

## NH<sub>3</sub>에 의한 선택적 촉매환원반응에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 격자산소 거동에 관한 연구

문승현\* · 이호택 · 이현구†

\*한국에너지기술연구소 폐기물연구팀  
서울대학교 응용화학부 · 화학공정신기술연구소  
(1998년 6월 16일 접수, 1998년 10월 12일 채택)

### A Study on the Behavior of Lattice Oxygen in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst

Seung-Hyun Moon\*, Ho-Taek Lee and Hyun-Ku Rhee†

\*Korea Institute of Energy Research, Waste Utilization Research Team,  
P.O. Box 103, Yusong, Taejeon, Korea  
Division of Chemical Engineering and Institute of Chemical Processes,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 16 June 1998; accepted 12 October 1998)

#### 요 약

NH<sub>3</sub>를 환원제로 사용하여 고정오염원에서 발생하는 NO<sub>x</sub>를 제거하는 선택적 촉매환원공정은 가장 효과적인 탈질공정으로 인정되고 있다. 본 연구에서는 이 공정에 사용되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 격자산소의 탈리와 재생에 대한 연구를 수행하였다. 반응물로 산소를 공급하지 않고 NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>만 공급할 때 담지율이 3 wt% 이상인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 NH<sub>3</sub>와 격자산소의 반응으로 NO가 생성되나 그 이하의 담지율에서는 NO생성이 미미한 것으로 관찰되었으며 이로부터 특정 담지율 이상에서 격자산소가 탈리됨을 확인하였다. 격자산소가 탈리된 촉매는 기상의 산소에 의하여 재생되는데 TiO<sub>2</sub>에 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 격자산소는 온도에 관계없이 쉽게 재생되었으나 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 격자산소는 온도가 증가할수록 재생정도가 커졌다. 한편 TGA실험에서 NH<sub>3</sub>처리된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 공기를 흘릴 때 격자산소가 재생되면서 특정담지율 이상에서 촉매의 무게가 증가하고 수분의 배출농도가 증가하는 것을 관찰하여 Bosch 등[1]이 제시한 격자산소의 탈리와 재생경로가 타당함을 입증하였다.

**Abstract**— Selective catalytic reduction(SCR) of nitric oxides using NH<sub>3</sub> has been recognized as one of the most effective denitrification processes to reduce NO<sub>x</sub> from stationary sources. In this study, detachment and replenishment of lattice oxygen of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst was investigated. In the flow of NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> without gaseous oxygen, NH<sub>3</sub> reacted with the lattice oxygen to produce NO over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst containing more than 3 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, whereas V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst containing less than 3 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed insignificant NO production. This indicates that lattice oxygen detaches from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts having more than a certain amount of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Lattice oxygen-detached catalysts were regenerated by gaseous oxygen. Lattice oxygen of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> impregnated on TiO<sub>2</sub> was easily regenerated regardless of the temperature, but in the bulk V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, increasing the regeneration temperature leads to an increase in the degree of regeneration. From the results of TGA analysis conducted in a flow of oxygen, NH<sub>3</sub> pre-treated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst containing more than a certain amount of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed an increase of the catalyst weight as well as an increase in the H<sub>2</sub>O concentration. This observation may be considered to support the reaction paths for detachment and replenishment of lattice oxygen proposed by Bosch et al.[1].

Key words : NO<sub>x</sub>, Lattice Oxygen, SCR, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, TGA

#### 1. 서 론

고정오염원에서 발생하는 NO<sub>x</sub>의 제거를 위하여 개발된 다양한 방법의 배가스 탈질공정은 용액의 사용여부에 따라 크게 습식법과 건

식법으로 구분되는데 습식법은 NO<sub>x</sub>의 처리후 수질오염의 문제가 다 시 발생하게 되므로 현재 사용되고 있는 배가스 탈질법의 대부분이 건식법이며, 특히 효율과 선택성, 경제성 및 공정의 안정성이 가장 우수한 선택적 촉매환원법이 주류를 이루고 있다[2]. 선택적 촉매환원법은 미국의 U.S. Petroleum사에서 정유공장의 배가스를 처리하기 위하여 개발한 공정이나 1970년대 초부터 일본을 중심으로 촉매

†E-mail : hkrhee@plaza.snu.ac.kr

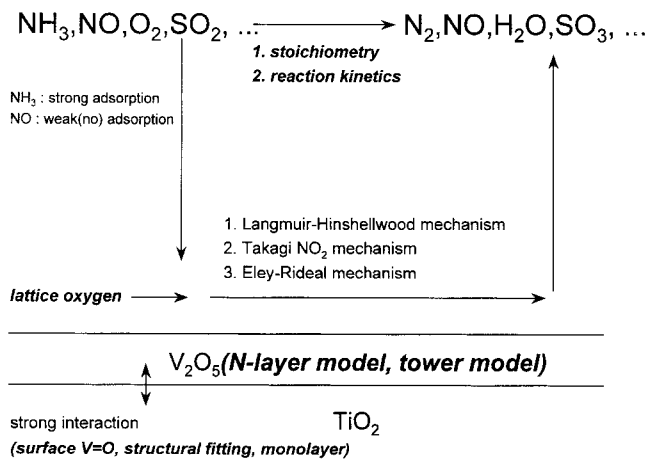


Fig. 1. Controversial features in the selective catalytic reduction over  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst.

개발이 활발하게 진행되어 1992년말 일본에서는 이미 약 900기(처리능력은 2억 5천만  $Nm^3/h$ )의 상용공정을 운영하고 있었다.

선택적 촉매환원공정의 핵심기술은 촉매인데, 상용으로 사용되고 있는 촉매는  $V_2O_5/TiO_2$ 를 기본으로 하고 텅스텐과 소량의 silicoaluminate(기계적 강도향상을 위해 첨가)와 소량의 첨가제(주로  $NH_3$ 의 산화방지 목적) 등으로 구성되어 있다[3].

