工學碩士 學位論文

低溫 特性 및 耐黃 被毒 特性이 向上된 NH₃-SCR 脫窒 觸媒에 關한 硏究

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

韓卿燮

工學碩士 學位論文

低溫 特性 및 耐黃 被毒 特性이 向上된 NH₃-SCR 脫窒 觸媒에 關한 硏究

指導教授 崔 僖 洛

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

韓卿燮

韓卿燮의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 日

- 主 審 工學博士 鄭 海 用 (印)
- 委員工學博士朴 燦(印)
- 委 員 工學博士 崔 僖 洛 (印)

차 례

Lis	st of	Tables
Lis	st of	Figures
Ab	stra	et ······ xii
1.	서론	
2.	이론	적 배경
	2.1.	배기가스의 특성
	2.2.	배기가스 내의 NOx 저감 기술
	2.3.	선택적 촉매 환원법
	2.4.	촉매의 활성저하
	2.5.	양자화학계산에 의한 내황 피독 촉진제 도출 42
3.	촉매	제조 및 특성 분석
	3.1.	촉매 제조 종류와 방법
	3.2.	실험 장치
	3	3.2.1. SCR 실험용 고정층 반응기
	3	3.2.2. TPD/TPR 원리 및 장치
	3.3.	실험 방법
	3	3.3.1. SCR 활성 실험
	3	3.3.2. NH ₃ -TPD

3.3.3. H ₂ -TPR	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	59

4.	결과	및 고찰·	•••••	•••••	•••••	•••••	••••••	••• 61
	4.1.	조촉매가	담지된 촉매의	활성	결과 …	•••••	•••••	••• 64
	4.2.	TPD/TPF	2	•••••	•••••	•••••		··· 81
5.	결론	•••••	••••••	•••••	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • •	••••••	••• 85
참.	고문헌	<u>]</u>	••••••	•••••			•••••	••• 86

List of Tables

- Table 1-1. The comparison of air pollutants emission amount per unit area of each OECD countries
- Table 2-1. The effect of NO_2 on human beings
- Table 2-2. The domestic deNOx installation condition
- Table 2-3. Bulk properties of titanium dioxide
- Table 2-4. The quantum chemical calculation result
- Table 3-1. The catalysts and its precursors
- Table 3-2. Experimental conditions in the fixed bed reactor
- Table 3-3. The reaction conditions in NH₃-TPD
- Table 3-4. The reaction conditions in H_2 -TPR
- Table 4-1. Parameters for TPR measurements over Sb(X)V[X]/DT-51

List of Figures

- Fig. 1-1. The classification of air pollutants control methods
- Fig. 2-1. The classification of deNOx process
- Fig. 2-2. Proposed "amide-nitrosamide" mechanism of the SCR reaction over vanadia-based catalysts
- Fig. 2-3. The ERLH mechanism for reduction of NO with NH_3
- Fig. 2-4. Schemes of the generation of the Bronsted acid sites from surface vanadyl centers

- Fig. 2-5. Proposed structures for ammonia adsorbed on V₂O₅-TiO₂:
 (a) Lewis-bonded NH₃ at Ti sites; (b) H-bonded NH₃ on oxide sites; (c) Lewis-bonded NH₃ at vanadyl sites;
 (d) ammonium ions at V Bronsted acid sites
- Fig. 2-6. Dependence of the intrinsic kinetic constants of DeNOx and SO₂ oxidation reactions on the catalyst vanadium content, T=350℃
- Fig. 2-7. Bulk structures of rutile and anatase. The tetragonal bulk unit cell of rutile has the dimensions, a=b=4.587Å, c=2.953Å, and the one of anatase a=b=3.782Å, c=9.502Å. In both structures, slightly distorted octahedra are the basic building units. The bond lengths and angles of the octahedrally coordinated Ti atoms are indicated the stacking of the octahedra in both structures is shown on the right side
- Fig. 2-8. The equilibrium shape of a macroscopic TiO₂ crystal using the Wulff construction and the calculated surface energies
- Fig. 2-9. Proposed structures of activated ammnonia-sulfate species on the V₂O₅/AC catalyst with different at low V₂O₅ loadings
- Fig. 2-10. Modeling for the adsorption of ammonia-sulfate species on the V₂O₅-MOx/TiO₂ catalysts
- Fig. 3-1. The flow diagram for the procedures of catalyst preparation
- Fig. 3-2. Schematic diagram of a fixed bed SCR reaction system

consisted of gas feeder, main reaction and analysis

- Fig. 3-3. Schematic diagram of TPD/TPR
- Fig. 3-4. Instrument schematic of TPD and TPR system
- Fig. 4-1. The XRD analysis of TiO₂ supporter
- Fig. 4-2. The XRD analysis of V₂O₅/DT-51
- Fig. 4-3. The XRD analysis of V_2O_5
- Fig. 4-4. The NOx conversion versus temperature over V₂O₅-MOx/TiO₂(W) ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-5. The NOx conversion versus temperature over V₂O₅-MOx/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-6. The NOx conversion versus temperature over V₂O₅-MOx/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-7. The NOx conversion versus temperature over V₂O₅-MOx/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-8. The NOx conversion versus temperature over V₂O₅-MOx/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-9. The NO, SO₂ concentration profiles as a function of temperature over V₂O₅/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹

- Fig. 4-10. The NO, SO₂ concentration profiles over M(X)V[2]/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-11. The effect of Sb loading on NOx conversion over V[2]/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-12. The NO, SO₂ concentration profiles over Sb(X)V[2]/DT-51; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-13. The NO, SO₂ concentration profiles over M(X)V[2]/DT-51, M(X)V[2]/TiO₂(W) ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-14. The NO, SO₂ concentration profiles over M(X)V[2]/DT-51, M(X)V[2]/TiO₂(W) ; NOx:200 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:200 ppm, O₂:3%, H₂O:12%, SV:60,000 hr⁻¹
- Fig. 4-15. NH₃-TPD profiles over Sb(X)V[2]/DT-51
- Fig. 4-16. H₂-TPR profiles over Sb(X)V[X]/DT-51

The improved deNOx catalyst activity at low temperatures and high tolerance against SO₂ deactivation

Kyung Sub Han

Department of Materials Science and Engineering, Graduate School Pukyong National University

Abstract

The selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides with ammonia is widely used for the control of NOx emission in flue gases from thermal power plants. Generally, SCR system shows high NOx removal efficiency at $300 \sim 400$ °C. But SCR system is required for operating at low temperatures. Besides NH₃ slip is more increased over the catalysts which have low activities at low temperatures. It can cause NH₄HSO₄ formation by the reaction with H₂O and SO₂.

 SO_2 is formed from both the oxidation of sulfur contained in fossil fuels and industrial processes that treat and produce sulfur-containing compounds. If SO_2 is present in the combustion gases it can be oxidised to SO_3 over the catalyst. Even very small SO_2 conversions to SO_3 are highly undesired because they cause deposition and accumulation of ammonium sulfate salts onto the catalyst(if the temperature of the catalyst is not high enough) and onto the air-pre-heater downstream from the catalytic reactor.

The objective of this research is to develop the catalyst having improved deNOx activity at low temperatures and high tolerance against SO₂ deactivation. We chose several candidates as the promoter from quantum chemical calculation based on Density Functional Theory. As results of SCR experiment, Sb added V_2O_5/TiO_2 catalyst showed the best SCR activity at low temperatures than the activities of other candidates added V_2O_5/TiO_2 catalysts. And as results of SO₂ deactivation experiment, Sb added V_2O_5/TiO_2 catalyst showed high tolerance against SO₂ deactivation. Sb is suggested as the promoter for low temperature sulfur tolerable deNOx catalyst based on V_2O_5/TiO_2 .

keywords : NH₃-SCR, SO₂ deactivation, deNOx catalyst

1. 서론

산업사회의 급격한 발전과 인구 증가로 인하여 에너지 소비량이 지속적 으로 급증하였고 환경 파괴가 가속화되었다. 자연환경 변화는 지속적인 경제 활동은 물론 인류생존까지 위협하게 되었으며, 생활양식을 포함한 모든 인간 활동에 있어서 환경문제를 가장 중요하게 여기지 않으면 안 될 상황에 직면하게 되었다.

또한 소득수준의 향상과 더불어 보다 청정한 환경에 대한 전 세계적 요 구가 증가했고, 성장의 그늘에 가려왔던 각종 환경오염에 대한 위해가 직 접적인 피해사례가 계속 발생함에 따라 수질, 대기, 소음, 진동 등의 각종 환경에 관한 관심이 집중되고 있다. 환경은 그 영향이 광범위하여 지구촌 문제로 다뤄지게 되면서 환경과 무역을 연계시키기 위한 국제적 움직임으 로 향후 강력한 무역환경을 조성하게 될 Green Round의 실시 시기와 맞 물려 세계 각국의 환경규제치가 지속적으로 강화되고 있는 시대적 요구에 맞추어 이에 대한 연구 투자들도 활발히 이루어지고 있다.

지난 2005년 2월 16일로 지구 환경 변화에 대한 국제적 협력의 결실 인 교토의정서가 발효되었다. 교토의정서는 지구 온난화의 주범인 온실가 스의 전 세계 배출량을 2008~2012년 사이 1990년 수준보다 5% 가량 줄이자는 것이 주된 내용으로, 최초의 구속력을 지닌 국제적 기후 변화 협약으로 평가된다. 이렇게 보다 실질적인 환경 규제가 전 세계를 대상으 로 이루어지게 되었다.

이에 따라 각종 환경관련 단체들의 정치적인 영향력도 강화되고 있으 며, 지역 주민들이 쾌적한 생활환경을 보장받기 위해 각종 민원들이 지방 자치 단체들이 해결해야 할 중요한 과제로 떠오르고 있는 실정이다.

한편 이동오염원의 증가와 산업의 발전에 따라 질소산화물 및 휘발성

유기 화합물(VOCs:Volatile Organic Compounds), PM 등의 배출량이 대폭 증가하여 도시지역의 O₃ 오염과 시정장애 문제를 심화시키는 후진 국형의 대기오염 현상에서 자동차 및 화학물질의 사용에 기인하는 선진국 형으로 변하고 있다. 이에 우리나라도 다양한 유해 배출가스를 줄이기 위 한 기술 개발이 시급한 실정이다.

일반적으로 발전소 또는 산업체의 보일러 설비에서 배출되는 대기오염 물질의 처리를 위해서는 Fig. 1-1과 같이 대상 오염물질별로 다양한 방 법을 채택할 수 있다. 본 연구는 이들 오염 물질 중 NOx의 제거 방법으 로 널리 사용되고 있는, NH₃를 환원제로 하고 티타늄옥사이드(TiO₂) 담 체 및 바나듐옥사이드(V₂O₅)를 활성촉매성분으로 사용하는 선택적 촉매 환원법(SCR: Selective Catalytic Reduction)에 대한 것이다.

NOx 제거를 위한 선택적 촉매 환원법을 사용하는데 있어 촉매의 활성 이 가장 뛰어난 온도대는 300~400℃ 부근이다. 그러나 촉매의 사용 환 경에 따라 작동 온도를 낮출 필요가 발생하게 되어 저온작동촉매의 개발 이 요구되고 있다. 한편 원유나 석탄처럼 황을 함유하는 경우, 연소과정 에서 SO₂가 생성되고 이는 촉매상에서 SO₃로 산화된다. 이 반응은 SO₃가 배가스의 물과 미반응 암모니아와 반응하여 sulfuric acid나 ammonium bisulfate(NH₄HSO₄)를 생성시킴으로써 부식과 압력강하를 일으키는 주요 인이 된다.

본 논문에서는 저온에서의 활성과 황에 대한 피독 특성이 우수한 촉매 를 개발하기 위해 양자화학에 기초한 계산(Density Functional Theory) 을 통해 조촉매 후보물질을 선정하였다. 그 중 유망한 조성에 대하여 모 사 조건에서의 실험을 이행하였다. 촉매에 저온 특성과 내황특성의 원인 규명을 위하여 TPD, TPR, XPS 등 물리화학적 분석을 수행하였다.



Fig. 1-1. The classification of air pollutants control methods

구고	면 적 당 배 출 량(톤/천ha)					
	SOx	NOx	СО	PM10	VOC	
캐나다	2.70(97)	2.06(99)	10.17(97)		2.68(97)	
멕시코	5.96(98)	5.88(98)	30.27(98)		5.10(98)	
미 국	17.78(99)	23.92(99)	88.95(99)	2.87(99)	16.37(99)	
일 본	23.03(99)	43.78(99)	96.24(99)	4.47(96)	48.76(99)	
한 국	53.19(01)	105.59(01)	84.24(01)	7.13(01)	70.63(01)	
호 주	2.35(99)	3.31(99)	23.47(99)		2.48(99)	
뉴질랜드	1.63(98)	7.49(98)	31.16(98)	1.64(98)	6.42(98)	
오스트리아	4.89(00)	21.89(00)	108.10(00)	9.19(00)	28.46(00)	
체 코	33.60(00)	50.32(00)	82.30(00)	7.28(00)	31.29(00)	
덴마크	6.50(00)	48.21(00)	152.34(00)		30.36(00)	
핀란드	2.25(00)	6.98(00)	15.82(00)	1.43(00)	4.79(00)	
프랑스	15.18(98)	30.00(98)	145.30(98)		42.45(98)	
독 일	23.28(99)	45.85(99)	138.70(99)	7.25(99)	46.24(99)	
그리스	40.92(98)	28.95(98)	113.67(98)		30.08(98)	
헝가리	63.64(98)	23.76(99)	79.21(98)	13.69(98)	16.02(99)	
아이슬란드	0.87(00)	2.50(00)	2.54(00)		0.79(00)	
아일랜드	22.48(99)	16.93(99)	40.56(99)		13.52(99)	
이탈리아	30.63(99)	49.28(99)	200.82(99)		55.46(99)	
네덜란드	24.08(99)	98.24(99)	163.74(99)	10.64(97)		
노르웨이	0.86(99)	7.40(99)	18.71(99)	1.63(99)	10.77(99)	
폴란드	46.74(00)	25.92(00)	107.13(00)	14.35(00)	18.53(00)	
포르투갈	40.77(98)	40.15(98)	119.04(98)		52.58(98)	
슬로바키아	36.52(98)	26.53(98)	63.29(99)	11.77(98)	20.51(97)	
스페인	31.46(98)	25.66(98)	73.24(98)		35.96(98)	
스웨덴	1.58(99)	5.94(99)	20.24(99)		9.58(99)	
스위스	6.78(98)	25.41(98)	96.88(99)	7.35(00)	42.30(98)	
터키	28.73(00)	12.27(00)	48.77(00)		9.37(00)	
영 국	48.87(99)	65.99(99)	195.96(99)	7.66(99)	64.47(99)	
러시아	3.44(98)	1.77(98)	9.50(98)	1.86(98)	1.77(98)	

 Table 1-1. The comparison of air pollutants emission amount

 per unit area of each OECD countries

※ 자료 : OECD Environmental Data Compendium 2002

2. 이론적 배경

2.1. 배기가스의 특성

2.1.1. 질소산화물의 특성

NOx는 질소와 산소가 결합하여 생성되는 물질의 통칭이며 일반적으로 질소산화물(nitrogen oxides)이라고 통칭한다. NOx는 석유와 석탄, 천연 가스와 같은 화석연료(fossil fuels)나 기타 바이오매스(biomass)가 연소 할 때 대기 중의 질소의 일부가 고온에서 산소와 결합하여 생성되며 화석 연료의 분자 내에 함질소화합물(nitrogen-containing compounds)이 존 재하는 경우 이 물질의 연소에 의하여 발생되기도 한다. 최초로 생성되는 NOx 화학종은 산화질소(NO)인데, NO는 대기 중의 산소와의 복잡한 반 응을 거쳐 NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, N₂O 등 수많은 NOx 군으로 상호 전 환된다.

