

## 바나디아 촉매담지 세라믹 캔들필터를 이용한 질소산화물 제거기술

이 동 섭 · 박 진 식  
경운대학교 보건환경전공  
(2007년 5월 14일 접수; 2007년 7월 27일 채택)

### Removal Technology of NO<sub>x</sub> Using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst Impregnated Ceramic Candle Filters

Dong-Sub Lee and Jin-Sick Park

Department of Health & Environmental, Kyungwoon University, Gyeongbuk 730-739, Korea  
(Manuscript received 14 May, 2007; accepted 27 July, 2007)

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst impregnated ceramic candle filters are in principle, capable of performing shallow-bed dust filtration plus a catalytic reaction, promoted by a catalytic deposited in their inner structure. Pilot-scale V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst impregnated ceramic candle filters were prepared, characterized and tested for their activity towards the SCR reaction. The effect on NO conversion of operating temperature, gas hourly space velocity, amount of deposited catalyst, pressure drops and long-term experiment (life of catalytic filter) was determined. The following effects of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst impregnated ceramic candle filters in SCR reaction are observed: (1) It increases the activity and widens the temperature window for SCR. (2) When the content of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst increases further from 3 to 9wt.%, activity of NO increases. (3) NO conversion at first increases with temperature and then decreases at high temperatures (above 400°C over), possibly due to the occurrence of the ammonia oxidation reaction.

Key Words : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, Catalyst impregnated ceramic candle filter, SCR,

#### 1. 서 론

유해가스 제거공정은 촉매를 사용한 고온공정법이 널리 사용되고 있고, 최근에는 고온공정에서 발생하는 유해가스 및 먼지를 제거할 수 있는 고온용 필터의 개발 필요성이 절실히 요구되는바 세라믹 필터에 대한 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>. 유해가스 제거공정에 적용되는 촉매 담지 세라믹필터(이하 촉매필터)는 shallow 와 deep-bed filtration에 기초한 두가지 type으로 나뉜다. Shallow filtration은 촉매의 활성화 작용을 통한 유해가스(NO<sub>x</sub>, VOC, NH<sub>3</sub>, tar etc.)저감과 불활성 먼지(fly-ash)의 분리를 말하며, 필터 표면에서의 집진과 함께 미세기공 속의 촉매 층에서 유해가스를 저감시키는 것을 의미하며 본 연구의 여과 메카니

즘에 해당한다. Deep-bed filtration은 입자상 물질(e.g. diesel soot)을 기공속의 촉매 층에 부착시킴과 동시에 촉매 연소에 의해 제거한다는 개념을 가지고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 두 가지 여과개념은 모두 촉매의 특성, 필터의 재질, 기공크기, 촉매 담지 후의 공기 투과율 감소, 담지방법의 경제성 등을 고려한 최적의 담지방법을 필요로 한다. 특히 고온집진용 필터의 미세기공에 촉매를 입히기 위해 많은 담지방법이 연구되어져 왔다.

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<sup>1)</sup>.

배가스 처리에 있어서 SCR공정과 촉매물질에 대한 연구가 많이 진행되었는데, TiO<sub>2</sub> 위에 기초된 monolith들이며<sup>3)</sup> anatase 형태의 TiO<sub>2</sub>는 활성성분을 지지하기 위해서 높은 표면적 carrier로써 사용되었다<sup>4)</sup>. TiO<sub>2</sub>-based 촉매는 암모니아 합성에서 철산

Corresponding Author : Dong-Sub Lee, Department of Health and Environmental, Kyungwoon University, Gyeongbuk 730-739, Korea  
Phone: +82-54-479-1236  
E-mail: dslee@ikw.ac.kr

