

고온석탄가스에서 황화물을 제거하기 위한 다공성 흡착제의 개발

— II. 산화아연의 황화반응에 관한 연구 —

서인식 · 이재복* · 류경옥

한양대학교 화학공학과

*삼척공업전문대학 화학공학과

Development of Porous Sorbents for Removal of Hydrogen Sulfide from Hot Coal Gas

— II. Kinetics of Sulfidation on Zinc Oxide —

In Sik Seo · Jae Bok Lee* · Kyong Ok Yoo

Dept. of Chemical Engineering, Han Yang University

**Dept. of Chemical Engineering, Samcheok Technical College*

Abstract

Calcium oxide, lithium oxide and titanium oxide were investigated as additives of zinc oxide for the removal of hydrogen sulfide at high temperature.

This experiment was performed in the range of 1.0–2.0 vol.% H₂S concentration at 623–873 K reaction temperature, using a thermogravimetric analyzer.

A pore blocking model was found to fit the reaction rate and the kinetics data were successfully expressed by this model. The reactions between additive sorbents and hydrogen sulfide were first order with respect to hydrogen sulfide concentration in a gaseous mixture with nitrogen.

Among the used sorbents, ZnO–CaO 0.5 at.% and ZnO–TiO₂ 2.0 at.% sorbents had the best additive effects on the sulfidation reaction between additive sorbents and hydrogen sulfide, whereas the ZnO–Li₂O sorbents were ineffective.

I. 서 론

고온에서 금속산화물과 황화수소에 대한 반

응은 coke ovengas의 purification¹⁾²⁾ 임포니
야 함성가스의 탄황³⁾ coal이나 residual oil
의 gasification⁴⁾으로부터 나오는 황화수소를
제거하기 위해 산화아연을 사용하는 연구가 진행

되어 왔다.

이러한 연구는 대기로 방출하는 가스중에 황화수소함량을 수천 ppm에서 수백 ppm으로 감소시키기 위한 것이며, 특히 fuel gas가 molten carbonate fuel cell이나 combined cycle power generation에 사용될 때에는 거의 1ppm 정도로 감소시켜야 한다.⁵⁾

황화수소 제거 방법에는 여러가지가 있지만 주로 열효율 문제로 고온에서 제거하는 것이 바람직하며, 특히 fuel cell과 power generation에 사용될 때는 고온의 연료가스를 직접 사용함으로써 총 열효율을 증가시키게 된다.^{6,7)} 황화수소 가스를 제거하기 위한 흡착제로 금속산화물과 그들 혼합물이 연구대상이 되고 있다.

Tamhankar⁸⁾ 등은 silica에 담지된 45 wt.%의 Fe₂O₃ 흡착제를 H₂, CO₂ 및 H₂S의 혼합기체와 반응시킨 결과 산화철은 CO와 H₂에 의해 Fe(spongy iron)로 환원되었다가 H₂S와 반응하여 FeS로 되면서 coal derived gas 중에 H₂S를 제거한다고 보고 하였으며 또한 이들은 사용된 흡착제의 재생실험^{9,10)}에서 FeS는 air와의 반응으로 SO₂를 발생시키면서 Fe₂O₃로 재생되어 계속해서 흡착제로 사용할 수 있다고 보고 하였다.

Grindly와 Seinfeld¹¹⁾은 Morgantown Energy Technology Center의 일련의 연구에서 석탄가스중에 황화수소를 제거하기 위한 흡착제로 zinc ferrite가 좋은 결과를 나타냈으며 재생성도 좋다고 보고 하였다.

이들 반응에 관련된 속도론적 연구를 살펴보면 Phillip. R Westmoreland¹²⁾ 등은 금속산화물인 MnO, CaO, ZnO, V₂O₅와 황화수소의 반응에 대한 초기 반응속도를 측정할 결과 MnO가 고온에서 가장 좋은 것으로 나타났다. S. Won과 H. Y Sohn¹³⁾은 석회석과 황화수소의 반응 data가 pore-blocking model에 적용된다고 보고하였다.

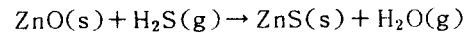
본 실험에서는 황화수소의 기본흡착제로 순

수 산화아연을 사용하여 이 반응의 속도론적 연구를 행하고 또한 여기에 소량의 CaO, Li₂O, TiO₂를 첨가하여 이들 첨가물이 산화아연의 황화반응속도에 미치는 영향을 구명하고자 한다.

1. 이론적 고찰

(1) 반응 속도식

산화아연과 황화수소의 총괄반응을



로 표시할때 전환율, X는 다음과 같이 정의한다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 (1 - 97.5/81.4)}$$

여기서 W₀는 흡착제의 초기무게이고

W₀ - W는 흡착제의 무게변화이다.

Evans¹⁴⁾에 의해 제안된 이 model은 금속의 산화반응에 대한 기공도의 변화를 산화반응속도와 상호 연관시켜 해석한 것이다. pore의크기가 산소분자를 수용할 만큼 충분히 크면 pore base에서 금속의 산화반응이 일어나게 된다. 그러나 대부분의 경우 반응이 진행됨에 따라 pore가 막히게 되는데 그 이유는 product인 금속산화물에 의해 이웃 pore의 봉쇄를 일으키기 때문이라고 가정했다.

단위면적당 pore의 수, N은 단위면적당 흡수된 황화수소의 양인 A가 증가함에 따라 감소되므로 -dN은 dA에 비례하게 될 것이다. 황화반응속도는 pore의 수에 의해 결정되므로 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$dA/dt = K_1 N \quad (1)$$

-dN과 dA의 관계를 고려할때 먼저 단위면적당 pore의 수, N을 결정해야 하며, pore의 effective distance내에 얼마나 많은 pore가 존재하는지를 결정해야 된다.

