

## Calcium Oxide를 이용한 N<sub>2</sub>O 분해에 관한 CO<sub>2</sub>의 영향 연구

백진영 · 박영성 · 선도원\*<sup>†</sup> · 배달희\*

대전대학교 공과대학 환경공학과

\*한국에너지기술연구원 유동층기술연구센터

(2002년 7월 22일 접수, 2002년 9월 26일 채택)

## A Study of Nitrous Oxide Decomposition using Calcium Oxide

Jin-Young Paek, Yeong-Sung Park, Dowon Shun\*<sup>†</sup> and Dal-Hee Bae\*

Department of Environmental Engineering, Taejon University, Daejeon 300-716, Korea

\*Fluidized technology research center KIER, Daejeon 305-343, Korea

(Received 22 July 2002; accepted 26 September 2002)

### 요 약

석탄 연소기술에서 타 연소로에 비해서 유동층 연소는 황산화물과 질소산화물 배출을 줄이는 기술이다. 석회석의 소성으로 생성되는 CaO에 의한 황산화물의 제거와 저온 연소와 공기 다단계 주입에 의한 NO<sub>x</sub>를 줄일 수 있다는 것이 유동층 연소로의 큰 장점이지만, 상대적으로 N<sub>2</sub>O의 배출은 매우 높다. N<sub>2</sub>O는 지구온난화 가스일 뿐만 아니라 성층권내의 오존층을 파괴하는 물질이기도 하다. CaO는 N<sub>2</sub>O 분해를 위한 촉매 물질로 알려져 있다. 본 연구는 CaO를 충전시킨 고정층 반응기에서 CaO에 의한 N<sub>2</sub>O의 분해특성에 관하여 수행하였으며, 유동층 연소온도와 가스조성에서 온도변화에 대한 N<sub>2</sub>O의 분해특성, CaO 충전량의 변화와 CO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> 농도변화에 따른 N<sub>2</sub>O 분해특성에 관하여 수행하였다. 또한 실험 결과로부터 CaO표면에서 N<sub>2</sub>O분해반응에 대한 반응속도식을 나타낼 수 있었다. 결과로서 온도가 증가함에 따라 N<sub>2</sub>O 분해반응이 증가하였으며, CO<sub>2</sub>의 농도를 변화시킬 경우 CO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 N<sub>2</sub>O 분해반응이 감소하였다. NO 존재시와 비교하였을 때 N<sub>2</sub>O의 분해반응이 감소함을 알 수 있었다. 반응속도론적으로 해석한 결과 CO<sub>2</sub> 농도에 대한 N<sub>2</sub>O 분해반응의 반응속도식을 다음과 같이 나타내었다. 본 연구 결과 CaO는 N<sub>2</sub>O분해 반응에서 좋은 촉매 기능을 지니고 있음을 알 수 있었다.

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{3.86 \times 10^9 \exp(-15841/R) K_{N_2O} [N_2O]}{(1 + K_{N_2O} [N_2O] + K_{CO_2} [CO_2])}$$

**Abstract** – Fluidized bed combustion is a coal combustion technology that can reduce both SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> emission; SO<sub>x</sub> is removed by limestone that is fed into the combustion chamber and the NO<sub>x</sub> is reduced by low temperature combustion in a fluidized bed combustor and air stepping, but N<sub>2</sub>O generation is quite high. N<sub>2</sub>O is not only a greenhouse gas but also an agent of ozone destruction in the stratosphere. The calcium oxide(CaO) is known to be a catalyst of N<sub>2</sub>O decomposition. This study of N<sub>2</sub>O decomposition reaction in fixed bed reactor packed over CaO bed has been conducted. Effects of parameters such as concentration of inlet N<sub>2</sub>O gas, reaction temperature, CaO bed height and effect of CO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> gas on the decomposition reaction have been investigated. As a result of the experiment, it has been shown that N<sub>2</sub>O decomposition reaction increased with the increasing fixed bed temperature. While conversion of the reaction was decreased with increasing CO<sub>2</sub> concentration. Also, under the present of NO, the conversion of N<sub>2</sub>O decomposition is decreased. From the result of kinetic study gained the heterogeneous reaction rate on N<sub>2</sub>O decomposition. In the case of N<sub>2</sub>O decomposition over CaO, heterogeneous reaction rate is.

$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{3.86 \times 10^9 \exp(-15841/R) K_{N_2O} [N_2O]}{(1 + K_{N_2O} [N_2O] + K_{CO_2} [CO_2])}$ . In this study, it is found that the calcium oxide is a good catalyst of N<sub>2</sub>O decomposition.

Key words: Nitrous oxide decomposition, CFBC, CaO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: dshun@kier.re.kr

