

세라믹 시트 필터에 부착된 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 촉매의 NO 환원 성능

최주홍*

경상대학교 화학공학과/공학연구원
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2017년 7월 6일 접수; 2017년 8월 3일 수정본 접수; 2017년 8월 25일 채택)

NO Reduction Performance of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ Catalyst Supported on a Ceramic Sheet Filter

Joo Hong Choi*

Department of Chemical Engineering/ERI, Gyeongsang national University
501 Jinju-Daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52828, Korea

(Received for review July 6, 2017; Revision received August 3, 2017; Accepted August 25, 2017)

요 약

분진과 질소 산화물을 동시에 처리할 수 있는 이원적 기능을 가진 촉매 필터는 산업체 적용에 많은 장점을 갖고 있다. 통기성이 높은 시트 형 세라믹 필터를 촉매 필터 소재로 활용하면 배기가스 처리 공정의 타당성을 더욱 높일 것이다. 그러나 시트 필터는 두께가 얇아서 촉매 지지층에 촉매를 부착할 수 있는 공간이 부족하므로 효과적인 촉매 필터를 제조하기가 쉽지 않다. 본 연구에서는 국산 시트 필터를 사용하여 촉매 필터를 제조하고 실험실 장치에서 제조된 촉매 필터의 NO 환원 성능이 평가되었다. 현재 시판되고 있는 시트 필터로 촉매 필터를 제조할 경우 여과속도 2 m s^{-1} 에서 700 ppm NO 농도에 대한 NO 전환율이 92% 이하로써 촉매 필터 재료로써 좋은 특성을 나타내지 못했다. 이와 같이 저조한 특성을 보이는 이유는 시트 필터의 촉매 지지층의 기공이 균일하지 못하여 필요 이상의 큰 기공이 존재하기 때문으로 해석되었다. 필터에 존재하는 큰 기공의 사이즈를 줄이기 위하여 필터를 제조하는 원재료에 작은 입자를 혼합하여 시트 필터의 기공을 줄이는 효과를 통하여 NO 전환율 96% 이상을 달성하였다. 또한 촉매 지지체로써 큰 입자의 TiO_2 를 혼합하여 촉매층의 기공을 팽창시켜서 개선된 촉매 필터는 상용 요구에 충족되는 98% 이상의 NO 전환율을 보였다. 위 두 경우 모두 촉매층 내에 존재할 수 있는 큰 기공을 효과적으로 메워서 적절한 촉매층이 형성되면 촉매 필터의 성능이 향상되는 결과를 보인 것이다. 따라서 이와 같이 통기도가 우수한 장점을 가진 시트 필터가 촉매 필터의 소재로 잘 활용될 수 있음을 보였다.

주제어 : 촉매 필터, 선택적 촉매 환원, 입자, 질소산화물, 시트 필터

Abstract : Catalytic filter has many advantages for the industrial application owing to its bi-functional ability to treat nitrogen oxides and particulate simultaneously. The technical feasibility of using the catalytic filter in the flue gas treatment process will be more promoted if the high porous ceramic sheet filter is utilized. However, it is not easy to prepare the effective catalytic filter using sheet filter as it has less room for catalyst support due to its thin layer. In this study, catalytic filter using a domestic ceramic sheet filter element has been prepared and conducted the experimental evaluation for NO reduction performance. The current sheet filter element shows the low catalytic activity less than 92% conversion for NO concentration 700 ppm at the face velocity 0.02 m s^{-1} . This unexpected low catalytic activity seems to be caused by the present of extraordinary large pores from the lack of uniformity in the pore size distribution of the sheet filter. The large pore size of the sheet filter is reduced by composing the smaller powder as its raw material, which presents improvement in NO conversion more than 96%. More improvement is observed showing 98% NO conversion which is applicable to a commercial plant when the catalyst coating layer is expanded by adding the large TiO_2 particles during the catalyst preparation. Both of above two methods is regarded as that the broad gates of the larger pores in the coating layer are effectively filled with the proper catalyst. So these results encourage the utilization of sheet filter as a good catalytic filter material with its potential merit of high permeability.

Keywords : Catalytic filter, Selective catalytic reduction, Particulate, Nitrogen oxides, Sheet filter

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhchoi@gnu.ac.kr; Tel: +82-10-9338-5387; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.027 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

선택적 질소산화물 환원(SCR)에 높은 활성을 보이는 촉매로써 V_2O_5 , Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , NiO , CeO_2 , 등이 알려져 있으며 촉매 성분과 지지체의 조합에 따라 다양한 촉매가 개발되었다[1]. 이 중에서도 암모니아를 환원제로 하는 V_2O_5/TiO_2 계 촉매가 황과 물에 대한 내구성이 높고, NO 환원과 다이옥신 산화를 위한 선택도가 높기 때문에 현재 상업적으로 널리 활용되고 있다[2-6]. 현재 상용 SCR 촉매는 주로 모노리스나 하니컴에 부착되어 사용되며, 이런 형태의 촉매 시스템은 집진 기능이 없기 때문에 전단 또는 후단에 집진기를 부착하여야 한다.

