

V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC 촉매필터의 NO 환원에 SO₂와 H₂O가 미치는 영향

하지원 · 최주홍[†]

경상대학교 화학공학과/ERI
660-701 경남 진주시 진주대로 501
(2014년 3월 26일 접수, 2014년 5월 19일 수정본 접수, 2014년 5월 22일 채택)

The Effect of SO₂ and H₂O on the NO Reduction of V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC Catalytic Filter

Ji-won Ha and Joo-Hong Choi[†]

Department of Chemical Engineering/ERI, Gyeongsang National University, 501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea
(Received 26 March 2014; Received in revised form 19 May 2014; accepted 22 May 2014)

요 약

촉매필터의 NO 환원활성을 조사하기 위하여 SO₂와 H₂O가 동시 또는 따로 존재하는 조건에서 NO, NH₃, air로 구성된 합성가스 분위기에서 그 성능이 측정되었다. 집진성능이 높고 평가된 SiC 세라믹 필터의 기공에 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 코팅하여 SCR용 촉매필터를 제작하였다. 260 °C 이하의 저온영역에서 반응가스 중에 SO₂와 H₂O가 각각 또는 동시에 존재할 경우에 이들이 존재하지 않을 때와 비교하여 촉매필터의 활성이 두드러지게 감소하였다. 반면에 320 °C 이상의 고온에서는 반응가스 중에 SO₂가 포함될 경우 촉매필터의 활성이 증가하여 여과속도 2 cm/s에서 500 ppm의 NO를 99.8% 이상 질소로 환원시켰다. 특히 반응가스 중에 물이 존재할 때는 380 °C의 고온까지 99% 이상의 NO 전 환율이 유지되었다. 이와 같은 물의 영향은 물이 고온에서 NH₃ 산화반응을 둔화시켜서 N₂O 생성으로 가는 반응을 억제시키기 때문으로 해석되었다. SO₂와 H₂O가 공존하는 반응가스에서 100시간 운전 후에도 촉매필터의 초기 NO 환원활성이 유지되었다. 따라서 촉매필터가 분진과 NOx 가스를 동시에 처리할 수 있는 우수한 산업촉매로써 활용될 수 있을 것으로 사료되었다.

Abstract – For investigating NO reduction activity of an catalytic filter, the catalytic performance was measured under the presence of SO₂ and H₂O, respectively or simultaneously in the simulation gas composed of NO, NH₃, and air. The catalytic filter was prepared by coating V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst on the pore surface of SiC filter element of which the superior performance for the particulate removal was well known. At the temperature below 260 °C, the catalytic activities were enormously decreased under the presence of SO₂ and H₂O, respectively or simultaneously, compared with those under the cases of the absence of SO₂ and H₂O. However, the presence of SO₂ promoted the performance of the catalytic filter above 320 °C with showing the NO conversion better than 99.8% for the NO inlet concentration of 500 ppm and at the face velocity of 2 cm/s. In particular, the presence of water showed high NO conversion higher than 99% up to high temperature of 380 °C. This effect of water was explained by the reason that it retarded the ammonia oxidation which is the main step into the formation of N₂O. The initial NO reduction activity of the catalytic filter maintained for the duration of 100 hours in the presence of SO₂ and H₂O. Therefore, it was concluded that the catalytic filter was promisingly useful for the industrial NOx reduction catalyst in order to treat the particulate and NO simultaneously.

Key words: Catalytic Filter, NO Reduction, SO₂ Effect, H₂O Effect

1. 서 론

NO_x의 선택적 촉매환원(selective catalytic reduction; SCR) 공정을 위하여 TiO₂를 지지체로 이용한 V₂O₅계 촉매가 산업촉매로써 널리 사용되고 있다[1-2]. 현재 산업현장에서는 SCR 촉매를 하니콤이나

모노리스의 표면에 코팅하여 활용하는데, 집진기능이 없기 때문에 SCR 장치 전단이나 후단에 별도의 집진기를 설치하여야 한다. 전자의 경우 분진이 잘 제거된 후에 SCR이 이루어지기 때문에 촉매장치의 막힘 현상을 피하고 원활한 운전을 수행할 수 있으나, 집진을 위하여 가스의 온도를 내린 후에 SCR을 위하여 다시 온도를 상승시키는 열 사이클 반복으로 인하여 에너지 손실이 많이 발생한다. 후자의 경우 고온에서 SCR을 진행시킨 후에 집진을 수행하기 때문에 많은 열 손실은 발생되지 않으나 촉매의 좁은 통로가 막히는 현상으로 산업 운전엔 큰 장애를 받고 있다. 촉매 표면에 침적되는 물질에는 연소

[†]To whom correspondence should be addressed.

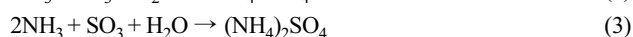
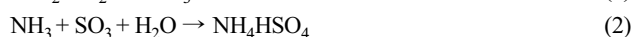
E-mail: jhchoi@gnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

시에 발생하는 미세입자 뿐만 아니라 SCR 반응의 환원제인 암모니아와 가스 중의 황화합물의 반응으로 생성되는 ammonium bisulfate (NH₄HSO₄)나 ammonium sulfate((NH₄)₂SO₄)가 포함되어 있다. 이 물질들은 결합력이 강하므로 촉매의 재생에 큰 장애물로 알려졌다.

