

요 약

배기가스중 NO_x를 제거하기 위한 후처리기술 중에서 기술적, 경제적으로 가장 유망하고 널리 상업화된 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction; SCR) 기술에 대해 수행된 연구 결과를 중심으로 고찰하였다. SCR 기술의 핵심은 고효율, 고내구성 촉매의 개발로 오염 발생원의 특성에 따라 요구되는 촉매물성을 고려해 V₂O₅/TiO₂계, 제올라이트계 및 Pillared Interlayer Clays(PILC)를 기본으로 한 SCR 촉매 개발이 추진되고 있다. 이들 촉매를 이용하여 실공정에 적용이 가능한 저압차 반응기의 제조기술은 SCR 촉매 공정의 상업화를 위해서 반드시 확보하여야 할 기술이다. 저압차 반응기 제조기술로는 하니컴압출성형법, washcoating법 및 스크린/플레이트 접착법 등의 다양한 방법이 연구되어 왔으며 특히, 저렴한 국산 TiO₂를 압출성형에 의해 하니컴 반응기를 제조하는 기술은 원료의 배합, 압출성형과정의 운전조건의 최적화를 통해 실제 대용량 배기가스 처리에 적용할 수 있는 단위모듈인 6"x6" 크기의 하니컴 반응기의 제조기술이 NO 제거 활성과 더불어 그 중요성이 강조되고 있다. 촉매 및 반응기 개발과 더불어 실기 SCR 공정설계 기술 확보를 위한 노력으로 SCR 반응기 설계를 위한 수학적 모델의 개발과 전산유체모사(CFD code)를 활용한 최적의 SCR 공정 설계 기술 개발 역시 고려되어야 한다.

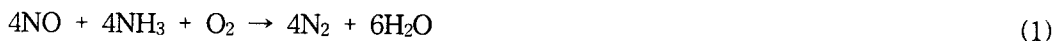
Abstract

The development of selective catalytic reduction(SCR) technology for reducing NO_x from flue gases has been examined. Depending upon the operating condition of the flue gas, the variety of SCR catalysts including, V₂O₅-TiO₂, zeolites and pillared interlayer clay-based catalysts have been employed. The preparation of low pressure-drop catalytic reactor such as extruded or washcoated honeycomb and PPR(parallel passage reactor) is also important for the commercialization of SCR process. In addition, the mathematical model including the flow pattern of the flue gas in the reactor should be developed for the optimal design of full-scale SCR reactor and process.

1. 서론

산업용 보일러나 발전설비와 같은 고정원과 자동차, 선박 등의 이동원에서 배출되는 질소산화물(NOx)은 대기중에 존재하는 탄화수소 유도체들과 반응하여 광화학스모그(photochemical smog)를 유발하거나 산성비(acid rain)의 원인이 되는 유해 대기오염물질이다. 지난 수십년간 질소산화물을 제거하기 위한 많은 기초 또는 상업화 연구를 통해 현재는 촉매상에서 환원제를 이용하여 NOx를 물과 질소로 전환시켜 제거하는 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction; SCR) 기술이 경제적, 기술적인 측면에서 가장 유용한 것으로 평가받고 있으며 1970년대부터 상업화되어 널리 적용되어 왔다[1-3].

SCR 공정개발에서 요구되는 핵심 요소기술은 우수한 탈질성을 갖는 촉매와 연속적으로 대량 배출되는 배기가스를 원활히 처리할 수 있는 촉매 반응기 개발에 있다[4,5]. 현재까지 SCR 촉매 개발연구는 귀금속계, 금속 산화물계 그리고 제올라이트계에 대한 연구로 크게 구분될 수 있으며 이들 촉매에서 요구되는 물성은 배기가스의 특성이 우선적으로 고려되어 적용 되어져 왔다. 특히, 이들 촉매와 함께 사용되는 환원제 역시 처리가스의 조건에 따라 NH₃, urea, hydrocarbons, CO, H₂ 등이 널리 사용된다[6-10]. 지금까지 대규모의 발전설비, 소결 공장 및 산업용 보일러 등의 고정원에 대해서는 금속 산화물계 촉매[6,7]가, 자동차 및 선박등의 이동원에 대해서는 귀금속 및 제올라이트계 촉매의 개발이 활발히 진행되어 왔다[8-10]. 현재 고정원에서의 SCR 촉매로는 NH₃를 환원제로 사용하는 V₂O₅/TiO₂ 촉매계가 가장 대표적인 촉매이며 이들 촉매는 300~400 °C의 반응온도 영역에서 다음 식 (1), (2)과 같이



반응이 진행되며, 우수한 NOx 제거 활성과 선택성은 물론 배기가스중에 NOx와 함께 포함된 SO₂ 및 H₂O 등에 대하여 내구성이 뛰어난 것으로 알려져 있다[1,2,6,11].

상용 V₂O₅/TiO₂계 촉매의 성분구성은 대부분의 경우 V₂O₅, TiO₂ 외에 공정조건에 따라서 WO₃[12], MoO₃[13], SiO₂[14]등이 첨가된다. 주로 배기가스의 조건에 따라서

선정되며 첨가되는 조촉매는, V_2O_5 보다 많은 양이 담지되어 V_2O_5/TiO_2 촉매의 추가적인 성능향상에 중요한 역할을 한다. V_2O_5/TiO_2 촉매상에서 NO_x 제거반응기구는 다양하게 제시되고 있는데 일반적으로 환원제로 주입되는 NH_3 가 촉매 활성점에 흡착되며 NO 는 기체상으로 흡착된 NH_3 와 반응하는 Eley-Rideal mechanism에 의해 반응이 일어난다고 보고되고 있다[15]. 촉매의 산특성이 NO_x 제거 활성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는데 최근에는 촉매의 산특성 뿐만 아니라 활성물질인 V_2O_5 의 표면구조가 NO_x 제거 활성에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다[16,17].

자동차와 같은 이동원에 대해서는 NO_x 와 함께 배기가스에 포함되어 있는 탄화수소, CO를 이용하는 방법을 생각해 볼 수 있다. 탄화수소를 이용한 SCR 반응의 메커니즘은 아직 명확히 밝혀지지 않고 있으나, 환원제 및 촉매의 종류, 반응 기체의 구성에 따라 많은 연구자들에 의해 다양한 반응기구가 제안되고 있다[18-20]. 자동차 배기가스의 NO_x 제거를 위해 1970년 후반 이후 삼원촉매(three-way catalyst; TWC)가 사용되기 시작하였다. 삼원촉매는 기존의 가솔린 엔진에서 주로 배출되는 NO_x , CO, unburned hydrocarbons를 동시에 제거하기 위한 것으로서 Al_2O_3 에 Pt, Pd, Rh, Ni 등을 담지한 촉매인데 oxygen sensor(zirconia-based electrochemical)가 개발됨으로써 실용화가 가능하였다[21].

