

선택적 촉매환원법에 의한 배기가스중 NO_x저감에 관한 연구

A Study of NO_x Removal in Flue Gas
by Selective Catalytic Reduction

박 해 경*, 김 경 림*, 최 병 선**, 이 인 철***, 최 익 수***
Hae-Kyoung Park, Kyoung-Lim Kim, Byoung-Sun Choi, In-Chul Lee, Eek-Soo Choi

ABSTRACT

NO_x is an important air pollution material which is generated when fossil fuels are burning. NO_x removal in flue gas by selective catalytic reduction was studied over various catalysts in a fixed bed continuous flow reactor.

The ranges of experimental conditions were at the temperatures between 200°C and 350°C, the NH₃/NO_x mole ratios between 0.8 and 1.4, oxygen concentrations between 1.5% and 3% and the space velocities between 5,000 hr⁻¹ and 12,500 hr⁻¹.

The efficiency of NO_x removal in the ranges of experimental conditions was highest at the temp. of 300°C, oxygen concentration of 2.5-2.6% and NH₃/NO_x mole ratios of 1.0-1.2. The catalyst with high activity for NO_x removal in flue gas was found to be MoO₃-V₂O₅/TiO₂.

1. 서 론

질소산화물은 NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 등이 존재하는 것으로 알려져 있으나 대기중에서 검출되는 것은 N₂O, NO, NO₂ 등이다. N₂O는 무색, 불연성이며 악취를 가진 무독성 기체이나 NO는 무색, 무취의 기체로 독성이 있다. NO₂는 갈색을 띠며 부식성이 있고 강한 질식성 악취를 가지는 유독성기체이다. 이와같이 NO나 NO₂는 독성이 있고 대기중에서 광화학반응을 일으키지만 N₂O는 무독성이며 광화학반응과 관계가 없기 때문에 N₂O는 대기중에 상당한 양이 존재하나 환경 오염물질로 간주되지 않는다. 또 NO나 NO₂가 인공적

으로 발생함에 비해 N₂O는 대기중에서 자연적으로 생성된다.

이들 질소산화물은 인류의 건강과 생활환경과 막대한 해를 끼쳐, 질소산화물에 노출이 되면, 심한 호흡기 질환에 걸릴 위험이 많아지고 만성호흡기 질환에 쉽게 걸리게 된다. 또한 질소산화물은 식물에도 유독하여 성장속도의 둔화와 식물이 고사하는 현상이 관찰 됐다. 그리고 질소산화물의 가장 큰 피해는 광화학적 스모그 생성과 관여하는 것으로, 햇빛의 존재하에 탄화수소와 반응하여 광화학적 산화물을 생성한다.

* 연세대학교 화학공학과 (Department of Chemical Engineering, Yonsei University)

** 한국전력공사 기술연구원 (Research Center, Korea Electric Power Corporation)

*** 한국동력자원 연구소 (Korea Institute of Energy and Resources)

NO와 NO₂가 발생하는 기본반응식은 공기중의 산소와 질소가 반응하여 NO가 생성되는데 산소와 질소는 상온에서 서로 반응성이 매우 낮으나, 고온(1200°C 이상)에서는 아래식에 따라 반응을 해서 NO를



발생시킨다. 대부분의 연소로에서는 보통 1200°C ~ 1750°C의 온도에 도달하므로 이 반응은 NO 생성에 중요한 생성원이 된다.

NO가 생성되면, 분해반응속도가 느려 N₂와 O₂로 다시 분해되지 않고, 산소와 반응하여 NO₂를 생성한다.



이 반응은 온도가 상승함에 따라 반응속도가 느려지는 반응이다. 따라서 고온에서는 NO의 생성이 활발하며, 기체의 온도가 서서히 내려가면, 고온의 NO는 N₂와 O₂로 분해된다. 그러나 갑자기 냉각이 되면, NO_x의 대부분은 NO의 형태로 존재한다. 대부분의 연소로에서는 배가스가 급격하게 냉각하므로 질소산화물은 NO의 형태로 대부분 배출된다. 대부분의 NO₂는 연소로 내에서 생성된 것이 아니라, 배출된 후 대기중에서 생성된 것이다.

일반적으로 질소산화물이라고 할때는 NO와 NO₂를 뜻하며 통상 NO_x라고 표기한다. 보통 화석연료 연소시 발생하는 NO_x에는 95%의 NO와 5%의 NO₂가 포함되어 있으며 실제 상황에서는 NO_x의 농도를 100% NO로 계산한다.

화석연료 연소시 배출되는 고정오염원으로서의 NO_x 배출방지 대책은 크게 3가지로 분류된다.

첫째, 저질소연료를 사용하는 방법

둘째, 연소기술 개선에 의한 NO_x 발생 억제방법

셋째, 배가스에서의 NO_x 제거, 즉 배연탈질 기술이다.

