

工學博士學位論文

SCR용 TiO_2 촉매의 금속(산화물)담지에
따른 특성변화 연구

*The catalytic properties of
metal-oxides/ TiO_2 system for SCR*

指導教授 李柄雨

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

材料工學科

李泰錫

本 論 文 을 李 泰 錫 의 工 學 博 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

委 員 長 文 慶 萬 印

委 員 催 日 東 印

委 員 金 允 海 印

委 員 趙 賢 印

委 員 李 柄 雨 印

2007年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

李 泰 錫

ABSTRACT

The selective catalytic reduction (SCR) of NO by ammonia is the most successful method for eliminating NO emitted from stationary sources. Mixed oxides of V_2O_5 and WO_3 supported on TiO_2 (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2) are the most widely studied and technologically important SCR materials because of their high catalytic activity. Although V_2O_5 is the active component, in some operation conditions, it is reported that the undesirable reactions (poisoning effect) were induced like the oxidation of ammonia and SO_2 . Therefore, the V_2O_5 content of the catalyst is generally kept as low as possible (< 3 wt%). WO_3 was reported to reduce the oxidations of ammonia as well as SO_2 and usually added to the V_2O_5 / TiO_2 in larger amount (~ 10 wt%). WO_3 is also used to provide thermal stability to the catalysts with retarding the transition of the anatase phase of titania (support) to rutile. Most researches mainly focused on chemical activities of the V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 system, and how V_2O_5 and WO_3 interact with the TiO_2 support has not yet been clearly defined.

In the present study, to combine and to improve the catalytic properties of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 system, thermal, physical and chemical analysis were employed and the properties were compared to those of the corresponding binary V_2O_5 / TiO_2 and WO_3 / TiO_2 systems. To investigate the effect of tungsten and vanadium on the morphological, phase formation and catalytic properties, binary V_2O_5 / TiO_2 and WO_3 / TiO_2 , and ternary V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts with different WO_3 (10 wt%) and V_2O_5 (1, 3, 5 and 10 wt%) loadings were prepared by wet impregnation method. The reactive TiO_2 (Nano Co. NT) powder was used as the catalysts support. TEM morphology of the TiO_2 powder shows the ultra-fine crystallites sized below 20 nm. Ammonium metavanadate (NH_4VO_3) and ammonium metatungstate hydrate ($(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O$) were utilized as precursors for V_2O_5 and WO_3 , respectively. The precursors were dissolved in hot distilled water. To impregnate the catalysts, the raw materials including the solution of catalysts precursors and TiO_2 powders were mixed and wet ball-milled for 12 h. The resulting slurries were dried at $90^\circ C$

for 24 h and heated in air from ambient temperature to 1200 °C.

The prepared catalysts were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and BET surface area test. Catalytic activity has been measured by reduction of NO with NH₃ in a fixed bed reactor containing 1 g catalyst. A feed consisting of 500 ppm NO, 600 ppm NH₃, and ~6 vol% O₂ with N₂ being a carrier gas (total space velocity = 100000h⁻¹) was used. Activity data have been collected at different temperatures in the range 200-450 °C, each temperature was maintained until steady-state conditions were reached.

Up to the heat-treatment temperature of 500 °C, all samples are mono phasic and only anatase polymorph of TiO₂ is detected. To investigate the effect of calcinations temperatures on the catalytic properties, the impregnated powders were heat treated above and below the temperature, i. e. 450 °C and 650 °C. For pure TiO₂ support, the anatase to rutile phase transition was complete at 1200 °C. For WO₃(10wt%)/TiO₂, the tungsten loading leads to the lower transition temperature of ~1000 °C, which is a controversial to the result of the research as mentioned. The transition temperature was also considerably lowered to 650 and 600 °C for the 5 and 10 wt% V₂O₅ added compositions, respectively. Crystallites dimensions increase with increasing calcination temperature and then the surface area decreases with the calcination temperature for all samples. For V₂O₅ loaded catalyst, the increasing in the calcinations temperature over 400 °C led to the drastic decrease of the surface area comparing to that of WO₃ loaded one, which suggests that titania interacts more strongly with V than with W.

The WO₃(10wt%)/TiO₂ SCR powder obtained at 450 °C showed near 100% of NO_x conversion efficiency at 350-400 °C and for the powder prepared at 650 °C the same efficiency was achieved in wider temperature range of 300-400 °C. The highest NO_x conversion efficiency of 100% was obtained in the V₂O₅(5wt%)/TiO₂ SCR composition calcined at 650 °C in the relatively wider temperature range of 250-350 °C and the catalytic efficiency considerably decreased for the V₂O₅ (10wt%)/TiO₂. The lower conversion of NO_x observed in the V₂O₅(10wt%)/TiO₂

composition calcined at 650°C was considered to be correlated with the lowered surface area resulting from the increased grain growth by highly reactive vanadium addition. In the light of the thermal stability, it is proposed that the V₂O₅ loading for a conventional SCR catalyst is limited below 10 wt%.

For the ternary V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts, to investigate the effect of V loading on morphological and catalytic properties of the catalyst, 3 different loadings of V₂O₅ (1, 3 and 5wt%) have been prepared on WO₃(10wt%)/TiO₂. The sample V₂O₅(3 wt%)-WO₃(10wt%)/TiO₂ showed the highest catalytic efficiency among them. The catalytic efficiency measured by NO conversion efficiency of the V₂O₅(3 wt%)-WO₃(10wt%)/TiO₂ catalysts calcined at 450°C and 650°C was measured. Considerably high efficiency is obtained at the wide temperature range. For the catalyst calcined at higher temperature (i. e. 650°C), it is shown that the relatively high efficiency at the lowest temperature, i. e. 200°C, has been found and the highest efficiency value remained above 400°C.

목 차

제 1 장 서 론.....	1
제 2 장 이론적 배경.....	4
2.1. SCR 공정을 위한 금속산화물 촉매.....	5
2.2. 산소 존재하의 SCR DeNOx 반응메카니즘.....	6
2.3. Monolithic 촉매의 DeNOx 특성	11
2.4. TiO ₂ 를 지지체로 하는 촉매	13
2.5. WO ₃ -V ₂ O ₅ /TiO ₂ 계 촉매.....	14
제 3 장 실험방법.....	17
3.1. 금속산화물담지 TiO ₂ SCR 분말의 입자물성 및 상합성 연구.....	18
3.1.1. 지지체 TiO ₂ 원료분말.....	18
3.1.2. 텅스텐(W)을 담지한 SCR의 제조-<담지방법에 따른 비교>.....	18
3.1.3. 구리(Cu)를 담지한 SCR의 제조.....	20
3.1.4. 바나듐(V)을 담지한 SCR의 제조.....	20
3.1.5. 바나듐(V)과 텅스텐(W)을 담지한 SCR의 제조.....	21

3.2. 금속산화물담지에 따른 SCR 촉매의 촉매활성도 연구.....22

제 4 장 결과 및 고찰25

4.1. 금속산화물담지 TiO₂ SCR 분말의 입자물성 및 상합성..... 25

4.1.1. 지지체 TiO₂ 원료분말.....25

4.1.2. 텅스텐(W)을 담지한 SCR의 제조-<담지방법에 따른 비교>32

4.1.3. 구리(Cu)를 담지한 SCR 분말의 제조.....50

4.1.4. 바나듐(V)을 담지한 SCR 분말의 제조.....56

4.1.5. 바나듐(V)-텅스텐(W)을 담지한 SCR 분말의 제조.....67

4.2. 금속산화물 담지에 따른 SCR 분말들의 미세구조와 촉매활성도.70

제 5 장 결 론.....87

List of Figures.....95

List of Tables.....99

참 고 문 헌.....100

제 1 장 서 론

세계적으로 화석연료를 이용한 에너지의 소비량 증가에 따라 각종 산업체에서 발생하는 고온 배기가스의 배출량이 급속히 늘어 가고 있어 이산화탄소뿐만 아니라 인체에 유해한 NO_x, SO_x, VOC와 같은 유해가스들 또한 상당량이 발생하여 심각한 환경오염을 유발하고 있다.

이에 따라 1992년 6월에 열린 리우 UN환경개발회의(UN Conference on Environment and Development, UNCED)에서는 산업, 에너지, 수송, 발전, 가정부분의 에너지 소비와 온실가스(CO, 메탄, N₂O, CFC, NO_x, CO 등)의 범세계적인 배출량을 규제키로 하였다. 이렇게 함으로서 지구온난화에 따른 세계적인 기상이변, 사막화의 진전, 극지방의 해빙, 해수면의 상승 및 생태계의 파괴 등을 방지하도록 하는 기후변화협약(Framework Convention on Climate Change, FCCC)을 재정하였고 이는 세계 150여 개국이 서명한 가운데 채택되어 1996년 158개국이 비준을 완료함으로써 이 유해가스의 배출 저감과 확산금지 등이 범세계적으로 이루어지고 있는 실정이다. 이에 10대 중장기 전략 프로젝트 등을 선정 “미래 환경시장에서 경쟁우위를 확보할 수 있는 환경기술(ET), 정보기술(IT), 나노기술(NT)의 통합 시스템 기술구축”이라는 목표아래 「산업용 보일러 PM/NO_x 동시저감 기술」, 「열분해·용융 시설의 배출가스 및 잔류물 활용기술 개발」 등의 연구 과제를 선정하는 등 이에 대한 정부주도의 대책마련이 진행되고 있다.

본 연구에서는 세라믹 미세분말제조 및 담지기술과 이의 분석기술을 이용하여 이러한 유해가스 중 NO_x를 제거하기 위해 사용되는 “촉매기능 세라믹필터”

에 대한 연구를 수행하였다.

NOx를 저감시키기 위한 방법으로 직접분해법[4], 선택적 비촉매환원법(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)[5], 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)[6-8] 등의 있으나 직접분해법과 선택적 비촉매환원법은 효율이 낮고 적정온도범위가 낮은 등의 단점이 있어 선택적촉매환원(이하 SCR법)법에 사용되는 세라믹촉매를 대상으로 하였다.

이촉매기능성 세라믹 필터는 TiO₂를 세라믹 담체로 사용하며 여기에 V₂O₅, WO₃ 및 Cu₂O 촉매 금속산화물을 담지한 형태인데 이러한 TiO₂를 세라믹 담체는 금속산화물의 담지방법에 따라 그리고 담지하는 산화물의 조성과 함유량에 따라 촉매능이 달라질 것으로 예상되어 이에 따라 TiO₂를 세라믹를 촉매의 지지체로 하여 여기에 담지할 금속산화물을 V₂O₅, WO₃ 및 Cu₂O로 선택해 여러 조성 조건과 합성조건을 변화시키면서 우수한 촉매기능을 갖는 선택적촉매환원(SCR) 촉매를 제작함으로써 세라믹 허니컴형 필터를 개발에 필요한 실험결과를 제공하고 그 특성들이 미세구조와의 관계를 규명코저 하였다.

따라서 본 연구를 통해 얻을 수 있는 SCR 촉매제작에 대한 결과가 자동차, 선박, 화력발전소, 화학공업 및 소각장 등 CO, SOx, NOx, fly ash, 다이옥신 등 대기오염 물질이 발생하는 거의 모든 환경에 사용되어져 오염원을 거르거나 무해한 화합물로 바꿀 수 있는 친환경 소재로서 큰 역할을 할 것으로 기대된다. 따라서 환경오염에 대한 규제는 더욱 더 엄격해지고 있는 현 시점에서 거의 모든 소각시설 및 대규모 산업설비에서는 이러한 촉매장치를 거치지 않고는 배기가스를 내보낼 수 없게 되어가고 있어 SCR 촉매의 적용분야는 계속 넓어질 것으로 사료된다. 또한 촉매능의 일정 효율을 유지하기 위해서는 적절한 주

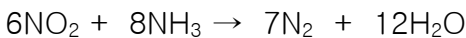
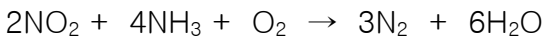
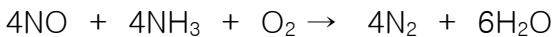
기로 선택적촉매환원(SCR) 촉매 세라믹필터를 교환해주어야 하는 점을 고려할 때 경제적인 측면에서의 본 연구의 성과가 큰 파급효과를 가질 것으로 기대된다.

대부분의 기존에 수행된 연구들은 상업적인 촉매원료를 사용하여 단순히 그 물성을 분석하거나, 촉매금속산화물의 첨가가 촉매담체 및 촉매금속산화물의 미세구조나 상합성에 미치는 영향 등을 고려하지 않고 첨가량과 촉매물성간의 관계들에 대해서만 연구하여 SCR의 효율증진에 필요한 적절한 촉매금속산화물의 전-원료(precursor)의 선택, 담지(첨가)방법, precursor의 첨가량 및 열처리 온도 등에 대한 연구는 거의 없는 형편이다.

본 연구의 목표는 금속산화물 및 촉매담지에 의한 SCR원료의 실용화 및 최적화로, precursor 원료의 선택과 실용화의 최적 공정조건을 제시하고, NO_x 제거율 95% 이상 및 제거율 향상을 위한 금속산화물/촉매 담지 공정조건 확립하며, 탈질특성과 금속산화물/촉매담지 원료의 상관관계 해석하는 것이다. 이러한 목표에 도달하기 위해 습식 또는 건식 금속산화물 촉매 담지에 의한 TiO₂ SCR 촉매의 제조하고 첨가량과 제조공정을 제어하여 주 및 조 촉매금속산화물(W, Cu 및 V)을 담지한 SCR TiO₂를 제작하였으며 제조공정과 그에 따른 분말 물성이 NO_x 제거능에 미치는 영향과 실용화에 미치는 영향에 대해 파악하여 최적의 물성을 갖는 첨가량과 공정조건을 확립하였으며 그들의 관계에 대한 원인을 규명하였다.

제 2 장 이론적 배경

발전소, 대규모 화학공장, 도시 소각로 등 고정원에서 발생하는 폐가스 중 NOx는 광화학 스모그와 오존층파괴 등을 일으키는 대표적인 환경오염원으로 알려져 있다[1-3]. 이를 저감시키기 위해 직접분해법[4], 선택적 비촉매환원법(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)[5], 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)[6-8] 등의 공정이 개발되어 사용되고 있다. 직접분해법과 선택적 비촉매환원법은 효율이 낮고 적정온도범위가 낮은 등의 단점이 많아 최근의 연구는 선택적촉매환원(이하 SCR법)법에 집중되고 있다. SCR법은 촉매의 존재 하에 암모니아 가스를 주입 하여 NO를 물과 N₂로 환원시키는 방법으로 공정 및 반응조건에 따라 NO는 다음과 같은 반응을 통해 분해되며 [9-10], 이에 대한 반응 메카니즘을 2.2절에 상세히 기술하였다.



(Temp. = 200~400℃)

2.1 SCR 공정을 위한 금속산화물 촉매

SCR 기술과 관련되어 산업용으로 사용되는 것은 V_2O_5/TiO_2 촉매가 가장 잘 알려져 있다. 다른 조성의 것들이 보고 되었으나 활성이 떨어져 효율이 낮게 나타난다. Bosch와 Janssen은 활성을 보이는 다양한 종류의 촉매들을 정리하였다. 금속산화물중 순수한 V_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 그리고 TiO_2 에 대한 연구결과와 FeO 와 CuO , CoO 그리고 MgO 가 혼합된 것들에 대한 연구결과를 보고하고 있는데 이 중 V_2O_5/TiO_2 계가 고정원의 NO_x 제거에 높은 활성을 나타냄을 보여주고 있다[11-15]. 그러나 이 V_2O_5/TiO_2 촉매의 경우 NO_x 의 분해능이 일반적으로 $300^\circ C$ 에서 최고의 활성 도달 후 점차 감소하는 경향을 보이며, 배기가스 내 SO_2 가 존재하면 그 촉매능이 감소하게 되고, 또한 온도가 높으면 암모니아 자체가 산화되어 NO 농도가 높아지게 된다($4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$). 이러한 문제점들 때문에 V_2O_5/TiO_2 단독으로 쓰이는 경우는 드물고 WO_3 , MoO_3 , CuO 등 조촉매들을 첨가(담지)하여 성능을 향상시켜 사용하고 있다[16-22]. 이러한 조촉매들이 담지된 V_2O_5/TiO_2 의 경우 개별적인 조촉매들의 역할 및 그 담지형태는 잘 알려져 있지 않으며 특히 담지방법(습식 및 건식) 및 담지량이 담지체인 TiO_2 에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

2.2 산소 존재하의 SCR DeNOx 반응메카니즘

산소가 존재할 경우에 적용되는 제안된 메커니즘은 전자의 소모로 환원된 표면에서 NO의 초기 전기적 이온흡착이 발생한다.[22,23]



양성자와 전자의 방출에 따라 NH₃의 화학흡착 후 해리반응에 의해



와 같이 되고 표면 음이온 O_s²⁻와 수산기 그룹을 형성하여 (3)와 같이 된다.



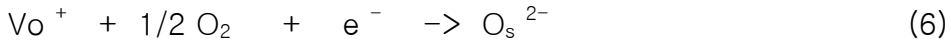
물과 비어있는 음이온 공간의 형성으로 표면의 수산기가 식 (4)처럼 떨어져 나간다.



식 (5)와 같이 열역학적으로 안정한 V_o⁺를 형성하기 위해 비어있는 음이온 공간에 의해 한 개의 전자를 가지게 된다.



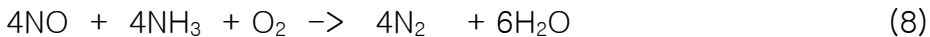
기체상의 산소에 의해 V_o^{+} 를 식(6)과 같이 채우게 된다.



최종적으로 NH_2^0 와 NO는 활성 복합물 형성을 통해 질소와 물을 형성한다.



따라서 화학양론적인 반응식은 식 (8)과 같이 정리될 수 있다.



(여기서 O_s 는 표면 산소원자, V_o 는 산소원자 vacancy 임.)

V_2O_5 촉매에서 NO와 NH_3 가 반응하여 N_2 와 H_2O 로 환원하는 반응의 개략도를 Fig.1에 나타냈으며 TiO_2 지지체 위에 담지 되어있는 바나듐 산화물의 구조적 모델을 Fig. 2에 도식한 것이다. TiO_2 표면에서의 Ti-OH 종 형성은 주로 공기 중에 포함되어 있는 수증기에 기인하며 바나듐 산화물의 담지량이 낮을 경우에 Fig. 2 (a)와 같이 단일 vanadyl 종인 $(Ti-O)_3V=O$ 가 SO_4^{2-} 가 없는 TiO_2 표면상의 V_2O_5 (vanadia) 형태로 존재한다. 촉매 표면적의 감소 혹은 촉매표면에 SO_4^{2-} 가 첨가됨에 의해 TiO_2 표면에 V_2O_5 의 담지량이 증가함에 따라 중합된 바나데이트

(vanadate)는 Fig. 2(b)처럼 인접한 수산기를 점유한 V_2O_5 (vanadia) 종끼리 중합체를 형성한다. 담지된 V_2O_5 (vanadia)의 양이 높을 경우 V-O-V 가교결합을 통한 중합체 vanadate 종은 단일 바나딜(vanadyl) 종인 $(Ti-O)_3V=O$ 의 V-O-Ti 결합을 파괴하면서 이루어진다. V_2O_5 (vanadia)의 중합체 구조는 촉매표면의 Ti-OH 그룹과의 결합에 의해 형성된다. Ti-OH 그룹은 TiO_2 표면에 V_2O_5 (vanadia)의 중합체 구조를 안정적으로 형성할 수 있도록 결합할 수 있는 위치를 제공한다. Fig. 2(c)은 촉매 표면에서 NH_3 에 의한 NO 환원반응에 촉매활성을 나타내지 않는 V_2O_5 (vanadia) 결정화된 입자의 형태를 보여주고 있다.

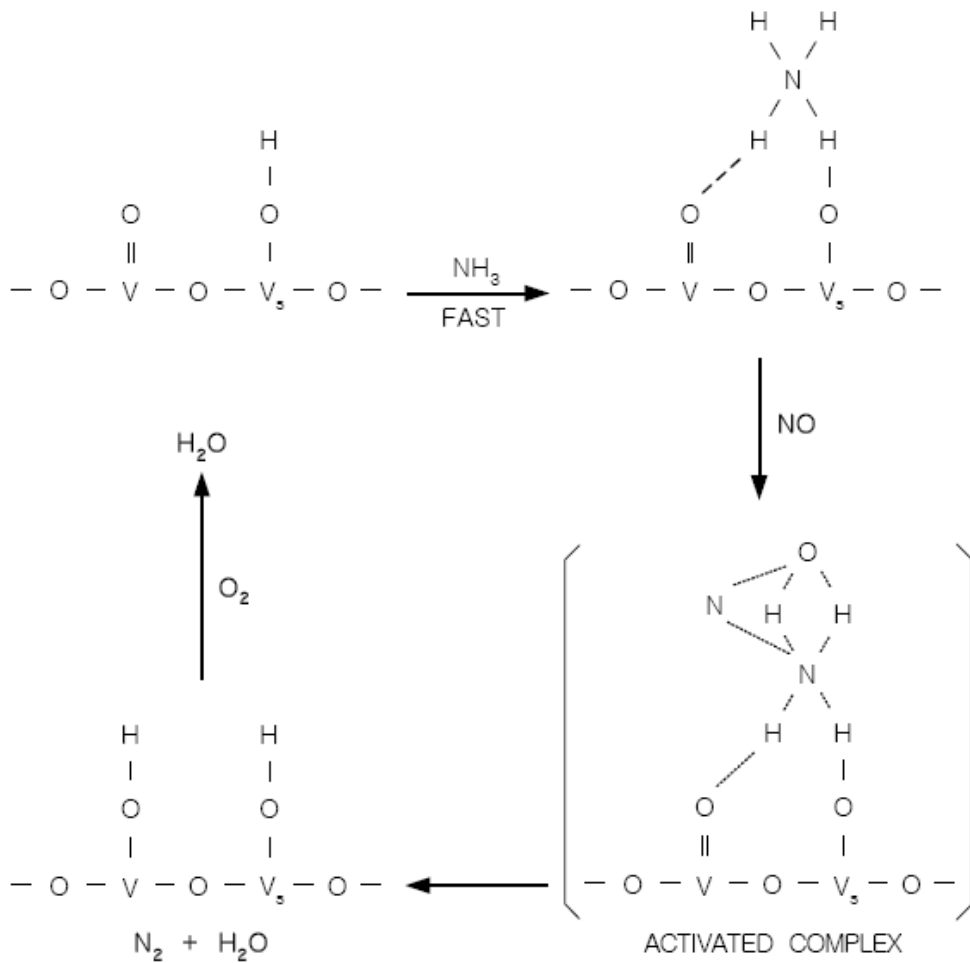


Fig. 1. Mechanism of the NO-NH₃ reaction on vanadium oxide catalysts in the presence of oxygen.

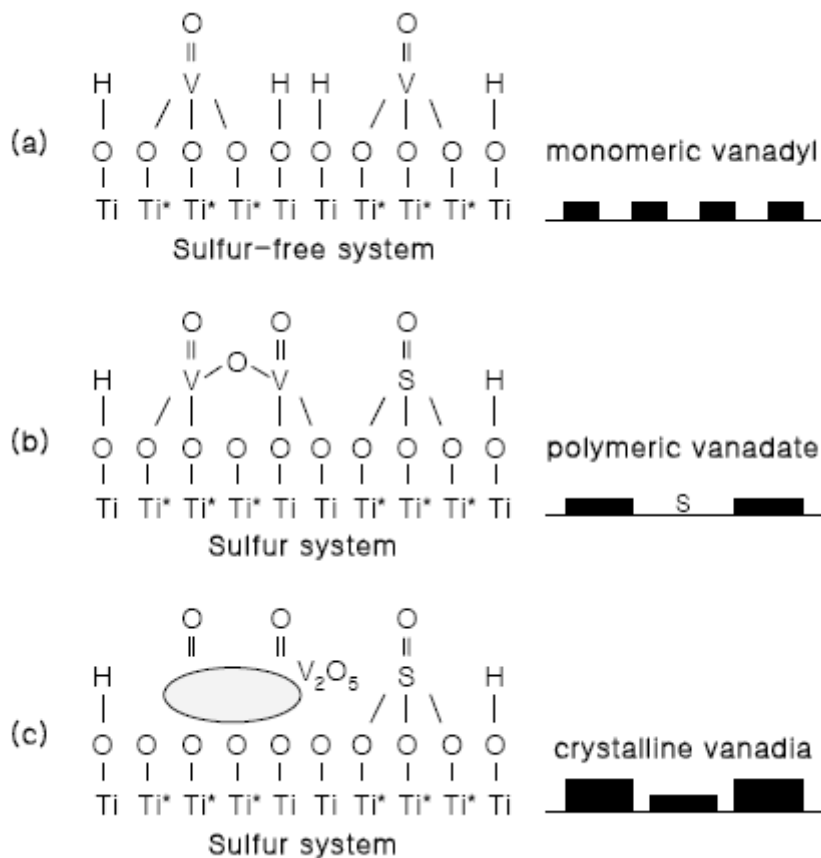


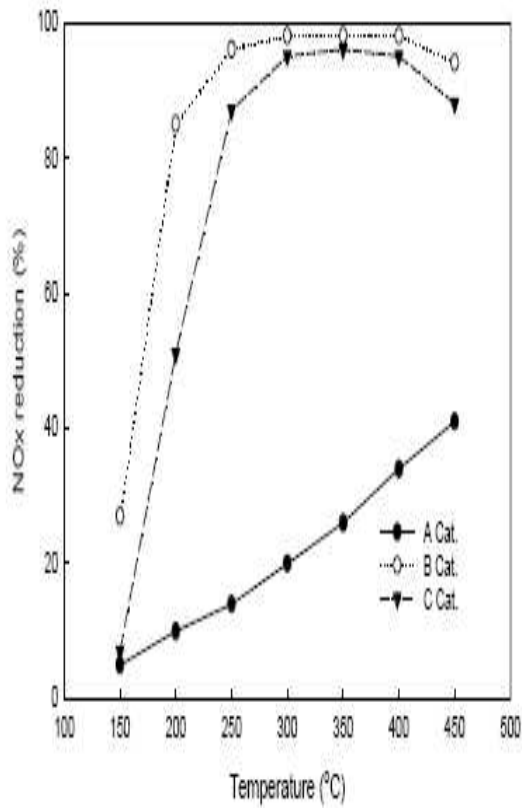
Fig. 2. A schematic of the transformation of V_2O_5 on titania: (a) low loading V_2O_5 supported on sulfur-free TiO_2 (b) low loading V_2O_5 supported on sulfated- TiO_2 and (c) high loading V_2O_5 supported on sulfated- TiO_2 (Ti^* , basic site; Ti , neutral site).