화물 촉매처럼 SCR DeNO<sub>x</sub>에 지배적이고 TiO<sub>2</sub>는 SO<sub>x</sub>와 반응하지 않고 NO-NH<sub>3</sub> 반응에 대해 높은 활성도를 보이는 것으로 조사되었다. 특히 TiO<sub>2</sub>-Based 촉매가 넓은 온도범위(200~600°C)에서 SO<sub>x</sub> poisoning에 대한 저항성이 크며 TiO<sub>2</sub>는 SO<sub>3</sub>나 SO<sub>2</sub>에 200°C 이상의 온도에서 반응하지 않는다. 따라서, SO<sub>x</sub>가 포함된 배가스에 장기간 노출에 그들의 구조를 유지할 수 있다. NH<sub>3</sub>에 의한 NO의 SCR에 대한 TiO<sub>2</sub>-Based 촉매들은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 기타의 group 으로부터 선택되어진다<sup>5)</sup>. TiO<sub>2</sub>-Based 촉매들은 높은 산소 농도와 200~500°C 온도범위에서 NO와 NH<sub>3</sub> 사이의 반응에 대해 높은 활성도와 선택도를 보여주고 있고 TiO<sub>2</sub>는 피독현상에 대한 저항과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 효과적으로 분산시킬 수 있기 때문에 가장 폭넓게 연구되고 있다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 기술의 모든 적용에 있어서 고온은 핵심 설계 인자인데 이는 TiO<sub>2</sub>의 anatase(높은 표면적) 형태가 비가역적인 비활성을 일으키는 rutile(낮은 표면적) 형태로 전환되기 때문이다. Vanadium oxide 촉매에 있어서, SO<sub>2</sub> 저항성은 담체(support)의 성상에 매우 민감하다. 예를 들면, 알루미늄이나 SO<sub>2</sub>에 의한 aluminum sulfate의 생성으로 쉽게 비활성화 된다<sup>6)</sup>. 주요 산화물로서 titania를 이용한 몇가지 산화물은 NO의 SCR을 위한 support로써 널리 사용되고 있다. 지지체에서 하나 이상의 추가적인 산화물의 혼합은 기계적인 성상과 촉매 성능을 증가시키는 것이 목적이다. 소량의 SiO<sub>2</sub>는 titania support 위에 brønsted acid의 상대적 인 농도와 BET 표면적을 증가시킨다<sup>7)</sup>. 또한, SiO<sub>2</sub>는 촉매 마모(attrition)에 저항성을 증가시키는데 사용된다. Vanadia는 monolayer coverage에 요구되는 양보다 낮은 농도에서 촉매에 추가된다. 그리고 redox cycle을 통한 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로의 선택적인 변환을 촉매화 한다<sup>8)</sup>. 매우 높은 crystallinity titania가 진보된 촉매적 성능을 위해 요구되고 지지체 위에 vanadia의 증가된 확산에 기여한다고 조사되었다<sup>9)</sup>.

Shikata et al. (1983)은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매의 DeNO<sub>x</sub> 효율을 비교하였다<sup>10)</sup>. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매의 활성이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 보다 높았으며 약 40°C 낮은 온도에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매와 같은 활성을 나타냈다고 보고하였다. TiO<sub>2</sub>의 조촉매 효과는 담지량 3wt.%에서 최대값을 보이며 실리카 표면의 특별한 활성점의 비활성화를 막아주는 것에 의하여 나타나는 것으로 조사되었다. Nicolas et al. (1999)은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 복합 담체를 가지고 실험을 수행하였는데 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 담체 중에서 Al과 Si의 비율을 변화시켰을 때 NO<sub>x</sub> 전환율(NO, NO<sub>2</sub>)과 N<sub>2</sub> selectivity 활성에 미치는 영향을 측정하였고 담체

에 따른 영향을 평가하였다.

SO<sub>2</sub> 산화반응은 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>양이 증가할수록 활발하며 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 반응시간이 증가할수록 배가스 중의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 침적에 의해 SO<sub>2</sub>의 산화반응 속도는 증가한다. 일반적으로 아황산가스가 NO의 환원반응 촉매를 비활성화 시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 비활성화는 아황산가스의 산화반응에 의하여 발생하는 SO<sub>3</sub>가 촉매표면에서 반응하여 활성점을 포함하는 미세기공을 막는 것에 의하여 나타나게 된다. 또는 알칼리 염의 촉매 표면 침적에 의하여 비활성화가 나타나기도 한다.

이러한 연구결과를 토대로 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>-Based V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매필터를 이용한 NO<sub>x</sub> 처리에 중점을 두어 최적 제거효율을 나타낼 수 있는 영향인자를 조사하고, 필터제조에 있어 필터가 가지는 물리적 특성을 파악하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 필터제조

