

Sn-Zr계 촉매 상에서 CO와 H₂를 이용한 SO₂ 환원 반응특성

한기보 · 박노국 · 류시옥 · 이태진[†]

영남대학교 디스플레이화학공학부, 국가지정연구실
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2006년 6월 2일 접수, 2006년 6월 28일 채택)

The Reactivity for the SO₂ Reduction with CO and H₂ over Sn-Zr Based Catalysts

Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu and Tae Jin Lee[†]

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
Yeungnam University, 214-1, Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea
(Received 2 June 2006; accepted 28 June 2006)

요 약

본 연구에서는 석탄가스화복합발전(integrated gas combined cycle, 이하 IGCC) 시스템의 석탄가스화기로부터 생산되는 석탄가스가 환원제로 이용되는 SO₂ 환원공정인 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process, 이하 DSRP)에서 이용 가능한 Sn-Zr계 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응특성을 조사하였다. Sn-Zr계 촉매는 0/1, 1/4, 1/1, 2/1, 3/1, 1/0의 Sn/Zr 몰 비로 조절하여 침전법 및 공침법으로 제조되었다. 공간속도가 10,000 ml/g_{cat}·h, 반응물 몰비([CO (or H₂)]/[SO₂])가 2.0인 반응조건 하에서 Sn-Zr계 촉매를 이용하여 온도를 변화시킨 가운데 석탄가스에 포함되어 있는 H₂ 또는 CO를 환원제로 사용하여 SO₂ 환원에 대한 반응특성이 조사되었다. 실험 결과, 환원제의 종류에 상관없이 SnO₂와 ZrO₂보다 Sn-Zr계 촉매가 활성이 더 높았으며, 환원제의 종류에 대한 반응성 조사 결과, H₂보다 CO가 SO₂ 환원에 더 높은 반응성을 나타내었다. H₂가 환원제로 이용된 SO₂ 환원특성을 조사한 결과, Sn/Zr 비에 따라 제조된 Sn-Zr계 촉매의 종류에 상관없이 온도가 증가함에 따라 반응성이 증가하는 경향을 보이며 Sn/Zr 몰비가 1/4인 촉매를 사용한 경우 550 °C에서 SO₂ 전환율이 94.4%, 원소 황 수율이 66.4%로 높은 반응성을 나타내었다. 반면 CO를 환원제로 이용한 경우에는 Sn/Zr 몰비가 높은 촉매일수록 최적 반응온도가 감소되는 특이한 경향을 나타내었다. Sn-Zr계 촉매 중 Sn/Zr 몰비가 3/1인 SnO₂-ZrO₂ 촉매가 가장 낮은 최적 반응온도에서 높은 반응성을 나타내었는데, 325 °C에서 SO₂ 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 99.5%로 가장 높은 반응성을 얻었다. 그리고 CO가 H₂보다 더 많이 포함되어 있는 석탄모사가스에 대하여 환원제로서의 이용가능성을 확인하고자 CO/H₂ 비를 달리한 각각의 합성가스에 대하여 SO₂ 환원반응실험을 수행하였다. Sn/Zr 몰비가 2/1인 Sn-Zr계 촉매 상에서 SO₂ 환원반응 실험 결과, CO 함량이 높은 합성가스일수록 효과적인 환원제임을 확인할 수 있었다. 따라서 Sn-Zr계 촉매가 적용된 DSRP에서 석탄모사가스가 환원제로 이용 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Abstract – The SO₂ reduction using CO and H₂ over Sn-Zr based catalysts was performed in this study. Sn-Zr based catalysts with Sn/Zr molar ratio (0/1, 1/4, 1/1, 2/1, 3/1, 1/0) were prepared by the precipitation and co-precipitation method. The effect of the temperature on the reaction characteristics of the SO₂ reduction with a reducing agent such as H₂ and CO was investigated under the conditions of space velocity of 10,000 ml/g_{cat}·h, [CO (or H₂)]/[SO₂] of 2.0. As a result, the activity of Sn-Zr based catalysts were higher than SnO₂ and ZrO₂. The reactivity for the SO₂ reduction with CO was higher than that with H₂, and sulfur yield in the SO₂ reduction by H₂ was higher than that by CO. The reactivity for the SO₂ reduction with H₂ was increased with the reaction temperature regardless of Sn-Zr based catalyst with a Sn/Zr molar ratio. SnO₂-ZrO₂ (Sn/Zr=1/4) had highest activity at 550 °C, in the SO₂ reduction with H₂ and SO₂ conversion of 94.4% and sulfur yield of 66.4% were obtained at 550 °C. On the other hand, in the SO₂ reduction by CO, the reactivity was decreased with the increase over 325 °C. At the optimal temperature of 325 °C, SO₂ conversion and sulfur yield were about 100% and 99.5%, respectively, in the SO₂ reduction over SnO₂-ZrO₂ (Sn/Zr=3/1). Also, the SO₂ reduction using syngas with CO/H₂ ratio over SnO₂-ZrO₂ (Sn/Zr=2/1) was performed in order to investigate the application possibility of the simulated coal gas as the reductant in DSRP. As a result, the reactivity of the SO₂ reduction using syngas with CO/H₂ ratio was increased with increasing the CO content of syngas. Therefore, it could be known that DSRP using the simulated coal gas over Sn-Zr based catalyst is possible to be realized in IGCC system.

Key words: SO₂ Reduction, Hydrogen, Carbon Monoxide, Sn-Zr Based Catalysts

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr

1. 서 론

석유 자원이 고갈되어감에 따라 대체에너지의 개발이 시급한 가운데 차세대 대체에너지 기술로 IGCC 시스템이 주목받고 있다. 이 시스템의 한 부분인 고온고압의 석탄 가스화공정에서는 산성비, 스모그, 분진 등의 환경적 장애를 일으키는 주원인인 H₂S, COS, 분진, HCl, HF, 미량원소, 기타 유독성물질 등이 발생된다. 이들 중 환경 오염뿐만 아니라 공정상에서 장비부식의 원인이 되는 H₂S의 배출을 억제시키기 위한 방책으로 주로 금속산화물로 이루어져 있는 고탄탈황제를 이용한 고온 건식 탈황공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 고온건식 탈황공정에서는 탈황제를 이용하여 반복되는 황화(MO+H₂S → MS+H₂O) 및 재생과정(MS+3/2 O₂→MO+SO₂)을 통하여 H₂S를 제거할 수 있는데, 황화된 탈황제를 산소분위기에서 재생할 경우, 약 20,000~30,000 ppm 정도의 SO₂가 생성된다. 생성된 SO₂를 정제과정 없이 대기 중에 방출할 경우, 1차적으로 산성비를 유발시킴과 동시에 대기오염으로 인한 생태계가 파괴될 수 있으며, 2차적으로 산성비로 인한 토양오염 등의 치명적인 환경오염 문제를 야기할 수 있다.