이와 같이 기존의 산업현장에서 발생하는 에너지 비효율성과 필터 막힘 현상 등의 문제들을 완화시키기 위하여 촉매필터를 활용하는 개념이 도입되었다[3]. 촉매필터는 고온 집진용 세라믹 필터의 기공표면에 SCR 촉매를 코팅하여 제조된다. 따라서 고온에서 가스 중의 입자는 필터 표면의 멤브레인 층에서 제거되며 이어서 촉매필터의 기공에서 SCR 반응이 진행되는 방법을 사용하여 집진과 탈진의 두 기능을 동시에 수행할 수 있다. 따라서 촉매필터를 사용하면 에너지 활용도를 높임은 물론 가스처리 시스템을 간소하게 할 수 있는 데서 많은 효과를 얻을 수 있다. 이렇게 제조된 촉매필터의 성능은 파우더 촉매에 근접하는 우수한 활성을 보이는 것으로 밝혀졌다[4-7]. 그러나 기존의 촉매필터 연구는 촉매 피독물질로 예상되는 황산화물과 물 등이 포함되지 않은 모사가스를 사용하는 실험실급 장치에서 이루어졌기 때문에, 촉매필터를 산업 촉매로써 활용하기 위해서는 피독물질에 대한 내구성이 검증되어야 한다. 특히 SCR 촉매의 강한 피독현상으로 작용하는 SO₂와 물이 공존하는 실제가스에서의 촉매필터 성능평가를 위한 연구발표는 희소하다.

Powder 촉매에 대한 기존의 연구에 의하면 저온에서 물은 암모니아와 함께 촉매의 활성점을 경쟁적으로 점령함으로써 촉매의 SCR 활성을 감소시킨다고 하였다[8-9]. 그러나 고온에서는 물이 SCR의 부반응인 N₂O의 생성을 감소시킴으로써 SCR 반응의 N₂ 선택도를 향상시키는 효과를 보인다[10]고 하였다. SO₂는 산소와 반응하여 반응(1)과 같이 SO₃를 형성하고[11], 물과 암모니아가 존재하는 경우 반응(2)-(3)에 의하여 ammonium bisulfate나 ammonium sulfate를 형성하여 저온에서 이들이 촉매 표면을 점령하는 것으로 이해되고 있다. 여기서 황산염 형성은 NH₃나 H₂O 농도에 크게 의존하는 것으로 알려졌다[12]. 촉매 표면에 부착된 황산염 들은 저온에서 촉매의 활성점을 빼앗아 SCR 촉매 활성을 저하시키지만 300 °C 이상의 고온에서는 SCR 성능을 향상시키는 것으로 알려졌다. 고온에서 SO₂가 SCR의 성능을 높이는 이유를 크게 두 가지로 설명되고 있다. 첫 번째 촉매 담체인 TiO₂와 결합하여 강한 산점을 형성하는 것이다. SO₂나 SO₃가 산소가 존재할 때 미량의 SO₄²⁻를 형성하는데 이것이 TiO₂와 결합하여 SO₄²⁻/TiO₂를 생성하면 강력한 산성 물질이 된다고 하였다[13,14]. 즉 촉매에 추가로 형성되는 산점에 의하여 암모니아의 흡착량이 늘어남으로써 NO 제거 효율이 상승한다는 견해이다. 두 번째 V₂O₅계 촉매에서 SO₂가 결합하여 Bronsted 산점이 증가하는 것이다. SCR 반응이 Bronsted 산점과 관련한다는 견해[15,16]가 설득력을 얻고 있으며 이로 인하여 SO₂가 고온에서 SCR 효율을 향상시킨다[3].



황산염이 SO₂ 산화 생성물인 SO₃에 의해 형성되므로 SO₂ 산화현상을 방지하여 촉매의 막힘과 촉매 시스템 부식 현상을 줄이는 방법이 SCR 시스템의 개선점으로 제시되고 있다. 따라서 기존의 문헌들이 SO₂ 산화 억제에 많은 중점을 두었다. 산업촉매로 널리 활용되고 있는 V₂O₅계 촉매는 SO₂의 내구성에 강하다고 알려져 있으나 V₂O₅

의 함량이 많을수록 SO₂ 산화력이 높아진다고 보고하였다[1,17]. 따라서 고온에서 형성되는 황산염 활성점 형성이 촉매의 지지체와 밀접한 관계가 있는 것으로 짐작된다. 예를 들어, Al₂O₃는 SO₂와 반응하여 Al₂(SO₄)₃가 형성되어 촉매의 활성을 저하시키지만 TiO₂와 SiO₂는 SO₂와 반응하여 생성되는 염의 온도가 기존 SCR 온도보다 낮아 Al₂O₃에 비해 강한 내구성을 지닌다고 하였다[11]. 또한 TiO₂나 Al₂O₃에 SiO₂를 첨가하면 acidity를 증가시켜 SO₂에 대한 내구성이 월등히 높아진다고 여러 문헌에서 보고하였다[18,19]. 이상에서 언급된 기존의 연구내용 들을 볼 때 V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC 촉매필터가 파우더 촉매에 버금가는 성능을 가지고 있으나 물리적이긴 하지만 촉매의 구성 재료가 현재 상용화 촉매 시스템과 상이하므로, 산업촉매로 활용되기 위해서는 다양한 활성온도와 실제 가스 분위기에서 그 성능이 판정되어야 한다. 따라서 이 논문에서는 SO₂와 H₂O이 공존하는 조건에서 V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC 촉매필터를 산업 시스템에 활용할 수 있는지를 판단하기 위하여 V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC 촉매필터의 활성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매필터제조

