

타이타니아계 촉매 환원반응에 의한 아황산가스의 제거

권재범, 정종국*, 우희철*, 이내우,
부경대학교 안전산업공학부, *부경대학교 화학공학부

1. 서론

화석연료의 사용증가로 인해 배출되는 산성가스인 SO_2 , NO_x 는 보건위생상 독성물질로서, 산성비의 주요 성분으로 규제 대상이며, 이를 감소시키기 위한 노력이 활발히 진행되어 왔다. 배연가스중의 SO_2 처리 공정의 대표적 예는 석회석 슬러리를 이용한 습식 탈황으로 여러 나라에서 사용되고 있으나, 폐수발생과 넓은 설치면적, 고품 폐기물의 발생 등으로 인하여 보다 개선된 공정의 개발이 요구되고 있다. 이에 유망한 기술로 제시되고 있는 것이 재생탈황공정이다.

배출(off-gas) 재생배연탈황(Fuel Gas Desulfurization ; FGD) 시스템은 일단 SO_2 를 어떤 형태로든 포획하고 그 다음 고농도의 SO_2 를 탈기하게 되어 흡수-재생기에서는 가스에 포함된 SO_2 를 판매가능한 부산물로서 원소 황, 황산 또는 액상 SO_2 로서 얻어지도록 공정화가 이루어져야 한다. 이러한 배출가스 유출물은 전체 배연가스 부피의 단지 일부에 지나지 않으며, 전혀 산소를 포함하지 않는다. 특히 이러한 배출가스가 일단계 촉매반응기에서 원소 황으로 회수 될 경우 현존하는 다단계 claus 공정을 피할 수 있게 되고 많은 재생 FGD 공정의 상업화를 가속시킬 수 있게 된다. 설사 유황에 대한 시장성이 없다 할지라도 원소황은 해당 석고(CaSO_4) 부산물 부피의 단지 1/3에 지나지 않고, 수송이 손쉽고 또한 완전히 무독성이다. 따라서 이차적 오염문제가 이러한 재생방법에서는 전혀 발생되지 않는다. 현재까지 SO_2 의 CO에 의한 원소 황의 전환에는 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 등의 전이금속의 혼합산화물, 페롭스카이트, 세리아 등의 여러 형태의 촉매가 연구되고 왔다[1,2].

본 연구에서는 예비실험을 통하여 선정된 TiO_2 촉매[3]를 기초로 한 전이금속 산화물 혼합촉매를 제조하여 환원제의 종류 및 반응온도에 따른 SO_2 의 전환율과 sulfur 선택도 등의 실험변수에 관한 연구를 하였으며, 또한 기존의 수소화탈황촉매 및 claus 촉매에 대해서도 반응특성을 조사하여 TiO_2 계 촉매와 비교되어 졌다.

2. 실험

실험에 사용된 TiO_2 와 SnO_2 는 각각 JRC(Rutile, 48.5m²/g), Junsei Chem.(특급시약)으로부터 공급된 것을 사용하였으며, TiO_2 - SnO_2 는 혼합무게비 1 : 1로 물리적 혼합하였다. 비교촉매 Co-Mo/ Al_2O_3 (HR-306series)와 activated alumina(S-100-3/16)는 각각 현행 수소화탈황 및 claus촉매로서 상업적으로 시판되는 것을 사용하였다.

반응가스는 질량유량계에 의해 유량이 조절되었으며, 반응물과 생성물의 분석은 Hysep Q 칼럼이 장착된 Shimadzu 9A 기체크로마토그래피와 Hiden Co. 의 Mass spectrometer 에 의해서 이루어졌다. 등온 반응의 경우 촉매량 1.0 gr, 500℃에서 He 흐름(50 cc/min)하에서 1시간 동안 전처리 후 350~600 ℃ 범위 내의 반응온도가 적용되었으며, 승온반응 실험은 500 ℃ 에서 전처리 후 승온 속도 3~10 ℃/min 의 범위에서 행하였다. 공간속도(Gas Hourly Space Velocity ; GHSV)는 모든 경우 3000 ℓ/kg-cat./h 범위에서 행해졌다. 반응기체는 SO₂ 에 대한 환원제 (CO, COS, H₂/CO)의 혼합비율은 2 : 1의 양론비율이 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

1) Screening Test

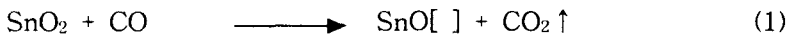
여러 금속산화물에 대한 Screening Test 후 TiO₂ 가 SO₂ 전환율과 Sulfur 선택도면에서 우수한 활성을 가짐을 알게되었다. 이를 더욱 개선하고자 제2의 활성 금속산화물 선정을 위한 2차 Screening Test 를 TiO₂ 와 전이금속산화물을 혼합하여 실시하였다. 이들 중 Sn, Fe, Co등의 원소성분 산화물이 높은 활성을 나타낸다는 것을 알았다. 그 중에서도 SnO₂ 은 SO₂ 전환율과 Sulfur 선택도면에서 다른 전이금속 산화물들 보다 높게 나타났다(Fig.1). 이상의 결과에서 SnO₂ 와 TiO₂ 를 혼합시 활성이 급격히 증가하는 것으로 보아 두 물질간의 상승효과가 존재하는 것을 알 수 있었다.

