

촉매를 이용한 석탄 화의 가스화반응 특성

장용원, 송병호  
 군산대학교 화학공학과

Kinetics of Catalytic Steam Gasification of a Bituminous Char

Yong-Won Chang, Byung-Ho Song

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University

1. 서 론

석탄은 세계적으로 매장량이 풍부할 뿐만 아니라 지역적으로 편재되어 있지 않으므로 석유의 최우선적인 대체에너지원이다. 석탄을 고온에서 수증기, 수소, 이산화탄소와 같은 산화성기체와 반응시키면 메탄이나 합성가스 등 가연성 기체연료를 얻을 수 있다. 얻어진 가스는 동력을 얻기 위한 저열량 가스로 직접 사용하던지, 혹은 분리, 정제하여 화학물질 합성의 원료로 사용한다. 화의 수증기 가스화반응에서 수소생성물의 수율을 증가시키는 데에 알칼리염과 금속염의 혼합촉매가 큰 효과가 있는 것으로 보고된 바 있다[1]. 따라서 본 연구에서는 장차 수소제조용 Bench scale 가스화기에 사용될 호주산 역청탄의 경우에 혼합촉매가 나타낼 수 있는 효과를 알아보기 위하여 열천칭반응기(thermobalance)에서 화-수증기 가스화반응을 수행하였으며, 촉매/비촉매 화-수증기 반응의 kinetics를 조사하였다.

2. 실 험

Table 1에 분석치를 나타낸 호주산 역청탄(0.3~0.71mm)을 질소 분위기하의 열분해로써 10℃/min의 승온 속도로 800℃까지 가열한 다음 30분간 그 온도를 유지시킨 후 실온까지 서서히 냉각하여 화를 제조하였다. 열분해로는 가스의 균일한 분산을 위해 friz가 장착된 내경 20 mm Quartz tube로 제작하였으며 실린더형 히타로 가열하였다.

Table 1. Analysis of the bituminous coal

Proximate analysis	wt%	Ultimate analysis	wt%
Volatile	27.38	C	72.30
Fixed carbon	57.19	H	4.30
Moisture	7.05	N	0.36
Ash	8.38	S	0.21
		O	11.70
Ash analysis, wt%			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 65.50	Na <sub>2</sub> O : 27.94	MnO : 1.40	
CaO : 2.24	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.50	K <sub>2</sub> O : 0.43	
MgO : 0.30	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 0.19	TiO <sub>2</sub> : 0.35	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.02			

Potassium carbonate(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)는 화의 가스화 반응에 매우 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으므로 이를 reference 촉매로 사용하였다. 알칼리 염으로 공업용 가격이 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>보다 저렴한 Pottassium sulphate (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)와 금속촉매로서 Pottassium 보다 높은 활성을 보이지만 빨리 비활성되는 문제점을 가지고 있는 nickel을 혼합한 혼합촉매로 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 를 사용하였다. 촉매의 담지는 화 10 g을 촉매 수용액 500 ml 에 혼합한 후 회전식 증발기를 이용하여 담지하였다. 담지된 시료는 100 ℃ 건조기에서 24시간 건조시켰다. 촉매 담지량은 질량비로 화 시료의 6 wt%가 되도록 하였으며, 혼합촉매

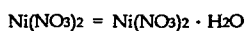
의 경우에는 같은 몰비로 하여 전체 첨가량이 6 wt%가 되도록 하였다.

열전칭 반응기는 크게 반응기, 전자저울, 수증기 발생기로 구성되어 있다. 반응기는 내경 0.053 m, 높이 1.0 m, 316 스테인레스 스틸 파이프(2")로 제작되었으며, 반응기 가열을 위하여 3 kW kanthal 열선을 반응기 외벽에 설치하였다. 시료 basket 아래 5 mm 위에는 K-type 열전대를 설치하여 반응기 내부의 온도를 비례조절하였다. 시료의 질량변화는 전자저울(Mettler Toledo)로부터 신호를 컴퓨터로 받아 기록하였다. 시료가 장착된 전자저울의 상하이동을 위하여 열전칭 상부에 DC 모터로 작동되는 원치 시스템을 설치하였다. 100 mesh 316 sus sieve로 제작된 시료 basket은 저울 하부의 고리에 연결하였으며, 열전칭 반응기의 중앙부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장탁, 탈착할 수 있도록 하였다. 수증기 주입을 위한 수증기 발생기는 길이 1 m의 1/8" 동튜브 외부에 가늘고 유연한 열선을 감아서 제작하였으며 튜브 외벽의 온도를 140~150 °C 로 유지하였다. 수증기 발생기로 유입되는 증류수의 유량은 미량펌프로 일정하게 조절하였다.

