

H₂S 제거공정용 산화구리계 흡수제의 개발

이영우

충남대학교 화학공학과 에너지환경신소재 연구실

1. 서론

석탄가스화 복합발전(IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle)의 성공적인 기술개발을 위해서는 석탄가스의 고온정제 기술이 필수적이다. 고온 고압 정제기술은 크게 고온 집진기술과 고온건식 탈황기술로 분류할 수 있다. 고온 집진기술은 석탄가스 중에 있는 물리적인 불순물들을 제거하는 기술이고, 고온건식 탈황기술은 화학적 불순물들을 효과적으로 제거하는 기술이다.

석탄가스를 발전설비에 사용하기 위해서는 H₂S와 같은 황을 포함하는 화합물들을 충분히 낮은 농도까지 제거하여야 한다. 복합발전설비에 사용하기 위해서는 수백 ppm 이하까지, 용융 탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell)에 사용하기 위해서는 수 ppm 이하까지 H₂S의 함량을 낮추어야 한다. 복합발전의 경우에는 환경규제법에 의해 그 배출함량이 제한되며, 용융 탄산염 연료전지의 경우에는 전극을 보호하기 위해서 H₂S의 함량이 제한된다.

1990년도 초까지 고온건식 탈황제의 개발은 500°C 이상의 온도범위에 사용될 수 있는 금속산화물 제조에 집중되었다. 이 온도범위는 IGCC시스템에서 가스터빈 입구에 높은 온도의 석탄가스가 주입될 경우 더 높은 열효율을 얻을 수 있다는 고정관념 때문에 선택된 것이라 할 수 있다. 그러나 최근 경제성 평가에서 고온의 석탄가스를 사용할 경우 건축재 비용, 고온고압 및 부식성 석탄가스에 견딜 합금사용에 따른 비용 등은 현실성이 없는 것으로 나타났다. 따라서 석탄가스 복합발전 시스템의 열효율, 시설 투자비 및 운영비 등을 감안하여 343~538°C 범위의 온도가 더 적절하다고 제시되었다. 또 538°C 이상에서 엄격한 화합물 제거 규제를 만족시키기 위해서는 금속산화물과 H₂S의 열역학적 평형으로부터 극히 제한된 금속산화물만이 사용될 수 있는 반면, 온도가 낮아짐에 따라 금속산화물의 내열성에 대한 문제가 완화되고 H₂S의 열역학적 평형농도 또한 낮아지기 때문에 더 많은 금속 산화물을 흡수제 대상으로 고려할 수 있다.

1980년대 초반까지 여러 연구기관에서 이루어진 여러 가지 원소의 탈황실험결과를 바탕으로 Westmoreland와 Harrison은 체계적으로 28가지의 원소를 이용하여 탈황실험을 실시하였고 유용한 11가지의 원소들(Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Cu, Co, W)이 400~1200°C의 온도범위에서 탈황제에 적합하다는 사실을 발견하였다. Ayala 등은 또한 350~550°C의 온도범위에서 온도를 상승시키면서 여러 가지 금속산화물을 이용하여 모사가스(U-gas, Texaco-gas)내의 열역학적 H₂S평형농도에 관해 조사하였다. 연료가스와 고체산화물의 몰수는 황화반응동안에 50% 전환율에 기초하여 선택되었다. Texaco 가스에 대한 결과를 그림 1에 나타내었다. 낮은 온도영역(350~550°C)에서 실험이 실시되었기 때문에 IGCC 가스 내의 H₂S의 농도를 20 ppmv까지 낮출 수 있는 탈황제용 금속산화물이 여러 가지 종류로 선택의 폭이 넓어지게 되었다. 실험 결과, CuO에 대한 H₂S의 평형농도가 가장 낮은 것으로 나타났다. 이는 CuO가 금속구리로 환원되는 것을 막을 수 있다면, 매우 우수한 탈황제가 될 것임을 나타낸다.

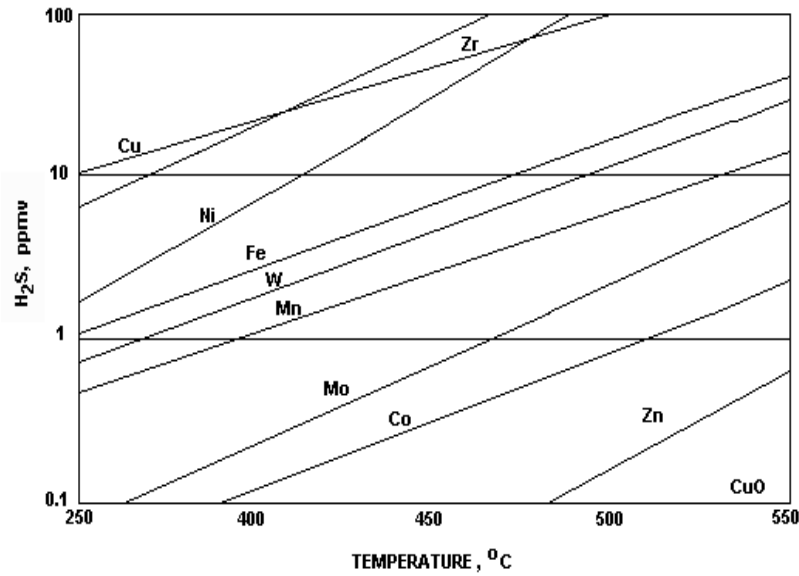


그림 1. 연료가스내의 다양한 산화물의 H₂S 평형농도(TEXACO)

본 연구에서는 아직까지 많은 연구가 이루어지지 않았으며, 여러 가지 금속 및 금속산화물 중에서 가장 높은 잠재력을 갖추고 있는 CuO계 탈황제의 국내·외 개발현황에 대하여 기술하고자 한다.

2. 해외 기술개발 현황

Takashi 등은 wire형태의 CuO 탈황제 A와 precipitation법으로 제조한 silica에 담지된 구리계 탈황제 B와 impregnation법으로 제올라이트에 CuO를 함침시킨 탈황제 C를 제조하여 비교하였다. 탈황제는 pellet 형태로 제조되었고 multi-cycle에서의 탈황제의 성능과 가스조성과 물의 첨가에 의한 영향을 조사하였다. 표 1에는 사용된 가스조성, 표 2에는 XRD 분석결과를 나타내었다.

