

대기-P5

## 황이 포함된 탈질촉매의 활성 및 내구성 연구

추수태<sup>\*</sup>, 남창모<sup>1</sup>

한국과학기술연구원 연료전지연구센터, <sup>1</sup>포항산업과학연구원  
대기환경연구팀

### 1. 서 론

제철소 및 발전소 등의 고정원에서 배출되는 질소산화물( $\text{NO}_x$ ,  $x=1$  또는 2)를 제거하기 위한 처리 공정시스템은 현재까지 다양한 기술들이 소개되고 있다. 특히, 후처리 공정에서 건식법과 습식법으로 크게 나눌 수 있으며 공정유지비 및 초기 투자비를 고려할 때 건식법에 의한 처리 방법이 비교 우위에 있는 것으로 잘 알려져 있다.  $\text{NH}_3$ 에 의한 선택적 환원법 (Selective Catalytic Reduction, SCR)이 대표적인 건식 처리 방법으로, 본 공정은 별도의 처리시설 없이 연속적으로  $\text{NO}_x$ 를 무해한 질소와 물로 제거한다.

탈질 SCR 기술에서의 핵심은 우수한 환원성질을 갖는 촉매와 다량의 배기가스를 연속적으로 원활히 처리할 수 있는 저압차 반응기 (Low pressure drop reactor)의 설계에 있다. 특히, 고정원 SCR기술에 적용되는 촉매로는 귀금속, 금속산화물 및 세올라이트 등 다양한 물성들이 조사되었으며, 현재 경제성을 고려하여 금속산화물계 촉매가 널리 사용된다. 그 중 300~400°C의 조업조건에서 타이타니아( $\text{TiO}_2$ )에 담지된 바나디아( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 촉매가 우수한 탈질제거 성능과 함께 선택성을 갖는 것으로 보고 되었다. 대부분의 실제 배기 가스에서는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 계 촉매가 이용되고 있으며 하니콤 (Honeycomb)형태로 제작되어 사용되고 있는 실정이다. 촉매의 담체로 사용되고 있는  $\text{TiO}_2$ 는 우수한 고체산 촉매의 특성을 갖고 있는데 본 반응공정과 관련하여 많은 물리화학적 특성이 조사되었다. 하지만, 초기 담체의 표면에 황이 포함되어질 경우에 대해 현재까지 표면의 황이 탈질제거 활성에 유리하다는 보고만 있을 뿐 자세한 연구는 진행되지 않았다. 그러므로 담체 표면에 다량의 황이 포함될 경우 제조된 촉매의 성능에 어떠한 특성을 갖는지에 대해서 충분한 검토가 요구되어진다. 그러므로 본 논문에서는 황이 포함된  $\text{TiO}_2$  및 포함하지 않은 촉매를 제조하여 탈질활성 및 내구성 조사에 알아보고 또한 활성 차이에 따른 원인을 이해하고자 한다.

### 2. 본 론

본 실험에 사용된 두 종류의  $\text{TiO}_2$ 는 황의 포함된 JRC4 (JRC-TI-4)와 황이 포함되지 않은 JRC1 (JRC-TI-1)으로써 상업용 촉매이다. 촉매 담체로 사용하기 전 500 °C에서 약 5 시간동안 전처리하여 사용하였다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 전구체로  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma-Aldrich Co.)를 이용하여 수용액에 용해하여 추가로 옥살산을 첨가하여 pH를 약 2로 유지하였다. 상기의 수용액에  $\text{TiO}_2$ 를 첨가하여 약 2 시간동안 충분히 혼합하여 진공증발기를 이용하여 수분을 제거하였다. 또한 수분이 제거된 촉매 원시료를 120 °C에서 2시간동안 건조한 뒤 500

°C에서 5시간동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 활성 및 SO<sub>2</sub>에 의한 활성 저하 실험은 본 연구에서 제작된 고정층 반응장치를 이용하여 실험을 실시하였다. 공간속도 100,000 h<sup>-1</sup>, NO 500 ppm, NH<sub>3</sub> 500 ppm, O<sub>2</sub> 5%를 질소 분위기에서 반응활성실험을 조사하였으며, 활성저하실험은 상기의 동일한 분위기에서 반응기체인 NO 및 NH<sub>3</sub>이 제거된 상태에서 물과 SO<sub>2</sub>를 1,000-10,000 ppm를 주입하여 실험을 실시하였다. 주입된 기체의 반응 전후 농도 분석은 각 기체의 분석기를 이용하여 조사하였다. 또한, 촉매 표면의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결정구조 분석을 Raman을 이용하여 해석을 하였다.

### 3. 결 론

본 연구에서 사용된 탈질촉매는 촉매 표면에 황의 존재 유무에 따라 200-500 °C 반응온도 영역에서 많은 활성 차이를 보여주었다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 담지하기 전 촉매의 경우는 황이 포함된 촉매는 300 °C 이상의 온도에서 활성이 관찰되기 시작하여 최고활성을 관찰할 수 있지만 황을 포함하지 않은 촉매는 이 보다는 낮은 약 절반정도의 활성을 보여주었다. 또한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 1% 포함된 촉매의 경우는 저온영역에서의 활성 증가가 차이를 보여주었는데, 황이 포함된 촉매가 좀더 낮은 온도에서 높은 활성을 보여 주었다. Raman 실험에서 본 연구는 촉매 표면에서 황에 의해서 polymeric vanadate (V1JRC4)가 형성되는 것을 관찰하여 monomeric vanadyl의 구조만을 갖는 V1JRC1 촉매에 비해 활성을 높게 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. SO<sub>2</sub>에 의한 활성저하 실험에서는 반응온도의 영향에 따라 다른 거동을 하는 것을 관찰하였는데, 300 °C 이상의 온도에서는 활성저하가 관찰되지 않아 황이 포함된 촉매가 우수한 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 저온에서의 활성저하는 염의 생성이 원인인 것을 예측된다.

### 4. 요 약

황을 포함하는 촉매는 황을 포함하지 않은 촉매보다 저온영역에서 상대적으로 우수한 활성을 갖는 것으로 관찰하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 담지된 촉매는 황에 인해 표면에 polymeric vanadate가 형성되었기 때문인 것으로 확인되어 polymeric vanadate가 탈질제거 활성에 유리한 활성점으로 확인되었다. 또한 활성저하 실험에서 반응온도의 영향이 큰 것으로 확인되었는데 300 °C 이상의 반응온도에서는 생성된 염이 제거되는 온도 영역이므로 염의 생성으로 인한 활성 저하는 확인 할 수 없다. 그러므로 300 °C 이상의 반응온도에서는 활성저하가 관찰되지 않아 본 연구에서 제조된 촉매는 300 °C 이상의 온도에서 조업되는 것이 바람직하다.

### 참 고 문 헌

Amiridis M., I. Wachs, J. Deo, J. Jehng, and D. Kim, 1996, Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>: Influence of vanadia loading, H<sub>2</sub>O, and SO<sub>2</sub>, J. Catal., 161, 247-253.