

## SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매 상에서의 석탄모사가스를 환원제로 이용한 SO<sub>2</sub> 저감에 관한 연구

한기보, 전진혁, 박노국, 이종대, 류시옥, 이태진  
영남대학교

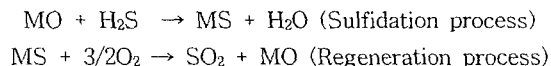
### A Study on the Reduction of Sulfur Dioxide Using Coal Gas as a Reductant over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts

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

#### 1. 서론

국제적인 에너지 문제를 해결하기 위하여 태양력, 풍력, 수소, 조력, 파력 등을 이용하는 다양한 대체 에너지기술이 연구되고 있다. 이들 신재생에너지(Renewable)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 고려되고 있다. 석탄을 에너지원으로 이용할 수 있는 여러 가지 방법 가운데, 석탄가스화복합발전(Integrated gasification combined cycle)시스템은 석탄을 가스로 전환하여 에너지원으로서 이용하는 차세대 신 발전기술이다. 석탄을 청정한 에너지로 사용하기 위해서는 가스화로부터 배출되는 연료가스의 정제가 필수적이다. 석탄을 고온/고압에서 가스로 전환할 경우, 석탄에 다량 함유되어 있는 황성분이 유독한 황화합물(H<sub>2</sub>S, COS 등)로 배출되는데, 이들 가스는 인체에 유독할 뿐만 아니라 공정상의 설비를 부식시킬 수 있으며, 가스터어빈에서 연소되어 SO<sub>2</sub>로 배출될 경우 산성비를 유발할 수 있다.

본 연구에서는 고온가스 정제를 위하여 고온건식탈황공정을 연구하였다. 고온건식 탈황공정은 2차오염물(폐수 및 고형폐기물 등)의 처리와 넓은 설치면적이 요구되는 습식탈황공정의 단점을 보완할 수 있는데, 금속산화물 탈황제를 이용하여 다음과 같은 황화와 재생의 두 가지 과정으로 황화합물(H<sub>2</sub>S)을 제거할 수 있다.



고온건식탈황공정의 두 과정 중, 재생과정에서 생성되는 SO<sub>2</sub>를 대기 중에 직접배출하면 산성비를 유발할 뿐만 아니라, 토양의 산성화와 같은 치명적인 토양오염을 일으키게 된다. SO<sub>2</sub>를 안정한 물질로 전환하여 재사용할 수 있도록 개발된 공정이 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process)이다. 이 공정은 환원성 가스를 이용하여 촉매 상에서 SO<sub>2</sub> 환원반응으로 직접 원소 황으로 전환시켜 회수할 수 있는 촉매기술을 이용한 SO<sub>2</sub> 처리 기술이다[1]. 촉매를 이용한 SO<sub>2</sub> 환원반응에서는 C, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO 와 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(H<sub>2</sub>와 CO)를 정제하여 환원제로 사용하는 것

이 유리할 것으로 제안되고 있다. 그러나 석탄가스화로부터 얻어진 혼합가스에는 환원성가스 이외에 소량의 CO<sub>2</sub>와 수분이 함유되어 있는데, 이들 성분들은 SO<sub>2</sub> 환원반응에서 환원제의 환원력을 저하시킬 뿐만 아니라 촉매의 비활성화에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [2]. 따라서 본 연구에서는 DSRP 공정에 정제된 석탄가스를 환원제로 사용할 수 있도록 새로운 조성의 촉매(SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>)를 제조하였으며, 이 촉매의 SO<sub>2</sub> 환원반응특성을 조사하였다.

