

산화구리 촉매담지 세라믹 캔들필터를 이용한 NO 제거

Removal of NO Using CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ Catalyst Impregnated Ceramic Candle Filters

홍민선 · 문수호* · 이재춘¹⁾ · 이동섭²⁾

아주대학교 환경 · 도시공학부, ¹⁾명지대학교 무기재료공학과,

²⁾경운대학교 보건환경학부

(2003년 12월 30일 접수, 2004년 4월 7일 채택)

Min-Sun Hong, Su-Ho Moon*, Jae-Chun Lee¹⁾ and Dong-Sub Lee²⁾

School of Environmental · Urban Engineering, Ajou University

¹⁾*Department of Inorganic Materials Engineering, Myungji University*

²⁾*School of Health & Environment, Kyungwoon University*

(Received 30 December 2003, accepted 7 April 2004)

Abstract

The CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalyst impregnated ceramic candle filters for nitrogen oxides removal were prepared by porous mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂) support and CuO catalyst deposited on this support to achieve uniformly dispersed CuO deposition, which are impregnated into the pores of available alumino-silicate ceramic candle filter. The CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalyst impregnated ceramic candle filters were characterized by XRD, BET, air permeability, pore size, SEM and catalytic tests in the reduction of NO_x by NH₃. The observed effects of CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ impregnated ceramic candle filters in SCR reaction are as follows : (1) when the content of CuO catalyst increased further, activity of NO increased. (2) NO conversion at first increased with temperature and then decreased at high temperatures (above 400°C), possibly due to the occurrence of the ammonia oxidation reaction. (3) In pilot plant test for 3 months, NO conversion was greater than 90%.

Key words : CuO, Catalyst, Ceramic candle filter, Mullite, SCR, Activity, NO conversion

1. 서 론

화력발전소, 소각로 및 각종산업체에서 발생되는

고온배가스 배출량은 크게 증가하고 있다. 이들 배
가스에는 인체에 유해한 미세먼지 이외에도 NO_x,
SO_x, HCl, VOCs 같은 유해가스가 상당량 포함되어
있어 심각한 환경오염문제를 유발하고 있다. 이중 고
정원으로부터 배출되는 NO_x 저감기술은 모노리스
촉매를 사용하여 암모니아를 주입함으로써 NO_x를
줄이는 SCR 공정이 효율과 선택성으로 인해 효과적

* Corresponding author

Tel : +82-(0)31-219-2407, E-mail : munyoung@madang.ajou.ac.kr

임이 알려져 있다(Pio *et al.*, 2000; Busac *et al.*, 1999). SCR 공정은 NOx가 환원 처리되어 궁극적으로 무해한 N₂로 배출되는 것이 이 공정의 개요이다. 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reduction; SNCR)도 사용될 수 있지만, 고온을 요구하기 때문에 일부 공정에 적용되고 있을 뿐이다. SCR 공정의 핵심은 어떤 촉매를 사용하는 가이다. SCR 공정에서 촉매와 함께 NH₃, H₂, CO 또는 H₂S가 환원가스로써 사용되어질 수 있으나 현재 가장 널리 실시되는 연구는 배가스를 촉매가 담지된 지지층에 접촉시키면서 NH₃ 가스를 주입해서 NOx를 N₂와 H₂O로 환원시키는 방법으로서 200~400°C 온도에서 운전되며 NOx를 80% 이상 제거할 수 있는 우수한 기술이다. SCR에 사용되는 촉매로써는 V₂O₅/TiO₂ 시스템이 산소 존재 하에 NH₃ 환원제를 이용한 NO의 SCR에 가장 많이 적용되어졌다. 하지만, 어떤 다른 적용에 있어서는 CuO-base 촉매들이 더 넓은 작동 창(operating window)을 지니고 있기에 더 좋은 성능을 나타내기도 한다(Centi *et al.*, 1993; Byrne *et al.*, 1992). 일반적으로 사용되는 CuO-base 기술은 NOx와 SOx 제거에 담체로 주로 알루미나를 사용하여(일부 실리카 사용) 성공적으로 적용됨이 보고되었다(Centi *et al.*, 1993; Centi *et al.*, 1992). 반면에 V₂O₅/TiO₂ 촉매들은 많은 양의 SO₂ 존재 시에 deactivation 비율이 크다는 것이 잘 알려져 있다. CuO-base 촉매들의 연구결과를 살펴보면 다음과 같다. CuO-base 촉매들은 전이 금속 중에서 환원제의 존재하에 NO의 N₂로의 전환에 있어서 가장 좋은 활성을 나타내어 디젤 및 가솔린 엔진에 대한 자동차 converter 개발의 가능성을 보여주었다(Iwamoto and Hamada, 1991). 또한 이들의 일반적인 특징은 담체 성질과 담지량/확산에 의해 영향을 받을 뿐만 아니라 반응물/반응생성물의 흡착과 더불어 촉매반응 동안 발생하는 표면 변화에 의해 상당히 영향을 받는다고 알려져 있다(Centi *et al.*, 1993). CuO는 담지된 알루미나에 크게 영향을 받는데 대부분의 담체는 γ -Al₂O₃에 대해서 진행되었고 γ -Al₂O₃는 MgAl₂O₄와 유사한 구조를 가지는 spinel-type이며, 촉매반응 진행동안 CuO 촉매는 점차적으로 copper aluminate phase를 형성하는 표면 CuO crystallites와 alumina의 반응으로 인해 deactive 된다고 보고된 바 있다(Laine *et al.*, 1991). 알루미나 담체에 구리이온이 분산되는 정도가 탈질 반응에 영

향을 미치는 것은 잘 알려져 있으며 산화분위기에서 600°C에서 900°C로 소성온도가 증가할수록 구리이온의 분산이 증가한다. 그러나 온도가 1,050°C까지 증가할 때는 γ -알루미나가 α -알루미나로 변환되므로 분산이 나빠진다. 알루미나에 구리를 담지할 때 담지량이 증가할수록 독립된 구리이온에서 표면 copper alumina로 전환되고 다시 결정형의 CuO로 전환된다. 또한 실리카에 담지된 CuO도 배가스로부터 SO₂와 NOx를 제거하는데 널리 사용되어(Kiel *et al.*, 1992; Centi *et al.*, 1990) 여러 촉매반응(steam-reforming, water-gas shift, ester hydrogenolysis, liquid phase hydrolysis, CO와 hydrocarbon의 산화)에서 좋은 활성도를 보인 바 있고, 표면 copper species의 특성은 구리의 담지량과 소성온도에 의존함이 관찰되었고 400~600°C 범위에서 하소된(calcined) 실리카에 담지된 CuO 촉매는 구리이온을 고립시키고(isolated) Cu²⁺ clusters들이 매우 잘 확산됨이 보고된 바 있다(Shimokawabe *et al.*, 1982). NOx 저감을 위하여 CuO에 구리 이온교환 zeolite(X, Y types)가 담지된 촉매시스템이 개발되기도 하였다(Centi and Perathoner, 1995).