2.3 Monolithic 촉매의 DeNOx 특성

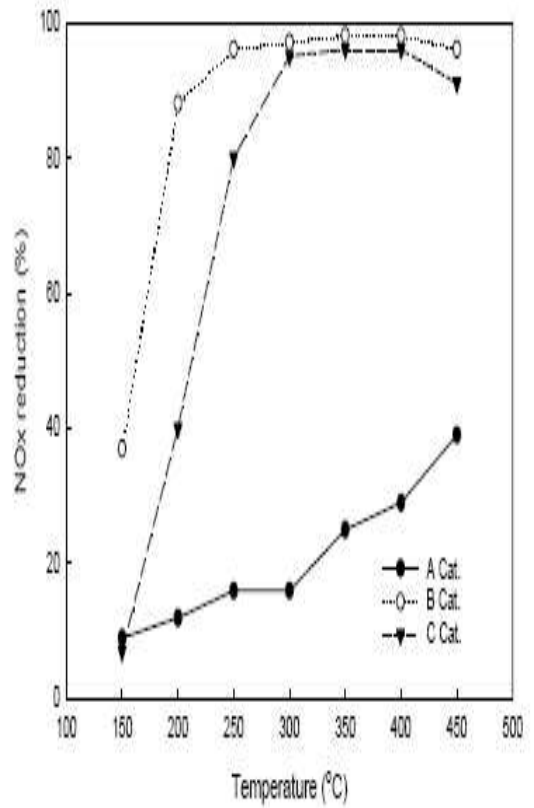
모노리식(Monolithic) 촉매를 이용한 SCR 공정의 NOx 제거특성을 평가하기 위한 연구[11-15]에서 O₂ 농도 변화에 따른 촉매별 제거효율 분석결과로 지지체가 SiO₂ 와 MgO 그리고 TiO₂인 A 촉매는 SCR 반응온도가 150℃에서 450℃로 상승함에 따라 5%에서 41%의 NOx 제거효율을 나타내며, 반면에 지지체가 TiO₂인 B와 지지체 성분이 Al₂O₃ 와 SiO₂ 그리고 TiO₂ 인 C 촉매는 300℃이상에서는 95% 이상의 NOx 제거효율을 나타낸다. 200℃의 반응온도에서 B와 C촉매의 효율이 각각 85%, 51%로 34%의 효율차이를 보이며, 250℃에서는 각각 96%, 87%로 9%의 효율차이를 보여 촉매종류에 따른 반응활성 온도범위가 차이가 있다.

O₂ 농도변화에 따른 SCR 공정의 효율특성을 살펴보기 위해 O₂ 농도를 5%에서 15%로 변화시킨 결과를 Fig. 3(b)에서 확인해 볼 수 있다.

A 촉매는 SCR 반응온도가 150℃에서 450℃로 상승함에 따라 9%에서 39%의 NOx 제거효율을 나타내며, B와 C 촉매는 300℃이상에서는 95% 이상의 NOx 제거효율을 나타내어 O₂ 농도에 따른 NOx 제거효율 차이가 없는 반면에 200℃의 반응온도에서 B와 C촉매효율이 48%를 보여O₂ 농도가 5%에서 15%로 상승함에 따라 10%의 NOx 제거효율 감소가 나타난다고 보고하고 있다.[23]



(a) 5% O₂



(b) 15% O₂

Fig. 3. NO_x reduction characteristics in SCR process of monolithic.

(A:Si:Mg:Ti=24:34:36 B=TiO₂, C=Al:Si:Ti=35:10:45)

2.4 TiO₂를 지지체로 하는 촉매

SCR 촉매로 TiO₂를 사용하는 이유는 1) 발전소등의 연소가스 중 존재하는 SO₂가 산소와 결합하여 SO₃로 산화된다. 이들은 촉매 지지체들과 반응하여 촉매로 사용하는 금속(산화물)의 황화물을 이루게 되는데, Al₂O₃, ZrO₂와 같은 산화물 지지체들 보다 아나타제형 티타니아(anatase TiO₂)표면이 안정하여 이러한 황화물의 생성을 억제하며, 2) 바나듐(V)을 주촉매로 하는 시스템에서 다른 지지체들 보다 높은 deNO_x 특성을 나타내는데 이는 anatase TiO₂의 표면이 바나듐(V)촉매에 대해 다른 지지체 보다 더 좋은 퍼짐 특성을 보이기 때문이다.

높은 비표면적과 열적, 화학적으로 안정한 anatase TiO₂ 지지체가 발전소등의 연소시설에 사용되어지고 있으나 촉매를 담지할 TiO₂ 원료의 종류 및 물성이 주촉매 및 조촉매에 미치는 영향에 관한 연구도 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 SCR에서 담지체(matrix)를 이루는 TiO₂의 종류와 상이 주촉매와 조촉매의 담지 및 NO_x의 분해능에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. V₂O₅/TiO₂ 촉매의 추가적인 성능향상을 위한 조촉매로, 담지의 용이성 및 경제성 등을 고려하여, WO₃ 및 CuO를 선정하였으며, 이들 각각의 금속산화물(W, Cu 및 V) 담지가 담지체인 TiO₂의 결정상, morphology 등 분말물성에 미치는 영향 및 NO_x 제거 촉매능에 대하여 연구하였다.

2.5 WO₃-V₂O₅/TiO₂ 계 촉매

SCR 기술과 관련하여 일반적으로 가장 잘 알려진 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 이미 1970년대에 일본에서 개발되어 세계적으로 가장 널리 사용되는 촉매이다. 일반적으로 V₂O₅/TiO₂ 촉매계는 NH₃를 환원제로 사용하여 고정원에서 발생하는 NO 제거에 높은 활성을 보여주며, 특히 SO₂에 대한 내구성이 다른 촉매들에 비해 우수한 것으로 알려져 있다. 상용 V₂O₅/TiO₂계 촉매의 성분구성은 대부분의 경우 V₂O₅, TiO₂ 외에 공정조건에 따라서 WO₃, MoO₃, SiO₂등이 첨가되는데 배기가스의 조건에 따라서 선정되며 첨가되는 조촉매는 V₂O₅ 보다 많은 양이 담지되어 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 부가적인 성능향상에 중요한 역할을 하기도 한다.

S. Djerad 등은 TiO₂ 지지체위에 WO₃와 V₂O₅가 담지된 촉매에 대해 이들의 담지량을 달리하여 그 특성을 알아보려고 알콕사이드법에 의해 제조된 TiO₂에 WO₃를 3~9 wt% 각각 첨가시켜가면서 70~120℃에서 합성하여 하여 400~800℃에서 열처리한 것을 사용하여 촉매능과 담지량과의 관계를 살펴보았다. 여기에 사용된 분말의 제원은 Table 1에 기술하였다.

WO₃가 담지된 500℃ 이상에서 단일상의 결정을 보이며 열처리 온도가 높으면 평균입경이 작아지고 WO₃의 함량이 높을수록 고온에서의 입경증가가 억제되고 있다고 보고하고 있으며 WO₃의 함량이 9 wt%이상인 경우 800℃이상에서 WO₃가 석출되며 지지체인 TiO₂의 아나타제(anatase)형에서 루타일(rutile)형으로 상전이하는 온도를 높인다고 하였다.

또한 V₂O₅의 첨가량을 3 wt%와 8 wt%로 각각 변화시키면서 위와 같은 실험을 하여, 높은 열처리온도와 높은 V₂O₅의 함량이 지지체인 TiO₂의 상전이변

화를 빨리 진행하도록 한다는 결과와 열처리온도가 600℃ 이상 되면 V₂O₅ 결정이 rutile 상으로 상변이한 지지체인 TiO₂에 녹아 들어가 V_xTi_{1-x}O₂ 의 형태가 되어 800℃에서는 V₂O₅ 결정이 모두 없어지게 된다는 결과를 보고하고 있다. 따라서 여기서 제시된 촉매능이 극대화되는 조건으로 WO₃ 9 wt%-V₂O₅ 8 wt%, 사용온도 250~325℃에서 촉매능이 극대화됨을 제시하고 있으며 이 온도 이상에서는 급격한 성능저하를 보임을 보고하고 있다[24].

본 연구에서는 위 연구에서 제시하고 있지 않는 공정상의 변수인 금속산화물 담지방법과 이들 조촉매(W, Cu)들의 함량에 따른 미세구조 변화가 촉매능과 어떠한 상관관계가 있는지를 도출하고자 하였다.

Table 1. Morphological properties of various W–V/TiO₂

Catalyst	T calculated (°C)	S_a (m ² /g)	Phase	D_c (Å)	V_p (cm ³ /g)	r_{Pesp} (Å)
Ti	400	47	A	285	0.267	18.6
	500	19	A	427	0.266	21.6
	600	10	77% A + 23% R	773	–	–
	800	–	R	983	–	–
W3/Ti	400	97	A	250	0.293	18.2
	600	22	A	511	0.284	25.2
	800	–	68% A + 32% R	919	–	–
W5/Ti	400	95	A	227	0.31	17.3
	600	40	A	475	0.255	29
	800	10	90% A + 10% R	919	–	–
W9/Ti	400	124	A	199	0.283	18
	600	54	A	404	0.257	25.6
	800	15	A	766	0.25	31
V3W9/Ti	400	115	A	265	0.336	16.6
	500	77	A	319	0.289	20
	600	22	A	579	0.248	23.2
	800	7	R	783	–	–
V8W9/Ti	400	154	A	265	0.31	30
	500	22	A	682	0.29	72
	600	14	43% A + 57% R	1068	–	–
	800	–	R	–	–	–

A: anatase, R: rutile.

제 3 장 실험방법

기초적인 물성을 이해하기 위하여 텅스텐(W)과 바나듐(V) 및 구리(Cu) 등의 단일 금속산화물을 담지한 SCR TiO_2 를 제작하였으며 이들 촉매의 제조공정과 그에 따른 분말물성이 촉매능에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 이들의 촉매능을 바탕으로 주촉매와 조촉매로 이뤄진 3성분계의 최적의 조성을 도출하였으며 이들 상호간의 상관관계를 규명하는 연구를 수행하였다.

금속산화물을 담지한 SCR용 TiO_2 /촉매원료의 평가는 담지한 분말을 각각의 온도로 열처리 한 후 입자크기 및 분포, 세공의 크기 및 분률, 응집의 크기 및 형태, 상합성, 담지된 금속산화물의 분포 등에 대해 Thermogravimetric(TG)-Differential thermal analysis(DTA) 열분석, Fourier Transformation-Infra-red(FT-IR) 스펙트럼분석, Scanning electron microscope(SEM), Energy dispersive spectroscopy(EDS), Transmission electron microscope(TEM), X-ray diffractometer(XRD) 및 BET, 입도분석기 등을 이용하여 측정 및 분석하였다. 촉매능 연구에서는 여러 다른 원료들을 사용한 건식 및 습식으로 W, Cu 및 V를 담지한 TiO_2 SCR 분말의 합성과 이러한 촉매분말의 NO_x 제거율로 측정하였다.

3.1 금속산화물 담지 TiO₂ SCR 분말의 입자물성 및 상합성 연구

다음과 같은 방법들을 통해 TiO₂/촉매금속산화물이 담지된 SCR 원료를 합성하였으며 합성된 원료 각각에 대한 평가를 수행하였다.

3.1.1. 지지체 TiO₂ 원료분말

촉매 담체로 사용된 TiO₂ 분말은 메타티탄산으로부터 얻어진 상용분말이다. 이러한 TiO₂분말의 물성을 알아보기 위해 상온에서 1000℃까지 열처리하였으며 TG-DSC, FT-IR 및 XRD를 이용하여 열처리에 따른 중량변화 및 상변화에 대해 측정하였고 투과주사전자현미경(TEM)으로 입자의 크기를 관찰하였다.

3.1.2. 텅스텐(W)을 담지한 SCR의 제조 -<담지방법에 따른 비교>

담지 방법에 따른 특성변화를 알아 보기위해 건식담지방법으로는 WO₃ 및 H₂WO₄를 고체상태의 원료로 첨가 한 후 분말을 합성하였으며 습식담지방법으로는 암모늄-메타-텅스테이트(AMT)를 용매인 증류수에 녹인 용액을 anatase TiO₂ 분말에 함침시켜 SCR 원료분말을 합성하였다. 모두에서 반응 후 합성되는 WO₃를 10 wt%로 환산하여 첨가량을 계산하였다. 다음은 각각의 원료첨가에 따른 실험내용이다.

① WO₃ 첨가

Anatase TiO_2 분말과 10 wt%의 WO_3 분말을 섞고 에틸알코올(ethanol)을 분산매로 사용한 볼밀링(ball milling)을 통해 혼합분말을 제조 하였다. 이렇게 제조된 W이 담지된 SCR 원료에 대해 상온 및 $200^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 로 열처리하였으며 TG-DSC, FT-IR 및 XRD를 이용하여 열처리에 따른 중량변화와 상합성에 대해 측정하였고 BET 및 SEM을 이용하여 분말의 형상(morphology)를 측정하였으며 EDS를 사용하여 W의 분산성을 관찰하였다.

② H_2WO_4 첨가

텅스텐산(Tungstic acid)인 H_2WO_4 는 열분해를 통해 WO_3 를 형성하게 된다. Anatase TiO_2 분말과 10 wt%의 WO_3 에 해당하는 H_2WO_4 분말을 섞고 에틸알코올을 분산매로 사용한 ball milling을 통해 혼합분말을 제조 하였다. 이렇게 제조된 W이 담지된 SCR 원료에 대해 상온 및 $200^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 로 열처리하였으며 TG-DSC, FT-IR 및 XRD를 이용하여 열처리에 따른 중량변화 및 상합성에 대해 측정하였고 BET 및 SEM을 이용하여 분말의 morphology를 측정하였으며 EDS를 사용하여 W의 분산성을 관찰하였다.

③ 암모늄-메타 -텅스테이트(AMT) 첨가

열분해를 거치는 tungstic acid에서와 같이 열분해를 통해 WO_3 를 형성하는 AMT는 습식담지법을 사용하여 첨가하여 실험하였다. 먼저 AMT를 용매인 증류수에 녹였으며 이용액을 anatase TiO_2 분말에 함침시켜, 즉 습식으로 첨가한 후 SCR 분말을 합성하였다. 반응 후 합성되는 WO_3 를 10 wt%로 환산하여 첨

가량을 계산하였다. 이렇게 제조된 W이 담지된 SCR 원료에 대해 상온 및 200℃~1000℃로 열처리하였으며 TG-DSC, FT-IR 및 XRD를 이용하여 열처리에 따른 중량변화 및 상합성에 대해 측정하였고 BET 및 SEM을 이용하여 분말의 morphology를 측정하였으며 EDS를 사용하여 W의 분산성을 관찰하였다.

3.1.3. 구리(Cu)를 담지한 SCR의 제조

SCR제조 of 경제적 측면을 고려하여 원료가격이 고가인 W 및 V 원료의 대체 가능성을 알아보기 위해 비교적 저가인 CuO를 첨가한 SCR의 촉매능을 알아보았다. 이를 위해 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 를 증류수에 녹인 후 TiO_2 분말에 함침시키는 습식 담지를 통해 SCR 분말을 합성하였으며 CuO로 환산하여 10 wt%가 되도록 첨가량을 계산하였다. 이렇게 제조된 Cu가 담지된 SCR 원료에 대해 상온 및 200℃~1000℃로 열처리하였으며 TG-DTA, FT-IR 및 XRD를 이용하여 열처리에 따른 중량변화 및 상합성에 대해 측정하였고 BET 및 SEM을 이용하여 분말의 morphology를 측정하였으며 EDS를 사용하여 Cu의 분산성을 관찰하였다.

3.1.4. 바나듐(V)을 담지한 SCR의 제조

암모늄-바나데이트(NH_3VO_4)를 뜨거운 증류수에 녹인 후 TiO_2 분말에 함침시키는 습식담지를 통해 SCR 분말을 합성하였으며 첨가량이 촉매능에 미치는 영향을 알아보기 위해 V_2O_5 로 환산하여 5 및 10 wt%가 되는 두개의 시료를 제

조하여 그 물성을 비교하였다. V가 담지된 SCR 원료에 대해 상온 및 200°C~1000°C로 열처리하였으며 TG-DTA, FT-IR 및 XRD를 이용하여 열처리에 따른 중량변화 및 상합성에 대해 측정하였고 BET 및 SEM을 이용하여 분말의 morphology를 측정하였으며 EDS를 사용하여 V의 분산성을 관찰하였다.

3.1.5. 바나듐(V)과 텅스텐(W)을 담지한 SCR의 제조

WO₃를 형성하는 AMT를 습식담지법을 사용하여 첨가하여 WO₃로 10 wt%가 담지된 상용 TiO₂에 역시 암모늄-바나데이트(NH₃VO₄)를 사용한 습식법으로 V를 담지 하였다. V의 첨가량이 촉매능에 미치는 영향을 알아보기 위해 V₂O₅로 환산하여 1,3 및 5wt%가 되도록 첨가량을 계산해 합성하였다.

W와 V의 함량을 달리하여 만든 촉매를 상온 및 200°C~1000°C로 열처리하였으며 XRD를 이용하여 상합성에 대해 분석하였고 BET 및 SEM을 이용하여 분말의 morphology를 측정하였다.

3.2. 금속산화물담지에 따른 SCR 촉매의 촉매활성도 연구

NO_x 제거율로 평가하여 촉매능을 평가하였다. 이때 사용된 조건은 Table 2 과 같이 NH₃ gas와 NO gas 그리고 1 -15%의 O₂ gas를 혼합하여 500 ppm의 농도로 주입하여 200~500℃ 온도의 범위에서 50℃간격으로 반응기를 통과시켜 나오는 gas를 채취하여 잔류하는 NO의 양을 측정하였다. 실험 장치는 Fig. 4에 나타내었다.

Table 2. The measurement condition for NO_x reduction efficiency of SCR.

NH ₃ /NO ratio	concentration of supplying gas(ppm)	Temp.	Space Velocity
0.9	500	200~500 °C	100,000 h ⁻¹

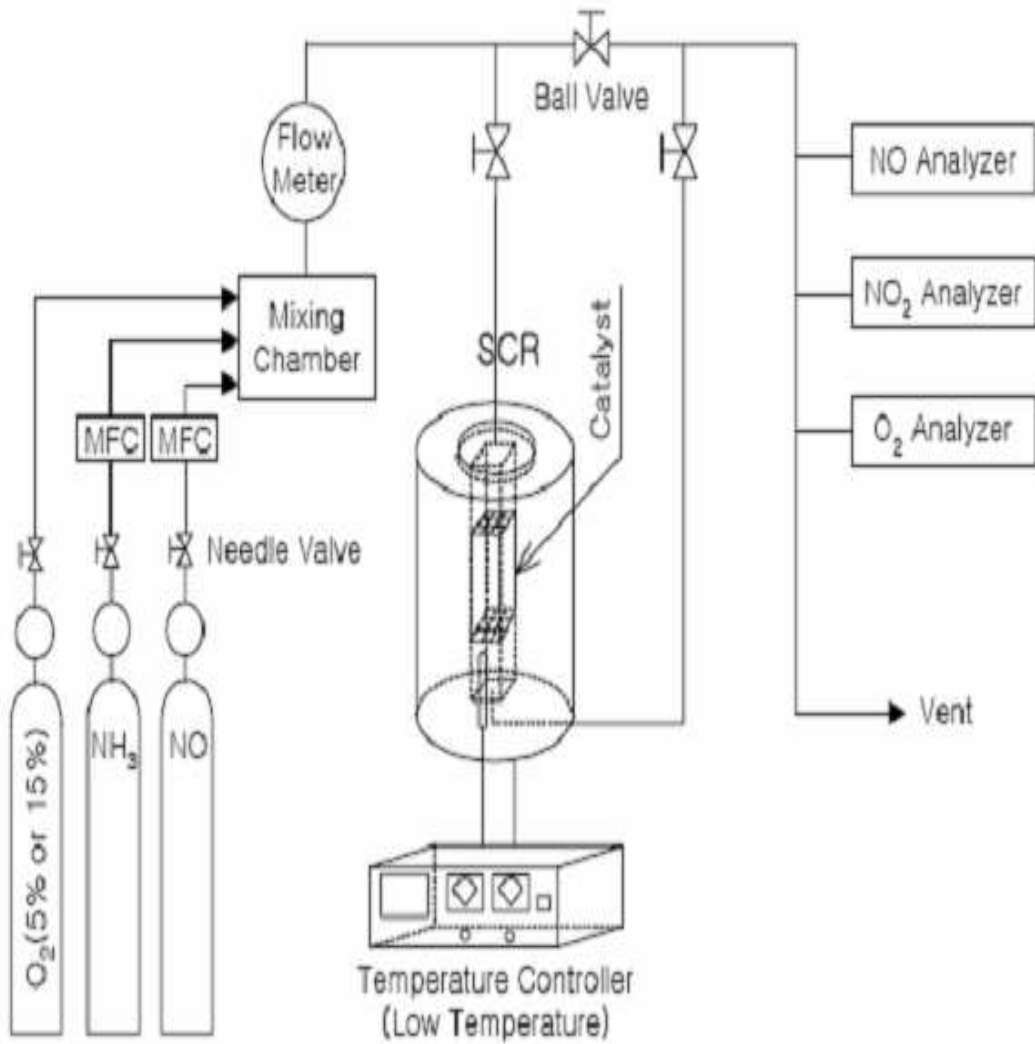


Fig. 4. A schematic diagram of SCR process.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 금속산화물담지 TiO₂ SCR 분말의 입자물성 및 상합성

4.1.1. 지지체 TiO₂ 원료분말

Fig. 5에 촉매 담체로 사용되는 TiO₂ 분말의 상온에서 1000℃까지 측정한 TG-DTA 결과를 나타내었다. 흡착수 및 결정수의 휘발로 인한 지속적인 중량 감소와 넓은 범위에 걸친 완만한 발열반응을 보이고 있다. 상온에서 부터 1000℃까지 열처리한 분말들의 열처리 온도별 XRD 결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다. 200℃-600℃까지의 온도에서 별다른 변화는 없으나 온도증가에 따라 결정성이 좋아지는 결과를 보여주고 있다. 600℃이상의 온도에서 열처리 한 결과는 900℃까지 anatase 상이 유지되며 1000℃부터 rutile 상이 나타나기 시작하였다. Fig. 8, 9의 FT-IR 결과도 이러한 상합성 결과들을 잘 반영하고 있다. 즉 anatase의 1700 및 3300cm⁻¹에서 보이는 peak들이 열처리 온도의 증가에 따라 점점 줄어들어 rutile이 생성되는 1000℃에선 거의 없어지게 된다.

메타티탄산 분말의 경우 anatase 상을 보였으며 200℃-600℃까지의 온도에서 별다른 변화는 없으나 온도증가에 따라 결정성이 좋아지는 결과를 보여주고 있었다. 600℃ 이상의 온도에서 열처리 한 결과는 900℃까지 anatase 상이 유지되며 1000℃부터 rutile 상이 나타나기 시작하였다.

즉 금속산화물이 담지 되지 않은 TiO₂ 지지체는 촉매로서 사용되는 anatase에

서 rutile로 상변이 되기 시작하는 온도인 900℃까지 금속 담지촉매의 지지체로 유효함을 알 수 있다.

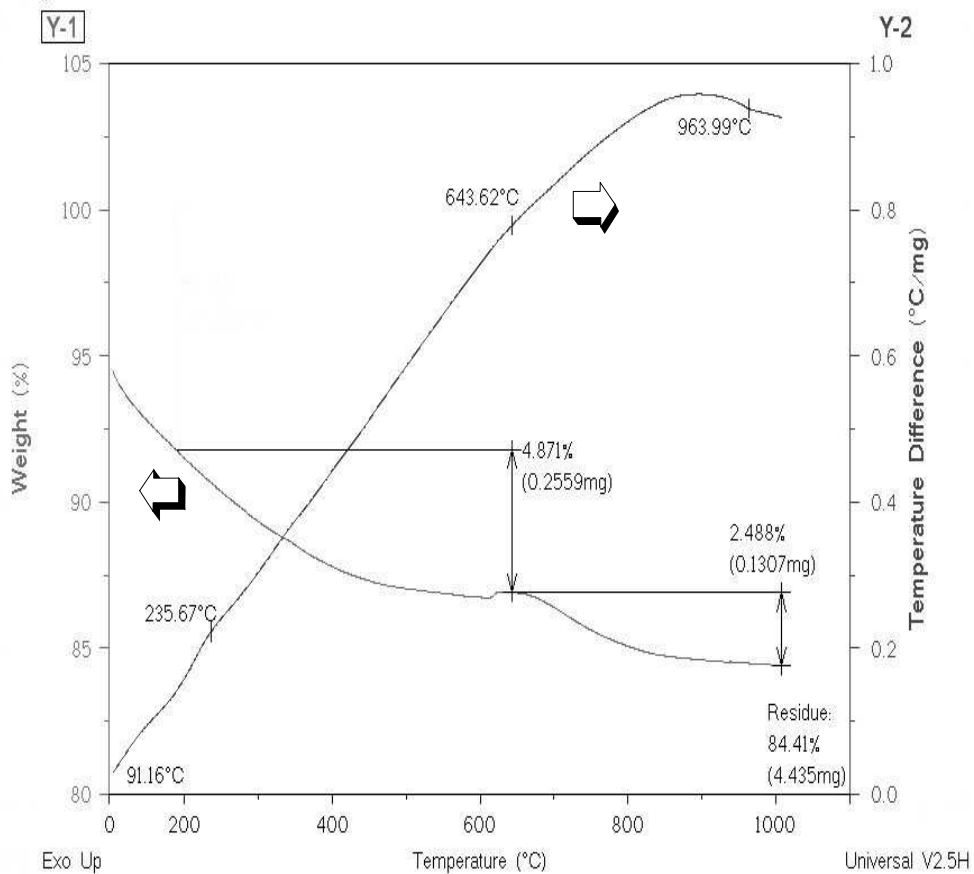


Fig. 5. The TG-DTA data of the TiO₂ catalyst support.

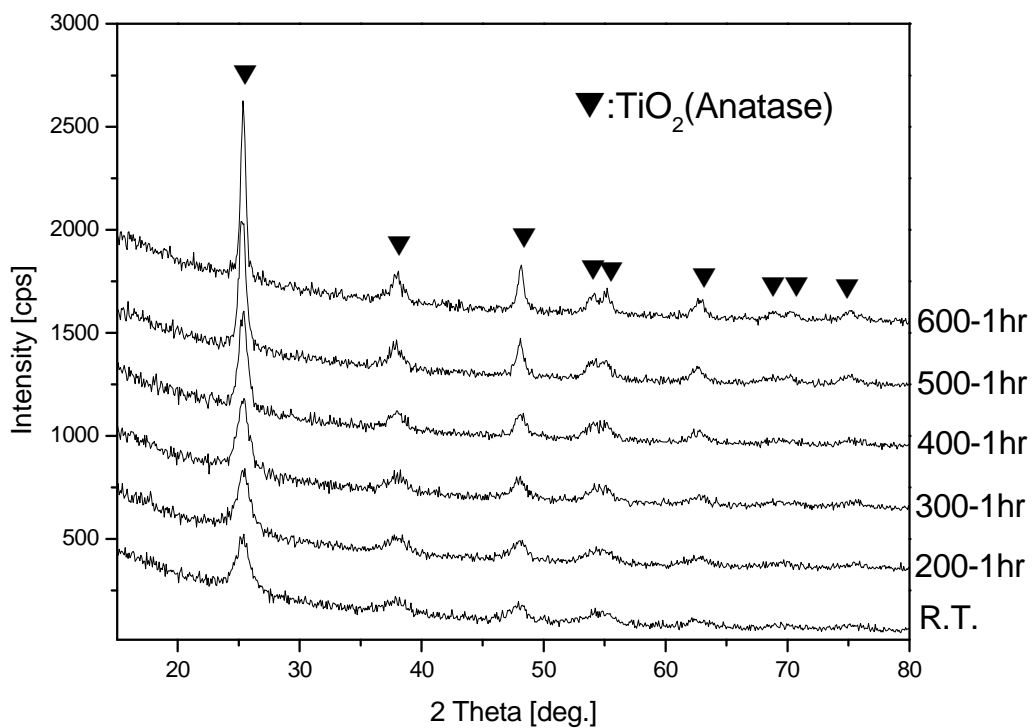


Fig. 6. XRD patterns of TiO₂ catalyst supports heat-treated at R.T.–600 °C (R.T.: room temperature).

