

Zinc Titanate를 이용한 고온건식 탈황반응연구

강석환 · 이영우 · 강 용¹ · 한근희* · 이창근* · 진경태*

충남대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

(1997년 1월 20일 접수, 1997년 6월 26일 채택)

A Study of Desulfurization Reaction using Zinc Titanate at High-Temperature

Suk Hwan Kang, Young Woo Rhee, Yong Kang¹, Keun-Hee Han*, Chang-Kun Lee* and Gyoung-Tae Jin*

Dept. of Chem. Eng., Chungnam Nat'l Univ.

*Energy & Environmental Research Dept., KIER

(Received 20 January 1997; accepted 26 June 1997)

요 약

ZnO와 TiO₂로 구성된 고온건식 탈황제의 환원, 황화 및 재생반응 특성을 열천칭 반응기에서 수행하였다. TiO₂가 추가된 아연계 탈황제는 ZnO의 환원과 Zn으로의 휘발이 감소하였으며, 탈황제의 사용 온도를 증가시켜 주었다. 650-750 °C의 온도 범위에서 황화반응의 전환율은 온도에 무관하였지만, 재생반응의 전환율은 비교적 온도의 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 전체적인 반응속도가 물질전달과 표면확산저항에 의해 좌우되는 미반응핵모델을 사용하여 H₂S와 실린더형 탈황제의 반응을 해석하였다. 물질전달계수와 유효확산도의 온도 의존성을 실험결과로부터 얻을 수 있었다.

Abstract—The reduction, sulfidation and regeneration characteristics of high temperature desulfurization sorbents composed of zinc oxide and titanium oxides have been studied in a TGA reactor. The addition of titanium oxides significantly reduced zinc oxide reduction and subsequent volatilization of metallic zinc and increased the maximum sorbent operating temperature. In the temperature range of primary interest(650-750 °C) the conversion for the sulfidation reaction was independent of reaction temperatures, while the conversion for regeneration was a relatively weak function of reaction temperature. Also, the reaction between H₂S and a single cylindrical pellet of zinc titanate sorbent was described by a special case of the unreacted core model in which the global reaction rate is controlled by mass transfer and product layer diffusion resistances. The temperature dependence of the mass transfer coefficient and the effective diffusivity could be calculated from experimental data.

Key words: Desulfurization Sorbent, Zinc Titanate, IGCC, TGA

1. 서 론

석탄 가스화 복합 발전 시스템(IGCC)은 종래의 미분탄 화력발전을 대체할 수 있는 신 기술로 열효율, 환경 및 경제성 측면에서 유리하여 최근 미국, 일본 및 유럽을 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있다. 이 공정은 크게 석탄 가스화로, 가스 정제 및 발전 부분으로 구성되어 있는데 탈황공정은 가스 정제 부분에 속하는 것으로 가스화로부터 생성되어 나오는 석탄 가스 중의 H₂S 및 COS를 제거하여 발전 부분에서의 부식 문제 및 공해 문제를 해결하는 매우 중요한 단위 공정이다[1]. 특히 H₂S는 연료의 열효율을 저하시키고 주된 환경오염 물질 중의 하나로서 매우 유독하고 부식성이 강하므로 이를 제거하기 위하여 많은 탈황공정들이 연구되고 있다. H₂S를 제거하기 위한 저온습식(cold scrubbing)기술[2]이 상용화되어 있지만 가스를 상온까지 냉각시켜야 하므로 열효율 면에서 바람직하지 못하다. 따라서 이의 대안으로 순수 금속 산화물이나 첨가제를 가한 금속 산

화물 또는 복합 금속 산화물 탈황제를 이용한 고온에서의 건식탈황 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고온건식 탈황법은 황화수소의 제거능이 우수하고, 연료의 열효율 및 경제적 측면에서 상당히 바람직한 것으로 보고되고 있다[3, 4].

고온건식 탈황공정에 적용되는 탈황제로는 크게 고형탈황제와 용융탈황제로 구분할 수 있다. 용융탈황제의 경우 재생 공정이 비교적 간단하고 염소 화합물도 제거할 수 있으나, 탈황제의 부식성이 심하여 특수한 장치 재료가 필요하고 탈황제 취급에 어려움이 많으며 처리 용량이 한정된다는 단점이 있다. 고형탈황제에는 칼슘계, 철계, 동계, 아연계 등이 있으며 비교적 가격이 저렴하고 탈황능력이 우수한 장점이 있으나 재생 능력이 낮은 단점을 가지고 있다.

고형탈황제들의 단점을 보완하기 위하여 zinc ferrite(ZnFe₂O₄)와 zinc titanate(Zn₂TiO₄) 등의 복합 금속 산화물이 개발되어 연구되고 있다. Fe₂O₃과 ZnO의 혼합물인 zinc ferrite는 탈황능력이 높고 고온에서 ZnO보다 Zn의 휘발이 적어 1980년대부터 미국과 일본 등 여러

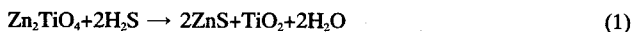
나라에서 연구되었지만, H_2S 와 반응하기 전에 $H_2(H_2O, CO \text{ 등})$ 와의 환원 반응을 시켜야 하고, 탈황제의 마모 저항이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 최근 개발된 탈황제 중 ZnO 와 TiO_2 의 혼합물인 zinc titanate는 zinc ferrite 보다 탈황률은 떨어지지만, H_2S 와 직접 반응하기 때문에 환원 가스인 $H_2(CO)$ 의 손실이 적고, 마모 저항과 재생성이 뛰어나기 때문에 특히 유동층의 고온탈황에 적합하다고 보고되어 있다[5].

