

저온에서 NO_x, 먼지의 동시제거를 위한 vanadia/titania 촉매의 활성에 관한 기초 연구

송윤섭, 강민필, 김상도*, 박영옥*, 이영우
충남대학교 화학공학과
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부*

Investigation of Activity of Vanadia/Titania Catalyst for Simultaneous NO_x and Dust Removal at Low Temperature

Yun-Seob Song, Min-Pil Kang, Sang-Do Kim*, Young Ok Park*, Young-Woo Rhee
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
Energy & Environment Research Dept., KIER*

1. 서론

산업혁명이 시작된 이래로 급증하기 시작한 화석연료의 사용은 인류에게 무한히 큰 혜택을 주어 인류로 하여금 풍요로운 삶을 누릴 수 있게 하였지만, 그 반대적인 현상으로 환경오염문제를 필연적으로 수반하게 되었다. 이러한 환경오염문제 가운데 대기오염의 주된 원인은 SO_x, NO_x, 먼지, 특정 유해가스, 중금속 등 매우 광범위하고[1], 이러한 대기오염물질의 제거를 위한 연구가 선진국을 중심으로 오랫동안 이루어져 오고 있다. 특히 근래에는 대기오염의 주범인 여러 가지 오염물질들을 동시에 제어할 수 있는 hybrid 기술에 대한 관심이 높아지고 있다.[2]

배출가스로부터 각각 NO_x와 분진을 제거하기 위하여 많은 공정들이 제안되었다. NO_x를 제거하는 탈질 방법으로는 크게 건식법과 습식법으로 나눌 수 있다. 건식법은 습식법에 비하여 투자비와 유지비가 저렴하고, 공정이 단순하며 NO_x 제거율이 높다. 또한 폐수처리가 필요없는 것이 장점이다. 그러나 습식법은 선택적 촉매환원법을 제외하고는 건식법보다 NO_x 제거율이 높게 나타나지만 폐수처리라는 또 다른 부차적인 문제를 야기시키며, 열회수의 측면에서 불리하므로 미국, 일본 등의 선진국에서는 건식법에 의한 처리쪽으로 바뀌고 있으며, 이들 건식법 중에서도 NH₃를 환원제로 하는 SCR 기술이 가장 유망한 공정으로 부각되고 있다. 이에 현재 배출되는 NO_x 제거 방법 중에서 암모니아(NH₃)를 환원제로 사용하는 선택적 촉매환원법(SCR : Selective Catalytic Reduction)이 미국과 일본에 설치된 탈질공정의 60%이상을 차지하고 있다.[3] 입자상 물질은 다양한 산업 활동에서 배출되는 물질로써 산업이 발전함에 따라 대기중으로 배출되는 먼지의 배출량이 증가하여 대기중에 부유하는 입자상 물질은 더욱 증가할 것으로 예상된다. 여과포 집진기술은 분진의 입자크기가 약 0.01 μ m 이상에서부터 거의 99.8% 포집 제거가 가능한 기술로 먼지 배출규제치가 강화되고 있는 최근에 그 사용이 꾸준히 증가하고 있다.[4]

본 연구에서는 NO_x 및 먼지의 동시제거를 위한 촉매 필터(catalytic filter)에 적용될 SCR 촉매에 대한 기초 연구로써 저온에서 vanadia/titania 촉매의 활성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

V_2O_5/TiO_2 촉매를 제조하는 방법에 대해 많은 연구가 진행되었는데 $VOCl_3$ 수용액으로부터 얻는 방법과 NH_4VO_3 를 NH_4OH 수용액이나 염산에 녹이는 방법[5], 그리고 증류수와 oxalic acid에 녹이는 방법[6, 7] 등이 있다. 본 연구에서는 oxalic acid에 녹이는 방법을 사용하여 촉매를 제조하였다.

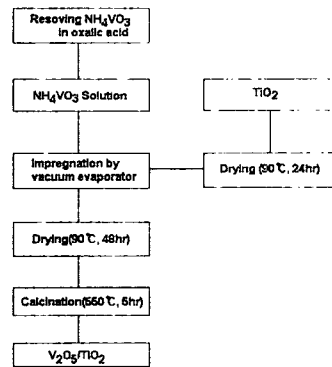


Fig. 1. Preparation method of V_2O_5/TiO_2 catalysts.