따라서

$$-dN = K_2NdA \quad (2)$$

와 같은 식으로 표시할 수 있으며 (2)식을 변수 분리하여 적분하면

$$\ln(N/N_0) = -K_2A \quad (3)$$

가 되고 식(3)을 식(1)에 대입하면

$$dA/dt = K_1N = K_3 \exp(-K_2A) \quad (4)$$

가 된다. 식(4)를 적분하면

$$K_3t = 1/K_2[\exp(K_2A) - 1] \quad (5)$$

이 되며 $t=0$ 일때 $A=0$ 가 된다. 식(5)를 정리하면

$$\exp(K_2A) = 1 + K_2K_3t \quad (6)$$

$$A = 1/K_2 \ln(1 + K_2K_3t) \quad (7)$$

이 되는데 위 식을 금속산화물과 황화수소의 황화반응에 적용하기 위해 $1/K = \lambda$ 로 놓으면 전 화율, X 는 황화수소기체의 접촉시간, t 에 대해 다음과 같이 관계된다.

$$X = \lambda \ln(1 + K_0t/\lambda) \quad (8)$$

여기서 K_0 는 pore 내의 반응속도상수이고 $1/\lambda$ 은 pore blocking constant인데 시행오차법에 의해 결정된다. 화학반응에 관계되는 K 는 반응온도와 기체농도의 영향을 받으며, $1/\lambda$ 은 기본적인 pore 구조에만 의존하고 반응기체농도에 무관하다. 반응기체가 H_2S 일때 K 는 다음과 같이 표시된다.

$$K_0 = dk_s f(C_{H_2S}) \quad (9)$$

여기서 d 는 stoichiometry coefficient($d=1$ in this system)이고, K_s 는 반응속도상수이며, C_{H_2S} 는 bulk 상태의 H_2S 농도이다.

II. 실험방법

1. 흡착제 선택

흡착제를 제조할때 기본흡착제와 첨가제는 다음 조건을 만족해야 한다.

(1) 수용성 염이며 독성이 없는 물질이어야 한다.

(2) 첨가제의 이온반경이 기본흡착제의 이온

반경과 같거나 작아야 한다.

(3) s-orbit에 최외각전자를 가진 알칼리토 금속이나 전이금속이어야 한다.

조건 1)은 흡착제 제조시 공해를 방지하면서 완전혼합을 이루기 위함이며, 조건 2)는 한 물질에 다른 물질을 doping 시킬때 dopant는 기본 물질보다 이온반경이 작을때 doping이 잘 이루어 진다는 고체화학의 일반적인 이론에 의한 것이고 조건 3)은 이들 금속이 다른 물질보다 화학적, 물리적 성질이 특수하다는 점에서 선택된 조건이다.

2. 흡착제 제조방법

흡착제는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

(1) 정해진 양의 두 화합물을 혼합시킨다.

(2) 두 화합물에 같은 몰수의 적합한 발포제를 첨가시킨다.

(3) 소량의 증류수를 가하고 교반하면서 완전히 용해시킨다.

(4) 65~75℃의 air oven에 넣고 48시간동안 정치시켜 점성액으로 만든다.

(5) 점성을 띠기 시작하면 70℃의 진공 oven에 넣고 24시간동안 숙성시킨다.

(6) 고온도에 옮겨넣고 600℃에서 산소기류하에 3~6시간동안 calcination시킨다.

이와같이 제조된 다공성 물질을 원하는 크기(20~35 mesh)로 분급하고 XRD 및 BET 방법등으로 화합물의 구조와 비표면적을 관찰하였으며 본 실험에서 사용된 기본흡착제는 산화이연이었고, 첨가물로는 CaO, Li₂O 및 TiO₂를 각각 0.5~2.0atomic %씩 가하였다.

3. 실험장치 및 방법

Fig. 1에 장치의 개략도를 표시했다.

실험장치는 크게 유량조절부와 TGA로나눌 수 있는데 반응기체와 희석기체는 regulated cylinder로 부터 공급되며 needle valve가 부착된 rotameter로 그 양을 조절한다. 이때