본 연구에서는 zinc titanate의 환원, 탈황 및 재생 반응을 관찰하였고, 활성화 에너지를 구하여 반응성을 다른 탈황제들과 비교하였다. 또한 zinc titanate와 H_2S 의 기-고반응을 미반응 핵 모델에 적용하여 반응시간에 따른 화학반응, 물질전달 및 기공확산저항 등의 의존성을 TGA를 이용하여 조사하였다.

2. 이론적 고찰

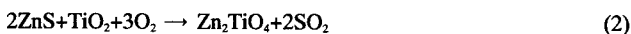
2-1. 화학적 반응 기구

Zinc titanate 탈황제는 ZnO 와 TiO_2 분말을 고온에서 소결하면 zinc titanate의 비에 따라서 $ZnTiO_3$ (zinc meta-titanate), $Zn_2Ti_3O_8$ (zinc sesquioxide-titanate), 그리고 Zn_2TiO_4 (zinc ortho-titanate) 등의 세 가지 종류의 결정 구조로 합성된다[6]. 세 가지 zinc titanate 중에서 zinc/titanium의 비가 높은 Zn_2TiO_4 가 황수용능력이 가장 높다. Zn_2TiO_4 의 경우 황화 반응이 일어나는 총괄 반응식은 다음과 같다.



탈황반응이 일어나는 동안에 부반응으로는 수소와 일산화탄소에 의해서 zinc titanate의 환원이 일어나 금속 아연이 생성되며, 반응이 더 진행되어 증발에 의한 아연의 손실이 일어난다[7].

형성된 sulfide의 재생 반응은 질소 등으로 희석된 공기를 사용하여 수증기가 없는 조건에서 재생 반응을 수행하면 아래와 같은 반응이 진행된다.



재생 반응을 충분하게 높은 온도에서 수행하지 않으면 불완전한 재생이 일어나고, ZnS 의 산화에 의해서 식 (3)과 같이 sulfation반응이 일어난다. 또한 약 650 °C 이하의 반응온도에서, 또는 O_2 및 SO_2 농도가 높을 경우 식 (5)의 반응이 잘 일어난다.



Sulfate는 세공내에서 sulfide보다 많은 부피를 차지하고 있으므로 이의 형성은 탈황제 입자 내부의 응력을 증가시킨다. Zinc sulfate는 600 °C에서 740 °C의 온도 범위에서 열분해되는 것으로 알려져 있다[8,9]. 분해 온도는 SO_2 와 O_2 의 농도가 낮을 경우에 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 재생 반응이 종결되는 시점에서 sulfate가 분해되도록 충분히 높은 온도를 유지시켜 주어야 한다.

2-2. 탈황반응의 모델링



단일 입자의 기-고 반응 형태는 식 (6)과 같이 표현할 수 있으며, 탈황제를 이용한 탈황반응은 미반응 핵 모델로 묘사될 수 있다. 이 모델에서는 반응 고체와 생성물 사이의 경계면에서 반응이 일어난다고 가정하였고, 이 모델은 기공이 적은 고체 또는 내부확산속도 및

외부물질전달속도에 비하여 화학반응속도가 빠른 기공을 가진 고체에서의 반응기구 해석에 유용하다. 반응이 진행됨에 따라 반응이 일어나는 경계면은 입자의 외부로부터 내부로 이동한다[10].

실린더형의 입자에 대해 다음과 같이 가정하였다. (a) 반응은 등온 반응이고, (b) 입자의 크기는 일정하며, (c) 유효 분산도(effective diffusivity)는 상수이고, (d) 가스상의 물질수지식에서 시간에 따른 농도항은 무시할 수 있다(즉, $\partial C_A / \partial t = 0$). 생성물 층에서 가스 반응물 A에 대한 물질전달식과 경계 조건 등을 나타내면 식 (7) 및 (8)과 같다.

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{r dC_A}{dr} \right) = 0 \quad \text{at } r_c < r < R \quad (7)$$

$$D_e \frac{dC_A}{dr} = k_{SO} C_{AS} \quad \text{at } r = r_c$$

$$D_e \frac{dC_A}{dr} = k_{mA} (C_{AO} - C_{AS}) \quad \text{at } r = R \quad (8)$$

또한 고체상의 물질 수지는 식 (9)와 같다.

$$\frac{dr_c}{dt} = bk_{SO} C_{AO} \quad (9)$$

식 (7)-(9)를 이용하여 전체적인 등온 반응속도를 위한 시간(t)과 전환율(X) 사이의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다[10].

$$t = \alpha \{x + (1-x) \ln(1-x)\} + \beta x + \gamma \{1 - (1-x)^2\} \quad (10)$$

$$\text{여기서 } \alpha = \frac{C_{SO} R^2}{4bC_{AO} D_e}, \beta = \frac{C_{SO} R}{2bC_{AO} k_{mA}}, \gamma = \frac{C_{SO} R}{bk_{AO}}$$

R은 실린더 모양의 입자 반지름, b는 고체상 반응물의 양론적 상수, C_{AO} 는 기체 반응물의 농도, C_{SO} 는 입자 농도, D_e 는 반응 가스의 유효확산계수, k_{mA} 는 물질전달계수이다.

