



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월05일  
(11) 등록번호 10-1102714  
(24) 등록일자 2011년12월28일

(51) Int. Cl.

B01J 23/22 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0062201

(22) 출원일자 2011년06월27일

심사청구일자 2011년06월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070099177 A

KR1020060128570 A

J. Mater. Chem., 1998, 8, 1441-1446쪽\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국전력기술 주식회사

경기도 용인시 기흥구 용구대로 2354 (마북동, 한국전력기술)

(72) 발명자

홍성호

서울특별시 서초구 서초2동 우성아파트 20동 1107호

조성필

경기도 용인시 기흥구 중동 860 성산마을 서해그랑블 3103동 901호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

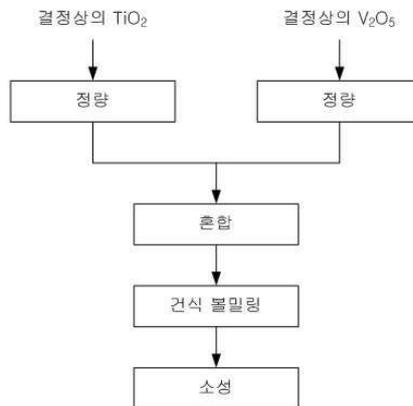
심사관 : 이시근

(54) 건식 불 밀링을 이용한 질소산화물 제거용 촉매의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 배가스 등에 함유된 질소산화물(NOx) 제거용 탈질 촉매의 제조 방법을 개시한다. 본 발명의 일 구현예에서는 분말 형태의 결정상 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 및 분말 형태의 결정상 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)를 건식 불 밀링하여 선택적 촉매 환원에 의한 질소 산화물 제거용 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(오산화바나듐)-TiO<sub>2</sub>(이산화티타늄)계 탈질 촉매를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**신창훈**

경기도 성남시 분당구 야탑동 잠미현대아파트 823  
동 106호

**양복연**

경기도 용인시 기흥구 마북동 삼성래미안1차아파트  
105동 203호

**신상우**

서울특별시 마포구 하중동 한강밤섬자이아파트 10  
4동 2201호

**홍성창**

서울특별시 강남구 일원2동 현대아파트 11동 503호

**박광희**

경기도 수원시 권선구 권선동 청광 노블하임 1505  
호

**김성수**

경기도 수원시 장안구 율전동 화남아파트 101동  
207호

**이상문**

경기도 수원시 영통구 원천동 주공아파트 103동  
703호

**권동욱**

서울특별시 강동구 상일동 주공아파트 340동 501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010K000324

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 나노소재기술개발사업단

연구사업명 나노소재기술개발사업

연구과제명 탈질 나노촉매 소재의 제조 및 고기능화 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국전력기술 주식회사

연구기간 2008.04.01 ~ 2012.03.31

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

분말 형태의 결정상 이산화티타늄( $TiO_2$ ) 및 분말 형태의 결정상 오산화바나듐( $V_2O_5$ )을 혼합하여 혼합물을 얻고;  
 상기 혼합물을 건식으로 불 밀링하여 불 밀링한 혼합물을 얻고; 그리고  
 상기 불 밀링한 혼합물을 소성하는:  
 단계를 포함하는 질소산화물 제거용 탈질 촉매의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기  $TiO_2$ 의 결정상이 아나타제, 또는 아나타제와 루타일의 혼합 형태인 것을 특징으로 하는 탈질 촉매의 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기  $TiO_2$ 는 텅스텐, 몰리브덴, 및 란탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분을 하나 이상 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 탈질 촉매의 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기  $V_2O_5$ 의 함량은 바나듐 원자의 함량을 기준으로  $TiO_2$ 에 대하여 0.1~5중량%인 것을 특징으로 하는 탈질 촉매의 제조 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 불 밀링 단계는 1:1 내지 100:1의 BPMR(ball powder mass ratio)로 0.5~24시간 동안 10~1000 rpm의 회전속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 탈질 촉매의 제조 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 소성 단계는 300~800℃의 온도에서 4~12시간 동안 공기 또는 산소 분위기 하의 소성로에서 소성되는 것을 특징으로 하는 탈질 촉매의 제조 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 탈질 촉매는 선택적 촉매환원에 의한 질소 산화물 제거용 탈질 촉매인, 탈질 촉매의 제조 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 따라 제조된 촉매 및 환원제의 존재 하에서, 질소 산화물이 함유된 배가스로부터 선택적 촉매 환원에 의하여 질소 산화물을 제거하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 건식 불 밀링을 이용한 질소산화물 제거용 촉매의 제조 방법을 개시한다. 보다 구체적으로, 본 발명은 결정상의 오산화바나듐( $V_2O_5$ )과 결정상의 이산화티타늄( $TiO_2$ )을 건식 불 밀링하여 화석연료 및 폐기물을 연소하는 과정에서 필연적으로 발생하는 질소산화물을 제거하기 위한 선택적 촉매환원(Selective Catalytic Reduction, SCR) 기술에 적용할 수 있는 탈질 촉매를 제조하는 방법을 개시한다.

