

## 탄소분산형 촉매에서의 암모니아를 이용한 질소 및 황 산화물 동시제거 특성

이기만, 변영철<sup>1</sup>, 고동준\*, 신동남, 김경태, 고경보<sup>1</sup>, 조무현<sup>1</sup>, 남궁원<sup>1</sup>, 목영선<sup>2</sup>  
 포항산업과학연구원, <sup>1</sup>포항공과대학교, <sup>2</sup>제주대학교  
 (djkoh@rist.re.kr\*)

## Characteristics of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> Removal with NH<sub>3</sub> using Carbon based Catalyst

K. Lee, Y. Byun<sup>1</sup>, D.J. Koh\*, D.N. Shin, K.T. Kim, K.B. Ko<sup>1</sup>, M. Cho<sup>1</sup>, W. Namkung<sup>1</sup>,  
 Y.S. Mok<sup>2</sup>  
 RIST, <sup>1</sup>POSTECH, <sup>2</sup>Jeju national university  
 (djkoh@rist.re.kr\*)

### 서론

질소산화물은 황산화물과 함께 산성비의 원인으로 건축물의 부식, 토양과 수질의 오염 등을 야기하며, 대기중의 수분 또는 탄화수소와 반응하여 광화학 스모그를 발생시키는 대표적인 대기오염 물질이다. 이러한 질소산화물을 제거하는 방법은 크게 습식법과 건식법으로 나누어지며 건식법이 보다 경제적이고, 폐기물 처리 시 2차 오염을 발생시키지 않기 때문에 우수하다고 보고되고 있다. 대표적인 건식공정으로는 선택적 촉매환원법 (Selective Catalytic Reduction, SCR)과 선택적 비촉매환원법 (Selective non-Catalytic Reduction, SNCR)이 있다. 일반적으로 SCR 공정은 250 ~ 400°C의 반응온도에서 높은 NO<sub>x</sub> 제거효율을 보이며 이보다 낮은 온도영역에서 효율이 저감 되는 문제가 지적되고 있다. 황산화물을 제거하는 기술로는 건식흡수제 및 촉매를 이용하는 건식방법, 스크러버 및 석회석 슬러리등을 이용하는 습식방법이 있다. 이 연구에 사용된 촉매는 활성탄과 유사한 성분의 탄소에 몇몇 효율적인 무기물질들은 혼합하여 제조한 탄소분산형 촉매를 이용하였으며 저온영역에서 높은 NO<sub>x</sub> 제거효율을 보였다. NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>x</sub>의 제거 특성을 파악하기 위하여 NO/NO<sub>2</sub> 비율, 온도 및 탄소 함유율을 변화시켜가며 실험을 진행하였다.

### 실험장치 및 방법

탄소분산형 촉매제를 이용한 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 제거 실험장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 가스 주입부, 촉매 반응기, 수분 응축부, 측정 장치로 구성되어 있다. 사용된 gas는 NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 를 사용되었으며 유량은 Mass Flow Controller (MFC, Model GMC 1,000 & Brooks 5850E)를 사용하여 2.6 lpm 으로 조절하여 실험을 진행하였다.

수분은 항온수조 온도를 80°C하여 N<sub>2</sub>가스를 흘려 증기압을 이용하여 조절하였고, 수분만을 선택적으로 제거하기 위하여 순환조 (RW-1025G, Lab companion)를 이용하여 0°C의 에탄올 수용액 혼합물을 이용하여 응축시켜 제거하였다. 탄소 분산형 촉매가 담긴 반응기는 외경 60 mm, 내경 50 mm, 높이 130 mm의 SUS로 제작하였고 반응기 내부에 thermocouple을 삽입하여 촉매와 주입가스가 반응할 때의 온도를 제어하였다. 전체 실험 장치의 온도는 자동 온도 조절장치를 이용하여 실험조건에 맞는 온도로 일정하게 유지하였으며 반응가스의 분석은 FTIR (Excalibur BIO RED)과 MK2 (Greenline)를 동시에 사용하여 비교 측정 하였다.

