

초정밀 정제용 나노크기 ZnO 제조와 성능 평가

이유진, 박노국, 한기보, 류시옥, 이태진*, 이원근¹
 영남대학교 디스플레이화학공학부 국가지정 연구실, ¹TPS Inc.
 (tjlee@yun.ac.kr*)

The preparation and reactivity test of nano-size ZnO for the removal of low concentration of sulfur compounds

You Jin Lee, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*, Won Gun Lee¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 Yeungnam University, ¹TPS Inc.
 (tjlee@yun.ac.kr*)

서론

최근 청정에너지 생산기술로서 화석연료의 가스화에 의한 합성가스 생산기술과 합성가스의 활용기술이 연구되고 있다. 화석연료의 가스화로부터 생산된 합성가스는 다량의 황화합물(H₂S, COS)을 함유하고 있는데, 이들 황화합물은 연료가스활용기술인 연료전지와 화학원료 및 수송연료 합성기술의 개발에 불리한 영향을 미친다. 본 연구에서는 전구물질의 손실이 없이 금속산화물의 표면적을 높일 수 있는 matrix-assisted법으로 나노크기 ZnO를 합성하고자 하였으며 제조된 나노크기 ZnO를 초정밀 정제용 탈황제로 적용하고자 하였다. 고온건식 탈황공정의 초정밀 정제용 탈황제는 50 ppmv이하의 저농도 H₂S 또는 COS를 60 ppbv이하로 제거하기 위한 것으로 기체-고체 반응에서 반응속도가 빨라야 하며 높은 sulfur capacity를 가져야 된다. 이와 같은 성능을 가지기 위해서는 높은 표면적을 가지는 탈황제가 필요하다. 탈황제의 물리적 화학적 특성을 알아보기 위해 scanning electron microscope (SEM; Hitachi S-4100), Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffraction (XRD; Rigaku D/MAX-2500) 그리고 thermal gravity analysis (TGA)를 수행하였다.

실험방법

초정밀 정제용 탈황제는 matrix-assisted법으로 제조되었다. 활성탄과 같이 표면적이 넓은 물질을 matrix로 사용하고, matrix의 표면에 금속산화물을 얻기 위해 impregnation 방법으로 전구물질(zinc acetate, zinc nitrate, zinc chloride)을 담지 시킨 후, 150 °C에서 건조시키고, matrix로 사용된 활성탄을 고온산화분위기에서 제거하여 높은 표면적의 금속산화물 제조하였다. 제조된 탈황제의 물리적 특성을 조사하기 위하여 BET 표면적을 측정하고 SEM으로 표면형상을 관찰하였다. 초정밀 정제를 위한 탈황제로 제조된 나노크기 ZnO의 황 흡수속도와 sulfur capacity는 TGA(Chan-balance instrument)와 충전층 반응기를 이용하여 수행되었다. 실험에 사용된 반응 기체는 10 ppmv H₂S, COS이며, 반응온도는 500 °C에서 수행 되었다.

결과 및 고찰

전구물질의 종류에 따라 matrix-assiste법으로 ZnO를 합성하였을 때 결정구조의 변화를

SEM으로 관찰된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 전구물질을 zinc acetate를 사용한 경우에는 1-2 μm 크기의 꽃무늬 모양이 관찰되었고, 더 높은 배율에서 관찰한 결과 10-20 nm 크기의 작은 입자들로 구성되어 있는 것이 확인되었다. Zinc nitrate를 전구물질로 사용하여 합성된 ZnO는 판상구조가 관찰되었으며 20-30 nm 크기의 작은 입자들로 구성되어 있는 것이 확인되었다. Zinc chloride를 전구물질로 사용한 경우에는 50-500 nm 정도로 입자 크기가 균일하지 않고 비교적 큰 입자들이 서로 뭉쳐져 있는 모양이 관찰되었다. 이상에서 관찰된 것과 같이 전구물질이 다른 경우 합성된 ZnO의 모양과 크기가 다르게 나타나는 것은 impregnation 방법에 의하여 matrix위에 올려진 전구물질의 결합구조에 상당히 의존된다고 볼 수 있다.

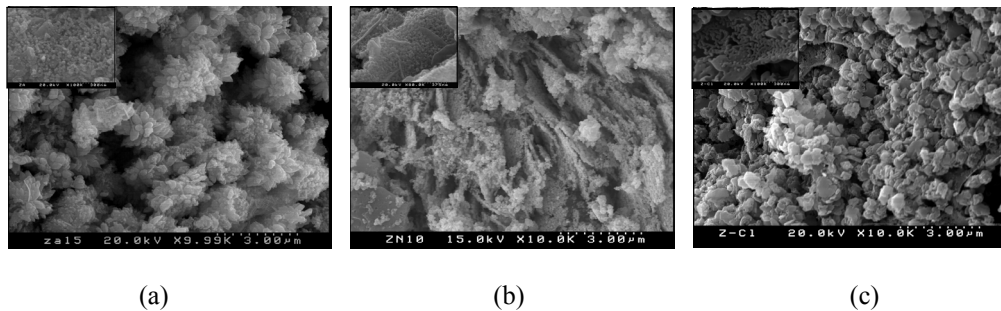


Fig. 1. SEM images of ZnO synthesized with various precursors by matrix assisted method, (a) zinc acetate, (b) zinc nitrate and (c) zinc chloride.