표 1. 황화에 사용된 가스조성 (vol.%)

	Gas 1	Gas 2
N ₂	34.8	44.2
H ₂	64.2	20.4
H ₂ S	1.00	1.04
CO	-	15.8
CO ₂	-	18.1
CH ₄	-	0.5

표 1에서의 가스조성에서 gas 1은 환원가스로서 단순히 H₂만을 고려하였으며, 탈황 가스로서는 H₂S만을 고려하였다. 그러나 gas 2에서는 실제 석탄가스의 조성에 가깝게 CO와 CO₂, CH₄를 고려하였으며, 물의 영향을 조사하기 위해서 gas 1에 증기를 첨가하여 사용하였다. 조사한 논문들에 따르면 실험자들은 임의대로 가스의 조성을 정하였으며, 실제가스를 사용하였을 때 H₂S의 함량 0.28%로 multi-cycle에서는 실험시간이 상당히 길어져서 실험시간을 단축하기 위하여 실험에서는 1%의 H₂S를 사용하고 있다.

표 2. XRD 분석결과

	A (Pure CuO)		B (CuO + SiO ₂)		C (impregnated in zeolite)	
Fresh	CuO	60	CuO	25	CuO	50
	Cu ₂ O	40	Cu ₂ Cl(OH) ₃	75	Zeolite	50
Sulfided Gas 1	Cu	85	CuO	30	Zeolite	70
	Cu ₂ S	10	Cu ₂ S	70	Cu ₂ S	30
	CuO	5				
	Cu ₂ O					
Sulfided Gas 2	Cu	85	Not available		Zeolite	65
	Cu ₂ S	10			Cu ₂ S	35
	CuO	5				
	Cu ₂ O					
Sulfided Gas1+steam	Cu	90	CuO	30	Zeolite	60
	Cu ₂ S	10	Cu ₂ S	70	Cu ₂ S	40
Regenerated Gas 1	Cu ₂ O	85	CuO	95	CuO	75
	Cu ₂ S	10	Cu ₂ S	5	Zeolite	25
	CuO	5				
	Cu	5				
Regenerated Gas 2	Cu	65	CuO	95	CuO	70
	Cu ₂ O	25	Cu ₂ S	5	Zeolite	20
	CuO	5			Cu ₂ S	10
	Cu ₂ S	5				
Regenerated Gas1+steam	Cu ₂ O	45	CuO	80	CuO	75
	Cu	40	Cu ₂ O	10	Zeolite	25
	CuO	10	Cu ₂ S	10		
	Cu ₂ S	5				

Takashi 등은 탈황제의 성능을 좌우하는 주 요인은 제법이나 소성의 온도가 아닌 조성이라는 것에 초점을 두었으며, 탈황제의 성능은 산성 지지체를 사용함으로써 월등히 향상됨을 발견하였다. 이에 중저온과 고온영역에서 구리계 탈황제의 성능실험을 실시하였다. 사용된 탈황제는 순수한 CuO(A), CuO와 silica를 물리적으로 혼합한 것(B), SiO₂를 copper acetate용액에 함침시킨 것(C), precipitation method로 제조한 것(D)이었다. 이 탈황제들에 대한 2 cycle의 결과를 그림 2에 나타내었다.

Takashi 등은 그림 2에 나타난 환원후의 무게회복을 sulfur loading으로 판단하였으나 탈황제의 sulfur loading ability에 대한 정량적인 분석을 하기 위해서는 micro-reactor를 이용한 장기 cycle test가 병행되어야 한다고 밝혔다. 그림 2에서 알 수 있듯이 온도가 낮아질수록 환원되는 양도 적어지고 이에 따른 sulfur loading도 감소하게 된다. 그러나 단순한 물리적 혼합으로 제조된 탈황제와 특수제법으로 제조된 탈황제의 성능차이는 거의 없었음을 알 수 있다. 또한 Takashi 등은 물의 영향을 조사하기 위해 물을 제거하고 탈황실험을 실시하였으나 물은 이산화황의 형성을 억제하는 경향은 있으나, 특별한 영향은 매우 미미하다고 주장하고 있다.

그리고 precipitation이나 impregnation과 같은 정교한 방법으로 제조된 탈황제(C, D)와 단순한 혼합법을 사용한 탈황제(B)의 반응성은 유사함을 발견하여 CuO의 높은 분산은 필요 없고 불활성 고체분자와의 단순한 혼합으로도 탈황제의 반응성을 향상시키기에 충분하다고 주장하였으며, 400°C 또는 500°C에서 황화된 탈황제는 밀집결정상(dense crystalline phase)이 형성되지 않기 때문에 반응성이 600°C 이상에서 황화된 탈황제보다 높다고 주장하여 중저온 탈황제의 필요성을 뒷받침하고 있다.

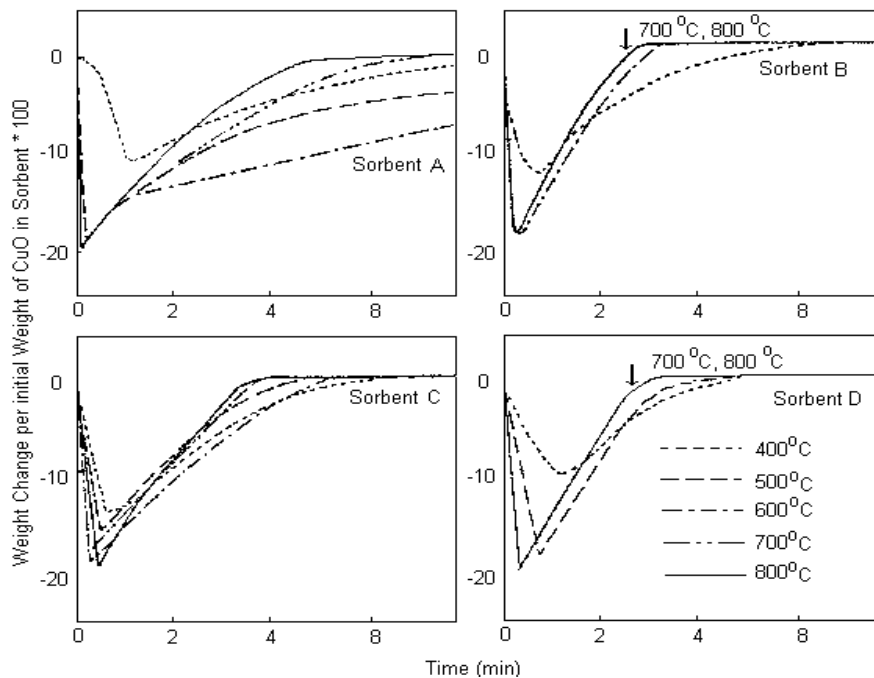


그림 2. 다양한 온도에서의 TGA 실험결과

Patrick 등은 휘발성 금속으로의 환원으로 인한 탈황제의 손실이 없는 구리 산화물을 이용한 탈황제에 관한 연구에서 알루미나를 지지체로 이용하였고, 주입법으로 제조하였다. 제조된 탈황제의 조성과 각 탈황제의 비표면적을 표 3에 나타내었다.