식 (10)에서 k는 반응속도 상수이며 온도만의 함수로 표현된다. 위 모델에서 등온 반응을 가정하였으므로 k는 각각의 반응에서 상수이며, 따라서 전체적인 속도는 물질전달계수(k_{mA}) 및 유효확산계수(D_e)에 의해 결정된다. R, C_{AO} , b, C_{SO} 는 상수이므로 실험자료로부터 D_e 와 k_{mA} 를 계산할 수 있다.

Tamhankar 등[11]은 산화철(Fe_2O_3)의 실험에서 $D_e = 0.24 \exp(-4,300/RT)$, Focht 등[12]은 zinc ferrite에 관한 실험에서 $D_e = 225 \exp(-4,540/RT)$ 임을 보고한 바 있다.

3. 실험

3-1. 시료

Zinc titanate탈황제는 영남대에서 ZnO 와 TiO_2 를 합성하여 제조한 것으로 ZnO 와 TiO_2 의 혼합물비는 1.5이다. ZnO 와 TiO_2 를 100 μm 이하의 미분말로 분쇄한 다음 전체 시료량에 대하여 2 wt%의 벤트나이트를 첨가하여 성형압축기에 넣어 실린더형 입자를 만들었다. 이렇게 만들어진 입자를 800 °C에서 2시간 동안 소성시켰다[5]. 입자 크기에 대한 영향을 최소화하기 위하여 88-150 μm 크기의 입자로 분쇄하여 사용하였고, 모델링 실험에서는 직경 2mm의 실린더형 zinc titanate 입자를 사용하였다.

3-2. 실험장치

반응 기체를 최대 1 l/min까지 흘려 보낼 수 있는 수평형 TGA(Dupont TGA-951)를 사용하였다. 반응기는 직경 23 mm의 수정관이고, 부식 기체에 의한 무게 센서부위의 오염을 방지하기 위해 센서 뒤쪽에서 질소 가스를 흘려 보냈다. 이 장치의 무게 측정 한계 범위는 2

μg 이며 시료와 시료 접시를 합해 500 mg까지 무게 측정이 가능하다. TGA 반응기의 제어 및 측정치의 저장은 Dupont 9900 열분석기에 의해 이루어진다. 이 열분석기에 의해 TGA 열 천칭 가열로를 0.5-100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위의 속도로 가열할 수 있으며, 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 노내 온도를 변화시킬 수 있다. 또한 컴퓨터에 저장된 결과를 시간, 온도, 무게 감량, 감량 속도 등으로 도시할 수 있다. 반응의 불활성 분위기를 질소 가스를 사용하였으며, 가스내의 미량 산소나 수분에 의한 반응 오차를 줄이기 위하여 유량계 유입 이전에 산소, 수분 제거 필터인 Oxisorb(Supelco사 제품)를 설치하였다[13]. 실험용 가스는 한국표준연구원에서 주문 생산된 것으로 H_2 의 경우 12.9%(N_2 balance) 및 H_2S 의 경우 5.47%(N_2 balance)였다.

3-3. 실험방법

탈황제의 환원 및 황화반응온도를 알아보기 위하여 처음부터 H_2 와 H_2S 가스를 넣어 주면서 탈황제의 반응상태를 관찰하였다. 10 mg정도의 시료를 TGA에 장착한 후 H_2 와 H_2S 가스를 각각 유입시키면서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 상승시켰다. 이 결과를 토대로 황화반응의 온도를 600-750 $^{\circ}\text{C}$ 로 정하여 반응온도에 따른 영향을 관찰하였다.

또한 탈황제의 황 흡수량과 O_2 에 의한 재생성을 관찰하기 위해 황화→재생→황화반응의 1.5 cycle 반응을 수행하였다. 위의 등온황화실험 후 반응이 완결되면 H_2S 대신 공기를 주입시켜 탈황제를 재생시켰다.

Table 1에 본 실험에서 사용된 반응 가스의 조성을 나타내었다. 유입가스는 반응이 유속에 영향을 받지 않는 범위내에서 반응하는데 충분한 양이 되도록 하였다[14-16].

모델 실험 역시 TGA에서 수행하였으며, 탈황제를 TGA의 시료 접시에 장착한 후 반응기의 온도가 설정 온도에 도달하고 질량 변화가 없을 때 H_2S 의 조성이 1.82%가 되도록 질소와 혼합하여 150 ml/min의 유속으로 투입하였다. 반응온도는 앞의 실험에서 사용된 600 $^{\circ}\text{C}$ 와 700 $^{\circ}\text{C}$ 이외에도 500 $^{\circ}\text{C}$ 를 추가하여 실험하였다. 각각의 온도에서 등온황화반응 실험을 하였는데, 이는 등온 실험의 경우 온도만의 함수인 반응속도 상수(k)가 일정하게 되어 전체 반응속도를 물질 전달계수(k_m)와 유효확산계수(D)로 나타낼 수 있기 때문이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 화학적 반응

Fig. 1에 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 황화반응에 대한 유속 영향 실험결과를 나타내었다. 약 130 ml/min 이상의 유속에서 반응속도에 대한 영향이 없는 것으로 관찰되어 본 연구에서는 유속을 150 ml/min로 결정하였다.

