

Sn-Zr계 촉매 상에서의 CO 또는 H₂를 이용한 SO₂ 환원 반응특성 연구

한기보, 박노국, 류시옥, 이태진*
 영남대학교, 디스플레이화학공학부, 국가지정연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

A study on the SO₂ reduction with CO or H₂ over Sn-Zr based catalysts

Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

석탄가스화복합발전 (Integrated gasification combined cycle, IGCC) 시스템은 비편재화와 풍부한 매장량의 장점을 지니고 있는 석탄의 가스화를 통하여 다용도 그리고 고효율의 에너지를 생산할 수 있다. 또한 부산물로 생성되는 다양한 황화합물들 (H₂S, COS 등)을 제거할 수 있는 환경친화형 에너지플랜트로서 각광받고 있다[1]. IGCC 시스템에서 발생하는 부산물인 SO₂는 인체에 유해할 뿐만 아니라 산성비를 생성할 수 있는 원인으로 제거되어야 할 대상 중의 하나이다. SO₂를 제거할 수 있는 공정으로서는 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process, DSRP)이 있다. DSRP는 촉매 상에서 환원제를 이용하여 SO₂를 환원시켜 다양한 화합물 원료로 이용가능한 원소 황으로 회수할 수 있는 공정이다 [2].

본 연구에서는 DSRP에서 일어나는 SO₂ 환원반응에 대하여 Sn-Zr계 촉매 상에서 H₂와 CO와 같은 다양한 환원제를 이용하였을 때 나타나는 환원반응특성을 살펴보았다.

실험과정

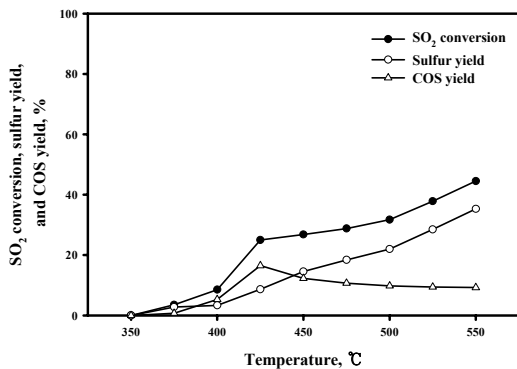
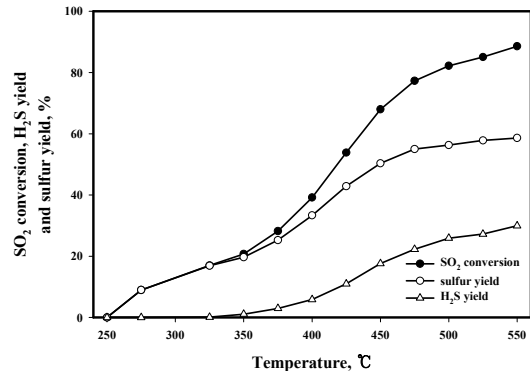
Sn-Zr계 촉매는 원하는 Sn/Zr 몰비(0/1, 2/8, 3/5, 5/5, 2/1, 1/0)에 따라 침전법 및 공침법으로 제조되었다. 전구체인 SnCl₄·4H₂O와 ZrO(NO₃)₂·6H₂O를 각각의 Sn/Zr 비에 해당하는 양으로 증류수에 교반 하에 용해시킨다. 용해된 전구체 수용액에 암모니아수를 떨어뜨려 pH가 9-10의 조건을 만족시킬 때까지 공침물을 형성시킨다. 약 80 °C 온도에서 물중탕한 후, 110 °C에서 12시간동안 건조, 600 °C에서 4시간 동안 소성하였다. 입자크기가 75-150 μm가 되도록 분쇄된 후 SO₂ 환원반응에 이용되었다. SO₂ 환원반응은 다음과 같이 이루어졌다. SO₂ (2 vol.%, N₂ balance)와 환원제로서 각각 CO와 H₂가 반응물로 이용되었다. 반응기는 석영이 재질인 고정층 반응기를 이용하였다. 반응기에 0.5 g의 촉매를 충전시킨 후 반응물을 통과시켜 반응 전·후의 SO₂ 및 기타생성물을 분석하여 나오는 결과인 SO₂ 전환율, 원소 황 수율로 SO₂ 반응특성을 살펴보았다. 반응물 및 생성물의 분석은 Hayesep Q와 Porapak T가 충전되어 직렬로 연결된 분리관과 TCD가 장착된 gas chromatograph를 이용하였다.

