BaO가 담지된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매의 질소산화물 흡, 탈착 특성 및 제거 효율

김진우^{1,2} · 예보라¹ · 이민우^{1,2} · 정보라¹ · 이덕현¹ · 이희수^{2,*} · 김홍대^{1,*}

¹한국생산기술연구원 친환경재료공정그룹
²부산대학교 재료공학부

Adsorption / Desorption Performance and NO_x Removal Efficiency of BaO Loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ Selective Catalytic Reduction Catalyst

Jin Woo Kim^{1,2}, Bora Ye¹, Minwoo Lee^{1,2}, Bora Jung¹, Duck Hyun Lee¹, Heesoo Lee^{2,*}, and Hong-Dae Kim^{1,*}

¹Green Materials and Processes Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Republic of Korea

²School of Material Science & Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

Abstract: Recently, directly emitted NO_x upon start-up has been spotlighted as a significant emissions problem. BaO loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ Selective Catalytic Reduction (SCR) catalysts were synthesized with various contents of barium which was a representative NO_x adsorbent and their NO_x adsorption, desorption, and removal efficiency were shown. The phase of BaO was changed to a BaO or BaCO₃ phase, which is capable of NO_x adsorption when loaded on the TiO₂ support. The more BaO contents were increased, the higher the intensity of Ba²⁺, the NO_x adsorption site, measured by FT-IR. Also, NO_x storage capacities of the BaO loaded catalysts, which contained 5 wt% and 10 wt% of BaO, were calculated to be 12.59 μmol/g and 20.21 μmol/g at 200 °C respectively. The improvement in NO_x storage capacity was explained by the increase in BaO content. And then the BaO loaded catalyst desorbed NO_x in the temperature range of 345 to 360 °C, which was the catalyst operating temperature. The NO_x removal efficiency increased by reducing BaO content, and the catalyst loaded with 3 wt% of BaO showed 98% NO_x removal efficiency at 350 °C. The adsorbed NO_x at 200 °C was desorbed at 300~400 °C and then removed by the SCR reaction. The synthesized NO_x trap functional SCR catalyst can be applied to reduce the NO_x generated at the time of equipment start-up at low temperatures.

(Received January 7, 2019; Accepted March 8, 2019)

Keywords: selective catalytic reduction, NO_x Trap, NO_x removal efficiency, NO_x adsorption, NO_x desorption

1. 서 론

질소산화물 (NO_x : NO, NO₂, N₂O 등)은 황산화물 (SO_x), 일산화탄소 (CO), 휘발성유기화합물 (VOCs)과 함께 대표적인 대기오염 물질로써, 고정원 (발전소, 소각장, 산업용 보일러 등) 및 이동원 (선박, 자동차, 항공기 등)에

서 사용되는 화석연료에 의해 발생된다. NO_x는 일반적으로 화석연료가 연소될 때 Thermal NO_x, Fuel NO_x, Prompt NO_x의 세 가지 요인에 의하여 발생하고, 대부분의 NO_x는 연소 공기중에 포함된 질소 성분과 유리된 산소와의 반응으로 생성되는 Thermal NO_x에 기인한다. 일반적으로 Zeldovich의 이론에 따르면, 고온연소영역에서 연소가스의 체류시간이 길고 산소농도가 높을 때 N₂와 O₂에 의해 많은 양의 NO_x가 생성된다 [1]. 이러한 NO_x는 산성비, 오존층 파괴, 광화학 스모그를 일으킬 수 있으며 2차 생성 미세먼지의 전구체 역할을 하는 등 다양한 환경문제를 일으킬 뿐만 아니라 폐질환, 뇌혈관질환, 암 등을 유발하며 인체에 치명적인 영향을 끼친다 [2]. 따라서 유럽에

- 김진우: 석사과정 · 예보라: 박사과정 · 이민우: 석사, 정보라 · 이덕현 · 김홍대: 연구원, 이희수: 교수

*Corresponding Author: Heesoo Lee

[Tel: +82-51-510-5225, E-mail: heesoo@pusan.ac.kr]

*Corresponding Author: Hong-Dae Kim

[Tel: +82-52-980-6650, E-mail: hdkim@kitech.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

서는 대기질 개선과 대기환경 관리를 위해 국가별 배출량 상한 (National Emission Ceilings, NEC) 지침을 채택하여 질소산화물 (NOx) 배출을 규제하고 있으며, 국내에서는 고정원에 대하여 환경부에서 개정된 대기환경보전법에 따라 질소산화물 배출 부과금 등의 시행규칙이 제정되어 시행되고 있다 [3,4]. 이와 같이 국내의 NOx 배출규제는 강화되고 있으며, NOx 저감 기술 연구의 필요성이 대두되고 있다.

