

FeMgO 촉매를 이용한 산성가스 정제 특성

박 준성¹⁾, 황 상연²⁾, 이 승종³⁾

Acid-gas Removal Characteristics of Coal Gasification System using FeMgO catalyst

Junsung Park, Sangyeon Hwang, Seungjong Lee

Key words : Coal(석탄), Gasification(가스화), Syngas(합성가스), Acid gas removal(산성가스 제거), Catalyst(촉매)

Abstract :

석탄가스화 기술은 석탄을 고온/고압 조건에서 가스화 반응시켜 CO와 H₂가 주성분인 합성가스(syngas)로 전환시키는 기술이다. 그러나 가스화 반응으로 인해 합성가스 내에는 불순물인 H₂S, COS, NH₃ 등의 오염 물질이 발생하게 되며, 가스터빈의 부식, 촉매의 피독, 전극의 성능 저하 현상 등을 일으켜 효율을 저하시키게 된다. 이에 본 연구에서는 FeMgO 촉매를 제거용매로 사용하여 H₂S를 효과적으로 제거하기 위하여 Lab-scale 탈황 설비를 제작하였으며, 석탄 가스화 운전에 연계하여 합성가스 내 포함된 산성가스 정제 특성에 관한 연구를 진행하였다.

1. 서 론

석탄가스화 기술은 고온/고압 조건에서 가스화 반응을 통해 석탄 내의 탄소 및 수소 성분을 가스상의 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스(syngas)로 전환하는 기술로서 얻어진 합성가스는 이용 목적에 따라 적절한 정제 공정을 거친 후 발전을 위한 연료가스로 사용하거나, 전기 생산, DME(Dimethyl Ether), 메탄올 등 화학원료 생산 및 FT(Fischer Tropsch) 반응을 적용한 휘발유, 디젤유 생산, 연료전지 이용, 수소 생산 등 다양한 형태로 활용할 수 있다. 즉, 가스화 반응에 의해 시료내의 상당 부분의 에너지가 CO, H₂와 같이 화학적 에너지를 가진 가스로 발생되고, 이들 가스 자체의 화학적 에너지가 그대로 유지되어 에너지를 재 회수 할 수가 있게 된다. 또한, 고온의 환원 분위기인 가스화 용융 조건에서는 기존 소각 처리에서 문제가 되었던 다이옥신(dioxin)과 같은 독성 유기물을 완전 분해함으로써 독성 유기물을 원천적으로 방지할 수 있으며, 불연물을 유리화하여 슬래그로 처리함으로써, 중금속의 용출을 근본적으로 방지하는 안정화 처리 방법이라 할 수 있다. 또한, 고효율 청정 석탄가스화 발전기술의 개발 및 보급에 의해 저비용 에너지 공급을 유지하면서 CO₂ 배출을 저감할 수 있다.

그러나 석탄 가스화용융 공정은 1,300°C 이상의 고온의 환원성 분위기에서 가스화 반응이 진행됨으로 황 성분(S)과 질소 성분(N)이 SO_x와 NO_x가

아닌 H₂S와 NH₃로 방출되고, 미 전환 탄소가 발생하게 된다. 합성가스 내의 S성분의 화합물은 합성가스 이용 방법에 따라 후단 연소장치 본체 및 배관의 부식을 야기할 수 있으며, 합성가스로부터 메탄올, Dimethyl-Ether, Fischer-Tropsch 연료 등을 생산할 경우 합성 반응기에 충전된 촉매의 촉매독으로 작용하여 촉매의 수명단축 및 전환효율 저하를 초래하는 요인이 된다. 그러므로 합성가스 이용 목적에 따라 일정 농도 이하로 적절한 정제 과정을 통해 S성분을 제거해야만 한다. 또한, 합성가스 정제 기술을 통해 고압의 합성가스 중에 있는 오염가스를 목적하는 공정의 요구조건과 환경규정에 만족할 수 있는 수준이상으로 정제하여 적용 공정의 오염 또는 부식과 환경오염을 사전에 방지할 수 있다.

