

# 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 계 SCR 촉매에 의한 수은 및 NO 동시 제거

함성원\*

경일대학교 화학공학과  
712-701 경북 경산시 하양읍 가마실길 50

(2016년 11월 4일 접수; 2016년 11월 15일 수정본 접수; 2016년 11월 15일 채택)

## Simultaneous Removal of Mercury and NO by Metal Chloride-loaded V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-based SCR catalysts

Sung-Won Ham\*

Department of Chemical Engineering, Kyungil University  
50 Gamasil-gil, Hayang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 712-701, Korea

(Received for review November 4, 2016; Revision received November 15, 2016; Accepted November 15, 2016)

### 요 약

HCl에 의한 원소수은의 염화수은으로의 산화반응에 대한 열역학적 검토 결과 수십 ppm 수준의 HCl이 존재하는 경우에 SCR 반응 온도범위에서 원소수은의 염화수은으로의 전환은 100% 가능한 것으로 확인하였다. SCR공정 운전 온도범위에서 Cu, Fe, Mn의 염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 우수한 NO 제거 활성을 보였다. NH<sub>3</sub>-TPD 측정결과 NH<sub>3</sub>의 흡착 강도를 나타내는 탈착온도가 높은 촉매가 우수한 NO 제거활성을 나타내었다. 반응가스에 HCl을 공급할 경우 원소수은의 산화반응이 촉진되는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나, NO와 함께 NH<sub>3</sub>가 존재하는 SCR반응 조건에서는 촉매표면에 강하게 흡착되는 NH<sub>3</sub>에 의해 촉매표면에 HCl의 흡착이 방해받기 때문에 HCl에 의한 원소수은의 염화수은으로의 산화반응 활성이 억제되는 것으로 나타났다. SCR반응 조건에서 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 금속염화물이 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 비해 우수한 수은 산화활성을 보이는데 이는 촉매 표면에 존재하는 금속염화물의 염소기가 수은 산화반응에 참여하여 활성을 증가시키기 때문으로 판단된다.

**주제어** : 금속염화물담지 SCR 촉매, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매, 수은 산화, SCR에 의한 NO 제거, 염화수소

**Abstract** : Thermodynamic evaluation indicates that nearly 100% conversion of elemental mercury to oxidized mercury can be attained by HCl of several tens of ppm level at the temperature window of SCR reaction. Cu-, Fe-, Mn-chloride loaded V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts revealed good NO removal activity at the operating temperature window of SCR process. The catalysts with high desorption temperature indicating adsorption strength of NH<sub>3</sub> revealed higher NO removal activity. The HCl fed to the reaction gases promoted the oxidation of mercury. However, the activity for the oxidation of elemental mercury to oxidized mercury by HCl was suppressed by NH<sub>3</sub> inhibiting the adsorption of HCl to catalyst surface under SCR reaction condition containing NH<sub>3</sub> for NO removal. Metal chloride loaded V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts showed much higher activity for mercury oxidation than V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst without metal chloride under SCR reaction condition. This is primarily attributed to the participation of chloride in metal chloride on the catalyst surface promoting the oxidation of elemental mercury.

**Keywords** : Metal chloride-loaded SCR catalyst, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst, Mercury oxidation, NO removal by SCR, Hydrogen chloride

### 1. 서 론

수은은 수중 생태계에서 매우 유해한 메틸수은으로 전환되

어 인간을 포함한 생물체에 침적되면 신경계통에 치명적인 영향을 미치는 대표적인 유해대기오염물질의 하나이다[1,2].

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swham@kui.ac.kr; Tel: +82-53-600-5369; Fax: +82-53-600-5379

doi: 10.7464/ksct.2017.23.2.172 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

또한 수은은 대기 중에 배출되어 수계나 토양에 침적되기 전에 국경을 넘는 장거리 이동을 하기 때문에 지구적 규모의 유해대기오염물질이다[3]. 이러한 수은의 유해성과 장거리 이동성의 특징으로 인해 “수은에 관한 미나마타협약”과 같은 국제적인 협약을 통해 수은 배출억제 등에 공동 대응을 하고 있다. 수은의 가장 대표적인 인위적인 오염원은 석탄화력발전소로 이는 석탄에 함유된 수은이 연소과정에서 연소배기가스에 유입되어 대기 중으로 배출되기 때문이다. 석탄화력발전소는 수은 이외에 산성비와 광화학스모그의 주요 원인물질의 하나인 질소산화물(NO)을 배출하는 주요 오염원으로 알려져 있다[2,4].

석탄화력발전소에서 배출되는 NO와 수은 제거를 위해 가장 성공적으로 널리 상용화된 기술은 각각 선택적촉매환원(selective catalytic reduction, SCR) 기술과 활성탄 주입(activated carbon injection) 기술이다[5-8]. 그러나 NO와 수은 제거를 위해 별도의 기술이 적용되면 과다한 설비투자비와 운전비용에 따른 비효율적인 설비운영을 초래한다. 최근의 연구에서 NO 제거를 위한 SCR 촉매가 HCl에 의해 원소수은(Hg<sup>0</sup>)이 염화수은(HgCl<sub>2</sub>)으로 산화되는 반응에 대해 우수한 활성을 갖고 있다고 보고되고 있다[9-11]. 원소수은은 휘발성이 클 뿐만 아니라 물에 불용성인데 반해 염화수은은 물에 대한 용해도가 매우 크기 때문에 일반적으로 대규모 석탄화력발전소에서 SO<sub>2</sub> 제거를 위해 설치되는 습식 배연탈황설비(wet-flue gas desulfurization, wet-FGD)에서 제거될 수 있다. 따라서 원소수은을 염화수은으로 산화시키는 반응에 우수한 활성을 갖는 SCR 촉매가 적용된다면 SCR 공정은 NO와 수은을 동시에 제거할 수 있는 비용 효율적인 설비가 될 수 있다.

연소배기가스에 HCl과 같은 할로겐화합물이 존재할 경우 HCl이 SCR 촉매표면에 흡착되어 약하게 흡착되거나 가스상의 수은을 산화시키는 Eley-Rideal 메커니즘이나, 서로 인접한 촉매 활성점에 흡착된 수은과의 반응에 의해 원소수은을 산화시키는 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘에 의해 원소수은을 염화수은으로 산화시키는 것으로 보고되고 있다[12,13]. 그러나 다양한 SCR 촉매가 원소수은 산화에 우수한 성능을 보이는 하지만 NO 제거를 위해 공급하는 NH<sub>3</sub>에 의해 원소수은 산화활성이 크게 낮아지는 것으로 보고되고 있다[12-14]. 이는 NH<sub>3</sub>가 촉매표면에 우세하게 흡착하여 원소수은의 산화를 촉진시키는 산화제로 공급되는 HCl의 흡착을 방해하기 때문으로 알려져 있다. 앞선 연구에서 TiO<sub>2</sub>에 CuCl<sub>2</sub>를 담지할 경우 촉매표면에 존재하는 CuCl<sub>2</sub>가 원소수은 산화에 필요한 염소기(Cl)를 제공하여 NH<sub>3</sub>에 의한 HCl 흡착 방해에 따른 원소수은 산화활성 저하 문제를 해결할 가능성을 확인한 바 있다[15]. 이는 기존에 널리 알려진 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘이나 Eley-Rideal 메커니즘 개념의 촉매 대신 촉매 자체에서 수은 산화에 필요한 염소기를 제공하고 가스상 HCl에 의해 촉매에 염소기가 보충되는 Mars van Krevelen 메커니즘을 가질 수 있는 촉매를 적용하면 수은과 NO의 동시 제거가 가능할 수 있음을 보여주는 결과이다.

