

망간산화물(NMO, MnO₂, Mn₂O₃)을 이용한 저온에서의 NH₃-SCR의 반응속도 연구

김민수¹, 홍성창^{2,*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
442-760 경기 수원시 영통구 이의동 산 94-1, 대한민국
²경기대학교 환경에너지공학과
442-760 경기 수원시 영통구 이의동 산 94-1, 대한민국

(2018년 9월 27일 접수; 2018년 10월 24일 수정본 접수; 2018년 10월 25일 채택)

A Reaction Kinetic for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Manganese Oxide (NMO, MnO₂, Mn₂O₃) at Low Temperature

Min Su Kim¹, Sung Chang Hong^{2,*}

¹Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University
94-1 San, Iui-dong, Youngtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi, 442-760, Korea
²Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University
94-1 San, Iui-dong, Youngtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi, 442-760, Korea

(Received for review September 27, 2018; Revision received October 24, 2018; Accepted October 25, 2018)

요 약

본 연구에서는 NMO (Natural Manganese Ore), MnO₂, Mn₂O₃ 촉매를 산소 존재 하에 저온에서 NH₃를 환원제로 이용하여 질소산화물(NO_x)을 제거하는 선택적 촉매 환원법에 사용되었다. NMO의 경우, 안정성 실험에서 질소산화물 전환율이 423 K에서 100시간 후에도 변하지 않는 것을 확인하였다. 동력학 실험의 경우, 열 및 물질전달이 영향을 주지 않는 영역에서 수행하였다. 정상상태에서의 반응속도 연구는 저온 SCR반응에서 암모니아에 대하여 0차이고 일산화질소에 대해서는 0.41 ~ 0.57차였으며 산소에 대해서는 0.13 ~ 0.26차인 것을 확인하였다. 온도가 증가할 때, 암모니아와 산소 농도의 결과에 따라 반응차수가 감소함을 확인하였다. 촉매 표면에 해리흡착 된 암모니아와 가스상 일산화질소(E-R 모델)와의 반응 및 흡착 된 일산화질소(L-H 모델)와의 반응을 확인하였다.

주제어 : 저온, 선택적 촉매 환원법, 망간산화물, 반응속도

Abstract : In this study, NMO (Natural Manganese Ore), MnO₂, and Mn₂O₃ catalysts were used in the selective catalytic reduction process to remove nitrogen oxides (NO_x) using NH₃ as a reducing agent at low temperatures in the presence of oxygen. In the case of the NMO (Natural Manganese Ore), it was confirmed that the conversion of nitrogen oxides in the stability test did not change even after 100 hours at 423 K. The Kinetics experiments were carried out within the range where heat and mass transfer were not factors. From a steady-state Kinetics study, it was found that the low-temperature SCR reaction was zero order with the respect to NH₃ and 0.41 ~ 0.57 order with the respect to NO and 0.13 ~ 0.26 order with the respect to O₂. As temperature increases, the reaction order decreases as a result of NH₃ and oxygen concentration. It was confirmed that the reaction between the NH₃ dissociated and adsorbed on the catalyst surface and the gaseous nitrogen monoxide (E-R model) and the reaction with the adsorbed nitrogen monoxide (L-H model) occur.

Keywords : Low-temperature, SCR, Manganese oxide, Reaction rate

* To whom correspondence should be addressed.

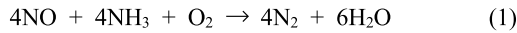
E-mail: schong@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-249-9744; Fax: +82-31-254-4941

doi: 10.7464/ksct.2018.24.4.307 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

암모니아를 이용한 질소산화물의 선택적 촉매환원법은 고정 오염원에서 질소산화물을 처리하는 잠재적 방법 중 하나로 알려져 있다[1]. 이 공정에서, 질소산화물은 암모니아에 의해 질소 및 물로 전환되어 감소된다. :



