HWAHAK KONGHAK Vol. 37, No. 1, February, 1999, pp. 81-86
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

고온건식탈황 유동층 반응기 설계를 위한 zinc titanate 탈황제의 반응특성 연구

이창근† · 박재현 · 조성호 · 진경태 · 손재익

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부
(1998년 7월 10일 접수, 1998년 11월 17일 채택)

Reaction Characteristics of Zinc Titanate Sorbent for the Design of a Hot Gas Desulfurization Fluidized Reactor

Chang-Keun Yi†, Jaehyeon Park, Sung-Ho Cho, Gyoung-Tae Jin and Jae-Ek Son

Energy Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research
(Received 10 July 1998; accepted 17 November 1998)

요 약

고온고압 유동층 탈황반응기에서 구해진 실험자료와 semi-batch 유동층 탈황모델을 제시하여 탈황제의 반응속도상수를 구하였고 TGA로부터 나온 값과 비교를 하였다. 내경 7.5 cm 크기의 유동층 반응기로부터의 황화실험결과를 비교하여 얻어진 반응속도상수(k_s)는 1,276 cm^3 gas/gmole H_2S/sec이었고, TGA에서 얻은 값과는 5배정도의 작은 값을 보였다. 이렇게 실험으로부터 구해진 반응속도상수치는 유동층내의 기포특성, 물질전달 등의 효과들을 함유한 실험치이기 때문에 scale-up 설계에 유용하게 이용할 수 있다. 제안한 모델을 사용하여 각 조업변수들이 유동층 반응기 성능에 미치는 민감도를 분석하였다.

Abstract— A reaction rate of a zinc titanate sorbent with H_2S for scale-up design was obtained from a simplified semi-batch fluidized reaction model and experimental data from a hot gas desulfurization fluidized bed reactor at high pressure condition. The global reaction rate from a fluidized bed reactor of 7.5 cm inside diameter was 1,276 cm^3 gas/gmole H_2S/sec, which is 5 times smaller than that from TGA. The global reaction rate can be used in the design for the scale-up because the reaction rate includes the effects in fluidized bed such as bubble charateristics, mass transfer, entrainments, and solid mixing etc. Sensitivity of parameters on a fluidized reactor performance was analyzed with the simplified model.

Key words: Hot Gas Desulfurization, Global Reaction Rate, Zinc Titanate, Fluidized Bed Reactor, H_2S Removal, Semi-Batch Fluidized Bed Reaction Model

1. 서 론

석탄가스화 복합발전씨스템(IGCC)은 종래의 미분탄 화력발전을 대체할 수 있는 신 기술로 이 공정은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성된다. 탈황공정은 가스정제부분에 속하는 것으로 석탄가스 중 H_2S를 제거하여 부식문제 및 공해문제를 해결하는 매우 중요한 단위공정이다. 고온건식탈황은 저온에서 탈황하는 기존의 습식법과는 달리 고온 고압에서 바로 탈황하여 열효율을 상승시키고 습식공정시 발생하는 폐수의 처리에 따른 부대비용을 절감하는 등의 여러 장점이 있다. 탈황제를 software라고 한다면, 탈황공정은 hardware로서 현재 고정층, 이동층, 유동층 공정이 세계적으로 개발 중에 있다. 그중 유동층은 재생탑에서의 온도 제어성이 좋아 연속조업에 여러 장점을 가지고 있다. 선진국에서 시범화 실증실험 단계로 미국에서는 DOE의 집중지원으로 METC, GE, Texaco, RTI 등에서 고정층, 이동층, 유동층 등 다양한 공정개발과 탈황제개발을 위한 심도있고 광범위한 연구가 수행 중에 있다. 일본에서는 CRIEPI, IHI, KHI 등이 참여하여 철광석을 이용한 실증실험을 수행하였다. 국내에 있어서 고온건식 탈황기술 연구는 1990년대에 시작되어 탈황제 기초반응특성조사, bench 규모의 유동층 반응기가 제작 설치되어 기본 반응운전실험이 수행되고 있다. 그러나 선진국도 아직은 상용화 전단계에 있으며 탈황제 개발에도 많은 연구를 진행 중에 있으므로 특허 등의 기술 장벽을 피해 국내기술을 축적, 확보할 수 있으리라고 기대된다.

유동층 고온건식탈황공정의 개념설계를 위해서 반응속도상수의 측정 또는 예측이 필요하다. 기존 TGA같은 실험실에서 구해진 반응속도상수는 약 10 mg 정도의 탈황제를 사용하여 반응속도상수를 구하기 때문에 이를 유동층 반응기의 설계에 직접 사용하기 위해서는 여러 가정과 mass transfer, diffusion, 기포크기 등에 대한 정보가 필요하다. 좀 더 실질적인 방법이라면 semi-batch식 유동층 실험에서 직접 반응상수를 도출해 내는 것이다.

