

NO 환원반응을 위한 SiC 필터 기공에 V₂O₅/TiO₂ 촉매 부착특성

최주홍, 김진현, 장혁진, 김진형
경상대학교 화학공학과

The Characteristics of V₂O₅/TiO₂ Catalyst coating on SiC Filter Pores for NO Reduction

Joo-Hong Choi, Jin-Hyun Kim, Hyuk-Jin Jang, Jin-Hyung Kim,
Dept. of Chemical Engineering, Gyeongsang National University

1. 서론

NO_x로 인한 피해가 증가함에 따라 전세계 뿐만 아니라 국내에서도 NO_x의 배출허용기준이 점점 강화되고 있다. 이에 대처하기 위하여 많은 대안과 연구가 진행되었다. 일반적으로 질소산화물 제어기술로 SCR법이 그리고 촉매로써는 V₂O₅/TiO₂촉매가 가장 많이 사용되고 있다. 또한 지금까지 행해진 연구[1,2]에서는 이런 기존의 촉매를 적용하여 분진과 질소산화물의 동시제거를 시도하여 효과를 보았다. 하지만 V₂O₅/TiO₂ 계열의 SCR촉매는 적정 작업온도가 280~350℃의 고온이고 실제 산업현장에서 분진제거는 이보다 낮은 200℃ 이하의 온도에서 대부분 진행되고 있기 때문에 낮은 온도에서 집진을 수행하면서 탈질을 동시에 할 수 있는 기술이 요구된다. 이를 위하여 기존에 고온에서 안정적이고 효과적으로 활용되고 있는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 촉매활성온도를 낮출 수 있는 조촉매로 Pt를 도입하여 그 효과를 연구하였다.

또한 촉매활성을 높이기 위해서는 필터표면에 존재하는 TiO₂의 담지가 무엇보다 중요하다. TiO₂ 지지체가 필터 표면에 포도송이 형태로 분산이 된다면 넓은 표면적을 제공하여 촉매 V₂O₅-WO₃-Pt가 효과적으로 부착 할 수 있는 여건을 만들어 준다. 따라서 본 연구에서는 SiC 필터에 TiO₂의 담지율과 분산도를 높여 촉매부착 특성을 파악하고 탈질반응에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 촉매필터 제조

SCR 촉매필터를 제조하기 위하여 상업용으로 개발된 Schumacher사의 SiC 입자로 제조된 Dia-Schumalith TF-20 (Length:1500mm, ID:40mm) 캔들 필터를 다이아몬드 절삭기를 이용하여 1cm 크기로 잘라서 사용하였다. 촉매의 효과적인 부착을 위하여 절삭된 필터를 초음파 세척기로 증류수에서 10분간 세척하여 절단시 생긴 필터에 존재하는 이물질 제거하고, 수분을 제거하기 위해 120℃에서 2시간동안 건조하였다.

전처리 과정을 거친 필터에 TiO₂를 코팅시키기 위하여 진공부착법을 사용하였다. 특수 제작한 용기에 필터를 넣고 진공그리스를 발라 덮개를 잘 고정시킨 후 진공펌프를 통해 용기 내부를 진공상태로 만들어 준 후 미리 염산수용액에 교반시켜둔 TiO₂ 용액을 용기와 연결된 실리콘 튜브에 충전시켜 진공펌프의 흡인력을 통해 용기속으로 천천히 넣어준다. TiO₂ 용액에 진공상태의 필터를 2시간동안 함침시켜 충전되도록 한 후 실온에서 18시간, 50℃에서 1시간, 120℃에서 2시간 건조하고 500℃에서 3시간동안 소결하였다. 이와 같은 과정을 통해 TiO₂ 최적량에 대한 실험을 수행하기 위하여 TiO₂의 농도를 변화시키면서 TiO₂를 담

지시켜 주었다.

TiO₂ 지지체 위에 촉매를 부착하기 위해 증발건조법을 사용하였다. 각각의 V₂O₅와 WO₃, Pt의 전구체를 옥살산 수용액에 용해시키고 TiO₂가 코팅된 필터를 함침시켜 교반시킨 후 약 50℃의 온도에서 용매를 증발시켰다. 용매가 증발된 후 필터를 다시 상온에서 18시간, 50℃에서 1시간, 120℃에서 2시간 건조시켰으며 500℃에서 3시간 소결시켰다. V₂O₅와 WO₃, Pt의 양은 연구[1,2]의 결과를 토대로 각각 TiO₂의 양에 비례하여 결정되었다.

