

V₂O₅/Ti-PILC 촉매상에서 암모니아에 의한 질소산화물의 선택적 촉매 환원

채호정 · 남인식[†] · 양희성* · 송석룡* · 허익도*

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부
*현대중공업
(2000년 9월 4일 접수, 2000년 10월 30일 채택)

Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ over V₂O₅/Ti-PILC Catalyst

Ho Jeong Chae, In-Sik Nam[†], Hee Sung Yang*, Seok Lyong Song* and Ik Do Hur*

Department of Chemical Engineering, School of Environmental Engineering,
Pohang University of Science and Technology, San 31 Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea
*Hyundai Heavy Industry Co. Ltd., Ulsan 682-792, Korea
(Received 4 September 2000; accepted 30 October 2000)

요 약

다양한 구조적 특성을 갖는 Ti-PILC 촉매를 제조하여 이의 물리화학적 특성을 관찰하고 질소산화물의 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR) 반응에 적용하였다. 바나디아를 활성성분으로 담지한 Ti-PILC 촉매의 경우 SCR 반응에서 기존 바나디아-타이타니아 촉매보다 우수한 촉매적 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 특히, 냉동건조에 의해서 제조된 Ti-PILC 촉매의 경우 macropore가 촉매 세공구조내에 발달됨을 관찰할 수 있었는데, 이는 배기가스 중에 NO와 동시에 포함될 수 있는 SO₂에 의한 SCR 반응의 촉매활성저하 현상을 완화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract – Ti-PILC catalysts containing a peculiar physicochemical property were prepared for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃. V₂O₅/Ti-PILC catalyst especially revealed superior NO removal activity to the conventional SCR catalysts including V₂O₅/TiO₂, a well-known SCR catalyst. For the freeze-dried Ti-PILC, needle-like crystallites forming a “house-of-cards” structure by delamination has been developed. It creates a multi-modal pore structure containing micro- and meso- or macropores in the pore network. The macropore may play a major role for the improvement in the catalyst deactivation by SO₂, which is commonly contained in the flue gas in addition to NO.

Key words: Selective Catalytic Reduction, PILC, Morphology, Pore Structure, SO₂ Deactivation

1. 서 론

Pillared interlayer clays(PILCs)는 2차원 제올라이트 같은 독특한 특성을 가지는 물질로써 필러링 물질에 따라서 세공크기와 구조를 다양하게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 제올라이트에 상응하는 높은 비표면적과 산도를 가지므로 새로운 제올라이트류의 촉매로써 특히 큰 세공과 촉매의 산특성을 요하는 촉매반응에서 많은 관심을 끌어들였다[1-3]. 현재까지는 주로 Al-PILC를 FCC(fluidized catalytic cracking) 촉매로써 응용하기 위한 연구들이 활발하게 연구되어왔다[4]. 그러나 이는 낮은 열안정성으로 인하여 FCC 촉매로써의 한계를 극복하지 못하고 있으며, 따라서 이를 향상시키기 위한 연구들이 최근에도 많이 진행되어지고 있다[5-7]. Al-PILC외에도 다양한 금속 또는 금속산화물을 필러

링시킨 PILC 촉매공정들이 연구되어지고 있으며[8, 9], 특히, 최근에 타이타니아를 필러로 사용한 Ti-PILC의 경우 여러 촉매반응에서 기존의 타이타니아보다 우수한 특성을 보이는 것으로 보고되어지고 있다[10-15].

Chae 등[11, 12]과 Yang 등[13] 그리고 Cheng 등[14]은 Ti-PILC 촉매에 각각 바나디아와 철 또는 크롬산화물을 담지함으로써 NH₃ SCR 반응에서 우수한 활성을 보이는 것으로 보고하고 있으며, Ding 등[15]은 유기오염물 분해를 위한 광촉매반응에 대한 Ti-PILC 촉매의 활용성을 제시하고 있다. 이처럼 Ti-PILC는 제올라이트의 특성을 가지는 새로운 제올라이트류의 촉매로써 뿐만 아니라 기존의 타이타니아가 사용되어지는 많은 촉매반응에서 나타난 기존 타이타니아의 단점을 보강할 수 있으며, 또한 독특한 물리화학적 특성에 기인하여 보다 우수한 반응특성을 가질 수 있는 새로운 산화물촉매로써 아주 유망할 것으로 생각된다.

기존의 타이타니아는 많은 반응들에서 촉매 혹은 담체로 사용되어지

[†]E-mail: isnam@postech.ac.kr

고 있으나, 제한된 표면적과 세공구조, 약한 열안정성 및 기계적 강도 그리고 honeycomb 형태와 같은 상업용 촉매반응기로의 가공성이 좋지 못한 단점을 가지는 것으로 알려져 있으며[16], 최근에 이러한 타이타니아의 촉매적 한계를 극복하기 위하여 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16]와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [17] 등과 같은 혼합산화물 촉매들이 많이 연구되어지고 있고, 본 연구에서는 Ti-PILC 촉매를 이러한 문제점을 극복하기 위하여 적용하고자 한다.

산업용 보일러나 발전소와 같은 다양한 고정원에서 발생하는 질소산화물 제거를 위한 기술 중에 가장 우수하고 유망한 기술은 NH_3 를 환원제로 이용한 질소산화물의 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)으로써 이 기술의 핵심은 응용대상에 적합한 촉매의 개발에 있음은 잘 알려져 있다[18].

SCR 촉매는 발전소 등과 같은 대량의 배기가스 처리에 적용하기 때문에 촉매의 우수한 질소산화물 제거활성뿐만 아니라 촉매의 기계적 강도, 그리고 honeycomb 형태와 같은 저압차 반응기 형태로의 가공 및 성형성이 우수해야 한다. 상용 SCR 촉매로 가장 많이 쓰이는 타이타니아에 담지된 바나디아계 촉매는 상대적으로 높은 반응활성과 배기가스 중에 포함된 황화합물에 대한 우수한 내구성을 가지나 이미 언급된 것처럼 타이타니아는 제한된 표면적과 세공구조를 가지므로 보다 향상된 반응활성과 내구성을 가질 수 있는 촉매로서의 한계를 보여주고 있다. 그리고 약한 기계적 강도와 가공성으로 인하여 촉매의 상용화에 있어서 많은 단점을 보여준다.

