

알칼리 금속 이온(Na, K)이 V/W/TiO₂의 NH₃-SCR 반응인자에 미치는 영향

여종현 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2020년 8월 27일 접수, 2020년 9월 22일 수정, 2020년 9월 23일 채택)

The Effect of Alkali Metal Ions (Na, K) on NH₃-SCR Response of V/W/TiO₂

Jonghyeon Yeo and Sungchang Hong^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received August 27, 2020; Revised September 22, 2020; Accepted September 23, 2020)

초 록

본 연구는 다양한 산업공정의 배가스 중 대표적인 활성저하 물질로 알려진 알칼리 금속[Na(Sodium)과 K(Potassium)]이 V/W/TiO₂ 촉매의 NH₃-SCR 반응에 미치는 영향을 확인 하였다. 이에 따른 활성 저하 원인을 규명하고자 NO, NH₃-TPD, DRIFT, H₂-TPR 분석을 수행 하였다. 그 결과, 각 알칼리 금속은 촉매 피독으로 작용하여 NH₃ 흡착량이 저하되고, Na 과 K은 촉매의 반응 활성에 기여하는 L산점과 B산점을 감소시켜 SCR 반응을 저하시킨다. H₂-TPR 분석을 통하여 알칼리 금속은 V-O-V (bridge oxygen bond)와 V=O (terminal bond)의 환원 온도에 영향을 끼쳐, 환원 온도가 고온으로 올라가기 때문에 활성 저하 원인으로 판단된다.

Abstract

In this study, we investigated that the effect of alkali metals [Na(Sodium) and K(Potassium)], known as representative deactivating substances among exhaust gases of various industrial processes, on the NH₃-SCR (selective catalytic reduction) reaction of V/W/TiO₂ catalysts. NO, NH₃-TPD (temperature programmed desorption), DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy analysis), and H₂-TPR analysis were performed to determine the cause of the decrease in activity. As a result, each alkali metal acts as a catalyst poisoning, reducing the amount of NH₃ adsorption, and Na and K reduce the SCR reaction by reducing the L and B acid points that contribute to the reaction activity of the catalyst. Through the H₂-TPR analysis, the alkali metal is considered to be the cause of the decrease in activity because the reduction temperature rises to a high temperature by affecting the reduction temperature of V-O-V (bridge oxygen bond) and V=O (terminal bond).

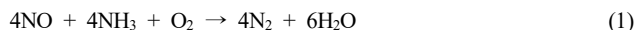
Keywords: NH₃-SCR, Catalyst, Alkali, Vanadium, Poisoning

1. 서 론

20세기 이후 급속한 과학기술의 발달과 함께 인구의 급증, 도시화, 산업화 등으로 많은 양의 에너지를 필요로 하고 있다. 중국과 인도를 중심으로 한 개발도상국들은 2000년대 이후 급격한 경제발전과 이에 수반되는 에너지 수요량의 증폭을 위해 많은 양의 화석연료를 사용하고 있다. 하지만 화석연료의 과다한 사용은 환경오염이라는 큰 문제를 야기하였으며 환경오염문제 중 특히 대기오염은 그 특성상 확산에 의하여 인접국가도 영향을 줄 수 있어 국제적인 규제 대상이 되고 있다. 발전소와 같은 고정오염원과 자동차, 선박 등의 이동 오염원이 다

양한 산업분야에서의 질소산화물을 배출하여 산성비와 광화학 스모그를 유발하여 환경에 심각한 위협을 주고 있다[1-3].

현재 질소산화물을 제어하기 위해 선택적 촉매 환원법인 SCR (selective catalytic reduction) 기술은 고정 오염원으로부터의 배출가스인 질소산화물을 가장 효율적으로 제거하는 기술로 알려져 왔다. 이러한 SCR은 NO_x를 인체에 무해한 N₂와 H₂O로 분해하는 반응으로 NH₃ 또는 요소수(urea solution)를 환원제로 사용한다. NH₃-SCR 기술이 99% 이상의 NO_x 제어효율로 인해 최적의 방지기술(best available control technology, BACT)로 산업화 단계에 있으며 반응식은 다음과 같다[4-5].



석탄 화력발전소의 배가스는 다양한 물질들이 배출되고 있으며, K, Na, Ca, Mn, P, HCl 등이 포함되어 있다. 이러한 물질들은 촉매의 기

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

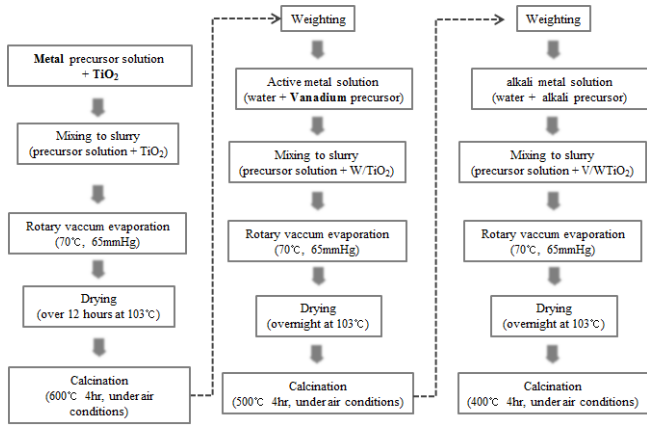


Figure 1. The preparation method of Alkali/V/W/TiO₂ catalysts.

공을 막고 활성 상(phase)에 흡착 반응할 수 있기 때문에 SCR 촉매의 주요 관심사 중 하나이다[6]. 그 중 Na(Sodium)과 K(Potassium)은 대표적인 알칼리 물질로 알려져 있으며, 촉매 표면에 피독으로 작용하여 반응 활성 저하를 야기한다[6,7]. 이러한 물질의 영향은 상용 촉매인 바나듐, 텅스텐, TiO₂와 함께 넓게 연구되고 있는 실정이다. Krocher는 V/W/TiO₂ 촉매의 활성 저하는 알칼리 금속이 촉매 V-OH에 흡착하는 B산점과 V⁵⁺=O의 생성을 억제하여 SCR 반응에 영향을 끼친다고 주장하고 있다[7,8]. 또한 Peng에 따르면 알칼리 금속 중 Na과 K은 SCR 촉매의 가장 강력한 피독 중 하나라고 주장하고 있다. 이러한 Na과 K은 V₂O₅의 수산화기(hydroxyl) 그룹에 우선적으로 반응하여 촉매 활성에 영향을 주며, B산점을 감소시키고 결합력을 약하게 감소시킨다고 알려져 있다. 또한 Na과 K의 성분은 VOx/TiO₂ 촉매 표면의 산도(acidity)와 촉매의 환원력을 감소시켜 촉매의 활성을 저하시킨다고 하는 주장을 하였다[9]. 그리고 Shikada[10] 등은 Na과 Li의 첨가에 의해 이들 촉매의 활성이 증가되고 K 성분에 의해서는 촉매의 활성이 저하된다고 하였다.

