

## 고압조건에서 Sn-Zr계 촉매상에서 SO<sub>2</sub> 촉매환원 반응특성

박정윤\* · 박노국\*\* · 이태진\*<sup>†</sup> · 백점인\*\*\* · 류청걸\*\*\*

\*영남대학교, 디스플레이화학공학부  
712-749 경북 경산시 대동 214-1번지

\*\*영남대학교, 청정기술연구소  
712-749 경북 경산시 대동 214-1번지

\*\*\*한국전력공사 전력연구원  
305-380 대전광역시 유성구 문지동 103-16  
(2010년 2월 4일 접수, 2010년 3월 4일 채택)

## Reactivity of SO<sub>2</sub> Catalytic Reduction over Sn-Zr Based Catalyst under High Pressure Condition

Jung Yun Park\*, No-Kuk Park\*\*, Tae Jin Lee\*<sup>†</sup>, Jeom-In Baek\*\*\* and Chong Kul Ryu\*\*\*

\*School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, 214-1, Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea

\*\*Institute of Clean Technology, Yeungnam University, 214-1, Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea

\*\*\*Korea Electric Power Research Institute, 103-16, Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received 4 February 2010; accepted 4 March 2010)

### 요 약

본 연구에서는 고압조건에서 SO<sub>2</sub>를 원소 황으로 전환하기 위한 촉매환원반응이 수행되었다. SO<sub>2</sub> 환원을 위한 촉매로 Sn-Zr계 금속복합산화물 촉매를 사용하였으며, 환원제로 CO가 사용되었다. 촉매환원반응성을 조사하기 위하여 반응온도, 반응물의 몰비([CO]/[SO<sub>2</sub>]), 공간속도에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율 그리고 COS의 선택도를 상압조건과 20기압조건에서 비교되었다. 상압조건에서 SO<sub>2</sub> 전환율은 반응온도가 증가될수록 함께 증가되었으며, CO/SO<sub>2</sub> 몰비가 높을수록 증가되었다. 또한 SO<sub>2</sub> 전환율의 증가와 함께 COS의 선택도도 함께 증가되어, 원소 황 수율은 오히려 낮아졌다. 그러나 20 atm의 고압조건에서는 높은 SO<sub>2</sub> 전환율과 낮은 COS의 선택도가 얻어졌다. 이와 같은 결과는 높은 압력으로 인한 반응속도의 증가와 함께 생성된 원소 황이 응축되어 CO에 의한 COS 생성이 억제되었기 때문이라 판단된다. 이와 같은 결과로부터 SO<sub>2</sub> 촉매환원반응으로 높은 황 수율은 고압조건에서 더 유리하게 얻을 수 있다.

**Abstract** – The SO<sub>2</sub> catalytic reduction was carried out under the condition of high pressure in this study. Sn-Zr based oxide and CO were used as the catalyst and reducing agent for the reduction of SO<sub>2</sub> to element sulfur, respectively. In order to compare the reactivity with the pressure on the catalytic process, the reactivity tests were performed under the conditions of atmospheric pressure and 20 atm. SO<sub>2</sub> conversion, the element sulfur yield and COS selectivity were also compared with changing the reaction temperature, CO/SO<sub>2</sub> mole ratio and the space velocity(GHSV). SO<sub>2</sub> conversion increased with increasing temperature and CO/SO<sub>2</sub> mole ratio under the condition of atmospheric pressure and element sulfur yield decreased due to the production of COS by the series reaction of CO and the produced sulfur. However, high SO<sub>2</sub> conversion and high element sulfur were obtained under the condition of 20 atm. It was concluded that COS decreased due to the condensation of the produced element sulfur under the condition of high pressure. Therefore, the high sulfur yield for SO<sub>2</sub> catalytic reduction could be profitably obtained under the condition of high pressure.

**Key words:** SO<sub>2</sub>, Catalytic Reduction, Direct Sulfur Recovery, Sn-Zr Catalyst

### 1. 서 론

산업혁명 이후 인류의 에너지 소비량은 급격하게 증가되었으며, 이를 충족시키기 위해 문명의 발전과 더불어 사용되는 에너지를 생

산하기 위한 자원과 기술도 다양하게 변화되어 왔다. 그러나 나날이 증가되는 수요량을 공급량이 따르지 못하고 있을 뿐만 아니라 기후 변화에 적극적인 대응을 위한 청정에너지 생산기술의 개발도 요구되고 있다. 이와 같은 국제적인 에너지 시장의 요구에 따라 신재생에너지 기술개발이 국가적인 과제로 진행되고 있는데, 그 중 석탄의 가스화로부터 합성가스를 생산하여 다양한 연료 및 원료로 전환하는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr

