

Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매에 의한 직접 황 회수 공정에서 H₂O의 영향

김봉석, 이종대, 전진혁, 박노국, 류시옥, 이태진*, 김재창¹
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실, 경북대학교 화학공학과¹
 (tjlee@yu.ac.kr*)

The effect of H₂O for the direct sulfur recovery process over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst

Bong-Suk Kim, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun, No-Kuk Park, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee*,
 Jae-Chang Kim¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University¹
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

석탄가스화복합발전(IGCC) 시스템에서 석탄가스화에 의해 H₂S가 생성된다. 가스터빈의 부식을 방지하기 위해 탈황제를 사용하여 H₂S를 제거한다. 황화된 탈황제를 재사용하기 위해 회석된 공기를 이용하여 탈황제를 재생하는 과정에서 2-3 vol%의 SO₂가 생성된다. SO₂를 처리하는 방법으로 석회석을 이용한 습식 방법이 많이 사용되고 있지만 넓은 설치 면적과 고품폐기물에 의한 2차 오염등의 문제로 석회석을 이용한 습식탈황을 대체할 수 있는 SO₂ 처리 공정이 필요하다. 다양한 SO₂ 처리 기술중 촉매를 이용한 SO₂ 환원에 의해 원소 황으로 회수하는 방법은 기존의 SO₂ 처리 공정에 비해 고품폐기물이 생산되지 않을뿐더러 생성된 원소 황은 운반 및 저장에 용이하다[1].

SO₂ 환원에 의한 원소 황 회수 공정에 사용되는 촉매로는 페롭스카이트 산화물, 활성 알루미늄에 전이금속을 담지시킨 촉매, 금속 황화물등이 있다[2-4]. 그러나 SO₂를 원소 황으로 회수하는 직접 황 회수 공정(DSRP)은 반응가스 조성중 2-10 vol%가량의 H₂O를 포함하고 있다. 20 wt% Cu/V-Al₂O₃ 촉매의 경우 2 vol% H₂O가 포함되었을 때 510℃에서 SO₂ 전화율 61%, sulfur 수율 38%를 나타내었으며 Ce(10%La)O_x 촉매는 같은 조건에서 SO₂ 전화율 37%, sulfur 수율 37%로 낮은 반응성을 보였다[5]. H₂O 첨가에 의해 반응성이 낮아지는 것을 볼 때 H₂O의 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 복합산화물 촉매를 이용하여 반응가스중 H₂O가 포함되었을 때 다양한 반응조건하에 SO₂ 환원에 의한 직접 황 회수 공정에서 H₂O의 영향과 반응경로에 대해서 조사하고자 한다.

실험**1. 촉매제조**

Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 복합산화물 촉매제조 방법으로 citric complexation 방법을 이용하여 cerium nitrate hexahydrate [Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Aldrich Chem.]와 zirconium nitrate oxide dihydrate [ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O, Kanto Chem.]를 citric acid [C₃H₄(OH)(COOH)₃ · H₂O, Ducksan Chem.]와 함께 증류수에 충분히 녹이고 rotary vacuum evaporator를 이용하여 dehydration한 후 투명

하게 남은 점액을 건조기에서 100℃, 24시간 건조시켜 solid foam을 얻었다. 건조된 촉매를 전기로에 넣고 600℃, 4시간동안 소성시켜 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 복합금속산화물 촉매를 제조하였다. 촉매의 반응전·후 물성 분석은 XRD (D/MAX-2500, Rigaku), BET (ASAP 2010, Micromeritics), SEM (S-4200/4100, HITACHI), EDX (KEVEX SIGMA, FISONs)등을 사용하여 관찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

