

## Parallel Passage Reactor(PPR)를 이용한 NO<sub>x</sub>의 선택적 제거

최 훈 · 함성원 · 남인식<sup>†</sup> · 김영걸 · 심재호\* · 하백현\*

포항공과대학교 화학공학과, 환경공학부/산업과학기술연구소 환경촉매팀

\*한양대학교 공과대학 화학공학과

(1995년 3월 31일 접수, 1995년 8월 9일 채택)

## NO Reduction with Ammonia Using Parallel Passage Reactor(PPR)

Hoon Choi, Sung-Won Ham, In-Sik Nam<sup>†</sup>, Young Gul Kim, Jae-Ho Sim\* and Baik-Hyon Ha\*

Research Center for Catalytic Technology(RCCT), Dept. of Chem. Eng., School of Environmental Engineering,  
Pohang University of Science & Technology(POSTECH)/Research Institute of Industrial Science &  
Technology(RIST), P.O. Box 125, Pohang, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received 31 March 1995; accepted 9 August 1995)

### 요 약

고정원에서 발생하는 NO<sub>x</sub>를 제거하기 위하여 암모니아를 환원제로 하는 SCR(Selective Catalytic Reduction)반응에 이용할 반응기의 설계에서 낮은 압력차를 가지면서 높은 활성과 선택성을 갖는 PPR(Parallel Passage Reactor)을 사용하여 촉매의 종류, 접착제, 촉매의 크기, 반응기의 길이, 유량, PPR 사이의 간격 등의 여러 인자가 활성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 촉매의 종류에 따라서 활성은 구리이온을 함유하는 천연 제올라이트 및 합성 제올라이트 등의 촉매들에서 반응조건에 따라 거의 90%까지 NO를 제거할 수 있었다. PPR 제작을 위한 촉매의 접착제로 사용된 국내산 내열페인트는 고온에서도 지속적으로 촉매와의 좋은 접착력을 유지하였으며 촉매 반응에 별다른 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. PPR에서 촉매입자의 크기가 감소할수록 활성이 좋았고 반응기의 길이가 증가함에 따라 NO의 제거율이 증가하며, 유량과 PPR 사이의 간격이 감소함에 따라 NO의 제거율이 증가함을 관찰하였다. 본 연구에서 유도된 반응기의 수학적 모델은 실험결과와 잘 일치함을 보여주었고, 고정층 반응기의 실험결과로부터 PPR의 결과를 유추할 수 있는 방법론을 제시하였다.

**Abstract**—PPR(Parallel Passage Reactor) design for the SCR of NO<sub>x</sub> from stationary sources using NH<sub>3</sub> as a reductant was investigated. The effect of process variables such as catalyst composition, adhesive, catalyst size, reactor length, flow rate and reactor gap size was examined on the catalytic activity. About 90% of NO conversion was achieved for both natural and synthetic zeolites containing cupric ions. Heat-resisting paint(Korea Chemical Co.) used as an adhesive, showed good adhesion even under high reaction temperature up to 450°C. A mathematical model derived in this study well describes experimental observations, and a simple methodology deducing the results of PPR from the experimental results of packed bed reactor was presented.

**Key words:** NO<sub>x</sub>, PPR, Low Pressure Drop Reactor, Natural Zeolite, Mordenite, SCR

### 1. 서 론

고정원에서 발생하는 NO<sub>x</sub>를 제거하는 기술 중에서 가장 우수하고 장래가 유망한 기술은 SCR(Selective Catalytic Reduction) 방법으로 현재까지 이 기술의 핵심인 촉매개발에 초점을 맞추어 많은 연구가 행해져 왔다[1]. 물론 촉매가 이 기술의 가장 중요한 인자임에는 틀림없으나 기술의 적용면에서 살펴보면 저압을 요구하는 실제 공정에서는 반응기의 형태가 촉매활성과 더불어 결정적 역할을 할 수 있다. 즉 대부분의 촉매성능실험은 고정층 반응기에서 수행되는데 실제 상업화 공정에서 이 반응기의 적용은 많은 제한 요소가 있다. 특히 반응기의 압력차가 NO<sub>x</sub> 발생원의 조업상의 문

제점을 야기하는 SCR 반응에서는 더욱 심각하므로 고정층 반응기와 같이 높은 효율을 가지면서 낮은 압력차를 보장할 수 있는 저압차 반응기의 개발이 필요하게 되었다. 특히 고정원에서 발생하는 연소 가스 중에는 상당량의 dust가 포함되어 있어 압력차를 가중시킬 수 있는 요인이 되고 있고 SCR 반응기의 설치 장소가 대부분 연도의 끝에 위치하므로 압력차가 크면 주반응기(화력 발전소 및 산업체의 보일러, 제철소의 소결로 등)의 성능 저하가 일어나므로 압력차를 줄이는 것이 NO<sub>x</sub> 제거와 동시에 고려되어야 할 중요한 요건이다.

SCR 기술에 많이 사용되고 있는 저압차 반응기로는 honeycomb 형[2-5], 관형[6, 7], PPR(Parallel Passage Reactor)[8, 9] 등이 있다. 본 연구에서는 높은 공간 속도에서도 활성이 좋고 압력차가

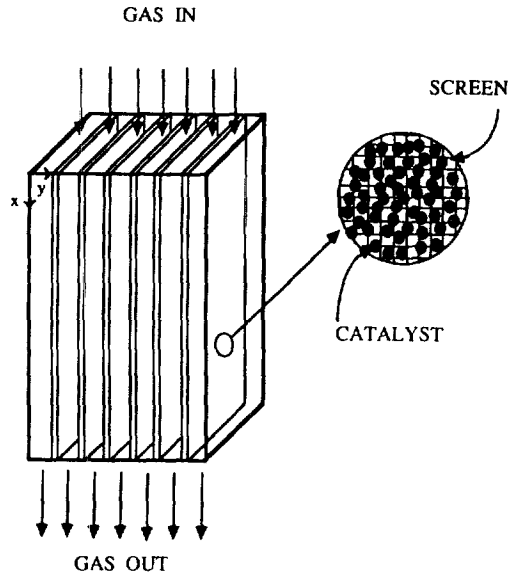


Fig. 1. Structure of parallel passage reactor.

없는 PPR을 촉매의 제조로부터 반응기의 설계 및 제작까지 일관적인 연구를 행하여 고정층 반응기 실험에서 SCR 반응에 우수한 촉매로 알려진 구리 이온이 교환된 제올라이트 촉매를 저압차 반응기인 PPR에 적용시키고자 한다. Fig. 1은 본 연구에서 제작한 PPR의 구조를 나타낸 것으로 반응이 일어나는 촉매층이 반응가스의 흐름에 평행하게 놓여 있어 촉매층에 의해 야기되는 압력차를 최소화할 수 있으며, 배기가스 중에 포함되어 있는 dust 등의 고형 물질의 축적에 의한 압력차도 해소될 수 있다.