현재, 상용으로 사용되고 있는 V/W/TiO₂ 촉매의 알칼리 금속 중 Na의 경우 활성 증진을 주장하는 논문도 존재하기 때문에 활성 인자에 대한 이유가 명확하지 않다. 또한 K의 경우에는 강력한 피독 물질로 알려져 있으나 활성 저하에 대한 산점 또는 산소의 영향에 대한 명확한 분석과 고찰이 부족하다고 판단하였다. 이러한 이유로 본 연구에서는 상용 촉매로 사용되는 V/W/TiO₂ 촉매에 알칼리 금속 중 Na, K 영향을 확인하여 각각의 피독 물질에 대한 활성 저하 원인 규명에 대한 연구를 하고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 V/W/TiO₂ 습윤침침법으로 습윤 함침법(wet impregnation method)을 사용하였다. 텅스텐을 먼저 TiO₂에 담지하였으며, 지지체에 대한 무게비(wt.%)로 담지를 하였다. 본 연구에서는 텅스텐은 ammonium metavanadate hydrate (Sigma Ald. Co.) 시약을 사용하였으며, 5 wt.%로 계산하였다. 증류수를 가열한 후 텅스텐을 넣고 30 min 이상 교반한 후, 정량된 지지체에 수용액을 혼합하였다. 슬러리 형태의 혼합 용액을 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

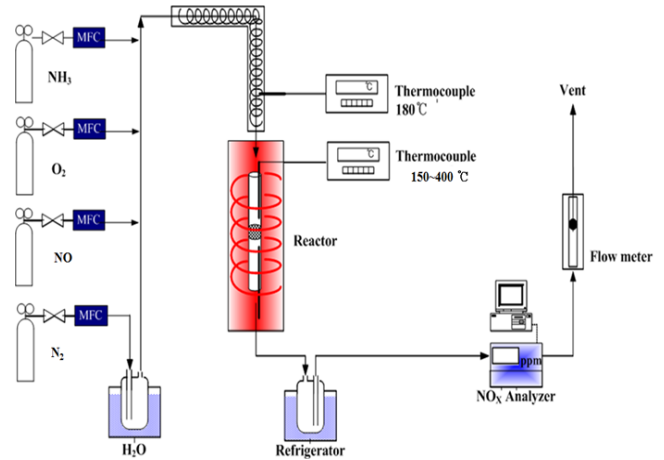


Figure 2. The schematic diagram of experimental equipments.

°C 오븐에서 24 h 이상 건조시켰다. 건조 후 촉매는 공기 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 600 °C에서 4 h 동안 소성하였다. 소성 후, W/TiO₂ 촉매의 무게를 기준으로 하여 동일하게 무게비(wt.%)로 바나듐을 2 wt.%로 계산하여 바나듐 전구체인 ammonium metavanadate (Sigma Ald. Co.)를 사용하여 담지하였다.

그 후 만들어진 V/W/TiO₂ 촉매에 알칼리 금속 중 Na과 K이 탈질촉매에 미치는 부정적인 영향을 확인하기 위하여 V/W/TiO₂ 촉매에 각각의 알칼리 금속 Na과 K을 인위적으로 첨가시켰으며 첨가한 방법은 다음과 같다.

먼저 V/W/TiO₂ 촉매에 대하여 Na와 K를 무게비 0.25, 0.5, 1.0 wt.%로 결정된 후 계산한다. 계산된 각각의 알칼리 금속의 양은 전구체를 제외한 순수한 활성금속의 양만큼을 계산한 후 증류수에 녹인다. 이때 사용된 알칼리 금속(Na, K)의 전구체로서, Na은 NaNO₂ [Sodium nitrite (Sigma Ald. Co.)] 시약을 사용했으며, K은 KNO₃ [Potassium nitrate (Sigma Ald. Co.)] 시약을 사용하였다. 각각의 알칼리 금속의 전구체가 증류수에 완전히 용해되면 정량된 V/W/TiO₂를 천천히 알칼리 금속의 수용액과 함께 혼합한다. 슬러리 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 65 °C에서 65 mmHg의 진공에 의하여 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 시료의 추가 건조를 위하여 103 °C dry oven에서 24 h 건조시킨 후 10 °C/min의 승온 속도로 관형로에서 400 °C로 상승시킨 후 그 온도에서 4 h 공기 분위기에서 소성한다. Alkali/V/W/TiO₂ 촉매를 제조하여 V/W/TiO₂ 촉매, Na[x]/V/W/TiO₂ 촉매, K[x]/V/W/TiO₂ 촉매로 명명하였고 [x]는 함량을 나타낸다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구의 SCR 반응 실험에 사용한 고정층 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로써 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 이 실험 장치는 가스주입부분, 반응기 부분 그리고 반응 가스 분석 부분으로 구성되어 있다. 반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, NO, NH₃의 각 실린더로부터 MFC (mass flow controller, MKS Co.)를 사용하여 유량이 조절된다. 또한, 수분의 공급은 N₂가 버블러(bubbler)를 통과하여 수분을 함유하도록 하였다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관(SUS 316L)으로 하였으며 NO와 NH₃가 반응하여 생기는 염의 생성을 방지하고 반응가스 중 수분의 응축을 방지하기 위하여 180 °C로 일정하게

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Particle size (μm)	40~50 mesh	
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	200~400	
Inlet gas conc. (N_2 balance)	NO (ppm)	748
	NO_2 (ppm)	59
	NH_3/NO_x	1.0
	O_2 (%)	3
	H_2O (%)	6
Space velocity (hr^{-1})	60,000	
Total flow (cc/min)	600	

유지한다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선가스분석기(ZKJ-2, Fuji ElectricCo.)를 사용하였으며, 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 냉각기 내의 수분 트랩에서 제거시킨 후 유입하였다. 또한, 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 촉매를 유압 프레스를 이용하여 5,000 lb의 힘을 가한 후 300~425 μm 크기의 촉매를 sieving하여 얻었다.

