

상용 SCR 촉매의 바나듐 표면밀도가 반응활성 및 SO₂ 내구성에 미치는 영향연구

원종민 · 박광희 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 환경에너지공학과 일반대학원, *환경에너지공학과
(2016년 12월 9일 접수, 2017년 1월 4일 심사, 2017년 1월 26일 채택)

Effect of Vanadium Surface Density of SCR Catalyst on Reaction Activity and SO₂ Durability

Jong Min Won, Kwang Hee Park, and Sung Chang Hong^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea
(Received December 9, 2016; Revised January 4, 2017; Accepted January 26, 2017)

초 록

본 연구에서는 다양한 상용 SCR 촉매의 NH₃-SCR 반응특성을 확인하기 위하여 반응활성 및 XRD, BET, Raman 분석을 수행한다. 상용 SCR 촉매는 바나듐 함량(1.3-5.4 wt%)이 증가함에 따라 선형적으로 반응속도가 증가됨을 확인할 수 있다. 또한, 상기 분석을 통하여 VO_x 표면밀도가 8.1 이상의 촉매를 선별하고, 표면 구조분석을 통해 Crystalline VO_x가 형성되지 않은 범위 내에서 촉매 내 WO_x의 첨가는 TOF를 증가시키는 것으로 확인할 수 있다. SO₂ 내구성의 경우 바나듐 함량이 증가하면 크게 감소하는 경향을 보이며, W과 Si가 첨가될 때 내구성이 가장 크게 증가한다.

Abstract

In this study, the reaction activity and XRD, BET, and Raman analysis were performed to verify NH₃-SCR reaction characteristics of various commercial SCR catalysts. It can be seen that the reaction rate of each commercial SCR catalyst increased linearly with increasing the vanadium content (1.3-5.4 wt%). In addition, through the above analysis, it was possible to confirm that the addition of WO_x in the catalyst increased the Turn over frequency (TOF) within the range where the VO_x surface density was more than 8.1 and the crystalloid VO_x was not formed through the surface structure analysis. SO₂ durability tended to decrease with increasing the vanadium content, and the durability increased the most when W and Si were added.

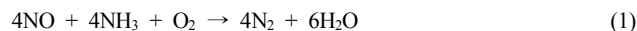
Keywords: SCR, NO_x, NH₃, Surface density, Crystalline VO_x

1. 서 론

화석연료가 연소되는 동안 생성되는 질소산화물(NO_x)은 주된 대기 오염 물질이다. 질소산화물은 주로 이동오염원, 고정오염원의 연소과정에서 배출된다[1-3]. 또한, 산성비와 광화학스모그 같은 환경물체의 발생을 야기시키는 것으로 알려져 있다. 과거부터 현재까지 이동오염원은 급속한 경제발전에서 전 세계적으로 자동차 보유수량이 증가하는 추세이다. 이로 인하여 배기가스에 대한 규제가 전 세계적으로 강화되고 있다. 자동차는 크게 두 가지 종류로 연료의 종류에 따라서 가솔린 자동차와 디젤자동차로 구분되고 있다. 가솔린 자동차의 경우 배출되는 오염물질을 제거하기 위한 삼원촉매(three-way -catalyst)가 개발되어 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(Hydrocarbon)

등의 물질을 제거함으로써 디젤자동차가 보다 많은 오염물질을 배출하는 실정이다. 따라서 디젤자동차에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위한 후처리 기술에 연구가 증가되는 추세이다[4].

NH₃에 의한 NO_x의 SCR은 배기가스를 정화하기 위한 잠재적인 공정이다. NO_x 제거를 위한 탁월한 기술은 안정성, 경제성 및 제거 효율이라는 기준을 갖추어야 한다. 방정식 (1)에 나타낸 바와 같이, 배기가스에 함유된 NO_x는 NH₃에 의해 N₂ 및 H₂O로 감소된다.



전 세계적으로 많은 문헌들을 통하여 NH₃-SCR 촉매는 개발이 진행되었으며, 광범위하게 연구가 진행되었다. 바나듐 계 촉매는 담체의 특성, 제조 방법, 촉진제의 첨가 및 소성 온도를 기초하여 다양한 물리·화학적 성질을 나타낸다[5-6]. 이러한 촉매의 물리·화학적 성질은 촉매활성 및 표면 바나듐 중의 유형에 영향을 미친다[7-8]. 바나듐은 촉매표면에서 isolated vanadium (사면체 또는 팔면체 배위), polymeric type vanadium (산화 티타니아에 분산) 및 bulk vanadium oxide

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

Table 1. Composition, VOx Contents (wt%) and Promoter Contents (wt%) of VOx/TiO₂ Catalysts

| Catalyst | VOx contents (wt%) | Promoter contents (wt%) | |
|----------|--------------------|-------------------------|------------------|
| | | WOx | SiO ₂ |
| A | 5.4 | - | |
| B | 3.1 | 6.3 | |
| C | 2.5 | 4.6 | |
| D | 2.4 | 4.3 | |
| E | 1.4 | 5.3 | 1.6 |
| F | 1.3 | 3.7 | 4.4 |

(비정질 또는 결정 형태)과 같은 다양한 형태로 존재한다[9-11]. 이러한 구조는 NH₃-SCR 반응에 다양한 영향을 미친다[12-13]. 촉매 활성화는 polymeric vanadate종의 비 반응활성이 monomeric vanadyl종보다 더 큰 것으로 나타났다[14]. 또한, polymeric종은 공급 물의 O₂ 농도가 증가함에 따라 monomeric종보다 낮은 N₂ 선택도를 갖는다[15]. Polymeric 종은 격자 산소의 이동성을 증가시키고 높은 가역성을 나타낸다[16]. 이를 통하여 바나듐 종의 구조를 이해하면 보다 효율적인 SCR을 개발할 수 있다.

