

Sn-Zr 촉매를 이용한 SO₂ 저감에 관한 연구

한기보, 전진혁, 박노국, 이종대, 류시옥, 이태진
영남대학교

A Study on the Reduction of Sulfur Dioxide over Sn-Zr Catalysts

Han Gi Bo, Jun Jin Hyuk, Park No-Kuk, Lee Jong-Dae, Ryu Si-Ok, Lee Tae-Jin
Yeongnam University

1. 서론

석유의 에너지 자원으로서의 매장량 한계라는 단점을 보완하기 위해 대체 에너지의 개발에 대한 연구가 활발하다. 대체에너지로서는 무공해, 무한량 등의 여러 가지 장점을 지닌 태양, 파력, 조력, 풍력, 바이오 및 수소 등의 에너지 등이 거론되고 있지만 낮은 효율, 높은 생산비용 등의 경제적 그리고 기술적 단점으로 인하여 이들의 이용이 미루어지고 있는 실정이다[1]. 이러한 배경으로부터 석유보다 매장량이 많은 석탄 청정이용기술에 의한 에너지 생산에 관한 연구가 다방면으로 이루어지고 있다[2]. 석탄 청정이용기술 가운데 석탄의 가스화를 통해 고효율의 다양한 에너지를 얻을 수 있는 석탄가스화 복합발전시스템은 재래식 미분탄 방식에 비하여 환경보전 측면에서 매우 우수한 특성을 지니고 있으며, 경제적인 측면에서도 미분탄 발전소와 경쟁할 수 있을 것으로 예상하고 있다. 고온의 석탄 가스화에서 생산되는 합성가스에는 산성비, 스모그, 분진 등의 환경적 장애를 일으키는 주원인인 H₂S, COS, 분진, HCl, HF, 미량원소, 기타 유독성물질 등이 함유되어 있으므로 이들에 대한 정제과정이 반드시 필요하다[3]. H₂S, SO₂, CO₂ 등과 같은 공해물질들이 배출됨에 따라서 H₂S만을 선택적으로 흡수할 수 있는 고체탈황제를 사용하여 탈황과정을 수행하고 난 후, H₂S를 흡수한 탈황제를 재생하여 탈황과정에 다시 이용할 수 있게 탈황제로 재생하는 과정이 필요하다. 이러한 과정에서 SO₂가 발생하게 되는데 이 또한 정제대상이다. 기존의 상용화되어 있는 SO₂ 정제공정에는 석회석을 이용한 석회세정법이 있으나, 이는 90~95%의 높은 효율로 SO₂를 제거할 수 있음에도 불구하고, 폐수문제와 넓은 설치면적, 고품의 폐기물 발생과 같은 단점들을 지니고 있어 이를 보완할 수 있는 SO₂ 정제공정이 필요하다. 또다른 정제공정인 플라즈마나 전자빔을 이용한 가스정화기술은 습식이나 반건식에 비해 폐수의 발생이 없으며 운전이 용이하다는 등의 장점을 지니고 있는 반면에, 다량의 전기에너지가 소모되는 단점을 지니고 있으므로 효율적인 면에서의 단점도 지니고 있어 이용에 다소 어려움이 있다[4]. 따라서 SO₂ 배출농도와 2차적인 환경오염원을 줄이기 위해서는 앞에서 언급된 공정들 외에 다른 SO₂ 정제공정이 필요하다. 이러한 공정 중 하나가 바로 직접 황 회수공정 즉, direct sulfur recovery process(DSRP)이다. DSRP 공정은 carbon, H₂, CO, CH₄ 등과 같은 환원제를 이용하여 촉매 상에서의 환원반응에 의해 SO₂를 원소 황으로 정제하는 공정이다. DSRP 공정에서 생성되는 원소 황은 2차 오염을 야기할 우려가 없고 또한, 화학원료로의 이용가치가 있으므로 경제적으로도 이점을 지니고 있다. DSRP 공정에서는 다양한 환원제 및 촉매가 이용되는데 Table 1.과 같다[5]. 본 연구에서는 SO₂ 저감과 동시에 원소 황 회수 등의 장점을 지니고 있는 공정인 직접 황 회수공정(Direct Sulfur Recovery Process)에 적합한 촉매를 개발하고자 하였다. 그 결과로 DSRP 공정에서 이용가능하다고 여겨지는 Sn-Zr 촉매가 제조 및 적용되었으며, 이를 통해 환원제로서 쓰인 CO를 이용한 SO₂ 환원에 의한 반응성 실험을 통해 SO₂ 저감효율을 살펴보았다.