본 연구에서는 pilot급 석탄 가스화 시스템으로부터 제조된 석탄 합성가스 내의 H₂S를 제거하기 위해 FeMgO 촉매를 제거용매로 사용하여 H₂S를 효과적으로 제거하기 위한 Lab-scale 탈황 장치를

1) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

E-mail : jspark@iae.re.kr

Tel : (031)219-2687 Fax : (031)219-2306

2) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

E-mail : syhwang@iae.re.kr

Tel : (031)219-2307 Fax : (031)219-2306

3) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

E-mail : sjlee@iae.re.kr

Tel : (031)219-2670 Fax : (031)219-9125

설계/제작 하였으며, 석탄 가스화 운전에 연계하여 합성가스 내 포함된 산성가스 정제 특성에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험 장치

본 연구에서는 pilot급 석탄 가스화 용융로에서 발생하는 합성가스 내 H₂S 제거 성능을 파악하고자 합성가스 1.4 Nm³/h 처리 용량의 Lab-scale 습식 탈황 장치를 설계 제작하였으며, 실험 장치를 이용하여 실험 변수 및 공급 조건을 찾고 탈황 용매와 운전조건 변경에 따른 H₂S 제거성능 시험 및 운전 변수를 도출하기 위하여, pilot plant에서 검증 하고자 석탄 가스화 운전에 연계하여 시스템의 안정성 및 운전 성능을 파악하고 8 kgf/cm²의 가압상태에서 FeMgO 촉매를 H₂S 제거용매로 사용하여 전/후단 가스 농도 분석을 통해 산성가스 정제 특성에 관한 연구를 진행하였다. Lab-scale H₂S 제거시스템의 운전 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Operating condition of Lab-scale H₂S removal system

Syngas flow rate	1.4 Nm ³ /h
Feed syngas temperature	20 °C
Operating Pressure	5~7 kg/cm ²
Velocity	0.169 m/s
Feed water flow rate	0.175 L/min

Lab-scale 탈황 장치의 구성을 살펴보면, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 수직 원통형의 2단의 탈황 흡수탑, FeMgO 촉매 저장 탱크, 용매 공급 펌프 및 제어 패널로 구성되어 있다. 합성가스 내 불순물은 촉매 표면에 부착되어 촉매와 H₂S의 접촉을 어렵게 하므로 불순물을 제거하기 위하여 반응기를 2단으

로 제작하였다. 1차 반응기는 가스 중에 존재하는 불순물을 처리하기 위한 전처리 설비이며, 2차 반응기는 FeMgO 촉매를 이용하여 H₂S를 제거하기 위한 공정의 주 반응기이다.

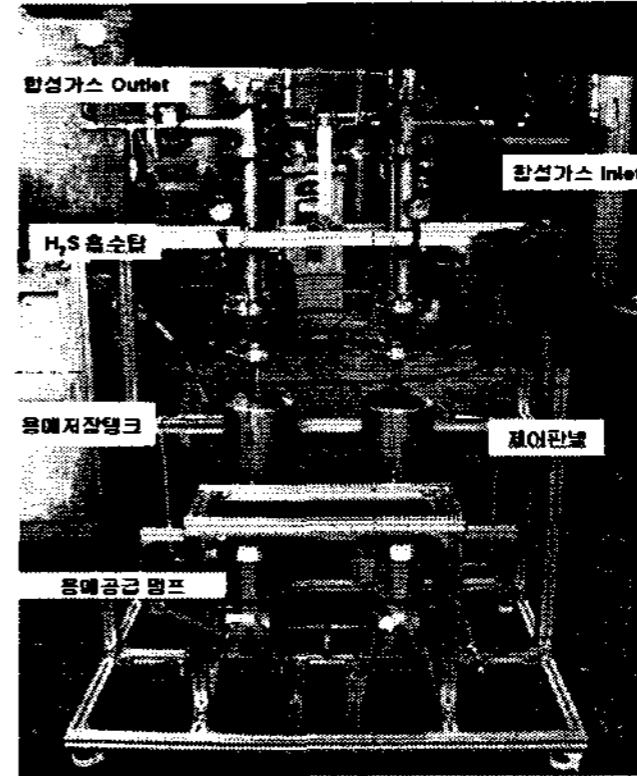
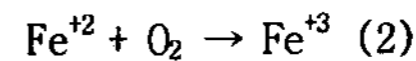
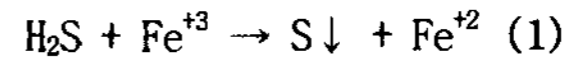


