

## Vanadium계 촉매의 NH<sub>3</sub>-SCR 저온 활성 영향 연구

여종현<sup>1</sup>, 홍성창<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과  
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42  
<sup>2</sup>경기대학교 환경에너지공학과  
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42

(2020년 11월 19일 접수; 2020년 12월 8일 수정본 접수; 2020년 12월 8일 채택)

## A Study on the Effect of Low-Temperature Activity on Vanadium Catalysts

Jonghyeon Yeo<sup>1</sup>, and Sungchang Hong<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University  
154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University  
154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

(Received for review November 19, 2020; Revision received December 8, 2020; Accepted December 8, 2020)

### 요 약

본 실험은 상용 촉매인 V/W/TiO<sub>2</sub>와 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매를 비교하여 SCR 반응에서 저온 활성에 미치는 영향 연구를 진행하였다. NH<sub>3</sub>-SCR 반응에서의 중요한 영향을 미치는 NH<sub>3</sub> 산점과 산소의 영향을 확인하기 위해 NH<sub>3</sub>-TPD, DRIFT, H<sub>2</sub>-TPR 분석과 O<sub>2</sub>-on/off 실험을 진행하였다. 반응 활성이 높은 온도인 250 °C와 활성 저하가 크게 나타나는 180 °C에서 반응 활성에 미치는 영향을 분석하였다. 250 °C에서는 SCR 반응에 참여하는 NH<sub>3</sub> 중, B산점과 L산점이 반응에 참여하는 것을 확인할 수 있었으며, 기상의 산소가 반응에 참여하여 재산화 영향에 크게 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 180 °C에서는 B산점의 영향이 저하되고, 기상의 산소에 의한 재산화의 영향이 적어 활성이 저하되는 것으로 판단된다.

주제어 : NH<sub>3</sub>-SCR, 촉매, 저온, 바나듐

**Abstract :** This experiment compared V/W/TiO<sub>2</sub> and V/Mo/TiO<sub>2</sub> catalysts that were used for commercial catalysts. The effects of SCR reactions on low-temperature activity were studied. NH<sub>3</sub>-TPD, DRIFT, and H<sub>2</sub>-TPR analysis, alongside O<sub>2</sub>-on/off experiments, were conducted to identify the effects of NH<sub>3</sub> acid sites and oxygen participating in the SCR reaction, which had a significant impact on the NH<sub>3</sub>-SCR reaction. The effect on activity was analyzed at 250 °C, a high temperature of reaction activity, and 180 °C, which showed significant activity degradation. In NH<sub>3</sub> involved in the SCR reaction at 250 °C, B and L acid sites contributed to the reaction. In particular, the B acid site was found to have significantly participated in the reaction and affected the NH<sub>3</sub>-SCR activity, which was reduced at 180 °C to affect the activity degradation. Also, atmospheric oxygen contributed to the SCR reaction, causing the active property to facilitate reaction activity at 250 °C. However, oxygen did not comprise the reaction at 180 °C, indicating a drop in activity. Therefore, the B acid site was reduced, and the activity was judged to be degraded due to failure to share in the reaction and low effects by atmospheric oxygen.

**Keywords :** NH<sub>3</sub>-SCR, Catalyst, Low temperature, Vanadium

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: schong@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-249-9743; Fax: +82-31-249-9743

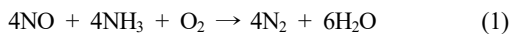
doi: 10.7464/ksct.2020.26.4.321 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

## 1. 서론

산업혁명 이후 급속한 발전으로 인해 많은 양의 에너지가 소모하고 있다. 이러한 이유로는 인구의 급증, 도시화, 산업화 등으로 정리할 수 있으며, 개발도상국들은 2000년대 이후 경제발전으로 인한 에너지 수요량의 증진을 위해 화석 연료를 사용하고 있다. 하지만, 화석 연료의 사용에 따른 배출오염은 환경오염이라는 문제를 발생시키고 있다. 그 중 대기오염에 관한 문제가 야기되며, 특성상 확산으로 인해 인접국가에 영향을 끼치고 있으며 국제적인 규제 대상이 되고 있는 실정이다. 대기오염물질 중 대표적인 질소산화물은 발전소와 같은 고정오염원과 자동차, 선박 등의 이동 오염원으로부터 배출되어 산성비와 광화학 스모그를 유발하여 환경에 심각한 위협을 주고 있다[1-3].

현재 질소산화물을 저감하기 위한 방법으로 다양한 기술들이 적용되고 있다. 그 중, 선택적 촉매 환원법인 SCR (Selective Catalytic Reduction) 기술은 고정 오염원과 이동오염원으로부터의 질소산화물을 가장 효율적으로 제거하는 기술로 알려져 왔다. 이러한 SCR은 환원제인 NH<sub>3</sub> 또는 요소수(urea solution)를 환원제로 사용하여 NO<sub>x</sub>를 인체에 무해한 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해하는 반응이다. NH<sub>3</sub>-SCR 기술은 99% 이상의 질소산화물을 제거하며, 최적의 방지기술(Best Available Control Technology; BACT)로서 상용화되어 있다. SCR의 반응식은 다음과 같다[4,5].



상용화되고 있는 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo-TiO<sub>2</sub> 등 바나듐계 촉매가 사용되어진다. 상용 촉매를 이용한 SCR의 운전 온도는 250-350 °C로, 해당 온도를 유지시키기 위한 경제적 비용이 발생하고 있다[5,6]. 발전소 및 보일러는 배기가스의 온도는 150-250 °C 정도로 낮은 온도로 배출되며, 재가열을 통해 최적의 온도 조건을 충족시켜 주고 있다.

경제적 요소 뿐 아니라 다음과 같은 이유로 저온에서 활성을 나타낼 수 있는 촉매가 요구된다. LNG연료를 사용하는 복합 화력발전소의 기존 설비에 SCR을 장착할 때 배열회수장치(Heat recovery steam generator, HRSG) 후단에 설치되며, 이때의 배기가스 온도는 200 °C 이하이다[7]. 이외에도 에너지 효율의 증가와 부하량(load)이 감소함에 따라 배기가스 온도가 감소하여 저온에서 활성을 나타낼 수 있는 촉매가 요구된다. 또한, 질소산화물에 대한 규제가 강화됨에 따라, 기존에는 정상 가동 후 배출오염물질의 농도를 측정했지만, 현재 연료 장작 시점에서부터 농도를 측정한다[8]. 이러한 이유로 인해 저온에서부터 활성을 나타낼 수 있는 촉매가 요구되고 있다. 촉매 활성의 원인 규명을 위한 연구들은 250 °C 이상에서 이루어져 있어 200 °C 이하에서의 SCR반응 특성에 관한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 상용 촉매로 사용되며, 많은 연구가 진행된 V/W/TiO<sub>2</sub>, V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매를 선정하여 반응 특성을 비교하였다[4,7]. 기존에 연구 되어온 온도 범위 및 반응 활성이 높은 온도인 250 °C와 활성 저하가 나타나며 향후 연구가 요구되는 180 °C 영역에서의 반응 활성 영향의 차이에 대해 규명하려 한

다[6,8]. 기존의 바나듐계 촉매는 바나듐 함량을 2 wt.%로 제조하여 연구가 되었지만, 저온에서의 활성을 증진하기 위해 바나듐 함량을 4 wt.%로 제조하여 반응 활성 영향을 비교함으로써 저온에서의 활성을 증진시킬 수 있는 촉매 연구에 기여하려 한다[5,7].

