J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 28, No. 4. December, 2011. 379~385

질소산화물 제거를 위한 TiO_2계 촉매 제조 및 특성 시험

김태훈 · 조영민* · 박영구†

강원대학교 환경공학과
경희대학교 환경공학과*
(2011년 9월 6일 접수 ; 2011년 10월 20일 채택)

Characterization of TiO_2 base catalyst for de-NOx

Tae-Hoon Kim · Young-Min Jo* · Young-Koo Park†

†*Dept. of Environmental Engineering, Kangwon National University*
**Dept. of Environmental Sci. & Eng., Kyung Hee University*
(Received September 6, 2011 ; Accepted October 20, 2011)

Abstract : One of main catalysts for De-NOx in SCR is a V_2O_5/TiO_2, and this work formulated powdery catalysts focusing ultimately on corrugate catalytic support. The prepared catalyst consisted of anatase TiO_2. Amount of the added vanadium oxide determined the viscosity of catalyst slurry, which is important for washcoat for a final corrugate type catalytic reactor. The test showed a proportional relation between adsorption amount of ammonia and specific surface area. De-NOx efficiency could be obtained up to 96.3 % at 400 °C with a spacial velocity of 4,000 hr^{-1}.

Keywords : De-NOx, SCR, V_2O_5/TiO_2, corrugate, specific surface area.

1. 서 론

화학공장이나 발전소 등 화석 연료를 사용하는 현장에서 연소시 필연적으로 생성되는 질소산화물(NOx)은 시정장애와 온실효과를 유발할 뿐만 아니라 자외선 존재 하에 산소와 결합하여 광화학 스모그 물질을 유발시키는 등 대기오염의 주요 원인으로 알려져 있다 [1] 우리나라 화력발전소의 경우 발전에 필요한 에너지 중 석탄, 석유, LNG가 차지하는 비율이 약 60 % 로 화석연료에 대한 의존도가 높으며, 그 비율은 여전히 증가하고 있는 추세이다. 이러한 화력발전소는 100 ~ 1,300 ppm의 질소산화물(NOx)을 배출하고 있으며, 환경법의 강화에 따라 배출원에서의 규제치는 70 ~ 200 ppm으로 적용되고 있다. 저비용 고효율의 질소산화물 제어기술 가운데 선택적 촉매환원법 (SCR, Selective Catalytic Reduction)은 가장 일반적인 고효율 처리공정으로서 적합한 촉매와 더불어 암모니아 (NH_3), 수소 (H_2), 일산화탄소 (CO), 심지어 황화수소 (H_2S)와 같은 환원가스의 공급이 필수적이다 [2-4]. 가장 보편적으로는 암모니아가 사용되고 있다 [5]. 촉매는 일반적으로 티타늄(Ti)과 바나듐(V) 산화물의 혼합화합물이며, 알갱이 모양 (pellet), 벌집모양 (honeycomb), 파형타입, 플레이트 타입 등으로 구성되고 있다 [6]. 현재 상용화되고 있는 선택적 촉매환원법 촉매는 대부분 300 ~ 400 °C

†교신저자 (E-mail : ygpark@kangwon.ac.kr)

사이의 고온영역에서 활성을 나타낸다 [7]. 그러나 화력발전소의 탈질설비가 갖추어지는 단계에서의 온도는 촉매반응 최적온도보다 낮은 경우가 많기 때문에 종종 추가적인 열원을 공급해야 한다. 기존의 발표 자료에 의하면 촉매의 활성을 유지하기 위하여 배가스의 온도를 100 ℃ 높이는데 전체 발전소 발전 용량의 5 ~ 10 %로 막대한 양의 동력이 소모되는 것으로 알려져 있다 [8]. 선택적 촉매환원법에서 환원제로 사용되고 있는 암모니아는 활성이 낮은 촉매일수록 미반응 되어 배출되는 양(암모니아 슬립현상)이 많아지며, 저온으로 갈수록 그 양은 지속적으로 증가한다 [9]. 이러한 미반응 암모니아는 그 자체가 독성물질이며, 수분, 질소산화물과 함께 저온에서 질산암모늄 (NH_4NO_3)을 형성하거나 배가스의 이산화황(SO_2)과 반응하여 황산암모늄 (NH_4HSO_4) 등의 염을 형성하여 촉매의 활성을 감소시킨다 [10].

