

질소산화물 제거를 위한 디스크형 바나디아 촉매담지 세라믹필터의 특성

Characteristics of Disc-Type V_2O_5 Catalyst Impregnated Ceramic Filters for NO_x Removal

홍민선 · 문수호* · 이재춘¹⁾ · 이동섭²⁾

아주대학교 환경 · 도시공학부, ¹⁾명지대학교 무기재료공학과, ²⁾경운대학교 보건환경학부

(2003년 11월 20일 접수, 2004년 8월 5일 채택)

Min-Sun Hong, Su-Ho Moon*, Jae-Chun Lee¹⁾ and Dong-Sub Lee²⁾

School of Environmental · Urban Engineering, Ajou University

¹⁾Department of Inorganic Materials Engineering, Myungji University

²⁾School of Health & Environment, Kyungwoon University

(Received 20 November 2003, accepted 5 August 2004)

Abstract

The performance of disk-type catalytic filters impregnated by TiO_2 or $TiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ supports and V_2O_5 catalyst was evaluated for selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia as a reductant. XRD, FT-IR, BET and SEM were used to characterize the catalytic filters prepared in this work. Optimal V_2O_5 loading and reaction temperature for V_2O_5/TiO_2 catalytic filters were 3~6 wt.% and 350~400°C at GHSV 14,300 hr⁻¹ in the presence of oxygen, respectively. With increasing the V_2O_5 loading from 0.5 to 6 wt.%, NO conversion increased from 24 to 96% at 400°C and 14,300 hr⁻¹, and maintained at 80% over in the V_2O_5 loading range of 3~6 wt.% and then dropped at V_2O_5 loading of 7wt.% over. In comparing V_2O_5/TiO_2 and $V_2O_5/TiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ catalytic filters, which have same 3 wt.% V_2O_5 loading, the $V_2O_5/TiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ catalytic filter showed higher activity than V_2O_5/TiO_2 catalytic filter, but higher differential pressure drops owing to its low air permeability.

Key Word : Catalytic filter, TiO_2 , $TiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, Support, V_2O_5 loading

1. 서 론

미연소 탄화수소류, 질소산화물, 먼지에 대한 배출 규제는 전 세계적으로 더욱 강화되고 있으며, 특히

질소산화물(NO, NO₂, N₂O)의 주요 오염원은 이동오염원과 화력발전, 정지상 엔진, 산업용 보일러, 공정히터 그리고 가스터빈 같은 고정오염원으로 알려져 있다(Ronald, 1999). 현재 활발히 연구되고 있는 고정오염원에서의 질소산화물 저감기술인 SCR 공정(monolithic 촉매를 이용하여 암모니아를 공급함)은 배출공정에서 NO_x의 저감을 효과적으로 수행하는

* Corresponding author

Tel : +82-(0)31-219-2407, E-mail : munyoung@madang.ajou.ac.kr

(Busca *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 1999) 매우 성숙된 기술로써 고온 촉매기술을 이용한 환경산업에 그 이용이 증가되고 있다. 이러한 SCR 공정의 진보된 적용은 자동차와 폐기물 소각 플랜트로부터 배출되는 다이옥신의 감소에 효과적이라는 사실이 보고 된 바 있으며 (Ronald, 1999) 상업용 SCR 공정에서 사용되는 V_2O_5 / TiO_2 또는 $V_2O_5 - WO_3 / TiO_2$ 촉매들은 (Amiridis *et al.*, 1996) NOx 제거에 대한 높은 활성도 와 SO_2 poisoning에 대한 낮은 민감도로 인해 널리 이용되고 있다 (Ronald, 1999; Zhu *et al.*, 1999). SCR 공정에 적용되는 세라믹 촉매필터의 사용 예로써, Saracco (1999)는 NOx와 먼지를 동시에 제거하기 위해 촉매와 고온저항 fly-ash 필터가 결합된 촉매필터를 제안하였고 여기서 촉매는 적절한 담지기술을 통해 inorganic filter의 pore wall 위에 담지된다. 이러한 촉매필터는 증가하는 에너지와 공간의 수요로 인해 화학반응 외에 분리, 열교환, 운동량 전달 (momentum transfer) 등의 부가적인 기능을 수행할 수 있는 새로운 개념의 공정이 요구되는 곳에 사용된다 (Saracco, 1999; Saracco *et al.*, 1996; Westerterp, 1992). 또한 촉매필터는 필터 내부에 촉매를 담지하여 향상된 촉매 반응과 먼지 여과를 동시에 수행할 수 있는 다공성 세라믹 구조체이며 (Ness *et al.*, 1995; Kudlac *et al.*, 1992) 촉매의 특성, 필터의 재질, 기공크기, 촉매 담지 후의 공기투과율, 감소, 담지방법의 경제성 등을 고려한 최적의 담지방법이 요구된다. 고온집진용 필터의 미세기공에 촉매를 입히기 위해 많은 담지방법이 연구되어 sol-gel deposition, nitrate-urea 공침법, spray-pyrolysis, metal-alkoxyde hydrolysis 등과 함께 단순한 함침법, 적당한 열처리 후의 microwave drying 그리고 필터의 재료인 섬유에 precoating하는 방법에 이르기까지 다양한 담지법이 시도되었다 (Saracco, 1999; Saracco *et al.*, 1996). 이러한 촉매필터 개발의 핵심은 촉매와 촉매를 지지하는 세라믹담체이며 특히 담체에 있어서 하나 이상의 추가적인 산화물인 복합담체는 촉매의 기계적인 성상과 촉매적인 성능을 증가시키는 것을 목적으로 한다 (Nicolaos *et al.*, 1999). 본 연구에서는 V_2O_5 촉매와 더불어 NOx 제거에 매우 유용하게 사용되고 있는 TiO_2 담체의 전구체 물질에 따라서 최종적으로 얻어지는 TiO_2 가 세라믹섬유에 잘 부착되면서 비표면적도 크며, 결과적으로 NOx 전환율이 최대가 되는 TiO_2 담체제조 및 세

라믹필터 표면에 효율적으로 담지 할 수 있는 방법을 연구하였다. Georgiadou *et al.* (1995)은 TiO_2 담체 합성 기술에 대해서 TiO_2 가 98% 함유된 commercial sample (Sakai)을 이용하는 방법 (TS)과 titanium isopropoxide를 물과의 가수분해와 축중합 반응을 이용하여서 TiO_2 가 합성되는 방법 (TI), 그리고 $TiCl_4$ 를 물과 반응시켜서 침전시키는 방법 (TC)을 조사하여 TI방법으로 제작한 TiO_2 가 가장 큰 비표면적 ($64 m^2/g$)을 나타내며 촉매부착율이 좋음을 보고하였다. 또한 Kato *et al.* (1994)은 광촉매 물질로써 TiO_2 를 합성 시 titanium isopropoxide를 이용하여 석영 유리판 위에 300 nm 두께로 코팅한 연구결과를, Hashishin *et al.* (1998)은 titanium isopropoxide를 전구물질로 사용하여 sol-gel 방법으로 carbon 섬유에 TiO_2 를 담지 한 연구결과를 발표하였다. 일반적으로 TiO_2 담체 단독은 비표면적이 최대 $50 \sim 70 m^2/g$ 인 것으로 보고되고 있으며 이러한 TiO_2 가 세라믹섬유에 잘 부착되게끔 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 담체와 더불어 사용되는 $TiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 복합담체는 촉매의 기계적인 성상과 성능을 증가시킬 수 있는 것으로 조사되어 (Nicolaos *et al.*, 1999) 이에 대한 제조방법도 본 연구에서 병행하였다.

