

구리계 직접 황 회수 촉매의 반응특성 연구

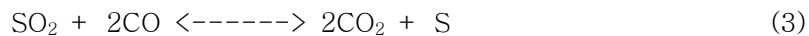
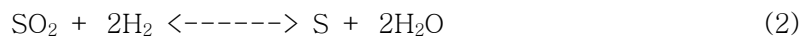
김봉석, 정용길, 박노국, 류시옥, 이태진
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실

Reactivity of Copper based Catalysts for Direct Sulfur Recovery

Bong-Suk Kim, Yong-Kgil Jung, No-Kuk Park, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University

서론

최근 석유자원의 유한성과 지리적 편재 등의 에너지 수급의 불안정성으로 인하여 대체 에너지개발에 대한 관심이 나날이 높아지고 있다. 석유의 대체자원으로 석탄을 청정하게 이용하는 청정석탄이용기술(CCT, Clean Coal Technology)의 일환인 석탄가스화 복합발전 시스템(IGCC, Integrated coal Gasification Combined Cycle)의 개발이 미국, 일본, 유럽 등의 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있으며 인접국가인 중국에서도 상용급 plant를 건설하고 있다. IGCC공정은 석탄을 연료가스로 전환시키는 가스화공정과 연료가스 정제공정, 발전공정으로 나뉘어져 있는데, 연료가스 정제공정에 포함되어 있는 탈황공정은 고흡수제로 황을 제거하는 탈황공정과 흡수한 황을 회수하는 황 회수공정으로 세부 단위공정으로 구성되어 있다. 탈황공정에서는 H₂S, COS와 같은 황 화합물을 금속산화물 탈황제에 선택적으로 흡수시켜 연료가스로부터 제거한 후 탈황제를 산화재생 시키는 과정에서 SO₂의 형태로 전환시킨다. 황 회수공정에서는 환원성 가스분위기에서 촉매를 이용하여 탈황공정에서 전환된 SO₂를 환원시켜 원소 황의 형태로 회수하는 공정이다. SO₂를 원소황으로 환원시키기 위해 사용하는 환원제로는 CO, H₂, CH₄, C 등이 있다. 이들 환원제에 의해서 SO₂의 환원은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



이들 환원제 중에서 CO와 H₂는 환원제로서의 반응성이 우수할 뿐만 아니라 석탄가스화 공정에서 생산되는 연료가스의 주 성분으로서 SO₂를 원소 황으로 전환시키기 위한 황 회수공정에 사용할 경우 부과적인 비용절감 효과도 있다[1].

SO₂의 환원에 의한 원소 황으로 전환공정에 사용되는 촉매로는 담체에 전이금속을 담지시킨 촉매나 perovskite-type이나 fluorite-type의 복합산화물들이 많이 연구되고 있다. perovskite oxides은 반응조건하에서는 불안정하며 metal sulfide와 oxysulfide으로 분해되는 단점이 있다고 보고되어지고 있다[2, 3].

본 연구에서는 전이금속(구리)을 알루미늄에 담지시킨 Cu/γ-Al₂O₃촉매를 제조하고 고정층 촉매반응기에서 CO에 의한 SO₂ 환원반응 특성을 조사하였다. 여러 가지 반응변수들을 다양하게 변화시켜 SO₂ 전환율을 높이고 COS의 배출량을 최소화시킬 수 있는 최적반응 조건을 조사하고자 하였다.

실험방법

직접 황화수용 촉매로는 Cu/ γ -Al₂O₃을 함침법으로 제조하였다. 촉매의 지지체는 표면적이 155m²/g, 입자크기가 150mesh, 평균 pore diameter 50Å인 γ -Al₂O₃를 150°C에서 12시간 정도 건조하여 사용하였다. 전구체(precure)는 Copper(II)Nitrate (Cu(NO₃)₂·3H₂O)를 증류수에 녹여 사용하였으며 rotary evaporator에서 4시간 정도 지지체와 혼합한 후 감압 증류시켜 함침시켰다. 함침이 완료된 촉매를 110°C에서 충분히 건조시킨 후 550°C, 공기분위기에서 4시간 동안 소성시켰다. 촉매를 활성화시키기 위하여 3vol% H₂S(N₂ balance)를 400°C 2시간 전처리하였다.

반응변수로서 반응온도, Cu의 함침량 그리고 공간속도의 변화에 따른 영향을 조사하였다. 온도에 따른 SO₂환원특성을 조사하기 위하여 350~550°C범위에서 50°C간격으로 온도를 변화시켰고, Cu의 함침량은 1wt%, 3wt%, 5wt%, 8wt%, 10wt%으로 다양하게 촉매를 제조하여 반응특성을 조사하였으며 공간속도는 5000, 10000, 15000ml/g-cat h로 유속을 조절하여 반응실험을 수행하였다.

