

석탄가스의 초정밀 정제를 위한 변형된 활성탄의 흡착특성 연구

이유진, 박노국, 이태진*

영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2007년 8월 25일 접수 2007년 9월 17일 채택)

The Adsorption of COS with a Modified-Activated Carbon for Ultra-Cleanup of Coal Gas

You Jin Lee, No-Kuk Park, and Tae Jin Lee*

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University 214-1, Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk, 712-749, Korea

(Received for review August 25, 2007; Revision accepted September 17, 2007)

요 약

본 연구에서는 석탄가스화 복합발전시스템용 고온건식탈황공정에 포함된 직접황회수공정의 SO₂ 촉매환원 반응에서 발생하는 COS의 효과적인 제거를 위한 활성탄계 흡착제의 흡착특성이 연구되었다. SO₂의 촉매적 환원을 위하여 전이금속 담지촉매와 복합금속산화물 촉매가 사용되었으며, 이들 촉매의 반응기구에 따라 COS 생성과정과 반응온도에 따른 유출량이 조사되었다. 생성된 저농도의 COS를 효과적으로 제거하기 위하여 상용활성탄과 활성탄의 COS흡착특성을 개선하기 위하여 알칼리금속 수용액(KOH)으로 담지시킨 활성탄이 이용되었다. TGA를 이용하여 온도에 따른 COS 흡착량과 흡착속도를 알 수 있었고, GC-PFPD가 장착된 고정층 흡착시스템을 이용하여 COS 흡착실험을 수행한 결과, 높은 BET 표면적을 지니는 KOH로 처리된 활성탄의 COS 통과시간이 상용활성탄에 비해 장시간 유지되었다. 이와 같은 결과로부터 활성탄 흡착시스템으로 SO₂ 환원으로부터 생성되는 COS를 효과적으로 제거할 수 있으며, 알칼리성 금속을 담지할 경우 흡착특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

주제어 : 활성탄, COS, 흡착, 수산화칼륨, SO₂ 환원

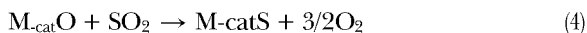
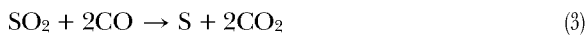
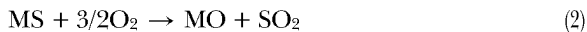
Abstract—The adsorption properties of the activated carbon-based adsorbents were studied to remove COS emitted from SO₂ catalytic reduction process on the integrated gasification combined cycle (IGCC) system in this work. Transition metal supported catalysts and mixed metal oxide catalysts were used for the SO₂ catalytic reduction. The mechanism of COS produced from the SO₂ reduction and the COS concentrations according to the reaction temperature were investigated. In this study, an activated carbon and a modified activated carbon doped with KOH were used to remove the very low concentration of COS effectively. The adsorption rate and the breakthrough time of COS were measured by a thermo gravity analyzer (TGA, Cahn Balance) and a fixed bed flow reactor equipped with GC-pulsed flammable photometric detector (PFPD), respectively. It was confirmed that the COS breakthrough time of the activated carbon doped with KOH was longer than that of an activated carbon. In conclusion, the modified-activated carbon having a high surface area showed a high adsorption rate of COS produced from the SO₂ reduction.

Key words : Activated carbon, Carbonyl sulfide, Adsorption, Potassium hydroxide, SO₂ reduction

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : tjlee@ynu.ac.kr

1. 서 론

석유자원의 고갈과 국제적인 환경규제강화에 적극적으로 대처하기 위하여 청정에너지기술의 개발이 요구되고 있다. 특히 미국 DOE에서는 Vision 21 프로젝트와 FutureGen 프로젝트를 계획하여 청정에너지기술 개발에 많은 노력을 기울이고 있다[1, 2]. 석탄가스화 복합발전시스템과 같은 차세대 신발전기술에 의해서 생산되는 청정한 합성가스는 전기나 수송연료 그리고 메탄올이나 DME와 같은 화학원료로 전환될 수 있다[3, 4]. 화석연료의 가스화로부터 얻어지는 연료가스에는 다량의 황화합물이 함유되어 있는데, 이들 황화합물(H₂S, COS)은 부식성이 강하여 연료가스활용기술인 연료전지와 화학원료 및 수송연료합성기술의 개발에 불리한 영향을 미친다. 이러한 이유로 연료가스 중의 황화합물은 반드시 제거되어야 된다. 연료가스 중의 황화합물을 효과적으로 제거하기 위하여 다양한 탈황공정이 개발되고 있는데, 고온건식 탈황공정이 그 중 하나이다. 고온건식 탈황공정은 (1)식과 같이 금속산화물 탈황제를 이용하여 500°C 이상의 고온에서 H₂S를 제거하고 황화된 탈황제는 (2)식과 같이 재생공정에서 원래의 금속산화물로 재생하여 사용할 수 있다. 또한 재생공정에서 발생하는 SO₂는 환원성가스(CO, H₂)를 이용하여 촉매반응, 즉 직접황회수공정(DSRP)에 의해서 (3)식과 같이 유용한 원소 황으로 전환시킬 수 있다[5-7]. 그러나 직접황회수공정에서는 재생공정에서 배출되는 SO₂의 대부분을 원소 황으로 전환시키면서 (4)식과 (5)식과 같은 부반응에 의해서 미량의 COS를 함께 배출될 수 있다. 미량의 COS를 경제적으로 처리하기 위한 방안으로 흡착기술을 적용할 수 있다.



