

Ce계 촉매를 이용한 H₂S와 SO₂의 동시제거에 관한연구

최경덕, 한기보, 박노국, 이태진, 류시옥*
 영남대학교, 디스플레이화학공학부, 국가지정연구소
 (soryu@yu.ac.kr*)

A study on the removal of H₂S and SO₂ that use Ce-based catalysts

Kyung Duck Choi, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Tae Jin Lee, Si Ok Ryu*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 Yeungnam University
 (soryu@yu.ac.kr*)

서론

석유에 비해 매장량이 많은 석탄을 이용하여 에너지 얻는 기술이 현재 많이 연구 중이다. 그 중에서 친환경적이고 높은 에너지 효율을 얻을 수 있는 석탄가스화복합발전시스템(integrated coal gasification combined cycle, IGCC)을 들 수 있다. 석탄가스화복합발전시스템은 석탄을 가스화하여 다양한 고효율의 에너지를 생산할 수 있는 차세대 신발전기술 중 하나이다. 석탄가스화복합발전시스템의 도입을 위해서는 석탄 가스화 과정에서 생산되는 연료가스의 정제가 필수적이다. 석탄을 가스로 전환하는 과정에서 석탄에 포함된 황성분에 의해 장비의 부식뿐만 아니라 인체에도 유해한 H₂S 등의 황화합물이 배출된다. 또한 H₂S 등을 제거하는 공정으로 금속산화물이 주성분인 탈황제를 이용한 고온건식탈황공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 한편 아래의 탈황 및 재생공정으로 이루어진 고온건식탈황공정 중 재생공정에서 배출되는 SO₂는 산성비의 주원인이 될 뿐만 아니라 또 다른 부가적인 환경오염을 발생시키므로 SO₂ 배출농도를 선진국 수준의 환경규제치에 맞추기 위해서는 추가적인 처리 공정이 필요하다. SO₂를 제거할 수 있는 공정으로는 촉매 상에서 환원성가스를 SO₂를 환원시켜 직접 원소 황으로 회수하여 SO₂를 제거할 수 있는 DSRP 공정이 있다. 이와 같이 고온건식탈황공정에서 황화합물을 제거할 수 있는 기존 방식으로는 우선 석탄의 가스화부분에서 나오는 H₂S를 금속산화물 등으로 이루어진 탈황제를 이용하여 고온건식탈황공정에서 제거한 다음, 재생과정에서 발생하는 SO₂를 다시 DSRP(direct sulfur recovery process) 공정에서 CO, H₂ 같은 환원성 가스를 이용하여 원소 황으로 전환하는 2-단계 공정으로 이루어져 있다.[1]

본 연구에서는 석탄가스 중에 다량 함유된 황화합물을 단일 단계에서 원소 황으로 전환할 수 있는 SSRP(single-step sulfur recovery process)기술을 고찰하였다. 이 공정은 고체 산촉매를 이용하여 반응식 (1)과 같이 H₂S를 SO₂로 산화 및 환원시켜 원소 황으로 전환하는 기술이다. 이 반응은 이미 잘 알려진 Claus 반응인데, 석탄가스와 같은 높은 환원성 기체연료중의 H₂S를 선택적으로 제거하기 위한 것이 Claus 공정과 다른 점이다.[2]

SSRP 공정에 적용 가능한 촉매로 Ce-Zr계 복합금속산화물 촉매를 제조하였으며, 여러 반응조건에서 H₂S의 SO₂에 의한 원소 황으로의 반응특성을 조사하였다.



실험

Ce-Zr계 촉매는 citric complexation method로 제조되었다. Ce-Zr계 복합금속산화물 촉매를 제조하기 위한 전구체로는 cerium nitrate hexahydrate[Ce(NO₃)₃·6H₂O]와 zirconium nitrate oxide dihydrate [ZrO(NO₃)₂·2H₂O]가 사용되었으며 다음과 같은 순서로 제조되었다.

