

Matrix assisted method로 제조한 high surface area metal oxide의 고온건식 탈황반응특성 연구

박노국, 한기보, 전진혁, 이종대, 류시옥, 이태진*, 김재창¹
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실, ¹경북대학교 화학공학과
 (tjlee@yu.ac.kr*)

The hot gas desulfurization of the high surface area metal oxide prepared by matrix assisted method

No-Kuk Park, Gi-Bo Han, Jin Hyuk Jun, Jong-Dae Lee, Sil-Ok Ryu,
 Tae-Jin Lee*, Jae-Chang Kim¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
¹Department of Chemical Engineering, Kyungpook University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

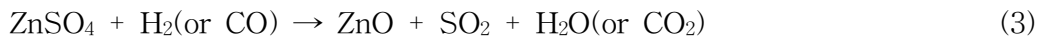
서론

최근 전 세계적으로 심각하게 부각되고 있는 에너지/환경 문제를 해결하기 위하여 다양한 형태의 대체에너지가 선진국을 중심으로 활발히 개발되고 있다. 특히 미국 DOE에서는 Vision 21 프로젝트와 FutureGen 프로젝트 등을 계획하여 차세대 대체에너지를 개발하고자 많은 노력을 하고 있다. 또한 화석연료나 폐기물을 가스화 시켜 합성가스를 생산한 후 발전공정과 연계하여 전기를 생산하는 신개념 발전시스템이 개발되고 있으며, 상용화를 앞두고 있다. 국내에서도 석탄가스화 복합발전 시스템과 같은 신개념 발전시스템에 관한 연구가 10년전부터 수행되어 현재 파이롯 시험단계에 있으며 가스화 공정기술을 이용하여 폐기물을 자원화 하려는 노력들도 이루어지고 있다.

현재까지는 화석연료(석탄, Heavy oil, Visbreaker, Deasphalter, Petroleum coke 등)의 가스화로부터 생산된 연료가스를 이용하여 전기와 스팀을 생산하거나 합성가스(CO, H₂), 암모니아, 메탄올 등을 생산하는 프로젝트들이 수행되거나 진행 중에 있다. 차후 생산된 연료가스를 고부가가치의 에너지(수송연료, H₂)나 화학원료(MeOH, DME, DMC 등)로 전환할 경우 석유자원의 대체효과가 높아 질 것으로 기대된다.

최근, IGCC용으로 고온연료가스 중에 함유된 황화합물을 선택적으로 제거하기 위하여 고온건식 탈황공정 본 연구에서는 고농도(약 10000ppmv)의 H₂S를 저농도(5-10ppmv)로 정제하는 고효율 탈황공정과 저농도의 H₂S를 1ppmv 이하로 정제하는 초정밀정제 탈황공정으로 나뉘어 구성하였다. 일반적으로 정제공정의 경우 가능한 1단계 공정만으로 이루어지는 것이 이상적이겠으나 고온건식 탈황공정에서 연속 순환식으로 운전될 경우 다음과 같은 부반응에 의해서 미량의 황화합물(H₂S, SO₂, COS)을 완전히 제거하기에 어려움이 있다.





황화반응에서는 (1)식과 같이 산화아연이 H₂S를 화학적으로 흡수하여 연료가스 중의 황화물을 제거하지만 재생반응에서 발생하는 부반응이 (2)식과 같이 진행될 경우 생성된 ZnSO₄가 황화반응에서 환원성 가스와 반응하여 SO₂ slippage((3)식)가 발생될 수 있다. 또한 황화반응에서 생성된 ZnS는 (4)식에서처럼 같이 연료가스 중의 주성분인 CO와 반응하여 COS를 생성하거나 H₂O와 반응하여 SO₂를 생성할 수 있다. 특히 Siemens에서는 아연계 탈황제를 사용할 경우 고온 유동층 조건에서 H₂S를 5ppmv 이하로 제거하는 것은 열역학적 제약이 있다고 보고한 바 있으며, 그들은 초정밀 정제를 위한 탈황공정을 두 단계로 나누어 정제시스템의 개념을 설계하였다. 이들 자료를 근거로 하여 본 연구에서도 초정밀 정제개념을 두 단계로 설계하였다.

본 연구에서는 연료가스 중에 다량 함유되어 있는 황화합물(H₂S, COS)을 수ppb이하로 초정밀 정제할 수 있는 high surface area metal oxide를 제조하고 이들의 제조 조건에 따른 물성변화와 탈황반응성을 조사하였다.