상용 SiC 캔들형 고온 집진필터의 기공에 미리 제조된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매 파우더를 회전코팅(Rotational coating)법[20]으로 코팅하는 두 단계를 거쳐서 V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC 촉매필터를 제조하였다. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 다음 절차와 같이 합침법으로 제조하였다. 즉 증류수를 60 °C로 가열시킨 후 Oxalic acid dihydrate(C₂H₂O₄·2H₂O, Dae Jung사)을 넣고 자석교반기를 이용하여 충분히 녹였다. 그 후 TiO₂ 함량의 6%에 해당하는 Ammonium vanadate(NH₄VO₃, Yakuri pure chemicals사)와 9%에 해당하는 Ammonium metatungstate hydrate(H₂₆N₆O₄₀W₁₂·H₂O, ALDRICH[®]사)를 첨가한 후 30분 이상 교반시켜 완전히 녹였다. 교반시킨 용액에 정해진 양의 TiO₂ powder (Degussa Ltd. P25)를 조금씩 첨가하여 용액이 젤(gel) 상태가 될 때까지 교반시켰다. 교반이 끝난 젤 상태의 촉매를 120 °C에서 12시간 동안 건조시킨 후에 450 °C에서 5시간 동안 공기 분위기에서 소결을 하였다. 소결이 끝난 촉매는 40~50 μm의 크기로 분쇄하여 파우더 촉매를 제조하였다.

파우더 촉매를 증류수에 희석하여 제조한 10 wt% 촉매 코팅용액을 다시 분쇄기(Pulverisette 7, FRITTSCH GmbH사, Germany)에서 800 rpm으로 10분 동안 처리하여 촉매 입자의 영감현상을 완화한 후에 즉시 세라믹 필터에 코팅하였다. 촉매를 집진 필터에 코팅하기 위하여 상용 세라믹 필터(DIA-SCHUMALITH[®]사, Germany)를 적정한 길이로 절단하여 증류수로 세척하고 건조과정을 거친 뒤 회전코팅 장치에서 장착하였다. 촉매 코팅장치는 100 rpm 정도의 회전속도로 회전하는 실린더 형 필터 내부의 벽면에 촉매용액(촉매가 분산된 수용용액)을 균일하게 분사시키도록 구성되었다. 필터 외부의 벽면이 충분히 젖혀질 때 까지 촉매용액을 분사하고 이후에는 회전만으로 필터 내부에 잔류하는 촉매용액을 모두 제거한 후에 촉매가 부착된 필터를 상온에서 건조하였다. 그리고 다시 120 °C에서 3시간 동안 건

Table 1. Composition of the catalytic filter prepared by rotational coating

Catalytic filter	Catalyst loading (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	WO ₃ (wt%)	TiO ₂ (wt%)
CF	1.785	0.093	0.139	1.551

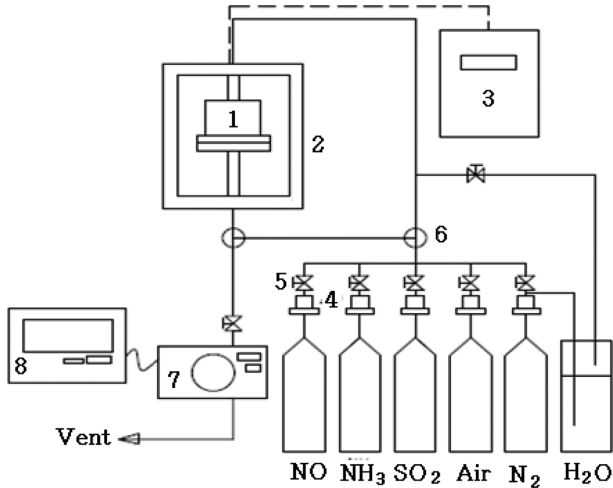


Fig. 1. Schematic diagram of experimental unit for the performance test of catalytic filter.

- 1. Catalytic filter reactor
- 2. Electric heater
- 3. Temperature controller
- 4. Mass flow controller
- 5. On/off controller
- 6. 3 way valve
- 7. FT-IR
- 8. PC

조한 후에 450 °C의 공기 분위기에서 3시간 동안 소결시켜서 촉매필터 제조하였다. 본 실험에 사용된 촉매필터의 조성은 Table 1과 같다.

2-2. 실험장치

SO₂와 H₂O가 촉매필터의 SCR 반응에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다. 반응기는 연속 흐름식 상압 반응기이며 내부에 외경과 길이가 각각 60 mm와 10 mm의 실린더형 필터를 고정할 수 있도록 설계하였다. 반응기로 주입되는 모든 가스의 흐름은 MFC(Mass flow controller, BROOKS[®]사 5850E series, USA)으로 제어되었다. NO와 NH₃는 각각 500 ppm(v/v)으로 맞추어 정량적으로 흘려주었으며 SO₂는 300 ppm(v/v)으로 조절하였다. 질소를 밸런스 가스로 사용하였으며, O₂는 전체 가스 부피의 7%(v/v)로 구성하였다. H₂O는 가열이 되는 용기의 수증기를 질소에 포화시켜서 제공하였으며 가스 전체 부피의 약 10%(v/v)로 조절하였다.