본 연구에서는 CuO 촉매의 담체로써 몰라이트(3Al₂O₃ · 2SiO₂)를 사용하였고, 이들의 특성은 알루미나-실리카계에서의 열역학적 안정화합물로서, 산화물 세라믹스 중에서도 내열성, 고온에서 기계적 강도가 우수하여 고온구조 재료로서 주목되고 있는데 이것은 몰라이트(mullite)가 갖는 낮은 열팽창계수, 1,850°C의 높은 용융점, 높은 하중연화점, 침상구조의 특성에 기인한 것으로 보고된 바 있다(이용택 등, 1997; 김병훈과 나용한, 1994; Kangak *et al.*, 1985). 몰라이트의 특성은 알루미나보다도 높은 열간강도와 내크립성, 단열, 경량성, 내열충격에 있어서 다른 세라믹스 소재에 비해 우수한 특성을 나타내게 된다(김병훈과 나용한, 1994; Suguk *et al.*, 1985). 몰라이트의 주된 용도는 내마모기계 부품인 로울러나 체인벨트, 고온내열 부품인 노심관, 세터, 도가니, 보호관과 단열용 부재, 열교환기 및 전기 절연 부품 등으로 이용되고 있다. 또한 가연성 고체 폐기물처리 는 고온에서 소각하게 되는데 이때 각종의 분진이 발생되므로 이를 효과적으로 처리할 수 있는 여과재로서 세라믹스 고온가스 필터를 이용하며 이외에도 화력발전소에서 배출되는 각종의 분진과 엔진 등에

Table 1. Properties of ceramic candle filter.

Material	Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Outside diameter (mm)	60
Inside diameter (mm)	40
Length of element (mm)	1000
Length of collar (mm)	37
Weight / surface area (g/m ²)	2517
Weight / element (g)	500
Thickness (mm)	10
Porosity (%)	90
Bulk density (g/cm ³)	0.20
Surface area (m ²)	0.19

서 발생하는 연소가스의 완전연소를 위한 촉매물질의 담체로의 응용이 이루어지고 있다(이용택 등, 1997; 김병훈과 나용한, 1994; Yoldas and Partlow, 1988).

기존 연구는 honeycomb형 monolithic 필터와 백(bag) 필터에 촉매를 담지한 것으로 NOx 제거특성을 고찰하였으나, 본 연구는 자체 제작한 분진여과 기능을 지닌 세라믹 캔들필터에 많이 연구된 알루미늄 대신 촉매의 기계적인 성상과 촉매적인 성능을 증가시키기 위한(Nicolaos *et al.*, 1999) 플라이트 복합담체와 산화구리 촉매를 담지하여 길이 1 m 캔들형 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터를 SCR공정에 적용하

여 NO 제거 특성을 고찰하였다.

2. CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터제조 및 실험방법

2.1 제조

CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매담지 세라믹 캔들필터(이하 촉매필터)는 집진을 위한 섬유형 세라믹 캔들필터에 촉매기능을 부여하여 먼지 및 유해가스를 동시에 처리할 수 있는 필터로서 개발되었다. 외경 60 mm, 내경 40 mm, 길이 1,000 mm인 섬유형 세라믹 캔들필터에 Al₂O₃와 SiO₂의 몰비율이 3:2인 알루미늄노실리케이트계 플라이트 담체를 담지시키고 질산구리염(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, 99%, 덕산약품공업)을 이용하여 시편무게 기준으로 CuO 촉매가 x wt.% 담지되도록 촉매용액을 제조한 후 진공함침법으로 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터를 제작하였다. 촉매필터는 촉매담지 후 건조 시 내부기공을 통하여 표면으로 이동하여 생기는 촉매의 불균질 분포와 이로 인한 차압 증가를 막기 위하여 상온에서 건조하였고, 적용 실험에 사용하기 전에 공기 노출 하에 600°C에서 4 시간 이상 동안 산화시킨 후 사용하였다. 제작된 섬

Table 2. Properties of CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8~C19
Catalyst weight (support base) (wt.%)	5	7	7	8	9	9	10	5
Support weight (filter base) (wt.%)	20	20	20	20	20	20	20	20
Porosity (%)	84~85	86~87	86~87	86~87	89~90	89~90	89~90	84~85
Bulk density (g/cm ³)	0.40	0.36	0.36	0.36	0.30	0.30	0.30	0.40
Air permeability prior to support loading (cc/min · cm ² · 10 cm H ₂ O)	370~600							
Air permeability after support loading (cc/min · cm ² · 10 cm H ₂ O)	270~500							
Air permeability after CuO loading (cc/min · cm ² · 10 cm H ₂ O)	230~460	210~440	210~440	200~430	190~420	190~420	175~410	230~460
Specific surface area (m ² /g) (filter impregnated mullite support : 53.6 m ² /g)	32.7	48.5	48.5	-	51.6	51.6	-	32.7

- : no investigation

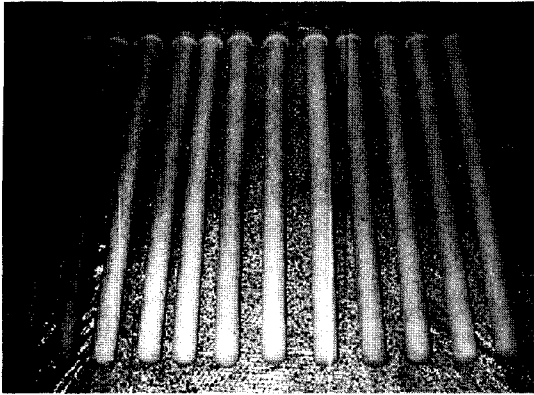


Fig. 1. Photographs of $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ catalytic filters.

유형 세라믹 캔들필터의 물리적 특성과 재원은 표 1에, 촉매필터의 물성은 표 2에, 촉매필터의 사진은 그림 1에, 그리고 섬유형 세라믹 캔들필터와 촉매필터의 제조방법은 그림 2에 나타나 있다.

2.2 장치 및 실험방법

성능 시험장치의 흐름도는 그림 3에 나타나 있으며 분체/가스 공급, 반응기 그리고 분석측정부로 크게 나뉜다.

