

열침칭 반응기에서의 Hydrodesulfurization 폐촉매 연소 특성

정대성, 노선아, 김상돈
한국과학기술원 생명화학공학과 및 에너지환경 연구센터

Combustion Characteristics of Hydrodesulfurization Spent Catalyst in Thermobalance

Dae Sung Jung, Seon Ah Roh, Sang Done Kim
Dept. of Chem. & Bio. Eng. and Energy & Environmental Research Center, KAIST

서론

현재 벙커C유와 같은 중질유는 높은 유황함량으로 인해 소비가 급속히 감소되고 경질유 제품의 소비가 크게 증가되고 있다. 청정연료 등의 사용에 관한 정부의 정책상 중질유에 포함될 수 있는 황의 함량이 점차 줄어들고 있으며, 저유황 중유의 사용지역이 점차 확대되고 있다. 따라서 국내 정유사들의 대부분은 이와 같은 석유 수급구조의 경질화 및 석유제품의 저유황화 추세에 대처하기 위해 중질유 분해 및 탈황 설비를 도입하여 가동 중에 있다. 이러한 중질유 탈황 공정에 많은 양의 촉매가 사용되고, 필연적으로 막대한 양의 폐촉매가 발생하게 된다. 중질유 탈황 폐촉매는 신촉매의 성분뿐만 아니라, 원료유 내에 존재하는 Nickel, Vanadium 및 반응 중에 생성되는 coke 가 촉매 상에, 혹은 촉매 입자 사이에 침적되고 원료유가 일부 폐촉매에 묻어 있어 50% 이상 중량이 늘어나게 된다. 현재 국내에서 발생하는 중질유 탈황 폐촉매의 양은 4500톤 이상으로 이들 폐촉매는 원료유를 많이 함유하여 지하수 오염 등의 심각한 환경문제를 야기한다.

현재 국내에서는 이러한 폐촉매를 외국 업체에 의뢰하여 처리하고 있으나 자원빈국인 우리나라로서 Co, V, Ni 등의 유가금속을 회수해 재활용하는 것이 필요하다. 또한 국가 간의 폐기물 이동을 반대하는 여론이 증가하기 때문에 국내에서 발생된 폐촉매는 국내에서 안전하게 처리되어야 한다. 외국의 경우, 폐촉매는 실제로 중소기업에서 주로 처리되고 있어서 문헌 등에 보고된 바가 많지 않고 그 기술을 도입하기 위해서는 상당액의 기술료를 지불해야 한다. 따라서 폐촉매 처리의 국내기술의 확보가 환경보호 및 자원재활용의 차원에서 필요하다. 국내에서는 폐촉매의 재생, 유가금속의 회수, 안정적 처리 등의 연구가 최근에 이루어지고 있고 세 가지 방법에서 있어서 코크의 제거는 필수적인 전 단계이다. 따라서 폐촉매의 C 와 S를 효율적으로 제거할 수 있는 연소 기술의 확보가 중요하다.

폐촉매의 산화 연소는 과도한 발열 반응으로 촉매의 pore 안의 코크 제거는 확산에 의해 지배를 받게 된다. 폐촉매의 산화 연소 시, 코크의 제거 속도는 코크의 화학적인 구조, 활성화 금속의 상태, 산소의 구성비, 온도 등의 여러 변수에 의해서 결정된다. 이에 본 연구는 Thermobalance 에서의 폐촉매 연소 kinetics 에 대한 기초 자료를 분석하고 고찰하려 한다.

실험

폐촉매의 연소 반응 시 생성되는 폐촉매 좌의 산소와의 반응성을 알기 위해 폐촉매 좌를 제조하였다. 폐촉매 좌는 질소 분위기하에서 Lindber furnace에서 900°C 까지 10°C/min 으로 가열하여 900°C 에서 30분간 유지, 탈휘발시켜 제조하였다. 로내에서 생성된 좌는 입자크기가 3 - 5mm 이다.

