

중온용 탈황제 개발을 위한 Zinc Titanate 제조 및 반응특성

임창진 · 차영권 · 박노국 · 류시옥 · 이태진[†] · 김재창*

영남대학교 응용화학공학과

*경북대학교 화학공학과

(1999년 5월 31일 접수, 1999년 9월 28일 채택)

A Study of Advanced Zinc Titanate Sorbent for Mid-Temperature Desulfurization

Chang-Jin Lim, Young-Kwon Cha, No-Kuk Park, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee[†] and Jae-Chang Kim*

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received 31 May 1999; accepted 28 September 1999)

요 약

석탄가스 중의 황화수소를 제거하기 위하여 zinc titanate 탈황제를 제조하고 내마모성 및 반응특성을 연구하였다. 중온 조건의 탈황공정에 효과적인 탈황제를 제조하기 위하여 첨가제로 Co_3O_4 와 NiO 를 사용하였고 내마모성을 향상시키기 위하여 MoO_3 를 첨가하였다. 제조한 탈황제의 내마모도를 측정하였고, 탈황반응을 650°C 의 고온과 480°C 의 중온에서 수행하여 황 흡수능력을 비교 검토하였으며 480°C 에서 50-cycle 장기연속반응을 수행하여 황 흡수능력을 관찰하였다. 코발트, 니켈산화물을 함유한 zinc titanate 탈황제가 480°C 에서도 고온탈황반응(650°C)에서의 황 흡수능력과 유사한 결과를 보였으며 50-cycle동안 황 흡수능력의 감소는 더 적은 것으로 나타났다. 그리고 황화된 탈황제를 580°C 에서 재생시켰으며 장기연속 반응 후 탈황제의 물성변화를 조사하였다.

Abstract – Zinc titanate sorbents to remove H_2S in the coal gasifier gas were formulated and their attrition resistances and reactivities were studied through the multicycle operation in a laboratory scale. In the preparation of sorbents Co_3O_4 and NiO were added to the formulation for the development of the more efficient sorbents at the mid-temperature operations as well as MoO_3 was added for the improvements in the sorbent attrition resistance. Attrition test for the prepared sorbents were performed by utilizing the ASTM air jet attrition method. The desulfurization tests for the new formulations were also carried out at 480°C to make a comparison between the sulfur capacities of the new sorbents and those of the first generation of sorbents developed for high temperature operating condition. The 50-cycles of the sulfidation and regeneration for a superior formulation, which is selected based on the attrition tests, were performed at 480°C to investigate its chemical and physical properties. The result showed that the desulfurization efficiency of the selected sorbent containing the cobalt and nickel oxides was slightly better than the zinc titanates without metal oxides at 650°C . The sorbents were regenerated at 580°C and investigated the changes of the physical properties of the sorbents after the multiple cycle.

Key words: Zinc Titanate, IGCC, Desulfurization

1. 서 론

석탄연소가스의 부산물인 여러 가지 공해물질의 제거가 현재와 미래의 환경적, 경제적인 측면에서 요구되어지고 있으며 이 공해물질 중 황 화합물의 제거가 가장 큰 주목을 받고 있다. 따라서 석탄이용으로부터 공해물질을 최소화할 수 있는 청정석탄기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

청정석탄이용기술의 일환으로 석탄가스화복합발전(Integrated coal Gasification Combined Cycle: IGCC)시스템은 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 기술로 99%의 유황분 제거, 90%의 NO_x 제거 및 35%의 이

산화탄소 제거가 가능하다. 또한 기존의 석탄 발전의 효율이 34%인데 반해 IGCC의 효율은 42-52%로 매우 높고 발전단가 및 투자비가 낮다[1]. IGCC 공정은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성되어 있으며 탈황공정은 가스정제부분에 속하는 것으로 가스화로에서 생성되어 나오는 석탄가스 중의 H_2S 및 COS 를 제거하기 위한 매우 중요한 단위공정이다. 석탄의 가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 석탄이 함유하는 황성분은 석탄가스화가 진행되는 동안에 대부분이 H_2S 로 전환되고 일부가 COS 및 CS_2 로 전환된다. 이때 생성된 H_2S 는 터어빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요원인이 되는 SO_2 로 산화되어 환경적인 측면에서 독작용을 하게 된다. 또한 H_2S 의 농도가 높은 경우(수천 ppm) 터어빈의 날개와 다른 장비나 장치를 부식시킬 수 있으므로 연료가

[†]E-mail: tjlee@yucc.yeungnam.ac.kr

스에서 H_2S 의 농도를 수 ppm이하로 낮추어 주어야 한다.