표 3. 탈황제의 조성 및 비표면적

sample	mole% CuO : CuAl ₂ O ₄ : Al ₂ O ₃	BET surface area, m ² /g
72-1-CA	47 : 5.5 : 47.5	120
33-3-CA6	2 : 96 : 2	2.72
11-1-CA3	100 : 0 : 0	1.11

또한 황산화물의 분해온도를 알아보기 위해 72-1-CA 탈황제로 재생실험을 수행하였다. 그림 3은 여러 온도에서 수행된 72-1-CA 탈황제의 TGA 실험 결과이다.

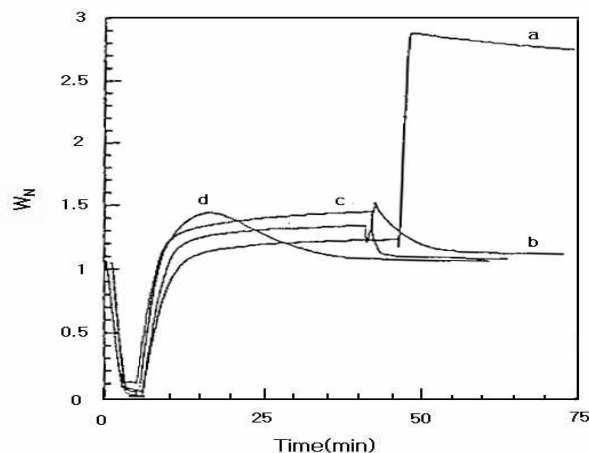


그림 3. 72-1-CA 탈황제의 TGA 실험결과

(a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C

CuO와 Al₂O₃로 이루어진 72-1-CA 탈황제의 재생반응은 600°C에서 빠르게 진행되며, CuO와 CuSO₄(Cu의 1/3 정도)가 생성되며, 650°C이하의 온도에서는 황산화물이 분해되지 않음을 보여주며, 700°C에서 재생을 수행하면 구리성분의 약 8%가량이 황산화물을 형성하지만 곧 분해되며, 800이나 900°C에서는 황산화물의 형성이 일어나지 않음을 볼 수 있다. 즉 황산화물의 형성을 억제하기 위해서는 재생반응은 750°C이상에서 수행되어야 함을 알 수 있다.

Zhijiang 등은 첨가제로서 Ce와 Cr을 사용하여 구리계 탈황제를 조사하였다. 사용된 탈황제들은 CuO:Cr₂O₃의 비율로 각각 3:1, 1:1, 1:3 그리고 CuO:CeO₂의 비율을 각각 3:1, 1:1, 1:3으로 변화시켜 제조하였고 이 탈황제들에 대한 물성은 표 4에 나타내었다. 표 4에 나타낸 바와 같이 이론적인 sulfur loading을 계산하였다.

그림 4와 그림 5에는 이 탈황제들에 대한 파과곡선을 나타내었다. 황화반응에 이용된 gas의 조성은 2% H₂S, 20% H₂, 78% N₂이다. 그림 4와 그림 5에 나타난 t/t*에서 t는 실제 반응시간이고 t*는 이론적인 반응시간이다. 그림 4에서는 CuO의 함량이 많을수록 파과가 일찍 일어나는 것을 보여주는데 이에 대한 원인은 CuO가 상대적으로 큰 결정상으로 존재하고 형성된 Cu₂S를 통한 반응가스의 확산을 방해하는 것으로 분석된다.

표 4에 명시된 이론적인 값에 비해 구리의 활용도는 구리산화물의 함량이 많을수록 낮아진다. 반면에 구리산화물이 적은 탈황제는 완전한 구리의 활용이 이루어지면 CuO-3Cr₂O₃ 탈황제의 경우에 이론적인 시간을 초과하는 것은 비정량적인 황화물의 형성에 기인한다고 추측되어진다.

표 4. 황화 전·후의 탈황제의 특성

sorbent	BET surface area (m ² /g)	max. theoretical sulfur loading g of sulfur/ 100g sorbent	crystalline phases	
			fresh	sulfided
3CuO-Cr ₂ O ₃	0.6	12.2	CuCrO ₂ , CuO	Cr ₂ O ₃ , Cu ₉ S ₅ , Cu ₂ O
CuO-Cr ₂ O ₃	2.2	6.7	CuCr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃ , Cu ₉ S ₅
CuO-3Cr ₂ O ₃	3.7	3.0	CuCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Cu ₉ S ₅
3CuO-CeO ₂	1.1	17.7	CuO, CeO ₂	CeO ₂ , Cu ₈ S ₅ , Ce ₂ S ₃
CuO-CeO ₂	4.4	6.4	CuO, CeO ₂	CeO ₂ , Cu ₈ S ₅ , Ce ₂ S ₃
CuO-3CeO ₂	5.8	2.7	CuO, CeO ₂	CeO ₂ , Cu ₈ S ₅ , Cu _{1.8} S, Ce ₂ S ₃