본 연구에서는 여러 가지 촉매공정에서 SO₂를 원소 황으로 전환하는 직접황 회수과정에서 COS의 생성 정도를 조사하고 발생하는 저농도 COS를 효과적으로 제거할 수 있는 저온 흡착

공정을 개발하기 위하여 활성탄을 흡착제로 사용하여 COS 흡착특성을 조사하였다. 또한 활성탄에 알칼리성 용액으로 처리하여 활성탄의 COS 흡착특성을 향상시키고자 한다.

2. 실험

2.1. SO₂ 환원용 촉매 제조

본 연구에서 사용된 SO₂ 환원용 촉매는 전이금속 담지촉매와 복합금속산화물 촉매이며, 이들의 제조방법은 각각 다음과 같다. 전이금속 담지촉매는 5 wt% 정도의 Ni과 Co를 높은 표면적의 Al₂O₃에 담지한 것으로 Ni과 Co 전구물질을 증류수에 녹여 수용액을 제조하고 진공회전증발기를 이용하여 함침법에 의해서 제조하였다. 그리고 복합금속산화물 촉매는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂와 SnO₂-ZrO₂촉매를 각각 citric complexation method[8]와 공침법[9]로 제조하였다. 이와 같은 방법으로 Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 그리고 SnO₂-ZrO₂촉매를 제조하여 고온건식 탈황공정의 직접 황 회수공정에 적용하여 SO₂ 환원실험에 사용하였다.

2.2. 흡착제 제조

COS 흡착을 위하여 상용 활성탄이 사용되었으며, 활성탄은 Aldrich사의 100-150 μm크기의 활성탄과 한국산 점착성 입상 활성탄을 준비하였다. 또한 활성탄의 COS 흡착특성을 향상시키기 위하여 알칼리성 수용액으로 처리한 활성탄을 준비하였다. 이 때 알칼리성 수용액으로는 4% KOH를 사용하였으며, 활성탄을 KOH 수용액에 넣고 24 h 정도 방치한 후, 110°C에서 12 h 건조하였다. COS 흡착을 위하여 준비된 활성탄의 입자크기와 표면적을 Table 1에 나타내었다. 점착성 입상활성탄은 직경 약 0.3 mm, 길이 약 0.8 mm의 크기인데, 입상활성탄과 분쇄된 분말형태로 사용하였다. 이와 같이 준비된 활성탄의 구분을 위하여 Aldrich사의 활성탄은 Al-AC로 명명하고 한국산 입상 활성탄은 공급원인 IAE(고등기술연구원)의 이름을 붙여 IAE-AC로 명명하였다. 또한 KOH가 담지된 활성탄은 'KOH'를 붙여 Al-AC-KOH 또는 IAE-AC-KOH로 명명하였다.

2.3. SO₂ 환원실험

SO₂의 촉매 환원반응은 석영재질의 1/2 inch 고정층 관형반응기에서 수행하였다. 반응기는 수직형 전기로에 세워져 설치하였으며, 반응기의 중심부분에 촉매를 약 0.5 g 정도 충전하였다.

Table 1. Particle size and BET surface area of various adsorbents

Adsorbents	Al-AC	Al-AC-KOH	IAE-AC	IAE-AC-KOH
Size	20-40 mesh	20-40 mesh	Diameter 0.32 mm Thickness 0.8 mm	Diameter 0.32 mm Thickness 0.8 mm
BET surface area (m ² /g)	602.6	998.8	745.8	1091
Company	Aldrich Co.	Aldrich Co.	-	-
Pretreatment of 4% KOH	X	○	X	○