선택적 촉매 환원 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 기술은 NH₃, Urea와 같은 환원제를 사용하여 인체에 유해한 NOx를 인체에 무해한 N₂ 및 H₂O로 환원하는 기술로써, 높은 효율로 인해 대표적으로 사용되고 있는 기술이다 [5]. SCR은 고정원 및 이동원에서 사용되는 Vanadium계 촉매, Platinum계 촉매 그리고 Fe-Zeolite계 촉매 등이 있으며, 그 중 고정원에서 사용되는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 경우 높은 촉매 활성과 열적 안정성, SO₂ 저항성으로 인해 널리 사용되고 있다 [5-7]. 하지만, SCR 촉매는 저온영역 (180~250 °C)에서 효율은 감소되기 때문에 발전소와 같은 고정원 기기가 정비 혹은 결함으로 인해 재시동할 경우 탈질 촉매의 활성화 온도 (300~400 °C) 이하에서 발생된 NOx는 제거되지 못하고 대기 중에 그대로 배출된다 [5,8]. 따라서 강화되는 배출규제 준수를 위해서는 촉매 활성온도 이하에서 발생하는 NOx를 저장하는 기술연구의 필요성이 대두되고 있다 [8]. 고정원이 아닌 이동원의 경우, 엔진이 정지하였다가 재시동되어 촉매 활성온도까지의 온도 간격이 발생하게 되는데, 이를 저온시동 (Cold start)이라 하며, 알칼리 (토)금속 (Ba, Ca, Na, K, Cs, etc.)을 NOx 흡착제로써 사용, 저온에서 NOx를 흡착하였다가 백금족 원소 (Pt, Pd, etc.)를 활성 성분으로 사용하여 NOx를 제거하는 연구가 진행되고 있다 [9]. 그 중 NOx를 흡착하기 위한 대표적인 촉매는 Barium과 같은 알칼리 (토)금속을 NOx 흡착제로 적용한 Lean NOx Trap (LNT)가 있으며 그 중 대표적인 Pt-Ba/Al₂O₃ 촉매는 NOx를 내부에서 질산염 (Ba(NO₃)₂)의 형태로 흡착하고, 가스 분위기가 환원조건으로 전환되면 NOx를 탈착한다. 탈착된 NOx는 Pt 혹은 Pd와 같은 백금족 원소에 의해 제거되며 이는 자동차와 같은 이동원에서 질소산화물 저감 장치로 이미 상용화 되어 있는 기술이다 [10]. 본 연구에서 목표로 하는 고정원에서도 저온 기동 조건시 NOx 저감장치에 의해 제거되지 못하여 배출되는 질소산화물이 지속적으로 문제가 되어 왔으나, 고가의 백금족 원소를 사용하는 LNT 촉매를 발전소, 소각장, 산업용 보일러와 같은 대규모 시설에 적용하기 어려운 실정이다. 따라서 자동차

촉매에서의 NOx 흡착 메커니즘을 고정원에 적용할 경우 저온 시동 조건에서 배출되는 NOx를 저감할 수 있음에 따라 강화되는 배기가스 배출규제 준수까지 기대할 수 있다.

본 연구에서는 대표적인 Vanadium계 SCR 촉매인 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 BaO를 NOx 흡착제로 사용하였다. 합성된 촉매 내에서 BaO는 NOx 흡착 물질로써, 200 °C 이하에서 질산염의 형태로 NOx를 흡착하여, SCR 활성온도 이하의 저온 기동 환경에서 제어할 수 없는 NOx 배출 저감을 목적으로 합성되었으며, 300 °C 이상에서 NOx를 탈착하여 SCR 활성온도에서 제거할 수 있도록 하였다. 또한, BaO 함량에 따른 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 합성하여 기초 물리화학적 특성 평가 및 흡, 탈착 그리고 제거 효율을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 합성

