

회분식 유동층반응기에서 세 종류 아연계 탈황제의 석탄가스 환원도, 수분함량, 황화수소함량에 따른 반응성 평가

박영철 · 조성호 · 손재익* · 이창근†

한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343, 대전광역시 유성구 가정로 102
*서울산업대학교 신에너지공학과
139-743, 서울 노원구 공릉길 138
(2009년 7월 17일 접수, 2009년 9월 3일 채택)

Analysis of Reactivity of Zn-Based Desulfurization Sorbents for Reducing Power, Water Vapor Content and H₂S Content of the Coal Gas in a Batch-Type Fluidized-Bed Reactor

Young Cheol Park, Sung-Ho Jo, Jae-Ek Son* and Chang-Keun Yi†

Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*The Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Technology, 138 Gongreung-gil, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

(Received 17 July 2009; accepted 3 September 2009)

요 약

본 연구에서는 석탄가스의 환원도와 석탄가스에 함유된 H₂O/H₂S 농도변화에 따른 세 가지 종류의 아연계 탈황제의 반응성능을 회분식 유동층반응기에서 분석하였다. 가스화에서 생성되는 가스의 조성은 환원도가 각각 다른 KRW(Kellogg-Rust-Westinghouse) 공기이용 가스 조성, Shell 산소이용 가스 조성, 고등기술연구원의 가스 조성을 기준으로 모사가스를 이용하여 입구의 H₂O와 H₂S 농도를 변화시켜 실험을 수행하였다. H₂O의 농도는 5부터 30%까지 H₂S의 농도는 0.5에서 2%로 변화시켜 탈황성능을 분석하였다. 실험 결과 H₂O의 농도가 증가할수록 탈황성능이 감소하고 입구의 H₂S 농도가 증가할수록 탈황반응기 후단의 H₂S 농도 역시 증가하였다. 모든 조건에서 환원도에 따른 탈황성능 변화는 없었으며 탈황성능은 최저 99.5%로 건식탈황제를 이용하여 99% 이상의 H₂S 제거 성능을 보이는 것을 확인하였다.

Abstract – In this study, we analyzed the desulfurization performance of Zn-based dry sorbents according to the reducing power, water vapor content and H₂S inlet concentration of coal gas in a batch-type fluidized-bed reactor. We used three different coal gas composition with different reducing power such as KRW air-blown coal gas, Shell oxygen-blown coal gas and IAE coal gas. The experiments were performed by changing the inlet concentration of water vapor and H₂S in a coal gas. Water vapor content was varied from 5% to 30% and H₂S inlet concentration from 0.5% to 2.0%. As both the water vapor content and H₂S inlet concentration increased, desulfurization performance of Zn-based sorbents decreased regardless of the reducing power of the coal gas. The minimum desulfurization performance was, however, above 99.5% for all experimental conditions, which implied that Zn-based dry sorbents could be used to remove H₂S up to 99%.

Key words: Zn-Based Dry Sorbents, Desulfurization Performance, Reducing Power, Water Vapor Content, H₂S Inlet Concentration, Fluidized-Bed Reactor

1. 서 론

고온건식탈황기술은 고온고압에서 합성가스에 함유된 황화물을 제거하는 기술로 고온의 합성가스의 열손실을 최소화하여 열효율이 높은 기술이다. 기존의 습식탈황기술은 고온의 합성가스를 냉각하

고 후단의 합성가스 활용공정을 위해 다시 가열하는 공정이 필요하며 이로 인하여 열효율이 상당히 감소한다. 이러한 고온건식탈황기술은 1980년대부터 미국이 선도적으로 연구를 시작하여 현재 RTI (Research Triangle Institute)와 Eastman 화학회사가 공동으로 파일렛 규모의 장기운전을 수행하여 99% 이상의 황화물 제거효율을 보고하고 있다[1].