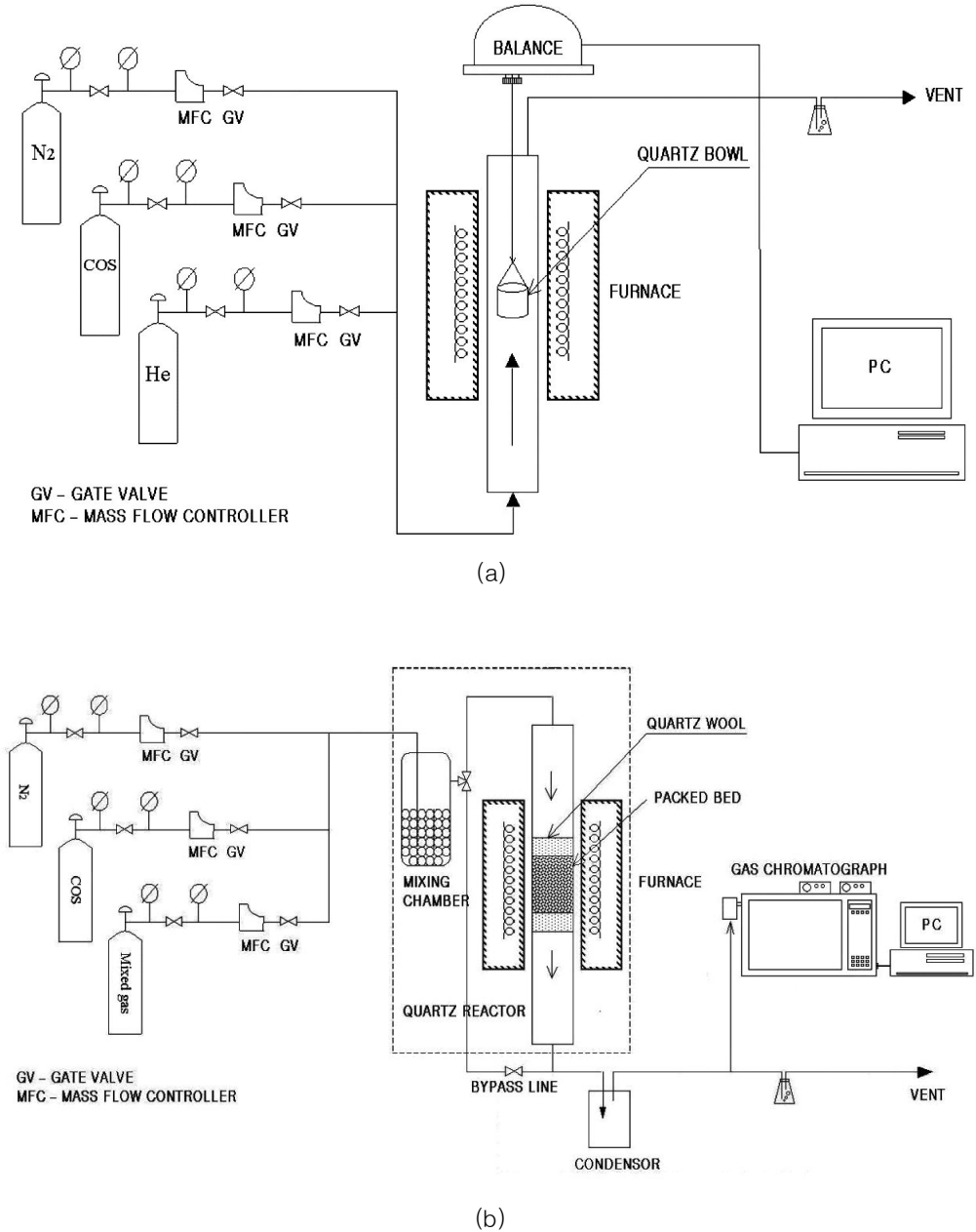


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for COS adsorption : (a) TGA, (b) Fixed-bed adsorption system.

반응물은 상부에서 하부로 흐르도록 하여 생성된 원소 황이 반응기 아래로 떨어지도록 하였다. 주반응물인 SO₂는 환원제인 CO와 2:1의 비로 혼합하여 반응기로 유입시켰으며, SO₂의 농도는 약 2 vol% 정도이다. 이 때 공간속도는 10,000 ml/g-cat·h 정도로 고정하였으며, 반응온도는 250-550℃ 범위에서 조절하여 실험을 수행하였다. 반응기 출구는 TCD가 장착된 GC (Shimadzu, Model 8A)와 on-line으로 연결하여 출구의 가스조성을 분석하였다. GC에 검출된 기체의 조성으로부터 SO₂의 전환율을 계산하였으며, 특히 부산물로 생성되는 COS의 반응온도에 따른 거동을 관찰하였다.

2.4. COS 흡착실험

활성탄의 COS 흡착특성은 TGA를 이용한 중량분석법과 고정층 흡착탑을 이용한 과과실험으로 조사하였다. 두 가지 분석법에 사용된 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 중량법 흡착용기로는 Figure 1(a)에 나타난 것과 같이 석영재질의 1/2 inch관을 사용하였으며 수직형 전기로에 설치하였다. 흡착탑의 중앙부분에는 석영재질의 용기를 관형흡착용기의 상부에 설치된 정밀화학저울(Cahn balance)과 석영재질의 와이어로 연결하였으며, 용기에 0.3 g의 활성탄을 채워서 흡착에 의한 무게변화를 측정하였다. 흡착실험 전에 흡착제의 전처리과정으로 상온

에서 300℃까지 승온 탈수하였다. 온도가 상온까지 냉각된 후 30-50℃범위에서 10℃간격으로 온도를 변화시켜 각 온도에서 COS 등온흡착량을 측정하였다. 이때 전처리과정에서는 He을 약 50 ml/min으로 흘렸으며, 등온흡착실험에는 농도가 2000 ppmv인 COS를 약 50 ml/min으로 흘렸다. 이들 실험은 모두 상압조건에서 수행하였다.

활성탄의 COS흡착제거 성능을 조사하기 위한 흡착실험은 Figure 1(b)에 나타낸 것과 같이 고정층 흡착탑에서 수행하였다. 고정층 흡착탑은 1/2 inch 석영관을 사용하였으며, 수직형 전기로에 설치하여 흡착실험을 위한 관형흡착용기의 중앙부분에 0.3 g의 흡착제를 충전하였다. 흡착온도는 30℃로 유지하였으며, 흡착실험을 위하여 사용된 COS의 농도는 10 ppmv이며, 유량은 100 ml/min정도로 조절하였다. 활성탄의 COS흡착제거 성능을 조사하기 위하여 반응기 출구에 thermal conductivity detector(TCD)와 pulsed flammable photometric detector(PFPD)가 장착된 G.C를 on-line으로 연결하여 COS의 유출농도를 측정하였다. 분석에 사용된 G.C의 칼럼은Chromosil-310(Supelco)을 충전한 1/8 inch teflon tube와 GS-GASPRO (J&W Science) capillary tube이며, 각각 TCD와 PFPD에 연결하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SO₂ 촉매적 환원반응의 COS 생성