BaO가 담지된 SCR 촉매 합성을 위한 출발원료로써 TiO₂ (Titanium dioxide, Purity: >97%, NT-01, NANO Co., Ltd), AMT (Ammonium metatungstate, Purity: 99.99%, Sigma-Aldrich), AMV (Ammonium metavanadate, Purity: 99.99% Sigma-Aldrich), BaO (Barium Oxide nanopowder, Purity: 99.9%, NanoShell Co.), 옥살산 (Oxalic acid, Purity: ≥99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 옥살산은 용매인 에탄올 (Ethylalcohol, Purity: 99.5%, Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd)에 AMT, AMV를 용해하고자 하는 목적으로 사용하였으며, 옥살산 : AMT, AMV의 중량비 2 : 1로 추가되었다. BaO는 3~10 wt%로 첨가하였으며 TiO₂는 BaO에 따라 함량을 감소하였다. 촉매는 그림 1과 같이 합침법으로 합성되었다. AMT와 AMV는 각각의 비커에 옥살산이 용해된 에탄올 용액을 60 °C의 온도에서 1시간 교반을 실시하였고, TiO₂와 BaO는 에탄올 용매를 사용해 1시간 교반하였다. 에탄올에 충분히 용해된 AMV, AMT 및 BaO 용액을 TiO₂가 분산된 에탄올 용액에 혼합하였으며, 이들 용액을 초음파 분산 공정 1시간 실시하였다. 혼합된 용액은 60 °C에서 6시간 교반 하였으며, 교반 시 비커의 외부에 단열재를 설치하고 온도는 Thermocouple을 통해 확인하였다. 담지 이후 60 °C 온도에서 감압증류를 실시하여 용매를 모두 증발시킨 후 얻어진 황백색의 분말은 전기로를 사용하여 분당 4 °C의 승온속도로 500 °C 2시간 유지하며 소결하여 분말형태의 촉매를 합성하였다.

BaO 0~10 wt%, V₂O₅ 1 wt%, WO₃ 8 wt% 및 TiO₂ 지지체를 통해 담지된 촉매는 BaO(0~10)/VWTi로 명명하

Fig. 1. Synthesis process of the BaO loaded SCR catalyst by impregnation method

였으며, 비교를 위해 BaO가 첨가되지 않은 촉매를 동일한 조건으로 합성한 후 VWTi로 명명하였다.

2.2. 특성 평가

합성된 촉매의 정성, 정량분석을 위하여 XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer, PANalytical LTD., Zetium) 분석을 진행하였으며, 분석 샘플은 시료 3 g과 결합제 (Wax)를 균일하게 혼합 분쇄하고 21 mm 원형 몰드에 가압 성형하여 준비하였다. 합성된 SCR 촉매의 Surface area, pore volume, pore size 등의 표면 특성을 확인하기 위하여 비표면적 측정기 (Specific Surface Area Analyzer, Micromeritics Co., ASAP 2020)를 사용하였다. 측정에 앞서 분말시료 0.5 g을 시험 튜브에 넣고 180 °C에서 4시간 동안 N₂ 분위기 하에서 전처리를 진행하여 촉매 샘플 내에 존재하는 수분 및 기타 불순물을 제거한 후 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 계산을 통해 기공 특성 분석을 실시하였다. 또한 결정상과 정성적인 성분분석을 위하여 합성된 촉매를 XRD (X-Ray Diffraction, Rigaku Analytical Device, Inc., D/Ultima IV) 분석을 실시하였으며, 시험 조건은 2θ=10~90°에서 1°/min의 스캔속도로 측정하였다. 합성된 촉매의 화학 구조 및 결합 특성을 파악하

기 위하여 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, JASCO, Inc., FT/IR-4600)분석을 실시하였다. 감쇠전반사 (Attenuated Total Reflection, ATR) 시료 분석법을 사용하여 분말형태의 시료를 분석하였다. BaO 첨가에 따른 표면 특성 분석은 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi LTD., SU8020)을 사용하였으며, 시료의 입자 형상, 입자 크기, Barium oxide의 분산 형태를 확인하기 위해서 분말을 Carbon tape에 접착한 후 sputter 장비를 사용하여 Pt로 시료의 표면을 15 mA에서 180초 코팅한 후 분석하였다.

BaO 함량에 따라 담지한 분말형 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 촉매 특성 평가를 실시하기 위하여 고정층 반응기 (Fixed bed reactor)를 사용하였다. 장비는 촉매가 장착되는 Reactor와 시료의 온도를 조절하는 Reactor heater, 가스 혼합 및 예열을 실시하는 Pre-Heater, 가스의 유량을 조절하는 MFC (Mass Flow Controller), 가스를 분석하는 Gas Analyzer (GASMAT LTD., CX-4000) 및 UV Gas Analyzer (Dongwoo Co. LTD., DSM-XG)로 이루어져있다.

