

석탄가스를 이용한 직접 황 회수공정의 반응특성 연구

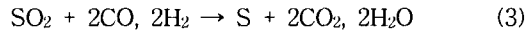
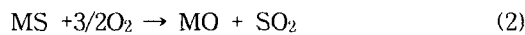
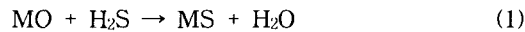
김봉석, 한기보, 이태진
영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구소

Reactivity Study of Direct Sulfur Recovery Process using Coal Gas

Bong Suk Kim, Gi Bo Han, Tae Jin Lee
National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
Yeungnam University

1. 서론

석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황공정은 Zinc-based 금속산화물 탈황제를 이용한 황화반응공정과 황화된 탈황제(금속황화물)의 재사용을 위하여 회석된 O₂를 이용하여 황화된 탈황제를 산화시켜 금속산화물로 전환시키는 재생반응공정 그리고 재생공정에서 생산되는 SO₂를 원소황으로 전환시키는 직접 황 회수공정(DSRP: Direct Sulfur Recovery Process)으로 구성되어 있다. 황화반응공정은 석탄가스화에 의해 생성된 가스중에 함유된 약 5000-10000ppmv 정도의 H₂S 및 COS를 500℃이상의 고온조건에서 흡수 제거되고 재생반응공정에서 SO₂로 배출된다. 이때 재생반응공정에서 배출되는 SO₂의 농도는 약 20000-40000ppmv정도이다. 이들 반응은 (1)식, (2)식과 같이 진행된다[1].



재생반응공정에서 생성된 SO₂는 직접 황 회수공정에서 (3)식과 같이 원소황으로 전환되는데, 이때 SO₂를 환원시키기 위하여 사용되는 환원제로 CO, H₂, CH₄ 등이 사용된다. 최근 전이금속(Cu, Co, Mo, Ni)을 담지시킨 촉매를 이용하여 SO₂ 환원에 관한 연구가 진행되며 Ce-based 촉매를 이용한 연구결과도 많이 보고되고 있다. 특히, 미국의 DOE에서는 공정기술의 경제성을 향상시키기 위하여 환원제로 석탄가스화공정에서 생산되는 연료가스(합성가스)를 이용하여 직접 황을 회수하는 연구가 수행되고 있다[2-3].

본 연구에서는 고온건식탈황공정의 직접 황 회수용 촉매로 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 제조하고 탈황공정에서 정제된 후류(slip-stream)연료가스를 환원제로 사용하여 촉매의 반응특성을 조사하였다. 기존 연구의 대부분이 CO, H₂, CH₄과 같은 단일성분을 환원제로 사용하였으나 석탄가스화복합발전시스템에서 자체생산되는 연료가스를 정제한 합성가스를 환원제로 사용함으로써 공정운전 비용을 절감할 수 있는 이점이 있다. 그러나 환원제로 사용되는 합성가스에는 약 2-10 vol% 정도의 H₂O를 함유하기 때문에 이로부터 일어날 수 있는 부반응을 조사하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 촉매 제조

본 연구에서는 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합산화물촉매를 제조하여 직접 황 회수용 촉매로 사용하였으며 촉매는 citric complexation 방법으로 제조하였다. 촉매제조에 필요한 전구체로 cerium

nitrate hexahydrate [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich Chem.], zirconium nitrate oxide dihydrate [$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, Kanto Chem.]를 사용하였으며, 이들 전구체를 적당량 혼합하고 citric acid [$C_3H_4(OH)(COOH) \cdot 3H_2O$, Ducksan Chem.]와 함께 증류수에 충분히 녹인후 rotary vaccum evaporator를 이용하여 dehydration하였으며 투명하게 남은 점액을 100℃에서 24h 동안 건조시켜 solid foam을 얻었다. 건조된 촉매는 600℃에서 4h동안 소성하여 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 복합금속산화물 촉매를 얻었다.