본 실험에 사용된 TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>촉매필터는 집진을 위한 섬유형 세라믹 캔들필터에 촉매기능을 부여하여 먼지 및 유해가스를 동시에 처리할 수 있는 필터로서 개발되었다. 외경 60 mm, 내경 40 mm, 길이 1000mm인 섬유형 세라믹 캔들필터에 titanium isopropoxide와 H<sub>2</sub>O와의 축중합반응을 이용하여, TiO<sub>2</sub>담체는 titanium isopropoxide(Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, 98%, Junsei), 에틸알콜(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.9%, 덕산), 분산제인 diethanolamine(DEA, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>NH, 99%, YAKURI)과 물이 첨가된 혼합용액으로 제조하였다. TiO<sub>2</sub>가 담지된 섬유필터에 ammonium vanadate(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 99%, Junsei)를 이용하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매를 시편무게기준 x wt.%로써 흡착법으로 담지하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매필터를 제조하였다. 촉매필터는 촉매담지 후 건조시 내부기공을 통하여 표면으로 이동하여 생기는 촉매의 불균질 분포와 이로 인한 차압 증가를 막기 위하여 상온에서 건조하였고, 적용장치 실험에 사용하기 전에 air 노출 하에 600°C에서 4시간 이상 동안 산화시킨 후 사용하였다. 제작된 섬유형 세라믹 캔들필터의 물리적 특성과 재원은 Table 1, 촉매필터의 물성은 Table 2, 그리고 섬유형 세라믹 캔들필터와 촉매필터의 제조방법은 Fig. 1에 나타나 있다.

### 2.2. 실험방법

분체/가스 공급부는 반응가스인 NO, SO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> base)와 NH<sub>3</sub>의 cylinder, 1차 적정압력으로의 감압을 위한 pressure regulator, 유량조절을 위한 ball-type 유량계, 분체 자동공급장치 그리고 탈진 시 펄스 압을 차단하기 위한 pneumatic valve로 구성되어 있다.

바나디아 촉매담지 세라믹 캔들필터를 이용한 질소산화물 제거기술

Table 1. Properties of ceramic candle filter

material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Outside diameter (mm)	60
Inside diameter (mm)	40
Length of element (mm)	1000
Length of collar (mm)	37
Weight / surface area (g/m <sup>2</sup> )	2517
Weight / element (g)	500
Thickness (mm)	10
Pore volume (%)	90
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.20
Surface area/ element (m <sup>2</sup> )	0.19

Table 2. Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst impregnated ceramic candle filter

구분	G4-12	G4-13	G7-1	G7-8	G4-6
catalyst weigh (support base)wt.%	3	5	7	9	10
support weight (filter base)wt.%	20	20	20	20	20
porosity (%)	91.3	89.7	89.2	87.2	88.7
prior to support loading air permeability(cc/min · cm <sup>2</sup> · 10cmH <sub>2</sub> O)	600				
after support loading air permeability (cc/min · cm <sup>2</sup> · 10cm H <sub>2</sub> O)	570-520				
after CuO loading air permeability (cc/min · cm <sup>2</sup> · 10cm H <sub>2</sub> O)	480	460	450	445	440
specific surface area (m <sup>2</sup> /g) (TiO <sub>2</sub> : 26.6 m <sup>2</sup> /g)	11.6	-	-	-	-

가스들은 mixing chamber를 통해 균일한 유동의 흐름을 만들어 일정한 공급량과 농도를 유지되도록 하였으며, 유입되는 배 가스의 수분 등의 영향을 최소화하기 위해 배관에 electric band을 장착하였다.

반응기 본체는 환원제로 주입되는 암모니아가 반응기 재질과 반응하여 부반응을 일으키는 것을 최소화하기 위해 SUS310S 재질로 제작하였고, 장착되는 촉매필터는 여과속도가 증가할 시 flange 부분에서의 유동이 문제점으로 예상되므로 필터 flange 하단부에 세라믹 paste와 세라믹 가스켓을 도포하고 weight를 장착해 작동 시 기계적 충격을 완화시켰으며, 본체와 촉매필터 사이에 두께 2~3 mm 정도 세라믹 섬유를 씌워서 집진 또는 탈진 시 상호 마찰