첫 번째, 적절한 몰비로 준비된 전구체와 citric acid를 증류수에 녹인 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 80 °C에서 2 h동안 혼합한다. 두 번째, rotary vacuum evaporator에서 혼합된 수용액을 탈수시킨다. 이 때 금속 양이온과 citric acid의 몰비는 1:2로 준비되었으며, 탈수과정에서 부피가 감소되면서 침전 없이 투명한 점액이 얻어진다. 이 점액을 100 °C에서 24 h동안 건조하여 solid foam을 얻었다. 건조된 고체산화물은 전기로에서 600 °C, 4 h동안 소성시켰으며, 분쇄하여 75~150 μm 크기의 입자들만 선별하여 반응에 이용하였다.[3]

촉매의 반응성을 조사하기 위한 실험은 석영관 재질의 관형반응기를 사용하였으며, 반응기의 중앙부분에 제조된 촉매를 약 0.4g 정도 충전하였다. 반응물인 H_2S 와 SO_2 의 농도는 각각 10000ppm, 5000 ppm으로 조절하였는데, 이는 Claus 반응에서 이미 제안된 화학양론비로 혼합한 것이다. mixed-gas의 혼합비는 CO 17 vol.%, CO_2 6.3 vol.%, H_2 11.5 vol.%로 조절하였고, H_2O 는 2 vol.%로 조절하여 반응에 적용시켰다. 반응실험조건은 반응온도를 150~300 °C, 공간속도를 30000ml/g-cat·h, 반응물 몰비($[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2]$)를 2.0로 하였으며, 반응기 출구의 기체조성을 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 기체크로마토그래피(G.C., Shimadzu G.C.-14B)로 분석하여 전환율과 원소 황 수율을 계산하였다. Figure 1에 SSRP 장치도를 나타내었다.

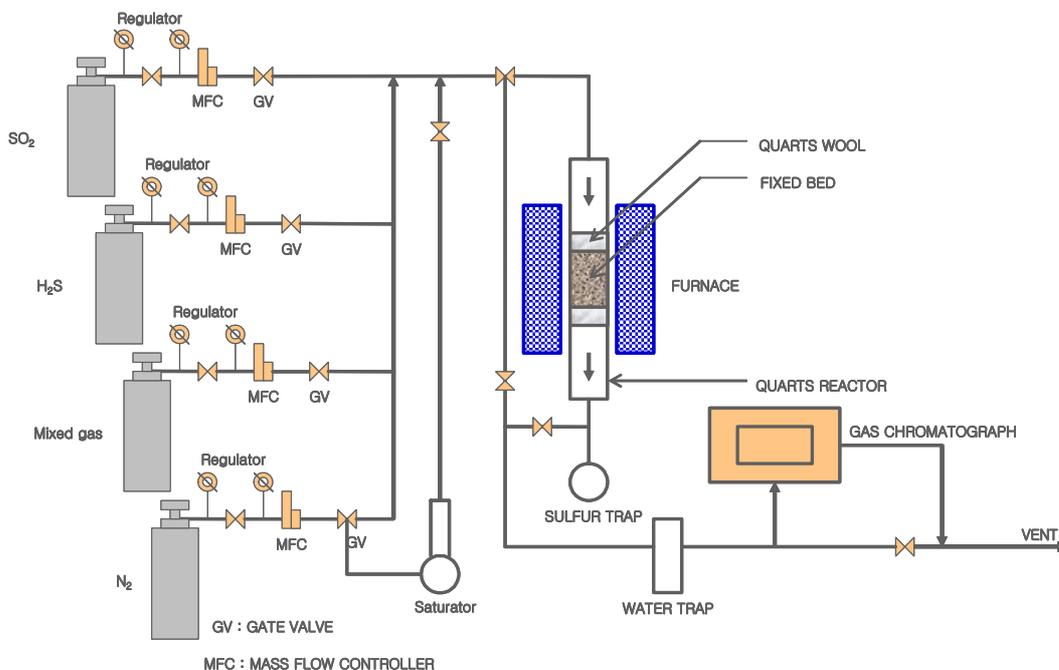


Figure 1. SSRP 실험장치도

결과 및 토론

$\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 촉매의 반응성을 조사하기 위하여 먼저 H_2S 와 SO_2 의 Claus 반응에 의한 촉매의 반응성을 조사하였다. $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 촉매의 반응온도에 따른 촉매의 반응성을 조사하였는데, 반응온도를 150-300 °C 범위에서 50 °C 간격으로 반응성실험을 수행하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 반응온도가 150 °C인 경우, 반응시작 후 30 min 이내에 10000 ppm이었던 H_2S 농도가 6000 ppm 수준으로 감소되었으며, 5000 ppm으로 주입한 SO_2 는 3000 ppm 수준으로 감소되었다. 두 반응물은 각각 4000 ppm과 2000 ppm 정도가 반응하여 소모되었다. 이는 화학양론비인 2:1로 반응한 결과임을 알 수 있다. 이 반응온도에서 원소 황의 수율은 약 42% 정도로 유지되었다. 또한 8 h 동안 반응이 진행되는 동안 촉매의 비활성화는 관찰되지 않았다. 일반적으로 원소 황이 생성되는 반응에서는 반응온도가