기술도 차세대 청정에너지 기술들 중의 하나로 주목을 받고 있다. 석탄가스화로부터 얻어진 합성가스는 촉매전환공정에서 메탄올, 메탄, 디메틸에테르, F-T 합성유 등으로 전환될 수 있으며, 가스터빈, 연료전지와 같은 발전설비를 이용하여 전기 생산에 이용될 수 있다. 석탄가스화로부터 얻어진 합성가스로 다양한 수송연료 및 화학원료를 생산하기 위해서는 생산된 합성가스에 함유된 분진, 알칼리성 화합물, 황화합물 등을 제거해야만 한다. 특히, 황화합물은 에너지 전환공정에서 핵심이 되는 촉매의 수명을 저하시키기 때문에 반드시 제거되어야 한다. 황화합물을 제거하는 방법으로 상용 석탄가스화 공정인 Sasol plant 등에서 사용되는 Rectisol공정 및 Selexol 공정과 같은 물리흡수에 의한 기술과 알카놀 아민, 알칼리염, 암모니아 등을 이용한 화학흡수에 의한 기술이 상용 공정에 이용되고 있다[1]. 이와 같은 상용기술들은 모두 습식 탈황법으로 분류된다. 습식법은 모두 상온 또는 저온에서 운전되기 때문에 석탄가스화로부터 얻어지는 고온의 합성가스를 정제하기에 에너지 효율면에서 적합하지 않으므로 에너지 손실문제를 해결하기 위하여 고온건식 탈황공정이 지속적으로 연구되고 있다[2-6]. 본 연구에서는 고온 건식 탈황공정의 단위공정으로 구성된 황 회수공정에 적용 가능한 촉매의 반응특성을 조사하였다. 황 회수공정은 탈황공정의 탈황제 재생과정에서 생성되는 SO<sub>2</sub>를 원소 황으로 전환하여 황 성분을 회수하기 위한 촉매반응공정이며, 이미 선행연구과정에서 Sn/Zr계 촉매를 개발하여 높은 촉매 활성을 확인한 바 있다[7-13]. 그럼에도 불구하고 선행연구는 모두 상압조건에서 실험이 진행되었기 때문에 실제 공정에서 요구되는 20기압수준의 가압조건에서 촉매의 활성과 생성물의 선택성, 특히 반응압력에 따른 원소 황의 수율변화 및 황의 거동에 대한 조사가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 SO<sub>2</sub>를 원소 황으로 전환시키기 위한 고압촉매환원반응에서 SO<sub>2</sub> 전하율과 원소 황 수율의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

본 연구에서는 SO<sub>2</sub> 환원을 위한 촉매로 Sn-Zr계 촉매를 선정하여 Fig. 1에 나타난 순서에 따라 공침법(co-precipitation method)으로 촉매를 제조하였다. 촉매의 주요 성분인 Sn과 Zr의 전구물질은 각각 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, Aldrich)를 사용하였다. 두 전구물질은 Sn/Zr 몰비가 2/1이 되도록 각각 증류수에 녹여 수용액을 제조하였으며, 두 용액이 혼합된 용액에 침전제로 15 M의 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 pH가 9~10이 될 때까지 천천히 가하여 침전물을 생성시켰다. 이를 여과하고 증류수로 세척한 후, 150 °C에서 24 h 동안 건조하였다. 건조된 고형물질은 600 °C에서 4 h 동안 소성하여 Sn-Zr계 산화물 촉매를 제조하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

고압 촉매반응장치의 구성은 Fig. 2에 나타난 것과 같이 가스 유입을 위한 유량 조절부, 반응기와 전기로, 황 포집기 및 필터, 그리고 가스분석장치로 구성되었다. 반응기체의 조성은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 반응물 중의 SO<sub>2</sub>와 환원제인 CO의 비를 약 1.0-3.0 범위에서 반응온도는 튜브형 전기로를 이용하여 200~400 °C 범위로 각각 조절하였다. 반응압력에 대한 반응실험은 상압과 20기

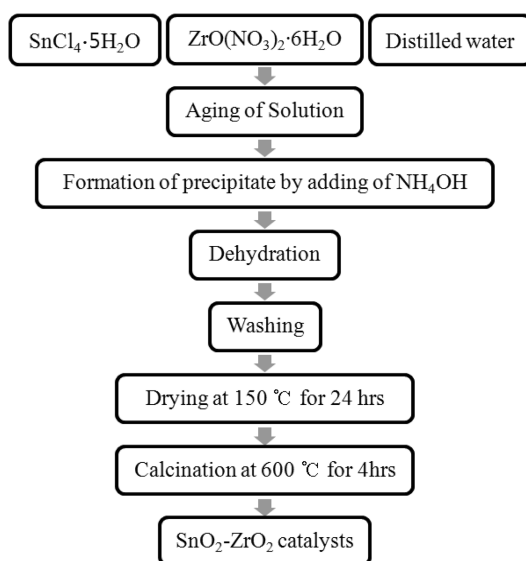


Fig. 1. Procedure for preparation of Sn-Zr based catalysts by co-precipitation.