실험에 사용한 반응기는 석영재질의 외경이 1/2inch 관형반응기를 사용하였으며 반응기 중앙의 온도가 일정한 부분에 촉매를 1g정도를 충전하였다. 반응물은 SO₂와 CO를 몰비 1:2로 조절하였으며, 이때 반응가스의 유량은 MFC로 조절하였다. 반응기 출구부분은 원소 황을 응축시켜 포집할 수 있는 sulfur trap을 장착하였으며 응축되지 않고 vent되는 미세한 황이 G.C로 유입되지 않도록 제거하기 위하여 ceramic wool을 충전한 filter trap을 장착하였다. 반응생성물과 미반응물은 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 부착된 G.C(Gas Chromatography, Shimaduz 8A)를 on-line으로 연결하여 분석하였으며 column은 HysepQ(8ft)+Porapac T(2ft)이 충전된 1/8inch Teflon column을 사용하였다.

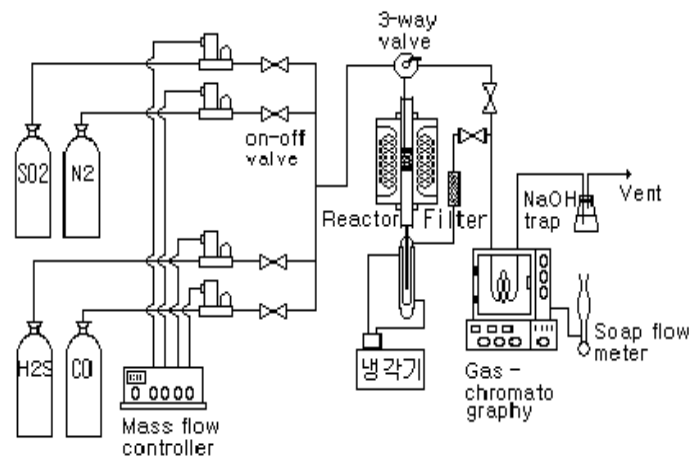


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.

결과 및 고찰

CO를 이용한 SO₂환원은 redox mechanism과 COS intermediate mechanism으로 반응이 일어난다고 알려져 있는데, 지지체의 특성에 따라서 반응기구가 결정된다고 할 수 있다. 즉 TiO₂나 CeO₂와 같이 금속산화물은 촉매의 격자에 oxygen vacancy가 존재하고 이것이 활성점 역할을 하기 때문에 SO₂를 환원시키고 환원제인 CO는 촉매의 격자산소를 공격하여 CO₂로 전환되면서 산화물촉매를 환원시켜 활성점인 oxygen vacancy를 만든다고 알려져 있다. 또한 지지체를 Al₂O₃와 같이 산점을 가진 금속산화물을 사용할 경우 전처리과정에서 황화된 MS(Metal sulfide)와 CO의 반응에 의해서 (5)식과 같이 COS가 생성되고 생성된

COS는 (6)식과 같이 SO_2 와 반응하여 CO_2 및 원소 황(S)로 전환된다고 알려져 있다. 전자는 redox mechanism이고 후자는 COS intermediate mechanism이다. 본 연구에서 제조한 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 COS intermediate mechanism에 의해서 SO_2 환원반응이 일어나기 때문에 COS가 생성되는데, 가능한 COS가 적게 생성되고 원소황으로 많이 전환되는 촉매가 우수한 촉매라고 할 수 있다[4].



제조한 5wt% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 이용한 SO_2 의 환원특성을 조사한 실험에서 온도조건을 다양하게 변화시킨 실험결과에서 SO_2 전환율과 부산물인 COS 수율을 Fig. 2에 나타내었다. 350°C에서는 전환율이 35%정도로 아주 낮았으나 400°C에서는 92%정도의 전환율을 나타내었다. 450°C 이상에서는 전환율이 100%였으나 COS 수율이 2% 이상이었으며 400°C 반응에서의 COS 수율이 약 1.2%정도로 가장 낮았다.

COS intermediate mechanism에 의해서 SO_2 의 환원이 일어날 경우 (5)식와 (6)식에 나타난 반응을 적절히 조절할 경우 COS의 생성량을 최소화시키면서 SO_2 의 전환율을 최대로 증가시킬 수 있을 것이라는 판단에서 촉매의 Cu 함침량을 조절하여 반응성능을 비교하였으며 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Cu 함침량은 1wt%, 3wt%, 5wt%, 8wt%, 10wt%로 변화시켰는데, 1wt% 함침시킨 촉매의 경우 SO_2 전환율이 40%정도였으며 COS 수율 또한 약 4.3%로 비교적 높게 나타났다. 함침량 증가에 따라 SO_2 전환율은 증가하는 경향으로 나타났는데, 3-10wt% 함침시킨 촉매는 SO_2 전환율이 80% 이상 유지되었는데, 5wt% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매가 COS 수율이 가장 낮았다.

