

CuO-MoO₃ 및 CuO-Fe₂O₃ 탈황제의 반응특성 연구

이효송, 강민필, 이영우, 이태진 *
충남대학교 화학공학과
*영남대학교 응용화학부

Characteristics of CuO-MoO₃ and CuO-Fe₂O₃ Sorbents

Hyo-Song Lee, Min-Pil Kang, Young-Woo Rhee, Tae-Jin Lee*
Department of chemical Engineering
Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
*School of Chemical Engineering and Technology
Yeungnam University, Gyongnam 712-749, Korea

1. 서론

석탄 가스화 복합발전 (IGCC : Integrated coal Gasification Combined Cycle)은 보다 높은 열 효율을 갖는다는 측면에서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 탈황 공정은 대기오염 방지 및 장치의 부식 방지를 위해서는 필수적인 공정이다 [1-2].

Westmoreland와 Harrison[3]은 Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu 그리고 W 등의 11가지 원소에 대한 열역학적인 타당성을 제시하였다. Ayala 등[4]은 350°C ~ 550°C의 온도 범위에서 여러 가지 금속 산화물을 이용하여 H₂S와의 열역학적 평형농도를 조사하였다. 그 결과 CuO가 Cu로 환원되는 것을 막는다면 CuO가 가장 우수한 탈황성능을 보인다는 것을 제시하였다. Song 등[5]은 zeolite, γ -alumina, SiO₂를 지지체로 사용한 구리계 탈황제를 제조하여, CuO에 가장 적합한 지지체를 찾고자 하였다. 구리계 탈황제는 SiO₂를 지지체로 사용한 경우에 가장 우수한 탈황성능을 보여주었다. 또한 SiO₂의 함량이 25wt.%일 때, 구조적인 안정성이 유지되며 구리의 이용효율이 최대가 된다는 것을 알았다. Kyotani 등[6]은 순수 CuO, CuO와 SiO₂의 물리적 혼합물, SiO₂로 지지된 CuO, SiO₂에 분산된 CuO, zeolite로 지지된 CuO를 제조하여 탈황성능을 조사하였다. 그 결과 물리적으로 혼합된 탈황제 역시 지지된 탈황제와 거의 같은 반응을 보여주었다.

본 연구에서는 25wt.%의 SiO₂를 지지체로 사용하고, 첨가제 MoO₃와 Fe₂O₃의 함량 비율 달리하여 CuO-MoO₃ 및 CuO-Fe₂O₃ 탈황제를 제조하였다. 탈황온도는 500°C, 재생온도는 700°C로 정하였다. TGA 실험과 장기 사이클 실험을 통하여 CuO-MoO₃ 및 CuO-Fe₂O₃ 탈황제의 반응특성 및 탈황성능을 조사하였다.

2. 실험

제조된 탈황제는 25wt.%의 SiO₂를 지지체로 사용하고 첨가제를 전체의 7.5wt.%, 15wt.%, 22.5wt.%로 변화시켰으며, 단순한 혼합법을 사용하였다. 제조된 탈황제들의 조성은

아래의 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of various sorbents.

	Metal oxides (wt.%)			SiO ₂ (wt.%)
	CuO	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	
CMS8	67.5	7.5		25
CMS9	60	15		
CMS10	52.5	22.5		
CFS1	67.5		7.5	
CFS2	60		15	
CFS3	52.5		22.5	

혼합된 시료를 불밀에 넣고 6시간 돌린 후, Ethylene glycol을 첨가하여 반죽한다. 반죽이 끝난 시료를 extruder를 통하여 사출한 뒤, 200℃에서 4시간동안 건조시킨다. 건조가 끝난 후, furnace를 이용하여 700℃에서 4시간 동안 소성한다. 소성 후에 탈황제를 분쇄하여 92-106 μ m의 원하는 size 범위에서 탈황제를 얻는다.

실험장치 시스템은 크게 TGA부와 GC/microreactor부로 구성되어 있으며 Figure 1에 그 개략도를 나타내었다. TGA는 TGA2050 모델을 사용하였으며, GC는 M600D 모델을 사용하였다. 가스의 흐름은 MFCs에 의하여 조절되며, mixing tank에서 혼합된 후, TGA부나 GC/microreactor부로 유입된다. 모사가스의 조성을 Table 2에 나타내었다. TGA 실험에 사용된 시료의 양은 약 10mg이었으며, GC/microreactor 실험에 사용된 시료의 양은 약 3g 이었다. Microreactor는 석영으로 제조되었으며 관의 지름은 2.54cm인 것을 사용하였다.

