

# NO<sub>x</sub> 제거용 고체흡수제 개발

## Development of solid absorbents for the removal of NO<sub>x</sub>

손 종 락

경북대학교 공과대학 공업화학과

Jong Rack Sohn (Dept. of Ind.Chem., Kyungpook National Univ.)

### Abstract

Selective removal of NO<sub>x</sub> by binary oxide systems of Ba-Cu and Mn-Zr was investigated. These mixed oxides were effective in removing NO<sub>x</sub> at 400 °C by absorption in or on the solid as nitrate. The reaction was investigated by oxidation of NO which was promoted in the presence of O<sub>2</sub> on Mn or Cu sites. Then, the oxidized species were stored in the solid as nitrate ions on Ba or Zr sites.

### 1. 서 론

발전소, 제철소, 자동차 엔진, 공장보일러, 가정용 난방기구 등 고정원에서 발생하는 NO<sub>x</sub>는 산성비, 호흡기 질환, 오존층 파괴, 지구의 온난화 및 광학 스모그 등 다양한 공해문제를 야기시키고 있다. NO<sub>x</sub>를 제거하는 방법에는 습식법 즉 NO<sub>x</sub>를 잘 흡수할 수 있는 화학성분을 포함하는 용액에 의한 흡수법, 촉매에 의한 분해 및 환원 분해법, 활성탄과 같은 고체흡착제에 의한 흡착법, 그리고 고체흡수제에 의한 흡수법등이 있다. 건식법 중 SCR(Selective Catalytic Reduction)법은 환원제로 사용한 NH<sub>3</sub> 및 탄화수소 자체가 미반응하여 제2의 공해물질로 될 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 발전소 등에서 발생하는 저농도(1000ppm정도)의 NO<sub>x</sub> 물질을 잘 제거할 수 있는 새로운 고체 흡수제를 개발하는데 있다. 단독 산화물 보다는 두 종류 혹은 세 종류의 산화물을 복합시켜서 공기중에서 존재하는 O<sub>2</sub>나 CO<sub>2</sub>중에서도 이들 기체의 영향을 받지 않고 NO<sub>x</sub>을 잘 흡수할 수 있는 NO<sub>x</sub> 고체흡수제를 개발하고, 이들 고체흡수제의 특성과 흡수 메카니즘을 연구하고자 한다.

### 2. 본 론

#### 2.1 흡수제 제조

알칼리 토금속계열로 사용되어진 Ba-Cu oxide

(1~3)를 만들기 위해서 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 공침전 방법으로 만들어 건조시켰고, 80 °C에서 공기중에 6시간 소성하여 흡수제로 사용하였다. 그리고 Mn-Zr oxide(3,4)를 제조하기 위해서 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O와 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O를 혼합하여 Ba-Cu와 같이 제조하여 450 °C에서 공기중에 6시간 소성하여 흡수제로 사용하였다. 이렇게 제조된 흡수제의 물리적 특성을 알아보기 위해서 표면적과 X-ray diffraction pattern을 통해서 알아보았고, FT-IR spectrum으로 흡착자리를 분석하였다. NO<sub>x</sub> 흡수실험을 위한 반응장치는 고정층 반응기 시스템을 사용하였고, 흡수실험은 chemiluminescence로 사용한 NO<sub>x</sub> analyzer로 분석하였다. 흡수제에 대한 흡수실험의 반응조건은 유속을 100cc/min으로 NO 기체를 반응기 내부로 흘렸고, NO 반응기체의 농도를 1000ppm 그리고 5% CO<sub>2</sub>와 5% 또는 10% O<sub>2</sub>에 대해서 실험을 관찰하였고, 흡착온도는 온도 변화에 따른 흡수실험에 의해서 결정하였다.