SCR 촉매는 금속산화물 촉매부터 zeolite 촉매에 이르기까지 다양하게 제시되고 있으며, 각 촉매에 대한 반응조건의 영향에 대해 집중적인 연구가 수행되고 있다. 이 중 VOx/TiO₂는 NH₃-SCR 기술에 있어서 SO₂에 대한 저항성이 우수하며 상업적으로 안정된 기술로서 가장 널리 사용되고 있다[17-19]. 그러나, LNG를 제외한 대부분의 연료가 황성분을 포함한 화석연료이며, 배기가스에 상당량의 SO₂가 포함된 배출가스가 발생한다. 이러한 SO₂는 SCR 환원제인 암모니아 및 배가스 내의 수분과 반응하여 NH₄HSO₄가 촉매의 표면에 형성되어 촉매의 활성저하를 유발한다. VOx/TiO₂는 또한 상대적으로 SO₂에 대한 저항성이 우수하지만 이들 촉매 역시 300 °C 이하의 낮은 온도에서는 촉매의 활성저하가 발생한다[20]. VOx/TiO₂촉매는 monolayer 이하에서 첨가될 경우 바나듐의 함량과 탈질효율은 비례하여 선형적으로 증가를 하는 긍정적인 측면이 있다[21]. 하지만 바나듐의 함량이 증가할수록 SO₂의 SO₃로의 전환율이 증가하는 부정적인 측면도 동시에 갖는다[22].

이를 통하여 본 연구에서는, 바나듐 함량이 각기 다른 A의 경우 소각로, B와 C의 경우 천연가스 화력 발전소, D의 경우 증유화력 발전소, E 및 F의 경우 석탄화력 발전소에 적용되는 6개의 국내외 상용촉매를 이용하여 탈질효율 및 SO₂ 내구성을 연구하기 위해 XRD, BET, Raman 분석을 통하여 상용촉매 내 바나듐, 첨가제 함량 및 구조적 특성과의 상관성 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

상용적으로 사용되는 SCR 촉매를 다양한 적용처로부터 입수하였다. 바나듐 함량이 각기 다른 SCR 촉매에서 A의 경우 소각로, B와 C의 경우 천연가스 화력 발전소, D의 경우 증유화력 발전소, E 및 F의 경우 석탄화력 발전소에 적용되는 6개의 국내·외 상용촉매이며 이 상용촉매들은 TiO₂를 담체로 하여 바나듐, 텅스텐, 실리카 등의 금속들이 담지 되었으며 각 촉매의 구성물질 및 함량을 Table 1에 명시하였다.

2.1. 촉매의 활성평가

반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, NH₃, NOx인 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 통하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분공급 방법으로는 N₂가 증류수로 채워진 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며, 이때 공급되는 수분 양을 일정하게 유지하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 이때 공급되는 수분이 응축되는 것을 방지하기 위해서 heating band를 감아 180 °C를 유지하고, 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였다.

반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로써 내경 8 mm, 외경 10 mm, 높이 80 cm인 석영관으로 제작하였다. 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 온도차를 측정하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 분석기와 검지관을 사용하였다. 먼저 NOx종 중에서 NO의 경우 비분산 적외선 가스분석기 (ZKJ-2, Fuji Electric Co.) 및 N₂O 측정의 경우 비분산적외선 가스분석기 (ULTRAMAT 6, Siemens Co.)를 사용하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분을 chiller 내 수분trap을 통하여 제거하였다. NO₂의 경우 주반응기 outlet에서 검지관(9 L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였으며, 수분의 경우 상대습도 분석기(Center310, Center Technology Crop.)를 사용하여 측정 한 후 유입되는 반응물 가스의 부피를 고려하여 vol%로 보정한 후에 유입시켰다.

상기의 방법을 통해 반응물 가스들이 반응시작 온도에서 정상상태에 도달하게 되면 수분을 투입하고, 이 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 지속시킨 후에 농도변화를 측정하였다. 각 촉매의 반응활성은 NOx 전환율로 나타내었으며 식 (2)과 같이 정의하였다. 모든 데이터는 반응온도에서 60 min 동안 steady state에 도달한 후에 측정하였다.

$$NOx(\text{conversion, \%}) = \frac{C_{inlet\ NOx} - C_{outlet\ NOx}}{C_{inlet\ NOx}} \times 100 \quad (2)$$

2.2. 촉매 특성분석

XRD (X-ray diffraction) 분석은 상용 SCR 촉매의 결정구조를 분석하기 위하여 실시하였으며, PANalytical Co.의 X'Pert PRO MRD에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu K α ($\lambda = 1.5056 \text{ \AA}$)가 사용되었으며, X-ray generator는 30 kW이고, monochromator는 사용하지 않았다. 2 Theta 는 10~90°의 범위에서 6 °/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

상용 SCR 촉매의 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 각각의 촉매 시료는 110 °C에서 4 h 동안 진공 상태로 degassing 한 후에 분석하였다.

상용 SCR 촉매표면의 활성금속인 바나듐의 결정구조 분석을 위한 Raman 분석은 Nd:YAG laser가 장착된 Horiba Co.의 LapRam ARAMIS를 사용하였다. Detector는 multichannel thermal electric cooled (-70 °C) CCD를 사용하였으며, laser source는 He-Ne laser (Red 633 nm)를 사용하였으며, laser power는 5 mW이고, scan 회수는 100으로 사용하였다. Raman shift range는 700-1200 cm⁻¹이며, resolution은 1.7-2 cm⁻¹로 하여 분석하였다. 분석한 촉매는 내경 1 mm의 tube에 충전한 후에 air 분위기에서 350 °C까지 승온하여(10 °C/min)

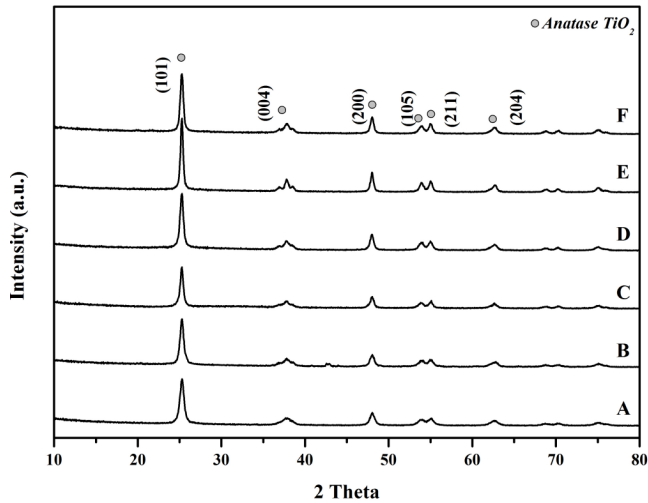


Figure 1. X-ray diffraction spectra of VOx/TiO₂ catalysts.