본 실험은 공간속도 60,000 hr^{-1} , O_2 3 vol.%, H_2O 6 vol.%, NH_3 800 ppm, NO 800 ppm, N_2 balance에서 수행하였으며, 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행하였다. 이에 따른 연구에 사용된 촉매의 NO 전환율 (conversion, %)은 식 (2)와 같이 계산하였다.

$$\text{NO conversion (\%)} = \frac{\text{NO}_{x\text{반응전}} - \text{NO}_{\text{반응후}} - \text{NO}_2\text{반응후} - 2\text{N}_2\text{반응후}}{\text{NO}_{x\text{반응전}}} \times 100 \quad (2)$$

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. NH_3 -TPD (temperature programmed desorption)

100 μm 이하로 분쇄된 300 mg의 촉매를 충전 후 우선 200 cc/min 의 Ar을 흘리며 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 후 30 min 간 유지하여 촉매 표면의 수분을 제거하고 촉매를 전처리 시켰다. 약 60 $^{\circ}\text{C}$ 으로 하강한 후 1 vol.% NH_3/Ar 으로 60 min 간 촉매에 NH_3 를 흡착시키고, Ar으로 purging하며 충분한 시간 동안 물리 흡착된 NH_3 를 배제시켰다. 이후 200 cc/min 의 유량으로 Ar을 주입하면서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하며 quadrupole mass (200M)를 이용하여 NH_3 ($m/z = 17$)의 농도를 측정하였다.

2.3.2. NO-TPD (temperature programmed desorption)

100 μm 이하로 분쇄된 300 mg의 촉매를 충전 후 우선 200 cc/min 의 Ar을 흘리며 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 후 30 min 간 유지하여 촉매 표면의 수분을 제거하고 촉매를 전처리 시켰다. 상온(약 60 $^{\circ}\text{C}$)으로 하강한 후 1 vol.% NO/Ar 으로 60 min 간 촉매에 NO를 흡착시키고, Ar으로 purging하며 충분한 시간 동안 물리 흡착된 nitrogen oxide를 배제시켰다. 이후 200 cc/min 의 유량으로 Ar을 주입하면서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하며 quadrupole mass (200M)를 이용하여 NO ($m/z = 30$)의 농도를 측정하였다.

2.3.3. FT-IR (fourier transform infrared spectrometer)

FT-IR 분석은 JASCO사의 FT-IR 660 Plus를 통하여 수행되었으며, solid의 reflectance 분석을 위해 DR (diffuse reflectance) 400 accessory

를 사용하였다. DR 측정을 위한 plate로 KBr window, CaF_2 를 사용하였으며, MCT (mercury cadmium telluride) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 controller가 설치된 in-situ chamber의 sample pan 안에 rod를 이용하여 ground 되었다. 수분 및 불순물의 영향을 배제하기 위하여 3 vol % O_2/N_2 100 cc/min 으로 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 h 동안 전처리 과정을 실시하였다. 촉매의 spectra를 수집하기 위하여 미리 전처리된 sample의 single-beam spectrum을 background로 측정하였으며, 모든 분석은 auto scan 및 4 cm^{-1} 의 resolution에서 수행되었다.

2.3.4. H_2 -TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 분산도 및 환원능력을 확인하기 위하여 수행되었다. Micromeritics사의 2920 Autochem을 사용하였고, TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. 촉매를 0.3 g 충전하고 불순물 및 수분 제거를 위하여 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 min 동안 10% O_2/He 분위기로 50 cc/min 유량에서 전처리 되었다. 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10% H_2/Ar 분위기로 촉매 표면을 안정화 시켰으며, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 소모된 H_2 를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Alkali 금속의 영향에 따른 V/W/TiO₂ 촉매의 활성 영향

다양한 산업시설에서의 배출되는 입자상 물질 중 알칼리 금속은 SCR촉매 활성에 부정적 영향을 준다고 알려져 있다. 알칼리 금속 중 Na(Sodium)과 K(Potassium)이 촉매에 활성 저하 영향이 크므로, 이러한 Na과 K의 함량에 따라 V/W/TiO₂ 촉매의 활성을 비교하여 Figure 3에 나타내었다. Na[x]/V/W/TiO₂ 촉매는 Na을 0.25와 0.5% 담지하여 제조 후 활성 실험을 진행하였고, K[x]/V/W/TiO₂ 촉매에 K을 각각 0.25, 0.5, 1.0%로 담지하여 활성 실험을 진행하였다.

V/W/TiO₂ 촉매의 경우 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 95% 이상의 효율을 나타내었으며, 250 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 220와 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 각각 80, 60%의 효율을 나타내었다. Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매는 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 약 80% 활성을 나타내었고 250, 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 각각 60과 40%를 나타내었다. 또한 Na[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매에서는 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 활성이 약 5%, 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 40%, 300 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 40~60% 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. K[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 약 95%의 활성을 나타내었고, 220와 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 각각 80, 60% 나타내었다. K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 약 80~90% 활성을 나타내었으며, 220와 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 70, 50%로 확인할 수 있었다. 또한 K[1.0]/V/W/TiO₂ 촉매는 활성이 모든 구간에서 약 30% 나타내는 것을 확인하였다.

따라서 Na이 첨가됨에 따라 V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때 활성이 저하된 것을 확인할 수 있었다. Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매는 V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때, 대부분의 온도영역에서 약 20% 활성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Na[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매는 350과 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 40% 이상의 큰 활성차이가 있었고, 300 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 20%의 활성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 K[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매는 V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때, 약 5%의 활성 차이로 크게 변하지 않은 것으로 확인되었고, K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우에는 약 10% 효율이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 K[1.0]/V/W/TiO₂ 촉매에서는 효율이 약 70% 이상으로 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

