

### CT3) 연소배기가스내의 NOx와 에탄올과의 화학반응 특성 Characteristics of Chemical Reaction between NOx in Combustion Gases and Ethanol

정철현, 이상권, 김지용, 한영욱\*

한국외국어대학교 환경생명공학부, (주)이우테크\*

#### 1. 서론

발전소, 소각시설 및 산업공정에서 다량으로 배출되는 질소산화물(NOx)을 처리하기 위하여 과잉공기 연소시 고온에서 암모니아(NH<sub>3</sub>)나 요소(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)를 환원제로 사용하는 SNCR법, 그리고 암모니아와 각종 촉매를 사용하여 NOx를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 SCR법이 주로 개발·상용화되었다. 최근 90년대 초반부터 NOx의 제거기술은 Cu-ZSM-5, Alumina 등의 경제적이고 효과적인 촉매의 개발과 암모니아 사용으로 인한 부담요소를 제거하고자 다양한 HCs를 대체사용하는 방향으로 많은 연구가 진행되었다. 그러나 연소가스내에는 다량의 수분이 함유되어있고 이로인해 촉매능이 급격히 떨어지는 문제점이 노출되었는데, 메탄올(methanol)을 환원제로 사용했을 때는 수분을 다량 함유한 배기 가스에서도 상당한 환원력이 있음을 M.Tabata et al.의해 보고되었다<sup>3)</sup>. 그러나 이 기술은 많은 양의 메탄올이 소모되어야 하고 그 안정성에 대한 단점을 가지고 있다. T.Miyadera는 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 에탄올(ethanol)을 사용하여 다양한 조건에서 높은 NOx 환원력을 보였으나 기대하지 않은 여러 반응 부산물들이 생성되어 이를 제거하기 위해 여러 가지 촉매를 결합하였다<sup>1)2)</sup>. 또 다른 연구에서는 실제 연소가스를 대상으로 촉매필터를 사용했을 때 에탄올과 NO와의 특이한 반응특성이 관찰되었다<sup>4)</sup>. 여러 연구결과에서도 에탄올에 의한 NO의 반응 기작과 분해과정은 많은 추론이 있을 뿐 명확하게 밝혀지지 않았다. 따라서 좀더 효율적이고 안정적인 에탄올-SCR기술을 개발하기 위해서는 기본적인 반응기작의 이해가 반드시 필요하다 하겠다.

본 연구에서는 소각로를 직접 제작하여 여기서 발생하는 실제 연소가스를 대상으로 촉매를 거치지 않은 반응기내에 에탄올과 NOx와의 반응특성을 조사하고, 온도에 따라 에탄올의 부분산화물인 일산화탄소(CO), 아세트알데히드(CH<sub>3</sub>CHO), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)를 측정하여 반응기작을 살펴보았다.

#### 2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 소각로(L:1.0m, W:1.2m, H:1.4m)는 경유를 연료로 하여 연소하였고 이때 발생하는 연소가스중 30~75 m<sup>3</sup>/hr의 가스가 원통형 집진필터반응기(D:0.5m, L:1.0m)로 유입되게 된다. 반응기내에는 차단벽(baffle)을 설치하여 유입된 가스와 에탄올 등 첨가제의 혼합이 활발하도록 하였고, 첨가제 주입구는 맨 상단에 위치하고 하단부에 시료채취구를 두었다(그림 1.). 시료가스는 분진 여과장치를 거치고 열선을 감은 스테인레스관을 통과하여 응축기에서 완전냉각 후 테프론튜브를 통해 Tedlar bag에 포집하고 일정량은 가스 분석기로 유입된다. 에탄올 주입은 온도와 유량 조절기를 두어 에탄올을 증기화 시킨 상태에서 일정 유량 열선을 통해 반응기로 주입하였다. 연소가스의 조성은 NO의 경우 400~500ppm을 유지시키기 위해 순수 NO가스를 공기와 희석하여 주입하였으며, CO는 연소온도가 600~700℃에서 30±10ppm, SO<sub>2</sub>는 거의 수 ppm이하이다. 또한 산소농도는 6~7%를 유지하였고 다량의 수분을 함유하고 있다. NO가스는 UV흡수분석기(SM8100A NO/SO<sub>2</sub> Analyser, USA)로 실시간 연속 측정하였고 NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>는 electrochemical 방법의 연소가스분석기(KM9006, UK)로 분석하였다. 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 아세트알데히드(CH<sub>3</sub>CHO), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)은 GC(SRI8610C, HP5890 II) FID 디텍터로 HP PLOT-Q(30m×0.53mm×40μm)컬럼을 이용해 분석하였다.