현재 텅스텐 산화물(WO_x) 또는 몰리브덴 산화물(MoO_x)과 함께 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 는 선택적 촉매환원 공정에서 널리 사용되고 있으며 상업적으로 사용하고 있다. 바나듐계 촉매는 높은 활성과 이산화황에 대한 내구성을 가지고 있지만 몇 가지 단점을 가지고 있다[2-5]. 바나듐계 촉매의 최적 운전 온도 범위는 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이기 때문에 집진기, 탈황시설($150 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$)을 거친 후 재가열 되어야 한다. 이러한 이유로 저온($250 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하)에서 작동할 수 있는 고 활성의 SCR 촉매 개발에 관심이 높아지고 있다. 많은 연구자들은 구리, 철 교환 제올라이트[6~10]와 망간 기반의 촉매[11~16]를 사용하여 저온 SCR 촉매 연구를 진행해왔으며 그 중 활성금속 성분인 망간산화물은 우수한 저온 선택적 촉매 환원법의 성능 때문에 널리 연구되어져 왔다. 이러한 망간산화물 촉매를 이용한 연구에서 Tang et al. [12]은 망간산화물의 결정성 및 산화상태는 제조 및 소성온도에 의존한다고 말하고 있으며, Kang M. et al. [13]은 표면적이 큰 비정질 망간산화물은 저온 SCR에서 유리하다고 주장하고 있다. Kapteijn 등[16]은 MnO_2 가 단위 표면적 당 가장 낮은 저온 활성을 나타내고 Mn_2O_3 가 가장 높은 질소 선택성을 나타냈다고 보고했다. 이전 문헌들에서는 저온 SCR에서의 활성증진을 위한 다양한 금속산화물로 구성된 NMO의 적용 가능성에 대해 연구가 수행되었다. NMO (natural manganese ore)의 경우, 저온에서 황 성분이 없는 SCR 시스템에서 활성연구가 많이 진행되었지만, NMO에 대한 반응속도를 체계적으로 평가한 연구는 아직 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 저온 SCR에서 MnO_2 및 Mn_2O_3 , NMO에 대한 반응활성 평가 및 NH_3 -SCR에서의 반응속도에 대하여 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구는 NMO, MnO_2 , Mn_2O_3 3가지를 사용하였다. NMO는 β - MnO_2 (Pyrolustic)의 형태를 가지며[1], 볼 밀을 사용하여 NMO를 분쇄한 후 V-믹서를 사용하여 혼합하여 시료의 균일성을 향상시켰다. MnO_2 는 시약급(Sigma-Aldrich, 60-230 mesh, $\geq 99\%$ trace metals basis)을 사용하였고 Mn_2O_3 는 Manganese (II) carbonate(Aldrich Co, $\geq 99\%$ trace metals basis)를 관형로에서 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 공기를 이용하여 열처리하여 얻었다. 위 3가지 형태의 망간산화물의 경우, 압축하고 분쇄하고 건조시켜서 $40 \sim 50 \text{ mesh}$ 를 사용하여 체질하여 실험에 적합한 입자를 얻었다.

Table 1. The experimental conditions

Item	Condition	
Charged mass (mg)	25, 50, 100	
Particle size (mm)	0.359 (40 ~ 50 mesh)	
Temperature ($^\circ\text{C}$)	120, 150, 180	
Inlet gas concentration (Balance N_2)	NO (Pa)	13.58 ~ 81.06
	NH_3 (Pa)	20.27 ~ 81.06
	O_2 (Pa)	0.51 ~ 20.27
Space velocity (h^{-1})	30,000	

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 촉매 성능을 평가하기 위하여 내경 8 mm, 높이 600 mm의 고정층 석영 반응기를 사용하였으며 촉매층을 고정하기 위하여 quartz wool을 사용하였다. 반응기 온도는 고정층의 아래에 고정된 K형 열전대를 사용하여 PID 온도 제어기에 의해 조절되었다. 가스 입구에서의 온도를 측정하기 위해 동일한 유형의 열전대를 촉매층 상부에 설치하고 촉매층 전후의 온도 차를 측정하였다. 반응 가스는 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 반응기로 공급되었다. 본 실험의 질소산화물측정을 위하여 가스 분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며 분석기로 유입되기 전에 수분을 냉각기 내부의 수분트랩에 의해 제거하였다. 모든 측정치는 각 실험온도에서 정상상태에 도달하면 측정하였으며 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 각 촉매의 질소산화물 전환율은 다음과 같이 식 (2)에 정의하였다. :

$$\text{NO}_x \text{ conversion} = \frac{[\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{IN}} - [\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{OUT}}}{[\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{OUT}}} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

서론에서 언급한 바와 같이 본 연구에서는 망간산화물로서 NMO, MnO_2 , Mn_2O_3 3가지 촉매를 사용하여 정상상태에서 실험을 수행하였다. 따라서 시간에 대한 일산화질소 전환율이 변화하지 않는 영역에서 결과 값을 얻어야 한다. NMO의 안정성 시험에 대한 결과는 Figure 1과 같다. Kang M. et al. [13,14]은 $\text{MnO}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용했을 때 50시간 후에는 일산화질소 전환율이 75%에서 40%로 현저하게 감소하고 그 후에는 일정한 값을 유지한다는 것을 확인하였다. 이러한 활동 감소의 이유는 질소 산화물에 의해 생성된 질산염 종이 촉매 일부의 활성 부위에 흡착되어 소위 “자가 피독(Self-deactivation)”이 발생했기 때문이라고 언급하고 있다. 망간산화물에서 생성될 수 있는 형태는 Table 2와 같으며 본 실험 온도 영역에서 안정한 질산염 종은 bidentate nitrate (type II)와 bridged nitrate (type I)을 들 수 있으며, 그 외 다른 종들도 분해온도가 실험 온도 영역부터 시작되므로 촉매의 활성점에 흡착되어 있을 가능성이 있다. 그러나 NMO의 경우 M. Kang et al. [13,14]의 실험조건과는 공간속도에서 차이가 있지만

