

SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 석탄가스를 이용한 SO₂ 환원 반응특성 연구

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

A study on the reduction of SO₂ with coal gas over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1)
 catalyst

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

서론

다양한 대체 에너지 개발이 진행되고 있는 가운데 개발 및 수급에 대한 어려움으로 인해 더욱 현실적인 에너지 수급방식이 요구되고 있다. 이러한 에너지원으로서 비편재화와 풍부한 매장량의 장점을 지니고 있는 석탄을 들 수 있다. 석탄을 이용한 기존의 에너지 수급방식의 단점인 저효율적인 측면의 개선과 더불어 화석연료를 이용함에 있어서 환경 오염 저감이 동시에 이루어질 수 있는 에너지 수급방식으로 석탄가스화복합발전(integrated gasification combined cycle)시스템을 들 수 있다[1]. IGCC 시스템은 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. IGCC 시스템에서 발생하는 부산물인 SO₂ 역시 인체에 유해할 뿐만 아니라 산성비를 생성할 수 있는 원인으로 제거되어야 할 대상 중의 하나이다. SO₂를 제거할 수 있는 공정으로서 IGCC 시스템 내에서 이용가능한 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process)이 있다. DSRP는 촉매 상에서 환원제를 이용하여 SO₂를 환원시켜 다양한 화합물 원료로 이용할 수 있는 원소 황으로 회수할 수 있는 공정이다[2]. 본 연구에서는 DSRP에서 이루어지는 SO₂ 환원반응에 필요한 촉매를 개발, 분석하였으며, 또한 반응에 참여시켜 다양한 환원제를 이용하였을 때 최적화된 반응조건을 살펴보고자 하였다.

실험과정

1. 촉매제조 및 특성분석

본 연구에 이용된 SnO₂-ZrO₂ 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 암모니아 수를 떨어뜨려 pH=9-10 조건을 만족시킬 때까지 공침물을 형성시킨다. 약 80 °C 온도에서 물중탕 한 후, 110 °C에서 12시간 건조, 600 °C에서 4시간의 소성하였다. 입자크기가 75-150 μm가 되도록 분쇄한 후 SO₂ 환원반응에 이용되었다. 또한 SnO₂와 ZrO₂를 Sn/Zr 몰비(0/1, 2/8, 3/5, 5/5, 2/1, 1/0)에 따라 물리적으로 혼합한 SnO₂+ZrO₂ 촉매와 SnO₂-ZrO₂ 촉매와의 촉매특성을 비교하기 위해 XRD

분석을 수행하였다.

2. SO₂ 환원반응

SO₂ 환원반응은 다음과 같이 이루어졌다. SO₂(5 vol.%, N₂ balance)와 환원제로서 CO와 H₂, CO, CO₂로 이루어진 혼합가스(N₂ balance)가 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 선택도 및 원소 황 수율로 SO₂ 반응 특성을 살펴볼 수 있었다. 반응물 및 생성물의 분석은 Hysep Q와 Porapak T가 직렬로 연결된 column과 TCD가 장착된 gas chromatograph를 이용하였다.

결과 및 고찰

1. 촉매특성 분석

SnO₂, ZrO₂ 및 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=0/1, 2/8, 3/5, 5/5, 2/1, 1/0) 촉매들에 대한 XRD 분석 수행결과를 Fig. 1에 나타내었다. 공침법으로 제조된 SnO₂-ZrO₂촉매들의 XRD patterns에서 SnO₂를 나타내는 peak와 ZrO₂를 나타내는 peak를 침전법에 의해 개별적으로 제조된 SnO₂ peak와 ZrO₂ peak를 비교해 보았을 때 약간의 peak 이동이 있음을 확인할 수 있다. 이는 SnO₂-ZrO₂ 촉매들은 공존하는 SnO₂와 ZrO₂가 solid solution을 형성하는 구조를 가짐을 확인할 수 있다. Sn/Zr 몰비(Sn/Zr=0/1, 2/8, 3/5, 5/5, 2/1, 1/0)로 제조된 SnO₂+ZrO₂ 촉매의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 개별적으로 제조된 SnO₂와 ZrO₂의 patterns과 SnO₂+ZrO₂ 촉매의 patterns의 비교로 SnO₂+ZrO₂ 촉매의 SnO₂와 ZrO₂으로 이루어진 물리적 혼합 상태를 확인할 수 있었다.

Fig. 1와 Fig 2에서 동일한 Sn/Zr 몰비에 대응하는 각각의 SnO₂-ZrO₂ 촉매들과 SnO₂+ZrO₂ 촉매들의 patterns을 비교해 보았을 때 다음과 같은 사실을 알 수 있다. SnO₂-ZrO₂ 촉매들은 SnO₂와 ZrO₂이 개별적으로 이루어진 단순 물리혼합촉매가 아니라 SnO₂와 ZrO₂의 상호 간 interaction을 가지는 solid solution의 화학적인 조성을 이루고 있음을 알 수 있다.