SCR 촉매의 촉매도에 대한 내구성은 촉매의 담체로 쓰이는 물질의 구조적 변수에 의하여 조절될 수 있는 것으로 알려져 있다[14, 19]. Beeckman 등[19]은 촉매의 세공구조를 최적화함으로써 SCR 반응에서 반응활성뿐만 아니라 촉매도에 대한 활성저하를 완화시킬 수 있음을 보고하고 있다. 특히, micropore와 macropore를 동시에 가짐으로써 macropore가 상대적으로 확산저항의 영향을 많이 받는 촉매도들에 대한 필터 역할을 하여 촉매의 활성저하가 완화될 수 있음을 제시하고 있다. 따라서 촉매 세공구조를 조절할 수 있다는 것은 촉매의 설계 관점에서 뿐만 아니라 새로운 SCR 촉매를 개발할 수 있는 중요한 요소라 할 수 있다.

이러한 측면에서 본 연구에서는 비표면적과 다양한 세공구조를 가질 수 있는 Ti-PILC를 제조함으로써 기존에 SCR 반응의 촉매로 많이 사용되어지는 타이타니아의 장점을 가짐은 물론 단점을 극복할 수 있는 새로운 SCR 촉매를 개발할 수 있는 가능성을 SCR 반응활성과 SO_2 내구성 개선을 중심으로 알아보았다.

2. 실험

본 연구에서는 여러 가지 조건에서 제조된 Ti-PILC 촉매의 물리화학적 특성을 다양한 분석법을 통하여 관찰하였으며, 이를 바탕으로 질소산화물 제거활성 및 황화합물에 대한 내구성과 Ti-PILC 촉매의 물리화학적 특성과의 상관관계를 확인하였다.

2-1. 촉매

PILC는 점토의 가역적인 팽윤현상에 기초하여 제조되어지며, 그 제조 방법은 필러링시키고자 하는 금속염의 가수분해에 의해서 생성된 금속의 polymeric 또는 oligomeric hydroxycation들과 점토의 interlamellar cation들이 이온교환되고 이를 탈수화시킴으로써 필러로서 작용하는 안정한 금속산화물이 점토의 층 사이에 생성됨으로써 제조되어진다.

Ti-PILC 제조를 위하여 본 연구에서는 경북지역으로부터 채취된 국내산 활석화 Na형 bentonite(KNB)를 사용하였으며 또한 비교를 위하여 montmorillonite 구조가 주를 이루며 Fisher에서 제공하는 purified-grade Na형 bentonite(FB)를 사용하였다. 타이타니아의 전구체로는 TiCl_4

Table 1. Preparation of Ti-PILCs

	Preparation condition (mmol Ti/clay g)	Bentonite	Drying method
Ti-PILC1	1	KNB	A
Ti-PILC1F	1	KNB	F
Ti-PILC2	2	KNB	A
Ti-PILC2F	2	KNB	F
Ti-PILC3	5	KNB	A
Ti-PILC3F	5	KNB	F
Ti-PILC4	10	KNB	A
Ti-PILC4F	10	KNB	F
Ti-PILC5	20	KNB	A
Ti-PILC5F	20	KNB	F
Ti-PILC-FB	10	FB	A

-A: Air-dry in oven, F: Freeze-dry by liquid N_2

를 사용하였다.

TiCl_4 를 이용한 Ti-PILC의 구체적인 제조방법으로 우선 0.2에서 1.5 L 정도의 증류수에 10 g 정도의 bentonite를 넣고 잘 분산되도록 5시간 이상 교반한다. 그리고 2 M HCl 용액에 TiCl_4 를 가하고 이 혼합물에 증류수를 천천히 가하여 최종적으로 0.8 M Ti와 0.4 M HCl 농도의 필러링 용액을 만든다. 이렇게 만들어진 용액을 상온에서 10시간 정도 숙성한 후 bentonite의 현탁용액에 서서히 가하고 12시간 정도 강하게 교반하여 준 후 이를 필터링하고 충분히 세척한 후 110°C 에서 12시간 동안 건조하거나 혹은 세공구조의 변화를 위하여 냉동건조하였다. 이상의 제조조건에 따라 합성된 Ti-PILC의 종류를 Table 1에 정리하였다. 건조된 샘플은 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 300°C 까지 천천히 온도를 올린 후 300°C 에서 5시간 동안 소성하였다.

질소산화물의 제거활성을 비교하기 위하여 Ti-PILC에 담지된 다양한 금속산화물 촉매들은 모두 함침법으로 제조하였으며, 이때 사용된 V, Mn, Cr, Fe, Ni 그리고 Cu 등의 금속산화물들의 전구체로 다양한 종류의 금속염을 사용하였다.

2-2. 질소산화물 제거활성 및 황화합물에 대한 내구성

본 연구에서 제조한 촉매의 질소산화물 제거활성 및 SO_2 에 의한 내구성 실험은 고정층 연속식 흐름 반응기에서 수행하였고 자세한 반응 장치의 구성과 조업방법은 황 등[20]에 의해 이미 보고되었다. 질량유량조절기(Brooks 5850E)에 의해 조절된 NO 500 ppm, NH_3 500 ppm, O_2 5% 및 N_2 (balance gas)는 혼합기에서 혼합되어 촉매가 충전된 고정층 연속식 흐름 반응기(3/8 inch 알루미늄 반응관)를 통과한 후에 마지막으로 분석기를 거쳐 방출된다.

SO_2 에 의한 촉매 내구성 실험은 짧은 시간내에 활성저하 경향을 확인하기 위하여 250°C 에서 5,000 ppm의 SO_2 를 반응기에 직접 주입한 후 그 활성저하 경향을 관찰하였다. Three zone furnace(Lindberg Inc.)에 의해 제어되는 반응기 내부온도는 촉매층 상하단에 설치된 온도측정기로 측정하였으며, 두 온도차이를 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 $100,000\text{ h}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 반응 전후의 NO 농도는 Thermoelectron사의 chemiluminescence NO analyzer(Model 10)를 이용하여 연속적으로 측정하였다.

2-3. 촉매의 특성화

2-3-1. Inductively Coupled Plasma(ICP) & Atomic Absorption Spectroscopy(AAS)

본 연구에 사용된 점토와 Ti-PILC의 화학적 조성 및 제조방법에 따른 조성의 변화는 독일의 Spectro사의 ICP-flame-EOP를 이용하여 분석하였으며, 촉매의 활성성분인 바나듐의 분석은 Perkin-Elmer사의 PC-5100 모델의 AAS에 의해서 측정하였다.

2-3-2. BET 표면적, 세공용적 및 세공크기분포

촉매의 표면적은 Micromeritics사의 ASAP 2010 모델을 사용하여 액체질소 온도(77 K)에서 BET 방법을 이용하여 측정하였다. 표면적 측정을 수행하기 전에 모든 시료들을 진공하에서 150 °C의 온도로 약 10시간 동안 동일하게 전처리하였다. 또한, 세공용적과 세공크기분포(pore size distribution)는 BET 측정과 동일한 전처리 조건을 거친 후, 상대압력을 변화시키면서 얻어진 질소 흡/탈착 등온선을 바탕으로 mesopore의 경우 BJH 방법을, 그리고 micropore의 경우 Horvath-Kawazoe 방법을 이용하여 구하였다.