**배경기술**

[0001]

- [0002] 화석연료의 연소로부터 배출되는 질소산화물(NOx)은 광화학스모그, 오존층 파괴, 온난화를 유발하는, 주요 대기 오염물질로 알려져 있다. 이에 따라 최근 NOx 관련 환경법규가 강화되고 있어 강화된 환경법규에 능동적으로 대처하기 위한 환경친화적이고, 경제적인 새로운 형태의 고효율 NOx 제거 시스템에 대한 요구가 높아지고 있으며, 이에 따라 질소산화물을 제거하기 위한 다양한 방법들이 개발되어 사용되고 있다. 이 중 촉매적인 방법들이 낮은 비용과 높은 효율로 인하여 널리 이용되고 있는데, 질소산화물을 제거할 수 있는 가장 효과적인 방법 중 하나가 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매환원(Selective Catalytic Reduction, SCR)이다. 일반적인 SCR 반응은 다음과 같다.
- [0003] [반응식 1]
- [0004]  $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$
- [0005] [반응식 2]
- [0006]  $2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$
- [0007] [반응식 3]
- [0008]  $NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$
- [0009] 이 반응은 탈질 촉매에서 진행되는데, 현재 상용화되어 있고, 또한 연구되고 있는 SCR 촉매는 이산화티타늄을 담체(Support)로 하고 바나듐(V, Vanadium)을 활성금속으로 하는 V/TiO<sub>2</sub> 촉매이다. 촉매의 내구성과 성능을 증진시키기 위하여 일반적으로 이산화티타늄은 텅스텐(W, Tungsten) 또는 몰리브덴(Mo, Molybdenum)을 함유한다.
- [0010] 이러한 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 제조 방법 중 가장 널리 알려진 것은 습윤합침법이다. 그 제조방법은 일반적으로 다음과 같다. 일정량의 물에 바나듐 전구체를 녹여 바나듐 전구체 수용액을 준비한다. 일반적으로 바나듐 전구체는 암모늄 메타바나테이트(Ammonium metavanadate, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)를 사용한다. 이 수용액에 담체인 이산화티타늄을 넣고 충분히 혼합한 다음 건조와 소성(Calcination)을 거쳐 촉매를 제조한다. 이 방법은 바나듐의 함량을 조절하기가 용이하고, 대량 제조가 가능하여 주로 공업용 촉매 제조에 적용된다.
- [0011] 그러나, 바나듐 전구체의 용해도, 바나듐 전구체 수용액의 pH, 건조 및 소성조건 등에 따라 담지된 활성물질이 표면에 노출된 상태가 크게 달라지고, 그에 따라 제조되는 촉매의 성능도 달라진다. 특히 전구체 수용액을 제조하는 단계가 매우 까다롭다. 즉 암모늄 메타바나테이트의 용해도를 높이기 위해 물을 가열하고, 또한 옥살산(Oxalic Acid, (COOH)<sub>2</sub>)를 첨가하여야 하며, 수용액의 pH를 중화시키기 위해 중화제를 넣는 등 여러 가지 조작과 첨가물이 필요하다. 또한, 전구체 수용액과 이산화티타늄을 혼합할 때에는 큰 동력이 필요하다. 수용액에서 물의 양이 많으면 이산화티타늄 표면에 바나듐이 고르게 분포하여 분산도가 높아지지만, 건조시 많은 열량이 투입되어야 한다. 반대로, 물의 양이 적으면 건조시 열량이 적게 필요하지만, 이산화티타늄과 전구체 간의 혼합이 원활하지 않으므로 고른 분산도를 얻기 위해서는 혼합에 충분한 시간이 필요하다. 또한 이산화티타늄과 전구체 수용액을 혼합할 때 물의 양에 따라 혼합물의 점도가 달라져 혼합기에서의 동력에 영향을 미치게 된다. 이렇듯 습윤합침법은 분말상태의 원료를 습식으로 혼합한 후 이를 건조하고 소성하기 때문에 정제된 물을 공급할 수 있는 설비가 필요하고, 이를 증발시킬 수 있는 건조시설이 필요하다. 또한 바나듐 전구체 수용액을 제조할 수 있는 설비가 필요하여 제조시 비용을 증가시키는 요인이 된다. 또한 촉매를 소성시킬 때에 암모늄 메타바나테이트를 비롯한 첨가물에서 여러 가지 부산물이 발생되어 이를 처리할 수 있는 설비가 필요하다.
- [0012] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 불 밀링에 의하여 탈질 촉매를 제조한다. 불 밀링은 상업공정에서 1960년대에 산소 분산 니켈 합금의 생산을 위해 사용되기 시작한 이후로 결정상(Crystalline) 및 준결정상(Quasi-crystalline)의 비정질 합금을 포함한 다양한 안정, 준안정성 물질의 합성에 적용되었다. 이러한 적용에로서 일본특허 제2824507호는 경량 내열 재료로 사용되는 티탄-알루미늄계 금속간 화합물 분말을 제조하기 위하여 티탄 분말과 알루미늄 분말을 밀 용기 내에서 불 밀링하여 티탄-알루미늄계 금속간 화합물 분말을 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [0013] 1990년대에 들어서 불 밀링을 금속뿐만 아니라 세라믹, 폴리머 및 복합 재료에 적용시키기 위한 연구가 수행되어 왔으며, 촉매를 제조하는 공정에까지 적용되고 있다. 미국특허공개 2009-0060810 A1(한국특허공개 제2007-99177호)는 바나듐 전구체 수용액을 제조하고, 이 수용액에 티타니아 지지체를 첨가하여 슬러리를 제조한 다음 건조하는 단계를 포함하여, 건조된 물질을 불 밀링하여 소성하거나, 건조 및 소성 후 불 밀링하는 습식 불 밀링