NOx는 이산화황(SO₂)으로 대표되는 황산화물(SOx)과 미반응 탄화수소 (HC)와 아울러 가장 중요한 3대 대기오염 물질의 하나이다. NO는 무색, 무취의 기체로서 물에 0.07/1 정도의 비율로 녹으며 비등점은 -151.8°C 이고 비중은 1.27이다. NO₂는 적갈색의 자극성 기체로서 물과 반응하여 HNO₂와 HNO₃를 만든다. 비등점은 21.3°C이고 비중은 1.59이다. NOx는 대기 중의 수증기와 결합하여 산성비(acid rain)을 유발하며, 햇빛의 존재 하에 탄화수소와 반응하여 광화학적 산화물을 생성시킨다. 또한 이것은 시정장애, 온실 효과 뿐만 아니라 산성비의 약 40% 정도가 질산에 의한 것으로 추정되고 있다. 또한, 헤모글로빈에서 O₂에서 대하여 20,000 배나 강력한 흡착성능을 갖고 있어 농도가 높아지면 큰 피해를 끼칠 수 있는 물질로 알려져 있어, 이의 저감을 위한 노력이 시급히 요청되고 있다.

97년 현재 질소산화물은 전국적으로 약 436만 톤 정도가 발생되고 있 으며 전체 오염물질의 28%에 해당되며, 해마다 그 발생량이 증가하고 있 는 추세에 있다(기타 SOx: 34%, HC: 3%, CO: 25%, Dust: 10%). 그리 고 연료별 NOx 배출 비율을 보면 Gas 7%, Oil 64%, Coal 29%이며, 발 생원별 NOx 배출 비율로 보면 자동차 49%, 산업공장 30%, 발전소 15%, 난방 6% 이다.

현재 연구되고 있는 NOx 저감 방안은 크게 두 가지로 대별되는데, 연 소 조건의 조절을 통하여 생성 단계에서 저감시키는 방법과 생성된 NOx 를 촉매적 또는 비촉매적으로 분해하는 방법의 두 가지이다. 그러나 연소 조건의 조절을 통한 NOx 저감 및 비촉매적인 NOx 분해 방법은 성능상 의 뚜렷한 한계를 가지고 있어서 촉매적 분해 방법이 연구의 주류를 이루 고 있다.

현재 NOx를 분해하는 상업화된 촉매계로는 가솔린 엔진 배기가스를 정화하는 촉매 전환장치(catalytic converter)용 Pt-Pd-Rd계 삼원촉매 (three way catalyst)[11,12] 및 암모니아를 환원제로 하여 소각로나 공 업용 보일러의 배기가스 중에 함유된 NOx를 제거하기 위한 Ti-V-W 촉 매계의 두 가지가 있다. 그러나 위의 두 가지 촉매는 모두 아래와 같은 해결하기 곤란한 문제점을 가지고 있다.

첫째, 자동차의 촉매 전환장치용 삼원촉매는 공연비(air/fuel ratio)가 최적인 구간에서만 NOx 분해능을 가지고 있어서 산소 센서, 마이크로프 로세서 및 액추에이터(actuator) 등을 사용한 공연비의 제어가 반드시 필 요하며, 디젤 엔진이나 희박연소 엔진(leanburn engines) 배기가스 처리 용으로 사용하기 위해서는 별도의 촉매계 개선 연구가 필요하다. 또한,

- 6 -

NOx 분해활성을 가지고 있는 필수 성분인 Rh의 부존량이 제한되어 있어 가격이 비싸다.

둘째, 암모니아를 이용한 NOx의 분해는 환원제로 사용되는 암모니아의 일부가 미반응 상태로 대기 중으로 배출되는 소위 '암모니아 누출 (ammonia slip)' 현상의 문제가 있으며, 설비가 복잡하고 암모니아 주입 장치 등의 건설에 거액의 투자비가 소요되는 등의 문제점이 있다.

이상과 같은 두 가지의 곤란한 문제점을 해결하기 위한 시도의 하나로 서 Iwamoto 등이 이룩한 연구 성과를 돌파구로 하여 1990년대 들어 ZSM-5를 위시한 다양한 제올라이트 계열의 분자체(molecular sieves)에 Cu를 위시한 각종 금속 이온을 교환한 촉매를 사용하고 탄화수를 환원제 로 하여 NOx를 제거하려는 연구가 성행하였으며, 이 촉매계는 아래와 같 은 장점을 가지고 있다.

첫째, 자동차 배기가스를 처리하는 경우에는 배기가스 중에 혼입되어 있는 미반응 탄화수소를 환원제로 활용할 수 있으므로 별도의 환원제 및 주입장치를 생략할 수 있다.

둘째, 미반응 탄화수소의 양이 적어서 환원제를 보충 주입해야 하는 경 우에도 암모니아보다 훨씬 사용이 안전하고 간편하며 상대적으로 단순한 구조의 설비를 사용할 수 있다.

셋째, 제올라이트 촉매계의 경우 이론 공연비(A/F=14.7)보다 산소 농도 가 높은 산소과잉상태에서도 NOx 환원능이 유지되는 것이 일반적으로 공연비 제어와 관련된 산소 센서, 마이크로프로세스 및 액추에이터 등의 설비를 생략하거나 단순화할 수 있다.

그러나 이 방법은 암모니아를 환원제로 사용하는 촉매에 비하여 NOx 전환율이 떨어지는 단점이 있다. 결론적으로, NOx의 저감 문제는 화석연 료의 원천 탈황을 통하여 생성을 억제할 수 있는 SOx 및 촉매적 저온 산

- 7 -

화를 통하여 제거하기 비교적 용이한 HC의 경우와는 상당히 성격이 다르 다. NOx는 고온 연소가 불가피한 다양한 원천, 즉 내연기관이나 산업용 보일러, 소각로 등에서 생성된 NOx가 화학적 활성이 적고 열역학적으로 도 안정하므로 본질적으로 해결하기 곤란한 난제에 속하기 때문이다.

2.1.2. NOx의 발생원

대기 중에서의 NOx의 주요 발생원은 화석연료의 연소 및 바이오매스 의 연소이다. 현대에 있어서 자동차 및 비행기를 이용한 교통수단(이동 원) 및 보일러 기타 산업용도(고정원)에서 화석연료의 연소는 가장 중요 한 NOx의 발생원이다. 이동원의 화석 연료 연소는 산업화된 국가의 NOx 발생 요인 중 가장 큰 부분을 차지하고 있으며, 여기서 발생하는 NOx는 전체 방출량의 45~60%를 차지하고 있다[1]. 발전용 보일러 및 산업용 보일러 등과 같은 고정원에서도 상당량의 NOx가 방출되며 이 외에도 입 자상 물질(Particulate Matters), 황산화물(SOx)과 같은 오염물질이 방출 된다.

NOx를 구성하고 있는 화학종은 매우 다양해서 NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, N₂O 등 여러 화학종이 존재하며 이 가운데 화석연료의 연소에 의 해 일차적으로 발생하는 화학종은 NO와 NO₂이고, 그 중에서도 NO가 전 체 NOx의 90~95%를 차지한다. 이 중 NO₂가 인간에게 미치는 영향을 Table 2-1에 나타내었다.

농도(ppm)	노출기간	증상		
0.08~0.1	7~8년	아동이나 노약자의 급성호흡기 질환 증가		
0.11	1 시간	기관지 천식환자의 기도 과민성 증가		
0.5~1.0	매일 부정기간	기도 감염율 증가		
1.0~1.5	매일 부정기간	폐기능 장애		
1.6~2.0	15 분	기도 저항 증가		
5	10 분	기도 저항 증가		
100~150	40 분	사망		

Table 2-1. The effect of NO_2 on human beings

화석연료의 연소로 인하여 발생하는 NOx는 아래와 같이 세 가지로 구 분된다.

• Thermal NOx: 고온상태에서 대기 중의 질소와 산소가 화합하여 고 정됨으로써 생성

·Fuel NOx: 화석연료 가운데 포함된 유기 함질소화합물(organic nitrogen-containing compounds)의 산화에 의해서 생성

• Prompt NOx: 연료농후(fuel-rich)한 화염에서 반응중간체인 HCN의 산화에 의하여 생성

(1) Thermal NOx

이 유형의 NOx는 대기 중의 N₂와 O₂의 화합으로 생성되는 것이며 Zeldovich에 의하여 제안된 아래의 반응기구에 의해 설명이 가능하다.

$$O + N_2 \rightarrow NO + N \tag{2-1}$$

 $N + O_2 \rightarrow NO + O \tag{2-2}$

대기 중의 질소 고정은 온도에 민감하다. 비교적 낮은 온도의 화염에서

는 thermal NOx의 생성량은 적다. 위의 반응기구에 추가하여 아래의 반 응이 연료농후 화염에서 일어나기도 한다.

$$N + OH \rightarrow NO + H$$
 (2-3)

(2) Fuel NOx

Fuel NOx는 연료 중 함유된 질소 성분의 기상 산화에 의하여 생성되 며 화염 내에서의 char 질소의 비균일 산화로부터 생성되기도 한다. Fuel NOx의 생성은 정상적인 온도에서 화염의 온도와는 무관하며, 유기질소 화합물의 화학적 본질과도 관계가 적다. Fenimore 반응기구에 의하면 유 기질소 화합물들은 아래와 같은 반응들에 있어서 OH 라디칼과 NO 분자 에 의하여 공격될 수 있는 복합물을 형성한다.

> 질소 화합물 + OH → NO + 기타 생성물 질소 화합물 + NO → N₂ +기타 생성물

환원성 화염 내에서는 OH 라디칼은 비교적 빠른 속도로 수소와 반응하 여 수증기를 형성하며, NO의 형성이 억제된다.

Mitchell과 Tarbell은 미분탄의 연소가 일어나는 동안 fuel NOx와 thermal NOx의 양자가 형성되는 총괄적인 반응기구를 제안하였다. 질소 가 포괄되어 있는 총괄 반응기구는 아래와 같다.

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \tag{2-4}$$

 $N + 1/2 O_2 \to NO$ (2-5)

 $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O + 1/2 H_2$ (2-6)

$$NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + 1/2 H_2$$
 (2-7)

 $HCN + H_2O \rightarrow CO + NH_3$ (2-8)

 $NO + HC + H_2 \rightarrow HCN + H_2O \qquad (2-9)$

 $NO + C \rightarrow CO + 1/2 N_2$ (2-10)

(3) Prompt NOx

Prompt NOx 질소 라디칼과 탄화수소의 반응을 경유하여 중간체인 HCN이 형성되고 이 HCN이 NO로 산화되어 생성된다. Prompt NOx의 생성은 약한 온도 의존성을 갖고 있으며 수 마이크로 초의 짧은 수명을 지니고 있다. Prompt NOx는 연료가 매우 농후한 화염에서만 중요성을 가진다.

2.2. 배기가스 내의 NOx 저감기술

2.2.1. 배연탈질기술-연소 전 처리 방법

저 NOx 연소법은 연소조건개선에 의해 NOx 생성에 영향을 미치는 인 자들인 화염온도, 연소영역의 산소농도 및 고온영역에서의 체류시간 등을 연소의 안정성에 크게 영향을 주지 않는 범위 내에서 감소시킴으로써 연 소 영역 내에서 NOx의 생성반응을 억제시키거나 2차적인 환원반응을 유 도하여 NOx 배출량을 줄이고자 한 것으로 운전조건 변경과 연소방법 변 경에 의한 방법이 있다.

운전조건의 변경에 의한 방법은 설비의 개조가 거의 필요 없으므로 경 제적 부담이 적지만 NOx 저감효과는 그리 크지 않다. 반면에 연소방법 변경에 의한 NOx 저감방법은 연소설비의 부분적인 개조나 새로운 시설 을 설치하여야 하므로 운전조건 변경 방법보다 경제적 부담이 크지만 NOx 저감율은 상대적으로 높다.

운전조건 변화에 의한 NOx 저감법에는 저과잉공기 연소, 열부하 감소, 공기예열온도의 저하 등이 있다. 연소방법의 변경에 의한 NOx 저감법은 저 NOx 버너, 배기가스 재순환(Flue Gas Recirculation: FGR), 단계적 연소법이 있다.

2.2.2. 배연탈질기술-연소 후 처리 방법

질소산화물의 대기 중 배출을 억제하는 소극적 방법으로는 질소화합물 의 함량이 적은 연료를 사용하는 근본적인 방법과 운전조건 변경 및 연소 설비 개선 등이 있으나 질소화합물의 함량이 적은 연료를 사용하는 방법 은 경제성 및 기술적인 문제가 있고 운전조건 변경 및 연소설비 개선은 저감효율의 한계 등으로 인해 예상되는 환경규제치 강화에 능동적으로 대 처하기에는 미흡하다. 따라서 연소 후에 배출되는 가스 속에 포함된 질소 산화물을 처리하여 대기 중에 배출하는 능동적인 저감대책이 더 효율적이 다. 배기가스 탈 NOx법의 개략도를 Fig. 2-1에 나타내었다. 일반적으로 배기가스의 탈질법은 NOx를 수용액에서 흡수시키느냐 아니냐에 따라 습 식법과 건식법으로 나눌 수 있다. 몇 가지 경우를 제외하면 건식법은 주 로 NOx 만을 제거하고 습식법은 NOx와 SOx를 동시에 제거한다[1,3].



Fig. 2-1. The classification of deNOx process

구 분	용량(MW)	저감공정	준공년월	규제기준 (ppm)	설계기준 (ppm)	비고
호남1.2	250×2	SNCR	99.09	300	$400 \rightarrow 240$	
남제주1~4	10×4	SCR	'00.05	600	$1400 \rightarrow 490$	1
서울4,5	138×2 250×1	SCR	02.05	50	$200 \rightarrow 30$	설치
인천1,2	250×2	SCR	02.05	80	$350 \rightarrow 80$	완료
영남2	200×1	SCR	`02.12	150	$520 \rightarrow 120$	1
울산4~6	400×3	SCR	03.05	150	$250 \rightarrow 120$	
영흥1,2	800×2	SCR	04.12	70	53]
삼천포3.4	560×2	SCR	05.09	70	70	서키즈
 당진5,6	500×2	SCR	'06.06	70	50	실시궁
보령3~6	500×4	SCR	'06.12	150	50	
하동1~6	500×6	SCR	'06.12	150	50	
당진1~4	500×4	SCR	'06.12	70	50	
태안1~6	500×6	SCR	'06.12	150	60	서키
당진7.8	500×2	SCR	'07.12	미정	50	실시 해저
태안7,8	500×2	SCR	'08.03	80	60	5110
보령7,8	500×2	SCR	08.12	80	50]
영흥3,4	800×2	SCR	09.03	70	15	
하동7,8	500×2	SCR	09.03	80	50	

Table 2-2. The domestic deNOx installation condition

(1) 건식법

건식법이란 NOx를 제거하는 공정 중에 흡수 및 산화를 위한 용액을 사용하지 않는 방법을 말하며 습식법에 비해 다음의 장, 단점을 갖는다.

◎ 장점

- 투자비와 유지비가 저렴하다.
- 공정이 단순하다.
- 탈 NOx 효율이 높다.
- 대용량 설비에 대한 실험결과가 있다.
- 폐수처리가 필요 없다.

◎ 단점

- NH_3 , $(NH_4)_2SO_4$ (ammonium sulfate), NH_4HSO_4 (ammonium

bisulfate) 등의 미반응물질과 반응화학물질의 유출 가능성이 있다.

- 비교적 고온을 요구하므로 공기 예열기 앞에 설치하거나 재가열을 필요로 한다.
- 암모니아를 장시간 다량으로 사용하는 공정이 많으므로 암모니아
 소모량이 많다.
- 1) 촉매분해법(Catalytic Decomposition)

촉매분해법은 촉매를 사용하여 NOx를 무해한 N₂와 O₂로 직접 분해하 는 방법으로 부가적인 어려움이 없다면 NOx 제거 공정 중에 가장 바람 직한 방법이며 반응기구는 다음과 같다.

