

석탄가스를 이용한 직접 황 회수공정을 위한 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 CO에 의한 SO₂ 환원 반응: 반응조건 최적화 및 수분의 영향

한기보 · 신부영 · 이태진[†]

영남대학교 디스플레이화학공학부, 국가지정연구실
(2007년 1월 30일 접수, 2007년 2월 28일 채택)

SO₂ Reduction with CO over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) Catalyst for Direct Sulfur Recovery Process with Coal Gas: Optimization of the Reaction Conditions and Effect of H₂O Content

Gi Bo Han, Boo-Young Shin, and Tae Jin Lee[†]

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University,
Gyeongsangbuk-Do 712-749, Korea

(Received January 30, 2007; accepted February 28, 2007)

본 연구에서는 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr = 2/1) 촉매 상에서의 CO에 의한 SO₂ 환원반응에 대한 반응온도, 공간속도, [CO]/[SO₂] 몰비 등의 반응조건의 최적화를 위한 반응특성을 조사하였다. 300~550 °C의 반응온도, 5000~30000 cm³/g_{cat}·h의 공간속도, 1.0~4.0의 [CO]/[SO₂] 몰비 등 다양한 반응조건 범위에서 CO에 의한 SO₂ 환원반응에 대한 영향을 살펴본 결과, 최적 반응조건으로 반응온도, 공간속도, [CO]/[SO₂] 몰비는 각각 325 °C, 10000 cm³/[g_{cat}·h], 2.0이었다. 이 때 SO₂ 전환율은 약 99% 이상이었으며, 원소 황 선택도는 95% 이상이었다. 또한 CO에 의한 SO₂ 환원반응에서 수분에 대한 영향을 조사한 결과, 수분함량이 2.0~6.0 vol%인 범위에서 수분의 함량이 높을수록 SO₂ 전환율 및 원소 황 선택도가 감소됨과 동시에 반응성이 저하됨을 알 수 있었다. 2 vol%의 수분이 함유된 반응조건에서 반응온도와 [CO]/[SO₂] 몰비를 각각 300~400 °C 및 1.0~3.0으로 변화시킨 결과, 반응온도와 [CO]/[SO₂] 몰비가 각각 340 °C와 2.0인 조건에서 가장 높은 반응성을 얻었다. 이 때 SO₂ 전환율이 약 90%였으며, 원소 황 선택도는 약 87%였다.

In this study, the reactivity of a SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr = 2/1) catalyst for SO₂ reduction by CO was investigated in order to optimize the various reaction conditions such as temperature, gas hourly space velocity (GHSV), and [CO]/[SO₂] molar ratio. The reaction temperature in the range of 300~550 °C, space velocity in the range of 5000~30000 cm³/[g_{cat}·h] and [CO]/[SO₂] molar ratio in the range of 1.0~4.0 were employed. The optimum temperature, GHSV, and [CO]/[SO₂] molar ratio were determined to be 325 °C, 10000 cm³/[g_{cat}·h], and 2.0, respectively; under these conditions, SO₂ conversion was over 99% and sulfur selectivity was over 95%. In addition, the effect of H₂O content on the SO₂ reduction by CO was also investigated. As the H₂O content increased from 2 vol% up to 6 vol%, the reactivity and sulfur selectivity decreased. In case of 2 vol% H₂O content, the reaction temperature and [CO]/[SO₂] molar ratio were varied in the range of 300~400 °C and 1.0~3.0. The optimum temperature and [CO]/[SO₂] molar ratio were 340 °C and 2.0, respectively under which SO₂ conversion and sulfur selectivity were about 90% and 87%, respectively.

Keywords: SO₂ reduction, carbon monoxide, SnO₂-ZrO₂ catalyst, H₂O content

1. 서 론

국제적인 에너지 문제를 해결하기 위하여 태양력, 풍력, 수소, 조력, 파력 등을 이용하는 다양한 대체 에너지기술이 연구되고 있다. 이들 신재생에너지(renewable energy) 기술은 차세대 에너지생산기술로 관심이 집중되고 있지만, 기술적 수준이 낮아 에너지수요에 따른 공급이 충족되지 못하고 있다. 최근 석유의 고갈에 따른 에너지수급의 대안으로 매장량이 많고 에너지 효율이 높은 청정석탄이용기술이 고려

되고 있다. 석탄을 에너지원으로 이용할 수 있는 여러 가지 방법 가운데, 석탄가스화복합발전(integrated gasification combined cycle, IGCC) 시스템은 석탄을 가스로 전환하여 에너지원으로서 이용하는 차세대 신 발전기술이다. 석탄을 청정한 에너지로 사용하기 위해서는 가스화로로부터 배출되는 연료가스의 정제가 필수적이다. 석탄을 고온/고압에서 가스로 전환할 경우, 석탄에 다량 함유되어 있는 황성분이 유독한 황화합물(H₂S, COS 등)로 배출되는데, 이들 가스는 인체에 유독할 뿐만 아니라 공정상의 설비를 부식시킬 수 있으며, 가스터빈에서 연소되어 SO₂로 배출될 경우 산성비를 유발할 수 있다.

[†] 주 저자 (e-mail: tjlee@ynu.ac.kr)

Table 1. Reaction Conditions in the SO₂ Reduction by CO

Catalyst	SnO ₂ -ZrO ₂ (Sn/Zr=2/1)
[Reductant]/[SO ₂]	1.0~4.0
Temperature (°C)	300~550
Space velocity (cm ³ /g-cat · h)	5000~30000
SO ₂ concentration (vol%)	2.0
CO concentration (vol%)	2.0~8.0
H ₂ O concentration (vol%)	2.0~6.0

이들 유독가스 중 H₂S에 대한 고온가스 정제를 위하여 고온건식탈황공정을 연구하였다. 고온건식 탈황공정은 2차 오염물(폐수 및 고형 폐기물 등)의 처리와 넓은 설치면적이 요구되는 습식탈황공정의 단점을 보완할 수 있는데, 금속산화물 탈황제를 이용하여 다음과 같은 황화와 재생의 두 가지 과정으로 황화합물(H₂S)을 제거할 수 있다.