저질소 함유 연료를 사용할 경우, 연소시 연료중의 일부 질소만이 질소산화물로 변하기 때문에 현재 기술성은 인정되나 경제성은 크게 불리하므로 향후 기술개발이 요구되고 있다. 배연탈질기술은 경제적 기술적 이유 때문에 아직 널리 보급되지는 않고 있으며, 공해물질이 배출규제가 엄격하여 연소장치의 변경만으로는 불충분할 때에 한하여 고려하는 것이 대부분이다. 따라서 NO_x 배출억제가

연소과정 중 일부장치의 변경에 의하여 가능한 경우에는 이 방법이 가장 경제적이고 우선적인 방법임이 입증되어 있다.

본 연구에서는 앞으로 예상되는 환경보전법의 규제강화에 대비하여 NO_x 저감대책중 제일 우수한 공법으로 알려진 배연탈질기술중의 선택적 촉매환원법(S.C.R.: selective catalytic reduction)으로 반응 온도, NH₃/NO_x 몰비, 배가스중 산소농도, 공간시간을 변수로하여 제조한 여러 촉매상에서 NO_x의 전환율에 관해 연구하였다.

2. 이론적 고찰

연소중 발생하는 NO_x는 반응된 질소의 종류와 이 질소를 산화시키는 화학반응에 의해서 다음과 같이 분류된다.^{1) 2) 3) 4)}

i) 연소용 공기중의 산소가 고온에서 유리되어 연소용 공기중의 질소분자를 산화시켜 생성되는 thermal NO_x

ii) 연소시 연료에서 발생하는 탄화수소기가 연소용 공기중의 질소와 반응하여 생성되는 prompt NO_x

iii) 연료에 존재하는 화학적으로 결합된 질소성분이 연소과정에서 산화되어 생성되는 fuel NO_x

대부분이 연소장치에서는 thermal NO_x가 생성되는 NO_x의 대부분을 차지하지만 유기 질소화합물을 다량으로 포함하고 있는 중유나 석탄을 연소시킬 때는 fuel NO_x가 중요한 NO_x의 생성원이 된다. 특히 비교적 낮은 조건에서 연소가 이루어지는 석탄의 유동층 연소의 경우에는 fuel NO_x가 매우 중요한 요인이 된다. Prompt NO_x와 fuel NO_x는 주로 연소 영역이나 가스 반응영역으로부터 조금 떨어진 후류에서 생성됨에 반해 thermal NO_x는 산소의 농도, 화염온도, 체류시간이 적당하기만 하면 고온영역 어디에서나 발생될 수 있다. 실제 연소장치에 있어서 thermal NO_x는 고온의 화염 후류에서 연료의 희박한 연소상태에서 많이 발생한다. Thermal NO_x의 생성량은 연소온도가 높고 연소 영역에서의 산소농도가 높을 때 많았으며, 저감대책은 그 반대방향을 취하게 된다. 반면에 fuel NO_x에 대해서는 그 생성기구조차 완전히 해명되어 있지 않아서 억제대책에 대해서도 뚜렷한 결론이 나오지 않는 상태이다. 현재는 주로 저질소 함유연료로 전환하거나

fuel NO_x의 생성에 특히 영향을 미친다고 생각되는 연소영역의 질소농도를 저하시키는 방법이 사용되고 있다.

3. NO_x 생성에 영향을 미치는 인자

앞에서 논한 바와 같이 NO_x 생성은 화염온도, 산소농도 및 연료중 질소성분등에 의해 영향을 받는다. 운전조건 변경 및 연소방법 변경에 의한 NO_x 저감법도 결국은 이들조건들을 변화시키는 것인데 이들 조건을 변화시키는 인자는 다음과 같다.³⁾

- i) 공기 예열
- ii) 파잉 공기
- iii) 로의 크기 및 부하
- iv) 버너의 특성
- v) 연소 형식
- vi) 연료의 성상

표 1은 여러가지 종류의 연료중에 포함된 질소 함유량을 보여주고 있다. 표에서 보듯이 질소 함유량은 석유보다 석탄이 많음을 알 수 있다.

Table 1. Contents of nitrogen compound in fuel

Fuel	Class	Nitrogen Content
Solid fuel (wt %)	Coal	0.7 ~ 2.2
	Cokes	0.6 ~ 1.4
Liquid fuel (wt %)	Crude oil	0.03 ~ 0.34
	Kerosene	0.0005 ~ 0.01
	Light oil	0.004 ~ 0.006
	A heavy oil	0.005 ~ 0.08
	B heavy oil	0.08 ~ 0.35
	C heavy oil	0.2 ~ 0.4
Gas fuel	LNG	trace
	LPG	trace
	Coal gas (no purification)	1 ~ 9
	Coal gas (purification)	0.02 ~ 0.5

4. 배가스의 탈 NO_x 법

질소산화물의 대기중 방출을 억제하는 소극적인 방법으로는 질소화합물의 함량이 적은 연료를 사용하는 근본적인 방법과 운전조건변경 및 연소설비 개선등이 있으나 질소화합물의 함량이 적은 연료를 사용하는 방법은 경제성 및 기술적인 문제가 있고 운전조건변경 및 연소설비개선은 저감효율의 한계 등으로 인하여 예상되는 환경규제치 강화에 능동적으로 대처하기에는 미흡하다. 따라서 연소후에 배출되는 가스속에 포함된 질소산화물을 처리하여 대기중에 방출하는 능동적인 저감대책이 필요하다.