환원 반응의 경우 H_2 를 처음부터 넣어 주면서 온도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시켰다. 그 결과 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 zinc titanate 중의 ZnO 가 환원되기 시작하였다. 이와 동일 실험조건에서

Table 1. Experimental conditions for zinc titanate sorbents with TGA

	Reduction	Sulfidation	Regeneration
Temperature($^{\circ}\text{C}$)		600-750 $^{\circ}\text{C}$	600-750 $^{\circ}\text{C}$
Pressure	1 atm	1 atm	1 atm
Flow rate(ml/min)	100	150	70
Gas composition(vol.%)			
H_2	6.45		
H_2S		1.82	
O_2			5.7
N_2	Balance	Balance	Balance

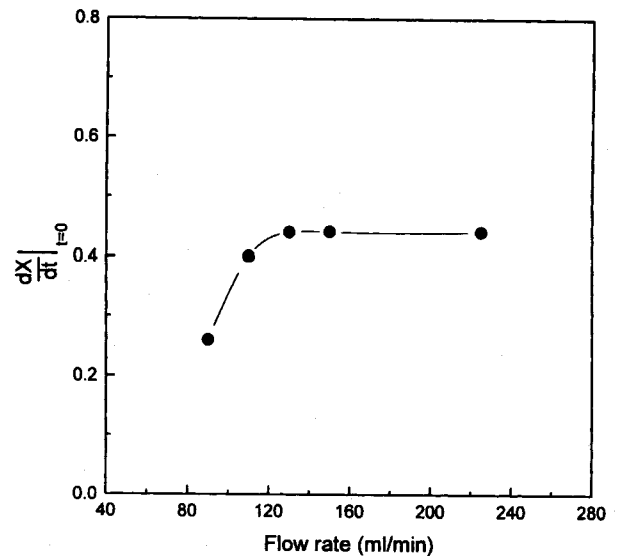


Fig. 1. Effect of flow rate on the reaction rate.

순수 ZnO 가 550 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 환원되어 아연이 증발하는 것과 비교해 볼 때 zinc titanate 중의 TiO_2 가 ZnO 의 환원을 억제함을 알 수 있으며, 따라서 600 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온 탈황에 zinc titanate가 적합한 탈황제임을 알 수 있다.

Zinc titanate의 황화반응은 복잡한 단계로 반응하는 철계탈황제와 비교해 볼 때 반응이 일단계로 진행되기 때문에 쉽게 계산되어진다. Zinc titanate의 황화반응은 Ti와 상관없이 Zn에 의해서만 반응이 일어나므로 식 (11)과 같이 표현될 수 있다.



식 (11)에 의해 zinc titanate가 황화합물로 반응하는 전환율을 식 (12)와 같이 정의하였다.

$$X_s = \frac{(W/W_o)_{\text{initial}} - (W/W_o)}{(W/W_o)_{\text{initial}} - (W/W_o)_{\text{final}}} \quad (12)$$

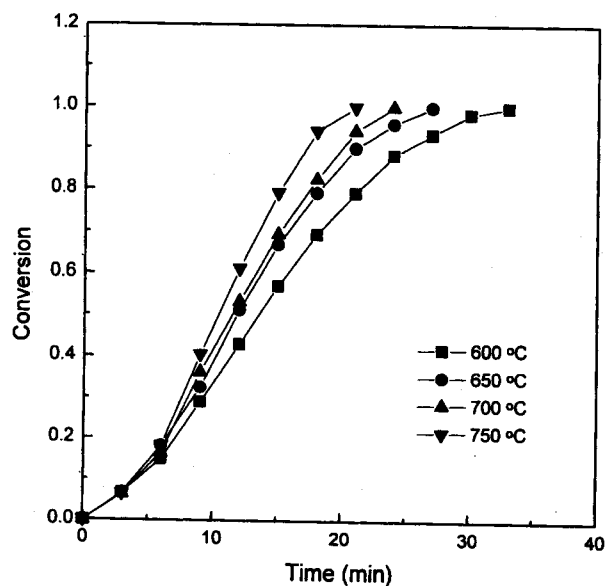


Fig. 2. Comparison of conversion during the sulfidation reaction of zinc titanate sorbent.

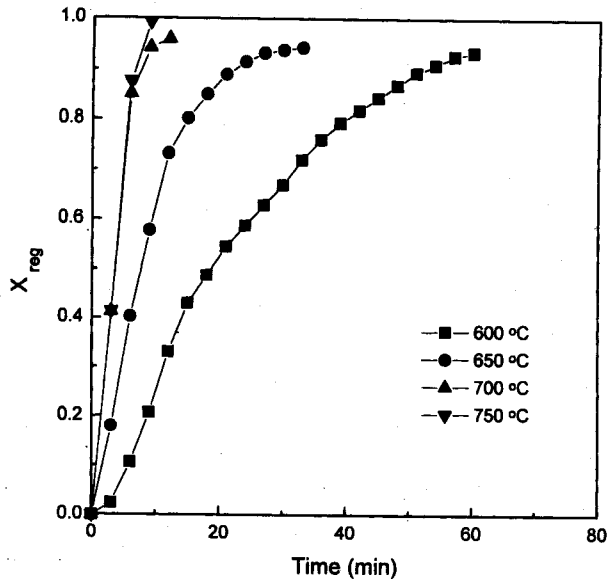


Fig. 3. Comparison of regeneration modules of zinc titanate sorbent.

