

NO 환원반응을 위한 V₂O₅/TiO₂계 촉매필터의 MnO₂ 조촉매 효과

신 해 중[†], 최 재 호, 송 영 환, 이 주 영, 장 성 철¹, 최 주 홍²
삼원기술(주) 기술연구소¹, 경상대학교 생명화학공학과²

The Effect of MnO₂ Addition on the V₂O₅/TiO₂ Catalytic Filters for NO Reduction

Hae Joong Shin[†], Jae Ho Choi, Young Hwan Song,
Ju Young Lee, Sung Cheol Jang¹, Joo Hong Choi²
¹Samwon Tech co.,LTD, Gimhae 586-1, Korea
²Gyeongsang National University, Jomju, 660-701, Korea

ABSTRACT: Nitrogen oxides (NO, NO₂ and N₂O) have been controlled effectively by the SCR catalysts coated on monolith or honeycomb in commercial sites with ammonia as reductant at high temperature range 300~400°C. However, the catalytic filter has much merit on the point of controlling the particles and nitrogen oxides simultaneously. It will be more advanced-system if the catalytic working temperature is reduced to the normal filtration temperature of under 200°C. This study has focus on the development of the catalytic filter working at the low temperature. So the additive effect of the components such as Pt and Mn (which are known the catalytic component of V₂O₅/TiO₂) was investigated. The V₂O₅-WO₃ catalytic filter exhibited high activity and selectivity at 250~320°C showing more than 95% NO conversion for the treatment of 600 ppm NO at face velocity 2 cm/s. The Pt-V₂O₅-WO₃ catalytic filter shifted the optimum working temperature towards the lower temperature (170~200°C). And NO conversion was 100% and higher than that of V₂O₅-WO₃ catalyst at 250~320°C. The MnO_x-V₂O₅-WO₃ catalytic filter showed the wide temperature range of 220~330°C for more than 95% NO conversion. This is a remarkable advantage when considered the MnO_x catalytic filter presents the maximum activity at 150~250°C and V₂O₅-WO₃ catalytic filter shows the maximum activity at 250~320°C.

Key words: Nitrogen oxides(질소산화물), SCR(선택적촉매환원반응), Catalyst(촉매)

1. 서 론

최근 자동차의 수요증가와 산업용 보일러의 급증으로 화석연료의 사용이 꾸준히 증가하고 있으며, 자동차에서 발생하는 화석연료의 배기가스와 산업용 보일러, 화력발전소 등 고정배출원에서 발생하는 화석연료의 배출가스에는 인체에 유해한 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x) 등이 다량 함유되어있다. 이러한 물질들은 지구 온난화, 오존층 파괴, 산성비, 엘니뇨와 같이 기후변화를 발생시켜 세계적으로 기상이변을 일으킴으로써 수많은 부작용을 발생시키므로 반

드시 처리 후 배출하여야 한다¹⁾.

질소산화물의 경우 발생량을 최소화하기 위한 방안으로는 배 가스 재순환, 농염연소, 유동상연소법, 저 질소 산화물 버너, 연료개선방법 등의 발생 억제 기술과 SCR (Selective Catalytic Reduction), SNCR (Selective Noncatalytic Reduction) 등의 배연탈질 기술이 연구 되고 있다²⁾.

이 중에서 고정원에 대한 질소산화물 저감 기술에 대하여 살펴보면 선택적 촉매환원반응(SCR)은 일정한 온도조건하에서 배기가스와 환원제가 동시에 촉매 층에 접촉함으로써 배기가스 내의 NO를 환원제 (NH₃)와의 선택적 반응에 의해 무해한 질소 (N₂)와 수증기 (H₂O)로 환원시키는 방법으로 현재까지 알려진 질소산화물 제거방법 중 가장 효과적이며, 우수한 탈질 효율과 높은 신뢰도로 인하여 전 세계적으로 가장 많이 사용

[†] Corresponding author
Tel.: +82-55-340-7183; fax: +82-55-342-9038
E-mail address: shinhj@31tech.com

되는 배연 탈질 기술이다³⁾. 가장 대표적인 상용촉매로서는 V_2O_5/TiO_2 와 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 가 있다⁴⁾.

