

합성가스를 이용한 메탄올 합성시 H₂S의 촉매 피독 효과

박주원, 서강석, 박윤석, 한춘*, 유경선¹, 박태진², 이재구³, 김재호³
 광운대학교 공과대학 화학공학과, 광운대학교 공과대학 환경공학과¹,
 한국과학기술연구원², 한국에너지기술연구원³
 (chan@daisy.kw.ac.kr*)

Poison effects of H₂S on catalyst for methanol synthesis using syngas

J. W. Park, K. S. Seo, Y. S. Park, C. Han*, K. S. Yoo¹, T. J. Park²,
 J. G. Lee³, J. H. Kim³

Dept. of Chemical Eng., Kwangwoon University, Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon
 University¹, Korea Institute of Science and Technology² Korea Institute of Energy
 Reserved³
 (chan@daisy.kw.ac.kr*)

1. 서론

폐기물의 가스화 반응은 석탄과 같은 저급 화석 연료나, 폐기물로부터 양질의 청정연료를 얻으면서 기존의 폐기물 처리방법에서 문제가 되었던 2차 오염물질의 발생을 억제 할 수 있어 환경적인 측면과 에너지 이용의 효율적인 측면에서 장점을 갖는다. 특히, 폐기물 처리에 가스화 방법을 적용함에 있어 기존 소각 처리에서 문제가 되었던 다이옥신과 같은 독성 유기물질의 배출을 원천적으로 저감할 수 있어 폐기물의 무해화 처리에 하나의 대안으로 여러 나라에서 활발히 상업화 공정이 개발되고 있다.

합성가스로부터 메탄올을 선택적이며 고수율로 합성하기 위해서는 특별한 촉매와 반응 조건이 요구된다. 촉매의 경우 Cu, Zn, Cr같은 금속산화물들의 혼합물이 합성가스로부터 메탄올을 합성하는데 좋은 수율을 나타낸다고 알려져 있으며, 촉매의 조성 및 제조 방법에 따라 촉매의 활성을 높일 수 있다는 것에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 실험에서는 상용화 촉매(Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃)를 이용하여 가압고정층 반응기에서 CO_x의 수소화 반응에 의한 메탄올 합성을 실시 하였고 메탄올 합성시 H₂S의 촉매 피독 영향에 대한 연구를 수행하였다. H₂S의 촉매 피독 시간에 따른 메탄올의 수율 및 선택도를 비교하였으며 피독 촉매의 성분을 분석하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치에 공급되는 가스의 유량은 mass flow controller (Bronkhorst)를 이용하여 주입가스의 농도가 일정하게 유지 되도록 기체유량을 조절하였다. 가압고정층 반응기는 외경 1.2", 길이 340mm의 stainless steel 316로 구성하였으며, 기체 분산판에서 30mm에 K-type의 thermocouple을 이용하여 촉매의 반응온도를 비례제어형 온도조절기를 이용하여 조절하였다. 반응압력은 후단에 있는

Back Pressure Regulator(Tescom 26-1700)를 이용하여 등압조건을 일정하게 유지할 수 있도록 조절하였다. 또한 배출되는 가스 농도를 측정하기 위해서 6 port sampling valve을 이용하여 gas chromatography(HP-4890D)에 시료를 주입하였으며, 검출기는 TCD (Thermal conductivity detector)를 사용하였다. column은 Porapak Q (stainless steel, 1/8", 6ft)를 사용하여 배출되는 가스의 조성 및 농도를 분석하였다. 한편 공정내 수증기 응축을 방지하기 위해 가스 주입부와 유출부에 heating band를 이용하여 가열하였다. 메탄올 합성반응을 수행하기 위해서 가압 고정층 반응기에 촉매 3g을 채우고, 아르곤 가스를 200ml/min의 유속으로 흘려주면서 온도를 상승시키고, 250℃에서 40ml/min의 유속으로 수소를 흘려보내면서 2시간동안 환원시켰다. 이후 일정온도(250℃)와 압력(20atm)에서 H₂/CO/CO₂(70/27/3)의 비율에 맞추어 흘려 보냈다. 촉매 피독을 위해 1% H₂S를 환원시킨 촉매에 400ml/min의 유속으로 흘려주면서 gas chromatography(GC-8A)를 사용하여 촉매 피독량을 분석하였다.

