

고정층 반응기에서의 고온건식 탈황공정 모사에 관한 연구

신상백 · 윤여일 · 김성현[†]

고려대학교 화학공학과
(1998년 2월 4일 접수, 1998년 7월 21일 채택)

A Study on the Simulation of High-Temperature Desulfurization Process in a Fixed-Bed Reactor

Sang Baek Shin, Yea Il Yoon and Sung Hyun Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received 4 February 1998; accepted 21 July 1998)

요 약

석탄가스에 포함되어 있는 황화수소를 제거하기 위한 우수한 탈황제로 아연계 및 철계 탈황제를 선정하였고, 이들 탈황제의 성능을 모사가스를 이용하여 고정층에서 400-700 °C 온도범위에서 평가하였다. 그리고, 고정층 실험에 의해 구해진 황화수소 파과곡선을 grain model과 unreacted core model을 이용하여, 유효확산계수를 조절 가능한 변수로 선택하여 fitting 하였다. 두 모델 모두 실험에 의해 구해진 파과곡선과 비교적 잘 일치되는 파과곡선을 보여주며, 이를 통해 각 탈황제에 대한 유효확산계수를 Arrhenius식 형태로 나타냄으로써 생성물층을 통한 확산에 대한 결보기 활성화 에너지와 빈도인자를 구하였다.

Abstract—Zinc and iron-based sorbents were considered as prime candidate sorbents to remove H₂S in coal-derived gas. The performance of sorbents was tested at temperature range of 400-700 °C in a fixed-bed reactor using the simulated coal gas. Then, the effective product-layer diffusion coefficient, D_e , was estimated from the best-fittings of the experimental breakthrough curves and simulated breakthrough curves by the grain model and unreacted core model, respectively. These two models showed that the predicted and experimental breakthrough curves were in good agreement. Apparent activation energies and frequency factors were obtained for the product-layer diffusion coefficient of various sorbents by plotting in Arrhenius form.

Key words: High Temperature Desulfurization, Grain Model, Unreacted Core Model, Effective Diffusivity, Zinc Oxide, Ferric Oxide, Copper Oxide, Fixed-Bed Reactor

1. 서 론

최근 석유자원의 유한성과 지리적 편재성에 따른 에너지 수급의 불안정성과 가격 폭등의 가능성에 효율적으로 대처하기 위해 대체 에너지 개발에 관심이 모아지고 있다. 이중 매장량이 비교적 풍부하고 세계적으로 광범위하게 분포하고 있는 석탄 에너지의 이용에 대한 필요성이 대두되고 있으며 세계적인 지구환경보전 및 오염규제 강화추세에 따라 유해가스 배출을 최소화할 수 있는 청정석탄 이용 기술(Clean Coal Technology)의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 배경아래 석탄이용기술의 일환으로 개발된 석탄가스화 복합발전(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 열효율이 45 내지 50 %로서 기존의 미분탄 발전효율(30-33 %)을 훨씬 증가할 뿐만 아니라 환경오염 방지를 가능하게 하는 신기술이기 때문에 차세대 전력생산기술로 각광을 받고 있으며 선진국들간에도 실용화를

앞당기기 위해 치열한 연구개발 경쟁을 하고 있다. 이러한 석탄가스화 복합발전 시스템을 저공해, 고효율로 운전하기 위해서는 석탄가스에 포함된 황화합물을 고온에서 제거하는 고온건식 탈황기술의 개발이 필수적이라 할 수 있다[1].

이러한 고온건식 탈황기술 개발을 위해 zinc계 탈황제를 중심으로 많은 연구가 진행되었으며 매우 미약한 정도지만 본 연구와 유사하게 Jimmy C. P. Wang(1990) 등이 bench 규모의 고정층 반응기에서 얻어진 파과곡선을 unreacted core model에 의해 best-fit하여 zinc titanate와 zinc ferrite에 대한 유효확산계수를 보고한 바가 있으며 Susan Lew(1992) 등은 열중량분석기(TGA)를 통해 시간에 따른 전화를 곡선을 구하고 overlapping grain model을 적용함으로써 zinc oxide와 zinc titanate에 대한 유효확산계수에 관한 연구를 진행한 바가 있다[2-4].

본 연구에서는 고온건식 탈황공정에 이용되는 기-고 반응을 수학적 으로 해석할 수 있는 가장 대표적인 두 가지 반응모델, 즉 grain model과 unreacted core model을 함께 제시하였으며, 또한 고온건식 탈황공정에 사용될 가능성이 있고 황제거능이 우수하다고 판단되어지는

[†]E-mail : kimsh@kucn.korea.ac.kr

여러 가지 아연계, 철계 복합금속산화물과 이들 금속산화물 결정상을 안정화시킬 수 있는 첨가제를 첨가해 탈황제를 제조하고 고정층 반응기에 적용하여 모사결과와 비교함으로써 고온전식 탈황공정 최적화 및 설계·운전시 유용한 자료를 제시하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2-1. Grain Model

이 모델은 고체입자를 작은 비다공성의 작은 grain의 덩어리로 보고 이 작은 알갱이들 사이사이가 입자의 기공을 형성하며 반응은 이들 grain의 표면에서 일어난다고 생각한다. 또한 이 모델에 의한 수식전개를 위한 부가적인 가정은 다음과 같다: (1) 입자 외부의 물질 전달에 의한 저항은 무시한다. (2) 고체 반응물의 모양이나 구조는 일정하게 유지되며 반응에 의해 영향을 받지 않는다. (3) 계의 온도는 일정하게 유지된다. (4) 반응은 기체 반응물에 대해 일차이며 비가역적으로 진행된다[5-7].

고정층 반응기에서 축방향 확산을 무시하여 기상 반응물에 대해 물질수지식을 세우면 다음 식을 얻을 수 있으며

$$-U_0 \bar{C}_{A0} \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{(1-\varepsilon_v)(1-\varepsilon)}{b} \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} + (\varepsilon_v + \varepsilon) \bar{C}_{A0} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (1)$$

(1) 식에서 오른쪽 두 번째 항은 첫 번째 항과 비교하여 매우 고압인 경우를 제외하고 매우 작으므로 무시할 수 있다.

여기서 무차원 좌표를 다음과 같이 정의하고

$$y^* = \frac{k A_g}{U_0 F_g V_g} (1-\varepsilon_v)(1-\varepsilon) y \quad (2)$$

(1) 식에 무차원 변수를 도입하면 다음과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{\partial \theta}{\partial y^*} = \frac{dX}{dt^*} = \theta \beta \quad (3)$$

무차원화된 시간은 다음의 (4)식과 같으며

$$t^* = \frac{bk}{\rho_s} \left(\frac{A_g}{F_g V_g} \right) C_{A0} \cdot t \quad (4)$$

미분 방정식 (3) 식에 대한 경계조건은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\theta=1; y^*=0, t^*>0 \text{ and } X=0; t^*=0 \quad (5)$$

또한, 경계조건과 함께 (3) 식을 다음과 같은 형태로도 나타낼 수 있으며

$$\frac{dX}{dt^*} = \beta \exp \left[- \int_0^{y^*} \beta d\lambda \right] \quad (6)$$

여기서 β 는 (1) 식의 전개과정에서 계산의 편의를 위해 도입한 무차원 변수이며, λ 는 가상변수이다. 이 식은 Simpson's rule과 Runge-Kutta와 같은 수치해석 방법을 동시에 적용함으로써 풀 수 있다[8].

