

고온연료가스의 초정밀 정제를 위한 2단계 탈황시스템의 개념설계 및 탈황제의 반응특성 연구

박노국, 김동현, 이동환, 강익수, 이종대, 전진혁, 류시옥, 이태진*, 김재창¹
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실
¹경북대학교 화학공학과
 (tjlee@yu.ac.kr*)

The reactivity of sorbents and the design of 2-stage desulfurization process for hot gas ultra cleanup

No-Kuk Park, Dong-Hyun Kim, Dong-Hwal Lee, Ick-Soo Kang, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun,
 Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee*, Jae-Chang Kim¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
¹Department of Chemical Engineering Kyungpook National University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

석탄의 가스화로부터 생산된 청정 연료가스는 전기뿐만이 아니라 수송연료, 연료전지용 고순도 수소, 화학원료(DME, DMC etc.) 생산 등에 아주 폭넓게 응용될 수 있다. 석탄가스를 이용하여 다양한 에너지 및 원료를 생산하기 위해서는 석탄가스에 함유된 황화합물의 완전제거가 요구된다. 특히, 최근 활발한 연구로 실증화단계에 있는 석탄가스화 복합발전(IGCC : Intergrated Gasification Combined Cycle)에는 고온가스 정제가 핵심요소기술이라 할 수 있다. 석탄가스화복합발전은 저급 화석연료를 이용하여 고효율의 에너지를 얻을 수 있는 환경친화적인 기술로 주목받고 있다. 현재 개발되고 있는 탈황공정은 유동층 반응시스템이 발열반응에 대한 안전성이 보장되어 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 유동층 반응시스템에서는 고농도의 황화합물을 수 ppm 수준으로 정제할 수 있다는 장점이 있으나 앞서 기술한 고순도 원료를 생산하기에는 여전히 부족한 수준이라는 견해가 있다. 즉, 다양한 원료를 생산하기 위해서는 석탄가스의 정제수준을 황화합물에 대하여 수십 ppb수준으로 제거하여야만 한다. 이를 위해서는 유동층 탈황공정에서 1차적으로 정제된 연료가스를 2차 정제할 필요가 있다.

본 연구에서는 석탄가스의 초정밀 정제를 위하여 탈황공정을 2단계로 배치하는 것을 새로운 정제개념으로 정립하였다. 초정밀 정제용 2단계 탈황공정은 유동층과 고정층을 연결하는 탈황반응 시스템으로 설계되었다. 먼저 고정층 반응기와 유동층 반응기에서 탈황제의 반응성을 알아보기 위해서 서로 독립적인 탈황반응실험이 수행되었고 1단계와 2단계 정제공정을 연결하여 초정밀 정제 여부를 확인하였다. 1단계 공정에서는 유동층용 내마모성 아연계 탈황제를 사용하였으며 연속되는 2단계 공정에서는 고정층용 Zn-Cu계 탈황제를 사용하였다.

실험

유동층용 아연계 탈황제는 고체 혼합법으로 제조되었는데, 시작물질의 입자크기가 20 μm 이하인 미세 분말을 원료물질(ZnO:natural zeolite:Fe₂O₃:CaO)로 하여 혼합비율을 무게비로 64:24:9:3으로 혼합하였다. 미세 분말의 혼합은 ball-mill에서 24h동안 혼합되고 이후 유기성 결합제인 E.G(Ethylene glycol)을 적당량 첨가하면서 반죽하여 압출성형 하였

다. 성형된 탈황제는 120°C에서 24h동안 건조하고 750°C에서 4h동안 1차 소성하였다. 1차 소성된 탈황제는 입자 크기가 150~300 μ m로 채 분리하고 750°C에서 4h동안 2차 소성하여 반응실험에 사용하였다. 2단계 공정에 적용될 초정밀 정제용 탈황제의 성분은 ZnO, CuO, Al₂O₃이며 유동층용 탈황제와 같은 방법으로 제조되었다.

탈황제의 황 수용능력을 조사하기 위하여 개별적으로 유동층 반응기와 고정층 반응기에서 반응성 실험을 수행하였다. 고정층 반응기로 직경 1cm인 석영관이 사용되었으며, 황화반응은 탈황제 3 g을 충전하여 400°C~700°C 정도의 온도범위에서 수행되었다. 이 때 반응기체의 유량은 250ml/min 정도로 흘려주었다. 황화반응에서 반응물의 조성은 10000 ppm 정도이며 재생가스는 5 vol% O₂가 함유된 N₂ balance의 혼합기체를 사용하였다. 유동층 반응기에는 150g의 탈황제가 충전되었으며, 황화/재생 온도는 480/580°C에서 수행되었다. 유동층 반응기에서 충전층의 기체유속은 0.07~0.2m/s 정도이며 나머지 조건은 고정층 반응기에서와 같은 조건에서 탈황반응실험이 수행되었다.

