

## 지지체에 따른 아연계 탈황제의 특성

강석찬 · 전희권 · 이태진\* · 류시옥\* · 김재창†

경북대학교 공과대학 화학공학과

\*영남대학교 공과대학 화학공학과

(2001년 6월 12일 접수, 2002년 1월 30일 채택)

## The Characterization of Zn-based Desulfurization Sorbents on Various Supports

Seok Chan Kang, Hee Kwon Jun, Tae Jin Lee\*, Si Ok Ryu\* and Jae Chang Kim†

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

\*Department of Chemical Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

(Received 12 June 2001; accepted 30 January 2002)

## 요 약

여러가지 지지체( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )를 이용한 아연계 탈황제가 진처리 조건에 따라 제조되었고 고정층 반응기를 이용한 황화 수소 제거 능력 및 반복 실험에 따른 비 활성화가 중온(탈황 온도:  $480^\circ\text{C}$ , 재생 온도:  $580^\circ\text{C}$ ) 및 고온(탈황 온도:  $650^\circ\text{C}$ , 재생 온도:  $800^\circ\text{C}$ ) 실험 조건에서 실시되었다. 탈황제의 제거 능력 및 내구성은 아연 산화물의 상태에 따라 크게 변화하였는데 지지체는 비록 직접적인 황화 수소에 활성은 없었으나 이러한 아연 산화물의 물리, 화학적 상태에 크게 영향을 미치고 있었다.  $800^\circ\text{C}$ 에서 진처리된 알루미늄 지지체를 이용한 아연계 탈황제가 가장 우수한 탈황제로 선정되었는데, 이 탈황제는 고온 및 중온에서의 반복되는 탈황, 재생 반응 전, 후에 물리적인 변화가 관찰되지 않았으며 활성점으로 판단되는 아연 산화물은 알루미늄이나 새로운 복합 산화물을 형성하지 않고 분리되거나 도포된 독립상을 형성하고 있었다.

**Abstract** – Zinc-based desulfurization sorbents supported on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and modified by treatment at various temperatures were prepared. Their sulfur removing capacities in a fixed-bed reactor and characteristics of their physical and chemical properties were tested during multiple cycles of sulfidation/regeneration. The best sorbent with high sulfur removing capacity and resistance to the deactivation at high and middle temperature was the alumina supported sorbent pretreated at  $800^\circ\text{C}$ . The active species was the zinc oxide phase coated on the external surface of the alumina support without forming the spinel structure of zinc-aluminate and the change in the physical properties was not found during repeated sulfidation and regeneration.

**Key words:** Zinc Based Desulfurization Sorbents, Sulfur Removing Capacity, Alumina Support

## 1. 서 론

IGCC공정에서 고온전식 탈황법의 도입은 내구성이 우수한 탈황제 개발이 필수적인 사항으로 요구된다. 적절한 탈황제의 개발과 제조는 원활하고 지속적인 탈황과 반복적 재생 사용으로 인한 탈황제 비용 절감과 탈황제의 충전교체에 대한 설치비용도 줄일 수 있으며 황 성분의 대기 방출 억제에 의한 환경 보전적인 장점을 기대할 수 있다.

탈황제로는 칼슘계, 철계, 구리계, 아연계 등이 있는데 특히, 아연계 탈황제는 열역학적으로  $\text{H}_2\text{S}$ 에 대한 제거능력이 뛰어난 탈황제 중 하나라고 알려져 있다[1]. 또한 재생성이 매우 우수하여 수 ppm까지 황화합물 특히  $\text{H}_2\text{S}$ 를 제거할 수 있는 장점이 있으나, 고온에서 아연이 휘발하는 현상이 나타나고 기계적 강도가 약하여 실용성이 떨어진다고 알

려져 있다. 이에 대한 대안으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  등과 같은 금속 산화물을 지지체로 첨가한 복합 금속 산화물을 탈황제로 개발하는 연구가 수행되고 있다[2-15]. 그러나 지지체가 첨가됨으로써 나타나는 황 흡수력 변화와 이에 따른 기, 고 반응 메커니즘의 제안 그리고 지지체의 역할 및 탈황, 재생 공정 이후의 탈황제의 구조적인 변화에 대한 연구는 아직 미진한 상태이다. 특히, 현재의 반응 공정이 고온의 영역(탈황  $650^\circ\text{C}$ , 재생  $800^\circ\text{C}$ )에서 중온의 영역(탈황  $500^\circ\text{C}$  미만, 재생  $600^\circ\text{C}$  미만)으로 바뀌어 가면서 중온에서도 탈황 능력을 유지시키고 재생을 원활히 하기 위한 지지체 및 첨가제에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다.

본 연구에서는 아연계 탈황제의 대표적인 지지체인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 를 사용하여 아연계 복합 금속 산화물 탈황제를 제조 하였고, 각 탈황제의 소성온도를 변화 시켜 같은 지지체 이지만 결정 구조가 다른 탈황제를 제조하였다. 고온 및 중온의 실험 조건에서 각 탈황제의 탈황 능력 및 재생 능력을 microreactor를 통해서 실험하였고 반복성 및 탈황제

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kjchang@bh.knu.ac.kr

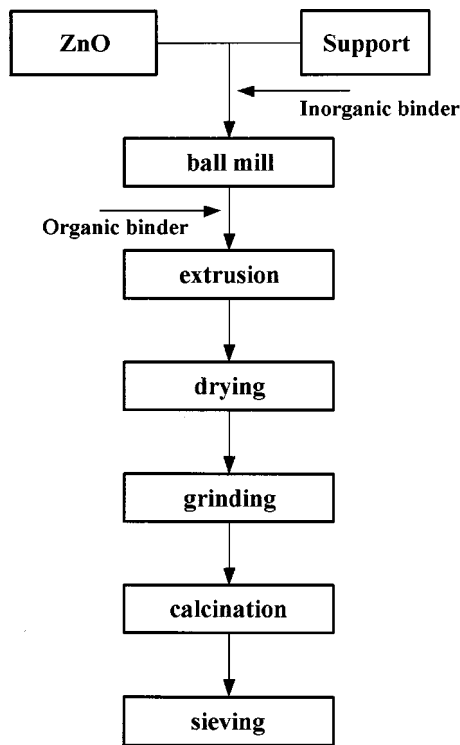


Fig. 1. A schematic diagram of preparation for Zn-base sorbents.

의 수명과 비 활성화도를 검토하였다. 이러한 능력의 차이 및 변화 과정을 탈황제의 결정 구조, 형태 및 구조 변화와 연관 시키고 비교하기 위해 탈황 및 재생 공정 이후의 시료에 대한 XRD, SEM, Porosimeter, BET 실험이 수행되었다.

## 2. 실험

### 2-1. 탈황제 제조

본 연구에 사용된 탈황제는 널리 알려진 물리적 혼합법으로 제조하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 250-300 mesh 정도의 ZnO powder와 같은 크기의  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ignited) 지지체를 각각 첨가한 후 무기물 바인더인 Bentonite를 첨가하여 충분한 Ball mill 과정을 거쳐 골고루 혼합시킨다. 무기물 바인더의 경우 최고 17 wt%까지 첨가할 수 있는 것으로 알려져 있으나 첨가량이 증가할수록 황 흡수력이 줄어들고 bulk density와 average pore diameter가 감소하고 BET-surface area와 Mercury pore volume은 증가하는 경향을 보인다는 결과를 바탕으로 하여 본 연구에서는 3 wt%로 고정하였다. 이렇게 해서 나온 혼합물을 유기물 바인더 중 하나인 Ethylene Glycol을 알맞게 첨가하여 반죽한 후 직경 1 mm 크기로 압출(extrusion)시켰다. 그리고 muffle furnace를 이용하여 3-5 °C/min의 승온 속도로 250 °C의 온도에서 1시간 가량 수분을 제거하였으며, 수분이 제거된 혼합물을 다시 grinder를 이용하여 분쇄한 후 700-1,200 °C에서 12시간 소성하였다. 이때의 승온 속도는 3 °C/min로 천천히 승온시켜서 탈황제의 변형을 최소화하였고 아연의 휘발을 방지하려 하였다. 소성시킨 후 막자사발과 체(Sieve)를 이용하여 탈황제의 입자크기를 250-300  $\mu\text{m}$ 로 분리, 채취하여 각각의 탈황제에 대한 황 흡수력을 평가하였다.

