

다양한 TiO₂에 담지된 바나디아 촉매의 표준 및 빠른 SCR 활성

정지은 · 조연정 · 이인영* · 이정근* · 이창용[†]

공주대학교 환경공학과, *한국전력연구원 에너지환경연구소
(2023년 9월 4일 접수, 2023년 10월 5일 수정, 2023년 10월 8일 채택)

The Activity of Standard and Fast SCR over V-based Catalysts Supported on Various TiO₂

Ji Eun Jeong, Yeon Jeong Jo, Inyoung Lee*, Jeongkeun Lee* and Chang-Yong Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Republic of Korea
*Korea Electric Power Research Institute Climate Change & Environment Group, Daejeon 34056, Republic of Korea
(Received September 4, 2023; Revised October 5, 2023; Accepted October 8, 2023)

초 록

지지체 TiO₂가 다른 VO_x/TiO₂ 촉매들에 대해 특성 분석과 SCR 반응을 수행하였다. Sigma Aldrich 사의 anatase TiO₂와 TiOCl₂와 TTIP를 출발 원료로 제조한 TiO₂를 사용하여 VO_x/TiO₂ 촉매를 제조하고, 이를 각각 VS, VC, VP로 표시하였다. VS 시료의 비표면적은 VC 및 VP 시료 대비 1/10 이하로서 바나듐 산화물의 분산성은 상대적으로 낮았다. XPS 분석 결과, 촉매 표면의 흡착 산소의 비는 Ti³⁺가 존재하는 VS와 VP 시료가 VC 시료에 비해 높았다. 또한 VC와 VP 시료에서 바나듐은 바나듐 산화물의 분산성과 관련하여 주로 V⁴⁺와 V³⁺ 상태로 존재하였다. 250 °C 이하 NH₃-SCR 활성에는 바나듐 산화물의 분산성보다는 흡착 산소 양이 더 기여한 반면, 300 °C 이상 활성에는 바나듐 산화물의 분산성이 더 기여하는 것으로 판단되었다. 촉매들의 fast SCR 활성은 3 시료 모두 NO₂/NO_x = 0.5에서 가장 높았으며, VS < VC < VP 시료 순으로 나타났다. 빠른 NH₃-SCR 촉매 활성에는 촉매의 바나듐 산화물의 분산성이 영향을 크게 미친다고 판단되었다.

Abstract

The physicochemical properties of VO_x/TiO₂ catalysts with different TiO₂ supports were analyzed, and SCR reactions were performed. VO_x/TiO₂ catalysts were prepared by impregnation using anatase TiO₂, which was manufactured by Sigma Aldrich and prepared from TiOCl₂ and titanium isopropoxide (TTIP) as a precursor. They are denoted as VS, VC, and VP. The specific surface area of the VS was 1/10 or less of that of the VC and VP, and the dispersibility of vanadium oxide was relatively low. As a result of XPS analysis, the ratio of adsorbed oxygen was higher in VS and VP with Ti³⁺ than in VC. In VC and VP, vanadium mainly existed in V⁴⁺ and V³⁺ states in relation to the dispersibility of vanadium oxide. The amount of adsorbed oxygen contributed more to NH₃-SCR activity than vanadium oxide dispersibility below 250 °C, while vanadium oxide dispersibility contributed more to activity beyond 300 °C. The fast SCR activity in all three samples was the highest at NO₂/NO_x = 0.5, followed by VS < VC < VP samples. It was determined that the dispersibility of vanadium oxide had a significant effect on fast NH₃-SCR activity.

Keywords: TiO₂, Vanadium, VO_x/TiO₂ catalysts, Fast SCR, Standard SCR

1. 서 론

복합화력발전은 청정연료인 LNG를 사용하여 황산화물, 분진, 매연 등이 거의 발생하지 않으며, 높은 발전효율 및 저렴한 건설단가 등의 장점으로 국내에서 주 발전원으로 사용되고 있다[1-3]. 2023년 제10차 전력수급계획에서 노후 석탄발전을 폐지하고 LNG 발전으로 대체하여 2036년 LNG 발전설비가 64.6 GW로 확대될 예정이라 발표하였다.

복합화력발전은 기동 및 정지가 용이하여 발전부하에 신속하게 대처할 수 있지만 기동 초기에 질소산화물이 허용기준 이상으로 배출된다. 또한 이때 굴뚝에서 황연 현상(yellow plume phenomenon)이 발생하여 인근 지역으로부터의 민원을 받고 있다[3,4]. 현재 대기환경보전법에서 가동개시 후 안정화 기간 동안 배출허용기준 초과를 인정하고 있다. 하지만 향후 LNG 복합화력 발전 비중 증가에 따라 기동 초기 저부하 구간에서도 배출 규제 강화가 불가피하며, 이에 대비한 신기술 적용이 필요한 상황이다.