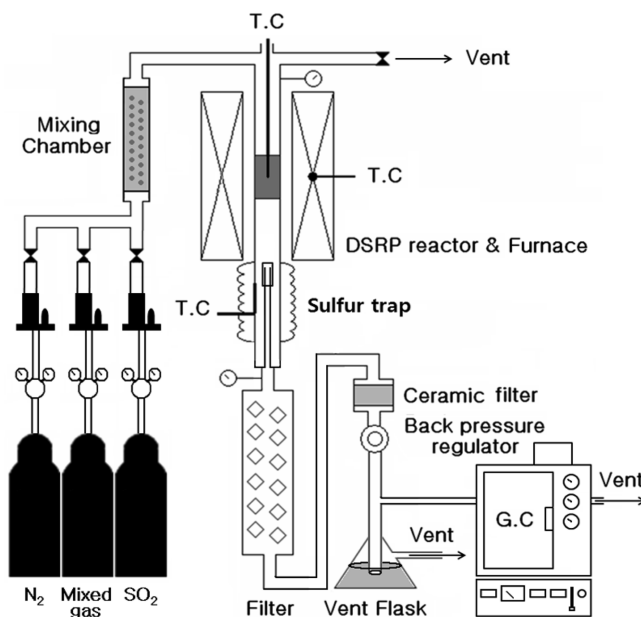


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for SO<sub>2</sub> catalytic reduction under condition of high pressure.

압에서 수행되었다. SO<sub>2</sub> 환원을 위한 촉매반응에 사용된 반응기는 인코넬(Inconel 600) 재질의 1/2 inch 관을 사용하였으며, 반응기 중심부분에 촉매를 0.6 g 정도 충전하고 열전대를 반응기 상부에서부터 삽입하여 촉매 층의 중심에 위치하도록 하였다. 반응기 출구에는 원소 황을 포집하기 위한 트랩을 설치하였다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 포집기의 상부에는 가열밴드로 150 °C로 가열하였으며, 하부에는 상온으로 냉각하여 원소 황이 응축되도록 하였다. 또한 압력을 조절하기 위해 설치된 역압조정기(back pressure regulator)의 전단에 필터를 설치하여 미세한 황 미스트를 제거하였다. 반응기 출구의 가스 조성은 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 기체 크로마토그래프(Shimadzu GC-8A)를 사용하였으며, 분리관으로 Hyasep Q(8 ft) + Porapak T(2 ft)를 연결하여 사용하였다. 이때 운반기체는 수소를 사용하였다.

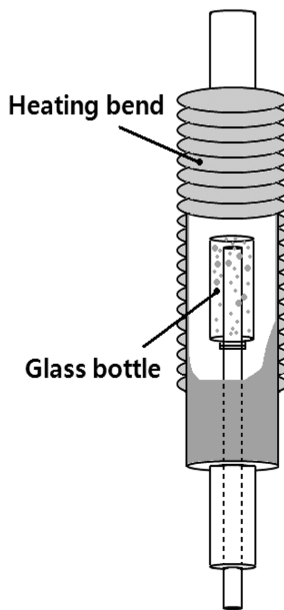
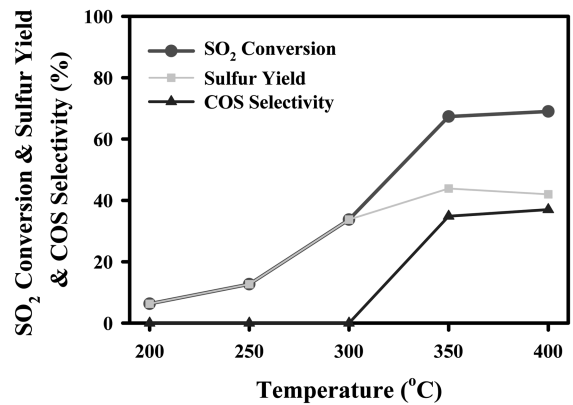


Fig. 3. Schematic diagram of Sulfur trap.

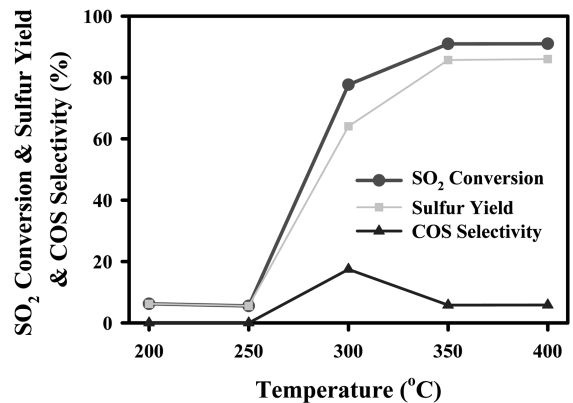
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 반응온도의 영향