2-2. Unreacted Core Model

먼저 기체 반응물의 흐름은 plug flow이며 반응기내에서 축적되지 않는다고 가정하면 다음과 같은 물질 수지식을 세울 수 있다[3].

$$U_0 \frac{\partial C_A}{\partial y} = -k_g a_v (C_A - C_{AS}) = -r_A^v \quad (7)$$

여기서 $C_A=C_{A0}$ at $y=0$ 이고, 이와 같은 방법으로 고체 반응물에 대한 물질 수지식을 세우면 다음의 (8) 식을 구할 수 있으며,

$$(1-\varepsilon_v) \frac{\partial C_S}{\partial t} = -bk_g a_v (C_A - C_{AS}) = -br_A^v \quad (8)$$

여기서 $C_S=C_{S0}$ at $t=0$ 이다.

또한, 구형 입자에 대한 반응속도는 단일 탈황제에 대한 해를 구함으로써 다음과 같이 표현될 수 있다[9].

$$r_A^v = \left[3(1-\varepsilon_v) \frac{C_A}{R_p} \right] \left[\frac{1}{k' C_{S0} (1-X)^{2/3}} - \frac{R_p}{D_e} (1-(1-X)^{-1/3}) + \frac{1}{k_g} \right]^{-1} \quad (9)$$

이제 식 (9)식을 (7) 식, (8) 식에 대입하고 무차원화시키면 다음과 같은 최종식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial y^*} = -G(X) C_A^* \quad (10)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t^*} = G(X) C_A^* \quad (11)$$

여기서 $G(X)$ 는 다음 (12) 식과 같고,

$$G(X) = \left[3(1-\varepsilon_v) \frac{L}{U_0 R_p} \right] \left[\frac{1}{k' C_{S0} (1-X)^{2/3}} - \frac{R_p}{D_e} (1-(1-X)^{-1/3}) + \frac{1}{k_g} \right]^{-1} \quad (12)$$

경계조건은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$C_A^*=1 \text{ at } y^* \text{ for all } t^*, X=0 \text{ at } t^*=0 \text{ for all } y^* \quad (13)$$

이 식들에서 무차원 시간은 다음과 같이 정의된 값이다.

$$t^* = \frac{U_0 C_{A0} b}{(1-\varepsilon_v)(LC_{S0})} t \quad (14)$$

위의 (10) 식과 (11) 식을 풀기 위해서는 두 식을 연결하여 반응기 축 방향 길이와 시간에 대해 수치적으로 풀면 된다. 먼저 $t^*=0$ 일 때 $X=0$ 이므로 $G(0)$ 을 계산한 다음 (10) 식을 풀어 $C_A^*(0, y^*)$ 를 얻는다. 그리고 원하는 시간간격 만큼 시간을 증가시키고 $G(0)$ 과 $C_A^*(0, y^*)$ 를 이용해 (11) 식을 풀어 $X(t^*, y^*)$ 를 얻으면 시간이 t^* 일 때 $G(X)$ 를 계산할 수 있으므로 이러한 계산절차를 최종상태에 도달할 때까지 반복하기만 하면 원하는 결과를 얻을 수 있다[3, 8].

3. 실험

3-1. 탈황제 제조

본 연구에서 사용된 탈황제는 순도 99.9% 이상의 특급시약(Yakuri Pure Chemical Co. Ltd.)을 사용하여 제조하였다. 먼저 원료가 되는 ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, CuO를 dry oven에서 24시간 이상 건조시킨 다음 ball mill을 이용하여 제조하고자 하는 탈황제의 구성성분 비율로 완전히 분쇄·혼합하여 drum type의 granulator에서 구형 입자로 만든 후 고온 전기로에 넣어 900℃에서 4시간 소성을 행하였다. 그리고 표준규격 체로 sieving하여 40-50 mesh(직경이 약 315 μm) 크기로 분리하여 사용하였다. 이렇게 생성된 탈황제는 ICP(Perkin Elmer, Plasma

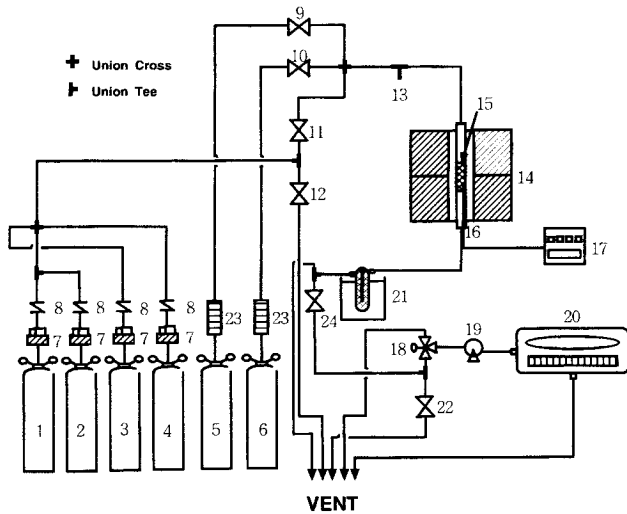


Fig. 1. Schematic diagram of fixed-bed reactor system reactor.

- | | |
|--|--|
| 1. N ₂ bomb | 13. Sampling part |
| 2. H ₂ S bomb | 14. Two-zone furnace |
| 3. CO bomb | 15. Fixed bed |
| 4. H ₂ bomb | 16. Thermocouple |
| 5. N ₂ bomb | 17. Temperature controller |
| (for preheating or regeneration) | 18. Three-way valve |
| 6. Air bomb (for regeneration) | (for analysis or vent) |
| 7. Mass flow controller | 19. Pump of analyzer |
| 8. Check valve | 20. Continuous gas analyzer |
| 9. On-off valve (for N ₂) | (H ₂ S or SO ₂) |
| 10. On-off valve (for O ₂) | 21. Dry ice trap |
| 11. On-off valve | 22. On-off valve (for vent) |
| (for analysis or vent) | 23. Flowmeter |
| 12. On-off valve (for vent) | 24. On-off valve |
| | (for analysis or vent) |

40 Co. Ltd.) 분석을 통해 물리적인 혼합정도를 확인하였고 XRD (Geigerflex DmaxII, Rigaku Co. Ltd.)를 통해 원하는 결정상이 생성되었는지 확인할 수 있었다.

3-2. 실험장치

실험에 사용된 고정층 실험장치는 Fig. 1과 같으며 크게 고정층 반응기, 가스 유량 조절계와 가스분석기로 이루어져 있다.

