

고온 연료가스 정제를 위한 ZnO-CuO 혼성탈황제의 반응 특성연구

정용길¹, 박노국¹, 전진혁¹, 이종대¹, 류시옥¹, 이태진^{†1}

¹ 우)712-749 경북 경산시 대동 214-1번지 영남대학교 응용화학공학과 국가지정연구실

(접수일자 : 2003. 12. 15 / 채택일자 : 2004. 1. 16)

A Study on Reactivity of ZnO-CuO Sorbent for Hot Gas Desulfurization

Yong-Kgil Jung¹, No-Kuk Park¹, Jin Hyuk Jun¹, Jong-Dae Lee¹, Si-Ok Ryu¹, Tae-Jin Lee^{†1}

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

요 약

고온 연료가스 정제를 위하여 ZnO-CuO 혼합탈황제를 제조하였으며, 탈황제들의 반응특성을 조사하였다. ZnO와 CuO의 혼합비율에 따른 황화반응 속도는 CuO의 함량이 증가할수록 빨라졌다. ZnO와 CuO 비율을 달리한 각 탈황제의 재생특성을 조사하기 위하여 TPO실험을 수행한 결과, 400 °C 이상에서 CuSO₄가 생성되고 700 °C 이상에서 CuSO₄가 열분해 됨을 알았다. 600 °C에서 재생된 탈황제는 CuSO₄에 의한 SO₂ slippage 현상이 관찰되었으나, 700 °C에서 재생할 경우에는 SO₂ slippage가 관찰되지 않았다. 이로써 ZnO와 CuO의 혼합으로 CuO는 ZnO의 휘발을 억제하고, ZnO는 CuO에 대한 SO₂ slippage를 최소화 시켰다.

ABSTRACT : ZnO-CuO mixed sorbents for desulfurization in hot gas cleaning process were prepared and investigation on their characteristics was performed in this study. The rate of sulfidation increased as the amount of copper oxide in the composite sorbent was raised. TPO experiments were carried out to investigate the characteristics of the regeneration of the sorbents with several different ratios of ZnO to CuO. Copper sulfate was formed at temperatures above 400 °C, while it was decomposed by pyrolysis above 700 °C. SO₂ slippage due to CuSO₄ was observed in the sorbent regenerated at temperatures above 600 °C. However, it was not observed when regenerated above 700 °C. It was confirmed in the ZnO-CuO mixed sorbent system that CuO suppressed the vaporization of ZnO on the one hand and ZnO minimized the SO₂ slippage due to CuO on the other hand.

Key Words : desulfurization, sorbent, ultra clean up

1. 서론

석탄 가스화로부터 생산되는 연료가스는 황 화합물의 정제 수준에 따라 화석연료의 활용 범위를 넓힐 수 있다. 연료가스 중의 H₂S 농도를 20ppm 이하로 제거할 경우 가스터어빈을 이용하여 전기를 생산하는 IGCC(Integrated gasification combined cycle)와 PFBC(Pressurized fluidized-bed combustion cycle) 시스템에 적용할 수 있으며, 초정밀 정제 수준인 1ppm 이하로 제거하면 MCFC(Molten carbonate fuel cell)와 SOFC(Solid oxide fuel cell)와 같은 연료전지의 연료가스로도 사용할 수 있다. 또한 H₂S를 60 ppb 이하로 정제할 경우 화학제품을 생산하기 위한 원료로도 사용가능하다[1-3].

Westmoreland와 Harrison[4]은 28가지의 원소에 대하여 400~12000℃ 범위에서 평형 탈황율을 계산하였다. 그 중 11가지 금속산화물들 Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu, W이 탈황제로 적용가능하다는 사실을 발견하였으며, 이들 중 중온 영역인 300~600℃에서는 Fe, Zn, Mo, Mn, V, Co, Cu, W과 같은 금속산화물들이 황화합물과 반응성이 있는 것으로 보고 되었다. 특히 산화아연은 탈황효율이 높아 나프타 분해공정의 탈황에 사용되고 있다. IGCC 고온건식 탈황제로 초기에는 산화아연을 사용하였으나, 열적 안정성을 높이기 위하여 복합 산화물에 대한 연구가 많이 이루어졌다[5-7]. 산화구리는 가열에 의한 탈황제의 열화과 회분누적에 따른 탈황효율이 낮지만, 낮은 온도에서도 탈황이 가능하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 산화아연과 산화구리를 혼합한 중·저온용 탈황제를 제조하여 아연계 탈황제의 소결과 휘발문제를 해결하고자 하였다. 또한 ZnO-CuO 혼합탈황제의 반응특성과 반응 전·후 물리화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 탈황제 제조 방법

