

파일럿규모의 선택적촉매환원장치에서 디젤유를 이용한 질소산화물 제거

이인영 · 류경옥*

한국전력공사 전력연구원
*한양대학교 공과대학 화학공학과

(2000년 4월 25일 접수, 2000년 9월 8일 채택)

Reduction of Nitrogen Oxides with Diesel Oil in Pilot Scale SCR(Selective Catalytic Reduction) Process

In-Young Lee · Kyong-Ok Yoo*

Korea Electric Power Research Institute, Korea Electric Power Corporation
**Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University*

ABSTRACT

SCR(selective catalytic reduction) pilot plant for reduction of the nitrogen oxides using diesel oil as a reductant was installed at the NG(natural gas) fired combined cycle and the activity of Pt(0.3%)/Zeolite catalyst was studied in real flue gas condition according to the amount of reductant, reaction temperature and space velocity. NO_x conversion gradually increased with increasing the diesel oil concentration up to C/N ratio 5.5(C/N ratio : the ratio of the number of carbon atom to the number of NO_x molecules included in the flue gas). Increasing the reaction temperature, NO_x conversion increased and reached a maximum conversion of 50% at 190°C. NO_x conversion did not changed with increasing the space velocity up to 18,500/hr and then gradually decreased. These results reveal the potential for diesel oil as a reductant for de-NO_x SCR process.

Key Words : Selective Catalytic Reduction, Nitrogen Oxides, Pt/Zeolite Catalyst, Diesel Oil, Combined Cycle

요약문

천연가스를 사용하는 복합화력발전소에서 발생하는 질소산화물(NO_x)에 대한 귀금속촉매(Pt/Zeolite)의 활성을 디젤유를 환원제로 사용하여 파일럿 규모의 선택적촉매환원장치(selective catalytic reduction)에서 환원제 주입량, 반응온도, 공간속도에 따라 고찰하였다. 시험결과, 디젤유의 주입량을 증가시킬수록 NO_x 의 전환율은 증가하였으며 C/N비(C/N비: 배기가스 중에 포함된 NO_x 의 분자수에 대한 환원제 탄소 원자수의 비) 5.5 이상에서는 일정한 전환율을 유지하였다. NO_x 전환율에 대한 반응온도의 영향을 알아본 결과, 온도가 증가함에 따라 NO_x 의 전환율이 증가하여 190°C의 온도에서 최고 50%의 전환율을 보였다. 7,200/hr~27,000/hr의 범위에서 NO_x 전환율에 대한 공간속도의 영향은, 18,500/hr까지 일정한 전환율을 유지하였으며 그 이상에서는 감소하였다. 이상의 결과에서 디젤유를 환원제로 사용하는 질소산화물 제거를 위한 SCR 공정의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

주제어 : 선택적촉매환원법, 질소산화물, 제올라이트, 백금촉매, 디젤유

1. 서론

고정원에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위해 상업적으로 가장 많이 이용되는 후처리 기술은 선택적촉매환원공정(SCR: selective catalytic reduction)이다. 이 중 암모니아를 환원제로 이용하는 SCR공정은 탈질율이 높아 대부분의 상용설비에서 이용되고 있다.¹⁾ 그러나 이 공정은 환원제인 암모니아의 안정성과, 미반응한 암모니아의 누출(ammonia slip)로 인하여 또 다른 환경문제를 야기할 수 있고 미반응한 암모니아가 황산화물과 반응하여 SCR 설비의 후단에서 부식문제를 일으킬 수 있다. 특히 인구가 밀집한 지역에 이 공정을 도입할 경우, 유독한 암모니아의 운반 및 저장의 문제로 인하여 잠재적인 위험을 가지고 있다. 이에 따라 최근에는 탄화수소를 환원제로 사용하는 SCR 공정이 주목받고 있다.²⁾ 탄화수소 환원제를 이용하는 SCR 촉매로는 Zeolite에 Cu^{3-5} 나 귀금속⁶⁾을 담지한 촉매와 Al_2O_3 ⁷⁾나 SiO_2 ⁸⁾에 금속을 이온교환한 촉매, 그리고 귀금속산화물⁹⁾까지 다양하게 연구되고 있다. 환원제로 사용되는 탄화수소는 methane¹⁰⁾과 비메탄계 환원제인 propane,¹¹⁾ propene,¹²⁾ ethylene¹³⁾ 등이 이용되고 있으며 methanol,¹⁴⁾ ethanol¹⁵⁾ 등과 같은 알콜계열의 환원제도 연구되고 있다. 이외에도 자동차와 같은 이동원에서 발생하는 질소산화물을