일반적으로 배가스의 탈 NO_x 법은 NO_x를 수용액에 흡수시키느냐 아니냐에 따라 습식법과 건식법으로 크게 나눌 수 있다.

몇가지 경우를 제외하면 건식법은 주로 NO_x만을 제거하고 습식법은 NO_x와 SO_x를 동시에 제거한다. 탈 NO_x 공정을 건식법과 습식법으로 분류하면 표 2와 같다. 현재까지는 경제성 및 공정의 간이성등으로 인하여 건식법에 대한 연구가 많이 진

행되고 있고 상업화된 공정도 건식법이 대부분이다.⁶⁾ 이 건식법의 여러공정중에서도 특히 선택적 촉매 환원법이 가장 우수한 공정으로 알려져 있다.

Table 2. Classifications of NO_x removal processes.

removal	Dry method	NO _x removal
NO _x removal method		NO _x removal
		NO _x removal
	Dry method	NO _x /SO _x removal
	Wet method	(NO _x /SO _x simultaneous removal)
		Catalytic decomposition Selective catalytic reduction Selective non-catalytic reduction
		Non-selective catalytic reduction Radiation Adsorption Selective catalytic reduction
		Absorption-Oxidation (SO _x Pretreating) Absorption-reduction Oxidation-absorption Oxidation-absorption-reduction

이 방법은 촉매층에 배가스와 환원제를 동시에 통과시키면서 배가스내의 NO_x를 환원제와의 반응에 의해서 질소와 수증기로 선택적인 환원을 시키는 방법이다.^{7) 8)} 이 방법은 현재 배출규제치가 가장

엄격한 일본에서 상업적 규모로 운영되고 있는 탈 NO_x 공정의 대부분을 차지하고 있고 가장 진보된 탈 NO_x 공정으로 각광을 받고 있다. 환원제로 암모니아가 쓰일 경우 암모니아와 혼합된 배가스가 촉매층을 통과할 때 일어날 수 있는 예상 반응들은 다음과 같다.

- (1) $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightleftharpoons 4N_2 + 6H_2O$
- (2) $2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightleftharpoons 3N_2 + 6H_2O$
- (3) $6NO + 4NH_3 \rightleftharpoons 5N_2 + 6H_2O$
- (4) $6NO_2 + 8NH_3 \rightleftharpoons 7N_2 + 12H_2O$
- (5) $4NH_3 + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_2 + 6H_2O$

위의 반응들 중에서 (1), (2)번 반응과 (3), (4)번 반응의 차이는 산소가 반응에 참여 하느냐 않느냐 하는 것인데 많은 실험결과에서 산소 농도가 1% 이상일 때는 산소가 직접 반응에 참여 한다고 밝혀졌다. 따라서 발전소에서 배출되는 가스내의 산소농도는 1% 이상이고 선택적 촉매 환원공정이 후류에 설치되는 점을 감안한다면 (1), (2)번 반응이 주된 반응임을 알 수 있다.

5. 실험

5.1 촉매의 선정

탈 NO_x 공정에 사용되는 촉매는 활성이 좋아야 하고 배가스 중에 포함된 SO_x 나 분진에 대한 저항성이 강해져야 된다.

또한 경제적인 운전을 위해서 저온에서도 활성이 좋아야 하며 촉매의 수명이 길어야 한다.

일반적으로 탈 NO_x 반응에 활성이 있는 촉매로는 Ru, Pt, Pd, Ir 과 같은 귀금속 촉매와 V, Cu, Fe, Cr, Co, W 등의 여러 전이 금속 산화물 촉매 등이 주촉매로 쓰인다.

이들 중 귀금속 촉매는 SO_x 가 존재할 때 쉽게 비활성화가 되며 경제성도 맞지 않는다. 그러므로 전이금속 산화물 촉매가 많이 쓰이는데 이들의 탈 NO_x 반응에 대한 활성은 다음과 같은 순서로 알려져 있다.

$V_2O_5, Fe_2O_3, CuO > Cr_2O_3 > MoO_3 > WO_3 > Zn, Co_3O_4, TiO_2 > NiO, SO_2$ 가 존재 하는 배가스에는 Vanadium이 가장 적합한 탈 NO_x 촉매용 활성성분이라 알려져 있다.

담체로는 기계적 강도가 있고 표면적이 넓은 물질이 주로 이용되는데 탈 NO_x 반응에 사용될 수 있

는 담체로는 TiO₂, SiO₂, r-Al₂O₃, Zeolite 등이 있다. 이 중에서 SO_x 와 분진에도 강한 것으로 탈 NO_x 효율도 좋은 것은 TiO₂ 로 알려져 있다.

그리고 첨가제로 ZnO, GeO₂, Y₂O₃, MoO₃, WO₃ 등이 사용된다.

본 연구에서는 문헌조사를 통하여 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 최적의 탈 NO_x 촉매임을 알게 되었는데 이의 실험을 위하여 V₂O₅/TiO₂ 촉매, M_xO_y-V₂O₅/TiO₂ 촉매, 그리고 귀금속촉매를 선정하였다.