ZnO(Aldrich Co. 99.0%)와 CuO(Duksan pure,

chemicals Co. Ltd. 95.0%)를 탈황제의 주원료로 사용하였으며, 지지체로 Al₂O₃(Aldrich chemical Co. 99.0%)를 사용하여 고체혼합법(Solid mixing method)으로 ZnO-CuO 혼합탈황제를 제조하였다. 미분말의 ZnO, CuO, Al₂O₃를 적당한 비율로 혼합하여 ball mill에서 12h 정도 혼합(Mixing)하였다. 유기결합제로 ethylene glycol(Duksan pure, chemicals Co. Ltd, 99.5%)을 적당량 넣어 반죽 후 Extrusion method로 성형한 후 120℃에서 12h 동안 건조하였다. 건조된 탈황제를 750℃에서 4h 동안 소성하고, 최종 입자 크기가 150~300µm로 체 분리하여 사용하였다. 탈황제들의 조성은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 반응성 실험

ZnO-CuO 혼합탈황제의 황화반응속도를 cahn balance를 이용하여 무게변화를 관찰하였다. 이 때 탈황제의 양은 50mg, 총 유량은 250ml/min으로 일정하게 고정하였다. 황화반응 실험은 고순도 질소로 반응온도(400℃)까지 purge 시킨 후 온도를 유지 시키며 반응가스(KRW 사의 air blown 가스화기에서 생성된 조성: H₂S 약1 vol%, CO 약19.0 vol%, CO₂ 약6.8 vol%, H₂ 약11.7 vol%, N₂ balance[8])를 흘리면서 무게 변화를 관찰하였다. 탈황제의 재생 반응 특성을 관찰하기 위하여 TPO 실험을 수행하였다. 황화된 탈황제를 재생가스가 흐르는 상태에서 반응 온도를 상온(24℃)에서 800℃까지 5℃/min으로 승온 시키면서 무게 변화를 관찰하였다. TPO 실험에 사용된 재생 가스는 5vol% O₂를 사용하였다.

2-3. 고정층 반응기를 이용한 반응성 실험

황화/재생에 사용한 반응실험 장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 크게 고정층 반응기, 유량조절기 그리고 가스분석기로 이루어져 있다. 고정층 반응기의 내경은 10mm인 석영관으로 제작하였으며, 반응 가스의 유량은 MFC(Mass flow controller, brooks)를 이용하여 유량을 조절하였다. 황화/재생 반응 시 가스의 조성은 반응성 실험에서 사용한 가스 조성과 같은 조성으로 실험을 수행하였다. 가스 분석은 황화합물을 ppbv단위까지 측정 가능한 PFPD(Plused

frame photometric detector, OI Co.)가 장착된 G.C. (Gas chromatograph, donam)를 이용하여 분석하였다. 이때 사용된 칼럼은 GS-GASPRO 모세관 칼럼을 이용하여 분석하였다.

반응온도 변화 실험은 KRW사의 air brown의 가스화조성(H_2S 약 10000ppm)에서 황화반응 온도를 300, 400, 500 $^{\circ}C$ 로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이때 공간 속도는 5000ml/g·h로 고정하였으며, 사용한 탈황제는 ZCA-2 탈황제이다. SO_2 slippage 실험은 최적 반응온도 조건(H_2S : 500 ppm, GHSV: 15000 ml/g·h)에서 재생 온도를 600, 700 $^{\circ}C$ 로 하여 황화/재생 실험을 수행하였다. 공간속도 변화 실험에서는 농도를 100 ppm으로 고정한 후 공간속도를 5000, 15000, 30000ml/g·h에서 각각 실험을 수행하였다. 농도변화 실험은 공간속도를 15000 ml/g·h로 고정하여 H_2S 의 농도를 100, 500, 1000 ppm으로 변화시키며 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 황화 반응에서 온도의 영향