고정층 반응기는 내경 16 mm, 길이 600 mm의 석영관으로 제작하였으며 탈황제는 석영관 중심부에 석영섬유(quartz wool)로써 지지하였다. 반응기는 온도조절이 가능한 전기로에 수직으로 설치되어 있으며 전열로내의 온도분포를 측정하여 온도분포가 1 °C미만인 지점에 반응영역을 위치시켰다. 반응기내의 온도는 1/16"의 K타입 열전대를 층내에 설치하여 측정하였다.

반응가스는 Mass Flow Controller(Sierra Co. Ltd.)를 이용하여 반응이 진행되는 동안에 유량의 변화없이 반응기 상부에서 하부로 일정하게 공급되도록 하였으며 이때 반응가스의 조성은 1 % H₂S, 16 % CO, 10.4 % H₂, 그리고 N₂ balance로 이루어져 있다.

반응전후의 혼합가스는 황화수소와 이산화황을 분석할 수 있는 NDUV타입의 가스분석기(Hartmann & Braun Co. Ltd.)를 이용하여 일정량의 가스를 연속적으로 채취하여 분석하였다.

3-3. 실험방법

먼저 탈황제 3 g을 반응기안의 석영섬유위에 충전한 뒤 전기로의 등온부분에 위치시키고 질소가스를 흘려주어 비활성 분위기에서 원

하는 온도까지 승온시킨다. 이때 너무 빠른 속도로 온도를 상승시키면 탈황제의 sintering이 심해지고, 저온에서 열적 안정성이 낮은 경우에는 심각한 물성의 변화가 생길 수 있으므로 주의한다.

원하는 온도가 맞춰지면 모사가스 네 가지 성분의 유량을 조절하고 Mass Flow Controller로 총 유량이 1,000 ml/min이 되도록 일정하게 공급한다. 원하는 황화수소 농도가 맞추어졌는지는 네 가지 성분의 가스가 혼합된 후 일정량을 채취하여 H₂S 검지관을 이용해 확인하도록 한다. 그 후 모사가스를 반응기안에 유입시키면서 황화수소 전용 분석기(Radas 2, Hartmann & Braun Co. Ltd.)로 연속적으로 농도를 측정하고, 배출되는 황화수소 농도가 500 ppm을 넘어서면 탈황반응을 종료한다.

4. 결과 및 고찰

고정층에서의 전형적인 탈황반응 실험에서 반응기 출구에서 검출되는 H₂S 농도는 반응이 시작된 후 일정시간까지는 거의 검출되지 않다가 어느 순간이후 반응기 입구에서 유입되는 초기농도까지 갑자기 증가한다. 이와 같이 반응기 출구에서 반응시간에 따른 황화수소 농도가 갑자기 증가하기 시작하는 시간을 파과시간이라고 정의하였다.

이렇게 구해진 파과곡선을 모델링을 통해 best-fit 하기 위해 유효 확산계수(effective diffusivity)를 조절변수로 선택하였다. 본 연구에 사용된 두 모델은 이 유효확산계수 값에 매우 민감하다.

또한, 본 연구에서는 앞으로 고온전식탈황을 위한 탈황제로 선정될 가능성이 높은 황제거능이 우수한 것들을 선택하여 그 황화반응 특성을 알아보고 분석하였다. 두 모델에 사용된 여러 실험조건과 변수 값들은 Table 1에 제시하였다.

4-1. 탈황제의 종류에 따른 반응특성 및 유효확산계수

먼저 ZnO 단일성분으로 제조된 탈황제에 의한 고정층 실험결과와 앞서 제시한 grain model에 의해 best-fit한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

ZnO는 황화반응에 대한 열역학적 평형농도가 수 ppm정도로 우수하며 반응성은 좋으나 고온인 600 °C 근처에서 sintering이 심하고 elemental zinc로 휘발되는 성질이 있으므로 전체적인 탈황성능은 떨어져 파과시간은 다른 탈황제들과 비교하여 짧다. 실제로 석영관 반응기 하부에 zinc가 deposit되는 현상을 관찰할 수 있으며, 이는 고온에서 zinc가 환원과 휘발에 의해 소실됨을 증명해 주는 것이다[10].

ZnO의 sintering과 elemental zinc로 휘발되는 성질을 극복하기 위해 첨가하는 금속산화물 중 각광을 받는 것이 바로 TiO₂이다. TiO₂는 ZnO 상을 안정화시켜 적용 온도 범위를 700 °C까지 상승시키며 sintering을 감소시키지만, 그 자체는 황화수소와 반응하지 않는다는

Table 1. Experimental conditions and parameters for simulation

Grain model	Unreacted core model
Reaction rate constant, $k(\text{cm/sec})$	Intrinsic surface rate constant
ZnO: $1.3 \exp[-10.3 \text{ kcal/mol/RT}]$	$k = 8.33333 \text{ cm}^4/\text{mol} \cdot \text{sec}$
Z2T, Z2T3, Z3T2: $0.4 \exp[-9.3 \text{ kcal/mol/RT}]$	
Radius of spherical grain, $r_g = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}$	
Pellet porosity, $\epsilon = 0.4$	
Common parameters	
Radius of spherical pellet, $r_p = 0.01575 \text{ cm}$	
Superficial gas velocity, $U_o = 8.28932 \text{ cm/sec}$	
Stoichiometric factor, $b = 1(\text{ZnO}), 1/2(\text{Z2T}, \text{Z2T3}, \text{Z3T2}), 1/3(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZF}, \text{ZCF})$	
Bed porosity, $\epsilon_b = 0.4$	
Bed length, $L = 2 \text{ cm}$	
Initial concentration, $C_{A0} = 1.3226 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$	

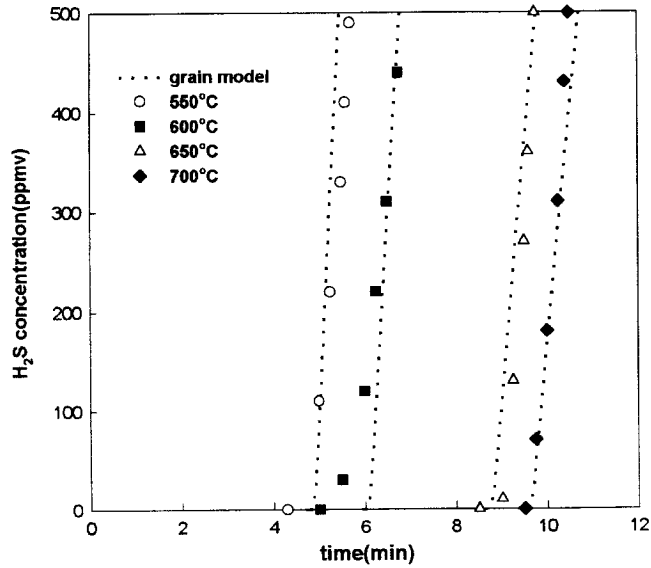


Fig. 2. Experimental breakthrough curves of ZnO at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from grain model.

