

석탄가스 탈황을 위한 Ce-Zr계 촉매의 Claus 반응 특성과 촉매적 반응기구 조사

한동철, 한기보, 박노국, 류시옥, 이태진*
영남대학교 디스플레이화학공학부, 국가지정연구실
(tjlee@ynu.ac.kr*)

A study on the reactivity of Ce-Zr based catalysts and catalytic reaction mechanism for coal gas desulfurization

Dong Cheul Han, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
Yeungnam University
(tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

전 세계적으로 석유자원이 고갈됨에 따라 에너지 자원의 부족으로 인하여 새로운 대체 에너지 개발에 대한 관심이 모아지고 있다. 특히 우리나라는 부존자원이 없는 입장에서 에너지 문제는 대외 의존도를 줄이는 국가 안보 차원의 에너지 수급대책이 필요하다. 특히 전 에너지원의 30% 이상을 차지하고 있는 석탄에너지의 보다 효율적인 활용기술의 개발이 절실하다. 석탄에너지의 활용기술 중에서 친환경적이고 높은 에너지 효율을 얻을 수 있는 기술로 석탄가스화복합발전(integrated coal gasification combined cycle, IGCC)system을 들 수 있다. IGCC는 지속적인 시스템의 개선의 기술적 요인과 단계적 건설 및 경제적인 부산물 생성 등의 요인으로 인하여 증가하는 에너지 수요에 대처할 수 있는 신재생에너지로 각광받고 있다. 그러나 석탄을 가스로 전환하는 과정에서 생성되는 연료가스의 정제가 필수적이다. 석탄을 가스로 전환하는 과정에서 석탄에 포함된 황 성분에 의해 장비의 부식뿐만 아니라 인체에도 유해한 H₂S 등의 황 화합물이 배출된다. 이와 같은 H₂S를 선택적으로 제거하기 위하여 금속산화물이 주성분인 탈황제를 이용한 고온건식탈황공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 한편 탈황 및 재생 공정으로 이루어진 고온건식탈황공정 중 재생공정에서 배출되는 SO₂는 산성비의 주원인이 될 뿐만 아니라 또 다른 부가적인 환경오염을 발생시키므로 SO₂ 배출 농도를 선진국 수준의 환경 규제 치에 맞추기 위해서는 추가적인 처리 공정이 필요하다. SO₂를 제거할 수 있는 공정으로는 촉매 상에서 SO₂를 환원 시켜 직접 원소 황으로 회수하여 SO₂를 제거할 수 있는 DSRP 공정이 있다. 본 연구에서는 H₂S와 SO₂를 동시에 제거할 수 있는 Claus 반응의 특성을 조사하고 촉매반응에 환원성 기체인 CO에 대한 영향과 수분에 대한 영향을 조사하였다. 또한 Ce-Zr계 촉매의 redox 특성이 Claus 반응을 위한 촉매작용에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였으며, 이로부터 Claus 반응을 위한 Ce-Zr계 촉매의 반응기구를 제안하고자 하였다.

실험

본 연구에서 사용된 Ce-Zr계 촉매는 citric complexation 방법으로 제조되었으며, 전구체로는 cerium nitrate hexahydrate[Ce(NO₃)₃·6H₂O]와 zirconium nitrate oxide dihydrate [ZrO(NO₃)₂·2H₂O]가 사용되었다. 제조과정은 다음과 같다. 원하는 Ce/Zr 몰비에 의해 계산된 양의 전구체와 금속 양이온이 2배의 몰농도에 해당하는 citric acid를 함께 증류수에 용해시킨 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 60 °C에서 2 hr 동안 감압증류에 의한 dehydration 과정을 거친다. 수분이 충분히 제거된 후 얻어진 끈끈하고 투명한 점액을 110 °C에서 12 h 동안 건조하여 solid foam을 얻었다. 고체 생성물을 전기로를 이용하여 600

℃ 에서 4 h 동안 소성시켜 Ce-Zr계 복합금속산화물을 얻었으며, 분쇄한 후 75-150

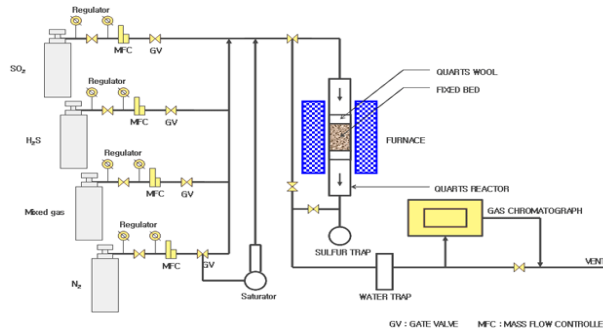


Fig. 1. Schematic of Experimental setup

μm 크기의 입자들만 선별하여 반응성 테스트에 이용하였다. Ce-Zr계 촉매의 Claus 반응성 및 반응 기구를 조사하기 위하여 반응물을 순차적으로 주입하여 실험을 수행하였다.

