

## 촉매 코팅방법에 따른 기능성여과포의 NO 제거 반응 특성

강민필 · 송윤섭 · 이효송 · 김상도\* · 박영옥\* · 황택성 · 이영우†

충남대학교 화학공학과

\*한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

(2002년 3월 5일 접수, 2002년 10월 15일 채택)

## Effects of Catalyst Coating Methods on NO Removal Characteristics of Functional Fabric Filters

Min Pil Kang, Yun-Seob Song, Hyo Song Lee, Sang Do Kim\*, Young Ok Park\*, Taek-Sung Hwang and Young-Woo Rhee†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Energy & Environment Research Dept., KIER, Daejeon 305-343, Korea

(Received 5 March 2002; accepted 15 October 2002)

### 요 약

NO<sub>x</sub>와 먼지 동시 제거용 기능성 여과포 개발의 일환으로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 계열의 상용촉매를 사용하여 P-84, Nomex, PTFE 여과포에 코팅하였다. 사용된 코팅 방법은 Sol-gel법, Spray 법 그리고 Dip 코팅 방법이었으며 코팅방법이 여과포의 NO<sub>x</sub> 제거 반응에 미치는 영향을 조사하였다. NO<sub>x</sub> 제거반응실험은 여과포의 작동온도에 맞는 100-250 °C의 반응온도범위에서, 공간속도 5,000 hr<sup>-1</sup>, 산소농도 6%, NH<sub>3</sub>/NO 몰비는 1.0의 조건하에서 수행되었다. 본 연구에서 시도된 세 가지 코팅 방법 중 촉매량의 조절 및 균일한 코팅이 용이한 Sol-gel법에 의해 제조된 기능성여과포가 가장 좋은 NO<sub>x</sub> 전환율을 나타냈다.

**Abstract** – A series of fabric filters including P-84, Nomex and PTFE were coated with a commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst as an effort to develop a functional fabric filter of simultaneous removal of dust and NO<sub>x</sub>. The coating methods employed are sol-gel coating method, spray coating method and dip coating method, and the effects of coating method on NO<sub>x</sub> removal performance of functional fabric filter were investigated. Experimental conditions are as follows: the temperatures of 100-250 °C which are the normal operating temperature range of fabric filters, the space velocity of 5,000 hr<sup>-1</sup>, the oxygen concentration of 6%, and the NH<sub>3</sub>/NO ratio of 1.0. Results showed that the sol-gel coating method gave the best NO<sub>x</sub> removal performance mainly due to its ability in controlling the amount of catalyst and uniform coating.

**Key words:** Functional Fabric Filter, NO Removal, Coating Method, SCR Catalyst

### 1. 서 론

산업혁명 이후 화석연료 사용의 증가에 따라 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, 먼지 등의 환경오염 물질의 배출이 필연적으로 증가하게 되었다. 그중 NO<sub>x</sub>는 산성비의 전구체이며 인류의 건강과 생활환경에 막대한 해를 끼친다. 따라서 화석연료 사용시 NO<sub>x</sub>의 발생량을 최소화하는 것이 매우 중요하다. 또한 화석연료의 사용 증가로 인해 대기 중 배출되는 먼지량이 증가하여 대기 중에 부유하는 입자상물질은 더욱더 증가할 것으로 예상되며 이는 향후 심각한 대기오염문제로 대두될 전망이다[1-3].

고정오염원의 NO<sub>x</sub> 저감기술에는 연소 전 탈질법, 연소 중 탈질법, 연소 후 탈질법이 있는데, 이중 연소 후 탈질법이 계속 강화되고 있는 배출규제 추세에 적극적으로 대응할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 연소 후 탈질법은 습식법과 건식법으로 분류되는데 NO<sub>x</sub> 처리 후 수질오염

의 문제로 인해 습식법에 비해 건식법이 많이 사용될 전망이며 건식법 중에서도 효율과 선택성 등이 우수한 선택적 촉매환원(Selective Catalytic Reduction)법이 주류를 이루고 있다[4-6].