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2 \tag{2-11}$$

2) 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction)

선택적 촉매 환원법이란 촉매 층에 배기가스와 환원제를 동시에 통과시 키면서 배기가스 내의 NOx를 환원제와의 반응에 의해 질소와 수증기로 선택적인 환원을 시키는 방법이다. 이 방법은 현재 배출규제치가 가장 엄 격한 일본에서 상업적 규모로 운전되고 있는 탈 NOx 공정의 대부분을 차지하고 있고 가장 효율적인 탈 NOx 공정으로 각광을 받고 있다. 선택 적 촉매 환원 공정의 기본 구성요소는 촉매반응기, 촉매, 암모니아 분자 및 조절체계이다. 촉매반응기의 종류에는 고정층 반응기, 이동층 반응기 및 평행류 반응기가 있다. 촉매반응기에 충진되는 촉매량은 배기가스량, 탈질 효율에 의해 결정되며 공간속도 및 탈질 효율이 증가할수록 필요한 촉매층의 부피가 커진다. 일반적으로 촉매는 활성성분, 담체, 첨가제로 구 성된다. 활성성분은 열역학적으로 가능한 화학반응이 평형에 도달하는 속 도를 증가 혹은 감소시키는 역할을 한다. 담체는 활성성분을 효과적으로 이용하기 위해 넓은 표면적 및 기계적 강도를 제공하는 역할을 한다. 또 첨가제는 촉매제조시 상대적으로 소량(10% 이내)을 첨가함으로써 촉매의 활성, 안정성, 선택도를 증가시켜주는 물질을 말하다. 선택적 촉매 화원법 에 사용되는 촉매는 SOx에 대한 문제점이 적어야 하고 기계적 강도가 강 해야 하며 가격이 저렴해야 한다. SOx에 의한 문제는 촉매 자체가 SOx 에 의해 피독을 입는 경우와 촉매가 SO2를 SO3로 산화시켜 ammonium sulfate나 ammonium bisulfate의 생성을 촉진시키는 경우가 있다. 또한 암모니아는 NOx와 직접 반응함으로써 탈질 효율에 매우 큰 영향을 미칠 뿐 아니라 SO₃와 반응하여 ammonium sulfate나 ammonium bisulfate를 형성하여 제 2의 환경오염원이 되기도 한다. 또 분진의 농도가 높을 경우 미반응 암모니아는 분진에 흡착된다. 분진에 흡착된 암모니아는 공기예열 기나 전기집진기에서 SO3와 반응하여 암모니움 화합물로 되어 공기에 열 기나 전기집진기를 부식시킨다. 탈질 장치의 설치위치는 온도에 의해 주 로 결정된다. 선택적 촉매 환원 공정에 사용되는 촉매의 대부분은 300~400℃에서 활성이 가장 우수하므로 배기가스의 온도가 300~400℃ 로 되는 공기예열기와 economizer 사이에 촉매 반응기를 설치하는 것이 타당하다.

3) 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reduction)

선택적 비촉매 환원법은 암모니아를 환원제로 하여 NOx를 질소와 수 증기로 환원시키는 선택적 촉매 환원법과 원리는 같으나 촉매를 사용하지 않는다는 점이 특징이다. 촉매를 사용하지 않으므로 930~980℃ 정도의 고온이 필요하다. 따라서 암모니아를 보일러 내에 직접 분사하여 다음의 반응으로 NOx를 저감시킨다.

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$
 (2-12)

한편 980℃ 이상에서는 NOx가 오히려 증가하게 된다.

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$
 (2-13)

이러한 이유로 선택적 비촉매 환원법에서는 암모니아 분사장치가 매우 중요하다. 그러므로 보일러 운전변화 및 온도변화 등에 따라 암모니아 분 사위치를 바꾸기 위해 수소를 분사하기도 한다. 또한 선택적 촉매 환원법 에 비해 설치가 쉽고 설치비가 저렴하며 설치기간이 짧은 반면 탈질 효율 이 낮고 암모니움 화합물의 형성이 많은 단점이 있다.

4) 비선택적 촉매 환원법(Non-Selective Catalytic Reduction)

비선택적 촉매 환원법은 수소, 일산화탄소 또는 저농도의 탄화수소를 환원제로 하여 산소가 희박한 상태에서 NOx를 저감하는 방법이다.

5) 방사법(Radiation)

높은 에너지의 전자선에 의해 기체의 반응이 일어난다는 사실에 착안하 여 전자선으로 SOx와 NOx를 동시에 제거하는 방법이다. 배기가스를 열 교환기에 통과시켜 일차적인 온도조절을 한 후 혼합시킨다. 그 후 혼합조 에 넣어 암모니아와 혼합시킨다. 이 혼합가스를 반응기 입구에서 회전시 키면서 전자선을 조사하면 암모니아와 NOx, SOx 가 반응하여 백색의 분 말상태로 전환되어 전기집진기에서 포집된다.

6) 흡착법(Adsorption)

이 기술은 처음에 SOx 제거를 목적으로 개발되었다가 Foster Wheeler 에 의해 발전된 공정으로 흡착부, 재생부, ReSOx 부의 3 단계 로 나누어진다. 전련 소모가 적고 실치 공간이 적으며 상품성 있는 황을 부산물로 얻는다는 장점이 있는 반면에 활성탄의 손실이 많고 고체 유동 을 조절하기 어려우며 공정이 복잡하고 탈질 효율이 낮다는 단점이 있다.

7)선택적촉매환원법-NOx/SOx 동시제거(Selective Catalytic Reduction) 이 기술은 SOx를 흡수하고 NOx를 선택적 촉매 환원법으로 처리하는 방법이다. 안정화된 알루미나에 담지된 Cu 촉매를 이용하고 이 촉매를 충진한 반응기를 두 개 이상 설치한다. Cu는 배기가스 내의 산소에 의해 CuO를 생성하며 CuO는 배기가스 내의 산소와 암모니아의 반응에 촉매로 작용한다. 이 고정의 특징은 SOx와 NOx 처리기구가 독립적이기 때문에 SOx만을 처리하고자 할 때는 암모니아 분사를 하지 않으면 되고 NOx만 을 처리하고자 할 때는 촉매재생을 하지 않으면 된다.

8) 건식법 종합

배기가스의 탈질법에 대한 효율과 경제성은 처리용량, 탈질 효율, 사용 연료 등에 따라 달라지므로 각 공정을 객관적으로 비교하기는 어렵지만 각 공정의 대표적인 특징을 통해 어느 정도 비교가 가능하다. 경제성 측 면에서는 선택적 비촉매 환원법과 선택적 촉매 환원법이 우수하고 탈질 효율을 보면 선택적 촉매 환원법이 뛰어나다. 또 시장성 있는 부산물 생 성과 석탄연소에의 적용 등 개발 현황이 선택적 촉매 환원법의 이점이 되 고 있다. 그리고 선택적 촉매 환원법은 배기가스 처리량을 조절하므로 배 출규제치에 맞는 탈질 효율을 얻을 수 있으므로 상용화에 가장 우수하다.

(2) 습식법

습식법은 NOx 제거 위한 산화, 흡수, 환원 등의 공정에서 용액을 사용 하는 공정을 말한다. 이 방법은 NOx와 SOx를 동시에 처리하는 공정으로 서 건식법에 비해 다음의 장점과 단점을 가진다.

◎ 장점

- SO₂와 NOx를 동시에 제거할 경우 상대적으로 경제적이다.
- 배기가스의 분진 농도에 영향을 덜 받는다.
- SO₂ 제거 효율이 높다.

◎ 단점

- NOx만을 제거하는 경우에는 비경제적이다.
- 질산염을 형성하여 수질오염의 원인이 된다.
- 장치비가 많이 든다.
- 탈질 효율이 낮다.
- 일부 공정은 SOx : NOx 비가 높은 경우에만 적용 가능하다.

습식법은 건식법에 비해 경제성이 떨어지고 수질 오염의 문제가 있었으 나 최근에는 공정의 단순화 및 장치의 구조 개선 등으로 문제점들이 많이 해결되어 멀지 않아 건식법에 필적할만한 경제성을 갖추는 수준까지 개발 될 것으로 기대된다.

1) 흡수-산화법

흡수-산화법은 배기가스 중의 NOx를 산화제로 포함하는 용액에 흡수 시킨 후 질산염으로 산화시켜 제거하는 공정이다. NO의 물에 대한 용해 도가 낮고 질산염을 생성하며 대규모에는 적용이 어렵다는 단점이 있다. 2) 흡수-환원법

이 공정은 NOx와 SO2를 scrubbing 용액에 흡수시켜 동시에 제거하는 공정이다. 이 NOx의 흡수를 활성화하기 위해 Ethylene Diamine Tetraacetic Acid(EDTA) 같은 chelating compounds를 사용한다. 고유 황 석탄에 적용 가능하고 NOx의 낮은 용해도 때문에 많은 액체 유량이 필요하며 흡수 용액의 부식성 때문에 부식에 강한 재질을 써야한다.

3) 산화-흡수법

이 공정에는 두 방법이 있다. 하나는 과잉의 O₃를 투입하여 NOx를 N₂O₅로 선택적으로 산화시킨 후 산화제를 포함하는 수용액에 흡수시키고 60% HNO₃ 부산물을 얻는 것이다. 이는 SO₂의 흡수에 의한 NOx의 환원 이 없고 복수처리가 필요 없다. 다른 하나는 NO-N₂O₃ 흡수 방식이다. 이 는 NO-NO₂ 기상반응에 의해 생성된 N₂O₃를 흡수하는 방식이다.

4) 산화-흡수-환원법

이 공정은 NO와 SO₂를 동시에 제거하는 방법으로 배기가스 중에 비교 적 잘 녹지 않는 NO를 잘 녹는 NO₂로 산화시켜 NO₂를 scrubbing 용액 에 흡수한다.

5) 흡수법의 종합

습식 탈질법은 건식 탈질법에 비해 경제성 및 폐수처리 문제가 있기 때 문에 연구개발 된 공정과 제반 자료들이 빈약한 실정이므로 각 공정을 서 로 비교하기는 어렵다. 개력적인 탈질, 탈황 효율을 비교하면 흡수산화법 의 경우 85%의 탈질 효율이 있고, 흡수-환원법의 경우는 60~70%의 탈 질 효율, 90%의 탈황 효율이 있으며, 산화-흡수-환원법의 경우는 90%의 탈질 효율, 95%의 탈황 효율을 나타낸다. 경제성은 흡수-환원 공정이 가 장 우수하고 탈질 효율 및 탈황 효율은 산화-흡수-환원 공정이 가장 뛰 어나다. 그러나 산화-흡수-환원 공정은 습식법의 가장 큰 단점인 산화제 를 사용하고 암모늄염을 생성한다.

2.3. 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction)

현재 적용되고 있는 대부분의 질소산화물 후처리 공정은 암모니아나 urea 등을 환원제로 사용하여 질소산화물을 선택적으로 저감시키는 방법 으로 1970년대에 일본의 Mitsubishi 사에 의해 처음 제안된 이래 상업적 으로 많이 사용하고 있다[6,16,22]. 촉매상에서의 SCR 반응은 다음과 같 은 요인에 의해 영향을 받는다[8].

- (1) titania상에 vanadium 산화물 표면의 안정도
- (2) 담지된 vandium 산화물상의 구조
- (3) V=O 결합수와 강도
- (4) 표면 vandium 산화물의 산점
- (5) 지지된 vanadium 산화물 촉매의 환원력의 용이성

위의 조건 중에서 (1) titania 상에 vanadium 산화물 표면의 안정도는 담지된 vanadium 산화물이 다른 형태로 변하여 촉매로서의 기능을 잃거 나 비활성화됨을 설명한 것으로서 이는 촉매가 갖추어야할 기본적인 특성 이다. (2) 담지된 vanadium 산화물상의 구조는 polymeric vanadate, monomeric vanadate 그리고 crystallite V₂O₅로 구분되며 polymeric vanadate가 monomeric vanadate보다 활성이 높아 이들의 구성분포가 활성에 영향을 미친다고 알려져 있다. (3) vanadium 산화물을 촉매로 사용하는 대부분의 반응에서 반응속도는 대체로 표면에 노출된 V=O의 수에 비례한다. 따라서 V=O는 vanadium 산화물 촉매의 활성점으로 인식 되고 있으며[9,10] ammonia의 흡착점을 제공하는 것으로 알려져 있다. (4) 표면 vnandium 산화물의 산점은 두 가지 형태로서 Lewis 산점과 Bronsted 산점이다. 각 산점에서 ammonia가 흡착되는 형태가 다르고 선 택적 촉매 환원 반응이 ammonia의 흡착으로부터 시작하기 때문에 중요 하게 다루어진다[16,18-21]. 그러나 아직 SCR 활성과 촉매의 표면 산도 와의 관계에 대한 논쟁은 끊이지 않고 있다. Lin 등[16]에 의하면 연구자 에 따라 V 담지량, 수분 함유량, 운전 조건 등이 다르기 때문에 SCR 활 성을 나타내는 활성 site에 대한 논쟁이 계속 되고 있다고 한다. 그에 의 하면 브뢴스테드 산점은 V 담지량을 늘릴수록 증가하고 온도를 상승시키 면 감소한다고 하였다. 고온에서 브뢴스테드 산점이 사라지는 것은 물 증 기의 흡착이 사라졌기 때문이라고 한다. (5) 지지된 vanadia 촉매의 환원 력이 반응물의 환원특성을 결정짓게 된다. NH₃-SCR은 아래와 같은 주 반응에 의해 진행된다.

 $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ (2-12)

 $2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$ (2-14)

- $NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$ (2-15)
- $6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$ (2-16)

반응 (2-12)는 250~450℃ 범위에서 과량의 산소 분위기 하의 촉매상 에서 매우 빨리 진행된다. 이 때 NOx의 90% 이상이 NO로 이루어져 있 기 때문에 NH₃/NO의 양론비는 1/1 이라고 할 수 있다. 여기서 선택적 (Selective)라는 말은 NH₃가 산소와 반응하여 N₂, N₂O, NO 등을 형성하 는 대신 NOx와 선택적으로 반응하는 것을 나타낸다.

한편, 원유나 석탄처럼 황을 함유하는 경우, 연소과정에서 SO₂가 생성 된다. 이 때 SO₂는 촉매상에서 SO₃로 산화된다.

$$SO_2 + 1/2O_2 \to SO_3$$
 (2-17)

이 반응은 SO₃가 배가스의 물과 그리고 암모니아와 반응하여 아래의 반응식들처럼 황산(sulfuric acid)이나 ammonium sulfate(NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄)를 형성하므로 매우 바람직하지 않다.

 $NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4$ (2-18)

$$2NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \qquad (2-19)$$

$$2NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \qquad (2-20)$$

$$2NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \qquad (2-20)$$

 $\mathrm{NH}_4\mathrm{HSO}_4 + \mathrm{NH}_3 \to (\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4 \tag{2-21}$

$$2NH_3 + H_2O + 2NO_2 \rightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2 \qquad (2-22)$$
$$2NH_3 + 2NO_2 \rightarrow NH_4NO_3 + N_2 + H_2O \qquad (2-23)$$

ammonium sulfate은 촉매에 흡착하여 활성을 저하시키거나 촉매반응 기 하단에서 부식이나 압력강하의 문제를 일으킨다. 따라서 SCR 공정에

사용되는 촉매는 SO₂ 산화반응이 최대한 일어나지 않아야 한다 [10,11,13-15,17].

2.3.1. SCR 반응기구

SCR 반응에 대해서 여러 가지 메커니즘이 제안되어왔다. Inomata 등 [23]은 암모니아가 먼저 NH4⁺ 형태로 V⁵⁺=O에 인접한 V-OH 브뢴스테 드 점에 흡착한 뒤, 기상의 NO와 반응하여 N₂, H₂O, V-OH를 생성한다 고 제안하였다. V-OH는 다시 V⁵⁺=O로 재산화된다. Ramis 등[7,48]은 amide-nitrosamide 라는 다른 메커니즘을 제안하였다. FT-IR에 기반을

두고 이들은 암모니아가 루이스 산점에 흡착한 뒤 amide species로 활성 화된다고 제안하였다. 이 중간체는 쉽게 N₂와 H₂O로 변한다. 환원된 촉 매는 기상의 산소에 의해 다시 산화된다(Fig. 2-2). 그 반응식은 다음과 같다.

