

Efficiency of catalyst-coated ceramic filter with acid treatment

Eul-Hoon Cho, Kwang-Suck Suh, Su-Hyo Kim*, Min-Chul Shin*, Byeong-Kil Shin**, Jin-Seong Kim** and Hee-Soo Lee**,*†

Dept. of Materials Science & Engineering, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

*Material Analysis Team, Korea Testing Laboratory, Seoul 152-718, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Pusan National Univ., Busan 609-735, Korea

(Received March 19, 2008)

(Accepted April 10, 2008)

Abstract Ceramic filter was prepared using cordierite powder and it was coated with V_2O_5 catalyst by vacuum impregnation method. The filter had the apparent porosity of 58 %, the compressive strength of 10 MPa and the pressure drop of 1200 Pa at the face velocity of 5 cm/sec and 400°C. NO_x removal efficiency of only V_2O_5 coated on cordierite filter showed the removal efficiency of 80 %, and it was improved up to 90 % by increasing specific surface area of filter elements from the acid treatment. The high surface area is due to the removal of Mg and Al ions from the silicate structure and subsequent generation of free amorphous silicate on the surface of the cordierite.

Key words Ceramic filter, Catalyst, Surface treatment, NO_x

촉매담지 세라믹 필터의 표면 산처리 효과

조을훈, 서광석, 김수호*, 신민철*, 신병길**, 김진성**, 이희수**,*†

고려대학교 재료공학과, 서울, 136-701

*한국산업기술시험원 재료평가팀, 서울, 152-718

**부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

(2008년 3월 19일 접수)

(2008년 4월 10일 심사완료)

요약 코디에라이트를 원료로 하여 다공성 세라믹 필터를 제조하였고, 진공침투법으로 V_2O_5 촉매를 코팅하였다. 제조된 세라믹 필터의 기공률은 58 %, 압축강도는 10 MPa, 400°C, 5 cm/sec의 유속에서 압력손실은 1,200 Pa이었다. V_2O_5 촉매의 경우 NO_x 에 대해 80 % 이상의 처리효율을 나타내었고, 산처리에 의한 필터의 비표면적 증가를 통해 처리효율을 약 10 % 개선할 수 있었다. 이는 필터의 비표면적 증가를 통해 코팅된 촉매의 분산성을 향상시킴으로써 촉매의 활성점이 증대되었기 때문으로 판단된다.

1. 서론

대기오염물질 제거에 사용되는 에너지 소비가 증가됨에 따라 단일 반응기에서 분리공정 및 화학반응 공정의 동시 수행이 가능한 새로운 반응시스템 개발에 대한 수요가 증가되고 있다. 이러한 반응기를 다기능성 반응기라고 명명하는데[1], 고온 안정성이 우수한 세라믹 필터는 촉매를 필터 내부에 코팅함으로써 먼지와 유해가스를 동시에 제거할 수 있는 장점이 있어 새로운 개념의

다기능성 반응 시스템으로 각광을 받고 있다. 고온용 다기능성 필터로 적용 가능한 세라믹 소재로는 알루미늄(Al_2O_3), 실리콘카바이드(SiC), 몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 코디에라이트($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 등이 있으나, 특히 코디에라이트는 열충격 저항성이 높고 열팽창율이 작아서 고온 특성이 우수하고 가격이 저렴하며, 촉매의 활성을 저하시키지 않는 장점이 있어 고온용 다기능성 필터로서의 연구가 활발히 이루어지고 있다[2-5].

질소산화물을 제거하는 방법은 크게 습식법과 건식법으로 나눌 수 있는데, 건식법은 습식법과 비교하여 보다 경제적이고, 폐기물 처리시 2차 오염을 발생시키지 않고 단순히 보다 더 우수한 방법이라고 보고되고 있다[6, 7]. 상용화된 대표적인 건식공정으로 선택적 촉매 환원법

†Corresponding author

Tel: +82-51-510-2388

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

Table 1
Properties of ceramic filter

Material	Porosity (%)	Strength (MPa)	Pore size (μm)	Pressure drop (Pa)
Cordierite	58	10	Support: 40~50 μm Filtration layer: < 1 μm	< 1300 (face velocity: 5 cm/sec, 400°C)