## 2. 수학적 model

PPR은 반응기 형태면에서 유체 역학적인 요소와 속도론적 요소가 포함되어 있어 이 두 가지 요소를 고려한 model들이 제시되어왔다 [8-12]. 그러나 실제 PPR의 해석을 위해서는 실험적인 제약 조건에 의하여 모델의 단순화가 필요하다. 즉, 이것은 측정할 수 있는 초기 농도와 출구 농도에 따른 수학적 모델의 단순화를 의미하며 이를 위하여 전체 반응계의 매개 변수라 할 수 있는 mixing cup concentration, effective reaction rate constant, Nusselt number 등에 대한 관계식으로 유도할 수 있고 이를 다음과 같은 가정에 의해 단순화시킬 수 있다[13]. 반응기를 등온이고 NO에 대해 1차반응으로, 또한 잘 발달된 laminar Newtonian flow로 가정하고 axial dispersion을 무시하면 PPR반응기의 물질수지식은

$$(1-y^2) \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (1)$$

또한, 무차원의 경계 조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} C(0, y) &= 1 \\ \frac{\partial C}{\partial y}(x, 0) &= 0 \\ -\frac{\partial C}{\partial y}(x, 1) &= K_w C \end{aligned} \quad (2)$$

여기서,

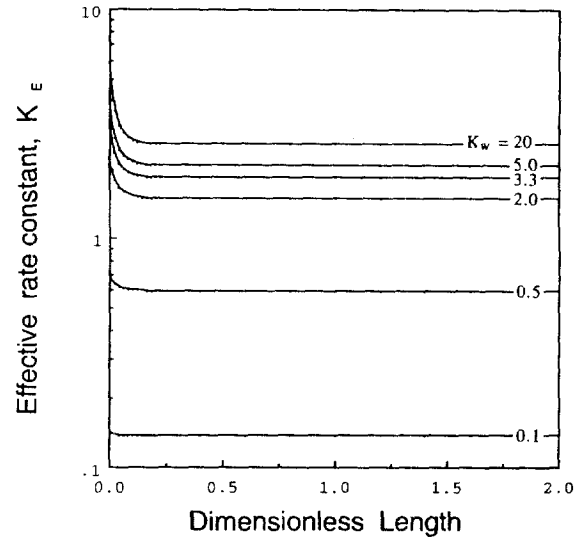


Fig. 2. Variation of effective rate constant with reactor dimensionless length.

$$K_w = \frac{k_w R}{D_{AB}}$$

식 (1)은 해석적으로 풀이가 가능하고 그 해는 급수해로 나타내진다[14]. 이러한 급수해는 그 급수 내에 반응실험에 의해서 계산되어야 할 상수,  $K_w$ 가 비선형적으로 포함되어 있어 실제  $K_w$  계산에 많은 문제점을 야기하고 있다. 따라서 본 연구에서는 식 (1)의 복잡한 해를  $x > 0.1$ 인 경우에 대하여 다음과 같이 단순화하였다. 촉매 screen에 부착되어 있는 촉매표면에서의 물질전달계수,  $k_w$ 은 다음과 같이 정의되어질 수 있다.

$$\text{Flux} = -k_w [C_b - C(x, R)] \quad (3)$$

표면에서의 Flux는 식 (1)의 경계조건 (2)와 같아야 하므로

$$-\frac{\partial C}{\partial y}(x, 1) = \text{Nu} [C_b - C(x, 1)] = K_w C(x, 1) \quad (4)$$

촉매 표면에서의 물질 전달 계수의 정의와 경계조건 식 (2)를 종합하여 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} -\frac{\partial C}{\partial y}(x, 1) &= \left[ \frac{1}{\text{Nu} + \frac{1}{K_w}} \right] C_b \\ &= K_E C_b \end{aligned} \quad (5)$$

여기서  $K_E$ 는 겉보기 반응 속도 상수(effective reaction rate constant)로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_E = \frac{1}{\frac{1}{\text{Nu}} + \frac{1}{K_w}} \quad (6)$$

$K_E$ 는 물질 전달 속도와 촉매 표면의 반응 속도를 나타내주는 상수로서, 높은 반응속도에서  $K_E$ 는 Nusselt Number에 접근하며, 이때 반응속도는 물질 전달 속도에 의존한다. 또한 낮은 반응속도에서  $K_E$ 는  $K_w$ 에 가까워진다.

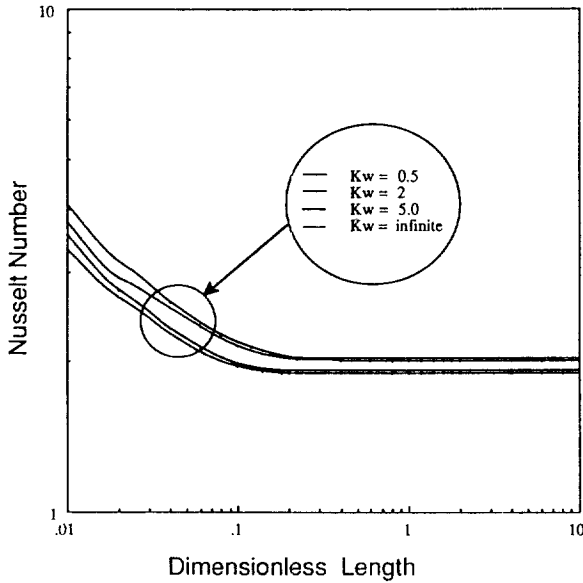


Fig. 3. Mass transfer coefficients in the entrance region of PPR.  
-First order reaction on the wall

식 (6)을 식 (5)에 대입하고 다시 식 (1)에 대입하여 촉매 screen사이의 radial방향(y)으로 반응기 gap의 중앙으로부터 촉매 표면까지 적분하면,

$$\frac{dC_b}{dx} + \frac{3}{2}K_E C_b = 0 \quad (7)$$

$K_E$ 는 식 (1)을 해석적으로 풀이한 급수의 해로부터 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_E = \frac{2}{3} \frac{\sum B_n \lambda_n^2 \exp(-\lambda_n^2 x)}{\sum B_n \exp(-\lambda_n^2 x)} \quad (8)$$

여기서  $B_n$ 은  $K_W$ 와 eigenvalue로 표시된 함수이다[14].