결과 및 고찰

SnO₂, ZrO₂ 촉매와 Sn/Zr 몰비(2/8, 3/5, 5/5, 2/1)를 변화시켜 제조한 각각의 SnO₂-ZrO₂ 촉매를 이용하여 각각 H₂ 및 CO와 같은 환원제들에 의한 SO₂ 환원반응특성을 비교하였다.

1. 환원제의 종류에 따른 SnO₂ 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응특성

SnO₂ 촉매 상에서의 CO를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응 실험이 수행되었다. 반응조건으로는 CO 및 H₂ 등의 환원제와 SO₂를 화학반응양론비 ([reductant]/[SO₂])인 2.0으로 혼합하였으며, 공간속도(GHSV)는 10000 cm³/g-cat·h, 반응온도는 300 - 550 °C범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 그 결과로 반응온도에 따른 SO₂ 전환율, 원소 황 수율 및 COS 수율을 Fig. 1에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 촉매상의 SO₂ 전환율이 증가하는 것으로 보아 반응성이 증가함을 알 수 있다. 생성물인 원소 황 또는 COS에 대한 수율을 살펴보면 원하는 생성물인 원소 황의 선택도도 증가함을 볼 수 있다. 반면 COS 선택도는 선정된 반응온도 구간에서 425 °C이하에서는 반응온도가 증가함에 따라 COS 수율이 증가하였으며 425 °C이상의 영역에서는 오히려 반응온도가 증가함에 따라 COS 선택도가 감소하는 경향을 나타내었다. 가장 반응성이 높은 온도는 550 °C였으며, 이 때 SO₂ 전환율이 44.5%, 원소 황 수율이 35.3 %였다. SnO₂ 촉매 상에서의 H₂에 의한 SO₂ 환원반응 결과를 Fig. 2에 나타내었다. H₂를 환원제로 이용한 경우, 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 전환율이 증가하는 것으로 보아 반응성 또한 증가함을 알 수 있다. 하지만 SO₂ 전환율에 비해 원소 황 수율도 증가하지만 동시에 부산물인 H₂S의 수율도 증가함을 볼 수 있다. CO를 환원제로 이용한 경우와 비슷한 550 °C에서 가장 높은 반응성을 얻을 수 있었으며, SO₂ 전환율이 96.3%, 원소 황 수율은 58.6%였다. 환원제의 종류에 따른 SnO₂ 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응을 비교해 보면 환원제가 CO보다 H₂일 경우 반응성이 더욱 높다는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 SnO₂ 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응에서는 H₂ 환원제가 유리함을 알 수 있다.

Fig. 1. SO₂ reduction by CO over SnO₂.Fig. 2. SO₂ reduction by H₂ over SnO₂.

2. 환원제의 종류에 따른 ZrO₂ 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응특성

ZrO₂ 촉매 상에서의 CO를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응 실험이 수행되었다. 반응물인 CO 및 H₂ 등의 환원제와 SO₂를 화학반응양론비 ([reductant]/[SO₂])인 2.0으로 혼합시켜 반응에 참여시켰으며, 공간속도 (GHSV)는 10000 cm³/g-cat·h, 반응온도는 300 - 800 °C 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 그 결과로 반응온도에 따른 SO₂ 전환율, 원소 황 수율 및 COS 수율을 Fig. 3에 나타내었다. SnO₂ 촉매의 경우와는 달리 450 °C이하의 낮은 온도영역에서는 반응성이 거의 없었으며 450 °C부터 반응이 진행되기 시작하여 490 °C이상의 온도영역에서는 SO₂ 전환율이 약 95% 이상, 원소 황 수율이 약 90% 이상으로 높은 반응성을 나타내었다. 또한 COS에 대한 수율 또한 낮음을 알 수 있었다. 가장 반응성이 높은 온도는 600 °C였으며 이 때 SO₂ 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 96%에 도달하였다. SnO₂ 촉매 상에서의 H₂에 의한 SO₂ 환원반응 결과를 Fig 4.에 나타내었다. H₂를 환원제로 이용한 경우, 환원제가 CO인 경우와는 달리 525 °C 이하의 온도영역에서는 거의 반응성이 없었다. 또한 550 °C 이상의 온도 영역에서는 환원제가 CO인 경우보다 매우 낮은 반응성을 얻을 수 있었는데 575 °C일 때 SO₂ 전환율이 약 18.4%, 원소 황 수율이 약

17.9%였다. 따라서 ZrO_2 촉매의 경우에는 환원제로서 H_2 보다 CO 가 더 유리하다고 할 수 있다.

