

## Preparation of $WO_3/TiO_2$ and $V_2O_5/TiO_2$ powders and their catalytic performances in the SCR of $NO_x$

Tae Suk Lee, In Gyu Lee, Byeong Woo Lee<sup>†</sup> and Dong Woo Shin\*

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

\*School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received September 15, 2006)

(Accepted September 29, 2006)

**Abstract** An investigation of the influence of  $WO_3$  and  $V_2O_5$  catalysts on the microstructure, phase formation and selective catalytic reduction (SCR) efficiency of the synthesized SCR powders has been carried out. A commercial anatase- $TiO_2$  was used as the catalysts support. For  $WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$ , the W loading to the  $TiO_2$  support led to the lower in anatase to rutile transition temperature from  $1200^\circ\text{C}$  of  $TiO_2$  support to  $\sim 900^\circ\text{C}$ . The transition temperature was also lowered to below  $650^\circ\text{C}$  in the  $V_2O_5$  (5 and 10 wt%) added composition. The  $WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$  SCR powder obtained at  $450^\circ\text{C}$  showed near 100 % of  $NO_x$  conversion efficiency at  $350\sim 400^\circ\text{C}$  and for the powder prepared at  $650^\circ\text{C}$  the same efficiency was achieved in wider temperature range  $300\sim 400^\circ\text{C}$ . The highest  $NO_x$  conversion efficiency of 100 % was obtained in the  $V_2O_5(5\text{ wt}\%)/TiO_2$  SCR composition calcined at  $650^\circ\text{C}$  in the relatively wider temperature range  $250\sim 350^\circ\text{C}$ , while the catalytic efficiency considerably decreased for the  $V_2O_5(10\text{ wt}\%)/TiO_2$ . The lowered conversion efficiency of  $NO_x$  observed in the  $V_2O_5(10\text{ wt}\%)/TiO_2$  composition calcined at  $650^\circ\text{C}$  was considered to be correlated with the lowered surface area resulting from the increased crystallite growth by highly reactive vanadium loading.

**Key words** Selective catalytic reduction (SCR),  $WO_3/TiO_2$ ,  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $NO_x$  conversion, anatase  $TiO_2$

## $WO_3/TiO_2$ 와 $V_2O_5/TiO_2$ 분말의 합성 및 $NO_x$ 제거 SCR 특성

이태석, 이인규, 이병우<sup>†</sup>, 신동우\*

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 606-791

\*경상대학교 나노신소재공학부, 진주, 660-701

(2006년 9월 15일 접수)

(2006년 9월 29일 심사완료)

**요약** Anatase  $TiO_2$ 에  $WO_3$  및  $V_2O_5$  촉매를 첨가하여 SCR(selective catalytic reduction)용 분말을 합성하였으며, 촉매 첨가가 합성분말의 미세구조, 상합성 및 SCR 촉매능에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 촉매의 지지체로 사용된 상용 anatase- $TiO_2$ 에서 rutile 단일상으로의 상전이 온도는  $1200^\circ\text{C}$ 이었다. 그러나  $WO_3$ 를 10 wt% 첨가하면 이 상전이 온도가  $900^\circ\text{C}$ 로 낮아졌으며,  $V_2O_5$ 를 첨가(5와 10 wt%)할 경우  $650^\circ\text{C}$  이하로 낮아졌다.  $450^\circ\text{C}$ 에서 제조된  $WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$  SCR 분말은  $350^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 100 %에 가까운 우수한  $NO_x$  변환효율을 보였다.  $650^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 경우, 보다 넓은  $300\sim 400^\circ\text{C}$  온도영역에서 100 % 가까운 우수한 촉매능을 보였다.  $650^\circ\text{C}$ 에서 합성된  $V_2O_5(5\text{ wt}\%)/TiO_2$  촉매분말은 넓은 온도범위 ( $250^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ )에 걸쳐 100 %에 달하는 가장 우수한  $NO_x$  변환효율을 보였다.  $650^\circ\text{C}$  합성분말의 경우 10 wt%의  $V_2O_5$  첨가는 5 wt%  $V_2O_5$  첨가 때 보다 분말물성과 촉매물성이 저하되었으며, 이는  $V_2O_5$ 의 높은 반응성으로 인한, 촉매의 입자성장에 따른 비표면적감소 때문으로 해석된다.