SCR법은 환원제와 NO<sub>x</sub>의 촉매반응을 통해 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해하는 방법으로서 여기에 사용되는 환원제로 H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, 탄화수소 등이 환원제로 제안되었다[7, 8]. Anderson 등[9]의 보고에 따르면 NH<sub>3</sub>가 O<sub>2</sub> 존재 조건에서 NO의 반응선택성이 가장 높으며 Markvart 등[10]은 배가스에 존재하는 O<sub>2</sub>가 NO-NH<sub>3</sub>반응을 촉진시킴을 밝혔다. 활성성분으로는 많은 전이금속과 귀금속에 대한 연구결과, 활성과 선택도는 비슷하나 SO<sub>x</sub>에 대한 저항성면에서 V계통이 가장 우수한 것으로 알려져 있다[11-4]. Wong 등[15]은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 그리고 이들의 혼합물들을 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지시켜 NO-NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>반응활성을 비교하였는데 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 TiO<sub>2</sub>에 담지시켰을 때 더 높은 활성을 나타낸다는 결론을 보였다.

여과포집진기술은 다른 집진 기술에 비해 높은 먼지포집성능의 유지가 가능하여 최근에는 연소 및 소각설비 등의 먼지발생공정의 배가스

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

처리용으로 널리 사용되고 있다. 최근의 여과포 연구동향을 보면 단순히 먼지제거뿐만이 아니라 NOx 또는 SOx을 동시에 제거할 수 있는 다목적용 기능성여과포의 개발에 초점을 맞추고 있다[16].

본 연구에서는 먼지 및 NOx 동시처리용 기능성여과포의 개발연구의 일환으로 여과포작동 온도범위인 200 °C정도의 저온에서도 좋은 활성을 나타내는 상용촉매 MG-1를 선정하여 여러 가지 코팅 방법을 적용하여 P-84, Nomex 및 PTFE 여과포에 코팅하였다. 코팅된 여과포에 대해 촉매의 코팅방법이 기능성여과포의 NO 제거반응에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 코팅 여과포 제조

촉매 코팅 여과포를 제조하기 위하여 spray코팅 방법과 dip코팅 방법, sol-gel 코팅방법을 사용하였다. spray 코팅방법의 경우 우선 촉매를 디아세톤, 에탄올, 부탄올의 유기 용매와 과망간산칼륨의 무기용매를 사용하여 용해시켰다. 용해된 혼합액을 고압분무 노즐로 분사시켜 촉매를 여과포에 고착시켰으며, 불순물 제거를 위해 150-200 °C의 온도에서 2 시간 정도 열처리하였다.

Dip 코팅 방법에서는 제조된 촉매를 용매에 녹인 후 여과포를 3분 정도 침지시킨 후 spray 코팅방법과 동일하게 열처리를 하였다.

Sol-gel 방법의 경우 먼지 촉매가 여과포에서 떨어지지 않도록 silica sol에 첨가제를 첨가하여 여과포에 도포하였다. silica sol이 도포된 여과포의 표면에 촉매를 균일하게 분산시킨 후 90 °C에서 20분 정도 유지시켰다.

촉매 코팅에 사용된 여과포는 오스트리아 Lenzing사의 P-84, 미국 Dupont사의 Nomex 및 PTFE를 사용하였으며 각 여과포의 특징을 Table 1에 나타내었다. 그리고 사용된 상용 MG-1 촉매는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 성분을 갖고 있으며 자세한 함량은 알려져 있지 않다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. NO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ 와  $\text{N}_2$ 를 사용하여 여러 가지 반응 조건에서 촉매활성을 비교 실험할 수 있도록 하였다. 반응 가스는 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 유량이 조절되고 혼합조에서 혼합된 후 반응기에 주입된다. 직경 2.54 cm의 반응관내에 여과포를 삽입시킬 수 있게 하였다. 반응기내의 열전대로 온도를 확인해 가며 heater를 통해 반응온도를 조절하였으며, 가스가 흐르는 반응장치의 배관을 heating band로 감싸 열손실을 최소화하였다. 반응기 출구의 NO 농도는 가스 분석기(eurotron GreenLine II Gas Analyzer)를 사용하여 분석하였다.