### 2-2. 실험장치

본 연구에서 사용한 반응 장치는 고정층 microreactor를 사용하였으며, 간단한 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 반응기 재질은 부식에 영향

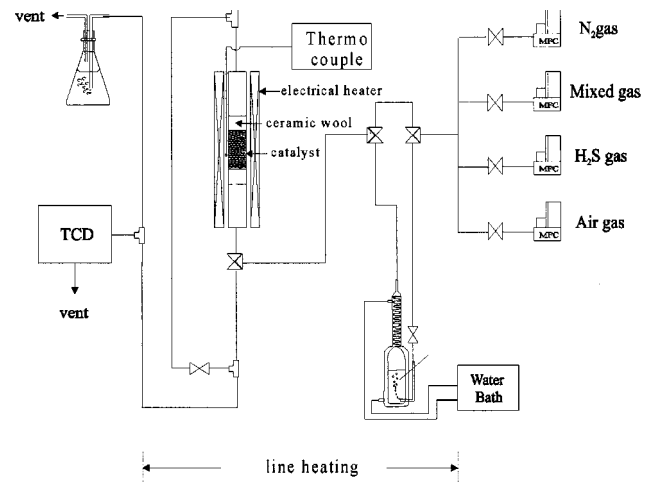


Fig. 2. A schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions for Zn-based sorbents

|                       | Sulfidation   | Regeneration                             |
|-----------------------|---|--|
| Temperature(°C)       | High: 650<br>Middle: 480  | High: 800<br>Middle: 580                 |
| Pressure(atm)         | 1   | 1  |
| Flow rate(ml/min)     | 50  | 50                                       |
| Gas composition(vol%) | $\text{H}_2\text{S}$ 1.5<br>$\text{H}_2$ 11.7<br>$\text{CO}$ 9.6<br>$\text{CO}_2$ 5.2<br>$\text{N}_2$ balance | $\text{O}_2$ 3-5<br>$\text{N}_2$ balance |

을 주지 않는 석영 유리(Quartz tube)를 사용하였으며 반응기 지름은 1 cm이다. 실험에 사용된 탈황제의 양은 1 g을 사용하였고 space velocity는 약 5,000  $\text{hr}^{-1}$ 을 유지하여 과도한 압력강하 및 channeling을 최소화하였다. 반응기의 입구와 출구의 line은 수증기의 응축을 방지하기 위하여 120 °C로 유지하였고 반응기 출구를 빠져 나오는 가스는 T.C.D.가 장착된 G.C(Gas Chromatography)를 사용하여 매 8분마다 자동 분석하도록 설계되었다. 이때 분석에 사용된 column은 독성 가스로 인한 부식을 방지하기 위하여 Porapak T가 충전된 1/8in teflon tube를 사용하였다. 모사 가스의 조성은 Table 1에 나타냈으며 탈황 온도가 650 °C에서는 재생 온도를 800 °C에서 실시하였고 고온 실험 조건이라 명명하였다. 중온 실험의 경우 탈황 온도 및 재생 온도를 각각 480 °C, 580 °C로 고정하여 행하였다. 탈황 공정은 출구의  $\text{H}_2\text{S}$  농도가 반응기 입구 농도와 동일한 15,000 ppm 일 때 중단하였으며 비활성 가스인 질소를 흘리면서 반응기 온도를 재생 온도까지 승온 시켰으며 재생 온도에 도달하게 되면 질소의 흐름을 중단시키고 3-5 vol%의 산소를 함유한 질소 가스를 이용하여 재생 반응을 시행하였다. 본 연구에서는 한번의 탈황 공정과 한번의 재생 공정이 완료 되었을 때를 1 cycle로 간주하였고 모든 탈황제에 10 cycle 이상 적용하여 탈황제의 장기 사용 가능성을 평가하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. Structure of sorbents

Table 2에서는 산화아연과 지지체인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  각각의 혼합에 따라 형성되는 새로운 결정구조를 알아보기 위해 산화아연과 지지체의 혼합 및 제조시 물 조성비와 소성 온도를 달리하였을 때 나타나는 각각의 결정구조를 powder XRD 분석을 통해 살펴보았다.

Table 2. XRD patterns of Zn-based sorbents before reaction

| Sorbent |                       | Phase                 |                                     |  |   |   |
|---------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|---|---|
|         | <sup>1</sup> C.T.(°C) | 700                   | 800                                 | 850  | 1,000   | 1,200                                   |
|         | <sup>2</sup> M.R.     |                       |                                     |  |   |   |
| ZT      | 1.0                   | ZnO, TiO <sub>2</sub> |                                     | Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , *TiO <sub>2</sub> | Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , *TiO <sub>2</sub>                    |   |
|         | 1.5                   | ZnO, TiO <sub>2</sub> |                                     | Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>                     | Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>  |   |
| ZS      | 1.0                   | ZnO, SiO <sub>2</sub> | ZnO, SiO <sub>2</sub>               |  | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , *SiO <sub>2</sub>                    |   |
|         | 1.5                   | ZnO, SiO <sub>2</sub> | ZnO, SiO <sub>2</sub>               |  | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , *SiO <sub>2</sub>                    |   |
| ZA      | 0.5                   |                       | ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | ZnO, *ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>        |
|         | 1.0                   |                       | ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | ZnO, *ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , *ZnO |

<sup>1</sup>C.T.: calcination temperature<sup>2</sup>M.R.: Zn/support(Ti, Si, Al) mole ratio

\*: small peak

TiO<sub>2</sub>를 지지체로 사용한 아연계 탈황제(ZT)의 경우, Zn과 Ti에 대한 몰 조성비와 소성온도에 따라서 ZnTiO<sub>3</sub>(zinc meta-titanate), Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(zinc sesquit-titanate) 그리고 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>(zinc ortho-titanate) 세가지 종류의 결정구조가 형성된다. 따라서 본 연구에서는 Zn과 Ti에 대한 몰 조성비를 1.0과 1.5 비율 값으로 고정시켜 혼합한 후 소성 온도를 700 °C, 850 °C, 1,000 °C로 각각 설정하였다. 700 °C에서 소성한 ZT 탈황제의 경우 ZnO와 TiO<sub>2</sub> 두 금속 산화물이 ZnO와 TiO<sub>2</sub>로 분리되어 결정 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 그러나 소성 온도가 850 °C 이상일 경우 두 금속 산화물이 완전한 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 결정구조를 이루고 있음을 관찰할 수 있으며 몰 조성비가 1.0일 경우에는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 결정구조에 참여하지 못한 잉여의 TiO<sub>2</sub>가 관찰되었다.

SiO<sub>2</sub>를 지지체로 사용한 아연계 탈황제(ZS)의 경우, Zn과 Si에 대한 몰 조성비를 1.0과 1.5 비율 값으로 각각 고정시켜 혼합한 후 소성 온도를 700 °C, 800 °C, 1,000 °C로 각각 설정하여 그때 나타난 결정 구조를 살펴보았다. Table 2에서 보는바와 같이 700 °C 및 800 °C에서 소성한 ZS 탈황제의 경우 몰 조성비에 관계없이 ZnO와 SiO<sub>2</sub> 두 금속 산화물이 혼합에 따른 하나의 결합 구조를 형성하지 못하고 ZnO와 SiO<sub>2</sub>로 분리되어 결정을 이루고 있다. 그러나 소성 온도가 1,000 °C일 경우에는 혼합상인 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>와 잉여의 SiO<sub>2</sub>가 관찰되었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 지지체로 사용한 아연계 탈황제(ZA)의 경우 Zn과 Al의 몰 조성비를 0.5와 1.0 비율 값으로 고정시킨 후 소성 온도를 800 °C, 1,000 °C, 1,200 °C로 각각 설정하여 그때에 나타난 결정구조를 살펴보았다. Table 2에서 보는 바와 같이 800 °C에서 소성한 경우 ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 분리되어 결정을 구성하고 있음을 알 수 있으며, 1,000 °C에서 소성한 경우에도 두 금속 산화물이 일부 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정구조를 이루고 있지만, 전체적으로 새로운 결정구조 형성에 참여하지 못한 다량의 ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분리된 채 결정구조를 이루고 있음을 관찰할 수 있다. 하지만 1,200 °C에서 소성한 경우 0.5 비율 값의 몰 조성비 일 때는 완전한 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정구조를 이루고 1.0 몰 조성비일 경우에는 대부분의 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정 구조와 함께 잔량의 ZnO 결정구조가 함께 나타남을 알 수 있다.

