

Al₂O₃-TiO₂ 혼합담체에 담지한 크롬산화물 촉매상에서 NO의 NH₃에 의한 선택적 촉매 환원반응

채호정 · 소병환* · 최재호* · 이재성 · 남인식†

포항공과대학교 화학공학과, *환경공학부
(1998년 5월 16일 접수, 1999년 6월 2일 채택)

Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Chromia Catalysts Supported on Al₂O₃-TiO₂

Ho Jeong Chae, Byung Hwan Soh*, Jae Ho Choi*, Jae Sung Lee and In-Sik Nam†

Department of Chemical Engineering, *School of Environmental Engineering,
Pohang University of Science and Technology, San 31 Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea
(Received 16 May 1998; accepted 2 June 1999)

요 약

Al₂O₃-TiO₂ 혼합담체에 담지된 크롬산화물 촉매상에서 TiO₂ 변화량에 따른 NH₃에 의한 NO의 선택적 환원반응을 고정층 연속식 흐름 반응기에서 알아보았다. Al₂O₃-TiO₂ 혼합담체에 담지된 크롬산화물 촉매의 경우 Al₂O₃에 담지된 경우와 비슷한 질소산화물 제거활성을 가짐을 확인할 수 있었다. Al₂O₃-TiO₂ 혼합담체에 담지된 크롬산화물 촉매의 질소산화물 제거활성은 활성성분으로 알려진 Cr⁶⁺의 양과 직접적인 상관 관계를 보이지 않았으며, NH₃ TPD를 통해 측정된 촉매의 표면 산도가 반응활성과 더욱 밀접한 관계를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, Al₂O₃-TiO₂ 담체를 사용한 경우 Al₂O₃만을 담체로 사용한 경우보다 상대적으로 SO₂에 대한 내구성이 다소 증가하였다.

Abstract – The NO removal activity and sulfur tolerance of chromia catalyst supported on Al₂O₃-TiO₂ with respect to the contents of TiO₂ were examined in a fixed bed flow reactor for the selective reduction of NO by NH₃. By XPS analysis, it was observed that the content of Cr⁶⁺ on the catalyst surface, a known active reaction site for the reduction of NO, has not been well correlated with the NO removal activity of the catalyst. Instead, the acidity of the catalyst surface examined by NH₃ TPD may play an important role for this reaction system. The chromia catalyst on the mixed supports developed in the present study showed a slight improvement for its sulfur tolerance by SO₂ compared to the catalyst supported on Al₂O₃ alone.

Key words: SCR, Chromia, Al₂O₃-TiO₂, TPD, XPS

1. 서 론

산업용 보일러나 발전소와 같은 고정원에서 발생하는 질소산화물 제거를 위한 기술 중에 가장 우수하고 유망한 기술은 NH₃를 환원제로 이용한 질소산화물의 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction)으로써, 이 기술의 핵심은 응용 대상에 적합한 촉매의 개발이다.

SCR 촉매는 발전소 등과 같은 대량의 배기가스 처리에 적용하기 때문에 촉매의 우수한 질소산화물 제거활성뿐만 아니라 촉매의 기계적 강도, 그리고 하니콕 형태와 같은 저압차 반응기 형태로의 가공 및 성형성이 우수해야 한다. 또한 적용 대상에 따라서 다양한 특성을 필요로 함으로 모든 공정에 다 적용될 수 있는 만능 촉매는 있을 수 없다. 따라서 적용 대상에 따른 최적의 SCR 촉매의 개발은 중요하다. 상용 SCR 촉매로 가장 많이 쓰이는 V₂O₅/TiO₂계 촉매는 배기가스 중에 포함된 SO₂에 대한 내구성이 강하고 약 300 °C 이상의 온도에서

서 높은 질소산화물 제거활성을 나타낸다. 그러나 V₂O₅/TiO₂계 촉매는 담체로 이용되는 TiO₂의 제한된 비표면적과 약한 기계적 강도 그리고 비교적 비싼 단점을 가지고 있다[1]. 또한 발전소 등의 고정원에서 집진공정이나 탈황공정을 거친 후의 배기가스 온도는 약 150-200 °C 정도이므로 V₂O₅/TiO₂계 촉매를 응용하기 위해서는 배기가스의 온도를 다시 300 °C 이상으로 유지해야 하는 에너지 효율면에서 바람직스럽지 못한 점을 예상할 수 있다. 따라서 발전소 등의 집진시설 또는 탈황시설을 거친 후 배기가스 중의 질소산화물 제거에 적합한 에너지 효율적인 촉매, 다시 말해서 다소 낮은 SO₂ 내구성을 가짐에도 불구하고 저온에서 높은 활성을 가지는 저온 SCR 촉매 개발에 관한 연구가 활발하게 수행되고 있다[2, 3]. 크롬산화물과 망간산화물이 저온에서 우수한 SCR 반응활성을 보이는 것으로 알려져, 이의 저온 SCR 촉매로써 가능성에 대한 많은 연구들이 보고된 바 있다[2, 3].

