

## B-5

# NO(nitric oxide)를 이용한 SO<sub>2</sub>의 촉매 산화반응 연구 A Study on the Catalytic Oxidation of SO<sub>2</sub> using NO(nitric oxide)

김 영남, 정 종식, 김 영걸  
포항공과대학교 화학공학과

### I. 서론

환경문제 중 화석연료의 연소에 의한 대기오염은 여러 형태로 나타나고 있다. 대기오염의 주 물질들은 황 산화물(SO<sub>x</sub>), 질소 산화물(NO<sub>x</sub>), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 그리고 먼지 등을 들 수 있다. 이들 중 산성비의 주 요인으로 알려져 있는 아황산가스(SO<sub>2</sub>)는 최근 50년 동안 화석연료의 사용이 크게 증가함에 따라 그 발생량도 크게 증가하였다. 아황산가스는 대기오염뿐만 아니라 이로 인한 산성토의 유발로 산림 및 농업에 악영향을 끼치고 있다. 황 산화물은 다른 대기오염 물질들과는 달리 고정원에서 배출되는 비율이 상대적으로 높기 때문에 적절한 처리법이 개발되면 환경오염을 근절하는데 획기적인 역할을 할 것으로 기대된다.

본 연구는 고정원에서 배출되는 아황산가스(이하 SO<sub>2</sub>로 표기) 제거의 한 방법으로 SO<sub>2</sub>산화반응을 이용한 처리에 관한 것이다. 연료에 포함되어있는 황 화합물이 산화되면 대부분 SO<sub>2</sub>로 배출된다. 이를 SO<sub>3</sub>로 산화시키면 반응성이 월등히 높아져서 처리가 용이하고, 황산이나 고순도 Gypsum(CaSO<sub>4</sub>) 등 유용한 물질로의 처리에 이용할 수 있다. 그러나 SO<sub>2</sub>산화반응은 매우 어려운 반응으로 알려져 있고 배연가스에 포함되어있는 SO<sub>x</sub>를 황산으로 처리하는 독일 Degussa의 DeSONOx process와 Denmark Topsoe사의 SNOx process는 기존의 황산제조공정에서 사용하고있는 바나듐계 촉매를 사용하여 420℃ 이상의 고온에서 조업하고 있다. 본고는 기존의 SO<sub>2</sub>산화반응이 산소에 의한 직접산화반응을 수행하는 것과는 다르게 배연가스(Flue Gas)에 SO<sub>2</sub>와 함께 포함되어있는 소량의 NO(nitric oxide)를 조촉매로 사용하여 촉매산화반응을 수행함으로써 기존의 바나듐 촉매로는 불가능한 반응온도 400℃이하에서 활성을 갖는 촉매 개발과 촉매의 특성 그리고 반응 특성에 관한 것이다.

### II. 실험방법

본 연구에서 사용한 촉매는 지지체(support)에 물에 녹인 금속 전구체를 담지법(Impregnation)으로 제조하여 사용하였다. Screen test에 사용한 촉매는 일률적으로 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 10wt%의 metal을 담지하여 활성실험을 하였다. 본 연구는 실제 공정에 적용할 수 있는 촉매개발을 목표로 하므로 일반적으로 석탄을 연료로 사용하는 화력발전소에서 배출되는 배연가스와 같은 조성에서 활성실험을 수행하였다. 온도에 따른 촉매의 활성증가를 알아보기 위해서 반응온도 300-400℃사이에서 활성실험을 하였고, 물에 대한 촉매의 활성변화를 관찰하기 위해서 10vol%의 수증기를 주입하여 실험을 하였다.

SO<sub>2</sub>를 포함한 반응가스는 가스 크로마토그래프(Hewlett Packard 5890)을 사용하여 분석하였고, 분석조건은 Table 1에 나타내었다. NO(nitric oxide)가스는 오존(O<sub>3</sub>)을 이용한 발광법(chemiluminescence)에 의해서 분석하였고, 기기는 미국 California Analytical Instrument사에서 구입하여 사용하였다.

Table 1. Operating condition of the gas chromatograph for the analysis of SO<sub>2</sub>.

