

## 구리이온이 교환된 모더나이트형 제올라이트 촉매상에 암모니아에 의한 질소산화물 제거반응의 속도식 연구

정창모\* · 최 훈\*\* · 추수태 · 남인식† · 김영걸

포항공과대학교 화학공학과 환경공학부/산업과학기술연구소 환경촉매팀  
(1996년 4월 26일 접수, 1996년 7월 12일 채택)

## A Kinetic Study for Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over Cu-exchanged Modernite Type Zeolite Catalyst

Chang-Mo Chung\*, Hoon Choi\*\*, Soo-Tae Choo, In-Sik Nam† and Young Gul Kim

Dept. of Chem. Eng., School of Environmental Engineering, Pohang University of Science & Technology(POSTECH)/  
Environmental Catalysis Team, Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST), P.O. Box 125, Pohang, Korea  
(Received 26 April 1996; accepted 12 July 1996)

### 요 약

SCR기술의 촉매로 사용되는 CuHM촉매에 대한 반응속도론적 연구를 연속식 고정층 반응기에서 수행하고 Hougen-Watson 방법론에 의해 반응 mechanism과 반응속도식이 유도되었다. NO와 암모니아가 서로 다른 활성점에 흡착하여 반응한다는 dual site catalysis LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) model을 제안하였고, 반응기 공간속도 (168,000-431,000 hr<sup>-1</sup>)와 온도(150-500°C)에 대해 모델의 예측성을 확인하였으며, 이를 통하여 model이 SCR반응의 전형적인 현상인 온도에 따른 NO전환율의 최고치 현상을 잘 표현함을 알 수 있었다. 이러한 SCR반응온도에 따른 NO전환율의 최고치는 NO환원반응의 활성화에너지가 약 14 kcal/mol이고 암모니아 산화반응에 대한 활성화에너지는 NO 환원반응의 약 3배의 값을 가짐으로써 설명되었다. 또한 NO와 암모니아의 공급비의 변화에 대한 NO와 암모니아의 전환율도 예측할 수 있었다.

**Abstract**—A kinetic study for SCR(Selective Catalytic Reduction) of NO by NH<sub>3</sub> over copper exchanged modernite type zeolite catalyst has been made in a fixed-bed flow reactor based upon Hougen-Watson formalism. A dual site catalysis LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) model, represented by two primary reactions which are NO reduction and NH<sub>3</sub> oxidation reactions, was derived. The model well predicted the experimental data with appropriate activation and adsorption energies within the range of experimental condition which are T=150-500°C, space velocity=168,000-431,000 hr<sup>-1</sup>. The activation energy of NH<sub>3</sub> oxidation has been found to be three times greater than that of the NO reduction, 14 kcal/mole. As a result, the model is able to describe the maximum conversion of NO which is typical for SCR reaction. Furthermore, the model is capable of predicting the effect of NO/NH<sub>3</sub> feed ratio on NO removal activity.

**Key words:** NO, SCR, Mordenite, Kinetic, LHHW

### 1. 서 론

대기오염 물질인 NO<sub>x</sub>의 제거 기술로 가장 널리 사용되고 있는 Selective Catalytic Reduction(SCR) 기술은 촉매상에서 환원제인 NH<sub>3</sub>를 이용하여 NO<sub>x</sub>를 무해한 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해하여 제거하는 기술이다[1]. 이 기술을 실제 상업화공정에 적용하기 위해서는 환원제로 사용하는 NH<sub>3</sub> 자체가 2차적 오염을 일으킬 수 있는 환경오염 물질이기 때문에 사용된 NH<sub>3</sub>가 모두 반응에 참여할 수 있도록 NO/NH<sub>3</sub>의 공급비를 정확히 예측해야 한다는 조건이 따르게 될 뿐만 아니라,

고온에서는 일반적으로 NH<sub>3</sub> 자신의 산화반응이 일어나 NO 환원반응과 서로 경쟁적으로 반응하기 때문에 온도에 따른 NO의 전환율이 최고치를 갖는 현상을 보이게 된다. 따라서 이러한 현상을 표현할 수 있는 반응속도식 유도가 반응기 설계시에 절실히 필요하나 기존에 제시된 속도식은 각각의 촉매에 대해 주로 낮은 반응온도영역에서 연구되어져 왔다. 저온영역에서만 많은 연구가 이루어진 이유 중의 하나는 고온(400°C 이상)에서는 암모니아 자신의 산화반응으로 전체적인 NO전환율이 감소하는 현상이 일어나기 때문에 암모니아의 산화반응이 고려되어야만 넓은 범위의 반응온도 영역에서 유효한 반응속도식이 유도될 수 있기 때문으로 생각된다. 이와같이 SCR 연구가 현재까지 매우 부진한 이유는 ppm수준의 암모니아를

현주소: \*한화그룹종합연구소 환경기술센터, \*\*삼성종합기술원 에너지환경연구실

연속적으로 측정하는 것이 상당히 어려운 문제였기 때문에 생략되며 이 사실이 SCR반응이 주로 고온(400°C 부근)에서 수행됨에도 불구하고 고온영역에서의 정량적 연구가 흔치 않은 이유 중의 하나이다.

