

## 석탄가스 정제를 위한 직접 황 회수 공정에서의 Sn-Zr 계 촉매의 성능 평가

한기보, 박노국, 류시옥, 이태진\*  
영남대학교

### Reactivity test of Sn-Zr based catalysts in direct sulfur recovery process for cleaning the coal gas

Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee\*  
Yeungnam University

#### 1. 서론

화석원료가 고갈되어감에 따라 자원개발과 더불어 환경오염의 문제점이 심각하게 대두되어 가는 현대사회에서 가장 효율적이면서도 청정한 에너지 공급방식에 관한 연구가 이루어지고 있다. 청정 에너지로서 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. 이러한 가운데 비폐쇄화와 풍부한 매장량의 장점을 지니고 있는 석탄을 이용한 석탄가스화복합발전 (Integrated gasification combined cycle, IGCC) 시스템에 대한 연구가 진행되고 있다. IGCC 시스템에서는 석탄의 가스화를 통하여 다용도 그리고 고효율의 에너지를 생산할 수 있다. 또한 부산물로 생성되는 다양한 황화합물들 ( $H_2S$ ,  $COS$  등)을 제거할 수 있는 환경친화형 에너지플랜트로서 각광받고 있다[1]. IGCC 시스템에서 발생하는 부산물인  $SO_2$ 는 인체에 유해할 뿐만 아니라 산성비를 생성할 수 있는 원인으로 제거되어야 할 대상 중의 하나이다.  $SO_2$ 를 제거할 수 있는 공정으로서 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process, DSRP)은 촉매 상에서 환원제를 이용하여  $SO_2$ 를 환원시켜 다양한 화합물 원료로 이용가능한 원소 황으로 회수할 수 있는 공정이다 [2].

본 연구에서는 DSRP에서 일어나는  $SO_2$  환원반응에 대하여 Sn-Zr계 촉매를 개발 및 제조하였으며,  $H_2$ 와  $CO$ 와 같은 다양한 환원제를 이용하였을 때 Sn-Zr 계 촉매 상에서 나타나는 환원반응특성을 조사하였다.

#### 2. 실험 및 방법

Sn-Zr계 촉매는 원하는 Sn/Zr 몰비(0/1, 2/8, 3/5, 5/5, 2/1, 1/0)에 따라 침전법 및 공침법으로 제조되었다. 전구체인  $SnCl_4 \cdot 4H_2O$ 와  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 각각의 Sn/Zr 비에 해당하는 양으로 증류수에 교반 하에 용해시킨다. 용해된 전구체 수용액에 암모니아수를 떨어뜨려 pH가 9-10의 조건을 만족시킬 때까지 공침물을 형성시킨다. 약 80 °C 온도에서 물중탕한 후, 110 °C에서 12시간동안 건조, 600 °C에서 4시간 동안 소성하였다. 입자크기가 75-150  $\mu m$ 가 되도록 분쇄된 후  $SO_2$  환원반응에 이용되었다.  $SO_2$  환원반응은 다음과 같이 이루어졌다.  $SO_2$  (2 vol.%,  $N_2$  balance)와 환원제로서 각각  $CO$ 와  $H_2$ 가 반응물로 이용되었다. 반응기는 석영이 재질인 고정층 반응기를 이용하였다. 반응기에 0.5 g의 촉매를 충전시킨 후 반응물을 통과시켜 반응 전·후의  $SO_2$  및 기타생성물을 분석하여 나오는 결과인  $SO_2$  전환율, 원소 황 수율로  $SO_2$  반응특성을 살펴보았다. 반응물 및 생성물의 분석은 Hayesep Q와 Porapak T가 충전되어 직렬로 연결된 분리관과 thermal conductivity detector가 장착된 gas chromatograph를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응특성

SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 CO를 환원제로 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응 실험이 수행되었다. 반응조건으로는 CO와 SO<sub>2</sub>를 화학반응양론비 ( $[CO]/[SO_2]$ )인 2.0으로 혼합하였으며, 공간속도(GHSV)는 10000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat.</sub>·h, 반응온도는 300 - 550 °C범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 그 결과로 반응온도에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율, 원소 황 수율 및 COS 수율을 Fig. 1에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 촉매상의 SO<sub>2</sub> 전환율이 증가하는 것으로 보아 반응성이 증가함을 알 수 있다. 생성물인 원소 황 또는 COS에 대한 수율을 살펴보면 원하는 생성물인 원소 황의 선택도도 증가함을 볼 수 있다. 반면 COS 선택도는 선정된 반응온도 구간에서 425 °C이하에서는 반응온도가 증가함에 따라 COS 수율이 증가하였으며 425 °C이상의 영역에서는 오히려 반응온도가 증가함에 따라 COS 선택도가 감소하는 경향을 나타내었다. 가장 반응성이 높은 온도는 550 °C였으며, 이 때 SO<sub>2</sub> 전환율이 44.5%, 원소 황 수율이 35.3 %였다.

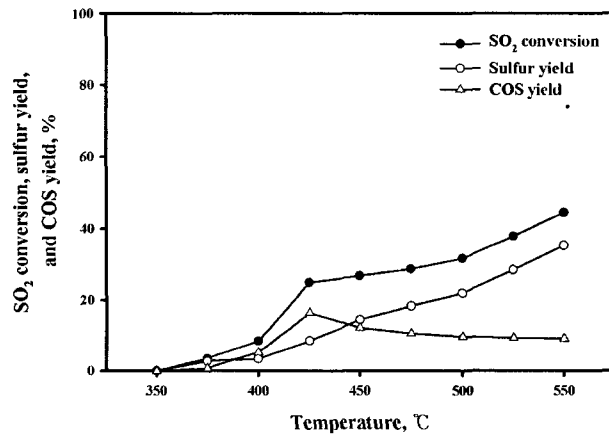


Fig. 1. SO<sub>2</sub> reduction by CO over SnO<sub>2</sub>.

#### 3-2. SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 H<sub>2</sub>에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응특성

SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 H<sub>2</sub>를 환원제로 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응 실험이 수행되었다. 반응조건으로는 CO와 SO<sub>2</sub>를 화학반응양론비 ( $[H_2]/[SO_2]$ )인 2.0으로 혼합하였으며, 공간속도(GHSV)는

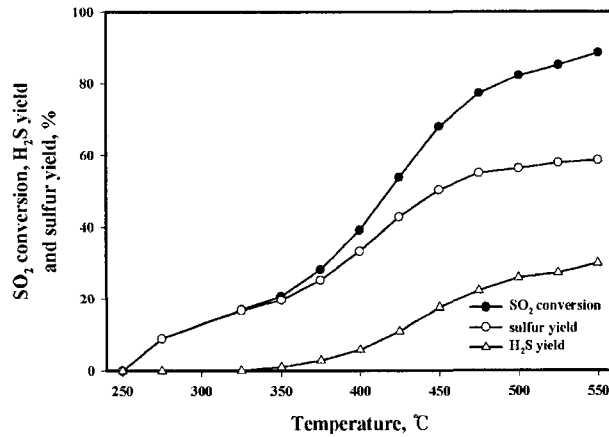


Fig. 2. SO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub> over SnO<sub>2</sub>.

10000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>·h, 반응온도는 300 - 550 °C 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 H<sub>2</sub>에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응 결과를 반응온도에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율, 원소 황 수율 및 H<sub>2</sub>S 수율로서 Fig. 2에 나타내었다. H<sub>2</sub>를 환원제로 이용한 경우, 반응온도가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 전환율이 증가하는 것으로 보아 반응성 또한 증가함을 알 수 있다. 하지만 SO<sub>2</sub> 전환율에 비해 원소 황 수율도 증가하지만 동시에 부산물인 H<sub>2</sub>S의 수율도 증가함을 볼 수 있다. CO를 환원제로 이용한 경우와 비슷한 550 °C에서 가장 높은 반응성을 얻을 수 있었으며, SO<sub>2</sub> 전환율이 96.3%, 원소 황 수율은 58.6%였다.