따라서 집진용 필터에 SCR 촉매를 부착시켜서 집진과 질소산화물을 동시에 처리할 수 있는 촉매 필터가 타당성이 높은 배기가스 처리시스템에 유용하게 사용될 수 있을 것이라는 기대가 높다[7-12]. 촉매 필터는 집진과 질소산화물 처리를 위한 두 시스템을 하나로 통합함으로써 설치비와 운전비를 절감할 수 있을 뿐 아니라 공정의 에너지 소비를 줄이면서도 배기가스 고도처리 공정 구성에 유리하다[7]. 아울러 촉매 필터를 통하여 유기화합물과 중금속 등이 동시에 제거되는 효과를 기대할 수 있는 것도 큰 장점이다[13]. 특히 선박과 같이 공간 제한성이 높은 곳에서 매우 효과적으로 활용할 수 있다. 촉매 필터가 이와 같은 여러 가지 기대효과를 갖고 있음에도 불구하고 아직까지 이를 상용 공정에 적극적으로 도입되지 못하고 있는 이유는 현장 적용 사례가 부족하여 그 타당성이 검증되지 못한 것이 큰 이유로 보인다. 따라서 촉매 필터의 타당성을 높이기 위하여 우수한 성능을 가진 촉매 필터 개발에 더 많은 노력이 요구되고 있다. 촉매 필터의 핵심 소재로써 세라믹 필터는 기존에 집진 필터로 많이 활용되고 있는 백 필터에 비하여 사용온도 범위가 넓고, 집진성능이 매우 우수하며, 두꺼운 지지층에 많은 촉매를 안정적으로 부착시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 특히 최근 상업화에 성공한 캔들 필터는 두 개의 층으로 구성되어 있으며 외부의 얇은 여과층(filtration layer)에서 집진이 수행되고 내부의 지지층(support layer)에 존재하는 많은 기공의 표면에 SCR 촉매를 코팅할 수 있는 최적의 구조를 갖고 있다. 캔들 필터는 집진용으로 이미 상용화되어 여러 분야의 에너지 환경 시스템에서 활용되고 있으며 우수한 집진효율이 검증되었다[14]. 그리고 캔들 필터를 사용하여 700 ppm농도의 NOx 배기가스를 99.5% 이상 처리할 수 있는 촉매 필터의 성능이 입증되어 있다[9-12]. 그러나 캔들 필터는 통기성이 낮은 관계로 설치를 위한 공간 소비성이 높아 대용량 처리 시스템에 큰 부담이 되고 있다.

따라서 통기성이 높은 시트 필터를 사용하면 공간 활용을 높여서 더욱 효과적인 배기가스 처리 시스템을 구성할 수 있을 것이라 기대된다. 시트 필터의 구조는 내부에 좁은 청정 가스 통로(약 5~10 mm)를 형성하기 위하여 바깥의 얇은 두 판으로 이루어진다. 이 판의 두께와 기공도를 조절하여 통기성이 매우 높은 필터를 제조할 수 있다. 그러나 시트 필터는

최근에 국내에서 그 개발이 시작되었기 때문에 이것을 이용하여 제조된 촉매 필터의 성능이 아직 충분히 검증되지 못한 상태이다. 그리고 10 mm의 두꺼운 촉매 지지층을 가진 캔들 필터에 비하여 시트 필터의 경우 촉매를 부착시킬 수 있는 지지층의 두께가 5 mm 내외이므로 촉매 부착을 위한 공간이 부족할 수 있다는 우려가 있다. 이와 같은 제한성을 극복하고 시트 필터도 SCR용 촉매 필터의 소재로 활용하기 위해서는 충분한 양의 촉매를 코팅할 수 있는 고도의 촉매 필터 제조기술이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 관점을 감안하여 시트 필터가 촉매 필터의 소재로 활용될 수 있는지를 타진하기 위하여 시트형 세라믹 촉매 필터 제조기술을 확보하고 그 성능 평가를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 필터 제조

실험에 사용된 시트 필터는 국내 호성산업(주)에서 고온 집진용으로 제조된 것이며, 알루미늄 위주의 복합 산화물 입자를 소결하여 제조된 것이다. 이 필터는 두 개의 얇은 판으로 내부의 지지층과 외부의 여과층으로 구성되며 필터 바깥면에 접근하는 오염가스가 내부의 좁은 통로(5~10 mm)를 통해 외벽으로 빠져나가는 구조를 가졌다. 지지층의 두께는 약 5 mm이며 기공 사이즈는 100~500 μm 이다. 그리고 필터 외부 여과층의 두께는 150 μm 정도이며, 이 층의 기공 사이즈는 10~50 μm 이다. 이 필터는 여과속도 0.06 $m s^{-1}$ 에서도 압력손실이 980 Pa 이하의 우수한 투과성을 가진다.

촉매 필터를 제조하기 위하여 폭 140 길이 1,000 mm의 사각기둥 시트 필터 평판의 일부를 정사각판(45×45 mm)으로 절단하여 약한 염산 수용액에 씻은 후에 건조하여 실험 시편으로 사용했다. 촉매 필터의 제조과정은, SCR 분말 촉매를 먼저 제조한 후에, 촉매를 분산한 수용액을 제조하고, 제조된 촉매용액에 시트 필터를 담가서 촉매가 필터의 기공에 충분히 흡수된 후에 건조와 소성 과정을 거쳐서 촉매 필터를 제조했다. 분말 촉매 제조는 기존 연구[9,15]와 동일한 방법으로 제조되었으며, TiO_2 질량을 기준으로 V_2O_5 와 WO_3 가 각각 6과 9 w%가 되게 모든 촉매의 조성을 통일하였다. 이 때 촉매는 초기 함침법(incipient wetness impregnation)으로 제조하였기 때문에 정량적으로 제조한 용액이 담체인 TiO_2 에 모두 부착되는 것을 기준으로 계산하였다. 증류수에 옥살산을 녹여 pH가 2인 수용액에 TiO_2 파우더를 넣고 ammoniummeta-vanadate (NH_4VO_3)와 ammonium para-tungstate ($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$)을 차례로 넣어서 자석 교반기 위에서 70 °C의 온도를 유지하면서 약 20분간 교반하여 겔(gel)상태의 촉매를 제조하였다. 다시 120 °C의 온도에서 12시간 동안 건조한 촉매를 다시 450 °C에서 5시간 동안 공기 분위기에서 소결시켰다. 소결된 촉매는 막사 사발을 이용하여 충분히 분쇄한 뒤 표준 망(standard sieve)로 걸러서 140 mesh 이하의 분말 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 분말 촉매를 증류수에 분산시켜서 촉매 수용액을 제조하였다. 촉매가 코팅된 필터는 분말 촉매를 제조하는 과정과

동일한 조건에서 건조와 소결 과정을 거쳐서 촉매 필터를 제조하였다. 필터에 코팅되는 촉매의 질량은 코팅 전후의 무게 차이로 계산되었다.

