

암모니아에 의한 질소산화물 제거 반응에서 하니콤반응기의 설계를 위한 수학적 모델

최훈, 추수태, 남인식, 김영걸
포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소 환경측매팀

A Mathematical Model for the Design of Honeycomb Reactor for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃

Hoon Choi, Soo-Tae Choo, In-Sik Nam, Young Gul Kim
Dep. of Chem. Eng., POSTECH/Environ. Catal. Res. Team, RIST

서론

산성비와 광화학 스모그를 일으키는 대기오염물질로 알려진 질소산화물(NOx)은 주로 자동차와 각종 산업용 보일러 등에서 발생하는데 본연구에서는 고정원에서 발생하는 NOx를 환원제인 암모니아로 제거하는 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction; SCR) 기술의 실제 배기가스 적용과 관련하여 하니콤형 저압차반응기 설계를 위한 모델식을 제시하고자 한다.

SCR기술에 사용되는 촉매반응기는 일반적으로 저온영역에서 NO에 대해 1차반응임이 잘 알려져 있지만 실제 상용공정에 적용하기 위해서는 이 반응의 환원제인 암모니아의 slip을 최소화해야 하기 때문에 암모니아가 완전히 반응에 참여할 수 있도록 NO/NH₃의 공급비를 정확히 예측해야 한다는 조건이 따르게 될 뿐만아니라 고온에서는 일반적으로 암모니아 자체의 산화반응이 일어나 NO환원반응과 상호 경쟁적으로 반응하기 때문에 온도에 따른 NOx의 전환율이 최고치를 갖는 현상을 보이게 된다. 이런 이유들로 인해 조업조건의 설정 및 실제 상업화 반응기 설계를 위해서는 NO/NH₃ 공급비와 온도에 따른 NOx의 전환율이 최고치를 갖는 NO의 전환율을 설명할 수 있도록 적절한 모델을 통한 반응기의 설계가 필요하다. 하지만 ppm 수준의 암모니아 농도를 연속적으로 정확히 측정하기 어렵기 때문에 이와 관련된 적절한 모델은 아직까지 명확히 제시되지 못했다. 따라서 본연구에서는 기존의 최[1]의 모델을 확장하기 위하여 ppm수준의 암모니아 측정이 가능한 암모니아 분석기를 이용한 암모니아의 분석과 동시에 적절한 모델식을 제시하였으며 이에따른 하니콤반응기의 simulation을 수행하였다.

수학적 모델

NO전환율이 온도에 따라 최고치를 갖는 현상을 설명하는 반응속도식은 아직까지 많은 연구가 진행되고 있지 못하지만 바나디아 계통 촉매의 경우 Nam 등[2]은 two parameter model을 제시하였고 제올라이트 촉매의 경우 최[3]와 정[4]은 dual site catalysis LHHW 모델이 적합한 것으로 보고하였다. 따라서 본연구에서의 kinetic model은 식(1), (2)와 같이 NO와 NH₃가 촉매표면의 다른 site에 흡착된다는 dual site catalysis LHHW 모델을 적용하였다.

$$-r_{NO} = \frac{k_1 C_{NO}^S C_{NH_3}^S}{(1 + K_{NO} C_{NO}^S)(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}^S)} \quad (1)$$

$$-r_{NH_3} = \frac{k_1 C_{NO}^S C_{NH_3}^S}{(1 + K_{NO} C_{NO}^S)(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}^S)} + \frac{k_2 C_{NH_3}^S}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}^S)} \quad (2)$$

SCR반응에 사용되는 하니콤반응기는 반응물의 낮은 농도로 인해 반응기내에서 등온이며[5,6] 본연구에 사용된 square형태의 하니콤반응기의 경우 channel내의 radial gradient를 무시한 lump parameter model이 two dimensional model과 잘 일치하고[6] washcoating된 하니콤의 경우 촉매층이 얇기 때문에 extrusion된 하니콤과는 달리 internal mass transfer를 무시할 수 있다[7]. 위의 가정으로부터 하니콤반응기의 물질수지식을 세워보면 다음과 같다.