반응기 내부를 질소가스로 purge 하면서 반응기를 원하는 온도로 가열한다. 0.6 g의 촉를 시료 basket에 장착한 후 반응기 중앙부까지 하강시킨다. 시료내에 잔류하는 수분 및 휘발분의 방출로 인해 초기 무게 감량이 일어나므로 15분 정도 기다린 후 일정량의 질소 및 수증기로 이루어진 반응가스를 유입시킨다. 반응으로 인한 시료의 무게감량은 6초 단위로 컴퓨터에 받아 저장하였다. 일정시간의 가스화 반응후, 수증기와 질소를 차단하고 공기를 유입시켜 시료에 남은 탄소분을 완전히 연소시켜 회분의 무게를 측정한다. 본 실험에 사용한 실험변수 및 범위를 Table 2에 나타냈다.

Table 2. Experimental variables and ranges in char-steam gasification

Exp. parameters	conditions
Pyrolysis temp., °C	600, 700, 800, 900
Reaction temp., °C	650~ 850
Steam pressure, kPa	25 - 100
Catalyst loading, wt%	6
Catalyst	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>



### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 가스화 반응 kinetics

가스화 반응에서 탄소 전환율은 다음과 같이 정의 된다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (1)$$

여기서,  $W_0$ 는 초기시료의 무게,  $W_{ash}$ 는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게이며,  $W$ 는 시료의 무게를 나타낸다. 실험 데이터 분석을 위해 비균일 기-고체 반응에 대해 Levenspiel[2]과 Ishida and Wen[3]이 제시한 volumetric reaction model 과 shrinking core model을 사용하였다. 반응 시간과 전환율의 관계를 화학반응이 율속단계일 때 shrinking core model을 적용하면 식(2)으로, volumetric reaction model을 사용하면 식(3)으로 나타낼

수 있다.

$$\Psi t = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2)$$

$$\Omega t = -\ln(1 - X) \quad (3)$$

최의 가스화 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하기 위해, 다음과 같은 burn-off식을 사용하였다[4].

$$X = 1 - \exp(-at^\beta) \quad (4)$$

여기서  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 최소자승법을 이용하여 전환율 데이터로부터 구한다. 잔류시료 내에 남아 있는 고정탄소에 대한 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하며 다음과 같이 유도된다.

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = \alpha^{1/\beta} [-\ln(1-X)]^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (5)$$

평균 반응속도는 다음과 같이 정의된다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (6)$$

### 3-2. 비촉매 좌수증기 가스화반응

석탄의 내부와 외부필름에서 기체의 확산속도가 빠른 경우 반응속도는 최의 고유화학반응이 지배한다. 시간에 전환율 데이터에 shrinking core model 식(2)을 적용하면 율속단계를 알아볼수 있다. Fig. 1은 shrinking core model로 계산된 전형적인 시간에 따른 전환율 곡선을 나타낸 것이다.  $\log t$  vs  $\log[1-(1-X)^{1/3}]$ 의 기울기 값들이 거의 1에 가까우므로 본 시스템에서 좌수증기 반응은 화학반응이 율속단계임을 알 수 있다.

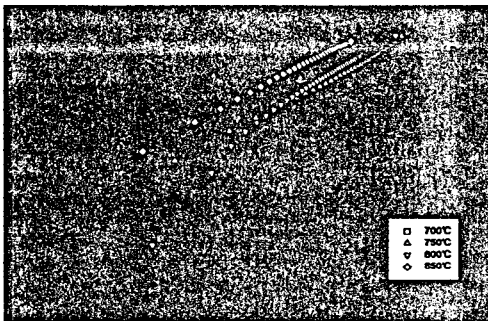


Fig. 1. Logarithmic plot of time-conversion behavior according to the shrinking core model(Australian bituminous char): no catalysts;  $P_{H_2O}=50kPa$

호주산 최의 비촉매 반응에서 전환율 데이터를 shrinking core model, volumetric model, modified volumetric model을 사용하여 비교해 본 결과 큰 차이는 없으나 modified volumetric model이 가장 나은 것으로 나타났다. 따라서 이 모델을 적용하여 반응차이들을 도출하였으며 modified volumetric model의 예측값을 Fig. 2에 보였다.

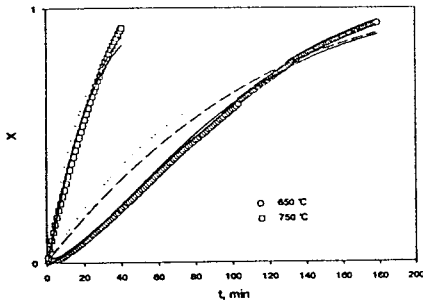


Fig. 2. Comparison of data with the model predictions in non-catalytic steam gasification of Australian bituminous char :(- -) volumetric model; (- · -), shrinking core model; (—), modified volumetric model.