실험방법

초정밀 정제용 탈황제는 matrix assisted method으로 제조하였으며 Fig. 1은 제조과정에서 활성탄 matrix(Fig.1(a))와 전구체를 함침시킨 후(Fig.1(b)) 그리고 활성탄 matrix가 소성된 후 남은 금속산화물(Fig.1(c))을 전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 본 연구에서는 matrix로 granul type의 활성탄을 사용하였으며 impregnation 방법으로 전구물질인 Zn(NO₃)₂ 6H₂O를 담지시킨 후 150℃에서 건조시키고 500, 600, 800℃에서 소성하였다. 제조된 탈황제의 물리적 특성을 조사하기 위하여 BET 표면적을 측정하고 SEM/TEM으로 표면형상을 관찰하였다.

초정밀 정제를 위한 탈황제로 제조된 High surface area metal oxide의 황흡수반응속도는 Cahn-balance를 사용하여 황화반응시 무게변화로부터 측정하였다. 이때 황화반응온도 조건은 480℃로 유지하였으며, 반응기체의 조성은 KRW사의 공기분무형 가스화로에서 생산되는 연료가스 조성과 같은 모사가스를 사용하였다. 모사가스에 함유한 H₂S농도는 10000ppmv정도이다. 소성온도에 따라 표면적이 다른 각각의 탈황제에 대한 황화반응속도를 비교하였다.

결과 및 고찰

소성온도를 달리한 ZnO 탈황제의 표면적과 입자크기를 Table 1에 나타내었다. Table에 나타낸 것과 같이 matrix assisted metho으로 제조된 ZnO는 소성온도에 따라 표면적의 차이가 분명하였다. 소성온도를 500℃로 유지하였을 때 표면적이 약 56m²/g 정도로 가장 높았으며 온도가 높아질수록 표면적은 낮아졌다. 각각의 탈황제의 대하여 XRD로 분석한 결과 ZnO의 고유한 결정구조(Wurtzite structure)가 확인되었으며 Scherre equation으로 결정입자크기를 계산한 결과 소성온도별로 33(500℃), 45(600℃), 57(800℃)정도였다. 또한 SEM의 분석한 입자크기는 10-25((500℃), 30-100(600℃), 100-150(800℃)정도였다. 즉, 소성온도가 높아질 경우 소결에 의하여 결정입자가 성장되었으며 이로부터 표면적이 감소하였음을 알 수 있었다. Fig. 2는 BET 표면적이 가장 높았던 ZnO-1 탈황제의 TEM 분석

사진이다. 사진에 나타난 것과 같이 nano 크기의 미소결정입자들이 체인을 형성한 모양을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 미소결정입자들이 체인을 형성한 상태에서 matrix로 사용한 활성탄 표면에 부착되어 있다가 소성과정에서 활성탄의 주요성분인 carbon이 CO₂로 전환되어 제거된 후 다공질의 활성탄 구조체는 유지하면서 금속산화물만 남게 된다. Fig. 3은 활성탄의 구조체를 유지하고 있는 ZnO의 granuler과 표면에 균일하게 배치된 미소결정입자를 나타낸 것이다.

표면적이 다른 각각의 ZnO에 대하여 황화수소의 흡수속도를 Cahn balance로 측정된 것을 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 촉매의 활성을 비교할 때 표면적이 높은 것이 반응활성이 높은 것으로 알려져 있다. 그림에 나타난 것과 같이 탈황제의 경우에도 표면적이 높을수록 초기반응속도가 증가하는 것으로 나타났다. 고온건식 탈황제의 황화반응속도(황 흡수속도)는 초정밀 정제와 직접적인 관련이 있다. 황화반응속도가 느릴 경우, 미반응한 황화합물(H₂S)과 금속산화물이 황을 흡수하여 생긴 금속황화물(ZnS)이 연료가스 중에 다량 함유된 CO에 의하여 COS로 전환((4)식)된 후 흡수되지 않고 유출될 수 있다. 그러나 황화반응속도가 빠를 경우에는 황화합물 흡수율이 높아지고, 환원성 가스에 의해서 COS가 생성된다 할지라도 탈황제에 다시 흡수되어 미량의 황화물까지 제거가 가능하다. 그러므로 본 연구에서 제조한 high surface metal oxide는 미량의 황화물을 제거하는데 용이하다고 볼 수 있다.

결론

이상에서 조사된 바와 같이 초정밀 정제용 탈황제로 개발된 high surface area metal oxide는 nano size의 입자들로 구성되어 있으며 표면적이 넓어서 초기 반응성이 우수하기 때문에 다양한 형태의 반응시스템에 적용이 가능하다. 즉, 고정층 반응시스템이나 고속유동층 반응시스템뿐만 아니라 공정 stream line에 직접 주입하여 연료가스와 함께 흐르면서 가스를 정제하는 injectable 탈황제로 적용할 수도 있고 Dry scrubber 또는 Spray dry 방식의 탈황설비에도 적용 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. M. D. Rutkowski, M. G. Klett, and R. Zaharchuk, "Assesment of Hot Gas Containment Control", Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting, METC (1996).
2. A. Beretta and P. Forzatti, J. Catal., 200, 45(2001).

