

고온 연료가스의 초정밀 정제를 위한 탈황제 개발

박노국, 정용길, 김동현, 이종대, 전진혁, 류시옥, 이태진*, 김재창¹
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실, 경북대학교 화학공학과¹
 (tjlee@yu.ac.kr*)

The Development of Desulfurization Sorbents for Hot-Gas Ultra Clean-up

No-Kuk Park, Yong-Kgil Jung, Dong-Hyun Kim, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun,
 See Ok Ryu, Tae-Jin Lee*, Jae-Chang Kim¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 Department of Chemical Engineering, Kyungpook University¹
 (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.

화석연료를 고부가가치의 원료로 전환하기 위해서는 가스화로부터 생산된 연료가스의 정제가 필수적이며, 이들의 순도에 따라 연료가스의 활용도는 크게 증가할 수 있다. 화석연료의 가스화로부터 생산되는 연료가스의 조성은 N₂, CO, H₂, CO₂, H₂O이며 약 3 - 4% 정도의 CH₄, NH₃와 1%이하의 H₂S 또는 COS 등의 황화합물, 그리고 미량의 중금속이 함유되어 있다. 연료가스의 조성 중에서 황화합물과 미량의 불순물을 효과적으로 제거하여 연료가스의 정제수준을 높일 경우 앞서 기술한 바와 같이 고부가가치의 화학원료를 생산할 수 있다.

본 연구에서는 연료가스 중에 다량 함유되어 있는 황화합물(H₂S, COS)을 1ppm이하로 초정밀 정제할 수 있는 고온건식 탈황제를 개발하여 연료가스의 활용도를 높이고자 하였다. 정제수준에 따라 10000ppmv 정도의 H₂S를 5-10ppmv으로 정제가능한 고온건식 유동층용 아연계 탈황제와 5-10ppmv 정도의 H₂S를 1ppmv이하의 수준으로 정제할 수 있는 초정밀 정제용 탈황제를 개발하였다. 두 종류의 탈황제를 제조하여 물성을 조사하였으며

반응실험으로 초정밀 정제성능을 확인하였다.

실험방법

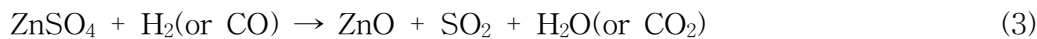
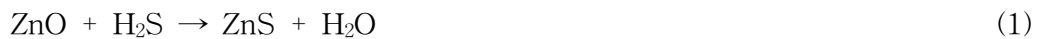
고효율 탈황제는 ZnO/natural zeolite/Fe₂O₃/CaO(ZZFCa) 조성의 150-300 μ m 크기의 탈황제를 사용하였으며 초정밀 정제용 탈황제는 nano size 미소결정입자(crystallite)들로 구성된 high surface area metal oxide를 matrix assisted preparation법으로 합성하여, BET 표면적을 측정하고 SEM/TEM으로 표면형상을 관찰하였다.

고효율 탈황제의 반응실험은 기포 유동층 탈황반응시스템에서 수행하였으며 이때 황화 및 재생온도는 각각 480 $^{\circ}$ C, 580 $^{\circ}$ C로 설정하였고 석탄모사가스의 유속은 2.8 L/min로 조절하였다. 탈황제의 성능은 반응기 출구에서 H₂S 농도를 측정하여 정제수준으로 평가하였다.

High surface area metal oxide 탈황제의 반응속도는 Cahn-balance를 사용하여 황화 및 재생반응시 무게변화로부터 측정하였다. 이때 반응온도조건은 유동층 탈황반응시스템의 조건과 같으며, 황화반응실험에서 가스의 조성은 KRW사의 공기분무형 가스화로에서 생산되는 연료가스 조성과 같은 모사가스를 사용하였다. 모사가스에 함유한 H₂S농도는 10000ppmv정도이며, 재생가스로는 5vol% O₂(N₂-balance)를 사용하였다.

결과 및 고찰

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 단계(Fig. 1)로 설계하였다.

1단계 정제공정은 고효율 탈황공정으로 유동층 탈황반응시스템에 ZZFCa탈황제를 충전하여 황화반응을 수행한 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응기 출구의 H₂S 농도가 5ppmv이하로 유지되었으며 1ppmv이하로 유지되는 부분도 관찰되었다. 한편 2단계 초정

밀 정제용에 적용하고자 제조한 high surface area metal oxide를 TEM으로 관찰한 결과, Fig. 3에 나타내었는데, nano size의 미소결정입자들이 체인을 형성한 모양을 관찰할 수 있었다. 또한 SEM 분석에서도 다공성 표면(Fig. 4)을 관찰할 수 있었으며 high surface area metal oxide의 표면적은 $56\text{m}^2/\text{g}$ 정도였다. 이들 탈황제의 황화 및 재생반응속도는 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 초기반응속도(황화 및 재생)가 매우 빠른 것으로 나타났다.

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.

결론

화석연료의 가스화로부터 생산되는 고온연료가스의 초정밀 정제를 위한 신개념 탈황공정의 개념을 고효율 유동층 탈황공정과 초정밀정제공정을 연계하는 방식으로 설계하였으며, 각 공정에 적용 가능한 탈황제로 ZZFCa탈황제와 high surface area metal oxide를 개발하였다. 고효율 탈황공정에 적용한 ZZFCa탈황제를 사용하여 H_2S 정제수준을 5ppmv 이하로 낮출 수 있었으며, high surface area metal oxide를 사용한 초정밀 정제시스템과 연계함으로써 H_2S leakage를 1ppmv이하로 유지할 수 있었다.

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).

