

CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제 촉매를 이용한 SO_x/NO_x 동시제거 연구

정순화*, 정상문, 유경선, 김상돈
한국과학기술원 화학공학과 및 에너지·환경연구센터

Simultaneous Removal of SO_x/NO_x Using CuO/ γ -Al₂O₃ Sorbent/Catalyst

S.H.Jung*, S.M.Jeong, K.S.Yoo, S.D.Kim
Dept of Chemical Engineering, and Energy & Environment Research Center,
KAIST, Taejon, Korea

서론

산업이 발전함에 따라 국내 에너지 수요가 지속적으로 증가하고 있으며 에너지 수요의 많은 부분을 화석연료의 연소에 의한 발전에 의존하고 있다. 그러나 화석연료의 연소에서 배출되는 가스는 유황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)을 포함하고 있어 고정원에 의한 대기오염의 심각성은 이미 잘 알려져 있다. 이러한 대기 오염물질을 제거하기 위한 많은 공정들이 개발되어 왔으며 실제로 상용화된 공정에서는 질소산화물과 유황산화물이 DeSO_x공정, DeNO_x 공정을 통해 단계적으로 처리되고 있다. 최근 이 공정의 대안이 될만한 공정으로 γ -알루미나에 산화구리를 담지한 흡수제/촉매의 SO_x/NO_x 동시제거에 관한 연구가 진행되고 있다(Centi et al., 1992a, 1992b; Kiel et al., 1992a, 1992b; Yeh et al., 1985).

γ -알루미나에 담지된 산화구리는 유황산화물과 쉽게 반응하여 황화물을 형성하고 이것은 암모니아를 이용한 NO의 환원반응에서 높은 촉매활성과 선택성을 나타낸다. 그러므로, 본 연구에서는 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매를 이용하여 고정층 촉매 반응기에서 흡수제/촉매의 특성과 공정 변수에 따른 SO_x/NO_x 동시제거의 효율을 검토하여 최적의 조업조건을 구하고자 하였다.

실험 시료

CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매의 담체로는 지름 3mm, 높이 3mm의 실린더형의 펠렛 γ -Al₂O₃ 를 사용하였다. CuO를 담지하기 전에 110°C의 데시케이터에서 24시간동안 건조하여 식힌후 사용하였다. Cu(NO₃)₂·3H₂O 수용액과 γ -Al₂O₃ 를 혼합하여 rotary vacuum evaporator를 이용하여 담지하였다. rotary vacuum evaporator에서 완전히 건조시킨 시료를 공기 분위기의 열중량반응기에서 600°C 온도에서 소성시켰다. 소성시킨 시료의 SEM, EDAX 특성을 통하여 CuO가 균일하게 분포되었음을 확인하였다.

실험 장치

본 실험에서 사용된 관형 고정층 촉매반응기를 Fig.1에 나타내었다. 반응기는 quartz로 만들어 졌고 내경은 0.020m이다. 흡수제/촉매는 20cc 를 사용하였고, IR 히터를 이용하여 반응온도(200~600°C)를 조절하였다. 반응가스는 NO 400ppm, SO₂ 2000ppm, NH₃ 400ppm, 4 vol% O₂ 의 제조가스와 N₂를 사용하였다. 공간 속도의 범위는 5,000hr⁻¹ ~ 3,000hr⁻¹ 이다. 반응가스인 SO₂와 NO의 초기농도는

반응기에 주입되기전에 Auto Stack Sampler(정 엔지니어링)로 측정하고 NH₃는 화학적인방법(JIS-K-0099)으로 측정하였다.

결과 및 고찰

NO의 환원 반응은 Table 1과 같이 나타낼 수 있다. (1)과 (2) 반응은 주반응을 나타내고, (3)과 (4) 반응은 부반응인 암모니아 산화 반응을 나타낸다.