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

본 연구에서는 bentonite의 결정성과 타이타니아가 필러링된 특성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. XRD는 일본 Rigaku사의 D-Max 1400을 이용하였으며, 광원으로는 CuK α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$)를 사용하여 $2\theta=2-45^\circ$ 의 범위에서 $2^\circ/\text{min}$ 의 scan 속도로 측정하였다.

2-3-4. Scanning Electron Microscopy(SEM) & Transmission Electron Microscopy(TEM)

타이타니아를 필러링시킨 전후와 건조방법에 따른 형상 변화를 관찰하기 위하여 SEM과 TEM 분석을 수행하였다. SEM image는 분말 형태의 시료를 사용하여 Jeol사의 JSM-840A에서 관찰하였으며, TEM image는 Philips사의 CM200를 사용하여 관찰하였다.

2-3-5. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance(NMR) Spectroscopy

본 연구에서 사용된 점토의 구조와 필러링 후 구조의 변화를 확인하기 위하여 solid-state ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy를 이용하였다. NMR 분석은 Bruker사의 DSX400을 사용하여 13 KHz의 spinning frequency에서 수행하였으며, ^{27}Al MAS NMR spectra에 대한 기준물질로는 Al(H_2O) $_6^{3+}$ 를 사용하였다.

3. 결 과

본 연구에서는 제올라이트와 타이타니아의 특성을 동시에 가지는 Ti-PILC의 제조조건에 따른 물리화학적 특성변화를 관찰함으로써 이의 촉매적 응용가치를 확인하였고, 보다 구체적인 응용대상으로 NH₃ SCR 반응에 대한 반응특성을 알아보았다.

3-1. Ti-PILC의 형성

본 연구에서 사용한 점토와 이를 이용하여 제조된 Ti-PILC의 특성을 확인하는 것은 촉매의 제조조건을 최적화하고 제조한 촉매들의 다양한 응용성을 확인하기 위하여 매우 중요하다. 사용된 bentonite와 Ti-PILC 화학적 조성의 변화는 Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 필러링 후 알칼리 금속과 알칼리 토금속들이 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 층간

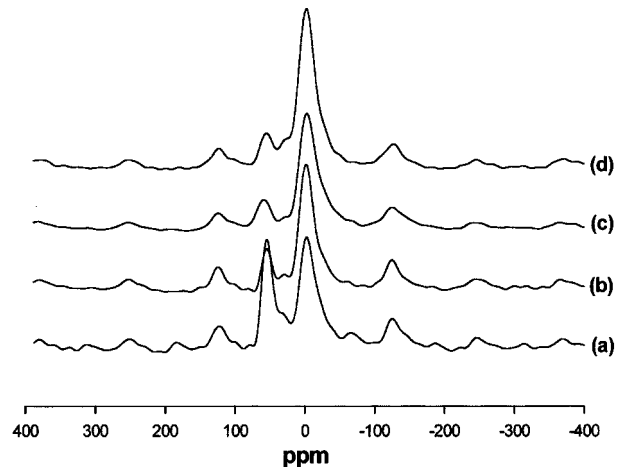


Fig. 1. ^{27}Al MAS NMR spectra of bentonites and Ti-PILCs. (a) KNB, (b) Ti-PILC4, (c) FB, (d) Ti-PILC-FB.

에 존재하는 양이온들과 필러링하고자 하는 성분과의 이온교환에 의해서 필러링이 일어남을 보여주는 것이다. 국내산 점토인 KNB는 FB보다 풍부한 알칼리 및 알칼리 토금속들을 함유함을 확인할 수 있는데, 이는 KNB가 이온교환될 수 있는 양이온이 풍부함을 의미한다. 또한 Table 2는 bentonite의 단위 그래프당 타이타늄의 몰수가 10 mmol 이상인 경우에는 필러링 능력이 포화됨으로써 필러링 후의 타이타니아의 함량변화가 미미함을 보여준다.

Bentonite의 타이타니아 필러링 전후 구조변화는 ^{29}Si 와 ^{27}Al MAS NMR spectrometer를 이용하여 확인할 수 있었다. Fig. 1은 bentonite와 Ti-PILC의 ^{27}Al MAS NMR spectra로 0 ppm에서의 피크는 octahedral site에 있는 알루미늄(Al_o)을 나타내며, 60 ppm에서의 피크는 tetrahedral site에 있는 알루미늄(Al_t)을 나타낸다. Montmorillonite 구조가 주를 이루는 FB의 경우 거의 모든 알루미늄이 octahedral site에 존재하는 반면에, KNB의 경우 octahedral site 뿐만 아니라 tetrahedral site에도 풍부한 알루미늄이 존재함을 알 수 있다. 이로부터 본 연구에 사용된 KNB가 순수한 montmorillonite가 아니라 beidellite 또는 saponite의 구조와 혼합된 것임을 알 수 있다. 또한 필러링 후 상대적인 $\text{Al}_\text{t}/\text{Al}_\text{o}$ 비가 크게 감소함을 알 수 있는데, 이것은 필러링 과정동안 tetrahedral site에 있는 알루미늄이 dealumination됨을 보여준다. 그러나 건조방법에 따른 알루미늄의 구조적 변화는 관찰할 수 없었다. 이와 같은 알루미늄의 변화는 bentonite에 타이타니아의 필러링을 간접적으로 시사하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 bentonite와 Ti-PILC의 XRD pattern을 보여주는 것으로 필러링되지 않은 KNB의 XRD pattern은 FB와 마찬가지로 montmorillonite의 특성피크인 7° , 20° , 그리고 35° 에서 주 피크를 관찰할 수 있었다. 7° 정도에서 나타나는 피크는 점토의 층간거리인 (001) 면을 나타내는 것으로 이는 층 사이의 양이온의 종류나 크기에 따라서 변하는 것으로 알려져 있다[2]. 또한 20° 와 35° 정도에서 나타나는 피크는 2차원 면인 (hk) diffraction을 나타내는 것이다. KNB의 (001) 면 피크 intensity는 FB에 비하여 매우 낮은 것을 확인할 수 있는데, 이는 앞서 NMR 결과에서 확인할 수 있었던 것처럼 KNB가 순수한 montmorillonite로 이루어진 것이 아니라 수정과 같은 불순물과 long-range 층상구조가 상대적으로 적은 saponite 또는 beidellite가 혼합된 것임을 보여주는 것으로 SEM에 의한 두 bentonite의 표면 형상관찰로부터도 확인할 수 있었다.