2.2 촉매필터 성능시험

촉매필터의 촉매 성능을 실험하기 위하여 반응실험을 하였다. 반응실험장치는 크게 3부분으로 구성되어 있다. 첫째로 모사혼합가스를 반응기로 주입하는 주입부와 두 번째로 혼합기체가 SCR반응을 하는 반응기 그리고 세 번째로 반응한 가스의 성분을 분석하는 분석부로 구성되어 있다. 먼저 가스주입부는 NO, NH₃, N₂, O₂의 양을 제어하기 위해 Brook사 5850E MFC(mass flow controller)를 사용하여 일정한 양의 기체가 주입되게 하였다. 반응기에 공급하기에 앞서 3-way valve를 사용하여 gas가 bypass 및 반응기로 통과할 수 있게 설계하였다. 주입된 gas는 NO/NH₃를 1:1로 하여 주입하였으며, face velocity는 1~2cm/s로 조절하였다. 반응부는 필터를 장착하기 위해 고안된 반응기에 temperature controller를 설치하였다. 그리고 주입된 혼합 gas는 반응기의 필터층을 통과하면서 반응된 gas의 일부가 분석기로 들어가게 하였다. 분석부는 conditioner(model 900, Thermo Environmental Instruments Inc.)로 배출 gas를 희석한 후 암모니아 분석기(NH₃ Analyzer 17C, Thermo Environmental Instruments Inc)를 통해 분석되도록 하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 TiO₂의 부착상태 관찰

SiC 필터 내부 깊숙한 표면까지 TiO₂를 코팅시키기 위해 진공부착법을 사용하였다. 이전의 연구[3,4]에서는 필터에 TiO₂를 코팅시키기 위해 Dipping법, 원심력법을 사용하였지만 필터 외부표면에만 집중되는 현상이나 공정의 복잡한 단점이 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 비교적 공정이 간단하면서도 효과적으로 코팅할 수 있는 진공부착법을 이용하였다.

Table 1은 HCl 수용액에 TiO₂의 양을 달리하여 주입한 후 TiO₂가 필터에 담지되는 양을 나타내었다. 실제로 TiO₂용액의 농도에 따라 loading 된 TiO₂의 양은 코팅된 양에 비례하여 증가하는 결과를 보였다. 이는 초음파세척, 건조, 소결과정을 거치면서 필터내부 기공의 이물질이 제거되었고 또한 진공펌프의 흡인력으로 인한 필터내부 기공이 많이 열려 깊숙한 표면까지 TiO₂가 담지될 수 있었기 때문에 TiO₂의 농도에 따른 차이가 실제 코팅에 반영된 결과로 판단된다.

Table 1. The difference of TiO₂ loading with TiO₂ concentration

Name	Concentration of TiO ₂ solution	Loading TiO ₂ /filter(Wt%)
SiCPt1	4%	0.57
SiCPt2	6%	1.07
SiCPt3	8%	1.53
SiCPt4	10%	2.18

Fig. 1~4는 TiO₂의 농도를 각각 4%, 6%, 8%, 10%로 하여 진공부착법에 의해 제조한

SiC 필터의 내부 SEM 이미지이다. 그림에서 나타난 것과 같이 TiO_2 의 농도가 증가함에 따라 TiO_2 는 필터의 표면에서 더욱 효과적으로 분산되어질 수 있음이 나타났으며, 실제로 이러한 효과는 담지체로서 TiO_2 가 넓은 표면적을 가지게 되어 이후 촉매의 부착을 좀 더 용이하게 하며, 높은 부착율을 보일 수 있다.