고온건식탈황기술의 핵심기술은 탈황제개발과 공정기술개발로 나누어 볼 수 있다. 탈황제의 경우 다양한 금속산화물이 보고되고 있

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ckyi@kier.re.kr

*이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

으나, 효율 및 경제성 측면에서 아연계 탈황제가 탈황 후 가스에 함유된 황화물의 농도를 ppm 수준까지 제거하기에 가장 적당하다고 보고되고 있다[2,3]. 아연계 탈황제는 탈황능력이 우수하고 재생이 용이하며 높은 황수용능력을 가지고 있으며[4] 고정층은 물론 유동층 반응기에서 그 물리적 특성이나 반응성이 우수하다고 알려져 있다[4-6]. 고체탈황제를 이용하는 공정은 고정층, 이동층, 유동층으로 구분할 수 있으며 탈황제의 재생반응이 발열반응으로 안정적인 온도조절이 가능한 유동층공정이 안정적인 연속조업을 위해서 유리한 장점을 가지고 있다[7]. RTI와 Eastman 화학회사의 파일럿 규모 탈황장치는 탈황반응기와 재생반응기가 고속유동층반응기로 구성되어 있으며 아연계 탈황제를 이용하여 3,000시간 이상의 장기 운전 결과를 보고하고 있다[1].

본 연구에서는 환원도가 다른 석탄가스에 함유된 H₂O/H₂S 농도에 따른 아연계 탈황제의 황화물 제거효율을 회분식 유동층반응기를 이용하여 실험을 수행하였다. 실험 전 후 탈황제에 대해 입도분석, BET, Hg porosimeter를 이용하여 탈황제의 물리적 특성을 분석하였다.

2. 실험

Fig. 1은 실험장치 개략도이며 자세한 공정설명은 Jo 등[6]에 나와 있다. 실험은 분무건조기로 성형 제조된 세 종류의 탈황제(ZTO-26, ZAC-32N, ZAC-C)를 사용하여 석탄가스의 조성변화, 특히 H₂O/H₂S 함량을 변화시키면서 탈황제의 성능실험을 수행하였다. 황화반응기에 공급되는 가스 조성을 Table 1에 나타내었다. 환원도(reducing power; RP)가 1.83으로 가장 낮은 KRW 공기이용 가스화로 조건, 환원도가 41.56인 Shell 산소이용 가스화로 조건, 환원도가 4.22인 고등기술연구원(IAE) 가스화로 조건에서 환원도 변화에 따른 영향

Table 1. Gas compositions of various gasifiers

	KRW	IAE	Shell	U-gas
CO [%]	18.97	42	64.0	24.33
H ₂ [%]	11.65	20	31.6	13.19
CO ₂ [%]	6.75	8	0.80	5.16
CH ₄ [%]	0	0	0	1.84
H ₂ O [%]	10.0	5	1.50	5.35
N ₂ [%]	57.37	25	0.70	49.90
RP	1.83	4.77	41.56	3.57

*RP: reducing power

도 살펴보았다. 주입되는 H₂O 함량은 최소 5에서 30%로 하였고, 주입되는 H₂S 함량은 0.5에서 2%까지 변화시켰다. 탈황반응은 반응 온도 500 °C, 압력 5 atm을 유지하였고, 세 종류 탈황제의 최소유동화속도(u_{mf})는 0.007 m/s이며[5,8] 가스 유속 u_0 는 5 u_{mf} 로 실험을 수행하였다. 각 조건에서 탈황실험은 이론적인 H₂S 흡수력의 30% (breakthrough point)까지 반응시킨 후 재생하여 실험조건을 동일하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. H₂O 변화에 대한 영향

Fig. 2는 ZAC-C 탈황제의 H₂O 변화에 따른 H₂S 누출농도 변화를 보여준다. H₂S 농도를 1%로 주입하고 H₂O와 가스조성변화에 따라 탈황능력을 나타내고 있다. 환원도가 가장 낮은 1.83인 KRW 가스화로 조건에서는 H₂O가 10, 20, 30%일 때 H₂S 누출농도는 각각 5, 8과 20 ppmv 정도를 유지했다. 환원도가 4.77인 고등기술연구원