그러나 실제 산업현장에서의 분진제거는 배기가스가 배출되는 온도인 $200^\circ C$ 정도에서 수행되지만 V_2O_5/TiO_2 계열의 SCR 촉매의 최적 활성 온도는 $280\sim 350^\circ C$ 의 고온이기 때문에 $200^\circ C$ 부근에서 분진을 제거한 다음 온도를 $280\sim 350^\circ C$ 까지 상승시켜 질소산화물을 제거해야 한다⁵⁾. 그래서 재가열에 의한 추가비용이 발생하게 된다.

이러한 점을 보완하기 위해 질소산화물 제거 온도를 $200^\circ C$ 부근으로 낮추기 위한 연구가 수행되어 졌다. $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 촉매에 Pt를 조촉매로 도입해서 최적 활성 온도를 $180\sim 240^\circ C$ 로 낮출 수 있고, Pt 첨가에 의한 PRD66, SiC, KERM 세가지 필터의 영향⁶⁾과 황산화물 첨가에 대한 영향을 살펴보는 연구도 수행된바 있다⁷⁾. 이러한 연구를 바탕으로 높은 강도와 우수한 NO_x 제거 성능을 보인 SiC 필터에 Pt- $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 촉매를 사용하여 Pt 첨가에 대한 영향과 황산화물에 대한 영향을 살펴본 결과 $190\sim 230^\circ C$ 에서 99% 이상의 높은 NO 전환율을 보였으나, 황산화물에 의해서는 심각한 촉매 활성 저하 현상을 보였다. 또한 Pt의 경우 고가의 촉매로 촉매제조 비용이 높을 뿐만 아니라 잔존량 또한 많지 않기 때문에 보다 경제적이면서 높은 NO 전환율을 갖는 촉매의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 기존의 저온탈황 시스템을 활용하면서 저온에서 집진과 탈질을 동시에 수행할 수 있는 공정에 적용될 수 있는 경제적인 촉매필터를 개발하기 위해 Mn/Al_2O_3 , CuO/Al_2O_3 , CuO/TiO_2 , Fe_2O_3/TiO_2 와 같은 전이금속산화물 촉매로 사용한 저온 SCR 촉매들 중에서 MnO_x 촉매를 기존의 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 촉매에 담지 시켜서 기존에 개발된 촉매와 새로운 촉매의 활성을 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 실험에서는 독일의 Schumacher Umwelt- und Trenntechnik 사의 DIA-Schumalith 10-20 SiC 캔들 필터를 촉매 담지체로 사용하였다. 캔들 필터의 멤브레인층은 SiC grains와 alumina

oxide (Al_2O_3) fiber의 혼합물로 구성되어 있고, 두께는 약 $100\sim 200 \mu m$ 정도이고, mean pore size는 $10 \mu m$ 크기의 기공으로 구성되어 있으며 이를 SEM image를 통해 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내고, 특성은 Table 1에 나타내었다.

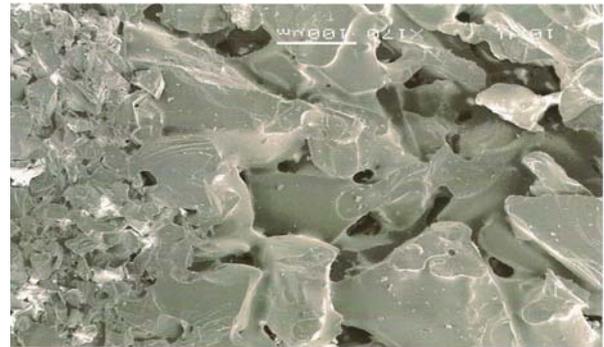


Fig. 1 SEM image of surface of DIA-Schumalith 10-20.