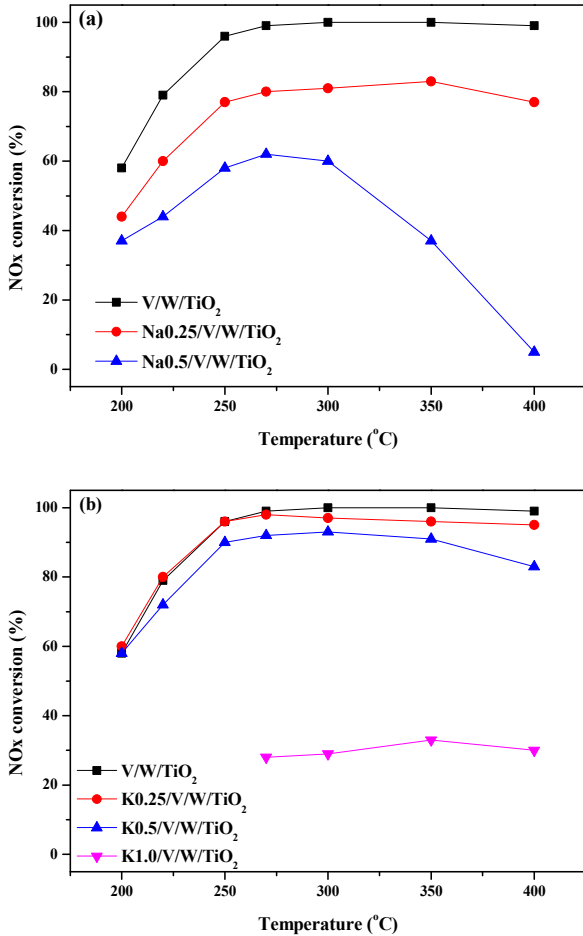


Figure 3. The effect of NOx conversion over various alkali metals of V/W/TiO₂ catalysts [(a) Na doped, (b) K doped].

따라서 Na의 경우, 0.25와 0.5%의 적은 함량에서부터 V/W/TiO₂ 촉매의 활성 저하를 확인할 수 있었고, K의 경우에는 1.0% 함량에서의 V/W/TiO₂ 촉매에 큰 활성 저하를 확인할 수 있었다. 따라서 양적으로 보았을 때, Na이 피독에 큰 영향을 나타내어 활성 저하에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.2. Alkali/V/W/TiO₂ 촉매의 NH₃ 및 NO에 미치는 영향

3.2.1. Alkali/V/W/TiO₂ 촉매에 대한 NH₃ 흡·탈착 특성 분석

SCR 반응에서 NH₃는 환원제로 작용하여 촉매 표면에 선흡착한 후 기상의 산소, 촉매 내의 산소와 함께 반응하여 NOx를 무해한 N₂와 H₂O로 반응한다[4,7]. Forzatti에 따르면 알칼리 금속이 촉매에 미치는 영향은 NH₃ 흡착량을 저하시켜 효율 저하가 크다고 주장하였다[11]. 따라서 V/W/TiO₂ 촉매와 알칼리 금속이 포함된 촉매의 NH₃ 흡착량을 비교하기 위하여 NH₃-TPD 분석을 진행하여 Figure 4(a)와 (b)에 나타내었다. Figure 3의 활성 그래프에서 확인할 수 있었듯이, V/W/TiO₂ 촉매와 Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매, K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매에서 활성 저하를 확인할 수 있었다. 따라서 V/W/TiO₂ 촉매와 Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매와 K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매를 선정하여 NH₃-TPD 분석을 각각 (a), (b)로 나누어 Figure 4에 비교하여 나타내었다.

V/W/TiO₂ 촉매는 195 °C에서 탈착 peak를 확인할 수 있었으며, 그

Table 2. The amount of NH₃ Adsorption on Each Catalyst

	흡착량 (umole NH ₃ /g)
V/W/TiO ₂ (Fresh)	1.0
Na0.25/V/W/TiO ₂	0.78
K0.5/V/W/TiO ₂	0.81

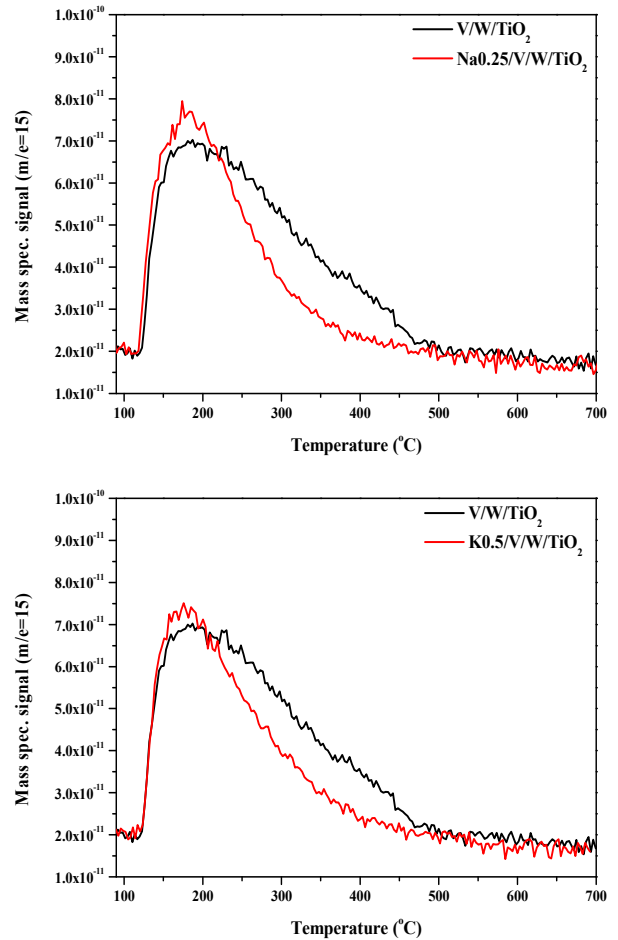


Figure 4. NH₃-TPD profiles of V/W/TiO₂ [(a)Na doped, (b) K doped].

이후에 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매와 K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매는 205 °C 이후에 NH₃의 탈착 기울기가 가파르게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 각각의 촉매의 NH₃ 탈착 면적을 계산하여 Table 2에 나타내었다. V/W/TiO₂ 촉매의 경우 탈착면적을 1.0으로 기준으로 하였을 때, Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 0.78, K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매는 0.81로 확인되었다. 따라서 알칼리 금속이 포함된 촉매는 V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때 더 적은 NH₃ 탈착면적을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 각 촉매의 효율을 확인하여 NH₃ 탈착 면적 결과와 활성결과를 비교하였다. NH₃-TPD 분석을 통한 NH₃ 탈착 면적은 NH₃가 촉매에 흡착한 양으로 생각할 수 있으며, NH₃가 촉매에 흡착할 수 있는 양은 V/W/TiO₂ 촉매에서 더 많았다. 또한 Na과 K이 포함되면서 NH₃ 흡착량이 적어 저 반응에 참여하는 NH₃가 촉매 표면에 적게 흡착하여 반응에 참여하는 NH₃의 양이 줄어들어 따라 더 낮은 효율을 나타낸 것이라 판단된다[12].

