

Vanadium계 촉매의 NH₃-SCR 저온 활성 영향 연구

여종현¹, 홍성창^{2,*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42
²경기대학교 환경에너지공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42

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

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

Jonghyeon Yeo¹, and Sungchang Hong^{2,*}

¹Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University
154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea
²Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University
154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

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

요 약

본 실험은 상용 촉매인 V/W/TiO₂와 V/Mo/TiO₂ 촉매를 비교하여 SCR 반응에서 저온 활성에 미치는 영향 연구를 진행하였다. NH₃-SCR 반응에서의 중요한 영향을 미치는 NH₃ 산점과 산소의 영향을 확인하기 위해 NH₃-TPD, DRIFT, H₂-TPR 분석과 O₂-on/off 실험을 진행하였다. 반응 활성이 높은 온도인 250 °C와 활성 저하가 크게 나타나는 180 °C에서 반응 활성에 미치는 영향을 분석하였다. 250 °C에서는 SCR 반응에 참여하는 NH₃ 중, B산점과 L산점이 반응에 참여하는 것을 확인할 수 있었으며, 기상의 산소가 반응에 참여하여 재산화 영향에 크게 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 180 °C에서는 B산점의 영향이 저하되고, 기상의 산소에 의한 재산화의 영향이 적어 활성이 저하되는 것으로 판단된다.

주제어 : NH₃-SCR, 촉매, 저온, 바나듐

Abstract : This experiment compared V/W/TiO₂ and V/Mo/TiO₂ catalysts that were used for commercial catalysts. The effects of SCR reactions on low-temperature activity were studied. NH₃-TPD, DRIFT, and H₂-TPR analysis, alongside O₂-on/off experiments, were conducted to identify the effects of NH₃ acid sites and oxygen participating in the SCR reaction, which had a significant impact on the NH₃-SCR reaction. The effect on activity was analyzed at 250 °C, a high temperature of reaction activity, and 180 °C, which showed significant activity degradation. In NH₃ involved in the SCR reaction at 250 °C, B and L acid sites contributed to the reaction. In particular, the B acid site was found to have significantly participated in the reaction and affected the NH₃-SCR activity, which was reduced at 180 °C to affect the activity degradation. Also, atmospheric oxygen contributed to the SCR reaction, causing the active property to facilitate reaction activity at 250 °C. However, oxygen did not comprise the reaction at 180 °C, indicating a drop in activity. Therefore, the B acid site was reduced, and the activity was judged to be degraded due to failure to share in the reaction and low effects by atmospheric oxygen.

Keywords : NH₃-SCR, Catalyst, Low temperature, Vanadium

* To whom correspondence should be addressed.

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

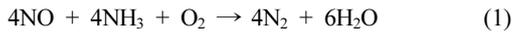
doi: 10.7464/ksct.2020.26.4.321 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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

1. 서론

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

현재 질소산화물을 저감하기 위한 방법으로 다양한 기술들이 적용되고 있다. 그 중, 선택적 촉매 환원법인 SCR (Selective Catalytic Reduction) 기술은 고정 오염원과 이동오염원으로부터의 질소산화물을 가장 효율적으로 제거하는 기술로 알려져 왔다. 이러한 SCR은 환원제인 NH₃ 또는 요소수(urea solution)를 환원제로 사용하여 NO_x를 인체에 무해한 N₂와 H₂O로 분해하는 반응이다. NH₃-SCR 기술은 99% 이상의 질소산화물을 제거하며, 최적의 방지기술(Best Available Control Technology; BACT)로서 상용화되어 있다. SCR의 반응식은 다음과 같다[4,5].



상용화되고 있는 촉매는 V₂O₅/WO₃-TiO₂, V₂O₅/Mo-TiO₂ 등 바나듐계 촉매가 사용되어진다. 상용 촉매를 이용한 SCR의 운전 온도는 250-350 °C로, 해당 온도를 유지시키기 위한 경제적 비용이 발생하고 있다[5,6]. 발전소 및 보일러는 배기가스의 온도는 150-250 °C 정도로 낮은 온도로 배출되며, 재가열을 통해 최적의 온도 조건을 충족시켜 주고 있다.

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

본 연구에서는 상용 촉매로 사용되며, 많은 연구가 진행된 V/W/TiO₂, V/Mo/TiO₂ 촉매를 선정하여 반응 특성을 비교하였다[4,7]. 기존에 연구 되어온 온도 범위 및 반응 활성이 높은 온도인 250 °C와 활성 저하가 나타나며 향후 연구가 요구되는 180 °C 영역에서의 반응 활성 영향의 차이에 대해 규명하려 한

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

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 V₂O₅/TiO₂에 여러 가지 활성 금속이 첨가된 V₂O₅/Metal/TiO₂ 촉매로써 제조방법은 습윤 함침법(wet impregnation method)를 사용하였다. 활성금속의 담지량의 함량은 [x]로 표현하였으며, 예를 들어 V[x]/TiO₂의 경우 TiO₂ 지지체의 무게를 기준으로 바나듐을 x wt.% 담지한 것을 의미한다.

