

SCR 공정에서 Calcium 성분이 V_2O_5/TiO_2 촉매 활성에 미치는 영향

김진길 · 박광희* · 홍성창* · 이의동** · 강 용†

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 대학로 99
*경기대학교 일반대학원 환경에너지시스템 공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6
**하나점사기술(주)
465-220 경기도 하남시 초이동 337-10
(2012년 3월 8일 접수, 2012년 6월 20일 채택)

Effects of Calcium on the Activity of V_2O_5/TiO_2 Catalysts in SCR Processes

Jin-Kil Kim, Kwang-Hee Park*, Sung-Chang Hong*, Eui-Dong Lee** and Yong Kang†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
99 Deahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea

*Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University,
94-6 San, Iui-dong, Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Korea

**HANA I&E, 337-10, Choi-dong, Hanam, Gyeonggi-do, 465-220, Korea

(Received 8 March 2012; accepted 20 June 2012)

요 약

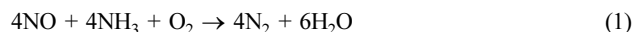
장기간 운전되는 선택적 촉매 반응공정(SCR Process)에서 V_2O_5/TiO_2 촉매의 활성저하에 미치는 요소들에 대해 고찰하였다. V_2O_5/TiO_2 촉매의 활성은 공정이 8개월 정도 운전되었을 때 급격히 감소하였다. ICP-AES 분석결과, 공정에서 사용된 V_2O_5/TiO_2 촉매의 활성이 저하되는 것은 선택적 촉매반응공정에서 환원제로 요소용액에 첨가된 칼슘성분에 기인되는 것으로 사료되었다. NH_3 -TPD 실험결과, 칼슘성분과 같은 강한 염기성 성분은 촉매의 산도에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로 비록 농도가 매우 적은 범위라도 칼슘성분이 선택적 촉매 반응공정에서 촉매의 활성도 저하의 원인이 되는 것으로 사료되었다.

Abstract – Factors acting on the deactivation of V_2O_5/TiO_2 catalysts were investigated in the selective catalytic reduction (SCR) process for long term operation. The activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts was decreased rapidly after 8 months from the starting of operation in the selective catalytic reaction processes. From ICP-AES analysis, the deactivation of the used catalysts could be caused from the calcium component included in urea solution as a reducing agent. It was found from the NH_3 -TPD experiments that the strong basic element like Ca component drastically affected the acidity of the V_2O_5/TiO_2 catalyst. The results gave an explanation on the reason why the component of Ca, even though its concentration is very low, could lead to the deactivation of V_2O_5/TiO_2 catalyst in the selective catalytic reaction processes.

Key words: V_2O_5/TiO_2 , Selective Catalytic Reduction, Catalyst Deactivation, NH_3 -TPD

1. 서 론

산성비와 광화학 스모그의 유발 물질인 질소산화물(이하 NO_x)을 제거하기 위한 연소 후 배기가스 처리방법 중 NO_x 의 높은 제거효율과 기술의 안정성 면에서 암모니아를 환원제로 이용한 선택적 촉매 환원법(Selective catalytic reduction: SCR)이 널리 사용되고 있다[1]. 이러한 NH_3 -SCR 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



V_2O_5/TiO_2 촉매는 질소산화물 제거효율의 증진을 위해 조촉매(promoter)로 텅스텐산화물(WO_3)과 몰리브덴산화물(MoO_3)을 첨가한 $V_2O_5/WO_3(MoO_3)-TiO_2$ 의 형태로 사용되는데 이 촉매는 높은 활성과 SO_2 에 대한 저항성이 우수하여 상업적으로 안정된 기술로써 알려져 있다[2-4]. 그러나, $V_2O_5/WO_3(MoO_3)-TiO_2$ 촉매 역시 알칼리 및 알칼리 토금속에 의해 활성이 저하될 수 있으며, 고온의 열에 의해서도 촉매의 활성저하가 발생할 수 있다[5-9]. V_2O_5/TiO_2 촉매의 활성에 알칼리 금속이 미치는 영향에 대한 연구는 많은 연구자들에

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

*이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

의해 이루어졌다[10,11]. Shikada 등 [11]은 나트륨(Na)과 리튬(Li)의 첨가에 의해서는 이들 촉매의 활성이 증가되나, 칼륨(K)성분에 의해서는 촉매의 활성이 저하된다고 보고하였다. 반면, Tang 등[8]은 나트륨과 칼슘(calcium)성분은 V₂O₅/TiO₂ 촉매 표면의 산도(acidity)와 촉매의 환원력을 감소시켜 촉매의 활성을 저하시킨다고 하는 상반된 주장을 하였다. V₂O₅/TiO₂ 촉매가 열에 의해 활성이 저하되는 것은 이 촉매의 담체인 TiO₂가 아나타제(anatase)에서 루타일(rutile)로의 상전이가 일어나면서, 비표면적의 감소와 촉매 표면에 존재하는 free-V₂O₅의 응집(Agglomeration)과 결정화(Crystallization) 등이 일어나기 때문으로 해석되고 있다[5].