## 2. 실험방법

### 2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>에 여러 가지 활성 금속이 첨가된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매로써 제조방법은 습윤 함침법(wet impregnation method)를 사용하였다. 활성금속의 담지량의 함량은 [x]로 표현하였으며, 예를 들어 V[x]/TiO<sub>2</sub>의 경우 TiO<sub>2</sub> 지지체의 무게를 기준으로 바나듐을 x wt.% 담지한 것을 의미한다.

촉매는 V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매와 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매를 선정하였다. 먼저 W[x]/TiO<sub>2</sub>를 제조하는 방법으로는 텅스텐(W)은 ammonium metavanadate hydrate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>V<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) : sigma Aldrich chemical Co.)를 전구체 기준으로 5 wt.%를 60 °C로 가열된 증류수에 녹여 TiO<sub>2</sub>와 제조하였으며, TiO<sub>2</sub>는 DT51 (Millennium Crystalline Global Co.)을 사용하였다. 텅스텐을 넣고 30 min 이상 교반한 후, 정량된 지지체에 수용액을 혼합하였다. 슬러리 형태의 혼합용액을 1 h 이상 교반하였으며, 회전진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C, 65 mmHg의 조건에서 수분을 제거하였다. 또한 미세기공에 수분을 완전히 제거하기 위하여 103 °C 오븐에서 24 h 이상 건조시켰다. 건조 후 촉매는 공기 분위기에서 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 600 °C에서 4 h 동안 소성하였다. 제조된 W[5]/TiO<sub>2</sub> 촉매에 바나듐을 담지하여 제조하였다. V [4]/W [5]/TiO<sub>2</sub>의 경우 지지체인 W [5]/TiO<sub>2</sub>에 대한 중량비로 바나듐의 함량을 4 wt.%로 하여 계산한다. 계산한 양만큼의 ammonium metavanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>; Sigma Aldrich Chemical Co.)를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이때 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 용해도가 매우 작기 때문에 용해도 증가를 위해서 ammonium

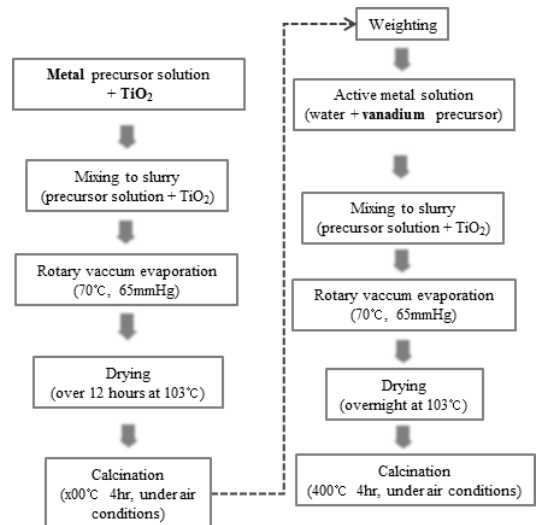


Figure 1. The preparation method of V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts.

metavanadate 수용액에 oxalic acid ((COOH)<sub>2</sub>; Sigma Aldrich Chemical Co.)를 조금씩 저어가며 혼합시켜 pH 값이 2.5가 될 때까지 교반 시킨다. 이때 용액은 옅은색을 띠게 된다. 이렇게 제조된 용액을 계산된 metal/TiO<sub>2</sub>와 섞어 슬러리(slurry)상태로 만들어 주어 교반시킨다. 이렇게 제조된 슬러리를 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporate (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 촉매 내의 잔여 수분의 건조를 위해서 103 °C dry oven에서 24 h 건조시킨 후 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 대류 전기로(tubular furnace)에서 승온 시킨 후, 400 °C에서 4 h 공기 분위기 하에서 소성하여 제조하였다. V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우, 몰리(Mo)는 ammonium molybdate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Aldrich Chemical Co.)를 사용하여 7 wt.% 함량으로 제조하였으며, TiO<sub>2</sub>는 G5 (Millennium Crystalline Global Co.)를 사용하였다. 상온에서 30 min 이상 교반한 후 TiO<sub>2</sub>를 담지했으며, 동일한 조건에서 건조하였다. 건조 후 촉매는 500 °C에서 4 h 동안 소성하였으며, V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매와 동일한 방법으로 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. 본 연구에서 사용된 상용 촉매의 주기는 V/Metal/TiO<sub>2</sub>로서, V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매와 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매로 명명하였다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

### 2.2.1. SCR 반응 활성 실험

본 연구의 SCR 반응 실험에 사용한 고정층 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치를 사용하였으며, Figure 2에 나타내었다. 높이 600 mm, 내경 8 mm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매 층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 이 실험 장치는 가스주입부분 그리고 반응기 부분, 반응 가스 분석 부분으로 구성되어 있다. 반응기 내부로 공급되는 가스는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>이다. 이러한 가스들의 유량은 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)로 조절된다. 또한, 수분의 공급은 N<sub>2</sub>와 함께 버블러(bubbler)를 통과하여 수분을 함유하도록 하였다. 가스공급관원 스테인레스관(SUS 316L)으로 결정하여 온도 컨트롤러를 통해 180 °C로 일정하게 유지한다. 이러한 이유는 질소산화물과 암모니아가 반응하여 생기는 질산암모늄

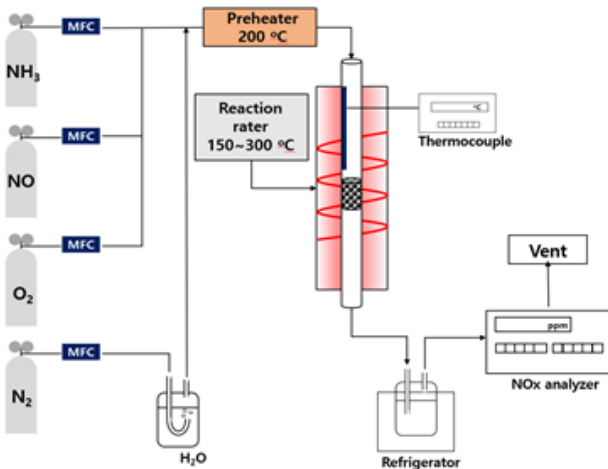


Figure 2. The schematic diagram of experimental equipments.