30 min간 유지하여 전처리한 후에 분석을 수행하였다.

상용 SCR 촉매의 VOx surface density, Reaction rate, TOF는 다음과 같은 식들을 통하여 계산되었다.

$$n_s (\text{VOx nm}^{-2}) = \frac{C_v \times N_A}{M_{Mc} \times S_{BET} \times 10^{18} (\text{nm}^2/\text{m}^2)} \quad (3)$$

$$k (\mu\text{mole/g} \cdot \text{sec}) = -\frac{F_o}{w} \ln(1-X) \quad (4)$$

$$k (\mu\text{mole/g} \cdot \text{sec}) = -\frac{F_o}{M} \ln(1-X) \quad (5)$$

상기 식 (3)에서 c_v (g/g)는 바나듐의 함량, N_A 는 아보가드로 수(6.02×10^{23} /mole), M_w 는 바나듐의 분자량(50.94 g/mole) 그리고 S_{BET} (m^2/g)는 TiO₂의 비표면적을 나타낸다. 상기 식 (4)에서 F_o 는 반응물 주입속도(mole/s), w 는 촉매량(g), X 는 NOx 전화율을 나타낸다. 상기 식 (5)에서 F_o 는 반응물 주입속도(mole/s), M 은 바나듐 몰수, X 는 NOx 전화율을 나타낸다.

SO₂ 내구성 평가는 초기의 SCR 반응속도를 k_0 로 나타내었을 때, 반응시간에 따른 SCR 반응속도를 k 로 나타내었다. $k/k_0 = 0.70$ 일 때의 시간을 SO₂의 내구성의 척도로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다양한 상용 SCR 촉매에 따른 반응특성 연구

바나듐 함량 및 다양한 물성을 가지고 있는 상용 SCR 촉매는 먼저, A의 경우 소각로, B와 C의 경우 천연가스 화력 발전소, D의 경우 증유화력 발전소, E 및 F의 경우 석탄화력 발전소에 적용되는 6개의 국내·외 상용촉매로써 용도에 따라 각기 다른 물성을 나타낸다. 다양한 종류의 SCR 촉매에 대하여 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과는 Figure 1과 같다.

XRD 분석결과 6종의 촉매 모두 2 Theta = 25.28, 37.8, 48.0, 53.94, 55.1, 62.72°에서 관찰되는 anatase TiO₂ 주 피크 회절면[23] 결정만이 확인되었다. 활성물질인 바나듐의 crystalline VOx 의하여 발생하는

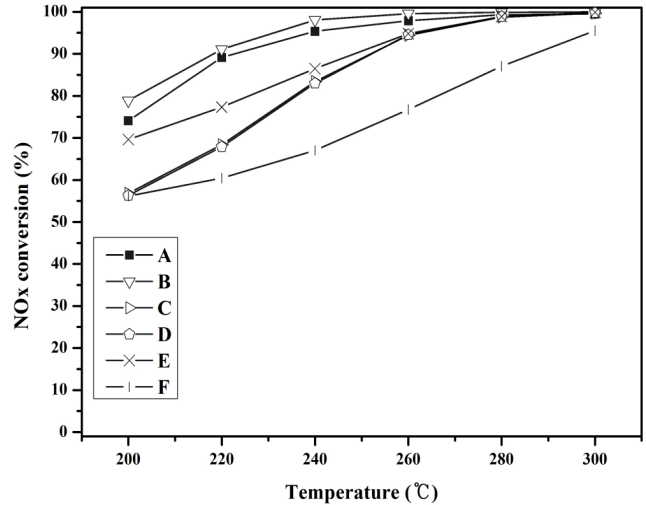


Figure 2. Effect of temperature on NOx conversion for the SCR of NO by NH₃ of VOx/TiO₂ catalysts as a function of V loading (Reaction conditions : NO : 748 ppm, NO₂ : 55 ppm, O₂ : 3 %, H₂O : 6%, NH₃/NOx : 1.0, S.V : 60,000 hr⁻¹).

피크가 관찰되지 않았다. 따라서 상기 6개의 상용 SCR 촉매는 모두 anatase TiO₂를 담체(support)로 제조된 것임을 확인할 수 있다. 또한, 지지체로 사용되는 TiO₂의 경우 촉매 제조 시 소성온도가 증가함에 따라 anatase TiO₂ (101) intensity가 증가한다[24]. 이는 소성온도가 증가함에 따라 비결정질의 티타닌산이 결정화되어 anatase TiO₂의 결정화도가 증가함을 의미한다. 준안정성인 anatase는 고온의 열에 의해 rutile로 상전이 되는 것으로 알려져 있지만[25], 상기의 결과에서는 rutile 상 TiO₂는 관찰되지 않았다. 6개의 상용 SCR촉매의 XRD 결과 중 E 촉매의 경우 anatase TiO₂ 주 피크 중에서 (101), (004)면의 intensity가 특히 발달된 것으로 보아 촉매 제조 시 사용된 TiO₂는 고온에서 열처리되어 결정화도가 증가된 것으로 보이며, 그로 인한 촉매 물성이 반응활성에 차이를 미칠 것으로 판단된다.

이후 다양한 상용 SCR 촉매들의 탈질효율을 비교하고자 반응실험 조건으로는 반응 전 촉매를 300 °C로 승온하여 3% O₂/N₂를 흘리며, 1 h 동안 전 처리 시킨 후, NOx (NO : 748 ppm, NO₂ : 55 ppm) 803 ppm, NH₃/NOx ratio 1.0, O₂ 3 vol% N₂ balance, H₂O 8 vol%, 반응온도 200~300 °C 그리고 공간속도 60,000 hr⁻¹으로 반응가스를 유입시키면서 반응온도에 따른 반응활성 실험을 수행하였으며 그 결과는 Figure 2와 같다.