### 1. 서 론

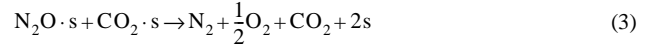
공기중에는 질소(79%)와 산소(20%)를 제외한 희소가스들이 있다. 수증기를 비롯해 이산화탄소, 메탄, 질소산화물, 오존 등의 미량 희소가스들은 태양으로부터 유입되는 복사 에너지는 비교적 잘 통과시키는 반면, 지구로부터 우주로 내보내는 적외선 복사에너지는 흡수하는 경향이 있다. 이는 태양 복사에너지와 지구 복사에너지간에 파장의 차이가 있기 때문이다. 이로 인해 지구로부터 방출되는 열 중 일부는 차단돼 지구표면으로 재 복사되는데, 이를 온실효과라고 부른다. 특별한 온실가스 감축정책이 시행되지 않을 경우, 지구의 평균 기온은 2100년까지 50 cm 상승할 것이라 하였다[1]. 온실효과를 일으키는 가장 중요한 기체는 연구자들의 견해에 따라 다르기는 해도 이산화탄소의 역할을 무시할 수가 없지만, 오히려 메탄이나 프레온가스, 아산화질소 등이 분자당 온실효과가 훨씬 크다고 한다. 지구 온난화를 유발하는 가스는 매우 다양하나, 대표적으로 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 휘발성유기화합물(VOCs), 메탄(CH<sub>4</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O), 프레온가스(CFCs), 육불화황(SF<sub>6</sub>) 및 대류권의 오존(O<sub>3</sub>)이 대표적으로 들 수 있다. 온실 가스는 화합물이 가지고 있는 구조상 종류별로 열축적 능력에 차이가 있고, 이로 인해 온실효과를 일으키는 잠재능력이 달라진다. 이를 지구 온난화지수(Global warming potential: GWP)라하며 이산화탄소를 1로 기준 할 때 메탄 21, 아산화질소 310, 수소불화탄소 1,300, 과불화탄소 7,000, 육불화황 23,900으로 산출된다. 이 중 최근 세계적으로 연구적인 관심을 갖는 물질은 아산화질소(Nitrous oxide; N<sub>2</sub>O)이다. 비록 이산화탄소를 제외한 다른 온실가스들은 아직까지 대기중 농도가 상대적으로 낮아 지구온난화에 기여하는 정도가 적지만, GWP를 고려해 볼 때 N<sub>2</sub>O는 적은 양으로 지구온난화에 큰 영향을 끼칠 수 있는 가스로 알려져 있다[2].

N<sub>2</sub>O는 농업의 비료사용 및 산업활동에서 배출되며 전체 배출량중 인간 활동에 의한 것이 15%정도에 달한다. 또한 생활폐기물의 소각이나 화석연료를 이용한 발전분야를 들 수 있다. 우리 나라의 화석 에너지 의존도는 중국 등 일부 개도국보다는 낮지만 주요 선진국에 비해서는 높은 수준이다. 발전분야에서 N<sub>2</sub>O의 발생량은 전체 발생량의 9%를 차지한다[2]. 경제성장에 따라 발전분야에서의 N<sub>2</sub>O 발생량은 앞으로 증가될 전망이다. 특히 순환 유동층 연소는 타 연소로에 비해 NOx 발생량이 적으나 N<sub>2</sub>O 발생이 상대적으로 많다는 단점이 있다[3]. 이것은 상대적으로 낮은 연소로 온도에 인하여 석탄 중 질소전환 반응의 N<sub>2</sub>O 선택성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 유동층연소시 발생하는 농도는 30-150 ppm나타내고 있다[4, 5]. 연소로 내에서 탈황을 목적으로 존재하는 석회석을 CaO 상태로 존재하면서 N<sub>2</sub>O 분해의 활성을 띠게 된다. 이때 N<sub>2</sub>O는 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해된다고 보고되고 있다[6-8]. N<sub>2</sub>O의 발생과 분해반응경로는 크게 연료의 char나 석회석입자와 같은 고체입자와 기체간의 불균일반응에 관한 것과 균일반응으로 나눌 수 있다. 대표적으로 N<sub>2</sub>O의 생성은 탄중, 가열속도, 연소온도, 체류시간 등에 따라 발생량이 변화하는 HCN과 NH<sub>3</sub>에 의해 좌우된다[9]. 또한 N<sub>2</sub>의 분해에 관한 연구에서 CaO는 N<sub>2</sub>O분해반응에 촉매의 기능을 갖는다고 발표되고 있다[10-13]. 유동층연소시 N<sub>2</sub>O를 저감할 수 있는 방법으로 휘발분이 많은 연료를 연소할 때[5], 낮은 과잉 공기비에서의 연소[14], 단계연소를 함으로 줄일 수 있다고 연구결과를 발표하고 있다[5].

본 연구는 국내의 제천산 석회석을 이용한 N<sub>2</sub>O 분해 특성에 관한 연구를 수행하였으며, N<sub>2</sub>O의 온도, CO<sub>2</sub>의 농도에 대한 반응특성을 규명하고, 또한 실험 변수로서 NO의 농도, CaO의 충전량, O<sub>2</sub>농도에 대한 영향을 보았다. 실험 결과로부터 N<sub>2</sub>O 분해반응에 대한 반응식을 속도식으로 표현함으로써 N<sub>2</sub>O 분해반응을 수학적 표현을 통하여 이해를 도모하는데 목적이 있다.

### 2. 반응속도론적 고찰

일반적으로 CaO 표면에서 N<sub>2</sub>O의 분해가 잘 일어나며, 온도가 증가하게 되면 N<sub>2</sub>O 분해반응의 반응속도가 증가되어 N<sub>2</sub>O가 쉽게 분해된다고 보고되고 있다[2,4,5,8]. 따라서 CaO 표면에서 존재하는 활성점을 예측할 수 있으며 이를 토대로 촉매분해 메커니즘을 고안하였다. CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O가 함께 CaO 표면에서 반응할 경우 이에 대한 반응속도식을 전개하기 위한 반응을 다음과 같이 구성하였다.



