질산제조공정에서 발생되는 질소산화물 제거를 위한 2단 촉매반응기 개발

조성수, 정우현, 변용수, 추수태*
고등기술연구원 Plant Engineering센터
(stchoo@iae.re.kr*)

Development of Dual Catalytic-bed Reactor for Reducing Nitric Oxides from Nitric Acid Works

S. S. Cho, W. H. Jeong, Y. S. Byun, S. T. Choo*
Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering(IAE)
(stchoo@iae.re.kr*)

1. 서론

최근 NOx(x = 1 또는 2)와 더불어 아산화질소(N_2O)에 대한 국제적인 관심이 고조되고 있는데 N_2O는 지구온난화 원인물질 및 오존층 파괴물질로 알려지면서 이를 저감하려는 연구를 추진해 오고 있는 실정이다. N_2O의 발생원으로 질산 및 아디프산(adipic acid)제조공장, 하수슬러지 및 석탄등의 유동층 연소장치가 주요 발생원이다. 그리고 3원 촉매장치로부터 주로 발생하는 것으로 알려져 있다. 특히, 질산제조공정으로부터 발생하는 질소산화물(NOx)은 크게 N_2O와 NOx의 형태로 배출되며, 운전되는 공정조건에 따라서 이들 오염원은 각각 200 ~ 3,000 ppm 범위의 농도로 배출되고 있다. 촉매를 이용한 방법은 적절한 오염원에 대비 환원제를 주입하여 촉매상에서 제거되는 것으로 N_2O는 합성제올라이트계 촉매가 우수한 제거성능을 갖는 것으로 조사되었다. NOx의 경우는 TiO_2에 담지된 V_2O_5촉매가 현재 가장 널리 사용되고 있다[1,2].

본 연구는 질산제조사업장으로부터 발생하는 N_2O 및 NOx를 동시에 저감하기 위해서 2단 촉매 반응기(dual catalytic-bed reactor)를 사용하여 촉매상에서 이들 오염원들이 환원제에 의해 제거되는 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction, SCR)[3,4]기술로 적용하고자 하였다. N_2O 제거용 촉매는 구리이온이 교환된 천연제올라이트계 촉매를, NOx는 타이타니아계 촉매를 사용하였다. V_2O_5/TiO_2 탈질 SCR 촉매는 300 ~ 400°C의 반응온도에서 높은 NOx 제거 활성과 우수한 선택성을 갖는 촉매로 알려져 있다[5, 6]. 이들 촉매에 대해서 사용되는 환원제는 탄화수소계 또는 질소계 환원제를 사용하였는데, 촉매의 질소산화물 제거 성능을 조사하기 위해서 2단 촉매 반응기 공간속도(space velocity), 반응온도, 환원제 주입농도 비, 그리고 운전압력조건에 따라서 촉매의 활성을 비교 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 N_2O를 제거하기 위하여 사용된 촉매 담지체는 국내산(왕표화학;natural zeolite)을 사용하였다. 국내산 천연제올라이트 원광석에 포함된 미량의 알칼리계 금속화합물은 촉매관점에서 볼 때 불순물이기 때문에 전처리가 필요하다. 전처리는 1N 수산화

