

SO₂로부터 원소 황 회수를 위한 Sn-Zr 촉매반응연구

전진혁, 한기보, 박노국, 이종대, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 화학공학부
 (tjlee@yu.ac.kr*)

Reduction of SO₂ to elemental sulfur over Sn-Zr catalysts

Jin Hyuk Jun, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Jong-Dae Lee, Si-Ok Ryu, Tea-Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chem. Eng. & Tech., Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

SO₂와 CO는 주로 연소공정의 부산물로서 생성된다. 이렇게 생성된 SO₂가 대기 중에 배출될 경우 산성비에 의해 생태계의 파괴와 인체에 큰 피해를 끼친다. 이러한 SO₂를 제거하기 위해서 많은 연구가 진행되었으며 그 중 H₂, CO, CH₄ 또는 합성가스과 같은 다양한 환원제를 이용하여 촉매상에서 SO₂ 환원에 의한 원소 황을 회수하는 공정인 DSRP(Direct Sulfur Recovery Process)가 경제성이 있는 기술로 각광받고 있다. 환원제에 의한 SO₂의 환원은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



이들 환원제 중에서 CO와 H₂는 환원제로서의 반응성이 우수할 뿐만 아니라 차세대 대체 에너지 기술중 하나인 석탄 가스화 복합 발전(IGCC) 시스템에서 생산되는 연료가스의 주 성분으로서 SO₂를 원소 황으로 전환시키기 위한 황 회수공정에 사용할 경우 부과적인 비용절감 효과도 있다[1]. 또한 촉매를 이용한 SO₂ 환원에 의해 원소 황으로 회수하는 방법(DSRP)은 기존의 SO₂ 처리 공정에 비해 고형폐기물이 생산되지 않을뿐더러 생성된 원소 황은 운반 및 저장이 용이하다[2].

SO₂의 환원에 의한 원소 황으로 전환공정에 사용되는 촉매로는 담체에 전이금속을 담지시킨 촉매나 perovskite-type이나 fluorite-type의 복합산화물들이 많이 연구되고 있다. Perovskite oxides은 반응조건하에서는 불안정하며 metal sulfide와 oxysulfide으로 분해되는 단점이 있다고 보고되어지고 있다[3, 4]. Begllo[5]등은 대부분의 전이금속을 사용한 촉매에서 인체에 더 유해한 COS가 발생한다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 SO₂ 환원에 의한 직접 황 회수 공정에 적용 가능한 촉매 개발을 위해서 새로운 형태의 Sn-Zr 촉매를 제조하였다. 촉매의 활성을 살펴보고자 반응온도를 변화시켜가며 실험을 수행하였다. Sn-Zr 촉매의 특성분석을 위해서 XRD(x-ray diffraction)와 TEM(transmission electron microscopy)을 수행하였다.

실험

본 연구에 사용된 Sn-Zr 촉매의 제조방법은 먼저 tin chloride pentahydrate(SnCl₄ · 5H₂O, Aldrich)와 zirconyl nitrate hydrate(ZrO(NO₃)₂ · xH₂O)를 수용액으로 만든다. 그리고 tin chloride 수용액을 zirconyl nitrate 수용액에 투입한다. 혼합된 수용액을 충분히 교

반시킨 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 Sn-Zr 촉매를 제조하였다. Sn과 Zr의 몰비는 각각 2/1, 1/1, 3/5와 1/4로 하여 제조하였다.

촉매 반응 실험은 내경이 1/2 inch인 고정층 흐름반응기를 사용하였다. 150 μ m이하의 Sn-Zr 촉매(Sn₂Zr₁, Sn₁Zr₁, Sn₃Zr₅, Sn₁Zr₄)를 0.2g 충전하였고 공간속도 10000h⁻¹에서 반응온도를 623-873 K까지 변화시켜 실험을 수행하였다. 반응물인 CO/SO₂의 몰비는 2/1로 고정하여 사용하였다. 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 CS₂, COS, CO₂, H₂S, SO₂를 분석하였다. 검출기는 TCD detector를 사용하였다.

