

내부 순환 유동층 반응기에서의 촉매 석탄 가스화 반응 특성 연구

이종민, 김용전, 김상돈

한국과학기술원 화학공학과 및 에너지 환경 연구 센터

Catalytic Coal Gasification in an Internally Circulating Fluidized Bed Reactor with Draft Tube

Jong Min Lee, Yong Jeon Kim and Sang Done Kim

Department of Chemical Engineering and Energy & Environment Research Center

Korea Advanced Institute of Science and Technology

TaeJon 305-701, Korea

서 론

유동층 반응기에서의 석탄, biomass, 폐기물 등의 가스화 반응은 연료/synthesis gas, 화학 원료의 기초물질 등을 만들 수 있는 공정이다[1]. 그러나, 유동층 반응기에서의 상기 가스화 반응은 석탄의 shattering, 비산입자의 유출 등에 따른 비교적 높은 carbon 손실과 반응기체의 기포로의 bypass 를 통한 낮은 전환율, 연소 기체와 가스화 생성가스간의 혼합에 의한 가스질의 저하 등의 근본적인 문제가 있다 [2,3]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 유동층안에 드래프트 관을 삽입함으로써 반응 구역을 애놀러스 (가스화) 구역과 드래프트 (연소) 구역으로 나눔으로써 각각의 구역에 수증기 및 공기/산소를 불어넣어 조업하는 연구가 진행되기 시작했다 [2,3,4,5,6]. 내부 순환 유동층 반응기에서의 가스화 반응 특징은 애놀러스 구역은 0.7-1.5 배의 최소 유동화 속도의 수증기가, 그리고 드래프트 구역에서는 7-10 배의 최소 유동화 속도의 공기/산소가 주입되어 고체 물질 (모래 및 석탄) 의 순환을 가능케 하여 드래프트의 연소열을 애놀러스의 가스화에 이용하는 형태를 띄며, 또한 드래프트의 형태에 따라 반응기체의 타구역으로의 bypass 양이 달라져 가스화 생성가스의 질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [7]. 고체 순환은 애놀러스 구역에서는 하향 흐름의 moving bed 형태를, 그리고 드래프트 구역에서는 상향 흐름의 슬래깅층 형태를 띈다. 이러한 흐름 형태는 미세 입자의 애놀러스 구역에서의 체류시간을 더 길게 해주어 높은 전환율을 얻을 수 있게 해 준다. 또한 드래프트 관 위에 깔대기 형태의 분리대를 설치하여 드래프트 연소 가스와 애놀러스 가스화 생성가스간에 혼합을 방지해 높은 열량의 가스를 얻을 수 있다. 드래프트관의 형태는 애놀러스에서 드래프트로 혹은 드래프트에서 애놀러스로의 gas bypass 에 영향을 미치며, 본 연구에서는 가스화 반응시 공기/산소의 드래프트에서 애놀러스로의 bypass 를 감소시키기 위해 이전의 연구 결과 [8] 를 토대로 오리피스 형태의 드래프트관을 사용하였다.

한편, 촉매를 이용한 석탄 가스화 반응은 석탄 가스화 생성가스의 선택성 및 가스화 반응 속도의 증가 그리고 석탄 전환율의 증가 기대로 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이 금속 등의 석탄 가스화 반응에 촉매 활성을 나타내는 물질에 초점을 맞추어 매우 활발히 연구되고 있다. 내부 순환 유동층에서의 촉매 석탄 가스화 반응은 특히 낮은 조업 유속 (애놀러스 구역) 으로 인해 담지 촉매가 일반 유동층보다 상대적으로 덜 마모되며, 비산유출로 인한 손실도 적다는 점에서 큰 장점이 있다. 또한 연소구역과 가스화구역을 순환하는 과정을 거침으로써 연소구역에서 비활성화된 촉매 (metal oxide) 가 수소 및 수증기의 다량 존재로 인한 환원성 분위기인 가스화구역에서 활성화 (metal) 되어 촉매 역할을 할 수 있는 기대를 갖게 한다. 본 연구에서는 이전의 촉매 활성화 연구 [9] 를 바탕으로 설정된 혼합 촉매인 $[K_2SO_4 + Ni(NO_3)_2]$ 와 이 혼합촉매의 구성 단일 성분인 $Ni(NO_3)_2$, K_2SO_4 그리고 촉매 석탄 가스화에 많이 적용되고 있는 K_2CO_3 등을 사용하여 내부 순환 유동층 가스화기에서 가스화 특성을 고찰하였다.