본 연구는 발전소에서 배출되는 배기가스 처리를 목표로 하여 선택적 촉매환원법의 주요 촉매제인 이산화티타늄 (TiO_2)계 촉매에 대한 특성을 연구하기 위해서 이산화티타늄계 촉매를 시험제조한 후 촉매 슬러리를 유리섬유에 코팅하여 모듈을 제작하여 실험을 실시하였다.

2. 실 험

2.1. 촉매 시험제조 및 분석

시험용 탈질촉매는 바나듐 (vanadium) 함량별로 Table 1과 같이 5 가지로 제조하였다. 이때 추후 파형코팅을 수행하기 위하여 분말촉매의 슬러리의 점도특성을 촉매량에 따라 측정하였다.

촉매시료의 결정구조는 X-선회절분석기 (X-ray Diffractometer, D/Max-2200, Rigaku, Japan)를 이용하여 2θ값이 5 ~ 80°인 범위에서 실시하였다. 시료의 비표면적은 BET 자동흡착장치 (Autosorb-1c, Quanta chrome, USA)를 이용하여 측정하였으며, 이때 100 °C에서 1 hr 동안 시료 전처리를 실시하였다. 제조된 촉매 시료의 미세구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, JSM-6300, JEOL, Japan)을 사용하였다.

2.2. 실험장치

촉매의 탈질반응 실험에 사용한 반응기는 Fig. 1과 같이 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였다. 반응기에 공급되는 가스유량은 일산화질소 (NO), 질소 (N_2), 산소 (O_2), 암모니아, 아황산가스의 각 통으로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 질소산화물/암모니아의 몰비(R)를 0.4~1.0까지 0.2씩 변화를 주면서 조절하였다. 이는 일산화질소와 암모니아가 식(1)에서 (4)까지에서 볼 수 있는 바와 같이 일반적으로 1:1 반응이기 때문에 몰비 0.4 이상에서 최대 몰비 1.0까지 수행하였다. 또한, 수분은 질소가 bubbler를 통과하게 함으로써 반응기에 주입되도록 하였으며, 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 Jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관을 사용하였으며, 일산화질소와 암모니아가 반응하여 생기는 질산암모늄과 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되는 것을 방지하기 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영튜브로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 석영포을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도 제어기로 조절하였으며, 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위

Table 1. Manufacturing Conditions of Catalyst Contents

Sample name	VT1	VT2	VT3	VT4	VT5
바나듐(V_2O_5) Contant(%)	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0
Binder/Support	Alkosilane 유리규산(SiO_2)/이산화티타늄(TiO_2)				

하여 촉매층 하부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다.반응물과 생성물의 농도는 일산화질소의 경우, 비분산 적외선 가스분석기 (Uras10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하였으며, 이산화질소는 주반응기 출구부에서 검지관 (9L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였다. 암모니아의 농도는 검지관 (3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6\ H_2O \quad (1)$$

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (2)$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \quad (3)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매분말의 물성

3.1.1. 결정구조(XRD)

VT1~VT5까지의 촉매 분말은 화력발전소 설비에 사용되는 선택적 촉매환원법 바나듐/이산화티타늄 촉매로서 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 2θ 값이 25°에서 전형적인 anatase 이산화티타늄의 결정상 패턴의 강도가 높게 나타났다. 티타늄을 지지체로 사용하는 바나듐 사용 촉매임을 확인할 수 있었으나, 바나듐 첨가량에 따른 구조상의 변화는 발견할 수 없었다. 이산화티타늄 담체 상에 바나듐을 담지한 탈질 촉매는 환원제로 암모니아를 사용할 때 질소산화물 전환율이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 바나듐의 결정상은 약 26°부근에서 형성되어야 하지만, 본 연구에서는 anatase 이산화티타늄의 피크에 의해 바나듐의 피크가 중첩되어있는 것으로 판단된다.

