

수소스테이션을 위한 Cu/ZnO 계 탈황제

전 기원¹⁾, 배 종욱¹⁾, 강 석환¹⁾, 윤 영식²⁾, 김 명준²⁾

Cu/ZnO sorbents for the hydrogen station

Kiwon Jun¹⁾, Jongwook Bae¹⁾, Sukhwan Kang¹⁾, Youngseek Yoon²⁾ and Myungjun Kim²⁾

Key words : desulfurization(탈황), sulfur compounds(황화합물), hydrogen station (수소스테이션), Cu/ZnO, sorbents(흡착제)

Abstract : 탄화수소 연료(LNG, LPG)를 개질하여 수소를 제조하는 연료 처리 공정 중, 탈황 기술은 촉매의 활성저하 및 전극의 피독을 방지하기 위한 필수 기술이다. 본 연구에서는 도시가스 및 액화석유 가스용 부취제로 사용되는 유기 황화합물(DMS, THT, TBM)을 제거하기 위한 탈황제로서 Cu/ZnO계 흡착제를 개발하였다. 공침법을 이용하여 흡착제를 제조하여 각 부취제별로 상온 및 고온에서의 흡착탈황 성능을 조사하였으며 또한, 이의 특성분석을 행하였다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제는 메탄으로부터 고온에서 THT, DMS, TBM+THT 등의 황화합물들을 매우 효과적으로 제거할 수 있었다. 특히, TBM+THT의 혼합가스에서 TBM에 대해 선택적인 흡착을 보였다. THT 흡착에서 흡착온도가 300℃ 이상에서는, 흡착과정 동안 황의 상호작용으로 인해 금속황화물이 생성되었다.

1. 서 론

주된 성분이 메테인 천연가스는 고효율과 오염물질의 발생이 적어 연료전지를 위한 청정에너지로서 수소를 생산하는 공정에서 효과적인 원료로 사용되고 있다. 그러나 가스의 누출 감지를 위해 미량의 황화합물(*t*-butylmercaptan, TBM; tetrahydrothiophene, THT and dimethylsulfide, DMS)을 넣어주는데, 수소 생산공정에서 황화합물이 제대로 제거되지 않을 경우 수증기 개질 촉매나 CO 전환반응의 촉매가 피독되어 촉매의 활성을 잃게 된다.^{1,2)} 그러므로, 수소생산을 위한 공정에서 황화합물의 제거는 필수적이라 할 수 있다.

현재, 황화합물의 제거를 위한 효과적인 방법으로는 Co-Mo/Al₂O₃나 Ni-Mo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 황화합물을 H₂S로 전환하고, 이후 ZnO로 제거하는 수침탈황(hydrodesulfurization, HDS)이 널리 알려져 있다.³⁾ 하지만, 이 공정은 고온·고압에서 운전되고 수소의 순환이 요구되는 등 복잡한 장치가 요구된다. 만일 효과적인 탈황 흡착제가 개발된다면 초기 시동이 간편하고 탈황 장치가 매우 간편해질 것이다. 수침탈황 장치를 사용한다 하더라도 기존의 방법보다 더 효과적으로 황화합물을 제거하여 후속의 촉매의 비활성화가 일

어나지 않도록 하는 탈황방법이 요구되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 탄화수소 연료에 함유되어 있는 황화합물 제거용 Cu/ZnO계 흡착제를 개발하고, 그 특성을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1 탈황제의 준비

탈황제는 일반적인 공침법을 사용하여 제조하였다.^{4,5)} 물비가 1:1:0.3의 Cu, Zn, Al nitrates

-
- 1) 한국화학연구원
E-mail : kwjun@kriect.re.kr
Tel : (042)860-7671 Fax : (042)860-7388
 - 2) 한국화학연구원
E-mail : finejw@kriect.re.kr
Tel : (042)860-7383 Fax : (042)860-7388
 - 3) 한국화학연구원
E-mail : seoghwan@kriect.re.kr
Tel : (042)860-7389 Fax : (042)860-7388
 - 3) SK(주)
E-mail : ys1yoon@skcorp.com
Tel : (042)866-7473 Fax :
 - 3) SK(주)
E-mail : zephyr1@skcorp.com
Tel : (042)866-7911 Fax :

등이 혼합된 수용액과 Na₂CO₃ 수용액을 탈이온화된 물에 교반시키면서 동시에 dropping 하였다. 침전물은 2h 동안 aging 한 후 120℃에서 건조하였으며, 소성은 300℃에서 12h 동안 수행하였다.