촉매의 SCR 성능 실험은 Table 2에 보인 바와 같이 총 4가지 환경에서 진행되었다. (1) SO₂와 H₂O가 없고 NO와 NH₃가 존재하는 경우, (2) 1의 경우에 SO₂만 첨가된 경우, (3) 1의 경우에 H₂O만 첨가된 경우, (4) 1의 경우에 SO₂와 H₂O가 모두 첨가된 경우로 나누어 실험을 진행하였다. 320 °C에서 반응가스의 여과속도(face velocity)와 공간속도(space velocity)는 각각 2 cm/s와 8,631 h⁻¹이 되도록 조절하였다. 반응은 200~380 °C의 온도범위에서 진행되었으며, PID형 온도조절기를 사용하여 반응기 내부온도를 일정하게 제어한 정상상태에서 실험이 진행되었다. 실험장치의 배관에서 응축되는 가스 량을

Table 2. Experimental conditions for the performance test of catalytic filter

Experimental condition	NO (ppm)	NH ₃ (ppm)	SO ₂ (ppm)	H ₂ O (v/v.%)
SXHX	500	500	-	-
SOHX	500	500	300	-
SXHO	500	500	-	10
SOHO	500	500	300	10

줄이기 위하여 반응기 출구부터 실험장치의 가스 라인에 heating tape를 이용하여 160 °C 이상 가열되었다. 촉매필터 전후의 반응가스를 분석하기 위하여 FT-IR 분석기(MIDAC I1801)가 사용되었으며 온라인으로 분석이 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매필터의 NO 환원반응에 미치는 SO₂와 H₂O 영향

Fig. 2는 Table 2에 나타난 4가지 반응조건에서 측정된 촉매필터의 NO 환원반응 전환율을 나타낸 것이다. 저온영역인 200~260 °C에서 활성이 가장 높은 환경은 SO₂와 H₂O가 없는 SXHX이었다. SXHX의 경우 200 °C에서 89%의 활성을 보이며 260 °C에는 97%의 NO 전환율을 나타내었다. 이 온도 영역에서 SO₂와 H₂O가 주입된 SOHX와 SXHO의 경우 촉매활성이 현저히 떨어졌다. 즉, SO₂가 첨가된 SOHX는 SXHX보다 NO 전환율이 200 °C와 260 °C에서 각각 5%와 3% 정도 떨어졌다. 그리고 H₂O가 첨가된 SXHO에서는 SXHX보다 NO 전환율이 200 °C와 260 °C에서 각각 10와 6% 정도 떨어지는 것을 보였다. SO₂와 H₂O이 동시에 존재하는 SOHO의 NO 전환율은 경우 200 °C와 260 °C에서 NO 전환율이 각각 72%와 89%로써 매우 저조한 값을 보였다. 이와 같이 저온 영역에서 촉매필터의 SCR 활성이 SO₂와 H₂O에 의하여 저하되는 현상은 이미 보고된 파우더 촉매들의 경우와 비슷한 결과이다. 250 °C 이하의 저온에서 암모니아 SCR 촉매로써 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 SO₂에 의한 활성저하는 다음과 같이 설명되고 있다[3]. 즉 SO₂가 산소와 만나 SO₃로 산화하여 (2)-(3)같은 반응에 의해 ammonium bisulfate 및 ammonium sulfate를 생성하며, 이러한 염들이 촉매의 활성점을 점령하여 SCR 반응활성점을 감소시킨다는 이론이다.

이 반응에서 물의 영향에 대하여 Amiridis 등[1]은 저온에서 물이 촉매의 활성점을 NH₃와 경쟁적으로 차지한다고 보고하였다. 따라서 황산염에 의한 촉매 활성점 손실과 물의 경쟁적 흡착으로 말미암은 암모니아 활성의 저하로 인하여 파우더 촉매의 경우와 마찬가지로 촉매필터도 저온영역에서 SO₂와 H₂O에 의하여 그 SCR 활성이 저하되는 것으로 해석된다.

고온 영역인 320 °C 이상에서 촉매필터의 활성은 저온 영역과 다른 양상을 보였다. Fig. 2에 보인 바와 같이 320~340 °C 영역에서 SOHO와

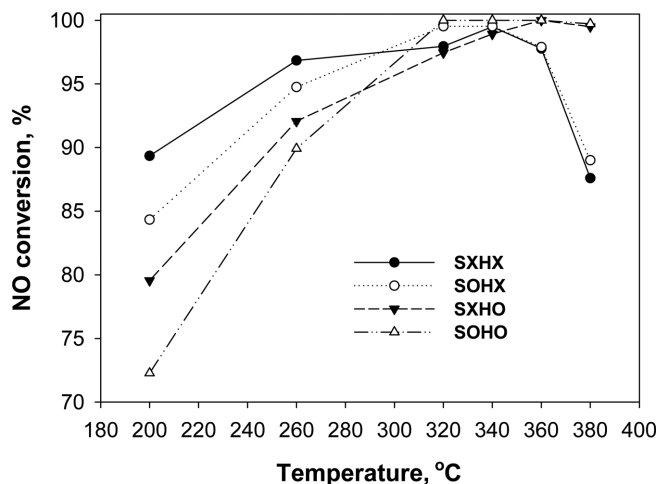


Fig. 2. The Effect of SO₂ and H₂O on NO conversion over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalytic filter.

