**Appl. Chem. Eng.**, Vol. 32, No. 1, February 2021, 35-41
https://doi.org/10.14478/ace.2020.1097

Article

# Sb 첨가에 따른 VWTi 촉매의 암모니아 선택적 촉매 환원(SCR)을 통한 질소산화물 저감

**김수빈 · 최경륜 · 신중훈 · 홍성창*,†**

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2020년 11월 30일 접수, 2020년 12월 21일 심사, 2020년 12월 23일 채택)

# Selective Catalytic Reduction (SCR) of NOx with $NH_3$ on Sb-promoted VWTi Catalysts

**Su Bin Kim, Gyeong Ryun Choi, Jung Hun Shin and Sung Chang Hong*,†**

*Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea*
**Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea*
*(Received November 30, 2020; Revised December 21, 2020; Accepted December 23, 2020)*

초 록

$NH_3$-SCR에서 상용촉매로 사용되고 있는 VWTi ($VOx/WO_3$-$TiO_2$)는 300~400 ℃에서 우수한 탈질성능을 나타내지만 300 ℃ 이하 저온에서는 효율이 저하되는 문제가 있다. 저온 탈질효율을 높이기 위하여 promoter를 첨가한 촉매 연구는 꾸준히 진행되고 있으나 촉매의 저온 탈질효율 증진원인과 촉매특성에 관한 연구는 미비한 실정이다. 본 연구에서는 VWTi에 Sb(antimony)를 첨가함으로써 300 ℃ 이하의 $NH_3$-SCR 반응에서 탈질 성능이 10% 이상 증진되는 것을 확인하였고, 이 때 외부확산/내부확산에 의한 영향을 배제하고자 공간속도와 촉매입자 크기를 제어하였다. 또한 Sb의 첨가 유・무에 따른 촉매특성을 BET, TEM/EDS, $O_2$-TPD, $H_2$-TPR, DRIFTs 분석을 수행하여 고찰하였다. Sb의 첨가는 촉매의 표면 흡착 산소 종을 증가시켰으며, 이에 따라 저온에서 촉매의 산화・환원(redox) 특성이 증진되어 우수한 탈질성능을 나타내는 것으로 판단되었다.

**Abstract**

VWTi, which is used as a commercial catalyst in $NH_3$-SCR, exhibits excellent denitrification performance at 300 to 400 ℃, but there is a problem that efficiency decreases at low temperatures below 300 ℃. Research on catalysts containing promoter to increase low-temperature denitrification efficiency is steadily progressing. However, research on the cause of the improvement in low-temperature denitrification efficiency of the catalyst and the catalyst properties is insufficient. In this study, it was confirmed that by adding Sb to VWTi, denitrification performance was improved by more than 10% in $NH_3$-SCR reaction below 300 ℃. At this time, the space velocity and the size of the catalyst particles were controlled to exclude the influence of external/internal diffusion. In addition, the catalytic properties according to the presence or absence of Sb were investigated by performing BET, TEM/EDS, $O_2$-TPD, $H_2$-TPR and DRIFTs analysis. It was judged that the addition of Sb increased the adsorbed oxygen species on the surface of the catalyst, thereby enhancing the redox properties of the catalyst at low temperature and exhibiting excellent denitrification performance.

***Keywords**: SCR, Catalyst, Antimony, NOx removal, Commercial catalyst*

## 1. 서 론

오늘날 질소산화물(NOx)은 산성비, 지구온난화, 초미세먼지(PM2.5) 등을 유발하는 전구물질로써 환경과 인체에 부정적인 영향을 미치고 있다[1,2]. 특히, 최근 심각한 문제가 되고 있는 2차적 초미세먼지의 생성 메커니즘(mechanism)에 따르면 질소산화물이 공기 중의 수산화기($OH^-$) 또는 오존($O_3$)과 반응하여 중간물질인 질산($HNO_3$)을 형성하고, 공기 중의 암모니아($NH_3$)와 추가로 반응하여 질산암모늄($NH_4NO_3$)을 생성하게 된다[3]. 생성된 초미세먼지는 1급 발암물질로써 인체에 유입 시 호흡기 및 심혈관 질환에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 국내에서는 질소산화물의 배출을 저감하기 위하여 규제를 점차 강화하고 있으며, 최근 대기관리권역법의 시행에 따라 오염원마다 질소산화물 배출 허용 총량을 할당하여 규제하고 있다. 따라서 각종 배출원에서는 강화된 질소산화물 규제에 대하여 능동적으로 대처하기 위해 경제적인 제거 기술을 요구하고 있는 실정이다.

질소산화물을 제거하기 위한 다양한 처리기술 중 선택적 촉매 환원

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2021 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

(SCR)은 암모니아 또는 요소수(urea)를 환원제로 사용하여 인체에 무해한 질소($N_2$)와 수분($H_2O$)으로 전환하는 방법으로 가장 널리 사용되고 있다[4]. 암모니아를 환원제로 이용하는 SCR 반응의 반응식은 식 (1)과 같다.

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$NH_3$-SCR 반응에서 탈질효율을 증진시키기 위해 가장 핵심적으로 다루어야 할 부분은 촉매의 개발이다. 현재 $NH_3$-SCR에서는 바나듐($V_2O_5$)[5], 망간(MnOx)[6], 제올라이트(zeolite)[7]계 촉매가 주로 상용되고 있으며, 그 중에서도 바나듐 활성금속에 티타니아($TiO_2$)를 지지체로 사용한 촉매는 가장 보편적으로 사용되고 있다[8]. 또한 텅스텐($WO_3$)과 몰리브덴($MoO_3$)은 바나듐계 촉매에 가장 효율적인 조촉매로서 사용되고 있다. VWTi ($V_2O_5/WO_3/TiO_2$) 촉매는 300~400 ℃의 온도범위에서 우수한 탈질효율을 나타내고 있으나, 300 ℃ 이하에서는 효율 저하의 문제점이 있다[9]. 따라서 저온 탈질효율을 증진시키기 위한 연구가 꾸준하게 진행되고 있다[10-12]. 그 중에서도 안티몬(Sb)은 다양한 연구에서 $NH_3$-SCR 저온 탈질효율을 증진시키기 위한 조촉매 물질로 사용되고 있다[13]. Kim 등[14]에 따르면, Sb을 $TiO_2$에 우선적으로 첨가한 V/Sb/$TiO_2$ 촉매는 안티몬이 첨가됨에 따라 전자 및 산소 이동성이 증가하였으며, 미량의 산소 조건에서도 $NH_3$와 NOx의 반응이 빠르게 진행되었다고 보고하였다.