이와 같은 이유로 고온건식 탈황공정은 고체상의 금속산화물 탈황제를 사용하여 석탄가스중의 H_2S 를 ZnS 의 형태로 흡수하는 탈황공정, H_2S 흡수로 인해 황화된 탈황제를 O_2 산화반응을 통하여 금속산화물로 재생하는 재생공정, 그리고 SO_2 중의 황을 회수하는 황회수 공정으로 구성되어 있다[2]. 특히 고온의 기상에서 이루어지는 탈황공정을 완성하기 위해서는 탈황제의 개발이 필수적이며, 고온건식 유동층 탈황장치에 적합한 탈황제는 우수한 탈황능력을 가져야 하는 것은 물론 내마모성이 우수해야 하는데 현재 이를 만족시킬 것으로 기대되고 있는 것이 zinc titanate탈황제이다[3-9]. 그러나, zinc titanate탈황제는 H_2S 를 제거하는 탈황반응이나 황을 흡수한 탈황제의 재생반응이 고온($650^\circ C$ 이상)에서 수행되므로 탈황/재생 cycle이 반복됨에 따른 탈황제의 소결현상과 황 흡수물질인 zinc의 휘발현상 등으로 심각한 물성저하를 일으켜 탈황능력의 저하를 초래한다[6, 10-12]. 특히 재생반응의 경우 산소와 반응하면서 급격한 발열현상을 동반하여 탈황제의 온도상승을 일으킨다[10]. 따라서 중·저온용 탈황제의 개발이 절실히 요구되어지며 본 연구에서도 아연계 중온용 탈황제 개발을 목적으로 여러 가지 첨가제를 사용하여 내마모도 및 황 흡수능력이 우수한 탈황제를 개발하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 아연계 탈황제의 제조

아연계 탈황제는 ZnO 와 TiO_2 에 무기성 결합제로 $\alpha-Al_2O_3$ 를 넣고 여러 가지 첨가제를 3-10 wt% 첨가하여 볼밀에서 12시간동안 미세 분말로 분쇄하였다. 볼밀로 분쇄 혼합되어진 금속산화물들을 유기성 결합제로 반죽하고 압출성형기를 사용하여 성형한 후 $100^\circ C$ 에서 24시간동안 건조시켜 전기로에서 1차 소성시켰다. 1차 소성 후 막자사발로 분쇄하고 다시 고온에서 2차 소성시킨 후 체로 분급하여 유동층 반응기에 적합한 크기인 150-300 μm 입자로 zinc titanate 탈황제를 제조하였다.

본 연구에서 사용한 탈황제 제조조건을 Table 1에 나타내었다.

탈황제의 ZnO/TiO 몰비는 1.5로 하였고 무기성 결합제로 3 wt% $\alpha-Al_2O_3$ 를 사용하였다. 첨가제는 10 wt% Co_3O_4 , NiO 를, 3 wt% MoO_3 를 첨가하였다.

이상과 같이 제조된 탈황제의 물성을 BET 표면적 측정기(Micromeritics Gemini 2375), Hg-porosimetry(Micromeritics AutoPore III), XRD(X-Ray Diffractometer, RIGAKU, D/May-2500), SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-4100) 등을 사용하여 분석하였다.

2-2. 내마모도 시험

제조된 탈황제의 물리적 특성은 ASTM 규격을 따라서 자체 제작한 세로 관형의 내마모도 측정장치(attrition tester)를 사용하여 탈황제의

내마모도를 조사하였다[13, 14]. Attrition tester는 유동화 장치의 아래 부분에 3개의 구멍(0.3 mm)을 가지는 air-jet plate를 설치하였고 아래로부터 질소가스를 분사하여 유동화시켰다. 이때 탈황제의 충전량은 50 g이고 유동화시간은 5시간이며 질소가스의 유속은 10 l/min으로 하였다. 이 조건은 탈황제를 유동층 반응기에서 장기 연속적으로 사용할 때에 필요한 내마모도를 측정하기 위함이며, 내마모도는 유동화시험이 끝난 후 체(sieve)를 사용하여 입자크기별로 분급해서 초기 입도 범위의 잔량률과 전체 잔량률을 측정하였다.