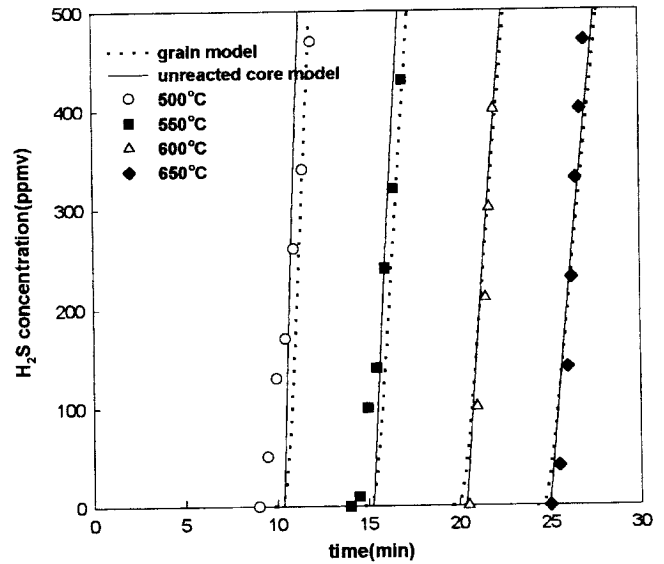


Fig. 4. Experimental breakthrough curves of Z2T3 at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from grain model and unreacted core model.

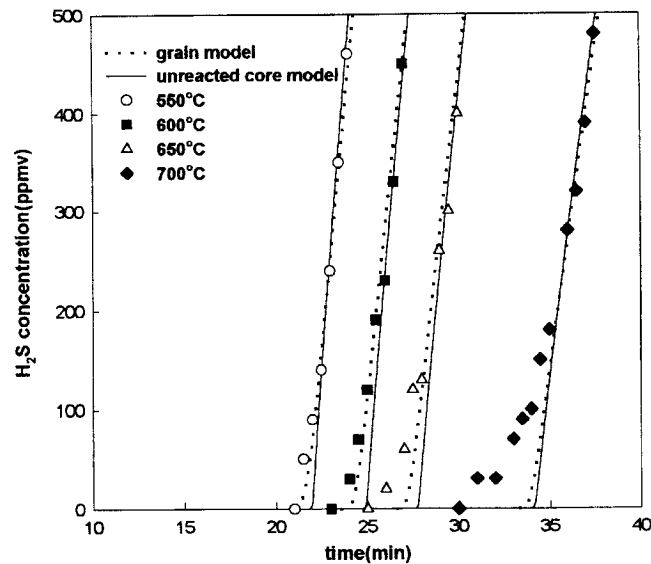


Fig. 3. Experimental breakthrough curves of Z2T at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from grain model and unreacted core model.

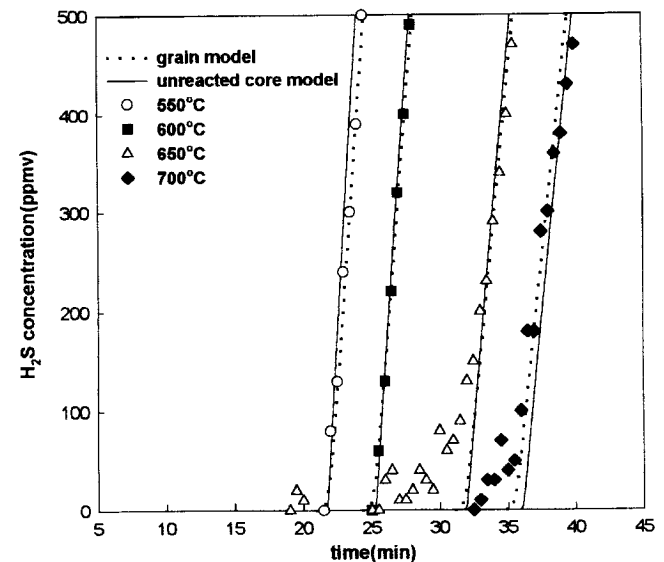


Fig. 5. Experimental breakthrough curves of Z3T2 at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from grain model and unreacted core model.

단점을 가지고 있다[3, 11].

ZnO와 TiO₂를 몰비로 각각 2:1(Z2T), 2:3(Z2T3) 그리고 3:2(Z3T2)로 혼합해 제조한 zinc titanate의 파괴곡선과 두 모델에 의한 모델모사 결과를 Fig. 3, 4, 그리고 5에 나타내었다.

Fig. 3을 살펴보면 ZnO 단일성분일 때보다 파괴시간이 최소한 5분에서 20분 이상 증가하고 있음을 볼 수 있는데 이는 TiO₂를 첨가함으로써 반응활성을 가진 ZnO의 함량은 작아지지만 ZnO를 안정화하는 효과가 크기 때문이다. 또한, Fig. 4에서처럼 Zn:Ti비를 2:3으로 하면 상대적으로 탈황제 입자내의 ZnO 성분 함량이 작아 반응활성이 감소하는 효과가 크기 때문에 파괴시간이 작아짐을 알 수 있고, Fig. 5에서는 Zn:Ti비가 3:2로 되면 탈황성능이 2:1일 경우와 거의 비슷함을 알 수 있다. 이는 Zn:Ti비를 2:1과 3:2로 할 경우 생기는 zinc titanate 상과 양이 거의 비슷해져 그 탈황성능이 거의 비

슷해지는 경향을 보임이 보고된 바 있는데 이러한 결과와 부합되는 것이라고 할 수 있다[4, 11].

Fig. 2-5에서 두 모델의 best-fit 형태를 살펴보면 두 모델 모두 파괴곡선을 잘 match시키고 있으나 unreacted core model 보다는 grain model이 조금 더 우수함을 알 수 있으며, 특히 저농도 부분에서는 더욱더 그러한 경향이 뚜렷하다. 이러한 경향은 모든 모델모사 결과에 적용되는데 이는 grain model이 unreacted core model을 포함하는 모델이라고 할 수 있으며 그것에서 벗어나는 정도에 대처할 수 있는 모델이기 때문이다[6].