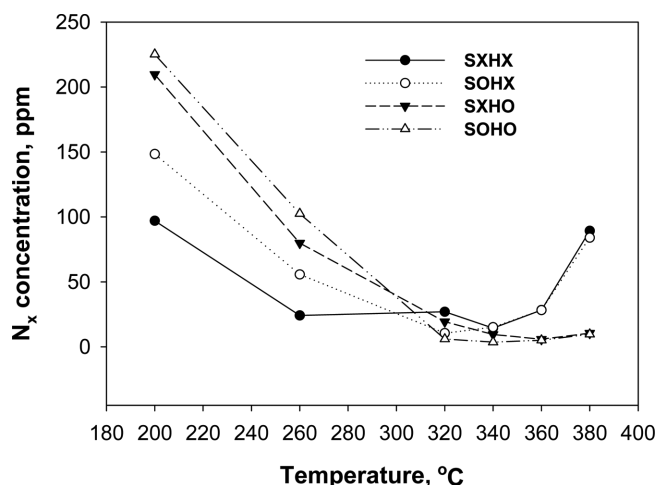


Fig. 3. The Effect of SO₂ and H₂O on N_x effluence concentration during SCR reaction over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalytic filter.

SOHX의 경우와 같이 반응가스 중에 SO₂가 포함될 경우 그렇지 않은 경우보다 촉매필터의 활성이 높았으며 98% 이상의 NO 전환율을 보였다. SOHO와 SOHX의 경우 320~340 °C 영역에서 오염물 총괄 배출농도를 나타내는 N_x 농도(반응 후 배출가스 중의 NO, NO₂, N₂O, NH₃ 총괄 농도, ppm)가 20 ppm 이하임을 Fig. 3에서 볼 수 있다. SO₂가 고온에서 SCR 촉매반응을 증진시킬 수 있다는 근거는 SO₂의 산화반응으로 생성되는 SO₄²⁻가 촉매에 흡착하여 추가적인 활성점으로 작용하기 때문으로 짐작된다[16]. 특히 Ham 등[12]은 SO₂에 의하여 생성되는 SO₄²⁻가 촉매 활성부인 V⁵⁺-OH 결합부위에 강하게 흡착하여 SCR 촉매의 Brønsted 산점을 증가시킨다고 하였다. SCR반응이 Eley-Rideal 반응기구를 따른다고 할 때 Brønsted 산점은 NH₄⁺의 흡착량을 증가시켜서 SCR 촉매의 활성이 증가되는 것으로 보인다.

SO₂와 물이 동시에 포함된 SOHO의 경우 320~390 °C의 넓은 영역에서 99% 이상의 NO 전환율을 보이고 N_x 농도도 20 ppm 이하를 나타내었다. 따라서 고온에서 물이 SCR 반응에 미치는 영향이 흥미롭다. 물이 존재함으로써 SO₂ 산화반응에서 SO₄²⁻의 생성이 유리하다는 것을 반응 (2)와 (3)에서 볼 수 있다. 따라서 반응가스에 물이 존재할 경우 저온에서는 황산암모늄 염들의 생성이 촉진되고 고온에서는 SO₄²⁻와 관련된 산점의 생성이 증가될 것으로 예상된다. 따라서 물과 SO₂가 동시에 존재할 경우 저온에서는 그 활성이 더욱 떨어지고 고온에서는 상대적으로 더욱 증가되는 것을 기대할 수 있다. 이와 같은 추리는 Fig. 4에서 보인 바와 같이 SCR 반응에서 물이 존재할 때와 존재하지 않을 때 각각의 경우에서 SO₂가 소모량을 비교한 결과에서 그 타당성을 볼 수 있다. Fig. 4의 결과는 반응가스에 포함된 300 ppm의 SO₂가 SCR 반응 후에 잔류되는 양을 측정하여 반응 중에 소모된 SO₂ 가스를 유입된 가스의 비율(SO₂ consumption ratio, %)로 표시한 것이다. 물이 존재할 때가 그렇지 않을 때보다 SO₂ 소모량이 모든 온도에서 높은 것을 볼 수 있다. 따라서 200 °C의 예에서 보는 바와 같이, 물이 존재할 경우 낮은 온도에서 황산염이 촉매 표면에 더욱 많이 석출되기 때문에 물과 SO₂가 동시에 존재할 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 NO 전환율이 89%에서 72%로 현저히 떨어지는 것으로 해석된다. 200 °C에서 SOHX와 SOHO가 SO₂ 소모비율이 각각 4.8%, 14%를 나타내었다. 촉매의 SCR 활성이 높은

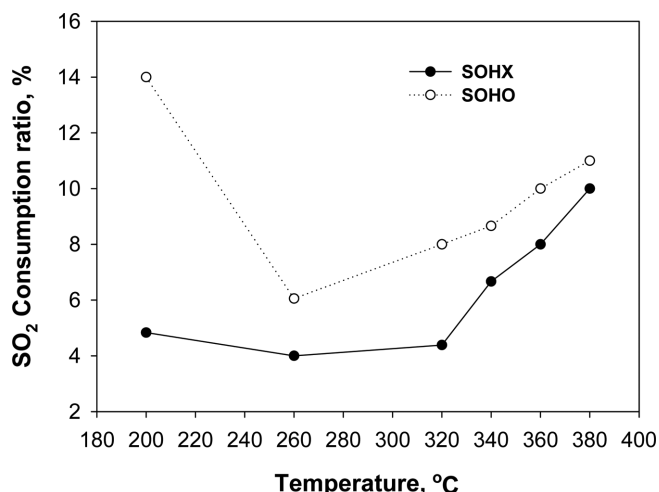


Fig. 4. SO₂ consumption ratio during SCR reaction over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalytic filter.

260 °C와 320 °C 온도 범위에서는 SO₂ 소모량이 최고 6% 이하를 유지하였다. 이 온도 범위에서는 황산염의 생성과 탈착이 평형을 이루는 적절한 온도로 해석된다. 320 °C 이상에서 SO₂ 소모량이 온도에 따라서 증가되는 것은 고온에서 SO₄²⁻가 생성과 함께 가스 상의 SO₃의 생성량이 증가되기 때문으로 해석된다.