고온건식탈황공정의 두 과정 중, 재생과정에서 생성되는 SO₂를 대기 중에 직접배출하면 산성비를 유발할 뿐만 아니라, 토양의 산성화와 같은 치명적인 토양오염을 일으키게 된다. SO₂를 안정한 물질로 전환하여 재사용할 수 있도록 개발된 공정이 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process, DSRP)이다. 이 공정은 환원성 가스를 이용하여 촉매 상에서 SO₂ 환원반응으로 직접 원소 황으로 전환시켜 회수할 수 있는 촉매기술을 이용한 SO₂ 처리 기술이다[1-11]. 촉매를 이용한 SO₂ 환원반응에서는 C, CH₄, H₂, CO와 같은 다양한 환원제들이 사용되는데, 순도가 높은 환원제를 이용하면 공정상의 운전비용이 높아질 뿐만 아니라 효율적인 측면에서도 문제가 있다. 이러한 경제적인 단점을 보완하기 위하여 IGCC 시스템의 석탄가스화 과정에서 생성되는 환원성 연료가스(H₂와 CO)를 정제하여 환원제로 사용하는 것이 유리할 것으로 제안되고 있다. 그러나 석탄가스화로부터 얻어진 혼합가스에는 환원성가스이외에 소량의 CO₂와 수분이 함유되어 있는데, 이들 성분들은 SO₂ 환원반응에서 환원제의 환원력을 저하시킬 뿐만 아니라 촉매의 비활성화에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[12].

본 연구에서는 IGCC 시스템의 석탄가스화기로부터 생성되는 석탄모사가가 환원제로 이용되었을 경우, SO₂ 환원공정인 DSRP에서 Sn-Zr계 촉매를 이용한 경우의 타당성을 조사하였다. Sn/Zr 몰비에 따라 제조된 SnO₂-ZrO₂ 촉매 가운데 최근 가장 효율적이라 보고된 바 있는 Sn/Zr=2/1인 촉매 상에서 석탄모사가스 속의 주성분으로 포함되어 있는 CO에 의한 SO₂ 환원반응 특성을 살펴보았다. 이러한 반응특성 조사로부터 반응조건 최적화 및 석탄모사가스 속에 포함되어 있는 다른 하나의 성분인 수분의 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

SO₂ 환원반응에 적합하다고 판단되는 금속산화물 촉매로서 SnO₂-ZrO₂ 촉매를 제조하였다. Sn/Zr 몰비가 2/1인 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매는 공침법으로 제조되었으며 제조과정은 다음과 같다. 전구체는 tin chloride pentahydrate (SnCl₄ · 5H₂O, Aldrich)와 zirconyl nitrate hydrate (ZrO(NO₃)₂ · 6H₂O, Aldrich) 등을 이용하였다. 먼저 교반 하에서

원하는 Sn/Zr 몰비에 해당하는 양의 두 전구체를 각각 증류수에 용해시킨 다음, 암모니아수로 pH가 약 9~10 정도 될 때까지 조절하여 침전물을 형성시켰다. 침전에 의해 형성된 슬러리를 약 80 °C에서 물중탕하여 수분을 증발시켜 농축된 슬러리를 얻었다. 촉매의 중간 생성물을 110 °C 온도에서 24 h 동안 건조시킨 후, 전기로에서 5 °C/min의 속도로 600 °C 온도까지 승온한 후 4 h 동안 소성시켰다. 소성 후에 얻어진 금속산화물의 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매를 입자의 크기가 75~150 μm가 되도록 분쇄한 다음 반응특성 시험에서 촉매로 이용되었다.

2.2. 촉매 특성 분석

제조된 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매가 가지는 물리·화학적 특성들을 조사하고자 다음과 같은 특성 분석이 수행되었다.

시료의 정량 및 정성분석이 가능하며 분해능이 138 eV/5B-92U인 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS, KEVEX SIGMA, FISONS Co.)를 이용하여 Sn/Zr 몰비에 따라 제조된 SnO₂-ZrO₂ 촉매의 원소 성분 및 조성을 분석하였다.

SnO₂-ZrO₂ 촉매의 비표면적을 측정하기 위하여 Brunauer-Emmett-Teller식을 이용한 표면적 측정분석을 수행하였다. 이용된 장비는 질소흡착장치(ABSORB-1, Quantachrome Co.)를 이용해 액체 질소 온도에서 측정되었다. 시료 샘플은 질소흡착 전 진공분위기(약 10⁻⁴ torr)에서 약 200 °C에서 4 h 동안 전처리되었다.

SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매의 입자형태, 크기 등의 관찰을 위해 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, H-7600, HITACHI Co.) 분석을 수행하였다.

2.3. 반응성 실험

고체 촉매 상에서 이루어지는 기상의 환원성 가스에 의한 SO₂ 환원 반응 특성에 대한 실험과정은 다음과 같다. 촉매를 외경이 1/2 inch 인 석영관의 중심부분에 0.5 g을 충전하였으며, 반응은 고정층에서 이루어졌다. 반응온도는 전기로에 설치되어 있는 열전도대(K type)를 촉매 충전 부분에 위치시킨 다음, 자동온도제어기를 이용하여 조절되었다. 반응물로서 쓰인 기본적인 가스조성은 SO₂ (8.0 vol%, balanced by N₂)와 환원제로서 CO (99.995 vol% 이상)를 이용하였다. 잔여가스로는 불활성기체인 N₂를 이용하였다. 가스의 유량은 보정된 mass flow controller (Brooks MFC 5850E)를 이용하여 [환원제]/[SO₂] 비와 촉매의 양에 따른 유속 즉, 공간속도에 알맞게 조절되었다. 또한 석탄의 가스화기에서 생성되는 석탄가스의 조성 중에 포함되어 있는 H₂O의 반응성에 대한 영향을 살펴보기 위해 소량의 수분 주입이 다음과 같이 이루어졌다. H₂O가 들어있는 saturator에서 온도 조절에 의한 수분의 포화증기압 조절로 수분의 양을 조절함과 동시에 운반기체인 N₂를 통과시킴으로 원하는 소량의 수분을 반응기 부분에 주입할 수 있었다. 또한 수분의 원활한 운반을 위해 수분의 주입부분부터 반응기 후단까지 열선을 감아주었으며, 열선이 끝나는 지점에 수분 포집기를 설치하여 냉각에 의해 수분을 포집할 수 있었다. 반응기체의 총유량은 촉매의 양을 고정시킨 채 변화시키고자 하는 공간속도에 맞게 조절되었다. 또한 반응기 출구 부분에는 생성된 원소 황의 침적으로 인한 가스 흐름의 방해를 주지 않도록 황을 포집할 수 있는 황 포집기를 설치하였다. 구체적으로 변화시킨 반응조건들에 대해서는 Table 1에 나타내었다. 반응물 및 생성물의 농도는 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 기체 크로마토그래프(gas chromatograph, Shimadzu 8A)를 on-line으로 연결하여 10 min마다 컴퓨터로 모