그러나 VWTi 촉매에 Sb을 첨가함에 따라 저온 탈질효율에 미치는 영향에 대해서는 현재까지 많이 보고되고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 VWTi 촉매에 Sb을 첨가하여 VWSbTi 촉매를 제조하였으며, 탈질효율에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Sb을 첨가한 촉매의 물리 · 화학적 특성을 확인하기 위하여 BET, TEM/EDS, $NH_3$-TPD, $O_2$-TPD, $H_2$-TPR 분석을 수행하였으며, 낮은 농도의 산소를 주입하여 탈질성능과 FT-IR을 이용한 암모니아 소모 속도(consumption rates)를 비교하여 촉매의 산화 · 환원특성 및 탈질효율의 상관관계를 확인하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 촉매 제조방법

본 연구에서는 습윤 함침법(wet impregnation method)을 이용하여 불균일계 촉매를 제조하였다. 티타니아($TiO_2$) 지지체에 담지한 바나듐(V)계 촉매를 이용하였으며, 이때 바나듐의 전구체는 ammonium metavanadate ($NH_4VO_3$; Aldrich chemical Co.)를 사용하였고, 티타니아는 상용 중인 $TiO_2$ (millennium Co. DT51)를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 두 가지의 촉매는 Sb의 첨가 유무에 따라 VWTi와 VWSbTi로 표기하였다. 텅스텐(W)의 전구체는 ammonium metatungstate hydrate [$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$; Aldrich chemical Co.]를 사용하였으며, VWSbTi에서 적용한 안티몬(Sb)의 전구체는 antimony acetate [$Sb(CH_3COO)_3$, Alfa aesar]를 사용하였다. 각각의 금속은 지지체에 대한 무게비로 담지하였으며, 이 때 각 금속의 함량은 V 2 wt.%, W 5 wt.%, Sb 2 wt.%로 하였다.

WTi의 제조방법은 다음과 같다. 우선 가열시킨 증류수에 ammonium metatungstate hydrate를 5 wt.% 넣고 용해시켜 수용액의 형태로 한 뒤 $TiO_2$에 혼합시킨다. 혼합시킨 slurry 형태의 용액을 rotary vacuum evaporation (Eyela Co. N-N series)을 이용하여 65 ℃, 65 mmHg의 진공 하에서 수분을 증발시킨다. 그리고 미세기공 내의 잔여수분을 제거하기 위하여 103 ℃ dry oven에서 24 h 동안 건조시킨다. 이후 tubular furnace을 이용하여 600 ℃까지 10 ℃/min으로 승온한 뒤, air 분위기에서 4 h 동안 소성한다.

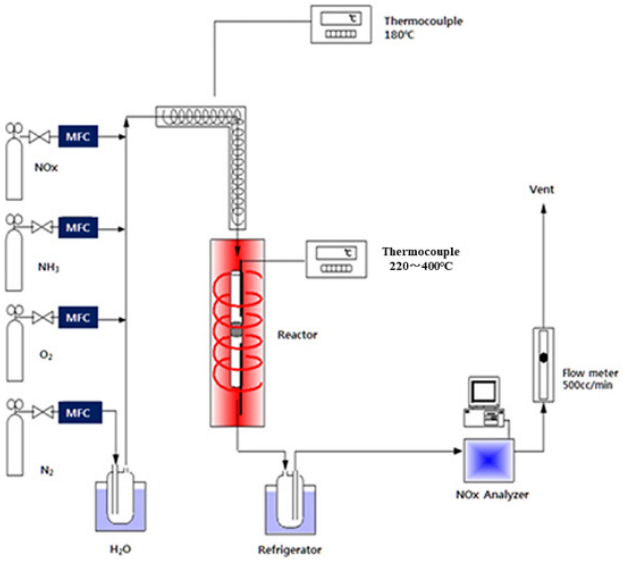


**Figure 1. The schematic diagram of experimental equipments.**

WSbTi의 제조방법은 다음과 같다. 우선 가열시킨 증류수에 ammonium metatungstate hydrate를 5 wt.% 넣은 W 수용액과, acetic acid ($CH_3COOH$; Aldrich chemical Co.)에 antimony acetate를 2 wt.% 넣은 Sb 수용액을 각각 제조하여 $TiO_2$에 혼합시킨다. 혼합시킨 slurry 형태의 용액을 rotary vacuum evaporation (Eyela Co. N-N series)을 이용하여 65 ℃, 65 mmHg의 진공 하에서 수분을 증발시킨 뒤, 103 ℃ dry oven에서 24 h 동안 건조시킨다. 이후 tubular furnace을 이용하여 600 ℃의 air 분위기에서 4 h 동안 소성한다.

상기 방법으로 제조한 WTi와 WSbTi에 V을 담지하는 방법은 다음과 같다. 가열시킨 증류수에 ammonium metavanadate를 2 wt.% 넣고 상온까지 식힌 뒤, vanadium의 용해도 증가를 위해 oxalic acid [$(COOH)_2$, Aldrich chemical Co.]을 주입하여 pH 값이 2.5가 될 때까지 조절한다. 제조한 V 수용액을 WTi와 WSbTi에 담지하여 혼합시킨 후, slurry 형태의 용액을 rotary vacuum evaporation (Eyela Co. N-N series)을 이용하여 65 ℃, 65 mmHg의 진공 하에서 수분을 증발시킨 뒤, 103 ℃ dry oven에서 24 h 동안 건조시킨다. 이후 tubular furnace을 이용하여 500 ℃의 air 분위기에서 4 h 동안 소성하여 VWTi와 VWSbTi로 한다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험 장치는 Figure 1에 나타내었다. $NH_3$-SCR 반응 실험을 수행하기 위하여 가스 주입 부, 반응 부, 분석 부 세 부분으로 구성된 연속 흐름형 고정층 반응기를 사용하였으며, 그에 대한 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 가스 주입부에서는 반응기 내부로 NO, $NH_3$, $O_2$, $N_2$ gas를 주입하였으며, MFC (mass flow controller)를 이용하여 유량을 조절하였다. 수분은 이중 jacket 형태의 bubbler에 $N_2$를 기폭(aeration)하는 형태로 공급하였으며, 서큘레이터(circulator)를 이용하여 bubbler 외부에 40 ℃의 물을 순환시켜 일정한 양의 수분을 주입하였다. 또한 주입시킨 수분이 응축되지 않고, 다른 gas와 균일하게 혼합되도록 가스 주입부의 온도는 180 ℃로 유지하였다. 반응 부에서 reactor는 내경 8 mm, 높이 650 mm의 석영관을 사용하였으며,