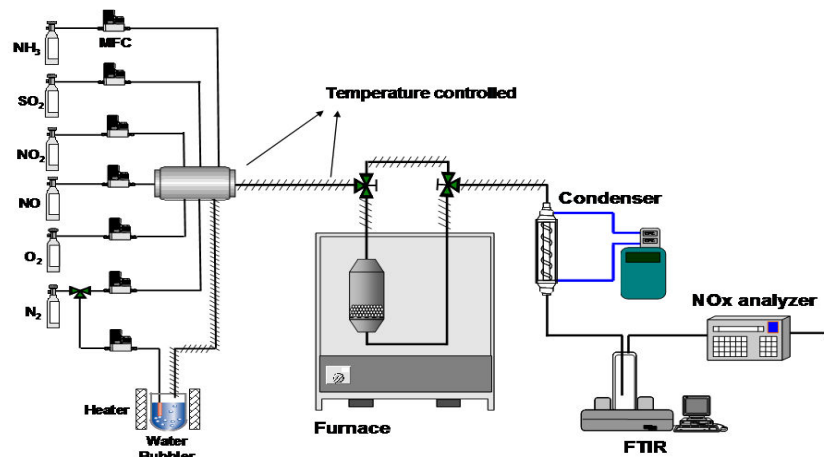


Figure 1. Schematic diagram of  $\text{SO}_x$  and  $\text{NO}_x$  removal experimental system using carbon based absorption catalyst.

## 결과 및 고찰

### 가. NO와 $\text{NO}_2$ 의 흡착 반응 특성

Fig. 2는 촉매 반응기의 온도를  $130^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하며 탄소분산형 촉매에  $\text{NH}_3$ 를 주입하지 않고 NO와  $\text{NO}_2$ 를 각각 200 ppm의 농도로 흘려주었을 때 나타나는 결과를 보여준다. 실험결과 촉매에서 초기 NO와  $\text{NO}_2$ 의 제거는 흡착에 의한 것이고 NO와  $\text{NO}_2$ 의 흡착 경로가 다른 것을 확인할 수 있었다.  $\text{NO}_2$ 의 흡착 제거 시 탈착되어 나오는 부산물은  $\text{NO}_2$ 가 아닌 NO였으며 이는 흡착된  $\text{NO}_2$ 가 촉매의 주성분인 탄소에 의해 환원된 결과로 사료된다.

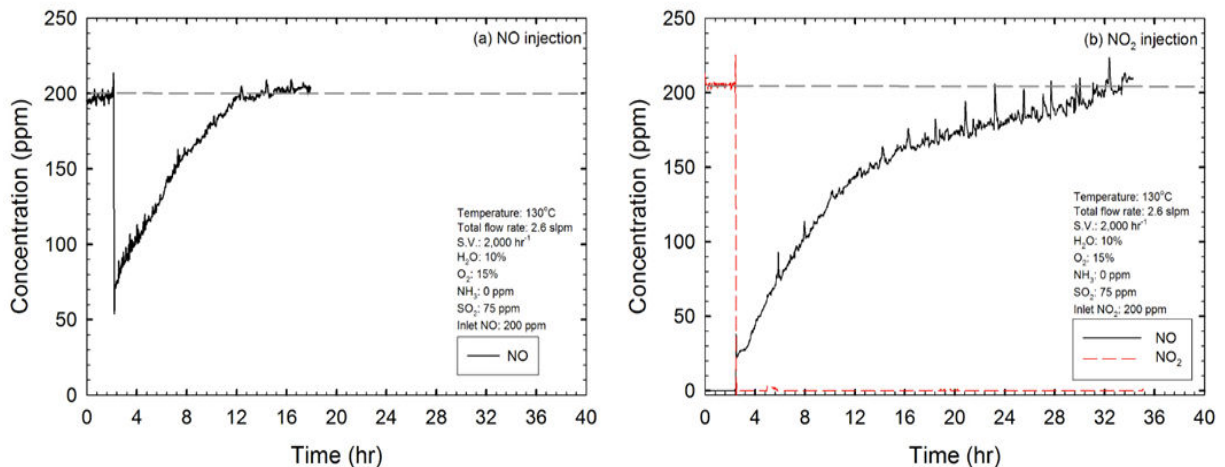


Figure 2. Effect of adsorption with injection of (a) NO and (b)  $\text{NO}_2$  at the carbon based catalyst without  $\text{NH}_3$ .