$NH_3 + M^{n+}$	+	$O^{=} \rightarrow M^{(n-1)+} - NH_2 + OH$	(2-24)
$M^{(n-1)+} - NH_2$	+	$NO \rightarrow M^{(n-1)+} - NH_2NO$	(2-25)

 $M^{(n-1)+} - NH_2NO \rightarrow M^{(n-1)+} + N_2 + H_2O$ (2-26)

 $2M^{(n-1)+} + 1/2O_2 \rightarrow 2M^{n+} + O^{=}$ (2-27)

 $2^{-}OH \rightarrow H_2O + O^{=}$ (2-28)

Srnak 등[45]은 TPD/TPR 실험을 통해서 Langmuir-Hinshelwood [25-27]과 Eley-Rideal [19,23-24]이 반응 조건에 따라 NOx를 제거하 는 SCR 반응에 효과적이라고 결론을 내렸다. NOx와 NH₃의 반응에서 결 정적인 단계는 흡착된 NH₃ species의 활성이라고 제안하였다. Dumestic 등[29]은 흡착된 NH₃로부터 형성되는 활성화된 NH₃ species를 제안하 였다. Went 등[27]은 TPD 결과 NOx 환원반응에서 가장 중요한 단계는 NHx(x=0~2)로 되는 흡착된 NH₃의 활성화 단계라고 하였다. 흡착된 NH₃로부터 H 원자가 제거되면서 V=O와 반응을 하여 monomeric vanadyl species와 polymeric vanadate species가 생성된다고 하였다. Topsoe[4]등은 TPD/TPR과 in-situ spectroscopic 연구를 통하여 암모 니아가 V⁵⁺-OH 브뢴스테드 산점에 흡착하고 옆에 있는 V⁵⁺=O에 의해 활성화된 뒤, 다시 V⁴⁺-OH로 환원된다고 제안하였다. 기상의 NO는 활성


Fig. 2-2. Proposed "amide-nitrosamide" mechanism of the SCR reaction over vanadia-based catalysts



Fig. 2-3. The ERLH mechanism for reduction of NO with $\rm NH_3$

화된 암모니아와 반응하여 중간체를 생성한 뒤 최종적으로 N₂와 H₂O로 분해된다고 하였다. 촉매는 기상의 산소에 의해 V⁴⁺-OH가 V⁵⁺-O로 다 시 산화됨으로써 순환된다. 이 메커니즘은 Busca 등의 메커니즘에서 루 이스 산을 브뢴스테드 산으로 수정한 것이다.

이들은 V₂O₅/TiO₂상에 미리 흡착된 암모니아에 NO, O₂, NO+O₂를 주 입시켰을 때 촉매표면의 흡착종과 반응생성물에 대하여 연구하였다. V₂O₅/TiO₂상에 미리 흡착된 NH₃는 NO+O₂ 또는 NO를 주입할 경우 SCR 반응이 발생하여 N₂가 생성됨을 확인하였다. 이와는 달리 NO만을 주입하였을 때는 이 과정이 매우 느리게 진행되었다. 이러한 실험을 바탕 으로 미리 흡착된 NH₃와 NO가 반응하면서 표면이 환원되고 환원된 촉매 표면은 기상의 산소에 의해 재산화된다고 해석하였으며, SCR반응속도는 표면의 vanadyl종과 Bronsted 산점의 농도에 의존함을 확인하였고 [28-29], NH₃ 활성화 단계는 흡착된 NH₄⁺로부터 표면의 vanadyl종으로 의 H-transfer에 의해 이루어진다고 제안하였다.

이러한 실험적인 결과를 바탕으로 dual ERLH mechnism을 제시하였으 며 이는 다음의 과정으로 진행된다. NH₃는 Bronsted 산점인 V⁵⁺-OH에 흡착되어 평형상태에 도달하게 되며 이러한 암모니아 흡착체는 인접하는 Lewis산점인 V⁵⁺=O에 의해 활성화된다. 기상의 NO 및 약하게 흡착된 NO는 활성화된 암모니아 표면종인 V-ONH₃-V⁴⁺-OH와 반응하여 질소와 수분을 생성한다. 이 반응은 비가역반응이다. 이 과정에 의해서 V⁵⁺-OH 및 V⁴⁺-OH가 생성되며 V⁴⁺-OH는 수분이 제거되어 V⁵⁺=O와 V³⁺로 분 해되며, 환원된 V³⁺는 기상의 산소에 의해 V⁵⁺=O로 재산화된다. 또한 Bronsted 산점인 V⁵⁺-OH는 수분에 의해 암모니아와 경쟁흡착을 하며 SCR 반응에 있어서 각 온도에 따라 평형이 존재한다. 각 단계별 반응식 은 다음과 같으며 acid-base site와 redox site의 interaction에 의한 mechanism을 Fig. 2-3에 나타내었다.

 $H_2O + V^{5+} - OH \rightarrow V^{5+} - OH_3O$ (2-34)

이러한 model은 이후 Turco[5]등의 연구자들에 의해 타당한 model로 서 증명되었으나 이는 기존의 개별적인 반응 model에 의해 제시된 kinetic 식과는 다소 차이가 있다.

언급한 여러 메커니즘에 있어서 중요한 것은 N2와 H2O로 쉽게 분해될 수 있는 중간체의 생성반응이다. 그러나 대부분 문헌에 보고된 메커니즘 은 SO2와 H2O이 없는 상태에서 연구된 것이다. 실제 운전조건에서는 촉 매가 SO2와 H2O에 영향을 받아 표면의 산도가 변하므로 메커니즘의 실 제 적용은 조심해야 한다. 또한 다른 촉매성분에도 암모니아가 흡착하여 반응에 참여가 가능하다는 것을 인식해야 한다.

2.3.2. SCR 산화물 촉매

SCR은 1970년대 초반부터 개발되기 시작하여 급속도로 연구가 진행되 었으며 1978년부터 일본에서 처음으로 설치되어 운전된 이후 독일, 미국, 유럽 등지에서 새로운 시설이 건설되었다. SCR 공정에서는 귀금속 촉매, 금속산화물, 제올라이트 세 가지 형태의 촉매들이 상용화되어 있다.

귀금속 촉매는 1970 년대 초반에 개발되어 NO의 제거에 적용되어졌 다. 이들 촉매는 NOx의 SCR 반응에 매우 활성이 있다. 그러나 NH₃를 효과적으로 산화시킨다. 따라서 귀금속 촉매로 금방 대체되었으며 지금은 주로 저온, 천연가스 응용에 고려되고 있다. 저온에서 높은 NOx 환원 반 응과 CO 산화 반응을 결합한 귀금속 상용 촉매도 보고 되고 있다.

여러 혼합 산화물 촉매들은 Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂ 등과 같은 지지체 에 활성 물질로서 vanadia가 담지되며 여기에 FeO₃, CuO, Cr₂O₃, MnOx 그리고 NiO등과 같은 물질이 더해진다[9,10]. 이들 중에서 V₂O₅/TiO₂가 가장 활성이 높은 촉매이며 H2O과 SiO2에 가장 내성이 우수한 것으로 알 려져 있다. Fig. 2-4,5은 V2O5/TiO2에 물과 암모니아가 흡착되었을 때 촉매상에서 형성될 수 있는 표면 흡착종들을 나타내었다. 이 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 상업적인 사용의 확대를 위해 WO3나 MoO3가 일반적으로 조촉매 로 첨가가 되는데 이러한 조촉매들은 SCR 반응의 활성을 증가시키고, ammonia의 산화를 감소시키며, 알칼리와 비소 산화물에 대한 촉매의 피 독성을 향상시킨다[6-7,9,30-34]. vanadia 촉매를 바탕으로 한 SCR 기 술이 실용적으로 사용됨에도 불구하고 여러 가지 문제점들이 해결되지 않 았다. 예를 들면, SO2에서 SO3로의 산화에 대한 높은 반응도와 고온에서 의 N₂O의 생성, 그리고 vanadia의 유독성 등에 대한 문제들이 아직 해결 해야 할 과제로 남아있다[8,9]. SO3는 NH3와 H2O과 결합하여 따라서 NH₄HSO₄, (NH₄)₂S₂O₇ 그리고 H₂SO₄의 생성을 유발하며 이러한 물질들 은 부식이나 장비의 손상을 초래한다.

제올라이트 촉매는 높은 온도에서 작동하는 gas-fired cogeneration 공장에 주로 사용이 제안되고 있다. 철 등의 전이금속 이온을 함유한 산 촉매 제올라이트는 최대 600℃까지의 고온에서도 높은 deNOx 활성을



Fig. 2-4. Schemes of the generation of the Bronsted acid sites from surface vanadyl centers



Fig. 2-5. Proposed structures for ammonia adsorbed on V_2O_5 -TiO₂: (a) Lewis-bonded NH₃ at Ti sites; (b) H-bonded NH₃ on oxide sites; (c) Lewis-bonded NH₃ at vanadyl sites; (d) ammonium ions at V Bronsted acid sites

나타낸다. 보통 금속 산화물 촉매는 이처럼 고온에서는 열적으로 불안정 하여 이용될 수가 없다. 제올라이트의 열적 안정성은 결정구조의 알루미 늄 산화물을 제거하여 Si/Al 비를 증가시킴으로써 증가시킬 수 있다. 이 렇게 함으로써 sulfation 반응을 제한하기도 한다.

vanadium과 zeolites를 바탕으로 한 촉매들이 강력한 반응력과 SO₂에 대한 내성을 가지고 있음에도 불구하고 여기에는 몇 가지의 단점들 또한 존재한다. 이 촉매는 단지 300~400℃ 사이의 온도에서만 뛰어난 활성을 보이며 이러한 온도 범위를 벗어나게 되면 표면에 NH4HSO4와 (NH4)₂S₂O₇ 같은 황화암모늄이 흡착하여 기공이 막히게 된다. 결론적으로 배가스의 재가열과 SCR 반응기 위에 먼지의 침전을 피하기 위해서 탈황 장치나 정전 침전기 등의 상부에 SCR 반응기를 설치해야 한다.

Bond와 Tahir 등[35]은 담체상에서 형성되는 vanadium 산화물은 특 히 anatase TiO₂상이 rutile로 전환하는 것을 방해하는 경향이 있어 담체 를 준안정화시키며 이러한 원인으로 담체와 활성성분간의 표면 자유 에너 지가 최소화되는 방향으로 형성됨을 언급하였다. vanadium의 담지량에 따라 TiO₂ 지지체에 여러 가지 형태의 V₂O₅가 형성된다.

Bjorklund[36]등은 vanadia의 함량이 20% 이하에서는 FTIR과 XRD를 이용해서 무정형의 vanadate가 형성됨을 보였고 함량이 30% 일 때만 crystalline의 V₂O₅가 관찰된다고 하였다. 또한 전기전도도는 support에 분산된 V₂O₅가 가장 큰 영향을 미치며, 특히 V₂O₅가 10% 이상이면 각각 의 vanadate 입자들은 전기전도도를 증가시킬만큼 충분히 근접해 있게 된다고 하였다. 이러한 현상은 최소 2%의 vanadium이 함유되어 있을 때 에도 나타난다. Polymeric vanadyle 종이 monomeric vanadyl 종보다 활성이 10배 정도 좋은데, 이는 polymeric vanadium종이 격자산소의 유 동성을 증대시키며 따라서 높은 환원력을 보이기 때문이다.[27,30] 그러 나 Polymeric 종은 N₂와 N₂O 모두를 생성하며 기상의 산소농도가 증가 함에 따라 N₂로의 선택성은 감소한다고 하였다[27]. Polymeric vanadate 격자산소는 NH₃에 의해 환원되고, 기상의 산소에 의해 다시 복 원되는 reoxidation 과정이 빨리 진행됨을 좋은 반응성에 관한 원인으로 제시하였다. vanadia는 NOx 환원반응에서 활성을 나타낼 뿐만 아니라 SO₂-SO₃의 바람직하지 않은 산화반응에도 활성을 나타낸다. 그래서 대체 로 0.3~1.5 w/w로 규제하고 있다. 촉매가 NOx 반응에서 높은 효율을 보이는 것도 중요하지만 SO₂ 산화반응에 낮은 활성을 보여야 한다. Fig. 2-6에서 보듯이 NOx의 환원반응에 대한 intrinsic 반응상수는 V 양에 대해서 선형적으로 증가한다[11,47]. 반면, SO₂ 산화반응에 대한 intrinsic 반응속도 상수는 V 양에 대해서 급격히 증가한다. 이것은 NOx 환원반응에 활성을 나타내는 활성점은 isolated V site인 반면, SO₂ 산화 반응은 dymeric(or polymeric) vanadyl sulfate와 관련이 있기 때문이다 [17]. 따라서 V 산화물을 표면에 잘 분산시키는 것이 촉매에서 매우 중 요한 요인이 된다.

Miyamoto[37]등은 반응의 활성점으로서 V=O의 역할을 강조하였으며, NO+NH₃ pulse실험을 통하여 표면상에 존재하는 V=O결합의 수를 측정 하였고 TiO₂ 담체상에 vanadium이 담지될 때 V₂O₅의 V=O면이 선택적으 로 표면에 노출된다고 하였다.

따라서 담체의 구조와 조성에 따라 활성성분의 담지형태가 바뀌며 이는 SCR 반응에서 반응활성 및 선택도에 큰 영향을 미치게 된다. 담체에 요 구되는 성질은 다음과 같다.

 열적, 기계적 안정성이 높아야한다. 담체가 안정하여 촉매의 변형을 억제하고 활성물질과 상화작용이 강해 소결을 방지하므로, 발열이 심한



Fig. 2-6. Dependence of the intrinsic kinetic constants of DeNOx and SO₂ oxidation reactions on the catalyst vanadium content, T=350 $^\circ C$

반응에서도 활성저하를 막을 수 있어야 한다.

- ② 물리화학적으로 안정해야 한다. 반응물이나 생성물과 지지체가 반응하 면 촉매활성과 선택도가 달라지고 세공 구조 변형으로 표면적이 줄어들 수도 있다.
- ③ 넓은 표면적을 가져야 한다. 촉매 활성은 일차적으로 노출된 활성점의 수에 비례하기 때문에 소량의 활성물질로도 활성물질의 노출 표면을 넓 히려면 먼저 담체의 표면적이 넓어야 한다.
- ④ 가공성이 좋아야 한다. 구형 등 일반적인 모양 뿐 아니라 복잡한 모양
 도 쉽게 만들 수 있어 반응에 적절한 형태로 촉매를 만들 수 있어야 한다.
- ⑤ 공해 유발하지 않고 취급이 용이하며 안전한 물질이어야 한다.
- ⑥ 저렴해야 한다. 활성물질에 비해 비싸지 않아야 촉매를 싸게 만들 수 있다.

위의 모든 성질을 충족시키는 담체는 드물겠지만, 무엇보다도 안정성이 가장 중요하므로 열적, 기계적 안정성이 우수한 산화물이 담체로 많이 쓰 인다. SCR 촉매로서 사용되는 이유는 V₂O₅/TiO₂ 촉매가 탈질 반응이 우 수하고 황에 대한 높은 내성 때문이다. 또한 Herrmann 등[8]에 의하면 TiO₂가 n형 반도체이므로 환원력으로부터 전도도가 생성되고 환원특성은 촉매 표면을 이온화된 단일 음이온 결함을 유도하여 여기서 생긴 불안정 한 음이온이 산화-환원 반응을 유도하기 때문이라고 하였다.

TiO₂는 지각 표면에 존재하는 원소 가운데 9번째로 많다. 광촉매, 수소 및 전기 에너지 생산을 위한 태양전지, 가스센서, 페인트나 화장품 등의 백색염료, 부식방지코팅, 광학 코팅, varistors, 나노구조를 이용한 Li-배 터리 등으로도 응용가능성이 모색되고 있다.

TiO₂는 순백색의 산화물로서 anatase, rutile 그리고 brookite의 3가지 결정구조를 가지며 이중 rutile과 anatase만이 촉매로서 활성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. rutile의 경우 열역학적으로 가장 안정된 형태 이며, anatase는 TiO₂의 metastable한 형태로써 1000℃ 이상의 고온에 서 rutile로 상변태가 발생하나 실제로는 상온에서도 그러한 변화가 매우 느리게 일어난다고 알려져 있다.

TiO₂는 광촉매로도 활발히 이용되고 있으며, 광촉매 반응에서 rutile TiO₂는 대부분의 경우에 anatase TiO₂에 비하여 활성이 낮음이 보고되어 있다. 이러한 구조적 차이에 의해서 광촉매 효과의 차이가 나는 원인으로 써 전도대의 위치 차이에 의해 rutile의 전자-홀의 재결합속도가 anatase 의 그것보다 큼이 원인이 된다.