또한 Ti-PILC의 경우 필러링 정도에 따라서 전체적으로 montmorillonite의 특성피크가 감소함을 알 수 있었다. 특히, (001) 면의 특성피크는 필

Table 2. Chemical compositions(wt%) of clays and Ti-PILCs

	KNB	FB	Ti-PILC4	Ti-PILC-FB
SiO ₂	52.8	58.5	29.7	34.8
Al ₂ O ₃	19.5	18.4	8.92	9.14
MgO	2.17	2.31	1.39	1.21
Fe ₂ O ₃	6.46	3.42	2.89	1.67
TiO ₂	ND	ND	47.5	39.4
Na ₂ O	5.20	2.53	0.27	0.13
CaO	2.24	1.27	0.28	0.06
K ₂ O	0.46	0.39	0.24	0.21

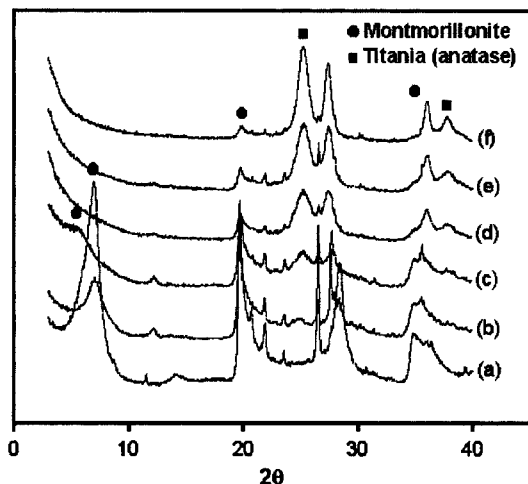


Fig. 2. XRD patterns of bentonites and Ti-PILCs.

(a) FB, (b) KNB, (c) Ti-PILC2, (d) Ti-PILC4, (e) Ti-PILC5, (f) Ti-PILC5F.

필러링된 타이타니아의 양이 증가할수록 낮은 각쪽으로 이동하였으며, bentonite 단위 그래당 타이타늄의 몰수가 20 mmol 이상의 조건에서 제조된 경우는 (001) 면의 특성피크가 거의 사라짐을 확인할 수 있었다. (001) 면 피크의 낮은 각쪽으로의 이동은 점토의 층간거리가 증가함을, 즉 (001) 면의 d-spacing이 증가함을 나타내는 것이다. Montmorillonite의 특성피크의 감소는 규칙적인 층상구조의 감소를 나타내는 것으로 이 현상은 같은 조건에서 제조된 경우에도 오븐에서 건조한 경우보다 냉동건조함으로써 보다 더 현저하게 나타남을 확인할 수 있는데, 이는 Ti-PILC 층상구조가 delamination됨으로써 규칙적인 층상구조와 montmorillonite의 결정성이 파괴됨을 보여주는 것이다. 또한 이러한 delamination은 세공구조내에 새로운 macropore의 발달로 연결될 수 있을 것이다.

3-2. NO의 선택적 제거반응

3-2-1. NH₃에 의한 NO의 선택적 제거

Fig. 3에서는 본 연구에서 제조된 Ti-PILC 담체와 활성물질의 종류에 따른 SCR 반응활성을 볼 수 있다. Ti-PILC에 1중량%로 동일하게 담지된 다양한 활성물질들의 암모니아 SCR 반응활성을 관찰한 결과 Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 것처럼 기준에 가장 우수한 암모니아 SCR 촉매로 알려진 바나디아가 가장 좋은 반응성을 보였다. 크로미아의 경우 저온에서는 높은 활성을 보였으나 300 °C 이상의 고온에서 암모니아 산화반응을 보다 활성화시킴으로써 NO 제거반응의 활성감소가 완연하게 관찰되었으며, 또한 크로미아 촉매는 SO₂와 같은 황화합물에 대한 내구성이 매우 취약한 것으로 알려져 있다[21]. 따라서 이는 황화합물이 제거된 조건에서 저온 SCR 촉매로서는 가능성을 보이나 일반적인 발전소와 같이 다량의 황화합물을 포함하는 고정원에 적용하기 위한 SCR 촉매로는 문제점이 있는 것으로 생각된다.

또한 바나디아 촉매들의 담체에 따른 반응성의 영향을 확인하기 위하여 Ti-PILC 이외에 타이타니아, 알루미늄 그리고 지르코니아에 담지된 경우와 비교한 결과, Fig. 3(b)에서 관찰할 수 있는 것처럼, Ti-PILC에 담지된 바나디아 촉매가 기타 담체에 비해 가장 우수한 반응성을 보일 뿐만 아니라 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 비하여도 비교적 높은 NO_x 제거활성을 보였다. 특히, MoO₃ 또는 WO₃같은 조촉매의 첨가에 의한 최적화가 이루어지지 않은 촉매임을 감안하면 새로운 SCR 촉매로서의 V₂O₅/Ti-PILC의 가치는 매우 높은 것으로 생각된다.

SCR 반응성에 대한 타이타니아의 필러링 효과를 보다 직접적으로

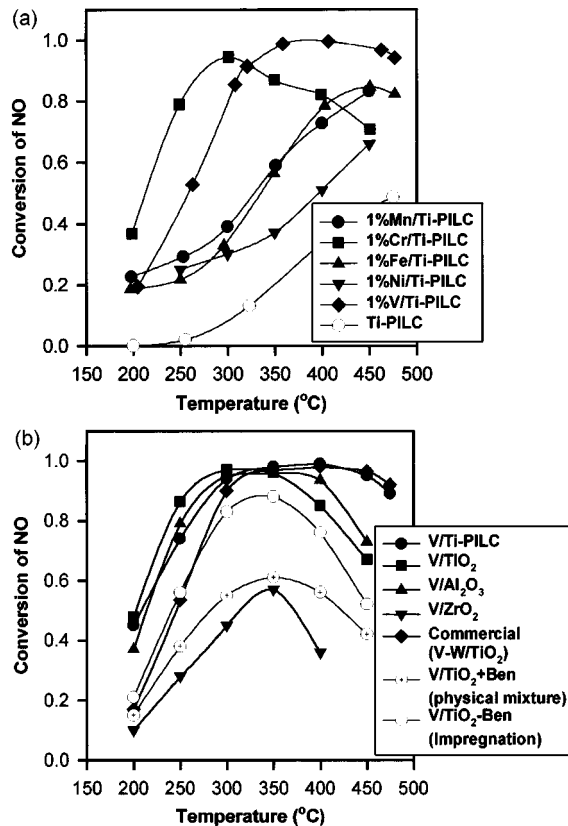


Fig. 3. Comparison of NO removal activity by NH₃ with respect to metal, (a), and catalyst support, (b).