$V_2O_5/TiO_2$ 를 기본으로 하는 촉매가 상용촉매로 선정되기까지는 수많은 연구가 이루어졌는데, 이와 같이 반응활성이 우수하고  $SO_2$ 에 대하여 내피독성이 뛰어난 촉매를 선정하기 위한 초기의 연구를 거쳐 상용촉매로  $V_2O_5/TiO_2$ 가 선정된 이후에도 산소에 의한 반응속도 증가현상, 고온에서  $NH_3$ 산화반응, 반응기구, 반응활성점, 활성물질과 담체의 상호작용, 반응물의 흡/탈착현상, 격자산소의 반응참여 여부, 활성물질의 담지형태 등 다양한 현상에 대한 연구가 지속적으로 진행되어 오고 있으나 명확하게 규명된 현상은 아직 일부에 불과하다[4].

Fig. 1은  $V_2O_5/TiO_2$  촉매상에서 진행되는 선택적 촉매환원반응에 대하여 명확하게 규명되지 않은 사항을 정리한 것으로서 이와 같이 많은 사항이 명확히 규명되지 못하였으며 이는 격자산소의 반응참여 여부 및 탈리/재생에 대한 직접적인 증거가 제시되지 못한데 기인한다고 할 수 있다[5].

산소가 반응물로 첨가될 때 저온에서는 산소농도가 0.7-1.0 %까지 NO전환율이 현저히 증가하는 한편 400 °C이상의 고온에서  $NH_3$ 산화반응이 진행되어 NO전환율이 오히려 감소하는데, 이러한 온도에 따른 NO전환율의 변화추이는 선택적 촉매환원반응의 대표적인 모양이다[6, 7]. 이와 같이 반응활성에 중요한 영향을 미치는 산소에 대한 대표적인 연구로는 산소 pulse반응실험과 ( $NO+NH_3$ ) pulse반응실험을 들 수 있다. 산소 pulse반응실험은 ( $NO+NH_3$ )를 연속적으로 흘리면서 산소를 각각 pulse로 공급/중단하는 실험으로서 산소를 공급할 때 NO전환율이 빠른 시간내에 급격히 증가하는 반면, 산소공급을 중단하면 NO전환율이 오랜 시간에 걸쳐 완만히 감소하는 현상으로부터 기상의 산소가 공급되지 않아도 격자산소가 반응에 참여한다는 사실을 입증한 것이다[8]. 한편 ( $NO+NH_3$ ) pulse반응실험은 Hattori 등 [9, 10]이 선택적 촉매환원반응의 활성점을  $V=O$ 기인 것으로 판단하고 NO와  $NH_3$ 혼합물을 pulse로 공급할 때 생성되는 질소가 초기에 강한 피크를 보인 후 긴 꼬리를 나타내는 현상으로부터 초기에 나타나는 피크는 표면의 격자산소이고 긴 꼬리 형태로 나타나는 농도곡선은 하부의 격자산소가 환산에 의해 공급되는 것으로 판단하였다.

이로부터 표면에 존재하는 격자산소의 숫자와 하부 격자산소의 환산속도 등을 구하였으며 이 결과 표면 격자산소의 숫자와 활성은 비례관계에 있다고 주장하였다. 그러나 Rajadhyaksha 등[11]은 반응활성점을 V-OH기라고 주장하였으며 또한 Gasior 등[12]은 표면의  $V=O$ 기가 반응에 참여하지 않는다고 주장하고 있어 격자산소에 대한 논란은 아직도 계속되고 있는 상태이다. 이외에도 반응물로 투입되는 NO,  $NH_3$  및  $O_2$ 의 동위원소를 이용하는 방법[13, 4], 그리고 IR을 비롯한 다양한 분석기법을 이용하는 방법[14, 15]이 시도되었으나 아직까지 격자산소의 탈리 및 재생에 대하여는 직접적인 증거가 제시되지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 격자산소의 거동에 대해 다음의 사항들을 고찰하였다.

- (1) 선택적 촉매환원반응에서 격자산소가 탈리를 하는가?
- (2) 격자산소의 재생이 가능한가?
- (3) 재생이 가능하면 온도에 따라 재생의 정도가 어떻게 변화하나?
- (4) 격자산소가 탈리/재생될 때 어떤 경로를 따르게 되나?

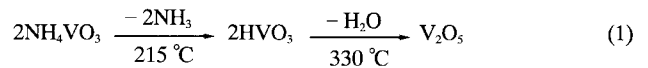
## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

본 연구에서는  $V_2O_5/TiO_2$  촉매에 대한 연구에서 널리 사용되고 있는 상용제품의  $TiO_2$ (Degussa사, P25)를  $V_2O_5$ 담지촉매의 제조와 같은 조건으로 건조, 소성하여 사용하였다.  $V_2O_5/TiO_2$  촉매는 담지율을 달리하여(0.5-15.0 wt%) 여러 종류를 제조하였다. 또한 담지하지 않은  $V_2O_5$  촉매(bulk  $V_2O_5$ )는 열분해법으로 제조하였다.

#### 2-1-1. Bulk $V_2O_5$ 촉매의 제조

$NH_4VO_3$ 는 아래 식 (1)에서와 같이 215 °C에서  $NH_3$ 를, 그리고 330 °C에서  $H_2O$ 를 각각 잃으면서  $V_2O_5$ 를 생성한 후 675 °C에서 녹는다. 따라서 본 연구에서는 ammonium metavanadate를 산소존재하, 500 °C에서 3시간 동안 열분해하여 bulk  $V_2O_5$  촉매를 제조하였으며 열중량분석법을 통하여  $NH_3$ 와  $H_2O$ 가 방출됨을 확인하였다.