**Table 1. Experimental Conditions of the Reaction System**

| | | |
|---|---|---|
| Particle size (μm) | | 300~650 |
| Temperature (℃) | | 220~400 |
| Inlet gas conc. (Ar balance) | NOx (ppm) | 800 |
| | $NH_3$ (ppm) | 800 |
| | $O_2$ | 300~800 ppm, 3% |
| | $H_2O$ (vol.%) | 6 |
| Space velocity ($h^{-1}$) | | 180,000~400,000 |
| Total flow (cc/min) | | 600 |

K-type thermocouple과 PID controller를 이용하여 반응기 온도를 제어하였다. 반응 부 후단에서는 cold trap을 통과시켜 수분을 제거한 후, NDIR 분석기(ZRE gas analyzer; Fuji Electronic Co.)를 이용하여 반응 전/후의 NO, $N_2O$ 농도를 측정하였다. $NO_2$와 $NH_3$의 농도는 검지관(9L, 3L, 3La, 3M, Gastec Co.)을 이용하여 측정하였다.

본 연구의 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. $N_2$ balance 하에서 NO, $NH_3$, $O_2$ gas를 혼합하여 반응부로 흐르게 하였으며, 이때 NOx와 $NH_3$ 농도는 800 ppm으로 고정하였다. 또한 산소 농도에 따른 탈질효율 영향을 확인하기 위하여 $O_2$의 농도를 300~800 ppm의 미량에서부터 3 vol.%의 농도로 조절하였다. 탈질성능 비교 시 확산에 의한 영향을 최대한 배제하기 위하여 공간속도와 입자 크기를 조절하였다. 이때, 공간속도(space velocity; S.V.)는 180,000~400,000 $h^{-1}$으로 제어하였고, 입자 크기는 300~650 μm로 조절하였다. 수분의 주입량은 전체 가스 량의 6 vol.%로 하였다.

실험 방법은 제조한 VWTi, VWSbTi 촉매를 일정한 크기로 체가름(sieving)하여 석영관에 충진하였다. 그 후, 촉매의 안정화를 위해 400 ℃의 공기 분위기에서 30 min 동안 전 처리하였다. 전 처리 후, 일정 농도의 NO, $NH_3$, $O_2$, $N_2$, $H_2O$를 반응기 내로 주입한 후 생성물의 농도가 정상상태(steady-state)에 도달하였을 때의 농도를 NDIR 분석기(ZRE gas analyzer, Fuji Electric Co.)를 이용하여 측정하였다. 반응기 온도는 220~400 ℃로 하여 온도에 따른 $NH_3$-SCR 반응실험을 수행하였다. 각 촉매의 반응활성은 NOx conversion으로 나타내었으며, 식 (2)와 같이 정의하였다.

$$\text{NOx conversion (\%)} = \left(\frac{[NO]_{in} - [NO + NO_2 + 2N_2O]_{out}}{[NO]_{in}}\right) \times 100 \quad (2)$$

### 2.3. 촉매 특성 분석

2.3.1. TEM/EDS (transmission electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy)

활성금속 및 조촉매의 분산을 확인하기 위하여 TEM/EDS 분석을 실시하였다. 사용된 기기는 FEI사의 Talos F200 X를 사용하였다. 이때 가속 전압은 200 kV로 하였다. 촉매의 샘플링은 에탄올에 소량의 촉매 분말을 넣고 초음파 진동기를 사용하여 분산시켰다. 분석은 Cu grid에 샘플을 소량 떨어뜨린 후 건조하여 수행하였다.

2.3.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

촉매의 비표면적을 측정하기 위해 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 비표면적 값을 구하였다. 각 시료는 110 ℃에서 3~5 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다. 또한 평균 기공 부피 및 기공 직경은 Kelvin 식을 통한 BJH (Barrett-Joyer-Hanlenda)를 이용하였다.

2.3.3. $H_2$-TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 산화·환원(redox) 특성을 조사하기 위해 Micromeritics사의 2920 Autochem을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (thermal conductivity detector)로 하였다. 100 μm 이하로 분쇄한 촉매 30 mg을 충진 시킨 후, 5 vol.% $O_2$/He balance 50 cc/min을 흘리며 400 ℃까지 10 ℃/min으로 승온한 후 30 min 동안 유지하였다. 다음으로 60 ℃까지 하온한 후 10 vol.% $H_2$/Ar balance 가스를 90 min 동안 공급하면서 촉매표면의 흡·탈착을 안정화시켜 환원 분위기로 만들었다. 이후 10 vol.% $H_2$/Ar balance 50 cc/min을 공급하며 10 ℃/min으로 800 ℃까지 승온하여 소모된 $H_2$의 농도를 확인하였다.

2.3.4. FT-IR (fourier transform infrared spectometer)

촉매의 표면반응을 조사하기 위해 Thermo Fisher사의 iS10 FT-IR을 사용하였다. 시료의 반사율을 측정하기 위하여 DR (diffuse reflectance) 400 accessory를 사용하였다. DR 측정용 plate는 $CaF_2$ window를 사용하였고, MCT (mercury cadmium telluride) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 이용한 촉매는 온도 컨트롤러를 설치한 *in-situ* 챔버의 sample pan 안에 충진되었다. 수분과 불순물의 영향을 배제하기 위해 air 분위기 하에서 400 ℃까지 10 ℃/min으로 승온한 후, 30 min 동안 전 처리하였다. 촉매의 spectra 수집을 위해 전 처리한 sample의 single-beam spectrum을 background로 하였으며, 32 scan 및 4 $cm^{-1}$의 resolution으로 수행하였다.