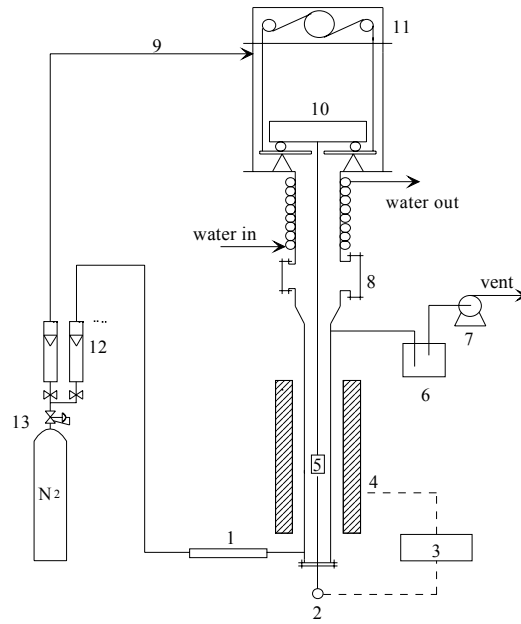
본 연구에 사용된 열침칭 반응기는 Fig. 1 처럼 크게 반응기와 무게 감량 탐지기, 반응

기체 주입부로 구성되어 있으며, 각 부분의 설명은 다음과 같다. 반응기는 내경 0.055m, 길이 1m의 304 S.S pipe 로 제작되었으며, 무게감량 탐지기는 시료의 무게 변화를 연속적으로 측정하기 위하여 Presisa Model 205-A 전자식 저울을 사용하였다.

저울의 상, 하 운동을 위하여 자동식 Winch assembly 를 채택하였고, 컴퓨터를 사용하여 저울에서 나오는 무게감량의 신호를 받아서 저장하여 분석하였다. 고체 시료는 270 mesh 316 SUS 망으로 제작한 basket 에 넣고 직경 0.3mm 니크롬선으로 저울 하부에 부착된 hook 와 연결된 시료 홀더에 장착하여 무게 변화를 측정하도록 하였다. 열전칭의 중앙 부분에 hatch 형 플렌지(flange)를 만들어 시료의 주입과 제거를 가능하게 하였다. 반응기의 가열 부분은 칸탈 열선

(220V/5kW)에 의한 외부 가열 방식을 채택하였고, 반응기 하부로부터 0.4m 높이까지 외경 6mm, 내경 3mm, 높이 9mm 의 원통형 ceramic racing ring 을 충전하여 반응기체의 예열과 혼합을 목적으로 사용하였다. 반응기 내부 온도는 예열부분과 시료가 위치한 반응영역 부분에서 K-type (chromel-alumel)의 thermocouple 로 측정하고 PID controller 로 제어하였다. 투명 아크릴 판으로 제작된 열전칭의 상부는 열차단판 및 냉각수가 흐르는 외경 9.525mm, 길이 10m 의 PVC 코일을 감아 과열을 방지하였다.

반응기가 원하는 온도에 도달하면 0.5g 의 시료를 basket 에 장착 후, 질소 분위기의 반응기내로 하강시킨 후 무게 변화가 일어나지 않는 시간부터 반응기체를 주입하여 무게 감량을 측정하여 분석하였다. 실험의 범위는 크게 반응기체(산소)에 따라 분압(0 - 0.21 atm) 및 온도(550 - 750℃) 등에 변화를 주어 그 영향을 고찰하였다.



1. Preheater, 2. Thermocouple, 3. Temperature controller, 4. Electric heater, 5. Sample basket, 6. Cold trap, 7. Vacuum pump, 8. Hatch, 9. N2 purge line, 10. Electric balance, 11. Winch assembly, 12. Flowmeter, 13. Reactant gas

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

결과 및 토론

기체와 고체의 반응 속도 결정 단계는 다음의 두가지로 구분된다. Fluid-film 과 다공성 고체를 통한 확산속도가 모두 빠를 경우, 기-고체 반응은 오로지 고체반응물의 고유 화학반응성에 의해 지배된다. 반면에 다공성 고체를 통한 확산속도가 매우 느린 경우, 기-고체 반응은 기체 반응물이 입자내로의 확산에 의해 지배된다. 수증기 가스화 반응과 석탄의 산화반응은 shrinking core model 로 잘 표현되는 것으로 알려진 바 있으므로[1] 이 모델을 폐축매에 적용하여 율속단계를 간단히 계산해 볼 수 있다. 즉, shrinking core model 에서 $\log t$ 에 대한 $\log[1-(1-X)^{1/3}]$ 을 그려보면 산화 반응에서의 rate-controlling factor 를 결정할 수 있다. 기울기 1 은 화학반응이 율속 단계임을, 기울기 1/2 는 확산이 율속 단계임을 의미한다.[2] Fig. 2 은 본 연구에 사용된 VRHDS 폐축매 촉매에 대한 shrinking core model 로 계산된 전형적인 시간에 따른 전환율 데이터를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, $\log t$ vs $\log[1-(1-X)^{1/3}]$ 의 기울기가 1 에서 1/2 로 변하는 것을