기존의 SCR촉매에 대한 반응속도론적 연구들을 살펴보면 Otto[2, 3] 등은  $Al_2O_3$ 에 담지된 Pt, Ru 위에 암모니아가 흡착을 일으키고 그 위에 NO가 흡착 및 반응한다는 것을 밝혔으며, Bauerle[4] 등은  $Al_2O_3$ 에 담지된 여러 귀금속 촉매(Pt, Pd, Ru, Rh)에 대해 이 반응메카니즘을 연구 확인하였다. 이러한 메카니즘을 바탕으로 Takoudis와 Schmidt[5]는 200-1000°C의 온도 범위와 25-130 Pa의 낮은 압력범위에서 single LHHW model을 적용한 반응속도식을 유도하였다. 그러나 이 식은 반응온도에 대한 NO전환율이 최고치를 나타내는 현상을 설명하기에는 미흡한 점이 많고 설명되어지지 않는다. Kato 등[6]은 iron oxide-titanium oxide 촉매에 대해서 반응메카니즘을 제시하였는데, NO-NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>계에서는 과잉산소의 존재하에서 반응메카니즘을 설명하였고, 다른 하나는 NO-NO<sub>2</sub> 등물 반응계에 적용되는 메카니즘을 제시하여 이 두 가지 반응메카니즘을 연관지어 설명하였다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 촉매는 저온에서 높은 활성을 보이고 SO<sub>2</sub>의 활성저하 현상에 강하기 때문에 SCR기술에서 많은 연구자들에 의해 연구되어지고 있고, 이미 상업화에 성공한 촉매 중의 하나이다. Takagi 등[7]은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 10,000 ppm 이상의 NO 및 암모니아 농도에서 반응 메카니즘을 제시하였다. 그들의 메카니즘은 IR study를 통하여 NO와 암모니아 모두가 촉매표면에 흡착된다는 사실에 착안한 것으로 NO와 암모니아가 같은 촉매활성점에 흡착될 경우와 서로 다른 촉매활성점에 흡착될 경우의 두 가지 반응속도식의 유도가 가능하다. 즉, 전자는 두 개의 같은 촉매 site가 NO나 NH<sub>3</sub>를 흡착하는 dual site LHHW model이고, 후자는 두 개의 다른 촉매 site가 NO나 NH<sub>3</sub>를 각각 흡착하여 반응하는 dual site catalysis LHHW model이 유도될 수 있다[8]. 이와는 대조적으로 Miyamoto 등[9]은 1,000 ppm 이하의 NO와 암모니아 농도에서 암모니아만이 촉매표면에 흡착하고 NO는 흡착된 암모니아와 bulk 상태에서 반응한다는 Eley-Rideal 메카니즘을 제시하였다. 그러나 이와 같은 메카니즘들에 따르는 속도론적 고찰은 저온 영역에서는 좋은 결과를 나타내지만 NO 전환율의 최고치를 포함하는 보다 넓은 온도 범위에 적용은 ppm 수준의 암모니아 측정의 어려움 때문에 불가능하였다.

한편, Nam 등[10]은 two parameter model을 이용하여 200-500°C의 온도범위에 적용할 수 있는 속도식을 NO환원반응과 암모니아의 산화반응의 두 가지 중요한 반응으로부터 유도하였다. 이 속도식은 NO환원반응의 활성화에너지가 암모니아 산화반응의 활성화에너지의 4배 이상인 것으로서 반응온도에 따른 전환율의 최고치를 잘 설명해 주고 있으나 반응 메카니즘이 고려되지 않은 실험적인 모델로서 실험값을 잘 표현하였지만 NO, 분석기를 이용한 암모니아의 측정과 Kitagawa test tube를 이용한 암모니아 농도곡선 등 반응전후의 ppm 수준의 암모니아 측정에 상당한 어려움이 있었다.

CuNaY 촉매상에서는 tetra-ammine copper(II) 화합물이 반응의 중간체 역할을 하여 NO에 대해 1차이고, 암모니아에 대해 0차임이 NO전환율의 최고치를 포함하지 않는 저온영역에서 알려져 있다[11]. Mordenite형의 경우도 Y형과 유사하게 실험식에 의해 NO에 대해 1차식으로 그리고 암모니아에 대해서 0차식으로 암모니아의 산화반응이 고려되지 않는 저온영역의 반응온도에서 관찰되어졌다. 구리이온이 교환된 mordenite의 경우 Nam 등[12]에 의해 자세하게 연구되어졌으며 구리이온이 교환되지 않은 경우 역시 상당한 NO 제거활성을 보여주고 있는데 이는 Brønsted 산점이 이와 관련된 것으로 보고하였다.

이제까지 제안된 여러 반응속도식들이 암모니아의 산화반응을 고

려치 않고 저온영역에서만 이루어진 이유는 ppm수준의 암모니아를 연속적으로 정확히 측정하는데 많은 어려움이 있었음에 기인한다. 이에 본 연구에서는 고정원에서 발생하는 NO<sub>x</sub>를 제거하는 기술 중 가장 유망한 것으로 알려진 SCR반응에서 주반응물인 NO와 NH<sub>3</sub>를 ppm수준에서 보다 정확하게 측정하여 상업화 반응기 설계 및 조업 조건 설정에 결정적인 정보를 제공할 수 있는 반응속도식 유도, 암모니아의 산화반응을 고려하여 NO전환율의 최고치를 포함하는 넓은 반응온도 영역에 적용될 수 있는 보다 일반적인 속도식을 유도하여 실험적 결과와 비교 검토하였으며 이 반응속도식은 상업화 반응기 설계에 핵심적인 역할을 할 것으로 생각된다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매제조

Large Pore(LP) Mordenite인 Norton Co.의 Zeolon 900Na(NaM, 20-30 mesh)를 모촉매로 하여 NH<sub>4</sub>Cl 용액으로 90°C에서 Na<sup>+</sup>를 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>로 이온교환하였고, 교환된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온을 Cu<sup>2+</sup>로 이온교환하였으며 그 교환 정도는 이온교환 시간과 농도를 달리하여 조절하였다. 그 구체적인 방법은 정[8]에 의해 자세히 설명되어졌다. 이러한 과정을 통해 구리이온의 함량이 2.9 wt%인 CuHM 촉매를 제조하였다.