2.2 실험장치

반응실험은 내경이 1/2 inch인 석영관에 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매를 0.2 g정도 충전하였으며 반응온도(425-600℃), [Mixed gas]/[SO₂]몰비(1.0-3.0), H₂O함량(2-10vol%), 공간속도(GHSV=10000-70000h⁻¹)를 변화시켜 실험을 수행하였다.

H₂O의 첨가에 따른 촉매의 환원 특성을 Cahn-Balance를 이용하여 조사하였는데, 250℃에서 2h 동안 N₂분위기하에서 수분을 제거한 후 반응기 온도를 상온까지 냉각시킨 후 5℃/min로 600℃까지 승온하였다. 이때 환원제로 4vol% CO를 사용하였으며 H₂O에 의한 환원 특성변화를 관찰하기 위하여 2vol% H₂O(N₂ balance)를 100ml/min로 흘렸으며, 동일한 조건에서 H₂O가 촉매환원에 미치는 영향을 조사하기 위하여 mass spectrometer(QMS 200)를 이용하여 반응기 출구의 가스농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

SO₂의 환원제로 석탄가스(Slip-stream)를 사용하여 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매의 직접 황 회수반응에서 H₂O함량과 반응온도변화에 의한 SO₂ 전화율과 원소황 수율을 Table 1에 나타내었다. 이때 [Mixed gas]/[SO₂]비는 양론비인 2.0으로 주입하였고, H₂O함량을 2-10vol%, 반응온도를 425-600℃로 변화시키면서 실험을 수행하였는데, SO₂ 전화율과 원소황 수율은 H₂O함량이 증가할수록 감소되었으며 반응온도가 높을수록 증가하는 것으로 나타났다. 선행연구의 결과에서 H₂O를 첨가하지 않은 경우 부산물로 300ppmv 정도의 COS가 검출되었으나 H₂O를 첨가한 경우에는 450℃에서 COS가 전혀 검출되지 않았으며 약 5000ppmv정도의 H₂S가 검출되었다.

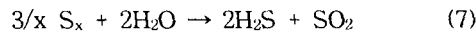
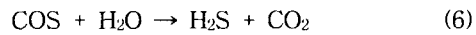
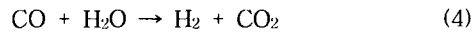
$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매를 이용한 직접 황 회수반응은 redox 반응기구에 의해서 진행되는데, 환원성가스인 CO나 H₂가 촉매의 격자산소를 환원시켜 빈 산소자리를 만들고 SO₂는 빈 산소자리를 재산화시키고 원소황으로 전환된다. 환원제로 사용되는 석탄가스에 H₂O가 함유된 경우 반응활성이 저하되었는데, 환원력을 증가시키기 위하여 환원제인 석탄가스와 SO₂의 몰비를 1.0-3.0까지 변화시켜 반응특성을 조사하였다. Fig. 1에 나타낸 것과 같이 몰비가 증가할수록 SO₂ 전화율이 증가하였으며 원소황 수율은 몰비가 2.5일때 최대값으로 나타났다.

이전연구에서 산소저장능력이 우수한 Ce에 Zr이 첨가됨에 따라 산소이동성이 증가하여 반응성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 그러므로 Ce/Zr몰비 변화에 따른 반응성을 조사하기 위하여 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 를 이용하여 석탄가스와 SO₂의 몰비 2.5, 반응온도 500℃, 공간속도 30,000h⁻¹으로 실험을 수행하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 촉매가 SO₂ 전화율 및 원소 황 수율이 가장 높게 나타났다. 그리고 나머지 두 촉매는 비슷한 수치를 보였다. Zr이 첨가량이 증가함에 따라 산소이동성이 증가하여 반응성이 향상된 것으로 사료되며 $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 촉매는 활성점으로 작용하는 CeO₂ 함량이 작아 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 촉매보다 다소 낮은 반응성을 보인 것으로 추정된다.