BaO가 담지된 SCR 촉매에 NO_x가 흡착되는 양을 흡착량으로 정의하였으며, 이는 식 (1.1)을 통해 계산되었다. 본 실험에서는 200 °C 온도에서 Total Flow 500 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute), O₂ 5 vol%, NO 500 ppm, Balance gas N₂의 가스 조건에서 가스 주입 후 1시간까지의 NO_x 흡착량을 배출된 NO_x 농도 곡선과 입구 농도까지의 면적으로 계산하였다 [11].

$$\text{Storage Capacity}(\mu\text{mol/g}) = \frac{\Sigma \text{Storage } \mu\text{mole (NO}_x\text{)}_{500\text{ppm out}}}{\text{Weight}_{\text{cat}}} \quad (1.1)$$

온도에 따른 NO_x 탈착 특성을 평가하기 위해서 200 °C, Total Flow 500 sccm, O₂ 5 vol%, NO 500 ppm, Balance gas N₂의 가스조건에서 1시간 흡착 후 N₂를 흘려주어 200 °C부터 4 °C/min의 승온 속도로 TPD (Temperature Programmed Desorption)방법을 적용하여 온도에 따른 NO_x 탈착 특성을 확인하였다.

NO_x 제거 특성 평가는 공간속도 (Gas Hourly Surface Velocity, GHSV)는 30,000 h⁻¹를 기준으로 하여 약 1 ml (0.73 g)로 촉매를 장입하였다. Total Flow는 500 cc/min으로 흘려주었고, Balance gas로 N₂, O₂ 농도는 5 vol%, NO 농도 500 ppm, NH₃ 농도 500 ppm으로 흘려주었다. 안정된 평가결과를 얻기 위하여 가스는 바이패스 상태에서 1시간 안정화하였고 온도 구간별로 1시간 동안 유지하며, NO_x 제거 효율이 안정되는 부분의 측정값을 사용하는 방법으로 평가를 진행하였다. NO_x 제거 효율은 Gas

Table 1. Element component of the BaO loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst

	TiO ₂	WO ₃	BaO	V ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂
VWTi	89.15	8.88	-	1.68	0.28	0.02
BaO(3)/VWTi	85.57	9.06	2.92	1.61	0.8	0.03
BaO(5)/VWTi	84.1	8.59	4.73	1.71	0.84	0.04
BaO(7)/VWTi	82.35	8.72	6.54	1.64	0.79	0.05
BaO(10)/VWTi	78.88	9.58	9.17	1.57	0.84	0.03

Analyzer를 사용하여 Inlet과 Outlet NOx 농도를 측정 한 후 식 (1.2)에 의해 계산되었다 [12].

$$NOx \text{ removal efficiency}(\%) = \frac{NOx_{inlet} - NOx_{outlet}}{NOx_{inlet}} \times 100 \quad (1.2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성

BaO가 담지된 VWTi 촉매를 XRF 분석을 통해 시료의 성분을 비교한 결과를 표 1에 나타내었다. BaO는 합성 조건에서 오차범위 내의 분석 결과 확인하였다. 촉매 활성 성분인 V₂O₅의 경우 1 wt% 가량 나타났고 지지체의 열적 안정성을 증가시키는 조촉매 WO₃의 경우 8 wt% 가량 확인하였다. TiO₂의 경우 BaO가 증가함에 따라 상대적으로 지지체의 함량이 감소하였으며, 또한 TiO₂의 원광석으로부터 기인된 SO₃ 및 SiO₂ 등이 미량 존재하였다 [13].

BaO의 함량 및 TiO₂ 감소에 따른 비표면적 특성을 확인하기 위해 BET 분석을 실시하였으며, 시료는 125 µm의 크기로 체거름하여 분석을 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다. BaO가 담지되지 않은 VWTi가 71.46 m²/g으로 가장 높은 비표면적을 나타내었으며, BaO가 3~7 wt% 담지된 촉매의 경우 각각 70.58 m²/g, 70.80 m²/g, 70.01 m²/g으로, 오차 범위 내의 비슷한 비표면적을 나타내었다. 일반적으로 촉매 담체로 사용되는 TiO₂는 비표면적 50~100 m²/g의 범위의 시료가 사용되며, 50 m²/g 이하의 시료의 경우 반응 사이트가 비교적 적고, 100 m²/g 이상의 비표면적을 가진 시료의 경우 세공의 크기가 작아 H₂O 및 SO₂ 분위기에서 NH₃에 의해 생성되는 Ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄)에 쉽게 오염되는 현상을 일으키므로, BaO가 담지된 BaO/VWTi 촉매의 경우 촉매로써 우수한 비표면적 특성을 갖는 것으로 판단된다 [14]. BaO가 10 wt% 담지된 촉매의 경우 VWTi 대비 약 5.51 m²/g 가량 감소하였는데, 이는 비교적 비표면적이 우수한 TiO₂의 함량이 감소한 것에 기인하며, 추가적인 원인을 분석하기 위

Table 2. Specific surface area (S_{BET}), pore volume and pore size of the BaO loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
VWTi	71.4638	0.2682	14.2161
BaO(3)/VWTi	70.5769	0.2413	14.2467
BaO(5)/VWTi	70.8047	0.2469	13.8002
BaO(7)/VWTi	70.011	0.2567	14.2209
BaO(10)/VWTi	65.9462	0.2176	13.5423

Fig. 2. XRD patterns of synthesized V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst with different BaO loadings. (■ TiO₂ Anatase, ▼ Barium carbonate, ◆ Barium oxide)

해 XRD 분석을 실시하였다.