이와 같은 결과를 통해 두 가지 금속 산화물의 혼합으로 만들어진 ZT, ZS, ZA 탈황제들의 결정구조는 탈황제 제조시 적용되는 몰 조성비와 소성 온도에 많은 영향 받음을 알 수 있다. 본 연구에서는 지지체 및 소성 온도를 변화시켜 다른 결정 구조를 가진 각각의 탈황제에 대한 비교 평가 실험을 행하였다. ZT와 ZS 탈황제들의 경우 Zn/지지체의 몰 조성비를 1.5로 고정했으며 ZA 탈황제들의 경우 0.5로 고정하였다.

### 3-2. Sulfur removing capacity

본 연구에서 탈황 공정은 고온 탈황의 경우 650 °C에서 증온의 경우 480 °C에서 수행하였으며, 재생 공정의 경우에는 650 °C 탈황 온도 일 때는 800 °C로 480 °C 탈황 온도에서는 580 °C에서 실시하였다. Fig. 3은

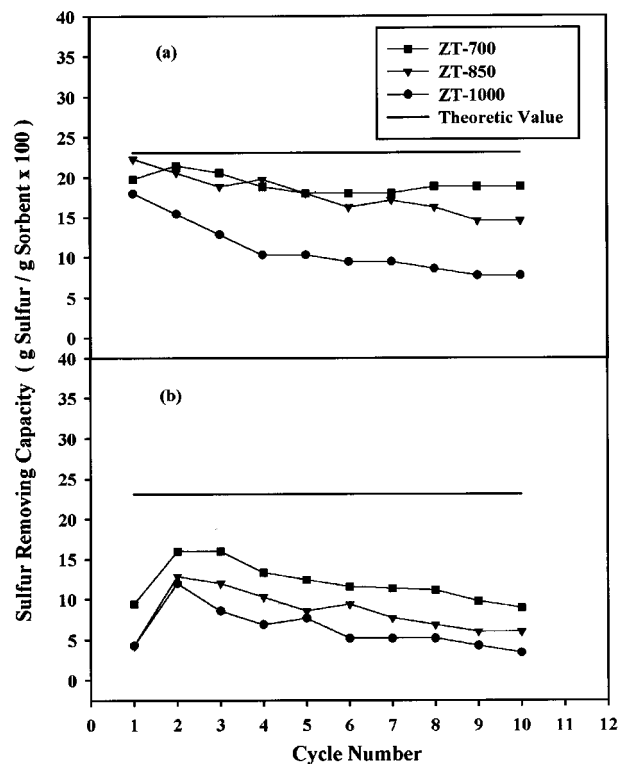


Fig. 3. Sulfur removing capacity of ZT sorbents at high(a) and middle(b) temperature.

산화아연과 지지체인 TiO<sub>2</sub>를 1.5 비율 값의 몰 조성비를 적용하여 혼합한 후 700 °C(ZT-700), 850 °C(ZT-850), 1,000 °C(ZT-1,000) 소성 온도에 따라 제조한 ZT 탈황제의 탈황 반응 특성을 비교한 그림이다. 세로축은 파과 곡선상의 파과점에서 계산된 탈황제 1 g 당 흡수된 황의 양에 대한 백분율을 나타낸 것이고, 가로축은 탈황, 재생 공정을 1 cycle로 간주했을 때 반복 회수를 나타낸 것이다. 23.1%에서 나타낸 수평선은 ZT 탈황제 제조시 사용된 산화아연의 첨가량에 대한 이론적인 황 흡수력을 나타낸 것이다. 고온 실험 조건에서 ZT-700 탈황제의 경우 반복 회수 증가에 따라 황 흡수력이 21-19%로 약간 감소하고 있지만 심각하지는 않다. 반면, ZT-850 탈황제의 경우 반응 초기 22.3% 정도에서 10 cycle에서는 14.6% 정도로 황 흡수력에 대한 감소율이 35%로 나타났으며 ZT-1,000 탈황제의 경우에도 반응 초기에는 18%의 황 흡수력을 보이다가 10 cycle에서는 7.7% 정도로 떨어져 황 흡수에 대한 감소율이 57%로 나타났다. Fig. 3(b)는 증온의 실험 조건인 480 °C 탈황 온도 및 580 °C

재생 온도에서 ZT 탈황제들의 황 흡수력을 나타낸 것이다. ZT-700 탈황제의 경우 2 cycle에서는 16% 정도로 비교적 높은 황 흡수력을 보이지만 10 cycle에서는 9% 정도로 나타나 황 흡수력에 대한 감소율이 44% 정도이며, ZT-850 탈황제의 경우 2 cycle에서는 13% 정도를 보이다가 10 cycle에서는 5% 정도로 나타나 황 흡수에 대한 감소율이 62% 정도를 보이고 있다. 또한, 탈황제 제조 후 XRD 분석에서 ZT-850과 같은 결정구조를 지닌 ZT-1,000 탈황제의 경우 2 cycle에서는 12%의 황 흡수력을 보이다가 10 cycle에서는 3% 정도로 떨어져 황 흡수에 대한 감소율이 75%를 보이고 있다. 이와 같이 서로 다른 소성 온도에 따라 제조된 ZT 탈황제들의 황 흡수력은 탈황 및 재생 반응공정의 반복 실험에 따라 점차적으로 감소함을 알 수 있으며 고온의 실험 조건에서 보다 중온의 실험 조건에서 감소율이 크게 나타나고 있다. ZT-700 탈황제의 경우, 두 실험 조건 모두에서 다른 두 탈황제에 비해 상대적으로 작은 감소율을 보이고 있다.

한편, 파괴점에 도달한 시간을 가지고 계산된 황 흡수력과 달리 반응기 출구 농도가 입구 농도에 도달 할 때 까지의 전체 황 흡수력을 가지고 탈황 능력을 평가 할 수 있는데, 이 경우 고온 뿐만 아니라 중온의 실험 조건에서도 소성 온도에 관계없이 황 흡수력은 이론적 황 흡수력인 23.1%에 가까운 22-23%를 나타내고 있다. 파괴점에서 계산된 황 흡수력이 중온보다 고온에서 높다는 것을 고려하면 이러한 결과는 황 흡수력 계산에 사용된 파괴 곡선의 기울기가 중온의 실험 조건에서 보다 고온의 실험 조건에서 크다는 사실을 알 수 있으며 ZT 계열 탈황제는 전처리에 따라서 파괴점까지의 황 흡수력의 차이가 나지만 결정 구조 및 조업 조건에 관계없이 탈황제에 포함된 모든 금속 아연이 반응에 참여함을 알 수 있다.

