

타이타니아 담지 활성촉매에 따른 요소 수용액의 암모니아 전환 효율 비교

이명식* · 박대원†

서울과학기술대학교 에너지환경대학원
(2018년 2월 14일 접수: 2018년 3월 13일 수정: 2018년 3월 16일 채택)

Comparison of efficiencies of converting urea solution to ammonia depending on active catalyst metals on TiO₂

Myung Sig Lee* · Daewon Pak†

*Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of
Science & Technology, Seoul, 139-743, Korea
(Received February 14, 2018; Revised March 13, 2018; Accepted March 16, 2018)*

요약 : 본 연구에서는 질소산화물 제거용 환원제로 사용하는 요소 수용액을 암모니아로 전환하는데 있어 SCR 상용촉매의 활용가능성을 확인하기위해 촉매조성에 따른 반응온도, 공간속도의 영향에 대한 연구를 수행하였다. 연구결과 SCR 촉매로 널리 사용되는 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 TiO₂ 및 WO₃-V₂O₅/TiO₂ 촉매에 비해 암모니아 생성이 우수함을 보였다. 활성금속을 담지하지 않은 TiO₂ 촉매는 V₂O₅ 혹은 WO₃-V₂O₅를 담지 한 촉매에 비해 공간속도에 따른 암모니아 전환에 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 활성금속을 담지 한 촉매는 공간속도가 증가함에 따라 암모니아 생성 농도가 감소됨을 확인하였다.

주제어 : 요소 수용액, 타이타니아, 활성촉매, 암모니아, 공간속도

Abstract : In this study, selective catalytic reductions (SCR) of NO commercial catalysts were used to investigate the effect of ammonia gasification from urea solution. The effects of catalytic chemical composition on the reaction temperature and space velocity were studied. V₂O₅/TiO₂ catalysts, which are widely used as SCR catalysts for removal of nitrogen oxides, have better ammonia formation compare to TiO₂ and WO₃-V₂O₅/TiO₂ catalysts. The TiO₂ catalyst not supporting the active metal was not affected by the space velocity as compared with the catalyst supporting V₂O₅ or WO₃-V₂O₅. The active metal supported catalysts decreased in the ammonia formation as the space velocity increased.

Keywords : Urea solution, TiO₂, Active catalyst, Ammonia, Space velocity

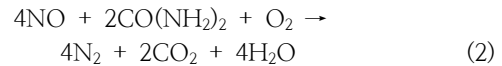
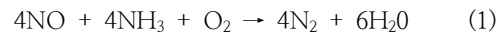
†Corresponding author
(E-mail : daewon@seoultech.ac.kr)

1. 서론

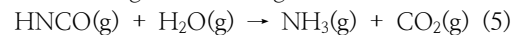
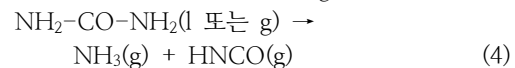
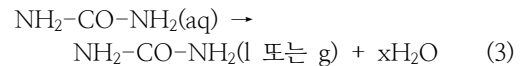
최근 국내에서 관심이 높아진 미세먼지[1]는 굴뚝 등 발생원에서부터 입자상태로 나오는 1차적 발생과 석탄·석유 등 화석연료가 연소되는 과정에서 배출되는 질소산화물(NOx) 및 황산화물(SOx)이 대기 중의 수증기, 오존, 암모니아 등과 화학반응을 통해 미세먼지가 생성되는 2차적 발생이 있다. 질소산화물은 석탄화력 발전소, 자동차 및 선박 등이 주요 발생원 이며[2], 대표적인 대기오염 물질로 간주되어 배출에 대한 규제가 강화되고 있는 현실이다. 화력발전소 및 자동차 등에서 발생하는 질소산화물에 대한 국내 규제는 2000년대 중반부터 강화되어 설비개선뿐 아니라 저감설비 도입을 통해 규제에 대응을 하고 있는 실정이다[3]. 해상 선박의 질소산화물 배출에 대한 규제는 2005년 시작되었으며, 2016년 Tier III를 발효함으로써 규제가 더욱 강화 되었다[4]. 선박의 엔진개선만으로는 Tier III 규제 조건을 만족할 수 없어 추가적인 설비도입이 필요하게 되었으며, 이러한 질소산화물 저감 설비는 차량과 선박 내 설치 공간을 고려해 compact한 장비 기술 개발과 적용이 필수적이다.

질소산화물 저감 기술 중에는 연료 중 포함된 질소 성분 제거와 연소 중 생성되는 질소산화물을 억제하는 기술, 연소 중에 질소산화물을 저감하는 low NOx 버너, 연소가스 재순환, gas re-burning 기술 등이 있으나, 일반적으로 연료 중 질소 성분을 제거하는 기술은 기술적 측면과 경제적 측면에서 한계가 있어 활용하지 않는 기술이다. 연소 중 질소산화물을 제거하는 기술들은 초기 설치비가 저렴한 반면에 gas re-burning을 제외하고는 NOx 저감효율이 20~40% 이하에 불과하므로 석탄화력 발전소, 화학공장 및 자동차 등에서는 질소산화물 제거 효율이 높은 선택적 촉매 환원법(SCR, Selective Catalytic Reduction) 또는 선택적 비촉매 환원법(SNCR, Selective Non-Catalytic Reduction) 등의 연소 후 처리 기술이 널리 사용되고 있다[5]. SCR 기술은 질소산화물이 SCR 촉매 상에서 식(1)과 같은 반응을 통해 환원제인 암모니아와 반응하고 인체에 무해한 질소와 수증기로 전환되는 원리이다. 질소산화물 제거를 위한 암모니아 환원제는 수송 및 저장과 취급이 용이하지 않으며, 이러한 문제를 해결하기 위해 요소(urea) 수용액을 환원제로 사용하는 다양한 연구가 진행 중이다[6]. 특히 선박과