황의 기화점보다 낮을 경우 원소 황이 촉매표면을 피독시켜 촉매의 활성이 저하되는 것으로 알려져 있으나, 본 연구의 실험결과에서는 8 h 동안 반응에서 촉매의 비활성화는 관찰되지 않았다. 반응온도가 200~300 °C 인 영역에서 경향은 150 °C 일 때와 비슷하였으며, 비활성화 현상도 관찰되지 않았다. 반응성은 150 °C 보다 매우 높았으며, 특히 200 °C 에서 원소황의 수율이 97.4%로 가장 높은 반응성이었다.

CeO₂ 촉매를 적용한 가운데 150~300 °C 의 온도 영역에서 반응성 실험을 수행한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 150 °C에서는 시간이 지날수록 반응성이 떨어지는 비활성화 현상이 관찰되었다. CeO₂ 촉매도 200 °C에서 가장 높은 반응성을 나타내었으며, 황의 수율도 97%로 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 비슷하지만 좀 더 낮은 반응성을 보였다.

위의 결과들을 바탕으로 ZrO₂ 촉매를 적용한 가운데 최적온도로 여겨지는 200 °C에서 수행하여 보았다. 그 결과 비활성화 현상은 관찰되지 않았지만, 황의 수율이 78.1%로 CeO₂ 및 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매보다 낮은 반응성을 나타내었다.

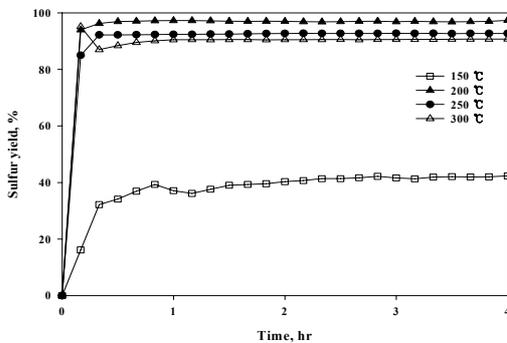


Figure 2. Reactivity of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (H₂S 10000 ppm, SO₂ 5000 ppm, GHSV : 30000 ml/g-cat. · h)

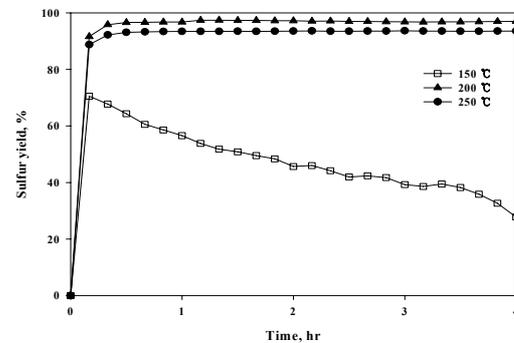


Figure 3. Reactivity of CeO₂ catalyst (H₂S 10000 ppm, SO₂ 5000 ppm, GHSV : 30000 ml/g-cat. · h)

Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매에 대한 환원성 가스의 영향에 대하여 알아보기 위해 H₂와 CO 등의 환원성 기체가 포함된 혼합가스(CO 17 vol.%, H₂ 11.5 vol.%, CO₂ 6.3 vol.%)가 H₂S의 SO₂에 의한 원소황으로의 전환반응에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 이러한 환원성 분위기에서 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 적용시킨 가운데 150~300 °C의 온도 영역에서 반응성 테스트를 수행하여 Figure 4에 나타내었다. CeO₂ 촉매와 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매를 이용하였을 경우 185 °C에서 원소황의 수율이 96.0%로 가장 높은 반응성을 보였으며, 환원성 분위기의 혼합기체가 포함되지 않은 조건과 거의 비슷한 반응성을 보이는 것을 알 수 있었다. ZrO₂ 촉매는 230 °C에서 원소황의 수율이 93.2%로 가장 높았다. 그리고 CeO₂, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와는 달리 250 °C 이상의 높은 온도 영역에서도 촉매 활성의 저하가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

H₂S의 SO₂에 의한 원소황으로의 전환반응에 대한 수분의 영향을 살펴보고자 2 vol.%의 H₂O가 포함된 조건 속에서의 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매에 대한 반응성을 조사하여 Figure 5에 나타내었다. CeO₂ 촉매와 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매는 185 °C에서 원소황의 수율이 94.9%, 95.2%로 가장 높은 반응성을 나타내었다. 그리고 높은 반응온도에서도 수분이 포함돼 있지 않은 경우에 비해 반응성이 크게 감소되지 않았음을 알 수 있다. ZrO₂ 촉매를 적용한 경우, 230 °C에서 원소황의 수율이 87.7%로 가장 높았으며, Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매가 H₂O의 영향을 크게 받지 않음을 보여준다.