촉매는 V/W/TiO₂ 촉매와 V/Mo/TiO₂ 촉매를 선정하였다. 먼저 W[x]/TiO₂를 제조하는 방법으로는 텅스텐(W)은 ammonium metavanadate hydrate ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀): sigma Aldrich chemical Co.)를 전구체 기준으로 5 wt.%를 60 °C로 가열된 증류수에 녹여 TiO₂와 제조하였으며, TiO₂는 DT51 (Millennium Crystalline Global Co.)을 사용하였다. 텅스텐을 넣고 30 min 이상 교반한 후, 정량된 지지체에 수용액을 혼합하였다. 슬러리 형태의 혼합용액을 1 h 이상 교반하였으며, 회전진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C, 65 mmHg의 조건에서 수분을 제거하였다. 또한 미세기공에 수분을 완전히 제거하기 위하여 103 °C 오븐에서 24 h 이상 건조시켰다. 건조 후 촉매는 공기 분위기에서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 600 °C에서 4 h 동안 소성하였다. 제조된 W[5]/TiO₂ 촉매에 바나듐을 담지하여 제조하였다. V [4]/W [5]/TiO₂의 경우 지지체인 W [5]/TiO₂에 대한 중량비로 바나듐의 함량을 4 wt.%로 하여 계산한다. 계산한 양만큼의 ammonium metavanadate (NH₄VO₃; Sigma Aldrich Chemical Co.)를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이때 NH₄VO₃ 용해도가 매우 작기 때문에 용해도 증가를 위해서 ammonium

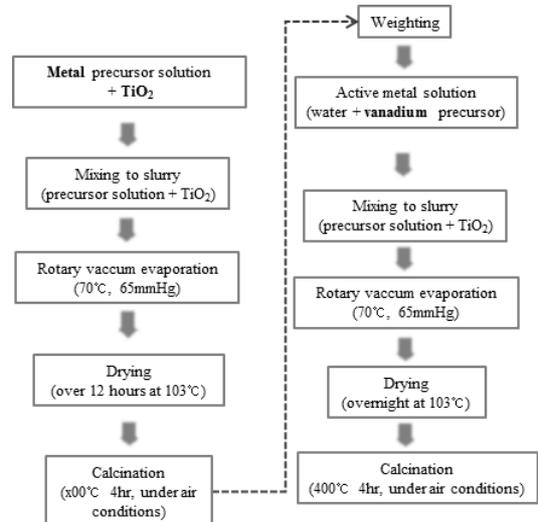


Figure 1. The preparation method of V/Metal/TiO₂ catalysts.

metavanadate 수용액에 oxalic acid ((COOH)₂; Sigma Aldrich Chemical Co.)를 조금씩 저어가며 혼합시켜 pH 값이 2.5가 될 때까지 교반 시킨다. 이때 용액은 옅은지색을 띠게 된다. 이렇게 제조된 용액을 계산된 metal/TiO₂와 섞어 슬러리(slurry)상태로 만들어 주어 교반시킨다. 이렇게 제조된 슬러리를 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporate (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 촉매 내의 잔여 수분의 건조를 위해서 103 °C dry oven에서 24 h 건조시킨 후 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 대류 전기로(tubular furnace)에서 승온 시킨 후, 400 °C에서 4 h 공기 분위기 하에서 소성하여 제조하였다. V/Mo/TiO₂ 촉매의 경우, 몰리(Mo)는 ammonium molybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Aldrich Chemical Co.)를 사용하여 7 wt.% 함량으로 제조하였으며, TiO₂는 G5 (Millennium Crystalline Global Co.)를 사용하였다. 상온에서 30 min 이상 교반한 후 TiO₂를 담지했으며, 동일한 조건에서 건조하였다. 건조 후 촉매는 500 °C에서 4 h 동안 소성하였으며, V/W/TiO₂ 촉매와 동일한 방법으로 V/Mo/TiO₂ 촉매를 제조하였다. 본 연구에서 사용된 상용 촉매의 주기는 V/Metal/TiO₂로서, V/W/TiO₂ 촉매와 V/Mo/TiO₂ 촉매로 명명하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. SCR 반응 활성 실험

본 연구의 SCR 반응 실험에 사용한 고정층 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치를 사용하였으며, Figure 2에 나타내었다. 높이 600 mm, 내경 8 mm 인 석영관으로 제작하였으며, 촉매 층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 이 실험 장치는 가스주입부분 그리고 반응기 부분, 반응 가스 분석 부분으로 구성되어 있다. 반응기 내부로 공급되는 가스는 N₂, O₂, NO, NH₃이다. 이러한 가스들의 유량은 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)로 조절된다. 또한, 수분의 공급은 N₂와 함께 버블러(bubbler)를 통과하여 수분을 함유하도록 하였다. 가스공급관원 스테인레스관(SUS 316L)으로 결정하여 온도 컨트롤러를 통해 180 °C로 일정하게 유지한다. 이러한 이유는 질소산화물과 암모니아가 반응하여 생기는 질산암모늄

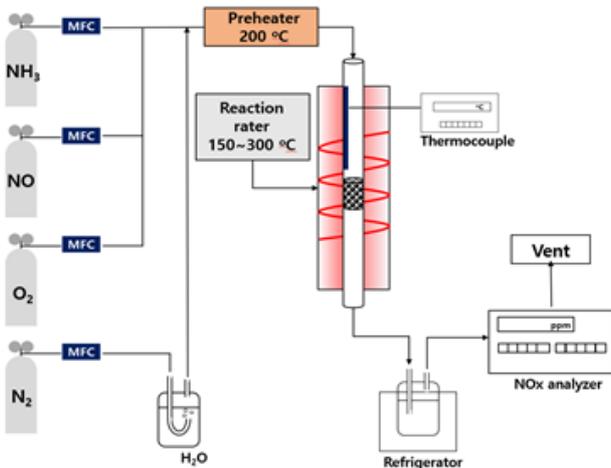


Figure 2. The schematic diagram of experimental equipments.

의 생성을 방지하고 수분에 대한 영향을 방지하기 위함이다. NO 농도는 비분산적외선가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, N₂O 농도는 비분산적외선가스분석기(ZKL, Fuji ElectricCo.)를 사용하였다. NO₂는 주반응기 출구부에서 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 이용하였으며, NH₃는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다. 가스는 분석기로 유입되기 전, 수분은 냉각기 내의 수분 트랩에서 제거하여 분석기에 영향을 최소화시켰다. 또한, 촉매의 균일성을 유지하여 장치 내 압력을 일정하게 하기 위해 유압프레스를 이용하였다. 이러한 유압프레스는 5,000 lb의 힘을 가한 후 300-360 μm 크기의 촉매를 sieving하여 얻었다.