반응온도에 따른 상용 SCR 촉매의 반응활성을 수행한 결과, 먼저 저온영역인 200 °C부터 300 °C까지 모든 촉매들은 각기 다른 반응온도에서 서로 다른 반응활성을 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 상용 SCR 촉매는 다양한 조건으로 바나듐 및 첨가제가 다양한 TiO₂에 담지되어 제조된 상용촉매 간의 활성차이가 나타나는 것으로 판단된다. 200-280 °C까지의 반응온도에서 활성이 가장 높은 촉매는 B 촉매이며, F 촉매의 경우 그 활성이 다른 상용 SCR 촉매들에 비해 상대적으로 저조한 활성을 나타냈다. 또한, B와 F 촉매 외에 다른 상용 SCR 촉매들의 전체 반응온도에서의 활성도는 B > A > E > C > D > F 순서로 나타났다. 이어서 A, B 촉매의 반응활성 비교 시 A의 경우 소각로에 사용되는 촉매이며, B의 경우천연가스 화력발전소에 사용되는 촉매이다. 서로 사용되는 수요처가 다른 촉매이지만 반응활성 비교 시 비슷한 반응활성 곡선을 나타내었다. 또한 C, D 촉매의 경우 각각

Table 2. Composition, Surface Area (SBET, m²/g) and Surface Density (atoms/nm²) of VOx/TiO₂ Catalysts

| Catalyst | SBET (m ² /g) | VOx Surface density (atoms/nm ²) |
|----------|--------------------------|--|
| A | 100 | 8.7 |
| B | 62 | 8.1 |
| C | 81 | 5.0 |
| D | 74 | 5.2 |
| E | 46 | 4.8 |
| F | 61 | 3.5 |

천연가스 화력발전소, 중유화력발전소로 A, B 촉매와 마찬가지로 서로 다른 수요처에 사용되는 촉매지만 거의 비슷한 반응활성 곡선을 나타내는 경향을 보인다. 상기의 결과들을 바탕으로 다양한 상용 SCR 촉매들은 같은 사용처라도 각기 다른 반응활성을 나타내는 것을 확인하였다. 다른 사용처의 상용촉매가 서로 비슷한 활성을 나타내는데 이는 촉매의 구성성분인 활성금속 및 첨가제의 함량과 비표면적, 표면 VOx 밀도들의 다양한 촉매특성들의 차이로 인해 반응활성이 차이가 발생한 것으로 판단된다. 이를 통하여 상기 탈질 반응활성을 수행한 다양한 상용 SCR 촉매의 구조적 특성 및 VOx 표면밀도와 반응활성과의 상관관계를 알아보기 위해 BET 분석을 수행하였다.

사용된 6종의 상용 SCR 촉매의 구성성분 및 비표면적을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 측정된 비표면적은 46-100 m²/g이다. 비표면적 측정값에서 가장 낮은 값을 나타내는 E 촉매의 경우 앞선 XRD 분석에서 확인된 결과 anatase TiO₂ 주 피크 중 (101), (004)면의 intensity가 특히 발달된 결과가 나타났는데 이는, 촉매 제조 시 사용된 TiO₂가 고온에서 열처리 되어 결정화도가 증가되었으며, 그로 인해 비표면적 또한 가장 낮게 나타난 것으로 판단된다. 하지만 각 상용 SCR 촉매의 비표면적의 측정값은 앞선 탈질반응에서의 각 촉매의 반응활성과 비표면적과의 상관성을 나타내진 않았다. 이어서 촉매의 활성물질인 바나듐 함량은 각각 5.4-1.3 wt%로 나타났다. 분석된 비표면적과 바나듐 함량을 이용하여 VOx 표면밀도를 계산하였다. 먼저, A 촉매의 경우 8.7, B 촉매의 경우 8.1, C 촉매의 경우 5.0, D 촉매의 경우 5.2, E 촉매의 경우 4.8, F 촉매의 경우 3.5 atoms/nm²로 각각 계산되었다. VOx 표면밀도 값은 A > B > D > C > E > F의 순서로 계산되었지만, 반응활성과의 상관성을 비교하기에는 각각의 상용 SCR 촉매에 다양한 첨가제의 담지로 촉매의 물성이 모두 다르기 때문에 상관성을 나타내기에는 어려울 것으로 판단된다. 다음으로, 촉매의 구성성분에 있어서 A 촉매의 경우 바나듐과 티타늄 원소만이 분석되었으며, B, C 촉매는 W가 각각 6.3, 4.6 wt%로 측정되었다. E, F 촉매는 W가 각각 5.3, 3.7 wt%로 측정되었으며, Si가 각각 1.6, 4.4 wt%로 측정되었다. Wachs 등[26]의 연구진은 monolayer 표면밀도 (monolayer surface density)가 7.9 VOx/nm²이며, 그 이상의 경우 crystalline VOx가 관찰된다고 하였으나, 본 연구결과에서 VOx 표면밀도가 7.9 VOx/nm² 이상인 8.7과 8.1 VOx/nm²로 계산된 A, B 촉매의 경우에도 상기 XRD 분석결과에서 나타난 바와 같이 crystalline VOx가 관찰되지는 않았다. Kwon 등 [27]의 연구진에 따르면 NH₃-SCR 반응에 있어서 우수한 탈질활성을 나타내는 VOx 표면밀도는 약 6.0 VOx/nm²이며, 이때 촉매의 활성금속은 crystalline VOx가 관찰된다고 언급하고 있다. 반면, 이러한 차이의 원인은 촉매제조 시 첨가되는 금속산화물의 이온과 담체인 TiO₂의 정전력(electrostatic forces)에 의하여 분산성이 달라지며, 정전력은 첨

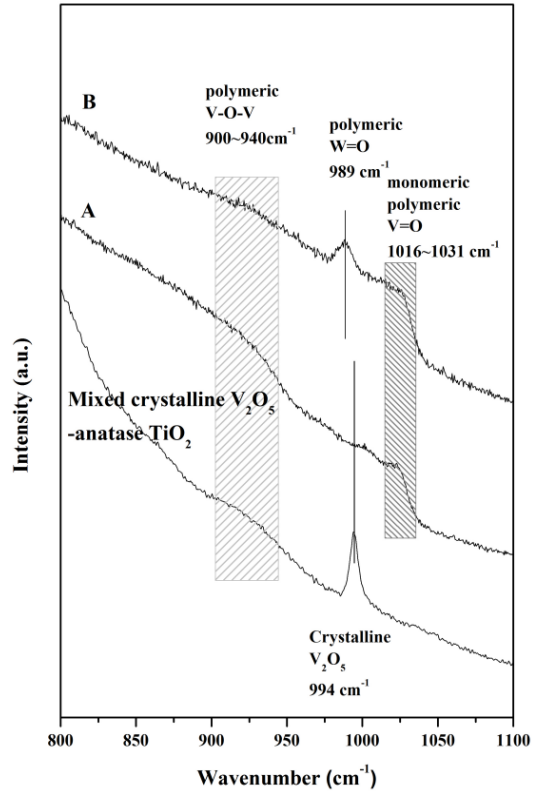


Figure 3. Raman spectra of A, B catalysts and mixed crystalline VOx-Anatase TiO₂ sample.