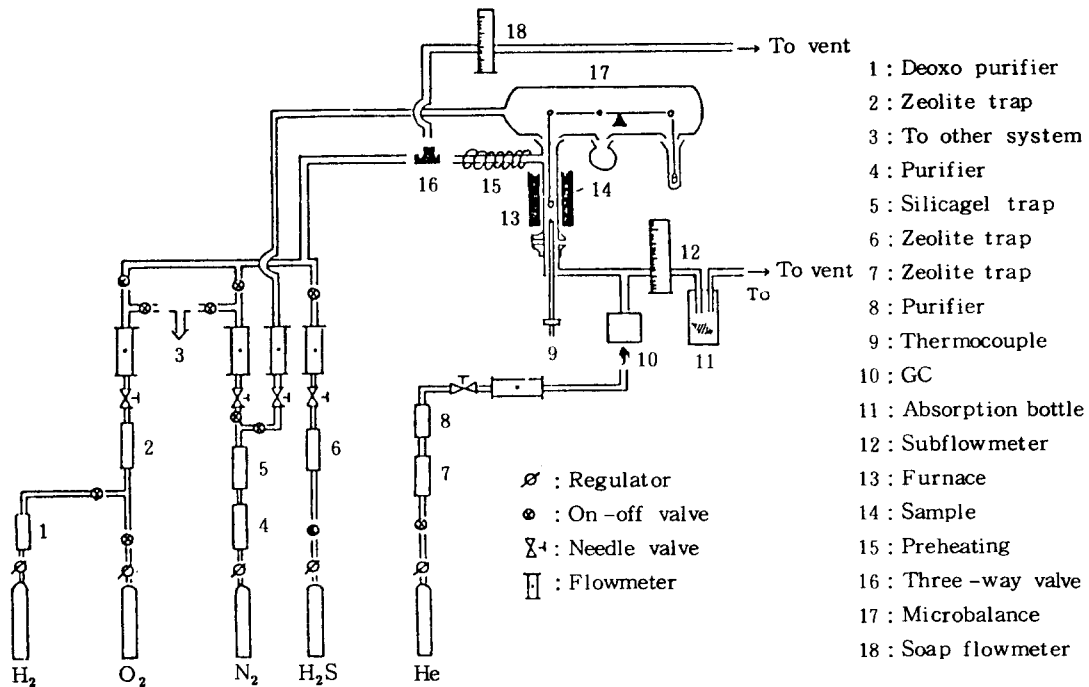


Fig. 1 Schematic diagram of thermogravimetric apparatus

질소는 balance mechanism이 부식되는 것을 막고 반응기체를 희석시킬 목적으로 사용되며 황화수소와 질소의 혼합반응기체는 반응관 바로 위의 side tube를 통해서 고체반응물의 아래쪽으로 흐르게 되는데 반응관에 도입하기 전에 반응온도와 유사한 온도로 예열시켜 줌으로써 반응기체에 의한 온도편차를 극소화 했다. 시료는 20~35mesh의 분말을 사용했으며 실험하기 전에는 vacuum desiccator에 보관하였다. 반응온도는 백금 cell 바로 위에 있는 PR thermocouple에 의해 조절하였다.

실험방법은 먼저 일정량의 흡착제를 백금 cell에 넣고 질소기체를 보내면서 원하는 반응온도까지 반응기를 가열한 다음 원하는 온도에서 정상 상태가 유지되면 balance의 영점을 조정하고 황화수소와 질소의 혼합반응기체를 three way valve로 부터 반응기에 주입시켜 TGA recorder에 흡착량을 기록하는데 이 th-

ree way valve로 부터 반응기에 도달하는 시간을 check한 결과 약 24 sec가 걸렸으며 모든 실험에서 recorder에 흡착량이 기록되는 시간이 거의 일정했기 때문에 반응기체가 고체 반응물에 도달하는 즉시 반응이 일어난다고 가

Table 1. Experimental conditions of sulfidation

Reaction temperature	623 - 873 K
Gas composition	H ₂ S 1.0-3.0 vol. % N ₂ 97.0 - 99.0 vol. %
Particle size	20 - 35 mesh
Total gas flow rate	50 - 300 ml/min
Total pressure	1.0 atm
Sample weight	2.0 mg
Used sorbernts	pure ZnO-CaO 0.5, 1.0, 2.0 at. % ZnO-Li ₂ O 0.5, 1.0, 2.0 at. % ZnO-TiO ₂ 0.5, 1.0, 2.0 at. %

정했다. 반응이 완결 되면 반응기체를 중단시키고 약 1 시간 정도 질소기체를 통과시켜 반응기내에 남아 있는 황화수소를 완전히 배출시킨다. 실험은 Table 1에 표시된 조건에서 행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 황화반응에 대한 총 기체유속의 영향

Fig. 2는 반응속도에 미치는 총 기체유속의 영향을 나타낸 그림이다. 반응온도 773 K, H₂S 조성 2.0 vol. %에서 기체유속에 따른 순수 산화아연의 황화반응속도를 분석한 결과 그림에서 알 수 있는 바와 같이 총 기체유속이 100 ml/min 이상에서는 반응속도에 아무런 영향을 미치지 않았기 때문에 총 기체유속은 150 ml/min로 고정시켜서 실험을 행하였다.

2. 황화반응에 대한 반응기체농도의 영향

Fig. 3은 순수 산화아연의 황화반응속도에 미치는 H₂S 농도의 영향을 표시했다. 반응온도 773 K, H₂S 조성 1.0~2.0 vol. %에서 전환율 (X) vs. 시간(t)을 plot 한 결과 반응기체농도가 증가할 수록 반응속도가 더 커짐을 알 수

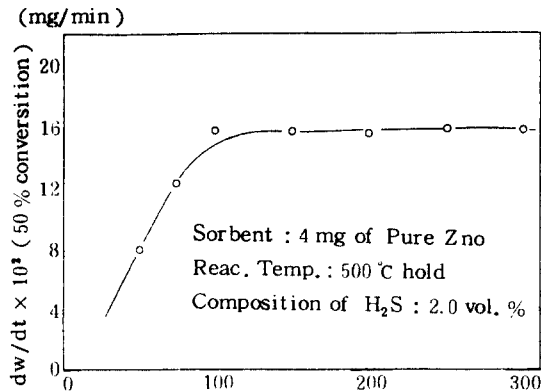


Fig. 2 Effect of total gas flow rate for the sulfidation reaction

있었다.

본 실험의 농도구간에서는 반응기체가 고체 반응물에 도달하는 즉시 반응이 시작되었음을 알 수 있었으며 전환율이 증가함에 따라 기울기가 점차 감소하는 현상을 보였는데 이것은 반응이 진행됨에 따라 반응생성물이 이웃 pore의 봉쇄를 일으키기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 이러한 다공성물질의 pore를 통과하는 반응기체의 수송에 영향을 받는 pore-blocking model에 kinetic data를 적용했다.