같이 제한된 공간과 안전성이 확보되어야 하는 조건에서는 암모니아 가스 혹은 암모니아수를 사용하는 것 보다 요소 수용액을 사용하는 것이 매우 유리하다[7]. 요소 수용액을 사용하여 질소산화물을 제거하는 식(2)는 SNCR 기술이다.



요소 수용액을 암모니아로 전환하는 방법에는 열분해 또는 촉매를 이용한 분해가 사용되고 있으며, 일반적으로 열분해를 통한 암모니아 전환방법은 아래와 같이 3단계로 구성된다[8].



요소 수용액의 수분이 증발되면 순수한 요소가 생성되며, 이는 암모니아와 이소시아나산(HNCO)으로 분해된다. 이때 낮은 온도에서 생성되는 암멜린(ammeline) 이나 멜라민(melamine)은 노즐이나 배관, 혹은 촉매표면 등에 흡착되어 탈질 설비에 매우 부정적인 영향을 미치므로 이를 억제하기 위해 높은 온도가 필요하다[9]. Jo 등[10]은 요소 수용액에서 암모니아로의 고속전환 기술 성능 평가를 통해 요소 수용액을 암모니아로 분해하기 위해서는 400°C 이상의 고온이 필요하다고 보고 하였다. 분해된 이소시아나산(HNCO)은 기체 상태에서는 매우 안정하지만 금속산화물 표면에서는 쉽게 가수분해 되어 암모니아와 이산화탄소로 전환된다. Zheng 등[11]은 금속산화물로 조성된 SCR 촉매가 환원반응에 참여하지 않은 요소 수용액이 이들 촉매와 반응하여 암모니아 slip으로 배출된다고 보고하였다. 열분해를 통한 요소 수용액의 암모니아 전환 연구는 다양하게 진행되어 왔으며 Moon[12]은 열 중량 분석법을 이용하여 요소 수용액으로부터 암모니아가 생성되는 과정에 대한 연구를 통해 산소의 존재와는 무관하며, 가열속도가 요소 수용액 분해에 중요한 인자임을 확인하였다. Nam 등[13]은 열분해 및 Cu-ZSM5 촉매를 이용한 동시반응 연구 결과 대부분의 요소 수용액의 암모니아 및 이소시아나산

분해는 열분해에 의해서 이루어지며 촉매 영향은 미미하다는 결과를 보고하였다. 하지만 이러한 연구 결과는 Zheng 등[11]의 연구결과와는 차이를 보이고 있고 요소 수용액의 효율적인 암모니아로의 전환을 위한 촉매 조성, 반응 온도 등 자세한 연구보고는 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 요소 수용액을 암모니아로 전환하는데 있어 활성금속이 담지된 SCR 상용촉매의 조성에 따른 반응온도, 공간속도의 영향에 대한 연구를 수행하였다. 이러한 연구를 통해 요소 수용액을 암모니아로 전환시키는 효율적인 온도 및 공간속도 조건을 확인하였다. 본 연구는 향후 차량 및 선박과 같이 제한된 공간과 안전성이 확보되어야 하는 조건에서의 SCR 기술 적용에 매우 유리할 것으로 판단된다.

2. 실험

2.1. 촉매

일반적으로 질소산화물 제거용 촉매는 V_2O_5/TiO_2 계열의 촉매를 널리 사용하고 있지만, SO_2 의 산화 억제와 운전온도(Temperature Window)의 확장 및 하니컴 촉매의 기계적 강도 및 열적 내구성을 증가하기 위해 WO_3 또는 MoO_3 를 첨가하고 있다[14,15]. 또한 Liuqing 등은[16] 질소산화물 제거용 촉매의 담체 비교를 통해 TiO_2 를 함유한 촉매가 Al_2O_3 를 함유한 촉매보다 저온에서 유리함을 보고 하였으며, V_2O_5 활성금속으로 하는 촉매에 TiO_2 가 가장 우수한

담체로 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 촉매는 압출된 하니컴 형태의 질소산화물 제거용 상용 촉매로서 활성금속이 함유되지 않은 TiO_2 담체 및 V_2O_5 , $WO_3-V_2O_5$ 활성금속이 담지된 TiO_2 3종이며, 촉매 시료는 직경 25 mm, 길이 50 mm 크기의 원기둥 형태로 Fig. 1과 같이 재단하여 사용하였다. 분사된 요소 수용액이 온전하게 촉매층을 통과하도록 세라믹 페이퍼로 촉매외부를 감싸주었다. 이 촉매는 하니컴 형태의 촉매로서 한 면(150 mm^2)당 40 cell 이고 공간속도 및 온도 영향에 대한 평가를 진행하였다.