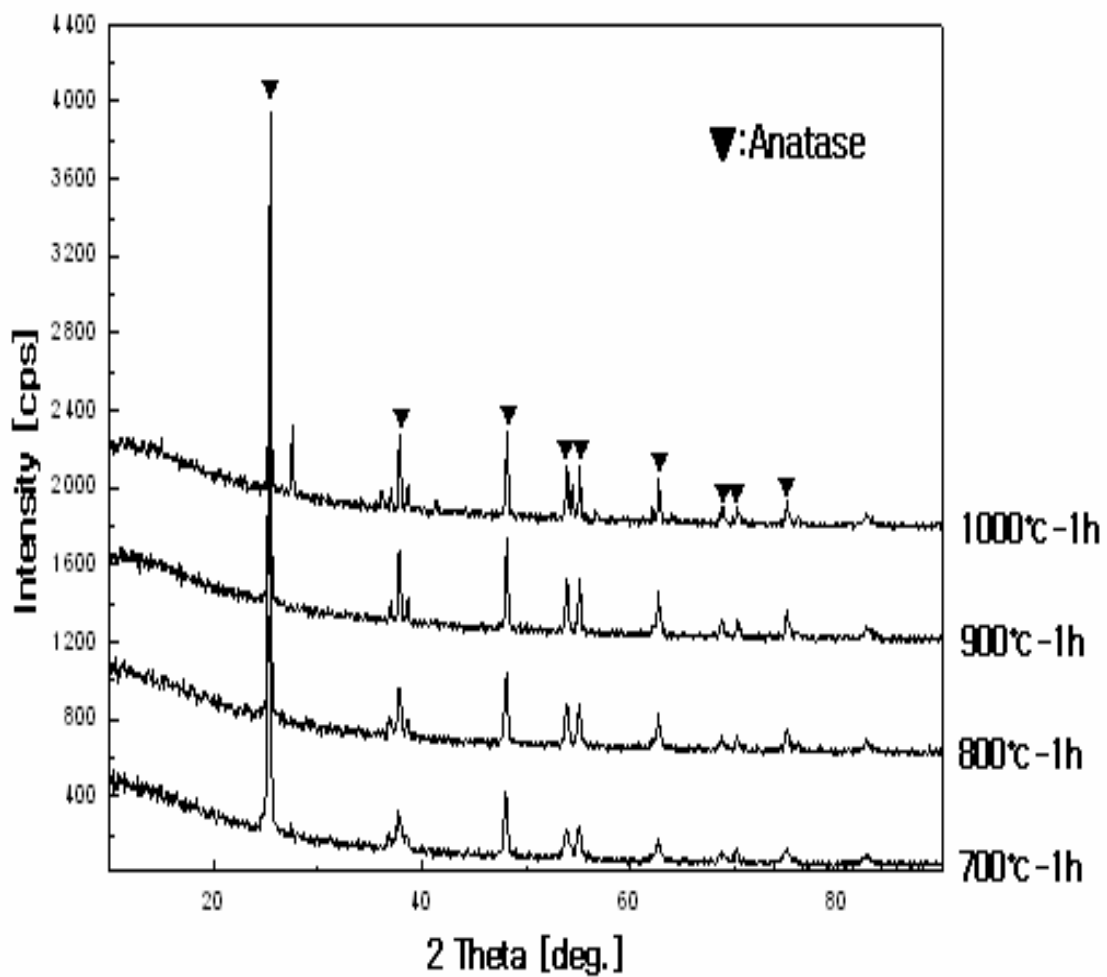


Fig. 7. XRD patterns of TiO₂ catalyst support heat-treated at 700–1000°C.

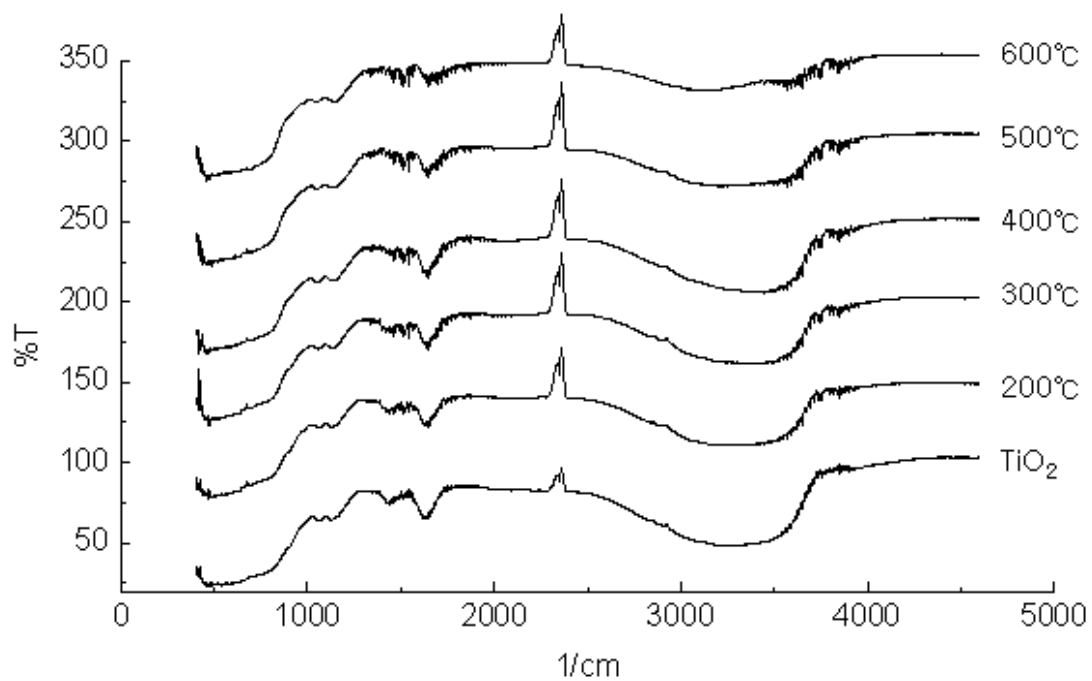


Fig. 8. FT-IR data for TiO₂ according to heat treatment temperature at R.T.-600°C.

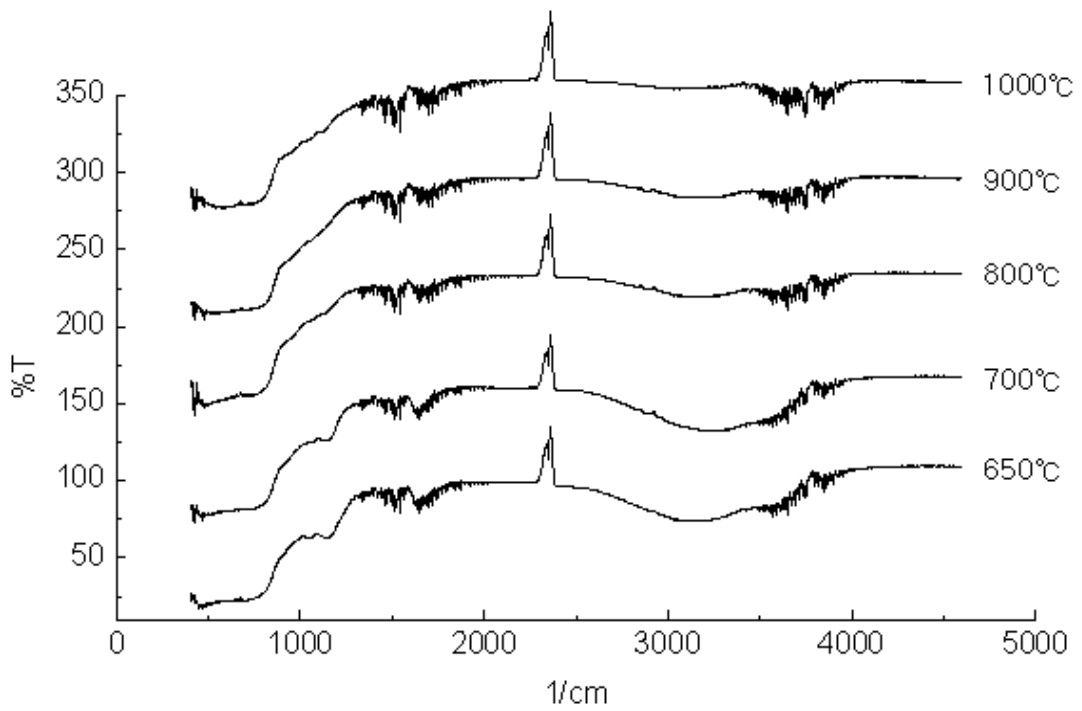


Fig. 9. FT-IR data for TiO₂ according to heat treatment temperature at 650–1000°C.

4.1.2. 텅스텐(W)을 담지한 SCR 촉매의 제조

WO₃ 및 H₂WO₄를 건식법 원료로 사용하였고 암모늄-메타-텅스테이트 (AMT)를 습식법 원료로 사용하였으며 모두 anatase TiO₂ 분말과 섞은 후 ball milling하여 혼합분말을 제조 하였다. 다음은 각각의 W 원료첨가에 따른 실험 결과 이다.

4.1.2.1 건식법에 의한 제조

① WO₃ 첨가

Fig. 10에 상온에서 1000℃까지 TG-DSC 분석한 결과와 Fig. 11, 12의 온도별로 열처리한 XRD 결과를 나타내었다. 200℃ 부근에서 합성이 시작되며 400℃까지는 TiO₂(anatase)와 WO₃ 상을 유지하나 500℃부터 XRD상 anatase 단일상을 형성함을 보여주고 있음을 알수 있다. TG상 600℃까지의 열처리에서 분해되지 않는 원료를 사용하여 중량감소는 거의 없었다. 흥미 있는 결과는 Fig. 11과 Fig. 12에서 500℃부터 800℃까지 anatase 단일상을 유지하나 900℃부터는 rutile로 바뀌면서 다시 상분리가 일어나 WO₃상이 보이는 것이다. Fig. 13에 TiO₂ 분말을 1200℃에서 열처리 하여 rutile 상으로 만든후 WO₃를 10 wt% 섞은 분말의 열처리 온도별 상합성 결과를 나타내었다. Fig. 11, 12의 결과와 같이 1000℃ 이하에서는 rutile에 대한 WO₃의 용해도가 낮아 고용체를 이루고 있지 않음을 보여주고 있으며 1000℃ 이상에서 비로서 단일상(solid solution)을 이루고 있음을 보여준다.

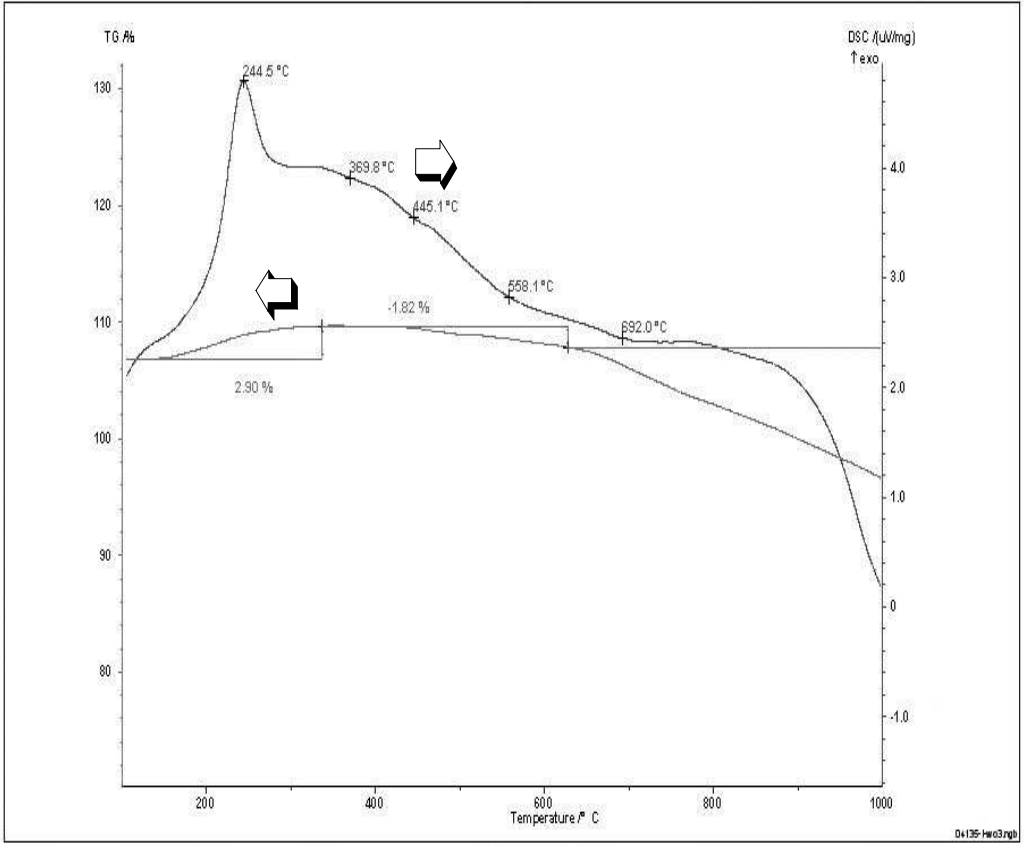
이러한 결과는 anatase와 rutile 결정상의 텅스텐(W)에 대한 용해도가 달라

서 일어나는 현상으로 해석되며 anatase의 경우가 rutile에 비해 W의 용해도가 더 커 저온에서도 쉽게 고용체를 이루고 있음을 보여준다.

TiO₂는 anatase, rutile 모두에서 Ti가 O에 6배위(octahedral)로 둘러 싸여 있고 Ti⁺⁴의 이온 반경은 0.68Å으로 알려져 있다. Anatase의 격자상수는 a:3.7842Å, c:9.5146Å 이고 체적은 V: 136.25Å³로 W⁺⁶의 경우는 이온반경이 0.65Å으로 알려져 있고, 따라서 약 4%의 mismatch가 있지만 15%내의 mismatch임으로 큰 무리 없이 격자내부로 녹아들어갈 수 있다고 여겨진다. XRD로 격자크기를 계산한 바로는 순수한 anatase TiO₂일 때와 WO₃가 첨가된 경우와 차이가 전혀 없었다. Rutile은 a:4.5845, c:2.9533, V: 62.07Å³ 이며 anatase는 단위격자 안에는 4개의 TiO₂가 들어있고 rutile에는 2개의 TiO₂ 분자가 들어있어 단위 TiO₂당 체적은 anatase가 34Å³이고 rutile이 31Å³가 된다. 이렇게 격자의 체적이 줄어들었다는 것은 rutile의 경우 W이 이 격자 와 상에 대해 전기화학적인 친화도가 별하게 되어 이에 용해되어 존재하기 불리한 상황이 되었을 가능성이 클것으로 보이며 Fig. 11, 12 및 13의 결과에서와 같이 고온에서 잠시 WO₃로 석출되었다가 더 고온에서는 용해도가 증대되어 다시 격자 안으로 들어가는 결과로 생각된다.

Fig. 14의 FT-IR 결과는 Fig. 10, 11, 12의 TG-DSC 및 각각의 온도별로 열처리한 XRD 결과들을 잘 반영하고 있다. 즉 TiO₂와 WO₃ 개별 peak들의 합인 3250cm⁻¹ 정도에서 보이는 넓은 흡수밴드가 500°C부터는 보이지 않는다. 즉 단일 상으로의 합성이 이루어 졌음을 의미한다.

Fig. 10. TG-DSC data for the WO_3/TiO_2 .



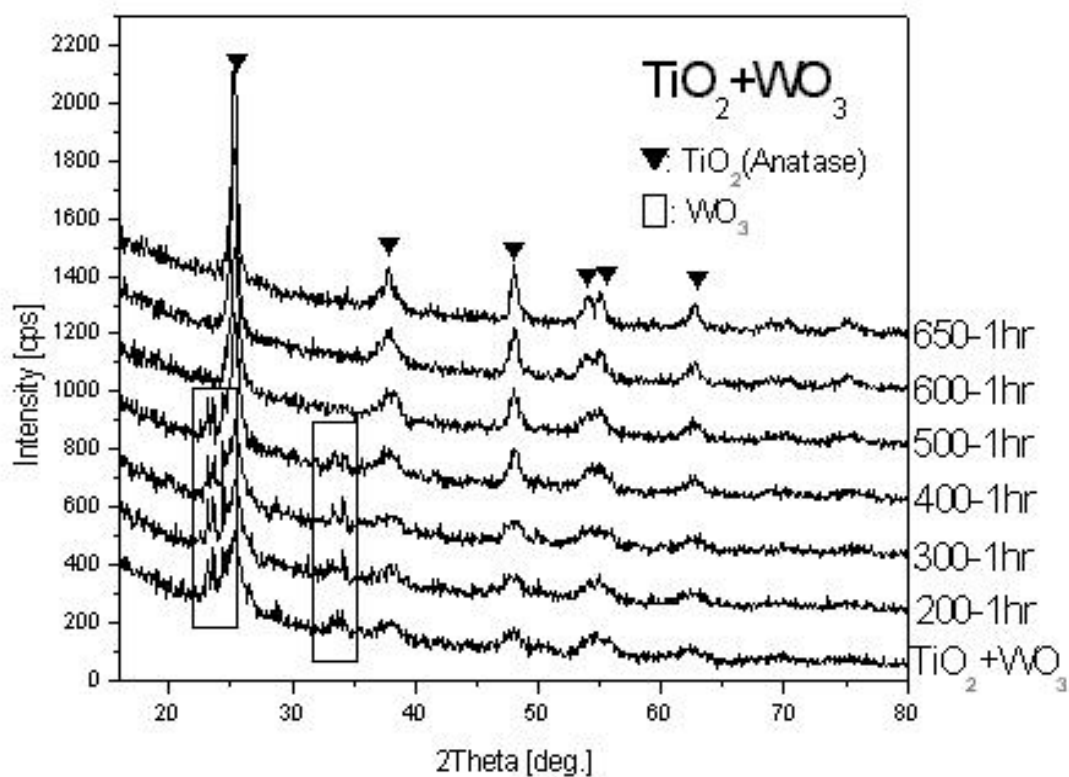


Fig. 11. XRD patterns of WO_3/TiO_2 catalyst heat-treated at R.T.– 65 0°C .

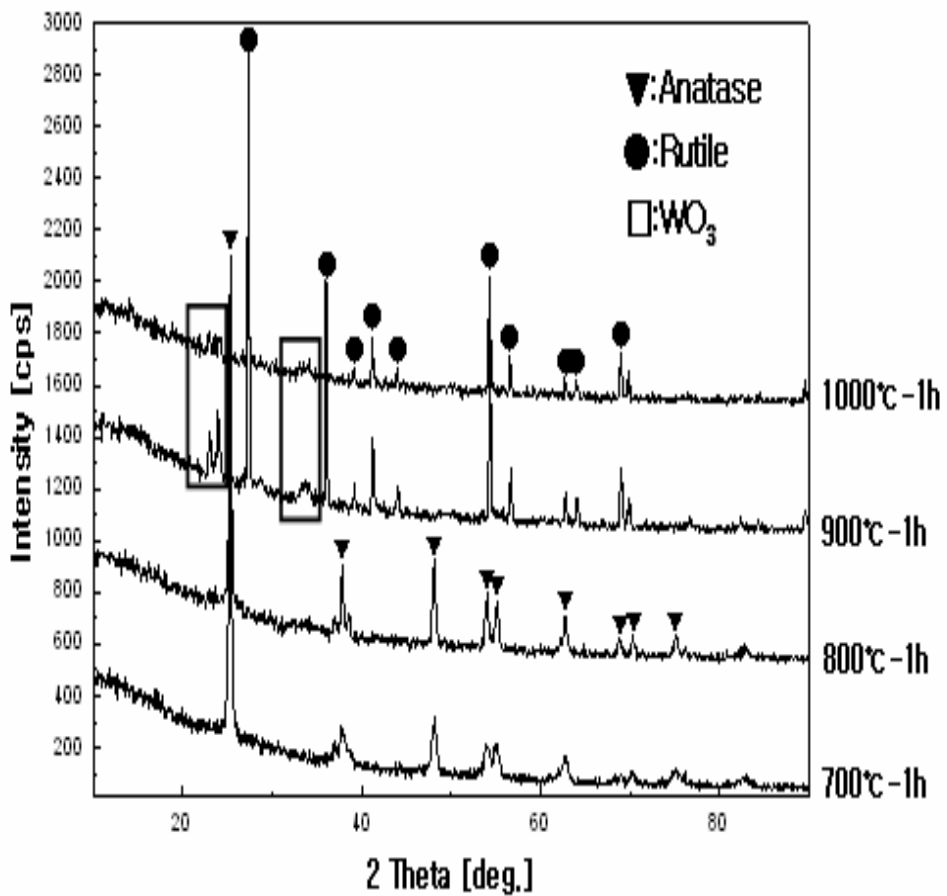


Fig. 12. XRD patterns of WO_3/TiO_2 catalyst heat-treated at 700– 1000°C.

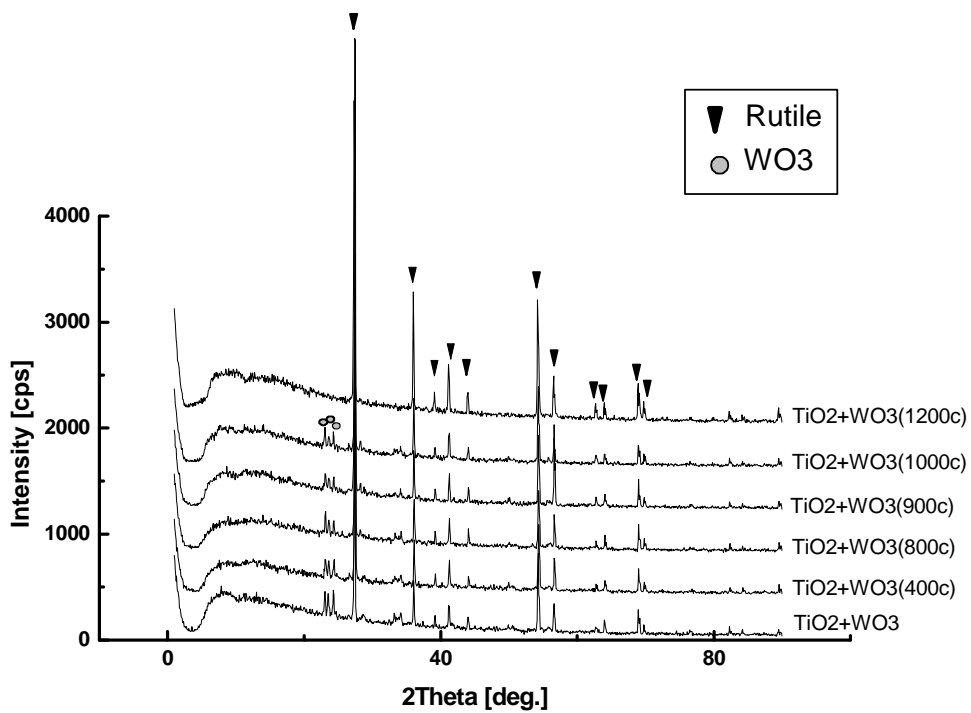


Fig. 13. XRD patterns of WO₃/TiO₂(rutile) catalyst heat-treated at different temperature.

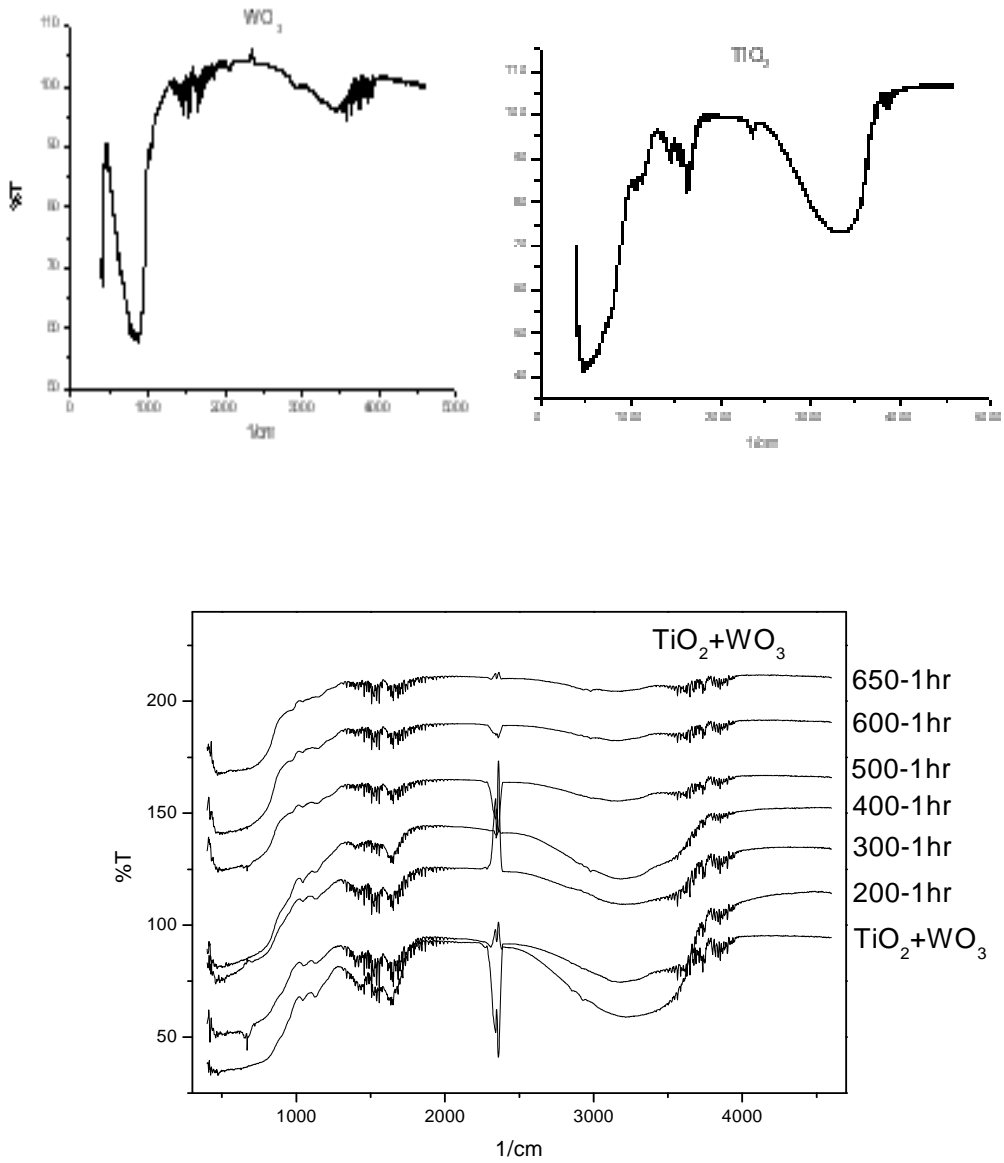


Fig. 14. FT-IR data for the WO_3/TiO_2 according to heat treatment temperature.

② H₂WO₄ 첨가

Fig. 15, 16, 17 및 18의 TG-DSC, 각각의 온도별로 열처리한 XRD 및 FT-IR 결과는 WO₃ 첨가에서와 같이 200°C 부근에서 합성이 시작되고, 400°C까지는 anatase TiO₂와 H₂WO₄가 분해된 WO₃ 상을 유지하며, 500°C부터 단일 상을 형성함을 보여주고 있으나 H₂WO₄가 비정질이어서 XRD 상으로는 확인할 수 없기 때문에 FT-IR 결과로 확인하였다. 즉 WO₃에서와 같이 TiO₂와 H₂WO₄ 개별 peak들의 합인 3250cm⁻¹ 정도에서 보이는 넓은 흡수밴드가 500°C부터는 보이지 않는다. 즉 단일 상으로의 합성이 이루어 졌음을 의미한다. TG상 600°C까지의 열처리에서 중량감소가 발생하였으며 이는 H₂WO₄의 분해로 WO₃가 생성되는 반응으로 이해된다. 이상의 결과와 함께 Fig. 16, 17의 XRD 결과는 H₂WO₄가 400°C 까지 비정질로 존재하며 500°C 이후부터 anatase 상에 흡수되고 있음을 보여주고 있다. 역시 500°C 이후 800°C 까지 anatase 상을 유지하나 900°C 부터는 rutile로 바뀌면서 다시 상분리가 일어나 WO₃상이 보이기 시작한다. Anatase와 WO₃ 상이 완전한 단일상(solid solution)을 이루지 못하고 있는 500°C 이하에서 열처리한 분말들과 완전한 단일상을 이루고 있는 500°C 이상에서 열처리한 분말에 대한 촉매활성도 비교 평가가 중요하다고 생각된다.