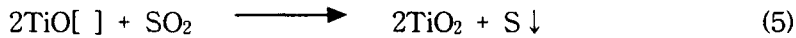
2) 환원제 비교 특성

TiO₂ 에서 SO₂ 에 대한 환원제 특성을 알아보하고자 CO/SO₂, COS/SO₂ 및 (H₂/CO)/SO₂ 반응을 상온에서 500 ℃ 까지 4 ℃/min 으로 승온하며 반응을 행하였으며, 그 결과를 Fig.2 에 나타내었다. CO환원제의 경우 350 ℃ 이상의 온도에서 반응이 개시되는데 반하여, COS 환원제는 150 ℃ 내외에서 반응이 개시됨과 동시에 급격한 SO₂ 전환을 보였다. H₂/CO 의 합성가스는 CO 보다는 낮은 온도에서 반응이 개시되었으나 반응활성이 앞의 두 환원제에 비해 낮았다. 이 결과에서 COS가 강력한 환원제라는 것을 알았고, SnO₂/TiO₂ 촉매에서 CO/SO₂ 반응시 보다 완화된 온도(350~450℃)에서 높은 활성을 가짐은 1차적으로 SnO₂ 에서 생성된 COS 가 TiO₂ 촉매에서 SO₂와 다시 반응이 일어남으로서 반응 활성이 증가하는 것으로 생각된다.

3) SnO₂-TiO₂ 촉매의 반응기구

CO 와 COS 에 의한 SnO₂ 및 TiO₂ 에 대한 반응성 결과를 종합하면 다음과 같은 반응기구를 제안할 수 있다.





(1)식은 SnO₂ 가 CO에 의해 환원되어 SnO₂ 가 산소 vacancy 를 형성하고, 이것에 SO₂ 가 흡착한 후 계속적으로 CO 가 반응하여 COS 를 발생시킨다. 생성된 COS는 TiO₂ 와 환원 반응하여 산소 vacancy를 만들고 이것에 다시 SO₂ 가 반응하며 산화되어 TiO₂로 돌아간다[2,3]. 이것으로 볼 때 이 반응은 앞서 Fig.2 에서 보인 중간체 COS 와 반응물 SO₂ 와 간의 반응(중간체 반응기구)와 더불어 Redox 반응이 일어나는 것으로 생각된다.

4) 상업용 탈황촉매와의 비교실험

Fig.3에 SnO₂/TiO₂혼합촉매와 상업적으로 시판되고 있는 수소화 탈황촉매 및 claus 촉매에 대한 비교실험 결과를 나타내었다. SnO₂/TiO₂ 와 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매는 activated alumina 에 비해 비교적 저온(350~450℃)에서 SO₂ 의 전환율이 90% 이상을 보였고, 특히 SnO₂/TiO₂ 촉매는 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매보다도 400℃ 부근에서 SO₂ 전환율 및 sulfur선택도가 더욱 우수함을 보였다.

4 결론

여러 금속 산화물에 비해 TiO₂ 촉매는 비교적 낮은 온도에서 반응활성이 높고, 부산물인 COS 의 생성량이 적었다. TiO₂ 촉매에 전이금속 Sn 성분을 첨가하였을 경우 활성이 급격히 증가하는 상승효과를 나타내는데 이는 SnO₂ 에서 생성된 COS가 반응 중간체로 작용하여 SO₂ 와의 반응성 증가 및 TiO₂ 에 대한 강한 환원제 역할을 보임에 따라 COS 반응 중간체 및 Redox 반응기구가 함께 작용하는 다기능 촉매작용에 의해 따르는 것으로 생각된다.

참고문헌

- 1) D. B. Hibbert and R. H. Campbell, *Appl. Catal.*, 41(1988), 273.
- 2) H. Kim, D. W. Park, H. C. Woo and J. S. Chung, *Appl. Catal. B*, 19(1998), 243.
- 3) H. C. Woo, J. W. Lee, H. Kim, J. S. Chung and D. W. Park, 15th North American Catalysis Society Meeting (May 18 - 22, 1997), p.38.