## 2. 실험 및 방법

SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 제조하기 위하여 전구체로 tin chloride pentahydrate(SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Aldrich)와 zirconyl nitrate hydrate(ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)를 사용하였다. 전구체를 원하는 Sn/Zr 몰비(= 0/1, 2/8, 3/5, 5/5, 2/1, 1/0)로 혼합한 후 공침하여 제조되었으며, 다음과 같은 순서로 제조하였다. 원하는 몰비로 정량적으로 혼합된 전구체를 각각 증류수에 용해시킨 후, 암모니아수로 pH가 10이 되도록 적정하여 공침시켰다. 공침된 침전물을 80 °C에서 물중탕하여 수분을 증발시키고, 110 °C에서 24 h 동안 건조하였으며, 600 °C에서 4 h 동안 소성시켰다. XRD(x-ray diffraction : Rigaku, D/Max-2500), TEM(transmission electron microscopy : Hitachi, H-7600)등을 이용하여 촉매의 조성 및 결정상태 그리고 입자형태 등이 분석되었다. 제조된 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매는 분쇄한 후, 75-150 μm 입자크기로 체 분리하여 반응성 실험에 사용되었다. 반응기는 석영재질의 내경 1/2 inch인 관형반응기를 사용하였으며, 반응기 중심부분에 촉매를 약 0.5 g정도 충전하였다. 반응실험조건은 반응온도를 300 ~ 550 °C, 공간속도를 5000 ~ 30000 cm<sup>3</sup>/g·cat·h 범위에서 변화시켜 각각의 촉매에 대하여 반응성 실험을 수행하였다. 반응물인 SO<sub>2</sub>와 환원제의 몰비([환원제]/[SO<sub>2</sub>])는 1.0~3.0의 범위에서 조절되었으며, 환원제로 CO와 석탄모사가스(H<sub>2</sub>와 CO 포함)를 사용하였다. 또한, 석탄가스화복합발전시스템에서 발생하는 가스조성 중에는 소량의 수분이 함유되어 있는데 이렇게 포함되어 있는 수분이 반응특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수분의 함량은 2.0 ~ 6.0 vol% 범위로 변화시켰으며, 이 때 수분은 saturator의 온도를 조절하여 공급하였다. 촉매의 반응성은 SO<sub>2</sub> 환원반응실험동안 반응기 출구에서 검출된 반응물과 생성물의 농도로부터 전환율과 선택도 그리고 원소 황 수율을 계산하여 평가되었다. 반응기 출구의 기체조성은 TCD(thermal conductivity detector) 검출기가 장착된 기체크로마토그래피(G.C.; Shimadzu 8A)로 분석하였는데, 분리관한 CS<sub>2</sub>, COS, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 등의 검출이 가능한 직경이 1/8 inch이며 Hysep Q(8ft)와 Porapak T(2ft)가 직렬로 연결된 것이 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매의 물리화학적 특성변화

공침법으로 제조한 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 XRD로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과를 JCPDS card로 해석한 결과, SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매가 SnO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>로 구성되어 있으며 복합 금속산화물로 합성된 것은 아님을 확인할 수 있었다. SnO<sub>2</sub>(Sn/Zr=1/0)와 ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=0/1)를 개별적으로 제조한 촉매의 XRD 분석결과에서 얻어진 피크 패턴과 비교한 경우에도 SnO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>가 분리되어 결정화되었음을 알 수 있었다. 또한 Sn/Zr 몰비를 변화시켜 제조한 촉매의 경우, SnO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 혼합몰비에 따라 피크세기가 변하였다. 한편, 반응 전과 반응 후에 전체적인 XRD 피크의 세기와 패턴을 비교하였는데, 특별한 변화를 관찰할 수 없었다. 이와 같은 결과로서 반응 전/후에 촉매의 비활성화가 쉽게 일어나지 않음을 예측할 수 있었다. SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매의 반응 전/후의 형상을 관찰하기 위하여 TEM으로 분석하였다. 비교적 반응성이 높은 것으로 나타난 Sn/Zr=2/1인 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매에 대한 TEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1)촉매의 단결정입자의 크기는 5~20 nm 정도였는데, 반응 후에도 입자크기의 변화는 관찰되지 않았다. XRD분석결과와 마찬가지로 TEM분석에서도 소결에 의한 비활성화는 관찰되지 않았다.

### 3-2 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매의 SO<sub>2</sub> 환원반응성

CO 및 석탄모사가스에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응에서 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 적용하여 실험을 수행하였다. CO를 환원제로 사용한 SO<sub>2</sub> 환원실험에서 순수한 SnO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 촉매로 사용하고 공간속도를 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h, 반응물몰비([CO]/[SO<sub>2</sub>])를 2.0으로 고정하여 반응온도를 300~550 °C 범위에서 변화시켜 반응실험을 수행한 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. SnO<sub>2</sub>을 촉매로 사용한 경우, 350 °C에서 반응이 시작되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 전환율 및 원소 황 수율도 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 ZrO<sub>2</sub>을 촉매로 사용한 경우, 반응시작온도는 490 °C 정도였으며, 반응온도가 550 °C 정도에서 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 100%, 원소 황 수율이 약 92% 정도로 높게 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 SnO<sub>2</sub>의 낮은 온도에서의 반응성과 ZrO<sub>2</sub>의 높은 반응성이라는 두 가지 장점을 동시에 얻기 위하여 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 공침법으로 제조하여 반응성을 조사하였다.