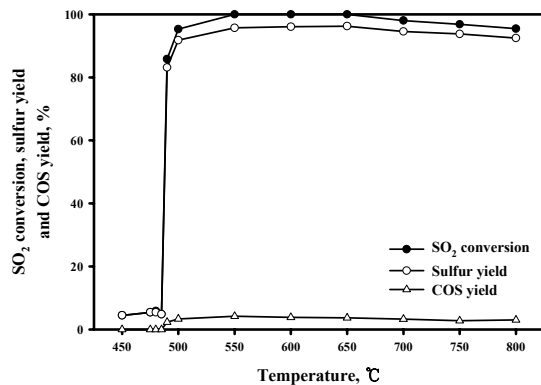


Fig. 3. SO_2 reduction by CO over ZrO_2 .

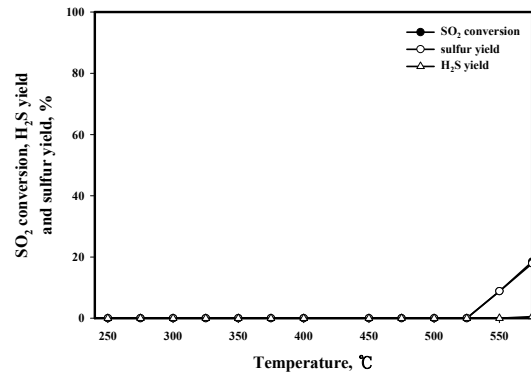


Fig. 4. SO_2 reduction by H_2 over ZrO_2 .

3. 환원제의 종류에 따른 SnO_2-ZrO_2 (Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 SO_2 환원반응특성

SnO_2-ZrO_2 (Sn/Zr=2/1) 촉매를 이용한 가운데 CO 를 환원제로 이용한 SO_2 환원반응 특성을 살펴보았다. 반응조건으로는 CO 와 SO_2 를 화학반응양론비 ($[reductant]/[SO_2]$)인 2.0으로 혼합하였으며, 공간속도 (GHSV)는 $10000 \text{ cm}^3/\text{g-cat}\cdot\text{h}$, 반응온도는 $275 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 그 결과로 반응온도에 따른 SO_2 전환율, 원소 황 수율 및 COS 수율을 Fig. 5에 나타내었다. SnO_2 및 ZrO_2 촉매의 경우와는 달리 낮은 온도영역에서도 높은 반응성을 확인할 수 있었으며, 반응온도에 따른 반응성의 경향을 살펴보면 최적의 반응온도가 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있다. $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도영역에서는 반응온도가 증가할수록 반응성이 감소되며 이는 낮은 반응온도에서는 부산물 COS 가 더욱 많이 생성되어 원소 황에 대한 선택도가 낮기 때문인 것을 알 수 있다. $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도영역에서는 반응온도가 증가할수록 반응성이 감소되어 SO_2 전환율이 낮아짐을 알 수 있다. 환원제가 H_2 인 경우 SO_2 환원반응특성의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 환원제가 CO 인 경우와는 달리 반응온도가 증가함에 따라 반응성 또한 증가되어 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 반응온도에서 가장 높은 SO_2 전환율인 약 95.4%를 얻었다. 하지만 선택도 면에서 온도가 증가함에 따라서 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 원소 황에 대한 선택도보다 부산물인 H_2S 에 대한 선택도가 급격하게 증가하여 원소 황 수율은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 원소 황 수율면에서 최적

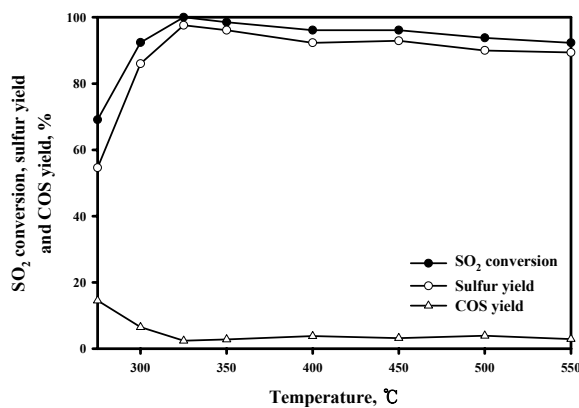


Fig. 5. SO_2 reduction by CO over SnO_2-ZrO_2 (Sn/Zr=2/1).