석탄화력발전소에 적용되는 대표적인 SCR 촉매는 TiO<sub>2</sub>를

담지체로 하고 활성물질로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 외에 조촉매로 WO<sub>3</sub>를 함유하고 있는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매이다. 따라서 본 연구는 SCR 반응 조건에서 NO 제거를 위해 공급되는 NH<sub>3</sub>가 수은 산화를 촉진시키는 HCl의 흡착을 방해하여 수은산화 반응을 억제하는 문제점을 해결하기 위해 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계 SCR 촉매에 금속염화물을 추가로 담지하여 수은과 NO 동시 제거를 위한 촉매로서의 가능성을 탐색하기 위한 목적으로 수행되었다. SCR 반응이 진행되는 온도영역에서 HCl에 의한 원소수은의 산화반응의 가능성을 확인하기 위해 반응온도와 원소수은 산화제인 HCl 농도에 따라 원소수은의 염화수은으로의 산화반응에 대한 평형농도를 열역학적으로 검토하였다. 담지되는 금속염화물의 종류에 따라 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계 SCR 촉매의 NO 제거활성과 이들 촉매에 대해 NH<sub>3</sub>-TPD (temperature programmed desorption, TPD)를 측정하여 NO 제거 활성이 우수한 금속염화물을 선정하였다. NO 제거에 우수한 활성을 보인 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매에 대해 반응가스 조건이 수은 산화활성에 미치는 영향을 파악하였다. 다양한 처리 조건에 따라 담지된 금속염화물의 안정성을 파악하고 수은 산화반응 활성과의 연관성을 검토하였다.

## 2. 촉매제조 및 실험방법

### 2.1. 촉매제조 및 물성 분석

먼저 WO<sub>3</sub>를 약 10 wt% 함유하고 있는 TiO<sub>2</sub>(제품명 TRONOX<sup>®</sup> A-DW-1)를 담체로 하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. 담지되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 2 wt%가 되도록 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 전구체인 ammonium metavanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)를 증류수에 녹였다. 이때 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>의 용해를 촉진시키기 위해 oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)를 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>에 대해 몰비로 1/2이 되도록 하여 함께 녹였다. 제조된 수용액에 TiO<sub>2</sub>를 넣은 후 이를 회전진공증발기(rotary vacuum evaporator, Heidolph WB2000)에 넣고 온도 65 °C 조건에서 물이 완전히 증발될 때 까지 가동하는 담지방법으로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 전구체를 TiO<sub>2</sub>에 담지시켰다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 전구체가 담지된 시료는 항온건조기에 넣어 120 °C에서 밤샘 건조하였다. 건조가 완료된 시료는 500 °C로 설정된 muffle 전기로에서 2시간 소성하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다.

위의 과정을 거쳐 제조된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 다음과 같은 담지 방법을 이용하여 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. 촉매에 담지되는 금속염화물(MeCl<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O, 수화물 상태)은 해당 금속의 함량이 3 wt%가 되도록 담지시켰다. 예를 들어 구리염화물이 담지된 CuCl<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 증류수에 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O를 녹인 후 여기에 앞에서 설명한 방법으로 제조한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 넣고 회전진공증발기에서 온도 65 °C의 조건에서 CuCl<sub>2</sub>를 담지시켜 제조하였다. 이렇게 제조된 시료는 항온건조기에 넣어 120 °C에서 밤샘 건조하였다. 건조된 시료는 muffle 전기로에 넣고 500 °C에서 2시간 소성하여 CuCl<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 각 조성은 XRF (X-ray fluorescence, RIGAKU, Model ZSK) spectrometer로 분석하였다.

촉매의 산특성 조사를 위한 NH<sub>3</sub>-TPD 과정은 다음과 같다. 촉매 0.1 g을 U자형 튜브에 장입하고 100 sccm 유량의 Ar 가스를 흘려주면서 500 °C까지 승온시킨 후 1시간을 유지하여 전처리했다. 이어서 반응기의 온도를 상온으로 내린 후 1%의 NH<sub>3</sub> (Ar balance, 유량 100 sccm)를 30분간 흘려 NH<sub>3</sub>를 흡착시켰다. 흡착이 끝난 후 Ar 가스(100 sccm)를 30분간 흘려 물리적으로 약하게 흡착된 NH<sub>3</sub>를 제거한 후 10 °C min<sup>-1</sup>의 속도로 800 °C까지 승온하여 NH<sub>3</sub>-TPD를 실시하였다. 탈착되는 NH<sub>3</sub>는 Quadrupole mass spectrometer (Pfeiffer Vacuum, QMG 422)를 사용하여 분석하였다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

HCl에 의한 원소수은의 산화반응에 대한 촉매의 활성은 고정층 상압 흐름반응기에서 조사하였다. 반응가스 조성에 따른 원소수은의 산화 활성을 조사하기 위해 반응조건은 산화반응 조건과 SCR반응 조건 두 가지 조건으로 설정하였다. 산화반응 조건은 질소를 운반가스로 하고 산소를 3% 공급하는 조건이며, SCR반응 조건은 질소를 운반가스로 하고 3%의 산소 외에 NO와 NH<sub>3</sub>를 각각 500 ppm 공급하는 조건이다. 반응가스 유량은 2 L min<sup>-1</sup>로 유지시켰으며 20/30 mesh 크기의 촉매를 1 g 충전하였다. 반응기는 외경이 3/8"인 quartz로 제작하였다. 반응기내의 촉매층 상하에 2개의 열전대를 삽입하여 촉매층의 온도가 ±1 °C로 유지되게 제어하였다. 수은이 들어 있는 질소를 운반가스로 공급하여 수은의 증기압을 통해 수은 증기를 발생시켰다. 수은이 담겨져 있는 임핀저의 온도와 운반가스인 질소의 유량을 변경하여 반응가스 중 원소수은의 농도를 50 µg m<sup>-3</sup>으로 조절하였다.

