

고온건식탈황 유동층 반응기에서 아연계 탈황제의 재생반응에 미치는 산소농도의 영향

조성호 · 이봉희* · 진경태 · 이창근†

한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

*충북대학교 화학공학부

(2001년 7월 16일 접수, 2001년 8월 29일 채택)

Effects of O₂ Concentration on Regeneration Reaction of a Zinc Titanate in a Hot Gas Desulfurization Fluidized Reactor

Sung-Ho Jo, Bong-Hee Lee*, Gyoung-Tae Jin and Chang-Keun Yi†

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received 16 July 2001; accepted 29 August 2001)

요 약

Zinc titanate 탈황제를 사용하여 내경 4.5 cm인 소형유동층 반응기에서 재생반응특성을 연구하였다. 산소농도를 5%에서 21%까지 변화시키면서 재생실험을 수행하였다. 산소의 농도변화에 따라 배출되는 SO₂의 최대농도는 양론적으로 이론치와 일치하였다. 발열반응으로 인한 재생반응기의 온도상승은 산소농도가 증가함에 따라 증가하였다. 2차 황화반응 초기에 SO₂가 발생되지 않는 것으로 보아 sulfate가 형성되지 않았다는 것을 확인할 수 있었다. 재생반응 후 시료의 물리-화학적 특성 분석결과 zinc titanate 탈황제는 부반응 및 물성변화가 없는 것으로 판단할 수 있었다. 이와 같은 실험으로 분무 건조법으로 생성된 zinc titanate 탈황제는 유동층 반응기에서 산소농도 21%의 공기로 재생 가능성을 보여 주었다.

Abstract – The regeneration characteristics of spray-dried zinc titanate sorbent in a fluidized bed reactor were examined at temperatures of 650 °C and 700 °C with the regenerated gas of the oxygen concentrations from 5% to 21%. The outlet SO₂ peak concentrations were coincided with the theoretical values depending on inlet O₂ concentration. As the oxygen concentration was increased, the temperature rise in the regeneration reactor was increased due to the heat of exothermic reaction. During the initial stage of the second sulfidation reaction, SO₂ was not detected in the outlet gases. It was an indirect indication that zinc sulfate had not been formed during the first regeneration reaction. The various analysis results showed little differences in physical and chemical properties between fresh and regenerated sorbent.

Key words: Hot Gas Desulfurization, Fluidized Bed Reactor, Regeneration, Zinc Titanate

1. 서 론

고온건식탈황기술은 가스화복합발전(IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle), 가스화연료전지(IGFC: Integrated Gasification Fuel Cell), 2세대 가압유동층연소발전(PFBC: Pressurized Fluidized Bed Combustion) 등의 연료가스 정제를 위한 필수 요소기술이다. 현재 개발중인 가스정제공정의 고온건식탈황기술은 가스화기에서 생성된 연료가스중에 H₂S, COS를 고온에서 제거하는 기술로 황화합물만을 선택적으로 흡수할 수 있는 고체탈황제를 사용하여 탈황을 수행하고, 이 탈황제를 재생하여 다시 사용하는 건식법이다[1-2].

고온건식탈황 유동층 탈황공정에 사용되는 탈황제는 우수한 탈황능

력과 내마모성이 좋아야 하는데 zinc titanate 탈황제는 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 것으로 기대되고 있는 탈황제이다[3-7]. 이러한 탈황제의 재생반응 경우 산소와 반응하여 급격한 발열반응으로 반응기내에 온도상승을 일으킨다. 고정층의 경우 재생반응시 발열반응으로 인하여 반응기내에 국부적인 온도상승 현상으로 탈황제의 소결, 부반응(ZnSO₄) 등으로 물성변화를 일으키기 때문에 산소농도를 5%미만으로 하여 재생반응을 수행하고 있다[8-11]. 유동층의 경우 반응기내의 입자의 혼합 효과로 온도분포가 보다 균일하고 온도제어에 유리하기 때문에 재생반응기에서의 산소농도를 더 높게 유지할 수 있는 여지를 갖고 있다. 재생용 산소농도를 높이면 반응기의 크기를 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나 산소농도가 너무 높으면 zinc titanate 탈황제의 탈황 후 재생반응 중의 ZnS가 ZnSO₄로 부반응 생성 가능성과 이로 인한 탈황제 부서짐의 원인이 될 수 있다[8]. 그러므로 유동층재생반응기에서 주입 산소농도를 변화시키면서 SO₂ 배출가스농도와 반응기온도 상승을 조사하여

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckyi@kier.re.kr

유동층탈황공정 설계시 탈황제의 적합한 재생반응 조건을 규명하고 고농도산소에서 탈황제의 부반응 가능성을 조사하는 것이 중요하다[12-13].

