

NO 환원을 위한  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 계 촉매필터에서 Pt 첨가 영향

김진현, 최주홍\*, 김진형  
경상대학교 화학공학과  
(jhchoi@nongae.gsnu.ac.kr\*)

The Effect of Pt Addition on  $V_2O_5-WO_3-TiO_2$  Catalytic Filter for NO Reduction

Jin-Hyun Kim, Joo-Hong Choi\*, Jin-Hyung Kim  
Dept. of Chemical Engineering, Gyeongsang National University  
(jhchoi@nongae.gsnu.ac.kr\*)

서론

최근 환경오염문제가 사회관심사가 되면서 공해물질인  $NO_x$ 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로  $NO_x$  제어기술로 SCR법이 그리고 촉매로써는  $V_2O_5/TiO_2$  촉매계가 가장 많이 사용되고 있다. 또한 지금까지 행해진 연구[1,2]에서는 이런 기존의 촉매를 고온 세라믹 필터에 부착시켜서 기존의 촉매 기능만 수행하던 것을 분진을 동시에 처리할 수 있게 시도하여 효과를 보았다. 하지만  $V_2O_5/TiO_2$  계열의 SCR촉매는 적정 작업온도가 280~350°C의 고온이고 실제 산업현장에서 분진제거는 이보다 낮은 200°C 이하의 온도에서 대부분 진행되고 있기 때문에 낮은 온도에서 탈질을 할 수 있게 된다면 고정원 배기가스나 공정가스에 포함된 NO와 분진을 동시에 처리함으로써 기존의 각각 독립적으로 처리하는 경우보다 건설비 및 운영비를 절감할 수 있으며, 촉매의 효율을 개선하여 보다 친환경적인 처리공정을 개발할 수 있을 것이다. 이를 위하여 기존의 고온에서 안정적이고 효과적으로 활용되고 있는  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매에 촉매활성 온도를 낮출 수 있는 조촉매로 Pt를 도입하여 그 효과를 연구하였다.

또한 세라믹 캔들필터 표면에  $TiO_2$  담체를 효과적으로 부착, 넓은 표면적을 제공하여 촉매  $V_2O_5-WO_3-Pt$ 가 효과적으로 부착 할 수 있는 조건을 찾기 위하여  $TiO_2$ 의 담지량에 따른 촉매활성의 변화를 살펴보고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 세라믹 캔들필터에  $TiO_2$ 의 담지율과 분산도를 높여 촉매부착 특성을 파악하고 그에 따른 Pt의 첨가로 인한 탈질반응과 탈질온도에 미치는 영향을 조사하였다.

실험

## 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°C에서 2시간동안 건조하였다.

전처리 과정을 거친 필터에  $TiO_2$ 를 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  $TiO_2$  용액을 용기와 연결된 실리콘 튜브에 충전시켜 진공펌프의 흡인력을 통해 용기속으로 천천히 넣어준다.  $TiO_2$  용액에 진공상태의 필터를 2시간동안 함침시켜 충전되도록 한 후 실온에서 18시간,  $50^\circ C$ 에서 1시간,  $120^\circ C$ 에서 2시간 건조하고  $500^\circ C$ 에서 3시간동안 소결하였다. 이와 같은 과정을 통해  $TiO_2$  최적량에 대한 실험을 수행하기 위하여  $TiO_2$ 의 농도를 변화시키면서  $TiO_2$ 를 담지시켜 주었다.

$TiO_2$  지지체 위에 촉매를 부착하기 위해 증발건조법을 사용하였다. 각각의  $V_2O_5$ 와  $WO_3$ , Pt의 전구체를 옥살산 수용액에 용해시키고  $TiO_2$ 가 코팅된 필터를 함침시켜 교반시킨 후 약  $50^\circ C$ 의 온도에서 용매를 증발시켰다. 용매가 증발된 후 필터를 다시 상온에서 18시간,  $50^\circ C$ 에서 1시간,  $120^\circ C$ 에서 2시간 건조시켰으며  $500^\circ C$ 에서 3시간 소결시켰다.  $V_2O_5$ 와  $WO_3$ , Pt의 양은 연구[1,2]의 결과를 토대로 각각  $TiO_2$ 의 양에 비례하여 결정되었다.

