

## Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> 촉매를 사용한 직접 황 회수 공정에서 H<sub>2</sub>O의 영향

전진현, 한기보, 박노국, 이종대, 장원철<sup>1</sup>, 류시옥, 이태진\*  
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실  
<sup>1</sup>(주) 풍남반도체 테크  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

### The Effect of H<sub>2</sub>O on the SO<sub>2</sub> Reduction by CO over Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> Catalyst

Jin Hyuk Jun, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Jong-Dae Lee, Won-Chul Chang<sup>1</sup>,  
 Si-Ok Ryu, Tea Jin Lee\*

National Research Laboratory, School of Chem. Eng. & Tech., Yeungnam University,  
<sup>1</sup>Pung Nam Semicon Tech. Co.  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

#### 서론

급속한 산업발전으로 에너지 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 증가하는 에너지 수요를 만족시키고 한정된 석유 자원을 대체할 수 있는 다른 에너지원이 필요하다. 대체에너지에 대한 연구의 일환으로 고온, 고압에서 석탄의 가스화로 얻어진 합성가스를 이용하여 전기를 생산하는 석탄 가스화 복합 발전(IGCC) 시스템이 많은 관심을 받고 있다. IGCC 시스템 중 연료가스에 함유된 H<sub>2</sub>S는 금속산화물 탈황제에 흡수되고, 탈황제 재생공정에서 SO<sub>2</sub>로 전환되어 배출된다. 이 때 발생하는 SO<sub>2</sub>의 농도는 약 2-3 % 정도인데, 환원성 가스를 이용한 촉매환원반응에 의해서 SO<sub>2</sub>를 원소 황으로 회수할 수 있다. 이와 같은 공정을 직접 황 회수공정(direct sulfur recovery process, DSRP)이라 한다. 이 공정이 주목 받는 이유는 기존의 SO<sub>2</sub> 처리 공정에 비해 고품 폐기물이 생산되지 않을 뿐만 아니라 생성된 원소 황을 화학 원료로 사용할 수 있기 때문이다[1,2].

IGCC 시스템의 석탄가스에는 어느정도의 H<sub>2</sub>O를 함유하고 있다. 직접 황 회수공정에서 물이 함유될 경우, 촉매의 활성이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다[3]. 물이 함유되었을 경우, 촉매의 활성이 감소하는 이유는 물이 촉매독으로 작용하거나, 아래의 몇 가지 반응이 원인이 될 수 있다.

- (1) The reverse Claus reaction  

$$3/2S_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + SO_2$$
- (2) The hydrolysis of COS  

$$COS + H_2O \rightarrow H_2S + CO_2$$
- (3) The water-gas shift reaction  

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$

이외에도 생산된 수소가 원소 황과 반응하여 H<sub>2</sub>S를 생성할 수 있다( $H_2 + 1/2S_2 \rightarrow H_2S$ ). Ma 등은 COS 또는 CO와 물을 함유한 원료를 사용하여 실험을 수행하여 (2)와 (3) 반응이 일어나는 것을 확인하였다[4]. 또한 Okay와 Short은 열역학적 계산에서 (3) 반응이 일어날 수 있다고 보고하였다[5].

이전 연구에서 물이 포함되지 않은 SO<sub>2</sub> 환원에 의한 직접 황 회수 공정에서 Sn-Zr 촉매가 우수한 활성을 나타내는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 Sn-Zr 촉매 중 가장 우수한 활성을 나타낸 Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> 촉매를 사용하였다. 또한 연료가스에 물이 포함될 경우, 촉매의 활성에 어떤 영향을 미치는지 살펴보았다. Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> 촉매의 반응전후 특성분석을 위해서

XRD(x-ray diffraction)를 수행하였다.