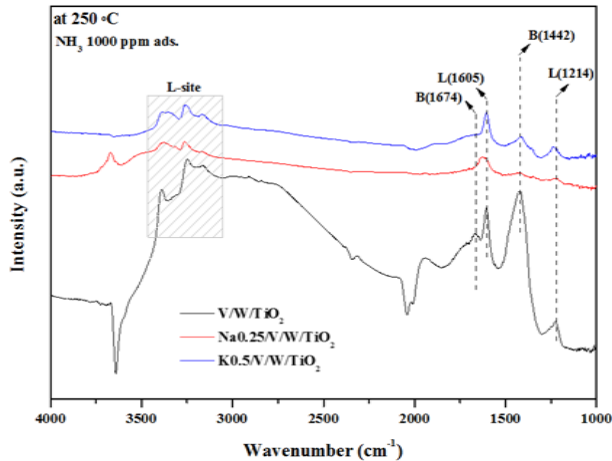


Figure 5. NH_3 -DRIFT profiles of V/W/TiO₂ poisoning catalysts.

3.2.2. Alkali/V/W/TiO₂ 촉매의 NH_3 흡착 site에 미치는 영향

NH_3 -SCR 반응에서 NH_3 는 모든 반응에 참여하지 않으며, B산점과 L산점으로 촉매 표면에 흡착하여 반응 활성화에 중요한 역할을 한다 [8,13]. Wachs[13]에 따르면 NH_3 는 촉매 표면에 L산점과 B산점으로 흡착하여 촉매와 함께 NO 흡착 후 반응하여 활성을 나타낸다고 주장하고 있다. 또한, Nicosia 등[8]에 따르면 알칼리 금속이 촉매의 L산점과 B산점의 피독 현상으로 인해 산점이 감소하여 활성 저하를 나타낸다고 알려져 있고, 또한 알칼리 피독은 촉매 내 $\text{V}^{5+}=\text{O}$ (site)에 NH_4^+ 가 흡착되어 반응을 하는 것으로 알려져 있지만, 알칼리 금속은 이러한 NH_3 site의 non-atomic hole을 차지함으로써 NH_3 의 흡착이 되지 않는다고 하였다. 따라서 Alkali/V/W/TiO₂ 촉매의 NH_3 산점에 대한 영향을 확인하기 위하여 NH_3 -DRIFT 분석을 진행하여 Figure 5에 나타내었다.

NH_3 -DRIFT 분석은 각각의 촉매를 400 °C에서 전처리한 후 250 °C에서 NH_3 1000 ppm을 30 min 동안 흡착시켜 각각의 산점에 해당하는 peak를 확인하였다. V/W/TiO₂ 촉매의 경우 1674와 1442 cm^{-1} 에 해당하는 B산점에 대한 peak, 1605, 1214 cm^{-1} 과 3386, 3259, 3166 cm^{-1} 에 해당하는 L산점 peak를 확인할 수 있었다[14,15]. Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 1605 cm^{-1} 에 해당하는 L산점과 3386, 3259, 3166 cm^{-1} 에 해당하는 L산점 peak를 확인할 수 있었으며, K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우에는 1442와 1674 cm^{-1} 에 해당하는 B산점과 1605, 1214 cm^{-1} 와 3386, 3259, 3166 cm^{-1} 에 해당하는 L산점의 peak를 확인하였다. Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매에서는 대부분의 B산점과 L산점에 해당하는 peak이 거의 사라진 것을 확인할 수 있었으며, 1605 cm^{-1} 에 해당하는 L산점만이 약하게 나타나 있는 것을 확인할 수 있었다. K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우에는 1442와 1674 cm^{-1} 에 해당하는 B산점이 크게 감소되었고 1605와 1214 cm^{-1} 에 해당하는 L산점의 peak 또한 약하게 나타난 것으로 확인할 수 있었다. 따라서 Na과 K은 촉매 내 B산점과 L산점의 흡착을 방해하여 산점을 감소시키며, NH_3 -SCR 반응에 참여하는 NH_3 산점들의 감소는 촉매와 함께 NO와의 반응성이 저하되어 촉매의 효율 저하에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.2.3. Alkali/V/W/TiO₂ 촉매 NO 흡착 반응 영향

Wachs[13]에 따르면 촉매 표면에 흡착한 NH_3 산점은 기상의 NO와 흡착된 NO와 함께 반응이 진행된다. 따라서 반응에 참여하는 NH_3 산점의 종류와 반응 속도를 확인하기 위하여 DRIFT 분석을 진행하여

Figure 6(a)와 (b)에 나타내었다. 이러한 DRIFT 분석은 각각의 촉매를 400 °C에서 전처리한 후 250 °C에서 NH_3 1000 ppm을 30 min 동안 흡착시킨 후 NO 1000 ppm + O₂ 3 vol.%을 30 min 동안 흡착시켜 반응을 확인하였다.

Figure 6(a)에서 확인할 수 있듯이, V/W/TiO₂ 촉매는 1605 cm^{-1} 에 해당하는 L산점의 경우, 반응이 진행됨에 따라 L산점 intensity의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 하지만 1214 cm^{-1} 에 해당하는 L산점과 1442 cm^{-1} 에 해당하는 B산점은 시간이 지남에 따라 intensity가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 V/W/TiO₂ 촉매의 경우 L산점과 B산점이 NO와의 반응에 참여하여 intensity가 감소하는 것으로 보인다. NH_3 산점이 모두 탈착된 것, 그리고 반응의 변화가 없으므로 보아 반응은 6 min에 완료되는 것으로 확인된다.

Figure 6(b)에서 Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매는 1605 cm^{-1} 에 해당하는 L산점을 확인할 수 있었지만, NO와 O₂가 주입되면서 1630, 1747 cm^{-1} 에 해당하는 bridged nitrate종과 1385 cm^{-1} 에 해당하는 nitrate종이 형성되기 시작하였다[16]. 또한 1605 cm^{-1} 에 해당하는 L산점은 반응에 참여하지 않는 것으로 보이며 1630 cm^{-1} 에 해당하는 nitrate종이 생기는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 반응은 8 min에 완료되는 것으로 확인된다. 따라서 Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때, 반응 시 NO와 반응하는 NH_3 산점의 영향이 적었고 NO 흡착 종이 촉매 표면에 흡착으로 인해 반응 활성화에 영향을 미친 것으로 판단된다.