물이 SO₂의 산점 형성을 도우는 외에 또 다른 역할을 하는 것을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 360 °C 이상에서 SXHX와 SOHX와 같이 물이 존재하지 않을 경우 NO 전환율이 현저히 감소되지만 SOHO와 SXHO와 같이 SO₂ 존재와 상관없이 물이 존재할 경우에는 NO 전환율이 99% 이상 유지되는 실험결과는 SCR 반응에서 매우 고무적인 것이다. 이 두 가지의 경우 500 ppm NO 반응에서 N_x 배출농도가 15 ppm 이하를 보이는 우수한 성능을 나타내는 것을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 저온에서 N_x 배출농도가 높은 것은 촉매의 반응활성이 낮기 때문에 미반응 NO와 NH₃의 다량 누출로 인한 것으로 측정되었다. 그리고 고온에서 이 값이 높은 이유는 암모니아 산화에 의하여 N₂O와 NO의 생성량이 증가되기 때문으로 측정되었다. 그러나 물이 존재할 경우 고온에서 촉매의 반응활성이 높게 유지되면서도

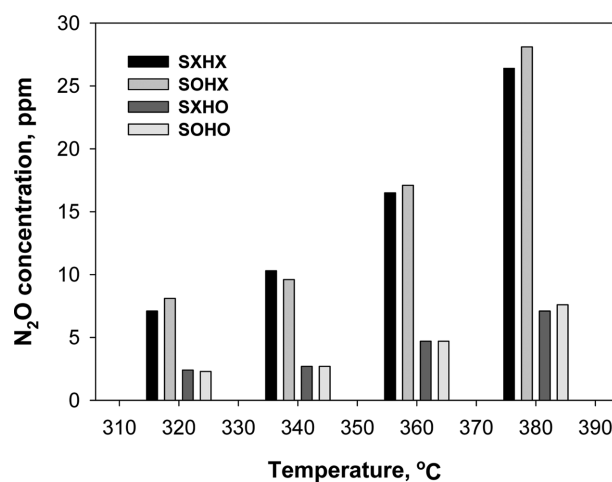


Fig. 5. N₂O effluence concentration during SCR reaction over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalytic filter.

물에 의하여 암모니아 산화력이 억제되는 효과를 얻기 때문에 고온에서 물이 SCR 활성에 긍정적 영향을 나타내는 것으로 해석된다.

Fig. 5는 반응가스의 조성에 따른 N₂O 발생량을 측정함으로써 물이 암모니아 산화반응에 미치는 영향을 짐작하고자 한 것이다. N₂O는 반응가스에 거의 포함되지 않았기 때문에 대부분이 SCR 반응 중에 생성된 것으로 볼 수 있다[21]. SCR 반응에서 N₂O는 300 °C 이상의 고온에서 측정되며 일반적으로 반응온도에 따라 급속한 증가를 보인다. Fig. 5의 결과에 따르면 320 °C 이후 모든 온도에서 반응가스에 물이 포함될 경우 N₂O 발생농도가 물이 포함되지 않을 때의 1/3 이하의 수준을 보인다. 즉 SXHX와 SXHO의 경우 N₂O 발생농도가 320 °C와 360 °C에서 각각 7과 2 ppm 그리고 27과 7.5 ppm을 보인다. 따라서 물은 저온에서 NH₃와 경쟁적 흡착을 가지는 관계이지만 고온에서 N₂O 생성을 억제하면서 SO₂에 의한 활성점 생성을 도우는 역할을 하는 것으로 해석된다.

3-2. 여과속도에 따른 촉매필터의 활성변화

필터 운전에 있어서 여과속도는 집진기의 가스 처리량을 결정하는 중요한 변수이다. 즉 여과속도를 두 배로 늘이면 가스 처리량을 두 배로 높이는 효과를 얻을 수 있다. 캔들 형 세라믹 필터를 사용하여 고온에서 집진을 수행할 때는 경우에 따라 차이가 있지만, 일반적으로 여과속도를 1.5에서 6 cm/s의 범위에서 설계하고 있다. 분진 사이즈, 분진 성분, 분진 형상 등과 같이 분진의 특성과 가스 분위기, 운전 온도 등에 의하여 여과속도가 결정된다. 특히 미세한 입자를 포집할 경우 필터표면에 형성되는 분진케이크의 결합력이 높아 필터 세척이 어려우므로 낮은 여과속도를 유지하여야 한다. 일반적으로 화력발전소나 소각로 등에서 배출되는 배기가스를 처리할 경우 여과속도는 1에서 2 cm/s 범위가 적합한 것으로 예상된다[22]. 따라서 촉매필터의 활성이 우수했던 320 °C에서 SO₂와 H₂O가 존재하는 환경에서 SOHO 촉매필터의 여과속도에 따른 활성 변화를 알아보았다. Fig. 6은 여과속도를 각각 2, 3, 그리고 4 cm/s로 하여 각각의 경우 SOHO 촉매필터의 NO 전환율을 나타낸 결과이다. 여과속도가 2 cm/s일 때 촉매필터의 활성이 99.9% 이상을 보였으며 N_x은 10~11 ppm의 배출농도를 보였다. 여과속도가 높아질수록 활성은 낮아지며 4 cm/s일 때 촉매필터는 약 98%의 NO 전환율을 보이며 16~17ppm의 N_x가 배출되었다. 여과속도가 높을수록 반응가스와 촉매필터의 접촉시