2. SO₂ 환원반응실험

Sn/Zr 몰비를 2/8, 3/5, 5/5, 2/1로 변화시켰으며, 제조한 각각의 SnO₂-ZrO₂ 촉매를 이용하여 CO를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응에 적용시켰다. 반응조건으로는 환원제인 CO와 반응물 SO₂를 화학반응양론비 ([CO]/[SO₂])인 2.0로 혼합하였으며, 공간속도(GHSV)는 10,000 cm³/g-cat·h, 반응온도는 300 - 550 °C범위에서 반응성 실험을 수행하였다. Sn/Zr 몰비를 변화시킨 촉매들의 반응온도에 따른 SO₂ 전환율은 Fig. 3에 나타내었으며, 원소 황 수율은 Fig. 4에 나타내었다. 이들 촉매들의 SO₂ 환원 반응 특성을 비교한 결과, Sn/Zr=2/1일 때 반응성이 가장 우수하였다. Sn/Zr=2/1인 촉매의 경우, 최적반응온도는 325 °C였으며, 이 때, SO₂ 전환율은 약 100%, 원소 황 수율은 약 97%정도였다.

SO₂ 촉매환원반응에서 H₂ 및 CO가 함유되어 있는 혼합가스를 이용하였을 경우, 반응온도에 따른 반응성을 조사하였다. 공간속도(GHSV) 10,000 cm³/g-cat·h, [H₂+CO]/[SO₂] 몰비는 2.5로 고정하고 반응온도 (300 - 550 °C)를 변화시켰을 때 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매의 활성을 이용한 반응특성 변화를 조사하였으며, 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 것과 같이, 반응온도가 300 °C일 때 SO₂ 전환율은 67%이하였으며, 원소 황의 수율도 약 30%정도였다. 반응온도를 325 °C로 올렸을 경우에는 SO₂ 전환율이 약 98%, 원소 황 수율이 89%정도로 높은 촉매활성을 보

였으며, 350 °C 이상에서는 SO₂ 전환율이 약 99% 정도 그리고 425 °C 이상에서는 약 100% 정도에서 유지되는 것으로 높은 활성을 보였다. 그러나 325 °C 보다 낮은 온도 영역에서는 반응물인 SO₂ 및 혼합가스와 촉매 간의 반응성 저하로 인하여 SO₂ 전환율과 함께 원소 황 수율도 감소되었다.

기본적인 조건으로서 수분의 함유량을 2.0 vol.%로 하여 다음과 같은 반응조건 하에서 실험을 수행하였다. 고정변수로서 공간속도는 10,000 cm³/g-cat·h, 반응물 조성비 ([H₂+CO]/[SO₂])는 2.5로 하였으며, 반응온도에 따른 반응성에 대한 영향을 살펴보고자 하였다. 반응온도는 300 - 550 °C의 범위에서 변화시켜 실험을 진행하였으며, 실험에서 얻어진 SO₂ 전환율과 원소 황 수율 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 것과 같이 최적의 반응온도는 325 °C였으며 이 때 SO₂ 전환율 약 98 %, 원소 황 수율 약 78% 정도였다.

결론

* SnO₂-ZrO₂ 촉매상에서 이루어진 다양한 환원제를 이용한 SO₂ 환원반응에 대한 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SO₂ 환원반응에 가장 적합한 촉매는 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매였다.
2. CO를 이용한 SO₂ 환원반응에서 최적의 반응조건으로는 반응온도 325°C, 공간속도 10000 cm³/g-cat·h, [CO]/[SO₂] 2.0이었으며, 그 결과로서는 SO₂ 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 98%였다.
2. H₂, CO 및 CO₂가 포함돼 있는 혼합가스를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응에서 최적의 반응조건으로는 반응온도 325°C, 공간속도 10000 cm³/g-cat·h, [H₂+CO]/[SO₂] 2.5였으며 그 결과, SO₂ 전환율이 약 98%, 원소 황 수율이 약 89%였다.
3. H₂O 첨가와 동시에 H₂, CO 및 CO₂가 포함돼 있는 혼합가스를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응에서 최적의 반응조건으로는 반응온도 325°C, 공간속도 10000 cm³/g-cat·h, [H₂+CO]/[SO₂] 2.5, H₂O 함유량 2 vol.%였으며, 그 결과로서는 SO₂ 전환율이 약 98%, 원소 황 수율이 약 78%였다. 또한 수분의 함유량이 증가함에 따라 동시에 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 감소하였다.

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 Discovery," In Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power and Environmental Systems 97 Conference July, 22(1994).