확인하기 위하여 같은 양의 타이타니아를 bentonite와 물리적으로 혼합한 경우와 bentonite에 타이타니아를 함침한 경우에 바나디아를 담지하여 SCR 반응활성을 V₂O₅/Ti-PILC 촉매와 비교한 결과, Fig. 3(b)에서 확인할 수 있는 것처럼 필러링이 되지 않은 촉매의 경우는 같은 양의 타이타니아 존재함에도 불구하고 반응성이 현저하게 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 필러링된 타이타니아만의 독특한 물리화학적 특성이 반응활성점으로 작용하는 바나디아의 표면구조에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 활성물질인 바나듐과 필러링된 타이타니아의 함량에 따른 SCR 반응활성을 보여주는데 바나디아가 담지되지 않은 Ti-PILC의 경우도 400 °C 이상의 온도에서는 최고 50% 정도의 NO 제거활성을 나타낼 수 있다. 그러나 바나디아가 담지됨으로써 현저한 활성증가를 관찰할 수 있었으며, 350 °C 이하의 저온에서는 바나듐의 담지량에 따라서 점진적으로 반응활성이 증가함을 알 수 있었다. 그러나 5%의 바나듐이 담지된 경우는 저온에서의 활성증가보다 NH₃ 산화반응에 의한 고온에서의 활성감소가 완연함을 관찰할 수 있는데 이는 촉매상에 반응조건에 따른 최적의 바나듐 함량이 존재함을 의미한다. 또한 필러링된 타이타니아의 함량과 SCR 반응성과의 관계 역시 비례적임을 확인할 수 있었다. 그러나 bentonite 단위 그래당 사용된 Ti의 몰수가 10 mmol 이상에서 제조된 경우에는 반응활성에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있는데 이는 bentonite 단위 그래당 10 mmol Ti 이상의 조건에서 제조된 Ti-PILC의 경우 Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 PILC에 필러링될 수 있는 타이타니아의 함량이 포화되었기 때문으로 생각된다.

3-2-2. H₂O와 SO₂의 영향

Ti-PILC 촉매에 담지된 바나디아 촉매의 수분과 황화합물에 대한 영

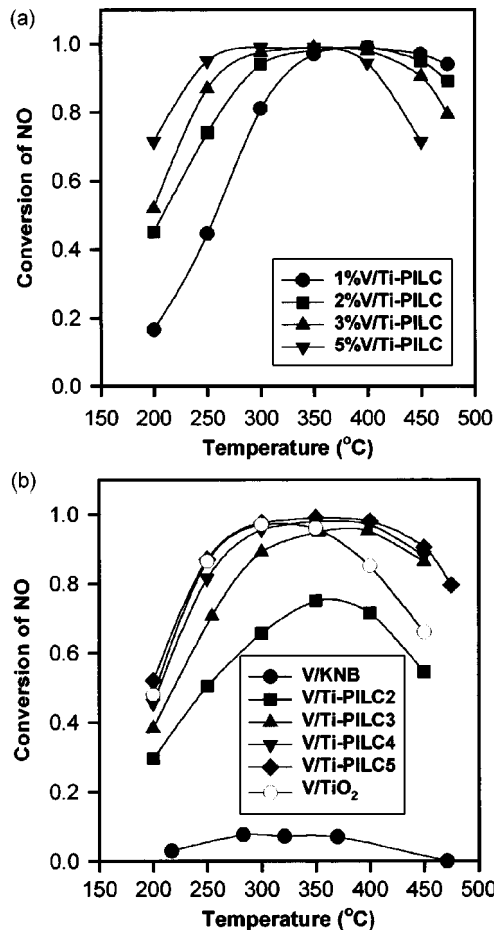


Fig. 4. Comparison of NO removal activity by NH₃ with respect to vanadia loadings, (a), and the amounts of titania pillared, (b).

향은 Fig. 5에서 관찰할 수 있다. 수분의 영향은 가역적으로 작용하며, 수분함량이 2% 이상인 경우는 수분이 NO 제거활성에 미치는 영향이 일정해짐을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 5(a)에서 볼 수 있는 것처럼 400 °C 이상의 영역에서는 오히려 질소산화물의 제거활성이 증가됨을 알 수 있는데, 이는 일반적으로 SCR 촉매에서 알려진 것처럼 수분의 영향이 NH₃ 산화반응을 억제함으로써 NO 환원반응의 선택도가 상대적으로 개선되기 때문인 것으로 생각된다[22].

NO의 선택적 촉매 환원공정은 배기가스 중의 황화합물에 의한 활성 저하를 중요하게 고려해야 한다. 황화합물에 대한 SCR 촉매의 활성저하는 일반적으로 잘 알려진 것처럼 촉매가 SO₂의 산화반응을 활성화시킴으로써 생성된 SO₃가 NH₃와 반응하여 형성된 암모늄 황산염(ammonium sulfate)이 촉매의 세공입구를 막거나 세공을 채움으로써 반응물이 촉매의 활성 site로 접근하는 것을 막기 때문인 것으로 알려져 있다[23, 24]. 특히, 300 °C 이하의 낮은 온도에서는 암모늄 황산염이 분해되지 않고 촉매의 표면에 축적됨으로써 활성저하가 보다 심하게 일어나며 이러한 활성저하 현상을 개선할 수 있는 방법으로 촉매의 세공구조를 조절함으로써 촉매독으로 작용하는 SO₂의 상대적인 낮은 확산도를 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 Ti-PILC의 가장 큰 특징인 세공구조를 다양하게 조절함으로써 SO₂에 대한 내구성 연구를 수행하였다. Fig. 5(b)에서 확인할 수 있는 것처럼 기존의 타이타니아에 담지된 바나디아 촉매의 경우 매우 빠른 활성감소 경향을 보이는 반면에 Ti-PILC에 담지된 바나디아 촉매의 경우(V/Ti-PILC4) 상용 바나디아 촉매와 비슷한 내구성