SCR 방법을 이용하여 NO_x를 제거하는 공정에서는 환원제가 필수적인데, 환원제 확보를 위해 무수암모니아(Anhydrous ammonia)나 암모니아수(Ammonia water) 등을 저장하는 시설을 별도로 설치하는 것은 안전상의 문제가 있다. 이러한 이유로 암모니아계 환원제 중 안전성이 비교적 높은 요소(Urea)를 사용할 수 있는데 요소는 열에 의해 쉽게 암모니아와 수분으로 분해되므로 SCR의 환원제로 사용되고 있다. 요소는 SCR 반응에서 NH₃를 공급하기 위한 전구 물질로 사용될 때 30~40%의 수용액 형태인 요소수(Urea solution)로 환원제의 기능을 수행한다. Urea-SCR 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그러나 요소수(urea solution)에는 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 활성에 영향을 미칠 수 있는 Na, Ca, K 등과 같은 원소들이 미량 포함되어 있다[12].

따라서, 본 연구에서는 NO_x 제거를 위한 V₂O₅/TiO₂ 촉매가 장기간 SCR 공정에 사용 시 350 °C 이상의 온도에서 환원제로 사용되는 요소수(Urea solution)에 포함된 미량의 원소들 특히 칼슘성분이 촉매의 활성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 촉매 시료 채취 및 제조

본 연구에 사용된 촉매는 150,000 Nm³/hr 규모 보일러의 SCR 반응장치에 장입(Installation)되는 V₂O₅/TiO₂ 상용촉매를 사용하였다. 이 촉매의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 촉매의 비표면적(Specific surface area)은 58 m²/g이었고, 일차결정입자크기(Primary Particle Size)는 22 nm이었으며, 평균입자크기(Median particle size)는 1.56 μm 이었다. 촉매의 입도분석은 Malvern Mastersizer-s (Malvern 사 제조)로 하였으며 촉매시료의 입도분포는 Fig. 1과 같다. 사용되기 전의 촉매(Fresh cat.)와 사용된 촉매(Used cat.)를 사용된 개월 수에 따라 채취하여 각각 시료로 선택하였다.

Ca 성분이 촉매의 활성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Ca(NO₃)₂ 수용액을 V₂O₅/TiO₂ 촉매와 Ca/V의 몰비(X)로 0~0.5의 범위에서 함침한 후, 100 °C에서 12시간 건조하고 500 °C에서 3시간 소성하였다. 실험에 사용된 촉매는 균일성의 유지를 위하여 유압프레스를 이용하여 5,000 pound의 힘을 가하여 Pelleting한 후 40~50 μm 크기의 촉매로 체질(Sieving)하여 사용하였다.

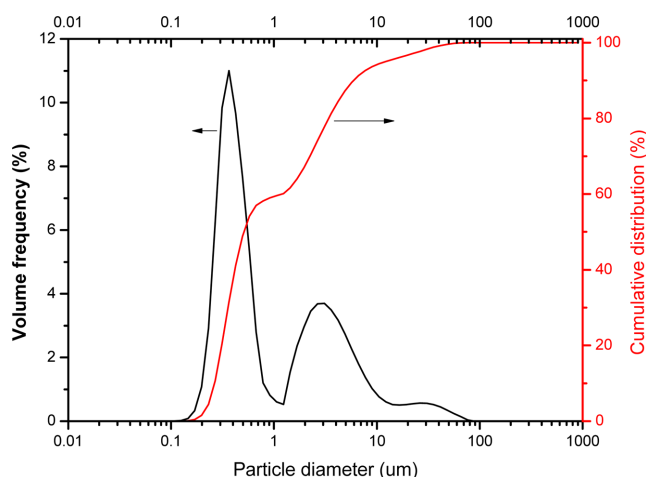


Fig. 1. Size distribution of V₂O₅/TiO₂ catalyst.

2-2. 촉매 활성 실험

촉매의 활성실험에 사용한 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응기로 내경이 8 mm인 석영관(Quartz pipe)으로 제작하였으며, 촉매 층을 고정하기 위하여 Quartz wool을 사용하였다. 반응기에 공급되는 가스는 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow controller, MKS Co.)를 사용하여 공급유량을 조절하였다. 반응 물질의 구성은 NO 400 ppm, NH₃ 400 ppm, O₂ 8 vol%, H₂O 8 vol%와 Balance 가스는 Ar을 사용하였다. 300 mg(약 0.5cc)의 시료를 반응기 내부에 충전하였으며 전체 유량은 대기조건 하에서 500 cc/min가 되도록 조정하였는데, 이 상태에서의 공간속도(GHSV, Gas Hourly Space Velocity)는 6.0 × 10⁴ hr⁻¹ 이었다. 또한, 질소가스를 기체수분공급장치(bubbler)에 의해 수분을 함유하도록 하여 반응기에 주입하였다. 이 때 공급되는 수분의 양을 일정하게 하기 위하여 이중 자켓 형태의 기체수분공급장치(Bubbler) 외부에 항온수조를 이용하여 일정온도(45 °C)의 물을 순환시켰다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO/NO₂의 농도는 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, NH₃의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 저온순환수조로 영하 40 °C를 유지하여 수분을 제거한 후 유입하였다. 모든 데이터는 정상 상태에서의 값은 선택하였으며, NO_x 전환율은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{NO}_x \text{ conversion (\%)} = \frac{[\text{NO}+\text{NO}_2]_{\text{in}} - [\text{NO}+\text{NO}_2]_{\text{out}}}{[\text{NO}+\text{NO}_2]_{\text{in}}} \quad (3)$$