Lin 등[16]에 의하면 루이스 산점은 주로 TiO₂에서 나타나고 열적 안 정성을 가지고 있어서 온도에 독립적이기에 TiO₂가 SCR 촉매 지지체로 쓰인다고 한다. Amiridis[28]등은 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 다양한 금속산화물 을 첨가하여 각각의 반응성을 비교하여 다음의 세 가지 그룹으로 분류하 였다. WO₃, MoO₃, Nb₂O₅ 산화물은 활성을 증진시키는 역할을 하며, GeO₂, Fe₂O₃, CeO₂ 산화물은 활성에 영향이 없으며, MnO₂, Ga₂O₃, La₂O₃, SnO₂, ZnO산화물은 활성을 저하시킨다. 이러한 각각의 산화물 첨 가에 의한 상반된 결과에 대하여 V₂O₅/TiO₂ 촉매 표면의 redox특성에

Atomic radius (nm)						
0	0.066 (covalent)					
Ti	0.146 (metallic)					
Ionic radius (nm)						
O(-2)	0.14					
Ti(+4)	0.064					
Crystal structure	System	Space group	Lattice constants (nm)			
			a	b	С	cla
rutile	Tetragonal	D _{4h} ¹⁴ -P4 ₂ /mnm	0.4584	-	0.2953	0.644
anatase	Tetragonal	D _{4b} ¹⁹ -I4 ₁ /amd	0.3733	-	0.937	2.51
brookite	Rhombohedral	D _{2h} ¹⁵ -Pbca	0.5436	0.9166	0.5135	0.944
Density (kg/m ³)						
rutile	4240					
anatase	3830					
brookite	4170					
	Melting point (°C)	Boiling point (°C)				
	(decomposes)	(at pressure				
	(rutile)	pO_2 101.325 kPa)				
	1870	2927				
Standard heat capacit	ty, C_p^0 , 298.15 J/(mol °C) 55.06 (rutile) 55.52 (anatase)					
	Heat capacity, C_p (J/kg K) (rutile)	Temperature (K)				
		10				
	243	25				
	1788	50				
	6473	100				
	10718	150				
	14026	200				
	18255	298.15				
	Temperature (K)	Thermal conductivity (W/(m K)) (rutile)	y			
	373	6.531	_			
	473	4.995				
	673	3.915				
	673 873	3.915 3.617				
	673 873 1073	3.915 3.617 3.391				
	673 873 1073 1273	3.915 3.617 3.391 3.307				

Table 2-3. Bulk properties of titanium dioxide

Table 2-3. (Continued)

Linear coefficient of thermal expansion	Temperature (°C)		
$(\alpha \times 10^{-6}, {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1})$, rutile		_	
8.19	0-500		
Anisotropy of linear coefficien expansion ($\alpha \times 10^{-6}$, °C ⁻¹), ru	t of thermal tile		
Parallel to <i>c</i> -axis	Perpendicular to c-axis	Temperature (°C)	_
$ \begin{aligned} \overline{\alpha} &= 8.816 \times 10^{-6} + \\ 3.653 \times 10^{-9} \times T + \\ 6.329 \times 10^{-12} \times T^2 \end{aligned} $	$ \begin{aligned} \alpha &= 7.249 \times 10^{-6} + \\ 2.198 \times 10^{-9} \times T + \\ 1.198 \times 10^{-12} \times T^2 \end{aligned} $	30-650	_
Modulus of normal elasticity <i>E</i> (GPa) (rutile)	Density (kg/m ³)		
244.0 254.5 273.0 284.2 289.4	4000 4100 4200 4250	-	
Hardness on mineralogical scale (Mohs scale)			
5-6.5			
Microhardness (MPa)	Load $P \times 10^{-5}$ N		
6001.88 7845.66–1961.40	98070 49035–98070		rutile rutile, 398–923 K
Compressibility coefficient,	Pressure n	Temperature	570 725 R
β , 10 ⁻¹¹ m ² /N, rutile	10^{11} m^2 (N Pa)	(K)	
β , 10 ⁻¹¹ m ² /N, rutile 0.59	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$	(K) 273	_
$\frac{\beta, 10^{-11} \text{ m}^{-1}\text{N, rutile}}{0.59}$ Electrical resistance (rutile)	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$	(K) 273	-
β , 10 ⁻¹¹ m ⁻ /N, rutile 0.59 Electrical resistance (rutile) Temperature (K)	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$ Resistivity (Ω m)	(K) 273	-
$\frac{\beta, 10^{-11} \text{ m}^{-1}\text{N}, \text{ rutile}}{0.59}$ Electrical resistance (rutile) Temperature (K) 773 1073 1473	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$ Resistivity (Ω m) 3×10^5 1.2×10^2 8.50×10^2	(K) 273	-
β, 10 ⁻¹¹ m ⁻ /N, rutile 0.59 Electrical resistance (rutile) Temperature (K) 773 1073 1473 Thermoelectric properties (rutil)	10 ¹¹ m ² (N Pa) 125 Resistivity (Ω m) 3×10^5 1.2×10^2 8.50×10^2 le)	(K) 273	_
β, 10 ⁻¹¹ m ⁻⁷ N, rutile 0.59 Electrical resistance (rutile) Temperature (K) 773 1073 1473 Thermoelectric properties (rutil Temperature (K)	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$ $\frac{\text{Resistivity } (\Omega \text{ m})}{3 \times 10^5}$ $\frac{3 \times 10^5}{1.2 \times 10^2}$ $\frac{3.50 \times 10^2}{8.50 \times 10^2}$ $\frac{\text{le}}{1000}$	(K) 273	_
β , 10 ⁻¹¹ m ⁻⁷ N, rutile 0.59 Electrical resistance (rutile) Temperature (K) 773 1073 1473 Thermoelectric properties (rutil Temperature (K) 400 600	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$ Resistivity (Ω m) $\frac{3 \times 10^5}{1.2 \times 10^2}$ 8.50 × 10 ² le) Thermo-emf coefficient (μ V/K) $\frac{0.75}{-2.75}$	(K) 273	_
$\frac{\beta}{10^{-11} \text{ m}^{-1}\text{ N}, \text{ rutile}}{0.59}$ Electrical resistance (rutile) Temperature (K) 773 1073 1473 Thermoelectric properties (rutil Temperature (K) 400 600 800	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$ Resistivity (Ω m) 3×10^5 1.2×10^2 8.50×10^2 le) Thermo-emf coefficient (μ V/K) 0.75 -2.75 -6	(K) 273 	_
$\frac{\beta, 10^{-11} \text{ m}^{-1}\text{ N, rutile}}{0.59}$ Electrical resistance (rutile) Temperature (K) 773 1073 1473 Thermoelectric properties (rutil Temperature (K) 400 600 800 1000	$\frac{10^{11} \text{ m}^2 \text{ (N Pa)}}{125}$ Resistivity (Ω m) 3×10^5 1.2×10^2 8.50×10^2 le) Thermo-emf coefficient (μ V/K) 0.75 -2.75 -6 -9	(K) 273	_



Fig. 2-7. Bulk structures of rutile and anatase. The tetragonal bulk unit cell of rutile has the dimensions, a=b=4.587Å, c=2.953Å, and the one of anatase a=b=3.782Å, c=9.502Å. In both structures, slightly distorted octahedra are the basic building units. The bond lengths and angles of the octahedrally coordinated Ti atoms are indicated the stacking of the octahedra in both structures is shown on the right side



Fig. 2-8. The equilibrium shape of a macroscopic TiO_2 crystal using the Wulff construction and the calculated surface energies

영향을 주기 때문이라고 하였다. 활성의 증가를 보인 WO₃, MoO₃, Nb₂O₅ 산화물의 경우는 Bronsted 산점을 증가시켜 암모니아의 활성화를 증진시 킴으로 인해 반응성을 향상시키는 반면 ZnO 산화물의 경우는 촉매표면의 Bronsted 산점을 크게 감소시킨다. 또한 활성 향상의 정도는 결국 V₂O₅/TiO₂ 촉매와 담지되는 금속산화물 간의 상호작용에 의해서 결정된 다. MoO₃는 WO₃를 담지시켰을 경우 유사한 Bronsted 산점을 형성하나 탈질반응성은 크게 감소한다.

이러한 조촉매 중에서 여러 연구자들에 의해 WO₃가 여러 가지 상승효 과를 보임이 보고되고 있다. TiO₂-anatase는 타이타늄의 준안정상이며 어느 온도나 압력에서든 안정상인 rutile로 변환되려는 경향을 보인다. 게 다가 V₂O₅의 첨가는 이러한 변환을 더욱더 용이하게 하며 anatase의 소 결과 이에 따른 표면적의 감소를 유도한다. 그러나 이와는 반대로 텅스텐 [30,32]과 MoO3[31,33] 이러한 anatase의 표면적의 감소와 rutile로의 변환을 억제하며 촉매의 산도를 증가시키고, gas-phase oxygen에 의한 촉매 재산화를 촉진한다[46]. 촉매 표면 산점이 고온에서 암모니아의 흡 착과 활성화에 있어서 중요한 역할을 하지만 저온에서 촉매의 반응성은 촉매의 격자산소(lattice oxygen)가 반응에 참여하고 환원된 표면은 기상 의 산소에 의해 재산화되는 뛰어난 redox 성질에 의해서 결정된다고 하 였다[11,31-32].

2.4. 촉매의 활성저하

적온영역에서의 SCR 반응에 있어서 가장 중요한 활성저하를 일으키는 원 인의 하나는 배가스 중에 포함된 수분의 영향이다. 대부분의 배가스 중에는 1~20%의 수분이 존재하여 이에 대한 연구는 대부분 고온영역에서 이루어졌 다. Odenbrand 등[38]에 의하면 V₂O₅/SiO₂-TiO₂ 촉매상에서 수분은 반응활 성을 가역적으로 inhibition한다고 하였으며, 이는 활성 site에 수분이 암모니 아와 경쟁 흡착하기 때문이라고 하였다. Kotter 등[39]은 5% 이상의 수분이 배가스에 포함될 경우 촉매의 활성에 미치는 영향은 촉매의 종류에 관계없이 일정하다고 하였으며, 300℃ 이하에서는 활성의 감소를 보이나 400℃ 이상에 서는 활성이 증가하여 전반적인 반응활성이 고온으로 이동한다고 하였으며 이는 고온에서 수분이 암모니아의 산화반응을 억제하기 때문이라고 하였다.

200℃의 저온영역에서의 수분은 SCR 반응에 참여하는 반응물(특히 암모니 아)과 촉매 표면에서 경쟁흡착하며 이로 인한 SCR 활성저하 현상이 크며, N₂O의 생성은 억제시키며 N₂의 선택성은 증가된다. 그러나 수분이 미반응 암 모니아 및 SO₃와 반응하여 ammonium bisulfate를 생성시킨다는 점에서 매우 중요한 활성 저하의 요인이 된다.

NOx는 대부분의 연료가 화석연료이기 때문에 SO₂와 함께 배출되며 이는 미반응 암모니아와 수분과 반응하여 ammonium sulfate((NH₄)₂SO₄)와 ammonium bisulfate(NH₄HSO₄)를 생성한다. 이는 부식과 압력강하를 유발시 킨다. 200℃ 이하에서 생성속도가 크며 이 온도영역에서는 분해가 되지 않아 촉매의 기공막힘 현상을 초래한다. Svachula 등[13]과 Orsenigo 등[40,47]등 에 따르면 SCR 반응은 interphase & intraparticle diffusion rate control인 반면, SO₂의 산화반응은 초기 촉매표면에 vanadium sulfate가 형성되며 이러 한 sulfate와 기상의 SO₂ 및 SO₃ 간의 평형에 의한 chemical reaction control 반응이기 때문에 정상상태에 도달하는 시간이 SCR 반응시보다 더 오 래 걸린다고 하였다. 그리고 SO₂ 산화반응에 SO₂ 농도에 대하여 1차, 산소 및 수분농도에 대하여 0차 반응이며 NO에 대해서는 산화반응이 조금 향상되 고 이것은 NO에 의해 overoxidation이 일어나기 때문이며 NH₃는 산화반응을 억제한다고 하였다. SO₂ 산화반응을 억제하기 위하여 NO에 대한 NH₃의 비를 늘린다면 미반응 암모니아의 양이 늘어나게 되기에 실공정에서 이 방법을 이 용하고자한다면 부수적인 시스템의 조정이 불가피할 것이다.

2.5.양자화학계산에 의한 내황피독 촉진제 도출

보통 촉매 작용을 하는 활성물질은 담체에 담지된다. 담체의 역할은 촉 매 작용을 하는 활성물질이 안정화되는 환경을 제공해주는 것이다. 그래 서 반응물에 대한 유용성을 증가시키고 활성물질의 열적 안정성을 높여준 다. 담체의 물성은 촉매 작용을 결정하는 중요한 요인으로 담체 표면적, 기공 부피, 표면 산도와 반응성, 열전도도, 열팽창 등이 있다.

촉매의 수명을 단축시키고 활성을 저하시키는 촉매 비활성화 (deactivation)의 원인으로는 여러 가지가 있으나 일반적으로 담체 소결, 금속 소결, 상변태, clogging, fouling(부착물), poisoning(피독) 등이 있 다. 그 중 표면에 약하게 흡착되어있는 경우는 억제하기만 할 뿐 가역적 인 변화가 가능하다. 그러나 피독의 경우는 화학적으로 강하게 흡착되어 있어서 돌이킬 수 없는 활성의 저하를 가져온다. 불균일계 촉매 (heterogeneous catalysts)의 전형적인 특징 중 하나가 작은 양만으로도 활성의 저하가 생기는 촉매독(poison)이다. 그것이 사라졌을 때 촉매독 효과 역시 멈추는지 아닌지에 따라서 반응물에 불순물로 들어있을 수도 있고 자연적으로 잠시 또는 영구적으로 있을 수도 있다. 촉매독은 반응물 에 비해 상대적으로 큰 흡착율을 보이므로 활성물질과 반응물의 반응을 방해한다. 본 절에서는 그 중에서 V2O5/TiO2 촉매에 영향을 미치는 황 (sulfur)에 대해서 집중적으로 다루게 된다.

저유황 중유를 사용하는 내연발전소, 산업체 보일러 배기가스 및 폐기 물 소각로의 배기가스 중에는 보통 30~200 ppm의 이산화황이 포함되어 있으며, 반응조건에 따라 미반응 ammonia 및 수분과 반응하여 장치를 부 식시키며, 촉매 활성의 저하를 가져온다. SO₂가 촉매상에서 산화되어 SO₃를 형성하며 미반응 ammonia와 수분이 결합하여 다음의 반응식과 같 이 ammonium sulfate을 형성한다.

$$NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4$$
(2-18)

$$2NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \qquad (2-19)$$

이러한 ammonium sulfate는 두 가지 형태로써, 배기가스 중의 입자상 물질을 증가시키고 촉매층과 하류 장치에 침적되는 점착성 물질을 생성시 켜 촉매의 성능 저하 및 유체 흐름을 방해하는 막힘현상을 일으키는 주요 인이 된다.

기존의 상용 촉매는 사용 온도는 약 300~400℃ 정도로 그 이하의 온 도에서는 SO₂ 조건에서 사용하면 ammonium sulfate이 생겨서 pore clogging 및 활성 저하가 발생한다. 그래서 본 절에서는 저온에서 탈질 효율이 뛰어나고 내황 피독 특성도 우수한 촉매를 개발하기 위하여 양자 화학에 기초한 계산(DFT)를 통해 조촉매 후보물질을 선정하였다. Zhu[43]등에 의하면 다음의 반응식에 의해 NH₄HSO₄이 NO에 의해 분해 된다.

 $NO + 1/2O + NH_4HSO_4 \rightarrow SO_2 + N_2 + 5/2H_2O$ (2-35)

그의 논문에 의하면 V₂O₅/TiO₂에 비해 V₂O₅/AC(activated carbon)에 서 NH₄HSO₄이 NO에 의해 훨씬 잘 분해된다고 한다. 그 이유는 C에 의 해 NH₄HSO₄분해가 촉진되고 V₂O₅에 의해 억제되기 때문이다. 그리고 V 의 함량이 증가할수록 분해온도는 더욱 상승하게 되는데 이것은 분해가 더 어렵다는 것을 의미한다. Fig. 2-9(a)에 보는 것처럼 V₂O₅ 담지량이 적을 때에는 V₂O₅/AC 촉매에서 sulfate species에 연결되어있는 ammonium ions의 활성화와 반응으로 인해 AC와 vanadium species와 의 synergism이 있다고 제안했다. ammonium ion은 C에 의해서 간접적 으로, V에 의해서 직접적으로 활성화된다고 하였다. 이것이 NO와의 높은 반응성을 보여준다. 반면에 Fig. 2-9(b)에 보는 것처럼 V₂O₅ 담지량이 많 을 때에는 NH₄HSO₄분해가 AC에 의해 촉진되지만 V₂O₅에 의해 억제되 고 반응 동안 SO₂에 의해 deactivation이 되기 때문이다. NH₄HSO₄중 O 와 C간의 결합력이 O와 Ti, V 간 결합력보다 약하여 NH₄HSO₄가 NO에 의해 용이하게 분해하게 된다는 점에 착안하여 본 연구에서는 V₂O₅-MOx/TiO₂ 촉매에 대한 NH₄HSO₄ 흡착에너지의 양자화학 계산을 수행하여 Fig. 2-10에 나타낸 것처럼 탄소와 같이 흡착에너지를 낮출 수 있는 산화물 MOx를 발견하고자 하였다.