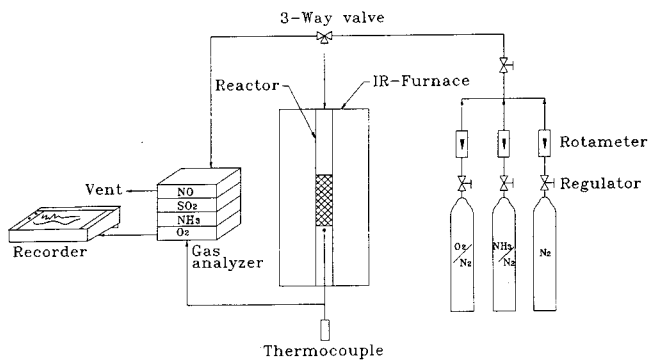
#### 2-1-2. $V_2O_5/TiO_2$ 촉매제조

$V_2O_5/TiO_2$  촉매를 제조하는 방법에 대해 많은 연구가 진행되었다.  $VOCl_3$ 무수용액으로부터 얻는 방법과 ammonium vanadate( $NH_4VO_3$ )를  $NH_4OH$  수용액이나 염산에 녹이는 방법, 그리고 증류수와 oxalic acid에 녹이는 방법이 있는데, 본 연구에서는 oxalic acid에 녹이는 방법을 채택하였다. 제조방법으로는 먼저 ammonium vanadate를 2차 증류수에 녹인다. 이때 ammonium vanadate의 용해도가 매우 작기 때문에 그 용해도를 증가시키기 위해 ammonium vanadate 수용액에 oxalic acid를 조금씩 저어가며 혼합하여 pH값이 2.5로 될 때까지 계속한다. 이때 용액은 밝은 오렌지 색을 띤다. 이 용액을 저으면서  $TiO_2$  담체를 필요한 양만큼 조금씩 넣어 섞는다. 혼합이 완료된 용액은 24시간 동안 교반하여 충분한 용액 주입을 한뒤 60-70 °C에서 서서히 수분을 증발시킨다. 증발이 완료되면 시료의 추가 건조를 위하여 110 °C의 건조로에서 장시간 건조한 후 550 °C의 전기로에서 3시간 동안 소성하여 최종  $V_2O_5/TiO_2$  촉매를 얻었다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

#### 2-2-1. 반응실험

본 실험에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 2에 도시하였다. 반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 직경 15 mm의 스테인레스관으로



**Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for the lattice oxygen detachment and replenishment experiment.**

제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 스테인레스 망을 반응기내에 설치하였다. 반응기내의 온도는 1 mm의 CA열전대로 측정하였으며 PID온도제어기로 제어하였다. 반응기를 가열하기 위해서 적외선 가열로를 이용하였다. 반응장치의 각 부분은 1/4인치의 스테인레스관과 테프론관으로 연결하였고 반응기 전후의 농도를 측정하기 위하여 삼방밸브로 유로를 변경하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 비분산 적외선 가스분석기(ADC사,  $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{SO}_2/\text{O}_2$ )를 사용하였고 4-pen recorder를 이용하여 연속적으로 기록하였다. 반응가스는 2,000 ppm  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 와 5 %  $\text{O}_2/\text{N}_2$ 의 표준가스를 사용하였고 반응기로 유입되는 각 성분가스의 조성과 총 유량은  $\text{N}_2$ 로 조절하였다. 각 성분의 가스 유량은 rotameter로 측정하였다.

실험은 다음과 같은 순서로 수행되었다.

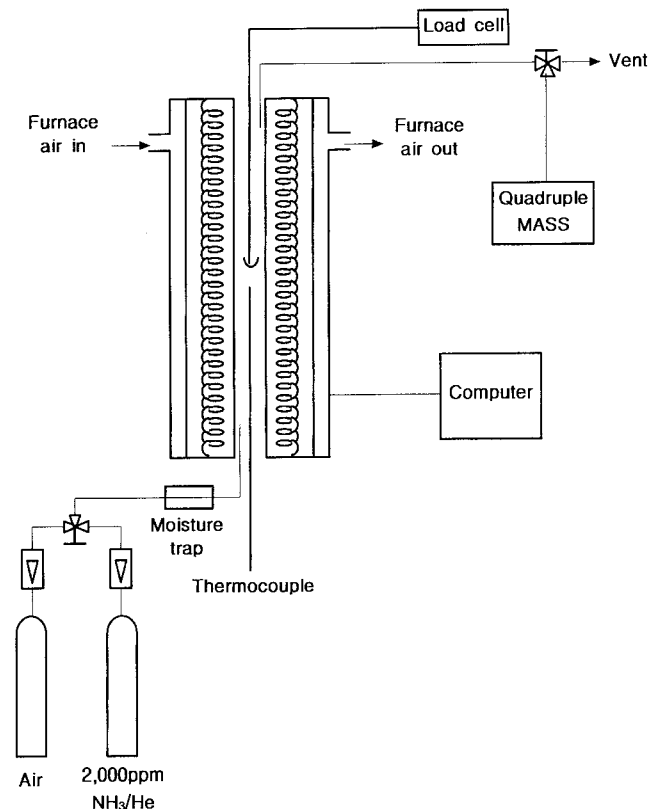
- (1) 반응기에 촉매 4g을 충전한다.
- (2) 촉매의 불순물을 제거하고 완전히 산화된 상태로 유지시키기 위해 공기분위기에서 10 °C/min으로 500 °C까지 승온하고 500 °C에서 10분 유지한 후 N<sub>2</sub>분위기에서 상온으로 냉각시킨다.
- (3) 2,000ppm NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>를 흘리고 10 °C/min으로 500까지 승온하면서 생성가스의 농도를 연속적으로 분석한다.
- (4) 생성되는 NO의 피크가 무시될 정도로 작아질 때까지 (3)을 반복한다.
- (5) NO의 피크가 무시될 정도로 작아지면 격자산소 재생실험을 시작한다.
- (6) 각 온도에서 공기를 20분 동안 흘린 후 N<sub>2</sub>분위기에서 상온으로 냉각한다.
- (7) 재생정도를 관찰하기 위해 (3)을 반복한다.
- (8) 다른 온도에서의 재생실험을 위해 (4)를 반복한다.