2-3. 반응특성실험

본 연구에 이용한 탈황/재생반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기(microreactor)는 내경이 1 cm인 석영관을 사용하였으며 전기로에 수직으로 설치하였다. 반응기내의 온도는 chromel-alumel thermocouple을 탈황제 충전부의 중앙에 위치하도록 설치하여 측정하였다. 반응가스는 반응기의 하부에서 상부로 흐르게 하였고 반응가스의 유속은 mass flow controller로 조절하였다. 수증기 분압을 조절하기 위하여 syringe pump로 반응기 입구의 가스혼합기에서 기화시켜 반응기로 유입하였다. 반응기 입구와 출구의 line은 수증기의 응축을 방지하기 위하여 $150^\circ C$ 로 가열하고 반응기를 빠져나가는 가스는 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatograph, Shimadzu GC 8A)를 사용하여 분석하였다. 분석에 사용한 column은 Hysep Q와 Porapac T이다. 실험의 반응조건을 Table 2에 나타내었다.

탈황실험을 위하여 탈황제 3 g을 반응기에 충전시키고 전기로의 중앙부분에 위치하도록 하였다. 참고적으로 실험장치 구성에서 약 9,500 hr^{-1} 의 공간속도에서도 큰 압력손실 없이 원하는 유량을 잘 유지할 수 있었으며 반응은 대기압에서 수행하였다.

모사가스의 조성은 공기분무형 석탄가스화로부터 생산되는 석탄가스와 유사한 조성으로 하였으며 탈황 및 재생시의 유량은 250 ml/min으로 하였다. 황화반응이 시작되면 일정한 시간 간격으로 반응기 출

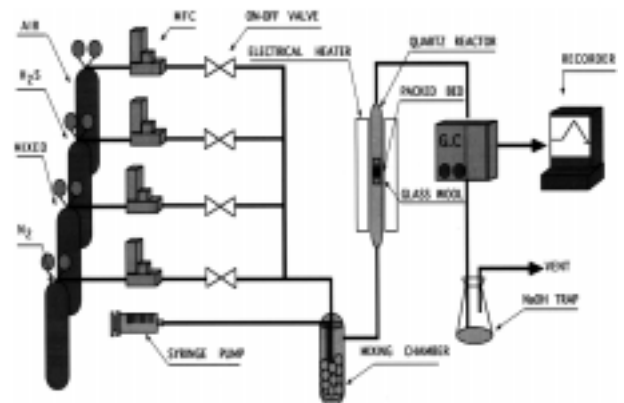


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.

Table 1. Ingredient and condition of zinc titanate sorbents preparation by extrusion method

Sorbents	Chief ingredient	Calcination condition
ZTE06	ZnO , TiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$	$900^\circ C$ -5 hr, $900^\circ C$ -5 hr
ZTE24	ZnO , TiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$, Co_3O_4 , NiO , EG	$300^\circ C$ -1 hr, $1,000^\circ C$ -12 hr
ZTE25	ZnO , TiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$, Co_3O_4 , NiO , PVAc(5%)	$650^\circ C$ -1 hr, $1,000^\circ C$ -12 hr
ZTE27	ZnO , TiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$, Co_3O_4 , NiO , MoO_3 , EG	1st : $750^\circ C$ -5 hr, 2nd : $1,000^\circ C$ -1 hr
ZTE29	ZnO , TiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$, Co_3O_4 , NiO , MoO_3 , EG	1st : $750^\circ C$ -5 hr, 2nd : $850^\circ C$ -30 min

Table 2. Experimental condition for zinc titanate sorbents

	Sulfidation		Regeneration	
Temperature($^\circ C$)	480-650		580-650	
Pressure(atm)	1		1	
Flow rate(ml/min)	250		250	
Gas composition(vol%)	H_2S	1.0	O_2	5.0
	H_2	11.7	H_2O	10
	CO	19.0	N_2	balance
	CO_2	6.8		
	H_2O	10.0		
	N_2	balance		

구에서 H_2S 농도의 경시변화로 탈황제의 흡수특성을 조사하였으며 반응기 출구에서 H_2S 의 조성이 2,000 ppm 이상 되면 황화반응을 종결하였다. 재생반응은 질소가스로 희석된 공기를 10%의 스팀과 혼합기에서 혼합하여 탈황제를 재생시키며 반응기 출구에서 SO_2 가 관찰되지 않을 때까지 재생반응을 수행하였다.

이상과 같이 탈황-재생이 한번 진행된 상태를 1-cycle로 하고 제조된 zinc titanate 탈황제에 대하여 50-cycle 연속 반복실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 내마모도 시험

탈황제의 내구성 및 내마모성 향상을 위하여 유기성 결합제 및 금속산화물 첨가제를 넣어서 제조한 후 내마모도를 측정하였으며 측정결과를 Table 3에 나타내었다.

