

**NH₃에 의한 NO의 선택적 촉매환원반응에 있어서
V₂O₅/TiO₂촉매의 격자산소의 역할**

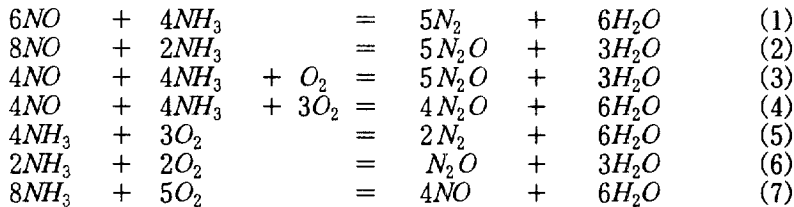
문승현, 이호택, 이현구
서울대학교 화학공학과

**The Role of Lattice Oxygen in the Selective Catalytic Reduction
of NO by NH₃ over V₂O₅/TiO₂ Catalyst**

Seung-Hyun Moon, Ho-Taek Lee, and Hyun-Ku Rhee
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

NH₃를 환원제로 사용하여 NO를 저감하는 선택적 촉매환원공정에서 진행되는 주반응들은 아래와 같다.



(1) - (4)반응은 NO가 환원되는 반응이고 (5) - (7)반응은 NH₃가 산화되는 반응이다. 한편 (1) - (4)반응중 (1), (2)반응은 산소가 반응에 참여하지 않는 경우이고 (3), (4)반응은 산소가 반응에 참여하는 경우로서 일반적으로 NO의 저감은 산소가 참여하는 (3), (4)반응에 의해서 이루어지고 있다. 또한 현재 상용화되어 있는 선택적 촉매환원공정에 가장 많이 사용되는 V₂O₅/TiO₂촉매의 경우 산소가 존재하는 조건에서 NO전환율이 300 - 400℃에서 최대의 전환율을 보이고 있는데, 이는 이 온도 이상에서 NH₃의 산화반응이 진행되기 때문인 것으로 알려져 있다. 즉 선택적 촉매환원반응에서 산소는 반응온도에 따라 NO전환율을 증가시키기도 하고 감소시키기도 한다.

산소가 NO와 NH₃의 반응활성을 증가시키는 현상은 Markvart and Pour⁽¹⁾가 Pt/Al₂O₃촉매에서 처음 발견하였는데 Murakami et al.⁽²⁾과 Nobe et al.⁽³⁾는 V₂O₅-Al₂O₃촉매에 있어서도 유사한 결과를 보고하였으며 Wong⁽⁴⁾은 NH₃의 산화반응이 무시될 수 있는 205℃에서 실험을 하여 V₂O₅-TiO₂ 촉매에서도 낮은 산소분압(0.1%) 영역에서는 활성이 현저하게(약 10배) 향상된다고 발표하였다. Echigoya et al.⁽⁵⁾은 Cr₂O₃-Al₂O₃촉매를 산소로 전처리하면 반응활성이 급격히 증가함을 보였다. Murakami et al.은 이와 같은 산소에 의한 반응활성 증가는 기상의 산소가 V(IV)-OH를 산화시켜 반응에 참여하는 V(V)=O의 생성을 원활하게 하기 때문이라고 제안하고 있다.

Wong의 실험에서 TiO₂에 담지된 촉매의 경우 anatase형 TiO₂에 담지된 것의 활성이 rutile의 경우보다 높은 활성을 보였는데 이는 rutile형 TiO₂를 만들기 위해 고온에서 열처리를 할 때 표면적이 급격히 줄고 V₂O₅의 산소가 비가역적으로 손실된 결과로 설명하였다.