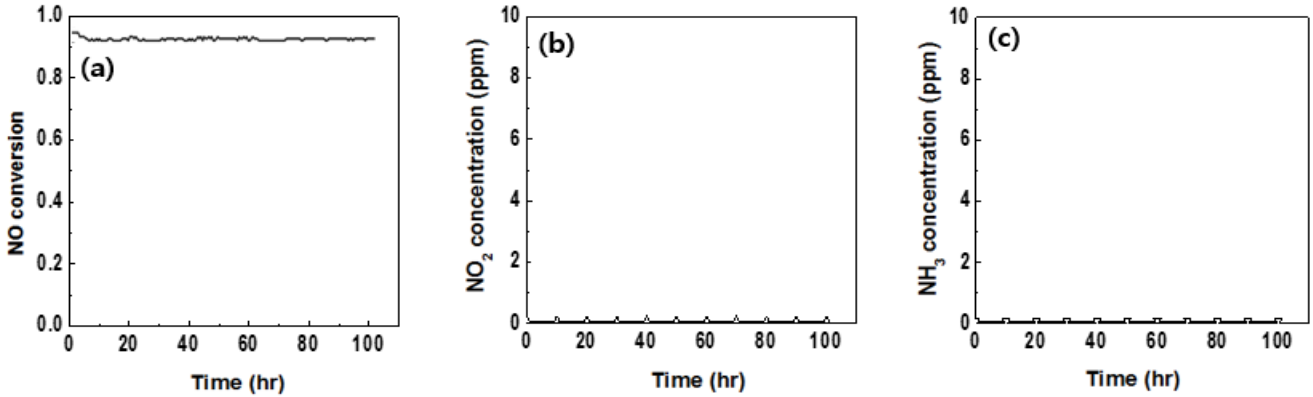


Figure 1. NOx conversion of NMO as function of time at 423 K : (a) NO conversion, (b) NO₂ concentration, (c) NH₃ concentration (S.V. : 30,000 h⁻¹, NO : 424 ppm, NO₂ : 7 ppm, NH₃ : 480 ppm).

Table 2. Thermal stabilities absorbed NO complexes

Species	V _δ / cm ⁻¹	V _δ ' / cm ⁻¹	Constitutional formula	Desorption/ decomposition
Nitrosyl	1835		Mn ⁿ⁺ - N = O ^{δ+}	323 K
Bridged nitrate	1620	1220		423 ~ 573 K
Bridged nitrate "type II"	1290	1555		573 ~ 698 K
Bridged nitrate "type I"	1580	1220		473 ~ 573 K
Linear nitrite	1466	1075 (v ₁)	Mn ⁿ⁺ - O - N = O	323 ~ 473 K
Mono-denrate nitrite	1415	1322 (v ₁)		323 ~ 473 K
Bridged nitrite		1230		323 ~ 523 K

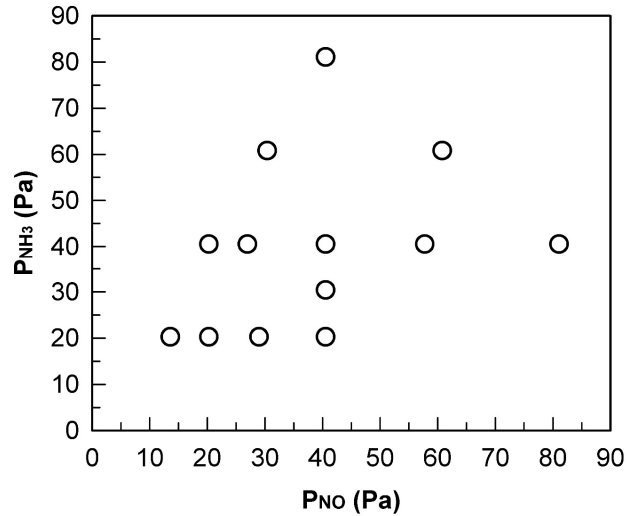


Figure 2. Grid of experimental conditions for NO and NH₃ at 3 kPa of O₂ carried out at 393, 423, and 455 K : NMO, MnO₂, Mn₂O₃. (Exp. Condition: Loaded Cat.: 25, 50, 100 mg Temp : 393, 423, 455 K, Variable : P_{NO}, P_{NH₃}, P_{O₂})

100시간 동안 실험한 안정성 시험 결과 일산화질소 전환율 및 이산화질소, 암모니아 발생량에는 변화가 없었다. 따라서 NMO의 경우 질산염 형태와 같은 염의 생성이 없거나 작은 양일 것으로 판단된다. 그러므로 동력학 실험 시 초기 흡착 시간을 제외하면 시간에 따른 농도의 변화는 없으므로 본 연구에서 동력학 실험 결과는 정상상태의 값이라 할 수 있다.

본 연구는 NMO, MnO₂, Mn₂O₃ 세 가지 촉매와 실험변수를 P_{NO}, P_{NH₃}, P_{O₂}의 농도변화와 이를 393, 423, 455 K의 온도조건에서 동력학 실험을 수행하였다. 일산화질소 속도 식의 정확한 변수 값을 얻기 위하여 다양한 농도 변화 조건에서 시험을 수행하였으며 이러한 시험 조건은 Figure 2와 같다. 동력학 실험 영역은 물리적 변화가 없는 영역에서 이루어져야 한