### 1. 서론

발전소, 대규모 화학공장, 도시 소각로 등 고정원에서

발생하는 폐가스 중  $NO_x$ 는 광화학 스모그와 오존층 파괴 등을 일으키는 대표적인 환경오염원으로 알려져 있으며[1], 이를 효율적으로 저감시키기 위해 선택적촉매환원법(selective catalytic reduction, SCR)[2-4]이 개발되어 사용되고 있다. SCR법은 촉매의 존재 하에 암모니아 가스를 주입 하여  $NO(x=1)$ 를 물과 무해한  $N_2$ 로 환원(제거)시키는 방법으로[4] 다음과 같이 그 반응식을 나타낼

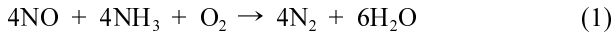
<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-51-410-4356

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: bwlee@hhu.ac.kr

수 있다[4].



SCR 기술과 관련되어 여러 금속산화물들이 촉매로 첨가(담지)되고 있으며[4, 5], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 고정원의 NO<sub>x</sub> 제거에 높은 활성을 보여주고 있어 널리 사용되고 있다[6-10]. 이때 촉매금속산화물이 담지되어 있지 않을 경우, 즉 (TiO<sub>2</sub>) 지지체만으로는 NO<sub>x</sub> 제거 효율이 매우 낮은 것으로 알려져 있다[10]. 이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 ~300°C에서 최고의 활성 도달 후 점차 감소하는 경향을 보이며, SO<sub>2</sub>가 함유된 배기가스 하에서 동작할 경우 원하지 않는 반응성 높은 SO<sub>3</sub>를 형성하고, anatase에서 촉매능이 떨어지는 rutile 상으로의 전이온도를 낮춰 TiO<sub>2</sub>의 열적 안정성을 저하시키는 등의 문제점이 발견되었다[4, 7]. 이러한 문제점들 때문에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 단독으로 쓰기 보다는 WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> 등을 조촉매로 첨가하여 성능을 향상시켜 사용하고 있다[11-15].

최근 가장 많이 연구되고 있는 SCR 조성은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계이며 일반적으로 조촉매인 WO<sub>3</sub>가 10 wt% 정도 첨가 되고 주촉매인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 5 wt% 이하로 첨가되어 사용되고 있다[12-15]. 촉매가 첨가된 분말은 일반적으로 honeycomb 형태로 성형되며, 약 300°C에서 700°C 범위에서 열처리하여 소성체를 만든 후 사용하게 된다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계 SCR 조성이 많이 사용되고 있기는 하나 아직까지 촉매로 첨가되는 WO<sub>3</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 개별 금속산화물들이 SCR용 TiO<sub>2</sub> 분말의 물리적 물성에 미치는 영향 및 열처리(소성) 온도가 촉매능에 미치는 영향은 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 SCR에서 담지 혹은 지지체(matrix)를 이루는 TiO<sub>2</sub>와 촉매역할을 하는 첨가제들과의 상호관계 및 이에 따른 NO<sub>x</sub>의 분해능에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 즉 SCR용 분말합성 및 물성에 대한 이해를 위해 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 및 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 합성하였으며, 열처리 온도에 따른 상(phase) 합성, 비표면적 변화, morphology 등 분말물성과 이러한 분말의 물리적 물성이 SCR 촉매의 NO<sub>x</sub> 분해능에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 이러한 연구는 궁극적으로 가장 많이 응용되는 있는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계 SCR 촉매의 물성 설계 및 해석에도 많은 도움이 될 수 있을 것으로 여겨진다.

## 2. 실험 방법

지지(담지)체 원료로는 TiO<sub>2</sub>(Nano Co., 96%)를 사용하였으며 WO<sub>3</sub>(Kanto, 99%)와 NH<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>(Junsei, 99%)를 촉매 첨가제로 사용하였다. 주 원료로 사용된 TiO<sub>2</sub>는

sulfate(SO<sub>3</sub>로 2%)되어 있었으며 주불순물로는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.59%) 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.12%)인 SCR용으로 개발되어진 분말을 사용하였다.

WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매 제조를 위해 anatase TiO<sub>2</sub> 분말에 10 wt%의 WO<sub>3</sub> 분말을 섞고 에틸알코올을 분산매로 사용한 ball milling을 통해 혼합분말을 제조하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매 제조를 위해서는 암모늄-바나테이트(NH<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>)를 뜨거운 증류수에 녹여 TiO<sub>2</sub> 분말에 함침 시키는 습식담지법으로 SCR용 분말을 합성하였으며, 첨가량이 촉매능에 미치는 영향을 알아보기 위해 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 wt%로 환산하여 NH<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>의 첨가량을 조절(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 5 wt% 및 10 wt%)하였다. 이렇게 제조된 WO<sub>3</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 담지된 SCR 원료에 대해 상온 및 200°C~1000°C로 열처리하였으며 입자크기 및 분포, 응집의 크기 및 형태, 상합성, 담지된 촉매의 분포 등에 대해 X-ray diffractometer (XRD, Cu-Kα), Scanning electron microscope(SEM) 및 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적측정기 등을 이용하여 측정 및 분석하였다.