의 생성을 방지하고 수분에 대한 영향을 방지하기 위함이다. NO 농도는 비분산적외선가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, N<sub>2</sub>O 농도는 비분산적외선가스분석기(ZKL, Fuji Electric Co.)를 사용하였다. NO<sub>2</sub>는 주반응기 출구부에서 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 이용하였으며, NH<sub>3</sub>는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다. 가스는 분석기로 유입되기 전, 수분은 냉각기 내의 수분 트랩에서 제거하여 분석기에 영향을 최소화시켰다. 또한, 촉매의 균일성을 유지하여 장치 내 압력을 일정하게 하기 위해 유압프레스를 이용하였다. 이러한 유압프레스는 5,000 lb의 힘을 가한 후 300-360 μm 크기의 촉매를 sieving하여 얻었다.

본 실험은 공간속도 60,000 hr<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> 8 vol.%, H<sub>2</sub>O 6 vol.%, NH<sub>3</sub> 850 ppm, NO 744 ppm, NO<sub>2</sub> 72 ppm, N<sub>2</sub> balance에서 수행하였으며, 150~250 °C의 온도범위에서 수행하였다. 이를 통해 촉매의 NO 전환율(conversion, %)은 다음과 같이 계산하였다.

$$NO \text{ conversion}(\%) =$$

$$\frac{NO_{x \text{ 반응전}} - NO_{\text{반응후}} - NO_{2 \text{ 반응후}} - 2N_2O_{\text{반응후}}}{NO_{x \text{ 반응전}}} \times 100$$

### 2.2.2. O<sub>2</sub> on/off 실험

촉매의 산소종이 반응활성에 미치는 영향에 대해 분석하기 위해 O<sub>2</sub> on/off 실험이 수행되었다. 일정온도에서 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>를 유입시켜 SCR 반응을 유지시킨다. 촉매의 단독적인 산소에 대한 영향을 보기 위해서 수분은 주입하지 않고 수행한다. SCR 반응을 일정 온도에서 진행시키고, 공급되던 O<sub>2</sub>를 차단시킨 후, 60 분 후 O<sub>2</sub>를 다시 주입하는 동안 배출되는 NO의 농도를 측정한다. NO 가스의 농도측정은 비분산 적외선 가스 분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였다. 이 때 실시간으로 NO의 농도를 수신하기 위해 NX9 온도 컨트롤러의 RS485 신호를 ganamon program을 통하여 signal을 수집하였다.

## 2.3. 촉매 특성분석

### 2.3.1. NH<sub>3</sub>-TPD (Temperature Programmed Desorption)

100 μm 이하로 분쇄된 300 mg의 촉매를 충전 후 우선 50 cc min<sup>-1</sup>의 Ar을 유입하였다. 400 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>으로 승온한 후 30 min 간 유지하여 촉매 표면의 수분을 제거하고 촉매를 전처리 시켰다. 약 60 °C로 하강한 후 1 vol.% NH<sub>3</sub>/Ar으로 60 min 간 촉매에 NH<sub>3</sub>를 흡착시키고, Ar으로 purging하며 충분한 시간 동안 물리 흡착된 NH<sub>3</sub>를 배제시켰다. 이후 200 cc min<sup>-1</sup>의 유량으로 Ar을 주입하면서 800 °C까지 승온하며 Quadrupole Mass (200 M)를 이용하여 NH<sub>3</sub> (m/z = 17)의 농도를 측정하였다.

### 2.3.2. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

촉매표면의 표면반응을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR분석은 JASCO사의 FT-IR 660 Plus를 통하여 수행되었으며, solid의 reflectance 분석을 위해 DR (Diffuse

Reflectance) 400 accessory를 사용하였다. DR 측정을 위한 plate로 KBr window, CaF<sub>2</sub>를 사용하였으며, MCT (Mercury Cadmium Telluride) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 컨트롤러가 설치된 in-situ chamber의 sample pan안에 rod를 이용하여 ground되었다. 수분 및 불순물의 영향을 배제하기 위하여 공기 분위기 하에서 400 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>으로 승온 시킨 후 30 min 동안 전처리 과정을 실시하였다. 촉매의 spectra를 수집하기 위하여 미리 전 처리된 sample의 single-beam spectrum을 background로 측정하였으며, 모든 분석은 auto scan 및 8 cm<sup>-1</sup>의 resolution에서 수행되었다.

### 2.3.3. H<sub>2</sub>-TPR (Temperature Programmed Reduction)

촉매의 redox 능력 평가 및 촉매 산화상태를 확인하기 위하여 H<sub>2</sub>-TPR분석을 수행하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 촉매 0.3 g을 충전하고난 후, 촉매 표면의 수분 및 불순물 제거와 h<sub>2</sub>를 활성화시키기 위하여 5 vol.% O<sub>2</sub>/He balance 50 cc min<sup>-1</sup>을 흘리며 300 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>으로 승온한 후 30 min 간 유지하였다. 이후 60 °C로 하온 한 후 10 vol.% H<sub>2</sub>/Ar balance 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡, 탈착을 안정화시켜 환원분위기로 만들었다. 이후 10 vol.% H<sub>2</sub>/Ar balance 가스를 50 cc min<sup>-1</sup>으로 지속적인 공급을 하면서 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 800 °C까지 승온하며 TCD (Thermal conductivity Detector)로 소모된 H<sub>2</sub>의 농도를 확인하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (Thermal conductivity Detector)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매의 탈질 효율 비교 연구

NO<sub>x</sub>는 다양한 기술에 의해 저감되고 있으며 그 중 NH<sub>3</sub>-SCR이 가장 효율적이고 경제적인 기술로 알려져 있다. 그 중 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>를 기반으로 하는 촉매에서 우수한 탈질 효율을 나타내고 있으며, 텅스텐(W)을 사용한 VO<sub>x</sub>-WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 대표적이다. 텅스텐(W) 첨가 시 촉매 표면의 B산점 및 L산점을 증가시켜 저온에서의 활성을 높이며, 촉매의 redox 특성을 향상시켜 TOF값을 증가시킨다. 또한 열적 안정성이 우수하여 TiO<sub>2</sub>의 상전이를 억제시켜 촉매의 열적 내구성을 향상시킨다[7,9]. 또한, 많은 연구자들이 텅스텐(W) 촉매와 함께 몰리(Mo) 촉매에 관한 연구를 진행하고 있다. Rehder [9]에 따르면 몰리(Mo)는 WO<sub>x</sub>와 비슷한 화학적 특성과 구조적 기능을 나타내고 있으며, 연소로에서 Mo의 산화력 영향으로 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 첨가되는 경우 저온 활성 증진에 영향을 미친다고 주장하였다[10].

