

NH₃에 의한 NO의 선택적 촉매 환원 반응에서 Metatitanic Acid로부터 제조된 TiO₂에 담지된 V₂O₅촉매의 특성

추수태 · 고정엽 · 남인식[†] · 함성원* · 이정빈** · 김기영***

포항공과대학교 화학공학과, 환경공학부

*경일대학교 화학공학과

**진력연구원 발전연구실

***세신전자

(2000년 5월 22일 접수, 2000년 8월 7일 채택)

Characteristics of V₂O₅ Catalyst Supported on TiO₂ Prepared from Metatitanic Acid for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃

Soo Tae Choo, Jeong-Yeup Koh, In-Sik Nam[†], Sung-Won Ham*, Jeong-Bin Lee** and Kee-Young Kim***

Dept. of Chemical Engineering, School of Environmental Engineering,

Pohang University of Science and Technology, San 31 Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungsan, Kyungbuk 712-701, Korea

**Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Moonji-dong, Taejon 305-308, Korea

***Seshin Electronics Co., 866-1 Habuk-dong, Jeongup-si, Chonbuk 580-020, Korea

(Received 22 May 2000; accepted 7 August 2000)

요 약

TiO₂ 제조과정의 중간 생성물인 메타티타닉 산을 전구체로 하여 촉매 담체로써의 TiO₂를 제조하고 이를 NH₃에 의한 NO의 선택적 제거(Selective Catalytic Reduction; SCR)에 적용하기 위해서 TiO₂의 물리·화학적 특성과 TiO₂ 자체 및 V₂O₅가 담지된 촉매에 대해서 NO 제거 반응 활성을 알아 보았다. 본 연구에서 사용된 TiO₂는 500 °C에서 소성 후에도 약 98 m²/g의 비표면적을 유지하였으며 SO₄²⁻ 형태의 황성분이 촉매표면에 1.72 wt% 정도 존재하였다. TiO₂표면에 존재하는 황성분은 SCR 반응의 활성점으로 알려진 Brönsted 산점의 생성을 활성화 할 뿐만 아니라, NO 제거 반응 활성에 유리한 V₂O₅ 구조인 polymeric vanadate의 생성을 유도하는 것으로 확인되었다. 따라서 황성분을 함유한 메타티타닉 산으로부터 제조된 TiO₂ 담체는 황성분을 함유하지 않은 TiO₂에 비해 동일한 양의 V₂O₅를 담지하여도 우수한 NO_x 제거 활성을 보여주며 상용SCR 촉매의 담체로 기대된다.

Abstract – V₂O₅/TiO₂ catalyst prepared from metatitanic acid (MTA) was examined for the use of SCR catalyst to remove NO_x by NH₃. MTA is a production intermediate for commercial TiO₂. Even after calcined at 500 °C, the TiO₂ contains 98 m²/g of BET surface area and 1.72 wt% of sulfur. The sulfate species on the surface of TiO₂ mainly form Brönsted acid sites on the catalyst surface which are active reaction sites for SCR reaction system. The surface sulfur also enhances the formation of the polymeric vanadate by the preoccupation of the surface of the catalyst. The sulfated TiO₂ prepared in the present study seems to be a promising SCR catalyst support for commercial use.

Key words: Titania, Metatitanic Acid, Sulfate, Nitric Oxide, SCR, Vanadia

1. 서 론

발전소 및 산업용 보일러 등의 고정원에서 배출되는 질소산화물(NO_x)을 제거하기 위한 기술 중에서 촉매상에서 환원제인 NH₃를 이용한 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR) 기술은 가장 효과적인 것으로 알려져 있으며, 현재 고정원에서의 탈질 기술로 상업화

되어 널리 사용되고 있다[1]. 탈질 SCR 기술에서 가장 핵심적인 요소는 촉매인데, 탈질 촉매는 우수한 NO 제거 활성을 갖는 것과 동시에 배기가스에 NO와 함께 포함된 SO₂에 의한 내구성을 갖추어야 한다. 현재 TiO₂에 담지된 V₂O₅촉매가 우수한 NO 제거 활성과 더불어 SO₂에 대한 뛰어난 내구성으로 인해 산업용 촉매로 가장 널리 사용되어지고 있다[2-3].

실제 산업용 SCR 촉매는 V₂O₅와 더불어 텅스텐[4-5], 몰리브덴[6,7] 등의 조촉매들을 첨가하여 사용하기도 한다. 대부분의 산업용 V₂O₅-

[†]E-mail: isnam@postech.ac.kr

WO₃(or MoO₃)/TiO₂ 탈질 SCR 촉매의 경우, 반응 활성점으로 작용하는 바나듐은 1-2 wt% 이하로 담지하며, 조촉매들은 약 6-10 wt% 정도 포함되는데 이러한 담지량은 촉매의 탈질 성능 향상 뿐만 아니라, SO₂의 산화반응이 SCR 공정기술에서 중요한 문제이기 때문에 첨가되는 것으로 알려져 있다. V₂O₅/TiO₂ 탈질 SCR 촉매는 300-400 °C 범위의 반응 온도에서 높은 NO 제거 활성과 우수한 선택성을 갖는 촉매이며, 황이 포함된 실제의 배기가스 조건에서도 촉매의 활성저하 현상은 전혀 관찰되지 않는 것으로 알려져 있다[8-10].