$\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 400°C에서 공간속도(5000~15000ml/g-cat h)의 변화에 따른 SO_2 전환율과 COS 수율을 Fig. 4에 나타내었다. 공간속도 5000ml/g-cat h 일 때는 SO_2 전환율이 100%였으나 공간속도가 증가함에 따라 SO_2 의 전환율이 감소하였고, COS 수율은 공간속도가 10000ml/g-cat h 일 때 1.2%로 낮은 수율을 나타내었다. 공간속도가 10000ml/g-cat h 일 때가 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 최적 SO_2 전환율과 COS 수율을 나타내었다.

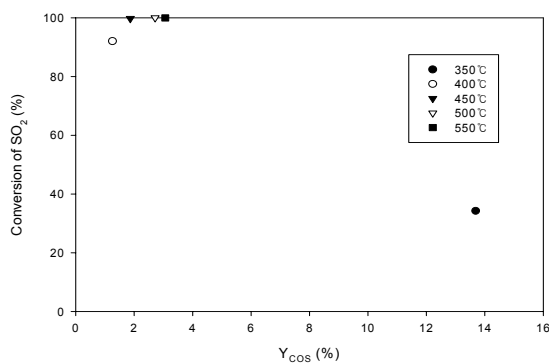


Fig. 2. SO_2 conversion vs COS yield of 5wt% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at various temperatures.

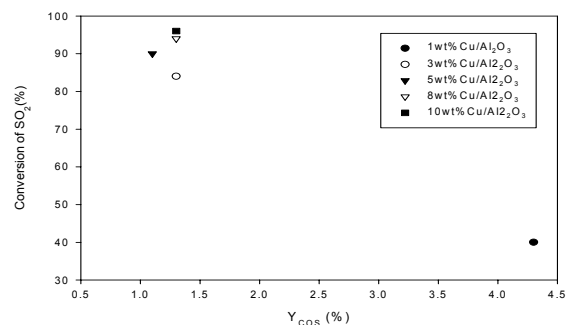


Fig. 3. Effect of the Cu loading SO_2 conversion vs COS yield of $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 400°C.

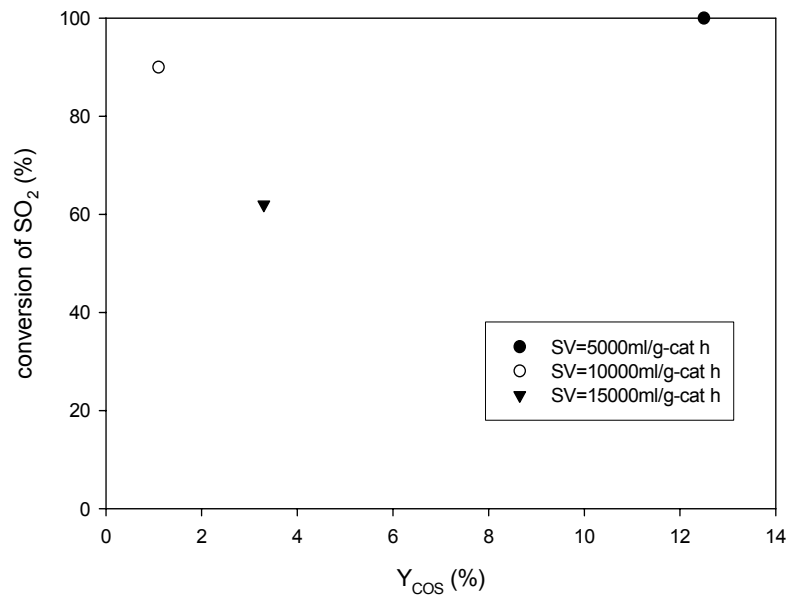


Fig. 4. Effect of space velocity on the SO_2 conversion vs CO_S yield of 5wt% Cu/ γ - Al_2O_3 at 400°C.

결론

본 연구에서는 구리계 담지 촉매시스템에서 SO_2 를 원소 황으로 전환하는 반응특성 실험으로 Cu/ γ - Al_2O_3 촉매반응이 COS intermediate mechanism을 따른다는 것을 알 수 있었다. 또한 SO_2 전환율과 COS 수율 비교에 의한 최적 반응온도는 400°C, 최적 촉매함침량은 5wt%, 최적 공간속도는 10000ml/g-cat h로 조사되었다.

IGCC 공정에서 SO_2 를 원소 황으로 전환하는 촉매를 개발에 있어서 부산물인 COS가 전혀 생성되지 않아야 하는데, 차후의 연구에서는 촉매의 표면특성 연구가 지속되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Ma, J., Fang, M. and Lau, N.T. : J. Catal., 163, 271(1996).
2. T. Zhu et al., : Catal. Today, 50, 381(1999).
3. L. Bajars et al., : US patent 3978200 (1976).
4. J. D. Han, J. H. Park : J. Korean Ind. Eng. Chem., 10, 1129(1999).