

H₂O₂ 촉매 전환에 의해 생성된 건식산화제를 이용한 NO 산화에 관한 연구

장정희 · 한기보[†]

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
대한민국 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28, 449-863
(2016년 2월 19일 접수; 2016년 3월 18일 수정; 2016년 3월 22일 채택)

A study on the NO oxidation using dry oxidant produced by the catalytic conversion of H₂O₂

Jung Hee Jang · Gi Bo Han[†]

*Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28, Goan-ro 51beon-gil,
Baegam-myon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-863, Republic of Korea
(Received February 19, 2015; Revised March 18, 2016; Accepted March 22, 2016)*

요약 : 본 연구에서는 촉매 상 H₂O₂ 전환에 의해 건식산화제가 생성되었으며, 이를 이용한 NO 산화 공정에 대한 연구를 진행하였다. 건식산화제를 생성하기 위한 H₂O₂ 촉매 전환에 관한 실험을 수행한 결과, Mn계 촉매의 성능이 가장 우수하였으며, 이를 통해 생성된 건식산화제를 NO 산화공정에 투입하여 다양한 운전조건에서 NO 산화특성을 조사하였다. 그 결과, H₂O₂ 주입량, 산화반응온도, 그리고 공간속도가 NO 산화율에 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그리고, 산화반응온도와 H₂O₂ 주입량이 증가할수록 NO 산화효율이 증가하였으며, 공간속도가 증가할수록 NO 산화효율이 감소하였다.

주제어 : H₂O₂, 촉매전환, NO 산화, 건식산화제, 운전조건

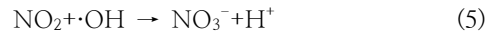
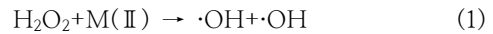
Abstract : In this study, the NO oxidation using dry oxidant produced by catalytic H₂O₂ conversion was conducted. It was shown that Mn-based Fe₂O₃ support catalyst has the best performance in the catalytic H₂O₂ conversion and its combined-NO oxidation. The reaction characteristics of NO oxidation was investigated by the various operation conditions such as H₂O₂ amount, oxidation temperature and space velocity. As a results, the oxidation efficiency of NO greatly depends on the oxidation reaction temperature, H₂O₂ amount and space velocity. The performance of NO oxidation was increased with increasing the oxidation temperature and H₂O₂ amount. Also, the performance of NO oxidation was decreased with increasing the space velocity.

Keywords : H₂O₂, catalytic conversion, NO oxidation, dry oxidant, operation conditions

[†]Corresponding author
(E-mail: gbhan@iae.re.kr)

1. 서론

내연기관에서 발생하는 NO_x는 대표적인 대기 오염물질로서 이를 효과적으로 제거하기 위하여 다양한 연구가 수행되었으며, 선택적 촉매환원법 (selective catalytic reduction, 이하 SCR)이 대표적으로 널리 사용되고 있다[1]. SCR 공정은 NO_x를 환원시키기 위한 촉매의 사용온도가 높으며, 적용되는 환경에 따라 설비의 규모가 커질 뿐만 아니라 공정이 복잡해지는 단점을 지닌다. 따라서 복잡한 공정, 설비의 대형화, 구축된 설비 운전을 위한 설치 및 운전비가 높아 경제성을 감안할 경우, 낮아지는 단점이 있다. SCR 공정을 운전하는데 높은 온도가 필요한 이유는 NO_x에 전환이 어려운 NO가 존재하기 때문이며, 이를 NO₂와 같이 처리가 쉬운 물질로 경제성 있게 전환시킬 수 있는 공정이 필요하다. NO를 전환시키기 위해서는 매우 강력한 산화력을 가지는 물질이 필요하며, 기존 연구를 통하여 불균일계 전이금속 촉매 상에서 H₂O₂가 전환될 때 강한 산화력을 가지는 건식산화제를 생성할 수 있음을 확인하였다[2-5]. 전이금속 촉매를 이용한 H₂O₂ 전환공정은 낮은 온도에서도 효과적으로 건식산화제를 생성할 수 있으며, 이를 NO 산화공정에 적용할 경우 높은 산화효율을 얻을 수 있는 것으로 확인되었다[2, 5-9]. H₂O₂ 촉매전환을 통하여 생성되는 건식산화제 생성 반응식 및 이를 이용한 NO 산화반응식은 식 (1)-(5)에 나타내었다 [10-14]. 본 연구에서는 배가스에 포함되어 있는 NO 가스를 전환시키기 위하여 다양한 촉매 상에서 H₂O₂를 전환하여 건식산화제를 생성하였으며, NO 산화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 건식산화제 공급 및 NO 산화반응장치를 연계 구성하여 NO 산화 특성에 대하여 연구하였다. 제조된 촉매의 H₂O₂ 전환율을 통하여 촉매의 성능을 평가했으며, 건식산화제의 공급량, 공간속도, 반응 온도, NO 농도 그리고 각 반응물의 비율 변화에 따른 NO 전환 특성을 확인하였다.