원소수은의 농도는 CVAAs (cold vapor atomic absorption spectroscopy, Mercury Instruments Analytical Technologies, VM 3000)를 이용하여 분석하였다. CVAAs는 수은 원소의 공명흡수를 이용하여 원소수은의 농도만 연속적으로 측정할 수 있다. 따라서, 촉매반응에 의해 생성되는 염화수은의 농도는 SnCl<sub>2</sub> 수용액을 이용하여 측정하였다[14,15,18]. 산화수은(Hg<sup>2+</sup>)을 함유하고 있는 반응가스를 SnCl<sub>2</sub> 수용액을 통과시키면 산화수은은 수용액에 용해된 후 Sn<sup>2+</sup>의 환원작용에 의해 원소수은으로 쉽게 환원된다. 따라서, 반응가스가 SnCl<sub>2</sub> 수용액을 통과한 후 CVAAs에서 측정되는 수은농도는 원소수은과 산화수은을 합한 총 수은 농도가 되고, SnCl<sub>2</sub> 수용액을 통과하지 않은 반응가스 중의 수은농도는 원소수은의 농도에 해당된다. 산화수은의 농도는 각 반응조건에서 SnCl<sub>2</sub> 수용액을 통과시킨 후 측정된 수은의 농도와 SnCl<sub>2</sub> 수용액을 통과시키지 않고 측정된 수은 농도의 차이에 해당된다. 촉매의 원소수은 산화활성은 촉매 반응 후 반응기 출구에서 측정된 원소수은과 산화수은의 농도인 [Hg<sup>0</sup>]<sub>out</sub>과 [Hg<sup>2+</sup>]<sub>out</sub>를 이용해 Equation (1)에 의해 계산된다.

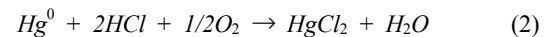
$$Hg^0 \text{ oxidation rate (\%)} = \frac{[Hg^{2+}]_{out}}{[Hg^0]_{out} + [Hg^{2+}]_{out}} \quad (1)$$

NO 제거활성은 원소수은 산화활성 평가에 적용한 반응시스템과 동일한 시스템에서 측정되었으며 반응조건은 원소수은 산화활성 평가에 적용된 SCR반응 조건과 동일하다. 촉매는 20/30 mesh 크기를 1 g 적용했으며 반응가스는 2 L min<sup>-1</sup>의 유량으로 흘렸다. 반응가스 조성으로 NO와 NH<sub>3</sub>는 각각 500 ppm, 산소농도 3%, 질소를 운반기체로 사용하였다. NO 제거에 대한 촉매 활성 측정을 위해 NO 농도는 화학발광법을 이용한 NO-NO<sub>2</sub> 분석기(Thermo Electron Co., Model 42)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HCl에 의한 원소수은 산화반응에 대한 열역학적 검토

HCl은 원소수은을 산화시키는 산화작용을 하는 것으로 알려져 있다[16-18]. 실제 석탄화력발전소에서 연료 탄종에 따라 수은 제거율에 차이가 있는 것으로 보고되고 있는데 염소성분이 상대적으로 많은 역청탄(bituminous coal)을 연소하는 경우가 아역청탄(subbituminous coal)이나 갈탄(lignite coal)을 연소하는 경우보다 수은제거가 뛰어난 것으로 보고되고 있다. 이는 역청탄의 연소 시 연소가스에 염소가 함유된 가스(HCl, Cl<sub>2</sub>)의 함량이 높아 이들이 수은의 산화를 촉진시키기 때문인 것으로 파악되고 있다[19,20]. HCl에 의한 원소수은의 산화반응기구에 대해서는 다양한 보고가 있지만 총괄반응은 반응식 (2)와 같이 정리할 수 있다.



HCl에 의한 원소수은(Hg<sup>0</sup>)의 염화수은(HgCl<sub>2</sub>)으로의 산화반응에 대한 특성을 이해하기 위해 열역학적으로 검토하였다. 반응 (2)에 참여하는 성분들의 표준 생성 깃스에너지와 표준 생성 엔탈피로부터 HCl에 의한 원소수은의 산화반응에

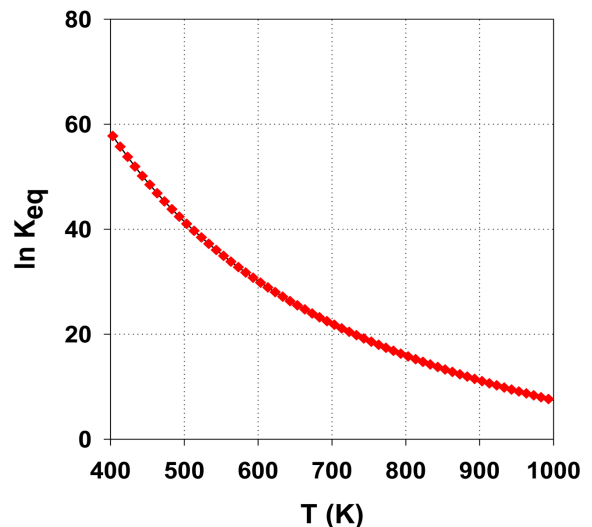
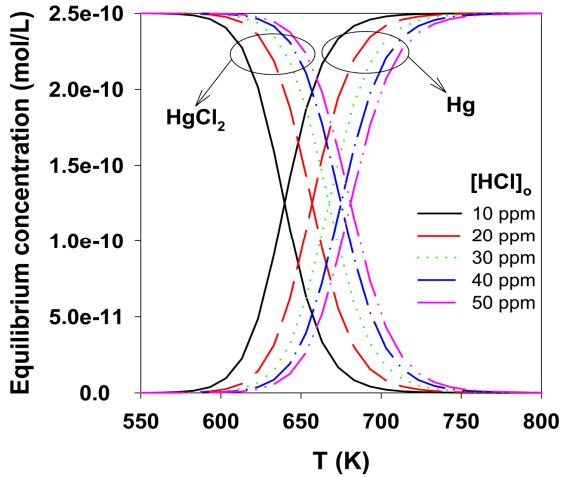


Figure 1. Equilibrium constant for the oxidation of Hg<sup>0</sup> into HgCl<sub>2</sub> by HCl with respect to reaction temperature.



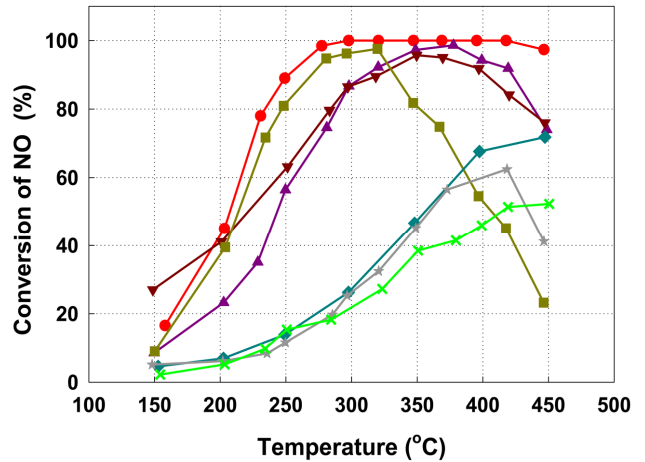
**Figure 2.** Equilibrium concentrations of elemental and oxidized mercury with respect to reaction temperature for various HCl concentrations:  $[Hg^0] = 50 \mu\text{g m}^{-3} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[O_2] = 3\%$ ,  $[H_2O] = 5\%$ .