본 연구에서는 일정하게 황화된 탈황제를 사용하여 재생반응기에 공급되는 O₂ 농도를 변화시키기에 따라 발열반응으로 인한 반응기 온도상승 정도와 SO₂ 배출가스 농도분석, 재생된 탈황제의 표본시료에 대한 BET, XRD(X-ray Diffraction), Hg-Porosimeter, EDS의 물성분석을 통해 부반응의 생성여부를 조사하였다. 이러한 일련의 부분적인 재생반응 실험과 분석을 종합하여 분무건조법으로 제조한 zinc titanate 탈황제의 적합한 재생반응조건을 제시하고 차후 유동층 공정설계와 탈황제 개발의 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험

2-1. Zinc Titanate 탈황제 제조 및 분석

실험에 사용한 탈황제는 아연계 복합산화물(zinc titanate)을 사용하였다[14-15]. 시료제조는 아연계 탈황제(zinc titanate)의 주원료인 ZnO, TiO₂, 무기결합제인 bentonite를 미세분말로 분쇄한다. 분쇄된 ZnO와 TiO₂를 혼합몰비 1.5로 하고, bentonite를 혼합한 시료를 슬러리 형태로 성형한 후 스프레이 드라이법으로 에너지기술연구원과 전력연구원에서 제조하였다. 성형된 탈황제는 120 °C로 건조한 후 전기로에서 800 °C에서 5시간동안 소성하였다. 본 zinc titanate 탈황제의 BET, Hg-porosimeter, XRD의 물성치를 Table 1에 나타내었다. 유동층 공정에 적용할 때 중요한 물리적 특성인 마모도 측정은 ASTM-D5757-95 규격에 따라 제작된 air-jet 형식의 내마모성 측정기를 이용하여 50 g 시료를 10 l/min으로 5시간 유동화시켜 내마모도를 측정하였다. 마모도는 5시간 손실이 47.4%이었고, 초기 1시간 손실은 11.2%이었다. 재생반응에 필요한 시료의 제조는 벤치규모의 내경이 10 cm인 고온고압유동층 반응기를 이용하여 이론적인 황함유량의 53%까지 1차 황화된 시료를 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 내경 4.5 cm 유동층반응기의 개략도이다. 실험장치는 가스주입부, 반응기, 가스후처리장치와 가스분석기로 구성되어 있다. 유동층 반응기는 내경 4.5 cm, 높이 60 cm인 석영관을 사용하였으며 전기로 내부에 수직으로 설치되어 있다. 각각의 가스는 유량계에서 정량하여 가스혼합기에서 혼합한 후 반응기 밑부분으로 공급하였다. 반응기온도는 전기로와 온도제어기를 사용하여 반응온도를 조절하였다. 실험 전 유동층 반응기 내부에 탈황제를 충전한 후 질소가스를 흐르게 하면서 온도를 조절하고, 가스유량계를 사용하여 실험조건으로 유량을 조정하였다. 재생반응실험은 반응온도 700 °C에서 배출되는 O₂, SO₂ 가스농도와 반응기 온도를 측정하였다. 재생반응에서 발열반응으로 인한 반응기 상승온도를 측정하기 위하여 반응기 내부에 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 배출가스는 가스후처리장치에서 수분과 먼지를 제거 후 전용 분석기로 측정하였다. 재생반응기에서 배출가스는 SO₂ 측정은 IR방법으로, O₂는 Paramagnetic 방법으로 분석하는 전용분석기(ABB Ltd. Uras14,

Table 1. Physical properties of fresh zinc titanate sorbent

ZnO/TiO ₂ molar ratio	1.5
Mean particle size, μm	120
Skeletal density, g/cm ³	3.9
Bulk density, g/cm ³	1.1
BET surface area, m ² /g	3.7
Mercury pore volume, cm ³ /g	0.336
Mean pore diameter, Å	2530
XRD(X-ray Diffraction)	ZnTiO ₃ , Zn ₂ TiO ₄ , Zn ₂ Ti ₃ O ₈
ASTM attrition loss, %	47.4