### 3-3. ZrO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응특성

ZrO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 CO를 환원제로 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응 실험이 수행되었다. 반응물인 CO와 SO<sub>2</sub>를 화학반응양론비 ([CO]/[SO<sub>2</sub>])인 2.0으로 혼합시켜 반응에 참여시켰으며, 공간속도 (GHSV)는 10000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>·h, 반응온도는 300 - 800 °C 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 그 결과로 반응온도에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율, 원소 황 수율 및 COS 수율을 Fig. 3에 나타내었다. SnO<sub>2</sub> 촉매의 경우와는 달리 450 °C이하의 낮은 온도영역에서는 반응성이 거의 없었으며 450 °C부터 반응이 진행되기 시작하여 490 °C이상의 온도영역에서는 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 95% 이상, 원소 황 수율이 약 90% 이상으로 높은 반응성을 나타내었다. 또한 COS에 대한 수율 또한 낮음을 알 수 있었다. 가장 반응성이 높은 온도는 600 °C였으며 이 때 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 96%에 도달하였다.

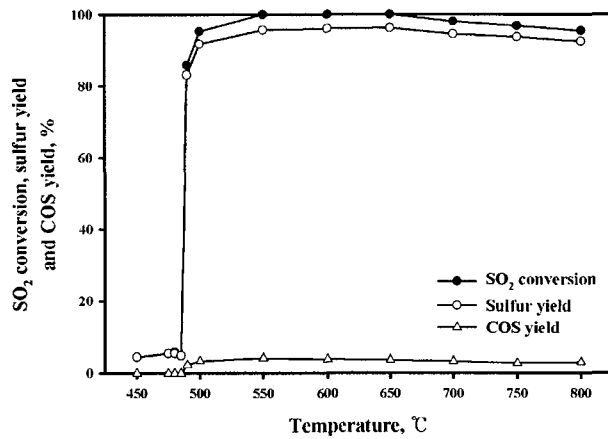


Fig. 3. SO<sub>2</sub> reduction by CO over ZrO<sub>2</sub>.

#### 3-4. ZrO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 H<sub>2</sub>에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응특성

ZrO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 H<sub>2</sub>를 환원제로 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응 실험이 수행되었다. 반응물인 H<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>를 화학반응양론비 ([H<sub>2</sub>]/[SO<sub>2</sub>])인 2.0으로 혼합시켜 반응에 참여시켰으며, 공간속도 (GHSV)는 10000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>·h, 반응온도는 250 - 575 °C 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 H<sub>2</sub>에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응 결과를 Fig 4.에 나타내었다. H<sub>2</sub>를 환원제로 이용한 경우, 환원제가 CO 인 경우와는 달리 525 °C 이하의 온도영역에서는 거의 반응성이 없었다. 또한 550 °C 이상의 온도 영역에서는 환원제가 CO인 경우보다 매우 낮은 반응성을 얻을 수 있었는데 575 °C일 때 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 18.4%, 원소 황 수율이 약 17.9%였다.

#### 3-5. SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응특성

SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) 촉매를 이용한 가운데 CO를 환원제로 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응 특성을 살펴보았다. 반응조건으로는 CO와 SO<sub>2</sub>를 화학반응양론비 ([CO]/[SO<sub>2</sub>])인 2.0으로 혼합하였

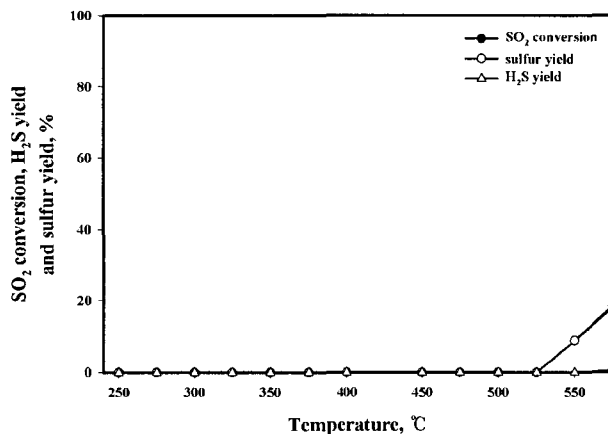


Fig. 4. SO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub> over ZrO<sub>2</sub>.

