

## 구리계 탈황제의 환원 및 황화 반응 특성 조사

강민필 · 이효송 · 이태진\* · 이영우†

충남대학교 화학공학과

\*영남대학교 응용화학부

(2002년 1월 29일 접수, 2002년 5월 8일 채택)

## Investigation of Reduction and Sulfurization Reactions for CuO-based Sorbents

Min-Pil Kang, Hyo-Song Lee, Tae-Jin Lee\* and Young-Woo Rhee†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

(Received 29 January 2002; accepted 8 May 2002)

## 요 약

본 연구에서는 구리계 탈황제에 대한 환원 및 황화 반응 특성을 연구하기 위하여 CS 탈황제, CMS 탈황제 그리고 CFS 탈황제를 제조하였다. CS 탈황제는 주반응물질인 CuO와 지지체인 SiO<sub>2</sub>의 함량을 변화시키면서 제조하였고 CMS 탈황제는 지지체 SiO<sub>2</sub>를 25 wt%로 고정하고 MoO<sub>3</sub>와 CuO의 함량을 변화시키면서 제조하였다. CFS 탈황제는 CMS 탈황제와 같은 비율로 주반응 물질인 CuO와 첨가제 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량을 변화시키면서 제조하였다. 탈황제는 제조 과정이 단순하고 경제적인 단순혼합법을 이용하여 제조하였다. 제조된 탈황제의 반응성을 조사하기 위하여 TGA 실험을 실시하였으며 Chatterjee-Conrad 법을 사용하여 환원 및 황화 반응시의 활성화 에너지를 계산하였다. 그 결과 CS 탈황제의 경우 환원 반응에서는 지지체인 SiO<sub>2</sub>의 함량이 감소할수록 활성화 에너지가 증가하였고, 황화 반응에서는 SiO<sub>2</sub>의 함량이 감소할수록 활성화 에너지가 감소하였다. 환원 및 황화반응의 활성화 에너지 측면에서 첨가제를 함유하지 않은 탈황제가 첨가제를 함유한 탈황제보다 우수한 성능을 보였다. MoO<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하는 것보다 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하는 것이 활성화 에너지 측면에서 보다 유리한 것으로 나타났다.

**Abstract** – In this study, CuO-based sorbents were prepared to investigate their characteristics of the reduction and sulfurization reactions. CS sorbents were prepared with various contents of CuO and SiO<sub>2</sub>. CMS sorbents were prepared with 25 wt% SiO<sub>2</sub> and various contents of CuO and MoO<sub>3</sub>. CFS sorbents were composed of 25 wt% SiO<sub>2</sub> and various contents of CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. All sorbents were prepared using the simple mixing method which was known to be economical and easy to apply. In order to investigate reactivities of the prepared sorbents in the reduction and sulfurization reactions, TGA experiments were performed, and the activation energies of the reactions were calculated based on the Chatterjee-Conrad method. Experimental results showed that the activation energy increased as the contents of SiO<sub>2</sub> decreased for the reduction reaction. The activation energy decreased as the contents of SiO<sub>2</sub> decreased for the sulfurization reaction. The sorbents without additives gave better performances than the sorbents containing additives in terms of the activation energy for the reduction and the sulfurization reactions. CFS sorbents showed more favorable activation energy than CMS sorbents.

**Key words:** CuO-Based Sorbent, Additives, Reduction Reaction, Sulfurization Reaction, Activation Energy

## 1. 서 론

석유 자원의 유한성과 지리적 편재로 인해 야기될 수 있는 에너지 수급의 불안정과 가격 상승의 가능성에 효율적으로 대처하기 위한 방안의 하나로 매장량이 풍부하고 세계적으로 광범위하게 분포하고 있는 석탄자원의 이용 확대에 대한 필요성이 강조되고 있다. 또한 세계적인 지

구 환경보전 및 오염규제강화 추세에 따라 공해 배출을 최소화할 수 있는 청정석탄이용기술(clean coal technology)의 개발이 절실히 요구되고 있다[1]. 석탄가스화 복합발전(IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle) 기술은 석탄을 가스화하여 정제된 가스 연료로 가스터빈을 구동하고 그 배열을 이용하여 증기터빈에서 다시 발전하는 복합발전 시스템으로 높은 열 효율을 갖고 있다는 측면에서 현재 널리 연구되고 있다. 그러나, IGCC의 성공적인 기술개발을 위해서는 석탄가스의 고온정제 기술이 필수적이며 특히 탈황공정은 장치의 부식을 막기 위하여 필요한 공정이다[2-5].