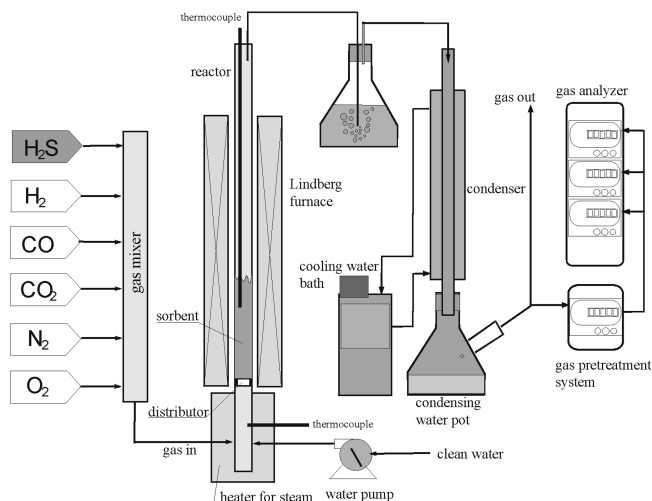


Fig. 1. Schematic diagram of regeneration reactor inside diameter 4.5 cm.

Table 2. Experimental conditions of the regeneration reaction

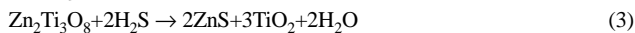
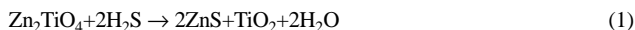
Temperature, °C	650, 700
Bed height, m	0.45
Inventory, kg	0.087
Gas flow, std l/min	2.8
Gas velocity, m/s	0.1
O ₂ gas concentration, %	5, 7, 10, 15, 21

Magnos16)를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 2차 황화실험은 반응온도를 600 °C로 하고 가스화로에서 생성되는 가스조성으로 모사하여 실험을 수행하였다. 2차 황화반응에서 증류수는 정량펌프를 이용하여 가스와 마찬가지로 공급하며 가스예열기에서 약 250 °C까지 예열한 후 반응기 하부로 주입하였다. Table 2는 내경 4.5 cm 유동층 반응기에서의 재생실험조건을 보여주고 있다. 재생온도 650 °C, 700 °C, 유속 0.1 m/s에서 O₂농도를 5%에서 21%까지 변화시키면서 실험을 수행하였다.

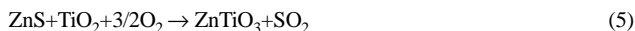
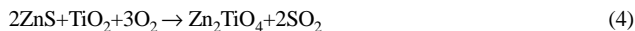
3. 결과 및 고찰

3-1. 재생반응 온도변화실험

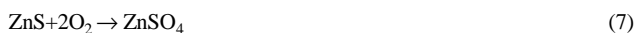
황화반응기에서는 연료 가스중의 H₂S를 zinc titanate 탈황제가 흡수하여 탈황하는 반응의 총괄 반응식은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[16].



재생공정은 탈황공정에서 황을 흡수한 zinc titanate 탈황제를 산소와 반응시키는 산화반응이며, 다음과 같은 반응식으로 진행된다[16].



또한 재생반응에서 온도가 충분히 높지 않거나 O₂, SO₂ 농도가 높을 경우에 다음과 같은 부반응이 일어날 수 있다.



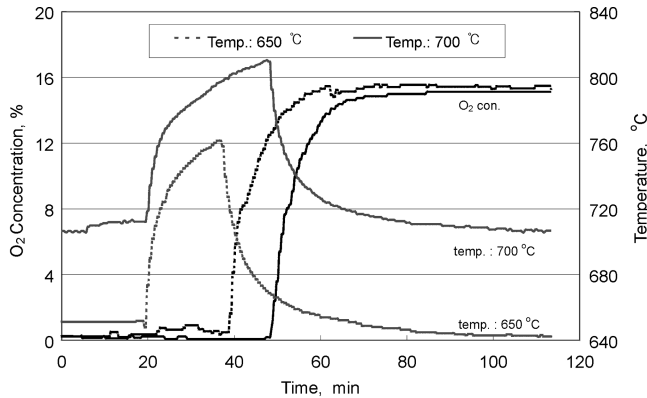


Fig. 2. The temperature in the regenerator and outlet O₂ concentration profiles.