현재 LNG 발전의 정상기동 시에 배출되는 질소산화물 저감을 위한 방법으로 선택적 촉매 환원(SCR, selective catalytic reduction) 기술이 적용되고 있다[5]. SCR 공정은 배기가스 온도가 300~400 °C일 때 최적의 활성을 나타낸다[6,7]. 하지만 정지 및 기동의 저부하 구간에서

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Department of Environmental Engineering, Cheonan 31080, Republic of Korea
Tel: +82-41-521-9421 e-mail: cylee@kongju.ac.kr

배가스 온도는 250 °C 이하이기 때문에 저온에서도 높은 활성을 나타내는 SCR 시스템이 요구된다. 이에 대응할 수 있는 기술로서 fast SCR은 NO와 NO₂의 농도가 동일하게 조절될 때 기존의 SCR보다 반응속도가 빨라 우수한 저온 활성을 나타낼 수 있다[8,9]. SCR 공정에서 TiO₂에 바나듐을 담지한 촉매가 주로 사용되고 있다. 바나듐계 촉매의 SCR 활성은 촉매의 구조, 분산, 표면상태 등에 따라 다르게 나타난다[10,11]. 이 때 지지체 TiO₂의 물리화학적 특성은 활성 금속의 구조 및 분산에 영향을 미치기 때문에 촉매 활성은 TiO₂ 특성에 상당한 영향을 받는다[10-12]. 따라서, 본 연구에서는 저온 SCR 활성을 위한 촉매로 세 종의 TiO₂를 지지체로 사용한 VOx/TiO₂ 촉매를 제조하고 촉매의 탈질 특성에 대해 비교 및 검토하였다. 제조한 촉매에 대해 XRD, BET, XPS, NH₃-TPD 등의 분석을 수행하여 물리화학적 특성을 확인하였다. 또한 standard, fast, slow SCR 반응을 수행하고 VOx/TiO₂ 촉매의 저온 SCR 활성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 연구에 사용된 지지체 3종의 TiO₂는 Sigma Aldrich 사의 anatase TiO₂와 TiOCl₂ (titanium oxychloride) 및 TTIP (titanium isopropoxide)를 출발 원료로 각각 제조한 TiO₂를 사용하였다. TiOCl₂를 사용하는 경우, 2 M의 암모니아 수용액 500 ml에 20 ml의 TiOCl₂ 첨가하여 하얀 침전물을 얻었다. 이를 증류수로 여러 번 세척하고 110 °C에서 6 h 건조한 다음 550 °C에서 5 h 동안 공기로 소성하였다. TTIP를 사용하는 경우, TTIP, 물, 무수에탄올을 몰비 1:50:1로 하여 혼합하고 4 h 동안 교반하였다. 이후 TiO₂ 졸을 110 °C에서 6 h 건조한 다음 550 °C에서 5 h 동안 공기로 소성하였다. 바나듐 전구체는 Sigma Aldrich 사의 ammonium metavanadate (NH₄VO₃)를 사용하였다. VOx/TiO₂ 촉매는 함침법을 이용하여 제조하였으며, 제조 방법은 다음과 같다. 산화 바나듐의 담지량이 지지체의 질량 기준으로 1 wt(%)로 담지 될 수 있는 양을 계산하여 바나듐 전구물질을 옥살산 수용액에 용해시킨 후, TiO₂와 물리적으로 잘 혼합시켰다. 이 후 110 °C 오븐에서 12 h 동안 건조한 다음 550 °C에서 5 h 동안 공기로 소성하였다. Sigma Aldrich 사의 TiO₂를 지지체로 사용하여 제조한 VOx/TiO₂ 촉매는 VS로 표시하였다. TiOCl₂ 및 TTIP를 출발 원료로 제조한 TiO₂를 지지체로 사용하여 제조한 VOx/TiO₂ 촉매는 각각 VC와 VP로 표시하였다.

2.2. 특성 분석

제조한 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해 Rigaku 사의 MiniFlex 600 장비를 이용하여 XRD 분석을 하였다. 분석조건은 CuK α 의 파장 ($\lambda = 0.154$ nm), 광전압과 전류는 40 kV, 20 mA로 사용하였으며, 스캔 범위(2 θ)는 20~80°에서 5 °/min의 주사속도로 측정하였다. 촉매의 기공 특성을 알아보기 위해 Micromeritics 사의 TriStar II 장비를 이용하여 측정된 질소 흡·탈착 등온선으로부터 BET 이론에 의해 비표면적을 구하였고, BJH 모델식을 이용하여 기공 크기 및 분포를 구하였다. 촉매 중 금속 성분의 산화 상태를 조사하기 위해 Thermo 사의 K-Alpha 장비를 사용하여 XPS 분석을 하였다. excitation source로 Al K α (1486.6 eV)를 사용하였으며, 처리 결과는 C1s 피크의 결합에너지 값을 284.6 eV로 기준하여 보정하여 사용하였다. 촉매의 NH₃ 흡착능을 평가하기 위해 NH₃-TPD를 수행하였다. 석영 반응기에 일정량의 촉매를 충전하고 전처리 후 NH₃를 흡착시키고 10 °C/min 승온율로

