

NaClO₂에 의한 NO 산화 경로 규명: 가스상 반응의 영향

변영철, 이기만¹, 고동준^{1*}, 신동남¹, 김경태¹, 고경보, 조무현, 남궁원, 목영선²
 포항공과대학교, ¹포항산업과학연구원, ²제주대학교
 (djkoh@rist.re.kr*)

Mechanisms of NO Oxidation Using NaClO₂: Effect of Gas Phase Reaction

Y. Byun, K. Lee¹, D.J. Koh^{1*}, D.N. Shin¹, K.T. Kim¹, K.B. Ko, M. Cho, W. Namkung,
 Y.S. Mok²
 POSTECH, ¹RIST, ²Jeju national university
 (djkoh@rist.re.kr*)

서론

화석연료의 연소과정을 통해 배출되는 질소산화물(NO_x)은 많은 환경문제를 야기한다. 이에 배기가스에 포함된 NO_x를 저감하는 여러 가지 방법들이 제시되고 있으며 그 중 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 널리 사용되고 있다. 이는 암모니아나 탄화수소를 사용하여 촉매상에서 NO_x를 N₂로 환원시키는 방법으로 250 ~ 400°C의 온도 범위에서 높은 NO_x 제거효율을 나타낸다. 하지만 배기가스 온도가 이 보다 낮게 되면 NO_x 제거효율이 저하되는 문제 등이 지적되고 있다.

실제 배기가스 중에 포함된 NO_x는 대부분 NO이며 NO₂의 농도가 매우 작지만 NO의 일부가 NO₂로 산화 되면 낮은 온도에서 SCR의 NO_x 제거효율이 향상되는 것으로 알려져 있다. 이러한 측면에서 NO를 NO₂로 산화시키는 여러 가지 기술들이 제시되고 있는데, Pt담지 촉매와 같은 산화촉매를 이용하는 방법, 저온 플라즈마와 같이 고전압 방전에 의해 발생하는 라디칼을 이용하는 방법, 그리고 오존의 주입으로 NO를 산화시키는 방법 등이 있다[1-2].

그와 함께 습식 스크리버 같은 장치에서 화학 첨가제로 사용되는 sodium chlorite (NaClO₂)나 ClO₂가 수용액상으로 NO의 산화제로 작용한다고 알려져 연구가 진행되어 왔다[3]. 더불어 수용액 상태가 아닌 고상의 NaClO₂를 바로 NO와 반응시키는 연구 또한 진행되어 왔다[4]. 그 결과에 의하면 NO의 산화는 NaClO₂와 NO와의 직접적인 고상-기상반응과 함께 반응 부산물에 의한 기상-기상 반응으로도 일어나는 것을 알 수 있다. 이번 연구에서는 NaClO₂와 NO의 반응에 의한 NO 산화경로 중 반응 부산물에 의한 기상상 산화 반응을 확인하기 위한 실험을 수행하였으며 좀 더 구체적인 반응경로를 예측하기 위해 전산모사를 함께 병행하였다.

