Journal of Industrial Technology, Kangwon Natl. Univ., Korea, No. 39:1 (2019) 1~5
ISSN 1229-9588
eISSN 1598-1371
https://doi.org/10.22805/JIT.2019.39.1.001

산화질소 첨가에 의한 오존 기반 탄소입자상물질 촉매연소반응 속도의 개선

The addition of nitrogen oxides for improving the rate of catalytic ozone-induced oxidation of soot

이남훈[a], 박태욱[b], 이진수[b], 이대원[b*]
Namhun Lee[a], Tae Uk Park[b], Jin Soo Lee[b], Dae-Won Lee[b*]

[a] Division of Applied RI, Korea Institute of Radiological and Medical Science, Seoul, Republic of Korea
[b] Department of Chemical Engineering, Division of Chemical and Biological Engineering, Kangwon National University, Gangwon-Do 24341, Republic of Korea

Received 11 September 2019; Revised 8 October 2019; Accepted 10 October 2019

Abstract

In this study, we examined the effect of NO addition on the ozone-induced soot oxidation activity of $LaMnO_3$ perovskite catalysts. The addition of 10~20% NO (NO_2) with respect to the concentration of ozone effectively enhanced the rate of ozone-induced soot oxidation rate over $LaMnO_3$. However, the excessive addition of NO (NO_2) was detrimental to ozone-induced soot oxidation activity. It is supposed nitrogen oxides would adsorb on the catalyst and then react with carbon-oxygen species developed on soot surface, but an excessive addition of nitrogen oxide would inhibit the formation of carbon-oxygen species, which is a key intermediate in the reaction, and consequently suppress the oxidation rate of soot.

Keywords: Particulate matter, Ozone, Nitrogen oxides, Perovskite, $LaMnO_3$

1. 서 론

미세먼지와 관련된 환경보건 문제가 심각해 지고 있는 요즘, 각종 미세먼지 배출원들의 미세먼지 배출량을 저감하기 위한 노력들이 활발히 진행되고 있다.

미세먼지는 질소산화물 및 황화산화물로부터 유발되는 하이드레이트 입자들을 포함한 다양한 화학적 성분들이 포함되어 있으나 미세먼지의 상당한 부분은 탄소입자상 물질로 구성되어 있다. 탄소입자상 물질은 화석연료의 에너지원으로 사용하는 화력발전소, 제철소, 화학공장 등의 고정원과, 내연기관자동차로 대표되는 이동원으로부터 배출된다.

탄소입자상물질은 해당 공정의 운전에 필요한 열에너지를 얻기 위해 다양한 형태의 화석연료를 연소하는 과정에서 수반되는 불완전연소 반응에 의해 발생되며, 이들의 발생을 원천적으로 줄이기 위해 연소반응기의 설계를 최적화하거나 순산소 연소반응을 도입하는 등의 노력이 일반적으로 시도되고 있다[1]. 하지만, 이러한 공정개선이 이루어진다고 해도 일부 탄소입자상 물질의 생성과 배출이 불가피하기 때문에 배출가스 파이프라인에 촉매연소 반응기를 장착하여 탄소입자상 물질을 제거하는 후처리 방법이 도입되는 경우가 대부분이다.

하지만 탄소입자상물질의 산화는 촉매연소 반응기를 사용한다고 해도, 산화제가 산소인 경우 반응온도는 최소 500 ℃ 이상이 유지되어야 하기 때문에, 촉매반응기 위치를 최대한 연료 연소기 가까운 곳에 위치시키거나, 별도의 열원을 공급하여 해당 온도를 유지시켜야 한다[2]. 이렇게 별도의 열원을 공급한다는 것은 이 열을 공급하기 위해 추가적인 화석연료의 연소가 필요하며, 이 과정은 에너지 소비 증가, 이산화탄소 배출 증가 등에 의한 에너지 비용 증가로 이어지게 된다.

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6331
fax: +82-33-251-3658
E-mail address: stayheavy@kangwon.ac.kr (Dae-Won Lee).

따라서 탄소 입자상 물질의 연소에 의한 제거가 효과적으로 진행되기 위해서는 되도록 저온에서 탄소입자상 물질을 연소시킴으로써 이러한 에너지/환경처리 비용의 최소화를 도모해야 한다.

