

V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매상에서 NH₃에 의한 NO_x 제거 반응에 대한 반응속도론적 연구

추수태, 최훈, 남인식*, 김영걸
포항공과대학교 환경공학부/화학공학과,
산업과학기술연구소 환경촉매팀*
양희성**, 이관용**, 문차석**, 김봉환**
현대중공업 산업기술연구소 환경연구실**

A Kinetic Study for Selective Catalytic Reduction of NO_x Reduction by NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst

Soo-Tae Choo, Hoon Choi, In-Sik Nam* Young-Gul Kim
Graduate School for Environmental Science & Technology/
Dept. of Chem. Eng., POSTECH, Environ.Catal.Res.Team, RIST*
Hee-Sung Yang**, Kwan-Yong Lee**, Cha-Seok Mun**, Bong-Hwan Kim**
Environ. Res. Dept., Hyundai Industrial Research Institute**

서론

선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR)기술에 사용되어지는 촉매는 metal oxide계와 zeolite계 촉매가 NO_x 제거 기술에 좋은 활성을 갖는 것으로 알려져 있다[1]. 특히, metal oxide계 촉매로 TiO₂에 담지된 V₂O₅ 촉매가 일찍이 일본에서 개발되어 상업화에 성공을 하였다. 현재까지 상업용 SCR 촉매는 이들 촉매가 많은 영역을 차지하고 있다.

V₂O₅계 촉매는 많은 연구자들이 반응 mechanism 규명을 하였는데, 대부분이 NH₃을 환원제로 사용하는 SCR 반응에서는, NH₃가 촉매표면에 흡착되고, 기체상태의 NO와 반응하는 Eley-Rideal (ER) mechanism을 따른다고 보고 하였다[2,3].

SCR 반응은 저온영역에서 NO 농도에 대해 1차, NH₃에 대해서는 0차로 잘 알려져 있는데, 제시된 속도식들은 대부분 empirical model들이다[4,5]. 이 model들의 결점은 넓은 영역의 반응 온도에서 적용될 수 있는 반응식이 아니라는 것이다. 즉, SCR 반응은 고온에서 NH₃의 산화반응이 활성화되어 NO 전환율이 최고치를 갖는 현상이 나타내게 되는데, 이들은 고온에서의 NO 전환율의 거동을 설명할 수 없었다. 또한 2차 오염원인 미반응 후 배출되는 NH₃ 농도 역시 예측할 수 없었다.

따라서 본 연구는 반응기 설계에 중요한 자료가 될 속도식 개발을 상업화된 촉매를 가지고, SCR 반응에서 일어나는 일반적인 현상들을 잘 예측할 수 있는 속도식을 개발하고자 한다.

실험

본 연구에 사용된 촉매는 TiO₂에 약 2wt% V₂O₅가 담지된 촉매이다. BET 표면적은 146 m²/g이고 평균 pore반경은 124Å이다.

반응속도론적 연구를 수행하기 위하여 촉매를 pellet 형태로 분쇄하여 20-30mesh 크기를 취한 다음, 촉매 자체 고유의 활성을 측정하고자 하였다. 본 연구에 사용된 실험장치에 대한 설명은 추[6]에 의해 잘 나타나 있다.

실험방법은 반응온도를 180 - 500°C 범위에서, 공간속도를 100,000hr⁻¹ - 400,000hr⁻¹ 로 NH₃ 공급비는 0.75 - 1.15까지 변화시키면서 반응기체들의 활성을 관찰하였다.

반응속도식

속도식유도에 앞서, 반응기체들에 대한 TPD 실험으로 본 연구의 반응온도 영역에서 NO와 O₂가 촉매표면에서 대해서 탈착되는 것을 관찰 할 수 없었지만, NH₃는 200°C에서 500°C의 넓은 온도분포에서 탈착됨을 확인할 수 있었다. 결국, 본 연구는 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 대해서 ER model를 기초로 한 속도식을 유도하였다. 유도된 속도식은 NO와 NH₃에 대해서 NO환원반응과 NH₃산화반응을 동시에 고려하면 다음과 같다.