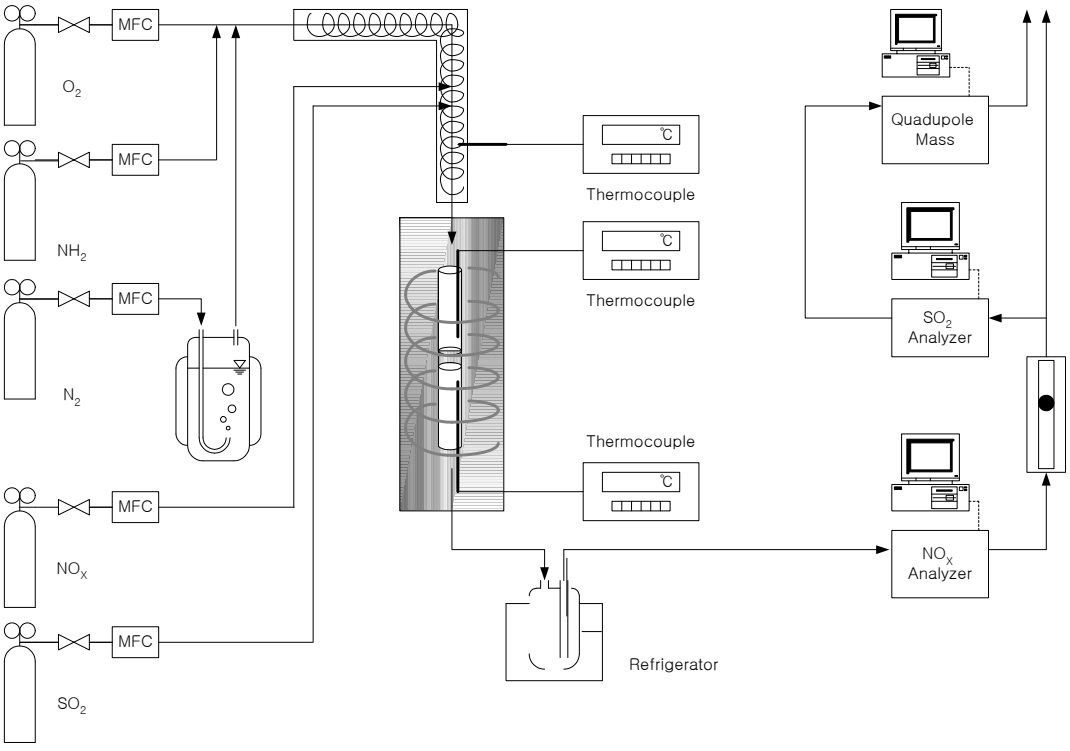

Fig. 1. Schematic diagram a fixed bed SCR reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis.

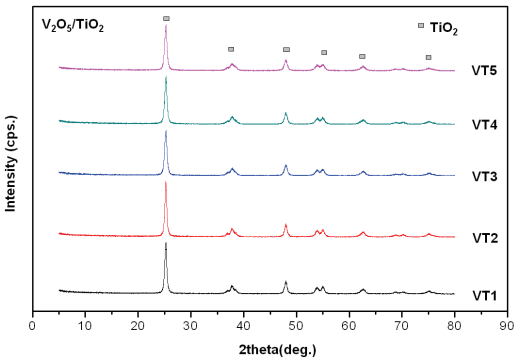

Fig. 2. XRD patterns of test catalyst.

3.1.2. 촉매분말의 비표면적(BET)

제조한 촉매분말의 비표면적은 질소흡착법에 의하여 측정하였으며, 시료 VT1은 약 69.32 ㎡/g, VT2는 약 69.95 ㎡/g, VT3은 약 70.02 ㎡/g, VT4는 73.96 ㎡/g 그리고 VT5는 약 72.02 ㎡/g로 VT4의 비표면적이 가장 높게 나타났다. 탈질촉매로서 이산화티타늄 지지체에 바나듐을 담지시켰을 때의 비표면적은 한[11]의 연구결과인 65.6 ㎡/g와 비교할 때 대부분의 시료에서 상대적으로 높게 나타났다.