전이금속 촉매와 복합금속산화물 촉매상에서 SO₂의 촉매적 환원반응을 수행하였다. CO를 환원제로 사용하여 250-550℃ 범위에서 반응실험을 수행한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 전이금속 담지촉매를 사용하여 SO₂ 촉매환원반응을 수행한 결과 Figure 2(a)에 나타낸 것과 같이 250℃이상에서 SO₂가 원소 황으로 전환되기 시작하였으며, 온도가 증가할수록 전환율도 함께 증가되는 것으로 나타났다. SnO₂-ZrO₂ 촉매는 250℃이상에서부터 반응이 시작되었으며 Ni/Al₂O₃와 Co/Al₂O₃ 촉매는 300℃이상에서 그리고 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂촉매는 400℃ 이상에서 반응이 시작되었다. 이들 촉매를 사용하여 SO₂를 환원하는 과정에서 COS가 생성되는 것으로 나타났는데, 반응온도에 따라 반응기 출구에서 COS의 유출농도를 Figure 2(b)에 나타내었다. COS의 유출농도는 반응온도에 따라 그리고 촉매의 종류에 따라 다르게 나타났다. Ni/Al₂O₃를 촉매로 사용한 반응에서는 300℃에서 약 1300 ppmv정도의 COS가 유출되었으며, 350℃에서 2700 ppmv정도로 비교적 높은 농도로 유출되었다. 그러나 400℃이상에서는 250 ppmv수준의 COS가 유출되었으며, 온도가 증가됨에 따라 450 ppmv정도까지 증가되었다. Co/Al₂O₃촉매의 경우에도 350℃에서 1700 ppmv수준으로 높게 유출되다가 400℃이상에서는 1100 ppmv정도로 낮아졌다. 두 가지 전이금속 담지촉매의 경우에는 유출농도의 차이는 있으나 반응온도에 따른 COS 유출정도는 비슷한 경향을 나타내었다. 비교적 낮은 온도에서 SO₂ 환원반응이 시작된 SnO₂-ZrO₂ 촉매의 경우에는 250℃에서 200 ppmv정도의 COS가 유출되었으며, 300℃에서 1300 ppmv정도의 높은 농도로 유출되

가 325℃이상에서는 500 ppmv 수준으로 낮아졌다. 이들 세 가지 촉매들은 대부분 반응이 시작되는 낮은 온도에서 COS 유출농도가 높게 유지되다가 전환율이 높은 온도에서는 COS 유출농도가 낮아지는 경향으로 나타났다. 그러나 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매는 반응온도에 따른 COS 유출농도의 변화가 다르게 나타났다. 전이금속 담지촉매상에서 SO₂ 환원반응에서는 촉매활성이 일어나기 시작하는 온도에서 COS의 생성량이 증가되다가 더 높은 온도에서는 COS생성량이 감소되는 경향으로 나타났다. 반면, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매상에서는 SO₂ 환원반응이 일어나기 시작되는 300℃에서 COS가 전혀 관찰되지 않다가 SO₂ 전환율이 높은 425℃에서 약 1200 ppmv정도의 COS가 유출되었고, 온도가 증가됨에 따라 1400 ppmv까지 유출되었다.

이와 같이 촉매의 종류에 따라 SO₂ 환원반응에서 온도에 따른 COS 유출농도의 경향이 다른 것은 SO₂ catalytic reduction mechanism의 차이에 의한 것으로 판단된다. SO₂의 촉매환원 반응은 COS 중간체 메커니즘과 산화환원 메커니즘으로 대별되는데, 촉매를 이루고 있는 성분의 특성에 따라 메커니즘이 결정된다. COS 중간체 메커니즘은 다음과 같은 반응에 의해서 진행된다고 알려져 있다[10].

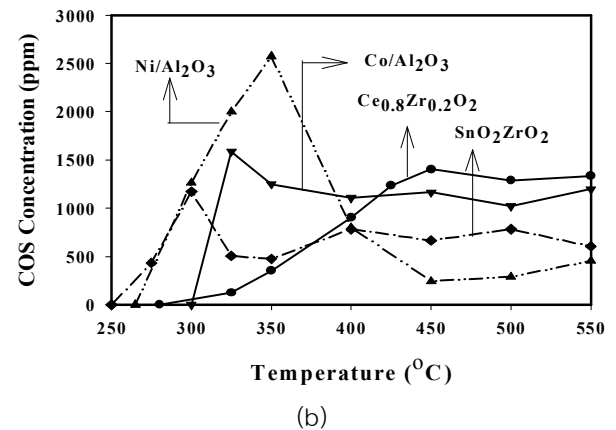
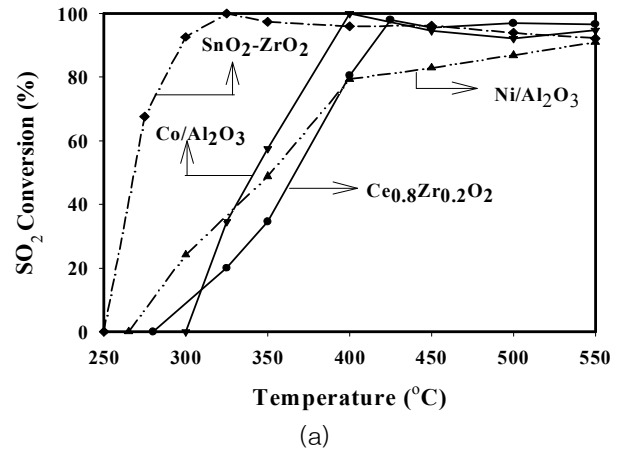
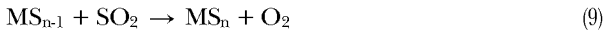
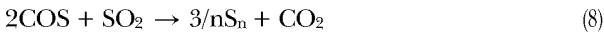
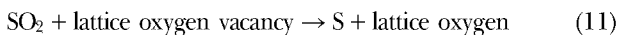
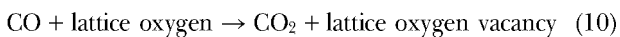


Figure 2. (a) SO₂ conversion and (b) COS effluence concentration in DSRP.