알 수 있다. 이는 초반에는 화학반응이 율속단계에서 후반에는 확산으로 율속단계가 바뀌기 때문으로 사료된다. Shrinking core model 에서 고온으로 갈수록 화학반응의 율속단계에서 확산의 율속단계로 변하는 시간이 길어진다는 것을 알 수 있다. 이것은 고온에서는 초기의 화학반응이 빨라 상당부분의 코크가 제거되서 폐촉매 안의 기공이 충분히 생겼기

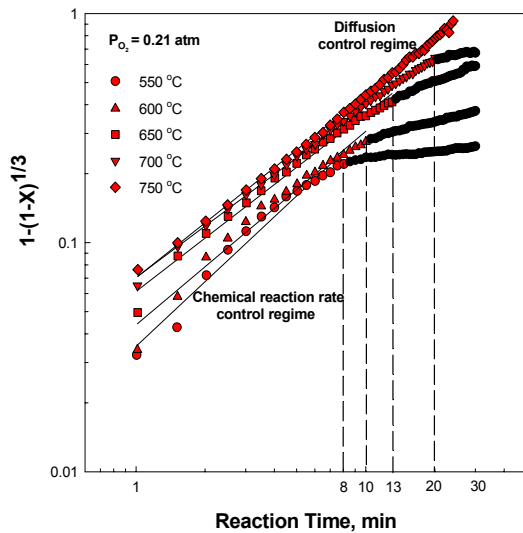


Figure. 2 Logarithmic plot of the shrinking core model for combustion of spent catalyst char ($P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$)

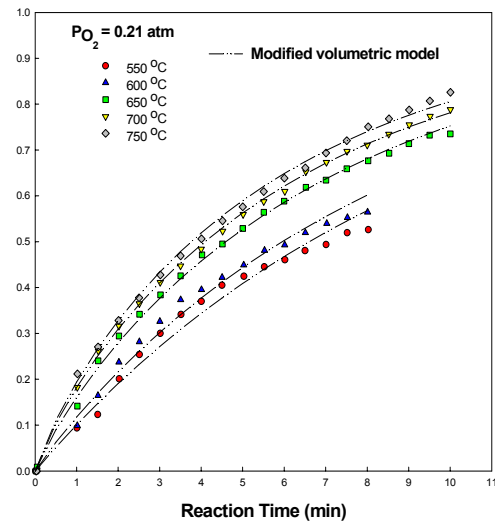


Figure. 3 Comparison between the experimental data and the results from the modified volumetric model for conversion of spent catalyst char ($P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$)

때문으로 생각된다.

Shrinking core model 은 반응이 폐촉매 core 의 바깥 표면에서만 일어난다고 가정한 것이다. 반면에 volumetric model 은 기고 반응이 입자의 전체부피를 통해 일어나며, 활성점에서 일어나는 반응은 균일하게 분산되어 있다고 가정한 것이다. 반응시간에 따른 전환율 변화에 대해 shrinking core model, volumetric model 과 modified volumetric model[3] 을 적용했다. 각 온도에서의 y축과 x축 사이 data를 1차식으로 regression 해보면 550°C ~ 750°C 온도 구간에서 regression coefficient (r^2) 가 각각 0.9605, 0.9840, 0.9887 이다. 따라서 modified volumetric model 이 실험 데이터를 가장 잘 예상하고 있음을 알 수 있다.(Fig. 3) 이는 폐촉매 좌 연소시 석탄의 연소와는 달리 ash 층이 생기지 않고, 오히려 코크가 제거되면서 폐촉매 안의 기공이 충분히 생겼기 때문으로 생각된다. 이러한 기공 생성은 입자 내부까지 확산이 가능케 해 기체와 고체 반응이 입자의 전체부피를 통해 일어나게 된다.

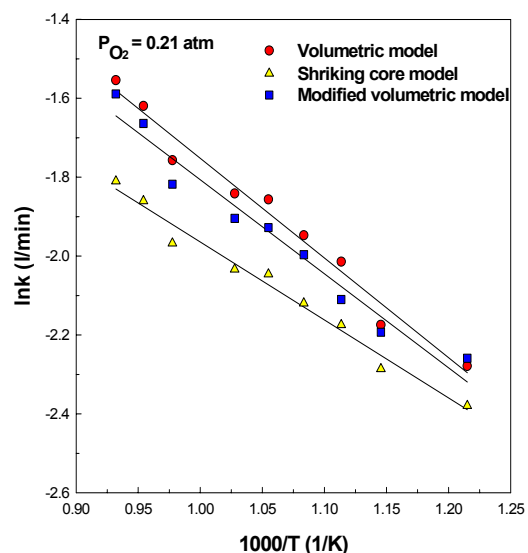


Figure. 4 Arrhenius plot of spent catalyst char from the each model ($P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$)

