

SOL-GEL 법을 이용한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 계 촉매들의 제조와 촉매상에서의 고정원 배가스 중 NO_x 및 SO_x 의 동시제거에 관한 연구

배 승 주* · 정 석 진

경희대학교 공과대학 화학공학과 · *경희대학교 부설 재료과학 기술 연구소
(1995년 9월 11일 접수, 1996년 1월 30일 채택)

Studies on the Preparation of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ Catalyst by SOL-GEL Method and its Application as a Simultaneous Removal of NO_x and SO_x from Stationary Sources

Seungju Bae*, Sukjin Choung

Dept. of Chem. Eng., Kyung Hee Univ., Yongin 449-701, Korea

*Institute of Material science & Tech., Kyung Hee Univ., Yongin 449-701, Korea

(Received September 11, 1995, Accepted January 30, 1996)

요 약 : SOL-GEL법을 이용하여 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 계의 다공성 비정질 촉매를 그 제조변수를 달리하면서 제조 하였다. 이들 촉매들을 사용하여 “모조 배가스 합성 및 미량 촉매 반응기” 상에서 NO 제거 활성 측정을 통한 Screening test를 실시하여 가장 우수한 촉매 활성을 나타내는 최적의 입자상 촉매를 선정하였다. 또, 입자상 촉매의 제조변수에 입각하여 비활성,기통성이 우수한 cordierite monolith 담체위에 활성성분을 SOL-GEL법으로 반복 coating하여 monolith형 촉매들을 제조하였으며, 이들을 전형적인 S. C. R.(Selective Catalytic Reduction of NO_x) 공정에 해당되는 반응 조건하에서 NO_x 및 SO_x 의 동시제거 효과를 측정해 보았다. 아울러 동촉매들의 특성화를 위해 DTA, TGA, BET, NH_3 및 NO TPD, ESCA, XRD 등을 실시하여 보았다.

Abstract: The porous amorphous catalysts, composed of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ were prepared through SOL-GEL process by differing the preparation parameters. Selected the optimum SOL-GEL catalyst which has the best NO removal activity through the screening test, and repeated coating it on the cordierite monolith which is the freely through and inert. And examined the NO_x , SO_x simultaneous removal effect under S. C. R. condition.

In addition to its characterization performances by the DTA, TGA, BET, NH_3 and NO TPD, ESCA, XRD etc.

1. 서 론

SOL-GEL법이란 금속 알콕시드를 출발 물질로 하여 가수분해 및 중축합 반응에 의해 금속산화물 또는 수산화물의 SOL로 만든다음 적당한 양의 물을 첨가하여 GEL화 시킨뒤 여러단계의 열처리 과정을 거쳐

비정질 재료, 다결정체, 유리 등을 만드는 새로운 무기소재의 제조법이다. SOL-GEL법은 보다 치밀한 소결체를 비교적 저온에서 생성할 수 있으며, 제품의 균질성이 높고, 종래의 용융법 등에서 만들 수 없는 새로운 조성의 유리 또는 세라믹스를 만들 수 있는 특징이 있다.

1980년대 중반에 SOL-GEL 과정의 중간제품으로 GEL체가 다공질임에 착안하여 촉매로서의 응용이 검토된 바 있으며, 이러한 SOL-GEL법에 의한 촉매의 제조는 반응의 성격과 요구에 따라 그 제조변수를 달리함으로써 기공구조, 표면적 등과 같은 물리적인 성질을 자유자재로 조절할 수 있으며, 활성금속성분(반응의 활성점)의 효율적 분산을 유도할 수 있을 뿐 아니라[1-3] 열적 내구성이 우수하여 NH_3 를 환원제로 사용하는 실질적인 S. C. R.공정에서 고정원 배가스 처리에 큰 효과가 있을 것으로 기대된다. 전향에서 상술한 바와같이 SOL-GEL 법에 의한 다공성 비정질 재료의 합성은 이상적인 촉매 담체나 촉매로서 여러가지 장점을 보유하고 있다. 그러나 이제껏 SOL-GEL법을 이용한 신재료의 합성에 관한 연구는 결정화 유리, 내열성 복합재료 및 전자센서 등 소재 공학적인 측면에서 주류를 이루고 화학반응을 촉진하기 위한 촉매로서의 응용은 아직 전무한 상태에 있다. 또, 산업용 보일러 또는 내연기관의 고정원에서 배출되는 NO_x 및 SO_x 의 제거는 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계 촉매를 이용하는 S. C. R. 기법이 가장 유망한 공정이다. 그러나 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계 촉매는 350°C 이상에서는 촉매의 성능저하가 급격히 이루어지며 Ammonium Sulfates 등의 형성으로 장치의 부식과 조업의 방해를 초래하는 결점이 있다[4]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로 본 연구에서는 SOL-GEL법을 이용하여 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 계의 다공성 비정질 재료를 합성 절차와 방법 등을 다양하게 변화시키면서 제조하여, 이 신재료로 제조된 SOL-GEL 촉매가 환경 처리용 촉매로서의 응용 가능성에 대해서 타진해봄이 본 연구의 목적이다.

2. 실험

2. 1. SOL-GEL 촉매의 제조

금속 알콕시드를 출발원료로 VTS계의 용액을 제조하기 위하여 주성분인 SiO_2 의 알콕시드는 Tetraethoxysilane(TEOS : Fluka사)을 TiO_2 는 Titanium(IV)isopropoxide(TIP : Fluka사)를 활성성분인 V_2O_5 는 Triisopropoxyvanadyl(TIPV : 高純度사) 등의 1급 시약을 사용하였다(Fig.1). 출발원료 중 가수분해가 느린 TEOS는 균일성을 고려하여 정량적으로 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})]$ 가 되도록 48시간동안 50°C 에서 부분가수분해 시켰다. 이때에 가수분해용 물은 가수