요소 수용액의 암모니아 분해 실험을 위한 공간속도 및 온도 조건들을 Table 1과 같이 제시하였다.

2.2. 촉매특성 분석 및 요소 수용액

촉매성분의 금속함량을 측정하기 위해 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Bruker, Quantax 200)를 사용하여 정량 분석하였다. EDS는 전바빔이 촉매시편에 입사되면 원자내의 전자가 에너지를 흡수하여 들뜬 상태가 되며, 들뜬 전자가 다시 안정화 되면 특정 X선을 방출하게 되는데 이때 방출된 X선은 고유한 에너지 값을 가지게 되며 이를 디텍터가 X선을 수집하고 그 세기에 따라 분류하여 시편에 대한 정량분석이 가능한 측정 방식으로 SEM(주사전자현미경)과 동시에 사용하므로 부위별 성분 분석이 가능하고, 비교적 적은 양의 샘플로도 성분 분석이 가능하고 분석 시간이 빠르다.

촉매입자의 비표면적 및 기공 크기 분포를 측

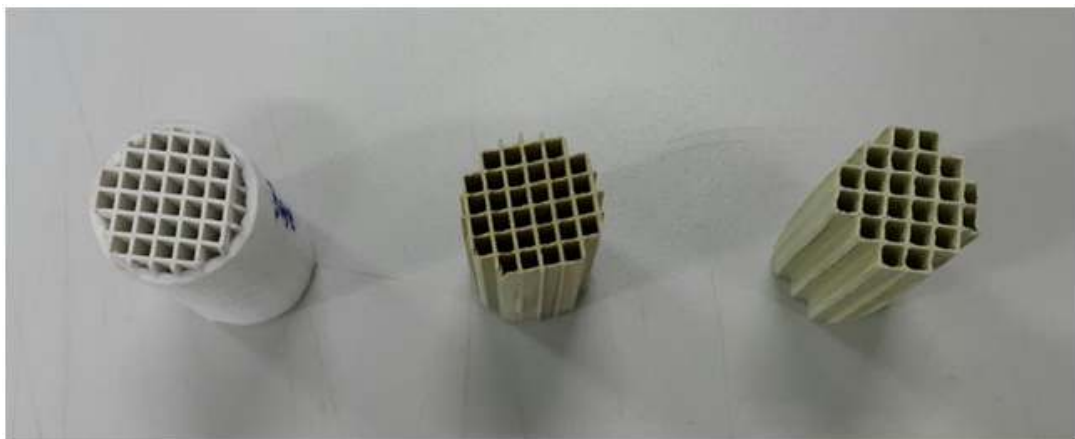


Fig. 1. Commercial deNO_x SCR catalyst.

Table 1. Experimental condition

| Catalyst size | Diameter(mm) | | Length(mm) |
|------------------------------------|--|--------|------------|
| | 25 | | 50 |
| Catalyst type | TiO ₂ , 3.60%WO ₃ -0.54%V ₂ O ₅ / TiO ₂ , 2.54%V ₂ O ₅ / TiO ₂ | | |
| Cell density | 40 | | |
| Urea solution flowrate (cc/min) | 0.2 | | |
| Space velocity(h ⁻¹) | 30,000 | 40,000 | 50,000 |
| Flowrate(cc/min) | 12,266 | 16,354 | 20,443 |
| Reaction temperature(°C) | 250 / 300 / 350 / 400 | | |

정하는 분석법으로 본 연구에서는 촉매의 비표면적 분석을 위해 BET(V-sorb 2800, Gold APP Instruments)를 사용하였다.

요소 수용액은 32.5% EUROX를 사용하였다. 2015부터 실시된 자동차 배기가스로 인한 환경오염물 중 3.5t 이상 대형 상용차에 유럽 환경기준인 유로6가 적용되면서, 디젤차량의 배기가스 중 질소산화물을 저감시키기 위한 암모니아 가스 환원제를 공급하기 위해 수송용으로 안전한 요소 수용액(물 67.5%: 요소 32.5%)을 활용하여 왔다. 요소 수용액을 고온상황에 노출시켜 암모니아 가스화 하기 위해서는 유럽의 애드블루(AdBlue) 규격에 적합한 공인된 요소수를 사용해야 한다. 따라서 이 규격을 통과한 EUROX 제품을 사용하

였다.

2.3. SCR 촉매 적용 요소 수용액 분해 실험 장치

촉매의 요소 수용액 분해 반응 활성을 확인하기 위한 평가 장치는 실험실 규모의 Micro-reactor를 dual로 장착하여 2종의 촉매 시료를 동시에 평가할 수 있도록 설계하였으며, 실험 장치는 Fig. 2의 모식도를 바탕으로 Fig. 3과 같이 제작하였다. 실험 장치의 구성은 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 반응가스를 정량으로 공급해주는 공급라인, 반응가스를 승온하기 위한 인라인 열풍히터, 촉매 장착을 위한 반응기 부분, 촉매 상 하단의 온도를 측정하기 위한 온도 센서 및

