

## CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매를 이용한 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 제거 반응특성

유경선 · 김상돈\*

광운대학교 환경공학과

\*한국과학기술원 화학공학과

(1999년 10월 28일 접수, 2000년 1월 14일 채택)

## Reaction Characteristics of SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> Removal Using CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbent/Catalyst

Kyung Seun Yoo · Sang Done Kim\*

*Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University*

*\*Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*

### ABSTRACT

Reaction characteristics of simultaneous removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> have been investigated in a thermogravimetric analyzer and tubular fixed bed reactor using the CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst. Sulfur removal capacity of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst is largely enhanced above both the temperature of 450°C and the loading of 6wt% due to the participation of alumina support in a sulfation reaction. The NO reduction efficiency of 8wt% CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst shows the maximum value at 370°C and then decreases with the increase of reaction temperature due to the oxidation of NH<sub>3</sub> gas. The presence of sulfate on the surface of sorbent/catalyst enhances the optimum reaction temperature showing the maximum deNO<sub>x</sub> efficiency. In the simultaneous removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> at 250°C, deNO<sub>x</sub> activity of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst is rapidly decreased due to the formation of ammonium salts such as NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>. In the simultaneous removal reaction of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub>, the optimum temperature showing the maximum deNO<sub>x</sub> efficiency increases to 400°C due to the presence of SO<sub>2</sub> gas.

## 요 약 문

열중량분석기와 관형 고정층 반응기에서 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub> 동시 제거 반응특성에 대하여 고찰하였다. CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 아황산가스 제거능은 반응온도 450°C와 담지량 6wt% 이상에서 담체인 알루미늄의 반응참여에 의하여 급격히 증가하였다. CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 탈질 효율은 반응온도 370°C에서 최대값을 보였으며 그 이상의 온도에서는 NH<sub>3</sub>가스의 산화반응에 의하여 반응온도가 증가할수록 제거효율은 감소하였다. 흡수제/촉매 표면에 sulfate가 존재하는 경우 최대 탈질 효율을 보이는 반응온도는 증가하였다. SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub> 동시 제거반응에서 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 NO 제거 활성은 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>와 같은 암모늄염의 생성으로 인하여 크게 감소하였다. SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub> 동시 제거 반응에 있어서 최대의 탈질 효율을 보이는 반응온도는 SO<sub>2</sub> 가스의 존재로 인하여 400°C로 증가하였다.

주제어 : 탈황, 탈질, CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 암모늄염, 열중량분석기

## 1. 서 론

화석 연료의 연소로부터 발생하는 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>는 가장 대표적인 대기 오염물질로 알려져 있다. 국내에서도 급격한 산업발전과 함께 에너지 사용량이 급증하였고 그에 따른 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 배출량 또한 지속적으로 증가하게 되었다. 일반적으로 SO<sub>x</sub> 저감 기술은 사용되는 반응제의 물성에 따라 건식법과 습식법으로 나뉘어지고 두 공정 모두 발생하는 반응생성물의 재사용 여부에 따라서 재생법과 비재생법으로 구별된다. 현재까지는 이러한 구분 중에서 습식 비재생법으로 분류되는 습식 석회석-석고법이 가장 많이 활용되고 있으며 이는 높은 SO<sub>x</sub> 제거효율과 뛰어난 공정의 안정성에 기인한다.<sup>1,2)</sup> 그러나 비재생 습식 석회석-석고법은 다량의 석회석 슬러리를 사용하므로 폐수와 다량의 고형폐기물을 발생시켜 또 다른 오염문제를 유발하게 된다는 단점을 갖는다. 또한 NO<sub>x</sub> 배출농도가 높은 경우 별도의 탈질 공정이 설치되어야 하므로 넓은 설치부지와 추가의 비용이 요구된다. 이러한 단점을 극복하고자 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시에 제거할 수 있는 건식 재생법에 대한 관심이 증대되었고 많은 연구가 수행되었다.<sup>3~6)</sup> 건식 재생 공정에서는 주로 금속 산화물이 담지된 세라믹 담체나 활성탄 등을 흡수제/촉매로 사용하는데 이중 알루미늄 담체에 담지된 산화구리 흡수제가 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 제거율에 있어서 우수한 성능을 보이는 것으로 알려져

