

## 저유황 연소 내연발전기 및 보일러용 저온 탈질 기술개발에 관한 연구

이준엽\*, 홍성호, 홍성창<sup>1</sup>, 홍석주, 조성필, 허민경  
 한국전력기술(주) 환경기술실, <sup>1</sup>경기대학교 환경공학과  
 (ljy02191@hananet.net\*)

**The Study of DeNOx Technology in Low Temperature In  
 for Low Sulfur Internal  
 Combustion Generator and Boiler**

Jun Yub Lee\*, Sung Ho Hong, Sung Chang Hong<sup>1</sup>,  
 Seok Joo Hong, Sung Pill Cho, Min Kyung Heo

Department of Environmental Technology, Korea Power Engineering Company, INC

<sup>1</sup>Department of Environment Engineering, Kyonggi University  
 (ljy02191@hananet.net\*)

**서론**

최근 급속한 산업화의 진행으로 산업용 보일러, 가스터빈, 화력발전소 및 화학공장과 같은 고정배출원과 이동배출원인 자동차에서 많은 량의 배기가스가 배출되고 있다. 특히 천연가스, 오일, 석탄 등의 화석연료의 연소로부터 배출되는 질소산화물은 시정장애, 온실효과, 산성비, 광화학 스모그 물질의 주원인으로 최근 관련 환경법규가 강화되고 있다. 현재 고정원에서 발생하는 NOx 처리방법은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매와 NH<sub>3</sub>를 환원제로 하는 SCR 법이 널리 사용되고 있으나 촉매의 반응온도가 300~400°C로 고온이다. 반응온도가 고온일 경우 암모니아가 산화되어 NO를 증가시킬 뿐만 아니라 SO<sub>2</sub>를 산화시켜 발생된 SO<sub>3</sub>와 미반응 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O의 반응으로 ammonium bisulfate(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) 및 ammonium sulfate((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)가 발생시키며, 이러한 황산암모늄염은 촉매피독 및 반응기 하부의 장치를 부식시키거나 scale을 형성하여 전체공정에 악영향을 주게 된다. 또한 SO<sub>2</sub> 피독 등을 고려하여 탈황설비 후단에 SCR공정의 설치하더라도 100°C 이하로 배출되는 배가스의 온도를 높이기 위해 추가적 동력이 필요하다.

본 연구에서는 저온 내황산성 탈질 촉매 개발과 선택적 촉매 환원반응의 최적 조업 조건 도출과 피독방지를 위한 연구를 다양한 공정 변수에 따라 수행하였다.

**이론**

SCR법에 사용되는 촉매는 높은 촉매활성, 질소로의 높은 선택성, 배가스 중에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO, 분진, 다이옥신류 등의 물질에 우수한 내구성을 가지고 있어야 한다. SCR 반응에 사용되는 촉매는 크게 활성성분과 담체, 보조 재료로 구성되어 있다. 현재까지 연구되어진 활성성분으로는 1)Pt, Ru, Pd, Rh 계의 귀금속 2) Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Cr 등의 전이금속 3) V, W, Mo을 혼합한 금속 4) Perovskite형 복합 산화물 5)Alkali 금속 및 Alkali earth metal 금속산화물 등으로 분류할 수 있으며 특히 Vanadium 산화물 중 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 강력한 산화력의 반도체 성질을 갖춘 산화물로서 가열하면 산소를 가역적으로 방출하므로 이러한 특성을 촉매작용에 이용하고 있다[1].

최근에는 담체의 구조와 조성 또한 활성성분의 선택도와 활성에 큰 영향을 미치는 것으로 밝혀졌으며 1) TiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등의 금속산화물 2)금속을 이온 교환한 Zeolite류 3)Activated Carbon 4) 초강산 담체 등으로 분류된다. 대표적인 담체로는 TiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>를 들 수 있으며 반응활성에 있어서는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 높으나 SO<sub>2</sub>와 반응하여 aluminum sulfate를 형성하여 촉매의 기공을 막음으로써 촉매의 활성을 저하시키

며, SiO<sub>2</sub>는 반응활성이 낮아 담체에는 주로 TiO<sub>2</sub>가 사용된다[2].

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>의 높은 활성 원인으로는 TiO<sub>2</sub> 지지체상에서의 표면 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>안정성, V=O 결합의 수 및 강도, 촉매표면의 Bronsted 산점 및 Lewis 산점의 증가, 촉매표면에서의 기상산소의 reoxidation 용이성이 제시되고 있다[3].