SO₂를 제거하는 방법으로는 습식방법과 건식방법으로 나누어져 있으며 습식 방법은 이미 산업현장에서 많이 적용되고 있다. 그러나 습식 방식은 넓은 설치면적이 요구되며, 폐수 및 고형폐기물의 발생 등과 같은 추가적인 환경오염을 발생시킨다. 따라서 이러한 습식방식의 단점을 수정·보완할 수 있는 대체공정의 개발이 필요하다. 이러한 대체방식의 일환으로 건식 방식에 의한 SO₂ 제거방법이 개발되었는데, 최근 건식방법 중 DSRP에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. DSRP는 환원제의 종류에 따라 아래의 반응식(1)-(4)에 의해 C(carbon), H₂, CO, CH₄ 등과 같은 다양한 환원제들을 이용하여 SO₂를 촉매 상에서 환원시킴으로써 직접적으로 원소 황을 회수할 수 있는 공정으로 다음과 같은 장점을 지니고 있다[1-8]. SO₂를 환원시킴으로써 얻어진 원소 황은 저장과 운송이 용이하며 추가적인 환경오염이 없을 뿐만 아니라 화합물 생산 원료로서 다양하게 이용할 수 있다.



DSRP 공정에 관한 연구로서 공정자체의 연구도 많이 이루어지고 있지만, 이 공정의 핵심기술인 촉매에 관한 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 현재까지 보고된 대표적 촉매로서 예로 들자면, 알루미나를 지지체로 이용한 전이금속촉매가 주로 이용되었으며, 최근 solid solution 형태의 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 제조하여 DSRP 공정에 적용시켜 본 결과, 우수한 산소저장능력 특성을 지닌 CeO₂에 저장되어 있는 산소의 이동성을 증대시킬 수 있는 Zr를 첨가하여 solid solution 형태의 복합금속산화물 촉매를 제조, 활발한 격자산소의 이동으로 이루어지는 이용한 redox 반응특성을 이용한 SO₂ 환원반응을 통해 높은 원소 황 회수율의 결과를 얻은바 있다[9]. Table 1은 최근 국외에서 상용급으로 운전되고 있는 IGCC 시스템의 가스화기에서 석탄을 가스화하였을 때 생산되는 석탄모사가스의 조성을 나타낸 것이다. 정제된 석탄모사가스를 DSRP에서 이용가능한 환원제로 이용할 수 있다면 공정비용의 절감효과를 기대할 수 있다. 그리

Table 1. Gas composition of the simulated coal gas from gasifier of IGCC power plant system

	Texaco(O ₂)	KRW(Air)	Texaco(Air)	U-gas(Air)	Shell(O ₂)
CO	40.00	15.00	15.25	24.33	64.00
CO ₂	12.50	5.00	8.28	5.16	0.80
H ₂	27.84	10.00	10.79	13.19	31.60
H ₂ O	18.50	15.00	10.76	5.35	1.50
H ₂ S	0.08	0.50	0.50	0.118	1.40
COS	0.08	-	-	-	-
N ₂	-	53.7	53.92	49.90	0.70
CH ₄	-	0.50	-	1.84	-
NH ₃	0.02	0.30	-	0.111	-
CO/CO ₂	3.20	3.00	1.84	4.72	80.00
H ₂ /H ₂ O	1.50	0.67	1.00	2.47	21.00
R _f	2.19	1.25	2.36	3.57	41.56

고 DSRP 공정에서 이용가능하다고 여겨지는 SnO₂-ZrO₂ 촉매가 개발되어 석탄모사가스를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응에 적용된 연구결과가 보고되었다[10].

본 연구에서는 IGCC 시스템의 석탄가스화기로부터 생성되는 석탄모사가스가 환원제로 이용하였을 경우, SO₂ 환원공정인 DSRP에서의 Sn-Zr계 촉매의 이용가능성을 살펴보고자 하였다. 따라서 SnO₂와 ZrO₂ 그리고 Sn/Zr 몰비에 따라 제조된 SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응에서 석탄모사가스 속에 포함되어 있는 CO와 H₂의 환원제 종류가 반응특성에 미치는 영향이 조사되었다.

2. 실험방법

2-1. 촉매 제조

금속산화물 촉매로서 SnO₂, ZrO₂ 및 SnO₂-ZrO₂ 촉매를 원하는 Sn/Zr 몰비(0/1, 1/4, 1/1, 2/1, 3/1, 1/0)에 따라 침전법 및 공침법으로 다음과 같이 제조하였다. 전구체는 tin chloride pentahydrate (SnCl₄·5H₂O, Aldrich)와 zirconyl nitrate hydrate(ZrO(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich)가 사용되었다. 먼저 교반 하에서 원하는 Sn/Zr 몰비에 해당하는 정량화된 양의 두 전구체를 함께 증류수에 용해시킨 다음, 암모니아수로 pH가 약 9~10 정도 될 때까지 적정하여 침전물을 형성시켰다. 공침된 슬러리를 약 80 °C에서 물증탕으로 수분을 증발시켜 농축된 침전물을 얻었다. 농축된 침전물은 110 °C에서 12 hr 동안 건조시킨 후, 전기로를 이용하여 600 °C에서 4시간 동안 소성되었다. 소성 후에 얻어진 촉매를 75~150 μm의 입자크기로 분쇄 및 체분리하여 반응 실험에 사용되었다.

2-2. 반응성 실험

금속산화물 촉매 상에서 환원성 가스에 의한 SO₂ 환원 반응 실험을 위한 반응조건은 Table 2에 나타내었다. 외경이 1/2 inch인 석영관의 중심부분에 0.5 g 정도의 촉매를 충전시킨 고정층 반응기를 이용하였다. 반응온도는 전기로에 설치되어 있는 열전도대(K-type)를 촉매 충전 부분에 설치하여 자동온도제어기에 의해 조절되었다. 반응물로서 사용된 기본적인 공급가스는 SO₂(5 vol.%, diluted by N₂)와 환원제로서 CO(고순도, 99.99% 이상)와 H₂(고순도, 99.99% 이상)를 이용하였으며, 잔여가스는 비활성기체인 N₂가 사용되었다.