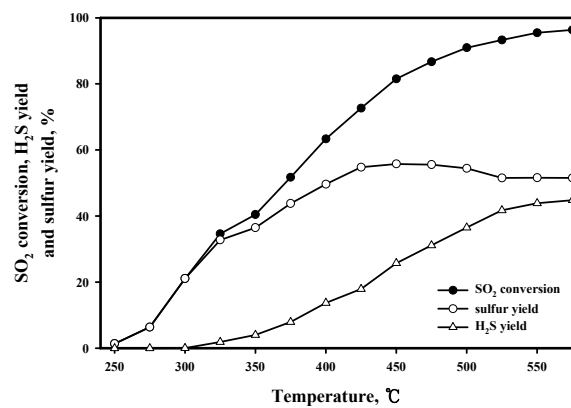


Fig. 6. SO_2 reduction by H_2 over SnO_2-ZrO_2 (Sn/Zr=2/1).

의 반응온도는 450 °C였으며 이 때 원소 황 수율은 약 55.7 %였다. 따라서 환원제의 종류에 따른 SO₂ 환원반응의 특성을 비교해 보면 환원제가 CO 일 경우가 H₂인 경우보다 더 높은 반응성을 얻었다. 또한 CO를 환원제로 이용한 경우, 보다 낮은 반응온도에서 최적의 반응이 이루어졌음을 알 수 있다.

결론

* SnO₂, ZrO₂ 및 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 각각 CO와 H₂의 환원제를 이용한 SO₂ 환원반응에 대한 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SnO₂ 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 SO₂ 환원반응 결과, 550 °C의 반응온도에서 환원제가 CO인 경우 SO₂ 전환율이 약 44.5 %, 원소 황 수율이 약 35.3 %였으며, H₂의 경우 SO₂ 전환율이 약 96.3 %, 원소 황 수율이 약 58.6 %였다. 따라서 환원제가 H₂일 때 CO보다 더 높은 반응성을 얻었으며, 이는 SnO₂ 촉매 상에서 SO₂ 환원반응에 적합한 환원제는 H₂임을 알 수 있다.
2. ZrO₂ 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 SO₂ 환원반응이 수행된 결과, 환원제가 CO인 경우에는 490 °C 이상의 높은 반응온도에서 SO₂ 환원반응이 진행됨을 알 수 있었으며 최적의 반응온도는 600 °C였으며, 그 결과로서는 SO₂ 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 96 %였다. 반면 환원제가 H₂인 경우에는 525 °C 이하의 온도영역에서는 SO₂ 환원반응이 전혀 일어나지 않았음을 알 수 있으며, 550 °C 이상의 온도영역에서는 SO₂ 전환율이 18.4%, 원소 황 수율이 약 17.9 %로 낮은 반응성의 결과를 얻을 수 있었다.
3. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 각각 CO와 H₂의 환원제를 이용한 SO₂ 환원반응 특성 연구결과는 다음과 같다. CO를 환원제로 이용한 경우, 최적의 반응온도는 325 °C였으며 이때 SO₂ 전환율은 약 100 %, 원소 황 수율은 약 97.6 %로 높은 반응성을 얻을 수 있었다. H₂인 경우에는 전반적으로 CO 인 경우보다 낮은 반응성을 얻을 수 있었으며, 최적의 반응온도는 450 °C로서 SO₂ 전환율이 약 95.4 %, 원소 황 수율이 약 55.7 %의 결과를 얻을 수 있었다.

위 결과들을 종합해 보면 SO₂ 환원반응특성을 살펴본 결과, 촉매에 따라 적합한 환원제와 최적반응온도가 다름을 알 수 있다. 또한 환원제가 CO인 경우 SnO₂와 ZrO₂ 촉매를 각각 SO₂ 환원반응에 적용하였을 때보다 서로 혼합되어 제조된 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매가 더욱 낮은 반응온도에서 더욱 높은 반응성의 결과를 얻었다. 반면에 환원제가 H₂인 경우에는 SnO₂ 촉매 상에서 가장 높은 반응성을 얻을 수 있었으며 ZrO₂ 촉매 상에서는 거의 반응성이 없었으며 서로 혼합되어 제조된 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매의 경우 오히려 낮은 반응성의 결과를 얻었다.

참고문헌

1. 이인철, 진경태, 손재익, “미국의 청정석탄 활용기술현황,” 제3회 신·재생 에너지기술 개발 및 동향에 관한 세미나, 한국에너지기술연구소, 12-1(1998).
2. Portzer, J. W., Dainle, A. S. and Gangwal, S. K. "Hot Gas Desulfurization with Sulfur Recovery," In Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power and Environmental Systems 97 Conference July, 22(1994).