

## 유동층 탈황공정에서 아연계 탈황제의 반응특성 연구

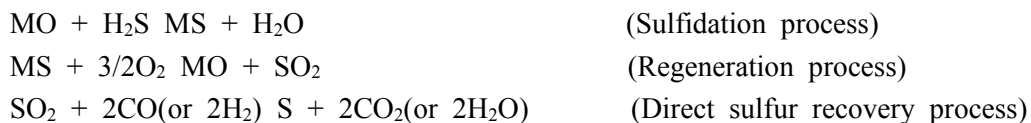
박노국, 김민관, 한기보, 정용화, 이종대, 류시옥, 이태진\*  
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

### A study on the reactivity of zinc-based sorbents in the fluidized-bed desulfurization process

No-Kuk Park, Min Kwan Kim, Gi-Bo Han, Yong-Hwa Jung, Jong Dae Lee, Si-Ok Ryu,  
 Tae Jin Lee\*  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,  
 Yeungnam University  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

#### 서론

최근 전 세계적으로 심각하게 부각되고 있는 에너지/환경 문제를 해결하기 위하여 다양한 형태의 대체에너지기술이 개발되고 있다. 특히 미국 DOE에서는 Vision 21 프로젝트와 FutureGen 프로젝트를 계획하여 차세대 청정에너지로 수소와 합성가스를 생산하고자 많은 노력을 기울이고 있다. 이와 같은 기술로는 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC)과 석탄가스화 연료전지(IGFC) 등이 있다. 현재까지는 석탄가스화로부터 생산된 연료가스를 이용하여 전기와 스팀을 생산하거나 합성가스(CO, H<sub>2</sub>), 암모니아, 메탄올 등을 생산하는 프로젝트들이 수행되거나 진행 중에 있다. 차후 생산된 연료가스를 고부가가치의 에너지(수송연료, H<sub>2</sub>)나 화학원료(MeOH, DME 등)로 전환할 경우 석유자원의 대체효과가 높아 질 것으로 기대된다. 그러나 이와 같은 고급에너지를 생산하기 위해서는 석탄가스에 다량 함유되어 있는 H<sub>2</sub>S와 같은 황화합물을 반드시 제거해야 하는데, 최근 금속산화물을 탈황제로 사용하여 고온조건에서 H<sub>2</sub>S를 제거할 수 있는 고온건식 탈황공정이 개발되고 있다. 고온건식 탈황공정은 황화공정과 재생공정 그리고 직접황회수공정으로 구성되어 있으며 석탄가스 중의 황화합물은 다음과 같은 반응으로 제거된다.



본 연구에서는 수소와 일산화탄소가 주성분인 석탄가스의 환원성 분위기에서 금속산화물탈황제의 물성변화와 반응특성변화를 연구하였다. 금속산화물 탈황제는 석탄가스 중의 H<sub>2</sub>S와 반응하여 금속황화물로 전환되는데, 수소 또는 일산화탄소에 의해서 환원되어 원소금속으로 전환될 경우 H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 반응성이 저하될 수 있다. 금속산화물의 황화와 환원된 정도는 황화된 탈황제의 산화재생에 사용된 산소의 소모량과 SO<sub>2</sub> 생성량을 가스분석기로 측정하였으며, 이로부터 고온에서 금속산화물 탈황제의 석탄가스에 의한 환원거동과 수명에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

#### 실험방법

분무 건조법을 이용한 산화아연/천연 제올라이트계 탈황제 제조에 있어서 슬러리 제조

시 ZnO/natural zeolite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO의 각 함량은 중량비로서 64%/24%/9%/3%로 혼합되었다. 전체 고형물의 함량을 400g으로 기준하여 물 500ml를 부어 습식 혼합 후 각 원료 물질을 혼합하고 분산하는 과정에서 원료물질의 응집현상을 방지하고 분산도를 높이기 위하여 HNO<sub>3</sub>으로 pH를 조정하였다. 분산제는 Sannopco사의 SN-5468, 소포제는 HS-551를 첨가하여 슬러리를 교반 하였다. 유기결합제는 PEG(Poly Ethylene Glycol)을 사용하였으며, 탈황제의 조립성을 강화시키기 위하여 알루미늄나졸을 첨가하였다. 제조된 슬러리는 12시간 동안 숙성시켰다. 분무 건조기의 운전 조건으로 Atomizer 회전속도는 8000rpm, 분무건조기 내부 열풍온도는 190℃, 배풍온도는 110-120℃로 유지되었다. 슬러리의 분무건조로부터 얻어진 구형입자의 평균입도는 약 50 $\mu$ m정도였다. 분무건조로 얻어진 탈황제를 750℃에서 소성하여 ZnO/natural zeolite계 탈황제를 제조할 수 있었다.