본 연구에서 사용한 V_2O_5/TiO_2 촉매는 anatase-, rutile- TiO_2 를 사용하였으며 실험에 사용된 시약은 Aldrich[®]의 시약을 사용하여 제조하였다. 또한 V_2O_5 의 최적 담지율을 찾기 위해 V_2O_5 의 담지율을 1wt%, 3wt%, 그리고 5wt%로 변화시켜 가며 V_2O_5/TiO_2 촉매를 각각 제조하였으며, Fig. 1에 촉매의 제조 방법을 정리하여 나타내었다.

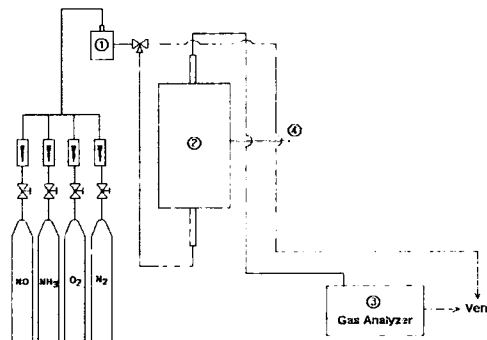


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- ① Mixing Tank ② Microreactor
- ③ eurotron GreenLine II Gas Analyzer
- ④ Thermocouple

촉매의 탈질성능 측정에 사용된 시스템의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응기로 여과포에 적용되는 SCR 촉매의 특성을 규명하기 위해 제작하였다. 가스 주입부분에서는 NO, NH_3 , O_2 및 N_2 gas를 사용하였고, cylinder에서 나온 각종 gas는 유량계 및 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 실험에 필요한 적절한 농도로 조절되었다.

이렇게 조절된 반응가스들은 mixing tank에서 충분히 혼합하고 실험에 필요한 온도까지 승온시킨 후 반응기에 주입한다. 촉매는 반응에 필요한 공간속도를 얻기 위해 반응기내에서 그 양을 변화시켜가며 증진할 수 있도록 하였으며, 반응 가스가 촉매층을 통과할 때 발생할 수 있는 반응기 내에서의 channeling 현상을 방지하기 위해 촉매층의 상·하부에 quartz bead를 증진하였다. 그리고 반응장치의 배관은 열손실을 방지하기 위해 heating band를 사용하였다. 반응기의 입·출구의 농도를 분석하기 위해 Gas Analyzer(eurotron GreenLine II)를 사용하였으며, 측정되는 가스 농도는 분석기를 통해 바로 읽을 수 있으며 recorder를 통해 각 가스 농도의 변화를 출력하여 알아볼 수도 있다.

실험 조건은 5000hr^{-1} 의 공간속도, 6%의 산소농도, 그리고 NH_3/NO 몰비는 1.0으로 고정 한 후 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 각 촉매의 활성을 테스트하였다. 이와 같은 실험조건은 여과포에 적용한다는 점을 고려하여 결정하였다.

3. 결과 및 토론

소성 후의 담체 및 촉매에 대해 X-ray source를 사용하여 $10\sim 80^\circ$ 범위에서 X-ray Diffractometer(Rigaku Co.)로 X-ray powder diffraction을 수행하였다. Anatase TiO_2 및 각 촉매에 대한 XRD 분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

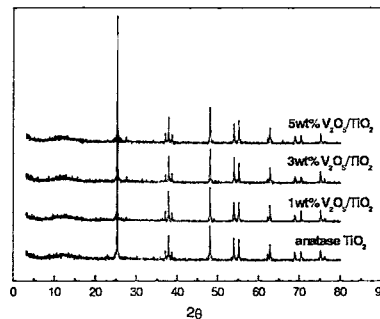


Fig. 3. XRD patterns of anatase- TiO_2 and catalyst samples.