SO<sub>2</sub> 촉매환원반응에서 반응온도에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율을 조사하기 위하여 반응온도를 200~400 °C 범위로 조절하여 실험을 수행하였다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 반응온도가 높을수록 SO<sub>2</sub> 전환율은 증가되었는데, 250 °C 이하에서 10% 이하의 낮은 전환율을 나타내었으며 300 °C 이상에서 높은 전환율을 나타내었다. 또한 모든 실험은 3 h 이상 수행되었으며, 반응이 진행되는 동안 촉매 비활성화는 관찰되지 않았다. 반응온도에 따른 SO<sub>2</sub> 환원실험에서, 상압과 20 atm의 압력조건에서 수행된 실험 결과는 45% 정도의 SO<sub>2</sub> 전환율 차이가 있는 것으로 나타났다. 상압조건과 비교하여 20 atm일 때 더 높은 전환율을 얻었으며, 이는 압력증가로부터 반응물의 농도가 높아져 반응속도가 증가되었기 때문이라 할 수 있다. 300 °C 정도의 온도영역에서부터 뚜렷한 전환율의 차이가 있었으며, 350 °C 이상의 높은 온도에서는 80% 정도의 높은 전환율이 유지되었다. 또한 SO<sub>2</sub>의 촉매환원으로부터 생성된 원소 황의 수율도 Fig. 4에 나타난 것과 같이 반응기 내의 압력에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. 상압의 조건에서 얻어진 원소 황 수율은 Fig. 4(a)에 나타난 것과 같이 300 °C보다 높은 온도영역에서 COS의 생성으로 인하여 원소 황 수율이 35% 정도였다. 그러나 20 atm의 조건에서 얻어진 원소 황 수율은 Fig. 4(b)에 나타난 것과 같이 300 °C에서 63% 정도로 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 300 °C의 반응온도조건에서 COS가 20% 정도의 선택도로 생성되었으나, 이 보다 더 높은 온도영역에서는 COS의 선택도가 5% 정도로 낮게 유지되었기 때문이다. COS는 생성된 원소 황이 높은 온도영역에서 환원제로 유입된 CO와 반응하여 생성된 것으로 온도가 높을수록 COS 선택도가 증가되는 결과가 초래될 수 있다. 또한 어떤 촉매가 사용되는가에 따라 서로 달라질 수 있다. 생성된 원소 황이 환원제인 CO와 반응하는 경우는 촉매반응이 아니며, 촉매의 활성성분이 고체황화물로 전환되었을 경우에는 환원제인 CO와 기체-고체 반응으로부터 COS가 생성되는 것으로 잘 알려져 있다. 이와 같은 두 가지 경우 모두 환원제인



(a)



(b)

Fig. 4. Effect of reaction temperature for SO<sub>2</sub> reduction over Sn-Zr based catalysts by CO under conditions of (a) atmospheric pressure and (b) 20 atm.

CO의 유입량에 따라 최대 COS 선택도가 결정될 수 있다. 그러나 20 atm의 고압에서는 상압조건에서 수행된 결과와 전혀 다르게 나타났는데, 이와 같은 이유는 압력의 증가로 인하여 황의 응축으로부터 CO와 원소 황의 반응이 줄어들었기 때문이라 판단된다.

#### 3-2. CO/SO<sub>2</sub> 몰비의 영향

상압 및 고압조건에서 환원제인 CO와 환원대상물질인 SO<sub>2</sub>의 몰비에 따른 SO<sub>2</sub> 환원반응특성을 조사하였다. SO<sub>2</sub> 환원을 위하여 Sn-Zr계 촉매를 반응기에 충전하였고, 반응온도와 공간속도는 각각 350 °C와 10,000 ml/g<sub>cat</sub>·h로 고정하였다. 환원제인 CO의 유입량에 따른 SO<sub>2</sub> 환원특성을 조사하기 위하여 CO/SO<sub>2</sub> 몰비를 1.0~3.0 범위로 조절하면서 SO<sub>2</sub> 전환율과 COS 선택도 그리고 원소 황 수율을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 상압조건에서 얻어진 결과는 Fig. 5(a)에 나타내었다. CO의 유입량을 조절하여 CO/SO<sub>2</sub> 몰비를 변화시킨 결과, CO의 유입량이 증가될수록 SO<sub>2</sub> 전환율과 COS 선택도가 함께 증가되었다. COS의 선택도는 SO<sub>2</sub> 전환율의 50%에 해당하는 정도로 증가되었는데, 이와 같은 결과는 앞서 기술한 바와 같이 SO<sub>2</sub>의 환원으로부터 생성된 원소 황이 환원제인 CO와 반응하여 COS가 생성되며, 이 반응이 CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응과 경쟁을 이루고 있기 때문이라 할 수 있다. 한편 SO<sub>2</sub>와 CO의 반응의 화학양론비에 해당하는 CO/SO<sub>2</sub> 몰비가 2.0 이상인 조건에서는 원소 황 수율이 감소되었는데, 이와 같은 결과는 SO<sub>2</sub>가 한계반응물이 되고 CO가 과잉반응