Sn/Zr 몰비(= 2/8, 3/5, 5/5, 2/1)를 변화시켜 제조된 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매는 공간속도를 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h, 반응물몰비([CO]/[SO<sub>2</sub>])를 2.0으로 고정하여 반응온도만 300~550 °C의 범위에서 변화시켜 SO<sub>2</sub> 환원반응을 수행하였다. Fig. 5에 나타난 것과 같이, 300 °C에서 반응이 시작되었으며 반응성도 높았는데, Sn/Zr 몰비가 클수록 반응성이 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Sn/Zr=2/1) 촉매의 반응성이 가장 높은 것으로 나타났는데, 325 °C에서 약 100%의 SO<sub>2</sub> 전환율과 97.6%의 원소 황 수율이 얻어졌다. 이 촉매에 대하여 공간속도를 변화시켜 반응성을 조사하였는데, Fig. 6에 나타난 것과 같이 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h에서 가장 좋은 반응성을 나타내었다. 이상의 결과에서 얻어진 변수들의 최적조건에서 반응물조성비([CO]/[SO<sub>2</sub>])를 변화시켜 반응실험을 수행하였다. Fig. 7에 나타난 것과 같이 화학양론비인 2.0에서 SO<sub>2</sub> 전환율 100%, 원소 황 수율 97.6%로서 가장 높은 반응성을 나타내었다. [CO]/[SO<sub>2</sub>] 비가 2.0보다 낮은 경우에는 환원대상인 SO<sub>2</sub>보다 환원제(CO)의 양이 적기 때문에 환원정도가 낮아져 SO<sub>2</sub> 전환율이 감소되었으며, 2.0보다 클 경우에는 환원정도가 높아져 부산물(COS)의 양이 증가됨과 동시에 원소 황 수율도 감소되었다.

환원제로 수분이 함유된 석탄모사가스를 사용하여 SO<sub>2</sub> 환원반응을 수행하였다. 앞서 기술한 실험과정에서 가장 반응성이 우수하였던 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) 촉매를 사용하고, 모사가스 중의 수분을 2 vol%, 공간속도를 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h, 반응물몰비([CO+H<sub>2</sub>]/[SO<sub>2</sub>])를 2.5로 고정하여 반응온도를 300~550 °C의 범위에서 50 °C 간격으로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 8은 수분이 함유된 석탄모사가스를 이용하여 반응온도변화에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율을 나타낸 것이다. 325 °C의 반응온도에서 반응성이 가장 높은 것으로 나타났는데, 이 때 SO<sub>2</sub> 전환율은 98.2%, 원소 황 수율은 78% 정도였다.

공간속도에 대한 영향을 조사하기 위하여 반응온도를 325 °C로 고정하고 다른 반응조건은 동일하게 유지한 상태에서 공간속도를 5000~30000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h의 범위로 변화시켜 실험을 수행하였다. 공간속도에 대한 실험결과는 Fig. 9에 나타난 것과 같이 공간속도 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h 정도에서 최대 반응성을 나타내었는데, SO<sub>2</sub> 전환율은 약 98.2%, 원소 황 수율은 약 78% 정도였다. 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h 이하의 공간속도에서는 SO<sub>2</sub> 전환율은 높으나 H<sub>2</sub>S나 COS와 같은 부산물의 생성에 의한 원소 황 선택도의 감소, 그리고 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h 이상에서는 촉매와 반응물들간의 접촉시간이 짧아져 SO<sub>2</sub> 전환율이 감소되었다.