ZCA 탈황제의 탈황 반응온도에 따른 영향을 알아보기 위하여 중온 영역(300~600 $^{\circ}C$)에서 반응온도를 300, 400, 500 $^{\circ}C$ 로 변화 시키며 황화반응을 수행하였다. 실험결과인 COS, H_2S 파과곡선은 Figs. 2, 3에 각각 나타내었다. 먼저 반응온도가 300 $^{\circ}C$ 일 경우 COS는 20 min, H_2S 는 40 min 이후부터 검출되기 시작하였다. 반응온도가 400 $^{\circ}C$ 에서는 COS, H_2S 검출시작 시간이 각각 120, 170 min 이었다. 이는 반응 온도가 300 $^{\circ}C$ 일 때보다 COS와 H_2S 가 100, 130 min 더 긴 시간동안 배출되지 않음으로 탈황능력이 향상된 것을 알 수 있었다. 또한 반응온도가 500 $^{\circ}C$ 에서는 400 $^{\circ}C$ 일 때와 거의 비슷한 시간에 H_2S 가 검출되었으나, COS 검출시간은 400 $^{\circ}C$ 에서 보다 20 분 더 빠른 100 분부터 검출되기 시작하였다. 일반적으로 아연계 탈황제는 700 $^{\circ}C$ 까지 반응온도가 증가할수록 탈황 능력이 증가한다. H_2S 검출 시간만 비교하면 반응온도가 증가할수록 탈황능력은 증가 하지만, 부반응에 의한 COS 검출 시간은 400 $^{\circ}C$ 일 때가 다른

온도에 비해 길었다. 이상으로 탈황제의 탈황능력과 부반응에 의한 COS 검출시간을 고려한다면 황화 반응온도는 400 $^{\circ}C$ 가 적합함을 알 수 있었다.

3-2. CuO와 ZnO 함량 비에 따른 반응특성

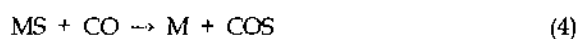
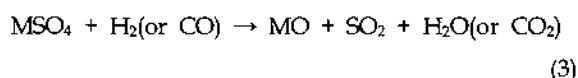
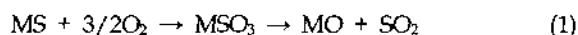
탈황제들의 cahn balance를 이용한 황화반응 속도실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 400 $^{\circ}C$ 에서 CA(CuO/ Al_2O_3 , 90:10 wt%) 탈황제는 10min 부근에서 환원에 의해 무게가 급격히 감소하다가 다시 무게가 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 처음 무게가 감소하는 것은 CuO의 환원에 의한 것이며, 다시 무게가 증가하는 것은 황화반응에 의해 환원된 Cu_2O 가 Cu_2S 로 전환되었기 때문이다. 그러나 전체적으로 황화반응에 의한 무게증가는 거의 없는 것으로 나타났다. ZCA-1(ZnO/CuO/ Al_2O_3 , 15:75:10 wt%) 탈황제는 CA 탈황제와 비슷한 경향을 나타낸다. 초반부의 환원에 의한 무게 감소 속도가 좀 더 느리고, 황화 반응에 의한 무게 증가는 CA 탈황제에 비해 조금 높아진 것을 관찰하였다. 이는 CuO가 Cu_2O 로 환원되는 동안 ZnO는 ZnS로 황화되어 무게가 증가하는 반응이 동시에 일어나기 때문인 것으로 판단된다. ZnO의 함량이 45wt% 이상부터는 환원에 의한 무게감소는 관찰되지 않았고 황화반응에 의한 무게증가가 꽤 많이 일어났다. 그러나 ZA 탈황제의 경우 황화 반응 속도가 상당히 느린 것을 알 수 있었다. 이것은 황화 반응속도를 증가시키는 CuO가 존재하지 않기 때문이다. 황화 반응속도가 빠른 ZCA-2와 ZCA-3가 황화반응 시 우수한 탈황제라 할 수 있다. Fig. 5는 황화반응 후 TPO (Temperature programmed oxidation) 실험을 수행한 결과이다. CA 탈황제는 400 $^{\circ}C$ 에서 무게 증가가 관찰되었다. 이것은 황화반응에서 생성된 CuS와 O_2 가 반응하여 $CuSO_4$ 가 생성되기 때문이다. 700 $^{\circ}C$ 에서는 무게 감소가 관찰되었는데, 이것은 생성된 $CuSO_4$ 가 열분해 되기 때문이다. 또한 ZCA-1 탈황제는 600 $^{\circ}C$ 부근에서 무게가 감소하다가 다시 증가한 후 700 $^{\circ}C$ 에서 무게가 다시 감소하였다. 이는 600 $^{\circ}C$ 부근에서는 ZnS가 ZnO로 재생되어 무게가 감소 한 것으로 판단되며, 다시 무게가 증가하는 것은 Cu_2S 가 O_2 와 반응하여 $CuSO_4$ 형태의 황산염이 형성되기 때문인 것으로 사료