### 나. 탄소 함유량 및 $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 비에 따른 $\text{SO}_x$ 및 $\text{NO}_x$ 제거

Fig. 3은 탄소 함유량에 따른 4종류의 탄소분산형 흡착 촉매제를 이용하여 전체 주입하는  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 에 따른  $\text{NO}_x$ 의 제거율을 나타낸 것이다.  $\text{NO}_x$ 의 제거율은 모든 촉매에서  $\text{NO}_2$ 의 비가 증가할수록 상승하는 것을 확인할 수 있었고 탄소 함유량이 35%이고

$\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 의 비가 0에서 1로 증가할 시  $\text{NO}_x$  제거율은 8%에서 72%까지 증가하여 가장 높은  $\text{NO}_x$  제거효율을 보여주었다.

실질적으로  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$ 의 비가 1:1 일 때 가장 빨라야 하지만 이는  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$ 가 혼합되어 있는 반응 가스일 경우 온도 등의 조건이 맞추어 져야 하며 이번 실험에 사용된 촉매에서는  $\text{NO}_2$  또한  $\text{NO}$ 로 환원이 됨에 의하여 복합적인 반응에 의해 나타난 결과라고 사료된다. 탄소의 함유량이 100%일 경우는  $\text{NO}_2$ 의 함유량에 상관없이  $\text{NO}_x$ 의 제거율이 큰 변화 없이 나타나는 것을 확인 할 수 있었으며 이는 촉매에 함유되어 있는 무기물질과 탄소와의 상호 작용과 표면적 등에 의한 결과로 판단되며 추가적인 연구가 필요하다. 일련의  $\text{NO}_x$  제거 실험을 진행하는 동안  $\text{SO}_2$ 는 흡착촉매제에 모두 흡착되어 전혀 관측되지 않았으며 이후 진행된 실험에서는 탄소 함유율 35%인 촉매를 사용하였다.

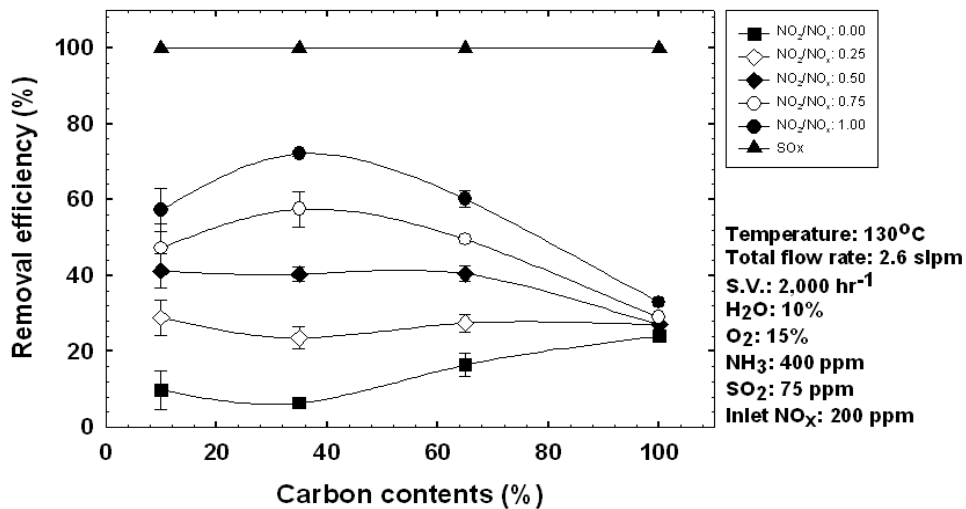


Figure 3. Removal efficiency as a function of carbon contents with ratio of  $\text{NO}_2$  to  $\text{NO}_x$ .