2.2. 촉매 필터의 성능 시험

시트 형 촉매필터의 SCR 반응은 기존 연구[9]의 캔들 형 촉매 필터와 동일한 장치에서 수행되었다. 다만 시트 형 촉매 필터를 사용하는 본 연구에서는 실험에 사용한 평평한 시편을 소형 실험 장치에 설치될 수 있도록 플랜지 반응기(flange reactor)를 사용하였다. 실험 시편은 정사각판(45 × 45 mm)으로써 플랜지의 홈에 설치하여 플랜지 밑면에 반응 가스가 유입되어 상부로 빠져나가게 하였다. 실험에 사용된 가스는 질소와 공기를 혼합하여 NO와 NH₃, 그리고 O₂가 각각 700과 700 ppm, 그리고 7% (v/v)인 조건에서 반응을 진행시켰다. 반응 가스는 질량 유량계(MFC)를 통해 조정되었고 반응 후에 모든 가스가 FT-IR (MIDAC, USA) 가스 분석 셀에 바로 유입시켜서 온-라인으로 분석되었다. 반응 가스를 운반하는 튜브를 120 °C로 가열하여 응축을 방지하였다. 특히 암모니아 가스는 저온에서 흡착성이 강하여 농도 조절 및 가스 분석에 많은 어려움이 따랐다. 촉매 필터의 반응특성 실험은 여과속도 0.01 ~ 0.03 m s⁻¹(공간속도 7750 ~ 23250 h⁻¹)의 범위에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅 용액 중 촉매의 농도 영향

필터에 코팅되는 촉매의 양을 조절하기 위하여 촉매 수용액의 농도를 10, 15, 20 그리고 30 wt%로 변화시켜서 촉매 필터를 제조하였으며, Table 1에 각각의 경우 촉매 코팅 양을

Table 1. The composition of catalyst on the catalytic filter coated with the coating solution of the different catalyst concentration

Catalytic filter	Catalyst load (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	WO ₃ (wt%)	BET area (m ² g ⁻¹)
SCFS10	4.0	6.25	9.05	0.45
SCFS15	6.7	6.25	9.05	0.83
SCFS20	9.0	6.25	9.05	1.04
SCFS30	6.1	6.25	9.05	0.71

나타냈다. Table 1에서 촉매 코팅 양은 시트 필터 중량을 기준으로 한 것이고, V₂O₅와 WO₃의 함량은 TiO₂를 기준한 것이다. 여기에 사용된 촉매의 TiO₂는 Degussa사 제품의 P25로써 평균 입자 사이즈가 25 nm이다. Table 1에 보인 바와 같이 촉매 수용액의 농도를 높이면 촉매 코팅 양이 더 많아질 것이 기대되지만, 30 wt% 이상의 경우 촉매 수용액의 점성이 높고 용액의 층분리가 일어나서 균일한 용액 상태를 유지하기가 어려웠다. 촉매가 코팅되지 않은 시트 필터의 경우 BET 면적이 0.01 m² g⁻¹ 정도이며, 촉매가 코팅된 경우에도 Table 1에서 보는 바와 같이 그 표면적이 1 이하로 매우 낮았다. 작은 양이지만 코팅 용액이 증가할수록 표면적이 증가되나 30 wt%의 경우는 오히려 감소하였다. 이는 코팅 용액의 농도가 너무 높은 경우 용액의 점도가 증가하여, 필터 내부로 용액이 잘 침투되지 못하고 필터 표면에만 촉매층이 형성되기 때문으로 해석되었다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 현재 국내에서 시판되고 있는 시트 필터는 여과층과 지지층의 기공 사이즈가 균일하지 못하여, 여과층에도 100 μm 이상의 기공이 다소 포함되어 있고 지지층에는 500 μm 이상의 큰 홀이 다소 포함되어 있다. 이

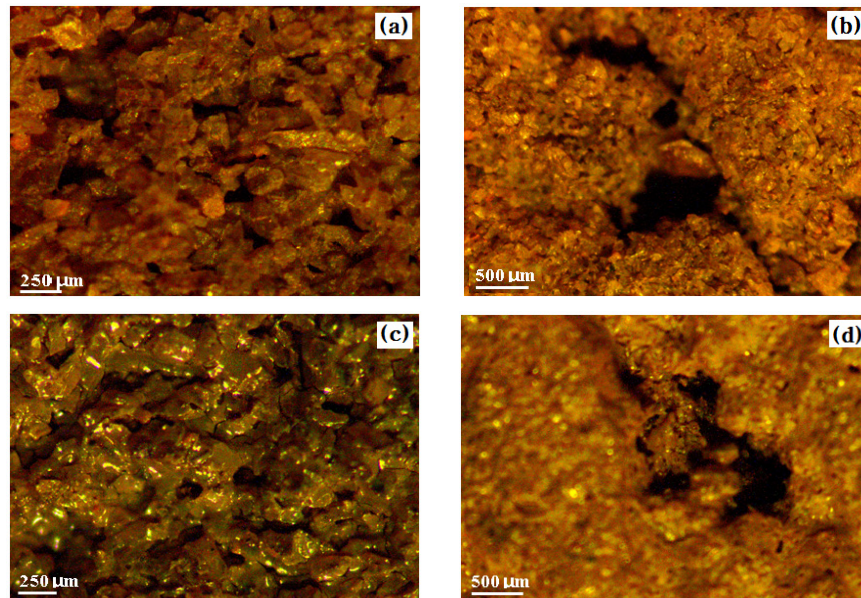


Figure 1. Optical surface images of SCFS10 (a & b) and SCFS20 (c & d) representing the filtration (a & c) and the support (b & d) layers, respectively.