있다.<sup>7,8)</sup>

SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 공정에서 탈황 반응은 전형적인 기-고 반응으로 반응시간이 지속됨에 따라 탈황 효율이 감소하게 되고 촉매 반응인 탈질 반응은 담지된 CuO와 CuSO<sub>4</sub> 표면에서 지속적으로 일어난다. 따라서 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 공정은 탈황/탈질을 동시에 수행하는 반응기와 반응된 흡수제/촉매를 재생시키는 재생 반응기로 구성된다. 재생 반응기에서는 환원 가스를 주입하여 황화 반응된 흡수제를 환원시켜 다시 탈황 반응기로 주입하고 환원 반응에 의하여 생성된 고농도의 아황산가스를 이용하여 황산이나 유황을 생산하게 되므로 폐수와 폐기물의 발생이 현격하게 감소한다.<sup>9~11)</sup>

CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제의 탈황 반응에 대한 기초적인 연구는 60년대 말에 시작되어 80년대까지 황화반응 속도론과 반응기 해석에 대한 연구가 담지된 산화구리에 국한되어 수행되었다. 90년대에 이르러 알루미늄 담체의 반응참여가 보고되며 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 황화반응 메커니즘과 함께 탈질 반응에 대한 다양한 연구가 진행되었다.<sup>10,11,16)</sup> 그럼에도 불구하고 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 반응특성에 대한 연구는 활발히 진행되지 못하고 있는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 반응특성과 알루미늄 담체의 지속적인 황화반응이 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 흡수제의 제조

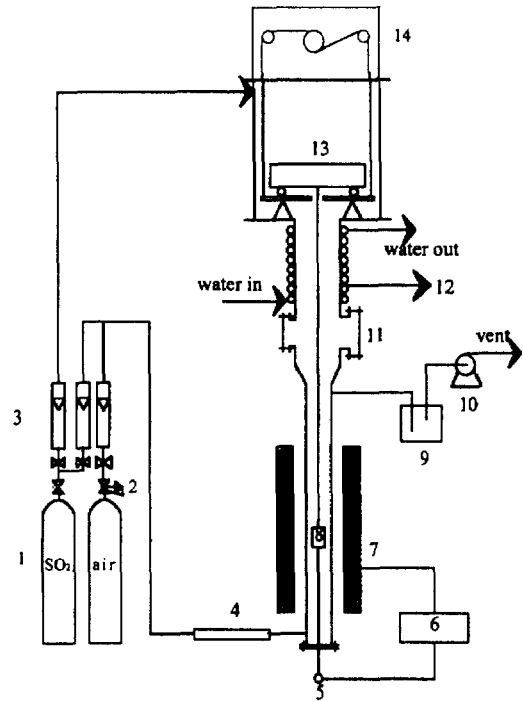
본 연구에 사용되는 흡수제는 3 mm pellet 형태의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strem Chemical)를 이용하여 제조하였다. 먼저 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O를 원하는 담지량이 되도록 계산하여 증류수에 녹인 후, 회전 진공 증발기 내 플라스크에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 넣는다. 약 70 °C에서 플라스크 내의 수용액이 모두 감압 증발되면 시료를 오븐에서 24시간 동안 건조한다. 건조된 흡수제를 로에 넣은 후 공기 분위기에서 600 °C를 유지하며 소성시켜 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매를 제조하였다. 소성된 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매를 ball mill로 분쇄한 후 sieving 하여 1~1.41 mm를 분취하여 반응실험을 수행하였다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 산화구리의 균일성은 EDX를 이용하여 확인하였고 흡수제의 비표면적과 기공크기 분포는 BET를 이용하여 측정하였다.