### 2-2. 실험장치 및 실험방법

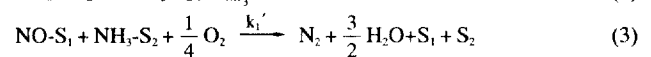
반응 실험장치는 이미 황 등[13]에 의하여 자세히 설명된 연속식 고정층 반응기를 사용하였다. 실험방법 및 과정 역시 황 등[13]에서 볼 수 있다.

반응전후의 가스 분석은 NO농도의 경우 Thermo Electron Co.의 10AR chemiluminescent NO/NO<sub>x</sub> analyzer를 이용하여 반응전의 농도와 반응후의 농도를 연속적으로 측정하였으며, 환원제로 사용하는 암모니아의 농도는 Analytical Development Co.(AD1440/A-18101)의 nondispersive IR(NDIR) type NH<sub>3</sub> analyzer를 사용하여 ppm수준의 암모니아를 NO측정과 동일한 방법으로 연속적으로 측정하였다. 이들 두 분석장치는 실험시작 전후에 MFC에 의하여 조절 혼합된 가스에 의해 장치보정을 행하여 ppm수준의 농도를 측정하는데 보다 정확한 실험치를 얻고자 하였다. 또한 반응배기가스 중에 포함된 물이 NH<sub>3</sub> 분석기에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 건조공기로 희석하여 NH<sub>3</sub> 농도를 측정하기도 하였다.

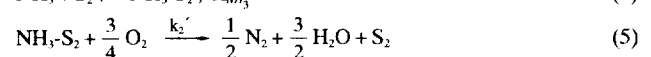
## 3. 수학적 모델

본 연구에서는 최[14]에 의해 이미 보고된 NO와 암모니아가 서로 각기 다른 활성점에 흡착하여 반응을 일으킨다는 CuHM 촉매의 TPD 연구를 통하여 다음과 같은 dual site catalysis LHHW model을 제안하였다.

### NO Reduction



### NH<sub>3</sub> Oxidation



위의 반응 mechanism은 촉매 표면상의 산소의 흡착이 NO나 NH<sub>3</sub>에 비해 매우 미약함이 TPD실험에 의해 확인되어져 식 (3)과 (5)와 같은 표면반응을 가정할 수 있었다. 물론 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 흡착 역시 무시되어지고 활성점은 즉시 재생되어진다고 가정하였다.

Dual site catalysis mechanism 외에도 다른 반응 mechanism을 가정할 수도 있으나 본 연구에서는 촉매 표면에 흡착되는 반응물 및 생성물의 TPD 실험결과로부터 가정된 것이 기존의 연구들과 차별화될 수 있는 점으로 생각된다. 이상과 같은 반응 mechanism으로부터 촉매 표면 반응이 전 반응 과정의 율속 단계로 가정하여 다음과 같은 반응속도식을 유도하였다.

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = - \frac{k_1 C_{NO} C_{NH_3}}{(1 + K_{NO} C_{NO})(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{NH_3}}{d\tau} = - \frac{k_1 C_{NO} C_{NH_3}}{(1 + K_{NO} C_{NO})(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})} - \frac{k_2 C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} C_{NH_3}} \quad (7)$$

이로부터 본 반응계는 2개의 비선형 1차 연립방정식으로 표현할 수 있고 반응속도식에 나타난 parameter값만 결정된다면 공간속도에 따른 반응활성을 예측할 수 있게 된다. 식 (6)과 (7)의 parameter는 속도식으로부터 계산되는 각 성분의 전환율과 실험에 의해 구해진 전환율과의 차이의 합을 최소화하는 nonlinear regression을 통해 식 (8)과 같이 목적함수를 최소화하는 방법으로 계산할 수 있다.

$$\text{Minimize } \sum_{i=1}^n (X_i^{exp} - X_i^{cal})^2 \quad (8)$$

이러한 목적함수의 최소화에 사용된 regression routine은 Marquardt compromise[15]를 적용하였고 NO와 암모니아의 전환율을 계산하기 위한 미분방정식의 해는 stiff한 nonlinear함수에 적용이 용이하도록 step size control routine이 포함된 Gear 방법을 사용하였다. 이들 routine은 모두 IMSL(International Mathematical and Statistical Library)의 subroutine들을 사용하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

앞서 유도된 반응속도식의 적용에 앞서 본 연구에서 유도된 반응속도식의 실험적 고증을 위한 실험값들이 촉매의 external diffusion 영향을 알아보기 위하여 반응기 공간속도를 일정하게 유지하면서 촉매의 양을 변화시켜 NO전환율을 관찰하였다. 본 연구에서 반응기 공간속도는 반응기에 공급되는 가스유량을 반응기내에 촉매가 차지하는 부피로 나누어서 계산되었다. 사용된 촉매의 양은 1g, 0.75g, 그리고 0.5g으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 반응가스의 channeling 현상을 방지하기 위하여 1g 이하의 촉매를 사용한 경우에는 1g의 촉매가 차지하는 반응기내의 부피를 유지하기 위해 촉매크기와 같은 20-30 mesh 크기의 glass bead를 충전하여 사용하였다. Fig. 1은 반응기 공간속도를 일정하게 유지시키면서 촉매의 양을 변화시킬 때의 온도에 따른 NO의 전환율을 보여주고 있는데 이와 같이 촉매의 양의 변화에도 불구하고 같은 공간속도에서는 온도에 따라 거의 일정한 전환율을 유지하는 결과로부터 본 실험의 범위내에서는 external diffusion을 무시할 수 있음을 알 수 있었다. Mear's criteria에 의한 external diffusion 역시 무시할 수 있었음을 확인하였다[16]. 한편, internal diffusion은 촉매의 입자크기가 작은 경우(<60 mesh) 높은 반응기 압력차로 인해 고정층 반응기 상에서는 정확한 실험이 어려웠다. 하지만 본 연구에서 사용된 20/30 mesh의 particle size를 갖는 촉매의 경우 effectiveness factor가 0.9 이상으로 internal diffusion의 영향은 거의 무시할 수 있었다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 유도된 반응속도식의 실험적 검증을 위한 촉매활성 실험결과