이상의 네 가지 탈황제에 grain model을 적용하여 각 온도에서 구해진 유효확산계수 값은 Table 2에 제시하였고, 이를 살펴보면 매우 작은 값을 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 황화수소와 탈황제의 기-고 반응이 diffusion control되고 있음을 보여주는 것이며 이는 상당히

Table 2. Effective diffusivity calculated from grain model

Sorbent	Temp.(°C)	$D_e(\text{cm}^2/\text{sec})$	
ZnO	550	2.9167×10^{-6}	$3.0212 \times 10^{-4} \exp(-7.5971/RT)$
	600	3.6191×10^{-6}	
	650	5.2084×10^{-6}	
	700	5.7075×10^{-6}	
Z2T	550	2.0808×10^{-5}	$3.0925 \times 10^{-4} \exp(-4.4575/RT)$
	600	2.3251×10^{-5}	
	650	2.5888×10^{-5}	
	700	3.2173×10^{-5}	
Z3T2	550	3.9406×10^{-5}	$9.6859 \times 10^{-4} \exp(-5.2601/RT)$
	600	4.5031×10^{-5}	
	650	5.6934×10^{-5}	
	700	6.3221×10^{-5}	
Z2T3	500	1.9176×10^{-5}	$3.3711 \times 10^{-3} \exp(-7.9034/RT)$
	550	2.7703×10^{-5}	
	600	3.6113×10^{-5}	
	650	4.4233×10^{-5}	

큰 반응속도 상수 값을 가정하여 unreacted core model을 적용하는데 무리가 없음을 확인시켜 주는 것이다. Grain model이 unreacted core model 보다 우수하기는 하나 보다 많은 변수를 필요로 하며 특히 속도상수와 같이 중요한 변수가 알려져 있지 않은 금속 산화물에는 적용할 수 없으나 unreacted core model의 경우에는 이러한 반응 속도에 대한 resistance를 전혀 고려하지 않아도 되므로 반응모사에 이용하였다.

Fig. 6에는 황화수소와 반응하면서 동시에 ZnO를 안정화시키는 작용을 한다고 알려져 있는 CuO를 Z2T에 20% 첨가하여 제조한 탈황제의 실험결과와 모사결과를 나타내었다. 이를 Z2T의 경우와 비교해 보면 반응온도가 650 °C일 때는 이러한 성능 상승효과에 의해 반응성의 향상을 가져오지만, 그 이하의 온도에서는 반응성의 향상효과가 미미한 것으로 나타나 있다. 탈황제에 있어서 안정화라는 것은 소성시에 생기는 결정구조를 보다 견고하면서도 반응성이 좋은 Spi-

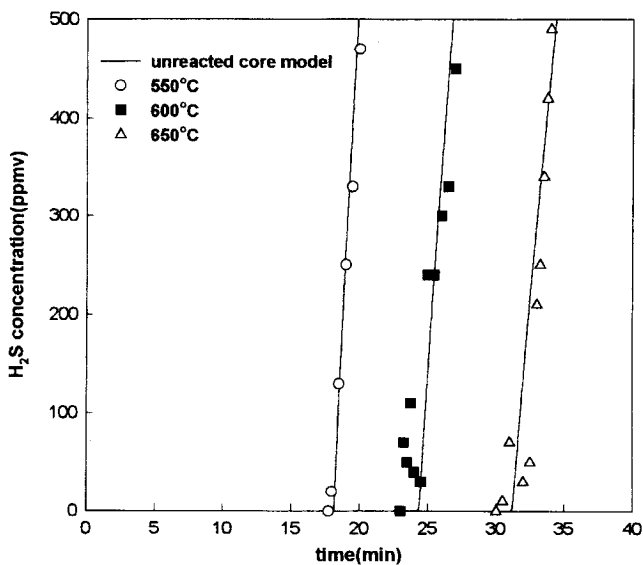


Fig. 6. Experimental breakthrough curves of Z2T (20% CuO) at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from unreacted core model.

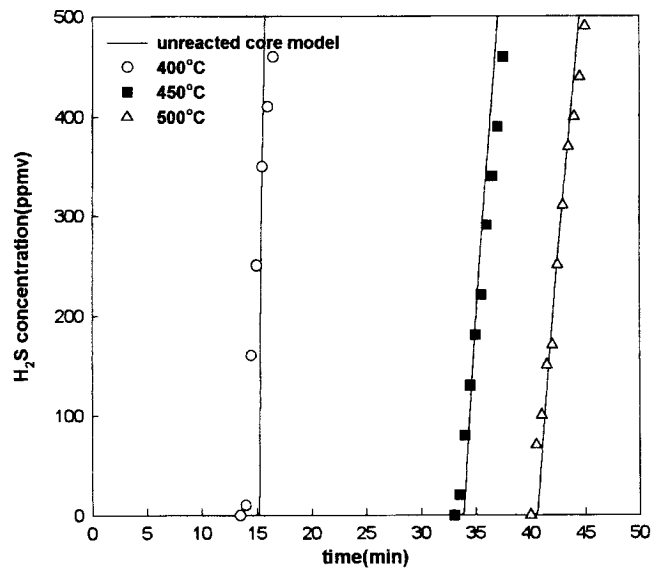


Fig. 7. Experimental breakthrough curves of Fe_2O_3 at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from unreacted core model.

nel 구조로 바꾸어 주는 것을 말하는데 600 °C이하에서는 CuO가 ZnO상을 안정화시키는 효과보다 CuO 성분이 ZnO 성분보다 반응성이 작아 전체적인 반응성을 감소시키는 효과가 크기 때문에 생기는 결과라고 할 수 있다[11, 14].

Fig. 7에는 Fe_2O_3 단일성분으로 이루어진 탈황제의 실험결과 및 모사결과를 나타내었다. 이는 ZnO와 비교하였을 때 반응성이 우수하며 반응속도는 더 빠르지만 450 °C 근처에서부터 Fe로 환원되고 sintering이 심해진다는 단점이 있으므로, 이를 대상탈황제로 선택할 경우 반응온도는 대략 그 정도로 제한될 수밖에 없다[12, 14].

Fig. 8에는 ZnO와 Fe_2O_3 를 혼합하여 제조된 zinc ferrite(ZnFe_2O_4 : ZF)에 의한 과과곡선을 나타내었는데, 복합산화물 형태로 존재하므로 안정성이 증가하여 온도가 높아짐에 따라 각각이 단일 성분으로 존재할 때 보다 반응성이 상승하는 효과를 보여주고 있음을 알 수

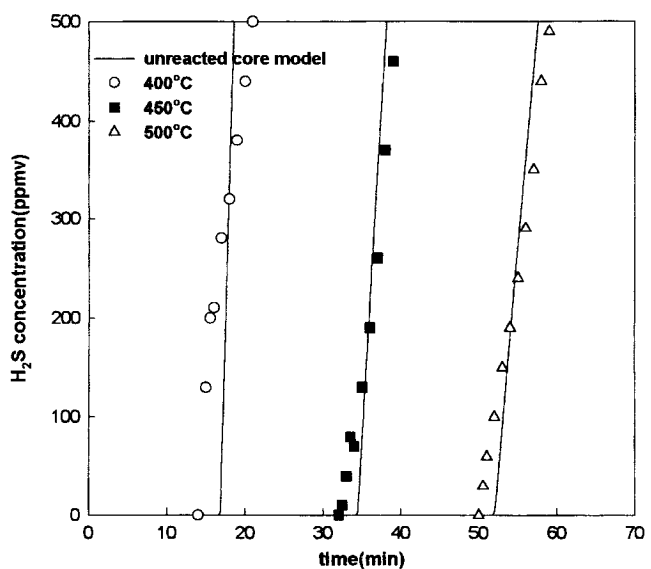


Fig. 8. Experimental breakthrough curves of ZF at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from unreacted core model.