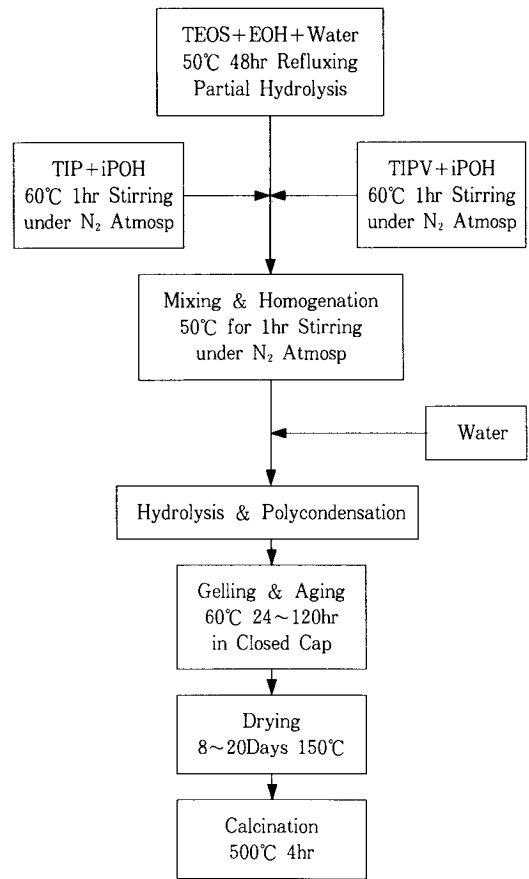


Fig. 1. Flow chart for preparation of dried gel from alcoholic alkoxide solutions.

분해의 균일촉매로서 염산을 사용하여 pH2로 조정된 산성용액을 사용하였다. 그리고 나머지 두 알콕시드는 공기중에서 수분과 급격한 반응을 일으키므로 대기와 접촉을 방지하고 알코올의 증발을 막기 위하여 60°C 에서 질소가스를 유입하면서 환류냉각 시킨다. 위 세가지 금속 알콕시드를 50°C 에서 질소가스를 유입하면서 1시간동안 교반하여 균일하게 혼합된 모액을 제조한다. 여기에 가수분해에 필요한 양의 물을 첨가하여 가수분해, 중축합반응을 거쳐 습겔을 합성한다. 습겔의 충분한 가수분해와 탈에스탈 및 탈알코올 반응과 과상겔체에 미세기공을 균일하게 생성시키고 저 밀봉된 cap에서 24~120 시간동안 숙성시킨 뒤 감량이 2~3%/day 되도록 덮개에 1mm 가되는 구멍을 뚫어 50%의 감량이 발생할때까지 대기중에 방치

Table. 1 Oxide Composition of Synthetic Gels(mol%)

Component /Gel No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
1	79.2	19.80	—	1.00
2	78.4	19.60	—	2.00
3	77.6	19.40	—	3.00
4	76.8	19.20	—	4.00
5	74.25	24.75	—	1.00
6	73.50	24.50	—	2.00
7	72.75	24.25	—	3.00
8	72.00	24.00	—	4.00
9	69.83	29.92	—	0.25
10	69.30	29.70	—	1.00
11	68.60	29.40	—	2.00
12	67.90	29.10	—	3.00
13	67.20	28.80	—	4.00
14	59.85	39.90	—	0.25
15	59.40	39.60	—	1.00
16	58.80	39.20	—	2.00
17	58.20	38.80	—	3.00
18	57.60	38.40	—	4.00
19	49.88	49.50	—	0.25
20	49.50	49.00	—	1.00
21	49.00	48.50	—	2.00
22	48.50	48.50	—	3.00
23	48.00	48.00	—	4.00
24		39.20	58.80	2.00
25		78.40	19.60	2.00

한뒤 1°C/min의 가열속도로 150°C로 승온하여 항량이 될 때까지 건조한다. 이 건조젤을 다시 500°C에서 4시간동안 열처리하여 SOL-GEL 촉매를 제조 하였다. Table1은 구성성분의 mol비 조합과 물의 첨가량을 변화시키면서 제조한 SOL-GEL 촉매를 나타내었다.

2. 2. NO 제거활성의 측정

본 연구에서는 Kato[8]등이 제안한 적분식 미량 반응기와 모조 배가스 합성장치(Fig. 2)로 구성되어 있으며 모조 배가스의 조성은 NO : 500~600ppm, NH₃ : 580~2600ppm, SO₂ : 400~1100ppm, O₂ : 2~3vol%이며 Balance gas는 N₂이다. 또, Space Velocity는 30000hr⁻¹이며 주 반응온도는 300°C, 촉매 사용량은 0.5g이다. NO, SO₂, O₂는 Gas Analyzer model #2000(미국Enerac사)로 분석하였고 NH₃의 분석은 중화 적정법으로 0.5% Boric Acid에 흡수 시킨뒤 지시약의 색깔이 초록색에서 보라색으로 변하는 점을 종말점으로 하였다. 또, 혼합가스의 관내에

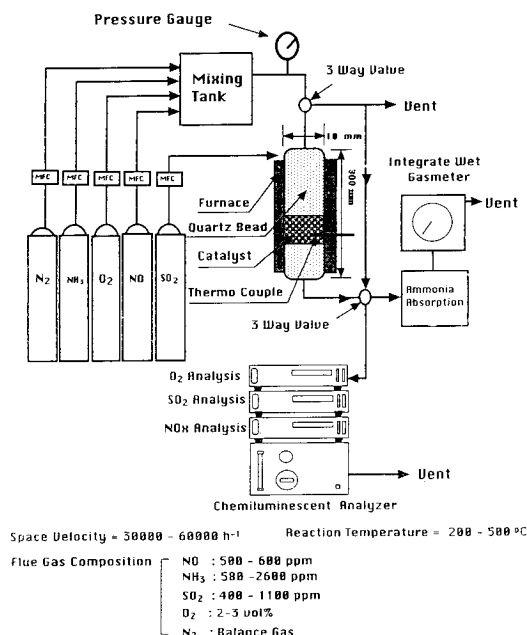


Fig. 2. Schematic diagram of simulated flue gas & catalytic system.

서의 응축을 방지하기 위하여 모든관을 열선으로 감은뒤 Glass Wool로 보온하고 석면으로 단열 하였다.