제거하기 위하여 디젤유를 환원제로 이용하는 공정이 연구되고 있다.¹⁶⁾

본 연구에서는 화력발전소와 같은 고정원에서 발생하는 질소산화물의 제거를 위하여 가격이 싸고 취급이 용이한 디젤유를 환원제로 이용하여 하니콤형 Pt/Zeolite 촉매의 활성을 시험하였다. 실제 배기가스 조건하에서 시험하기 위하여 복합화력발전소에 파일럿 규모의 SCR 실험장치를 설치하여 환원제 주입량, 반응온도 및 공간속도 등 반응조건에 따른 촉매의 활성을 시험하였다.

2. 실험방법

파일럿 플랜트가 위치한 "A" 복합화력발전소는 Table 1과 같이 청정연료인 천연가스를 사용하고, 저 NO_x 버너를 사용하므로 정상출력시에 배출되는 배기가스의 성분은 Table 2와 같다. Fig. 1은 실험에 사용된 파일럿 플랜트의 공정도를 보여준다. 배기가스는 배열회수보일러(HRSG: heat recovery steam generator)의 전단에서 인출한 540°C의 고온가스와 연돌에서 인출한 120°C의 저온가스를 blower를 이용하여 촉매반응기로 유입하여 사용하였다. 반응가스의 유량 및 온도는 밸브조작을 통해 고온가스와 저온가스의 혼합비를 조절하여 원하는

Table 1. Composition of fuel(LNG)

Components	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	Kcal/Nm ³
mol(%)	89.82	7.42	2.24	0.42	0.44	0.01	0.01	0.04	10,575

Table 2. Composition of flue gas

Components	NO(ppm)	NO ₂ (ppm)	Unburned hydrocarbon(%)	CO(ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O(%)
Concentration	39	11	0.03	10	2.2	16.1	8.0

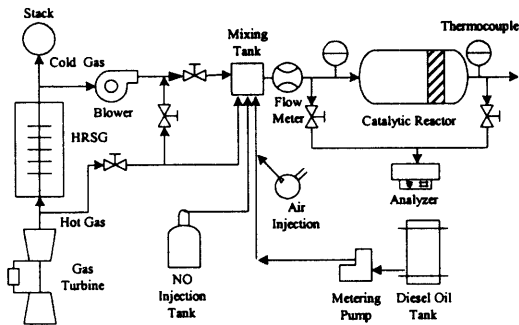


Fig. 1. Schematic diagram of pilot plant.

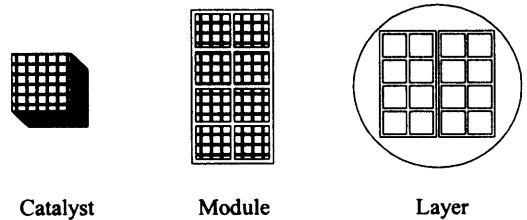


Fig. 2. Installation of catalysts.

3. 결과 및 고찰

반응조건으로 유지할 수 있도록 하였다. 발전소의 정상 출력상태에서 배기가스 중 NO_x 농도는 50 ppm 이하이므로 실험을 위하여 인위적으로 NO_x를 주입할 수 있는 장치를 설치하였다. 실험에 사용된 촉매는 142×135×100 mm 크기의 honeycomb monolith(300CPSI: cell per square inch)에 zeolite를 washcoating한 후 Pt를 0.3% 담지하여 단위촉매로 제조하였으며 16개의 단위촉매가 하나의 반응층을 이루어 촉매반응기의 후단에 장착되도록 하였다(Fig. 2). 촉매반응기는 직경이 900 mm, 길이가 1,200 mm이고 두께가 10 mm인 원통에 반구형의 플랜지를 양쪽에 연결되었다. 환원제로 사용되는 디젤유는 150 L 용량의 저장탱크에 보관되어 metering pump를 통하여 분사노즐로 보내지며 여기서 압력이 0.2 Kg/cm²인 공기(atomization air)에 의해 혼합탱크(mixing tank)에서 배기가스와 혼합되어 반응기로 보내진다. 배기가스의 성분분석을 위하여 Greenline MK2(Eurotron사, electrochemical cell type) 연소가스분석기를 사용하였으며, 주요부에서의 유량 및 온도는 PC를 이용하여 on-line으로 모니터링 할 수 있도록 하였다.