먼저 유기성 결합제가 내마모도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ethylene glycol, polyvinyl acetate를 각각 탈황제 제조시에 첨가하였다. 그리고 내마모성 실험을 수행한 결과 polyvinyl acetate를 사용한 ZTE25 탈황제의 내마모도는 33.5%, ethylene glycol을 사용한 ZTE24 탈황제는 45.26%의 내마모도를 나타내었다. 일반적으로 유기성 결합제는 내마모성에는 큰 영향을 주지 못하며 오히려 많은 양이 첨가될 경우 내구성이 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 금속산화물 첨가제로 MoO_3 를 사용한 ZTE27과 ZTE29 탈황제의 내마모도는 각각 86.0%와 80.5%였으며 유동층공정에 적용가능한 입자크기인 100-300 μm 의 범위에 적용할 경우에는 각각 93.0%와 90.6% 정도였다. 내마모성에 대한 첨가제의 영향을 조사하였는데 MoO_3 가 내마모도에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났고, 특히 탈황제 제조시 소성온도와 소성시간에 따라 내마모성이 크게 변하는 것을 알 수 있었다. 대개 800 $^{\circ}C$ 이상의 고온에서 소성할 경우 내마모도가 90% 이상을 나타내지만 900 $^{\circ}C$ 이상에서는 내마모성은 매우 우수한 반면 MoO_3 가 소결되어 탈황제의 주요특성인 탈황반응성은 오히려 떨어지는 결과를 초래하였다.

따라서 본 연구에서는 우수한 내마모성과 탈황반응성을 가지는 탈황제의 최적 제조 조건을 Table 4와 같이 설정하였다.

3-2. 고온(650 $^{\circ}C$) 및 중온(480 $^{\circ}C$)에서의 반응성 실험

고정층 microreactor에서 고온의 650 $^{\circ}C$ 탈황-650 $^{\circ}C$ 재생과 중온의 480 $^{\circ}C$ 탈황-580 $^{\circ}C$ 재생실험을 ZTE24 탈황제로 10-cycle 실험을 수행하여 반응온도 저하에 따른 영향을 검토하였다.

Table 3. Attrition resistance of sorbents prepared by extrusion method

Sorbents	Attrition resistance(%)			Flow rate (l/min)
	Total sieving	150-300 μm	100-300 μm	
ZTE24	63	45.2	60.4	10
ZTE25	55.5	33.5	52.4	10
ZTE27	93.4	86.0	93.0	10
ZTE29	94.2	80.5	90.6	10

Table 4. Optimal condition of prepared sorbents(ZTE29)

Condition	
ZnO/TiO ₂ mole ratio	1.5
Organic binder	Ethylene glycol
Inorganic binder	3 wt% α -Al ₂ O ₃
Additives	3 wt% MoO_3
Calcination temperature($^{\circ}C$)	1st 750 $^{\circ}C$, 2nd 850 $^{\circ}C$
Calcination time(hr)	1st 5, 2nd 0.5

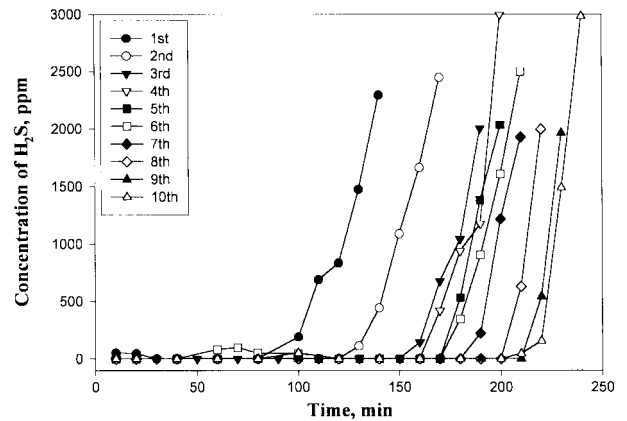


Fig. 2. H_2S breakthrough curve of ZTE24 sorbent(650 $^{\circ}C$).

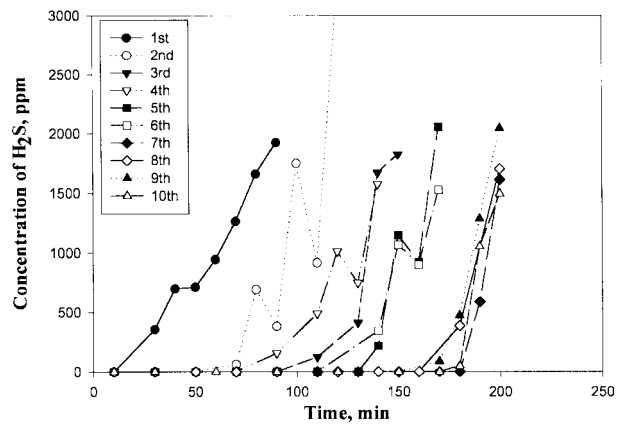


Fig. 3. H_2S breakthrough curve of ZTE24 sorbent(480 $^{\circ}C$).