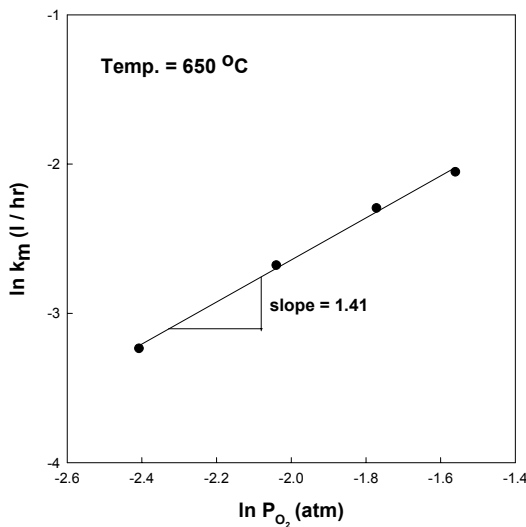


Figure. 5 The apparent reaction order with respect to oxygen partial pressure (Temp. = 650 °C)

응으로 산소의 분압에 더 큰 영향을 받기 때문에 반응차수가 1.41 과 같이 높게 나타나는 것으로 예상된다.

이상의 실험 결과를 토대로 modified volumetric model 에 의해 폐촉매 촉와 O₂ 의 산화 반응 속도 식은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp(-19,810J/mol / RT) (P_{O_2})^{1.41} (1-X) \quad (k_0 = 15.738 \text{ l/min})$$

결론

열천칭 반응기에서 VRHDS 폐촉매 촉의 연소 반응에 대해 온도와 산소의 분압에 따른 kinetics 를 구하였다. Shrinking core model 에서 $\log t$ vs. $\log[1-(1-X)^{1/3}]$ 그래프에서 기울기가 시간에 따라 1 에서 1/2 로 변화하였고, 이는 산화반응 초반에는 화학반응이 후반에는 확산이 율속단계임을 알 수 있었다. 반응시간에 따른 전환율 변화에 대해 shrinking core model, volumetric model 과 modified volumetric model 을 적용했다. 이러한 반응 모델 중 modified volumetric model 이 실험 데이터를 가장 잘 표현하였다. 이 모델에 따르면 폐촉매 촉의 활성화 에너지는 19.81 kJ/mol 이었고, O₂ 분압에 대한 반응차수는 1.41 이었다.

참고문헌

1. Wen, C. Y.: *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34 (1968)
2. Fung, David P. C. and Kim, S. D.: *Fuel*, **63**, 1197 (1984)
3. Kasaoka, S., Skata, Y. and Tong, C.: *Int. Chem. Eng.*, **25**, 160, (1985)
4. Nalitham, R. V., Tarrer, A. R., Guin, J. A. and Curtis, C. W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **24**, 160 (1985)
5. Yoshimura, Y. and Furimsky, E.: *Appl.catal.*, **23**, 157 (1986)

O₂ 분압이 0.21 atm 일 때 폐촉매 촉의 산화 반응의 활성화 에너지를 고찰하였다. 온도구간 550 °C ~ 750 °C 에서 각 반응 모델에서 구한 반응속도상수 k 와 반응온도의 절대온도 역수(1/T) 와의 관계를 Arrhenius plot 하면 Fig. 4 와 같이 된다. 반응 활성화 에너지는 shrinking core model, volumetric model 과 modified volumetric model 에서 각각 16.44 kJ/mol, 21.02 kJ/mol, 19.81 kJ/mol 이었다. 폐촉매 촉의 산화 반응에서 0.09 atm ~ 0.21 atm 사이의 O₂ 분압 변화에 따른 반응 속도 상수 변화는 modified volumetric model 에 의해 Fig. 5 와 같이 나타났고 log k_m 과 logP_{O₂} 의 직선 기울기로부터 O₂ 분압에 대한 반응차수는 1.41 임을 알 수 있었다. 반면에 Nalitham 등[4] 과 Yoshimura 등[5]은 휘발분과 고정탄소를 모두 포함한 폐촉매의 연소 반응을 산소 농도에 대해 1차 반응으로 가정하였는데, 폐촉매 촉의 연소의 경우에는 기-고체 간의 반