W/W_o 는 황화반응 중의 무게비이고, $(W/W_o)_{initial}$ 은 황화반응전의 무게비, $(W/W_o)_{final}$ 은 황화반응후의 최종무게비이다. 식 (12)에 의해 계산된 zinc titanate의 온도에 따른 전환율을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응시간의 경과에 따라 온도가 높을수록 탈황 전환율이 증가하였다. 그러나 최종 전환율은 온도에 상관없이 거의 같은 값을 나타냈다. 이는 온도에 따라 최종 질량변화가 심한 철계탈황제 보다 zinc titanate가 온도의 영향을 적게 받는다는 Woods 등[17]의 결과와 비슷하였다.

식 (2)의 재생반응을 아래와 같이 재생률로 표현하였다.

$$X_{reg} = \frac{(W/W_o)_{initial} - (W/W_o)}{(W/W_o)_{initial} - (W/W_o)_{final}} \quad (13)$$

W/W_o 는 재생반응 중의 무게비이고, $(W/W_o)_{initial}$ 은 재생반응전의 무게비, $(W/W_o)_{final}$ 은 재생반응후의 최종무게비이다. 식 (13)을 이용하여 온도의 변화에 따른 재생률을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 재생온도의 증가에 따라 재생률이 뚜렷이 증가하였으며 700 °C와 750 °C의 경우 최종 재생률에 약간의 차이가 있을 뿐 거의 같은 재생률 증가 형태를 나타냈다. 또한 600 °C의 경우 재생률 증가는 상대적으로 매우 완만하였는데 이는 600 °C에서의 재생반응이 느리게 진행된다는 하나의 반증으로 볼 수 있다. 750 °C에서의 최종 재생률은 0.99로 다른 반응온도의 경우보다 높았다.

탈황 및 재생반응에서 반복 사용에 따른 zinc titanate 탈황제 성능을 조사하기 위해 수행한 1.5 cycle반응 결과를 600 °C에 대해 대표적으로 Fig. 4에 나타내었다. 탈황 또는 재생반응이 끝난 후에는 10분 동안 N_2 로 반응기를 purge시켰다. 좀더 정량적으로 반응온도의 영향을 고찰하기 위해 각 반응온도별로 황화반응과 재생반응이 완전히 종결되는데 소요되는 시간을 Table 2에 나타내었다. 600 °C와 650 °C에서의 처음 황화반응은 30분 정도에서 종결되었고, 두 번째의 황화반응은 27분과 24분으로 650 °C의 반응이 600 °C의 반응보다 빠르게 진행되었다. 그리고 700 °C와 750 °C의 경우에는 약 20분 후 처음의 황화반응이 종결되었고, 두 번째 황화반응은 15분 후에 종결되었다. 또한 재생반응은 반응온도가 증가함에 따라 빠르게 진행되는 것으로 나타났는데 이는 Gupta와 Gangwal[18]의 결과와 유사하다.

4-2. 활성화 에너지

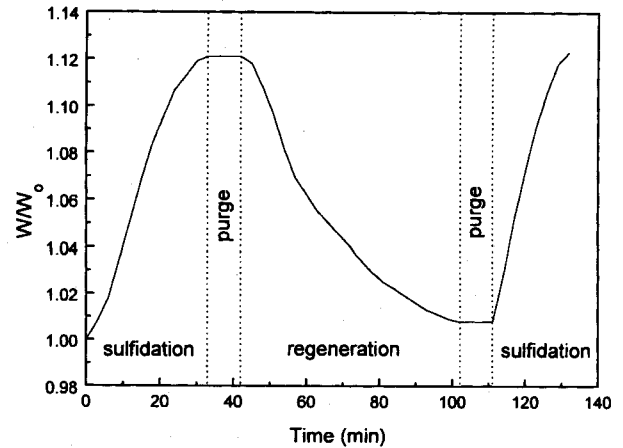


Fig. 4. TGA reactivity profiles of zinc titanate sorbent for 1.5 cycle at 600 °C.

Table 2. Reaction times to complete sulfidation and regeneration reactions

Temperature	Range First sulfidation (min)	Regeneration (min)	Second sulfidation (min)
600 °C	33	60	27
650 °C	30	36	24
700 °C	18	12	15
750 °C	21	9	15

Zinc titanate와 H_2S 의 반응은 기 · 고반응으로서 여러 가지 속도식으로 표현될 수 있으나, 간단한 n차 반응으로 가정하여 다음과 같은 반응속도식으로 표현하였다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n \quad (14)$$

반응속도상수(k)의 온도 의존성은 Arrhenius식으로 아래와 같이 표현된다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (15)$$

식 (14)와 (15)에서 식 (16)이 얻어지며, 식 (16)과 TGA 열중량 곡선으로부터 구한 반응속도치를 이용하여 반응의 특성치를 얻을 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = A(1 - X)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (16)$$

여기서는 비등온법 중 이 등[19]이 사용한 미분해석법을 이용하여 활성화에너지를 구하였다. 이 방법은 열중량 곡선에서 최대의 반응 속도를 가지는 점의 온도를 T_m 이라 하고, 이것을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법이다. 식 (14)를 t에 대하여 미분하면 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{d\left(\frac{dX}{dt}\right)}{dt} = A(1 - X)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{dT}{dt} \frac{E}{RT^2} - \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) nA(1 - X)^{n-1} \frac{dX}{dt} \quad (17)$$

최대 속도가 발생하는 점에서 식 (17)은 0의 값을 가지므로 가열속도(dT/dt)를 δ 라 하고, 식 (16)을 대입하면 식 (18)과 같이 정리된다.