이상과 같은 실험장치와 방법으로 NO 및 NH<sub>3</sub>와 O<sub>2</sub> 또는 SO<sub>2</sub>를 각각 반응가스로 유입시키는 조건에서 담지율을 달리한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 반응성을 측정하였고, 또한 각 촉매의 격자산소 탈리와 재생반응 실험을 수행하였다.

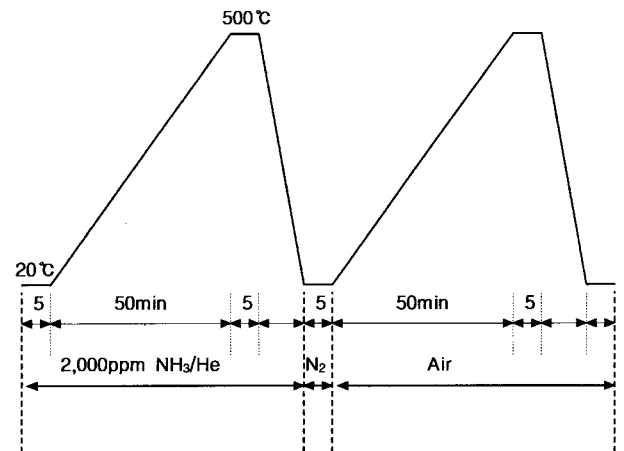
### 2-2-2. 열중량분석실험

NH<sub>3</sub>와 산소에 의한 담체 및 촉매의 격자산소 거동에 따른 현상을 조사하기 위해 Fig. 3과 같이 TGA(Cahn Co.)와 Quadruple Mass Spectrometer를 연결하였다. 촉매 0.1 g을 백금망의 바스켓에 담고 이를 load cell에 연결하였다. 반응물로는 2,000 ppm NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>와 고순도(99.999%) 질소 및 공기를 사용하였고 수분의 유입을 방지하기 위해 수분제거장치를 설치하였으며 실험순서는 다음과 같다.

- (1) 축매의 불순물을 제거하고 완전히 산화된 상태로 유지시키기



**Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for the TGA and MASS analysis.**



**Fig. 4. Temperature profile and gas conditions in the TGA and MASS experiment.**

위해 공기분위기에서 10 °C/min으로 500 °C까지 승온하고 500 °C에서 10분 유지한 후 상온으로 냉각시킨다.

- (2) TGA장치에 시료를 올리고 2,000 ppm  $\text{NH}_3/\text{He}$ 를 흘리면서 무게가 안정될 때까지 유지한다.
- (3)  $\text{NH}_3/\text{He}$ 분위기에서 Fig. 4와 같은 온도분포로 가열하면서 무게 변화와 배출되는 가스의 조성을 측정한다.
- (4) 500 °C에서 5분 유지한 후  $\text{N}_2$ 분위기에서 상온으로 공냉시킨다.
- (5) 공기분위기에서 (3), (4)를 반복한다.

이상과 같은 실험의 온도 및 가스분위기를 Fig. 4에 나타내었다.

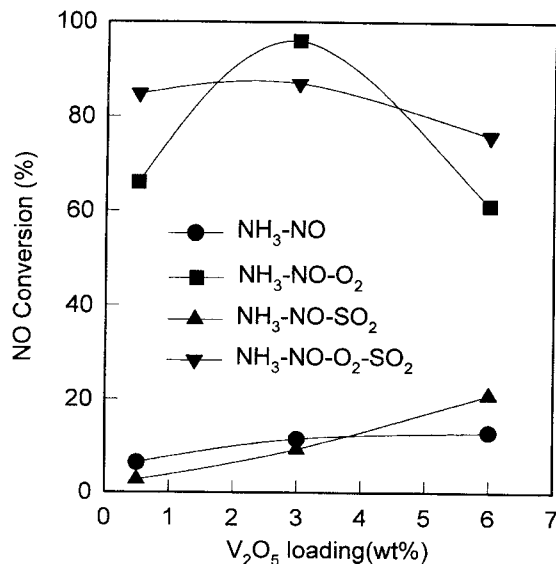


Fig. 5. Effect of vanadium loading on the NO conversion in the various reaction system (NO=300 ppm, NH<sub>3</sub>=300 ppm, O<sub>2</sub>=1.5 %, SO<sub>2</sub>=300 ppm, N<sub>2</sub>=balance, S.V.=60,000 hr<sup>-1</sup>, Temp.=300 °C).

### 3. 결과 및 검토

TiO<sub>2</sub> 담체에 활성성분인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 담지율을 달리하여 촉매를 제조하고, 이 촉매상에서 여러 가지 반응계에 대한 NO의 환원활성을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 산소가 유입되는 반응계에서는 담지율이 증가함에 따라 NO 전환율이 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데 비하여 산소가 유입되지 않는 반응계에서는 NO 전환율이 지속적으로 증가하는 경향을 보인다. 즉, 산소의 반응참여 여부에 따라 담지율의 변화에 대한 NO 전환율의 변화양상이 달라지므로 산소와 활성성분의 담지율과는 관련이 있다고 판단된다. 본 연구에서는 산소가 존재하는 조건에서 최고의 NO 전환율을 보이는 3 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>를 기준으로 하여 담지율이 이보다 적은 경우와 많은 경우 그리고, 무담지 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매들에 대하여 격자산소의 거동 특성을 조사하였다.