본 연구에서는 높은 비표면적을 갖는 Al₂O₃와 TiO₂의 혼합담체를 사용하여 새로운 SCR 촉매 개발을 시도하게 되었다. 일반적으로 Al₂O₃의 경우 넓은 표면적과 기계적 강도를 가지며, 적절한 활성성분을 담

† E-mail : isnam@postech.ac.kr

지한 경우 NO 환원반응에서 높은 활성을 보인다. 그럼에도 불구하고 Al_2O_3 는 NH_3 를 이용한 SCR 공정에서 배기가스 중에 포함된 SO_2 와 환원제인 NH_3 에 의해서 생성된 암모늄 황산염(ammonium sulfate)에 의한 저온영역에서의 활성저하뿐만 아니라[4-6], SCR 공정의 운전온도인 400°C 정도의 고온영역에서도 알루미늄 황산염(aluminum sulfate)이 형성됨으로써 촉매의 성능이 저하되는 것으로 알려져 있다[7]. 한편, TiO_2 는 SO_2 에는 강하나 제한된 비표면적, 약한 기계적 강도 그리고 sintering에 대한 낮은 저항성 등 물리적 성질에 있어서 많은 단점을 가지고 있다[8]. 따라서 넓은 비표면적을 가지는 Al_2O_3 에 SO_2 에 강한 TiO_2 를 담지시킴으로써 SO_2 에 의한 활성저하 현상을 완화시키는 물론, 넓은 표면적과 기계적 강도를 가질 수 있으리라 기대된다. 이러한 Al_2O_3 와 TiO_2 혼합담체는 hydrodesulfurization[9], 1-butene의 isomerization과 2-butanol의 dehydration[10] 등의 공정에 이용된 바 있으며, 최근에 SCR 공정에서도 마나프산화물을 담지한 경우 우수한 특성을 보이는 것으로 보고되어 있다[8, 11]. 이 혼합담체에 저온에서 높은 질소산화물의 제거효율을 가진다고 알려져 있는 크롬[2]을 담지시킨다면 위에서 제시한 저온 SCR 촉매로서의 적용이 가능하리라 판단된다. 이와 같은 목표를 위한 기초연구로서 본 연구에서는 Al_2O_3 에 TiO_2 를 각각 다른 양으로 담지하여 혼합담체를 제조하고 여기에 크롬을 담지시킨 촉매를 제조하여 질소산화물 제거활성 및 SO_2 내구성 실험을 실시함과 동시에 촉매 특성 분석을 통한 혼합담체에 담지된 크롬산화물 촉매의 특성 변화에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 연구에서 사용된 촉매는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 TiO_2 를 담지시킨 혼합담체로써, $260\text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 Norton사의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 TiO_2 의 전구체로써 Aldrich사의 titanium(IV) isopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 를 이용하여 각각 6 wt%, 12 wt% 그리고 18 wt%의 TiO_2 를 함침법(incipient wetness)으로 담지하였다. 이때 정량된 titanium(IV) isopropoxide는 강한 산화력을 가지므로 2-propanol(Aldrich, spectrophotometry grade)에 용해시켜 타이타늄 용액을 만들어 사용하였으며, TiO_2 의 균일한 담지를 위하여 사용한 Al_2O_3 의 세공 부피의 4배 정도의 용액 부피를 반복적으로 담지하였다. TiO_2 가 담지된 Al_2O_3 를 실온에서 24시간, 100°C 에서 3일간 건조시킨 후 500°C 에서 5시간 동안 소성하였다. 그리고 이렇게 제조된 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 혼합담체들에 Aldrich사의 chromium(III) nitrate nonahydrate, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 10 wt%의 크롬을 함침법(incipient wetness)으로 담지하였다. 최종적으로 제조된 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 촉매들은 약 110°C 에서 24시간 건조시킨 후 400°C 에서 5시간 소성시켰으며, 또한 촉매들의 소성온도에 따른 크롬 성분의 결정성의 변화를 관찰하기 위해서 동일한 촉매를 500°C 에서도 소성시켰다. 그리고 18 wt%의 TiO_2 가 담지된 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 혼합담체에 3 wt%의 칼륨(potassium)을 Aldrich사의 KNO_3 를 전구체로 이용하여 담지시킨 촉매를 제조하여 혼합담체상에서 Cr^{6+} 의 변화 및 촉매의 반응성에 대한 칼륨(potassium)의 영향에 대해서 알아보았다. 칼륨(potassium)의 첨가는 반응활성점으로 알려진 촉매 표면상의 Cr^{6+} 의 형성을 전파시키기 위한 방법으로 추진되었다[12].