2-2. 촉매 특성분석

촉매의 비표면적(BET surface area) 및 공극분포(Pore size distribution) 측정은 Micromeritics사의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, 공극분포는 Kelvin 식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하

Table 1. Chemical composition of V₂O₅/TiO₂ Catalyst

Chemicals	TiO ₂	WO ₃	V ₂ O ₅	SiO ₅	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₄ ²⁻
Composition (wt%)	72	10	4.2	6.0	4.8	0.8	2.2

는 방법인 BJH (Barrett-Joyer-Hanlenda) 법에 의하여 계산하였다. 이때 각각의 시료는 400 °C에서 3시간 동안 진공상태로 잔여가스를 제거한 후 분석하였다.

촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD(X선 회절 분석법) 분석을 수행하였으며, XRD pattern은 Rigaku 사의 D/Max-III (3 kW) Diffractometer에 의하여 분석되었다. 방사 소스(Radiation source)로는 Cu K α ($\lambda=0.1506$ nm)가 사용되었으며, $2\theta = 10\sim90^\circ$ 범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 주사속도에 의하여 측정하였다. 일차결정입자크기(Primary Particle Size)를 계산하기 위하여 Scherrer's equation을 사용하여 계산하였으며 그 식은 다음과 같다.

$$D(\text{nm}) = 0.9 \times \lambda / B \times \cos\theta \quad (4)$$

여기서, B는 반가폭, θ 는 회절각, λ 는 0.1506 nm (Cu K α)이다

ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)는 Perkin-Elmer Optima 3000XL를 사용하였다. RF power는 1300 Watt, plasma flow는 15 L/min, coolant flow는 0.5 L/min, nebulizer flow는 0.8 L/min로 하였다

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매의 Ca에 의한 환원력을 위하여 Micromeritics 사의 AutoChem II 2920을 사용하였다. H_2 -TPR을 실시하였다. U자 석영관에 300 mg의 촉매를 충전 후 우선 30 cc/min의 air를 흘리며 400 °C까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온(heating)한 후 30분간 유지하여 촉매 표면의 수분을 제거하였다. 이들 시료는 상온(약 50 °C)로 하강한 후 5.03% H_2/Ar 30 cc/min을 흘리며 촉매표면의 흡탈착을 안정화시켰다. 이후 5.03% H_2/Ar 30 cc/min을 지속적으로 흘리며 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 600 °C까지 승온시키며 TCD를 H_2 의 농도를 관찰하였다. TCD의 기준 기체(reference gas)는 Ar을 하였다.

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매의 Ca에 의한 NH_3 흡착에 대한 영향을 조사하기 위하여 NH_3 -TPD를 실시하였다. 승온장치는 Micromeritics 사의 AutoChem II 2920을 사용하였으며, 사중 극자 질량 분석기(Quadrupole Mass)를 이용하여 NH_3 를 측정하였다. U자 석영관에 300 mg의 촉매를 충전 후 우선 30 cc/min의 air를 흘리며 400 °C까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온(heating)한 후 30분간 유지하여 촉매표면의 수분을 제거하였다. 50 °C로 하강한 후 1.5% NH_3/N_2 50 cc/min으로 30분간 촉매에 NH_3 를 흡착시킨 후 200 cc/min N_2 로 퍼징(purging)하며 충분한 시간 동안 물리 흡착된 NH_3 를 배제시켰다. 이후 200 cc/min N_2 를 흘리며 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 600 °C까지 승온시키며 측정하였다.

3. 실험결과

3-1. 장기간 운전에 따른 SCR 촉매의 활성저하

Fig. 2는 상용 150,000 Nm^3/hr 규모 보일러에서 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매를 이용하여 SCR을 9개월간 운전할 때, 시간에 따른 NO_x 전환율과 SCR 후단에서의 운전온도를 나타낸 것인데, 운전 초기의 활성은 60~70% 정도의 NO_x 전환율을 나타내었다. 운전조건이 변함에 따라 SCR 운전온도가 변하며, 그에 따른 활성변화가 있으나 대체적으로 안정적인 활성을 나타내었다. 그러나 8개월 이후 안정적인 운전온도에도 불구하고 활성이 감소되는 것으로 나타났다. 활성저하의 원인은 SO_2 에 의한 활성저하를 들 수 있는데, 이는 300 °C 이하의 낮은 온도에서 황산암모늄염에 의한 피독에 의해 발생할 수 있기 때