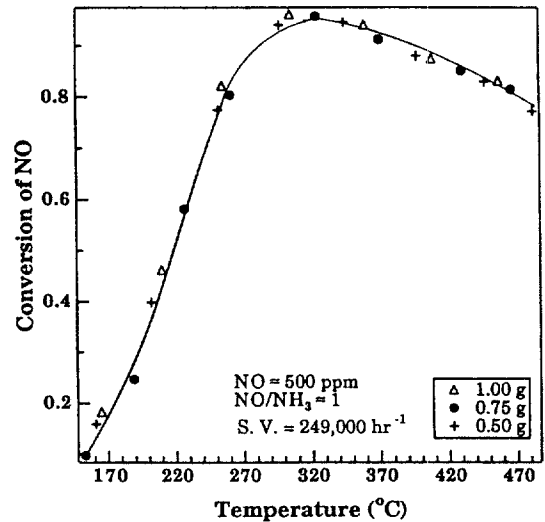


Fig. 1. Confirmation of external diffusion for CuHM catalyst.

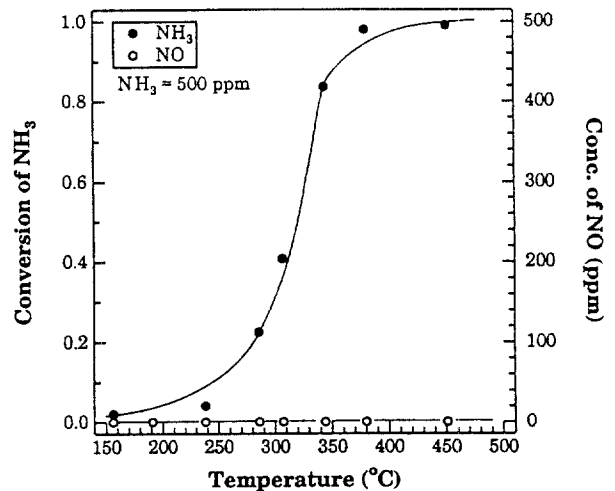


Fig. 2. NH<sub>3</sub> oxidation for CuHM catalyst at S.V.=143,800 hr<sup>-1</sup>.

는 순수한 촉매의 활성임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 NO의 주입없이 암모니아 500 ppm을 반응기에 주입하였을 경우 공간속도 143,800 hr<sup>-1</sup>에서 온도에 따른 암모니아의 전환율과 NO의 생성량의 변화를 보여주고 있는데 암모니아의 산화반응은 온도가 증가함에 따라 거의 변화를 보이지 않다가 300°C 부근에서 급격히 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Nam 등[10]에 의해 제시된 바와 같이 암모니아의 산화반응은 저온 영역에서는 상대적으로 NO환원반응보다 큰 암모니아 산화반응의 활성화에너지에 기인한 것으로 생각되며 이 현상은 암모니아 산화 반응성이 미미하다가 어느 반응온도에 이르러서는 급격히 그 활성이 증가함을 알 수 있다. 또한 암모니아의 산화반응에 의한 NO의 생성을 관찰한 결과 암모니아의 전환율이 거의 100%에 가까워짐에도 불구하고 NO의 생성은 관찰되지 않았다. 암모니아가 N<sub>2</sub>O로 전환되는 가능성에 대해서는 Quadrupole Mass Spectrometer를 통하여 관찰한 결과 암모니아의 전환율이 거의 100%임에도 불구하고 질소외에 다른 질소화합물의 형성 가능성은 거의 없었다. 이로써 본 연구에 사용되어진 CuHM 촉매는 식 (5)와 같이 암모니아 산화반응에 의해 질소로 전환되거나 생성 즉시 암모니아에 의해 NO제거반응에 의해 소멸되어짐

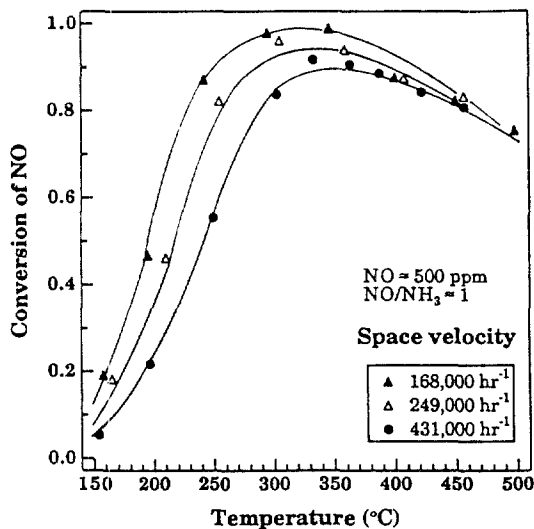


Fig. 3. Effect of reactor space velocities on NO conversion for CuHM (NO/NH<sub>3</sub> feed ratio=1, S.V.=168,000 hr<sup>-1</sup>, 249,000 hr<sup>-1</sup>, 431,000 hr<sup>-1</sup>).