Table 2. EDS Analysis Result and BET Surface Area of SnO₂-ZrO₂ (Sn/Zr=2/1) Catalyst

Catalyst	SnO ₂ -ZrO ₂ (Sn/Zr=2/1) catalyst		
		Fresh	Used (for 4 h)
Composition (atomic %)	Sn	58.71	57.55
	Zr	41.29	42.45
Atomic ratio	Sn/Zr	1.42	1.36
BET surface area (m ² /g)		53.57	53.10

니터링을 할 수 있었다.

칼럼 충전물은 1/8 inch인 테플론 관 속에 Haysep Q (8 ft)와 Porapak T (2 ft)를 직렬로 연결시켜 SO₂, COS, CS₂, CO₂, N₂ 등을 분리하는데 이용하였다. 반응성 결과를 얻기 위한 SO₂ 전환율(SO₂ conversion, %), 원소 황 선택도(sulfur selectivity, %) 및 원소 황 수율(sulfur yield, %) 등을 다음과 같이 반응 전과 반응 후의 미반응물(SO₂) 및 생성물들(COS, H₂S)의 가스농도를 통해 계산 가능하였다. 또한 다음과 같이 원치 않는 생성물인 COS와 H₂S의 선택도의 계산으로 원소 황 선택도 및 수율에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

$$SO_2 \text{ conversion}(\%) = \frac{[SO_2]_{in} - [SO_2]_{out}}{[SO_2]_{in}} \times 100 \quad (5)$$

$$Sulfur \text{ selectivity}(\%) = \frac{[SO_2]_{in} - [SO_2]_{out} - [H_2S]_{out} - [COS]_{out}}{[SO_2]_{in} - [SO_2]_{out}} \times 100 \quad (6)$$

$$H_2S \text{ selectivity}(\%) = \frac{[H_2S]_{out}}{[SO_2]_{in} - [SO_2]_{out}} \times 100 \quad (7)$$

$$COS \text{ selectivity}(\%) = \frac{[COS]_{out}}{[SO_2]_{in} - [SO_2]_{out}} \times 100 \quad (8)$$

$$Sulfur \text{ yield}(\%) = SO_2 \text{ conversion} \times sulfur \text{ selectivity} \quad (9)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

반응 전과 후의 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매의 성분, 조성 그리고 비표면적 변화를 조사하기 위한 EDS 분석 및 BET 표면적 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매의 반응 전과 후의 EDS 분석 결과를 비교해 보면 다음과 같다. 반응 전 촉매에서는 Sn/Zr 몰비에 따라 제조된 촉매 상의 Sn과 Zr 조성비가 원하는 Sn/Zr 인 2/1에 비해 낮은 약 1.42/1의 조성비임을 확인할 수 있었다. 이는 촉매 제조과정 중 소성과정에서 산화물로 결정화될 때 상대적으로 안정한 Zr 성분은 남아 있지만 보다 안정하지 못한 Sn 성분이 원하는 조성만큼 남아있지 못한 것으로 판단된다. 이는 반응 후의 촉매 샘플의 EDS 분석결과에서도 살펴볼 수 있다. CO에 의한 SO₂ 환원반응에서 일어나는 산화환원 반응에서 환원반응이 일어나는 경우 SnO₂-ZrO₂ (Sn/Zr=2/1) 촉매 결정구조에서 Zr-O 결합보다 덜 안정적인 Sn-O 결합에서 환원이 일어나 안정한 산화물 상태에서 덜 안정한 금

속 상태로 전환된 가운데 많은 양은 아니지만 Sn 성분이 휘발되어 사라지면서 반응 후의 샘플에서는 반응 전의 샘플에서보다 상대적으로 Sn 함량은 낮아지고 Zr 함량은 높아지는 결과를 가져온 것으로 판단된다. 이러한 상황은 촉매제조과정에서 필요한 소성과정에서의 제조하고자 한 Sn/Zr 몰비보다 실제 제조된 촉매 상의 Sn/Zr 몰비가 낮은 분석결과와 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 이전에 보고된 바 있는 촉매의 반응 전 후 촉매 샘플의 XRD 분석 결과에서 언급하였듯이 반응성 결과에 영향을 미칠 만큼의 촉매 결정구조에 영향을 미치지 않았을 것으로 판단된다. 반응 전과 반응 후 촉매 샘플의 조성 분석에서 큰 수치적 차이가 없는 것으로 보아 촉매 활성 저하 등을 일으킬 수 있는 결정 상태와 조성 등의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

이와 더불어 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매의 반응 전 후 샘플의 표면적은 각각 53.57 m²/g과 53.10 m²/g으로 반응 전보다 반응 후에 표면적이 거의 변화 없는 것으로 보아 EDS 분석결과에서도 알 수 있듯이 반응성에 영향을 미칠 만큼의 변화는 없는 것으로 보인다.

SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매의 입자 형태 및 크기 등의 관찰을 위한 TEM 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. 분석은 100 kV의 고전압 조건에서 이루어졌다. SnO₂-ZrO₂ 촉매들은 대체로 약 15~30 nm의 입자로 이루어진 나노크기 촉매입이 확인되었다. 또한 반응 전과 후의 각각의 촉매들에 대한 입자크기를 비교해 보았을 때 크기변화가 거의 없는 것으로 보아 반응 후에 일어나는 반응성 저하를 일으킬 수 있는 소결 등의 현상은 일어나지 않았다고 할 수 있다. 또한 나노입자로 구성된 촉매라는 점에서 비표면적의 증가로 인하여 촉매활성 증가의 효과가 기대된다.