합성된 시료의 결정구조를 관찰하기 위해 실시한 XRD의 분석 결과는 그림 2에 나타내었다. 합성된 5개의 시료 모두는 25.18°에서 TiO₂ Anatase (JCPDS NO. 21-1272) 상과 일치하는 것이 확인되었다 [15]. TiO₂의 경우 3가지의 결정구조를 가지며, Rutile의 경우 열역학적으로 가장 안정하지만 상전이 초기에 판 (plate)상을 형성하며, Anatase 상과 Brookite 상은 결정구조가 유사하지만 Anatase 상의 경우 황 저항 특성 및 비교적 비표면적이 높아 촉매의 산

점을 증가시켜 주로 촉매 지지체로써 활용된다 [16]. XRD 분석에서 27° 및 31° 에서 나타나는 TiO_2 Rutile 및 Brookite 상이 나타나지 않았으며 합성물은 대부분 TiO_2 Anatase 상임을 확인하였다 [17]. V_2O_5 및 WO_3 의 결정구조는 관찰되지 않았으며, 이는 V_2O_5 가 비정질 형태 혹은 직경이 4 nm 이하인 매우 작은 결정으로 이루어져 있음을 나타낸다. 또한 WO_3 의 경우 TiO_2 지지체 내에서 고분산되었거나 고용체 상태로 존재한다는 것을 나타낸다 [12]. 이러한 상태의 WO_3 는 고온에서 rutile 상의 핵 생성 속도보다 Anatase 상의 입성장 속도를 증가시켜 Anatase 상을 안정화시키므로 TiO_2 Anatase 상 결정구조 형성에 영향을 준 것으로 판단된다 [16]. BaO가 담지된 촉매의 경우 28.79° 에서 BaO (JCPDS NO. 30-142) 상이 확인되었으며, 23.8° 에서 Ba 이온과 이산화탄소의 반응에 의해 발생되는 BaCO_3 (JCPDS NO. 1-76-2824)의 피크가 확인되었다 [18,19]. BaO는 LNT와 같은 질소산화물 저감 기술 촉매에 적용되는 대표적인 NO_x 흡착제이며, BaCO_3 는 가스 센서에 적용되는 NO_x 흡착 물질이다 [20]. 이에 따라 TiO_2 에 BaO가 담지됨으로 인해 NO_x Trap 특성을 나타낼 수 있는 BaO, BaCO_3 상을 확인하였다.

Barium oxide와 NO_x 간의 반응에서 NO는 BaO에 의해 질산염으로 형성되게 되며, 촉매 표면의 화학 구조 및 결합 특성을 관찰하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였다. T. Lesage의 문헌에 따르면 1410 과 1330 cm^{-1} wavenumber 사이의 밴드는 Ba^{2+} site를 나타내며, 또한 촉매 표면에서 1545 cm^{-1} wavenumber의 밴드는 질산염을 나타낸다 [21]. 그림 3은 Barium oxide가 담지된 VWTi 촉매의 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다. Ba^{2+} site는 1418 cm^{-1} wavenumber에서 존재하며, BaO가 첨가되지 않은 촉매 대비 BaO의 함량이 증가함에 따라 높은 수준의 Ba^{2+} site를 관찰하였다. Barium oxide가 담지된 촉매의 NO_x 흡착 반응에서 Ba는 NO_x 가 질산염의 형태로 저장되는 흡착 site로써, site가 많을수록 NO_x 의 흡착 성능이 높은 것을 나타낸다. 또한, 1536 cm^{-1} wavenumber에서 질산염을 나타내며 이는 BaO가 담지된 촉매에서만 나타났다.

Barium oxide 함량에 따른 VWTi 촉매의 표면 특성은 SEM을 통해 분석되었으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 합성된 촉매는 부분적으로 응집된 입자의 형태로 구성되었으며 BaO가 담지된 4가지 촉매 모두 $30\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ 의 입자크기를 나타내었다 [22]. 이 결과를 통해 BaO가 담지된 촉매 모두 BaO가 담지되지 않은 촉매와 유사한 표면 형상을 나타내었으며, 특히 BaO는 nanopowder 형태로 혼합되었음에도 응집현상없이 촉매 표면 전체에 분산된

Fig. 3. FTIR spectra of the BaO loaded V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst with different barium content.