대한 표준 깃스에너지( $\Delta G_{298}^0 = -51,780 \text{ cal mol}^{-1}$ )와 표준 엔탈피( $\Delta H_{298}^0 = -67,272 \text{ cal mol}^{-1}$ )를 계산하고, 성분들의 온도에 따른 열용량의 변화를 고려하여 반응온도에 따른 평형상수를 계산하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. HCl에 의한 원소수은의 산화반응은 발열반응이기 때문에 평형상수가 반응온도에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 1의 평형상수를 이용으로 원소수은  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , 산소 3%, 수분 5%의 조성에서 HCl 농도를 10 ~ 50 ppm 으로 변화했을 때 반응온도에 따른 수은 중(원소수은과 염화수은)의 평형농도를 계산하고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. HgCl<sub>2</sub> 생성반응이 발열반응이기 때문에 일정한 HCl 농도에서 낮은 반응온도에서는 HgCl<sub>2</sub>가, 높은 반응온도에서는 원소수은이 우세한 수은 종으로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 반응물인 HCl의 농도가 증가할수록 동일한 온도에서 생성물인 HgCl<sub>2</sub>의 생성반응으로 평형이 이동하기 때문에 HgCl<sub>2</sub>가 생성될 수 있는 온도가 더 고온으로 확대된다. 통상 SCR 반응이 진행되는 300 ~ 350 °C의 온도범위에서 반응물에 수십 ppm 수준의 HCl이 존재하면 열역학적으로 HgCl<sub>2</sub>의 생성이 거의 100%까지 진행될 수 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 HCl에 의한 원소수은의 기상 산화반응은 높은 에너지 장벽으로 인해 반응속도에 제한이 있기 때문에 비록 HCl이 존재해도 HgCl<sub>2</sub>의 생성은 극히 제한적인 것으로 보고되고 있다[10,21]. 열역학적 계산 결과는 HCl에 의한 수은 산화반응에 불균일계 촉매를 적용하여 에너지 장벽을 낮추면 SCR 공정의 운전 온도범위(operating temperature window)에서 수은 산화반응이 충분히 진행될 수 있음을 시사한다.

### 3.2. 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NO 제거 활성

본 연구의 목적은 원소수은에 대한 산화 활성뿐만 아니라 NO 제거에도 우수한 활성을 갖는 수은, NO 동시 제거 SCR



**Figure 3.** NO removal activity of metal chloride-loaded V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts with respect to reaction temperature: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst (●) w/o metal chloride, (▲) loaded with FeCl<sub>3</sub>, (▼) MnCl<sub>2</sub>, (■) CuCl<sub>2</sub>, (◆) NiCl<sub>2</sub>, (★) CoCl<sub>2</sub>, (×) ZnCl<sub>2</sub>.

촉매의 탐색이다. 따라서 촉매는 원소수은에 대한 산화 활성과 더불어 기본적으로 NO 제거에 우수한 활성을 가져야 한다. 6종의 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NO 제거활성을 조사하고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 비교를 위해 금속염화물이 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NO 제거 활성도 함께 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 본 연구에서 제조한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 저온에서 활성 증가가 뚜렷하여 약 250 °C에서 이미 90% 이상의 NO 제거 활성을 나타내고 있다. 석탄화력발전소에 적용되는 SCR 촉매에 담지되어 비소에 의한 촉매활성저하 완화, SO<sub>2</sub> 산화 활성 완화 및 촉매표면에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 안정화시키는 역할을 하는 것으로 잘 알려진 WO<sub>3</sub>가 저온에서 NO 제거활성도 크게 증가시키는 것으로 판단된다[22,23]. 반응온도 300 °C 이상에서는 거의 100%의 NO 제거 활성을 보이고 있고, 450 °C에서 환원제인 NH<sub>3</sub>의 산화반응으로 인해 NO 제거활성이 약간 감소하는 것으로 나타나지만 활성감소는 미미한 수준으로 우수한 NO 제거활성을 보이는 운전 온도범위가 매우 넓은 특징을 보이고 있다.

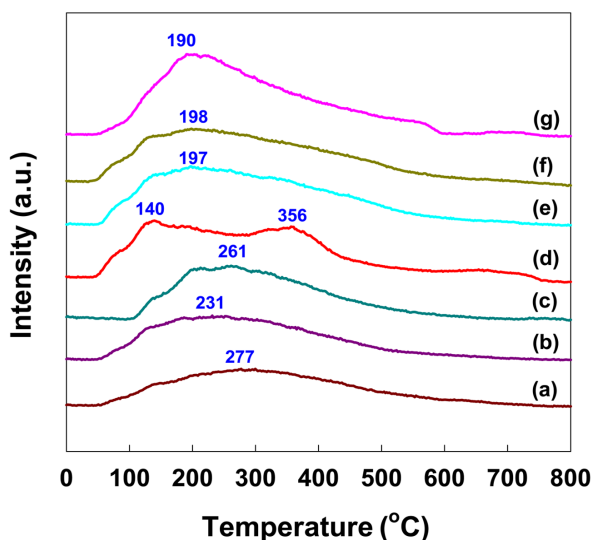
금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 담지된 금속염화물의 종류에 따라 크게 다른 NO 제거활성을 보이고 있다. CuCl<sub>2</sub>가 담지된 촉매는 저온에서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매와 유사한 NO 제거활성을 보이지만 약 325 °C 이상의 온도에서 급격히 활성이 감소하는 경향을 보이는데 이는 담지된 Cu (또는 CuCl<sub>2</sub>) 성분이 NH<sub>3</sub> 산화반응을 촉진시키기 때문으로 판단된다[15]. 일반적으로 SCR 촉매에서 온도가 증가함에 따라 환원제인 NH<sub>3</sub>의 산화반응이 활발히 진행되기 때문에 NO 제거활성은 반응온도에 따라 종모양(bell-shape)을 보이는데 CuCl<sub>2</sub>가 담지된 촉매는 전형적인 종모양의 NO 제거활성을 보이고 있다. MnCl<sub>2</sub>와 FeCl<sub>3</sub>가 담지된 촉매는 저온에서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 비해 조금 낮은 NO 제거 활성을 보이

지만 300 °C에서 90%에 가까운 NO 제거율을 보이며 400 °C 까지 높은 NO 제거활성을 보이고 있다. 이들 두 촉매도 400 °C 이상에서는 반응온도가 증가함에 따라 NO 제거 활성이 감소하는 전형적인 SCR 촉매의 활성을 보이고 있다.