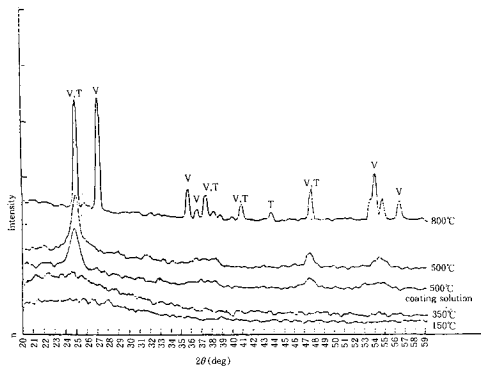
3. 결과 및 고찰

3. 1. SiO₂-TiO₂-V₂O₅ 계 촉매의 특성화

3. 1. 1. 건조 및 열처리 조건에 따르는 표면 결정성의 비교

Screening Test 결과 촉매 기능이 우수한 것으로 판단된 Table1의 Gel No.18의 과상겔체를 기본 시료로 하여 건조(150°C), 350, 500 및 800°C에서 각각 4시간동안 열처리 하였을때 생성된 광물을 검토하고 저 XRD 측정을 하였고 이를 Fig. 3에 나타내었다. 또한, Coating Solution에 대해서는 DTA에서 결정 생성을 나타내는 약한 발열 Peak의 원인을 규명하고 저 500°C에서 열처리한 시료에 대해서 검토하였다.

처리온도가 높은 Gel체의 경우 결정 Peak의 강도는 크지만 500°C에서는 d값이 3.52, 1.84 및 2.01인 VO₂의 생성을 확인할 수 있었고, 또한 Coating Solution의 경우 특성 Peak의 강도가 약하게는 나타나고 있으나 거의 같은 결정상이 생성된 것으로 생각된다. 800°C에서 열처리한 경우 결정 Peak를 검토해보면 VO₂를 제외한 결정 Peak 중에는 d 값이 3.2, 2.43, 2.14에 해당되는 V₂O₄와 3.57, 1.84, 2.55의 V₃O₅ 및



V : VO_2 , V_2O_4 , V_3O_4 , V_3O_7 T : TiO_2 , Ti_3O_5

Fig. 3. XRD patterns of bulk gel heated at various temperature for 4hr.

V_3O_7 등의 Peak가 확인되었고, TiO_2 및 Ti_3O_5 에 해당되는 d 값이 3.52, 1.89, 2.38 및 3.54, 2.19, 2.10 등의 Peak가 확인되었다.

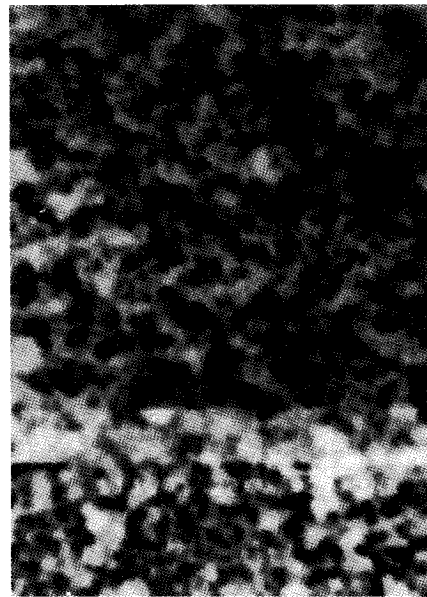
즉, XRD 결과 대기상의 산화 분위기에서 500°C의 가열만으로는 분자량이 보다 큰 산화 바나듐의 Oligomer나 5가의 바나듐 또는 V-Ti계 산화물이 생성되지 않는 것을 알 수 있어 150°C 및 350°C에서 열처리한 괴상 Gel은 결정이 석출되지 않은 무정형임이 확인되었다.

3. 1. 2. 비표면적 및 밀도

건조 Gel 및 열처리한 Gel의 미세구조를 검토하기 위하여 Gel NO.18에 물을 이론량의 4배수로 Gel화시킨 시료에 대한 부피밀도, 기공율 및 비표면적을 측정하였다. 건조 Gel은 부피밀도가 모두 1.0 이하로 참밀도(약 2.7)에 비하면 매우 기공이 많으며, 500°C로 열처리하여도 약 30%의 기공율을 나타내며 800°C의 높은 온도로 처리하면 약 10%까지 떨어지는 하나 다공성의 시료임을 알 수 있었다.

열처리한 Gel체(Gel NO.18)의 주사 현미경 관찰 결과를 살펴보면(Fig.4) 500°C로 열처리한 것은 Gel체가 소결되면서 약간의 응집이 관찰되기는 하나 0.5~1 μ 정도의 기공이 균일하게 분포된 것을 관찰할 수 있었으나 800°C로 열처리한 Gel체는 1 μ 이상 결정 내지는 Gel 입자들이 응집되어 있고, 또한 기공의 분포 상태도 균일하지도 않으며 1 μ 이상의 폐쇄 기공을 형성하고 있음을 관찰할 수가 있었다.

이상의 결과로 미루어보면 500°C로 열처리한 Gel



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of SOL-GEL catalyst with calcination temperature.

a) 500°C b) 800°C

체는 균일한 기공의 분포로 말미암아 가스의 흡착성이 기대되어 촉매로서의 효과가 클 것으로 기대되어진다. 그러나 과도한 열처리는 BET 표면적과 Pore

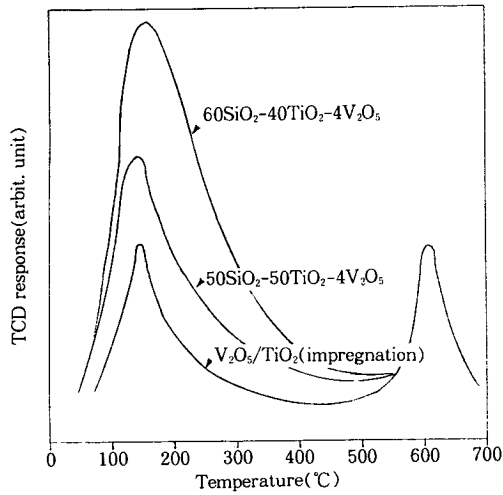


Fig. 5. NH₃ TPD patterns for SOL-GEL and V₂O₅/TiO₂ catalysts.

Volume을 크게 감소시켜 오히려 촉매로서의 사용은 부적당 할 것으로 판단되어진다.