Fig. 4는 Fig. 3의 결과를 pore-blocking model에 적용한 그림이다. pore-blocking 상수, $1/\lambda$ 은 시행오차범에 의해 구했는데, 기본적인 pore 구조에만 의존하고 반응기체농도에 무관했다. H₂S 농도변화에 따라 $\exp(X/\lambda)$ vs. time(t)을 plot 한 결과 모두 직선성을 나타냈고 H₂S 농도가 증가함에 따라 더 큰 속도상수가 얻어졌으며 기울기는 linear regression method에 의해 구했다.

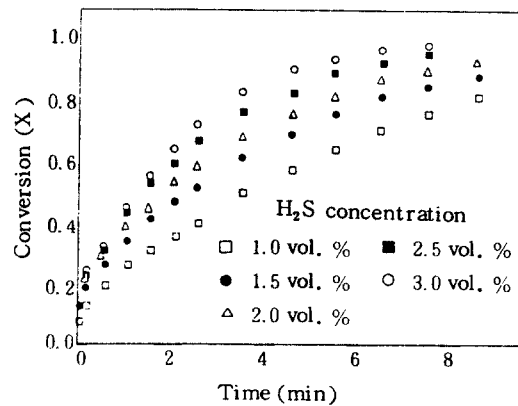


Fig. 3 Effect of hydrogen sulfide concentration in ZnO at 773 K

Sorbent : 4 mg of Pure ZnO
 reac. temp. : 773 K hold
 pore blocking
 constant ($1/\lambda$) : 4.35

Fig. 5는 Fig. 4의 결과로부터 H₂S 농도와 속도상수를 plot 한 결과 원점을 통과하는 직선이 얻어졌기 때문에 순수 산화아연과 황화수소의 황화반응은 H₂S 기체농도에 관해 1차 반응임을 확인할 수 있었다.

3. 반응온도에 따른 영향

일반적으로 황화수소 흡착실험은 673~1,023

K의 온도범위에서 행하고 있으나 본 실험에서 사용된 산화아연이 973 K 이상에서 vaporization이 일어나기 때문에 623~873K에서 반응속도를 고찰하였다.

Fig. 6과 7은 순수 산화아연의 황화반응 속도에 미치는 온도의 영향을 나타낸 그림이다. H₂S 농도가 1.0 vol.%, 2.0 vol.% 일때 623~873K의 반응온도구간에서 전환율(X) vs. 시

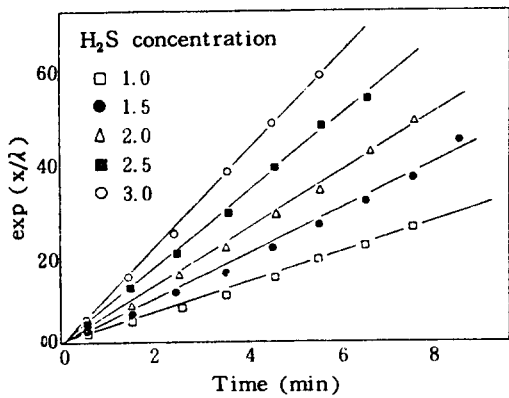


Fig. 4 Plot of $\exp(x/\lambda)$ vs time from the results of figure 3

Sorbent : 4 mg of pure ZnO
 Reac. temp. : 773 K hold
 Pore blocking constant : 4.35

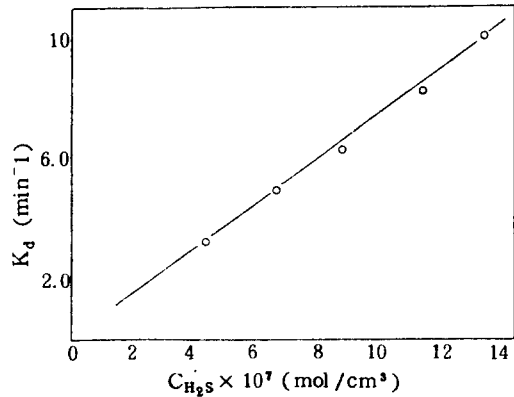


Fig. 5 Dependence of the reaction rate on hydrogen sulfide concentration

Sorbent : 4 mg of pure ZnO
 reac. temp. : 773 K hold
 H₂S concentration : 1.0-3.0 vol. %

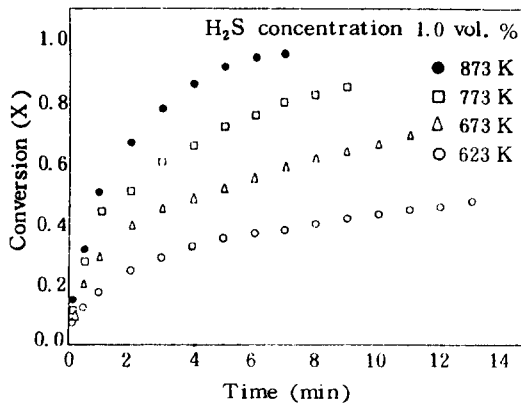


Fig. 6 Effect of reaction temperature in pure ZnO

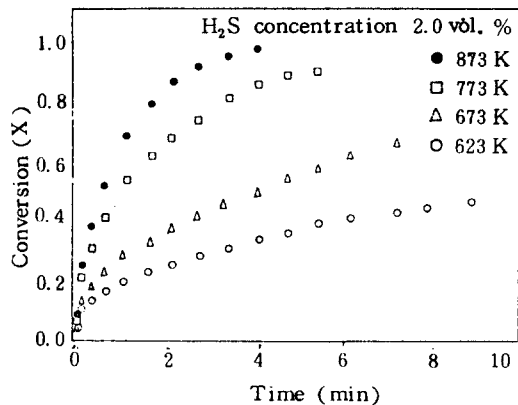


Fig. 7 Effect of reaction temperature in pure ZnO

간(min)을 plot한 결과이다. 본 실험온도구 간에서는 초기부터 반응이 시작 되었음을 알 수 있었으며 전화율이 증가함에 따라 시간에 따른 중량변화가 약간씩 감소하는 현상을 보였다. 이것은 반응이 진행됨에 따라 반응생성물인 황화아연이 다공성 물질의 미반응물인 순수 황화아연의 pore를 봉쇄하기 때문이라고 생각되었다.