위와 같은 방법으로 10 wt%의 크롬 담지량을 가지는 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(6\text{ wt}\%)$, $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(12\text{ wt}\%)$, $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(18\text{ wt}\%)$ 및 $\text{Cr-K}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(18\text{ wt}\%)$ 의 촉매를 제조하였다.

2-2. NO 제거반응의 활성 및 촉매의 내구성 실험

본 연구에서 제조된 촉매의 질소산화물 제거활성 및 SO_2 에 의한 내구성 실험은 고정층 연속식 흐름 반응기에서 수행되었고 자세한 구

성과 조업 방법은 황 등[13]에 의해 이미 보고되었다. 고정층 연속식 흐름 반응기는 크게 반응가스 주입부분, 반응기부분, 반응가스 분석부분으로 구성되어 있는데, 반응가스 주입부는 보일러 가스와 실린더 가스를 모두 사용할 수 있도록 되어 있다. 질량 유량 조절기(Brooks 5850E)에 의해 조절된 NO 500 ppm, NH_3 500 ppm, O_2 5% 및 N_2 (balance gas)는 혼합실에서 잘 혼합되어 촉매가 충전된 고정층 연속식 흐름 반응기(3/8 inch 알루미늄 반응관)를 통과한 후에 마지막으로 분석 부분을 거쳐 방출된다.

그리고 SO_2 에 의한 내구성 실험은 빠른 활성저하 경향을 보기 위하여 10,000 ppm 농도의 SO_2 가 반응기에 직접 주입되며, 15시간 동안 3시간 단위로 SO_2 를 처리한 후 활성저하 경향을 관찰하였다. Three zone furnace(Lindberg, Inc.)에 의해 제어되는 반응기 내부온도는 촉매층 상단에 설치된 온도측정기로 측정하였으며, 두 온도의 차이를 3°C 이내로 유지하였다.

고정층 연속식 흐름 반응기에서 질소산화물 제거활성은 일반적으로 SCR 반응에서 내부 물질전달의 영향을 무시할 수 있는, 0.9 이상의 effectiveness factor를 가지는 것으로 알려진 20/30 mesh 크기의 촉매를 사용하여 반응기 공간속도 $100,000/\text{hr}$ 에서 조사되었다. 반응 전후의 NO 농도는 Thermoelectron사의 chemiluminescence NO analyzer(Model 10A)를 이용하여 연속적으로 측정하였다.

2-3. 촉매의 특성 분석

제조된 촉매의 특성은 BET 표면적 측정, XRD(X-Ray Diffraction), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), TPD(Temperature Programmed Desorption) 등을 통해 분석하였다.

2-3-1. BET 표면적, 세공 부피 및 세공 크기 분포

촉매의 표면적은 Micromeritics사의 ASAP 2010을 사용하여 액체 질소 온도(77 K)에서 BET 방법으로 측정하였다. 표면적을 측정하기 전에 모든 시료들은 진공하에서 180°C 에서 10시간 동안 동일하게 전처리하였다. 또한, 세공 부피와 세공 크기 분포는 BET 표면적 측정과 같은 장치로 동일하게 전처리한 후 상대압력을 변화시키면서 얻어진 흡/탈착 등온선을 바탕으로 BJH 방법을 통하여 구하였다.

2-3-2. X-Ray Diffraction(XRD)

크롬산화물의 결정상인 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 의 생성을 관찰하고 담지량에 따른 TiO_2 의 결정성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. XRD는 MAC Science Co.의 M18XHF를 사용하였으며, 광원으로 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.5405\text{ \AA})$ 를 이용하여 $2\theta=10\text{-}90^\circ$ 의 측정 범위와 4.0 deg/min 의 scanning speed에 의하여 측정하였다.