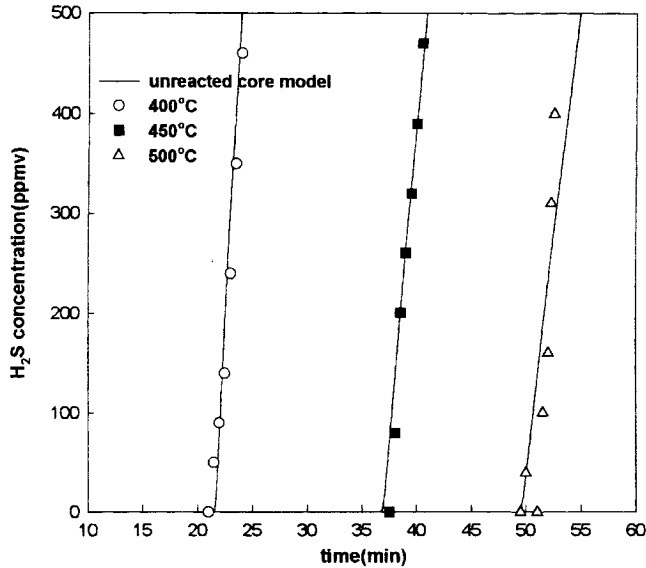


Fig. 9. Experimental breakthrough curves of ZCF(1:1:2) at various temperatures vs. best-fit breakthrough curves from unreacted core model.

있다. 이는 ZnO와 비슷한 황화반응 평형농도를 가지며 향상된 황제거능과 재생성을 가진다고 알려져 있다[12].

또, zinc ferrite에 CuO를 첨가하였을 경우(ZCF)에는 CuO가 Fe_2O_3 와 CuFe_2O_4 를 형성하여 CuO의 존재를 더 안정화시키면서 동시에 ZnO 상도 안정화시키므로 전체적인 성능의 향상효과를 기대할 수 있는데 이러한 경향을 Fig. 9에 나타내었다. 이 그림을 통해 CuO가 본질적으로 가진 반응성이 ZnO보다 작아 ZF보다 ZnO의 함량이 줄어들었음에도 불구하고 ZCF 탈황제가 각 반응온도에서 ZF와 비슷한 파괴시간을 가지고 있는 것으로 판단해 볼 때, CuO에 의한 안정화 효과가 뚜렷하게 존재한다는 것을 알 수 있다. Zinc ferrite와 copper ferrite의 두 가지 상이 존재하게 되는 이러한 형태의 탈황제는 각각의 탈황제보다 향상된 성능을 갖게 된다고 보고되어지고 있으며, CuFe_2O_4 탈황제는 zinc가 포함되어 있지 않기 때문에 600 °C 근처 반응온도에서 환원되거나 휘발되는 현상이 없으므로 이를 포함하는

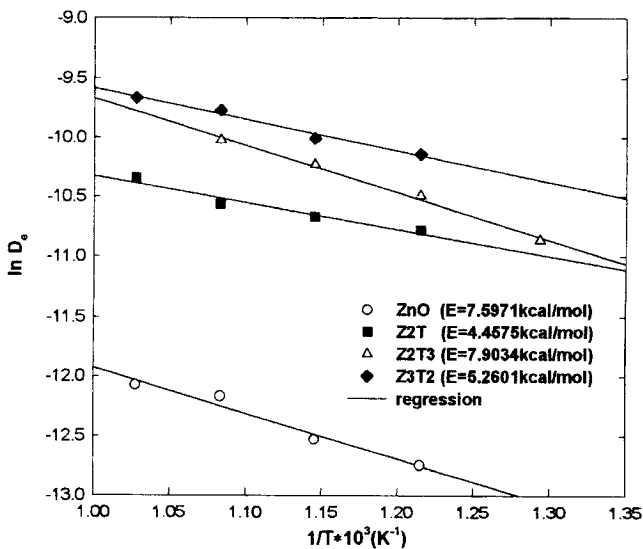


Fig. 10. Arrhenius plots of the effective diffusivity for various sorbents from grain model.

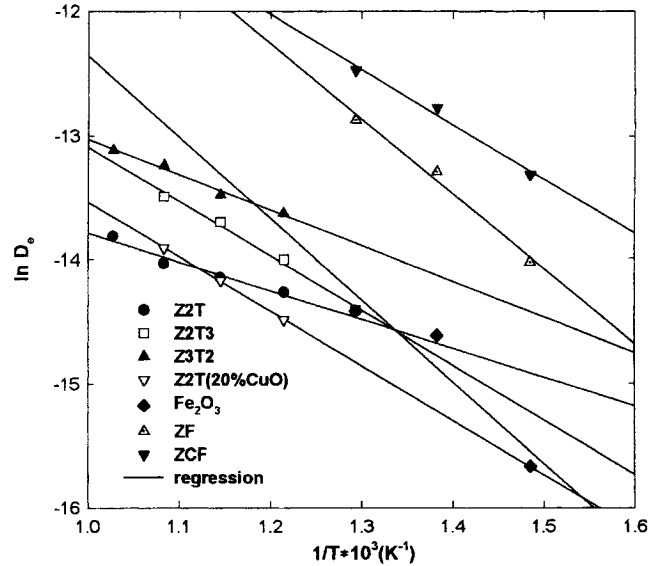


Fig. 11. Arrhenius plots of the effective diffusivity for various sorbents from unreacted core model.

탈황제는 이러한 현상을 어느 정도 감소시킬 수 있을 것이라 생각된다[11]. 이렇게 여러 종류의 탈황제에 대해 몇 가지 반응온도에서의 파괴곡선을 두 가지 모델로 best-fit하여 얻은 유효확산계수를 Arrhenius식 형태로 나타내기 위하여 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 10과 11에 나타내었다. Fig. 10에는 grain model에 의해 구해진 값을, Fig. 11에는 unreacted core model에 의해 구해진 값을 나타낸 것이다. 두 그림에서 보면 알 수 있듯이 각 탈황제에 대한 유효확산계수