본 실험은 공간속도 60,000 hr⁻¹, O₂ 8 vol.%, H₂O 6 vol.%, NH₃ 850 ppm, NO 744 ppm, NO₂ 72 ppm, N₂ balance에서 수행하였으며, 150~250 °C의 온도범위에서 수행하였다. 이를 통해 촉매의 NO전환율(conversion, %)은 다음과 같이 계산하였다.

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

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

2.2.2. O₂ on/off 실험

촉매의 산소종이 반응활성에 미치는 영향에 대해 분석하기 위해 O₂ on/off 실험이 수행되었다. 일정온도에서 N₂, O₂, NO, NH₃를 유입시켜 SCR 반응을 유지시킨다. 촉매의 단독적인 산소에 대한 영향을 보기 위해서 수분은 주입하지 않고 수행한다. SCR 반응을 일정 온도에서 진행시키고, 공급되던 O₂를 차단시킨 후, 60 분 후 O₂를 다시 주입하는 동안 배출되는 NO의 농도를 측정한다. NO 가스의 농도측정은 비분산 적외선 가스 분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였다. 이 때 실시간으로 NO의 농도를 수신하기 위해 NX9 온도 컨트롤러의 RS485 신호를 ganamon program을 통하여 signal을 수집하였다.

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption)

100 μm 이하로 분쇄된 300 mg의 촉매를 충전 후 우선 50 cc min⁻¹의 Ar을 유입하였다. 400 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온한 후 30 min 간 유지하여 촉매 표면의 수분을 제거하고 촉매를 전처리 시켰다. 약 60 °C로 하강한 후 1 vol.% NH₃/Ar으로 60 min 간 촉매에 NH₃를 흡착시키고, Ar으로 purging하며 충분한 시간 동안 물리 흡착된 NH₃를 배제시켰다. 이후 200 cc min⁻¹의 유량으로 Ar을 주입하면서 800 °C까지 승온하며 Quadrupole Mass (200 M)를 이용하여 NH₃ (m/z = 17)의 농도를 측정하였다.

2.3.2. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

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

Reflectance) 400 accessory)을 사용하였다. DR 측정을 위한 plate로 KBr window, CaF₂를 사용하였으며, MCT (Mercury Cadmium Telluride) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 컨트롤러가 설치된 in-situ chamber의 sample pan안에 rod를 이용하여 ground되었다. 수분 및 불순물의 영향을 배제하기 위하여 공기 분위기 하에서 400 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온 시킨 후 30 min 동안 전처리 과정을 실시하였다. 촉매의 spectra를 수집하기 위하여 미리 전 처리된 sample의 single-beam spectrum을 background로 측정하였으며, 모든 분석은 auto scan 및 8 cm⁻¹의 resolution에서 수행되었다.

2.3.3. H₂-TPR (Temperature Programmed Reduction)

촉매의 redox 능력 평가 및 촉매 산화상태를 확인하기 위하여 H₂-TPR분석을 수행하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 촉매 0.3 g을 충전하고난 후, 촉매 표면의 수분 및 불순물 제거와 h₂를 활성화시키기 위하여 5 vol.% O₂/He balance 50 cc min⁻¹을 흘리며 300 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온한 후 30 min 간 유지하였다. 이후 60 °C로 하온 한 후 10 vol.% H₂/Ar balance 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡, 탈착을 안정화시켜 환원분위기로 만들었다. 이후 10 vol.% H₂/Ar balance 가스를 50 cc min⁻¹으로 지속적인 공급을 하면서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 800 °C까지 승온하며 TCD (Thermal conductivity Detector)로 소모된 H₂의 농도를 확인하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (Thermal conductivity Detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. V/Metal/TiO₂ 촉매의 탈질 효율 비교 연구

NO_x는 다양한 기술에 의해 저감되고 있으며 그 중 NH₃-SCR이 가장 효율적이고 경제적인 기술로 알려져 있다. 그 중 VO_x/TiO₂를 기반으로 하는 촉매에서 우수한 탈질 효율을 나타내고 있으며, 텅스텐(W)을 사용한 VO_x-WO_x/TiO₂ 촉매가 대표적이다. 텅스텐(W) 첨가 시 촉매 표면의 B산점 및 L산점을 증가시켜 저온에서의 활성을 높이며, 촉매의 redox 특성을 향상시켜 TOF값을 증가시킨다. 또한 열적 안정성이 우수하여 TiO₂의 상전이를 억제시켜 촉매의 열적 내구성을 향상시킨다[7,9]. 또한, 많은 연구자들이 텅스텐(W) 촉매와 함께 몰리(Mo) 촉매에 관한 연구를 진행하고 있다. Rehder [9]에 따르면 몰리(Mo)는 WO_x와 비슷한 화학적 특성과 구조적 기능을 나타내고 있으며, 연소로에서 Mo의 산화력 영향으로 VO_x/TiO₂ 촉매에 첨가되는 경우 저온 활성 증진에 영향을 미친다고 주장하였다[10].

본 연구에서는 저온에서의 반응 특성을 확인하기 위해 현재 상용 촉매로 알려진 텅스텐(W)과 몰리(Mo) 촉매를 제조하여 활성을 비교하였다. V/W/TiO₂ 촉매의 경우, 250 °C에서 95%의 활성을 나타내었지만 220 °C이하부터 활성 저하를 나타내었다. V/Mo/TiO₂ 촉매의 경우 200 °C에서 약 88% 활성을 나타내었으며, 190 °C 이하부터 약 10% 활성 저하가 나타났다. 따라

