

금속염 침착활성탄에 의한 FCC C4유분에서의 황화합물 제거

김규성, 천 국, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Removal of sulfur compounds in FCC C4 using activated carbon impregnated metal chloride

Kyu Seong Kim, Kook Chun, Sung-Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

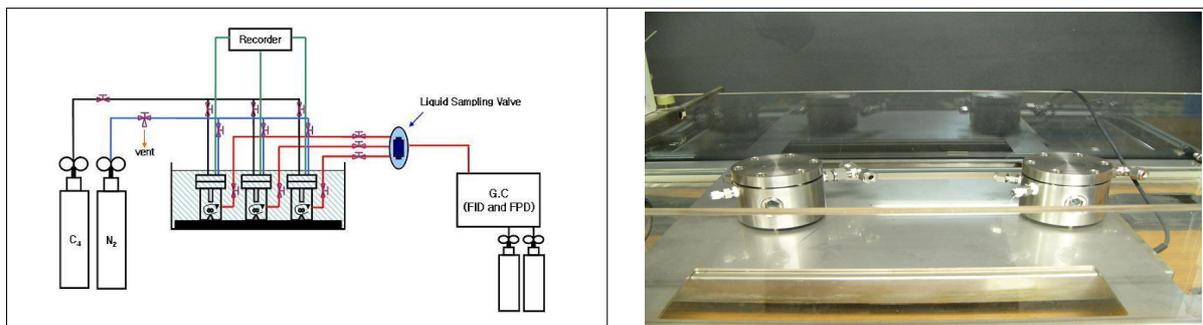
서 론

C4유분은 고유황 잔사유를 정제하여 생산되며 경제성 있는 휘발유, 에틸렌 생산을 위한 원료로 사용된다. 이러한 C4유분은 Methyl Mercaptane, Dimethyl Disulfide와 같은 황 화합물을 약 15ppm정도 함유하고 있다. 이러한 황 화합물을 제거하지 않고 연료가 사용될 경우 황 화합물이 산화하여 대기오염물질로 방출되며, 촉매를 사용하는 공정에서는 촉매를 피독하여 성능을 저하시키는 역할을 하게 된다. 이러한 문제를 근본적으로 제거하기 위해 다양한 형태의 탈황공정이 진행되고 있다. 현재 가장 널리 사용되는 공정은 HDS공정으로서 연료내에 CoMo 또는 NiMo 촉매를 넣고 고온(320~380℃), 고압(3~7MPa)하에서 황화합물을 제거하는 공정이다. 그러나 황화합물을 1ppm이하로 낮추고자 할 경우 더욱 더 높은 온도와 압력이 필요하게 되어 공정을 유지하는데 많은 비용이 들게 된다. 흡착식 탈황공정은 활성탄, 지올라이트와 같은 다양한 다공성 물질을 이용하여 선택적으로 황 화합물을 제거할 수 있다는 점에서 기존의 HDS 공정을 대체할 수 있는 공정으로 주목받고 있다. 활성탄은 다양한 원료물질들의 활성화를 통해 제조하는 다공성 물질로서 2nm이하의 micropore에서부터 수십 nm이상의 macropore가 다양하게 분포하고 있다. 활성탄은 제조방법, 각종 후처리 및 금속, 금속염 담지를 통해 황화합물을 선택적으로 흡착할 수 있다.

본 연구에서는 C4내에 존재하는 황 화합물인 Methyl Mercaptane, Dimethyl Disulfide을 선택적으로 제거하기 위해 활성탄의 기공분포를 조절하고 질산을 이용하여 산처리를 하였으며, 다양한 금속염을 담지하여 황 화합물을 선택적으로 흡착하는 탈황용 활성탄의 제작하여 성능평가를 실시하였다.

실 험

실험장치 - FCC C4 공정조건을 모사하기 위해 10기압, 30℃의 조건에서 실험을 진행하였다. 황의 흡착용량을 측정하기 위해 Fig.1과 같이 stainless steel을 사용하여 batch형태의 reactor를 제작하였다. 내부용량은 40ml이며 정확한 양을 확인하여 위하여 view mirror를 장착하였다.



<Fig.1> Dummy cell 모식도 및 실험장치

흡착제 - 활성탄은 pore size별로 4종류의 활성탄(G-1, G-2, H-1, PCB)을 구매하여 성능테스트를 실시하였다. 황 흡착용량을 분석하기 위해 FPD detector가 장착된 HP-6890 GC system을 이용하여 분석하였으며, 활성탄의 비표면적 및 pore distribution을 측정하기 위하여 BET분석법을 사용하였다. 활성탄의 표면구조와 황 흡착능력과 이용해 활성탄의 pore distribution을 분석하고 최적의 활성탄을 선정하였다. 선정된 활성탄의 흡착성능을 증가시키기 위하여 질산을 이용하여 산처리를 실시하였다. 또한 황 화합물에 대한 선택적 흡착성능을 향상시키기 위하여 CuCl, CoCl₂, PdCl₂ 등의 3종류의 chloride 형태의 금속염을 담지하였다. 농도별, 중량별 흡착평형 실험을 통해 탈황용 흡착제의 흡착성능을 분석하였다.