황화된 탈황제를 사용하여 재생반응에서 부반응이 일어나지 않는 온도조건을 확인하기 위한 실험을 수행하였다. 반응조건은 산소농도 15%에서 반응기온도 650 °C, 700 °C에서 O₂와 SO₂ 농도를 측정하였다. 실험초기에 질소가스를 반응기에 주입하고 온도조절기로 반응기 온도를 700 °C로 유지시켜 놓은 다음 질소가스에서 산소가스로 전환하면 재생반응이 시작된다. 재생반응이 시작되면 심한 발열반응으로 반응기온도가 상승하고 주입된 산소는 탈황제와 반응하여 SO₂로 배출된다. Fig. 2는 재생반응기 내의 온도변화와 배출되는 산소농도변화를 보여주고 있다. 재생반응온도 650 °C에서는 반응기 온도가 최대 760 °C까지 상승하였으며, 700 °C에서도 최대상승온도가 810 °C로 약 110 °C상승하였다. 반응온도 650 °C에서의 산소농도곡선을 보면 주입되는 모든 산소가 반응하지 않고 약 1%정도 배출되고 있는데 이는 650 °C에서 모든 산소가 반응에 참여하지 못한 반면 700 °C에서는 주입되는 산소 전부가 반응하여 배출가스중 산소가 배출되지 않는 것으로 보아 재생반응이 원활하게 이루어지고 있음을 알 수 있다. Fig. 3은 재생온도 변화에 따른 SO₂ 농도의 변화를 나타내고 있다. 재생반응에 사용된 시료는 이론적인 황함유량의 53%까지 황화된 시료이므로 재생이 원활하게 이루어지면 SO₂ 농도곡선의 적분면적은 이론적으로 같아야 한다. 재생온도 변화에서 SO₂ 농도의 면적으로 비교하면 반응기온도가 650 °C에서 원활한 재생이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. Gupta와 Gangwal[17-18]은 725 °C 내지 780 °C의 범위에서 재생반응을 수행하였다. 본 연구에서의 zinc titanate 탈황제 경우 온도변화실험 결과 재생반응온도를 700 °C에서 고정하고 산소농도를 변화시키면서 실험을 수행하였다.

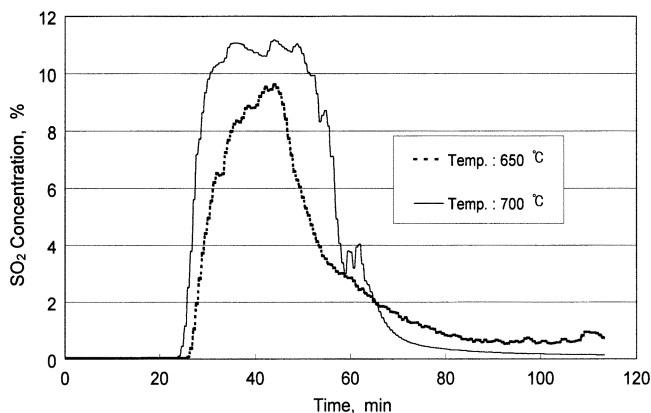


Fig. 3. Comparison of the outlet SO₂ concentrations at 650 °C and 700 °C of the regenerator temperature.

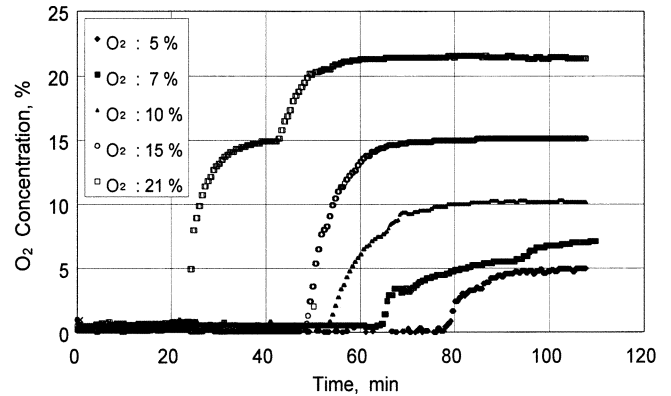


Fig. 4. Effects of inlet O₂ concentration on outlet O₂ concentration in the regeneration reactor.