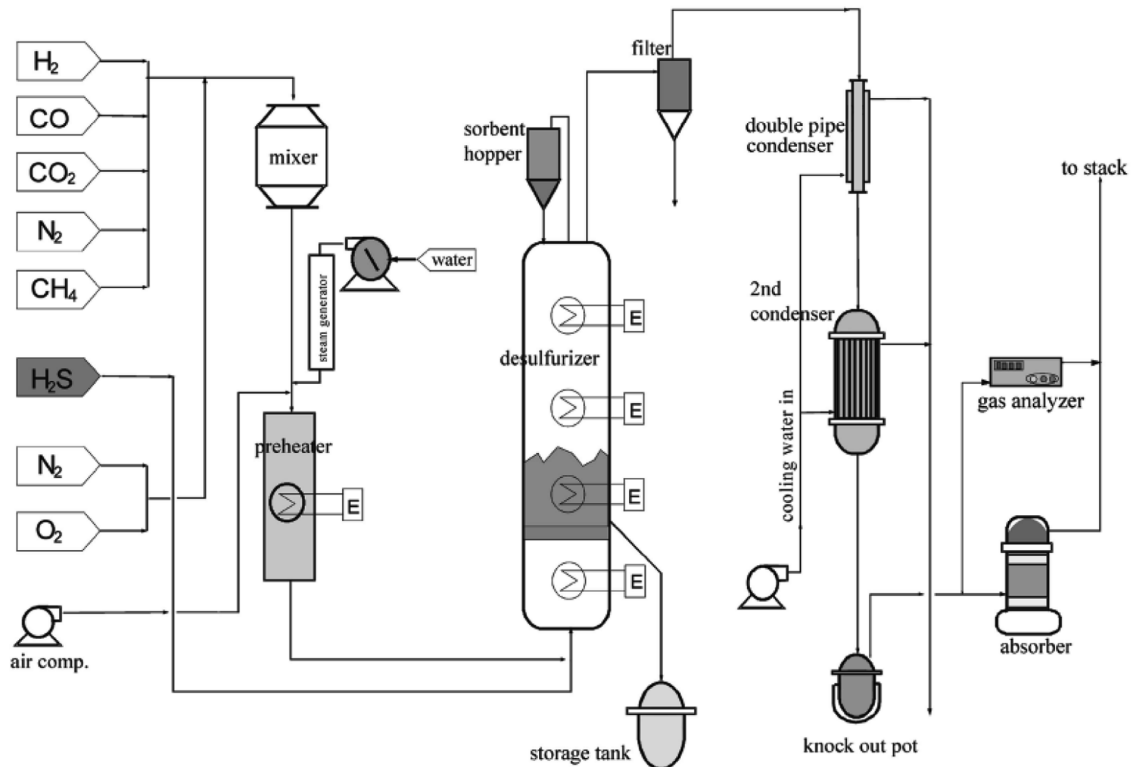


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

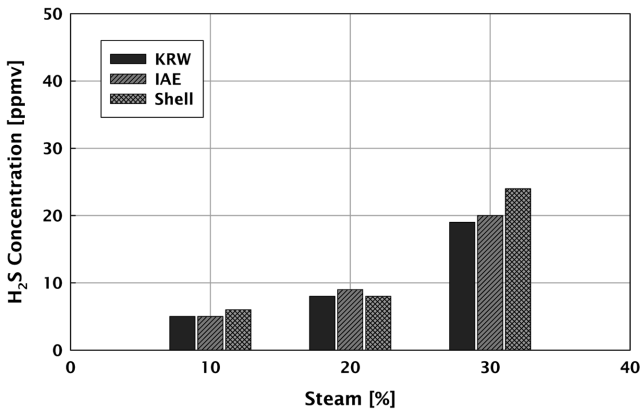


Fig. 2. Effect of H₂O on H₂S leakage for the three different simulated coal gas using ZAC-C sorbent.

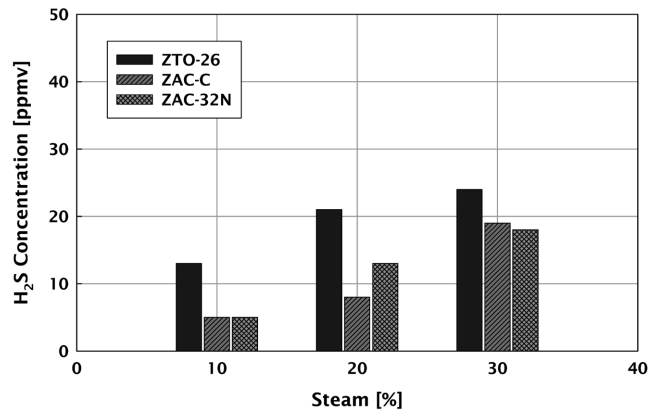


Fig. 4. Effect of H₂O on H₂S leakage for the three sorbents in a KRW coal gas composition.