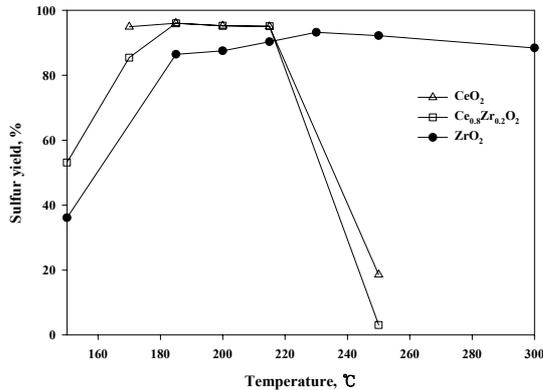


Figure 4. Reactivity of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalyst in the atmosphere of mixed gas (H_2S 10000 ppm, SO_2 5000 ppm, mixed-gas : CO 17%, CO_2 6.3%, H_2 11.5%, GHSV : 30000 ml/g-cat. · h)

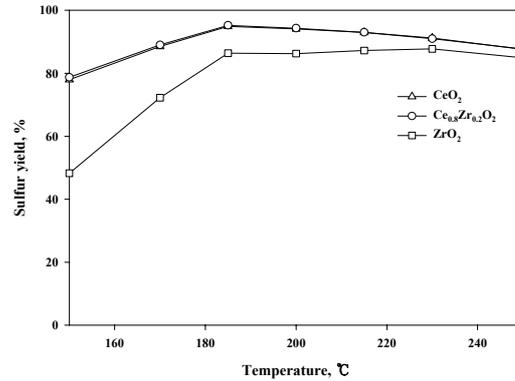


Figure 5. Reactivity of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalyst in the atmosphere containing H_2O of 2 vol.% (H_2S 10000 ppm, SO_2 5000 ppm, H_2O 2 vol.%, GHSV : 30000 ml/g-cat. · h)

결론

다양한 분위기에서의 H_2S 의 SO_2 에 의한 원소황으로의 전환 반응에 대한 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매의 활성에 대하여 연구를 수행해 보았다. 먼저 H_2S 10000 ppm, SO_2 5000 ppm 을 이용해 GHSV가 30000 ml/g-cat.·h인 조건에서 반응성테스트 결과 H_2S 와 SO_2 만으로 이루어진 반응조건에서 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매를 적용하였을 경우 원소황의 수율이 97.4%로 가장 높았다. H_2 와 CO 를 포함시킨 혼합가스가 주입된 환원성분위기에서 CeO_2 촉매와 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매가 185 °C에서 원소황의 수율이 96.0%로 가장 높았다. H_2S 및 SO_2 그리고 2 vol.%의 수분이 함유된 조건에서는 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매가 원소황의 수율이 95.2%로 가장 좋은 촉매 활성을 보였다. CeO_2 촉매와 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매는 반응성의 차이는 크지 않지만 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매가 다소 높은 반응성을 나타내었다. $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매는 혼합가스와 H_2O 가 함유된 반응 조건에서도 촉매의 활성 저하가 나타나지 않았으며 이는 SSRP공정에 사용하기에 적합한 촉매임을 알 수 있다.

5. 참고문헌

1. S.K. Gangwal; R. Gupta; W.J. McMichael., Hot-gas cleanup—sulfur recovery technical, environmental, and economic issues, Heat Recovery Systems and CHP, February 1995, Volume 15, Issue 2, pp.205-214
2. Apostolis A. Nikolopoulos and Santosh K. Gangwal, "Single-step Sulfur Recovery Process (SSRP)" , Advanced Sulfur Control Concepts, Final Report, (2003)
3. 김봉석; 이종대; 전진혁; 박노국; 류시욱; 이태진; 김재창., 직접 황 회수공정에서 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매를 이용한 반응특성 연구: H_2O 와 석탄가스의 영향, Korean Chemical Engineering Research, 2004, 42(2), pp.139-143