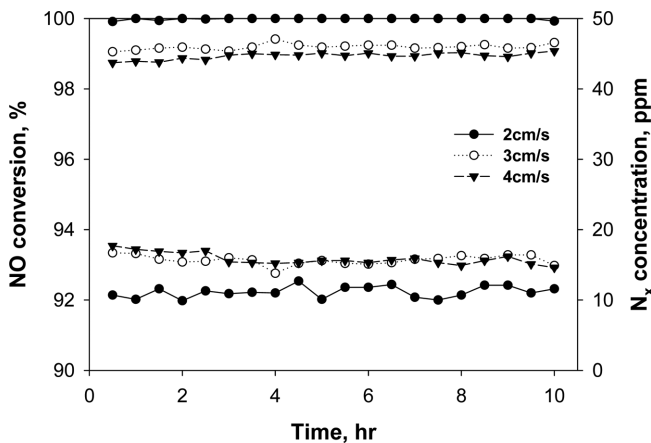


Fig. 6. NO conversion and N_x effluent concentration over SOHO catalytic filter with the change of the face velocity.

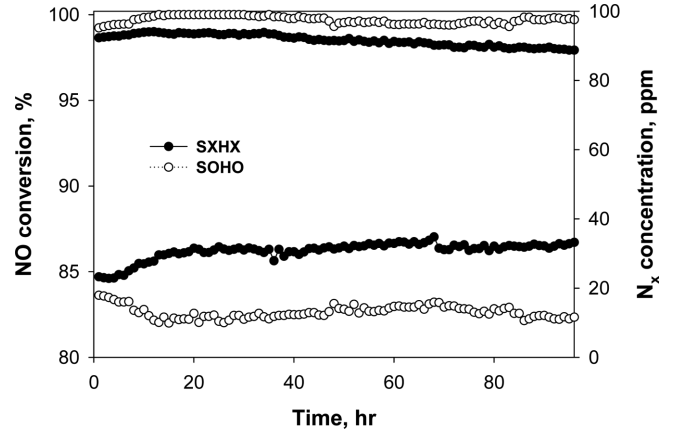


Fig. 7. The long-term performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalytic filter in SO₂ and H₂O presence.

간이 짧아지기 때문에 활성이 감소되는 경향을 보인다. 하지만 여과속도가 2배로 증가하여도 촉매필터의 SCR 반응활성의 차이는 2% 이내를 보이며, 산업체의 배기가스 중 NO_x 농도는 50 ppm 이상으로 규제하기 때문에, 촉매필터의 여과속도를 운전 영역을 활성이 98% 이상을 나타내는 4 cm/s까지 연장할 수 있을 것으로 보인다.

3-3. 촉매필터의 장기 운전 특성

SO₂와 H₂O가 동시에 존재하는 상황에서 촉매필터의 장기운전 특성을 알아보기 위하여 320 °C에서 SO₂와 H₂O가 없는 환경과 동시에 존재하는 환경인 SOHO 조건에서 촉매필터를 96시간 동안 장기 운전하여 그 특성을 비교하였다. Fig. 7에 보인 결과와 같이 SO₂와 H₂O가 함께 존재하는 환경에서 촉매필터의 활성이 높게 나왔다. SOHO 촉매필터는 SO₂와 H₂O가 함께 존재하는 환경에서 운전시간이 17시간 경과 한 후에 99.0% 이상의 NO_x 전환율을 보이며 정상 상태에 도달하였다. N_x는 12~13ppm의 낮은 배출농도를 보였다. 38 시간 이후 촉매필터의 활성이 약간 떨어졌지만 장기적으로 촉매의 활성이 회복되어 96시간 이후에도 계속 99.0% 이상의 활성을 나타낼 것이 예상되었다. 따라서 촉매필터가 실제적인 조건의 상용운전 조건에서도 좋은 성능을 보일 것으로 예상된다.

SXHX의 경우 초기에 98.5% 이상의 활성을 나타내던 것이 점차 감소하여 운전시간 93시간 이후에는 97%의 활성을 보였다. N_x 배출농도도 증가하여 초기운전 당시 25 ppm의 배출농도가 8 ppm 증가하여 90시간 이후에는 33 ppm가 배출되었다. 촉매필터를 장기 운전한 결과 SXHX 환경의 촉매필터는 90시간 운전 후 촉매의 활성저하를 보였지만, SO₂와 H₂O는 촉매필터의 활성을 높이고 장기운전의 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

캔들 형 SiC 필터의 기공에 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 코팅하여 제작된 촉매필터의 SCR 활성에 미치는 SO₂와 H₂O의 영향을 조사한 실험연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

200~280 °C 구간에서는 반응가스 중에 SO₂와 H₂O가 존재할 경우 이들이 존재하지 않을 때 보다 촉매필터의 SCR 활성이 현저하게 떨어졌지만, 320 °C 이상에서는 반대로 높은 활성을 보였다. 특히 물이

존재할 경우에는 SO₂ 존재와 상관없이 360 °C에서도 99.9%의 NO 전환율과 11 ppm 이하의 Nx 배출량을 보였다. 이와 같은 결과는 기존의 파우더 촉매인 V₂O₅-WO₃/TiO₂의 SCR 성능 보고들과 일치한다. 따라서 SiC 소재의 집진필터에 부착된 촉매필터의 경우에도 SO₂가 존재할 경우 저온에서는 생성된 황산염이 촉매표면에 축적되어 촉매의 활성을 줄이지만 고온에서는 황산염의 흡착과 탈착의 평형관계가 유지되면서 SCR 반응에 관여하는 촉매의 산점이 증가되기 때문에 해석되었다. 특히 SCR 반응에 물이 공존하는 경우 고온에서도 촉매의 높은 성능이 유지되는 것은 이 조건에서 물이 N₂O 생성이 억제되는 것을 관찰 할 수 있었다.