2-3-3. X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)

크롬산화물 촉매의 산화상태를 XPS로 분석하였다. $\text{MgK}\alpha$ 광원을 이용하여 KRATOS사의 XSAM 800 CP ESCA에 의하여 측정되었다. 모든 시료는 박편을 만들어 사용하였으며, 10^{-12} mmHg 의 높은 진공 상태에서 10시간 동안 전처리한 후 측정하였다. XPS 실험시 시료의 charging effect를 보정하기 위하여 모든 결합에너지는 284.6 eV 의 탄소 1s 피크를 기준으로 하였으며, 본 연구에서는 Cr 2p의 스펙트럼을 주로 분석하였다.

2-3-4. Temperature Programmed Desorption(TPD)

각 촉매의 산도를 조사하기 위하여 NH_3 를 촉매에 흡착시킨 후 승온탈착 실험을 행하였다. 0.2 g의 촉매를 외경이 1/4 inch인 U 자형의 micro-reactor에 장착한 후 450°C 에서 헬륨으로 30분 동안 전처리를 수행하였으며, 전처리 후 상온에서 30분 동안 99.995%의 순수한 NH_3 를 충분히 흡착시켰다. NH_3 가 흡착된 촉매는 상온에서 헬륨으로 충분히 정화시킨 후 상온에서 600°C 까지 10°C/min 의 승온속도로 $50\text{ cm}^3/\text{min}$ 유량의 헬륨을 흘리면서 TCD(thermal conductivity detector)에 의하여 탈착되는 NH_3 의 농도를 측정하였다. 또한 탈착된 NH_3 는 mass

Table 1. BET surface area and pore volume measured by N₂ adsorption

Catalysts	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
Cr/Al ₂ O ₃	252	0.473
Cr/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (6%)	244	0.465
Cr/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (12%)	191	0.402
Cr/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (18%)	189	0.356
Cr, K/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (18%)	181	0.349

spectroscopy(QMS, VG Quadrupoles)에 의해 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 Al₂O₃-TiO₂ 담체는 이미 언급된 바와 같이 TiO₂의 함량을 조절하여 제조되었으며, 이들 촉매의 비표면적을 측정하여 본 결과 Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 비표면적과 세공 부피가 순차적으로 감소함을 알 수 있었다. 또한, 질소 흡착에 의한 촉매 세공 크기 분포를 측정한 결과 Al₂O₃의 경우는 4 nm와 7 nm인 두 지점에서 최대 세공 부피를 가지는 이중 세공 구조를 가졌으며, TiO₂가 6% 담지된 경우는 7 nm의 세공들이 크게 감소하고 4 nm의 세공은 별 다른 영향없이 그대로 존재하였다. 또한 TiO₂가 12% 이상 담지된 경우는 4 nm와 7 nm에서 최대 세공 부피가 나타나지 않는 대신 5에서 6 nm의 범위에서 최대 세공 부피를 가지는 넓은 세공 크기 분포를 가지는 것으로 나타났다. 이로부터 담지된 TiO₂가 6%까지는 Al₂O₃ 표면에 전체적으로 담지되지 못하고 세공 크기가 큰 부분에만 부분적으로 담지되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

XRD 결과에 의하면 Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 400 °C에서 소성된 촉매의 경우 TiO₂가 6% 담지된 경우는 TiO₂의 결정성이 보이지 않았으며, 12% 이상의 TiO₂가 담지된 경우에는 anatase 형태의 TiO₂ 결정성이 관찰되었다. 이로부터 12% 이상의 TiO₂가 담지된 경우 TiO₂가 전체적으로 잘 분포된 Al₂O₃-TiO₂ 혼합담체의 특성을 가짐을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는 TiO₂의 결정구조의 변화에 대한 영향을 관찰할 수 없었다. 또한 같은 온도에서 크롬산화물의 결정성 역시 관찰할 수 없었으며, 이의 차이를 각각의 촉매에서 보기 위하여 500 °C에서 소성한 촉매들에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과 크롬산화물

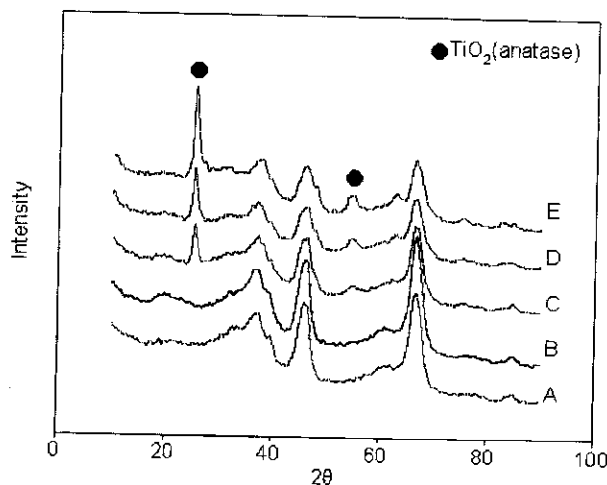


Fig. 1. XRD pattern of chromia catalysts calcined at 400 °C.