본 연구에서는 고온고압 유동층 고온건식 탈황장치에서 구해진 실험자료로부터 semi-batch 유동층 탈황모델을 사용하여 탈황제의 반응상수를 구하였고 TGA에서 구한 값과 비교를 하였다. 그리고 단순 모델을 사용하여 각 조업 변수들이 유동층 반응기 성능에 어떻게 미치는지 그 민감도를 고찰하였다.

†E-mail : ckyi@kier.re.kr

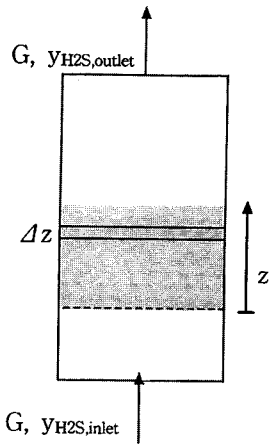

Fig. 1. Schematic of semi-batch fluidized bed reactor.

2. Semi-batch 유동층 모델

유동층 탈황 모델링에 사용된 semi-batch 유동층 반응기 개략도를 Fig. 1에 보였다. Gupta와 Gangwal[1]은 semi-batch 유동층 반응기에 대하여 다음에 나열되는 단순화한 모델과 가정을 사용하였다. 본 연구에서는 단위를 일치시키기 위하여 수정을 하였다.

(1) 반응기내 기체는 plug-flow이고 따라서 기체농도는 시간과 위치의 함수이다.

(2) 고체는 잘 혼합되어 있고 혼합반응기(CSTR) 형태로 반응한다. 따라서 고체농도는 시간만의 함수이다.

(3) 기체-고체사이의 외부물질이동(external mass transfer)은 무시되며, 따라서 고체를 둘러싸고 있는 기체필름의 농도구배는 없다.

(4) 황화반응은 H_2S와 ZnO 농도 각각에 대한 1차반응이다. 즉,

$$-r_{H_2S} = -\frac{1}{V_s}\frac{dN_{H_2S}}{dt} = -\frac{1}{V_s}\frac{dN_{ZnO}}{dt} = k_s C_{ZnO} C_{H_2S}$$
$$= k_s C_{ZnO} \frac{p_{H_2S}}{RT} = k_s' C_{ZnO} \quad (1)$$

(5) H_2S 농도는 석탄가스에서 매우 낮음으로 총 molar gas flow는 상수이다. 즉,

$$\frac{\partial G}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

이고

$$\frac{\partial G}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

이다. 이와 같은 가정으로부터 z와 z+Δz사이에서의 H_2S 물질수지는 다음과 같다.

$$Gy_{H_2S}\,|_z - Gy_{H_2S}\,|_{z+\Delta z} = A\Delta z(-r_{H_2S})$$
$$G\frac{\partial y_{H_2S}}{\partial z} = -A(-r_{H_2S}) \quad (4)$$

식 (1)을 식 (4)에 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$G\frac{\partial y_{H_2S}}{\partial z} = -Ak_s C_{ZnO}\frac{p_{H_2S}}{RT} \quad (5)$$

시간 t에서 zinc oxide의 농도 C_{ZnO}는 전환율 x로 표시될 수 있다.

$$C_{ZnO} = [C_{ZnO}]_{t=0}(1-x) \quad (6)$$

t=0에서 C_{ZnO}는 상수이며 흡착제의 zinc와 titanium의 비에 의해 결정된다. 따라서 식 (5)는 다음과 같이 표현될 수 있으며

$$G\frac{\partial y_{H_2S}}{\partial z} = -Ak_s [C_{ZnO}]_{t=0}(1-x)\frac{p_{H_2S}}{RT} \quad (7)$$

또한 p_{H_2S}는 H_2S의 몰분율 y_{H_2S}로 표현될 수 있다.

$$G\frac{\partial y_{H_2S}}{\partial z} = -Ak_s [C_{ZnO}]_{t=0}(1-x)\frac{p_T}{RT}y_{H_2S} \quad (8)$$

따라서

$$\frac{\partial y_{H_2S}}{y_{H_2S}} = \frac{-Ak_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{GRT}(1-x)\partial z \quad (9)$$

위의 식들을 단순하게 표시하기 위하여 무차원 항을 도입하면

$$\frac{\partial y^*}{y^*} = \frac{-AHk_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{GRT}(1-x)\partial z^* \quad (10)$$

이때 $z^*=z/H$, $y^*=y_{H_2S}/y_{H_2S,inlet}$을 각각 나타낸다.
이때 $A\rho_B H$는 반응기내의 총 흡착제 inventory W_o를 나타낸다. 즉, 식 (10)은 다음과 같이 간단히 표현될 수 있다.

$$\frac{\partial y^*}{y^*} = -\frac{W_o k_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{\rho_B GRT}(1-x)\partial z^* \quad (11)$$

이때의 경계조건은 $z^*=0$에서 $y^*=1$
$z^*=1$에서 $y^*=y_e^*$와 같다.