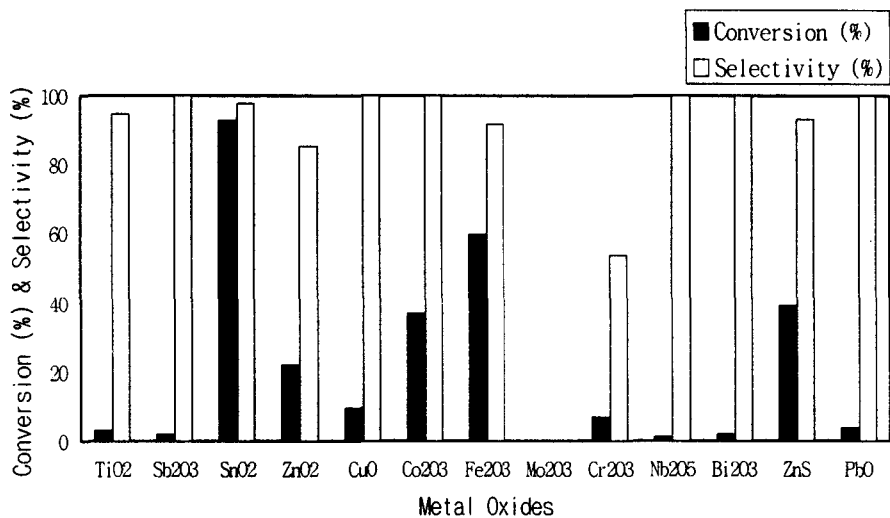


Fig. 1. Comparison of activities with TiO₂-based catalysts.
 GHSV=3000 l/kg-cat./h, CO/SO₂=2, 1g-cat., Temp.=350°C,
 Rxn. Time=2hr.

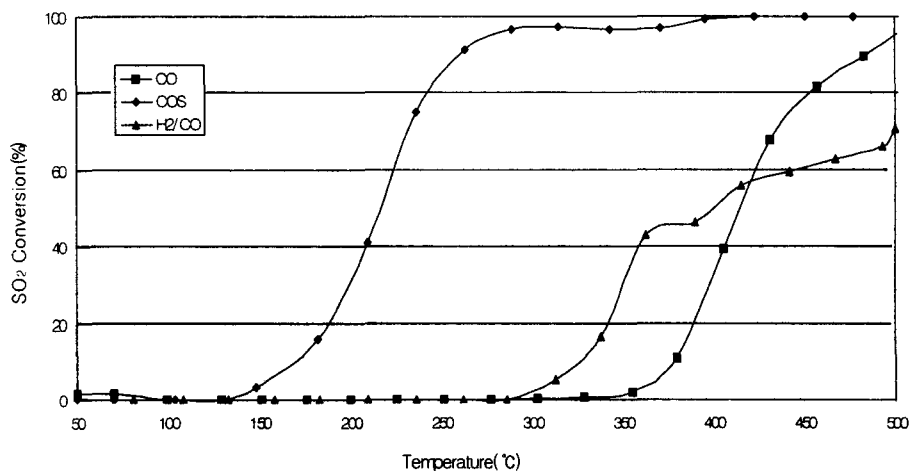


Fig. 2. Effect of reducing agent on the TiO₂.
 Total flow=50cc/min,4°C/min,1g-cat, (CO, COS, H₂/CO)/SO₂=2.

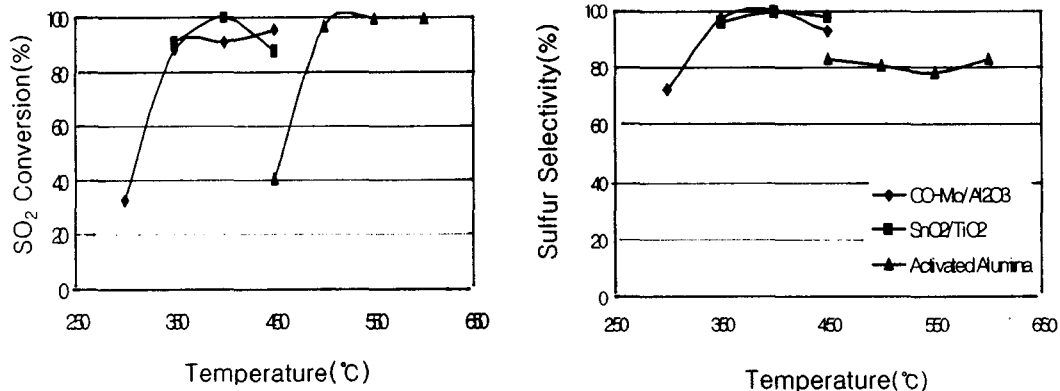


Fig.3 Comparison of activity of profile with temperature over Commercial Catalysts and SnO₂/TiO₂.
Total flow=50cc/min,1g-cat, CO/SO₂=2., 2%SO₂.