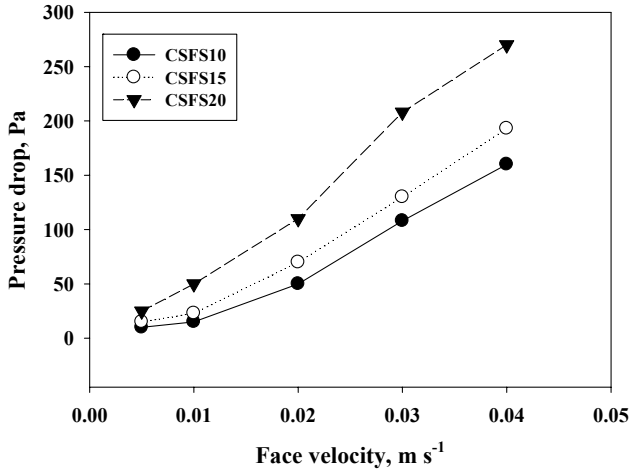


Figure 2. Pressure drop across the catalytic filters coated with different catalyst concentration.

와 같이 비이상적으로 큰 기공 들이 촉매 코팅 액의 농도가 높을 경우 상당 부분 메워지는 것을 Figure 1(b)와 (d)의 경우를 비교하여 보면 알 수 있다.

이와 같이 큰 기공이 촉매 필터에 존재할 경우 반응가스의 누출로 인하여 촉매 필터의 성능이 제대로 나오지 못할 것이 당연하다. 따라서 본 연구의 중요한 과제는 촉매를 필터의 기공에 충분히 코팅하여 촉매 표면적을 높이는 것이 일차적으로 중요하지만 아울러 비이상적으로 큰 필터의 기공을 적절한 두께 내지 크기의 촉매 입자로 채워서 큰 기공을 줄이는 것이 필요하다고 판단하였다.

우선 코팅 액의 농도를 높임으로써 촉매 코팅 양도 증가시키고 필터의 기공 사이즈도 줄이는 효과를 Figure 2의 결과에서 알 수 있다. Figure 2는 촉매 수용액의 농도가 증가할수록 촉매 필터의 압력손실이 증가하는 결과를 보이는데 이는 촉매 수용액 농도가 높을수록 필터의 큰 기공이 메워지는 결과로 해석된다.

또한 수용액 중 촉매의 농도가 20 wt%로 제조된 촉매 필터 CSFS20의 경우 여과속도가 0.02 m s⁻¹일 때 108 Pa의 압력 손실을 보였다. 이는 세라믹 캔들 필터의 경우 동일한 조건에서 약 500 Pa의 압력 손실을 보이는 것[11,16]에 비하면 매우 작은 값이다. 따라서 일반적으로 고온 필터 집진기를 운전할 때 전체 압력손실이 3,000 Pa까지 허용될 수 있는 것[17]에 미루어 보면 시트 형 촉매 필터의 경우 압력손실로 인한 운전 장애는 거의 발생되지 않을 것으로 짐작된다.

코팅 액의 농도를 달리하여 제조된 네 가지 촉매 필터에서 NO 전환율과 N_x 배출농도를 각각 Figure 3과 Figure 4에 보였다. 촉매의 함량이 높을수록 NO 전환율이 높아지고 N_x 배출농도 (NO, NH₃, NO₂, N₂O의 전체 농도, ppm)이 줄어드는 결과를 보였다. NO 전환 효율이 가장 높은 SCFS20의 경우 280 ~ 340 °C의 최적온도 영역에서 92% (v/v) 이상 NO가 전환되고 청정가스 중 N_x 배출농도는 100 ppm 이하를 보였다. 92% NO 전환 반응에 대응하여 잔류되는 NO 농도는 56 ppm

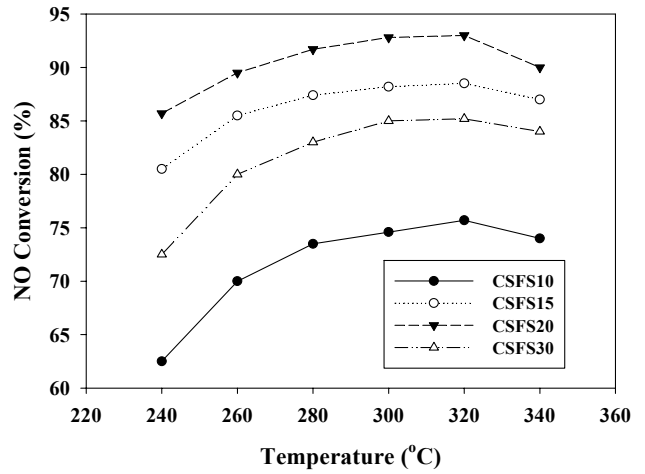


Figure 3. The effect of catalyst concentration in the coating solution on NO conversion over catalytic filters.