본 연구는 집진기능을 지닌 세라믹 섬유필터에 유해가스 제거 기능을 가진 촉매를 부여하는 기술에 대한 연구개발 필요성과 NOx 제거를 위한 디스크형 및 캔들형 산화구리 촉매필터 (홍민선 등, 2004)와 디젤 입자상물질 제거용 세라믹 섬유필터의 (주용남 등, 2003) 선행 연구를 토대로 수행되었으며, 길이 5 cm의 디스크형 촉매필터 (V_2O_5 / TiO_2 와 $V_2O_5 / TiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 제조하여 NOx 제거 특성을 고찰하여 향후 상업용 필터 크기로 scale-up 시 필터 제조공정 및 실제 유해가스 제거공정에 기초자료로 활용할 수 있다.

2. V_2O_5 촉매필터 제조와 실험방법

2. 1 제조

촉매필터의 제조방법은 먼저 디스크형태의 세라믹필터 (이하 세라믹필터)를 제조·성형 한 후에 담체 담지, 촉매담지, 건조, 소성 (firing) 등을 거쳐 제조하였고 그림 1에 V_2O_5 촉매필터의 제조방법, 그림 2에

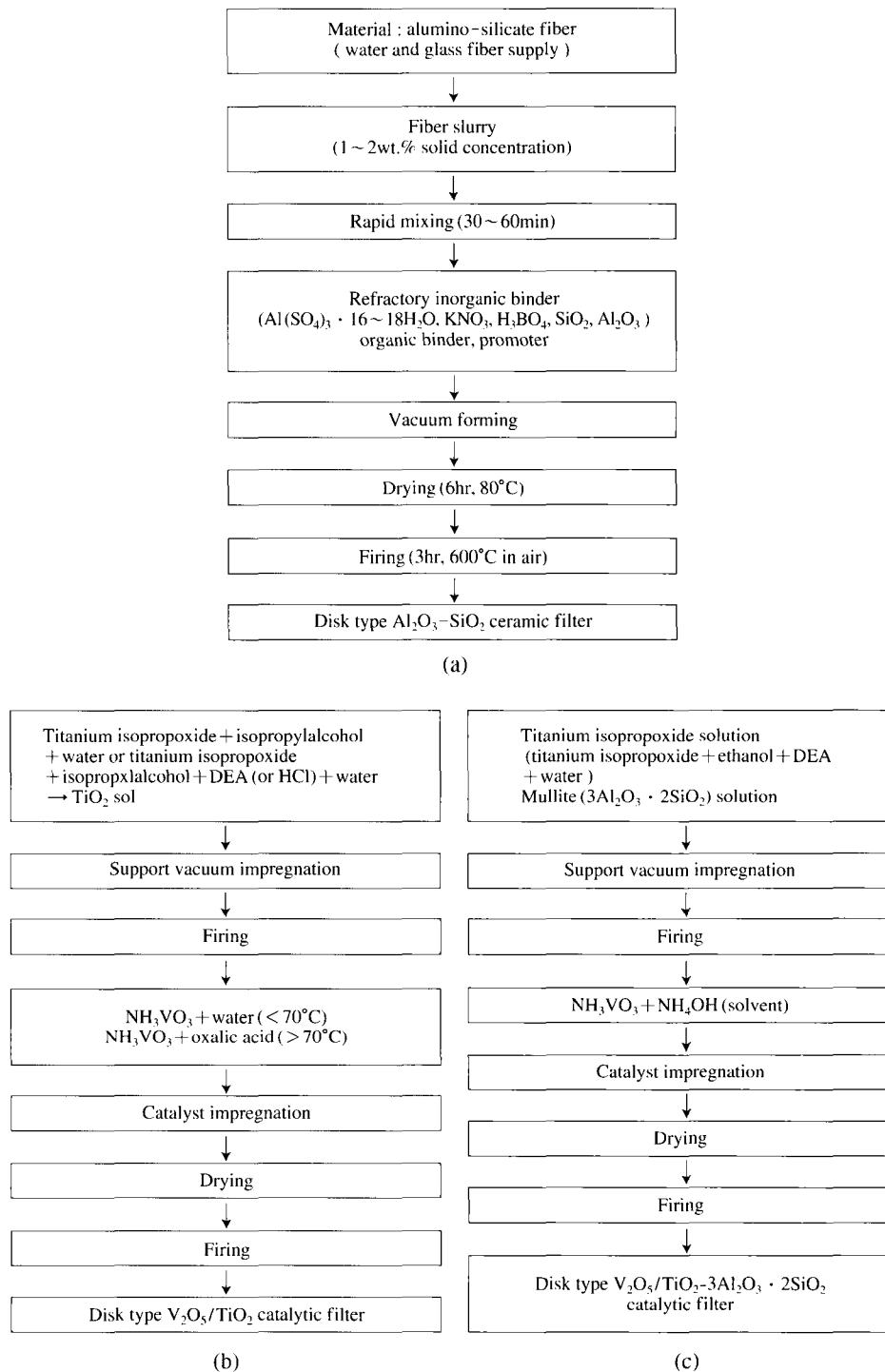


Fig. 1. Flow chart of manufacturing process of (a) ceramic filter (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and (c) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ catalytic filters.

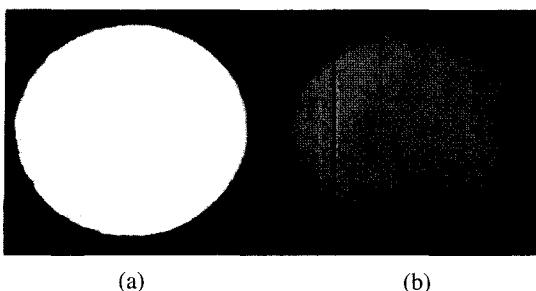


Fig. 2. Ceramic filter impregnated $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ mixed oxide support (a) prior to V_2O_5 loading and (b) after V_2O_5 loading.

제조된 V_2O_5 측매필터의 모습이 나타나 있다.

2.1.1 세라믹필터

세라믹필터는 직경 약 $3\text{ }\mu\text{m}$, 밀도가 약 $2.5\text{ g}/\text{m}^3$ 그리고 비표면적이 약 $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 인 세라믹섬유(alumino-silicate fiber)를 원재료로 사용하였고 물에 세라믹섬유, starch를 고상능도로 제작한 후 colloidal silica 등의 무기결합제를 첨가하여 혼합 교반한 후 제조·성형하였다. 제조된 세라믹필터는 수은주입 실험결과 평균 기공크기가 수십 μm 내외, 기공율이 약 90%, 그리고 비표면적은 약 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났고 면지를 필터 외벽에 집진할 수 있는 기능을 가지고 있다.

2.1.2 TiO_2 와 $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 담체

본 연구에서 사용될 TiO_2 단일담체 제조과정은 서론에서 언급한 가장 큰 비표면적을 나타내는 TI방법으로, titanium isopropoxide ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 98%)를 isopropyl alcohol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 99.9%)에 희석시키고 여기에 중류수를 첨가하는 가수분해방법과 isopropyl alcohol에 titanium isopropoxide와 분산제인 diethanolamine (DEA, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$, 99%) 또는 HCl (35%)를 첨가 후 중류수로 가수분해하는 방법과 측중합반응을 이용하여 생성된 TiO_2 sol을 세라믹필터에 담지하였다. 제조된 시편은 600°C 에서 2시간 열처리한 후 XRD와 비표면적을 측정하였다. $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 복합담체의 경우, mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$)용액과 titanium isopropoxide 용액을 혼합하여 제조되는데 mullite 용액은 출발원료로 콜로이달 원료를 표 1의 물라이트 조성으로 그리고 titanium isopropoxide 용액은 titanium isopropoxide, ethanol (99.9%),

Table 1. Composition and specific surface area of $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ mixed oxide supports after heat treatment for 2hr at 600°C .