전이금속 담지촉매의 전이금속이 SO₂에 의해서 황화되어 금속황화물이 되면 반응식(7)과 같이 환원제인 CO와 반응하여 COS가 생성된다. 생성된 COS는 SO₂와 함께 고체산 촉매표면의 Lewis 산점과 Brönsted 산점에 각각 흡착되어 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘으로 촉매반응이 진행되어 반응식(8)과 같이 원소 황으로 전환된다[11,12]. 실험에 사용된 Ni/Al₂O₃와 Co/Al₂O₃촉매의 경우, COS 중간체 메커니즘에 따라 반응이 진행된다고 볼 수 있다. 두 촉매의 경우 SO₂ 환원반응이 시작되는 온도범위에서 SO₂ 전환율은 낮았지만 COS 유출농도가 높게 나타나는 것은 반응식 (7)은 진행되지만 반응식 (8)이 진행되지 않았기 때문이다. 높은 반응온도에서 COS 유출농도가 낮아지는 것은 반응식 (8)이 잘 일어나기 때문이며 SO₂ 전환율이 높게 유지되고 COS가 반응에 참여하기 때문에 COS 유출농도는 감소된다. SnO₂-ZrO₂촉매의 경우에도 비슷한 결과가 얻어졌는데, Han et al.[9]는 SnO₂-ZrO₂촉매의 경우 COS 중간체 메커니즘에 의해서 SO₂ 환원이 진행된다고 보고한 바 있다.

복합금속 산화물 촉매 중에서 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂촉매는 Figure 2(b)에 나타낸 것과 같이 전혀 다른 결과가 얻어졌는데, 이와 같은 이유는 SO₂ 환원을 위한 촉매반응이 전이금속 담지촉매와 다른 메커니즘으로 진행되기 때문이라 할 수 있다. Ce-based 촉매의 경우 산소저장성이 우수하기 때문에 산화-환원 특성을 가지는데, SO₂ 환원을 위한 산화환원 메커니즘은 다음과 같은 반응으로 진행된다고 알려져 있다[7, 13].



환원제인 CO와 금속산화물 촉매의 격자산소(lattice oxygen)가 반응식(10)과 같이 반응하여 금속산화물이 환원되어 격자산소 빈 자리(lattice oxygen vacancy)를 만들게 되고, SO₂의 산소가 격자산소 빈 자리에 공급되어 금속산화물 촉매는 산화된다. 금속산화물의 환원과 산화가 반복되면서 SO₂가 환원되어 원소 황으로 전환되기 때문에 산화환원 메커니즘이라 한다. Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매는 이와 같은 산화환원 메커니즘에 의해서 SO₂를 원소 황으로 전환시킨다고 알려져 있다[8,13]. 이 반응과정에서 COS생성을 설명할 수 있는 과정은 없다. 그러나 Figure 2(b)에 나타낸 실험결과에는 반응온도가 증가될수록 COS의 생성량이 증가되는 경향으로 나타났다. 이 반응에서 관찰되는 COS는 생성된 원소 황과 환원제인 CO의 반응으로부터 생성된 것으로 짐작할 수 있다. 실험에 사용된 모든 촉매의 경우 높은 온도에서 일정량의 COS가 유출되는데, 촉매의 표면에는 소량의 원소 황이 존재하며 원소 황은 SO₂ 환원반응에 참여하지 않는 미반응 CO에 의해서 COS로 전환될 수 있기 때문이다.

Table 2. Experimental conditions for COS adsorption

Conditions	Cahn-balance	Fixed-bed flow reactor system
Temperature (°C)	30 - 50	30
Pressure (atm)	1	1
Flow rate (ml/min)	50	100
Sample weight (g)	0.3	0.3
COS Con.(ppmv)	2000	10