A: Cr/Al₂O₃, B: Cr/Al₂O₃-TiO₂(6%), C: Cr/Al₂O₃-TiO₂(12%), D: Cr/Al₂O₃-TiO₂(18%), E: Cr, K/Al₂O₃-TiO₂(18%)

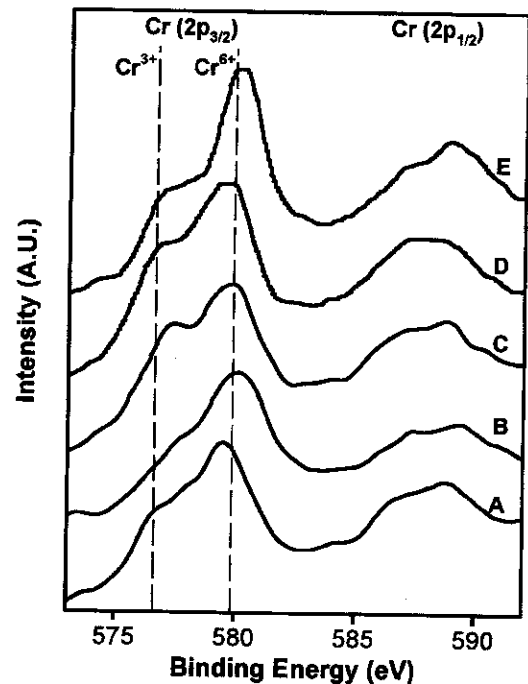


Fig. 2. XPS spectra of Cr 2p level for the chromia catalysts.

A: Cr/Al₂O₃, B: Cr/Al₂O₃-TiO₂(6%), C: Cr/Al₂O₃-TiO₂(12%), D: Cr/Al₂O₃-TiO₂(18%), E: Cr, K/Al₂O₃-TiO₂(18%)

의 결정성은 Fig. 1의 400 °C와 마찬가지로 모두 관찰되지 않았다. 이로부터 본 연구에서 제조된 촉매들은 비정질의 크롬산화물로 대부분 존재함을 확인할 수 있었다.

Curry-Hyde 등[2]의 연구에서 확인된 바와 같이 비정질 크롬산화물은 150 °C 이하의 저온에서 NO의 선택적 촉매 환원반응의 활성이 매우 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 비정질 크롬산화물은 일반적으로 Cr⁶⁺ 상태로 이루어져 있으며, 그 자체로는 낮은 온도에서도 결정화가 쉽게 이루어져 활성이 낮은 α-Cr₂O₃ 결정으로 바뀐다. 따라서 비정질 크롬산화물을 안정적으로 많이 생성시키기 위하여 이를 담체에 담지함으로써 안정한 상태의 비정질상 Cr⁶⁺를 얻는 방법을 생각해 보았다. Fig. 2의 XPS 결과로부터 TiO₂ 함량에 따른 크롬의 산화수 변화를 확인하여 본 결과 Al₂O₃ 담체상에서 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비가 비교적 높았으며, TiO₂의 함량이 6%인 경우는 Al₂O₃의 경우와 큰 차이를 보이지 않았으나 TiO₂의 함량이 12% 이상인 경우 오히려 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비가 감소하였다. 그러나 TiO₂의 함량이 18%인 Al₂O₃-TiO₂ 혼합담체에 3%의 칼륨(potassium)이 들어간 경우 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비가 Al₂O₃의 경우보다 훨씬 높음을 알 수 있었다. 이로부터 칼륨(potassium)이 Cr⁶⁺의 형성을 촉진함을 알 수 있었다. 이는 Cavani 등[12]에 의하면 칼륨(potassium)이 Cr³⁺와 반응하여 potassium chromate(K₂CrO₄)와 같은 Cr⁶⁺ 화합물들을 형성하기 때문이라고 설명하고 있으나 본 연구에서는 이를 확인할 수 없었다. 또한, Ti 2p_{3/2}의 결합에너지는 459.0 eV로 담지된 TiO₂의 함량에 따른 결합에너지의 변화는 관찰할 수 없었다. 그리고 Stranick 등[14]에 의하면 비표면적이 180 m²/g이고 세공 부피인 0.43 ml/g인 Al₂O₃에 담지된 TiO₂의 경우 TiO₂가 14% 이하로 담지된 경우는 Ti와 Al의 intensity 비가 Kerkhof-Moulijn 단일층 모델에 의해서 예측된 값과 잘 일치함을 제시하였다. 이 결과는 본 연구에서도 비슷한 결과를 보임을 확인할 수 있었다.