3. 1. 3. NH₃ 탈착 특성

SOL-GEL법에 의해 제조된 촉매의 비표면적 및 균일한 기공의 분포로 미루어 기대되는 가스 흡착성에 따라 함침법으로 제조한 기존의 상업용 촉매인 V₂O₅/TiO₂와 50SiO₂-50TiO₂-4V₂O₅, 60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅의 SOL-GEL 촉매에 대해서 NH₃ 탈착 실험을 하였다.

Fig. 5의 NH₃ 탈착 Peak를 살펴보면 함침법으로 제조한 V₂O₅/TiO₂의 경우는 200°C 부근의 약산점 Peak와 600°C 부근의 강산점의 Peak를 관찰할 수 있는 반면 SOL-GEL 촉매는 약산점 Peak만이 관찰되었다. 또 산량 및 산세기를 살펴보다도 SOL-GEL 촉매의 경우가 V₂O₅/TiO₂ 촉매보다 강한 NH₃ 탈착 Peak를 나타내므로 SOL-GEL법으로 제조한 촉매가 NH₃를 환원제로하는 S. C. R. 조건하에서 촉매의 활성을 기대할 수 있을 것으로 추측된다.

3. 2. Screening Test

3. 2. 1. SiO₂-TiO₂ 몰비변화에 따른 NO 제거활성

SiO₂-TiO₂-V₂O₅는 4mol%로 고정시키고 50SiO₂-50TiO₂-4V₂O₅, 60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅, 70SiO₂-30TiO₂-4V₂O₅에 대해서 NH₃를 환원제로하여 NO의 선택적 환원반응을 위한 활성측정을 실시하였다. 이결과

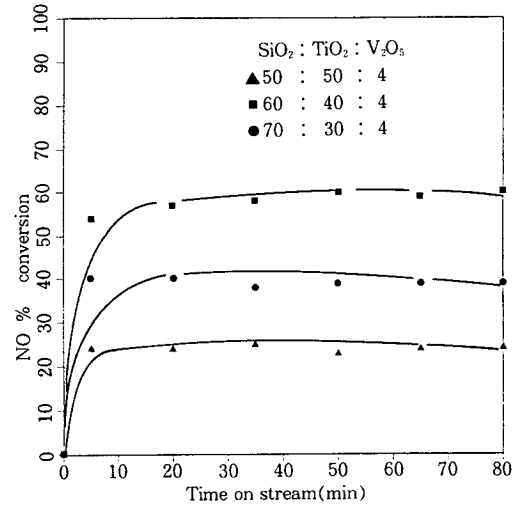


Fig. 6. NO conversion for variations of SiO₂/TiO₂ mole ratio.

Table. 2 BET Surface Area for SiO₂/TiO₂ Mole Ratio

Catalysts (SiO ₂ :TiO ₂ :V ₂ O ₅)	BET area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Mean pore Diameter(A)
50 : 50 : 4	294	0.18	24
60 : 40 : 4	413	0.59	58
70 : 30 : 4	386	0.37	38

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 60SiO₂-40TiO₂-V₂O₅의 SOL-GEL촉매가 약 57%의 NO제거활성을 나타내는 반면 다른 두 sample에 대해서는 활성의 저하를 볼 수 있는데 이는 Silica-Titania의 mixed gel은 응집(agglomeration)을 억제해주고 특히 Silica에 Titania의 첨가는 Vanadia와 Support간의 Interaction을 강하게해서 S. C. R. 공정에서 매우 큰 활성의 증진을 보이며 또, Vanadia중의 환원을 팔목할 만큼 쉽게 한다는 Baiker[9]의 보고로 미루어 SiO₂/TiO₂의 적정 mol비 조합이 활성에 큰 영향을 끼침을 잘 알 수 있었으며, BET surface area 측정 결과를 살펴보면 60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅의 경우가 Table. 2의 BET surface area나 pore volume 등이 다른 두 시료에 비해 우수함을 알 수 있어 활성측정 결과와 서로 일치하고 있다.

3. 2. 2. V₂O₅ 함량 변화에 따르는 NO 제거활성

앞절에서 선정된 60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅ 촉매에 대해 V₂O₅의 함량을 1,2,4,6 mol로 변화시키면서 NO제거 활성을 측정하였다. Fig. 7에서 보듯이 V₂O₅의 함

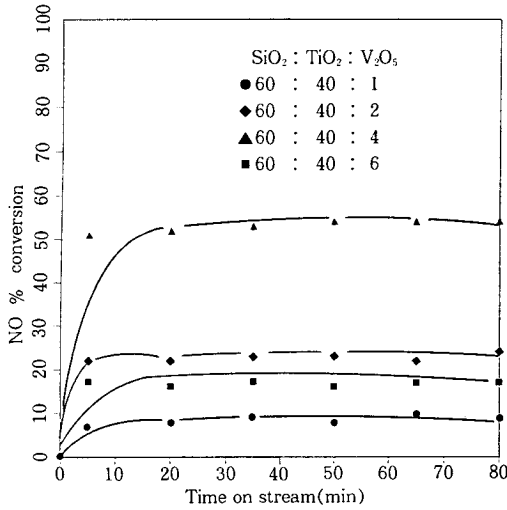


Fig. 7. NO conversion for variations of V_2O_5 contents.

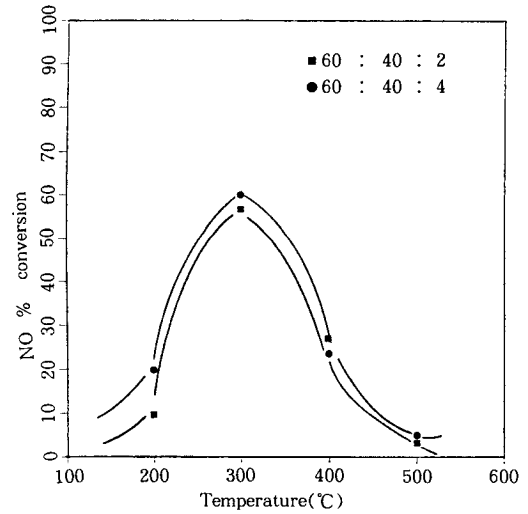


Fig. 9. Temperature dependency for various SOL-GEL catalysts.

