

ZrO₂ 촉매 상에서의 CO를 이용한 SO₂ 환원반응 특성 조사

한기보, 박노국, 윤석훈, 이태진*
 영남대학교, 디스플레이화학공학부, 국가지정연구소
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

**Investigation of Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide with Carbon Monoxide over
 Zirconium Dioxide Catalyst**

Gi Bo Han, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

화석원료가 고갈되어감에 따라 자원개발과 더불어 환경오염의 문제점이 심각하게 대두되어 가는 현대사회에서 가장 효율적이면서도 청정한 에너지 공급방식에 관한 연구가 이루어지고 있다. 청정에너지로서 태양 에너지, 수력 에너지, 파력 에너지, 풍력 에너지, 수소 에너지 등이 거론되고 있으나 효율성 면에서 현재의 에너지 수급량에 미치지 못해 본격적인 이용을 위한 사업화가 미루어지고 있다. 석탄가스화복합발전 (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) 시스템은 비폐재화와 풍부한 매장량의 장점을 지니고 있는 석탄의 가스화를 통하여 다용도 그리고 고효율의 에너지를 생산할 수 있다. 또한 부산물로 생성되는 다양한 황화합물들 (H₂S, COS 등)을 제거할 수 있는 환경친화형 에너지 플랜트로서 각광받고 있다[1]. IGCC 시스템에서 발생하는 부산물인 SO₂는 인체에 유해할 뿐만 아니라 산성비를 생성할 수 있는 원인으로 제거되어야 할 대상 중의 하나이다. 최근 환경규제 강화로 인해 SO₂ 처리에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. SO₂ 처리공정으로는 주로 아민류 용액 등을 이용한 습식과 촉매 상에서의 기상반응으로 처리할 수 있는 건식방식으로 분류된다. 상용화되어 있는 습식처리공정은 넓은 설치면적이 필요하며 SO₂ 처리과정 후 생기는 폐수처리와 같은 단점을 지니고 있어 건식처리공정에 관한 필요성이 대두된다. SO₂를 제거할 수 있는 건식공정으로는 직접 황 회수 공정(Direct Sulfur Recovery Process, DSRP)이 있다. DSRP는 촉매 상에서 환원제를 이용하여 SO₂를 환원시켜 다양한 화합물 원료로 이용할 수 있는 원소 황으로 회수할 수 있는 공정이다 [2]. DSRP에서 이용될 수 있는 환원제로는 H₂, CO, carbon, CH₄ 등이 있으며, 적용되는 환원제의 종류에 따라 DSRP의 운전조건과 성능에 있어 차이가 있다.

본 연구에서는 DSRP에서 일어나는 SO₂ 환원반응에서 ZrO₂ 촉매 상에서 CO 환원제가 이용되었을 때 나타나는 반응특성을 살펴보았다.

실험과정

본 연구에 이용된 ZrO₂ 촉매는 원하는 Sn/Zr 몰비(0/1, 2/8, 3/5, 5/5, 2/1, 1/0)에 따라 침전법으로 제조되었다. 전구체인 ZrO(NO₃)₂·6H₂O를 적당한 양으로 증류수에 교반 하에 용해시킨다. 용해된 전구체 수용액에 암모니아수를 떨어뜨려 pH가 9 - 10의 조건을 만족될 때까지 침전물을 형성시킨다. 약 80 °C 온도에서 물중탕 한 후, 110 °C에서 12 h 동안 건조, 600 °C에서 4 h 동안 소성시켰다. 촉매는 분쇄하여 75 - 150 μm 크기로 선택적으로 선별되어 SO₂ 환원반응 실험에 이용되었다. SO₂ 환원반응에서 반응물로는 SO₂ (2 vol.%, N₂ balance)와 환원제로 이용된 CO가 주입되었다. 반응기는 석영이 재질인 고정층 반응기

가 이용되었다. 반응기에 0.5 g의 촉매를 충전시킨 후 10000 mL/g_{cat}·h의 공간속도와 2.0의 [환원제]/[SO₂] 몰비에 알맞은 유입기체를 통과시켜 반응 전·후의 SO₂ 및 기타생성물을 분석하여 나오는 결과인 SO₂ 전환율, 원소 황 수율로 SO₂ 반응특성을 살펴보았다. 반응물 및 생성물의 분석은 Hayesep Q와 Porapak T가 충전되어 직렬로 연결된 분리관과 TCD가 장착된 기체크로마토그래프를 이용하였다.