2. 실험 방법

2.1. 촉매 제조

본 실험에 사용된 촉매는 실험실 규모로 제조하였으며 <표 1>에 나타내었다. 제조된 촉매는 Mn계 촉매와 Zr계 촉매로 구분할 수 있다. Mn계 촉매의 전구체로서 Mn(NO₃)₂ (시약급, Aldrich Co., 98% 이상)가 사용되었으며, γ -Al₂O₃와 Fe₂O₃을 지지체로 사용하였다. 비이커에 일정량의 전구체를 증류수에 용해시킨 후 담체를 일정한 비율로 혼합하였다[2]. 이후 앞서 제조된 슬러리 상태의 혼합액의 pH 값이 9에서 10 사이의 범위에 도달할 때까지 침전제인 NH₄OH 용액을 주입하여 침전과정을 진행하였다. 슬러리 상태의 침전혼합물은 교반상태에서 약 110 °C에서 약 4 h 동안 증탕에 의해 숙성되었으며, 110 °C에서 12 h 동안 건조 후 약 600 °C에서 4 h 동안 소성되었다. 소성 과정에서 비활성 분위기를 유지하기 위하여 N₂를 500 mL/min으로 주입하였다. SO₄²⁻/ZrO₂ 촉매 제조는 Zr(OC₃H₇)₄ (시약급, Aldrich Co., 98% 이상)를 암모니아수를 이용하여 침전시킨 후 110 °C에서 12 h 건조하였으며, 건조된 침전물에 0.5 N H₂SO₄와 혼합하여 12 h 동안 숙성 후 105 °C에서 12 h 동안 건조 후 500 °C에서 소성하여 제조하였다. 두 가지 방법으로 얻어진 고체생성물인 촉매를 분쇄하여 체질 과정을 통해 약 100 - 150 μm 범위의 입자들을 사용하여 촉매성능평가를 수행하였다.

Table 1. Preparation of the Various Catalysts for the Catalytic H₂O₂ Conversion

	A	B	C	D	E
Catalyst	Mn/Fe ₂ O ₃	70 wt.% Mn/Al ₂ O ₃	10 wt.% Mn/Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂

Table 2. Basic Reaction Conditions

Factors	Values
Temperature	40 - 200 °C
Space Velocity	5,000 - 30,000 cm ³ /g-cat·h
[H ₂ O ₂]/[NO] ratio	1.0 - 3.5
NO concentration	1,000 - 5,000 ppm(Balance gas : N ₂)

2.2. 실험실 규모 NO 산화 특성 평가

고체상 촉매 상에서 이루어진 H₂O₂ 전환반응을 통하여 생성된 건식산화제를 이용한 NO 전환 특성을 조사하는 실험을 수행하였으며, 이를 위하여 구성된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 촉매 상에서 H₂O₂를 전환하여 건식산화제를 생성시키는 고정층 촉매 반응기와 생성된 건식산화제가 주입됨으로써 NO를 산화시킬 수 있는 산화공정이 연속으로 구성되어 있다. 고정층 촉매 반응기는 촉매를 외경이 1/2 inch인 스테인리스스틸 재질의 관형 반응기이며(H₂O₂ 주입량은 0.3 g/min), 촉매는 반응기 중심 부분에 0.5 g 충전하였다. 반응온도는 전기로에 연결되어 설치된 열전도대(thermo-couple, K-type)를 촉매 충전층과 동일한 지점에 위치시킨 후 자동온도제어기를 이용하여 반응기 내부 온도를 제

어하였다. 건식산화제를 생성하기 위하여 정량펌프로 H₂O₂를 촉매반응기로 주입하였으며, 정량펌프와 촉매반응기 사이의 1/4 inch 스테인리스 튜브는 150°C로 가열하였다. 건식산화제 생성을 위하여 사용된 원료는 일반시약급으로 시중에서 판매되고 있는 사용된 H₂O₂ 수용액(Duksan Co., 30%)였다. 생성된 건식산화제를 이용한 NO 전환실험을 위하여 반응기를 다음과 같이 구성하였다. 반응기는 외경이 1/2 inch이며 길이가 약 50 cm인 스테인리스 재질이며, 반응온도를 제어하기 위하여 외부 히터를 장착하였다. 히터의 온도는 반응기 내부에 열전도대(thermo-couple, K type)를 반응기 중심에 해당하는 부분에 위치시킨 다음, 자동온도제어기를 이용하여 조절하였다. 반응물로서 배가스 내 NO를 모사하기 위하여 NO가 주입되었으며, 가스의 유량은 보정된 mass flow

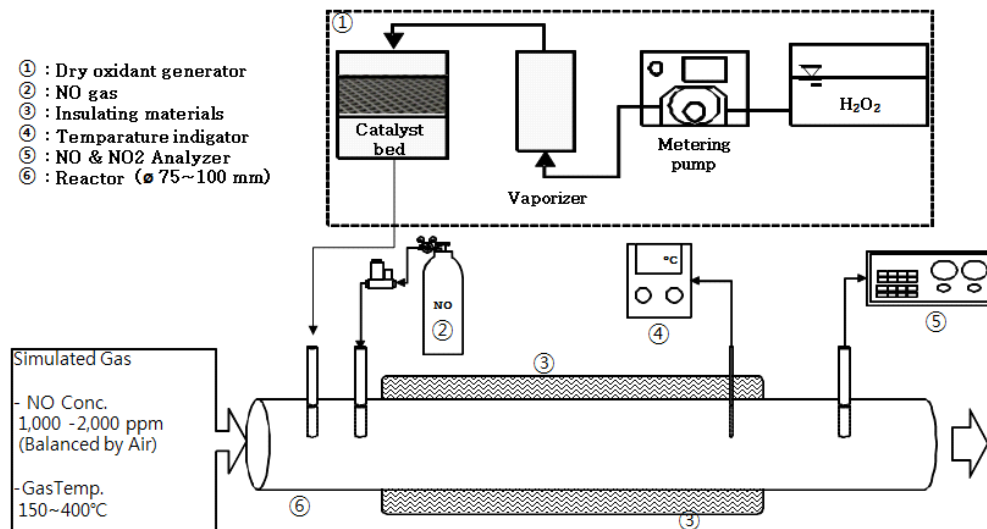


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for the catalytic H₂O₂ conversion and NO oxidation.

controller (Brooks MFC 5850E)를 이용하여 $[H_2O_2]/[NO]$ 비 및 농도에 따른 유속 즉, 공간속도에 알맞게 조절되었으며, 기본적인 반응조건은 <표 2>와 같다. 반응 전과 후의 NO_x 의 농도는 가스분석기(Greenline 9000, Eurotron)를 이용하여 실시간으로 분석하였다. NO 전환을 등을 식 (6)을 이용하여 반응 전과 반응 후의 NO 농도를 통해 계산하였다.