3.2. 반응 특성 조사

3.2.1. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서 SO₂ 환원반응특성

제조된 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매를 이용하여 CO를 환원제로 이용한 SO₂ 환원반응에 적용시켰다. 반응조건으로는 환원제인 CO와 반응물 SO₂를 화학반응양론비 ([CO]/[SO₂])인 2.0으로 혼합시켰으며, 공간속도(GHSV)는 10000 cm³/[g_{cat.} · h], 반응온도는 300~550 °C 범위에서 반응성 실험이 수행되었다. 반응온도에 따른 SO₂ 전환율과 원소 황 및 COS 선택도를 Figure 2에 나타내었다. 325 °C 이하의 영역에서는 반응온도가 증가할수록 SO₂ 전환율과 원소 황 선택도가 동시에 증가하지만 부산물인 COS에 대한 선택도는 감소되었다. 325 °C 이상의 영역에서는 반응온도가 증가할수록 SO₂ 전환율과 원소 황 선택도가 매우 작은 폭으로 감소되었음을 알 수 있으며, COS 선택도는 증가됨을 알 수 있다. 따라서 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 CO에 의한 SO₂ 환원반응에서 최적반응온도는 325 °C였으며, 이 때, SO₂ 전환율은 약 100%, 원소 황 수율은 약 97%였다.

3.2.2. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매에 대한 공간속도의 영향

SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매를 이용하여 공간속도(GHSV)에 따른 SO₂ 환원반응특성을 조사하였다. 실험조건 중에서 반응온도는 반응온도(325 °C)와 반응물 조성비([CO]/[SO₂]=2.0)는 고정하고 공간속도를 5000~30000 cm³/[g_{cat.} · h]의 범위에서 변화시켜 SO₂ 환원 실험을 수행하였다. 공간속도에 따른 SO₂ 환원특성을 조사한 결과, Figure 3(a)에 나타낸 것과 같이 공간속도(GHSV)가 10000 cm³/[g_{cat.} · h]일 때 가장 높은 반응성을 얻었으며, 이 때 SO₂ 전환율이 약 100%였으며 원소 황 수율이 약 97%로 가장 높은 반응성을 나타내었다. 생성물인 원소 황 및 부산물인 COS에 대한 선택도를 Figure 3(b)에 나타내었다. 최적의 공간속도인 10000 cm³/g_{cat.} · h보다 낮은 공간속도의 범위에서는

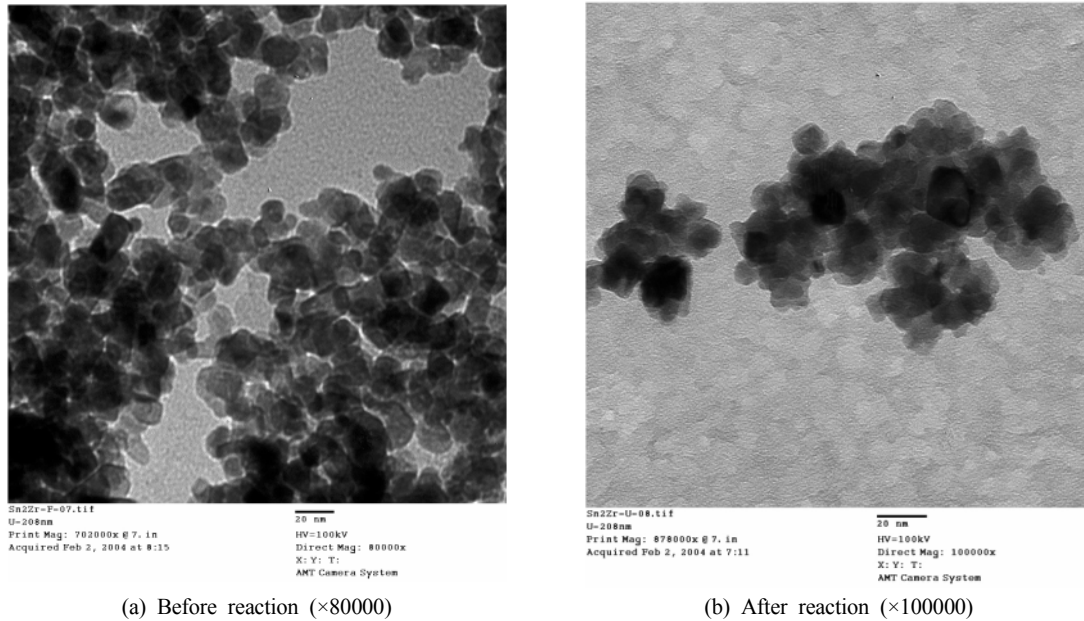


Figure 1. TEM images of $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2(\text{Sn/Zr}=2/1)$ catalyst.

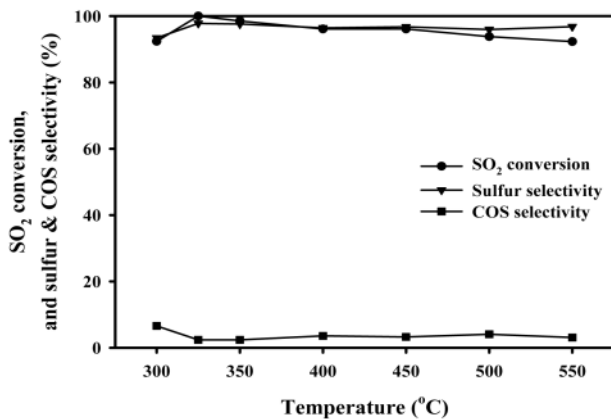


Figure 2. Effect of reaction temperature on the reactivity for SO_2 reduction by CO over $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2(\text{Sn/Zr}=2/1)$ catalyst (Space velocity (GHSV)=10000 $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, $[\text{CO}]/[\text{SO}_2]$ molar ratio=2.0).

촉매표면과 반응물들 간의 접촉을 통한 반응을 할 수 있는 시간이 길어져 SO_2 전환율은 상당히 증가되었지만 원하는 생성물인 원소 황의 생성과 동시에 COS의 생성도 증가되어 오히려 원소 황의 선택도가 감소하였는데, SO_2 전환율은 높지만 원소 황 수율은 오히려 감소하였다. 공간속도가 $10000 \text{ cm}^3/[\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}]$ 이상의 범위에서는 촉매표면과 반응물들 간의 접촉시간이 짧아 SO_2 가 반응하여 원소 황 또는 COS 등의 생성물로 전환될 수 있는 시간이 짧아 SO_2 전환율이 감소되어 원소 황 수율이 감소되는 것으로 판단된다. 이상의 실험결과로부터 $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ (Sn/Zr=2/1) 촉매를 이용하였을 경우, CO를 환원제로 이용한 SO_2 환원반응에서 최적의 공간속도는 $10000 \text{ cm}^3/[\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}]$ 임을 확인할 수 있었다.