반응기 개발 연구는 처리하고자 하는 배기가스 조성 및 보일러의 조업조건에 따라 크게 다르고 일반적으로 고정층 반응기를 사용할 경우 반응기 전, 후단의 압력차로 인해 SCR 공정 전단의 보일러 버너 조업에 많은 문제를 야기할 수 있다. 따라서 고정원의 배가스 정화에도 자동차 정화용 촉매 반응기와 유사한 저압차 반응기가 공정조업과 열효율 측면에서 경쟁우위에 있어 널리 사용된다[22,23]. SCR 공정에 사용되는 저압차 촉매 반응기로는 하니콤과 PPR(Parallel Passage Reactor)이 널리 알려져 있으며 PPR반응기의 경우 우수한 저압차 반응기임에도 불구하고 촉매 접착과정에서 야기되는 촉매의 손실과 내구성 등 제조 및 취급상의 문제점이 있고 하니콤에 비해 상대적으로 낮은 접촉면적을 가지므로 최근에는 압력손실이 적을 뿐만 아니라 높은 접촉면적을 가지는 하니콤형 반응기를 주로 사용하고 있다.

하니콤 반응기를 제작하는 방법 중에서 주로 사용하는 것은 washcoating과 압출성형(extrusion)이다[24]. Washcoating은 자동차 배기가스 정화장치로 사용되는 catalytic converter의 제조에 이용되는 기술로 하니콤형태를 가지는 cordierite 표면위에 촉매를 얇게 coating하는 것이다. 그러나 대량의 촉매가 요구되는 고정원의 SCR 공정에서는 전공정이 수작업으로 이루어지는 washcoating에 의한 제조는 대량 생산이

어렵고 가격측면에서도 고가의 cordierite를 담체로 사용하기 때문에 저가의 촉매를 직접 압출성형하는 것에 비해 가격 경쟁력이 크게 낮아지는 등 경제성과 제조 공정상에서의 많은 문제점을 가진다. 압출성형법에 의한 하니콤 촉매반응기 제조기술은 일본을 비롯한 선진국에서만 보유하고 있을 뿐 세부적인 핵심 요소기술은 잘 알려져 있지 않은 상태이다.

본 고에서는 고정원과 이동원에 대한 NOx 제거 촉매공정 기술을 개발하기 위한 목적으로 우수한 NOx 제거 활성은 물론이고 가격이 저렴하여 경제성이 있는 촉매개발을 시작으로 개발된 촉매를 이용한 저압차 반응기 제조기술 개발 및 실기공정 규모에 대한 반응기 및 공정 설계기술 개발에 이르기까지 일관적인 SCR 공정을 알아보고 특히, 촉매 개발은 실험실 규모의 활성test를 거쳐 이를 washcoating되거나 압출성형된 하니콤 반응기로 제작한 후 제철소 소결공장 및 발전소에 설치된 pilot plant에 장착하여 실제 배기가스 조건에서 활성과 내구성을 검토함으로써 실기 배기가스에 적용이 가능한 촉매공정 개발을 포함공대 환경촉매 연구실의 개발사례 중심으로 고찰할 것이다.

2. SCR 공정 개발

SCR 촉매 개발 연구는 기존에 보고되었거나 상업용 촉매보다 비교 우위에 있는 물성을 갖는 촉매를 목표로 추진되었으며, 특히 SCR 기술이 이미 널리 상용화 되어 있으므로 촉매 개발시 중요하게 고려되어야 할 점이 가격 경쟁력이며 촉매 담체 선정시 상업적으로 가격 경쟁력이 있으며 국내에서 생산되는 기본 원료를 촉매원료로 사용하여 SCR 촉매의 개발을 추진하였다.

저압차 반응기 개발 연구는 촉매 반응기에 대한 기반기술부터 제조 방법에 이르기까지 실제 상업화를 목표로 개발된 촉매를 사용하여 촉매 원료 특성에 적합한 제조 조건을 알아 보았다. 특히 국내에서 제작기술이 전무한 여건 하에서 하니콤형 압출성형 제조기(extruder)를 3"x3" 및 6"x6"의 하니콤의 성형을 최적조건에서 할 수 있도록 제작 되었다. 탈질 SCR 공정에 대한 모사연구도 개발된 촉매의 mechanism를 고려하여 촉매의 고유 성능을 실배기가스 조건에서 공정 시스템을 조업조건에 따라 재현할 수 있도록 추진되었다.

2-1. V₂O₅/TiO₂ 계촉매

SCR 기술과 관련하여 일반적으로 가장 잘 알려진 V_2O_5/TiO_2 촉매는 이미 1970년대에 일본에서 개발되어 세계적으로 가장 널리 사용되는 촉매이다. 일반적으로 V_2O_5/TiO_2 촉매계는 NH_3 를 환원제로 사용하여 고정원에서 발생하는 NO 제거에 높은 활성을 보여주며, 특히 SO_2 에 대한 내구성이 다른 촉매들에 비해 우수한 것으로 확인되었다[25]. 이러한 촉매의 성능을 가능하게 하는 것은 특히 담지체로 사용되어지는 TiO_2 의 물성에 기인한다. SCR 촉매로 널리 사용되는 TiO_2 는 대부분의 아나타제(anatase)형의 구조의 것을 널리 사용하고 있는데 다른 구조형태보다 우수한 탈질 성능을 갖고 높은 촉매 표면적을 유지하기 때문이다. V_2O_5 및 조촉매 성분에 비해 담체인 TiO_2 는 제조되는 전체 촉매량에서 차지하는 비중은 약 90wt.% 정도이므로 대부분의 상업용 촉매의 가격에서 중요한 부분을 차지한다.

촉매의 SCR반응 활성점인 V_2O_5 는 약 2 wt.%이하로 담지되어 지는데 NO_x 환원 반응에서의 활성점의 역할 뿐만 아니라 배기가스에 존재하는 SO_2 의 산화반응에도 관여하는 것으로 알려져 있다. 따라서 촉매 설계시 많은 양의 SO_2 가 포함된 공정의 경우는 1wt.% 미만으로 V_2O_5 성분을 줄여 담지하여 제조하기도 한다. V_2O_5/TiO_2 SCR 촉매 설계시 SO_2 의 저감을 위해 WO_3 등의 조촉매를 첨가하는 것으로 보고되고 있다[26]. WO_3 등의 조촉매는 SO_2 의 산화반응 활성을 저감시키는 외에도 반응기 조업 온도의 범위를 확장시켜 주는 역할을 하며 촉매의 열적 안정화에도 기여하는 것으로 알려져 있다[27]. 상업용 촉매의 경우는 대부분 WO_3 의 양은 V_2O_5 보다 많은 양이

담지되며 약 10wt% 정도 첨가된다.

고정원에 적용할 V_2O_5/TiO_2 촉매를 개발하고자 국내에서 안료용 TiO_2 를 제조하는 과정의 중간생성물인 메타티타닌산 (metatitanic acid)를 전구체로 하여 촉매의 주원료인 TiO_2 를 저렴하게 제조하고 TiO_2 에 V_2O_5 를 담지한 촉매에 대해 탈질 성능을 알아보았다. 촉매의 원료인 TiO_2 는 황산법(sulfate route)에 의해 제조되는 과정의 중간체인 메타티타닌산을 전구체로 사용하기 때문에 500 °C에서 소성 단계를 거치고 나서도 약 1.8wt.%

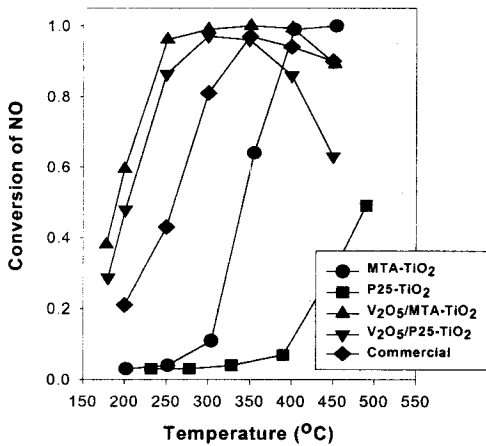


Fig. 1 Comparison of the NO removal activity for V_2O_5/TiO_2 catalysts; S.V.=100,000/hr, $[NO]=500ppm$, $[NH_3]/[NO]=1.0$, $[O_2]=5\%$ in N_2 [28].