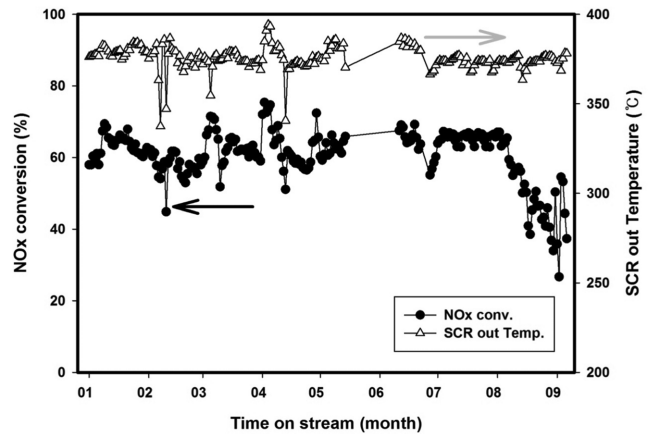


Fig. 2. NO_x conversion (%) of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst and SCR operating temperature time on-stream.

문이다[13]. 그러나 본 연구에서는 운전온도가 대부분 380 °C 이상의 고온에서 운전되므로 이에 의한 피독은 크지 않을 것으로 판단되었다.

활성저하의 다른 원인으로는 고온에 노출된 촉매의 열에 의한 활성저하를 들 수 있다. 즉, 촉매가 고온에서 장기간 노출되면 앞서 언급한 바와 같이 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 의 담체인 TiO_2 가 준안정성(Metastable)인 아나타제(Anatase)에서 루타일(Rutile)로의 상전이가 일어나며, 촉매 표면에 존재하는 free- V_2O_5 의 응집(Agglomeration)과 결정화, 비표면적의 감소 등이 발생하기 때문이다[5]. 따라서 담체인 TiO_2 의 상전이와 free- V_2O_5 의 응집과 결정화를 고찰하기 위하여 비교 대조군으로 사용하지 않은 촉매(Fresh cat.)와 3개월, 5개월 그리고 활성이 급격하게 감소한 후인 9개월 동안 사용된 촉매(Used-cat.)의 시료를 채취한 후 XRD 분석을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 4개의 시료는 모두 Peak의 결정성이 증감함에 따른 Intensity 증가나 반치전폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)의 변화는 관찰되지 않았으며 free- V_2O_5 결정화에 의해 생성될 수 있는 결정성 Peak 또한 관찰되지 않았다. Anatase 고유의 peak만이 관찰되었으며, 열에 의한 Rutile로의 상전이는 발견되지 않았다. Table 2에 나타난 바와 같이 Anatase TiO_2 의 101면(23.5°)의 XRD 패턴으로

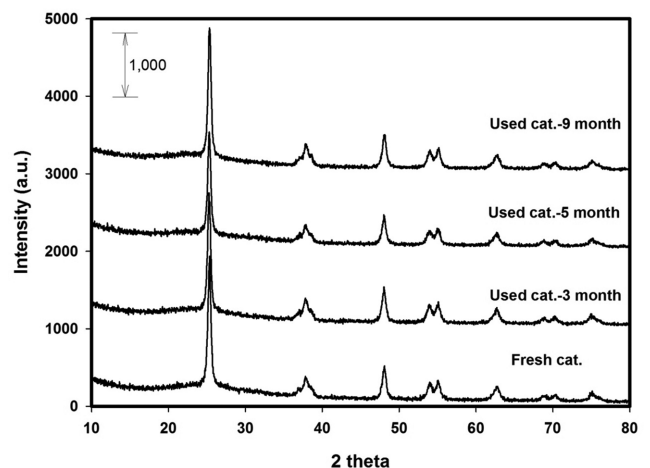
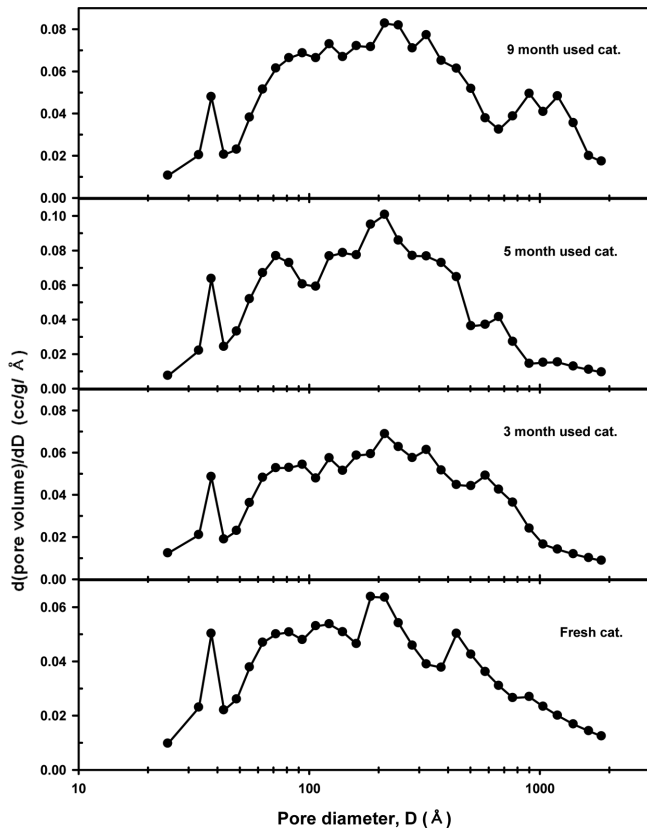


Fig. 3. X-ray diffraction of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts.