식 (3)은 CaO에서 N<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 함께 존재할 때 이루어지는 최종 반응식이다. 그리고 식 (1)과 (2)는 각각 N<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 CaO의 활성점에 흡착되는 반응기구를 나타낸다. 여기서 s는 CaO에 존재하는 빈 활성점이다. 위 식에서 CO<sub>2</sub>는 활성점에서 반응에 관여하지 않고, 활성점만을 차지한다고 가정하고 반응속도식을 표현하면 아래와 같다.

$$r = k[N_2O \cdot s] \tag{4}$$

CaO에 존재하는 활성점은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = [s] + [CO_2 \cdot s] + [N_2O \cdot s] \tag{5}$$

$$[s] = \frac{S}{1 + K_{N_2O}[N_2O] + K_{CO_2}[CO_2]} \tag{6}$$

식 (5)와 (6)을 식 (4)에 대입하여 정리하면 아래와 같다.

$$r = \frac{k \cdot K_{N_2O} \cdot [N_2O] \cdot S}{1 + K_{N_2O}[N_2O] + K_{CO_2}[CO_2]} \tag{7}$$

식 (7)에서 k · S를 k<sub>1</sub>로 나타내고, 위 식을 전환율 X에 관한 적분식으로 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \tau &= [N_2O]_i \int_0^X \frac{dX}{r} = [N_2O]_i \int_0^X \frac{1 + K_{N_2O}[N_2O] + K_{CO_2}[CO_2]}{k_1 \cdot K_{N_2O}[N_2O]} dX \\ &= \frac{-\ln(1-X)}{k_1 \cdot K_{N_2O}} + \frac{[N_2O]_i X}{k_1} - \frac{K_{CO_2}[CO_2] \ln(1-X)}{k_1 \cdot K_{N_2O}} \end{aligned} \tag{8}$$

위의 식 (8)을 전개하여 나타내면 아래와 같다(÷ τ · ln(1-X) · X).

$$\frac{1}{\ln(1-X) \cdot X} = \frac{1 + K_{CO_2}[CO_2]}{k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot \tau \cdot X} - \frac{[N_2O]_i}{k_1 \ln(1-X) \cdot \tau} \tag{9}$$

식 (9)를 Y축에  $\frac{1}{\ln(1-X) \cdot X}$ 를, X축에  $\frac{[N_2O]_i}{\tau \cdot \ln(1-X)}$ 를 그래프에 plotting 해서 기울기 값의 역수로 반응속도상수 k<sub>1</sub>를 구할 수 있으며, 절편으로부터 K<sub>N<sub>2</sub>O</sub>, K<sub>CO<sub>2</sub></sub>를 구할 수 있다. K<sub>N<sub>2</sub>O</sub>, K<sub>CO<sub>2</sub></sub>를 구하기 위해서 식 (9)를 B로 정의하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$B = \frac{(1 + K_{CO_2}[CO_2])}{k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot \tau \cdot X} \tag{10}$$

식 (10)의 양변에 τ를 곱하여, 다시 정리하면 다음과 같다.

$$B \cdot \tau \cdot X = \frac{1}{K_{N_2O} \cdot k_1} + \frac{K_{CO_2}}{k_1 \cdot K_{N_2O}} [CO_2]_i \tag{11}$$

이를 다시 X축에 [CO<sub>2</sub>]<sub>i</sub>를 Y축에 B · τ · X를 plotting하면 절편으로부터 K<sub>N<sub>2</sub>O</sub>를 구할 수 있고 기울기로부터 K<sub>CO<sub>2</sub></sub>를 구할 수 있다.

### 3. 실험방법 및 장치

본 연구에 사용된 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 반응기, 유량기, 분석기로 구분된다.

반응기는 반응기 재질로 인한 반응을 최소화하기 위해 내경 3 cm, 높이 70 cm의 quartz 재질로 제작하였다. 반응기 하부에서 30 cm부분에 quartz sintered plate가 설치되어 시료를 지지하도록 하였다. 반응기 가열을 위해서 PID 제어가 연결되어 있는 IR furnace를 이용하였다. 반응기내의 온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하였다.

Flowmeter를 설치하여 일정량의 유량을 흐르게 하였고, 반응전 반응가스의 농도와 반응중의 반응농도를 측정하였다. 측정 항목은 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, NO가스이며, data는 1분 간격으로 computer에 기록되었다. 분석기의 분석 원리는 IR방식으로 측정되었다.

실험 과정은 반응기 내부에 열전대를 충전된 시료의 중앙부에 위치하도록 설치한 후 CaO(0.3-2 g)와 silica sand(2.5-4.2 g)를 충전하고, bypass line를 통해 반응가스를 흘리면서 초기 농도를 측정하였다. 일정 농도가 유지되면 bypass line의 밸브를 닫고, 반응기 내부로 질소가스를 흘리면서 반응기를 가열한다. 이때 분석기에서 CO<sub>2</sub>가 검출 안되면 석회석이 완전히 소성 되었다고 생각한다. 실험 조건의 온도가 되면 반응기로의 질소가스 흐름을 막고 bypass line을 통해 가스를 흘리면서 초기 농도와 유량을 다시 확인하고, 밸브조작을 통해 반응기로 반응가스를 흐르게 한다. 실험개시 시간과 flow meter의 변화 여부를 계속적으로 확인하고, 농도는 1분 간격으로 computer에 저장하였다.