$$NO \text{ conversion}(\%) = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100 \quad (6)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. H_2O_2 전환용 촉매의 적용성 평가

H_2O_2 전환반응을 통해 생성된 건식산화제를 이용하여 후단에서 연계 가능한 산화공정 상에서 진행되는 NO 산화반응에 대한 특성을 조사하였다. Fig. 2는 제조된 촉매종류에 따라 수행된 H_2O_2 전환반응 후 얻어진 건식산화제를 산화공정에 모사 배가스와 동시에 주입함으로써 NO 전환율을 조사한 것이다. 반응온도를 $150^\circ C$ 로 제어한 가운데, H_2O_2 전환공정 상에서 H_2O_2 주입량, 촉매 충전량은 각각 0.3 g/min, 0.5 g이었다. 산화공정 또한 반응온도를 $150^\circ C$ 로 제어한 가운데 주입된 모사 배가스의 유량과 이에 포함된 NO 농도는 각각 300 mL/min, 1,000 ppm이었다. 촉매 종류에 따라 산화공정에서 NO가 전환되는 효율이 다르게 나타났으며, H_2O_2 전환공정에서 얻어진 촉매의 성능에 따라 NO 전환율이 달라짐을 알 수 있다. 이러한 경향으로 H_2O_2 전환공정에서 사용된 촉매 종류별 산화공정에서 NO 전환 효율이 가장 높은 촉매는 Mn/ Fe_2O_3 , 70 wt.% Mn/ Al_2O_3 촉매였으며, 이때 산화공정에서 얻어진 NO 전환율은 약 100%에 도달하였다. 그리고 H_2O_2 전환공정에서 사용된 촉매별 산화공정에서의 NO 전환율은 Mn/ Fe_2O_3 \approx 70 wt.% Mn/ Al_2O_3 \gg 10 wt.% Mn/ Al_2O_3 $>$ Fe_2O_3 $>$ SO_4^{2-}/ZrO_2 등의 순으로 나타났다. H_2O_2 전환공정 및 산화공정의 연계 운전에서 산화공정에 주입되는 모사 배가스 내 NO 농도를 약 5,000 ppm으로 상승시켜 연계 운전 및 산화공정의 효율을 조사하였다. Fig. 3은 촉매종류에 따라 수행된 H_2O_2 전환반응 후 얻어진 건식산화

제를 산화공정에 모사 배가스와 동시에 주입함으로써 NO 전환효율을 조사한 것이다. 반응온도를 $150^\circ C$ 로 제어한 가운데, H_2O_2 전환공정 상에서 H_2O_2 주입량, 촉매 충전량이 각각 0.3 g/min, 0.5 g이었다. 산화공정 또한 반응온도를 $150^\circ C$ 로 제어한 가운데 주입된 모사 배가스의 유량과 이에 포함된 NO 농도는 각각 300 mL/min, 5,000 ppm이었다. 촉매 종류에 따라 산화공정에서 NO가 전환되는 효율이 다르게 나타났으며, H_2O_2 전환공정에서 얻어진 촉매의 성능에 따라

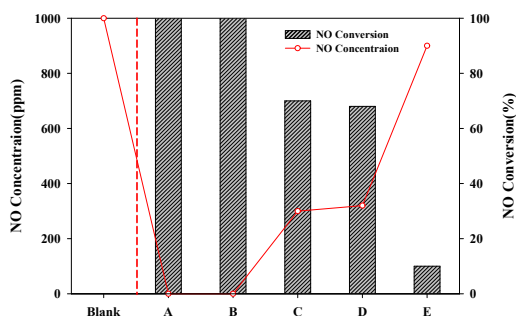


Fig. 2. Effect of the various catalysts on the NO oxidation. (A: Mn/ Fe_2O_3 , B: 70 wt.% Mn/ Al_2O_3 , C: 10 wt.% Mn/ Al_2O_3 , D: Fe_2O_3 , E: SO_4^{2-}/ZrO_2 , NO concentration : 1,000 ppm).

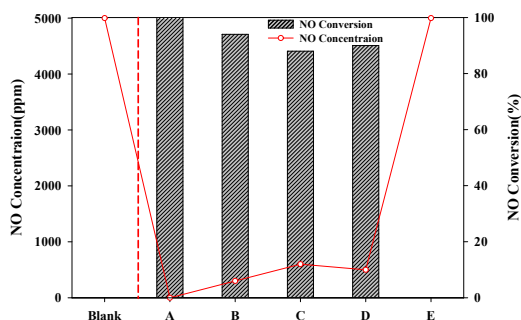


Fig. 3. Effect of the various catalysts on the NO oxidation. (A: Mn/ Fe_2O_3 , B: 70 wt.% Mn/ Al_2O_3 , C: 10 wt.% Mn/ Al_2O_3 , D: Fe_2O_3 , E: SO_4^{2-}/ZrO_2 , NO concentration : 5,000 ppm).

NO 전환율이 달라짐을 알 수 있다. 우선 산화공정의 연계운전의 경우 이러한 경향으로 산화공정 내 주입되는 모사 배가스 내 NO 농도가 1,000 ppm에서 5,000 ppm으로 상승함에 따라

NO 전환율이 다소 달라짐을 알 수 있다. H₂O₂ 전환공정에서 사용된 촉매 종류별 산화공정에서 NO 전환 효율이 가장 높은 촉매는 Mn/Fe₂O₃ 촉매였으며, 이때 산화공정에서 얻어진 NO 전환율은 약 100%에 도달하였다. 그리고 H₂O₂ 전환공정에서 사용된 촉매별 산화공정에서의 NO 전환율은 Mn/Fe₂O₃ ≈ 70 wt.% Mn/Al₂O₃ >> 10 wt.% Mn/Al₂O₃ > Fe₂O₃ > SO₄²⁻/ZrO₂ 등의 높은 순으로 나타났다.

