

유동층 반응기에서 우레아에 의한 NO 선택적 촉매 환원

노선아, 정순화, 김상돈

한국과학기술원 화학교육과 및 에너지·환경 연구 센터

Selective Catalytic Reduction of NO_x by Urea in a Fluidized Bed Reactor

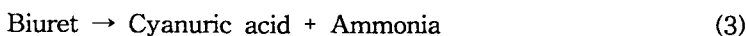
S. A. Ro, S. H. Jung, S. D. Kim

Department of Chemical Engineering and Energy & Environmental Research Center
KAIST, Taejeon 305-701

1. 서론

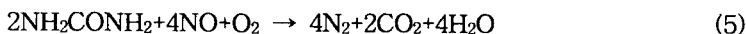
현재 NO제거에 주로 사용되는 환원제로서 NH₃가 있는데 이는 NO에 대한 선택도가 우수하기 때문이다. 그러나, NH₃는 독성이 강하고 부식성이 있어 저장 및 수송에 많은 비용이 든다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 SO_x/NO_x 동시 제거 공정에 효과적으로 알려진 fresh and sulfated CuO/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 독성이 강한 NH₃를 대신하는 새로운 환원제로서 urea 용액을 이용하여 유동층 반응기에서 SCR을 수행해 보고자 한다. Urea는 비료의 원료로 쓰이는 물질로서 상온에서 고체로 존재하고 비교적 낮은 온도에서 분해되어 암모니아를 생성하며 독성이 거의 없어 저장이 용이하므로 암모니아를 우레아로 대체할 경우 안전성이나 비용면에서 효과적이라 하겠다.

Wynne[1]과 Wang et al.[2]에 의하면 urea는 다음과 같이 쉽게 암모니아로 분해된다.



우레아는 위와 같은 주반응 외에도 cyanuric acid 와 고분자를 형성하기도 한다

Urea의 DeNO_x 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Lugt et al.[3]은 V₂O₅/TiO₂/W₂O₃ monolith 촉매 상에서 lean burn engine의 배가스에 우레아(NSR=2)를 잘 혼합되도록 하여 325℃에서 반응시켜 90%이상의 NO_x 전환율을 얻었다. Koebel et al.[4]은 TiO₃-W₂O₃-V₂O₅상에서 우레아 용액(40%)을 통한 NO_x 환원반응과 반응 후 생성 가능한 이차 배출물에 대하여 분석하였으며 환원제와 NO_x의 몰비 α (N_{reducing agent}:N_{NOx}의 몰비, $\alpha=1$ 은 우레아와 NO의 양론비 0.5에 해당)에 따른 NO_x 전환율과 암모니아 slip에 대하여 살펴보았다. 그 결과 넓은 온도(230-455℃)영역에서 80% 이상의 전환율을 나타내었고 암모니아 slip이 보통의 암모니아 SCR 공정보다 낮으며 부차적인 NO_x, N₂O, H₂CO, HCN은 검출되지 않았다. 우레아를 비롯한 고분자량의 물질은 우레아를 아주 과량 주입할 경우에도 소량 검출됨을 보고하였다. Morimune et al.[5]은 TiO₂-V₂O₅ 촉매상에서 우레아를 이용하여 diesel engine에서 배출되는 NO_x를 제거

하였다. Urea/NO 몰비가 0.5일 때 반응온도를 350-440℃로 변화시키면서 실험한 결과 70-90%의 NOx 제거율을 얻을 수 있었다. 이와 같이 urea를 환원제로 이용한 NOx 제거 공정의 가능성이 제시되어 왔으나, 실제로 urea를 이용한 SCR에 관한 연구는 NH₃에 비해서 미흡한 실정이다.

2. 실험

촉매는 γ -Al₂O₃ powder (particle size=0.649mm)를 사용하였다. 알루미나 담체를 110℃에서 24시간 건조시킨 후 데시케이터에서 상온으로 식힌 후 사용하였다. CuO의 precursor로는 Cu(NO₃)₂·3H₂O(Aldrich Co.)를 이용하였다. 건조한 담체의 무게를 기준으로 8wt%의 CuO를 초기 함침법(incipient impregnation)으로 담지하였다. 담지한 촉매는 상온에서 완전히 건조시킨 후 열중량반응기에서 공기분위기로 600℃에서 40분간 소성시켰다. Table 1에는 제조한 촉매의 물리적 특성을 나타내었다.

Table 1. Physical properties of the CuO/ γ -Al₂O₃

	γ -Al ₂ O ₃	8wt% CuO/ γ -Al ₂ O ₃
BET Surface Area(m ² /g)	311.68	213.01
Langmuir Surface Area(m ² /g)	431.05	294.09
Average Pore Diameter (Å)	52.63	74.60
Pore Volume (cc/g)	0.410	0.397

황화된 촉매의 NO 저감특성을 알아보기 위하여 8wt% CuO를 담지한 촉매를 고정층 반응기에서 반응기체 1.5% SO₂/air를 1L/min의 유량으로 bulk sulfation이 발생하는 온도인 550℃에서 3시간동안 황화반응을 실시하였다.

