tungsten Interaction on the Catalytic Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3884-3892 (1996).
18. A. Sorrentino, S. Rega, D. Sannino, A. Magliano, P. Ciambelli, and E. Santacesaria, Performances of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based catalysts obtained by grafting vanadyl tri-isopropoxide on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> in SCR, *Appl. Catal. A-Gen.*, **209**, 45-57 (2001).