3.2. 실험실 규모 H₂O₂ 전환 및 NO 산화공정 연계 운전

Mn/Fe₂O₃ 촉매를 이용하여 실험실 규모의 H₂O₂ 촉매전환반응에서 얻어진 건식산화제 생성/공급에 의한 NO 산화반응특성을 조사하였다. 이러한 과정으로 NO 기체를 처리하기 위한 실험실 규모의 H₂O₂ 전환반응에 이은 NO 산화반응특성을 조사하였다. 산화공정에서 처리용량이 약 1 L/min 규모 이하였으며, 처리용량을 달리함에 따라 산화공정에서의 선속도, 체류시간 등이 제어됨과 동시에 산화반응에 미치는 영향을 조사하였다. H₂O₂ 전환반응에서는 산화반응에 공급되는 NO 기체의 유량 및 농도에 따라 H₂O₂ 공급량이 조절하였다.

촉매 종류에 따라 수행된 H₂O₂ 전환반응특성에 따라 생성된 건식산화제를 이용하여 후단에서 연계 가능한 산화공정 상에서 진행되는 NO 산화반응 효율이 가장 높았던 Mn/Fe₂O₃ 촉매를 선정하여 후단의 산화공정의 반응온도를 달리하여 반응특성을 조사하였다. Fig. 4는 상기 촉매종류에 따라 수행된 H₂O₂ 전환반응 후 얻어진 건식산화제를 산화공정에 모사 배가스와 동시에 주입함으로써 NO 전환효율을 조사한 것이다. 반응온도를 150 °C로 제어한 가운데, H₂O₂ 전환공정 상에서 H₂O₂ 주입량, 촉매 충전량이 각각 0.3 g/min, 0.5 g이었다. 산화공정 또한 반응온도를 40-150 °C로 변화시킨 가운데 주입된 모사 배가스의 유량과 이에 포함된 NO 농도는 각각 300 mL/min, 1,000 ppm이었다. 산화공정의 반응온도에 따라 NO가 전환되는 효율이 다르게 나타났으며, 반응온도가 상승할수록 반응성인 NO 전환율이 높아지는 가운데, 약 150 °C에서 약 NO 전환율이 약 100%에 도달하였다. 또한 같이 반응 온도가 증가할수록 주 전환대상물질인 NO의 농도가 점차 감소함과 동시에 주 생성물질인 NO₂의 농도는 점차 증가함을 알 수 있다. 이는 반응온도가 증가

함에 따라 NO 전환율이 증가함과 동시에 NO₂ 선택도 또한 증가하는 추세를 나타내었으며, 이러한 반응온도가 증가할수록 건식산화제와 주 전환대상물질인 NO의 반응성이 증가하기 때문이라고 할 수 있다.

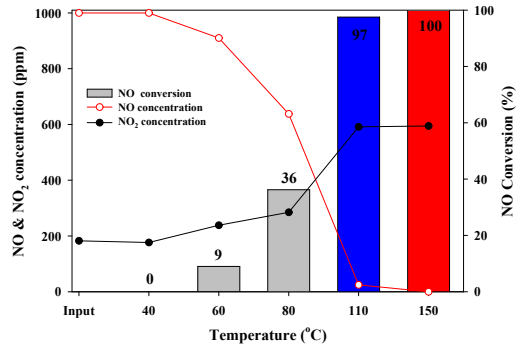


Fig. 4. Effect of the oxidation temperature on the NO oxidation.

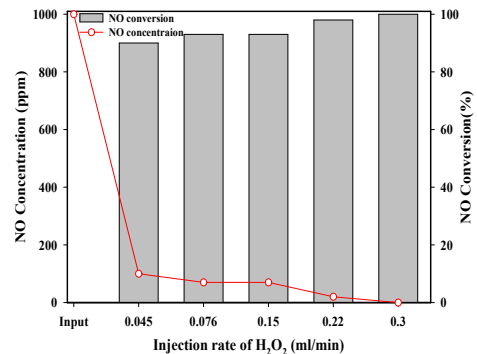
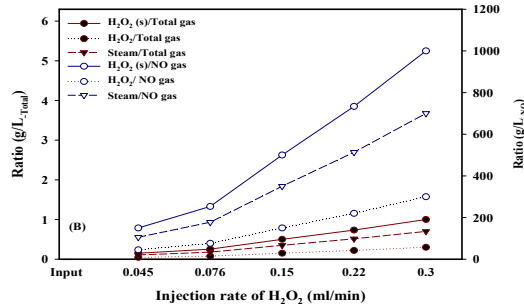


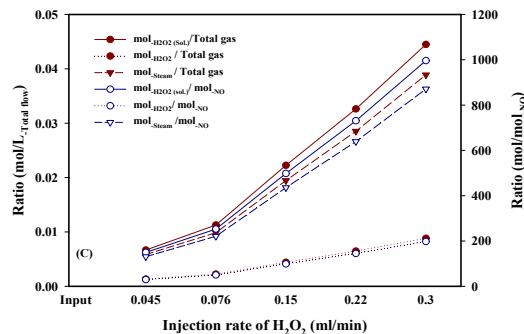
Fig. 5. Effect of the H₂O₂ amount on the NO oxidation.

Fig. 5는 NO 농도 및 유량이 일정하게 유지되는 가운데, 건식산화제 생성/공급을 위한 H₂O₂ 촉매전환반응시스템에 공급되는 H₂O₂ 주입량이 제어되었다. 앞서 H₂O₂ 촉매전환반응시스템에서의 H₂O₂ 전환반응이 안정화되는 온도조건이 약 150 °C였으며, 이러한 H₂O₂ 전환과정에서 생성된 건식산화제를 이용한 NO 산화공정에서도 약 150 °C를 반응온도로 설정하여 유지하였다. 이러한 과정을 통해 H₂O₂ 주입량에 따른 처리대상기체인 NO의 전환율과 산화반응에서 주로 생성될 수 있는 NO₂의 선택도를 확인하고자 하였다. 또한 H₂O₂ 주입량 변화로 인해 산화공정에서 달라

지는 다양한 인자들에 대한 조건 변화도 동시에 관찰함으로써 NO 전환율 및 NO₂ 선택도가 극대화되는 인자 및 조건들을 도출하고자 하였다. 산화공정에 공급되는 NO 기체의 유량은 약 300 mL/min이었으며, 농도는 약 1,000 ppm이었다.