#### 2.2 흡수제의 표면적과 pore size 측정

800 °C에서 소성한 Ba-Cu 산화물의 경우는 0.20m<sup>2</sup>/g으로 아주 작은 표면적을 가지는 반면에, 450 °C에서 소성한 Mn-Zr의 경우는 177.80m<sup>2</sup>/g으로 큰 표면적을 가졌다. 그리고 Mn-Zr의 경우는 isotherm과 pore size distribution에 의해서 pore

size가 46.20Å 으로 mesopore를 가지는 것을 관찰할 수 있었다. Ba-Cu 흡수제가 아주 작은 표면적을 가지는데, 이것은 흡수제 표면에서의 흡착이 아니라, 그 내부에서 흡수가 일어나는 bulk 반응이기 때문이다. 그러나 Mn-Zr의 경우는 큰 표면적을 가지고 있기 때문에, 이 흡수제에 의한 흡수는 그 표면에서 일어난다고 생각할 수 있다.

### 2.3 X-ray diffraction pattern 연구

Ba-Cu의 XRD pattern에서는 BaCr<sub>2</sub> 화합물, CuO, BaCO<sub>3</sub>의 phase를 관찰할 수 있었다 (1,2). Fig.1은 Ba-Cu 흡수제에 대한 NO<sub>x</sub> 흡착 전후의 XRD 변화인데, 800°C 고온에서 소성하였기 때문에 NO 흡착전의 nitrate phase를 볼 수 없다. 그러나 NO<sub>x</sub>를 흡수시킨 후 XRD pattern에서 새로운 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> phase가 형성됨으로써 Ba-Cu의 흡착 자리는 Cu가 아니라 Ba라는 것을 알 수 있다. NO<sub>x</sub>를 흡착시킨 후 XRD pattern을 비교해 보면, NO<sub>x</sub> 흡착전의 BaCuO<sub>2</sub> peaks는 상당히 감소하고 흡착 후에는 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 peak가 강하게 나타났다.

Mn-Zr의 XRD pattern을 보면, 회절 pattern들이 완만하고 약하게 보이는데, 이것은 낮은 소성온도에 의한 결정성이 부족한 amorphous로 존재하기 때문이다(5,6). Amorphous 상의 형성은 큰 표면적을 형성하는 것과 관련되고, 이런 amorphous 상들이 NO<sub>x</sub> 제거에 대해 활성을 가진다. NO<sub>x</sub> 흡수전후의 Mn-Zr 흡수제의 XRD pattern을 Fig.2에 나타내었다. Fig.2에서 보듯이 두 XRD pattern 모두 amorphous 상태로 강한 peak는 나타나지 않고 약한 MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak만이 나타났으며, 흡수전후의 peak의 큰 변화는 보이지 않고 있는 것을 보아 결정구조에는 변화가 없는 것으로 보인다.

### 2.4 NO<sub>x</sub> 흡수후의 열적성질

Ba-Cu 흡수제를 NO<sub>x</sub> 흡수실험 후의 열적성질을 DSC-TGA로 관찰하였다. 이 경우의 중량감소는 700°C 부근에서 약 20% 정도 급격히 감소하였다. 이런 감소는 Ba-Cu 흡수제가 흡수한 nitrate기가 분해되어 탈착되는 것으로 보인다. Mn-Zr 흡수제의 경우는 그 자체가 mesopore를 가지고 있기 때문에 그 pore 안의 물의 탈착이 100°C 부근에서 중량 감소와 함께 강한 흡열

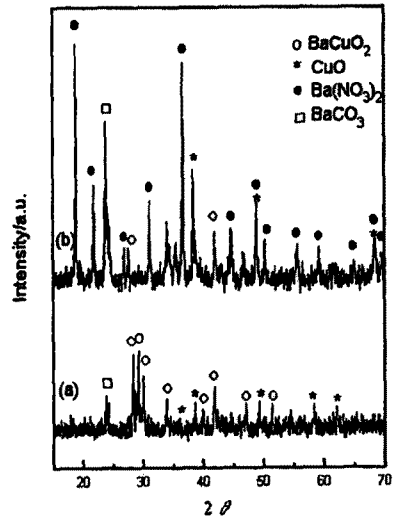


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the Ba-Cu oxide in the presence of O<sub>2</sub>. (a) before NO absorption, (b) after NO absorption

