

고온에서 황화수소 제거를 위한 고정층 반응기의 연구 —충전층의 높이, 흡착제의 크기, Fe_2O_3 첨가의 영향—

최용진 · 이영수 · 김희택 · 류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 1월 21일 접수, 1992년 7월 11일 채택)

A Study on Fixed-Bed Reactor for High Temperature Removal of Hydrogen Sulfide —Effect of Packing Height, Particle Size of Sorbent and Fe_2O_3 Additive—

Yong-jin Choi, Young-soo Lee, Hee-Taek Kim and Kyong-ok Yoo

Department of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received 21 January 1992; accepted 11 July 1992)

요 약

고정층 반응기의 충전층의 높이, 흡착제의 크기 및 Fe_2O_3 의 첨가효과가 ZnO -5 at.% Fe_2O_3 흡착제의 황화수소 제거능에 미치는 영향을 고찰하였다. 충전층의 높이가 전체 반응기 높이의 1/5 이상일 경우 효율면에서 효과적이며 흡착제는 입자경이 클수록 비교적 좋은 황화수소 제거능을 나타냈다. Fe_2O_3 의 첨가가 반응으로 인한 구조적 변화를 방지하는 효과가 있음을 알 수 있었으며 반응 후의 SEM 사진으로 이를 확인할 수 있었다. 아울러 반응으로 인한 구조적 변화 방지를 위해서는 불활성 물질을 물리적으로 혼합하는 것보다 Fe_2O_3 를 첨가한 복합금속 산화물 흡착제가 좋은 효과를 나타내었다.

Abstract—Effects of packing height of fixed-bed reactor, particle size of sorbent and Fe_2O_3 additive on the H_2S removal efficiency of ZnO -5 at.% Fe_2O_3 sorbent were investigated. Experimental results showed that the H_2S removal efficiency was optimal when the packing height was above about one-fifth of the reactor height and that the larger particle size, the better the H_2S removal efficiency. We found that Fe_2O_3 additives inhibited the structural change due to reaction and the SEM photographs supported this phenomenon. Furthermore, the effect of mixing of inert material(quartz) to prevent the structural changes was studied. It was revealed that mixed metal oxide sorbent was better than ZnO mixed with inert material for the prevention of structural changes.

1. 서 론

근래에 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되고 있는데 본 연구의 제거대상인 황화수소 가스도 SO_x , NO_x 와 더불어 그 주요 오염성분 중의 하나이다.

주로 cock oven 가스의 정제[1, 2], 합성 암모니아의 탈황[3]과 잔류기름(residual oil)의 연소[4]와 같은 공정에서 이 황화수소 가스가 발생하는데 독성과 부식성이 강하여 인체와 장치에 많은 손상을 야기하므로 반드시 제거되어야만 한다.

기존의 황화수소 가스 제거방법에는 cold scrubbing technique[2, 3]이 있는데 황화수소 제거능은 우수하나 가스를 상온까지 냉각시켜야만 하므로 열역학적 효율 면에서 바람직하지 못하다. 따라서 이의 대안으로 고온에서 금속 산화물이나 복합금속 산화물 흡착제를 이용하여 황화수소 가스를 제거하는 연구[5-13]가 행해지고 있다. 그러나 주로 반응과 관련된 모델링 분야에만 연구가 치우쳐져 있으며 황화수소 제거에 있어 요구되는 최적 반응 조건들에 대한 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 복합금속 산화물 중 황화수소 제거능이 우수하고 또한 기계적 강도도 보완되는 $ZnO-5 \text{ at.}\% \text{ Fe}_2O_3$ 흡착제[14]를 충전물로 하는 고정층 반응기의 실험적 변수들을 살펴보고자 한다.

450-700°C 까지 실험을 행한 결과 반응온도가 650°C 일 때 H_2S 제거능이 가장 우수하였으므로[15] 650°C의 일정한 반응온도에서 최적 충전량, 흡착제 크기가 황화수소 제거능에 미치는 영향, Fe_2O_3 첨가효과, 그리고 화학반응으로 인한 구조적 변화를 방지하기 위한 불활성 물질의 첨가 효과 등을 고찰해 보았다.