(a) Weight ratio



(b) Molar ratio

Fig. 6. Effect of the H₂O₂ amount on the NO conversion and design factor.

산화공정에 주입되는 NO 기체량을 토대로 산출된 H₂O₂ 주입량이 달라질 수 있으며, 이때 NO 기체량은 주입되는 배가스의 총량과 농도에 따라 변화될 수 있다. H₂O₂ 주입량이 달라질수록 희석된 H₂O₂ 량이 달라지므로 잔여물질인 희석제인 수증기(steam)의 양 또한 달라질 수 있다. Fig. 6은 상기 H₂O₂ 주입량에 따른 산화공정 상 영향을 미칠 수 있는 인자들의 대표적인 상관관계를 나타낸 것으로 건식산화제로 전환되는 H₂O₂ 필요량, 그리고 희석된 H₂O₂가 주입됨으로써 추가로 주입되는 수증기(steam)의 공급량 등의 영향을 살펴보고자 해당값을 산화공정에 주입되는 전체 기체량 및 주대상 반응물인 NO량에 대하여 산출되는 값인 비로 나타내었다. 우선 희

석된 H₂O₂ 주입량이 0.045에서 0.3 mL/min으로 달라짐과 동시에 산화공정에 주입되는 배가스 전체 유량에 대한 비([H₂O₂(s)/flow rate of total gas] ratio)가 0.3에서 0.9 g/L-Total로 변화되며, 희석된 H₂O₂ 수용액 중 순수 H₂O₂ 양이 전체 배가스 량에 대한 비의 값이 약 0.05에서 0.035 g/L-Total로 변화된다. 또한 전체 배가스 주입량에 대한 잔여 공급기체인 수증기의 양 또한 0.2에서 0.6 g/L-Total로 증가함을 알 수 있다. 이러한 주입되는 희석된 H₂O₂ 수용액 공급량, 순수 H₂O₂ 공급량, steam 공급량 등을 산화공정에 공급되는 배가스 내 순수 NO 기체에 대한 비로 나타낼 경우, 희석된 H₂O₂ 공급량이 0.045로부터 0.3 mL/min으로 증가할수록 그 값들은 각각 약 188에서 1032 g/L-NO, 72에서 319 g/L-NO로 144에서 741 g/L-NO로 증가함을 알 수 있다. 따라서 산화공정에 주입되는 배가스 전체 양과 더불어 그 속에 포함된 NO 기체량에 따라 다양한 변수들이 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 H₂O₂ 전환공정에서 공간속도를 달리함과 동시에 얻어진 산화공정 상 효율을 나타낸 것으로 H₂O₂ 전환공정 상 공간속도에 따라 변화된 산화공정에서의 NO 농도, 그리고 NO 전환율을 나타낸 것이다. 공간속도가 상승할수록 산화공정에서 NO 전환율이 약 91에서 약 70%까지 감소되었다. 이는 공간속도가 증가될수록 주입되는 H₂O₂와 촉매 사이의 접촉시간이 감소됨으로써 H₂O₂ 전환공정에서의 건식산화제 생성효율 및 산화공정에 대한 공급효율이 감소됨과 동시에 산화공정에서 진행되는 NO에 대한 산화반응효율이 감소되었기 때문이라 사료된다. H₂O₂ 전환공

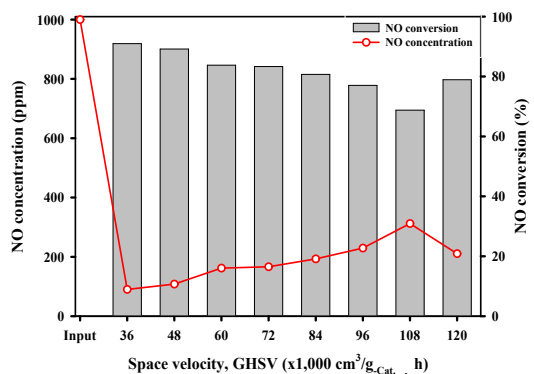


Fig. 7. Effect of the space velocity on the NO oxidation. (H₂O₂ amount : 0.045 g/min, NO concentration 1,000 ppm)

정 상 공간속도가 변화됨에 따라 산화공정에서 달라지는 인자들 또한 주입되는 H₂O₂ 주입량이 달라질 수 있으며, 이때 NO 기체량은 주입되는 배가스의 총량과 농도에 따라 변화될 수 있으며, H₂O₂ 주입량이 달라질수록 희석된 H₂O₂ 량이 달라지므로 잔여물질인 희석제인 수증기(steam)의 양 또한 달라질 수 있다. Fig. 8은 H₂O₂ 전환 공정에서의 공간속도에 따른 산화공정 상 희석된 H₂O₂ 공급량, 그리고 희석된 H₂O₂가 주입됨으로써 추가로 주입되는 수증기(steam)의 공급량 등의 영향을 살펴보고자 해당값을 산화공정에 주입되는 전체 기체량 및 주대상 반응물인 NO 량에 대하여 산출되는 값인 비로 나타내었다. 우선 공간속도가 36,000에서 120,000 mL/g_{-cat.}·h로 변화됨에도 불구하고 산화공정에 주입되는 배가스 전체 유량에 대한 비([H₂O₂(s)/flow rate of total gas] ratio), 희석된 H₂O₂ 수용액 중 순수 H₂O₂ 양이 전체 배가스 량에 대한 비, 잔여 기체인 수증기의 양에 대한 비 등이 모두 다소 감소하기는 하였으나, 미미한 변화폭을 나타내었다. 이러한 주입되는 희석된 H₂O₂ 수용액 공급량, 순수 H₂O₂ 공급량, steam 공급량 등을 산화공정에 공급되는 배가스 내 순수 NO 기체에 대한 비로 나타낼 경우, 공간속도가 동일한 변화폭으로 상승할 경우, 그 값들은 각각 약 48에서 12 g/L_{-NO}, 118에서 49 g/L_{-NO}로 173에서 94 g/L_{-NO}로 감소함을 알 수 있다. 따라서 산화공정에 주입되는 배가스 전체량에 비해 H₂O₂ 전환공정에서 공간속도가 증가할수록 단위시간당 H₂O₂ 공급량이 감소되므로 상기 내용과 같이 산화공정에 공급되는 배가스, 그리고 포함된 NO 기체량에 따라 다양한 변수들이 변화됨을 알 수 있다.