가되는 용액의 pH와 TiO₂의 제타전위(zeta potential)에 영향을 받아 표면의 형성되는 금속산화물의 형태가 달라지기 때문에[28,29], VOx 표면밀도가 7.9 atoms/nm² 이상임에도 crystalline VOx가 관찰되지 않은 것으로 판단된다.

3.2. 다양한 상용 SCR 촉매의 VOx structure에 따른 반응특성 연구

촉매 내 활성금속인 바나듐이 Crystalline VOx 형태로 소량 존재할 경우 XRD 분석으로 측정이 되지 않으며, Raman 분석을 이용하여 그 존재 여부를 판단할 수 있다. 이에 Crystalline VOx 형태가 발생할 수 있는 표면밀도가 7.9 atoms/nm² 이상으로 계산된 A, B 촉매와 결정상 V₂O₅와 결정상 anatase TiO₂를 물리적으로 혼합한 시료의 Raman 분석을 수행하여 Figure 3에 나타내었다. A, B 두 촉매의 경우 1016-1031 cm⁻¹에서 명확한 피크가 관찰되었으며, A, B 촉매와 결정상 VOx와 결정상 anatase TiO₂를 혼합한 시료에서는 900-940 cm⁻¹에서 폭이 넓은 피크가 공통적으로 관찰되었다. B 촉매는 A 촉매와 다르게 989 cm⁻¹에서 피크가 관찰되었다. 결정상 V₂O₅와 결정상 anatase TiO₂를 혼합한 시료의 경우 994 cm⁻¹에서 피크가 관찰되는데, 이는 crystalline VOx에 의한 피크이다. 이를 통해 A, B 촉매의 바나듐 표면밀도는 7.9 atoms/nm² 이상으로 결정상 V₂O₅와 결정상 anatase TiO₂를 혼합한 시료와 비교 시 crystalline VOx가 두 촉매에서 표면밀도가 높아도 발생되지 않음을 확인하였다. 반면 A, B 촉매의 1016-1031 cm⁻¹에서의 피크는 표면에 분산된 isolated monomeric vanadate와 polymeric vanadate의 V=O terminal bond에 의한 것이며, 900-940 cm⁻¹에서의 피크는 polymeric vanadate의 V-O-V bond에 의하여 발생하는 피크이다. 989 cm⁻¹에서의 피크는 polymeric tungstate의 W=O terminal bond에

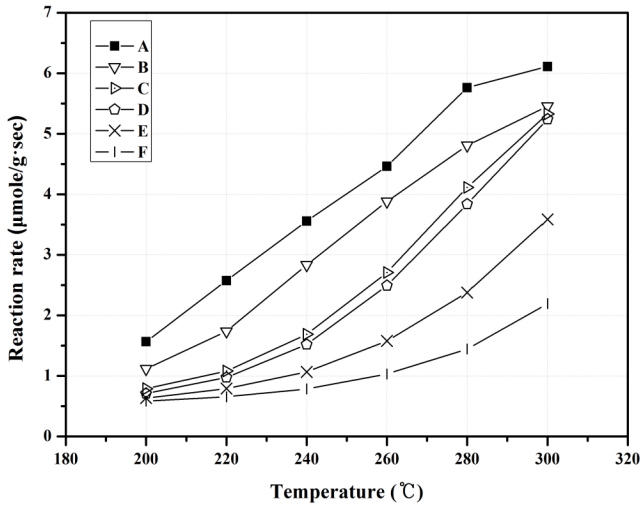


Figure 4. Reaction rate for the SCR of NO by NH₃ of VO_x/TiO₂ catalysts as a function of V loading (Reaction conditions : NO : 748 ppm, NO₂ : 55 ppm, O₂ : 3%, H₂O : 6%, NH₃/NO_x : 1.0, S.V : 60,000 hr⁻¹).

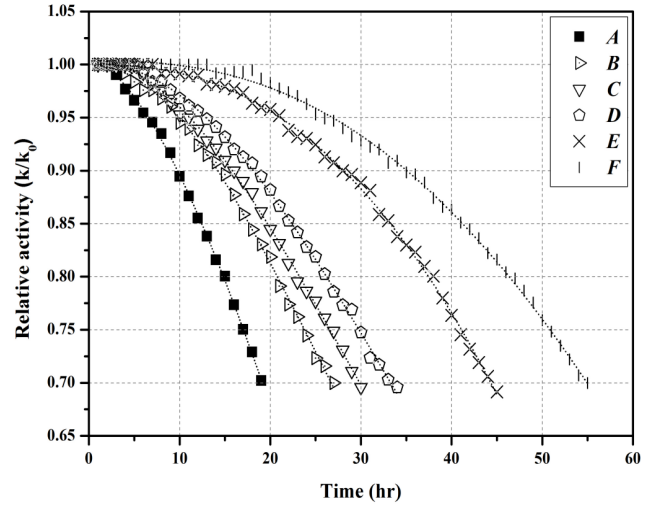


Figure 6. Relative activity in the present of SO₂ for the SCR of NO by NH₃ over of VO_x/TiO₂ catalysts as a function of V loading at 250 °C (Reaction conditions : NO : 748 ppm, NO₂ : 55 ppm, O₂ : 3%, H₂O : 6%, NH₃/NO_x : 1.0, S.V : 60,000 hr⁻¹).