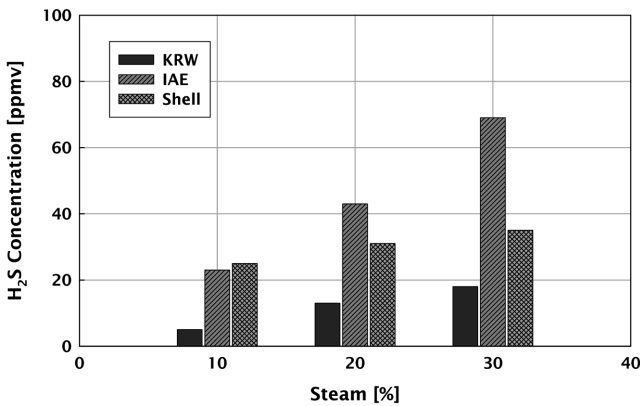


Fig. 3. Effect of H₂O on H₂S leakage for the three different simulated coal gas using ZAC-32N sorbent.

(IAE) 가스화로 조건에서도 거의 같은 경향을 보여주고 환원도가 가장 높은 41.56인 Shell 가스화로 조건에서는 H₂O 변화에 따라 H₂S 누출농도는 5에서 24 ppmv 사이에서 유지되었다. ZAC-C 탈황제의 탈황효율은 모사 석탄가스의 환원도에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. H₂O량이 증가할수록 금속과의 반응에서 악영향으로 탈황효율이 감소하는 것으로 알려져 있으며 ZAC-C 탈황제에서도 H₂O량이 증가함에 따라 탈황효율이 감소하여 누출되는 H₂S 가스농도는 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 ZAC-32N 탈황제의 H₂O 변화에서 황화반응 후 H₂S 누출농도를 나타내고 있다. 환원도가 낮은 KRW 가스화로 조건에서는 H₂O가 10, 20, 30일 때 H₂S 누출농도는 각각 5, 15와 19 ppmv 정도를 유지했다. 환원도가 가장 높은 Shell 가스화로 조건에서는 수분변화에 따라 25에서 35 ppmv 사이에서 유지되고 있다. 반면 고등기술연구원(IAE) 가스화로 조건에서는 환원도가 높지 않음에도 불구하고 H₂O 10%에서 23 ppm, 20%에서는 45 ppm, 30%에서는 70 ppmv 정도의 H₂S 누출농도를 유지하였다. ZAC-32N 탈황제 역시 H₂O 증가에 따라 탈황능력이 감소하여 누출되는 H₂S 농도는 증가하였고, 환원도에 따른 영향은 없는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 탈황제(ZTO-26, ZAC-C, ZAC-32N)에 대한 H₂O 변화에 따른 황화반응 후 누출 H₂S 농도를 나타낸 것이다. 주입되는 H₂S 농도는 1%로 하고 KRW 가스화로 모사 석탄가스를 사용하였다.

H₂O 주입량을 최소 10에서 30%까지 변화에서 누출되는 H₂S 농도는 최소 5에서 최대 24 ppmv로 나타났다. 모든 탈황제가 H₂O량이 증가할수록 탈황효율이 감소하여 누출되는 H₂S 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 세 종류의 탈황제를 이용하여 가스조성의 환원도, H₂O 주입량 변화에서 환원도와 관계없이 탈황효율을 나타내고 있으며, H₂O 주입량에 따라서는 주입량이 증가할수록 탈황효율은 감소하는 것을 알 수 있었다.