Table 1에 실험조건을 나타내었다. 본 연구에 이용한 시료는 평균 입도 0.5 mm의 제천산 석회석을 사용하였다. Table 2에는 실험에 사용된 석회석의 성분과 실험 전후의 BET 분석결과를 나타내었다.

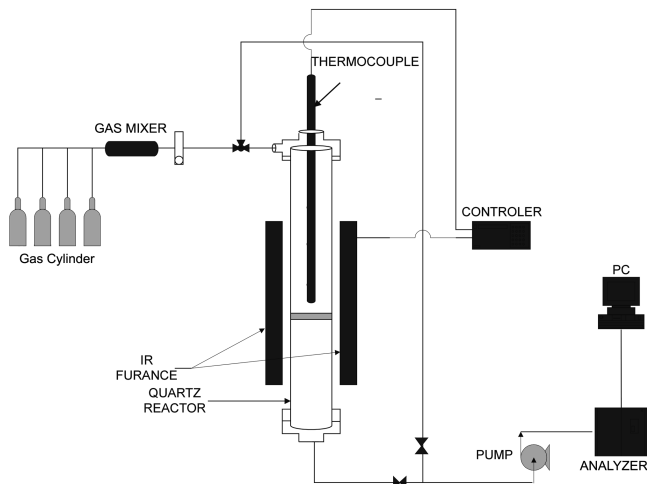


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus(Quartz reactor, height 70 cm, inner diameter 3 cm).

Table 1. Experimental conditions

Variables	Experimental conditions	Remark
Bed materials	CaO(0.5 g, 0.3 g, 1 g, 2 g)+ Silica sand(2.5-4.2 g)	
Flow rate(l/min)	5	
Temperature(°C)	800-950	Calcined for 3hr at 950°C
N <sub>2</sub> O(ppm)	100-300	
CO <sub>2</sub> (%)	0-20	
NO(ppm)	300-600	
N <sub>2</sub>	balance	

Table 2. CaCO<sub>3</sub> and CaO analyses

Limestone	CaO 54.14%, MgO 0.94%, H <sub>2</sub> O 0.02%			
BET	Surface CaCO <sub>3</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Surface CaO (m <sup>2</sup> /g)	Surface CaO after N <sub>2</sub> O decomposition (CO <sub>2</sub> 0%)	Surface CaO after N <sub>2</sub> O decomposition (CO <sub>2</sub> 20%)
	4.36-4.52	7.52-8.02	7.32-7.94	2.35

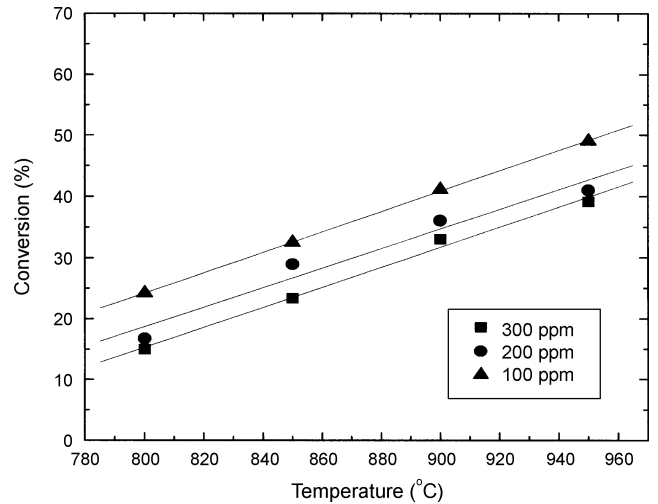


Fig. 2. Effect of temperature on conversion(CaO 0.5 g+silica sand 4 g, 800, 850, 900, 950 °C, N<sub>2</sub>O 100, 200, 300 ppm).

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 온도에 대한 영향

각 온도 800, 850, 900, 950 °C에서 실험 후 얻은 결과에 따른 N<sub>2</sub>O의 전환량을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그래프는 석회석 0.5 g과 인조규사 4 g을 충전하고, 반응기에 N<sub>2</sub>O 농도를 300 ppm, 유량 5 l/min으로 일정하게 유지하고, 온도 800, 850, 900, 950 °C에서 실험을 수행하였다. 실험 결과는 온도가 800 °C에서 950 °C로 온도가 높아질수록 100 ppm일 경우 24, 32, 41, 48%로 N<sub>2</sub>O 전환율이 증가하였고, 200 ppm에서는 16, 28, 36, 41%로 증가하였고, 300 ppm일 경우에도 14, 23, 33, 39%로 분해율이 증가하였음을 확인 할 수 있었다. CaO는 N<sub>2</sub>O 분해에 대해 활성을 갖는 물질이며, 온도증가에 따라 반응속도가 증가하므로 속도론적 해석이 가능함을 알 수 있다.

#### 4-2. CO<sub>2</sub>에 의한 영향

N<sub>2</sub>O 분해에 대한 CO<sub>2</sub>의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 실험 조건은 CaO 0.5 g과 silica sand 4 g을 충전시킨 후, 반응기의 온도를 950 °C로 유지시키고 N<sub>2</sub>O 농도를 300 ppm으로 유지하고, CO<sub>2</sub>농도를 0, 5, 10, 15, 20%로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 실험 결과를 CO<sub>2</sub>의 농도에 대한 N<sub>2</sub>O 전환율로 나타내었다.