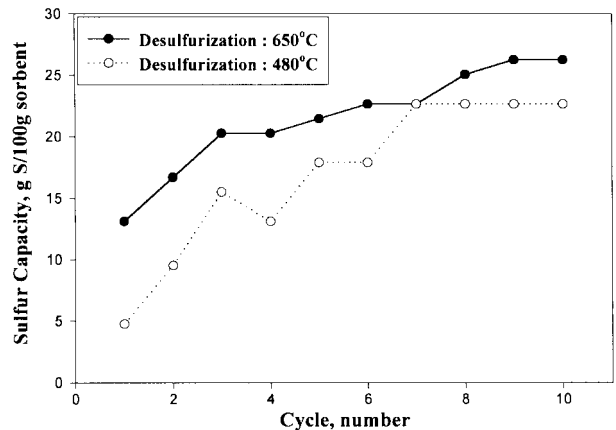


Fig. 4. Sulfur capacity of ZTE24 sorbent.

650 $^{\circ}C$ 와 480 $^{\circ}C$ 에서의 ZTE24 탈황제의 탈황반응에 따른 경시변화를 Fig. 2, 3에 각각 나타내었다. 1-10-cycle동안의 파과곡선은 탈황/재생 반응횟수가 증가할수록 H_2S 가 검출되는 파과시간이 길어지는 경향을 나타내었는데 이는 ZnO와 TiO₂만으로 이루어진 zinc titanate 탈황제의 파과곡선이 탈황/재생 반응횟수가 증가함에 따라 감소하는 현상과는 반대로 나타났다. 그리고 황 수용능력을 Fig. 4에 나타내었는데 cycle이 증가할수록 황 수용능력이 증가하여 650 $^{\circ}C$ 에서는 이론적인 황 수용능력의 94.9%에 해당하는 26.24 g S/100 g sorbent(94.9%)의 우수한 황 수용능력을 보였고 480 $^{\circ}C$ 반응에서도 초기 cycle에서는 저조하

였지만 점차적으로 증가하여 10-cycle에서 22.66 g S/100 g sorbent (81.5%)의 황 수용능력을 나타내었다. 이러한 결과로 코발트, 니켈이 첨가된 탈황제의 반응성은 중·저온 탈황반응조건에서 초기에는 황 수용능력이 저조하지만 연속반복실험결과 우수한 황 수용능력을 나타내었다.

3-3. 중온(480 °C)에서의 50-cycle 장기반응성 실험

제조한 탈황제 중 ZTE24 탈황제가 480 °C 중온에서 탈황반응성이 우수하였으며 이와 활성성분의 조성이 같은 조건에서 내구성을 향상시킬 목적으로 제조된 ZTE29 탈황제를 50-cycle 탈황/재생 연속반응성 실험을 수행하였다.

ZTE29 탈황제의 H_2S 흡수반응에 대한 H_2S 의 경시변화 및 황 수용능력을 Fig. 5, 6에 각각 나타내었다. 4-cycle에서 황 수용능력은 최대 25.64 g S/100 g sorbent(92.3%)까지 증가하여 10-cycle까지 유지되었으며 이후 점차 감소하여 50-cycle에서도 17.89 g S/100 g sorbent (64.4%)의 황 수용능력을 보였다. 그리고 Fig. 7에 나타낸 650 °C 고온에서의 장기반응성 실험을 수행한 ZTE06 탈황제와 황 수용능력의 감소하는 정도를 비교하면 480 °C의 중온에서 수행된 ZTE29 탈황제가 황 수용능력의 감소는 적은 것으로 나타나 중온에서 장기연속 사용성이 안정적임을 알 수 있었다. 또한 650 °C 고온에서의 반응성과 차이가 크지 않음을 알 수 있고 Co-Ni 산화물 첨가제를 사용할 경우 중온용 탈황공정에 적용 가능할 것으로 사료된다.

이런 장기연속반응에 따른 황 수용능력의 감소원인을 확인하기 위하여 탈황제의 물성변화를 반응전후의 SEM, XRD, EDX, BET 분석을 통하여 조사하였다.