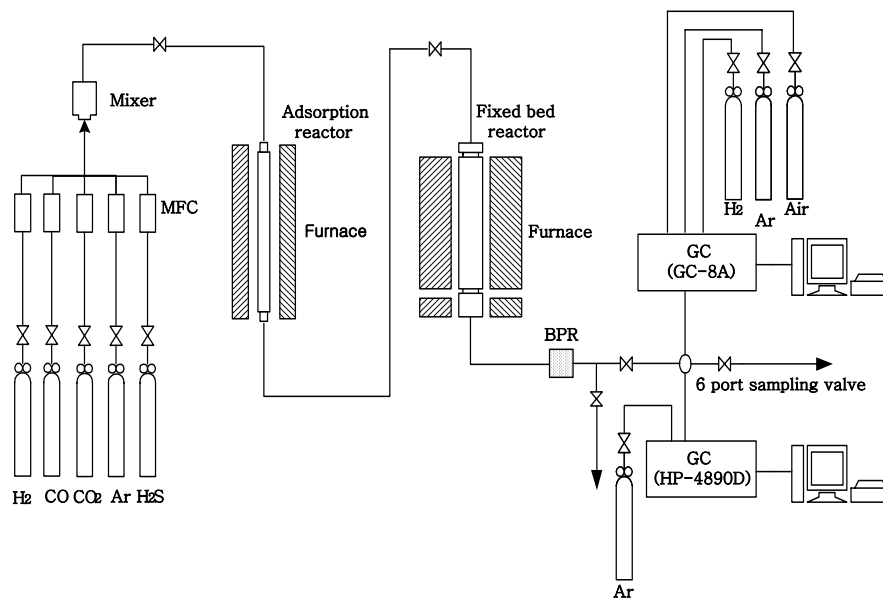


Fig. 1. Experimental apparatus for H₂S adsorption and methanol synthesis.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 촉매는 H₂S에 의해 피독되는 것으로 알려져 있다. 특히 본 연구에서 가스화되는 폐기물중 타이어 등은 유황분을 많이 함유함으로써 H₂S 발생가능성이 높다. Fig. 2는 H₂S를 H₂로 환원시킨 상용화 촉매에 1atm, 250℃에서 일정한 유속으로 피독시킨 후 최적조건인 고정층 반응기에서 메탄올 합성실험 결과를 도시 한 것이다. 그림에 나타난 것과 같이 H₂S 피독에 따라 메탄올의 수율과 선택도가 기하급수적으로 감소하였다. Fig. 2를 도식화하면 식(1)을 얻을 수 있다.

$$Y = 0.707 + 10.33 e^{-9.375X} \quad , \quad Y = \text{methanol yield}, X = [\text{g-H}_2\text{S}/\text{g-Catalyst}] \quad (1)$$

H₂S의 피독효과는 피독시간에 따라 정상상태(0min)에서의 메탄올 수율 11.2%에서 완전 피독(360min)시의 수율 0.6%까지 감소하는 결과를 보였다. 선택도 또한 정상상태 81.2%에서 완전피독시 7.7%로 감소하였다.

Cu와 ZnO인 상용화 촉매의 H₂S 피독 후 성분 변화를 파악하기 위하여 XRD 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD 분석결과, 시간에 따른 H₂S 피독에 따라 상용화 촉매의 Cu와 ZnO가 각각 Cu₇S₄와 ZnS로 전환되어 가는 것을 알 수 있다. 완전 피독시에는 상용화 촉매의 Cu성분이 모두 Cu₇S₄로 전환되어 촉매의 메탄올 합성능을 상실된 것으로 사료된다.

Fig. 4는 압력변화에 따른 상용화 촉매의 H₂S 피독 실험 후 그 결과를 도시한 것이다. 실험은 상압과 고정층 반응기를 이용한 메탄올 합성시의 최적 압력인 30atm에서 실험하였다. 실험 결과, 그림에서 보는 것과 같이 압력변화에 의한 상용화 촉매의 H₂S 피독영향은 미미한 것으로 나타났다.

