

CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제의 황화/재생반응에 대한 첨가제의 영향

정 상문, 유 경선, 김 상돈  
한국과학기술원 화학공학과

Effect of Additive on sulfation/regeneration of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent

Sang Mun Jeong, Kyung Seun Yoo, Sang Done Kim  
Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

## I. 서 론

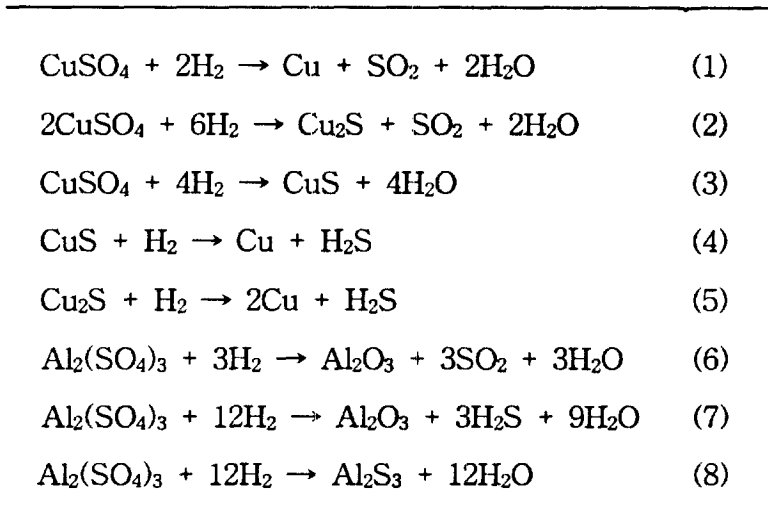
화석연료 연소시 배출되는 배가스의 유황산화물을 제거하는 기술은 크게 습식법과 건식법으로 나누어지는데, 황화반응 후 폐기물 처리라는 단점이 있는 습식법보다는 비교적 간단한 공정이면서 이미 사용한 흡수제를 재생하여 다시 사용하는 금속산화물 흡수제를 이용한 건식법에 대한 연구가 진행 중이다 [1-4].

유황산화물의 제거가 가능한 금속산화물은 약 50 여종에 이르는 것으로 보고되고 있으며 [5], 반응성을 향상시키기 위해 표면적이 큰 담체에 금속산화물을 담지시켜 흡수제로 사용된다. 그 중에서 가장 많은 연구가 되고 있는 흡수제는 CuO/ $\gamma$ -alumina 인데 그 이유는 다른 금속산화물에 비해 반응성이 좋고, 흡수와 재생단계의 온도차가 작으며 재생시 필요로 하는 환원기체의 양이 작기 때문이다 [6]. 또한 CuO/ $\gamma$ -alumina 흡수제는 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 의 동시제거가 가능한 흡수제이기도 하다. 흡수제로써 구리산화물을 사용하는 경우의 재생반응은 고온에서 열분해를 이용하는 방법과 수소, 일산화탄소, 메탄과 같은 환원기체를 이용하는 방법이 있다. 열분해 방법은 재생속도가 느리고 흡수활성을 감소시키는 단점이 있으므로 [6], 환원기체를 이용하는 재생을 중심으로 연구되고 있으며 그 중에서 환원기체로써 수소와 메탄이 주요 관심의 대상이 되고 있다. 수소를 이용하는 방법은 낮은 온도에서도 높은 재생반응 속도를 가지면서 흡수활성의 감소가 거의 없지만 부반응이 일어난다는 단점이 있으며 [7], 메탄을 이용하는 방법은 재생속도가 느리지만 부반응이 일어나지 않는다 [8]. 본 연구에서는 열중량 반응기 (TGA) 를 이용하여 수소를 이용하여 담체로써  $\gamma$ -alumina 를 사용하는 흡수제의 환원 재생반응의 특성을 고찰하고자 한다.

## II. 이 론

Table 1. Sulfation reaction equations of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$\text{CuO} + \text{SO}_2 + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$	(1)
$\text{CuO-SO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$	(2)
$\text{Cu} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$	(3)
$\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$	(4)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	(5)
$\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + (1/2)\text{O}_2$	(6)

Table 2. Reactions of sulfated CuO/ $\gamma$ -alumina reduction by H<sub>2</sub>.