Fig. 2는  $K_E$ 와 무차원 반응기 길이  $x$ 에 대해  $K_W$ 를 변화시키면서 도식한 것으로,  $K_E$ 는  $x$ 가 0.1 이상인 부분에서 거의 상수가 됨을 알 수가 있다.  $K_E$ 가 일정한 부분에서 식 (7)을 적분하면,

$$C_b = \exp\left(-\frac{3}{2}K_E x\right) \quad (9)$$

식 (6)과 (8)로부터 Local Nusselt Number,  $Nu$ 를 구할 수 있다. 여기서 무차원 반응기 길이  $x$ 가 0.1보다 큰 범위에서  $K_E$ 가 점근값에 도달하므로  $Nu$ 도 점근값에 도달함을 알 수 있다. 이와 같은 점근 Nusselt Number와  $K_W$ 로부터 다음과 같은 수학적 관계를 유도할 수 있다.

$$\frac{Nu_\infty(K_W) - Nu_\infty(K_W = \infty)}{Nu_\infty(K_W = 0) - Nu_\infty(K_W = \infty)} = \frac{1}{1 + 0.5289K_W} \quad (10)$$

여기서

$$Nu_\infty(K_W = \infty) = 1.88518$$

$$Nu_\infty(K_W = 0) = 2.058824$$

식 (8)을 이용하여  $K_W$ 를 변화시키면 무차원 반응기 길이  $x$ 와 Nusselt Number와의 관계를 구할 수 있고, 이를 Fig. 3에서 볼 수

있으며  $Nu$ 는 무차원 반응기 길이  $x$ 가 0.1 이상인 부분에서 상수임을 알 수 있다. 그러므로 유도된 approximate model이  $x$ 가 0.1 이상일 때 잘 적용됨을 알 수 있다.

### 3. 실험장치 및 방법

촉매는 Norton Co.의 Zeolon 900 NaM 150 g을 2 N  $NH_4Cl$  수용액 1,200 ml에 넣어 85°C에서 10시간 동안 교반시키면서 이온교환시킨다. 이를 4번 반복한 후 100°C에서 24시간 건조시키고, 500°C 공기 분위기에서 소성하여 수소형 모데나이트를 얻는다. 이렇게 만든 수소형 모데나이트를 3 N- $Cu(NO_3)_2$  수용액 1,000 ml에 넣고 NaM에서 수소형 모데나이트를 얻는 방법과 마찬가지로 이온교환시켜서 CuHM 촉매를 제조하였다. 또한 구리 함량을 높이기 위해  $NH_4Cl$  수용액에서 이온교환한 뒤 소성시키지 않고 건조만 하였고 3 N- $Cu(NO_3)_2$  수용액에 넣어 똑같은 방법으로 4회 반복 이온교환하여 구리 함량 3.33 wt%의 CuHM를 얻었다. 그리고 국내산 천연 제올라이트 광석을 황 등[15]이 사용한 방법으로 16-30 mesh 크기로 파쇄한 후 불순물을 제거하기 위하여 원광석 250 g에 3 N-HCl 1,200 ml에 넣고 85°C에서 10시간 동안 교반하면서 처리한 뒤 100°C에서 24시간 건조하였다. 건조된 시료 130 g을 3 N- $Cu(NO_3)_2$  수용액 1,200 ml에 넣고 85°C에서 교반시키면서 이온교환시킨다. 이를 2회 반복하여 CuHM을 만드는 방법과 마찬가지로 건조 소성하여 구리 함량 1.6 wt%의 CuNZA를 얻었다.

PPR은 stainless steel 철망(40 mesh)을 사용하여  $4.4 \times 19.5$  cm의 크기로 만들고 촉매를 stainless 철망 위에 촉매 접착제를 사용하여 부착시키는데 촉매가 철망 위에 잘 붙게 하기 위하여 철망 전체를 부착시키는 것과 동시에 고르게 눌러준다. Fig. 1은 완성된 cartridge를 나타낸 것으로 cartridge 내의 PPR의 수는 간격조정을 목적으로 3개, 5개, 7개의 세 가지 종류를 만들었다. Cartridge를 만들 때와 촉매 건조시 철망에서 손실되는 양은 처음 철망에 붙은 촉매량의 6-10% 정도이다.

실험장치는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 가스 주입부, 반응기 부분, 반응 가스 분석 부분 등 3부분으로 구성되어 있다. 가스 주입부는 실제 공정에서와 같은 반응 가스를 얻기 위하여 LPG를 사용하는 가정용 대성 셀틱 가스 보일러를 사용하여, 여기서 얻어지는 연소 가스를 반응 가스로 사용하였다. 반응 가스의 유입은 blower를 사용하여 연소 가스를 1/2" SUS-316 stainless tube를 통하여 반응기 부분으로 이송할 수 있게 하였다. 이 때 연소 가스는 gas burner의 낮은 불꽃 온도로 인하여 NO의 양이 25-35 ppm 정도 형성되므로 실제 실험 범위인 500 ppm 정도로 유지시키기 위해 실린더의 NO를 mass flow controller(MFC)를 사용하여 유입하였으며,  $NH_3$ 는 NO와의 비가 1:1이 되도록 실린더 가스를 MFC로 조절하여 유입하였다. 이 때 NO,  $NH_3$ 는 반응기 전단에 부착된 가스 혼합기에서 보일러 가스와 완전히 혼합되어진다. 전체 가스의 유량은 Fluid Components Inc.의 HTMFC(high temperature MFC)를 사용하여 측정하였다. 보일러 가스에 수분이 함유되어 있으므로 이의 응축을 막고 반응물에서 생길 수 있는 염들을 제거하기 위해서 전관을 heating tape로 감고 그 위에 단열재로 보온하였다. 반응기는 재질의 반응 참여도가 최소인 5 mm의 aluminium 판을 내경 4.7 cm, 길이 80 cm의 정방형 기둥 모양으로 만들어서 그 내부에 앞에서 만든 cartridge를 넣어서 PPR 반응기로 사용하였다. 반응온도는 three zone furnace로 온도조절을 하였으나, 반응가스의 유량이 매우 많고 반응기의 직경이 커서 반응기 내부의 온도를 정온으로 유지하기

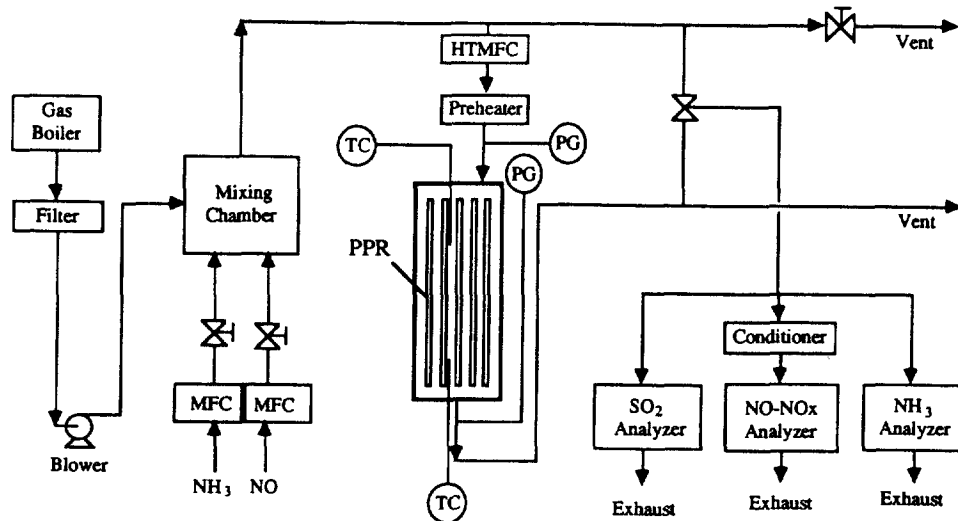


Fig. 4. Schematic flow diagram of PPR.