### 2.2. 열중량반응기

본 연구에 사용된 열중량반응기(thermogravimetric reactor)를 Fig. 1에 나타내었다. 열중량반응기는 무게변화를 측정하기 위하여 전자저울을 반응기 상단에 장착하고 내경 5.5cm, 길이 100cm의 SUS304 pipe로 만들어진 반응기 내로 일정량의 소성된 흡수제가 담긴 시료 basket을 winch assembly와 Ni-Cr wire를 이용하여 위치시켰다. 유량계로 원하는 유량의 공기를 반응기 내부로 주입하면서 PID 온도 조절계로 반응기 외벽에 설치된 열선을 조절하여 원하는 반응온도를 유지하였다. 반응온도가 일정한 값을 유지하면 유량계를 이용하여 원하는 농도의 아황산가스를 반응기내로 주입하여 황화반응을 수행하였다. 황화반응에 의하여 저울에서 나타나는 흡수제의 무게변화는 PC를 이용하여 기록하였다.

### 2.3. 고정층반응기

본 연구에 사용된 고정층반응기를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 직경 20mm이고 높이가 60cm인



- |  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. reactant gas(SO <sub>2</sub> , air) | 8. sample basket              |
| 2. regulator                           | 9. cold trap                  |
| 3. flowmeter                           | 10. vacuum pump               |
| 4. preheater                           | 11. hatch                     |
| 5. thermocouple                        | 12. N <sub>2</sub> purge line |
| 6. temperature controller              | 13. electric balance          |
| 7. electric heater                     | 14. winch assembly            |

Fig. 1. Schematic diagram of thermogravimetric reactor.

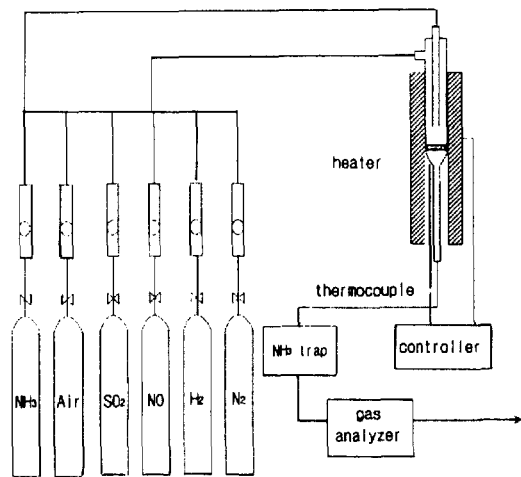


Fig. 2. Schematic diagram of a quartz tubular fixed bed reactor.

석영관을 이용하였으며 외부에 IR heater를 설치하여 가열하였다. 석영유리관내에 설치된 석영 다공판에  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  흡수제/촉매를 장착하고 유량계를 이용하여 공기를 주입하며 K타입의 thermocouple과 PID 온도조절기를 이용하여 반응온도를 제어하였다. 원하는 반응온도가 유지되면  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ 를 주입하며 동시제거 반응실험을 수행하였고 배출되는 가스농도의 변화는 stack gas analyzer(정인지니어링, CX-8A)를 이용하여 측정하였다. 황화 반응된 흡수제의 재생반응은 수소를 이용하였으며 수소의 농도는 G.C. (HP5490)를 이용하여 측정하였다.  $\text{NH}_3$ 가스와  $\text{SO}_2$ 가스의 기상반응을 방지하기 위하여  $\text{NH}_3$ 가스만을 독립된 관을 이용하여 반응기 가열부로 직접 주입하였다.

### 3. 결과 및 고찰

산화구리가 8wt% 담지된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  흡수제와 실리카-알루미나( $\text{Si}:\text{Al}=9:1$ ) 흡수제의 반응시간에 따른 S/Cu몰비를 반응온도 변화에 따라 Fig. 3에 나타내었다. 흡수제의 S/Cu몰비는 아래 식을 이용하여 구하였으며 알루미나 담체만의 반응실험결과는 산화구리 담지량 8wt%를 가정하여 계산하였다.

$$\frac{S}{Cu} = \frac{(W - W_0)/M_{SO_2}}{(W_0 C_0)/M_{CuO}} \quad (1)$$

아황산가스에 대한 반응성이 없는 실리카-알루미나 담체에 담지한 흡수제는 반응시간 100분이 경과한 후에 S/Cu몰비 1.0 근처에서 황화반응이 종결되며 담지된 산화구리의 대부분이 황산동으로 전환되었다. 알루미나 담체에 담지한 흡수제는 반응온도 250~600°C 사이에서 S/Cu몰비 1.0 이상을 기록하며 알루미나 담체가 반응에 참여하였음을 보여주고 있다. 반응온도 400°C 이하에서 수행된 결과는 산화구리와 알루미나 담체의 개별적인 제거능의 합인 1.4 미만에서 대부분의 반응이 종결되으나 반응온도 500°C에서는 반응시간 150분까지 반응이 지속되며 S/Cu몰비도 2.5 이상을 기록하였다. 500°C의 결과는 산화구리를 담지함으로써 알루미나 담체