탄소입자상 물질의 저온연소를 위해서는 오존을 산화제로 도입하는 방법을 고려할 수 있다.

$$O_2(g) + C(s) \rightarrow CO_2(g) + 0.5O_2(g)$$

이 반응은 이론적으로 상온에서부터 탄소입자상 물질을 연소시키는 것으로 알려져 있으며, 온도가 높아질수록 연소속도가 빨라지다가 150 ℃부근 온도영역에서 가장 높은 산화속도를 가지고, 높아진 온도에 의해 오존이 열분해가 되기 시작하면 연소속도가 줄어든다. 오존이 완전히 분해되는 300~350 ℃에 이르면 연소반응이 종결되는 것으로 알려져 있다[3, 4].

따라서 오존에 의한 탄소입자상 물질의 연소반응은 온도에 의해 제한되기 때문에 주어진 반응온도 조건에서 연소반응 속도를 향상시키기 위한 방법을 강구할 필요가 있다.

본 연구진은 해당 반응을 $LaMnO_3$ 계열의 Perovskite 촉매상에서 진행시켰을 때, 오존에 의한 연소속도가 더욱 개선됨을 보고한 바 있다[4, 5]. 본 연구는 $LaMnO_3$ 촉매 상에서 진행되는 오존에 의한 탄소입자상물질의 연소반응에 대해 일산화질소 혹은 이산화질소를 공급하여 연소반응 속도를 보다 개선시키는 것을 내용으로 한다[6].

$$NO_2(g) + O_3 + C(s) \xrightarrow{LaMnO_3} CO_2(g) + O_2(g) + NO$$

2. 실험 방법 및 분석

2.1 $LaMnO_3$ 촉매의 합성방법

촉매를 구성하는 금속들의 Metal acetate 수용액들을 일정 농도로 제조하고, 합성하고자 하는 촉매의 구성원소 별로 양론비에 맞춰 수용액들을 혼합한 후 상온에서 30분간 교반하였다. 교반된 수용액을 50 ℃ 조건에서 증발건조하여 입자 형태의 침전물을 얻어낸 후, 공기 조건에서 120 ℃에서 24시간 건조, 400 ℃에서 1차 소성, 950 ℃에서 2차 소성을 거쳐 ABO_3형태의 촉매를 제조하였다[5].

2.2 촉매분석 방법

제조한 $LaMnO_3$ 촉매를 X-ray Diffraction (XRD) 분석을 통해 X선 회절 Peak를 얻고, JCPDS card를 통해 촉매의 결정 구조를 확인하였다. XRD 분석은 Cu-Kα 라인을 광원으로 사용한 X'Pert PRO MPD (PANalytical)모델에서 수행되었다.

샘플의 기울기를 20~80°범위에서 2.3°/min의 속도로 변화시켜 가며 회절패턴을 기록하였고 Nickel Powder를 내부 표준물질 (10 wt.%)으로 활용하여, 샘플 회절 Peak들을의 위치와 크기를 보정하였다.

제조한 $LaMnO_3$의 원소 정량분석을 위하여 Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) 분석을 수행하였다. ICP-OES 분석은 Perkinelmer Optima 7300 DV 모델을 사용하여 촉매 샘플 내에 존재하는 산소를 제외한 금속 원소들의 농도를 측정하였다.

촉매 표면에 존재하는 망간과 산소의 화학적 상태를 분석하기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 분석을 수행하였다. Thermo Scientific K Alpha+ 모델을 이용하였으며 Al-Kα 라인을 광원으로 활용하였다.

촉매의 비표면적을 측정하기 위하여 N_2 흡탈착 실험 (Brunauer-Emmett-Teller, BET)을 Micrometrics ASAP 2020 장비에서 수행하였다.

촉매 입자의 형상과 크기를 측정하기 위해 Transmission Electron Microscope (TEM) 분석을 수행하였다. TEM 분석은 JEM-2100F 모델을 사용하였고, Sonicator를 이용하여 에탄올에 촉매를 분산시킨 후, Carbon Grid을 이용해 샘플을 채취하여 촉매 입자 32개 표본의 크기를 측정한 후 평균값을 평균 입자크기로 계산하였다.