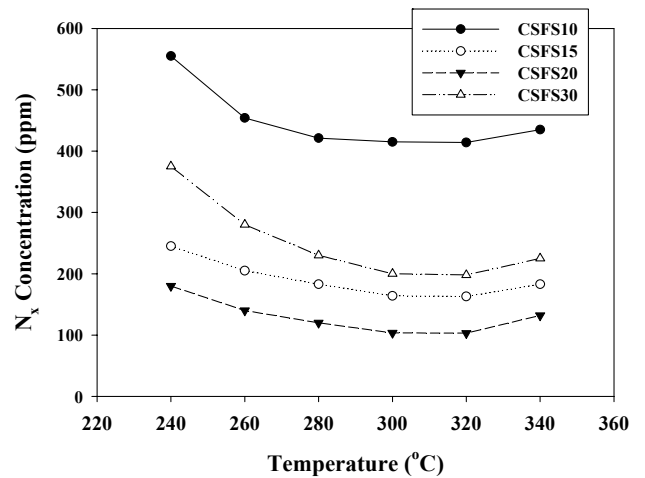


Figure 4. The effect of catalyst concentration in the coating solution on N_x slip concentration over catalytic filters.

에 불과하나 반응하지 못한 암모니아와 부 반응으로 생성되는 NO₂, 그리고 N₂O가 합하여 높은 N_x 배출농도를 보인다. 캔들 형 촉매 필터의 경우를 참조하면 N_x 배출농도 30 ppm 이하를 달성하기 위해서는 NO 전환율이 99% 이상 달성되어야 한다[9].

실험에 사용된 시트 필터의 경우 촉매 수용액의 농도가 높을수록 즉 촉매 코팅 양이 많을수록 NO 전환율이 높아지는 결과를 보이나, 성능 향상에 한계를 보이는 것은 코팅되는 촉매의 절대량이 부족한 결과로 해석된다. 이와 같은 해석은 Figure 5의 결과에서 확인할 수 있다. 즉 최고의 활성을 보이는 촉매 필터 SCFS20을 사용해서 반응 접촉시간을 높이기 위해서 여과속도를 0.01 m s⁻¹로 낮추면 99% 이상의 NO 전환율을 달성할 수 있는 결과가 뒷받침한다.

여과속도는 반응가스가 촉매 필터를 통과하는 체류시간의 변화와 직결되며 여과속도가 빨라지면 반응가스의 반응 체류 시간이 감소하기 때문에 낮은 촉매 활성을 보인다. 시트 필터

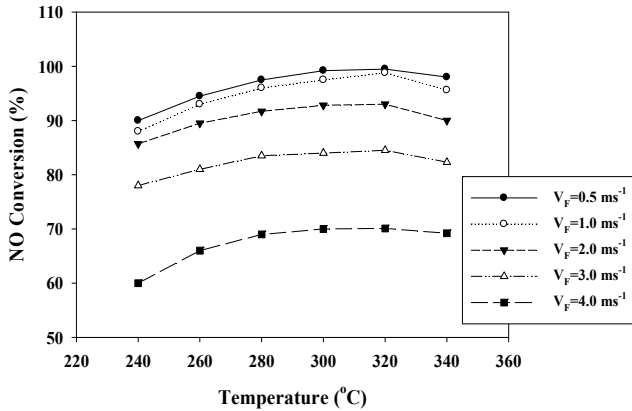


Figure 5. The effect of face velocity on NO conversion over CSFS20.

(사이즈 $0.02 \times 0.14 \times 1$ m)의 경우 여과속도가 0.02 m s^{-1} 인 경우 공간속도가 $15,000 \text{ h}^{-1}$ 로써 캔들 필터(직경 0.06×1.5 m)의 경우보다 두 배 정도 크다. 이는 수치적으로 볼 때 시트형 촉매 필터의 공간 활용률이 캔들 형 보다 두 배 높다는 뜻이다. 충분한 성능을 갖고 공간 활용률을 높이기 위해서는 높은 성능의 촉매 필터가 필요하고 이를 위하여 촉매 코팅 양을 증가시켜야 한다. 그러나 촉매 수용액의 농도를 높이면 점도가 증가하여 용액이 필터 내부로 스며들지 못하고 필터의 외부에서 촉매의 뭉침 현상이 일어나므로 코팅 액의 촉매 농도를 20% 이상 올리는 것은 바람직하지 못하였다. 이와 같이 시트 필터의 경우 촉매를 부착시킬 수 있는 공간이 부족한 부분이 SCR 성능저하 원인이 될 수 있다. 그러나 실험에 사용된 시트 필터의 경우 기공도가 균일하지 못하여 큰 기공을 다소 포함하고 있는 것이 일차적인 문제로 지적되었다. 따라서 필터 자체의 성능 개선과 함께 촉매 코팅 기술의 최적화가 이루어져야 된다는 점이 촉매 필터 개발의 큰 숙제로 남았다.

3.2. 시트 필터의 기공도 조절

실험에 사용된 시트 필터의 지지층 기공 사이즈는 대부분 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 범위에 있으나 Figure 1에서 보는 바와 같이 1 mm가 넘는 거대 기공이 일부 존재하므로 이와 같이 큰 기공을 통하여 반응 가스가 누출될 가능성이 높다. 따라서 이와 같은 큰 기공의 존재를 줄이지 않으면 효율이 높은 촉매 필터 제조가 어렵다. 필터 기공은 필터 소재의 사이즈에 크게 좌우되며, 통상적으로 큰 입자가 큰 기공을 형성하는 것으로 알려졌다[18]. 따라서 기준 필터를 제작한 본래 소재보다 더 작은 입자를 혼용하여 필터를 제조하면 그 기공 사이즈를 줄일 수 있으므로 이것을 사용한 촉매 필터의 성능이 향상될 수 있을 것이다.