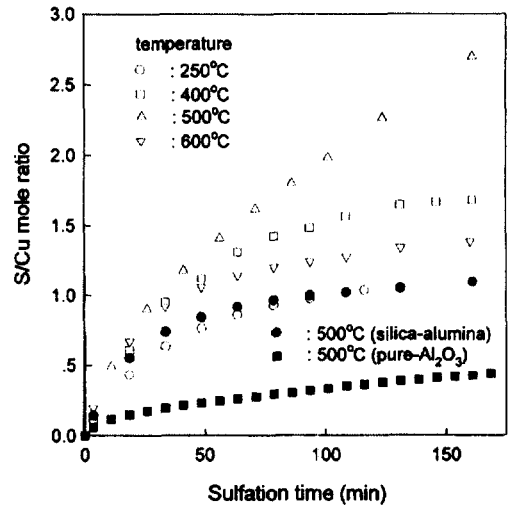


Fig. 3. S/Cu mole ratio of 8wt% CuO loaded sorbent/catalyst as a function of reaction time with a variation of reaction temperature at 9000 ppm  $\text{SO}_2$  concentration.

의 아황산가스 제거능이 3배 가량 향상됨을 보여주고 있다. 반응온도에 따른 알루미나 담체의 반응성 차이는 담지된 산화구리의 촉매반응 메커니즘이 반응온도에 따라서 변화하기 때문에 나타나는 것으로, 400°C 이하에서는  $\text{SO}_2$  흡착에 의하여 생성된  $\text{CuO-SO}_2$ 가 표면에 고착된 상태로  $-\text{SO}_3$ 를 생성하여 알루미나와 반응하고 500°C에서는 산화구리와 아황산가스의 반응에 의하여 생성된  $\text{CuSO}_4$ 가 분해되며 발생한  $\text{SO}_3$ 와 알루미나 담체가 반응하기 때문인 것으로 사료된다.<sup>7,11)</sup>

Fig. 4는 반응온도 500°C에서 반응시간에 따른 S/Cu몰비의 변화를 알루미나 담체에 담지된 산화구리의 담지량을 변화시키며 도시한 결과이다. 산화구리 담지량 2.4wt%의 경우는 반응초기에 S/Cu몰비가 급격히 증가한 후 반응시간 60분이 경과하면 황화 반응이 종결되었다. 그러나 산화구리 담지량을 6wt% 이상으로 증가시켜 탈황실험을 수행하면 흡수제의 아황산가스 제거반응이 지속적으로 일어나게 된다. 이러한 결과는 산화구리의 담지량이 감소하게 되면 담체 표면에 존재하는 산화구리의 특성이 변화하기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 알루미나 담체에 담지된 산화구리는 담지량이 많은 경우  $\text{CuO}$  구조를 갖으며 담지량이 낮은 경우  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 와

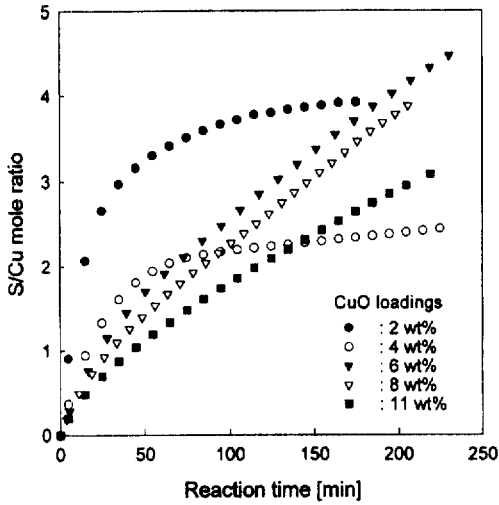


Fig. 4. S/Cu mole ratio of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst as a function of reaction time with a variation of CuO loading at 500°C in 9000 ppm SO<sub>2</sub> concentration.