### III. 실험

흡수제는 재생반응 전에 황화반응이 먼저 선행되어야 한다. TGA 에서의 황화반응은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  에 원하는 양만큼의 CuO 가 담지된 흡수제를 원하는 무게만큼 백금 basket 에 놓고 15,000 ppm 의 SO<sub>2</sub> 와 공기의 혼합기체를 원하는 유속과 온도에서 수행한다. 또한, 흡수제의 황화반응의 type 에 따른 재생반응을 고찰하기 위하여 surface sulfate 의 경우는 300 °C, deep sulfate 의 경우는 400 °C, bulks sulfate 의 경우는 500 °C 에서 황화반응을 진행하였다.

이렇게 황화반응이 된 흡수제의 약 20 mg 정도를 재생시키는데, H<sub>2</sub> 와 N<sub>2</sub> 의 혼합기체로 환원 재생시킨다. 조업변수 (기체 유속, 수소농도, 온도등) 를 결정하고 반응조건이 정상상태에 이르렀을 때 열중량 분석기의 배관으로 수소와 질소의 혼합기체를 주입한다. 본 실험에서 기체 유속은 120 cc/min, 수소농도는 4.57 % 로 하였다.

이 실험의 결과는 전자식 저울의 신호로 AT computer 에 저장된다. 또한, 반응 후 나오는 배출가스의 농도를 알기 위하여 GC 의 Molecular Sieve 5A column 과 mass quadrupoles 를 이용하여 반응기의 배출관으로 나오는 배기가스를 분석하였다. 황화반응이나 재생반응 후, 흡수제를 powder 로 만든 후 흡수제에 남아 있는 sulfate 와 알루미나의 정성적인 분석을 위하여 XRD 를 사용하였다. 또한, 재생반응 후 생성된 sulfide 성분을 관찰하기 위하여 ESCA 분석을 수행하였으며, 재생반응 후 흡수제의 국부적인 표면에 남아있는 S 의 양을 살펴보기 위해 EDAX 를 이용하여 흡수제를 분석하였다. 황화반응 전후와 재생반응 후의 흡수제의 표면적, 기공부피, 평균기공 크기 그리고 기공크기 분포등의 물리적특성의 변화는 BET 를 이용하여 고찰하였다. BET 실험에서 사용된 흡착 기체는 N<sub>2</sub> 였