Table 2. BET, Total Pore volume, Mean pore diameter and Crystallite size of Catalysts

Catalyst	BET Surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Mean pore diameter (\AA)	Crystallite size ^a (nm)
Fresh cat.	55.4	0.1097	59.884	22
Used cat.-3 month	50.9	0.1030	60.135	21
Used cat.-5 month	53.3	0.1062	60.863	22
Used cat.-9 month	48.3	0.0892	66.054	23

^aSize of crystallite calculated from XRD pattern (2 theta: 25.3, 101 plane of anatase).

**Fig. 4. Pore distribution of V_2O_5/TiO_2 catalysts.**

계산된 결정크기(Crystallite size)는 21~23 nm로 계산되었으며 이로 부터 결정크기의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 고온의 열에 의해 담체인 TiO_2 의 상전이와 free- V_2O_5 의 결정화는 일어나지 않은 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 Fresh cat.와 Used-cat.의 공극 크기 분포(Pore-size distribution)를 나타낸 것인데, 사용시간이 증가할수록 50Å 이하의 공극의 변화는 관찰되지 않았으나 그 이상 크기의 공극분포가 큰 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 촉매입자가 고온의 열에 장기간 노출됨에 따라 일부 미세 공극의 소결(Sintering)이 일어난 것으로 판단할 수 있다. 촉매의 물성을 나타내는 비표면적, 공극의 부피, 평균

공극 직경 등 물성을 정리하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 촉매의 소결에 의하여 비표면적과 전체 공극의 부피는 일부 감소하는 경향을 보였으며, 상대적으로 작은 공극이 감소하여 결과적으로 평균 공극의 직경은 크게 나타났다. 그러나 이러한 물성의 변화가 SCR 반응에서 NOx 전환율을 60%에서 30% 정도로 감소시키는 요인이라 보기는 다소 무리가 있다고 판단되었다. 즉, EUROCAT 촉매를 이용하여 280 °C에서 9,000 h 사용된 촉매에의 비표면적이 사용 전 촉매와 비교하여 최대 55에서 48 m^2/g 으로 감소하고 공극의 부피 또한 0.269에서 0.1674 cm^3/g 으로 감소함에도 불구하고, NOx 전환율은 1% 정도 감소되거나 비슷하다는 연구논문이 발표되고 있기 때문이다[14,15]. 상기 결과들에 의하면 이러한 비표면적 및 공극의 부피 감소가 일부 일어나더라도 촉매에 미치는 영향은 매우 작은 것으로 사료되었다.

SO_2 및 고온의 열에 의한 활성저하 이외에 SCR공정에서 촉매의 활성저하 요인으로 작용하는 것이 알칼리 및 알칼리 토금속의 영향이라 할 수 있다. 미량일지라도 촉매가 알칼리 및 알칼리 토금속에 장기간 노출되었을 때 이들 성분들은 촉매 표면에 축적되어 촉매입자의 활성저하를 야기할 수 있다. 장기간 사용된 촉매의 성분을 분석하기 위해 Fresh 촉매와 3개월, 5개월 그리고 9개월 동안 사용된 촉매의 AES ICP 분석을 수행하였다. 분석항목은 Mg, Al, Na, K, Fe, Cl, S, V, Ti를 분석하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이들 성분에서 각 성분의 함량은 분석하고자 하는 샘플의 위치를 달리 하여 3회 분석하여 평균값을 취하였다. 상대적으로 가장 강한 촉매독으로 알려진 K의 경우[16]에는 그 함량의 변화가 거의 없었으며, 또 다른 촉매 독으로 알려진 Na[9]의 함량 또한 함량의 증가가 발견되지 않았으나, Ca의 경우에는 9개월간 사용된 촉매에서 다른 촉매들과는 달리 많은 양의 변화가 검출되었다. 가장 많은 함량을 차지하고 있는 Ti 성분과의 비율을 보면 그 차이는 더욱 명확하게 나타난다. 즉, 5개월간 사용된 촉매의 Ca/Ti가 0.086인 것에 비해 9개월간 사용된 촉매는 거의 2배에 가까운 0.150으로 나타났다. 이는 다량의 Ca 성분이 촉매에 침적되어 있음을 의미한다.