Fig. 4는 산화아연과 지지체인  $\text{SiO}_2$ 와의 몰 조성비를 1.5 비율값으로 혼합한 후, 700 °C(ZS-700), 800 °C(ZS-800), 1,000 °C(ZS-1,000) 소성 온도에 따라 제조한 ZS 탈황제들의 고온 및 중온 실험 조건에서의 탈황 반응 특성을 비교한 그림이다. 25.6%에서 나타난 수평선은 ZS 탈황

제 제조시 사용된 산화아연의 첨가량에 대한 이론적인 황 흡수력을 나타낸 것이다. 고온의 실험 조건에서 ZS-700과 ZS-800 탈황제의 경우 반복회수가 증가되어도 전체적으로 22-23%의 안정된 황 흡수력을 보이고 있으며, ZS-1,000 탈황제의 경우에는 비 활성화는 관찰되지 않았으나 전체적으로 6-7%의 낮은 황 흡수력을 보이고 있다. 또한 Fig. 4(b)는 ZS 탈황제들의 중온 실험 조건에서 황 흡수력을 나타낸 것이다. 반복 회수에 따른 황 흡수력이 ZS-700과 ZS-800 탈황제의 경우 고온의 실험에서와 달리 2 cycle에서는 18-19% 정도로 보이다가 10 cycle에서는 13% 정도로 나타나 감소율이 28-30% 정도 떨어짐을 볼 수 있다. 또한 ZS-1,000 탈황제의 경우 전체적으로 2-3%의 낮은 황 흡수력을 보이고 있다. 이들 탈황제들을 전체 황 흡수력을 기준으로 평가하면 ZS-700 과 ZS-800 탈황제의 경우 이론적인 수치에 근접한 값인 약 25% 정도의 값을 반복 회수에 관계 없이 보이고 있지만, ZS-1,000 탈황제의 경우 고온에서는 18%를 나타내고 중온의 탈황 공정에서는 3% 정도의 매우 낮은 값을 지닌다. 이는 ZT 탈황제와 달리 미 반응한 금속아연이 존재함을 의미 하며 중온의 탈황 공정에서는 미 반응한 아연의 양이 고온의 탈황 공정에서 보다 많이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 5는 산화아연과 지지체인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 몰 조성비를 0.5 비율값으로 혼합한 후, 800 °C(ZA-800), 1,000 °C(ZA-1,000), 1,200 °C(ZA-1,200) 소성 온도에 따라 제조한 ZA 탈황제의 고온 및 중온 실험 영역에서 황 흡수력을 비교한 그림이다. 17%에서 나타난 수평선은 ZA 탈황제 제조시 사용된 산화아연의 첨가량에 대한 이론적인 황 흡수력을 나타낸 것이다. 특이한 점은 ZA-800 탈황제는 고온 및 중온의 실험 영역에서 탈황률의 차이가 없이 이론치의 95% 이상의 우수한 탈황 능력을 보여주고 있으며 ZT 및 ZS 탈황제에서 관찰되었던 반복 회수에 따른 황 흡수력 감소 현상은 관찰되지 않았고 15-16%의 황 흡수력을 고온과 중온에서 유지하고 있었다. ZA-1,000 탈황제의 경우 황 흡수력이 고온에서 7-8% 정도의 낮은 수치를 보이고 있으며 중온에서는 황 흡수력이 초기에 2-3%에서 6%까지 증가하였다. ZA-1,200 탈황제의 경우에는 황 흡수력

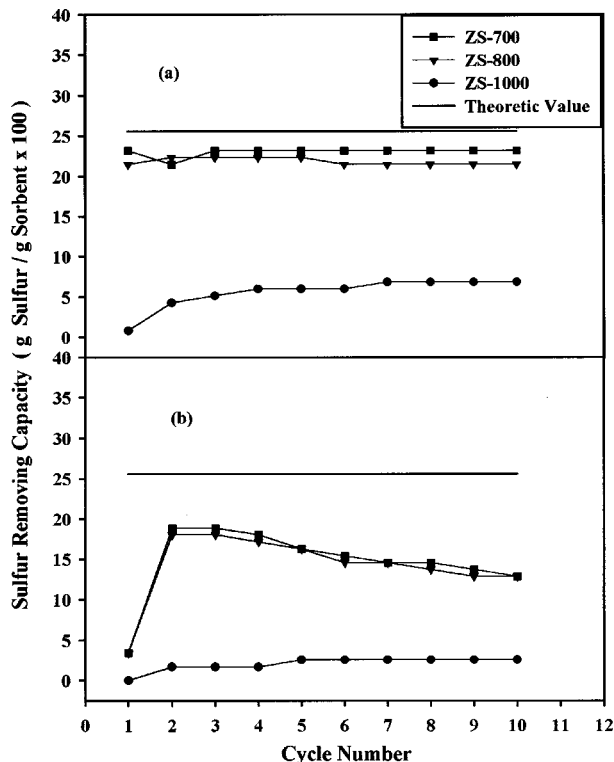


Fig. 4. Sulfur removing capacity of ZS sorbents at high(a) and middle(b) temperature.

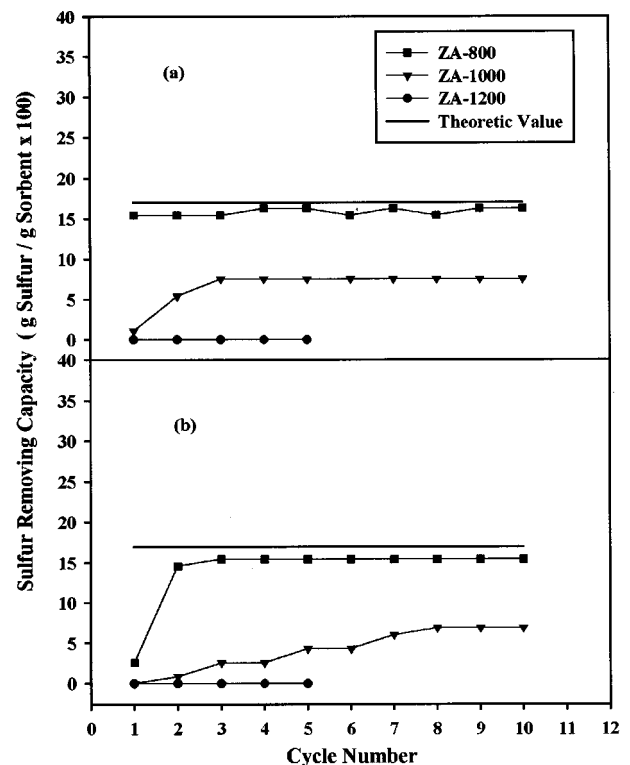


Fig. 5. Sulfur removing capacity of ZA sorbents at high(a) and middle(b) temperature.

이 전혀 나타나지 않고 있다. 또한 이들 탈황제들의 전체 황 흡수력을 비교해 보면 ZA-800 탈황제의 경우 반복 회수에 관계없이 이론적 수치와 같은 17% 정도를 보이고 있으나 ZA-1,000 탈황제의 경우에는 9% 정도를 보이고 있으며 ZA-1,200 탈황제는 전체적인 황 흡수력 또한 관찰되지 않았다. 이러한 전처리 소성 온도에 따른 탈황 능력의 감소는 Table 2에서 보듯이 소성 온도가 증가될수록  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  결정 구조가 증가하는 현상으로 설명될 수 있으며, 1,200 °C에서 소성된 경우 탈황제의 모든 결정 구조가  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 를 이루기 때문에 더 이상의 탈황 능력은 보여 주지 않는다.