Claus 반응성을 조사하기 위해 석영재질의 관형 반응기를 사용 하였으며 반응 온도 조절을 위한 전기로의 thermo couple 부분에 해당하는 반응기의 중앙부분에 제조된 Ce-Zr계 촉매를 0.4 g 충전한 후 촉매 층에 반응물을 통과시킴으로서 반응성 실험이 이루어졌다. 반응기 체의 유량은 MFC (mass flow controller)로 조절하였으며 H₂S와 SO₂의 농도는 각각 10000 ppm, 5000 ppm였다. 또한 기본적인 반응조건으로 온도가 200 ℃, 공간속도가 30000 ml/g-cat·h, 이며 반응기 출구의 생성물 및 미 반응물에 대한 기체조성을 TCD (thermal conductivity detector)가 장착된 G.C.(gas chromatograph, Shimadzu GC-14B)로 분석하여 원소량 수율을 계산하였다. 그리고 Claus 반응의 mechanism을 조사하기 위하여 충전층 반응기의 중심부분에 약 1.5 g의 촉매를 충전하고 질소를 이용하여 충분히 purge를 한 후 5000 ppm 정도의 H₂S를 흘리면서 출구의 H₂S 농도변화를 관찰하였다. 반응기 출구의 H₂S 농도가 초기농도와 거의 같아지면 질소를 흘리면서 30 min 동안 purge를 하였다. Purge를 한 후, 5000 ppm의 SO₂를 흘리면서 출구의 SO₂ 농도변화를 관찰하였다.

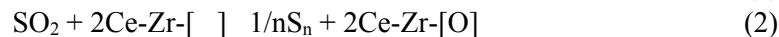
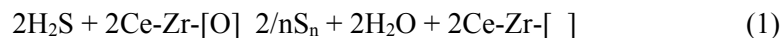
결과 및 고찰

본 연구의 선행 실험에서 Ce-Zr계 촉매의 Claus 반응에 수분이 첨가된 조건에서 촉매의 비활성이 관찰되었다. 그러나 수분과 환원성 가스가 포함되어 있는 석탄 모사가스 분위기 하에서는 비활성이 나타나지 않고 높은 반응성이 관찰되었다. 이런 결과를 바탕으로 본 연구에서는 Ce-Zr계 촉매의 Claus 반응에서 수분과 환원성가스에 대한 영향을 조사하기 위하여 단계적 실험을 실시하였다. Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂계 촉매의 redox 특성을 조사하기 위하여 반응기에 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매 1.5g을 충전시킨 후 H₂S를 5000 ppm 흘려주고 반응기 출구의 농도를 조사한 결과 Fig. 2와 같이 대략 30 min간 H₂S가 검출되지 않았다. 그후 급격히 H₂S의 농도가 증가하면서 초기의 농도로 유지되었다. 이런 결과로 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 높은 redox 특성을 가지는 것을 알수가 있었다. 이는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 격자산소는 산소의 이동성이 높기 때문에 H₂S의 산화를 위한 촉매 격자산소의 환원과 SO₂의 환원을 위한 촉매의 산화특성이 우수하기 때문이다.

환원성 기체인 CO의 영향을 조사하기 위하여 17 vol.%의 CO가 포함되어 있는 조건에서 H₂S의 산화반응을 조사하였다. Fig. 3과 같이 반응시작 15 min까지 H₂S의 농도는 약 600ppm 정도를 유지하다 이후 농도가 증가하여 초기의 농도를 유지하였다. 이는 CO가 촉매의 격자 산소와 반응하여 H₂S의 산화반응을 저하 시킨 것으로 조사되었다. 그후 충분히 질소를 흘려주고 다시 5000 ppm의 SO₂를 흘려주면서 출구 농도를 조사한 결과 대략 15 min정도 SO₂가 검출되지 않았다. 이것은 환원성 기체인 H₂S와 CO가 촉매의 격자 산소와 산화 반응하여 촉매의 빈 격자 산소자리와 SO₂가 반응한 것으로 알수있다. CO의

영향을 더 조사해보기 위하여 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매가 충전되어 있는 반응기에 충분히 질소를 흘려준 다음 17 vol.%의 CO를 흘려주었다. 그 결과 Fig. 4와 같이 반응시작 10 min간 1000 ppm의 농도를 유지하다 초기 농도로 유지되었다. 그 후 이전과 같은 량의 SO_2 를 흘려준 결과 SO_2 의 농도가 최초 실험시작 5 min에는 3000 ppm의 농도를 나타내고 초기 농도로 유지되는 것을 알았다. Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 종합해 볼때 환원성 기체인 CO도 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매의 격자 산소와 반응하는 것을 알았다.