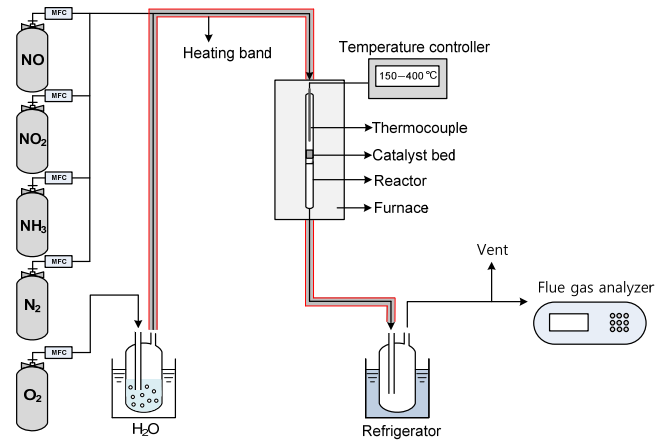


Figure 1. The schematic diagram of experimental equipment.

GC-TCD (Shimadzu, GC 2014) 장비를 이용하여 NH₃ 탈착량을 측정시켰다.

2.3. 반응 실험

제조된 VOx/TiO₂ 촉매의 SCR 활성을 평가하기 위한 실험 장치도를 Figure 1에 나타내었다. 반응가스는 N₂를 balance로 하여 200 ppm NOx, 200 ppm NH₃, 10% O₂로 구성되었으며, MFC (Brooks MFC 5850E)를 사용하여 반응기로 공급되었다. 수분 공급은 O₂ 혼합가스를 물이 담긴 버블러에 통과시켜 10%의 수분을 함유하도록 조절하였다. 이 때 수분의 응축을 방지하기 위해 가스관의 온도를 150 °C로 유지하였다. 반응기로 유입되는 가스의 총 유량은 800 ml/min이며, 공간 속도는 20,000 hr⁻¹로 고정하였다. 촉매는 50-70 mesh 크기를 사용하였다. 반응기는 thermowell이 설치된 석영 재질의 고정층 연속흐름반응기(ϕ 25 mm × 250 mm)를 사용하였다. 온도별 가스 농도는 해당 온도를 30 min 이상 유지시킨 후 측정하였다. NOx 농도는 Flue Gas Analyzer (Ecom, MK3000, Germany)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. VOx/TiO₂ 촉매의 물리 화학적 특성

Figure 2는 3종의 촉매에 대한 XRD 분석 결과이다. 3종 시료 모두 25.5, 37.9, 48.2, 54.0, 55.3, 62.3, 62.9, 74.3°에서 anatase 결정 피크들을 보여준다[13]. VP 시료의 경우 brookite 상의 결정 피크도 관찰되었다. VS 시료는 VC와 VP 시료에 비해 anatase 피크의 세기가 가장 컸지만, 반면 결정 피크의 반가폭은 가장 작았다. 시료들의 TiO₂ 1차 결정립 크기를 나타낸 Table 1을 보면, VS 시료의 TiO₂ 결정립 크기가 VC 및 VP 시료의 TiO₂ 결정립 크기보다 3배 정도 컸다. 한편, Figure 2의 모든 X-선 회절도에서 산화 바나듐의 결정 피크는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 산화 바나듐의 담지량이 1%로서 낮기 때문에 산화 바나듐의 결정 피크가 검출되지 못했다고 판단된다. Figure 3은 3종의 촉매의 질소 흡·탈착 등온선으로부터 구한 기공 분포를 나타낸 것이다. VS 시료의 경우 메조 기공이 거의 존재하지 않았다. 반면, VC 및 VP 시료는 직경 25 nm 이하의 메조 기공이 형성되어 있었다. Table 2에 흡착 등온선으로부터 구한 비표면적, 세공 부피, 평균 세공경을 나타내었다. VS 시료의 비표면적과 세공 부피는 각각 6.5 m²/g, 0.025 cm³/g로서 VC 및 VP 시료에 비해 현저히 작았다. 이러한

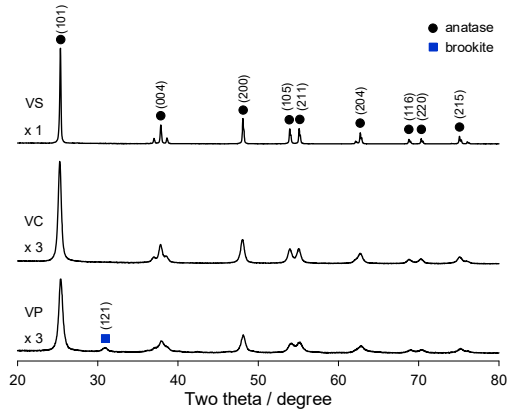


Figure 2. XRD patterns of three VOx/TiO₂ catalysts.