어려워 반응기에 도달하기 전에 heating tape에 의한 preheater를 만들어서 반응기 아래 위의 온도차가 1°C 이내에서 조절되도록 하였다. 반응 전후의 가스 분석은 Thermo Electron Co.의 chemiluminescent NO-NO<sub>x</sub> analyzer를 사용하여 분석하였으며 분석장치는 측정시마다 ppm 수준의 표준가스로 보정하여 사용하였다.

실험방법은 cartridge를 반응기 내부에 넣고 반응온도가 약 450°C 정도로 되게 실린더 공기를 흐르게 하면서 약 2시간 정도 촉매를 전처리하고 실온까지 냉각한 후 반응가스의 유량과 반응온도를 변화시키면서 실험하였다. 이 때 유량은 70-102 l/min의 범위에서, 온도는 170°C에서 460°C까지 변화시켰다. 반응가스의 농도는 NO, NH<sub>3</sub> 각각 500 ppm으로 일정하게 주입하면서 실험하였다. 입구 농도는 NO<sub>x</sub> analyzer를 이용하여 측정하고 MFC를 이용하여 조절하였다. 실험에 앞서 집착제의 반응 참여 여부를 알아보기 위하여 철망에 페인트만 붙여 blank test한 결과 집착제의 반응 참여는 전혀 없고, 단지 고온(420°C)에서 NO의 양이 증가하는데 그 이유는 preheater의 온도가 너무 높아 NH<sub>3</sub>의 산화 반응이 시작되기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결과 및 고찰

PPR에 사용할 촉매의 선택을 위하여 고정층반응기에서 제조된 CuHM과 CuNZA 촉매상에서의 NO<sub>x</sub> 전환율을 Fig. 5에서 알아보았다. Nam[16]의 연구결과에 의하면 가정용 LPG보일러에서 발생하는 연소가스를 반응가스로 사용한 경우 순수한 가스의 mixing에 의해 이루어진 simulation 가스를 사용하여 실험한 결과보다 NO<sub>x</sub> 전환율이 전반적으로 높은 온도 범위로 이동하는 것으로 나타나는데 이것은 연도 가스 중에 포함된 수분의 영향인 것으로 생각된다. 본 연구에서 제조된 CuHM과 CuNZA 촉매의 경우 NO<sub>x</sub> 제거 촉매의 전형적인 현상인 NO<sub>x</sub> 제거율이 반응온도에 대해 최고점을 나타내고 있는데, 이 현상은 반응온도가 증가함에 따라 NH<sub>3</sub> 산화반응이 점진적으로 활발해지기 때문이다[17]. 또한 국내산 천연 zeolite촉매의 경우 합성 zeolite촉매와 유사한 NO 제거 활성을 보여주고 있어 CuNZA촉매의 PPR의 적용가능성이 매우 높음을 알 수 있다. CuNZA 촉매는 반응온도 300°C에서 이미 70% 이상의 NO 전환율을 보여주고 있고 400°C에서는 95% 이상의 NO 제거율을 보

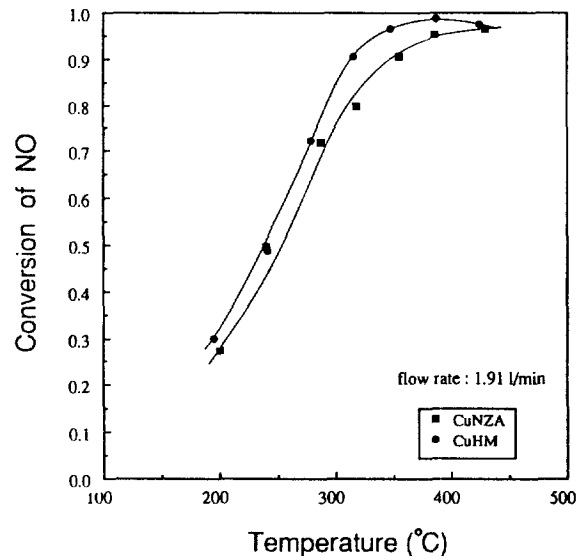


Fig. 5. Performance of catalysts in a packed bed reactor using flue gas.

여주고 있다.

황 등[15]의 앞선 연구에 의하면 CuHM, CuNZA 촉매에 대하여 공간속도를 변화시키면서 연소 가스를 반응 가스로 사용하여 실험한 결과를  $\ln(1-X_{NO})$  대 반응기 체류시간( $\tau$ )으로 도식해 본 결과 촉매의 종류, 구리의 함량에 관계 없이 저온 영역에서는 NO에 대하여 1차 속도식으로 잘 표현되었고 이것으로부터 PPR의 수학적 모델 유도시 1차반응에 대한 가정이 유효함을 알 수 있다.

Fig. 6-8은 CuHM 20/30 mesh, 30/60 mesh, 60/100 mesh의 촉매를 부착시킨 PPR에서 반응온도에 따라 NO의 전환율을 표시한 것으로 모두 온도가 증가함에 따라 NO의 전환율이 증가함을 볼 수 있다. 그러나 반응온도 400°C 이상에서는 NO의 전환율이 점차로 일정해짐을 PPR에 부착된 촉매의 크기에 상관없이 관찰할 수 있다. 이 현상은 반응온도가 증가함에 따라 NH<sub>3</sub> 산화반응이 점진적으로 활발해지기 때문으로 생각되어 진다[17]. 반응온도를 더욱 증가시키면 최대 NO 전환율을 보이고 그 이상의 온도에서는 NO의 전

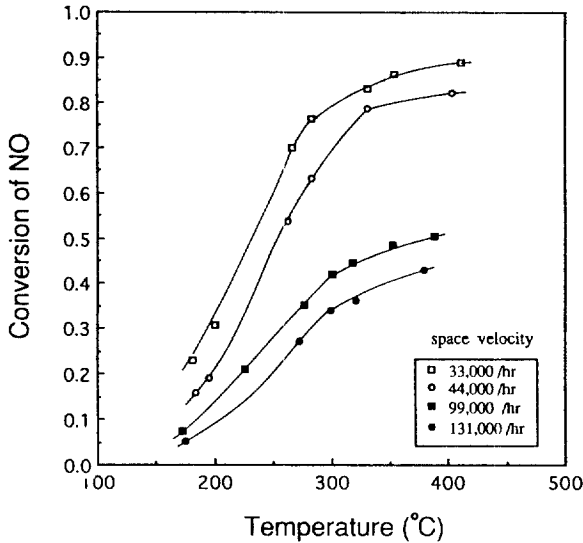


Fig. 6. NO conversion for 20/30 mesh CuHM catalyst as a function of reaction temperature for PPR.