3.1.3. 촉매분말의 형상고찰

VT1~VT5까지 시료의 외형을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. VT1에서 VT4까지는 벌크형태의 입자였던 것이 점점 미립화가 이루어지면서 사방정계의 미립자 결정이 형성되는 것으로 판단된다. 또한 VT4에서의 비표면적이 최대가 되는 것처럼 미립자가 형성되면서 기공이 점점 많이 발생하는 것으로 판단된다. 또한, VT5의 시료에서는 재결정이 형성되면서 결정성장이 이뤄지는 것으로 보이며, 이것은 비표면적 감소의 원인이 되는 것으로 판단된다.

3.1.4. 암모니아 흡착량

본 연구에서는 VT1~VT5 시료 가운데 비표면적이 가장 크고, 미립자가 다량 형성된 VT4를 이용하여 암모니아의 흡착량을 관찰하였다. 암모니아 탈착 피크로부터 촉매 표면에 흡착된 암모니아의 흡착량을 도출하여 Fig. 4에 도시하였다. 암모니아의 흡착량은 선택적 촉매환원법 반응에 있어서 반응이 진행되기 위한 적정량이 존재하고, 이 때의 적정량은 화학반응속도에 의해 결정된다고 할 수 있다. 또한 암모니아 흡착량은 촉매입자의 비표면적과는 대부분 일치하는 바, 동일한 표면물성을 지닌 촉매입자에 대하여 암모니아 분자는 단위 비표면적당 일정량씩 흡착된다고 할 수 있다. 따라서 촉매반응은 고체입자의 표면에서 이루어지므로 일반적으로 비표면적이 높아야 유리하다.

그러나 Lietti[12]는 저온에서는 촉매의 반응성이 촉매의 redox 기능이, 고온에서는 표면의 산 특성이 지배한다고 결론내리고 있어 산점의 영향을 무시할 수는 없다. 또한 질소+암모니아+일산화질소+산소가 동시에 투입될 경우 질소+암모니아가 투입될 경우보다 V=O site에 흡착되는 암모니아의 양과 촉매표면의 농도는 감소하므로 Lewis 산점에서의 암모니아를 고려한다면 실제로 흡착된 암모니아는 이보다는 적을 수 있다.

3.1.5 촉매분말 슬러리 점성 고찰

바나듐/이산화티타늄 촉매 슬러리를 제조하여 물성과 흡착특성을 살펴보면 VT4에서 우수한 성능을 보였으며, 이때 모듈제작이 용이한 촉매슬러리를 제조하기 위한 촉매의 함량과 바인더, 용제의 함량을 조절하여 슬러리의 점도를 측정하였다. 촉매 슬러리의 점도를 Fig. 5에 나타냈다. 촉매 VS1의 슬러리 점도는 약 1.78 g/cm-s, VS2는 약 1.63 g/cm-s, VS3은 약 1.42 g/cm-s, VS4는 약 1.34 g/cm-s, VS5는 약 1.21 g/cm-s로 나타났으며, 촉매분말의 양이 제일 많은 VS1에서 점도가 높게 나타났다. 또한, 각 슬러리를 모듈의 원소재인 유리섬유에 코팅했을 때 실험적으로는 VS4 시료에서 원활한 코팅작업을 할 수 있었다. VS1~VS3의 시료는 부분적으로 촉매들이 엉키는 현상이 발생하였으며, VS5의 시료는 슬러리의 흐름성이 너무 좋아 코팅시 촉매분말들이 잘 응결되지 않는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에 사용하는 시료 중 점도가 약 1.34 g/cm-s인 VS4의 조건에 의하여 수행하였다.