이상 황을 포함하고 있는 것으로 확인되었다. TiO_2 표면에 존재하는 황성분은 촉매의 산특성 및 활성물질로 담지되는 V_2O_5 의 표면구조에 영향을 주게되어 SCR반응에 유리한 요소로 작용하는 것으로 관찰되었는데[28,29], Fig. 1에서 TiO_2 담지체 (MTA) 및 2 wt.% V_2O_5 를 MTA에 담지한 촉매와 상업용 TiO_2 촉매(P25)에 담지한 촉매에 대하여 고정층 반응기에서 NO 제거 활성을 비교 관찰한 결과를 볼 수 있다. 또한 추가로 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 상업용 촉매를 동일한 반응조건에서 비교 하였다. MTA로 제조된 촉매가 반응온도 전영역에서 높은 NO제거 활성을 보여줌을 관찰할 수 있었고 상업용 촉매보다 넓은 반응 조업조건을 보여주고 있다. 추가적으로 SO_2 에 의한 활성저하 역시 MTA로 제조된 촉매는 300 °C이상에서 전혀 관찰되지 않음을 확인하였다[28].

2-2. Zeolite계 촉매

도시 및 공단지역에 집중 배출되고 있는 NO_x 는 그 배출량의 절반 이상이 자동차 엔진에서 배출되는 배기가스에 의한 것으로 추정되고 있다. 최근에 까지 TWC가 장착된 자동차 배기 정화장치에 의해 NO_x 를 비롯한 자동차 배출 오염원을 효율적으로 제거 하였지만, 계속 심각해져가는 대기오염을 개선하기 위해 강화되는 배출규제 조건을 만족시키기 위해서 기존의 엔진 공연비(Air to Fuel ratio; A/F)을 희박연소(lean burn)조건에서 엔진을 운전하도록 권장하고 있다[30].

희박연소 배기가스 조건에서는 기존의 삼원촉매가 성능을 보여주지 못하고 있는데, 이는 기존의 가솔린 엔진과 희박연소 엔진의 성능 차이에 기인하는 것으로, A/F ratio가 작은 상태, 즉 연료가 과다한 조건에서는 NO_x 제거율은 높으나 CO와 HC (Hydrocarbons)의 전환율은 감소되는데 이는 O_2 가 부족하여 NO_x 의 환원제로 작용하는 CO, HC 및 H_2 가 CO_2 와 H_2O 로 전환하지 못하기 때문이며, NH_3 와 N_2O 와 같은 부반응물도 생성된다. A/F ratio가 큰 공기가 과다한 조건에서는 O_2 가 과량으로 존재하여 NO_x 가 환원되기 전에 CO, HC 및 H_2 를 먼저 산화시켜 NO_x 의 전환율이 급격히 감소하기 때문이다[31]. 결국, 이와 같은 문제를 해결할 것으로 기대되고 있는 탄화수소를 환원제로 하는 SCR에서 현재 대부분 연구되고 있는 촉매는 제올라이트 계열촉매가 가장 가능성이 있는 것으로 생각 되어지고 있다[30, 31]. 실제, 희박연소 조건에서는 3~10%의 수증기와 SO_2 를 포함할 수 있기 때문에 이에 대한 내구성과 동시에 고온에서의 수열 안정성(hydrothermal stability)이 필연적으로 요구되지만, 대부분의 제올라이트 촉매가 이에 취약한 것으로 알려져 있어 많은 연구자들이 이를 개선시키는 연구를 활발히 진행중에 있다[32].

제올라이트 그 자체의 내구성과 더불어 촉매반응에 직접적인 영향을 미치는 피독현상을 유발하는 물질에 대한 내구성도 중요하게 고려되어야만 한다[33]. 피독물질의 종류는 적용되는 공정에 따라 달라질 수 있으며, 피독물질에 대한 영향도 촉매 및 반응시스템에 따라 그 정도가 결정된다. NH_3 를 환원제로 하여 고정원의 연소배가스 중의 NO_x 를 제거하기 위한 SCR 기술에서는 일반적으로 SO_2 에 의한 활성 저하 현상이 촉매 내구성면에서 중요하게 고려되고 있으나 회박연소엔진 배가스의 NO_x 저감을 위한 SCR기술에서는 NO_x 제거 효율에 미치는 수분의 영향이 주의 깊게 연구되어야만 한다. 왜냐하면 지금까지의 연구 결과는 아주 작은 양의 물이 존재한다 할지라도 대부분의 촉매에서 심한 활성 저하 현상이 관찰되었기 때문이다[32,33].

제올라이트 촉매는 주로 금속이 이온 형태로 교환되어 사용되는데 반응 중에 금속 이온의 변화, dealumination 그리고 제올라이트 구조 파괴 등으로 NO 제거 활성이

저하된다[34]. 본 연구에서는 Si/Al

비가 증가함에 따라 촉매 표면이

hydrophobic 해지는 것을

관찰하였으며, 추가적으로 촉매의

활성에 영향을 미치는 요소로

Cu/Al비의 영향에 대한 연구를 다양한

촉매계에 대해서 추진하고 있다.

Fig. 2에서 수소형 모더나이트를

dealumination하여 Si/Al비를 조절한

뒤 구리이온을 교환시킨 촉매를 800

$^{\circ}\text{C}$, 10% H_2O 에서 24시간 동안

H.T.A(hydrothermal aging)하고 이를

NO 1200ppm, C_3H_6 1600ppm, O_2

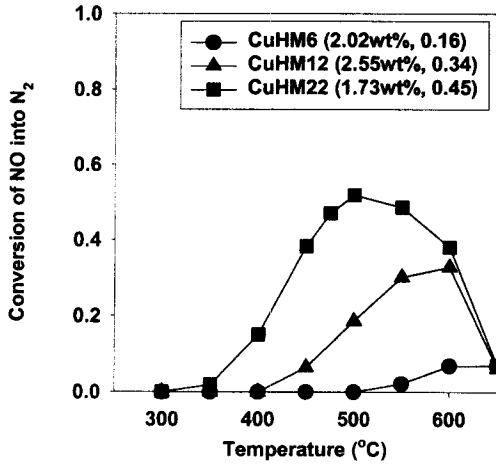


Fig.2 Comparison of NO removal activity for CuHM catalysts after H.T.A. at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 24hr with 10% water vapor, S.V.=14,000/hr[35].

3.2%, H_2O 10%, CO 3000ppm, H_2 1000ppm, CO_2 10%, He balance, 유량 300cc/min, 공간속도 14000/hr 조건에서 각각 탈질 촉매성능을 관찰하였다. Si/Al비가 증가할수록 전 온도 범위에서 NO 제거 활성이 우수하게 나타났는데 이는 제올라이트 촉매의 hydrothermal stability에 촉매의 Si/Al비가 중요한 인자임을 보여 주는 결과이다.