3.2. 활성탄을 이용한 COS 흡착

앞서 기술한 바와 같이 어떠한 촉매를 사용하더라도 SO₂ 환원반응에서 저농도의 COS는 생성되는 것으로 조사되었으며, COS를 대기 중에 배출하지 않기 위해서는 적절한 COS 제거 기술이 필요하다. 본 연구에서는 저농도의 COS를 제거하기 위하여 두 가지 활성탄을 사용하였다. 또한 이들 활성탄에 KOH를 담지시켜 흡착효율을 높이고자 하였다. 준비된 네 가지 활성탄의 COS 흡착특성을 TGA를 이용하여 조사하였다. 흡착온도를 30, 40, 그리고 50°C로 일정하게 유지한 상태에서 시간에 따른 흡착량을 무게변화로 관찰한 것을 Figure 3에 나타내었다. 각각의 온도에서 초기에는 흡착속도가 매우 빠른 것으로 나타났으며, Figure 3에 나타낸 것과 같이 네 가지 활성탄 모두 시간의 경과에 따라 천천히 평형흡착량에 수렴되는 형태의 전형적인 다공성 흡착체의 흡착등온선을 나타내었다. 또한 온도가 증가될수록 평형흡착량은 점점 감소되었다. 흡착실험이 10 min 정도 경과된 후의 흡착량을 비교하면 Al-AC 활성탄은 30°C에서 1.61 mg-COS/g-adsorbent, 40°C에서 1.39 mg-COS/g-adsorbent 그리고 50°C에서 1.07 mg-COS/g-adsorbent 정도였다. Al-AC-KOH 활성탄은 30°C에서 1.71 mg-COS/g-adsorbent, 40°C에서 1.41 mg-COS/g-adsorbent 그리고 50°C에서 0.91 mg-COS/g-adsorbent 정도였는데, 30°C와 40°C에서 KOH를 담지한 활성탄의 COS 흡착량이 증가된 것으로 나타났으나, 50°C에서는 오히려 감소되는 경향으로 나타났다. 한편, 흡착이 10 min 정도 경과된 후, IAE-AC 활성탄의 COS 흡착량은 30°C에서 1.44 mg-COS/g-adsorbent, 40°C에서 1.18 mg-COS/g-adsorbent 그리고 50°C에서 0.84 mg-COS/g-adsorbent 정도였으며, IAE-AC-KOH 활성탄은 30°C에서 1.74 mg-COS/g-adsorbent, 40°C에서 1.22 mg-COS/g-adsorbent 그리고 50°C에서 0.98 mg-COS/g-adsorbent 정도였다. KOH를 담지한 활성탄의 COS 흡착량이 증가된 것으로 나타났다. KOH를 담지한 활성탄의 COS의 흡착량은 온도에 따라 조금 다른 경향을 나타내었지만, 상대적으로 낮은 온도인 30°C에서는 KOH를 담지한 경우에 COS 흡착량이 증가되는 것으로 나타났다.

3.3. COS 흡착속도

TGA로부터 얻어진 네 가지 활성탄의 흡착시간경과에 따른 COS 흡착량으로 초기 흡착속도를 측정하였는데, 흡착시작 후 1 min 동안의 COS 흡착량으로 계산된 초기 흡착속도를 Table 3에 나타내었다. 활성탄의 초기 COS 흡착속도는 흡착온도에

Table 3. Initial COS adsorption rate of activated carbons and modified activated carbons

Adsorbents	Initial COS adsorption rate (mg _{COS} /min)		
	30°C	40°C	50°C
AI-AC	2.278	1.622	1.122
AI-AC-KOH	2.344	1.233	1.026
IAE-AC	1.589	1.678	1.400
IAE-AC-KOH	1.822	1.356	1.244

따라 다르게 나타났는데, 대체로 온도가 낮을수록 흡착속도가 빠른 것으로 나타났다. 흡착온도가 30°C인 경우에는 AI-AC 활성탄이 IAE-AC 활성탄 보다 초기 흡착속도가 더 빠른 것으로 나타났으며, KOH가 담지된 활성탄의 초기 흡착속도가 더 빠른 것으로 나타났다. 그러나 40°C와 50°C에서는 IAE-AC 활성탄이 AI-AC 활성탄보다 초기 흡착속도가 더 빠른 것으로 나타났으며, KOH가 담지되지 않은 활성탄의 초기 흡착속도가 더 빠른 것으로 나타났다. 비교적 온도증가에 따라 흡착량뿐만 아니라 흡착속도의 변화도 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는

활성탄으로 COS를 흡착제거하기 위해서는 30°C이하의 저온공정에서 유리함을 의미한다. 일반적으로 물리흡착은 온도가 낮을수록 유리하지만 정제공정의 온도를 무한정 낮게 유지하는 것도 경제성이 떨어지는 이유가 될 수 있는데, 상온영역에서 COS 흡착량이 높게 유지된다는 것은 활성탄의 COS 흡착제거제로서 가능성을 기대할 수 있는 부분이다. 특히, KOH가 담지된 활성탄의 경우 30°C이하에서 높은 흡착량과 흡착속도를 유지하다가 40°C에서 흡착량과 흡착속도가 낮아지므로 탈착에 의한 COS 회수에 더 유리할 수도 있다.

3.4. 고정층 흡착탑을 이용한 COS 흡착성능평가

활성탄의 COS 흡착제거 성능을 조사하기 위하여 Figure 1(b)에 나타난 것과 같은 고정층 흡착탑에서 흡착실험을 수행하였다. 흡착탑의 온도는 30°C로 유지한 상태에서 COS를 100 ml/min의 유량으로 흘리면서 흡착탑 출구의 COS 농도를 측정하였다. 이 때 COS농도는 10 ppmv로 고정하였는데, 네 가지 활성탄의 COS 흡착특성의 차이를 쉽게 확인하기 위하여 저농도 COS를 실험에 사용하였다. 네 가지 활성탄을 충전하고 흡착탑 출구의 COS농도를 측정하여 얻어진 COS 파괴곡선을