3.2. 시험촉매의 탈질 특성

본 연구의 VT4 촉매분말을 VS4 슬러리로 제작하여 유리섬유에 코팅하여 모듈을 제작하였다. 제작된 모듈을 이용하여 탈질 특성을 분석하기 위해서 Fig. 1의 시험용 선택적 촉매환원법 Unit을 활용하였으며, 산소포화도 21 %에

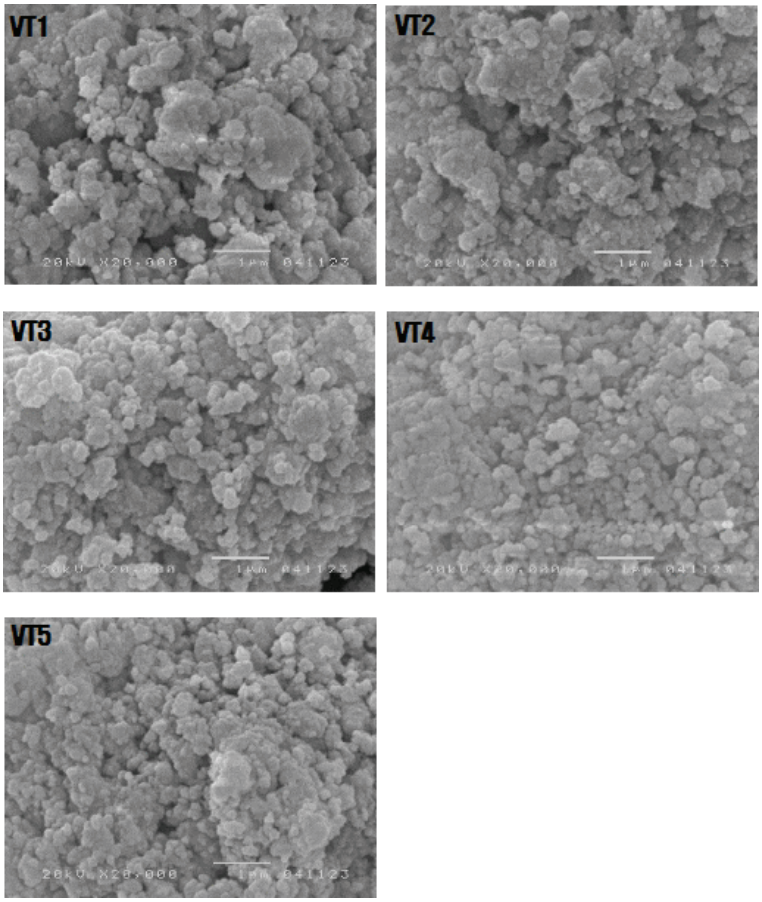

Fig. 3. SEM images of catalyst particles.

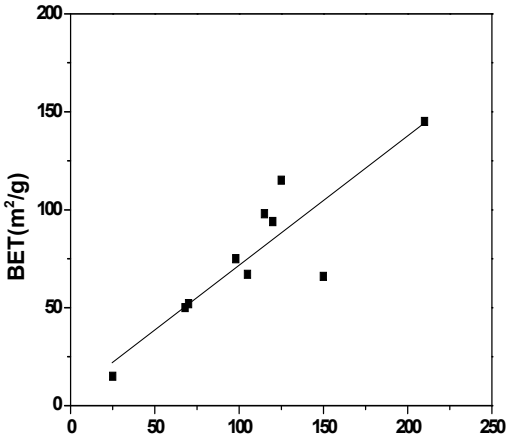

Fig. 4. Relation of chemisorbed NH_3 to BET surface area.

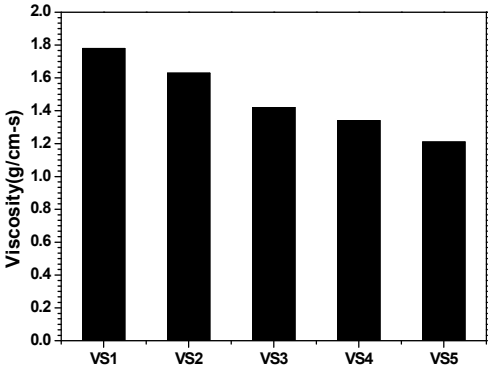

Fig. 5. Viscosity of slurry.