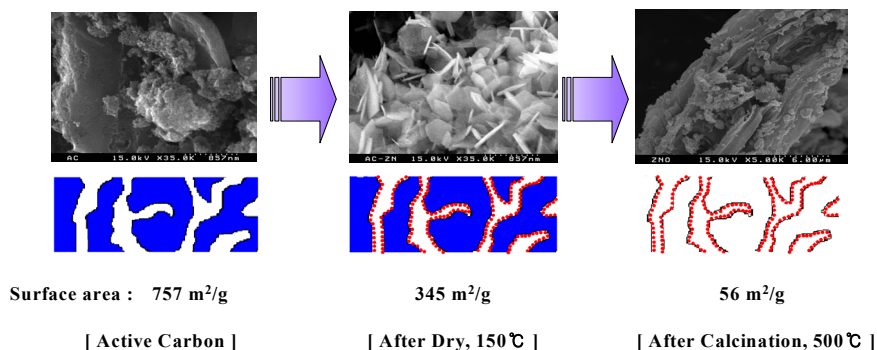


Fig. 1. The SEM images of high surface area metal oxide by matrix assisted method.

Table 1. The conditions & the physical properties of ZnO prepared by matrix assisted method.

Samples	T _{cal} , °C	t _{cal} , h	Surface area, m ² /g	D _{p-XRD} , nm	D _{p-SEM} , nm
Aldrich(ZnO)	600	2	12	47	-
ZnO-1	500	4	56	33	10 - 25
ZnO-2	600	2	44	45	30 - 100
ZnO-3	800	2	23	57	100 - 150

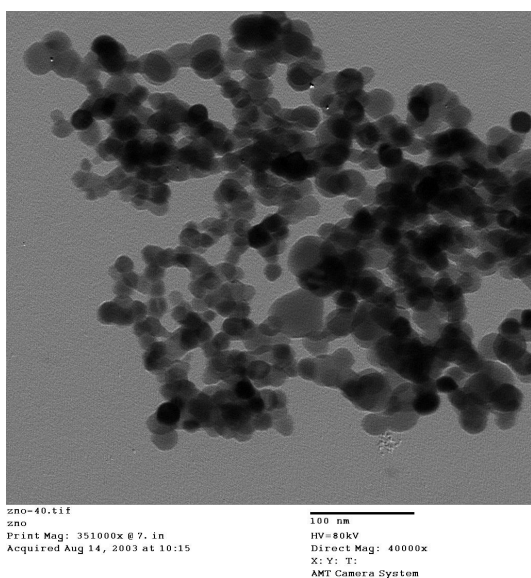


Fig. 2. TEM image of high surface area ZnO.

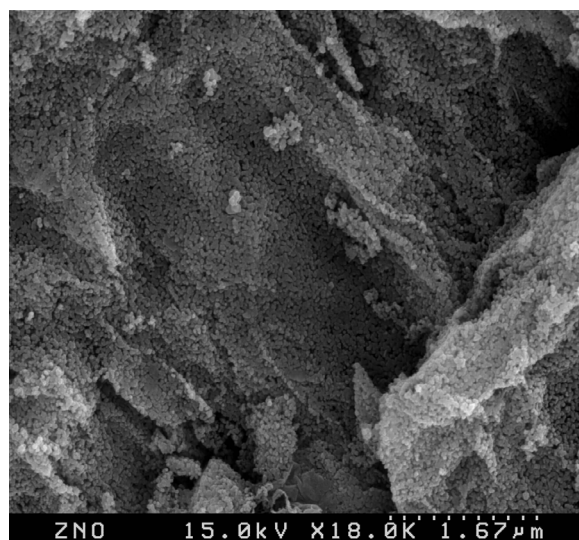


Fig. 3. SEM image of high surface area metal oxide.

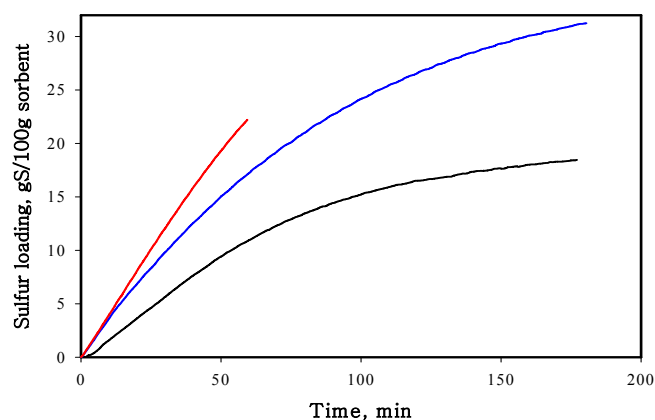


Fig. 4. The sulfidation rate curves of high surface area ZnO by Cahn balance.