## 실험

### 1. 촉매특성

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 비표면적 및 결정구조가 다른 여러 가지 상용화 TiO<sub>2</sub> 담체에 담지하여 제조하였다. 상용화 TiO<sub>2</sub> 담체로는 총 13종(TiO<sub>2</sub> A~TiO<sub>2</sub> J, P-25, UV100, NT-R)을 사용하였고 담체만의 SCR 반응특성을 측정할 때에는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 담지촉매의 제조와 같은 조건으로 전처리하여 사용하였다.

### 2. 실험장치

연속흐름형 고정층 반응기장치로 가스주입부분, 반응기부분, 반응가스 분석부분으로 구성하였다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>이며 반응기는 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며 촉매 3 cc를 충전하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)와 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며 NO<sub>2</sub>는 암모니아가 5 ppm 이상 배출되는 부분은 검지관을 그 이하는 화학 발광 분석기를 이용하였다. SO<sub>2</sub>의 분석 또한 화학 발광 분석기 및 검지관을 사용하였고, 암모니아의 농도는 검지관을 사용하였다.

### 3. 실험방법

고정층 반응기를 이용하여 TiO<sub>2</sub> 종류별 온도에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율, NH<sub>3</sub>전환율, NO 전환율 등을 실험하였으며 NH<sub>3</sub>와 NO의 표면반응 실험과 활성에 영향을 주는 촉매소성온도, 산소 및 수분에 따른 활성실험을 실행하였다. 촉매에 미치는 이산화황의 영향을 연구하기 위한 TiO<sub>2</sub> 담체별 담지량에 따른 실험과 W, Alkali metal, 전이금속 등에 의한 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다.

## 실험결과 및 결론

P-25 TiO<sub>2</sub>를 비롯한 TiO<sub>2</sub> A, B, C, D 등을 담체로 사용한 경우 약 200°C 온도의 저온 영역에서도 90%이상의 전환율을 보여 300~350°C의 온도영역에서 최대전환율을 보이는 기존의 바나듐 촉매에 비해 저온영역에서 활성이 매우 우수하였으며 TiO<sub>2</sub>의 종류에 따라 SCR 공정의 최적온도범위가 크게 차이가 나는 점을 고려한다면 담체에 따른 반응활성의 영향은 매우 큰 것으로 연구되었다. <Fig 1> 촉매 최적 제조 조건의 영향분석 결과 소성 분위기에 따른 촉매활성의 영향은 없었으며 이로부터 TiO<sub>2</sub>상에 형성되는 바나듐 산화물의 산소는 담체와의 공유결합에 의함을 알 수 있었으며 TiO<sub>2</sub> 종류에 따라 최적 소성온도 및 담지량에는 차이가 있었다. 산소농도가 SCR반응에 미치는 영향에 대한 연구결과 200°C이하의 저온 영역에서는 기존의 연구결과와는 달리 1% 이상의 산소농도에서 NO<sub>x</sub> 전환율은 크게 영향을 받으며 실제 배가스조건 (3~20 vol% O<sub>2</sub>)에서 사용가능함을 예측할 수 있었다. 반응온도와 관계없이 산소농도 증가에 대해 SO<sub>2</sub> 전환율의 변화는 없었으나 300°C 고온과 200°C를 비교하면 약 4배의 SO<sub>2</sub>전환율 증가를 보였다. <Fig 2> 수분 및 SO<sub>2</sub>에 의한 비활성화 연구를 수행한 결과 200°C의 저온에서 수분은 비가역적 비활성화를 발생시켜 다소의 활성저하만이 발생되며 수분이 없는 조건에서 발생하는 N<sub>2</sub>O는 오히려 발생이 저하되었다. 이와는 달리 SO<sub>2</sub> 투입시 가역적 비활성화가 발생되어 촉매표면에 바나듐-sulfate가 축적되며 이 물질의 표면 흡착정도에 따라 촉매 활성 저하에 크게 영향을 주었다. 200°C에서 P-25 TiO<sub>2</sub> 담체에 바나듐 2%를 담지한 촉매의 경우 15시간 후 SO<sub>2</sub> 평형에 도달하며 활성저하는 발생하지 않았다. 그러나 수분과 동시에 SO<sub>2</sub>가 존재하는 실험 배기 가스조건에서는 촉매표면에 황산암모늄염(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>)이 생성되며 촉매의 기공을 막