Table 3. Effective diffusivity calculated from unreacted core model

Sorbent	Temp.(°C)	$D_e(\text{cm}^2/\text{sec})$	
Z2T	550	6.30×10^{-7}	$2.7972 \times 10^{-6} \exp(-2.3933/RT)$
	600	7.19×10^{-7}	
	650	8.05×10^{-7}	
	700	1.00×10^{-6}	
Z3T2	550	1.20×10^{-6}	$1.5412 \times 10^{-5} \exp(-4.1703/RT)$
	600	1.40×10^{-6}	
	650	1.78×10^{-6}	
	700	2.015×10^{-6}	
Z2T3	500	5.50×10^{-7}	$1.6637 \times 10^{-4} \exp(-8.7278/RT)$
	550	8.30×10^{-7}	
	600	1.12×10^{-6}	
	650	1.38×10^{-6}	
Z2T (20% CuO)	550	5.12×10^{-7}	$2.0068 \times 10^{-5} \exp(-5.9312/RT)$
	600	7.03×10^{-7}	
	650	9.11×10^{-7}	
Fe_2O_3	400	1.58×10^{-7}	$3.0594 \times 10^{-3} \exp(-13.0439/RT)$
	450	4.51×10^{-7}	
	500	5.48×10^{-7}	
ZF	400	8.11×10^{-7}	$6.7472 \times 10^{-3} \exp(-12.0241/RT)$
	450	1.695×10^{-6}	
	500	2.58×10^{-6}	
ZCF	400	1.65×10^{-6}	$1.2290 \times 10^{-3} \exp(-8.8067/RT)$
	450	2.85×10^{-6}	
	500	3.85×10^{-6}	

는 Arrhenius plot시 좋은 선형성을 보여준다. Arrhenius식 형태의 유효확산계수는 적용된 모델의 종류에 따라 Table 2, 3에 제시하였다. 이 Table들에 제시된 유효확산계수들의 apparent activation energy 값들을 살펴보면 모두 큰 값을 가지는 것을 알 수 있는데 이는 황화수소가 확산이 일어나기 어려운 거의 비다공성인 고체 내부에서 확산되고 있음을 시사해 주는 것이다.

한편, 다른 문헌상에 보고된 값들은 본 연구에서 구해진 값과 비슷한 order를 가지거나 경우에 따라서는 더 작은 값을 갖는 것으로 나타났는데 이러한 값들은 Table 4에 보였다[4, 14]. 여기서 S. S. Tamhankar가 보고한 값들은 본 연구에서 구한 값들과 비슷한 order를 가지고 있으며 Susan Lew가 보고한 값들은 본 연구에서 구한 값들보다 더 작는데 이는 이 모델에서 반응이 진행됨에 따라 저하하는 물성의 변화까지도 고려하기 때문에 결과적으로 유효확산계수가 더 작아졌다고 할 수 있다.

고체내에서 기체의 유효확산계수는 이론적으로 예측이 가능하다. 하지만 이러한 유효확산계수는 반응이 고온에서 이루어지지 않고 다공성이 높은 촉매나 고체내에서의 확산에 대해 유도된 것이기 때문에 고온전식 탈황공정에 사용될 탈황제의 조건에는 맞지 않는다. 그 이유는 고온전식 탈황에 사용될 탈황제는 어느 정도 이상의 내마모성을 요구하므로 이를 충족시키기 위해서는 다공성이 매우 작게 제조될 수밖에 없으며 반응온도도 매우 높을 수밖에 없기 때문이다.

4.2. 모사결과 고찰 및 검증

이렇게 구해진 유효확산계수가 고정층 고온전식 탈황공정의 운전

Table 4. Literature effective diffusivity

Researcher	S. S. Tamhankar(1985)	Susan Lew(1992)
Model	grain model	overlapping grain model
Sorbent	45 % Fe ₂ O ₃ +55 % SiO ₂	Z2T
Temp.(°C)	D _a (cm ² /sec)	D _a (cm ² /sec)
400	2.2052×10^{-5}	1.8×10^{-10}
500	3.1995×10^{-5}	2.2×10^{-9}
600	4.4240×10^{-5}	1.3×10^{-8}
700	5.8810×10^{-5}	8.3×10^{-8}

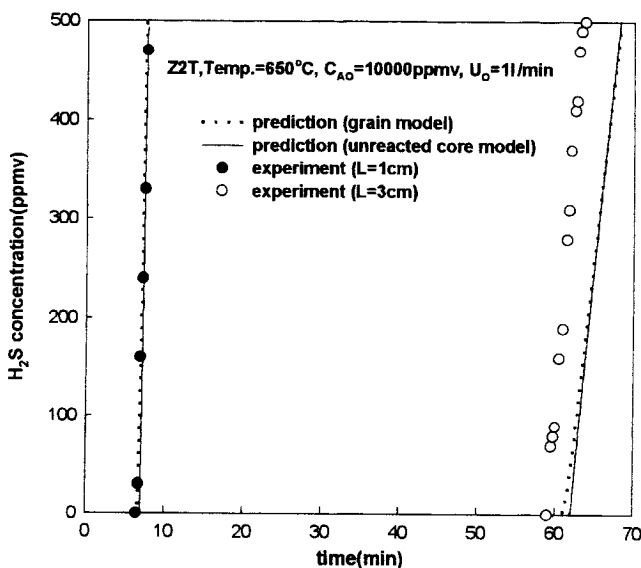


Fig. 12. Experimental breakthrough curves for various bed lengths vs. predicted breakthrough curves from grain model and unreacted core model.

조건이 바뀔 때 파과곡선을 예측하는데 사용될 수 있는지 확인하여 모델을 검증해 보고자 한다. 이를 위해 가장 대표적인 탈황제인 zinc titanate(2:1)를 선정하였으며 반응온도는 650 °C로 고정하였다. 조절 변수는 가장 대표적인 운전조건인 층의 높이, 황화수소 초기농도, 가스 유량을 선택하였다.

먼저 층의 높이가 1 cm, 3 cm로 변화할 때 두 모델에 의한 예측값과 실험에 의한 파과곡선을 Fig. 12에 나타내었다. 이 그림을 살펴보면 예측값은 두 모델에 의해 제시된 값이 거의 비슷하며 층의 높이가 1 cm일 때는 실험값을 매우 정확히 예측하고 있음을 알 수 있다. 그러나 층의 높이가 3 cm일 때는 실험값과 예측값이 2-3분 정도의 오차를 가지고 있었다.

Fig. 13에는 황화수소 초기농도가 0.5 %, 1.5 %로 변화할 때 실험값과 예측값들을 나타낸 것이다. 여기서 초기농도가 1.5 %일 때는 실험

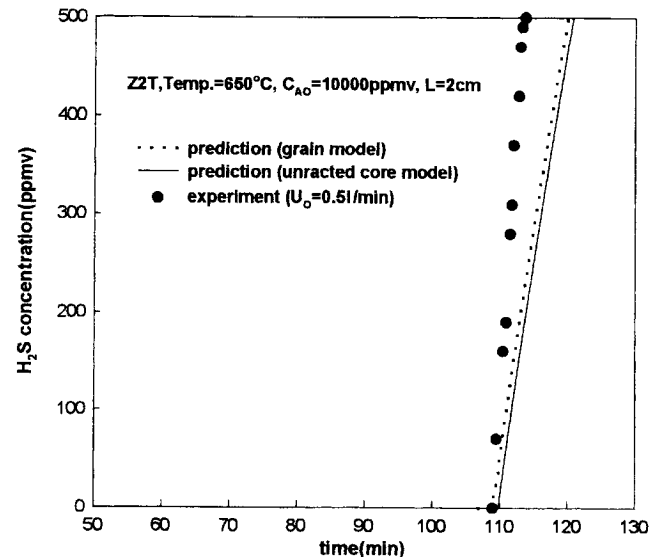


Fig. 13. Experimental breakthrough curves for various initial concentrations vs. predicted breakthrough curves from grain model and unreacted core model.

