V₂O₅/TiO₂ 촉매시스템의 황산화물에 대한 비활성화 특성

장현태¹, 차왕석^{2*} ¹한서대학교 화학공학과, ²군산대학교 환경공학과

Deactivation of V₂O₅/TiO₂ catalytic system on the sulfuric oxides

Hyun Tae Jang¹, Wang Seog Cha^{2*} ¹Department of Chemical Engineering, Hanseo University ²Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

요 약 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원법에서 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 사용하여 황산화물에 대한 비활성화 특성 을 연구하였다. 반응온도와 황산화물 농도를 변경시키면서 촉매의 활성변화를 측정하였다. 촉매의 활성은 황산화물의 농도와 반응시간이 증가할수록 감소하였다. 또한 황산화물에 대한 촉매의 활성감소 정도는 반응온도 250~300℃의 범위에서 반응온 도가 증가할수록 크게 감소하였다. BET, XRD, SEM, TPD분석을 통해 비활성화된 촉매의 물리화학적인 특성을 조사하였다. 분석결과, 비활성화현상은 황산화물이 존재하는 상태에서 미반응 암모니아, 수분 등이 반응하여 황산암모늄이 생성되기 때문 이다. 황산암모늄은 촉매의 기공을 막으며 활성물질에 침적된다.

Abstract Deactivation characteristics of V_2O_5/TiO_2 catalysts were studied for selective catalytic reduction(SCR) of NO_x with ammonia in the presence of SO₂. Performance of catalyst was investigated for deNO_x activity while changing temperature, SO₂ concentration. The activity of catalyst was decreased with the increase of SO₂ concentration and reaction time. Also, degree of activity drop was largely decreased with the increase of reaction temperature in the range of $250 \sim 300$ °C. Physicochemical properties of deactivated catalysts were characterized by BET, XRD, SEM, TPD analysis. According to the analysis results, deactivation phenomena occur due to the relatively high formation of ammonium sulfate salts, which created by unreacted ammonia and water in the presence of SO₂. It was revealed that ammonium sulfate cause the pore plogging of support and deposition of active matter.

Keywords : V₂O₅/TiO₂ catalyst, DeNO_x, deactivation, SO₂

1. 서론

질소산화물(N0x)은 대기오염의 주요 요인 중의 하나 로서, 화석연료의 연소과정 즉 화석연료 이용 발전소 뿐 만 아니라 석유계 연료를 이용하는 자동차에서 다량 배 출되고 있다. 배출된 질소산화물은 대기 중의 휘발성유 기화합물, 특정물질 등과 반응하여 오존의 대기 기준농 도를 증가시켜 인간의 보건환경을 위협한다[1].

질소산화물을 제거하는 대표적인 방법으로는 SNCR (선택적무촉매환원법)과 SCR(선택적촉매환원법)방법이 있으며, SNCR은 연료가 연소되는 연소로에 직접 암모 니아수 또는 요소수를 주입하여 제거하는 방법으로 설치 공간이 적고 설치비 또한 저렴하다는 장점이 있으나 질 소산화물 제거효율이 50~60% 수준인 것이 단점이다. SCR은 연소로에서 배출된 배출가스를 대상으로 외부에 촉매탑을 설치하여 환원제인 암모니아수 또는 요소수를 주입하여 상대적으로 낮은 온도에서 제거하는 방법으로 90% 내외의 비교적 높은 제거효율을 얻을 수 있다는 점 이 장점이나, 연소로 외부에 촉매탑을 설치함으로 인해 비교적 넓은 설치 공간 확보가 필요하며 설치비가 많이

이 논문은 산업자원부 전략연구개발사업의 지원에 의해 이루어졌음. *Corresponding Author : Wang Seog Cha(Kunsan National Univ.) Tel: +82-11-9641-4765 email: wscha@kunsan.ac.kr Received October 15, 2015 Revised November 5, 2015 Accepted November 6, 2015 Published November 30, 2015 소요된다는 단점이 있다. SCR의 경우 상기의 단점에도 불구하고 높은 제거효율과 공정의 안정성으로 인해 화석 연료 사용 발전소와 대형 디젤엔진 등에 폭넓게 사용되 고 있다[2].

암모니아를 사용하는 상용 SCR 촉매시스템에서 촉매 는 vanadia/titania 시스템을 가장 폭넓게 사용되고 있다. 고온의 산소분위기에서 연료의 황물질은 SO₂로 배출되 며, 배출가스온도에서 SO₃는 SO₂보다 더 안정하므로 SO₂는 산소와 반응하여 SO₃로 전환되며 일부 SO₃는 미 반응 암모니아, 물과 반응하여 ammonium sulfate와 황 산으로 변하여 촉매의 기공을 막거나 장치의 부식을 촉 진시킨다[3,4].