Ni, Co, Zn 염화물이 담지된 촉매들은 이들 염화물이 담지되지 않은  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매보다 NO 제거활성이 크게 낮아 400~450 °C 범위에서 최대 60~70%의 NO 제거활성을 보이는 것으로 확인되었다. 이들 촉매가 낮은 NO 제거 활성을 보이는 이유는 담지되는 염화물이 촉매표면에 존재하는 본 반응계의 활성점인  $V_2O_5$ 나  $WO_3$ 의 기능을 저하시키기 때문으로 판단된다. 금속염화물이 담지된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매들의 NO 제거활성을 실제 석탄화력발전소의 SCR공정의 운전 온도범위인 300~350 °C에서 비교하면  $Cu \approx Fe \approx Mn > Ni \approx Co \approx Zn$ 의 순서로 확인되었다. Cu, Fe, Mn의 염화물이 담지된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매는 SCR 공정의 최적 운전 온도 범위에서 비교적 우수한 NO 제거 활성을 보이고 있어 SCR 촉매로의 적용이 가능한 것으로 판단된다. 따라서 원소수은의 산화 활성은 이들 3개의 염화물이 담지된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매에 대해서 검토하였다.

### 3.3. $NH_3$ -TPD에 의한 금속염화물 담지 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 촉매의 특성분석

$NH_3$ 가 염기성 가스이기 때문에  $NH_3$ -TPD는 촉매의 산특성 측정에 널리 이용되는 촉매 표면특성 분석방법의 하나이다. 또한 SCR 반응에서는  $NH_3$ 가 중요한 반응물의 하나이기 때문에  $NH_3$ -TPD는 촉매의 반응활성을 파악하는 방법의 하나로도 널리 이용되고 있다[24]. Figure 3에서 확인한 담지된 금속염화물에 따른 NO 제거활성 차이에 대한 원인을  $NH_3$ -TPD를 통해 검토하고자 하였다.



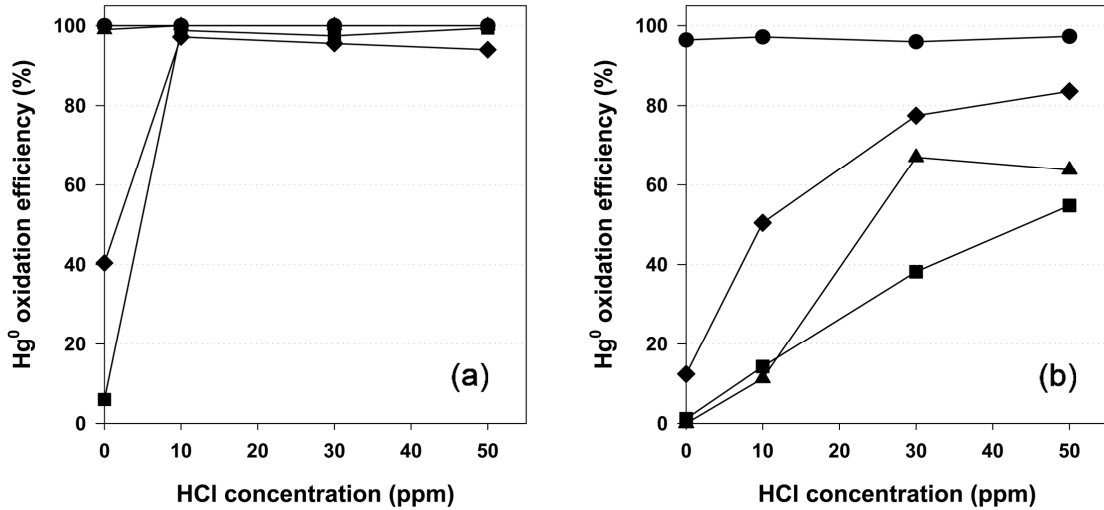
**Figure 4.**  $NH_3$ -TPD profiles of metal chloride-loaded  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalysts:  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalyst (a) w/o metal chloride, (b) loaded with  $FeCl_3$ , (c)  $MnCl_2$ , (d)  $CuCl_2$ , (e)  $CoCl_2$ , (f)  $NiCl_2$ , (g)  $ZnCl_2$ .

Figure 4에서 보는 바와 같이 NO 제거 활성이 가장 우수한 것으로 확인된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매는  $NH_3$ 가 최대로 탈착되는 온도가 약 277 °C에서 나타나며 150~550 °C의 넓은 온도 범위에서  $NH_3$  탈착이 관찰된다. 금속염화물이 담지된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매들의  $NH_3$  탈착량은 금속염화물이 담지되지 않은  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매와 비교해 전반적으로 비슷하거나 오히려 많은 것으로 확인된다. 그러나 촉매 표면에서  $NH_3$ 의 흡착강도를 나타내는  $NH_3$ 의 탈착온도는 낮은 수준을 보이고 있다. 특히, NO 제거활성이 낮은 것으로 확인된 Zn, Ni, Co 염화물이 담지된 촉매는  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매에 비해  $NH_3$  탈착량이 많기는 하지만  $NH_3$ 가 최대로 탈착되는 온도가 200 °C 이하로 낮게 나타났다. 낮은 온도에서 탈착되는  $NH_3$ 는 촉매표면에 상대적으로 약하게 흡착되어 있는 것들이기 때문에 SCR 운전온도인 300 °C 이상의 고온에서는 반응에 참여하지 못할 가능성이 많기 때문에 전반적으로  $NH_3$ 의 탈착온도가 낮은 촉매의 NO 제거활성이 낮은 것으로 판단된다. 이에 반해 NO 제거활성이 상대적으로 우수한 Cu, Fe, Mn 염화물이 담지된 촉매에서는  $NH_3$ 가 탈착되는 최고 온도가  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매에 비해 낮기는 하지만 그 차이가 크지 않아 비교적 우수한 NO 제거 활성을 보이는 것으로 판단된다. 특히, 350 °C 이상의 온도에서 급격히 NO 제거 활성이 감소하는 Cu 염화물이 담지된 촉매는 저온(~140 °C)에서와 고온(~356 °C)에서 두 번의  $NH_3$  최고 탈착온도를 갖는 특성을 보여주고 있다.