다. 이러한 물리적 영향이 존재하지 않는 것을 증명하는 방법으로는 실험적인 방법과 다양한 기준들이 제시되었다. 본 연구에서는 Dekker F. et al. [17]이 제시한 기준을 사용하여 열 및 물질 전달 영향을 파악하였다. 식 (3)과 (4)는 외부 열 및 물질전달이 미치는 영향을 식 (5)과 (6)은 내부 물질전달과 열전달이 영향을 주는 영역과 본 연구의 실험범위 값을 나타낸 결과이다. :

$$Ca = 0.002 \ll 0.5 \tag{3}$$

$$\beta_e^* \gamma^* Ca = 0.011 < 0.05 \tag{4}$$

$$\eta^* \Phi^2 = 0.067 < 0.15 \tag{5}$$

$$\beta_i^* \gamma^* \eta^* \Phi^2 = 10^{-4} \ll 0.05 \tag{6}$$

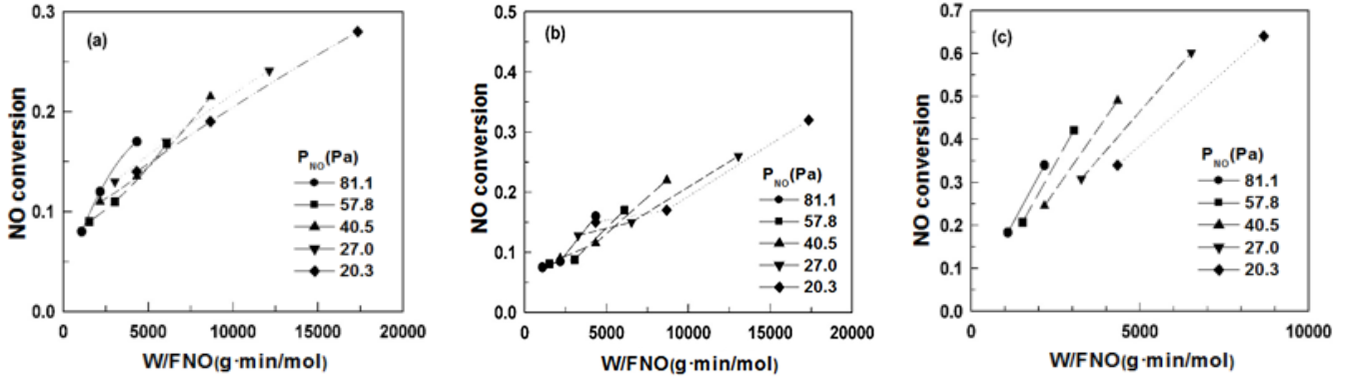


Figure 3. Observed NO conversion as a function of the space time for various partial pressures at 423 K : (a) NMO, (b) MnO₃, (c) Mn₂O₃. (P_{NH₃}: 40.5 Pa, P_{O₂}: 3 kPa).

위의 결과에서와 같이 본 동력학 실험은 열 및 물질전달을 무시할 수 있는 영역에서 이루어 졌음을 알 수 있다.

일산화질소에 대한 속도 식은 식 (7)과 같은 변수를 포함하는 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX_{NO}}{dW/F} = r_{NO}(X_{NO}, P_{NO}, P_{NO_2}, P_{NH_3}, P_{O_2}, k_i, \dots, K_i, \dots) \quad (7)$$

여기에서 미지의 변수는 반응속도 상수 k_i 와 평형상수 K_i 이다. 이러한 미지의 변수는 “nonlinear least-squares methods”를 이용하여 실험에서 얻은 값과 식 (8)을 통하여 얻은 값의 차를 최소화하는 방법을 통하여 얻었다.

$$SSR_{min} = \min \sum (x_i - \hat{x}_i) \quad (8)$$

423 K에서 공간속도에 대한 일산화질소의 분압에 (W/F_{NO} vs. X_{NO}) 대한 각 촉매의 영향은 Figure 3과 같으며 이를 393 K와 473 K에서도 동일하게 수행하였다. 일산화질소 전환율은 분압에 따라 증가하는 경향을 보이나 분압에 선형적으로 나타나

지는 않는다. 일산화질소의 분압이 높을 경우 선형적인 관계를 나타내며 낮은 일산화질소 분압에서는 기울기가 완만하게 감소하는 경향을 보였다. MnO₂의 경우는 NMO와 비슷한 경향을 보였으나 Mn₂O₃의 경우 낮은 농도에서도 공간속도에 대하여 거의 선형적인 형태를 나타내었고 기울기도 더 큰 값을 나타내었다. 이것은 Mn₂O₃의 경우가 일산화질소 농도에 더 많은 영향을 받으며 다른 망간산화물에 비해서 반응차수가 더 클 것으로 예상할 수 있다. Figure 4는 423 K에서 각 촉매 별로 암모니아 농도에 대한 일산화질소 전환율 결과를 나타낸 그림이다. 세 촉매 모두 암모니아에 대해서 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 특히 순수한 MnO₂와 Mn₂O₃의 경우는 암모니아 농도에 대한 일산화질소 전환율이 공간속도에 관계 없이 일정한 값을 나타내어 SCR 반응에서 암모니아가 반응속도에 미치는 영향은 없는 것을 알 수 있다. 이는 Qi G. et al. [7]이 말하고 있는 MnO_x-CeO₂ 촉매를 사용할 때 암모니아에 대한 반응차수를 거의 0으로 밝힌 것과 동일한 결과이다.