지난 십수년동안 V₂O₅/TiO₂ 촉매시스템의 NH₃-SCR 공정에서 황산화물 내구성을 증가시키기 위해 많은 노력 을 기울여 왔다. Strege 등[5]은 폐목재와 석탄의 혼합연 소 과정 중에 발생하는 촉매의 비활성화에 대해 연구하 였다. Zhao 등[6]은 촉매에 S 등을 doping 방법 변경을 통한 촉매의 황산화물 내구성 증가에 대해 연구하였으 며, 그 외 여러 연구자들은 촉매에 조촉매 등을 첨가하여 황산화물 등에 대한 내구성과 활성을 증가시키는 연구도 수행하였으며 조촉매는 W[7], Mo[8], Ce[1], Sb[9], Mn[10] 등이었다. Guo 등[11]은 SCR 반응과정 중 질소 산화물 환원반응과 황산화물 산화반응을 in-situ FTIR 분석을 통해 비교하였다.

본 연구에서는 상용 V₂O₅/TiO₂ 촉매시스템을 사용하 여 반응조건에 따른 황산화물에 대한 탈질촉매의 비활성 화 특성을 조사하였으며, 아울러 다양한 분석을 통한 비 활성화된 촉매의 물리화학적인 특성을 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 촉매제조

본 연구에 사용된 촉매는 상용 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 사 용하였다. 이들 촉매들은 압출된 하니컴 및 pellet 형태 의 촉매로서 실험용도에 따라 분쇄 후 sieving하여 300 ~425, m 크기의 촉매를 얻었다.

2.2 촉매반응실험

촉매의 SCR 반응활성을 확인하기 위한 반응기는 연 속흐름형 고정층 반응기로서 [그림 1]과 같다. 내경 8mm, 높이 600mm인 석영관을 사용하였고, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기에 공 급되는 가스는 N₂, O₂, NH₃, NO가 각각의 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)을 사용하여 유 량을 조절하였다. 또한, 수분의 공급은 Ar이 bubbler를 통하여 수분을 함유하도록 하여 반응기내로 주입시켰다. 가스공급관은 반응기로 유입되는 NO와 NH₃가 반응하 여 생성되는 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분 이 응축되지 않도록 180℃를 일정하게 유지하여 예열하 였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO의 농도는 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)로 측정하고, NO₂의 농도와 미반응하여 배출되는 NH₃의 농도는 각각 검지관(NO₂:9L, NH₃:3M, 3La, 3L, Gas Tec. CO.)을 사용하여 측정하였으며, 해당 반응온 도에서 30분 동안 유지한 후 측정하였다.

촉매층에 의한 NOx의 전환율은 다음과 같이 계산하 였다.



Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

H₂O trap

NO Gas Analyze

2.3 촉매특성분석

촉매의 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 촉매의 결정구조는 MAC Science Co.의 MX18X HF-SRA를 사용하여 분 석하였다.

SO₂의 흡착능력을 평가하기 위하여 SO₂-TPD를 실시 하였다. 100µm이하로 분쇄된 30 mg의 촉매를 충진 후 우선 50 cc/min의 Ar을 흘리며 400℃까지 10℃/min으 로 승온한 후 30분간 유지하여 촉매표면의 수분을 제거 함과 동시에 촉매도 활성화시켰다. 촉매를 활성화시킨 후 반응기를 상온(약 30℃)으로 하강한 후 1 vol% SO₂/Ar 조건으로 30분간 촉매층에 SO₂를 주입하였다. SO₂ 흡착과정이 끝난 후 Ar가스를 purging하여 촉매표 면에 물리흡착된 SO₂를 배제시켰다. 이후 50cc/min의 유량으로 Ar을 주입하면서 600℃까지 승온하며, Quadrupole Mass (200M)를 이용하여 탈착되는 SO₂ 및 반응생성물을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탈질촉매의 황산화물에 대한 영향

질소산화물 제거용 탈질촉매의 경우 다양한 원인에 의해 촉매활성이 저하되는 것으로 보고되고 있으며 이 중에서 배기가스에 포함된 황산화물에 의한 활성저하가 두드러지는 것으로 알려져 있다[12].



Fig. 2. NO_x removal of catalyst on the SO_2 concentration.