2. 이 론(실험 및 방법)

2-1. 촉매 제조 및 분석

Sn-Zr 촉매(Sn_2Zr_1 , Sn_1Zr_1 , Sn_3Zr_5 , Sn_1Zr_4)는 공침법으로 제조되었으며, 순서는 다음과 같다. 전구체는 tin chloride pentahydrate($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)와 zirconyl nitrate hydrate($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)들을 이용하였다. 먼저 교반 하에서 원하는 몰비의 촉매에 대한 정량화된 양의 전구체를 각각 증류수에 용해시킨 다음, 암모니아수로 pH = 10까지 적정하여 공침시켰다. 공침된 침전물로 된 촉매의 중간 생성물을 373 K 온도에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 소성로에서 873 K 온도에서 4시간 동안 소성시켰다. 촉매의 분석은 XRD(x-ray diffraction : Rigaku, D/Max-2500), TEM(transmission electron microscopy : Hitachi, H-7600)등을 이용하여 촉매의 결정 및 형태를 분석하였다.

2-2. 반응성 실험

소성하여 제조된 Sn-Zr 촉매는 분쇄한 후, 75-150 μm 입자크기의 촉매를 선택적으로 반응성 실험에 적용되었다. 반응기는 내경이 1/2 inch이고, 재질이 Quartz로 된 관형반응기를 사용하였다. 반응기에 고정층으로 충전된 촉매량은 0.5 g이며, 573 ~ 823 K의 반응온도, 5000 ~ 30000 ($\text{cm}^3 \cdot (\text{g}_{\text{cat}})^{-1} \cdot (\text{hr})^{-1}$)의 공간속도의 조건에서 반응성 실험을 수행하였다. 반응물의 몰비는 양론비인 $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2/1$ 로 고정하였다. 또한, 석탄가스화복합발전시스템에서 발생하는 가스조성 중, 소량으로 함유된 수분의 영향에 대하여 실험을 수행하였다. 반응성 실험에서 분석은 반응 후 생성되는 기체의 분석으로 이루어졌으며, 다음과 같은 조건의 분석장비를 이용하였다. CS_2 , COS , CO_2 , H_2S , SO_2 등의 검출이 가능한 1/8 inch Hysep Q(8ft) + Porapac T(2ft) 컬럼과 TCD 검출기가 장착된 G.C.를 이용하였다.

3. 실험(결과 및 고찰)

3-1. 촉매 특성 분석 결과

Fig. 1은 Sn-Zr 촉매에 대한 XRD 분석결과이다. 이 결과를 JCPDS card를 통하여 확인해 본 결과, Sn-Zr 촉매가 SnO_2 와 ZrO_2 의 두 가지 금속산화물의 조성으로 이루어져 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 여기에서는 나타내지는 못하였지만 EDS 결과에서 조성 또한 우리가 원하는 Sn/Zr 몰비(1/4, 3/5, 1/1, 2/1)로 제조된 것으로 확인할 수 있었다. 또한 반응 전과 후의 XRD 결과에서 비교하여 보면, 반응 전보다 반응 후에 전체적인 XRD 피크의 intensity가 변화하는 것으로 보아 반응전과 후의 촉매상의 변화를 예측할 수 있었으며, 이러한 변화의 정도가 ZrO_2 보다 SnO_2 가 더 큰 것으로 보아 ZrO_2 보다 SnO_2 가 촉매로서 반응성에 대해 더 큰 영향을 미칠 것으로 추측할 수 있었다. Sn-Zr 촉매의 반응 전과 후의 외관상의 변화를 관찰하기 위해 TEM 분석을 수행하였는데, 여기서는 가장 좋은 반응성을 보인 Sn_2Zr_1 촉매에 대한 TEM 분석 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. 이를 통하여 Sn_2Zr_1 촉매가 5-20 nm의 나노크기로 제조되었다는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 반응성에도 영향을 미칠 것으로 판단되었다. 그림에 나타내지는 않았으나 이외 다른 Sn/Zr 몰비의 Sn-Zr 촉매도 Sn_2Zr_1 촉매와 비슷한 나노크기로 제조된 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응 전과 후의 입자크기를 비교하여 보면, 큰 변화가 없음을 확인할 수 있는데, 이는 반응과정에서 소결현상에 의한 Sn-Zr 촉매의 활성저하는 일어나지 않았다는 사실을 나타낸다. 위 촉매특성 분석결과를 바탕으로 Sn-Zr 촉매의 적용 하에서, CO에 의한 SO_2 환원을 통해 이루어지는 lab.-scale의 DSRP 공정상에서 아래와 같이 반응성 실험을 수행하여 보았다.

