

고정층 촉매 반응기에서 압력 및 온도 분포 특성

이원영, 김준식, 강민철*, 이상봉, 최명재
한국화학연구원 환경자원기술연구팀, *에너지관리공단

Pressure and Temperature Distribution in a Fixed Bed Catalytic Reactor

Won-Young Lee, Jun-Sik Kim, Min-Chul Kang*, Sang-Bong Lee, Myoung-Jae Choi
Environment and Resources Team, KRICT, *Dept. R&D, KEMCO

서론

과도한 화석 연료의 사용으로 인한 대량의 이산화탄소의 발생은 지구 온난화에 커다란 영향을 주는 원인으로 이의 저감을 위한 다양한 기술 중 화학적 전환 방법으로 촉매를 이용한 수소화 방법이 대량의 이산화탄소를 처리할 수 있는 효과적인 방법일 뿐만 아니라 이산화탄소를 고부가가치의 화학원료나 액상연료로 전환할 수 있는 타당한 처리방법으로 알려져 있다[1-4]. 또한, 최근에는 자원 고갈에 대한 우려와 유가상승으로 인하여 합성가스나 천연가스로부터 액상연료의 제조 기술을 발전 시키기 위한 연구와 더불어 이산화탄소의 재활용도 유용한 탄소원으로 특별한 관심이 모아지고 있다[5-8]. 이산화탄소의 수소화 반응은 2단계의 반응으로 진행되는데 그 첫 단계는 CO₂에서 CO로 전환되는 역 수성가스 전환반응 (reverse water gas shift reaction)으로 식(1)과 같으며 둘째 단계는 전환된 CO가 FT (Fischer-Tropsch) 반응으로 탄화수소로 전환된다.



이들 반응을 총괄적으로 나타내면 식(3)과 같이 직접적인 CO₂ 수소화 반응으로 나타낼 수 있다.



지금까지 이산화탄소의 수소화 기술에 관한 연구는 주로 FT 반응에서 이용되어온 촉매들을 바탕으로 연구가 이루어져 왔고 이들 촉매 중 알루미나를 지지체로한 Fe-K 촉매가 고부가가치의 화학원료나 액상 탄화수소로 전환하기에 가장 적합한 촉매로 보고되고 있다. 이러한 반응들은 발열반응 이므로 온도와 고정층 반응기에서의 압력의 변화가 미치는 영향 등을 고려하여 최적의 운전 조건을 검토하였다.

실험

본 실험에 사용된 Fe-K/Al₂O₃ 촉매는 합침에 의하여 제조하였다. Fe-K/Al₂O₃의 조성은 담체로 사용된 γ -Al₂O₃에 대해 Fe이 20wt%로 담지 되도록 하였고 조촉매로 사용된 K는 Fe의 0.5몰 비율로 첨가하였다. 제조절차는 합침조에 γ -Al₂O₃, Fe(NO₃)₃·9H₂O와 K₂CO₃ 수용액을 비율을 조정하여 넣고 교반시키면서 80℃, 감압(650mmHg) 분위기로 용매를 증발시켜 겔 상태가 되도록 하였다. 겔 상태의 촉매를 원하는 입경으로 extruder를 이용하여 성형한 후, 110℃에서 24시간 건조 시킨 후 500℃에서 6시간 소성하였다. 소성된 촉매는 고정층에서 6시간 동안 450℃의 상압하에서 수소로 환원시킨 후 사용하였다.

실험에 사용된 고정층 반응기 (1.6cm-ID × 60cm-High)의 장치도는 Fig. 1과 같은데 반응장치는 반응 가스 공급부와 고정층 반응기, 생성물 분리 장치 그리고 생성물 분석장치로 구성되어 있다. 실험은 100g의 촉매를 반응기에 투입한 후 반응가스(CO₂, H₂)를 MFC(mass flow controller)로 유량을 조절하여 H₂/CO₂의 비율을 3이 되도록 하였으며 원료 가스의 공간속도(SV, space velocity)를 1000-4000 ml/g_{cat}.hr에서 반응을 수행하였다. 반응 온도는 3-zone히터를 반응기의 외벽에 설치하고 열전쌍과 PID 온도조절기를 이용하여 250-350℃로 온도를 제어하였다. 반응 압력은 1MPa에서 운전하였으며 BPR(back pressure regulator)를 이용하여 반응기의 압력을 조절하였다. 탄소수가 5이상인 액상 생성물은 기/액 분리기 및 열교환기와 응축기를 이용하여 가스들과 분리되도록 하였다. 기체상 생성물은 가스 크로마토그래피를 이용하여 온라인으로 분석하였다. GC 분석은 질소를 내부 표준 (internal standard) 물질로 하여 GC-TCD에서, CO 그리고 CH₄을 정량 분석하여 미반응 CO₂의 양으로부터 이산화탄소의 전환율(X_{CO2})을 구하였고, 또한, 탄화수소 생성물의 선택성은 GC-TCD에서 얻어진 CH₄의 수율을 기준으로 하여 GC-FID에서 분석하였다.