분체/가스 공급부는 반응가스인 NO , SO_2 (N_2 base)와 NH_3 의 cylinder, 1차 적정압력으로의 감압을 위한 pressure regulator, 유량조절을 위한 ball-type 유량계, 분체 자동공급장치 그리고 탈진 시 펄스압을 차단하기 위한 pneumatic valve로 구성되어 있다. 가스들은 mixing chamber를 통해 균일한 유동의 흐름을 만들어 일정한 공급량과 농도를 유지되도록 하였으며, 유입되는 배가스의 수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 배관에 electric band를 장착하였다. 반응기 본체는 환원제로 주입되는 암모니아가 반응기 재질과 반응하여 부반응을 일으키는 것을 최소화하기 위해 SUS 310S 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 마찰에 의한 촉매필터의 마모 손실을 최소화하였다. 또한 SUS 310S로 제작한

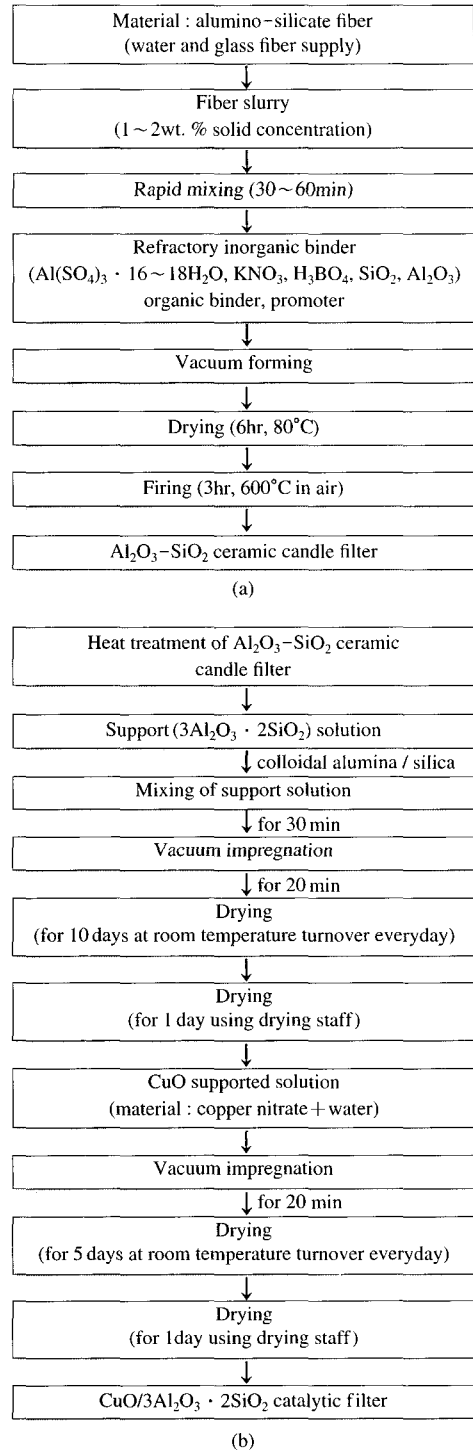


Fig. 2. Preparation method of (a) ceramic candle filters and (b) $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ catalytic filters.

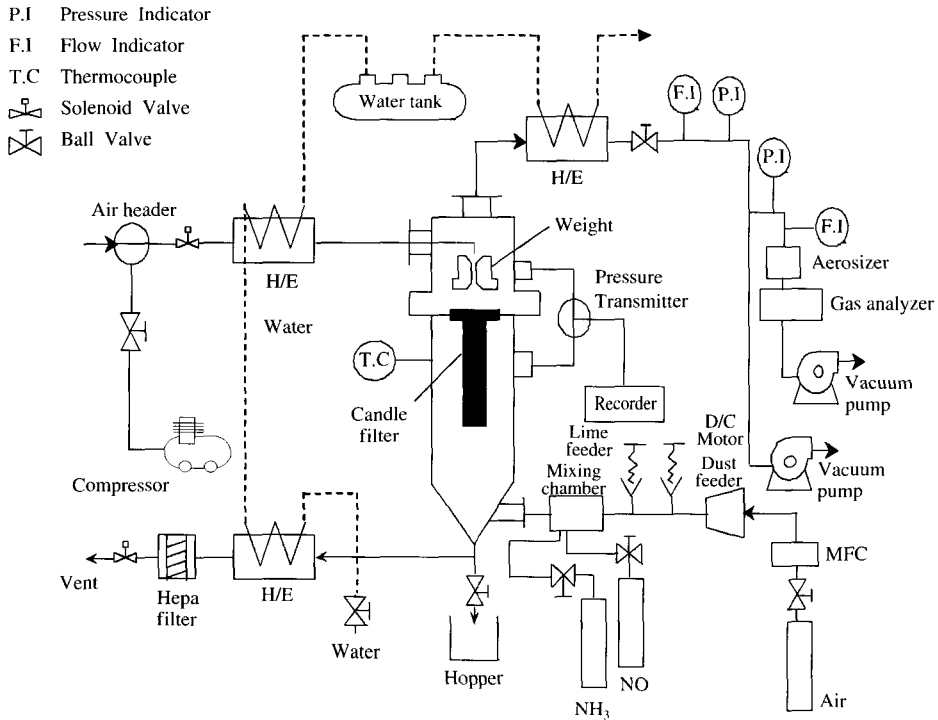


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for NO removal.

weight를 촉매필터 상부에 설치하여 본체와 필터 사이의 기밀을 최소화시켰다. 집진과 탈진시의 유체흐름 조절을 위해 solenoid 밸브와 제어장치를 설치하였으며, 고온가스와의 접촉에 의한 밸브 파손을 막기 위해 밸브 전단에 각각 열교환기를 설치하였다. 가스의 이동을 위해 진공펌프를 후단에 설치하였고, 탈진에 필요한 pulse 압력은 air compressor를 이용해 공급하였다. 반응기내 온도조절 장치는 열전대(K-type)의 kanthal 열선을 병렬 연결하여 20 kw전력 용량으로 설계되었으며 최고 1,200°C까지 올릴 수 있고 온도 control board에서 자동 제어되도록 하였다. 본체 상부와 원형 도가니 표면은 상승된 온도의 일정한 유지를 위하여 두께 50 mm와 30 mm의 단열재로 덮여있으며 몸체 바깥으로의 열손실을 차단했다. 분석측정부는 반응기 입·출구의 각종 가스 농도 분석을 위해 NO, NO₂, O₂, SO₂, CO, CO₂의 분석이 가능한 가스분석기(IMR 3000P)를 이용하여 실시간으로 data logging을 통해 자료를 축적하였다. 가스분석기는 probe와 heating tube를 통해 유해가스를 펌프

Table 3. Operating and experimental conditions of the test facility.