3-2 반응성 실험 수행 결과

Sn-Zr 촉매를 DSRP 공정에 적용하여 보았을 경우, 환원제인 CO에 의한 SO_2 환원에 대한 반응성 테스트를 해 보았다. 먼저 Sn/Zr 몰비(1/4, 3/5, 1/1, 2/1) 및 반응온도(573 ~ 823

K)의 변화에 따른 SO₂ 환원에 대한 반응성 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과를 살펴보면 Sn/Zr 몰비가 클수록 Sulfur yield가 높아지는 결과를 볼 수 있다. 이러한 결과에서 제시할 수 있었던 SnO₂가 ZrO₂보다 촉매로서의 반응성에 대한 더 큰 영향을 미칠 수 있다는 추측에 대한 근거로 가능하다고 여겨진다. 또한 Sn₂Zr₁ 촉매가 DSRP 공정에서 가장 좋은 반응성의 촉매이며, 이 촉매를 적용하였을 경우, 최적의 반응온도가 598 K라는 사실을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 하여 Sn₂Zr₁ 촉매를 이용, 598 K의 반응온도 하에서 수행한 공간속도(5000 ~ 30000 (cm)³ · (g cat.)⁻¹ · (hr)⁻¹)의 변화에 따른 반응성 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과를 통하여 10000 (cm)³ · (g cat.)⁻¹ · (hr)⁻¹가 최적의 공간속도라는 사실을 확인할 수 있다. Sn₂Zr₁ 촉매를 적용하였을 경우, 598 K 및 10000 (cm)³ · (g cat.)⁻¹ · (hr)⁻¹의 최적의 반응조건 하에서 약 97%의 높은 황 수율을 얻을 수 있었다. 한편, 석탄을 가스화하였을 경우, 발생하는 가스 성분 중, 소량으로 포함되어 있는 H₂O가 촉매의 활성에 영향을 미칠 것으로 판단되어 H₂O의 반응성에 대한 영향을 알아보려고 하였다. 가장 좋은 반응성을 보인 Sn₂Zr₁ 촉매를 적용, 그리고 최적 공간속도인 10000 (cm)³ · (g cat.)⁻¹ · (hr)⁻¹의 반응조건 하에서 온도에 따른 H₂O의 SO₂ 환원반응에 대한 영향을 살펴보았다. 그 결과를 Fig. 5에서 살펴보면, 2 Vol.%의 수분이 함유되었을 경우, 반응성이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 H₂O가 촉매의 비활성화 현상을 일으키는 요인이 된다고 추측할 수 있다. 또한 Sn₂Zr₁ 촉매를 적용함과 동시에 최적 공간속도인 10000 (cm)³ · (g cat.)⁻¹ · (hr)⁻¹에서 H₂O가 함유된 가스 조성에서의 CO에 의한 SO₂ 환원에 대한 H₂O가 포함되었을 경우, 최적 반응온도가 598 K에서 613 K로 상승함을 엿볼 수 있었으며, 이 때 황 수율이 약 78%였다.