y_e^*는 반응기 출구기체의 H_2S농도에 대한 반응기입구기체의 H_2S 농도의 비를 나타내며 따라서 출구 기체흐름에 남아있는 H_2S의 분율을 나타낸다. 식 (11)을 $z^*=0$에서 1까지 적분하면

$$y_e^* = \exp\left[-\frac{W_o k_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{\rho_B GRT}(1-x)\right] \quad (12)$$

시간에 따른 전환율을 보기 위하여 시간 t와 t+Δt사이의 sulfur의 비정상상태 물질수지를 세운다. 흡착제에 의해 없어진 sulfur의 양은 기체흐름으로부터 제거된 sulfur의 양과 같으므로

$$G(y_{H_2S,inlet} - y_{H_2S,outlet}) = AH\rho_B\lambda_o\frac{dx}{dt} \quad (13)$$

이때 λ_0는 흡착제 단위무게당 초기 ZnO의 몰수를 나타낸다.
식 (13)은 다음과 같이 단순화될 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Gy_{H_2S,inlet}(1-y_e^*)}{AH\rho_B\lambda_o} = \frac{Gy_{H_2S,inlet}(1-y_e^*)}{W_s\lambda_o} \quad (14)$$

무차원시간항 t^*를 다음과 같이 정의하여 도입하면

$$t^* = \frac{t}{T'} \quad \frac{t}{\frac{W_o\lambda_o}{Gy_{H_2S,inlet}}} \quad (15)$$

식 (14)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dx}{dt^*} = 1 - y_e^* \quad (16)$$

가 되고 따라서

$$\frac{dx}{dt^*} = 1 - \exp\left[-\frac{W_o k_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{\rho_B GRT}(1-x)\right] \quad (17)$$

가 된다. 이 때의 초기조건은 x=0에서 t'=0이고 따라서

$$t^* = x + \frac{1}{\dfrac{W_o k_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{\rho_B GRT}} \ln \left(\frac{1 - \exp\left\{ - \dfrac{W_o k_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{\rho_B GRT} \right\}}{1 - \exp\left\{ - \dfrac{W_o k_s [C_{ZnO}]_{t=0} p_T}{\rho_B GRT} (1 - x) \right\}} \right) \quad (18)$$

이 된다.

3. 실 험

3-1. 실험장치 및 방법

Fig. 2는 벤치규모의 유동층 방식 고온건식탈황 장치를 보여준다. 각각의 가스는 질량흐름조절계(mass flow controller)에서 정량되어 가스혼합기에서 혼합된 후 스팀발생기에서 공급되는 스팀과 함께 가스예열기로 보내진다. 가스예열기에서 약 400 ℃까지 예열된 후 황화반응기 하부로 유입된다. 부식성이 심한 H_2S 가스는 황화반응기 하부로 직접 유입되도록 하였다. 유동층 반응기는 내경 7.5 cm, 높이 1.2 m이다. 반응기는 4개의 PID 자동온도조절 히터에 의해 원하는 온도를 유지하도록 하였다. 반응기내의 압력은 배가스관에 설치된 압력조절밸브에 의해서 조절된다. 반응기에서 배출된 배가스는 sintered filter형의 집진기에서 집진이 이루어진 후 1차 냉각기인 이중관 열교환기와 2차 냉각기를 거치면서 냉각과 수분의 응축이 이루어지도록 하였다. 응축된 응축수는 냉매의 순환이 가능하도록 외벽에 jacket이 부착되어 있는 knock-out pot에 저장되어 밖으로 배출된다. 배출가스의 성분분석은 H_2S, SO_2, H_2 가스분석기에 의해서 연속적으로 이루어진다. Knock-out pot를 거친 배가스는 일부 산성가스(SO_2, H_2S, COS 등)의 중화를 위해 수산화나트륨 수용액으로 채워진 흡수조(absorber)를 거쳐 대기로 방출된다. Table 1은 반응 실험조건을 보여준다. 반응기 압력은 4.4기압, 황화반응온도는 600 ℃로 유지하였다. 가스유속은 0.2 m/s로 유지하였다. 석탄가스의 조성은 KRW 가스화로 가스를 모사하였고 주입 H_2S 농도는 건식기준으로 3,100 ppmv을 유지하였다.