실 험

본 실험에 사용한 내부 순환 유동층 (0.3m-I.D. x 2.7 m-high) 의 개략도를 Fig.1 에 나타내었다. 반응기는 크게 주탑부, 반응 기체 주입부, 석탄 투입부, 드래프트관, 생성가스 처리부로 나누어져 있다. 주탑부의 상단 프리보드는 직경이 0.45m 로 확장되어 있어 입자의 비산 유출이 감소되도록 제작되었으며, 주탑부 안에는 4개의 오리피스를 갖는 드래프트 관 (0.1m-I.D. x 0.9-m high) 이 설치되어 있다. 또한 드래프트 관 위에는 생성가스 분리대를 설치하여 애놀러스 구역과 드래프트 구역의 가스를 분리하도록 하였다.

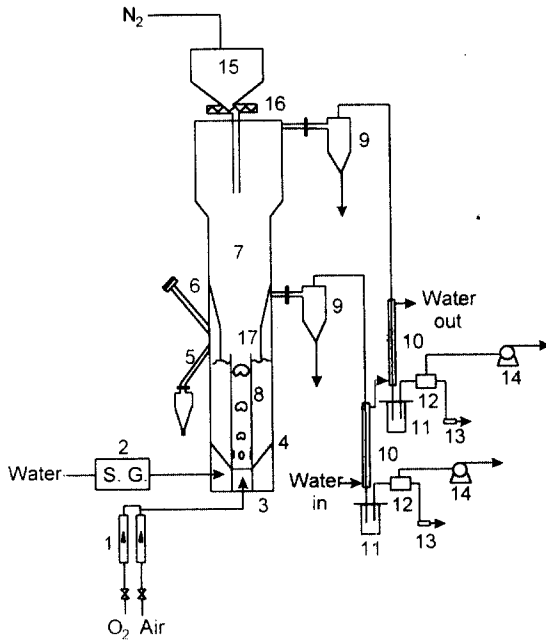


Figure 1. Schematic diagram of the internally circulating fluidized bed reactor.

1. flowmeter, 2. steam generator, 3. air plenum, 4. Distributor
5. overflow drain, 6. view port, 7. main bed, 8. draft tube
9. cyclone, 10. Condenser, 11. Collector, 12. dust filter
13. gas sampling port, 14. I.D. fan, 15. coal hopper,
16. screw feeder, 17. separator

연결된 관을 통해 채취한 후 filtering 을 통해 GC 로 분석하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 크게 비촉매 석탄 가스화 반응과 촉매 석탄 가스화 반응으로 나누어 그 결과를 고찰하였다. 조업 유속은 이전의 연구 [8] 에서 고체 순환 속도 및 bypass 경향 등의 최적 조건으로 설정된 유속, 즉 드래프트 유속은 $10U_{mf}$, 그리고 애놀리스 유속은 $1.4 U_{mf}$ 을 적용하여 가스화 반응을 수행하였다.

비촉매 석탄 가스화시 가스화 구역에서의 생성가스 조성은, CO_2 (13.4-15.4%), CH_4 (6.6-10.3%) 으로 구성되었으며, 온도 증가에 따라 H_2 및 CO 는 증가하는 경향을, 그리고 타 생성가스는 감소하는 경향을 보인다. 이 생성가스의 조성은 기존의 Judd [6] 의 gap height 형태의 드래프트 관을 사용하여 더 높은 온도에서 가스화 반응을 수행한 생성가스의 조성 과 견줄만한 결과이다. 또한 연소 구역인 드래프트 관내에서도 애놀리스에서 bypassing 된 수증기로 인한 가스화 반응 때문에 저열량의 생성가스가 생성되며, 그 경향은 애놀리스 구역의 생성가스 경향과 비슷하다. 온도 변화에 따른 가스화 구역에서의 생성가스의 발열량은 $11-12MJ/m^3$ 의 값으로 기존의 gap height 형태의 드래프트관을 사용했을 경우 [3] 나 일반적인 유동층 [13] 또는 spouted bed [14] 보다 더 높은 발열량을 갖는 것으로 나타나 중열량 가스를 얻는 공정으로는 매우 적합하며 타 공정보다 우수함을 나타냈다. 산소/석탄비에 따라서는 드래프트 구역에서 bypassing 된 산소가 애놀리스 구역에서의 연소 반응으로 인해 생성 가스 질을 떨어뜨리는 것으로 나타났으나, 석탄 전환율은 상대적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 수증기/석탄비의 변화에 대해서는 생성가스의 조성 및 발열량, 전환율 등이 크게 변화하지 않는 것으로 보아 본 조업 온도에서 수증기 양이 석탄 가스화 반응성 향상에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