이상의 XPS 결과를 바탕으로 Cr⁶⁺의 반응활성에 대한 영향을 알아 보기 위하여 NO의 선택적 촉매 환원을 실험하였다. 만약 Cr⁶⁺의 양만이 촉매의 활성을 결정하는 유일한 인자라면 XPS 결과로부터 Al₂O₃

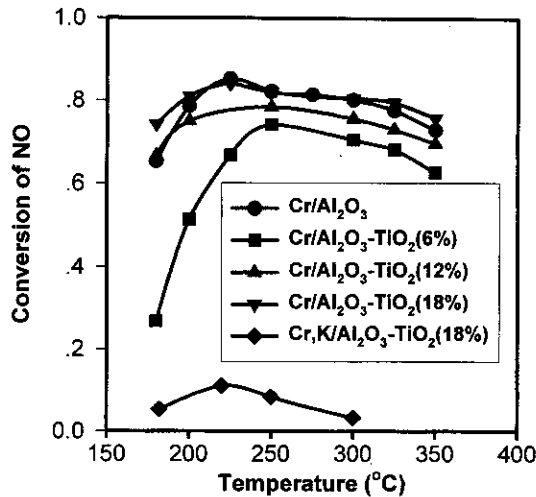


Fig. 3. NO removal activity over chromia based catalysts.

를 담체로 사용한 경우가 TiO₂를 담지한 촉매에 비하여 더 높은 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비를 보였으므로 가장 우수한 활성을 가지며, TiO₂의 함량이 증가할수록 활성이 점차적으로 감소하여야 하나 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 반응실험결과들은 XPS로 측정된 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비와 일정한 상관 관계를 갖지 못하였다. 이를 살펴보면, Al₂O₃에 크롬산화물을 담지한 경우가 가장 활성이 좋았으며, TiO₂가 6% 담지된 경우에는 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비가 Al₂O₃와 큰 차이를 보이지 않았으나 반응활성은 크게 감소하는 것을 알 수 있었고, 또한 12% 이상 담지된 경우는 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비가 다소 감소하였으나 반응활성은 6%가 담지된 경우보다 증가함을 볼 수 있었다. 한편, Cr⁶⁺/Cr³⁺ 비가 가장 높은 칼륨(potassium)이 담지된 촉매에 대하여 반응실험을 실행한 결과 오히려 매우 낮은 활성을 보였다. 따라서 촉매의 활성성분으로 알려진 Cr⁶⁺의 활성에 대한 영향보다 SCR 반응활성에 더 예민하게 영향을 미치는 다른 인자가 있는 것으로 생각되며, 그 중에서 담체의 표면 산도의 영향이 조사되어져야 할 것으로 생각되었다.

Choi 등[15]에 의해서 이미 보고된 바와 같이 SCR 반응에서 촉매 산도는 반응활성에 결정적인 역할을 함은 주지의 사실이다. 그래서

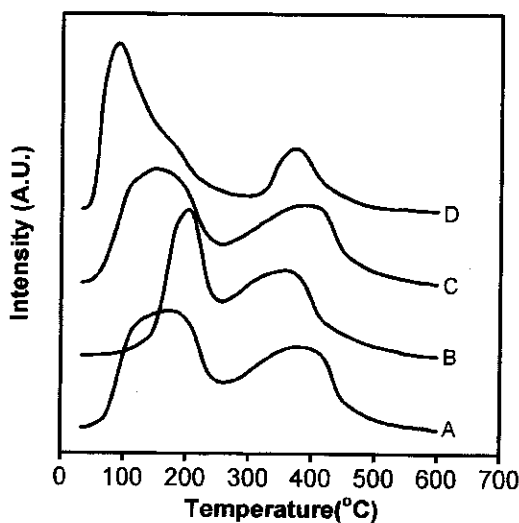


Fig. 4. TPD of NH₃ over chromia catalysts.