Table 1. Selective catalytic reductions of NO over CuO/ γ -Al₂O₃

| | | |
|--|-----|--|
| main reaction | | |
| $4\text{NO}+4\text{NH}_3+\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ | (1) | |
| $6\text{NO}+4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ | (2) | |
| side reaction | | |
| $4\text{NH}_3+3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ | (3) | |
| $4\text{NH}_3+5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$ | (4) | |

CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제 촉매의 암모니아 산화반응에 대한 온도의 영향을 Fig.2에 나타내었다. 암모니아 산화반응의 주반응은 (3) 반응으로 암모니아가 산화하여 N₂와 H₂O로 분해되며, 부반응으로는 NO가 생성된다. Fig.2에서 보는 바와같이 암모니아 산화반응의 전환율은 반응 온도에 따라 증가하며 450°C 이상에서는 완전히 반응하였다. 부반응을 살펴보면 250~350°C 온도영역에서 NO의 생성은 무시할 만하지만 450°C 이상에서는 NO 생성 반응이 급격하게 진행됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에서 보여지는 바와같이 황화된 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매의 암모니아 산화반응 전환율이 fresh 흡수제 촉매보다 낮음을 알 수 있다. 황화된 흡수제 촉매상에서 530°C 까지는 부반응에 의한 NO가 생성되지 않는다는 사실을 주목할 만하다. 이러한 결과로 부터 황화된 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매는 암모니아 산화반응에서 주반응에 대한 선택도가 높아진다는 것을 알 수 있다.

NH₃/NO의 몰비가 NO의 환원에 미치는 영향을 살펴보면 fresh CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매는 몰비가 증가함에 따라 전환율의 증가를 나타내고 몰비가 1.5일 때 100%의 전환율을 나타낸다. 이로부터 Table 1의 (3)과 (4)의 부반응이 일어남을 알 수 있다. 황화된 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매가 같은 몰비에서 약간 높은 전환율을 나타내는 것으로 나타났다.

NO 환원반응에 대한 온도의 영향을 고찰하기 위하여 8wt% CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매의 온도에 따른 NO의 전환율을 구하여 Fig.3에 나타내었다. fresh CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매의 NO 전환율은 반응온도가 증가함에 따라 350 °C까지 증가하고 그 이상의 온도에서는 암모니아 산화반응이 증가하게 되어 전환율이 다시 감소한다. 황화된 흡수제/촉매의 NO 전환율은 반응 온도가 증가함에 따라 증가하며 350~450°C 영역에서 100%의 전환율을 나타내었다. 이 결과로 부터 황화된 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매가 높은 전환율을 보이는 반응 영역이 넓어짐을 알 수 있다.

CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매의 SO_x/NO_x 동시제거 효율을 알아보기 위하여 시간에 따른 SO₂와 NO 제거 효율을 구하고 Fig.4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 흡수제의 황화반응은 반응 시간이 증가함에 따라 450°C 이하에서는 전환율

이 0%로 접근하고 500 °C에서는 20%정도의 일정한 전환율을 나타내는데 이것은 알루미나 담체가 황화됨에 따라 나타나는 현상이다. NO의 전환율은 반응 초기에 시간에 따라 감소하여 최소값을 나타낸후 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 반응 초기에 NO 전환율이 급격히 감소하는 것은 NO와 SO₂의 흡착이 경쟁적으로 일어나기 때문이다. 흡수제/촉매의 표면이 황화되고나면 NO 환원반응이 다시 증가하고 높은 전환율이 1시간 이상 지속된다. 이러한 경향은 Centi et al(1992b) 등이 보고한 동시제거 특성과 유사하다.