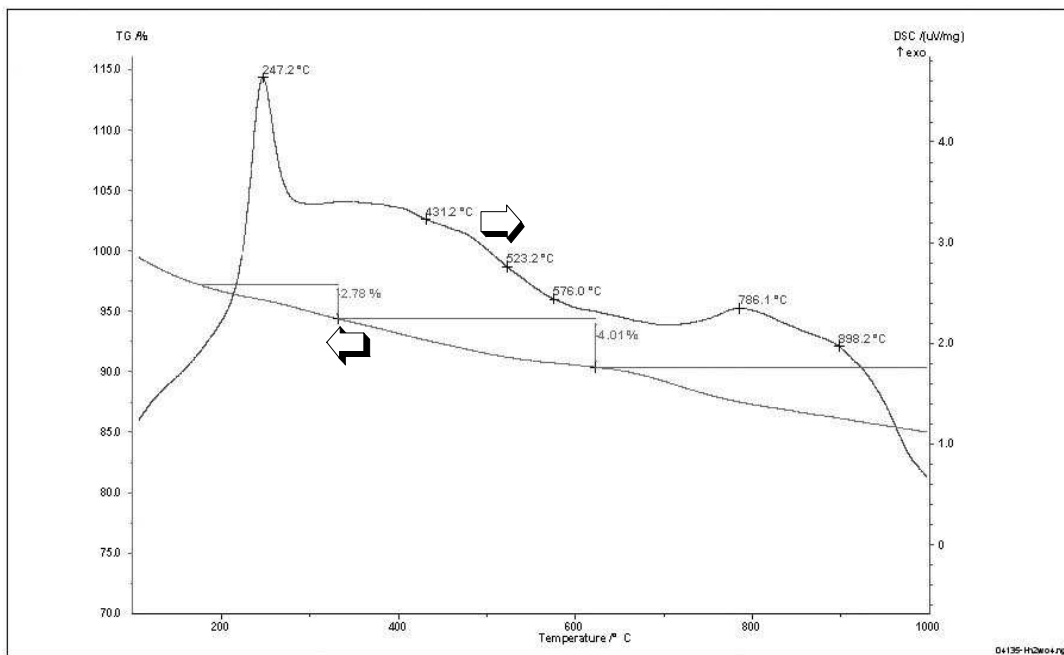


Fig. 15. TG-DSC data for the $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$.

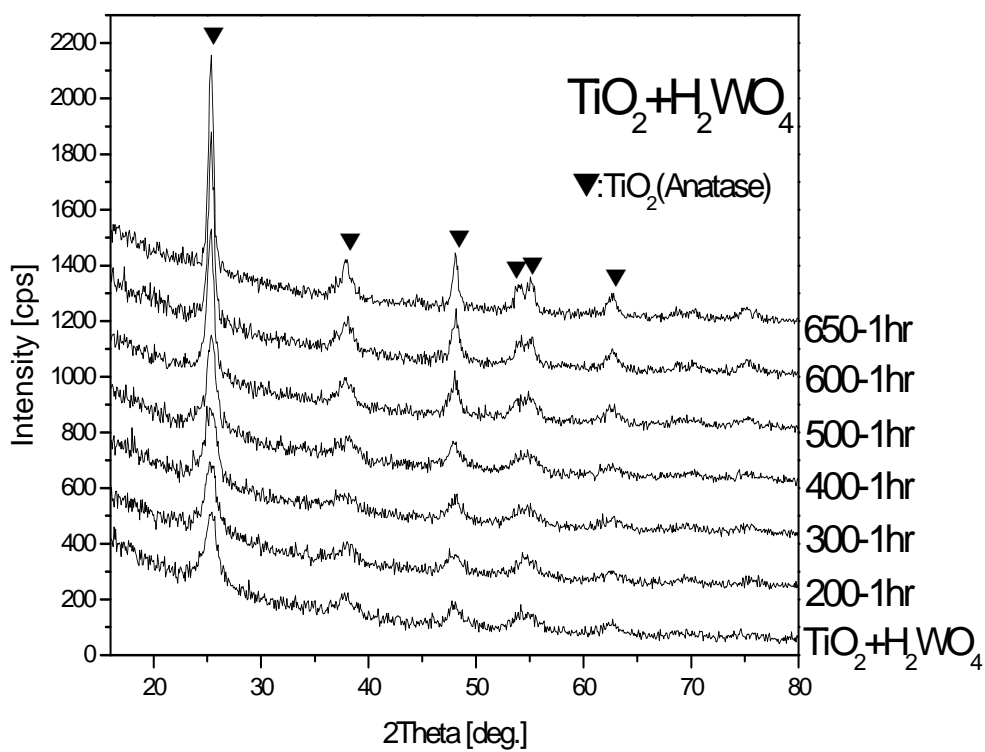


Fig. 16. XRD patterns of $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T.–65 0°C .

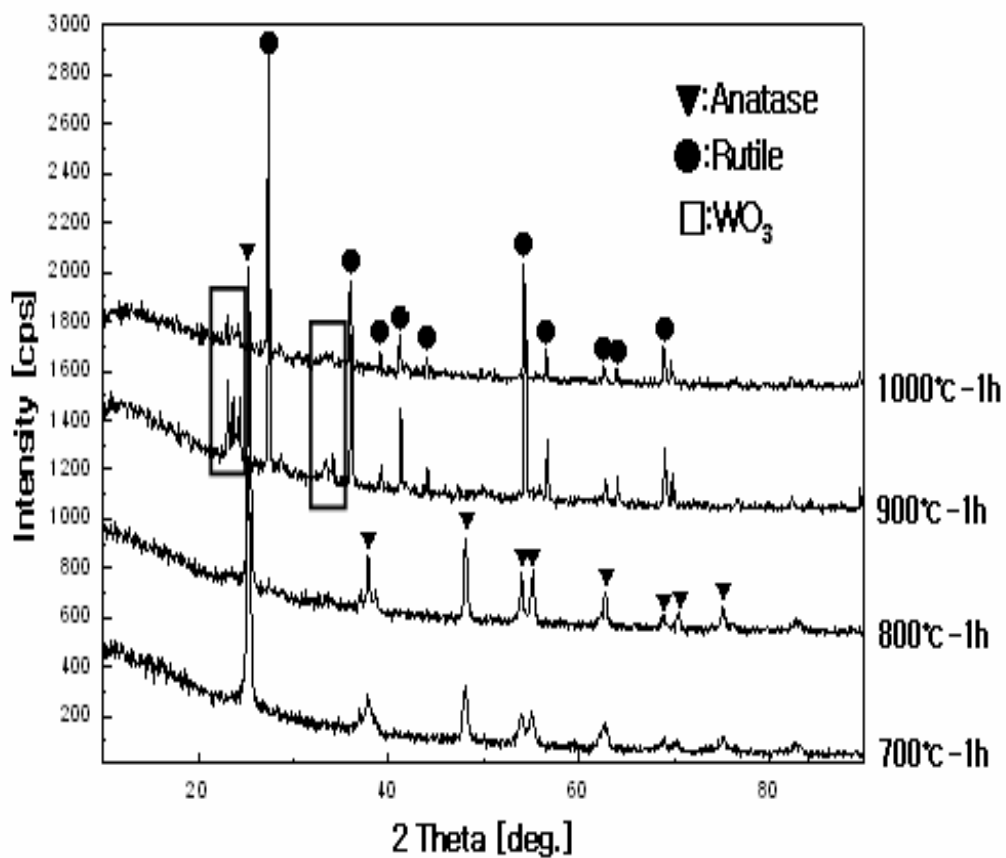


Fig. 17. XRD patterns of $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 700–1000°C.

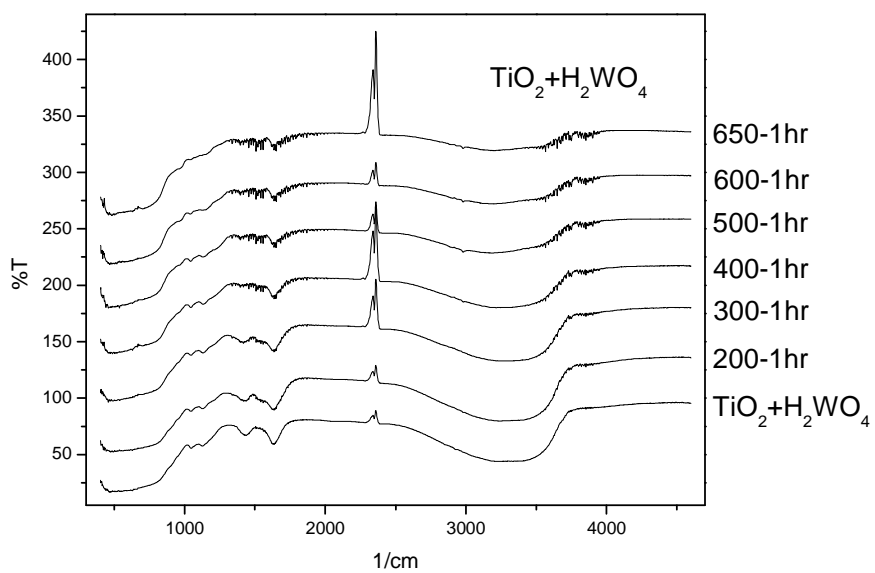
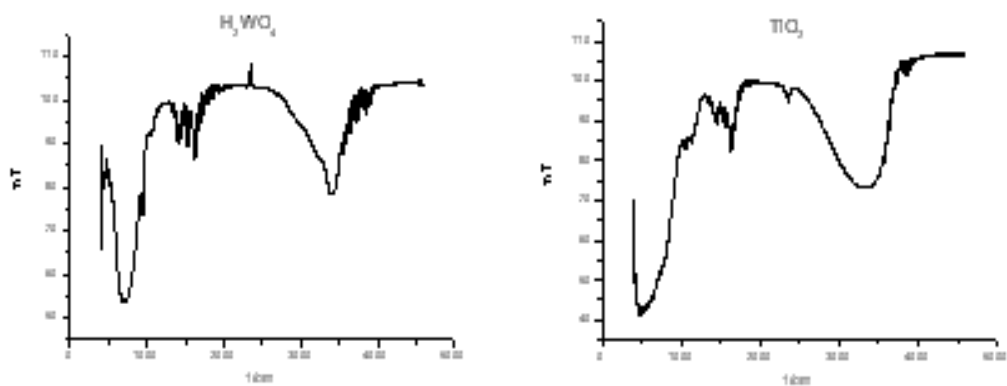


Fig. 18. FT-IR data for the $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature.

4.1.2.2. 습식법에 의한 제조 - 암모늄-메타-텅스테이트(AMT) 첨가

열분해를 거치는 tungstic acid에서와 같이 열분해를 통해 WO_3 상을 얻을 수 있는 AMT를 용매에 녹여 습식으로 첨가하여 실험하였다. Fig. 19, 20, 21, 22 및 23에 TG-DSC, 각각의 온도별로 열처리한 XRD 및 FT-IR 결과를 나타내었다. XRD 및 FT-IR 결과도 H_2WO_4 경우에서와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 즉 $200^\circ C$ 부근에서 합성이 시작되며 $400^\circ C$ 까지는 anatase TiO_2 와 AMT가 분해된 WO_3 상을 유지하나 $500^\circ C$ 부터 XRD적으로 anatase 단일상을 형성함을 보여주고 있다. 역시 anatase TiO_2 와 WO_3 상이 완전한 단일상 (solid solution)을 이루지 못하고 있는 $500^\circ C$ 이하에서 열처리한 분말들과 완전한 단일상을 이루고 있는 $500^\circ C$ 이상에서 열처리한 분말에 대한 촉매활성도 비교 평가가 중요하다고 생각된다.

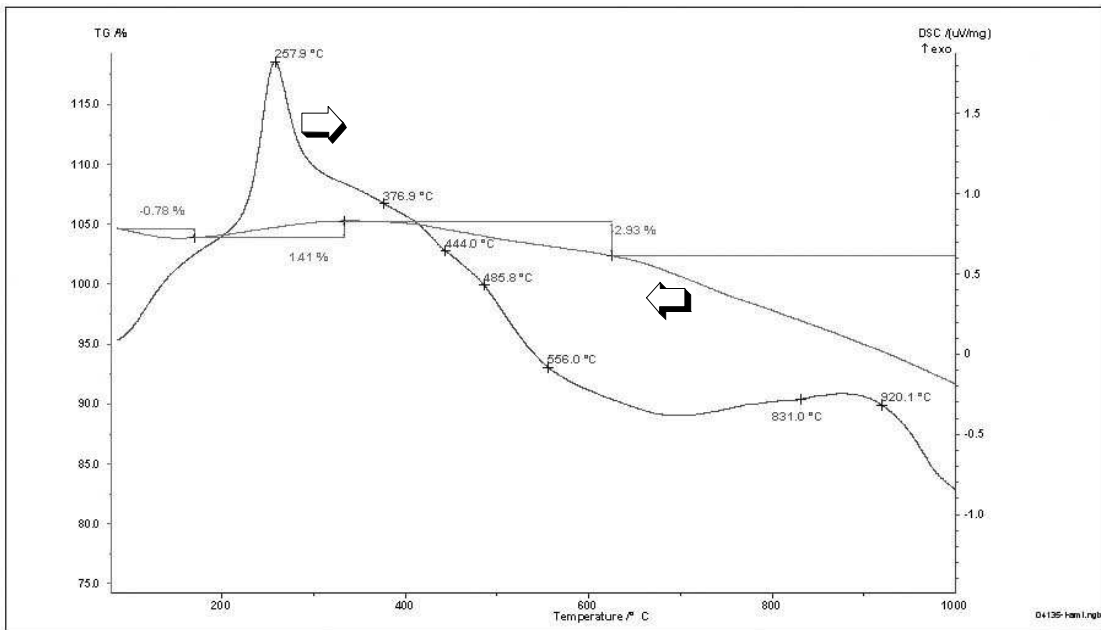


Fig. 19. TG-DSC data for the AMT/TiO₂.

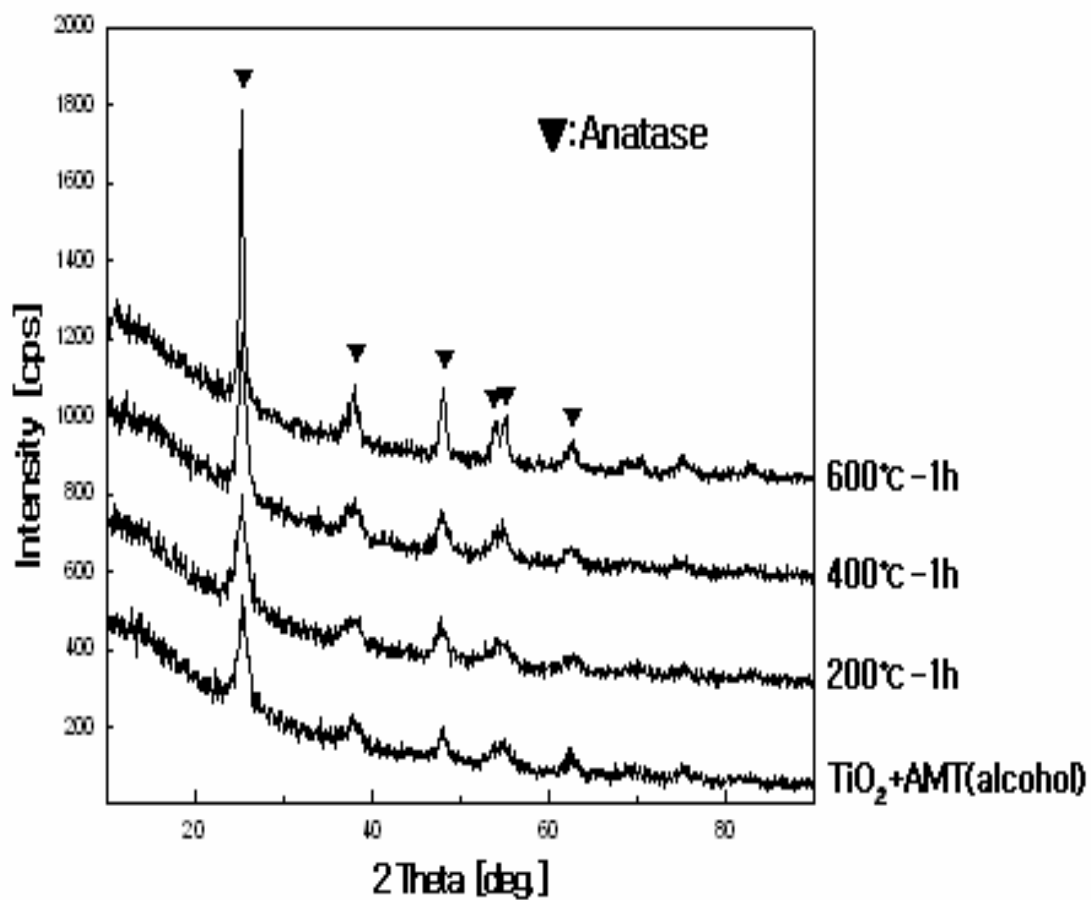


Fig. 20. XRD patterns of AMT/TiO₂ catalyst heat-treated at R.T.-60 0°C.

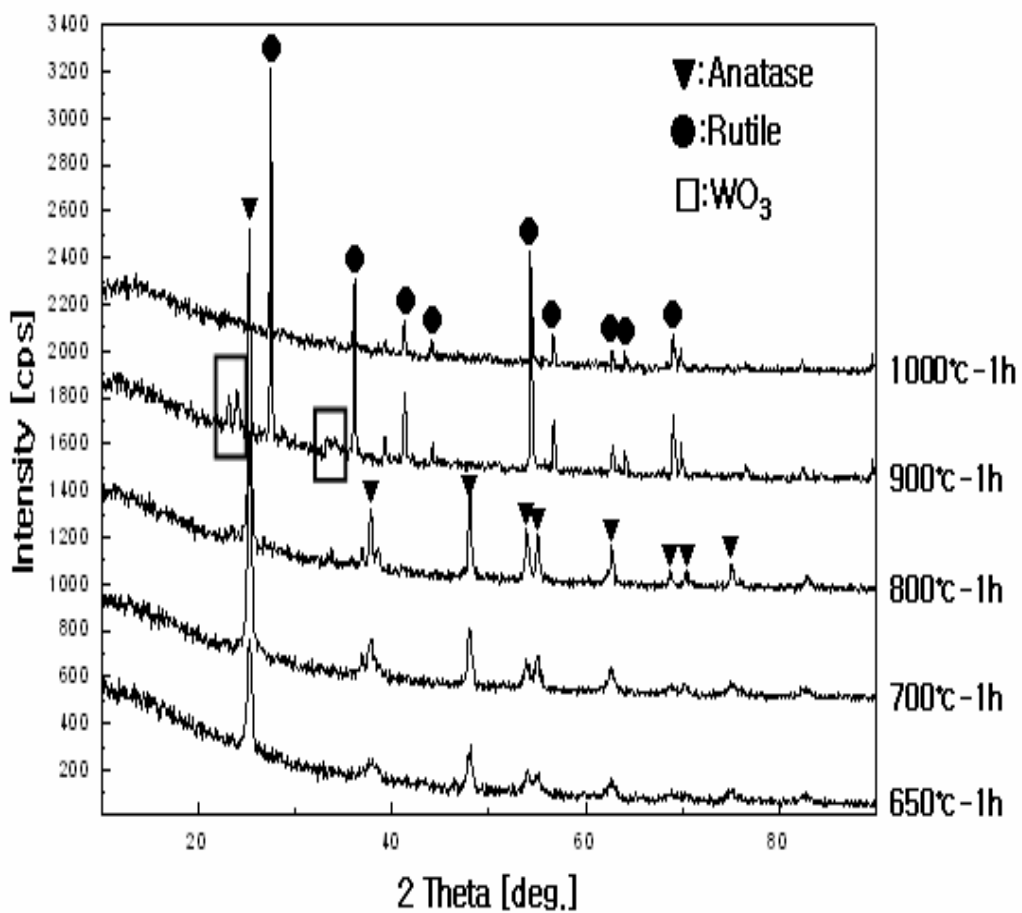


Fig. 21. XRD patterns of AMT/TiO₂ catalyst heat-treated at 650–1000 °C.

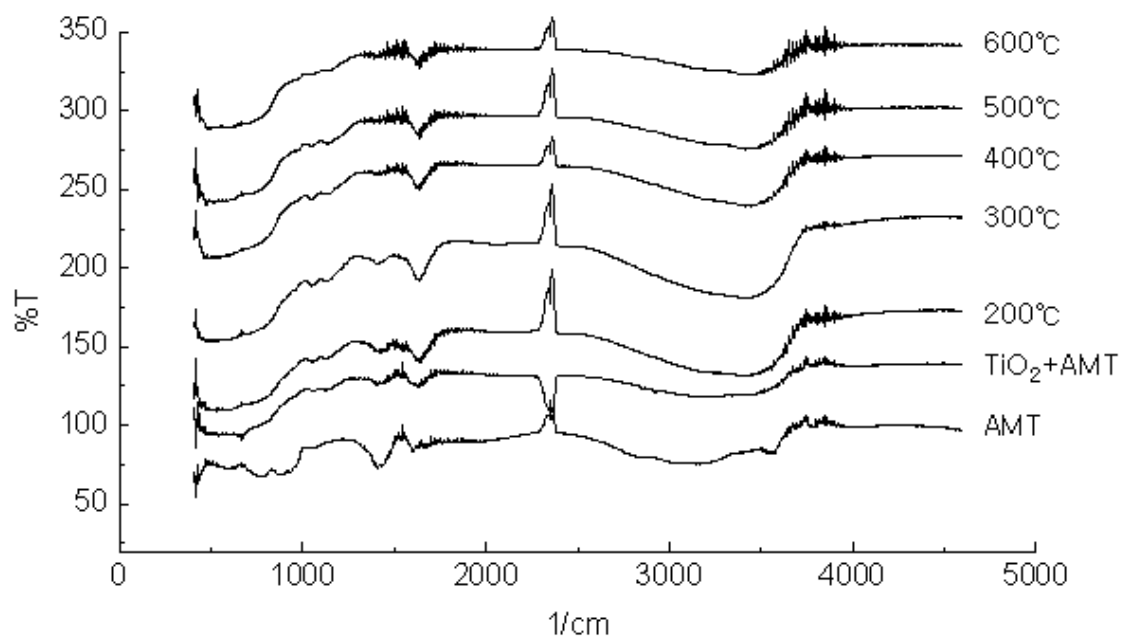


Fig. 22. FT-IR data for the AMT/TiO₂ according to heat treatment temperature.

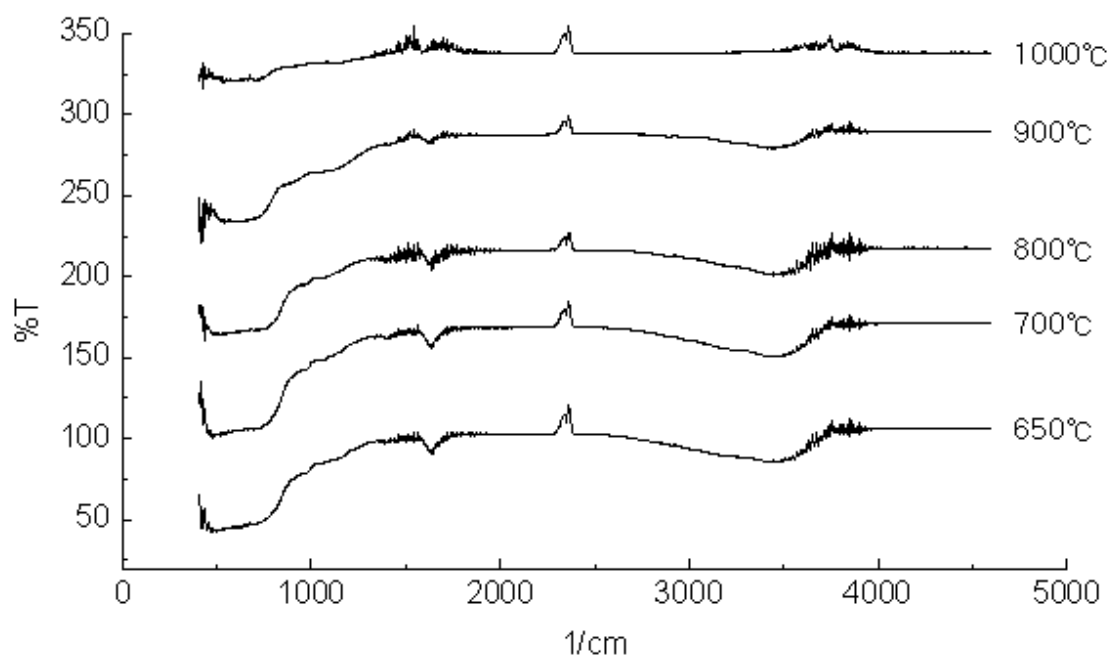


Fig. 23. FT-IR data for the AMT/TiO₂ according to heat treatment temperature at 650–1000°C.

4.1.3. 구리(Cu)를 담지한 SCR 분말의 제조

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 는 CuO 로 열분해 되기 때문에 증류수에 녹인 후 TiO_2 분말에 함침시키는 습식담지를 통해 SCR 분말을 합성하였다. CuO 로 환산하여 10 wt%가 첨가되도록 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 양을 조절하였다. Fig. 24에 TG-DTA 결과를 나타내었다. 텅스텐 담지와는 다르게 합성에 따른 큰 흡열반응이 나타나지 않았고 촉매 금속산화물이 담지 되지 않은 TiO_2 의 TG-DTA에서와 비슷한 결과를 나타내었다. 그러나 Fig. 25, 26의 XRD 결과는 텅스텐에서와 상당히 다른 결과를 보이고 있다. 900°C 이상에서 합성되는 rutile이 800°C 에서 이미 합성되며 텅스텐에서 보였던 rutile로의 상전이에 따른 WO_3 상분리와 같은 CuO 상분리는 나타나지 않고 있다. FT-IR 결과(Fig. 27, 28)도 비교적 저온인 800°C 에서의 rutile상 전이를 잘 보여주고 있다.