유사한 surface spinel 구조를 갖는 것으로 보고되었다.<sup>12,13)</sup> 따라서 담체인 알루미늄이 지속적으로 반응하기 위해서는 CuO 구조가 생성되어야 하며 본 실험의 경우는 산화구리 담지량 6wt% 이상에서 CuO 구조가 생성되는 것으로 사료된다. 이는 알루미늄 비표면적 100m<sup>2</sup>을 기준으로 4wt% 이상에서는 bulk상의 CuO가 생성되고 이하에서는 surface spinel 구조가 생성된다고 보고한 Strohmeier 등<sup>12)</sup>의 결과와 비교적 잘 일치하고 있다.

Fig. 5는 8wt% CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 반응온도에 따른 NO저감율을 도시한 결과이다. 반응온도 370°C까지는 반응온도가 증가할수록 NO저감율이 증가하였고 그 이상으로 반응온도가 증가하면 NO저감율은 감소하였다. 반응온도가 증가하면 NO환원반응은 아래의 반응식 (2)에 의하여 NH<sub>3</sub>에 의한 NO환원반응 속도가 증가하게 된다. 그러나 최적온도 이상에서는 반응식 (3)과 (4)에 의한 NH<sub>3</sub>의 산화반응이 반응식 (2)와 경쟁적으로 일어나므로 NO 환원반응에 참여하는 NH<sub>3</sub>의 비율이 감소하고 제거반응 효율은 감소하게 된다.<sup>14~16)</sup>

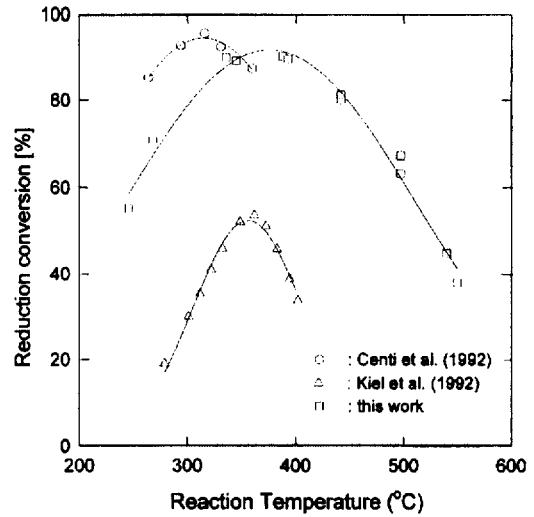
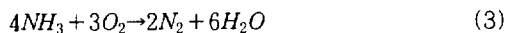
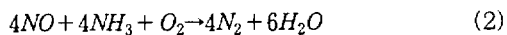
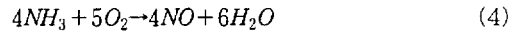


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the NO reduction conversion over 8wt% CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst.



본 연구결과는 Fig. 5에 보인 바와 같이 Centi 등<sup>16)</sup>과 Kiel 등<sup>17)</sup>의 결과와 정성적으로 잘 일치하였으며 최적 온도는 50°C 정도 증가하였다. 이러한 차이는 촉매에 담지된 산화구리의 표면특성이 제조방법과 담체의 특성에 따라 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

350°C와 500°C에서 황화 반응된 8wt% CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매를 이용하여 반응온도에 따른 NO환원율을 Fig. 6에 도시하였다. 황화 반응된 흡수제/촉매는 황화 반응온도에 관계없이 NO환원 반응온도가 낮은 경우 NO저감율이 감소하였고 NO환원 반응온도 350°C 이상에서는 NO저감율이 증가하며 최적 반응온도가 증가하였다. 이것은 황화반응에 의하여 sulfate가 생성되면서 알루미늄 표면의 Lewis acidity를 증가시키기 때문이라고 사료된다. 알루미늄 담체의 표면에서 Lewis acidity가 증가하면 암모니아의 표면흡착이 보다 강하게 일어나고 암모니아의 산화반응이 보다 높은 온도에서 진행되게 된다. 따라서 본 실험결과와 같이 sulfate를 갖는 촉매상에서는 최적 반응온도가 증가하게 된다. Fig. 6에 보인 바와 같이 본 연구결과는 Kiel 등<sup>17)</sup>의 결과와 정성적으로 잘 일치하고 있다.