코팅된 여과포를 내경 2.54 cm의 반응관 중앙에 quartz bead로 고정시켰다. 반응가스를 MFC로 원하는 가스농도의 조성으로 조절하여 혼합조에서 혼합하였다. 원하는 반응온도까지 온도를 상승시킨 후 반응가스를 반응기로 흘려보내어 여과포를 통과시킨다. 가스분석기에 의해 검출되는 NOx의 농도가 일정해 질 때까지 반응가스를 흘려보내 주며 이때의 농도를 분석치로 기록한다. 실험 중 산소농도는 6%,  $\text{NH}_3/\text{NO}$  몰

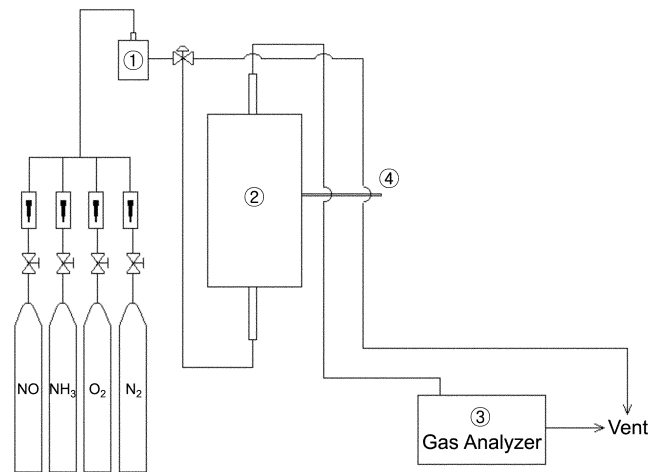


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Mixing tank
2. Reactor
3. Gas analyzer(eurotron GreenLine II Gas Analyzer)
4. Thermocouple

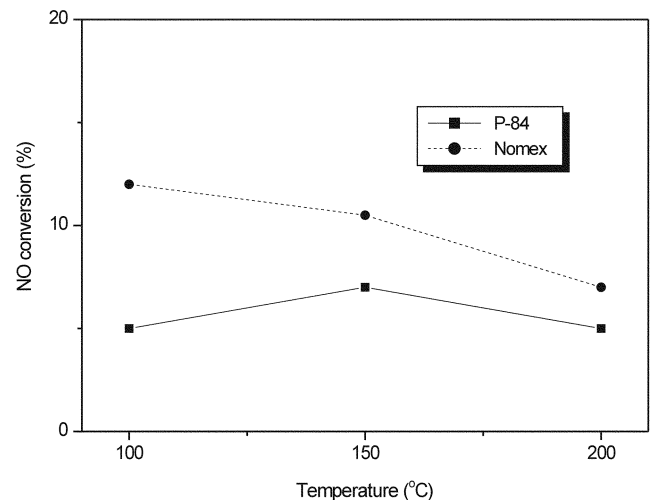


Fig. 2. NO conversion of two types of catalyst-coated fabric filters prepared by dip coating method.

비는 1.0으로 고정하였으며, 반응온도를 150 °C, 200 °C, 250 °C로 변화시키면서 NO 전환율을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Dip 코팅 여과포

P-84 및 Nomex 여과포에 상용촉매를 코팅하여 NO 제거 성능을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Nomex 여과포의 경우 NO 전환율이 100 °C에서 12%, 150 °C에서 10.5%, 200 °C에서 9%로 반응온도의 증

Table 1. Various characteristics of fabric filters.

	P-84	Nomex	PTFE
Kind of fabric	Aromatic polyimide	Meta-aramid	Polytetrafluoroethylene
Normally used temperature	260 °C	200 °C	260 °C
Maximum temperature	280 °C	230 °C	280 °C
Characterisitic	The spacious surface area with Y shape, excellent chemical resistance	Strong in alkali, weak in strong acid	Very excellent chemical resistance

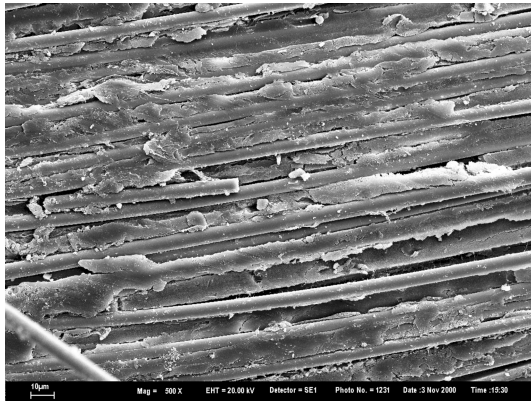


Fig. 3. SEM picture of catalyst-coated Nomex filter prepared by dip coating method.