3.2.3. $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2(\text{Sn/Zr}=2/1)$ 촉매에 $[\text{CO}]/[\text{SO}_2]$ 의 영향

앞서 수행한 반응성 실험 결과에서 최적의 반응조건으로 선정되었

던 반응온도와 공간속도 등의 결과를 토대로 하여 반응물 조성비 ($[\text{CO}]/[\text{SO}_2]$)가 반응특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 촉매는 앞서 제조되었던 $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ 촉매들 중 가장 좋은 활성을 가진 $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2(\text{Sn/Zr}=2/1)$ 촉매를 이용하였으며 반응온도는 325°C , 공간속도는 $10000 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ 로 하여 반응물 조성비를 1.0~3.0의 범위로 변화시켜 SO_2 환원특성을 관찰하였다. 반응물 조성비를 변화시켰을 때 나타난 SO_2 환원반응에 의한 SO_2 전환율, 원소 황 수율 그리고 원소 황 및 부산물인 COS 선택도 등을 Figure 4에 나타내었다. $[\text{CO}]/[\text{SO}_2]$ 비가 양론비인 2.0일 경우 반응성이 가장 높았으며, 이때 SO_2 전환율은 약 100%이며 원소 황 수율은 약 97%였다. 반응물 조성비가 양론비인 2.0을 기준으로 하여 높고 낮음에 따라 반응성의 결과인 원소 황 수율이 감소하는 경향을 보이는데, 그 이유는 다음과 같이 해석되었다. 우선 $[\text{CO}]/[\text{SO}_2]$ 비가 2.0 이하인 경우에는 SO_2 양보다 환원제인 CO 양이 부족하여 SO_2 를 환원시켜 반응할 수 있는 SO_2 전환율이 감소되어 원소 황 수율이 감소되었음을 Figure 4의 (b)에 나타낸 COS 선택도로 알 수 있다. 즉, CO 양이 적어 부산물인 COS 생성량이 줄어들어 COS 선택도가 감소하는 동시에 원소 황 선택도가 증가되며, 2.0 이상에서는 원소 황으로 회수할 수 있는 반응물인 SO_2 양보다 환원제인 CO 양이 더 많아 전체적으로 SO_2 가 반응하는 양을 나타내는 SO_2 전환율은 거의 100%에 도달하지만 원소 황 수율은 오히려 감소된다. 이는 SO_2 양에 비해 CO 양이 너무 많아 SO_2 전환율이 증가하는 대신에 부생성물인 COS가 증가하여 원하는 생성물인 원소 황의 선택도가 오히려 감소하였기 때문이다. 따라서 반응물 조성비($[\text{CO}]/[\text{SO}_2]$)의 최적 조성비는 2.0이었으며, 그 결과 SO_2 전환율이 약 100%, 원소 황 선택도는 약 97%에 도달하였다.

3.2.4. 수분이 함유된 CO를 환원제를 이용한 SO_2 환원반응

석탄모사가스에는 CO 뿐만 아니라 소량의 수분도 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 수분은 촉매의 비활성화 뿐만 아니라 다른 반응물 또는 생성물과 반응으로 인해 원하지 않는 부반응으로 이어질 것

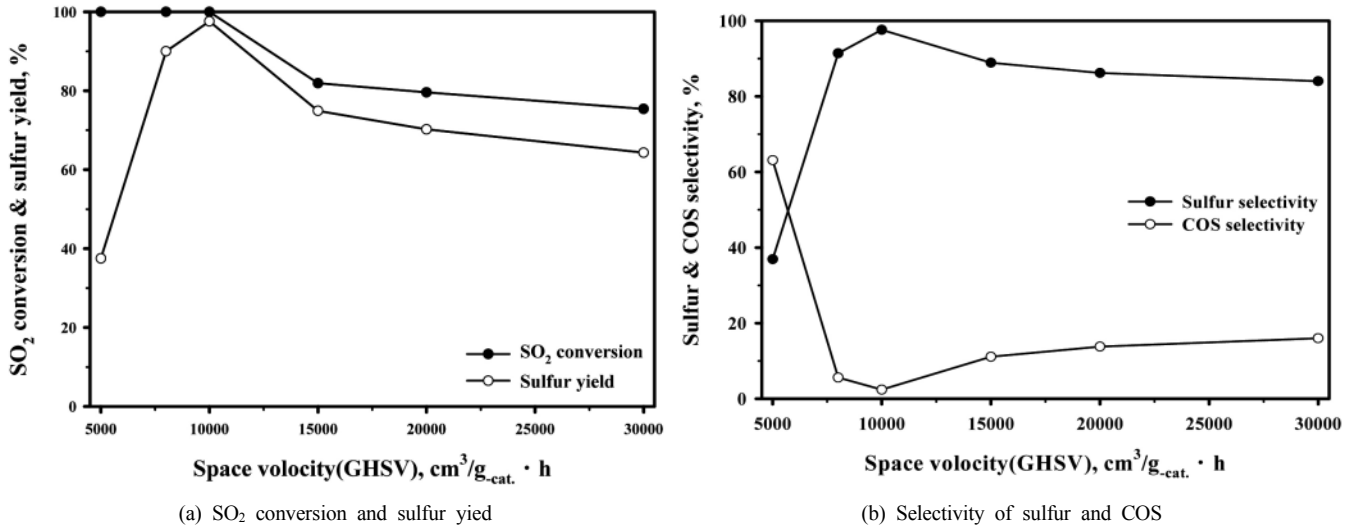


Figure 3. Effect of space velocity on SO₂ reduction by CO over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) catalyst (Temperature=325 °C, [CO]/[SO₂] molar ratio=2.0).