본 연구에서는 저온에서의 반응 특성을 확인하기 위해 현재 상용 촉매로 알려진 텅스텐(W)과 몰리(Mo) 촉매를 제조하여 활성을 비교하였다. V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우, 250 °C에서 95%의 활성을 나타내었지만 220 °C이하부터 활성 저하를 나타내었다. V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 200 °C에서 약 88% 활성을 나타내었으며, 190 °C 이하부터 약 10% 활성 저하가 나타났다. 따라

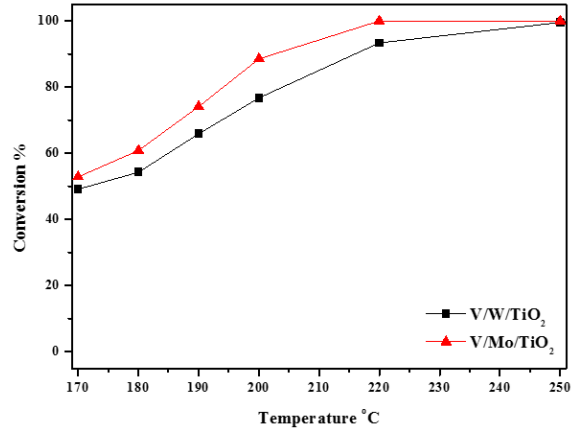


Figure 3. The effect of temperature on NO<sub>x</sub> conversion over V/Metal/TiO<sub>2</sub> supports. (NO : 744 ppm, NO<sub>2</sub> : 72 ppm, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> : 1.0, O<sub>2</sub> : 8 vol.%, H<sub>2</sub>O : 6 vol.%, S.V : 60,000 hr<sup>-1</sup>)

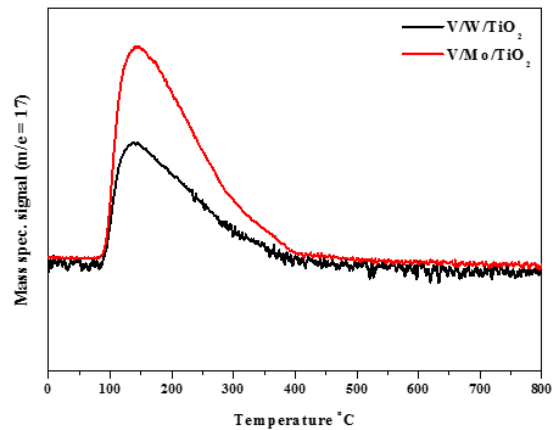


Figure 4. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts.

서 촉매의 활성 차이에서 저온 활성에 미치는 영향을 확인하기 위해 250 °C와 180 °C에서의 분석을 진행하였다. 반응 활성이 100% 확인되는 온도인 250 °C와 활성 저하가 나타나는 180 °C에서의 물리, 화학적 분석을 비교하였다.

### 3.2. V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NH<sub>3</sub> 흡착 및 반응 특성 연구

Nova et al. [11]에 따르면, vanadium계 촉매를 이용한 NH<sub>3</sub>-SCR 반응은 촉매 표면에 NH<sub>3</sub> 흡착으로부터 반응이 시작된다. 흡착된 NH<sub>3(ad)</sub>는 기상의 NO<sub>x(g)</sub> 또는 촉매 표면에 흡착된 NO<sub>x(ad)</sub>종과 반응에 의해 SCR 반응이 진행된다. 따라서 NH<sub>3</sub>-SCR 반응에서 NH<sub>3</sub> 흡착량 또는 흡착 세기 및 반응성은 전체적인 효율을 결정짓는 중요한 요소이다. Lietti et al. [13]에 따르면 촉매 상에 흡착된 NH<sub>3</sub>는 Lewis 산점 및 Brønsted 산점으로 구분되며, Mo는 TiO<sub>2</sub>와 결합하여 새로운 L산점을 형성하는 것으로 보고되고 있다. L산점은 흡착세기가 강하여 열적으로 안정된 특성을 나타내어 활성에 증진 인자로 보고되고 있다[12].

두 종류의 촉매에 대한 암모니아 흡착 특성이 탈질효율에 미치는 영향을 확인하기 위해 NH<sub>3</sub>-TPD분석을 수행하여 해당 결과를 Figure 4에 나타내었으며, NH<sub>3</sub> 흡착량의 면적비를 계

**Table 1.** The amount of adsorption on V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts.

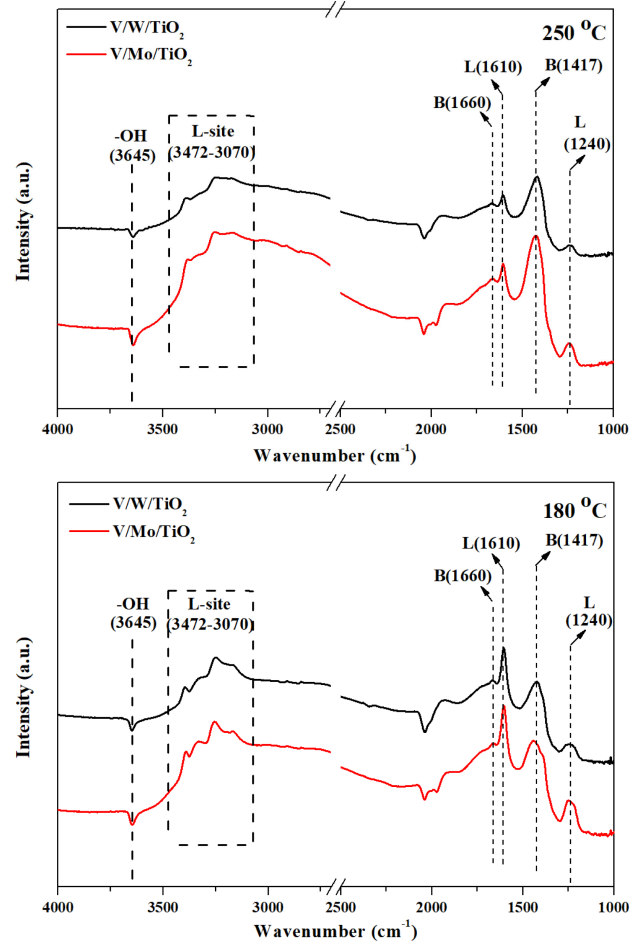
	Ratio of umole NH <sub>3</sub> /g
V/W/TiO <sub>2</sub>	1.00
V/Mo/TiO <sub>2</sub>	1.72