Fig. 1 Schematic of Lab-scale H₂S removal system

수직 원통형 탈황 장치의 상부 끝에는 액상 촉매를 하부로 분사시키는 노즐이 설치되어 있어서 탈황 설비로 유입된 합성가스 내 H₂S가 흡수탑 상부에서 분사되는 FeMgO 촉매의 H₂S 산화 반응에 의해 H₂S를 제거 할 수 있도록 하였다. Fe계 촉매에 의한 H₂S 산화 반응식은 다음과 같다.



흡수탑의 직경은 50 mm이며, 길이는 2,700 mm이다. 분사된 FeMgO 수용액은 원통형 탈황 장치의 하부에 연계된 용매 저장 탱크에 저장되고 용매 저장 탱크에는 촉매의 활성 저하를 방지하고자 air를 공급하여 일부 재생이 가능하도록 하였으며, 반응기 내 체류시간은 16sec, 촉매 농도는 4,000-10,000 ppm으로 하였다.

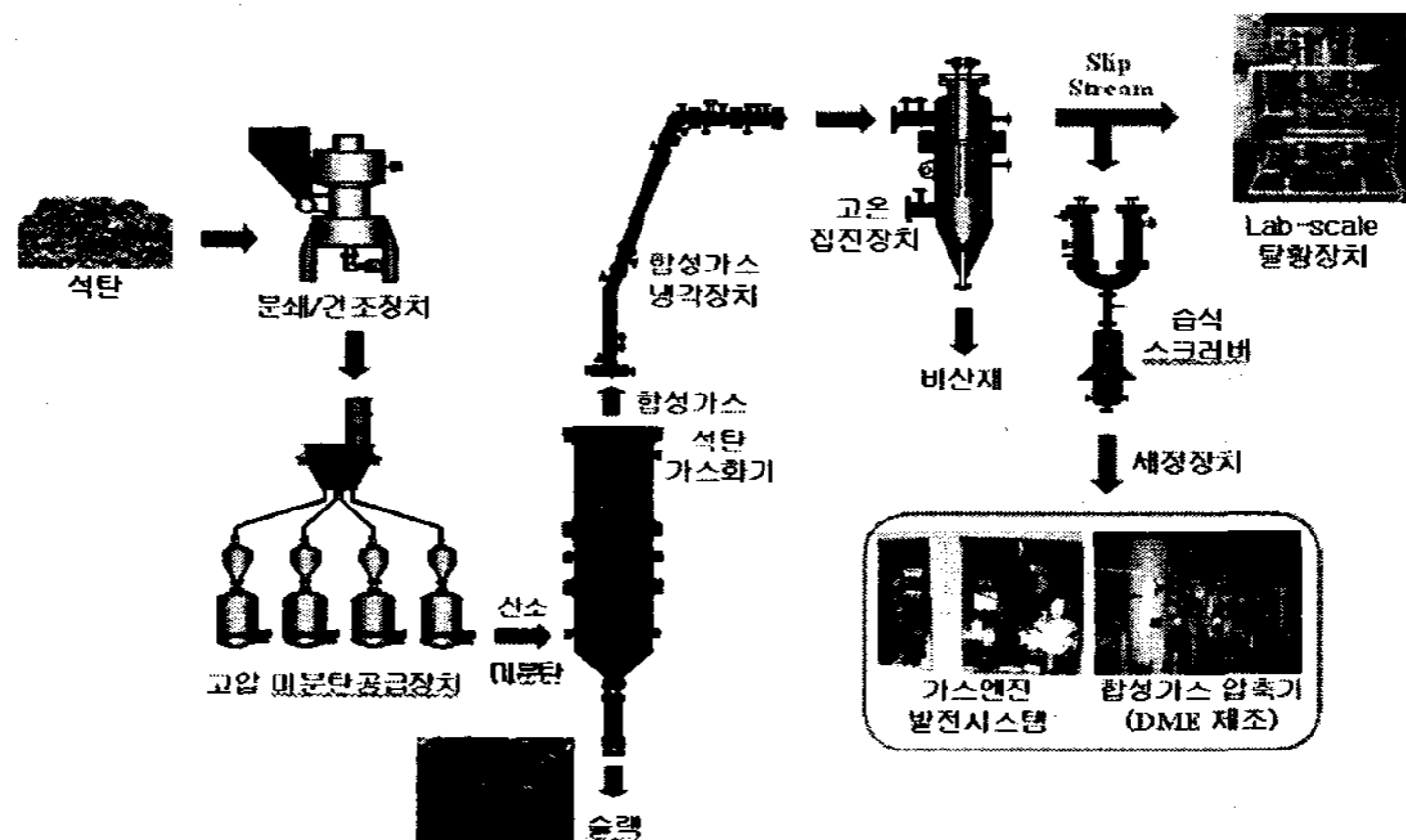


Fig. 2 Flow diagram of pilot scale coal gasification system

2.2 실험 방법

본 연구에서 사용된 pilot급 석탄 가스화 용융 시스템의 주요 공정을 살펴보면, 가스화반응에 사용되는 대상탄을 건조 및 분쇄시키는 석탄 전처리 설비, 분쇄된 미분탄을 공압수송 방식으로 공급하는 미분탄 공급설비, 가스화 반응을 통해 CO와 H₂가 주성분인 합성가스를 제조하기 위한 석탄 합성가스 제조설비, 합성가스 중에 포함된 분진을 제거하기 위한 집진 설비, 합성가스 내 H₂S를 제거하기 위한 탈황 정제설비, 청정 합성가스를 이용한 화학원료 제조설비 등으로 구성되며, 주요 공정을 