V₂O₅/TiO₂ 촉매가 탈질 SCR 공정에서 우수한 성능을 나타내는 것은 바나듐이 담체 표면에서의 우수한 촉매적 특성을 갖도록 하는 TiO₂ 담체에 있다. TiO₂는 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 등의 다른 담체들에 비해서 SCR 반응의 반응 활성점인 V₂O₅를 촉매 표면에 polymeric vanadate 구조로 유도하여 반응활성을 증가시키며[11, 12], 또한 담체 표면상에서의 황에 대한 안정성을 갖는 것으로 보고하고 있다[13]. SiO₂는 가장 높은 촉매 표면적을 갖고 있음에도 불구하고 촉매 표면에 담지되는 바나듐의 분산도(dispersion)가 상대적으로 우수하지 못하여[14] 낮은 탈질 성능을 보여준다. Al₂O₃를 담체로 하는 V₂O₅/Al₂O₃ 촉매는 배기가스에 포함된 SO₂와 Al₂O₃의 반응에 의한 촉매 기공 막힘 등으로 활성저하가 초래되는 것으로 알려져 있다[15].

탈질 SCR 촉매성능에 있어 현재까지 밝혀진 TiO₂의 특성을 바탕으로 본 연구에서는 안료용 TiO₂제조과정의 중간 생성물인 메타티타닌 산으로부터 TiO₂를 제조하고 이것의 SCR 촉매 담체로의 적용 가능성을 알아 보았다. 황산법으로 제조되기 때문에 TiO₂ 표면에 황성분을 함유하고 있어 황성분이 없는 TiO₂(P25) 담체와 그 특성을 비교하였다. TiO₂ 표면의 황성분이 산특성에 미치는 영향을 IR과 NH₃-TPD로 이해하였으며, 담지된 V₂O₅의 촉매표면에서의 구조를 Raman을 통해 확인하였다. 또한 촉매 표면의 황성분에 의한 산특성과 V₂O₅구조가 NO 제거 반응활성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

안료용 TiO₂는 10 m²/g 이하의 매우 낮은 비표면적을 갖고 있으며 TiO₂의 특성을 개선하기 위해 첨가되는 K, P 등의 불순물이 포함되어 있어 촉매 담체로 사용하기에는 부적합하다. 따라서 본 연구에서는 국내의 안료용 TiO₂ 전문생산업체인 (주)한국티타늄에서 제공된 안료생산공정의 중간생성물인 메타티타닌 산[TiO(OH)₂]을 원료로 하여 TiO₂ 담체를 제조하였으며, 그 물성은 Table 1에서 알 수 있다. 슬러리 상태의 원시료인 메타티타닌 산을 건조오븐을 이용하여 110 °C에서 10시간 이상 충분히 건조시켜 TiO₂ 분말을 얻었다[16]. 안료용 TiO₂가 황산법(sulfate route)에 의해 제조되기 때문에 건조 후 TiO₂ 분말에는 2.3-2.7 wt%의 황이 잔류하게 된다. TiO₂ 분말을 500 °C에서 5시간 소성하여 SCR

Table 1. Characteristics of metatitanic acid

Supplier	Hankook titanium Co. Ltd.
Preparation	Sulfate route
Concentration [#]	ca. 40 g/liter
Phase [§]	Anatase and amorphous
Sulfur content	2.2-2.7 %
pH	1.0-1.2
S _{BET} [§]	230 m ² /g
Fire weight loss [*]	12.1 ± 0.3%

[#]Slurry phase.

[§]The sample was dried at 110 °C over 10 h.

^{*}TG analysis.

Table 2. Physicochemical properties of TiO₂ catalysts

Catalyst	V content (wt%)	Sulfur content (wt%)	BET surface area (m ² /g)
MTA500	-	1.72	98
P25	-	0	55
P25S	-	1.10	53
V2MTA500	2.1	1.15	66
V2P25S	2.0	0.12	48
V2P25	2.0	0	52

‘-’ Data not available.

촉매의 담체(MTA500)로 사용하였다.

본 연구에서는 이와 같이 제조된 TiO₂ 담체의 물성 및 촉매적 특성을 기존의 상용 TiO₂(P25, Degussa Co.)와 비교하였으며 P25 역시 MTA500 담체와 동일한 조건에서 건조, 소성하여 사용하였다. 본 연구에서는 황을 포함하고 있지 않은 P25 담체를 0.3% 황산에 넣고 건조 및 소성의 과정을 거쳐 1.1 wt%의 황성분을 포함하는 P25S 담체를 제조하여 동일한 담체에 대해 황성분의 존재에 따른 특성을 비교 고찰 하였다.

V₂O₅를 2 wt% 담지한 촉매는 Table 2에서 볼 수 있는 것 같이 3개의 촉매 담체 각각에 대해서 담지법에 의해 제조하였다. 바나듐의 전구체로 NH₄VO₃(Aldrich Co.)를 사용하였는데 60 °C 정도의 2차 증류수에 NH₄VO₃와 옥살산[(COOH)₂, Aldrich Co.]을 녹여 바나듐수용액을 제조한 뒤, 담체와 혼합하고 증발건조기를 이용하여 수분을 제거시켰다. 이와 같은 과정으로 제조한 촉매를 110 °C에서 2시간정도 건조한 뒤 500 °C에서 5시간동안 소성하여 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 제조하였으며 제조된 촉매의 물리화학적 특성은 Table 2에서 알 수 있다.