2.3.5. $O_2$-TPD (temperature programmed desorption)

$O_2$ 흡착능력을 평가하기 위해 Micromeritics사의 2920 Autochem을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (thermal conductivity detector)로 하였다. 100 μm이하로 분쇄시킨 0.3 g의 촉매를 충진한 후, 5% $O_2$/He를 50 cc/min 주입하며 400 ℃까지 10 ℃/min으로 승온하여 30 min 동안 유지하였다. 다음으로 50 ℃까지 하온한 후, 5% $O_2$/He으로 1 h 동안 촉매에 반응물을 흡착시키고, Ar으로 1 h 동안 purging하여 물리적으로 흡착된 가스를 배제시켰다. 이후 Ar 50 cc/min을 주입하면서 10 ℃/min의 승온 속도로 원하는 온도까지 승온시키며 Quadrupole Mass (200M)를 이용하여 탈착되는 $O_2$를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Sb 첨가에 따른 VWSbTi 촉매의 물리·화학적 특성

VWTi에 조촉매를 첨가하여 탈질효율을 향상시키기 위한 연구는 이전부터 꾸준히 수행되었다. Xu 등[15]에 따르면, V/$TiO_2$에 Sb, Ce를 첨가함으로써 활성금속의 분산도와 redox 특성이 향상되었다고 보고하였다. 또한 Kwon 등[13]에 따르면, V/$TiO_2$ 촉매에서 Sb의 첨가는 낮은 산소 농도에서 탈질 성능을 향상시킨다고 언급하였다. 본 연구에서는 상용되고 있는 VWTi에 Sb을 첨가하였을 때, 우선 촉매의 물리·화학적 특성과 탈질효율의 상관성을 확인하고자 하였다. 이에 따라 두 촉매의 비표면적과 금속의 분산특성을 확인하기 위한 BET와 TEM/EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Table 2와 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)~(d)는 VWTi의 TEM 및 Ti, V, W의 EDS 결과이며, Figure 2(e)~(i)는 VWSbTi의 TEM 및 Ti, V, W, Sb의 EDS 결과이다.

Table 2에 나타낸 두 촉매의 BET 분석 결과 VWTi의 비표면적은

**Table 2. Physical and Chemical Properties of VWTi and VWSbTi Catalysts**

| Catalysts | $S_{BET}$[1)] ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Total pore volume[1)] ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | Mean pore diameter[1)] (nm) | Acid site[2)] (mol $NH_3/g_{cat}$) |
|---|---|---|---|---|
| VWTi | 68.542 | 0.3524 | 16.06 | 63.7 |
| VWSbTi | 69.420 | 0.3598 | 12.24 | 66.8 |

[1)] BET, BJH analysis, [2)] $NH_3$-TPD analysis.

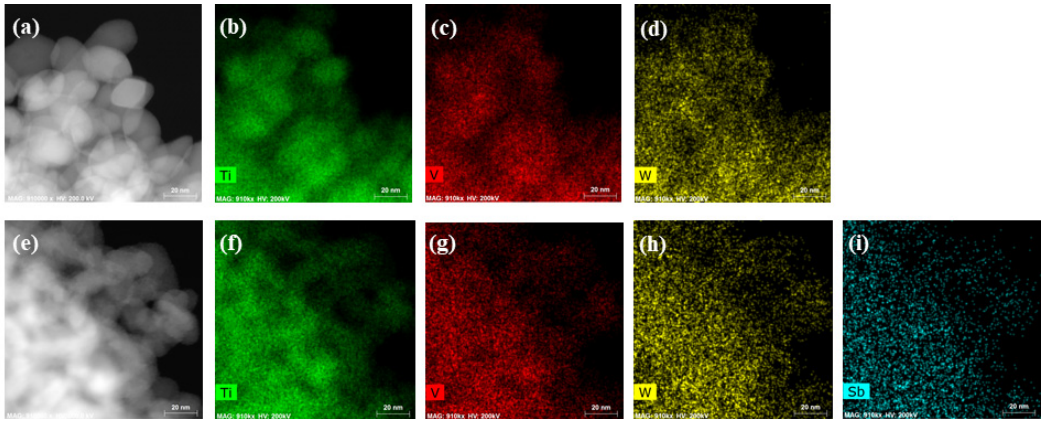


**Figure 2. TEM-EDS images of VWTi and VWSbTi catalysts. (a)~(d): TEM images of VWTi with elemental mappings of the Ti (green), V (red), W (yellow), (e)~(i): TEM images of VWSbTi with elemental mappings of the Ti (green), V (red), W (yellow), Sb (blue).**

68.542 $m^2g^{-1}$, 총 기공 부피와 평균 기공 지름은 각각 0.3524 $cm^3g^{-1}$, 16.06 nm를 나타내었다. VWSbTi의 비표면적과 총 기공 부피는 69.420 $m^2g^{-1}$와 0.3598 $cm^3g^{-1}$로 VWTi와 그 차이가 미미하였다. 그러나 VWSbTi의 평균 기공 지름은 12.24 nm로 VWTi에 상대적으로 평균 기공 크기가 약간 감소한 것으로 확인되었다. Figure 2는 두 촉매의 TEM/EDS 분석을 통하여 활성금속 및 조촉매의 분산 특성을 나타낸 것이다. Figure 2(a)~(d)를 살펴보면 VWTi는 지지체인 $TiO_2$의 표면에 V과 W이 고르게 분산되어 있는 것으로 확인되었다. Figure 2(e)~(i)에서 VWSbTi 촉매 또한 $TiO_2$ 표면에 V, W, Sb이 고르게 분산되어 있는 것으로 확인되어 두 촉매의 뚜렷한 분산 특성 차이를 확인할 수 없었다.

Dumesic 등[16]에 따르면, V계 촉매의 $NH_3$-SCR 반응 메커니즘에서 $NH_3$가 V site에 흡착되고 V=O에 의하여 활성화 되며, 가스 상 NO 또는 흡착된 NO와 반응하여 $N_2$와 $H_2O$를 생성한다고 언급하였다. 따라서 $NH_3$-TPD 분석을 통한 촉매 g당 $NH_3$ 흡착량을 계산하여 Table 2에 나타내었다. 그 결과 VWTi의 $NH_3$ 흡착량은 63.7 μmol $NH_3/g_{cat}$, VWSbTi의 $NH_3$ 흡착량은 66.8 μmol $NH_3/g_{cat}$을 나타내었다. 두 촉매의 비표면적 당 암모니아 흡착량을 계산하였을 때 VWTi는 0.9294 μmol $NH_3/m^2$이며, VWSbTi는 0.9623 μmol $NH_3/m^2$의 흡착량을 갖는 것으로 나타남에 따라 Sb 첨가에 따른 $NH_3$ 흡착량의 차이 또한 근소하였다.