open symbol : reactor length 60 cm

closed symbol : reactor length 20 cm

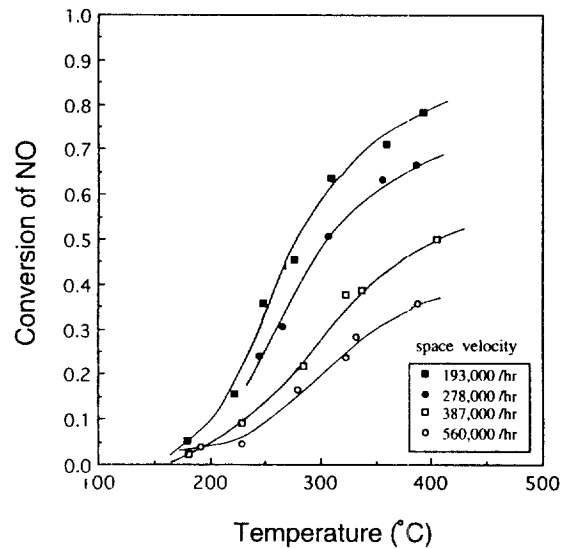


Fig. 8. NO conversion for 60/100 mesh CuHM catalyst as a function of reaction temperature for PPR.

open symbol : reactor length 40 cm

closed symbol : reactor length 20 cm

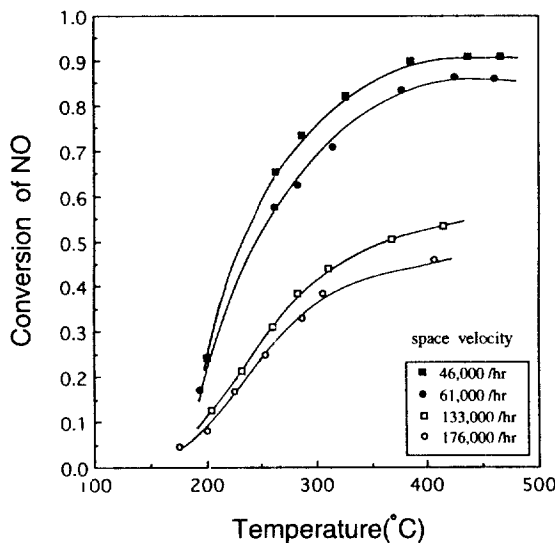


Fig. 7. NO conversion for 30/60 mesh CuHM catalyst as a function of reaction temperature for PPR.

open symbol : reactor length 60 cm

closed symbol : reactor length 20 cm

화율이 서서히 감소할 것으로 예상된다. 또한 공간속도가 증가함에 따라 NO의 전환율은 감소하였으며 CuHM 30/60 mesh 촉매에서 공간속도가 46,000 hr<sup>-1</sup>일 때 거의 90%의 NO를 제거할 수 있었으며, 60/100 mesh 촉매에서는 193,000 hr<sup>-1</sup>의 공간속도에서 80%의 NO를 제거할 수 있었다. 이 때 공간속도는 유량을 촉매의 부피로 나눈 값으로 PPR에 사용된 실제 촉매량에 의한 것이다. 여기서 촉매의 부피는 촉매량(g)을 촉매의 bulk density(g/cm<sup>3</sup>)로 나누어서 얻을 수 있다. 이 때 공간속도의 변화는 두 가지 요소에 의해서 이루어 지는데 그 하나는 반응가스의 유량을 변화시켜 공간속도를 변화 시키며, 둘째는 반응기의 길이를 변화시켜 촉매량의 변화에 따른 공간속도의 변화이다. 본 연구에서는 반응 장치상의 문제로 이 두

가지를 모두 적용하여 공간 속도를 조절하였다.

본 연구에서 유도된 수학적 model에 PPR 실험결과를 적용시키기 위하여 Fig. 6-8에서 언급된 바와 같이 CuHM 촉매의 크기와 PPR 길이를 바꾸어 가면서 실험하였다. 반응 온도는 낮은 영역에서는 유량에 따라 활성의 변화가 실험적 오차 이내에 포함되기 때문에 250°C 이상에서만 실험결과를 해석하였다. 또한 이 반응온도는 실제 상업화 SCR 공정의 반응조건(200-400°C)과도 잘 일치함을 알 수 있다. 식 (7)의 무차원의 반응기 길이  $x$ 가 0.1 이상일 때만 본 연구에서 유도된 approximate method가 유효함을 상기하여 본 실험에서 얻은 무차원 반응기 길이  $x$ 를 알아보면 Fig. 9-11에서 볼 수 있듯이 본 연구의 반응실험조건이 모두 0.1 이상의 범위에 있어 유도된 approximate 모델의 적용에 별문제가 없을 것으로 생각된다.  $K_w$ 의 계산은 무차원 반응기 길이  $x$ 와 측정값  $C_b$ 에 대하여 도시하여 얻을 수 있다.

Fig. 9-11은 PPR의 수가 3개부터 5개까지 사용되었고 촉매의 크기가 각각 20/30, 30/60, 60/100 mesh인 CuHM 촉매의 경우에서 무차원 반응기 길이  $x$ 에 대하여  $\ln(1-X_{NO})$ 를 도시한 것으로 식 (9)에 의해 이 선의 기울기로부터  $K_E$ 를 계산할 수 있다. 또한,  $K_w$ 는 식 (6)과 (10)을 연립해서 풀면 계산될 수 있다. 표면 반응속도 상수  $k_s$ 값은  $K_w(K_w=k_s R/D_{AB})$ 의 정의로부터 직접 얻을 수 있으며 여기서  $R$ 은 PPR 사이 간격의 1/2이고,  $D_{AB}$ 는 반응가스의 diffusivity이다. 또한 촉매의 총량을 철망의 표면적으로 나누어서 촉매의 표면밀도  $\rho_s$ (g/cm<sup>2</sup>)를 측정할 수 있고 표면 반응속도 상수  $k_s$ 는 반응속도 상수와 표면 밀도로 나타낼 수 있어, 이 식으로부터 반응속도 상수  $k$ 를 계산할 수 있다( $k_s=k\rho_s$ ).