A: Cr/Al₂O₃, B: Cr/Al₂O₃-TiO₂(6%), C: Cr/Al₂O₃-TiO₂(18%), D: Cr,K/Al₂O₃-TiO₂(18%)

NO의 선택적 촉매 환원에 중요한 인자로 작용하는 촉매의 표면 산도를 NH₃ TPD를 통하여 측정하였다. 각 촉매들에 대한 TPD 결과는 Fig. 4에서 볼 수 있으며, 100에서 200 °C 사이의 저온영역과 300 °C 이상의 고온영역에서 NH₃의 탈착현상이 관찰되었다. 일반적으로 NH₃에 의한 NO의 선택적 촉매 환원반응의 경우는 Brønsted 산점이 활성점으로 알려져 있으며, TPD 결과의 고온영역에서 탈착되는 산점이 Brønsted 산점으로 알려져 있다[15]. 따라서 본 연구에서 얻은 TPD 결과에서 고온영역의 산점의 양을 비교해보면 Al₂O₃와 Al₂O₃-TiO₂(18%)에 크롬산화물이 담지된 경우 상대적으로 높은 산도를 보였으며, Al₂O₃-TiO₂(6%)에서는 약간 감소하는 경향을 보였다. 그리고 칼륨(potassium)이 첨가된 경우에는 고온영역의 산점의 양이 상당히 감소되어 있었다. 이 결과는 반응활성과 촉매 표면의 산점이 보다 밀접함을 보여주는 단적인 예로 볼 수 있다. 따라서 크롬산화물 촉매상에서 NH₃에 의한 NO의 선택적 촉매 환원반응은 비정질상의 Cr⁶⁺가 주 활성성분임은 알려진 사실이나 촉매의 표면 산도가 더 중요한 인자로 작용함을 본 연구에서는 확인할 수 있었다.

Al₂O₃-TiO₂(6%)가 특별히 낮은 산도와 이에 따라 낮은 SCR 반응 활성을 지니게 된 원인은 확인할 수 없으나 이미 언급된 촉매의 세공 크기 분포에서 나타난 대로 이 촉매상에서 TiO₂나 활성불활인 크롬의 불균일한 분포로 인하여 산도에 좋지 않은 영향을 끼치지 않았나 추측된다. 한편 알칼리 금속인 칼륨(potassium)이 들어간 경우는 Cr⁶⁺의 상대적인 양을 증가시킨 긍정적인 측면에도 불구하고 더욱 중요한 촉매의 산도를 크게 낮추어 보다 완전한 활성저하가 야기된 것으로 생각된다.

NO의 선택적 촉매 환원공정은 배기가스 중의 SO₂에 의한 활성저하를 중요하게 고려해야 한다. 비록 본 연구에서는 탈황공정을 거친 후에 적용될 수 있는 저온 SCR 촉매로써 크롬산화물을 담지한 Al₂O₃와 Al₂O₃-TiO₂ 촉매에 대하여 연구하였으나 탈황처리 후에도 일부 남아 있는 SO₂와 공정의 비정상 운전시 SO₂가 SCR 공정에서 촉매의 활성을 저하시킬 수 있기 때문에 SO₂에 의한 활성저하 연구는 매우 중요하다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 Al₂O₃와 Al₂O₃-TiO₂(18%)를 담체로 이용한 크롬산화물 촉매의 경우 SO₂로 처리하면 250 °C에서 6시간 정도의 아주 짧은 시간에 NO의 전환율이 85%에서 12%와 25% 정도까지 활성이 저하되었다. 250 °C의 반응온도가 다소 저온으로

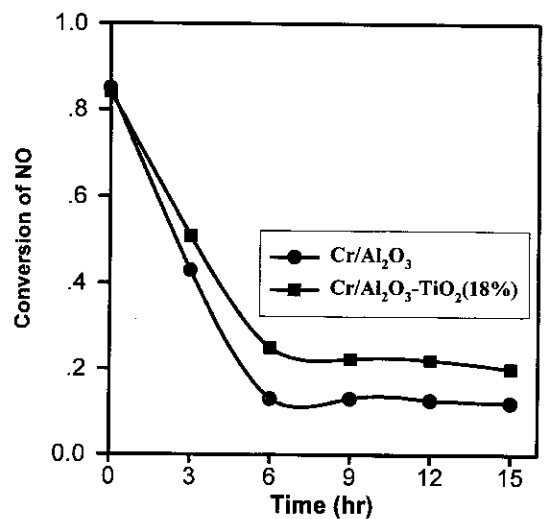


Fig. 5. Sulfur tolerance of chromia catalysts supported by Al₂O₃ and TiO₂-Al₂O₃.