Fig. 10은 반응물조성비 변화에 대한 SO<sub>2</sub> 전환율 및 원소 황 수율을 나타낸 것이다. [H<sub>2</sub>+CO]/[SO<sub>2</sub>] 비가 2.5일 때 반응성이 가장 높았으며, 환원제로 CO만 이용하였을 때보다 H<sub>2</sub>와 CO가 포함된 혼합가스를 이용할 경우에 더 많은 환원제의 양이 필요하였다. 이와 같은 결과는 석탄모사가스를 이용할 경우, 수분과 CO<sub>2</sub>에 의해서 환원제의 환원력이 떨어지기 때문인 것으로 판단된다. SO<sub>2</sub> 환원 반응에서 수분의 영향을 조사하였는데, 반응온도를 325 °C, 공간속도를 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat·h, 반응물 조성비([H<sub>2</sub>+CO]/[SO<sub>2</sub>])를 2.5로 고정하고 석탄모

사가스중의 수분함량을 2.0~6.0 vol%의 범위로 변화시켜 실험을 수행하였다. 그 결과, Fig. 11에 나타낸 것과 같이 수분함량이 증가할수록 SO<sub>2</sub> 전환율 및 원소 황 수율이 동시에 감소됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 고온건식 탈황공정에서 배출되는 SO<sub>2</sub>를 효율적으로 제거하기 위하여 직접 황 회수공정을 선택하였으며, 이 공정기술에 적합한 촉매를 개발하기 위하여 SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. 또한 이들 촉매의 SO<sub>2</sub>환원특성을 반응온도, 공간속도, 반응물의 조성비, 환원제의 종류와 환원제에 함유된 수분의 함량 등을 변화시켜 조사하였다. 특히, 촉매의 주 성분인 Sn과 Zr의 몰비를 변화시켜 DSRP 공정에 대한 적합 여부를 평가하였다. 각각의 반응실험변수들을 변화시켜 실험을 수행한 결과, SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1)촉매의 반응성이 가장 높은 것으로 나타났으며, 환원제로 CO를 사용한 경우에는 325 °C, 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat.·h, [CO]/[SO<sub>2</sub>]=2.0의 반응조건에서 약 100%의 SO<sub>2</sub> 전환율과 97.8%의 원소 황 수율을 얻을 수 있었다. 또한 수분이 함유된 석탄모사가스를 환원제로 사용한 경우에는 325 °C, 10000 cm<sup>3</sup>/g-cat.·h, [H<sub>2</sub>+CO]/[SO<sub>2</sub>]=2.5의 반응조건에서 약 98 %정도의 SO<sub>2</sub> 전환율과 약 78%정도의 원소 황 수율을 얻을 수 있었다.

이상의 연구결과로부터 직접 황 회수용 촉매반응공정에 정제된 석탄모사가스를 환원제로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었으며, 이 공정에 적용 가능한 새로운 촉매를 개발할 수 있었다.

#### 6. 참고문헌

1. Portzer, J. W. and Gangwal, S. K.: "Slip Stream Testing of the Direct Sulfur Recovery Process", In Proceedings of the coal-Fired Power Systems 94 Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, 246-255, DOE/METC-94/1008(1994)
2. 김봉석, 이종대, 전진혁, 박노국, 이태진, 김재창: "직접 황 회수공정에서 Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>촉매를 이용한 반응특성 연구: H<sub>2</sub>O와 석탄가스의 영향", Vol. 42, No. 5, 139-143 (2004)