실험에 사용된 기준 필터는 20 mesh 이하의 복합 산화물로 제조되었는데, 필터의 기공을 줄이기 위하여 소재 입자의 사이즈가 작은 것이 포함되는 20~180 또는 20~240 mesh의 소재를 사용하여 필터를 제조한 후에 기준 필터의 경우와 비교하였다. 새로 제조된 시트 필터를 사용하여 촉매 필터를 제조한 결과 각 촉매 필터에 부착된 촉매 함량은 Table 2와 같

Table 2. The composition of catalyst coated on the sheet filter modified by mixing of small particle as the raw material of filter element during its fabrication

Catalytic filter	Catalyst load (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	WO ₃ (wt%)	BET area (m ² g ⁻¹)
CSF20	9.0	6.25	9.05	1.04
CSF20-180	11.26	6.25	9.05	1.26
CSF20-240	9.31	6.25	9.05	0.92

다. 20~180 mesh의 입자로 만들어진 촉매 필터 CSF20-180은 두께가 5 mm인 기준 필터 CSF20(또는 SCFS20) 보다 작은 3 mm로 제작되었다. 동일한 조건에서 CSF20-180에 코팅된 촉매 양은 기준 필터 CSF20의 경우 보다 부족하나 촉매가 차지하는 비율은 11.26 wt%로 가장 높았다. 그리고 CSF20-240의 경우도 촉매의 코팅 비율이 9.31 wt%로써 기준 필터보다 약간 높았다. 그러나 이 경우 BET 표면적이 상대적으로 감소하여 실질적 촉매 표면적이 다른 두 것보다 작았다.

Figure 6는 Table 2에서 언급한 촉매 필터들의 NO 전환율을 보인 것으로써, 촉매의 코팅 비율이 가장 높은 CSF20-180 촉매 필터가 가장 높은 촉매 활성을 보였다. 이 경우 최고의 성능을 보이는 온도 구간 $300 \sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 96% (v/v)의 높은 전환율을 보였고 이에 상당하는 N_x 배출농도는 70 ppm 정도이다. 이 결과는 시트 필터의 기공 조절을 통하여 촉매 필터의 성능을 개선시킬 수 있는 가능성을 보인 것이다.

크기가 다른 복합 산화물 계 입자의 혼합으로 시트 필터를 제조할 때 적절한 비율에 의하여 그 기공 사이즈가 조정될 수 있음을 Figure 7의 압력 손실 결과에서 볼 수 있다. 시험한 시편 중에서 압력 손실이 가장 높은 경우를 보이는 촉매 필터는 20~240 mesh 입자로 제조된 CSF20-240로써, 이 경우 여과속도가 0.02 m s^{-1} 일 때 280 Pa의 압력손실을 보였다. 이 값은 시트형 필터로써는 매우 높은 값이며 캔들 필터 경우의 절반에 해당하는 것이다. 그러나 CSF20-180의 경우 압력손실이 여과

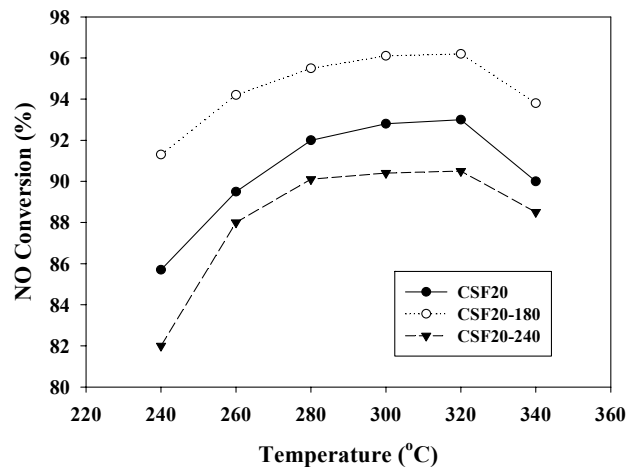


Figure 6. NO conversion over catalytic filters prepared with different size of filter element.

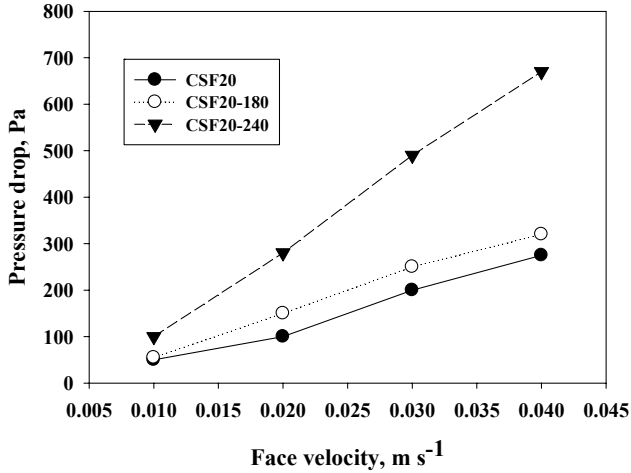


Figure 7. Pressure drop across the catalytic filters using of the sheet filter prepared with different particle size.

속도가 0.02 m s⁻¹일 때 60 Pa에 불과하고 Figure 6에 보인 바와 같이 촉매의 성능도 제일 높았다. 이와 같은 일련의 결과로 볼 때 캔들(두께 10 mm)과 달리 필터 층의 두께가 작은 시트 필터(두께 3~5 mm)도 필터 자체의 기공조절이 잘 개선되면 성능이 우수한 촉매 필터를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

그러나 최고의 성능을 나타내는 온도 구간에서도 N_x 배출 농도가 70 ppm 이상을 나타내는 것은 상업 운전을 위하여서 만족스럽지 못한 결과로 보아야 할 것이다. 따라서 적절한 사이즈의 균일한 기공을 갖는 시트 필터를 사용하면 더욱 높은 효율의 촉매 필터를 제작할 수 있음을 보인다.