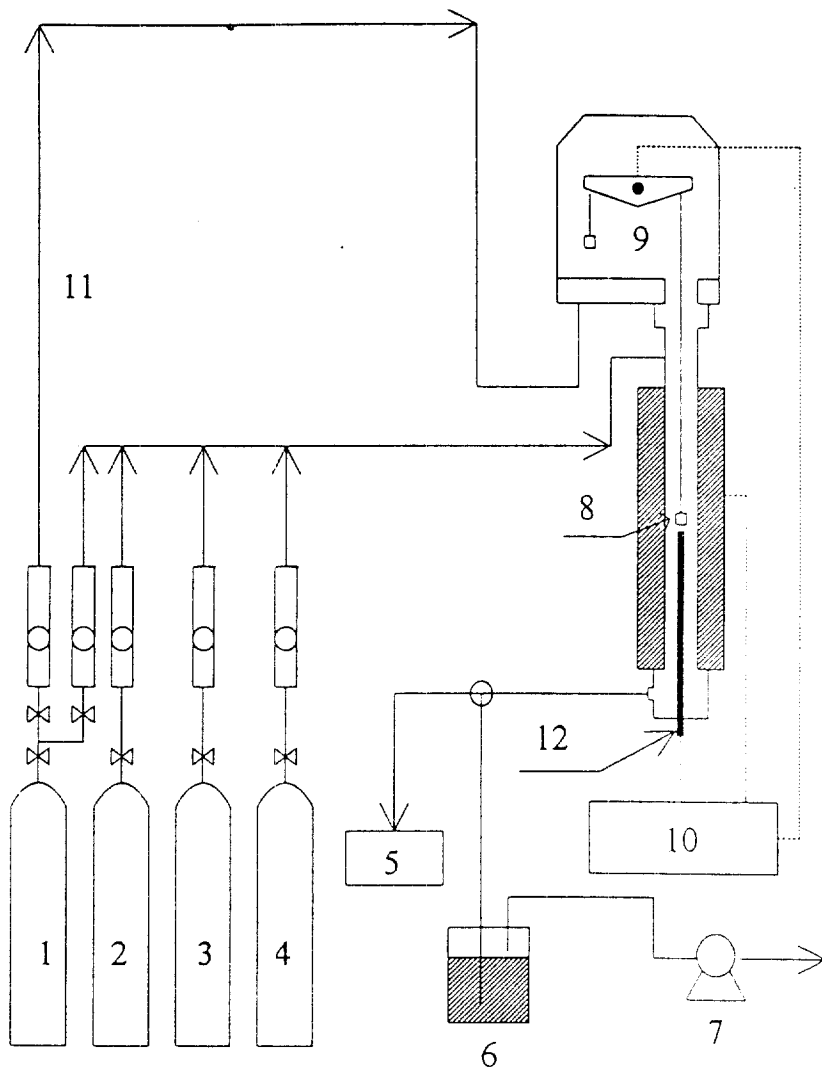


Fig. 1 The schematic diagram of thermogravimetric analyzer;  
 1.  $N_2$ , 2. air, 3.  $SO_2$ , 4.  $H_2$ , 5. gas chromatography, 6.  $SO_2$  trap,  
 7. fan, 8. basket, 9. balance, 10. controller, 11. buffering line,  
 12. thermocouple.

다.

#### IV. 결과 및 토론

5 % 의 수소/질소 분위기에서  $\text{CuSO}_4$  의 환원반응은  $300^\circ\text{C}$  이상에서 일어나고 환원되어 생성된 금속 Cu 는 수소의 spillover 현상을 일으켜  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  의 환원반응을 약  $200^\circ\text{C}$  정도를 낮추어  $400^\circ\text{C}$  이상에서 일어나도록 한다.  $500^\circ\text{C}$  에서 황화반응된 bulk sulfate 의 경우 재생반응의 온도가 증가할수록 흡수제에 남아 있는  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  의 양이 감소하며,  $500^\circ\text{C}$  에서는 거의 사라진다. 황화반응된 흡수제의 재생반응에 대한  $\text{SO}_2$  의 inhibition effect 는  $\text{SO}_2$  의 농도가 높을 수록 증가하였다.  $500^\circ\text{C}$  에서 황화반응이 된 흡수제 (bulk sulfate) 의 표면적과 기공부피는 다시 증가한다.

#### V. 참고 문헌

1. Barreteau, D., Laguerie, C. and Angelino, H., "An Evaluation of Some Fluidized Bed Reactor Models for  $\text{SO}_2$  Sorption on Copper Oxide Particles", *Fluidization, Cambridge Univ. Press*, 297-302 (1978)
2. Best, R. J. and Yates, J. G., "Removal of Sulfur Dioxide from a Gas Stream in a Fluidized Bed Reactor", *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16, 347-352 (1977)
3. Centi, G., Riva, A., Passarini, N., Brambilla, G., Hodnett, B. K., Delmon, B. and Ruwet, M., "Simultaneous Removal of  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  from Flue Gases", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2679-2686 (1990)
4. Saravelou, F. O. and Vasalos, I., "Simulation of a Dry Fluidized Bed Process for  $\text{SO}_2$  Removal from Flue Gases", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 251-258 (1990)
5. Yoo, K. S., Kim, S. D., Park, S. B., "Sulfation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Flue Gas Desulfurization by  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Sorbent", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1786-1791 (1994)
6. Lowell, P. S., Schwitzgebel, K., Parsons, T. B. and Sladek, K. J., "Selection of Metal Oxide for Removing  $\text{SO}_2$  from Flue Gas", *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 10, 384-390 (1971)
7. McCrea, D. H., Forney, A. J. and Myers, J. G., "Recovery of sulfur from Flue Gases Using a Copper Oxide Absorbent", *J. Air Pollution Control Association*, 20, 819-824 (1970)
8. Jacinto, N., Sinha, S. N., Nagamori, M. and Shon, H. Y., "An Equilibrium Study of the Hydrogen Reduction of Copper Sulfates", *Metall. Trans. B*, 14B, 136-139 (1983)