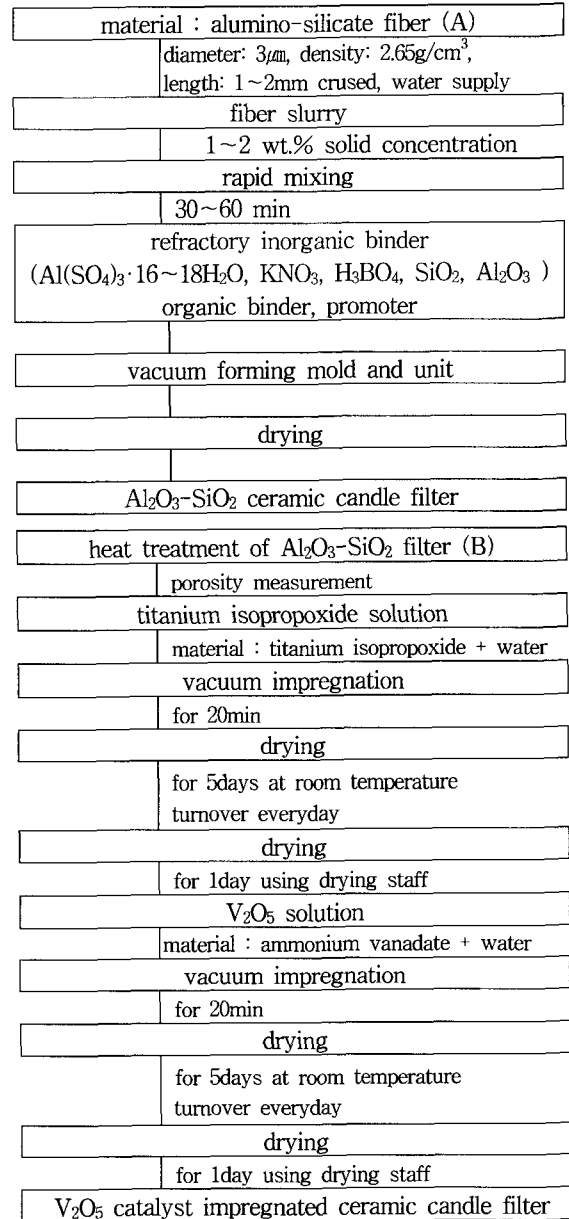


Fig. 1. Manufacturing process of (a) ceramic candle filter and (b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst impregnated ceramic candle filter.

에 의한 촉매필터의 마모 손실을 최소화하였다.

분석측정부는 반응기 입·출구의 각종 gas 농도 분석을 위해 NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>의 분석이 가능한 IMR 3000P gas analyzer를 이용하여 실시간으로 data logging을 통해 자료를 축적하였다. 가스분석기는 probe와 heating tube를 통해 유해가스를 펌프로 흡입해 오염물질별 센서에 의해 농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. $TiO_2/V_2O_5$ 필터촉매 특성

본 연구에서는 세라믹 캔들필터에  $TiO_2$ 를 담지하고 여기에  $V_2O_5$  촉매를 담지시켰다.  $V_2O_5$  촉매 담지를 위해 ammonium vanadate를 담지시킨 결과, 촉매담지 직후에는 노란색을 나타내다가 약 24 시간이 경과된 후 필터표면에 약간의 얼룩이 나타나고 건조시간이 길어짐에 따라 필터는 남색을 나타내는데, 이것은 바나디아 이온의 산화에 의한 것으로 추정된다.

$TiO_2$  담체가 담지된 필터의 공기투과율은 Table 2에 500~520 cc/min · cm<sup>2</sup> · 10cmH<sub>2</sub>O로 나타났으며 촉매량이 증가할수록 440~480cc/min · cm<sup>2</sup> · 10cm H<sub>2</sub>O로 공기투과율이 감소하였다.  $TiO_2$  담체만 담지한 필터와  $V_2O_5$  촉매가 3 wt.% 담지된 필터 비교 시, 촉매가 담지된 시편의 비표면적이 50% 정도 크게 감소하였다.

Fig. 2는 촉매필터의 XRD 측정결과이다.  $V_2O_5/TiO_2$  촉매필터를 보면 산화전(담체 담지후 열처리)의 peak는 anatase의 피크가 나타났으나, 산화후에는 rutile의 피크가 나타나  $TiO_2$  담체가 anatase에서 rutile로 전이되었음을 알 수 있다. 그러나  $V_2O_5$ 의 주 피크인  $2\theta = 20.2, 26.1, 31.0^\circ$ 에서는 피크가 나타나지 않는데, 이는  $V_2O_5$ 가 시편무게기준으로 3wt.%로 담지된 양이 적은 것이 원인으로 조사되었다.