3.1. 환원제를 주입하지 않았을 경우 농도변화

천연가스를 원료로 사용하는 복합화력발전소의 정상 운전시에는 배기가스 중 NO_x의 농도가 매우 낮으므로(NO: 39 ppm, NO₂: 11 ppm) 실험을 위하여 NO가스를 반응기 전단의 혼합탱크에 주입하여 배기가스중에 포함시켜 실험을 실시하였다. Fig. 3은 배기가스 온도를 214℃로 유지하며 공간속도 19,000/hr에서 환원제인 디젤유의 주입없이 NO가스 주입 전과 주입 후 촉매반응기 전후에서 NO, NO₂, CO의 농도변화를 나타낸 그림이다. 순수한 NO가스를 주입했음에도 NO₂가 반응기 전단에서 92 ppm 형성되었다. 이것은 배기가스 중에 포함된 16%의 산소가 주입된 NO와 반응하여 NO₂를 형성했기 때문으로 사료된다.¹⁷⁾ NO가스 주입 후 촉매반응기 전, 후단에서 전체 NO_x의 농도는 330 ppm으로 변화가 없었으나, NO₂의 농도는 촉매의 산화작용으로 92 ppm에서 107 ppm으로 약 16% 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 촉매층을 통과하면서 NO₂가 증가하는 현상은 백금촉매의 강력한 산화작용에 기인한 것이며⁶⁾ 배기가스에 포함된 CO가 촉매층을

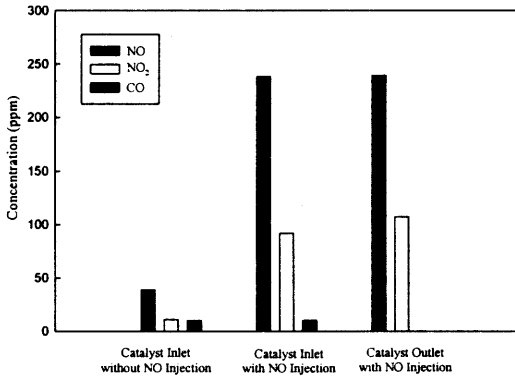


Fig. 3. Difference of NO, NO₂ and CO concentration without reductant(diesel oil) injection. Inlet temperature=214 °C, Space velocity=19,000/hr.

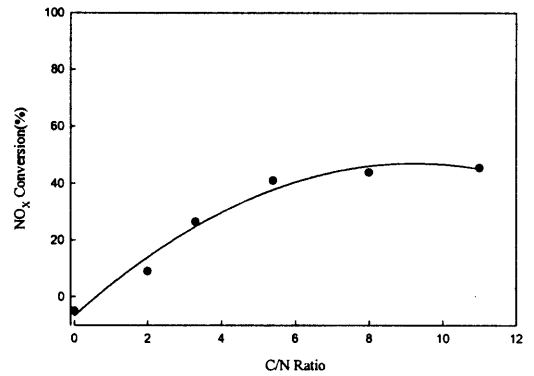


Fig. 4. Effect of C/N ratio on NO_x conversion. Inlet temperature=214°C, Space velocity=19,000/hr, NO_x=330 ppm, CO₂=2.2%, O₂=16%.

거치면서 산화되어 반응기 후단에서는 전혀 검출되지 않는 사실로도 입증된다.