Sample	S1	S2	S3	S4
$\text{TiO}_2\text{:}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}2\text{SiO}_2$ (wt.% ratio)	9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4
BET surface area (m^2/g)	116.1	117	169.7	202.5

diethanolamine (DEA)과 중류수를 혼합하여 제조하였다. titanium isopropoxide 용액의 자세한 제조방법은 다음과 같다. 1000 cc 용액에 0.5 M의 titanium isopropoxide를 용해시킨 후 titanium isopropoxide 자체부피를 제외한 만큼의 ethanol을 첨가한 다음 분산제인 diethanolamine (DEA)를 titanium isopropoxide 몰수의 2배되는 양을 추가적으로 titanium isopropoxide 용액에 혼합하여 30분간 교반한 후 여기에 titanium isopropoxide 몰수의 4배되는 양의 중류수를 혼합하여 다시 30분간 교반하여 제조하였다. 제조된 담체용액은 진공펌프으로 세라믹필터에 담지하였다.

제조된 $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 복합담체는 600°C 에서 세라믹필터에 TiO_2 담체가 잘 부착되도록 2시간 동안 열처리 한 후 XRD, 비표면적, 적외선분광 그리고 기공의 크기분포를 측정하였다. 물성분석을 위해서 XRD는 X선회절분석기(X-ray diffraction analyzer, Schimadzu Co., XD-D1)를 사용하였고, 조건은 $\text{CuK}\alpha$, 25 kV, 20 mA이며, $20\text{ }^\circ\text{~}80^\circ$ 사이를 분석하여 주요상의 결정유무를 조사하였다. 비표면적은 Autosorb-1 (Quantachrome Co., USA)를 사용하여 얻은 BET 질소흡착등온선으로부터 측정하였다. 적외선분광(FT-IR) 측정은 spectrometer (HB 104, Bomem, USA)를 이용하여 KBr 기술로 $500\text{ }\sim\text{ }4,000\text{ cm}^{-1}$ 주파수 영역에서 8 cm^{-1} 의 해상도로 8회 반복 측정하였다. mesopore 크기분포는 질소가스 탈착등온식을 이용한 BJH 방법을 (Barrett *et al.*, 1951), micropore 크기분포는 미세기공(MP) 방법을 (Mikhail *et al.*, 1968) 각각 이용하였다.

2.1.3 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 와 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 측매필터

기존에는 NH_4VO_3 (ammonium vanadate, 99%, MW = 117)를 용해시키기 위해서 oxalic acid를 사용하였는데, 농도가 0.2 m/l 이하인 NH_4VO_3 를 70°C 로 가열하면 NH_4VO_3 가 용해되어 oxalic acid를 사용하지 않

P.I Pressure indicator

F.I Flow indicator

T.C Thermocouple

Solenoid valve

Ball valve

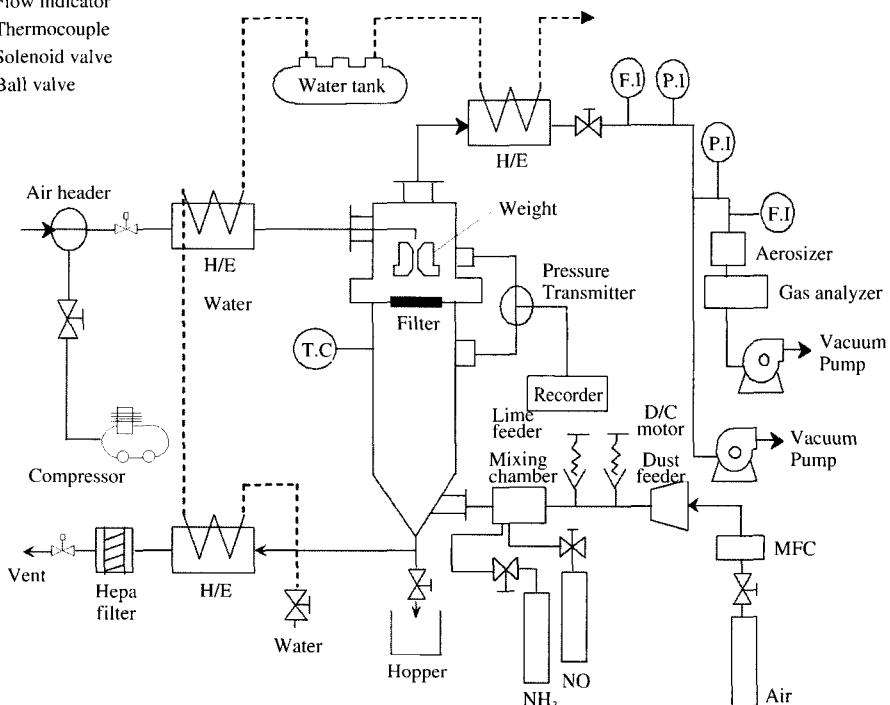


Fig 3. Schematic diagram of experimental apparatus for NO removal.

고서도 담체가 담지된 세라믹필터에 쉽게 담지 할 수 있다. V_2O_5/TiO_2 촉매필터는 분산제로 DEA와 HCl을 각각 사용하여 TiO_2 가 담지된 세라믹필터에 NH_4VO_3 용액을 진공합침법으로 담지시켜 제조하였고, 제조 후 공기투과율을 측정하였다. $V_2O_5/TiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 촉매필터는 비표면적이 $50 m^2/g$ 이상인 상용 TiO_2 분말 (MC-90, Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.)과 Al_2O_3 와 SiO_2 의 몰비율이 3:2인 뮬라이트 담체를 일정 비율로 혼합하여 세라믹필터에 담지한 후 NH_4VO_3 용액을 진공합침법으로 담지시켜 제조하였으며 제조 후 공기투과율, SEM, XRD, 그리고 비표면적을 측정하였다. 두 가지 촉매필터는 제조 후 상온에서 5일 동안 전조 후 산화용로에서 $600^\circ C$ 로 2시간 동안 열처리 된 후 NOx 제거 성능실험에 사용하였다. 촉매필터의 공기투과율은 ASTM E128-61 실험방법에 의하여 측정하였고, 미세구조 관찰을 위해 SEM 사진 (Isiabt Co. SX-30E와 JEOL Co.)을 이용하였다.

Table 2. Lists of V_2O_5/TiO_2 and $V_2O_5/TiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ catalytic filters used.