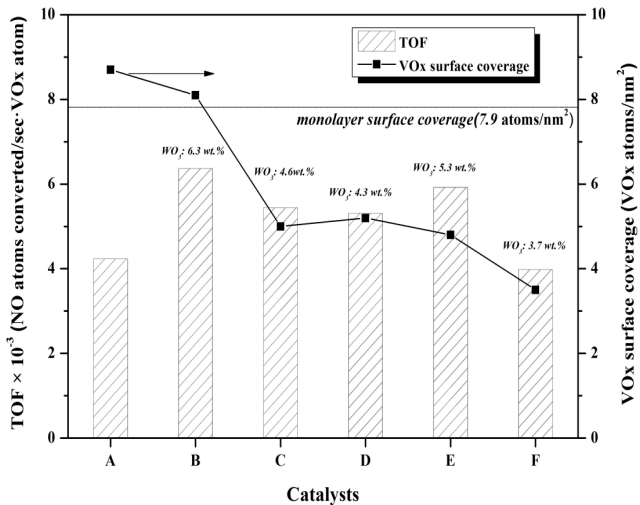


Figure 5. TOF values calculated at 250 °C and VO_x surface density of VO_x/TiO₂ catalysts as a function of V loading.

의한 것이다[30].

상기의 바나듐 함량과 조촉매의 함량이 각기 다른 6종의 상용 SCR 촉매를 이용하여 200-300 °C에서 반응온도에 따른 NO_x 제거 반응활성을 실험하였으며, 이를 촉매량에 따른 SCR 반응속도로 환산하여 Figure 4에 나타내었다. 실험 결과 반응온도가 증가함에 따라 SCR 반응속도는 증가하며, 바나듐 함량이 증가함에 따라 상용촉매 A에서 F까지 순차적으로 SCR 반응속도가 증가함을 확인할 수 있다.

다음으로 250 °C에서의 상용촉매 내 활성금속인 바나듐의 동일한 활성점에 따른 SCR 반응속도의 값을 측정하기 위해서 바나듐원자 1개당 제거되는 NO의 원자수를 계산하여 TOF를 Figure 5에 나타내었다. VO_x 표면밀도가 8.7 atoms/nm²인 A촉매의 TOF는 약 4.2로 계산되었으며, VO_x 표면밀도가 8.1 atoms/nm²인 B촉매의 TOF는 6.3으로 증가하였으며, VO_x 표면밀도가 감소하는 C, D, E, F 촉매의 TOF는 각각 5.4, 5.3, 5.9, 3.9로 감소하는 것을 확인하였다.

상기와 같이 TOF 값의 차이가 발생한 결과는 2가지 요인에 의하여 것으로 판단된다. 첫 번째 요인으로는 VO_x 표면밀도에 따른 바나듐의 구조변화에 기인한 것으로 판단할 수 있다. Giakoumelou 등[14]의 연구진에 따르면 monolayer VO_x 표면밀도(monolayer surface density)가 7.9 atoms/nm²에 가까우며 crystalline VO_x가 형성되지 않을 때, 표면밀도가 증가할수록 TOF가 증가하고 crystalline VO_x가 형성될 때는 TOF가 감소한다는 결과를 제시하였다. 본 연구에서도 B 촉매를 기준으로 C, D, E, F 촉매의 TOF는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 crystalline VO_x가 형성되지 않은 A 촉매의 TOF가 B 촉매의 TOF 보다 작은 이유를 설명할 수 없다. 이는 두 번째 요인인 조촉매의 영향에 기인한 것으로 판단된다. Lietti 등[31]의 연구진에 따르면 VO_x/TiO₂와 VO_x-WO_x/TiO₂ 두 촉매의 동일한 바나듐 함량에서 VO_x/TiO₂와 비교하여 VO_x-WO_x/TiO₂는 WO_x의 첨가로 인하여 촉매의 산화·환원 특성이 우수하여 촉매의 재산화의 유리함에 의하여 TOF가 더욱 크다고 하였으며, WO_x이 증가함에 따라 TOF가 비례하여 증가한다고 하였다. 따라서 A 촉매의 TOF가 B 촉매의 TOF 보다 작은 이유는 조촉매인 WO_x의 첨가에 의해 B 촉매에서 증가된 것으로 판단되며, E 촉매의 TOF가 C, D 촉매의 TOF가 높은 것 또한 WO_x의 함량이 높기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 다양한 상용 SCR 촉매의 SO₂ 내구성 연구

바나듐 함량과 조촉매의 함량이 각기 다른 6종의 상용 SCR 촉매를 이용하여 250 °C에서 SO₂ 존재 시 시간에 따른 초기 SCR 반응속도에 비하여 감소되는 영향을 실험하여 Figure 6에 나타내었다. 실험결과 바나듐 함량이 가장 높은 A 촉매의 초기 SCR 반응속도 대비 70%로 감소되는 시간(k/k₀ = 0.70)은 약 18 h으로 가장 빠르게 SCR 반응속도가 감소하였다. 바나듐 함량이 작은 순서로 B, C, D, E, F 촉매의 초기 SCR 반응속도 대비 70%로 감소되는 시간은 각각 27, 30, 33, 44, 55 h으로 나타났다.

다음은 상기의 250 °C에서 SO₂ 존재 시 시간에 따른 초기 SCR 반응속도에 비하여 감소되는 영향을 실험 결과를 바탕으로 바나듐 함량에 따른 초기 SCR 반응속도 대비 70%로 감소되는 시간과의 관계를

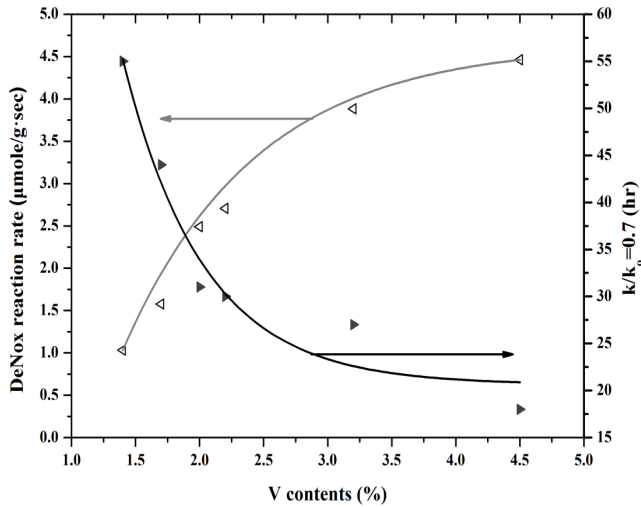


Figure 7. Correlation of SCR activity and $k/k_0 = 0.7$ with V loading of VOx/TiO₂ catalysts as a function of V loading at 250 °C.