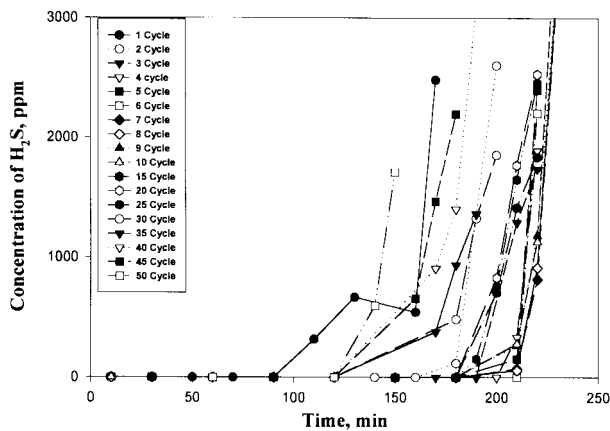


Fig. 5. H_2S breakthrough curve of ZTE29 sorbent.

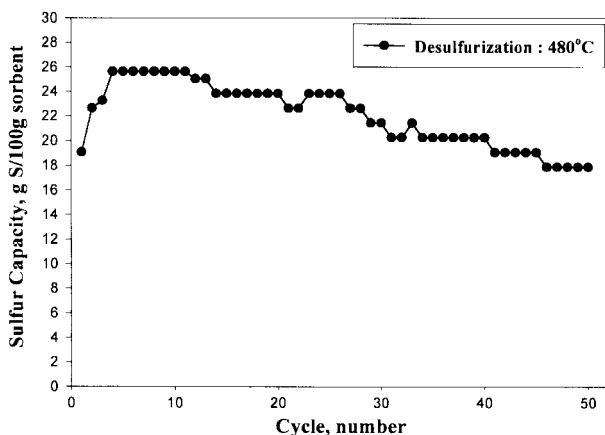


Fig. 6. Sulfur capacity of ZTE29 sorbent.

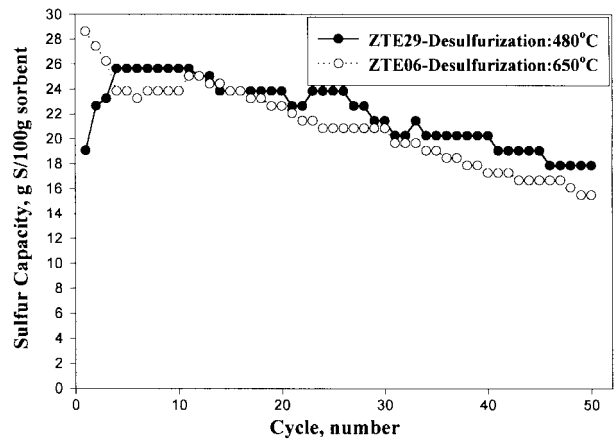


Fig. 7. Comparison of sulfur capacity.

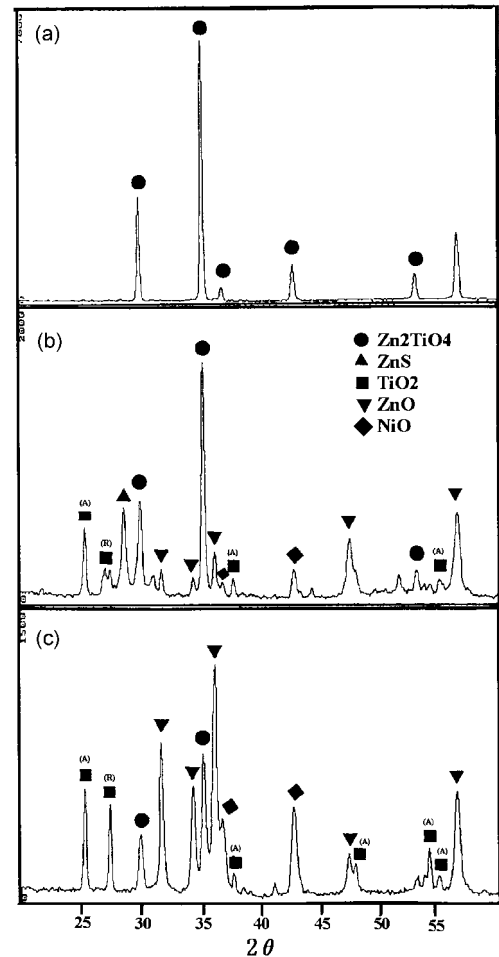


Fig. 8. XRD pattern of ZTE29 sorbents.