### 3.3. Characterization of Sorbents

#### 3.3-1. XRD

Fig. 6은 전자에서 언급한 세가지 소성 조건에서 제조한 ZT 탈황제에 대한 중온의 실험 영역에서 탈황 공정 및 재생 공정 이후 XRD 결과이다. ZT-700 탈황제의 경우 반응전 결과는  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 가 주된 성분을 이루고 있으며  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  등의 혼합된 새로운 성분은 관찰되지 않음을 Table 2에서 확인하였다. 탈황 공정 이후 결과는  $\text{ZnS}$ ,  $\text{TiO}_2$ 가 주 피크를 구성하고 있음을 볼 수 있으며 미 반응한  $\text{ZnO}$ 는 관찰되지 않았다. 또한 580 °C 재생 이후 결과를 보면 반응전 피크와 동일하게  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 가 주 피크임을 확인할 수 있고 소량의  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  피크가 관찰되어지며 미 반응한 sulfide 나 부산물인 sulfate 피크는 관찰되지 않았다. 또한 ZT-850, ZT-1,000 탈황제의 경우 반응전 주된 결정 구조는  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 였고, 미 반응한  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 는 관찰되지 않았다. 탈황 공정 이후 주된 형태는  $\text{ZnS}$ ,  $\text{TiO}_2$ 였으며 재생 이후 결과도 반응전 탈황제와 같지만 미량의  $\text{ZnO}$ 와  $\text{TiO}_2$ 가 관찰되었다. 고온의 실험 조건에서 XRD 결과들은 중온 실험에서의 결과들과 거의 일치하고 있다. 다만 ZT-700 탈황제의 경우 고온 실험 조건에서의 재생 온도가 800 °C로 소성 온도보다 높기 때문에 반응전 형태인  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 분리된 상태로 돌아가지 못하고 재생 이후 새로운  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 를 형성하는 것으로 나타났다. 따라서 고온의 실험 조건에서는 중온과 달리 1 cycle을 지난 탈황제의 경우 ZT-700 탈황제도 ZT-850, ZT-1,000과 같은 반응 메커니즘을 따르게 된다. 이러한 결과로부터  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$

가 새로운 혼합상을 형성하기 위해서는 800 °C 이상의 고온 소성 조건이 필요함을 알 수 있다. 또한, 탈황제의 금속아연이 중온에서와 같이 탈황제 내부에서  $\text{TiO}_2$ 와 분리되어 존재하거나(ZT-700) 혹은 새로운 spinel 구조의 혼합상을 형성하거나 관계 없이 탈황 공정에서는  $\text{H}_2\text{S}$ 와 반응하여  $\text{ZnS}$  상을 형성함을 알 수 있으며  $\text{TiO}_2$ 는 황 흡수 반응에 관여하지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 7A는 소성 온도에 따라 제조된 ZS(mole ratio 1.5) 탈황제들의 고온 영역에서 탈황 및 재생 공정 이후 XRD 결과이다. 반응전 ZS-700, ZS-800 탈황제는  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ 가 분리된 상태에서 존재하며 탈황 공정 이후 미 반응한  $\text{ZnO}$ 는 나타나지 않고 금속 아연 대부분이  $\text{ZnS}$ 로 변형되었음을 알 수 있다. 또한  $\text{SiO}_2$ 는 전혀 반응에 참여하지 않았다. 재생 공정 이후에 모든  $\text{ZnS}$ 는  $\text{ZnO}$ 로 변화되었으며 반응전 탈황제와 동일한 결과를 얻었다. 중온의 탈황과 재생 공정 이후에서도 ZT-700, ZS-800 탈황제에서는 같은 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 ZS-1,000 탈황제의 경우 탈황 반응전 주 피크는 Table 2에서 언급했듯이  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 이었으며 고온의 탈황 공정 이후  $\text{ZnS}$ 의 주 피크와 함께 미 반응한  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  피크가 관찰되었다. 중온의 탈황 및 재생 공정 이후의 ZS-1,000에 대한 XRD 결과를 Fig. 7B에 나타내었는데 주 피크가  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  피크임을 관찰할 수 있다. 이미 앞부분에서 언급했듯이 ZS-1,000 탈황제는 고온의 실험 조건에서 전체 황 흡수력이 18%였으며 중온의 실험 조건에서는 3%로 나타났다. 이것은 이론적인 황 흡수력과 비교할 때 각각 금속아연이 고온에서는 72%, 중온에서는 12%만이 반응에 참여했음을 의미한다. 즉, 혼합된  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  구조를 가진 탈황제의 경우에는 고온에서만 탈황 반응에 참여할 수 있음을 나타내 주고 있으며 구체적으로 650 °C보다 높은 온도를 유지해야 함을 의미한다. 또한 고온의 재생 조건 이후  $\text{ZnO}$ 와  $\text{SiO}_2$ 의 주 피크만을 관찰할 수 있다는 사실은 재생에 의해서 본래 반응전 상태인  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 로 되돌아가지 못하고 있음을 보여주고 있고 혼합상을 이루기 위해서는 적어도 1,000 °C 이상의 온도가 필요함을 알려 주고 있다.

Fig. 8은 소성 온도에 따른 ZA 탈황제들의 고온의 반응 조건에서 탈황 및 재생공정 이후 XRD 결과를 나타낸 것이다. ZA-800 탈황제의 경

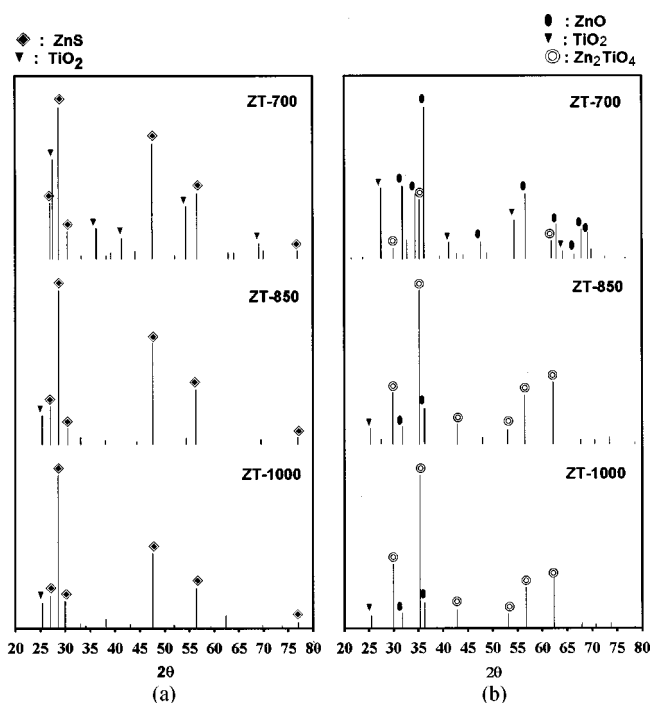


Fig. 6. XRD patterns of ZT sorbents after sulfidation(a)/regeneration(b) at middle temperature.

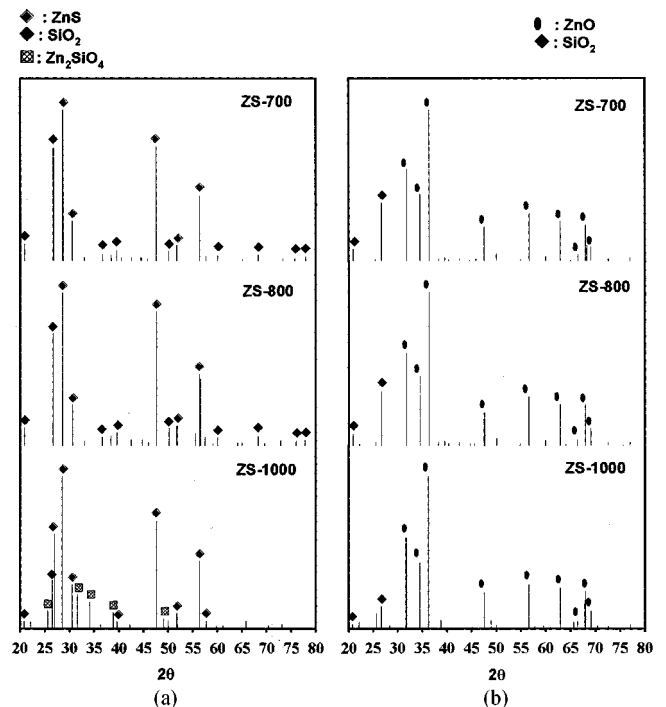


Fig. 7A. XRD patterns of ZS sorbents after sulfidation(a)/regeneration(b) at high temperature.