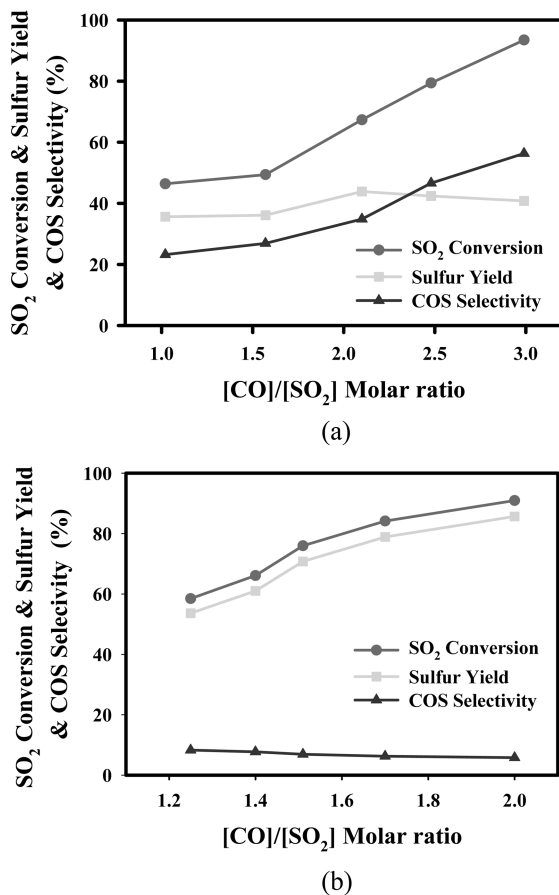


Fig. 5. Effect of CO/SO<sub>2</sub> molar ratio for SO<sub>2</sub> reduction over Sn-Zr based catalysts by CO under conditions of (a) atmospheric pressure and (b) 20 atm.

물이 되는 조건에서 원소 황의 COS로 전환이 더욱 용이해졌기 때문이라 할 수 있다. 이와 같은 결과는 SO<sub>2</sub>의 환원으로부터 원소 황이 생성되는 반응과 생성된 원소 황이 CO와 반응하여 COS로 전환되는 과정이 직렬반응으로 일어나기 때문에 SO<sub>2</sub> 전환율이 증가된다고 해서 원소 황의 선택도가 비례적으로 높아질 수 없음을 의미한다. 즉, Fig. 4(a)와 5(a)에서 나타난 것과 같이 높은 온도와 높은 CO 농도 조건에서는 CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응과 COS 생성반응이 경쟁적으로 이루어지기 때문에 높은 SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율을 얻을 수 없다.

반면, 압력만 20기압으로 가압한 조건에서는 전혀 다른 결과가 얻어졌다. Fig. 5(b)에 나타난 것과 같이 CO/SO<sub>2</sub> 몰비가 증가되면 SO<sub>2</sub> 전환율이 증가되고 COS 선택도는 10% 이하로 낮게 유지되었다. COS의 선택도가 낮아지면서 원소 황 수율은 높게 유지되었고, SO<sub>2</sub> 환원반응의 양론비에 해당되는 CO/SO<sub>2</sub> 몰비가 2인 조건까지 SO<sub>2</sub> 전환율과 함께 증가되었다. 또한 COS를 합성하기 위하여 소비되는 CO의 양이 감소되면서 SO<sub>2</sub> 환원을 위한 CO의 분율이 높게 유지되어 SO<sub>2</sub> 전환율이 상압조건보다 높게 유지되는 것으로 판단된다.

이상에서 조사된 바와 같이 고압조건에서 상압조건보다 더 높은 SO<sub>2</sub> 전환율과 원소 황 수율이 얻어지는 것은 압력이 높을수록 원소 황의 비등점이 높아져 원소 황으로 좀 더 잘 응축되고, 이로 인해 CO와 원소 황 사이의 반응성이 낮아졌기 때문이라 판단된다. 일반적으로 기체-기체간의 균일상 반응은 반응속도가 빠르지만 기체-액체 또는 기체-고체간의 불균일상의 반응은 상의 경계면에서 반응이 진행

되기 때문에 반응성이 상대적으로 낮아진다. SO<sub>2</sub>의 환원으로부터 생성된 원소 황의 경우에도 상압에서는 증기상태인 황이 압력이 증가함에 따라 응축되어 반응성이 낮아져 CO의 대부분이 SO<sub>2</sub> 환원반응에 참여하기 때문에 SO<sub>2</sub>의 전환율이 높아지고 COS의 생성율이 낮아져 원소 황 수율이 증가된다고 할 수 있다.