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 사용되는 탄을 200 mesh 이하 크기로 건조 및 분쇄하여 공압수송 방식으로 운전조건 8 기압, 운전 온도 1,400-1,600°C의 가스화기로 공급한 후 미분탄과 산소의 가스화 반응과 water gas shift reaction에 의해 생성되는 100 Nm³/hr의 합성가스 중 미세 분진을 고온 고압용 집진 필터를 통해 제거하고 합성가스에 포함된 황 성분을 습식 탈황 공정에서 제거하여 flare stack을 통해 연소시킨 후 배출하였다. Lab-scale 탈황 장치의 성능 파악은 집진설비 후단 합성가스 배출 line에서 slip stream으로 연결하여 실험하였다. 가스화 반응에서 생성되는 합성가스 농도는 online 분석기(ABB, AO 2020)를 이용하였으며, 탈황 설비로 유입되는 위치별 H₂S 농도는 GC(Siemens, Maxum Edition II, FPD detector)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 토의

Pilot급 석탄 가스화기와 연계하여 설계/제작된 Lab-scale 탈황 설비를 이용한 H₂S 제거 실험 결과 석탄 가스화용융 공정에서 운전시간에 따른 운전 온도 및 압력, 주요 합성가스 조성을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 정상운전 중 가스화기 압력은 3 kg/cm² 범위에서 일정하게 유지되었고, 온도는 1,200~1,400°C로 운전 되었으며, 합성가스 발생량은 100 Nm³/hr가 제조되었음을 알 수 있다.