이상의 결과에서 관찰된 바와 같이 환원제로 사용된 석탄가스에 H₂O가 함유된 경우 반응활성이 낮은 원인을 조사하기 위하여 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매에 대하여 2vol% H₂O함유된 환원성 가스분위기에서 TPR(Temperature Programmed Reduction)실험을 수행하였다. Fig. 3에 나

타낸 것과 같이 H₂O가 포함되지 않았을 때는 100℃부근에서 환원이 일어나기 시작하여 반응온도인 425℃에서 환원에 의한 무게감소가 빠르게 진행되는 것을 관찰할 수 있었다. 반면 H₂O이 함유된 경우 환원이 일어나는 온도는 비슷하지만 환원되는 정도는 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 환원속도가 빠른 450℃부근에서 H₂O가 함유된 경우 환원에 의한 무게감소 곡선의 기울기가 완만하였다. TPR 실험결과로부터 H₂O가 CO에 의한 촉매 격자산소의 환원을 억제시키는 것을 알 수 있었다.

Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂촉매의 활성을 만들어 주는 환원반응에 H₂O가 미치는 영향을 조사하기 위하여 승온환원반응실험을 수행하였으며, 반응기출구의 가스조성을 mass spectrometer로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 환원제로 사용한 CO가 촉매격자산소와 반응하여 생성되는 CO₂ peak가 200℃부터 천천히 증가하는 것을 볼 수 있었으며 H₂ peak 역시 천천히 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, SO₂ 환원에 의한 직접 원소 황 회수 반응효율이 높은 반응온도인 500℃부근에서 CO₂와 H₂의 peak가 급격하게 증가하는 것을 관찰되었다. 이와 같은 결과는 CO와 H₂O가 water gas shift 반응에 의해서 CO₂와 H₂로 전환되어 나타난 것임을 알 수 있다. Liu등[4-5]의 연구에 의하면 Cu-와 Ni-Ce(La)O_x 촉매를 이용하였을 때 175-300℃와 250-300℃의 온도범위에서 water gas shift 반응이 잘 진행된다고 보고한바 있다. H₂O가 함유된 상태에서 일어날 수 있는 반응으로 (4)-(7)식과 같이 정리되며 부산물인 H₂S가 다량 생성될 수 있음을 짐작할 수 있다. 특히 water gas shift 반응인 (4)식에 의해 생성된 H₂와 SO₂ 환원에 의해 생성된 원소 황과 반응하여 부산물인 H₂S가 생성될 수 있음을 TPR실험으로 알 수 있었다.



또한 반응온도와 H₂O 함량이 증가할수록 water gas shift 반응이 잘 일어나 H₂가 많이 생성될 뿐만 아니라 부산물인 H₂S가 생성되어 원소 황 수율이 저하되는 것으로 판단된다.

4. 결론

석탄가스화복합발전시스템의 고온건식 탈황공정의 후류 연료가스(합성가스)를 환원제로 사용하여 SO₂의 직접환원에 의한 황회수 촉매반응 특성을 조사한 결과, 합성가스중에 함유된 H₂O의 함량이 증가할수록 활성이 저하되었으며 반응온도가 증가할수록 활성이 높아졌다. 또한 환원제로 사용한 석탄가스와 SO₂의 몰비가 증가할수록 SO₂ 전환율이 증가하였으며 몰비가 2.5에서 가장 높은 원소 황 수율을 보였다. 석탄가스중에 함유된 H₂O가 반응활성에 미치는 영향을 조사한 결과, 환원제인 CO와 H₂O의 water gas shift 반응으로 인하여 직접 황 회수반응에 활성을 결정하는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂촉매의 환원속도가 저하되어 직접황회수반응에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

5. 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, 435(1996)
2. Portzer, J. W. and Gangwal, S. K. : In Proceedings of The Advanced Coal-Fired Power System 95 Review Meetings, 220-228, DOE/METC-95/1018, Vol. 1. NTIS/DE · 9500 · 9731, Springfield, VA (1995).