2.1 실험 방법

탈황제의 환원은 관형의 고정층 반응기에 1 ml의 탈황제를 장착한 후 5% H₂ (N₂ balance) 분위기에서 3시간 동안 300℃에서 수행하였다. 환원 후, 50-400℃ 범위의 온도에서 부취제가 함유된 메탄가스를 100 ml/min의 유속으로 흘렸으며, 이때 공간속도는 6000 h⁻¹ 였다. 반응기를 통과한 황화합물의 농도는 PFPD가 장착된 GC로 on-line 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제가 THT, DMS, TBM+THT 등의 황화합물에 대하여 황의 흡착량을 평가하였다. Fig. 1에는 상압의 조건에서 각각의 황화합물에 대하여 온도가 탈황제의 황 흡착량에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 탈황제의 황 흡착량은 파과시간에 의해 결정하였으며, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 THT와 DMS에 대한 흡착량은 온도 증가에 따라 증가하였으며 400℃에서는 감소하는 것으로 나타났다. 이 때 최대 흡착량은 350℃에서 THT와 DMS에 대하여 0.89 mmol/g과 0.78 mmol/g의 값을 얻었으며, TBM+THT에 대한 흡착량은 THT에 대한 파과점으로부터 결정하였다.

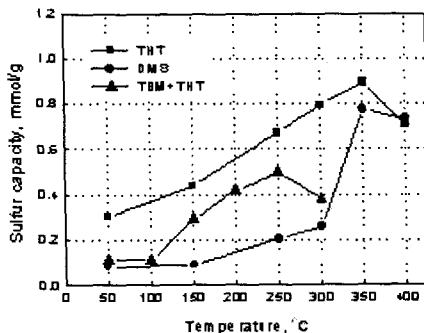


Fig. 1. Effect of temperature in THT, DMS and TBM+THT sorption on Cu/ZnO (Sulfur-containing gases: 100 ppm THT, 100 ppm DMS and 24 ppm TBM + 56 ppm THT in CH₄, respectively).

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 TBM/THT에 대한 흡착량은 250℃에서 0.50 mmol/g의 최대값을 보였는데, 이 결과는 TBM을 단독으로 제거한 경우 보다 82% 이상 감소하였다.⁶⁾ 이와 같이 황화합물이 공존할 경우 Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제는 경쟁적인 흡착이 일어나는 것으로 볼 수 있다.

더불어, Fig. 2에는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 250℃에서 DMS와 THT의 제거에 대한 파과곡선을 나타내었다.

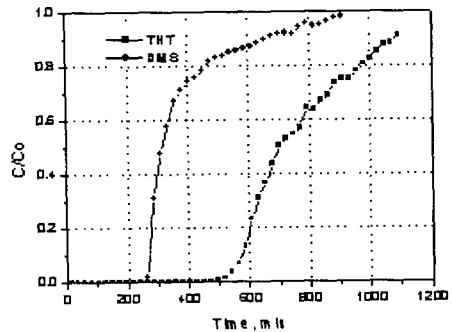


Fig. 2. Breakthrough curves of THT and DMS on Cu/ZnO/Al₂O₃ at 250 °C (Sulfur-containing gases: 100 ppm THT and 100 ppm DMS in CH₄, respectively).

Table 1,2에는 THT, DMS를 흡착 후 Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 비표면적, 기공 부피, 평균 기공 크기 등을 각각 나타내었다. 350℃에서 흡착된 시료의 비표면적은 탈황제의 환원 후의 비표면적과 비교하면, 81.6 m²/g (THT 흡착), 67.9 m²/g (DMS 흡착)으로 약 2.7%와 18.9% 감소하였다. 반면에, 250℃에서 TBM/THT를 흡착한 후의 비표면적은 64.2 m²/g으로 23.5% 감소하였다.