주탑부에는 각 부위의 온도와 압력을 측정하기 위해 높이에 따라 압력탭 및 열전대를 설치하였다. 공기는 유량계를 통해 정량된 후, 분산판 (bubble cap #7, 4 holes \times 2.5 mm-I.D. in each bubble cap) 을 거쳐 드래프트 관으로 주입되고, 수증기는 최대 용량 16 kg/k 의 수증기 발생 장치로부터 오리피스 유량계를 거쳐 conical 형태의 분산판 (bubble cap #16) 을 통해 애놀리스 구역으로 주입된다. 반응기의 외벽에는 석탄의 착화온도 ($\approx 500^\circ C$) 까지 반응기를 가열하기 위해 총 24 kW 의 칸탈선 전열기를 설치하였다. 반응기로부터 비산되는 입자를 포집하기 위해 프리보드 다음에 싸이클론이 설치되었으며, 싸이클론을 통과한 생성가스는 냉각기 및 공기 예열기를 지나 I.D. Fan 을 통해 밖으로 배출된다. 본 가스화 반응에 사용된 석탄은 호주산 준역청탄 (d_p : 1-5mm) 이며, 충 물질로는 모래 (d_p : $390\mu m$) 를 고정층 높이가 0.8m 가 되도록 하여 사용하였다. 촉매 석탄가스화의 수행을 위해 혼합 촉매 및 단일 촉매 [$Ni(NO_3)_2$, K_2SO_4 , K_2CO_3 , $Ni(NO_3)_2+K_2SO_4$] 10wt.% 를 석탄에 증류수와 함께 evaporator 에서 직접 담지하여 사용하였다. 정상상태로부터 얻어진 가스화 생성가스는 sampling port 에

촉매 석탄가스화는 크게 혼합 촉매 및 단일 촉매 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$, K_2CO_3] 를 사용하여 그 가스화 특성을 고찰하였으며, 단일 촉매의 경우 그 결과를 Table 2 에 나타내었다.

Table2. Gas composition, heating value and cold gas efficiency in the catalytic coal gasification in the annulus (gasification) zone.

Annulus (gasification) zone	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	K_2SO_4	K_2CO_3
Gas composition, vol.% (N_2 balance)	(T : 780 - 900°C)	(T : 780°C)	(T : 780°C)
H ₂	29 - 55.4	26.0	55
CO	13.6 - 17.0	12.9	16
CO ₂	9.9 - 22.3	13.6	12.7
CH ₄	1.5 - 4.4	5.7	2.9
Heating value (MJ/m ³)	6.6 - 8.5	6.7	9.3
Cold gas efficiency (C.E.G)/non- catalytic C.G.E	0.9 - 1.8	1.1	2.02

촉매 석탄가스화시 비촉매 반응에 비해 가스화 구역에서 생성가스중 H₂의 수율이 높은 것으로 나타났으며, 반면에 CH₄의 수율은 더 낮은 것으로 나타났다. 이것은 촉매에 의한 steam reforming 반응과 hydrocarbon 및 타르의 cracking 반응에 기인한 것으로 이해된다. 이러한 이유로 생성가스의 발열량도 비촉매 반응에 비해 낮아지는 것으로 나타났다. 단일 촉매의 활성도는 표에서 보는 바와 같이 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 와 K_2CO_3 가 K_2SO_4 에 비해 높은 활성을 보이며, 이것은 K_2SO_4 가 반응도중 sulfur poisoning 에 의해 활성도가 감소하기 때문이다. 또한 K_2CO_3 와 K_2SO_4 의 가스화 경우에는 반응도중 생성되는 K_2O , K_2O_2 , K_2O_3 등의 potassium oxide 로 인해 melting point 가 낮아지기 때문에 회재의 agglomeration 이 일어나

800°C 이상에서는 조업이 중단되는 현상을 나타내었다. 즉, K 계통의 촉매를 사용하는 경우, 조업온도의 상승시 defluidization 이 일어나 정상 조업을 할 수 없게 된다. 그러나 혼합 촉매인 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 를 사용하는 경우 900°C 까지 안정한 조업을 이룰 수 있었으며, 이의 온도 변화에 따른 생성가스 조성을 Fig. 2 에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도 변화에 따라 생성 가스 조성의 경향은 비촉매 반응과 같은 경향을 보이나, 수소의 생성 수율은 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 단일 촉매로는 활성을 보이지 않았던 K_2SO_4 는 synergy 효과로 인해 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 와 함께 좋은 활성을 보이는 것으로 나타났다 [9].