5.2 촉매의 제조

V₂O₅/TiO₂ 촉매는 최적의 담지율을 찾기위해 V₂O₅의 담지율이 1%, 5.6%, 8%, 10% 인 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 각각 제조하였고, 우수한 첨가제를 찾기 위해 첨가제의 종류를 여러가지로 하여 M_xO_y-V₂O₅/TiO₂ 촉매를 제조하였다. 이때 M_xO_y 로 사용된 첨가제는 Cr₂O₃, NiO, CaO, CoO, MgO, Fe₃O₄, B₂O₃, Al₂O₃, MoO₃, K₂O 이었고 첨가된 양은 공히 1wt %였다. 또 귀금속 촉매로는 Pt, Pd, Ru, Ir 성분내 대해서 탈 NO_x 효율을 비교하고자 Zeolite에 각각의 귀금속을 0.15 wt % 담지시켜 제조하였다.

i) V₂O₅/TiO₂ 촉매의 제조방법

탈 NO_x 촉매는 일반적으로 함침법이나 침전법으로 제조되는데 본 연구에 사용된 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 함침법으로 제조하였다.

이에 대한 공정이 그림 1에 나타나 있다.

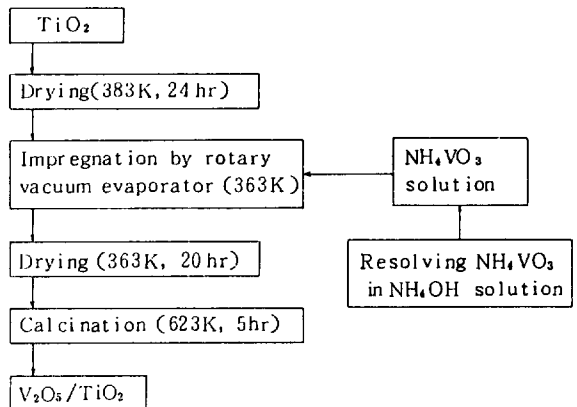


Fig.1 V₂O₅/TiO₂ catalyst preparation process.

ii) $M_xO_y-V_2O_5/TiO_2$ 촉매 제조방법
 여기서 M은 금속이고 O는 산소이다. M은 주로 Mg, K, Ca, Fe, Cr, B, Ni, Co, Mo, Al이 되며 본 연구에서는 M_xO_y 가 첨가제로서 1wt. % 투입되었다. 각각의 화합물에 적합한 용액으로 각각의 금속을 녹여 혼합용액을 만든후 앞에서 제조된 V_2O_5/TiO_2 촉매에 재함침시킨 다음 건조, 소성과정을 거치면 $M_xO_y-V_2O_5/TiO_2$ 촉매가 된다.⁹⁾

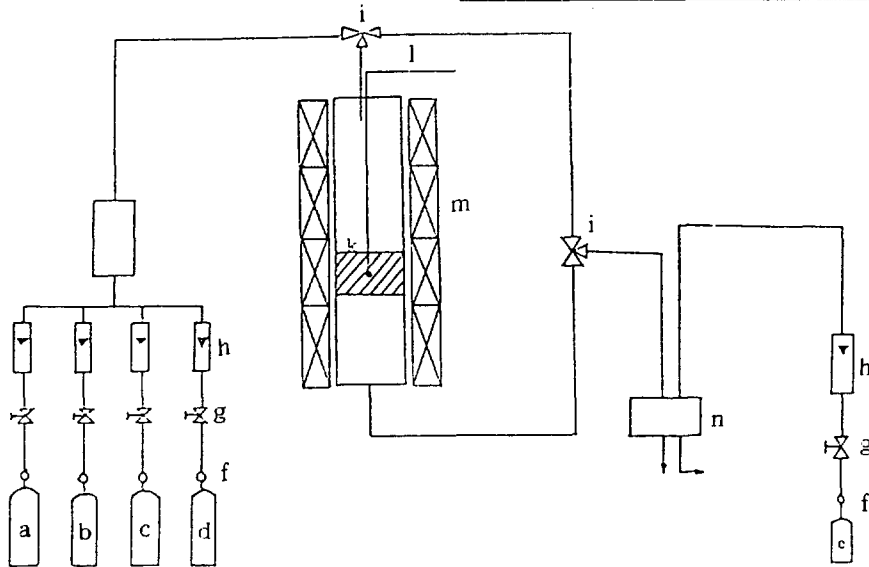
iii) 귀금속 촉매의 제조방법
 본 연구에서는 귀금속 촉매로 Pt, Pd, Ir, Ru을 Y type zeolite에 각각 0.15wt. % 담지시켜 사용하였다. 이때의 촉매 제조방법도 함침법을 이용하였다.¹⁰⁾

5.3 촉매 물성 측정

제조된 촉매의 표면적을 B.E.T. 측정기 (Micromeritics Co. model 2100)를 이용하여 측정 한 결과는 표 3 과 같다. 촉매에 담지된 주촉매 및 첨가제의 양과 촉매의 결정구조를 알기위해서 X-ray 회절분석기 (XRD, Nigaku) 및 I.C.P를 사용하였다.