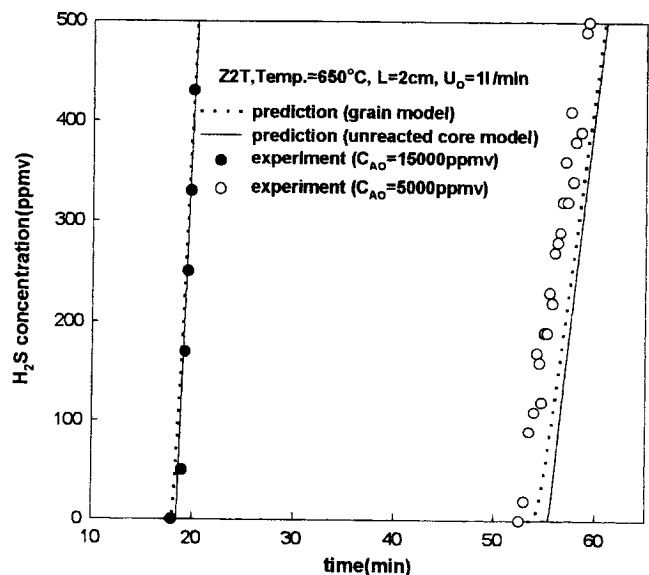


Fig. 14. Experimental breakthrough curve for gas flow rate change vs. predicted breakthrough curve from grain model and unreacted core model.

험값을 거의 정확히 예측하고 있으며 0.5 %일 때는 약 2-3분 정도의 오차를 나타냈다.

Fig. 14에는 가스 유량이 반으로 줄어든 때 즉, 0.5 l/min일 때 예측값과 실험값을 나타낸 것인데, 황화수소가 검출되는 시간은 예측이 가능하나 파과곡선의 기울기 정도가 다를 수 있다. 각각에서 파과시간이 짧으면 예측값과 실험값이 거의 정확히 일치하나 파과시간이 길면 약간의 오차가 생김을 알 수 있는데, 이는 장시간 운전함으로써 실험장치내의 운전조건이 흔들리거나 탈황제의 sintering, 기공, 표면적 감소와 같은 물성저하에 의한 것으로 생각되며, 이러한 경우이라도 어느 정도 실험에 의한 파과곡선을 예측하는데는 무리가 없다고 할 수 있겠다.

이상에서 앞 절에서 구해진 각 탈황제의 유효확산계수와 본 연구에서 사용된 두 모델을 이용하여 고정층 고온전식 탈황공정의 파과곡선을 예측할 수 있음을 확인하여 모델을 검증하였다.

5. 결 론

본 연구에서 여러 가지 성분으로 제조된 탈황제를 고정층에서 그 성능을 평가하고 모델모사결과와 비교함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Grain model과 unreacted core model을 적용해 고정층 고온전식 탈황공정에서 일어나는 기-고 반응을 효과적으로 모사할 수 있음을 확인하였으며 여러 종류의 탈황제에 대한 유효확산계수를 구할 수 있었다.

(2) 황화수소와 탈황제간의 기-고 반응은 product layer diffusion control 반응이며 이는 unreacted core model의 적용 가능성을 보여준 것이다.

(3) 고정층 실험을 통해 ZnO와 Fe₂O₃상을 안정화시킨다고 알려져 있는 TiO₂와 CuO의 영향을 알아보았으며, 이들은 반응온도가 높을 시 탈황제내에 존재하는 다른 zinc oxide 상을 안정화시키고 textural property를 증가시켜 좋은 성능을 갖게 한다.

(4) 유효확산계수와 두 모델을 사용하여 고정층에서의 운전조건이 변화할 때 파과곡선을 예측할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 통상산업부가 지원하는 대체에너지 개발사업의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

a_v	: gas-solid interfacial area per unit volume of bed [cm^{-1}]
A_g	: grain surface area [cm^2]
b	: stoichiometric coefficient [-]
C_A	: gaseous reactant concentration [mol/cm^3]
C_A^*	: dimensionless concentration, C_A/C_{A0} [-]
C_{A0}	: gaseous reactant concentration of reactor inlet [mol/cm^3]
C_{AS}	: gaseous reactant concentration in solid phase [mol/cm^3]
C_S	: solid reactant concentration [mol/cm^3]
C_{S0}	: initial solid reactant concentration [mol/cm^3]
D_e	: effective diffusivity within pellet [cm^2/sec]

F_g	: shape factor for grain [-]
$G(X)$: dimensionless parameter defined by Eq. (12) [-]
k	: chemical reaction rate constant [cm/sec]
k'	: intrinsic surface rate coefficient [$\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{sec}$]
k_g	: mass transfer coefficient [cm/sec]
L	: reactor bed length [cm]
r_A^v	: molar reaction rate of A per unit volume [$\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$]
R_p	: pellet radius [cm]
t	: time [sec]
t^*	: dimensionless time [-]
U_o	: superficial gas velocity [cm/sec]
V_g	: volume of grain [cm^3]
y	: distance down reactor measured from gas inlet [cm]
y^*	: dimensionless distance down reactor, y/L [-]
X	: extent of reaction of solid [-]

그리스 문자

ϵ	: porosity of pellet [-]
ϵ_b	: bed porosity [-]
θ	: dimensionless gaseous reactant concentration [-]
ρ_s	: molar density of solid [mol/cm^3]
β	: effectiveness factor [-]

참고문헌

1. Park, T. J., Kim, J. H. and Jee, P. S.: "Research and Development Plan of IGCC", KEPCO report, 4(1992)
2. Lew, S., Sarofim, A. F. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1890(1992).
3. Wang, J. C. O., Groves, F. R. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1693(1990).
4. Lew, S., Sarofim, A. F. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *AIChE Journal*, **38**, 1161(1992).
5. Evans, J. W. and Song, S.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **13**, 146(1974).
6. Szekely, J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y.: "Gas-Solid Reactions", Academic Press, New York, N.Y.(1976).
7. Evans, J. W. and Song, S.: *Met. Trans.*, **4**, 1701(1973).
8. Hornbeck, R. W.: "Numerical Methods", Quantum Publishers, Inc., New York, N.Y.(1975).
9. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", Academic Press, Oregon(1962).
10. Tamhankar, S. S., Bagajewiz, M. and Gavalas, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **25**, 429(1986).
11. Garcia, E., Cilleruelo, C., Ibarra, J. V., Pineda, M. and Palacios, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 846(1997).
12. Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3005(1988).
13. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., McGraw-Hill Book Company, New York, N.Y.(1988).
14. Tamhankar, S. S., Garimella, S. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1019(1985).