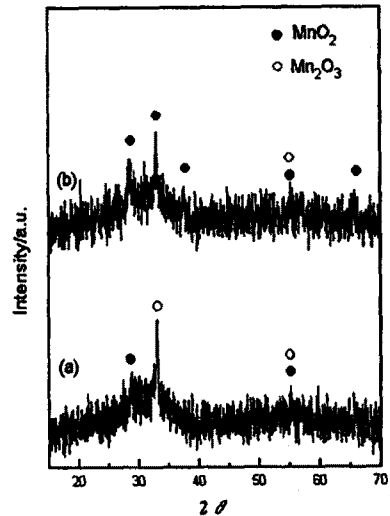


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Mn-Zr oxide in the presence of O<sub>2</sub>. (a) before NO absorption, (b) after NO absorption.

peak를 나타내었고 온도가 올라감에 따라 흡수제 표면의 nitrate기가 서서히 탈착되었다. 이 흡수제의 중량감소는 전체적으로 15%이나 물의 증발을 제외한 nitrate의 탈착에 의한 중량감소는 약 5%에 해당된다. DSC 곡선에서 보면 400°C 및

600°C 부근에서 nitrate의 탈착에 의한 흡열 peak를 관찰할 수 있었다.

### 2.5 흡수체의 흡탈착 특성

Ba-Cu의 온도 변화에 따른 탈착 변화를 살펴보면, 흡수는 200°C에서 부터 조금 일어나지만, 그 양은 아주 적으며 400°C~500°C 사이의 높은 온도에서 매우 선택적으로 흡수가 일어났으며, 탈착은 580°C의 좁은 온도범위에서 가역적으로 일어났다. 400°C~500°C는 흡착된 NOx가 nitrate를 형성하는 온도에 해당하며, 580°C는 형성된 nitrate 화합물이 분해하여 NOx와 O<sub>2</sub>로 다시 환원되는 온도에 해당된다. Ba-Cu의 흡착량을 계산하기 위해서 5%의 O<sub>2</sub> 존재 하에서 1000ppm NO를 흘렸을 때, 그 흡수량이 약 0.59mol/mol Ba됨을 알 수 있었다.

Mn-Zr 역시 Ba-Cu와 마찬가지로 흡수온도 변화에 따른 탈착 변화를 살펴보면, 흡수 온도가 350°C~400°C에서 최대의 흡수를 가지는 것으로 나타났으며, 이는 흡수 온도가 350°C 나 400°C 일 때의 탈착량이 가장 많은 것을 나타낸다. 그리고 흡수된 NOx가 550°C 부근에서 모두 탈착됨을 볼 수 있었다.

### 2.6 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>에 대한 영향

흡수실험에서 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 농도에 따라 흡수량에도 차이가 있는 것으로 나타났다(3,4). Mn-Zr의 경우는 10% O<sub>2</sub> 존재 하에서 더 많은 흡수력을 가지는 것으로 나타났다. Ba-Cu의 경우 5% CO<sub>2</sub>의 존재 하에서 흡수량이 상당히 줄어들었으며, 이것은 Fig.3의 탈착에서 보아 CO<sub>2</sub>의 존재 하에서는 그 탈착량은 급격히 감소함을 볼 수 있었다. 그러나 Mn-Zr의 경우는 Ba-Cu에 비해서 흡수량은 작으나 CO<sub>2</sub>가 존재할 때, 그 흡수량에 있어서 큰 변화는 없었다. 왜냐하면, Ba-Cu 흡수체의 경우에 CO<sub>2</sub>가 존재할 때, NOx의 흡착자리인 Ba에 CO<sub>2</sub>가 결합하게 되는데 이는 강한 염기도를 가지는 알칼리 토금속인 Ba은 CO<sub>2</sub>와 함께 먼저 안정한 BaCO<sub>3</sub>를 형성하게 되므로, NOx의 흡수는 CO<sub>2</sub>의 존재 하에서는 비가역적으로 일어나게 된다. 반면에 Mn-Zr의 경우는 NOx의 흡착자리인 Mn이 주기율 표에서 IV족으로 약염기도를 가지므로 CO<sub>2</sub>와 결합하여 carbonate를 형성하기보다는 NOx가 먼저 흡착하