## 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  $NO$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ 의 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  $NO/NH_3$ 를 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( $NH_3$  Analyzer 17C, Thermo Environmental Instruments Inc)를 통해 분석되도록 하였다.

## 결과 및 토론

이전의 연구[3,4]에서 SiC 소재의 캔들필터는 고온 집진용으로 가장 유력한 필터로 주목받고 있다. 이 필터는 1 $\mu m$  이상의 분진가스를 처리할 경우 99.95% 이상의 집진효율을 보인다. 따라서 본 연구에서는 이 필터로 제조된 촉매 필터의 성능조사를 자세히 관찰하였다. Pt- $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ /SiC 촉매필터에서  $TiO_2$ 의 최적 부착량을 구하기 위하여, Table 1에서 보인 바와 같이  $TiO_2$  용액의 조성을 달리하고,  $TiO_2$  대비  $V_2O_5$ 와  $WO_3$ 의 질량은 각각 1과 8%, 그리고 Pt은  $TiO_2$  대비 15%의 조성을 갖는 촉매필터를 제조하였다. 실제로 필터에 부착되는  $TiO_2$ 의 양은 용액의 양에 비례하여 증가하는 결과를 보였다.

Table 1 The composition of catalytic filter of SiC candle filter

Name of catalytic filter	$TiO_2$ aqueous concentration, %	$TiO_2$ coating, %
SiCPt1	4	0.57
SiCPt2	6	1.07
SiCPt3	8	1.53
SiCPt4	10	2.18
SiCPt5	12	2.50

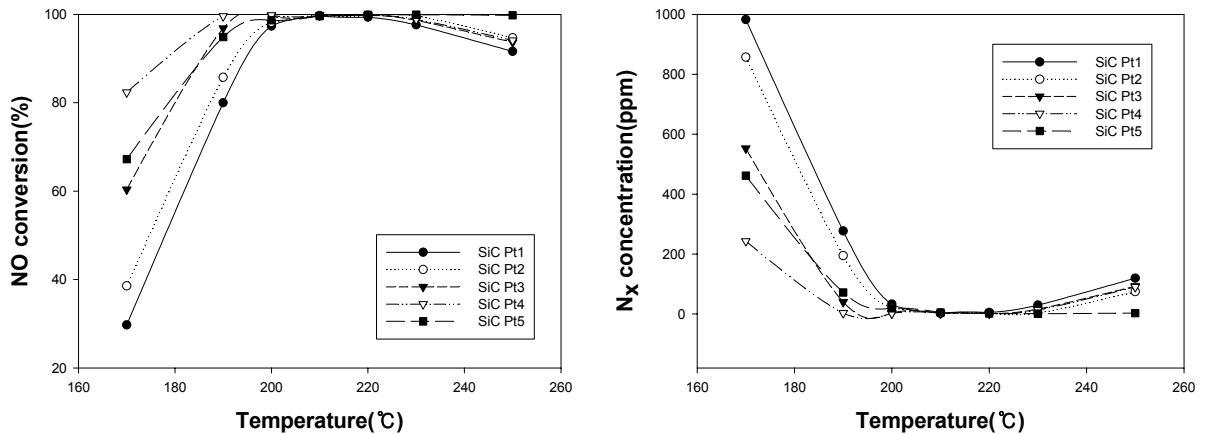


Fig. 1. Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC 촉매필터에서 TiO<sub>2</sub>의 함량이 SCR 반응에 미치는 영향.

Fig. 1은 본 촉매필터에서 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가되면 촉매의 활성 개시점이 낮은 온도로 이동되는 것을 알 수 있다. 이는 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가되면서 촉매필터의 총량적으로 Pt 함량이 증가하기 때문으로 해석된다. 그러나 2.18%의 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 촉매필터는 오히려 2.50% 보다는 반응 활성온도가 높아지는 경향을 볼 수 있었다. 이는 TiO<sub>2</sub>의 분산특성에 관한 문제이나 본 연구에서는 아직 자세한 규명을 하지 못한 상태이다.