#### 3-1. 격자산소의 탈리와 재생

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 격자산소를 제거하는 방법으로 수소를 사용한 TPR이 많이 이용되어 촉매의 환원능에 대한 자료가 많이 발표되어 있다[16]. Haber 등[17]은 H<sub>2</sub>, CO, 프로판, 프로필렌을 사용하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 격자산소 탈리/산화실험(400 °C)을 수행한 결과 프로필렌을 제외한 기체에서 환원은 서서히 진행되었으나 재생화는 빠르고 완전하게 진행된다고 보고하였다. 그러나 이들 실험에서는 반응물이 아닌 수소 등의 기체를 사용하였기 때문에 SCR 반응에서 일어나는 현상을 직접 파악하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 반응물인 NH<sub>3</sub>로 격자산소를 제거하는 실험을 수행하여 기존의 연구에서 보다는 좀 더 직접적인 증거를 얻고자 하였다.

Fig. 6은 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매상에 2,000 ppm의 NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>를 흘리면서 온도에 따른 생성가스의 조성을 분석한 것으로서 150 °C 근처에서 NH<sub>3</sub>의 농도가 감소되면서 NO가 생성되어 250 °C 부근에서 최대의 농도를 보였다가 완만하게 감소하고 있다. 동일한 실험을 다시 반복할 경우 NH<sub>3</sub> 농도감소가 작아지고 NO 생성농도 또한 현저히 줄어들어 생성된 NO는 불순물로 포함될 수 있는 기상의 산소와 NH<sub>3</sub>의 산화반응에 의한 것이 아니라 격자산소가 NH<sub>3</sub>와 반응함으로써 생긴 것임을 알 수 있다. 이와 같은 실험을 NO 생성이 없을 때까지

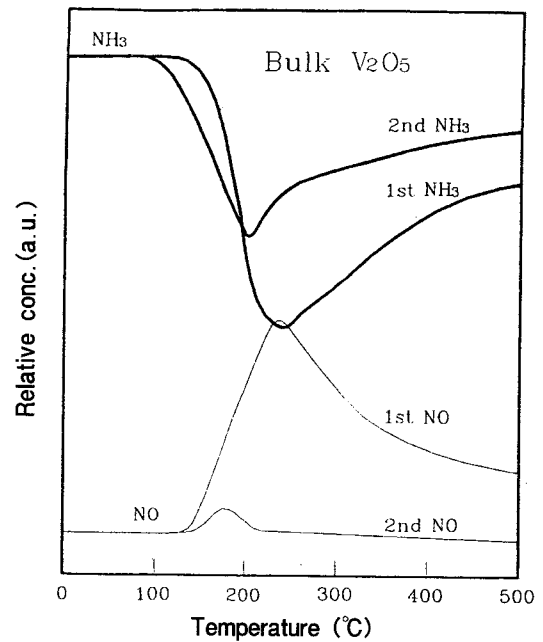


Fig. 6. Temperature programmed surface reaction between NH<sub>3</sub> and lattice oxygen over the bulk V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

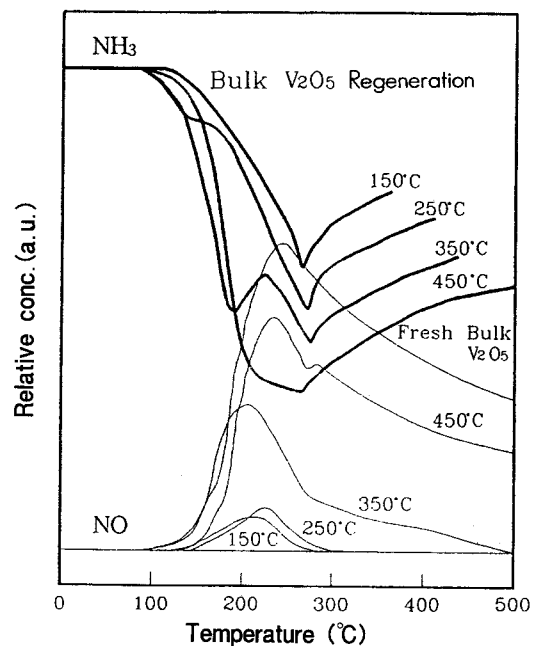


Fig. 7. Regeneration of lattice oxygen over the bulk V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst.

반복하여 격자산소의 탈리가 완전히 이루어졌다고 판단될 때 여러 온도에서 5 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>로 재생을 하고 다시 NH<sub>3</sub>에 의한 격자산소의 탈리정도를 측정하여 이를 격자산소의 재생으로 평가하였다.

Fig. 7에는 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매에 대하여 전술한 격자산소 탈리실험후 재생온도를 달리하면서 NH<sub>3</sub>에 의한 격자산소의 탈리정도를 측정한 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 격자산소의 재생은 온도상승에 따라 그 정도가 증가하고 있다. 선택적 촉매환원반응에서 온도가 상승함에 따라 NO 환원반응속도와 NH<sub>3</sub> 산화반응속도가 모두 증가하며 특히 고온에서 NH<sub>3</sub> 산화반응이 급격히 증가하는 현상은 이와 같이 NH<sub>3</sub>에 의하여 격자산소가 활성화되는데에 기인하는

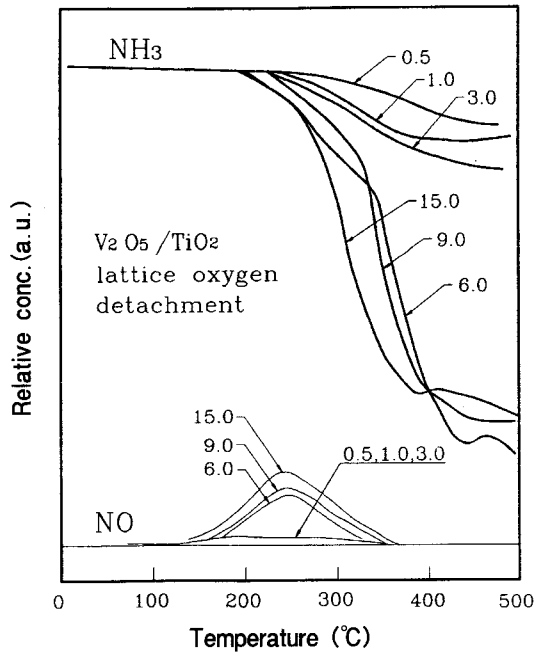


Fig. 8. Temperature programmed surface reaction between NH<sub>3</sub> and lattice oxygen over the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst.