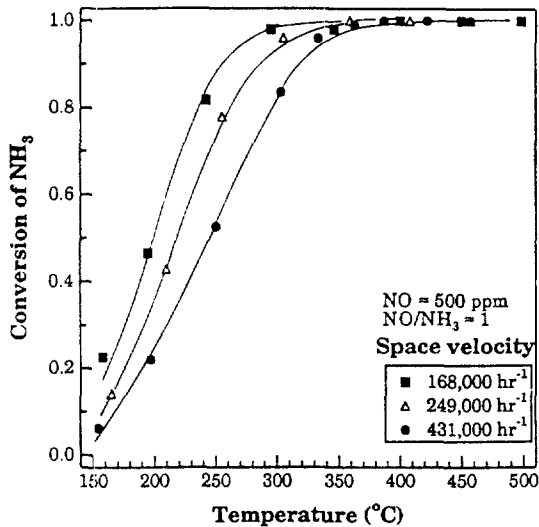


Fig. 4. Effect of reactor space velocities on NH<sub>3</sub> conversion for CuHM (NO/NH<sub>3</sub> feed ratio=1, S.V.=168,000 hr<sup>-1</sup>, 249,000 hr<sup>-1</sup>, 431,000 hr<sup>-1</sup>).

을 알 수 있다.

168,000 hr<sup>-1</sup>에서 527,000 hr<sup>-1</sup>까지의 반응기 공간속도와 150-500 °C의 반응온도 범위내에서 촉매의 활성변화를 관찰하였다. Fig. 3은 CuHM 촉매상에서 세 가지 공간속도에서 NO 전환율의 변화를 관찰한 것인데 공간속도 168,000 hr<sup>-1</sup>에서는 250°C 부근에서 거의 90% 이상의 NO제거활성을 보이고 공간속도 431,000 hr<sup>-1</sup> 경우는 250°C에서 약 55%의 제거활성을 보이지만 300°C 이상이 되면 80% 이상의 NO전환율을 보이고 있다. 이러한 반응기 공간속도에 따른 촉매 활성의 변화는 반응속도식 유도의 실험적 검증을 위해서 없어서는 안될 중요한 실험결과이다. 또한 Fig. 3에서 보는 바와 같이 NO의 전환율이 본 실험의 범위내에서 대부분의 SCR 촉매들이 갖는 특징적인 현상인 온도에 따라 최고치를 보여줄을 알 수 있다. 이러한 현상은 이미 언급한 바와 같이 암모니아의 산화반응이 반응온도의 증가로 말미암아 고온에서 NO환원반응과 서로 경쟁적으로 일어나는 현상에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 반응기 공간속도가 증가함

Table 1. The kinetic parameters calculated from the model developed for CuHM catalyst

$k_1 = 2.66 \times 10^{16} \exp(-7818.2/T(K))$
$k_2 = 5.70 \times 10^{15} \exp(-21166/T(K))$
$K_{NO} = 4.25 \times 10^5 \exp(5511.1/T(K))$
$K_{NH_3} = 2.44 \times 10^3 \exp(6588.1/T(K))$

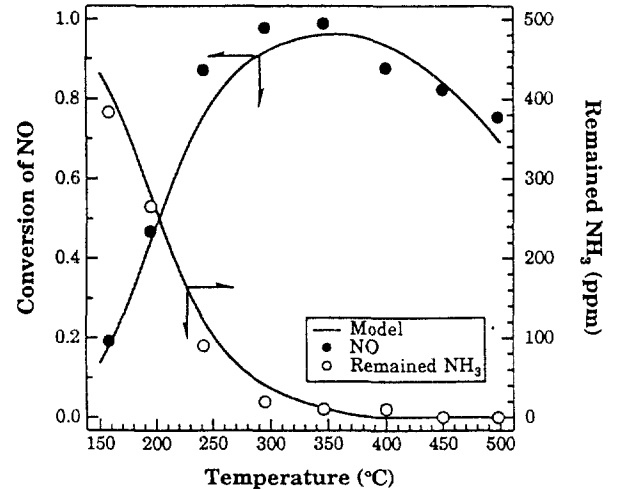


Fig. 5. Comparison of the prediction of the model with the experimental data for CuHM (S.V.=168,000 hr<sup>-1</sup> and NO/NH<sub>3</sub> feed ratio=1).

에 따라 반응가스가 촉매와 접촉하는 시간이 짧아져 그만큼 반응이 덜 일어나게 되기 때문이다.

나아가서 NO 전환율의 최고치가 반응기 공간속도가 증가하면서 전환율이 감소하는데 이는 모든 SCR 촉매의 일반적인 현상으로 공간속도가 증감함에 따라 높은 반응 온도로 이동하는 현상으로써 이 역시 암모니아 산화반응이 공간속도의 증가에 따라 완화된다고 생각된다. 한 가지 특이한 현상은 NO전환율의 최고치를 보이는 반응온도 이상에서는 반응기 공간속도에 따라 거의 영향을 받지 않고 일정하게 NO전환율이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 암모니아 산화반응이 반응기 공간속도보다는 반응온도에 매우 민감하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 4의 암모니아의 공간속도에 따른 전환율도 NO의 전환율과 마찬가지로 공간속도가 증가함에 따라 전환율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 암모니아의 소비는 저온에서는 NO환원반응으로 고온에서는 암모니아 자신의 산화반응과 NO환원반응으로 인해 소비되므로 400°C 이상에서는 전환율이 100%에 접근함을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 식 (6)과 (7)에 포함된 반응속도상수 및 흡착상수를 식 (8)에 의해 계산한 결과를 Table 1에서 볼 수 있다.