Table 2. Reaction conditions in the SO₂ reduction

Catalysts	SnO ₂ , ZrO ₂ , SnO ₂ -ZrO ₂	
[Reductant]/[SO ₂]	2.0	
Temperature (°C)	250~800	
Space velocity(cm ³ /g _{cat} ·h)	10,000	
SO ₂ concentration (vol. %)	2.0	
Concentration of the reductant in the overall feed gas (vol. %)	CO	4.0
	H ₂	4.0
	Syngas (H ₂ +CO)	4.0
	([CO]/[H ₂]=3/1, 2/2, 1/3)	

SO₂, CO(or H₂)에 대한 각각의 반응물 농도 조건에 필요한 반응기체의 유량은 보정된 mass flow controller(Brooks MFC 5850E)를 이용하여 [CO(or H₂)]/[SO₂]의 비인 2.0에 맞게 조절되었으며, 총 유량은 0.5 g의 촉매의 양을 고정시킨 채 변화시키하고자 하는 공간속도인 10,000 ml/g_{cat}·h에 맞게 조절되었다. 또한, 반응기 출구 부분에는 생성된 원소 황의 침적으로 인한 가스흐름의 방해를 주지 않도록 황을 포집할 수 있는 sulfur trap이 설치되었다. 반응물 및 생성물은 반응기 출구부분에 on-line으로 연결된 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 기체 크로마토그래피(gas chromatograph, Shimadzu-8A)로 분석되었다. G.C. column은 반응물과 생성물 중 기체 성분을 분리할 수 있도록 Hayesep Q(2 ft)와 Porapak T(8 ft)가 충전된 column을 직렬로 연결된 것을 사용하였다. 반응성에 대한 결과로서 나타내어진 SO₂ 전환율, 원소 황 선택도, 원소 황 수율 그리고 COS 선택도는 (5)식~(11)식과 같이 계산되었다.

$$\text{SO}_2 \text{ conversion}(\%) = \frac{[\text{SO}_2]_{in} - [\text{SO}_2]_{out}}{[\text{SO}_2]_{in}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Sulfur selectivity}(\%) = \frac{[\text{SO}_2]_{in} - [\text{SO}_2]_{out} - [\text{H}_2\text{S}]_{out} - [\text{COS}]_{out}}{[\text{SO}_2]_{in} - [\text{SO}_2]_{out}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{H}_2\text{S selectivity}(\%) = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{out}}{[\text{SO}_2]_{in} - [\text{SO}_2]_{out}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{COS selectivity}(\%) = \frac{[\text{COS}]_{out}}{[\text{SO}_2]_{in} - [\text{SO}_2]_{out}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Sulfur yield}(\%) = \text{SO}_2 \text{ conversion} \times \text{sulfur selectivity} \quad (9)$$

$$\text{COS yield}(\%) = \text{SO}_2 \text{ conversion} \times \text{COS selectivity} \quad (10)$$

$$\text{H}_2\text{S yield}(\%) = \text{SO}_2 \text{ conversion} \times \text{H}_2\text{S selectivity} \quad (11)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. SnO₂ 촉매 상에서 SO₂ 환원반응특성

SnO₂ 촉매 상에서의 CO 또는 H₂가 환원제로 이용되는 SO₂ 환원반응 실험이 수행되었다. 그 결과로 반응온도에 따른 SO₂ 전환율, 원소 황 수율, COS 수율 및 H₂S 수율을 Fig. 1에 나타내었다. CO

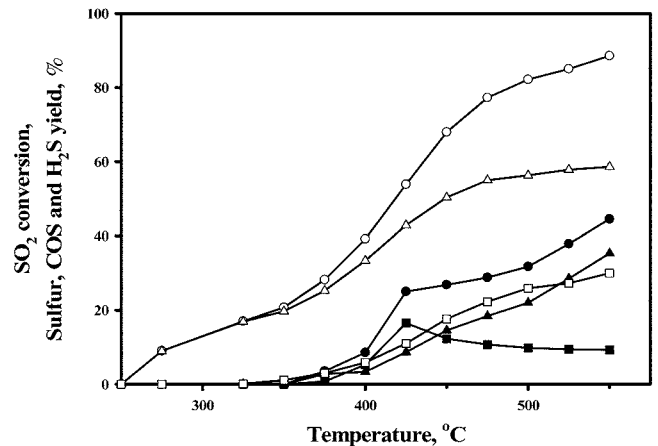


Fig. 1. Effect of temperature on the SO₂ reduction by CO or H₂ over SnO₂ (●: SO₂ conversion-CO, ○: SO₂ conversion-H₂, ▲: Sulfur yield-CO, △: Sulfur yield-H₂, ■: COS yield-CO, □: H₂S yield-H₂).

가 환원제로 이용된 경우, 반응온도가 275~500 °C인 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 375 °C에서 반응이 시작됨을 알 수 있으며 반응온도가 증가될수록 SO₂ 전환율이 증가되는 것으로 나타났으며 생성물인 원소 황의 수율도 증가되는 것으로 나타났다. 반면 COS 선택도는 선정된 반응온도 구간에서 425 °C 이하에서는 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 환원에 의해 생성된 원소 황과 CO 사이의 반응으로 생성되는 COS의 수율이 증가되었으며 425 °C 이상의 영역에서는 오히려 반응온도가 증가함에 따라 COS 선택도가 감소되었다. 가장 높은 반응성을 얻은 온도는 550 °C였는데, SO₂ 전환율이 약 44.5%, 원소 황 수율이 약 35.3%였다.

H₂를 환원제로 이용하여 250~550 °C의 온도범위에서 SO₂ 환원반응을 수행한 경우, 275 °C에서 반응이 시작되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 전환율과 원소 황 수율도 증가되었으나 부산물인 H₂S의 수율도 함께 증가되었다. 부산물인 COS와 H₂S가 생성되는 것은 생성된 원소 황이 환원제(CO or H₂)와 결합된 것으로 판단된다. H₂를 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 있다.