일정한 농도의 암모니아와 일산화질소에서 산소에 대한 영향을 나타낸 결과는 Figure 5에 나타내었다. 산소농도에 대한 영향은 낮은 농도에서 급격한 일산화질소 전환율의 증가를

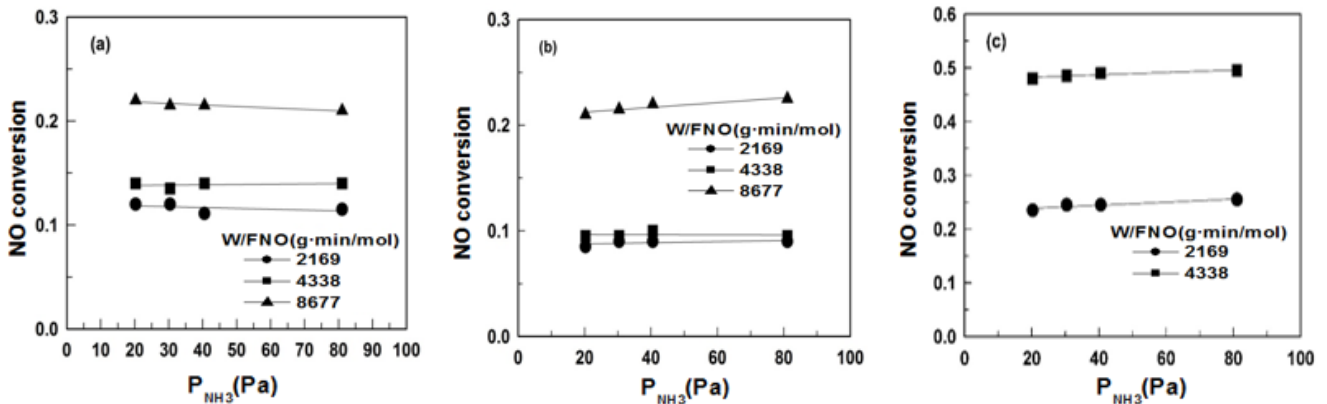


Figure 4. Observed NO conversion as a function of a partial NH₃ pressure for various space times at 423 K : (a) NMO, (b) MnO₃, (c) Mn₂O₃. (P_{O₂}: 3 kPa, P_{NO}: 40.5 Pa).

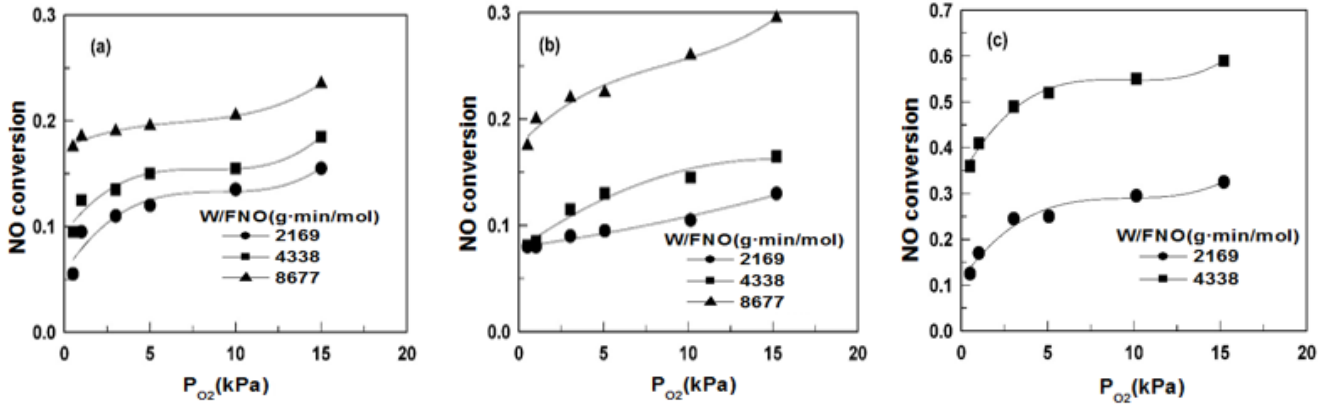


Figure 5. Observed NO conversion as a function of a partial O₂ pressure for various space times at 423 K : (a) NMO, (b) MnO₃, (c) Mn₂O₃. (P_{NH₃}: 40.5 Pa, P_{NO}: 40.5 Pa).

보인 후 그 증가 폭이 서서히 감소하여 완만한 증가를 보였다. 현재까지 대부분의 SCR에 대한 산소의 영향은 약 2% 이상의 산소 존재 시 산소에 대한 영향은 없는 것으로 나타났다 [18,19]. 그러나 본 연구에서는 산소 농도 15 vol.%까지 완만하지만 지속적인 일산화질소 전환율의 증가를 나타내었다. 따라서 산소농도 증가는 기상의 일산화질소를 이산화질소로 산화시켜 더 빠른 SCR 반응을 일으키는 역할과 촉매표면의 재산화 등의 영향으로 반응활성을 증가시킨다. 동력학 실험에서 각 촉매의 온도 의존성을 알아보기 위하여 393, 423, 453 K에서 공간속도의 변화에 따른 일산화질소 전환율을 나타낸 결과는 Figure 6과 같다. 세 촉매 모두 온도가 증가할수록 전환율이 증가하였다. MnO₂와 Mn₂O₃의 경우 온도증가에 따라 전환율이 큰 증가를 보였으나 NMO의 경우 423 K와 453 K에서 비슷한 일산화질소 전환율을 나타내었다. 이러한 결과가 423 K 이상의 온도에서 질소산화물 전환율이 온도에 영향을 받지 않고 거의 일정하게 나타나는 원인일 것으로 사료된다. 다음 식 (9)과 같이 일산화질소의 반응속도 식을 “power law” 형태로 나타낼 수 있으며 이를 회귀분석하여 얻은 반응차수는 Table 3과 같다.