NO 환원 실험은 fig. 1과 같이 내경 0.1m, 높이 2m의 유동층 반응기를 사용하였다. 장치는 반응기, 기체 주입부, 기체 분석기의 세 부분으로 구성되어 있다. On/off controller를 이용한 전기 heater에 의해 반응기를 원하는 온도까지 가열하고 simulated flue gas의 유량을 flowmeter로 조절하여 preheater를 통하여 air chamber로 주입하고 sintered metal plate distributor를 통해서 반응기에 공급하였다. 촉매층의 높이는 0.2m이고 반응기 밖으로 유출되는 미세 입자를 포집하기 위한 cyclone이 설치되어 있다. System이 원하는 온도와 유속(U_g)에 도달하면 masterflex pump를 통하여 urea/NO 당량비 α 에 따라 urea를 주입하였다. 실험에 이용한 기체는 10vol% NO/N₂, air로 혼합 기체를 만들어 사용하였고 우레아 10% 수용액을 환원제로 이용하였다. Urea에서 분해된 NH₃의 산화를 막기 위해서 carrier gas는 N₂만을 주입하였다. 혼합기체의 농도와 반응 후 배출되는 기체의 농도는 ND-IR type gas analyzer를 이용하여 분석하였다.

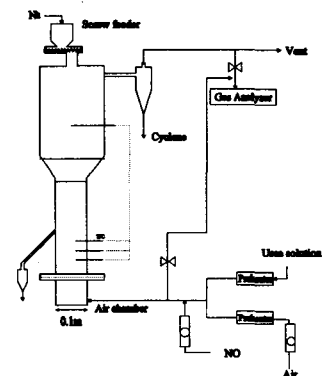
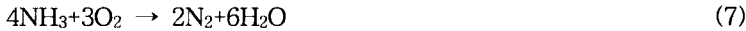


Fig. 1 Schematic diagram of fluidized-bed reactor

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 반응 온도와 기체유속에 따른 NO 전환율을 나타내었다. 기체 유속 $1U_{mf}$, 반응 온도 300-350°C에서 최고 90% 이상의 NO 전환율을 나타내고 $1.5U_{mf}$ 에서 80% 이상의 전환율을 보인다. NO의 전환율은 기체 유속이 증가할수록 감소하는데 이것은 반응기체의 bubble을 통한 bypassing과 기체 체류 시간의 감소로 인한 것으로 예상된다 [].

모든 기체 유속에서 전환율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하다 300-350°C에서 최고 전환율은 나타내고 그 이상의 온도에서 감소하는데 urea 분해로 생성된 암모니아가 NO 환원 반응을 일으키지 않고 350°C이상에서 NO로 산화되는 반응(6)이 일어나기 때문이다 [6].



암모니아를 이용한 NO의 SCR에서는 NO와 암모니아의 산화 반응에 의해 (8,9)식과 같이 부가적으로 N_2O 가 생성되는데 이는 또다른 오염원이므로 억제되어야 한다. 따라서, fig. 3에서는 주입한 NO의 양에 대해 생성된 N_2O 의 양을 나타내었다. N_2O 생성량은 기체 유속에 큰 상관관계를 보이지 않으며 반응 온도가 증가할수록 증가한다 [5]. 전체적으로 생성되는 N_2O 의 양은 주입한 NO의 5% 이하로 20 ppm 이하이다. Fig. 4는 NO가 전환될 때 NH_3 slip을 나타낸다. NH_3 slip은 기체 유속이 증가할수록 bubble을 통한 반응 기체의 bypassing이 증가하므로 증가하게 된다. 또 반응 온도가 증가할수록 NH_3 slip의 양은 감소하게 되는데 반응 온도에 따라 암모니아가 직접 산화되는 반응 (6,7)이 증가하기 때문이다 전체적으로 NH_3 slip은 주입한 reducing agent의 3% 이하의 값을 나타내고 있다.

황화된 촉매상에서 기체유속과 반응 온도에 따른 NO 환원을 fig. 5에 순수 촉매를 이용한 경우와 비교하여 나타내었다. 순수 촉매의 NO 전환율은 반응 온도가 증가함에 따라 증가하여 300-350°C에서 최적의 전환율을 나타내고 감소하는 반면 황화 촉매는 온도에 따라 NO 전환율이 증가하여 400-450°C부근에서 최고의 전환율을 나타내고 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 황화 촉매는 순수 촉매에 비해 최적의 전환율을 나타내는 반응 온도가 약 100°C 높았다. 황화 촉매는 95% 이상의 최고 전환율을 나타내고 같은 기체 유속에서 순수 촉매에 비해 더 높은 전환율을 보인다. 이와 같이 순수 촉매에 비해 bulk sulfated catalyst의 활성이 증가되는 것은 촉매 표면에 형성된 SO_4^{2-} 에 의해서 superacidity와 Brønsted acidity가 증가하기 때문이다 [7].