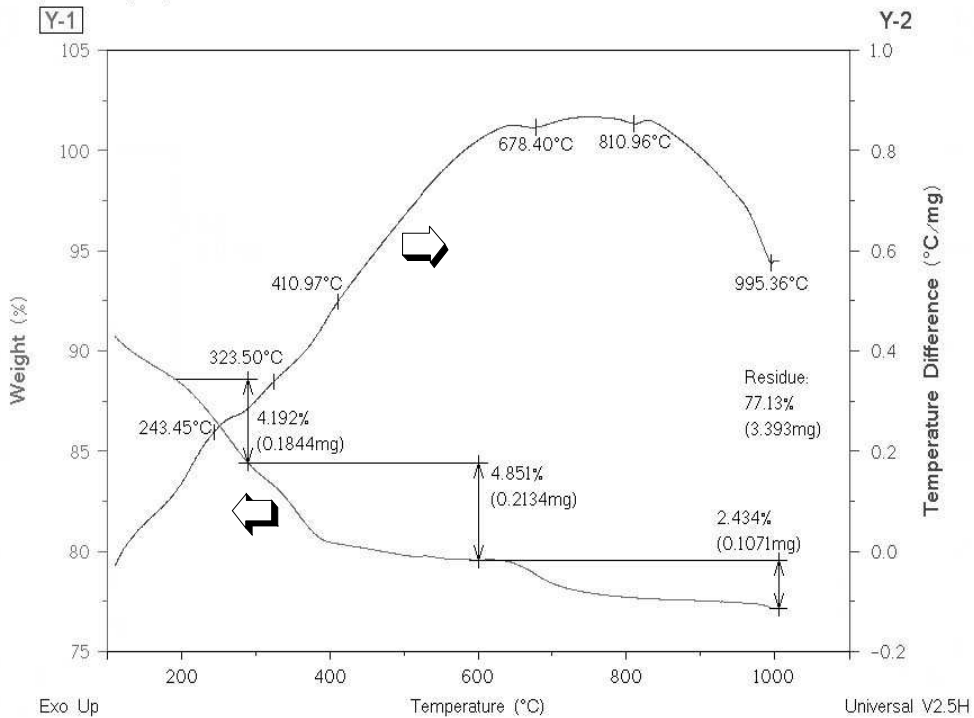


Fig. 24. TG-DSC data for the Cu(NO₃)₂/TiO₂.

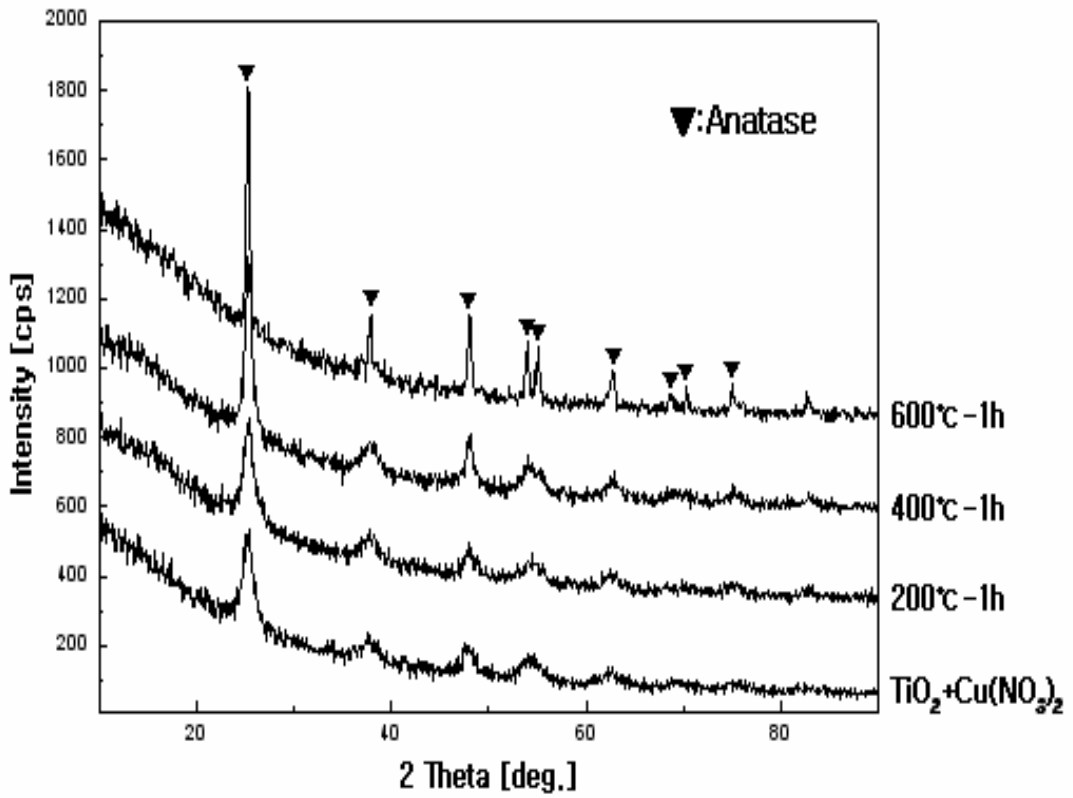


Fig. 25. XRD patterns of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at RT- 600°C .

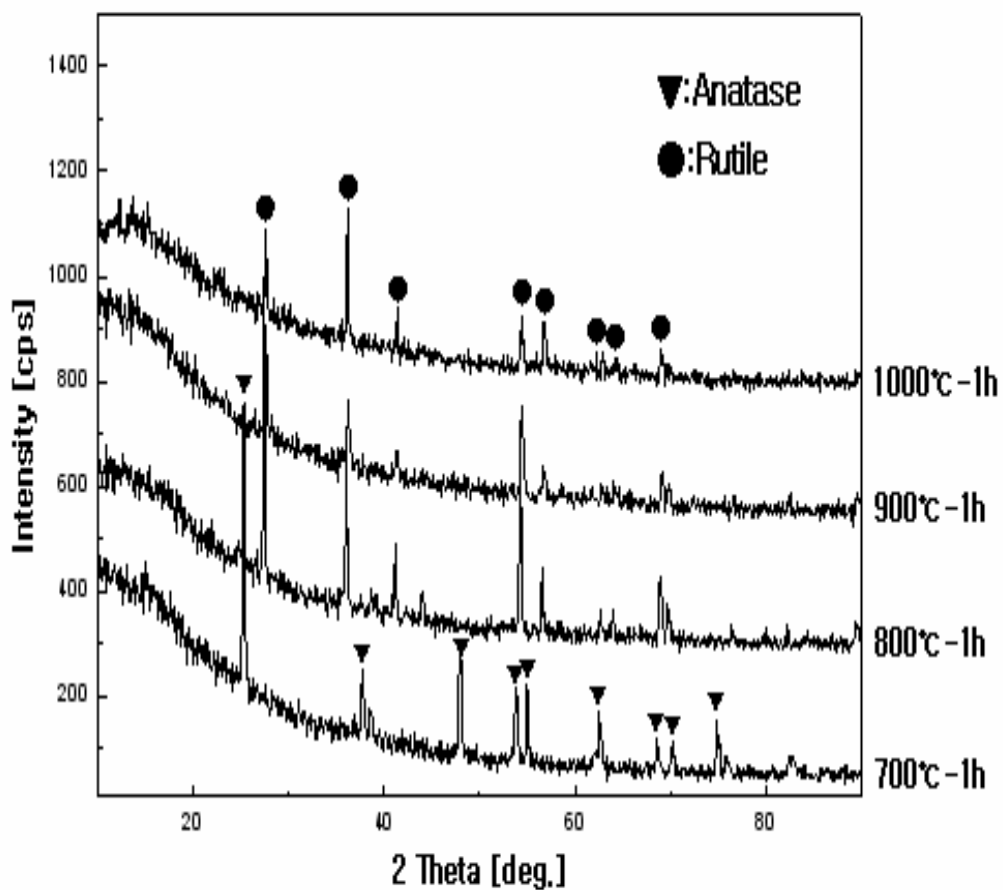


Fig. 26. XRD patterns of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 700–1000°C.

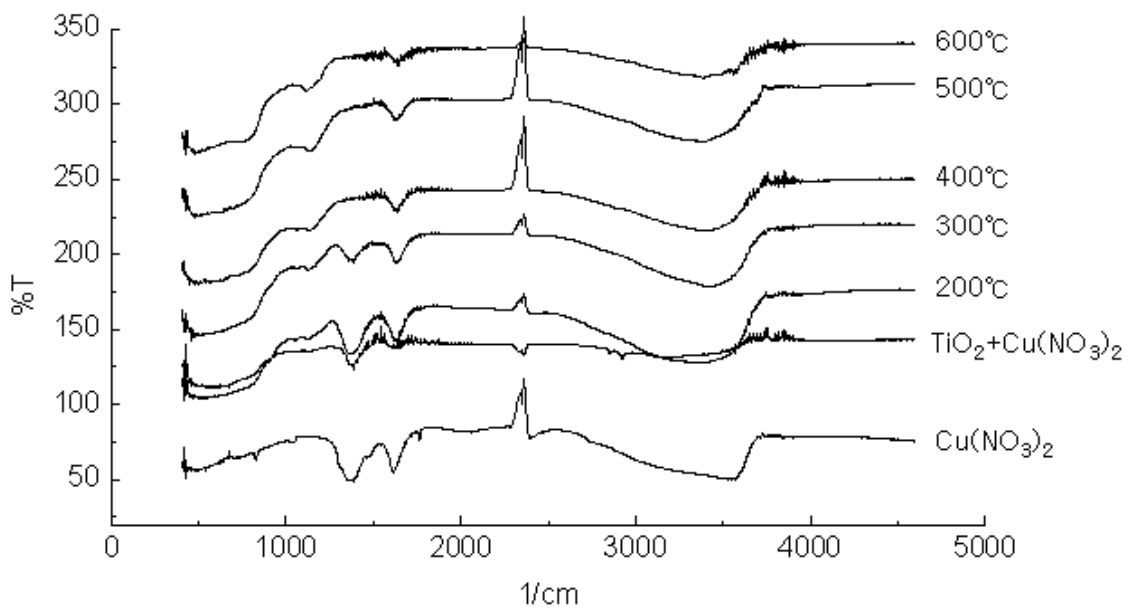


Fig. 27. FT-IR data for the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature.

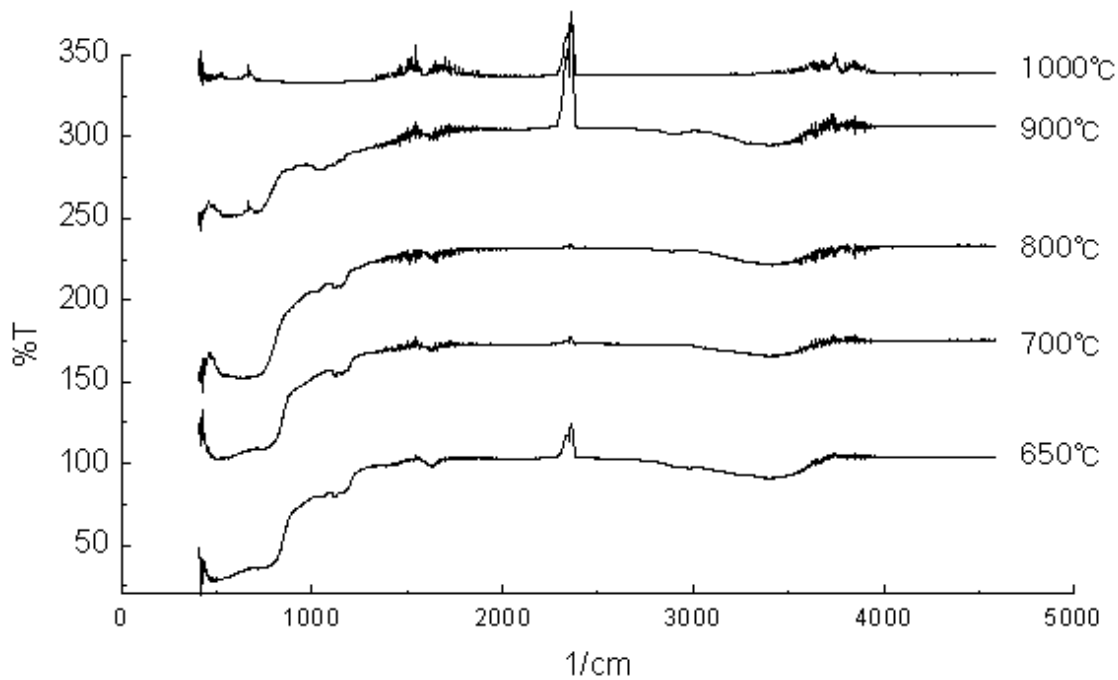


Fig. 28. FT-IR data for the Cu(NO₃)₂/TiO₂ according to heat treatment temperature at 650–1000°C.

4.1.4. 바나듐(V)을 담지한 SCR 분말의 제조

암모늄-바나데이트(NH_3VO_4)는 V_2O_5 로 열분해 하기 때문에 이를 뜨거운 증류수에 녹인 후 TiO_2 분말에 함침시키는 습식담지를 통해 SCR 분말을 합성하였다. 첨가량이 촉매능에 미치는 영향을 알아보기 위해 V_2O_5 로 환산하여 5 및 10 wt%가 되는 두개의 시료를 제조하였다.

① 5 wt%의 V_2O_5 첨가

Fig. 29에 TG-DTA 결과를 나타내었다. 텅스텐 담지와는 다르게 합성에 따른 큰 흡열반응이 나타나지 않았고 반대로 300°C 부근에서 약간의 발열반응이 보였으며 이 부분을 제외하면 Cu 담지에서와 같은 경향을 보이고 있다. Fig. 30, 31의 XRD 결과는 이제까지의 결과들과 상당히 달라 이미 600°C에서 rutile이 보이기 시작하며 700°C에선 완전한 rutile 단일상을 보이고 있다. 이러한 상전이 온도의 감소는 DTA상에서 보였던 발열반응과 연관이 있는 것으로 보여 진다. 또한 텅스텐에서 보였던 rutile로의 상전이에 따른 WO_3 분리와 같은 V_2O_5 상 분리는 나타나지 않았다. FT-IR 결과(Fig. 32, 33)도 저온인 700°C 이하에서의 rutile 상전이를 잘 보여주고 있다.

② 10 wt%의 V_2O_5 첨가

열처리 온도에 따른 XRD 및 FT-IR 결과를 Fig. 36, 37 38 및 39에 나타내었다. Rutile 상으로의 전이가 이제까지의 결과 중 가장 낮은 600°C 이하임을 알 수 있었으며 또한 rutile로의 상전이에 따른 WO_3 상분리와 같은 V_2O_5 상분

리는 나타나지 않았다.

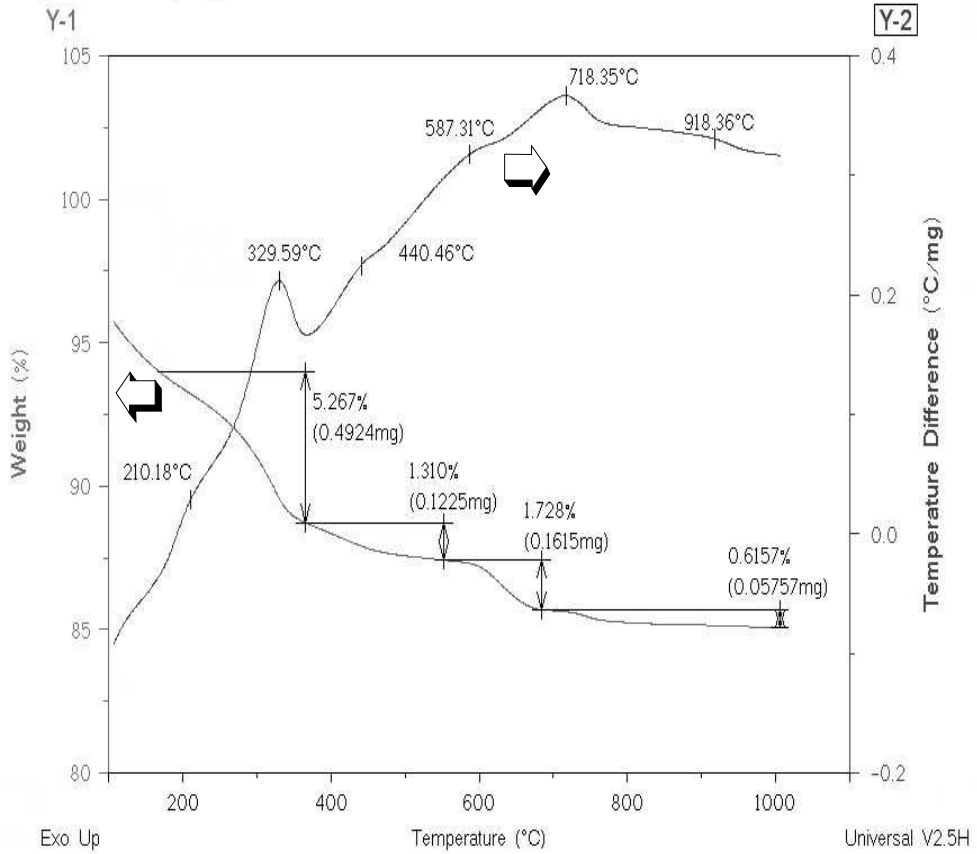


Fig. 29. TG-DSC data for the NH₃VO₄/TiO₂.

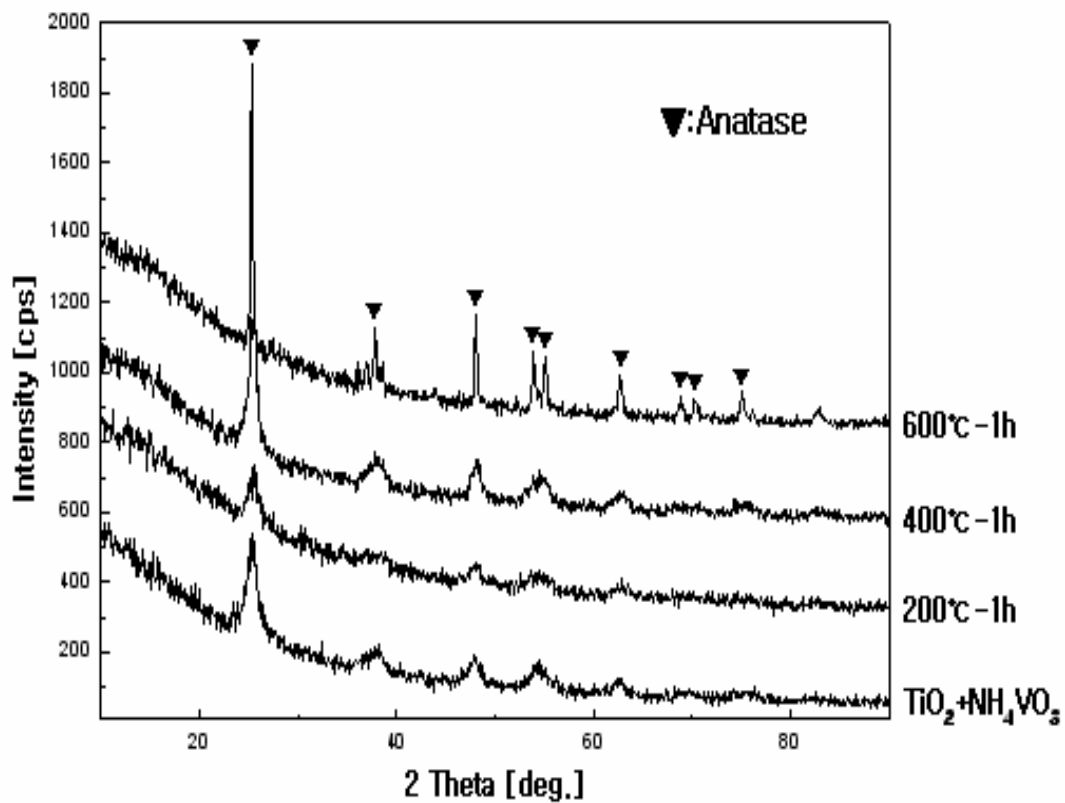


Fig. 30. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T.-600°C.

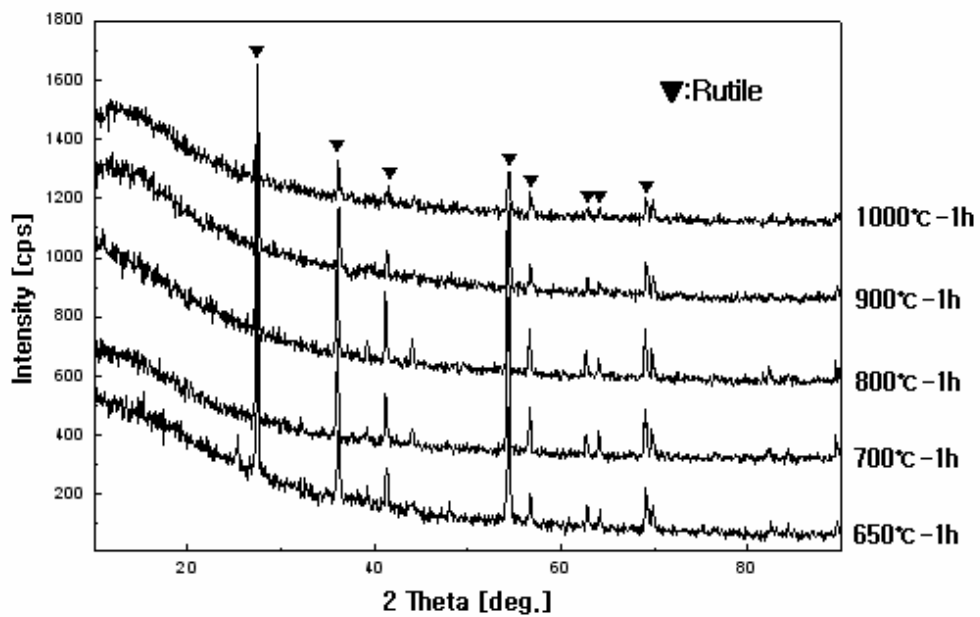


Fig. 31. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 650–1000 °C.

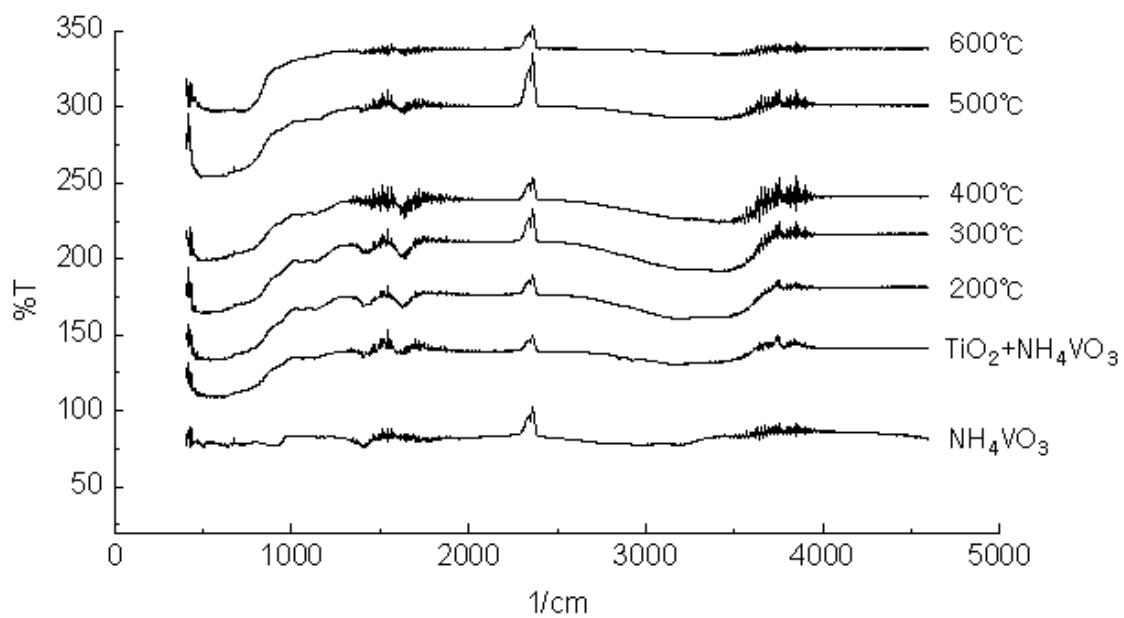


Fig. 32. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T., -60 °C.

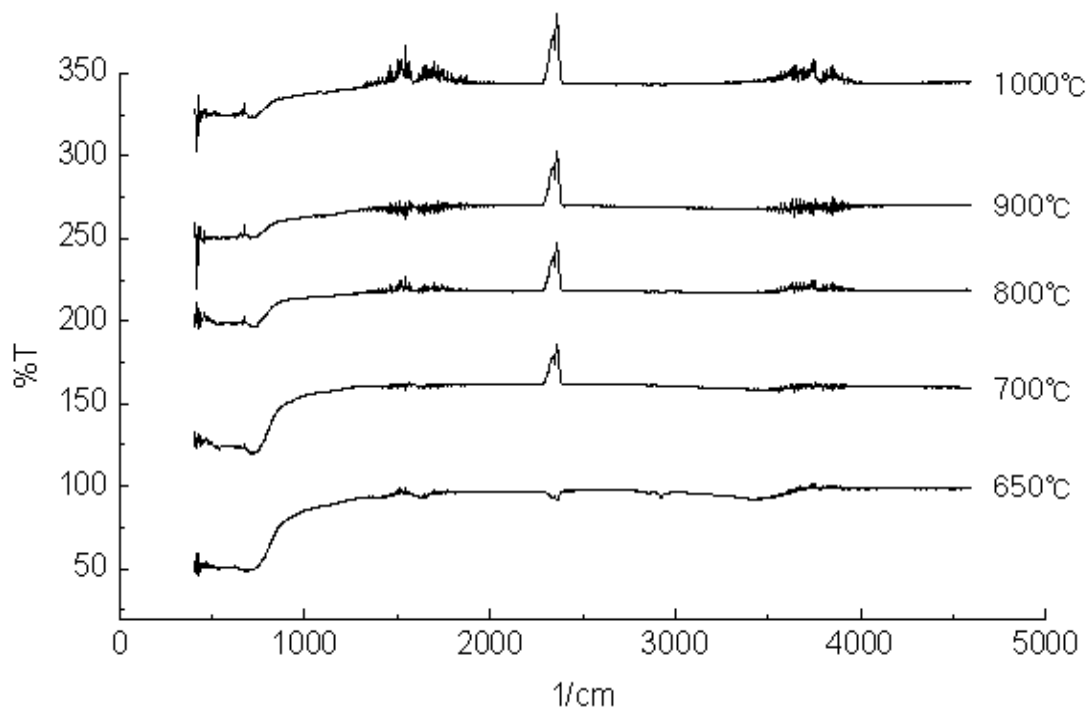


Fig. 33. FT-IR data for the $\text{NH}_3\text{VO}_4(5\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature at 650–1000°C.

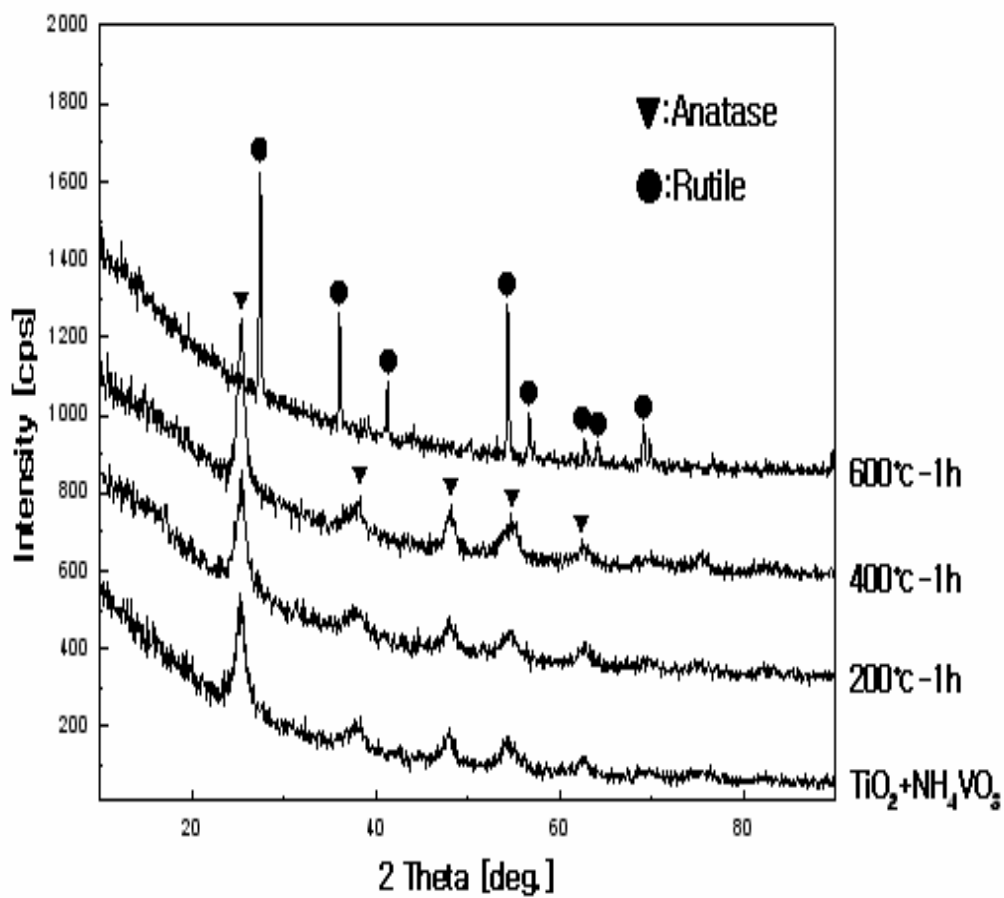


Fig. 34. XRD patterns of NH_3VO_4 (10wt% V_2O_5)/ TiO_2 catalyst heat-treated at R.T.–600°C.