Table 3. Reaction orders of Mn oxides

Catalyst	Temp. (K)	α	β	γ
NMO	393	0.46	0.007	0.208
	423	0.52	-0.011	0.210
	453	0.56	-0.040	0.125
MnO ₂	393	0.41	0.042	0.208
	423	0.47	0.040	0.200
	453	0.51	0.029	0.167
Mn ₂ O ₃	393	0.47	0.033	0.259
	423	0.53	0.036	0.204
	453	0.57	0.026	0.175

$$r_{NO} = k P_{NO}^{\alpha} P_{NH_3}^{\beta} P_{O_2}^{\gamma} \quad (9)$$

일산화질소 농도에 대한 반응차수는 전환율과 농도에 대한 결과와 같이 Mn₂O₃가 가장 큰 값을 보였으며 세 촉매 모두 온도가 증가함에 따라 반응차수가 증가하였다. 이는 타 연구자들의 결과에서도 낮은 온도일수록 일산화질소 농도에 대한

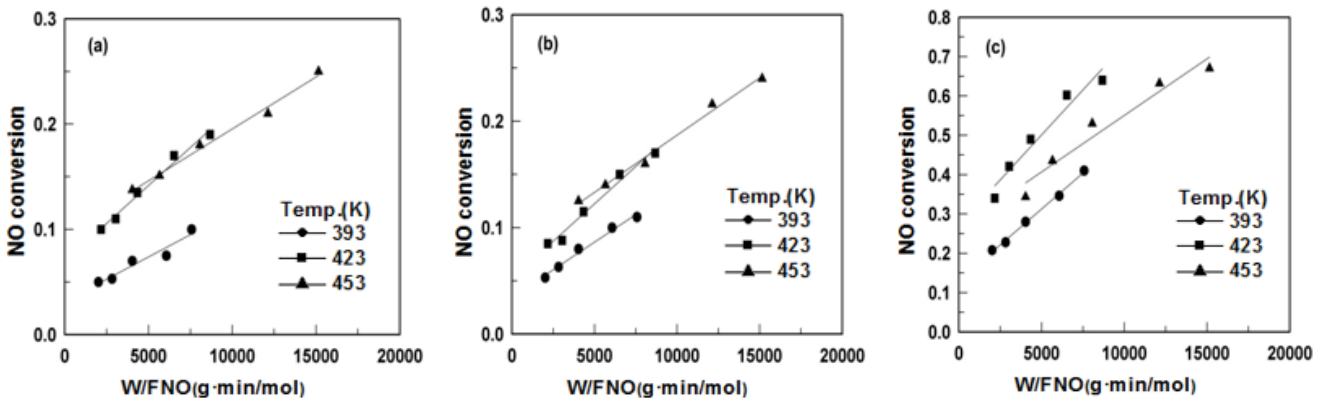


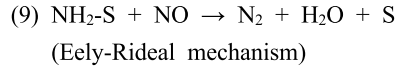
Figure 6. The dependence of the NO conversion on the temperature over (a) NMO, (b) MnO₃, (c) Mn₂O₃ (loaded cat: 50 mg, P_{NH₃}: 40.5 Pa, P_{NH₃}: 40.5 pa, P_{O₂}: 3 kPa).

반응차수가 1.0보다 작아지는 것과 동일한 결과이다[20-22]. 본 연구에서 세 촉매의 일산화질소 농도에 대한 반응차수가 0.5 전후인 것은 SCR 반응이 “Eley-Rideal model”만을 따르는 것이 아니라 흡착된 일산화질소에 의해서도 탈질반응이 진행되는 것을 나타낸다. 또한 온도가 낮을수록 반응차수가 낮은 것에서 저온 영역으로 갈수록 “Langmuir-Hinshelwood model”을 따르는 것을 확인할 수 있다. 암모니아 농도의 반응차수는 모두 0에 가까운 값을 얻었으며 NMO의 경우 음수를 나타내었다. 이는 NMO의 경우 암모니아의 흡착에 따라 일산화질소 제거 반응이 방해받을 수 있음을 알 수 있다. 산소농도에 대한 결과는 온도가 증가할수록 반응차수가 감소하였다. 또한 Mn₂O₃ 촉매는 SCR 반응에 이용할 수 있는 격자산소의 상대적인 부족으로 인하여 산소농도에 대한 반응차수가 가장 큰 값을 보였다. 기존의 SCR 반응에 대한 연구결과와 본 연구에서 얻은 결과를 토대로 다음과 같은 가정하에서 반응경로를 구성하였다.

가정)

- Dual Langmuir-Hinshelwood & Eley-Rideal mechanism
- 일산화질소는 활성화된 산소와 결합하여 질산염 형태로 변한다.
- 주요 생성물은 질소, 물, 이산화질소이다.
- 암모니아는 Lewis 산점에 흡착하여 아민으로 해리 되어 반응에 참여한다.