에 의하여 배연 탈질용 선택적 환원 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이러한 습식 불 밀링의 경우 전구체 수용액을 별도로 제조하여야 하고, 전구체 수용액에 티타늄 산화물을 첨가하여 슬러리를 제거한 다음 건조하는 공정이 필요하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0014] 본 발명의 한 측면은 기존의 습윤침침법이나 습식 불 밀링에 비하여 단순한 제조 공정에 의하여 경제적으로 탈질 촉매를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0015] 본 발명의 다른 측면은 기존의 습윤침침법에 비하여 적은 바나듐 함량으로도 동일하거나 더 우수한 성능을 발휘할 수 있는 탈질 촉매의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0016] 본 발명의 한 면은 분말 형태의 결정상 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 및 분말 형태의 결정상 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 혼합하여 혼합물을 얻고, 상기 혼합물을 건식으로 불 밀링하여 불 밀링한 혼합물을 얻고, 그리고 상기 불 밀링한 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 질소산화물 제거용 탈질 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명에 따라 제조된 탈질 촉매는 질소산화물 제거를 위하여 다양한 분야에서 사용될 수 있는 데, 예를 들면 선택적 촉매환원에서 배가스 중의 질소산화물을 제거하기 위하여 사용될 수 있다.

**발명의 효과**

- [0018] 본 발명에 따른 탈질 촉매의 제조 방법은 바나듐과 이산화티타늄을 이용하여 습윤침침법으로 제조되는 기존의 탈질 촉매 제조방법에 비하여 간단하다. 따라서, 본 발명에 따르면 촉매 제조에 필요한 시간을 단축하고, 촉매 제조 비용을 절감할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 탈질 촉매의 제조 방법은 기존의 탈질 촉매 제조 방법에 비하여 동일한 바나듐 함량으로도 보다 우수한 탈질 효능을 나타내므로 탈질 설비에 장착 시의 설치량을 줄일 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 건식 불 밀링에 의한 촉매 제조 방법을 개략적으로 도시한 도면이다.  
 도 2는 공지 기술의 일 예로서 습윤침침법으로 촉매를 제조하는 방법을 개략적으로 도시한 도면이다.  
 도 3은 본 발명의 비교제조예 7에 따라 불 밀링을 배제하고 촉매를 제조하는 공정을 개략적으로 도시한 도면이다.  
 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 촉매의 X선 회절 분석(XRD) 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 본 발명의 한 면은 분말 형태의 결정상 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 및 분말 형태의 결정상 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 혼합하여 혼합물을 얻고, 상기 혼합물을 건식으로 불 밀링하여 불 밀링한 혼합물을 얻고, 그리고 상기 불 밀링한 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 질소산화물 제거용 탈질 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0021] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 사용되는 TiO<sub>2</sub>의 결정상이 아나타제 또는 아나타제와 루타일의 혼합 형태인 것이다. 보다 구체적으로, 이산화티타늄의 결정상은 아나타제 : 루타일이 약 70:30~100:0의 중량비로 혼합된 형태일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 구현예에서, 탈질 촉매의 성능과 내구성을 향상시키기 위하여 텅스텐, 몰리브덴, 및 란타늄으로 이루어진 균으로부터 선택되는 조촉매 성분을 하나 이상 추가로 첨가할 수 있다. 일 구현예에서는, TiO<sub>2</sub>는 WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, 및 LaO<sub>3</sub>로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 TiO<sub>2</sub>의 함량을 기준으로 1 내지 10중량% 추가로 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 구현예에서, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량은 바나듐 원자의 함량을 기준으로 TiO<sub>2</sub>에 대하여 0.1~5중량%이다.