3-2. H₂S 변화에 대한 영향

고 유황 연료를 사용할 경우 높은 황 화합물을 누출하므로 황화반응에서 주입되는 H₂S 농도에 따라 탈황효율을 조사하였다. Fig. 5에서는 ZTO-26 탈황제를 이용하여 KRW와 Shell 가스화로 조건에서 누출되는 H₂S를 나타내고 있다. 수분량은 10%로 일정하게 하고 H₂S 농도를 최소 0.5에서 2%까지 증가함에 따라 황화반응 중에 H₂S 누출농도는 증가하는 것으로 나타났다. 환원도가 1.83인 KRW 가스화로 조건에서 0.5% H₂S 주입농도는 황화반응 동안 H₂S 누출농도는 8 ppmv이고, 2% H₂S 주입에서는 H₂S 누출이 22 ppmv로 나타났다. 환원도가 41.56으로 가장 높은 Shell 가스화로 조성에서 H₂S 주입농도에 따라 H₂S 누출농도가 최소 8 ppmv에서 최대 18 ppmv로 환원도가 높은 조건에서도 탈황효율은 99.9% 이상의 우수한 탈황능력을 보여주고 있다.

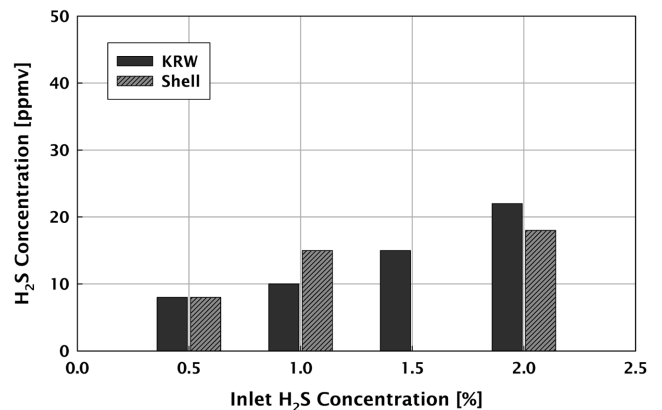


Fig. 5. Effect of inlet H₂S concentration in a simulated coal gas on H₂S leakage with ZTO-26 sorbent.

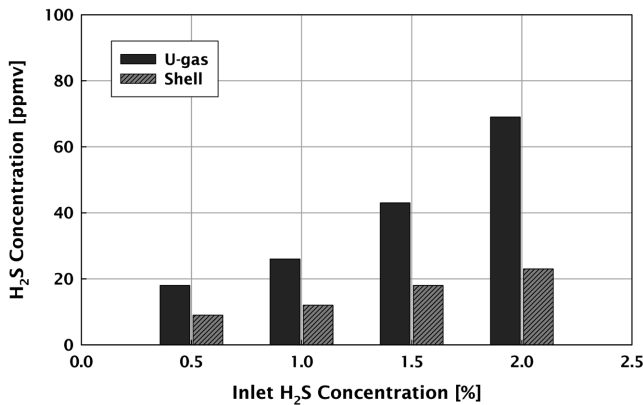


Fig. 6. Effect of inlet H₂S concentration in a simulated coal gas on H₂S leakage with ZAC-C sorbent.

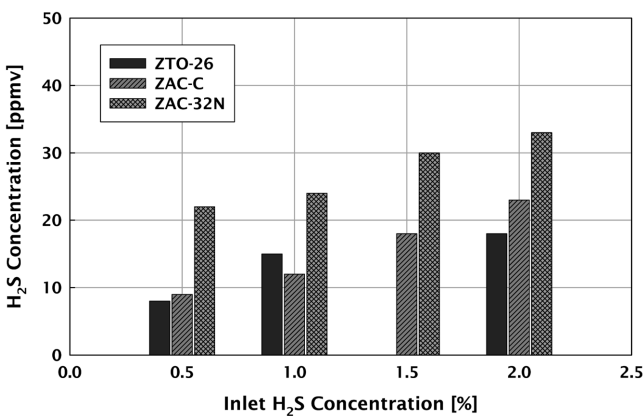


Fig. 7. Effect of inlet H₂S concentration on H₂S leakage with three different sorbents in a Shell coal gas composition.

Fig. 6에서는 ZAC-C 탈황제를 이용하여 U-gas와 Shell 가스조건에서 누출되는 H₂S 농도값을 나타내고 있다. H₂S 주입농도를 최소 0.5에서 2%까지 증가함에 따라 황화반응 중 H₂S 누출농도는 증가하는 것으로 나타났다. U-gas에서 0.5% H₂S 주입농도에서 누출가스농도가 18 ppmv이고 2% H₂S 주입에는 누출농도가 70 ppmv로 나타났고, Shell 가스조건에서는 H₂S 주입 가스농도를 높이더라도 10에서 21 ppmv으로 나타났다. ZAC-C 탈황제의 황화반응에서 환원도가 높은 Shell 가스조성에서 우수한 황 흡수력을 보여주고 있다.