것으로 판단된다.

Fig. 8은 여러 가지 담지율의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>에 대하여 NH<sub>3</sub>에 의한 격자 산소의 탈리정도를 측정한 결과를 나타낸 것으로서 담지율이 3 wt%까지는 격자산소의 탈리가 크게 일어나지 않았으나 6 wt%부터는 담지하지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서와 마찬가지로 250 °C 근처에서 최대의 NO 생성을 나타내었으며 담지율이 클수록 NO 생성도 많아짐을 볼 수 있다. 이는 일정한 담지율(일반적으로 monolayer 담지율 정도) 이상으로 담지되는 활성성분의 격자산소는 그 이하로 담지된 활성성분의 격자산소와는 달리 쉽게 탈리되는 것을 의미한다. 따라서 최적의 담지율이 존재하게 되는데 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 담지율 증가에 따른 NO 전환율은 저온(<200 °C)에서는 S자 곡선형태를 보이나 고온(>250 °C)에서는 증가하다가 감소하여 최대값을 갖는다. Vauerle 등[18]과 Pearson 등[19]은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 15 wt%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 10 wt%, 그리고 Shikada 등[20]은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매에서 최적의 담지율은 12-15 wt% 이고, 이와 같이 최대값을 가지는 원인은 과잉으로 담지되는 활성성분이 담체의 미세기공을 막기 때문이라고 주장하였다. 그러나 담지율 증가에 따른 비표면적의 차이가 작은 점과 본 연구의 결과에서 보듯이 일정한 담지율 이상에서 NH<sub>3</sub>가 격자산소와 반응하여 NO가 생성될 뿐만 아니라 이로 인하여 NO 환원 반응의 활성점이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다.

이상의 결과는 Efsthathiou와 Fliatoura[21]가 9 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 상에서 산소동위원소를 사용한 실험에서 격자산소와 기상의 산소교환은 소량에 그친다고 한 결과와 차이를 나타내는데 이들의 실험은 격자 산소 탈리가 없는 상태에서 수행된 것으로서 본 연구결과와 비교할 때 격자산소와 기상의 산소교환은 격자산소를 탈리하는 기체가 존재할 때 활발히 이루어지는 것으로 판단된다. 이는 본 연구에서 사용한 촉매 중에서 격자산소의 탈리가 거의 없었던 담지율이 3 wt%까지의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 재생실험후 NH<sub>3</sub>에 의한 격자산소 탈리실험을 반복하여도 NO 생성이 없는 것으로부터 확인되었다.

Fig. 9는 6 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 격자산소를 NH<sub>3</sub>로 탈리실험한 후에 여러 온도에서 재생을 한 다음 다시 NH<sub>3</sub>에 의한 격자산소 탈리실험을 한 결과로서 담지하지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매와는 달리 재생온도에 관

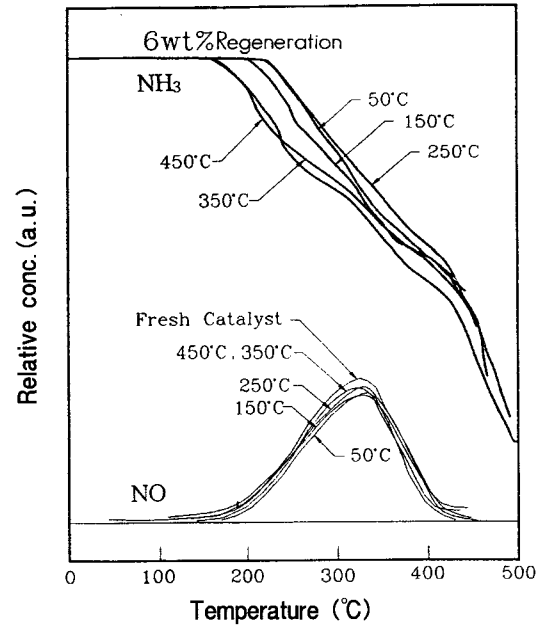


Fig. 9. Regeneration of lattice oxygen over the 6 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst.

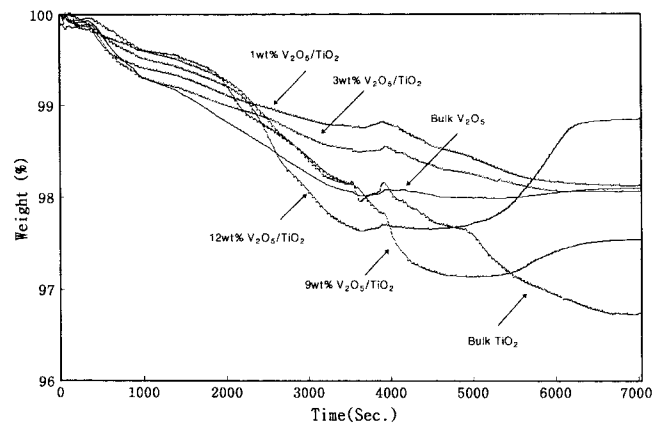


Fig. 10. Thermogravimetric analysis of various catalysts in the NH<sub>3</sub> and air flow.

