

HGD-DSRP 연계공정에서의 탈황 흡수제와 촉매의 반응특성 연구

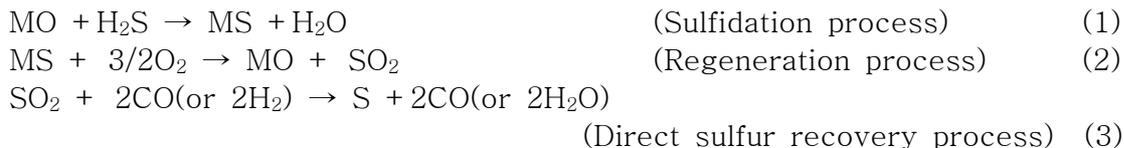
권병찬, 한기보, 박노국, 이종대, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

**A study on the demonstration of sorbent and catalyst in HGD-DSRP
 coupling process**

Byung Chan Kwon, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Jong Dae Lee,
 Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

에너지, 환경 문제가 전 세계적으로 심각하게 부각되어 이를 해결하기 위한 대체 에너지의 개발 및 실용화가 필요하다. 특히 미국 에너지성 (department of energy)에서는 vision 21 프로젝트를 계획하여 석탄 및 천연가스, 수소, 연료전지 등에 대한 연구가 진행 중이다[1]. 이에 대한 가스화 기술로서 석탄가스화복합발전(integrated coal gasification combined cycle)시스템이 있으며, 이는 저가의 석탄을 가스화시켜 합성가스 및 이를 이용한 다양한 화합물 합성, 전기 및 스팀에너지의 생산이 가능한 고효율의 에너지를 생산할 수 있는 공정이다. 그러나 석탄가스화복합발전 시스템에서는 석탄의 가스화 과정에서 H₂S 등의 다양한 황 화합물이 생성되는 문제점을 지니고 있다. 최근 이러한 문제점의 해결책으로서 주로 금속산화물로 이루어진 탈황제를 이용하여 H₂S를 제거할 수 있는 고온건식 탈황공정이 연구되고 있다. 고온건식 탈황공정은 아래와 같은 반응식으로 나타낼 수 있는 황화 및 재생공정으로 이루어져 있다.



또한 재생과정에서는 SO₂가 발생하게 되는데, 이는 위의 반응식 (3)으로 이루어지는 H₂ 및 CO 등의 환원제를 이용한 촉매 상에서의 SO₂ 환원반응으로 직접적으로 원소 황을 회수할 수 있는 직접 황 회수공정으로 제거할 수 있다. 따라서 석탄가스화복합발전시스템으로 부터 생성되는 H₂S의 zero emission을 달성하기 위해서는 위에서 제시한 고온건식 탈황공정과 직접 황 회수공정의 연계공정이 필요하다.

고온건식 탈황공정에 이용 가능한 탈황제로서 아연계 탈황제가 우수한 성능을 지니는 것으로 알려져 있다[3]. 또한 직접 황 회수공정에 이용 가능한 촉매로서 금속산화물인 SnO₂-ZrO₂ 촉매가 SO₂ 환원반응에 대하여 높은 반응성을 지니고 있는 것으로 보고되었다[4]. 본 연구에서는 기존에 보고된 각각의 연구결과[3,4]들을 토대로 위에서 제시된 석탄가스화복합발전시스템에서 필요한 고온건식 탈황공정 및 직접 황 회수공정의 연계실험을 수행하였으며 이에 대한 적용가능성을 조사하였다.

실험 및 방법

(탈황제 및 촉매 제조)

유동층 탈황공정에서 사용된 아연계 탈황제는 분무 건조법에 의해 제조되었다. 탈황제의 분무건조를 위해 슬러리가 제조되었으며, 주성분 ZnO, natural zeolite, Fe₂O₃ 및 CaO를 각각 64 wt%, 24 wt%, 9 wt% 및 3 wt%로 혼합한 후 벤토나이트를 첨가하여 24 시간 동안 ball milling을 하여 탈황제 분말을 제조하였다. 이에 유기바인더와 무기바인더를 첨가한 후, 질산으로 pH를 조절한 액상 슬러리를 분무건조기를 이용하여 탈황제를 성형하였다. 성형된 탈황제를 750 °C에서 4 시간동안 소성시켜 유동층 탈황공정에 사용할 수 있는 아연계 탈황제를 제조하였다.