Fig. 3은 유체의 온도와 여과속도에 따른 촉매필터의 차압자료로써, 온도와 여과속도 증가에 따라 비례적으로 차압이 증가함을 나타내고 있고, 촉매담지량이 증가할수록(G7-8>G7-1>G4-12) 차압이 증가하였다. 이러한 결과는 촉매필터가 섬유형인 다공성구조를 지니고 있음으로 해서 먼지 및 NO가스를 동시에 처리하는데 적합함을 나타내는 결과이다. 따라서 대기오염 방지 설비의 필터 차압변화가 생산품의 처리능력에 직접적으로 영향을 미치는 유리용해로, 비철용해로 등에는 baseline 차압과 집진과 탈진시의 차압변화 등을 최소화할 수 있는 자동 제어 시스템이 필요할 것으로 사료된다.

#### 3.2. $TiO_2/V_2O_5$ 촉매필터의 NO 전환율

실제 촉매 공정에 적용하기 위해서는 원물질(촉매와 담체) 자체뿐만 아니라 운전 조건에 따라 활성도가 달라질 수 있으므로 다양한 촉매담지량과 운전 변수의 변화를 통한 NO 전환율, 먼지 및 SO<sub>2</sub> 공급 시 촉매 활성도, 2개월간의 유해가스 연속공급 시 촉매활성변화 등의 결과를 도출하였다.

상업적인 SCR 시스템은 일반적으로 NO<sub>x</sub>를 80~90% 제거할 수 있게 설계되어진다. SCR 성능에 영향을 미치는 인자로는 반응기내 산소 농도, NH<sub>3</sub>/NO

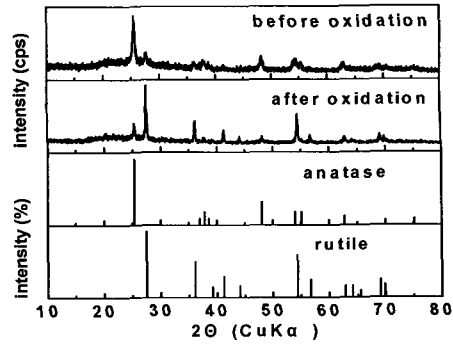


Fig. 2. XRD patterns of 3 wt.%  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst impregnated ceramic candle filter.

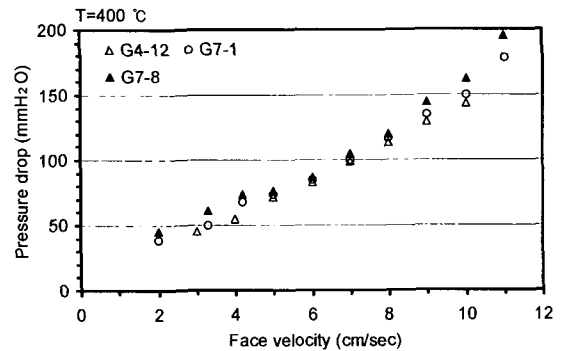


Fig. 3. Pressure drops of  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst impregnated ceramic candle filters.

몰비, 반응온도, 담체의 종류, 촉매담지량, 담체의 종류, 피독현상, 비활성화, 그리고, 촉매수명 등이다<sup>11)</sup>. 이 중 반응온도는 일반적으로 주어진 반응조건에서 촉매의 활성도 및 선택도 등의 특성을 비교할 수 있는 척도이다. 보편적인 SCR 촉매시스템들은 연도가스에서 산소 존재시에 암모니아 또는 SO<sub>2</sub>의 불만족스러운 반응을 피하기 위해서 300℃와 380℃사이에서 작동한다<sup>12)</sup>.

Fig. 4~7은 촉매필터의 NO 전환율 결과로써, 300~350℃ 온도구간에서 가장 좋은 효율을 보였으며 환원제로 주입된 NH<sub>3</sub>가 400℃이상의 온도구간에서는 암모니아의 산화반응이 급격하게 진행될 뿐만 아니라 암모니아의 산화로 부가적으로 생성되는 NO의 양이 증가하므로 NO 전환율이 감소하였다. 이들 촉매필터의 NO 저감은  $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ 의 반응 메커니즘을 통해서 이루어졌다<sup>13,14)</sup>.