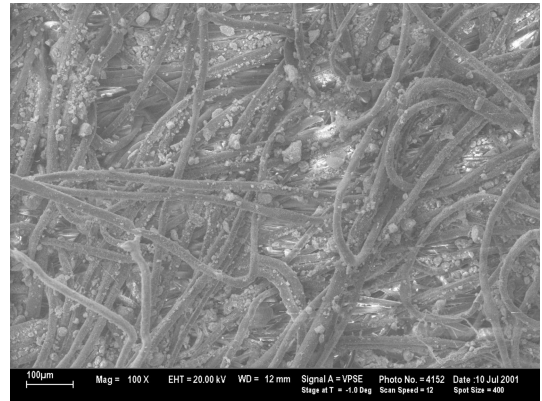


Fig. 5. SEM picture of catalyst-coated PTFE filter prepared by spray coating method.

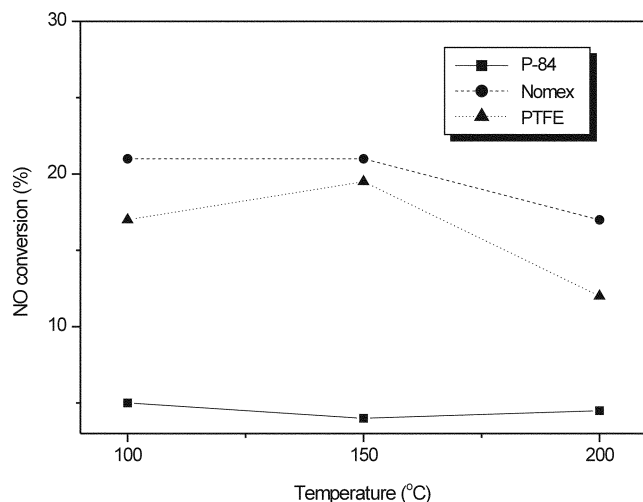


Fig. 4. NO conversion of three types of catalyst-coated fabric filters prepared by spray coating method.

가에 따라 감소하는 경향을 보였다. P-84 여과포의 경우 NO 전환율이 100 °C에서 5%, 150 °C에서 7%, 200 °C에서는 6%로 반응온도의 증가에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였지만 실험오차를 감안한다면 온도의 영향은 뚜렷하지 않다고 볼 수 있다. 또한 전체적으로 NO 전환율이 매우 낮게 나타났는데 이는 Fig. 3에 나타난 SEM 사진으로부터 그 원인을 추정할 수 있다. 즉, dip 코팅 방법은 여과포 양쪽 면에 촉매를 고착시키는 방법인데 Fig. 3에 나타난 바와 같이 촉매층과 여과포 직물 간에 도착상태가 양호하지 못하다. 따라서 직물 사이에 촉매층이 덩어리로 형성되어 있어 촉매가 제 기능을 발휘할 수가 없다. 또한 실험 중 촉매층이 쉽게 직물에서 떨어져 나가는 현상을 보였다. 기존의 여과포 코팅공정에 널리 이용되는 dip 코팅방법은 탈질촉매의 코팅 방법으로 적합하지 않은 것으로 판단된다.

### 3-2. spray 코팅 여과포

Fig. 4에 spray 코팅방법에 의해 코팅된 P-84, Nomex 및 PTFE 여과포에 대한 NO 제거 성능 실험 결과를 나타내었다. P-84 여과포의 경우 다른 두 여과포의 경우 보다 매우 낮은 NO 제거 성능을 나타냈다. Nomex 여과포의 경우 dip 코팅방법에 비해 두 배 정도 NO 전환율이 증가하였지만 20% 내외로 낮은 값을 보였다. P-84의 경우 온도에 관계없이 매우 낮은 값을 보였고 다른 두 여과포의 경우 NO 전환율은 온도의 증가에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 또한 Fig. 5에 고