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

Westmoreland와 Harrison[6]은 28가지의 원소를 이용해 탈황실험을 실시하였고 그중 유용한 11가지의 금속들(Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu, W)이 400-1,200 °C의 온도범위에서 탈황제에 적합하다는 사실을 발견하였다. Ayala 등[7]은 350-550 °C의 온도범위에서 온도를 상승시키면서 여러 가지 금속산화물을 이용하여 모사가스내의 열역학적 H<sub>2</sub>S 평형농도에 관해 조사하였다. 이 실험에 사용된 금속은 Cu, Zn, Fe, Ni, Sr, Ca, V, Co, Mo, Mn, W이었다. 그 실험 결과 Cu의 H<sub>2</sub>S 평형농도가 다른 금속들에 비하여 낮게 나타났다. 그러나 CuO의 H<sub>2</sub>S 평형농도는 다른 금속들 보다 높게 나타났다. 따라서 CuO가 Cu로 환원되는 것을 억제할 수 있다면 CuO가 가장 우수한 탈황제가 될 수 있다는 것을 보여주었다. Song 등[8]은 장기 사이클에서 탈황제의 구조적인 안정성과 탈황성능을 유지하기 위해서 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량은 25 wt% 이상이 되어야 한다는 결론을 보였다. Kyotani 등[9]은 순수 CuO, CuO와 SiO<sub>2</sub>의 물리적 혼합물, SiO<sub>2</sub>로 지지된 CuO, SiO<sub>2</sub>에 분산된 CuO, zeolite로 지지된 CuO를 제조하여, 탈황제의 제조방법에 따른 탈황성능을 조사하였다. 그 결과 탈황제의 제조방법에 따른 탈황성능에는 큰 차이가 없음을 보고하였다. Lee 등[10]은 탈황제의 반응특성을 연구하기 위하여 Chatterjee-Conrad법을 이용하여 탈황제의 황산화 에너지를 조사하였다.

본 연구에서는 CuO계 탈황제의 반응특성을 평가하기 위하여 첨가제 없이 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량을 32.5 wt%, 40.0 wt%, 47.5 wt%로 변화시킨 CS 탈황제를 제조하여 지지체의 영향을 조사하였다. 그리고 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량을 25.0 wt%로 고정하고 첨가제 MoO<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량을 각각 7.5 wt%, 15.0 wt%, 22.5 wt%로 변화시킨 CMS 탈황제와 CFS 탈황제를 제조하여 첨가제의 영향을 조사하였다. 탈황제의 반응특성을 조사하기 위하여 TGA 실험을 실시하였으며, TGA 실험 자료를 바탕으로 Chatterjee-Conrad법[11]을 사용하여 탈황제의 환원 및 황화 반응에서의 황산화 에너지를 계산하였다. 또한 CS 탈황제, CMS 탈황제 그리고 CFS 탈황제의 탈황성능을 비교하였다.

## 2. 실험

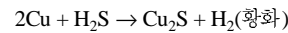
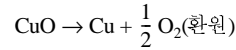
첨가제를 함유하지 않고 CuO와 SiO<sub>2</sub>만으로 이루어진 CS 탈황제의 제조에서 SiO<sub>2</sub>의 함량을 32.5 wt%, 40.0 wt%, 47.5 wt%로 변화시켜 이를 각각 CS6, CS7, CS8이라 명명하였다. 또한 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량을 25 wt%로 고정하고 CuO와 MoO<sub>3</sub> 그리고 CuO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3의 비율이 되도록 첨가제의 함량을 변화시켜 탈황제를 제조하였다. 첨가제의 함량에 따라 각각 CMS8, CMS9, CMS10 그리고 CFS1, CFS2, CFS3으로 명명하였다. 본 실험에서는 단순혼합법으로 제조된 탈황제와 다른 복잡한 방법으로 제조된 탈황제의 탈황성능에는 큰 차이가 없다는 문헌보고를 바탕으로 탈황제의 제조가 용이하고 경제적으로도 유리한 단순혼합법을 사용하여 탈황제를 제조하였다[9]. 제조된 탈황제의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of various sorbents

	Metal oxides [wt%]			SiO <sub>2</sub> [wt%]
	CuO	MoO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
CS6	67.5			32.5
CS7	60			40
CS8	52.5			47.5
CMS8	67.5	7.5		
CMS9	60	15		
CMS10	52.5	22.5		
CFS1	67.5		7.5	25
CFS2	60		15	
CFS3	52.5		22.5	

먼저 각 탈황제의 원료를 정해진 비율에 맞추어 섞은 후 ball mill에서 6시간 동안 혼합하였다. Ethylene glycol을 첨가하여 적당한 점도를 갖게 반죽하여 extruder를 통해 사출한 후 200 °C에서 4시간 동안 건조시켰다. 건조 후 tubular furnace에서 700 °C로 4시간 동안 소성시킨 뒤 최종적으로 분쇄, 분급하여 90-106 µm의 입도를 갖는 탈황제를 제조하였다.

본 실험에서 예상되는 환원 및 황화 반응식은 아래와 같고 또한 황화 반응을 탈황과정이라고 할 수 있다.



실험에 사용된 장치는 TGA 2050(TA instruments)이었으며, 크게 두 가지의 방법으로 TGA 실험을 실시하였다. 하나는 탈황제의 이론적인 최대 환원량과 황화량을 조사하기 위해 탈황제를 환원성 분위기에서 완전 환원시킨 후 황화를 시키는 실험으로서 환원 후 황화 실험이라 지칭하였고 또 다른 하나는 실제 IGCC system에서와 같이 환원과 황화가 동시에 이루어지는 실험으로서 탈황, 재생 그리고 탈황으로 이루어진 1.5 cycle 실험이다.