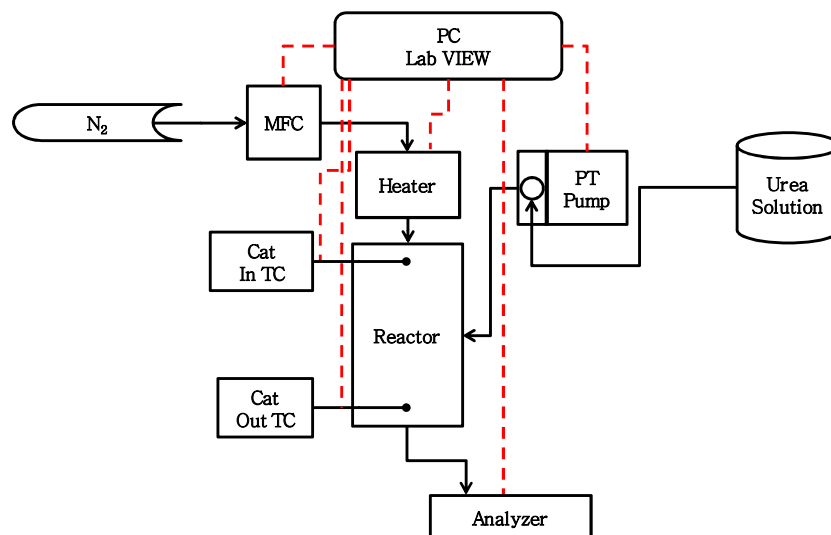


Fig. 2. Schematic of Urea solution to NH₃ gasification for catalyst evaluation system.

요소 수용액을 정량적으로 공급해주는 튜브 연동식 정량펌프와 반응 후 생성물의 측정을 위한 분석 측정부로 나누어진다.



Fig. 3. Urea solution to NH_3 gasification for catalyst evaluation micro-reactor system.

촉매를 장착한 반응기는 연속 흐름형 고정층 quartz 반응기로서 Fig. 4와 같다. 반응기 외부는 내경 50 mm, 높이 100 mm의 석영관을 사용하였고, 촉매 지지대는 내경 30 mm, 높이 50 mm로 같은 재질을 사용하였다. 공압 실린더를 사용하여 촉매지지대가 상부로 이동하여 촉매의 탈착이 용이롭게 하였으며, 반응기 외부와 결합되게 하였다. 가스누출을 방지하기 위해 고온에 견디는 graphite재질의 gasket을 사용하였다. 반응 후 생성물의 산화 방지를 위해 불활성 가스인 질소를 요소 수용액 분해 반응가스로 사용하였고, 최대 유량은 25 L/min으로 설계하였다. 공간속도 영향을 확인하기 위해 Table 1에 나타낸 바와 같이 유량을 다르게 하였다.

최적의 반응기 온도제어를 위해 온도제어가 쉽고 빠른 승온이 가능한 비 접촉 가열 방식의 인라인 열풍히터를 사용하였으며, heating rate은 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 각 반응온도에서의 안정화 시간을 3 시간으로 설계하였다. 요소 수용액은 튜브 연동식 정량펌프를 사용하여 0.2 cc/min 유량으로 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 승온 가능한 기화기를 거쳐 노즐을 통해 촉매 층

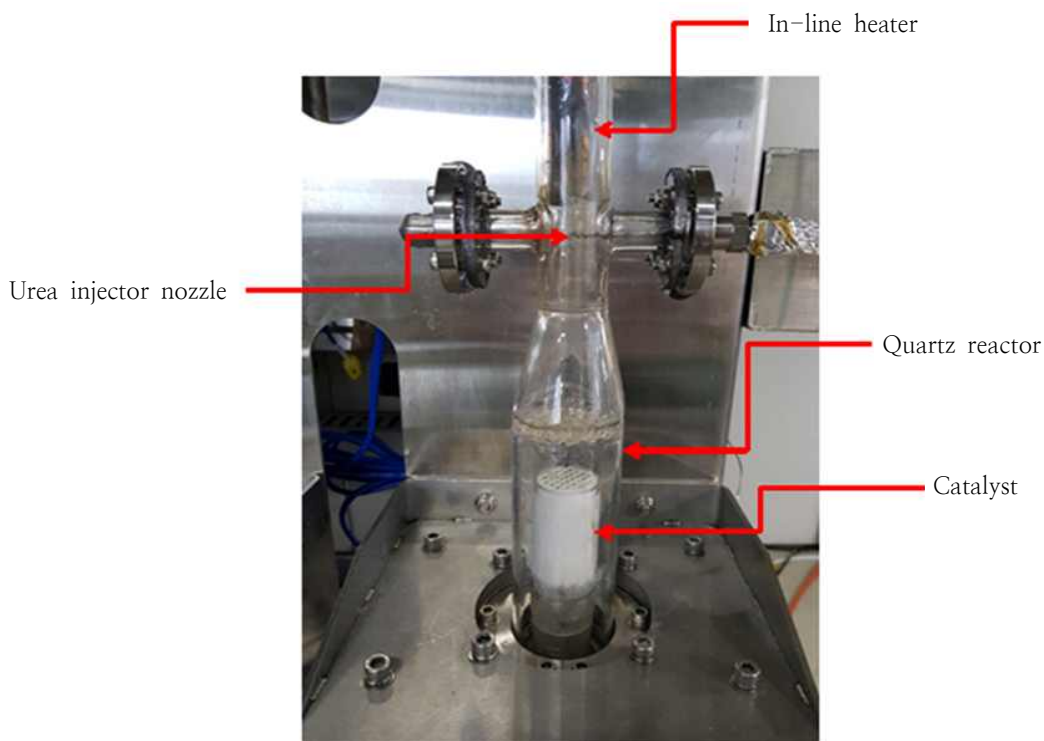


Fig. 4. Quartz micro-reactor for urea solution to NH_3 gasification catalyst evaluation.