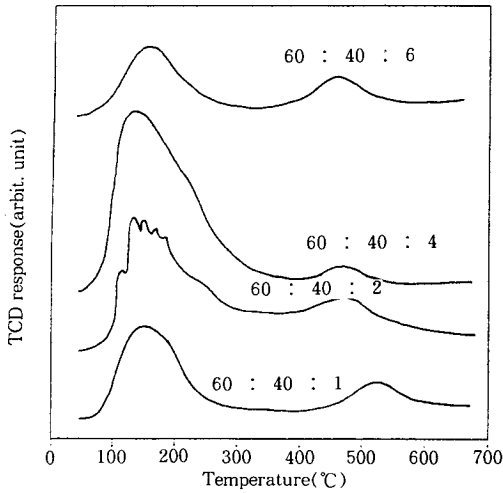


Fig. 8. NH_3 TPD patterns for variations of V_2O_5 contents.

량이 1,2,4,6 mol로 증가할수록 NO 전환율이 증가하지만 과량의 6 mol인 경우에는 오히려 NO 제거활성이 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 반응의 주 활성점이 4 mol까지는 dispersion이 표면에 잘 정렬되어 있으나 과도한 vanadium oxide의 농도는 활성점의 dispersion을 약화시키고, Vanadia의 일부분이 미세결정으로 존재하기 때문에 오히려 촉매활성을 저해한 것으로 사료되며[9] 이는 NH_3 탈착특성(Fig. 8)과도

잘 일치되고 있었으며, 이로 미루어 SOL-GEL 촉매에 있어서 NO 제거 능력은 산점의 세기 및 산량과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다.

3. 2. 3. 반응온도에 따른 활성

위 두 Screening test에서 선정된 $60SiO_2-40TiO_2-4V_2O_5$ 에 대해서 온도를 200~500°C까지 100°C씩 올려가며 활성측정을 한 결과 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 200°C에서 300°C까지는 NO제거 활성이 증가하다가 400°C, 500°C에서는 거의 활성이 나타나지 않고 있다. 이는 200°C는 원활한 촉매반응을 유도하기 위한 반응온도로서는 저온이라 활성이 낮게 나타나고 있으며 400°C, 500°C의 고온에서는 NH_3 가 NO를 선택적으로 환원하는 대신 공존산소와 반응하여 NH_3 가 산화됨으로 인하여 오히려 NO가 생성된 것으로 생각된다. 다시말하면, 최적의 반응온도조건은 300°C이며 그 이하는 활성이 낮고 그 이상은 오히려 NH_3 가 산화되어 NO 제거 활성이 상실되는 부반응이 초래됨을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구에서는 $60SiO_2-40TiO_2-4V_2O_5$ 촉매를 최적의 조성으로 선정하여 반응온도는 300°C로 고정하고 기타의 제변수를 검토였다.

3. 3 Activity

3. 3. 1. 열적처리효과

상업용 V_2O_5/TiO_2 촉매의 경우 담체로 사용하는 TiO_2 는 Anatase Type에서 열적노화로 인하여 Ru-

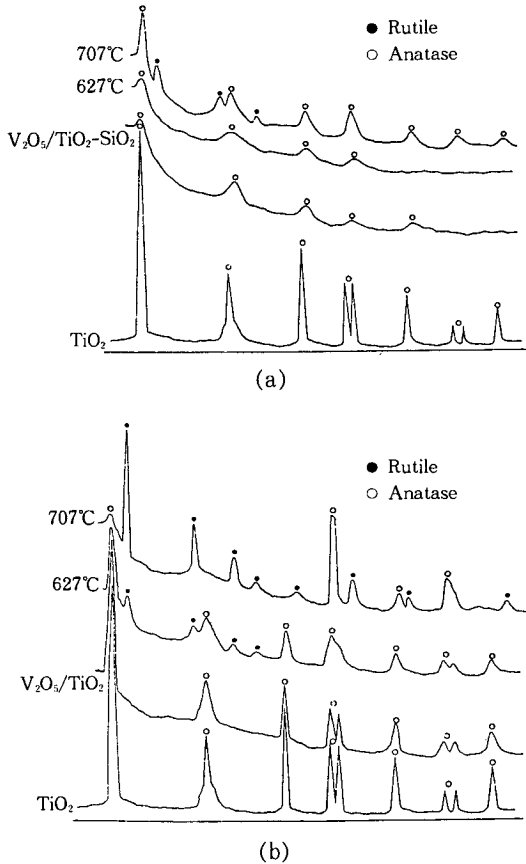


Fig. 10. XRD patterns.
 a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst
 b) SOL-GEL catalyst($60\text{SiO}_2\text{-40TiO}_2\text{-4V}_2\text{O}_5$)

tile로 전이될 경우 상당한 활성 상실이 있다는 결과가 M. Kotter[10] 등에 의해 보고된 바 있다. 이에 따라 $60\text{SiO}_2\text{-40TiO}_2\text{-4V}_2\text{O}_5$ SOL-GEL 촉매와 함침법에 의해 제조된 $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 4mol%에 대해 열적 노화 온도 전후에서의 XRD를 비교해 본 결과 Fig. 10에서 알 수 있듯이 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 는 627°C에서 Anatase에서 Rutile로 변화가 일어나지만 SOL-GEL 촉매는 627°C에서도 여전히 Anatase를 유지하는 우수한 열적 내구성을 보이고 있다. 이를 근거로 실제 반응 온도에서 열적내구성을 알아보기 위하여 $60\text{SiO}_2\text{-40TiO}_2\text{-4V}_2\text{O}_5$ 의 SOL-GEL 촉매를 350°C에서 100시간 공기 존재하에서 thermal aging한 후 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매와 SOL-GEL 촉매에 대해서 NO 제거활성을 측정해 보았다. 상업용 촉매인 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 인 thermal aging 후 활성저하를 볼 수 있는 반면 SOL-GEL 촉매의 경우

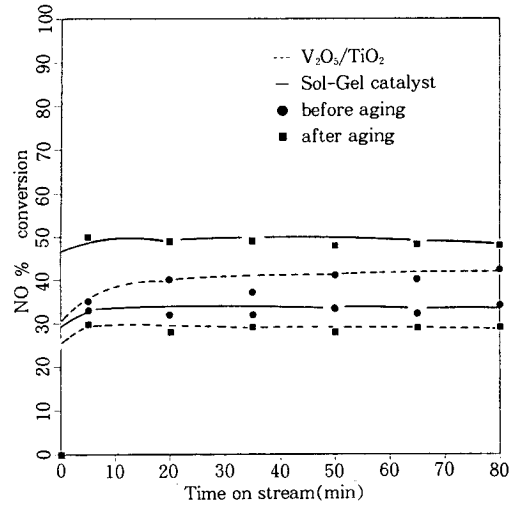


Fig. 11. NO conversions before and after thermal aging for SOL-GEL($60\text{SiO}_2\text{-40TiO}_2\text{-4V}_2\text{O}_5$) and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts.