- [0024] 본 명세서에서 "결정상" 오산화바나듐은 무정형 오산화바나듐과 구별되게 하기 위하여 사용되는 용어로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 결정, 분말상의 오산화바나듐을 모두 포함하는 것으로 해석된다.
- [0025] 본 명세서에서 "분말 형태"란 용매에 용해되어 있는 용액 상태를 배제하기 위하여 사용되는 용어로서, 분말 형태의 이산화티타늄 또는 오산화바나듐은 분말 형태로 당업계에서 통상적으로 사용되는 이산화티타늄 또는 오산화바나듐을 모두 포함하는 것으로 해석되며, 분말의 크기나 형태는 특별히 제한되지 않는다.
- [0026] 본 발명에서 볼의 재질이나 크기, 볼 밀링 조건이 특별히 제한되는 것은 아니며, 본 발명의 일 구현예에서, 1:1 내지 100:1의 BPMR(ball powder mass ratio)로 0.5~24시간 동안 10~1000 rpm의 회전속도로 수행된다. 일 구현예에서는, 볼 밀링은 3~24시간 동안 수행될 수 있다. 볼 밀링의 수행에 대하여 하기의 제조예에서 보다 구체적으로 설명하겠으나, 이에 한정되지 않으며 당업계에서 상용화되고 있는 볼 밀링에 따라 본 발명의 구현이 가능하다.
- [0027] 또한, 본 발명의 소성 공정은 당업계에 공지된 방법 및 조건에 따라 실시된다. 전형적으로는 약 300~800℃의 온도 범위의 공기 또는 산소 분위기 하에서 약 4~12시간 동안 소성시켜 촉매를 제조할 수 있다. 소성 시, 예를 들면 튜브(tube)형, 컨벡션(convection)형 또는 화격자형 로, 로터리킬른(Rotary Kiln) 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 아래에 기재한 바와 같이, 본 발명의 건식 볼 밀링에 의한 탈질 촉매의 제조 방법은 기존의 습윤침침법에 비하여 추가 시설이나 공정이 필요하지 않다는 점에서 매우 경제적인 방법이다:
- [0029] 습윤침침법은 바나듐 전구체인 암모늄 메타바나테이트를 용해시키기 위한 정제수 및 이를 위한 설비를 필요로 한다. 또한, 암모늄 메타바나테이트의 용해도를 높이기 위하여 이를 포함하는 정제수를 가열하여야 하는데, 이때 가열을 위한 설비와 열원이나 동력이 필요하다. 또한, 암모늄 메타바나테이트 수용액의 석출을 방지하기 위하여 수용액의 pH를 조정해야 하므로, 옥산살과 같은 pH 조절 물질과 이의 투입장치와 저장장치가 필요하다. 암모늄 메타바나테이트는 수용액 상태로 TiO<sub>2</sub> 담체와 혼합되며, 혼합물은 점성을 갖게 되어 혼합시 용매나 분말의 혼합물보다 훨씬 많은 동력이 요구된다. 추가로, 이 혼합물을 건조하기 위한 건조로 및 건조에 필요한 열원 또는 동력이 필요하다. 그러나, 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조 방법은 질소산화물을 제거하기 위한 탈질 촉매를 제조하기 위하여, 담체로는 분말 형태의 결정상 TiO<sub>2</sub>를 사용하고, 활성물질로서의 바나듐으로는 분말 형태의 결정상 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 이용하여, 결정상의 두 물질을 건식으로 볼 밀링하는 단순한 공정을 사용한다. 따라서, 전술한 습윤침침법에서 사용되는 추가적인 장치나 열원을 필요로 하지 않다는 점에서(도 1 참조), 본 발명은 매우 경제적이다.
- [0030] 본 발명에 따라 제조된 탈질 촉매는 배가스 내에 함유된 질소산화물의 제거에 효과적으로 적용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 한 면은 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매 및 환원제의 존재 하에서 질소산화물이 함유된 배가스를 선택적 촉매환원 반응시켜 배가스 내의 질소산화물을 제거하는 방법을 제공한다.
- [0031] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 촉매 및 환원제인 암모니아의 존재 하에서 질소산화물이 함유된 배가스를 약 150~450℃의 온도 및 약 1,000~120,000 hr<sup>-1</sup>의 공간속도(GHSV)의 조건에서 선택적 촉매 환원 반응시킨다. 질소산화물의 선택적 환원 반응에 의한 제거를 위하여 전형적으로 암모니아를 환원제로 사용하는데, 이때 NH<sub>3</sub>/NOx의 몰 비는 일반적으로 0.6~1.2의 범위가 되도록 조절할 수 있다. 환원제로 사용되는 암모니아의 공급원(source)은 선택적 환원 반응 시 암모니아로 전환되어 반응에 참여할 수 있는 종류이면 특별히 한정되지 않으나, 암모니아수 또는 암모니아 가스 또는 우레아(urea)를 예로 들 수 있다.
- [0032] 이하에 기재된 제조예 및 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 이들 제조예 및 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0033] **실시예**
- [0034] 하기 제조예 1 내지 7은 도 1에 개략적으로 도시된 공정에 따라 촉매를 제조하는 것이다.
- [0035] 제조예 1: V[2]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM 촉매의 제조
- [0036] 담체는 결정상이 아나타제인 TiO<sub>2</sub>(이하 TiO<sub>2</sub>(A))를 사용한다. 분말 형태의 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>(A)) 20 g을 준비한다. 별도로 바나듐 원자의 함량을 기준으로 이산화티타늄의 2중량%가 되도록 결정상의 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 분말

0.7142 g을 준비한다. 이 두 재료를 볼 밀링 장치에 볼(Ball)과 함께 투입한다. 사용된 볼의 재질은 지르코니아(Zirconia)이며, 직경이 20 mm, 10 mm, 5 mm의 볼을 각각 50:25:25의 중량비로 넣는다. 이때의 BPMR(ball to powder mass ratio, 볼과 혼합물의 중량비)은 50:1이다. 밀링 속도는 340 rpm이며, 3시간 동안 밀링을 실시한다. 볼 밀링 완료 후 혼합물을 400℃에서 4시간 동안 공기분위기로 관형로에서 소성시킨다. 이때의 승온 속도는 10℃/분이다. 이렇게 제조된 본 발명의 촉매는 "V[2]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM"로 표기한다. 여기에서, "[ ]"는 바나듐 원자 기준 함량으로 단위는 중량%이며, "A"는 아나타제 결정상을, "BM"은 볼 밀링을 나타낸다.

[0037]

제조예 2: V[2]-TiO<sub>2</sub>(AR)\_BM 촉매의 제조

[0038]

TiO<sub>2</sub> 담체로서 결정상이 아나타제와 루타일이 혼합된 물질(이하, TiO<sub>2</sub>(AR)이라 함, 여기서, "A"는 아나타제 결정상을, "R"은 루타일 결정상을 나타냄)을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. TiO<sub>2</sub>(AR)의 아나타제와 루타일의 중량 비율은 약 75:25이다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]-TiO<sub>2</sub>(AR)\_BM"로 표기한다.