Fig. 8과 9는 순수 산화아연의 황화반응에 대한 중량변화 data를 pore blocking model의 식(8)에 적용하여 얻은 결과이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 H₂S 농도가 1.0vol. %, 2.0vol. %일때 모두 반응온도가 증가함에 따라 pore내의 반응속도상수 K 값이 커짐을 알 수 있었다.

나머지 다른 모든 첨가물 흡착제에 대해, 순수 산화아연과 같은 조건으로 실험을 행한 결과 순수 산화아연의 황화반응과 마찬가지로 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 커짐을 알 수 있었다.

Fig. 10은 Fig.8과 9의 결과를 식(9)에 대입하여 pore내의 반응속도상수, K₀와 H₂S의 농도를 plot한 그림으로 모두 원점을 통과하는 직선이 얻어졌기 때문에 H₂S 기체농도에 관해 1차 반응임을 확인할 수 있었으며 이

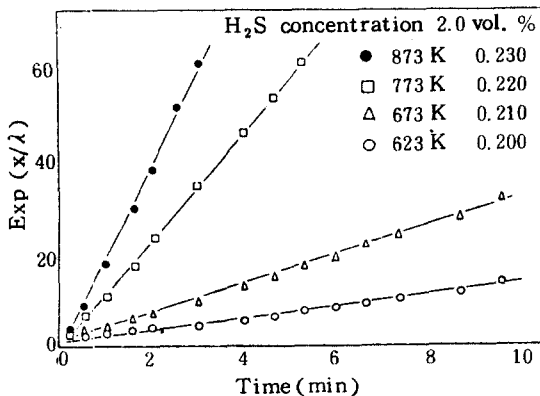


Fig. 9 Plot of $\exp(x/\lambda)$ vs time from the results of figure 7

그림으로 부터 반응온도가 높을수록 더 큰 반응속도상수 K_s를 얻을 수 있었다.

Fig. 11은 Fig.8의 결과로 부터 pore blocking 상수 vs.온도(K)의 plot이다. 반응온도가 높을수록 더 작은 pore blocking 상수가 얻어졌고 반응온도가 낮을수록 더 큰 pore blocking 상수가 얻어졌다. 이는 높은 온도에서 다공성 흡착제의 pore를 통과하는 H₂S의 penetration이 증가되었기 때문이다.

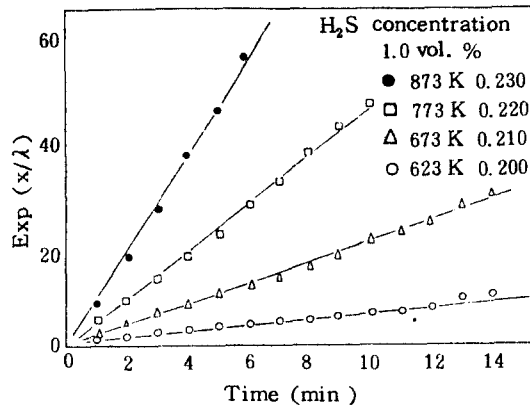


Fig. 8 Plot of $\exp(x/\lambda)$ vs time from the results of figure 6

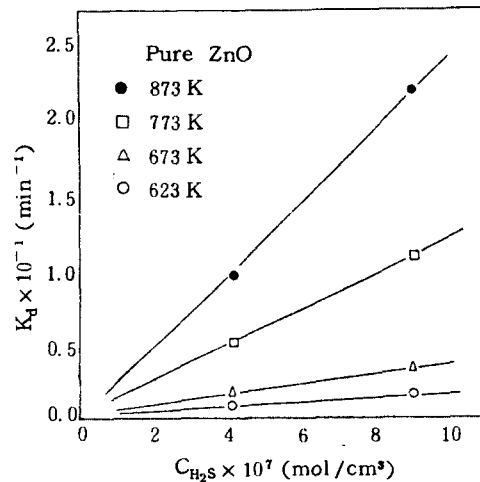


Fig. 10 Dependence of the reaction rate on hydrogen sulfide concentration

Fig. 12는 Fig. 11의 결과로 부터 얻어진 반응속도상수를 Arrhenius equation에 적용한 결과이다. 순수 산화아연의 경우 활성화에너지는 51.36KJ/mol이었으며 이 값은 linear regression method에 의해 구했다. 반응속도상수 K는 반응온도에 관해 $K_s = 5.50 \times 10 \exp(-6.210/T)$ 와 같이 표현될 수 있었다.

4. 첨가물의 doping 함량에 따른 영향

(1) CaO첨가 산화아연의 doping 함량에 따른 영향

Fig. 13은 반응온도 623 K, H₂S농도 2.0 vol. %에서 CaO의 첨가물 효과를 나타낸 그림이다. CaO를 0.5 부터 2.0 atomic %까지 첨가시킨 흡착제 모두 순수 산화아연보다 더 큰 반응속도를 나타냈으며 특히, 0.5 atomic %일 때 가장 좋은 첨가물 효과를 나타냈다. CaO의 경우 doping 함량이 증가함에 따라 반응속도가 감소되는 경향을 알 수 있었다.