SO₂ 환원반응에 이용된 금속산화물 SnO₂-ZrO₂ 촉매은 Sn/Zr 몰비에 따라 공침법으로 제조되었다. 촉매제조에 사용된 전구체는 tin chloride pentahydrate(SnCl₄·5H₂O, Aldrich)와 zirconyl nitrate hydrate(ZrO(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich)이다. 우선 이들을 원하는 Sn/Zr 몰비인 2/1에 해당하는 양을 증류수에 용해시킨 후 암모니아수로 pH가 9-10이 되도록 적정하여 공침시켰다. 공침물을 80 °C에서 물중탕 하여 수분을 증발시킨 후 건조기에서 110 °C로 12 시간 동안 건조시켰다. 건조된 생성물을 600 °C의 온도에서 4 시간 동안 소성시킨 후 SnO₂-ZrO₂ 촉매를 75-150 μm의 입자크기로 체분리하여 SO₂ 환원반응에 이용하였다.

(고온건식탈황공정 및 직접 황 회수공정의 연계실험)

유동층 고온건식 탈황공정 실험에 사용된 반응기는 직경이 50 mm이며 길이가 850 mm인 석영관으로 반응기 하단에 직경 0.3 mm 구멍이 50개인 분산관을 설치하였다. H₂S, H₂, CO, CO₂ 및 H₂O가 각각 1.0 vol%, 11.7 vol%, 10.0 vol%, 6.8 vol% 및 5.0 vol%의 조성으로 이루어진 석탄모사가스(diluted by N₂)를 MFC(mass flow controller)로 전체 1.0 l/min의 유량으로 조절하여 반응성 가스로 이용하였다. 또한 유동층 반응기에 아연계 탈황제를 150 g 충전하여 반응온도로 황화반응과 재생반응이 각각 480 °C 및 580 °C에서 반응성 실험으로 이루어졌다. 황화반응 후 반응기 출구의 가스 조성은 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 GC(gas chromatography)로 분석되었으며, 이 때 이용된 column material은 Chromosil-310 (Supelco)으로써 직경이 1/8 inch인 teflon tube에 충전하여 분리관으로 사용하였다. 황화반응에서는 반응온도인 480 °C에서 H₂S가 포함된 석탄모사가스가 유동화된 MO(metal oxide)인 탈황제를 통과하면서 MS(metal sulfide)로 전환된다. 이 때 재생실험을 통해 580 °C의 반응온도에서 5 vol%의 O₂를 MS 상태로 존재하는 탈황제와 반응시킨다. 이 때 MS상태로 존재하는 탈황제와 O₂와의 산화반응에 의해 MS는 MO 상태로 재생되면서 SO₂가 생성된다. 이러한 고온건식탈황공정을 SnO₂-ZrO₂ 촉매가 충전된 직접 황 회수공정과 연계하여 고온건식 탈황공정의 재생과정에서 나오는 SO₂를 촉매 상에서의 환원반응을 통해 원소 황으로 회수함으로써 석탄가스화복합발전시스템으로 부터 생성되는 황 화합물을 제거하게 된다. 이 때 직접 황 회수공정에서는 재질이 석영이며 내경이 1/2 inch인 관형반응기를 사용하였으며, 0.5 g의 촉매를 충전시켰다. Han 등[4]의 연구결과를 토대로 SO₂ 환원반응은 공간속도, [환원제]/[SO₂] 및 반응온도가 각각 10,000 cm³/g-cat.·hr, 2.5 및 325 °C인 반응조건에서 수행되었다. 환원제는 조성이 각각 22 vol%의 H₂, 32.9 vol%의 CO, 12 vol%의 CO₂로 이루어진 혼합가스(diluted by N₂)를 사용하였다. 반응 후의 가스조성은 TCD가 장착된 GC에 의해 분석되었다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 고온건식 탈황공정과 직접 황 회수공정의 연계실험에서 480 °C에서 아연계 탈황제를 이용한 고온건식 탈황공정의 황화반응의 결과로서 H₂S의 파과곡선

(breakthrough curve)이다. 반응시작 후 11 시간 동안 H_2S 는 검출되지 않았음을 알 수 있다. Fig. 2는 고온건식 탈황공정과 직접 황 회수공정의 연계실험에서 아연계 탈황제를 이용한 고온건식 탈황공정의 480 °C에서의 황화반응에 이어 약 5 vol%의 O_2 를 흘려주면서 580 °C에서의 재생반응을 수행한 결과이다. Fig. 2에서와 같이 재생반응 시작 후 약 30 분 정도부터 SO_2 가 3.25 vol%의 농도로 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 또한 재생반응을 시작한 지 약 6 시간 정도 지나면서부터 SO_2 의 농도가 급격히 감소함과 동시에 탈황제 재생을 위해 공급해 주는 O_2 의 농도는 증가함을 알 수 있다.