2. 실험

2-1. 흡착제의 제조

흡착제의 제조는 일반적으로 다공성 금속산화물을 합성하는 방법[12]에 의해 수행되었고 흡착제의 제조에 사용된 금속산화물은 일본 Hayashi Pure Chemical Industries의 일급시약을 사용하였고 발포제로 사용한 유기화합물은 Merk사의 Citric Acid 1-hydrate를 사용하였으며 그 구체적인 방법은 다음과 같다.

- (1) ZnO 와 Fe_2O_3 의 혼합물에 발포제를 섞는다.
- (2) 혼합물에 증류수를 가해 교반시킨다.
- (3) 진공오븐하에서 24시간 건조시킨다.
- (4) 800°C에서 5시간 소성시킨다.

이와 같은 방법으로 제조된 흡착제를 크기별로 분류하여 사용하였다. 또한 흡착제의 표기에 사용된 at.%는 혼합물의 중량을 원자량으로 나눈 비를 의미한다.

2-2. 흡착제의 특성

반응전과 반응후의 흡착제의 특성을 살펴보기 위하여 X-Ray Diffractometer(Rigaku RAD-C)를 이용하여 결정상태와 생성물을 확인하였고 SEM(Jeol JSM-3 SCF)으로 표면형태를 살펴보았다. 또한 반응전의 흡착제를 TGA와 DTA를 이용하여 1000°C까지 가열하여 중량과 열량 변화를 살펴보았으나 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

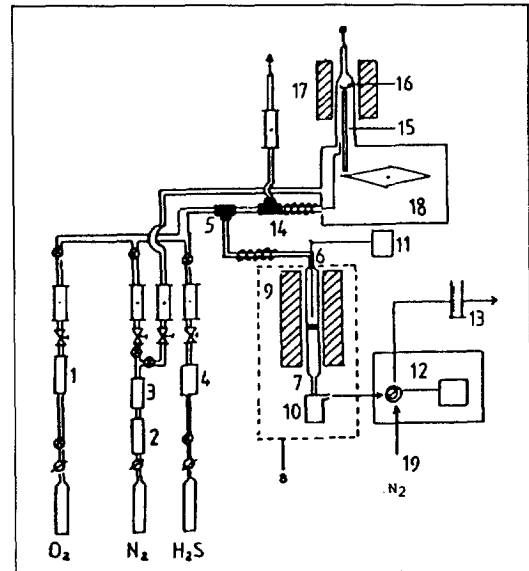


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-------------------|----------------------------|
| 1. Zeolite trap | 11. Temperature controller |
| 2. Zeolite trap | 12. G. C. |
| 3. Purifier | 13. Soap flowmeter |
| 4. Silicagel trap | 14. Three-way valve |
| 5. Cock valve | 15. Detector |
| 6. Thermocouple | 16. Sample cell |
| 7. Quartz reactor | 17. Furnace |
| 8. Fixed bed | 18. T. G. A. |
| 9. Furnace | 19. Carrier gas |
| 10. Sulfur trap | |

Table 1. Experimental conditions of reaction

Temperature	650°C
Gas composition	H_2S 2 vol%, N_2 98 vol%
Total gas flow rate	200 ml/min
Pressure	1 atm
Particle size	16-35, 60-80, 100-140(mesh)
Inert material	quartz
Packing amount	1-6(g)

2-3. 장치 및 실험방법

장치의 개략도는 Fig. 1과 같고 고정층 반응기는 내경 1 cm, 길이 45 cm의 석영관으로 이루어져 있으며 전열로에 수직으로 설치하였다. 고정층 반응기를 빠져나가는 가스는 T.C.D.가 장착된 G.C.를 사용하여 분석하였다. Column은 chromosil 310(Supelco. Inc.)으로 충전된 8 ft×1/8의 teflon tube를 사용하였으며 자세한 실험방법은 참고문헌[15]에 설명되어 있다.

본 실험의 황화반응 조건을 Table 1에 나타내었다.

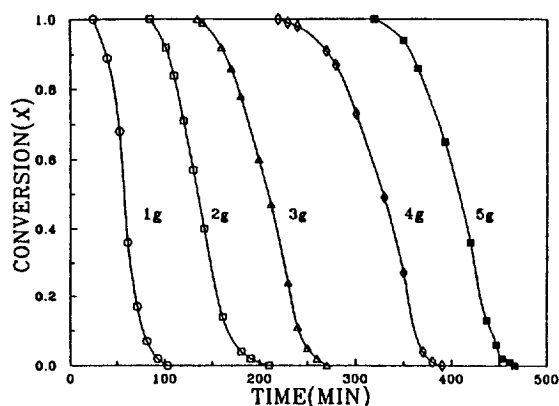


Fig. 2. Conversion of H_2S vs. time curves at various packing amounts at $650^\circ C$.