제조된 각 SCR 촉매의 촉매능 측정을 위해 고정층 반응기를 이용한 NO<sub>x</sub> 제거율 실험을 수행하였다. NO<sub>x</sub> 원료로는 NO 가스를 사용하였으며 가스 공급농도는 500 ppm 이었다. NH<sub>3</sub>/NO: 0.9, 6 vol% O<sub>2</sub>, 가스 공간 속도: 100,000 h<sup>-1</sup> 조건 하 250~400°C 범위에서 50°C 간격으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. SCR용 분말들의 열처리에 따른 분말물성

#### 3.1.1. TiO<sub>2</sub> 지지체 분말

본 연구에서 지지체로 사용된 TiO<sub>2</sub>는 높은 BET: 280 m<sup>2</sup>/g 값을 가지는 반응성 높은 anatase 상 분말이었다.

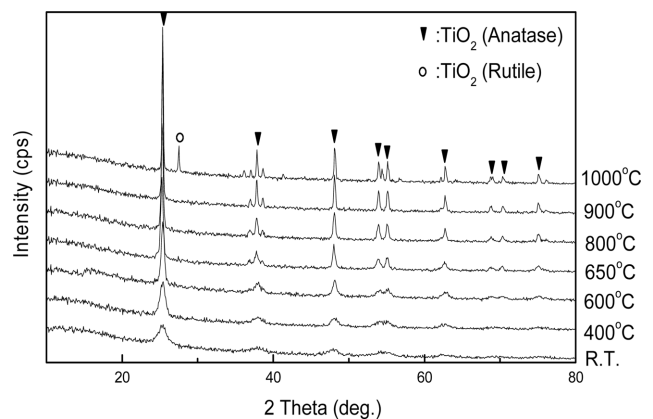


Fig. 1. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> support heat-treated at different temperatures.

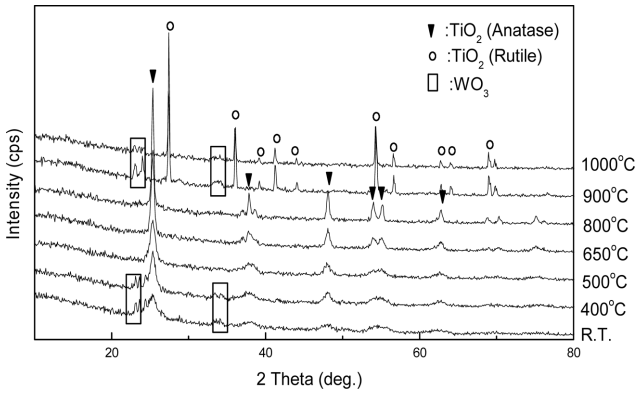


Fig. 2. XRD patterns of  $WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$  catalyst heat-treated at different temperatures.

Fig. 1에 촉매 지지체로 사용되는 이  $TiO_2$  분말을 상온에서  $1000^\circ C$ 까지 열처리하면서 측정한 XRD 결과를 나타내었다.  $200^\circ C \sim 900^\circ C$ 까지 anatase 상이 유지되나  $1000^\circ C$ 부터 rutile 상이 나타나기 시작하였다. 이 분말은  $1200^\circ C$ 로 열처리 하면 완전한 rutile상으로 전이하였다.

3.1.2.  $WO_3/TiO_2$  분말

각각의 온도별로 열처리한 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다.  $WO_3/TiO_2$  분말은  $400^\circ C$ 까지는  $TiO_2$ (anatase)와  $WO_3$  혼합상을 유지하나  $500^\circ C$ 부터 anatase 단일상을 형성함을 보여주고 있다. Fig. 1의 순수한 지지체의 결과에서와는 달리  $WO_3$ 의 첨가로 인해 rutile로의 상전이 온도가  $900^\circ C$ 로  $300^\circ C$  가량 낮아지는 결과를 보이고 있다. 이는  $WO_3$ 의 첨가가 rutile로의 상전이 온도를 높인다는 발표[16]와는 정반대의 결과로 본 연구에서 사용된 SCR용 분말의 어떤 특성이 이러한 결과를 가져왔는지에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다. 또 하나의 흥미 있는 결과는  $800^\circ C$ 까지는 anatase 단일상을 유지하나  $900^\circ C$ 부터는 rutile로 바뀌면서 다시 상분리가 일어나  $WO_3$ 상이 보이는 것이다. 이러한 결과는 anatase와 rutile 결정상의 텅스텐(W)에 대한 용해도가 달라서 일어나는 현상으로 해석되며 anatase의 경우가 W의 용해도가 커 저온에서도 쉽게 고용체를 이루고 있음을 보여준다.