참고 문헌

- Blanco, J., Banda, F.G.de la, Avila, P.and Melo, F. "Selective Reduction of Nitric Oxide on Nickel-Copper Oxide Supported Catalyst", *J. Phys. Chem.*, **90**, 4789-4793 (1986)
- Centi, G., Passarini, N.,Perathoner, S. and Piva, A. "Combined DeSOx/DeNOx Reaction on Copper on Alumina Sorbent-Catalyst. 2. Kinetics of the DeSOx Reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1956-1963(1992a)
- Centi, G., Passarini, N.,Perathoner, S. and Piva, A. "Combined DeSOx/DeNOx Reaction on Copper on Alumina Sorbent-Catalyst. 3. DeNOx Behavior as a function of th Surface Coverage with Sulfate Species", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**,1963-1970(1992b)
- Kiel, J. H. A., Prins, W. and van Swaaij, W. P. M. "Performance of silica supported copper oxide sorbent for SOxNOx-removal from flue gas. 1. Sulphur dioxide absorption and regeneration kinetics", *Appl. Catal. B: Environ.*,**1**,13-19 (1992a)
- Kiel, J. H. A., Prins, W. and van Swaaij, W. P. M. "Performance of silica supported copper oxide sorbent for SOxNOx-removal from flue gas. 1. "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia", *Appl. Catal. B: Environ.*,**1**,41-60 (1992b)
- Yeh, J. T., Demski, R.J., Strakey, J. P. and Joubert, J. I., "Combined SO₂/NOx Removal from Flue Gas", *Environmental Prog.*, **4**, 223-228 (1985)

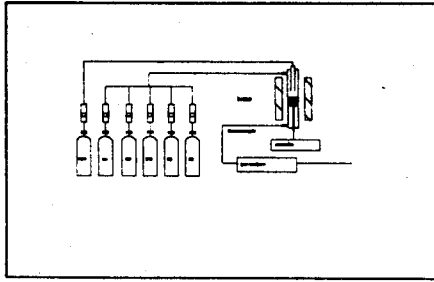


Fig 1. 고정층 반응기

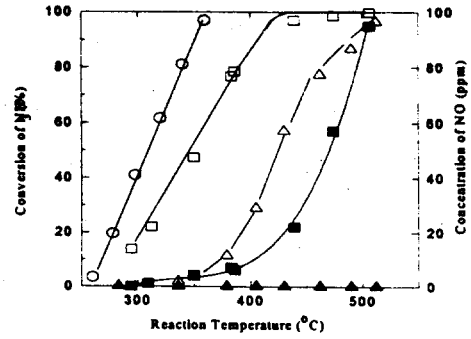


Fig2. Effect of reaction temperature on NH_3 conversion and NO evolution

□ NH_3 (fresh) ■ NH_3 (sulfated) ○ Blanco et al.(1986)
 △ NO(fresh) ▲ NO(sulfated)

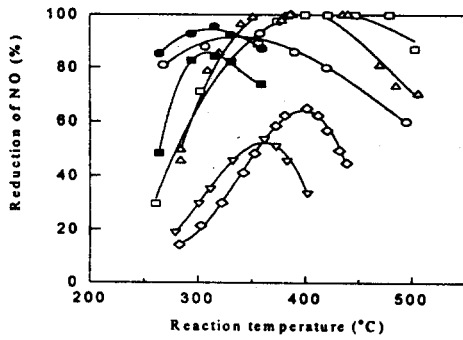


Fig.3. Effect of reaction temperature on NO reduction
 ○ fresh sorbent/catalyst ◇ sulfated CuO/SiO_2 , Kiel
 ▲ bulk sulfated □ surface sulfated ● fresh, Centi et al.
 ▼ fresh, CuO/SiO_2 Kiel et al. ■ sulfated, Centi et al.

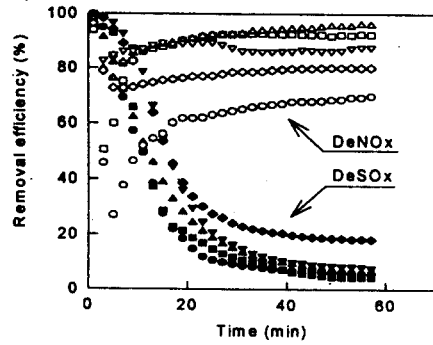


Fig.4. Removal efficiency of SO_2/NO as a function of reaction time with variation of reaction temperature

○ 300°C □ 350°C ▲ 400°C ▼ 450°C ◇ 500°C