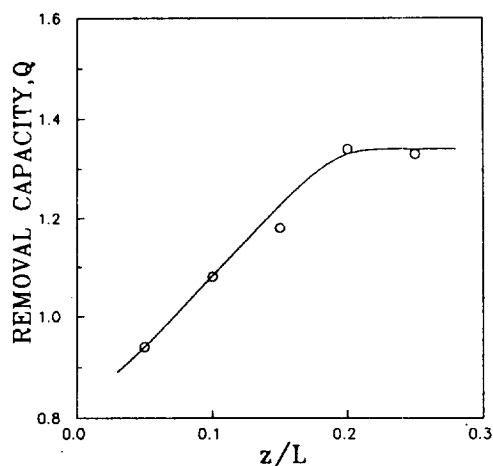


Fig. 3. Effect of packing height on H_2S removal capacity at $650^\circ C$.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $650^\circ C$ 의 일정한 반응온도하에서 최적 충전량을 알아보기 위해 충전량 변화에 따른 전화율과 반응시간과의 관계를 도시한 것이다. 충전량이 증가할수록 H_2S 제거량도 증가하는 아주 일반적인 결과를 보여주고 있다. 따라서 최적 충전량을 알아내기 위하여 새로운 변수 removal capacity, Q 를 아래와 같이 정의하여

$$Q = \frac{\text{황화수소의 제거량} \left[\frac{\text{mole}}{\text{g}} \right]}{\text{흡착제 단위 질량}}$$

도입하였고 이를 Fig. 3에 나타내었다.

여기서 Z 와 L 은 각각 흡착제의 충전높이와 반응기 입구로부터 석영으로 된 screen까지의 길이(30 cm)를

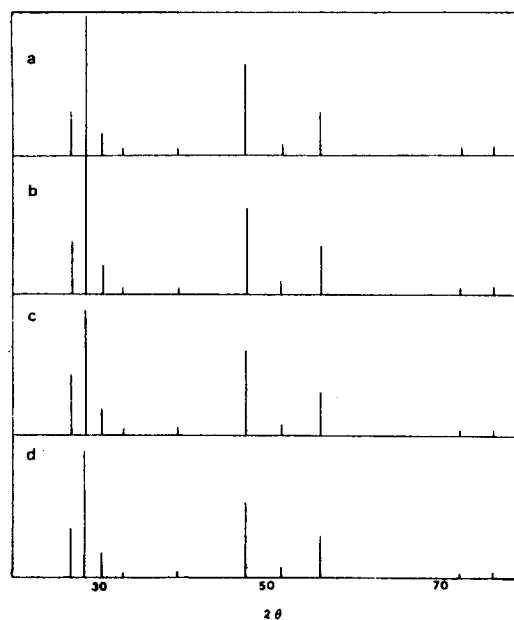


Fig. 4. XRD diagrams of reacted $ZnO-5 \text{ at.} \% Fe_2O_3$ sorbent for various packing amounts at $650^\circ C$.

a) 2 g, b) 3 g, c) 4 g, d) 5 g

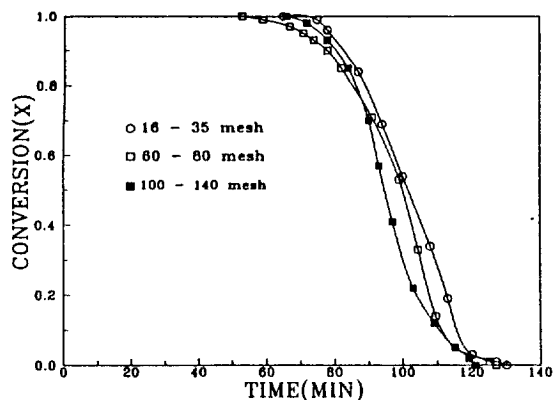


Fig. 5. Conversion vs. time curves at various particle sizes of $ZnO-5 \text{ at.} \% Fe_2O_3$ sorbent at $650^\circ C$.