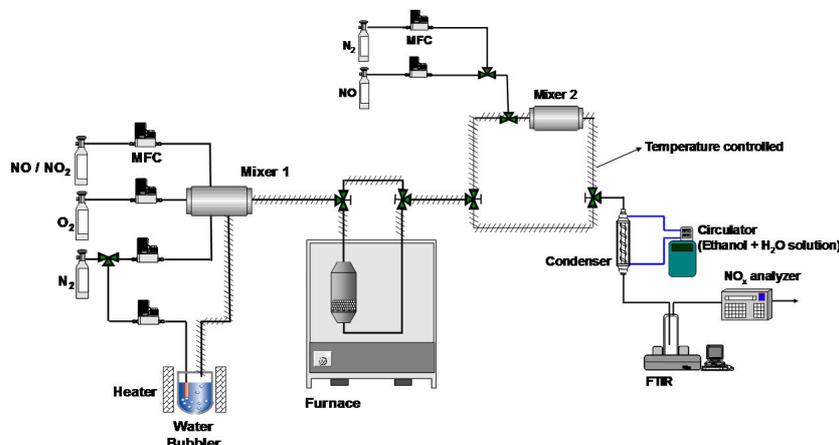


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

실험장치 및 방법

NaClO₂를 이용한 NO의 산화에 사용된 반응장치의 개략도가 Fig. 1에 제시되어 있다. 원통형 SUS관 (내경 36 mm, 외경 43 mm, 길이 160 mm)으로 제작된 반응기에 분말형태의 NaClO₂를 충전시켰으며, 오븐에 넣어 일정한 온도를 유지하였다. 모사 배기가스의 주성분은 질소였으며, 가스유량의 조절은 유량 조절 장치 (Mass Flow Controller (MFC), Model GMC 1,000 & 5850E)를 이용하였다. NO 가스, NO₂ 가스 또한 MFC를 이용하여 조절하였으며, FTIR (Excalibur BIO RED)과 MK2 (Greenline)를 이용하여 분석하였다. 실험 장치의 모든 라인은 가열하여 오븐의 온도와 같이 일정하게 유지하며 진행하였다. 또한 반응부산물 생성경로를 파악하기 위하여 NaClO₂가 충전된 반응기 후단에 N₂와 NO 가스를 주입할 수 있도록 하였으며 뒤쪽에 250 ml의 혼합기 (mixer2)를 설치하여 반응이 일어나도록 하였다.

결과 및 토론

NO 또는 NO₂를 NaClO₂에 주입하며 각각의 반응에서 일어나는 가스상 부산물을 FTIR 스펙트럼을 통해 확인하였다. 이를 Fig. 2에 나타내었다. NaClO₂와 NO의 반응에 의해서는 NO 산화에 의한 NO₂와, ClNO, ClNO₂가 발생되었으며, NaClO₂와 NO₂와의 반응은 OClO만을 발생하며 두 경우 전혀 다른 생성물을 나타내는 것을 알 수 있었다.

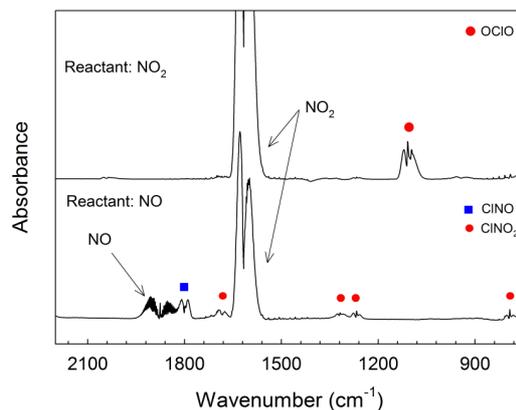


Figure 2. FTIR spectra obtained through the reaction of NO and NO₂ with NaClO₂.

NO는 NaClO₂와의 기상-고상 반응에 의하여 우선적으로 NO₂로 산화되어 지지만 NO₂와 NaClO₂의 반응에 의해 생성되는 OClO 역시 NO를 산화시킬 수 있는 산화제로 알려져 있다[5]. 따라서 NO₂와 NaClO₂의 반응 부산물인 OClO가 기상 반응에 의하여 NO의 산화에 기여함을 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 NO₂를 NaClO₂전단에 주입하고 반응기 후단에서 NO를 점차 증가하며 주입하여 혼합기에서 OClO와 NO의 기상 반응을 일으킨 뒤 NO, NO₂농도와 그때 나타나는 부산물을 FTIR을 통하여 확인해 보았다. 그와 함께 OClO는 표준 가스 부재로 정확한 농도를 결정할 수 없어 농도 값을 예측하고 NO와 OClO의 자세한 반응경로를 확인하기 위하여 Table 1의 반응식과 matlab을 이용한 전산 모사를 병행하였다. Fig. 3(a)는 시간에 따른 NO, NO₂ 농도를 나타낸 그래프이고 Fig. 3(b)는 주입해주는 각각의 NO 농도에서 나타나는 FTIR 결과를 보여준다. 초기 36 ppm의 NO 주입 시 모든 NO는 NO₂로 산화되었으며 그때의 FTIR에는 NaClO₂와 NO의 반응에서는 관측되지 않은 ClONO₂가 나오는 것을 확인하였다. 이는 Table. 1의 반응식 1에 의하여 NO가 NO₂로 산화된 후 잔류하는 ClO가 NO의 부재로 반응식 3에 따라 NO₂와 반응함에 의해 나타나는 부산물이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 주입해 주는 NO의 농도가 증가할 시에는 잔류하는 ClO는 NO₂와 반응하지 않고 NO와 우선 반응하여 ClONO₂는 발생되지 않았다. ClO 또한 NO를 산화시킨 후 잔류하는 Cl은 NO 또는 NO₂와 반응을 하고

CINO, CINO₂등을 생성시키고 전산모사의 결과에 의하면 Cl₂ 또한 생성되는 것을 예측할 수 있었다.