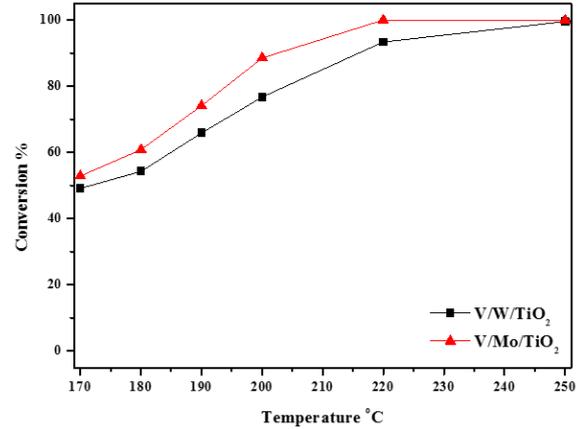


Figure 3. The effect of temperature on NO_x conversion over V/Metal/TiO₂ supports. (NO : 744 ppm, NO₂ : 72 ppm, NH₃/NO_x : 1.0, O₂ : 8 vol.%, H₂O : 6 vol.%, S.V : 60,000 hr⁻¹)

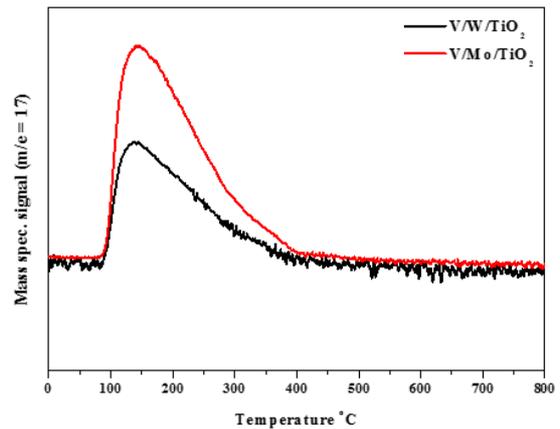


Figure 4. NH₃-TPD profiles of V/Metal/TiO₂ catalysts.

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

3.2. V/Metal/TiO₂ 촉매의 NH₃ 흡착 및 반응 특성 연구

Nova et al. [11]에 따르면, vanadium계 촉매를 이용한 NH₃-SCR 반응은 촉매 표면에 NH₃ 흡착으로부터 반응이 시작된다. 흡착된 NH_{3(ad)}는 기상의 NO_{x(g)} 또는 촉매 표면에 흡착된 NO_{x(ad)}종과 반응에 의해 SCR 반응이 진행된다. 따라서 NH₃-SCR 반응에서 NH₃ 흡착량 또는 흡착 세기 및 반응성은 전체적인 효율을 결정짓는 중요한 요소이다. Lietti et al. [13]에 따르면 촉매 상에 흡착된 NH₃는 Lewis 산점 및 Brønsted 산점으로 구분되며, Mo는 TiO₂와 결합하여 새로운 L산점을 형성하는 것으로 보고되고 있다. L산점은 흡착세기가 강하여 열적으로 안정된 특성을 나타내어 활성에 증진 인자로 보고되고 있다[12].

두 종류의 촉매에 대한 암모니아 흡착 특성이 탈질효율에 미치는 영향을 확인하기 위해 NH₃-TPD분석을 수행하여 해당 결과를 Figure 4에 나타내었으며, NH₃ 흡착량의 면적비를 계

Table 1. The amount of adsorption on V/Metal/TiO₂ catalysts.

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

산하여 Table 1에 나타내었다. 두 촉매 모두 약 100 °C 이상의 온도에서 암모니아가 탈착하는 것이 확인되었으며, 약 150 °C부터 탈착이 감소하여 약 400 °C까지 탈착 signal이 확인되었다. 실험 결과, V/W/TiO₂ 촉매를 1로 기준으로 계산했을 때, V/Mo/TiO₂ 촉매는 1.72를 나타내었다. NH₃의 탈착면적과 촉매의 반응 활성의 상관성을 비교하였을 때, V/Mo/TiO₂ 촉매의 NH₃의 탈착 면적이 V/W/TiO₂ 촉매보다 넓은 면적을 가지고 있는 것으로 확인된다. V/Mo/TiO₂ 촉매에 NH₃ 흡착량이 많아, 활성 증진에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

앞서 수행한 NH₃-TPD 분석은 촉매에 흡착하는 NH₃ 양을 확인할 수 있었으며, FT-IR 분석의 경우 촉매에 흡착되는 흡착종에 대한 분석이 가능하다. FT-IR 분석은 L산점 및 B산점의 구분이 명확하며, 이러한 특성을 이용하여 Lietti et al. [13] 등은 V/TiO₂ 상에 흡착된 NH₃에 대한 분석을 수행하여 각 NH₃의 흡착종에 대한 구분을 주장하였다. Zhu et al. [14]에 따르면 촉매에 NH₃를 흡착시킬 경우 NH₃ 분자 형태의 L산점과 V-OH site에 의한 암모늄 이온형태인 B산점이 흡착되는 것으로 보고하였다. 또한 L산점에 흡착된 NH₃ 종은 일반적으로 흡착세기가 강하고, B산점에 흡착된 NH₄⁺은 약한 흡착 세기 및 우수한 반응성에 의하여 저온 SCR 활성 증진 인자로 설명되고 있다.

본 절에서 FT-IR 분석을 이용하여 촉매 표면에 흡착된 NH₃의 흡착종에 대한 분석 실험을 수행하였다. V/Metal/TiO₂ 촉매에서 250 °C와 180 °C에서의 NH₃의 산점을 명확히 파악하기 위해 다음 Figure 5에 NH₃-DRIFT 분석을 수행하여 결과를 나타내었다. NH₃-DRIFT 분석은 시료를 고순도 N₂ 및 3 vol.%의 O₂ 가스를 이용하여 10 °C min⁻¹ 승온 속도로 400 °C까지 승온시킨 후 30 min 동안 전처리를 수행하였다. 전처리 수행 온도를 250 °C와 180 °C로 하온하여 background를 scan 한 후 1,000 ppm NH₃ 및 가스를 100 cc min⁻¹ 유량으로 30 min 동안 흘려주며 촉매 표면의 변화를 확인하였다.