계없이 원래의 상태로 쉽게 재생됨을 보여준다. 즉, 담지되지 않은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매의 경우 재생후 생성되는 NO 농도가 격자산소 탈리전에 생성되는 NO 농도보다 낮아 격자산소의 탈리/재생이 비가역적으로 진행되는 반면에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에서는 거의 모든 격자산소가 가역적으로 탈리/재생됨을 알 수 있다.

Ozkan 등[4]은 담지된 촉매에서는 비담지촉매에서보다 격자산소의 유동성이 뛰어나다고 보고하였는데 본 연구 결과에서는 일정담지율 이상의 담지촉매에 한하여 이와 같은 현상이 관찰되었고 그 이하의 담지율에서는 오히려 비담지촉매의 산소활성이 뛰어났다. Ozkan 등[13]은 또한 동위원소 실험으로 산소의 결합은 보충되며 이러한 산소 결합은 기상의 산소에 의하여 주로 보충되고 촉매의 격자산소로부터 보충되는 것은 훨씬 적다고 하였다. 본 연구결과도 마찬가지로 기상의 산소에 의하여 산소결합이 보충됨을 보였으며 일정담지율 이상의 담지촉매에서는 재생온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

### 3-2. 열중량분석 실험

Fig. 10은 담체와 활성성분, 그리고 여러 가지 담지율의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

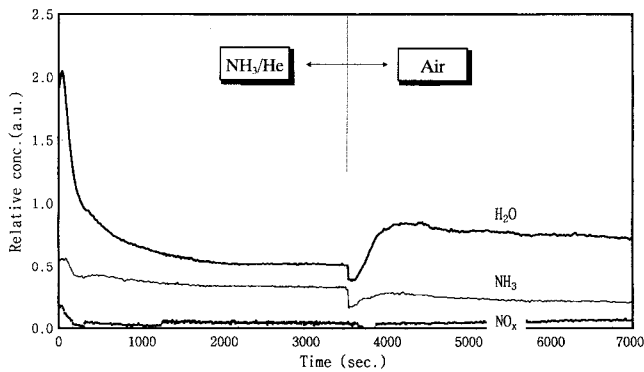


Fig. 11. Flue gases from the thermogravimetric analysis experiment over 1 wt%  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst.

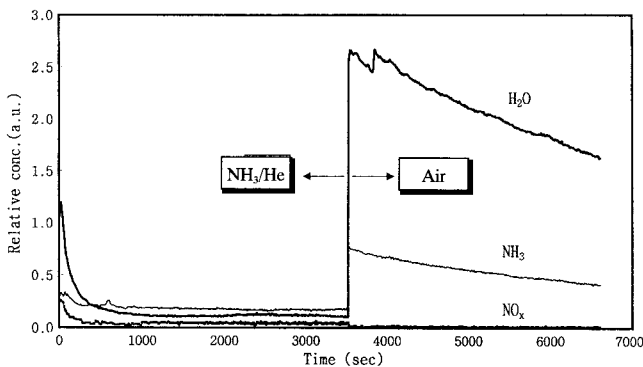
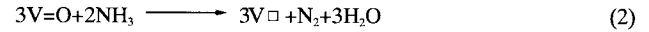


Fig. 12. Flue gases from the thermogravimetric analysis experiment over 12 wt%  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst.

에 대한 TGA 실험 결과로서 3,600초까지는  $NH_3$  분위기이고 이후부터는 공기 분위기이다. 그림에서 볼 때  $NH_3$  분위기에서는 담지율에 관계없이 무게감량이 일어나고 있으며 담지율이 증가할수록 무게감량도 커진다. 수분 등을 비롯한 불순물의 탈착에 의한 초기의 무게감소 이후에도 계속하여 무게가 감소하는 것은  $NH_3$ 에 의한 격자산소의 탈리에 따른 것으로서 3 wt%까지는 무게감소가 많지 않으나 9 wt% 이상에서는 추가로 큰 폭의 무게감소가 관찰된다. 이는 격자산소 탈리 실험에서도 관찰된 바와 같이 일정 담지율 이상에서 격자산소의 탈리가 크게 일어나는 현상과 잘 부합한다. 한편 공기 분위기에서는 3 wt%  $V_2O_5/TiO_2$ 까지 약간의 무게감량이 있는 반면에 9 wt%  $V_2O_5/TiO_2$  부터는 무게의 증가가 보이며 bulk 상태의  $V_2O_5$ 나  $TiO_2$ 의 경우는 공기 분위기에서도 무게증가가 없다. 산소 분위기에서 추가로 무게감량이 있는 것은 탈착되지 못한  $NH_3$ 가 추가로 탈착되기 때문에 생기는 것이며 무게증가가 있는 것은 탈착되지 못한  $NH_3$ 의 추가 탈착 이외에도  $NH_3$  탈착시 생긴 격자산소결합을 기상의 산소가 재생시키기 때문에 생기는 것이다. 이는  $V_2O_5$ 가  $TiO_2$ 에 담지되어 강한 상호작용이 생기고 본 연구에서 사용된  $TiO_2$  (Degussa사 제품)에  $V_2O_5$ 를 monolayer로 담지할 수 있는 양이 3 wt% 정도인 점에 비추어 볼 때 monolayer 이하로 담지된  $V_2O_5$ 는 담체와 강하게 결합되어 있는 반면 그 이상으로 담지된  $V_2O_5$ 는 담체인  $TiO_2$ 와의 결합력이 약해져서 격자산소의 출입이 자유로운 것에 기인한다고 평가된다. Fig. 11과 12는 각각 1 wt%와 12 wt%의  $V_2O_5/TiO_2$  촉매에서 TGA 실험시 배출되는 가스의 조성을 질량분석기로 측정한 것으로서 12 wt%  $V_2O_5/TiO_2$ 의 경우 1 wt%  $V_2O_5/TiO_2$ 에 비해 공기 분위기에서  $H_2O$ 가 월등히 많이 배출되었다. 배출가스 중의  $H_2O$ 에 포함된 산소가 기상의 산소로부터 직접 공급된 것이라면  $NH_3$  탈착에 따른 무게감량만 있어야 하