Fig. 7은 H₂S 주입농도와 탈황제에 따른 누출되는 H₂S 농도값을 나타내고 있다. ZTO-26 탈황제의 경우 주입농도를 최소 0.5에서 최

대 2.0까지 주입하였을 경우 황화반응 동안 누출되는 H₂S 농도는 최소 8에서 최대 18 ppmv, ZAC-C는 9에서 23 ppmv이고, ZAC-32N 탈황제는 초기 22에서 최대 33 ppmv까지 나타났다. 탈황제종류에 따라 황화반응 동안 황 흡수력은 ZTO-26과 ZAC-C가 ZAC-32N보다 높게 나타났다. 실험에 사용된 탈황제(ZTO-26, ZAC-C, ZAC-32N)의 황화실험결과 99.5% 이상의 우수한 탈황효율을 나타내고 있다. 그러나 상용탈황제로 사용하기 위해서는 더 많은 사이클 실험과 실제연속공정에서의 장시간 연속실험으로 탈황제의 성능을 평가하는 것이 필요하다.

3-3. 탈황제의 물리적 특성분석

실험전후 탈황제의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. ZTO-26, ZAC-C와 ZAC-32N 탈황제들의 초기 평균입경은 각각 64, 91과 84 μm에서 실험종료 후 평균입경이 각각 62, 90과 93 μm으로 초기 입경을 유지하거나 증가하였다. 실험 후 ZAC-23 탈황제의 평균입경 증가는 미세입자(30 μm)가 제거되었기 때문이다. ZTO-26, ZAC-C와 ZAC-32N 탈황제의 초기 충전밀도는 각각 0.96, 0.92와 0.91 g/cm³에서 반응 후 각각 0.97, 0.91과 0.95로 나타나 입자밀도는 실험 후 대체적으로 약간 증가하였다. BET 분석에서 ZTO-26, ZAC-C와 ZAC-32N 탈황제의 비표면적이 각각 3.07, 20.97과 16.3 m²/g에서 반응 후 각각 3.66, 14.5와 10.7 m²/g로 나타났다. ZTO-26 탈황제의 경우는 다른 탈황제와 비교하여 표면적이 작은 3.07 m²/g에서 실험 종료 후 3.66 m²/g으로 약간 증가하였으며 ZAC-C, ZAC-32N 탈황제는 감소하였다. BET 표면적은 고온에서의 계속적인 황화 재생 반응 중 소결로 인하여 감소하는 것으로 알려져 있다[5]. Hg-Porosimeter 분석으로 기공크기와 부피를 측정하였다. ZTO-26, ZAC-C와 ZAC-32N 탈황제 초기 평균기공부피는 각각 0.659, 0.441과 0.395 cm³/g에서 반응 후 각각 0.335, 0.282와 0.307 cm³/g로 약간 감소하였고, 평균기공직경의 경우에도 ZTO-26, ZAC-C와 ZAC-32N 탈황제 원시료의 경우 각각 3,082, 448과 349 Å에서 반응 후 각각 672, 510과 322 Å로 감소하였다. ZTO-26 탈황제가 평균기공직경 3,082에서 672 Å로 가장 많이 감소하였다. 입자의 기공부피와 직경은 황화반응이 진행되면서 표면부터 반응이 되어 기공이 사라지고 재생을 통하여 표면의 기공들이 완전히 회복되지 못하기 때문에 감소하는 것으로 알려져 있다[5]. 물리적 특성인 마모도 측정결과와 5시간 손실에 따른 마모지수(AI)는 ZTO-26, ZAC-C와 ZAC-32N 탈황제 원시료의 경우 각각 53, 72와 29.2%에서 실험종료 후 마모지수(AI)는 각각 62.4, 83.6과 16.8%로 나타났다. ZTO-26과 ZAC-C 탈황제는 실험종료 후 마모도가 증가하였으나 ZAC-32N 탈황제는 초기 29.2%에서 반응 후 16.8%로 감소하였다.