3.2. NO_x 전환율에 대한 환원제 주입량의 영향

배기가스온도 214°C, 공간속도 19,000/hr의 조건에서 디젤유의 주입량을 0.28 L에서 1.51 L까지 변화시키며 주입량에 따른 NO_x의 농도변화를 관찰하였다. 주입되는 디젤유의 양은 hexadecane(cetane: C₁₆H₃₄)을 기준으로 C/N 비(C/N ratio: 배기가스 중에 포함된 NO의 분자수에 대한 환원제 탄소 원자수의 비¹⁸⁾)로 2에서 11에 해당하는 값이다. Fig. 4에서와 같이 환원제의 양을 증가시킬수록 NO_x의 전환율은 점차 증가하였으며 C/N비 5.5 이상에서는 40%로 거의 일정한 전환율을 유지하였다. 환원제의 양이 증가함에 따라 반응기 후단에서의 처리 배기가스의 온도가 증가하였는데(Fig. 5) 이것은 미반응한 환원제가 백금 촉매상에서 산소와 반응함에 따른 산화반응열에 기인한다.

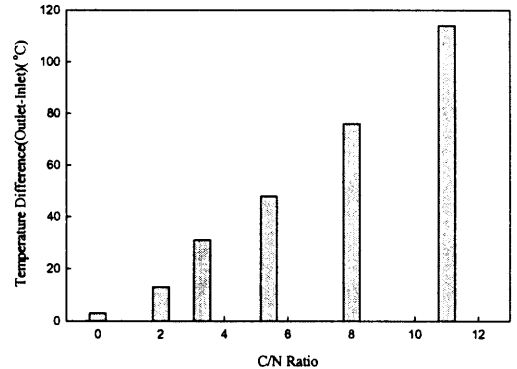


Fig. 5. Effect of C/N ratio on temperature difference. Inlet temperature=214°C, Space velocity=19,000/hr.

3.3. NO_x 전환율에 대한 반응온도의 영향

공간속도 19,000/hr, 환원제 주입량을 C/N비 5.5로 유지한 상태에서 연들의 저온가스와 배열회수보일러(HRSG)의 고온가스의 혼합비를 조절하여

반응기로 들어가는 배기가스의 온도를 150°C에서 250°C로 변화시켜가며 NO_x 전환율에 대한 반응온도의 영향을 알아보았다. Fig. 6에서와 같이 배기가스의 주입온도가 증가함에 따라 NO_x의 전환율이 증가하여 190°C의 온도에서 최고 50%의 전환율을 보였으며 그 이상의 온도에서는 전환율이 감소하였다. 이때 최고의 NO_x 전환율을 보인 190°C 이상의(반응기 후단의 온도: 230°C) 온도 영역에서는 NO₂는 감소하지 않고 오히려 증가하였다(Fig. 7). 이와 같은 현상은 최대 NO_x 전환율을 보인 온도에서 환원제의 산화가 최대가 되고 환원제가 산화된 후 촉매 표면이 NO에서 NO₂로 산화가 용이한 상태로 남아 있기 때문이라는 Burch 등⁷⁾의 설명과도 잘 일치한다.

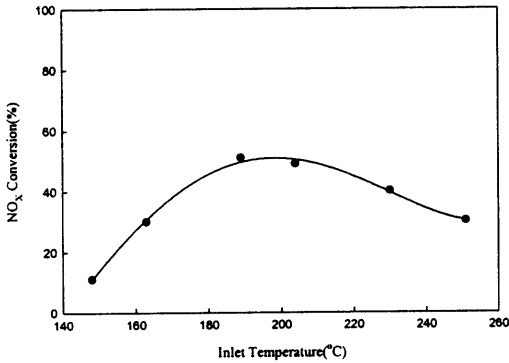


Fig. 6. Effect of inlet temperature on NO_x conversion. C/N ratio: 5.5, Space velocity=19,000/hr, NO_x=330 ppm, CO₂=2.2%, O₂=16%.