된다. 그리고 700℃에서 재차 무게가 감소하는 것은 형성된 황산염이 열분해 되기 때문인 것으로 판단된다. CA 탈황제의 경우 800℃ 부근에서의 무게 값은 초기무게와 비슷한 수준으로 유지되는 것으로 보아 재생이 원활하게 되지 않는 것을 알 수 있었다. ZCA-2 탈황제는 ZCA-1 탈황제와 비교하여 온도변화에 따른 무게변화는 비슷한 경향을 나타내는데, 800℃ 부근에서 재생에 의한 무게감소는 ZCA-2 탈황제가 ZCA-1 탈황제 보다 많이 감소되었다. 이는 재생이 더 많이 되었다는 것을 의미한다. ZCA-3 탈황제는 ZCA-2와 온도 변화에 따른 무게변화가 거의 같은 경향을 나타낸다. 이상의 결과로부터 CuO와 ZnO를 각각 사용하였을 경우 CuO는 황화 반응속도를 빠르게 하고 낮은 온도에서 반응성이 우수하지만, 재생 시에 CuSO₄가 형성되고 재생이 어렵다는 단점이 있고, ZnO는 높은 반응성을 가지나 반응 온도가 높은 단점을 가진다. 그러나 CuO와 ZnO를 적절한 비(ZCA-2, ZCA-3)로 조합하여 탈황제를 제조할 경우 각각의 단점을 최소화 하고, 장점을 극대화하여 높은 탈황성능을 가진다는 것을 알 수 있었다.

3-3. 재생온도에 따른 SO₂ Slippage

600℃와 700℃에서 재생한 탈황제의 연속된 황화반응에서 SO₂ slippage를 관찰 하였다. 이 때 사용된 탈황제는 ZnO와 CuO의 함량비가 1:1 인 ZCA-2 탈황제이며, 그 결과를 Figs. 6, 7에 나타내었다.

일반적으로 재생은 (1)식과 같이 반응이 진행된다. 그러나 일부 황화(MS)된 금속은 재생되지 않거나 황산염(MSO₄)이 형성되기도 한다. 이렇게 되면 연속된 황화 반응 시 환원성 가스에 의해 (3)식과 같은 SO₂ slippage나 (4)식과 같이 부 반응이 발생할 수 있다.



600℃에서 재생 후 연속된 황화 실험에서 보면 처음부터 COS와 SO₂가 검출되었다(Fig. 6). COS는 반응시작부터 2ppm 정도 검출되었고, 반응시간이 경과됨에 따라 함께 증가하였다. SO₂는 반응 초에는 20ppm 정도로 높게 검출 되다가 점점 줄어 100min 이후부터는 검출 되지 않았다. 그러나 700℃ 재생 후 황화 반응 실험 결과에서는 70 min 까지 COS, SO₂가 전혀 관찰되지 않았으며(Fig. 7), 70 min 이후부터 약간의 COS가 검출되기 시작하였다. Cahn balance 실험 결과를 비추어 봤을 때 600℃부근에서 ZnS는 ZnO로 산화 되지만 Cu₂S는 오히려 황산염(CuSO₄)이 형성되는 것을 관찰 할 수 있었는데, 이러한 이유 때문에 600℃재생 후 연속된 황화반응에서 COS나 SO₂ slippage가 발생한 것으로 판단된다. 이런 결과로부터 탈황제의 재생온도는 SO₂ slippage와 부반응에 의한 COS 발생을 최소화 할 수 있는 700℃가 적합하다고 할 수 있다.

3-4. 반응 전/후 물성 분석

ZCA-2 탈황제의 반응 전·후 물성변화를 XRD, SEM, EDX, IR을 이용하여 관찰 하였다. XRD 분석 결과 황화/재생(600, 700℃) 반응 전·후에 ZnO와 CuO 상의 변화는 관찰 되지 않았다(Fig. 8). 700℃ 이상의 고온에서는 ZnO의 휘발이 일어나기 쉬운 것으로 알려져 있으나, 반응 전·후와 CuO의 상대적인 intensity의 변화가 별로 없는 것으로 보아 ZnO의 휘발이 거의 없는 것으로 생각된다. 반응 전·후 입자 크기의 변화를 알아보기 위하여 Scherrer equation[13]을 이용하여 구해 보았다. 그 결과 반응 전 탈황제에서 약 46nm이고 반응 후에는 42nm의 입자 크기를 나타내었다. CuO는 반응 전에 약 33nm 반응 후에는 약 28nm로 거의 변화가 없었다. 이것은 ZCA-2 탈황제의 경우, 700℃와 같은 고온에서도 소결이 거의 일어나지 않았다는 것을 의미한다. Fig. 9는 SEM을 이용하여 탈황제의 반응 전·후 표면을 분석한 것이다. 반응 전·후 탈황제 표면에 원소 아연의 이동(Migration)이나 소결(Sintering), 실금(Crack) 같은 물성 변화는 관찰 되지 않았다. 이것은 XRD의 분석 결과와도 부합된다. 위의 결과를 뒷받침하기 위