Specification	Unit	Range
Material		SUS 310S SUS 304
Temperature	°C	200 ~ 400°C
Pressure	bar	0.5 ~ 1.5
Differential pressure	mmH ₂ O	0 ~ 1000
Pulse pressure	bar	3 ~ 5
Valve opening time	sec	0.1 ~ 5
Pulse interval	min	> 5
Face velocity	cm/sec	< 5
NH ₃ /NO mol ratio		1.0 ~ 1.2
NO	ppm	1190/2120
NH ₃	ppm	2000
O ₂	%	2 ~ 5
GHSV*	hr ⁻¹	1969 ~ 6566

* : Gas Hourly Space Velocity

로 흡입하여 오염물질별 센서에 의해 농도를 측정한다. 차압계는 반응기내의 고온가스와의 직접적 접촉으로 인한 센서의 파손을 방지하기 위해 2 m 정도의

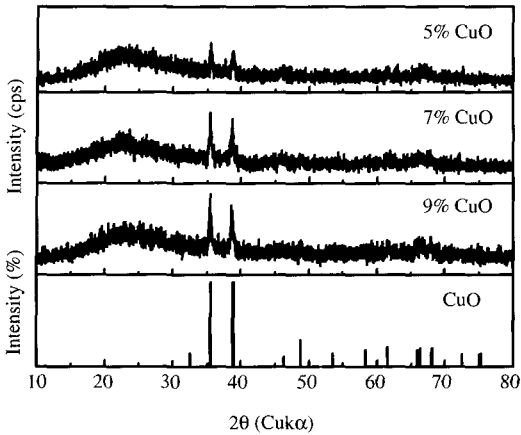


Fig. 4. XRD patterns of CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters according to CuO loading.

동관으로 연결하여 충분한 냉각이 이루어지도록 설치하였고 측정범위는 0~1,000 mmH₂O이며, recorder를 설치하여 차압변화를 자동 기록하였다. 본 실험 장치의 운전 및 실험조건은 표 3에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 특성

섬유형 세라믹필터에 알루미늄노실리케이트계의 물라이트(3Al₂O₃ · 2SiO₂) 담체를 담지하고 CuO 촉매

를 담지하기 위해 구리산화물을 담지한 결과, 촉매 담지 직후에는 옅은 파란색을 나타내다가 건조 시간이 지날수록 색깔이 짙어졌다. 표 2는 공기투과율 측정결과를 예시하였는데 담체가 담지된 필터시편의 공기투과율은 270~500 cc/min · cm² · 10 cmH₂O로 담체담지 전보다 약 15~25% 감소하였다. 촉매담지 후 공기투과율은 CuO 촉매가 5 wt.%와 10 wt.%의 경우는 각각 230~460과 175~410 cc/min · cm² · 10 cmH₂O로 나타나 촉매담지량이 클수록 공기투과율이 감소하는 것으로 나타났다. 촉매담지량이 증가함에 따라 표 2에 나타난 것처럼 촉매필터의 비표면적은 32.7 m²/g에서 51.6 m²/g로 크게 증가하였다. 이러한 증가 경향은 촉매가 5 wt.% 담지됨에 따라 비표면적이 약 200 m²/g인 담체보다도 비표면적이 작은 CuO 촉매입자 도입과 촉매입자에 의한 담체의 기공막힘(pore plugging) 현상에 따라 비표면적은 53.6 m²/g에서 32.7 m²/g로 감소하지만, 촉매담지량이 5에서 9 wt.%로 증가됨에 따라 담체의 기공막힘 현상에 따른 촉매필터의 비표면적 감소보다는 상대적으로 비표면적이 약 0.7 m²/g인 세라믹섬유보다 큰 비표면적을 갖는 CuO 촉매 담지량 증가에 따른 필터의 비표면적 증가분이 더욱 크기 때문이다. 그림 4는 촉매필터의 XRD 측정결과로서, CuO 피크의 2θ는 35.5°와 35.6°, 38.8°와 39.0°가 겹쳐 있어 거의 같은 피크를 나타내었고, CuO 담지후의 촉매필터는 5 wt.%경우는 CuO 피크가 약하게 나타났으나, 7과 9

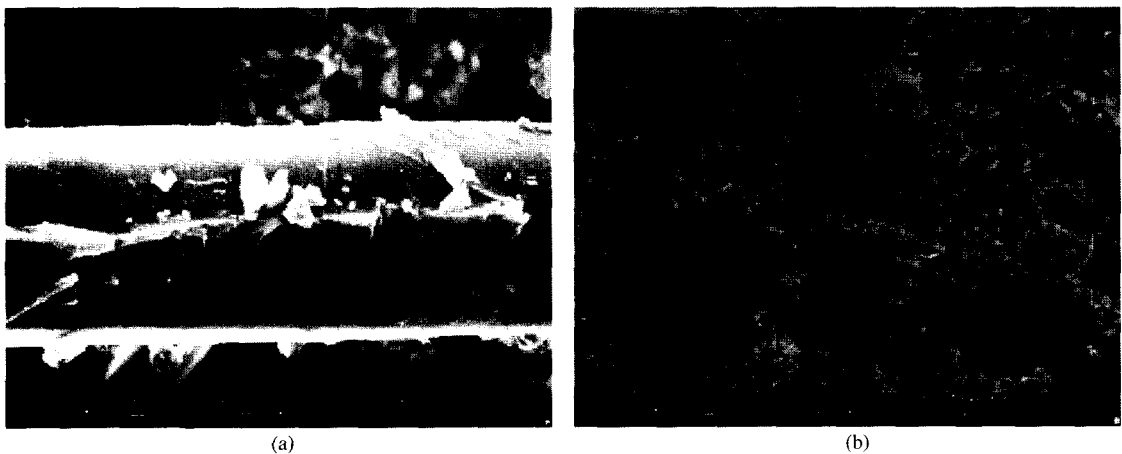


Fig. 5. SEM photographs of CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters containing (a) 5 wt.% and (b) 9 wt.% CuO.

wt.%에서는 CuO 피크가 뚜렷하게 나타났다. 따라서 CuO가 7 wt.% 이상 담지되는 경우, CuO 입자의 덩어리화가 촉진됨을 예상할 수 있다. 한편, 2θ가 20~30° 사이에 퍼져 있는 회절곡선은 비정질의 폴라이트 담체와 세라믹섬유에 기인한다.