Table 1. The elementary reactions and their rate constants used in this study for tracing the mechanisms on the reaction of NO and NO₂ with OClO.

	Reaction	Rate constant (cm ³ molecul ⁻¹ s ⁻¹)
1	OCIO + NO ↔ NO ₂ + ClO	1.04 ⁻¹³ × exp(2.89/RT)
2	ClO + NO ↔ NO ₂ + Cl	6.20 ⁻¹² × exp(2.44/RT)
3	Cl + OCIO ↔ ClO + ClO	3.40 ⁻¹¹ × exp(1.33/RT)
4	Cl + NO ₂ + M ↔ CINO ₂ + M	1.30 ⁻³⁰ × (T/298) ⁻²
5	Cl + NO + M ↔ CINO + M	1.18 ⁻³² × exp(4.42/RT)
6	NO + CINO ₂ ↔ CINO + NO ₂	2.34 ⁻¹² × exp(-28.85/RT)
7	ClO + NO ₂ + M → ClONO ₂ + M	1.80 ⁻³¹ × (T/298) ^{-3.4}
8	ClONO ₂ + M → ClO + NO ₂ + M	2.76 ⁻⁶ × exp(-94.78/RT)
9	ClO + ClO ↔ Cl ₂ + O ₂	4.68 ⁻¹² × (T/298) ^{-0.666} × exp(15.73/RT)
10	Cl + Cl ↔ Cl ₂	6.15 ⁻³⁴ × exp(7.52/RT)
11	Cl ₂ + NO ↔ CINO + Cl	2.94 ⁻¹⁵ × exp(-55.7/RT)
12	ClO + ClO ↔ OCIO + Cl	3.50 ⁻¹³ × exp(-11.39/RT)
13	ClO + ClO → ClOO + Cl	2.97 ⁻¹¹ × exp(-20.4/RT)

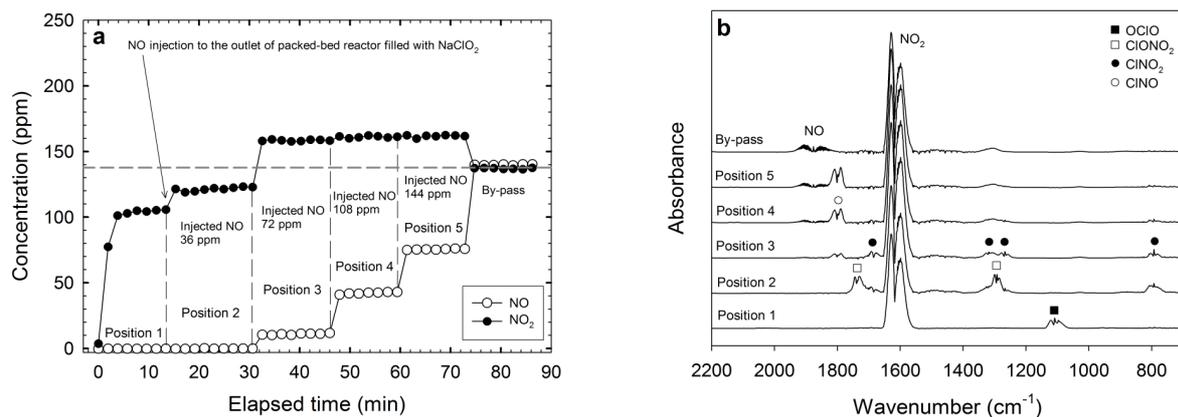
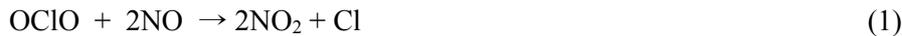


Figure 3. Effect of OCIO generated through the reaction of NO₂ with NaClO₂, on the oxidation of NO which is injected to mixer 2 in Figure 1: (a) NO and NO₂ concentration as a function of time. (b) FTIR spectrum taken at each condition of Figure 3(a). Reaction conditions: total flow rate = 2.6 lpm (N₂ + NO₂) + 1 lpm (N₂ + NO) space velocity = 55,700 hr⁻¹; the reaction temperature = 130°C; N₂ balance.