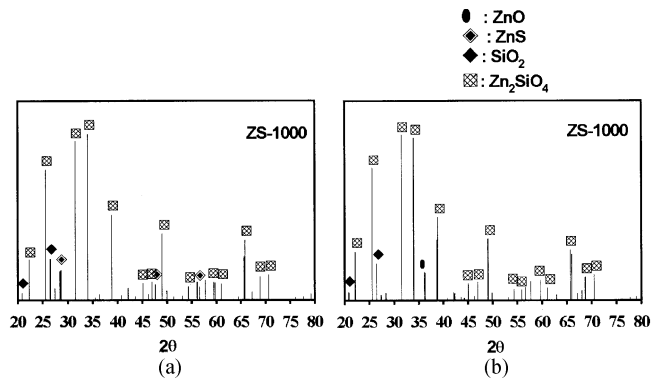


Fig. 7B. XRD patterns of ZS-1000 after sulfidation(a)/regeneration(b) at middle temperature.

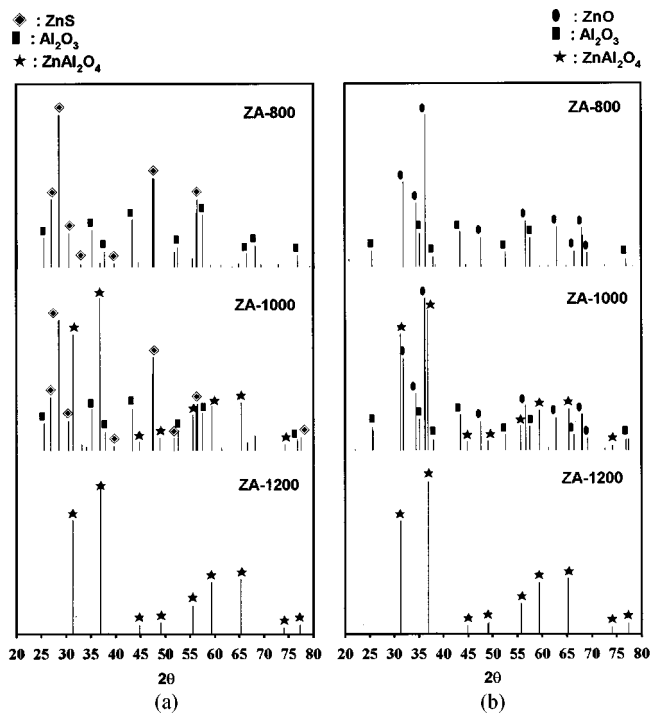


Fig. 8. XRD patterns of ZA sorbents after sulfidation(a)/regeneration(b) at high temperature.

우 반응전 ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  형태로 분리되어 존재함을 알 수 있으며 탈황 공정 이후 대부분의 ZnO는 ZnS로 변하고  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 탈황 공정에 참여하지 않는 것으로 나타났다. 또한 재생 공정 이후 산소와 미 반응한 sulfide나 부산물인 sulfate 생성 없이 반응 전 상태로 돌아감을 알 수 있다. ZA-1,000 탈황제의 경우 반응전 형태는 두 단일 산화물이 분리되어 존재하기도 하지만 두 물질의 혼합상인  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  또한 존재하고 있음을 알 수 있다. 탈황 공정 이후에서도  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 의 혼합상이 증은 뿐만 아니라 고온의 조건에서도 나타나고 있는데,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 가 커질수록 흡수력이 감소하는 결과와 함께 금속아연이 혼합상을 구성할 경우에 황 흡수 반응에 참여 하고 있지 않음을 알 수 있다. 즉, 전자에서 언급한 대로 ZA-1,000 탈황제의 전체 황 흡수력은 증은 및 고온에서 9%를 보이고 있다. 이론적인 황 흡수력이 17%로 볼 때 탈황제 내부의 금속 아연 중 53%만이 단일 산화물 형태를 구성하고 있으며 나머지 47%는 혼합상을 구성하고 있음을 간접적으로 알 수 있다. 그리고 대부분의 상이  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 인 ZA-1,200 탈황제의 경우 반응전과 증, 고온영역에서 탈황 및 재생 공정 이후 XRD 결과가 동일함을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 온도 조

건 및 환원 분위기에서는  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  상을 형성할 경우에는 전혀 반응성이 없음을 알 수 있다.

### 3-3-2. SEM Morphologies and surface area

Fig. 9는 ZA-800 탈황제의 고온(a) 및 증은(b) 실험 조건에서 반응전, 후 SEM Morphologies를 나타내고 있다. 반응 전 탈황제의 입자크기는 각각 300-400 nm 정도로 일정하게 나타나고 있으며 고온의 탈황 반응 이후에는 황 흡수로 인해 입자크기가 2-3배 이상 팽창되어 나타나고 있다. 또한 고온의 재생 반응 이후에는 반응 전 입자 크기 보다 약간 작게 형성됨을 알 수 있다. 증은에서 탈황 반응 이후에는 고온의 경우와 마찬가지로 입자크기가 2-3배 팽창되었음을 알 수 있다. 그러나 재생 공정 이후 Morphologies를 관찰해 보면 고온 재생과는 달리 본래의 크기로 돌아가지 못하고 팽창된 상태를 유지하는 것으로 나타났는데 이러한 결과는 Siriwardane 등[5]의 주장과 같이 탈황 공정시 금속 oxide 형태가 금속 sulfide 형태로 변하면서 탈황제는 팽창하게 되고 800 °C의 고온에서 재생되면 팽창된 탈황제는 다시 수축하면서 원래의 상태로 탈황제의 물리적인 구조가 재편성 되지만, 증은의 경우에는 충분히 못한 재생 온도 때문에(580 °C) 금속 sulfide로 인해 팽창된 탈황제가 oxide 상태로 변하더라도 물리적인 구조 측면에서 볼 때 반응전 탈황제로 돌아가지 못하고 팽창된 상태를 유지하는 것으로 판단된다. 알루미나 지지체가 아닌 실리카(ZS)나 타이타늄(ZT)지지체의 아연계 탈황제에서도 같은 현상을 관찰할 수 있었다.

고온 및 증은에서 반응전, 후의 탈황제들에 대한 비 표면적을 one point BET 방법으로 측정하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. ZA-800 탈황제의 경우 고온의 실험 조건에서 반응전 수치( $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ )와 비교

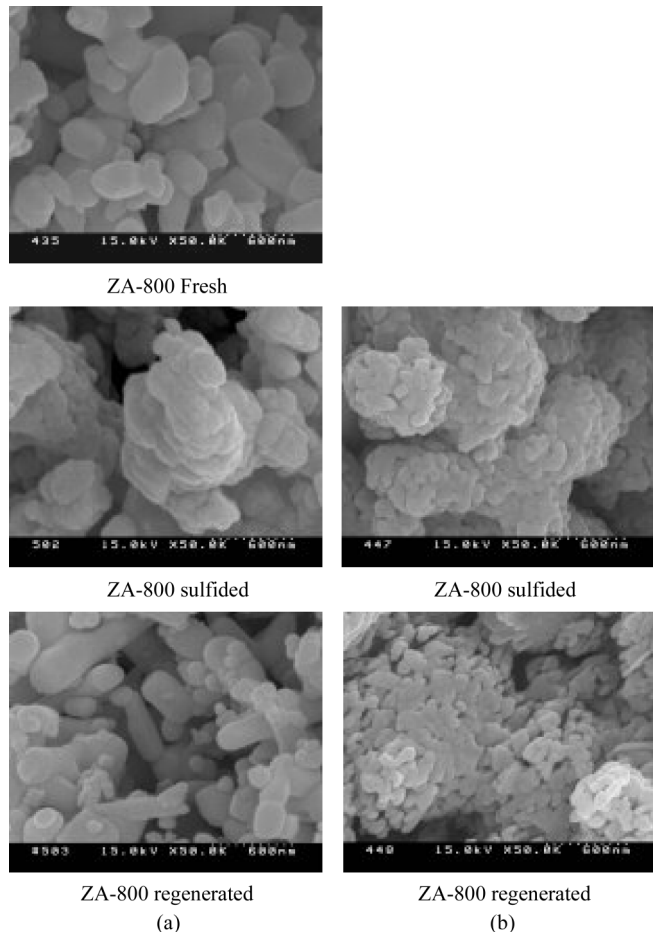


Fig. 9. SEM morphologies of ZA-800 before/after reaction at high(a) and middle(b) temperature.