Lee 등[17]은 $V_2O_5$-Sb/$TiO_2$ 촉매에 Ce를 첨가함으로 인하여 화학흡착 산소 종이 증가하였으며, 화학흡착 산소 종이 증가한 촉매는 촉매 표면에 전하 불균형 공석과 불포화 화학 결합이 생성됨에 따라 촉매의 산소 이동성이 증가하여 SCR 반응에서 탈질성능이 향상되는 것으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 촉매의 산소 종을 관찰하기 위해 $O_2$-TPD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Huang 등[18]에 따르면, $O_2$-TPD 분석에서 $MoO_3/TiO_2$ 촉매의 산소는 화학흡착 산소 종, 표면 격자 산소 종, 벌크(bulk) 격자 산소 종의

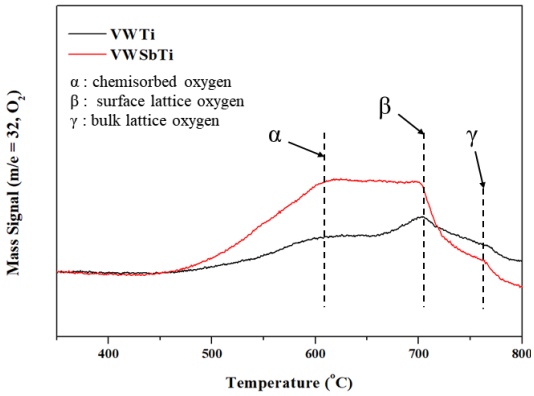


**Figure 3. $O_2$-TPD profiles of VWTi and VWSbTi catalysts.**

순서로 탈착되는 것으로 보고하였다. Figure 3에 나타낸 두 촉매의 $O_2$-TPD 분석 결과, VWTi와 VWSbTi 두 촉매 모두 445 ℃에서 촉매에 흡착된 산소가 탈착되기 시작되었으며, 620, 710, 760 ℃에서 피크가 형성되었다. 선행연구에 따르면 620 ℃에서 생성되는 피크는 화학흡착 산소 종(α)이며, 710 ℃에서 생성되는 피크는 표면 격자 산소 종(β)이고, 760 ℃에서 생성되는 피크는 벌크 격자 산소 종(γ)을 의미한다. 따라서 VWTi 촉매에서 Sb의 첨가 시 표면흡착 산소 종(α)과 표면 격자 산소 종(β)이 증가하며, 그 중에서도 표면흡착 산소 종(α)이 매우 크게 증가하는 것으로 판단된다. 다음은 Sb 첨가에 따른 VWTi 촉매 내 산소의 환원 능력을 조사하기 위하여 $H_2$-TPR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Nam 등[19]에 따르면, VWTi 촉매의 $H_2$-TPR 분석 결과 337 ℃에서 형성된 피크는 isolated VOx 종에 의한 환원을 의미하며, 380 ℃에서 관찰된 피크는 polymeric VOx와 $WO_3$의 bridging 산소종의 환원을 의미한다고 언급하였다. Figure 4의 $H_2$-TPR에서 두 촉매는 300과 600 ℃

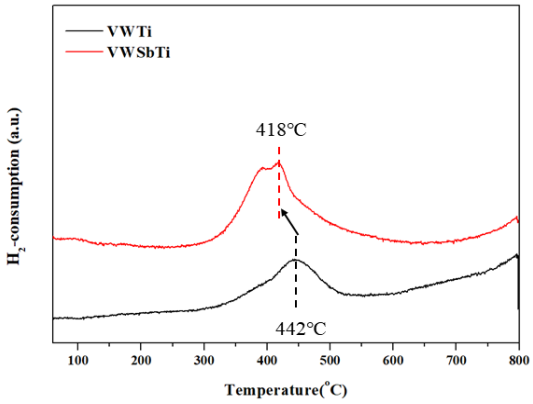


**Figure 4. $H_2$-TPR profiles of VWTi and VWSbTi catalsysts.**

사이에서 각각 2개의 peak가 관찰되었다. VWTi는 390과 442 ℃에서 환원 피크가 관찰되었는데, 390 ℃에서 나타난 피크는 isolated VOx 종이며, 442 ℃에서 나타난 피크는 polymeric VOx와 $WO_3$의 bridging 산소 종으로 판단된다. VWSbTi는 390과 418 ℃에서 피크가 관찰되었으며, 418 ℃에서 형성된 피크는 VWTi의 442 ℃에서 나타난 bridging 산소 종의 피크가 저온으로 이동한 것으로 판단된다. 또한 두 촉매의 환원 피크를 적분하여 면적으로 계산한 결과, VWTi에 비하여 Sb을 첨가한 촉매의 면적이 약 2.4배 더 넓은 것을 확인하였다. 따라서 VWTi 촉매는 Sb 첨가에 의하여 반응에 참여시킬 수 있는 산소의 양이 더욱 풍부해졌으며, 저온으로 peak가 이동함에 따라 촉매의 redox 특성이 개선된 것으로 판단된다.

### 3.2. Sb 첨가에 따른 VWSbTi 촉매의 탈질성능 영향

촉매 반응은 다음과 같이 7개의 단계로 나눌 수 있다. 1단계, 벌크(bulk) 유체로부터 촉매입자 외부표면으로 반응물의 확산(external diffusion), 2단계, 촉매 기공(pore) 입구로부터 촉매 내부표면 근방으로 반응물의 확산(internal diffusion), 3단계, 촉매표면에 반응물의 흡착(chemisorption), 4단계, 촉매표면에서의 반응, 5단계, 촉매표면에서의 생성물의 탈착(desorption), 6단계, 입자 내부로부터 외부표면의 기공(pore) 입구로 생성물의 확산(internal diffusion), 7단계, 입자 표면으로부터 벌크(bulk) 유체로 생성물의 확산(external diffusion). 본 연구에서는 두 촉매의 탈질성능을 비교하기 이전에 외부 및 내부확산의 영향을 줄이기 위하여 공간속도 및 입자 크기에 따른 효율 영향을 확인하였으며[20], 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5(a)는 공간속도에 따른 외부확산 제한 영향을 확인한 결과이다. 실험은 반응온도 250 ℃, NOx 800 ppm, $NH_3$/NOx ratio 1, $H_2O$ 6 vol.%, 촉매 입자크기 300~400 μm로 하였다. VWTi는 180,000, 300,000, 400,000 $h^{-1}$에서 각각 2.2839, 2.4262, 2.4775 μmole/$g_{cat}$・s를 나타내었고, VWSbTi는 각각 2.9365, 3.2754, 3.3277 μmole/$g_{cat}$・s를 나타내었다. 두 촉매 모두 S.V. 300,000과 400,000 $h^{-1}$에서의 NOx consumption rates ($-r_{NOx}$)는 매우 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 S.V. 300,000 $h^{-1}$ 이상의 조건에서 외부확산에 의한 반응제한은 없는 것으로 판단하였다. 다음으로, Figure 5(b)에서는 촉매 입자 크기를 500~650, 400~500, 300~400 μm로 하여 내부확산 제한 영향을 확인한 결과이다. 실험은 S.V. 300,000 $h^{-1}$, 반응온도 250 ℃, NOx 800 ppm, $NH_3$/NOx ratio 1, $H_2O$ 6 vol.%로 하였다. 입자 크기의 변화에 따라 VWTi는 1.8421, 2.2800, 2.4262 μmole/$g_{cat}$・s를 나타내었고, VWSbTi는 2.2982, 3.0970, 3.2754 μmole/$g_{cat}$・s를 나타내었다. 따라서 입자