Table 1. Properties of DIA-Schumalith 10-20 hot gas filter media

	DIA-Schumalith 10-20
Mean pore size (membrane)	$10 \mu m$
Porosity	37 %
Material density	$1.9 g/cm^3$
Specific permeability	$70 \times 10^{-13} m^2$
Pressure drop at $v=250 m/h$	20 mbar
Bending strength (O-ring)	$>25 MPa$
Bursting pressure	$>50 bar$
Temperature resistance (maximum)	$1000^\circ C$
Thermal coefficient of expansion ($25\sim 1000^\circ C$)	5.0×10^{-6}
Thermal conductivity ($200^\circ C$)	$2.5 W/mK$
Dimensions	$60 \times 40 mm$
Standard length	$1000/1500 mm$

일반적으로 질소산화물 제거 반응에 활성이 있는 촉매로는 Ru, Pt, Pd, Ir과 같은 귀금속 촉매와 V, Cu, Fe, Cr, W, Mn, Ni 등의 여러 가지 전이 금속 산화물 촉매 등이 주촉매 및 조촉매로 쓰인다. 특히, V_2O_5/TiO_2 (anatase)는 $deNO_x$ 에 높은 활성도와 황성분에 대한 높은 저항성을 가진 것으로 알려져 있는 촉매이다. 그러나 $300\sim 400^\circ C$ 의 높은 온도 범위에서만 활성을 나타내므로 실제 배출가스를 이 활성온도까지 재가열하여야

하는 단점을 가지고 있다. 그래서 본 실험에서는 V_2O_5/TiO_2 촉매에 전이금속이나 귀금속촉매를 첨가한 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, $Pt-V_2O_5-WO_3/TiO_2$, $MnO_2-V_2O_5-WO_3/TiO_2$, MnO_2/TiO_2 , $MnO_2-V_2O_5/TiO_2$, MnO_2-WO_3/TiO_2 그리고 WO_3/TiO_2 촉매를 선정하여 이 촉매들의 저온에서의 질소산화물 제거 성능에 대하여 실험을 수행하였다.

2.2 SCR 촉매필터의 제조

상용 TiO_2 인 Degussa P25 (Germany) 파우더를 pH 1.4인 35% HCl 수용액에 10wt%를 넣고 1시간 교반을 통해 안정화 시킨다. Vacuum chamber에 전처리된 필터를 넣고 진공 구리스를 이용해 chamber 내부를 밀폐시킨 후 약 $10^{-2}Pa$ 의 진공으로 chamber 내부를 진공상태로 만든다. 진공으로 인해 필터의 기공이 저압 상태가 되면 교반으로 안정화된 TiO_2 수용액을 chamber 바닥으로 주입하여 필터의 바닥부터 시작하여 안쪽으로 서서히 기공에 충전되게 한다. TiO_2 수용액이 필터를 완전히 덮은 상태에서 2시간 동안 함침을 시킨다. 이후 필터를 chamber에서 꺼내어 실온에서 18시간, 50°C에서 1시간, 120°C에서 2시간 건조를 시킨 다음 500°C의 전기로에서 3시간 동안 소성을 시킨다. 이 과정이 끝나고 나면 필터의 무게를 측정하여 TiO_2 담지량을 계산한다. SiC 필터에 TiO_2 를 코팅시킨 후에 촉매 필터를 제조하기 위하여 촉매와 조촉매의 성분이 용해된 수용액에 필터를 넣어 증발건조법 (Evaporation drying method)을 사용하여 촉매필터를 제조하였다.

2.3 분석 방법

반응가스는 DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) Detector로 이루어진 spectral range 4500~650 cm^{-1} 범위의 KBr 분광기, gas cell, temperature controller와 데이터 처리용 PC로 구성된 FT-IR (Fourier Transform-Infrared) Spectrophotometer (MIDAC corporation)을 사용하여 분석하였다. 이때 mirror에 흡착될 수 있는 부식성 가스인 NH_3 , NO , SO_2 등에 의한 피해를 막고 반응가스의 온도를 유지하기 위해 temperature controller를 사용하여 gas cell 내부

를 120°C로 유지 하였다.

데이터 처리는 AutoQuant 3 (MIDAC corporation) 프로그램을 이용하여 Interferometer에서 나오는 신호에 code를 붙여 mirror의 속도, 파장, 진동수를 수식화한 후 검출기 신호로 표현한 많은 data point를 computer로 적분한 값으로부터 정성·정량 분석을 하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 SiC 필터에 TiO_2 담체 부착

35% HCl 수용액 (pH 1.4)에 10 wt% P25 TiO_2 수용액을 진공부착법을 사용하여 부착·소성과정을 거친 뒤에 그 무게를 측정하여 실제 담지된 양을 측정한 결과 약 1.8 wt%의 TiO_2 가 담지 되었다.