250 °C NH₃-DRIFT에서의 V/Metal/TiO₂ 촉매는 두 산점 모두 확인할 수 있었다. V/W/TiO₂ 촉매와 V/Mo/TiO₂ 촉매는 1417, 1660 cm⁻¹에 해당하는 B산점과 3472-3070, 1610, 1240 cm⁻¹에 해당하는 L산점을 확인할 수 있었다. 180 °C에서도 NH₃-DRIFT 분석은 1610과 1240 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 확인하였으며, 1417과 1660 cm⁻¹에 해당하는 B산점의 peak이 확인되었다[13, 14]. 온도에 따라 산점을 확인했을 때, 180 °C에서는 1417 cm⁻¹에 해당하는 B산점이 L산점보다 적게 형성된 것으로 확인되며, 250 °C에서는 B산점이 1610 cm⁻¹에 해당하는 L산점 보다 큰 intensity를 형성한 것으로 확인되었다. NH₃ B산점과 L산점은 반응에 중요한 역할을 하므로 NO와 O₂를 주입하여 촉매 표면 반응을 확인하였다.

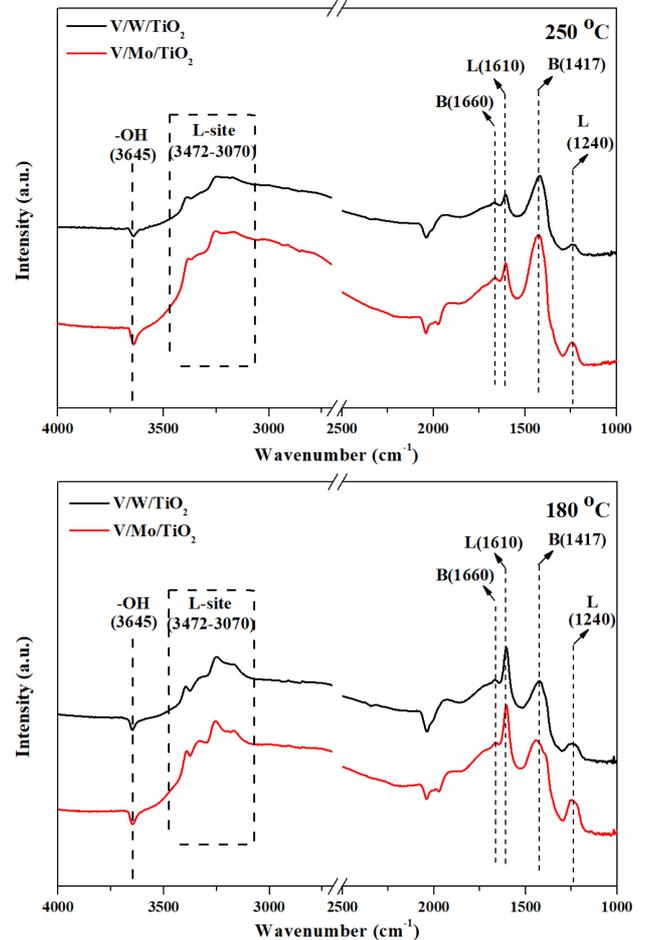


Figure 5. FT-IR spectra of NH₃ adsorption on V/Metal/TiO₂ catalysts on different NH₃ adsorption temperature at 180, 250 °C.

SCR 반응에서 NO의 반응형태(NO_(ad) or NO_(g))는 Eley-Rideal (E-R) 또는 Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanism을 결정짓는 중요한 인자이다. 대표적으로 SCR반응은 촉매 상에 흡착된 NH₃ 또는 NH₄⁺이 기상 NO_(g)와 함께 촉매 상에 흡착되어 생성된 NO_(ad)와의 반응에 의하여 진행된다. 반응은 활성점에 흡착된 NO_(ad)와 반응하는 Langmuir-Hinshelwood (L-H)와 가스 상의 NO_(g)반응하는 Eley-Rideal (E-R) mechanism이 공존하는 Dual ER-LH model로 알려져 있다[15]. 해당 반응 mechanism을 결정짓는 요인은 흡착된 NH₃ 및 NH₄⁺와 반응하는 NO의 형태이다. 본 절에서는 NH₃ 흡착 후 NO를 주입하여 촉매 표면에서 나타나는 반응을 확인하여 Figure 6에 나타내었다.

V/W/TiO₂ 촉매와 V/Mo/TiO₂ 촉매 모두 NH₃를 30 min 동안 흡착 후 NO와 O₂를 주입한지 4 min 후 반응하는 것을 확인하였다. 이를 통해 1240과 1610 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 반응에 참여하여 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 3 min에 3070-3470 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 반응에 참여하는 것으로 판단되며, 1417 cm⁻¹에 해당하는 B산점은 1 min 만에 intensity가 감소하여 4 min 만에 산점이 소모되어 negative 한 intensity를 확인하였다. 이로서, L산점과 B산점이 반응에 참여하여 intensity가 감소하고 3645 cm⁻¹에 해당하는 -OH종의 형성에 따라 4 min에