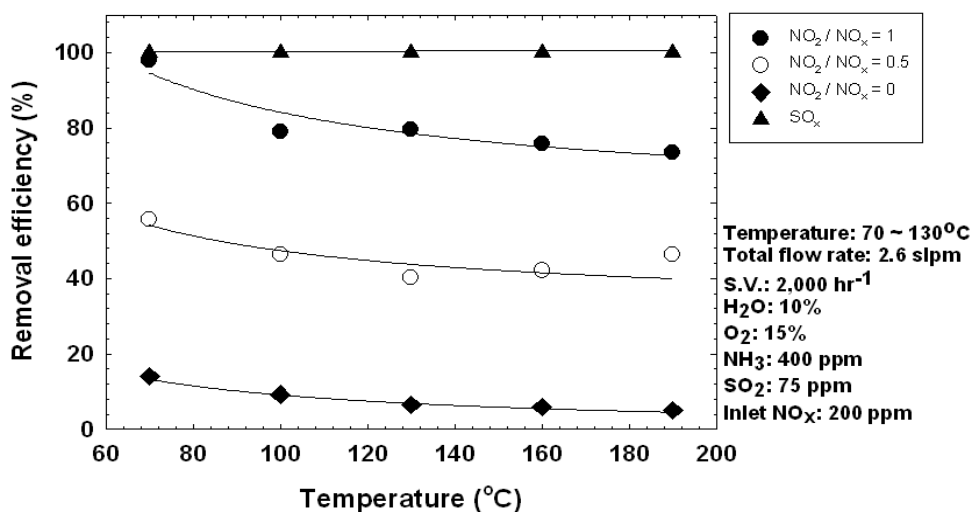


Figure 4. Removal efficiency as a function of temperature with ratio of  $\text{NO}_2$  to  $\text{NO}_x$ .

흡착촉매제에서의 온도에 따른  $\text{SO}_x$  및  $\text{NO}_x$ 의 제거율을 확인해 보기 위하여 흡착 촉매제의 반응 온도를  $70^\circ\text{C}$ 에서  $190^\circ\text{C}$ 까지 변화시키며 각각의 조건에서 제거율을 확인해 보았다. Fig. 4는 그때의 결과를 보여주며  $\text{SO}_x$ 의 경우 모든 온도영역에서 100%제거율을 보였으며,  $\text{NO}_x$ 의 경우  $70^\circ\text{C}$ 의 모든 조건에서 제거율이 가장 높게 나오는 것을 확인하였다. 이는 SCR 반응 외에도 낮은 온도에서  $\text{NO}_x$ 의 흡착이 영향이 있을 것이라는 추정을 할 수 있는 결과이다. 이와 함께 온도의 변화에 대한  $\text{NO}_x$ 제거율의 변화가 크게 나타나지 않는 것으로 보아 이번 연구에 사용된 흡착 촉매제는 SCR 반응에서의 활성화 에너지가 높을 것이라는 것을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Mok, Y.S., Koh, D.J., Shin, D.N. and Kim, K.T., "Reduction of nitrogen oxides from simulated exhaust gas by using plasma-catalytic process", Fuel Process. Technol, 86, 303-317(2004).
2. Galves, M.E., Lazaro, M.J. and Moliner, R., "Novel activated carbon-based catalyst for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide", Catal. today, 102-103, 142-147(2005).
3. Amiridis, M.D., Wachs, I.E., Deo, G., Jehng, J.M and Kim, D.S., "Reactivity of  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalyst for the selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$  : Influence of vanadia loading,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$ ", J. catal., 161, 247-253(1996).