유동층 반응기는 직경 48 mm, 높이 950 mm인 석영관이 사용되었는데, 반응기 하단에는 직경 0.3 mm 구멍이 50개인 분산판이 설치되었다. 석탄모사가스는 MFC로 조절하여 3.6 l/min 정도로 흘렸으며, 가스의 조성은 H<sub>2</sub>(11.7vol%), CO(19.0vol%), CO<sub>2</sub>(6.8vol%), H<sub>2</sub>O(5.0vol%), H<sub>2</sub>S(1.0vol%), N<sub>2</sub>-balance이고 R<sub>p</sub>(reducing power)는 2.6이었다. 유동층 반응기에는 평균입경이 50 $\mu$ m 정도인 아연계 탈황제를 약 150g 정도 충전되었다. 유동층 반응실험에서 황화반응온도는 500℃, 600℃, 700℃, 재생반응은 580℃에서 각각 수행되었다. 황화 및 재생실험은 황화반응온도에 따라 3 cycle씩 진행되었다.

반응기 출구의 가스조성은 TCD와 PFPD가 장착된 기체크로마토그래피로 분석되었으며, 분석에 사용된 칼럼은 Chromosil-310(Supelco)을 충전한 1/8 inch teflon tube와 GS-GASPRO capillary tube를 사용하였다. 재생과정에서 유출되는 가스인 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>는 전용 가스분석기로 분석되었다. 특히, 재생과정에 소모되는 산소의 함량과 생성되는 SO<sub>2</sub>의 양을 비교하여 탈황제의 환원성가스에 노출된 온도에 따라 재생특성 변화가 관찰되었다.

## 결과 및 고찰

유동층 탈황반응시스템에서 황화반응온도를 변화시키면서 ZnO/natural zeolite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제에 대하여 탈황 및 재생실험을 수행하였다. 500℃에서 석탄가스를 반응기로 유입하여 탈황제를 황화시킨 후, 580℃에서 재생한 결과들인데, 재생과정에서 반응기출구의 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 함량을 가스분석기로 분석하여 실제 산소소비량과 SO<sub>2</sub>생성에 소비된 이론적인 산소량을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에 나타낸 것과 같이 1 cycle 재생과정에서는 SO<sub>2</sub>생성에 소비된 산소는 최대 4%정도인데, 같은 시간대의 실제 산소소비량은 4.5%정도이다. 재생반응초기에는 두 가지 산소소비량의 차이가 있는 것으로 나타났다. 이 결과는 황화반응에서 금속산화물의 대부분은 H<sub>2</sub>S와 반응하여 금속황화물로 전화되었으나, 부분적으로 금속산화물의 환원이 있었음을 의미한다. 2 cycle의 경우에는 Fig. 1(b)에 나타낸 것과 같이 1 cycle에서와 비슷한 경향을 나타내고 있으나 두 가지 산소소비량의 차이가 감소된 것으로 나타났다. Fig. 2(c)에 나타낸 것과 같이 3 cycle에서는 재생초기에 두 산소소비량의 차이가 있었지만 50min이 경과된 이후에는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. Cycle 증가에 대하여 SO<sub>2</sub>생성에 소비된 산소의 양은 증가하는 경향을 나타내었는데, 이러한 결과는 아연계 탈황제의 황화반응성이 cycle 이 진행되는 동안 초기 3 cycle정도까지는 증가하기 때문이다. 그러므로 재생과정에서 재생과정에서 SO<sub>2</sub>의 생성량 또한 증가되는 것으로 나타난다. 재생과정의 초기에 실제 산소소비량과 SO<sub>2</sub>생성에 소비된 산소의 양이 차이가 발생한 것은 첨가제로 사용한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원에 의한 것으로 판단된다. 높은 환원성을 가지는 석탄가스에 의해서 환원되었다가 재생과정에서 재산화되기 때문에 산소가 소비된

다.