온도 변화에 따른 가스화 구역에서의 생성가스의 수율, 카본 전환율, cold gas efficiency 그리고 발열량을 단일 촉매 및 혼합 촉매 그리고 비촉매 가스화 반응의

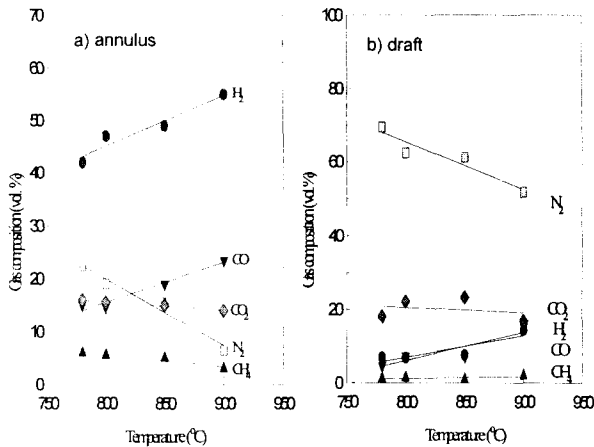


Figure 2. Effect of reaction temperature on the product gas compositions with the mixed catalyst of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ in the annulus zone and in the draft tube.

경우를 Fig. 3 에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 촉매 석탄 가스화시 그 성능이 비촉매 가스화 반응의 경우보다 더 좋은 것을 볼 수 있다. 그러나 생성가스의 발열량은 hydrocarbon 및 CH₄ 등의 분해 반응으로 인해 비촉매 석탄가스화에 비해 낮아지나, 비촉매 석탄 가스화의 온도에 따른 감소 경향과는 달리 수증기-화 반응의 활성화로 인해 온도 증가에 따라 발열량이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과로써 촉매 석탄가스화 경우가 비촉매 석탄 가스화에 비해 가스화 성능이 더 뛰어나며, 특히 혼합촉매인 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였을 때가 단일 촉매를 사용하였을 경우보다 조업의 안정성 및 가스화 반응성에 있어서 모두 우수한 결과를 보이는 것으로 나타났다. 이것은 혼합 촉매 가스화시 각각의 단일 촉매가 서로간의 상호 작용으로 인한 synergy 효과로 sulfur poisoning 으로부터의 높은 저항성을 갖기 때문이다 [9,15].

혼합 촉매 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4]$ 를 이용 하여 일반적인 유동층 (0.1 m-I.D. \times 1.6 m-high) 반응기에서 가스화 반응을 수행하였을 경우와 내부 순환 유동층 반응기에서 가스화 반응을 수행하였을 경우, 각각의 가스화 성능 비교를 Fig. 4 에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이

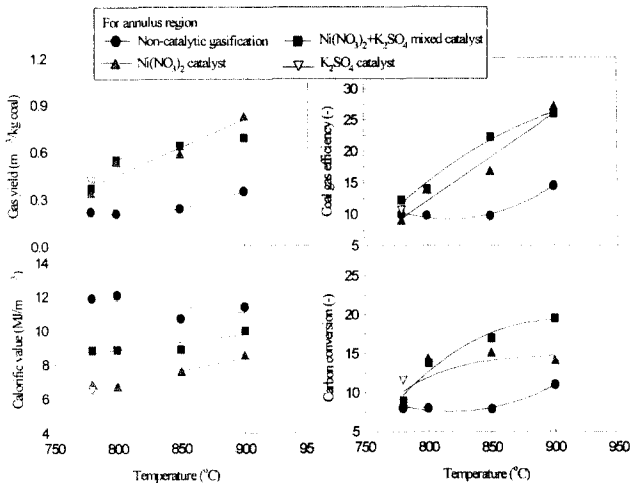


Figure 3. Effect of reaction temperature on gasifier performance in the annulus region.

있는데 비해, 전형적인 유동층 반응기에서는 0.9-1.5 배 정도 증가하는 결과를 보인다. 이것은 두 반응기간에 가스화 구역에서의 분위기 가스가 서로 상이하기 때문이다. 즉, 전형적인 유동층 반응기는 공기 및 가스화 생성가스의 혼합 분위기로 인해 산화 분위기가 형성되므로 생성가스의 재연소 반응이 일어날 뿐만 아니라, 촉매 활성도 면에서도 metal state 의 촉매가 metal oxide 형태로 쉽게 비활성되는 단점이 있기 때문이다.