실험결과로부터 N<sub>2</sub>O의 전환율은 CO<sub>2</sub>의 농도가 0%에서 5, 10, 15, 20%로 증가함에 따라 전환율이 39.6, 39, 37, 33.6, 31.2%로 감소함을 알 수 있었다. 이는 물리적으로 CO<sub>2</sub>에 의한 N<sub>2</sub>O의 CaO 표면으로 확산방해 또는 화학적으로 N<sub>2</sub>O의 분해반응을 촉진시키는 CaO 표면의 활성점(active site)에 CO<sub>2</sub>가 흡착됨으로써 N<sub>2</sub>O가 CaO의 활성점에 도달하지 못하는 현상이 일어나게 된다. 그러므로 CO<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>O 분해반응에 방해물질로 작용하게 된다.

Shimizu와 Inagaki[16]는 CaO에 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>를 주입하는 N<sub>2</sub>O 분해반응에 대한 실험에서 물리적 영향은 약 20%, 화학적인 영향은 약 40%정도라고 하였다.

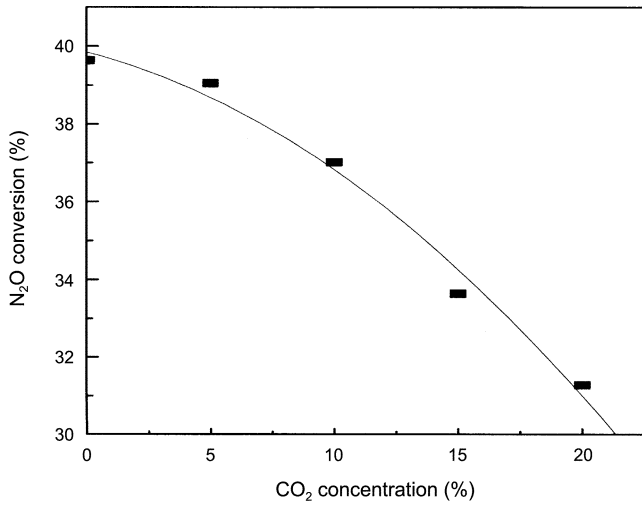


Fig. 3. Effect of CO<sub>2</sub> concentration on N<sub>2</sub>O conversion(950 °C, CaO 0.5 g +silica sand 4 g, CO<sub>2</sub> 5%).

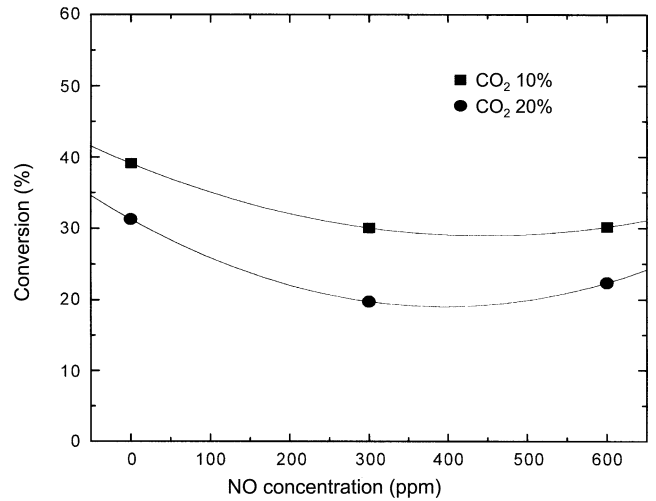


Fig. 5. Effect of NO concentration on conversion(950 °C, CaO 0.5 g+ silica sand 4 g, CO<sub>2</sub> 5%, NO 0, 300, 600 ppm).

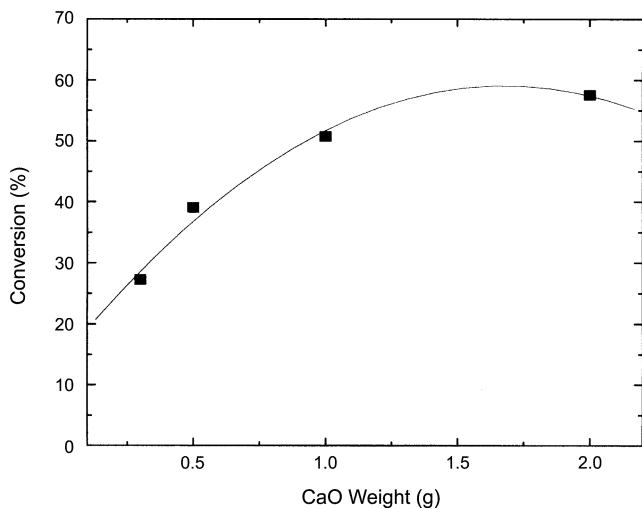


Fig. 4. Effect of CaO weight on conversion(950 °C, CaO 0.3, 0.5, 1, 2 g+ silica sand 4.2, 4, 3.5, 2.5 g, N<sub>2</sub>O 300 ppm).