3-2. ZrO₂ 촉매 상에서 SO₂ 환원반응특성

ZrO₂ 촉매 상에서의 CO 또는 H₂가 환원제로 이용된 SO₂ 환원반응 실험이 수행되었다. Fig. 2는 온도에 따른 반응성에 대한 실험결과로 SO₂ 전환율, 원소 황 수율, COS 수율 및 H₂S 수율을 나타낸 것이다. 반응온도가 450~800 °C인 범위에서는 CO를 환원제로 이용하였으며, SO₂ 환원에 대한 반응성 실험을 수행하였다. SnO₂ 촉매의 경우와는 달리 450 °C 이하의 낮은 온도영역에서는 반응이 거의 진행되지 않았으며 450 °C부터 반응이 시작되어 490 °C이상의 높은 온도영역에서는 SO₂ 전환율이 약 95% 이상, 원소 황 수율이 약 90% 이상으로 높은 반응성을 나타내었다. 또한, 원소 황 수율이 높은 것으로 보아 SO₂로부터 전환된 원소 황과 환원제인 CO와의 부반응

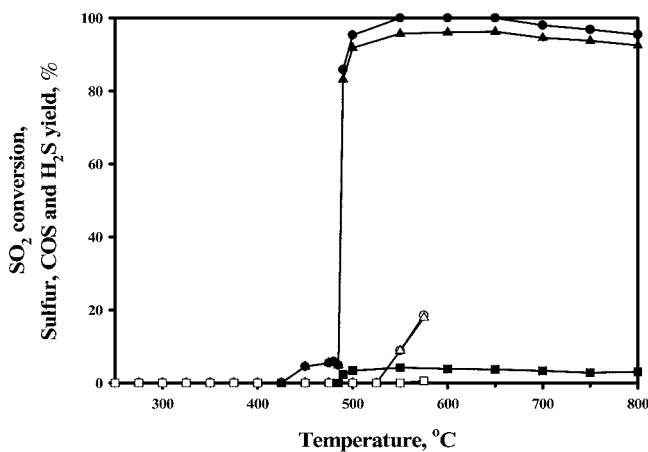


Fig. 2. Effect of temperature on the SO₂ reduction by CO or H₂ over ZrO₂(●: SO₂ conversion-CO, ○: SO₂ conversion-H₂, ▲: Sulfur yield-CO, △: Sulfur yield-H₂, ■: COS yield-CO, □: H₂S yield-H₂).

이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있다. 가장 반응성이 높은 온도는 600 °C였으며, 이때 SO₂ 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 96%에 도달하였다.

H₂가 환원제로 이용된 경우에 250~575 °C인 범위에서 반응성 실험을 수행한 결과, 환원제가 CO인 경우와는 달리 525 °C 이하의 온도영역에서는 거의 반응성이 없었다. 환원제로 CO를 사용한 것보다 수소를 사용한 경우에 대체적으로 낮은 SO₂ 전환율을 나타내었다. 따라서 ZrO₂ 촉매의 경우에는 환원제로서 H₂보다 CO일 때 높은 온도에서 높은 반응성을 얻었다.

3-3. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=1/4) 촉매 상에서 SO₂ 환원반응특성

Sn/Zr 몰비가 2/8인 SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서의 CO 또는 H₂가 환원제로 이용된 SO₂ 환원에 대한 반응성 실험이 수행되었다. Fig. 3은 온도에 따른 반응성 실험결과로서 SO₂ 전환율, 원소 황 수율, COS 수율 및 H₂S 수율을 나타낸 것이다. 환원제로 CO가 이용된

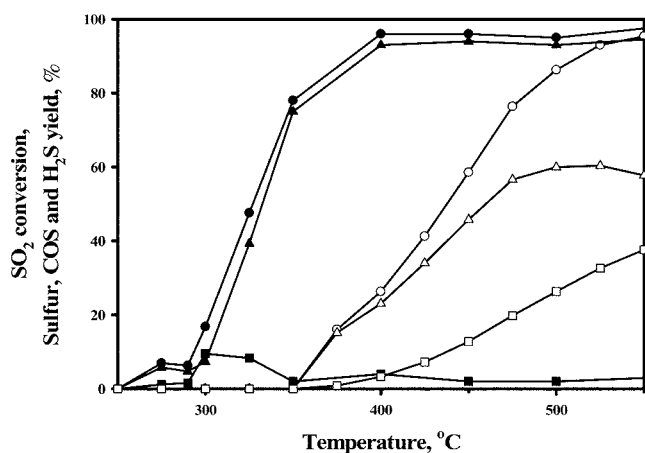


Fig. 3. Effect of temperature on the SO₂ reduction by CO or H₂ over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=1/4)(●: SO₂ conversion-CO, ○: SO₂ conversion-H₂, ▲: Sulfur yield-CO, △: Sulfur yield-H₂, ■: COS yield-CO, □: H₂S yield-H₂).

경우, 반응온도가 275~500 °C인 범위에서 SO₂ 환원에 대한 반응특성이 조사되었다. 반응이 시작되는 온도는 약 275 °C였으며, 275~450 °C의 범위에서는 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 전환율이 증가되었으며, 400 °C 정도에서 약 96%의 SO₂ 전환율과 약 94%의 원소 황 수율을 나타내었다. 400 °C 이상의 온도에서는 더 이상의 전환율 및 수율의 증가가 관찰되지 않았으며 COS 수율 또한 증가되지 않았다.

동일한 촉매 상에서 환원제로 H₂가 이용된 경우, 반응온도를 250~575 °C의 범위에서 반응성 실험이 수행되었다. 반응이 시작되는 온도는 350 °C 부근이었으며, 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 전환율이 증가되어 600 °C에서는 가장 높은 SO₂ 전환율로 약 98.2%였다. 그러나 550 °C 이상의 온도영역에서는 SO₂ 전환율은 증가하는 반면 원소 황 수율은 오히려 감소되었다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 환원에 의해 생성된 원소 황과 H₂ 사이의 반응으로 생성된 부산물인 H₂S의 선택도가 증가함에 따라 상대적으로 원소 황 선택도가 감소하여 원소 황 수율이 감소한 것이라 할 수 있다. 따라서 H₂가 환원제로 이용된 경우, 최적의 반응온도는 525 °C였으며 이때 SO₂ 전환율은 약 93.0%, 원소 황 수율은 약 60.3%였다. Sn/Zr 몰비가 2/8인 SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서 SO₂ 환원반응은 H₂보다 CO가 환원제로 이용된 경우 더욱 높은 반응성을 얻을 수 있었다.