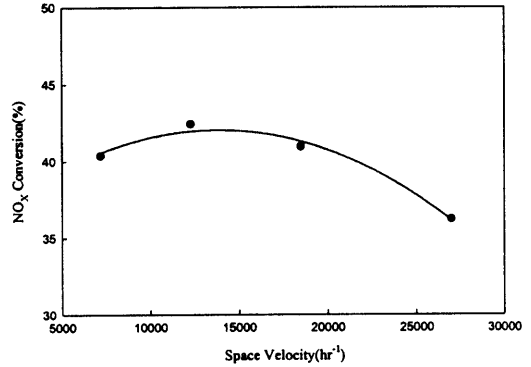


Fig. 8. Effect of space velocity on NO_x conversion. Inlet temperature=214°C, Space velocity=19,000/hr, NO_x=330 ppm, CO₂=2.2%, O₂=16%.

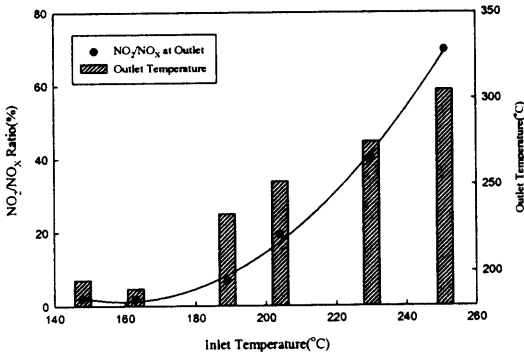


Fig. 7. Effect of inlet temperature on NO₂/NO_x ratio at outlet. C/N ratio: 5.5, Space velocity=19,000/hr, NO_x=330 ppm, CO₂=2.2%, O₂=16%.

3.4. NO_x 전환율에 대한 공간속도의 영향

배기가스의 온도를 214°C로 유지하며 환원제 주입량을 C/N비 5.5로 주입한 조건에서 공간속도를 7,200/hr에서 27,000/hr까지(배기가스의 유량 215 Nm³/hr~820 Nm³/hr) 변화시키며 NO_x 전환율에 대한 영향을 알아보았다. Fig. 8에서와 같이 공간속도의 증가에 따라 NO_x의 전환율은 18,500/hr까지 40%의 일정한 NO_x 전환율을 유지하다가 그 이상에서는 감소하였다. 이와 같이 공간속도의 증가로 NO_x의 전환율이 감소하는 이유는 반응물과 촉매의 접촉시간의 감소 때문이다.¹⁹⁾ 그러므로 촉매반응기 설계시 일정값 이상의 NO_x 전환율을 얻기 위해서는 공간속도를 18,500/hr 이하로 유지하여야 한다.

4. 결 론

천연가스를 사용하는 복합화력발전소에 파일럿 규모의 선택적촉매환원장치를 설치하여 제올라이트에 백금을 0.3% 담지한 촉매상에서 디젤유를 환원제로 사용하여 질소산화물에 대한 반응성을 알아본 결과는 다음과 같다.

- 1) 환원제의 주입이 없는 경우 NO의 농도변화는 없었으나 백금촉매의 산화작용으로 NO₂는 약 16% 증가하였다.
- 2) C/N비로 2에서 11까지 변화시키며 배기가스 온도 214°C에서 환원제 주입량에 따른 NO_x의 전환율을 알아본 결과, 환원제의 양을 증가시킬수록 NO_x의 전환율은 점차 증가하였으며 C/N비 5.5이상에서는 40%로 일정한 전환율을 유지하였다.
- 3) 공간속도 19,000/hr, 환원제 주입량을 C/N비로 5.5의 조건에서 배기가스의 온도를 150°C에서 250°C로 변화시켜가며 NO_x 전환율에 대한 반응온도의 영향을 알아본 결과, 온도가 증가함에 따라 NO_x의 전환율이 증가하여 190°C의 온도에서 최고 50%의 전환율을 보였으며 그 이상의 온도에서는 전환율이 감소하였다.
- 4) 배기가스의 온도를 214°C로 유지하며 환원제 주입량을 C/N비로 5.5로 주입한 조건에서 공간속도를 7,200/hr~27,000/hr 변화시키며 NO_x 전환율에 대한 영향을 알아본 결과, 공간

속도의 증가에 따라 NO_x의 전환율은 18,500/hr까지는 40%로 일정하다가 그 이상에서는 감소하였다.