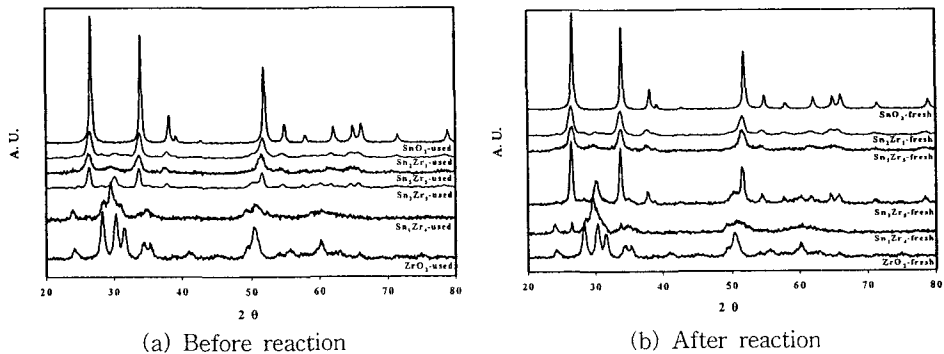
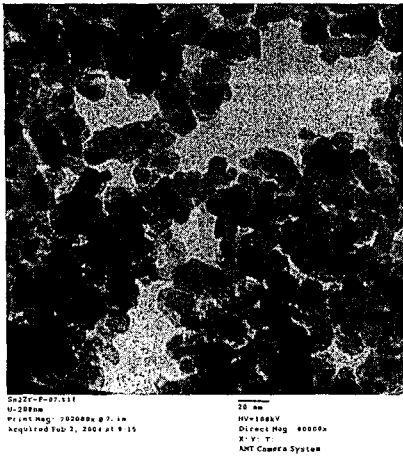
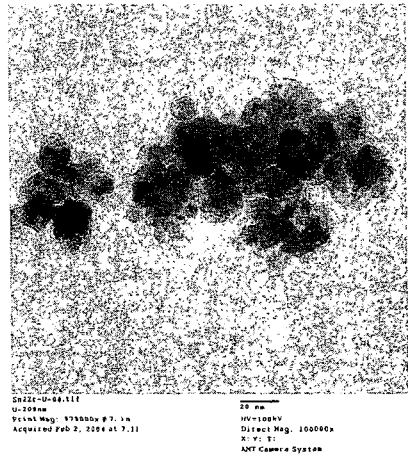


Fig. 1. XRD patterns of SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts



(a) Before reaction



(b) After reaction

Fig. 2. TEM images of SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst(Sn/Zr=2/1)

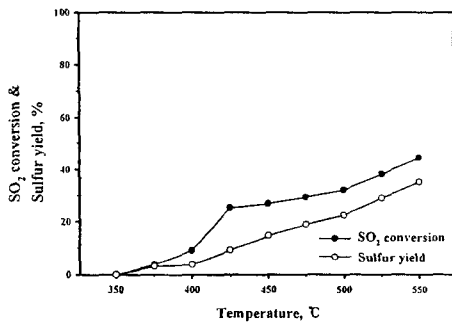


Fig. 3. The effect of temperature in SO<sub>2</sub> reaction using CO over SnO<sub>2</sub> catalyst

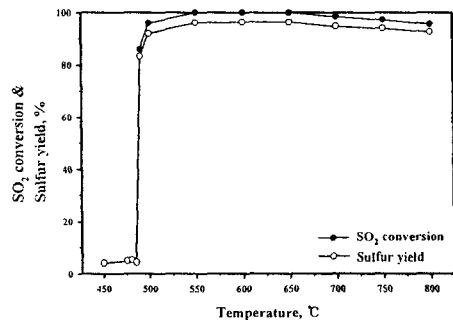
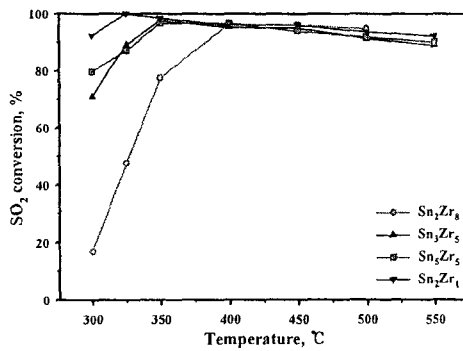
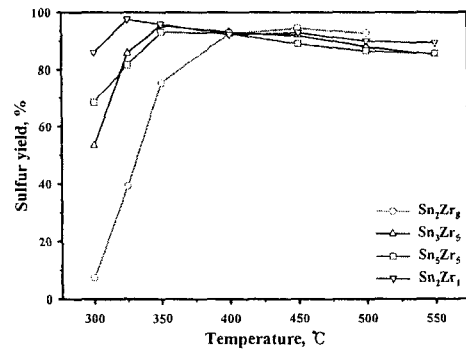


Fig. 4. The effect of temperature in SO<sub>2</sub> reaction using CO over ZrO<sub>2</sub> catalyst



(a) SO<sub>2</sub> conversion



(b) Sulfur yield

Fig. 5. The effect of temperature in SO<sub>2</sub> reduction using CO over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts

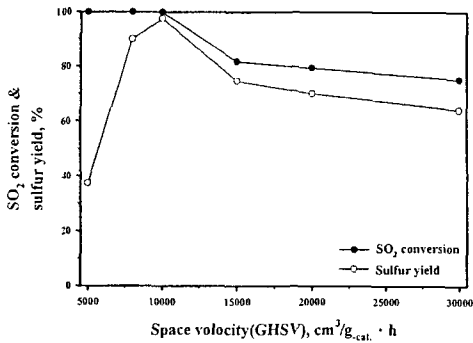


Fig. 6. The effect of space velocity in SO<sub>2</sub> reduction using CO over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst (Sn/Zr=2/1)

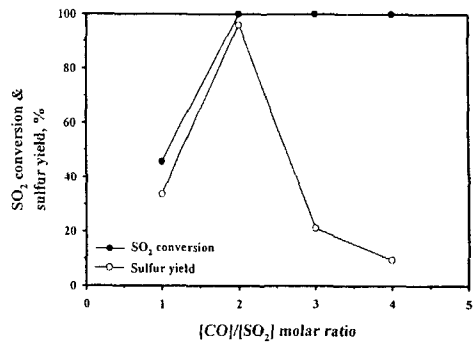


Fig. 7. The effect of [CO]/[SO<sub>2</sub>] in SO<sub>2</sub> reduction using CO over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst (Sn/Zr=2/1)

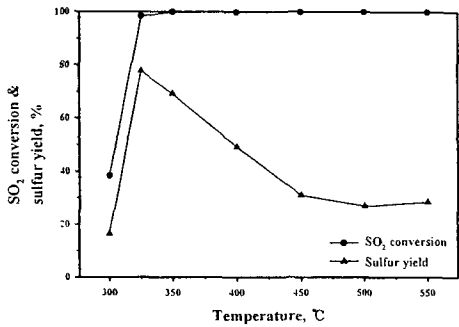


Fig. 8. The effect of space velocity in SO<sub>2</sub> reduction using mixed gas (H<sub>2</sub>+CO) over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst (Sn/Zr=2/1) with 2 Vol.% H<sub>2</sub>O

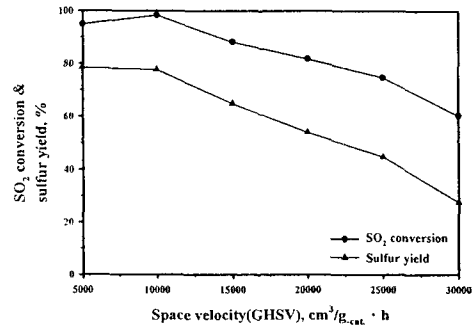


Fig. 9. The effect of space velocity in SO<sub>2</sub> reduction using mixed gas (H<sub>2</sub>+CO) over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst (Sn/Zr=2/1) with 2 Vol.% H<sub>2</sub>O

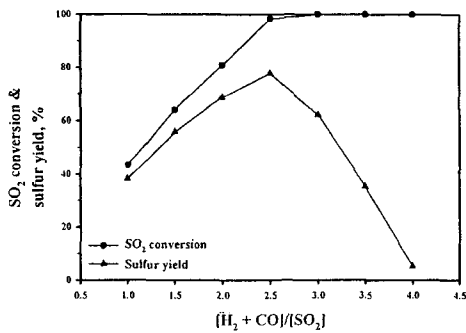


Fig. 10. The effect of [H<sub>2</sub>+CO]/[SO<sub>2</sub>] molar ratio in SO<sub>2</sub> reduction using mixed gas (H<sub>2</sub>+CO) over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst (Sn/Zr=2/1) with 2 Vol.% H<sub>2</sub>O

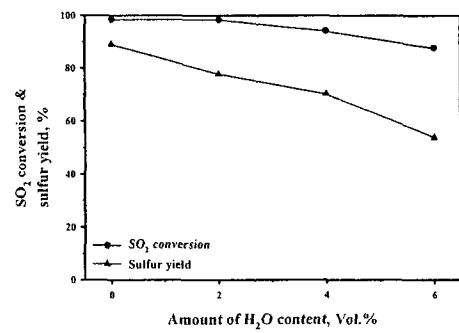


Fig. 11. The effect of the amount of H<sub>2</sub>O content in SO<sub>2</sub> reduction using mixed gas (H<sub>2</sub>+CO) over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst (Sn/Zr=2/1) with 2 Vol.% H<sub>2</sub>O