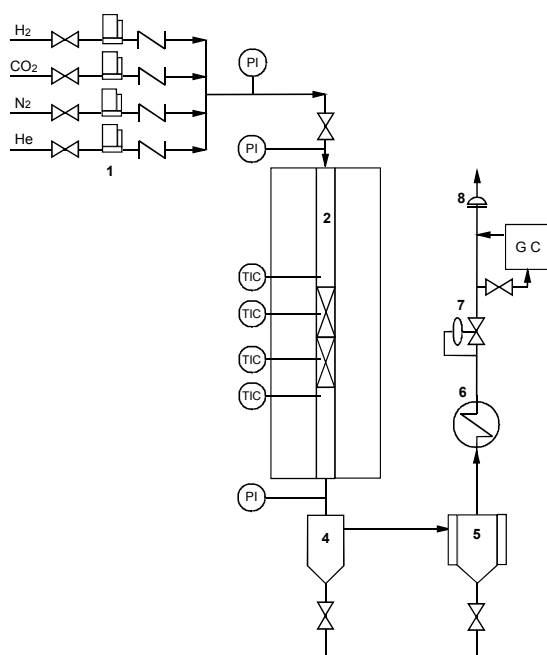


Fig. 1. Experimental apparatus.

1. Mass flow controller
2. Fixed bed reactor
3. Electric heater
4. Gas-liquid separator
5. Condenser
6. Heat exchanger
7. Back pressure regulator
8. Digital flow meter

결과 및 고찰

그림 2에서는 고정층 반응기에서의 촉매의 활성화에 대한 실험 결과이다. Single reactor에서 $SV = 2000$ 인 경우 X_{CO_2} 의 전환율이 37%인 것을 볼 수 있었고, Recycle reactor에서 $SV_T = 4000$ 인 경우에는 X_{CO_2} 의 전환율이 60%인 결과를 얻었다. 두 반응 모두에서의 촉매 lifetime test에서는 1000시간까지 거의 변화가 없었다.

그림 3에서는 반응기의 압력은 반응시간의 증가에 따라 증가하여 정상상태에 이르는 결과를 얻었다. 이것은 반응 가스의 탄화수소와 물로 전환되어 전환율이 증가하게 되므로 높은 압력강하가 나타났다고 볼 수 있다.

그림 4에서는 촉매의 입경증가에 따라 이산화탄소의 전환율은 점차로 감소하는 반면에 일산화탄소의 선택도는 증가하였으며 5mm이상의 촉매에서 전환율이 급격히 감소하였다. 이는 높은 전환율을 얻기 위한 조건으로 $NRe > 2$ 일 때, D/dp 가 10 이상이 적절하다. 반응기내에서의 압력강하를 고려하여 촉매입경으로 2-3mm의 촉매입경이 적합한 크기라 할 수 있다.

그림 5에서는 이산화탄소 수소화 반응은 발열반응으로서 반응열의 발생에 의한 hot spot의 발생하는 것과 시간이 지남에 따라 hot spot이 촉매의 상단에서 서서히 하단부로 내려가는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 촉매가 시간에 지남에 따라 deactivation이 일어나고 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. Fujimoto, K., Omata, K., Nozaki, O. and Han, Y.: *Energy convers. Mgmt.*, **33**, 529 (1992).
2. Inui, I., Hara, H., Takeguchi, T. Ichino, K., Kim, J. B., Iwamoto, S. and Pu, S. B.: *Energy convers. Mgmt.*, **38**, 385 (1997).
3. Park, Y. K., Park, K. C. and Ihm, S. K.: *Catalysis Today*, **44**, 165-173 (1998).
4. Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S. S., Jun, K. W., Choi, M. J., Kishan, G. and Lee, K. W.: *Applied catalysis A*, **186**, 201 (1999).
5. Riedel, T., Schaub, G., Jun, K. W. and Lee, K. W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1355 (2001).
6. Dry, M. E.: *Appl. Catal.*, **138**, 319 (1996).
7. Satterfield, C. N., Huff, Jr., G. A., Stenger, H. G., Carter, J. L. and Madon, R. J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 450 (1985).
8. Steynberg, A. P., Espinoza, R. L., Jager, B. and Vosloo, A. C.: *Appl. Catal.*, **186**, 41 (1999).