이밖에 1.0 vol. % H₂S농도와 나머지 반응온도구간에서도 위와 비슷한 결과를 나타냈다.

CaO첨가물 흡착제의 황화반응에 대한 중량변

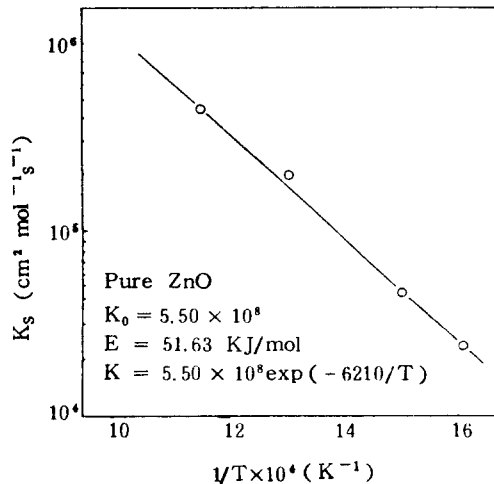


Fig. 12 Arrhenius plot of rate constant obtained from the results of figure 11

화 data를 pore-blocking model의 식(8)에 적용한 결과 모두 직선성을 나타냈으며 식(9)에 대입한 결과 H₂S기체농도에 관해 1차 반응임을 알 수 있었다. 식(9)로부터 얻은 반응속도상수 K를 Arrhenius equation에 적용한 결과 0.5 atomic % CaO의 경우 49.00 KJ/mol, 1.0 atomic % CaO의 경우 45.30 KJ/mol, 1.5 atomic % CaO의 경우 47.20 KJ/mol, 2.0 atomic % CaO의 경우 52.30 KJ/mol

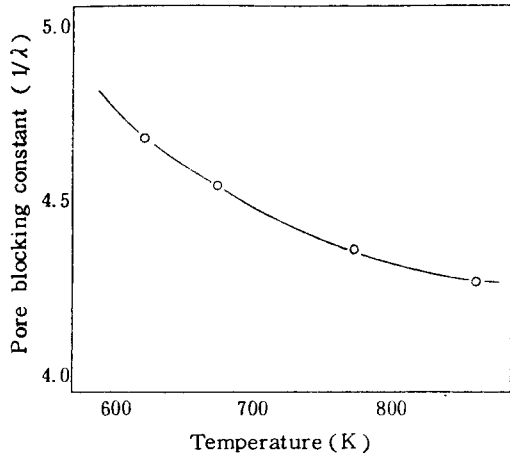


Fig. 11 Plot of pore blocking rate constant vs temperature from the results of figure 8

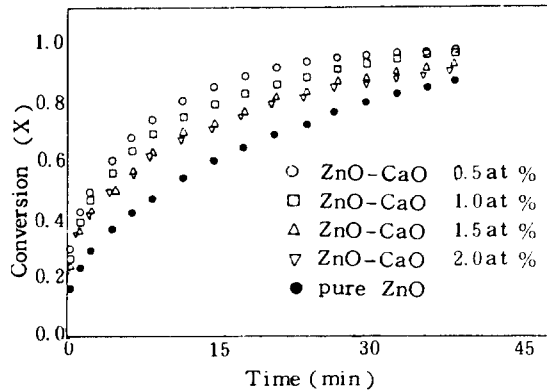


Fig. 13 Effect of additive sorbents in ZnO-CaO at 623 K

의 활성화에너지가 얻어졌다.

반응속도상수 K_s 는 ZnO-CaO 흡착제와 hydrogen sulfide의 반응에 대해서 다음과 같은 방정식으로 표현될 수 있었다.

0.5 atomic % CaO 첨가된 산화아연,

$$K_s = 8.00 \times 10 \exp(-5.890/T)$$

1.0 atomic % CaO 첨가된 산화아연,

$$K_s = 3.60 \times 10 \exp(-5.450/T)$$

1.5 atomic % CaO 첨가된 산화아연,

$$K_s = 4.25 \times 10 \exp(-5.680/T)$$

2.0 atomic % CaO 첨가된 산화아연,

$$K_s = 1.17 \times 10 \exp(-6.290/T)$$

여기서 K_s 의 단위는 $\text{cm}^3/\text{mol s}^{-1}$ 이다.

(2) Li_2O 첨가된 산화아연의 doping 함량에 따른 영향

Fig. 14는 반응온도 623 K, H_2S 농도 2.0 vol. %에서 Li_2O 의 첨가물 효과를 나타낸 그림이다. 다른 첨가물에 비해 뚜렷한 첨가물 효과가 나타나지 않았으며 1.0 atomic %일 때 좋은 첨가물 효과를 나타냈다.