Sample name	Support (filter basis, wt.%)	Catalyst (support basis, wt.%)	Catalyst specification
VT1	10wt.% TiO_2	5wt.% V_2O_5	0.5wt.% V_2O_5/TiO_2
VT2	10wt.% TiO_2	10wt.% V_2O_5	1wt.% V_2O_5/TiO_2
VT3	10wt.% TiO_2	20wt.% V_2O_5	2wt.% V_2O_5/TiO_2
VT4	17wt.% TiO_2	17.7wt.% V_2O_5	3wt.% V_2O_5/TiO_2
VTM5	30wt.% TiO_2 - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	10wt.% V_2O_5	3wt.% V_2O_5/TiO_2 - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
VT6	20wt.% TiO_2	20wt.% V_2O_5	4wt.% V_2O_5/TiO_2
VT7	10wt.% TiO_2	50wt.% V_2O_5	5wt.% V_2O_5/TiO_2
VT8	20wt.% TiO_2	30wt.% V_2O_5	6wt.% V_2O_5/TiO_2
VT9	70wt.% TiO_2	10wt.% V_2O_5	7wt.% V_2O_5/TiO_2
VT10	15wt.% TiO_2	67wt.% V_2O_5	10wt.% V_2O_5/TiO_2

2. 2 실험방법

촉매필터를 이용한 NO 제거 실험장치는 그림 3에 나타난 바와 같이 가스 공급, 반응기 그리고 분석측

Table 3. Operating and experimental conditions of bench scale apparatus.

Specification	Unit	Range
Material		SUS 310S SUS 304
Temperature	°C	200~500°C
Pressure	bar	0.5~1.5
Differential pressure	mmH ₂ O	0~1000
Pulse pressure	bar	3~5
Valve opening time	sec	0.1~5
Pulse interval	min	>5
Face velocity	cm/sec	<10
NH ₃ /NO mol ratio		1.0
NO	ppm	1190/2120
NH ₃	ppm	2000
O ₂	%	2~5
GHSV*	hr ⁻¹	9500~23900

* : Gas hourly space velocity

정부로 나된다.

가스 공급부는 반응가스인 NO (N₂ base)와 NH₃의 cylinder, 1차 적정압력으로의 감압을 위한 pressure regulator, 유량조절을 위한 ball-type 유량계로 구성되어 있다. 반응기 본체는 환원제로 주입되는 암모ニア가 반응기 재질과 반응하여 부반응을 일으키는 것을 최소화하기 위해 SUS301S tube로 제작하였다. 필터와 반응기 사이의 가스 누출을 방지하기 위해 필터를 부착하는 stainless cartridge가 사용되었고, 필터는 고온용 세라믹 접착제를 사용하여 고정시켰고 cartridge와 반응기사이에는 ceramic paper를 gasket으로 사용하였다. 반응기 온도조절은 heat tube와 K-type 열전대 등의 제어장치를 사용하여 최고 600°C까지 반응에 필요한 온도를 조절하였고 고온가스와의 접촉에 의한 밸브 파손 방지를 위해 밸브 전단에 각각 열교환기를, 가스의 이동을 위해 진공펌프를 후단에 설치하였다. 분석측정부는 반응기 입·출구의 각종 gas 농도 분석을 위해 NO, NO₂, O₂, SO₂, CO, CO₂의 분석이 가능한 가스분석기(IMR 3000P)를 사용하였다. 차압계는 반응기내의 고온가스와의 직접적 접촉으로 인한 센서의 파손을 방지하기 위해 2 m 정도의 동관으로 연결하여 충분한 냉각이 이루어지도록 설치하였고 측정범위는 0~1,000 mmH₂O이며, recorder를 설치하여 차압변화를 자동 기록하였다. 50Φ × 10t 크기의 V₂O₅ / TiO₂와 V₂O₅ / TiO₂–3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 성상은 표 2에, 실험조건은 표 3에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 촉매필터의 물성

3. 1. 1 TiO₂와 TiO₂–3Al₂O₃ · 2SiO₂ 담체

그림 4는 세라믹필터에 TiO₂ 담체만을 담지시킨 필터의 XRD 결정상 분석결과(a)와 세라믹필터에 알루미노실리케이트계 몰라이트 담체와 TiO₂의 무게비에 따라 담지시킨 필터의 XRD 결정상 분석결과((b)~(e))로써 TiO₂ 담체가 섬유에 잘 부착되어 있음을 anatase상의 TiO₂ ($2\theta = 25.3, 37.9, 48.3^\circ$) 피크를 통하여 두 담체 모두에서 확인하였다. 특히 그림 4 (b)~(e)에서 TiO₂ 피크의 강도는 혼합되는 몰라이트 용액량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다.

전조된 TiO₂ 담체를 600°C에서 2시간동안 열처리하여 얻은 TiO₂ 분말의 비표면적은 분산제를 첨가하지 않은 경우 $32.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 분산제로 HCl이 첨가된 경우 $34.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 그리고 분산제로 DEA가 첨가된 경우는 $23.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 각각 측정되어 분산제로 HCl을 첨가하는 것이 비표면적 증대에 좋음을 확인하였다. 이러한 측정값은 Georgiadou *et al.* (1995)이 제시한 비표면적 값 약 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다는 다소 낮게 나타났다. TiO₂–3Al₂O₃ · 2SiO₂ 담체의 비표면적 측정결과는 표 1처럼 몰라이트 용액의 양이 증가할수록 비표면적이 $100\sim200 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가하였으며, 특히 몰라이트 용액의 첨가량이 20wt.%에서 30wt.%로 증가할 때 크게 증가하였다. TiO₂–3Al₂O₃ · 2SiO₂ 담체에 있어서, titanium isopropoxide 용액에 몰라이트 용액을 첨가하자 titanium isopropoxide가 몰라이트 용액에 포함된 H₂O와 반응하여 응집된 것인지, 몰라이트 담체들이 부분적으로 응집된 것인지 확실히 알 수 없는 응집체들이 생겼다. 그러나 교반을 계속하여 6시간 후 모든 조성에서 완전한 sol상태로 분산된 것을 관찰하였다. 계속되던 교반을 멈추고 30분~1시간동안 상태를 관찰한 결과 sol 상태가 계속 유지되어 titanium isopropoxide 용액과 몰라이트 용액의 혼합물을 담체로 사용가능한 것으로 판단하였다. 그림 5는 TiO₂, mullite 그리고 이 둘의 혼합물의 적외선분광(FT-IR) 측정결과로써, mullite는 $3,500 \text{ cm}^{-1}$ 대의 broad한 피크와 $1,600$ 및 $1,200 \text{ cm}^{-1}$ 대의 sharp한 피크를, TiO₂는 $1,200 \text{ cm}^{-1}$ 대의 sharp한 피크만을 나타