결과 및 고찰

(1) 반응온도의 영향

ZrO₂ 촉매 상에서 진행되는 CO에 의한 SO₂ 환원반응에서 온도에 대한 영향이 관찰되었다. Figure 1은 ZrO₂ 촉매가 적용된 SO₂ 환원반응에서 온도를 변화시켜 얻은 반응성 결과로서 시간에 따른 SO₂ 전환율, 원소 황 선택도, COS 선택도 및 원소 황 수율을 나타낸 것이다. 반응온도는 350 - 800 °C의 범위에서 변화되었으며, 공간속도와 [CO]/[SO₂] 몰비는 각각 10000 mL/g_{cat}·h 및 2.0으로 고정되었다. SO₂ 전환되는 반응이 시작되는 온도는 450 °C였다. 이 때 얻은 반응성은 SO₂ 전환율이 약 5.0%이상이었으며, 원소 황 선택도가 약 95%이상이었으며, 부산물인 COS는 거의 생성되지 않았다. 시간에 따른 반응성 결과를 살펴보면 반응이 시작된 이후, 약 40 min 후에 반응성이 일정하게 유지되었으며, 반응성이 안정화된 후 반응성에 대한 증감 현상은 나타나지 않았다. 반응성이 안정화 된 후의 결과들에 대하여 각각의 온도에 대한 반응성을 비교해보면, 반응온도가 상승될수록 SO₂ 전환율은 증가하는 경향을 나타내었다. 온도에 따라 SO₂ 전환율 변화에 비해 원소 황 및 COS 선택도는 거의 변화되지 않았으며, 이는 실제 연고자 하는 높은 원소 황 수율에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 SO₂ 전환율임을 알 수 있다.

(2) 공간속도의 영향

ZrO₂ 촉매를 적용한 DSRP에서 CO에 의한 SO₂ 환원반응에 미치는 공간속도의 영향이 조사되었다. 공간속도는 5000 - 20000 mL/g_{cat}·h의 범위에서 조절되었으며, 반응온도와 [CO]/[SO₂] 몰비는 각각 490 °C와 2.0으로 고정되었다. Figure 2는 공간속도가 ZrO₂ 촉매 상에서 진행되는 SO₂ 환원반응에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 공간속도가 10000 mL/g_{cat}·h 이하의 범위인 경우에는 공간속도가 감소될수록 촉매와 반응물 간의 접촉시간이 길어져서 SO₂ 전환율은 거의 100%에 도달되었다. 하지만 최적의 공간속도인 경우보다 반응물과 촉매 사이의 접촉시간이 너무 짧아서 생성된 원소 황이 생성되는 반응과 더불어 COS가 생성되는 부반응도 함께 향상되어 원소 황 선택도는 감소된다. 하지만 최적의 공간속도에 다다를수록 공간속도가 증가될수록 원소 황이 생성되는 반응은 증가되고 생성된 원소 황과 미반응물인 CO에 의해 COS가 생성되는 부반응은 감소된다. 공간속도가 최적보다 높은 10000 mL/g_{cat}·h 이상의 범위에서는 공간속도가 상대적으로 증가됨에 따라 촉매와 반응물간의 접촉시간이 짧아짐에 따라 반응성이 감소되어 SO₂ 전환율이 감소됨을 알 수 있다. 하지만 전환되는 SO₂ 중에서 COS로 전환되는 반응은 감소되는 반면, 원소 황이 생성되는 반응은 오히려 증가되어 원소 황 선택도는 증가되는 경향을 나타내었다. 따라서 최적 공간속도는 10000 mL/g_{cat}·h이었으며, 이 때 SO₂ 전환율은 약 100%에 도달하였으며, 원소 황 및 COS 선택도는 각각 약 86% 및 14%였다.

(다) [CO]/[SO₂] 몰비의 영향

ZrO₂ 촉매 상에서 진행되는 CO에 의한 SO₂ 환원반응에서 반응물 조성비인 [CO]/[SO₂] 몰비에 대한 영향을 살펴보았다. Figure 3은 [CO]/[SO₂] 몰비에 따른 SO₂ 환원반응의 결과로서 SO₂ 전환율, 원소 황 및 COS 선택도 등을 나타낸 것이다. 고정된 반응조건으로 반응온도는 600 °C였으며, 공간속도는 8000 mL/g_{cat}·h이었다. [CO]/[SO₂] 몰비는 1.0 - 4.0의 범위에서 변화되었다. [CO]/[SO₂] 몰비가 1.0에서 4.0으로 증가될수록 SO₂ 전환율이 약