2-2. 반응활성

본 연구에서 제조된 촉매들의 NO 제거 활성실험은 상압 조건의 고정층 연속식 흐름 반응기에서 수행하였고, 반응장치에 대한 자세한 구성 및 운전은 황 등[17]에 의해 이미 보고되었다. 촉매는 20-30 mesh 크기를 물질 확산 영향을 최소화하기 위해서 사용하였으며 반응기 공간속도, 100,000/hr에서 NO 제거활성실험을 수행하였다. 반응 전후의 NO 농도의 분석은 Thermo Environmental Instrument Inc.의 Chemiluminescence NO/NO₂/NO_x analyzer(Model 42C)를 이용하여 연속적으로 분석하였다.

2-3. 촉매의 특성 분석

2-3-1. BET 표면적 및 세공 크기 분포

본 연구에서 사용된 촉매의 표면적은 Micromeritics사의 ASAP 2010을 사용하여 액체 질소 분위기(77K)에서 BET법에 의해 관찰하였고, 시료는 200 °C에서 10시간 동안 진공 조건하에 전처리한 후 표면적을 측정하였다.

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

제조된 촉매에 대해서 산특성을 조사하기 위해서 NH₃를 흡착시켜 승온 탈착 실험을 실시하였다. 0.5 g의 촉매시료를 U자형의 microreactor에 장착한 뒤 500 °C 공기분위기에서 2시간 전처리를 하고 다시 상온으로 온도를 내린다. NH₃는 상온에서 1.0% NH₃(He balance)를 이용하여 약 30분간 충분히 흡착시키고 2시간동안 purge하였다. 탈착과정은 상온에서 600 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시켜가며 100 cc/min로 고순도 헬륨(99.999%)을 흘리면서 탈착되는 NH₃의 농도를 분석하였는데 이때 탈착되는 NH₃는 quadrupole mass spectrometer(MMPC-200D, VG Quadrupoles)로 확인하였다.

2-3-3. X-ray Diffraction(XRD)과 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)

XRD로 TiO_2 담체의 결정성을 확인하였다. XRD는 MAC Science 사의 M18XHF를 이용하였으며, 광원은 $CuK\alpha(\lambda=1.5405 \text{ \AA})$ 를 사용하여 $2\theta=10\text{--}80^\circ$ 의 측정범위에서 4.0 deg/min 의 scanning speed로 측정하였다.

담체 표면에 존재하는 황성분의 형태를 조사하기 위하여 XPS실험을 수행하였고, $MgK\alpha$ 광원을 이용하여 KRATOS사의 XSAM 800 CP ESCA로 측정하였다. 촉매 0.2 g을 wafer로 만들어 10-12 ton의 고진공 상태에서 10시간 이상 전처리한 뒤 분석하였으며 XPS 실험시 시료의 charging effect는 284.6 eV 의 탄소 1s 위치를 기준으로 하여 보정하였다.

2-3-4. Infrared and Raman Spectroscopy

본 연구에서 제조된 촉매들의 표면 산도를 조사하기 위해 NH_3 를 흡착시켜 in-situ로 FT-IR 실험을 수행하였고, 담체에 담지되는 V_2O_5 의 구조를 이해하고자 Raman 실험을 실시하였다. IR 실험은 4 cm^{-1} 의 spectral resolution을 갖는 Perkin-Elmer 1800 FT-IR spectrophotometer로 30 mg의 시료를 self supporting wafer로 제조하여 실험을 하였고 beam line이 통과하는 cell의 가장자리 부분에는 CaF_2 IR window를 설치하였다. IR 실험을 위해서 준비된 시료를 400°C 에서 1시간동안 공기분위기에서 전처리하였으며 상온에서 NH_3 기체를 흡착시킨 뒤 400°C 까지 단계별로 온도를 상승시키며 실험을 수행하였다. Raman 실험은 Renshaw Raman microscope(Model 3000)의 Ar^+ laser에 의해 구해진 스펙트럼을 사용하였는데, 실험방법은 IR 실험과 거의 유사하며 beam이 통과하는 부분에 2 mm 두께의 얇은 유리막으로 제작된 in-situ cell을 사용하였다.

3. 결 과

3-1. 소성온도에 따른 TiO_2 담체의 특성

안료용 TiO_2 생산과정의 중간 생성물인 메타티탄인 산으로부터 제조한 TiO_2 의 물리·화학적 특성을 소성온도 900°C 까지 각 온도에서 5시간동안 소성 후 TiO_2 의 표면적과 내포된 황함량의 상관관계를 Table 3에서 알 수 있다. 100°C 에서 소성한 TiO_2 의 표면적은 $233 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도이나, 소성온도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하게 되어 800°C 이상에서는 거의 표면적을 갖지 않는 것으로 확인되었다. 또한 담체의 표면에 존재하는 황의 함량도 이와 유사하게 감소되는 것을 관찰할 수 있는데, 600°C 이상의 온도에서 급격히 감소하여 특히, 800°C 이상에서 처리할 경우 소성에 의해 표면적이 거의 유실되는 것과 동시에 담체 표면에 황이 거의 존재하지 않는 것으로 확인되었다.