Figure 7에 나타내었다. Dunn 등[22]의 연구진이 제시한 바와 같이 바나듐의 함량이 증가할수록 SO₂의 SO₃로의 전환율이 증가한다. 이러한 바나듐 함량에 따라 SO₃ 농도가 증가될수록 SCR 반응속도 대비 시간에 따른 반응활성 감소율은 증가한다[32]. 바나듐 함량이 가장 높은 A 촉매와 B, C, D 촉매와의 반응속도 및 TOF는 다소 차이가 있다. 바나듐 함량 대비 초기 SCR 반응속도에서 70%로 감소되는 시간의 기울기는 W이 첨가된 B, C, D 촉매들과 비교하여 첨가되지 않은 A 촉매는 상대적으로 빠른 활성저하가 발생한 것을 볼 수 있다. 또한 텅스텐 함량이 비슷하거나 상대적으로 낮은 E, F의 촉매의 SCR 반응속도 대비 70%로 감소되는 시간이 B, C, D 촉매들과 비교하여 상대적으로 느린 것을 확인할 수 있다. 이는 바나듐 함량 이외에 다른 요인에 의하여 SO₂ 내구성이 증가된 것으로 판단할 수 있다.

상기와 같은 다양한 상용 SCR 촉매에서 SO₂ 내구성이 증가하는 원인으로는 조촉매에 의한 것으로 판단된다. Hardcastle 등[33]의 연구진에 의하면 250 °C에서 동일한 바나듐 함량에서 WOx을 첨가 시 SO₂ 내구성이 증가한다고 하였다. 따라서 A 촉매에 비하여 B, C, D 촉매가 SCR 반응속도 감소율이 낮은 것은 이처럼 텅스텐이 담지되어 약간의 SO₂ 내구성이 증진된 것으로 판단된다. 또한 E, F 촉매의 SCR 반응속도 대비 70%로 감소되는 시간이 B, C, D 촉매들과 비교하여 상대적으로 느린 것은 촉매에 포함되어 있는 SiO₂ 의한 것으로 판단된다. Kobayashi 등[30]의 연구결과에 의하면 VOx-WOx/TiO₂에 SiO₂가 첨가되었을 때, SiO₂ 함량이 증가할수록 SO₂의 SO₃로의 전환율은 감소한다고 하였다. 이는 기울기 (E, F)가 기울기 (B, C, D)에 비하여 큰 기울기를 나타내는 것은 SiO₂가 첨가되어 SO₂의 전환율을 감소시켜 WOx을 첨가의 영향과 SiO₂가 동시에 작용하여 활성저하가 상대적으로 적은 것으로 판단된다. 따라서, crystalline VOx가 형성되지 않은 범위 내에서 바나듐 함량이 증가할수록 SCR 반응속도는 증가하는 경향이 있으며, W을 조촉매로 첨가하였을 때 SCR 반응속도는 더욱 증가함을 확인하였다. 반면 SO₂에 대한 내구성은 바나듐 함량이 증가할수록 SO₂ 내구성이 감소하는 경향이 있으며, W을 첨가 시 SO₂에 대한 내구성이 증가되며, W과 SiO₂가 첨가되었을 때는 SO₂에 대한 내구성이 증가하는 경향을 보인다. 그러나 W과 SiO₂에 의한 내구성 증가는 이미 기존에 알려져 있는 수준의 SO₂ 내구성 증가이며, 고농도의 SO₂가 존재하는 배기가스의 처리를 위한 SCR 촉매로는 더욱 높

은 내구성을 갖는 촉매가 필요할 것으로 판단된다.

따라서, crystalline VOx가 형성되지 않은 범위 내에서 바나듐 함량이 증가할수록 SCR 반응속도는 증가하는 경향이 있으며, W을 조촉매로 첨가하였을 때 SCR 반응속도는 더욱 증가함을 확인하였다. 반면 SO₂에 대한 내구성은 바나듐 함량이 증가할수록 SO₂ 내구성이 감소하는 경향이 있으며, W을 첨가 시 SO₂에 대한 내구성이 증가되며, W과 SiO₂가 첨가되었을 때는 SO₂에 대한 내구성이 가장 증가하는 경향을 보인다. 그러나 W과 SiO₂에 의한 내구성 증가는 이미 기존에 알려져 있는 수준의 SO₂ 내구성 증가이며, 고농도의 SO₂가 존재하는 배기가스의 처리를 위한 SCR 촉매로는 더욱 높은 내구성을 갖는 촉매가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

상기 결과들을 토대로 상용 SCR 촉매의 활성금속 및 첨가제의 함량과 구조적 특성으로 인한 NH₃-SCR 반응활성 특성연구 및 SO₂ 내구성 연구는 다음과 같은 결론으로 요약할 수 있다.

1. 상용 SCR 촉매는 탈질효율에 있어서 B 촉매가 가장 우수한 반응활성을 나타내었지만, 각 촉매의 바나듐 함량(5.4~1.3 wt%)에 따라 선형적으로 반응온도 200-300 °C에서 반응속도(μmole/g·sec)가 증가됨을 확인하였다.
2. 바나듐원자 1개당 제거되는 NO의 원자수를 계산하는 TOF의 경우 먼저 Raman 분석을 통하여 상용촉매 중 VOx 표면밀도가 8.1 이상인 A, B의 분석을 통해 Crystalline VOx가 형성되지 않은 범위 내에서 WOx의 첨가가 TOF를 증가시키는 것으로 확인하였다.
3. SO₂에 대한 내구성은 바나듐 함량이 증가할수록 반응속도는 증가하지만 SO₂ 내구성이 크게 감소하는 경향이 보이며, W을 첨가 시 SO₂에 대한 내구성이 증가되며, W과 SiO₂가 첨가되었을 때는 SO₂에 대한 내구성이 가장 증가하는 경향을 확인함.