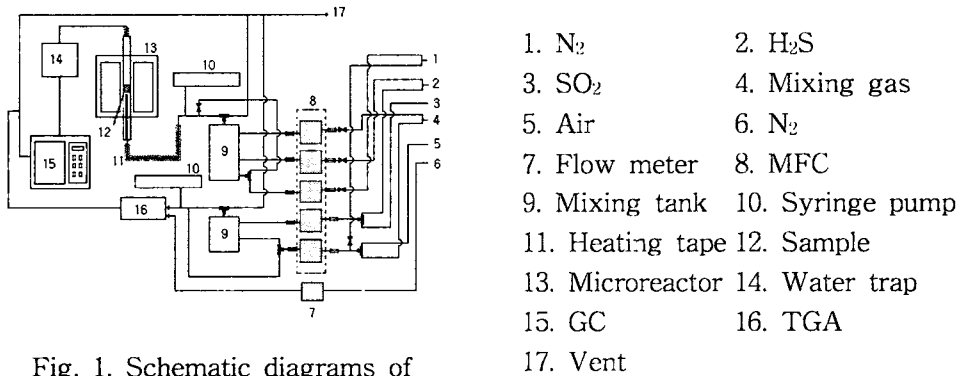


Fig. 1. Schematic diagrams of experimental apparatus.

Table 2. Composition of simulated gas.

	Sulfidation		Regeneration	
	H ₂	12.1 vol.%	O ₂	5 vol.%
CO	19.1 vol.%	N ₂	Bal.	
CO ₂	6.8 vol.%			
H ₂ S	for TGA: 0.28 vol.% ; for GC: 1 vol.%			
H ₂ O	10.8 vol.%			
N ₂	Bal.			

3. 결과 및 토론

CMS 탈황제의 TGA 실험결과를 Figure 2와 3에 나타내었다. CMS 탈황제의 sulfur loading은 첨가제의 함량보다는 주 반응물질인 CuO의 함량에 따라 결정되었으며, CuO의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

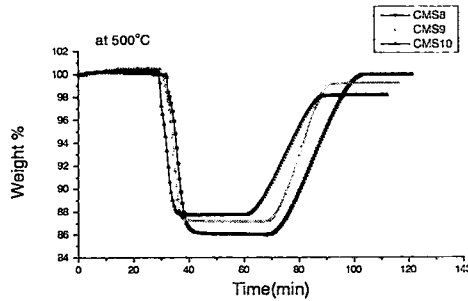


Fig. 2. TGA results of CMS sorbents (sulfidation after reduction).

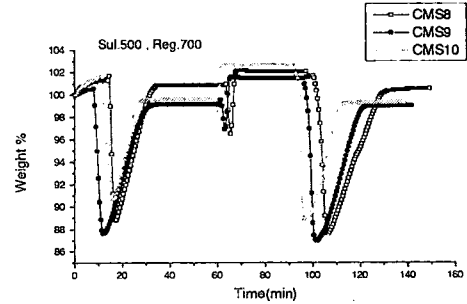


Fig. 3. TGA results of CMS sorbents (1.5 cycle).

CMS 탈황제의 경우에는, TGA 실험에서는 10% 이상의 탈황능력을 보였으나 장기 사이클 실험에서는 낮은 탈황능력을 보였다. 장기 사이클 실험 결과, CMS10 탈황제는 CMS 탈황제 중에서 최고치인 6.3g sulfur/100g sorbent의 탈황능력을 보여주었다. 이는 Figure 4에 나타난 바와 같이, 첨가제 MoO₃의 휘발현상에 의한 것으로 사료되며, MoO₃의 휘발과 더불어 용융으로 인한 소결현상이 장기 사이클에서 탈황성능을 저하시키는 것으로 사료된다. 그러므로 MoO₃의 휘발을 억제하기 위해서는 또 다른 첨가제가 필요하다. 즉 MoO₃를 첨가제로 사용한 구리계 탈황제에서는 MoO₃의 단독적인 사용으로는 탈황성능의 향상을 가져올 수 없으며 복합적인 첨가제의 사용이 요구된다.

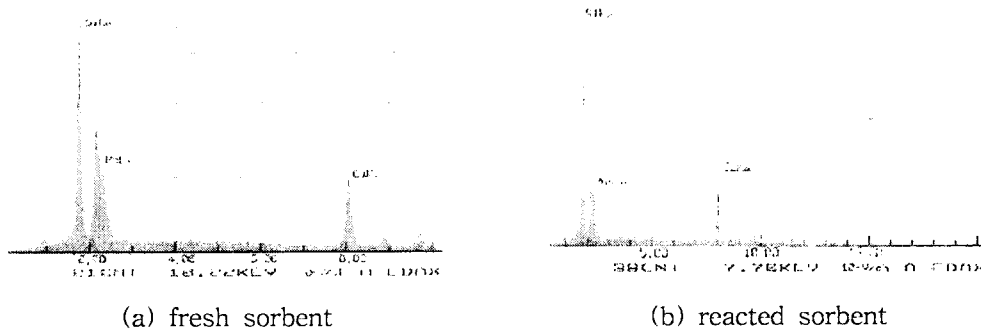


Fig. 4. EDAX results of CMS10 sorbent.