Table 2. Physical properties of fresh and used sorbents

	Unit	Fresh ZTO-26	Fresh ZAC-C	Fresh ZAC-32N	Used ZTO-26	Used ZAC-C	Used ZAC-32N
Mean particle size	μm	64	91	84	62	90	82
Bulk density	g/cm ³	0.96	0.92	0.91	0.97	0.91	0.95
Skeletal density	g/cm ³	4.23	3.85	4.10	3.92	2.98	3.33
Apparent density	g/cm ³	1.11	1.42	1.57	1.69	1.58	1.65
BET surface area	m ² /g	3.09	20.97	16.3	3.66	14.5	10.7
Mercury pore volume	cm ³ /g	0.659	0.441	0.395	0.335	0.282	0.307
Mean pore diameter	Å	3082	448	349	672	510	322
ASTM attrition index	%	53	72	29.2	62.4	83.6	16.8

4. 결 론

벤치규모의 유동층반응기에서 세 종류의 탈황제(ZTO-26, ZAC-C, ZAC-32N)를 이용하여 H₂O/H₂S 변화와 환원가스농도에 따른 탈황제의 성능을 평가하였다. 탈황제(ZTO-26, ZAC-C, ZAC-32N)의 탈황능력은 H₂O 주입량이 10%에서 탈황효율이 99.8%이며, H₂O 30%에서 탈황효율은 99.6%로 나타났다. 탈황능력은 환원가스농도 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났고, 환원가스가 높은 Shell 가스화로 조건에서 99.8% 이상의 탈황효율을 나타냈다. 벤치규모 기포유동층반응기에서 내마모도 측정결과 ZTO-26과 ZAC-C 탈황제는 실험종료 후 마모도가 증가하였으나 ZAC-32N 탈황제는 5시간 동안 손실율(AI)이 초기 29.2%에서 반응 후 16.8%로 감소하였다. 본 실험에 적용된 세 종류의 탈황제(ZTO-26, ZAC-C, ZAC-32N)는 실험에 적용된 조업조건에서 탈황효율이 99.5% 이상으로 나타났다.

감 사

본 연구는 산업기술연구회 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Gupta, R., Turk, B., Lesemann, M., Schlather, J. and Denton, D., "Status of RTI/Eastman Warm Gas Clean-up Technology and Commercialization Plans," *Gasification Technologies Conference*, October, Washington, DC(2008).
2. Sanchez, J. M., Ruiz, E. and Otero, J., "Selective Removal of Hydrogen Sulfide from Gaseous Streams Using a Zinc-based Sorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(2), 241-249(2005).
3. Untea, I., Dancila, M., Vasile, E. and Belcu, M., "Structural, Morphological and Textural Modifications of ZnO-TiO₂ HTGD Based Sorbents Induced by Al₂O₃ Addition, Thermal Treatment and Sulfurizing Process," *Powder Technol.*, **191**(1/2), 27-33(2009).
4. Lee, T.-J., Park, N.-K., Kim, J.-H., Kim, K.-S., Park, Y.-W. and Yi, C.-K., "Removal of H₂S by Zinc-based Sorbents from High Temperature Coal-derived Gases," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(4), 435-442(1996).
5. Yi, C.-K., Jo, S.-H., Kwon, H.-S., Kim, K.-B., Chae, H.-K., Jin G.-T. and Son, J.-E., "Continuous Operation of Zinc-titanate Sorbent for 100 hours in a Fluidized Hot Gas Desulfurization Process for IGCC," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(2), 246-251(2002).
6. Jo, S.-H., Lee, B. H., Lee, J. B., Ryu, C. K., Jin G. T. and Yi, C.-K., "Multi-cyclic Test of a Air-regenerated Sorbent in a Pressurized Fluidized Reactor for Hot Gas Desulfurization," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(2), 231-236(2002).
7. Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston(1991).
8. Jo, S.-H., Park, Y. C., Ryu, H.-J. and Yi, C.-K., "Solid Circulation and Gas Leakage Test in a Compact System for Hot Gas Desulfurization of Coal Gas," *1st Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering*, August, Sapporo (2008).