$$k_{m,NO}(C_{NO} - C_{NO}^S) = -r_{NO} \quad (3)$$

$$k_{m,NH_3}(C_{NH_3} - C_{NH_3}^S) = -r_{NH_3} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{NO}}{dx} + \alpha_{NO}(C_{NO} - C_{NO}^S) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{dC_{NH_3}}{dx} + \alpha_{NH_3}(C_{NH_3} - C_{NH_3}^S) = 0 \quad (6)$$

이 식들을 chain rule로 정리하여 두개의 비선형 1차 연립방정식으로 표현할 수 있었고 실험에 의해 구해진 전환율과 계산된 각 성분의 전환율과의 차이의 합을 최소화하는 nonlinear regression을 통해 반응속도식에 나타난 parameter 값을 계산하였다.

실험

본연구에 사용된 촉매는 모더나이트형 제올라이트에 구리이온을 교환시켜 구리함량 2.2 wt%의 CuHM을 만들었고 이와같이 제조된 CuHM을 콜로이드 실리카를 binder로 cordierite 하니콤 담체에 촉매를 washcoating하여 하니콤 촉매반응기를 제조하였다.

실험장치는 실제 연소계에서와 같은 반응 가스를 얻기 위하여 LPG를 사용하는 가정용 가스보일러를 사용하여 여기서 얻어지는 연소가스를 반응가스로 사용하였다. 이때 연소가스는 보일러의 낮은 불꽃온도로 인하여 NO의 양이 25-35ppm 밖에 생성되지 않으므로 실제 실험범위인 500ppm 정도로 유지시키기 위해 실린더의 NO를 Mass Flow Controller (MFC)를 사용하여 유입하였으며 암모니아도 공급비에 따라 MFC를 이용해 조절하였다. 반응전후의 NO의 분석은 Thermo Electron Co.의

Chemiluminescent NO-NOx Analyzer 10A를 사용하여 분석하였으며 NH₃의 분석은 Analytical Development Co.의 nondispersive IR(NDIR) type NH₃ analyzer

를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

앞에서의 nonlinear regression으로 부터 구해진 모델식은 온도가 결정되면 반응기 설계와 관련된 예측값을 계산할 수 있다. 본연구에서는 NO/NH₃공급비와 공간속도 등에 따른 NO와 NH₃의 전환율로 부터 실험값과 계산값을 비교하였다. Fig. 1에서는 하니콤반응기 부피를 기준으로 공간속도 30,000 hr⁻¹에서 NH₃/NO의 공급비가 0.8(a), 1.0(b), 1.2(c)에서의 실험값과 계산값을 비교하였고 (d)에서는 전체 실험값과 계산값을 비교하였는데 유도된 모델이 좋은 예측성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 각 kinetic parameter의 온도 의존성에 관하여 알아보았고 이 모델을 하니콤반응기 설계에 적용해 보았다.

사용기호

C_i^s	concentration of species i at the catalyst surface, mole/cm ³
k_1, k_2	rate constant, cm ⁴ /(mole s)
K_i	adsorbition equilibrium constant for species i, cm ³ /mole
$k_{m,i}$	gas-solid mass transfer coefficient of species i, cm/s
Q	gas flow rate, cm ³ /s
r_i	reaction rate of species i, mole/(cm ² s)
x	axial coordinate of honeycomb reactor, cm
α_i	$(\sigma k_{m,i})/Q$, cm ⁻¹
σ	wetted diameter, cm

참고문헌

1. 최훈, 석사학위논문, 포항공과대학 (1992)
2. I. Nam, J. W. Eldridge, and J. R. Kittrell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14(4), 123 (1986)
3. 최은영, 석사학위논문, 포항공과대학 (1991)
4. 정창모, 석사학위논문, 포항공과대학 (1993)
5. M. A. Buzanowski and R. T. Yang, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2074 (1990)
6. E. Tronconi and P. Forzatti, AIChE, 38, 201 (1992)
7. L. L. Hegedus, Ind. Eng. Chem. Fundam. 13, 190 (1974)