으며, 공간속도 (GHSV)는 10000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>·h, 반응온도는 275 - 550 °C 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 그 결과로 반응온도에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율, 원소 황 수율 및 COS 수율을 Fig. 5에 나타내었다. SnO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> 촉매의 경우와는 달리 낮은 온도영역에서도 높은 반응성을 확인할 수 있었으며, 반응온도에 따른 반응성의 경향을 살펴보면 최적의 반응온도가 325 °C

임을 알 수 있다. 325 °C 이하의 온도영역에서는 반응온도가 증가할수록 반응성이 감소되며 이는 낮은 반응온도에서는 부산물 COS가 더욱 많이 생성되어 원소 황에 대한 선택도가 낮기 때문인 것을 알 수 있다. 325 °C 이상의 온도영역에서는 반응온도가 증가할수록 반응성이 감소되어 SO<sub>2</sub> 전환율이 낮아짐을 알 수 있다.

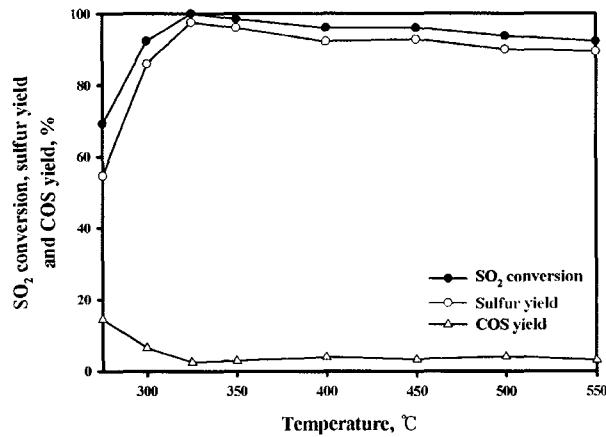


Fig. 5. SO<sub>2</sub> reduction by CO over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1).

3-6. SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 H<sub>2</sub>에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응특성  
 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) 촉매를 이용한 가운데 CO를 환원제로 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응 특성을 살펴보았다. 반응조건으로는 H<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>를 화학반응양론비 ([H<sub>2</sub>]/[SO<sub>2</sub>])인 2.0으로 혼합하였으며, 공간속도 (GHSV)는 10000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>·h, 반응온도는 275 - 550 °C범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 환원제가 H<sub>2</sub>인 경우 SO<sub>2</sub> 환원반응특성의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 환원제가 CO인 경우와는 달리 반응온도가 증가함에 따라 반응성 또한 증가되어 550 °C의 반응온도에서 가장 높은 SO<sub>2</sub> 전환율인 약 95.4%를 얻었다. 하지만 선택도 면에서 온도가 증가함에 따라서 450 °C 이상에서는 원소 황에 대한 선택도보다 부산물인 H<sub>2</sub>S에 대한 선택도가 급격하게 증가하여 원소 황 수율은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 원소 황 수율면에서 최적의 반응온도는 450 °C였으며 이 때 원소 황 수율은 약 55.7 %였다.

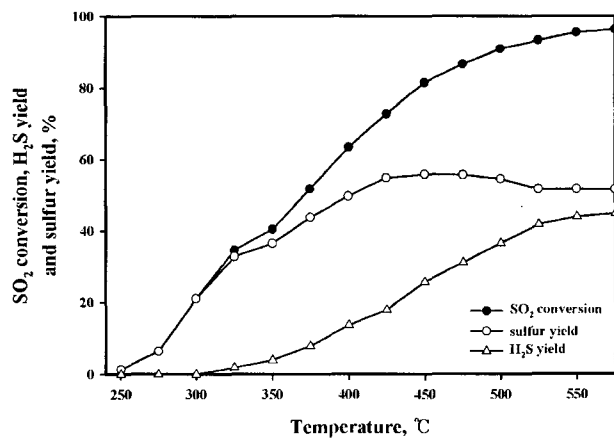


Fig. 6. SO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub> over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1).