[0039]

제조예 3: V[2]-TiO<sub>2</sub>(W)\_BM 촉매의 제조

[0040]

본 제조예에서는 TiO<sub>2</sub> 담체에 중량 기준으로 WO<sub>3</sub>을 10% 함유하는 아나타제 결정상의 TiO<sub>2</sub> 담체(이하, TiO<sub>2</sub>(W)라 함, 여기서 "W"는 텅스텐을 나타냄)를 이용하여 촉매를 제조한다. TiO<sub>2</sub> 담체로서 TiO<sub>2</sub>(W)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]-TiO<sub>2</sub>(W)\_BM"로 표기한다.

[0041]

제조예 4: V[2]-TiO<sub>2</sub>(Mo)\_BM 촉매의 제조

[0042]

본 제조예에서는 TiO<sub>2</sub> 담체에 중량 기준으로 MoO<sub>3</sub>을 10% 함유하는 아나타제 결정상의 TiO<sub>2</sub>(이하, TiO<sub>2</sub>(Mo)라 함, 여기서 "Mo"는 몰리브덴을 나타냄)를 이용하여 촉매를 제조한다. TiO<sub>2</sub> 담체로서 TiO<sub>2</sub>(Mo)을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]-TiO<sub>2</sub>(Mo)\_BM"로 표기한다.

[0043]

제조예 5: V[2]-TiO<sub>2</sub>(La)\_BM 촉매의 제조

[0044]

본 제조예에서는 TiO<sub>2</sub> 담체에 중량 기준으로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10% 함유하는 아나타제 결정상의 TiO<sub>2</sub>(이하, TiO<sub>2</sub>(La)라 함, 여기서 "La"는 란탄을 나타냄)를 이용하여 촉매를 제조한다. TiO<sub>2</sub> 담체로서 TiO<sub>2</sub>(La)을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]-TiO<sub>2</sub>(La)\_BM"로 표기한다.

[0045]

제조예 6: 바나듐 함량을 달리한 V-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM 촉매의 제조

[0046]

본 제조예에서는 바나듐의 함량을 바나듐 원자 기준으로 TiO<sub>2</sub>의 4 중량%, 6 중량%, 10 중량%가 되도록 한다. TiO<sub>2</sub>(A) 20 g에 결정상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 각각 1.4284 g, 2.8568 g, 3.5710 g 혼합하여 볼 밀링하는 것을 제외하고는 제조예 1과 같이 촉매를 제조한다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM", "V[6]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM", "V[10]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM"로 표기한다.

[0047]

제조예 7: 볼 밀링 시간을 달리한 V-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM 촉매의 제조

[0048]

제조예 6과 같이 V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM 촉매를 제조하되, 볼 밀링 시간을 각각 30분, 1시간, 3시간(제조예 6), 10시간, 24시간으로 한다. 볼 밀링 시간을 제외하고는 제조예 6과 같이 촉매를 제조한다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM(0.5)", "V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM(1)", "V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM(3)", "V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM(10)", "V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM(24)"로 표기한다.

[0049]

비교제조예 1: 습윤침침법에 의한 V[2]/TiO<sub>2</sub>(A) 촉매의 제조

[0050]

습윤침침법으로 제조되는 촉매의 제조 공정은 도 2에 개략적으로 도시된다. 바나듐 원자의 함량을 기준으로 TiO<sub>2</sub>(A)의 2중량%가 되도록 바나듐 전구체 수용액을 제조한다. 바나듐 전구체는 암모늄 메타바나데이트를 사용한다. 0.9186 g의 암모늄 메타바나데이트 분말을 60℃로 가열된 증류수 50 mL에 투입하여 용해시킨다. 암모늄 메타바나데이트의 용해도를 높이기 위하여 옥살산을 조금씩 저어가면서 혼합하여, 수용액의 pH가 2.5가 될 때까지

투입한다. 이 수용액에 20 g의 TiO<sub>2</sub>(A) 분말을 조금씩 투입하며 혼합하여 슬러리 형태로 제조한다. 이 슬러리를 충분히 혼합한 다음 회전진공증발기(Rotary Vacuum Evaporator)를 사용하여 수분을 증발시킨다. 수분 증발 완료 후 공극 내의 수분을 더 제거하기 위하여 건조로에서 100℃로 24시간 동안 추가 건조시킨다. 그 다음, 400℃에서 4시간 동안 공기분위기로 관형로에서 소성시킨다. 이때의 승온속도는 10℃/분이다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]/TiO<sub>2</sub>(A)"로 표기한다.