으로 분사된다. 반응가스 유량 제어, 촉매반응 온도 조절 및 요소 수용액 공급유량 등 모든 제어 parameter 설정 및 feed back제어가 가능하고, 계측제어 분석의 raw data수집과 결과물의 보고서 등은 Lab VIEW 프로그램을 사용하여 프로그래밍하여 실험을 진행하였다. 요소 수용액으로부터 전환된 암모니아 및 수분은 배출관을 통해 외부로 배출되며, 일부 NH₃ 농도 분석에 필요한 sample gas는 별도의 배관을 이용하여 분석기로 측정하도록 하였다. 분석기는 ABB사 제품의 AO2000 Limas21 Model을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 요소 수용액의 암모니아가스화를 위한

SCR 상용촉매 조성 분석

요소 수용액의 암모니아 전환 연구에 사용한 3 종류의 질소산화물 제거용 SCR 상용촉매의 화학 조성분석을 위해 EDS를 사용하였으며, 각 촉매들에 대한 분석 결과는 Fig. 5에 나타내었으며 Table 2는 각 촉매의 금속산화물 조성 함량을 나타낸 것이다. Catalyst A 시료의 EDS 결과 Ti peak는 4,500 eV에서 나타나며, 이는 Shon[17]의 결과와 일치함을 보여 주었다. V peak는 5,000 eV 근처에서 나타나는데[18] Catalyst B와 Catalyst C의 EDS 분석결과, V peak의 상대적 강도(Relative intensity)는 V 함량이 많을수록 peak 강도가 증가됨을 알 수 있다.

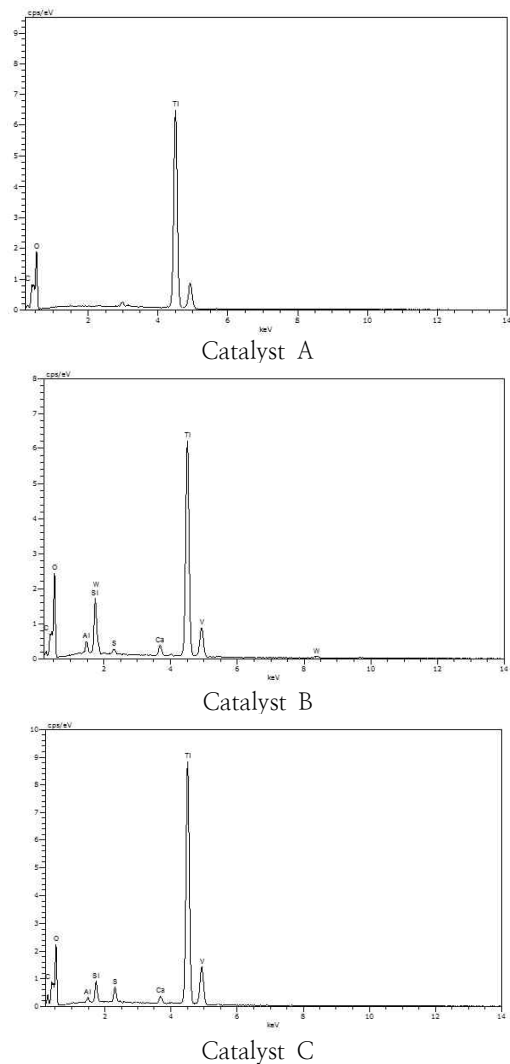


Fig. 5. Comparison of EDS results of 3 different DeNO_x SCR catalysts Catalyst A: TiO₂; Catalyst B: 3.60%WO₃-0.53%V₂O₅/TiO₂; Catalyst C: 2.54%V₂O₅/TiO₂.

Table 2. Chemical composition and metal oxide content of DeNO_x SCR catalysts

| Catalyst | Chemical composition | Metal oxide content (wt%) | |
|----------|--|-------------------------------|-----------------|
| | | V ₂ O ₅ | WO ₃ |
| A | TiO ₂ | - | - |
| B | WO ₃ -V ₂ O ₅ /TiO ₂ | 0.54 | 3.60 |
| C | V ₂ O ₅ /TiO ₂ | 2.54 | - |

3.2. 촉매조성에 따른 암모니아 생성 농도

공간속도 $SV=30,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 촉매 조성에 따른 요소 수용액의 암모니아 분해 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 활성금속인 V_2O_5 , $WO_3-V_2O_5$ 를 담지 한 촉매는 온도가 상승함에 따라 암모니아 생성이 증가됨을 보였으며, 활성금속이 담지 되지 않은 TiO_2 촉매는 암모니아 생성에 거의 변화를 나타내지 않았다. 요소 수용액 분해 후 암모니아 생성은 온도 영향 보다 촉매조성에 크게 영향 받음을 알 수 있다. 반응온도 350°C 에서 Catalyst A 경우 800 ppm, Catalyst B 경우 1,800 ppm, Catalyst C 경우 2,100 ppm의 암모니아 농도 생성을 나타내었다. 이것은 촉매 조성에 따른 요소 수용액의 암모니아 분해 실험 결과 질소산화물 제거용 SCR 촉매로 널리 사용하고 있는 V_2O_5/TiO_2 계열의 촉매가 TiO_2 및 WO_3/TiO_2 계열 촉매 보다 요소 수용액 분해 능력이 우수함을 나타내고 있다. 이는 Zheng 등 [10]이 보고한 내용과 일치하는 결과를 나타내었다.