촉매 반응 실험은 내경이 1/2 inch인 석영관에 150 μ m이하의 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매를 0.2g 충전하였고 공간속도 30000h⁻¹에서 H₂O 함량 2-10 vol%, 반응온도 425-600℃, [CO]/[SO₂] 몰비 1.0-3.0으로 변화시켜 실험을 수행하였다. 물의 첨가에 따른 촉매의 환원 특성을 알아보기 위하여 Cahn-Balance를 이용하여 250℃에서 2시간동안 N₂를 흘려주었다. 전처리 과정을 거친 후 상온에서 600℃까지 5℃/min로 승온하였다. 4 vol% CO와 2 vol% H₂O (N₂ balance)를 100ml/min로 흘리면서 TPR(Temperature Programed Reduction) 실험을 수행하였으며 같은 방법으로 H₂O가 촉매 활성점에 미치는 영향에 대해서 조사하기 위하여 mass spectrometer(QMS 200)을 이용하여 조사하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 H₂O 함량 변화에 따른 반응성 실험결과를 나타낸 것이다. 반응가스에 2 vol% H₂O가 포함되었을 때 반응온도 425℃에서는 SO₂ 전환율이 약 7%이하로 나타났으나 반응온도 450℃에서는 SO₂ 전환율이 약 84%로 높은 반응성을 나타내었다. 그리고 반응온도를 50℃씩 증가시켜 실험한 결과 SO₂ 전환율이 약 88%로 유지되는 것을 관찰할 수 있었다. H₂O 함량이 2 vol%일 때와 5 vol%일 때를 비교해 보면 반응활성을 나타내는 반응온도가 H₂O 함량이 2 vol%일 때는 450℃에서 높은 반응활성을 보였지만 H₂O 함량이 5 vol%일 때는 500℃에서 높은 반응활성을 나타내었다. 그리고 H₂O 함량을 10 vol%로 증가하였을 때는 500℃에서 H₂O 함량이 5 vol%일 때보다 SO₂ 전환율은 낮지만 높은 반응활성을 나타내었다. 이는 H₂O 함량이 증가함에 따라 CO 가스의 환원력이 약해져서 SO₂ 전환율이 낮아진 것으로 사료된다.

H₂O 함량 변화에 따른 원소 황 수율을 살펴보면 H₂O 함량이 증가할수록 부산물인 H₂S가 많이 생성되어 수율이 낮아짐을 볼 수 있었다. 특히, H₂O 함량이 10 vol%일 때는 높은 반응온도에서 물 함량이 2-5 vol%일 때와 비슷한 SO₂ 전환율을 나타내지만 원소 황 수율은 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

2 vol% H₂O 포함시 반응가스중 [CO]/[SO₂] 몰비 변화에 따른 반응성을 조사하기 위하여 H₂O와 SO₂의 농도를 2% 고정하고 CO의 농도만을 변화시켜 실험을 수행하였으며 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. [CO]/[SO₂] 몰비가 증가할수록 SO₂ 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있었으며 그 비가 2.5이상에서는 SO₂ 전환율이 100%를 보였다. 이는 환원가스인 CO가 양론비보다 많은 양이 들어감으로써 환원력의 증가에 의한 영향으로 볼 수 있다. 그러나 몰비가 2.5에서는 CO가 양론비보다 많이 들어감으로써 원소 황 수율은 몰비가 2일때와 비교해보면 60%에서 40%으로 20%정도 감소하였다. 몰비가 3.0일때는 H₂S가 너무 많이 생성됨에 따라 황 수율이 거의 0에 가까웠다.

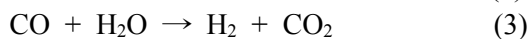
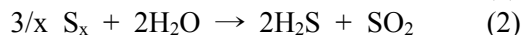
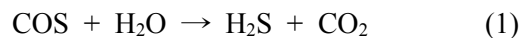
위의 실험결과에서 보았듯이 H₂O가 들어감에 따라 H₂O가 없을 때보다 높은 반응온도에서 반응활성이 나타나기 시작하였다. H₂O가 포함되었을 때 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 TPR(Temperature Programmed Reduction) 실험을 수행하였다. TPR 실험결과인 Fig. 3을 살펴보면 H₂O가 포함되지 않았을 때는 100℃부근에서 환원이 일어나기 시작하여 반응온도인 425℃에서 급격히 환원이 일어나는 것을 볼 수 있다. 하지만 2%가량의 H₂O가 포함됨에 따라 환원이 일어나는 온도는 비슷하였으나 환원되는 정도는 약간의 차이를 보였으며 450℃부근에서 H₂O가 포함되지 않았을 때 보다 환원되는 기울기가 완만

한 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 위의 결과로부터 H₂O가 단순하게 촉매 활성점을 덮어 버려서 환원되는 정도가 감소하였는지 혹은 아래의 (3) 반응식에서와 같이 H₂O의 분해에 의해서 환원된 촉매가 다시 재산화되어 환원이 적게 일어났는지에 대해서는 아직 명확히 알 수 없다.

