

직접 황 회수공정을 위한 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매 상에서의 CO와 H_2 를 이용한 SO_2 환원반응 특성에 관한 연구

한기보, 박노국, 류시옥, 이태진*, 이원근¹
 영남대학교 디스플레이화학공학부 국가지정연구실, ¹TPS Inc.
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

A study on the characteristics of SO_2 reduction with CO or H_2 over $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalysts for direct sulfur recovery process

Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*, Won Gun Lee¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 Yeungnam University, ¹TPS Inc.
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

화석원료가 고갈되어감에 따라 자원개발과 더불어 환경오염의 문제점이 심각하게 대두되어 가는 현대사회에서 가장 효율적이면서도 청정한 에너지 공급방식에 관한 연구가 이루어지고 있다. 청정에너지로서 태양 에너지, 수력 에너지, 파력 에너지, 풍력 에너지, 수소 에너지 등이 거론되고 있으나 효율성 면에서 현재의 에너지 수급량에 미치지 못해 본격적인 이용을 위한 사업화가 미루어지고 있다. 석탄가스화복합발전 (integrated gasification combined cycle, IGCC) 시스템은 비편재화와 풍부한 매장량의 장점을 지니고 있는 석탄의 가스화를 통하여 다용도 그리고 고효율의 에너지를 생산할 수 있다. 또한 부산물로 생성되는 다양한 황화합물들 (H_2S , COS 등)을 제거할 수 있는 환경친화형 에너지 플랜트로서 각광받고 있다[1]. IGCC 시스템에서 발생하는 부산물인 SO_2 는 인체에 유해할 뿐만 아니라 산성비를 생성할 수 있는 원인으로 제거되어야 할 대상 중의 하나이다. 최근 환경규제 강화로 인해 SO_2 처리에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. SO_2 처리공정으로는 주로 아민류 용액 등을 이용한 습식과 촉매 상에서의 기상반응으로 처리할 수 있는 건식방식으로 분류된다. 상용화되어 있는 습식처리공정은 넓은 설치면적이 필요하며 SO_2 처리과정 후 생기는 폐수처리와 같은 단점을 지니고 있어 건식처리공정에 관한 필요성이 대두된다. SO_2 를 제거할 수 있는 건식공정으로는 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process, DSRP)이 있다. DSRP는 촉매 상에서 환원제를 이용하여 SO_2 를 환원시켜 다양한 화합물 원료로 이용할 수 있는 원소 황으로 회수할 수 있는 공정이다[2]. DSRP에서 이용될 수 있는 환원제로는 H_2 , CO, carbon, CH_4 등이 있으며, 적용되는 환원제의 종류에 따라 DSRP의 운전조건과 성능에 있어 차이가 있다.

본 연구에서는 DSRP에서 일어나는 SO_2 환원반응에서 Ce-Zr계 촉매 상에서 H_2 와 CO의 두 가지 환원제가 이용되었을 때 나타나는 반응특성을 살펴보았다. 또한 이러한 반응특성 결과를 토대로 하여 석탄가스화기로부터 나오는 정제된 CO와 H_2 가 포함돼 있는 석탄모사가스를 환원제로서 이용할 경우, 나타나는 SO_2 환원반응 특성을 살펴보았다.

실험과정

Ce-Zr계 촉매는 원하는 Ce/Zr 몰비(0/1, 2/8, 5/5, 8/2, 1/0)에 따라 Citric complexation method로 제조되었다. 전구체인 $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 각각의 Ce/Zr 비에 해당하는 양과 Ce와 Zr에 해당하는 몰수의 2배에 해당하는 citric acid를 동시에 증류수에 교반 하에 용해시킨다. 전구체 수용액은 rotary vacuum evaporator를 이용하여 끈끈한 점액

이 얻어질 때까지 감압증류하여 수분을 제거한다. 점액은 110 °C에서 12 h 동안 건조하여 고형물로 얻은 다음, 600 °C에서 4 h 동안 소성시킨다. 촉매는 분쇄하여 75 - 150 μm 크기로 선택적으로 선별되어 SO₂ 환원반응 실험에 이용되었다. SO₂ 환원반응에서 반응물로는 SO₂ (2 vol.%, N₂ balance)와 환원제로 이용된 CO와 H₂가 주입되었다. 반응기는 석영이 재질인 고정층 반응기가 이용하였다. 반응기에 0.5 g의 촉매를 충전시킨 후 10000 ml/g_{cat}·h의 공간속도와 2.0의 [환원제]/[SO₂] 몰비에 알맞은 feed gas를 통과시켜 반응 전·후의 SO₂ 및 기타생성물을 분석하여 나오는 결과인 SO₂ 전환율, 원소 황 수율로 SO₂ 반응 특성을 살펴보았다. 반응물 및 생성물의 분석은 Hayesep Q와 Porapak T가 충전되어 직렬로 연결된 분리관과 TCD가 장착된 gas chromatograph를 이용하였다.