### 3.4. 금속염화물이 담지된 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 촉매의 원소수은 산화 활성

SCR 운전온도인 300~350 °C 범위에서 NO 제거활성이 우수한 Cu, Fe, Mn의 염화물이 담지된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매를 대상으로 반응가스 조성이 HCl에 의한 원소수은의 산화반응에 미치는 영향을 파악하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 비교를 위해 금속염화물이 담지되지 않은  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매의 수은산화 활성도 함께 나타내었다. 반응가스 조건은 산화반응 조건(Figure 5(a))과 SCR반응 조건(Figure 5(b))으로 설정하였는데 산화반응은 질소를 운반가스로 하고 3% 수준의 산소만 공급하는 조건이고, SCR반응 조건은 실제  $NH_3$ 에 의한 NO 제거 반응이 진행되는 SCR 공정조건에서 수은산화 활성을 알아보기 위해 산소 이외에 NO와  $NH_3$ 를 각각 500 ppm 수준으로 공급하는 조건이다.

Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 산화반응 조건에서 HCl이 공급되지 않는 경우에  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매의 원소수은 산화 활성은 거의 무시할만한 수준이다. 그러나 HCl을 10 ppm 이상 공급할 경우 원소수은의 90% 이상이 염화수은으로 산화되는 것으로 확인된다. 이는 잘 알려진 바와 같이 HCl에 의해 원소수은의 산화반응이 촉진되는 결과를 보여주는 것이다. 금속염화물이 담지된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매의 수은 산화 활성도 HCl을 공급할 경우에는 담지되는 금속염화물의 종류와 상관없이 거의 100%에 가까운 수은 산화율을 보이고 있다. 금속염화물이 담지된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매들은 담지된 금속염화물에 따라 차이가 있기는 하지만 금속염화물이 담지되지



**Figure 5.** Activity of metal chloride-loaded V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for the oxidation of elemental mercury to oxidized mercury in the presence of HCl under (a) oxidation condition and (b) SCR condition: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst (●) loaded with CuCl<sub>2</sub>, (▲) MnCl<sub>2</sub>, (◆) FeCl<sub>3</sub>, (■) w/o metal chloride; catalyst = 1 g, gas flow rate = 2 L min<sup>-1</sup>, temperature = 350 °C, [Hg<sup>0</sup>] = 50 μg m<sup>-3</sup>, [O<sub>2</sub>] = 3% in N<sub>2</sub> balance. [NO] = [NH<sub>3</sub>] = 500 ppm (under SCR condition).

않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매와 다르게 반응가스에 수은 산화를 촉진하는 HCl이 없어도 일정 수준 이상의 수은 산화활성을 보이고 있다. 특히, Cu와 Mn염화물이 담지된 촉매는 HCl이 없는 조건에서도 거의 100%에 달하는 수은 산화활성을 보이는데 이는 앞선 연구에서 밝힌 바와 같이[15] 금속염화물에 존재하는 염소기(Cl)가 수은 산화반응에 참여하여 원소수은의 산화를 촉진시키기 때문으로 판단된다.

Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 SCR반응 조건에서도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 산화반응 조건에서와 같이 HCl이 없을 경우에 원소수은 산화에 대한 활성이 거의 없는 것으로 확인된다. 수은산화 반응을 촉진시키는 HCl이 공급되는 경우에는 HCl 농도가 증가할수록 수은 산화활성은 증가한다. 그러나 본 연구에서 적용한 최대 HCl 농도인 50 ppm의 조건에서 원소수은의 염화수은으로의 산화율은 50% 정도에 불과한 것으로 나타났다. 산화반응 조건에서 HCl 농도가 10 ppm 이상이면 거의 90% 이상의 수은 산화율을 보이는 것에 비해 SCR반응 조건에서는 동일한 HCl 농도에서 수은 산화율이 크게 낮은 것을 알 수 있다. 이는 NH<sub>3</sub>가 존재하는 SCR반응 조건에서 촉매표면에 강하게 흡착된 NH<sub>3</sub>가 HCl이 촉매표면에 흡착하는 것을 방해하기 때문에 원소수은의 산화를 촉진시키는 HCl을 공급하여도 NH<sub>3</sub>가 없는 산화반응 조건에 비해 HCl이 수은 산화활성에 미치는 영향이 적기 때문으로 판단된다. 또한 이러한 결과는 HCl에 의한 수은 산화반응은 촉매 표면에 흡착된 HCl에 의해 진행된다는 것을 보여주는 결과이기도 하다.

SCR반응 조건에서 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 금속염화물이 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 비해 우수한 수은 산화활성을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 NH<sub>3</sub>에 의해 HCl이 촉매표면에 흡착되는 것이 방해받기

하지만 촉매 표면에 존재하는 금속염화물의 염소기가 수은 산화반응에 참여하여 활성을 증가시키기 때문으로 판단된다. 수은 산화활성은 담지된 금속염화물의 종류에 따라 큰 차이를 나타내는 것이 확인되었다. 수은산화활성은 Cu >> Fe > Mn 염화물의 순서로 나타났는데 특히 CuCl<sub>2</sub>가 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 SCR 조건에서도 HCl 존재 유무에 관계없이 거의 100%에 가까운 수은 산화율을 나타냈다. 금속염화물을 담지시킴으로써 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 우세하게 흡착하는 NH<sub>3</sub>가 HCl에 의한 수은산화 활성을 억제하는 문제점을 해결할 수 있음을 보여주는 결과이다. 본 연구에서 검토된 3가지의 전이금속염화물이 담지된 촉매 중 CuCl<sub>2</sub>가 담지된 촉매가 반응조건에 관계없이 가장 우수한 수은산화 활성을 나타냈을 뿐만 아니라 NO 제거활성도 우수한 것으로 확인되어 수은과 NO 동시제거 SCR 촉매로 적용가능성이 가장 높을 것으로 판단된다. 그러나 Figure 3에서 보는 바와 같이 CuCl<sub>2</sub>의 산화활성으로 인해 350 °C 이상의 반응온도에서는 NO 제거활성이 급격히 감소하는 단점도 갖고 있다.

### 3.5. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>에 담지된 금속염화물의 안정성과 촉매 조성

Table 1은 Cu, Fe, Mn 염화물이 담지된 촉매의 처리조건에 따른 촉매 조성과 Cl/Me의 몰비를 정리한 것이다. 처리조건 중 건조는 금속염화물을 회전진공증발기에서 담지시킨 후 120 °C에서 밤샘 건조시킨 시료, 소성은 건조된 시료를 전기로에 넣어 500 °C에서 2시간 소성시킨 시료, HCl 처리는 소성한 시료를 수은 산화활성 측정에 사용된 촉매 반응기에 넣고 350 °C에서 2,500 ppm의 고농도의 HCl 함유 가스를 8시간 흘리면서 처리한 시료이다. 이때 가스에는 HCl 이외에 운반

**Table 1.** Chemical compositions and Cl/Me molar ratio of metal chloride-loaded  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  catalysts after treated in different conditions