Fig. 9-11에서 볼 수 있듯이 CuHM 촉매의 NO<sub>x</sub>제거 성능은 유도된 approximate 모델에 의해 반응온도와 반응기 공간속도에 상관없이 잘 표현됨을 알 수 있어 이 반응기 모델로부터 PPR 실험 결과를 예측할 수 있다. 유도된 모델의 실험적 고찰을 더욱 강화하기 위하여 Fig. 12에서는 촉매크기에 따른 반응속도상수  $k$ 를 온도의 역수에 대해 Arrhenius plot을 한 것이고 이로부터 활성화 에너지를 구하면 9.7 kcal/mol로 고정층반응기에서 관찰된 에너지 9.5 kcal/

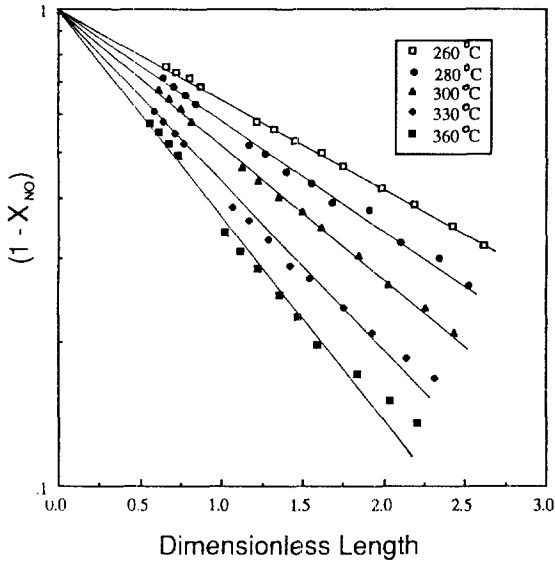
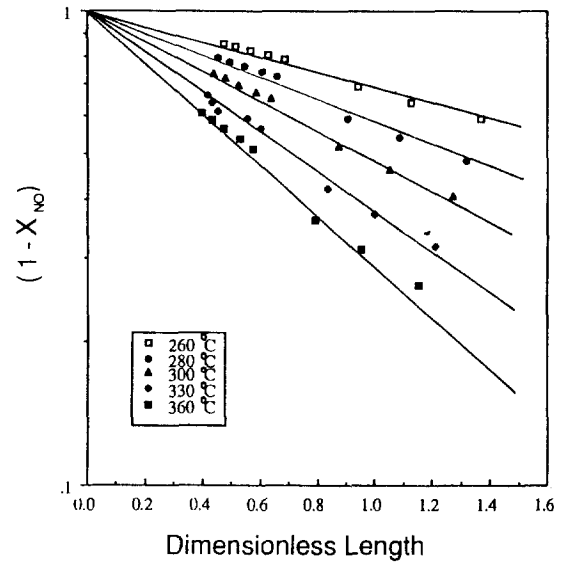
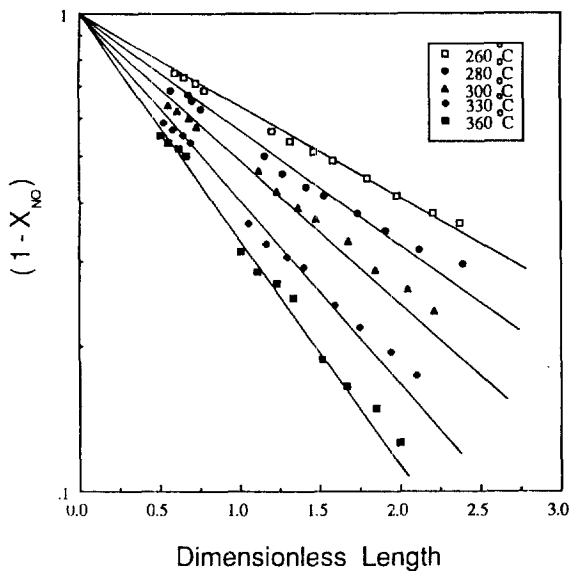
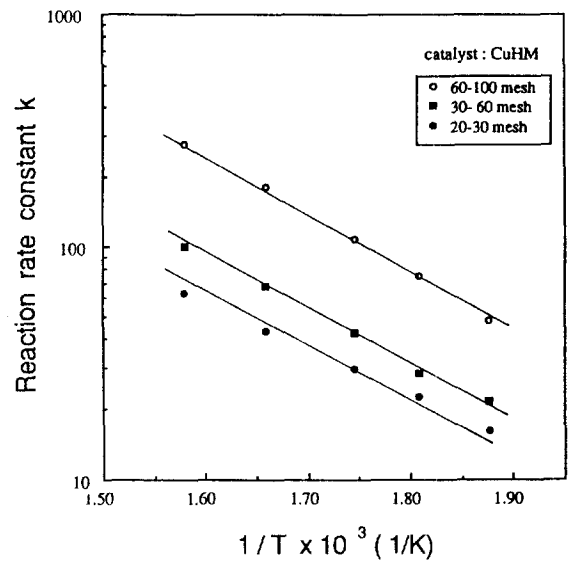
Fig. 9.  $K_E$  calculation for 20/30 mesh size of CuHM catalyst by PPR.Fig. 11.  $K_E$  calculation for 60/100 mesh size of CuHM catalyst by PPR.Fig. 10.  $K_E$  calculation for 30/60 mesh size of CuHM catalyst by PPR.

Fig. 12. Arrhenius plot for rate constants evaluated from PPR data.

mole과 거의 일치함을 알 수 있다. 즉, 유도된 모델에 의해  $k$  값을 계산하여 구한 활성화 에너지와 고정층 반응기로부터 계산한 것이 잘 일치한다. 또한 본 실험이 3가지의 다른 촉매크기와 반응기 길이 즉, 각기 3종류의 촉매크기와 1개부터 3개까지의 PPR cartridge가 반응기 공간속도 조절관점에서 사용되어 수행되었음에도 불구하고 유도된 모델에 대해 아주 좋은 결과를 보여주고 있다. 특히 같은 종류의 촉매를 크기에 따라 비교한 결과 공통의 활성화에너지를 가지나 반응속도상수의 크기는 각기 상이함을 알 수 있는데 이는 반응물이 촉매의 내부확산에 기인한 것으로 생각된다.