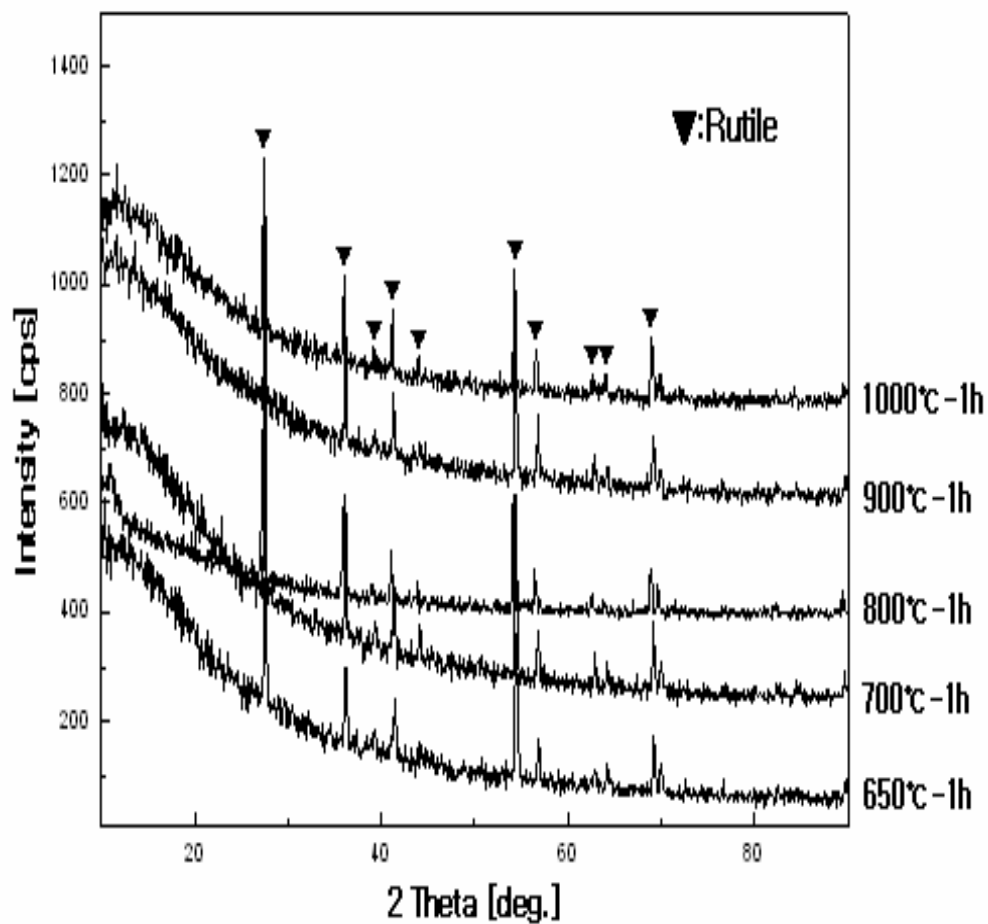


Fig. 35. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 650–1000°C.

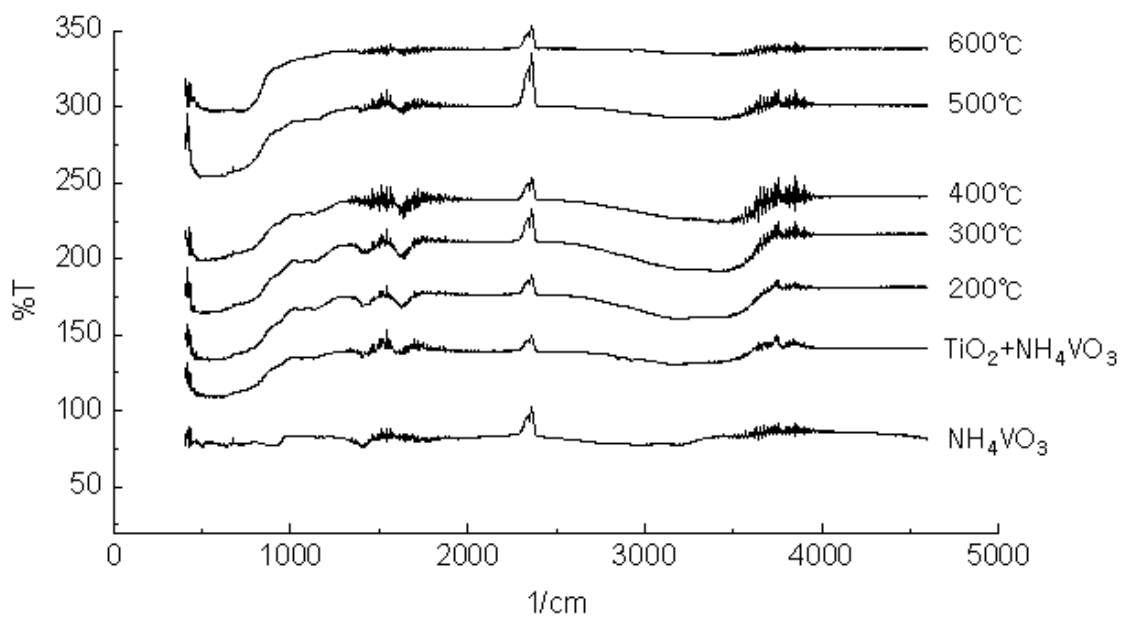


Fig. 36. FT-IR data for the $\text{NH}_3\text{VO}_4(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature.

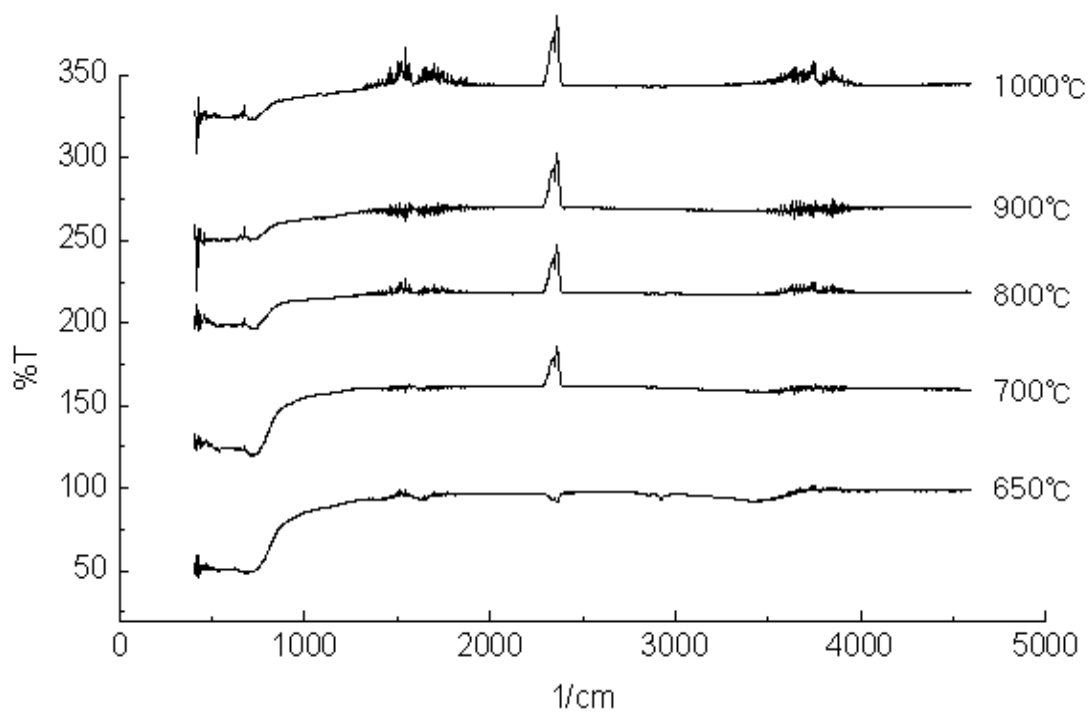


Fig. 37. FT-IR data for the $\text{NH}_3\text{VO}_4(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature at 650–1000°C.

4.1.5. 바나듐(V)-텅스텐(W)을 담지한 SCR 분말의 제조

텅스텐(W) 과 바나듐(V)이 단독으로 첨가된 SCR의 단점을 보완하여 우수한 성능을 가지는 SCR을 개발하기 위해 텅스텐(W) 과 바나듐(V)이 동시에 첨가된 SCR 분말을 제조하였으며 그 분말물성을 측정하였다. WO_3 로 10wt%가 담지된 상용 TiO_2 에 역시 암모늄-바나데이트(NH_3VO_4)를 사용한 습식법으로 V_2O_5 로 1, 3 및 5 wt%가 담지된 W과 V가 동시에 첨가된 분말을 제조하여 그 물성을 측정하였다.

WO_3 가 10 wt% 담지된 TiO_2 에 3 wt% V_2O_5 첨가하여 800°C까지 열처리하여 XRD 분석한 결과 450°C부터 이 두 가지 금속산화물이 담지된 anatase TiO_2 촉매의 합성이 진행되기 시작하여 650°C이상부터는 TiO_2 상의 rutile로의 상전이가 일어나기 시작하는 것으로 보이며(Fig. 38) 따라서 고용되어있던 WO_3 의 상분리 현상이 발견된다. 800°C까지 가열하면 TiO_2 는 anatase에서 모두 rutile로 상전이 되며 WO_3 의 상분리가 현저히 일어남을 알 수 있다. 450°C에서 650°C로 열처리함에 따라 결정성은 좋아지나 비표면적이 62 m^2/g 에서 13 m^2/g 으로 줄어들어 Fig. 39 (e),(f)에 나타난 것과 같이 일차입자들이 2차입자로 입자 성장하고 있음을 예측할 수 있다.

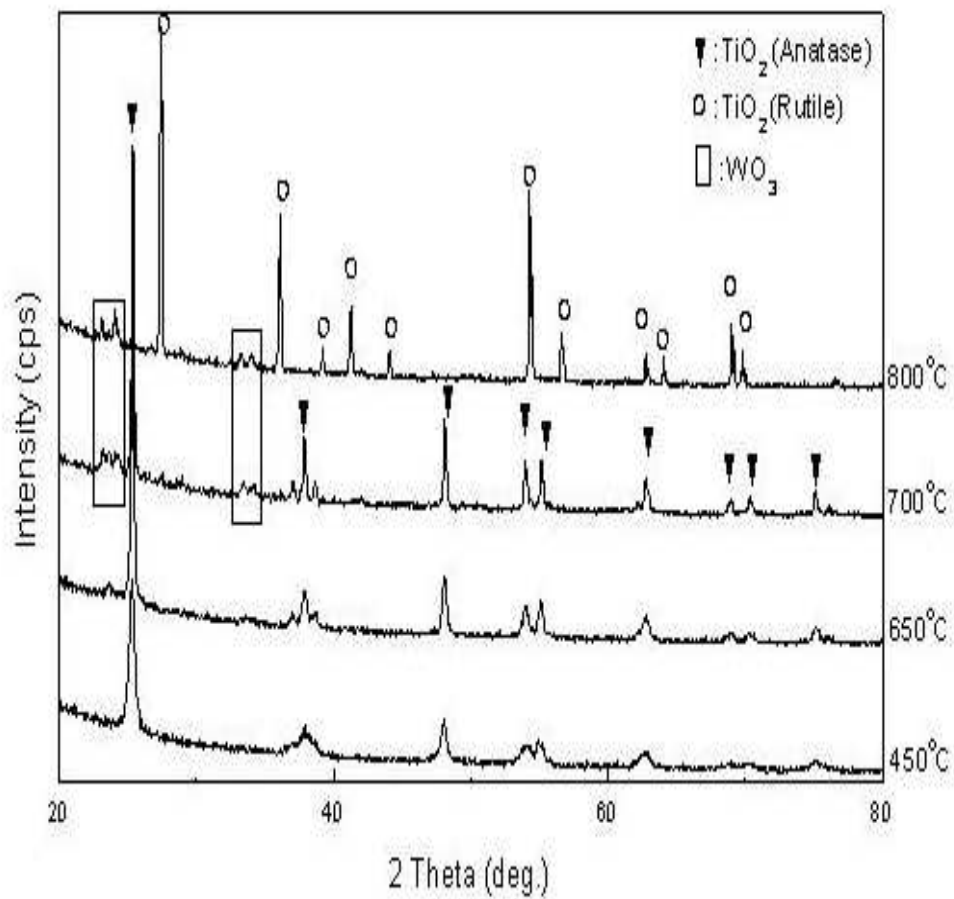


Fig. 38. XRD patterns of V₂O₅(3wt%)-WO₃(10wt%)/TiO₂ catalyst heat-treated at different temperatures.

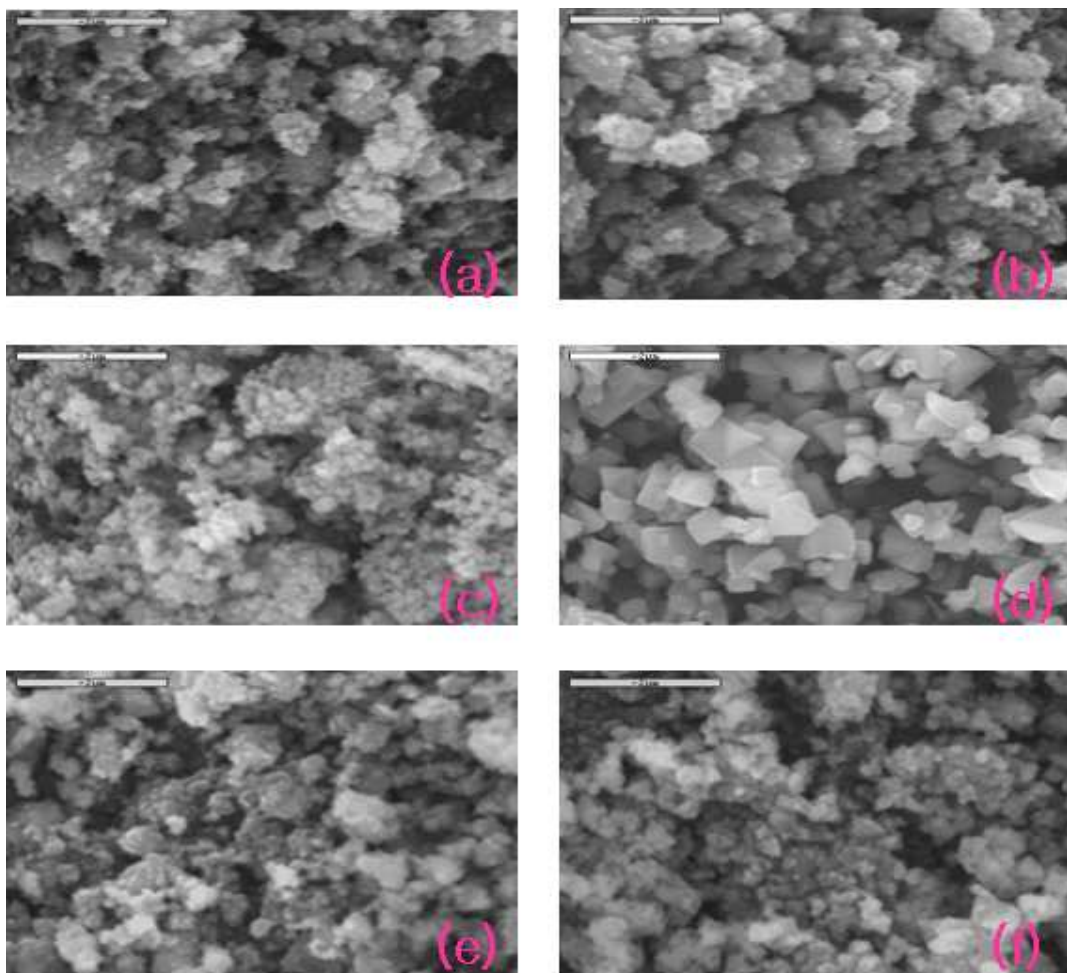


Fig. 39. SEM morphology of prepared samples (bar: 2 μm):

- (a) TiO_2 support (prepared at 650°C , BET: $81\text{m}^2/\text{g}$),
- (b) $\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2(650^\circ\text{C}$, $79\text{ m}^2/\text{g}$),
- (c) $\text{V}_2\text{O}_5(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2(650^\circ\text{C}$, $36\text{ m}^2/\text{g}$),
- (d) $\text{V}_2\text{O}_5(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ (650°C , $3.6\text{ m}^2/\text{g}$),
- (e) $\text{V}_2\text{O}_5(3\text{wt}\%)-\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ (450°C , $62\text{ m}^2/\text{g}$) and
- (f) $\text{V}_2\text{O}_5(3\text{wt}\%)-\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ (650°C , $13\text{ m}^2/\text{g}$).

4.2. 금속산화물 담지에 따른 SCR 분말들의 미세구조와 촉매 활성도

각기 다른 금속산화물별 및 첨가원료별로 담지된 SCR 분말들에 대해 전자현미경과 에너지분산형 spectroscopy로 관찰한 미세구조와 분산성 및 이 미세구조와 연관된 BET로 측정된 비표면적 값들을 Fig. 39에 나타내었다. 모든 분말들은 650°C에서 1시간 동안 열처리 되었다. 따라서 V₂O₅로 5wt% 첨가된 NH₃VO₄ 담지분말의 경우엔 rutile상이 약간 섞여있었으며 10wt%가 첨가된 NH₃VO₄ 담지분말의 경우엔 rutile 단일상이었고 나머지 분말들은 anatase 단일상들이었다.

촉매 금속산화물이 담지 되어있지 않은 순수한 TiO₂의 경우 SEM으로 관찰한 미세구조는 매우 미세한 1차 입자들이 수 μm에 이르는 응집체(2차 입자)를 형성하고 있었으며 이에 따라 1차 입자들의 물성이 주로 반영되는 비표면적이 81 m²/g으로 상당히 높은 값을 나타내고 있었다. W를 담지한 경우 건식 및 습식 담지 모두에서 미세구조와 비표면적 값들이 비슷했으며 600°C에서 1시간 동안 열처리한 경우 EDS를 통한 W의 분포는 출발원료와 담지 방법에 무관하게 거의 균일한 것으로 여겨진다.

Cu 담지의 경우 비표면적 값이 35 m²/g로 상당히 낮아져 있었으며 이는 Cu의 반응성이 높아 비교적 저온에서 단단한 응집체를 형성하기 때문으로 여겨지며 분말에 대한 SEM 미세구조도 비교적 큰 응집체를 형성하고 있음을 보여준다.

V 담지의 경우 5 wt% V₂O₅ 첨가의 경우 비표면적 값이 Cu에서와 같이 36 m²/g로 상당히 낮아져 있었으며 역시 이는 V의 높은 반응성으로 인해 비교적 저온에서 단단한 응집체를 형성하기 때문으로 여겨진다. 10 wt% V₂O₅ 첨가의 경우 비

표면적 값이 $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 5 wt% 첨가의 경우보다 1/10로 줄어들어 있었으며 이는 SEM 미세구조에서도 확인할 수 있듯이 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 크기의 rutile 미세결정이 형성되기 때문이다. 이러한 저온에서의 높은 반응성으로 인해 600°C 이하에서 이미 rutile상을 형성하며 상과 미세구조 등 모든 물성이 W와 Cu를 담지한 분말들과 다르게 된다.

V와 W를 담지한 경우 위의 W와 V를 각각 담지한 결과를 통해 예측할 수 있듯이 W만을 담지한 것과 V만을 담지한 것의 중간형태를 취하고 있음을 알 수 있다. 450°C 에서 650°C 로 열처리함에 따라 결정성은 좋아지나 비표면적이 $62 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 줄어들어 Fig. 39 (e),(f)와 48에 나타난 것과 같이 일차입자들이 2차입자로 입자성장하고 있음을 알 수 있다. 그러나 V만을 담지한 것에 비할 때 4-5배의 달하는 비표면적을 갖고 있고 지지체인 TiO_2 가 rutile로 상변이 하는 온도가 높아져 WO_3 를 석출하는 온도가 높아져 고온(600°C 이상)에서 촉매능의 향상을 예측할 수 있다.

이와 같은 실험을 통해 담지 금속산화물들의 첨가량과 열처리 온도의 적절한 조절로써 담지체인 TiO_2 의 원하는 상(phase)으로의 합성 및 비표면적의 조절이 가능하였다.

앞 절에서 보인 각기 다른 금속산화물별 및 첨가원료별로 담지된 SCR 분말들에 대한 촉매활성도(NO_x 가스 제거율)을 Fig. 40-49에 나타내었다. Table 2에 보인 바와 같은 일반적인 NO_x 제거율 측정조건을 사용하였으며 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 에 걸친 저온 및 고온 영역에 걸쳐 측정 평가하였다. Table 3 및 4에 제조된 각각의 SCR 촉매분말에 대한 담지방법 및 촉매능 결과를 요약하여 정리하였다.

W을 담지한 경우 450℃에서 열처리한 경우 예상과 달리 건식으로 첨가한 WO₃의 경우가 저온(250℃) 촉매능은 다른 W 첨가물에 비해 약간 떨어졌으나 고온(350-450℃)에서는 거의 100%에 가까운 가장 큰 촉매능을 보였다. 소성 온도 보다 높은 500℃부터는 효율이 상당히 떨어지는 것을 알 수 있다. 즉 350-450℃가 적정 사용온도로 여겨진다. 이 결과는 분해 되어 더 미세하고 반응성 높은 촉매를 형성하리라 여겨졌던 H₂WO₄와 습식으로 담지한 AMT의 경우보다 좋은 결과로, W의 anatase 상에 대한 용해도가 높아 산화물의 저온(450℃) 열처리에 의해서도 고용체를 형성하는 반응이 상당히 진행되는 결과로 보인다. 650℃에서 열처리한 경우에도 역시 저온(250℃) 촉매능은 떨어졌으나 300℃ 이상에서는 거의 100%에 가까운 가장 큰 촉매능을 보였다. 즉 가장 큰 효율을 보이는 온도가 소성온도 증가에 따라 저온 쪽으로 50℃ 정도 이동하였다. 이는 소성온도에 의한 적정사용온도의 조절이 어느 정도 가능하다는 결과로 물성제어에 있어서 상당히 중요한 결과로 생각된다.

H₂WO₄를 첨가한 TiO₂의 촉매능의 경우 450℃에서 열처리한 경우 400℃ 이상에서 95% 이상의 일정한 촉매능을 보이고 있으며 650℃에서 열처리한 경우 300℃ 이하의 저온 촉매능은 40% 이하로 상당히 낮은 결과를 보이고 있다.

AMT를 첨가한 TiO₂의 촉매능의 경우 450℃에서 열처리한 경우 400℃ 이상에서 95% 이상의 촉매능을 보이고 있으며 500℃에서도 촉매능이 낮아지지 않고 있다. 650℃에서 열처리한 경우 350℃에서 100%에 가까운 가장 좋은 촉매능을 보이고 있으며 역시 가장 큰 효율을 보이는 온도가 저온 쪽으로 50℃ 정도 이동하였다. 역시 소성온도에 의한 적정사용온도의 조절이 어느 정도 가능하다고 여겨진다.

Cu 담지의 경우 WO_3 담지보다 약간 떨어지는 촉매능을 보이고 있다. 450°C 에서 열처리한 경우 $350\text{--}450^\circ\text{C}$ 에서 80% 이상의 촉매능을 보이고 있으며 650°C 에서 열처리한 경우 300°C 에서 100%에 가까운 가장 좋은 촉매능을 보이고 있으며 가장 큰 효율을 보이는 온도가 WO_3 경우보다 큰 저온 쪽으로 100°C 정도 이동하였다. 역시 소성온도에 의한 적정사용온도의 조절이 가능하다고 여겨진다. Cu가 첨가된 SCR의 경우 SO_x 분해능이 높고 W 및 V 원료들에 비해 값이 싸 W 및 V과 함께 첨가될 경우 생산원가를 낮출 수도 있는 유용한 원료로 여겨진다.

V 담지의 경우 5 wt% V_2O_5 첨가된 분말에서 가장 좋은 촉매능을 보이고 있으며 450°C 에서 열처리한 경우 $350\text{--}400^\circ\text{C}$ 에서 80% 이상의 촉매능을 보이고 있다. 650°C 에서 열처리한 경우 저온 및 고온범위($250\text{--}350^\circ\text{C}$)에 걸쳐 99%의 NO_x 분해능을 보여주고 있어 본 연구에서 행한 조성 및 SCR 분말의 열처리 온도들 중 가장 좋은 촉매능을 보이고 있다. 이 경우 역시 비표면적 값이 Cu에서와 같이 $36\text{m}^2/\text{g}$ 로 상당히 낮아져 있었으므로 우수한 촉매능의 원인이 미세구조 보다는 담지금속산화물 자체인 V의 영향으로 보인다.

10wt% V_2O_5 첨가 시 촉매능이 5wt% 첨가의 경우보다는 낮으며, 450°C 에서 열처리한 분말의 경우 역시 $350\text{--}400^\circ\text{C}$ 에서 80% 이상의 촉매능을 보이고 있으며 650°C 에서 열처리한 경우 350°C 에서 가장 높은 촉매능을 보여주고 있다. 역시 가장 큰 효율을 보이는 온도가 저온 쪽으로 50°C 정도 이동하였다. 역시 소성온도에 의한 적정사용온도의 조절이 가능하다고 여겨진다. 650°C 에서 열처리한 경우 비표면적 값이 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 으로 매우 낮은 값을 가지고 있고, 250, 300°C 에선 90% 이상의 NO_x 분해능을 보이는 결과로 보아, 역시 우수한 촉매능의

원인이 미세구조 보다는 담지금속산화물 자체인 V의 영향으로 보인다.

또한 V 담지의 경우 5wt% 이상의 V_2O_5 첨가는 물성을 오히려 떨어뜨리는 결과를 가져옴을 알 수 있다.

WO_3 가 담지된 TiO_2 에 1wt% V_2O_5 첨가는 V_2O_5 가 전혀 들어가지 않은 조성에 대한 결과에 비해서는 좋지만 3 및 5wt% V_2O_5 를 첨가한 결과보다는 촉매능이 미치지 못하였다. 저온인 200℃의 결과는 5wt% V_2O_5 에서 가장 우수하지만 250 및 300℃에서는 3wt%의 V_2O_5 를 첨가한 경우 물성이 가장 좋았으며 350℃ 이상의 고온에서는 3가지 조성에서 모두 100%에 이르는 우수한 촉매능 특성을 보여주었다. 250~350℃ 구간의 저온에서 보이는 3 및 5wt% V_2O_5 를 첨가한 촉매능 70% 이상의 우수한 결과는 순수하게 V_2O_5 첨가의 영향으로 보이며 350℃ 이상의 고온에서 보이는 우수한 물성은 고온 물성이 우수한 W의 물성이 발현된 결과로 여겨져 V과 W의 동시 첨가는 저온과 고온물성을 상호 보완해주는 작용을 하였다.