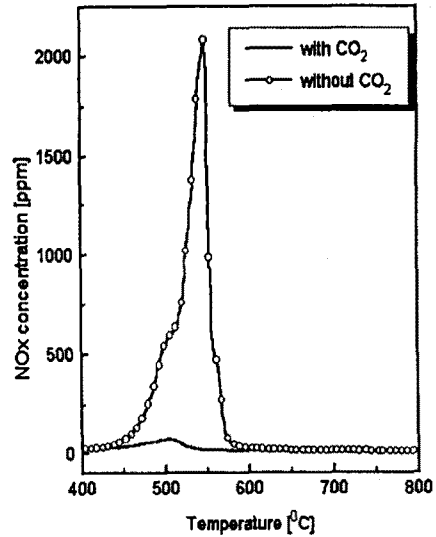


Fig. 3. NOx desorption of Ba-Cu; absorbent : 35mg, absorption temp. :400°C, 1000ppm NO, 5% O<sub>2</sub>, 5% CO<sub>2</sub>, flow rate : 100 cc/min.

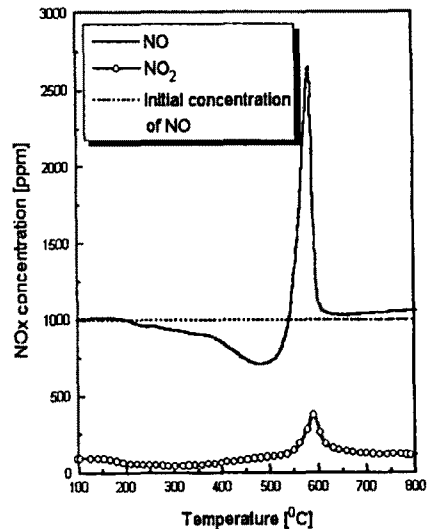


Fig. 4. Absorption-desorption pattern of NO and NO<sub>2</sub> for Ba-Cu oxide during temperature swing; 1000ppm NO, 5% O<sub>2</sub>, absorbent : 35 mg, flow rate : 100 cc/min.

게 되므로 CO<sub>2</sub> 존재 하에서도 큰 영향을 받지 않았다(3).

## 2.7 Ba-Cu의 NO와 NO<sub>2</sub> TPD

Ba-Cu 흡수제에 대해서 온도변화에 따른 NO와 NO<sub>2</sub>의 흡탈착 pattern을 TPD로 알아보았다[Fig.4]. TPD 실험에서 보면 NO의 흡수는 200℃에서 서서히 흡수가 일어났으며, 400℃에서 급격히 흡수량이 증가하였다. 그리고 580℃에서 탈착량이 최대가 되었다.

## 2.8 흡착메카니즘

Ba-Cu 흡수제의 흡착 메카니즘은 NO의 산화물 거쳐서 nitrate 형태로 흡수제에 흡수함을 알 수 있었다. 우선 흡착된 NO가 산화기능을 갖는 촉매작용에 의하여 NO<sub>2</sub>로 산화된 후 흡착 자리에 흡착하며, 흡착된 질소산화물은 더욱 더 산화가 되어 nitrate화합물로 전환된다(7). NOx 흡수전의 Ba-Cu 산화물의 IR band가 1428cm<sup>-1</sup>에서 나타나는데 이것은 BaCO<sub>3</sub>, carbonate에 의한 것이며 800℃로 소성하였기 때문에 nitrate band는 거의 보이지 않고 있다. 그러나 NOx 흡수 후에는 1359cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 강한 band는 nitrate에 의한 ν<sub>3</sub> stretching band에 해당된다.