의미하며 공극율을 일정하게 하기 위해서 흡착제와 석영을 1:1로 혼합하여 1g 당 1.5 cm 정도 되게 충전하였다. 이 충전층의 높이가 전체 반응기 높이의 1/5 정도인 6 cm 이상일 경우 충전량의 변화는 removal capacity, Q 에 별다른 영향을 미치지 않았다. 따라서 충전층의 높이를 1/5 이상으로 하는 것이 효율면에서 유리하다고 생각된다. 그러나 충전층의 높이가 2/5 이상의 경우 큰 압력차로 인해 실험을 수행할 수 없었다.

Fig. 4는 이들 황화된 흡착제의 XRD 분석결과로 충

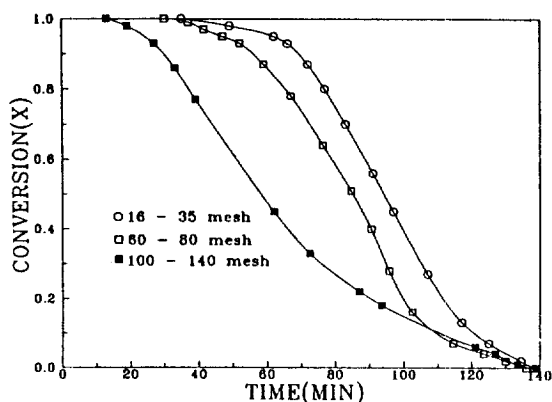


Fig. 6. Conversion vs. time curves for various particle sizes of pure ZnO sorbent at 650°C.

전량의 증가에 관계없이 결정성이 좋은 ZnS가 생성되었음을 나타내고 있으며 이는 흡착제와 황화수소와의 황화반응이 잘 일어났음을 의미한다.

흡착제 크기에 따른 황화수소 제거능을 Fig. 5에 나타내었다. 이 경우엔 일정한 공극율을 얻기 위해 혼합했던 석영을 넣지 않고 흡착제 1g만을 충전시키고 실험을 행하였다. 본 흡착제의 경우, 황화수소 제거능은 시료 크기에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있으나 크기가 작은 100-140 mesh 보다는 16-35 mesh 크기의 흡착제가 조금 더 좋은 제거능을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이는 입자가 작을수록 반응이 활발하여 반응이 빨리 종결된다는 일반적인 반응속도론적 견해[16]와 뒤에서 언급되었지만 입자가 작을수록 반응으로 인한 구조적 변화로 인하여 반응기체의 flow path가 변화하여[18] 미반응된 ZnO가 소량 잔존하고 있는 것으로도 해석되어진다.

또한 Fe_2O_3 의 첨가효과를 살펴보기 위하여 순수 ZnO로만 제조한 흡착제를 충전하여 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5의 Fe_2O_3 를 첨가한 경우와는 대조적으로 시료의 크기가 작을수록 황화수소 제거능이 현격하게 감소함을 알 수 있었고 이는 흡착제 크기가 작을수록 반응으로 인한 구조적 변화가 일어나기 쉽고 이로 인하여 비표면적과 유효확산계수가 감소하여[17] 황화수소 제거능이 급격히 감소된다고 여겨진다. 이런 구조적 변화는 SEM 분석으로부터 명확히 확인할 수 있었다. Fig. 7은 반응전의 ZnO-5 at.% Fe_2O_3 흡착제와 순수 ZnO 흡착제의 SEM 사진들로 입자들의 표면형태가 응집이 많지 않음을 알 수 있다. Fig. 8은 ZnO-5 at.% Fe_2O_3 흡착제의 황화반응후의 SEM 사진으로 흡착제의 크기가 작을수록 조금씩 응집이 심화됨을 알 수 있다. 반면 Fig. 9는 순수 ZnO 흡착제의 황화반응후의