이상의 파일럿 시험 결과에서 디젤유를 환원제로 사용하는 질소산화물 제거를 위한 SCR 공정의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Bosch, H. and Janssen, F., "Catalytic reduction of nitrogen oxides - a review on the fundamentals and technology," *Catalysis Today*, **2**, 369~532(1988).
2. Armor, J. N., "Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the opportunity," *Catalysis Today*, **26**, 99~105(1995).
3. Iwamoto, M., Yahiro, H., Mizuno, N., Zhang, W. X., Mine, Y., Furukawa, H., and Kagawa, S., "Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 2. Infrared study on surface reaction of nitrogen monoxide adsorbed on copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite," *J. Phys. Chem.*, **96**, 9360~9366(1992).
4. Walker, A. P., "Mechanistic studies of the selective reduction of NO_x over Cu/ZSM-5 and related system," *Catalyst Today*, **26**, 107~128(1995).
5. Kim, M. H., Nam, I. S., and Kim, Y. G., "Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons over mordenite-type zeolite catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **6**, 297~310(1995).
6. Burch, R. and Scire, S., "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged," *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 295~318(1994).
7. Burch, R., and Millington, P. J., "Selective reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal," *Catalyst Today*, **26**, 185~206(1995).
8. Tanaka, T., Okuhara, T., Misono, M., "Intermediacy of organic nitro and nitrite surface species in selective reduction on nitrogen monoxide by propene in the presence of excess oxygen over silica-supported platinum," *Applied Catalysis B: Environmental*, **4**, L1~L9(1994).
9. Zhang, X., Walters, A. B., and Vannice, M. A., "NO_x decomposition and reduction by methane over La₂O₃," *Applied Catalysis B: Environmental*, **4**, 239~256(1994).
10. Armor, J. N., "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: a review," *Catalysis Today*, **26**, 147~158(1995).
11. Sasaki, M., Hamada, H., Kintaichi, Y., and Ito, T., "Role of oxygen in selective reduction of nitrogen monoxide by propane over zeolite and alumina-based catalysts," *Catalysis Letter*, **15**, 297~304(1992).
12. Burch, R. and Millington, P. J., "Role of propene in the selective reduction of nitrogen monoxide in copper-exchanged zeolites," *Applied Catalysis B: Environmental*, **2**, 101~116(1993).
13. Cho, B. K., "Nitric oxide reduction by ethylene over Cu-ZSM-5 under lean conditions: Study of reaction dynamics by transient experiments," *Journal of Catalyst*, **155**, 184~195(1995).
14. Tabata, M., Hamada, H., Suganuma, F., Yoshinari, T., Tsuchida, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., and Ito, T., "Promotive effect of Sn on the catalytic activity of Al₂O₃ for the selective reduction of NO by methanol," *Catalysis Letter*, **25**, 55~60(1994).
15. Montreuil, C. N. and Shelef, M., "Selective

- reduction of nitric oxide over Cu-ZSM-5 zeolite by water-soluble oxygen-containing organic compounds," *Applied Catalysis B: Environmental*, **1**, L1~L8(1992).
16. Heimrich, M. J., "Diesel NOx catalyst converter development: a review," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **118**, 668~672(1996)
 17. Chajar, Z., Primet, M., Praliaud, H., Chevrier, M., Gauthier, C., and Mathis, F., "Nitrogen dioxide effect in the reduction of nitric oxide by propane in oxidizing atmosphere," *Catalysis Letter*, **28**, 33~44(1994).
 18. Iwamoto, M., Yahiro, H., Shin, H. K., Watanabe, M., Guo, J., Konno, M., Chikahisa, T., and Murayama, T., "Performance and durability of Pt-MFI zeolite catalyst for selective reduction of nitrogen monoxide in actual diesel engine exhaust," *Applied Catalysis B: Environmental*, **5**, L1~L5(1994).
 19. Gopalakrishnan, R., Stafford, P. R., Davidson, J. E., Hecker, W. C., and Bartholomew, C. H., "Selective catalytic reduction of nitric oxide by propane in oxidizing atmosphere over copper-exchanged zeolites," *Applied catalysis B: Environmental*, **2**, 165~182(1993).