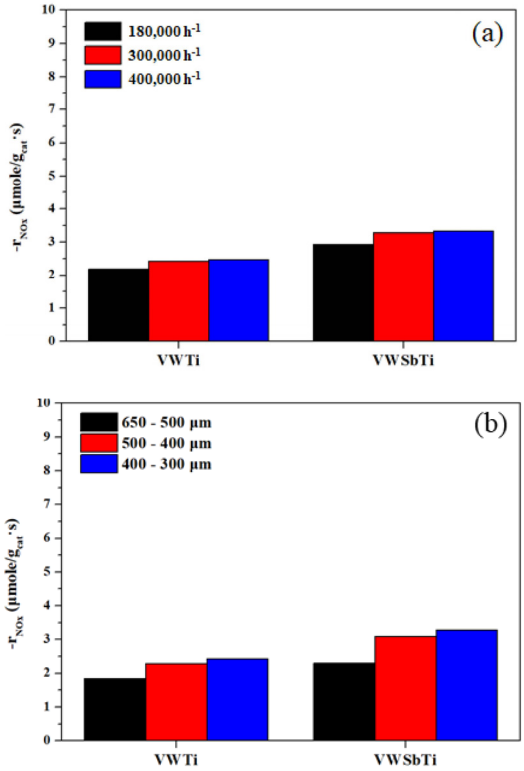


**Figure 5. NOx consumption rate ($-r_{NOx}$) of the VWTi and VWSbTi catalysts at 250 ℃. (a) space velocity (b) size of the catalyst particles.**

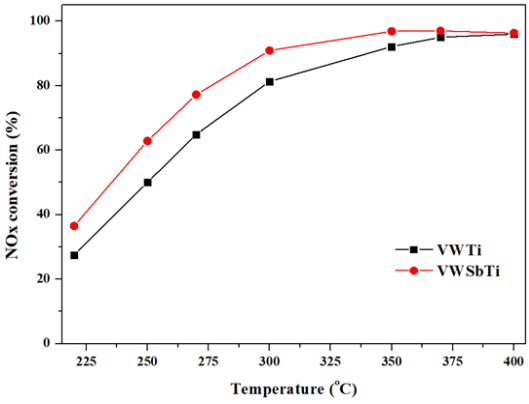


**Figure 6. NOx conversion of VWTi and VWSbTi catalysts.**

크기가 작아질수록 차이가 적어지는 형태를 보였으며, 300~400 μm일 때 두 촉매 모두 내부확산에 의한 반응제한은 매우 낮을 것으로 판단하였다. 이에 따라 촉매 입자크기를 300~400 μm로 하여 이후의 실험을 진행하였다.

다음은 Sb의 첨가에 따른 VWTi와 VWSbTi 촉매의 탈질성능을 비교하기 위하여 $NH_3$-SCR 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 실험조건은 NOx 800 ppm, $NH_3$/NOx ratio 1, $O_2$ 3 vol.%, $H_2O$ 6 vol.%, S.V. 300,000 $h^{-1}$으로 하였다.

온도 범위를 220~400 ℃로 하였을 때, 두 촉매는 370 ℃ 이상에서 95% 이상의 우수한 탈질성능을 나타내었다. 그러나 350 ℃ 이하의 온도에서 성능의 차이를 나타내기 시작하였으며, 두 촉매는 curve 곡선에서 300~220 ℃까지 약 10~12%의 성능차이를 나타내었다. 또한 250

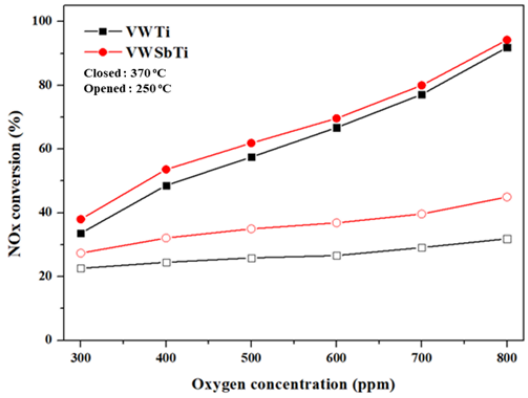


**Figure 7. The effect of oxygen concentration on $NH_3$-SCR reaction over VWTi and VWSbTi catalysts.**

℃에서 VWTi는 NOx를 62% 만큼 전환시킨 반면에 VWSbTi 촉매는 약 50%의 전환율을 유지하였다. 즉, 두 촉매는 370 ℃ 이상에서는 우수한 탈질성능을 나타내었으나, 350 ℃ 이하의 온도에서 VWSbTi 촉매는 Sb이 첨가됨에 따라 VWTi보다 NOx 제거성능이 증진되는 것을 확인하였다. 앞선 연구에서 두 촉매의 물리 · 화학적 특성을 확인한 결과 Sb의 첨가는 촉매의 화학흡착 산소 종이 증가됨에 따라 redox 특성이 증진된 것으로 판단하였다. 따라서 저 농도의 산소를 주입함으로써 두 촉매가 산소를 반응에 참여시키는 특성을 확인하고자 우수한 탈질성능을 나타낸 370 ℃와 탈질 성능이 감소한 250 ℃에서 산소 농도에 따른 탈질성능을 비교하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 실험은 S.V. 300,000 $h^{-1}$, NOx 800 ppm, $NH_3$/NOx ratio 1, $H_2O$ 6 vol.%로 하였으며 $O_2$ 농도는 300~800 ppm으로 제어하였다.