Table 1. Experimental condition for the sulfidation reaction

Sorbent	KZ-1
Sulfidation temperature	600 ℃
Pressure	4.4 atm
Inventory	500 g
Flow rate	72 Nl/min
Gas velocity	0.2 m/s
Sulfidation gas composition	Simulated gas of KRW gasifier
H_2	11.7 %
CO	19.0 %
CO_2	6.8 %
N_2	balance
H_2S	0.28 %
H_2O	10.8 %
H_2S concentration	3,100 ppmv(dry basis)

3-2. 탈황제 제조 및 분석

사용한 흡수제는 탈황능력이 크고, 재생성이 우수하며, 연속 반복사용에서도 우수한 내구성을 갖는 것으로 나타난 아연계 복합산화물이다. 이 아연계 복합산화물은 압출법(extrusion)으로 제조하고 이들에 대한 물리적 특성을 조사하였다. 영남대에서 시도한 제조법을 따라 kg 단위의 다량제조를 시도하였다[2]. Table 2는 사용된 아연계

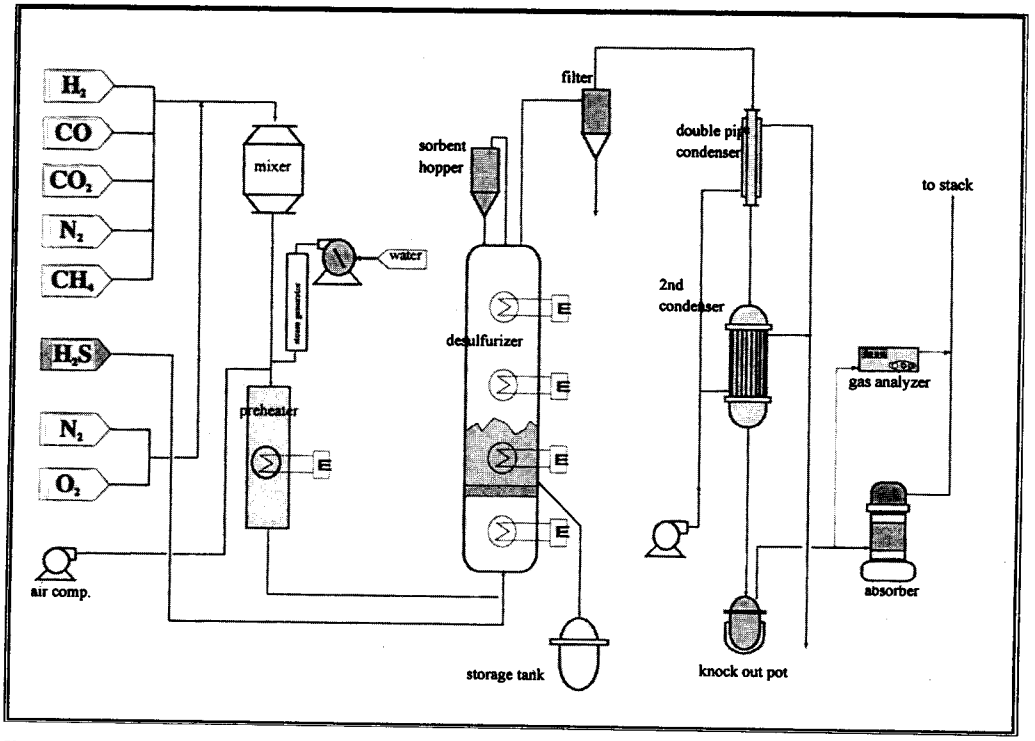

Fig. 2. Schematic diagram of a fluidized hot gas desulfurization reactor of inside diameter 7.5 cm in KIER.

Table 2. Physical properties of used zinc titanate sorbent

Sorbent name	KZ-1
ZnO/TiO_2 molar ratio	1.5
Binder	5 wt% bentonite
Calcination condition	5 hrs at 900 ℃
Particle size	100-300 μm
Skeletal density	4.4 g/cm^3
Bulk density	1.16 g/cm^3

Table 3. Variables for modeling

T, Temperature [℃]	600
k_s, Reaction rate constant [cm^3 gas/gmole H_2S/sec]	1276
P_T, Total system pressure [atm]	4.4
Total inlet gas flow rate [Nl/min]	72
G, Flow rate of coal gas [mole gas/sec]	0.0536
H_2S inlet gas flow rate [Nl/min]	0.2012
$y_{(H_2S,inlet)}$, Initial mole fraction of H_2S [-]	0.00279
λ_o, mol of ZnO initially present per g of sorbent [mol ZnO/g sorbent]	0.00706
W_o, Total sorbent inventory [g]	500

탈황제의 물리적 특성을 보여준다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 모델로부터 반응상수의 도출

모사에 사용된 변수들은 Table 3과 같다. 이 상수들은 온도, 압력, 가스처리량, 가스농도, 탈황제 농도 및 충전량 등의 조업변수와 반응속도의 매개상수로 이루어져 있다.