**Table 3. Surface area of Zn-based sorbents before/after reaction by BET at high and middle temperature**

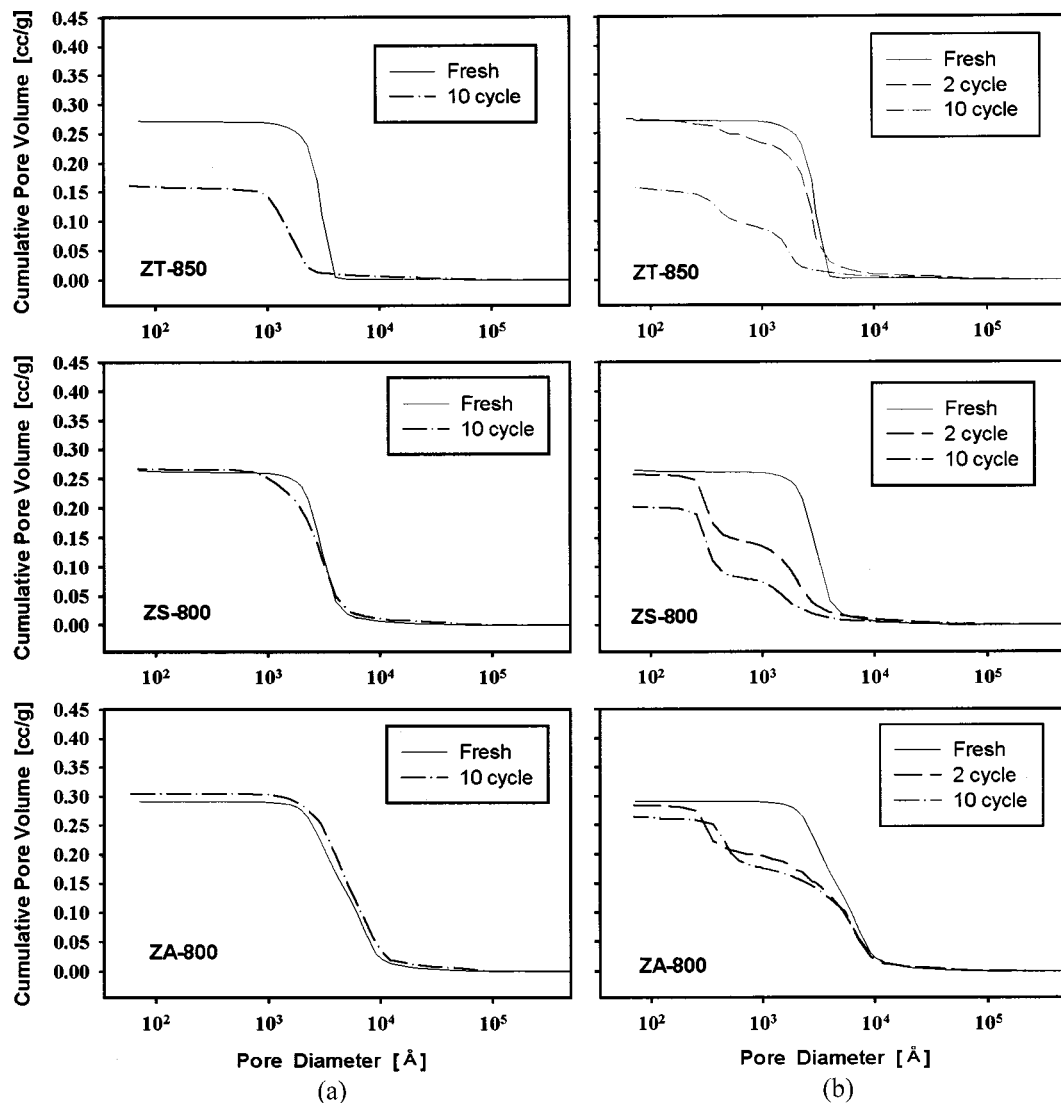
| Sorbent | *C. T.(°C) | Surface area(m <sup>2</sup> /g) |                          |              |          |
|---------|------------|---------------------------------|--------------------------|--------------|----------|
|         |            | Fresh                           | High temp.<br>(10 cycle) | Middle temp. |          |
|         |            |                                 |                          | 2 cycle      | 10 cycle |
| ZT      | 700        | 6.9                             | 7.3                      | 11.7         | 9.5      |
|         | 1,000      | 3.3                             | 4.1                      | 8.0          | -        |
| ZS      | 700        | 4.5                             | 6.3                      | 13.9         | 14.5     |
|         | 1,000      | 3.2                             | 5.5                      | -            | 5.7      |
| ZA      | 800        | 5.1                             | 5.8                      | 10.4         | 11.1     |

\*C.T.(°C): calcination temperature

해 10 cycle 이후에는 표면적의 변화를 관찰할 수 없지만 중온의 10 cycle 반복 실험 이후에는 표면적이 2배로 증가했음을 알 수 있었으며 이러한 중온 실험 조건하에서의 비 표면적 증가 현상들은 지지체에 관계없이 ZT, ZS, ZA 탈황제에서 모두 동일하게 일어나고 있다. 이러한 비 표면적 증가는 앞의 SEM 실험 결과에서 나타나는 중온 재생후의 팽창된 시료 형태에서 기인한 증가 현상으로 판단 된다.

### 3-3-3. Mercury porosimeter

SEM, One point BET를 이용한 반응 전, 후 탈황제의 분석은 탈황제의 팽창, 수축으로 인한 물리적인 변형을 관찰할 수 있었으나 반복 실험에 따른 ZT 및 ZS 계열 탈황제의 황 흡수력 감소 현상과 ZA 계열의 안정성을 직접적으로 설명 할 수 없었다. 따라서 수은 침투법에 의한 기공 크기 및 기공 부피를 반응전, 후의 각 탈황제들에 대해 알아 보았다. Fig. 10에서 각 탈황제들의 고온 및 중온의 실험 조건에서 반응전과 2 cycle 혹은 10 cycle 재생이후 탈황제들의 기공 크기에 대한 누적 기공 부피를 나타내었다. ZT-850 탈황제의 경우 고온 10 cycle 반복 실험 후에 기공 크기가 작아지며 기공 부피가 25-30% 감소하고 있다. 중온에서도 같은 결과를 보이고 있으며 반복 회수가 증가함에 따라 기공 크기의 분포가 뚜렷해져서 이중 기공 크기 분포를 보여주고 있다. ZS-800 탈황제의 경우 고온 실험 조건에서 10 cycle 재생 이후 결과를 보면 반응전과 비교해 변화를 관찰할 수 없다. 하지만 중온의 실험 조건에서 재생 이후 기공 크기가 반응전과 비교해 볼 때 뚜렷한 이중 기공 크기 분포를 이루고 있으며 그 크기가 적어진 것을 알 수 있고 기공 부피도 반복회수가 증가함에 따라 ZT 탈황제와 마찬가지로 중온에서 점차적으로 감소하고 있음을 볼 수 있다. ZA-800 탈황제의 경우 고온의 10 cycle 이후 결과를 반응전과 비교해 보면 기공크기 및 기공 부피가 변화하지 않

**Fig. 10. Cumulative pore volume as a function of pore diameter for various sorbents after selected cycles at high(a) and middle(b) temperature.**

고 있으며 증온에서의 10 cycle 이후에서도 기공 크기는 이중 분포를 이루고 있지만 기공 부피의 경우 ZT 나 ZS 탈황제와는 달리 변화하지 않음을 알 수 있다. 특히, 증온의 실험 조건에서 ZT 나 ZS 탈황제의 경우 반복회수 증가에 따라 계속적으로 기공 부피가 감소하고 있으나, 알루미늄이나 경우에는 두 번째 이후 열 번째 반복 실험 이후에도 큰 변화가 관찰되지 않았다.