하여 EDX와 IR 분석을 수행하였다. EDX 분석결과 반응 전·후의 Zn 함량변화는 약 60%와 58%로 거의 비슷하였으며, Cu의 함량 변화도 27.9, 27.2 %로 거의 변화 없었다. IR 분석결과 반응전과 700℃ 재생 후의 탈황제는 1098 cm⁻¹의 위치에서 황산염이 관찰되지 않았지만, 600℃ 재생 후에는 황산염이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과는 ZCA-2탈황제가 소결과 휘발이 거의 일어나지 않는 우수한 물성을 가진 탈황제라는 것을 의미한다.

4. 결론

고온연료가스를 정제하기 위하여 탈황반응성이 우수한 ZnO와 CuO 혼합탈황제를 제조하여 반응특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ZnO와 CuO의 혼합으로 탈황온도를 400 ℃까지 낮출 수 있었다.
2. CuO 탈황제에서 나타나는 과도한 SO₂ slippage 현상은 ZnO가 혼합으로서 최소화 되었다.
3. 400 ℃의 탈황반응은 아연계 탈황제의 소결 및 휘발 현상을 방지할 수 있었다.

이상과 같이 ZnO와 CuO를 혼합으로 아연계 탈황제와 구리계 탈황제의 단점을 최소화시키고 장점을 최대화시켜 반응성이 우수한 중·온건식탈황제를 개발할 수 있었다.

감사

본 연구는 한국과학기술기획평가원의 국가지정 연구실 사업으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- [1] L. A. Ruth, Proceeding of Workshop on Clean Energy Utilization Technology Seoul Korea, 19(2001).
- [2] Federal Energy Technology Center, FETC, office of Fossil Energy, U.S. Department of Energy

(1999).

- [3] R. B. Slimane, O. M. Akpolat, and F. S. Lau, Experimental studies In Support of Ultra-Clean Gas Clean up Process Development, Eighteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference Proceeding (2001).
- [4] P. R. Westmoreland, and D. P. Harrison, Environmental Science & Technology, 10, 659 (1976).
- [5] A. Kobayashi, IHI Co. Report (1991).
- [6] S. J. Lew, A. F. Sarofim, and M. Flytzani-Stephanopoulos, Chem, Eng. Sci. 47(6), 1421 (1992).
- [7] R. P. Gupta, S. K. Gangwal, and S. C. Jain, Energy Fuels, 6, 21(1992).
- [8] R. P. Gupta, and S. K. Gangwal, Topical Report to DOE/METC (1992).
- [9] W. T. Kwon, N. K. Park, T. J. Lee, and C. K. Yi, Theories and Application of Chemical Engineering, 2(2), 2199(1996).
- [10] P. Scheer, Goett. Nachr., 2, 98(1918).

Table List

Table 1. Composition of sorbents

Sorbents	Composition(wt%)	
CA	CuO/Al ₂ O ₃	90 : 10
ZCA-1	ZnO/CuO/Al ₂ O ₃	15 : 75 : 10
ZCA-2	ZnO/CuO/Al ₂ O ₃	45 : 45 : 10
ZCA-3	ZnO/CuO/Al ₂ O ₃	75 : 15 : 10
ZA	ZnO/Al ₂ O ₃	90 : 10

Figure List

- Fig. 1. Schematic diagram of micro-reactor.
 Fig. 2. COS breakthrough curve of ZCA sorbent (Reaction temperature : 300, 400, 500℃).
 Fig. 3. H₂S breakthrough curve of ZCA sorbent (Reaction temperature : 300, 400, 500℃).
 Fig. 4. Sulfidation rate of various sorbents(ZA, ZCA-1, 2, 3, CA) at 400℃.

Fig. 5. Generation of various sorbents by TPO(ZA, ZCA-1,2,3, CA).

Fig. 6. Breakthrough curve of COS, SO₂ for 2-cycle sulfidation by slippage after regeneration at 600°C.

Fig. 7. Breakthrough curve of COS for 5-cycle

sulfidation after regeneration at 700°C.