Fig. 3은 semi-batch 유동층 반응기에서 zinc titanate의 황화반응 중 입구 H_2S 농도에 대한 출구에서의 H_2S 농도 분율을 시간에 따라 도시한 것이다. 본 그림에서 알 수 있듯이 유동층 반응기의 농도파과곡선(breakthrough curve)은 고정층의 농도파과곡선과 다른 형태를 보인다. 고정층반응기의 경우는 초기에는 그 탈황제의 평형농도를 유지하다가 층의 하부로부터 상부로 포화되어 올라오기 때문에 대개 갑작스런 파과점이 나타나 날카로운 모양의 농도곡선을 보여준다[2]. 유동층 반응기의 경우 Fig. 3에서와 같이 완만한 곡선을 보여준다. 식 (12)에서 exponential 항안에 들어있는 $W_o k_s [C_{ZnO}]_{t=0} P_T / GRT$는

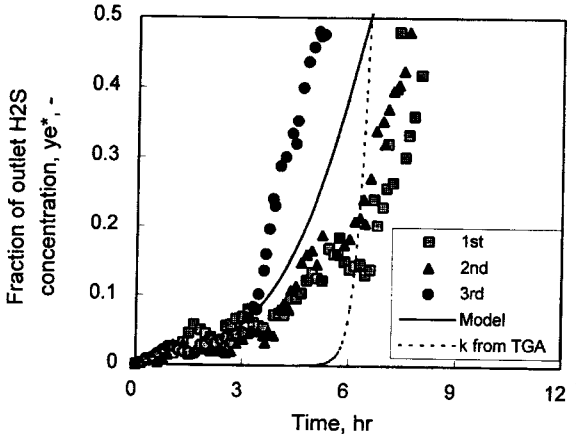

Fig. 3. Comparison of model and experimental data from a semi-batch fluidized reactor.

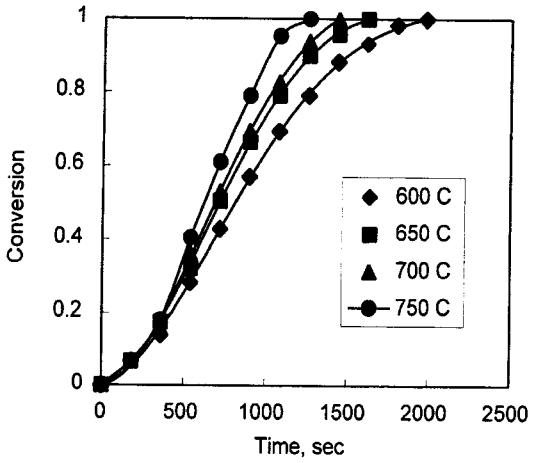

Fig. 4. Sulfidation reaction of zinc titanate in TGA.

하나의 무차원 그룹으로 이 항목이 커질수록 ye*와 t*의 농도곡선에서 경사가 급해진다. 반응기 설계시 가스처리량과 탈황제 충전량과의 관계를 계산하기 위해서는 탈황제의 반응속도 상수가 필수적이다. Fig. 3의 실선은 앞의 이론적 고찰에서 제시한 semi-batch 유동층 모델을 사용하고, 반응상수(k_s) 값으로 1,276 cm^3 gas/gmole H_2S/sec를 사용하여 도시한 것이다. 모델이 1차, 2차 싸이클 황화반응의 실험치와 대체적으로 일치하고 있다. 본 실험에 사용한 탈황제의 경우 3차 싸이클 황화반응에서 상당한 성능저하를 보이고 있는데 이는 압출법으로 제조한 탈황제의 물리적인 마모와 반응 중 발생하는 spalling에 의한 성능 저하로 사료된다. 상업용 탈황제는 50 싸이클 이상의 황화-재생 실험에서 물리적, 화학적 성능을 유지하여야 한다.

4-2. TGA 실험치와 비교

같은 종류의 zinc titanate 탈황제를 10 mg 사용하여 TGA에서의 반응실험을 통해 반응속도상수를 구하였다. TGA 황화실험조건은 강 등[3]의 경우와 동일한 조건에서 수행하였다. Dupont 9900 열분석에서 10 mg 정도의 시료를 장착한 후 10 C/min의 가열속도로 반응기 온도가 설정온도에 도달하고 질량변화가 없을 때 H_2 조성이 6.45 %, H_2S 조성이 1.82 %가 되도록 질소와 혼합하여 150 ml/min의 유속으로 투입하였다. 반응압력은 1 atm이었다. Fig. 4는 TGA에서 여러 온도에서 탈황제의 전환율이 어떻게 변화하는지를 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 zinc titanate 탈황제의 반응속도는 점점 빨라지고 있음을 볼 수 있다. 이 값들로부터 반응상수(k_s')를 구하고 이들의 온도관계를 표시하기 위하여 반응을 1차로 가정하고 Arrhenius plot를 구하였다. Fig. 5는 각 온도에 따른 반응상수가 온도의 역수에 선형으로 나타남을 보여준다. 이 그림으로부터 구한 반응상수는 k_s'=0.0273 exp[−5043/1.987/T] [1/sec]이다. 앞에서 예시한 유동층 반응기 실험과 모델로부터 구해진 반응속도상수치와 비교하기 위하여 단위를 환산하면 TGA로부터의 k_s는 5,866 cm^3/gmol H_2S/sec이다. 이 TGA로부터의 값은 유동층 반응기로부터의 값과 비교하면 약 5배 정도가 크다. TGA에서는 실험특성상 H_2S 농도를 상수로 유지하기 위하여 높은 농도의 H_2S를 사용하였고, 반면에 입자는 상당히 적은 양(약 10 mg)을 사용하였다. 유동층 반응기에서는 H_2S가 저농도일 뿐만 아니라 기체가 기포 형태로 통과하면서 기-고 사이의 접촉이 이루어지지 않은 황화수소는 반응없이 통과하여 본 실험에서와 같이 반응성이 떨어진다. 이 TGA로부터의 k_s값을 이용하여 semi-batch 유동층모델의 모사를 수행하였다. Fig. 3의 점선은 그 결과를 보여주고 있다. 즉 TGA로부터의 반응상수치를 그대로 사용할 때 유동층 반응기로부터의 실험치와 차이를 보여주고 있다. 그러므로 반응기의 설계와