Figure 6(c)에서 K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매에서 확인할 수 있듯이 1214와 1605 cm^{-1} 에 해당하는 L산점은 반응이 약하게 참여하는 것으로 판단되지만, 1442 cm^{-1} 에 해당하는 B산점은 반응 5 min 이후에 소모되어 NO와 함께 반응에 참여되는 것으로 판단된다. V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때 8 min에 반응이 완료되었으며, K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매는 B산점이 반응에 늦게 참여하여 활성화에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

따라서 알칼리 금속이 첨가됨에 따라 L산점과 B산점이 반응에 약하게 참여하는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우에는 산점 없이 nitrate종이 촉매 표면에 흡착하여 반응을 방해하는 것으로 판단된다. 그리고 K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 L산점이 반응에 참여하지 않고 B산점이 늦게 반응에 참여되어 반응 활성화에 영향을 주는 것으로 판단된다.

촉매의 반응은 NH_3 가 선택적으로 흡착 후 NO 및 O₂가 반응에 참여한다 [12]. NO의 흡착을 확인하기 위하여 NO-TPD 분석을 수행하여 결과를 Figure 7에 나타내었다. V/W/TiO₂ 촉매의 NO signal을 확인해 보면, 70~100 °C에서의 탈착 peak이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한 Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매에서도 100~150와 250~300 °C에서 2개의 탈착 peak이 나타난 것을 확인할 수 있었으며, K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매에서는 70~100 °C에서의 탈착 peak이 나타난 것을 확인할 수 있었다.

Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 NO의 흡착 영향이 V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때 NO 탈착 peak이 약 50 °C 높아졌으며, 2번째 peak인 250~300 °C에서의 NO 탈착 peak를 확인하였다. 따라서 Figure 6(b)에서 nitrate종이 촉매 표면에 흡착하는 것으로 판단된다. K[0.5]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우에는 V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때 NO의 흡착량이 반응 효율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

또한 NO 흡착 특성에 따라 SCR 반응을 확인하기 위하여 NO와 O₂를 30 min 동안 흡착한 후 NH_3 주입하고, 촉매 표면에서의 NH_3 산점 회복을 확인하기 위한 DRIFT 분석을 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8(a) V/W/TiO₂ 촉매의 경우 NH_3 주입 후 40 s부터 1442 cm^{-1}

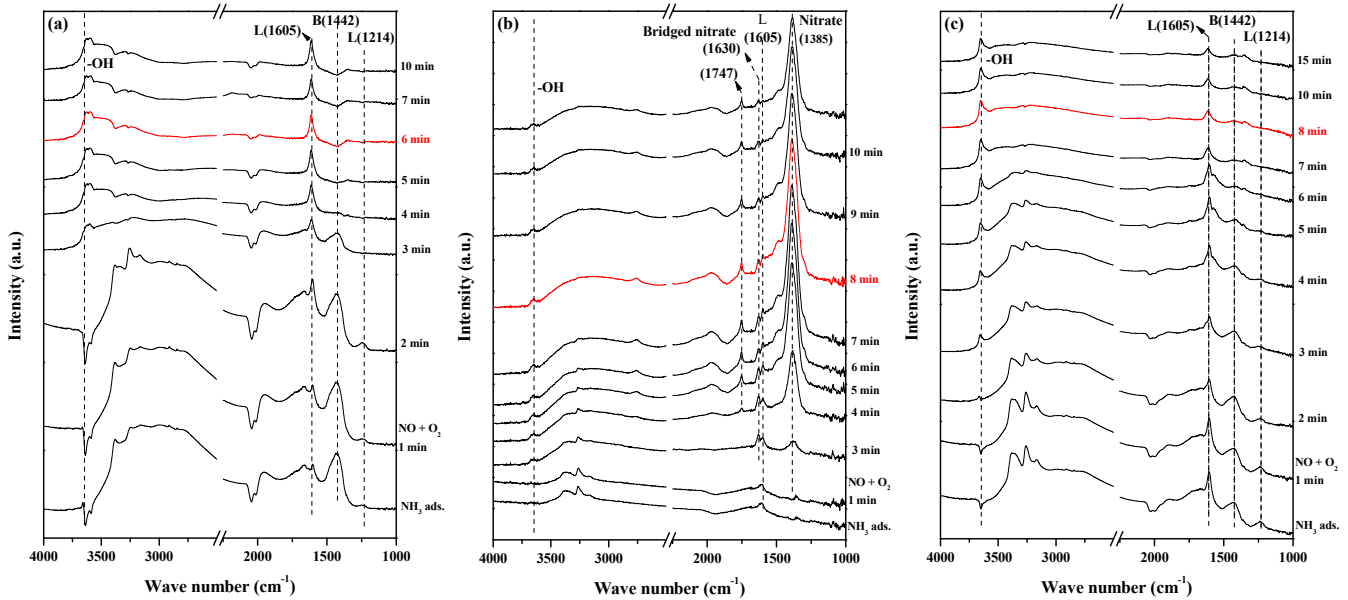


Figure 6. DRIFTS spectra obtained during exposure of V/W/Ti and poisoning catalysts to NO 1000 ppm + O₂ 3%, after NH₃ 1000 ppm pre-adsorption at 250 °C [(a) V/W/TiO₂, (b) Na doped, (c) K doped].

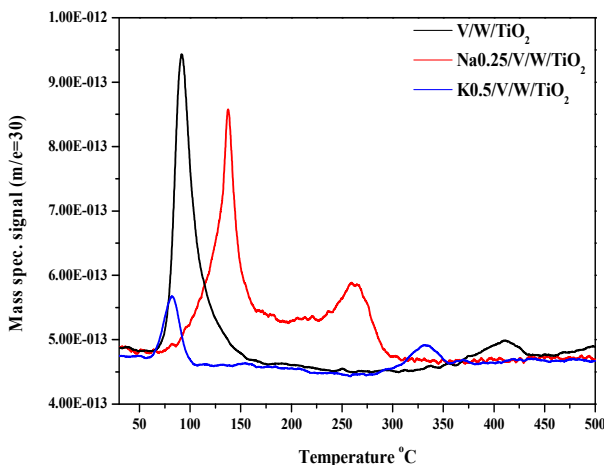


Figure 7. NO-TPD profiles of V/W/TiO₂ poisoning catalysts [(a) V/W/TiO₂, (b) Na doped, (c) K doped].

에 해당하는 B산점, 50 s부터 1674 cm⁻¹에 해당하는 B산점과 1214 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 회복된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 8(b)에서 Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우에는 NH₃를 주입 후 4 min이 되어야 1385 cm⁻¹에 해당하는 nitrate종이 사라지기 시작하는 것을 확인할 수 있었고, 1747 cm⁻¹에 해당하는 bridged nitrate의 peak도 사라짐을 확인할 수 있었다. 6 min 후 1630 cm⁻¹에 해당하는 bridged nitrate종이 사라지기 시작한 것을 확인할 수 있었다. NH₃ 산점의 경우, 30 s부터 1605 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 회복하기 시작하는 것을 확인할 수 있었으며, 1442 cm⁻¹에 해당하는 B산점의 경우 회복되지 않음을 확인할 수 있었다.