### 3-3. 공간속도의 영향

Sn-Zr계 촉매상에서 공간속도에 따른 SO<sub>2</sub> 환원반응특성을 조사하였다. 상압과 고압조건에서 공간속도의 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율과 COS 선택도 그리고 원소 황 수율의 변화를 관찰하였으며, Fig. 6에 실험결과를 나타내었다. 이 실험은 CO/SO<sub>2</sub> 몰비를 화학양론비인 2.0, 반응온도가 350 °C인 조건에서 공간속도 8,000~30,000 ml/g<sub>cat</sub>·h 범위에서 수행되었다. 상압조건에서 공간속도에 대한 SO<sub>2</sub> 환원반응은 Fig. 6(a)에 나타난 것과 같이 공간속도가 증가함에 따라 서서히 SO<sub>2</sub> 전환율이 감소되었다. 공간속도 8,000 ml/g<sub>cat</sub>·h와 10,000 ml/g<sub>cat</sub>·h에서 SO<sub>2</sub> 전환율이 약 65% 정도였으며, 공간속도 30,000 ml/g<sub>cat</sub>·h에서 50% 정도까지 낮아졌다. 그러나 공간속도의 증가로 COS 선택도는 오히려 증가되는 결과가 얻어졌으며, 이로부터 원소 황 수율은 48%에서 약 20%까지 감소되었다. 반면, 20 atm 조건에서 수행되었을 경우에는 상압조건보다 높은 SO<sub>2</sub> 전환율을 나타내었는데, Fig. 6(b)에 나타난 것과 같이 8,000~20,000 ml/g<sub>cat</sub>·h 범위에서 80% 이상 유지되었으며, 30,000 ml/g<sub>cat</sub>·h에서 약 55%까지 감소되었다. COS 선택

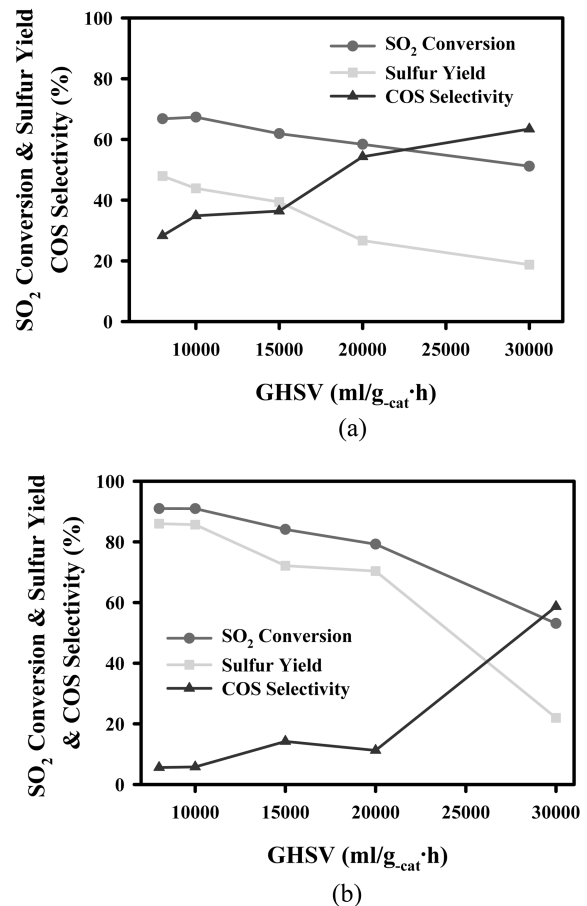
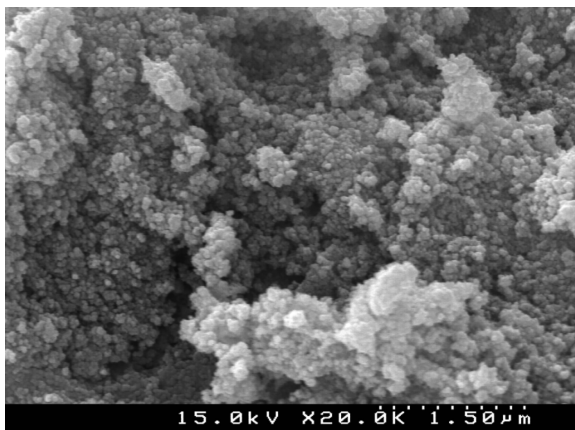
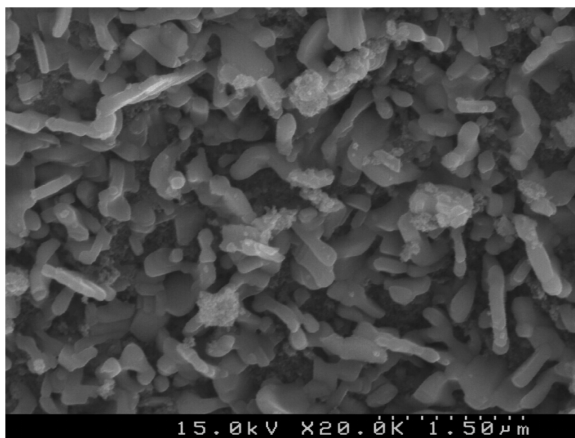


Fig. 6. Effect of space velocity(GHSV) for SO<sub>2</sub> reduction over Sn-Zr based catalysts by CO under conditions of (a) atmospheric pressure and (b) 20 atm.