상기 실험결과를 토대로 H₂O₂ 전환공정으로 주입되는 H₂O₂ 량을 0.3 g/min으로 제어한 후 산화공정에 주입되는 모사 배가스의 유량 및 농도를 각각 1 L/min 및 1,000 ppm으로 유지한 가운데, 공간속도에 대한 영향을 조사하였다. Fig. 9는 H₂O₂ 전환공정 상 공간속도에 따라 변화된 산화공정에서의 NO 농도, 그리고 NO 전환율을 나타낸 것이다. 공간속도가 상승할수록 산화공정에서 NO 전환율이 약 100에서 약 88%까지 감소되었다. 이는 공간속도가 증가될수록 주입되는 H₂O₂와 촉매 사이의 접촉시간이 감소됨으로 인해 H₂O₂ 전환공정에서의 건식산화제 생성효율 및 산화공정에 대한 공급효율이 감소됨과 동시에 산화공정에서 진행되는 NO에 대한 산화반응효율

이 감소되었기 때문이라 사료된다. 그러나 약 72,000 mL/g_{-cat.}·h에 해당하는 공간속도의 조건 이하에서는 산화공정 상 효율이 거의 100%로 유지하는 것을 알 수 있다.

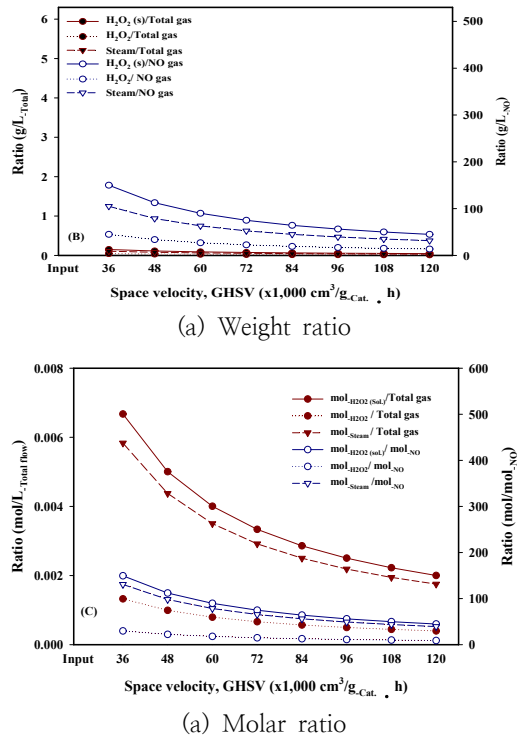


Fig. 8. Effect of the space velocity on the NO conversion and design factor. (H₂O₂ amount : 0.045 g/min, NO concentration : 1,000 ppm)

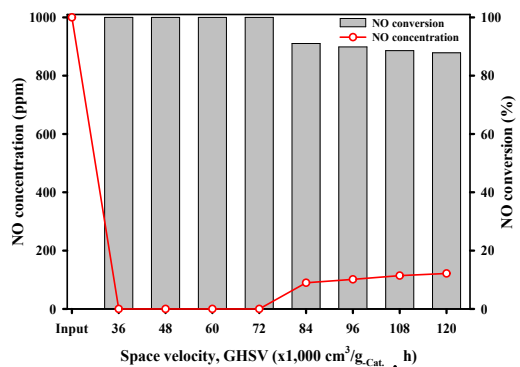


Fig. 9. Effect of the space velocity on the NO oxidation.(H₂O₂ amount : 0.3 g/min, NO concentration 1,000 ppm)

Fig. 10은 H₂O₂ 전환공정에서의 공간속도에 따른 산화공정 상 희석된 H₂O₂ 공급량, 그리고 희석된 H₂O₂가 주입됨으로써 추가로 주입되는 수증기(steam)의 공급량 등의 영향을 살펴보고자 해당값을 산화공정에 주입되는 전체 기체량 및 주대상 반응물인 NO 량에 대하여 산출되는 값인 비로 나타내었다. 우선 공간속도가 36,000에서 120,000 mL/g_{-cat}.h로 변화됨에도 불구하고 산화공정에 주입되는 배가스 전체 유량에 대한 비 ([H₂O₂(s)/flow rate of total gas] ratio), 희석된 H₂O₂ 수용액 중 순수 H₂O₂ 양이 전체 배가스 량에 대한 비, 잔여 기체인 수증기의 양에 대한 비 등이 각각 0.98에서 0.42, 0.36에서 0.21, 0.68에서 0.38로 점차 감소하기는 하였으나, 인자들의 종류에 따라 다른 변화폭을 나타내었다. 이러한 주입되는 희석된 H₂O₂ 수용액 공급량, 순수 H₂O₂ 공급량, steam 공급량 등을 산화공정에 공급되는 배가스 내 순수 NO 기체에 대한 비로 나타낼 경우, 공간속도가 동일한 변화폭으로 상승