V/TiO₂ 상용촉매를 사용하여 황산화물 농도에 따른 활성변화를 측정하여 [그림 2]에 나타내었다. 탈질반응 조건은 반응온도 250℃, NO 750ppm, NO₂ 48ppm, NH₃/NO_x = 1.0, H₂O 6%조건이었다. 그림에서 반응초 기인 1시간이내인 경우 적용되는 황산화물 농도가 증가 함에도 불구하고 탈질촉매의 활성감소는 매우 적거나 거 의 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 반응초기단계 이후 부터는 황산화물농도가 증가할수록 그리고 반응시간이 경과할수록 탈질촉매의 활성감소도 급격하게 감소하였 다. 이는 탈질촉매의 비활성화를 일으키는 황산암모늄 발생 때문이다. 황산암모늄의 발생은 황산화물의 산화에 의해 생성되는 SO₃ 발생량과 탈질촉매에 환원제로 주입 되는 미반응 암모니아의 양에 비례하여 증가한다.

V/TiO₂ 탈질촉매시스템에서 탈질반응이 정상적으로 일어날 경우 미반응 암모니아는 반응시간동안 거의 동일 한 양만큼 발생한다. 그러나 황산화물인 SO₂농도를 일 정한 범위에 걸쳐 증가시켰으므로 연소배가스 내 SO₂농 도도 일정한 범위에 걸쳐 증가된다. 연소가스 내 증가된 SO₂는 산소와의 1차 반응을 거쳐 SO₃로 전환되어 SO₃ 농도가 급격하게 증가하게 된다. 증가된 SO₃는 미반응 암모니아와 반응하여 보다 많은 황산암모늄을 형성하며 이로 인해 탈질촉매가 피독되어 촉매활성을 급격하게 상 실하게 된다. 일반적으로 V/TiO₂ 촉매시스템을 이용한 탈질반응은 반응 중 생성되는 부반응을 억제하기 위해 300℃ 이상의 온도에서 운전한다. 부반응은 SO₂가 SO₃ 로 전환되어 암모니아와의 반응이 주된 반응이며, 상기 반응에서 생성된 황산암모늄은 300℃이상의 온도에서 분해되는 특성이 있다.



Fig. 3. NO_x removal of catalyst on the reaction temperature.

탈질반응온도에 따른 SO₂에 대한 내구성을 조사하기 위해 NO 750ppm, NO₂ 48ppm, NH₃/NO_x = 1.0, O₂ 8%, H₂O 6%, SV 60,000h⁻¹ 조건에서 촉매이용 탈질반 응이 정상상태에 도달하였을 때 SO₂를 500ppm농도로 주입하여 탈질반응시간 경과에 따른 NO_x농도와 SO₂농 도변화를 측정하였다. 그리고 촉매이용 탈질반응이 정상 상태에서 충분히 진행되었을 때 탈질반응온도를 250℃, 270℃, 300℃로 변화시켜 각 반응은도조건에서 촉매의 SO₂에 대한 내구성을 조사하여 [그림 3]에 나타내었다. 그립에서 전체적으로 반응시간에 따라 탈질효율이 감소 하였으며 특히 반응온도가 가장 낮은 250℃ 반응조건에 서 탈질효율의 감소가 두드러졌다.

탈질반응온도가 증가할수록 탈질효율의 감소정도는 뚜렷이 줄어듬을 알 수 있다. 특히 탈질반응온도 300℃ 의 경우는 반응초기 단계에서의 탈질효율 감소는 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.

V/TiO₂ 촉매시스템에서 반응온도에 따른 NO 전환율 은 일정 온도까지는 탈질반응온도가 증가할수록 증가하 는 것으로 알려져 있다[13].

따라서 촉매이용 탈질반응에서 300℃반응온도에서의 NO 전환율이 250℃ 반응온도에서 보다 높으므로 탈질 반응 중에 반응하지 않고 배출되는 미반응 암모니아의 농도 또한 낮아진다. 미반응 암모니아와 SO₂가 반응하 여 생성되는 황산암모늄의 발생이 300℃ 탈질반응 온도 에서 비교적 소량 형성되며 이러한 이유로 인해 SO₂에 대한 촉매의 내구성이 향상되는 것으로 사료된다.