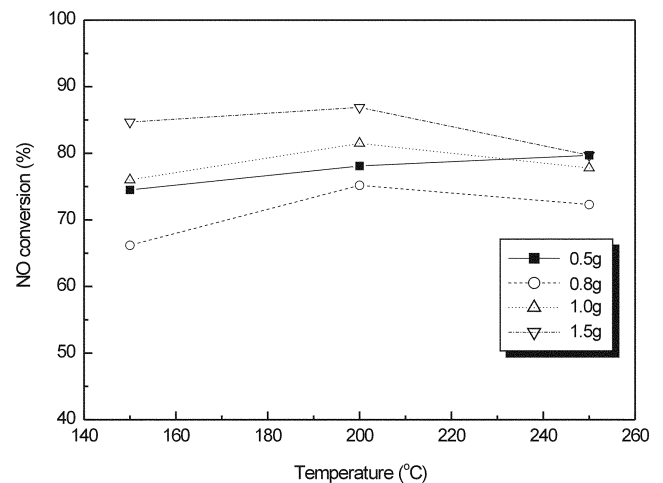


Fig. 6. Effect of the amount of catalyst on NO conversion.

압분무 코팅 방식으로 SCR 상용촉매인 M사의 MG-1 촉매를 코팅한 여과포의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 반응가스가 나가는 면에만 고압분무 방식으로 촉매를 코팅하는 spray코팅 방식이 Dip 코팅 방식에 비해 촉매의 도착상태가 안정적인 것을 알 수 있다. 따라서 spray코팅 방식으로 코팅된 여과포가 dip 코팅 방법에 의해 코팅된 여과포 보다 전체적으로 높은 NO 전환율을 보였다.

그러나 두 코팅방법 모두 NO전환율이 실제 공정에 적용하기에는 너무 낮기 때문에 그 원인규명의 한 수단으로 촉매 자체의 NO전환율을 조사하였다. 즉, 촉매를 여과포에 코팅하지 않고 수정관에 충전한 다음 촉매량에 따라 반응온도를 변화시키면서 촉매의 NO전환율을 측정하였다. Fig. 6에 고압분무 코팅방법에서 사용된 촉매량에 따른 NO 전환율의 결과를 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 대체적으로 촉매량의 증가에 따라 전환율이 증가하는 경향을 보였고 반응온도가 200 °C일 때 가장 높은 전환율을 나타내었다. Fig. 6의 결과를 토대로 판단하건대 dip 코팅법과 spray코팅법의 의해 코팅된 여과포의 NO 전환율이 낮은 것은 촉매의 반응성에 기인하는 것이 아니고 코팅방법에 기인하는 것으로 추정할 수 있다.

### 3-3. Sol-gel 코팅 여과포

Fig. 7은 sol-gel 방식에 의해 촉매가 코팅된 여과포의 NO 제거 성능 실험 결과를 나타낸 것이다. 코팅용 촉매의 양은 4 g/100 cm<sup>2</sup>이었다. P-84 여과포의 경우 150 °C에서 79%, 200 °C에서 81%, 250 °C에서 85%의

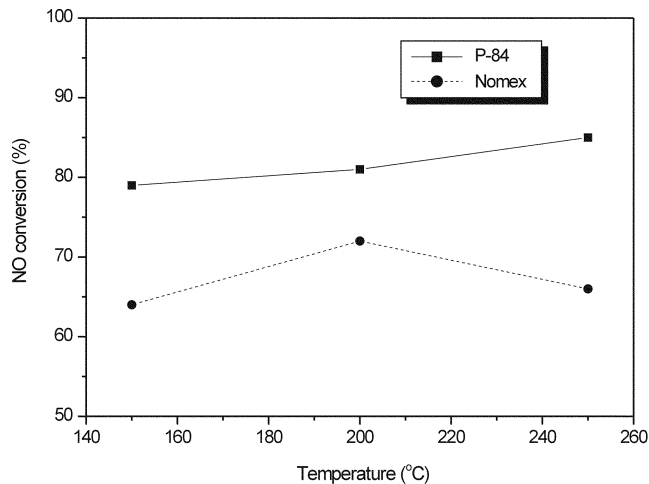


Fig. 7. NO conversion of two types of catalyst-coated fabric filters prepared by sol-gel coating method.