도는 공간속도 8,000~20,000 ml/g<sub>cat</sub>·h 범위에서 10% 내외 정도로 낮았으나, 30,000 ml/g<sub>cat</sub>·h에서는 60%까지 증가되었다. 즉, 30,000 ml/g<sub>cat</sub>·h 정도의 높은 공간속도에서는 SO<sub>2</sub>의 전환율이 낮고 이로부터 반응에 참여하지 않은 CO의 분율이 높아지기 때문에 생성된 원소 황과 CO의 반응으로부터 생성되는 COS의 선택도가 더욱 높아진다고 할 수 있다. Zhang 등[14]은 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 촉매를 이용하여 연도 배가스 중의 SO<sub>2</sub>와 NO를 동시에 처리하기 위한 연구실 수행하였으며, 이들의 연구에서 촉매에 SnO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 높은 원소 황의 선택도를 얻을 수 있었고 COS의 선택도는 매우 낮은 것으로 보고하였다. 이들의 연구결과는 2,400 ml/g<sub>cat</sub>·h 정도의 공간속도에서 얻어진 것으로 본 연구의 결과와 비교할 경우 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 높은 공간속도조건에서는 COS의 선택도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 공간속도가 증가되면 반응물이 촉매표면에 체류하는 시간이 짧아져 SO<sub>2</sub> 전환율이 저하되며, 반응에 참여하지 못한 CO의 양이 상대적으로 증가된다. 이와 같은 경우, SO<sub>2</sub> 환원반응에서 미반응 CO는 원소 황과의 반응에서 과잉으로 존재하게 되며, COS 생성 반응속도를 증가시켜 Fig. 5(a)에서 나타난 것과 같이 COS의 선택도가 증가될 수 있다. 그럼에도 불구하고 고압조건에서는 상압조건보다 SO<sub>2</sub> 전환율이 높고 COS의 선택도가 낮아 원소 황 수율이 상대적으로 높게 유지되었다.



(a)



(b)

Fig. 7. SEM images of Sn-Zr based catalysts, (a) fresh catalyst, (b) the catalyst reacted for 3 h at 400 °C under 20 atm.

Table 1. Element compositions on the surface of fresh and reacted Sn-Zr based catalyst measured by EDS

Elements	Compositions, atomic%	
	Fresh	Reacted <sup>a</sup>
Sn	72.51	84.25
Zr	27.49	15.75
(Sn/Zr molar ratio)	(2.64)	(5.35)

<sup>a</sup>The catalyst reacted for 3 h at 400 °C under 20 atm.

### 3-4. 물리화학적 특성 변화

본 연구에서 제조된 Sn-Zr계 촉매와 이들을 SO<sub>2</sub> 환원반응실험에 사용한 후 채취한 촉매에 대하여 주사전자현미경으로 표면형상을 관찰하여 반응 전과 후의 촉매표면형상을 Fig. 7에 나타내었다. 반응 전의 촉매는 30~50 nm 정도의 입자들로 구성되어있으며, 비교적 균일한 입자들로 구성되어있음을 Fig. 7(a)에 나타난 것과 같이 확인되었다. 그러나 Fig. 7(b)에 나타난 것과 같이 20 atm, 400 °C에서 3 h 동안 반응 후에는 약 150 nm 정도의 직경과 500~800 nm 정도의 길이를 가지는 로드형태의 표면형상이 관찰되었다. 또한 반응 전의 촉매는 백색을 띄고 있으나, 반응 후에는 붉은 갈색으로 변화하였다. 이와 같이 촉매의 색이 변한 것은 표면형상의 변화와 직접적인 관계가 있을 것이라 판단하여 반응 전과 후의 표면성분을 EDS로 분석하였다. EDS로 분석한 표면분석 결과는 Table 1에 나타내었는데, 주석(Sn)의 함량은 11.74% 정도 증가되었으며, 지르코늄(Zr)의 함량은 감소되었다. 촉매 표면의 주석함량이 증가되는 것은 SnO<sub>2</sub>의 환원으로부터 생성되는 Sn의 재결정화 및 표면퇴적에 의한 것이라 판단되며, Sn 함량의 증가로부터 Zr의 함량이 상대적으로 감소되었다고 판단된다. 전자현미경에서 관찰된 로드모양의 형상은 Sn이 소결되거나 승화에 의한 결정성장이 진행된 것이라 추정된다. 이와 같은 현상은 400 °C 이상의 높은 온도에서 SnO<sub>2</sub>의 환원과 더불어 환원되어 생성된 Sn이 승화되는 재결정화되는 과정에서 결정성장면을 따라 결정이 성장되어 표면구조가 변형되는 것으로 판단된다. 또한 생성물인 황이 촉매표면에 남아 있기 때문에 환원된 주석과 황이 혼합된 상태로 촉매의 색깔을 검붉은 색으로 나타낸 것이라 할 수 있다. 이상에서 기술한 바와 같은 촉매의 표면에 촉매활성물질인 Sn의 함량이 증가되는 현상은 장기적으로 촉매의 활성을 저하시킬 수 있는 요인이 될 수 있다. 그러므로 SO<sub>2</sub> 전환율을 높이기 위하여 400 °C 이상의 높은 온도에서 운전되는 것은 바람직하지 않다고 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 고압조건에서 SO<sub>2</sub>를 원소 황으로 회수하기 위한 Sn-Zr계 촉매의 반응성이 조사되었다. 상압 및 20 atm 정도의 고압 조건에서 반응온도, 반응물의 몰비 그리고 공간속도에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율과 COS 선택도로부터 원소 황 수율을 얻었다. 대체로 반응온도가 증가되면 SO<sub>2</sub> 전환율이 증가되지만, 상압에서는 생성된 원소 황과 반응물인 CO의 원하지 않는 부반응으로부터 COS 생성반응이 경쟁적으로 이루어지기 때문에 원소 황 수율도 크게 증가되지 못하였다. 그러나 고압조건에서는 생성된 원소 황의 응축으로 인하여 COS의 생성반응이 감소되고, 이로부터 CO에 의한 SO<sub>2</sub>의 환원반응이 COS 생성반응보다 더 잘 일어나서 높은 SO<sub>2</sub> 전환율과 높은 원소 황