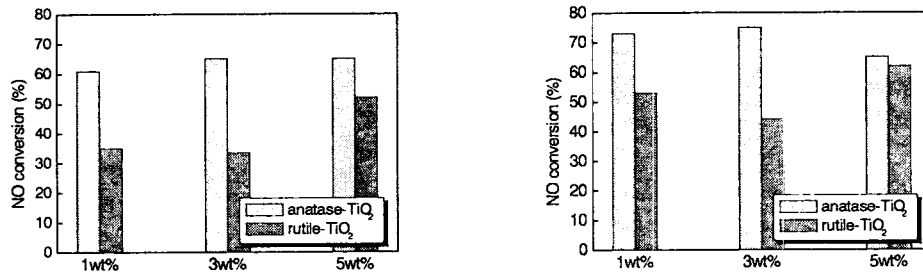
XRD pattern 그림에서 보는 바와 같이 anatase- TiO_2 를 담체로 사용한 모든 촉매가 $2\theta = 25, 38, 48, 54, 55$, 그리고 63 에서 특성 피크가 나타나게 되는데, 각 촉매의 XRD 결과도 동일한 특성피크가 있음을 확인할 수 있다. 따라서 촉매 제조시 건조 및 소성을 거치는 과정에서 TiO_2 의 결정구조에 있어 anatase type과 rutile type 간의 전이가 없음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 다른 실험 온도에서 V_2O_5 의 담지량과 TiO_2 의 종류를 달리한 각 촉매에 대한 탈질 효율을 나타낸 것이다. $150\sim 300^\circ\text{C}$ 에서 anatase- TiO_2 를 사용한 조성이 각기 다른 촉매의 탈질 효율을 살펴보면 3wt%의 V_2O_5 를 담지한 촉매가 가장 좋은 NO 제거 활성을 보이고 있다. 200°C 에서의 NO 제거 활성을 150°C 와 비교했을 때 활성이 증가했음을 확인할 수 있지만 150°C 의 저온 영역에서는 70% 이상의 높은 탈질효율을 보이지 않는다. 300°C 에서 보인 anatase- TiO_2 를 사용한 촉매의 NO 제거활성은 200°C 에서의 활성보다 좋은 80% 이상의 높은 결과를 보이고 있다.

담체로 사용된 TiO_2 를 rutile type으로 사용했을 경우 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 조성에 관계없이 anatase type을 사용한 경우보다 낮은 NO 제거 활성을 보이고 있다. 또한 여

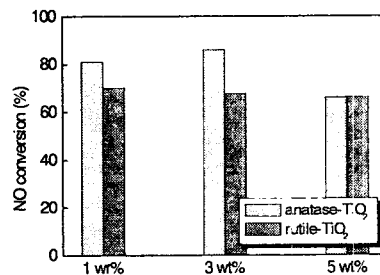
과포의 최대 사용 온도가 250℃이므로 200℃까지 촉매의 NO 제거 활성 실험 결과를 보면 촉매 필터(catalytic filter)에 적용하기에는 너무 낮은 NO 제거 활성을 보이고 있다.

따라서, 여과포에 적용할 SCR 촉매의 온도범위는 크게 150~250℃의 저온 범위에 있기 때문에 여과포에 촉매를 적용하기 위해서 온도에 따른 각 촉매의 반응 활성과 각 반응조건에 따른 촉매 활성에 대한 더 많은 연구가 필요하다.



(a) at T = 150°C

(b) at T = 200°C



(c) at T = 300°C

Fig. 4. Effect of the content of V₂O₅ on the conversion of NO.

감사

이 연구는 에너지관리공단의 2000년도 에너지기술 학술진흥사업(여과포적용용 환원촉매 선정 기초연구)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] 조병환, 김종석 : 화학공업과 기술, 3(1), 24(1985).
- [2] Guido, S. and Vito, S. : Applied Thermal Engineering, 18, 1025(1998).
- [3] Tadao, N. and Akira, M. : Catalysis Today, 10, 21(1991).
- [4] Kim, B. C. : Membrane Journal, 5(1), 1(1995).
- [5] Luca, L., Isabella, N., Gianguido, R., Lorenzo, D., Guido, B., Elio, G., Pio, F. and Fiorenzo, B. : Journal of Catalysis, 187, 419(1999).
- [6] Gregory, T. W., Li-Jen, L. and Alexis, T. B. : Journal of Catalysis, 134, 479(1992).
- [7] Moon, S. H., Lee, H. T. and Rhee, H. K. : HWAHAK KONGHAK, 36(6), 951(1998).