결과 및 고찰

Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매 상에서 일어나는 SO₂ 환원반응에서 환원제가 CO와 H₂일 때 각각에 대한 반응특성을 살펴보았다.

CO를 이용한 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응 실험이 수행되었다. Figure 1은 반응온도에 따라 변화되는 SO₂ 전환율, 원소 황 수율 및 COS 수율을 나타낸 것이다. SO₂ 환원반응 실험은 350 - 600 °C의 온도영역에서 수행되었다. 그 결과, 425 °C 부근에서 반응성이 시작되어 온도가 증가됨에 따라 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 증가되므로 반응성이 향상됨을 알 수 있다. 하지만 450 °C 이상의 온도영역에서는 SO₂ 전환율은 거의 100%에 도달되어 온도가 증가되어도 향상되지 않는 것으로 보아 반응성이 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다. 그러나 450 °C의 온도영역에서는 온도가 증가함에 따라 부산물인 COS에 대한 선택도가 감소되고 원소 황에 대한 선택도가 증가되어 원소 황 수율이 증가됨을 알 수 있다. 반응온도가 600 °C일 때 가장 반응성이 높았으며, 이 때 SO₂ 전환율은 약 100%에 도달하였으며, 원소 황 수율은 약 93%까지 증가되었다.

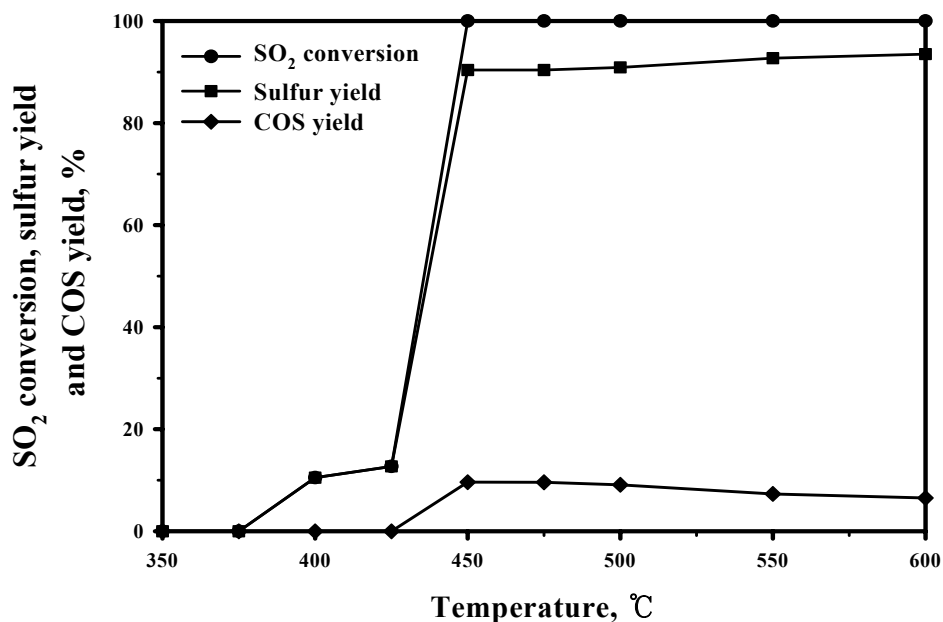


Figure 1. SO₂ reduction by CO over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst.

H₂를 이용한 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응 실험이 수행되었다. Figure 2는 이에 대한 결과로서 SO₂ 전환율, 원소 황 수율 및 H₂S 수율을 반응온도에 따라 나타낸 것이다. SO₂ 환원반응실험은 400 - 800 °C의 온도범위에서 수행되었다. 그 결과, 온도가 500 °C 부근인 지점에서 반응이 시작되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 반응성이 향상됨을 알 수 있다. 그러나 650 °C 이상의 온도영역에서는 반응온도가 증가하더라도 SO₂ 전환율이 약 90%에서 크게 증가되지 않는 것으로 보아 반응성이 더 이상 증가되지 못하는 것을 알 수 있다. 그러나 650 °C 이상의 온도영역에서 온도가 증가됨에 따라 H₂S에 대한 선택도가 감소되는 반면에 원소 황에 대한 선택도가 증가되어 원소 황 수율은 증가되어 800 °C에서는 약 71%까지 도달됨을 알 수 있다. 가장 반응성이 높은 온도는 800 °C였으며 이때 SO₂ 전환율은 약 92%, 원소 황 수율은 약 71%였다.