여러 가지 전구물질을 이용하여 matrix-assisted법으로 합성된 ZnO의 구조를 XRD로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 세 가지 시료 모두 전형적인 ZnO의 XRD peak pattern을 나타내었고 peak intensity ratio는 거의 같은 값을 나타내었다. 반면에 peak intensity는 다르게 나타났다. XRD peak intensity는 결정성을 의미하는데, zinc acetate와 zinc nitrate를 전구물질로 사용한 경우에는 높은 결정성을 가지는 것으로 나타났다. 한편 XRD peak pattern에서 2-theta 25.0과 21.0에서도 강한 intensity의 peak가 나타났는데, 이 peak pattern은 matrix로 사용된 활성탄에 함유된 미네랄성분인 Al_2O_3 와 SiO_2 이다. Matrix-assisted법으로 합성된 zinc acetate, Zinc nitrate 그리고 zinc chloride의 표면적은 각각 약 $40.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $38.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 그리고 $24.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도였다. 이와 같이 전구물질을 달리하여 합성된 ZnO의 표면적은 zinc chloride에 비하여 zinc acetate와 zinc nitrate로 합성된 것이 더 높은 표면적을 가지는 것으로 나타났다.

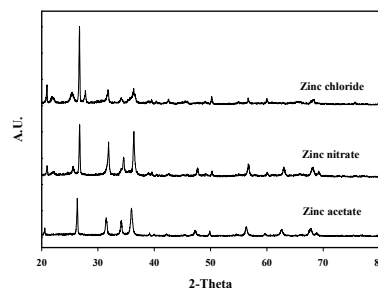
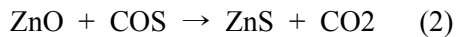
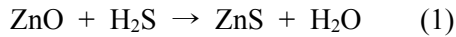


Fig. 2. XRD pattern of ZnO synthesized with various precursors by matrix assisted method.

본 연구에서는 입자크기가 작고 높은 표면적을 가진 나노크기 ZnO를 저 농도의 황화합물을 흡수제거하기 위한 탈황흡수제로 적용하고자 하였다. ZnO의 표면적이 넓고 결정크기가 작을수록 황화합물과의 기체-고체 접촉에 의한 반응성이 높을 것으로 예상할 수 있다. 세 가지 전구물질로 합성된 나노크기 ZnO의 H₂S 및 COS 흡수 속도가 TGA를 이용하여 측정되었다. ZnO와 황화합물의 반응은 다음과 같이 진행된다.



황화물 흡수속도는 실험에 사용된 ZnO를 H₂S 및 COS와 반응시켜 반응시간에 대한 시료의 무게변화로부터 계산되었는데, 반응시간에 대한 황 흡수량을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)에 나타낸 실험결과와 같이 500 °C에서 ZnO의 H₂S 및 COS의 흡수속도는 COS보다 H₂S 흡수속도가 더 높은 것으로 나타났다. ZnO와 H₂S의 반응속도는 빠르지만, COS는 상대적으로 느린 것을 알 수 있었다. 준비된 세 가지 시료들 중 입자크기가 가장 작은 zinc acetate를 전구물질로 합성된 ZnO의 H₂S 초기 흡수속도가 0.28 gS/min·100g-sorbent 정도로 가장 빠르게 나타났고 이보다 입자크기가 큰 zinc nitrate와 zinc chloride의 순서로 낮아졌다.

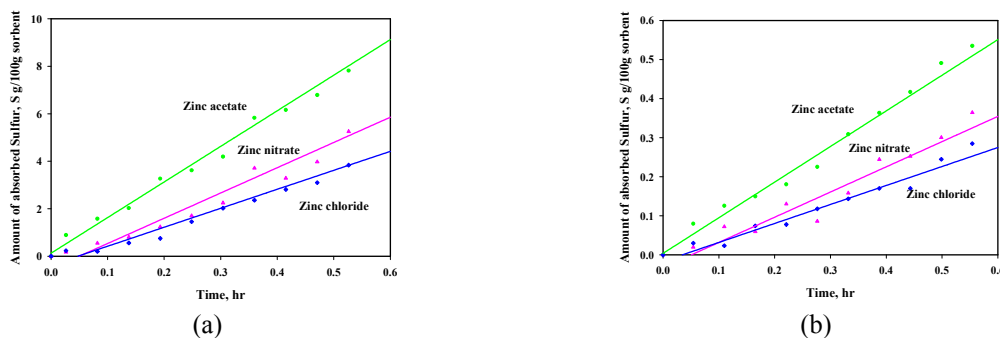


Fig. 3. Sulfur absorption rates of various nano size ZnO measured by Cahn balance(TGA), symbols are real datas and lines are regression plots; (a) H₂S absorption and (b) COS absorption.