Table 1. Crystallite Size Calculated Using the Scherrer Equation for (101) Peak

	VS	VC	VP
Crystallite size / nm	50.7	17.0	13.8

Table 2. Textural Characteristics of VOx/TiO₂ Catalysts

	BET area / m ² g ⁻¹	total pore volume / cm ³ g ⁻¹	average pore diameter / nm
VS	6.5	0.025	24.4
VC	75.3	0.260	11.8
VP	68.2	0.179	9.1

결과로부터 VS 시료는 비다공성에 가까운 기공 구조를 갖고 있으며, 이에 따라 VS 시료 중 바나듐 산화물의 분산성은 VC 및 VP 시료 대비 상대적으로 낮음을 알 수 있다.

3종의 촉매 표면의 금속의 산화 상태 및 산소결합 상태를 알아보기 위해 수행한 XPS 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 Ti 2p의 XPS 스펙트럼으로서, VS 시료에서 Ti⁴⁺ 상태에 기인하는 Ti 2p 결합에너지 피크가 각각 459.0 eV와 464.6 eV에서 나타났다. 반면 VC와 VP 시료에서의 Ti⁴⁺에 해당하는 Ti 2p 피크는 VS 시료에 비해 낮은 결합에너지(457.3~457.6 eV, 462.9~463.3 eV)에서 나타났다. 이러한 결과는 각 시료에서 지지체 TiO₂의 결정 구조에서 원자 간의 결합 상태가 다르기 때문이라고 볼 수 있다. 한편, VS 및 VP 시료의 경우 Ti³⁺ 상태에 기인하는 Ti 2p_{3/2} 결합에너지 피크가 관찰되었는데, 이는 TiO₂ 결정 구조의 결합과 관련될 수 있다[14]. Figure 4(b)의 O 1s의 스펙트럼을 보면, O 1s 결합에너지 피크는 두 개의 피크로 분리되며 각각 격자 산소(529.0~530.0 eV)와 표면 흡착 산소(531.6~532.3 eV)에 해당된다[15]. O 1s의 피크에서 반응성과 관련되는 흡착 산소의 비율은 Ti³⁺ 상태가 존재하는 VS와 VP 시료가 VC 시료에 비해 더 높았다. 이러한 결과는 VS 및 VP 시료의 지지체 표면의 구조 결합에 기인하여 산소 공석이 존재함을 의미한다[16]. 촉매 표면의 산소 공석은 기체 산소를 흡착하여 촉매 표면 흡착 산소종을 향상시킨다. 이때 흡착 산소종은 NH₃-SCR 반응에 참여하기 때문에 촉매 활성을 증가시키는 중요한 인자 중 하나이다[17]. Figure 4(c)의 V 2p의 스펙트럼에서 바나듐의 산화 상태는 각각 V⁵⁺ (517.0 eV), V⁴⁺ (515.7 eV), V³⁺ (513.6 eV)로 관찰된다. VC와 VP 시료에서 바나듐은 비화학적 종인 V⁴⁺와 V³⁺ 상태로 존재하는데, 이는 바나듐 산화물의 높은 분산성

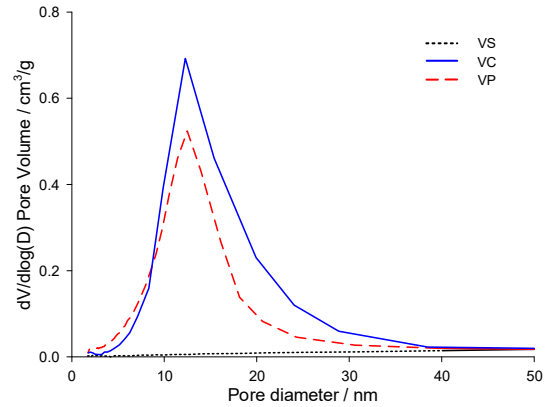


Figure 3. BJH pore size distribution curves calculated from nitrogen adsorption-desorption isotherms of three VOx/TiO₂ catalysts.

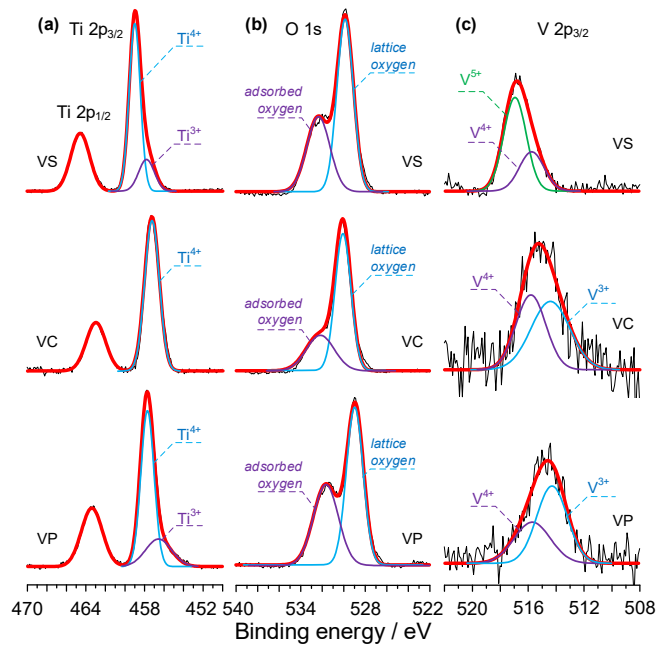


Figure 4. XPS spectra of three VOx/TiO₂ catalysts: (a) Ti 2p, (b) O 1s, and (c) V 2p.

