Biosyngas의 벤치규모 기상 수소화반응

류재성, 이규완, 최명재, 유희수*

한국화학연구원 환경자원팀, *충북대학교

Bench capacity gas phase hydrogenation of Biosyngas

Jae-Seong Ryu, Kyu-Wan Lee, Myong-Jae Choi, Hee-Soo Yoo*

Korea Research Institute of Chemical Technology,
Chungbuk National University*

서론

자연계의 이산화탄소 순환 cycle을 살펴보면 대기중의 이산화탄소는 빛 에너지의 도움으로 물과 반응하여 탄수화물이 주성분인 biomass와 산소로 고정되고, 그 양은 열대림만 년간 600Gt으로 추정되고 있다. 그러므로 Biomass는 가장 유용한 CO_2 저장창고로 알려졌다. 이 Biomass가 이용되고, 분해되므로 생물권 순환의 일부를 이루어져 왔다. 이러한 순환계는 평형을 이루어 왔으나, 18세기 후반 산업혁명이 시작된 이래로 인류가 사용하는 화석연료의 사용량의 급속도로 증가하면서 대기중에 방출되는 이산화탄소의 양은 지속적으로 증가되어 왔다.[1] 특히 인류의 에너지원을 80%이상 화석연료(석유, 석탄, 가스)에만 의존하는 현재의 상황을 볼 때 이러한 추세는 새로운 energy source가 개발된다 하더라도 당분간 계속될 것으로 전망된다. 한 예측에 의하면 2025-2075년 사이에 대기중에 존재하는 온실효과를 유발하는 가스의 농도는 산업혁명이전의 농도의 두 배로 증가하고, 이에 따라 지구의 평균온도는 약 3℃ 증가될 전망으로 장기적인 측면에서 볼 때 인류의 생존에 심각한 영향을 끼칠 가능성이 있다. 또한 대기권에 존재하는 이산화탄소는 지표로부터 반사하는 적외선을 흡수하여 지구의 온도를 높이는 소위 "온실효과"를 유발시킨다. 물론 메탄(15%), NOx(4%), CFC(11%) 등도 비슷한 역할을 하나 이산화탄소(65%)가 가장 치명적인 "온실효과가스"이다. [2]

본 연구에서는 바이오매스를 가스화하여 나온 CO, CO_2, H_2 혼합가스(CO_2를 전처리에서 분리하지 않은 상태)를 Lab. Scale 연구 후에 Bench Scale에서 F-T 고정화 반응을 통하여 합성가스의 조성과 반응조건에 의한 결과를 관측하였다.

실험

1. 반응 실험

반응실험은 고정층 반응기로 수행하였고, 전체 반응계는 가스공급부, 반응부, 분석부의 세 부분으로 구성되어 있다. 가스 공급부분은 유량조절기(MFC, mass flow controller)로 제어되며, 반응부분은 온도제어기(TC, temperature controller)와 역압조절기(BPR, back pressure regulator)로 구성하였다. 온도제어기는 반응관 옆쪽으로 3등분하여 반응시 촉매높이에 따라 온도의 구배를 알 수 있게 만들었다. 생성물은 TCD와 FID가 장착되어 있는 Gas Chromatography(영린 기기 M600D)로 분석하였다. 반응기는 60cm 길이의 stainless steel 1"(내경이 25.4mm) 튜브를 사용하였고, 반응기로 공급되는 반응물의 조성은 $CO/CO_2/H_2$ = 2/1/4 부피비이다. Fe-K-Cu-Al 촉매는 공침법으로 제조되었으며, 환원은 400℃에서 수소를

1300 ml/min으로 흘려주면서 8시간 동안 실시하였고, 반응 실험은 275℃, 20기압에서 반응기체의 유량은 1500ml/min으로 흘려주면서 실시하였다. 이때, 사용된 촉매의 양은 50g 이었다