(a) Fresh, (b) After 49.5 cycle sulfidation, (c) After 50 cycle regeneration

3-4. XRD 분석

50-cycle의 장기연속 탈황/재생 반응을 수행한 ZTE29 초기 탈황제와 탈황 및 재생 반응 후의 XRD 상을 Fig. 8에 나타내었다. 초기 상태의 XRD 상[Fig. 8(a)]에서 Zn_2TiO_4 의 상이 형성되었음을 알 수 있고 49.5-cycle 탈황 반응 후에는 Zn_2TiO_4 , ZnS , $TiO_2(A)$, $TiO_2(R)$, NiO 의 특성 peak가 나타났으며 재생반응 후에는 Zn_2TiO_4 , ZnO , $TiO_2(A)$, $TiO_2(R)$, NiO 의 peak가 나타나고 Zn_2TiO_4 로 재결정되지 못한

ZnO가 탈황 반응시에 석탄가스화 가스중의 H_2 와 반응하여 Zn의 형태로 휘발함으로 탈황-재생 cycle이 증가할수록 반응성이 점차 감소하는 것으로 보여지며 EDX분석에서도 Zn의 휘발현상이 관찰되었다.

3-5. SEM/EDX 분석

EDX 분석에서 탈황제 외부 표면의 Zn/Ti의 몰비 변화를 Table 5에 나타내었다. 탈황-재생 cycle이 진행되는 동안 탈황제 표면의 Zn/Ti 몰비는 점차 증가하는 추세를 보이는데 이것은 입자내부의 Zn이 휘

Table 5. EDX analysis of zinc titanate sorbents

Sorbents	Reaction temperature	Zn/Ti ratio				
		Fresh	9.5 cycle	10 cycle	49.5 cycle	50 cycle
ZTE24	650 °C/650 °C	1.73	1.95	1.94	-	-
	480 °C/580 °C	1.73	2.19	2.20	-	-
ZTE29	480 °C/580 °C	1.71	-	-	4.06	4.12

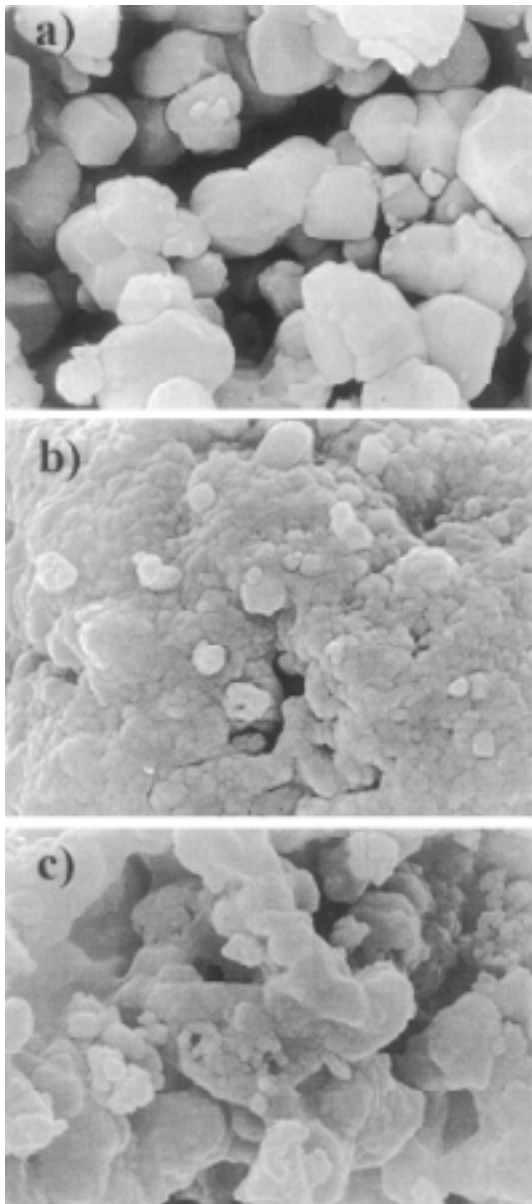


Fig. 9. Scanning electron microscopy of ZTE29 sorbent($\times 30,000$).

a) Fresh, b) After 49.5 cycle sulfidation, c) After 50 cycle regeneration

Table 6. BET surface area of ZTE29 sorbent

ZTE29	Fresh	49.5 cycle	50 cycle
BET surface area	0.1485 m ² /g	0.3878 m ² /g	1.8236 m ² /g

발하는 과정에서 입자 외부 표면으로 확산되어 표면에서의 Zn함량이 증가하기 때문인 것으로 추정된다.