Figure 7에서 $O_2$를 300 ppm 주입하였을 때, VWTi와 VWSbTi 촉매의 탈질성능은 370 ℃에서 각각 33과 38%를 나타내었다. $O_2$ 농도가 증가함에 따라 두 촉매는 유사한 NOx 전환율 차이를 나타내며 증가하는 경향을 보였고, $O_2$를 800 ppm을 주입하였을 때 VWTi와 VWSbTi 촉매의 탈질성능은 각각 92와 94%를 나타내었다. 따라서 800 ppm의 저 산소 농도 주입에도 두 촉매의 탈질성능이 90% 이상을 나타냄에 따라 370 ℃ 이상의 온도에서는 촉매로의 산소 이동이 매우 원활한 것으로 판단된다. 반면에 250 ℃에서 $O_2$를 800 ppm으로 주입하였을 때 VWTi와 VWSbTi 촉매는 각각 32와 45%의 낮은 탈질성능을 나타내었다. 이러한 결과는 Figure 6에서 나타내었던 $O_2$ 3%가 주입되는 조건 보다 탈질성능이 약 18% 낮은 수치를 나타내며, 탈질성능은 낮은 반응온도에서 산소의 이동 특성에 더 큰 영향을 받는 것으로 확인되었다. 해당 실험을 통하여 Sb이 첨가되는 경우 VWTi에 비하여 미량의 산소 농도에서 더 우수한 탈질성능을 나타냄에 따라 VWSbTi 촉매의 증진된 redox 특성이 저온 탈질성능 향상에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

Kwon 등[13]의 선행연구에 따르면, $NH_3$-SCR 반응에서 FT-IR DRIFTs 분석을 통하여 $NH_3$가 흡착된 V/Ti와 V-Sb/Ti에 NO와 $O_2$를 주입함에 따라 $NH_3$ 소모 속도를 비교하였으며, 이때 Sb이 첨가된 촉매가 더 빠르게 반응한다고 보고하였다. 따라서 다음은 250 ℃에서 $NH_3$가 흡착된 VWTi, VWSbTi 촉매에 저 농도 산소와 NO를 주입하였을 때 $NH_3$ 소모 속도를 비교하기 위한 DRIFTs 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8에서 (a)는 VWTi, (b)는 VWSbTi의 DRIFTs를 나타낸 것이다. 250 ℃에서 $NH_3$ 800 ppm을 30 min 동안 선 흡착시킨 결과, 두 촉매 모두 3371, 3256, 3166, 1603 $cm^{-1}$에서 L 산점에 흡착된 암모니아 피크와 1426 $cm^{-1}$에서 B 산점에 흡착된 암모니아 피크를 확인 할 수 있었다. 이후 $NH_3$의 주입을 멈추고, NO 800 ppm과 $O_2$ 300 ppm을 촉매에 주입한 결과, VWTi의 L 산점과 B 산점은 NO와 $O_2$가 주입된 17 min 이후에 모두 사라지는 것을 확인하였다. 그러나 VWSbTi의 경우 L 산점과 B 산점은 NO와 $O_2$가 주입된 지 10 min 이후에 모두 사라지는 것을 확인함에 따라, Sb이 첨가된 촉매는 낮은 산소 농도에서도 촉매 표면에 흡착된 암모니아를 더 빠르게 소모하는 것으로 판단할 수 있었다. 따라서 Sb 첨가로 인한 VWSbTi 촉매의 화학흡착 산소 종 증가는 $NH_3$-SCR 반응에서 산소와의 반응성을 향상시키는 것으로 판단된다.

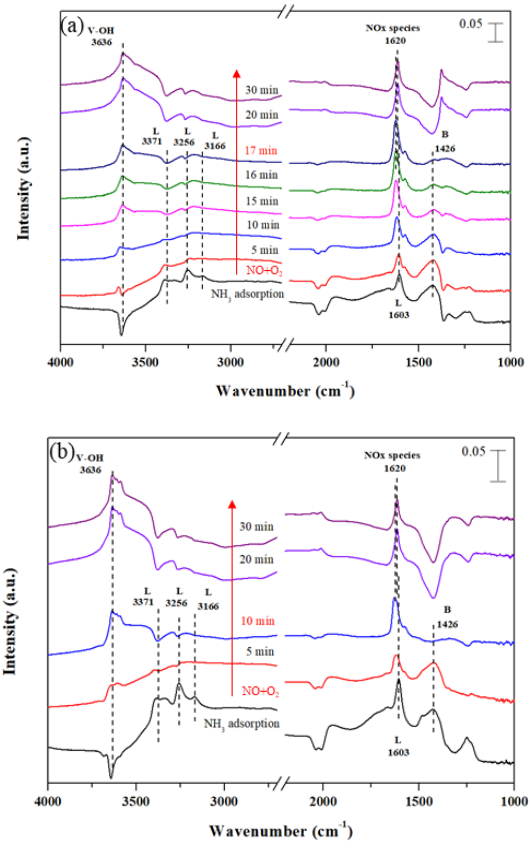


**Figure 8. DRIFTs spectra of VWTi and VWSbTi catalsysts. (a) VWTi recorded at 250 ℃ upon passing 800 ppm NO + 300 ppm $O_2$ over the presorbed $NH_3$. (b) VWSbTi recorded at 250 ℃ upon passing 800 ppm NO + 300 ppm $O_2$ over the presorbed $NH_3$.**

## 4. 결 론

본 연구에서는 VWTi 상용촉매에 Sb을 첨가하여 $NH_3$-SCR 탈질 및 촉매 특성 영향을 확인하였다. 해당 내용에 대한 결론은 아래와 같이 나타내었다.

1. Sb이 첨가된 촉매는 비표면적 및 암모니아 흡착량에 차이를 나타내지 않았다. 그러나 Sb 첨가로 인하여 촉매 표면의 화학 흡착 산소 종이 크게 증가한 것을 $O_2$-TPD를 통하여 확인하였으며, 이러한 불포화 화학 결합의 증가로 인하여 더 낮은 온도에서 사용가능한 산소의 양이 증가한 것을 $H_2$-TPR을 통하여 확인하였다.

2. 촉매 특성의 변화로 인하여 Sb을 첨가한 VWSbTi는 VWTi에 비하여 300 ℃ 이하의 온도에서 우수한 탈질 성능을 나타내었다. 또한 외부/내부 확산에 대한 영향을 줄인 후 VWSbTi와 VWTi의 산소 농도에 따른 탈질성능을 비교한 결과 Sb을 첨가한 촉매가 미량 산소가 주입되는 조건에서도 더 우수한 탈질성능을 나타내었다.