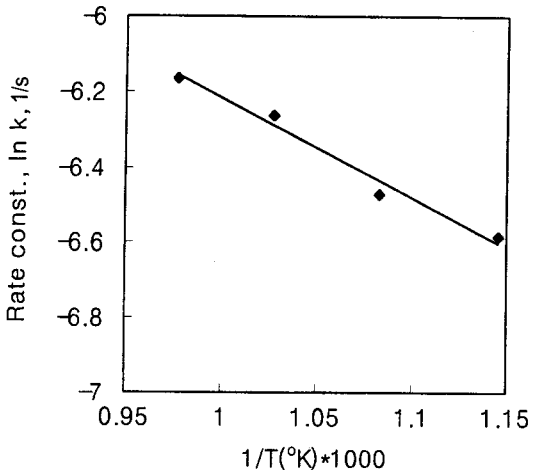

Fig. 5. Arrhenius plot of kinetic data from TGA.

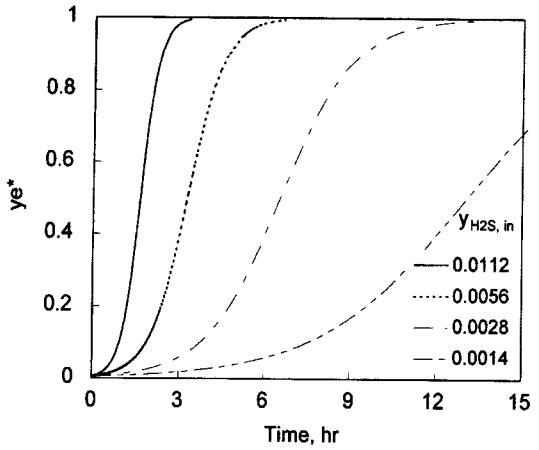

Fig. 7. Effects of inlet H_2S concentration on outlet H_2S concentration(W_o : 500 g).

scale-up을 위하여 가능하면 적정 크기의 유동층 반응기를 사용하여 반응속도상수를 구하는 것이 필수적인 단계라 할 수 있다. 이렇게 실험으로부터 구해진 반응상수치는 유동층내의 기포특성, mass transfer, axial dispersion의 효과들을 이미 함유하고 있는 global reaction rate의 개념을 가지고 있으므로 scale-up 설계에 유용하게 이용할 수 있을 것이다.

4-3. 조업변수의 민감도 평가(Parameters' Sensitivity Analysis)

모델을 사용하여 각 조업 변수들이 유동층 반응기 성능에 어떻게 미치는지 그 민감도를 모사하고 고찰하였다.

4-3-1. 고체충전량의 영향

반응기에 충전한 탈황제의 양을 변화시켰을 때 출구에서의 황화수소 농도가 어떻게 변화하는지 보는 것은 의미있는 일이다. Fig. 6은 탈황제 충전량이 125, 250, 500, 750 g으로 증가시킴에 따라 H_2S의 배출농도분율이 어떻게 변화하는지 보여준다. 충전량이 125 g일 경우 탈황제의 원하는 평형농도인 100 ppm 미만 즉 y_e^*=0.032에 미치지 못하고 초기의 출구농도분율(y_e^*)이 0.3이상에서 유지된다. 충전량이 250 g으로 증가시켰을 경우에도 원하는 평형농도에 미치지 못하고 있다. 500 g인 경우는 본 실험에서 사용된 조건으로 농도가 원하는 평형농도 미만으로 떨어지며 시간이 한참 경과하여도 곡선은 완만한 경사를 보인다. 고정층반응기의 경우 파과점(breakthrough point)이 탈황제가 포화상태에 도달하였을 때 갑작스럽게 나타나는 것에 반하여 유동층 반응기에서는 고체가 전체적으로 균일하게 혼합되기 때문에 그림에서 보는 바와 같이 S자형의 곡선을 보여주는 것이다.