결과적으로, 고온뿐만 아니라 증온에서의 반복회수에 따른 황 흡수력 감소 현상은 탈황제의 물리적인 성질 특히 누적 기공 부피와 깊은 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, 탈황 및 재생 반복 실험이 진행되면서 누적 기공 부피가 감소하는 탈황제는 그것에 비례해서 황 흡수력도 감소하지만 초기 누적 기공 부피를 유지 하는 탈황제의 경우 황 흡수력 감소 현상도 관찰되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 ZS 및 ZT 탈황제의 경우 탈황 및 재생 공정에서 팽창과 수축이 되풀이 되면서 거대 기공의 파괴와 많은 미세 기공의 생성으로 설명되고 Table 3 및 Fig. 10에서 보이듯이 비 표면적의 증가 및 기공 부피 감소를 초래하고, 반응물의 확산 속도에 영향을 미쳐 파과점까지 흡수된 황 흡수량의 감소를 유발하는 것으로 보인다. 특히, 파과점에서 계산된 황 흡수력이 감소하는 ZS 및 ZT 탈황제의 경우에는 전체 황 흡수력이 이론치에 가깝다는 것은 기공 크기 변화에 대한 반응물의 확산 속도가 전체 흡수 속도에 영향을 미치고 있음을 나타내고 있다.

### 3-4. The effect of metal loadings

금속 아연의 양과 지지체의 양에 따른 탈황 성능 및 안정성을 비교하기 위해서 ZT 및 ZS 탈황제의 Zn/지지체 비율을 ZA와 같이 0.5로 고정시켜 황 흡수력을 조사 하였다. Fig. 11에서 보이듯이 증온의 실험 조건에서 ZT, ZS 두 탈황제 모두 Zn/지지체의 비가 1.5일 때 보다 낮은 황 흡수력을 보이고 있지만, 반복 회수 증가에 따른 안정성은 크게 증가되었음을 알 수 있다. Zn/지지체의 비가 0.5인 ZA 탈황제의 황 흡수력과 비교해 볼 때  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 이용한 탈황제는 반복 회수에 따른 황 흡수력이 약 16% 감소하고 있지만 알루미늄이나의 경우 감소 현상은 관찰 할 수 없었다. 또한, 이론치와 최대 황 흡수력 비교에 있어서도 알루미늄이나를 이용한 경우 95% 이상의 금속 아연이 파과점에 도달하기전에 반응한 것으로 나타났지만,  $\text{TiO}_2$ 를 이용한 탈황제의 경우 80%로 관찰

되었고  $\text{SiO}_2$ 를 이용한 탈황제의 경우 68%로 나타났다. 이는 알루미늄이나를 지지체로 사용한 탈황제가  $\text{SiO}_2$  또는  $\text{TiO}_2$ 를 이용한 탈황제보다 우수한 탈황 성능을 가지는 것을 의미하고 반복 실험 동안 팽창, 수축으로 인한 탈황제의 물리적인 변형을 최소화 하는 것과 동시에 황 흡수력 감소 현상을 억제 하는 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

아연계 탈황제의 지지체로 사용되는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 이용하여 탈황제를 제조 하였으며 각각의 탈황제에 대한 소성 온도에 따른 황 흡수력을 비교하였다. 지지체 종류와 전처리에 따라서 탈황제는 복합 산화물을 형성 하거나 지지체에 아연 산화물( $\text{ZnO}$ )이 지지된 형태의 탈황제가 제조 되었다. ZT 탈황제의 경우 850 °C 이상에서 복합 산화물인  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 를 형성하였고 ZS, ZA 탈황제의 경우 1,000 °C 이상에서 복합 산화물인  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 를 각각 형성하였다. 복합 산화물 중에서 오직  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  만이 황 흡수력에 기여 하였고  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 는 본 연구의 환원 분위기 및 반응 온도에서 부적절한 탈황제로 판단되었다. 저온에서 소성하게 되면 지지체에 금속 아연이 도포된 형태의 탈황제를 얻게 되는데 타이타니아 및 실리카 지지체를 이용한 탈황제에서는 반복 회수 증가에 따른 누적 기공 부피의 감소 현상과 함께 비 활성화 현상이 관찰되었으나 알루미늄이나 지지체를 이용한 ZA-800 탈황제는 고온 및 증온 모두에서 이러한 현상이 관찰 되지 않았다. 또한 지지체의 종류에 관계 없이 발견되는 증온 재생 이후의 팽창 현상 및 표면적 증가 현상은 직접적인 황 흡수력 및 비 활성화에 영향을 미치지 않았다. 파과점까지의 황 흡수력 감소로 표현되는 탈황 능력을 비교하는 실험과는 달리, 최종 종말점(입구 농도와 출구 농도가 같아지는 점)에서 측정되는 전체 황 흡수력 비교 실험에서는 황 흡수력이 오직 금속 아연 함량만의 함수였으며 이는 파과점 이후 최종 종말점까지의 기울기 즉 반응 속도가 파과점 이후에 탈황제에 따라 큰 차이를 보여 주고 있음을 의미 하였고 결국 지지체에 따른 탈황제의 황 흡수력 차이는 평형의 문제가 아닌 흡수 속도의 차이에 기인 하였다.

## 감 사

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

## 참고문헌

- Schrodt, J. T., Hilton, G. B. and Rogge, C. A.: *Fuel*, **54**, 269(1975).
- Jun, H. K., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Kim, J. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3547(2001).
- Gibson, J. B. and Harrison, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 231(1980).
- Lew, S., Jothimurugesan, K. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535(1989).
- Siriwardane, R.V., Poston, J. A. and Evans, G. Jr.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2810(1994).
- Tamhankar, S. S., Bagajewicz, M., Gavalas, G. R., Sharma, P. K. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 429 (1986).
- Lew, S., Sarofim, A. F. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1890(1992).
- Woods, M. C., Gangwal, S. K., Jothimurugesan, K. and Harrison, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1160(1990).

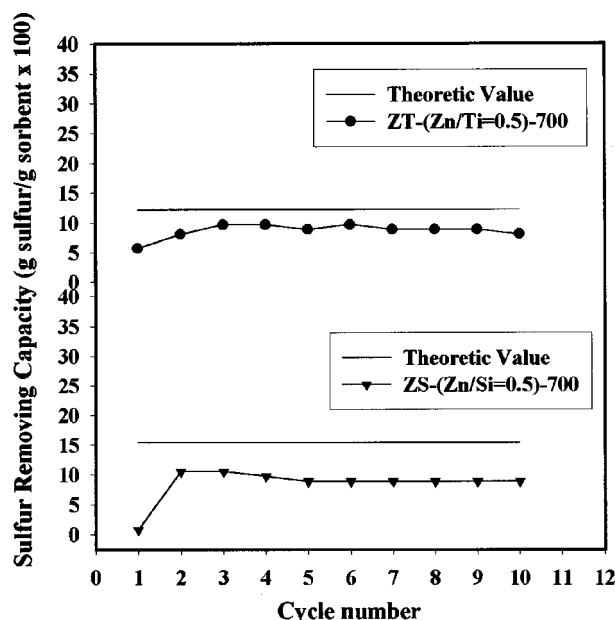


Fig. 11. Sulfur removing capacity of ZT and ZS sorbents with Zn/support ratio of 0.5 at middle temperature.



9. Gupta, R. P., Gangwal, S. K. and Jain, S. C.: *Energy Fuels*, **6**, 21(1992).
10. Jothimurugesan, K. and Gangwal, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1929(1998).
11. Ibarra, J. V., Cilleruelo, C., Garcia, E., Pineda, M. and Palacios, J. M.: *Vibrational Spectroscopy*, **16**, 1(1998).
12. Siriwardane, R. V., Poston, J. A. and Evans, G., Jr.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2810(1994).
13. Khare, G. P. and Cass, B. W.: U.S. Patent, 5,439,867(1995).
14. Kidd, D. R., Delzer, G. A., Kubicek, D. H. and Schubert, P. F.: U.S. Patent, 5,358,921(1994).
15. Khare, G. P.: U.S. Patent, 5,306,685(1994).