

고온건식 탈황용 나노사이즈 산화아연 탈황제의 제조 및 반응성

박노국, 이유진, 한기보, 류시옥, 이태진*
 영남대학교, 디스플레이화학공학부, 국가지정 연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

Preparation and reactivity test of nano size ZnO for hot gas desulfurization

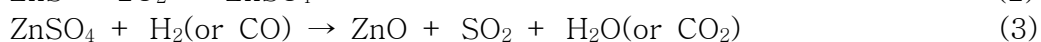
No-Kuk Park, You Jin Lee, Gi Bo Han, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

석유자원의 고갈과 국제적인 환경규제강화에 적극적으로 대처하기 위하여 청정에너지기술의 개발이 요구되고 있다. 최근 청정에너지 생산기술로서 화석연료의 가스화에 의한 합성가스 생산기술과 합성가스의 활용기술이 연구되고 있다. 특히 미국 DOE에서는 Vision 21 프로젝트와 FutureGen 프로젝트를 계획하여 차세대 청정에너지로 수소와 합성가스를 생산하고자 많은 노력을 기울이고 있다. 또한 화석연료나 폐기물을 가스화 시켜 합성가스를 생산한 후 발전공정과 연계하여 전기를 생산하는 신개념 발전시스템이 개발되고 있으며, 실증화 단계에 있다. 국내에서도 석탄가스화 복합발전 시스템과 같은 신개념 발전시스템에 관한 연구가 10여년전부터 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.

화석연료의 가스화로부터 생산된 합성가스는 다량의 황화합물을 함유하고 있는데, 이들 황화합물은 연료가스활용기술인 연료전지와 화학원료 및 수송연료합성기술의 개발에 불리한 영향을 미친다. 높은 농도의 황화합물을 효과적으로 제거하는 방법으로 고온건식 탈황공정이 개발되고 있으며, 고온연료가스 중에 함유된 황화합물을 선택적으로 제거하기 위하여 고온건식 탈황기술이 개발되고 있다. 이 기술은 연료가스의 온도를 고온으로 유지한 상태에서 고농도(약 10000ppmv)의 H₂S를 정제하기 위한 것이다. 탈황제로는 산화아연이 우수한 성능을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 고온건식 탈황공정이 연속 순환식으로 운전될 경우 다음과 같은 부반응에 의해서 미량의 황화합물(H₂S, SO₂, COS)을 완전히 제거하기에 어려움이 있는 것으로 알려져 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 위하여 새로운 정제개념으로 2단계 탈황공정을 설계하였다. 1단계 정제공정은 기존에 연구되고 있는 고온 건식 탈황기술이며 2단계 정제공정은 1단계에서 미 처리된 황화물과 생성된 부산물을 2차적으로 흡수하는 초정밀 정제기술이다.

본 연구에서는 연료가스 중에 다량 함유되어 있는 황화합물(H₂S, COS)을 수 ppb이하로 초정밀 정제할 수 있는 나노사이즈 산화아연을 제조하고 이들의 제조 조건에 따른 물성변화와 탈황반응성을 조사하였다.

실험방법

초정밀 정제용 탈황제는 matrix assisted method으로 제조되었다. 본 연구에서는 matrix로 granule type의 활성탄을 사용하였으며 impregnation 방법으로 전구물질인 zinc nitrate, zinc acetate, zinc chloride 그리고 zinc sulfate를 담지시킨 후 150 °C에서 건조시키고 500 °C, 600 °C에서 소성하였다. 제조된 탈황제의 물리적 특성을 조사하기 위하여 BET 표면적을 측정하고 SEM으로 표면형상을 관찰하였다.

초정밀 정제를 위한 탈황제로 제조된 나노사이즈 산화아연의 황흡수반응속도는 Cahn-balance를 사용하여 황화반응시 무게변화로부터 측정하였다. 실험에 사용된 반응기체는 2000 ppmv H₂S와 2000 ppmv COS이다. 종류가 다른 황화합물에 대하여 개별적으로 실험이 수행되었다. 반응온도는 400 °C, 500 °C, 600 °C에서 수행되었으며 온도에 따른 반응성을 조사하였다.