산하여 Table 1에 나타내었다. 두 촉매 모두 약 100 °C이상의 온도에서 암모니아가 탈착하는 것이 확인되었으며, 약 150 °C부터 탈착이 감소하여 약 400 °C까지 탈착 signal이 확인되었다. 실험 결과, V/W/TiO<sub>2</sub>촉매를 1로 기준으로 계산했을 때, V/Mo/TiO<sub>2</sub>촉매는 1.72를 나타내었다. NH<sub>3</sub>의 탈착면적과 촉매의 반응 활성의 상관성을 비교하였을 때, V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NH<sub>3</sub>의 탈착 면적이 V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매보다 넓은 면적을 가지고 있는 것으로 확인된다. V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매에 NH<sub>3</sub> 흡착량이 많아, 활성 증진에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

앞서 수행한 NH<sub>3</sub>-TPD분석은 촉매에 흡착하는 NH<sub>3</sub> 양을 확인할 수 있었으며, FT-IR분석의 경우 촉매에 흡착되는 흡착종에 대한 분석이 가능하다. FT-IR분석은 L산점 및 B산점의 구분이 명확하며, 이러한 특성을 이용하여 Lietti et al. [13] 등은 V/TiO<sub>2</sub> 상에 흡착된 NH<sub>3</sub>에 대한 분석을 수행하여 각 NH<sub>3</sub>의 흡착종에 대한 구분을 주장하였다. Zhu et al. [14]에 따르면 촉매에 NH<sub>3</sub>를 흡착시킬 경우 NH<sub>3</sub> 분자 형태의 L산점과 V-OH site에 의한 암모늄 이온형태인 B산점이 흡착되는 것으로 보고하였다. 또한 L산점에 흡착된 NH<sub>3</sub> 종은 일반적으로 흡착세기가 강하고, B산점에 흡착된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 약한 흡착 세기 및 우수한 반응성에 의하여 저온 SCR 활성 증진 인자로 설명되고 있다.

본 절에서 FT-IR 분석을 이용하여 촉매 표면에 흡착된 NH<sub>3</sub>의 흡착종에 대한 분석 실험을 수행하였다. V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매에서 250 °C와 180 °C에서의 NH<sub>3</sub>의 산점을 명확히 파악하기 위해 다음 Figure 5에 NH<sub>3</sub>-DRIFT 분석을 수행하여 결과를 나타내었다. NH<sub>3</sub>-DRIFT 분석은 시료를 고순도 N<sub>2</sub> 및 3 vol.%의 O<sub>2</sub>가스를 이용하여 10 °C min<sup>-1</sup> 승온 속도로 400 °C까지 승온시킨 후 30 min 동안 전처리를 수행하였다. 전처리 수행 온도를 250 °C와 180 °C로 하온하여 background를 scan 한 후 1,000 ppm NH<sub>3</sub> 및 가스를 100 cc min<sup>-1</sup> 유량으로 30 min 동안 흘려주며 촉매 표면의 변화를 확인하였다.

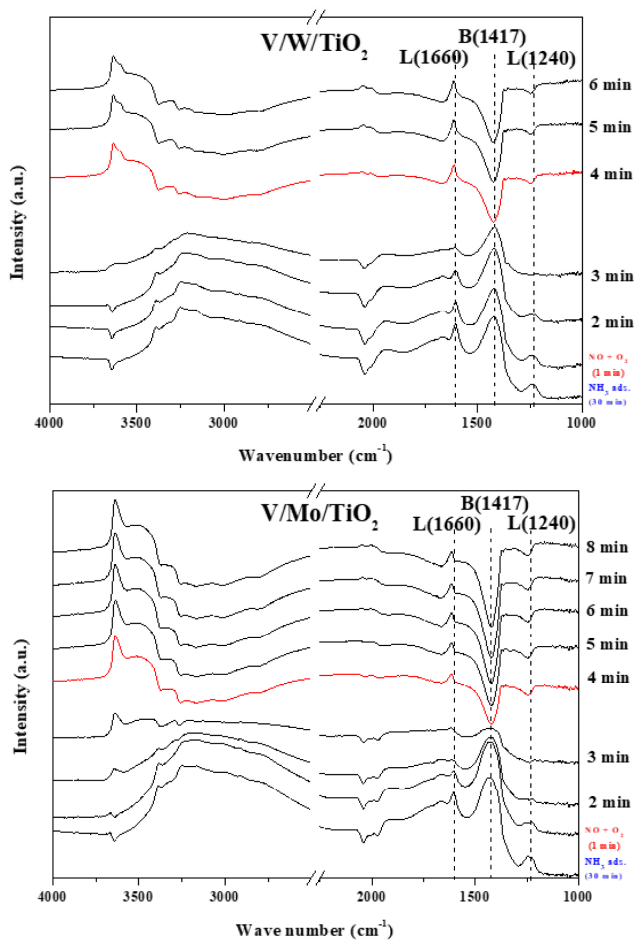
250 °C NH<sub>3</sub>-DRIFT에서의 V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매는 두 산점 모두 확인할 수 있었다. V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매와 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매는 1417, 1660 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 B산점과 3472-3070, 1610, 1240 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 L산점을 확인할 수 있었다. 180 °C에서도 NH<sub>3</sub>-DRIFT 분석은 1610과 1240 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 L산점이 확인하였으며, 1417과 1660 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 B산점의 peak이 확인되었다[13, 14]. 온도에 따라 산점을 확인했을 때, 180 °C에서는 1417 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 B산점이 L산점보다 적게 형성된 것으로 확인되며, 250 °C에서는 B산점이 1610 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 L산점 보다 큰 intensity를 형성한 것으로 확인되었다. NH<sub>3</sub> B산점과 L산점은 반응에 중요한 역할을 하므로 NO와 O<sub>2</sub>를 주입하여 촉매 표면 반응을 확인하였다.

**Figure 5.** FT-IR spectra of NH<sub>3</sub> adsorption on V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts on different NH<sub>3</sub> adsorption temperature at 180, 250 °C.