Catalysts	Treatment conditions	Compositions (wt%)				Cl/Me molar ratio
		$WO_3$	$V_2O_5$	Me	Cl	
$CuCl_2$ - $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$	Drying	9.09	1.90	3.20	2.05	1.15
	Calcination in air	9.26	1.99	3.27	0.15	0.08
	HCl treatment	9.20	1.74	3.14	1.52	0.87
$FeCl_3$ - $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$	Drying	9.21	1.96	3.30	0.99	0.47
	Calcination in air	9.32	1.97	3.15	0.01	0.00
	HCl treatment	9.35	1.01	3.26	1.05	0.51
$MnCl_2$ - $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$	Drying	9.05	1.95	3.53	2.53	1.11
	Calcination in air	9.29	1.95	3.15	0.10	0.05
	HCl treatment	9.22	0.93	3.36	2.27	1.05

가스인  $N_2$ 에 3%  $O_2$ 가 함유되어 있으며 처리가스의 유량은  $2 L min^{-1}$ 로 하였다. 건조 후 모든 촉매의  $WO_3$  함량은 9.0 wt% 이상,  $V_2O_5$ 의 함량은 1.9 wt% 이상, 금속염화물의 해당 금속의 함량은 3 wt% 이상으로 분석되었다.  $WO_3$ 가 10 wt% 담지된  $TiO_2$ 에  $V_2O_5$ 가 2 wt%, 금속염화물의 해당 금속이 3 wt%가 되도록 하여 촉매를 제조한 것을 감안하면 본 연구에서 제조된 촉매는 목표로 하는 조성을 갖도록 잘 제조되었음을 알 수 있다. 건조 후 시료에는 0.99~2.53 wt%의 Cl이 담지된 것으로 확인되었다. 이를 담지된 금속염화물의 금속 대비 Cl의 몰비(Cl/Me)로 환산하면 Cu는 1.15, Mn은 1.11로 Cl/Me의 몰비가 1.0이 넘는 수준이다.  $FeCl_3$ 를 담지시킨 경우에는 Cl/Fe의 몰비가 0.47로 상대적으로 낮게 나타났다. 전구체로 사용된 각 금속염화물의 Cl/Me 몰비는 Cu가 2, Fe가 3, Mn이 2이다. 금속염화물을 담지시키고 건조한 후의 Cl/Me의 비는 전구체인 해당 금속염화물의 Cl/Me 대비 최대 58% (Cu), 최소 16% (Fe)로 나타났는데 이는 담지된 금속염화물이 건조온도에서도 쉽게 분해가 되기 때문으로 판단된다.

건조된 시료를 공기분위기, 500 °C에서 2시간 소성시킨 시료의 Cl 함량은 건조한 후의 시료에 비해 크게 감소하는 것으로 확인되었다. 건조온도는 120 °C인 반면에 소성온도는 500 °C로 매우 높은 것을 고려하면 고온에서 금속염화물이 더 쉽게 분해되어 Cl 성분의 감소가 더 큰 것으로 보여진다. 500 °C, 공기분위기에서 소성한 촉매를 2,500 ppm의 고농도의 HCl 가스에 8시간 동안 노출시킨 후 촉매의 조성을 분석하여 분해된 금속염화물이 다시 복원되는 지를 확인하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 500 °C, 공기분위기에서 소성시켜 Cl이 대부분 탈리된 시료를 HCl 가스에 노출시키면 Cl이 다시 시료 표면에 붙는 것을 확인하였다. 이는 실제 수산화 반응과

정에서 반응가스에 HCl이 존재하면 촉매표면에 일정한 양의 금속염화물이 존재할 수 있음을 보여주는 결과이다. 더구나 Figure 5에 나타난 수산화반응에 대한 활성이 350 °C에서 측정된 것임을 고려할 때 HCl의 존재 하에서 금속염화물이 상당량 존재할 수 있고 이들 금속염화물이 수산화물을 촉진시키는 염소기를 제공할 수 있음을 예상해 볼 수 있다. 이것이  $NH_3$ 에 의해 HCl이 촉매표면에 흡착되는 것을 방해받는 SCR반응 조건에서도 금속염화물이 담지된  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매가 금속염화물이 담지되지 않은 촉매보다 수산화에 대해 더 우수한 활성을 보이는 이유로 판단된다. 금속염화물이 담지된  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매상에서 원소수은의 산화는 금속염화물에 있는 염소기에 의해 진행되고 반응가스에 있는 HCl이 금속염화물을 원래의 상태로 복원시키는 Mars van Krevelen 반응기구로 진행될 수 있고 이는 담지된 금속염화물이 일정량 수준으로 안정하게 존재할 때 가능한 것임을 보여주고 있다.

그러나 HCl 처리에 의해  $V_2O_5$ 의 조성이 감소하는 것을 확인할 수 있는데 특히, Fe와 Mn염화물이 담지된 촉매에서  $V_2O_5$  감소가 확연하게 나타났으며  $CuCl_2$ 가 담지된 촉매에서는  $V_2O_5$  감소가 상대적으로 크지 않은 것을 확인하였다. HCl 가스에 노출되어도  $WO_3$ 와 금속염화물의 금속 성분의 함량 감소는 거의 나타나지 않았다.  $V_2O_5$ / $TiO_2$  촉매에서 HCl이 존재할 경우 휘발성이 있는 염화바나듐이 생성되어 촉매의 활성이 감소한다는 보고가 있다[25]. 담지되는 금속염화물에 따라 HCl 처리에 의해 감소되는  $V_2O_5$ 의 양에 차이가 있는 것은 촉매표면에서 금속염화물과  $V_2O_5$ 의 상호작용의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. HCl 처리에서 적용된 2,500 ppm은 실제 촉매가 노출될 수 있는 수십 ppm 이하의 HCl 환경보다 훨씬 고농도의 수준이기 때문에 낮은 HCl 농도에서는  $V_2O_5$  감소가 크지 않을 것으로 기대되지만 촉매의 안정성 측면에서 면밀히 검토해야 할 부분이다.

#### 4. 결론

수은, NO 동시 제거 촉매로 금속염화물이 담지된  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매들의 적용 가능성을 탐색하였다. HCl에 의한 원소수은의 염화수은으로의 산화반응은 발열반응으로 온도가 증가할수록 원소수은이 더 안정한 상태로 존재하게 되는 평형반응이다. 그러나 HCl의 농도가 증가할수록 산화반응에 유리하여 HCl이 수십 ppm 수준으로 존재하는 경우에 SCR 운전 온도범위에서 원소수은의 염화수은으로의 전환은 100% 가능한 것으로 확인하였다. NO 제거활성은 담지되는 금속염화물에 따라 큰 차이를 보였다.  $NH_3$ -TPD 측정결과  $NH_3$ 의 흡착강도를 나타내는 탈착온도가 높은 촉매가 우수한 NO 제거활성을 나타내었다. 실제 석탄화력발전소의 SCR공정의 운전 온도범위인 300~350 °C에서 Cu, Fe, Mn의 염화물이 담지된  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  촉매가 우수한 NO 제거 활성을 보여 SCR 촉매로의 적용이 가능한 것으로 판단된다. 반응가스 조성에 관계없이 반응가스에 HCl을 공급할 경우 원소수은의 산화반응