Table 3. B.E.T. surface area of prepared catalyts.

Catalyst	B.E.T. Surface area (m ² /g)
1 % V_2O_5/TiO_2	11.3
5.6 % V_2O_5/TiO_2	10.3
8 % V_2O_5/TiO_2	9.4
10 % V_2O_5/TiO_2	9.2
0.15 % Pt/Zeolite	392.1
0.15 % Ir/Zeolite	518.8
0.15 % Pd/Zeolite	490.8
0.15 % Ru/Zeolite	551.9
1 % NiO - 5.6 % V_2O_5/TiO_2	10.4
1 % CaO - "	10.6
1 % B ₂ O ₃ - "	9.2
1 % K ₂ O - "	10.1
1 % MgO - "	16.2
1 % CoO - "	11.1
1 % MoO ₃ - "	11.1
1 % Cr ₂ O ₃ - "	11.2
1 % Fe ₃ O ₄ - "	11.6
1 % Al ₂ O ₃ - "	11.2
1 % WO ₃ - "	10.7



- a : 2000 ppm SO₂ / N₂
- b : 2000 ppm NO / N₂
- c : 2000 ppm NH₃ / N₂
- d : 5 % O₂ / N₂
- e : calibration gas
- f : pressure regulator
- g : needle valve
- h : rotameter
- i : 3-way valve
- j : gas mixer
- k : catalyst bed
- l : thermocouple
- m : electric heating furnace
- n : gas analyzer

Fig.2 A schematic diagram of experimental apparatus.

5.4 실험 장치

실험에 사용한 장치는 그림 2와 같은 수직 고정 층 연속식 반응장치로써 주요구성부분은 성분가스의 조성 및 유량조절부분, 반응온도 조절부분, 분석부분 그리고 반응기로 되어 있다. 반응물로는 2000 ppm SO₂/N₂, 2000 ppm NO/N₂, 2000 ppm NH₃/N₂, 5% O₂/N₂로 표준연구소에서 제조된 표준가스를 사용하여 실험조건에 맞는 농도가 되도록 각성분의 유량을 조절하여 혼합하였다.

반응기 가열은 electric heating furnace (태림이화학기기 제작소, model:FS-HB, 1.3KW × 4)로 하였으며 온도제어는 PID controller와 SCR를 이용하여 ±1℃ 이하의 오차 한계내에 들도록 하였는데 SCR과 PID controller의 결선도는 그림 3와 같다.

반응물과 생성물의 조성분석을 위해 반응기 전후에서 시료채취선을 통해 3-way valve 조작으로 가스분석기 (Dylec사 model:DY 305)에 유입시켰다. 반응기는 그림 4와 같이 제작하였다.

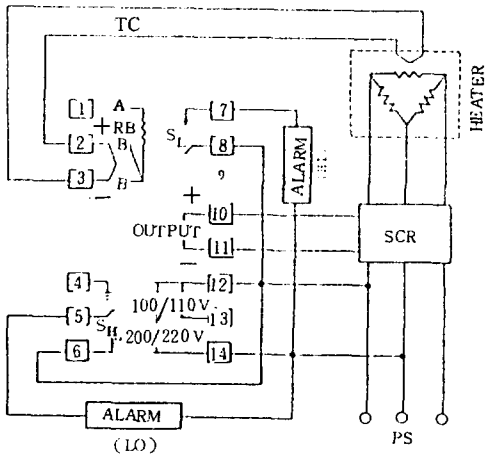


Fig.3 Wiring diagram of SCR and PID controller.

5.5 실험 방법

촉매를 4 g (4.8cm³)로 충전시키고 실험온도보다 10℃ 높은 온도에서 질소를 500 ml/min 으로 흘려보내면서 1시간동안 전처리 한후 반응기 온도를 각반응 온도로 조절한 다음 반응물을 유입시켰다. 반응물을 촉매층으로 통과 시킨 후 30분이 경과 되었을 때를 온도 및 반응물의 혼합, 반응조

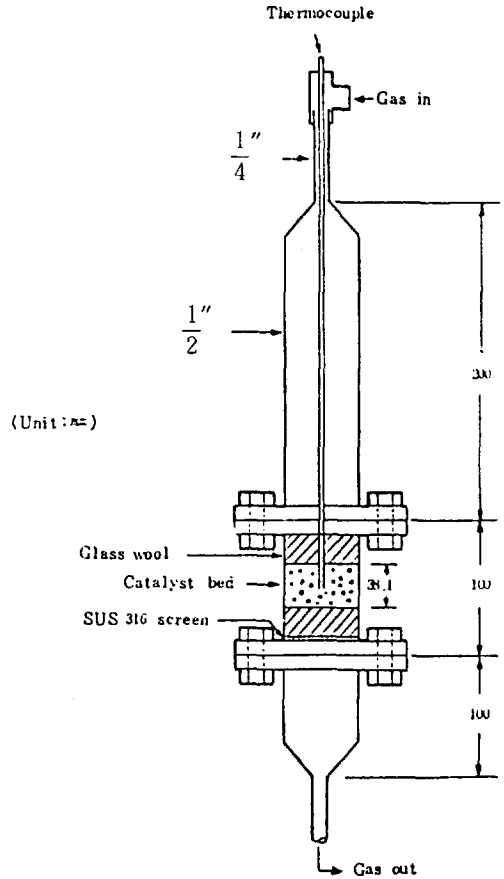


Fig.4 Detailed diagram of a catalytic reactor.