SCR 반응에서 NO의 반응형태(NO<sub>(ad)</sub> or NO<sub>(g)</sub>)는 Eley-Rideal (E-R) 또는 Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanism을 결정짓는 중요한 인자이다. 대표적으로 SCR반응은 촉매 상에 흡착된 NH<sub>3</sub> 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 기상 NO<sub>(g)</sub>와 함께 촉매 상에 흡착되어 생성된 NO<sub>(ad)</sub>와의 반응에 의하여 진행된다. 반응은 활성점에 흡착된 NO<sub>(ad)</sub>와 반응하는 Langmuir-Hinshelwood (L-H)와 가스 상의 NO<sub>(g)</sub>반응하는 Eley-Rideal (E-R) mechanism이 공존하는 Dual ER-LH model로 알려져 있다[15]. 해당 반응 mechanism을 결정짓는 요인은 흡착된 NH<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 반응하는 NO의 형태이다. 본 절에서는 NH<sub>3</sub> 흡착 후 NO를 주입하여 촉매 표면에서 나타나는 반응을 확인하여 Figure 6에 나타내었다.

V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매와 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매 모두 NH<sub>3</sub>를 30 min 동안 흡착 후 NO와 O<sub>2</sub>를 주입한지 4 min 후 반응하는 것을 확인하였다. 이를 통해 1240과 1610 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 L산점이 반응에 참여하여 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 3 min에 3070-3470 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 L산점이 반응에 참여하는 것으로 판단되며, 1417 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 B산점은 1 min 만에 intensity가 감소하여 4 min 만에 산점이 소모되어 negative 한 intensity를 확인하였다. 이로서, L산점과 B산점이 반응에 참여하여 intensity가 감소하고 3645 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 -OH종의 형성에 따라 4 min에



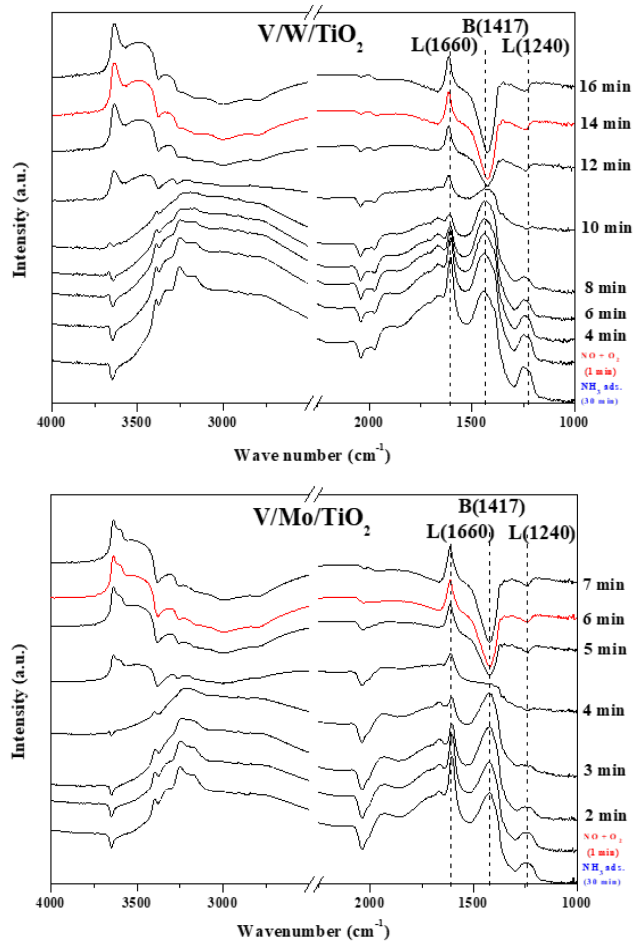


**Figure 6.** FT-IR spectra taken at 250 °C upon passing 1000 ppm NO + 3% O<sub>2</sub> over 1000 ppm NH<sub>3</sub> pre-adsorbed on V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts. (1000 ppm NO + 3% O<sub>2</sub> over 1000 ppm NH<sub>3</sub> pre-adsorbed)

반응이 완료된 것으로 판단된다. 이를 통해 250 °C에서는 L산점과 B산점이 함께 반응에 참여하며, 반응 활성을 나타내는 것으로 판단된다[16].

V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매를 180 °C에서의 NH<sub>3</sub>를 선 흡착한 후, NO와 O<sub>2</sub>를 주입하여 그에 따른 표면 반응을 확인하여 Figure 7에 나타냈다.

V/W/TiO<sub>2</sub>촉매의 경우 NO가 주입됨에 따라 4 min 후에 1240와 1610 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 L산점이 감소하였으며, 1417 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 B산점이 10 min 후에 반응에 참여하는 것을 확인하였다. 14 min 후에 반응이 완료된 것으로 확인하였다. V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매는 NH<sub>3</sub>를 30 min 동안 흡착하고, NO와 O<sub>2</sub>를 주입하고 1 min 후에 1240, 1610 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 L산점이 반응에 참여하였다. 4 min만에 1660 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 B산점의 intensity가 감소하기 시작하는 것을 볼 수 있었으며 6 min 후에 반응이 완료 되었다. 따라서 250 °C와 180 °C에서의 DRIFT분석을 통해, 250 °C에서는 B산점과 L산점이 3 min 안에 반응에 참여하였지만, 180 °C에서는 두 산점이 반응에 늦게 참여하는 것을 확인하였다. V/W/TiO<sub>2</sub>촉매의 반응속도는 180 °C에서 약 14 min, V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매는 6 min에 반응이 완료하는 것을 통해 반응 속도에 영향



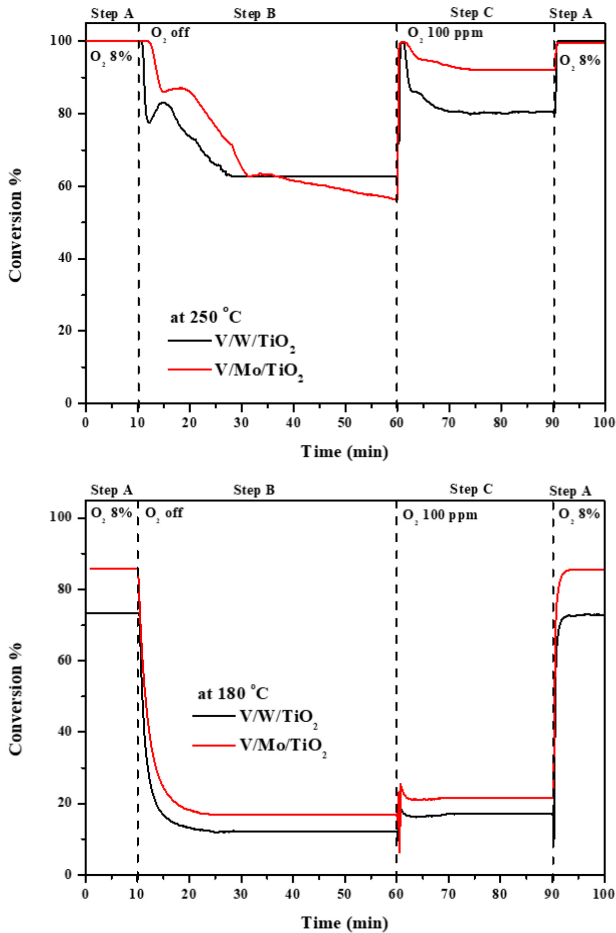
**Figure 7.** FT-IR spectra taken at 180 °C upon passing 1000 ppm NO + 3% O<sub>2</sub> over 1000 ppm NH<sub>3</sub> pre-adsorbed on V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts. (1000 ppm NO + 3% O<sub>2</sub> over 1000 ppm NH<sub>3</sub> pre-adsorbed)