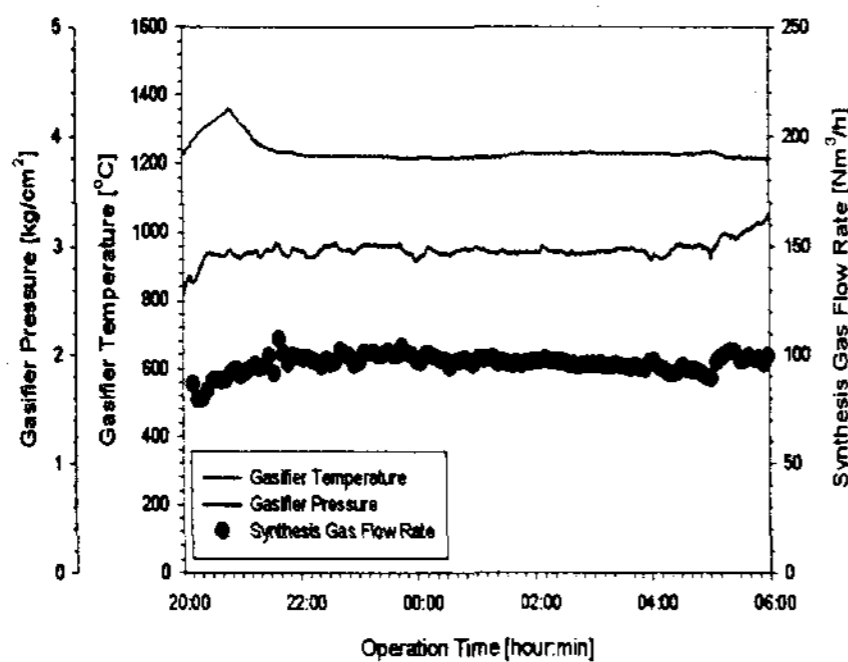


Fig. 3 Operation profile of pilot scale coal gasifier

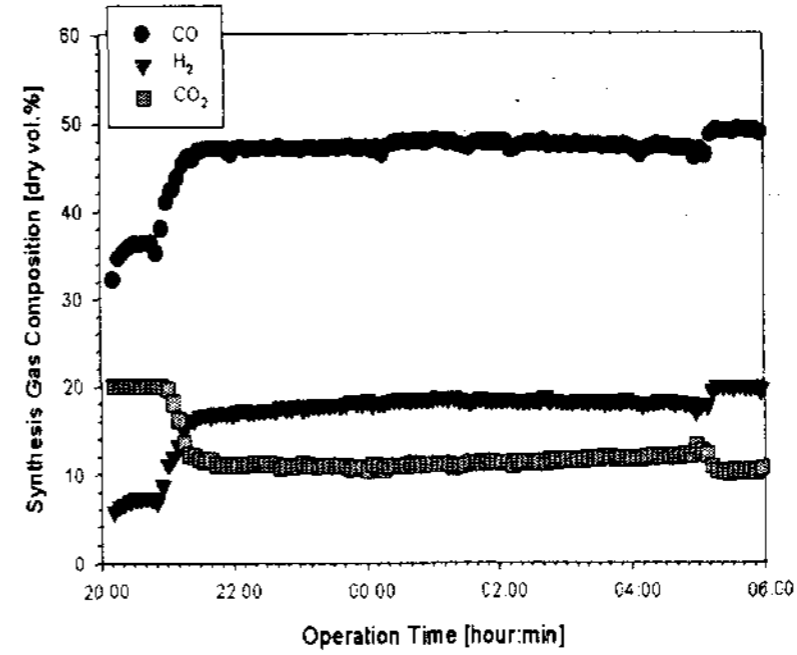


Fig. 4 Syngas compositions produced from the pilot scale coal gasification system

석탄 가스화용융 공정에서 운전 시간에 따른 주요 합성가스 조성 측정 결과 부피비로 주요 연료물질인 H₂는 18-20%, CO는 40-50%가 발생하였으며, 운전 시간 동안 안정적인 생성가스 조성을 유지하였다. 합성가스 내 포함된 황 화합물 중 Lab-scale 탈황 설비를 통해 제거된 H₂S 제거 효율은 Fig. 4에 나타내었다.