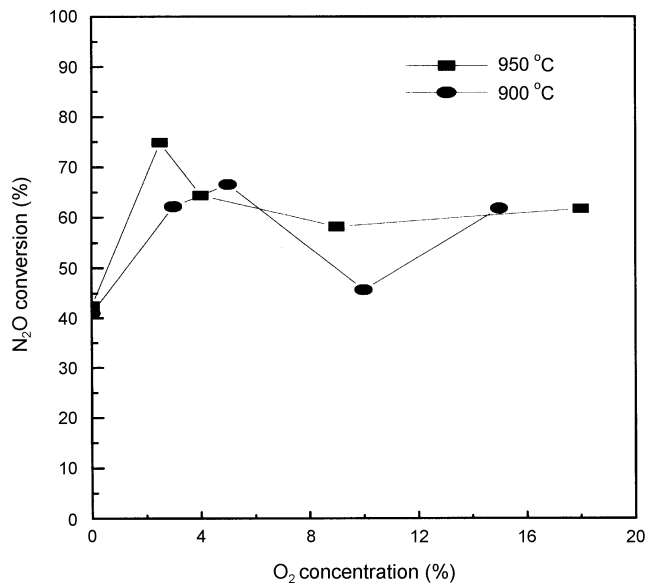


Fig. 6. Effect of O<sub>2</sub> Concentration on N<sub>2</sub>O Conversion(900, 950 °C, CaO 1 g+silica sand 3.5 g, O<sub>2</sub> 0-20%).

**4-3. CaO 충전량에 대한 영향**

CcO 0.3, 0.5, 1, 2 g, silica sand 4.2, 4, 3.5, 2.5 g으로 충전량을 변화 시켜 실험을 수행하여 얻은 결과를 N<sub>2</sub>O 충전량과 전환율에 관한 그래프로 Fig. 4에 나타내었다. 실험시 고정층의 무게는 반응기 내의 체류시간을 일정하게 유지하기 위해서 4.5 g으로 고정하였다. 석회석의 충전량을 늘리면, 석회석에서의 체류시간이 0.0003에서 0.0002로 변화함으로써 이에 대한 영향을 살펴볼 수 있었다.

실험결과로부터 CaO의 충전량이 0.3, 0.5, 1, 2 g으로 증가함에 따라 N<sub>2</sub>O 전환율이 27, 39, 51, 57.5%로 증가함을 알 수 있었다. 이는 CaO량을 늘림으로써, CaO에서의 반응시간이 길어짐으로 N<sub>2</sub>O 분해가 늘어남으로 생각할 수 있다.

Hao와 Gibbs[8]에 의하면 CaO의 양이 증가할수록 N<sub>2</sub>O가 감소하지만, NOx는 증가한다고 하였다.

**4-4. NO의 영향**

N<sub>2</sub>O 분해시 NO가 미치는 영향에 대해서 Fig. 5에 나타내었다. 950 °C에서 CaO 0.5 g, silica sand 4 g을 충전하고, NO의 농도를 0, 300, 600으로 변화시키면서 실험을 수행하였다.

실험 결과로부터 N<sub>2</sub>O 분해가 NO가 0 ppm일 경우에는 전환율이 39.1%이었고, NO 300, 600 ppm일 경우는 30% 정도로, NO 존재시에 N<sub>2</sub>O 분해능이 저하됨을 확인할 수 있었다.

**4-5. O<sub>2</sub>의 영향**

N<sub>2</sub>O 분해에서 O<sub>2</sub>가 미치는 영향에 대해서 Fig. 6에 나타내었다. 950 °C에서 CaO 1 g과 silica sand 3.5 g을 일정하게 충전하고, O<sub>2</sub> 농도를 0, 5, 10, 20%로 변화시키면서 실험을 수행하였다. N<sub>2</sub>O 분해는 O<sub>2</sub>가 같이 공존할 경우 N<sub>2</sub>O 분해에 대한 CaO의 활성이 증가하다가 감소함을 확인할 수 있었다. 그러나 O<sub>2</sub>가 존재하지 않는 경우와 비교해서는 N<sub>2</sub>O 분해율이 증가하였다.

**4-6. 균일계반응(Homogeneous reaction)**

화학반응을 분류하는 방법에는 여러 가지가 있는데 화학반응공학에서 가장 유용한 방법은 반응에 관여하는 상(phase)의 수에 따라 크게 균일계반응(homogeneous reaction)과 비균일계반응(heterogeneous reaction)으로

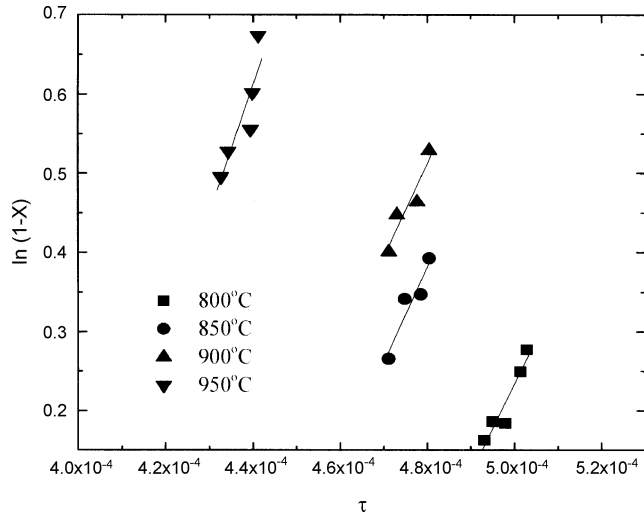
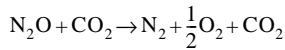


Fig. 7. Homogeneous reaction kinetics diagram.

로 나눌 수 있다. 여기서 균일계반응이라 함은 같은 상(phase)의 물질(고체-고체, 기체-기체)의 반응을 말한다. 즉, CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O가 가스상태로 만나 반응한다는 것이고, 비균일계반응은 N<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 CaO의 활성점인 고체 표면에서 반응을 한다고 가정하는 것이다.