Figure 8(c)에서 K0.5/V/W/TiO₂ 촉매의 경우에는 NH₃ 주입 4 min부터 1442 cm⁻¹에 해당하는 B산점과 1214 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 회복된 것을 확인할 수 있었다.

따라서 Figure 5에서 확인할 수 있었듯이 V/W/TiO₂ 촉매의 경우 산

점들이 모두 회복되는 것을 확인할 수 있었지만, Na[0.25]/V/W/TiO₂ 촉매의 경우 피독에 의해 1605 cm⁻¹에 해당하는 L산점 이외의 대부분의 NH₃ 산점이 사라져 NO와의 반응 후 NH₃ 주입 후에도 큰 변화가 없었다. 하지만 Figure 5의 K0.5/V/W/TiO₂ 촉매와 비교하였을 때 원래의 NH₃ 산점을 회복하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Na는 K보다 NH₃ 산점에 피독으로 크게 작용할 뿐 아니라 NH₃ 회복 속도에도 악영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.2.4. Alkali/V/W/TiO₂ 촉매가 redox 특성에 미치는 영향

SCR 반응은 촉매와 함께 반응물과 기상, 촉매내의 산소 전이로 진행되며 이러한 산소 전이는 H₂-TPR 분석을 통해 H₂와 O₂의 산화환원 반응으로 인해 확인할 수 있으며, H₂-TPR에서 발견되는 환원력과 NOx 활성화와의 관계가 있다고 알려져 있다[17,18].

Sorrentino[19]에 따르면 H₂-TPR에서 쉽게 환원되는 촉매가 SCR 반응에서 NOx에 대한 활성이 더 높으며 H₂-TPR에서 발견되는 환원력과 활성관계가 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 V/W/TiO₂ 촉매의 환원성에 대한 알칼리 금속이 redox 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하여 Figure 8에 나타내었다.

V/W/TiO₂ 촉매에서 337과 385 °C에서의 peak를 확인할 수 있었으며, 이러한 337 °C에 해당하는 환원 peak는 V-O-V (bridge bond oxygen)에 해당하며, 385 °C에 해당하는 환원 peak는 V=O (terminal bond)의 환원 peak이다[20]. Na0.25/V/W/TiO₂ 촉매는 361과 472 °C, 그리고 500 °C에 해당하는 peak를 확인할 수 있었다. 361과 472 °C에서의 peak는 각각 V-O-V (bridge bond oxygen)와 V=O (terminal bond)에 해당하는 환원 온도가 고온으로 변화한 것으로 판단되며, 500 °C에서의 peak는 Na에 의한 새로운 환원 peak가 나타난 것으로 판단된다. K0.5/V/W/TiO₂ 촉매는 428과 477 °C에서의 환원 peak 또한 V-O-V에 해당하는 peak와 V=O에 해당하는 peak으로, K에 의해 고온으로 올라간 것으로 판단된다. 이는 더 높은 온도에서 산소를 이용할 수 있는 능력이 나타나 환원력이 약해짐을 뜻한다[17,18]. 따라서 V-O-V (bridge bond oxygen)과 V=O (terminal bond)의 환원 peak가 알칼리 금속에 의해

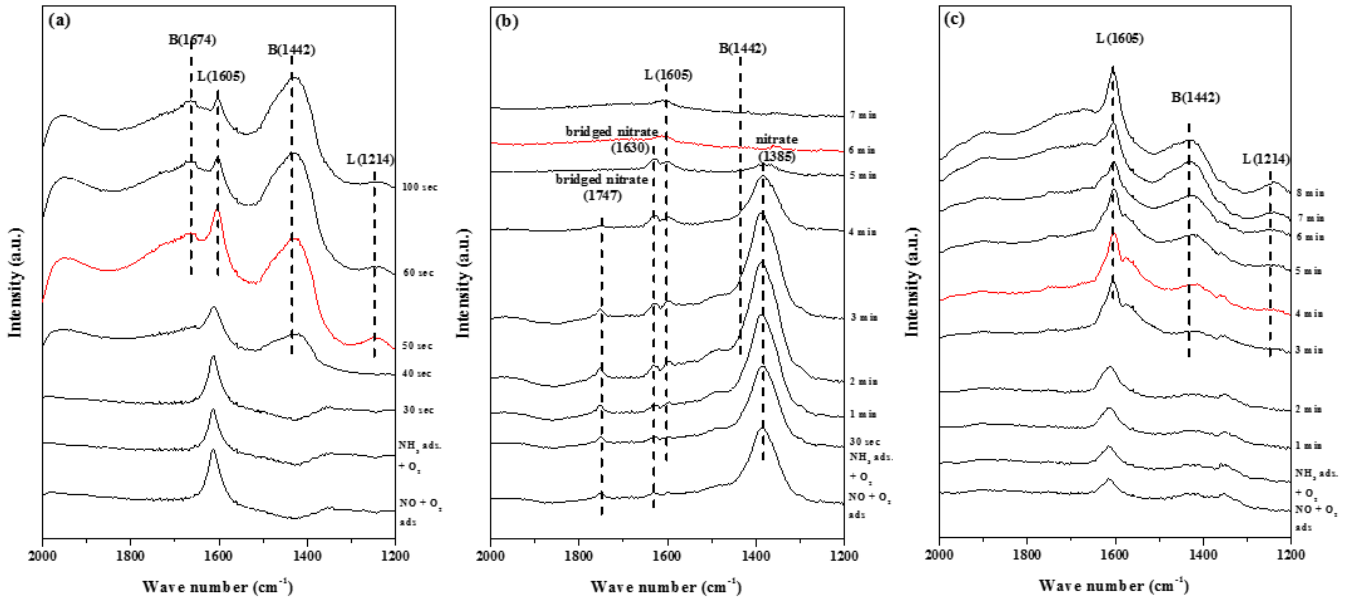


Figure 8. DRIFTS spectra obtained during exposure of V/W/Ti and poisoning catalysts to NH₃ 1000 ppm adsorption after NO 1000 ppm + O₂ 3% at 250 °C [(a) V/W/TiO₂, (b) Na doped, (c) K doped].