반응계의 거동을 표현하는 반응속도식으로부터 실험 data와 model로부터의 계산값에 대한 비교를 CuHM촉매에 대하여 각각의 반응온도에 따른 전환율을 공간속도에 따라 고찰하였다. Fig. 5와 6은 각각의 반응기 공간속도에 따라 반응 온도에 대한 NO전환율을 실험값과 본 연구에서 유도된 속도식에 의한 예측값을 동시에 나타낸 것으로 부호는 실험값이고 실선은 모델을 통한 계산값이다. 이 결과로부터 반응온도에 따른 NO의 전환율을 유도된 반응속도식이 잘 표현함을 알 수 있다. 특히, 온도에 따른 NO전환율의 최고치를 아주 잘 표현하는 것을 알 수 있다. 아울러 Fig. 5와 6에서는 반응온도에 따른 암모니아 잔류량을 보여주고 있는데 400°C 이상의 고온에서는

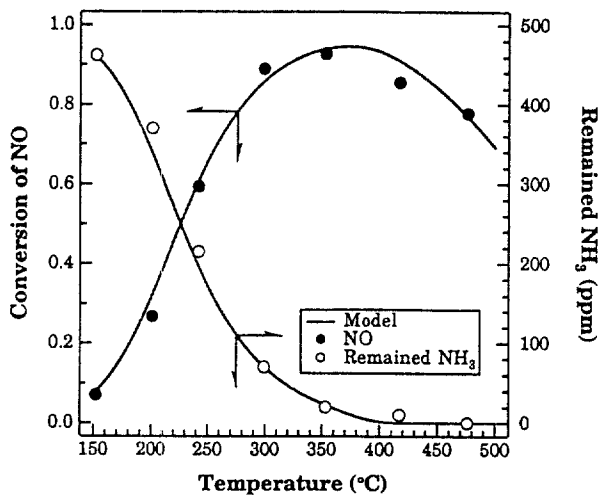


Fig. 6. Comparison of the prediction of the model with the experimental data for CuHM (S.V.=336,000 hr<sup>-1</sup> and NO/NH<sub>3</sub> feed ratio=1).

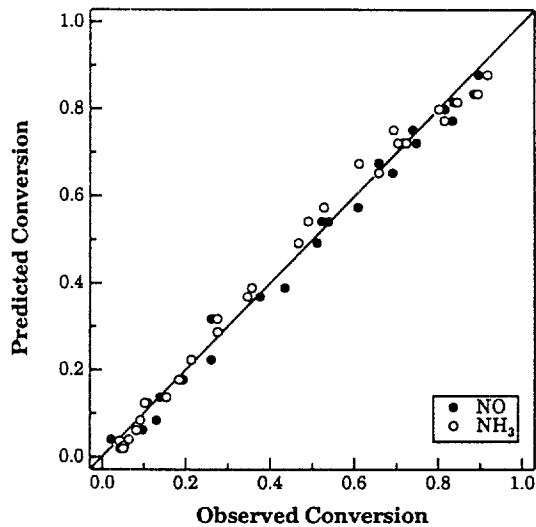


Fig. 7. Comparison of predicted and observed NO and NH<sub>3</sub> conversions for CuHM catalyst.

암모니아의 slip이 10 ppm 미만의 거의 무시할 수 있음을 보여주고 있으며 이는 환원제로 사용하는 암모니아의 2차적 오염을 방지할 수 있는 촉매의 선정에 본 연구에 사용되었던 촉매가 좋은 경향을 보여 준다고 할 수 있다. Fig. 7은 NO와 NH<sub>3</sub>의 전환율을 본 연구에서 유도된 반응속도식으로부터 계산하고 이를 실험값과 비교하여 나타내었는데 전환율의 전구간에 대해 45° 선상에 집중분포됨을 볼 수 있었고 이로부터 제안된 모델의 정확성을 다시한번 확인할 수 있었다.

이와 같이 본 연구에 의해 제안된 반응속도의 NO에 대한 암모니아의 공급비 변화에 대한 예측여부를 알아보는 것은 SCR반응에 의한 NH<sub>3</sub> slip을 예측할 수 있다는 의미에서 매우 중요한 것으로 생각된다. Fig. 8은 온도에 대한 NO와 암모니아의 전환율이 반응기의 NO/NH<sub>3</sub> 공급비가 변화할 때의 모델의 예측성을 보여주는 결과이다. 공간속도 168,000 hr<sup>-1</sup>에서 NO를 350 ppm, 암모니아를 500 ppm 공급했을 경우에는 NO의 전환율은 유도된 반응속도식이 아주 잘 표현함을 알 수 있으나 암모니아에 대한 전환율은 반응온도 300°C에서 완만한 기울기로 예측함을 볼 수 있다. 이는 300°C 이하의 저온

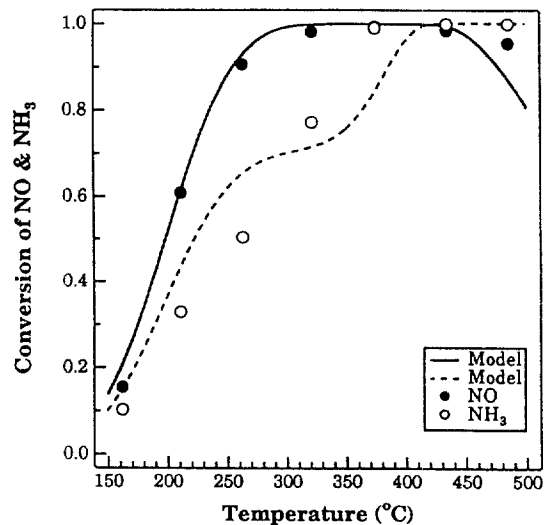


Fig. 8. The prediction of the experimental data by the model (NO=350 ppm, NH<sub>3</sub>=500 ppm, NO/NH<sub>3</sub> feed ratio=0.7 S.V.=168,000 hr<sup>-1</sup>).