H₂O가 촉매 활성점에 미치는 영향을 조사하기 위하여 TPR 실험과 동일한 방법으로 mass spectrometer를 이용하여 water gas shift 반응이 일어나는지에 대해서 조사하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. CO와 N₂의 분자량이 같은 관계로 정량적인 CO 소모량은 알 수 없었다. 그리고 200°C부터 극히 적은 양의 CO₂가 생성되는 것을 볼 수 있었으며 동시에 H₂ 또한 생성되는 것을 볼 수 있었다. 반응온도인 500°C 부근에서 CO₂와 H₂의 생성량이 급격히 증가하는 것을 볼 때 water gas shift 반응이 잘 일어남을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 환원된 촉매가 H₂O 분해에 의해 재산화되어 일어남을 확인할 수 있었다.

H₂O가 반응에 미치는 영향에 대해서 살펴보면 아래의 반응식에 의해 생성된 H₂가 SO₂ 환원에 의해 생성된 원소 황과 반응하여 부산물인 H₂S가 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 반응온도의 증가와 H₂O 함량 증가에 의해 생성되는 H₂의 양이 증가하여 H₂S의 생성량이 많아짐에 따라 원소 황 수율이 낮아짐을 알 수 있었다.

반응 전·후로 XRD, BET, SEM, FT-IR, EDX등을 이용하여 물성변화를 관찰하였다. XRD 분석결과 반응전후로 결정구조의 변화는 거의 없었다. 표면적은 반응전 27.3m²/g에서 11.3m²/g으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 반응에 의해 생성된 sulfate 때문이라 생각되며 FT-IR로 sulfate가 만들어짐을 관찰할 수 있었다. 또한 EDX를 통해서도 반응후 원소 황이 촉매에 남아있음을 확인하였다. SEM 분석에서는 반응전후의 변화를 관찰할 수 없었다.



결론

반응가스중 H₂O의 첨가에 의해 반응활성이 나타나는 온도가 H₂O가 없을 때보다 증가하는 것을 알 수 있었으며 CO의 농도를 변화시켜 실험한 결과 환원력의 차이에 의해 각각 SO₂ 전화율이 변화되는 것을 볼 수 있었다. 특히 양론비로 들어갔을때에 가장 높은 원소 황 수율을 얻을 수 있었다. Cahn-Balance와 mass spectrometer를 이용한 TPR 실험을 통하여 반응온도인 500°C 부근에서 water gas shift 반응에 의해 환원된 촉매가 H₂O와 반응하여 재산화되어 일어남을 확인할 수 있었다. 이로 인하여 촉매의 재산화에 의해 생성된 H₂와 S와 반응하여 부산물인 H₂S가 생성되므로 황 수율이 감소함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Lee, T.-J., Park, N.-K., Kim, J. H., Kim, K. S., Park, Y. W. and Yi, K. K., "Removal of H₂S by Zinc-Based Sorbents from High Temperature Coal-Derived Gases", *HWAHAK KONGHAK*, **34**(4), 435-442(1996).
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. Bagllo, J. A. , "Lanthanum oxysulfide as a catalyst for the oxidation of CO and COS by SO₂", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**(1), 38-41(1982).

5. Querido Robert , Short W. L., "Removal of Sulfur Dioxide from Stack Gases by Catalytic Reduction to Elemental Sulfur with Carbon Monoxide", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 12(1); 10-18(1973).