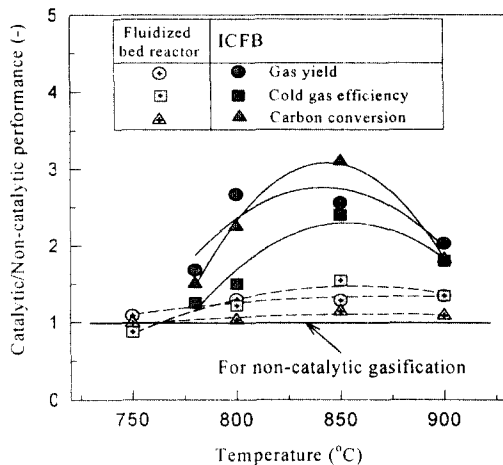


Figure 4. Comparison of coal gasification performance of mixed catalyst, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

그러나 내부 순환 유동층 반응기의 가스화 구역에서는 다량의 수소로 인한 환원성 분위기가 유지되므로 metal oxide 형태의 비활성화된 촉매가 metal state 환원될 수 있는 기회가 부여되므로 상대적으로 가스화 반응의 성능을 높이는 효과를 가져오게 된다. 이러한 metal oxide 형태가 metal state 로 환원되기 위한 최소 $\text{H}_2/\text{수증기}$ 비에 대한 고찰 및 보고도 이루어져 있다 [10]. 이러한 현상은 내부순환 유동층 반응기의 드래프트 (연소구역) 구역과 애플러스 (가스화 구역) 구역에서 비산 유출된 미세 입자의 XRD 분석으로도 확인되어진다. 각 구역에서의 비산 유출된 입자의 XRD 분석치를 보면 드래프트 및 애플러스 구역에서 모두다 KOH, NiO 의 가스화 활성을 증가시키는 중간 생성물이 확인이 되며, 특히 환원성 분위기의 애플러스 구역에서는 NiO 의 환원 상태인 Ni 의 peak 가 보이고 있어 이를 통한 가스화 반응의 활성 증대가 이루어 졌음을 알 수 있다. 이는 애플러스 구역의 분위기 가스가 비교적 수소가 많은 환원성 분위기로 인해 쉽게 환원되었다고 생각되어진다. 또한 비활성 상태인 NiO 도 KOH 와의 서로간의 상호작용으로 인해 높은 활성 상태를 나타내는 것으로 보고되고 있다 [15]. 그러나 연소 구역에서의 활성도 증가 상태는 크게 보이지 않는 것으로 보아 연소 반응의 활성 증가에는 영향이 없는 것으로 나타났다.

비촉매 가스화 반응과 비교하였을 경우, 일반적인 유동층이나 내부순환 유동층이나 모두 850°C 에서 최대 가스화 성능을 나타내는 것으로 나타났다. 이것은 촉매반응의 온도 증가에 따른 활성 감소보다는 비촉매 반응의 900°C 에서의 활성 증가로 인해 나타나는 결과로써 이해된다. 또한 혼합 촉매 석탄 가스화 반응시 전형적인 유동층 보다 내부 순환 유동층 반응기를 사용하였을 경우가 그 성능이 월등히 우수함을 보이고 있다. 내부 순환 유동층 가스화기의 경우 생성가스의 수율, 전환율 그리고 cold gas efficiency 가 비촉매 반응에 비해 1.5-3 배 정도 더 큼을 알 수

있는데 비해, 전형적인 유동층 반응기에서는 0.9-1.5 배 정도 증가하는 결과를 보인다. 이것은 두 반응기간에 가스화 구역에서의 분위기 가스가 서로 상이하기 때문이다. 즉, 전형적인 유동층 반응기는 공기 및 가스화 생성가스의 혼합 분위기로 인해 산화 분위기가 형성되므로 생성가스의 재연소 반응이 일어날 뿐만 아니라, 촉매 활성도 면에서도 metal state 의 촉매가 metal oxide 형태로 쉽게 비활성되는 단점이 있기 때문이다. 그러나 내부 순환 유동층 반응기의 가스화 구역에서는 다량의 수소로 인한 환원성 분위기가 유지되므로 metal oxide 형태의 비활성화된 촉매가 metal state 환원될 수 있는 기회가 부여되므로 상대적으로 가스화 반응의 성능을 높이는 효과를 가져오게 된다. 이러한 metal oxide 형태가 metal state 로 환원되기 위한 최소 $\text{H}_2/\text{수증기}$ 비에 대한 고찰 및 보고도 이루어져 있다 [10].