이상과 같이 메타티탄인 산으로부터 제조된 TiO_2 는 소성온도에 따라 물리화학적 특성이 큰 영향을 받는 것으로 확인되었으며, 표면에 존재하는 황 또한 소성온도에 의한 영향이 큰 것으로 관찰되었다. Fraenkel [18]은 Ti, Zr, Al 등의 금속산화물에 존재하는 황 역시 소성 온도에 따라서 감소하는 것을 본 연구와 유사하게 확인하였으며 이때 촉매의 표면적도 감소하는 것을 관찰하였다. 결국, 담체의 소성 온도에 따른 변화가 SCR 담지 촉매 제조 시에도 촉매의 특성을 결정짓는 중요한

Table 3. Sulfur content and BET surface area of MTA catalyst with respect to the calcination temperature[§]

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Sulfur content (wt%)	BET surface area (m^2/g)
100	2.29	233
400	2.10	121
500	1.72	98
600	1.46	77
700	0.24	32
800	0.03	9
900	-	5

[§]Samples were calcined for 5 h.

인자임을 보여주는 결과로 생각된다.

3-2. TiO_2 표면에 황성분의 존재 상태

Fig. 1은 TiO_2 표면에 존재하는 황성분의 열적 특성을 고찰하기 위해서 He가스를 흘리면서 600°C 까지 온도를 증가시켜 황성분에 기인하여 주로 탈착되는 SO_2 를 mass spectrometer를 이용하여 분석한 결과이다. 소성을 하지 않고 단지 100°C 에서 건조만 시킨 TiO_2 의 경우(MTA100), 250°C 에서부터 SO_2 가 탈착되기 시작하여 600°C 까지 330, 390, 525, 600°C 이상의 4개의 탈착 특성 피크를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 TiO_2 표면 특성에 따라 다양한 열적 특성을 갖는 황성분이 존재함을 보여주는 것이다. 400°C (MTA400)와 500°C (MTA500)에서 5시간 소성한 TiO_2 의 경우는 소성온도 이상의 온도에서만 SO_2 가 방출되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 이미 설명한 바와 같이 소성과정에서 표면적 감소에 따라 황성분이 이미 탈착되었기 때문이다.

TiO_2 표면에 존재하는 황성분의 특성을 파악하기 위해 XPS를 사용하여 표면의 황의 산화상태를 확인하였으며 Fig. 2는 MTA500에 대하여

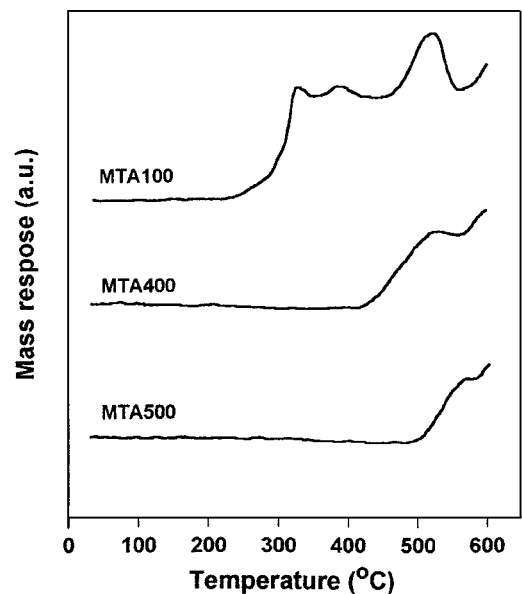


Fig. 1. SO_2 desorption profile of MTA catalyst with respect to the calcination temperature.

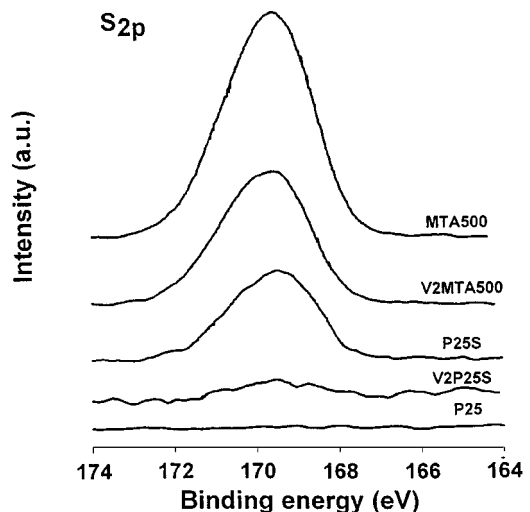


Fig. 2. XPS spectra of S (2p) of TiO_2 and V_2O_5/TiO_2 .

XPS실험을 실시한 결과로써 MTA500, V2MTA500 그리고 P25S는 S (2p) binding energy가 169.5 eV를 갖는 것으로 확인되어 촉매 표면에서의 황은 +6가 산화상태인 sulfate(SO_4^{2-})의 구조를 갖는 것으로 확인되었다[19]. V2P25S는 P25S 담체 표면에 존재하는 황의 대부분이 V_2O_5 담지과정에서 유실되고 일부만 존재하는 것으로 관찰되었다. 이는 Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 촉매의 표면적이 큰 차이를 보이지 않기 때문에 표면적의 감소에 의한 것이라기 보다는 담체 표면의 황이 V_2O_5 를 담지하는 과정에서 제거된 것으로 생각된다.

일반적으로 황이 존재할 수 있는 상태인 원소 황, sulfite, SO_2 에 해당하는 164, 166, 167 eV에 해당하는 binding energy에서는 XPS peak가 관찰되지 않아 MTA 및 P25S의 촉매 표면상에는 이들 형태는 존재하지 않은 것을 알 수 있었다. 황성분이 sulfate 구조를 갖는 것이 XPS로 확인되었으나 촉매표면에서의 보다 구체적인 구조에 대해서는 깊이 있는 연구가 필요한 것으로 판단된다. 황성분에 의한 금속산화물 촉매의 특성과 관련한 연구들은 고체 초강산(solid superacid) 촉매에서 활발하게 연구[20]가 진행되고 있으며, 대부분 NH_3 , pyridine 등의 probe 기체를 이용한 IR 방법을 사용하여 구조해석을 하고 있다.