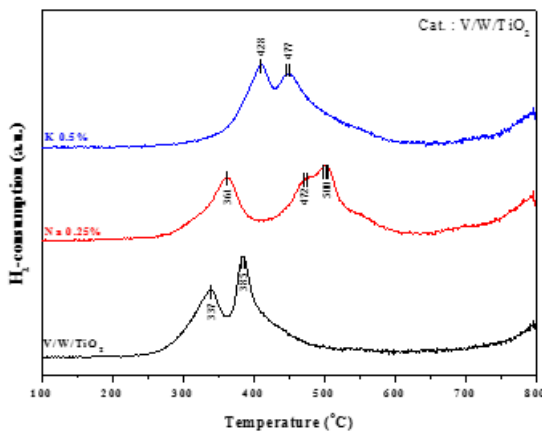


Figure 9. H₂-TPR profiles of V/W/TiO₂ poisoning catalysts.

고온으로 올라감으로써 환원력이 약해져 촉매의 활성 저하에 영향을 나타내는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 알칼리 금속이 V/W/TiO₂ 촉매의 활성 저하 및 활성에 미치는 영향에 대해 연구를 진행하였다. V/W/TiO₂ 촉매에 알칼리 금속의 Na과 K을 일정량 함침법으로 제조한 후, 각각의 함량에 따른 촉매의 활성을 비교하였다. 이에 따라 활성 저하가 나타나기 시작한 촉매들을 비교하여 활성이 감소한 원인에 대한 결론을 아래와 같이 나타내었다.

NH₃-TPD 분석과 NH₃-DRIFT 분석을 통하여 SCR 반응에서의 환원제인 NH₃가 촉매 표면에 흡착하였을 때의 영향을 확인하였다. 알칼리 금속이 촉매의 표면과 기공에 피독으로 작용하여 활성 저하를 야기하는 것으로 보인다. 특히 NH₃-TPD 분석을 통한 NH₃ 흡착량 결과는 알칼리 금속이 NH₃의 흡착 site를 방해하기 때문이다. 또한 DRIFT 분석

을 통해 Na이 B산점과 L산점을 감소시키며, K의 경우 B산점에 피독으로 작용하여 반응에 영향을 저하시키는 것으로 판단된다. 반응되는 시간을 보았을 때, Na과 K의 영향으로 인해 SCR 반응 속도를 느리게 한다고 판단된다.

H₂-TPR 분석을 통하여 V/W/TiO₂ 촉매에서의 V-O-V (bridge bond oxygen)과 V=O (terminal bond)의 환원 peak 또한 알칼리 금속에 의한 피독 작용으로 인하여 고온으로 환원 peak이 올라감에 따라 산소를 이용할 수 있는 능력이 저하되어 환원력을 약하게 하고, 이러한 영향이 반응 활성을 저하시키는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2020학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. M. Shelef, Selective catalytic reduction of NOx with N-free reductants, *Chem. Rev.*, **95**, 209-225 (1995).
2. V. I. Parvulescu, P. Grange, and B. Delmon, Catalytic removal of No, *Catal. Today*, **46**, 233-316 (1998).
3. S.-U. Park and Y.-H. Lee, Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, *Atmos. Environ.*, **36**, 619-628 (2002).
4. L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, and A. Baiker, SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: Reactivity and redox behavior, *Appl. Catal. B*, **22**, 63-77 (1999).
5. K. Skalask, J.S. Miller, and S. Ledakowicz, Trends in Nox abatement L: A review, *Sci. Total Environ.*, **408**, 3976-3989 (2010).
6. R. Khodayari and C. U. I. Odenbrand, Regeneration of commercial TiO₂-V₂O₅-WO₃ SCR catalysts used in bio fuel plants, *Appl. Catal. A*, **80**, 87-99 (1992).
7. O. Krocher and M. Elsener, Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-

- TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution. I. Catalytic studies, *Appl. Catal. B*, **75**, 215-227 (2008).
8. D. Nicosia, I. Czekaj, and O. Krocher, Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution. Part 2. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals, *Appl. Catal. B*, **77**, 228-236 (2008).
 9. Y. Peng, J. Li, L. Chen, J. Chen, J. Han, H. Zhang, and W. Han, Alkali metal poisoning of a CeO₂-WO₃ catalyst used in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: An experimental and theoretical study, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 2864-2869 (2012).
 10. 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).
 11. P. Forzatti, Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis. *Appl. Catal. A*, **222**, 221-236 (2001).
 12. X. L. Zhang, Z. G. Huang, and Z. Y. Liu, Effect of KCl on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅/AC catalyst, *Catal. Commun.*, **9**, 842-846 (2008).
 13. J.-K. Lai and I. E. Wachs, A perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by supported V₃O₅-WO₃/TiO₂ catalysts, *ACS Catal.*, **8**, 6537-6551 (2018).
 14. G. Ramis, L. Yi, and G. Busca, Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x and the selective catalytic reduction of NO_x and the selective catalytic oxidation of NH₃. And FT-IR study, *Catal. Today*, **28**, 373-380 (1996).
 15. M. A. Larrubia, G. Ramis, and G. Busca, An FT-IR study of the adsorption of urea and ammonia over V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR catalysts, *Appl. Catal. B*, **27**, 145-151 (2000).
 16. L. Chen, J. Li, and M. Ge, DRIFT study on cerium-Tungsten/Titania catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 9590-9596 (2010).
 17. F. Tang, B. Xu, H. Shi, J. Qiu, and Y. Fan, The poisoning effect of Na⁺ and Ca²⁺ ions doped on the V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃, *Appl. Catal. B*, **94**, 71-76 (2010).
 18. D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, R. Rainone, and A. Renken, Characterization of surface vanadia forms on V/Ti-Oxide catalyst via temperature-programmed reduction in hydrogen and spectroscopic methods, *J. Catal.*, **205**, 115-122 (2002).
 19. A. Sorrentino, S. Rega, D. Sannino, A. Magliano, P. Ciambelli, and E. Santacesaria, Performances of V₂O₅-based catalysts obtained by grafting vanadyl tri-isopropoxide on TiO₂-SiO₂ in SCR, *Appl. Catal. A*, **209**, 45-57 (2001).
 20. E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, and M. Weibel, Redox features in the catalytic mechanism of the "standard" and "fast" NH₃-SCR of NO_x over a V-based catalyst investigated by dynamic methods, *J. Catal.*, **245**, 1-10 (2007).

Authors

- Jonghyeon Yeo, Master Degree Candidate, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; jonghyeo93@gmail.com
- Sungchang Hong, Ph.D., Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; schong@kyonggi.ac.kr