

TGA실험을 통한 산화구리계 탈황제의 지지체 영향 조사

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

Investigation of the supporters' effects for CuO-based sorbents by TGA tests.

Min-Pil Kang, Hyo-Song Lee, Tae-Jin Lee*, Young-Woo Rhee
 Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
 School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam National University*

서론

본 연구에서는 다양한 지지체를 사용한 구리계 탈황제의 탈황반응 특성을 연구하였다. CFS 탈황제는 주 반응 물질로 CuO, 첨가제로 Fe₂O₃ 그리고 지지체로 SiO₂를 사용하였다. 그리고 CFA 탈황제는 Al₂O₃를 사용하였고 CFZN 탈황제는 국내 천연 제올라이트를 지지체로 사용하였다. 각 탈황제의 조성은 지지체의 종류를 제외하고 모든 함량 비율은 동일하게 제조되었으며, 모두 1100°C에서 소성 하였다. 각 탈황제는 TGA를 이용하여 황화, 재생, 황화로 구성되는 1.5 cycle 성능테스트가 실시되었다. 황화온도는 500°C, 재생온도는 700°C이었다. 실험 결과는 대체적으로 1차 황화보다는 2차 황화에서 더 높은 sulfur loading을 보였다. CFS1 탈황제의 2차 sulfur loading이 14.41 sulfur loading/100g sorbent로 CFA, CFZN 탈황제의 2차 sulfur loading 보다 높게 나타났다.

이론

석탄가스화 복합발전(IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle)의 성공적인 기술개발을 위해서는 석탄가스의 고온정제 기술이 필수적이다[1]. 고온 건식 탈황기술을 이용하면, 열효율이 높아지고 장비의 부식문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 폐기물의 처리비용도 쉽게 줄일 수 있는 장점이 있다[2]. Westmoreland와 Harrison[3]은 28가지의 원소를 이용해 탈황실험을 실시하였고 그중 유용한 11가지의 금속들(Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu, W)이 400°C ~ 1200°C의 온도범위에서 탈황제에 적합하다는 사실을 발견하였다. Ayala 등[4]은 350°C ~ 550°C의 온도범위에서 온도를 상승시키면서 여러 가지 금속산화물을 이용하여 모사가스내의 열역학적 H₂S 평형농도에 관해 조사하였다. 이 실험에 사용된 금속은 Cu, Zn, Fe, Ni, Sr, Ca, V, Co, Mo, Mn, W이었다. Song 등[5]은 장기 사이클에서 탈황제의 구조적인 안정성과 탈황성능을 유지하기 위해서는 지지체 SiO₂의 함량은 25wt%이상이 되어야 한다는 결론을 보였다. Lee 등[6]은 탈황제의 반응특성을 연구하기 위하여 Chatterjee-Conrad법을 이용하여 탈황제의 황산화 에너지를 조사하였다.

본 연구에서는 1100°C에서 소성한 CFS 탈황제를 모체로 지지체 SiO₂를 Al₂O₃와 국내 천연 제올라이트로 달리하여 제조하였으며, 이에 대한 탈황반응 특성을 비교 조사하였다.

실험

본 실험에서는 단순혼합법으로 제조된 탈황제와 다른 복잡한 방법으로 제조된 탈황제

의 탈황성능에는 큰 차이가 없다는 문헌보고를 바탕으로 탈황제의 제조가 용이하고 경제적으로도 유리한 단순혼합법을 사용하여 탈황제를 제조하였다[7]. 제조된 탈황제의 조성을 Table 1에 나타내었다

Table 1. composition of CuO-based sorbents (wt.%)

Sorbents	CuO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Alumina	Zeolite
CFS1	67.5	7.5	25	0	0
CFS2	60	15			
CFS3	52.5	22.5			
CFA1	67.5	7.5	0	25	
CFA2	60	15			
CFA3	52.5	22.5			
CFZN1	67.5	7.5	0	0	25
CFZN2	60	15			

실험에 사용된 장치는 TGA 2050(TA instruments)이었으며, 환원과 황화가 동시에 이루어지는 탈황, 재생 그리고 탈황으로 이루어진 1.5 cycle 실험을 수행하였다.