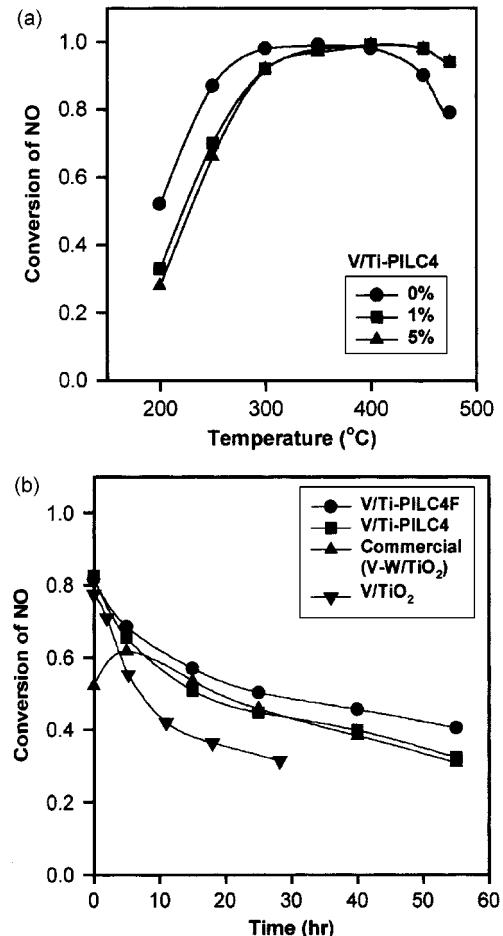


Fig. 5. Water, (a), and sulfur, (b), tolerances of V₂O₅/Ti-PILC catalyst for the reduction of NO by NH₃.

Table 3. Physicochemical properties of Ti-PILCs

	TiO ₂ (wt%)	S.A.(m ² /g)	Pore vol.(cm ³ /g)
KNB	-	25.5	0.081
Ti-PILC1	8.5	-	-
Ti-PILC1F	-	-	-
Ti-PILC2	15	146.2	0.169
Ti-PILC2F	-	166.2	0.182
Ti-PILC3	30.7	-	-
Ti-PILC3F	-	-	-
Ti-PILC4	47.5	182.2	0.228
Ti-PILC4F	-	230.3	0.266
Ti-PILC5	49.3	169.2	0.284
Ti-PILC5F	-	211.1	0.341

을 보임을 알 수 있으며, 또한 냉동건조를 통하여 제조된 Ti-PILC에 담지된 바나디아 촉매의 경우(V/Ti-PILC4F) 황화합물에 대한 내구성이 완연하게 개선됨을 확인할 수 있었다. 이는 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 Ti-PILC의 높은 비표면적과 독특한 세공구조에 의한 것으로 생각되며, 이로부터 세공구조의 활성저하에 대한 영향을 확인할 수 있었다.

4. 고 찰

PILC 촉매의 중요한 특성 중의 하나는 촉매의 구조적, 물리적 특성의 유연성으로, 이로 인해 PILC 촉매는 제조조건과 방법에 따라서 다양

한 세공의 크기와 분포, 그리고 높은 비표면적을 가짐으로써 우수한 촉매적 응용성을 가질 수 있다. 특히, SCR 반응에서 촉매의 세공구조와 크기분포는 반응활성뿐만 아니라 촉매독과 SO_2 에 대한 내구성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[14, 19]. 따라서 본 연구에서는 이러한 면에서 아주 좋은 장점을 지닌 Ti-PILC 촉매의 물리적, 구조적 특성을 확인하고 이러한 특성과 SCR 반응성과의 관련성을 알아보았다.

4-1. Ti-PILC의 표면적과 세공구조

Ti-PILC의 비표면적과 세공부피 등 촉매제조방법에 따른 물리적 성질의 변화는 Table 3에서 잘 보여주고 있다. 필러링의 직접적인 효과로 비표면적과 세공부피가 상당히 증가함을 알 수 있으며, 또한 냉동건조를 함으로써 오븐에서 건조한 것보다 향상된 물리적 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 Ti-PILC 촉매의 독특한 물리적인 특성은 Fig. 3(b)에서 볼 수 있는 것처럼 같은 양의 타이타니아가 물리적으로 담지 또는 혼합된 경우보다 필러링에 의해서 제조된 촉매의 SCR 반응활성이 현저하게 우수한 이유로 설명되어질 수 있을 것이다.

촉매의 세공구조는 이미 언급된 것처럼 촉매독에 대한 내구성에 많은 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 Ti-PILC의 제조조건에 의한 세공구조의 변화를 관찰함으로써 SCR 반응활성 및 촉매의 내구성과의 상관관계를 확인하였다. Fig. 6은 bentonite와 Ti-PILC의 흡, 탈착 등온선과 세공크기분포를 나타낸 것으로 타이타니아의 필러링에 따른 세공의 모양과 구조의 변화를 관찰할 수 있다. 타이타니아가 필러링되지 않은 bentonite는 주로 microporous 물질에서 보여지는 Type I의 흡착 등온선을 가지나 필러링되는 타이타니아의 양이 증가하고 냉동건조를

함으로써 전체적인 흡, 탈착량이 증가할 뿐만 아니라 mesoporous와 macroporous한 물질에서 보여지는 Type IV와 Type II의 흡착 등온선 형태로 변해감을 확인할 수 있었는데, 이는 촉매의 세공구조 내에 mesopore와 macropore의 발달을 의미한다. 또한 Fig. 6(a)는 냉동건조를 함으로써 흡, 탈착시 N_2 등온선의 hysteresis가 현저히 감소함을 보여준다. Hysteresis 현상은 미세한 세공의 모세관 응축으로 일어나는 것으로 이 현상의 감소는 세공모양과 구조의 변화를 의미한다. 필러링과 delamination에 의한 이러한 세공구조의 변화가 앞서 Fig. 3-5로부터 관찰할 수 있었던 것처럼 Ti-PILC계 촉매의 SCR 반응활성 및 내구성에 직접적으로 영향을 주는 가장 중요한 인자로서 생각할 수 있다.

Ti-PILC는 Fig. 6(b)에서 볼 수 있는 것처럼 이중 또는 다중 세공크기분포를 가질 수 있을 뿐만 아니라 타이타니아의 필러링 정도와 건조방법에 따라서 세공구조는 다양하게 조절될 수 있다. Bentonite의 단위 그래당 사용된 타이타늄의 몰수가 10 mmol까지 제조된 Ti-PILC의 경우는 세공지름이 35 Å 정도의 작은 mesopore가 발달함을 알 수 있으며 단위 그래당 몰수가 20 mmol로 증가되어 제조된 Ti-PILC의 경우에는 세공지름이 35 Å인 세공이 보다 큰 세공으로 발달해감으로써 55와 200 Å 정도의 큰 mesopore가 새롭게 형성됨을 알 수 있었다. 이는 Ti-PILC 제조시 타이타니아 함량이 증가함에 따라서 필러링되지 못하고 물리적으로 담지되어 있는 타이타니아에 의해 형성된 세공도 있을 수 있으나 Fig. 2의 XRD 결과에서 확인할 수 있었던 것처럼 bentonite의 단위 그래당 타이타늄의 몰수가 20 mmol로 제조된 경우 층상구조가 파괴되면서 delamination되기 때문으로 생각된다.