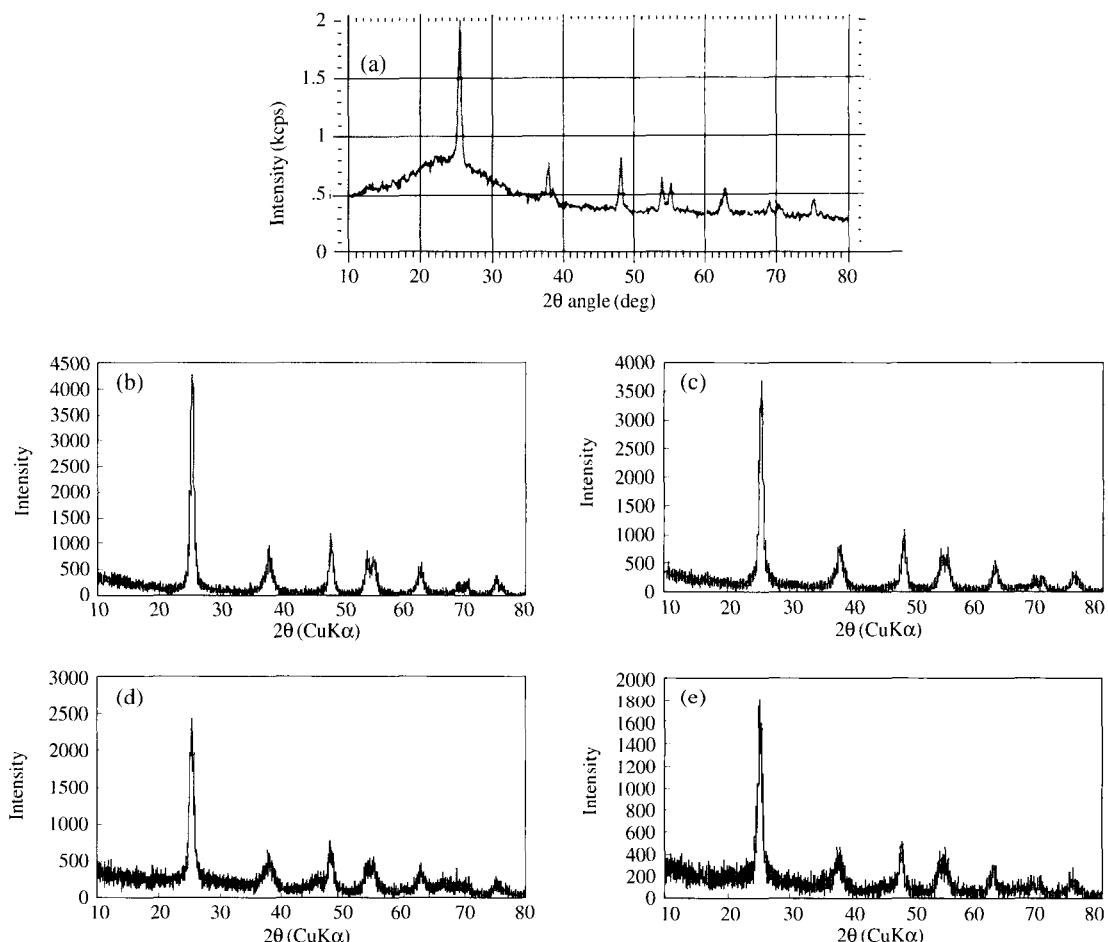


Fig. 4. XRD patterns for ceramic filter of (a) pure TiO_2 (b) 9:1 (c) 8:2 (d) 7:3 and (e) 6:4 of TiO_2 : $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ratio-containing.

내고 있고, TiO_2 와 mullite의 혼합비율의 변화에 따라 spectrum의 변화가 나타났으며, 혼합물에 포함되는 mullite의 양이 증가함에 따라서 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 대의 피크와 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 대의 피크가 증가함을 확인 할 수 있다. 이는 mullite 양이 증가함에 따라 mullite의 특징이 나타나는 것으로 혼합물속에서도 두 가지 물질이 각각의 특성을 지니고 있음을 보여준다. 이는 결국 표 1의 몰라이트 첨가량 증대에 따라 복합담체의 비표면적 증가처럼 mullite의 특성을 지니게 되어 촉매 부착량 증대를 가져온다. 그림 6은 titanium isopropoxide 용액과 몰라이트 용액의 혼합비율이 9:1인 조성과 6:4인 조성에 대한 기공 크기분포를 나타내

고 있다. 주기공 크기분포는 titanium isopropoxide 용액과 몰라이트 용액의 혼합비율이 9:1인 조성의 경우 8 nm 이고, 6:4인 조성은 $6\sim 8\text{ nm}$ 로 큰 차이는 없었다.

3. 1. 2 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 와 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 촉매 필터

분산제로 DEA 또는 HCl 사용 시 모두 TiO_2 담체가 필터에 잘 담지되나 HCl을 분산제로 사용하였을 때는 최종 열처리 후에 세라믹섬유가 약화되는 현상이 발생하여 실제크기 (1m) 촉매 캔들필터 제조 시에는 분산제로는 DEA가 더 유용할 것으로 사료된다.

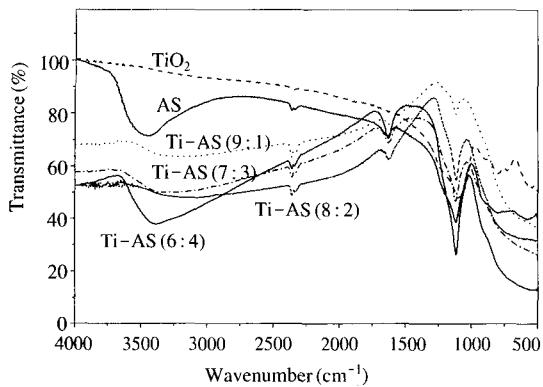


Fig. 5. FT-IR spectra of TiO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and their mixtures.

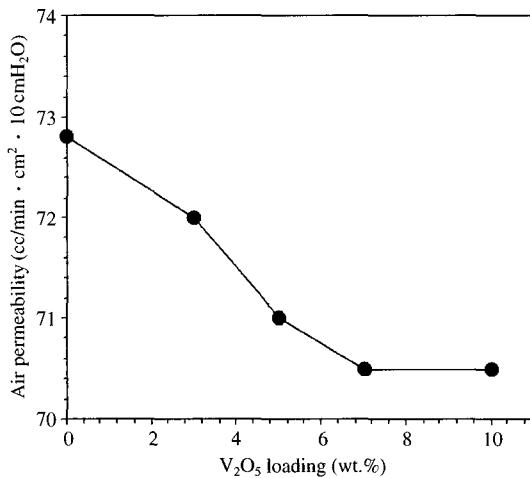


Fig. 7. Air permeability of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalytic filters as V_2O_5 loading.

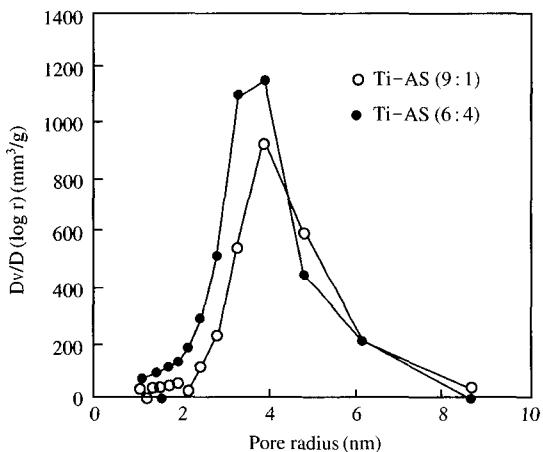


Fig. 6. Pore size distribution of $\text{TiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mixed oxide supports.

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매필터의 V_2O_5 촉매 담지율 증가에 따른 공기투과율은 그림 7처럼 73에서 70 $\text{cc}/\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot 10\text{cmH}_2\text{O}$ 로 약간 감소하여 그 변화량은 3% 미만이었다. 지름 50 mm, 두께 10 mm의 세라믹필터에 시편 무게기준으로 30wt.% $\text{TiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 담체와 담체 무게기준으로 10wt.% V_2O_5 촉매가 담지된 촉매필터의 공기투과율은 복합 산화물 촉매 담체 ($\text{TiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)가 담지됨에 따라 담체 함침 전 약 93 $\text{cc}/\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot 10\text{cmH}_2\text{O}$ 에서 담체 및 촉매 함침 후 약 60 $\text{cc}/\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot 10\text{cmH}_2\text{O}$ 로 약 33%의 감소가 나타났다. 이것은 기공률 40~60%인 고밀도

TiO_2 분말에 의한 필터의 기공막힘 현상 때문으로 판단되며 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매필터가 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 촉매필터보다 공기투과율이 높게 나타나 차압이 더 낮을 것임을 예상할 수 있다. 몰라이트와 TiO_2 를 세라믹필터에 담지하는 방법은 TiO_2 담지효율을 증가시킬 수 있으나 세라믹필터 내에 담체의 양이 많아지므로 촉매필터의 공기투과율이 크게 낮아져 차압이 높아지는 문제점이 있다. 따라서, 세라믹필터에 몰라이트와 TiO_2 담체 담지는 담지비율에 따른 공기투과율변화, 그리고 이와 연관된 NO 전환율 등을 고려하여 담지정도가 결정되어져야 할 것이다.