H_2S 의 산화반응에 수분의 영향을 조사하기 위하여 수분이 10 vol.% 포함된 조건에서 실험을 실시하였다. 그 결과 Fig. 5처럼 반응시작 30 min까지 1000 ppm의 농도를 유지하다 초기 농도로 증가하는 것을 알았다. 그후 충분히 질소를 흘려주고 다시 같은 농도의 SO_2 5000 ppm을 흘려준 결과 Fig. 2보다 촉매의 활성이 낮은 것을 알수가 있었다. 수분의 영향을 더 조사해 보기 위하여 5000 ppm 농도의 H_2S 를 충분히 흘려주어 촉매의 격자 산소를 다 소모한 후 10 vol.% 수분을 대략 1 hr 정도 흘려 주었다. 그리고 다시 같은 농도의 H_2S 를 흘려주었다. 그 결과 Fig. 6에 나타난 것처럼 H_2S 가 대략 20 min간 나오지 않았다. 이는 H_2S 가 촉매의 격자 산소와 반응 후 다시 수분과 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매의 빈 격자 산소자리와 반응한 것을 알수가 있다. 이런 Ce-Zr계 촉매의 redox 특성을 가지고 Claus 반응에서의 수분의 비율을 5 vol.%로 고정하고 $[CO]/[H_2O]$ 비를 변화 시키면서 H_2S 와 SO_2 의 전화율을 조사해 보았다. 그 결과 $[CO]/[H_2O]$ 가 1보다 작은 경우 에서는 H_2S 의 전화율이 SO_2 의 전화율보다 높은것을 알수가 있었다. 그러나 $[CO]/[H_2O]$ 가 1보다 큰 경우에는 SO_2 전화율이 급격히 증가되는 것으로 조사되었다. 그리고 H_2S 와 SO_2 의 전화율이 Claus 반응 양론비와 일치 하지 않는 것을 알수가 있었다. 이런 실험 결과들은 Ce-Zr계 촉매의 반응은 redox 반응기구로 진행되는 것을 뒷받침 해줄수 있다.



Ce-Zr-[O] : a lattice oxygen on Ce-Zr based catalysts

Ce-Zr-[] : a lattice oxygen vacancy on Ce-Zr based catalysts

결론

본 연구에서는 Ce-Zr계 촉매상에서 Claus 반응특성을 조사하여 위와 같은 반응 기구를 제안한다. Ce-Zr계 촉매는 Claus 반응을 위한 높은 활성을 가지는 것으로 나타났으며 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매의 격자 산소는 산소의 이동성이 높기 때문에 H_2S 의 산화를 위한 촉매의 격자 산소를 더 잘 공급해 줄 수 있을 뿐만 아니라 SO_2 의 산소에 의해서 더 잘 산화될 수 있는 특성을 가졌다. 즉 Ce-Zr계 촉매의 Claus 반응은 redox 반응기구에 의해서 진행된다고 할수있다. Ce-Zr계 촉매상의 Claus 반응은 반응물 중의 수분 또는 CO의 농도가 증가될수록 전화율이 저하되는데, 수분과 CO가 동시에 존재하는 분위기에서는 CO의 농도가 증가되면 전화율이 증가된다. 이 반응은 환원성 기체인 CO와 산화성 물질인 수분의 농도비에 따라 반응성이 달라지며, 수분보다 CO가 많은 조건에서 H_2S 및 SO_2 의 전화율이 최대로 유지됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들을 기초로 하여 석탄가스에 함유된 H_2S 를 선택적으로 제거하기 위하여 SO_2 를 첨가함으로써 Claus 반응에 의해서 원소 황으로 전환시킬 수 있다.

참고문헌

1. Bong Suk Kim, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee, Jae-Chang Kim : Korean Chemical Engineering Research 42(2) pp.139-143(2004)
2. J. D. Lee, G. B. Han, N. K. Park, S. O. Ryu and T. J. Lee, : J. Ind. Eng. Chem., 12(1), 80(2006).
3. M. Y. Shin, D. W. Park and J. S. Chung, Applied Catalysis B: Environmental, 30, 409(2001).

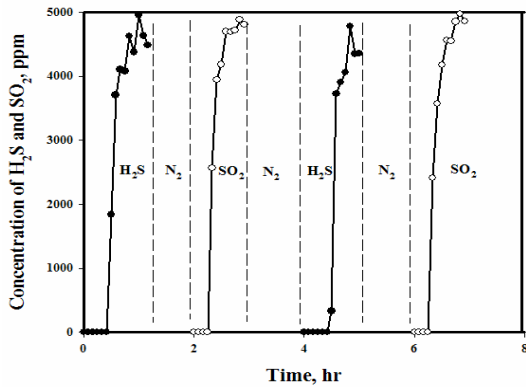


Fig. 2. Reactivity test of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (200 °C GHSV:4000 ml/g-cat·h H₂S 5000 ppm SO₂ 5000 ppm).