김[36]은 C_3H_6 를 환원제로 사용하여 CuZSM-5, CuY 그리고 CuHM 촉매에 대해서도 여러 가지 반응특성 및 변화를 고찰하였다. CuZSM-5는 Cu/Al비가 다르게 제조된 CuZSM-5의 세 종류의 촉매에 대해서 촉매의 탈질성능을 촉매의 Si/Al비에 대해 알아보았으며 이들 모든 경우에서 Si/Al비가 14~95 범위에서 optimum value를 갖는

것으로 관찰되었다. 또한 촉매의 NO 제거 활성에 영향을 미치는 것이 Si/Al비에 못지않게 중요한 것이 Cu/Al 비 및 Cu의 이온상태이다. CuZSM-5 촉매는 Si/Al비가 증가함에 따라 활성이 증가하지는 않았으며, 촉매 활성에 대한 Si/Al 및 Cu/Al 비는 최적의 값이 존재하는 것으로 보고되었다[36].

SCR-HC 기술에 추가적으로 천연가스를 이용한 내연기관인 가스엔진, 가스터빈 열병합 발전소의 연소과정에서 생성되는 NO_x를 제거하기 위한 연구를 진행중에 있다. 환원제인 탄화수소는 일반적으로 alkene계가 alkane계보다 NO_x 제거에 우수한 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 천연가스 연소 배기가스의 경우 미반응된 탄화수소에는 CH₄를 중심으로 C₂H₆, C₃H₈가 함유되어 있으므로 이를 환원제로 활용하는 것은 경제적인 잇점이 크다고 볼 수 있다. 따라서 저급 alkane계 탄화수소를 환원제로 사용할 수 있는 촉매의 개발이 공정상 유리 할것으로 생각된다. CH₄를 환원제로 하는 SCR 촉매로는 Co를 포함하는 제올라이트계열 촉매가 탈질성능이 우수한 것으로 보고되고 있는데[37,38], 개발 되어야 할 촉매는 CH₄ 등에 의한 탈질성능이 우수하고 배기가스에 공존하는 SO₂와 H₂O에 대한 내구성도 갖는 촉매가 되어야 할 것이다. SO₂와 H₂O에 의한 NO_x 제거 활성저하는 SCR-HC 기술의 일반적인 특징의 하나로 이는 결과적으로 본 기술의 상업화를 위해 해결해야할 기술적 문제점과 방향을 제시해 주는 것이다. 즉, 고효율, 고내구성 촉매의 개발이 NO_x 제거를 위한 SCR-HC 기술의 핵심기술임을 시사한다고 할 수 있다.

2-3. Pillared Interlayer Clay(PILC) 촉매

상용 SCR 촉매로 가장 많이 쓰이는 TiO₂에 담지된 V₂O₅계 촉매는 상대적으로 높은 NO제거 반응활성과 배기가스 중에 포함된 황화합물에 대한 우수한 내구성을 가지나 담지체 TiO₂의 제한된 비표면적 및 세공구조에 의해서 보다 향상된 반응활성과 내구성을 가질 수 있는 촉매개발에 있어서는 한계점을 가지고 있다. 특히, TiO₂는 기계적 강도가 약하고 가공성이 좋지 못하므로 인하여 TiO₂와 같이 우수한 NO 제거 활성을 갖게 하는 특성과 기계적 강도가 향상된 촉매 원료가 요구된다. SCR 촉매의 피독에 대한 내구성은 촉매의 담체로 쓰이는 물질의 구조적 변수에 의하여 조절될 수 있는 것으로 잘 알려져 있다. Beeckman 등[39]은 SCR 촉매의 세공구조를 micropore와 macropore를 동시에 가지도록 설계함으로써 macropore가 상대적으로 확산저항의 영향을 많이 받는 촉매독들에 대한 필터역할을 하여 촉매의 활성저하를 완화시킬 수 있음을 제시하고 있다. 따라서 촉매 세공구조를 다양하게 조절할 수 있는 것은 새로운

SCR 촉매를 설계하는데 있어서 중요한 요소라 할 수 있다.

최근에 이러한 관점에서 다양한 연구들이 진행되고 있는데, 특히 TiO_2-SiO_2 [40], $TiO_2-Al_2O_3$ [41] 등과 같은 복합산화물을 제조함으로써 TiO_2 의 물리화학적 특성을 개선하고자하는 연구들이 가장 활발하게 진행되고 있다. 특히, 독특한 물리화학적 특성을 가지며 제조방법에 따라서 다양한 세공구조를 가질 수 있는 pillared interlayer clays(PILCs) 촉매의 SCR 촉매로서의 가능성을 확인할 수 있었다. PILC 촉매는 2차원 제올라이트 같은 독특한 특성을 가지는 물질로써 필러링시키고자 하는 물질에 따라서 세공크기와 구조를 다양하게 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 제올라이트에 상응하는 높은 비표면적과 산도를 가지므로 새로운 제올라이트류의 촉매로써 특히 큰 세공과 촉매의 산특성을 요하는 촉매반응에서 많은 관심을 끌어왔다[42]. 공업적으로 FCC (fluidized catalytic cracking) 공정에서 제올라이트를 대체하기 위한 물질로써 Al-PILC에 관한 연구들이 활발하게 연구되어왔으나 최근에는 Al_2O_3 외의 다양한 금속 또는 금속산화물을 필러링시키므로써 새로운 제올라이트류의 촉매로써 뿐만 아니라 기존에 촉매로 사용되어져온 금속 및 금속산화물을 대체할 수 있는 새로운 촉매적 응용에 관한 연구들이 많이 진행되고 있다. SCR 촉매로서 PILC 촉매의 응용에 관하여, Cheng 등[43]은 Ti-PILC 촉매에 철과 크롬산화물을 담지함으로써 NH_3 SCR 반응에서 우수한 활성을 보이는 것으로 보고하고 있으며 또한 Yang 등[44]은 HC-SCR 반응에서도 Cu-PILC 촉매가 우수한 반응성능을 보이는 것으로 보고하고 있다. 특히, Chae

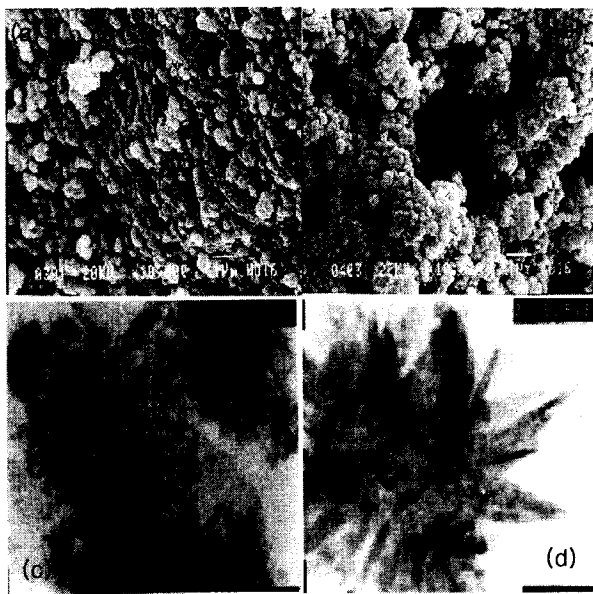


Fig. 3 SEM and TEM images of TiPILC with respect to drying method.: SEM;(a) Air-dry, (b) Freeze-dry, TEM; (c) Air-dry, (d) Freeze-dry[45].