건 등이 안정화 되었다고 보고 이 때에 생성물의 농도를 측정하였고 3-way valve를 돌리고 30분이 경과하였을 때 반응물의 혼합농도를 측정하였다. 온도, NH₃/NO_x 몰비, 공간속도, 산소농도의 영향을 알기 위해 이들을 다음의 범위에서 변화시키면서 실험을 하였다.

- i) 온도: 200℃ ~ 350℃
- ii) NH₃/NO_x 몰비: 0.8 ~ 1.4
- iii) 공간속도: 5000 hr⁻¹ ~ 15000 hr⁻¹
- iv) 산소농도: 1.5% ~ 2.5%

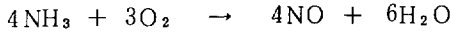
6. 실험결과 및 고찰

선택적 촉매 환원법을 운전할 때 탈 NO_x 효율에 영향을 미치는 대표적인 인자들로는 반응온도, NH₃/NO_x 몰비, 공간속도, 산소농도 등이 있다. 이들 인자의 변화에 따라 NO_x 저감효율이 매

우 민감하게 영향을 받으므로 선택적 촉매 환원법을 운전하는데 있어서 이 인자들의 최적조건을 찾아내는 것이 매우 중요하다.

6.1 온도의 영향

반응온도의 설정은 선택적 촉매 환원 공정의 설치위치에 절대적인 영향을 미친다. 일반적으로 공정의 위치는 economizer와 공기예열기 사이가 되는데 이는 탈 NO_x 촉매의 대부분이 이 부분의 온도 범위인 300 ~ 400 ℃에서 가장 높은 효율을 나타내기 때문이다. 그림 5에서 보면 반응온도가 300 ℃까지는 온도가 증가하면 탈 NO_x 효율도 증가하지만 이온도 이상에서는 다시 감소하는 추세를 보이고 있다. 이는 일정한 온도 이상에서는 다음의 반응식에서 보듯이



암모니아가 산소와 직접 반응하여 오히려 NO를 생성하는 반응이 우세해지기 때문이다. 따라서 사용되는 촉매에 따라 차이는 있지만 탈 NO_x 효율이 최대로 되는 온도가 존재하게 되는데 본 실험에서 사용한 5.6% V₂O₅/TiO₂ 촉매일 경우 300 ℃에서 54%의 가장 높은 효율을 보여준다.

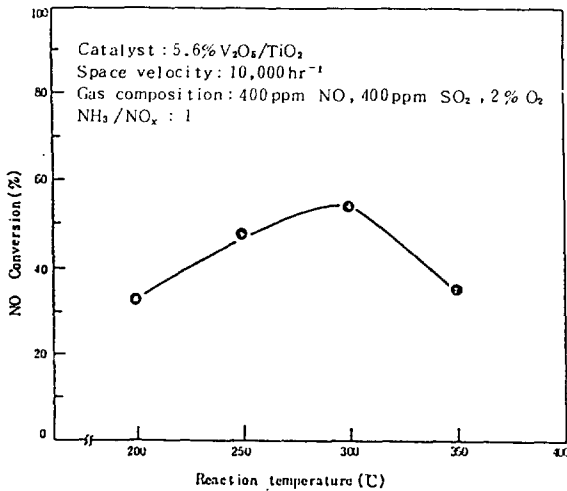


Fig.5 Reaction temperature on NO conversion.

6.2 NH₃/NO_x 몰비의 영향

NH₃/NO_x 몰비는 선택적 촉매 환원공정의 운전조건중 탈 NO_x 효율에 가장 큰 영향을 미치는 변수이며 미반응 암모니아에 의한 암모니움화합물의 생성등 제 2의 환경오염물 생성에도 매우 중요

한 인자이다. 그림 6에 나타난 바와 같이 NH₃/NO_x 몰비의 증가에 따라 탈 NO_x 효율도 증가하는 데 그 증가폭은 조금씩 줄어들어 들을 볼 수 있다. 그러나 미반응 암모니아 농도 측정이 수반되지 않아서 NH₃/NO_x 몰비의 최적조건을 정확히 선정하기 어려우나 NH₃/NO_x 몰비가 1.2 이상에서 탈 NO_x 효율의 증가폭이 현저히 줄어들므로 NH₃/NO_x 몰비를 1.2 이상 증가 시키는 것은 큰 의미가 없음을 알 수 있다. 따라서 NH₃/NO_x 몰비가 1.0 ~ 1.2 정도가 최적이라 생각된다.