이러한 결과를 바탕으로 Grand Chemical & Material Co.의 TiO_2 수용액이 코팅된 필터, Degussa의 P25 TiO_2 수용액이 코팅된 필터의 BET표면적 (ASAP2010, micromeritics)을 측정하였고 Table 2에 나타내었다. 그 결과 전자의 경우 0.8731 m^2/g 의 표면적과 18.52 nm의 average pore diameter를 가졌으며, 후자의 경우 0.971 m^2/g 의 표면적과 33.30 nm의 average pore diameter를 가짐을 알 수 있었다. 그리고 SEM image를 관찰한 결과 Degussa의 P25 TiO_2 수용액이 코팅된 필터의 경우는 필터 표면에 TiO_2 입자들이 고르게 분포되어져 있음을 관찰할 수 있었고 이를 Fig. 2에 나타내었다. 이러한 결과는 Grand Chemical & Material Co.의 TiO_2 파우더의 particle size (5-10 nm)가 Degussa의 P25 TiO_2 파우더 particle size 보다 작아서 SiC (DIA-Schumalith 10-20) 필터 내에서 파우더끼리의 뭉침 현상이 더 많이 일어난 것으로 예상된다. 때문에 표면적이 줄고 average pore diameter가 감소하고 담지량은 증가한 것으로 생각된다. 이는 SEM의 결과에서 TiO_2 파우더의 입자 크기가 Grand Chemical & Material Co.의 TiO_2 수용액이 코팅된 필터의 경우 50 nm를 나타내었으며, Degussa의 P25 TiO_2 수용액이 코팅된 필터의 경우 40 nm를 나타내어 이를 입증함을 알 수 있다. 또한 증발건조법에 의해 담지된 촉매의 담지량은 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Characteristics of different TiO₂ solution in SiC filter

	Loading TiO ₂ /SF (wt%)	BET Surface (m ² /g)	Average Pore Diameter (nm)
TiO ₂ /SF (Grand Chemical & Material Co.)	2.2	0.87	18.52
TiO ₂ /SF (Degussa, P25)	1.8	0.97	33.30

SF : SiC Filter, BET condition : degas temperature : 200°C

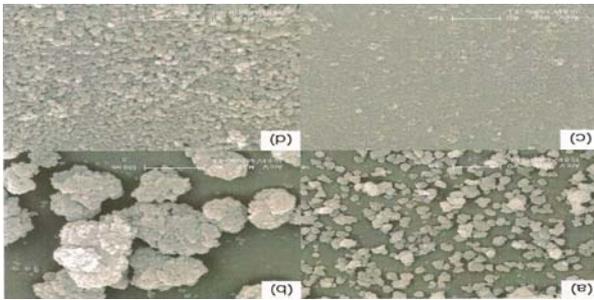


Fig. 2. SEM images of titania particles supported on SiC. (a) is coating of TiO₂ of Grand Chemical & Material Co. at 10000x, (b) is coating of TiO₂ of Grand Chemical & Material Co. at 50000x, (c) is coating of P25 TiO₂ of Degussa at 10000x, (d) is coating of P25 TiO₂ of Degussa at 50000x.

Table 3. The weight percent of species on the catalytic filter prepared by the wetness co-impregnation

Catalyst	TiO ₂	WO ₃	V ₂ O ₅	MnO ₂	Pt
V/T	1.77	-	0.54	-	-
W/T	1.83	2.19	-	-	-
VW/T	1.80	2.11	0.55	-	-
1MnVW/T	1.76	2.11	0.53	2.20 ^a	-
2MnVW/T	1.80	2.02	0.54	4.24 ^a	-
3MnVW/T	1.75	1.92	0.48	6.39 ^a	-
4MnVW/T	1.80	2.16	0.54	8.56 ^a	-
5MnVW/T	1.80	2.11	0.55	10.63 ^a	-
Pt-VW/T	1.80	2.17	0.54	-	5.02 ^a
Mn/T	1.74	-	-	0.747	-
MnV/t	1.70	-	0.53	0.771	-
MnW/T	1.76	1.93	-	0.705	-

^aWeight percent based on the mass of V₂O₅ (based on SiC filter)

3.2 V/TiO₂계 촉매의 Pt 첨가에 따른 촉매의 성능

SiC 필터에 TiO₂ 촉매를 담지시킨 후 바나듐 촉매와 텅스텐 촉매를 첨가하여 VW/T (V₂O₅-WO₃/TiO₂) 촉매를 제조할 때 백금 촉매를 첨가하여 Pt-VW/T (Pt-V₂O₅-WO₃/TiO₂) 촉매를 제조하여 질소산화물 제거 반응성 테스트를 수행한 결과를 Fig. 3~6에 나타내었다.