이상과 같이 산소가 반응에 참여하여 반응활성에 큰 영향을 준다는 사실은 분

명하나 반응에 참여하는 산소의 근원에 대해서는 이견이 많다. 즉 반응에 참여할 수 있는 산소로는 ① 기상의 산소, ② 격자산소, 또는 ③ NO중의 산소를 고려할 수 있는데 NO는 산소상태로 반응에 참여하지 않으므로 논외로 하고 가능성 있는 산소로 격자산소와 기상의 산소를 들 수 있는데 이들 산소의 종류에 따라 아래와 같이 반응 기구가 달라진다.

- 1) 격자산소가 반응에 참여하고 기상의 산소는 격자산소를 보충한다.
- 2) 기상의 산소가 반응에 직접 참여한다.
- 3) 산소는 반응에 직접 참여하지 않고 산화상태를 변화시킨다.

산소가 선택적 촉매환원 반응에 미치는 영향을 알아 보는 방법으로 ① 산소가 있는 조건과 없는 조건에서 NO 전환율의 차이를 측정하는 방법과 ② 산소의 공급을 pulse로 하여 응답을 측정하는 방법이 있다. ①의 방법으로는 산소가 반응활성에 기여하는 정도를 알 수 있지만 산소의 기원과 반응참여 경로를 알 수 없다. ②의 방법은 산소의 공급과 중단시 NO 배출농도를 측정하는 방법으로서 산소의 공급개시때에 비해 중단시 응답시간이 긴 점이 격자산소의 반응참여를 보여주는 것으로 해석되고 있다. 그러나 이와 같은 격자산소의 반응참여 정도는 온도에 따라 다르다. 따라서 본 연구에서는 여러온도에서 산소와 NH₃, 그리고 NO의 pulse에 대한 응답을 관찰하는 실험을 통하여 각 반응물이 반응에 참여하는 경로를 파악하는 실험을 하였으며 이와 더불어 TGA와 질량분석기를 연결하여 NH₃분위기에서 격자산소의 탈리정도를 파악하고 계속하여 공기분위기에서 무게 변화와 배출가스의 성분분석을 통한 격자산소의 재생정도를 파악하고자 하였다.

실험

1) Pulse 반응실험

NH₃-NO-O₂반응계에서 각 반응물을 pulse로 공급하여 각 반응물이 반응에 참여하는 경로를 파악하고자 16분 간격으로 반응물의 공급과 중단을 반복하여 배출가스의 조성을 분석하였다.

2) TGA실험

아래 Fig. 1과 같은 온도 profile로 먼저 NH₃분위기에서 실험을 하고 연속하여 공기분위기에서 동일한 실험을 반복하여 NH₃에 의한 격자산소의 탈리와 공기에 의한 격자산소의 재생정도를 파악하였으며 이때 격자산소가 어떤 형태로 배출되는지에 대하여 고찰하였다.