촉매의 특성분석을 위해서 XRD(x-ray diffraction : Rigaku, D/Max-2500), TEM(transmission electron microscopy : Hitachi, H-7600)을 사용하였다.

결과 및 고찰

XRD analysis SO₂ 환원반응에 사용된 Sn-Zr 촉매에 대한 반응전후의 XRD 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. Sn-Zr 화합물은 Sn₂Zr₁, Sn₁Zr₁, Sn₃Zr₅과 Sn₁Zr₄의 특정한 결정구조를 가진다. XRD 패턴에서 반응 전 Sn-Zr 화합물은 다른 화합물이 존재하지 않는 각각의 단일상을 나타내었다. 이것은 촉매의 제조가 각각의 양론비에 맞게 잘 이루어졌음을 나타낸다. 반응 후 촉매의 경우 반응 전과 비교하여 상의 변화가 거의 일어나지 않았다. 다시 말하면 SO₂ 환원반응동안 촉매의 상 변화가 일어나지 않았음을 의미한다. 참고로 EDS 분석 결과는 시료의 일부분만 보므로 전체 평균을 정확히 알 수 없다는 한계가 있음을 감안한다면, 제조시 사용한 조성비와 대체로 잘 맞는다고 볼 수 있다.

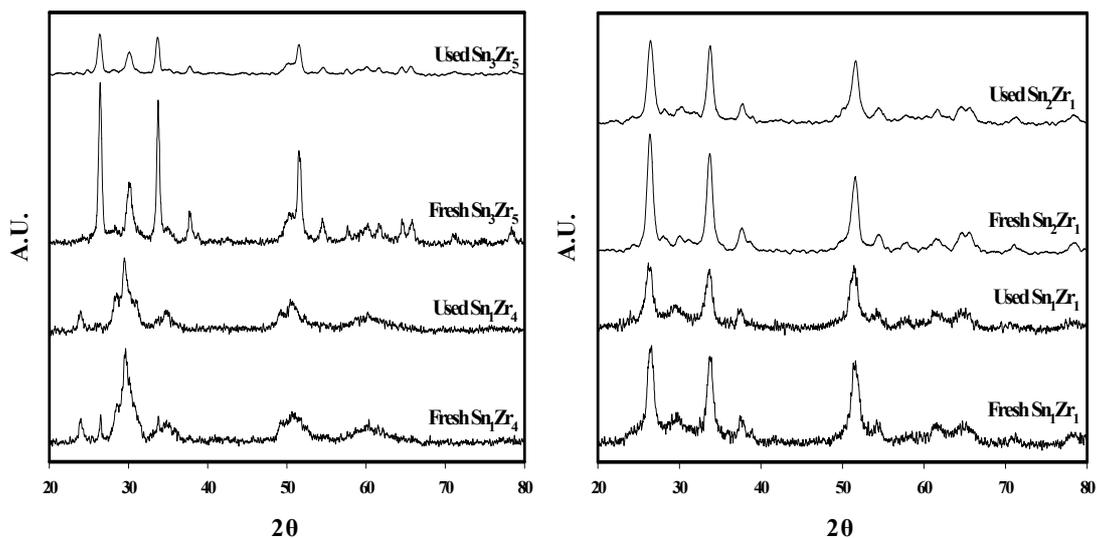


Fig. 1. XRD patterns for Sn-Zr catalysts.
(Sn₁Zr₄, Sn₃Zr₅, Sn₁Zr₁, and Sn₂Zr₁)

TEM analysis 반응 전후의 Sn₂Zr₁ 촉매에 대한 TEM 사진이 Fig. 3에 나타나 있다. 반응 전 촉매에서는 10 nm 내외의 미세한 입자가 대체로 둥근 형태로 존재하였다. 이것은 Sn-Zr 화합물인 것으로 생각된다. 반응 후 촉매에서는 반응 전 촉매와 비교하여 입자크기가 다소 증가한 것이 관찰되었지만, 대체로 10~15 nm 정도의 둥근 입자 형태로서 반응 전 촉매와 비슷한 경향을 나타내었다. 다른 함량(Sn₁Zr₁, Sn₃Zr₅과 Sn₁Zr₄)의 Sn-Zr 화합물에서는 함량비에 따라 둥근형태(원형 또는 타원형) 또는 약간 각이 진 형태를 나타내었다. 그러나 입자의 크기는 10~15 nm 내외로 반응 전후에 관계없이 대체로 비슷한 경향을 나타내었다. 반응 후 촉매에서 입자 사이즈가 거의 증가하지 않았다는 것은 sintering과 같은 촉매 비활성화 현상이 일어나지 않았을 것이라 예상할 수 있다.