- [0051] 비교제조예 2: 습윤합침법에 의한 V[2]/TiO<sub>2</sub>(AR) 촉매의 제조
- [0052] TiO<sub>2</sub> 담체로서 TiO<sub>2</sub>(AR)를 사용한 것을 제외하고는 비교제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]/TiO<sub>2</sub>(AR)"로 표기한다.
- [0053] 비교제조예 3: 습윤합침법에 의한 V[2]/TiO<sub>2</sub>(W) 촉매의 제조
- [0054] TiO<sub>2</sub> 담체로서 TiO<sub>2</sub>(W)를 사용한 것을 제외하고는 비교제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]/TiO<sub>2</sub>(W)"로 표기한다.
- [0055] 비교제조예 4: 습윤합침법에 의한 V[2]/TiO<sub>2</sub>(Mo) 촉매의 제조
- [0056] TiO<sub>2</sub> 담체로서 TiO<sub>2</sub>(Mo)를 사용한 것을 제외하고는 비교제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]/TiO<sub>2</sub>(Mo)"로 표기한다.
- [0057] 비교제조예 5: 습윤합침법에 의한 V[2]/TiO<sub>2</sub>(La) 촉매의 제조
- [0058] TiO<sub>2</sub> 담체로서 TiO<sub>2</sub>(La)를 사용한 것을 제외하고는 비교제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]/TiO<sub>2</sub>(La)"로 표기한다.
- [0059] 비교제조예 6: 습윤합침법에 의한 V[4]/TiO<sub>2</sub>(A) 촉매의 제조
- [0060] 바나듐의 함량을 TiO<sub>2</sub>(A)의 4 중량%로 증가시킨 것을 제외하고는 비교제조예 1과 같이 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[4]/TiO<sub>2</sub>(A)"로 표기한다.
- [0061] 비교제조예 7: 단순 혼합에 의한 V[2]-TiO<sub>2</sub>(A)\_Mortar 촉매의 제조
- [0062] 본 비교예에서는 볼 밀링 공정을 배제하고 TiO<sub>2</sub>(A)와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 단순 혼합하여 촉매를 제조하여 제조예 1에서 얻어진 촉매와 비교하기 위한 것이다. 개략적인 제조 공정은 도 3에 도시된 바와 같다. 구체적으로, 제조예 1에 기재된 함량의 TiO<sub>2</sub>(A)와 결정질의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 막자사발에서 혼합한다. 혼합된 물질을 제조예 1에 기재된 바와 같이 소성한다. 이렇게 제조된 촉매를 "V[2]-TiO<sub>2</sub>(A)\_Mortar"로 표기한다.
- [0063] 실시예 1~4: 촉매의 질소산화물 제거 활성 비교 실험
- [0064] 상기한 제조예와 비교제조예에서 제조된 촉매의 질소산화물 제거 활성을 확인한다. 활성 실험은 촉매 분말 실험장치를 사용하여 200, 220, 250, 270, 또는 300℃에서 실시된다. 평가되는 촉매의 입자의 크기는 모두 300~425 μm의 범위 내로서 균일하다. 촉매 입자의 부피는 0.5 mL이며, 실험장치로 유입되는 가스의 전체 유량은 500 mL/min이다. 따라서 촉매 실험시 공간속도 60,000hr<sup>-1</sup>이다. 유입되는 가스 중 질소산화물의 농도는 400 ppm, 산소는 3%, 수분은 6%이며, 투입되는 암모니아의 농도는 400 ppm이다.
- [0065] 실시예 1
- [0066] 제조예 1 내지 5와 비교제조예 1 내지 5에 따라 제조된 촉매의 질소산화물 제거 활성을 200, 220, 250, 270, 또는 300℃에서 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0067]

제조예	촉매	질소산화물 제거율 (%)				
		200℃	220℃	250℃	270℃	300℃
제조예 1	V[2]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM	41	56	85	93	95
비교제조예 1	V[2]/TiO <sub>2</sub> (A)	39	55	85	94	95
제조예 2	V[2]-TiO <sub>2</sub> (AR)_BM	38	54	82	92	94
비교제조예 2	V[2]/TiO <sub>2</sub> (AR)	35	49	80	89	93
제조예 3	V[2]-TiO <sub>2</sub> (W)_BM	43	70	92	100	100
비교제조예 3	V[2]/TiO <sub>2</sub> (W)	38	58	88	96	100
제조예 4	V[2]-TiO <sub>2</sub> (Mo)_BM	46	66	92	95	100
비교제조예 4	V[2]/TiO <sub>2</sub> (Mo)	34	53	86	91	95
제조예 5	V[2]-TiO <sub>2</sub> (La)_BM	25	31	43	55	88
비교제조예 5	V[2]/TiO <sub>2</sub> (La)	17	19	24	31	46

[0068]

표 1에 나타난 바와 같이, TiO<sub>2</sub>(A)를 담체로 하는 제조예 1과 비교제조예 1의 200~300℃에서의 질소산화물 제거율은 거의 비슷하거나 제조예 1이 약간 높았다. 그러나, 제조공정 측면을 고려할 때, 제조예 1이 훨씬 간단하고, 또한 건조 과정이 없으므로 제조에 투입되는 에너지를 줄일 수 있어 경제적이다.

[0069]

한편, 아나타제와 루타일이 혼재되어 있는 TiO<sub>2</sub>(AR)을 담체로 하는 제조예 2의 질소산화물 제거율은 비교제조예 2의 성능보다 약 1~5%정도 높다. 또한 텅스텐을 포함하는 TiO<sub>2</sub>(W)를 담체로 하는 제조예 3의 질소산화물 제거율은 비교제조예 3의 성능보다 최대 12%까지 높다. 몰리브덴과 란탄을 포함하는 TiO<sub>2</sub>(Mo)와 TiO<sub>2</sub>(La)를 담체로 하는 제조예 4와 제조예 5의 질소산화물 제거율은 비교제조예 4와 비교제조예 5의 성능보다 각각 4~13%, 8~42%정도 높다.