3.3. 촉매의 산특성

Fig. 3은 이러한 황의 존재 유무에 따른 담체 및 2 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매의 산 특성을 조사하기 위해서 NH_3 TPD실험을 실시한 결과이다.

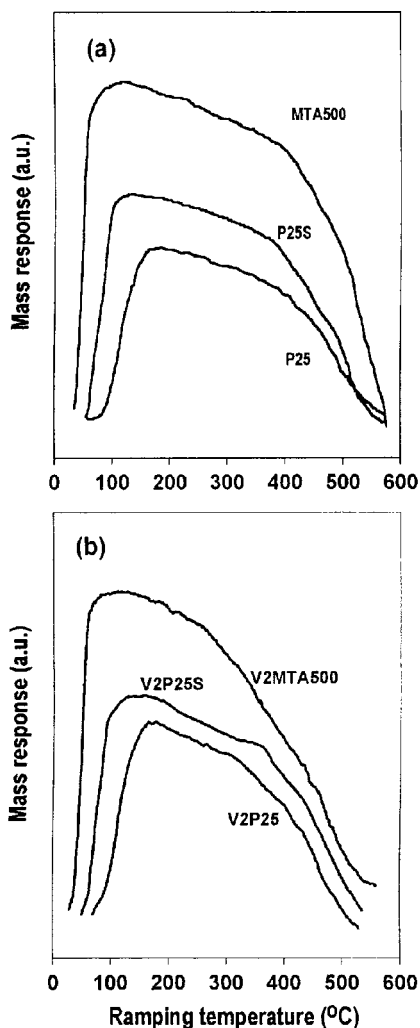


Fig. 3. NH_3 TPD profiles of supports (a) and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (b) catalysts.

500 °C에서 1시간동안 공기분위기에서 전처리를 한 뒤, 다시 상온에서 NH_3 를 흡착시키고 온도를 600 °C까지 승온시켜 이때 탈착되는 NH_3 를 mass spectrometer로 확인 관찰하였다. 황성분을 함유하고 있는 MTA500과 P25S가 황성분을 포함하지 않은 담체 P25보다 전온도 범위에서 높은 산량을 갖는 것을 알 수 있었다. 황성분의 함량이 많을수록 전온도 범위에서 산량이 증가하는 것으로 확인되었는데 이는 TiO_2 표면의 황성분이 산점을 증가시켜 NH_3 흡착량을 증가시키기 때문으로 생각된다. V_2O_5 가 담지된 경우도 유사한 결과를 보여주며 금속 담지에 따른 촉매표면의 산도 변화는 크지 않은 것으로 확인할 수 있다.

본 연구에서와 유사한 결과들이 이미 IR[21] 및 TPD[22] 실험들을 통해서 확인되어졌고, 최근 연구보고에 의하면[23-24], 촉매 담체로 널리 사용되는 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 및 MgO 등에 황을 처리한 뒤 촉매의 다양한 산 특성을 조사 보고하였다. 저온에서의 산량의 증가 및 반응활성과의 관계는 IR실험을 통해서 조사한 결과 Brönsted 산점의 증가가 반응활성에 기여하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 3에서 관찰된 산량과 더불어 촉매 표면에 분포된 산의 종류를 확인하기 위해 NH_3 가 흡착된 촉매에 대해서 IR실험을 실시하였다. Fig. 4는 각각의 TiO_2 담체 wafer를 10^{-4} torr의 진공조건에서 전처리한 후 상온에서 NH_3 를 흡착시켜 IR실험을 실시한 결과로서 NH_3 기체의 N-H 진동모드의 에너지 영역인 $1,200\text{--}1,700\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 피크가 관찰되어지는 것을 확인할 수 있는데[25], 이러한 특성은 1,220, $1,610\text{ cm}^{-1}$ 에서의 Lewis 산점과 1,440, $1,670\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 Brönsted 산점으

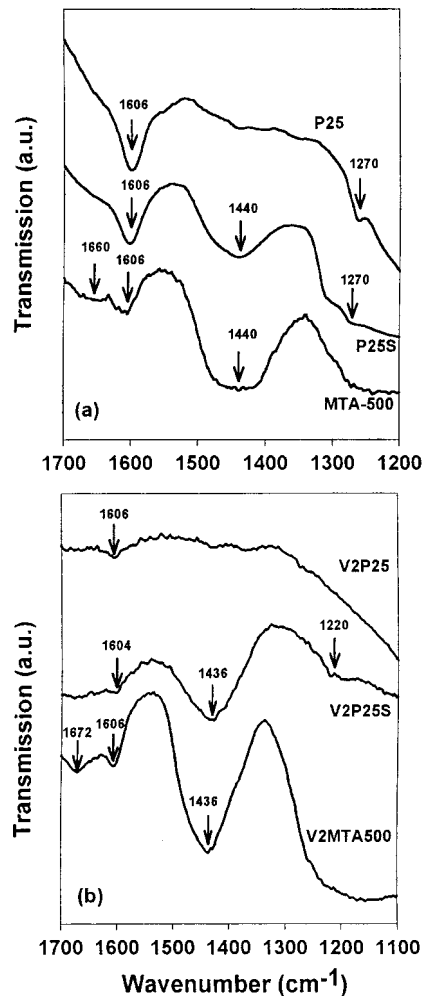


Fig. 4. Infrared spectra of supports (a) and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (b) catalysts.