그림 5는 CuO 촉매가 각각 5 wt.%와 9 wt.%가 담지된 촉매필터의 미세구조사진으로서, 담지량이 클수록 CuO가 담체의 미세기공내 뿐만 아니라 덩어리화된 CuO 입자가 세라믹섬유 표면에 부착되어 있는 양이 많음을 확인할 수 있다. 이러한 관찰 결과는 표 2에 나타난 촉매담지량 증가에 따른 촉매필터의 비표면적 증가 결과를 설명하고 있다.

촉매 활성의 저하물질은 배가스에 존재하는 입자상 물질인 먼지와 가스상 물질인 SO₂ 등으로 알려져 있다. 열중량 분석 (TGA : Thermal Gravimetric Analysis) 결과는 그림 6에 나타난 바와 같이 CuO 촉매필터마다 일부 차이가 있지만, 대부분 600°C까지의 온도변화에서 4%내외의 감소가 있었고 문헌에서 (소병환, 1998) 촉매의 활성저하 물질은 Al₂(SO₄)₃와 NH₄Al(SO₄)₂의 hydrate 형태임을 밝혔는데, CuO 촉매필터의 경우는 복합담체로 폴라이트를 사용하여 Al이 반응하여 Al₂(SO₄)₃를 형성하고 이것이 일부 기공의 입구를 막거나 기공내부를 채움으로써 촉매활성이 저하된다고 사료되며 전체적으로 온도에 의한 중량비 감소는 적게 나타났다.

그림 7은 유체의 온도와 여과속도에 따른 촉매필터의 차압자료로써, 온도와 여과속도 증가에 따라 비례적으로 차압이 증가하였다. 이는 촉매필터가 섬유형인 다공성구조를 지니고 있음으로 해서 먼지 및 NO가스를 동시에 처리하는데 적합하다고 할 수 있겠다. 먼지와 같은 입자상물질이 필터 외벽에 케익(cake)을 형성함에 따라 차압이 증가하며 일정주기가 되면 탈진을 하는데 통상 케익이 두꺼울수록 집진효율은 좋아지며 sorbent의 반응시간이 길어져 가스처리 효율이 높아진다. C7 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 경우, 5 cm/sec의 여과속도에서 차압은 120~180 mmH₂O로 나타났다.

3. 2 NO전화율

촉매필터에 영향을 미치는 인자로서 반응온도는 가스 처리효율에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 SCR 공정의 설치위치는 economizer와 air preheater

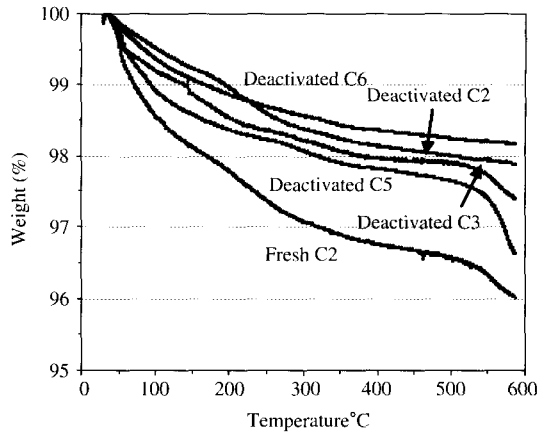


Fig 6. Thermal gravimetric analysis of CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters (where, fresh means before supply of NO, deactivated means after supply of NO).

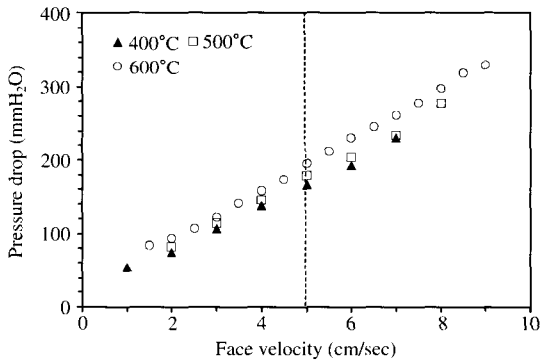


Fig. 7. Pressure drops of C7 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters vs. face velocity and temperature.

사이가 되는데 이는 SCR 촉매의 대부분이 이 부분의 온도범위인 300~400°C에서 가장 좋은 탈질 효율을 갖기 때문이다. 상업적인 SCR 시스템은 일반적으로 NOx를 80~90% 제거할 수 있게 설계되는데 (Miroslav, 1998) SCR 성능에 영향을 미치는 인자로는 반응온도 외에 반응기내 산소 농도, NH₃/NO 몰비, 촉매와 담체의 종류 및 담지량, 피독현상, 비활성화 그리고 촉매수명 등이다 (Miroslav, 1998; Bosch *et al.*, 1986). 그림 8~14는 CuO 담지량에 따른 촉매필터의 반응온도와 공간속도에 따른 NO전화율을 나타내고 있다. 실험조건은 NH₃/NO mol ratio를 1.0~1.2로 하였고, 반응기 내부의 온도를 50°C 등간격으로

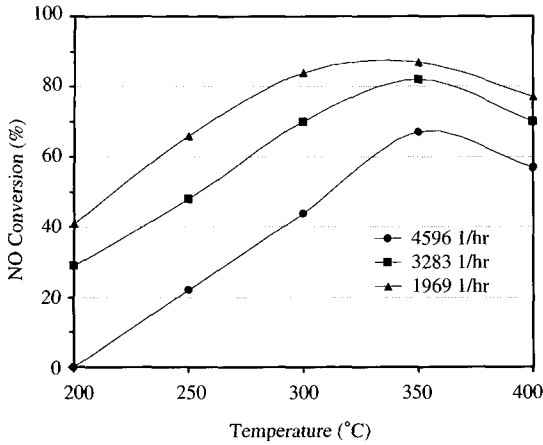


Fig. 8. NO conversion of C1 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filter at different temperatures and space velocities.

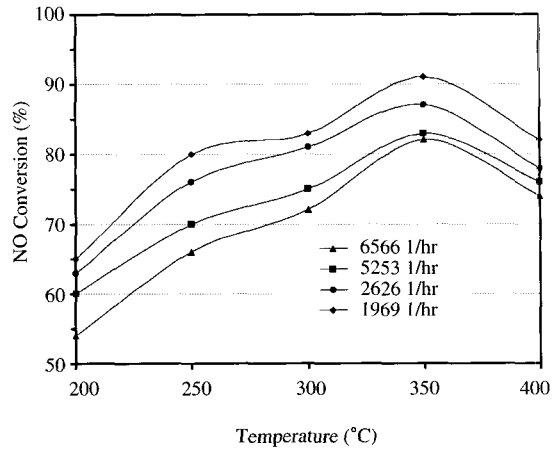


Fig. 10. NO conversion of C3 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filter at different temperatures and space velocities.