3-2. O₂ 농도 변화에 따른 SO₂ 농도 변화

재생온도를 700 °C로 고정하고 주입되는 재생가스의 산소농도를 5%에서 21%까지 변화시키면서 배출되는 SO₂ 농도를 측정하였다. Fig. 4는 sulfide가 형성된 탈황제를 700 °C, 유속 0.1 m/s에서 재생반응시킬 때 시간에 따른 배출가스 중의 O₂ 농도곡선을 나타내고 있다. 재생반응 초기에 주입된 산소는 황화된 탈황제와 반응하여 SO₂로 전환된다. 산소가 21%일 경우 재생반응 종료시간은 약 50분이 소요되는 반면 산소가 5%의 경우는 약 90분이 소요되고 반응이 종료되면 산소농도가 증가하여 주입되는 농도로 유지되는 것을 볼 수 있다. 주입산소농도가 최대인 21%일 경우에도 초기 재생반응에서 배출산소농도가 0%이므로 유동층 반응기에서 재생반응이 원활하게 이루어지는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 O₂ 농도를 변화시킬 때 시간에 따른 SO₂ 농도의 변화를 나타내고 있다. Sulfide가 형성된 zinc titanate 탈황제의 재생반응은 부반응이 없을 경우 식 (4)-(6)에 따라 주입산소농도와 배출 SO₂ 농도의 양론비는 3:2가 된다. 그림에서 산소의 농도가 5%, 7%, 10%, 15%, 21%일 경우 SO₂ 최대농도는 3.4%, 4.8%, 6.9%, 10.5%, 15.1%이며, 실험 SO₂ 농도가 이론 SO₂ 농도 최대치와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 산소의 농도가 5%인 SO₂ 농도곡선의 적분면적을 100%로 가정하였을 때 산소의 농도가 7%, 10%, 15%, 21%일 경우 SO₂ 농도곡선의 적분면적은 104%, 108%, 113%, 108%로 비교된다. 이상으로부터 주입산소농도 5%일 경우와 비교하여 21%의 높은 산소농도에서도 거의 모든 ZnS가 ZnO로 재생되었다는 것을 간접적으로 보여주는 것이다.

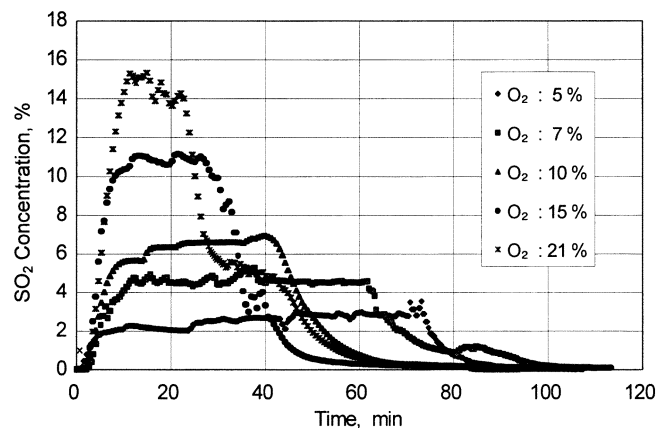


Fig. 5. Effects of inlet O₂ concentration on outlet SO₂ concentration in the regeneration reaction.

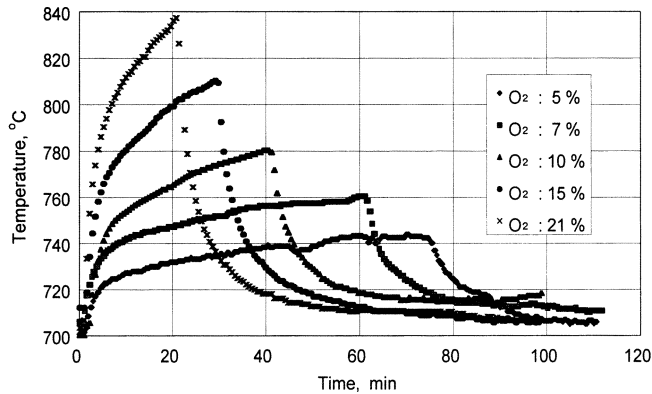


Fig. 6. Effects of inlet oxygen concentration on peak temperature in the regenerator.

3.3. O₂ 농도 변화에 따른 반응기내 상승온도 변화

재생반응온도를 700 °C로 고정하고 주입되는 산소농도를 5%에서 21% 까지 변화시키면서 발열반응에 의한 반응기의 온도상승을 측정하였다. Fig. 6은 sulfide가 형성된 탈황제를 재생시킬 때 산소농도 변화에 따른 반응기 온도의 변화를 나타내고 있다.