촉매필터의 장기운전 특성을 관찰한 결과 SO₂와 H₂O가 존재하는 환경에서 99% 이상의 SCR 성능을 보이며 장기적으로 안정적인 성능을 유지할 것으로 예상되었다. 그리고 여과속도 4 cm/s에서도 320 °C에서 98% 이상의 우수한 활성을 보였기 때문에 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매필터가 상업적 운전조건에서도 우수한 성능을 보일 것으로 예상되었다.

감 사

이 논문은 2011년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업(2011-0013402)의 지원을 받아 수행된 것입니다.

References

- Amiridis, M. D., Wachs, I. E., Jehng, J. M. and Kim, D. S., "Reactivity of V₂O₅ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃," *J. Catal.*, **161**, 247-253(1996).
- Aleman, L. J., Lietti, L., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Busca, G., Giamello, E. and Bregani, F., "Reactivity and Physicochemical Characterisation of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts," *J. Catal.*, **155**, 117-130(1995).
- Saracco, G. and Specchia, V., "Catalytically Modified Fly-ash Filter NO_x Reduction with NH₃," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 5289-5297(1996).
- Choi, J. H., Kim, S. K. and Bak, Y. C., "The Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst Supported on a Ceramic Filter Candle for Selective Reduction of NO," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 719-724(2001).
- Choi, J. H., Kim, S. K. Ha, S. J. and Bak, Y. C., "The Preparation of V₂O₅/TiO₂ Catalyst Supported on the Ceramic Filter Candle for Wdlective Reduction of NO," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 456-462(2001).
- Choi, J. H., Kim, J. H., Bak, Y. C., Amal, R. and Scott, J., "Pt-V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts Supported on SiC Filter for NO Reduction at Low Temperature," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(6), 844-851(2005).
- Kim, Y. A., Choi, J. H., Scott, J., Chiang, K. and Amal, R., "Preparation of High Porous Pt-V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC Filter Fors Imultaneous Removal of NO and Particulates," *Powder Technol.*, **180**, 79-85(2008).
- Michael, D. A., Israel, E. W., Dea, G., Jehng, J. M. and Kim, D. S., "Reactivity of V₂O₅ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ : Influence of Vanadia Loading, H₂O, and SO₂," *J. Catal.*, **161**, 247-253(1996).
- Odenbrand, C. U. I., Pär, L. T., Jan, G., Brandin, G. M. and Andersson, A. H., "Effect of Water Vapor on the Selective in the Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over Vanadia Supported on Silica-titania," *Appl. Catal.*, **78**, 109-123(1991).
- Ham, S. W., Soh, B. W. and Nam, I. S., "Sulfur Poisoning and Tolerance of SCR Catalyst to Remove NO by NH₃," *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, **15**, 373-385(2004).
- Ham, S. W., Choi, H., Nam, I. S. and Kim, Y. G., "Effect of Copper Contents on Sulfur Poisoning of Copper Ion-Exchanged Mor-denite for NO Reduction by NH₃," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1616-1623(1995).
- Dunn, J. P., Koppula, P. R., Stenger, H. G. and Wachs, I. E., "Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **19**, 103-117(1998).
- Chen, J. P. and Yang, R. T., "Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on SO₄⁻²/TiO₂ Superacid Catalyst," *J. Catal.*, **139**, 227-288(1993).
- Inomata, M., Miyamoto, A. and Murakami, Y., "Mechanism of the Reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen Under the Dilute Gas Condition," *J. Catal.*, **62**, 140-148(1980).
- Takagi, M., Kawai, T., Soma, M., Onishi, T. and Tamaru, K., "The Mechanism of the Reaction Between NO_x and NH₃ on V₂O₅ in the Presence of Oxygen," *J. Catal.*, **50**, 441-446(1977).
- Chen, J. P. and Yang, R. T., "Mechanism of Poisoning of the V₂O₅/TiO₂ Catalyst for the Reduction of NO by NH₃," *J. Catal.*, **125**, 411-420(1990).
- Kabayashi, M., Kuma, R. and Morita, A., "Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over V₂O₅ Supported on TiO₂-SiO₂-MoO₃," *Catal. Lett.*, **112**, 37-44(2006).
- Kobayashi, M. and Hagi, M., "V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂-SO₄⁻² Catalysts: Influence of Active Components and Supports on Activities in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ and in the Oxidation of SO₂," *Appl. Catal. B: Environ.*, **63**, 104-113(2006).
- Gillespie, R. J., "Fluorosulfuric Acid and Related Superacid Media," *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202(1968).
- Choi, J.-H., Bae, M.-H. Jo, Y.-S. and Kim, J.-H., "Catalyst Coating Method for Candle Type Ceramic Filter," Korea patent, 100923024 (2009).
- Kim, J. H. and Choi, J. H., "The Effect of Vanadium (V) Oxide Content of V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst on the Nitrogen Oxides Reduction and N₂O Formation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 313 (2013).
- Schulz, K. and Durst, M., Advantages of an integrated system for hot gas filtration using rigid ceramic element, *Filtration & Separation*, January/February, 25-28(1994).