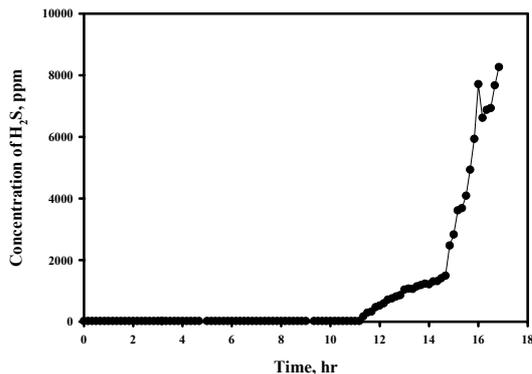


Fig. 1. 아연계 탈황제의 황화반응에서의 H_2S 과과곡선.

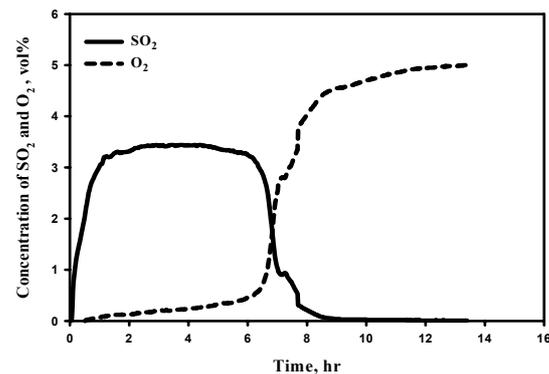


Fig. 2. 아연계 탈황제의 재생반응성.

기존의 연구 결과보고[4]에 의하면 Sn/Zr 몰비에 따라 제조된 SnO_2-ZrO_2 촉매들 중 가장 반응성이 좋은 촉매는 Sn/Zr 몰비가 2/1인 촉매였으며, 이 촉매를 이용하였을 경우 최적 반응조건은 반응온도, 공간속도 및 $[H_2+CO]/[SO_2]$ 몰비는 각각 325 °C, 10,000 $cm^3/g-cat \cdot hr$ 및 2.5였다. 이때 SO_2 전환율 및 원소 황 수율은 각각 약 98% 및 89%였다. 이러한 연구결과를 바탕으로 직접 황 회수공정용 촉매로 제조된 SnO_2-ZrO_2 촉매 중에서 반응성이 가장 우수한 Sn/Zr=2/1 촉매를 사용하여 유동층 고온건식탈황공정의 재생반응에서 생성된 SO_2 를 원소 황으로 전환하는 연계실험을 수행하였다. Fig. 3에서는 유동층 고온건식 탈황공정의 재생과정에서 나오는 SO_2 를 SnO_2-ZrO_2 (Sn/Zr=2/1) 촉매를 이용한 직접 원소 황 회수공정의 연계실험에서의 SO_2 제거효율을 나타내었다. 실험시작 후 4 시간 동안 직접 황 회수 공정을 통과하는 가스에는 SO_2 가 아주 낮은 농도로 검출됨을 알 수 있었다. 부생성물인 H_2S 및 COS는 5000 ppm이하로 검출되었는데, H_2S 와 COS가 발생하는 과정은 원소 황이 고온에서 환원제인 H_2 및 CO와 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다[4,5]. 먼저 반응시작 후 1 시간까지는 재생반응에 의해 SO_2 의 농도가 최대인 구간으로 원소 황으로 전환될 수 있는 SO_2 에 비해 환원제의 양이 적기 때문에 반응식 (3)에 의한 반응보다 (4), (5)에 의한 부반응이 더 우세하게 진행된다. SO_2 의 농도가 최고인 정점에 도달했을 때에는 재생반응이 일어난 후 1시간 정도 가량이 지나서부터였으며 약 3.2 vol%의 SO_2 농도가 유지됨을 알 수 있다. 이후 부생성물이 3000 ppm 이하로 유지되었다. Fig. 3(a)에서 4 시간 이후 SO_2 농도가 증가하는 것은 Fig. 2의 산소 농도변화와 관련이 있는 것으로 여겨진다. 고온건식탈황공정의 재생반응이 종결되는 시점에서 SO_2 의 농도가 감소하는 반면 미반응 O_2 의 농도가 증가되어 직접 황 회수공정에서 이루어지던 환원분위기에 산화분위기로 전환되면서 원소 황이 미반응 O_2 와 반응을 하여 SO_2 가 생성되었기 때문인 것으로 추측된다. 이 결과로 미루어 직접 황 회수 공정에서 촉매의 활성을 최대로 유지하고 부반응을 최소화하기 위해서는 고온건식 탈황공정의 재생과정에서의 미반응 O_2 농도를 제어하는 것이 중요하다고 할 수 있다. 고온건식 탈황 공정 및 직접 황 회수공정의 연계실험에서 직접 황 회수공정의 촉매에 의한 반응성 결과