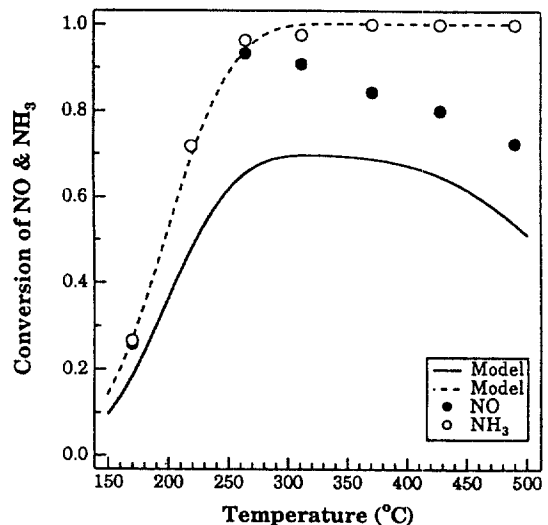


Fig. 9. The prediction of the experimental data by the model (NO=350 ppm, NH<sub>3</sub>=500 ppm, NO/NH<sub>3</sub> feed ratio=1.43 S.V.=168,000 hr<sup>-1</sup>).

영역에서는 단순히 암모니아의 소비가 NO의 환원반응에 의해서만 소비되면서 촉매 표면에 잔류한 NO가 없는 경우 어느 정도 암모니아 전환율이 변화를 보이지 않다가 반응 온도가 증가됨에 따라 암모니아의 산화반응이 활성화되면서 다시 전환율이 급증하는 것으로 보인다. 실험값 또한 이와 비슷한 양상을 보이고 있다.

Fig. 9는 암모니아의 공급량을 NO의 공급량보다 낮게 반응기에 주입하였을 때의 실험값과 예측값에 대한 비교를 한 결과로써 암모니아의 전환율에 대한 예측성이 NO에 대한 예측성보다 훨씬 우수함을 알 수 있다. 그러나 NO에 대한 전환율의 예측성도 암모니아에 대한 예측성보다는 비교적 못하지만 그 전체적인 경향은 어느 정도 표현하고 있음을 알 수 있다. 이상의 NO와 암모니아의 공급 농도를 500 ppm에 고정하여 실험한 결과로부터 얻어진 반응상수  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_w$  및  $k_{NH_3}$ 와 유도된 반응속도식을 이용하여 NO와 암모니아의 공급비를 조절한 실험결과를 예측할 수 있었으며 그 전반적인 경향을 알 수 있었다. 물론 NO/NH<sub>3</sub> 공급비를 조절한 실험결과로부터 반응속

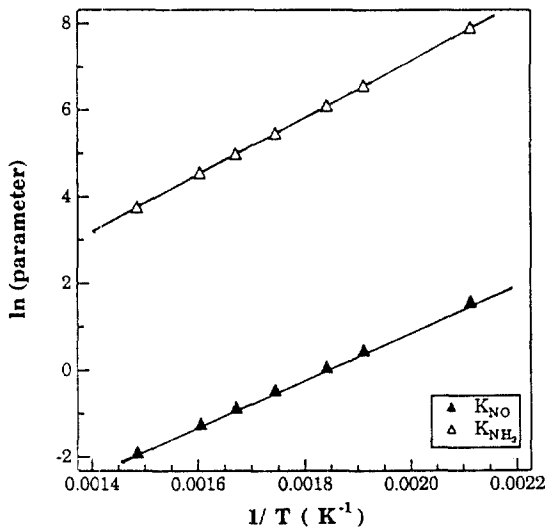


Fig. 10. Temperature dependence of equilibrium constants for the dual site catalysts LHHW model.

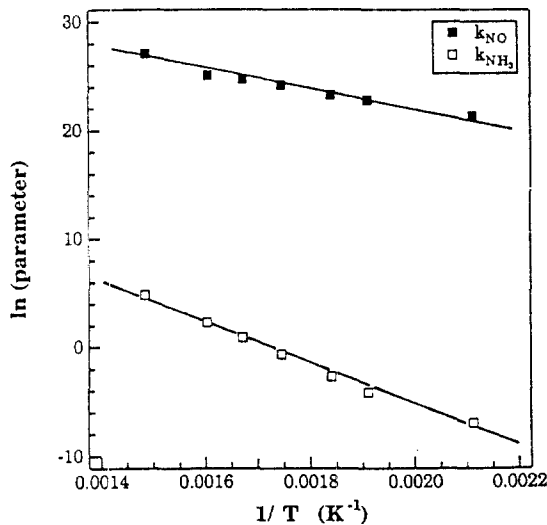


Fig. 11. Temperature dependence of rate constants for the dual site catalysts LHHW model.

도식의 상수를 계산하여 NO/NH<sub>3</sub> 공급비에 대한 NO 및 NH<sub>3</sub>의 전환율을 계산하면 Fig. 8과 9보다는 월등한 속도식의 예측성을 가질 수 있었다. 이러한 예측성은 촉매의 고유한 상수로 생각되어지는 반응 및 흡착 상수의 변화가 반응 조건에 따라 크게 의존해야 되는 문제점이 있다.