로 대별된다. 본 연구에서도 황을 포함하고 있는 MTA500, P25S 촉매 담체들은 Lewis 산점과 Brönsted 산점이 동시에 관찰되었고, 특히 황의 함량이 증가하면 Brönsted 산점의 상대 특성 peak가 보다 완연해짐을 확인할 수 있다. 황성분을 포함하고 있지 않은 P25 담체의 경우는 Lewis 산점에 주로 NH_3 가 흡착되어지는 것을 관찰할 수 있었고, 담체 표면의 황은 표면의 Brönsted 산량을 증가시키는 것을 보다 확실하게 알 수 있다. 유사한 결과가 V_2O_5 가 담체에 담지되었을 경우에도 NH_3 TPD 처럼 관찰되었다.

3.4. NO 제거 활성

황을 포함하는 TiO_2 의 경우 담체표면의 산성도가 황을 포함하지 않은 경우보다 월등히 우수함을 확인할 수 있는데 이와 같은 촉매 표면 산도 증가가 SCR- NH_3 반응에 결정적인 역할을 하는 것은 주지의 사실이다[26]. Fig. 5는 TiO_2 담체와 담지된 V_2O_5 가 NO 제거활성에 미치는 영향이 매우 크고 담체 표면에 황의 존재에 따른 NO 제거율의 차이를 보여주고 있다. 담체만의 SCR활성을 관찰한 경우 황의 함량에 따른 활성차이를 직접적으로 알 수 있는데 황을 포함하고 있는 MTA500, P25S 담체는 300 °C 이상의 반응온도에서 활성이 관찰되기 시작하였고 황을 포함하고 있지 않은 P25는 400 °C이상의 온도에서 NO가 제거되기 시작하여 500 °C에서도 약 50%의 낮은 NO 제거 활성을 보여주고 있다.

황성분 함량이 비교적 높은 MTA500이 P25S 보다 더 높은 NO_x 제거 활성을 갖는 것으로 관찰되는데 이는 Fig. 3과 4의 NH_3 TPD와 IR 측정에 의해 확인된 바와 같이 본 반응계의 활성과 직접적인 상관성이 있는 Brönsted 산점이 촉매 표면에 황성분이 많을수록 증가하기 때문이다. Chen과 Yang[22]은 sulfated TiO_2 가 unsulfated TiO_2 보다 NO 제거 활성이 증가하는 것을 관찰하였으며, 이는 Brönsted 산점이 증가하는 것으로 설명하여 본 연구의 결과와 일치함을 알 수 있다.

V_2O_5 가 2% 담지된 촉매는 TiO_2 담체에 비해 200 °C내외의 낮은 온도 영역에서도 NO 제거 활성이 크게 개선되며 SCR 반응에 공통적으로 관찰되는 반응온도에 따른 최대 NO 전환율을 보여 주고 있다. 반응온도 300 °C 이하에서는 황성분을 함유하고 있는 V2MTA500과 V2P25S가 유사한 활성을 보이나 황성분을 함유하지 않은 V2P25 보다 NO 전환율 측면에서 약 15% 높은 NO 제거 활성을 나타내었다.

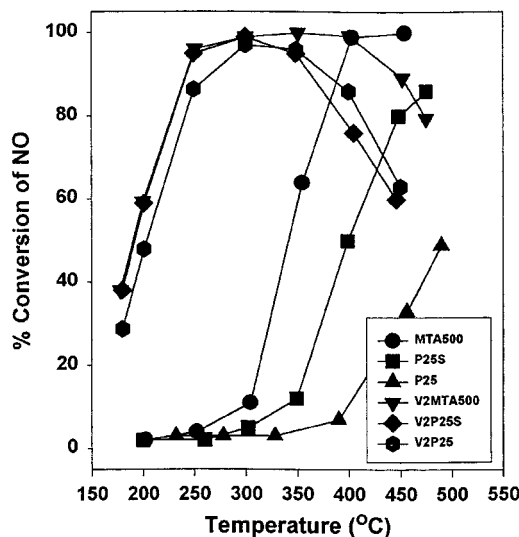


Fig. 5. NO removal activity of TiO_2 and 2% V_2O_5/TiO_2 catalysts.: Reaction conditions; NO 500 ppm, NH_3 500 ppm, O_2 5%, N_2 carrier gas and catalyst weight 1.0 g.

그러나 300 °C 이상의 고온의 온도영역에서는 황성분을 가장 많이 함유하고 있는 V2MTA500이 가장 높은 활성을 나타낸 반면에 V2P25S와 V2P25 촉매의 NO 제거 활성은 큰 차이가 나타나지 않았다. Fig. 5의 반응활성과 Fig. 3과 4의 촉매 산특성의 차이에서도 확인된 바와 같이 V_2O_5 가 담지된 촉매의 경우에도 촉매의 산특성이 NO 제거 활성과 직접적으로 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 고 찰