3-4. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=1/1) 촉매 상에서 SO₂ 환원반응특성

Sn/Zr 몰비가 5/5인 SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서 CO 또는 H₂를 환원제로 사용하여 SO₂ 환원 반응이 수행되었다. Fig. 4는 CO 또는 H₂에 의한 SO₂ 환원에서의 온도에 대한 반응성 실험결과로서 SO₂ 전환율, 원소 황 수율, COS 수율 그리고 H₂S 수율을 나타낸 것이다. 반응온도가 250~500 °C 범위에서 실험한 결과, 350 °C 이하의 범위에서는 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 급격히 증가하였다. 반면 350 °C 이상의 온도범위에서는 SO₂ 전환율이 서서히 감소됨과 동시에 COS에 대한 선택도가 증가함에 따라 원소 황에 대한 선택도가 감소되어 원소 황 수율도 감소하여 반응성이 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 CO가 환원제로 이용되었을 경우 최적의 반응온도는 350~400 °C임을 알 수 있

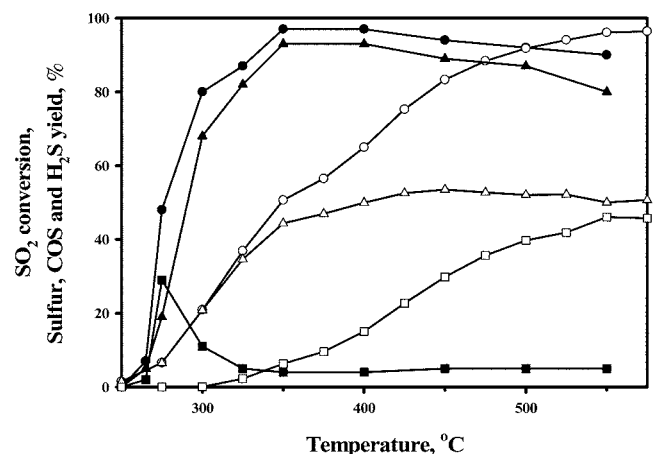


Fig. 4. Effect of temperature on the SO₂ reduction by CO or H₂ over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=1/1)(●: SO₂ conversion-CO, ○: SO₂ conversion-H₂, ▲: Sulfur yield-CO, △: Sulfur yield-H₂, □: COS yield-CO, ■: H₂S yield-H₂).

었으며, SO_2 전환율은 약 97%였으며 원소 황 수율은 약 93%에 도달하였다.

반응온도가 250~550 °C 범위에서 환원제인 H_2 에 의한 SO_2 환원에서의 반응성 실험을 수행한 결과, 반응온도가 증가함에 따라 SO_2 전환율도 증가하여 575 °C에서는 약 96.4%의 가장 높은 SO_2 전환율을 얻었다. 그러나 원소 황 수율은 450 °C 이하의 온도범위에서는 온도가 증가함에 따라 점차 증가하다가 450 °C 이상의 온도범위에서는 점차 감소하였다. 따라서 H_2 가 환원제로 이용된 경우 최적의 반응온도는 450 °C였으며, SO_2 전환율은 83.3%이고 원소 황 수율은 약 53.5%였다. Sn/Zr 몰비가 5/5인 SnO_2 - ZrO_2 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 SO_2 환원반응 특성 결과를 살펴보면 환원제가 H_2 보다 CO일 경우 더욱 높은 반응성을 얻을 수 있었다.

3-5. SnO_2 - ZrO_2 (Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서 SO_2 환원반응특성

Sn/Zr 몰비가 2/1인 SnO_2 - ZrO_2 촉매가 이용된 가운데 환원제로서 CO 또는 H_2 에 의한 SO_2 환원반응 특성을 조사해 보았다. Fig. 5는 반응온도에 따른 SO_2 전환율, 원소 황 수율 COS 수율 그리고 H_2S 수율을 나타낸 것이다. 반응온도가 275~550 °C인 범위에서 CO가 환원제로 이용된 경우 SO_2 환원반응특성을 조사하였다. SnO_2 및 ZrO_2 촉매의 경우와는 달리 낮은 온도영역에서도 높은 반응성을 확인할 수 있다. 325 °C 이하의 온도영역에서는 반응온도가 증가할수록 COS 수율은 감소하는 반면 SO_2 전환율과 원소 황 수율이 동시에 증가하는 것으로 보아 반응성이 증가함을 알 수 있다. 325 °C 이상의 온도영역에서는 반응온도가 증가할수록 SO_2 전환율과 원소 황 수율이 감소하는 경향을 보였으며 COS 수율이 약간 증가함으로써 반응성이 최적의 반응온도인 325 °C인 경우의 반응성보다 약간 감소함을 알 수 있다. 325 °C에서 SO_2 전환율은 약 100%, 원소 황 수율은 약 97.6%로 높은 반응성을 얻었다.

환원제가 H_2 인 경우 250~575 °C의 온도범위에서 조사된 온도에 따른 SO_2 환원에 대한 반응특성결과를 살펴보면 다음과 같다. 환원제가 CO인 경우와는 달리 반응온도가 증가함에 따라 SO_2 전환율이 점차 증가하는 것으로 보아 반응성이 증가함을 알 수 있으며 575 °C에서 약 96.3%의 높은 SO_2 전환율을 얻었다. 그러나 선택도 면에서

450 °C이하의 온도 범위에서는 온도가 증가함에 따라 원소 황에 대한 선택도가 증가되어 원소 황 수율이 증가함을 알 수 있다. 그러나 450 °C 이상의 온도범위에서는 온도가 증가함에 따라서 원소 황에 대한 선택도보다 부산물인 H_2S 에 대한 선택도가 급격하게 증가하여 원소 황 수율은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 원소 황 수율이 가장 높은 최적의 반응온도는 450 °C였으며 이때 SO_2 전환율은 약 81.5%, 원소 황 수율은 약 55.8%였다. 따라서 환원제의 종류에 따른 SO_2 환원반응의 특성을 비교해 보면 환원제가 H_2 인 경우보다 CO인 경우에 낮은 반응온도에서 더 높은 반응성을 얻었다.

3-6. SnO_2 - ZrO_2 (Sn/Zr=3/1) 촉매 상에서 SO_2 환원반응특성

Sn/Zr 몰비가 3/1인 SnO_2 - ZrO_2 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 SO_2 환원반응 특성을 살펴보았다. Fig. 6은 온도에 따른 반응성 테스트에 대한 결과로 SO_2 전환율, 원소 황 수율 COS 수율 그리고 H_2S 수율을 나타낸 것이다. CO가 환원제로 이용된 경우, 반응온도는 300~550 °C의 범위였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 325 °C 이상의 온도범위에서는 SO_2 전환율이 약 100%에 도달하여 높은 반응성을 나타내었으며, 전반적인 온도영역에 걸쳐 약 96% 이상의 높은 원소 황 수율을 얻을 수 있었다. 가장 최적의 반응온도는 325 °C였으며, 이때 SO_2 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 99.5%로 가장 높은 반응성을 얻었다.