을 미치는 것으로 판단된다[15,16].

### 3.3. V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매의 재산화 특성이 반응 활성에 미치는 영향

SCR 반응의 주요 인자는 촉매의 흡/탈착 특성 이외에도 촉매의 redox 특성이며, 저온 영역에서의 이러한 redox 특성이 촉매의 반응 활성을 결정짓는 중요한 인자로 알려져 있다[16]. Lietti et al. [17] 등에 따르면, SCR반응에 참여할 수 있는 산소종의 경우 크게 세 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째로 기상에서 공급되는 산소, 두 번째로는 촉매 내 존재하는 격자 산소 종 그리고 마지막으로 촉매의 산화상태를 변화시키는 형태로 반응에 참여할 수 있다.

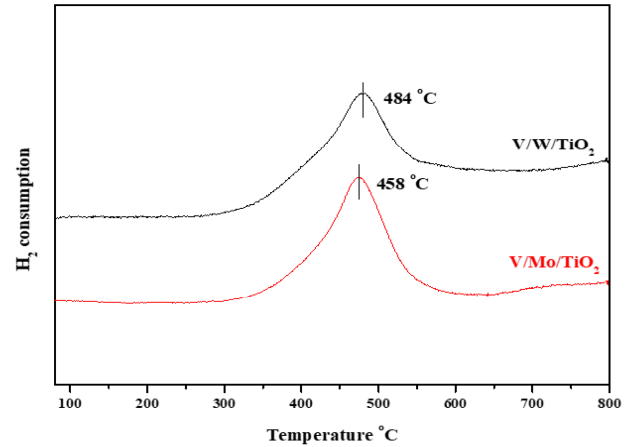
본 연구에서는 V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매에서의 250 °C와 180 °C에서 O<sub>2</sub>-on/off 실험을 하여 Figure 8에 나타내었다. O<sub>2</sub>-on/off 실험은 3가지 step을 이용하여 비교하였다. 먼저, step A의 경우 산소 농도가 8 vol.%에서 반응을 진행하여 SCR 반응 활성을 나타내었다. Step B은 O<sub>2</sub>를 차단하여, 기상의 산소가 존재하지 않았을 때의 반응 활성을 50분 동안 비교하였다. Step C의 경우 O<sub>2</sub>를 100 ppm 주입하여 미량의 산소가 주입 될 때의 반응



**Figure 8.** O<sub>2</sub>-on/off profiles V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts at 250, 180 °C. (NO: 744 ppm, NO<sub>2</sub>: 72 ppm, NH<sub>3</sub>/NOx: 1.0, O<sub>2</sub>: 8 vol.%, 100 ppm, H<sub>2</sub>O 0%, S.V: 60,000 hr<sup>-1</sup>)

활성을 확인하였다. Step A의 조건에서 산소를 다시 8 vol.% 주입하여 초기 조건에서의 산소 농도가 주입될 때의 반응 활성의 변화를 확인하였다.

250 °C에서의 V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성을 비교하였다. Step A에서는 모든 촉매가 100%의 반응활성을 나타낸 것을 확인할 수 있었으며, step B 조건에서 산소를 차단하여 반응 활성을 비교한 결과, V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매는 약 63%의 활성을 나타내었다. V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매는 약 55%에서의 반응 활성이 나타남을 확인할 수 있었다. Step C에서는 V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 약 20% 활성 증진이 되었음을 확인할 수 있었지만, V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매는 약 35% 효율이 증진되었다. 그 후, 다시 step A 조건으로 O<sub>2</sub>를 8% 주입하였을 때에는 모든 촉매의 반응 활성이 본래의 활성을 회복함을 확인할 수 있었다. 180 °C에서는 step A에서 활성이 V/W/TiO<sub>2</sub>와 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매는 약 75, 85%의 활성을 나타내었다. 다음 step B에서는 V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제외한 모든 촉매는 약 20%, V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매는 약 15%의 활성을 나타내었으며, step A에서의 조건에선 다시 본래의 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 250 °C와 180 °C O<sub>2</sub>-on/off 실험을 진행했을 때, 250 °C에서는 step C 조건에서 미량에서의 산소가 공급되었다. 결과, 재산화로 인한 반응 활성이 증진되는 것을



**Figure 9.** H<sub>2</sub>-TPR profiles of V/Metal/TiO<sub>2</sub> catalysts.

확인할 수 있었다. 하지만 저온에서의 step C 조건은 미량의 산소가 주입됨에도 반응 활성에 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 저온에서는 산소의 영향으로 인해 촉매 내 재산화 능력이 저하되어 활성 저하를 나타내는 것으로 판단된다.