우선 탈황 및 재생의 1.5cycle 실험에서는 재생온도를 700℃로 고정하고 황화온도를 450℃, 500℃, 550℃로 변화시켰다. 가스의 전체 유량을 150ml/min으로 고정하였으며, 가스는 MFCs (Mass Flow Controller)에 의하여 유량이 조절된 후 mixing tank에서 혼합되었다. TGA에 시료를 loading 시키고 질소로 purge 시키면서 온도를 반응온도 까지 상승시켰다. 온도가 일정하게 유지되면 조성에 맞게 혼합된 혼합가스를 TGA로 흐르도록 하고 탈황 반응이 완결되면 질소로 purge 시키면서 재생온도까지 상승시켰다. 재생온도에 도달하면 산소와 질소를 혼합시킨 후 재생반응을 수행하였다. 그리고 재생반응 후에는 다시 탈황반응을 수행하였다. 실험에서 사용된 모사가스의 조성을 Table 2에 나타내었다. TGA에서 반응을 마친 가스는 배출부를 통해 NaOH 용액으로 방출되었으며, TGA의 모듈부를 보호하기 위해 N₂가 지속적으로 purge 되도록 하였다. TGA에 사용되는 시료의 양은 약 10mg이었으며, 본 연구에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

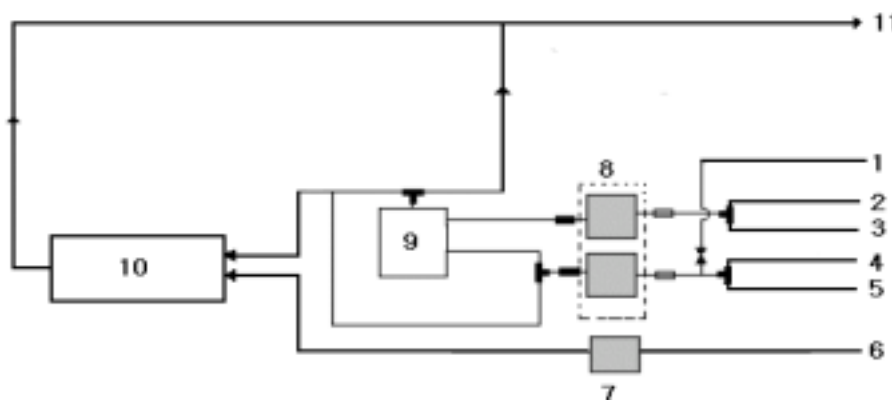


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. N₂ 2. H₂S 3. SO₂ 4. Air 5. Mixing gas 6. N₂
7. Flowmeter 8. MFC 9. Mixing tank 10. TGA 11. Vent

결과 및 토론

SiO₂를 지지체로 사용한 CFS 탈황제의 황화온도 500°C, 재생온도 700°C에서 수행한 1.5 cycle 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 sulfur loading이 1차 보다는 2차에서 더 높게 나타남을 알 수 있었다. 1차 황화에서 CFS1, CFS2, CFS3는 각각 12.47g, 11.06g, 11.24g sulfur loading /100g sorbent를 보여 CFS1 탈황제가 가장 우수한 성능을 나타내었다. 2차 황화에서는 CFS1, CFS2 그리고 CFS3 탈황제가 각각 14.41g, 10.8g and 12.64g sulfur loading/100g sorbent을 보였다. 결과로부터 알 수 있듯이 CFS2 탈황제를 제외하고 각 탈황제들은 1차보다 2차에서 더욱 우수한 sulfur loading을 보였다.

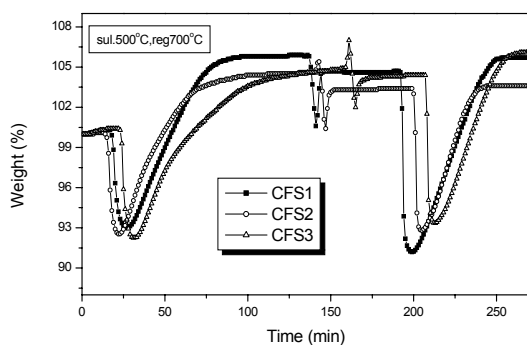


Fig. 2. TGA curves for cyclic reactions of CFS sorbents.

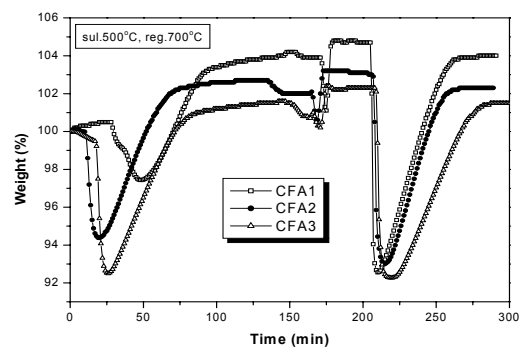


Fig. 3. TGA curves for cyclic reactions of CFA sorbents.