H_2 가 환원제로 이용된 경우, 반응온도가 250~550 °C의 범위의 조건에서의 SO_2 환원에 대한 반응성 실험을 수행하였다. 반응온도가 증가함에 따라 SO_2 전환율이 증가하는 것으로 보아 반응성이 증가함을 알 수 있다. 550 °C에서 가장 높은 SO_2 전환율로 94.1%였다. 그러나 500 °C 이전의 영역에서는 온도가 증가함에 따라 원소 황 수율이 증가하지만 500 °C 이후의 영역에서는 원소 황 수율이 오히려 서서히 감소되는 경향을 볼 수 있다. 이는 500 °C 이후의 반응온도 범위에서는 온도가 증가할수록 부산물인 H_2S 에 대한 선택도가 급격하게 증가되면서 원소 황 선택도가 감소되었기 때문이라 할 수 있다. 따라서 최적의 반응온도는 500 °C였으며, 이때 SO_2 전환율은 84.4%, 원소 황 수율이 54.6%였다. 선정된 온도영역에서의 환원제로 H_2 보다 CO가 이용된 경우 전체적으로 높은 반응성을 얻을 수 있었다.

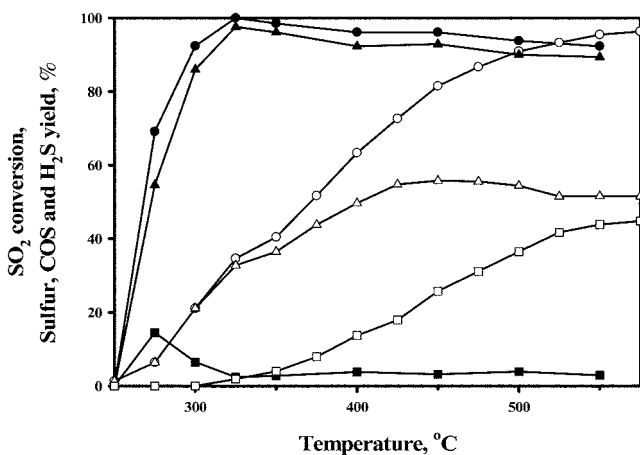


Fig. 5. Effect of temperature on the SO_2 reduction by CO or H_2 over SnO_2 - ZrO_2 (Sn/Zr=2/1)(●: SO_2 conversion-CO, ○: SO_2 conversion- H_2 , ▲: Sulfur yield-CO, △: Sulfur yield- H_2 , ■: COS yield-CO, □: H_2S yield- H_2).

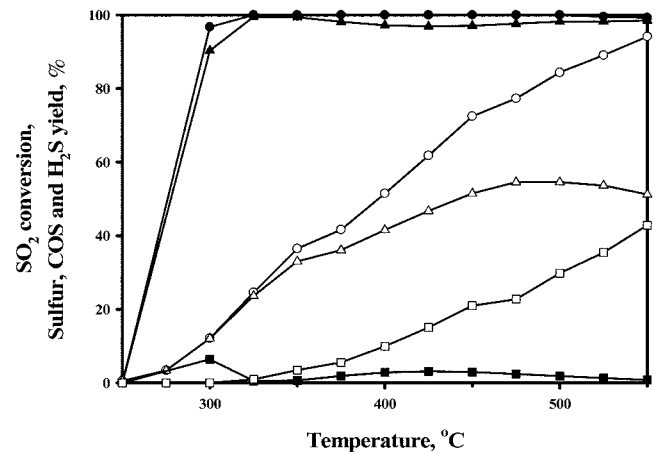


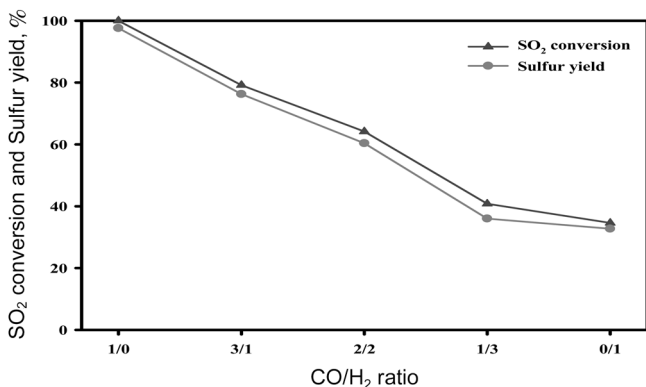
Fig. 6. Effect of temperature on the SO_2 reduction by CO or H_2 over SnO_2 - ZrO_2 (Sn/Zr=3/1)(●: SO_2 conversion-CO, ○: SO_2 conversion- H_2 , ▲: Sulfur yield-CO, △: Sulfur yield- H_2 , ■: COS yield-CO, □: H_2S yield- H_2).

3-7. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 합성가스에 의한 SO₂ 환원반응특성

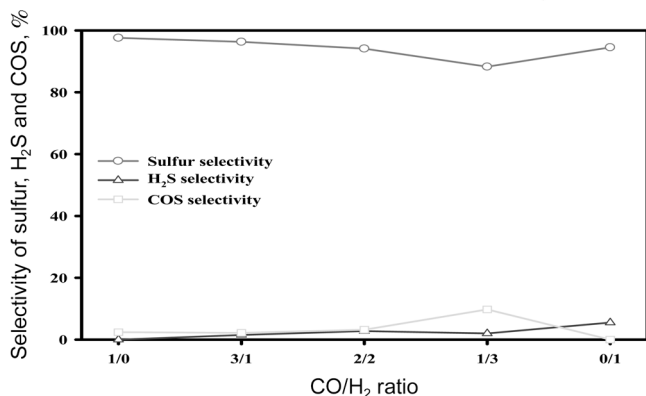
앞서 수행된 연구 결과에서 가장 높은 활성을 지니는 SnO₂-ZrO₂ (Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 합성가스를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응에 대한 특성을 조사하였다. Fig. 7은 합성가스의 조성비([CO]/[H₂])에 대하여 SO₂ 환원반응에 미치는 영향을 살펴본 결과를 SO₂ 전환율, 원소 황 수율, 원소 황 선택도, COS 및 H₂S 선택도로 나타낸 것이다. 이때, 반응온도는 325 °C, 공간속도는 10,000 ml/g_{cat}·h, [H₂+CO]/[SO₂] 몰비는 2.5였다. 그 결과, CO만이 환원제로 이용된 경우와 비교해보면, CO와 H₂가 동시에 포함되어 있는 합성가스의 경우에는 반응성이 낮았으며 H₂만이 환원제로 이용된 경우보다는 높았다. CO 함량이 높을수록 높은 SO₂ 전환율이 증가되는 것으로 보아 반응성이 높음을 알 수 있으며, 원소 황 선택도가 증가되는 것으로 보아 부산물인 COS와 H₂S 등이 적게 생성되어 원소 황 수율이 증가됨을 알 수 있다. H₂ 함량이 높은 합성가스가 환원제로 이용되었을 때 반응성이 감소되어 SO₂ 전환율이 감소됨과 동시에 수율도 감소됨을 알 수 있다. 그리고 부산물인 H₂S가 많이 생성됨에 따라 원소 황 선택도도 감소됨을 알 수 있다. 따라서 Sn-Zr 계 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응에서는 CO가 H₂보다 더욱 효과적인 환원제이며, H₂보다 CO 함량이 높은 조성의 석탄모사기스일수록 효과적인 환원제임을 알 수 있다.