현재까지 암모니아에 의한 NO의 제거반응과 관련하여 V_2O_5/TiO_2 촉매에 황이 포함할 경우에 대해서 관찰된 연구 보고[27]에서도 유사한 결과가 고찰되었지만 명확한 이유는 설명되고 있지 않다. 대부분 NH_3 , pyridine 등의 probe기체를 이용한 IR 실험을 통해서 촉매의 활성 증가이유를 촉매의 acidity와 관련하여 설명하였다. 그러나 TiO_2 담체만으로는 그 표면에 황을 포함함에도 불구하고 300 °C이하에서 거의 NO 제거 활성을 관찰할 수 없음을 고려하면 300 °C이하에서 황성분을 함유한 V2MTA500과 V2P25S가 황성분을 함유하지 않은 P25보다 높은 NO 제거 활성을 나타내는 것은 촉매표면에서 황성분인 V_2O_5 의 존재와 그 구조와 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한 300 °C이상에서도 유사한 양의 V_2O_5 가 촉매 표면에 존재함에도 불구하고 SCR 활성이 완전한 차이를 보여 주는 것을 촉매 표면 산도에만 기인하는 것만으로 생각하기에는 다소 무리가 있음을 알 수 있다. 이러한 측면에서 황을 포함하는 촉매 담체의 NO 제거 활성의 우수성을 촉매의 산점 증가와 산종류, 그리고 금속의 표면구조에 따라 이해해 보는 것은 매우 가치 있다고 생각된다. 최근에 V_2O_5 의 구조 역시 SCR 반응에서 NO 제거 활성과 관련이 있는 것으로 보고되고 있다[28-30].

TiO_2 에 담지된 V_2O_5 촉매의 활성을 촉매 표면상의 V_2O_5 의 구조적 특성에 따라 이해하고자 하는 많은 연구가 보고되고 있다[28, 30]. V_2O_5 는 담체 종류에 따른 표면 특성과 담지량에 따라서 담체 표면에 monomeric vanadyl, polymeric vanadate 및 crystalline의 구조를 갖는 것으로 이해되고 있다[28, 30]. 담지량이 낮은 경우 V_2O_5 는 대부분 monomeric vanadyl의 구조를 갖게 되며 담지량이 증가할수록 polymeric vanadate의 구조와 상존하게 된다. 담지량이 단일층(monolayer)이상 담지될 경우는 crystalline의 구조가 생성되어 촉매의 SCR 활성은 감소하는 것으로 알려져 있다[31].

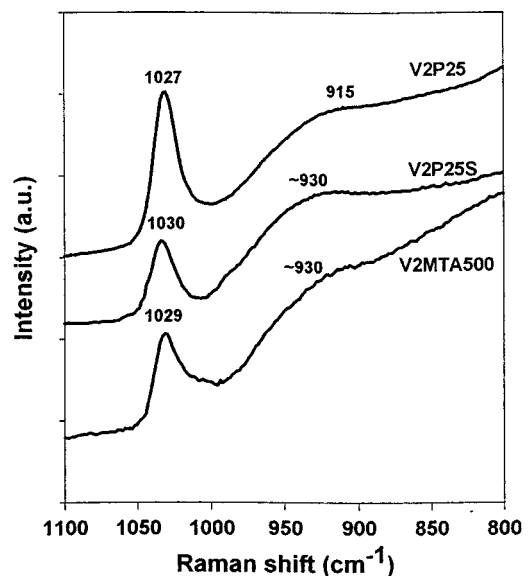


Fig. 6. Raman spectra of 2% V_2O_5/TiO_2 catalysts.

V_2O_5 의 담체상의 표면구조는 Raman으로 관찰할 수 있는데, V_2O_5 가 polymeric vanadate와 monomeric vanadyl 구조를 가질 때 $V=O$ terminal stretching mode에 해당하는 피크는 각각 $1,030$, 900 - $1,000\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나며, 그리고 994 cm^{-1} 에 crystalline 특성 피크를 가지는 것으로 알려져 있다[28].

Fig. 6은 본 연구에서 사용된 TiO_2 담체들에 2 wt% V_2O_5 를 담지시킨 촉매들의 Raman peak를 관찰한 결과이다. 모든 촉매에서 $1,030\text{ cm}^{-1}$ 부근과 900 - $1,000\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 특성피크가 나타났으며 crystalline V_2O_5 에 해당하는 994 cm^{-1} 의 피크는 전혀 관찰되지 않았다. V_2O_5 담지량이 동일함에도 불구하고 황성분을 함유하는 V2MTA500과 V2P25S가 황성분을 함유하지 않은 V2P25 보다 monomeric vanadyl 구조에 해당하는 $1,030\text{ cm}^{-1}$ 부근의 특성 피크가 비교적 작게 나타났으며, polymeric vanadate에 해당하는 피크도 915 cm^{-1} 에서 930 cm^{-1} 로 이동하였다. Polymeric vanadate형성에 따라 terminal $V=O$ 결합이 $V-O-V$ 결합으로 전환될수록 900 cm^{-1} 에서 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 으로 Raman shift가 일어난다는 것은 일반적으로 알려져 있는 사실이다[32]. 따라서 촉매표면에 황성분이 존재할 경우 동일한 담지량에서도 polymeric vanadate의 구조가 상대적으로 더 많이 발달하게 되는 것을 알 수 있다. 그 이유는 촉매 표면에서 황산이온 형태의 황성분이 TiO_2 표면에 존재할 경우 황성분이 표면 수산화기(-OH)의 존재에 의해 V_2O_5 가 차지할 표면적이 감소하기 때문에 상대적으로 polymeric vanadate의 생성이 많아지는 것으로 생각된다[30, 33].

Polymeric vanadate의 구조가 monomeric vanadyl 구조보다 NO 제거 반응활성에 더 유리하다는 점을 고려할 때[9, 30, 31], Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 황성분을 포함한 2 wt% V_2O_5/TiO_2 촉매가 황성분을 포함하지 않은 촉매보다 NO 제거 활성이 개선되는 것을 촉매표면의 산점 증가뿐만 아니라 V_2O_5 가 polymeric vanadate 구조로 담체 표면에 더 많이 존재하기 때문인 것으로 이해 할 수 있다.