이러한 촉매 표면에 존재하는 Ca 성분의 함량과 NOx 성분의 전환율과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Ca 함량이 증가함에 따라서 NOx 성분의 전환율이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 촉매입자 활성의 저하 원인으로 Ca 성분에 의한 것으로 판단할 수 있다. Ca 성분에 의한 촉매피독은 Ca 자체의 화학적인

Table 3. Elemental composition of catalysts

Catalyst	Ti	W	Si	Ca	Mg	Al	Na	K	S	V	Ca/Ti
Fresh cat.	44.9	6.3	4.2	2.6	0.05	1.2	0.1	0.16	1.1	0.2	0.057
Used cat.-3 month	45.6	6.2	3.8	2.7	0.08	1.3	0.1	0.12	0.9	0.3	0.059
Used cat.-5 month	43.2	6.5	4.3	3.7	0.01	1.5	0.1	0.20	0.7	0.2	0.086
Used cat.-9 month	42.6	6.9	5.1	6.4	0.07	1.4	0.1	0.18	1.0	0.3	0.150

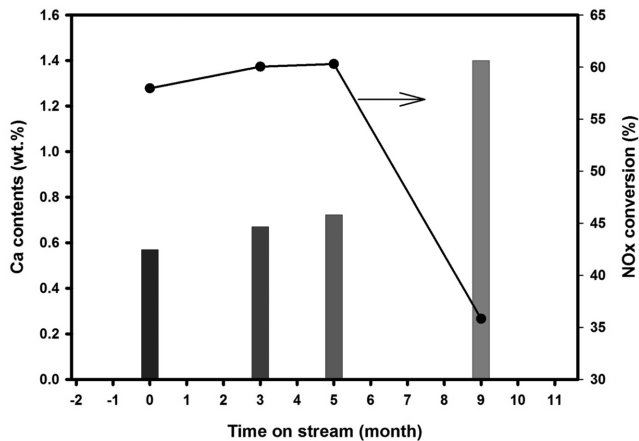


Fig. 5. Ca contents (%) and NO_x conversion (%) of V₂O₅/TiO₂ time on-stream.

결합에 의하여 발생될 수 있으며[18], 또 다른 이유로는 유리된 CaO가 SO₃와 반응하여 촉매표면에 CaSO₄를 형성되고 이러한 CaSO₄는 촉매표면의 파울링 현상을 야기시키며 반응물질이 촉매 내에 확산되는 것을 방지한다고 알려져 있었다[18]. 그러나 원소 분석에서 S 함량의 변화가 없는 것으로 보아 CaSO₄에 의한 촉매의 활성저하라고는 볼 수 없으므로, Ca 성분이 촉매와의 화학결합에 의해 발생한 활성 저하라고 할 수 있다.

3-2. Ca에 의한 SCR 촉매의 활성저하

앞에서 언급하였듯이, 장기간 사용된 SCR 촉매의 활성을 저하시키는 원인은 촉매입자의 표면에 화학 결합된 Ca 성분이 촉매독으로 작용하여 SCR 반응의 활성이 감소된 것이라 할 수 있다. 이를 검증하기 위하여 사용되지 않은 Fresh 촉매에 Ca 이온을 인위적으로 담지시켜 SCR 공정에서 촉매의 활성을 실험하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 Ca/V 함량비가 낮은 경우는 SCR 공정에서 촉매의 활성에 미치는 영향이 매우 미비하였으나, Ca/V 함량비가 0.1 이상에서부터는 Ca 함량이 증가할수록 SCR 공정에서 촉매의 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 9개월간 사용된

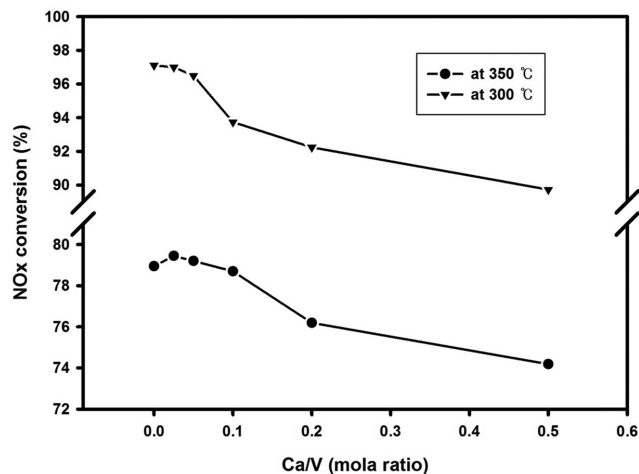


Fig. 6. NO_x conversion (%) at 300 and 350 for the V₂O₅/TiO₂ catalyst with different loading Ca.