### 실험

본 연구에 사용된  $\text{Sn}_2\text{Zr}_1$  촉매의 제조방법은 먼저 tin chloride pentahydrate( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich)와 zirconyl nitrate hydrate( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )를 수용액으로 만든다. 그리고 tin chloride 수용액을 zirconyl nitrate 수용액에 투입한다. 혼합된 수용액을 충분히 교반시킨 후 침전이 잘 일어나도록 하기 위해서 적당량의 암모니아수를 천천히 떨어뜨린다. 이렇게 침전된 수용액을 충분한 시간동안 교반을 시킨다. 교반된 용액을 대기상태에서 383K의 온도로 약 24시간 정도 건조시켰다. 건조된 촉매는 대기상태에서 873K의 온도로 2시간 소성시켜  $\text{Sn}_2\text{Zr}_1$  촉매를 제조하였다. Sn과 Zr의 몰비는 2/1로 하여 제조하였다.

촉매 반응 실험은 내경이 1/2 inch인 고정층 흐름반응기를 사용하였다. 150 $\mu\text{m}$ 이하의  $\text{Sn}_2\text{Zr}_1$ 를 0.2g 충전하였고 공간속도 10000 $\text{h}^{-1}$ 에서 반응온도를 300-400  $^\circ\text{C}$ 까지 변화시켜 실험을 수행하였다. 반응물인 CO/SO<sub>2</sub>의 몰비는 2/1을 표준조건으로 하고 필요에 따라 1/1-3/1까지 변화시켜 실험을 수행하였다. 물의 함량은 2-6 %까지 변화시켰다. 반응기 출구부분에는 생성된 원소 황을 포집할 수 있도록 황 트랩을 장착하였으며 생성기체의 분석은 1/8 inch Hysep Q(8ft)+Porapac T(2ft) 컬럼이 장착된 GC를 사용하여 CS<sub>2</sub>, COS, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>를 분석하였다. 검출기는 TCD detector를 사용하였다.

촉매의 특성분석을 위해서 XRD(x-ray diffraction : Rigaku, D/Max-2500)를 사용하였다.

### 결과 및 고찰

*XRD analysis* 물 2%를 함유한 SO<sub>2</sub> 환원반응에 사용된  $\text{Sn}_2\text{Zr}_1$  촉매에 대한 반응전후의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다.  $\text{Sn}_2\text{Zr}_1$  촉매는 SnO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 구조를 나타내었다. ZrO<sub>2</sub>의 상이 뚜렷이 나타나지 않은 것은 촉매 제조시에 사용된 Zr 양이 적고 XRD에서 SnO<sub>2</sub>에 비해 ZrO<sub>2</sub>의 상대적 intensity도 상당히 작기 때문이다. 반응 후 촉매의 경우 반응 전과 비교하여 상의 변화가 거의 일어나지 않았다. 이 결과로부터 물이 촉매독으로 작용하지는 않았을 것이라는 것을 짐작할 수 있다.

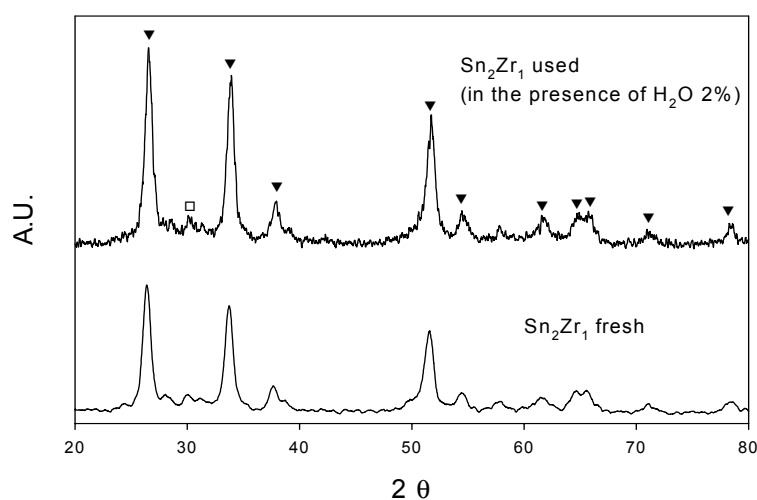


Fig. 1. XRD patterns for  $\text{Sn}_2\text{Zr}_1$  catalyst.