3.3. 촉매 사이즈에 의한 촉매 필터 성능 개선

시트 필터 기공의 균일하지 못한 것을 보완하기 위하여 지지층의 기공 조절을 할 수 있는 방안으로써 기준 촉매 제조에 사용된 25 nm의 TiO₂ 입자에 비하여 사이즈가 큰 250 nm의 TiO₂ 입자를 여러 가지로 혼합하여 제조된 촉매를 사용하여 촉매 필터를 제조하였다. 250 nm의 TiO₂ 입자의 혼합 비율에 따라 제조된 촉매 필터의 조성과 BET 표면적을 Table 3에 보였다. 촉매를 코팅할 때 촉매 수용액 농도는 모두 20 wt%로 균일하게 조정하였다. 필터에 부착되는 촉매의 양은 250 nm TiO₂ 입자의 함량이 증가할수록 감소하였다.

각 조건에서 제조된 촉매 필터의 NO 환원 성능은 Figure

Table 3. The composition of catalytic filter prepared with different mixing percent of 250 nm TiO₂ particle

Catalytic filter	Catalyst load (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	WO ₃ (wt%)	BET area (m ² g ⁻¹)
CSFT00	9.0	6.25	9.05	1.04
CSFT25	8.3	6.25	9.05	0.95
CSFT50	7.9	6.25	9.05	0.87
CSFT75	7.5	6.25	9.05	0.73

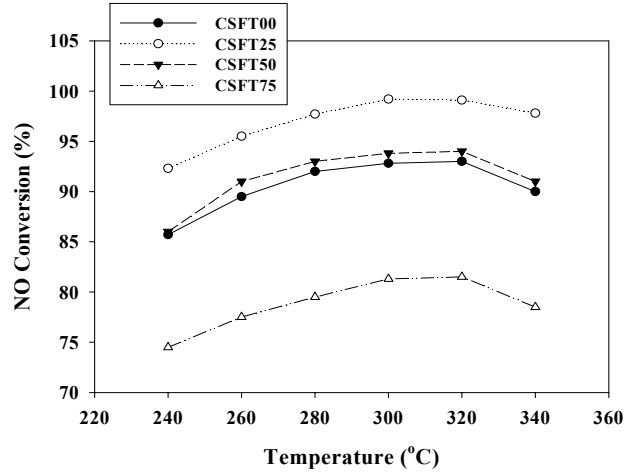


Figure 8. NO conversion over the catalytic filters prepared with catalysts of various TiO₂ size composition.

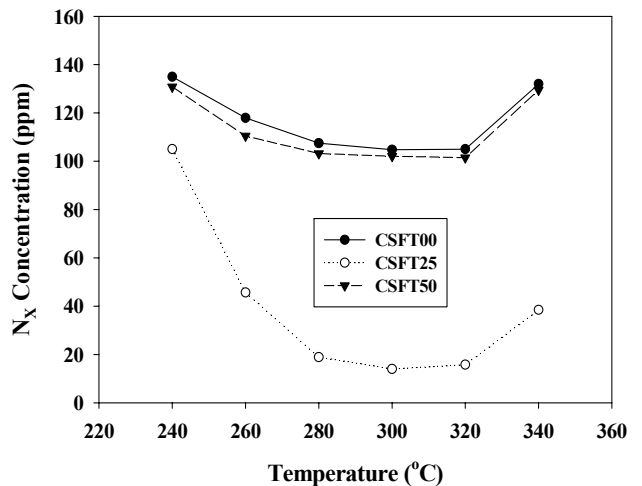


Figure 9. N_x slip over the catalytic filters mentioned in Figure 6.

8과 Figure 9에서 보였다. 250 nm 사이즈의 TiO₂가 25 wt% 함유된 CSFT25 촉매 필터가 260~300 °C의 온도범위에서 약 98% (v/v)의 NO 환원과 20 ppm 이하의 N_x 배출농도를 보이며 가장 우수한 성능을 보였다. 입자의 크기가 서로 다른 TiO₂ 촉매 지지 체를 이용하면 촉매의 다공 층 구조를 개선할 수 있다는 가능성을 보인 결과이다. 그러나 250 nm 사이즈의 TiO₂가 75% 함유된 CSFT75의 경우 NO 최고 전환율이 80% 이하로 매우 낮았다. 이는 서로 다른 입자 사이즈의 혼합 효과에 의하여 다공 층(macro pore film) 구조의 개선에 최적 조건을 얻을 수 있다는 것을 보인다. 그러나 촉매 입자의 사이즈 조절에 의한 촉매필터의 개선에는 한계가 있으며 시트 필터의 기공조절이 우선적으로 이루어져야 함을 Figure 10의 결과에서 볼 수 있다. 즉 그림의 광학 현미경 영상에서 보는 바와 같이 250 nm 사이즈의 TiO₂가 75% 함유된 CSFT75의 경우 시트 필터의 큰 기공을 잘 메우지도 못하고 필터 표면에만 촉매가 다량으로 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다.

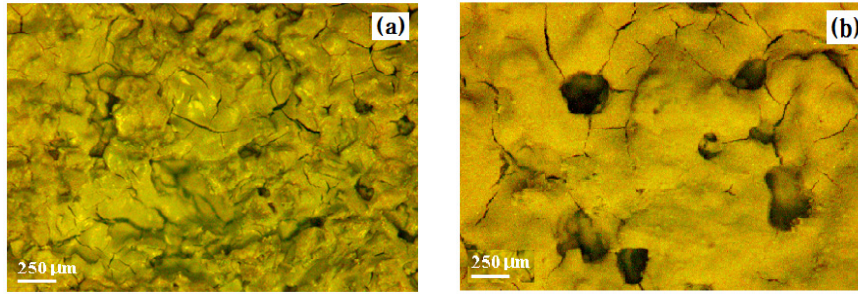


Figure 10. Optical images of the support layers of CSFT25 (a) and CSFT75 (b).

4. 결론

본 연구에서는 통기성이 우수하나 촉매를 부착할 수 있는 지지층이 얇은 국산 시트 필터를 사용하여 분진과 질소 산화물을 동시에 처리할 수 있는 촉매 필터를 제조하여 실험실급 장치에서 NO 환원 성능을 평가하였다.