- (1) O₂ + 2-S ↔ 2O-S
- (2) NH₃ + S ↔ NH₃-S
- (3) NH₃-S + O-S ↔ NH₂-S + OH-S
- (4) NO + S ↔ NO-S
- (5) NO-S + O-S ↔ NO₂-S + S
- (6) NO₂-S ↔ NO₂ + S
- (7) NO₂-S + NH₂-S → N₂ + H₂O + O-S
(Langmuir-Hinshelwood mechanism)
- (8) NH₂-S + NO-S → N₂ + H₂O + 2S
(Langmuir-Hinshelwood mechanism)



위의 반응 경로 중 식 (7), (8)과 (9) 가 반응속도 결정단계라 하면 다음과 같다.

$$r_{NO} = r(7) + r(8) + r(9) \tag{10}$$

이를 위의 반응경로에 따라 풀이하면 다음과 같은 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$-r_{NO} = \frac{K_c P_{NO_2}^{\frac{1}{2}} P_{NH_3} P_{NO}}{\sqrt{P_{H_2O}}} + \frac{(K_\alpha P_{O_2}^4 K_e P_{O_2}^4) P_{NH_3} P_{NO}}{\sqrt{P_{H_2O}}} + \frac{K_c P_{NO_2} + K_e P_e^{\frac{3}{4}} P_{NH_3} P_{NO}}{\sqrt{P_{H_2O}}} \tag{11}$$

$$A = 1 + K_\alpha P_{O_2}^{\frac{1}{2}} + K_2 P_{NH_3} + K_\beta \frac{P_{NH_3} P_{O_2}^{\frac{3}{4}}}{\sqrt{P_{H_2O}}} + K_\gamma P_{O_2}^{\frac{1}{4}} P_{H_2O} +$$

$$K_c P_{NO} + K_b P_{NO} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_\alpha = 0.2m K_1 K_2 K_3 K_4 K_{10}$$

$$K_b = (0.33m)^2 k_7 K_1 K_2 K_3 K_4 K_{10}$$

$$K_c = 0.47m \frac{1}{k_6}$$

$$K_e = (0.47)^2 k_9 K_1^{\frac{2}{3}} K_2 K_3 K_4^{-\frac{1}{2}} K_5^{\frac{1}{2}} K_{10}$$

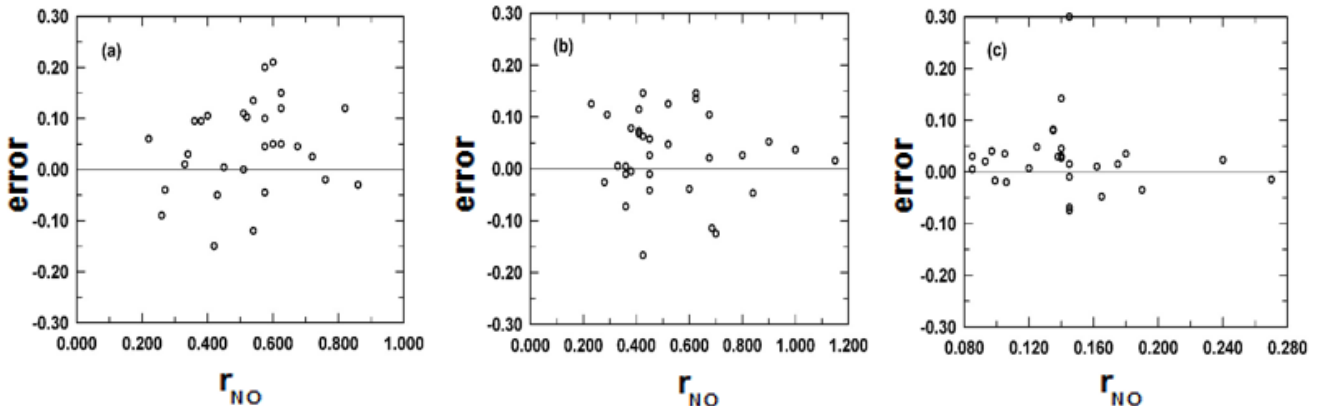


Figure 7. Error as a function of calculated rate at 393 K : (a) NMO, (b) MnO₃, (c) Mn₂O₃.