2.3 반응실험 방법

Soot의 Temperature Programmed Oxidation(TPO) 실험은 1촉매 (20 mg)와 Soot (Printex-U, 10 mg)을 30분간 Tight Contact하여 만든 혼합물을 /2 inch 석영 반응기에 Packed Bed로 충전한 후, 반응가스가 300 mL/min의 유속으로 흐르는 상태에서 Bed 전단 온도를 25~750 ℃, 3 ℃/min 조건으로 승온시키면서 Soot 연소로부터 배출되는 CO_2 농도를 CO_2 Analyzer (Teledyne, T360M)을 이용하여 측정하며 수행되었다. 반응을 통해 생성되는 CO는 Soot 연소 반응기에 직렬 후단에 연결되어 있는, 2wt.% Pt/Al_2O_3가 충진된 촉매반응기 (반응온도 = 400 ℃)상에서 CO_2로 전환되었으며, 결과적으로 측정되는 CO_2 농도는 Total COx (=CO+CO_2)의 농도였다. 반응가스는 O_2 10%, O_3 2,500 ppm, N_2 balance 조성으로 총 유속 300 mL/min 이 되도록 구성하여 혼합가스의 형태로 반응기에 공급하였다. 이중 오존은 Dielectric Bed Discharge 비열 플라즈마 반응기를 이용하여 생성한 후 다른 가스성분과 혼합하여 공급했으며, 필요에 따라 O_3 농도를 바꾸거나 250~2500 ppm의 NO_2를 포함하였다[4, 5].

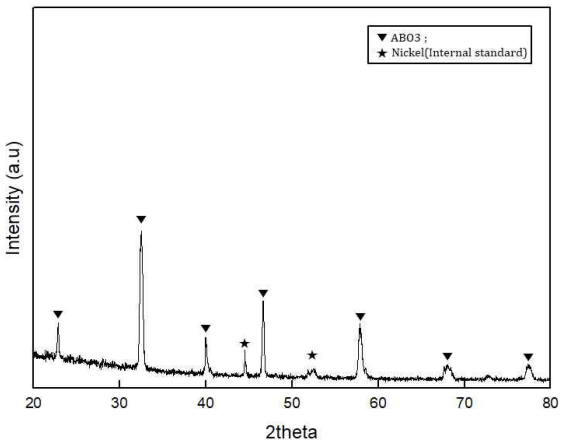

Fig. 1 The XRD patterns of the prepared $LaMnO_3$ catalyst.

3. 결과 및 토의

Fig. 1에서 본 실험에서 제조된 촉매의 XRD 분석결과를 나타내었다. 내부표준물질을 활용해 보정한 XRD Peak들의 2θ 위치를 JCPDS 54-1247 데이타와 대조한 결과, 제조된 $LaMnO_3$ 촉매는 ABO_3 구조의 Perovskite 구조로 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 ICP-OES 원소 분석결과 제조된 $LaMnO_3$의 La:Mn 비율이 약 1:1로 잘 구성되었음을 확인할 수 있었다. $LaMnO_3$ 촉매의 XPS 분석결과는 현재 논문 심사과정 중에 있는 참고문헌[5]에 수록되어 있다. XPS 분석을 통해 촉매표면 상에서의 Mn^{4+}/Mn^{3+} 비율을 계산하고, O 1s signal을 통해 표면 산소결함의 비율을 계산하였다. Mn $2p_{3/2}$ peak의 구성성분을 분리하여 면적비율으로부터 촉매표면에서의 Mn^{4+}/Mn^{3+} 비율을 계산하였다. 분석결과 Mn^{4+}/Mn^{3+}비율은 0.47로 계산되었는데, Mn^{4+}가 발달된 페로브스카이트의 촉매의 경우 Redox 촉매작용이 보다 원활하게 진행되는 것으로 알려져 있다[5]. O 1s signal은 Binding Energy 크기를 기준으로 529.8 eV (Lattice Oxygen, O_{latt}^{2-}), 531.4~531.7 eV (hydroxyl and/or carbonate group, O^{-}), 532.4~533.0 eV (adsorbed superoxide species, $O_{2,ads}^{-}$)의 세가지 산소종으로 구성성분을 분리하였다[7, 8]. 이 중 Adsorbed superoxide speciess는 촉매표면에 발달한 산소결함에 흡착된 산소종으로서, 이 산소종의 원소조성은 (표면에 노출된 모든 구성원소들 기준으로) 7.2% 에 이르러 오존이나 NO_2를 촉매표면에 흡착하고 표면전이시킬 수 있는 산소결함이 촉매 상에 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있었다.