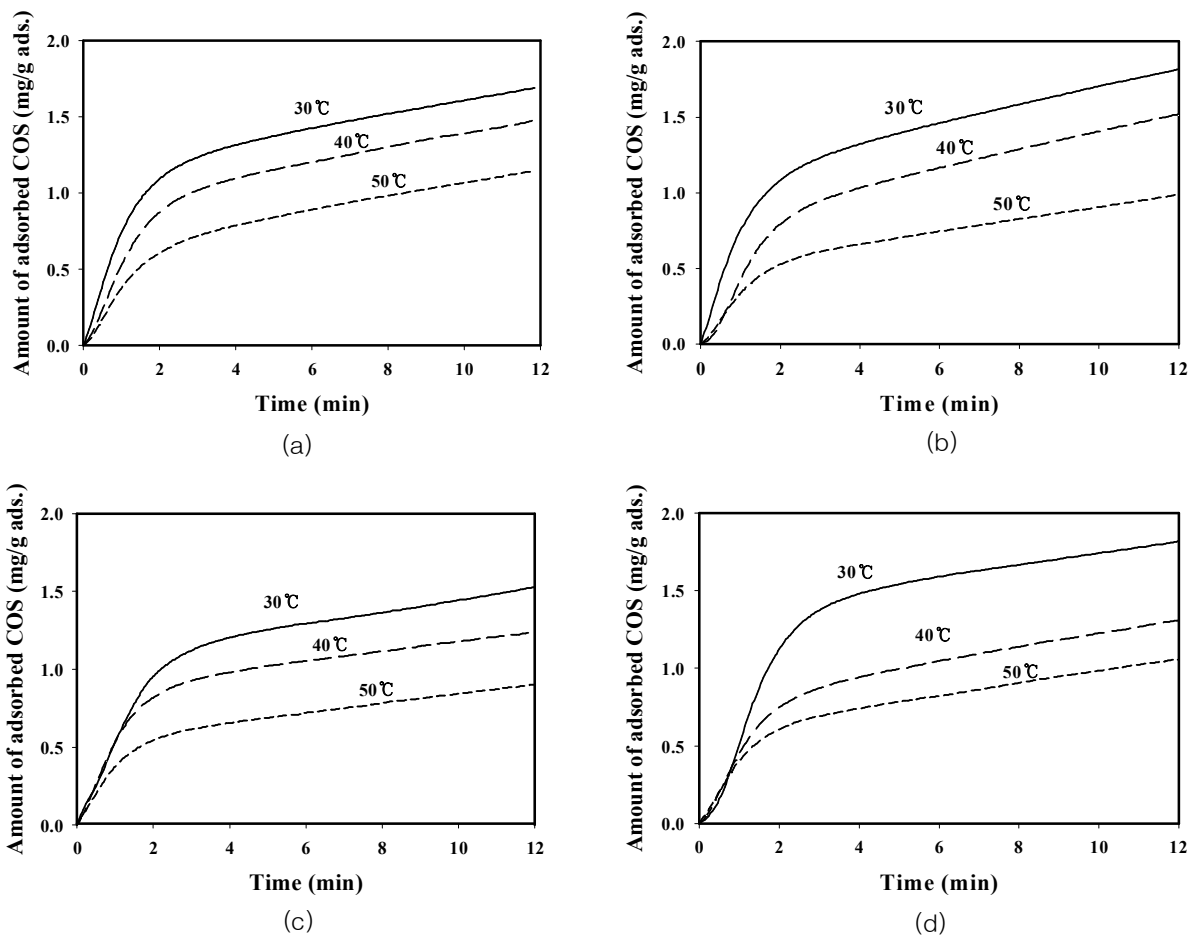


Figure 3. Amount of adsorbed COS on activated carbons at various temperatures by Cahn balance: (a) AI-AC, (b) AI-AC-KOH, (c) IAE-AC, (d) IAE-AC-KOH.

Table 4. Breakthrough time and capacity for COS adsorption

Adsorbents	COS breakthrough time (h)	COS capacity (mg/g-adsorbent)
Al-AC	0.5	0.268
Al-AC-KOH	4.5	2.408
IAE-AC	1.0	0.535
IAE-AC-KOH	6.0	3.210

Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 나타낸 것과 같이 Al-AC와 IAE-AC 활성탄을 사용한 경우에는 COS 흡착이 시작되고 1 h 이내에 COS가 검출되기 시작하였으며 COS 유출농도도 빠르게 증가되었다. 그러나 KOH를 담지시킨 Al-AC-KOH와 IAE-AC-KOH 활성탄을 사용한 경우의 COS 파과시간은 각각 약 5 h과 6 h 정도였다. KOH를 담지한 경우에 더 많은 양의 COS를 흡착하는 것으로 나타났다. 이 실험에서 파과시간까지는 반응기 출구에서 COS가 전혀 검출되지 않았는데, 파과시간을 기준으로 활성탄에 흡착된 COS 양을 Table 4에 나타내었다. IAE-AC에 KOH를 담지함으로써 약 2.68 mg-COS/g-adsorbent 만큼 더 흡착 제거할 수 있었다. Al-AC와 Al-AC-KOH 활성탄을 사용한 경우에는 파과곡선의 기울기가 급하였지만, IAE-AC와 IAE-AC-KOH의 경우에는 완만하였다. 이러한 결과는 Al-AC와 Al-AC-KOH 활성탄의 흡착속도가 빠르고 IAE-AC와 IAE-AC-KOH 활성탄의 흡착속도가 느리다는 것을 의미하는데, Table 3에 나타낸 결과와 일치함을 알 수 있다. 한편 IAE-AC-KOH 활성탄의 COS 흡착량이 가장 높은 것으로 나타났는데, 이 결과도 Figure 2에서 조사된 결과와 일치하였다. COS의 흡착량은 활성탄의 표면적과 직접적인 영향이 있는 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 활성탄이 COS 흡착특성이 있지만 알칼리성 물질인 KOH가 산성기체인 COS를 흡착하는데 유리함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 KOH를 담지한 활성탄의 COS 흡착성능이 우수할 뿐만 아니라 석탄가스의 초정밀 정제용으로