4-3-2. 가스 중 H_2S 주입농도

석탄가스 중의 H_2S 주입농도가 변화할 때 황화되는 정도를 모사하였다. Fig. 7은 주입가스 중에 전체가스에 대한 H_2S의 분율이 0.0014, 0.0028, 0.0056, 0.0112로 높아짐에 따라 출구에서의 H_2S의 농도분율(y_e^*)을 보여준다. 앞의 충전량의 변화때와는 다르게 초기평형농도는 모두 같다. 즉 층높이가 같기 때문에 가스의 층내 체류시간이 같기 때문이다. H_2S의 분율이 0.0014일 때는 황화반응이 오랫동안 지속되어 15시간이 지나도 반응이 끝나지 않는다. H_2S의 분율이 0.0028일 때는 반응시간이 13시간 정도면 포화된다. H_2S의 분율이 0.0056일 때는 반응시간이 6.5시간 정도에서 포화된다. 이는 탈황제의 이론적 황함유량은 일정하기 때문에 주입농도가 2배로 되면 탈황제의 유효 반응시간이 반으로 줄게 되는 것이다.

4-3-3. 반응속도의 영향

반응속도(k_s)를 변화시켜 모델로 모사를 수행하였다. Fig. 8은 반응속도 변화에 따른 H_2S 출구농도곡선이다. 반응속도가 기본조건의 1,276인 1/2인 638일 경우는 농도곡선이 완만한 S자 곡선을 그리면서 길어졌다. 반응속도가 기본조건의 1/4인 319일 경우는 초기농도

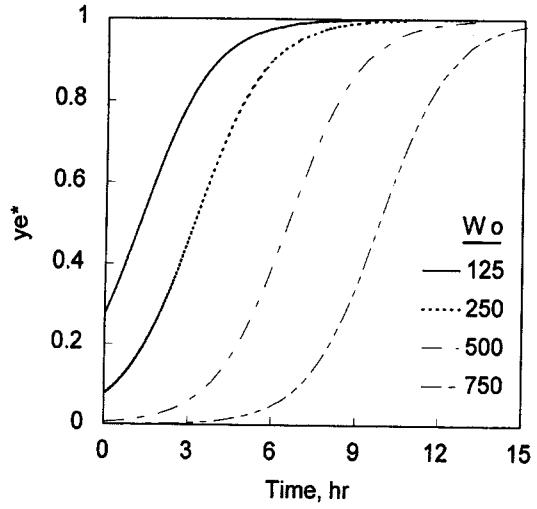

Fig. 6. Effects of sorbent inventory on exit H_2S concentration.

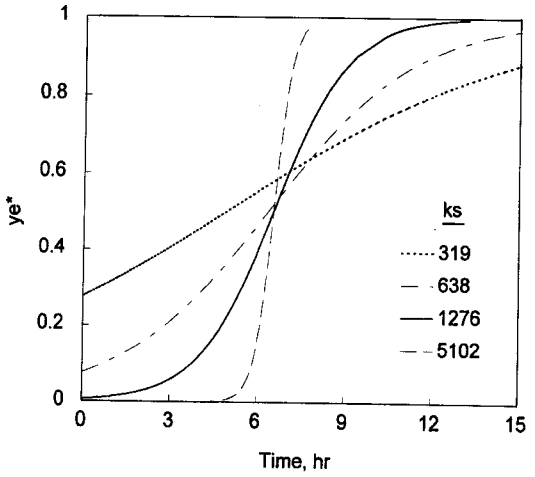

Fig. 8. Effects of reaction rate(k_s) on exit H_2S concentration.

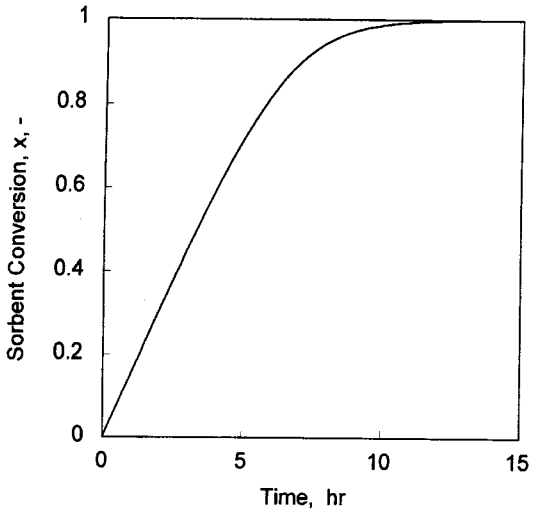

Fig. 9. Sorbent ZnO conversion as a function of time.

분율도 0.3정도로 높고 시간에 따른 농도곡선은 거의 수평인 모양을 보여주었다. 반대로 반응속도가 기본조건의 4배인 5,102일 경우는 빠른 반응속도 때문에 낮은 평형농도를 보이다가 거의 수직으로 상승하였다. 이는 고정층 반응기의 파과곡선(breakthrough curve)과 거의 같은 모양을 보여 주었다.