3.1.3.  $V_2O_5/TiO_2$  분말

$V_2O_5$ 가  $TiO_2$  격자 및 분말 물성에 미치는 영향을 체계적으로 알아보기 위해  $V_2O_5$ 를 5 및 10 wt%로 첨가하였다. 각각의 온도별로 열처리한 XRD 결과를 Fig. 3와 4에 나타내었다.  $V_2O_5/TiO_2$  분말의 경우  $V_2O_5$  원료인  $NH_3VO_4$ 가 비정질이어서 상온에서  $600^\circ C$ 까지는  $TiO_2$ (anatase) 상만이 보이고 있다. FT-IR(Fourier transform-infrared)과 TG-DTA(thermo-gravimetric and differential

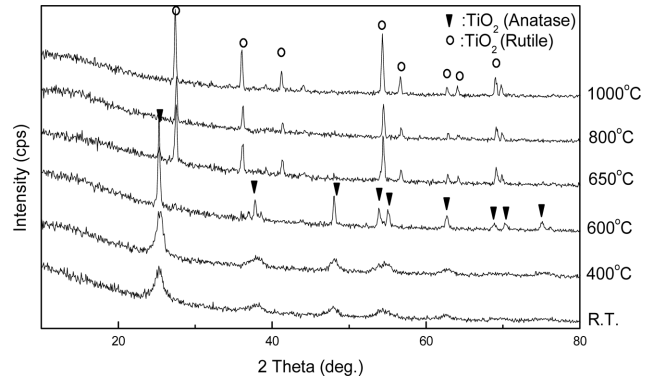


Fig. 3. XRD patterns of  $V_2O_5(5\text{ wt}\%)/TiO_2$  catalyst heat-treated at different temperatures.

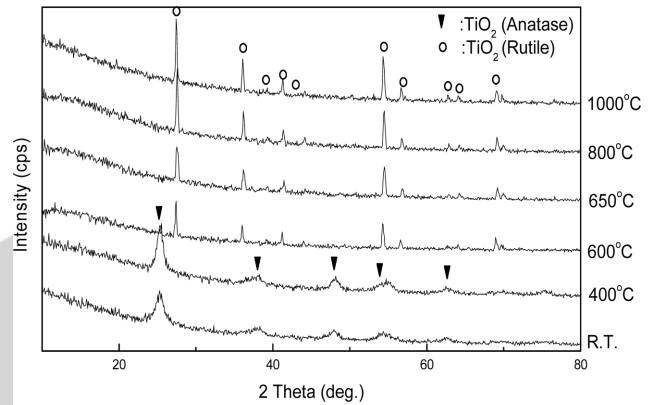


Fig. 4. XRD patterns of  $V_2O_5(10\text{ wt}\%)/TiO_2$  catalyst heat-treated at different temperatures.

thermal analysis)를 사용한 추가적인 연구에서는  $NH_3VO_4$ 의 분해 및  $TiO_2$ 와의 단일 상 형성온도가  $\sim 400^\circ C$ 임을 알 수 있었다. 5 wt%의  $V_2O_5$ 가 첨가된 분말의 XRD 결과(Fig. 3)는 이미  $650^\circ C$ 에서 anatase가 거의 사라지며 rutile 상으로의 합성이 이루어졌음을 알 수 있다. 이는  $V_2O_5$ 의 첨가가 rutile로의 상전이 온도를 낮춘다는 결과 [16]와 일치한다. 10 wt%의  $V_2O_5$ 가 첨가된 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 결과(Fig. 4)에서는 rutile 상으로의 합성이 이제까지의 결과 중 가장 낮은  $600^\circ C$  이하임을 알 수 있었다.  $V_2O_5/TiO_2$  조성에선 텅스텐에서 보였던 rutile로의 상전이에 따른  $WO_3$  분리와 같은  $V_2O_5$  상 분리는 발견되지 않았다.

3.2. SCR용 분말들의 미세구조 및 촉매활성도

3.2.1. 분말미세구조

첨가물이 담지된 SCR 분말은 전술하였듯이 일반적으로  $700^\circ C$  이하에서 소성하여 사용하게 된다. Fig. 5에  $650^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리된 SCR용 분말들에 대해 전자현미경(SEM)으로 관찰한 미세구조를 나타내었다.