결과 및 분석

활성탄의 흡착성능 - FCC C4에 존재하는 황화합물은 Methyl Mercaptane 1ppm, Dimethyl Disulfide 14ppm으로 총 15ppm의 황화합물이 존재한다. 일반적으로 흡착은 물리적인 흡착과 화학적인 흡착으로 나뉘는데 활성탄의 세공크기는 물리적인 흡착과 밀접한 관계가 있다고 있다. Methyl Mercaptane의 크기는 0.42nm, Dimethyl Disulfide는 0.52nm이다. 활성탄의 성능을 측정하기 위한 실험방법은 다음과 같다. 먼저 활성탄을 이온수로 세척하여 불순물을 제거한 후 130°C에서 12시간 건조한 후 batch reactor에 활성탄 1g을 넣고 C4 40ml를 혼합하였다. FCC C4 process와 같은 실험조건을 유지하기 위하여 10기압, 30°C의 실험조건을 유지한 후 magnetic stirrer를 이용하여 충분히 접촉이 이루어지도록 유지하였다. 예비실험을 통해 확인한 흡착평형완료시간은 약 1시30분으로서 실제 성능평가지에는 약 3시간의 반응이 진행된 후 성능평가를 실시하였다. Table.1결과를 통해 활성탄의 황흡착능력은 BET surface area보다는 활성탄내의 micro pore의 분포가 직접적인 연관성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

Sample	BET surface area (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{mic} /V _{total}	Sulfur adsorption capacity (ppm/g)
G-1	1280	0.62	0.01	0.01	0.1
H-1	1210	0.65	0.06	0.09	2.1
S-1	973	0.44	0.12	0.27	3.8
PCB	964	0.43	0.28	0.65	4.8