균일계반응을 표현하면 아래와 같다.



위의 반응식에서 CO<sub>2</sub>는 과량이므로 N<sub>2</sub>O에 관한 반응속도식으로 표현하면 아래와 같다.

$$r = k[N_2O]$$

위 식을 전환율에 관한 식으로 적분하면  $\ln(1-X) = -\tau \cdot k$ 로 나타낼 수 있다. 위 식을 plotting한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 식의 기울기로부터 반응속도상수 k를 구할 수 있다. 그림에서 950°C를 제외하고는 R<sup>2</sup> 값이 90%정도로 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

온도에 따른 k값은 800, 850, 900, 950°C로 온도가 증가할수록 11,298, 12,039, 11,751, 16,325 s<sup>-1</sup>로 증가하였다. Fig. 9에서 구한 E/R값은 2,772 (kcal/mol °K), 빈도인자는 1.43×10<sup>5</sup>을 나타내었다.

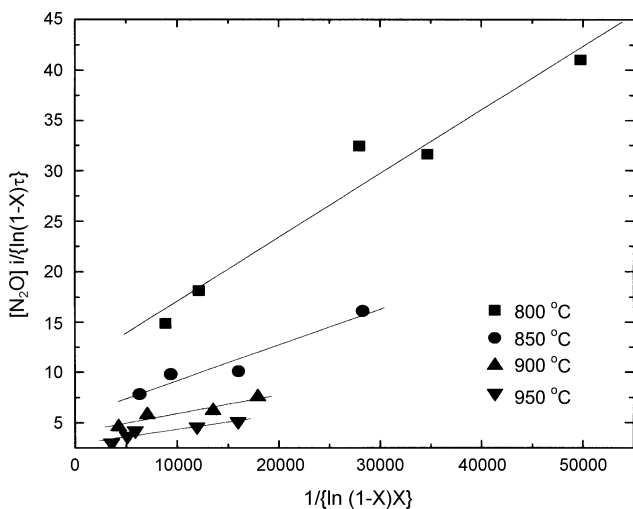


Fig. 8. Heterogeneous reaction kinetics diagram.

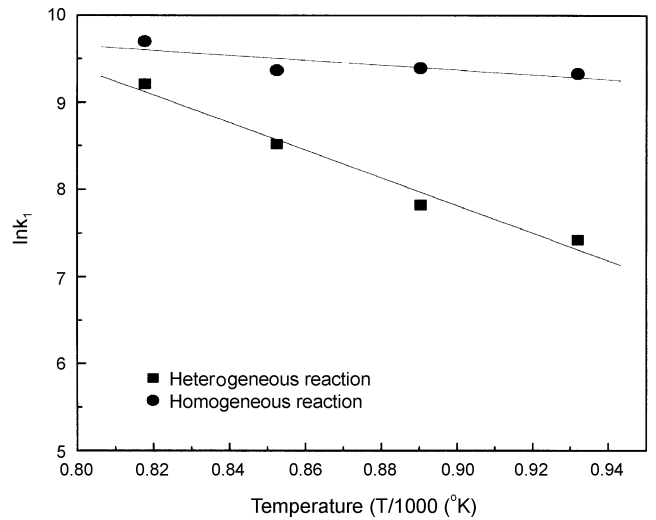


Fig. 9. Arrhenius equation diagram.

#### 4-6. 비균일계반응 (heterogeneous reaction)

위의 식 (9)를 plotting한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반응속도식을 결정하는 방법은 우선 일어난 반응의 메커니즘을 결정하고, 반응식을 유도한 다음 그 반응식이 실험식과 일치하는 정도를 서로 비교하는 것으로 한다.

식으로부터 구한 반응속도상수는 800°C에서 850, 900, 950°C로 증가함에 따라 1,667, 2,500, 5,000, 10,000 s<sup>-1</sup>로 증가하였다. 그리고 N<sub>2</sub>O의 평형상수 K<sub>N<sub>2</sub>O</sub> 값은 0.0316, 0.0465, 0.0377, 0.02564 m<sup>3</sup>/mmol이었으며, CO<sub>2</sub>에 대한 평형상수 K<sub>CO<sub>2</sub></sub>는 1.05454E-05, 9.3023E-06, 9.433E-06, 1.0256E-05 m<sup>3</sup>/mmol이다. Fig. 9에 나타난바와 같이 E/R값은 15,841 (kcal/molK), 빈도인자는 3.86×10<sup>9</sup>을 나타내었다.

위에서 균일계반응과 비균일계반응의 식이 모두다 잘 일치하는 이유는 변수가 되는 CO<sub>2</sub>의 농도가 과량이므로 비균일계반응의 반응속도가 N<sub>2</sub>O에 관한 식으로 표현되는 것과 같으므로 두 가지 해석이 모두 잘 일치한다고 생각한다. 또한 균일계반응에서 구한 반응속도상수 값과 비교해서 비균일계반응에서 구한 반응속도상수 값의 차이가 10-1.5배정도 균일계반응에서 구한 반응속도상수가 크게 나타남을 볼 수 있다.