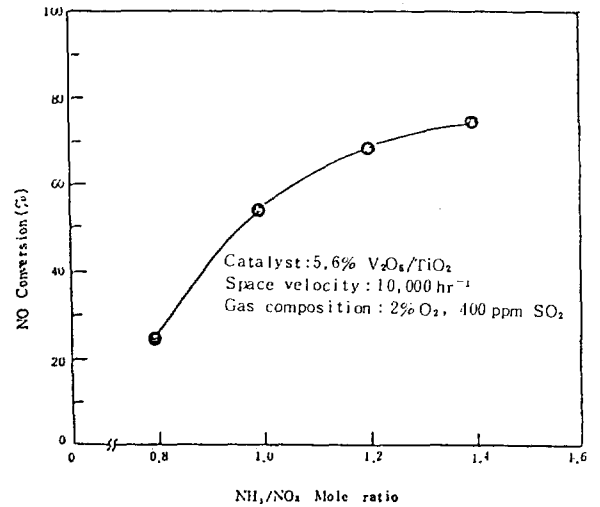


Fig.6 NH₃/NO_x mole ratio effect on NO conversion.

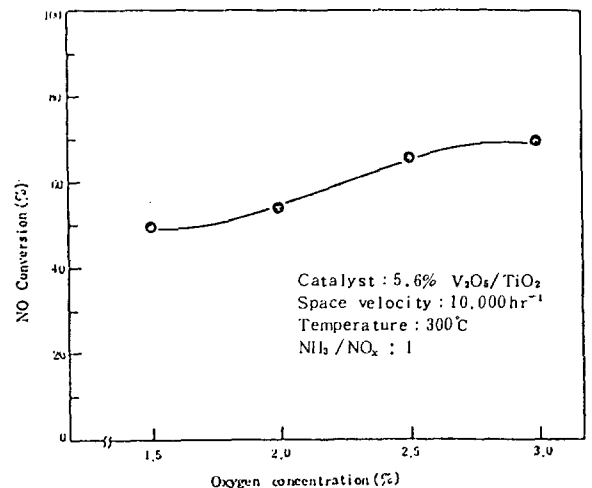


Fig.7 Oxygen concentration effect on NO conversion.

6.3 산소 농도의 영향

배가스중 산소는 암모니아와 NO_x의 반응을 유발시킬 뿐만 아니라 이 반응의 반응속도를 증가시키는 중요한 역할을 한다. 그림 7에 보는 바와 같이 산소농도의 범위를 1.5%~2.5%로 한정하여 좁은 범위에서 산소농도의 영향을 고찰하였다. 그림에서 보면 산소농도의 영향은 탈 NO_x 효율에 하나의 변곡점을 가지고 있다. 즉 변곡점의 산소농도 이하로 되는 부하로 운전할 경우 탈 NO_x 효율이 급격히 감소할 우려가 있다.

6.4 공간 속도의 영향

공간속도는 촉매층에서의 체류시간과 배가스 처리 용량에 밀접한 관계를 가진다. 그림 8에서 보는 바 같이 공간속도가 탈 NO_x 효율에 미치는 영향이 그리 크지는 않으나 공간속도가 증가하면 탈 NO_x 효율이 감약함을 알 수 있다. 그러나 공간속도의 결정은 탈 NO_x 효율 뿐만 아니라 설치공간, 경제성등도 함께 고려해야 하므로 사용하는 경우에 따라서 각기 달라진다.

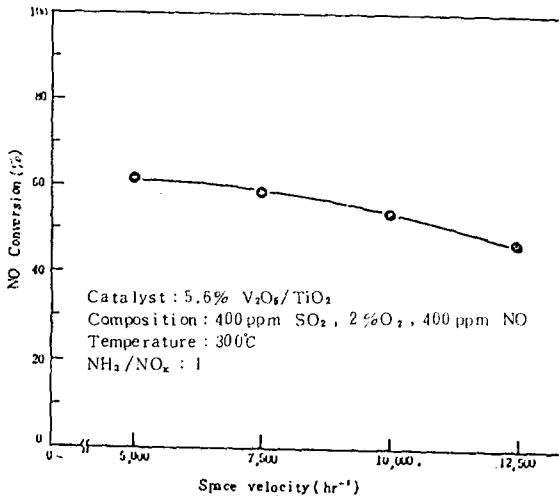


Fig.8 Space velocity effect on NO conversion.

6.5 V₂O₅ 담지율의 영향

담체에 입혀진 V₂O₅는 활성성분으로서 암모니아와 NO_x의 반응을 촉진 시킨다. 그림 9에서 보는 바와 같이 탈 NO_x 효율은 담지율의 증가에 따라 완만하게 증가한다. 특히 8% 이상에서는 그 증가 폭이 매우 적다. 따라서 활성성분의 담지율은 본 실험의 경우 5.6~8%로 하는 것이 가장 좋다.

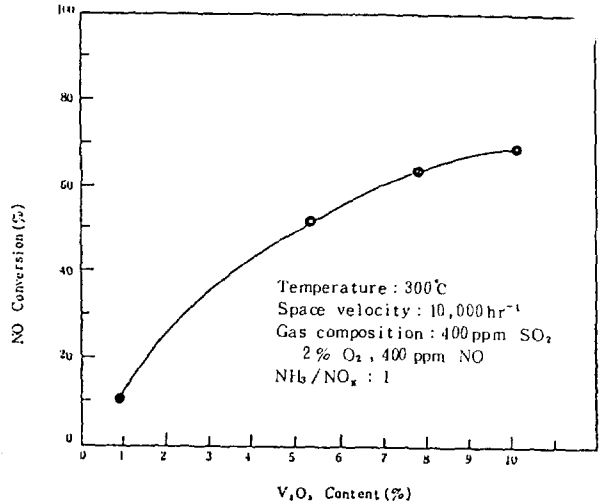


Fig.9 Effect of V₂O₅ content on NO conversion.