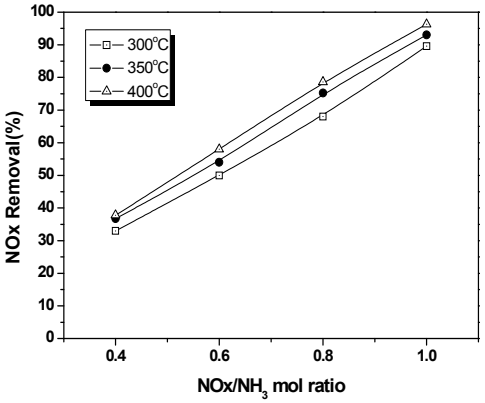

Fig. 6. NOx removal of catalyst module by NOx/NH_3 mol ratio.

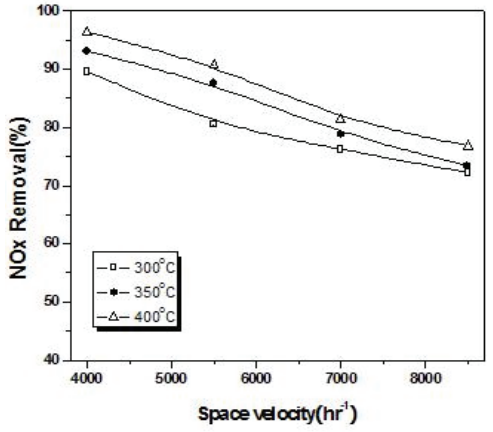

Fig. 7. NOx removal of catalyst module with space velocity.

서 질소산화물/암모니아 몰비를 R=0.4～1.0, 공간속도(Space velocity, SV)는 4,000～8,500 hr^{-1}, 반응온도는 300～400 °C로 변화시키면서 탈질효율을 분석하여 Fig. 6에 나타냈다. R=0.4일 때 탈질효율은 300 °C에서 약 33 %, 350 °C에서 약 36.76 %, 400 °C에서 약 37.8 %로 나타났다. 그리고 R=0.6일 때 300 °C에서 약 50 %, 350 °C에서 약 54.03 %, 400 °C에서 약 58 %이었으며, R=0.8일 때 300 °C에서 약 68 %, 350 °C에서 약 75.2 %, 400 °C에서 약 78.6 %로 나타났다. 또한 R=1.0일 때 300 °C에서 약 89.56 %, 350 °C에서 약 93 %, 400 °C에서 약 96.3 %로 나타났으며, R=1.0일 때 가장 효율이 좋게 나타났다. R=1.0일 때, 공간속도를 1,500 hr^{-1}씩 변화시키면서 4,000～8,500 hr^{-1}의 범위에서 탈질효율을 분석하여 Fig. 7에 나타내었다. 공간속도 4,000 hr^{-1}일 때 300 °C에서 약 89.56 %, 350 °C에서 약 93 %, 400 °C에서 약 96.3 %로 나타났으며, 공간속도 5,500 hr^{-1}일 때 300 °C에서 약 80. 5 %, 350 °C에서 약 87.6 %, 400 °C에서 약 90.8 %로 나타났다. 그리고 7.000 hr^{-1}일 때 300 °C에서 약 76.2 %, 350°C에서 약 78.8 %, 400 °C에서 약 81.3 %로 나타났으며, 8,500 hr^{-1}일 때 300 °C에서 약 72.2 %, 350 °C에서 약 73.4 %, 400 °C에서 약 76.8 %로 나타났다. 같은 온도 범위에서 공간속도가 증가할수록 탈질효율이 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이는 촉매와 배가스가 서로 반응할 수 있는 반응시간이 너무 짧기 때문이다. 따라서, 반응기는 배가스가 촉매와 충분히 접촉할 수 있도록 설계되어야 하며, 본 연구에서 사용한 탈질촉매 모듈의 최적 운전조건은 400 °C, 공간속도 4,000 hr^{-1}인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 화력발전소에서 배출되는 배기가스의 질소산화물을 효율적으로 제거하기 위하여 사용하는 선택적 촉매환원법의 주요 촉매제인 이산화티타늄계 촉매에 대한 특성을 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 제조된 촉매 시료에서 2θ 값이 25°에서 전형적인 anatase 이산화티타늄의 결정상을 보이고 있으며, 티타늄을 지지체로 사용하는 바나듐 사용 촉매임을 확인할 수 있었다.
2. 미세구조는 VT1에서 VT4까지는 사방정계의 미립결정이 형성되는 것으로, 비표면적의 증가원인이 되는 것으로 판단되며, VT5의 시료에서는 재결정 형성에 의하여 결정성장으로 인한 비표면적 감소의 원인이 되는 것으로 사료된다.
3. 암모니아 흡착능은 촉매량에 관계없이 단위 비표면적당 일정량씩 흡착되는 것으로 촉매가 표면 반응이므로 촉매의 비표면적이 높으면 유리하나, 반응이 진행되기 위한 내부적인 요소가 선택적 촉매환원법 반응에서 더욱 중요한 것으로 사료된다.
4. 촉매 슬러리의 점도는 VS1에서 약 1.78 g/cm-s, VS2에서 약 1.63 g/cm-s, VS3에서