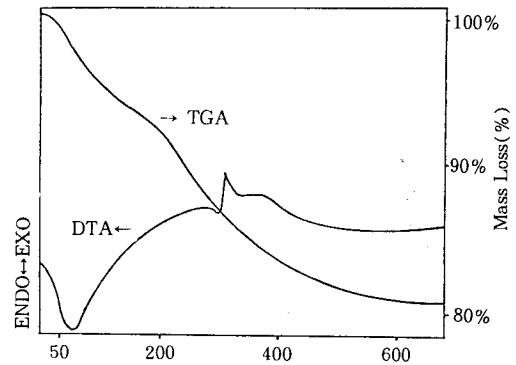


Fig. 12. DTA/TGA curves for dried gel at 150°C.

에는 오히려 35%에서 49%로 약 14%의 활성증가를 보였다(Fig. 12). 이는 DTA, TGA 결과를 살펴 보면 thermal aging 온도인 350°C부근에서 강한 흡열 peak를 보이고(Fig. 12) NH_3 , NO TPD의 결과(Fig. 13, Fig 14)에서도 fresh한 촉매보다도 aging한 촉매의 경우가 모두 NH_3 , NO 탈착량이 늘어남을 알 수 있어 위 두 결과와 일치되었다. 또, ESCA 결과를 살펴보면(Fig.15) 활성성분인 V_2O_5 가 aging한 후 V^{+5} 에서 V^{+3} 로 전이됨을 알 수 있는데 이로 미루어 종래의 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 의 주 활성점과 SOL-GEL 촉매의 주활성점에 있어서는 활성점의 종류가 상이하며 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계에서는 V^{+5} 가 주 활성점인 반면 SOL-

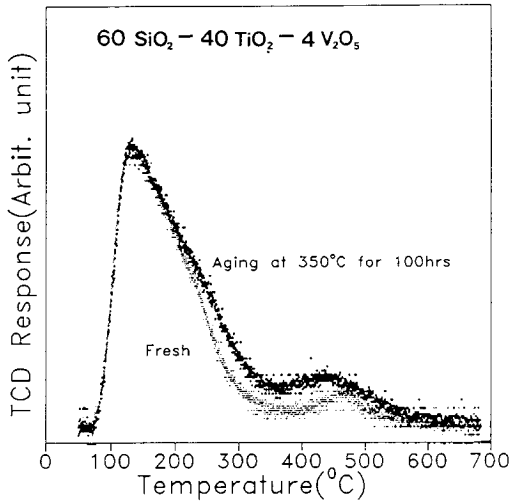


Fig. 13. NH₃ TPD patterns before and after thermal aging(60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅).

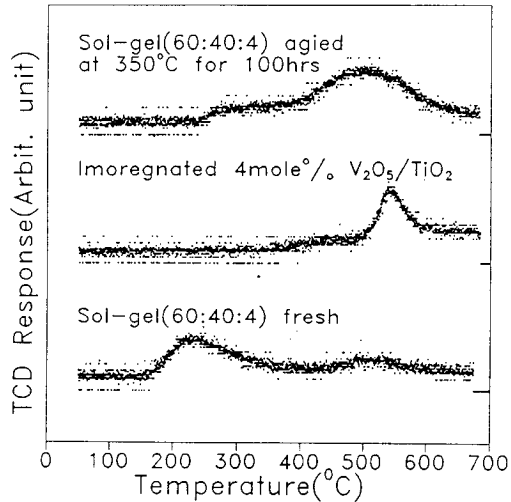
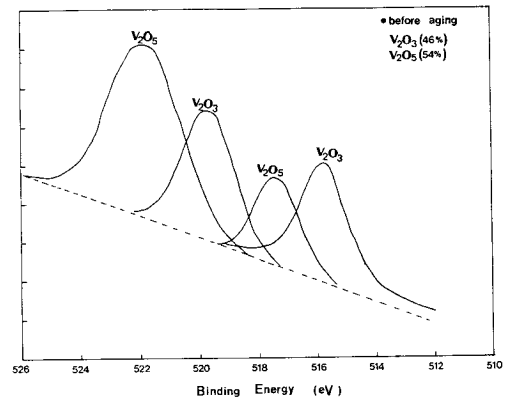


Fig. 14. NO TPD patterns before and after thermal aging(60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅).

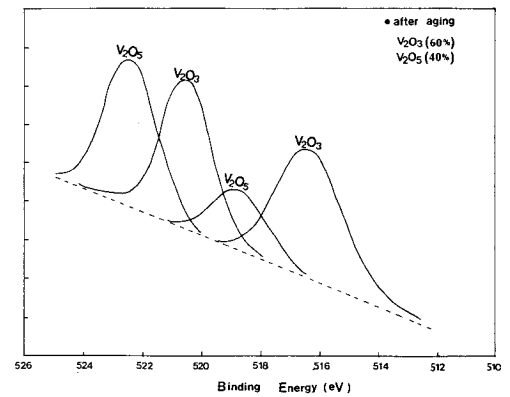
GEL촉매의 경우는 V³⁺가 주활성점으로 사료되며 이는 350°C부근에서 100시간 thermal aging하는 동안 새로이 생성 또는 전이된 것이며 이로인해 활성의 증진이 있었다고 추측하는 바이다.