바나듐 촉매 담지량에 따른 촉매필터의 활성변화는 10wt.%를 제외하고는 3, 5, 7, 9, wt.%의 촉매함량에서 담지량이 많을수록 전환율은 증가하였지만 급격한 차이를 나타내지는 않았다. 촉매함량을

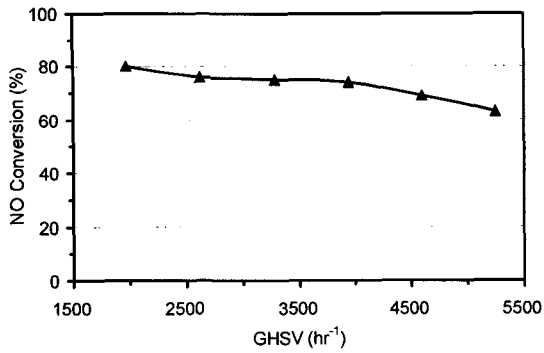


Fig. 4. NO conversion of G4-12  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst impregnated ceramic candle filter at 300°C and different space velocities.

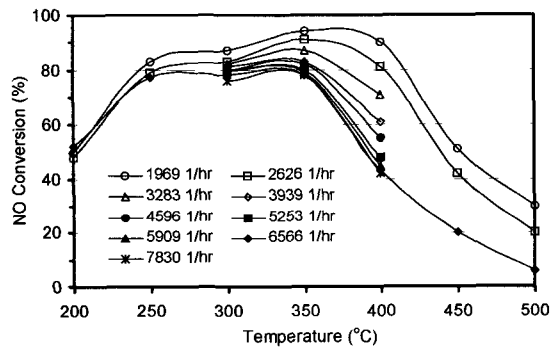


Fig. 5. NO conversion of G4-13  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst impregnated ceramic candle filter at different temperatures and space velocities.

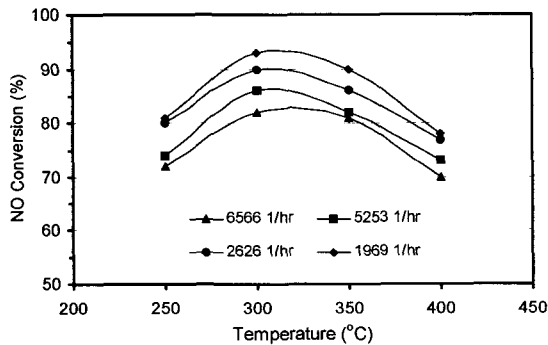


Fig. 6. NO conversion of G7-1  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst impregnated ceramic candle filter at different temperatures and space velocities.

크게 할수록 촉매활성도 증대가 급격히 이루어질 것이라는 예상과는 달랐으며 이러한 결과는 촉매와 필터의 물리화학적 구조 및 성상 그리고 분산정도가 중요함을 제시하는 것이다. 촉매담지의 경우 절

대적인 양보다는 얼마나 고르게 촉매를 담지 하는가와 제조시 균질한(표준화된)촉매 제조 가능성이 중요한 인자임을 나타내고 있다.

본 실험결과에서는 적정 담지량은 5~9wt.%, 최적온도구간 300~350°C, 공간속도는 1969, 2626  $hr^{-1}$ 으로 나타났다. 또한, 바나듐 담지함량과 상관없이 저온(350°C까지)에서의 활성은 증가하는 반면 400°C 이상의 고온영역에서의 활성은 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 고온의 영역에서는 NO의 환원반응보다는  $NH_3$ 의 산화반응이 주 반응으로 작용하기 때문이다<sup>15)</sup>. 공간속도에 따른 NO 전환율을 살펴보면, 공간속도가 증가하면서 전환율이 감소하는데 이는 모든 촉매필터의 일반적인 경향으로 공간속도가 증가함에 따라 반응가스가 촉매와 접촉하는 시간이 짧아져 그만큼 반응이 덜 일어나기 때문이다.