Content	Operating condition
Column	Porapak Q(80/100 mesh, 8ft)
Detector	Thermal Conductivity Detector(TCD)
Carrier gas flow rate	He, 30cc/min
Reference gas flow rate	He, 40cc/min
Oven temperature	88℃(Isotherm)
Detector temperature	200℃
Sample loop volume	50 μl

### III. 결과

촉매선정을 위해서 SO<sub>2</sub> 5000ppm, NO 500ppm, O<sub>2</sub> 8vol%, 공간속도(GHSV) 3000(l/kg cat./hr)의 반응조건에서 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 전이금속 산화물을 10wt%로 담지하여 수행한 반응활성실험 결과, 금속 산화물의 활성은 양극단을 나타내었다. PtO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, CrO<sub>x</sub>가 반응온도 전 범위에서 높은 활성을 나타내는 반면, 이를 제외한 모든 전이금속 산화물의 활성은 활성테스트를 수행한 반응온도 전 범위에서 SO<sub>2</sub> 전환율이 10% 미만으로 매우 낮게 나타났다. Screen test에서 활성이 가장 우수한 전이금속 산화물은 크롬산화물(CrO<sub>x</sub>)이었다. 활성이 높은 촉매에 대한 실험결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. The SO<sub>2</sub> oxidation test results for highly active catalysts.

Catalyst	SO <sub>2</sub> conversion to SO <sub>3</sub> (%)		
	300°C	350°C	400°C
VO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.5	36.2	45.7
PtO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.2	12.3	25.5
CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.2	40.5	90.7

실험결과 반응온도가 증가를 해도 활성증가가 뚜렷하지 않은 바나듐촉매(VO<sub>x</sub>)와는 달리 크롬촉매는 반응온도 증가에 따른 활성증가가 뚜렷하게 나타났다.

촉매 지지체(support) 변화에 따른 크롬촉매의 활성실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 크롬촉매의 SO<sub>2</sub>산화반응에 대한 활성은 지지체에 따라 뚜렷한 활성차이를 볼 수 있다. Zeolite HY, MgO 등을 지지체로 사용하였을 경우 활성이 매우 낮았으나 Si-Al(Silica-Alumina), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등을 사용하였을 경우에는 활성이 매우 높게 나타났다. 그 중에서도 지지체로써 타이타니아(TiO<sub>2</sub>)를 사용했을 경우에 최고의 활성을 나타내었다. XRD(X-Ray Diffraction), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)의 분석결과 낮은 활성을 나타내는 지지체들은 담지된 크롬산화물이 크리스털( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 존재를 하고, 낮은 산화수의 크롬(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 구성되어 있었다. 반면에 높은 활성을 유도하는 지지체에 담지된 크롬산화물은 비정질(amorphous) 형태의 높은 산화수(CrO<sub>3</sub>)로 구성되어 있었다. 크롬의 경우 낮은 산화상태 보다는 높은 산화수의 산화물이 산화력이 월등히 뛰어난 것으로 알려져있다. 그러나 온도가 고온일수록 높은 산화수의 크롬 산화물은 불안정하여 낮은 산화수로 분해된다. 따라서 크롬의 높은 활성을 유지시키는 지지체의 역할은 크롬과 강한 결합을 하며 크롬 산화물의 높은 산화수를 유지시키는 것으로 생각된다.

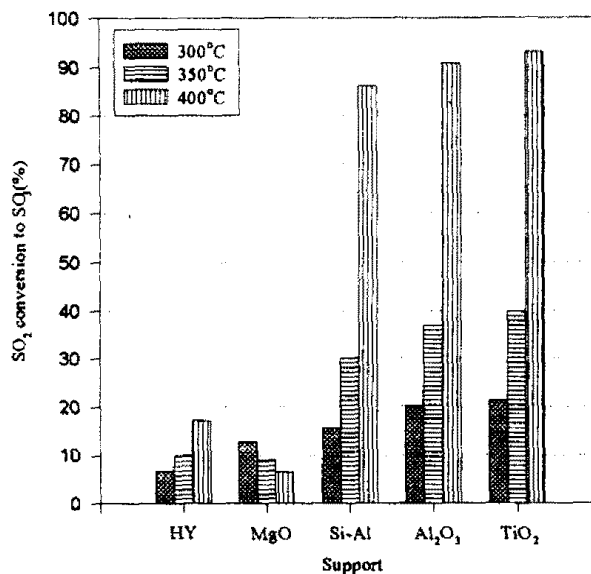


Fig. 1. The Conversion of SO<sub>2</sub> with various supports at fixed Cr loading.

Cr loading : 10wt%(total catalyst weight basis)

(SO<sub>2</sub>: 5000ppm, NO: 500ppm, O<sub>2</sub>: 8%, GHSV: 3000(l/kg cat./hr))