(selective catalytic reduction, SCR)이 있는데, 이 방법을 이용하면 배기가스와 환원제를 촉매층으로 동시에 통과시키면서 배기가스 중의 질소산화물을 질소와 수증기로 선택적으로 환원시킬 수 있다. 이런 방법들을 통해서 질소산화물을 제거하는 데 있어, 촉매로서의 기능을 향상시킬 수 있는 방법으로 생각해 볼 수 있는 것 중의 하나가 필터 표면 개질이다. 필터의 표면 처리를 통해 촉매를 보다 균일하게 코팅하거나 촉매의 활성점을 변화 또는 증가시킴으로서 유해가스 제거 효율을 개선할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 먼지/NO_x 동시 처리가 가능한 촉매 코팅 세라믹 필터를 제조하고 필터 표면 개질 전후의 NO_x 제거효율을 비교함으로써, 표면 개질이 유해가스 제거효율에 미치는 영향과 원인을 분석하였다.

2. 실험 방법

코디에라이트 분말과 유기첨가제 및 발포제를 혼합하여 일축가압 성형법으로 다공성 세라믹 필터를 제조하였다. 제조된 시편은 상온 및 100°C에서 각각 24시간 동안 건조하였고, 1410°C에서 소결하였다. 먼지제거를 위하여 스프레이 코팅 방법으로 필터 표면에 여과층을 코팅하였다. 제조된 필터의 표면개질을 위해 oxalic acid를 이용하였다. Oxalic acid와 증류수를 1:1로 혼합하여 끓인 후 필터 시편을 각각 15, 30, 45분 동안 담가 두었다가 꺼내어, 필터내부에 산이 완전히 제거될 때까지 증류수를 이용하여 세척하였다. 본 연구에서는 SCR 공정에서 일반적으로 적용되는 V₂O₅ 촉매를 사용하였다. V₂O₅ 전구체 수용액은 ammonium vanadate를 oxalic acid와 물에 용해시켜 제조하였으며, 세라믹 필터 내부까지 촉매를 균일하게 코팅시키기 위해서 진공침침법을 이용하여 코팅하였다. 침침 시간은 30분 동안 실시하였으며 진공도는 1×10^{-3} torr 이하이었으며, 항온항습기에서 건조한 후 600°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

세라믹 필터의 기본적 특성 평가를 위하여 기공율, 압축강도, 압력손실을 측정하였고, 표면처리 전 후의 미세구조, 성분변화 및 활성점 변화와 NO_x 제거효율을 비교하였다. 기공률은 수은압입법을 이용하여 측정하였고 미세구조는 scanning electron microscope를 통해서 관찰하였다. 기계적 강도는 UTM(Instron, span speed 5 mm/min)을 사용하여 압축강도를 측정하였고, 압력손실

은 상온에서 면속도에 따른 값을 측정하였다. 촉매의 활성점 변화는 FT-IR을 사용하여 분석하였다.

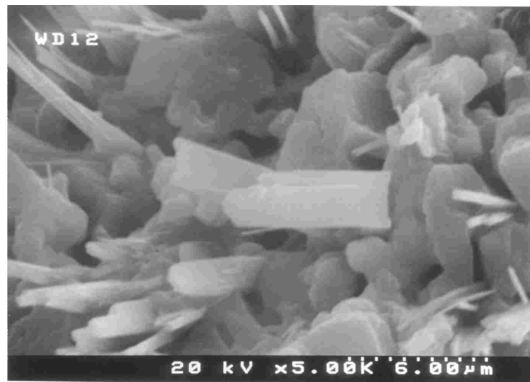
3. 결과 및 고찰

필터의 기공율 및 기계적 강도는 필터의 효율 및 시스템 운전조건에 영향을 미친다. 따라서 높은 기공율과 기계적 강도를 가지면서 통기성이 좋은 필터를 제조할 필요가 있다. Table 1에는 본 연구에서 제조된 필터의 특성을 나타내었다. 제조된 필터는 기공율 58%, 기계적 강도 10 MPa, 압력손실은 1,200 Pa(면속도 5 cm/sec, 400°C)로 측정되었다. 면속도가 같을 경우 상온에서의 압력손실은 약 150 Pa이지만 온도가 증가함에 따라 압력손실도 따라서 증가한다. 이런 현상은 기체 점도의 온도 의존성을 설명하는 Darcy's law로부터 설명할 수 있다. Darcy's law에 의하면 온도가 증가함에 따라 기체의 점도 또한 증가하게 되고 따라서 압력손실도 증가하는 것이다[8]. 일반적으로 고온·상압공정에서 적용 가능한 필터의 압력손실은 본 연구에서 측정한 조건과 동일한 경우에 약 3,000 Pa 이하이면 적용이 가능하다고 보고되고 있으므로[9] 제조된 필터의 특성은 일반적인 고온가스 정화 공정에서 사용하기에 적합하다고 판단된다.