#### 4. 결론

SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 각각 CO와 H<sub>2</sub>의 환원제를 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응에 대한 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 SO<sub>2</sub> 환원반응 결과, 550 °C의 반응온도에서 환원제가 CO인 경우 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 44.5 %, 원소 황 수율이 약 35.3 %였으며, H<sub>2</sub>의 경우 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 96.3 %, 원소 황 수율이 약 58.6 %였다. 따라서 환원제가 H<sub>2</sub>일 때 CO보다 더 높은 반응성을 얻었으며, 이는 SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서 SO<sub>2</sub> 환원반응에 적합한 환원제는 H<sub>2</sub>임을 알 수 있다. 환원제의 종류에 따른 SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 SO<sub>2</sub> 환원반응을 비교해 보면 환원제가 CO보다 H<sub>2</sub>일 경우 반응성이 더욱 높다는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 SnO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 SO<sub>2</sub> 환원반응에서는 H<sub>2</sub> 환원제가 유리함을 알 수 있다.

2. ZrO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 환원제의 종류에 따른 SO<sub>2</sub> 환원반응이 수행된 결과, 환원제가 CO인 경우에는 490 °C 이상의 높은 반응온도에서 SO<sub>2</sub> 환원반응이 진행됨을 알 수 있었으며 최적의 반응온도는 600 °C였으며, 그 결과로서는 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 96 %였다. 반면 환원제가 H<sub>2</sub>인 경우에는 525 °C 이하의 온도영역에서는 SO<sub>2</sub> 환원반응이 전혀 일어나지 않았음을 알 수 있으며, 550 °C 이상의 온도영역에서는 SO<sub>2</sub> 전환율이 18.4%, 원소 황 수율이 약 17.9 %로 낮은 반응성의 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 ZrO<sub>2</sub> 촉매의 경우에는 환원제로서 H<sub>2</sub>보다 CO가 더 유리하다고 할 수 있다.

3. SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) 촉매 상에서의 각각 CO와 H<sub>2</sub>의 환원제를 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응 특성 연구결과는 다음과 같다. CO를 환원제로 이용한 경우, 최적의 반응온도는 325 °C였으며 이 때 SO<sub>2</sub> 전환율은 약 100 %, 원소 황 수율은 약 97.6 %로 높은 반응성을 얻을 수 있었다. H<sub>2</sub>인 경우에는 전반적으로 CO인 경우보다 낮은 반응성을 얻을 수 있었으며, 최적의 반응온도는 450 °C로서 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 95.4 %, 원소 황 수율이 약 55.7 %의 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 환원제의 종류에 따른 SO<sub>2</sub> 환원반응의 특성을 비교해 보면 환원제가 CO일 경우가 H<sub>2</sub>인 경우보다 더 높은 반응성을 얻었다. 또한 CO를 환원제로 이용한 경우, 보다 낮은 반응온도에서 최적의 반응이 이루어졌음을 알 수 있다.

위 결과들을 종합해 보면 SO<sub>2</sub> 환원반응은 Sn-Zr 계 촉매를 사용한 경우, 낮은 온도에서 높은 반응성을 얻을 수 있었다. 또한 H<sub>2</sub>보다 CO를 환원제로 사용한 경우 더욱 높은 반응성을 얻을 수 있었다. 이는 H<sub>2</sub>보다 CO 함유량이 더 높은 석탄모사가스가 SO<sub>2</sub> 환원반응의 환원제로 이용되는 DSRP에서 Sn-Zr 촉매의 적용가능성이 높다고 할 수 있다.

#### 5. 참고문헌

1. 이인철; 진경태; 손재익. 미국의 청정석탄 활용기술현황, 제3회 신·재생 에너지기술 개발 및 동향에 관한 세미나, 1998, 12-1.
2. Portzer, J. W.; Dainle, A. S.; Gangwal, S. K. Hot Gas Desulfurization with Sulfur Recovery, In Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power and Environmental Systems 97 Conference July, 1994. 22.