[0070]

따라서, 동일한 함량의 바나듐이 담지된 촉매를 기준으로 볼 때, 본 발명에 따라 제조된 촉매는 기존의 습윤함침법으로 제조된 촉매보다 우수한 질소산화물 제거 활성을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

[0071]

실시예 2: 바나듐 함량에 따른 질소산화물 제거 활성 비교

[0072]

제조예 1 및 제조예 6과 비교제조예 1 및 비교제조예 6에서 제조된 촉매에 대한 질소산화물 제거 활성을 200, 220, 250, 270, 또는 300℃에서 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0073]

제조방법	촉매	질소산화물 제거율 (%)				
		200℃	220℃	250℃	270℃	300℃
제조예 1	V[2]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM	41	56	85	93	95
제조예 6	V[4]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM	79	93	95	95	95
	V[6]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM	82	93	95	95	95
	V[10]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM	81	94	95	95	95
비교제조예 1	V[2]/TiO <sub>2</sub> (A)	39	55	85	94	95
비교제조예 6	V[4]/TiO <sub>2</sub> (A)	76	88	92	92	94

[0074]

표 2에 나타난 바와 같이, 제조예 1과 비교제조예 1에서 제조된 촉매의 질소산화물 제거율은 거의 비슷하거나 제조예 1의 경우가 높다. 바나듐 함량이 4 중량%인 경우, 즉 제조예 6의 V[4]-TiO<sub>2</sub>(A)\_BM 촉매인 경우는 비교제조예 6의 V[4]/TiO<sub>2</sub>(A) 촉매의 질소산화물 제거율보다 1~5% 정도 높다.

[0075] 실시예 3: 볼 밀링 시간에 따른 질소산화물 제거 활성 비교

[0076] 제조예 7과 비교제조예 6 및 비교제조예 7에서 제조된 촉매에 대한 질소산화물 제거 활성을 200, 220, 250, 270, 또는 300℃에서 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 비교제조예 7은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 TiO<sub>2</sub>(A)를 막자사발에서 혼합하여 바로 소성한 것이므로, 볼 밀링 시간이 0인 경우이다.

표 3

제조방법	촉매	질소산화물 제거율 (%)				
		200℃	220℃	250℃	270℃	300℃
제조예 7	V[4]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM(0.5)	28	43	66	81	84
	V[4]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM(1)	44	62	86	92	93
	V[4]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM(3)	79	93	95	95	95
	V[4]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM(10)	79	92	95	95	95
	V[4]-TiO <sub>2</sub> (A)_BM(24)	82	93	93	94	94
비교제조예 6	V[4]/TiO <sub>2</sub> (A)	76	88	92	92	94
비교제조예 7	V[4]-TiO <sub>2</sub> (A)_Mortar	19	20	29	39	55

[0078] 표 3에 나타난 바와 같이, 볼 밀링 시간이 길어질수록 제조된 촉매의 질소산화물 제거율이 높아지며, 기존의 습윤침법에 따라 제조된 비교제조예 6의 경우보다 질소산화물 제거율이 우수한 촉매를 얻기 위해서는 볼 밀링을 약 3시간 이상 수행하는 것이 바람직하다. 하지만, 볼 밀링 시간이 3시간 미만인 경우라 하더라도, 비교제조예 6의 습윤침법에 비하여 매우 간단한 공정으로 촉매를 제조할 수 있다는 점에서 의의가 있다.

[0079] 비교제조예 7은, 제조예 7은 물론 비교제조예 6보다도 효율이 낮았다. 따라서, 볼 밀링 공정이 배제된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 단순 혼합 방법으로는 우수한 탈질 촉매를 얻을 수 없음을 알 수 있다.

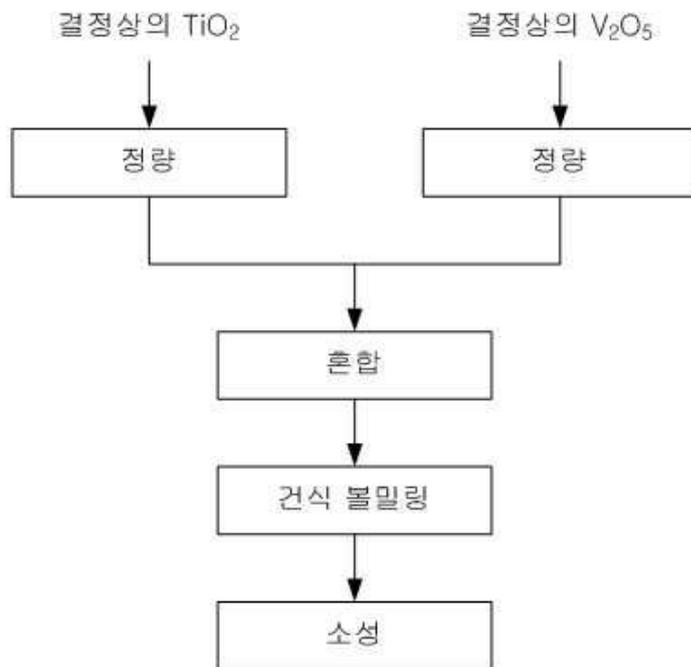
[0080] 실시예 4: X-선 회절분석법

[0081] 제조예 7, 비교제조예 6, 및 비교제조예 7에서 제조된 촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD, X-ray Diffraction)를 이용하여 결정구조 분석을 수행하였다. XRD 패턴은 Rigaku Co.의 D/Max-III(3kW) 회절분석기(Diffractometer)에 의하여 분석되었다. X-선원(Radiation source)으로는 Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.1506nm)가 사용되었으며, 2 $\theta$  = 10-90°의 범위에서 4°/min의 주사속도에 의하여 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