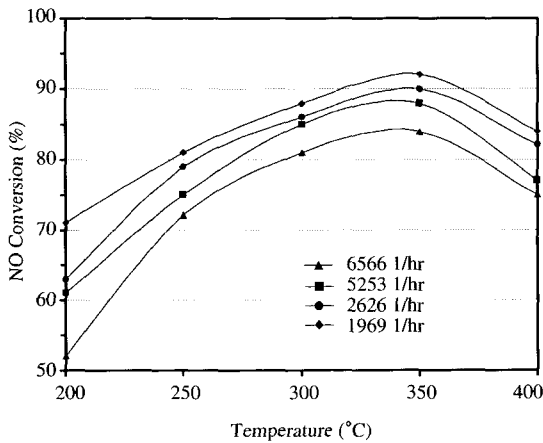


Fig. 9. NO conversion of C2 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filter at different temperatures and space velocities.

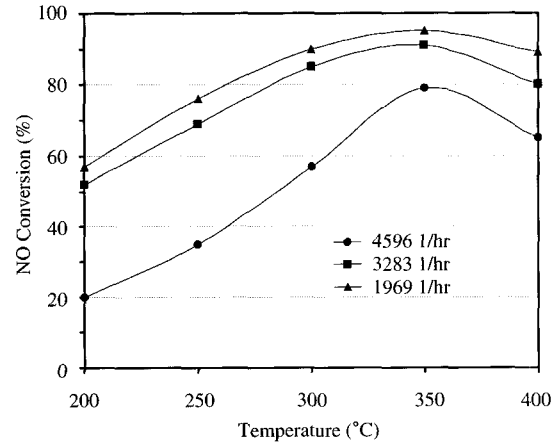


Fig. 11. NO conversion of C4 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filter at different temperatures and space velocities.

200~400°C, 공간속도 1969~6566 hr⁻¹의 범위에서 촉매필터의 활성도를 파악하였다. 실험결과는 일반적으로 알려진 SCR 촉매의 공정 최적 온도범위인 300~400°C에서 최고 전환율을 나타내었다. 그림 8은 5 wt.%의 촉매담지량을 지닌 C1 촉매필터의 NO 전환율 결과로써, 350°C에서 최고 전환율을 지니며, 공간속도가 증가할수록 NO전환율이 감소하였다.

그림 9와 10은 같은 촉매담지량을 지닌 (7 wt.%) C2와 C3 촉매필터의 온도와 공간속도에 따른 실험

결과로서 공간속도에 대한 영향은 온도의 영향과 비슷하게 등간격의 NO전환율 변화를 나타냈다. C2, C3 촉매필터들의 최대 전환율은 온도 350°C, 공간속도가 약 3,000 hr⁻¹ 이하일 경우 90% 이상이었다.

그림 11은 8 wt.%의 촉매담지량을 지닌 C4 촉매필터의 온도와 공간속도에 따른 실험결과로서 온도 350°C, 공간속도 3,000 hr⁻¹ 이하에서 90% 이상의 전환율을 나타내며 350°C를 중심으로 좌우대칭적인 종모양 (bell shape)을 나타냈다. 환원제로 주입된

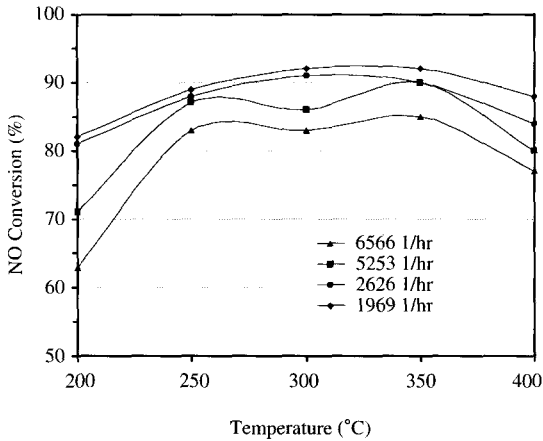


Fig. 12. NO conversion of C5 $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ catalytic filter at different temperatures and space velocities.

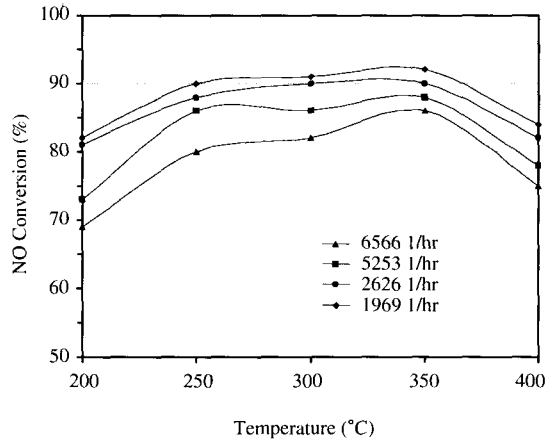


Fig. 13. NO conversion of C6 $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ catalytic filter at different temperatures and space velocities.

NH_3 가 400°C 이상의 온도구간에서는 암모니아의 산화반응이 급격하게 진행될 뿐만 아니라 (Blanco *et al.*, 2000) 암모니아의 산화로 부가적으로 생성되는 NO 양이 증가하므로 NO전화율이 감소하였다.

그림 12와 13은 같은 촉매담지량을 지닌 (9 wt.%) C5와 C6 촉매필터의 온도와 공간속도에 따른 실험결과로서 C4 촉매필터보다 이들 필터는 CuO 담지량이 1% 많고 300~350°C 구간에서 공간속도가 약 3,000 hr^{-1} 이하일 경우 90% 이상의 NO전화율을 보이며, 그림 11과는 달리 뚜렷한 종모양을 나타내지는 않았다. 같은 촉매담지량이라도 건조 및 소성과정에 따라 촉매의 균일적인 담지의 차이가 존재하므로 NO전화율의 차이가 일부 나타났다. 이는 촉매담지량의 표준화 제작의 중요성을 나타낸다. 하지만 같은 촉매담지량에 따른 전화율 차이는 그리 크지는 않았으며 공간속도가 클수록 온도에 의한 영향이 C4 촉매필터보다는 적게 나타났다. 7 wt.%의 촉매담지량을 지닌 촉매필터 (C2, C3) 결과와 비교하면, 저온에서의 활성감소가 적게 나타나 담지량이 클수록 활성도가 큰 결과를 나타냈다.