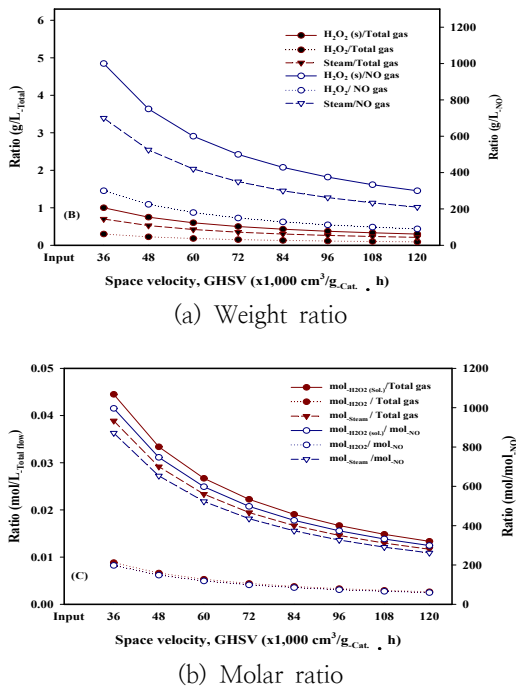


Fig. 10. Effect of the space velocity on the NO conversion and design factor. (H₂O₂ amount : 0.3 g/min, NO concentration : 1,000 ppm)

할 경우, 그 값들은 각각 약 1263에서 294 g/L-NO, 228에서 98 g/L-NO로 749에서 208 g/L-NO로 감소함을 알 수 있다. 따라서 산화공정에 주입되는 배가스 전체량에 비해 H₂O₂ 전환공정에서 공간속도가 증가할수록 단위시간당 H₂O₂ 공급량이 감소되므로 상기 내용과 같이 산화공정에 공급되는 배가스, 그리고 포함된 NO 기체량에 따라 다양한 변수들이 변화됨을 알 수 있다.

상기 실험결과를 토대로 H₂O₂ 전환공정으로 주입되는 H₂O₂ 양을 0.3 g/min으로 제어한 후 산화공정에 주입되는 모사 배가스의 농도를 5,000 ppm으로 유지한 가운데, 유량을 변화시키면서 공간속도에 대한 영향을 조사하였다. Fig. 11은 공간속도 변화에 따라 H₂O₂ 전환공정과 산화공정 연계 운전에 따라 변화된 산화공정에서의 NO 농도, 그리고 NO 전환율을 나타낸 것이다. 공간속도가 36,000에서 84,000 mL/g_{-cat}.h까지 상승할수록 산화공정에서 NO 전환율이 약 100에서 약 97%까지 감소되었다. 이는 공간속도가 증가될수록 주입되는 H₂O₂ 촉매전환으로부터 생성되어 공급된 건식산화제의 양은 일정하게 유지되는 가운데 산화공정에 주입되는 처리대상인 NO를 포함한 유량이 증가하면서 접촉효율이 감소됨으로 인해 산화공정에서 진행되는 NO에 대한 산화반응효율이 감소되었기 때문이라 사료된다. 그러나 약 72,000 mL/g_{-cat}.h에 해당하는 공간속도의 조건 이하에서는 산화공정 상 효율이 거의 100%로 유지하는 것을 알 수 있다.

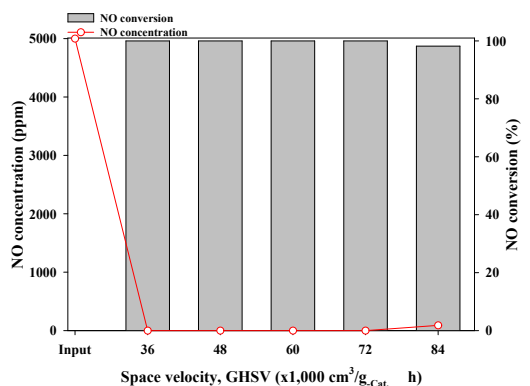
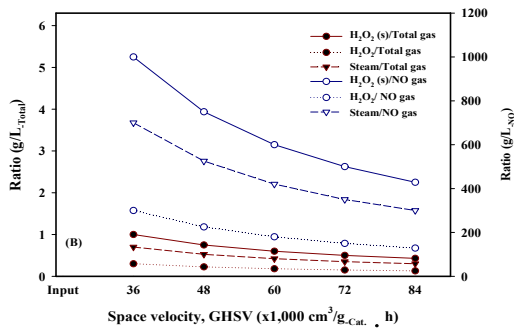
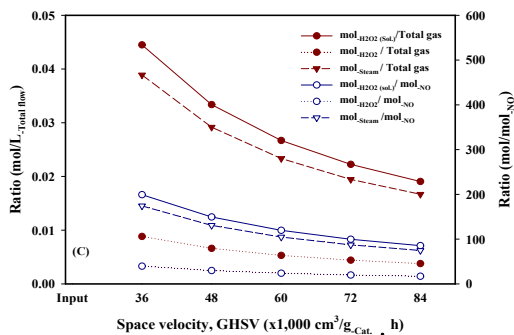


Fig. 11. Effect of the space velocity on the NO oxidation. (H₂O₂ amount : 0.3 g/min, NO concentration 5,000 ppm)



(a) Weight ratio



(b) Molar ratio

Fig. 12. Effect of the space velocity on the NO conversion and design factor. (H₂O₂ amount : 0.3 g/min, NO concentration : 5,000 ppm)