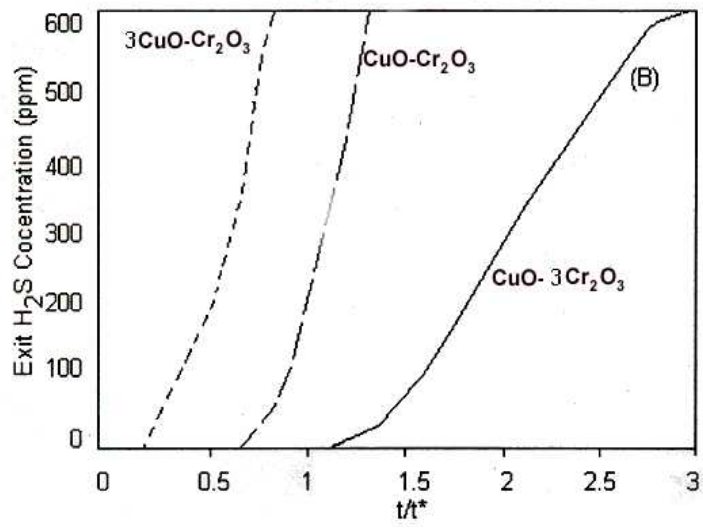


그림 4. Cu-Cr-O 탈황제의 파과곡선

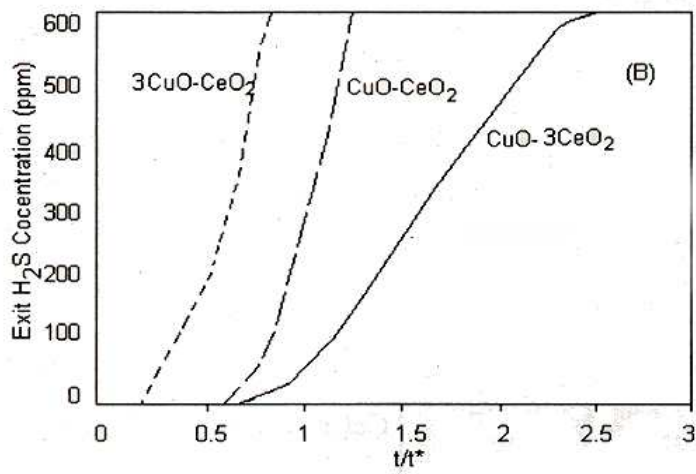


그림 5. Cu-Ce-O 탈황제의 파과곡선

그림 6과 그림 7에는 CuO-Cr₂O₃와 CuO-CeO₂ 탈황제에 대해서 온도를 변화시키면서 실시한 TGA 실험결과를 나타내었다. 그림 6과 그림 7에 나타난 반응은 황화반응이며 CuO-Cr₂O₃의 경우 온도가 감소함에 따라 환원반응이 일어나지 않았고 반면에 CuO-CeO₂의 경우 온도와 무관하게 환원반응이 일어났다. 이는 Cr₂O₃의 구조가 환원반응을 방해하는 것으로 보이며 그림 6과 그림 7에서의 CuO-Cr₂O₃의 파괴시간이 CuO-CeO₂의 것보다 월등히 긴 현상을 설명해 준다. 왜냐하면 앞에서 설명한 바와 같이 CuO의 황화평형이 CuO의 황화평형보다 월등히 낮기 때문이다. 이에 대하여 Zhijiang 등은 낮은 온도에서 환원반응에 대해 연장실험을 하였고, Cr₂O₃를 첨가제로서 사용할 경우 중저온 시스템의 적용가능성을 검증하였다

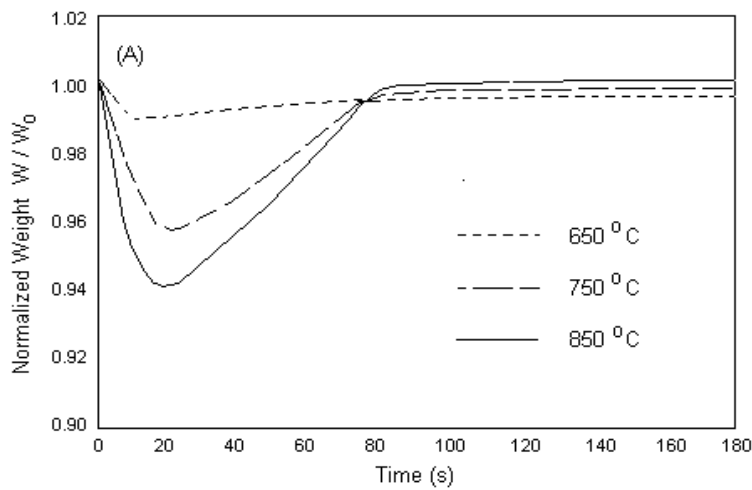


그림 6. CuO-Cr₂O₃ 탈황제의 TGA 실험결과

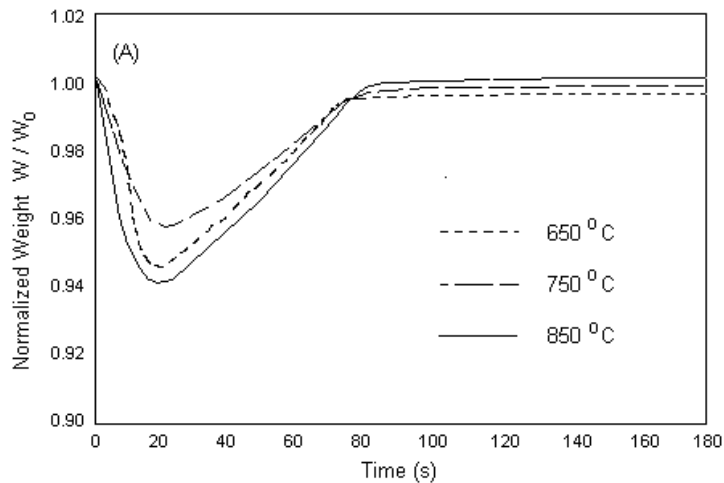


그림 7. CuO-CeO₂ 탈황제의 TGA 실험결과

Javad 등은 유동층 내에서 중저온 탈황 실험을 실시하였다. Javad 등은 탈황제를 안정적으로 장기간 사용하기 위해서는 주반응물질, 반응성을 유지하기 위하여 2차 성분과 재생성을 향상시키기 위한 구조성분이 필요하다고 주장하였다. 주반응물질로는 Cu, Fe, Zn, Mn, Ni를, 2차 물질로 Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, 구조성분으로는 TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO 등을 선정하여 유동층 실험을 수행하였다. 각 탈황제의 정확한 함량은 밝히지 않았으나, 실험결과 망간계 탈황제는 재생에서 문제점이 발생하였고 구리계 탈황제의 경우 탈황성능이 아연계 탈황제에 미치지 못하였다. 그 후 탈황제에 관련된 연구는 zinc titanate에 집중되었다. 그 중 IGTSS-189 탈황제를 이용해 각각 450°C와 550°C에서 탈황실험과 재생실험을 multi-cycle로 실행하였다. 그 결과를 그림 8에 나타내었다.