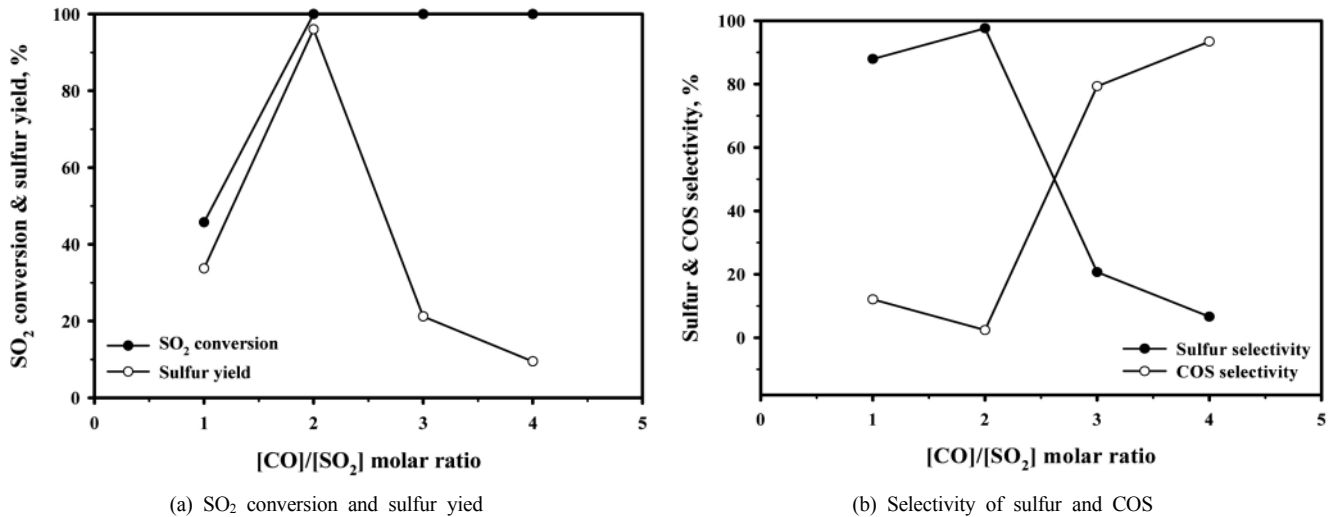


Figure 4. Effect of [CO]/[SO₂] molar ratio on SO₂ reduction by CO over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) catalyst (Temperature=325 °C, Space velocity (GHSV)=10000 cm³/g_{cat.} · h).

이라 판단된다. 또한 수분은 SO₂ 환원반응에서 필요한 환원분위기와는 다른 산화 분위기를 조성하는 역할을 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수분이 포함되어 있는 CO를 이용한 SO₂ 환원반응에 대한 특성이 조사되었다.

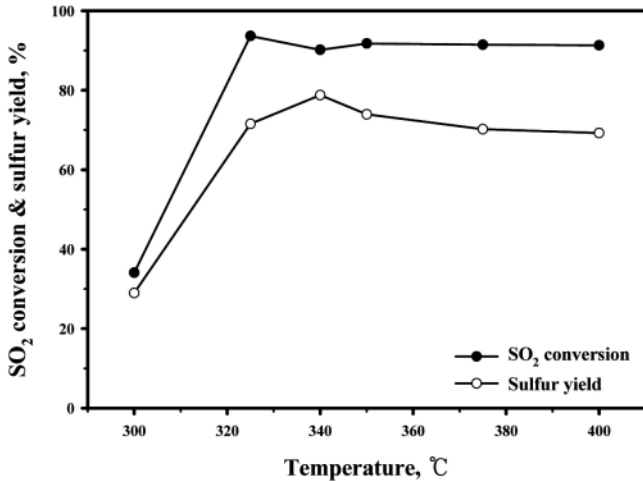
3.2.4.1. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매에 대한 반응온도의 영향

SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 수분이 포함된 SO₂ 환원반응 실험을 수행하였다. 반응조건은 공간속도(GHSV)를 10000 cm³/g_{cat.} · h, 환원제인 CO와 SO₂의 몰비를 2.0으로 각각 유지하였으며, 수분함량은 약 2.0 vol%로 고정시켰다. Figure 5는 수분이 첨가되었을 경우, 반응온도에 따른 반응성 실험에 대한 결과로서 SO₂ 전환율과 원소 황 및 부산물인 COS에 대한 선택도를 나타낸 것이다. 우선 앞서 기술된 수분이 첨가되지 않은 경우(Figure 2)와 수분이 첨가된 경우(Figure 5)를 비교하면 가장 두드러진 특징은 전체적인 반응성이 감소되었다는 것이다. Figure 2와 Figure 5(a)를 서로 비교해 보면 수분이 첨가되지

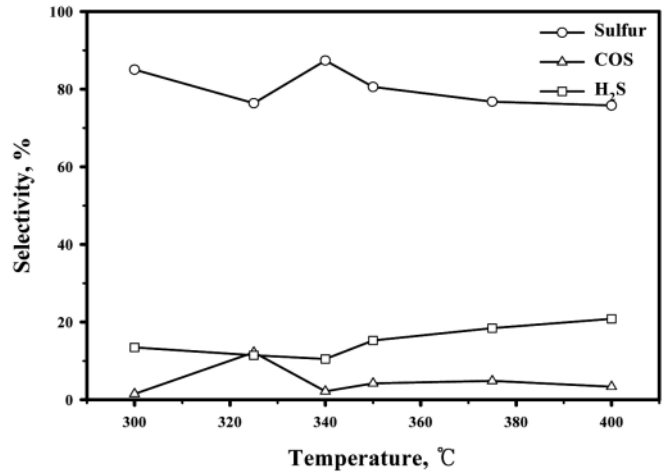
않았을 때보다 수분이 첨가되었을 경우, 전체적으로 SO₂ 전환율이 감소되었음을 알 수 있다. 이는 수분이 첨가됨에 따라서 촉매의 활성 저하 현상이 일어나 반응성 저하의 결과를 초래한 것으로 추정된다. 또한 325 °C에서의 높은 SO₂ 전환율에도 불구하고 원소 황 수율이 더욱 떨어졌다는 것은 Figure 5(b)에 나타난 것과 같이 수분의 첨가와 동시에 생성된 원소 황과 H₂O와의 부반응 등에 의한 H₂S의 생성으로 원소 황 선택도가 감소되며 원소 황 수율이 감소됨을 알 수 있다. 반응성 실험 결과에서 최적의 반응온도는 340 °C임을 확인할 수 있으며, 이 때 SO₂ 전환율은 약 90%, 원소 황 수율은 약 78%였다.