그림 8은 TiO_2 와 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 산화물의 혼합비율에 따른 $\text{TiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 담체가 담지된 세라믹필터의 SEM 사진으로써, TiO_2 담지량이 많을수록 세라믹필터에 부착된 담체 분말입자의 양이 많다. 이러한 TiO_2 분말 담지량 증가에 따라 촉매필터의 공기투과율은 상대적으로 낮아질 것으로 예상된다.

그림 9(a)는 NH_4VO_3 자체만을 600°C에서 2시간 동안 산화시켜 얻은 V_2O_5 촉매 분말의 XRD 결과이다. 그림에서 보는 것처럼 V_2O_5 의 주 피크인 20.3, 26.1, 31.0°인 부근에서 뚜렷한 피크가 관찰되었고, 그 외에 잔 피크들이 관찰되었다. 그림 9(b)는 30wt.%의 $\text{TiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 담체가 담지된 세라믹필터에 10wt.%의 V_2O_5 를 담지한 촉매필터의 XRD 결과로써, TiO_2 의 주 피크($2\theta = 25.5, 37.9, 48.3^\circ$)와 V_2O_5 의

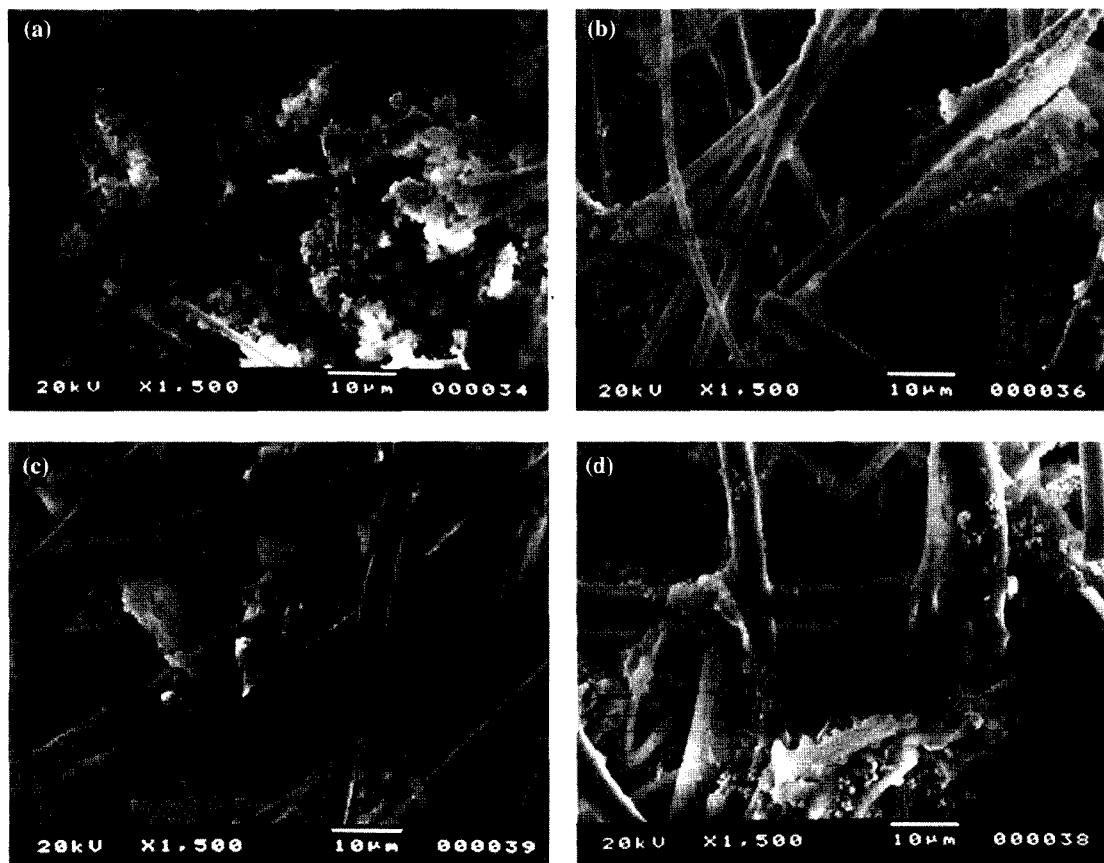


Fig. 8. Morphology of ceramic filter supported $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ mixed oxide supports at (a) 7:3 (b) 6:4 (c) 5:5 and (d) 4:6 $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ in weight ratio.

Table 4. Specific surface area of ceramic filter supported $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ mixed oxide supports.

Sample	$\text{TiO}_2\text{:}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}2\text{SiO}_2$ (weight ratios)	BET surface area (m^2/g)
C1*	7:3	30.1
C2	6:4	19.9
C3	5:5	20.5
C4	4:6	24.6

* : experimental error

주 피크($2\theta = 20.3, 26.1, 31.0^\circ$)가 뚜렷하게 관찰되었다. 이러한 결과는 촉매로 사용된 V_2O_5 가 담체 재질과 반응하지 않고 안정적으로 존재하는 것을 의미한다.

표 4는 물라이트와 TiO_2 의 비율을 각각 7:3, 6:4,

5:5, 4:6로 담체를 세라믹필터 내로 담지 후의 세라믹필터의 비표면적 측정결과이다. TiO_2 자체의 비표면적이 약 $50\sim70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 물라이트의 비표면적이 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 고려하면, 물라이트 비율이 클수록 높은 비표면적을 나타내야 한다. C2, C3, C4 세라믹필터는 예상대로 물라이트 비율이 클수록 비표면적이 크게 나타났으나, C1 세라믹필터의 경우는 예상과는 달리 나타나 실험적 오차로 생각된다.

3. 2 NO 전환율

반응기체의 공간속도가 반응온도 영역에서 촉매의 활성에 미치는 영향을 알아보고 반응기 디자인의 기초 자료로 삼기 위해 온도 및 공간속도에 따른 NO 전환율을 살펴보았다. 반응기내 O_2 와 NO의 주입조

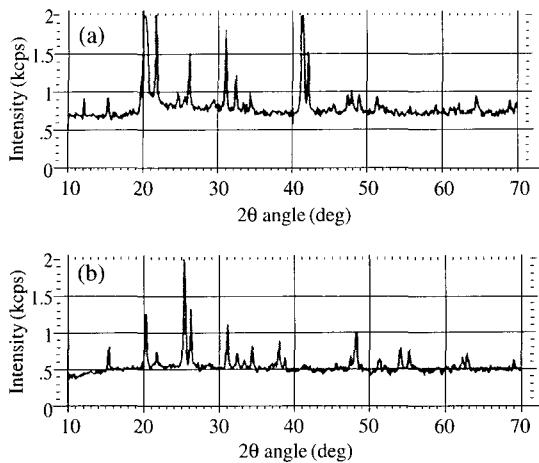


Fig. 9. XRD patterns of (a) V₂O₅ powder and (b) V₂O₅/TiO₂-3Al₂O₃-2SiO₂ catalytic filter.