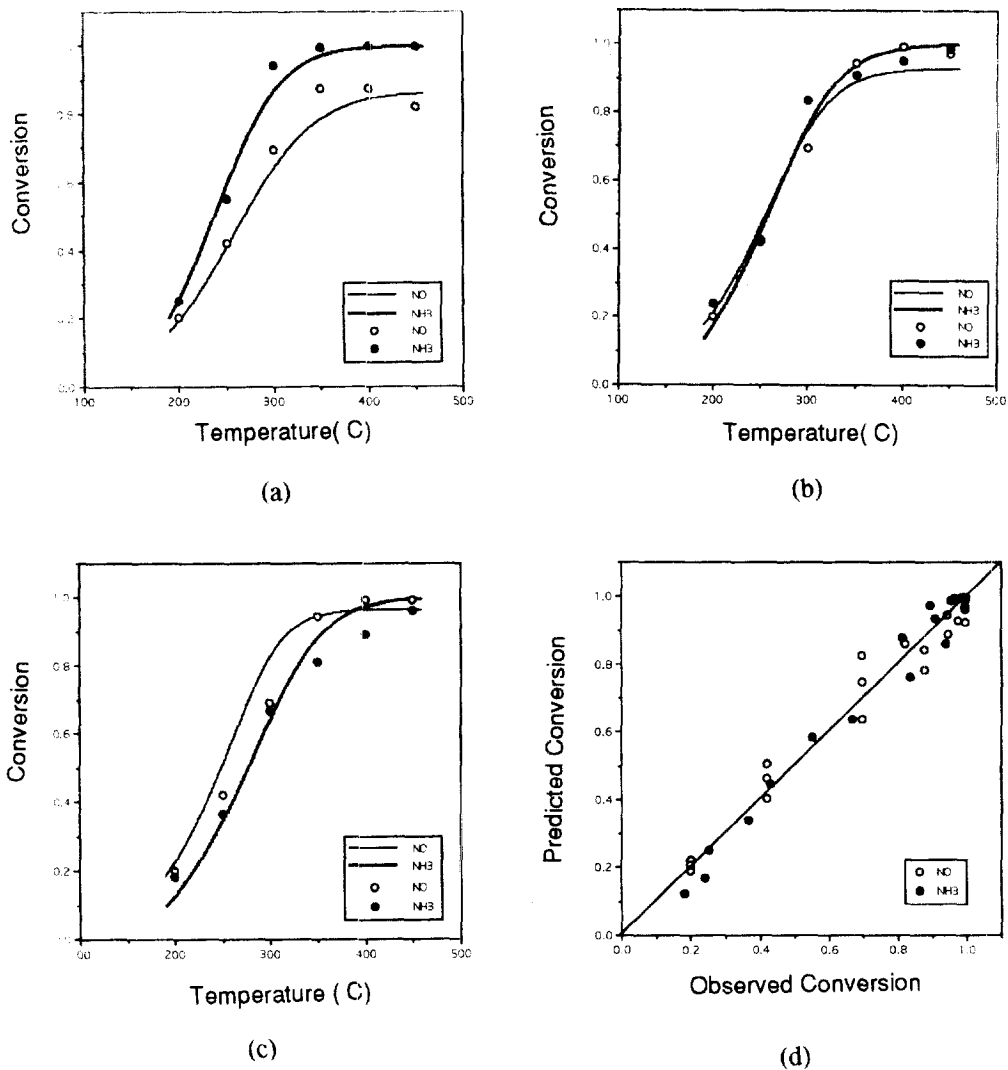


Fig.1 The predictability of experimental data for honeycomb reactor washcoated by CuHM (line : model, dot : exp. data)
 $NO=500ppm$, $space\ velocity=30,000hr^{-1}$
 (a) NH_3/NO feed ratio = 0.8
 (b) NH_3/NO feed ratio = 1.0
 (c) NH_3/NO feed ratio = 1.2