이밖에 1.0 vol. % H_2S 와 나머지 반응온도 구간에서도 위와 비슷한 결과를 나타냈다. Li_2O 첨가물 흡착제의 황화반응에 대한 중량변화 data를 pore-blocking model의 식(8)에 적용

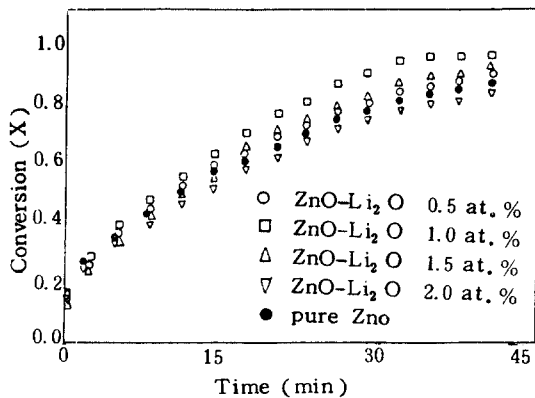


Fig. 14 Effect of additive sorbents in ZnO- Li_2O at 623 K

한 결과 모두 직선성을 나타냈으며 식(9)에 대입한 결과 H_2S 기체농도에 관해 1차 반응임을 알 수 있었다. 식(9)로부터 얻은 반응속도상수 K 를 Arrhenius equation에 적용한 결과 0.5 atomic % Li_2O 의 경우 49.80 KJ/mol, 1.0 atomic % Li_2O 의 경우 52.10 KJ/mol, 1.5 atomic % Li_2O 의 경우 50.00 KJ/mol, 2.0 atomic % Li_2O 의 경우 57.88 KJ/mol의 활성화에너지가 얻어졌다.

반응속도상수 K_s 는 ZnO- Li_2O 흡착제와 hydrogen sulfide의 반응에 대해서 다음과 같은 방정식으로 표현될 수 있었다.

0.5 atomic % Li_2O 첨가된 산화아연,

$$K_s = 4.13 \times 10 \exp(-5.990/T)$$

1.0 atomic % Li_2O 첨가된 산화아연,

$$K_s = 6.95 \times 10 \exp(-6.260/T)$$

1.5 atomic % Li_2O 첨가된 산화아연,

$$K_s = 4.21 \times 10 \exp(-6.010/T)$$

2.0 atomic % Li_2O 첨가된 산화아연,

$$K_s = 1.45 \times 10 \exp(-6.960/T)$$

여기서 K 의 단위는 $\text{cm}^3/\text{mol s}^{-1}$ 이다.

(3) TiO_2 첨가된 산화아연의 doping 함량에 영향

Fig. 15는 반응온도 623 K, H_2S 농도 2.0

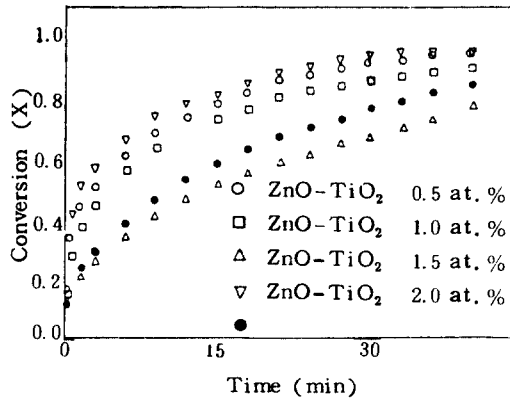


Fig. 15 Effect of additive sorbents in ZnO- TiO_2 at 623 K

vol. %에서 TiO₂의 첨가물 효가를 나타낸 그림이다. TiO₂를 0.5부터 2.0 atomic %까지 첨가시킨 흡착제중에 1.5atomic % 제외하고는 순수 산화아연보다 더 큰 반응속도를 나타냈으며 특히, 2.0atomic %일때 가장 좋은 첨가물 효과를 나타냈다. TiO₂의 경우 doping 함량이 증가함에 따라 반응속도가 감소되는 경향을 알 수 있었다.

이밖에 1.0 vol. % H₂S와 나머지 반응온도 구간에서도 위와 비슷한 결과를 나타냈다. TiO₂ 첨가된 흡착제의 황화반응에 대한 중량변화 data를 pore-blocking model의 식(8)에 적용한 결과 모두 직선성을 나타냈으며 식(9)에 대입한 결과 H₂S기체농도에 관해 1차 반응응임을 알 수 있었다. 식(9)로부터 얻은 반응속도상수 K_s를 Arrhenius equation에 적용한 결과 0.5atomic % TiO₂의 경우 48.30 KJ/mol, 1.0atomic % TiO₂의 경우 37.80

KJ/mol, 1.5atomic % TiO₂의 경우 47.20 KJ/mol, 2.0atomic %의 경우 52.30KJ/mol의 황성화에너지가 얻어졌다. 반응속도상수 K는 ZnO - TiO₂ 흡착제와 hydrogen sulfide의 반응에 대해서 다음과 같은 방정식으로 표현될 수 있었다.

0.5atomic % TiO₂ 첨가된 산화아연,

$$K_s = 5.98 \times 10^8 \exp(-5,800/T)$$

1.0atomic % TiO₂ 첨가된 산화아연,

$$K_s = 7.90 \times 10^7 \exp(-4,540/T)$$

1.5atomic % TiO₂ 첨가된 산화아연,

$$K_s = 1.83 \times 10^8 \exp(-5,450/T)$$

2.0atomic % TiO₂ 첨가된 산화아연,

$$K_s = 2.85 \times 10^8 \exp(-5,110/T)$$

여기서 K_s의 단위는 cm³/mol s⁻¹이다.

위의 결과로 부터 본 실험에 사용된 13가지 흡착제에 대한 반응속도상수 K의 값과 BET method에 의해 측정된 흡착제의 비표면적을

Table 2. The rate constant for the additive sorbents

	Reaction rate constant K × 10 (min ⁻¹ cm ³ mol ⁻¹)				Surface area (m ² /g)
	623 K	673 K	773 K	873 K	
Pure ZnO	0.05	0.34	1.23	2.51	6.51
ZnO - CaO					
0.5 at. %	0.35	0.82	2.65	5.09	13.37
1.0 at. %	0.30	0.89	1.91	4.21	13.50
1.5 at. %	0.21	0.82	1.52	3.59	10.70
2.0 at. %	0.20	0.79	1.96	4.34	12.99
ZnO - Li ₂ O					
0.5 at. %	0.16	0.43	0.82	2.99	5.91
1.0 at. %	0.19	0.40	0.14	3.42	7.34
1.5 at. %	0.12	0.54	0.97	2.48	8.11
2.0 at. %	0.10	0.39	1.40	2.44	6.67
ZnO - TiO ₂					
0.5 at. %	0.39	0.97	2.17	3.96	16.44
1.0 at. %	0.62	0.70	1.87	2.77	9.13
1.5 at. %	0.12	0.53	1.16	1.72	4.85
2.0 at. %	0.50	0.81	2.61	4.07	27.16

Table 3에 표시했다.