3-8. 석탄가스 환원제를 이용한 DSRP용 촉매선정

앞서 기술한 SnO₂, ZrO₂ 그리고 SnO₂-ZrO₂ 촉매의 H₂ 또는 CO

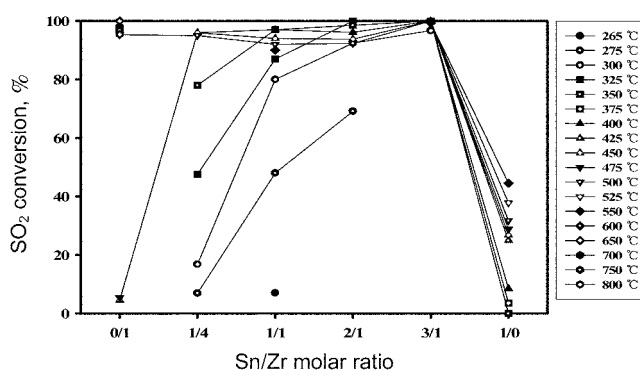


(a) CO/H₂ ratio vs. SO₂ conversion and sulfur yield

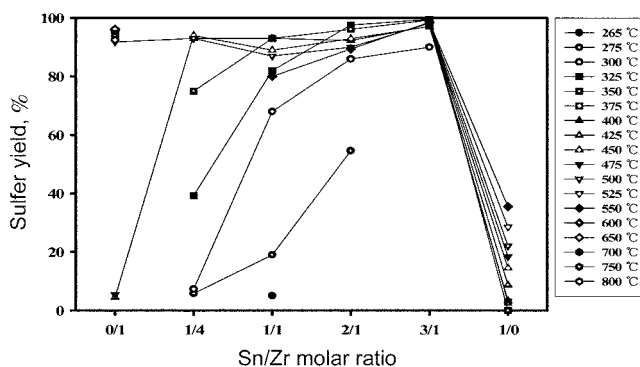


(b) CO/H₂ ratio vs. Selectivity of sulfur, H₂S and COS

Fig. 7. Effect of CO/H₂ ratio on the SO₂ reduction by syngas over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1)(Reaction temperature=325 °C, space velocity=10,000 ml/g_{cat}·h, [H₂+CO]/[SO₂]=2.5).



(a) Sn/Zr molar ratio vs. SO₂ conversion



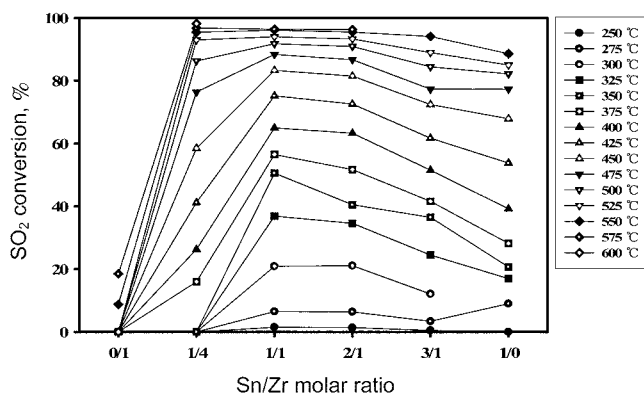
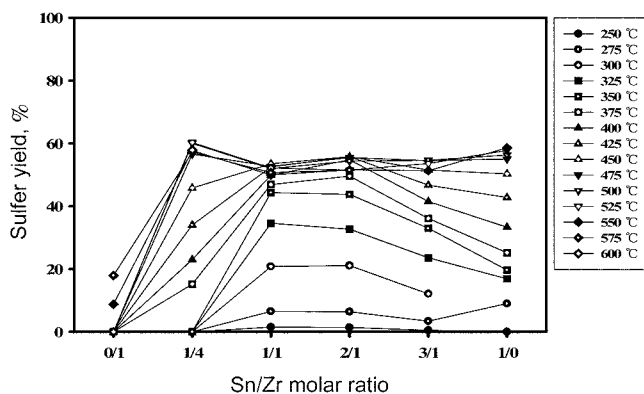
(b) Sn/Zr molar ratio vs. sulfur yield

Fig. 8. Effect of temperature on the SO₂ conversion and sulfur yield in the SO₂ reduction by CO over SnO₂-ZrO₂ with the various Sn/Zr molar ratios.

환원제 분위기에서 SO₂ 환원반응특성을 Sn/Zr 몰비에 대한 반응온도에 따른 SO₂ 전환율과 원소 황 수율로 정리하면 Fig. 8과 9로 나타낼 수 있다. Fig. 8은 Sn/Zr 몰비에 따른 SO₂ 전환율과 원소 황 수율을 나타낸 것이다. CO를 환원제로 사용한 경우, ZrO₂는 450 °C 이상에서 90% 이상의 높은 SO₂ 전환율과 원소 황 수율을 나타내었고 SnO₂는 대부분의 온도에서 50% 이하로 낮았다. 그러나 Sn과 Zr을 적당한 몰비로 혼합한 경우에는 전혀 다른 경향을 나타내었다. Sn의 함량이 높을수록 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 높게 유지되었으며 Zr의 함량이 높을수록 반응의 온도 의존성이 높은 것으로 나타났다. SnO₂는 대부분의 온도에서 낮은 전환율을 나타내었으나 Sn과 Zr이 혼합된 촉매는 300 °C 정도에서도 높은 전환율과 수율을 나타내었다.