등[45]은 Ti-PILC에 바나다아를 담지한 촉매의 경우 기존의 V_2O_5/TiO_2 촉매보다 우수한 반응활성을 가질뿐만 아니라 Ti-PILC 제조시 냉동건조를 통하여 촉매의 내구성을 향상시킬 수 있음을 제시하였으며 이러한 촉매적 특성은 높은 비표면적과 독특한 세공구조 그리고 높은 표면산도를 가지는 Ti-PILC의 물리화학적 특성으로부터 기인된 것임을 보고하였다.

Fig. 3은 Ti-PILC 촉매의 건조방법에 따른 표면형상의 차이를

보여 주는 SEM과 TEM 결과로 공기분위기의 오븐에서 건조된 경우 전체적으로 균일한 입자 분포를 보이는 반면에 냉동건조를 통하여 제조된 Ti-PILC의 경우 입자의 분포가 불균일하며 macropore가 새롭게 형성됨을 알 수 있다. 또한 TEM 결과에서 알 수 있듯이 냉동건조를 통하여 제조된 Ti-PILC의 경우 침상구조의 새로운 결정이 형성됨을 관찰할 수 있었는데 이는 clay 층이 delamination 됨으로 형성된 것으로 이로부터 냉동건조를 통하여 제조된 Ti-PILC의 경우 "house-of-cards" 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 따라서 냉동건조를 통하여 제조된 Ti-PILC 촉매의 경우 micro 및 macropore를 동시에 가지는 다중 세공크기분포를 보임을 알 수 있었으며 이는 세공크기분포 측정으로부터도 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 V_2O_5 /Ti-PILC 촉매의 NH_3 -SCR 반응활성을 담체와 활성성분에 따라 비교한 것으로 기존에 SCR 촉매의 담체로 많이 사용되어지는 TiO_2 나 Al_2O_3 보다 Ti-PILC에 담지된 V_2O_5 촉매가 우수한 반응활성을 보였으며 특히 상용 V_2O_5 촉매보다도 우수한 NO제거 활성을 보임을 알 수 있다. 또한 같은 Ti-PILC에 담지된 다양한 활성성분들의 NH_3 -SCR 반응활성 비교로부터 바나디아 촉매가 기존에 잘 알려진 것처럼 Ti-PILC 담체 상에서도 우수한 반응성을 보임을 확인할 수 있었다.

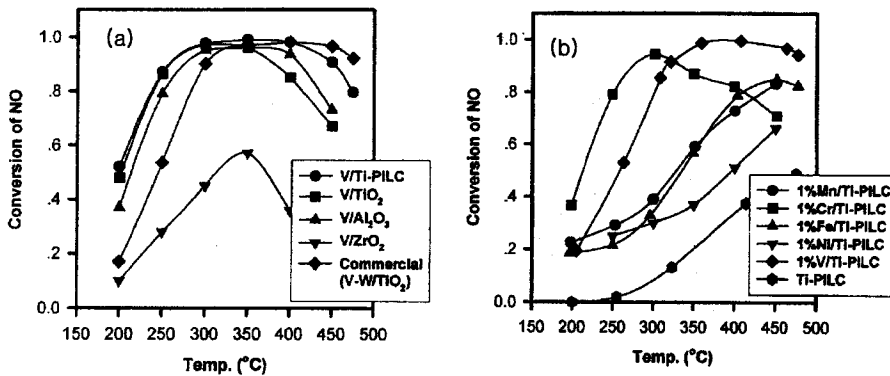


Fig. 4. Comparison of NO removal activity by NH_3 with respect to catalyst support(a) and metal(b). Reaction conditions: S.V.=100,000/hr, $NO=NH_3=500ppm$ [45].

2-4. 저압차 촉매 반응기 제조 기술

저압차 반응기의 대표적인 형태인 모노리스(monolith) 반응기는 높은 비표면적과 낮은 압력차 그리고 균일한 반응기체의 흐름분포 등의 특징으로 인해 처리하고자 하는

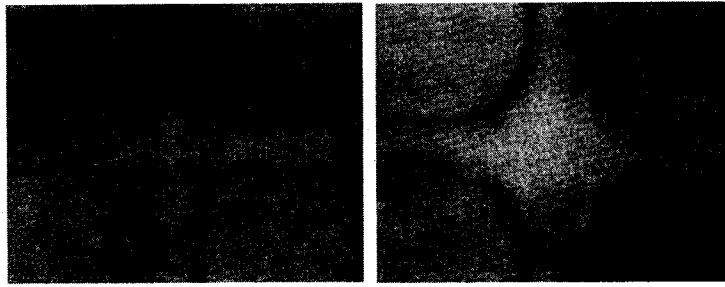
배가스의 유량이 큰 공정에 많이 적용되어 왔다[46]. SCR 공정에 이용될 수 있는 모노리스 반응기는 이미 설명된 것처럼 하니콤형, 튜브형 및 PPR 등 셀 모양에 따라 다양한 형태가 있다. 모노리스 반응기는 비록 고정층 반응기에 비해 촉매단위 부피에 대한 촉매의 활성 면적과 촉매층 내에서 물질 확산에는 다소 불리하나 반응공정에서 발생할 수 있는 압력차의 영향을 크게 줄일 수 있으므로 SCR과 같은 대량의 배기가스를 다루는 공정에서는 매우 유용하게 사용되어질 수 있다. 하니콤 형태 반응기는 탈질 SCR 공정에서 거의 대부분 채택하고 있을 뿐만 아니라 대규모의 배기가스를 처리하는 공정에서도 널리 사용되고 있다. 따라서 이를 제조하는 기술은 탈질 SCR 공정기술에만 국한되지 않으며, 제조기술 완성시에는 상업적으로 그 응용분야가 넓고 다양하다 할 수 있다.

현재까지 알루미늄 플레이트 혹은 스테인레스 망에 촉매를 접착하는 기술, 하니콤 형태의 세라믹에 washcoating법 과 압출성형 기술이 저압차 반응기 개발의 요소기술로 인식되어 있으며 먼저 SCR 공정에 가장 많이 사용되는 하니콤 형태의 모노리스 반응기의 제조기술에 대해서 살펴보면 다음과 같다. 첫번째 방법은 하니콤 형태의 substrate상에 높은 표면적을 가지는 물질을 washcoating하여 활성성분의 이용률을 높이는 것으로 세가지 washcoating 방법이 있는데 ① 높은 표면적의 미세분말의 slurry에 하니콤을 담근 후 열처리하여 washcoating하는 방법, ② 금속이온의 염용액에 하니콤을 함침시킨 후 열처리하여 염을 분해하여 산화물을 형성하는 방법, ③ 금속염으로 하니콤을 처리한 후 침전제를 사용하여 침전시키고 생성된 고체(보통 hydroxide)를 열처리하여 산화물을 만드는 방법이다. 이러한 washcoating 기술에는 균일한 분포, 높은 표면적, 점착성 그리고 열적안정성 등이 요구된다. 또한 washcoating은 제조방법의 선택, 하니콤의 특성 등에 크게 의존하는데 일반적으로 좋은 점착성을 갖는 하니콤은 큰 세공(5~15 μ m)과 30~40%의 open porosity를 갖는 것이고 열적 안정성은 다른 산화물을 소량 첨가하므로써 개선될 수 있다.