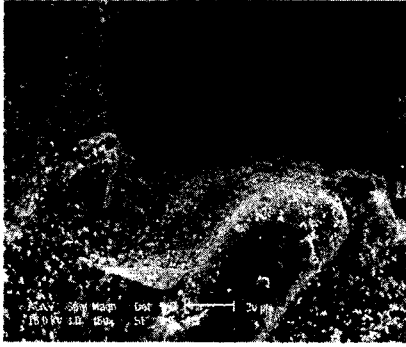


Fig. 1. SEM image of SiCpT1 prepared by 4% TiO_2 solution

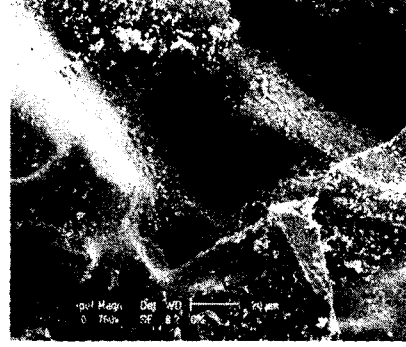


Fig. 2. SEM image of SiCpT2 prepared by 6% TiO_2 solution

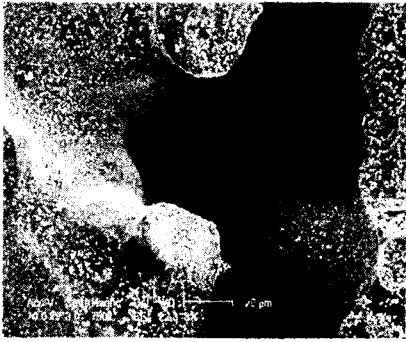


Fig. 3. SEM image of SiCpT3 prepared by 8% TiO_2 solution

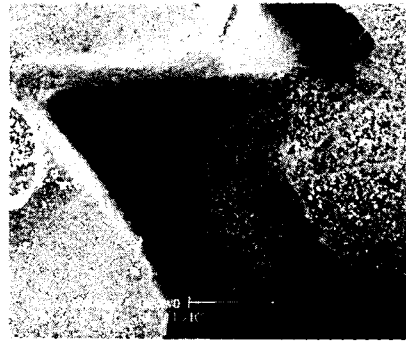


Fig. 4. SEM image of SiCpT4 prepared by 10% TiO_2 solution

3.2 TiO_2 농도에 따라 제조된 촉매의 SCR 성능 비교

전처리를 거친 SiC 필터를 Vacuum coating method를 이용하여 서로 다른 양의 TiO_2 를 담지하여 촉매를 코팅한 필터에 대하여 성능시험을 하였다. NO 전환율, NO_2 formation, NH_3 slip, N_x 의 농도를 비교함으로써 간접적으로 촉매의 성능을 알 수 있다.

Fig. 5는 TiO_2 의 농도차이에 따라 부착된 SiCpT1(0.57%), SiCpT2(1.07%), SiCpT3(1.53%), SiCpT4(2.18%) 네 가지 필터의 NO 전환율에 대하여 온도범위 150~250℃에서 측정하여 비교한 것이다. 네 가지 필터 모두가 200~220℃에서는 모두 높은 전환율을 보였고, 특히 많은 담지율을 나타낸 SiCpT4는 190~230℃까지 넓은 온도범위에서 높은 전환율을 보였다. Fig. 5의 결과는 전반적으로 촉매의 담지량이 적은 경우 낮은 온도에서 활성차이를 많이 보이는 것을 나타낸다. Fig. 6은 TiO_2 의 농도차이에 따른 NO_2 생성을 나타내었다. NO 전환율이 높은 온도범위인 190~220℃까지는 거의 생성이 없다가 230℃ 이상으로 높아짐에 따라 조금씩 생성되어 250℃ 이상의 높은 온도에서는 다량으로 생성됨을 확인할 수 있었다. 이것은 반응 중에 촉매활성이 온도에 의해 급격히 떨어져 NH_3 가 NO_2 로 산화되는 반응이

진행된다는 것을 알 수 있다.