Sulfide가 형성된 탈황제의 재생반응은 높은 발열반응으로 반응기 내의 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 반응기 온도를 700 °C로 일정하게 유지한 후 주입산소의 농도가 5%, 7%, 10%, 15%, 21%일 경우 이때 반응기 온도는 742 °C, 760 °C, 780 °C, 810 °C, 최대 840 °C까지 각각 상승하였다. 고정층의 경우[17]는 급격한 발열반응에 의해 반응기 내부에 hot spot이 발생하기 때문에 산소농도를 5%이하로 유지해야 하는 반면에 유동층의 경우 온도는 상승하지만 빠른 고체혼합에 의해 21% 산소농도의 공기를 사용하여 재생할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 실제공정에서 이렇게 발생된 열은 반응기내의 열교환기나 황화반응기

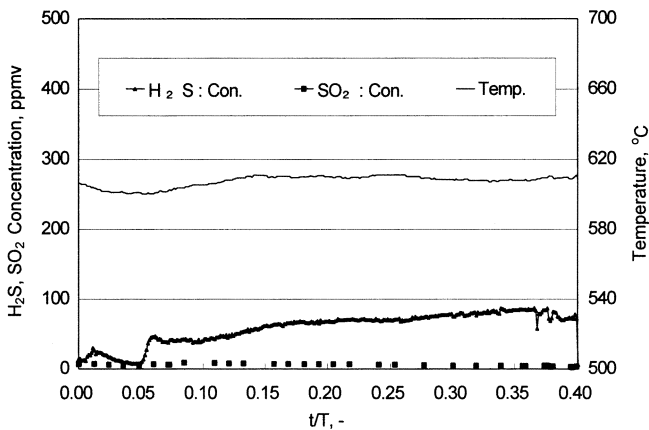


Fig. 7. Outlet H₂S, SO₂ gas concentrations and temperature profiles during 2nd sulfidation.

로부터 순환되는 입자를 이용하여 제어하여야 한다.

3.4. 재생반응 후 2차 황화반응

산소농도 21%에서 재생반응 후 부반응에 의한 sulfate 형성 여부와 탈황능력을 고찰하기 위하여 2차 황화반응실험을 하였다. Fig. 7은 재생반응 후 황화반응시 반응기온도 및 가스농도의 변화를 나타내고 있다. 황화반응조건은 반응기온도 600 °C, 유속 0.1 m/s, 주입 H₂S 농도를 0.5%로 주입하였다. 재생반응에서 부반응에 의해 sulfate가 생성된 경우에는 황화반응시 SO₂가 배출되는데, SO₂ 농도가 거의 생성되지 않는 것으로 보아 sulfate가 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다. 또한 탈황능력은 이론적인 황함유량의 40% 황화되었을 때까지 배출되는 H₂S 농도가 100 ppmv 이하로 유지하고 있다. 이와같은 사실은 유동층 반응기에서 순수공기를 사용하여 재생하였을 때에도 탈황제의 황화능력에 있어서 큰 변화가 없다는 것을 나타내고 있다.

3.5. 실험전후 입자분석

탈황제 표본시료에 대한 물성분석을 통해 부반응 생성여부를 조사하였다. XRD(X-ray Diffraction)분석은 탈황제의 결정상(crystalline phase)을 분석하는 방법이다. Fig. 8은 탈황제의 XRD분석결과를 나타내고 있다. ZnTiO₃의 경우 2θ 각이 32.8, 35.8, 48.9에서 peak가 나타나고, Zn₂TiO₄의 경우 29.8, 35.2, 42.3에서 Zn₂Ti₃O₈는 30.1, 35.4, 42.9에서 peak가 나타나므로 Zn₂TiO₄, Zn₂Ti₃O₈의 peak 구별이 어렵다는 것을 알 수 있다[9]. Sulfide가 형성된 탈황제는 ZnS의 2θ 각은 27, 28.5, 47.5에서 peak가 나타나고 있다. 그림에서 나타난 바와 같이 실험 후 시료와 원시료가 같은 peak를 나타내므로 탈황제의 상변화는 없는 것으로 사료된다.