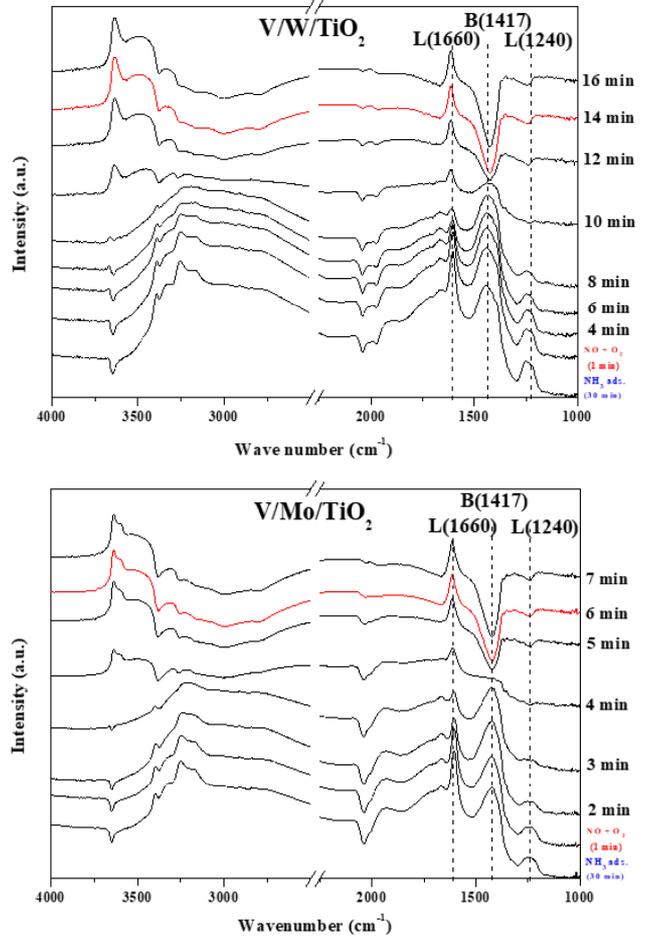
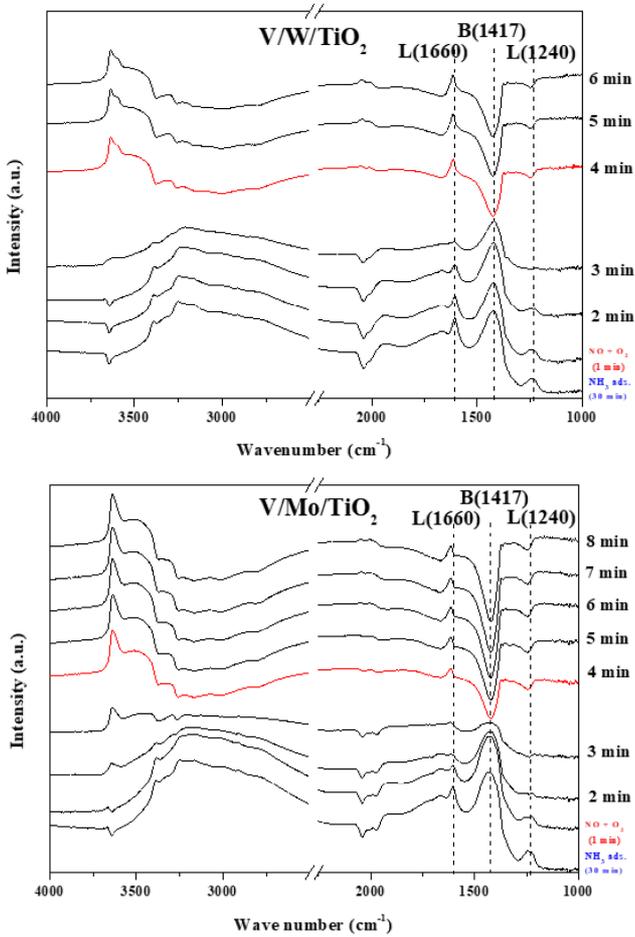


Figure 6. FT-IR spectra taken at 250 °C upon passing 1000 ppm NO + 3% O₂ over 1000 ppm NH₃ pre-adsorbed on V/Metal/TiO₂ catalysts. (1000 ppm NO + 3% O₂ over 1000 ppm NH₃ pre-adsorbed)

Figure 7. FT-IR spectra taken at 180 °C upon passing 1000 ppm NO + 3% O₂ over 1000 ppm NH₃ pre-adsorbed on V/Metal/TiO₂ catalysts. (1000 ppm NO + 3% O₂ over 1000 ppm NH₃ pre-adsorbed)

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

V/Metal/TiO₂ 촉매를 180 °C에서의 NH₃를 선 흡착한 후, NO와 O₂를 주입하여 그에 따른 표면 반응을 확인하여 Figure 7에 나타냈다.

V/W/TiO₂촉매의 경우 NO가 주입됨에 따라 4 min 후에 1240와 1610 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 감소하였으며, 1417 cm⁻¹에 해당하는 B산점이 10 min 후에 반응에 참여하는 것을 확인하였다. 14 min 후에 반응이 완료된 것으로 확인하였다. V/Mo/TiO₂ 촉매는 NH₃를 30 min 동안 흡착하고, NO와 O₂를 주입하고 1 min 후에 1240, 1610 cm⁻¹에 해당하는 L산점이 반응에 참여하였다. 4 min만에 1660 cm⁻¹에 해당하는 B산점의 intensity가 감소하기 시작하는 것을 볼 수 있었으며 6 min 후에 반응이 완료 되었다. 따라서 250 °C와 180 °C에서의 DRIFT분석을 통해, 250 °C에서는 B산점과 L산점이 3 min 안에 반응에 참여하였지만, 180 °C에서는 두 산점이 반응에 늦게 참여하는 것을 확인하였다. V/W/TiO₂촉매의 반응속도는 180 °C에서 약 14 min, V/Mo/TiO₂ 촉매는 6 min에 반응이 완료하는 것을 통해 반응 속도에 영향

을 미치는 것으로 판단된다[15,16].

3.3. V/Metal/TiO₂ 촉매의 재산화 특성이 반응 활성에 미치는 영향

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

본 연구에서는 V/Metal/TiO₂ 촉매에서의 250 °C와 180 °C에서 O₂-on/off 실험을 하여 Figure 8에 나타내었다. O₂-on/off 실험은 3가지 step을 이용하여 비교하였다. 먼저, step A의 경우 산소 농도가 8 vol.%에서 반응을 진행하여 SCR 반응 활성을 나타내었다. Step B은 O₂를 차단하여, 기상의 산소가 존재하지 않았을 때의 반응 활성을 50분 동안 비교하였다. Step C의 경우 O₂를 100 ppm 주입하여 미량의 산소가 주입 될 때의 반응