$V_2O_5/TiO_2$  촉매의 활성은  $NH_3$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ , 입자상 오염물질, 여과속도 등 반응인자와 공정 운전변수에 의해 영향을 받을 뿐만 아니라 부가적인 첨가제에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히  $SO_2$ 에 의한 SCR 촉매의 활성저하에 대한 연구는 이미 많이 진행되어 왔으며,  $SO_2$ 는 그 자체로 반응물과 반응하거나 산화되어 촉매 표면의 기공을 막음으로써 촉매의 활성 저하를 가져옴을 보고하였다. 이러한  $SO_2$ 에 의한 활성저하는 촉매담지의 영향을 많이 받는데  $SiO_2$ 나  $TiO_2$  등은 담체로 잘 알려진  $Al_2O_3$ 에 비하여 상대적으로 우수한 내구성을 보이는 것으로 알려져 있다. 따라서 촉매 활성저하는 촉매 상에 침적되는 황(S) 함량과 직접 관련이 있으며 황 함량이 높아지면 촉매의 표면적이 감소하여 활성저하 현상이 나타나는 것으로 보고되고 있다<sup>11)</sup>. 이러한 비활성화 반응은  $SO_2$ 가  $SO_3$ 로 산화되어 활성점을 포함하는 미세기공을 막는 것에 의하여 나타나게 되듯이, 석탄의 회분에 포함된 알칼리염도 촉매표면에 흡착되어 촉매의 활성을 감소시키는 경우도 있다. 이에  $SO_2$ 와 입자상 물질인 먼지에 내구성이 있다고 알려진  $V_2O_5/TiO_2$  필터를 사용하여  $SO_2$ 와 먼지가 공급된 상태에서 NO 제거효율을 측정하여 필터의 기공막힘 현상을 파악하고자 하였다. Fig. 8은 단계적인 NO만의 제거,  $SO_2$  공급시 NO의 제거, 먼지공급 시 NO의 제거 그리고 먼지와  $SO_2$  모두 공급시 NO의 제거효율을 파악하였다.  $SO_2$ 와 먼지 모두가 공급될 때가 나머지 조건보다 더 낮은 NO 전환율을 보여주지만 활성도가 그리 줄지는 않음을 보여주고 있다.  $SO_2$ 가 공급시가 먼지만 공급될 때 보다 더 낮은 활성을 보이고 있으며  $SO_2$ 가 먼지보다는 더 촉매의 활성을 감소시킴을 확인할 수 있어 연도가스 속에 포함된 오염물질 종류에 따

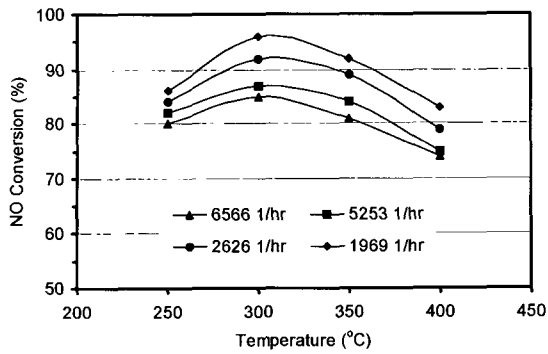


Fig. 7. NO conversion of G7-8  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst impregnated ceramic candle filter at different temperatures and space velocities.

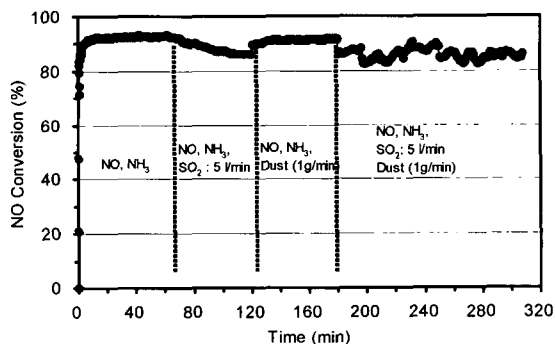


Fig. 8. NO conversion of G7-1  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst impregnated ceramic candle filter in the presence of  $SO_2$  and dust at  $300^\circ C$  and space velocity  $2626 hr^{-1}$ .

른 활성정도를 파악할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 섬유형 세라믹 캔들필터에 흡착법을 이용하여  $V_2O_5/TiO_2$  촉매필터를 제조하고 오염물질에 대한 활성도를 조사하였다.

1) 촉매필터 물성특성을 살펴보면,  $TiO_2$  담체가 담지된 필터의 공기투과율은 촉매량이 증가할수록 공기투과율이 감소하였다.  $TiO_2$  담체만 담지한 필터와  $V_2O_5$  촉매가 3 wt.% 담지된 필터 비교시, 촉매가 담지된 시편의 비표면적이 50% 정도 크게 감소하였다.

2) 촉매필터의 XRD 측정결과는  $V_2O_5/TiO_2$  촉매필터를 보면 산화전(담체 담지후 열처리)의 피크는 anatase의 피크가 나타났으나, 산화후에는 rutile의 피크가 나타나  $TiO_2$  담체가 anatase에서 rutile로 전이되었음을 알 수 있다.