분자와 고체의 전자 구조 계산과 제일원리 분자 동역학 시뮬레이션을 수행하기 위한 컴퓨터 프로그램 방법인 SIESTA(DFT, Pseudopotential, Numerical Atomic Orbital)를 사용하여 양자화학계산을 하였다. 계산 시 스템으로는 Periodic system을 사용하였고 촉매 3 layer Ti₆O₁₂/1 layer MV₅O₁₂ + O (73 atoms)에 흡착분자는 NH₄HSO₄(11 atoms)로 하였다. C, N, Ga, Ge, As, Cd, In, Te, Hg, Tl은 계산하지 않았고 P, Pb, Bi, B, S, Cu, Sb, Se 순으로 흡착이 어려워진다는 계산 결과(Table 2-4)를 얻었다.



(a) at low V_2O_5 loadings (b) at high V_2O_5 loadings

Fig. 2-9. Proposed structures of activated ammnonia-sulfate species on the V_2O_5/AC catalyst with different at low V_2O_5 loadings



Fig. 2-10. Modeling for the adsorption of ammonia-sulfate species on the V₂O₅-MOx/TiO₂ catalysts

В	+1.186 eV	AI	-3.456 eV	Si	-1.432 eV
Р	+0.227 eV	S	+1.521 eV	Ti	−1.622 eV
V	−1.685 eV	Cr	-1.562 eV	Mn	−1.547 eV
Fe	−1.438 eV	Со	−1.473 eV	Ni	−1.175 eV
Cu	+1.713 eV	Zn	-0.46 eV	Se	+3.425 eV
Zr	-0.552 eV	Nb	-0.402 eV	Мо	-1.404 eV
Sn	−1.452 eV	Sb	+2.239 eV	Hf	-0.785 eV
Та	-0.740 eV	W	-0.617 eV	Pb	+0.347 eV
Bi	+0.443 eV	Се	−1.734 eV		

Table 2-4. The quantum chemical calculation result

3. 촉매 제조 및 특성 분석

3.1. 촉매 제조 종류와 방법

촉매를 제조하는 방법은 매우 다양하지만, 제조 원리에 따라 크게 함침 법, 이온교환법, 침전법 등 세 가지로 구분할 수 있다. 이 분류에 포함되 지 않는 특수한 촉매 제조방법도 있지만, 공업 촉매 대부분은 이 세 가지 방법에 침전체를 가하거나 증발시켜 활성물질을 담지시킨다. 이온교환법 은 지지체를 활성물질이 녹아 있는 용액과 접촉시켜 활성물질을 지지체에 교환시킨다. 이에 비해 침전법은 용액 상태 활성물질을 침전시켜 활성화 과정을 거쳐 촉매를 제조한다. 제조 방법에 따라 촉매의 물성이 달라지기 때문에, 촉매 제조 방법을 적절히 선택하여야 활성이 높은 촉매를 제조할 수 있다. 본 실험에서는 함침법을 이용하여 V₂O₅-MOx/TiO₂ 촉매를 제조 하였다.

(1) 함침법

미리 성형되어 있는 지지체에 활성물질 용액을 접촉시켜 담지하는 방법 으로, 용액과 지지체의 접촉방법에 따라 분무법, 증발건조법, 단순침적법 (incipient wetness method), 흡착법이 있다. 촉매의 제조가 용이하여 공 업촉매의 대량 제조에 주로 사용되는 방법이다.

1) 분무법

지지체를 저어주거나 흔들어 주면서 활성물질 용액을 분부하여 지지체 에 담지한다. 지지체 알갱이가 크지 않으면 활성물질을 균일하게 담지시

킬 수 있고, 담지 조작이 단순하여 담지량 조절이 용이하다. 그러나 분무 법으로 촉매를 제조하면 활성물질 용액이 지지체와 접촉하면서 바로 건조 되기 때문에 활성물질이 지지체 세공 내보다는 겉표면에 담지될 가능성이 높다.

2) 증발건조법

확성물질 용액에 지지체를 넣은 후 서서히 가열하여 용매를 증발시켜 확성물질을 담지하는 방법이다. 확성물질의 담지량이 아주 많지 않으면 지지체에 고르게 담지되기도 하지만, 확성물질의 용해도와 증발건조 속도 에 따라 담지 상태가 크게 달라진다. 용액에 지지체를 넣으면 지지체 세 공 내에도 활성물질이 고르게 퍼진다. 서서히 가열하면 지지체 알갱이의 바깥쪽에서부터 더워지므로 먼저 바깥쪽에서부터 활성물질의 농도가 진해 진다. 또 용매가 증발하면 세공 내 용매가 밖으로 이동하면서 활성물질도 같이 바깥으로 증발하면 세공 내 용매가 밖으로 이동하면서 활성물질도 같이 바깥으로 이동하여, 활성물질이 세공 입구 주위에 주로 담지된다. 반면 급하게 가열하면 용매가 빠르게 이동하여 증발되므로, 활성물질은 같이 이동하지 못해 활성물질이 세공 내에 많이 남아 있다.

3) 흡착법

활성물질이 녹아 있는 용액에 지지체를 가하여 활성물질을 지지체 표면 에 흡착시킨 후 여과 수세하여 흡착되어 있는 활성물질만을 담지시키는 밥법이다. 증발건조법과 제조과정이 비슷하나, 흡착법에서는 용액을 제거 한 후 용매로 활성물질이 흡착된 지지체를 씻어 흡착되지 않고 세공내에 남아 있는 활성물질을 제거한다는 점이 다르다. 흡착되어 있는 활성물질 만이 지지체에 담지되므로, 활성물질은 지지체 표면에 고르게 분산 담지 되고, 건조 등 후처리 증에도 담지 상태가 별로 달라지지 않는다.

(2) 침전법

지지체를 사용하지 않고 활성물질이 녹아 있는 용액에 적절한 침전제를 가하여 촉매 전구체를 침전시킨 후 이를 건조, 소성, 활성화시켜 촉매를 제조하는 방법이다. 활성물질이 모두 녹아 있는 용액에서 출발하므로 초 기 상태가 매우 균일하여, 재현성이 우수하다. 반면 소성하는 과정에서 열이 많이 발생하므로 부분적으로 소결되어 재현성이 나쁘다.

침전법으로 촉매를 제조할 때는 침전과정이 매우 중요하므로, 침전제 선택에 유의하여야 한다. 대부분의 금속이온은 알칼리 조건에서 수산화물 로 침적 석출되므로, 가장 흔하게 사용되는 침전제는 알칼리 수용액이다.

두 가지 이상 성분으로 이루어진 복합 산화물의 전구체를 용액에서 재 현성 있게 제조할 수 있어, 복합 산화물 촉매를 제조할 때에는 침전법이 주로 사용된다.

(3) NH₃ 선택적 환원촉매를 위한 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 vanadia를 TiO₂ 담체에 함침법을 이용하여 V₂O₅/TiO₂를 제조하였다. Lee[44]에 의하면 여러 titania 담체에 대하여 최적의 vanadium 담지량이 대개 2~3wt%로 나타난다고 하여 vanadium 담지량을 2 wt%로 고정하였고 V[2]로 나타내었다. SO₂의 산화 방지를 위해 vanadium 담지량을 0.3~1.5 wt%로 규제하기도 한다. V[2]에 W 성분이 들어있는 TiO₂ 담체와 그렇지 않은 TiO₂ 담체를 가지고 촉매를 제조하였고 MOx를 담지하였다. MOx 담지량은 M(X wt%)로 나타내었다. SCR용 촉매를 제조하는 방법으로는 NH₄VO₂(ammonium metavanadate) 를 Oxalic acid에 녹이는 방법을 사용하였다. 먼저 TiO₂에 대한 바나듐의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 NH4VO2를 80° c로 가열된 증류수에 녹인다.

이 때 NH4VO2는 용해도가 매우 작기 때문에 용해도의 증가를 위하여 NH4VO2수용액에 oxalic acid를 조금씩 저어가며 혼합하여 pH 2.5가 될 때까지 계속 가한다. 이 때 용액은 밝은 오렌지 색을 띄며 이 용액에 TiO2를 조금씩 저어가며 혼합한다. 흡착에너지 계산결과에 의해 선택된 Se, Bi, Sb, Pb등을 첨가하고 slurry 상태의 혼합용액을 1시간 이상 교반 한 후 진공펌프를 이용하여 70°c에서 진공에 의하여 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 시료는 추가 건조를 위하여, 100 °c dry oven에서 12시 간 건조시켜 촉매 표면에 미량 남아있는 수분을 제거한다. 열분해 혹은 고상반응에 의한 활성상태의 형성과 동시에 열분해에 의한 불순물의 제거 및 촉매의 기계적 강도를 주기 위하여 승온속도 5 °c/min로 노(furnace) 에서 400 °c 상승시킨 후 4시간 동안 air 분위기에서 소성하여 사용하였 다. 위의 과정이 다 끝난 촉매는 실험에 필요한 크기로 선별하기 위해 40~50 mesh의 체를 사용하여 300~425µm 크기의 촉매를 실험에 사용한 다. 실험방법은 Fig.3-1에서와 같은 순서로 진행되며, 실험에 사용된 precursor 아래의 Table 3-1과 같다.

Catalysts	Precursor
V_2O_5 / TiO_2	Ammonium Banadate
Se, V ₂ O ₅ / TiO ₂	Sodium Selenate
$Bi, V_2O_5/TiO_2$	Bismuth Nitrate
Sb, V_2O_5 / TiO_2	Antimony Chloride
$\underline{Pb}, V_2O_5 / TiO_2$	Lead Nitrate Pentahydrate
B, V ₂ O ₅ / TiO ₂	Boric Acid
S, V_2O_5 / TiO ₂	Sufuric Acid
P, V ₂ O ₅ /TiO ₂	Phosphorus Pentoxide

Table 3-1. The catalysts and its precursors



Fig. 3-1. The flow diagram for the procedures of catalyst preparation

3.2. 실험 장치

3.2.1. SCR 실험용 고정층 반응기

촉매의 탈질 반응 실험에 사용한 고정층 반응기는 Fig. 3-2에 나타내 었다. 반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, NO, NH₃, SO₂의 각 용기로부터 MFC(Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분 공급은 N₂가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주 입되도록 하였다. 가스 공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으 며 NO와 NH₃가 반응하여 생기는 NH₄NO₃나 NH₄NO₂와 같은 염의 생성 을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band 를 감아 200℃로 일정하게 유지하였다.

반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 외경이 10mm, 내경이 8mm, 높이 580mm 인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위 해 망사형의 스테인리스를 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착작된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도 제어기로 조절하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스 분석기를 사용하였으며 NO₂는 주반응기 출구부에서 검지관 (9L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.



Fig. 3-2. Schematic diagram of a fixed bed SCR reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis

3.2.2. TPD/TPR 원리 및 장치

TPD(Temperature-Programmed Desorption)는 활성화된 촉매표면에 반응기체를 흡착시킨 후 불활성 기체(Ar, He, N₂) 기류에서 온도를 높여 가면서 탈착시킨다. 흡착점의 기하학적인 배열과 전자적인 환경에 따라 흡착되는 물질과 촉매의 상호작용이 달라지기 때문에 이때 TCD로 탈착 되는 반응기체의 양을 측정함으로서 탈착 활성화에너지와 active site 의 구조, 산점의 세기 및 형태, 흡착 site의 양을 유추하는데 주로 이용된다. 본 실험에서는 NH₃의 흡착능력을 평가하기 위해 Auto Chem II 2920 Chemisorption Analyzer(Micromeritics)를 이용하여 NH₃-TPD를 실시 하였다.

TPR(Temperature-Programmed Reduction)은 reactor 에 반응가스의 사용으로 반응 전과 후의 가스 소모량을 열전도도 차이로 측정함으로서 온도에 따른 환원특성, 환원반응규명 및 환원 온도결정에 이용되고 있다. 특히 TPR 은 1% 이하의 담지량이 낮은 촉매에 대해서도 합금비율에 따 리 환원특성이 뚜렷한 차이를 나타내기 때문에 bimetallic catalyst 의 alloy 형성에 관하여 많이 이용되고 있다.

보통 TPD, TPR 실험장치는 크게 다음의 세부분으로 나눌 수 있으며 다음과 같다.



Fig. 3-3. Schematic diagram of TPD/TPR

가스주입부분, 반응기부분, 반응 후 반응가스 분석부분으로 구성된다.

B의 경우 TPD, TPR 모두 800℃이상 승온이 가능해야 한다.

Temperature-Progammed Method system에 사용된 실험 장치 및 원 리를 Fig. 3-4에 나타냈다. 그림에서 나타낸 것처럼 가스주입을 연속적으 로 하기위해 각각 4개의 inlet을 포함하고 있는 preparation, carrier, loop gas port가 있다. bomb로부터 반응기에 공급되는 가스는 analyzer 내에 있는 MFC를 통하여 gas 부피를 정확히 결정하고 안정한 기준선을 정확히 확인함에 따라 가스 흐름을 제어하게 된다. 반응 후 염의 생성 및 수분이 유입되거나 응축되지 않게 하기위해 모든 valve zone과 detecter 는 110℃로 filament 부분은 175℃로 일정하게 유지하였다. 또한, NH₃와 같은 염의 생성이 있는 반응 gas는 preparation port에 연결하여 sample 과 반응 후 바로 배출되게 연결하였다. Reactor는 촉매층의 온도구배가 없도록 하기 위해 작은 것을 사용하였으며, 또한 압력저하 및 재흡착의 문제를 피하기 위해 촉매의 양을 실험에 따라 50~100mg 으로 조절하였 다. 촉매의 particle size는 촉매층에서의 압력강하가 발생하지 않도록 하 기위해 40mesh 크기로 sieving하여 사용한다.



- preparation gas valve
 cooler
 MFC
- 2. carrier gas valve
- 6. Kwikcool valve
- 8. cold trap valve heat zone 9. cold trap valve
 - 12. loop valve heat zone
- analysis valve
 detecter heat zone

17. thermocouple

20. quartz wool

- 15. filament
- 18. sample tube
- 21. furnance

- 3. loop gas valve
- 7. calibration valve
- 10. analysis valve heat zone
- 13. loop valve
- 16. exhaust
- 19. sample
- 22. cold trap

Fig. 3-4. Instrument schematic of TPD and TPR system

3.3. 실험 방법

3.3.1. SCR 활성 실험

촉매의 주반응기에 충진되었을 때 압손의 영향을 피하기 위하여 제조된 촉매는 40~50 mesh(300~425µm) 크기로 sieving을 하여 얻었으며 SCR 실험방법은 아래와 같다.

① 촉매 0.5 cc를 반응기 내에 충진한다.

- ② 촉매의 불순물을 제거하고 촉매의 산화 상태를 균일하게 유지하기 위하여 400℃ 질소 분위기 하에서 1시간 전처리 한다. (10℃/min으로 승온)
- ③ 전처리 후 원하는 실험온도까지 냉각한 후 실험온도의 정상상태를얻기 위하여 1시간 동안 유지한다.
- ④ 실험온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기내로
 투입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이
 때의 농도를 기록한다.

수분이 공급되는 실험의 경우는 먼저 NO, NH₃, O₂, N₂를 투입하여 상 기의 방법에 의해 정상상태에 도달한 후 수분을 투입하며, 이 후 생성물 의 농도가 일정해 질 때까지 지속시켰다.

각 촉매의 반응 활성은 NOx 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의 하였다.

NOx (Conversion, %) =
$$\frac{C_{\vartheta \in \mathfrak{A} \text{ NOx}} - C_{\vartheta \in \mathfrak{A} \text{ NOx}}}{C_{\vartheta \in \mathfrak{A} \text{ NOx}}} \times 100$$
 (3-2)

본 연구에서 실시한 실험의 변수는 다음 Table 3-2와 같다.