우선 탈황 및 재생의 1.5 cycle 실험에서는 재생온도를 700 °C로 고정하고 황화온도를 450 °C, 500 °C, 550 °C로 변화시켰다. 가스의 전체 유량을 150 ml/min으로 고정하였으며, 가스는 MFCs(mass flow controller)에 의하여 유량이 조절된 후 mixing tank에서 혼합되었다. TGA에 시료를 loading 시키고 질소로 purge 시키면서 온도를 반응온도까지 상승시켰다. 온도가 일정하게 유지되면 조성에 맞게 혼합된 혼합가스를 TGA로 흐르도록 하고 탈황 반응이 완결되면 질소로 purge 시키면서 재생온도까지 상승시켰다. 재생온도에 도달하면 산소와 질소를 혼합시킨 후 재생반응을 수행하였다. 그리고 재생반응 후에는 다시 탈황반응을 수행하였다. 실험에서 사용된 모사가스의 조성을 Table 2에 나타내었다. TGA에서 반응을 마친 가스는 배출부를 통해 NaOH 용액으로 방출되었으며, TGA의 모돌부를 보호하기 위해 N<sub>2</sub>가 지속적으로 purge 되도록 하였다. TGA에 사용되는 시료의 양은 약 10 mg이었으며, 본 연구에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

환원 후 황화 실험방법에서는 우선 1.5 cycle 실험과 마찬가지로 N<sub>2</sub>로 purge 시키면서 황화반응 온도까지 온도를 상승시켰다. 그리고 황화가 스 중 H<sub>2</sub>S를 제외한 환원 가스의 유량을 150 ml/min으로 조정하여 혼합한 후 환원반응이 일어나도록 하였다. 환원으로 인한 무게의 변화가 더 이상 나타나지 않을 때, H<sub>2</sub>S를 주입하여 황화반응이 일어나도록 하였다. 재생반응은 실시하지 않았으며, 반응온도를 450 °C, 500 °C 그리고 550 °C로 달리하여 실험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 지지체 함량 변화 실험

장기적으로 탈황제의 구조적 안정성을 유지하기 위해서는 적당량의

Table 2. Composition of simulated gas

Sulfidation		Regeneration	
H <sub>2</sub>	12.1 vol. %	O <sub>2</sub>	5 vol. %
CO	19.1 vol. %	N <sub>2</sub>	Bal.
CO <sub>2</sub>	6.8 vol. %		
H <sub>2</sub> S	0.28 vol. %		
H <sub>2</sub> O	10.8 vol. %		
N <sub>2</sub>	Bal.		
Total flow: 150 ml/min			

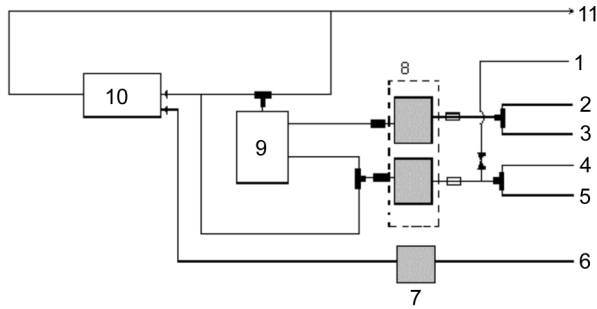


Fig. 1. TGA/micro-reactor system.

- |                     |                |
|---------------------|----------------|
| 1. N <sub>2</sub>   | 7. Flow meter  |
| 2. H <sub>2</sub> S | 8. MFC         |
| 3. SO <sub>2</sub>  | 9. Mixing tank |
| 4. Air              | 10. TGA        |
| 5. Mixing gas       | 11. Vent       |
| 6. N <sub>2</sub>   |                |

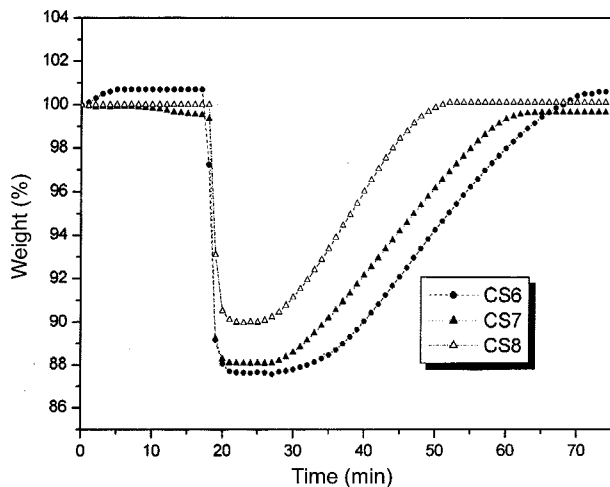


Fig. 2. TGA results of CS sorbents for sulfurization after reduction (reaction temperature: 500 °C).

지지체를 사용하는 것이 중요하다. 본 연구실에서 Song 등[8]은 탈황제의 구조적인 안정성과 탈황성능을 유지하기 위해서 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량은 25 wt% 이상이 되어야 한다는 것을 규명한 바 있다. 따라서 본 실험에서는 지지체 SiO<sub>2</sub> 함량을 25 wt%부터 7.5 wt%씩 증가시키면서 지지체의 함량 변화에 따른 탈황제의 반응특성을 조사하였다.