Fig. 9는 H₂를 환원제로 사용한 경우에 Sn/Zr 몰비에 따른 SO₂ 전환율과 원소 황 수율을 나타낸 것이다. H₂를 환원제로 사용한 경우, ZrO₂는 600 °C 정도에서도 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 20% 이하로 낮게 유지되었고, SnO₂는 온도가 높을수록 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 증가되었다. 그러나 400 °C 이상에서는 전환율은 증가되었으나 원소 황 수율은 더 이상 증가되지 않았다. 이러한 이유는 400 °C 이상에서 생성된 원소 황이 환원제인 H₂와 반응하여 H₂S로 전환되었기 때문이다. 한편, Sn과 Zr을 적절한 몰비로 혼합한 촉매의 경우에는 반응의 온도 의존성이 높은 것으로 나타났으며, 400 °C 이상에서 원소 황 수율은 더 이상 증가되지 않는 것으로 나타났다.

이와 같이 SnO₂는 CO에 의한 SO₂ 환원반응성이 대체로 낮으며,

(a) Sn/Zr molar ratio vs. SO₂ conversion

(b) Sn/Zr molar ratio vs. sulfur yield

Fig. 9. Effect of temperature on the SO₂ conversion and sulfur yield in the SO₂ reduction by H₂ over SnO₂-ZrO₂ with the various Sn/Zr molar ratios.

ZrO₂는 고온에서 반응성이 우수하지만 낮은 온도에서 반응성이 낮다. H₂를 환원제로 사용할 경우에는 ZrO₂의 반응성이 아주 낮으며 SnO₂의 경우 온도가 높을수록 전환율은 높지만 400 °C 이상에서 H₂S의 생성으로 온도를 높이기 어렵다. 그러나 Sn-Zr 촉매는 CO와 H₂ 환원제 분위기에서 SnO₂와 ZrO₂ 보다 SO₂ 환원반응성이 우수하며 H₂S가 다량 생성되는 400 °C 이하에서도 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 높은 것으로 나타났다. 그러므로 H₂와 CO가 주성분인 석탄가스를 사용하고 부반응의 최소화할 것을 고려할 경우, SO₂를 직접 환원하기 위한 촉매로 Sn-Zr 촉매가 적절하며 이들 중 Sn/Zr 몰비가 2/1, 3/1인 촉매가 최적 촉매로 선정될 수 있다.

4. 결 론

SnO₂, ZrO₂ 및 SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서의 각각 CO와 H₂의 환원제를 이용한 SO₂ 환원반응에 대한 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 위 결과들로부터 촉매와 환원제의 종류에 따라 각각 다른 반응특성을 살펴볼 수 있었다. 우선 같은 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 SO₂ 환원에 대한 반응특성을 살펴보면 H₂보다 CO를 환원제로 이용하였을 경우 반응성이 훨씬 높았다. 또한, 같은 환원제를 이용할 경우, 촉매의 종류에 따른 반응특성에서의 공통점은 단독의 SnO₂와 ZrO₂ 촉매보다 SnO₂-ZrO₂ 촉매

상에서의 반응성이 더욱 향상된다는 점이다. Sn/Zr 몰비에 따라 제조된 SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 반응특성으로는 수소를 이용한 경우 Sn/Zr 몰비가 5/5인 경우를 제외하고는 Zr 함량이 높은 촉매일수록 높은 반응성을 나타내는 경향을 보이는 반면 CO를 이용한 경우 Sn 함량이 높은 촉매일수록 높은 반응성을 나타낸 점이다. 또한, CO와 H₂가 동시에 들어있는 합성가스를 환원제로 이용한 경우에는 CO가 H₂보다 많이 함유된 합성가스일수록 효과적인 환원제였으며, SO₂ 환원반응에서 높은 반응성을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 이용된 촉매들 중에서 Sn/Zr 몰비가 3/1인 SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서 CO를 환원제를 이용한 경우에 반응성이 가장 높았으며, 그 결과로 325 °C에서 SO₂ 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 99.5%였다. 따라서, H₂보다 CO 함유량이 높은 것으로 알려져 있는 석탄가스를 환원제로 이용한 SO₂ 환원공정인 DSRP에서 SnO₂-ZrO₂ 촉매가 적용 가능하다고 할 수 있다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업에 의해 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lepose, R., "Chemistry of Sulfur Dioxide Reduction," *Industrial & Engineering Chemistry*, **32**(7), 910-918(1940).
2. Dumani, T. F. and Bradley, W. E., "Recovery of Sulfur from Sulfur Dioxide in Waste Gases," *Industrial & Engineering Chemistry*, **36**(4), 329-332(1944).
3. Khalafalla, S. E. and Haas, L. A., "The Role of Metallic Component in the Iron-alumina Bifunctional Catalyst for Reduction of SO₂ with CO," *Journal of catalysis*, **24**(1), 121-129(1972).
4. Okay, V. C. and Short, W. L., "Effect of Water on Sulfur Dioxide Reduction by Carbon Monoxide," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **12**(3), 291-294(1973).
5. Happel, J., Leon, A. L., Hnatow, M. A. and Bajars, L., "Catalysts Composition Optimization for the Reduction of Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **16**(2), 150-154(1977).
6. Bazes, J. G. I., Caretto, L. S. and Nobe, K., "Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide with Carbon Monoxide on Cobalt Oxides," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **14**(4), 264-268(1975).
7. Salis, J. and Berk, D., "Reduction of Sulfur Dioxide with Methane over Activated Alumina," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27**(10), 1951-1954(1988).
8. Mulligan, D. J. and Berk, D., "Reduction of Sulfur Dioxide with Methane over Selected Transition Metal Sulfides," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **28**(7), 926-931(1989).
9. Kim, B. S., Lee, J. D., Park, N. K., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Kim, J. C., "A study of Ce_{1-x}Zr_xO₂ Catalytic Reaction for the Recovery of Elemental Sulfur from SO₂," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(5), 572-576(2003).
10. Han, G. B., Park, N.-K., Lee, J. D., Ryu, S. O. and Lee, T. J., "A Study on the Characteristics of the SO₂ Reduction Using Coal Gas over SnO₂-ZrO₂ Catalysts," *Catalysis today*, **111**, 205-211(2006).