BET분석은 흡수제의 활성과 물리적 성질과의 중요한 연관 인자가 된다. 산소농도 변화에 따른 재생반응 후 탈황제 입자의 표면적값을 Table 3에 나타내고 있다. 원시료와 비교하여 sulfide가 형성된 탈황제는 황이 흡착되어 표면적이 증가하였고, 재생반응에서 산소농도가 5%일 경우 표면적이 7.4 m²/g이고, 21%일 때 4.9 m²/g으로 원시료와 근접한 값을

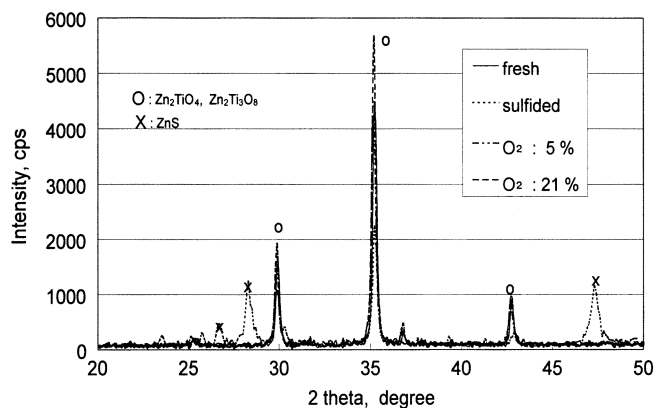


Fig. 8. XRD patterns of fresh zinc titanate, sulfided and regenerated zinc titanates.

Table 3. Physical properties of zinc titanate sorbents after regeneration

Sorbent name	Surface area, m ² /g	Mean pore volume, cm ³ /g	Mean pore diameter, Å	EDS Zn/Ti : 1.5
Fresh	3.6	0.336	2530	1.50
Sulfided	8.2	0.245	2160	—
O ₂ : 5%	7.4	0.304	2150	1.56
O ₂ : 7%	6.3	—	—	—
O ₂ : 10%	6.1	0.303	2250	1.55
O ₂ : 15%	5.4	—	—	—
O ₂ : 21%	4.9	0.303	2250	1.53

감 사

본 연구는 대체에너지 선도기술개발(G7)사업의 일환으로 수행되었습니다. 산자부, 에너지관리공단 R&D 본부, 대우고등기술연구원의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, Y. S., Rhee, Y. W. and Son, J. E.: *Chemical Industry and Technology*, **11**, 56(1993).
2. Rhee, Y. W., Lee, T. J. and Yi, C. K.: *Chemical Industry and Technology*, **15**, 237(1997).
3. Lee, T. J., 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., Yi, C. K. and Jin, G. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 642(1997).
5. Yi, C. K., Park, J., Jo, S. H., Jin, G. T. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 81(1999).
6. Berggren, M. H. and Jha, M. C.: "Enhanced Durability and Reactivity for Zinc Ferrite Desulfurization Sorbent," DOE/MC/23172-2764 (DE90000422)(1989).
7. Cicero, D. C.: "METC Hot Gas Desulfurization Program Overview," Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 94, DOE/METC-94/1008(DE94012252) 219(1994).
8. Gangwal, S. K., Gupta, R. P. and McMichael, W. J.: *Heat Recovery System & CHP*, **15**, 205(1996).
9. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "High-Temperature, High-Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100Cycles," Topical Report to DOE/METC(1993).
10. Gupta, R. P., Gangwal, S. K. and Khare, G. P.: "Fluidized-Bed Testing of Z-sorb III Sorbent," Topical Report to DOE/METC(1994).
11. Jothimurugesan, K. and Gangwal, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1029 (1998).
12. Choi, J. H., Yi, C. K., Son, J. E. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 698(2000).
13. Yi, C. K., Jo, S. H., Son, J. E., Moon, Y. S. and Choi, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 251(2001).
14. Ayala, R. E.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications Option 2 Program: Development and Testing of Zinc Titanate Sorbents," DOE/MC/25003-3495(DE94000028) (1993).
15. Ayala, R. E., Chuck, T., Gal, E. and Guota, R. P.: "Development of Sorbents for High-Temperature Desulfurization in Moving-Bed Systems," Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 94, DOE/METC-94/1008 (DE94012252), 637(1994).
16. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535(1989).
17. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications," DOE/MC/25006-3271 (DE93000247)(1992).
18. Gupta, R. P., Gangwal, S. K. and Johnson, E. W.: "Integration and Testing of Hot Desulfurization and Entrained-Flow Gasification for Power Generation Systems Vol II. Evaluation of Zinc Loss from Zinc Titanate Sorbents During Hot Gas Desulfurization," DOE/MC/23277-3548 (DE94000074)(1993).