여기서 가열속도(dT/dt)는 TGA에서의 실험결과로부터 얻을 수 있다.

$$\frac{E\delta}{RT_m^2} = nA(1-X)^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (18)$$

반응이 1차반응에 가까울 경우 식 (18)에서 활성화에너지는 식 (19)와 같이 구해진다.

$$\ln\left(\frac{\delta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (19)$$

식 (19)에 의하여 plot한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 빈도인자(A)는 0.207 min^{-1} 로 계산되었고, 활성화에너지(E)는 문헌에 보고된 다른 탈황제들의 활성화에너지와 함께 Table 3에 나타내었다[20].

황화반응에서 zinc titanate의 활성화에너지는 $15,290 \text{ cal/mol}$ 이었고, 다른 탈황제들과 비교해 볼 때 활성화에너지가 크므로 반응성은 떨어짐을 알 수 있었다. 그리고 반응속도 상수와 활성화에너지의 상관 관계식을 식 (20)에 나타내었다.

$$k = 0.207 \times e^{-15,290/RT}, \text{ min}^{-1} \quad (20)$$

4-3. Modeling

비촉매, 기-고 반응의 전체적인 반응속도를 결정하기 위해서는 다음과 같이 7단계로 반응의 진행과정을 설명할 수 있다[10].

- ㉑ 가스상(bulk 상태)으로부터 반응입자의 외부 표면까지 반응 가스의 물질전달
- ㉒ 고체입자의 기공을 통과해서 반응면까지 반응가스의 확산

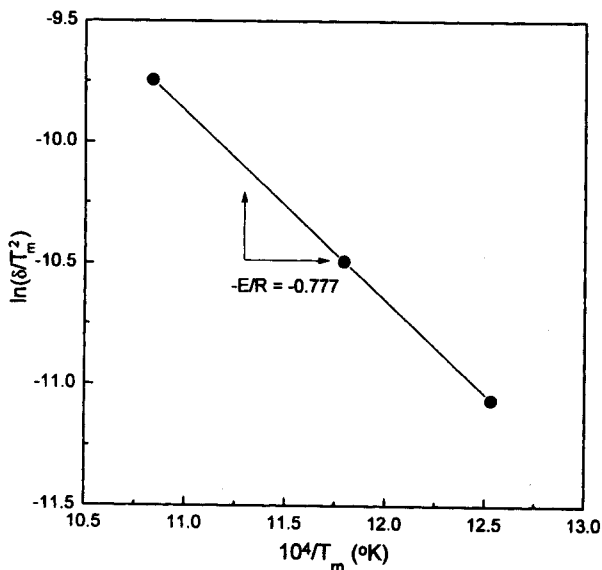


Fig. 5. Temperature dependence of the heating rate.

Table 3. Activation energy for high-temperature desulfurization reactions

Reaction	Activation energy, cal/mol
$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{ZnS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$	15,290
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$	7,240[20]
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$	5,160[20]
$\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{V}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	8,834[20]
$\text{MnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MnS} + \text{H}_2\text{O}$	5,690[20]

- ㉓ 고체표면에 반응물의 흡착
- ㉔ 가스와 고체반응물사이의 화학반응
- ㉕ 고체표면으로부터 반응가스의 탈착
- ㉖ 고체입자의 기공을 통해서 입자의외표면까지 가스생성물의 확산
- ㉗ 입자의 표면으로부터 bulk 가스상까지의 물질전달

일반적으로 ㉓, ㉔, ㉕ 등은 n차의 반응식으로 함께 표현한다. 7단계의 진행과정에는 외부 물질전달저항, 내부 확산저항, 화학반응저항의 세 가지 저항이 존재한다. 이와같은 저항들을 포함한 기-고 반응계를 묘사하기 위해서 미반응핵모델을 적용하였다.

등은 실험을 하였고 때문에 온도만의 함수인 반응속도 상수(k)는 일정하며, 따라서 전체적인 속도는 물질전달계수(k_m)와 유효확산계수(D)로 나타낼 수 있다. 물질전달계수(k_m)와 유효확산계수(D)를 구하는 방법이 같으므로 여기서는 물질전달계수(k_m)를 구하는 방법만을 묘사하였다. 식 (10)의 α, β, γ 등은 전체시간(t)과 전환율(x) 사이의 방정식을 이용하여 계산할 수 있다. 식 (10)의 세 항을 각각의 시간의 함수로 식 (21)과 같이 표현하였다.

$$t = F_1 + F_2 + F_3 \quad (21)$$

$$\text{여기서 } F_1 = \alpha \{x + (1-x) \ln(1-x)\}, \quad F_2 = \beta x,$$

$$F_3 = \gamma [1 - (1-x)^{1/2}]$$

F_1 은 확산이 일어나는 시간이고, F_2 는 물질전달이 일어나는 시간이며, F_3 는 화학반응이 일어나는 시간이다. Fig. 6은 전체적인 반응시간 중 물질전달에 의한 시간을 표현하기 위하여 전환율과 β 를 이용하여 plot한 결과이다. 기울기는 β 이고, C_{SO}, R, b, C_{AO} 등은 상수이므로 각 온도에서의 물질전달계수(k_m)와 전환율의 증가에 따라 전체 반응시간 중 물질전달이 차지하는 시간을 구할 수 있다. 온도의 변화에 따라 계산된 물질전달계수(k_m)를 식 (14)의 Arrhenius식을 이용하여 온도와 물질전달계수(k_m)의 관계를 나타낼 수 있다.