3. $NH_3$-SCR 탈질촉매의 주요한 반응은 ERLH 메커니즘으로 진행될 수 있으며, 촉매 표면에 흡착된 암모니아는 바나듐의 화학흡착 산소종(V=O)과 반응하여 $N_2$와 $H_2O$로 전환된다. 따라서 촉매 표면에 흡착된 $NH_3$에 NO와 $O_2$가 유입될 때 반응속도를 DRIFTs 분석을 통하여 비교한 결과 Sb을 첨가한 촉매의 암모니아 소모 속도가 더 빠른 것을 확인하였다. 따라서 VWTi 촉매에 Sb을 첨가하는 경우 촉매의 산소 이용 능력 증가로 인하여 더 우수한 저온 탈질성능을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20181110200060).

## References

1. G. Qi and R. T. Yang, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with $NH_3$ over MnOx-$CeO_2$ catalyst, *J. Catal.*, **217**(2), 434-441 (2003).
2. P. S. Metkar, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, Selective catalytic reduction of NOx on combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts: Sequential and dual layer configurations, *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 67-80 (2012).
3. Y. Wu, B. Gu, J. W. Erisman, S. Reis, Y. Fang, X. Lu, and X. Zhang, PM2.5 pollution is substantially affected by ammonia emissions in China, *Environ. Pollut.*, **218**, 86-94 (2016).
4. P. Forzatti, Present status and perspectives in de-NOx SCR catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**, 221-236 (2001).
5. Y. Ganjkhanlou, T. V. W. Janssens, P. N. R. Vennestrom, L. Mino, M. C. Paganini, M. Signorile, S. Bordiga, and G. Berlier, Location and activity of VOx species on $TiO_2$ particles for $NH_3$-SCR catalysis, *Appl. Catal. B: Environ.*, **278**, 119337 (2020).
6. Y. Yang, M. Wang, Z. Tao, Q. Liu, Z. Fei, X. Chen, Z. Zhang, J. Tang, M. Cui, and X. Qiao, Mesoporous Mn-Ti amorphous oxides: A robust low-temperature $NH_3$-SCR catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 6396-6406 (2018).
7. Y. Shan, J. Du, Y. Yu, W. Shan, X. Shi, and H. He, Precise control of post-treatment significantly increases hydrothermal stability of *in-situ* synthesized cu-zeolites for $NH_3$-SCR reaction, *Appl. Catal. B: Enviorn.*, **266**, 118655 (2020).
8. D. W. Kwon, K. H. Park, and S. C. Hong, The influence on SCR activity of the atomic structure of $V_2O_5/TiO_2$ catalysts prepared by a mechanochemical method, *Appl. Catal. A: Gen.*, **451**, 227-235 (2013).
9. L. J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, and F. Bregani, Reactivity and physicochemical characterization of $V_2O_5$-$WO_3/TiO_2$ De-NOx catalysts, *J. Catal.*, **155**, 117-130 (1995).
10. X. Liu, Z. Zhao, R. Ning, Y. Qin, T. Zhu, and F. Liu, Ce-Doped $V_2O_5$-$WO_3/TiO_2$ with low vanadium loadings as SCR catalysts and the resistance of $H_2O$ and $SO_2$, *Catal. Lett.*, **150**, 375-383 (2020).
11. L. Zhu, Z. Zhong, J. Xue, Y. Xu, C. Wang, and L. Wang, $NH_3$-SCR performance and the resistance to $SO_2$ for Nb doped vanadium based catalyst at low temperatures, *J. Environ. Sci.*, **65**, 306-316 (2018).
12. T. Yan, S. Wang, G. Xu, M. Wu, J. Chen, and J. Li, Promoter rather than inhibitor: Phosphorus incorporation accelerates the activity of $V_2O_5$-$WO_3/TiO_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NOx by $NH_3$, *ACS Catal.*, **10**(4), 2747-2753 (2020).
13. D. W. Kwon, D. H. Kim, and S. C. Hong, Promotional effect of antimony on the selective catalytic reduction NO with $NH_3$ over V-Sb/Ti catalyst, *Environ. Technol.*, **40**, 2577-2587 (2019).
14. D. H. Kim, D. W. Kwon, and S. C. Hong, Structural characteristics of V-based catalyst with Sb on selective catalytic NOx reduction with $NH_3$, *Appl. Surf. Sci.*, **538**, 148088 (2021).
15. C. Xu, J. Liu, Z. Zhao, F. Yu, K. Cheng, Y. Wei, A. Duan, and G. Jiang, $NH_3$-SCR denitration catalyst performance over vanadium-titanium with the addition of Ce and Sb, *J. Environ. Sci.*, **31**, 74-80 (2015).
16. J. A. Dumesic, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, Y. Chen, and T. Slabiak, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, *J. Catal.*, **163**, 409-417 (1996).
17. K. J. Lee, P. A. Kumar, M. S. Maqbool, K. N. Rao, K. H. Song, and H. P. Ha, Ceria added Sb-$V_2O_5/TiO_2$ catalysts for low temperature $NH_3$ SCR: Physico-chemical properties and catalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, **142-143**, 705-717 (2013).
18. Z. Huang, Y. Du, J. Zhang, X. Wu, H. Shen, and G. Jing, Exceptional activity over submonolayer $MoO_3$ motif on $TiO_2$ for nitrogen oxide emission abatement, *Environ. Sci. Technol.*, **53**, 5309-5318 (2019).
19. K. B. Nam, J. H. Yeo, and S. C. Hong, Study of the phosphorus deactivation effect and resistance of vanadium-based catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 18930-18941 (2019).
20. J. S. Kim, D. H. Kim, and H. P. Ha, Investigating multi-functional traits of metal-substituted vanadate catalysts in expediting NOx reduction and poison degradation at low temperatures, *J. Hazard. Mater.*, **397**, 122671 (2020).

**Authors**

Su Bin Kim; M.Sc., Master's Degree, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea; subinj1234@naver.com

Gyeong Ryun Choi; M.Sc., Master's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea; rudfbs5487@naver.com

Jung Hun Shin; Ph.D., Doctor's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea; junghun5242@gmail.com

Sung Chang Hong; Ph.D., Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea; schong@kyonggi.ac.kr