CS 탈황제에 대하여 황화온도 500 °C에서 환원 후 황화 실험을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 환원반응시에는 탈황제 100 g 당 CS6 탈황제는 13.08 g, CS7 탈황제는 11.95 g, CS8 탈황제는 10.04 g의 무게 감소를 보였다. 또한 황화반응시에는 CS6, CS7, CS8 탈황제들의 sulfur loading (탈황제 100 g당 황 흡수량)이 각각 12.88 g, 11.60 g, 10.14 g의 탈황성능을 보여주었다. 이는 CuO의 함량이 감소할수록, 즉 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 sulfur loading이 감소함을 나타내고 있다. 이는 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 반응에 가장 큰 영향을 주는 주 반응 물질인 CuO의 함량이 감소하여 환원량이 감소함을 나타내고 있다. 이러한 결과를 Table 3에 나타내었다.

또한 CS 탈황제에 대하여 1.5 cycle TGA 실험을 실시하였으며, 황화온도가 500 °C이고, 재생온도가 700 °C일 때의 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 CS6 탈황제는 10.80 g, CS7 탈황제는 8.90 g, CS8 탈황제는 8.70 g의 sulfur loading을 보였으며, 이는 주반응 물질인 CuO의 함량이 감소할수록, 즉 지지체 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 전체적인 탈황능력도 감소하는 것을 나타낸다.

Table 3. TGA results of sorbents for sulfurization after reduction

Sorbent	Weight change during reduction [g/100 g sorbent]	Sulfur loading [g sulfur/100 g sorbent]
CS6	13.08	12.88
CS7	11.95	11.6
CS8	10.04	10.14
CMS8	13.94	13.94
CMS9	13.29	12.04
CMS10	12.59	10.28
CFS1	14.63	15.54
CFS2	15.48	17.88
CFS3	16.45	19.44

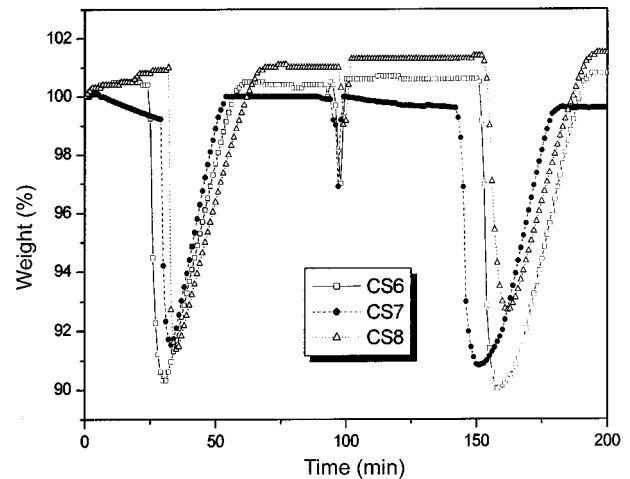


Fig. 3. TGA results of CS sorbents for 1.5 cycle (sulfurization: 500 °C, regeneration: 700 °C).

Fig. 3과 Table 3에 나타난 바와 같이, CS 탈황제의 탈황성능은 1.5 cycle 실험보다 환원 후 황화실험에서 높게 나타났다. 이는 환원 후 황화 실험은 이론적인 환원량과 황화량을 조사하기 위하여 완전 환원 후 황화 실험을 하였고, 1.5 cycle 실험은 실제 공정과 유사한 환경에서 실시하였기 때문이다.

### 3-2. 첨가제의 영향

본 실험은 구리계 탈황제에서 추가적인 탈황능력과 장기사이클에서 탈황제가 안정적인 탈황성능을 유지할 수 있도록 하는 첨가제의 종류 및 함량 변화에 따른 탈황제의 반응특성을 조사하기 위하여 수행되었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하였고, 지지체로 25 wt%의 SiO<sub>2</sub>를 사용하였으며 또한 CuO와 첨가제의 함량비를 변화시키면서 탈황제를 제조하였다.

#### 3-2-1. CMS 탈황제의 TGA 실험

반응온도가 500 °C인 경우 CMS 탈황제에 대한 환원 후 황화 실험 결과를 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. 환원 반응시 탈황제 100 g 당 CMS8, CMS9, CMS10 탈황제들은 각각 13.94 g, 13.29 g, 12.59 g의 무게 감소를 보였다. 이는 첨가제 MoO<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 주반응 물질인 CuO의 함량이 감소하여 환원량이 감소함을 나타낸다.

황화 반응시에는 CMS8 탈황제는 13.94 g, CMS9 탈황제는 12.04 g, CMS10 탈황제는 10.28 g의 sulfur loading을 나타내었다. 즉, 황화반응에서도 역시 환원 반응과 마찬가지로 첨가제 MoO<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록, 황화반응에 가장 큰 영향을 주는 주 반응 물질인 CuO의 함량이 감소하므로 황화량이 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 첨가제를 함유하지 않은 CS 탈황제와는 달리 첨가제 MoO<sub>3</sub>의 영향으로 인해 CuO의 함량 차이

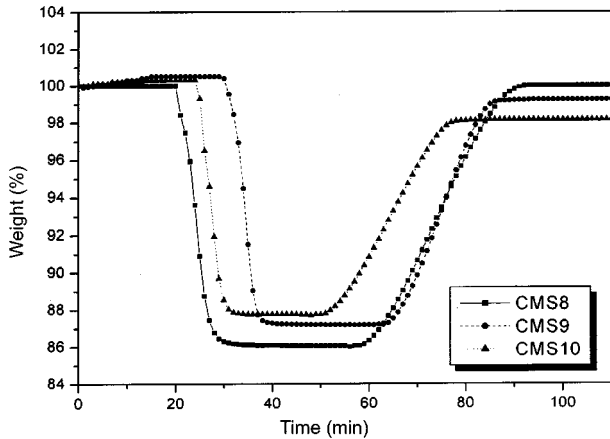


Fig. 4. TGA results of CMS sorbents for sulfurization after reduction (reaction temperature: 500 °C).