$$K_{\alpha} = 0.53K_1^2 + 0.47K_1^{\frac{2}{3}}$$

$$K_{\beta} = 0.53K_1K_2K_3K_{10} + 0.47K_2K_3K_{10}$$

$$K_{\gamma} = 0.53\frac{K_1}{K_{10}} + 0.47\frac{K^{\frac{2}{3}}}{K_{10}}$$

$$K_{\epsilon} = 0.33K_4 + 0.47K_4^{\frac{1}{2}}$$

$$K_{\theta} = 0.47K_1^{\frac{2}{3}}K_4^{\frac{1}{2}}K_5^{\frac{1}{2}}$$

이러한 반응식을 실험 결과 값과 비교하여 polymath를 사용하여 반응속도 상수와 평형상수를 계산하였다. 또한 반응식 (8)의 계산 값을 같은 방법으로 계산하고 이를 실제 반응 값과 비교한 결과는 Figure 7과 같다. 90% 신뢰구간을 기준으로 할 때 기준 값을 벗어나는 결과가 있기는 하지만 대체적으로 일산화질소의 제거속도에 대한 계산 값과 실제 값이 일치함을 알 수 있다. 따라서 SCR 반응은 촉매표면에 해리 흡착된 암모니아와 기상의 일산화질소(E-R model)의 반응과 흡착된 일산화질소(L-H model)와의 반응이 존재함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 저온에서의 선택적 촉매 환원법에 대하여 NMO, MnO₂, Mn₂O₃ 촉매에 대한 동력학 연구를 수행하였다. 반응이 확산 및 열 전달에 한계가 없다고 가정할 때, 정상 상태에서의 동력학 실험은 일산화질소에 대한 반응 차수가 0.41 ~ 0.57 이고, 암모니아에 대한 반응 차수는 0이고 산소에 대한 반응 차수는 393, 423, 453 K에서 0.13 ~ 0.26임을 확인하였다. 또한 NMO, MnO₂, Mn₂O₃ 촉매의 mechanism에 대한 연구에서, 촉매의 표면에 흡착된 질산염 및 해리 된 암모니아와 가스상 일산화질소의 반응(E-R model) 및 흡착된 일산화질소와의 반응(L-H model)이 일어남을 확인하였다. 따라서 촉매 표면 반응에서 두 반응이 모두 공존되는 "Dual L-H&E-R mechanism"을 따른다고 판단되어진다.

감사

본 연구는 환경부 Global-Top Project "고효율 복합 SCR/AOC 촉매 개발"(과제번호 : 2016 0020 80004) 과제의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Bosch, H., and Janssen, F., "Formation and Control of Nitrogen Oxides," *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
2. Wood, S. C., "Select the Right IMO_x Control Technology,"

- Chem. Eng. Prog.*, **90**, 32 (1994).
3. Cho, S. M., "Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO Sub (x) Removal," *Eng. Prog.*, **90**, 39 (1994).
4. Forzatti, P., and Heterogen., L. L., "Recent Advances in DeNOxing Catalysis," *Chem. Rev.*, **3**, 33 (1996).
5. Alemany, L. J., and Berti, F., "Characterization and Composition of Commercial V₂O₅&z. sbnd; WO₃&z. sbnd; TiO₂ SCR catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**, 299 (1996).
6. Rahkamaa-Tolonen, K., Maunula, T., Lomma, M., Huuhtanen, M., and Keiski, R. L., "The Effect of NO₂ on the Activity of Fresh and Aged Zeolite Catalysts in the NH₃-SCR Reaction," *Catal. Today*, **100**, 217 (2005).
7. Qi, G., and Yang, R. T., "Ultra-active Fe/ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *Appl. Catal. B: Environ.*, **60**, 13 (2005).
8. Sjo vall, H., Blint, R. J., Gopinath, A., and Olsson, L., "A Kinetic Model for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over an Fe-zeolite Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 39 (2009).
9. Ma, A. Z., and Grunert, W., "Selective Catalytic Reduction of NO by Ammonia over Fe-ZSM-5 Catalysts," *Chem. Commun.*, 71 (1999).
10. Long, R., and Yang, R. T., "Fe-ZSM-5 for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃: A Comparative Study of Different Preparation Techniques," *Catal. Lett.*, **74**, 201 (2001).
11. Park, T. S., Jeong, S. K., Hong, S. H., and Hong, S. C., "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH₃ over Natural Manganese Ore at Low Temperature," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4491 (2001).
12. Tang, X., Hao, J., Xu, W., and Li, J., "Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Amorphous MnOx Catalysts Prepared by Three Methods," *Catal. Commun.*, **8**, 329 (2007).
13. Kang, M., Park, E. D., Kim, J. M., and Yie, J. E., "Manganese Oxide Catalysts for NOx Reduction with NH₃ at Low Temperatures," *Appl. Catal. A: Gen.*, **327**, 261 (2007).
14. Kang, M., Park, J. H., Choi, J. S., Park, E. D., and Yie, J. E., "Low-temperature Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia over Supported Manganese Oxide Catalysts," *J. Chem. Eng.*, **24**, 191 (2007).
15. Kang, M., Yeon, T. H., Park, E. D., Yie, J. E., and Kim, J. M., "Novel MnO_x Catalysts for NO Reduction at Low Temperature with Ammonia," *Catal. Lett.*, **106**, 77 (2006).
16. Kapteijn, F., Singoredjo, L., Andreini, A., and Moulijn, J., "Activity and Selectivity of Pure Manganese Oxides in the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *Appl. Catal. B: Environ.*, **3**, 173 (1994).
17. Dekker, F., Blich, A., Kapteijn, F., and Moulijn, J., "Analysis of Heat and Mass Transfer in Transient Experiments over Heterogeneous Catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 3573 (1995).
18. Bosch, H., and Janssen, F., "Catalytic Reduction of Nitrogen

- Oxides: A Review on the Fundamentals and Technology,” *Catal. Today*, **2**, 433 (1988).
19. Qi, G., and Yang, R. T., “Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Iron and Manganese Oxides Supported on Titania,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 217 (2003).
 20. Turco, M., Lisi, L., Pirone, R., and Ciambelli, P., “Effect of Water on the Kinetics of Nitric Oxide Reduction over a High-Surface-Area V₂O₅/TiO₂ Catalyst,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **3**, 133 (1994).
 21. Huang, H., Long, R., and Yang, R., “Kinetics of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on Fe-ZSM-5 Catalyst,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **235**, 241 (2002).
 22. Iwasaki, M., Yamazaki, K., and Shinjoh, H., “Transient Reaction Analysis and Steady-State Kinetic Study of Selective Catalytic Reduction of NO and NO⁺ NO₂ by NH₃ over Fe/ZSM-5,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **366**, 84 (2009).