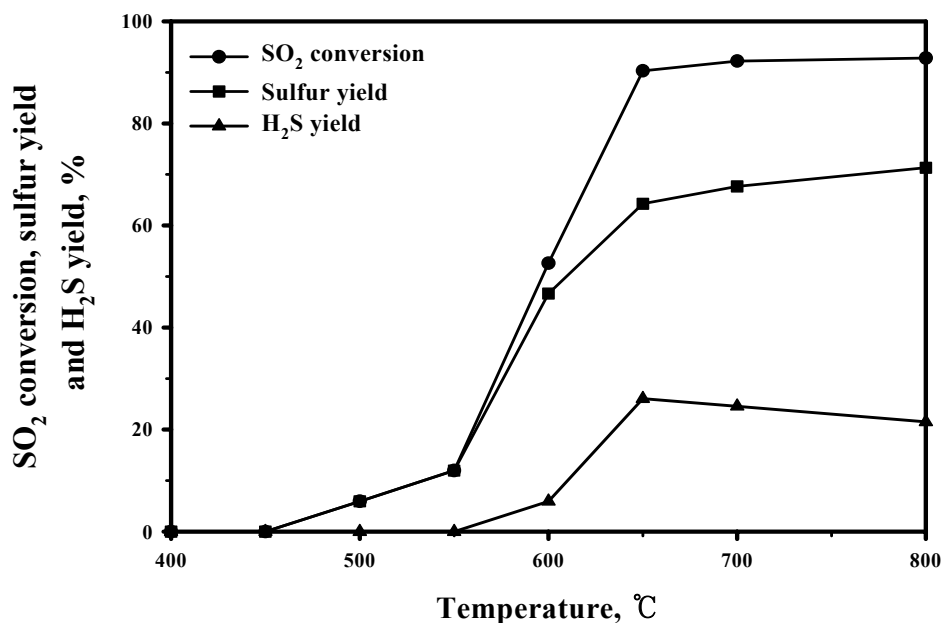


Figure 2. SO₂ reduction by H₂ over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst.

위의 결과들을 종합적으로 살펴보았을 때 CO와 H₂가 환원제로 이용된 SO₂ 환원반응 특성을 살펴보면 같은 온도 범위에서 H₂보다 CO가 이용된 경우 SO₂ 전환율 및 원소 황 수율이 더 높은 것으로 보아 Ce-Zr 계 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응에서는 CO가 H₂보다 더 효과적인 환원제임을 알 수 있었다. 또한 반응이 시작되는 온도를 비교하였을 때 H₂보다 CO가 환원제로 이용된 경우 좀더 낮은 온도에서 반응이 일어남을 알 수 있다. 그리고 원소 황에 대한 선택도를 살펴보면, CO가 환원제로 이용된 경우 SO₂ 전환율이 높고 원소 황 선택도가 높은 반면 H₂가 이용된 경우 SO₂ 전환율에 비해 원소 황에 대한 선택도가 CO에 비해 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 Ce-Zr 계 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응에서는 CO가 H₂보다 더욱 환원력이 우수한 환원제임을 알 수 있다. 반응온도가 증가됨에 따라 반응성이 CO가 환원제로 이용되었을 경우 약 450 °C에서 임계점에 도달되었으며, H₂의 경우에는 약 650 °C에서 임계점에 도달되었음을 볼 수 있다. 이는 환원제의 종류에 따라 변화되는 SO₂ 환원반응 특징으로 각각의 환원제에 대한 SO₂ 환원반응에 대한 열역학적 평형에 대하여 해석도 다를 수 있다.

결론

Ce-Zr 계 촉매 상에서의 각각 CO와 H₂의 환원제를 이용한 SO₂ 환원반응에 대한 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 환원제의 종류를 CO와 H₂로 달리 이용한 반응온도에 따른 SO₂ 환원반응에서 환원제의 종류에 따라 나타나는 각각의 반응 특성이 다름을 알 수 있었다. 또한 Ce-Zr 계 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응에서는 H₂보다 CO가 환원제로서 이용될 경우 보다 낮은 온도에서 보다 효과적으로 SO₂로부터 원소 황을 회수가능함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 환원성 기체인 CO와 H₂가 동시에 포함되어 있는 석탄모사가스가 환원제로서 DSRP에서 이용될 경우, SO₂ 환원반응에 미치는 영향을 살펴본 결과, H₂보다 CO가 더 많이 함유되어 있는 석탄모사가스가 더욱 유리할 것으로 추측된다.

참고문헌

1. 이인철, 진경태, 손재익, “미국의 청정석탄 활용기술현황,” 제3회 신·재생 에너지기술 개발 및 동향에 관한 세미나, 한국에너지기술연구소, 12-1(1998).
2. Portzer, J. W., Dainle, A. S. and Gangwal, S. K. "Hot Gas Desulfurization with Sulfur Recovery," In Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power and Environmental Systems 97 Conference July, 22(1994).