4. 결론

상용화 촉매에 H₂S 피독 후 메탄올 합성 실험 결과 피독시간이 증가함에 따라 메탄올의 수율과 선택도는 감소하였고 촉매의 완전피독시 메탄올의 수율은 0.6%, 선택도는 7.7% 까지 감소하였다. H₂S로 인한 촉매 피독시 압력에 의한 영향은 나타나지 않았으며, 피독촉매의 분석결과 활성성분인 Cu와 ZnO의 황화반응에 의하여 메탄올 합성능이 저하된 것으로 사료된다.

참고문헌

1. G.Liu, D. Willcox, M. Garland and H. H.Kung, : The rate of methanol production on a Copper-Zinc Oxide catalyst, J. Cata., 90, 139(1984)
2. R. G. Herman and K. Klier, : Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂. (I),J. Catal., 56, 407(1979)
3. I. Wender, : Reaction of synthesis gas, Fuel. Proc. Tech.,48, 189 (1996)
4. P. L. Rogerson, : ICI low pressure methanol plant, chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 66, 98, 28(1970)
5. K. Kiler, : Methanol synthesis, Adv. in catal., 31, 243(1982)
6. K. Klier, V. Chatikavanij, R. G. Herman and G. W. Simmons, : Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂, J. Cata., 74, 343(1982)
7. Y. U. Seo, : Characteristics and activity of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis reaction, Seoul National University(1999)
8. H. J. Lee, J. W. Park and H. S. Hahm, : Methanol synthesis by the hydrogenation of carbon dioxide, Korea J. Chem. Eng., 34, 6, 716(1995)

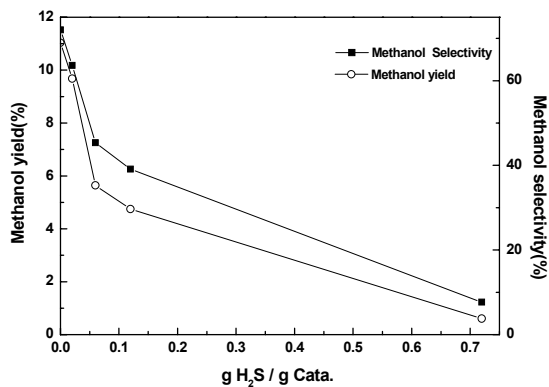


Fig.2. Effects of H₂S poisoning amount on the methanol yield and selectivity using Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ as catalyst in the fixed bed reactor.

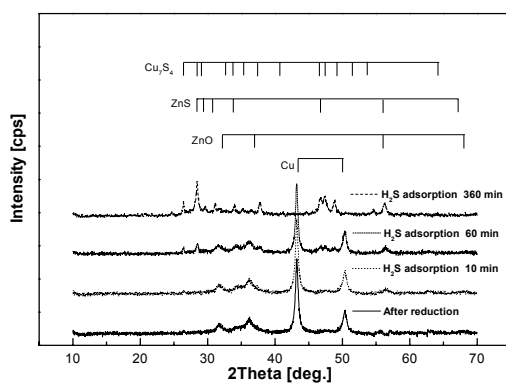


Fig.3. XRD analysis depending on H₂S adsorption time.

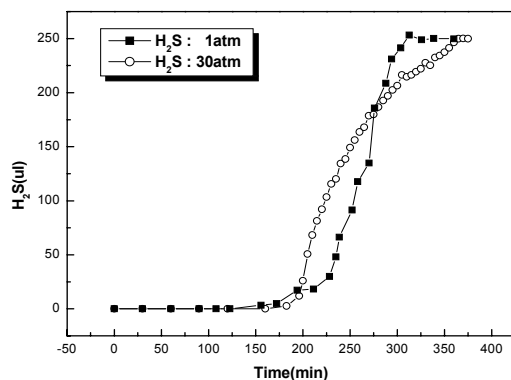


Fig.4. Adsorption of H₂S at various pressures.