제조한 $LaMnO_3$ 촉매의 비표면적은 약 1.9 m^2/g이었는데 이는 제조된 촉매가 전형적인 perovskite 촉매의 낮은 비표면적 특성을 지니고 있음을 의미한다[9].

Fig. 2 에 제조한 $LaMnO_3$ 촉매의 TEM 이미지를 제시하였다. 32개의 표본으로부터 평균 크기를 계산한 결과, 제조된 촉매는 212.4 nm의 평균 입자크기를 갖는 것으로 확인되었다. 평균 입자의 크기가 작을수록 (촉매 + 오존 + 탄소입자상 물질)이 접촉되는 Three Phase Boundary (TPB)를 많이 생성되는데, Soot의 평균입도가 24 nm임을 고려한 다면, TPB의 형성 측면에서 크게 문제 되지 않을 수준의 촉매 크기를 지니고 있다고 판단하였다.

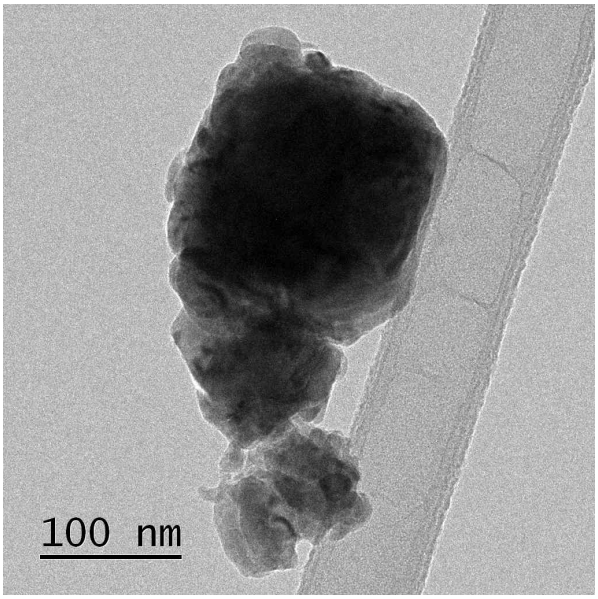

Fig. 2 TEM image of the prepared $LaMnO_3$ catalyst.

오존 열분해 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 실험결과는 충전층이 없는 기본 반응조건에서 TPO 반응과 동일한 속도로 온도를 상승시키면서 얻은 결과이다.

오존은 100 ℃부터 O_3 전환율 (O_3 Conversion)이 발생하기 시작하여 온도가 증가됨에 따라 오존 전환율이 지속적으로 상승하다가 300 ℃에 이르면 O_3 전환율이 100%, 즉 O_3이 모두 열분해되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 O_3에 의한 탄소입자상 물질 연소반응은 O_3 농도가 유지되는 300 ℃ 이하에서만 진행이 가능하다고 말할 수 있다.

Fig. 4에서는 기본반응 조건에서 오존의 농도를 500, 1250, 1500, 2500 ppm으로 변화시켜가며 수행한 TPO 반응결과를 나타내었다.

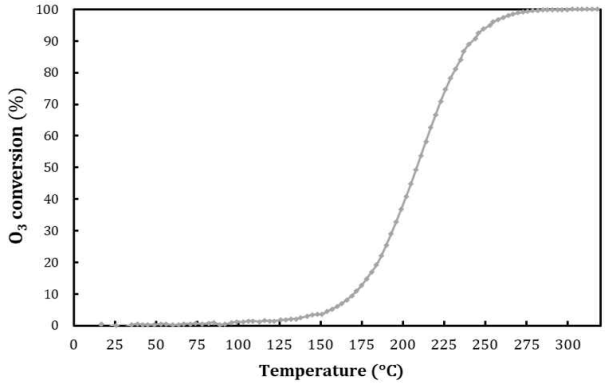

Fig. 3 Ozone decomposition test result.