Fig. 3은 촉매의 성능 비교 중에서 NO Conversion을 나타내었는데, 170~200°C의 온도 범위에서 NO Conversion이 100%를 나타내어 VW/T 촉매와 비교했을 때 저온 범위에서 높은 활성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 촉매의 성능 비교 중에서 전체 농도를 나타내었는데, NO₂는 온도가 상승함에 따라 꾸준히 상승하고 N₂O의 경우 암모니아가 없어지는 시점으로부터 발생하기 시작하였다. 그러므로 온도가 증가할수록 암모니아는 반응에 참여하는 것 보다는 산화하여 NO₂, N₂O로 바뀌는 것을 볼 수 있다. Fig. 5의 N_x Concentration은 전체 농도를 합하여 나타낸 그래프로 전체 농도가 170~200°C에서 47 ppm 이하로 나타나 잔존하는 N_x의 농도가 낮음을 알 수 있었다. Fig. 6의 N₂ Selectivity 또한 이러한 경향을 따라 170~200°C에서 96~97%의 선택도를 보임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Pt를 첨가하였을 경우 VW/T 촉매보다 온도범위가 줄어들었지만, 훨씬 낮은 온도 범위에서 반응활성을 나타내어 저온 활성 촉매로의 가능성이 높음을 보여준다.

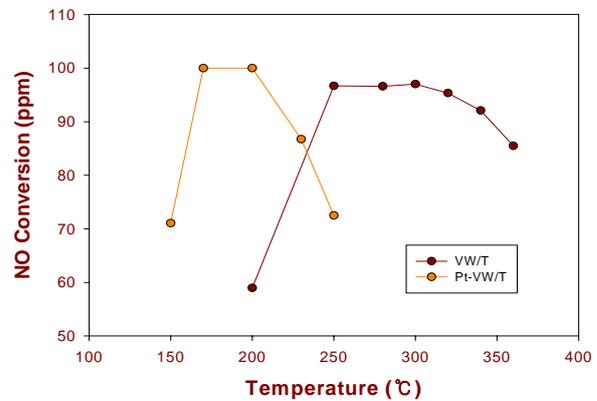


Fig. 3. NO Conversion with addition of Pt on VW/TiO₂ catalytic filter.

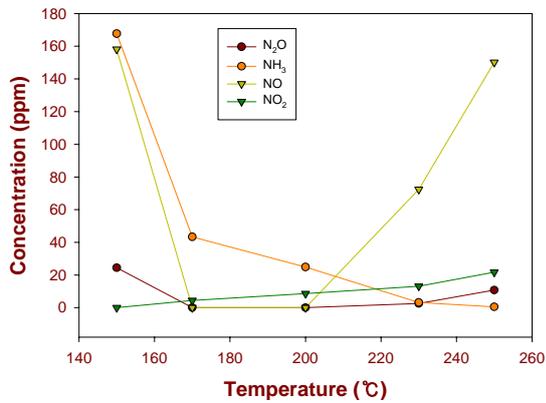


Fig. 4. Concentration over 15% Pt-V₂O₅-TiO₂/SiC catalytic filter.

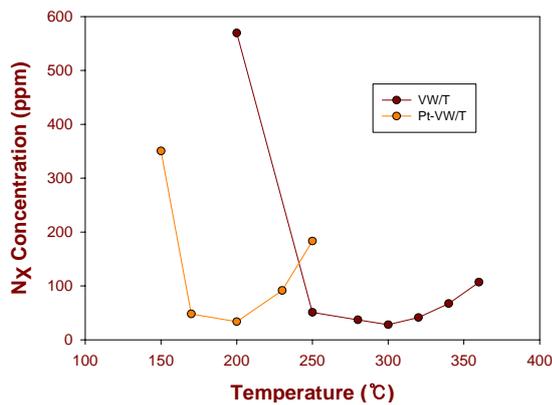


Fig. 5. N_x Concentration with addition of Pt on VW/TiO₂ catalytic filter.