두번째로 촉매 자체를 binder와 함께 washcoating하는 기술인데, 활성성분인 촉매와 유기·무기 바인더의 비를 조절하여 촉매의 고유성능을 유지할 수 있는 제조조건에서 하니콤 담체에 제올라이트를 washcoating하는 것이다. Fig. 5는 Choi등[47]이 고정층반응기에서 우수한 NOx 제거 촉매로 확인된 합성제올라이트(CuHM)와 국산 천연제올라이트 (CuNZA)를 무기 바인더와 함께 사용하여 하니콤 셀 규격이 다른 cordierite 담체에 washcoating하여 제조한 하니콤 반응기의 단면을 보여 주는 것으로 활성물질이 하니콤의 벽면에 washcoating된 형태를 확연하게 알 수 있다.

마지막으로 촉매자체를 직접 압출성형하여 하니콤 반응기를 제조하는 기술로 이

방법은 대량의 촉매원료가 구조물로 사용되어 직접 반응에 참여할 수 없는 단점을
 가지나 상대적으로 촉매 원료물질을 저렴하게 확보할 경우에는 고가의 cordierite를 주로
 사용하는 washcoating 방법에 비해 경제적으로 큰 장점이 있다.



(a)

(b)

Fig. 5 Optical micrographs of uncoated (a) and washcoated (b) cordierite honeycomb substrate[47].

압출 성형 제조공정 기술은 촉매 물성에 따라 제조 조건들이 매우 상이하며 많은
 시행착오를 통하여 완성될 수 있다. 특히, 건조단계에서는 수분이 소성 단계에서
 유기바인더가 촉매 반응기의 형상 변화에 결정적인 영향을 미치게 되는데 이들에 대한
 세심한 기술적 검토가 요구된다.

이와 같은 하니콤 반응기 제조방법 중에서 촉매 자체를 직접 압출 성형 제조하여
 모노리스 반응기를 제작하는 방법의 개발 실용화 연구가 현재 진행되고 있다[48]. Fig.

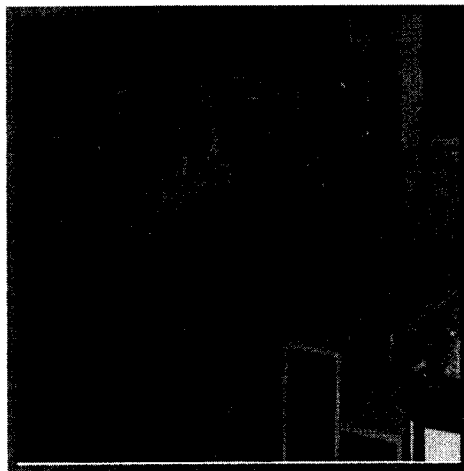


Fig. 6 Extrusion system(3"x3") installed at Pohang University of Science and Technology.

6은 3"x3" 크기의 하니콤 생산을
 위해 국내에서 제작된 진공
 압출성형기를 보여주고 있다.
 추가적으로 kneader를 별도로
 설치하여 고상 및 액상의 원료의
 혼합성을 개선하여 압출 성형의
 효과와 생산성을 높이도록
 하였다. 압출 성형시 촉매의
 기본 원료에 성형성과 강도 등을
 향상시키기 위해 추가적으로
 첨가되는 무기·유기 첨가제 및
 수분이 중요한 인자이다.

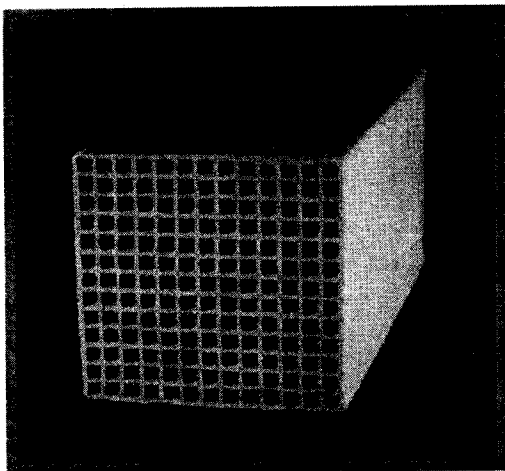


Fig. 7 Honeycomb type extruded(3'x3")
SCR catalytic reactor.

압출성형을 통해 제조된 하니콤 반응기를 Fig. 7에서 볼 수 있으며 압출성형된 하니콤은 건조 및 소성공정을 거쳐서 완성되는데 건조공정은 greenbody내에 존재하는 결합수분을 제거하기 위한 공정이고 소성공정에서는 건조후에도 잔존하는 수분과 유기 첨가제가 분해되어 제거된다.

2-5. 상용 SCR 공정의 반응기 설계를 위한 모사

SCR 공정의 설계에 있어서 고려되어야 할 인자는 활성이 우수한 촉매의 개발, 저압차 반응기의 개발, 최적의 환원제 분사계와 반응기 설계 등이 있다. 이러한 공정 요소기술 중 실제적으로 상용규모의 SCR 공정을 설계하는데 있어서는 저압차 반응기의 개발과 더불어 반응기 설계 및 환원제 분사부분에 대한 최적화가 매우 중요한 의미를 가진다.

SCR 공정에서 하니콤과 같은 저압차 반응기 설계를 위해서는 순수한 반응성만 고려한 intrinsic kinetics와 반응기 모듈에 따른 물리적 현상을 고려한 수학적 모델이 필수적이다. 따라서 이에 대하여 많은 연구들이 수행되어왔으며 Choi 등[47,49]에 의해서 압력차를 고려한 washcoating 된 하니콤 모델을 제시하였다. 또한 Chae 등[50]은 반응속도식에서 NO의 환원반응뿐만 아니라 NH₃의 산화반응까지 고려함으로써 NO의 최고전화율과 NH₃ slip까지 예측할 수 있고 또한 촉매층 내에서의 확산저항의 영향을 중요하게 고려함으로써 촉매층의 두께와 하니콤의 cell size에 따른 반응기 성능을 고정층 반응기로부터 구한 반응속도상수를 이용하여 예측할 수 있는 모델을 유도하였다. Table 1은 SCR 공정에서 하니콤 반응기 설계를 위하여 제시된 다양한 반응 모델들을 비교한 것이다.

일반적으로 이상적인 실험실 규모에서의 촉매활성보다 pilot plant나 실공정 조업시의 촉매활성이 더 낮은 결과를 보이는데 이는 실제 배가스 중에 포함된 분진이나 촉매의

Table 1 Mathematical Models for Honeycomb Reactor Employed for SCR Process[50].

| Model | Condition | Diffusion in Pore | NH ₃ Oxidation | Kinetics | Ref. |
|-------|-----------|-------------------|---------------------------|----------|----------------------------|
| L | S | Yes | No | 1st | Buzanowski and Yang [51] |
| L | S | Yes | No | L-H | Beeckman and Hegedus [52] |
| L, D | S | No | No | 1st, L-H | Tronconi and Forzatti [53] |
| L | S | Yes | No | L-H | Tronconi et al. [54] |
| L | U | Yes | No | L-H | Tronconi et al. [55] |
| L | S | No | No | L-H | Lefers et al. [56] |
| L | S | No | No | 1st | Choi et al. [49] |
| L | S | Yes | Yes | L-H | Chae et al. [50] |

L: Lumped parameter model, D: Distributed parameter model, S: Steady-state, U: Unsteady-state
 1st: First order kinetics, L-H: Langmuir-Hinshelwood type kinetics.