20 mesh 이하의 알루미늄계 복합 산화물 입자를 소결하여 조제한 시트 필터는 외부의 150 μm 정도의 얇은 여과층과 내부의 5 mm 정도의 촉매 지지층으로 구성되어 있으며, 평균 입도 25 nm의 TiO₂ 파우더에 V₂O₅와 WO₃를 부착하여 제조된 파우더 촉매를 수용액에 분산시켜서 코팅한 촉매 필터를 기준으로 개선된 각 촉매 필터의 성능이 평가되었다. 기존 촉매 필터는 수용액 중 촉매의 농도를 증가시키면서 제조하여 최대 20 wt%에서 최고의 성능을 보였으며 여과속도 0.02 m s⁻¹에서 700 ppm 농도의 NO를 92% 정도 환원시켰다. 따라서 현재 상용화된 시트 필터는 촉매 필터 소재로 활용하기에 그 성능이 부족하였다. 이와 같이 저조한 특성을 보이는 이유는, 여과속도를 0.01 m s⁻¹로 줄일 경우 99% 이상의 NO 전환율을 보이는 결과로 보아, 필터에 부착된 촉매가 다량의 가스를 처리하기에 부족하며, 또한 필터 기공분포가 균일하지 못한 관계로 반응에 참가하지 못한 물질이 자유롭게 빠져나갈 수 있을 정도로 큰 기공이 촉매 지지층에 포함되어 있기 때문으로 해석되었다.

시트 필터에 존재하는 필요 이상의 큰 기공을 줄이기 위하여 기존 필터 제조에 사용한 20 mesh 이하의 필터 소재를 20-180 mesh로 바꾸어 작은 입자가 포함된 소재로 시트 필터를 제조할 경우 촉매 필터의 NO 전환율이 96%로 증가하는 결과를 얻었다. 또한 촉매가 다소 큰 입자를 포함하고 있으면 필터 자체가 가지고 있는 비이상적으로 큰 기공을 메우는 역할을 할 수 있을 것으로 기대하고 기존 촉매 제조에 사용한 25 nm의 TiO₂ 파우더에 250 nm 입자를 25% 혼합하여 제조한 촉매 필터는 98% 이상의 NO 전환율을 보였다. 그러므로 시트 필터는 그 촉매 지지층이 얇지만 정밀하고 균일하게 기공을 조절하고 부착되는 촉매층도 잘 개선할 경우 촉매 필터 소재로써 충분히 활용이 가능할 것으로 판단되었다. 뿐만 아니라 시트 필터는 통기성이 높아서 캔들 필터에 비하여 2 배의 가스를 처리할 수 있으므로 배기가스 시스템의 공간 활용율을 높이는 데 큰 역할을 할 것으로 기대되었다.

감사

이 연구는 2015년도 경상대학교 발전기금 재단 재원과 한 국통상산업에너지부의 한국산업기술평가원 과제(ATC NO.100 67551)로 수행되었음.

References

1. Bosch, H., and Janssen, F., "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides; A Review on the Fundamentals and Technology," *Catal. Today*, **2**, 369-532 (1988).
2. Park, S. H., Lee, K. Y., and Cho, S. J., "Catalytic Technology for NO_x Abatement using Ammonia," *Clean Technol.*, **22**(4), 211-224 (2016).
3. Alemany, 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).
4. Alemany, L. J., Berti, F., Busca, G., Ramis, G., Robba, D., Toledo, G. P., and Trombetta, M., "Characterization and Composition of Commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR Catalysts," *Appl. Catal. B : Environ.*, **10**, 299 (1996).
5. Amiridis, M. D., Wachs, I. E., and 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).
6. Kim, M. H., "Formation of N₂O in NH₃-SCR DeNO_xing Reaction with V₂O₅/TiO₂-Based Catalysts for Fossil Fuels-Fired Power Stations," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 163-170 (2013).
7. Saracco, G., and Specchia, V., "Catalytically Modified Fly-Ash Filter NO_x Reduction with NH₃," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 5289-5297 (1996).
8. 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).
9. 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).
10. Heidenreich, S., Nacken, M., Hackel, M., and Schub, G.,

- “Catalytic Filter Element for Combined Particle Separation and Nitrogen Oxides Removal from Gas Streams,” *Powder Technol.*, **180**, 86-90 (2008).
11. Kim, Y. A., Choi, J. H., Scott, J., Chiang, K., and Amal, R., “Preparation of High Porous Pt-V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC Filter for Simultaneous Removal of NO and Particulates,” *Powder Technol.*, **180**, 79-85 (2008).
 12. Ha, J. W., and Choi, J. H., “The effect of SO₂ and H₂O on the NO Reduction over V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC Catalytic Filter,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(5), 688-693 (2014).
 13. Krishnamoorthy, S., Baker, J. P., and Amiridis, M. D., “Catalytic Oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based Catalysts,” *Catal. Today*, **40**, 39-46 (1998).
 14. 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).
 15. 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 Selective Reduction of NO,” *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 456-462 (2001).
 16. Kim, J. H., Kim, Y. C., and Choi, J. H., “Characteristics of Pressure Drop during the Pulse-Jet Cleaning of a Ceramic Filter for High Temperature and High Pressure,” *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(2), 726-734 (2016).
 17. Mitchell, S. C., “Hot Gas Particulate Filtration,” *IEA Coal Res.*, **95**, 36-58 July (1997).
 18. Choi, J. H., Ahn, I. S., Bak, Y. C., Bae, S. Y., Ha, S. J., and Jang, H. J., “Preparation of High Porous Metal Filter Element for the Fail-Safety Function,” *Powder Technol.*, **140**, 98-105 (2004).