Fig. 8. XRD patterns of ZCA-2 sorbents.

Fig. 9. SEM photography of ZCA-2 sorbent : (a) fresh, (b) reacted and regenerated at 700, (c) reacted and regenerated at 600°C.

Fig. 10. SO₂ group of the sorbents by FT-IR analysis.

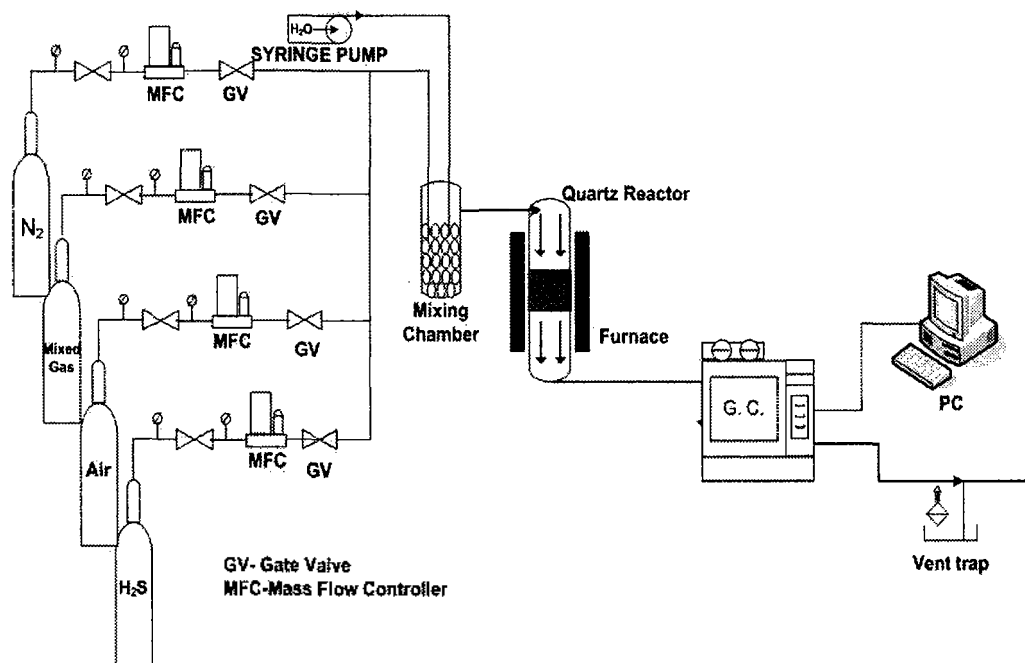


Fig. 1. Schematic diagram of micro-reactor.

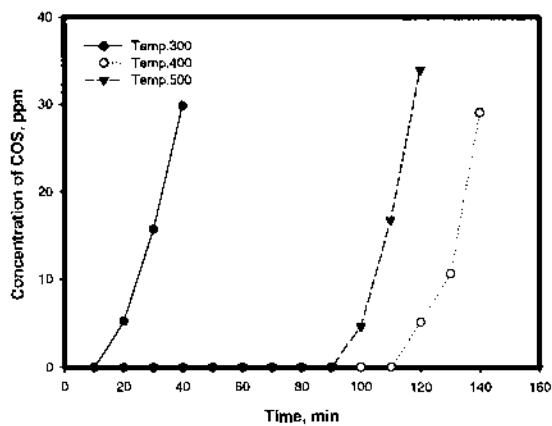


Fig. 2. COS breakthrough curve of ZCA sorbent (Reaction temperature : 300, 400, 500°C).

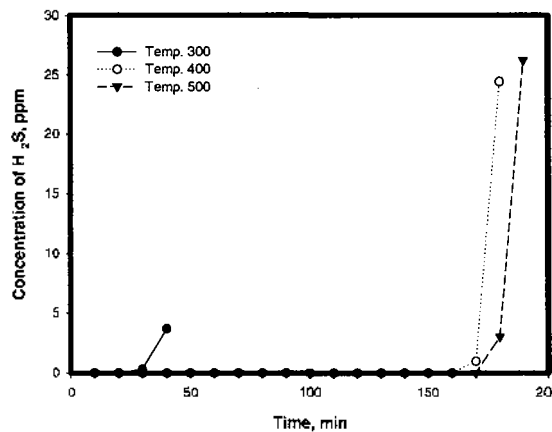


Fig. 3. H₂S breakthrough curve of ZCA sorbent (Reaction temperature : 300, 400, 500°C).