수율이 얻어졌다. 그러므로 직접 황 회수를 위한 촉매공정은 상압 조건보다 가압 조건이 더 유리하다고 할 수 있다.

## 감 사

본 연구는 2008년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(2008CCD11P040000)입니다.

## 참고문헌

1. Kohl, A. L. and Riesenfeld, F. C., *Gas Purification*, 4rd ed., Gulf Publishing Company Book Division, Houston, Texas(1985).
2. Lepsoe, R., "Chemistry of Sulfur Dioxide Reduction," *Ind. Eng. Chem.*, **30**(1), 92-100(1938).
3. Lepsoe, R., "Chemistry of Sulfur Dioxide Reduction, Kinetics," *Ind. Eng. Chem.*, **32**(7), 910-918(1940).
4. Haas, L. A. and Khalafalla, S. E., "Kinetic Evidence of a Reactive Intermediate in Reduction of SO<sub>2</sub> with CO," *J. Catal.*, **29**(2), 264-269(1973).
5. Paik, S. C., Kim, H. and Chung, J. S., "The Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur with H<sub>2</sub> or CO," *Catal. Today*, **38**, 193-198(1997).
6. Kim, B. S., Lee, J. D., Park, N. K., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Kim, J. C., "A Study of Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Catalytic Reaction for the Recovery of Elemental Sulfur from SO<sub>2</sub>," *HWAHAK KONG-HAK*, **41**(5), 572-576(2003).
7. Han, G. B., Park, N.-K., Ryu, S. O. and Lee, T. J., "The Reactivity for the SO<sub>2</sub> Reduction with CO and H<sub>2</sub> over Sn-Zr Based Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 356-362(2006).
8. Han, G. B., Park, N.-K., Lee, J. D., Ryu, S. O. and Lee, T. J., "A Study on the Characteristics of the SO<sub>2</sub> Reduction Using Coal Gas over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts," *Catal. Today*, **111**(3-4), 205-211(2006).
9. Han, G. B., Shin, B.-Y. and Lee, T. J., "SO<sub>2</sub> Reduction with CO over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Sn/Zr=2/1) Catalyst for Direct Sulfur Recovery Process with Coal Gas: Optimization of the Reaction Conditions and Effect of H<sub>2</sub>O Content," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(2), 155-161(2007).
10. Han, G. B., Park, N.-K., Yoon, S. H., Lee, T. J. and Yoon, K. J., "Synergistic Catalysis Effect in SO<sub>2</sub> Reduction by CO over Sn-Zr-based Catalysts," *Appl. Catal. A-Gen.*, **337**(1), 29-38(2008).
11. Han, G. B., Park, N.-K., Yoon, S. H. and Lee, T. J., "Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide with Carbon Monoxide over tin Dioxide for Direct Sulfur Recovery Process," *Chemosphere*, **72**(11), 1744-1750(2008).
12. Han, G. B., Park, N.-K., Yoon, S. H. and Lee, T. J., "Investigation of Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide with Carbon Monoxide over Zirconium Dioxide Catalyst for Selective Sulfur Recovery," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(5), 1427-1434(2008).
13. Han, G. B., Park, N.-K., Yoon, S. H., Lee, T. J. and Han, G. Y., "Direct Reduction of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur with Hydrogen over Sn-Zr-based Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(14), 4658-4664(2008).
14. Zhang, Z., Geng, H., Zheng, L. and Du, B., "Resistance to Sulfidation and Catalytic Performance of Titanium-tin Solid Solutions in SO<sub>2</sub>+CO and NO+SO<sub>2</sub>+CO Reactions," *Applied Catalysis A*, **284**, 231-237(2005).