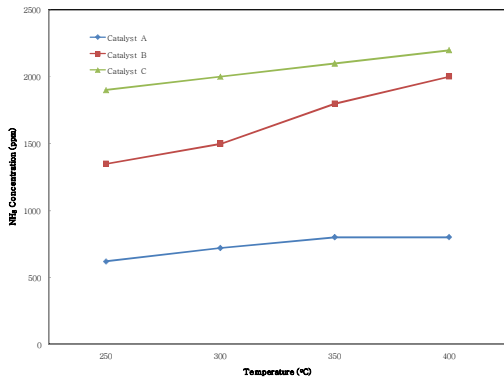


Fig. 6. Effect of catalyst composition on NH_3 concentration as a function of reaction temperature at space velocity $30,000 \text{ h}^{-1}$, Catalyst A: TiO_2 ; Catalyst B: $3.60\%WO_3-0.53\%V_2O_5/TiO_2$; Catalyst C: $2.54\%V_2O_5/TiO_2$.

3.3. 공간속도에 따른 암모니아 생성 농도

3종의 촉매들에 대해 공간속도에 따른 요소 수용액 분해 후 암모니아 생성농도 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 공간속도는 각각 (a): $30,000 \text{ h}^{-1}$, (b): $40,000 \text{ h}^{-1}$, (c): $50,000 \text{ h}^{-1}$ 로 설정하였다. 공간속도는 유량에 따른 촉매부피

의 역수로 공간속도의 증가는 촉매부피가 일정하였을 때 유량이 증가함을 의미 한다, 활성금속을 담지하지 않은 Catalyst A는 활성금속을 담지 한

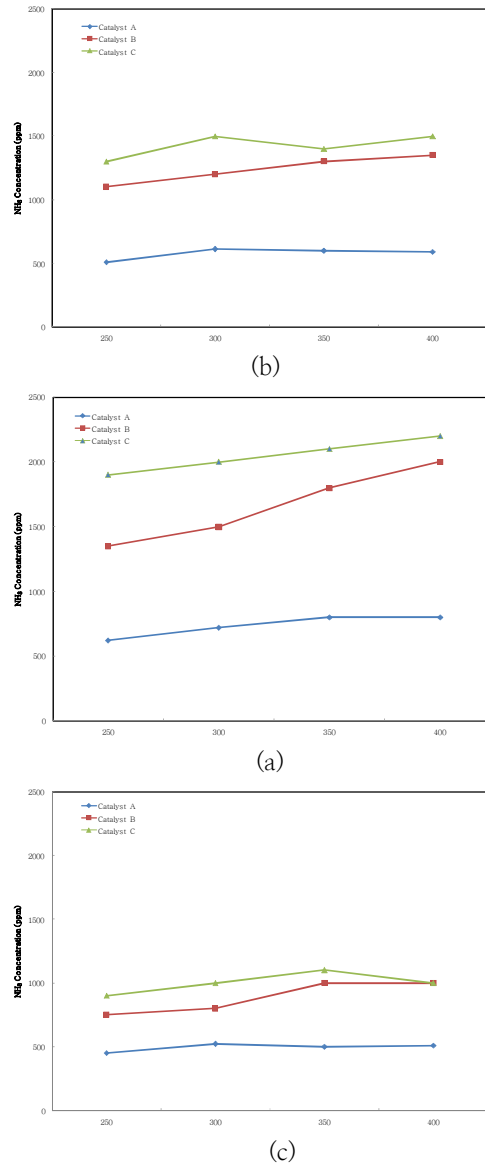


Fig. 7. Decomposition of urea solution to NH_3 at different space velocity Catalyst A: TiO_2 ; Catalyst, B: $3.60\%WO_3-0.53\%V_2O_5/TiO_2$; Catalyst C: $2.54\%V_2O_5/TiO_2$ (a): $SV=30,000 \text{ h}^{-1}$, (b): $SV=40,000 \text{ h}^{-1}$, (c): $SV=50,000 \text{ h}^{-1}$.