Fig. 2는 황화반응을 600°C에서 수행하고 재생반응을 580°C수행한 결과이다. 1 cycle 재생과정에서 재생초기의 산소소비량을 비교하면 반응시작 후 50min동안은 SO<sub>2</sub>생성에 소비된 산소양 보다 실제 산소소비량이 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 500°C에서 황화반응을 수행한 결과와 유사하다. 그러나 재생반응의 200min 이후에도 SO<sub>2</sub>생성에 소비된 산소소비량보다 실제 산소소비량이 조금 높은 것으로 나타나 있다. 한편 Fig. 2(b)(c)에 나타난 것과 같이 2 cycle과 3 cycle에서는 재생과정이 진행되는 동안 두 산소소비량의 차이가 확실히 확인되었으며 cycle 증가에 따라 SO<sub>2</sub>생성양도 감소하였다. Cycle이 진행되면서 SO<sub>2</sub>의 생성양이 감소되는 것은 탈황제의 활성이 저하되었기 때문이며, 두 산소소비량의 차이가 발생한 것은 금속산화물의 환원에 의한 것으로 앞서 기술한 바 있다. 그러나 500°C황화반응에서와 달리 재생반응이 진행되는 동안 두 산소소비량의 차이가 발생한 것은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원만 일어나는 것이 아니라 아연계 탈황제의 주성분인 ZnO의 환원도 동반되기 때문인 것으로 판단된다. ZnO의 TPR실험의 결과에서 조사된 것과 같이 ZnO는 600°C이상에서 환원반응이 일어났다. 그러므로 환원반응에 의하여 전환된 원소 아연이 열적 안정성이 낮아 소결되어 비활성화가 진행되는 것으로 볼 수 있다.

황화반응온도를 더 높여 700°C에서 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타난 700°C, 1 cycle의 재생반응에서는 600°C, 1 cycle과 유사한 경향으로 나타났으나 재생반응 150min이 경과된 이후에는 두 산소소비량의 차이가 더욱 증가되었다. 또한 Fig. 3(b)(c)에 나타난 것과 같이 2 cycle 3 cycle에서도 두 산소소비량의 차이가 분명하게 나타났는데, 이와 같은 결과는 황화반응온도가 증가함과 동시에 금속산화물의 환원도 증가되기 때문이다. SO<sub>2</sub>생성에 소비된 산소의 양도 감소한 것으로 나타났는데, 이것은 탈황제의 황화반응성이 현저히 감소되었기 때문이다. 그러므로 온도의 증가로 금속산화물의 환원반응이 과도하게 진행되고 환원반응에 의해서 전환된 원소 아연의 소결정도도 높아졌을 뿐만 아니라 휘발에 의한 아연의 손실이 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

이상에서 조사된 바와 같이 온도가 증가할수록 금속산화물 탈황제의 탈황성능이 저하되는 것은 석탄가스의 높은 환원성이 주요한 원인이 될 수 있으며, 특히 아연계 탈황제의 경우 600°C이상의 고온반응조건에서는 비활성화가 진행될 수 있음이 확인되었다.

## 결론

본 연구에서는 금속산화물을 고온건식 탈황공정에 적용하였을 때, 석탄가스의 높은 환원성 때문에 발생할 수 있는 현상을 재생반응의 결과로부터 조사하였다. 아연계 탈황제의 탈황반응실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 금속산화물 탈황제는 500°C이하의 낮은 온도에서 석탄가스에 의해서 환원이 일어나며, 이로부터 탈황반응성이 저하될 수 있다.
2. 산화아연은 환원된 후, 재산화속도가 느리고 산화온도가 높기 때문에 탈황반응성이 높다할지라도 연속적인 반응(multi cyclic)에서 비활성화가 진행될 수 있다.
3. 산화아연의 경우 600°C이상의 고온에서 석탄가스에 의한 환원반응이 일어나며 환원된 후 소결에 의한 비활성화가 일어나며, 700°C이상의 조건에서는 소결과 아연의 휘발손실이 함께 일어나므로 비활성화가 더욱 심해진다.

아연계 탈황제의 고온건식 탈황공정에 적용과 상용화를 위해서는 열적안정성 문제를 개선해야 하는 것이 적극적인 방법이며 가능한 500°C정도에서 사용하는 것이 경제성을 높이는 방안이라 사료된다.

## 감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학기술기획평가원에서 지원하는 국가지정연구실사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] Federal Energy Technology Center, "Vision 21 Program Plan: Clean Energy Plants for the 21th Century", FETC office of Fossil Energy, U.S. department of energy, (1999).
- [2] Park, N. K., Jung, Y. K., Lee, J. D., Lee, T. J. and Kim, J. C., J. Korean Ins. Chem. Eng. 41(5), 667(2003).