5. 결 론

TiO_2 제조과정의 중간생성물인 메타티탄닌 산을 원료로하여 제조된 TiO_2 를 NH_3 에 의한 NO 제거 반응을 위한 SCR촉매 담체로 적용하기 위해서 그 물리·화학적 특성을 살펴보았다. 황산법에 의해서 제조되는 TiO_2 담체(MTA500)는 촉매 표면에 SO_4^{2-} 형태의 황성분을 포함하고 있으며, 이와 같은 황성분이 촉매 표면에서 Brönsted 산점의 형성을 유도함으로써 SCR 반응계의 반응물인 NH_3 의 흡착량이 증가되어 NO 제거 반응활성이 개선되는 결과를 보여 주었다. TiO_2 표면에 존재하는 황성분은 담지되는 V_2O_5 의 구조에도 영향을 미치게 되어 황성분이 있는 경우 V_2O_5 가 차지할 표면적의 감소로 인하여 담체 표면에 상대적으로 polymeric vanadate의 생성이 많아지는 것으로 확인되었다. NO 제거 반응에 유리한 polymeric vanadate의 형성으로 황성분을 함유하는 TiO_2 담체가 동일한 V_2O_5 담지량에서도 더 우수한 NO 제거 활성을 보였다. 이상과 같이 TiO_2 생성과정의 중간 생성물인 메타티탄닌 산으로부터 제조한 TiO_2 는 탈질 SCR 촉매 담체로서 우수한 물성을 갖고 있는 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. Bosch, H. and Janssen, F.: *Catal. Today*, **2**, 369(1988).
2. Chen, J. P. and Yang, R. T.: *J. Catal.*, **125**, 411(1990).

3. Svachula, J., Alemany, L., Ferlazzo, N., Tronconi, E. and Bregani, F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 826(1993).
4. Lietti, L.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **10**, 281(1996).
5. Lietti, L., Alemany, J. L., Forzatti, P., Busca, G., Ramis, G., Giamello, E. and Bregani, F.: *Catal. Today*, **29**, 143(1996).
6. Louis, C. and Che, M.: *J. Catal.*, **135**, 156(1992).
7. Nova, I., Lietti, L., Casagrande, L., Dall'Acqua, L., Giamello, E. and Forzatti, P.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **17**, 245(1998).
8. Chen, J. P. and Yang, R. T.: *Appl. Catal. A: general*, **80**, 135(1992).
9. Went, G. T., Leu, L. J. and Bell, A. T.: *J. Catal.*, **134**, 479(1992).
10. Marshneva, V. I., Slavinskaya, E. M., Kalinkina, O. V., Odegova, G. V., Moroz, E. M., Lavrova, G. V. and Salanov, A. N.: *J. Catal.*, **155**, 171(1995).
11. Wachs, I. E.: *Catal. Today*, **27**, 437(1996).
12. Deo, G. and Wachs, I. E.: *J. Catal.*, **129**, 307(1991).
13. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **18**, 1(1998).
14. Bond, G. C. and Tahir, S. F.: *Appl. Catal.*, **71**, 1(1991).
15. Nam, I.-S., Eldridge, J. W. and Kittrell, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 192(1986).
16. Choo, S. T., Nam, I.-S., Lee, J.-B. and Choi, B.-S.: Korea Patent Application No. 98-31806(1998).
17. Hwang, U. C., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 104(1990).
18. Fraenkel, D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 52(1997).
19. Kim, M. H., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *J. Catal.*, **179**, 350(1998).
20. Jin, T., Yamaguchi, T. and Tanabe, K.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4794(1986).
21. Busca, G., Saussey, H., Saur, O., Lavalley, J. C. and Lorenzelli, V.: *Appl. Catal.*, **14**, 245(1985).
22. Chen, J. P. and Yang, R. T.: *J. Catal.*, **139**, 277(1993).
23. Arata, K.: *Appl. Catal. A: General*, **146**, 3(1996).
24. Corma, A., Martinez, A. and Martinez, C.: *Appl. Catal. A: General*, **144**, 249(1996).
25. Lee, J. S. and Park, D. S.: *J. Catal.*, **120**, 46(1989).
26. Choi, E. Y., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *J. Catal.*, **161**, 597(1996).
27. Ciambelli, P., Fortuna, M. E., Sannino, D. and Baldacci, A.: *Catal. Today*, **29**, 161(1996).
28. Vuurman, M. A., Wachs, I. E. and Hirt, A. M.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 9928(1991).
29. Sun, Q., Jehng, J. M., Hu, H., Herman, R. G., Wachs, I. E. and Klier, K.: *J. Catal.*, **165**, 91(1997).
30. Choo, S. T., Lee, Y. G., Nam, I.-S., Ham, S.-W. and Lee, J.-B.: *Appl. Catal. A: General*, **200**, 177(2000).
31. Went, G. T., Leu, L. J., Rosin, R. R. and Bell, A. T.: *J. Catal.*, **134**, 492(1992).
32. Wachs, I. E.: *J. Catal.*, **124**, 570(1990).
33. Amiridis, M. D., Wachs, I. E., Deo, G., Jehng, J. M. and Kim, D. S.: *J. Catal.*, **161**, 247(1996).