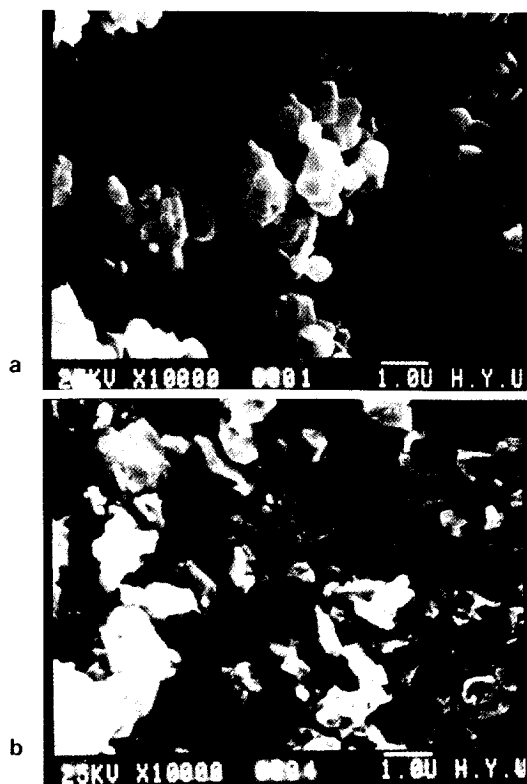


Fig. 7. SEM photographs of fresh sorbents.

a) ZnO-5 at.% Fe_2O_3 sorbent

b) Pure ZnO sorbent

SEM 사진들로 흡착제 크기가 작아질수록 응집이 아주 심하게 일어남을 볼 수 있다.

Fig. 10은 순수 ZnO 흡착제와 5 at.% Fe_2O_3 를 첨가한 흡착제를 황화반응시킨 후의 XRD powder pattern으로 b)의 60-80 mesh 경우, 2θ값이 대략 32, 35정도에서 16-35 mesh와 ZnO-5 at.% Fe_2O_3 흡착제의 경우에는 거의 나타나지 않는 미반응된 ZnO결정을 확인할 수 있었다. 이는 크기가 작은 순수 ZnO 흡착제의 경우 sintering과 같은 구조적 변화로 인하여 channeling과 같은 수력학적 현상이 발생하여 반응기체의 flow path가 변한 것[18]으로 생각되어지며 SEM 분석결과와 반응결과를 상호 연관시켜 고찰한 것과 일치한다고 볼 수 있다.

따라서 소량 첨가한 Fe_2O_3 가 초기 황화반응속도를 증진시키고[9] ZnO가 elemental Zn으로의 휘발을 방지하며[13] 아울러 기계적 강도를 높이는 효과[14] 외에도 구조적 변화를 방지하는 또 다른 효과가 있음을 알 수 있다.

비촉매 기-고체 반응에서 고체반응물들은 반응물과 화학반응으로 생성된 생성물의 몰부피차로 인하여 구

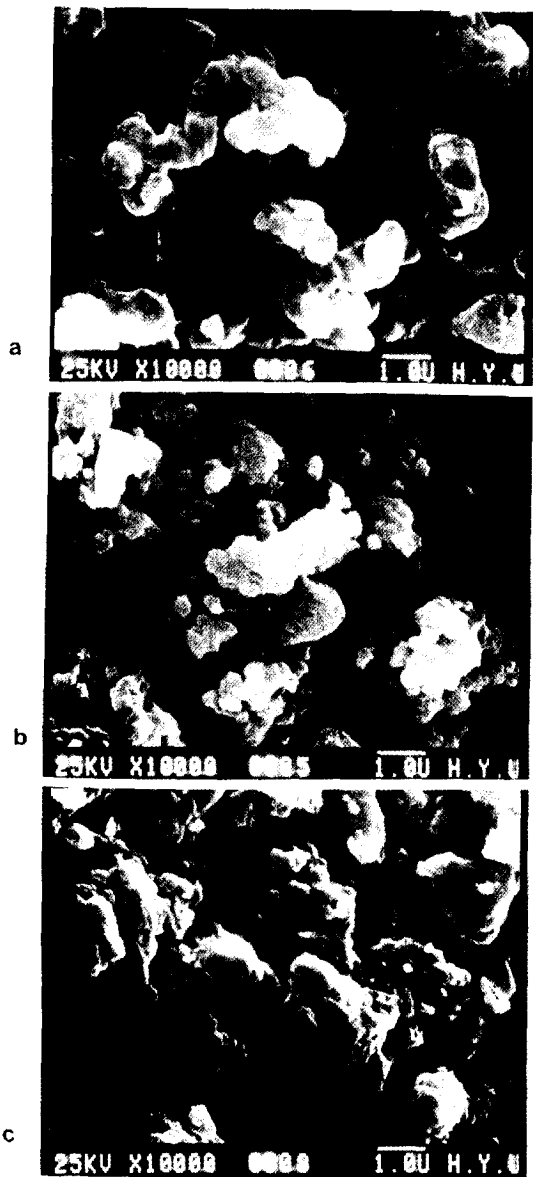


Fig. 8. SEM photographs of sulfided ZnO-5 at.% Fe_2O_3 sorbent.