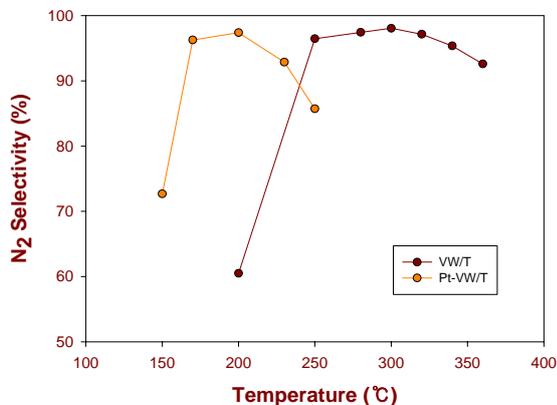


Fig. 6. N₂ Selectivity with addition of Pt on VW/TiO₂ catalytic filter.

3.3 V/TiO₂계 촉매의 MnO₂ 첨가에 따른 촉매의 성능 비교

SiC 필터에 TiO₂ 촉매를 담지시킨 후 바나듐 촉매와 텅스텐 촉매를 첨가하여 VW/T 촉매를 제조할 때 망간 촉매의 첨가량을 변화시켜 가면서 첨가하여 MnVW/T (MnO₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂) 촉매를 제조하여 질소산화물 제거 반응성 테스트를 수행한 결과를 Fig. 7~10에 나타내었다.

Fig. 7은 망간산화물의 함량에 따른 촉매필터의 NO Concentration을 나타낸 그래프이다. 망간산화물의 함량에 따라 반응 특성의 차이가 나타났는데, 그 중에서도 10.63 wt%의 망간산화물이 담지된 촉매인 5MnVW/T 촉매의 경우 220~330 °C 까지의 넓은 온도 범위에서 40 ppm 이하의 NO 농도를 보였으며, Fig. 8에서 NO Conversion을 나타내어 92% 이상의 높은 전환율을 보였다. 그리고 Fig. 9, 10에서는 전체 질소산화물에 대해서 특성을 비교하였는데 5MnVW/T가 220~330 °C의 온도범위에서 48~60ppm의 N_x concentration을 보였으며, 같은 온도범위에서 N₂ Selectivity가 가장 높게 나타났다. 이러한 특성은 MnO₂ 함량에 따른 촉매필터들의 BET 표면적을 측정된 결과에서 촉매의 첨가량이 증가 하여도 실제 표면적의 변화는 거의 없이 비슷하게 관측되어 표면적의 차이에 의한 원인은 아니며, MnO₂ 촉매의 첨가량이 증가할수록 질소산화물 제거 능력이 향상됨을 알 수 있다.

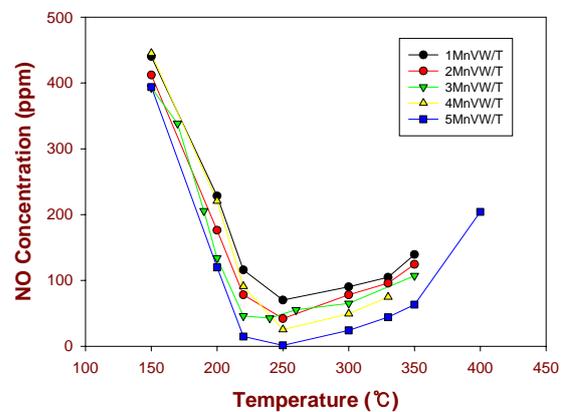


Fig. 7. NO Concentration of MnO₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC catalytic filters containing different MnO_x load.

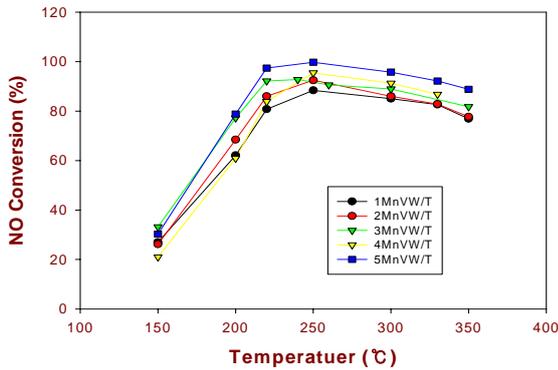


Fig. 8. NO Conversion of $\text{MnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiC}$ catalytic filters containing different MnO_x load.