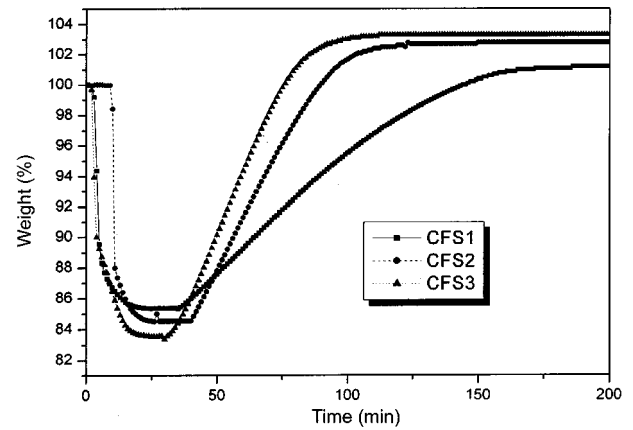


Fig. 6. TGA results of CFS sorbent for sulfurization after reduction (reaction temperature: 500 °C).

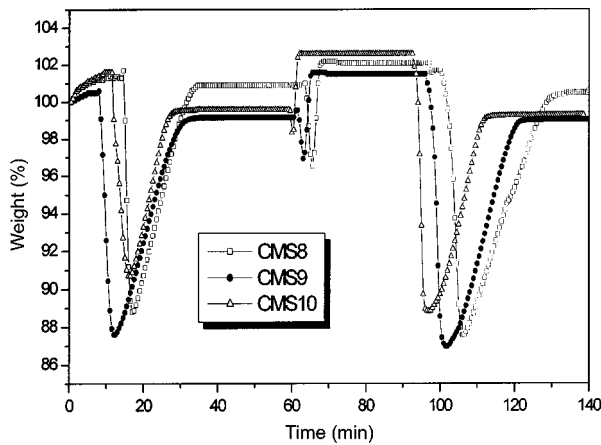


Fig. 5. TGA results of CMS sorbents for 1.5 cycle(sulfurization: 500 °C, regeneration: 700 °C).

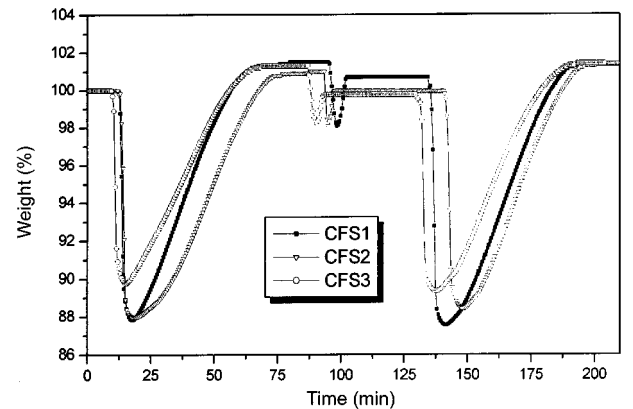


Fig. 7. TGA results of CFS sorbents for 1.5 cycle(sulfurization: 500 °C, regeneration: 700 °C).

에 따른 환원 및 황화량의 감소 폭이 적어짐을 알 수 있었다.

CMS 탈황제에 대한 1.5 cycle TGA 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 이때의 황화온도는 500 °C이고 재생온도는 700 °C이었다. 450 °C에서 CMS8 탈황제는 10.00 g, CMS9 탈황제는 9.24 g, CMS10 탈황제는 8.02 g의 sulfur loading을 보여 첨가제  $\text{MoO}_3$ 의 함량이 증가할수록 주 반응 물질인 CuO의 함량이 감소하여 탈황성능이 감소하는 것을 알 수 있다. 500 °C에서는 CMS9 탈황제가 12.99 g의 sulfur loading으로 가장 우수한 탈황 성능을 보였으나 함량에 따른 탈황성능의 경향성을 보이지는 않았다. 그러나 550 °C에서는 CMS8 탈황제가 12.88 g, CMS9 탈황제가 12.09 g, CMS10 탈황제가 11.97 g의 sulfur loading을 보여 첨가제  $\text{MoO}_3$ 의 함량이 증가할수록 주 반응 물질인 CuO의 함량이 감소하므로 그에 따른 탈황성능이 감소하는 것을 알 수 있다. 전체적으로 CMS 탈황제는 탈황온도가 높을수록 보다 높은 탈황성능을 보였고, 첨가제  $\text{MoO}_3$ 의 함량이 적을수록 반응에 직접 관여하는 주 반응 물질인 CuO의 함량이 많아져 보다 높은 탈황성능을 나타냈다.

첨가제를 함유하지 않은 CS 탈황제와  $\text{MoO}_3$  첨가제를 함유한 CMS 탈황제의 TGA 실험을 비교한 결과, 첨가제를 함유하지 않은 CS 탈황제 보다 첨가제  $\text{MoO}_3$ 를 함유한 CMS 탈황제가 더 큰 환원량과 sulfur loading 값을 보여주었다.