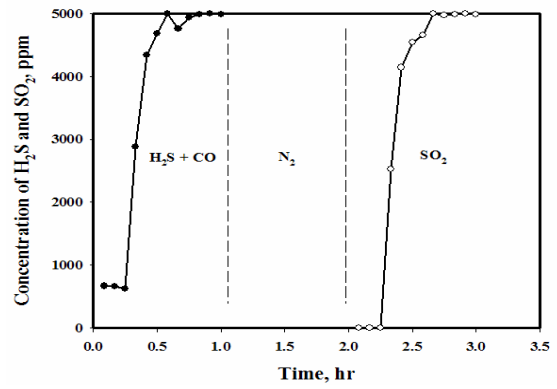


Fig. 3. Reactivity test of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (200 °C GHSV 4000 ml/g-cat·h H₂S 5000 ppm SO₂ 5000 ppm CO 17vol%).

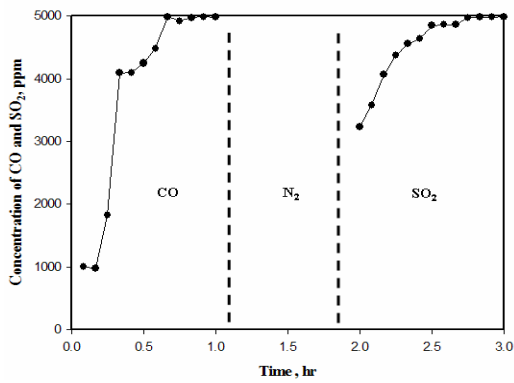


Fig. 4. Reactivity test of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (200°C GHSV 4000ml/g-cat·h, CO 17 vol.% SO₂ 5000 ppm)

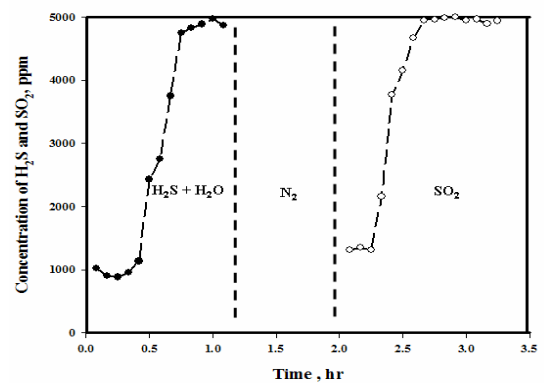


Fig. 5. Reactivity test of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (200°C GHSV 4000ml/g-cat·h, H₂S 5000 ppm SO₂ 5000 ppm, H₂O 10.vol%).

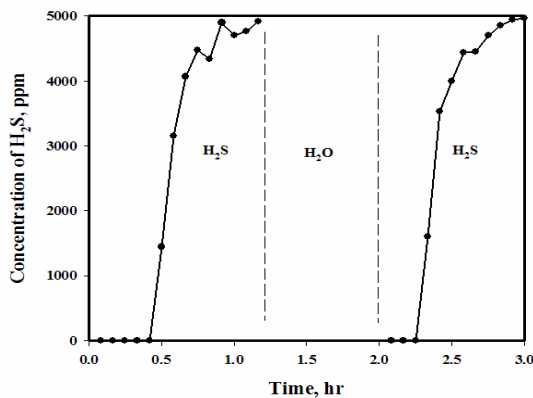


Fig. 6. Reactivity test of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (200 °C GHSV: 4000 ml/g-cat·h H₂S 5000 ppm H₂O 10.vol%).

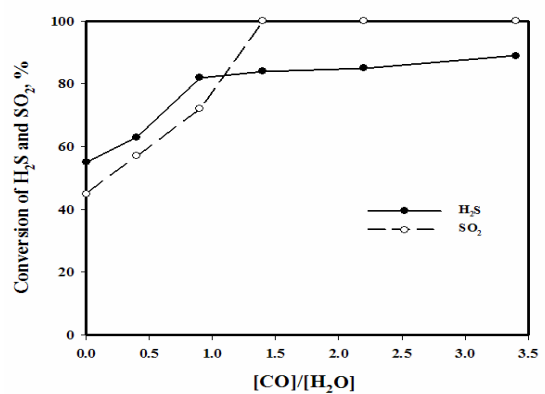


Fig. 7. Reactivity test of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (200 °C GHSV: 30000 ml/g-cat·h H₂S 10000 ppm SO₂ 5000 ppm, H₂O 5.vol%, CO 0~17 vol%)