- Portzer, J. W. and Gangwal, S. K. : In Proceedings of the Coal-Fired Power System 94 Advances in IGCC and PFBC Review Meetin, 246-255, DOE/METC-94/1008, (1994).
- W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flyzani-Stephanopoulos : "Reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide to elemental sulfur over composite oxide catalysts", Appl. Catal. B 4 167 (1994)
- Li, Y., Fu, Q., Flytzani-Stephanopoulos, M. : "Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts", Appl. Catal. B, 27, 179-191(2000).

Table 1. Reactivity of $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ Catalyst on the temperature and the amount of H_2O

Reaction Temp. (°C)	Amount of H_2O								
	2vol% H_2O			5vol% H_2O			10vol% H_2O		
	SO_2 Conv. (%)	Sulfur Selec. (%)	Sulfur Yield (%)	SO_2 Conv. (%)	Sulfur Selec. (%)	Sulfur Yield (%)	SO_2 Conv. (%)	Sulfur Selec. (%)	Sulfur Yield (%)
425	7.57	100	7.57	5.99	100	5.99	5.22	100	5.22
450	49.99	81.73	40.86	38.10	77.21	29.42	11.18	80.41	8.99
500	67.91	79.04	53.68	61.81	77.83	48.11	45.21	71.77	32.45
550	77.47	74.31	57.57	70.04	76.91	53.87	58.80	69.13	40.65
600	90.59	61.15	55.40	85.26	68.16	58.12	76.21	61.86	47.15

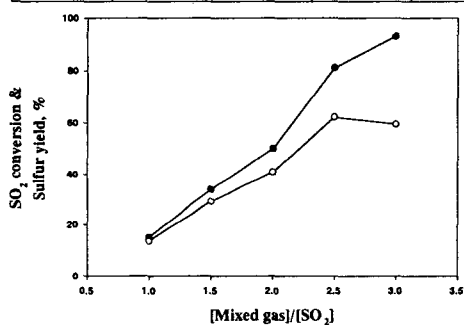


Fig. 1. Effect of [reductant]/ $[SO_2]$ mole ratio over $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ catalyst with 2vol% H_2O (● : SO_2 conversion; ○ : S yield).

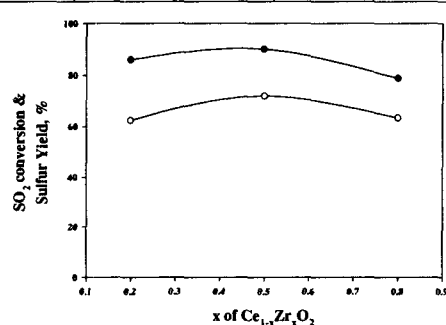


Fig. 2. Effect of Ce/Zr mole ratio with 2vol% H_2O (● : SO_2 conversion; ○ : S yield).

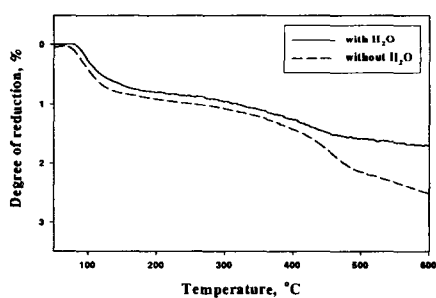


Fig. 3. TPR profiles of $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ catalyst by Cahn-balance.

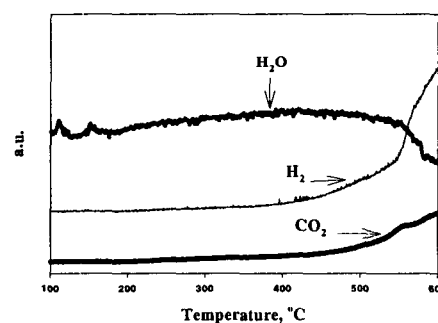


Fig. 4. TPR profiles of $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ catalyst by mass spectrometer.