그림 8에서 알 수 있듯이 중저온에 해당되는 450°C에서는 cycle의 수가 증가할수록 안정하고 탈황성능이 증가하였다. 반면 550°C에서는 그 증가폭이 450°C의 결과에 이르지 못함을 알 수 있다. 따라서 고온에서의 탈황성능이 월등히 우수하다는 기존의 통념을 깨뜨리는 결과를 가져다주었다.

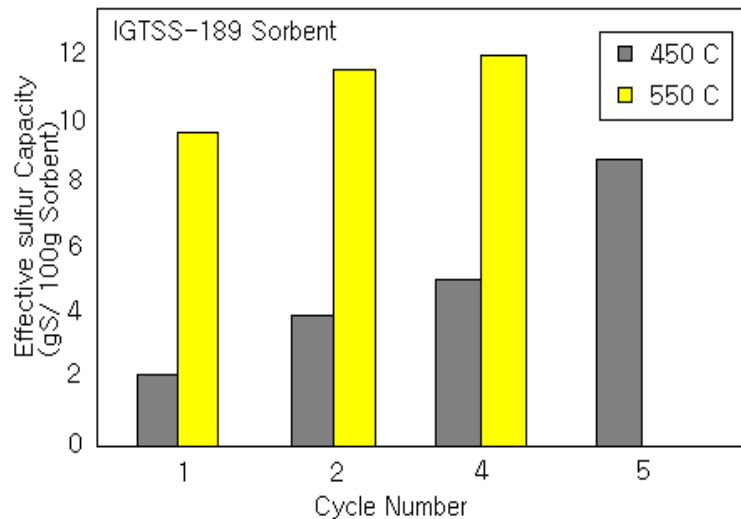


그림 8. IGTSS-189 탈황제의 탈황성능 비교

또한 망간을 첨가제로 사용하고 96.6%이상의 알루미늄과 소량의 타이타니아로 이루어진 alundum을 지지체 물질로 사용한 IGTSS-145, IGTSS-179와 γ -알루미늄과 타이타니아를 지지체로 사용한 IGTSS-326A를 사용한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다. 알루미늄을 지지체로 사용하고 첨가제로 망간(Mn_2O_3)을 함유할 경우 MnAl_2O_4 가 생성되며 이 물질은 황화수소와의 반응성이 떨어지는 경향을 보여주지만 Mn_2O_3 의 첨가로 인해 반응성과 안정성을 증가시켜 줄 수 있음을 밝혀내었다.

제조된 탈황제의 화학분석 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5. 탈황제의 화학분석 결과

탈황제	화학 분석치 wt%						탈황성능
	Cu	Mn	Al	Cr	Ti	Cu:Al 몰비	
CuCr-29	46.2			28.9		1.31	11.66
IGTSS-145	40.8	7.06	17.7		0.53	1.61	10.29
IGTSS-179	35.8	11.3	17.9		0.54	2.23	9.03
IGTSS-326A	36.6	11.3	17.0		0.51	2.63	9.23

Javad 등은 고정층에서 수행한 실험에서 CuCr-29의 경우 600°C에서 우수한 성능을 발휘함을 발견하고 중저온 영역에 구리계 탈황제를 적용하기 위해서 IGTSS 탈황제를 개발하였다. IGTSS-145 탈황제는 CuCr-29에 비하여 우수한 탈황성능을 보여주었으며, 또한 CuCr-29와 다르게 활성화 단계가 필요하지 않고 황화수소를 보다 저농도로 제거함을 발견하였고 이를 알루미늄과 망간산화물이 구리의 환원 속도를 늦추어주기 때문이라 해석하였다. 이어서 수행된 중저온 영역에 대한 적용 실험에서 IGTSS-145 탈황제는 450°C의 실험에서는 탈황성능의 감소가 발견되지 않고 우수한 성능을 보여주었다. 이 때의 탈황성능은 약 9.3g S/100g sorbent로 구리의 전환율은 약 90%이었으나 350°C에서는 450°C에서의 성능의 45% 정도이고 탈황제의 성능저하도 현저하였다. 이 때의 탈황성능은 약 1.8이고 구리의 전환율은 17%이었다.

Javad 등은 이에 중저온 영역으로의 적용을 위해서 구리와 알루미늄의 비율을 조정하였다. IGTSS-179는 450°C에서 IGTSS-145와 유사하게 활성화 단계가 필요 없으며, 74%의 전환율로 약 6.7g S의 탈황성능을 나타내었다. 또한 350°C에서도 성능감소가 뚜렷하게 나타나지 않았으며, 약 6.2g S의 탈황성능을 나타내었으며 황화수소를 1ppmv 이하로 제거하는 장점을 보여주었고 알루미늄을 γ -알루미늄으로 교체한 IGTSS-326A는 IGTSS-179보다 우수한 탈황성능을 보여주었다.

IGTSS-326A 탈황제는 앞에서 언급된 네 가지 탈황제 중 가장 우수한 성능을 보여주었고, 장기사이클 실험에서도 장기적인 사용 능력이 검증되었으며, 황화수소의 배출농도를 1ppmv 이하로 제거시키는 구리계 탈황제의 장점을 보여주고 있다.

Lee 등은 첨가제로서는 MoO₃와 MnO₂를 사용하여 고정층 반응기 실험을 통해 이들 첨가제의 영향에 대해 조사하였다. 탈황제는 impregnation 방법을 사용하여 제조하였다.

그 결과 1993년에는 고온 탈황시스템에 사용되는 구리계 탈황제에 대하여 특허를 출원하였는데 첨가제로서는 MoO₃와 MnO₂를 사용하였다. 여기서 Lee 등은 MoO₃는 CuO의 상승제(promoter)작용을 하고 MnO₂는 MoO₃의 휘발을 방지한다고 밝히고 있으나 구체적인 함량은 특허 내에서 밝히지 않았으며, MnO₂와 MoO₃를 같이 사용하였을 경우에 상승 효과로 인해 탈황제는 가장 우수한 성능을 보여주었다.