450℃로 소성한 Mn-Zr 산화물의 경우에는, 1382cm<sup>-1</sup>에서 약한 band가 나타난다. 이것은 nitrate가 530℃에서 분해되기 때문에, 450℃에서 소성한 후에도 여전히 분해되지 않고 남아있기 때문이다(4). 400℃에서 NOx를 흡수후에는 새로운 band는 나타나지 않으나, 1382cm<sup>-1</sup>에서의 nitrate band는 상당히 증가한다. 그리고 1620cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 band는 H<sub>2</sub>O의 O-H bending vibration에 의한 것으로 이것은 Mn-Zr 흡수제가 mesopore를 가지고 있어서 이런 pore안에 물이 흡착되어있기 때문이다.

## 3. 결 론

이상과 같은 NOx 제거용 고체흡수제에 대한 제거실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ba-Cu 흡수제는 아주 작은 표면적을 가지고 있는 반면에 Mn-Zr은 비교적 큰 표면적을 가지고, pore size가 46.20 Å으로 mesopore를 가지고 있었다.
2. 두 흡수제의 XRD 특성을 살펴보면 Ba-Cu 흡수제의 경우 NOx 흡수 후에 새로운 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> phase를 관찰할 수 있었고 이것으로 주로 Ba에 의해서 흡수가 일어나기 때문이었다.

Mn-Zr의 경우는 흡수전후의 XRD pattern은 모두 amorphous 상태로서 거의 변화가 없고 그대로 유지됨을 볼 수 있었다.

3. 흡탈착 실험을 한 결과 Ba-Cu와 Mn-Zr의 두 흡수제 모두 최대의 흡수온도가 400℃임을 알 수 있었다. Ba-Cu 흡수제는 CO<sub>2</sub>에 대해서 상당히 민감하게 감소하는 반면에, Mn-Zr은 큰 변화를 나타내지 않았지만 O<sub>2</sub>의 농도가 10%일 때 더 많은 흡수 특성을 보여주었다.
4. Ba-Cu 흡수제는 CuO에 의해서 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되고 이렇게 산화된 NO<sub>2</sub>가 BaCuO<sub>2</sub>에 흡수되는 mechanism을 따르는 반면에 Mn-Zr 흡수제는 넓은 표면적을 가지고 있기 때문에 그 흡수제의 표면에서 NO가 NO<sub>2</sub> 또는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 산화되고 이렇게 산화된 산화종들이 solid bulk 속으로 흡수된다고 할 수 있다. 이 흡수제에서는 MnO<sub>2</sub>가 NO를 산화시키는 촉매 역할을 하였다.
5. CO<sub>2</sub>가 존재하는 조건하에서는 Mn-Zr 흡수제가 더 뛰어난 흡수력을 나타내었고, CO<sub>2</sub>가 없는 조건하에서는 Ba-Cu 흡수제가 훨씬 더 높은 흡수력을 나타내었다.

## 4. 참 고 문 헌

1. M. Machida, K. Yasuoka, K. Eguchi, and H. Arai, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1165 (1990).
2. M. Machida, K. Yasuoka, K. Eguchi, and H. Arai, J. Solid State Chem., 91, 176 (1991).
3. K. Eguchi, M. Watabe, M. Machida, and H. Arai, Catal. Today, 27, 297 (1996).
4. K. Eguchi, M. Watabe, S. Ogata, and H. Arai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1739 (1995).
5. K. Eguchi, M. Watabe, S. Ogata, and H. Arai, J. Catal., 158, 420 (1996).
6. T. Yamashita and A. Vannice, J. Catal., 163, 158 (1996).
7. H. Arai and M. Machida, Catal. Today, 22, 97 (1994).