지만 무게증가가 있는 이유는  $NH_3$  분위기에서  $V=O$ 가 격자산소의 탈리로  $V\Box$  상태로 존재하기도 하고  $NH_3$ 를 흡착한 상태로 존재하기도 하는데 공기 분위기에서는 Bosch 등[1]이 제안한 아래의 반응에 의해  $V\Box$ 가  $V=O$  상태로 재산화되어 주변에 흡착된  $NH_3$ 와  $H_2O$ 를 생성하는 반응을 진행한다. 따라서  $V=O$ 에서  $V\Box$  상태로 전환된 site가 많을수록  $H_2O$ 의 생성이 많고 무게증가가 있게 되므로 격자산소가 반응에 참여하며 격자산소는  $H_2O$  형태로 배출된다는 사실을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 Lietti와 Forzatti[22]가  $NH_3$ -TPD 실험에서  $H_2O$ 가 생성됨을 관찰한 결과와 일치하는 것으로 생각된다.



#### 4. 결 론

질소산화물의 효과적인 저감을 위하여 선택적 촉매환원공정의 핵심이 되는  $V_2O_5/TiO_2$  촉매에서 반응활성의 원인인 격자산소의 거동을 파악하고자 실험연구를 수행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1)  $NH_3$ 와 격자산소의 반응으로  $NO$ 가 생성되는 것을 관찰하여 선택적 촉매환원반응에서 격자산소가 탈리됨을 확인하였다.

(2) 담지되지 않은  $V_2O_5$ 의 격자산소는 온도가 높을수록 재생정도가 크게 나타나지만 담지된  $V_2O_5/TiO_2$  촉매에 있어서 monolayer에 상당하는 담지율인 3 wt%까지는 격자산소의 탈리와 재생이 거의 없고 그 이상의 담지율에서는 담지율이 증가할수록 격자산소가 많이 탈리된다.

(3) 담지되지 않은  $V_2O_5$ 와는 달리 일정담지율 이상으로 담지된  $V_2O_5$ 의 격자산소는 온도에 관계없이 쉽게 재생되어 담지되지 않거나 monolayer 이하로 담지된 활성성분의 격자산소보다 그 이상으로 담지된  $V_2O_5$ 의 격자산소의 유동성이 뛰어나게 발견하였고, 또한 격자산소 결합은 기상의 산소에 의하여 재생됨을 확인하였다.

(4) 열중량분석 실험을 통하여 담지율이 큰  $V_2O_5/TiO_2$  촉매의 경우에는 산소 분위기에서 무게가 증가되며 이때  $H_2O$ 를 생성시키는 것을 확인하였다. 이로써 격자산소의 재생과정에 대하여 Bosch 등이 제안한 mechanism이 타당함을 입증하였다.

#### 참고문헌

1. Bosch, H., Janssen, F. J. G., van den Kerkhof, F. M. G., Oldenziel, J., van Ommen, J. G. and Ross, J. R. H.: *Applied Catalysis*, **25**, 239 (1986).
2. Bosch, H. and Janssen, F.: *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
3. Shin, B. S., Lim, S. Y. and Choung, S. J.: *Korean J. Chem. Eng.*, **11**, 254 (1994).
4. Ozkan, U. S., Kumthekar, M. W. and Cai, Y. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2924 (1994).
5. Nam, I. S.: *Catalysis*, **11**(1), 8 (1995).
6. Lee, B. S., Lee, C. W., Bae, J. H., Shin, B. S. and Choung, S. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 565 (1997).
7. Choi, H., Ham, S. W., Nam, I. S., Kim, Y. G., Sim, J. H. and Ha, B. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 91 (1996).
8. Wong, W. C. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 179 (1986).
9. Hattori, T. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **10**, 114 (1968).
10. Miyamoto, A., Yamazaki, Y., Hattori, T., Inomata, M. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **74**, 144 (1982).

11. Rajadhyaksha, R. A., Hausinger, G., Zeilinger, H., Ramstetter, A., Schmelz, H. and Knozinger, H.: *Appl. Catal.*, **51**, 67(1989).
12. Gasior, M., Haber, J., Machej, T. and Czeppe, T.: *J. Mol. Catal.*, **43**, 359(1988).
13. Ozkan, U. S., Cai, Y. and Kumthekar, M. W.: *J. Catal.*, **149**, 375 (1994).
14. Ramis, G., Busca, G., Bregani, F. and Forzatti, P.: *Appl. Catal.*, **64**, 259(1990).
15. Odriozola, J. A., Heinemann, H., Somorjai, G. A., Garcia de la Banda, J. F. and Pereira, P.: *J. Catal.*, **119**, 71(1989).
16. Bosch, H., Kip, B. J., van Ommen, J. G. and Gellings, P. K.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 2479(1984).
17. Haber, J., Kozłowska, A. and Kozłowski, R.: *J. Catal.*, **102**, 52 (1986).
18. Bauerle, G. L., Wu, S. C. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 117(1978).
19. Pearson, I. M., Ryu, H., Wong, W. C. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 381(1983).
20. Shikada, T., Fujimoto, K., Kunugi, T., Tominaga, H., Kaneko, S. and Kubo, Y.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 91(1981).
21. Efstathiou, A. M. and Fliatoura, K.: *Appl. Catal. B*, **6**, 35(1995).
22. Lietti, L. and Forzatti, P.: *J. Catal.*, **147**, 241(1994).