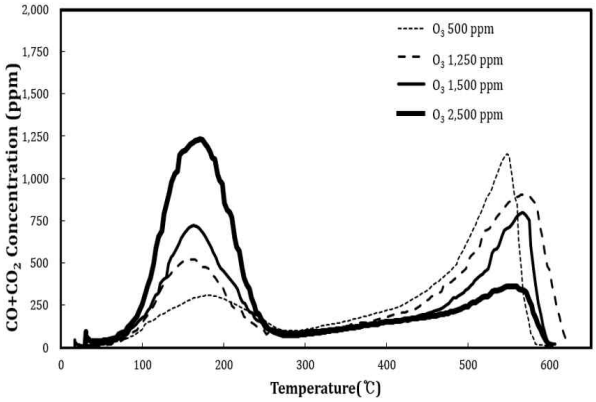

Fig. 4 Effect of ozone concentration on the ozone-induced soot oxidation activity of $LaMnO_3$ catalyst.

오존 농도가 높아질수록 300 ℃ 이하의 구간에서 발생되는 CO_2의 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 산화질소가 포함된 조건에서도 오존의 농도에 따라 Soot의 연소반응 특성이 크게 영향을 받음을 의미한다.

Fig. 5에서는 기본 반응조건에서 NO_2 농도를 0, 250, 500, 1250, 2500 ppm 으로 변화시켜가며 실험을 수행한 결과이다. 이러한 NO_2 조성들은 동일한 조성의 NO를 주입하여, 1:1 오존 반응을 통해 모두 NO_2로 산화하는 방법을 통해서도 구현이 가능하다 [10]. 즉 오존 분사가 기술적으로 가능한 환경이라면, NO와 NO_2 중 어떤 것을 첨가하여도 동일한 반응효과를 거둘 수 있다고 예상된다.

NO_2 농도에 따른 Soot의 연소 반응속도를 보면 오존의 산화작용이 관찰되는 300℃ 이하의 온도에서 오존농도 (2500 ppm)의 10~20%에 해당하는 250, 500 ppm의 NO_2 가 공급될 경우 NO_2가 첨가되지 않았을 때의 반응속도보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 오존의 촉매 흡착을 통해 생성된 표면산소종이 TPB로 표면확산하고, 이 표면종이 TPB 상에서 Soot 표면상에 발달한 C-O 활성종과

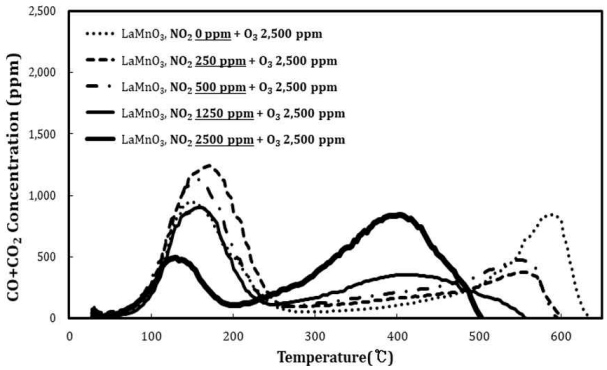

Fig. 5 Effect of NO_2 concentration on the ozone-induced soot oxidation activity of $LaMnO_3$ catalyst.

서로 반응함으로써 진행되는 통상적인 (오존에 의한) Soot 연소반응 경로와 더불어, NO_2의 촉매표면 흡착을 통해 형성된 NO 흡착종이 C-O 활성종을 연소시키는 또 다른 경로가 활성화되면서 연소반응 속도의 개선효과가 나타난 것으로 추측된다[4]. 한편 NO_2가 1250, 2500 ppm 수준의 과량 농도로 공급되었을 경우에는 NO_2와 O_3의 경쟁흡착에 의해 O_3의 흡착에 의한 C-O 활성종 형성을 억제하기 때문에 오히려 Soot 연소반응 속도는 저하되는 것으로 추측된다. 따라서 산화질소 첨가에 의한 Soot의 오존연소반응속도 개선효과는 산화질소가 적절한 범위의 농도 이내에서 (즉, 오존 농도 대비 10~20%의 농도) 공급될 때 그 효과를 기대할 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