결과 및 고찰

여러 가지 전구체를 사용하여 제조된 산화아연의 염이 함침된 활성탄의 표면형상을 Fig. 1에 나타내었다. 150 °C에서 12 hr동안 건조된 후 표면의 형상은 전구체에 따라서 각기 다른 형상을 나타내었다. 특히 zinc nitrate를 전구체로 사용한 것은 판상의 결정이 나타났으며 일부는 꽃무늬 모양으로 나타났다. 전구체를 함침시킨 활성탄을 500 °C, 4 hr으로 동일한 조건으로 소성하여 전자현미경으로 표면형상을 관찰하였는데, 이들 표면형상을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 전구체의 종류에 따라서 제조된 산화아연의 표면형상은 다르게 나타났다. 특히, 여러 가지 전구체중 nitrate계 전구체를 사용하여 제조된 산화아연의 표면형상은 건조 후에 관찰되었던 꽃무늬 모양을 유지하면서 나노사이즈의 입자들로 구성되었다. 또한 zinc chloride를 전구체로 사용하여 제조된 산화아연의 경우 마치 활성탄의 기공모양을 본 뜬 것과 같은 형상의 구조가 관찰되었다. 그러나 이러한 형상은 전체 산화아연의 입자에 고르게 분포하지는 않았으며 일부분에 국한되어 관찰되었다. 여러 가지 전구체중에서 zinc nitrate가 나노사이즈 산화아연의 제조에 적합하였으며 소성온도에 따라서 사이즈를 조절할 수 있었다. Zinc nitrate를 전구체로 사용하여 제조한 산화아연의 평균 크기는 약 20-30 nm정도였으며

표면적은 약 $34 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도였다. 표면적이 넓고 결정크기가 작을 경우 황화합물과의 초기반응성이 높을 것으로 예상하였는데, TGA(thermal gravity analysis) 실험결과, $24 \text{ gS}/100 \text{ g-sorbent}$ 정도의 황흡수능력과 $0.28 \text{ gS}/\text{min}\cdot 100\text{g-sorbent}$ 정도의 황흡수속도를 나타내었으며 입자크기가 작고 표면적이 넓을수록 반응속도가 빠른 것으로 나타났다. 대부분의 나노사이즈 산화아연은 상용 산화아연에 비하여 황화합물 흡수속도가 빠른 것으로 나타났는데, H_2S 뿐만 아니라 COS의 흡수에도 우수한 특성을 나타내었다. 산화아연의 황화합물 흡수특성을 조사하기 위하여 충전층 반응시스템에서 흡수실험을 수행하였다. 반응온도를 $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위에서 수행되었는데, 반응온도가 높을수록 과과곡선으로 얻어진 황흡수능력이 높은 것으로 나타났다. 전구체를 달리한 여러 가지 산화아연에 대하여 동일한 실험을 수행하였으며, 이들 중에서 표면적이 넓고 결정입자크기가 작은 zinc nitrate를 전구체로 사용한 산화아연의 황흡수능력이 가장 우수한 것으로 나타났다. 본 연구에서는 가스화연료의 초정밀 정제를 위하여 다양한 고품 탈황제를 개발하고 있는데, 나노사이즈 산화아연이 초정밀 정제에 효과가 있음을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 고온연료가스의 초정밀 정제를 위하여 나노사이즈 산화아연을 제조하였다. 여러 가지 산화아연 전구체를 사용하여 나노사이즈 산화아연을 제조에 적합한 조건을 찾았으며 나노사이즈 산화아연의 입자크기와 표면적에 따라서 황화합물의 흡수제거 성능이 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 입자크기가 작을수록 그리고 표면적이 높을수록 황화합물과 탈황반응성이 우수한 것으로 나타났으며 반응속도도 빠른 것으로 나타났다. 이들 결과로부터 본 연구에서 개발된 나노사이즈 산화아연의 고온연료가스 초정밀 정제에 적용할 수 있는 것으로 확인되었다.

감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단에서 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., Lee, J. D., Ryu, S. O., Ryu, Lee, T. J. and Chang, C. H., Fuel, **84**, 2165(2005).
- [3] Ryu, S. O., Park, N. K., Chang, C. H., Kim, J. C., and Lee, T. J., Ind Eng Chem Res, **43**(6), 1466(2004).