4. 결론

본 연구에서는 효과적인 SO₂의 제거 효율을 위해 다양한 SO₂를 제거할 수 있는 공정들 중에서 DSRP 공정을 선택하여 적합한 촉매를 적용, 최적의 공정운전조건을 찾아보았다. 그 결과, 원하는 Sn/Zr 몰비(1/4, 3/5, 1/1, 2/1)로 Sn-Zr 촉매가 제조되었으며, screening test를 통해 DSRP 공정에 대한 적합 여부를 판단하였다. 이후 본격적인 공정상에서의 최적운전조건을 찾기 위해 Sn-Zr 촉매들을 DSRP 공정에 적용하여 본 결과는 다음과 같다. Sn₂Zr₁ 촉매가 제조된 Sn-Zr 촉매들 중 가장 적합한 촉매로 그리고, 10000 (cm)³ · (g cat.)⁻¹ · (hr)⁻¹의 공간속도(GHSV) 그리고 598 K의 반응온도가 최적의 공정운전조건으로 확인되었다. 앞의 최적공정조건에서의 결과로서, SO₂ 전환율은 거의 100%였으며, 원소 황 수율은 약 97%였다. 또한, 수분에 의한 비활성화를 알아보기 위해 2 Vol.%가 함유된 가스조성에서 위의 최적공정조건을 적용해 본 결과, 약 78%의 원소 황 수율을 얻었으며, 이를 통해 수분에 의한 반응성 저하를 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. 박영선, 이영우, 손재익: "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술", 화학공업과 기술, Vol. 1, No. 5, 366(1993)
2. 이인철, 전경태, 손재익: "미국의 청정석탄 활용기술 현황", 제3회 신·재생 에너지 기술 개발 및 동향에 관한 세미나, 12-1(1998)
3. 이창근: "IGCC용 고온건식탈황공정 개발", 화학공업과 기술, Vol. 4, No. 1, 361(1998)
4. Yoo, K. S., Chu, K. J., and Kim, K. T.: "SO₂ absorption characteristics of limestone slurry in a jet bubbling reactor", J of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 20, 1191(1998).
5. Portzer, J. W. and Gangwal, S. K.: "Slip Stream Testing of the Direct Sulfur

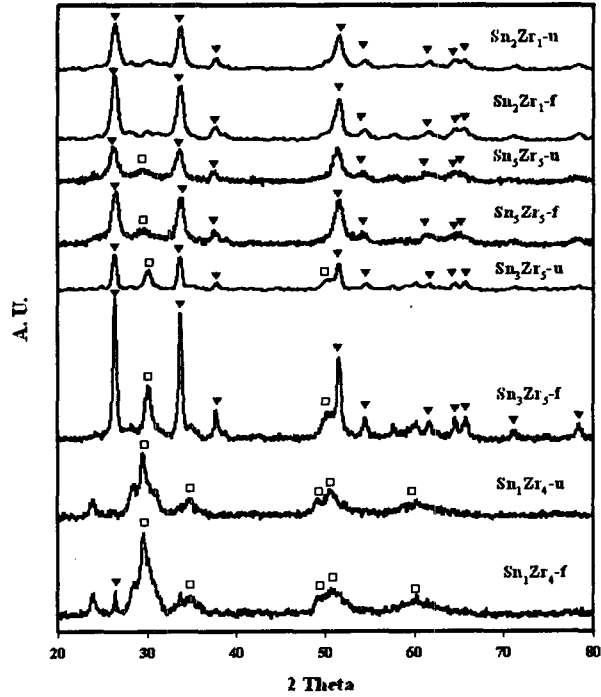
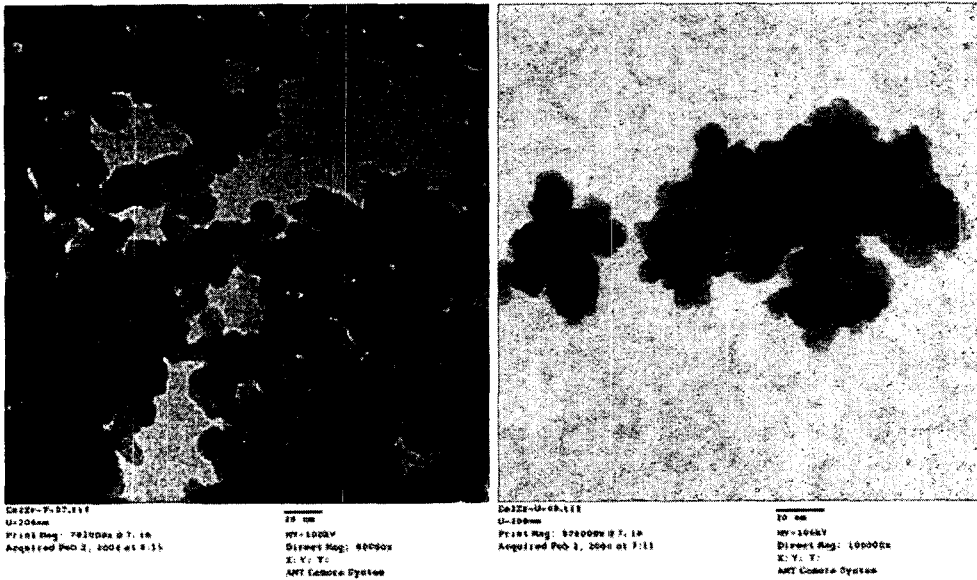


Fig. 1. XRD patterns of Sn-Zr catalysts.