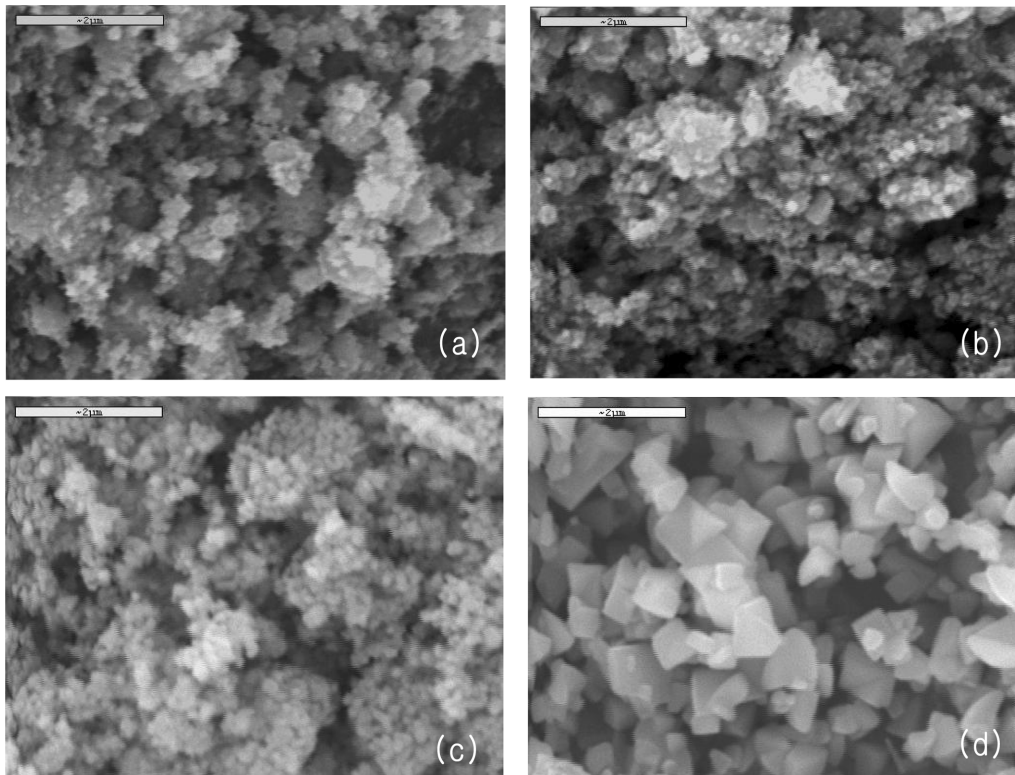


Fig. 5. SEM morphology of the samples prepared at  $650^\circ\text{C}$  (bar:  $2\ \mu\text{m}$ ) : (a)  $\text{TiO}_2$  support, (b)  $\text{WO}_3(10\ \text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ , (c)  $\text{V}_2\text{O}_5(5\ \text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ , and (d)  $\text{V}_2\text{O}_5(10\ \text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ .

Fig. 1~4의 결과에서 보면  $650^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 경우  $\text{TiO}_2$  지지체와  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  분말은 anatase였으며,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 5 wt% 및 10 wt% 담지된 경우엔 rutile 상이었다.

촉매 첨가물이 담지되어 있지 않은  $\text{TiO}_2$ 의 경우 SEM으로 관찰한 미세구조는, 매우 미세한 1차입자들이 응집체(2차입자)를 형성하고 있었으며, 이에 따라 1차입자들의 물성이 반영되는 비표면적은  $81\ \text{m}^2/\text{g}$ 으로 비교적 높은 값을 나타내고 있었다.  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 의 경우 비표면적은  $82\ \text{m}^2/\text{g}$ 로  $\text{TiO}_2$ 와 거의 같았으며 역시 미세하고 반응성 높은 분말을 형성하고 있었다.

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 에선 5 wt%  $\text{V}_2\text{O}_5$  첨가의 경우 결정립의 성장이 보이고 있으며, 따라서 비표면적 값은  $36\ \text{m}^2/\text{g}$ 로 상당히 낮아져 있었다. 이는 V의 높은 반응성을 반영하는 결과로 여겨진다. 10 wt%  $\text{V}_2\text{O}_5$  첨가 시 비표면적 값은  $3.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 으로 5 wt% 첨가 시 보다 1/10로 줄어들어 있었으며, 이는 Fig. 5의 SEM 미세구조에서도 확인할 수 있듯이  $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$  크기의 비교적 큰 rutile 결정립 성장이 일어나기 때문이다. 이러한 저온에서의 높은 반응성으로 인해  $600^\circ\text{C}$ 에서 이미 rutile상을 형성하며 상과 미세구조 등 모든 물성이  $\text{WO}_3$ 를 담지한 분말과는 다르게 된다.