이와 같은 결과는 본 연구에 의해 유도된 dual site catalysis LHHW model이 실험값을 아주 잘 예측함으로써 반응속도론적 증명이 이루어졌다고 생각되어지며 더구나 NO와 암모니아의 흡착과 탈착에 대한 정보를 알 수 있는 평형상수의 고찰을 통하여 유도된 반응속도식과 반응메카니즘과의 일치를 확인할 수 있었다. 즉, Fig. 10에서 볼 수 있듯이 암모니아에 대한 흡착 평형상수가 전 실험온도 범위에서 NO의 그것보다 월등함을 알 수 있다. 이러한 사실을 최[14]에 의한 TPD 연구에서 관찰했듯이 암모니아의 탈착량이 NO에 비해 상당히 큼을 통하여 본 연구에 산출된 parameter에 대한 신뢰성을 더 확실하게 해준다고 볼 수 있다. 한편 산출된 반응속도상수와 비교를 통하여 반응온도에 따른 NO전환율의 최고치를 설명할 수 있었다.

본 연구에서 수행된 반응온도 범위에서 NO의 전환율이 최고치를 갖는 현상을 보이는 CuHM 촉매의 경우 산출된 반응속도상수의 활성화에너지는 NO환원반응의 경우 Fig. 11에서 볼 수 있듯이 약 14 kcal/mol의 값을 가지고 암모니아 산화반응의 경우는 NO환원반응의 활성화에너지보다 약 3배의 값을 가짐으로써 암모니아의 산화반응이 저온영역에서는 암모니아의 소비에 거의 영향을 미치지 못하지만 고온(400°C 이상)으로 갈수록 암모니아의 산화반응이 점점 중요하게 되어 NO환원반응과 경쟁적으로 반응을 일으켜 암모니아의 소비가 NO환원반응과 암모니아의 산화반응의 두 반응에 의해 이루어지므로 NO의 전환율이 감소하게 됨을 알 수 있고 이러한 사실이 SCR촉매의 전형적인 현상인 반응온도에 따른 NO전환율의 최고치를 잘 설명할 수 있다. 또한 NO환원반응에 대한 활성화에너지가 이미 동일한 촉매상에서 저온영역만이 고려된 NO에 대한 1차 반응속도식에서 고찰[13, 17]된 활성화에너지인 10 kcal/mol과 비교하여 볼 때 유사한 결과라고 볼 수 있어 산출된 반응속도상수의 신뢰성을 다시 한번 확인할 수 있다.

## 5. 결 론

SCR기술의 촉매로 사용되는 CuHM촉매에 대한 반응속도론적 연구를 실험적 검증에 의한 반응 mechanism에 따른 반응속도식 유도를 통하여 수행하였다. 유도된 반응속도식이 SCR반응의 넓은 반응온도 영역에서 NO 및 NH<sub>3</sub> 전환율을 잘 표현할 뿐만 아니라 결정된 반응속도상수로부터 NO 환원반응의 활성화에너지가 약 14 kcal/mol이고 암모니아 산화반응에 대한 활성화에너지는 NO환원반응의 약 3배의 값을 가져 반응온도에 따른 NO전환율의 최고치를 설명할 수 있었다. 결정된 평형상수 또한 전 실험온도범위에서 암모니아의 흡착이 월등히 많이 일어남을 알 수 있었으며 이는 이미 기존의 연구결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 이와 같이 유도된 반응속도식의 실험치에 대한 예측 신뢰성에 기인하여 CuHM의 NO제거반응의 메카니즘은 이미 제시된대로 dual site catalysis LHHW model 즉, NO와 암모니아가 서로 다른 활성점에 흡착하여 반응한다는 것을 반응속도론적 접근을 통하여 입증하였고 유도된 반응속도식은 상업화 반응기 설계에 매우 중요한 정보를 제공할 것으로 생각된다.

## 사용기호

- $C_{NO}$  : concentration of NO [mol/cm<sup>3</sup>]
- $C_{NH_3}$  : concentration of NH<sub>3</sub> [mol/cm<sup>3</sup>]
- $k_1$  : reaction rate constant of NO [cm<sup>3</sup>/(mol sec)]
- $k_2$  : reaction rate constant of NH<sub>3</sub> [1/sec]
- $K_{NO}$  : adsorption equilibrium constant of NO [cm<sup>3</sup>/mol]
- $K_{NH_3}$  : adsorption equilibrium constant of NH<sub>3</sub> [cm<sup>3</sup>/mol]
- $T$  : temperature [°C]

## 그리스 문자

- $\tau$  : space time [sec]

## 참고문헌

1. 남인식 : 화학공업과 기술, 6(2), 31(1991).
2. Otto, K., Shelef, M. and Kummer, J. T.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 2690 (1970).
3. Otto, K. and Shelef, M.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 308(1973).
4. Bauerle, G. L., Wu, S. C. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem. Prod.*

- Res. Dev.*, **14**(4), 268(1975).
5. Takoudis, C. G. and Schmidt, L. D.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 958(1983).
6. Kato, A., Matsuda, A., Kamo, T., Nakajima, F., Kuroda, H. and Narita, T.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 4099(1981).
7. Tagaki, M., Kawai, T., Soma, M., Onishi, T. and Seiyama, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1431(1977).
8. 정창모 : 석사학위논문, 포항공과대학(1993).
9. Miyamoto, A., Yamazaki, Y., Hittori, T., Inomota, M. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **74**, 144(1982).
10. Nam, I., Eldridge, J. W. and Kittrell, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**(4), 123(1986).
11. Williamson, W. B. and Lunsford, J. H.: *J. Phys. Chem.*, **80**, 2664 (1976).
12. Nam, I., Eldridge, J. W. and Kittrell, J. R.: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **38**, 589(1988).
13. 황웅천, 남인식, 김영걸 : 화학공학, **28**(1), 104(1990).
14. 최은영 : 석사학위논문, 포항공과대학(1991).
15. Marquardt, D. W.: *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431(1963).
16. Fogler, H. S.: "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall International Inc.(1992).
17. Ham, S. W., Choi, H., Nam, I. S. and Kim, Y. G.: *Catal. Today*, **11**, 611(1992).