47.3%에서 100%로 증가됨을 알 수 있다. 이는 $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 증가될수록 전환되고자 하는 한계반응물인 SO_2 농도에 비해 환원제인 CO가 높아질수록 SO_2 환원반응이 더욱 향상되어 SO_2 를 원소 황이나 COS로 전환시킬 수 있는 조건이 더욱 향상된 것으로 생각된다. $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 1.0에서 4.0으로 증가될수록 환원제인 CO가 한계반응물인 SO_2 보다 많아지게 되므로 생성되는 원소 황이 오히려 많아지는 여분의 CO와 다시 반응하게 되어 부산물인 COS 증가됨으로써 COS 선택도는 증가된다. 반면 $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 증가될수록 원소 황 선택도는 CO에 의한 SO_2 환원반응에서 생성된 원소 황이 여분의 CO와 다시 반응함으로써 COS로 전환되므로 원소 황 선택도는 감소하게 된다. $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 증가될수록 증가되는 SO_2 전환율과 COS 선택도와 감소되는 원소 황 선택도의 변화에서 비롯되는 원소 황 수율은 다음과 같은 경향을 가진다. $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 2.0인 경우를 기준으로 해서 2.0보다 낮은 경우에는 원소 황 선택도가 COS 선택도보다 상대적으로 높아서 $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 증가될수록 SO_2 전환율이 증가됨과 동시에 원소 황 수율이 증가되었다. 하지만 2.0 이상의 $[CO]/[SO_2]$ 몰비 영역에서는 $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 증가될수록 SO_2 전환율이 증가되더라도 COS 선택도가 원소 황 선택도보다 상대적으로 높기 때문에 오히려 원소 황 수율은 감소된다. 따라서 가장 높은 원소 황 수율을 지니는 $[CO]/[SO_2]$ 몰비는 2.0이었으며, 이는 이론적인 화학반응양론비와 일치하는 결과이다. 이 때 SO_2 전환율과 원소 황 및 COS 선택도는 각각 약 100%, 87.4% 및 12.6%였다.

결론

본 연구에서는 ZrO_2 촉매 상에서 진행되는 CO에 의한 SO_2 환원반응에 대한 반응경로를 조사해 보았다. 그 결과, Redox 반응기구에 해당하는 반응경로로 초기반응이 시작된 이후, COS 중간체 반응기구에 해당하는 반응경로로 진행됨을 알 수 있었으며, 그 경로는 다음과 같다.: 1) 환원제인 CO에 의한 SO_2 환원반응으로부터 Redox 반응기구에 의하여 격자산소의 이동으로 원소 황이 생성된다. 2) 생성된 원소 황은 초기 반응에 참여하지 CO와 반응하여 COS를 형성시킨다. 3) 생성된 COS는 중간체로서 반응물인 SO_2 와 함께 sulfate group으로 풍부한 Lewis 산점과 Brønsted 산점의 활성점을 지니고 있는 ZrO_2 상에서 흡착하여 반응한다. 이와 같은 반응경로는 초기 반응을 위한 Redox 반응기구과 주된 COS 중간체 반응기구가 동시에 적용된 반응경로로 진행됨으로써 부산물인 COS의 생성율이 감소됨과 동시에 높은 원소 황 수율을 얻을 수 있음으로 추측되었다.