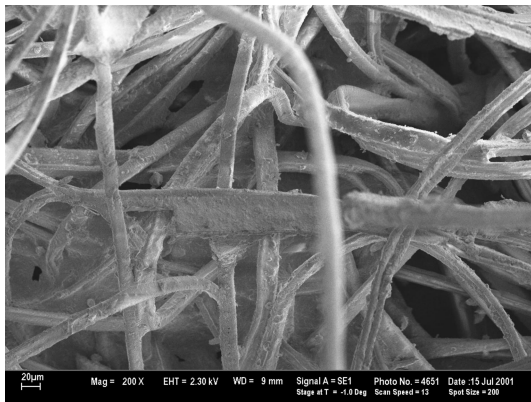


Fig. 8. SEM picture of catalyst-coated P-84 filter prepared by sol-gel coating method.

NO 전환율을 보였다. Fig. 6의 결과와 비교해 볼 때 촉매가 지니고 있는 반응성을 여과포 코팅 후에도 충분히 보여 주고 있음을 알 수 있다. 그러나 Nomex의 경우엔 150 °C에서 64%, 200 °C에서 72%, 250 °C에서 66%의 NO 전환율을 보여 dip코팅 및 spray코팅에 비해 높은 NO 전환율을 보였지만 촉매가 지니고 있는 반응성을 충분히 나타내지는 못했다.

Fig. 8에 sol-gel 코팅방식으로 코팅된 P-84여과포의 SEM 측정 결과를 나타내었다. 사진에 보인 바와 같이 dip코팅 및 spray코팅과는 달리 여과포의 직물에 촉매가 고르게 도착되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 고른 도착상태로 인해 sol-gel 코팅방식으로 코팅된 여과포가 dip 코팅 및 spray코팅에 의해 코팅된 여과포 보다 훨씬 높은 NO 전환율을 나타내는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

NO<sub>x</sub> 및 먼지 동시 제거용 촉매 코팅 여과포 개발의 일환으로 상용 SCR촉매(MG-1)를 중공온용 여과포(P-84, Nomex, PTFE)에 코팅하여 코팅방법에 따른 코팅 여과포의 NO 제거 특성을 조사하였다. Dip 코팅 및 spray 코팅의 경우 촉매를 여과포 직물에 고착시키는 것이 어려워 약 20% 이하의 낮은 NO전환율을 보였다. 그러나 sol-gel 코팅 방법의 경우 촉매를 직물에 고르게 도착시키는 것이 가능하여 P-84의 경우 80% 이상의 높은 NO전환율을 얻을 수 있었다. 또한 여과포 직물상태의 차이로 인해 여과포 종류에 따라 같은 코팅방법에 대해서도 NO 전환율이 다르게 나타났다.

## 감 사

이 연구는 에너지관리공단의 2000년도 에너지기술 학술진흥사업(여과포 적용용 환원촉매전정 기초연구)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Kim, Y. S., Kyoung, N. H., Sun, D. W. and Jo, S. H.: KIER Report, KE-91049G, 105(1991).
- Kim, Y. S., Kyoung, N. H., Sun, D. W., Jo, S. H. and Im, J. W.: KIER Report, KE-92059G, 110(1992).
- Kang, S. H.: 21<sup>st</sup> Energy Technology Workshop Proceeding, 45(1990).
- Choi, W. K., Lee, I. C. and Choi, I. S.: *Chemical Industry and Technology*, **6**, 446(1988).
- Bosch, H. and Janssen, F.: *Catal. Today*, **2**, 369(1988).
- Nakatsuj, T. and Miyamoto, A.: *Catal. Today*, **10**, 21(1991).
- Voorhoeve, R. J. H. and Trimble, L. E.: *J. of Catal.*, **38**, 80(1975).
- Inoue, S., Tsumaki, H., Kitamura, T., Kasaoka, S., Kobayashi, H. and Nagi, H.: *Int. Che. Eng.*, **17**, 282(1977).
- Andersen, H. C., Green, W. J. and Steele, D. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 199(1961).
- Markvart, M. and Pour, V.: *Int. Chem. Eng.*, **15**, 546(1975).
- Bartholomew, C. H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 29(1975).
- Foley, J. M., Katzer, J. R. and Manogue, W. H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**, 170(1979).
- Otto, K., Shelef, M. and Kummer, J. T.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 875(1971).
- Kobyilinski, T. P. and Taylor, B. W.: *J. Catal.*, **33**, 376(1974).
- Wong, W. C. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 179(1986).
- Park, Y. O., Im, J. W., Kim, S. D. and Choi, H. K.: Clean Energy Technology Development 3rd Year Final Report, 31(1999).