NaClO₂와 NO₂의 반응에서 발생하는 OCIO 농도값을 예측하기 위하여 OCIO농도를 변화시켜 전산모사를 수행하였고 그때 예측되어지는 NO₂의 농도와 Fig 3(a)의 실험적 결과를 비교하여 가장 근접하는 OCIO 농도를 결정해 보았다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 OCIO 농도가 30 ppm에서 35 ppm사이의 값이 실험적 결과와 가장 일치하는 것을 확인 할 수 있었으며 이때 Fig. 3(a)에서 제거되어지는 NO₂의 농도를 확인하면 이 역시 35 ppm 정도가 되는 것을 알 수 있었다. 이는 NaClO₂에 의해 제거되어지는 1 ppm의 NO₂는 1 ppm의 OCIO를 생성시킨다는 것을 예측할 수 있는 결과이다.

NO가 OCIO에 의하여 NO₂로 산화되는 경로는 Table. 1의 반응식 1과 2에 의하여 이루어진다. 전체적인 반응경로는 다음과 같다.



한 개의 OCIO 분자는 두 개의 NO 분자를 NO₂로 산화시킬 수 있다. Fig. 3(a)에서 보여지듯이 144 ppm의 NO 주입에 의하여 생성되는 NO₂는 58 ppm 정도임을 알 수 있다. 이는 예측되어진 OCIO 농도와 식 1의 당량비인 2배가 조금 못 미치는 결과임을 알 수 있다. 반응시간이 길어지면 NO₂와 NaClO₂의 반응물인 OCIO가 줄어드는 것을 감안했을 때 이는 전산모사의 결과와 식 1의 결과가 일치한다는 것을 알 수 있었다.

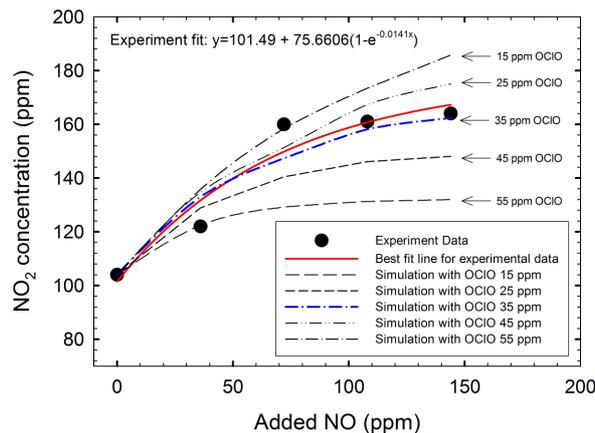


Figure 4. Measured NO₂ concentrations to clarify the role of OCIO species generated through the reaction of NO₂ with NaClO₂, where the experimental data were taken from Fig. 3(a). Simulation results are done with varying the OCIO concentration from 15 ppm to 55 ppm. Reaction conditions: initial NO₂ concentration = 104 ppm; residence time in the mixer2 at Fig. 1 = 4 sec.

이상의 결과에 의하여 NaClO₂에 의한 NO의 산화에서 NO는 기상-고상 반응에 의하여 NO₂로 산화가 일어나고 NO₂는 다시 NaClO₂와 반응하며 제거되어진 한 개의 NO₂ 분자는 두 개의 NO 분자를 산화시킬 수 있는 가스상 부산물인 한 개의 OCIO 분자를 생성시키게 되는 것이다. OCIO는 NO를 NO₂로 산화시키고 Cl등을 발생시키고 이것이 NO와 NaClO₂의 반응 부산물인 ClNO, ClNO₂의 원인이 되는 것이다.

참고문헌

1. Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M. and Andersson, B., "A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts", *J.Phys. Chem. B*, 103, 10433-10439(1999).
2. Mok, Y.S., Koh, D.J., Shin, D.N. and Kim, K.T., "Reduction of nitrogen oxides from simulated exhaust gas by using plasma-catalytic process", *Fuel Process. Technol.*, 86 303-317(2004).
3. Brogren, C., Karlsson, H.T. and Bjerle, I., "Absorption of NO in an aqueous solution of NaClO₂", *Chem. Eng. Technol.*, 21, 61-70(1998).
4. Lee, K., Byun, Y. Koh, D.J., Shin, D.N., Kim, K.T., Ko, K.B., Cho, M., Namkung, W. and Mok, Y.S., "Characteristics of NO Oxidation Using NaClO₂", *Korean Chem. Eng. Res.*, submitted.
5. Li, Z., Wuebbles, R.D. and Pylawka, N.J., "Rate constant measurement for the reaction of OCIO with NO at 220-367K", *Chem. Phys. Lett.*, 354, 491-497(2002).