a) 16-35 mesh, b) 60-80 mesh, c) 100-140 mesh

조적 변화를 일으키며 기-고체 반응의 반응속도를 감소시킨다. 그러므로 Fig. 11에 나타난 반응모델처럼 불활성 물질을 첨가하여 구조적 변화를 방지할 수 있다면 반응속도를 유지할 수 있다[19].

이러한 구조적 변화를 방지하기 위한 불활성 물질의 첨가효과를 Fig. 12와 13에 나타내었다. Fig. 12에 나타난 것처럼, ZnO-5 at.% Fe_2O_3 흡착제의 경우 흡착제와 석

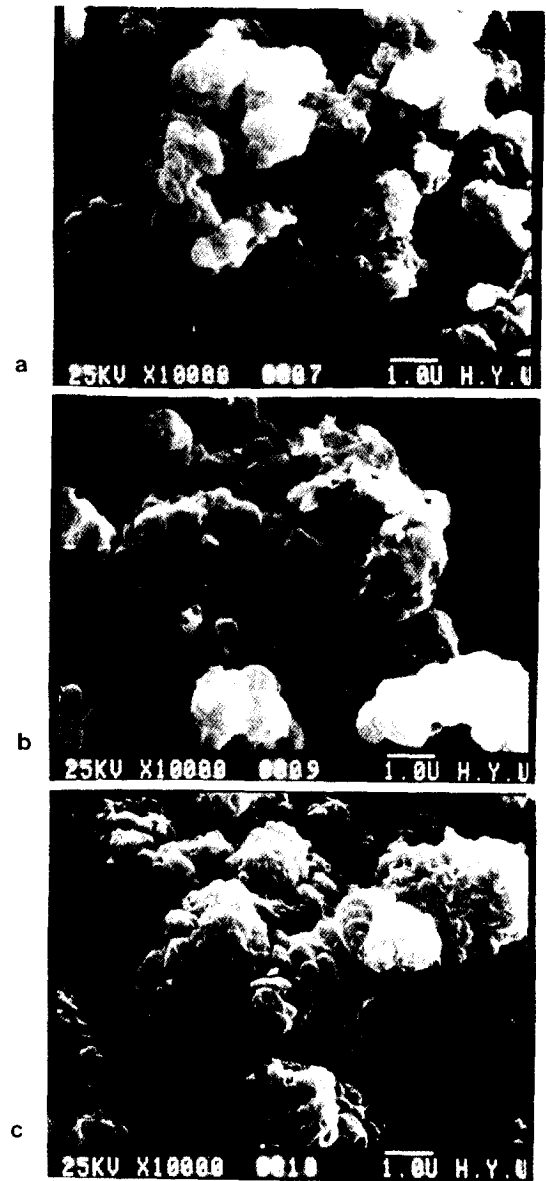


Fig. 9. SEM photographs of sulfided ZnO sorbents.

a) 16-35 mesh, b) 60-80 mesh, c) 100-140 mesh

영의 혼합비(W_2)를 1:0에서 1:2까지 변화시켜 보았으나 별다른 불활성 물질의 첨가효과를 볼 수 없었다. 반면 Fig. 13의 순수 ZnO 흡착제의 경우 이 혼합비, W_2 를 1:0부터 1:1까지 변화시켜 본 결과 어느 정도의 첨가효과가 나타남을 알 수 있었다. 그러므로 불활성 물질이 첨가되지 않은 경우 Fig. 11에서 설명한 구조적 변화로 인하여 pore closing 현상이 발생되어[19] 황화수소 제거능이 저하되는 것으로 생각된다.