주사전자현미경으로 관찰한 ZTE29 탈황제의 반응전후의 표면특성 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 49.5-cycle 탈황 반응을 수행한 탈황제의 표면[Fig. 9(b)]에는 ZnS 결정이 생성되었음을 표면형상으로 확인할 수 있었으며 몰 부피가 큰 sulfate의 형성으로 인한 입자의 균열은 찾아볼 수 없었다. 그러나, 50-cycle 재생반응이 완료된 탈황제의 표면[Fig. 9(c)]은 상당한 변화가 있었으며 입자간의 엉겨붙은 현상이 관찰되었고 표면형상 또한 초기의 zinc titanate 탈황제와는 달리 불규칙한 현상이 나타났다. 이것은 XRD 분석결과에서 나타난 것과 같이 초기의 Zn_2TiO_4 상을 형성하고 있던 zinc titanate 탈황제가 탈황/재생 반응횟수가 증가함에 따라 재생시 Zn_2TiO_4 의 구조로 재결정이 이루어지지 못하고 일부 아연이 ZnO로 남아있음으로 인한 현상으로 판단된다. 결과적으로 ZnS를 ZnO와 SO_2 로 분리를 하였으나 초기의 zinc titanate(Zn_2TiO_4)로 완전한 재생은 이루어지지 못한 것으로 보인다. 또한 탈황제의 표면적이 증가하게 되는데 Table 6에 나타난 것과 같이 초기 탈황제에 비하여 50-cycle 탈황-재생 반응후의 표면적은 상당히 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 구조적으로 안정화되지 못하기 때문인 것으로 판단되며 조금 더 심도 깊은 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

첨가제를 사용한 아연계 탈황제의 내마모도 향상 실험과 중저온용 탈황제 개발을 위한 탈황/재생 반응성 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 유동층공정에 적용 가능한 탈황제를 제조하기 위하여 첨가제로 MoO_3 를 사용할 경우 90.6% 이상의 내마모도를 얻을 수 있었으며 이런 결과로 물리브텐을 첨가할 경우 내마모성 향상에 효과적임을 확인할 수 있었다.

(2) 중·저온용 탈황제로 첨가제를 10 wt% Co_3O_4 , NiO를 첨가한 경우 480 °C의 낮은 온도에서 비교적 황수용능력이 양호하며 이론적인 황수용능력의 92.3%에 해당하는 25.64 g S/100 g sorbent의 황수용능력을 유지하였다. 금속 산화물 첨가제를 이용하여 낮은 온도에서 탈황반응효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

(3) 580 °C의 낮은 온도에서 재생반응을 수행한 탈황제의 XRD에 의한 결정구조를 조사한 결과 초기의 Zn_2TiO_4 상이 재생에서 재결정이 완전하지 못하고 ZnO와 TiO_2 의 상으로 남아 있으며 황화반응시 아연이 휘발 손실되어 탈황/재생 cycle이 증가할수록 반응성이 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

이러한 실험결과로부터 zinc titanate 탈황제의 반응온도를 650 °C의 고온에서 480 °C의 중온으로 낮출 수 있었으며 고온에서의 황 수용 능력과 거의 비슷한 효율을 얻을 수 있었다. 가능한 100-cycle 이상의 장기적인 실험이 요구되며 실제 유동층 공정에서 사용시 탈황제의 강한 내구성이 요구되므로 내마모도를 더욱 상승시키면 실제 공정에 적용시 이러한 반응조건하에서 장기연속운전이 가능하다고 판단되어진다.

감 사

본 연구는 정부 산업자원부의 대체에너지기술개발사업 지원에 의해

서 이루어졌으므로 연구비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Rhee, Y. W., Lee, T. J. and Yi, C. K.: *Chemical Industry and Technology*, **15**, 237(1997).
2. Park, Y. S., Rhee, Y. W. and Son, J.-E.: *Chemical Industry and Technology*, **11**, 56(1993).
3. Lee, T. Y., Park, N. K., Kim, J. H., Park, Y. W. and Yi, C. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 435(1996).
4. Kang, S. H., Rhee, Y. W., Kang, Y., Han, K. H. and Jin, K. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 642(1997).
5. Yi, C. K., Park, J., Cho, S. H., Jin, K. T. and Son, J.-E.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 81(1999).
6. Lee, Y. S. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 506(1994).
7. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: Topical Report to DOE/METC, November(1992).
8. Ayala, R. E.: Topical Report to DOE/METC(1992).
9. Gangwal, S. K., Gupta, R. P. and Cicero, D. C.: Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power System '95 Review meeting(1995).
10. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: Topical Report to DOE/METC (1993).
11. Gupta, R. P., Gangwal, S. K. and Johnson, E. W.: Final Report to DOE/METC(1993).
12. Gangwal, S. K. and Gupta, R. P.: Proceeding of the Coal-Fired Power Systems '93-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting(1993).
13. Stephanopoulos, M. F.: U.S. patent No. 4,977,133(1990).
14. Delzen, G. A. and Porter, R. A.: U.S. patent No. 5,310,717(1994).