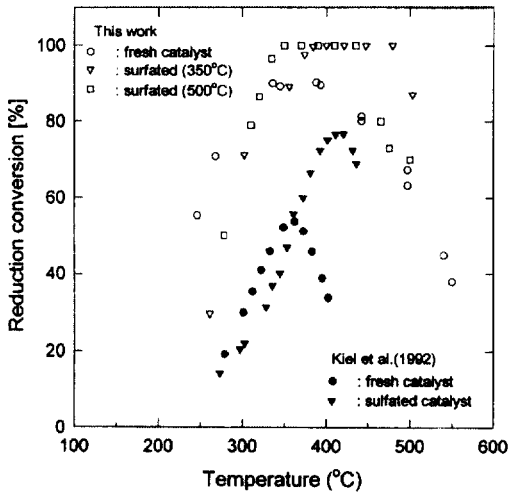


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the NO reduction conversion over 8wt% CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst sulfated at 350°C and 500°C respectively.

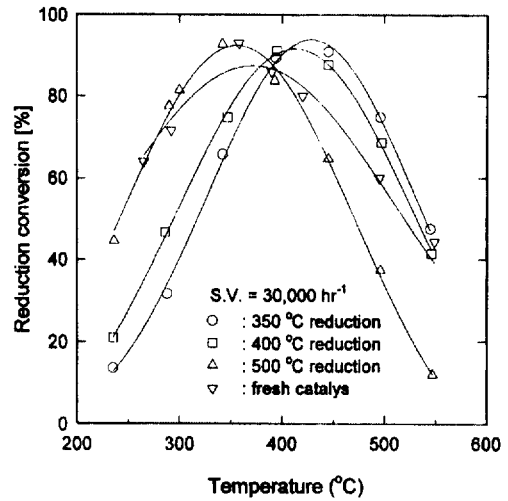


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the NO reduction conversion over regenerated 8wt% CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst with a variation of regeneration temperature.

Fig. 7은 환원 반응된 8wt% CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 NO저감율을 반응온도에 따라서 나타내었다. 반응온도에 따른 NO저감율의 변화는 모두 유사한 형태를 보여주었다. 그러나 NO저감율이 최대가 되는 반응온도는 재생반응온도가 증가할수록 감소하여 재생반응온도 500°C에서 새 촉매의 최적 반응온도와 유사한 값을 보였다. 이는 재생반응의 온도가 증가할수록 표면에 존재하는 residual sulfate양이 감소하기 때문이며 문헌에 보고된 바와 같이 재생반응온도 500°C에서는 residual sulfate가 거의 존재하지 않기 때문에 새 촉매의 활성과 유사한 값을 갖게 되는 것으로 사료된다.<sup>9,10)</sup>

Fig. 8은 8wt% CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매를 이용하여 반응시간에 따른 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거효율의 변화를 반응온도 변화에 따라 도시한 결과이다. 반응시간이 증가할수록 deSO<sub>x</sub> 효율은 급격히 감소하였고 deNO<sub>x</sub> 효율은 완만히 증가하여 일정한 값을 유지하였다. DeSO<sub>x</sub> 효율의 감소는 Fig. 3의 결과와 같이 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 아황산가스 제거능이 황화반응이 진행됨에 따라 감소하기 때문이다. 또한 황화 반응온도 500°C에서는 반응시간이 지속되어도 deSO<sub>x</sub> 효율 20% 수준을 유지하며 알루미늄 담체의 지속적인 반응이 진행되었다. DeNO<sub>x</sub> 효율변화는 반응온도 400°C에서 가장 높은

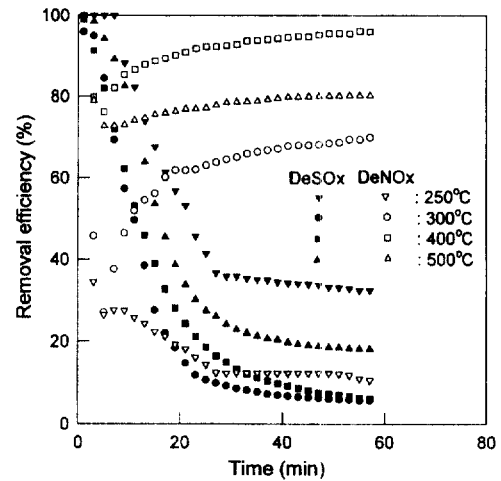


Fig. 8. Simultaneous SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> removal efficiency of CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst as a function of reaction time with a variation of reaction temperature.