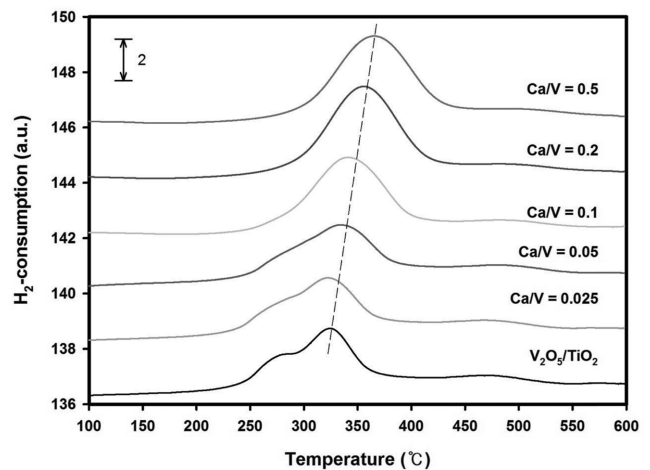


Fig. 7. H₂-TPR profiles of V₂O₅/TiO₂ catalyst with different loading Ca.

촉매의 활성저하에 Ca 성분이 직접적인 영향을 미친 것으로 해석할 수 있다.

V₂O₅/TiO₂ 촉매상에서 SCR 반응은 촉매와 반응물질간의 산소 전이로 진행되는데, Lietti 등 [19]은 NO를 유입시키면 불순물로 존재하는 O₂가 감소하는 시점과 NO의 감소시점이 일치한다고 하였다. 이와 같은 결과는, NO의 성분에 격자산소의 참여를 의미하며 동시에 환원의 용이성이 언급되어 있으므로, V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매가 V₂O₅/TiO₂ 촉매보다 SCR 공정의 활성에 더 효과적인 이유를 촉매의 환원성(Reducibility)의 차이 때문이라고 보고하고 있다. 이에 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 환원성에 Ca 이온이 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Ca 성분의 함량에 따른 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 H₂-TPR 실험을 수행하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 Ca 성분의 함량이 증가함에 따라 수소에 의해 소모되는 최대 환원 Peak가 점차 고온으로 이동되는 것을 알 수 있다. 이는 SCR 공정의 반응은 NH₃에 의한 촉매의 환원과 산소에 의한 재산화로 이루어지기 때문에[20], Ca/V의 몰비가 증가함에 따라 촉매의 환원 능력이 감소되면서 SCR 공정의 활성이 감소된 것으로 판단할 수 있다.

SCR 반응의 첫 번째 단계는 NH₃가 촉매 표면의 산점에 흡착되는

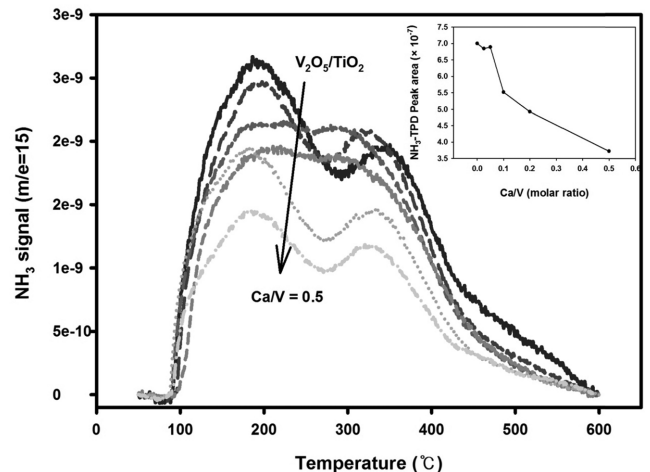


Fig. 8. NH₃-TPD profiles of V₂O₅/TiO₂ catalyst with different loading Ca.

과정으로 촉매의 환원 능력과 더불어 SCR 반응에 있어서 가장 중요한 역할로 작용한다고 할 수 있다. Nicosia[16] 등에 따르면 K 및 Ca 성분 등에 의한 촉매의 활성저하는 브뤼스테드 산점과 V⁺⁵=O점(site)을 막을 정도로 V₂O₅ (010) 표면의 non-atomic hole을 차지함으로써 NH₃가 활성점에 접근하기 어려운 상태를 만들어 발생된다고 하였다. Fig. 8은 V₂O₅/TiO₂ 촉매와 Ca 이온을 함량별로 담지한 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 NH₃-TPD 실험결과를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이, Ca 성분의 함량이 증가할수록 탈착되는 NH₃ (m/e=15)의 intensity가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Nicosia 등 [16]이 주장하는 결론과 같은 현상에 의해 발생된 것으로 판단할 수 있다. Ca 성분의 함량이 증가될수록 촉매의 활성점과 반응하여 자리를 차지하는 양이 증가됨으로써 촉매표면에 NH₃의 흡착을 어렵게 하는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 NH₃ 흡착량이 감소됨에 따라 SCR 촉매의 활성이 저하된다고 할 수 있기 때문이다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 350 °C 이상의 온도에서 요소수를 환원제로 사용하여 NO_x를 제거하는 SCR공정에서 이 공정을 장기간 운전하였을 경우에 사용한 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 활성저하 요인을 규명할 수 있었다.