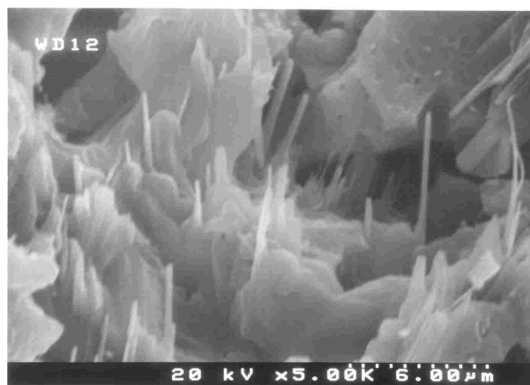
필터의 표면처리에 따른 촉매 코팅 특성 및 NO 제거 효율을 비교하기 위하여 oxalic acid를 이용하여 산처리를 하였다. Table 2와 Fig. 1에 산처리 시간에 따른 필터의 비표면적과 미세구조를 측정한 결과를 나타내었다. 산처리를 하기 전에 필터의 비표면적이 0.48 m²/g이었으나, 45분 동안 산처리를 한 후에는 5.21 m²/g로 약 10배 이상 증가하는 것을 알 수 있었으며, 비표면적 증가에 의하여 촉매가 필터 기공 표면에 보다 균일하게 코팅됨으로써 필터 내부에 형성되었던 V₂O₅의 침상형 결정도

Table 2
Specific surface area of cordierite filter with acid treatment

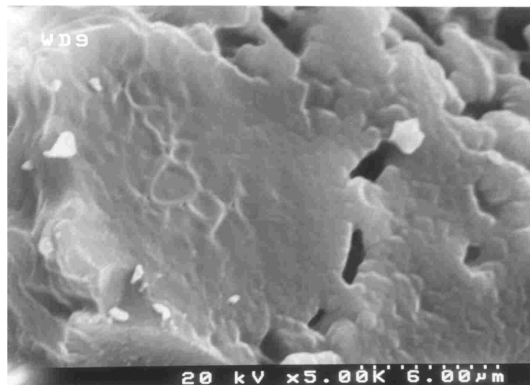
Acid treatment (Oxalic acid)	Specific surface area (unit: m ² /g)
In-situ	0.48
15 min	0.59
30 min	3.64
45 min	5.21



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. SEM images of acid treated filter with different treatment time; (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min.

감소함을 확인할 수 있었다. 산처리에 의한 비표면적 증가는 코디어라이트의 실리케이트 구조로부터 Al 및 Mg 이온이 oxalic acid에 의해 제거되었기 때문인 것으로 판단된다(Table 3)[10].

Fig. 2에는 산처리 전후의 NO_x 처리효율을 비교한 결과를 나타내었는데, 45분 동안 산처리를 한 필터의 NO_x에 대한 처리효율이 90%로 산처리를 하지 않은 필터보다 처리효율이 약 10% 개선되는 효과를 보였다. 또한 Fig. 3은 산처리 전·후 V₂O₅ 촉매를 코팅한 필터의 암

Table 3
Compositions of cordierite filter non-treated and acid treated (45 minutes)
(unit: wt%)

Compound	Non-treated	Acid treated
Al ₂ O ₃	33.56	27.26
MgO	10.65	8.29
SiO ₂	47.99	55.99
Others	7.8	8.46

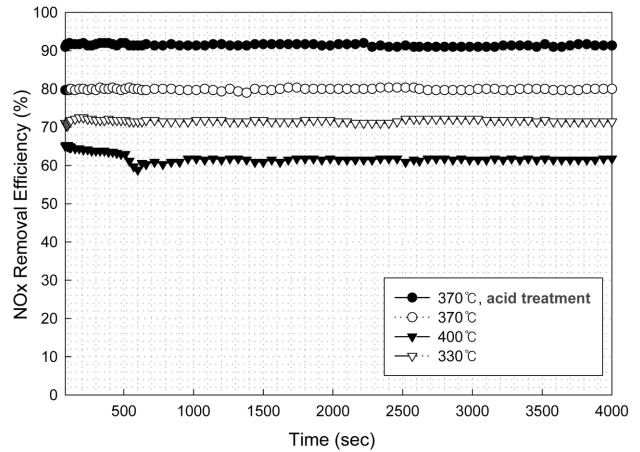


Fig. 2. NO_x removal efficiency of V₂O₅ impregnated cordierite filter after acid treatment.