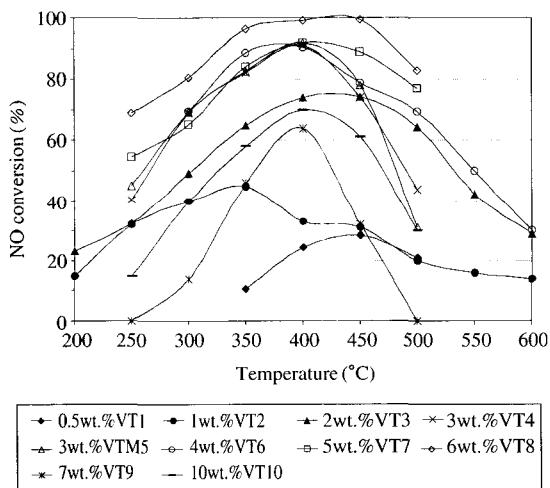


Fig. 10. NO conversion of V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/TiO₂-3Al₂O₃-2SiO₂ catalytic filter at space velocity 14,300 hr⁻¹ and at different temperatures.

점을 통해 공간속도의 변화 (9,500, 14,300, 19,100, 23,900 hr⁻¹)를 주었으며, NH₃는 물비가 1이 되도록 하였다. 유입 NO농도는 1190 (또는 2120) ppm으로 조절하였고 대상 촉매필터로는 V₂O₅/TiO₂-3SiO₂·2Al₂O₃와 V₂O₅/TiO₂를 사용하였다. 반응온도는 일 반적으로 주어진 반응조건에서 촉매의 활성도 및 선택도 등의 특성을 비교할 수 있는 척도이다. 보편적

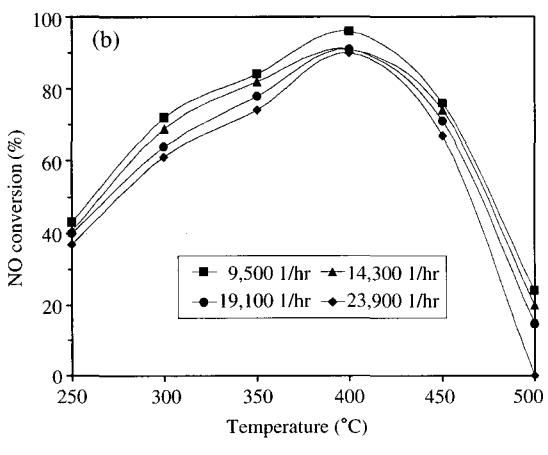
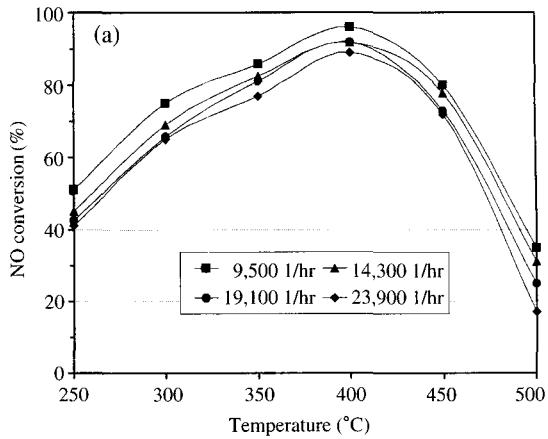


Fig. 11. NO conversion of (a) VTM5 and (b) VT4 catalytic filter at different space velocities and temperatures.

인 SCR 촉매시스템들은 배가스에서 산소 존재 시에 암모니아 또는 SO₂의 불만족스러운 반응을 피하기 위해서 300°C와 380°C 사이에서 작동된다(Blanco *et al.*, 1998).

그림 10에서 0.5wt.%에서 6wt.% 촉매함량의 촉매 필터는 담체함량과 상관없이 촉매함량이 증가할수록 저온과 고온 모두에서 NO 전환율이 증가하였다. 최적 온도분포는 400°C를 중심으로 좌우대칭인 모양을 나타내었으며 고온으로 갈수록 NH₃의 산화에 의해 NO 전환율이 낮게 나타났다. 이를 촉매필터의 NO 저감은 4NO+4NH₃+O₂→4N₂+6H₂O의 반응 메카니즘을 통해서 이루어진다(Broer and Hammer,

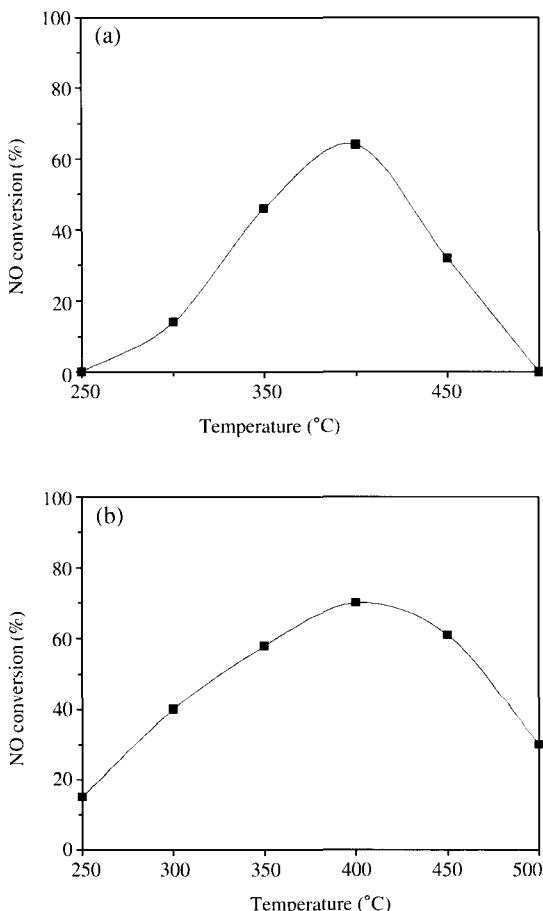


Fig. 12. NO conversion of (a) VT9 and (b) VT10 catalytic filter at space velocity $14,300 \text{ hr}^{-1}$ and at different temperatures.

2000). 또한 촉매필터들은 촉매담지량이 낮을수록 일 반적으로 낮은 활성도를 지니는데 Zhu *et al.* (1999) 은 이러한 이유는 담체에 담지된 촉매의 낮은 coverage에 기인한다고 보고한 바 있다.

그림 11은 같은 3wt.%의 촉매함량을 지닌 VTM5 과 VT4 촉매필터의 성능실험결과로써, 두 필터 모두 $350\sim450^\circ\text{C}$ 의 넓은 온도구간에 걸쳐 80%의 높은 전환율을 보였다. 전체적인 경향은 공간속도가 증가 할수록 NO 전환율이 낮게 나타나는데 이는 공간속 도가 증가할수록 반응기체와 촉매의 접촉시간이 짧아져서 그만큼 반응이 덜 진행되기 때문이다. 전환율 이 감소하는 영역에서는 공간속도의 영향을 받지만 거의 유사한 전환율을 보이면서 감소하는데, 이것은

전환율 감소의 주요원인인 암모니아의 산화반응이 공간속도보다는 반응온도에 더 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다. 같은 조건에서 VTM5가 VT4보다 NO 전환율이 약간 더 높게 나타났고 공기투과율이 낮아 차압도 더 높게 나타났다.