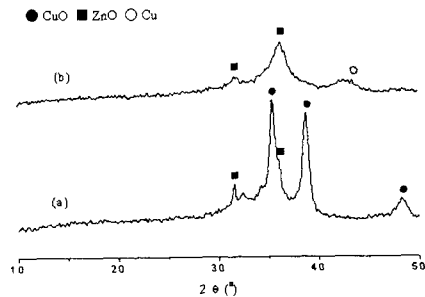


Fig. 3. XRD pattern of a calcined adsorbent (a) and a reduced adsorbent (b).

Table 2 Characteristics of Cu/ZnO/Al₂O₃ samples after THT saturation

Sample	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Reduced	83.8	0.45	21.4
Saturated with THT at 150°C	85.1	0.44	22.9
Saturated with THT at 250°C	87.4	0.43	19.6
Saturated with THT at 300°C	85.2	0.43	20.2
Saturated with THT at 350°C	81.6	0.42	20.5
Saturated with THT at 400°C	83.9	0.47	22.2

Table 1 Characteristics of Cu/ZnO/Al₂O₃ samples after DMS saturation

Sample	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Reduced	83.8	0.45	21.4
Saturated with DMS at 150°C	86.1	0.46	21.2
Saturated with DMS at 250°C	68.4	0.40	23.1
Saturated with DMS at 300°C	66.4	0.38	22.9
Saturated with DMS at 350°C	67.9	0.37	21.8
Saturated with DMS at 400°C	73.2	0.38	20.5

이와 같이 황화합물에 대한 탈황제의 황 흡착량 증가는 기공 부피와 비표면적을 감소시키는 결과를 가져오며, 모든 황화합물에서 이러한 현상을 볼 수 있었다.

Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 소성과 환원한 후의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소성된 탈황제는 CuO와 ZnO 상에서 반사음이 관찰되었으며, 환원된 탈황제는 나노 크기로 ZnO matrix내에 Cu 입자의 분산이 잘 일어나기 때문에 43.3°에서 폭넓게 반사되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4에는 대표적으로 THT에 대하여 탈황 온도변화에 따른 Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 흡착 후 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 탈황 온도의 증가에 따라 탈황제는 구형에서 막대 형태의 나날로 서서히 변화하는 반면, DMS와 TBM/THT의 경우에는 탈황 온도가 증가함에 따라 더 구형에 가깝고 응집의 정도가 더 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 5에는 DMS가 흡착된 Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 Al 2p, Cu 2p, Zn 2p, S 2p 등의 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 DMS 흡착 후 Cu 2p 피크 위치에서 결합에너지가 1.5 eV 만큼 감소하였는데,

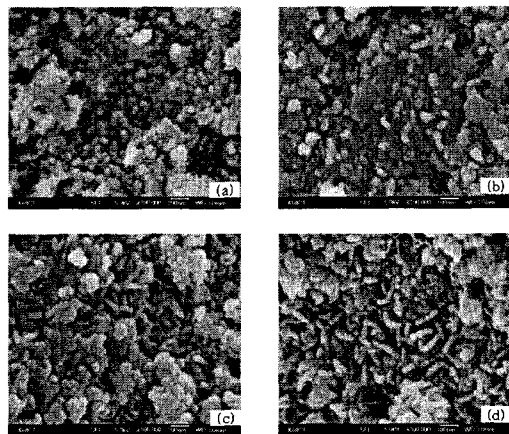


Fig. 4. SEM micrographs of Cu/ZnO/Al₂O₃: (a) saturated with THT at 50°C (b) saturated with THT at 150°C (c) saturated with THT at 300°C and (d) saturated with THT at 350°C.

이는 탈황제 표면에 존재하는 Cu와 황의 강한 결합이 일어났음을 나타내는 것이다.