### 3.2.2. SCR용 분말들의 촉매활성도

각기 다른 첨가원료별로 담지된 SCR 분말들에 대한

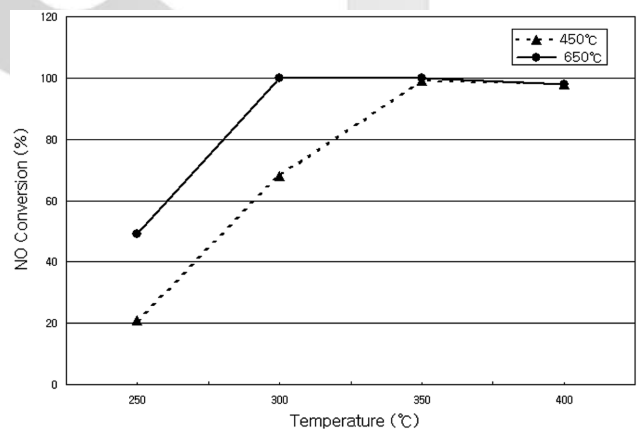


Fig. 6. Conversion of NO versus temperature over  $\text{WO}_3(10\ \text{wt}\%)/\text{TiO}_2$  catalyst obtained at different synthesis temperatures of  $450^\circ\text{C}$  and  $650^\circ\text{C}$ .

$\text{NO}$  가스 분해능으로 측정된 촉매활성도를 Fig. 6~8에 나타내었다. 본 연구에서는 소성온도와 그에 따른 분말 물성이 촉매능에 미치는 영향에 대해 체계적으로 연구하기 위해, 촉매 첨가물들이  $\text{TiO}_2$  격자에 완전히 용해되는  $650^\circ\text{C}$ 와 소성처리의 하한온도에 가까우며 첨가물들이 불완전하게 고용되어 있다고 여겨지는  $450^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 그 촉매능을 측정 비교하였다.

$\text{WO}_3/\text{TiO}_2(\text{anatase})$  SCR의 경우(Fig. 6),  $450^\circ\text{C}$ 에서

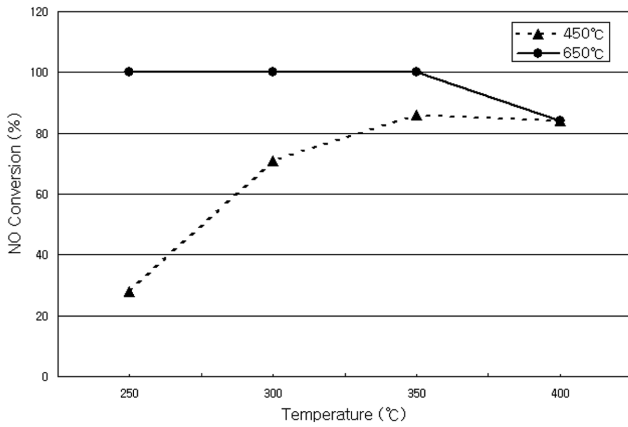


Fig. 7. Conversion of NO versus temperature over  $V_2O_5(5 \text{ wt\%})/TiO_2$  catalyst obtained at different synthesis temperatures of  $450^\circ\text{C}$  and  $650^\circ\text{C}$ .

소성한 경우 저온( $250^\circ\text{C}$ )에서 측정된 촉매능은 약간 낮으나 고온( $350\sim 450^\circ\text{C}$ )에서는 거의 100%에 가까운 큰 촉매능을 보였다.  $650^\circ\text{C}$ 에서 소성한 경우에도 역시 저온( $250^\circ\text{C}$ ) 촉매능은 떨어졌으나  $300^\circ\text{C}$  이상에서는 거의 100%에 가까운 큰 촉매능을 보였다. 이때 고온( $650^\circ\text{C}$ )에서 소성한 분말에서 전반적인 효율의 상승이 나타났으며, 가장 큰 효율을 보이는 온도는 소성온도 증가에 따라 저온 쪽으로 이동하였다.