3) 유체의 온도와 여과속도에 따른 촉매필터의 차압은 온도와 여과속도 증가에 따라 비례적으로 차압이 증가함을 보였으며, 촉매담지량이 증가할수록( $G7-8 > G7-1 > G4-12$ ) 차압이 증가하였다. 이는 촉매필터가 섬유형인 다공성구조를 지니고 있음으로 해서 먼지 및 NO가스를 처리하는데 적합함을 보이는 결과이다.

4) 촉매필터의 NO 전환을 결과로써,  $300 \sim 350^\circ C$  온도구간에서 가장 좋은 효율을 보였으며 환원제로 주입된  $NH_3$ 가  $400^\circ C$  이상의 온도구간에서는 암모니아의 산화반응이 급격하게 진행될 뿐만 아니라 암모니아의 산화로 부가적으로 생성되는 NO의 양이 증가하므로 NO 전환율이 감소하였다. 실험결과 적정 담지량은 5~9wt.%, 최적온도구간  $300 \sim 350^\circ C$ , 공간속도는 1969, 2626  $hr^{-1}$ 으로 나타났다. 또한 공간속도에 따른 NO 전환율을 살펴보면, 공간속도가 증가하면서 전환율이 감소하는데 이는 모든 촉매필터의 일반적인 경향으로 가스상 오염물질 처리필터로서의 가능성을 보였다. 또한 상기의 실험결과를 토대로 촉매필터의  $NO_x$  제거 실 공정 적용 시 온도, 유량, 먼지농도, 가스농도에 따른 NO 전환율을 조절할 수 있는 설계인자로 활용한다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Saracco G., 1999, Coupling catalysts and high-temperature resistance filters, High Temperature Gas Cleaning, Edited by Achim D. et al., Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, Germany, 627-640.
- 2) Ronald M. H., Farrauto R. J., 1995, Catalytic air pollution control - commercial technology, Van Nostrand Reinhold Publishers, New York, 11-15.
- 3) Hums E., Joisten M., Müller R., Sigling R., Spielmann H., 1996, Innovative lines of SCR catalysis :  $NO_x$  reduction for stationary diesel engine exhaust gas and dioxin abatement for waste incineration facilities, Catalysis Today, 27, 29-34.
- 4) Forzatti P., Nova I., Beretta A., 2000, Catalytic properties in de $NO_x$  and  $SO_2-SO_3$  reactions, Catalysis Today, 56, 431-441.
- 5) Nakajima F., Hamada I., 1996, The state-of-the-art technology of  $NO_x$  control, Catalysis Today, 29, 109-115.
- 6) Zhu Z., Liu Z., Liu S., Niu H., 1999, A novel

- carbon-supported vanadium oxide catalysts for NO reduction with  $\text{NH}_3$  at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, L229-L233.
- 7) Liu Z., Tabora J., Davis R. J., 1994, Relationships between microstructure and surface acidity of Ti-Si mixed oxide catalysts, *J. Catalysis*, 149, 1, 117-126.
  - 8) Topsøe N. Y., Dumesic J. A., Topsøe H., 1995, Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia II. studies of active sites and formulation of catalytic cycles, *J. catalysis*, 151, 241-252.
  - 9) Handy B. E., Baiker A., Martin M. S., Wokaun A., 1992, Vanadia supported on  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  mixed oxide gels : structure of the dispersed phase and activity for the selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ , *J. Catalysis*, 133, 1-20.
  - 10) Shikada T., Fujimoto K., Kunugi T., Tominaga H., 1983, Reduction of nitric oxide with ammonia on silica-supported vanadium oxide catalysts, *J. Chem. Tech. biotechnol.*, 33A, 446-454.
  - 11) Bosch H., Janssen F., Kerkhof F., Oldenziel J., Ommen J., Ross J., 1986, The activity of supported vanadium oxide catalysts for the selectivity reduction of NO with ammonia, *Applied Catalysis*, 25, 239-248.
  - 12) Blanco J., Bahamonde A., Alvarez E., Avila P., 1998, Two-bed catalytic system for  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  removal, *Catalysis Today*, 42, 85-92.
  - 13) Blanco J., Avila P., Suarez S., Martin J. A., Knapp C., 2000, Alumina- and titania-based monolithic catalysts for low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 235-244.
  - 14) Stefan B., Hammer T., 2000, Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$  catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 101-111.
  - 15) Inomata M., Miyamoto A., Murakami Y., 1981, Determination of the number of V=O species on the surface of vanadium oxide catalyst 2.  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalysts, *J. Phys. Chem.*, 85, 2372-2377.