4-3-4. 시간에 따른 고체의 전환율

Fig. 9는 모델을 사용하여 Fig. 3과 같은 변수 조건에서 탈황제의 ZnO농도가 시간의 흐름에 따라 어떻게 변화하는지 모사하였다. Fig. 3에서 시간의 흐름에 따라 가스의 농도가 지수적으로 증가한 것에 비하여 본 그림에서 고체전환율은 전환율 90 %까지 선형으로 증가하다가 거의 포화상태에서는 증가율이 감소하는 경향을 보여준다.

4-4. 본 모사의 약점

유동층 반응기는 기체가 분산판을 통과한 후 생성된 기포는 층 상부로 상승하면서 일부 합체하거나 분쇄되는데, 이 만들어지는 기포가 고체상과의 물질전달현상을 일으키면서 반응이 일어난다. 그러므로 이 기포의 해석은 유동층 반응기의 해석에 있어서 필수적이라 할 수 있다. 그러나 기존의 많은 유동층 모델에서 보아 왔듯이 모델 속에 기포 특성을 포함시키면서 수식들이 추가되면서 복잡해지고, 그로 인해서 많은 매개변수들(parameters)의 예측이나 측정이 필요로 하게 된다. 하나의 실험조건에서 매개변수들의 올바른 예측이 이루어졌다 하더라도, 다른 조건에서는 그 매개변수들의 조절이 필요한 경우가 많이 있다. 그러므로 씨스템 자체를 단순화하고 매개변수의 갯수를 가능한 한 줄이면서 오차의 범위를 줄이는 것도 반응기의 scale-up을 위한 좋은 출발일 것이다. 본 모사에서는 상수를 global 반응속도상수 하나로 제한시킴으로써 실험으로부터 바로 그 상수를 구해내고 그를 이용하여 반응기의 scale-up에 유용하게 이용할 수 있게 하였다. 유동층 반응기의 CSTR로의 단순화는 분명히 현상 전체를 충분히 해석하는데에 약점을 갖고 있으나 반응기 설계에 초기의 기준을 제시해 준다.

5. 결 론

고온건식탈황 유동층 반응기의 scale-up을 위한 초기단계로 semi-batch 유동층 황화모델식을 제안하였다. 내경 7.5 cm 크기의 유동층 반응기로부터의 황화실험결과를 비교하여 얻어진 반응속도상수(k_s)는 1,276 cm^3 gas/gmole H_2S/sec이었고, TGA에서 구한 값과는 5배정도 작은 값을 보였다. 이렇게 실험으로부터 구해진 반응속도상수치는 유동층내의 기포특성, 물질전달 등의 효과들을 함유한 값이기 때문에 scale-up 설계에 유용하게 이용할 수 있다. 제안한 모델을 사용하여 각 조업변수들이 유동층 반응기 성능에 미치는 민감도를 분석하였다.

감 사

본 연구는 대체에너지기술개발사업(G7)의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

- A : cross-sectional area [cm^2]
- C_{H_2S} : H_2S concentration in the gas phase [gmole H_2S/cm^3 gas]
- C_{ZnO} : ZnO concentration in sorbent [gmole ZnO/cm^3 sorbent]
- $[C_{ZnO}]_{t=0}$: initial ZnO concentration in sorbent [gmole ZnO/cm^3 sorbent]
- G : molar flow rate of gas [gmol gas/sec]
- H : static bed height of sorbent in the fluidized bed [cm]
- k_s : reaction rate constant [cm^3 gas/gmol H_2S/sec]
- k_s' : reaction rate constant [1/sec]
- N_{H_2S} : number of moles of H_2S [gmole]
- N_{ZnO} : number of moles of ZnO [gmole]
- p_{H_2S} : partial pressure of H_2S [atm]
- p_T : total pressure in the fluidized bed reactor [atm]
- R : gas constant, 82.06 [cm^3 gas atm/gmol gas/K]
- r_{H_2S} : reaction rate of H_2S [gmol H_2S/cm^3 sorbent/sec]
- T : reaction temperature [K]
- T´ : characteristic time [sec]
- t : time [sec]
- V_s : volume of sorbent in the bed [cm^3]
- W_o : total weight of sorbent in the bed [g]
- x : conversion of solid (ZnO) at any time [-]
- y_{H_2S} : mol fraction of H_2S gas [-]
- $y_{H_2S,\,in}$: inlet mol fraction of H_2S gas [-]
- y^* : dimensionless concentration of H_2S gas [-]
- y_e^* : the ratio of the H_2S concentration in reactor exit gas to the H_2S concentration of reactor inlet gas [-]
- z : height in the fluidized bed [cm]

그리이스 문자

- λ_o : the moles of ZnO initially present per g of total sorbent [gmol ZnO/g sorbent]
- ρ_B : solid bulk density [g/cm^3]

참고문헌

1. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", DOE Report, DOE/MC/25006-3271(1992).
2. Lee, T. J., Park, N. K., Kim, J. H., Kim, K. S., Park, Y. W. and Lee, C. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 435(1996).
3. Kang, S. H., Lee, Y. W., Kang, Y., Han, K. H., Lee, C. K. and Jin, K. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 642(1997).