(-f: fresh(before reaction), -u: used(after reaction))



(a) before reaction

(b) after reaction

Fig. 2. TEM images of Sn_2Zr_1 catalyst.

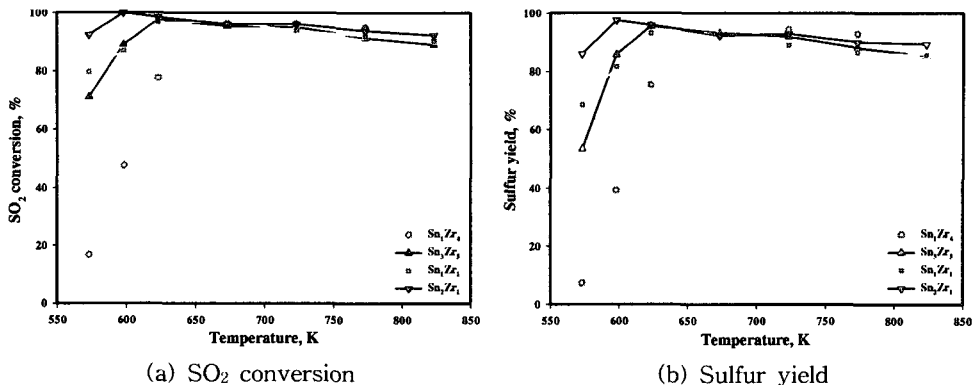


Fig. 3. Effect on the various reaction temperature and Sn/Zr molar ratios for SO₂ reduction over Sn-Zr catalysts.

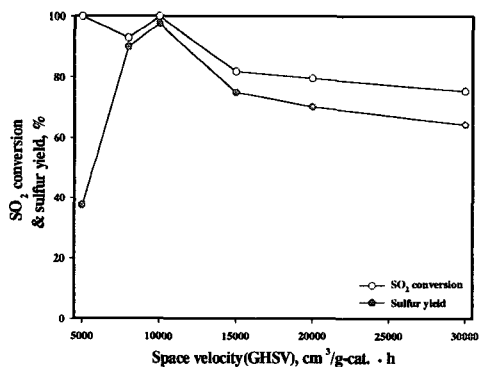


Fig. 4. Effect on space velocity(GHSV) for SO₂ reduction over Sn₂Zr₁ catalyst.

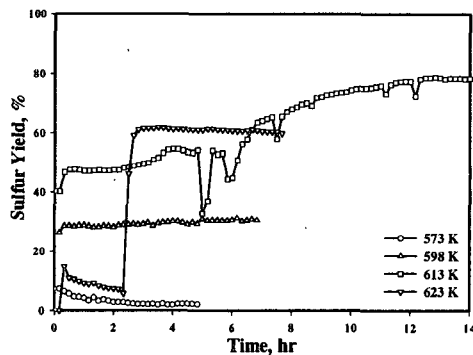


Fig. 5. Effect on the reaction temperature for SO₂ reduction with 2 Vol.% H₂O over Sn₂Zr₁ catalyst.

Table 1. Various reducing agents and catalysts

Reducing agent	Catalyst	Reaction temperature(result)
	Carbon	800 °C(SO ₂ conversion 50 %) 1200 °C(SO ₂ conversion 90%)
H ₂	vanadium oxide	500-800 °C
	Fe, Ni, Co/Al ₂ O ₃	300 °C
	bauxite, alumina	210 °C
CO	alumina, pyrrhotite	(SO ₂ conversion 80%)
	Fe, Cu/alumina, pyrrhotite	(SO ₂ conversion 50-80%)
	pervoskite oxide	450-800 °C
Natural gas involving CH ₄	Activated Al ₂ O ₃ , activated bauxite	600-1000 °C
	Fe ₂ O ₃ , MgO, CrO	500 °C
	FeS, MoS ₂ , WS ₂	650-750 °C