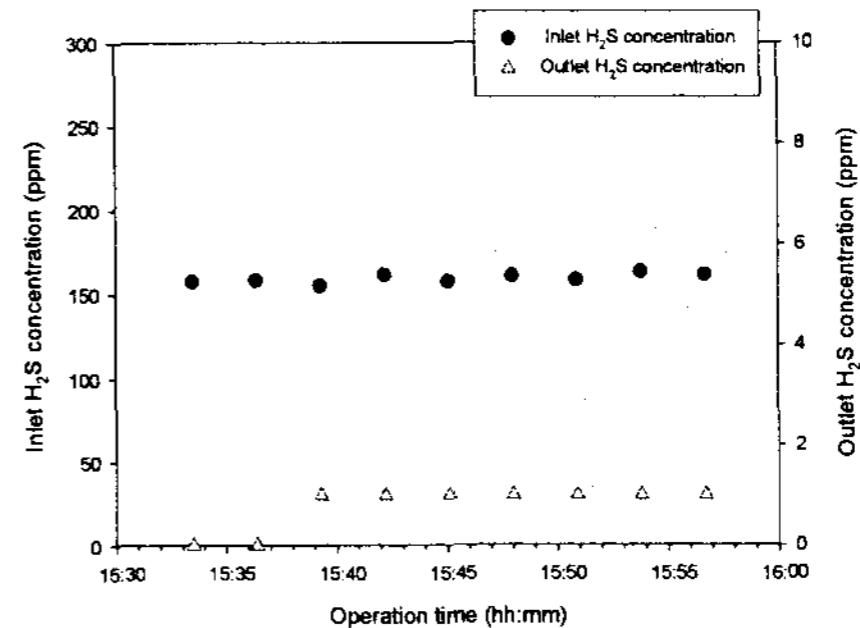


Fig. 5 H₂S concentration of Lab-scale H₂S removal system

Lab-scale 탈황 장치 탈황 세정장치 전/후단에서 채취한 합성가스에 대하여 GC로 분석한 H₂S 농도 결과를 보면, 탈황설비 전단에서 150 ppm으로 유입된 H₂S가 FeMgO 촉매를 이용한 습식 정제공정을 통해 탈황설비 후단에서는 1 ppm 이하로 제거 되는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 pilot급 석탄 가스화 용융 공정에서 발생하는 합성가스 내 H₂S를 FeMgO 촉매를 제거용매로 사용하여 제거하기 위한 산성가스 제거 특성에 관한 연구를 진행하였다. 실험 결과 Lab-scale 탈황 장치를 이용하여 석탄가스화 공정에서 발생하는 합성가스를 대상으로 적용 실험을 통해 H₂S를 1 ppm 이하까지 제거할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 H₂S 제거를 위한 최적 운전 조건을 찾기 위해 촉매의 특성에 관한 실험이 필요

할 것으로 사료되며, 본 연구 결과를 토대로 FeMgO 촉매의 농도 변화, 촉매와 합성가스의 접촉 방법에 따른 탈황 특성 등 여러 가지 조건 변화에 따른 추가적인 연구를 진행 할 계획이다.

후 기

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 신·재생에너지센터와 석탄 IGCC사업단에서 지원하는 “3톤/일급 가스화시스템 구축 운전 및 국내 고유 가스화기 모델 개발” 과제의 일환으로 수행 되었습니다. 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Nick Korens 외, "Process Screening Analysis of Alternative Gas Treating and Sulfur Removal for Gasification(Revised Final Report)", pp. 7-14, (2002)
- [2] The Removal of Hydrogen Sulfide with Manganic Sorbent in a High-Temperature Fluidized-Bed Reactor
- [3] Prada silvy, R., Grange, P. and Delmen, B.: Stud. Surf. Sci. Catal., 52,233(1990)
- [4] Hayden, T.F and Dumesic, J.A.: Catal., 103,366(1987)
- [5] Prada silvy, R., Grange, P. and Delmen, B Stud. Surf. Sci. Catal, 52,233(1990)
- [6] 차진명, 차규석, 이인화 : “Fe-EDTA, Fe-NTA 액상 균일질 촉매에 의한 황화수소 제거” , J. of KSEE Vol.17, No.9, 1995.
- [7] 박주원 외 : “메탄올 합성시 H₂S 및 NH₃의 촉매 피독 효과” , 2003 화학공학회 춘계 학술 발표, (2003)