6.6 첨가제 및 귀금속 촉매의 영향

첨가제 종류에 따른 영향을 알아보기 위해 5.6% V₂O₅/TiO₂ 촉매에 1% 첨가제를 투입하여 그림 10과 같은 결과를 얻었다. 그림에서 NO_x를 저감시키는 정도는 다음과 같은 순서임을 알 수 있고 이외의 첨가제는 오히려 NO_x를 증가시킨다.

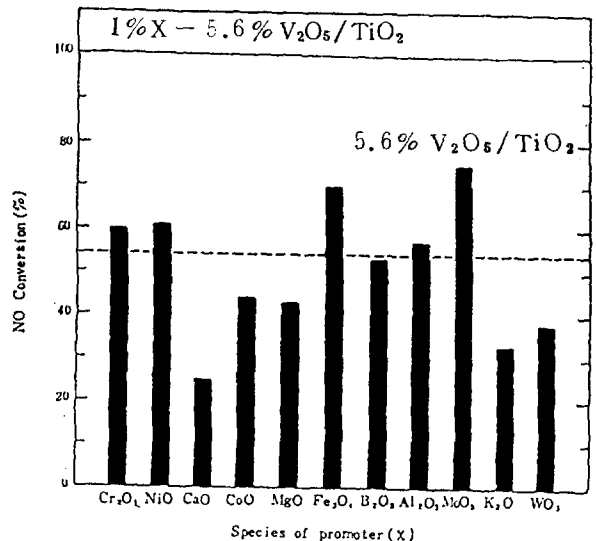
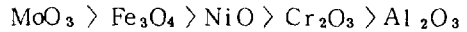


Fig.10 Effect of promoter on NO conversion.

귀금속 촉매의 탈 NO_x 효율을 알아보기 위해서 Pt, Pd, Ru, Ir 을 0.15wt. %로 하여 Zeolite 에 각각 담지 하였다. 이 촉매로 NH₃/NO_x 몰비 = 1, 공간속도 = 10,000 hr⁻¹, 반응온도 = 300 ℃, 산소농도 = 2%에서 실험한 결과 Pt, Pd, Ru, Ir 각각 탈 NO_x 효율은 39.7%, 23.9%, 22.4%, 19.1%로 나타났다. 이는 5.6% V₂O₅/TiO₂ 촉매를 사용하였을 때 보다 훨씬 낮은 값으로 SO₂가 존재하는 배가스에서는 귀금속 촉매의 사용이 부적합함을 보여준다.

7. 결 론

본 연구의 실험조건에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 탈 NO_x의 효율이 가장 높은 촉매는 담체인 TiO₂에 5.6~8%의 V₂O₅를 주촉매로 담지시키고 첨가제로는 MoO₃를 쓴 MoO₃-V₂O₅/TiO₂ 촉매임을 알았다.

2. 반응 조건에 따른 탈 NO_x 효율은 NH₃/NO_x 몰비가 1.0~1.2, 반응온도는 300 ℃, 산소농도는 2.5~2.6%인 경우가 제일 좋았다.

(原稿接受 '88.10.6)

참 고 문 헌

1. Kremer H., (1982), Chemical and physical aspects of NO_x formation, Proc. of the OS-Dutch Int. Symp.
2. Zeldovich Y.B., Sadovnikov P.V., (1947), Oxidation of Nitrogen in Combustion, Academy of Science, U.S.S.R., Moscow-Leningrad.
3. Lavoie G.A., Heywood J.B., (1970), Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines, Combust. Sci. Tech., 1, 313.
4. Shaw J.T., Thomas A.C., (1968), Oxides of nitrogen in relation to the combustion of coal, presented at 7th. Inter. Conf. on Coal Sci., Prague, Czechoslovakia.
5. Sarofim A.F., Flagan R.C., (1968), NO_x control for stationary combustion source, Energy and combust. Sci., 2, 1-10.
6. Shelef M., Kummer J.T., (1969), The behavior of nitric oxide in heterogeneous catalytic reactions, 62nd Annual Meeting, AIChE, Paper 13.
7. Swann D.R., Drissel G.D., (1980), Feasibility retrofitting catalytic postcombustion NO_x control on an 80-MW coal-fired utility boiler, EPRI CS-1372.
8. Maxwell J.D., Burnett T.A., (1980), Preliminary economic analysis of NO_x flue gas treatment processes, EPA-600/7-80-021.
9. 한국과학기술원 (1986), 촉매공학의 이론과 실제, 99~142
10. Delmon B., Jacobs P.A., (1975), Preparation of Catalysts, Proc. of the Int. Symp., Solvay Research Center, Brussels.