모니아 흡착 후의 FT-IR 측정결과를 나타낸 것으로 V=O 결합에 암모니아가 흡착되면 1605 cm⁻¹과 1425 cm⁻¹에 Lewis acid site와 Brønsted acid site를 생성하는 것으로 알려져 있다[11]. 그러나, Fig. 3(a)에서와 같이 촉매 코팅 필터에서는 단지 Lewis acid site만 나타나고 있었으며, 이 결과로 필터의 주된 활성점은 Lewis 산점이고 그 결합력의 세기는 코팅된 V₂O₅의 함량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 반면 산처리를 한 필터에서는 Brønsted acid site peak가 1425 cm⁻¹에서 나타나 Lewis acid site와 Brønsted acid site가 모두 존재함을 확인할 수 있었다. 이것은 NO_x 제거 효율에도 영향을 미치는 것으로 판단된다.

필터의 비표면적 증가에 의한 NO 제거효율 변화와 비교하기 위해 SCR 공정에서 일반적으로 상용화 되고 있는 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 이용하여 NO_x 제거효율을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 촉매 코팅량이 5 wt%일 때가 약 91%로 가장 높은 처리효율을 나타내었는데, 10 wt%로 증가시킨 경우 오히려 처리효율이 감소하였다. 이는 앞에 언급한 바와 같이 과량의 촉매가 코팅되었을 경우에 촉매 활성점의 분산을 약화시키고, 촉매의 일부분이 미세결정으로 존재하여 오히려 촉매활성을 저해하기 때문이다. 온도별 처리효율 비교결과에서는 앞의 V₂O₅ 단독으로 사용한 경우와 비슷한 결과

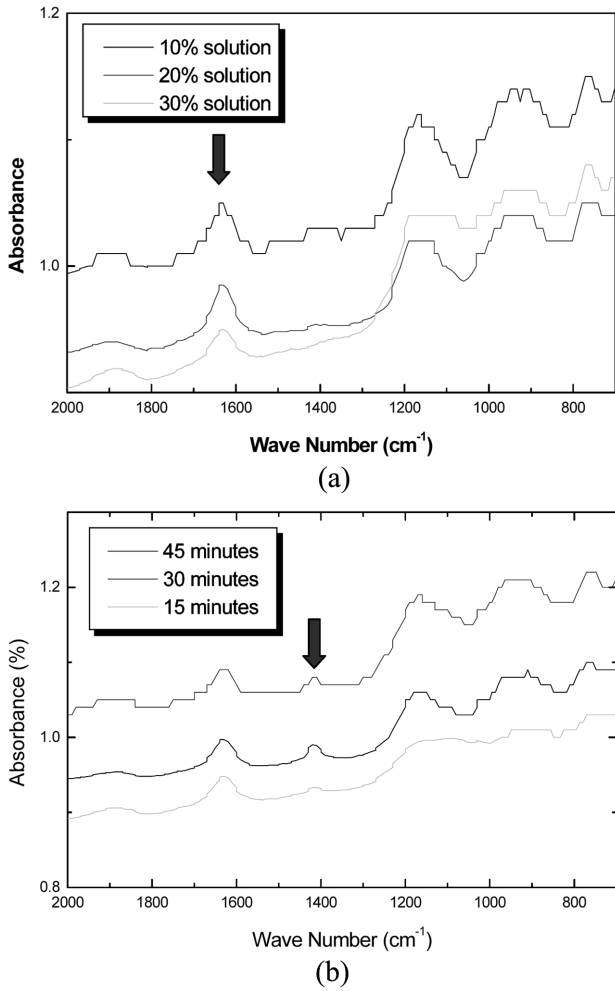


Fig. 3. FT-IR spectra of V₂O₅/cordierite after ammonia adsorption; (a) before acid treatment, (b) after acid treatment.