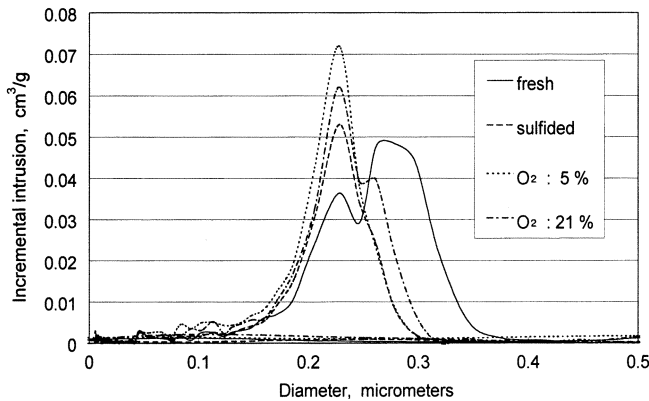


Fig. 9. Pore size distributions of fresh, sulfided and regenerated zinc titanates.

나타내고 있다.

Hg-Porosimeter분석은 기공크기와 부피의 측정은 확산저항의 직접적인 척도가 된다. 산소농도변화에 따른 세공측정 결과를 Table 3에 나타내고 있다. 원시료의 mean pore volume은 $0.336 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, sulfidation 시료의 MPV는 $0.245 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 감소하였고 산소농도를 21%로 재생반응 후 MPV의 값은 $0.303 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 원시료 보다 조금 감소하였다. 원시료의 mean pore diameter의 경우는 $2,530 \text{ \AA}$ 에서 산소농도가 21%에는 $2,250 \text{ \AA}$ 으로 감소했다. Fig. 9에 탈황제의 기공크기분포를 나타내고 있다. 기공크기분포를 살펴보면 최소 150 nm에서 최대 350 nm까지 분포되어 있다. 그림에서 원시료의 경우 기공분포곡선이 두 곳에서 최대치를 나타내고 있으나 황화, 재생반응 후에는 원시료에서 나타난 두 개의 최대치가 한 개로 변화하였으며 평균기공크기는 약간 감소한 것으로 나타났다. Gupta와 Gangwal[9]은 바람직한 탈황제의 기공크기를 대체적으로 150과 350 nm 사이로 보고한 바 있으며 본 연구에 사용된 탈황제의 기공크기분포가 이 범위에 속하는 것으로 나타났다.

EDS(Energy Dispersive Spectrometry)는 탈황제 격자속에 있는 Zn, Ti의 순도를 측정하여 반응 중에 일어날 수 있는 금속이온의 휘발을 관찰하였다. Table 3에 탈황제의 EDS 분석 결과를 나타내었다. 탈황제 제조 시 Zn/Ti를 원자비 1.5로 하였을 때, EDS 분석 결과 원시료는 1.50이고 산소농도 5%, 21%에서도 원자비가 1.56, 1.53으로 재생반응 후 금속이온 휘발이 거의 없는 것으로 사료된다.

4. 결 론

ZnO와 TiO의 혼합비를 1.5로 하여 분무 건조법으로 성형된 zinc titanate 탈황제를 소형유동층 반응기에서 산소농도를 최소 5%에서 최대 21%까지 변화시키면서 재생 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산소의 농도가 5%, 7%, 10%, 15%, 21%일 경우 부반응 없이 SO_2 로 전환되어 SO_2 최대농도는 양론적으로 이론치와 일치하였다.
- (2) 재생반응시 발열반응으로 산소의 농도가 5%, 7%, 10%, 15%, 21%일 경우 유동층 반응기 온도는 초기반응 온도보다 42°C , 60°C , 80°C , 110°C 에서 최대 140°C 까지 각각 상승하였다.
- (3) 2차 황화반응 결과 SO_2 가 생성되지 않는 것으로 보아 sulfate가 형성되지 않았다는 것을 확인할 수 있었다.
- (4) 재생반응 후 탈황제의 물성은 BET, Hg-porosimeter, XRD, EDS 분석 결과 zinc titanate의 부반응 및 물성 변화가 없는 것으로 판단할 수 있었다.
- (5) 이와같은 실험으로 분무 건조법으로 성형된 zinc titanate 탈황제는 유동층 반응기에서 산소농도 21%의 공기로 재생 가능성을 보여 주었다.