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

$$\frac{-dC_{NH_3}}{dt} = \frac{k_1 C_{NO} C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} C_{NH_3}} + \frac{k_2 C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} C_{NH_3}} \quad (2)$$

식(1)과 (2)에서 처럼 본 반응은 2개의 비선형 1차 연립반정식형태로 표현되어지는데 이들 식의 parameter의 값들은 반응실험을 통해서 얻은 결과를 최소화하는 nonlinear regression을 통해서 구하였다.

결과 및 고찰

Nonlinear regression을 통해서 얻어진 반응속도식은 반응기 공간시간과 반응온도가 결정되어지면, 본 촉매에 대한 반응기체들의 거동을 예측할 수 있다. 반응온도와 공간속도에 따른 NO와 NH₃의 전환율에 대해서 실험결과와 모델식의 결과들을 Fig.1 과 Fig.2에서 나타내었다. 공간속도에 대해 두 반응물에 대해 잘 표현함을 알 수 있었는데, 특히, 반응온도가 증가함에 따라서 NO전환율의 최고치를 잘 묘사함을 볼 수 있었다. 나아가, 미반응 NH₃농도 역시 예측되어 질 수 있음을 알 수 있다.

Fig.3는 반응속도식에 나타난 각 parameter들의 온도에 대한 의존성을 plot을 한 결과이다. 온도가 증가함에 따라 linear하게 증가함을 볼 수 있다. Fig.4는 실험결과와 계산된 결과들을 45°직선상에 나타내어 비교한 것인데, 유도된 모델이 좋은 예측성을 나타냄을 알 수 있다.

반응물들의 공급비를 달리하면서 반응온도에 대해 NO의 전환율 및 암모니아의 미반응후 배출되는 농도를 측정하여 유도된 식이 각 반응물들의

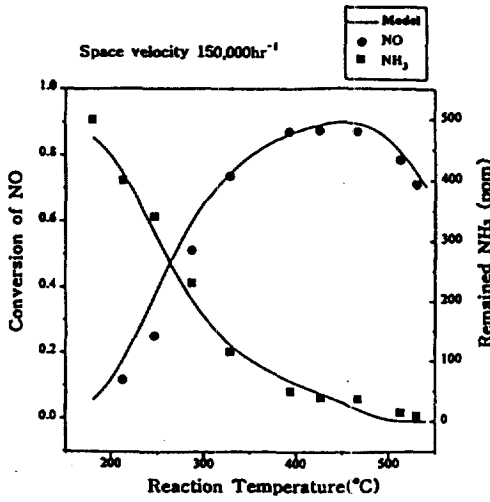


Fig. 1 Comparison of the prediction of the model with the experimental data for V_2O_5/TiO_2 catalyst

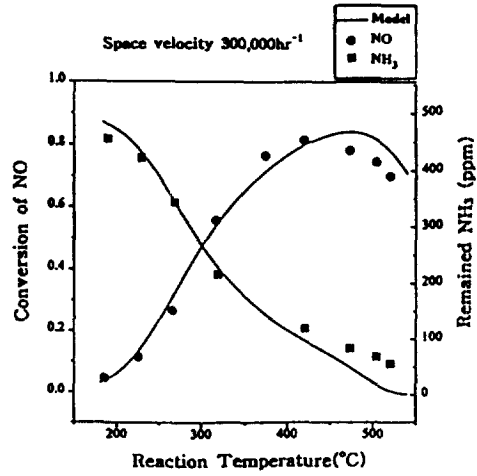


Fig. 2 Comparison of the prediction of the model with the experimental data for V_2O_5/TiO_2 catalyst