**Reaction results** Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> 촉매를 사용하여 SO<sub>2</sub>의 환원반응 실험에서 물 함량에 따른 영향을 살펴보았다(Fig. 2). 반응 온도는 물이 없는 경우 가장 우수한 촉매 활성을 나타낸 325°C에서 수행하였다. 물이 포함되지 않았을 경우, SO<sub>2</sub> 전환율은 거의 100%이었고 원소 황 수율은 약 97%이었다. SO<sub>2</sub> 전환율은 물의 함량이 2%일 때 약 92%이었고, 물의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하여 물 함량 6%에서는 약 65%를 나타내었다. 원소 황 수율도 전환율과 마찬가지로 물의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 원소 황 수율의 감소폭이 전환율보다 더 큰 것은 물의 함량이 증가함에 따라 부산물인 COS나 H<sub>2</sub>S가 더 많이 생성되기 때문이다.

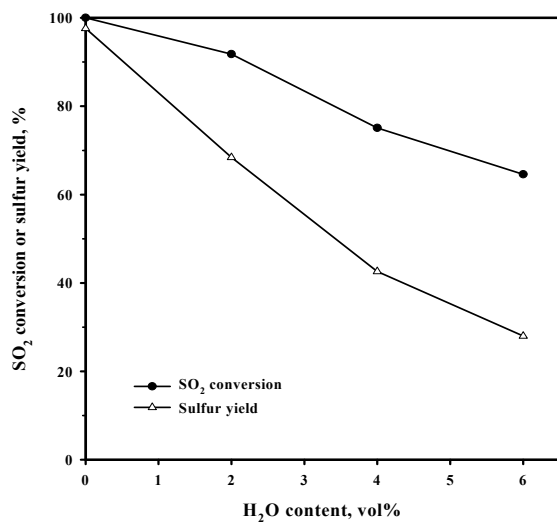


Fig. 2. SO<sub>2</sub> conversion and elemental sulfur yield vs. H<sub>2</sub>O content over Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> catalysts.

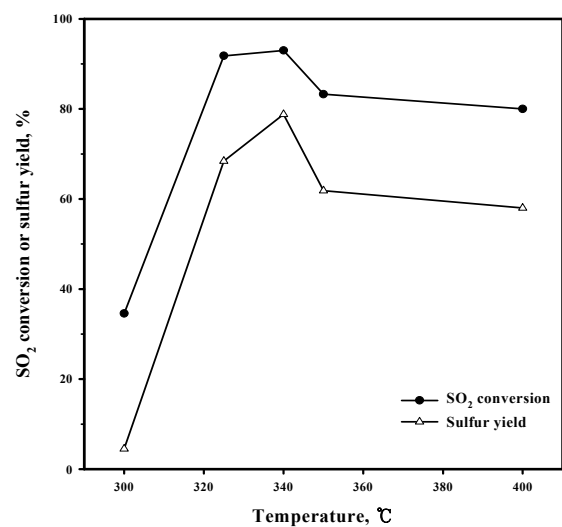


Fig. 3. SO<sub>2</sub> conversion and elemental sulfur yield vs. temperature over Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> catalysts.

물 함량 2%인 경우 반응온도에 따른 촉매의 반응성을 Fig. 3에 나타내었다. SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율은 340°C에서 각각 93%, 78%로 가장 높게 나타났다. 325°C에서도 전환율과 수율이 상당히 높은 것으로 나타났다. 350°C 이상의 온도에서 반응온도가 증가할수록 전환율과 원소 황 수율은 감소하는 경향을 나타내었다. 반응온도가 비교적 높은 영역에서 H<sub>2</sub>S의 생성이 증가하는 것으로 보아 부반응이 더욱 잘 일어나기 때문에 촉매의 활성이 감소하는 것으로 생각된다. 300°C와 같은 낮은 온도 영역에서는 아주 낮은 활성을 나타낸 것은 SO<sub>2</sub>의 환원반응 자체가 일어나기 어려운 조건이기 때문인 것으로 생각된다.