Table 1은 고정층 반응기에서의  $k$  값과 PPR에서의  $k$  값, 그리고 reaction rate parameter  $K_W$ 를 온도에 대해 비교한 것이다. 표에서 보는 바와 같이 PPR의  $k$  값은 고정층 반응기의  $k$  값에 40-50% 정도의 값을 갖는다. 이는 반응기 내부의 channeling과 촉매의 많은 양이 접착제에 의해 철망과 붙어 있어 실제 반응에 참여하는 촉매의 양이 감소함에 따른 영향으로 생각된다. 60/100 mesh 촉매를 사용한

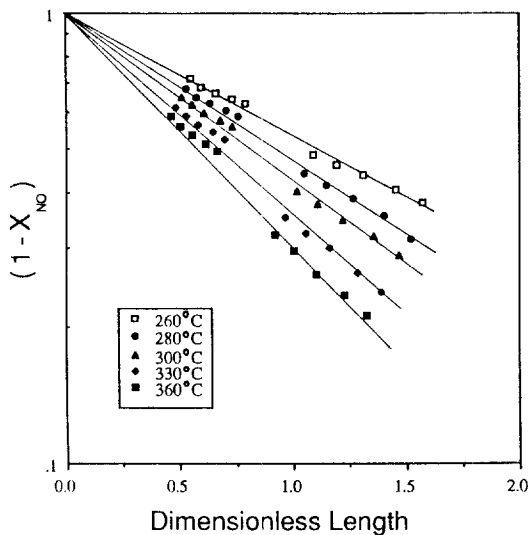
Table 1. Comparison of rate constants of CuHM catalyst for packed bed reactor and PPR-particle size effect

Temp. (°C)	Packed bed reactor (20/30 mesh)		20/30 mesh		30/60 mesh		60/100 mesh	
	$k$		$K_W$	$k$	$K_W$	$k$	$K_W$	$k$
260	38.60		0.391	16.02	0.405	21.53	0.356	47.61
280	59.12		0.517	22.61	0.53	28.35	0.526	75.06
300	88.55		0.642	29.78	0.71	42.78	0.711	107.89
330			0.862	43.37	1.02	67.17	1.093	181.2
360			1.134	62.56	1.398	100.0	1.536	276.6

반응기의 결과가 고정층 반응기(20/30 mesh 촉매 사용)의  $k$ 보다 큰 이유는 internal diffusion에 의한 영향으로 보여진다. 60/100 mesh 촉매를 고정층 반응기에서 실험상의 문제점인 심한 압력차로

**Table 2.** Comparison of rate constants of CuNZA catalysts for packed bed reactor and PPR-particle size effect

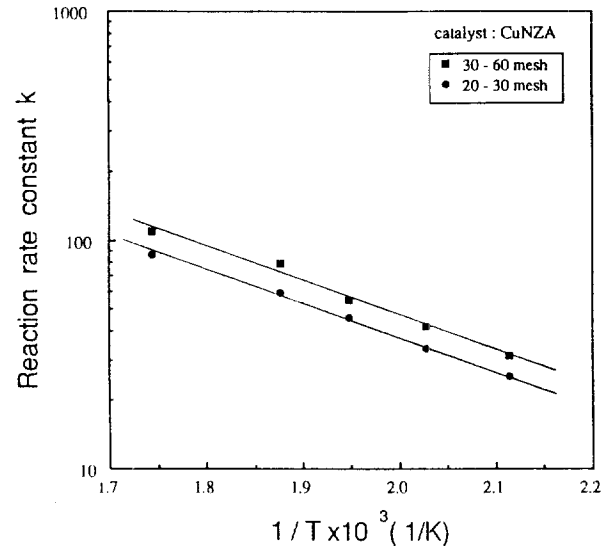
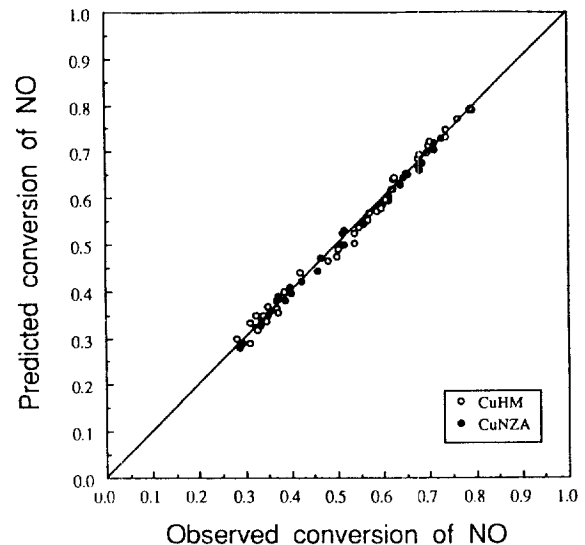
Temperature (°C)	Packed bed reactor (20/30 mesh)		20/30 mesh		30/60 mesh	
	k	$K_W$	k	$K_W$	k	
260	45.41	0.554	25.32	0.625	31.37	
280	61.63	0.679	33.46	0.783	41.92	
300	79.35	0.875	45.81	0.959	54.55	
330		1.123	58.43	1.241	79.30	
360		1.432	86.19	1.619	109.35	

**Fig. 13.**  $K_E$  calculation for 30/60 mesh size of CuNZA catalyst by PPR.

인하여 실험하지 못하여 그 이유를 밝히기에는 충분치 못하나 60/100 mesh 촉매를 사용한 PPR의 경우 반응기에 부착된 촉매의 양이 매우 적으나, 반응에 필요한 충분한 양이 PPR의 표면에 존재할 수 있고 반응기의 공간속도가 사용된 촉매량에 대해 환산되어졌기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 20/30 mesh와 30/60 mesh 촉매는 그 크기로 인해 너무 많은 양의 촉매가 PPR에 부착되어 상당량의 촉매 활성점이 반응에 참여하지 못하는 것으로 생각되어 진다. 그러므로 PPR에 사용되는 촉매의 크기는 작을수록 좋다. 그러나 입자의 크기가 너무 작으면(100/200 mesh) 오히려 반응 활성이 좋지 못하다는 보고[8]도 있으나 본 연구에서는 확인하지 못했다.

PPR을 설계하기 위해서 고정층 반응기의 결과를 직접 사용할 수가 있다면 여러 가지 면에서 편리할 것으로 생각된다. 특히 고정층 반응기에서 개발된 촉매를 사용하여 상업화된 PPR 공정의 촉매 활성을 예측하고 공정 설계에 이용할 수 있기 때문이다. 일정한 크기의 촉매를 고정층 반응기에서 측정된 반응속도 상수와 PPR에서의 반응속도 상수의 비를 이용하여 PPR상의 촉매표면 밀도를 측정하고, PPR사이의 간격 R로부터 NO<sub>x</sub> 전환율에 따른 반응기의 길이를 도출할 수 있다. 즉, 일단 k를 얻으면  $K_W$ 를 계산하고, 식 (6), (10)으로부터 반응기 길이, PPR 사이의 간격 R 등의 인자를 변화시켜 PPR을 설계할 수 있다.

CuNZA 촉매에 대해서 반응온도와 공간속도에 대해 알아보았는데 CuHM 촉매와 유사하게 반응온도가 증가함에 따라 NO의 전환율이 점진적으로 증가함을 볼 수 있고 공간속도가 증가함에 따

**Fig. 14.** Arrhenius plot for rate constants evaluated from PPR data.**Fig. 15.** Comparison of observed conversion with performance predicted by the derived model for CuHM and CuNZA catalysts.