5 wt%의  $V_2O_5$ 가 첨가된 분말은 우수한 촉매능을 보이고 있으며  $450^\circ\text{C}$ 에서 소성한 분말( $V_2O_5/TiO_2(\text{anatase})$ )의 경우  $350\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 80% 이상의 촉매능을 보이고 있다(Fig. 7).  $650^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 분말( $V_2O_5/TiO_2$ (대부분 rutile))의 경우 저온( $250^\circ\text{C}$ )에서 부터  $350^\circ\text{C}$ 까지 100%에 달하는 가장 우수한 NO 분해능을 보여주고 있다.  $650^\circ\text{C}$ 에서 소성한 분말의 비표면적 값은  $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 상당히 낮아져 있었으므로 우수한 촉매능의 원인이 미세한 입경을 가지는 분말물성이기 보다는  $V_2O_5$  촉매 자체의

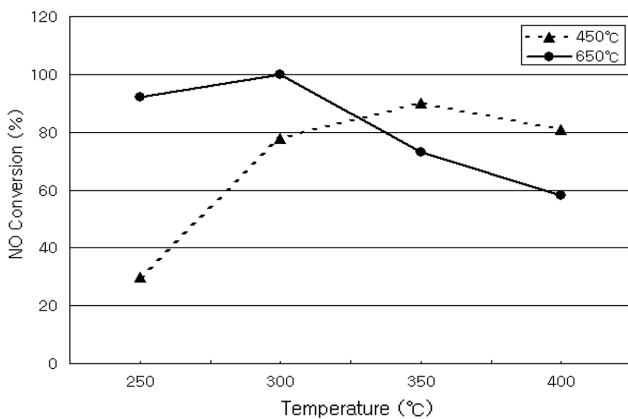


Fig. 8. Conversion of NO versus temperature over  $V_2O_5(10 \text{ wt\%})/TiO_2$  catalyst obtained at different synthesis temperatures of  $450^\circ\text{C}$  and  $650^\circ\text{C}$ .

높은 촉매능 때문으로 보이며, rutile에서도 NO 변환율이 떨어지지 않음을 보이고 있어 이에 대한 추가적인 규명이 필요하다.

10 wt%의  $V_2O_5$ 를 첨가하고  $450^\circ\text{C}$ 에서 소성한 분말( $V_2O_5/TiO_2(\text{anatase})$ )의 경우 역시  $350\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 80% 이상의 촉매능을 보이고 있었으며,  $650^\circ\text{C}$ 에서 소성한 경우  $350^\circ\text{C}$ 에서 peak를 이루며 높은 촉매능을 보여주고 있었으나  $350^\circ\text{C}$  이상 고온효율은 급격히 감소하였다(Fig. 8). 역시 가장 큰 효율을 보이는 온도가  $450^\circ\text{C}$ 에서 보다 저온 쪽으로  $50^\circ\text{C}$  정도 이동하였다. 결정립의 성장이 거의 없는  $450^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 분말의 경우  $V_2O_5$ 의 첨가량이 SCR 촉매 물성에 별다른 영향을 미치지 못하나  $650^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 경우 10 wt%  $V_2O_5$  첨가는 비표면적 값을  $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 급격히 낮추어 5 wt%  $V_2O_5$  첨가시 보다 촉매능의 저하를 가져옴을 알 수 있다. 이때 결정립의 과다성장으로 비표면적이 매우 낮은 값을 가지고 있었음에도, 250,  $300^\circ\text{C}$ 에선 90% 이상의 NO 분해능을 보이는 결과로 보아,  $V_2O_5$  자체의 우수한 촉매능을 알 수 있다. 10 wt%  $V_2O_5$  첨가는 5 wt% 첨가 보다 전반적인 촉매물성의 저하를 가져와  $V_2O_5$ 의 경우 그 첨가량이 10 wt% 이하로 조절되어야 함을 보여주고 있다.

이러한 연구를 통해 촉매의 적정 첨가량의 결정, 적합한 열처리 온도의 규명에 필요한 기초적이고 핵심적인 data들을 얻을 수 있었으며,  $WO_3$  및  $V_2O_5$ 가 동시에 첨가된  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 계 SCR 조성의 물성설계 및 해석에도 유용하게 적용할 수 있을 것으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

$WO_3/TiO_2$  및  $V_2O_5/TiO_2$  SCR 촉매 원료를 합성하였으며  $WO_3(10 \text{ wt\%})$  및  $V_2O_5(5 \text{ 및 } 10 \text{ wt\%})$  첨가가 미세구조, 상합성 및 촉매능에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구에 사용된 지지체용  $TiO_2$  분말은 anatase 상이었으며,  $WO_3$  및  $V_2O_5$  첨가에서 모두 rutile 상으로의 전이 온도가 낮아졌다.  $V_2O_5$  첨가량 증가에 따라 rutile로의 상전이 온도가 감소하였으며, 이 온도는 10 wt%의  $V_2O_5$  첨가시  $600^\circ\text{C}$ 로 가장 크게 낮아졌다.  $WO_3(10 \text{ wt\%})$  첨가의 경우  $900^\circ\text{C}$ 에서 rutile로의 상전이 시 격자의 용해도 감소에 따른 일시적인  $WO_3$  상의 분리도 관찰되었다.