3. 국내 기술개발 현황

1999년부터 본 연구실에서 진행된 국내 고유의 구리계 탈황제의 개발은 10% (10g sulfur/100g sorbent)의 탈황성능을 목표로 하였다. 제조 방법은 단순한 혼합방법을 사용하였으며, TGA와 GC/microreactor를 이용하여 실험을 실시하였다.

① 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치 시스템은 크게 TGA부와 GC/microreactor부로 구성되어 있으며 그림 9에 개략도를 나타내었다. GC/microreactor 실험은 황화와 재생을 반복적으로 실시하며, TGA 실험과 다른 점은 시간의 단축을 위하여 1%의 황화수소를 사용한다는 것이다.

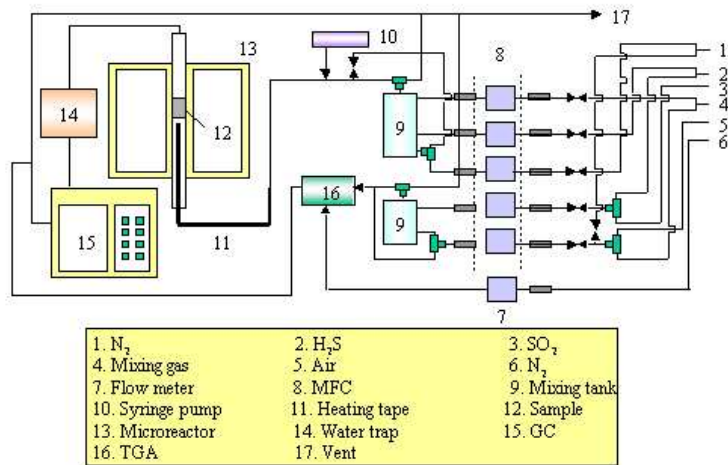


그림 9. 실험장치의 개략도

표 6. 모사가스의 조성 (vol.%)

Sulfidation			Regeneration		
	TGA	GC/microreactor		TGA	GC/microreactor
H ₂	11.82%	11.82%	O ₂	5%	5%
CO	19.18%	19.18%			
CO ₂	7.0%	7.0%			
H ₂ S	0.28%	1%	N ₂	Balance	Balance
H ₂ O	-	10.8%			
N ₂	Balance	Balance			

② CMS 탈황제

이 등은 문헌 고찰을 통하여, 활성물질만을 탈황제로 사용할 경우 장기적인 탈황성능 실험에서 물질전달의 문제를 비롯한 탈황제의 결정화 및 응집, 밀도의 증가, 내구성의 저하 등의 문제점이 나타남을 알아냈다. 그러므로 적당한 첨가물질을 함유하면서 목표 탈황성능을 지니는 탈황제를 개발하기 위하여 여러 변수로 CuO, MnO₂, MoO₃를 혼합하여 탈황제를 제조하고 이를 CMS 탈황제라고 명명하였다. 제조된 탈황제의 조성을 표 7에 나타내었다.

표 7. 탈황제의 조성 (wt%)

	CuO : MoO ₃ : MnO ₂ : SiO ₂	Others : Silica	CuO : MoO ₃ : MnO ₂
CMS1	35 : 13 : 2 : 50	50 : 50	70 : 26 : 4
CMS2	18.7 : 6.6 : 1 : 73.7	26.3 : 73.7	71 : 25 : 4
CMS3	15.6 : 10.8 : 0.54 : 73.1	27 : 73	58 : 40 : 2
CMS4	53.25 : 18.75 : 3 : 25	75 : 25	71 : 25 : 4
CMS5	71 : 25 : 4 : 0	100 : 0	71 : 25 : 4
CMS6	63.75 : 11.25 : 3 : 25	75 : 25	81 : 15 : 4
CMS7	42 : 30 : 3 : 25	75 : 25	56 : 40 : 4

CMS6 탈황제의 경우에는 현재까지 만들어진 탈황제 중에서 가장 높은 14%를 보였다. 물론 silica를 첨가하지 않고 금속산화물만으로 구성된 시료를 이용하면 더욱 높은 sulfur loading을 얻을 수 있다. 그러나 금속산화물만으로 이루어진 탈황제는 차후 구조적인 안정성을 보장할 수 없으며, 금속산화물 사이에 열에 의한 응집이 일어나 물질전달의 장애요인을 제공할 수 있다.

③ 지지체의 종류 결정

현재 탈황제의 지지체로서 가장 빈번하게 쓰이는 물질은 SiO₂, γ -Al₂O₃, zeolite등을 들 수 있다. 이에 이 등은 CMS6 탈황제의 최적의 지지체의 종류를 결정하기 위하여 금속산화물의 함량을 고정시키고 지지체의 종류를 변화시켰다. 지지체로서 γ -alumina를 사용한 탈황제를 CMA1 탈황제라고 명명하였으며, zeolite를 지지체로서 사용한 탈황제를 CMZ1 탈황제라고 명명하였다. 지지체의 종류를 달리하여 제조된 탈황제의 조성과 장기 사이클 실험결과를 표 8과 그림 10에 나타내었다.

표 8. CMS6, CMA1 그리고 CMZ1 탈황제의 조성(wt%)

Sorbent	Metal Oxide (%)	Support (%)	CuO:MoO ₃ :MnO ₂	Metal content(%)
CMS6	75	silica,25	81:15:4	60.85
CMA1	75	alumina,25	81:15:4	60.85
CMZ1	75	zeolite,25	81:15:4	60.85

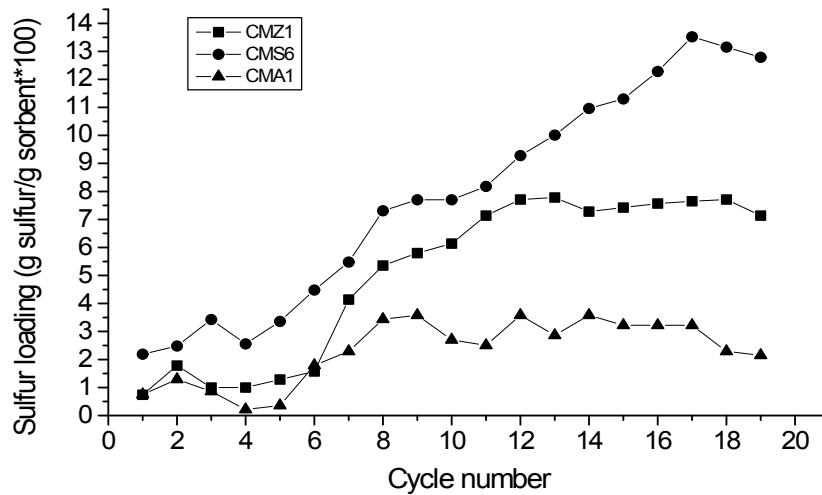


그림 10. 장기 사이클 실험결과 (CMS6, CMA1, CMZ1)