Reaction results Sn-Zr 촉매를 사용하여 SO₂의 환원반응 실험을 수행하였다. 여러 조성의 Sn-Zr 촉매의 반응실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 673 K 이상의 온도에서 대부분의 촉매가 90 % 이상의 높은 SO₂ 전화율을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 SO₂ 전화율은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 673 K 이상에서는 함량에 따른 전화율 차이가 거의 나타나지 않았다. Sn₁Zr₄를 제외한 Sn-Zr 촉매는 623 K에서 95 % 이상의 높은 SO₂ 전화율을 나타내었다. 특히 Sn₂Zr₁ 촉매의 경우 623 K에서 99 %의 매우 높은 전화율을 나타내었다. 이것은 대부분의 CO에 의한 SO₂ 환원반응이 673 K 이상에서 수행되는 것을 감안한다면 상당히 낮은 온도에서 Sn-Zr 촉매의 활성이 우수한 것이라 할 수 있다. 원소 황 수율은 SO₂ 전화율과 비슷한 경향을 나타내었다. 온도에 따른 원소 황 수율을 살펴보면 Sn₁Zr₄를 제외하고 온도가 증가할수록 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 623 K에서 대부분의 촉매는 95 % 이상의 높은 원소 황 수율을 나타내었다. 특히 전화율이 가장 높았던 Sn₂Zr₁ 촉매의 경우 623 K에서 97.5 %의 가장 높은 원소 황 수율을 나타내었다.

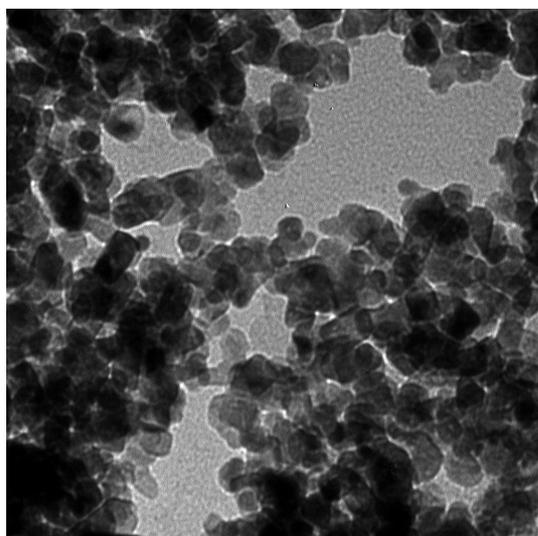
결론

SO₂ 환원반응에 사용된 Sn-Zr 촉매의 XRD 분석결과 각각 함량에 따른 단일상을 나타내는 것을 관찰하였다. 또한 EDS 분석결과 제조시 사용한 조성비와 대체로 일치하는 것으로 나타났다. TEM에서 10~15 nm의 미세한 Sn-Zr 입자가 반응 전후에 존재함을 관찰하였다. 반응 후 촉매에서 Sn-Zr 입자의 크기가 증가하지 않는 것으로 보아 촉매 비활성화의 주요 원인 중 하나인 sintering은 거의 일어나지 않은 것으로 생각된다.