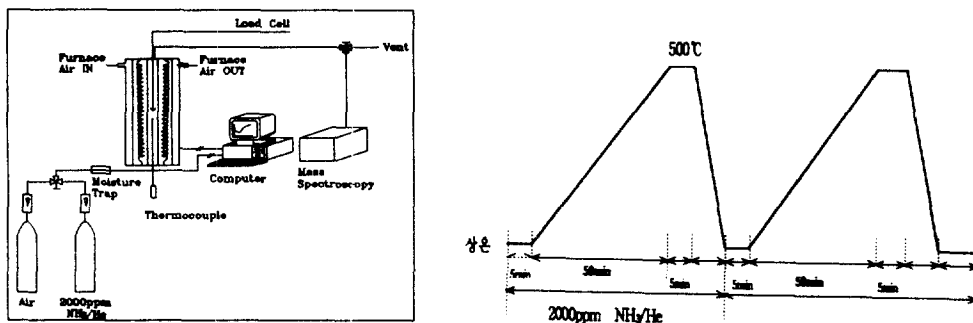


Fig. 1 TGA experimental apparatus and temperature profile

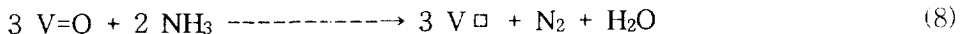
결과 및 토론

1) Pulse반응실험

Fig. 2는 NH₃-NO-O₂반응계에서 각 반응물을 pulse로 공급하여 배출되는 농도를 측정한 결과로서 산소를 pulse로 공급한 경우 300℃까지는 산소공급시 NO농도가 급격히 감소하는 반면 산소공급 중단시 NO농도는 시간지연과 함께 완만한 증가를 보여 격자산소에 의하여 반응활성이 유지되고 있음을 알 수 있다. 이 때 NH₃ 농도는 산소공급시에도 완만하게 감소하지만 산소공급 중단시에는 NO보다 더 큰 시간 지연과 함께 매우 완만하게 증가하고 있다. 이는 NO보다 NH₃의 흡착량이 많기 때문이다. 한편 300℃에서 NH₃, NO, 산소를 각각 pulse로 공급한 경우 NH₃를 pulse로 공급할 때 배출되는 NO와 NH₃의 농도가 상대적으로 낮아 NH₃ pulse의 간격을 적절히 조절할 경우 미반응 NH₃의 농도를 줄이면서 높은 NO전환율을 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

2) TGA 실험

Fig. 3은 여러 가지 담지율의 V₂O₅/TiO₂에 대한 TGA실험 결과로서 3,600초까지는 NH₃분위기이고 이후부터는 공기분위기이다. 그림에서 볼 때 NH₃분위기에서는 담지율에 관계없이 무게감량이 일어나고 있지만 공기분위기에서는 3wt.% V₂O₅/TiO₂까지 추가의 무게감량 또는 현재무게를 유지하는 반면 9wt.% V₂O₅/TiO₂부터는 무게의 증가가 나타난다. 한편 bulk상태의 V₂O₅나 TiO₂의 경우에는 공기분위기에서 무게증가가 없다. 이는 V₂O₅가 TiO₂에 담지되어 강한 상호작용이 생기고 본 연구에서 사용된 TiO₂(Degusa사 제품)에 V₂O₅를 monolayer로 담지할 수 있는 양이 3 - 6wt.%인 점에 비추어 볼 때 monolayer이상으로 담지된 V₂O₅는 담체인 TiO₂와의 상호작용이 약하여 격자산소의 출입이 자유로운 데에 기인한다고 판단된다. 한편 Fig. 4는 TGA실험시 배출되는 가스의 조성을 질량분석기로 측정한 것으로서 12wt.%V₂O₅/TiO₂의 경우 공기분위기에서 H₂O의 배출이 많다. 이 경우 H₂O에 포함된 산소종이 기상의 산소로 부터 공급된 것이라면 무게감량이 있어야 하지만 무게증가가 있는 이유는 NH₃분위기에서 V=O가 격자산소의 탈리로 V□상태로 존재하기도 하고 NH₃를 흡착한 상태로 존재하기도 하는데 공기분위기에서는 V□가 V=O상태로 재산화되어 주변의 흡착된 NH₃와 Bosch등⁽⁶⁾이 제안한 아래의 반응에 의해 H₂O를 생성하는 반응을 진행한다. 따라서 V=O에서 V□상태로 전환된 site가 많을수록 H₂O의 생성이 많고 무게증가가 있게 되므로 격자산소가 반응에 참여한다는 사실을 확인할 수 있다.



참고문헌

1. Markvart, M. and V.C. Pour, *J. Catal.*, 7, 279, 1967.
2. Y. Murakami, M. Inomata, K. Mori, T. Ui, K. Suzuki, A. Miyamoto and T. Hattori, "Preparation of Catalysts III", Elsevier, Amsterdam, 1983.
3. Nobe, K., G.L. Bauerle and S.C. Wu, *EPA-600/7-76-026*, October 1976.
4. Wong, W.C., *M.S. Thesis*, School of Engr. and Applied Sci., UCLA, 1979.
5. Echigoya, E., Niiyama, H., Ebitani, A., Iida, H. and Ookawa, T., *Bull. Japan Pet. Inst.*, 17, 232, 1975.
6. H. Bosch, F.J.J.G. Janssen, J. Oldenzijl, F.M.G. van den Kerkhof, J.G. van Ommen and J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, 25, 1983.