또한 bentonite의 단위 그래당 사용된 타이타늄의 몰수가 10과 20 mmol로 제조된 Ti-PILC를 냉동건조함으로써 각각 300에서 500 Å 이상의 새로운 세공이 형성됨을 확인할 수 있었는데, 이는 Fig. 5(b)에서 관찰할 수 있었던 냉동건조를 통하여 제조된 Ti-PILC계 촉매가 우수한

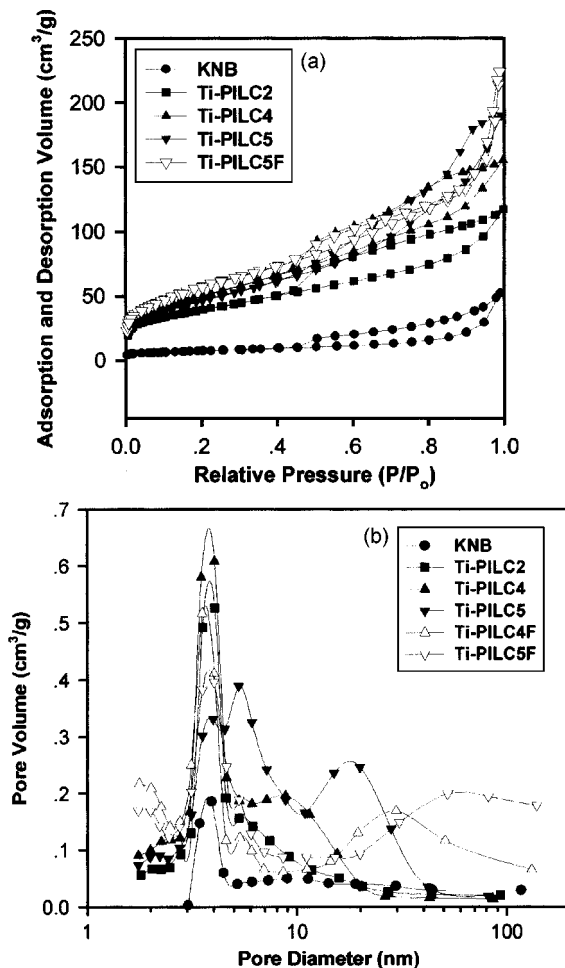


Fig. 6. N_2 isotherms and pore size distributions of KNB and Ti-PILCs.

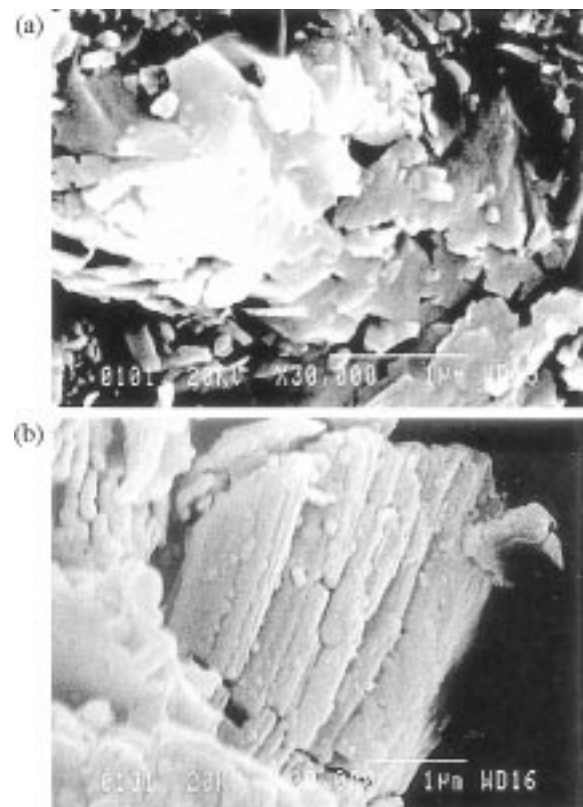


Fig. 7. Surface morphologies of bentonites observed by SEM.

(a) KNB, (b) FB.

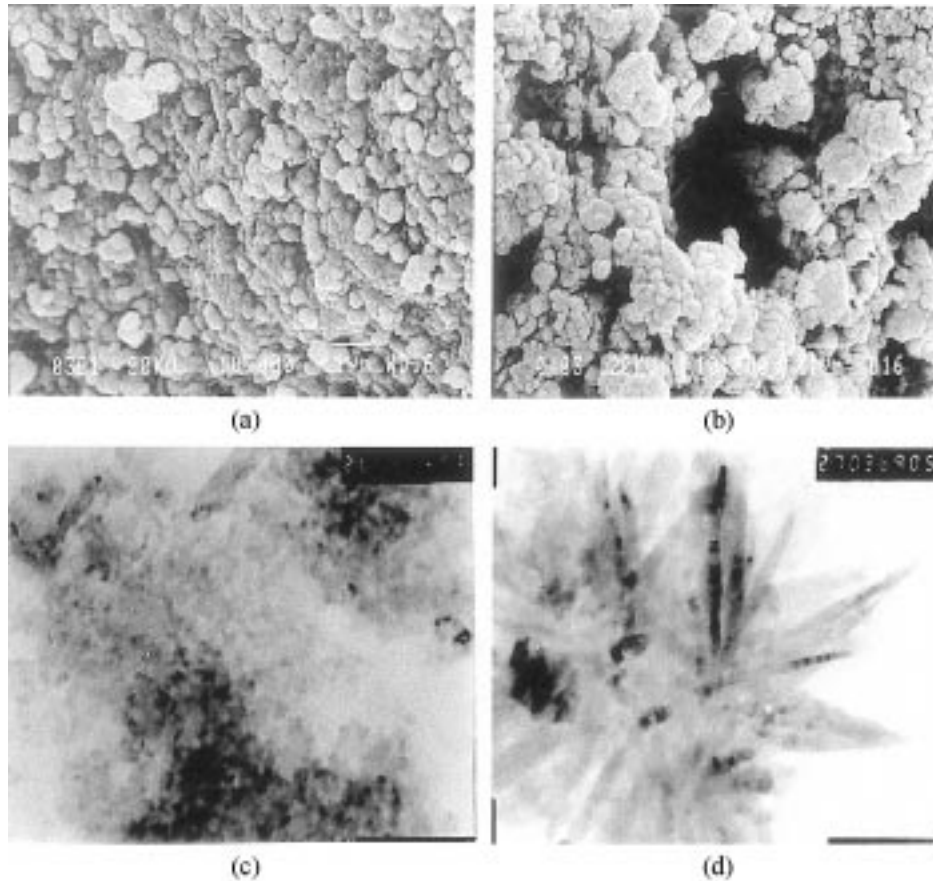


Fig. 8. SEM & TEM images of Ti-PILC with respect to drying method.
SEM: (a) Air-dry, (b) Freeze-dry. TEM: (c) Air-dry, (d) Freeze-dry.