Particle size (µm)		300 ~ 425
Temperature (°C)		150 ~ 400
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NOx (ppm)	200, 800
	NH3/NOx	1
	O ₂ (%)	3
	H ₂ O (%)	6, 12
Space velocity (hr ⁻¹)		60,000
Total flow (cc/min)		500

Table 3-2. Experimental conditions in the fixed bed reactor

3.3.2. NH₃-TPD

촉매에 따른 NH₃의 흡탈착 능력을 알아보기 위해 NH₃-TPD 실험 조 건을 표 에 나타냈다. 100mg의 촉매를 반응기에 충진 후 He을 50mℓ/min 로 흘리며 300℃까지 10℃/min로 승온 시킨 후 촉매표면을 활성화 하기 위해 30분간 유지하였다. NH₃ 흡착량은 온도가 증가함에 따라 감소하므 로 상온으로 하강한 후 4.99% NH₃/N₂ 50mℓ/min으로 30분간 촉매 표면 에 NH₃를 충분히 흡착시켰다. 50mℓ/min He gas로 40분간 purging하며 물리 흡착 및 기상에 있는 NH₃를 제거시킨 후 10℃/min의 승온 속도로 700℃까지 승온하며 NH₃의 탈착량을 측정하였다.

Table 3-3. The reaction conditions in NH_3 -TPD

TPD Analysis conditions		
Sample weight	100mg	
Pretreatment	50mℓ/min He at 300℃ for 30min.	
Adsorption	50ml/min 4.99% NH ₃ /N ₂ at room temp. for 30min.	
Purging	50mℓ/min He at 100℃ for 40min.	
Desorption	50ml/min He	
Temperature range	900℃	
Heating rate	10℃/min	

3.3.3. H₂-TPR

촉매표면의 격자 산소에 의해 촉매의 환원특성에 영향을 받으며 특히, 촉매 표면에 격자산소가 많을수록 NOx 전환율이 증가하게 된다. 따라서 촉매표면의 격자산소 제공에 따른 촉매의 환원특성과 NOx 전환율과의 관계를 알아보기 위해 H₂-TPR 실험을 하였다. 50mg의 촉매를 반응기에 충진 후 50ml/min He gas로 300℃까지 10℃/min의 속도로 승온 후 30 분간 유지하며 촉매표면의 수분제거 및 촉매표면을 활성화 시켰다. 50ml /min He gas를 계속 흘리며 상온까지 노냉시킨 후 50ml/min 5.0% H₂/Ar를 흘리며 촉매표면을 안정화 시켰다. 900℃까지 10℃/min 속도로 승온하며 H₂ 의 소모량을 조사하였다. 이때 반응 후 수분이 형성되는데 TCD로 수분의 유입을 막기위해 cold trap을 거쳐 액체질소에 의해 수분 을 잡은 뒤 반응 gas만 TCD detecter로 유입되게 하였다.

Table 3-4. The reaction conditions in H_2 -TPR

TPR Analysis conditions		
Sample weight	50mg	
Pretreatment	50mℓ/min Ar at 300℃ for 30min.	
Cold trap	Liquid nitrogen	
Consumption	50mℓ/min 5% H₂/Ar	
Temperature range	900℃	
Heating rate	5°C/min	

4. 결과 및 고찰

Table 2-4에서 보는 것과 같이 양자화학에 기초한 계산 결과에 의해 조촉매 후보물질을 선정하였다. 이 후보물질들을 가지고 촉매를 제조하여 모사조건에서 실험을 하였다. TiO₂ 종류로는 2 가지를 사용하였다. 여기 에서는 W이 약 4 wt% 들어있는 것을 TiO₂(W)로 나타내고 W이 없는 것 은 DT-51로 나타낸다. Fig. 4-1은 TiO₂(W)와 DT-51의 결정구조를 알 아보기 위하여 XRD를 이용하여 알아본 결과이다. 둘 다 anatase형의 TiO₂ 결정구조를 가지고 있었고, rutile형의 결정구조는 가지고 있지 않았 다. 4%의 텅스텐을 포함하고 있는 TiO₂(W)는 XRD로는 텅스텐을 확인할 수 없었다.



Fig. 4-1. The XRD analysis of TiO₂ supporter


Fig. 4-2. The XRD analysis of $V_2O_5/DT-51$



Fig. 4-3. The XRD analysis of $\mathrm{V_2O_5}$

Vanadia는 pH에 따라 VO²⁺, V₂O₅, H₃V₂O₇⁻ 형태로 용액 속에 존재한 다. 강산에서는 light yellow의 VO²⁺로 존재하고, pH가 2인 뜨거운 용액 에서는 reddish-brown의 V₂O₅로 존재한다. NaOH와 같은 알칼리 용액에 서는 H₃V₂O₇⁻로 변하게 된다.

그러나 TiO₂에 담지된 vanadia는 그 담지량이 너무 작아 TiO₂의 표면 에만 붙어있기 때문에 정확한 결정구조를 Fig. 4-2와 같이 XRD로 확인 할 수 없다. 따라서 순수한 V₂O₅를 합성하기 위하여 NH₄VO₂를 따뜻한 물에 녹여 약산의 종류인 oxalic acid를 첨가하여 증발과 소결의 과정을 거친 후 순수한 V₂O₅를 합성하였다. Fig. 4-3의 결과로 V₂O₅의 형성을 확인 할 수 있었다. 조촉매 후보물질을 이 두 가지 담체에 담지시켜 제조 한 다음 activity(활성)와 SO₂ deactivation(활성저하) 결과를 비교해보았 다.

4.1. 조촉매가 담지된 촉매의 활성 결과

촉매의 활성금속인 vanadium은 TiO₂에 대해 무게비로 2 wt%로 담지 하였다. 동일한 방법으로 제조된 촉매에 대해 150~400℃의 운전조건에 서 공간속도는 60,000 hr⁻¹로 일정하게 하였고 NO는 800ppm, 이 때 환 원제인 NH₃는 NO에 대해 1:1의 mole 비율로 투입하였다. 앞 절에서 수 분의 영향에 대해서 설명을 하였는데 본 실험에서는 수분을 포함시킨 조 건에서 모두 실험하였다.

Fig. 4-4는 TiO₂에 담지된 조촉매들의 활성 결과를 나타내었다. 계산 결과 흡착이 가장 어려울 것으로 예상되었던 Se을 담지한 촉매의 경우 증기압이 커서 반응이 제대로 일어나지 않았고 그래서 활성은 다른 촉매 들에 비해 상당히 낮았다. 담지량을 5%로 증가시킨 경우 반응이 거의 일



Fig. 4-4. The NOx conversion versus temperature over V₂O₅-MOx/TiO₂(W) ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹



Fig. 4-5. The NOx conversion versus temperature over V_2O_5 -MOx/DT-51; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹

어나지 않는 것을 볼 수 있다. 온도에 영향을 받지 않는 걸로 보아서 Se 이 5% 담지된 촉매는 탈질 반응을 전혀 하지 않는 것으로 보인다. B을 담지한 촉매의 경우 담지량을 늘려도 조촉매를 사용하지 않은 촉매에 비 해 활성이 좋지 않게 나왔다. S와 Sb을 담지한 경우는 조촉매를 사용하 지 않은 촉매에 비교해볼 때 비슷한 활성을 나타내었으며 Cu를 담지한 촉매는 활성이 보다 낮았다. TiO₂ 담체를 사용하여 촉매를 제조한 경우에 서 조촉매를 쓰지 않은 촉매에 비교해볼 때 유사한 활성을 보이는 촉매는 있어도 더 좋은 활성을 보여주는 촉매는 없었다.

Fig. 4-5은 DT-51에 담지된 조촉매들의 활성 결과를 나타내었다. Se, Sb, Bi를 담지시킨 촉매들이 조촉매를 쓰지 않은 촉매에 비해 비교적 좋 은 활성을 나타내었고 S, Pb, P를 담지시킨 촉매는 비슷한 활성을 보였 고 Cu와 B를 담지시킨 촉매는 활성이 조금 떨어지는 결과를 보였다.

Fig. 4-6,7에서는 DT-51을 담체로 사용하여 제조한 조촉매들의 담지 량을 늘렸을 때 활성에 어떤 영향을 미치는지 비교해 보았다. Se은 TiO₂ 에서처럼 담지량을 늘렸을 때 활성이 심하게 떨어지는 결과를 보였고 S 을 담지시킨 촉매의 경우는 1에서 5 wt%로 증가시킴에 따라 활성이 다 소 향상되었다. Cu를 담지시킨 경우는 담지량을 늘려도 활성의 변화가 나타나지 않았고 다른 촉매들에 비해 낮다. Sb을 담지시킨 촉매의 경우는 3, 5 wt%까지 증가시켜도 대체로 높은 활성을 유지하였고 Pb를 담지시 킨 촉매는 담지량을 3 wt%로 늘렸을 때 활성이 많이 떨어졌다. P을 담 지시킨 촉매 역시 활성이 심하게 떨어졌고 Bi를 담지시킨 촉매 역시 담지 량을 늘릴수록 활성이 심하게 떨어졌다. 여기까지의 실험결과를 놓고 본 다면 TiO₂를 담체로 사용한 경우보다는 DT-51을 담체로 사용한 경우에 서 조촉매의 효과를 나타내는 촉매가 있다는 것을 알 수 있다. 두 답체에



Fig. 4-6. The NOx conversion versus temperature over V_2O_5 -MOx/DT-51; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹



Fig. 4-7. The NOx conversion versus temperature over V_2O_5 -MOx/DT-51; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹

활성을 비교해 본 결과 TiO₂를 사용한 촉매가 250℃ 이하에서 약 8~15% 정도 더 좋았다. 이것은 TiO₂ 촉매에 약 4 wt% 포함된 W 때문 인 것으로 판단된다. W의 첨가는 V₂O₅/TiO₂에서 'Temperature Window'를 확장시켜주고 화학적, 구조적 촉진제 작용을 하게 된다. 촉매 의 활성과 산점을 증대시켜 SCR 탈질 반응의 운전온도범위를 확대시키고 TiO₂의 소결을 억제하는 역할을 한다. 이와 같은 영향으로 DT-51에 비 해 좋은 활성을 나타낸 것이다. 하지만 TiO₂를 담체로 사용한 경우에는 조촉매들이 탈질 반응에 상승 효과를 보이지 않은 반면, DT-51를 담체 로 사용한 경우에는 조촉매들의 상승 효과를 나타내는 촉매들이 있다는 것을 알 수 있다.

앞에서 했던 실험 결과 DT-51을 담체로 사용하여 제조한 촉매 중 좋 은 활성을 보였던 Sb과 S을 가지고 담지량을 달리하여 조촉매를 사용하 지 않은 촉매와의 활성을 비교하여 Fig. 4-8에 나타내었다. 대체로 두 촉 매 모두 조촉매를 사용하지 않은 촉매에 비해 활성이 뛰어난 결과를 보여 주었다.

이 촉매들은 150~400℃에서 비교적 높은 활성을 보여주어서 SO₂가 함유된 실험조건에서 어떤 결과를 나타내는지 비교해보기 위해 일정한 온 도에서 실험을 하였다. Huang 등[49]에 따르면 SO₂에 의해서 활성저하가 되는 속도는 V₂O₅/AC에서 ammonium sulfate salts의 생성과 소모비에 따라 서 제어된다고 하였다. 그리고 Huang 등[50]에 의하면 ammonium sulfate salt의 양이 적을 시엔 SCR 활성을 증대시키지만 그 양이 많아지면 촉매의 활성을 저하시키고 수분은 촉매 표면의 ammonium sulfate의 생성을 촉진시 킨다고 하였다. V₂O₅/AC에서의 실험 결과가 본 실험에서의 촉매 V₂O₅/TiO₂와 는 다른 실험 조건이지만 ammonium sulfate가 하는 역할은 유사한 점이 있 있다. 결과를 나타내지는 않았으나 활성 실험에서 일정한 저온 영역에서 보이



Fig. 4-8. The NOx conversion versus temperature over V_2O_5 -MOx/DT-51; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹



Fig. 4-9. The NO, SO₂ concentration profiles as a function of temperature over $V_2O_5/DT-51$; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹

는 활성보다 SO2를 실험 조건에 포함시켰을 때 그 온도 영역에서 보이는 촉 매의 활성이 보다 더 좋은 걸 알 수 있었다. 하지만 시간이 오래 지나지 않아 곧 활성저하가 심하게 일어나는 것을 알 수 있었다. Fig. 4-9에서는 온도 변화에 따라 활성과 SO₂에 의한 활성저하가 어떻게 일어나는지 비교해보 았다. 탈질 반응은 온도의 영향에 크게 좌우되는데 보통 300℃ 이상에서 는 반응에 필요한 활성화 에너지가 충분하기에 탈질 효율이 좋다. 그러나 온도가 떨어짐에 따라 충분한 열원이 공급되지 않아서 이 에너지를 수용 할 수 있는 정도가 낮아지게 된다. 220~250℃ 온도 조건에서 촉매 반응 후 측정되는 NO와 SO2 값을 그래프에 나타내어 활성과 활성저하의 결과 를 비교하였다. 실험 조건은 앞에서 했던 활성 실험에서의 조건과 똑같고 SO₂ 500 ppm이 추가되었다. 시간이 경과함에 따라 NO의 수치는 조금씩 증가하는데 SCR 반응을 하지 않은 NO가 많이 생겨서 측정되었다는 것을 나타내므로 저온에서 sulfate의 생성으로 SCR 반응이 방해받고 있다는 것을 말하는 것이다. SO₂ 농도가 감소하는 것 역시 위와 같은 이유에서이 다. SO₂가 있는 실험 조건에서는 시간이 경과함에 따라 반응 후 나오는 NO의 수치는 점차 증가하고 SO₂의 수치는 감소하는 게 sulfate의 생성 반응 때문이다. 낮은 온도에서는 빠른 시간에 활성저하가 일어나기에 촉 매들의 성질에 따른 비교를 하기가 어렵고 높은 온도에서는 너무 많은 시 간이 걸리기 때문에 앞으로의 활성과 활성저하를 비교하는 실험에서 온도 를 240℃로 고정하였다.

Fig. 4-10에서는 S과 Sb의 담지량을 늘렸을 때의 활성과 SO₂의 변화 를 나타내었다. S은 담지량을 3wt%에서 5wt%로 늘렸을 때 8~9시간을 기점으로 NO와 SO₂ 수치의 변화가 커졌다. S 담지량을 늘리면 활성이 빨리 떨어지고 SO₂의 산화가 점점 많이 일어난다. 그에 비해 Sb을 담지 시킨 경우, S보다는 SO₂ 조건에서도 NO와 SO₂의 수치 변화가 더 늦게



Fig. 4-10. The NO, SO₂ concentration profiles over M(X)V[2]/DT-51; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹



Fig. 4-11. The effect of Sb loading on NOx conversion over V[2]/DT-51 ; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹



Fig. 4-12. The NO, SO₂ concentration profiles over Sb(X)V[2]/DT-51; NOx:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹



Fig. 4-13. The NO, SO₂ concentration profiles over M(X)V[2]/DT-51, M(X)V[2]/TiO₂(W) ; NOX:800 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:500 ppm, O₂:3%, H₂O:6%, SV:60,000 hr⁻¹

나타난다.

DT-51에 Sb를 담지한 촉매가 활성도 비교적 높고 내황 피독 특성도 높게 나타나 담지량을 보다 많이 늘려서 활성과 활성저하에 어떤 영향을 미치는지 Fig. 4-11,12에서 알아보았다. 0.5에서 3 wt%까지는 활성이 증가하지만 그 이상 담지하면 활성이 조금씩 떨어지다가 10 wt%를 담지 한 촉매는 담지하지 않은 촉매보다 낮은 활성을 보였다. 2,3 wt%를 담지 한 촉매가 가장 좋은 활성을 보였다. 0.5에서 2 wt%까지는 NO와 SO₂로 나타나는 활성저하 현상이 둔해진 반면 3 wt% 이상 증가시에는 지속적 으로 활성저하가 빠르게 일어나는 것을 알 수 있다. Sb 2%를 담지시킨 촉매가 150~400℃ 온도에서 탈질 효율이 가장 좋았고 240℃에서 SO₂ 비활성화에 좋은 결과를 보여주었다.