로는 반응시작 후 4 시간 동안 SO₂ 전환율과 원소 황 수율이 각각 95% 및 75% 이상으로 유지되었다.

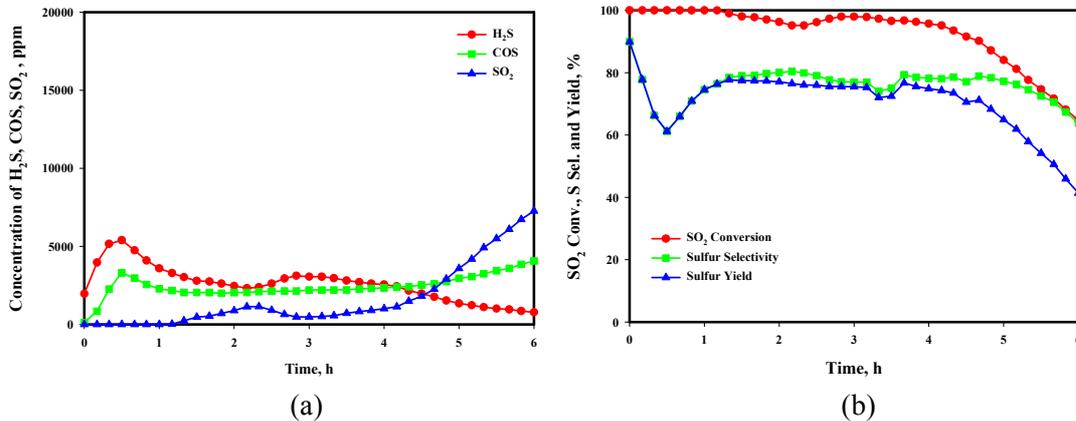


Fig. 3 SnO₂-ZrO₂ 촉매의 SO₂ 환원반응성, (a) 반응기 출구에서의 가스농도, (b) SO₂ 전환율, 원소 황 선택도 및 수율.

결론

유동층을 이용한 고온건식 탈황공정 및 직접 황 회수공정의 연계실험을 수행함에 있어서 아연계 탈황제(ZZFCa)의 H₂S 제거율은 99% 이상을 유지하였다. 또한 재생반응에서 생성되는 SO₂가 재생반응의 파과시간까지 약 3.25 vol%로 일정하게 유지되는 것으로 보아 연속적인 공정운전이 가능함을 알 수 있었다. 고온건식 탈황공정과 직접 황 회수공정의 연계실험에서 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매를 적용한 SO₂ 환원반응 실험결과, SO₂ 전환율 및 원소 황 수율이 각각 약 95% 및 75% 이상이었다. 따라서 기존의 연구결과에서 보고되었던 연구결과에서 얻을 수 있었던 각각의 고온건식 탈황공정 및 직접 황 회수공정에서 사용된 아연계 탈황제와 SnO₂-ZrO₂(Sn/Zr=2/1) 촉매를 연계실험에서도 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. National energy Technology Laboratory : "Vision 21 Technology Roadmap", U.S. Department of Energy, Pittsburgh, PA 15236, March 2001.
2. Portzer, J. W. and Gangwal, S. K.: "Slip Stream Testing of the Direct Sulfur Recovery Process", In Proceedings of the Coal-Fired Power System 94 Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, 1994, DOE/ METC-94 /1008, 246-255
3. Ryu, S. O., Park, N. K., Chang, C. H., Lee, T. J. and Kim, J. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(6), 1466.
4. 한기보, 전진혁, 박노국, 이종대, 류시욱, 이태진: "SnO₂-ZrO₂ 촉매 상에서의 석탄모사 가스를 환원제로 이용한 SO₂ 저감에 관한 연구: 한국에너지공학회 추계 학술발표회 논문집, 127-132 (2004).