촉매의 환원 능력을 확인하기 위해 H<sub>2</sub>-TPR분석을 수행하여 다음 Figure 9에 나타내었다. H<sub>2</sub>-TPR분석의 경우 촉매에 존재하는 산소의 이동성을 확인할 수 있으며, 이에 따라 촉매의 redox 특성 확인이 가능하다. 일반적인 SCR mechanism에서 흡착된 NH<sub>3</sub>는 V<sup>5+</sup>=O에 의하여 활성화되며, 이 때 V-OH<sub>3</sub>-V<sup>4+</sup>-OH 표면종을 생성하게 된다[15]. 해당 표면 종은 NO와 반응하여 질소와 수분을 생성하고, 이 과정에서 V<sup>4+</sup>-OH가 생성되며, 반응 진행 과정에서 V<sup>5+</sup>=O와 V<sup>3+</sup>로 분해된다. 환원된 V<sup>3+</sup>는 기상의 산소에 의해 V<sup>5+</sup>=O로 재산화 되는데, 촉매의 redox 특성이 증가되면 해당 활성 종 (V<sup>5+</sup>=O) 종의 재산화 속도가 증가되며 결과적으로 촉매의 활성 증진 인자로 작용할 수 있다[15,16]. V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 환원 peak이 484 °C으로, V/Mo/TiO<sub>2</sub>는 458 °C으로 나타났다. Bosch. H et al. [18]에 따르면, 해당 peak은 isolated vanadium species로 알려져 있으며, vanadium 활성 종이 저온에서 활성화되어 반응 활성에 영향을 미친다고 주장한다. Mo는 지지체 TiO<sub>2</sub>와 우선적으로 결합하여 활성 금속으로 담지되는 바나듐 종에 영향을 미치며, 바나듐과 몰리에 의하여 생성된 화합물의 interaction에 기인하여 vanadium peak이 저온에서 나타나 활성 증진 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서 산소의 영향 및 촉매의 환원 특성을 반응 효율과 상관성을 보았을 때, 바나듐 종의 환원 온도가 낮은 촉매에서 저온 활성이 증진된 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 상용 촉매인 V/W/TiO<sub>2</sub>촉매와 V/Mo/TiO<sub>2</sub> 촉매의 반응 활성 및 물리 화학적 분석을 통해 저온에서의 활성 영향에 대해 연구를 진행하였다. 반응 활성이 높은 온도인 250 °C와 활성 저하가 발생하는 온도인 180 °C에서의 비교를 통해 다음과 같은 결과를 나타내었다.

SCR 반응에서 중요한 인자인 NH<sub>3</sub>에 대한 영향을 확인하기

위해 NH<sub>3</sub>-TPD분석과 FT-IR분석을 진행하였다. V/Metal/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NH<sub>3</sub> 흡착량의 차이를 통해 NH<sub>3</sub>의 흡착량이 증가함에 따라 반응 활성이 증진되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, FT-IR분석을 통해 250 °C에서는 L, B산점의 반응 참여로 인해 반응 속도가 증진되었지만, 180 °C에서 NH<sub>3</sub> 산점은 반응 활성의 참여가 저하되어 반응 속도가 늦는 것으로 판단된다. 반응에 참여하는 산소의 영향을 확인하기 위해 O<sub>2</sub>-on/off 실험 및 H<sub>2</sub>-TPR 분석을 진행하였다. 250 °C에서는 반응에 참여하는 산소의 영향에 따라 B산점이 반응에 참여하는 것으로 판단된다. 하지만 180 °C에서는 산소의 영향이 저하되어 산점의 회복 및 반응 참여에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

## 감사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(C0-2425)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

## References

1. Shelef, M., "Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with N-free Reductants," *Chem. Rev.*, **95**(1), 209-225 (1995).
2. Parvulescu, V. I., Grange, P., and Delmon, B., "Catalytic Removal of NO," *Catal. Today*, **46**(4), 233-316 (1998).
3. Park, S.-U., and Lee, Y.-H., "Spatial Distribution of Wet Deposition of Nitrogen in South Korea," *Atmos. Environ.*, **36**(4), 619-628 (2002).
4. Casagrande, L., Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P., and Baiker, A., "SCR of NO by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> Catalysts: Reactivity and Redox Behavior," *Appl. Catal. B: Environ.*, **22**(1), 63-77 (1999).
5. Komatsubara, Y., Ida, S., and Fujitsu, H., "Catalytic Activity of PAN-based Active Carbon Fibre (Pan-Acf) Activated with Sulphuric Acid for Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *Fuel*, **63**(12), 1738-1742 (1984).
6. Kusakabe, K., Kashima, M., Morooka, S., and Kato, Y., "Rate of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Coke Catalysts Activated with Sulphuric Acid," *Fuel*, **67**(5), 714-718 (1988).
7. Forzatti, P., "Present Status and Perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR Catalysis," *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**(1-2), 221-236 (2001).
8. Hong, S., Lee, Y., and Jeong, S., "A Study on the Economic Analysis of Low-temperature SCR Technology for NO<sub>x</sub> Reduction by Scenarios," *J. Energy Eng.*, **29**(2), 10-22 (2020).
9. Rehder, D., "Transport, Accumulation, and Physiological Effects of Vanadium," *Detoxification of Heavy metals*, **30**, 205-220 (2011).
10. Matralis, H. K., Papadopoulou, C., Kordulis, C., Elguezabal, A. A., and Corberan, V. C., "Selective Oxidation of Toluene over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts. Effect of Vanadium Loading and of Molybdenum Addition on the Catalytic Properties," *Appl. Catal. A: Gen.*, **126**(2), 365-380 (1995).
11. Nova, I., Lietti, L., Casagrande, L., Dall'Acqua, L., Giamello, E., and Forzatti, P., "Characterization and Reactivity of TiO<sub>2</sub>-supported MoO<sub>3</sub> De-NO<sub>x</sub> SCR Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**(3), 245-258 (1998).
12. Hu, S., and Apple, T. M., "15N NMR Study of the Adsorption of NO and NH<sub>3</sub> on Titania-Supported Vanadia Catalysts," *J. Catal.*, **158**(1), 199-204 (1996).
13. Lietti, L., Alemany, J. L., Forzatti, P., Busca, G., Ramis, G., Giamello E., and Bregani, F., "Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia," *Catal. Today*, **29**(1-4), 143-148 (1996).
14. Zhu, M., Lai, J. K., Tumuluri, U., Wu, Z., and Wachs, I. E., "Nature of Active Sites and Surface Intermediates during SCR of NO with NH<sub>3</sub> by Supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, **139**(44), 15624-15627 (2017).
15. Topsoe, N. Y., Anstrom, M., and Dumesic, J. A., "Raman, FT-IR and Theoretical Evidence for Dynamic Structural Rearrangements of Vanadia/titania DeNO<sub>x</sub> Catalysts," *Catal. Lett.*, **76**(1-2), 11-20 (2001).
16. Vargas, M. A. L., Casanova, M., Trovarelli, A., and Busca, G., "An IR Study of Thermally Stable V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR Catalysts Modified with Silica and Rare-earth(Ce, Tb, Er)," *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**(3-4), 303-311 (2007).
17. Lietti, L., Ramis, G., Berti, F., Toledo, G., Robba, D., Busca, G., and Forzatti, P., "Chemical, Structural and Mechanistic Aspects on NO<sub>x</sub> SCR over Commercial and Model Oxide Catalysts," *Catal. Today*, **42**(1-2), 101-116 (1998).
18. Bosch, H., and Janssen, F., *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides: A Review on the Fundamentals and Technology*, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, **7**, 369 (1988).