약 1.42 g/cm-s, VS4에서 약 1.34 g/cm-s, VS5에서 약 1.21 g/cm-s로, 촉매분말의 양이 제일 많은 VS1에서 점도가 높게 나타났다.

5. 질소산화물 제거효율은 VT4시료를 이용한 촉매모듈에서 96.3 %를 나타내었으며, 이때에 반응온도 400 ℃에 공간속도는 4,000 hr^{-1}로 운전하였다.

참고문헌

1. S. C. Hong, The Effect of SO_2 in Flue Gas on the SCR Activity of V/TiO_2, *J.Korean Ind. Eng. Chem*, Vol.17, No.5, .490-497 (2006).
2. T. Sterner and B. Turnheim, Innovation and diffusion of environmental technology: Industrial NOx abatement in Sweden under refunded emission payments, *Ecological Economics*, Vol.68, Issue 12, 2996-3006 (2009).
3. H. Bosch and F. Janssen, Formation and control of nitrogen oxides, *Catalysis Today*, Vol.2, 369-379 (1998).
4. V. I. Paevulescu, P. Geaege, and B. Delmon, Catalytic removal of NO, *Catalysis Today*, Vol.46, .233-316 (1998).
5. S. M. Cho, Properly apply selective catalytic reduction for NOx removal, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 90, 39-45. (1994).
6. R. M. Heck, Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications, *Catalysis Today*, Vol.53, 519-523 (1999).
7. S. K. Jeong and S. C. Hong, The Characteristic of Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides over Natural Manganese Ore with NH_3 at Low Temperature, *J. korea Ind. Eng. Chem.* Vol.12, No.8, 841-845 (2001).
8. L. L. Sloss, A. K. Hjakmasson, H. N. Soud, L. M. Cambell, D. K. Stome, G. S. Shareef, T. Emmel, M. Maibodi, C. D. Livemgood, and J. Markvssen, Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book, *Plenum Press*, New York (1992).
9. G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitcamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol.4, VCH Ltd., Germany (1997).
10. K. Otto, M. Shelef and J. T. Kummer, Studies of Surface Reactions of Nitric Oxide by Nitrogen-15 Isotope Labelling : Part 1. The Reaction between Nitric Oxide and Ammonia over Supported Platinum at 200-250℃, *J. Phys. Chem.*, Vol.**74**, 2690 (1970).
11. 한요셉, "V_2O_5-TiO_2 촉매 코팅된 세라믹 폼 필터 제조 및 NOx 제거 특성에 관한 연구", 한양대 석사학위논문, 47 (2004).
12. L. Lietti, Reactivity of V_2O_5-WO_3/TiO_2 de-NOx catalysts by transient methods, *Appl.. Catal. B: Environmental,* Vol.**10**, 281, (1996).