활성에 영향을 줄 수 있는 여러 물질들에 의한 촉매의 성능저하와 더불어 SCR 공정의 설계시에 고려해야될 다양한 engineering factor들에서 그 원인을 찾아 볼 수 있다. 이 중에서 촉매층에 이르기 전의 duct부분에서의 환원제와 배기가스와의 혼합상태 그리고 배기가스의 유동분포가 SCR 공정의 성능에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 SCR 공정개발시 반응기 설계를 위한 수학적 모델의 개발과 더불어 환원제와 배기가스의 혼합현상과 유동분포의 모사는 최적의 SCR 공정을 설계함은 물론 상용 SCR 공정설계를 위한 설계인자에 대한 정보를 제공한다. 그러나 이에 대한 연구보고는 전무한 상태이며 최근에 Chae 등[50]이 이러한 현상을 실 규모의 SCR 공정에 대하여 모사하였으며 또한 이의 영향을 고려한 하니콤 반응기 모델을 유도하였다.

Chae 등[50]은 SCR 공정에서 배기가스의 유동분포와 NH₃ 농도분포의 모사를 위하여 Fig. 8에서 볼 수 있는 것처럼 실제 상용 SCR 공정의 형태와 비슷한 system을 설정하고 배기가스의 유량이 100,000Nm³/hr 규모인 SCR 공정을 대상으로 상용 CFD code (CFX, ver. 4.1)를 이용하여 NH₃와 NO를 포함하는 배기가스의 유동장을 예측하였다.

SCR 공정에서의 배기가스의 유동분포와 NH₃의 혼합현상을 모사하기 위한 변수로는 크게 duct의 geometry와 NH₃ 분사방식이 가장 중요하게 작용한다. 따라서 Chae

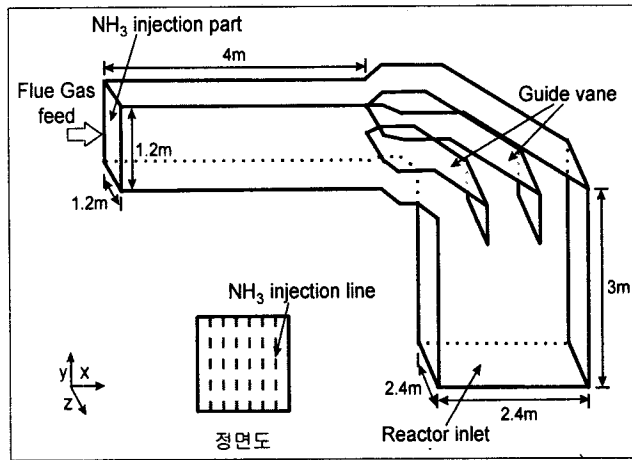


Fig. 8 The scheme of duct system for SCR process[50]

등[50]이 이 변수들의 영향을 Fig. 8에서 주어진 시스템에 대하여 관찰한 결과 분사방식은 배기가스의 유동과 평행한 방향으로 분사한 경우가 가장 좋은 NH_3 혼합분포를 보였으며 또한 guide vane을 적절하게 설치한 경우 매우 균일한 유동분포를 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한 변수의 각 경우에 대하여 모사된 결과들을 하니콤 반응기 모델에 적용함으로써 Fig. 9에서 볼 수 있는 것처럼 유동분포와 NH_3 혼합현상이 전체적인 SCR 반응기 성능에 미치는 영향을 관찰하였다.

Fig. 9는 guide vane이 있는 경우와 없는 경우에 대하여 반응기 dimension 내에서의

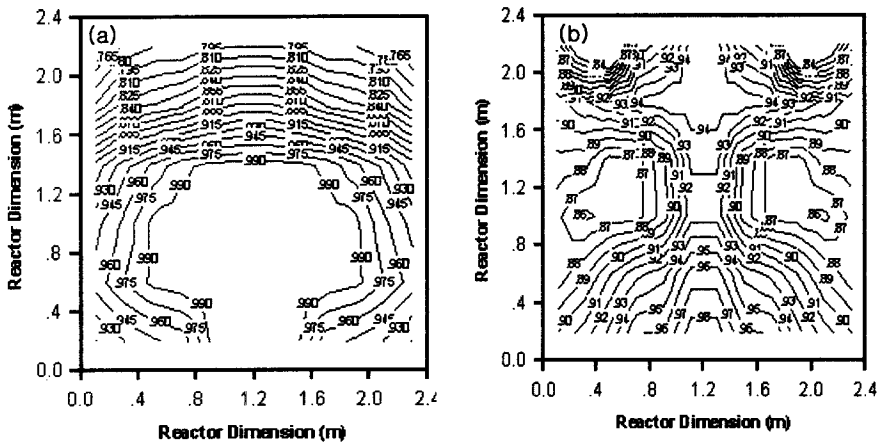


Fig. 9. Contour map of NO conversion in the cross-sectional area of the reactor after the reaction without guide vane, (a), and with guide vane, (b), in the duct. (a) Average NO conversion: 0.83, (b) Average NO conversion: 0.93. Reaction conditions: Space velocity = 10,000/hr, $\text{NH}_3/\text{NO} = 1.0$, Temperature = 400°C[50].

NO 전환율을 mapping한 것으로 guide vane이 없는 경우는 유동의 치우침 현상 때문에 반응기 dimension 내에서의 공간속도가 부분적으로 달라져 전환율 구배가 심하게 일어남을 알 수 있으며 guide vane을 설치함으로써 전체적으로 균일한 전환율을 보임을 알 수 있다. 또한 유량 분포를 균일하게 한 경우 그렇지 않은 경우보다 NO의 평균 전환율이 10% 정도 증가함을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 유동분포와 NH₃ 혼합정도에 따른 SCR 반응기 성능을 예측할 수 있는 기준을 제시할 수 있었다.