과 관련될 수 있다[18]. 따라서 이들 시료의 경우 TiO₂ 지지체의 높은 비표면적으로 인해 V와 Ti 간의 강한 상호작용이 작용하여 V⁵⁺가 환원된 V⁴⁺ 및 V³⁺로 존재한다고 판단된다. 반면 매크로 기공이 대부분인 VS 시료에서도 V⁴⁺ 상태가 존재하는데, 이는 지지체 TiO₂의 표면 결합에 의한 전하 불균형에 기인하여 생성되었다고 추측된다. Zhao 등 [15]은 비화학적 종인 V⁴⁺와 V³⁺가 존재할 때 촉매의 redox 반응을 촉진하여 촉매 활성에 영향을 미친다고 보고하였다. 결국 XPS 결과를 종합하였을 때, 촉매 표면에서 흡착 산소종과 낮은 산화가 상태의 바나듐 종이 많이 존재하면 우수한 SCR 활성을 나타낼 수 있다고 판단된다.

3종의 촉매에 대한 NH₃-TPD 결과를 Figure 5에 나타내었다. NH₃-SCR 반응은 촉매 표면에 흡착한 NH₃가 기상 NO와 반응하는 E-R 메커니즘에 따르기 때문에 촉매의 NH₃ 흡착량 및 흡착 세기는 SCR 활성에 매우 중요한 인자이다[6]. NH₃-TPD 프로파일에서 약산점(< 200 °C), 중간 산점(200~350 °C), 강산점(350 °C <) 등 3개의 탈

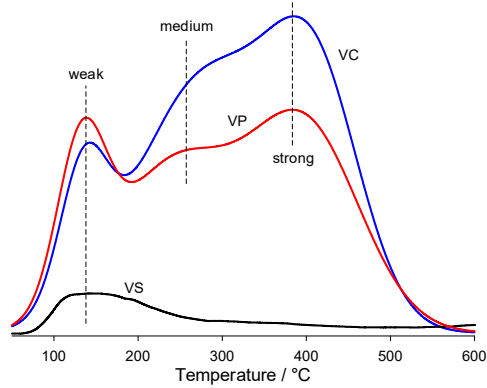


Figure 5. The NH₃-TPD profiles of three VO_x/TiO₂ catalysts.

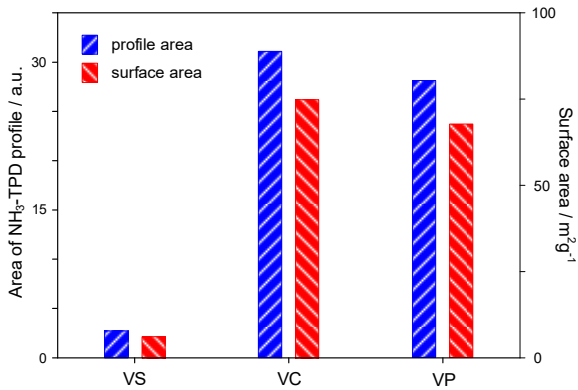


Figure 6. The area of NH₃-TPD profile and surface area of three VO_x/TiO₂ catalysts.

착 피크가 관찰되는데, 약산점과 강산점은 각각 Bronsted 산점과 Lewis 산점에 해당된다[6,19]. VS 시료는 약산점이 150 °C 부근에서 약간 존재하였다. VP 시료의 약산점은 VC 시료에 비해 다소 많은 반면 중간 산점 및 강산점은 VC 시료에 비해 적었다. Zhao 등[19]에 따르면 바나듐의 산화 상태가 낮을수록 Bronsted 산점을 형성하는 활성화 에너지가 낮다고 보고하였다. 앞서 XPS 분석 결과에서 VP 시료는 VC 시료에 비해 낮은 산화 상태인 V³⁺의 비율이 더 컸기 때문에 이로부터 VP 시료에서 약산점의 형성이 더 유리하다고 판단된다. Figure 6은 3종의 촉매에 대한 NH₃ 탈착 피크 면적과 비표면적 값을 나타낸 그림이다. VC와 VP 시료는 VS 시료보다 각각 12배 및 10배의 NH₃ 흡착량을 보였는데, 시료들의 비표면적도 비슷한 차이를 나타내었다. 이러한 결과는 VO_x/TiO₂ 촉매에서 바나듐 산화물의 담지량이 1%로 낮아 지지체 TiO₂ 표면에 바나듐 산화물이 비교적 고르게 분산되었기 때문으로 추측된다.