기체 유속이 커질수록 처리할 수 있는 배가스의 유량이 커지므로 효율적이다. Fig. 2의 결과에서 반응 온도가 350°C일 때 촉매 1g당 NO의 제거율을 기체 유속에 따라 fig.6에 나타내었다. 기체 유속이 커질수록 NO 전환율은 감소하게 된다. 그러나, 전체 배가스 처리량이 늘어나므로 기체 유속이 $2.5U_{mf}$ 일 때 처리되는 순수한 NO의 양이 최대값을 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 유동층 반응기에서 urea를 환원제로 이용하여 NO의 SCR을 수행하였다. Fresh $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 와 sulfated $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 를 촉매로 이용하여 최고 90% 이상의 NO 전환율을 얻을 수 있었고 부가적으로 생성되는 N_2O 의 양은 주입한 NO의 5% 이하의 값을 나타내었으며 미반응 NH_3 slip은 3% 이하의 값을 나타내었다. 기체 유속이 커질수록 NO 전환율은 감소하였는데 촉매 질량당 제거되는 NO 양은 $2.5U_{mf}$ 에서 최고값을 나타내었다. Urea를 이용한 SCR에서도 NH_3 를 이용한 NO의 SCR에서와 같이 sulfated

CuO/ γ -Al₂O₃상에서 더 높은 전환율을 나타내는 특성을 볼 수 있었다.

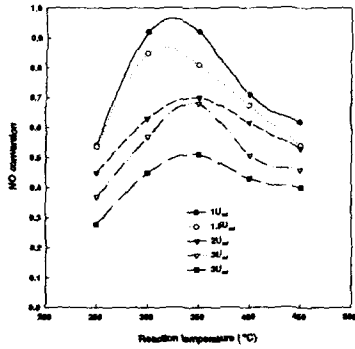


Fig. 2 Effect of reaction temperature on NO conversion with a variation of superficial gas velocity over fresh CuO/ γ -alumina catalyst.

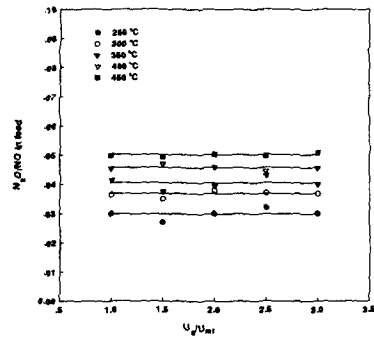


Fig. 3 Effect of superficial gas velocity on N₂O formation with a variation of reaction temperature over fresh CuO/ γ -alumina catalyst.

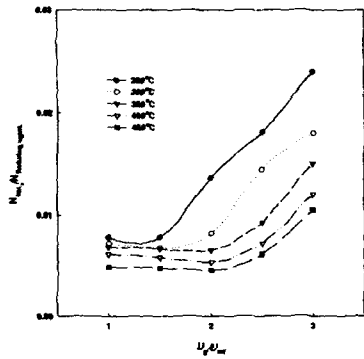


Fig. 4 Effect of superficial gas velocity on NO conversion with a variation of reaction temperature over fresh CuO/ γ -alumina catalyst.

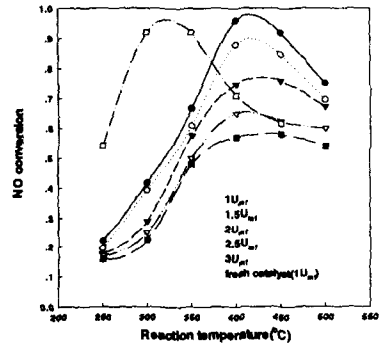


Fig. 5 Effect of reaction temperature on NO conversion with a variation of superficial gas velocity over sulfated CuO/ γ -Alumina catalyst.

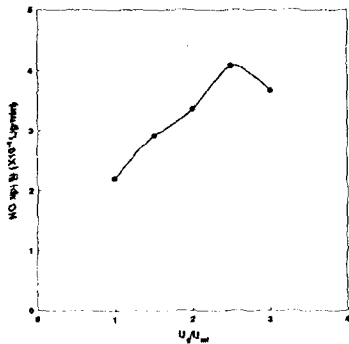


Fig. 6 Effect of superficial gas velocity (U_g) on NO removal rate per gram of catalyst.

참고문헌

1. Wynne, A. M., *J. Chem. Education*, 64(2), 180 (1987).
2. Wang, W., Zhong, Q., Zhicheng Ye and Ingemar Bjerle, *Fuel*, 74, 267 (1995).
3. Lugt, P.M., De Niet, A., Bouwman, W. H., Bosma, J. C. N., van den Bleek, C. M., *Catal. Today*, 29, 127 (1996).
4. Kobel, M. and Elsener, M., *J. Chromatog. A.*, 689, 164 (1995).
5. Morimune, T., and Yamaguchi, H., and Yasukawa Y., *Experimental Thermal and Fluid Science*, 18, 220 (1998).
6. Jeong S. M., Jung S. H., Yoo K. S., and Kim S. D., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 2210 (1999).
7. Chen, J. P. and Yang, R. T., *J. Catalysis*, 139, 277 (1993).
8. Coates, N. H. and Rice, R. L., *AIChE Symp. Ser.*, 70, 124 (1974)