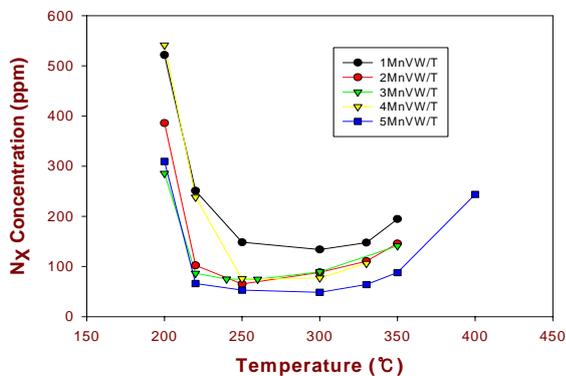


Fig. 9. N_x Concentration of $\text{MnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiC}$ catalytic filters containing different MnO_x load.

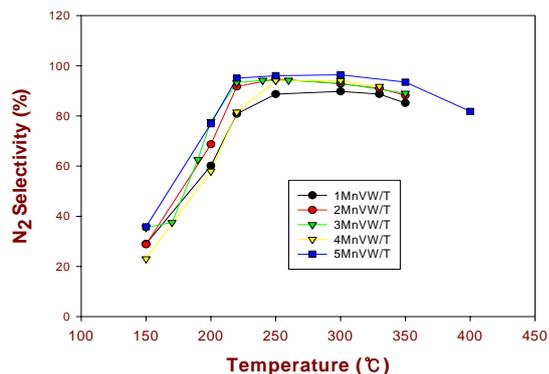


Fig. 10. N_2 Selectivity of $\text{MnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiC}$ catalytic filters containing different MnO_x load.

4. 결론

VW/T ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) 촉매를 제조할 때 Pt를 첨가하였을 경우 VW/T 촉매보다 온도범위가 감소되었지만, 훨씬 낮은 온도 범위에서 반응활

성을 나타내어 저온 활성 촉매로의 가능성이 높음을 확인할 수 있었다. 또한, VW/T 촉매를 제조할 때 망간 촉매의 첨가량을 변화시켜 가면서 첨가하여 MnVW/T ($\text{MnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) 촉매를 제조하여 질소산화물 제거 반응성 테스트를 수행한 결과 MnO_2 촉매의 첨가량이 증가할수록 질소산화물 제거 능력이 향상되는 것으로 확인되었다.

후 기

본 논문은 2008년 산학공동기술개발지원사업에 의해 연구가 진행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- Cooper, C.D., and F.C. Alley, 2004, "Air Pollution Control: A Design Approach", Waveland Press, p. 500-510
- Kokkinos, A., Ichanowioz, J.E., Eskinazi, D., Stallings, J., and G. Offen, 1992, "NO_x Control for Utility Boilers: Highlight of the EPRI July 1992 Workshop", Journal of the Air Pollution Control Association, Detroit, 42(11), p. 1498
- Bartok, W., Engleman, V.S., Goldstein, R., and Delvalle, E.G. 1972, "Basic Kinetic Studies and Modeling of NO Formation in Combustion Processes", American Institute of Chemical Engineers Symposium Series, 126(68)
- Kobylinski, T.P., and B.W. Taylor, 1974, "The Catalytic Chemistry of Nitric Oxide: Part(II) Reduction of Nitric Oxide over Noble Metal Catalysts", J. Catal., 33: 373
- G., Parkinson, 1981, "NO_x Controls: Many New System Undergo Trials", Chemical Engineering, p. 39-43
- J.R., Lee, 2003 "The Effect of Pt Addition on NO Reduction over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ Catalytic Filter", Gyeong-Sang National University, Thesis for the Degree of Master
- J.H., Kim, 2005 "The Effect of Pt Addition on NO Reduction over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ supported SiC Catalytic Filter", Gyeong-Sang National University, Thesis for the Degree of Master