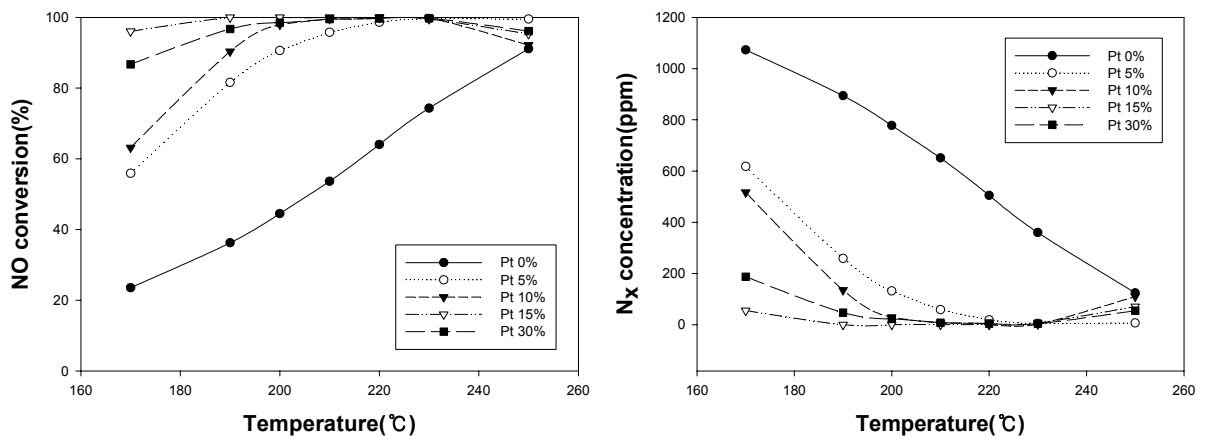


Fig. 2. Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC 촉매필터에서 Pt의 함량이 SCR 반응에 미치는 영향

Fig. 2는 Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC 촉매필터에서 Pt의 함량이 SCR 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 SiC Pt4의 조건으로 함유된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC 촉매필터에 Pt의 양을 TiO<sub>2</sub>에 비하여 제조·변화시킨 촉매필터의 SCR 반응특성을 보인 것이다. Pt의 첨가에 따라서 반응 활성온도가 더욱 낮은 온도로 이동하고 Nx 누출양도 감소되는 경향을 보인다. 그러나 Pt 30%의 경우와 같이 과다한 양의 Pt이 존재하면 촉매필터의 산화력이 증가하여 NO 환원력이 감소되는 것을 볼 수 있다.

## 결론

SiC 필터에 Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 부착한 결과 다음과 같은 특성을 보였다.

1. 진공부착법으로 코팅을 하여 얻은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC 촉매필터의 SCR 반응의 성능이 180~250°C의 반응온도에서 통상으로 배출되는 배기가스 중의 NO 농도보다 높은 700ppm을 처리속도 2cm/s의 속도로 전체 누출량(N<sub>x</sub>)이 20ppm이하로 제어시킬 수 있음을 확인하였다.
2. 200°C 이하의 중저온 영역에서도 활성을 갖는 촉매필터를 제조하기 위하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC에 Pt를 첨가한 Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC 촉매필터를 제조하여 SCR 반응을 수행한 결과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC 촉매필터가 보인 활성 저하가 없이 반응활성 온도를 180~250°C로 낮출 수 있음을 확인하였다.

## 참고문헌

1. 최주홍, 안국현, 김성수, 세라믹 필터에 부착된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 NO 환원 특성, J. of KSEE, 21 (10), 1861-1869 (1999).
2. Choi, J.I., Kim, S.T., Lee, J.C., Mun, S.H., and Hong M.S., Simultaneous removal of particulates and NO<sub>x</sub> using catalyst impregnated fibrous ceramic filters, 5th International Symposium on Gas Cleaning at HT, September 17-20, 2002, Morgantown, WV, USA, pp 5-17 - 5-18.
3. Joohong Choi, Jungrun Lee, Jinhyun Kim, The 9th Korea - Japan Symposium on Catalysis, May 14-17, 2003, Pohang, Korea. 'Effect of Pt on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalytic filter for NO reduction with ammonia'.
4. 최주홍, 김진현, 장혁진, 김진형, 한국에너지공학회 추계 학술발표회, 대전유성호텔, 2003년 11월 27일, PP131-135. 'NO 환원반응을 위한 SiC 필터 기공에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매 부착특성'.

## 감사

본 연구는 한국과학재단에서 지원하는 과제 R05-2003-000-10063-0으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.