Fig. 4. SEM images of the BaO loaded V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst. ((a) VWTi, (b) BaO(3)/VWTi, (c) BaO(5)/VWTi, (d) BaO(7)/VWTi, (e) BaO(10)/VWTi)

것을 확인하였다. 이러한 결과는 BaO가 담지된 SCR촉매가 높은 탈질 효율을 나타낼 수 있음을 보여준다 [12].

3.2. NO_x 흡,탈착 특성 및 NO_x 제거 효율

BaO는 NO_x 흡착제로써 촉매표면 뿐만 아니라 내부의 BaO도 질산염의 형태로 바뀌어 NO_x 를 저장하므로 가스상 물질이 고체표면에 흡착하였다가 내부에 축적되어 가역적으로 흡수되는 현상을 강조하여 흡착 (absorption)대신 흡장 (occlusion)용어를 사용하기도 한다 [11]. 본 연구에서는

Fig. 5. Schematic diagram of the BaO loaded SCR catalyst reaction for NO_x storage and removal on surface of BaO loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ ([O*] is active oxygen)

그림 5 및 아래 식과 같은 NO_x의 흡착 및 탈착 반응이 유도된다. NO 및 NO₂는 아질산염 형태에서 질산염의 형태로 Ba에 흡착되며 최종적으로 산소 분위기에서 질산염 삼량체 (Nitrate Trimer)의 형태로 흡착된다. 촉매에 담지된 Barium은 순수 Ba 형태로 존재하지 않고 BaO, BaCO₃ 등의 상태로 존재하며, NO_x는 BaO에 먼저 흡착되고, BaCO₃ 순서로 흡착된다. 즉, NO_x 흡착 순서가 Barium 상의 형태에 지배되는 것이다 [23]. 흡착된 NO_x는 온도 상승으로 인해 흡착에너지 이상으로 운동에너지가 증가하게 되며, 질산염 및 질산염 삼량체 클러스터의 붕괴를 통해 아질산염 형태로 전환, NO₂의 형태로 탈착되게 되며, 온도가 증가함에 따라 NO_x Trap 역전 현상이 발생하게 된다 [24]. 이후 SCR 촉매 활성온도에서 승온 탈착을 통해 탈착된 NO_x를 활성성분인 Vanadium에 의해 NH₃와 반응하여 NO_x를 환원시킨다.

그림 6은 BaO가 담지된 촉매의 NO_x 흡착 거동을 알아보기 위하여, 반응기 온도 200 °C에서 시간에 따른 NO_x의 변화량을 나타낸 것이다. 그림 6에서 흡착 개시 직후 공급된 NO_x는 촉매에 흡착되며, 흡착되지 못한 NO_x는 그대로 배출된다. BaO의 함량에 따라 NO_x의 흡착 특성이 차이를 나타내며, VWTi 촉매의 경우 빠른 시간에 포화되어 초기 공급되었던 동일한 양의 NO_x가 배출되었고, 이보다 상대적으로 BaO가 다량 담지된 BaO(10)/VWTi의 경우 NO_x 흡착량이 증가함을 알 수 있다. NO_x 흡착 실험 결과를 토대로 NO_x 흡착 개시부터 1시간 동안 NO_x 흡착량을 계산하였을 때, 촉매의 NO_x 흡착량은 BaO의 함량

Fig. 6. Adsorption behaviors of the BaO loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst at gas condition with [NO]=500 ppm, [O₂]=5 vol%, [N₂]=balance and GHSV=30,000 h⁻¹

에 영향을 받으며, VWTi 촉매의 NO_x 흡착량 1.1 μmol/g을 기준으로 BaO(5)/VWTi는 12.59 μmol/g, BaO(10)/VWTi는 20.21 μmol/g의 NO_x가 흡착되었으며, VWTi 촉매 대비 각각 약 12배, 20배의 높은 NO_x 흡착량을 확인하였다. 이러한 Barium oxide의 함량에 의한 NO_x 흡착량의 변화는 FTIR 분석 시 확인된 Ba²⁺ site의 증가에 의한 것으로 판단된다.