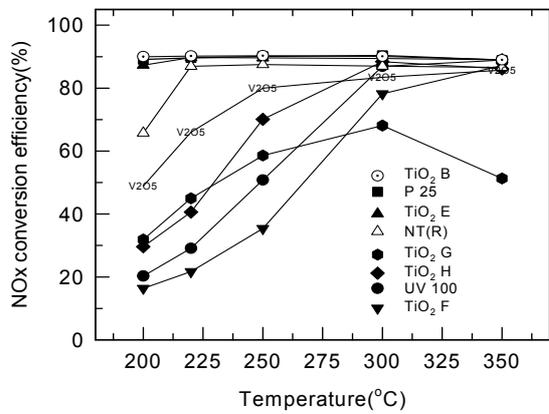
아 암모니아 흡착 sites의 기능을 저하시키며 분해온도에 있어서도 300°C 이상임을 알 수 있었으나 조촉매 첨가에 의해 분해온도가 영향을 받는 것으로 나타났다.<Fig 3>

### 감사

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 ‘나노소재기술개발사업단’의 지원(과제번호:04K1501-01810)으로 수행 되었습니다.

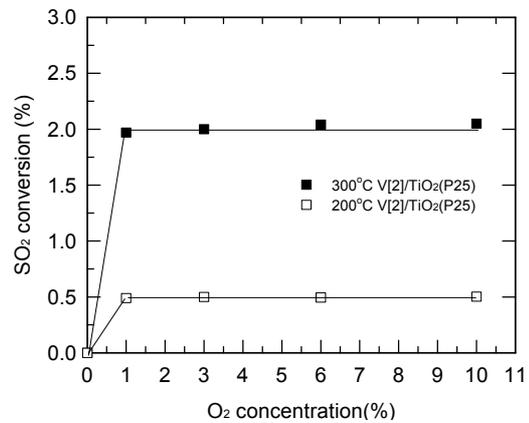
### 참고문헌

- [1] L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L. D. Acqua, G. Busca, E. Giamello, P. Forzatti, and Fiorenzo Bregani "Characterization and Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> SCR Catalysts", J. of Catal. **187**, 419 1999.
- [2] M. D. Amiridis, I. E. Wachs, G. Deo, J. M. Jehng, and D. S. Kim, "Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> : Influence of Vanadia Loading, H<sub>2</sub>O, and SO<sub>2</sub>", J. of Catal. **161**, 247 1996.
- [3] J. C. Yu, J. G. Yu, L. Z. Zhang, W. K. Ho, "Enhancing effects of water content and ultrasonic irradiation on the photocatalytic activity of nano-sized TiO<sub>2</sub> powders", Journal of Photochemistry & Photobiology A-Chemistry **148**, 263 2002



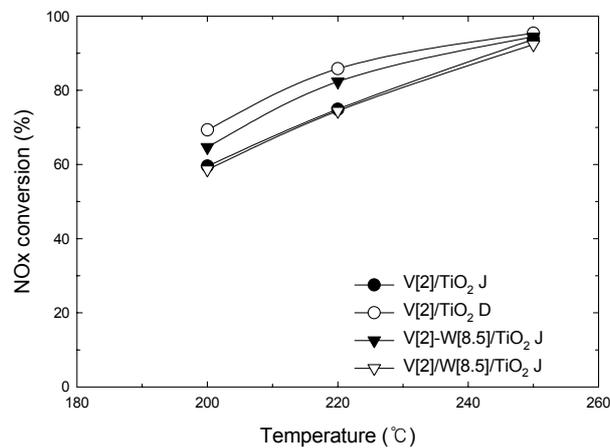
<Fig 1> The effect of temperature on NOx conversion over V[2]/various TiO<sub>2</sub> supports and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

(NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> : 0.9, NO : 730ppm,  
NO<sub>2</sub> : 80ppm, O<sub>2</sub> : 13vol.%, S.V. : 30,000hr<sup>-1</sup>)



<Fig 2> The sulfur dioxide oxidation activity as a function of O<sub>2</sub> concentration over a variety of V[2]/TiO<sub>2</sub> in SCR reaction.

(NH<sub>3</sub>/NO : 1.0, NO : 60ppm,  
NO<sub>2</sub> : 50ppm, O<sub>2</sub> : 3vol.%,  
SO<sub>2</sub> : 150ppm, S.V. : 10,000hr<sup>-1</sup>)



<Fig 3> The effects of W and its deposition method on NOx conversion over V[2]/TiO<sub>2</sub> catalyst.

( NO<sub>x</sub> : 800ppm, O<sub>2</sub> 3%, H<sub>2</sub>O 6%, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> :1, S.V : 60,000hr<sup>-1</sup>)