CFS 탈황제의 TGA 실험 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그 결과 CFS 탈황제의 경우에는, CuO가 완전히 Cu₂S로 변한다고 가정할 때의 이론적인 탈황성능보다 높은 탈황능력을 보여주었다. 이는 주 반응물질인 CuO의 탈황 이외에도 추가적인 탈황이 존재함을 나타내며 이는 Figure 6에 나타난 XRD 결과와 같이 FeS의 존재를 통하여 확인할 수 있었다. 그러나 장기 사이클 실험에서는 TGA 실험에서 보여주었던 높은 탈황성능을 나타내지는 못하였다. 장기 사이클 실험 결과, CFS1 탈황제는 CFS 탈황제 중에서 최고치인 8.9g sulfur/100g sorbent의 탈황능력을 보여주었다. CFS 탈황제의 경우에는 Fe₂O₃의 함량이 증가할수록 환원에 필요한 활성화에너지가 감소하였으며, 이로 인하여 매우 빠른 속도복 환원이 이루어졌

다. 그 결과로 탈황제의 내부에까지 충분한 환원이 이루어지지 못하고 황화반응이 진행되어서 전체적으로 탈황성능의 저하를 보이는 것으로 사료된다. Figure 5에 나타난 1.5사이클의 TGA 실험에서의 일차 및 이차 탈황을 통하여 Fe_2O_3 의 함량이 증가할수록 환원이 충분히 이루어지지 못한 채 탈황이 이루어지는 것을 알 수 있다. 즉 Fe_2O_3 의 함량이 증가할수록 환원에 필요한 활성화 에너지의 감소가 나타나며 이로 인하여 내부까지 충분한 환원이 이루어지지 못한다. 그 결과로 장기 사이클 실험에서는 탈황성능의 저하를 가져온다.

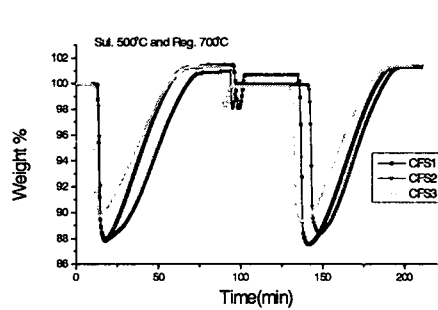


Fig. 5. TGA results of CFS sorbent.

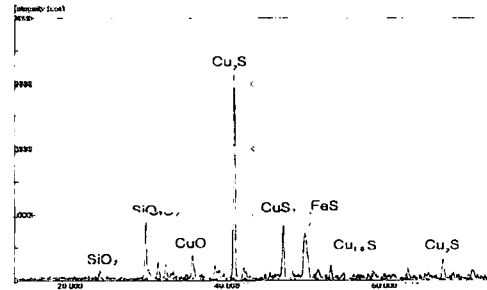


Fig. 6. XRD result of CFS3 sorbent (reacted sorbent).

감사

본 연구는 IGCC 기초기술 개발을 위한 G7 프로그램의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Ryu, C. G., Wi, Y. H., Lee, C. B. and Yoo, L. O. : "Removal for the Development of High Temperature Sorbent for IGCC(I)", Chemical Industry and Technology, 16, 17 (1998).
2. Moon, S. J. and Ihm, S. K. : "Characteristics of Bimetallic Cobalt and Molybdenum Catalysts Supported on Activated Carbon or Alumina in Hydrodesulfurization", Korean J. Chem. Eng., 8, 214 (1991).
3. Westmoreland, P. W. and Harrison, D. P. : "Evaluation of Candidate Solid for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases", Env. Sci. Tech., 10, 659 (1976).
4. Ayala, R. E., V. S. Venkataramani, V. S., Abbasian, J. and Hill, A. H. : "Advanced Low-Temperature Sorbent", Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting, 1, 407-416 (1995).
5. Song, Y. K., Lee, K. B., Lee, H. S. and Rhee, Y. W. : "Reactivity of Copper Oxide-Based Sorbent in Coal Gas Desulfurization", Korean, J. Chem. Eng., 17, 691 (2000).
6. Kyotani, T., Kawashima, H., Tomita, A., Palmer and Furimsky, E. : "Removal of H_2S from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents," *Fuel*, 68, 74 (1989).