그림 7은 흡착이 완료된 촉매의 NO_x 탈착 거동을 알아보기 위하여, BaO가 담지된 촉매를 촉매온도 200 °C 조건에서 1시간 NO_x를 흡착시킨 후, N₂ (500 cc/min) 분위기에서 승온 (4 °C/min)하면서 촉매에서 탈착된 NO_x를 검출한 승온 탈착 실험 결과로, 이를 통해 탈착이 일어나는 온도를 알 수 있다. VWTi는 초기 NO_x가 검출되며 점차 감소하는 현상을 나타내었는데, 이는 NO_x 기체 분자와 촉매 표면 사이의 물리 흡착된 NO_x의 탈착에 기인하는 것으로 보인다. 그에 비해 BaO(5)/VWTi는 촉매온도 290 °C부터 NO_x가 탈착되기 시작하며, 360 °C에서 가장 높은 탈착 피크를 나타낸다. 또한 BaO(10)/VWTi는 232 °C부터 NO_x 탈착 현상이 확인되며, 345 °C에서 가장 높은 탈착 피크를 나타내었다. BaO가 담지된 촉매에서 나타나는 345~360 °C 사이의 NO_x 탈착 피크는 촉매 표면의 BaO에 의한 활성점과 NO_x 분자 사이에 전자가 이동하여 화학 흡착된 NO_x가 탈착 되는 것이다. 탈착 피크는 담지된 BaO의 함량이 많을수록 높은 intensity를 보이는 것을 확인하였다. V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매의 경우 활성온도가 300~400 °C 범위이며, BaO가 담지된 촉매의 탈착 온도가

Fig. 7. Desorption behaviors of the BaO loaded V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ Catalyst

SCR 촉매 활성온도 범위 내에 있으므로 200 °C 이하의 SCR 촉매 활성온도 이하에서 BaO에 의해 흡착된 NOx가 SCR 촉매 활성온도에서 탈착되어 SCR 촉매에 의해 제거 될 수 있을 것으로 판단된다.

흡, 탈착 특성을 나타낸 BaO가 첨가된 VWTi 촉매에 대해 기존의 상용 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ SCR 촉매의 평가조건과 유사한 조건에서 NOx 제거 효율의 변화를 비교하기 위하여 NOx removal efficiency 평가를 실시하였으며 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 촉매의 NOx removal efficiency는 반응 온도가 높아질수록 증가하는 경향을 보이며 400 °C에서 최고 98%의 높은 효율을 나타냈다. 450 °C 이상의 온도에서는 NH₃의 산화에 의해 NOx가 생성되며, 이에 따라 반응에 참여하는 NH₃는 감소하고 NOx의 양은 증가하기 때문에 본 실험에서는 450 °C 이상의 온도는 평가 조건에서 제외하였다 [25]. 200 °C 부터 400 °C 사이의 반응온도에서 BaO의 함량이 3 wt%에서 10 wt%로 증가할 때 NOx 제거 효율은 감소하였으며, BaO 함량이 증가함에 따라 감소율은 증가하는 것으로 확인하였다. BaO(10)/VWTi는 BaO가 가장 많은 양이 담지 됨에 따라 가장 낮은 NOx removal efficiency를 나타내었으며, 이는 앞서 확인하였던 BET분석에서의 비표면적 분석결과와 일치한다. 하지만, BaO(3)/VWTi 및 BaO(5)/VWTi의 경우 350 °C에서 각각 98%, 93%의 효율을 나타내었으며 90%이상의 NOx removal efficiency를 확인하였다. 400 °C에서 BaO(7)/VWTi 촉매는 94%의 NOx removal efficiency를 나타내었으며, 이를 통해 BaO가 담지된 촉매가 SCR 촉매의 활성온도에서 높은 탈질 효율을 가지는 것을 확인하였다.

Fig. 8. NOx removal efficiency of the BaO loaded V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ Catalyst at gas condition with [NO]=300 ppm, [NH₃]=300 ppm, [O₂]=5 vol%, [N₂]=balance and GHSV=30,000 h⁻¹

4. 결 론

합침법을 통해 BaO가 담지된 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ SCR 촉매를 제조하였으며, BaO 담지량을 달리한 BaO/VWTi 분말형 촉매의 함량에 따른 성분, 비표면적, 결정상, 표면특성 분석을 통한 물리적 특성을 비교하였다. 또한, 합성된 BaO/VWTi 촉매를 고정층 반응기를 사용하여 BaO 함량에 따른 NOx 흡착 및 탈착 거동을 측정하였으며, 온도에 따른 NOx 제거 효율을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BaO 함량에 따른 NOx의 흡착 거동을 분석한 결과 상용 SCR 촉매 활성온도 이하인 200 °C에서, VWTi는 1.11 $\mu\text{mol/g}$ 의 NOx를 흡착한 것에 비해 BaO(5)/VWTi 및 BaO(10)/VWTi의 경우 각각 12.59 $\mu\text{mol/g}$, 20.21 $\mu\text{mol/g}$ 의 높은 흡착량을 나타내었다.
2. 탈착 특성 평가 결과, VWTi 촉매는 물리적 흡착에 의한 탈착 현상만을 나타내었으며, BaO(5)/VWTi는 290 °C에서 NOx가 탈착되기 시작하여 360 °C에서 가장 높은 탈착 피크를 나타내었으며, BaO(10)/VWTi는 232 °C부터 탈착 시작, 345 °C에서 가장 높은 탈착 피크를 나타내었다. 피크의 intensity는 담지된 BaO의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 흡착된 NOx가 촉매활성온도 구간에서 탈착되었고, 기존의 SCR 공정에 의하여 제거될 수 있음을 의미한다.
3. 온도에 따른 BaO/VWTi 촉매의 NOx removal efficiency를 비교한 결과 BaO(7)/VWTi 촉매는 400 °C에