SO₂ 내구성을 보인 이유로서 설명될 수 있을 것이다. 이미 언급한 것처럼 촉매가 micropore와 macropore들을 동시에 가질 경우 macropore가 상대적으로 확산저항의 영향을 많이 받는 촉매독들에 대한 유도세공으로 작용함으로써 활성저항을 완화시킬 수 있기 때문이다[11, 14, 19]. 냉동건조를 통하여 형성된 큰 mesopore와 macropore들은 Ti-PILC 층의 delamination에 의해 형성된 edge-to-face 또는 edge-to-edge aggregation들에 의해서 형성되어진 “house-of-cards” 구조로부터 기인하는 것으로 생각된다.

4-2. Ti-PILC의 형상

Fig. 7은 KNB와 FB의 형상을 SEM으로 관찰한 것이다. KNB는 얇은 껍질들이 다소 불규칙적으로 층상구조를 형성하고 있음을 알 수 있었으며, FB는 KNB보다는 매우 정돈된 층상구조로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 2의 XRD pattern에서 보여지는 KNB의 (001) 면 결정구조를 나타내는 피크의 세기가 FB보다 낮은 이유와 잘 일치한다.

PILC는 건조방법에 따라서 상이한 구조적 특징을 가지는 것으로 알려져 있는데, Fig. 8은 오븐에서 건조한 경우와 냉동건조한 경우의 형상 차이를 나타내는 SEM과 TEM 분석 결과로 오븐에서 건조한 경우 규칙적인 입자분포를 보여주나 냉동건조를 한 경우는 입자분포가 불규칙하며, 이로 인하여 큰 macropore들이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 특히, 냉동건조된 Ti-PILC의 TEM 결과로부터 입자들이 잘 발달된 침상구조를 가짐을 알 수 있었다. 이는 앞서 세공크기분포에서 고찰하였던 것처럼 냉동건조에 의한 Ti-PILC의 층들의 delamination됨으로써 형성된 edge-to-edge 또는 edge-to-face aggregation에 의해서 “house-

of-cards” 구조가 형성되어 있음을 직접적으로 보여준다. 그러므로 Ti-PILC 촉매를 냉동건조한 경우 Ti-PILC 층이 delamination되어 새로운 mesopore와 macropore들이 형성되므로 불규칙적인 세공구조와 multimodal 세공크기분포를 가짐을 확인할 수 있었고 이러한 구조가 SCR 반응에 우수한 성능을 보여준 이유로 생각되어진다.

5. 결 론

바나디아가 담지된 Ti-PILC 촉매는 NH₃ SCR 반응에서 매우 우수한 반응성과 황화합물에 대한 내구성을 보여주었고 이는 타이타니아의 필러링에 의해 유도되어진 높은 비표면적과 독특한 세공구조에 기인한 것이다. 특히 냉동건조에 의해서 제조되어진 Ti-PILC 촉매의 경우 macropore가 새롭게 형성됨으로써 micropore와 macropore가 동시에 존재하는 이중 또는 다중 세공크기분포를 가짐을 알 수 있었는데, 이는 Ti-PILC의 층상구조가 delamination됨으로써 형성된 “house-of-cards” 구조로부터 유도되어짐을 확인할 수 있었다. 또한 냉동건조를 통하여 촉매의 세공구조를 변화시킴으로써 SCR 반응에서 황화합물에 대한 촉매 내구성을 향상시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Pinnavaia, T. J.: *Science*, **220**(4595), 365(1983).
2. Figueras, F.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**(3), 457(1988).
3. Cheng, S.: *Catal. Today*, **49**, 303(1999).
4. Ocelli, M. L.: *Catal. Today*, **2**, 339(1988).

5. Dominguez, J. M., Botello-Pozos, J. C., Lopez-Ortega, A. L., Ramirez, M. T., Sandoval-Flores, G. and Rojas-Hernandez, A.: *Catal. Today*, **43**, 69(1998).
6. Hernando, M. J., Pesquera, C., Blanco, C., Benito I. and Conzales, F.: *Appl. Catal. A: General*, **141**, 175(1996).
7. Flego, C., Galasso, L., Millini, R. and Kiricsi, I.: *Appl. Catal. A: General*, **168**, 323(1998).
8. Mishra, T. and Parida, K.: *Appl. Catal. A: General*, **166**, 123(1998).
9. Sun Kou, M. R., Mendioroz, S. and Guijarro, M. I.: *Thermochimica Acta*, **323**, 145(1998).
10. Del Castillo, H. L., Gil, A. and Grange, P.: *J. Phys. Chem. Solids*, **58**(7), 1053(1997).
11. Chae, H. J., Nam, I.-S., Kim, Y. G., Yang, H. S., Choi, H. C. and Song, S. L.: *Studies in Surface Sci. and Catal.*, **125**, 595(1999).
12. Nam, I.-S., Chae, H. J., Song, S. L., Yang, H. S. and Choi, H. C.: Korean Patent Application, 98-39686(1998).
13. Long, R. Q. and Yang, R. T.: *Appl. Catal. B*, **24**, 13(2000).
14. Cheng, L. S., Yang, R. T. and Chen, N.: *J. Catal.*, **164**, 70(1996).
15. Ding, Z., Zhu, H. Y., Lu, G. Q. and Greenfield, P. F.: *J. of Colloid and Interface Science*, **209**, 193(1999).
16. Reddy, B. M., Ganesh, I. and Reddy, E. P.: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1769(1997).
17. Matralis, H. K., Ciardelli, M., Ruwet, M. and Grange, P.: *J. Catal.*, **157**, 368(1995).
18. Nam, I.-S.: *Catalyst*, **3**(2), 5(1987).
19. Beeckman, J. W. and Hegedus, L. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 969(1991).
20. Hwang, W. C., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 104(1990).
21. Chae, H. J., Soh, B. W., Choi, J. H., Lee, J. S. and Nam, I.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 623(1999).
22. Topsoe, N. Y., Slabiak, T., Causen, B. S., Srnak, T. Z. and Dumesic, J. A.: *J. Catal.*, **134**, 742(1992).
23. Ham, S. W., Choi, H., nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(5), 1616(1995).
24. Nam, I.-S., Eldridge, J. W. and Kittrell, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 192(1986).