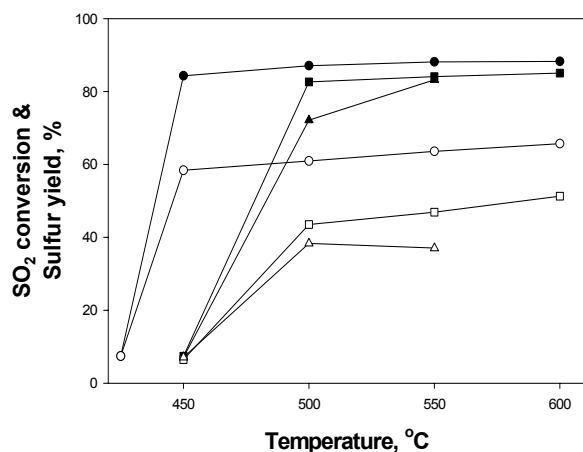


Fig. 1. The SO₂ conversion & the sulfur yield vs temperature over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst with various water contents. ((filled symbols:conversion, open symbols: yield), ●:2 vol% H₂O, ■:5vol% H₂O ▲:10vol% H₂O).

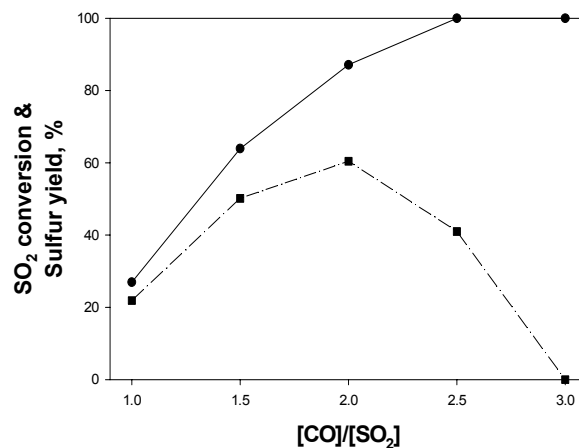


Fig. 2. Effect of [CO]/[SO₂] mole ratio over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst with 2 vol% H₂O (●:conversion, ■:yield, 500°C, 30000h⁻¹(GHSV)).

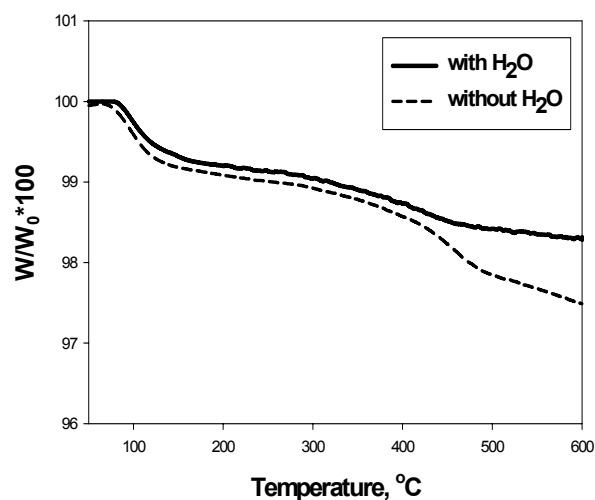


Fig. 3. TPR profiles of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst with Cahn-Balance.

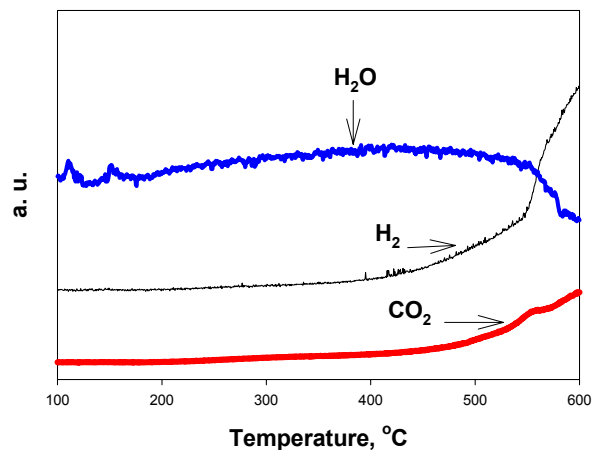


Fig. 4. TPR profiles of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst with mass spectrometer.