3.2.4.2. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매에 대한 [CO]/[SO₂]의 영향

수분이 포함된 CO 환원제에 의한 SO₂ 환원반응에서 [CO]/[SO₂] 비를 변화시킬 경우, 얻어지는 반응특성변화를 조사하고자 하였다. 따라서 이 실험은 앞서 수행한 수분 존재 하에서 325 °C의 반응온도로 고정시킨 다음, 환원제인 CO와 환원시키하고자 하는 SO₂의 조성비를 변

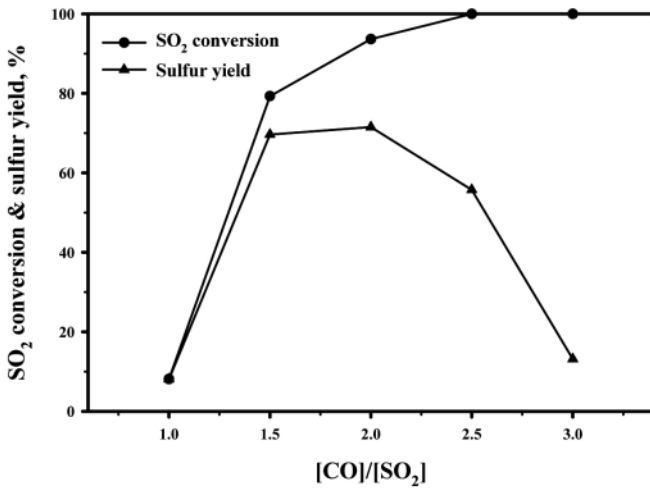


(a) SO₂ conversion and sulfur yield

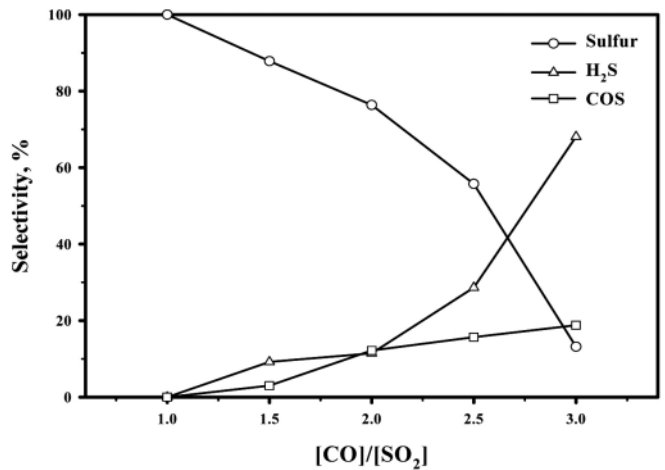


(b) Selectivity of sulfur and COS and H₂S

Figure 5. Effect of reaction temperature on SO₂ reduction by CO over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) catalyst with 2.0 vol% H₂O content (Space velocity (GHSV)=10000 cm³/g_{cat.} · h, [CO]/[SO₂] molar ratio=2.0).



(a) SO₂ conversion and sulfur yield



(b) Selectivity of sulfur and COS and H₂S

Figure 6. Effect of [CO]/[SO₂] molar ratio on SO₂ reduction by CO over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) catalyst with 2.0 vol% H₂O content (Temperature=325 °C, Space velocity (GHSV)=10000 cm³/g_{cat.} · h).

화시킨 가운데 공간속도(GHSV)는 수분을 첨가하지 않은 경우와 동일한 10000 cm³/g_{cat.} · h로 하였으며, 수분함량은 전체 유량에 대하여 2.0 vol%로 고정시켰다. 이 때 [CO]/[SO₂] 비는 1.0~3.0의 범위에서 변화시켰다. Figure 6은 수분이 포함되었을 경우, 반응물 조성비 ([CO]/[SO₂])에 따른 반응성 결과로서 SO₂ 전환율 및 원소 황 수율, 그리고 원소 황, H₂S, COS 선택도를 조사하여 나타낸 것이다. Figure 6(a)에 나타난 SO₂ 전환율 및 원소 황 수율은 [CO]/[SO₂] 비는 2.0일 때 반응성이 가장 우수하였다. 이 때 SO₂ 전환율은 약 90%이며, 원소 황 수율은 약 78%의 결과를 얻을 수 있었다. 수분이 함유되지 않았을 경우와 마찬가지로 양론비인 2.0을 기준으로 이외의 영역에서는 반응성을 나타내는 원소 황 수율이 낮은 경향을 확인할 수 있다. [CO]/[SO₂] 비가 2.0 이하인 구간에서는 환원시키고자 하는 SO₂의 양보다 환원제인 CO의 양이 적어 SO₂ 전환율이 낮아 원소 황 수율이 감소한 것으로 수분이 포함되지 않을 경우와 동일한 현상으로 판단된다.

[CO]/[SO₂] 비가 2.0 이하의 구간에서는 SO₂ 전환율이 증가함에도 불구하고 원소 황 수율이 감소하였는데, 그 이유는 다음과 같다. Figure 6(b)를 살펴보면 [CO]/[SO₂] 비가 2.0 이상의 영역에서는 환원대상인 SO₂에 비해 더 많은 환원제 CO로 인해 SO₂ 전환율이 높지만, 동시에 생성된 원소 황과 반응물 CO와의 반응에 의해 생성되는 COS가 증가하여 원소 황 선택도가 감소하는 현상으로 수분이 첨가되지 않은 경우와 동일한 원인으로 해석할 수 있다. 그러나 수분이 첨가될 경우, [CO]/[SO₂] 비가 커질수록 부산물인 H₂S의 양이 급격하게 증가하기 때문에 COS 선택도보다 H₂S 선택도 증가로 인한 원소 황 선택도의 감소가 원소 황 수율을 감소시키는 원인을 짐작할 수 있다. 이러한 결과에서 수분의 첨가시 반응성을 나타내는 원소 황 수율의 감소에 미치는 영향으로서 부산물로서 생성되는 CO에 의한 COS 생성보다 H₂O에 의한 H₂S 생성이 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