그림 12에서 7wt.% (VT9)와 10wt.% (VT10) 촉매 필터는 다른 필터와 비교하여 많은 담체담지량 (VT9 에서)과 촉매담지량 (VT10에서)으로 인해 낮은 전환율을 보였고, 이는 담지량이 필요이상 담지 될 경우 오히려 촉매성분이 기공을 막아서 NO 제거에 악영향을 미치는 것으로 판단된다. 촉매함량을 크게 할수록 촉매활성도 증대가 급격히 이루어질 것이라는 예상과는 달랐으며 이러한 결과는 촉매와 필터의 물리화학적 구조 및 성상 그리고 분산정도가 중요함을 제시한다. 더불어 촉매담지의 경우 절대적인 양보다는 얼마나 고르게 촉매를 담지하여 균질한(표준화 된) 촉매를 제조하는 것이 중요한 관건이라 하겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 NOx 제거에 이용되는 V_2O_5 촉매에 대한 담체인 TiO_2 단일담체와 $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 복합담체를 이용하여 세라믹섬유에 잘 부착되면서 비표면적이 크고, NOx 전환율이 최대가 되는 담체제조 및 세라믹필터에 효율적으로 담지 할 수 있는 방법을 조사하였고 NO 제거효율에 영향을 미치는 V_2O_5 촉매 담지 세라믹필터의 영향인자인 반응온도, 촉매함량, 공간속도를 도출하여 실제크기 규모의 촉매필터 제조를 위한 기초자료를 마련하였다.

1. 물성특성 결과를 살펴보면, TiO_2 와 $\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 의 담체가 담지된 세라믹필터들의 XRD 분석결과 섬유에 잘 부착되었음을 anatase상의 피크를 통해 확인하였고, 분산제로 HCl을 첨가한 TiO_2 분말이 분산제로 DEA가 첨가된 TiO_2 분말보다 비표면적의 증대에 효과가 있었다. 몰라이트 용액의 첨가량이 20~30wt.% 증가 시 비표면적이 크게 증가하였고, titanium isopropoxide 용액과 20wt.% 몰라이트 용액의 혼합비율에 따른 (9:1, 6:4) 기공 크기 분포는 그리 큰 차이가 없는 것으로 조사되었다.

2. 단일담체 (TiO_2)와 복합담체 ($\text{TiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$)는 담체의 기능성면에서는 거의 상등하였고,

복합담체의 경우 비표면적이 커서 단일담체보다 촉매부착량을 증대시킬 수 있었고 퀘리아트와 TiO_2 의 비율에 따라 공기투과율이 낮게 나타나 단일담체가 담지된 촉매필터보다 차압이 크게 나타나 이러한 상보적인 면을 보완할 담체의 개선이 필요하였다.

3. 3~6wt.%의 V_2O_5/TiO_2 촉매필터의 경우 $400^\circ C$ 내외와 $14,300\text{ hr}^{-1}$ 조건에서 80% 이상의 NO 전환율을 나타냈고, 또한 공간속도가 높을수록 NO 전환율이 낮은 일반적인 경향을 나타냈다.

4. 같은 촉매담지량 3wt.%가 담지된 촉매필터의 활성비교에서, $V_2O_5/TiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 촉매필터가 V_2O_5/TiO_2 촉매필터보다 높은 활성을 가졌으나 낮은 공기투과율로 인해서 차압은 더 높게 나타났다. 7wt.%와 10wt.% 촉매담지량을 지닌 VT9와 VT10 촉매필터는 많은 담체담지량과 촉매담지량으로 인해 다른 필터보다 낮은 전환율을 보였다.

감사의 글

본 연구는 G7 환경공학 기술개발 사업의 일환으로 환경부의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 표명합니다.

참 고 문 헌

- 주용남, 홍민선, 문수호, 이동섭, 임우택 (2003) 세라믹 섬유 필터를 이용한 디젤 입자상물질 배출저감에 관한 기초연구, 한국대기환경학회지, 19(3), 297~306.
 홍민선, 문수호, 이재춘, 이동섭, 임우택 (2004) 디스크형 산화구리 촉매담지 세라믹필터의 제조와 물성, 한국대기환경학회지, 20(2), 185~193.
 홍민선, 문수호, 이재춘, 이동섭 (2004) 산화구리 촉매담지 세라믹 캔들필터를 이용한 NO 제거, 한국대기환경학회지, 20(3), 291~302.
 Amiridis, M.D., I.E. Wachs, G. Deo, J.M. Jehng, and D.S. Kim (1996) Reactivity of V_2O_5 catalytic reduction of NO by NH_3 : Influence of vanadia loading, H_2O , and SO_2 , J. Catalysis, 161, 247~253.
 Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda (1951) The determination of pore volume and area distribution in porous substance. I. computations from nitrogen

- isotherms, Journal of Am. Ceram. Soc., 73, 373~380.
 Busca, G.M. Baldi, C. Pistarino, J.M. Gallardo Amores, V. Sanchez Escribano, E. Finocchio, G. Romezzano, F. Bregani, and G.P. Toledo (1999) Evaluation of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs, Catalysis Today, 53, 525~533.
 Blanco, J., A. Bahamonde, E. Alvarez, and P. Avila (1998) Two-bed catalytic system for NOx/SOx removal, Catalysis Today, 42, 85~92.
 Broer, S. and T. Hammer (2000) Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 28, 101~111.
 Georgiadou, I., N. Spanos, C. Papadopoulou, H. Matralis, C. Kordulis, and A. Lycurghiotis (1995) Preparation and characterization of various titania (anatase) used as support for vanadia-supported catalysts, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 98, 155~165.
 Hashishin, T., J. Murashita, A. Joyama, and Y. Kaneko (1998) Oxidation-Resistant coating of carbon fibers with TiO_2 by sol-gel method, J. of the ceramic society of Japan, 106(1), 1~5.
 Kato, K., A. Tsuzuki, H. Taoda, and Y. Torii (1994) Crystal structures of TiO_2 thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid, J. of Mat. Sci. 29, 5911~5919.
 Kudlac, G.A., G.A. Farthing, T. Szymanski, and R. Corbett (1992) SNRB catalytic baghouse laboratory pilot testing, Environmental Progress, 11(1), 33~38.
 Mikhail, R.S., S. Brunauer, and E.E. Bodor (1968) Investigation of a complete pore structure analysis I. analysis of micropores, Journal of Colloid and Interface Science, 26, 45~53.
 Ness, S.R., G.E. Dunham, G.E. Weber, and D.K. Lundlow (1995) SCR catalyst-coated fabric filters for simultaneous NOx and high-temperature particulate control, Environmental Progress, 14(1), 69~74.
 Nicolaos, V.E., D.A. Pena, and P.G. Smirniotis (1999) Comparison of TiO_2 -based catalysts for the selective catalytic reduction of NO : effect of aging the vanadium precursor solution, Applied Catalysis B : environmental, 23, 123~134.
 Ronald M.H. (1999) Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications, Catalysis Today, 53, 519~

- 523.
- Saracco, G. (1999) Coupling catalysts and high-temperature resistance filters, High Temperature Gas Cleaning, Edited by Achim D. et al., Institut fur Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universitat Karlsruhe, Germany, 627–640.
- Saracco, G., S. Specchia, and V. Specchia (1996) Catalytically modified fly-ash filters for NO_x reduction with NH₃, Chemical Engineering Science, 51 (24), 5289–5297.
- Westerterp, K.R. (1992) Multifunctional reactors, Chemical Engineering Science, 47, 9–11, 2195–2206.
- Zhu, Z., Z. Liu, S. Liu, and H. Niu (1999) A novel carbon-supported vanadium oxide catalysts for NO reduction with NH₃ at low temperature, Applied Catalysis B: Environmental, 23, 1999, L229–L233.