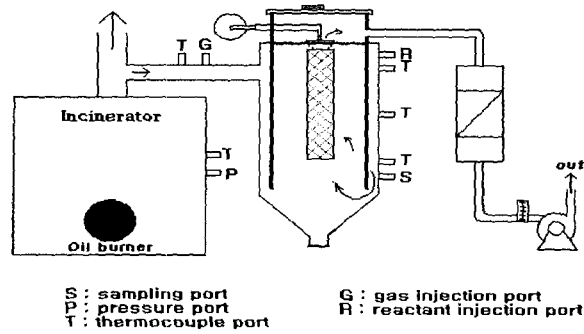


Figure. 1. Filter reactor lay-out

### 3. 결과 및 고찰

실제 연소가스에 400~500ppm NO와 1350~1450ppm 에탄올을 주입하여 온도에 따른 NO와 에탄올의 농도 변화와 반응 부산물들을 살펴보았다. 반응기의 온도가 초기 250℃에서부터 온도가 증가함에 따라 NO의 전환률은 증가하여 440℃ 근처에서 최고 70% 이상의 NO 전환률을 보였고 이어 500℃에서는 30%로 감소하였다. 이와 동시에 초기에 발생하지 않던 NO<sub>2</sub>가스가 온도에 따라 점점 증가하여 NO가 최고 전환률을 보이는 온도에서 약 150ppm 가까이 발생하였다. 실제 연소시 발생하는 CO농도는 약 30ppm미만이나 반응과 함께 450℃에서 2000ppm 이상 발생하였다. 에탄올은 온도증가에 따라 서서히 부분산화되다가 400℃에 이미 80%이상 산화되었고 450℃에서는 완전산화 되었다. 에탄올의 부분산화가 된 것은 유사한 경향으로 CO의 농도가 급격히 증가하는 결과로도 판단할 수 있다. 그 외 에탄올의 부산물인 아세트알데히드는 초기에 거의 발생하지 않다가 서서히 증가하여 350℃ 근처에서 약 250ppm 정도 발생하였고 이후 450℃에서는 관찰되지 않았다. 에틸렌의 경우 아세트알데히드 보다 더 높은 온도에서 피크를 보였는데 농도는 450℃ 근처에서 최고 100ppm 정도 발생하였다. 이와 같은 결과로 지금까지 알려진 촉매 하에 NO와 에탄올과의 반응기작과는 달리, 촉매가 없는 조건에서도 NO는 일정온도에서 에탄올과 반응하여 전환되고 일부는 NO<sub>2</sub>로 산화되는 것을 알 수 있었고 그 전환률은 에탄올의 산화정도에 달려있는 것으로 사려된다. 그리고 에탄올의 부분산화 결과 다량의 CO가스가 발생하고 그 발생량은 NO농도에 비례하며, 반응온도증가에 따라 에탄올은 아세트알데히드와 에틸렌으로도 산화되었고 480℃이상에서 이들 부산물은 완전 산화되는 것으로 나타났다.

### 참고문헌

- [1] T. Miyadera(1997) "Selective reduction of nitric oxide with ethanol over an alumina-supported silver catalyst", Appl. Catal. B:Environ.13.
- [2] T. Miyadera(1998) "Selective reduction of NO<sub>x</sub> by ethanol on catalysts composed of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> without formation of harmful by-products", Appl. Catal. B:Environ.16.
- [3] M. Tabata et al.(1995) "Reduction of NO<sub>x</sub> in the diesel exhaust with methanol over alumina catalyst", Appl. catal. B:Environ.6.
- [4] 이상권 외 3명(1998) "환원제가 함유촉매 반응기의 탈질효율에 미치는 영향", 한국대기보전학회, 1998년 추계 학술 대회 발표 논문집