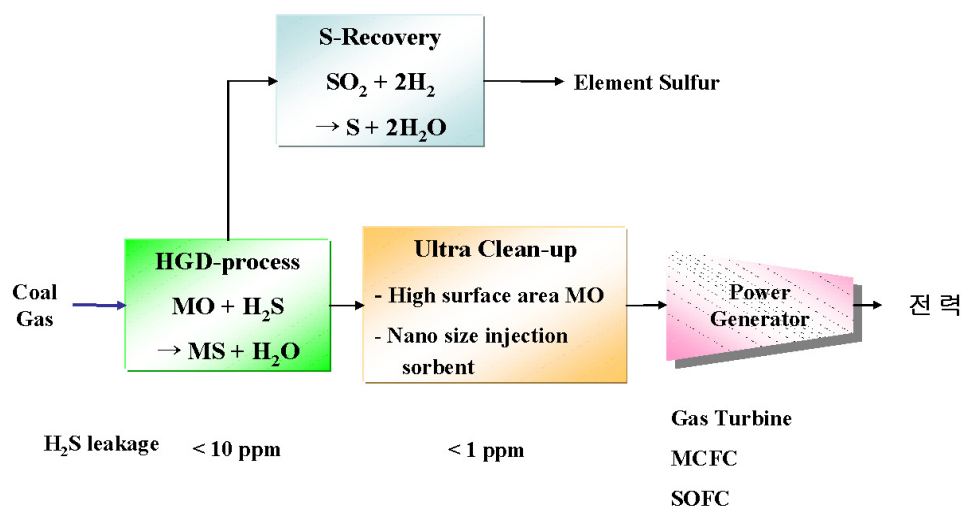


Fig. 1. Diagram of design concept for ultra clean up on the HGD process.

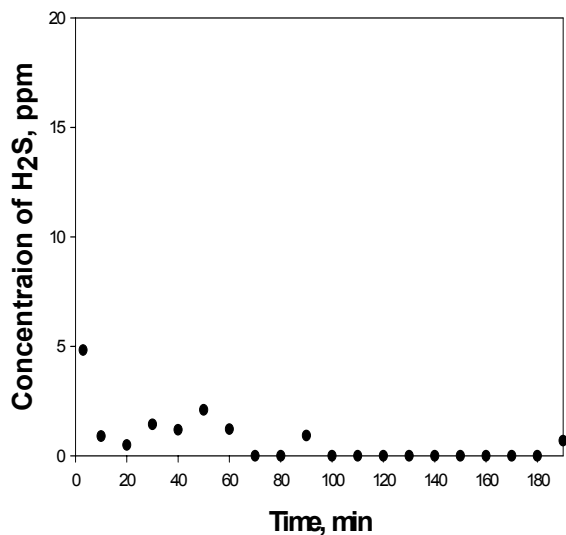


Fig. 2. H₂S concentration on the outlet of fluidized bed desulfurization system.

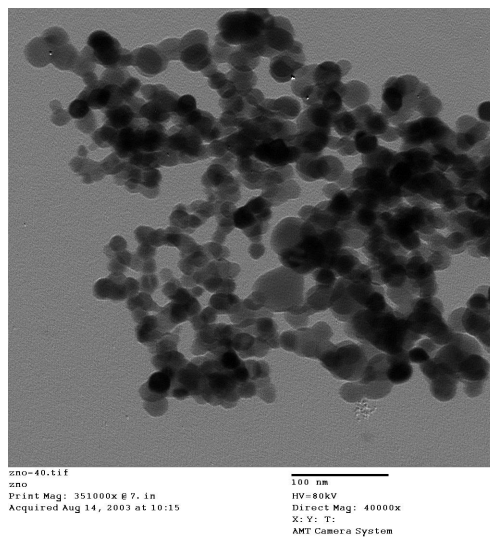


Fig. 3. TEM image of high surface area ZnO.

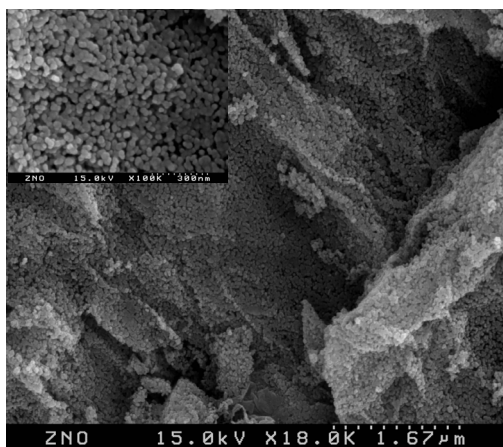


Fig. 4. SEM image of high surface area metal oxide.

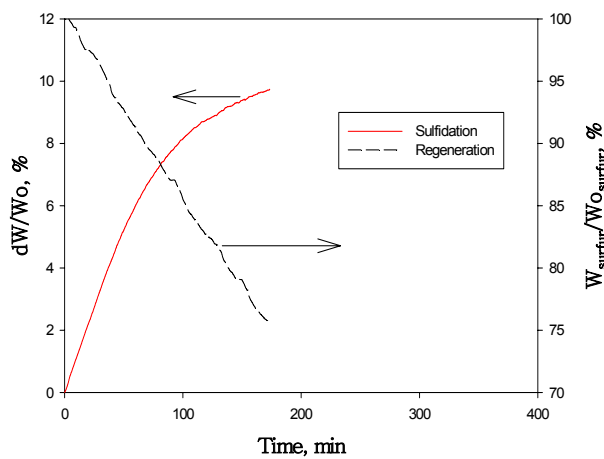


Fig. 5. Reaction(sulfidation and regeneration) rate of high surface area metal oxide.