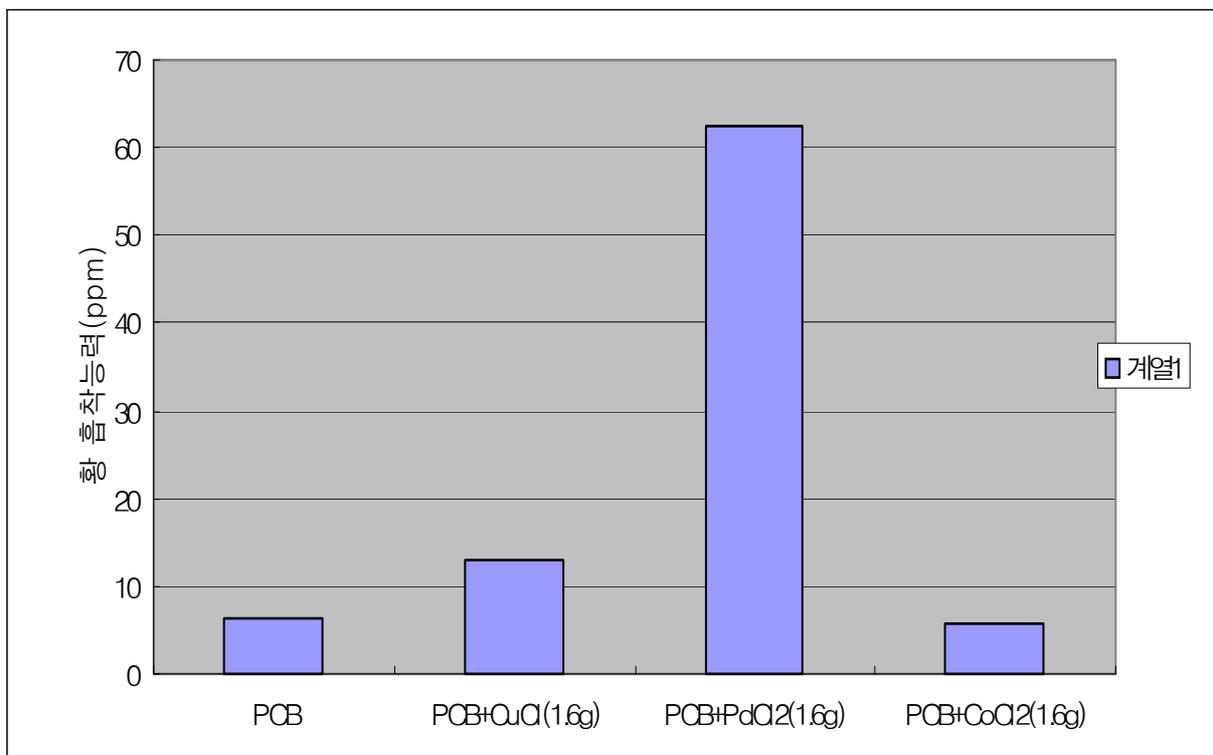
<Table.1> 활성탄의 흡착성능평가

산처리활성탄 - 일반적으로 활성탄은 원료물질에 포함된 다양한 금속성분들이 포함되어 있으며, 활성탄의 생산과정에서도 불순물이 포함될 수 있다. 활성탄의 산처리를 통해 이러한 불순물들을 제거할 수 있으며, 산과 활성탄이 반응하여 표면산소량이 증가됨으로써 금속염담지시 균일한 deposition이 가능한 장점이 있다. 예비실험을 통해 황산, 질산, 염산 등의 산을 이용하여 성능테스트를 실시한 결과 5M 질산 수용액에서 70°C에서 6시간 동안 처리했을 경우 활성탄의 황 흡착성능이 크게 향상되는 결과를 확인할 수 있었다. 특히 질산을 이용하여 산처리를 실시하였을 경우 활성탄표면에 carboxyl group이 형성되어 금속염 담지시 균일한 distribution과 자체적으로 황 화합물 흡착능력이 증가되는 결과를 확인할 수 있었다. BET측정법과 GC를 이용하여 분석한 결과 Table.2과 같은 결과를 확인할 수 있었다. 질산처리 활성탄의 경우 BET면적과 micropore가 감소하였음에도 불구하고 활성탄 표면의 functional group과 불순물 제거의 영향으로 전체적인 황 화합물 흡착능력은 증가되었음을 확인할 수 있었다.

Sample	BET surface area (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{mic} /V _{total}	Sulfur adsorption capacity (ppm/g)
S-1	973	0.44	0.12	0.27	3.8
S-1	923	0.48	0.10	0.21	5.2
PCB	964	0.43	0.28	0.65	4.8
PCB	914	0.47	0.24	0.51	6.4

<Table.2> 질산처리(70℃, 6H) 활성탄의 흡착성능평가

금속염담지활성탄 - 이번 실험에서는 CuCl, CoCl₂, PdCl₂의 3종류의 chloride 계통의 금속염을 사용하였으며 산처리 활성탄 성능평가에서 가장 우수한 결과를 보인 PCB를 이용하여 실험을 진행하였다. 먼저 금속염 용액은 1M 염산 용액 15ml에 금속염을 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.1, 1.6g를 용해시켜 제조하였다. 활성탄에 담지된 금속염의 양을 계산하기 위하여 마이크로피펫을 이용하여 금속염 용액의 양을 활성탄과 1:1로 정확하게 조절하였으며 각 농도별로 황 흡착실험을 진행하여 함침된 금속염 농도에 따른 황 흡착능력을 분석하였다. 침착된 활성탄의 활성화가 완료된 후 GC를 이용하여 황 흡착능력을 분석하였으며 결과는 Fig.2와 같다. CuCl을 함침시켰을 경우 1.6g을 함침시켰을 경우 가장 높은 실험조건된 활성탄에 강제함침법을 사용하여 금속염을 담지시킨후 24시간동안 aging을 실시하고 130℃, vacuum상태에서 12시간동안 활성화를 진행한 후 황 흡착실험을 진행하였다. 실험결과는 Table.3과 같으며 PdCl₂를 담지하였을 경우 흡착성능이 가장 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다.



<Fig.2> 침착활성탄의 황 흡착능력

결 론

FCC C4에 존재하는 황 화합물인 Methyl Mercaptane과 Dimethyl Disulfide를 제거하기 위한 침착활성탄을 제작하기 위한 최적의 함침조건을 분석하였다. 최초 활성탄은 황 화합물을 물리적으로 흡착하기 위해 micropore가 잘 발달된 활성탄을 선정하였으며, 5m 질산수용액으로 산처리를 실시함으로써 활성탄에 존재하는 금속, 비금속 불순물을 제거하고, 표면처리를 통해 carboxyl group과 표면 산소량을 증가시켰다. 또한 CuCl, CoCl₂, PdCl₂를 담지하여 침착활성탄을 제조하여 최적의 탈황용 활성탄을 제작하였다. 결과적으로 PdCl₂를 1.6g함침하였을 경우 활성탄 1g당 약 62ppm의 활성탄을 흡착하였으며, 약 190ml의 C4유분을 제거하였음을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] T. Zaki, M. Raid, L.Saad, S. Mikhail, Chemical Engineering Journal (2005) 41-46
- [2] Maria Wierzejewska, Magdalena saldyka, J. Molecular Structure 786 (2006) 33-38
- [3] Jeong-Hwa Kang, Jun-Ho Kwon, Seong-Koo Song, J. Environmental science (2007) 377-383.
- [4] Masaki Takaoka, Hirumu Yokokawa, Nobuo Takeda, environmental 74 (2007) 179-186
- [5] Dae Jung Kim, Seong Gyu Seo, Sang Chai Kim, J. KOSAE (2005) 155-160