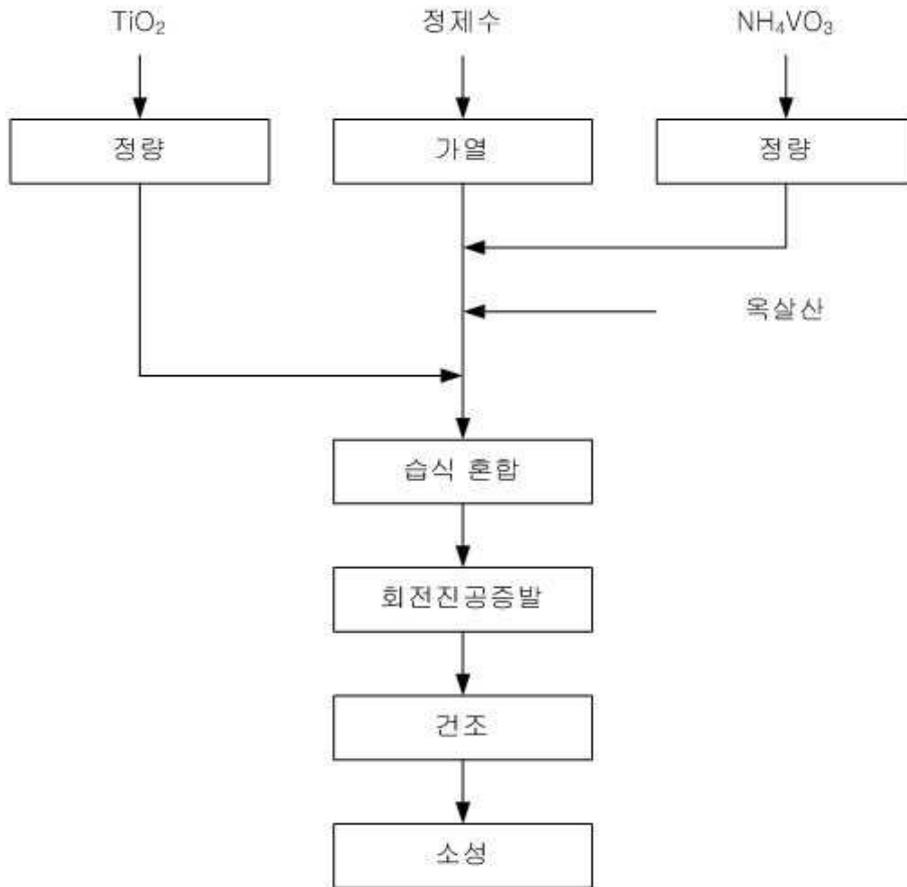
[0082] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 비교제조예 6(V[4]/TiO<sub>2</sub>)보다 질소산화물 제거율이 낮은 제조예 7의 V[4]-TiO<sub>2</sub> BM(0.5)와 V[4]-TiO<sub>2</sub> BM(1)과 비교제조예 7은 2 Theta가 약 20.29°인 지점에서 바나듐의 결정상인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 피크가 발견된다. 그러나, 비교제조예 6보다 질소산화물 제거율이 높은 제조예 7의 V[4]-TiO<sub>2</sub> BM(3), V[4]-TiO<sub>2</sub> BM(10), 및 V[4]-TiO<sub>2</sub> BM(24) 촉매에서는 이러한 바나듐 결정상이 발견되지 않는다. 이는 일정 시간 이상의 볼 밀링에 의하여 결정상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 분쇄되어 지지체 표면에 고르게 분산된 결과 비결정상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 형성한 것으로 추정된다.

도면

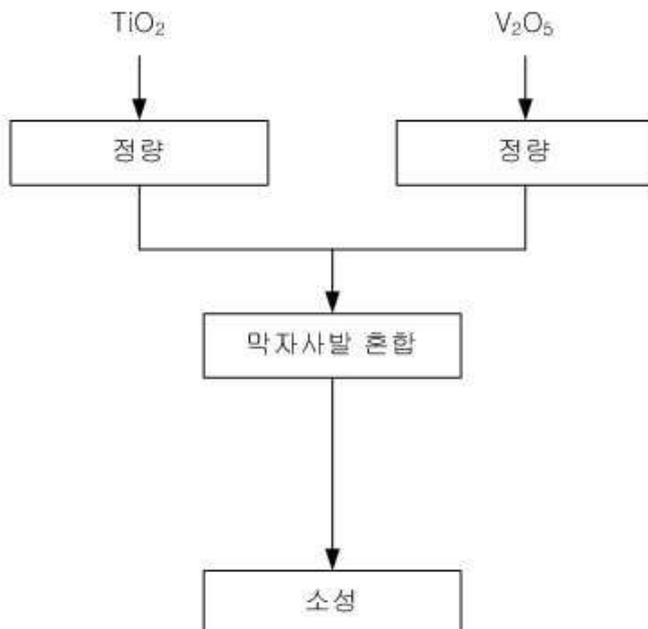
도면1



도면2



도면3



도면4