Fig. 7은 식 (14)에서 $\ln k_m$ 와 $1/T$ 에 대하여 plot한 결과이다. 기울기는 $-E/R$ 로 표현되며 물질전달이 일어날 때의 활성화에너지(E)는 4.26 kcal/mol 로 계산되어 물질전달계수(k_m)의 온도 의존성을 식 (22)와 같이 나타낼 수 있다.

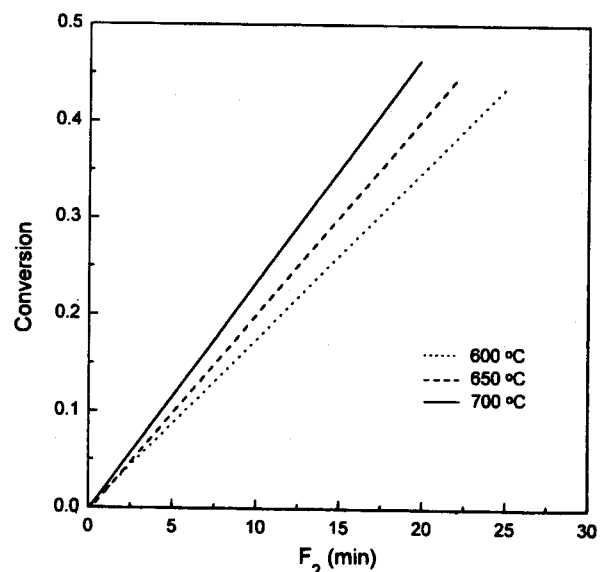


Fig. 6. The plot showing mass transfer control regimes for the sulfidation reaction.

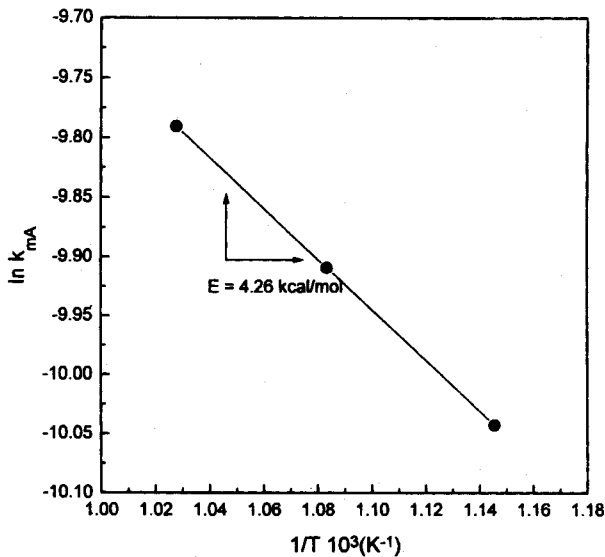


Fig. 7. Temperature dependence of the mass transfer coefficient.

$$k_{ma} = 5.07 \times e^{-4.260/RT}, \text{ cm/sec} \quad (22)$$

물질전달계수(k_{ma})를 구하는 방법과 마찬가지로 유효확산계수(D_e)는 식 (10)의 α 와 $\{x+(1-x)\ln(1-x)\}$ 를 plot하여 얻을 수 있으며, 그 결과를 식 (23)에 나타내었다.

$$D_e = 7.81 \times e^{-22.320/RT}, \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (23)$$

Fig. 8은 전환율이 증가함에 따라 물질전달, 기공확산 및 화학반응들의 상대저항을 나타낸 것이다. 반응초기에 기공확산이 일어나지 않는 미반응핵모델의 정의에 의하여 반응초기에는 물질전달과 화학반응으로 표현하였다. 반응이 더 진행되어 전환율이 증가할수록 물질전달과 화학반응은 감소하고, 기공확산저항은 크게 증가하였다. 이는 Woods 등[17]의 결과와 유사하게 나타났으며 H_2S 가 zinc titanate와 반응할 때 처음에는 기체와 고체간의 물질전달과 화학반응이 일어나며 시간이 지나면서 기체가 고체의 기공안으로 들어가 흡착하는 기공확산저항이 일어남을 의미한다. Woods 등[17]은 미반응

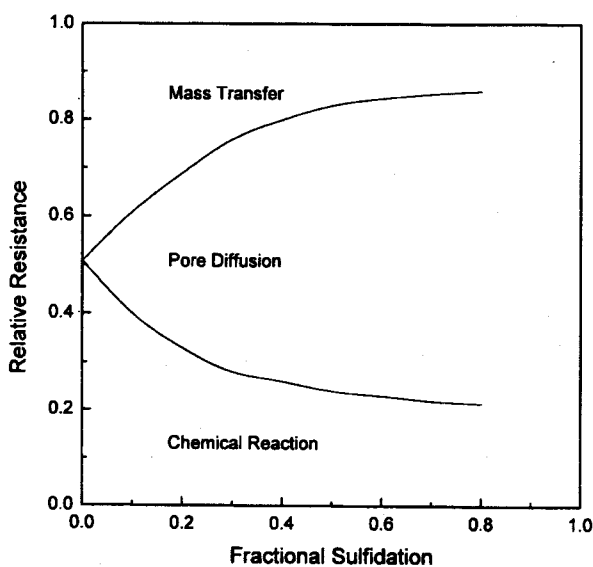


Fig. 8. Variation of mass transfer, pore diffusion, and chemical reaction resistances with extent of reaction.