결과 및 고찰

<유동층 반응기에서 탈황제의 반응성>

Fig. 1은 황화-재생 cycle이 진행되는 동안 반응기체의 유속변화에 대한 황수용능력을 나타낸 것이다. 실험결과에서와 같이 ZZF 탈황제는 황 흡수 능력이 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 유동층 반응시스템에서 유속이 증가할 경우 유동층에서 slugging 현상이 발생하여 H₂S와 탈황제간의 접촉시간이 짧아져 황수용능력이 감소할 것으로 짐작할 수 있다. 그러나 그림에 나타낸 것과 같이 유속을 0.2m/s까지 증가시켰으나 황수용능력의 감소는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 탈황제의 H₂S 흡수속도가 빠르기 때문인 것으로 판단할 수 있다. 재생의 경우 0.15m/s까지 유속이 증가함에 따라 재생시간은 감소되었으나 0.2m/s의 유속에서는 재생시간이 오히려 증가되었다. 이것은 산소와 탈황제의 짧은 접촉시간 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 2(a)는 유동층 반응기 출구에서 H₂S의 유출농도를 PFPD로 분석한 것을 나타낸 것이다. H₂S의 유출농도는 약 5ppmv 이하였다. 이러한 결과는 기존에 개발된 유동층용 탈황제(H₂S 유출농도 : 50 ppmv 이하)의 경우보다 효율이 높다. 전기 생산을 위한 가스터 어빈의 H₂S 허용농도인 약 20 ppmv 보다 낮은 값으로 비교적 효율이 높은 것으로 나타났다. 그러나 이러한 결과도 연료전지에 적용하기에는 여전히 부족한 수준이다. 연료전지에 적용하기 위해서는 합성가스 중의 H₂S 농도가 1ppmv 이하로 초정밀 정제되어야 한다.

<고정층 반응기에서 탈황제의 반응성>

Fig. 2(b)은 고정층 반응기에서 반응온도에 따른 탈황제의 반응성을 파과곡선으로 나타낸 것이다. H₂S 파과곡선의 파과시간은 반응온도에 따라 다른 시간에 나타났다. 반응온도가 300°C일 때에서 H₂S의 파과시간이 20min이었고, 400°C에서는 130min 그리고 500°C에서는 110min이었다. 이로서 파과시간을 기준으로 한 CuO/ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 최적 반응 온도 조건은 400°C임을 확인 할 수 있었다. 파과시간 이전까지 황화합물은 거의 배출되지 않았다.

<2단계 연계공정에서 연료가스의 초정밀 정제>

고온 연료가스의 초정밀 정제를 위하여 유동층과 고정층 반응기를 연계하였다(Fig. 3). 2단계 공정에서 H₂S 유출농도는 거의 zero 상태였다. 또한 환원분위기의 부반응으로 생성될 수 있는 COS와 SO₂도 관찰되지 않았다. 이상의 실험결과로부터 새로운 개념의 탈황 공정인 2단계 연계 탈황공정은 석탄가스의 초정밀 정제에 적합한 공정이라 판단된다.

결론

초정밀 정제를 위해서 2단계 정제공정은 유동층과 고정층반응 시스템의 연계공정으로 설계되었다. 유동층공정의 경우 H_2S 유출농도가 약 5ppmv 정도로 유지되었다. 그러나 연속된 고정층 공정에서는 유동층공정에서 발생한 H_2S 가 거의 관찰되지 않을 정도로 제거되었다. 이러한 결과로서 석탄 가스화로부터 생성된 합성가스는 실질적인 사용은 연료전지나 화학제품생산 등에 광범위하게 적용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. Álvarez M. J. and Momo F. R., Modelos para la riqueza específica en ambientes fluctuantes basados en la teoría de biogeografía insular. In J. TREJOS ZELAYA (ed.) Métodos Matemáticos Aplicados a las Ciencias. Memorias del XI Simposio ed. by Trejos Zelaya J. (Universidad de Costa Rica, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Turrialba, 1995) pp. 1 - 12.
2. Barradas, Y., Diferentes tipos de competencia. *Ecología Austral* 6 (1996) pp.55 - 63.
3. Caley M. J. and Schluter D., The relationship between local and regional diversity. *Ecology* 78 (1997) pp. 70 - 80.
4. Caswell H. and Cohen J. E., Disturbances and diversity in metapopulations, *Biol. J. linn. Soc.* 42 (1991) pp. 193 - 218.
5. Clements F. E., Nature and structure of the climax, *J. Ecol.* 24 (1936) pp. 252 - 84.
6. Connell J. H., Diversity in tropical rain forest and coral reefs. *Science* 199 (1978) pp. 1302 - 1310.