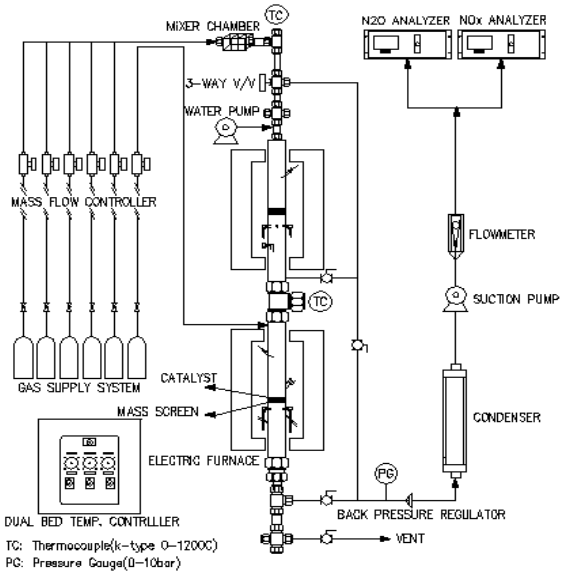

Fig. 1. Schematic flow diagram of apparatus for testing the catalysts

암모늄(NH_4Cl) 수용액에 천연제올라이트 분말을 투입하고 교반을 하면서 90℃에서 7시간 4회 처리하였다. 그리고, 110℃에서 72시간 건조와 공기 분위기 500℃에서 소성을 8시간 지속하여 촉매를 제조하였다. 또한, 철을 활성물질로 이용하고자 이온 교환법으로 제조하여 FeHNZ 촉매를 제조하였는데, 본 촉매는 철함량이 약 4%이며 Si/Al 비는 약 7정도가 되었다. 또한, 촉매의 비표면적은 약 140 m^2/g 정도였다. NOx 제거용 촉매는 일본 N사로부터 구해진 V_2O_5/TiO_2 촉매로 V_2O_5 함량은 1.8% 정도이며, 촉매의 비표면적은 80 m^2/g 이였다. 또한, 촉매의 내구성을 향상목적으로 첨가된 조촉매로 텅스텐(WO_3)이 약 10% 정도 포함되었다. 촉매 성능시험을 위한 실험장치는 Figure 1에 도식도를 나타내었다. 본 연구에 사용된 실험장치는 크게 3부분으로 나눌 수 있는데, 혼합가스 주입장치, 2단 촉매반응장치 그리고, 배가스 처리 및 분석장치로 나눌 수 있다. 혼합가스 주입장치 봄베(bomb) 후단 압력조정기(regulator 5-7 kg_f/cm^2)를 통하여 압력이 일정한 상태에서 질량유량계(mass flow roller, Bronkhorst Hi-Tech Co.)를 경유하여 2단 촉매반응기(dual catalytic bed reactor) 입구의 혼합기(mixing chamber)로 공급된다. 공급되는 반응가스의 혼합을 높이기 위해 원통형 파이프(L200mm Ø30)내에 원형격막(Ø0.2 30hole)을 추가하였다. 2단 촉매반응기(Daehan inst., Co., Ltd.)의 재질은 STS316L (L700mm Ø18, JIS 10K)으로 온도, 압력 그리고 공급되는 반응가스의 일부가 부식성 가스임을 고려하여 제작하였다. 2단 촉매반응기는 수직형으로 상단층은 NOx을 하단층은 N_2O를 저감할 수 있도록 구성하였으며, 촉매층의 스크린(screen)은 STS 316L (200mesh)로 제작하였다. 또한 2단 촉매반응기의 가열을 위하여 전기로(electric furnace) 및 온도 제어판넬(temperature control panel; 大同窯業 Co., Ltd.)을 사용했으며, 전기로 내부는 세라믹 울(ceramic wool)을 부착하여 외부로 방출되는 열을 최소화 하였다. 촉매층의 온도제어는 상단부와 하단부의 촉매층에 열전대(Dae-Han inst., Co., Ltd.)를 설치하여 그 출력되는 신호(signal)가 제어판넬에 연결되어 하나의 루프(loop)를 형성하여 자동으로 제어될 수 있도록 제작하였고, 2단 촉매반응기 입구와 출구에는 열선(heating line)을 설치하여 200℃에서 운전되도록 하여 응축을 방지하였다. 그리고, 2단 촉매반응기 내부 압력을 제어하기 위하여 최 후단에 압력조정기(back pressure regulator; Tescom Co., Ltd.)를 사용하였다.

배가스처리 및 분석을 하기 앞서 배가스중에 포함된 소량의 수분을 제거하기 위하여 응축기(condenser; Jeio Tech Co. RW-1025G)사용하였다. 본 연구에 사용된 NOx분석기(NOx analyzer; Shin-San Co., Ltd.)를 사용하였고, N_2O 분석기(N_2O analyzer; Hewlett Packard Co., 5890 series Ⅱ)를 사용하였고, 또한 발생된 오염원가스의 분석을 위하여 충진재 HayeSepQ(Part No. 2801)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

Figure 2는 질산제조공정에서 발생하는 배기가스조건과 유사한 모사조건에서 반응온도에 따라서 N_2O, NOx의 반응가스에 대해서 촉매의 성능을 조사한 것이다. 촉매반응기의