오존을 산화제로 적용한 탄소입자상 물질의 Perovskite 촉매상에서의 연소반응에서는 오존의 농도가 유지되는 300 ℃ 이하의 온도구간에서 반응속도를 높여야 한다는 제한점을 가지고 있었다. 이에 반응 첨가제로서 오존 농도의 10~20%에 해당하는 NO_2를 첨가하면, 오존과 촉매만을 적용하여 탄소입자상 물질을 연소시킬 때의 반응속도보다 높은 반응 속도를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 오존의 촉매 표면흡착을 통해 형성되는 산소 흡착종에 의한 Soot 표면의 C-O 활성종의 산화반응과 더불어, NO 흡착종에 의한 산화작용이 동시에 발현되면서 나타나는 연소성능의 개선효과로 추측된다. 하지만 오존 농도 대비 10~20%보다 높은 농도의 NO_2가 첨가되었을 때에는 Soot의 연소반응속도는 오히려 감소하였는데, 이는 NO_2의 경쟁흡착으로 인해, 반응의 주요 중간체인 C-O 활성종의 형성이 억제되었기 때문인 것으로 예상된다.

반응속도는 오히려 감소하였는데, 이는 NO_2의 경쟁흡착으로 인해, 반응의 주요 중간체인 C-O 활성종의 형성이 억제되었기 때문인 것으로 예상된다. 따라서 Perovskite 촉매에 오존을 산화제로 사용하여 탄소입자상 물질을 연소시키는 경우, 반응첨가제로서 10~20%의 NO 또는 NO_2를 사용하였을 때 기존의 오존만을 이용한 탄소입자상 물질 연소반응의 반응속도보다 향상된 반응속도를 낼 수 있을 것으로 기대된다.

5. 감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다 (NRF-2016R1A5A1009592).

References

[1] 이광진, 최상민, 김태형, 서상일, 2010, 순산소 석탄 연소 발전 시스템의 성능 평가-동력 사이클의 열역학적 해석, 한국연소학회지, 15 1-11.

[2] Fan, Q., Zhang, S., Sun, L., Dong, X., Zhang, L., Shan, W., Zhu, Z., 2016, Catalytic oxidation of diesel soot particulates over Ag/$LaCoO_3$ perovskite oxides in air and NO_x, Chin. J. Catal., 37 428-435.

[3] Itoh, Y., Sakakibara, Y., Shinjoh, H., 2014, Low-temperature oxidation of particulate matter using ozone, RSC Advance, 4 19144-19149.

[4] 이대원, 김지은, 이진수, 이관영, 2017, 디젤엔진 배출 입자상물질의 저온 연소를 위한 페로브스카이트 촉매 및 이를 이용한 입자상물질의 오존 산화 시스템, 대한민국특허, 출원번호 10-2017-0140436.

[5] Lee, J. S., Park, T. U., Lee, K.-Y., Lee, D.-W., 2019,Oxidation of soot using ozone over potassium-substituted lanthanum manganite perovskite catalysts, Catal. Comm., under review.

[6] Russo, N., Fino, D., Saracco, G., Specchia, V., 2005, Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion, Journal of Catalysis, 229 459-469.

[7] Fu, M., Yue, X., Ye, D., Ouyang, J., Huang, B., Wu., Liang, H., 2010, Soot oxidation via CuO doped CeO_2 catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis, Appl. Catal. A., 153 125-132.

[8] Lee, Y. N., R. M. Lago, J. L. G. Fierro, Cortes, V., Sapina, F., Martinez. E., 2001, Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of La1-xKxMnO_3 perovskites, Appl. Catal. A., 207 17-24.

[9] Teraoka, Y., Nakano, K., Shangguan. W., Kagawa. S. 1996, Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides, Catal. Surv. JPN, 2 155-164.

[10] Fawie, L., Zhihua, W., Qiang, M, Yong, H., Whiddon, R., Zhu, Y., Liu, J., 2016, N_2O_5 Formation Mechanism during the Ozone-Based Low Temperature Oxidation deNO_x Process, Energy & Fuel, 30 5101-5107.