### 3-2-2. CFS 탈황제의 TGA 실험

CFS 탈황제의 경우에도 최대 환원량과 황화량을 조사하기 위하여 500 °C에서 환원 후 황화 실험을 수행하였다. Fig. 6과 Table 3에 TGA 실험결

과를 나타내었다. 첨가제의 양이 7.5 wt%, 15.0 wt%, 22.5 wt%로 증가할수록 탈황제 100 g 당 환원량이 각각 14.63 g, 15.48 g, 16.45 g으로 증가하였다. 또한 황화량도 첨가제의 양이 증가할수록 15.54 g, 17.88 g, 19.44 g으로 sulfur loading이 증가하였다. 같은 양의 첨가제가 함유된 CMS 탈황제와 CFS 탈황제를 비교했을 때, CFS 탈황제의 환원량과 황화량이  $\text{MoO}_3$ 를 첨가한 CMS 탈황제보다 전반적으로 높게 나타났다. 이는 첨가제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 추가적인 탈황능력을 가짐으로써  $\text{MoO}_3$ 를 첨가제로 사용하는 것보다  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가제로 사용하는 것이 유리하다는 것을 보여주었다.

CFS 탈황제에 대해 황화온도를 500 °C로 재생온도를 700 °C로 하여 실험한 TGA 1.5 cycle 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 450 °C에서는 함량 변화에 따른 경향성은 보이지 않았으나 CFS2 탈황제가 12.01 g의 sulfur loading으로 최고 탈황성능을 보였으며, CFS3 탈황제의 경우 매우 낮은 탈황성능을 보였다. 500 °C에서는 CFS1 탈황제의 sulfur loading이 12.16 g, CFS2 탈황제가 12.01 g, CFS3 탈황제가 10.23 g으로 첨가제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 주 반응물질인 CuO의 함량이 감소하여 sulfur loading이 감소하는 것을 알 수 있다. 550 °C에서는 CFS1 탈황제의 sulfur loading이 14.04 g, CFS2 탈황제가 11.79 g, CFS3 탈황제가 11.39 g으로 500 °C와 마찬가지로 첨가제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 주 반응 물질인 CuO의 함량이 감소하기 때문에 sulfur loading이 감소하는 것을 알 수 있었다. CFS 탈황제는 첨가제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 주 반응 물질인 CuO의 함량이 감소하기 때문에 탈황성능이 감소함을 보였으며 전체적으로 첨가제의 함량이 적고 온도가 높을수록 높은 탈황성능을 나타내었다.

환원 후 황화 실험 결과에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 CFS 탈황제가  $\text{MoO}_3$ 를 함유한 CMS 탈황제 보다 높은 탈황성능을 나타내었으며, 1.5 cycle 실험 결과도 CFS 탈황제가 CMS 탈황제 보다 우수한 성능을 보였다.

### 3.3. 탈황제의 활성화 에너지

본 연구에서는 여러 가지 활성화 에너지 해석 비교법 중 Chatterjee-Conrad 법을 이용하여 지지체의 함량변화와 첨가제의 함량변화에 따른 활성화 에너지를 조사하였다.

Chatterjee-Conrad법을 이용하면 반응을 1차로 가정하여 다음 직선식의 기울기로부터 활성화 에너지를 쉽게 구할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) - \ln(1-X) = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

#### 3.3-1. CS 탈황제의 활성화 에너지

활성화 에너지를 환원 및 황화 반응으로 구분하여 조사하였으며, Fig. 8에는 CS 탈황제의 환원에 필요한 활성화 에너지의 계산 과정의 그래프를 예로 나타내었다.

CS 탈황제의 환원에 필요한 활성화 에너지는 CS6 탈황제가 65 kJ/mol, CS7 탈황제가 51 kJ/mol, CS8 탈황제가 33 kJ/mol이었다. 즉, 지지체  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 증가할수록 환원에 필요한 활성화 에너지는 감소하는 것을 보여준다. 그러나 황화에 필요한 활성화 에너지는 CS6 탈황제가 22 kJ/mol, CS7 탈황제가 41 kJ/mol, CS8 탈황제가 104 kJ/mol이었다. 즉, 지지체  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 증가할수록 황화에 필요한 활성화 에너지는 증가하였다. CS 탈황제의 환원과 황화에 필요한 활성화 에너지 값을 Table 4에 나타내었다.

실험 결과를 바탕으로 낮은 활성화 에너지만을 추구한다면 환원반응과 황화반응의 주 반응 물질인  $\text{CuO}$ 의 함량을 간과할 수 있으므로 최적의 지지체 함량을 결정하기 위해서는 환원반응 및 황화반응의 활성화 에너지와 탈황성능을 모두 고려하여야 한다.