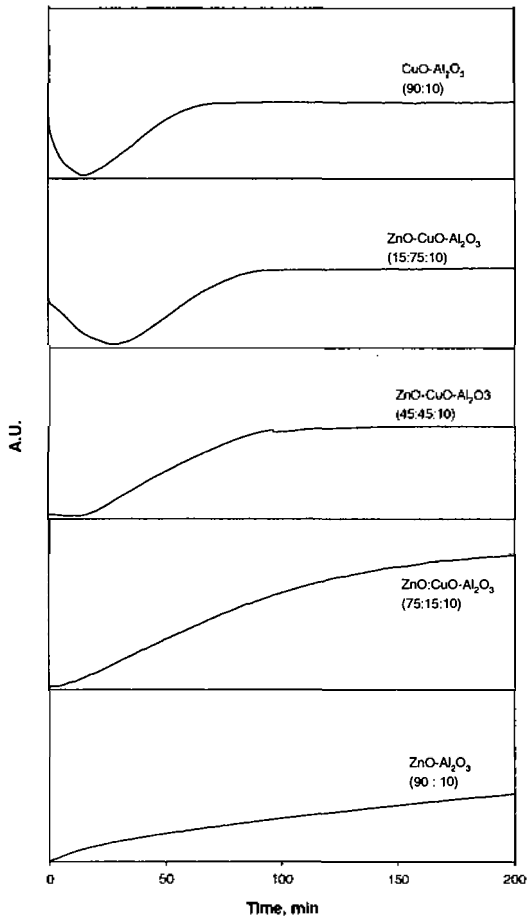


Fig. 4. Sulfidation rates of various Sorbents(ZA, ZCA-1, 2, 3, CA) at 400°C.

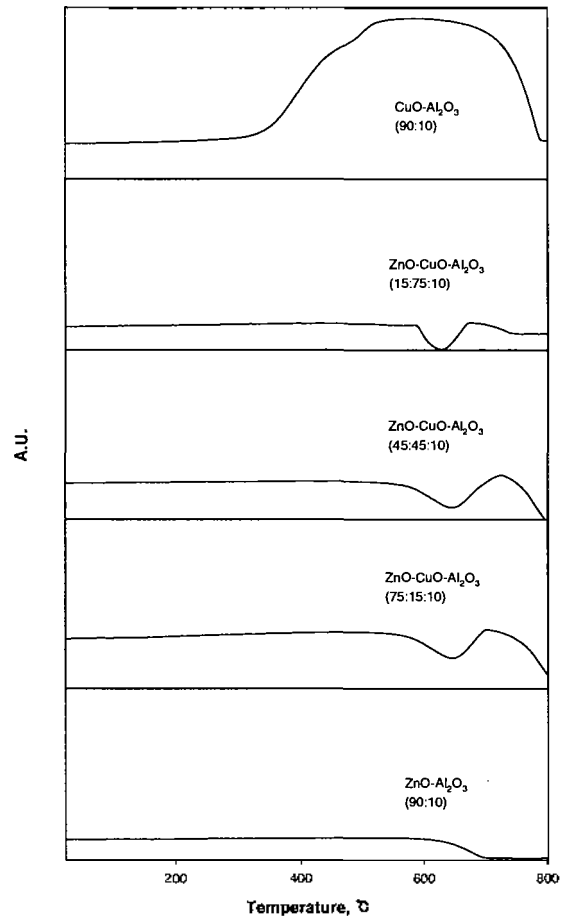


Fig. 5. Generation of various Sorbents by TPO (ZA, ZCA-1, 2, 3, CA).

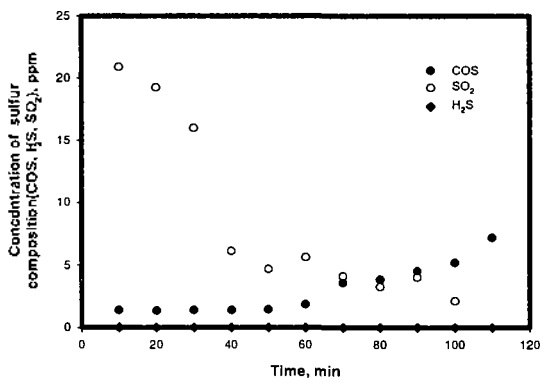


Fig. 6. Breakthrough curve of COS, SO₂ for 2-cycle sulfidation by slippage after regeneration at 600°C.