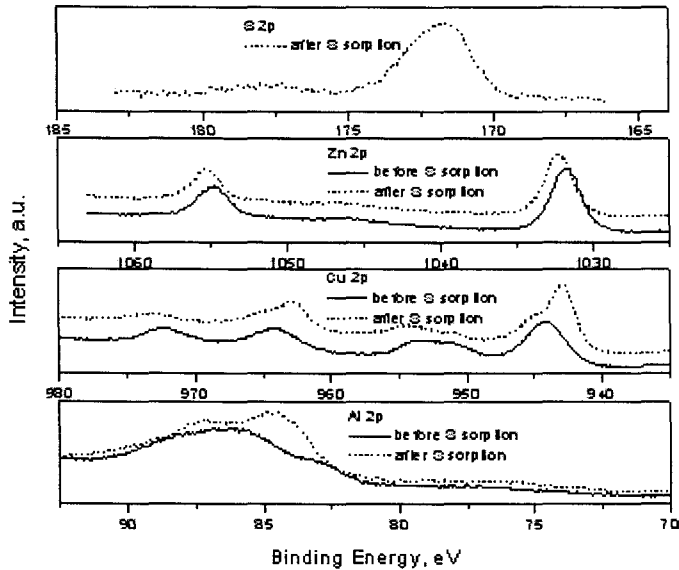


Fig. 5. Al 2p, Cu 2p, Zn 2p and S 2p XPS spectra of Cu/ZnO/Al₂O₃ acquired before and after sorption of DMS.

탈황제의 흡착반응 후 Cu 2p 피크의 변동과 마찬가지로, Al 2p 스펙트럼에서도 유사한 결과를 얻었다. 반면에, Zn 2p 스펙트럼에서는 Zn 2p 피크 위치에서 0.6 eV 가까이 증가하였으며, S 2p 스펙트럼은 결합에너지가 171.8 eV 부근에서 피크가 나타났다. 이러한 결과들로부터, 흡착과정 동안 황의 상호작용에 의해 금속황화물이 생성됨을 확인할 수 있었다.

4. 결론

Cu/ZnO/Al₂O₃ 탈황제는 메탄으로부터 고온에서 THT, DMS, TBM+THT 등의 황화합물들을 매우 효과적으로 제거할 수 있었다. 특히, TBM+THT의 혼합가스에서 TBM에 대해 선택적인 수착을 보였다. THT 흡착에서 흡착온도가 300℃ 이상에서는, 흡착과정 동안 황의 상호작용으로 인해 금속황화물이 생성되기 때문에 탈황제의 표면에 변화가 일어남을 확인할 수 있었다.

후기

본 연구는 산업자원부의 수소연료전지 기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Satokawa S, Kobayashi Y, Fujiki H., 2005, "Adsorptive removal of dimethylsulfide and t-butylmercaptan from pipeline natural gas fuel on Ag zeolites under ambient conditions", *Applied Catalysis B*, Vol 56, p. 51-56.
- [2] Wakita H, Tachibana Y, Hosaka M., 2001, "Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites", *Micropor Mesopor Mat.*, Vol. 46, p. 237-247.
- [3] Nagase S, Takami S, Hirayama A, Hirai Y., 1998, "Development of a high efficiency substitute natural gas production process", *Catal Today*, Vol. 45, p. 393-397.
- [4] Masuda M., 2000, "Method of desulfurization of hydrocarbons", US Patent 6,042,798.
- [5] Kim H.T., Jun K.W., Kim S.M., Potdar H.S., Yoon Y.S., 2006, "Co-Precipitated Cu/ZnO/Al₂O₃ Sorbent for Removal of Odorant t-Butylmercaptan (TBM) and Tetrahydrothiophene (THT) from Natural Gas", *Energy & Fuels*, (*in press*).
- [6] Kim H.T., Jun K.W., Potdar H.S., Yoon Y.S., Kim M.J., 2006, "Desulfurization capacity of Cu/ZnO/Al₂O₃ sorbent for odorant-containing gases (THT, DMS and mixed gas of TBM+THT)", *Energy & Fuels*, (*in press*).