Fig. 12는 H₂O₂ 전환공정에서의 공간속도에 따른 산화공정 상 희석된 H₂O₂ 공급량, 그리고 희석된 H₂O₂가 주입됨으로써 추가로 주입되는 수증기(steam)의 공급량 등의 영향을 살펴보고자 해당값을 산화공정에 주입되는 전체 기체량 및 주대상 반응물인 NO 량에 대하여 산출되는 값인 비로 나타내었다. 우선 공간속도가 36,000에서 84,000 mL/g_{-cat.}·h로 2배 이상 상승됨에 따라 산화공정에 주입되는 배가스 전체 유량에 대한 비 ([H₂O₂(s)/flow rate of total gas] ratio), 희석된 H₂O₂ 수용액 중 순수 H₂O₂ 양이 전체 배가스 량에 대한 비, 잔여 기체인 수증기의 양에 대한 비 등이 각각 1.12에서 0.51, 0.37에서 0.18, 0.68에서 0.32로 점차 감소하기는 하였으나, 인자들의 종류에 따라 다른 변화폭을 나타내었다. 이러한 주입되는 희석된 H₂O₂ 수용액 공급량, 순수 H₂O₂ 공급량, steam 공급량 등을 산화공정에 공급되는 배가스 내 순수 NO 기체에 대한 비로

나타낼 경우, 공간속도가 동일한 변화폭으로 상승할 경우, 그 값들은 각각 약 1,263에서 422 g/L-NO, 244에서 132 g/L-NO로 782에서 312 g/L-NO로 감소함을 알 수 있다. 따라서 산화공정에 주입되는 배가스 전체량에 비해 H₂O₂ 전환공정에서 공간속도가 증가할수록 단위시간당 H₂O₂ 공급량이 감소되므로 상기 내용과 같이 산화공정에 공급되는 배가스, 그리고 포함된 NO 기체량에 따라 다양한 변수들이 변화됨을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서 촉매 상 H₂O₂ 전환을 통하여 얻어진 건식산화제를 연계된 NO 산화공정에 주입하여 NO 산화 특성을 조사하였다. 다양한 촉매에 대한 스크린 테스트를 통하여 Fe₂O₃를 지지체로 한 Mn계 촉매가 가장 높은 H₂O₂ 전환효율을 나타냈으며, 이를 이용하여 생성된 건식산화제를 연계 산화공정에 주입하였을 때 NO 산화 효과를 확인 하였다. 다양한 운전조건에서 NO 산화 특성을 확인한 결과 NO 산화율은 H₂O₂의 주입량, 산화반응 온도가 증가할수록 상승되었으며, 공간속도가 증가될수록 감소하였다. 실험을 통하여 얻어진 H₂O₂ 전환공정에서의 공간속도에 따른 산화공정 상 희석된 H₂O₂ 공급량, 그리고 희석된 H₂O₂가 주입됨으로써 추가로 주입되는 수증기(steam)의 공급량 등의 최적운전조건으로 얻어진 NO 전환율은 약 100%에 도달하였다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 환경산업선진화기술개발사업에서 지원받았습니다.

References

1. Dahiya, R. P., Mishra, S. K. & Veeffkind, A., Characterization and performance comparison of ripple-based control for voltage regulator modules., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 21, 346-348 (1993).
2. Jang, J. H., Choi, H. Y. & Han, G. B., Production of Dry Oxidant through

- Catalytic H_2O_2 Decomposition over Mn-based Catalysts for NO Oxidation., *Clean Technology*, 21, 2, 130–139 (2015).
3. Lin, S. S. & Gurol, M. D., Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics Mechanism and Implications., *Environ. Sci. Technol.*, 32, 10, 1417–1423 (1998).
 4. Lousada, C. M. & Jonsson, M., Kinetics Mechanism and Activation Energy of H_2O_2 Decomposition on the Surface of ZrO_2 ., *J. Phys. Chem. C.*, 114, 25, 11202–11208 (2010).
 5. Pham, A. L.-T., Lee, C., Doyle, F. M. & Sedlak, D. L. A., Silica-Supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values., *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8930–8935 (2009).
 6. Adewuyi, Y. G. & Owusu, S. O., Ultrasound-Induced Aqueous Removal of Nitric Oxide from Flue Gases: Effects of Sulfur Dioxide, Chloride, and Chemical Oxidant, *J. Phys. Chem. A.*, 110, 38, 11098–11107 (2006).
 7. Ding, J., Zhong, Q., Zhang, S., Song, F., & Bu, Y., Simultaneous Removal of NO_x and SO_2 from Coal-Fired Flue Gas by Catalytic Oxidation-Removal Process with H_2O_2 ., *Chem. Eng. J.*, 243, 176–182 (2014).
 8. Ding, J., Zhong, Q. & Zhang, S., Simultaneous Removal of NO_x and SO_2 with H_2O_2 over Fe Based Catalysts at Low Temperature., *RSC Advances.*, 4, 5394 (2014).
 9. Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J. & Gregor, C., Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition Between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 10929–10936 (2007).
 10. Choudhary, V. R., Samanta, C. & Jana, P., Hydrogenation of Hydrogen Peroxide over Palladium/Carbon in Aqueous Acidic Medium Containing Different Halide Anions under Static/Flowing Hydrogen., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 12,33, 2230–2245 (2007).
 11. H. F. Schmidt, M. Meuris, P. W. Mertens, A. L. P. Rotondaro, M. M. Heyns, T. Q. Hurd & Z. Hatcher, H_2O_2 Decomposition and Its Impact on Silicon Surface Roughening and Gate Oxide Integrity., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 727–731 (1995).
 12. Mauldin, R.L., Kosciucha, E., Henrya, B., Eiselea, F.L., & Shettera, R., Measurements of OH, HO_2 + RO_2 , H_2SO_4 , and MSA at the south pole during ISCA 2000., *Atmos. Environ.*, 38, 5423–5437 (2004).
 13. Thomas, D., & Vanderschuren, J., Modeling of NO_x Absorption into Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3315–3322 (1997).
 14. Park, S.Y., Deshwal, B.R., & Moon, S. H., NO_x Removal from The Flue Gas of Oil-Fired Boiler using a Multistage Plasma-Catalyst Hybrid System., *Fuel Process. Technol.*, 89, 540–548 (2008).