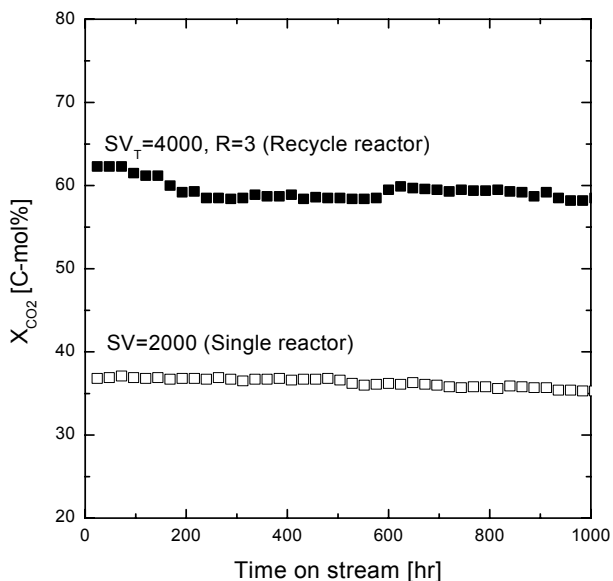


Fig. 2. Activity and lifetime test of Fe-K/Al₂O₃ catalyst in fixed bed reactors (T=300° C. P=1MPa).

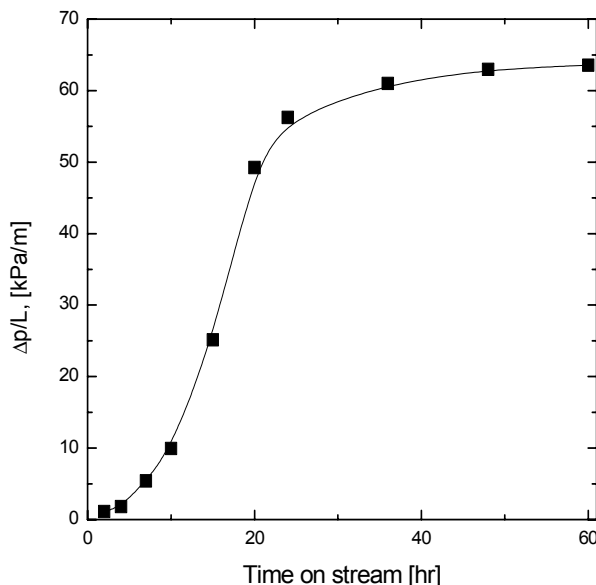


Fig. 3. Pressure loss in the fixed bed reactor (10atm, 300° C, dp_{cat}=25mm, ε = ±25%).

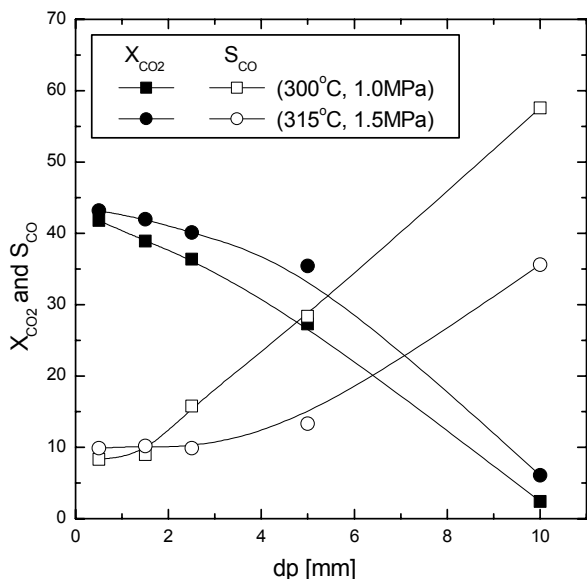


Fig. 4. Effects of catalyst size on X_{CO2} and S_{CO} in fixed bed single reactors (H₂/CO₂ = 3).

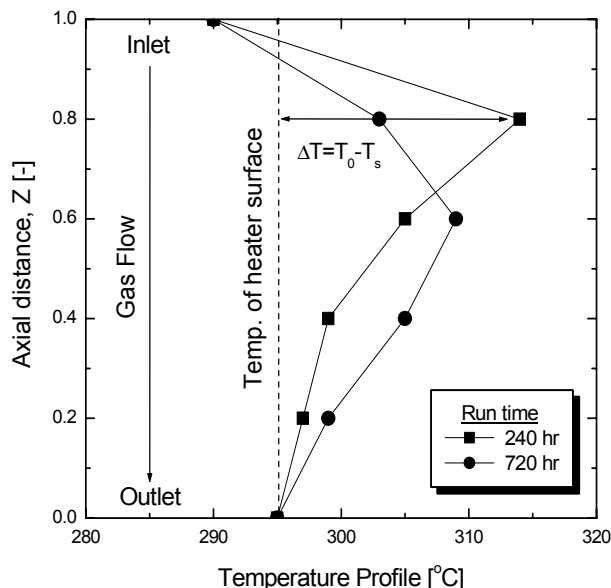


Fig. 5. Temperature profiles of CO₂ hydrogenation in fixed bed reactors (T=300°C. P=1MPa).