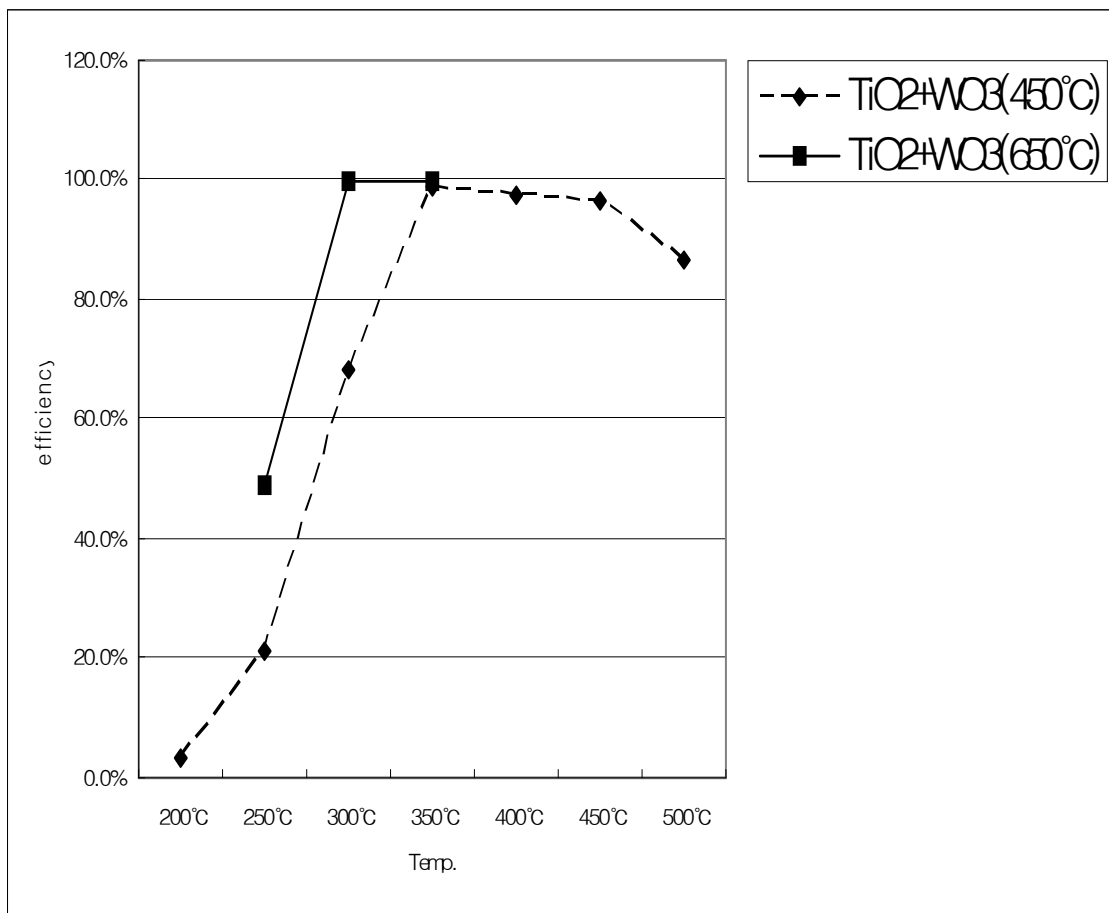


Fig. 40. The efficiency of 10wt% WO₃/TiO₂ catalysts.

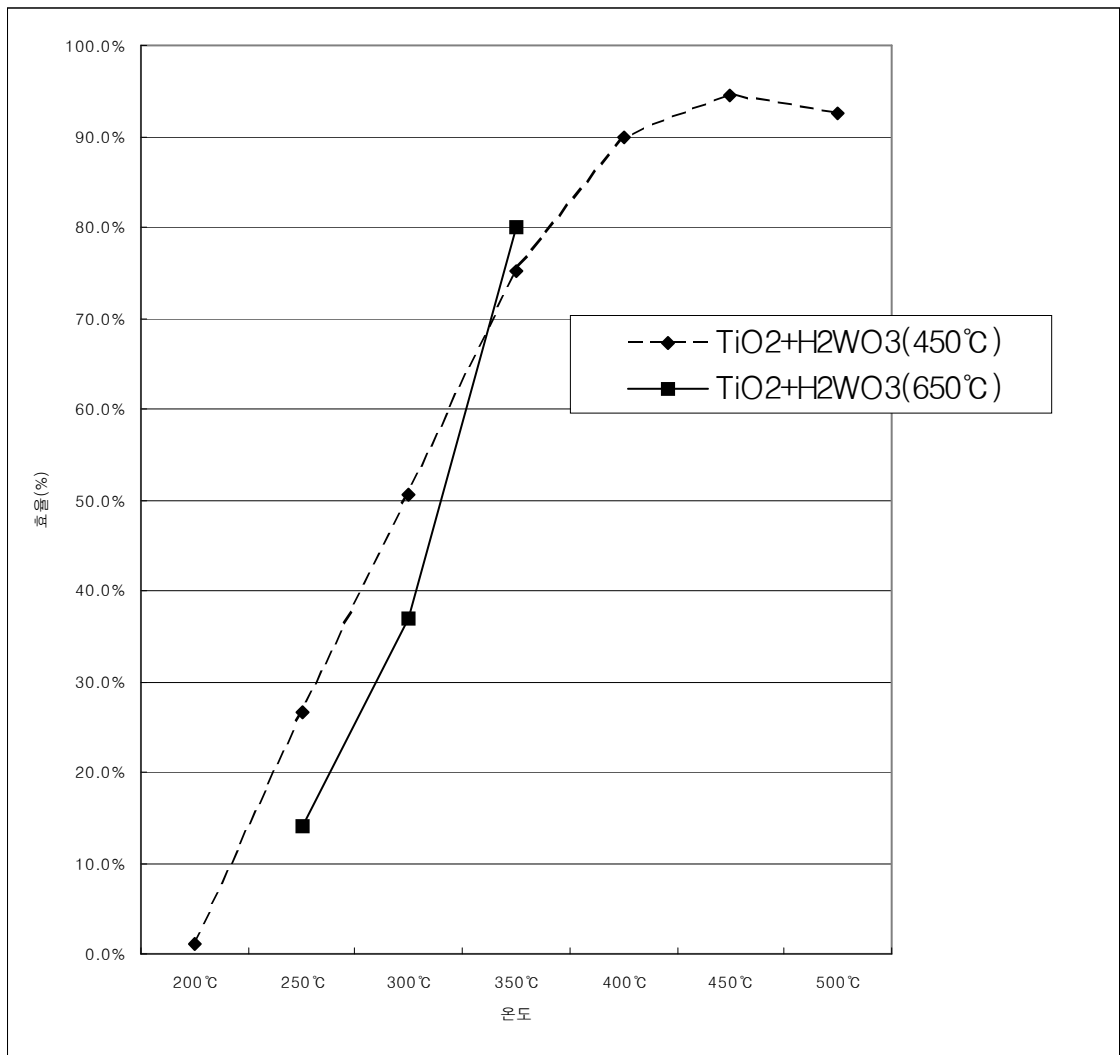


Fig. 41. The efficiency of H₂WO₄ (10wt% WO₃)/TiO₂ catalysts.

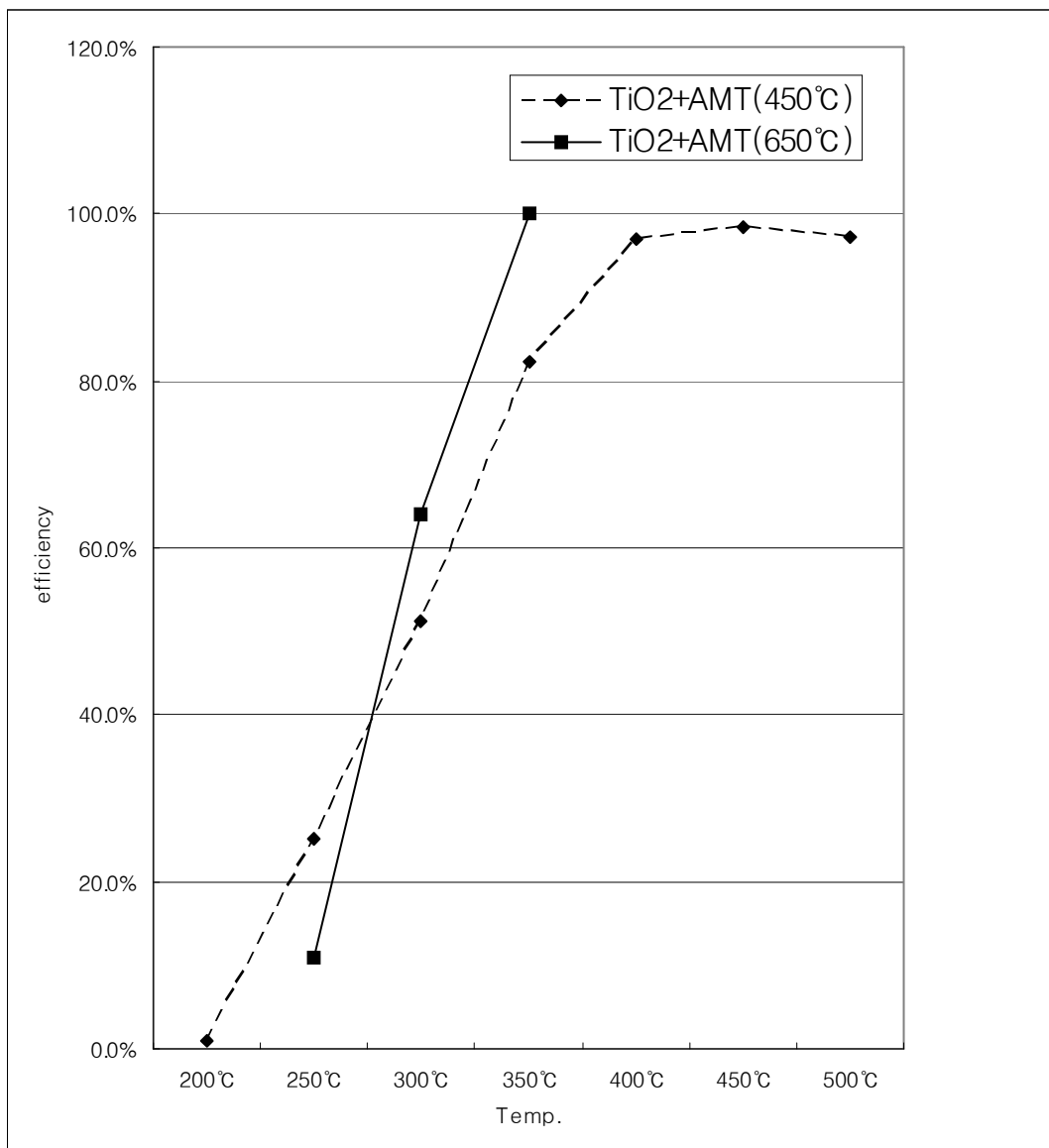


Fig. 42. The efficiency of AMT (10wt% WO₃)/TiO₂ catalysts.

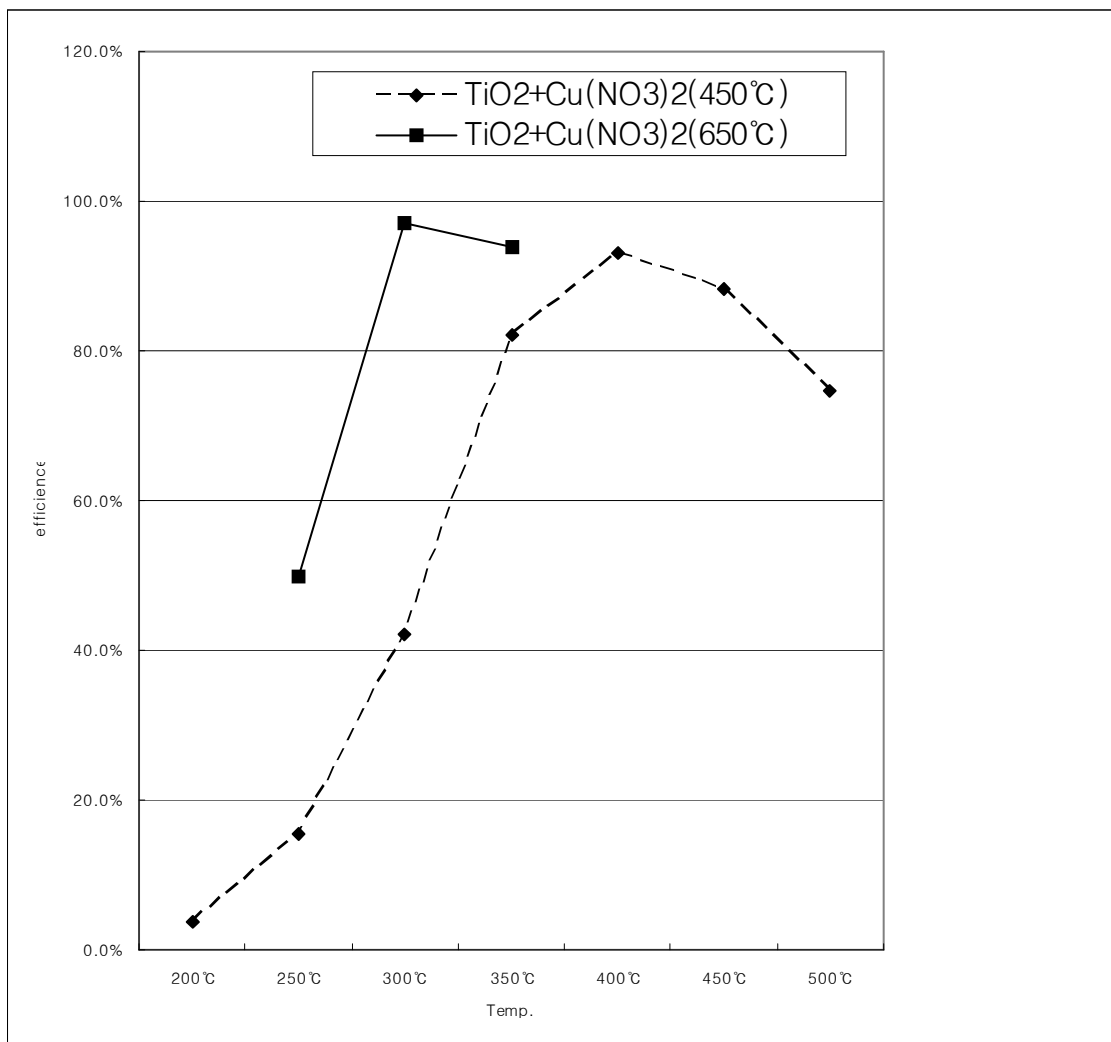


Fig. 43. The efficiency of Cu(NO₃)₂ (10wt% CuO)/TiO₂ catalysts.

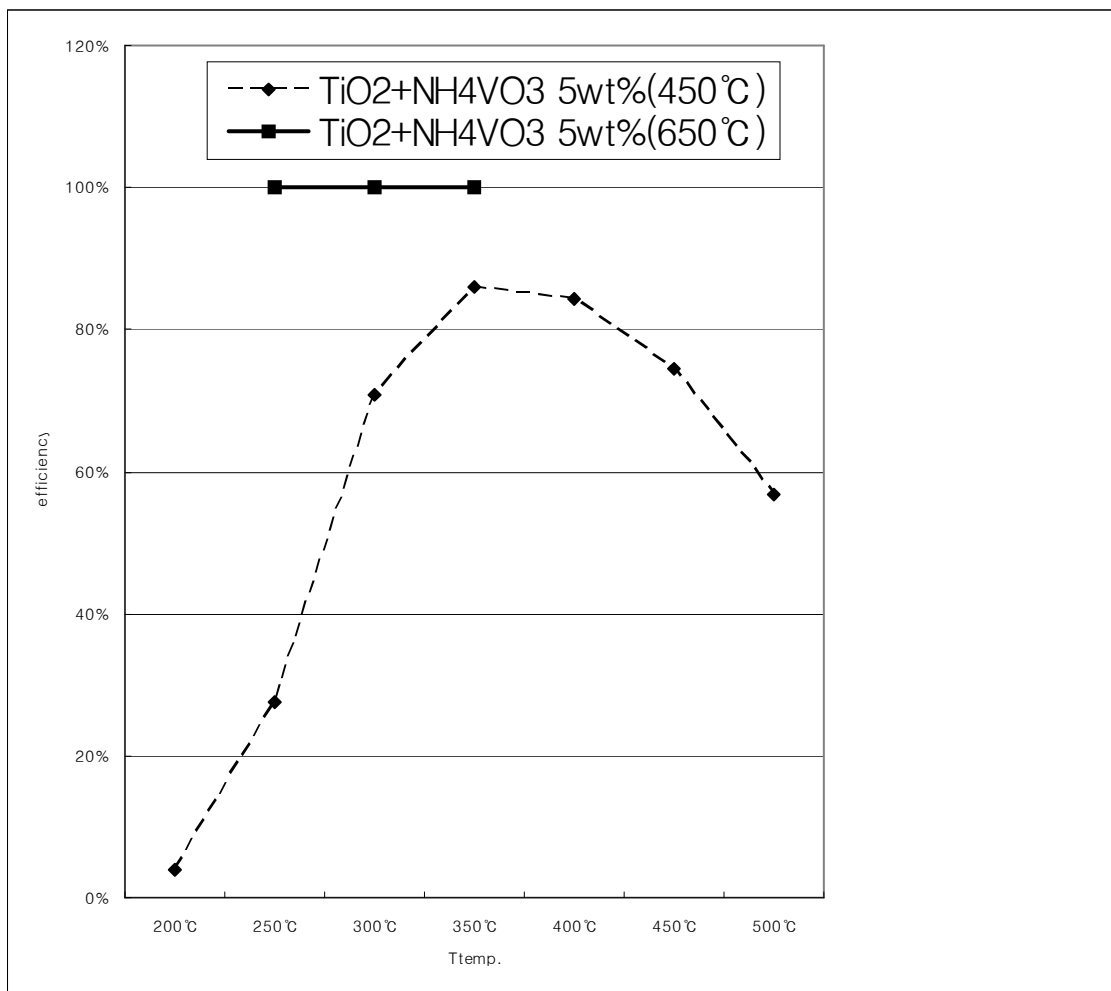


Fig. 44. The efficiency of $\text{NH}_4\text{VO}_3(5\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)\text{-TiO}_2$ catalysts.

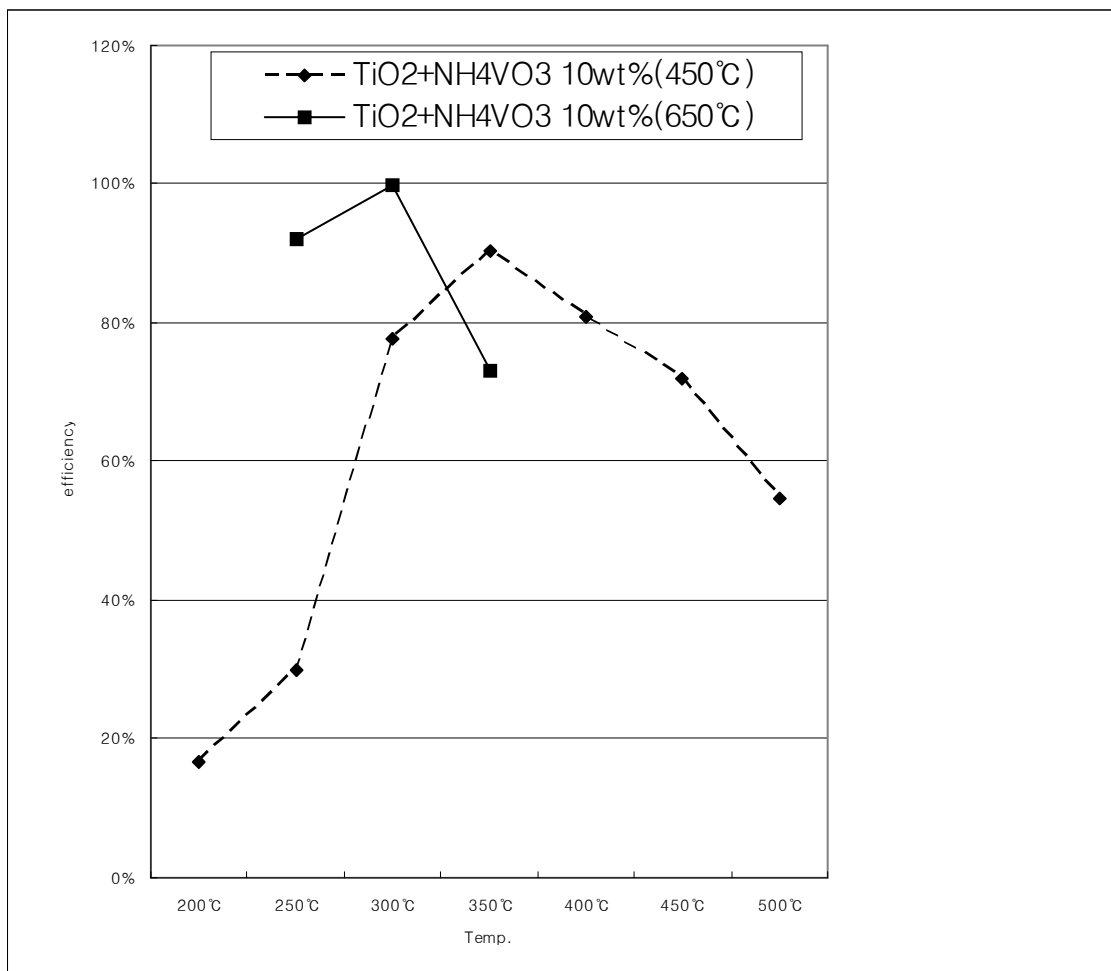


Fig. 45. The efficiency of $\text{NH}_4\text{VO}_3(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ catalysts.

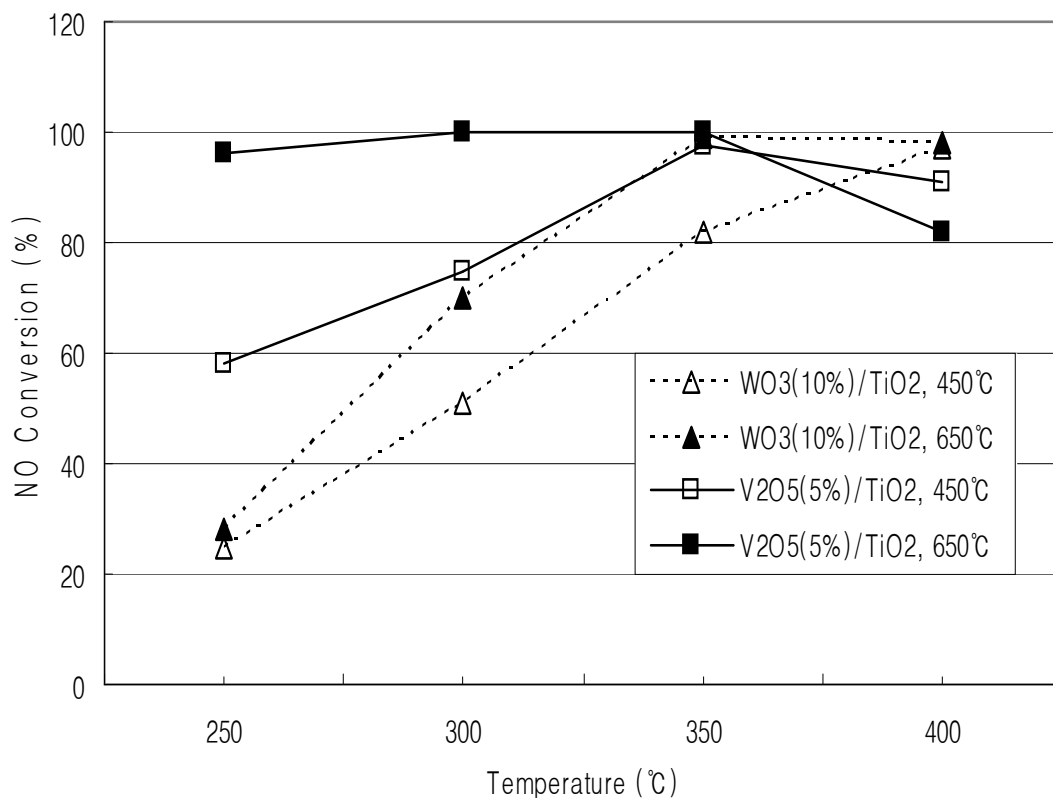


Fig. 46. Conversion of NO versus reaction temperature over WO₃(10wt%)/TiO₂ and V₂O₅ (5wt%)/TiO₂ catalysts prepared at 450°C and 650°C.

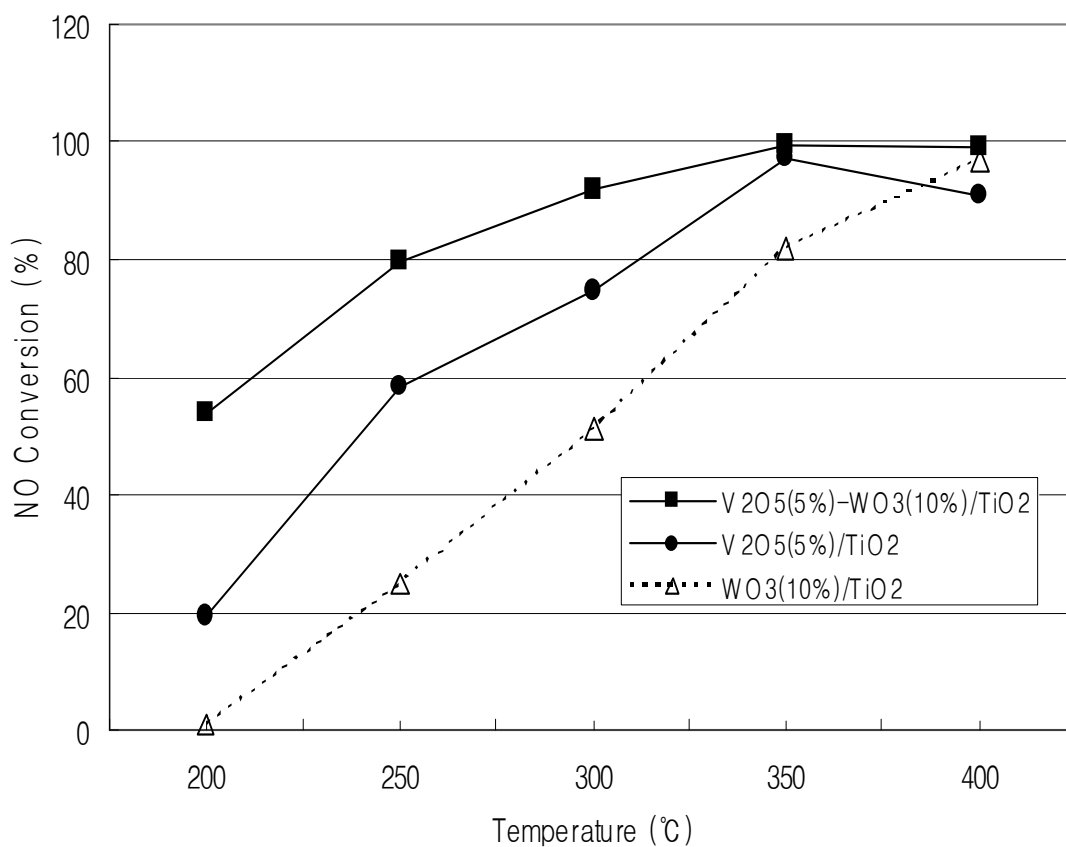


Fig. 47. Comparison of NO conversion efficiency over binary and ternary catalysts with the same catalyst loading prepared at 450°C.