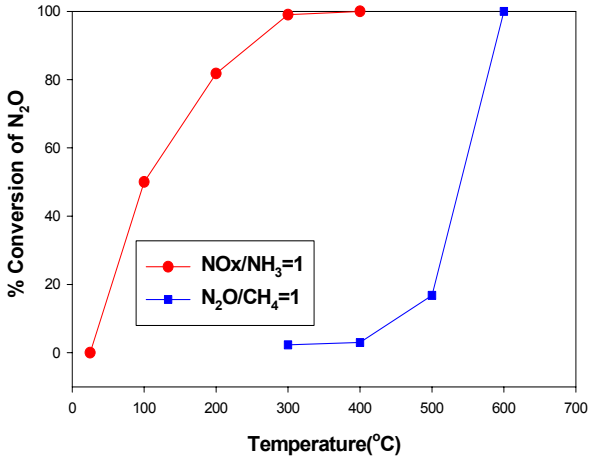

Fig. 2. Activity of FeHNZ and V_2O_5/TiO_2 catalysts:s.v.=15,000h^{-1},[N_2O]=[NOx]=1,000ppm, pressure=3bar,[NH_3]=[CH_4]=1,000ppm,[O_2]=2%, [H_2O]=1% and He balance.

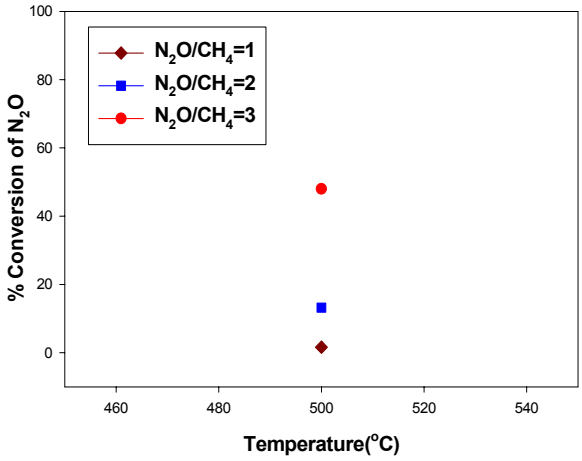

Fig. 3. Activity of FeHNZ and V_2O_5/TiO_2 catalysts:s.v.=15,000h^{-1},[N_2O]=[NOx]=1,000ppm,pressure=3bar,[CH_4]=1,000-3,000ppm, temp.=400℃, [O_2]=2%, [H_2O]=1% and He balance.

상단부에는 NOx제거용 V_2O_5/TiO_2 촉매를 하단부에는 N_2O제거용 FeHNZ촉매를 장착하여 분석하였다. 반응온도가 증가할수록 전환율이 향상되는 것을 관찰할 수 있으며, 특히 NOx의 경우는 온도범위가 300°C에서 환원제 암모니아에 의해 최고 활성을 관찰되는 것을 관찰할 수 있으며, N_2O는 400°C이상 활성이 관찰되어 500°C에서는 수직 상승하는 것을 확인할 수 있다.

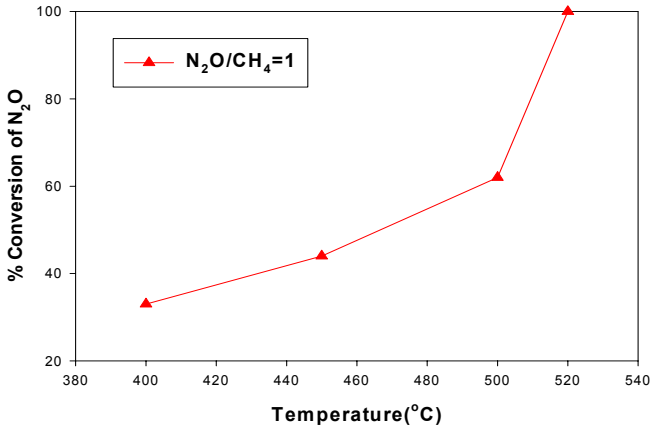

Fig. 4. Catalytic activity of FeHNZ catalyst for N_2O removal:s.v.=15,000h^{-1},pressure=3bar, [N_2O]=[NH_3]=1,000ppm, [O_2]=2%, in He balance.

Figure 3은 2단 촉매반응기에서 N_2O와 환원제 공급비율에 따른 N_2O의 저감효과를 나타낸 그림이다. N_2O와 환원제 비율이 1:1일 경우 전환율이 2%가 넘지 않지만 1:3의 경우 전환율이 50% 이상 증가하였다.

Figure 4는 반응온도를 300°C에서 500°C의 범위에서 FeHNZ촉매에 대한 활성을 나타낸 그림이다. 수분 1%하에서 온도가 증가할수록 N_2O전환율이 높게 나타난다. 특히 온도가 520°C에서는 최고의 활성이 관찰되었다. 그러므로 본 연구는 추가로 질산제조공정에서 발생하는 질소산화물의 동시처리에 관한 것으로 2종이상 가스가 배출될때 NOx와 N_2O가스중에 택일을 하여 먼저 제거를 해야하는지 알아보기 위하여 먼저, 반응가스가 촉매층을 통과할 때 제거되는 정도를 확인하였다.