황화온도 500°C, 재생온도 700°C의 온도 조건하에서 Al₂O₃를 지지체로 사용한 CFA 탈황제의 1.5 cycle TGA 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림을 통해 알 수 있듯이 CFA 탈황제 역시 CFS 탈황제와 마찬가지로 1차 탈황보다는 2차 탈황에서 보다 높은 sulfur loading을 나타내었다. CFA1 탈황제는 1차 탈황에서 6.07g sulfur loading/100g sorbent, 2차 탈황에서 11.25g sulfur loading/100g sorbent를 보였으며, CFA2 탈황제는 1차 탈황에서 7.82g sulfur loading/100g sorbent, 2차 탈황에서 9.2g sulfur loading/100g sorbent의 sulfur loading을 나타내었다. 또한 CFA3 탈황제는 1차 탈황에서 8.4g sulfur loading/100g sorbent, 2차 탈황에서 9.03g sulfur loading/100g sorbent의 sulfur loading을 보였다.

Fig. 4에 국내 천연 제올라이트를 지지체로 사용한 CFZN 탈황제의 TGA 1.5 cycle 실험결과를 나타내었다. CFZN 탈황제는 1차 탈황에서 CFZN1, CFZN2 탈황제가 각각 9.21g sulfur loading/100g sorbent, 12.1g sulfur loading/100g sorbent을 보였다. 2차 탈황에서는 CFZN1이 13.2g sulfur loading/100g sorbent, CFZN2는 12g sulfur loading/100g sorbent를 보였다. CFZN1 탈황제는 다른 탈황제와 마찬가지로 2차 탈황의 sulfur loading이 1차보다 우수하였지만, CFZN 탈황제는 1차와 2차 탈황의 sulfur loading이 비슷한 결과를 나타냈음을 알 수 있었다.

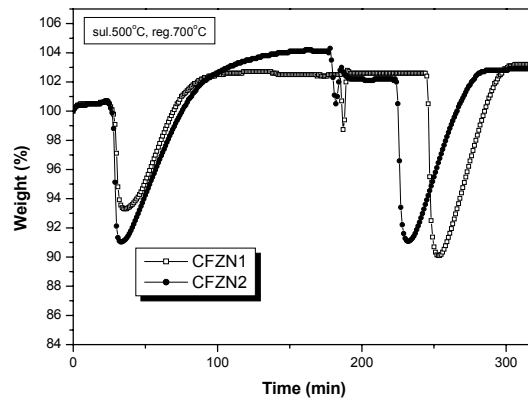


Fig. 4. TGA curves for cyclic reactions of CFZN sorbents.

결론

대부분의 탈황제는 1차 탈황보다 2차 탈황에서 보다 우수한 sulfur loading을 보였다. 이러한 이유로 1100°C에서 소성한 CFS 탈황제, CFA 탈황제, CFZN 탈황제는 장기 성능 테스트에 대한 더 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

추가적인 탈황 능력에 관한 관점에서 볼 때 Al_2O_3 나 국내 천연 제올라이트 보다 SiO_2 를 지지체로 사용하였을 때 더 많은 잇점이 있음을 알 수 있었다. 또한 국내 천연 제올라이트를 지지체로 사용하고자 할 때, 촉매 제조 시 소성 과정에서 매우 어려운 점이 있었고 이에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 IGCC 기초기술 개발을 위한 G7 프로그램의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 류청걸, 위영호, 이중범, 이윤경.: *Chemical Industry and Technology*, **16**, 1 (1998).
2. S. S. Tamhankar, M. Bagajewicz, and G. R. Gavalas.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 429 (1986).
3. Westmoreland, P. W. and Harrison, D. P.: *Env. Sci. Tech.*, **10**, 659 (1976).
4. Ayala, R. E., Venkataramani, V. S., Abbasian, J. and Hill, A. H.: the Advanced Coal-Fired Power Systems 95 Review Meeting, **1**, 407 (1995).
5. Song, Y. K., Lee, K. B., Lee, H. S. and Rhee, Y. W.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 691 (2000).
6. Lee, H. S., Kang, M. P., Song, Y. S., Lee, T. J. and Rhee, Y. W.: *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 635 (2001).
7. Kyotani, T., Kawashima, H. and Tomita, A.: *Fuel*, **68**, 74 (1989).