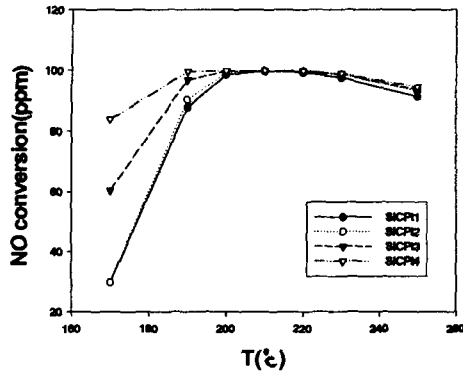


Fig. 5. The effect of TiO_2 loading on NO conversion over SiC filter

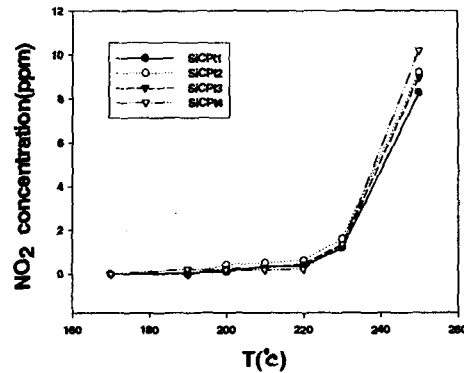


Fig. 6. The effect of TiO_2 loading on NO_2 formation over SiC filter

Fig. 7은 미반응하고 방출되는 NH_3 의 농도를 나타내었다. 최적온도가 되었을 때 NH_3 역시 대부분 반응에 참여하여 잔여량이 0에 가까웠으나 240°C 이상에서는 조금씩 증가하는 것을 보였다. Fig. 8은 온도에 따른 N_x 의 농도를 나타낸 것이다. N_x 는 배출물질인 NO, NO_2 , NH_3 의 총량으로 모두 오염물질에 해당되어 NO의 제거효율이 높다고 해도 다른 두 가지가 높으면 본 연구의 목적과 부합하지 않기 때문에 높은 농도의 배출물질이 나와서는 안된다. N_x 의 농도 역시 전환율과 마찬가지로 최적온도 범위에서는 거의 배출되지 않았다.

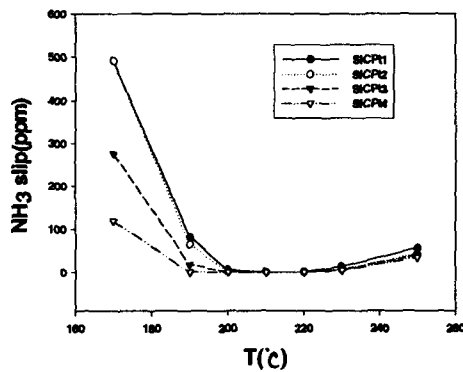


Fig. 7. The effect of TiO_2 loading on NH_3 slip over SiC filter

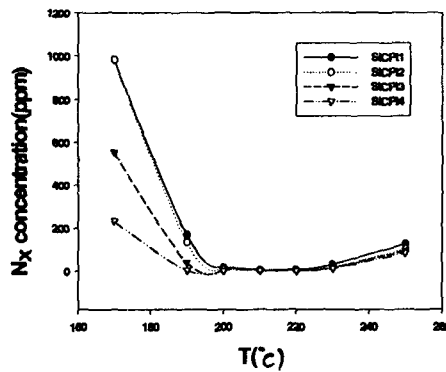


Fig. 8. The effect of TiO_2 loading on N_x concentration over SiC filter

4. 결론

SiC 필터에 SCR 촉매를 부착한 결과 다음과 같은 특성을 보였다.

- (1) 진공부착법을 이용한 TiO_2 담지가 TiO_2 의 농도에 비례하여 담지되었고, SEM 결과를 통해 담지량이 증가되는 것을 관찰하였다.
- (2) 지지체 위에 부착한 촉매의 성능을 확인한 결과 높은 NO 전환율을 얻었고, 2차오염물질인 NO_2 , NH_3 가 소량으로 배출되어 만족할 만한 수준이었다.
- (3) 조촉매 Pt를 첨가한 결과 최적온도범위가 $190^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 사이에서 나타났으며 우수한 NO 제거성능을 보였고 250°C 이상 높은 온도에서는 전환율이 급격히 감소하는 현상을 보였다.

참고문헌

1. 안국현, "V₂O₅/TiO₂ 계 촉매필터 제조 및 NO 환원특성", 경상대학교 석사학위 논문, 2000
2. 최주홍, 안국현, "Preparation of Catalytic Filter for the Simultaneous Treatment of NO_x and Particulate", The 4th Intern. Symposium on Coal Combusion, Beijing, (1999) 197.
3. 최주홍, 김성경, 박영욱, "The Reactivity of V₂O₅-WO₃-TiO₂ Catalyst Supported on a Ceramic Filter Candle for Selective Reduction of NO", Korean J. Chem. Eng. 18(5) (2001) 719.
4. G. Saracco, V. Specchia, "Simultaneous removal of nitrogen oxides and fly-ash from coal-based power-plant flue gases", Applied Thermal Engineering 18 (1995) 1025.