물 함량 2%인 경우, CO/SO<sub>2</sub>의 몰비에 따른 영향을 관찰하였다(Fig. 4). SO<sub>2</sub> 전환율은 CO/SO<sub>2</sub>의 몰비가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. CO/SO<sub>2</sub>비가 2.5/1 이상에서는 SO<sub>2</sub> 전환율은 거의 100%를 나타내었다. 원소 황 수율은 CO/SO<sub>2</sub> 몰비가 2.0/1이 약 72%로 가장 높게 나타났다. 그러나 CO/SO<sub>2</sub>의 몰비가 증가할수록 원소 황 수율이 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

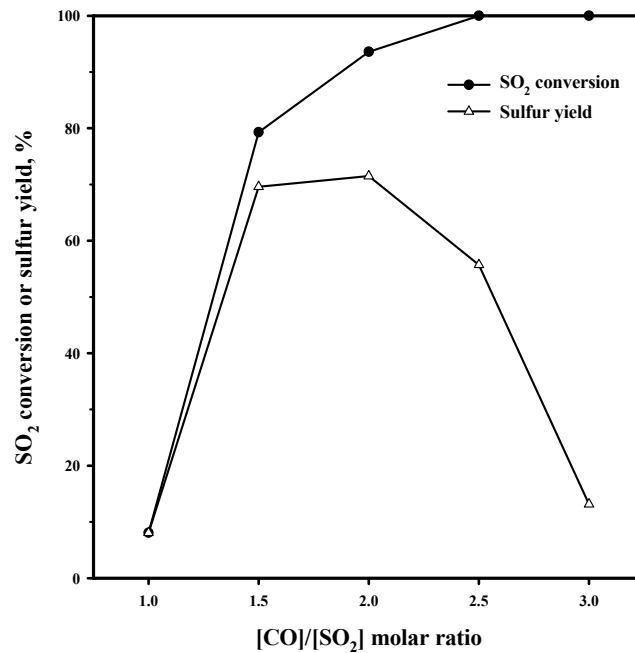


Fig. 4. SO<sub>2</sub> conversion and elemental sulfur yield vs. CO/SO<sub>2</sub> molar ratio over Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> catalysts.

### 결론

물을 함유한 SO<sub>2</sub> 환원반응에 사용된 Sn<sub>2</sub>Zr<sub>1</sub> 촉매의 XRD 분석결과 반응 전후에 상의 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었다. 이것은 물이 촉매독으로 작용하지는 않기 때문인 것으로 생각된다. 물의 함량이 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율이 급격히 감소하였는데, 물이 첨가됨에 따라 물에 의한 부반응이 일어나기 쉬운 조건이 되기 때문인 것으로 생각된다. 물이 2% 첨가된 경우, 반응온도 340°C에서 가장 높은 SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율을 나타내었다. CO/SO<sub>2</sub>의 몰비는 2.0/1에서 가장 높은 원소황 수율을 나타내었다.

### 참고문헌

1. Doumani, T.F., Deery, R.F. and Bradley, W.E., Ind. Eng. Chem., 36(4), 329 (1944).
2. Khalafalla, S.E., Foerster, E.F. and Hass, L.A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 10(2), 133 (1971).
3. Liu, W., Sarofim, A.F. and Flytzani-Stephanopoulos, M., Appl. Catal.B: Environmental, 4, 167 (1994).
4. Ma, J., Fang, M. and Lau, N.T., Appl. Catal. A: General, 150, 253 (1997).
5. Okay, V.C. and Short, W.L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 12, 291 (1973).