Figure 5에 나타낸 그림은 상부에 N_2O제거용 FeHNZ를 충진하고, 하단부에 NOx제거용 V_2O_5/TiO_2 촉매를 장착하여 실험한 것인데, NOx의 경우 450°C에서 FeHNZ 촉매, V_2O_5/TiO_2 촉매를 그리고, FeHNZ 촉매층과 V_2O_5/TiO_2 촉매층 동시 통과시 모두 전환율이 최고의 활성을 보여주고 있다. 그런데 N_2O의 경우

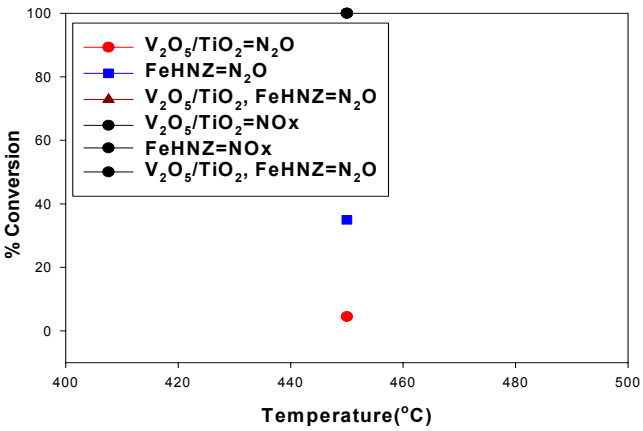

Fig. 5. Activity of the dual bed catalytic systems: s.v.=15,000h^{-1}, [N_2O]=[NOx]=1,000ppm, [NH_3]=[CH_4]=1,000ppm, [O_2]=2%, [H_2O]=1% and He balance

그림에서 알 수 있듯이 FeHNZ촉매층 통과시 전환율이 약 30%을 정도이나, 상. 하단부 촉매층을 모두 통과하는 경우 그 전환율은 45% 정도로 단일 촉매층보다 약 10% 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 상기 실험결과 N_2O제거에 사용한 FeHNZ촉매와 더불어 NOx제거용 V_2O_5/TiO_2 촉매도 N_2O제거가 된다는 사실을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 질산제조공정에서 발생하는 N_2O 및 NOx를 각각 선택적 촉매환원법에 의해 제거하기 위해서 2단 촉매반응기를 이용 탈질촉매에 대한 활성 실험을 수행하였다. 특히, 질산제조공정과 유사한 반응조건에서 이들 반응가스들은 450°C 이상에서 NOx는 FeHNZ촉매와 V_2O_5/TiO_2 촉매상에서 대부분 제거가 되었으며, 500°C 범위에서는 2단 촉매층을 통과시 N_2O의 전환율이 가장 높은 것으로 관찰되었다. 실증공정에서 예상되는 압력, 온도 등의 공정변수을 고려할 때, 고온, 고압에 대해서 내구성을 가지는 촉매가 필요 하겠으며, 특히 수분에 대한 촉매의 수명연장을 위하여 보다 깊은 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

감사

본 연구는 한국환경기술진흥원(Korea Institute of Environmental Science and Technology)의 차세대 핵심 환경기술 개발사업의 지원으로 추진된 결과의 일부에 해당되며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Chen, J. P. and Yang, R. T.: *J. Catal.*, **125**, 411 (1990).
2. Svachula, J., Alemany, L., Ferlazzo, N., Tronconi, E., and Bregani, F.: *ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 826 (1993).
3. S. T. Choo, Y. G. Lee, I. S. Nam, S. W. Ham, and J. B. Lee, Characteristics of V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO by NH_3, *Appli. Catal. A: General*, 200, 177 (2000).
4. I. S. Nam, S. T. Choo, D. J. Joh, and Y. G. Kim, A pilot plant study for selective catalytic reduction of NO by NH_3 over mordenite-type zeolite catalysts, *Catal. Today,* 38, 181 (1997).
5. Marshneva, V. I., Slavinskaya, E. M., Kalinkina, O. V., Odegova, G. V., Moroz, E. M., Lavrova, G. V., and salanov, A. N.: *J. Catal.*, **155**, 171 (1995).
6. Chen, J. P. and Yang, R. T.: *Appl. Catal. A: general*, **80**, 135 (1992).