Table 1. Reaction conditions

Catalysts	SnO ₂ -ZrO ₂ (Sn/Zr= 2/8, 3/5, 5/5, 2/1)
Reaction temperature(°C)	300 - 550
Space Velocity(cm ³ /g-cat·h)	5,000 - 30,000
[Reductant]/[SO ₂]	1.0 - 4.0
H ₂ O content (vol.%)	2.0 - 6.0

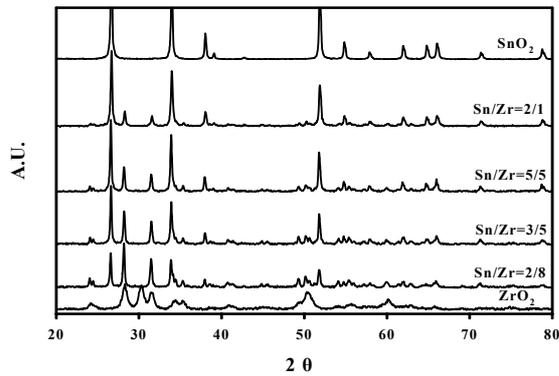


Fig. 1. XRD patterns of $\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2$ catalysts.

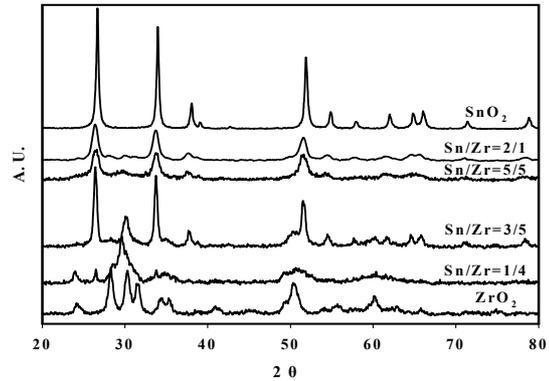


Fig. 2. XRD patterns of $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ catalysts.

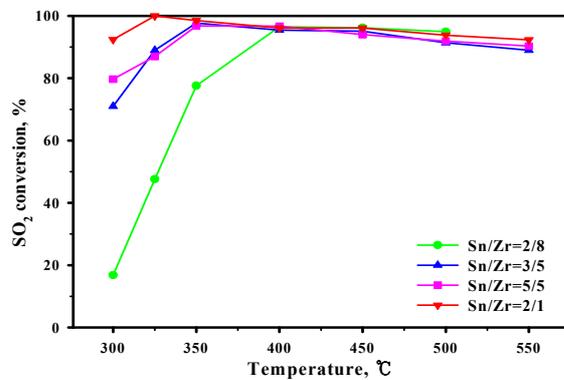


Fig. 3. Effect of reaction temperature on SO_2 conversion for SO_2 reduction by CO over $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ catalysts.

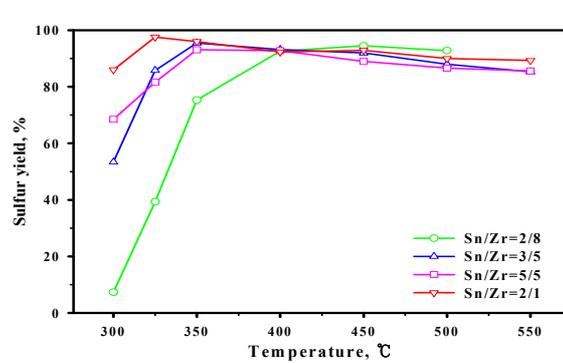


Fig. 4. Effect of reaction temperature on sulfur yield for SO_2 reduction by CO over $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ catalysts.

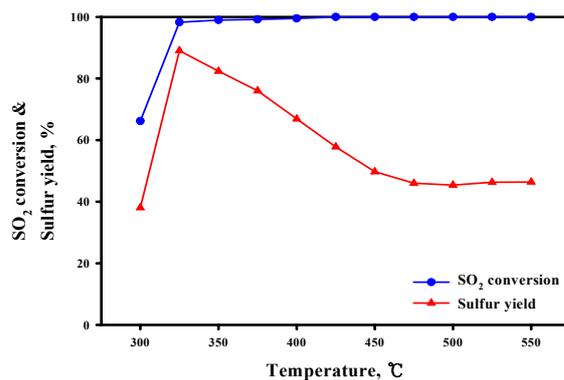


Fig. 5. Effect of reaction temperature on SO_2 reduction by mixed gas ($\text{H}_2+\text{CO}+\text{CO}_2$) over $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ ($\text{Sn}/\text{Zr}=2/1$) catalyst.

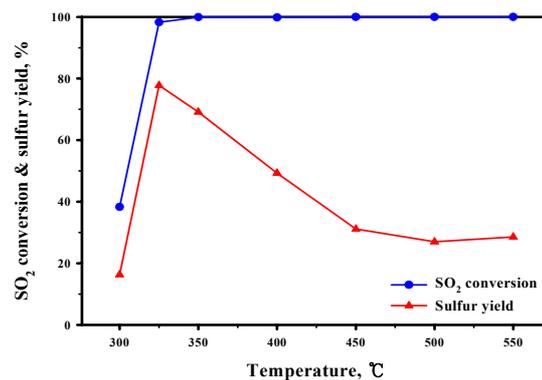


Fig. 6. Effect of reaction temperature on SO_2 reduction by mixed gas ($\text{H}_2+\text{CO}+\text{CO}_2$) over $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ ($\text{Sn}/\text{Zr}=2/1$) catalyst with 2 vol.% H_2O content.