그림 14는 10 wt.%의 촉매담지량을 지닌 C7 촉매필터의 온도와 공간속도에 따른 실험결과로서 온도 300~350°C 구간에서 최고 전화율을 보였고, 공간속도가 증가할수록 낮은 전화율을 나타냈다. 고정충반응기를 이용한 기존 실험을 통해 (Inomata *et al.*, 1982)

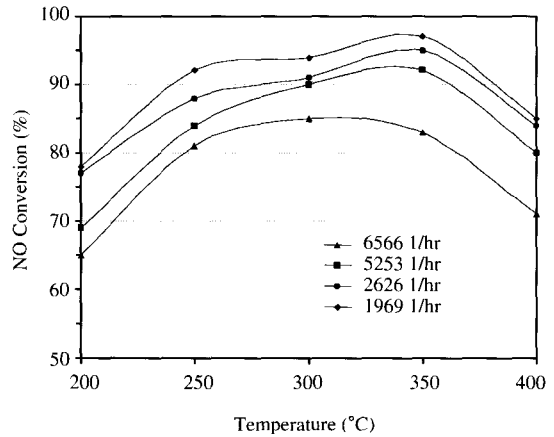


Fig. 14. NO conversion of C7 $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ catalytic filter at different temperatures and space velocities.

촉매담지량에 따른 NO전화율은 촉매담지량이 많을수록 저온영역 (130~180°C)에서 높은 전화율을 유지하였으나 본 실험을 통해서는 350°C 온도 영역에서 전화율이 높게 나타났다.

촉매담지량을 5, 7 (2개), 8, 9 (2개), 10 wt.%의 조성으로 담지한 $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 촉매필터의 촉매반응성은 앞의 결과처럼 공간속도가 작을수록 좋고 반응 온도 300~400°C 영역에서 최대를 나타내며 촉매의 담지량에 따라 최고 전화율 구간이 350°C를 제외한

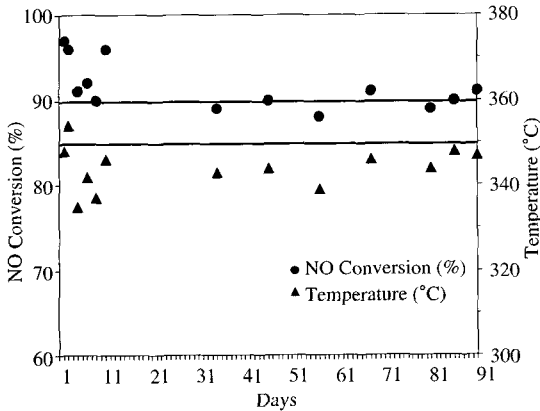


Fig. 15. NO conversion of C8~C19 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters for 3 months.

300°C와 400°C의 구간에서는 전화율이 서로 다르게 나타나고 있다. 모든 필터의 최적 온도영역은 350°C에서 90% 이상을 보이며 온도가 증가함에 따라 암모니아의 산화반응이 우세해져 NO전화율은 점차적으로 감소함을 보였다. 촉매담지량에 따른 전화율은 두드러진 차이가 보이지 않지만 10 wt.% 일 때가 나머지 담지량을 지닌 필터보다 다른 온도영역에서 높았다. 촉매필터의 적정 촉매담지량은 7~10 wt.%이고 촉매담지량이 촉매반응성의 중요 영향인 자이기는 하지만 같은 담지량에 따른 전화율의 차이가 존재하기에 균일한 촉매담지 기술 역시 중요하다고 하겠다. 실험결과를 통해서 10 wt.%로 담지된 촉매필터가 온도영역의 확장성으로 인해 최적의 필터로서 평가될 수 있다. 본 실험결과들은 촉매필터의 NO_x 저감 실공정 적용 시 온도를 고려한 설치위치와 유량에 따른 필요한 필터의 수를 원하는 NO전화율에 따라 조절할 수 있는 설계자료로 활용될 수 있을 것이다.

그림 15는 T-산업의 유리용해로에서 배출되는 NO가스를 G8~G18 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터 (12개)를 가지고 3개월간의 연속운전 결과로써 90% 이상의 높은 효율을 보이고 있다. 배가스 유량이 과다하여 3달간 NH₃ 주입은 불연속적으로 주입하였고 NH₃를 주입하지 않은 경우에도 과일렛 플랜트를 작동시켜 집진 및 필터의 내구성을 관찰하였다. T-산업의 유리용해로에서 배출되는 유입 NO농도는 약 500 ppm이었고, 운전조건은 공간속도 3,289~9,868

hr⁻¹, NH₃/NO 몰비 1, 그리고 반응온도 330~350°C에서 수행되었다.

온도조건은 외부의 온도 영향을 많이 받아서 20°C 정도의 편차를 보였다. T-산업의 용해로는 두 기(A와 B호기)가 있는데 이 용해로의 최대 사용량과 일일사용량이 약간의 차이로 인해 배출되는 가스량과 온도가 변화하여 처리시스템으로 공급되는 유입온도가 변하는 것으로 사료된다. 이러한 유입온도 변화로 인해 일부 효율의 변화가 발생하여 실제공정에서는 온도 조건을 맞추는 것이 중요하다고 하겠다. 과일렛 플랜트에서는 유입온도가 낮을 경우 가열하여 330~350°C의 온도범위를 유지하였으며 최적의 온도 조건을 보이는 350°C 부근에서는 거의 90% 이상의 높은 효율을 보였고 3개월 실험 후 필터 물리적 변화, 즉 손상(crack)의 형성은 없었다.

4. 결 론

길이 1m 캔들형 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터를 SCR공정에 적용하여 NO 제거 특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 외경 60 mm, 내경 40 mm, 길이 1,000 mm인 실 크기 섬유형 세라믹 캔들필터에 Al₂O₃와 SiO₂의 몰비율이 3:2인 알루미노실리케이트계 담체인 폴리이 트를 담지시키고 질산구리염을 이용하여 시편무게 기준으로 CuO 촉매가 담지되도록 촉매용액을 제조한 후 진공함침법으로 촉매필터를 제조하였다.

2. 촉매필터의 특성 결과를 살펴보면, 공기투과율은 CuO 촉매가 5 wt.%와 10 wt.%로 담지된 촉매필터에서 각각 230~460과 175~410 cc/min · cm² · 10 cm H₂O로 나타나 촉매담지량이 클수록 공기투과율이 감소하는 것으로 나타났고 촉매담지량이 증가함에 따라 촉매필터의 비표면적은 크게 증가하였다. XRD 측정결과는 CuO 피크의 2θ는 35.5°와 35.6°, 38.8°와 39.0°가 겹쳐 있어 거의 같은 피크를 나타내었고, CuO 담지량이 증가할수록 CuO 피크가 뚜렷하게 나타났다. 미세구조 사진 분석결과는 담지량이 클수록 CuO가 담체의 미세기공내 뿐만 아니라 덩어리화된 CuO 입자가 세라믹섬유 표면에 부착되어 있는 양이 많았고 유체의 온도와 여과속도에 따른 촉매필터의 차압은 온도와 여과속도 증가에 따라 비례

적으로 차압이 증가함을 보였다.