값을 유지하였으며 반응온도 500°C에서도 NO저감율 80%를 유지하였다.

반응온도 250°C에서 수행한 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 탈황/탈질 효율을 보면 SO<sub>x</sub> 제거율이 500°C보다 높은 값을 보였으며 탈질 효율은 10%

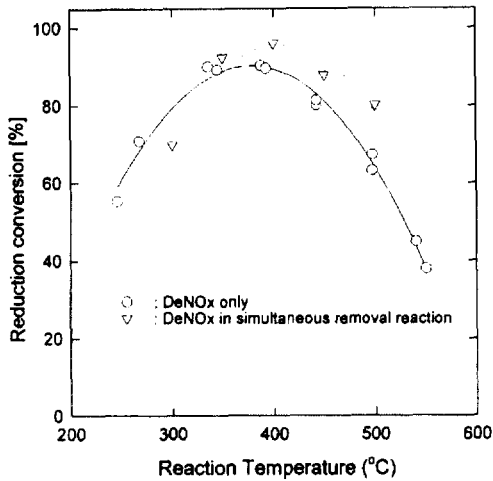


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the NO reduction conversion over 8wt% CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent/catalyst.

정도의 매우 낮은 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 흡수제/촉매 상에서 SO<sub>x</sub>와 NH<sub>3</sub>가 반응을 하여 암모늄염이 축적되었기 때문이라고 사료된다. 지속적인 암모늄염의 형성으로 비정상적인 SO<sub>x</sub>제거반응이 진행되며 동시에 NO 환원반응에 소요될 암모니아가 소비되므로 탈질 효율은 감소하게 된다. Matsuda 등<sup>18)</sup>은 TiO<sub>2</sub>를 기초로한 deNO<sub>x</sub> 촉매의 활성저하가 반응온도 280°C 이하에서 급격히 나타나며, 이것은 촉매표면에 생성된 ammonium bisulfate에 의한 것임을 보고하였으며 본 연구결과는 Matsuda 등<sup>18)</sup>의 결과와 정성적으로 잘 일치하였다. 250°C에서 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 반응을 수행한 흡수제/촉매의 비등온 열분해 결과를 보면 반응온도 320°C와 500°C 영역에서 무게감소가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 500°C 이상에서 나타나는 급격한 무게감소는 SO<sub>x</sub>제거반응에 의하여 생성된 CuSO<sub>4</sub>에 의한 것으로 문헌에 보고된 CuSO<sub>4</sub>의 분해반응온도와 잘 일치하였고<sup>11)</sup> 320°C 영역에서 나타나는 피크는 ammonium bisulfate에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 반응온도에 따른 NO환원율을 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 반응과 NO<sub>x</sub>제거반응만을 수행하였을 때의 결과를 비교한 것이다. 반응온도가 350°C보다 낮으면 NO<sub>x</sub>제거 반응만을 수행하였을 때가 동시제거의 경우보다 NO환원율이 우수하였으며 350°C 이상에서는 동시제거 반응을 수행하였을 때의 NO환