#### 3.3-2. CMS 탈황제의 활성화 에너지

환원 및 황화 반응으로 구분하여 활성화 에너지를 조사하였으며 Fig. 9에는 환원에 필요한 활성화 에너지 계산과정의 그래프를 예로 나타내

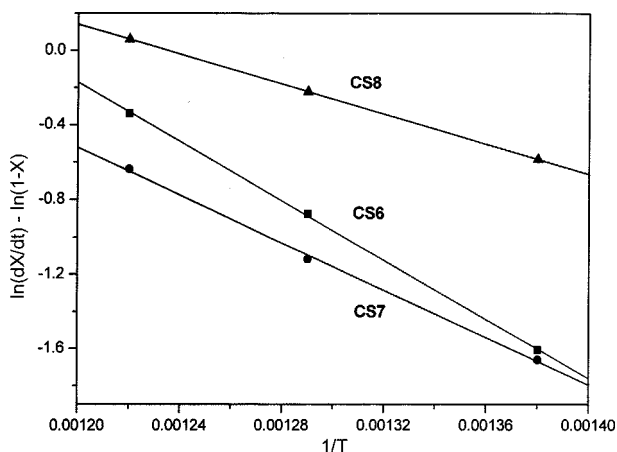


Fig. 8. Chatterjee-Conrad method for CS sorbents in reduction reaction.

Table 4. Activation energy and standard deviation of CS sorbents [kJ/mol]

	Activation energy		Standard deviation	
	Reduction	Sulfurization	Reduction	Sulfurization
CS6	65	22	1.5	0.2
CS7	51	41	1.0	0.5
CS8	33	104	0.3	1.5

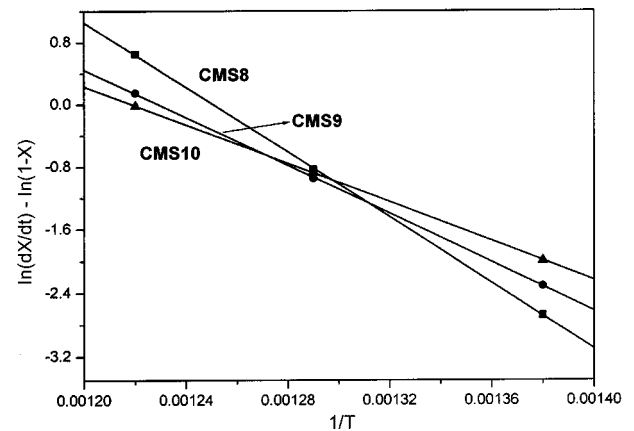


Fig. 9. Chatterjee-Conrad method for CMS sorbents in reduction reaction.

Table 5. Activation energy and standard deviation of CMS sorbents [kJ/mol]

	Activation energy	Standard deviation
CMS8	173	0.9
CMS9	128	1.2
CMS10	103	0.8

었다. CMS 탈황제의 환원에 필요한 활성화 에너지는 CMS8 탈황제는 173 kJ/mol, CMS9 탈황제는 128 kJ/mol, CMS10 탈황제는 103 kJ/mol로 나타났다. 이는 첨가제  $\text{MoO}_3$ 의 함량이 증가할수록 환원에 필요한 활성화 에너지는 감소하는 것을 보여준다. 그러나 첨가제를 함유하지 않은 CS 탈황제의 환원에 필요한 활성화 에너지와 비교할 때 활성화 에너지는 매우 높게 나타났다. 즉, 첨가제를 함유하지 않은 CS 탈황제가 첨가제  $\text{MoO}_3$ 를 함유한 CMS 탈황제 보다 훨씬 유리하다. 그러나 1.5 cycle 실험 결과에서 나타난 탈황성능을 비교할 때 CMS 탈황제가 CS 탈황제 보다 높은 탈황성능을 나타내었다. 따라서 최적의 탈황제를 제조하기 위해서는 활성화 에너지와 탈황성능을 모두 고려하여야 한다. CMS 탈황제의 환원에 필요한 활성화 에너지 값을 Table 5에 나타내었다.

#### 3.3-3. CFS 탈황제의 활성화 에너지

Lee 등[10]이 보고한 바에 의하면 환원반응에 필요한 활성화 에너지는 CFS1 탈황제의 경우 149 kJ/mol, CFS2 탈황제의 경우 99 kJ/mol, CFS3 탈황제의 경우 57 kJ/mol이었다. 따라서 본 실험에서는 CFS 탈황제의 황화반응에 대한 활성화 에너지만을 구하였다.

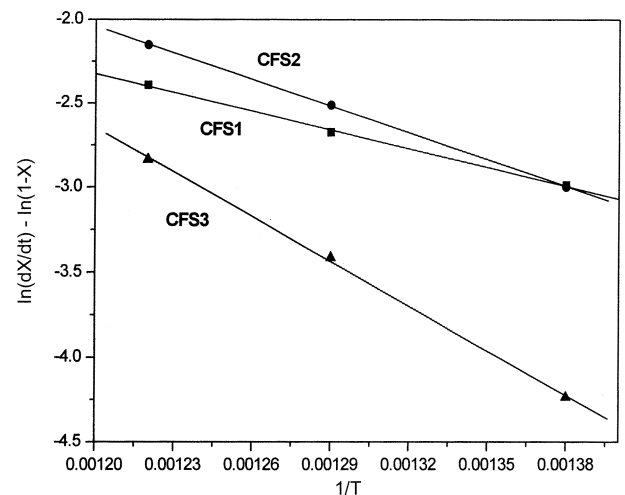


Fig. 10. Chatterjee-Conrad method for CFS sorbents in sulfuration reaction.