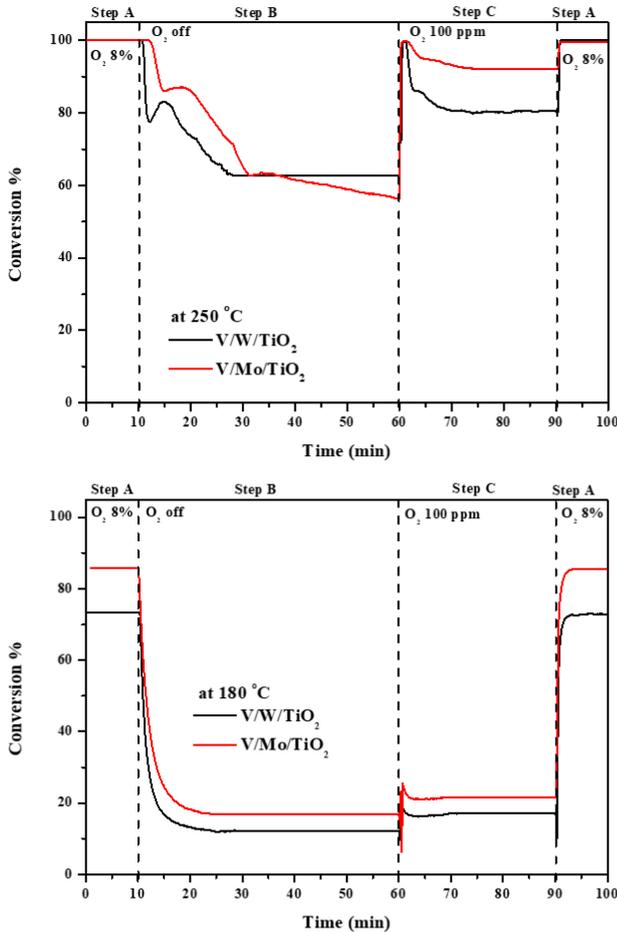


Figure 8. O₂-on/off profiles V/Metal/TiO₂ catalysts at 250, 180 °C. (NO: 744 ppm, NO₂: 72 ppm, NH₃/NOx: 1.0, O₂: 8 vol.%, 100 ppm, H₂O 0%, S.V: 60,000 hr⁻¹)

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

250 °C에서의 V/Metal/TiO₂ 촉매의 활성을 비교하였다. Step A에서는 모든 촉매가 100%의 반응활성을 나타낸 것을 확인할 수 있었으며, step B 조건에서 산소를 차단하여 반응 활성을 비교한 결과, V/W/TiO₂ 촉매는 약 63%의 활성을 나타내었다. V/Mo/TiO₂ 촉매는 약 55%에서의 반응 활성이 나타남을 확인할 수 있었다. Step C에서는 V/W/TiO₂ 촉매의 경우 약 20% 활성 증진이 되었음을 확인할 수 있었지만, V/Mo/TiO₂ 촉매는 약 35% 효율이 증진되었다. 그 후, 다시 step A 조건으로 O₂를 8% 주입하였을 때에는 모든 촉매의 반응 활성이 본래의 활성을 회복함을 확인할 수 있었다. 180 °C에서는 step A에서 활성이 V/W/TiO₂와 V/Mo/TiO₂ 촉매는 약 75, 85%의 활성을 나타내었다. 다음 step B에서는 V/W/TiO₂ 촉매를 제외한 모든 촉매는 약 20%, V/W/TiO₂ 촉매는 약 15%의 활성을 나타내었으며, step A에서의 조건에선 다시 본래의 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 250 °C와 180 °C O₂-on/off 실험을 진행했을 때, 250 °C에서는 step C 조건에서 미량에서의 산소가 공급되었다. 결과, 재산화로 인한 반응 활성이 증진되는 것을

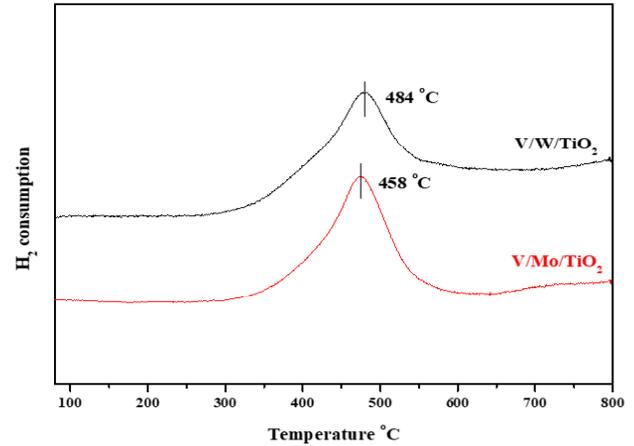


Figure 9. H₂-TPR profiles of V/Metal/TiO₂ catalysts.

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

촉매의 환원 능력을 확인하기 위해 H₂-TPR분석을 수행하여 다음 Figure 9에 나타내었다. H₂-TPR분석의 경우 촉매에 존재하는 산소의 이동성을 확인할 수 있으며, 이에 따라 촉매의 redox 특성 확인이 가능하다. 일반적인 SCR mechanism에서 흡착된 NH₃는 V⁵⁺=O에 의하여 활성화되며, 이 때 V-OH₃-V⁴⁺-OH 표면종을 생성하게 된다[15]. 해당 표면 종은 NO와 반응하여 질소와 수분을 생성하고, 이 과정에서 V⁴⁺-OH가 생성되며, 반응 진행 과정에서 V⁵⁺=O와 V³⁺로 분해된다. 환원된 V³⁺는 기상의 산소에 의해 V⁵⁺=O로 재산화 되는데, 촉매의 redox 특성이 증가되면 해당 활성 종 (V⁵⁺=O) 종의 재산화 속도가 증가되며 결과적으로 촉매의 활성 증진 인자로 작용할 수 있다[15,16]. V/W/TiO₂ 촉매의 경우 환원 peak이 484 °C으로, V/Mo/TiO₂는 458 °C으로 나타났다. Bosch. H et al. [18]에 따르면, 해당 peak은 isolated vanadium species로 알려져 있으며, vanadium 활성 종이 저온에서 활성화되어 반응 활성에 영향을 미친다고 주장한다. Mo는 지지체 TiO₂와 우선적으로 결합하여 활성 금속으로 담지되는 바나듐 종에 영향을 미치며, 바나듐과 몰리에 의하여 생성된 화합물의 interaction에 기인하여 vanadium peak이 저온에서 나타나 활성 증진 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서 산소의 영향 및 촉매의 환원 특성을 반응 효율과 상관성을 보았을 때, 바나듐 종의 환원 온도가 낮은 촉매에서 저온 활성이 증진된 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 상용 촉매인 V/W/TiO₂촉매와 V/Mo/TiO₂ 촉매의 반응 활성 및 물리 화학적 분석을 통해 저온에서의 활성 영향에 대해 연구를 진행하였다. 반응 활성이 높은 온도인 250 °C와 활성 저하가 발생하는 온도인 180 °C에서의 비교를 통해 다음과 같은 결과를 나타내었다.