3. 촉매필터의 촉매반응성은 공간속도가 작을수록 좋고, 반응온도 300~400°C 영역에서 최대를 나타내며 촉매의 담지량에 따라 최고 전화율 구간이 350°C를 제외한 300°C와 400°C의 구간에서는 전화율이 서로 다르게도 나타났고 모든 필터의 최적 온도영역은 350°C에서 90% 이상을 보이며 온도가 증가함에 따라 암모니아의 산화반응이 우세해져 NO전화율은 점차적으로 감소하였다.

4. 촉매필터의 적정 촉매담지량은 7~10 wt.%이고 촉매담지량이 촉매반응성의 중요 영향인자이기는 하지만 같은 담지량에 따른 전화율의 차이가 존재하기에 균일한 촉매담지 기술 역시 중요하다고 하겠다.

5. 본 실험결과들은 촉매필터의 NOx 저감 실공정 적용 시 온도를 고려한 설치위치와 유량에 따른 필요 필터의 수를 원하는 NO전화율에 따라 조절할 수 있는 설계자료로 활용할 수 있겠고 3개월간의 장기 실험을 통해 촉매필터의 deactivation이 발생하지 않았고 90% 이상의 전화율을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 G7 환경공학 기술개발 사업의 일환으로 환경부의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 표명합니다.

참고 문헌

김병훈, 나용한(1994) 다공성 mullite 세라믹스 제조 및 그 특성, *요업학회지*, 31(3), 275-381.

소병환(1998) NH₃에 의한 NOx 환원반응에서 SO₂에 의한 촉매활성저하의 Al₂O₃의 구조적 영향, *포항공대 석사학위논문*.

이용택, 최영우, 양중식(1997) 졸-겔법에 의한 mullite 코팅 막의 제조 및 특성에 관한 연구, *요업학회지*, 34(6), 611-619.

Blanco, J., P. Avila, S. Suarez, J.A. Martin, and C. Knapp (2000) Alumina- and titania-based monolithic catalysts for low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 235-244.

Bosch, H., F. Janssen, F. Kerkhof, J. Oldenziel, J. Ommen, and J. Ross (1986) The activity of supported vanadium oxide catalysts for the selectivity reduction of NO with ammonia, *Applied Catalysis*, 25, 239-248.

Busac, G., M. Baldi, C. Pistarino, J.M.G. Amores, V.S. Escribano, E. Finocchio, G. Romezzano, F. Bregani, and G.P. Toledo (1999) Evaluation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs, *Catalysis Today*, 53, 525-533.

Byrne, J.W., J.W. Chen, and B.K. Speronello (1992) Selective catalytic reduction of NOx using zeolitic catalysts for high temperature applications, *Catalysis Today*, 13, 33-42.

Centi, G., and S. Perathoner (1995) Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides, *Applied Catalysis A: General*, 132, 179-259.

Centi, G., C. Nigro, S. Perathoner, and G. Stella (1993) Role of the support and adsorbed species on the behavior of Cu-based catalysts for NO conversion, *Catalysis Today*, 17, 159-166.

Centi, G., N. Passarini, S. Perathoner, and A. Riva (1992) Combined DeSOx/DeNOx reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 1. mechanism of SO₂ oxidation-adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1947-1955.

Centi, G., N. Passarini, S. Perathoner, and A. Riva (1992) Combined DeSOx/DeNOx reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 2. kinetics of the DeSOx reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1956-1963.

Centi, G., N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva, and G. Stella (1992) Combined DeSOx/DeNOx reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 3. DeNOx behavior as a function of the surface coverage with sulfate species, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1963-1970.

Centi, G., A. Riva, N. Passarini, G. Brambilla, B.K. Hodnett, B. Delmon, and M. Ruwet (1990) Simultaneous removal of SO₂/NOx from flue gases. sorbent/ catalyst design and performances, *Chemical Engineering Science*, 45(8), 2679-2686.

Inomata, M., A. Miyamoto, T. Ui, K. Kobayashi, and Y. Murakami (1982) Activities of V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for the reaction of NO and NH₃ in presence of O₂, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 424-428.

Iwamoto, M., and H. Hamada (1991) Removal of nitrogen

- monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes, *Catalysis Today*, 10, 57-71.
- Kangak, S., H. Tabata, T. Kumagawaand, and S. Ohta (1985) Sintering and mechanical properties of stoichiometric mullite, *J. Ame. Cer. Soc.*, 68(1), C6-C7.
- Kiel, J.H.A., W. Prins, and W.P.M. Van Swaaij (1992) Performance of silica-supported copper oxide sorbents for SOx/NOx removal from flue gas I. sulphur dioxide absorption and regeneration kinetics, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1, 13-39.
- Kiel, J.H.A., A.C.S. Edelaar, W. Prins, and W.P.M. Van Swaaij (1992) Performance of silica-supported copper oxide sorbents for SOx/NOx removal from flue gas II. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1, 41-60.
- Laine, J., F. Severino, A. Lopez-Agudo, and J.L.G. Fierro (1991) Structural changes in a Cu/Al₂O₃ catalyst when used for oxidation of carbon monoxide, *Journal of Catalysis*, 129, 297-299.
- Miroslav, R. (1998) Reduction of nitrogen oxides in flue gases, *Environmental Pollution*, 102, S1, 685-689.
- Nicolaos, V.E., D.A. Pena, and P.G. Smirniotis (1999) Comparison of TiO₂-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO : effect of aging the vanadium precursor solution, *Applied Catalysis B : Environmental*, 23, 123-134.
- Pio, F., I. Nova, and A. Berretta (2000) Catalytic properties in deNOx and SO₂-SO₃ reactions, *Catalysis Today*, 56, 431-441.
- Shimokawabe, M., N. Takezawa, and H. Kobayashi (1982) Characterization of copper-silica catalysts prepared by ion exchange, *Applied Catalysis*, 2, 379-387.
- Suguk, H., Y. Tomokiyo, Y. Suyama, and H. Saitok (1985) Preparation of ultrafine mullite powder from metal alkoxides, *Yogyo Kyokaishi*, 93(9), 577-580.
- Yoldas, B.E., and D.P. Partlow (1988) Formation of mullite and other alumina-based ceramics via hydrolytic polycondensation of alkoxides and resultant ultra- and micro-structural effects, *J. of Mat. Sci.*, 23, 1895-1900.