3.2 비활성화 탈질촉매의 물리화학적 특성연구

고정원에서 발생하는 질소산화물은 대부분의 연료가 화석연료이기 때문에 황산화물과 함께 배출된다. 이로 인해 황산화물은 선택적 촉매환원반응의 환원제인 미반 응 암모니아, 배가스내에 포함된 수분과 반응하여 고상 의 ammonium sulfate와 액상의 ammonium bisulfate를 생성한다. 생성된 황산암모늄류들은 주요 시스템에 침적 되어 구성 재질들의 부식, 각 물질간의 열전달 방해, 활 성물질 또는 지지체의 기공 막힘을 유도한다.

황산화물에 의한 V/TiO₂ 촉매의 비활성화 특성을 조 사하기 위해 비활성화된 V/TiO₂ 촉매를 대상으로 촉매 비표면적 변화, 촉매결정성변화, 촉매의 SO₂ 흡착능 변 화특성을 연구하였다.



Fig. 4. Comparison of surface area of fresh and aged catalyst.

[그림 4]는 황산화물에 피독된 촉매와 피독되지 않은 촉매의 비표면적을 비교한 그림이다.

비표면적에서 피독되지 않은 촉매의 비표면적은 100m²/g 수준이나 피독된 촉매의 비표면적은 약 83m²/g

수준이었다. 동일한 촉매시스템에서 황산화물에 피독됨 에 따라 비표면적에서 약 17%가량 감소함을 알 수 있다. 황산화물에 대한 활성변화실험은 300℃부근에서 이루어 졌으므로 탈질반응온도에 의한 촉매지지체 및 활성물질 의 변화는 거의 이루어지지 않았을 것으로 판단되며 비 표면적 감소는 촉매표면에 황산암모늄류의 침적에 의해 야기된 것으로 예상할 수 있다.



Fig. 5. Comparison of XRD graph of fresh and aged catalyst.

황산화물에 피독된 V/TiO₂ 탈질촉매의 활성저하 원 인을 알아보기 위해 피독된 촉매와 피독되지 않은 촉매 의 구조를 XRD를 통해 분석하였으며 분석결과는 [그림 5]에 나타내었다.

그림에 나타난 분석결과에 의하면 두 촉매 모두 전형 적인 anatase형태를 보이고 있다. 이는 피독된 촉매표면 에 흡착되어 있는 물질이 결정형태로 존재하고 있지 않 으며, 또한 장시간 사용으로 인한 열적인 충격에 의한 상 전이의 변화도 없음을 나타낸다. 그리고 황산암모늄도 결정형태로 존재하지 않음을 알 수 있다.



Fig. 6. Comparison of SEM photographs of fresh and aged catalyst.

[그림 6]은 피독된 촉매와 피독되지 않은 촉매의 SEM 분석결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 피독되지 않은 촉매표면의 경우 작은 알갱 이 형태로 고르게 분포되어 있으나 피독된 촉매표면의 경우 촉매 표면에 titania입자보다 큰 입자 등 다수의 불 순물들이 침적되어 표면을 덮고 있는 것을 확인할 수 있 다. 그리고 피독된 촉매와 피독되지 않은 촉매의 EDS분 석결과를 나타낸 [그림7]의 결과로부터 피독된 촉매에서 다량의 항원소가 검출됨을 확인할 수 있다.



Fig. 7. Comparison of EDS results of fresh and aged catalyst.

따라서 상기 결과들로부터 촉매의 비표면적 감소는 촉매표면의 구조가 변한 것이 아니라 황산화물과 미반응 암모니아의 반응에 의해 생성된 황산암모늄류의 촉매기 공 막음, 활성물질의 덮음 등을 일으켜 궁극적으로 촉매 의 질소산화물 제거능력을 감소시키는 것으로 판단된다. 촉매의 주요 활성물질인 바나듐의 황산화물 흡착능력 을 조사하기 위해 SO₂-TPD 실험을 실시하였고 실험결 과는 [그림 8]에 나타내었다. 실험에 사용된 탈질촉매의 바나듐함량은 각각 0.7, 1.4, 3wt%이었다. 그림에서 지 지체인 titania에 바나듐함량이 낮을수록 흡착되는 황산 화물의 양 또한 작아짐을 확인할 수 있다. 따라서 V/TiO₂ 탈질촉매시스템에서 바나듐함량이 증가할수록 흡착되는 황산화물의 양은 증가하며 이로 인해 바나듐함 량이 높은 탈질촉매의 경우 황산화물에 대한 내구성은 상대적으로 감소함을 확인 할 수 있다.



Fig. 8. Graph of SO₂-TPD with the content of vanadia.