(4) 첨가물질에 따른 영향

본 실험에 사용된 흡착제의 구조를 알아보기 위해서 XRD분석을 행한 결과 금속산화물이 그대로 존재한다는 것이 발견되었으며 고품체 형성에 대한 증거는 발견할 수 없었다. 한편, 비표면적과 반응속도 사이의 상관성을 분석한 결과 비표면적이 큰 흡착제의 경우, 대개 더 큰 반응속도상수가 얻어진 것을 알 수 있었다. 본 실험에 사용된 각 첨가물 중에서 가장 큰 반응속도를 나타낸, ZnO-0.5atomic % CaO, ZnO-1.0atomic % Li₂O, ZnO-2.0atomic % TiO₂와 순수 산화아연의 황화반응속도를 비교하였다.

Fig. 16은 이 4가지 물질을 H₂S농도 2.0 vol. %, 반응온도 623K에서 황화반응에 따른 중량변화 data를 pore blocking model의 식(8)에 적용한 결과이다. 3가지 첨가물 흡착제 모두 순수 산화아연의 황화반응속도보다 더 큰 반응속도를 나타냈으며 ZnO-2.0atomic % TiO₂일때 가장 좋은 첨가물 효과를 나타냈다. 나머지 반응온도구간에서도 623 K에서와 비슷한 결과를 나타냈지만 반응온도에 따라 약간의 차이가 나타난 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

1. 이 실험 Data는 Evans에 의해 제안된 pore blocking model의 반응속도식에 잘 맞았다.
2. 첨가물 흡착제와 황화수소의 황화반응은 H₂S기체농도에 관해 1차 반응이었다.
3. 대부분의 첨가물은 순수 산화아연의 황화반응속도를 증가 시켰다.
4. 순수 산화아연에 대한 반응속도상수는 온도에 관해 $K_S = 5.50 \times 10 \exp(-6,210/T)$ 로 표현되며 이 반응에 대한 활성화에너지는 51.63 KJ/mol 이었다.

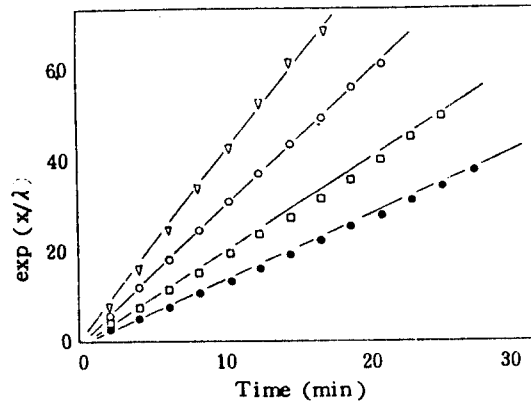


Fig. 16 Plot of $\exp(x/\lambda)$ vs time (min) from the conversion data.

H₂S concentration 2.0 vol. %

ZnO-CaO	0.5 atomic %	0.215
ZnO-Li ₂ O	1.0 atomic %	0.205
ZnO-TiO ₂	2.0 atomic %	0.215
Pure ZnO		0.200

參 考 文 獻

1. Reeve, L.J., *Inst. Fuel*, vol. 31, 319, 1958.
2. Bureau, A.C., Olden, M.J.F., *Chem. Eng.*, vol. 49, 55, 1967.
3. Phillipson, J.J., 'Desulfurization in Catalyst Handbook', Wolf, London, England, 1970.
4. Curran, G.P., Clancey, J.T., Pasek, B., Pell, M., Rutledge, G.D., Gorin, E.P., Final Report, EPA Contract NO. EHSD 71-15, 1973.
5. S.S. Tamhankar, and C.Y. Wen *American Chemical Society*. 1983.
6. Metal Oxide Hot Gas Desulfurization process by J.C. Agarwal.
7. S.S. Tamhankar, M. Bagajewicz, and G.R. Gavalas *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986, vol. 25, pp. 429-437.
8. S.S. Tamhankar, M. Hasatani and C.Y. Wen. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, pp. 1181-1191.

- 1981.
9. S.C. Tseng, S.S. Tamhankar. and C.Y. Wen, Chem. Eng. Sci., vol. 36 pp. 1287-1294, 1981.
 10. S.S. Tamhankar, S. Garimella and C.Y. Wen. Chem. Eng. Sci., vol. 40, No. 6, pp. 1019-1025, 1985.
 11. Thomas Grindley and George Seinfeld, U.S. Department of Energy Technical Center, DOE/MC/16545-1125 (DE82011114),
- 1983.
12. Phillip R. Westmoreland, James B. Gibson, and Douglas P. Harrison. Envir. Sci. Tech. vol. 11, No. 5, pp. 488-491, 1977.
 13. S. Won and H.Y. Sohn Metallurgical Transactions B vol. 16B, pp. 163-168, 1985.
 14. U.R. Evans The Corrosion and Oxidation of Metals; Scientific Principles and Practical applications, Edward Arnol/Ltd., London. 1960.