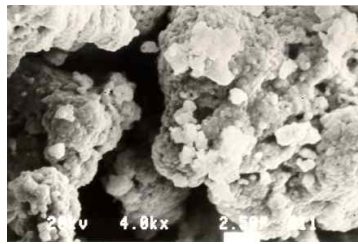
CMA1 탈황제의 multicycle 실험의 결과는 CMS6 탈황제와 지지체의 종류만 다르고 금속산화물의 조성이 동일함에도 불구하고 CMS6 탈황제의 결과와는 매우 다른 양상을 보여주고 있다. CMA1 탈황제의 경우에는 파과시간이 최고 50분 정도였다. CMS6 탈황제는 파과시간이 최고 250분까지 증가하는 것을 보여주는 반면, CMZ1 탈황제의 multicycle 실험의 결과에서는 안정화된 파과시간이 약 120분이었으며, 이는 CMA1 탈황제와 CMS6 탈황제의 파과시간의 중간치정도를 나타내고 있는 것이다. 이러한 결과에서 알 수 있는 것은 SiO₂가 구리계 탈황제의 지지체로서 가장 적절하다는 것이다.

④ 지지체의 함량 결정

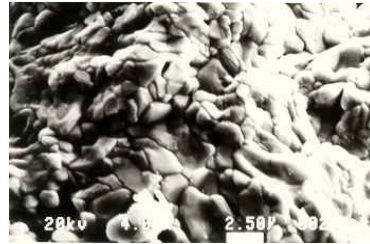
지지체 물질은 장기 사이클에서 탈황제의 구조적 안정성을 위해서는 필수적이다. Song 등은 표 9에 나타난 바와 같이, 지지체 함량을 변화시킨 탈황제를 제조하여 최적의 지지체 함량을 결정하고자 하였다. 실험 결과 탈황제의 sulfur loading은 CuO의 함량이 많을수록 크게 나타났으며, 각 탈황제의 sulfur loading은 CuO가 Cu₂S로 100% 전환한다고 가정한 이론치에 매우 근접함을 알 수 있었다. 장기실험 후의 CS5와 CS3 탈황제의 SEM 사진을 그림 11에 나타내었다. 그 결과, 지지체의 함량이 25wt% 이상인 탈황제는 장기실험 후에도 소결 현상이 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

표 9. 탈황제의 조성 (wt%)

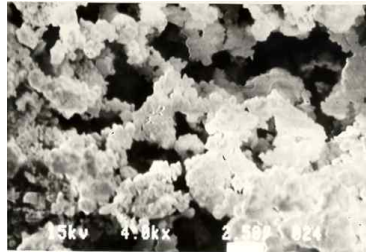
	CuO	SiO ₂
CS2	65	35
CS3	75	25
CS4	85	15
CS5	100	0



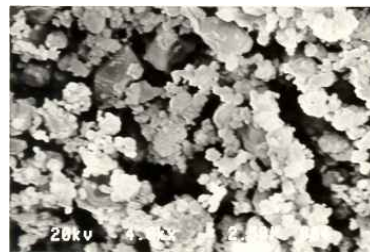
(a) CS5 (fresh)



(b) CS5 (after 30 cycle)



(c) CS3 (fresh)



(d) CS3 (after 20 cycle)

그림 11. CS5, CS3 탈황제의 SEM 사진

⑤ 첨가제의 영향 조사

기존의 실험을 통하여, 가장 우수한 탈황능력을 갖는 CMS6의 구체적인 함량과 탈황성능을 검증하였다. 또한 구리계 탈황제의 제조에 가장 적절한 지지체의 종류로 SiO₂를 정하였으며, 그 함량을 25wt%로 정하였다. 이에 더하여 MoO₃와 Fe₂O₃를 첨가제로 사용하여 탈황제를 제조한 후, 첨가제의 영향을 조사하고자 하였다. 제조된 탈황제에 대하여 TGA 실험과 장기사이클 실험을 실시하였다. 제조된 탈황제를 표 10에 나타내었다.

표 10. 탈황제의 조성 (wt%)

	Metal oxides			SiO ₂
	CuO	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	
CMS8	67.5	7.5	-	25
CMS9	60	15	-	
CMS10	52.5	22.5	-	
CFS1	67.5	-	7.5	
CFS2	60	-	15	
CFS3	52.5	-	22.5	

- CMS 탈황제

CMS 탈황제의 경우, TGA 실험에서는 동일 온도조건에서 목표치인 10% 이상의 탈황능력을 보였으나, 실제 장기사이클에서는 낮은 탈황능력을 나타내었다. 이는 첨가제 MoO₃의 단독적인 사용에서 나타나는 휘발현상으로 인하여 탈황성능의 저하를 보인 것으로 사료되며, 그림 12에 나타난 CMS10 탈황제의 반응 전·후의 EDAX 결과를 통하여 확인할 수 있었다. 따라서 MoO₃를 첨가제로 사용할 경우에는 MnO₂와 같은 다른 첨가제를 함께 사용하여 MoO₃의 휘발을 최대한 억제하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