350 °C 이상의 온도에서 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 이용하여 9개월간 운전 시 8개월 이후부터 촉매의 활성저하가 발생하였으며, 촉매의 비표면적 및 공극의 부피 등 물리적인 특성이 일부 감소는 것으로 나타났다. 그러나, SCR공정에서 장기간 사용된 V₂O₅/TiO₂ 촉매입자의 비표면적과 공극의 부피가 약간 감소하는 것은 촉매입자의 활성저하에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 반면에, SCR공정에서 사용되는 연료 첨가제와 요소수에 미량 포함되어 있는 Ca 성분은 촉매입자의 활성저하에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. SCR공정상에 포함되어 있는 Ca 성분은 촉매입자에 화학흡착되어 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 활성점에 작용하여 NH₃ 성분의 흡착을 저해하고 촉매의 환원력을 감소시킴으로써 촉매입자의 활성이 저하되는 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. Bosch, H. and Janssen, F., "Formation and Control of Nitrogen Oxides," *Catal. Today*, **2**(4), 369-379(1988).
2. Forzatti, P. and Lietti, L., "Recent Advances in De-NO_x Catalysis for Stationary Applications," *Heterogen. Chem. Rev.*, **3**, 33-51 (1996).
3. Alemany, L. J. and Berti, F., "Characterization and Composition of Commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**(4), 299-311(1996).
4. Cho, S. M., "Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO_x Removal," *Chem. Eng. Prog.*, **90**(1), 39-45(1994).
5. Madia, G., Elsener, M., Koebel, M., Raimondi, F. and Wokaun, A., "Thermal Stability of Vanadia-tungsta-titania Catalysts in the SCR Process," *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**(2), 181-190(2002).
6. Saleh, R. Y., Wachs, I. E., Chan, S. S. and Chersich, C. C., "The

Interaction of V₂O₅ with TiO₂(anatase): Catalyst Evolution with Calcination Temperature and O-xylene Oxidation," *J. Catal.*, **98**(1), 102-114(1986).

7. Nikolov, V. and Anastasov, A., "Pre-treatment of a Vanadia-titania Catalyst for Partial Oxidation of o-xylene Under Industrial Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(1), 80-88(1992).
8. Gas, J., Chem, G., Fu, X., Yin, Y., Wu, S. and Qin, Y., "Enhancement Mechanism of SO₂ Removal with Calcium Hydroxide in the Presence of NO₂," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(2), 263-269 (2012).
9. Seo, J. H., Chae, H. J., Kim, T. W., Jeong, K. E., Kim, C. U., Lee, S. B. and Jeong, S. Y., "Influence of Binder on Fe-based Extrudate as Fisher-Tropsch Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(6), 726-731(2011).
10. Tang, F., Xu, B., Shi, H., Qiu, J. and Fan, Y., "The Poisoning Effect of Na⁺ and Ca²⁺ Ions Doped on the V₂O₅/TiO₂ Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃," *Appl. Catal. B: Environ.*, **94**(1-2), 71-76(2010).
11. Shikada, T. and Fujimoto K., "Effect of Added Alkali Salts on the Activities of Supported Vanadium Oxide Catalysts for Nitric Oxide Reduction," *Chem. Lett.*, **12**, 77-80(1983).
12. Abu-Ramadan, E., Saha, K. and Li, X., "Modeling the Depleting Mechanism of Urea-water-solution Droplet for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems," *AIChE J.*, **57**(11), 3210-3225(2011).
13. Park, K. H., Lee, J. Y., Hong, S. H., Choi, S. H. and Hong, S. C., "A Study on the Deactivation of Commercial DeNO_x Catalyst in Fired Power Plant," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(4), 376-381(2008).
14. Serwicka, E., "Surface Area and Porosity, X-ray Diffraction and Chemical Analyses," *Catal. Today*, **56**(13), 335-346(2000).
15. Forzatti, P., Nova, I. and Beretta, A., "Catalytic Properties in deNO_x and SO₂-SO₃ Reactions," *Catal. Today*, **56**(4), 431-441 (2000).
16. Nicosia, D., Czekaj, I. and Krocher, O., "Chemical Deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR Catalysts by Additives and Impurities from Fuels, Lubrication Oils and Urea Solution: Part II. Characterization Study of the Effect of Alkali And Alkaline Earth Metals," *Appl. Catal. B: Environ.*, **77**, 228-236(2008).
17. Krocher, O. and Elsener, M., "Chemical Deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR Catalysts by Additives from Fuels, Lubrication Oils, and Urea Solution: I. Catalytic Studies," *Appl. Catal. B: Environ.*, **77**(3-4), 215-227(2008).
18. Nicosia, D., Elsener, M., Krocher, O. and Jansohn, P., "Basic Investigation of the Chemical Deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR Catalysts by Potassium, Calcium, and Phosphate," *Top. Catal.*, **42-43**(1-4), 333-336(2007).
19. Lietti, L., "Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NO_x Catalysts by Transient Methods," *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**(4), 281-297(1996).
20. Topsoe, N. Y., "Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Elucidated by in Situ On-Line Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Science*, **265**, 1217-1219(1994).