3. 결 론

NO_x 제거를 위한 SCR 촉매개발, 압출성형에 의한 하니컴형 반응기 제조기술 및 실기 적용을 위한 SCR반응기 및 공정설계 기술등 일관적인 NO_x 제거 기술을 검토하였다. 발전소 등의 고정원에 적용가능한 상용촉매로서는 MTA로부터 출발하는 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 개발하였는데 이 촉매는 상용 SCR 촉매에 비해 활성은 동등수준 이상 이면서 국내에서 안료용 TiO₂의 생산과정에서 저렴하게 얻을 수 있는 메타티탄산을 전구체로 하여 제조되기 때문에 상용 SCR촉매에 비해 제조가격이 저렴하여 가격 경쟁력이 크리라고 기대된다. SCR-HC 기술과 PILC를 이용한 SCR 촉매공정은 아직까지는 상업화 되기 위해서는 선결해여야 문제점이 많은 것으로 생각된다. TiO₂를 원료로 하여 하니컴 반응기 제조기술 개발을 위한 연구가 진행 중에 있으며 하니컴의 원료 조성은 물론이고 압출성형후 건조 및 소성단계가 하니컴의 성형성 및 기계적 강도에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 현재 3"x3"크기의 하니컴 반응기의 제조기술이 완성 단계에 있어 이를 바탕으로 실기 규모에 적용 가능한 단위모듈인 6"x6"크기의 하니컴 반응기의 제조 기술의 확보가 가능하리라 기대된다. 고정층 반응기에서 확보되는 kinetics자료를 바탕으로 실규모의 하니컴 반응기를 설계할 수 있는 수학적 모델을 개발하고 이의 신뢰성 및 적용성을 높이기 위한 연구가 SCR 반응기 설계에 매우 중요하며 배가스와 환원제의 유동특성과 혼합특성을 고려할 수 있는 전산유체모사 기술을 공정 설계에 도입하여야 할 것이다. 이상의 기술들은 NO_x 제거 촉매공정 개발을 위해 확보되어야 할 가장 기본적인 요소기술로 이들 요소기술들이 확보되고 체계적으로 결합될 때 비로소 NO_x 제거 공정의 상용화가 가능하리라 판단된다.

참고문헌

- (1) H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today*, **2**, 369(1988).
- (2) S. C. Wood, *Chem. Eng. Prog.*, **90(1)**, 47(1994).
- (3) G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, *Appli. Catal. B:Environmental*, **18**, 1(1998).
- (4) I. -S. Nam, *촉매*, **3(2)**, 5(1987).
- (5) K. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 457(1993).
- (6) G. Ramis, Y. Li, G. Busca, M. Turco, E. Kotur and R.J. Willey, *J. Catal.*, **157**, 523(1995).
- (7) G. Centi and S. Perathoner, *Appli. Catal. A*, **132**, 179(1995).
- (8) J. T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4747(1986).
- (9) M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57(1991).
- (10) W. Held, A. Konig, T. Richter and L. Puppe, *SAE Paper*, 900496(1990).
- (11) S. M. Cho, *Chem. Eng. Prog.*, **90(1)**, 39(1994).
- (12) J. L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello and F. Bregani, *J. Catal.*, **155**, 177(1995).
- (13) M. Boer, H. Huisman, R. T. M. Mos, R. G. Leviveld, A. J. Dillen and J. W. Geus, *Catal. Today*, **17**, 189(1993).
- (14) B. E. Handy, M. Maciejewski and A. Baiker, *J. Catal.*, **134**, 75(1992).
- (15) L. J. Pinoy and L. H. Hosten, *Catal. Today*, **17**, 151(1993).
- (16) G. Deo and I. E. Wachs, *J. Catal.*, **146**, 335(1994).
- (17) J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger and I. E. Wachs, *Appli. Catal. B:Environmental*, **19**, 103(1998).
- (18) M. K. Kim, I. -S. Nam and Y. G. Kim, *Chem. Commun.*, 1771(1998).
- (19) M. H. Kim, I. -S. Nam and Y. G. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **16(1)**, 139(1999).
- (20) J. O. Petunchi and W. K. Hall, *Appli. Catal. B:Environmental*, **2**, L17(1993).
- (21) J. T. Kummer, *Prog. Energy Combu. Sci.*, **6**, 177(1980).
- (22) I. -S. Nam, *화학공업과 기술*, **6**, 155(1988).
- (23) S. Irandoust and B. Anderson, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30(3)**, 341(1988).
- (24) L. L. Hegedus, *J. AIChE*, **21**, 849(1975).

- (25) J. P. Chen and R. T. Yang, *Appli. Catal. A:General*, **80**, 135(1990).
- (26) J. P. Chen and R. T. Yang, *J. Catal.*, **125**, 411(1990).
- (27) S. Morikawa, K. Takahashi, T. Mogi and S. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2254(1982).
- (28) J. B. Lee, I. Y. Lee, D. W. Kim, H. M. Eum, P. S. Ji, S. T. Choo and I. -S. Nam, *한국대기환경학회지*, **15(6)**, 791(1999).
- (29) S. T. Choo, Y. G. Lee, I. -S. Nam, S. W. Ham and J. B. Lee, *Appli. Catal. A:General*, in press(2000).
- (30) T. Kreuzer, E. S. Lox, D. Lindner and J. Leyrer, *Catal. Today*, **29**, 17(1996).
- (31) A. Fritz and V. Pitchon, *Appli. Catal. B:Environmental*, **13**, 1(1997).
- (32) S. H. Oh, M. S. Dissertation, POSTECH, Pohang, Korea(1996).
- (33) M. H. Kim, Ph. D. Dissertation, POSTECH, Pohang, Korea(1996).
- (34) M. H. Kim, I. -S. Nam and Y. G. Kim, *Appli. Catal. B:Environmental*, **12**, 125(1997).
- (35) S. Y. Chung, S. H. Oh, M. H. Kim, I. -S. Nam and Y. G. Kim, *Catal. Today*, **54**, 521(1996).
- (36) B. S. Kim, M. S. Dissertation, POSTECH, Pohang, Korea(2000).
- (37) J. N. Armor, *Catal. Today*, **26**, 147(1995).
- (38) L. Gutierrez, E. A. Lombardo and J. O. Petunchi, *Appli. Catal. A:General*, **194-195**, 169(2000).
- (39) J. W. Beeckman and L. L. Hegedus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 969(1991).
- (40) B. M. Reddy, I. Ganesh and E. P. Reddy, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1769(1997).
- (41) H. K. Matralis, M. Ciardelli, M. Ruwet and P. Grange, *J. Catal.*, **157**, 368(1995).
- (42) F. Figueras, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30(3)**, 457(1988).
- (43) L. S. Cheng, R. T. Yang and N. Chen, *J. Catal.*, **164**, 70(1996).
- (44) R. T. Yang and W. Li, *J. Catal.*, **155**, 414(1995).
- (45) H. J. Chae, I. -S. Nam, Y. G. Kim, H. S. Yang, H. C. Choi, and S. L. Song, *Studies in Surface Sci. and Catal.*, **125**, 595(1999).
- (46) J. P. DeLuca and L. E. Compbell, *Adv. Mat. Catal.* 293(1977).
- (47) H. Choi, S. W. Ham, I. -S. Nam and Y. G. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 106(1996).
- (48) Y. J. Jin, M. S. Dissertation, POSTECH, Pohang, Korea(2000).
- (49) H. Choi, Ph. D. Dissertation, POSTECH, Pohang, Korea(1996).
- (50) H. J. Chae, S. T. Choo, H. Choi, I.-S. Nam, H. S. Yang, and S. L. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.* in press(2000).

- (51) M. A. Buzanowski and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2074(1990).
- (52) J. W. Beeckman and L. L. Hegedus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 969(1991).
- (53) E. Tronconi and P. Forzatti, *AIChE J.* **38(2)**, 201(1992).
- (54) E. Tronconi, A. Beretta, A. S. Elmi, P. Forzatti, S. Malloggi and A. Baldacci, *Chem. Eng. Sci.*, **49(24A)**, 4277(1994).
- (55) E. Tronconi, A. Cavanna and P. Forzatti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2341(1998).
- (56) J. B. Lefers, P. Lidders and G. D. Enoch, *Chem. Eng. Technol.*, **14**, 192(1991).