4. 결론

본 연구에서는 V/TiO₂ 촉매시스템을 사용하여 반응 조건에 따른 촉매의 비활성화 특성과 비활성화된 촉매의 물리화학적인 특성을 조사하였으며, 이를 바탕으로 다음 과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- V/TiO₂ 촉매시스템에서 황산화물의 농도가 증가할 수록 그리고 반응시간이 증가할수록 탈질촉매의 활성감소 또한 증가하였다.
- 탈질반응조건 중 반응온도가 증가할수록 황산화물
 에 의한 탈질효율 감소의 폭은 뚜렷이 줄어듬을 알 수 있었다.
- 황산화물에 의한 탈질촉매의 활성감소는 배가스 중의 황산화물, 미반응 암모니아, 수분 등의 반응 에 의해 생성된 황산암모늄류에 기인하며 황산암 모늄류는 촉매지지체의 기공 막음, 활성물질의 덮 음 등을 일으키는 것으로 나타났다.
- 4. 황산암모늄류에 의한 촉매활성저하의 원인들은 촉 매의 비표면적 분석, XRD분석, SEM분석 등을 통 해 확인 할 수 있었다.

References

- [1] M. S. Maqbool, A. K. Pullur, H. P. Ha, "Novel sulfation effect on low-temperature activity enhancement of CeO₂-added Sb-V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR", *Appl. Catal. B: Environ*, 152-153, 28-37, 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.017
- [2] V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, "Catalytic removal of NO", *Catal. Today*, 46, 216-233, 1998. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00399-X</u>
- [3] X. D. Wu, Z. C. Si, G. Li, D. Weng, Z. R. Ma, "Effects of cerium and vanadium on the activity and selectivity of MnO_x/TiO₂ catalyst for low-temperature NH₃-SCR", *J. Rare Earth*, 29, 64-68, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60403-6
- [4] G. S. Qi, R. T. Yang, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania", *Appl. Catal. B: Environ*, 44, 217-225, 2003. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00100-0</u>
- [5] J. R. Strege, C. J. Zygarlicke, B. C. Folkedahl, D. P. McCollor, "SCR deactivation in a full-scale cofired utility boiler", *Fuel*, 87, 1341-1347, 2008. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.017
- [6] W. Zhao, Q. Zhong, Y. Pan, R. Zhang, "Systematic effects of S-doping on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalyst

for low-temperature NH₃-SCR", *Chemical Engineering Journal*, 228, 815-823, 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.056

- [7] W. Yu, X. Wu, Z. Si, D. Weng, "Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst", *Applied Surface Science*, 283, 209-214, 2013.
 DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.083
- [8] G. Yan, L. Tao, L. Tao, C. Kai, X. Hongming, "Performance of V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NOx by NH₃", *Chin. J. Chem. Eng.*, 21(1), 1-7, 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60434-6
- [9] C. Xu, J. Liu, Z. Zhao, F. Yu, K. Cheng, Y. Wei, A. Duan, G. Jiang, "NH₃-SCR denitration catalyst performance over vanadium-titanium with the addition of Ce and Sb", *Journal of Environmental Sciences*, 31, 74-80, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.040
- [10] H. H. Lee, K. H. Park, W. S. Cha, "Characterization of low temperature selective catalytic reduction over Ti added Mn-Cu metal oxides", *Appl. Chem. Eng.*, 24(6), 599-604, 2013. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.14478/ace.2013.1057</u>
- [11] X. Guo, C. Bartholomew, W. Hecker, L. L. Baxter, "Effects of sulfate species on V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts in coal and biomass-fired systems", *Appl. Catal. B: Environ*, 92, 30-40, 2009. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.025
- [12] K. H. Park, S. H. You, Y. O. Park, S. W. Kim, W. S. Cha, "NO_x conversion of Mn-Cu catalyst at the low temperature condition", *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, 12(9), 4250-4256, 2011. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2011.12.9.4250</u>
- [13] K. H. Park, W. S. Cha, "Effect of Vanadium Oxide Loading on SCR Activity and SO₂ Resistance over TiO₂-Supported V₂O₅ Commercial De-NOx Catalysts", *Appl. Chem. Eng.*, 23(5), 485-489, 2012.

차왕석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공 학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공 학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공 학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야> 폐기물 가스화 및 열분해

장 현 태(Hyun-Tae Jang)



• 1986년 2월 : 고려대학교 화학공 학과(공학사)

[종신회원]

- 1991년 8월 : 고려대학교 화학공 학과(공학석사)
- 1996년 2월 : 고려대학교 화학공 학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공학과 교수

<관심분야> 흡착, 유동층반응