### 5. 결 론

순환유동층 연소로에서는 일반적으로 석회석을 탈황제로 이용하고, CaO가 가지는 고유의 촉매적 특성으로 노 내부에서 탈황이외에도 질소산화물과 관련된 여러 가지 반응이 일어난다. 본 연구에서는 이 중 CaO에서 N<sub>2</sub>O의 분해에 대해서 연구하였으며, 실험 변수로서 CO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>의 농도를 변화시켰으며, CaO의 충전량을 변화시켜서 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 온도가 증가할수록 N<sub>2</sub>O 분해율이 증가하였고, CO<sub>2</sub>의 농도가 0, 5, 10, 15, 20%로 증가함에 따라 전환율이 39.6, 39, 37, 33.6, 31.2%로 감소하였다. 이는 CO<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>O 분해반응을 감소시키기 때문인데 물리·화학적 반응으로 설명할 수 있다. 먼저 물리적인 영향으로 CO<sub>2</sub>에 의한 CaO의 sintering 작용이 가속화 되어 CaO 내부의 표면적이 감소한다. 화학적인 영향은 N<sub>2</sub>O의 분해반응을 촉진시키는 CaO 표면의 활성점(active site)이 CO<sub>2</sub>로 흡착됨으로 N<sub>2</sub>O가 CaO의 활성점에 도달하지 못하는 현상이 일어나게 된다. 이로써 CO<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>O 분해반응에 방해물질로 작용하게 된다. NO의 분율이 높아짐에 따라 CaO에 의한 N<sub>2</sub>O 분해반응이 억제됨을 알 수 있었으며, O<sub>2</sub>의 농도와 CaO의 충전량을 늘리면서 CaO에서의 반응시간을 증가시킨 결과, N<sub>2</sub>O의 분해반응이 증가함을 알 수 있었다.

실험 결과로부터 비균일계 반응속도론으로 해석한 결과 아래와 같은

N<sub>2</sub>O분해반응에 관한 반응속도식을 구성 할 수 있었다.

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{3.86 \times 10^9 \exp(-15841/R) K_{N_2O} [N_2O]}{(1 + K_{N_2O} [N_2O] + K_{CO_2} [CO_2])}$$

본 연구결과 국내 석회석으로부터 소성된 CaO는 N<sub>2</sub>O분해반응에 좋은 촉매 기능을 지니고 있음을 알 수 있었다.

### 사용기호

r	: reaction rate[mol/m <sup>3</sup> · sec]
K <sub>CO<sub>2</sub></sub>	: equilibrium constant of CO <sub>2</sub> [-]
K <sub>N<sub>2</sub>O</sub>	: equilibrium constant of N <sub>2</sub> O[-]
s	: active sites in the surface of CaO[-]
S	: total active sites of CaO[-]
k <sub>1</sub>	: reaction rate constant(1/s)
τ	: residence time[s]( $\frac{W}{\rho F}$ )
W	: packed weight of CaO[kg]
ρ	: density of CaO particle[kg/m <sup>3</sup> ]
F	: flow rate of experimental temperature[l/min]
[i] <sub>o</sub>	: initial concentration of I component[m <sup>3</sup> ]
X	: $\frac{(\text{input concentration}) - (\text{output concentration})}{(\text{input concentration})} \times 100$
X <sub>i</sub>	: conversion of I component[-]
T	: temperature[K]

### 참고문헌

1. KIPO: "2000 The Report of New Technology," Enviroment/Energy, 2, 11(2000).
2. Gerard, G.: de Soete, Proceedings of the 6th International Workshop on N<sub>2</sub>O emissions, 5(1994).
3. Sasaoka, E. and Sada, N.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1335(1999).

4. Åmand, L. E. and Anker, A.: Proceedings of the 10th International Conference on Fluidized Bed Combustion, 49(1989).
5. Hiltunen, M., Kilpinen, P., Hupa, M. and Lee, Y. Y.: Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, 687(1991).
6. Shimizu, T. and Inagaki, M.: *Energy & Fuels*, **7**, 648(1993).
7. Liu, H. and Gibbs, B. M.: *Fuel*, **80**, 1211(2001).
8. Hao, L. and Gibbs, B. M.: *Fuel*, **77**, 1569(1998).
9. Bonn, B., Pelz, G. and Baumann, G.: *Fuel*, **74**, 165(1995).
10. Shimizu, T., Tachiyama, Y., Fujita, D., Kumazawa, K., Wakayama, O., Ishizu, K., Kobayashi, S., Sikada, S. and Inagaki, M.: *Energy & Fuels*, **6**, 753(1997).
11. Shimizu, T., Tachiyama, Y., Kuroda, N. and Inagaki, M.: *Fuel*, **71**, 841(1992).
12. Moritomi, H., Suzuki, Y., Kido, N. and Ogisu, Y.: Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1005 (1991).
13. Iisa, K., Salokoski, Y. and Hupa, M.: Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1027(1991).
14. Boemer, S.: Proceedings of the 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion(1993).
15. Lee, Y. Y., Tsuo, Y. P. and Khan, T.: Proceedings of the 6th International Workshop on N<sub>2</sub>O emissions, 43(1994).
16. Johnsson, J. E. and Jensen, A.: *Fluidized Bed Combustion*, 953(1997).
17. Åmand, L. E. and Leckner, B.: 24th Symposium on Combustion(1992).
18. Jeon, H. J.: "Catalysis an Introduction," Hanlimwon, 92(1992).
19. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering," John Wiely & Sons, 407(1999).
20. Charles, N.: "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice," McGraw-Hill, 53(1991).
21. Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics," McGraw-Hill, 327 (1981).