$450^\circ\text{C}$  및  $650^\circ\text{C}$ 에서 소성하여  $WO_3/TiO_2$  및  $V_2O_5/TiO_2$  촉매를 제조하였으며 NO 변환율을 측정하여 그 촉매능을 비교하였다. 모든 조성에서 고온( $650^\circ\text{C}$ )에서 소성한 경우 저온( $450^\circ\text{C}$ )에서 보다 가장 큰 촉매 효율을 보이는 온도가 저온 쪽으로 이동하였고, 전반적인 촉매 효율 및 최대 효율 값도 증가하는 경향을 보였다.  $V_2O_5$

가 5 wt% 첨가 되고 650°C에서 합성된 분말의 경우 비교적 넓은 온도범위(250°C~350°C)에 걸쳐 100%에 달하는 우수한 NO 분해능을 보여주었다. 이러한 연구를 통해 적정 촉매 첨가량의 결정, 적합한 열처리 온도의 규명에 필요한 기초적이고 핵심적인 data들을 얻을 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] J.G. Henry and G.W. Heinke, Environmental science and engineering (Prentice-Hall, NJ, 1989).
- [ 2 ] G. Baumbach. Air quality control (Springer, Berlin, 1996).
- [ 3 ] E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti and S. Malloggi, "Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR-DeNO<sub>x</sub> reaction", Chem. Engin. Sci. 51(11) (1996) 2965.
- [ 4 ] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, "Chemical and mechanical aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review", Appl. Catal. B: Envir. 18 (1998) 1.
- [ 5 ] K. Bourikas, Ch. Fountzoula and Ch. Kordulis, "Monolayer transition metal supported on titania catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>", Appl. Catal. B: Envir. 52 (2004) 145.
- [ 6 ] A. Andersson and S.L.T. Anderson, in: R.K. Grasselli and J.F. Brazdil (Eds.), Solid state chemistry in catalysis (ACS, Washington, 1985) p.121.
- [ 7 ] J.P. Dunn, P.R. Koppula, H.G. Stenger and I.E. Wachs, "Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts", Appl. Catal. B: Envir. 19 (1998) 103.
- [ 8 ] A.M. Efstathiou and K. Fliatoura, "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalyst: A steady-state and transient kinetic study", Appl. Catal. B: Envir. 6 (1995) 35.
- [ 9 ] E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti and S. Malloggi, "Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR-DeNO<sub>x</sub> reaction", Chem. Engin. Sci. 51 (1996) 2965.
- [10] R.Q. Long and R.T. Yang, "Selective catalytic reduction of NO with ammonia over  $\text{V}_2\text{O}_5$  doped  $\text{TiO}_2$  pillared clay catalysts", Appl. Catal. B: Envir. 24 (2000) 13.
- [11] I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande, L. Dall'Acqua, E. Giamello and P. Forzatti, "Characterization and reactivity of  $\text{TiO}_2$ -supported  $\text{MoO}_3$  De-NO<sub>x</sub> SCR catalysts", Appl. Catal. B: Envir. 17 (1998) 245.
- [12] J.P. Chen and R.T. Yang, "Role of  $\text{WO}_3$  in mixed  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia", Appl. Catal. A: General 80(1,2) (1992) 135.
- [13] L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello and F. Bregani, "Reactivity of  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts in the selective catalytic reduction of nitric-oxide by ammonia", Catal. Today 29(1-4) (1996) 143.
- [14] R. Khodayari, C.U. Ingemar Odenbrand, "Regeneration of commercial  $\text{TiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$  SCR catalysts used in bio fuel plants", Appl. Catal. B: Envir. 30 (2001) 87.
- [15] T. Liuqing, Y. Daiqi and L. Hong, "Catalytic performance of a novel ceramic-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub>", Catal. Today 78 (2003) 159.
- [16] S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll and W. Weisweiler, "Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characterization of  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts", J. Mol. Catal. A: Chem. 208 (2004) 257.