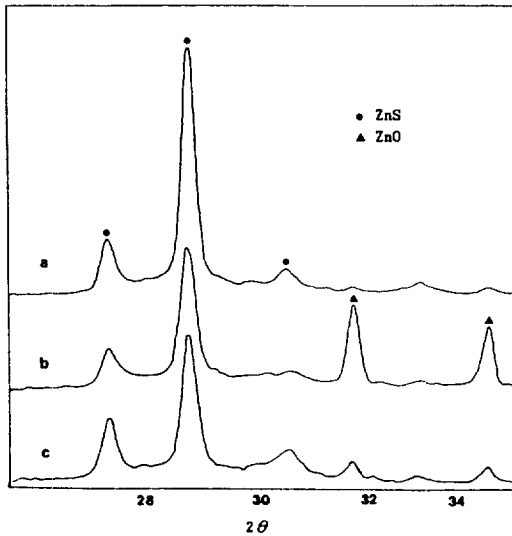
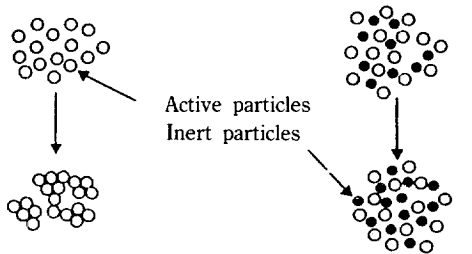


Fig. 10. XRD powder patterns of reacted sorbents for various particle sizes at 650°C.

a) 16-35 mesh, b) 60-80 mesh ZnO sorbent, c) 60-80 mesh ZnO-5 at.% Fe_2O_3 sorbent



Shows pore closure

No pore closure

Fig. 11. Schematic diagram of reaction model.

Fig. 14는 앞서 언급한 Fe_2O_3 의 구조적 변화방지 효과와 불활성 물질을 첨가했을 경우의 그 효과를 비교한 그림이다. 불활성 물질을 단순히 혼합하는 것 보다 Fe_2O_3 를 첨가한 복합금속 산화물 흡착제가 구조적 변화 방지효과가 우수하여 보다 좋은 황화수소 제거능을 나타내고 있다.

4. 결 론

이상의 결과와 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

충전층의 높이는 전체 반응기 높이의 1/5 이상일 경우 효율면에서 유리하고 흡착제 크기가 황화반응에 미치는 영향은 입자경이 작은 것보다는 큰 경우에 약간 좋은

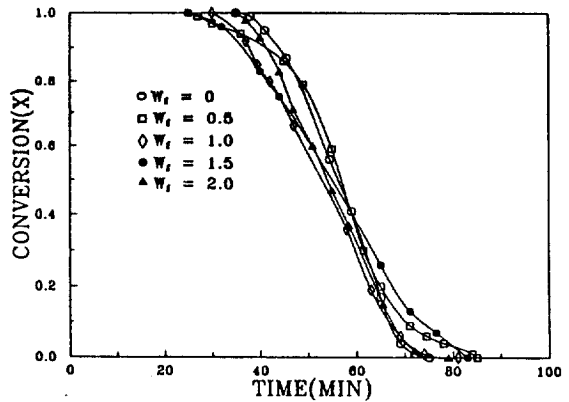


Fig. 12. Conversion vs. time curves for various W_f at 650°C.

ZnO-5 at.% Fe_2O_3 sorbent : 100-140 mesh
quartz : 100-140 mesh

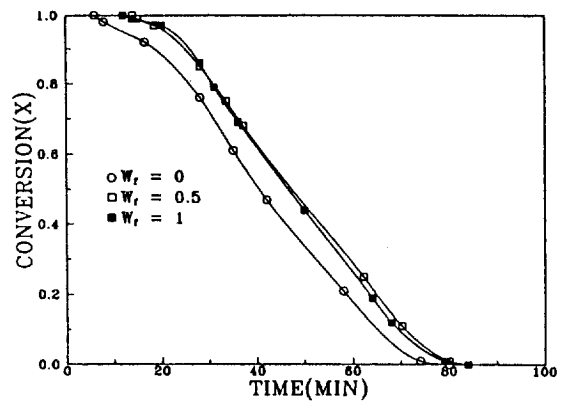


Fig. 13. Conversion vs. time curves for various W_f at 650°C.

Pure ZnO sorbent : 100-140 mesh
quartz : 100-140 mesh

황화수소 제거능을 나타냈다. 그러나 순수 ZnO 흡착제의 경우 입자경이 작을수록 황화수소 제거능이 급격히 저하되었다. 이는 크기가 작을수록 반응으로 인한 sintering과 같은 구조적 변화가 많이 일어나기 때문이다. 이러한 구조적 변화는 SEM 분석결과로 확인할 수 있었으며 또한 XRD 분석결과로부터 미반응된 ZnO결정이 나타나는 것으로 미루어 보아 이 구조적 변화로 인하여 channeling과 같은 수력학적 현상이 발생하여 반응기체의 flow path가 변화한 것으로 생각된다. 따라서 Fe_2O_3 의 첨가가 구조적 변화방지 효과도 있음을 알 수 있었다.