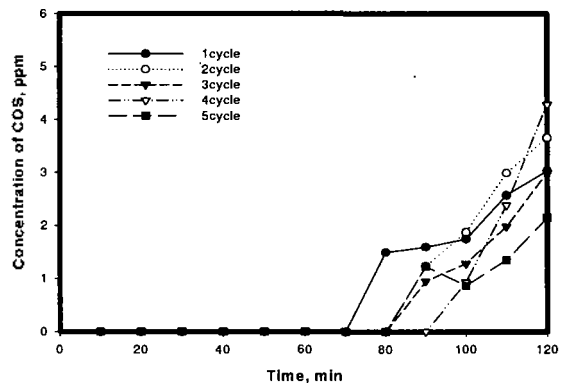


Fig. 7. Breakthrough curve of COS for 5-cycle sulfidation after regeneration at 700°C.

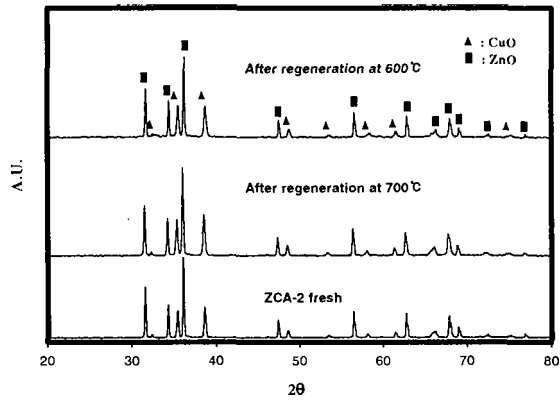


Fig. 8. XRD patterns of ZCA-2 sorbents.

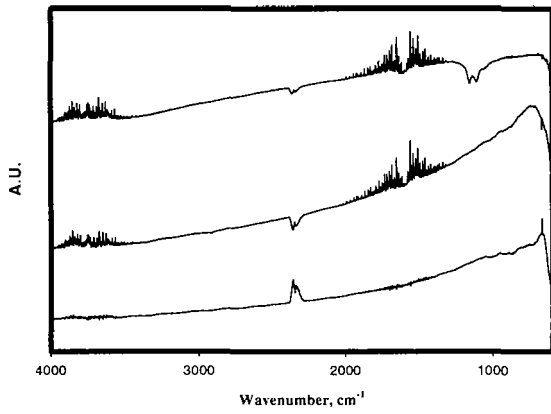
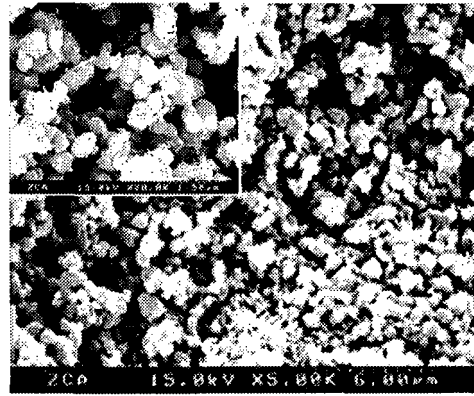
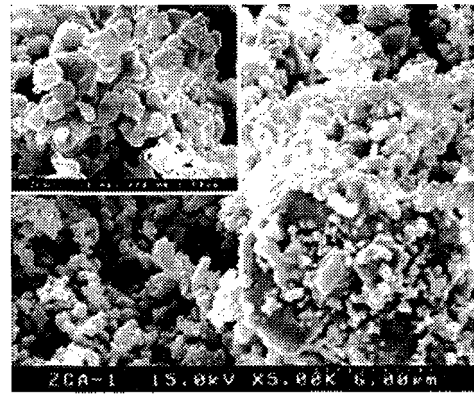


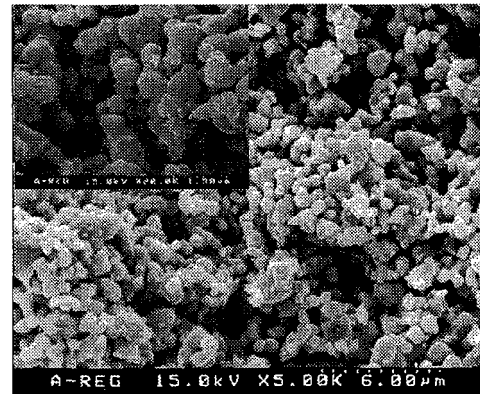
Fig. 10. SO₂ group of ZCA-2 sorbent by FT-IR analysis.



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. SEM photography of ZCA-2 sorbent : (a) fresh, (b) reacted and regenerated at 700, (c) reacted and regenerated at 600 °C.