Catalyst B, C에 비해 공간속도에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 반면에 활성금속이 담지 된 Catalyst B, C는 공간속도가 감소할수록 암모니아 생성이 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7 (a)와 같이 공간속도 $30,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 Catalyst C는 Catalyst B에 비해 전 온도 구간에서 요소 수용액 분해에 따른 암모니아 생성의 우위를 보였다. 그러나 공간속도를 $40,000 \text{ h}^{-1}$ 및 $50,000 \text{ h}^{-1}$ 으로 증가한 경우 반응온도가 높을수록 Fig. 7 (b), (c)와 같이 Catalyst C에서의 암모니아 생성 농도와 Catalyst B에서의 암모니아 생성 농도 차이가 감소하는 것으로 나타났다. 공간속도 $50,000 \text{ h}^{-1}$, 반응온도 400°C 에서 Catalyst C는 암모니아 생성농도가 감소하여 Catalyst B와 같은 암모니아 생성농도를 보여주었다. Marberger 등[19]은 바나듐 함량에 따른 SCR 촉매의 성능비교를 통해 바나듐 함량이 2.0 wt% 보다 높은 경우 400°C 이상에서 BET 비표면적 감소로 인해 촉매 성능감소가 일어난다고 보고하였다. Table 3은 Catalyst B, C에 대한 공간속도 $50,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 반응 전 후의 BET 비표면적을 나타낸 결과이다. Catalyst C의 BET 비표면적이 반응 전 $50.61 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 400°C 에서의 반응 후 $46.80 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소한 반면 Catalyst B는 BET 비표면적이 $47.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $47.03 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 거의 변화가 없음을 나타내었다. 따라서 반응온도 400°C 에서 Catalyst C의 암모니아 생성 농도 감소는 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계열의 촉매가 높은 온도에서 V_2O_5 의 열화 현상으로 금속산화물이 덩어리 형태로 합치게 되어 비표면적의 감소로 반응 활성이 감소함을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 공간속도 $50,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 Catalyst B와 Catalyst C의 반응온도에 따른 암모니아 농도를 측정하여 나타낸 것이다. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계열의 Catalyst C는 반응온도 250°C 에서 350°C 까지 요소 수용액 분해로 인한 암모니아 생성 농도는 조금씩 증가하였으나 반응온도 400°C 에서는 암모니아 농도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계열 촉매에 조촉매인 WO_3 가 담지 된 Catalyst B는 반응온도 400°C 에서도 350°C 에서와 같이 암모니아 생성농도가 감소하지 않고 유지됨을 나타내었다. 이는 Lietti[14], Cristiani[20] 등이 WO_3 를 함유한 촉매는 400°C 이상의 온도에서 상변화가 없으며, 열적 내구성을 향상시킨다는 보고와 일치함을 확인할 수 있었다.

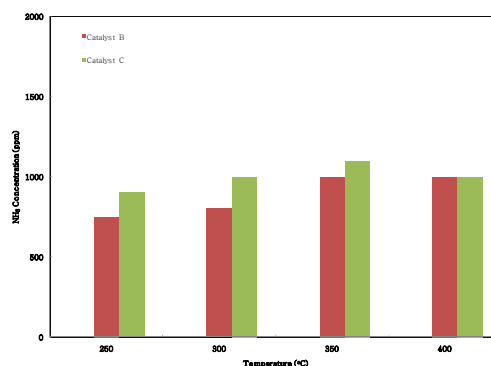


Fig. 8. Decomposition of urea solution to NH_3 of Catalyst B and Catalyst C as a function of temperature at $\text{SV}=50,000 \text{ h}^{-1}$, Catalyst B: $3.60\%\text{WO}_3-0.53\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$; Catalyst C: $2.54\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

Table 3. BET surface area of catalysts before and after reaction at 400°C

| Catalyst | Before Reaction at 400°C | | | After Reaction at 400°C | | |
|----------|--|--------------------------------------|----------------|--|--------------------------------------|----------------|
| | Surface Area (m^2/g) | Pore Volume (cc/g) | Pore Size (nm) | Surface Area (m^2/g) | Pore Volume (cc/g) | Pore Size (nm) |
| B | 47.55 | 0.6884 | 17.0 | 47.03 | 0.6725 | 16.8 |
| C | 50.61 | 0.7502 | 18.1 | 46.80 | 0.6710 | 16.7 |

4. 결론

본 연구에서는 질소산화물 제거용 요소 수용액을 암모니아로 전환하는데 있어 SCR 상용촉매의 조성에 따른 반응온도, 공간속도의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 공간속도 $SV=30,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 활성금속인 V_2O_5 , $WO_3-V_2O_5$ 를 담지 한 촉매는 온도가 상승함에 따라 암모니아 생성이 증가됨을 보였으며, 활성금속이 담지 되지 않은 TiO_2 촉매는 암모니아 생성에 거의 변화를 나타내지 않았다.
2. 요소 수용액 분해 후 암모니아 생성은 온도 영향 보다 촉매조성에 더 영향 받음을 확인하였다. V_2O_5/TiO_2 계열의 촉매는 TiO_2 및 $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ 계열 촉매 보다 요소 수용액 분해 능력이 우수함을 나타내었다.
3. 공간속도에 따른 암모니아 생성농도 실험 결과 활성금속을 담지하지 않은 TiO_2 촉매는 활성금속을 담지 한 V_2O_5/TiO_2 촉매 및 $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ 촉매에 비해 공간속도영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 반면에 활성금속이 담지 된 V_2O_5/TiO_2 촉매 및 $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ 촉매는 공간속도가 감소할수록 암모니아 생성이 증가하였다.
4. 공간속도 $30,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 V_2O_5/TiO_2 계열의 촉매는 $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ 계열 촉매에 비해 전 온도 구간에서 요소 수용액 분해에 따른 암모니아 생성의 우위를 보였다. 그러나 공간속도가 증가한 경우 반응온도가 높을수록 두 촉매의 성능 차이가 감소하는 것으로 나타났다.
5. 공간속도 $50,000 \text{ h}^{-1}$, 반응온도 400°C 에서 V_2O_5/TiO_2 촉매의 암모니아 생성농도 감소는 높은 온도에서 V_2O_5 의 열화 현상으로 금속산화물이 덩어리 형태로 합치게 되어 표면적의 감소로 반응활성이 감소함을 확인하였다.