이 촉진되는 결과를 얻을 수 있었다. NO와 함께 NH<sub>3</sub>가 존재하여 SCR반응이 진행되는 반응가스 조건에서는 NO와 NH<sub>3</sub>가 없는 반응조건에 비해 HCl에 의한 원소수은의 염화수은으로의 산화반응 활성이 낮은 것으로 나타나는데 이는 촉매표면에 강하게 흡착된 NH<sub>3</sub>가 HCl이 촉매표면에 흡착하는 것을 방해하기 때문에 판단된다. SCR반응 조건에서 금속염화물이 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 금속염화물이 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 비해 우수한 수은 산화활성을 보이는데 이는 NH<sub>3</sub>에 의해 HCl이 촉매표면에 흡착되는 것이 방해받지 않는 수은 산화반응에 참여하여 활성을 증가시키기 때문으로 판단된다. 상용 SCR 촉매로 널리 적용되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 금속염화물을 담지시킴으로써 NH<sub>3</sub>가 HCl에 의한 수은산화 활성을 억제하는 문제점을 해결하여 이들 촉매가 수은, NO 동시제거 촉매로 적용 가능성이 있음을 확인하였다.

## 감사

이 논문은 저자의 연구년 기간 중 수행된 연구를 기초로 준비된 것임을 밝힙니다.

## References

- National Research Council, "Toxicological Effects of Methylmercury," Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury, Board on Environmental Studies and Toxicology, Commission on Life Sciences, National Academy Press, Washington, DC (2000).
- Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., and Benson, S. A., "Status Review of Mercury Control Options for Coal-Fired Power Plants," *Fuel Process Technol.*, **82**, 89-165 (2003).
- Fitzgerald, W. F., Engstrom, D. R., Mason, R. P., and Nater, E. A., "The Case for Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1-7 (1998).
- Ji, L., Sreeranth, P. M., Smirniotis, P. G., Thiel, S. W., and Pinto, N. G., "Manganese Oxide/Titania Materials for Removal of NOx and Elemental Mercury from Flue Gas," *Energy Fuels*, **22**(4), 2299-2306 (2008).
- Ham, S. W., and Nam, I. S., "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide by Ammonia," *Catal., The Royal Soc. Chem.*, Cambridge, **16**, 236-271 (2002).
- Ham, S. W., Soh, B. W., and Nam, I. S., "Sulfur Poisoning and Tolerance of SCR Catalyst to Remove NO by NH<sub>3</sub>," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(4), 373-385 (2004).
- Vidic, R. D., and Siler, D. P., "Vapor-phase Elemental Mercury Adsorption by Activated Carbon Impregnated with Chloride and Chelating Agents," *Carbon*, **39**(1), 3-14 (2001).
- Krishnan, S. V., Gullett, B. K., and Jorewicz, W., "Sorption of Elemental Mercury by Activated Carbons," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(8), 1506-1512 (1994).
- Lee, C., Srivastava, R. K., Ghorishi, S., Hastings, T., and Stevens, F. J., "Investigation of Selective Catalytic Reduction Impact on Mercury Speciation Under Simulated NOx Emission Control Conditions," *J. Air Waste & Manage. Assoc.*, **54**, 1560-1566 (2004).
- Niksa, S., and Fujiwara, N., J., "A Predictive Mechanism for Mercury Oxidation on Selective Catalytic Reduction Catalysts Under Coal-Derived Flue Gas," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **55**, 1866-1875 (2005).
- Straube, S., Hahn, T., and Koeser, H., "Adsorption and Oxidation of Mercury in Tail-End SCR-DeNOx Plants-Bench Scale Investigations and Speciation Experiments," *Appl. Catal. B: Environ.*, **79**, 286-295 (2008).
- Hocquel, M., "The Behaviour and Fate of Mercury in Coal-Fired Power Plants with Downstream Air Pollution Control Devices," VDI Verlag: Düsseldorf, Germany (2004).
- Eswaran, S., and Stenger, H., "Understanding Mercury Conversion in Selective Catalytic Reduction (SCR) Catalysts," *Energy Fuels*, **19**, 2328-2334 (2005).
- Hong, H. J., Ham, S. W., Kim, M. H., Lee, S. M., and Lee, J. B., "Characteristics of Commercial SCR Catalyst for the Oxidation of Gaseous Elemental Mercury with Respect to Reaction Conditions," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1117-1122 (2010).
- Kim, M. H., Ham, S. W., and Lee, J. B., "Oxidation of Gaseous Elemental Mercury by Hydrochloric Acid over CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-based catalysts in SCR process," *Appl. Catal. B: Environ.*, **99**, 272-278 (2010).
- Srivastava, R. K., Hutson, K., Martin, B., Princiotto, F., and Staudt, J., "Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers," *Environ. Sci. Technol.*, March 1, 1385-1393 (2006).
- Sliker, R. N., Kramlich, J. C., and Marinov, N. M., "Towards the Development of a Chemical Kinetic Model for the Homogeneous Oxidation of Mercury by Chlorine Species," *Fuel Process. Technol.*, **65-66**, 423-438 (2000).
- Hong, H. J., and Ham, S. W., "Activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-based SCR Catalyst for the Oxidation of Gas-Phase Elemental Mercury," *Clean Technol.*, **17**(4), 370-378 (2011).
- Galbreath, K., and Zygarlicke, C., "Mercury Transformations in Coal Combustion Flue Gas," *Fuel Process. Technol.*, **65-66**, 289-310 (2000).
- Senior, C., Sarofim, A., Zeng, T., Helble, J., and Mamani-Paco, R., "Gas-phase Transformations of Mercury in Coal-Fired Power Plants," *Fuel Process Technol.*, **63**, 197-213 (2000).
- Hranisavljevic, J., and Fontijn, A., "Kinetics of Ground-State Cd Reactions with Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and HCl over Wide Temperature Ranges," *J. Phys. Chem.*, **101**, 2323-2326 (1997).
- Lietti, L., Forzatti, P., and Berti, F., "Role of the Redox Properties in the SCR of NO by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts," *Catal. Lett.*, **41**, 35-39 (1996).



23. Dunn, J. P., Koppula, P. R., Stenger, H. G., and Wachs, I., "Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide Over Supported Vanadia Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **19**, 103-117 (1998).
24. Choi, E. Y., Nam, I. S., and Kim, Y. G., "TPD Study of Mor-denite-Type Zeolites for Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **161**, 597-604 (1996).
25. Chen, J. P., Buzanowski, M. A., Yang, R. T., and Cichanowicz, J. E., "Deactivation of the Vanadia Catalyst in the Selective Catalytic Reduction Process," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **40**, 1403-1049 (1990).