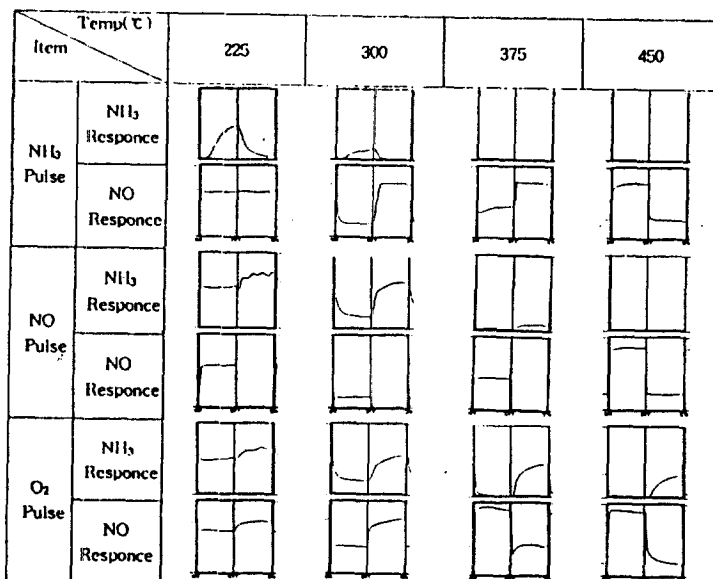


Fig. 2 Transient behavior of reactant concentrations in the NH₃-NO-O₂ reaction

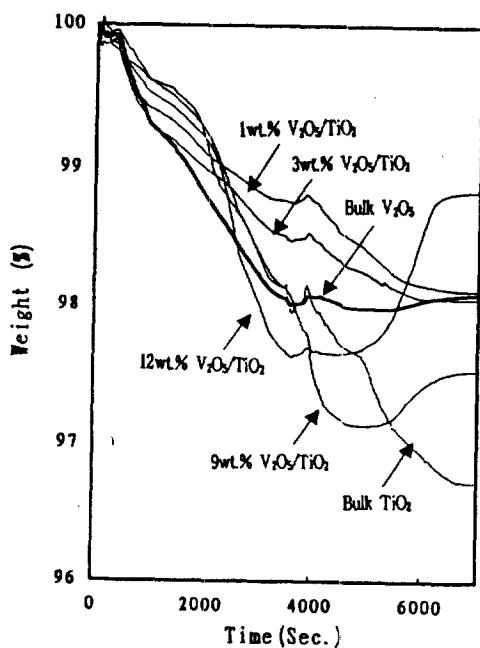


Fig. 3. TG Analysis of V₂O₅/TiO₂ catalysts

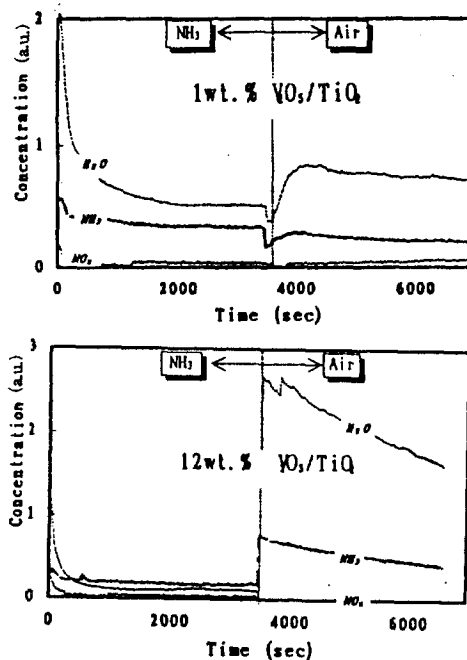


Fig. 4. Product concentrations after TGA