또 구조적 변화를 방지하기 위해서 수행하였던 불활성 물질의 첨가효과는 순수 ZnO 흡착제의 경우 첨가물

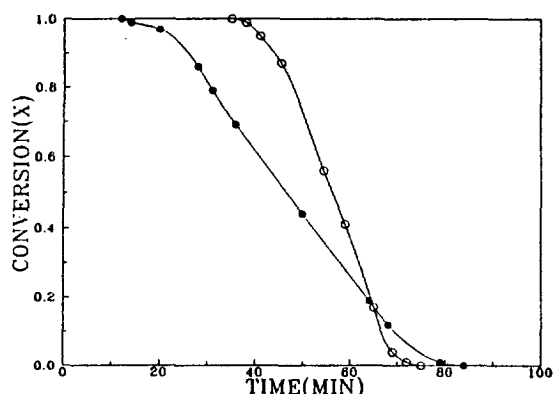


Fig. 14. Comparison between Fe_2O_3 additive and inert material for preventing structural change.

○ Fe_2O_3 additive
● Inert material(quartz)

효과가 뚜렷이 나타났으며 이로부터 불활성 물질로 첨가한 석영이 sintering과 같은 구조적 변화를 방지하는 효과가 있음을 알 수 있었다. 그러나 물리적으로 불활성 물질을 혼합하는 것보다는 Fe_2O_3 를 첨가한 복합금속 산화물 흡착제가 구조적 변화방지에 더욱 효과적이며 황화수소 제거능도 우수함을 알 수 있었다.

사용기호

L : length of fixed-bed reactor from entrance to quartz screen [cm]
Q : H_2S removal capacity [mol/gram]
 W_f : ratio of weight of active-to-inert solids
 X_A : conversion of reactant gas
Z : packing height of sorbent [cm]
2θ : angle of X-ray diffraction

참고문헌

- Reeve, L.: *J. Inst. Fuel*, **31**, 319(1958).
- Bureau, A. C. and Olden, M. J. F.: *Chem. Eng.*, **49**, 55(1967).
- Phillipson, J. J.: "Desulfurization in Catalyst Handbook", Wolf, London, England(1970).
- Curran, G. P., Clancey, J. T., Pasek, B., Pell, M., Rutledge, G. D. and Gorin, E. P.: Final Report, EPA Contract No. EHSD 71-15(1973).
- Gibson, J. B. and Harrison, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **19**, 231(1980).
- Tamhankar, S. S. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1181(1981).
- Won, S. and Sohn, H. Y.: *Metal. Trans.*, **B 16B**, 163 (1985).
- Tamhankar, S. S., Bagajewicz, M. and Gavalas, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **25**, 429 (1986).
- Yoo, K. O.: Research Institute of Industrial Science H. Y. Univ., Research Reports, 25, 1023(1987).
- Rajaiah, J., Dandekar, H., Puszynsky, J., Degreve, J. and Hlavacek, V.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 513 (1988).
- Lew, S., Jothimurugesan, K. and Stephanopoulos, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 5(1989).
- Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 215(1989).
- Patrick, V., Gavalas, G. R., Stephanopoulos, M. F. and Jothimurugesan, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 931(1989).
- Kim, J. S.: "The Reaction Kinetics between Zinc Ferrite and Hydrogen Sulfide", Master Thesis (1989).
- Lee, Y. S., Yoo, K. O. and Gavalas, G. R.: *KJChE*, **8**, 214(1991).
- Fogler, H. S.: "Elements of Chemical Reaction Engineering" Presentice-Hill, p. 531, New Jersey (1986).
- Milne, C. R., Silcox, G. D. and Pershing, D. W.: *Ind. Res. Chem. Res.*, **29**, 139(1990).
- Stroch, F. and Balakotaiah, V.: *AIChE J.*, **37**(7), 1035(1991).
- Prasannan, P. C., Ramachandran, P. A. and Doraiswamy, L. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**(7), 1251(1987).