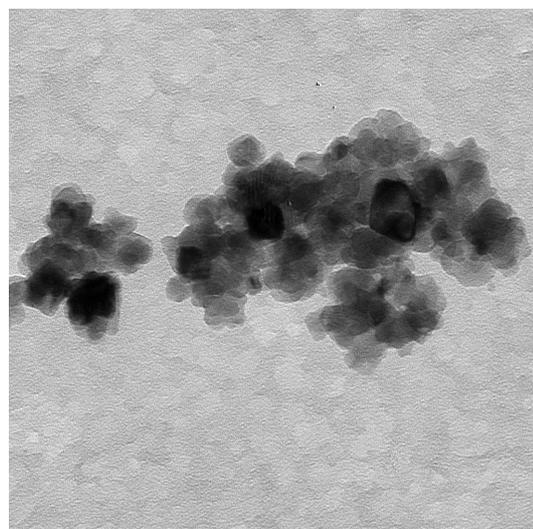
Sn-Zr 촉매는 SO₂ 환원반응에서 비교적 낮은 반응온도(623 K)에서도 높은 전화율과 원소 황 수율을 나타내었다. 특히 Sn₂Zr₁ 촉매의 경우 623 K에서 SO₂ 전화율 99 %, 원소 황 수율 97.5 %의 우수한 촉매활성을 나타내었다.

참고문헌

1. Ma, J., Fang, M. and Lau, N.T., *J. Catal.*, 163, 271(1996).
2. Lee, T.-J., Park, N.-K., Kim, J. H., Kim, K. S., Park, Y. W. and Yi, K. K., *HWAHAK KONGHAK*, 34(4), 435-442(1996).
3. Zhu, T., Kundakovic, L., Dreher, A. and Flytzani-Stephanopoulos, M., *Catal. Today*, 50, 381(1999).
4. Happel, J., Leon, A. L., Hnatow, M. A. and Bajars, L., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 16(2), 150 (1977).
5. Bagllo, J. A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 154(1982)



Sn2Zr-F-07.tif
U=208nm
Print Mag: 702000x @ 7. in
Acquired Feb 2, 2004 at 8:15
20 nm
HV=100kV
Direct Mag: 40000x
X: Y: T:
AMT Camera System



Sn2Zr-U-08.tif
U=208nm
Print Mag: 878000x @ 7. in
Acquired Feb 2, 2004 at 7:11
20 nm
HV=100kV
Direct Mag: 100000x
X: Y: T:
AMT Camera System

(a) (b)
Fig. 2. TEM images of Sn₂Zr₁ catalyst.
(a) Fresh, (b) Used

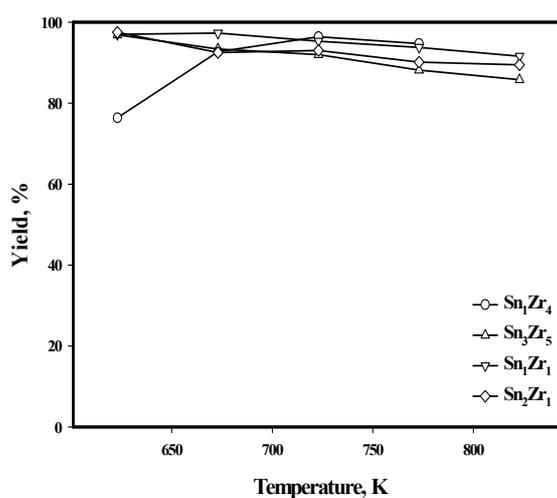
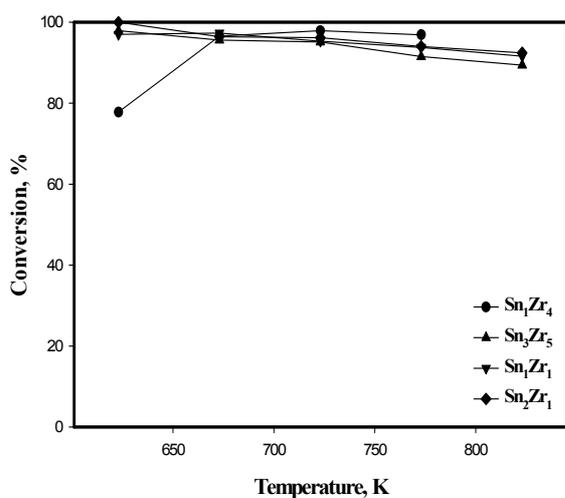


Fig. 3. SO₂ Conversion and elemental sulfur yield vs. temperature over Sn-Zr catalysts (fill symbol: SO₂ conversion, open symbol: elemental S yield)