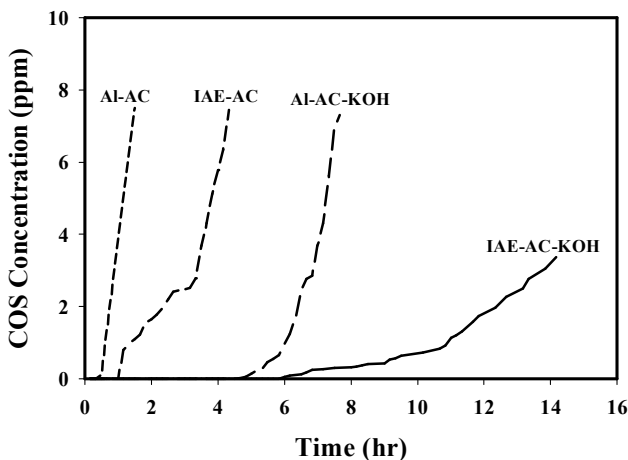


Figure 4. COS breakthrough curves on the various adsorbents.

적용 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 고온건식 탈황공정의 직접황회수공정에서 COS의 생성거동과 유출량, 그리고 유출된 COS를 흡착제거하기 위한 변형된 활성탄의 흡착특성을 조사하였다. SO₂를 환원하여 원소 황으로 전환시키기 위하여 사용되는 촉매의 종류와 반응기구에 따라 COS의 생성과정이 다를 수 있음을 확인하였는데, 어떤 촉매 또는 어떤 반응기구로 SO₂가 환원되더라도 직접 황 회수공정에서 수백 ppmv 수준의 COS는 분명히 유출된다고 할 수 있다. 그러므로 대기 중으로 배출하기 전에 반드시 COS는 제거되어야 하는데, 본 연구의 실험결과에서 KOH와 같은 알칼리성 물질이 담지된 높은 표면적을 가진 활성탄이 높은 COS 흡착량과 흡착속도를 가지는 것으로 확인되었다. 흡착제거기술은 공정이 간단하고, 온도조작에 의한 탈착으로 흡착된 COS를 간단한 회수할 수 있다는 경제적인 장점이 있다. 차후 KOH와 같은 알칼리성 물질을 높은 표면적을 가지는 다공성 물질에 함침시켜 COS와 같은 유독성 미량기체를 제거하는 기술이 지속적으로 연구된다면, 청정에너지기술을 위한 고효율, 저가 그리고 제로오염을 달성할 수 있는 21세기형 기술이 개발될 것으로 생각한다.

참고문헌

- Ruth, L. A., "Vision 21: Fossil Fuel-based Energy for the 21th Century", Proceedings of Workshop on Clean Energy Utilization Technology, Seoul, Korea (2001).
- 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).
- Kim, J. H., Park, J. M., Kim, S. J., Joo, O. S., and Jung, K. D., "DME Synthesis from Synthesis Gas on the Admixed Catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5", *Appl. Catal. A*, **264**, 37 (2004).
- Sun, K., Lu W., Wang, M., Xu, X., *Catal. Commun.*, **5**, 367 (2004).
- Portzer, J. W., Dainle, A. S., and Gangwal, S. K., "Hot Gas Desulfurization with Sulfur Recovery", Proceedings of the Advanced Coal-based Power and Environmental System 97 Conference July, 22-24, (1997).
- Ryu, S. O., Park, N. K., Lee, J. D., Chang, C. H., Lee, T. J., and Kim, J. C., "Multicyclic Study on Improved Zn/Ti-Based Desulfurization Sorbents in Mid-Temperature Conditions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(6),1466 (2004).
- Liu, W., Wadai, C., and Flytzani-Stephanopoulos, M.,

- "Reduction of SO₂ by CO to Elemental Sulfur over Co₃O₄-TiO₄ Catalysts", *Catal. Today*, **28**, 391 (1996).
8. Kim, B. S., Lee, J. D., Park, N. K., Ryu, S. O., Lee, T. J., and Kim, J. C., "A Study of Ce_{1-x}Zr_xO₂ Catalytic Reaction for the Recovery of Elemental Sulfur from SO₂", *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(5), 572 (2003).
 9. Han, G. B., Park, N. K., Lee, J. D., Ryu, S. O., and Lee, T. J., "A Study on the Characteristics of the SO₂ Reduction Using Coal Gas over SnO₂-ZrO₂ Catalysts", *Catal. Today*, **111**, 205 (2006).
 10. Haas, L. A., and Khalafalla, S. E., "Active Sites for Catalytic Reduction of SO₂ with CO on Alumina", *J. Catal.*, **24**, 115 (1972).
 11. Khalafalla, S. E., and Haas, L. A., "The Role of Metallic Component in the Iron-Alumina Bifunctional Catalyst for Reduction of SO₂ with CO", *J. Catal.*, **24**, 121 (1972).
 12. Haas, L. A., and Khalafalla, S. E., "Kinetic Evidence of a Reactive Intermediate in Reduction of SO₂ with CO", *J. Catal.*, **29**, 264 (1973).
 13. Tschpoe, A., Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M., and Ying, J. Y., "Redox Activity of Nonstoichiometric Cerium Oxide-Based Nanocrystalline Catalysts", *J. Catal.*, **157**, 42 (1995).