3. 3. 2. SiO₂-TiO₂-V₂O₅의 SOL을 monolith에 반복 coating 했을시의 NO 제거활성

실질적인 촉매로의 응용을 위해 SiO₂-TiO₂-V₂O₅의 모액을 산화물 기준으로 1wt% 용액이 되도록 무수



(a)



(b)

Fig. 15. ESCA curves for 60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅ before and after thermal aging.

a) before aging b) after aging

에틸알코올로 희석한 용액에 honeycomb type의 cordierite를 dip coating 한 후 관계습도가 95~110% 정도의 항습기중에서 수분을 첨가하여 honeycomb 표면에서 GEL화가 이루어지도록 하였다. 위와같은 조작을 15회까지 반복함으로써 coating횟수 증가에 따른 NO 제거활성의 상관관계를 알아보았다. 이 결과 Fig.16에서 볼 수 있듯이 coating횟수가 늘어날수록 급격하지는 않으나 서서히 NO 제거활성이 증가하여 12회에서 최고(30%)를 나타내지만 이후부터는 오히려 활성이 떨어지고 있다. 이는 반복 coating시 알코올의 증발로 SOL의 점도가 높아져 표면에 고루 coating되지 못하고 crack이 생긴 것으로 생각되어지는 바, coating시 SOL의 점도 및 온도를 일정하게 유지하여 coating한다면 더욱 많은 횟수의 coating이

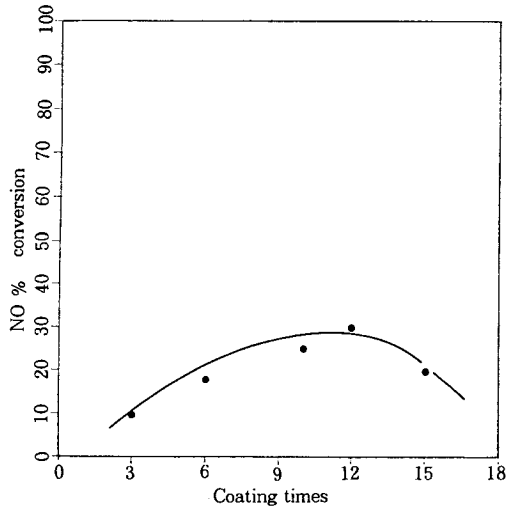


Fig. 16. NO conversions with repeated coating times on the monolith.

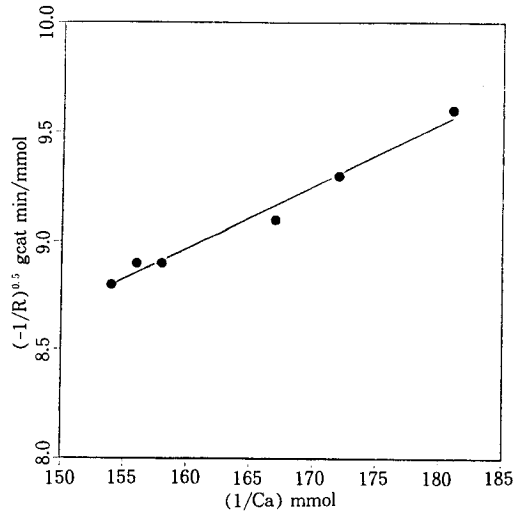


Fig. 18. Linear form of Langmuir-Hinshellwood kinetic model.

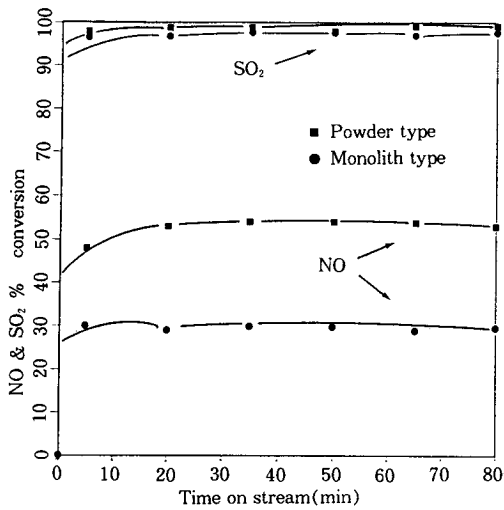


Fig. 17. NOx and SOx simultaneous removal for powder and monolith type catalysis.

가능할 것으로 생각되며 그 결과 powder type의 활성과 유사한 NO 제거 활성을 보일 것으로 기대된다.

3. 3. 3. Powder 및 Monolith type의 SOL-GEL 촉매에 대한 NOx, SOx 동시제거 효과

이번에는 60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅ SOL-GEL 촉매와 이를 12회 coating한 monolith에 대해 NO, SO₂ 동시제거 효과를 알아보았다. Fig.17에서 잘 알 수 있

듯이 powder type과 monolith type 모두 NO 제거 활성은 SO₂를 첨가하기전인 52%와 30%를 유지하면서 SO₂는 99% 이상의 높은 제거율을 보이는 바 SOL-GEL법에 의한 SiO₂-TiO₂-V₂O₅ 촉매가 NOx, SOx 동시제거 효과가 있을 것으로 기대된다.

3. 3. 4. SOL-GEL 촉매상에서의 NO의 환원 속도론

NH₃에 의한 NO의 환원반응은 A_{NO} + B_{NH3} ↔ R_{N2} + S_{H2O}라는 일반적인 식으로 표현할 수 있으며 Langmuir-Hinshellwood의 모델을 적용시켜 4가지 case별로 plotting하여 어느 모델이 가장 선형에 접근하는가를 알아보았다.