3.2. V/TiO₂ 촉매의 SCR 활성

3종의 촉매를 사용하여 반응 온도에 따른 SCR 활성을 Figure 7에 나타내었다. 150 °C에서 NO_x 전환율은 3 시료 모두 6% 정도로 비슷하였다. 200~250 °C 저온 구간에서 촉매 활성은 VS < VC < VP 순으로 나타났다. VC 시료는 VS 시료 대비 약 10 배의 비표면적과 NH₃ 흡착량을 보였으나, 저온 구간에서 촉매 활성은 차이를 보이지 않았다. Jin 등[20]은 촉매 표면에 존재하는 흡착 산소 종이 일부 NO를 NO₂로 쉽게 산화시켜 fast SCR 반응을 유도함으로써 저온 활성을 증진시킨다고 보고하였다. 앞서 XPS 결과에서 VS 시료에서 VC 시료보

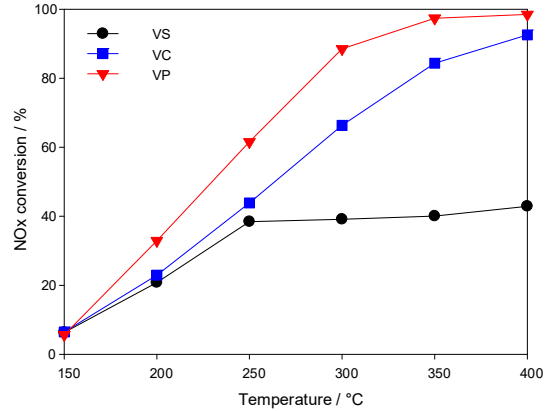


Figure 7. The NO_x conversion of three VO_x/TiO₂ catalysts.

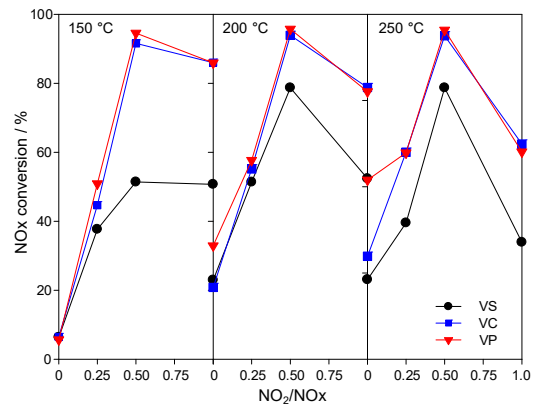


Figure 8. The effect of NO₂/NO_x ratio on NO_x conversion over three VO_x/TiO₂ catalysts.

다 흡착 산소 종이 더 높은 비율로 존재하였다. 따라서 두 시료에서 저온 활성이 비슷한 것은 낮은 온도 구간에서는 바나듐 산화물의 분산성보다는 흡착 산소 양이 SCR 활성에 더 기여하기 때문이라고 판단된다. VO_x/TiO₂ 촉매에서 NH₃ 흡착 산점이 SCR 활성에 영향을 미칠 수 있다. Lee 등[21]은 Bronsted 산점에 흡착된 NH₄⁺ 종은 우수한 반응성으로 저온 SCR 활성에 영향을 미친다고 보고하였다. 앞서 XPS 및 NH₃-TPD 분석 결과에서, VP 시료는 VC 시료에 비해 흡착 산소 종 비 및 V³⁺ 비가 더 높고 Bronsted 산량도 다소 많았다. 결국 이러한 특성에 기인하여 VP 시료가 가장 높은 저온 SCR 활성을 갖는다고 볼 수 있다. 한편, 300~400 °C 중고온에서 VS 시료의 NO_x 전환율은 250 °C 전환율과 거의 차이 없이 일정한 경향을 보였다. 반면, VC와 VP 시료의 NO_x 전환율은 각각 97% 및 84%로서 높은 활성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 VO_x/TiO₂ 촉매의 비표면적과 관련하는 바나듐 산화물의 분산성은 저온보다는 중고온에서 SCR 활성에 더 큰 영향을 미친다고 판단된다. 한편, N₂O 생성 여부를 알아보기 위해 GC-TCD 이용하여 분석하였지만 모든 촉매의 SCR 반응에서 N₂O는 검출되지 않았다.

3종의 촉매에 대해 150~250 °C 저온 구간에서 NO₂/NO_x 비에 따른 SCR 활성을 Figure 8에 나타내었다. 바나듐계 촉매의 NH₃-SCR 반응은 바나듐 표면에 흡착한 NH₃와 기상 NO가 반응하여 N₂를 생성하는 과정에서 바나듐 산화수는 감소하고 기상 O₂에 의해 원래 상태로 재산화된다[6]. 한편, NO와 NO₂가 혼재하는 fast SCR 반응에서는 O₂보다 산화력이 더 큰 NO₂에 의해 환원된 바나듐의 재산화가 이뤄진다.