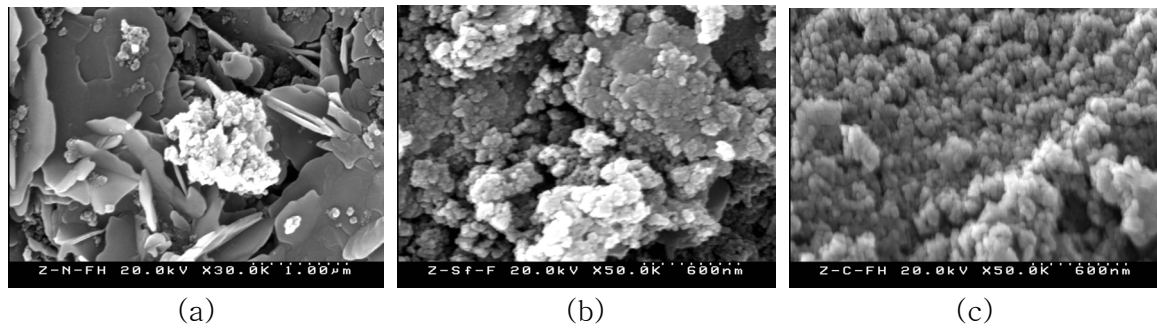


Fig. 1. SEM image for various zinc precursor on activated carbon; (a) zinc nitrate, (b) zinc chloride, (c) zinc sulfate.

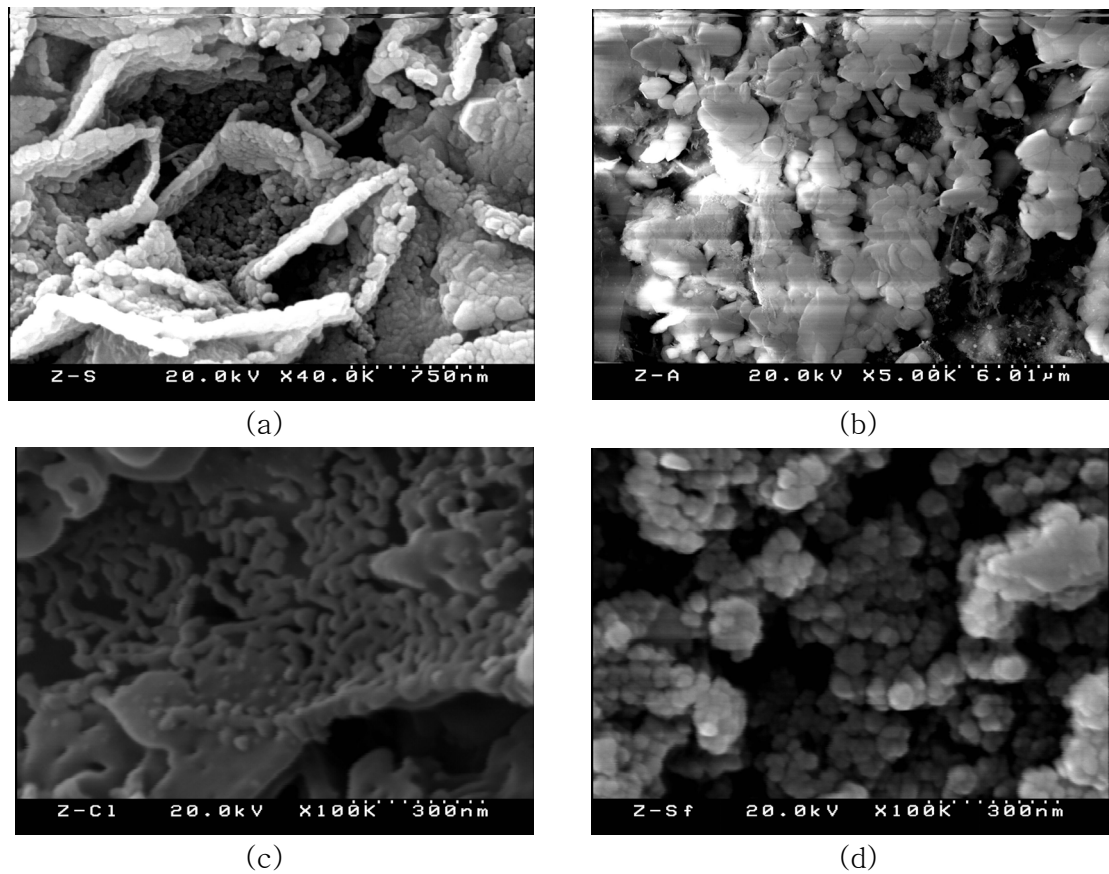


Fig. 2. SEM image of nano sized zinc oxide prepared with various zinc precursor; (a) zinc nitrate, (b) zinc acetate, (c) zinc chloride, (d) zinc sulfate.