감 사

본 연구는 2016년도 환경부 글로벌 탑 환경기술 개발사업 “고효율 복합 SCR/AOC 촉매개발”(과제번호 : 2016 0020 80004)과제의 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. G. Qi and R. T. Yang, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnOx-CeO₂ catalysts, *J. Catal.*, **217**, 434-441 (2003).
2. S. Roy, M. S. Hegde, and G. Madras, Catalysis for NOx abatement, *Appl. Energy*, **86**, 2283-2297 (2009).
3. 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*, **111-112**, 67-80 (2012).
4. T. Kolli, K. R. Tolonen, and U. Lassi, Influence of BaO on Pd/Al₂O₃-based catalysts in C₂H₄ and CO oxidation as well as in NO reduction, *Catal. Today*, **100**, 303-307 (2005).
5. A. D. Bellifa, Y. N. Tchenar, A. C. Braham, R. Bachir, S. Bedrane, and C. Kappenstein, Preparation and characterization of 20 wt% V₂O₅-TiO₂ catalyst oxidation of cyclohexane, *Appl. Catal.*

- A: Gen.*, **305**, 1-6 (2006).
6. W. Zhao, Q. Zhong, Y. Pan, and R. Zhang, Defect structure and evolution mechanism of O^{2-} radical in F-doped V_2O_5/TiO_2 Catalysts, *Collids Surf. A*, **436**, 1013-1020 (2013).
 7. S. H. Choi, S. P. Cho, J. Y. Lee, S. C. Hong, and S. I. Hong, The influence of non-stoichiometric species of V/TiO_2 catalysts on selective catalytic reduction at low temperature, *J. Mol. Catal. A*, **304**, 166-173 (2009).
 8. C. Wang, S. Yang, H. Chang, Y. Peng, and J. Li, Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$: Acidity, surface species and catalytic activity, *Chem. Eng. J.*, **225**, 520-527 (2013).
 9. D. Srinivas, W. F. Hölderich, S. Kujath, M. H. Valkenberg, T. Raja, L. Saikia, R. Hinze, and V. Ramaswamy, Active sites in vanadia/titania catalysts for selective aerial oxidation of β -picoline to nicotinic acid, *J. Catal.*, **259**, 165-173 (2008).
 10. F. Tang, K. Zhuang, F. Yang, L. Yang, B. Xu, J. Qiu, and Y. Fan, Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 , *Chin. J. Catal.*, **33**, 933-940 (2012).
 11. Z. Wu, V. Schwartz, M. Li, A. J. Rondinone, and S. H. Overbury, Support shape effect in metal oxide catalysis: Ceria-nanoshape-supported vanadia catalysts for oxidative dehydrogenation of isobutane, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1517-1522 (2012).
 12. L. Lietti, I. Nova, and P. Forzatti, Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 over TiO_2 -supported $V_2O_5-WO_3$ and $V_2O_5-MoO_3$ catalysts, *Top. Catal.*, **11-12**, 111-122 (2000).
 13. Y. Peng, C. Wang, and J. Li, Structure-activity relationship of VOx/CeO_2 nanorod for NO removal with ammonia, *Appl. Catal. B*, **144**, 538-546 (2014).
 14. I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, and S. Boghosian, Molecular structure and catalytic activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the SCR of NO by NH_3 : In-situ Raman spectra in the presence of O_2 , NH_3 , NO, H_2 , H_2O , and SO_2 , *J. Catal.*, **239**, 1-12 (2006).
 15. G. T. Went, L. Li-jen, R. R. Richard, and T. B. Alexis, The effects of structure on the activity and Selectivity of V_2O_5/TiO_2 catalyst for the reduction of NO by NH_3 , *J. Catal.*, **134**, 492-505 (1992).
 16. I. Nova, L. dall'Acqua, Li. Lietti, E. Giamello, and P. Forzatti, Studt of thermal deactivation of a deNOx commercial catalyst, *Appl. Catal. B*, **35**, 31-42 (2001).
 17. L. J. Alemany and F. Berti, Characterization and composition of commercial V_2O_5 and WO_3/TiO_2 SCR catalysts, *Appl. Catal. B*, **10**, 299-311 (1996).
 18. S. M. Cho, Properly apply selective catalytic reduction for NOx removal, *Chem. Eng. Prog.*, **90**, 39-45 (1994).
 19. S. C. Wood, Select the right IMOX control technology, *Chem. Eng. Prog.*, **24**, 32-38 (1994).
 20. H. H. Phil, M. P. Reddy, P. A. Kumar, L. K. Ju, and J. S. Hyo, SO_2 resistant antimony promoted V_2O_5/TiO_2 catalyst for NH_3 -SCR of NOx at low temperatures, *Appl. Catal. B*, **78**, 301-308 (2008).
 21. P. G. W. A. Kompio, A. Brückner, F. Hipler, G. Auer, E. Löffler, and W. Grünert, A new view on the relations between tungsten and vanadium in V_2O_5 single bond WO_3/TiO_2 catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 , *J. Catal.*, **286**, 237-247 (2012).
 22. J. P. Dunn, P. R. G. Koppula, H. Stenger, and I. E. Wachs, Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts, *Appl. Catal. B*, **19**, 103-117 (1998).
 23. B. S. Shirke, P. V. Korake, P. P. Hankare, S. R. Bamane, and K. M. Garadkar, Synthesis and characterization of pure anatase TiO_2 nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, **22**, 821-824 (2011).
 24. D. W. Kwon and S. C. Hong, Correlation between physicochemical properties of various commercial TiO_2 supports and NH_3 -SCR activities of Ce/Ti catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 193-198 (2015).
 25. R. D. Shannon and J. A. Pask, Kinetics of the anatase-rutile transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391-398 (1965).
 26. 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).
 27. D. W. Kwon, K. H. Park, and S. C. Hong, Influence of VOx surface density and vanadyl species on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over VOx/TiO_2 for superior catalytic activity, *Appl. Catal. A*, **499**, 1-12 (2015).
 28. Y. Byun, K. B. Ko, M. Cho, W. Namkung, K. Lee, D. N. Shin, and D. J. Koh, Reaction pathways of NO oxidation by sodium chlorite powder, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5054-5059 (2009).
 29. T. W. Chien, and H. Chu, Removal of SO_2 and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous $NaClO_2$ solution, *J. Hazard. Mater.*, **80**, 43-57 (2000).
 30. M. Kobayashi and K. Miyoshi, WO_3-TiO_2 monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH_3 : Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability, *Appl. Catal. B*, **72**, 253-261 (2007).
 31. L. Lietti, J. L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, and F. Bregani, Reactivity of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *Catal. Today*, **29**, 143-148 (1996).
 32. B. R. Deshwal, S. H. Lee, J. H. Jung, B. H. Shon, and H. K. Lee, Study on the removal of NOx from simulated flue gas using acidic $NaClO_2$ solution, *J. Environ. Sci.*, **20**, 33-38 (2008).
 33. F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5031-5041 (1991).