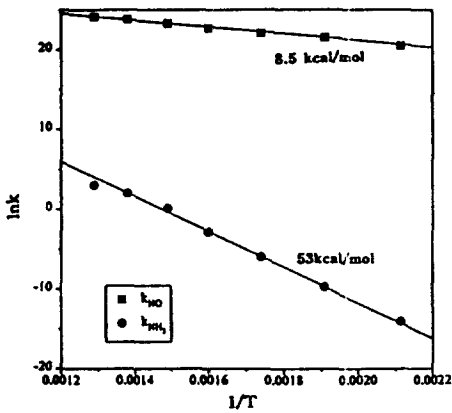


Fig. 3 Temperature dependence of rate constants

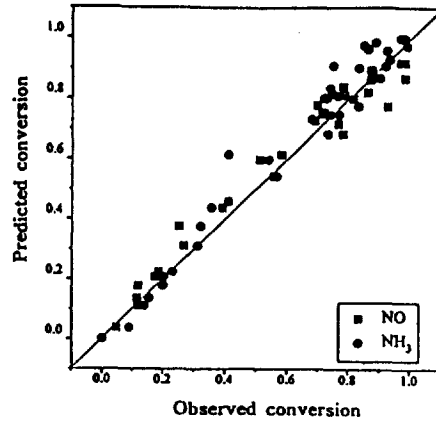


Fig. 4 Comparison of predicted and observed NO and NH_3 conversions

거동을 예측할 수 있는지를 확인하였다. Fig.5와 Fig.6은 공간속도 $150,000\text{hr}^{-1}$ 에서 온도에 대한 NO와 NH₃의 전환율이 NH₃/NO공급비가 0.75와 1.15일 때의 모델의 예측성을 보여주는 결과들이다. 두 그림에서 NH₃에 대해서는 저온영역 뿐만아니라, 고온영역에서도 실험값들을 잘 표현함을 알 수 있다. NO에 대해서는 저온영역에서는 잘 표현함을 볼 수 있지만, 고온영역에서는 model식들이 실험결과치보다 낮은 반응온도에서 NO전환율이 감소하는 것을 볼 수 있으나 전체적인 예측성은 우수한 것으로 생각된다.

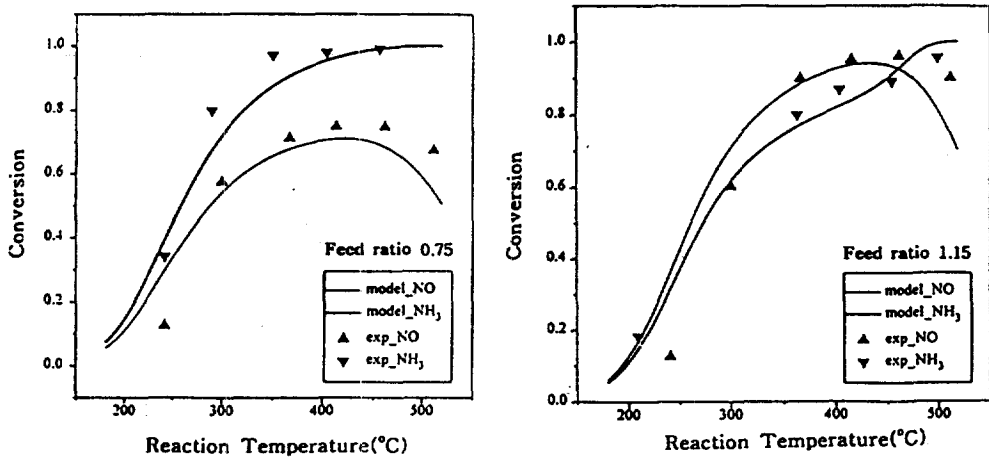


Fig. 5 and Fig. 6 The prediction of experimental data with feed ratio
Space velocity $150,000\text{hr}^{-1}$

사용기호

- C_i Concentration of species i , [mole/cc]
- k_i Rate constant, [cc/mole.sec] or [1/sec]
- K_i Equilibrium constant, [cc/mole]
- τ Space time, [sec]

참고문헌

1. H.Bosch and F.Janssen., *Catal.Today*, 2, 369-532(1988)
2. A.Miyamoto., K.Kobayashi., M.Inomata. and Y.Murakami., *J.Phys.Chem.*, 86, 2945(1982)
3. G.Ramis., G.Busca., F.Bregani. and P.Forzatti., *Appl.Catal.*, 64, 259(1990)
4. M.Inomata., A.Miyamoto. and Y.Marakami., *J.Catal.*, 62, 140-148(1980)
5. I.S.Nam., J.W.Eldridge. and J.R.Kittrell., *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 25, 186(1986)
6. 추수태., 석사학위논문., 포항공과대학교 41(1996)