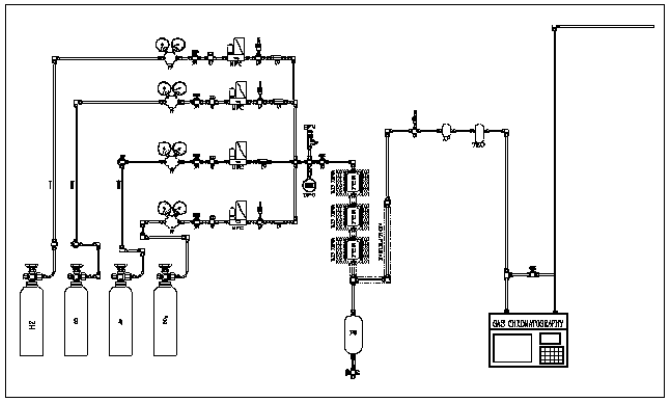


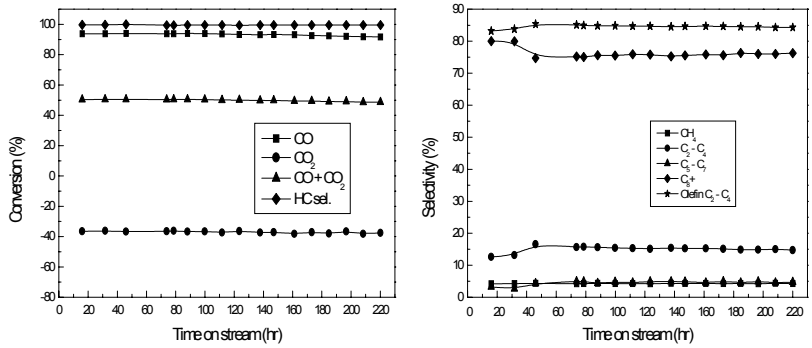
Fig 1. 고정층 실험 장치도

결과 및 고찰

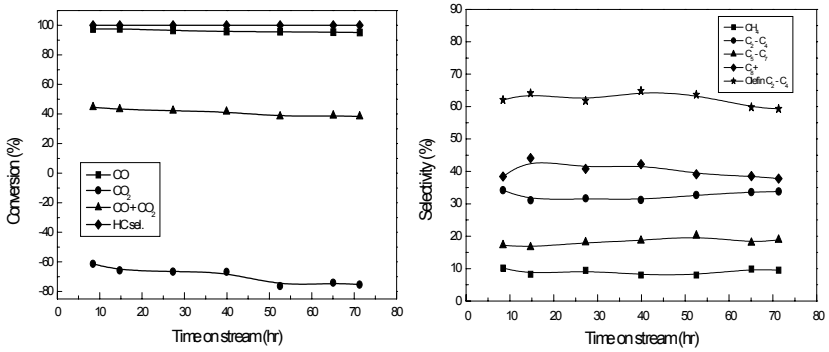
1. Lab Scale 과 Bench Scale의 생성물 비교

Lab Scale과 Bench Scale의 반응결과를 살펴보면 CO의 전환율은 같으나 CO_2의 전환율은 –40%에서 –65%로 증가해서 약25%의 수성가스반응이 더 일어났다. WGSR은 발열반응(-40KJ/mole)으로 이론상으로는 lab. Scale과 Bench Scale에서 비슷하게 일어나야 하나, 50배 이상의 촉매를 사용함으로 발생되는 국부적인 열(약 40-50℃ 높이)에 의하여 CO와 H_2O의 반응이 촉진된 결과가 추측된다. 따라서 온도의 분포가 낮은 Lab Scale에서 생성된 low olefin의 chain propagation이 더 많이 일어나 C8+유분이 Bench Scale보다 많이 생성된 것으로 사료된다. 그러므로 Bench Scale에서는 열에 의한 chain propagation이 방해되므로 C8+유분생성이 적을 것이다. 그러므로 C2-7유분이 많고 WGSR에 의해 더 많이 생성된 수소에 의한 Olefin이 수소화되므로 Olefin selectivity가 60%로 당연히 낮음을 알 수 있다.

Lab Scale



Bench Scale



a) reaction condition : P = 2.0 Mpa, T = 275 ℃ , SV = 1800ml/g·h, cat. = 50g
b) reduction condition : H_2 at 400 ℃ during 8hr
c) biosyngas composition : Ar/CO/CO_2/H_2 = 6.67/26.64/13.32/53. (vol.%)
d) coprecipitated catalyst composition : Fe/Cu/Al/K = 100/6.5/15.7/5 (wt. ratio)

Fig 2. 반응 가스와 생성물

2. Material Balance

Bench Reaction은 표2에 나타난 조건으로 반응을 하였고, 24시간 반응 후 Material Balance를 잡았다. 보정은 반응에서 나온 H_2O와 Oil로 보정을 하였다.

Reaction conditions		BS 1			BS2		
Catalyst composition		100 Fe : 6.5 Cu : 15.7 Al : 5 K					
SV (ml/g·h)		1800					
PCO + PCO_2 + H_2(atm)		20					
Time (hr)		24					
Temperature(℃)		260			275		
CO : CO_2 : H_2 (vol%)		1 : 1 : 2.5			2 : 1 : 4		
Feed Gas Amount		C mol	Mass(g)	%	C mol	Mass(g)	%
Feed Gas	CO	17.14	480.00		27.53	770.76	
	CO_2	17.14	754.29		13.76	605.60	
	H_2	42.86	85.71		55.14	110.27	
	SUM	34.29	1,320.00	0	41.29	1,486.63	0
Unreated gas (calculated)	CO	3.14	87.91	4.65	1.34	37.48	1.73
	CO_2	17.14	754.29	25.37	13.76	605.60	17.77
	H_2	23.87	47.75	35.32	18.80	37.59	24.27
Products	CO_2	4.95	217.93	7.33	8.83	388.43	11.40
	H_2	4.95	9.91	7.33	8.83	17.66	11.40
	CH_4	0.88	14.15	1.31	1.62	25.92	2.09
	C_2-C_4	2.76	48.58	4.09	5.69	81.71	7.35
	C_5-C_7	1.94	24.96	2.87	3.14	44.35	4.05
	C_8+	3.46	48.60	5.12	6.91	97.06	8.93
	Oxygenate	0.00		0.00	0.00		0.00
	Water	4.47	80.47	6.62	8.53	153.59	11.02
	SUM	34.29	1,824.06	100	41.29	1,489.37	100