원율이 NO<sub>x</sub> 제거만을 수행하였을 때 보다 높은 값을 유지하였다. 동시제거 반응에서는 흡수제/촉매의 표면에 sulfate가 생성되므로 반응온도에 따른 NO 저감율의 변화는 황화 반응된 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 경우와 유사한 결과를 보여준다. 이러한 결과로부터 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매를 이용한 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거 반응은 저온 보다 고온 영역이 유리한 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 열중량분석기와 고정층 반응기를 이용하여 산화구리가 담지된 알루미나 흡수제/촉매의 탈황 반응성과 탈질 반응성 그리고 탈황탈질 동시제거 반응 특성에 대하여 고찰하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응온도 450°C 이상과 CuO 담지량 6wt% 이상에서 담체인 알루미나가 황화반응에 지속적으로 참여하여 흡수제의 아황산가스 제거능이 급격히 향상되었다.
- 2) CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매를 이용한 탈황 반응만의 최적 반응온도는 370°C이었으며 탈황/탈질 동시제거 반응에서 최적 탈질 반응온도는 400°C로 증가하였다.
- 3) CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제/촉매의 탈황/탈질 동시제거 반응온도가 250°C 이하로 감소하면 NH<sub>3</sub>에 의한 암모늄염의 생성으로 NO환원율이 급격히 감소하였다.

## 사 사

이 논문은 1999년도 광운대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 최병선, 박승수, 김영환, "가스분사반응기에서의 SO<sub>2</sub> 흡수특성," 공업화학, 5(5), 836~842

- (1994).
2. 유경선, 추경준, 공성용, 황계순, 김경태, "제철소 부산 슬러지를 이용한 SO<sub>2</sub> 흡수특성 연구," *대한환경공학회지*, **19**(4), 447~458(1997).
  3. 이상권, 조경민, "덕트세정기/백필터 시스템에서의 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거," *대한환경공학회지*, **21**(2), 389~397(1999).
  4. 서용수, 김미란, 염경섭, 이제근, "2단 선회류 하수슬러지 유동층 소각공정에서 석회석 주입에 의한 탈황특성," *대한환경공학회지*, **21**(9), 1621~1631(1999).
  5. 강순국, 송병호, 김상돈, 양종택, "열중량 반응기와 유동층 연소로에서 석회석-SO<sub>2</sub>의 탈황반응," *대한환경공학회지*, **17**(4), 335~345(1995).
  6. 정순관, 홍성창, "유동층 반응기에서 Natural Manganese Dioxides를 이용한 탈황연구," *대한환경공학회지*, **20**(1), 141~149(1998).
  7. Yoo, K. S., Kim, S. D. and Park, S. B., "Sulfation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Flue Gas Desulfurization by CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1786~1791(1994).
  8. Jeong, S. M., Jung, S. H., Yoo, K. S. and Kim, S. D., "Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Bulk Sulfated CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2210~2215(1999).
  9. Jeong, S. M., Yoo, K. S., and Kim, S. D., "Effect of SO<sub>2</sub> Gas on Regeneration of Sulfated CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbent," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(1), 116~120(1997).
  10. Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D. and Park, S. B., "Regeneration of Sulfated Alumina Support in CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbent by Hydrogen," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1543~1549(1996).
  11. Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S. and Riva, A., "Combined DeSO<sub>x</sub>/DeNO<sub>x</sub> Reactions on a Copper on Alumina Sorbent-Catalyst. 1. Mechanism of SO<sub>2</sub> Oxidation-Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1947~1955(1992).
  12. Strohmeier, B. R., Leyden, D. E., Field, R. S. and Hercules, D. M., "Surface Spectroscopic Characterization of Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *J. Catal.*, **94**, 514~530(1985).
  13. Friedman, R. M. and Freeman, J. J., "Characterization of Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *J. Catal.*, **55**, 10~28(1978).
  14. 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).
  15. Nam, I. S., Eldridge, J. W. and Kittrell, J. R., "Deactivation of Vanadia-Alumina Catalyst for NO Reduction by NH<sub>3</sub>," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 192~197(1986).
  16. Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S. and Riva, A., "Combined DeSO<sub>x</sub>/DeNO<sub>x</sub> Reactions on a Copper on Alumina Sorbent-Catalyst. 3. DeNO<sub>x</sub> Behavior as a Function of the Surface Coverage with Sulfate Species," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1963~1970(1992).
  17. Kiel, J. H. A., Prins, W. and van Swaaij, W. P. M., "Performance of silica-supported copper oxide sorbents for SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>-removal from flue gas. 2. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia," *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, 41~60(1992).
  18. Matsuda, S., Kamo, T., Kato, A., Nakajima, F., Kumura, T. and Kuroda, H., "Deposition of Ammonium Bisulfate in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 48~52(1982).