SCR 반응에서 중요한 인자인 NH₃에 대한 영향을 확인하기

위해 NH₃-TPD분석과 FT-IR분석을 진행하였다. V/Metal/TiO₂ 촉매의 NH₃ 흡착량의 차이를 통해 NH₃의 흡착량이 증가함에 따라 반응 활성이 증진되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, FT-IR분석을 통해 250 °C에서는 L, B산점의 반응 참여로 인해 반응 속도가 증진되었지만, 180 °C에서 NH₃ 산점은 반응 활성의 참여가 저하되어 반응 속도가 늦는 것으로 판단된다. 반응에 참여하는 산소의 영향을 확인하기 위해 O₂-on/off 실험 및 H₂-TPR 분석을 진행하였다. 250 °C에서는 반응에 참여하는 산소의 영향에 따라 B산점이 반응에 참여하는 것으로 판단된다. 하지만 180 °C에서는 산소의 영향이 저하되어 산점의 회복 및 반응 참여에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

감사

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

References

1. Shelef, M., "Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-free Reductants," *Chem. Rev.*, **95**(1), 209-225 (1995).
2. Parvulescu, V. I., Grange, P., and Delmon, B., "Catalytic Removal of NO," *Catal. Today*, **46**(4), 233-316 (1998).
3. Park, S.-U., and Lee, Y.-H., "Spatial Distribution of Wet Deposition of Nitrogen in South Korea," *Atmos. Environ.*, **36**(4), 619-628 (2002).
4. Casagrande, L., Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P., and Baiker, A., "SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ Catalysts: Reactivity and Redox Behavior," *Appl. Catal. B: Environ.*, **22**(1), 63-77 (1999).
5. Komatsubara, Y., Ida, S., and Fujitsu, H., "Catalytic Activity of PAN-based Active Carbon Fibre (Pan-Acf) Activated with Sulphuric Acid for Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *Fuel*, **63**(12), 1738-1742 (1984).
6. Kusakabe, K., Kashima, M., Morooka, S., and Kato, Y., "Rate of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Coke Catalysts Activated with Sulphuric Acid," *Fuel*, **67**(5), 714-718 (1988).
7. Forzatti, P., "Present Status and Perspectives in de-NO_x SCR Catalysis," *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**(1-2), 221-236 (2001).
8. Hong, S., Lee, Y., and Jeong, S., "A Study on the Economic Analysis of Low-temperature SCR Technology for NO_x Reduction by Scenarios," *J. Energy Eng.*, **29**(2), 10-22 (2020).
9. Rehder, D., "Transport, Accumulation, and Physiological Effects of Vanadium," *Detoxification of Heavy metals*, **30**, 205-220 (2011).
10. Matralis, H. K., Papadopoulou, C., Kordulis, C., Elguezabal, A. A., and Corberan, V. C., "Selective Oxidation of Toluene over V₂O₅/TiO₂ Catalysts. Effect of Vanadium Loading and of Molybdenum Addition on the Catalytic Properties," *Appl. Catal. A: Gen.*, **126**(2), 365-380 (1995).
11. Nova, I., Lietti, L., Casagrande, L., Dall'Acqua, L., Giamello, E., and Forzatti, P., "Characterization and Reactivity of TiO₂-supported MoO₃ De-NO_x SCR Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**(3), 245-258 (1998).
12. Hu, S., and Apple, T. M., "15N NMR Study of the Adsorption of NO and NH₃ on Titania-Supported Vanadia Catalysts," *J. Catal.*, **158**(1), 199-204 (1996).
13. Lietti, L., Alemany, J. L., Forzatti, P., Busca, G., Ramis, G., Giamello E., and Bregani, F., "Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia," *Catal. Today*, **29**(1-4), 143-148 (1996).
14. Zhu, M., Lai, J. K., Tumuluri, U., Wu, Z., and Wachs, I. E., "Nature of Active Sites and Surface Intermediates during SCR of NO with NH₃ by Supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, **139**(44), 15624-15627 (2017).
15. Topsoe, N. Y., Anstrom, M., and Dumesic, J. A., "Raman, FT-IR and Theoretical Evidence for Dynamic Structural Rearrangements of Vanadia/titania DeNO_x Catalysts," *Catal. Lett.*, **76**(1-2), 11-20 (2001).
16. Vargas, M. A. L., Casanova, M., Trovarelli, A., and Busca, G., "An IR Study of Thermally Stable V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR Catalysts Modified with Silica and Rare-earth(Ce, Tb, Er)," *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**(3-4), 303-311 (2007).
17. Lietti, L., Ramis, G., Berti, F., Toledo, G., Robba, D., Busca, G., and Forzatti, P., "Chemical, Structural and Mechanistic Aspects on NO_x SCR over Commercial and Model Oxide Catalysts," *Catal. Today*, **42**(1-2), 101-116 (1998).
18. Bosch, H., and Janssen, F., *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides: A Review on the Fundamentals and Technology*, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, **7**, 369 (1988).