Note ; MB are changed to per one day unit. For example, You can multify 330 days for one year any value.

Note 1] (1). CO hydrogenation at 533K, 2MPa. SV=1800ml/g·h, Rx. Time = 170hr (BS 1)
(2). CO Conv.(%) 81.68%, Cat. = 40g
(3) Gas Composition - Ar:CO:CO_2:H_2 =8.33:20.37:20.37:50.93(vol. %)

Note 2] (1). CO hydrogenation at 548K, 2MPa. SV=1800ml/g·h, Rx. Time = 78hr (BS2)
(2). CO Conv.(%) 95.14%, Cat. = 50g
(3) Gas Composition - N_2:CO:CO_2:H_2 =6.67:26.64:13.32:53.37(vol. %)

Table 1. Material Balance

3. SEM

일반적으로 촉매의 비활성화는 촉매표면에 탄소물질(carbonaceous materials)의 축적이 주요 원인이다[3]. 그러나, Fe-Cu base의 촉매를 F-T 반응에 이용한 촉매는 다른 이유임을 알았다. 본 Bench Scale에서 사용한 촉매를 분석해 본 결과 표면결정의 증대 및 촉매표면의 금속조성비가 변화됨을 알았다[4]. 이 SEM 사진은 그 설명을 지지한다. 반응기의 상층부분에 있는 촉매 표면이 많이 변화되어 결정이 생성됨을 볼 수 있다. 여기에는 Mössbauer spectroscopy 결과에 의하여 당연히 탄소/carbide등도 축적되어 있다[3,5].

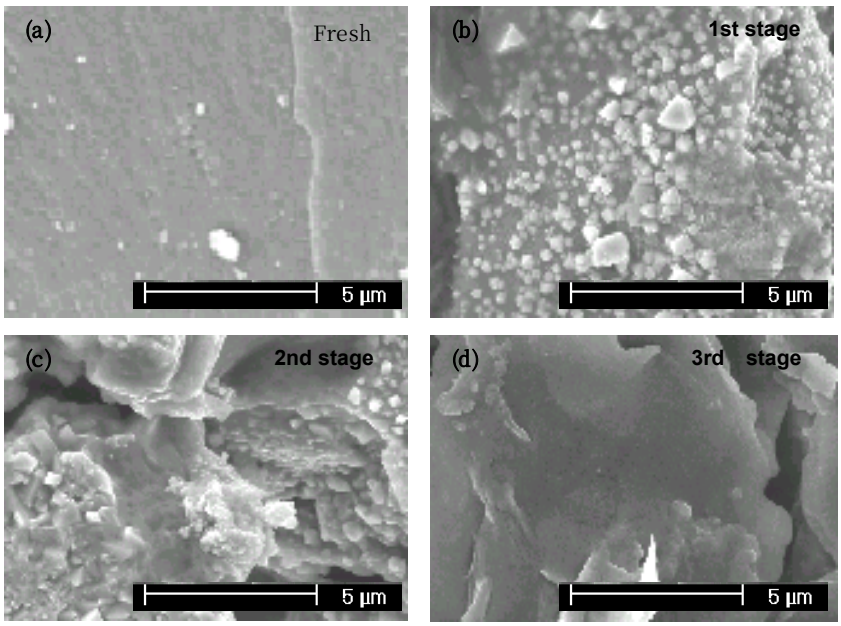


Fig 3. SEM

참고문헌

1. D. E. Gushee, Chemtech, 470 (1989).
2. IPCC Report II (Dec. 1995), IPCC Report III (Feb. 2001).
3. Jin Soo Hwang, Ki-Won Jun and Kyu-Wan Lee., *Appl. Catal. A*., **208**, 217-222, (2001).
4. Ji-Sook Hong, Jin-Soo Hwang, Ki-Won Jun, Jung-Chul Sur and Kyu-Wan Lee., *Appl. Catal. A*., **218**, 53-59, (2001).
5. A.P. Steynberg., R.L. Espinoza., B. Jager. and A.C Vosloo.: *Appl. Catal. A*, **186**, 51, (1999)