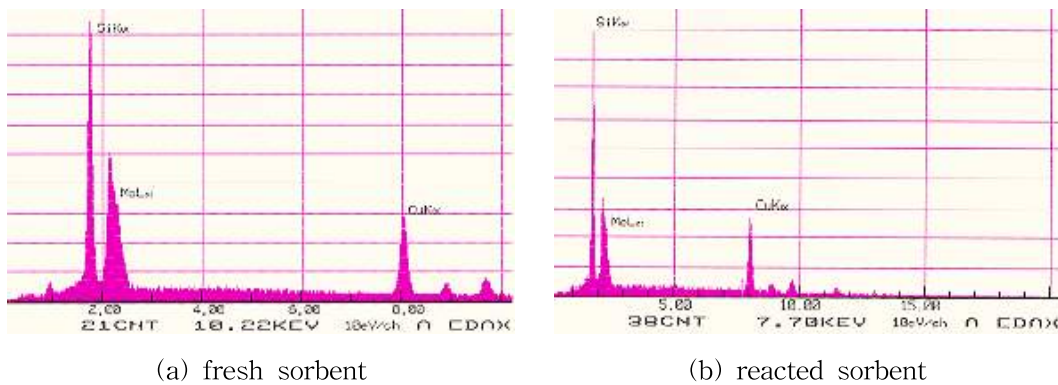


그림 12. CMS10 탈황제의 반응 전·후의 EDAX 결과

- CFS 탈황제

CFS 탈황제의 경우에도 TGA 실험과 GC/microreactor를 이용한 장기사이클 실험을 황화온도 500℃, 재생온도 700℃로 하여 실시하였다. TGA 실험 결과, Fe₂O₃의 함량이 증가할수록 탈황성능이 감소하는 것으로 나타났으며, 전체 탈황능력이 주 반응물질인 CuO에 주로 의존한다는 것을 알 수 있었다. 또한 전체적으로 1차 탈황에 비하여 2차 탈황에서 탈황성능의 증가를 보여주었는데, 이는 사이클 수가 증가할수록 구조적인 안정성이 증가되는 것으로 그림 13을 통하여 확인할 수 있었다.

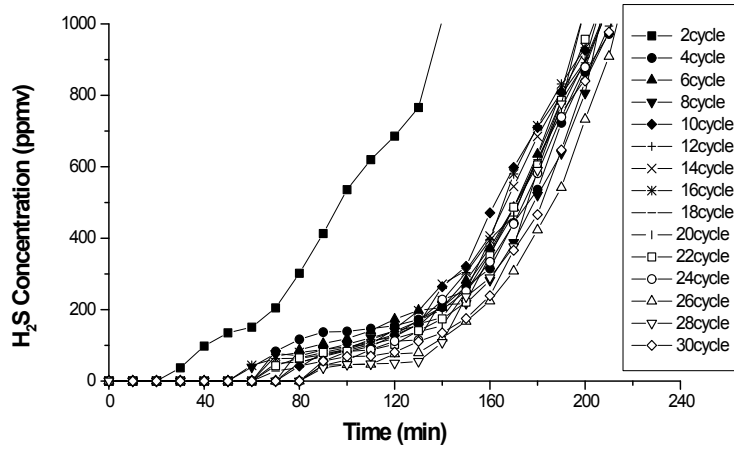


그림 13. CFS1 탈황제의 파과곡선

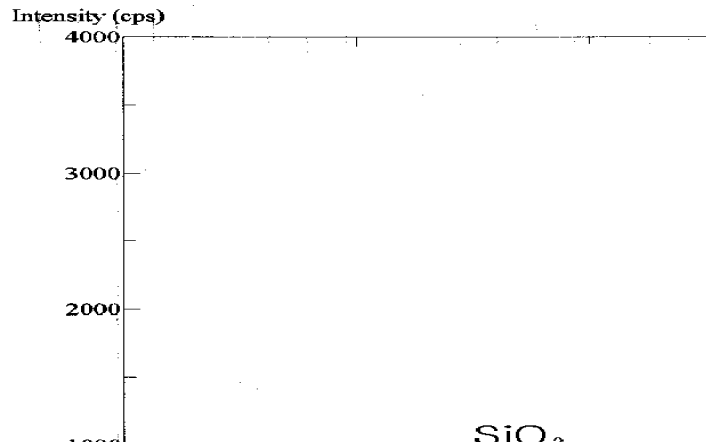


그림 14. CFS3 탈황제의 반응 후의 XRD 결과

그림 14에는 CFS3 탈황제의 반응 후의 XRD 결과를 나타내었으며, 이를 통하여 Fe₂O₃의 첨가에 의한 추가적인 탈황능력을 확인할 수 있었다.

4. 결론

구리계 탈황제의 경우에는 국내·외에서 연구가 많이 이루어지지 않은 상태이며, 특허의 범위에서 벗어나는 탈황제의 제조가 다른 종류의 탈황제에 비해 용이하다. 향후 연구에서 최적조성과 함량을 결정한 후, 탈황제의 물리적인 특성을 향상시키기 위한 연구와 개발이 필요할 것으로 판단된다.

[참고문헌]

R. E. Ayala, V. S. Venkataramani, J. Abbasian and A. H. Hill, "Advanced Low-Temperature Sorbents for Fluid-Bed Application", Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting, **1**, 407-416 (1995).

T. Kyotani, H. Kawasima and A. Tomita, "High-Temperature Desulfurizing Reaction with Cu-Containing Sorbents", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 218-223 (1989).

T. Kyotani, H. Kawasima, A. Tomita, A. Palmer and E. Furicsky, "Removal of H₂S from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents", *Fuel*, **68**, 74-79 (1989).

Z. Li and M. F. Stephanopoulos, "Cu-Cr-O and Cu-Ce-O Regenerable Oxide Sorbents for Hot Gas Desulfurization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 187-196 (1997).

V. Patrick, G. R. Gavalas, M. F. Stephanopoulos and K. Jothimurugesan, "High-Temperature Sulfidation-Regeneration of CuO-Al₂O₃ Sorbents", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 931-940 (1997).

Y. K. Song, H. S. Lee, K. B. Yi and Y. W. Rhee, "Reactivity of Copperoxide-Based Sorbents in Coal Gas Desulfurization", *KJChE*, **17**, 691-695 (2001).

김중영, 이창근 외, "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술 개발(II)", 한국전력연구원 (1995).

류청걸, 위영호, 이중범, 이윤경, "IGCC용 고온 건식 탈황제 개발 연구동향 (I)", 화학공업과 기술, **16**, 17-29 (1998).

박영성, 손재익 외, "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술 개발 (I)", 한국전력연구원 (1994).

이광복, 최은미, 송의근, 이영우, "구리계 탈황제를 이용한 중저온 탈황반응 연구", 화학공학, **37**, 795-799 (1999).

전력 연구원, "석탄가스화 복합발전 기술개발(II)" (1998).

지평삼, 박태준, 김종진, "석탄가스화 복합발전기술", 화학공업과 기술, **11**, 76-86, (1993).