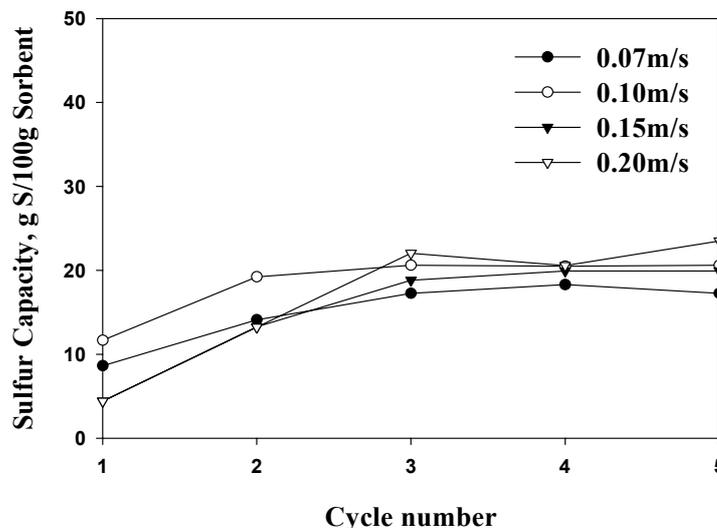


Fig 1. Sulfur capacity of ZZFCa sorbents at various gas velocities.

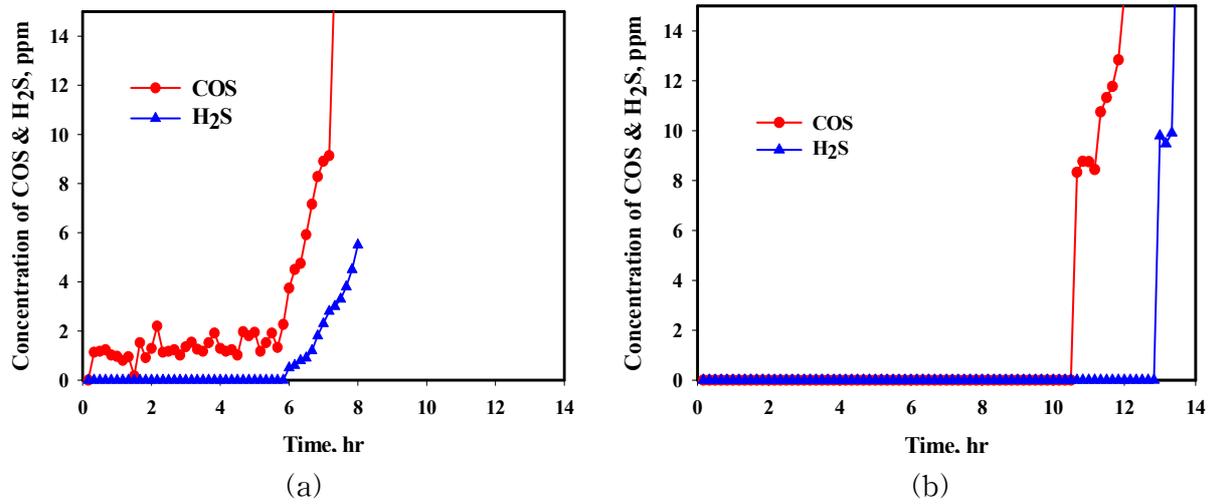


Fig. 2. The breakthrough curves of H₂S and COS in the outlet of fluidized-bed(a) and fixed-bed(b) desulfurization system.

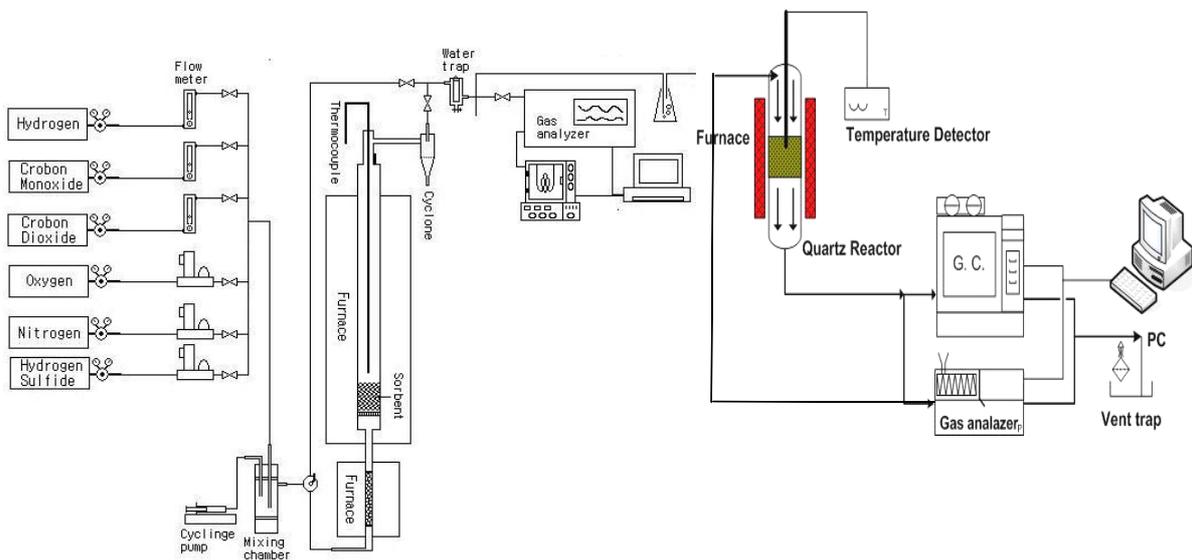


Fig. 3. Schematic diagram of 2-stage desulfurization system.