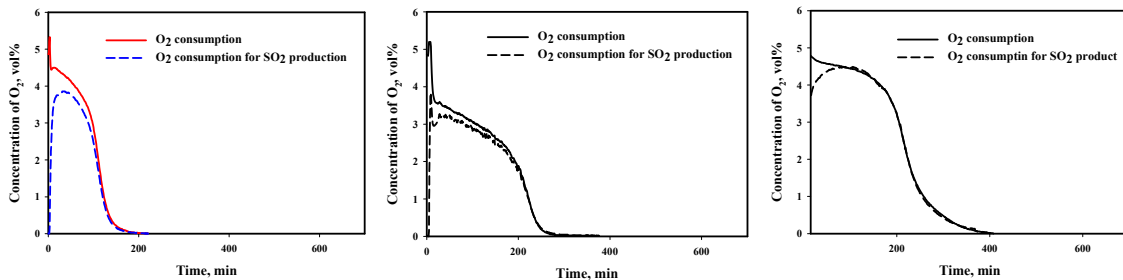


Fig. 1.  $O_2$  consumption for regeneration process at sulfidation temperature of  $500^\circ\text{C}$  and regeneration temperature of  $380^\circ\text{C}$  a dotted line is  $O_2$  consumption for  $SO_2$  production, and a line is total  $O_2$  consumption; (a) 1 cycle, (b) 2 cycle and (c) 3 cycle.

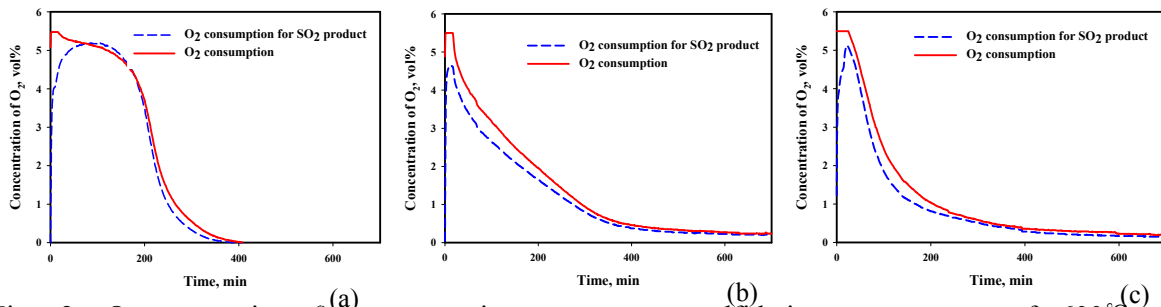


Fig. 2.  $O_2$  consumption for regeneration process at sulfidation temperature of  $600^\circ\text{C}$  and regeneration temperature of  $580^\circ\text{C}$  a dotted line is  $O_2$  consumption for  $SO_2$  product, and a line is total  $O_2$  consumption; (a) 1 cycle, (b) 2 cycle and (c) 3 cycle.

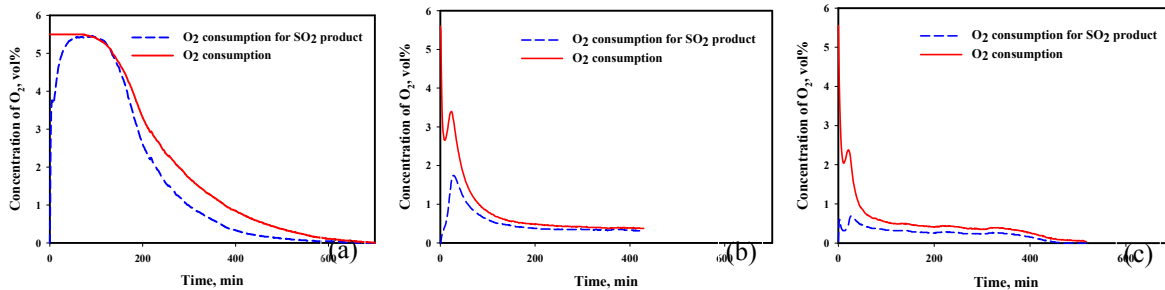


Fig. 3.  $O_2$  consumption for regeneration process at sulfidation temperature of  $700^\circ\text{C}$  and regeneration temperature of  $580^\circ\text{C}$  a dotted line is  $O_2$  consumption for  $SO_2$  product, and a line is total  $O_2$  consumption; (a) 1 cycle, (b) 2 cycle and (c) 3 cycle.