Deactivation conditions: Temperature=250 °C, Space velocity=100,000 /hr, SO₂=10,000 ppm, NO=NH₃=500 ppm.

고온에 비해 촉매 활성저하 현상이 두드러질 것으로 생각되나 크롬 산화물 촉매가 SCR 반응에서 저온 촉매로써의 역할이 우선 규명되어야 할 것이고, 가장 열악한 조건에서의 비교가 촉매의 활성저하 연구에 우선적으로 필요하다는 점을 상기하여야 할 것이다. 이는 Nam 등[6]과 Ham 등[4, 5]에 의해 NH₃에 의한 NO의 선택적 촉매 환원반응에서의 활성저하 메커니즘에 대하여 보고된 바와 같이 크롬 산화물 촉매가 SO₂의 산화반응을 활성화시킴으로써 생성된 SO₃가 300 °C 이하의 저온영역에서 NH₃와 반응하여 암모늄 황산염(ammonium sulfate)을 형성하여 촉매의 기공 입구를 막거나 기공을 채움으로써 반응물이 촉매의 활성성분으로 접근하는 것을 막기 때문인 것으로 생각되며, 이에 대한 내구성을 개선시키기 위한 연구가 필요하다고 생각된다. 그러나 Al₂O₃를 담체로 이용한 경우보다 Al₂O₃-TiO₂를 담체로 이용한 경우에 촉매 활성저하에 대한 내구성이 다소 향상되었음은 SCR 반응에서는 촉매의 담체가 SO₂에 의한 활성저하에 중요한 역할을 함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Al₂O₃-TiO₂ 혼합담체의 경우 세공 부피와 분포, XRD, XPS 등의 결과로부터 TiO₂가 12% 정도 담지된 경우 Al₂O₃ 표면에 단일층 이상으로 균일하게 분포됨을 알 수 있었고, 또한 NO의 NH₃에 의한 선택적 촉매 환원반응에서 크롬산화물 촉매의 경우 촉매상에 비정질상의 Cr⁶⁺가 반응활성점인 것으로 알려져 있으나 본 연구의 결과로부터 SCR 촉매로써의 반응활성은 Cr⁶⁺의 생성 여부 보다는 촉매의 표면 산도와 더욱 밀접한 관계를 가지는 것으로 생각된다. 그리고 Al₂O₃에 TiO₂를 담지한 담체를 사용함으로써 담체의 구조적인 차이에 의해 SO₂에 의한 활성저하 현상이 다소 개선됨을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Reddy, B. M., Ganesh, I. and Reddy, E. P.: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1769 (1997).
2. Curry-Hyde, H. E., Musch, H. and Baiker, A.: *Appl. Catal.*, **65**, 211 (1990).
3. Singoredjo, L., Korver, R. B., Kapteijn, F. and Moulijn, J. A.: *Appl. Catal. B*, **1**, 297(1992).
4. Ham, S. W., Choi, H., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **68**, 573(1991).
5. Ham, S. W., Choi, H., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *Catal. Today*, **11**, 611(1992).
6. Ham, S. W., Choi, H., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(5), 1616(1995).
7. Nam, I.-S., Eldridge, J. W. and Kittrell, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 192(1986).
8. Clarebout, G., Ruwet, M., Matralis, H. and Grange, P.: *Appl. Catal.*, **76**, L9(1991).
9. Zhaobin, W., Qin, X., Xiexian, G., Grange, P. and Delmon, B.: *Appl. Catal.*, **75**, 179(1991).
10. Rodenas, E., Yamaguchi, T., Hattori, H. and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **69**, 434(1981).
11. Matralis, H. K., Ciardelli, M., Ruwet, M. and Grange, P.: *J. Catal.*, **157**, 368(1995).
12. Cavani, F., Koutyrev, M., Trifiro, F., Bartolini, A., Ghisletti, D., Lezzi, R., Santucci, A. and Piero, G. D.: *J. Catal.*, **158**, 236(1995).
13. Hwang, U. C., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 104(1990).
14. Stranick, M. A., Houalla, M. and Hercules, D. M.: *J. Catal.*, **106**, 362(1987).
15. Choi, E. Y., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *J. Catal.*, **161**, 597(1996).