라서 전환율이 감소한다. 여기서 공간속도의 변화는 CuHM 촉매에서와 마찬가지로 두 가지 요소에 의하여 조절되는데, 그 하나는 유량을 변화시켜 공간속도를 변화시키는 것이며, 둘째는 반응기의 길이의 변화에 따른 촉매량의 변화에 의한 공간속도의 변화이다. CuNZA도 CuHM에서와 같이 반응온도 400°C, 공간 속도 64,000 hr<sup>-1</sup>에서 85%의 NO를 제거할 수 있었다. Table 2는 CuNZA의 고정층 반응기와 PPR에서의 k값을 비교한 결과이다. 이 결과로부터 PPR의 설계를 이미 언급된 바와 같이 PPR에 의한 실험결과없이 고정층 반응기의 실험결과만 가지고 완성할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 13은 CuNZA 30/60 mesh 촉매에서의 본 연구에서 유도된 PPR 모델에 대한 적용성을 알아본 것으로 무차원 반응기 길이 x에 대한 ln(1 - X<sub>NO</sub>)를 도시한 것이다. CuHM에서와 마찬가지로 기울기로부터  $K_E$ 를 얻고, 식 (6)과 (10)으로부터  $K_W$ 를 계산하여 반응속도상수 k를 구할 수 있다. 20/30 mesh의 경우도 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 다시, 반응속도 상수 k를 온도의 역수에 대해 도시한

것이 Fig. 14이다. CuHM에서와 마찬가지로 입자크기가 크면  $k$  값이 작아짐을 볼 수 있고 온도의 역수에 선형적인 관계가 있음을 알 수 있다. CuNZA의 활성화 에너지는 8.4 kcal/mol로 CuHM에서와 유사하게 고정층 반응기에서의 결과 8.4 kcal/mole과 일치한다. 이 결과 역시 1개의 촉매 반응기의 결과가 아닌 촉매 반응기의 길이 및 연소가스 유입량으로부터 얻어진 것이다.

Fig. 15는 본 연구에서 유도된 모델에서 CuHM 및 CuNZA 촉매의 경우 계산한 NO의 전화율과 실험에 의해 실측한 NO의 전화율을 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 유도한 모델에 의해 계산한 NO의 전화율과 실측한 값이 아주 잘 맞는 것을 볼 수 있다. PPR의 공간속도를 실험상의 문제로 유량에 의해서만 변화시키지 못하고 촉매량에 의해서도 즉, 반응기 길이의 변화에도 불구하고, 실험의 결과가 본 연구에서 유도된 PPR의 수학적 모델의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 나아가서 본 연구에서 유도된 비교적 단순한 수학적 모델로부터 PPR의 설계를 할 수 있는 확신을 가질 수 있게 되었다.

## 5. 결 론

CuHM 촉매를 사용한 PPR 반응기에서 반응온도 400°C, 공간속도 약 190,000 hr<sup>-1</sup>에서 80%의 NO를 제거할 수 있으며 CuNZA 촉매도 반응온도 400°C, 공간속도 64,000 hr<sup>-1</sup>에서 85%의 NO를 제거할 수 있는 PPR 반응기에 사용될 수 있는 촉매임을 알았다. NO의 반응은 무차원 길이에 대해 1차로 표시되었고 촉매 입자의 크기가 작을수록 반응 활성이 우수하나 전체 NO의 제거율은 주로 반응기 길이와 유량에 의존하였다.

본 연구에서 유도된 수학적 모델이 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 그 이유는 PPR에서 계산한 활성화 에너지와 고정층 반응기에서 계산한 활성화 에너지가 거의 일치하였고 유도된 모델이 실험에 의한 NO 전화율을 잘 예측하기 때문이다. 그러나 유도된 모델이 촉매의 internal diffusion을 표현할 수 있도록 수정 보완이 필요할 것으로 생각된다.

## 사용기호

- A : species A, NO<sub>x</sub>  
 C : dimensionless concentration, C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub>  
 C<sub>A</sub> : concentration of species(NO<sub>x</sub>) [mol/cm<sup>3</sup>]  
 C<sub>b</sub> : concentration, bulk mean or mixing cup concentration [mol/cm<sup>3</sup>]  
 D<sub>h</sub> : hydraulic diameter [cm]  
 D<sub>AB</sub> : bulk diffusion coefficient [cm<sup>2</sup>/sec]  
 k : reaction rate constant [cm<sup>3</sup>/(mol sec)]  
 k<sub>m</sub> : mass transfer coefficient [cm/sec]  
 k<sub>s</sub> : surface rate constant [cm/sec]

- K<sub>E</sub> : effective reaction rate constant  
 K<sub>W</sub> : surface reaction rate parameter  
 L : reactor length [cm]  
 Nu : Nusselt number, local, R k<sub>m</sub>/D<sub>AB</sub>  
 Pe : Peclet number, Re Pr or Re Sc  
 R : half the gap between plates [cm]  
 Re : Reynolds number [D<sub>h</sub>Uρ/m]  
 Sc : Schmidt number [m/Dp]  
 R<sub>h</sub> : hydraulic radius [cm]  
 Sc : Schmidt number [m/Dp]  
 T : temperature [°C]  
 U : average velocity [cm/sec]  
 x : dimensionless axial coordinate  
 X<sub>NO</sub> : fractional conversion of Nitric oxide  
 y : dimensionless radial coordinate

## 그리스 문자

- λ : eigenvalue  
 ρ<sub>s</sub> : surface density [mol/cm<sup>2</sup>]  
 τ : space time [sec]

## 참고문헌

1. Bosch, H. and Janssen, F.: *Catal. Today*, **2**, 403(1987).
2. Young, L. C. and Finlayson, B. A.: *AIChE J.*, **22**, 331(1976).
3. Katzer, J. R., Heck, R. H. and Wei, J.: *AIChE J.*, **22**, 477(1976).
4. Lachman, I. M. and McNally, R. N.: *CEP*, 29(1985).
5. Eckmann, W. B.: Ph.D. Thesis, U. of Massachusetts(1979).
6. Carberry, J. J. and Smith, T. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 221 (1975).
7. Eng, C.: M.S. Thesis, U. of Massachusetts(1977).
8. Darian, S.: M.S. Thesis, U. of Massachusetts(1979).
9. Ganti, M. P.: Ph.D. Thesis, U. of Massachusetts(1980).
10. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, New York(1959).
11. Solbrig, C. W. and Gidaspow, D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **45**, 35 (1967).
12. Solbrig, C. W. and Gidaspow, D.: *AIChE J.*, **13**(2), 346(1967).
13. 심재호 : 석사학위논문, 한양대학교(1990).
14. Arpaci, V. S.: "Conduction Heat Transfer", Addison-Wesley Publishing Company(1966).
15. 황웅천, 남인식, 김영걸 : *화학공학*, **28**(1), 104(1990).
16. Nam, I.-S.: Ph.D. Thesis, U. of Massachusetts(1983).
17. Nam, I.-S., Eldridge, J. W. and Kittrel, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 123(1986).
18. Wong, W. C. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 179(1986).