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

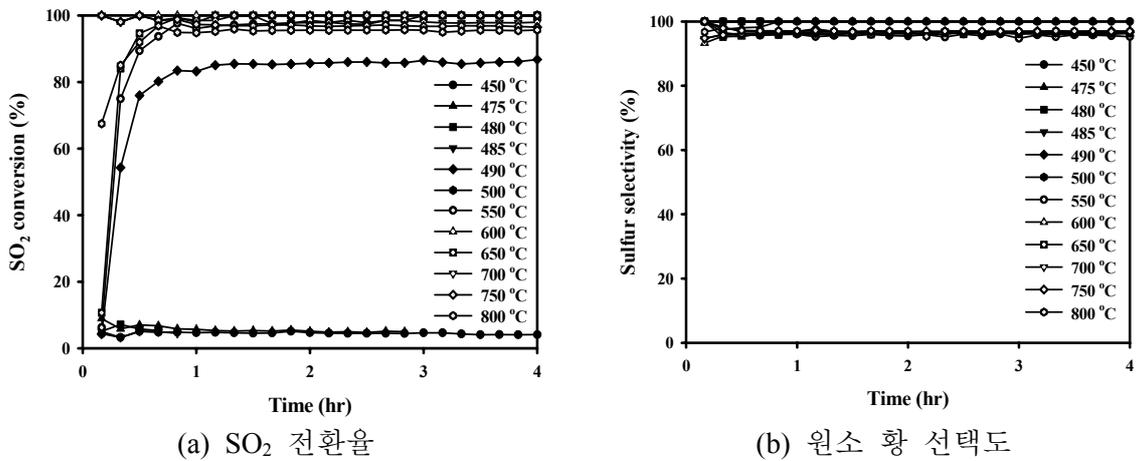


Figure 1. ZrO₂ 촉매 상에서의 CO에 의한 SO₂ 환원반응에 대한 온도의 영향.

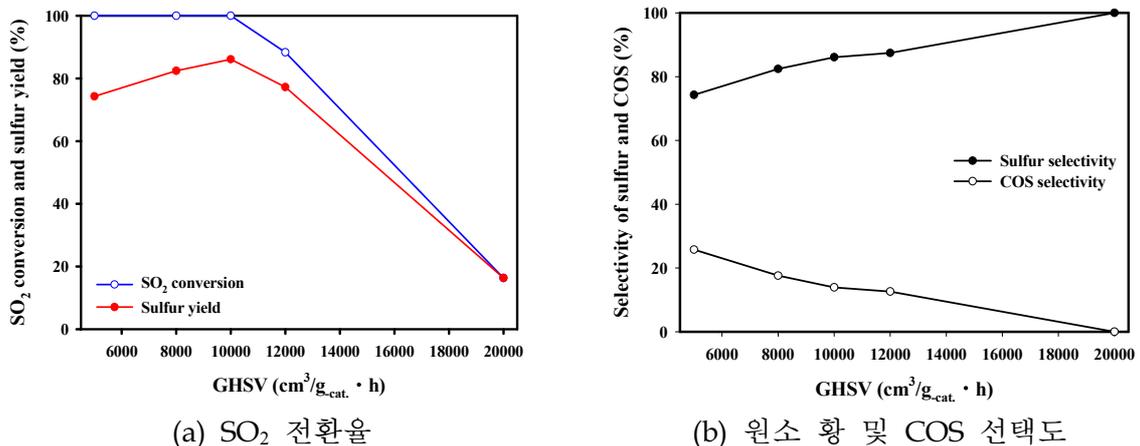


Figure 2. ZrO₂ 촉매 상에서의 CO에 의한 SO₂ 환원반응에 대한 공간속도의 영향.

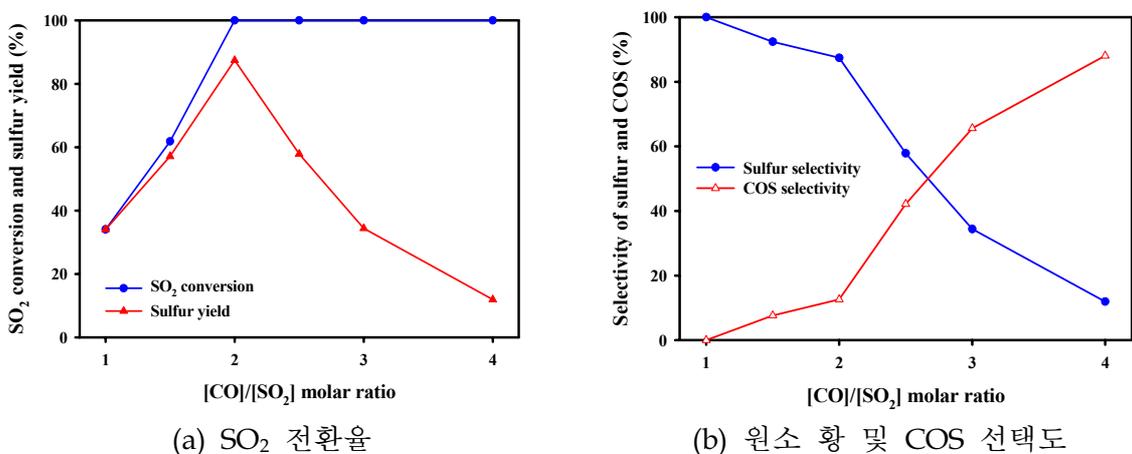


Figure 3. ZrO₂ 촉매 상에서의 CO에 의한 SO₂ 환원반응에 대한 [CO]/[SO₂] 몰비의 영향.