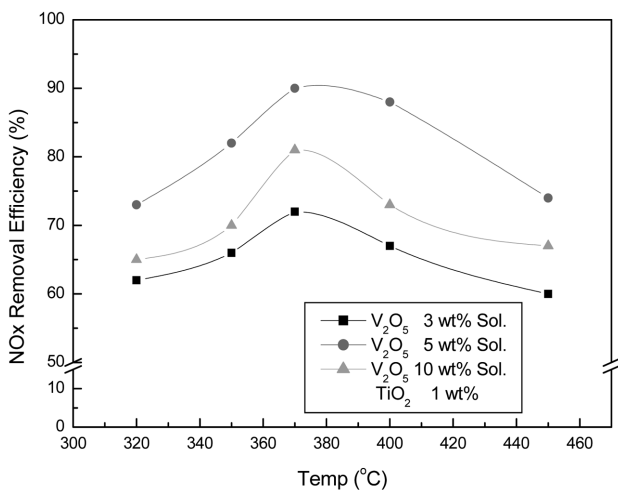


Fig. 4. NO_x removal efficiency with variation of V₂O₅ concentration and temperature.

를 얻을 수 있었으며, 최적 온도는 약 370~380°C 부근으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 배기가스 중에 포함된 미세먼지와 유해 가스를 고온에서 동시에 제거할 수 있는 고온용 세라믹 필터 제조하였고, 필터 표면처리가 촉매 효율에 미치는 영향 및 원인을 분석하였다. 제조된 다공성 코디어라이트 필터의 기공률은 58%, 압축강도는 10 MPa, 400°C, 5 cm/sec의 유속에서 압력손실은 1,200 Pa이었다. 이는 유리 용해로, 소각로 등 고온, 상압 공정에서 먼지/유해 가스 동시제거용 촉매처리 세라믹필터로 적용 가능한 값이다. V₂O₅ 촉매의 경우 NO_x에 대해 80% 이상의 처리 효율을 나타내었고, 산처리에 의한 필터의 비표면적 증가를 통해 처리효율을 약 10% 개선함으로써 SCR 공정에서 상용화되고 있는 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 NO_x 제거효율과 대등한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 필터의 비표면적 증가를 통해 코팅된 촉매의 분산성을 향상시킴으로써 촉매의 활성점이 증대되었기 때문으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부/한국과학재단 국가지정연구실사업(No. R0A-2003-000-10320)과 2007년도 부산대학교(신임교수 연구정착금) 지원으로 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] G. Saracco, "Coupling catalysts and high-temperature resistant filters", High Temperature Gas Cleaning 2 (1999) 627.
- [2] Y. Sawada, K. Hiramatsu and H. Kawamoto, "Evaluation on fundamental properties of filter materials at high temperature", High Temperature Gas Cleaning 2 (1999) 393.
- [3] M.A. Alvin, "Advanced ceramic materials for use in high-temperature particulate removal systems", Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3384.
- [4] M.A. Alvin, *et al.*, "Assessment of porous ceramic materials for hot gas filtration applications", Am. Ceram. Soc. Bull. 70 (1991) 1491.
- [5] S. Berbner, *et al.*, "Characterization of the filtration and regeneration behaviour of rigid ceramic barrier filters at high temperatures", Powder Tech. 86 (1996) 103.
- [6] I.E. Wachs, G. Deo and B.M. Weckhuysen, "Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over supported vanadia catalysts", J. of Catalysis 161 (1996) 221.
- [7] V.I. Parvulescu, P. Grange and B. Delmon, "Catalytic removal of NO", Catalysis Today 46 (1998) 233.
- [8] J.D. Chung, "Experimental results of high temperature bench scaled dust removal system using ceramic candle filter", Environ. Eng. Res. 2 (1997) 33.
- [9] S. Ito *et al.*, "Changes in pressure loss and face veloc-

- ity of ceramic candle filters caused by reverse cleaning in hot coal gas filtration”, Powder Tech. 100 (1998) 32.
- [10] A.M. Shingapov and G.W. Graham and R. W. McCabe, “Preparation of high surface-area cordierite monolith by acid treatment”, Appl. Cat. A. 182 (1999) 137.
- [11] N. Economidis, R.F. Coil and P.G. Smirniots, “Catalytic performance of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ loaded with V_2O_5 for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia”, Cat. Today 40 (1998) 27.