**Table 6. Activation energy and standard deviation of CFS sorbents [kJ/mol]**

	Activation energy		Standard deviation	
	Reduction	Sulfurization	Reduction	Sulfurization
CFS1	149	31	0.5	1.3
CFS2	99	44	1.0	0.6
CFS3	57	73	0.6	2.2

**Table 7. Comparison of activation energy for various sorbents of same CuO contents [kJ/mol]**

CuO (wt%)	Reduction reaction			Sulfurization reaction	
	CS sorbents	CMS sorbents	CFS sorbents	CS sorbents	CFS sorbents
67.5	65	173	149	22	31
60	51	128	99	41	44
52.5	33	103	57	104	73

Fig. 10에는 황화반응에 필요한 활성화 에너지를 구하는 계산과정의 그래프를 예로 나타내었다. CFS 탈황제의 황화에 필요한 활성화 에너지는 CFS1 탈황제가 31 kJ/mol, CFS2 탈황제가 44 kJ/mol 그리고 CFS3 탈황제가 73 kJ/mol이었다. 이는 첨가제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 황화에 필요한 활성화 에너지가 증가하는 것을 보여준다.

황화반응에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가에 의하여 활성화 에너지의 값이 증가하였지만,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 15 wt%인 경우에는 그 영향이 거의 나타나지 않았으며,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 22.5 wt%인 경우에는 오히려 활성화 에너지가 감소하는 것으로 나타났다. 즉,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 일정량 이상일 경우에는 활성화 에너지 측면에서 오히려 유리하게 작용하는 것을 알 수 있다.

CMS 탈황제와 CFS 탈황제의 환원에 필요한 활성화 에너지를 비교한 결과, 전체적으로 CFS 탈황제의 환원에 필요한 활성화 에너지 값이 낮게 나타났다. 이는 환원에 필요한 활성화 에너지 측면에서  $\text{MoO}_3$ 를 첨가제로 사용하는 것보다  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가제로 사용하는 것이 유리하다는 것을 나타낸다.

#### 4. 결 론

지지체 및 첨가제의 함량변화에 따른 탈황제의 반응특성을 평가하기 위하여 TGA 실험을 수행하였으며 Chatterjee-Conrad법을 적용하여 활성화 에너지를 구하였다. 탈황제의 특성을 비교 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 지지체 함량 변화에 따른 탈황제의 특성을 조사한 결과, 탈황능력의 측면에서는 지지체  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 증가할수록 전체적인 탈황능력은 감소하였다. 그리고 활성화에너지의 측면에서는 지지체  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 증가할수록 환원에 필요한 활성화 에너지는 감소하였으며, 황화에 필요한 활성화 에너지는 증가하였다.

(2) 첨가제 함량변화에 따른 탈황제의 특성을 조사한 결과, CMS 탈황제는  $\text{MoO}_3$ 의 함량이 증가할수록 탈황성능이 감소하였으며, CFS 탈

황제는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 탈황성능이 증가하였다. 그리고 활성화 에너지의 측면에서는 CMS 탈황제는  $\text{MoO}_3$ 의 함량이 증가할수록 환원에 필요한 활성화 에너지는 감소하였으며, CFS 탈황제는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 환원에 필요한 활성화 에너지는 감소하였고 황화에 필요한 활성화 에너지는 증가하였다.

(3) 첨가제를 함유한 CMS, CFS 탈황제의 탈황성능은 첨가제를 함유하지 않은 CS 탈황제 보다 높게 나타났다. 그러나 활성화 에너지 측면에서는 첨가제를 함유하지 않은 CS 탈황제가 낮은 활성화에너지 값을 보이며 보다 유리한 것으로 나타났다. 그러므로 실제 탈황제를 제조하기 위해서는 탈황성능과 활성화 에너지를 모두 고려하여야 한다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부의 IGCC 기초기술개발을 위한 G7 과제의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사 드립니다.

#### 사용기호

- A : arrhenius constant  
 E : activation energy [kJ/mol]  
 R : universal gas constant [J/mol · K]  
 T : temperature[K]  
 t : time[sec]  
 X : conversion of reactant

#### 참고문헌

1. Slimane, R. B. and Hepworth, M. T.: *Energy & Fuels*, **8**, 1184 (1984).
2. Ji, P. S., Park, T. J. and Kim, J. J.: *Chemical Industry and Technology*, **11**, 76(1993).
3. Ryu, C. G., Wi, Y. H., Lee, C. B. and Yoo, L. O.: *Chemical Industry and Technology*, **17**, 41(1999).
4. Ryu, C. G., Wi, Y. H., Lee, C. B. and Yoo, L. O.: *Chemical Industry and Technology*, **16**, 17(1998).
5. Moon, S. J. and Ihm, S. K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **8**, 214(1991).
6. Westmoreland, P. W. and Harrison, D. P.: *Env. Sci. Tech.*, **10**, 659(1976).
7. Ayala, R. E., Venkataramani, V. S., Abbasian, J. and Hill, A. H.: The Advanced Coal-Fired Power Systems 95 Review Meeting, **1**, 407(1995).
8. Song, Y. K., Lee, K. B., Lee, H. S. and Rhee, Y. W.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 691(2000).
9. Kyotani, T., Kawashima, H. and Tomita, A.: *Fuel*, **68**, 74(1989).
10. Lee, H. S., Kang, M. P., Song, Y. S., Lee, T. J. and Rhee, Y. W.: *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 635(2001).
11. Rhee, Y. W., Han, K. H., Park, Y. S., Son, J. I. and Park, Y. C.: *Journal of Korean Society of Environmental Eng.*, **16**, 157(1994).