Fig. 4-13는 다른 촉매들의 SO₂ 비활성화에 대한 결과를 나타내었다. (a)에서는 Sb을 제외한 다른 성분들의 경우 곧 활성저하가 생기는 것을 볼 수 있다. B을 5 wt% 담지한 촉매는 SO₂가 없는 조건에서 활성이 좋 았으나 SO₂가 포함되는 조건에서는 활성이 심하게 떨어졌다. (b)를 보면 Sb를 1 wt%를 담지한 촉매와 Bi를 1 wt% 담지한 촉매를 제외하면 조촉 매를 사용하지 않은 촉매에 비해 좋은 결과를 보이는 촉매가 없다. Fig. 4-5,7을 보면 1 wt% Bi를 담지한 촉매는 조촉매를 사용하지 않은 촉매 와 비슷한 활성을 보였고 담지량을 늘릴수록 활성이 떨어졌다. 이 실험에 서도 조촉매의 담지량을 늘릴수록 활성지하가 빨리 일어나는 것을 알 수 있다. Sb을 담지시킨 촉매는 활성도 좋았으며 이 번 실험에서도 다른 어 느 촉매보다도 활성저하가 늦게 나타나기 시작하였다.

Fig. 4-14는 Sb을 담지한 촉매와 상용 촉매의 활성과 활성저하의 변화 를 나타내었다. Sb을 담지한 촉매가 상용 촉매에 비해 활성과 SO₂에 의 한 활성저하에서 더 뛰어남을 알 수 있다. vanadium의 담지량을 조금 조



Fig. 4-14. The NO, SO₂ concentration profiles over M(X)V[2]/DT-51, $M(X)V[2]/TiO_2(W)$; NOx:200 ppm, NH₃/NOx=1.0, SO₂:200 ppm, O₂:3%, H₂O:12%, SV:60,000 hr⁻¹

정해봄으로써 SO₂ 산화에 대한 차이가 있는지 비교해보고자 하였다. 이 실험에서는 더 이상의 정확한 비교는 어려웠지만 Sb을 담지한 촉매가 상 용 촉매에 비해 활성과 활성 저하 측면에서 더 좋은 결과를 보인 것만은 분명해 보인다.

4.2. TPD/TPR

선택적 촉매 환원법에서의 반응 메커니즘을 규명하기 위하여 주 반응물 인 질소산화물과 암모니아가 촉매상에서 나타내는 흡, 탈착 특성에 관하 여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 최근 연구에서는 TPSR, FT-IR, TPD, TPR 등과 같은 분석을 통하여 흡착종 자체에 대한 연구가 활발히 이루 어지고 있다. Went 등[27]은 TPD 분석에 의해 NH₃의 흡, 탈착 연구를 통해 NH₃는 TiO₂ 담체 표면 및 V₂O₅/TiO₂ 촉매상에 강하게 흡착함을 보 여주었고 흡착된 화학종의 탈착온도가 다르다고 하였다.

Sb을 담지한 촉매와 그렇지 않은 촉매의 NH₃ 탈착량을 비교한 결과를 Fig. 4-15에 나타내었다. 화살표 방향으로 범례를 나타내었다. 결과를 보 면 모든 촉매에서 온도가 상승함에 따라 100℃ 부근에서 NH₃가 탈착하 기 시작하여 120~130℃ 부근에서 약산점에 해당하는 peak이 나타나고 강산점에 해당하는 두 번째 peak는 촉매에 따라 370~450℃ 부근에서 볼 수 있다. Lietti [34]는 2가지 형태의 NH₃의 흡착종을 발견하였으며 하나는 Lewis 산점에 흡착된 분자 형태의 NH₃이고 다른 하나는 Bronsted 산점에 결합된 ammonium ion이라고 하였다. NH₃-TPD 실험 결과 모든 촉매에서 약산점과 강산점에 해당하는 peak이 관찰되었고 NH₃가 Lewis 산점과 Bronsted 산점에 흡착되었다고 할 수 있다. 일반적 으로 산점이 증가하면 NH₃의 흡착량이 증가하여 질소산화물과 반응할 수 있는 NH₃가 많아져 SCR 활성이 우수해진다. 그래서 활성과의 관계를 살 피보았으나 상관 관계를 얻지 못하였으며 직접적인 영향을 미치는 것은 아니라고 할 수 있다.

Sb이 담지되지 않은 촉매는 두 번째 peak이 450℃ 부근에서 나타나는 데 Sb 담지량이 늘어감에 따라 두 번째 peak의 온도가 저온으로 이동하



Fig. 4-15. NH₃-TPD profiles over Sb(X)V[2]/DT-51

여 Sb이 5% 담지된 촉매는 370℃에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리 고 peak 높이도 점점 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이것은 NH₃와 반응해 야할 표면의 V site의 수가 Sb의 담지량이 늘어감에 따라 Sb이 표면을 뒤덮어서 줄어들기 때문에 흡착량이 줄어들어 탈착량도 줄어든 것으로 사 료된다.

DT-51, V[2]/DT-51, Sb(2)/DT-51, Sb(2)V[2]/DT-51 촉매들을 가 지고 H₂-consumption을 알아보기 위한 H₂-TPR 실험 결과를 Fig. 4-16 에 나타내었다. DT-51에 V이 담지된 촉매, Sb이 담지된 촉매, 둘 다 담 지된 촉매에 따라 다른 형태의 그래프를 보여주고 있다. DT-51의 경우, 480℃에서 H₂ 소모가 발생하기 시작하여 600℃에서 peak이 나타났다. 다른 촉매들은 약 330℃ 부근에서부터 H₂ 소모가 발생하기 시작하여 V 이 담지된 촉매는 448℃, Sb이 담지된 촉매는 456℃, Sb과 V이 담지된 촉매는 463℃에서 peak을 보였다. 최고의 H₂ 소모를 나타내는 온도는 환 원된 종들의 양에 의존한다고 하였다. 그래서 다른 성분이 담지된 촉매에 따라 peak 온도가 제각각인 것이다. Table 4-1에는 촉매들의 정량적인 비교를 위해 peak 면적을 계산하고 그 면적에 따른 H₂ 소모량을 나타내 었고 peak 온도를 비교하였다. Fig. 4-16과 Table 4-1의 결과로부터 Sb 이 담지됨으로써 H₂ 소모량이 상당히 늘어나게 되었음을 알 수 있고 그 이유로는 촉매상에서 보다 원활한 환원이 이루어졌기 때문으로 사료된다.

catalyst	T _{max} (°C)	peak area	H_2 -consumption (10 ⁻⁴ mole)
DT-51	600	0.03334	0.230816
V[2]/DT-51	448	0.10422	0.721526
Sb(2)/DT-51	456	0.13446	0.930881
Sb(2)V[2]/DT-51	463	0.24394	1.688823

Table 4-1. Parameters for TPR measurements over Sb(X)V[X]/DT-51



Fig. 4-16. H₂-TPR profiles over Sb(X)V[X]/DT-51

5. 결론

V₂O₅/TiO₂ 촉매의 저온 활성을 증가시키고 내황 피독 특성을 향상시킨 촉매를 개발하기 위하여 양자화학에 근거한 계산을 통해 후보물질을 선정 하였고 그 중 가장 유망한 조촉매를 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 담지하여 모사 조 건에서의 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

 양자화학에 근거한 계산을 통해 얻은 후보물질 중 Se과 Sb이 가장 유 망하였으며 이것을 조촉매로 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 담지하여 여러 실험 조건 에서 활성 실험을 해본 결과 Se을 담지시킨 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 증기압이 너무 커서 좋은 활성을 얻기 어려웠으나 Sb을 담지시킨 V₂O₅/TiO₂ 촉매 는 저온에서 좋은 활성을 나타내었다.

SO₂ 가스 성분이 포함된 조건에서의 활성저하 실험에서 다른 후보물
 질을 조촉매로 사용한 촉매들에 비해 Sb을 담지시킨 V₂O₅/TiO₂ 촉매가
 월등히 뛰어난 비활성화(deactivation) 결과를 보여주었다.

3. Sb의 담지량을 0~10wt%까지 늘렸을 때의 활성과 SO₂에 의한 활성저하의 실험 결과를 보면 3wt% 이상 담지시 활성이 떨어지기 시작하였으며 SO₂에 의한 비활성화(deactivation)도 급격히 나타나기 시작하였다.
Sb이 2wt% 담지되었을 때 가장 좋은 활성과 내황 피독 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1. J. Armor, Appl. Catal. B: Environmental 1 (1992) 221
- A. Dallas, L. Ding, J. Exley, Progress in Biomedical Optics and Imaging-Proceedings of SPIE 5752(III) (2005) 1080
- 3. N. Ohlms, Catal. Today 16 (1993) 247
- 4. N.Y. Topsoe, Science 265 (1994) 1217
- M. Turco, L. Lisi, R. Pirone and P. Ciambelli, Appl. Catal. B: Environmental 3 (1994) 133
- 6. H. Bosch and F. Janssen, Catal. Today 2 (1988) 369
- 7. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, Appl. Catal.B: Environmental 18 (1998) 1
- 8. J.M. Herrmann and J. Disdier, Catal. Today 56 (2000) 389
- V.I. Marshneva, E.M. Slavinskaya, O.V. Kalinkina, G.V. Odegova,
 E.M. Moroz, G.V. Lavrorva and A.N. Salanov, J. Catal. 155 (1995) 171
- 10. Y.H. Kim and H.I. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem. **11** (2000) 839
- 11. P. Forzatti, Catal. Today 62 (2000) 51
- A.K. Neyestanaki, F. Klingstedt, T. Salmi and D.Y. Murzin, Fuel
 83 (2004) 395
- J. Svachula, L.J. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi and F. Bregani, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 826
- C. Orsenigo, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti and F. Bregani, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2350

- I. Nova, L. Acqua, L. Lietti, E. Giamello and P. Forzatti, Appl. Catal. B: Environmental 35 (2001) 31
- 16. C.H. Lin and H.Bai, Appl. Cata. B: Environmental 42 (2003) 279
- G.C. Bond, P. Forzatti and J.C. Vedrine, Catal. Today 56 (2000)
 329
- H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun and A. Baiker, J. Catal. 147 (1994) 5
- N.Y. Topsoe, J.A. Dumestic and H. Topsoe, J. Catal. 151 (1995)
 241
- 20. G. Ramis, L. Yi and G. Busca, Catal. Today 28 (1996) 373
- 21. M.A. Centeno, I. Carrizosa and J.A. Odriozola, Appl. Catal.B: Environmental 19 (1998) 67
- 22. P. Forzatti and L. Lietti, Heter. Chem. Rev. 3 (1996) 33
- M. Inomata, A. Miyamoto and Y. Murakami, J. Catal. 62 (1980)
 140
- 24. G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli and P. Forzatti, Appl. Catal.64 (1990) 243
- M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, J. Catal. 57 (1979) 528
- J.A. Odriozola, H. Heinemann, G.A. Somorjai and P. Pereira, J. Catal. 119 (1989) 71
- 27. G.T. Went, L.J. Leu, R.R. Rosin and A.T. Bell, J. Catal. **134** (1992) 492
- M.D. Amiridis, R.V. Duevel and I.E. Wachs, Appl. Catal. B: Environmental 20 (1999) 111

- J.A. Dumestic, N.Y. Topsoe, T. Slabiak, P. Morsing, B.S. Clausen, H. Topsoe, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest (1993) 1325
- L.J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello and F. Bregani, J. Catal. 155 (1995) 117
- L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti and A. Baiker, Appl. Catal. B: Environmental 22 (1999) 63
- 32. L. Lietti, P. Forzatti and F. Berti, Catal. Lett. 41 (1996) 35
- 33. L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L.D. Acqua, G. Busca, E. Giamello,P. Forzatti and F. Bregani, J. Catal. 187 (1999) 419
- 34. L. Lietti, Appl. Catal. B: Environmental 10 (1996) 281
- 35. G.C. Bond and S.F. Tahir, Appl. Catal. 10 (1991) 393
- R.B. Bjorklud, C.U.I. Odenbrand, J.G.M. Brandia, L.A.H.
 Andersson and B. Liedberg, J. Catal. 119 (1989) 187
- A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata and Y. Murakami, J. Phys. Chem. 85 (1981) 2366
- C.U.I. Odenbrand, S.T. Lundin, L.A.H. Andersson and J.G.M. Brandin, App. Catal. 18 (1985) 335
- M. Kotter, H.G. Lintz, T. Turek and D.L. Trimin, App. Catal A.
 52 (1989) 225
- 40. C. Orsenigo, A. Beretta, P. Forzatti, J. Svachula, E. Tronconi,F. Bregani and A. Baldacci, Catal. Today 27 (1996) 15
- 41. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 135 (1964) 864
- 42. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133
- 43. Z. Zhu, H. Niu, Z. Liu and S. Liu, J. Catal. 195 (2000) 268

- 44. J. Y. Lee, Korea Univ. Ph. D. Thesis (2001)
- T.Z. Srnak, J.A. Dumestic, B.S. Clausen, E. Tornqvist and N.Y. Topsoe, J. Catal. 135 (1992) 246
- 46. L. Lietti, P. Fozzati and F. Bregani, Ind. Eng. Chem. Res. **35** (1996) 3884
- C. Orsenigo, L. Lietti, E. Tronconi and P. Forzatti, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2350
- 48. G. Ramis, G. Busca, F. Bregani and P. Fozzati, Appl. Catal. 64 (1990) 259
- 49. Z. Huang, Z. Zhu and Z. Liu, App. Catal B 39 (2002) 361
- 50. Z. Huang, Z. Zhu and Z. Liu and Q. Liu, J. Catal. **214** (2003) 213

저온 특성 및 내황 피독 특성이 향상된

NH₃-SCR 탈질 촉매에 관한 연구

부경대학교 재료공학과

한 경 섭

요약

질소 산화물은 자동차와 같은 이동원이나 산업용 보일러, 발전 설비 등과 같은 고정원에서 주로 발생된다. 이러한 질소 산화물은 산성비와 광화학 스모그의 생 성을 일으켜 대기를 오염시키며 지구 온난화를 초래하는 요인이 되기도 한다.

현재 질소 산화물을 제거하는 방법으로는 암모니아를 환원제로 하고, 티타늄 옥사이드(TiO₂) 담체 및 바나듐옥사이드(V₂O₅)를 활성성분으로 사용하는 선택적 촉매 환원법이 널리 사용되고 있다. NOx 저감 방안으로 크게 두 가지로 대별되 는데 연소 조건의 조절을 통하여 생성 단계에서 저감시키는 연소전 처리 방법과 생성된 NOx를 촉매적 또는 비촉매적으로 분해하는 연소후 처리 방법이다. 그러 나 연소 조건의 조절을 통한 NOx 저감 및 비촉매적인 NOx 분해 방법은 성능상 의 뚜렷한 한계를 가지고 있어서 촉매적 환원 방법이 연구의 주류를 이루고 있 다.

한편 원유나 석탄처럼 황을 함유하는 경우, 연소과정에서 SO₂가 생성되고 이 는 촉매상에서 SO₃로 산화된다. 이 반응은 SO₂가 배가스의 물과 그리고 미반응 암모니아와 반응하여 sulfuric acid나 ammonium bisulfate(NH₄HSO₄)를 생성시 킨다. 이것은 촉매의 표면에 고착하여 탈질 반응을 방해하고, 미반응 암모니아 (ammonia slip)는 더욱 많아지게 되며 SO₃에 의한 촉매 피독 현상은 더욱 가속 화된다. 그리고 또한 부식과 압력강하를 일으키는 주요인이 되며 수명을 단축시 킨다. 발전 설비와 같은 고정원에서 NOx 제거를 위해 촉매의 활성이 가장 뛰어난 약 300℃ 부근에서 주로 사용한다. 그러나 촉매의 사용 환경에 따라 사용온도를 낮출 필요가 발생하게 되어 저온작동촉매의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 저온에서의 질소 산화물의 탈질 반응을 촉진시킬 수 있고 황에 대한 피독 특성도 우수한 촉매를 개발하기 위해 양자화학에 기초한 계산 (Density Functional Theory)을 통해 조촉매 후보물질을 선정하였다. 계산 결과 Se과 Sb이 가장 유망하였고 이를 바탕으로 모사 조건에서의 실험을 이행하였다.

Se을 담지시킨 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 증기압이 너무 커서 좋은 활성을 나타내지 못했으나 Sb을 담지시킨 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 저온에서 높은 활성을 보였을 뿐만 아니라 황에 대한 비활성화(deactivation)에도 뛰어난 결과를 나타내었다. 이것을 가지고 물리적, 화학적, 물리화학적, 전기화학적 특성을 평가하였다.