핵모델을 이용한 zinc titanate의 탈황반응 모델링에서 반응초기의 기공확산은 일어나지 않으며, 반응초기의 전체저항에 대한 물질전달저항과 화학반응저항은 각각 72%와 28%로 보고한 바 있다.

5. 결 론

Zinc titanate 탈황제를 이용한 고온전식 탈황반응연구 및 모델링으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

H_2 를 연료로 사용하는 IGCC공정에서 zinc titanate 탈황제는 환원온도가 높으므로 연료를 적게 소모하고, 재생률이 높으며, cycle 실험에서 반복되는 황화반응의 무게비가 일정하여 산화철이나 산화아연 등의 탈황제보다 고온탈황에 더 적합하였다. 그러나 H_2S 와의 반응성은 다른 탈황제에 비해 떨어짐을 알 수 있었다.

황화반응의 모델링으로부터 물질전달계수(k_{ma})와 유효확산계수(D_e)를 아래와 같이 온도의 함수로 표현할 수 있었고, 이 결과로부터 반응의 처음 진행속도는 물질전달저항에 의해 좌우되고 전환율이 증가하면서 빠르게 기공확산저항이 커짐을 알 수 있었다.

$$k_{ma} = 5.07 \times e^{-4.260/RT}, \text{ cm/sec}$$

$$D_e = 7.81 \times e^{-22.320/RT}, \text{ cm}^2/\text{sec}$$

감 사

본 연구는 전력연구원에서 주관하는 "석탄 가스화 복합 발전용 고온전식 탈황기술 개발" 연구 사업의 일부입니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

- $A_{(g)}$: gas reactant [mol]
- b : stoichiometric coefficient, solid reactant [-]
- $B_{(s)}$: solid reactant [mol]
- C_{A0} : molar concentration of gaseous reactant in the bulk gas [mol/cm³]
- C_{As} : molar concentration of gaseous reactant at the unreacted core [mol/cm³]
- C_{S0} : molar concentration of solid reactant [mol/cm³]
- D_e : effective diffusivity [cm²/sec]
- E : activation energy [cal/mol]
- F_1 : diffusion parameter defined in Eq. (21) [sec]
- F_2 : mass transfer parameter defined in Eq. (21) [sec]
- F_3 : chemical reaction parameter defined in Eq. (21) [sec]
- k : intrinsic surface rate constant [cm⁴/mol·sec]
- k_{ma} : mass transfer coefficient [cm/sec]
- n : reaction order [-]
- R : pellet radius [cm]
- r : radial distance in the pellet [cm]
- r_c : radial distance in the pellet at the unreacted core [cm]
- reg : regeneration
- s : sulfidation
- T : temperature [K]
- t : time [sec]
- W : sample weight after reaction [g]
- W_0 : sample weight before reaction [g]
- X : fractional conversion [-]
- α : diffusion parameter defined in Eq. (10) [sec]

- β : mass transfer parameter defined in Eq. (10) [sec]
 γ : chemical reaction parameter defined in Eq. (10) [sec]
 δ : heating rate [$^{\circ}\text{C}/\text{sec}$]

참고문헌

1. 박태준: 한국전력공사 기술연구원 보고서, 4(1992).
2. Phillipson, J. J.: "Desulfurization in Catalyst Handbook", Wolf, London, England(1970).
3. Liu, C. L., Cuang, T. T. and Dalla Lana, I. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 474(1972).
4. Westmoreland, R. R. and Harrison D. P.: *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 659(1976).
5. 이태진, 박노국, 김장희, 김기석, 박영우, 이창근: *화학공학*, **34**, 435(1996).
6. Dulin, F. H. and Rase, D. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 125(1960).
7. Gangwal, S. K., Wood, M. C., Harrison, D. P., Groves, F. R. and Jothimurugesan, K.: In Proceedings of the 8th Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractor's Review Meeting, ed. Kothari, V. P., Longanbach, J. R., **1**, 181(1988).
8. Wheast, R. C. and Astle, M. J.: "CRD Handbook of Chemistry and Physics", CRD Press, Inc., West Palm Beach, Florida(1978).
9. Perry, H. R. and Chilton, C. H.: "Chemical Engineering's Handbook", 5th Ed., McGrawhill, New York(1973).
10. Szekeley, J., Evans, J. W. and Shon, H. Y.: "Gas-Solid Reactions", Academic, New York(1976).
11. Tamhankar, S. S., Hasatani, M. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1181(1981).
12. Focht, G. D., Ranade, P. V. and Herrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3005(1988).
13. 강석환, 이영우, 강 용, 한근희, 이창근, 진경태, 손재익, 박영성: *에너지공학*, **5**, 123(1996).
14. Tamhankar, S. S., Garimeia, S. and Wen, C. Y.: *Chem. Engng. Sci.*, **40**, 1019(1985).
15. 박도현, 이영수, 김희택, 류경옥: *화학공학*, **30**, 700(1992).
16. Motoo, Y. and Edward, F.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **34**, 1165(1985).
17. Woods, M. C., Gangwal, S. K., Jothimurugesan, K. and Harrison, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1160(1990).
18. Gupta, R. and Gangwal, S. K.: "High-Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100 Cycles", Topical Report to DOE/METC, June(1993).
19. 이영우, 한근희, 박영성, 손재익, 박영철: *대한환경공학회*, **16**, 175(1994).
20. Westmoreland, P. R., Gibson, J. B. and Harrison, D. P.: *Environ. Sci. Technol.*, **11**(5), 488(1977).