서 94%의 효율을 나타내었으며, BaO(3)/VWTi, BaO(5)/VWTi는 350 °C에서 각각 98%, 93%의 효율로 SCR 촉매의 활성 온도에서 BaO가 담지되지 않은 촉매 대비 유사한 90% 이상의 높은 NO_x 제거 효율을 나타내었다.

따라서 BaO(5)/VWTi는 기존 촉매 대비 저온에서 높은 NO_x 흡장 성능을 나타내는 것을 확인하였고 촉매 활성온도 영역인 300~400 °C에서의 탈착거동을 확인하였다. 또한, 탈질평가를 통해 약 93%의 탈질 효율을 확인하여 담지 후에도 높은 활성을 나타내는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업핵심기술개발사업[10067386], 기획재정부의 청정생산시스템기술 연구개발사업[EO180019]으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. M Palash, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, B. M. Masum, I. M. Rizwanul Fattah, and M. Mofijur, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* **23**, 473 (2013).
2. M. Gauss, I. S. A. Isaksen, D. S. Lee, and O. A. Søvde, *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1529 (2006).
3. T. V. Johnson, *SAE Int. J. Engines* **8**, 1152 (2015).
4. Y. Seung Il, *Korean Review of Organizational Studies* **4(1)**, 113 (2007).
5. Y. Zheng, A. D. Jensen and J. E. Johnsson, *Appl. Catal. B* **60**, 253 (2005).
6. X. Feng and W. K. Hall, *J. Catal.* **166**, 368 (1997).
7. J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, M. J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* **30**, 399 (2001).
8. A. Stahl, Zhong Wang, T. Schwämmle, J. Ke, and X. Li, *Catalysts* **7**, 71 (2017).
9. C. Dardiotis, G. Martini, A. Marotta, and U. Manfredi, *Appl. Energy* **111**, 468 (2013).
10. P. Broqvist, I. Panas, E. Fridell, and H. Persson, *J. Phys. Chem. B* **106**, 137 (2002).
11. K. S. Lee, *Study on a LNT/DPF system for simultaneous removal of NO_x and PM of diesel vehicles*, pp. 14, Chonnam National University, Chonnam (2013).
12. B. Jeong, B. Ye, E.-S. Kim, and H.-D. Kim, *Catal. Commun* **93**, 15 (2017).
13. S. S. Park, *Thermal Behavior of TiO₂-based Honeycomb Type SCR Catalyst and the Influence of Cell Density on the Reaction Efficiency*, pp. 67, Gyeongsang National University, Jinju (2010).
14. S.-J. Lee and S.-C. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **19(3)**, 259 (2008).
15. J.-H. Lee, H.-J. Ahn, J.-I. Youn, Y.-J. Kim, S.-J. Suh, and H.-J. Oh, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 900 (2018).
16. G. Cristallo, E. Roncari, A. Rinaldo, and F. Trifirò, *Appl. Catal. A* **209**, 249 (2001).
17. L. Gu, J. Wang, H. Cheng, Y. Du, and X. Han, *Chem. Commun.* **48**, 6978 (2012).
18. S. Wada, H. Chikamori, T. Noma, and T. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 245 (2000).
19. D.-Y. Lu, M. Sugano, W.-H. Su, and T. Koda, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 703 (2005).
20. A. Groß, T. Weller, H. L. Tuller, and R. Moos, *Sensor Actuat. B Chem.* **187**, 461 (2013).
21. T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, and M. Daturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4435 (2003).
22. I.-J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 110 (2017).
23. L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, and E. Tronconi, *J. Catal.* **204**, 175 (2001).
24. P. J. Schmitz and R. J. Baird, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4172 (2002).
25. H.-C. Jeong, S.-M. Sim, Y.-D. Kim, S.-J. Jeong, and W.-S. Kim, *Transactions of KSAE* **20(1)**, 20 (2012).