이러한 현상은 내부순환 유동층 반응기의 드래프트 (연소구역) 구역과 애플러스 (가스화 구역) 구역에서 비산 유출된 미세 입자의 XRD 분석으로도 확인되어진다. 각 구역에서의 비산 유출된 입자의 XRD 분석치를 보면 드래프트 및 애플러스 구역에서 모두다 KOH, NiO 의

결 론

1. 내부 순환 유동층 반응기에서의 비축매 석탄가스화 반응 수행시 가스화 구역에서의 생성가스의 조성은 32-46%의 H_2 , 19-26%의 CO , 13-20%의 CO_2 그리고 5-10%의 CH_4 로 이루어져 있으며, 발열량은 9.9-12.1 MJ/m^3 로 다른 형태의 가스화 반응기에 비해 월등히 높은 열량 가스를 얻을 수 있었다.
2. 축매 석탄 가스화 반응 수행시 가스화 구역인 애놀러스에서의 생성가스 조성은 수소가 56%로 비축매 반응에 비해 높은 수소 생성을 이루는 것으로 나타났다. 또한 축매 활성화 및 가스화기 성능면에서 내부 순환 유동층 가스화기가 전형적인 유동층 반응기보다 월등히 우수한 성능을 보이는 것으로 나타났다.
3. 혼합 축매인 $[Ni(NO_3)_2+K_2SO_4]$ 가 구성 단일 축매 및 K_2CO_3 에 비해 가스화 반응성 향상 및 조업의 안정성 등에 더 좋은 효과를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Gutierrez, L. A. and Watkinson, A. P., Fluidized-bed gasification of some western Canadian coal, *Fuel*, 61, 133-138 (1982).
2. Judd, M. R., Air-steam fluidized gasifier for syngas production from fine/low grade coal, *Int. Coal and Gas Conference*, 1-12 (1987).
3. Jeon, S. K., Lee, W. J. and Kim, S. D., Coal gasification in an Internally circulating fluidized bed with draft tube, *FLUIDIZATION VIII*, J.F. Large and C. Laguerie Eds., Engineering Foundation, New York, 445-452 (1995).
4. Berggren, J. C., Bjerle, I., Eklund, H., Karlsson, H. and Svensson, O., Application of chemical and physical operation in a circulating fluidized bed system, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 446-455 (1980).
5. Riley, R. K. and Judd, M. R., The measurement of char-steam gasification kinetics for the design of a fluidized bed coal gasifier which contains a draft tube, *Chem. Eng. Comm.*, 62, 151-160 (1987).
6. Judd, M. R. and Rudolph, V., Gasification of coal in a fluidized bed with a draft tube, *Int. Fluidization V*, 505-512 (1986).
7. Kim, Y. T. and Song, B. H. and Kim, S. D., Entrainment of solids in an internally circulating fluidized bed with draft tube, *Chem. Eng. J.*, in press (1997).
8. Ahn, H. S., Solid circulation rate and gas bypassing characteristics in an internally circulating fluidized bed with draft tube, M. S. Thesis, KAIST, Taejon, Korea (1995).
9. Lee, W. J. and Kim, S. D., Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification, *Fuel*, 74, 1387-1393 (1995).
10. Douglas, W. M., Effect of metallic impurities on the gasification of graphite in water vapor and hydrogen, *Carbon*, 12, 453-464 (1974).
11. Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D., Catalytic coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor, *Proc. of 5th Asian Conf. on Fluidized-Bed & Three Phase Reactors*, 158-163 (1996).
12. Kim, Y. J., Lee, J. M. and Kim, S. D., Gasification characteristics in an internally circulating fluidized bed with draft tube, *Fuel*, in press (1997).
13. Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, Y. J. and Kim, S. D., Coal gasification characteristics in a fluidized bed reactor, *HWAHAK KONGHAK*, 35, 121-128 (1997).
14. Foong, S. K., Cheng, G. and Watkinson, A. P., Spouted bed gasification of western Canadian coals, *Can., J. Chem. Eng.*, 59, 625-633 (1981).
15. Carrazza, J., Tysoc, W. T., Heinemann, H. and Somorjai, G. A., Gasification of graphite with steam below 900K catalyzed by a mixture of potassium hydroxide and transition metal oxide, *Journal of Catalysis*, 96, 234-241 (1985).