CASE 1)

위 모델식은 1) 흡착된 A의 dissociation은 없다. 2) Reverse reaction은 무시한다. 3) Surface reaction이 rate controlling step이다. 4) 흡착, 탈착 또는 표면반응에 대한 표면의 활성이 표면 어디서나 같다. 5) t=0에서 Cr=C_s=0 이다. 6) Ca,Cb는 같은 몰비로 반응한다. 일반적인 Langmuir-Hinshellwood의 총괄 반응속도는 다음과 같다.

$$\text{Overall rate} = (\text{kinetic factor})(\text{driving force group})/(\text{adsorption group})$$

$$-r = K_{sr}K_aK_b(C_aC_b - (CrC_s/K)) / (1 + K_aC_a + K_bC_b + K_rC_r + K_sC_s)^2$$

Table 3 Kinetic linear form by Langmuir-Hinshellwood and Eley-Rideal Model

	Assumption	Kinetic Model	Linear Form
1	Surface Rx. No. diss. of A	$-r = \frac{k_{sr}K_aK_b(C_aC_b - (CrCs/K))}{(1 + K_aC_a + K_bC_b + KrCr + KsCs)^2}$	$\left(-\frac{1}{r}\right)^{0.5} = \frac{1}{K}\left(\frac{1}{C_a}\right) + \frac{K_aK_b}{K}$
2	Adsorption of A No diss. of A	$-r = \frac{K_a(C_a - (CrCs/KC_b))}{(1 + K_aCrCs/KC_b) + K_bC_b + KrCr + KsCs}$	$\left(-\frac{1}{r}\right)^{0.5} = \frac{1}{K_a}\left(\frac{1}{C_a}\right) + \frac{K_b}{K_a}$
3	Adsorption of B No diss. of A	$-r = \frac{K_b(C_b - (CrCs/KC_a))}{(1 + K_aC_a + (K_bCrCs/KC_a) + KrCr + KsCs)}$	$\left(-\frac{1}{r}\right)^{0.5} = \frac{1}{K_b}\left(\frac{1}{C_a}\right) + \frac{K_a}{K_b}$
4	Eley-Rideal Model	$-r = \frac{KCaCb}{1 + KbCb}$	$-r = KCb$

t=0에서 Cr=C_s=0이고 C_a와 C_b는 같은 몰비로 반응하므로

$$-r = \frac{(K_{sr}K_aK_bC_a^2)}{(1 + K_aC_a + K_bC_a)^2}$$

$K^2 = K_{sr}K_aK_b$ 로 대치한다면

$$-r = \frac{(KC_a)^2}{(1 + C_a(K_a + K_b))^2}$$

$$(-r)^{0.5} = \frac{KC_a}{(1 + C_a(K_a + K_b))}$$

rearrange

$$\left(-\frac{1}{r}\right)^{0.5} = \frac{1}{K}\left(\frac{1}{C_a}\right) + \frac{(K_a + K_b)}{K}$$

같은 방법으로 kinetic 모델을 세우고 이를 종합 정리하면 Table 3과 같다.

위에서 선형화시킨 4가지 모델에 대해서 각각을 plotting 해 본 결과 case I의 경우(Fig.18)가 가장 잘 선형에 접근했으며 이때의 선형 방정식은 $y=0.028426x+4.41907$ 이었고 $K=5.93$ (gcat min)⁻¹이며, $K_a=K_b=77.73$ mmol⁻¹이다.

5. 결 론

여러가지 제조변수를 달리하면서 제조한 SOL-GEL 촉매에 대한 Screening test 결과 SiO₂-TiO₂-V₂O₅ 입상 촉매계에서는 SiO₂/TiO₂ 몰비가 3/2으로 제조하는 것이 최적 혼합비임을 알 수 있었으며, 이때 주 활성성분인 V₂O₅의 함량은 4mol% 일때가 최적이었다. 그 이상의 과도한 V₂O₅의 함량은 오히려 활성점의 dispersion을 악화시킴을 활성 및 표면 특성화로써 확인할 수 있었으며, SOL-GEL 촉매에 있어서 NO 제거능력은 산점의 세기 및 산량과 밀접한

관련이 있음을 TPD 결과로 알 수 있었다. Kinetic Study를 통하여 동 촉매계의 반응 model은 (-1/r)과 (1/C_a)의 선형적 관계를 통해서 표면반응이 연속 단계인 Langmuir-Hinshellwood model에 가장 잘 적용됨을 확인 하였다. 350°C에서 100시간 thermal aging 후 V₂O₅/TiO₂ 촉매와 60SiO₂-40TiO₂-4V₂O₅의 SOL-GEL 촉매와의 활성을 비교한 결과 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 활성이 저하된 반면, SOL-GEL 촉매는 오히려 활성이 증진 되었으며, NO TPD 측정결과 그 흡착량이 증가됨을 발견하였다. 또, ESCA 실험결과 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 주 활성점은 V⁺⁵인 반면, SOL-GEL 촉매는 V⁺³가 주활성점으로 사료된다. Monolith위에 반복 coating한 경우 12회까지는 coating 횟수의 증가와 더불어 활성의 증진을 보이나 SOL의 점도 및 온도의 변화로 인하여 이 이상의 경우에 있어서는 coating 표면에 crack을 형성, 활성의 저하를 보였다. 그러나 SOL의 상태를 잘 유지한다면 12회 이상의 coating시에도 고른 기공분포를 가진 monolith type 촉매의 제조로 powder type과 유사한 활성을 보일 것으로 기대되어지며 SOL-GEL 촉매의 NO_x, SO_x 동시제거 효과는 NO 제거 활성면에서 powder type과 유사한 활성을 보이면서 SO₂ 역시 높은 제거 효율을 보이므로 NO_x, SO_x 동시제거 효과가 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. B. W. Johnson, Jr., *Ceramic Bulletin*, **64**, 1597(1985).
2. J. Yang and S. Sakka, *J. Mat. Sci.*, **25**, 1773

- (1993).
3. S. Sakka, "Sol-Gel법에 의한 ceramics의 합성과 촉매" *Shokubai*, 32, No. 5, 2(1990).
 4. S. Kasaoka and E. Sosaoka, *J. Fuel. Soc. Japan*, **61**, 126(1982).
 5. B. E. Handy and A. Baiker, *J. Catalysis*, **133**, 1 (1992).
 6. M. Iwamoto, A. Miyamoto, and Y. Murakami, *J. Catalysis*, **62**, 140(1980).
 7. 作花濟夫, 觸媒, **32**, 2(1990).
 8. A. Kato, S. Matsuda, and T. Kamo, *IEC, Prod. Res. Dev.* **22**, 4007(1983).
 9. A. Baiker, P. Dollenmeier *J. Catalysis*, **111**, 273 (1988).
 10. M. Kotter, H.G. Lintz, and T. Turek, *Appl. Cat.*, **52**, 225(1989).