결과적으로 fast SCR 반응은 standard SCR에 비해 촉매 중 바나듐 활성종의 환원 산화 주기가 빨라져 저온 활성을 증진하게 된다. 하지만 NO₂/NO_x 비가 0.5 이상 과도하게 되면 NO₂와 NH₃의 느린 반응으로 NO_x 전환율이 저하한다[22]. Figure 8에서 3 시료 모두 전 온도 구간에서 NO₂/NO_x 비가 0.5일 때 가장 높은 NO_x 전환율을 나타내었다. 이 때 VC 및 VP 시료는 차이 없이 저온 전 구간에서 전환율 90% 이상의 높은 저온 활성을 나타낸 반면, VS 시료의 경우에는 200 및 250 °C에서는 약 80% 전환율을 보였고 150 °C에서는 약 50%의 전환율을 보여주었다. 이와 같은 결과로부터 fast SCR 활성에 미치는 영향은 촉매 중 흡착 산소 및 바나듐의 산화 상태보다는 바나듐 산화물의 분산성이 더 크다고 추측된다. 아울러 3 시료 모두 200 °C와 250 °C에서 fast SCR 활성이 거의 일정한 것은 반응 온도가 증가하면 환원 속도와 재산화 속도가 동일하기 때문에 fast SCR에 의한 활성 증진의 영향이 감소하기 때문이라고 판단된다[23]. 한편, NO₂/NO_x 비 1에서는 온도가 증가하면 NO_x 전환율이 감소하는 경향을 보이는데 NO₂와 NH₃의 느린 반응 속도 및 NO₂의 분해 반응이 동시에 일어나기 때문이라고 추측된다[22].

4. 결 론

3종의 TiO₂에 바나듐 산화물을 1 wt% 담지시켜 제조한 VO_x/TiO₂ 촉매들에 대해 특성분석과 SCR 활성을 측정하고 다음과 같은 결론을 얻었다. 질소 물리 흡-탈착 분석 결과, VS 시료는 메조 기공이 발달하지 않아 비표면적은 VC 및 VP 시료 대비 1/10 이하로서, VS 시료의 바나듐 산화물 분산성은 상대적으로 낮음을 보여주었다. XPS 분석 결과, VS 및 VP 시료의 TiO₂에서는 Ti³⁺가 관찰되었고, 촉매 표면 중 흡착 산소의 비율은 Ti³⁺가 존재하는 VS와 VP 시료가 VC 시료에 비해 더 높았다. 또한 VC와 VP 시료에서 바나듐은 바나듐 산화물의 분산성과 관련하여 주로 V⁴⁺와 V³⁺ 상태로 존재하였다. NH₃-TPD 분석 결과 SCR 활성에 관련하는 Bronsted 산량은 VP 시료가 가장 컸다. 촉매들의 250 °C 이하 SCR 활성에는 바나듐 산화물의 분산성보다는 흡착 산소 양이 더 기여한다고 판단되었다. 반면, 300 °C 이상 SCR 활성에는 촉매의 비표면적과 관련하는 바나듐 산화물의 분산성이 더 큰 영향을 미친다고 판단되었다. 촉매들의 fast SCR 활성은 3 시료 모두 NO₂/NO_x = 0.5에서 가장 높았으며, VS < VC < VP 시료 순으로 촉매 활성이 높았다. Fast SCR 촉매 활성에는 바나듐 산화물의 분산성이 영향을 크게 미친다고 판단되었다. 한편, 200 °C 이상부터 Fast SCR에 활성은 거의 유지되는데, 이는 온도가 증가할수록 NO₂에 의한 재산화 속도 증진 효과가 감소하기 때문이라고 판단된다.

감 사

본 연구는 한국전력공사 전력연구원의 재원을 받아 진행되었습니다. (과제번호: R21VJ01)

References

1. M. An, S. Kim, and S. Lee, NO_x reduction analysis from hybrid De-NO_x facility of combined cycle power plant, *KSFJ Fluid Mach.*, **24**, 62-66 (2021).
2. J. S. Song, J. M. Yu, S. Y. Han, J. W. Choi, and K. B. Yoon, Risk assessment technique for gas fuel supply system of combined