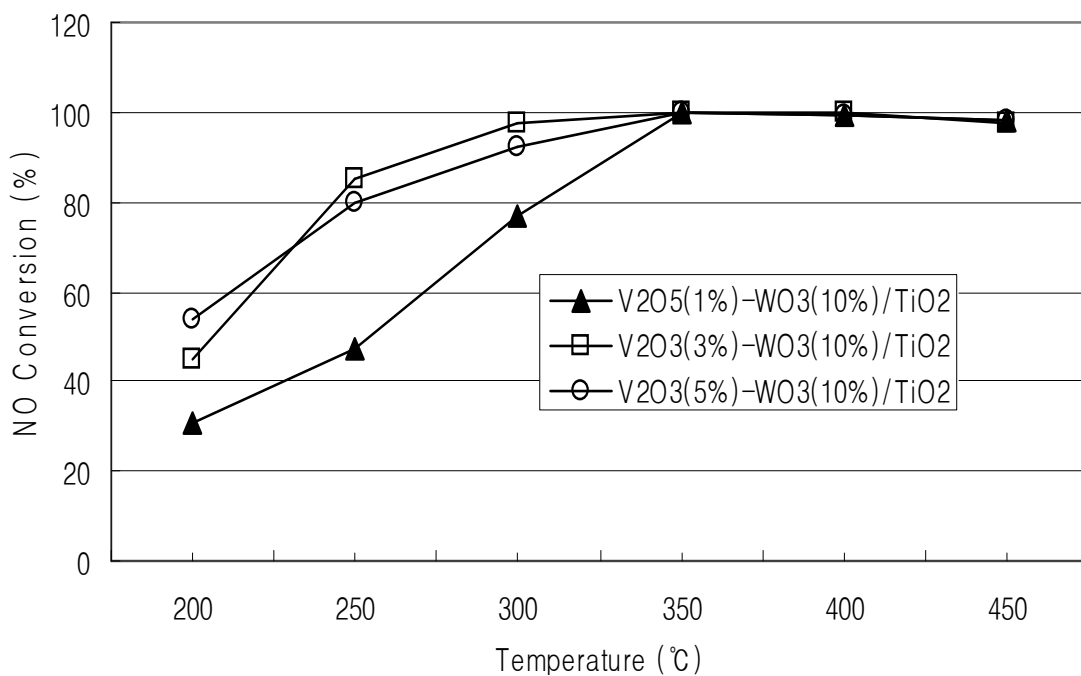


Fig. 48. Comparison of NO conversion efficiency over ternary $V_2O_5(1,3,\text{and }5\text{wt}\%)-WO_3(10\text{wt}\%)/TiO_2$ catalysts prepared at 450°C .

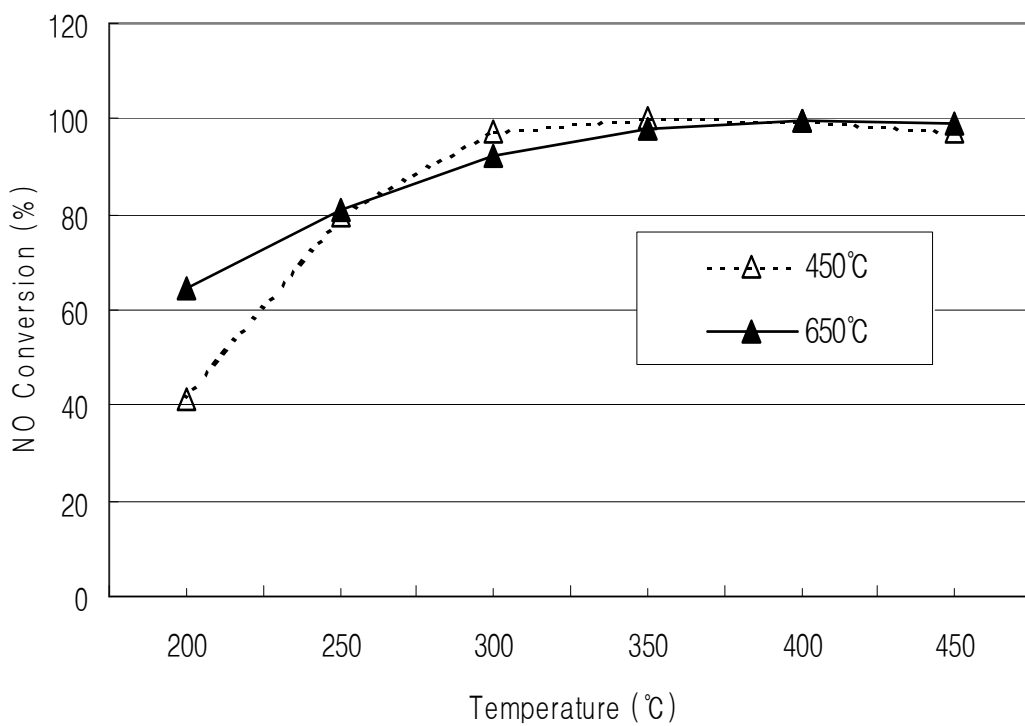


Fig. 49. Conversion of NO versus reaction temperature over V_2O_5 (3wt%)- WO_3 (10wt%)/ TiO_2 catalyst prepared at 450°C and 650°C.

Table 3. The summary of NO_x reduction efficiency of SCR catalysts that was synthesised at 450°C.

Type	Metal-oxide additives	wt%	Efficiency(%) (200/250/300/350/400/450/500 °C)
Dry	WO ₃	10wt%	3/21/68/99/98/97/86
	H ₂ WO ₄	10wt%	1/27/51/75/90/95/93
Wet	Cu(NO ₃) ₂	10wt%	4/15/42/82/93/88/75
	Ammonium Metatungstate	10wt%	1/25/51/82/97/98/97
	Ammonium metavanadate	5 wt% 10wt%	4/28/71/86/84/75/57 17/30/78/90/81/72/55

Table 4. The summary of NO_x reduction efficiency of SCR catalysts that was synthesised at 650°C.

Type	Metal additives	wt%	Efficiency(%) 250/300/350°C
Dry	WO ₃	10wt%	50 / 98 / 99
	H ₂ WO ₄	10wt%	16 / 38 / 81
Wet	Cu(NO ₃) ₂	10wt%	50 / 97 / 93
	Ammonium Metatungstate	10wt%	13 / 65 / 99
	Ammonium metavanadate	5wt% 10wt%	99 / 99 / 99 91 / 99 / 75

제 5 장 결 론

실험결과 주 및 조촉매 금속산화물의 종류 및 담지방법이 SCR 원료의 미세구조, 상합성 및 촉매능에 많은 영향을 미치는 것을 확인하였다. 담지 금속산화물의 종류 및 담지방법에 따라 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

• 텅스텐(W)을 담지한 SCR 분말의 제조

각 담지방법 및 분말의 열처리 온도에 따른 물성 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 건식법에 의한 W 담지

원료의 종류에 무관하게 W 첨가의 경우 XRD 혹은 FT-IR 결과는 500℃부터 anatase 단일상을 형성함을 보여주고 있다. 흥미 있는 결과는 500℃ 이후 800℃ 까지 anatase 단일상을 유지하나 900℃부터는 rutile로 바뀌면서 다시 상분리가 일어나 WO₃상이 보이는 것으로 1000℃ 이하에서는 rutile에 대한 WO₃의 용해도가 낮아 고용체를 이루고 있지 못함을 보여주고 있고, 1000℃ 이상에서 비로써 rutile 단일상(solid solution)을 이루었다.

이러한 이유는 anatase와 rutile 결정상의 텅스텐(W)에 대한 용해도가 달라

서 일어나는 현상으로 해석되며 anatase의 경우가 W의 용해도가 커 저온에서도 쉽게 고용체를 이루고 있음을 보여준다. 앞에서 결정 구조의 고찰에서와 같이 anatase는 단위격자 안에는 4개의 TiO_2 가 들어있고 rutile에는 2개의 TiO_2 분자가 들어있어 단위 TiO_2 당 체적은 anatase가 $34A^3$ 에서 rutile의 $31A^3$ 로 줄어들게 되어서 rutile의 경우 WO_3 이 격자 및 상에 대한 전기화학적 친화도를 낮추었음에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

WO_3 , H_2WO_4 및 암모늄-메타-텅스테이트(AMT)를 첨가한 경우 $650^\circ C$ 에서 제조된 각각의 SCR 분말 모두 BET 값은 $80m^2/g$ 전후로 비교적 큰 값을 가졌으며, 예상과 달리 분해생성물로 WO_3 를 형성하는 H_2WO_4 및 암모늄-메타-텅스테이트(AMT) 보다 WO_3 를 그대로 첨가한 경우 더 좋은 NO_x 분해능을 보였다. WO_3 를 담지한 경우 $450^\circ C$ 에서 열처리한 경우 저온($250^\circ C$) 촉매능은 다른 W 첨가물에 비해 약간 떨어졌으나 고온($350-450^\circ C$)에서는 거의 100%에 가까운 가장 큰 촉매능을 보였다. $350-450^\circ C$ 가 적정 사용온도로 여겨진다. $650^\circ C$ 에서 열처리한 경우에도 역시 저온($250^\circ C$) 촉매능은 떨어졌으나 $300^\circ C$ 이상에서는 거의 100%에 가까운 가장 큰 촉매능을 보였다. 분말의 열처리 온도의 증가에 따라 가장 큰 효율을 보이는 온도가 저온 쪽으로 이동하였으며, 이는 소성온도에 의한 적정사용온도의 조절이 가능하다는 결론을 얻었다.

H_2WO_4 첨가의 경우 각각의 온도별로 열처리한 XRD 및 FT-IR 결과는 WO_3 첨가에서와 같이 $200^\circ C$ 부근에서 합성이 시작되고, $400^\circ C$ 까지는

TiO₂(anatase)와 H₂WO₄가 분해 된 WO₃ 상을 유지하며, 500℃부터 단일상을 형성함을 보여주고 있다. H₂WO₄를 첨가한 TiO₂의 촉매능의 경우 450℃에서 열처리한 경우 400℃ 이상에서 95% 이상의 일정한 촉매능을 보이고 있으며 650℃에서 열처리한 경우 300℃ 이하의 저온 촉매능은 40% 이하로 상당히 낮은 결과를 보이고 있다.

- 습식법에 의한 W 담지

AMT를 습식으로 담지하였다. XRD 및 FT-IR 결과는 분말합성에 있어서 H₂WO₄ 경우에서와 비슷한 결과를 보였다. 즉 200℃ 부근에서 합성이 시작되며 400℃까지는 TiO₂(anatase)와 AMT가 분해 된 WO₃ 상을 유지하나 500℃부터 XRD적으로 anatase 단일상을 형성함을 보여주고 있다. AMT를 담지한 TiO₂의 촉매능의 경우 450℃에서 열처리한 경우 400℃ 이상에서 95% 이상의 촉매능을 보이고 있으며 500℃에서도 촉매능이 낮아지지 않고 있다. 650℃에서 열처리한 경우 350℃에서 100%에 가까운 가장 좋은 촉매능을 보이고 있으며 역시 가장 큰 효율을 보이는 온도가 저온 쪽으로 50℃ 정도 이동하였다. 역시 소성온도에 의한 적정사용온도의 조절이 어느 정도 가능하다고 여겨진다.

이상의 결과를 종합한 결과 W 담지의 경우 WO₃ 상의 반응성이 높아 분

해생성물로 WO_3 상을 형성하는 H_2WO_4 , 암모늄-메타-텅스테이트의 건식담지 시나 균질한 담지가 가능하리라 여겨진 습식담지 시에 비해 동등하거나 우수한 물성을 보이고 있어 공정의 편의성을 고려한 어떤 원료의 선택도 거의 동등한 효과를 얻을 수 있으리라 여겨진다.

• 구리(Cu)를 담지한 SCR 분말의 제조

Cu의 질산염을 사용한 습식법으로 Cu를 담지하였다. XRD 결과는 텅스텐에 서와 상당히 다른 결과를 보이고 있다. 즉 $900^\circ C$ 이상에서 합성되는 rutile이 $800^\circ C$ 에서 이미 합성되며 텅스텐에서 보였던 rutile로의 상전이에 따른 WO_3 상분리와 같은 CuO 상분리는 나타나지 않았다. FT-IR 결과도 비교적 저온인 $800^\circ C$ 에서의 rutile상 합성을 잘 보여주고 있었다. Cu 담지의 경우 WO_3 담지보다 약간 떨어지는 촉매능을 보이고 있다. $450^\circ C$ 에서 열처리한 경우 $350-450^\circ C$ 에서 80% 이상의 촉매능을 보이고 있으며 $650^\circ C$ 에서 열처리한 경우 $300^\circ C$ 에서 100%에 가까운 가장 좋은 촉매능을 보이고 있으며 열처리 온도 증가에 따라 가장 큰 효율을 보이는 온도가 WO_3 경우보다 큰 저온 쪽으로 $100^\circ C$ 정도 이동하였다. 역시 소성온도에 의한 적정사용온도의 조절이 가능하다고 여겨진다.

• 바나듐(V)를 담지한 SCR 분말의 제조

NH_3VO_4 를 증류수에 녹인 습식법으로 V를 담지하였다. 5wt%의 V_2O_5 첨가의 경우 텅스텐 담지와는 다르게 합성에 따른 큰 흡열반응이 나타나지 않았고 반대로 300℃ 부근에서 약간의 발열반응이 보였다. XRD 결과는 이제까지의 결과들과 상당히 달라 저온인 600℃상에서 rutile 상이 보이기 시작하며 700℃에 선 완전한 rutile 단일 상을 보이고 있다. 이러한 상전이 온도의 감소는 DTA상에서 보였던 발열반응과 연관이 있는 것으로 보여 진다. 또한 텅스텐에서 보였던 rutile로의 상전이에 따른 WO_3 상분리와 같은 V_2O_5 상분리도 나타나지 않았다.

10wt%의 V_2O_5 첨가의 경우 열처리 온도에 따른 XRD 및 FT-IR 결과는 Rutile 상으로의 합성이 이제까지의 결과 중 가장 낮은 600℃ 이하임을 알 수 있었으며 역시 rutile로의 상전이에 따른 WO_3 상분리와 같은 V_2O_5 상분리도 나타나지 않았다.

5wt% V_2O_5 가 첨가 되고 650℃에서 열처리한 분말의 경우 다른 금속산화물 담지에서 보다 가장 우수한 촉매능을 보였으며 알려진 바와 같은 고온에서의 물성저하(고온범위(~350℃)에서도 그 촉매능이 낮아지지 않고 있음)도 보이지 않고 있었으며 전 온도범위에 걸쳐 99%의 NO_x 분해능을 보여주고 있다. 10wt% V_2O_5 첨가의 경우 비표면적 값이 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 으로 매우 낮은 값을 가지고 있으나, 촉매능이 5wt% 첨가의 경우보다는 낮지만 250, 300℃에선 90% 이상의 NO_x 분해능을 보이는 결과로 보아, 이러한 우수한 촉매능의 원인이 미세구조 보다는 담지

금속산화물인 V의 영향으로 보이며 5wt% 이상의 V_2O_5 첨가는 물성을 오히려 떨어뜨리는 결과를 가져옴을 알 수 있다.

- 텅스텐(W) 및 바나듐(V)이 동시에 담지된 TiO_2 SCR 분말의 촉매능

WO_3 가 10wt%담지된 TiO_2 에 1wt% V_2O_5 첨가는 V_2O_5 가 전혀 들어가지 않은 조성에 대한 결과에 비해서는 좋지만 3 및 5wt% V_2O_5 를 첨가한 결과보다는 촉매능이 미치지 못하였다. 저온인 200℃의 결과는 5wt% V_2O_5 에서 가장 우수하지만 250 및 300℃에서는 3wt%의 V_2O_5 를 첨가한 경우 물성이 가장 좋았으며 350℃ 이상의 고온에서는 3가지 조성에서 모두 100%에 이르는 우수한 촉매능 특성을 보여주었다. 250~350℃ 구간의 저온에서 보이는 3 및 5wt% V_2O_5 를 첨가한 촉매능 70% 이상의 우수한 결과는 순수하게 V_2O_5 첨가의 영향으로 보이며 350℃ 이상의 고온에서 보이는 우수한 물성은 고온 물성이 우수한 W의 물성이 발현된 결과로 여겨져 V과 W의 동시 첨가는 저온과 고온물성을 상호 보완해주는 작용을 하는데 이는 저온 부분에서는 V에 의한 촉매효과가 W의 저온에서의 부족한 촉매 효과를 보완해주고 350℃ 이상의 온도에서는 W가 V에 의해 급격히 일어나는 결정성장의 억제효과를 통해 고온 물성을 향상시키는 것으로 사료된다.

이상의 결과는 텅스텐(W) 및 바나듐(V)이 동시에 담지된 TiO_2 SCR 분말의

경우 WO_3 가 10wt%담지된 TiO_2 에 V_2O_5 첨가 한계는 3wt%이며 그 이상의 첨가는 큰 물성의 증가를 가져오지 못함을 보여주며 450℃ 및 650℃에서 열처리한 분말들의 SCR 성능에 큰 차이가 없어 비교적 넓은 범위의 공정온도를 가짐을 알 수 있었다.

이상과 같은 촉매금속산화물의 종류 및 첨가량에 따른 TiO_2 SCR 촉매의 상 및 미세구조의 변화가 촉매물성에 미치는 기초적이고 핵심적인 연구를 통해 SCR 촉매의 상용화에 필수적인 공정온도의 결정 및 첨가량 결정을 위한 data들을 얻을 수 있었으며 텅스텐(W) 및 바나듐(V)이 동시에 담지된 TiO_2 SCR 분말의 경우 기존의 연구들에서 발표된 결과에서 보다 우수한 물성을 가지는 촉매물성을 얻을 수 있어 그 응용이 크게 기대된다.

위 결과 요약 하면

1. 텅스텐(W)을 담지한 SCR 촉매의 경우 열처리 온도는 350-450℃가 가장 적정하며 담지방법은 건식법과 습식법에 따른 차이가 크게 나타나지않으나 건식법으로 WO_3 를 담지하는 것이 용이하면서 비교적 높은 NO_x 분해능을 나타냈다.

2. 경제성을 고려할 때 유리한 Cu 담지 SCR 촉매의 경우 800℃에서 상전이가

일어나며 350-450℃ 열처리의 경우 80% 촉매능을 보이고 열처리 온도 증가에 따라 가장 큰 효율을 보이는 온도가 WO₃ 경우보다 큰 저온 쪽으로 100℃ 정도 이동하였다

3. 바나듐을 담지한 SCR 촉매의 경우 5wt% V₂O₅가 첨가 되고 650℃에서 열처리한 경우 다른 금속산화물 담지에서 보다 가장 우수한 촉매능을 보였으며 알려진 바와 같은 고온(~350℃)에서도 그 촉매능이 낮아지지 않고 있다.

4. 텅스텐(W)와 바나듐(V)를 첨가한 SCR 촉매의 경우 WO₃가 10wt%담지된 TiO₂에 3wt%의 V₂O₅를 첨가한 경우 물성이 가장 좋았으며 고온 물성이 우수한 W의 물성이 발현된 결과로 V과 W의 동시 첨가는 저온과 고온물성을 상호 보완하여 350℃에서도 100% 촉매능을 보였다.

List of Figures

Fig. 1. Mechanism of the NO–NH₃ reaction on vanadium oxide catalysts in the presence of oxygen.

Fig. 2. A schematic of the transformation of V₂O₅ on titania: (a) low loading V₂O₅ supported on sulfur-free TiO₂ (b) low loading V₂O₅ supported on sulfated-TiO₂ and (c) high loading V₂O₅ supported on sulfated-TiO₂ (Ti*, basic site; Ti, neutral site).

Fig. 3. NO_x reduction characteristics in SCR process of monolithic. (A:Si:Mg:Ti=24:34:36 B=TiO₂, C=Al:Si:Ti=35:10:45)

Fig. 4. A schematic diagram of SCR process.

Fig. 5. The TG–DTA data of the TiO₂ catalyst support.

Fig. 6. XRD patterns of TiO₂ catalyst supports heat-treated at R.T.–600°C (R.T.: room temperature).

Fig. 7. XRD patterns of TiO₂ catalyst support heat-treated at 700–1000°C.

Fig. 8. FT–IR data for TiO₂ according to heat treatment temperature at R.T.–600°C.

Fig. 9. FT–IR data for TiO₂ according to heat treatment temperature at 650–1000°C.

Fig. 10. TG–DSC data for the WO₃/TiO₂.

Fig. 11. XRD patterns of WO₃/TiO₂ catalyst heat-treated at R.T.– 650°C.

Fig. 12. XRD patterns of WO₃/TiO₂ catalyst heat-treated at 700–1000°C.

Fig. 13. XRD patterns of WO_3/TiO_2 (rutile) catalyst heat-treated at different temperature.

Fig. 14. FT-IR data for the WO_3/TiO_2 according to heat treatment temperature.

Fig. 15. TG-DSC data for the $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$.

Fig. 16. XRD patterns of $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T.-650°C.

Fig. 17. XRD patterns of $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 700-1000°C.

Fig. 18. FT-IR data for the $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature.

Fig. 19. TG-DSC data for the AMT/TiO_2 .

Fig. 20. XRD patterns of AMT/TiO_2 catalyst heat-treated at R.T.-600°C.

Fig. 21. XRD patterns of AMT/TiO_2 catalyst heat-treated at 650-1000°C.

Fig. 22. FT-IR data for the AMT/TiO_2 according to heat treatment temperature.

Fig. 23. FT-IR data for the AMT/TiO_2 according to heat treatment temperature at 650-1000°C.

Fig. 24. TG-DSC data for the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$.

Fig. 25. XRD patterns of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T.-600°C.

Fig. 26. XRD patterns of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 700-1000°C.

Fig. 27. FT-IR data for the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ according to heat treatment

temperature.

Fig. 28. FT-IR data for the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature at 650–1000 °C.

Fig. 29. TG-DSC data for the $\text{NH}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$.

Fig. 30. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T.–600 °C.

Fig. 31. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 650 – 1000 °C.

Fig. 32. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T.–600 °C.

Fig. 33. FT-IR data for the $\text{NH}_3\text{VO}_4(5\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature at 650–1000 °C.

Fig. 34. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at R.T.–600 °C.

Fig. 35. XRD patterns of $\text{NH}_3\text{VO}_4(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at 650–1000 °C.

Fig. 36. FT-IR data for the $\text{NH}_3\text{VO}_4(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature.

Fig. 37. FT-IR data for the $\text{NH}_3\text{VO}_4(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ according to heat treatment temperature at 650–1000 °C.

Fig. 38. XRD patterns of $\text{V}_2\text{O}_5(3\text{wt}\%)-\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ catalyst heat-treated at different temperatures.

Fig. 39. SEM morphology of prepared samples (bar: 2 μm):

(a) TiO_2 support (prepared at 650 °C, BET: 81 m²/g),

- (b) $\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2(650^\circ\text{C}, 79 \text{ m}^2/\text{g})$,
- (c) $\text{V}_2\text{O}_5(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2(650^\circ\text{C}, 36 \text{ m}^2/\text{g})$,
- (d) $\text{V}_2\text{O}_5(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2 (650^\circ\text{C}, 3.6 \text{ m}^2/\text{g})$,
- (e) $\text{V}_2\text{O}_5(3\text{wt}\%)-\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2 (450^\circ\text{C}, 62 \text{ m}^2/\text{g})$ and
- (f) $\text{V}_2\text{O}_5(3\text{wt}\%)-\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2 (650^\circ\text{C}, 13 \text{ m}^2/\text{g})$.

Fig. 40. The efficiency of 10wt% WO_3/TiO_2 catalysts.

Fig. 41. The efficiency of H_2WO_4 (10wt% WO_3)/ TiO_2 catalysts.

Fig. 42. The efficiency of AMT (10wt% WO_3)/ TiO_2 catalysts.

Fig. 43. The efficiency of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (10wt% CuO)/ TiO_2 catalysts.

Fig. 44. The efficiency of $\text{NH}_4\text{VO}_3(5\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)-\text{TiO}_2$ catalysts.

Fig. 45. The efficiency of $\text{NH}_4\text{VO}_3(10\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2$ catalysts.

Fig. 46. Conversion of NO versus reaction temperature over $\text{WO}_3(10\text{wt}\%) / \text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5 (5\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ catalysts prepared at 450°C and 650°C .

Fig. 47. Comparison of NO conversion efficiency over binary and ternary catalysts with the same catalyst loading prepared at 450°C .

Fig. 48. Comparison of NO conversion efficiency over ternary $\text{V}_2\text{O}_5(1,3,\text{and } 5\text{wt}\%)-\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ catalysts prepared at 450°C .

Fig. 49. Conversion of NO versus reaction temperature over $\text{V}_2\text{O}_5 (3\text{wt}\%)-\text{WO}_3(10\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ catalyst prepared at 450°C and 650°C .

List of Tables

Table 1. Morphological properties of various W–V/TiO₂ .

Table 2. The measurement condition for NO_x reduction efficiency of SCR.

Table 3. The summary of NO_x reduction efficiency of SCR catalysts that was synthesised at 450°C.

Table 4. The summary of NO_x reduction efficiency of SCR catalysts that was synthesised at 650°C.

참 고 문 헌

1. S. Asada, H. Matsushita, M. Morita, Y. Hamada, Chemosphere 16 (1987) 1907.
2. G. Baumbach. Air Quality control, Springer, Berlin, 1996.
3. M. Tokaz, S.Jaras, B. Persson, Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterbam, 1991, pp. 523.
4. M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 60 (1991) 327.
5. Y. Li, W.K. Hall, J. Pyhs. Chem., 94 (1990) 6145.
6. P. Forzatti, L. Lietti, Heterogeneous Chem. Rev. 3 (1996) 33.
7. S.M.Cho, Chem.Eng. Progr. 90 (1994) 39.
8. H. Bosch, F. Janssen, Catalysis Today, (1988) 369.
9. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Appl. Catal., B:Environ. 18 (1998) 1.
10. S.M. Cho, Chem. Eng. Prog., Jan., (1994) 39.
11. Morsbach, P. Odermatt, R. Spahl (BASF). Odours and VOC's, 51(1995).
12. K.B. Carlsson, Chemosphere 25 (1992) 139.
13. E. Hums, M. Joisten, R. Muller, R. Sigling, H. Spielmann, Catal. Today 27 (1996) 29.
14. J. Jones, J.R.H. Ross, Catal. Today 35 (1997) 97.

15. J. P. Chen, R.T. Yang, Appl. Catalysis A: General, 80 (1992) 135.
16. H. Jean-Marie, Jen Disdier, Catalysis Today, 56 (2000) 389.
17. N. Economidis, R. F. Coil, P. G. Smirniotis, Catalysis Today, 40 (1998) 27.
18. L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B1 (1992) 297.
19. F. Kapteijn, L. Singoredjo, N.J.J. Dekker, J.A. Moulijn, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 445.
20. G.L. Bauerle, S.C. Wu, K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 14 (1975) 268.
21. R.J. Willey, H. Lai, J.B. Peri, J. Catal. 130 (1991) 319.
22. G. Buscaa, L. Liettib, G. Ramisa, F. Bertic, Applied Catalysis B: Environmental 18 (1998) 1.
23. S.Choi, H. Kim, S. Choi, Proc. of KSEE Myungji Univ. (2003) 22.
24. S. Djerad , L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 208 (2004) 257.