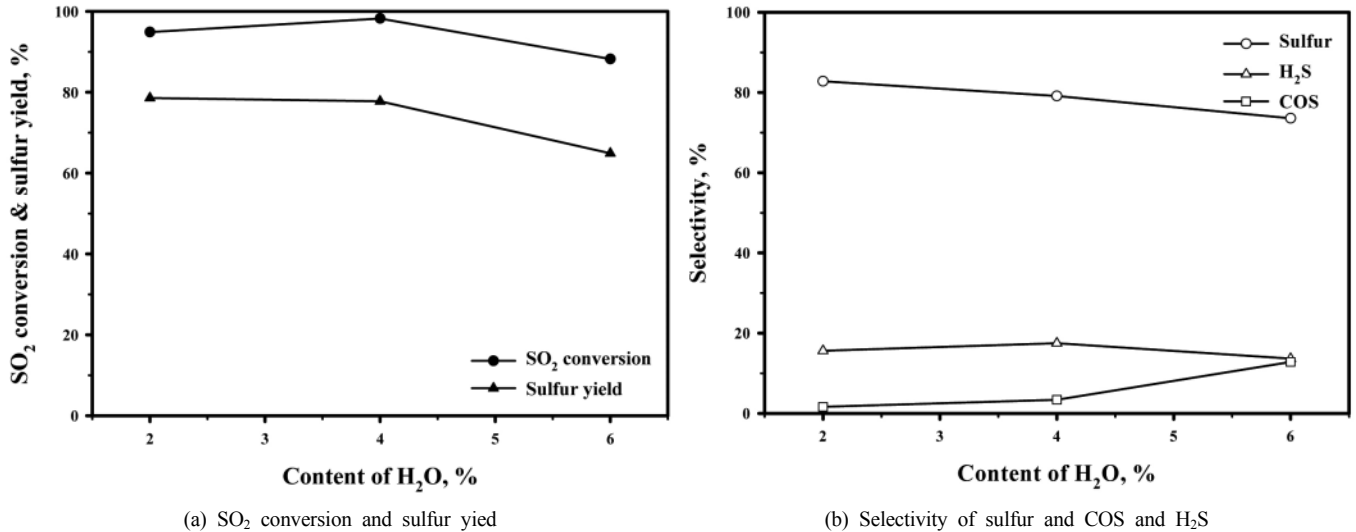


Figure 7. Effect of the amount of H₂O content on SO₂ reduction by CO over SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) catalyst (Temperature=325 °C, Space velocity (GHSV)=10000 cm³/g_{cat.} · h, [CO]/[SO₂] molar ratio=2.0).

3.2.4.3. SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매에 대한 H₂O 함량변화의 영향
 석탄의 가스화기로부터 나오는 수분의 영향을 조사하기 위한 반응성 실험으로서 수분 함량 변화에 따라 반응성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 반응조건으로는 앞서 수행한 실험결과를 바탕으로 반응온도를 325 °C, 공간속도를 10000 cm³/g_{cat.} · h, 반응물 조성비 ([CO]/[SO₂])를 양론비인 2.0으로 하였다. 수분첨가를 위한 H₂O 함량은 2.0~6.0 vol% 구간에서 변화되었으며, SO₂ 전환율, 원소 황 수율 그리고 생성물인 원소 황, COS, H₂S의 선택도를 Figure 7에 나타내었다. 앞서 기술된 결과에서 수분이 첨가됨으로 인해 반응성이 저하되는 것으로 조사되었는데, 본 실험에서는 수분함량의 증가에 따른 반응특성을 조사하였다. Figure 7(a)에 나타낸 것과 같이 첨가되는 수분함량이 증가될수록 부산물로 생성되는 H₂S 및 COS 양이 증가하여 H₂S와 COS 선택도 증가로 인한 원소 황 선택도 감소가 반응성 저하의 원인임을 알 수 있다. 또한 반응성 저하에 영향을 미치는 COS와 H₂S, 이 두 가지 부산물들 중 수분 함량이 증가됨에 따른 COS 선택도에 대한 증가율이 H₂S 선택도의 증가율보다 더 큰 것으로 보아 COS 생성이 H₂S 생성보다 원소 황 선택도에 더 큰 영향을 미쳐 반응성 저하에 영향이 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매를 적용한 SO₂ 환원반응에서 CO를 환원제로 이용하는 경우, 반응조건을 변화시킨 가운데 최적화를 위한 반응특성조사가 수행되었다. 최적의 반응조건으로 반응온도는 325 °C, 공간속도는 10000 cm³/g_{cat.} · h, [CO]/[SO₂] 몰비는 2.0이었다. 이 때 가장 높은 반응성으로 SO₂ 전환율이 약 99% 이상이었으며, 원소 황 선택도는 약 95% 이상이었다. 이러한 최적의 조건을 얻은 후 수분에 대한 영향이 조사되었다. 수분 함량이 증가될수록 SO₂ 전환율 또는 원소 황에 대한 선택도가 감소되어 반응성이 저하됨을 알 수 있었다. 수분 함량이 2.0 vol%인 경우 반응조건을 변화시킨 가운데 반응특성이 조사된 결과, 340 °C의 온도와 2.0의 [CO]/[SO₂] 몰

비에서 SO₂ 전환율은 약 90%, 원소 황 선택도는 약 87%였다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 국가지정연구실사업으로 수행된 연구임(No. M1040000331-06J0000-33110).

참 고 문 헌

1. R. Lepose, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 910 (1940).
2. T. F. Dumani and W. E. Bradley, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 329 (1944).
3. S. E. Khalafalla and L. A. Haas, *J. Catal.*, **24**, 121 (1972).
4. V. C. Okay and W. L. Short, *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **12**, 291 (1973).
5. J. Happel, A. L. Leon, M. A. Hnatow, and L. Bajars, *Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev.*, **16**, 150 (1977).
6. J. G. I. Bazes, L. S. Caretto, and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev.*, **14**, 264 (1975).
7. J. Salis and D. Berk, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1951 (1988).
8. D. J. Mulligan and D. Berk, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 926 (1989).
9. B. S. Kim, J. D. Lee, N. K. Park, S. O. Ryu, T. J. Lee, and J. C. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 572 (2003).
10. G. B. Han, N.-K. Park, J. D. Lee, S. O. Ryu, and T. J. Lee, *Catal. Today*, **111**, 205 (2006).
11. G. B. Han, N.-K. Park, S. O. Ryu, and T. J. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 356 (2006).
12. B. S. Kim, J. D. Lee, N. K. Park, J. H. Jun, S. O. Ryu, T. J. Lee, and J. C. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 139 (2004).