높은 표면적을 가진 나노크기 ZnO의 저 농도 황화합물의 초정밀 정제용 탈황제로 사용 가능성을 조사하기 위하여 H₂S를 대상으로 탈황실험을 수행한 결과 Fig. 4(a)에 나타낸 것과 같이 파과시간까지는 H₂S가 전혀 검출되지 않았다. 각기 다른 전구물질로 합성된 나노크기 ZnO의 초정밀 정제를 위한 탈황실험에서 얻어진 파과시간은 각각 약 91 h(zinc acetate), 61 h(zinc nitrate) 그리고 32 h(zinc chloride) 정도였다. 이상에서 나타낸 것과 같은 파과시간을 sulfur capacity로 나타내면 각각 2.56 gS/100g-sorbent(zinc acetate), 1.74 gS/100g-sorbent(zinc nitrate) 그리고 0.91 gS/100g-sorbent(zinc chloride) 정도로 계산된다. 한편 COS를 대상으로 탈황실험을 수행한 결과는 Fig. 4(b)에 나타낸 것과 같이 약 65 h(zinc acetate), 43 h(zinc nitrate) 그리고 21 h(zinc chloride) 초정밀 정제가 가능하였다. 파과시간을 sulfur capacity로 나타내면 각각 1.86 gS/100g-sorbent(zinc acetate), 1.23 gS/100g-sorbent (zinc nitrate) 그리고 0.59 gS/100g-sorbent(zinc chloride) 정도로 계산된다. 본 연구에서 matrix-

assisted법으로 합성된 높은 표면적의 나노 사이즈 ZnO는 가스화 연료의 초정밀 정제를 위하여 효과가 있음을 확인하였다.

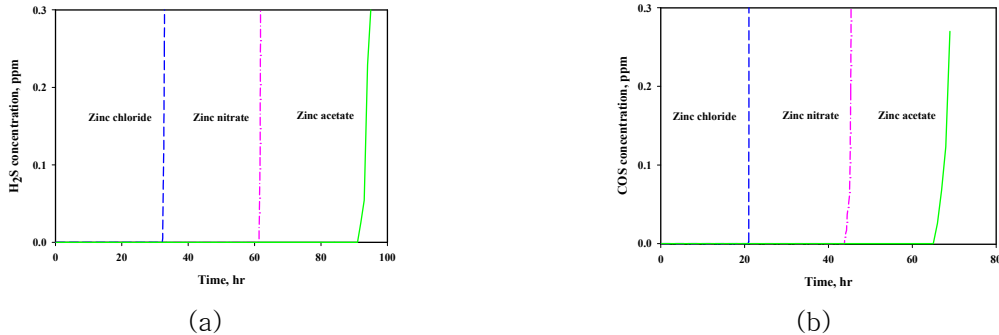


Fig. 4. H₂S(a) and COS(b) breakthrough curves for hot gas ultra clean up with various nano size ZnO in the fixed bed desulfurization system measured by G.C-PFPD detector.

결론

본 연구에서는 고온연료가스의 초정밀 정제를 위하여 matrix-assisted법으로 높은 표면적을 가지는 나노크기 ZnO를 제조하였다. 여러 가지 전구물질로 합성된 나노크기 ZnO는 물리 화학적 특성이 달랐으며, 이들의 물리 화학적 특성에 따라 H₂S 및 COS 흡수제거 특성도 다르게 나타났다. 전구물질의 종류에 따라 ZnO의 표면형성과 입자크기 그리고 표면적이 달랐는데, 입자크기가 작고 표면적이 높을수록 황화합물의 탈황속도가 빠르며 sulfur capacity도 높아지는 것으로 나타났다. 특히 황화합물의 초정밀 정제에 유리한 특성을 나타내는 것으로 나타났다. 이들 결과로부터 본 연구에서 개발된 나노크기 ZnO는 고온연료가스 초정밀 정제에 적용할 수 있는 것으로 확인되었다.

감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단에서 지원하는 국가지정연구실사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Federal Energy Technology CENTER, "Vision 21 Program Plan: Clean Energy Plants for the 21th Century", FETC office of Fossil Energy, U.S. department of energy, (1999).
- [2] Park, N. K., Lee, J. D., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Chan, C. H., Fuel, 84, 2165(2005).
- [3] Ryu, S. O., Park, N. K., Chan, C. H., Kim, J. C., and Lee, T. J., Ind Eng Chem Res, 43(6), 1466(2004).