- cycle power plants (I): Based on API RBI procedures, *J. Energ. Eng.*, **27**, 1-13 (2018).
3. S. P. Cho, Air pollution control system for combined cycle power plants in Korea, *KCI News*, **25**, 28-33 (2022).
4. S. -J. Lee and Y. Kim, A study on the demonstration of yellow plume elimination system from combined cycle power plant using liquid injection system, *J. Korea Acad. Industr. Coop. Soc.*, **21**, 317-324 (2020).
5. S. B. Kim, G. R. Choi, J. H. Shin, and S. C. Hong, Selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃ on Sb-promoted VWTi catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 35-41 (2021).
6. J. Yeo and S. Hong, A study on the effect of low-temperature activity on vanadium catalysts, *Clean Technol.*, **26**, 321-328 (2020).
7. H. H. Lee, K. H. Park, and W. S. Cha, Characterization of low temperature selective catalytic reduction over Ti added Mn-Cu metal oxides, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 599-604 (2013).
8. J. O. Lee, D. H. Lee, Y. -H. Song, D. -K. Oh, and J. -W. Seo, A study for SCR catalyst reduction in fast SCR using oxidation catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 333-336 (2013)
9. C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, and B. Bandlkonrad, A "nitrate route" for the low temperature "fast SCR" reaction over a V₂O₅-WO₃/TiO₂ commercial catalyst, *Chem. Commun.*, **23**, 2718-2719 (2004).
10. Y. J. Lee, J. M. Won, S. H. Ahn, and S. C. Hong, The study of reaction characteristics of V/W/TiO₂ catalyst using Se-TiO₂ support on NH₃-SCR reaction, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 599-606 (2021).
11. J. H. Shin, D. W. Kwon, and S. C. Hong, A study of structural characteristic control and reaction activity of V/TiO₂ for NH₃-SCR according to preparation method, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **33**, 297-305 (2017).
12. D. Yun, Y. Zhao, L. Abdullahi and J. E. Herrera, The effect of interstitial nitrogen in the activity of the VO_x/N-TiO₂ catalytic system for ethanol partial oxidation, *J. Mol. Catal. Chem.*, **390**, 169-177 (2014).
13. S. H. Lee, and C. -Y. Lee, Visible light induced photocatalytic activity of N-doped TiO₂, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 298-302 (2018).
14. Y. Xu, S. Wu, P. Wan, J. Sun, and Z. D. Hood, Introducing Ti³⁺ defects based on lattice distortion for enhanced visible light photo-reactivity in TiO₂ microspheres, *RSC Adv.*, **7**, 32461-32467 (2017).
15. W. Zhao, Q. Zhong, Y. Pan, and R. Zhang, Systematic effects of S-doping on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalyst for low-temperature NH₃-SCR, *Chem. Eng. J.*, **228**, 815-823 (2013).
16. S. A. Abdullah, M. Z. Sahdan, N. Nayan, Z. Embong, C. R. C. Hak, and F. Adriyanto, Neutron beam interaction with rutile TiO₂ single crystal (1 1 1): Raman and XPS study on Ti³⁺-oxygen vacancy formation, *Mater. Lett.*, **263**, 127143 (2020).
17. W. Zhao, K. Zhang, L. Wu, Q. Wang, D. Shang, and Q. Zhong, Ti³⁺ doped V₂O₅/TiO₂ catalyst for efficient selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *J. Colloid Interface Sci.*, **581**, 76-83 (2021).
18. B. Ye, M.-j. Lee, S.-y. Chun, G. Lee, J. Kim, B. Jeong, T. Kim, and H.-D. Kim, Promotional effect of surface treated N-doped as support for VO_x-based catalysts on the selective catalytic reduction of NO using NH₃, *Appl. Surf. Sci.*, **560**, 149934 (2021).
19. X. Zhao, Y. Yan, L. Mao, M. Fu, H. Zhao, L. Sun, Y. Xiao and G. Dong, A relationship between the V⁴⁺/V⁵⁺ ratio and the surface dispersion, surface acidity, and redox performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts, *RSC Adv.*, **8**, 31081-31093 (2018).

20. W. Jin, B. Q. Jiao, W. Chen, M. Y. Li, J. Zhao, and X. W. Zhang, In situ supported VO_x on carbon nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **699**, 25-28 (2019).
21. K. J. Lee, P. A. Kumar, M. S. Maqbool, K. N. Rao, K. H. Song, and H. P. Ha, Ceria added Sb-V₂O₅/TiO₂ catalysts for low temperature NH₃ SCR: Physico-chemical properties and catalytic activity, *Appl. Catal. B*, **142-143**, 705-717 (2013).
22. H. -C. Jeong, S. -M. Sim, Y. -D. Kim, S. -J. Jeong and W. -S. Kim, An experimental study on the NH₃-SCR of NO_x over a vanadium-based catalyst, *Transaction of KSAE*, **20**, 20-27 (2012).
23. L. Arnarson, H. Falsig, S. B. Rasmussen, J. V. Lauritsen and P. G. Moses, A complete reaction mechanism for standard and fast selective catalytic reduction of nitrogen oxides on low coverage VO_x TiO₂(001) catalysts, *J. Catal.*, **346**, 188-197 (2017).

Authors

- Ji Eun Jeong; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea, 201402079@smail.kongju.ac.kr
- Yeon Jeong Jo; B.Sc., Graduate Student, Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea, kjyj0322@outlook.kr
- Inyoung Lee; M.Sc., Chief Researcher, Korea Electric Power Research Institute Climate Change & Environment Group, Daejeon 34056, iylee67@kepco.co.kr
- Jeongkeun Lee; Ph.D., Principal Researcher, Korea Electric Power Research Institute Climate Change & Environment Group, Daejeon 34056, hisfy1@kepco.co.kr
- Chang-Yong Lee; Ph.D., Professor, Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea, cylee@kongju.ac.kr