본 연구를 통해 질소산화물 제거용으로 사용되고 있는 SCR 상용촉매는 본질적인 질소산화물 제거 외에 환원제인 요소 수용액의 암모니아 가스에 효율적으로 활용될 수 있음을 확인하게

되었으며 활성금속 조성 및 공간속도에 따라 요소 수용액의 암모니아 전환율을 증가시킬 수 있어 선박과 같이 제한된 공간과 안전성이 확보되어야 하는 조건에서 탈질시스템 구성의 compact한 설계와 시스템 구성이 가능할 것으로 판단된다.

References

1. M.W. Soon, Y.J. Kim, and L. Myllyvirta, "Silent killer: Fine particulate matter", *Greenpeace*, pp. 23-33, (2015).
2. Ministry of Environment, "Fine dust", pp. 5-10, (2016).
3. V.I. Parvulescu, P. Grange, and B. Delmon, "Catalytic removal of NO", *Catal. Today*, **Vol. 46, No. 4**, pp. 216-233(1998).
4. IMO, "Clean North Sea Shipping Technology, NOx emissions", pp. 78-86, (2010).
5. S.H. Hong, "Denitrification catalyst Technology Trends", *Ceramist, The Korea Ceramic Society*, **Vol. 10, No. 1**, 53-64, (2007).
6. S. Salimian, and R.K. Hanson, "Kinetic study of NO removal from combustion gas by Injection of NH_3 -containing compound", *Combust. Sci. Technol.*, **Vol. 23, No. 5-6**, pp. 225-230, (1980).
7. Y.Y. Park, H.C. Song, G.J. Ahn, C.S. Shim, "Preliminary study on factor technology of selective catalytic reduction system in marine diesel engine", *J. Navig. Port Res.*, **Vol. 40, No. 4**, pp. 173-181, (2016).
8. M.U. Alzueta, R. Bilbao, A. Millera, M. Oliva, and J.C. Ibanez, "Impact on new findings concerning urea decomposition on the modeling of the urea SNCR process", *Energy Fuels*, **Vol. 14, No. 2**, pp. 509-510, (2000).
9. H.L. Fang, and H.F.M. DaCosta "Urea thermolysis and NOx reduction with and without SCR catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, **Vol. 46, No. 1**, pp.

- 17-34, (2003).
10. S.K. Jo, K.T. Kim, D.H. Lee, and Y.H. Song, "Performance evaluation for fast conversion from urea to an ammonia conversion technology with a plasma burner", *J. Kor. Soc. Atm. Environ.*, **Vol. 32, No. 5**, pp. 526-535, (2016).
 11. G. Zheng, A. Fila, A. Kortba, and R. Floyd, "Investigation of Urea Deposits in Urea SCR Systems for Medium and Heavy Trucks", *SAE International Technical Paper*, 2010-01-1941, (2010).
 12. S.H. Moon, "A Study on the Thermal Decomposition and Injection Direction of the Urea Solution Used in DeNOx Process", *J. of KSEE*, **Vol. 31, No. 7**, pp. 531-540, (2009).
 13. I.S. Nam, S.D. Yim, S.J. Kim, J.H. Baik, Y.S. Mok, J.H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, "Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **Vol. 43, No. 16**, pp. 4856-4863, (2004).
 14. L. Lietti, "Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ deNO_x Catalysts by Transient methods", *Appl. Catal. B: Environmental*, **Vol. 10**, pp. 281-297, (1996).
 15. G. Yan, L. Tao, C. Kai, and X. Hongming, "Performance of V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃", *Chin. J. Chem. Eng.*, **Vol. 21 No. 1**, pp. 1-7, (2013).
 16. T. Liuqing, Y. Daiqi, and L. Hong, "Catalytic performance of a novel ceramic-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH₃", *Catal. Today*, **Vol. 78, No. 1-4**, pp. 159-164, (2003).
 17. I.J. Shon, "Effect of graphene addition on the mechanical properties of TiO₂", *Korean J. Met. Mater.*, **Vol. 55, No. 2**, pp. 110-114, (2017).
 18. K.Y. Pan, and D.H. Wei, "Optoelectronic and electrochemical properties of vanadium pentoxide nanowires synthesized by vapor-solid process", *Nanomaterials*, **Vol. 6, No. 8**, 140, (2016).
 19. A. Marberger, A. Elsener, and O. Krocher, "VO_x surface coverage optimization of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts by variation of the V loading and by aging", *Catal.*, **Vol. 5, No. 4**, pp. 1704-1720, (2015).
 20. C. Cristiani, M. Bellotto, P. Forzatti, and F. Bregani, "On the morphological properties of tungsta-titania de-NO_xing catalysts", *J. Mater. Res.*, **Vol. 8, No. 8**, 2019-2025, (1993).