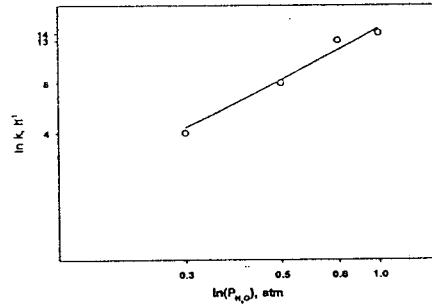


Fig. 3. The effect of steam pressure on the reactivity for steam gasification of the bituminous char at 850 °C.

석탄 좌-수증기 가스화반응에서 수증기 분압의 영향은 비촉매 반응에서 많은 연구가 이루어졌다. reactivity에 대한 수증기 분압의 영향을 조사하여 Fig. 3에 나타냈다. reactivity는 수증기 분압에 따라 선형적으로 증가한다. Log plot에서 볼 수 있듯이 수증기 분압의 1차에 비례하고 있는, 분압이 1atm 이상으로 증가하면 차수는 0차에 접근한다고 보고된 바 있다[5].

### 3-3. 촉매 좌-수증기 가스화반응

Fig. 4에는 촉매들을 사용하여 수행된 가스화반응에서 얻은 시간대 전환율 곡선을 나타냈다. 촉매를 비교, 구별하는데 있어 이러한 전환율 곡선보다는 전환율에 따른 reactivity(specific reaction rate) 곡선이 훨씬 유리하므로 Fig. 5에 전환율대 reactivity의 곡선으로 나타내었다. Specific rate는 반응이 진행됨에 따라 감소하기도 하지만 증가할 수도 있다. 보통 고온의 반응에서는 확산저항이 증가하지만, 한편으로는 고온에 의해 기공확장이 일어나서 큰 영향이 없을 수도 있다. 따라서 겉보기 반응속도는 반응이 진행됨에 따라 증가할 수 있다.

Fig. 6에는 촉매를 사용한 경우 Arrhenius plot을 나타냈다. 그림내의 데이터에 가상의 직선을 그으면 그 기울기로부터 좌-수증기 가스화반응이 나타내는 활성화에너지를 구할 수 있다. 문헌상에 발표된 좌-수증기 가스화반응의 활성화에너지 값은 대개 60~310 kJ/mol로 비교적 넓은 범위로 분포되고 있다[6]. 이것은 좌의 시료양, 물리적 구조, 함유회분의 조성들이 많이 다를 수 있기 때문이다. 본 연구에서 얻은 비촉매반응의 활성화에너지는 99 kJ/mol로 나타났다. 역시 촉매를 사용한 경우에는 활성화에너지가 감소하는데, 활성이 클수록 그 감소폭이 크다는 것을 알 수 있다.

Table. 3은 촉매 좌-수증기 가스화반응에 대한 kinetics parameter를 나타낸 것이다. 촉매반응과 비촉매 반응의 평균 반응성의 비( $k_{obs}/k_{non}$ )를 촉매 활성에 대한 척도로 사용하였다. 평균 반응속도(avg. reactivity)k는 식(6)으로 계산하였다.

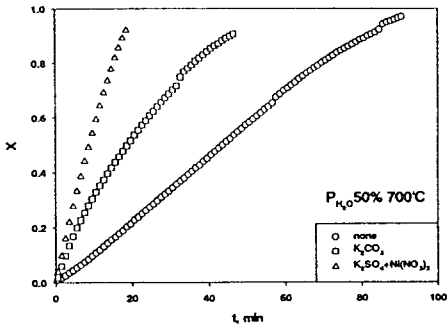


Fig. 4. Conversion vs time plots for the steam gasification of Australian bituminous char

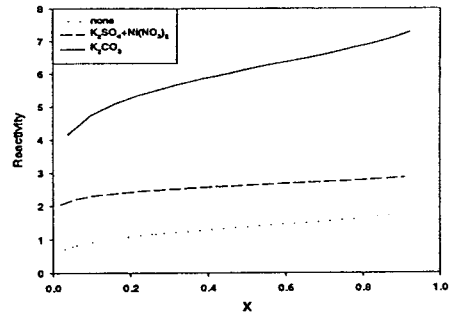


Fig. 5. Reactivity profile for the steam gasification of Australian bituminous char with pure and mixed catalysts:  $T=700^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}}=50\%$

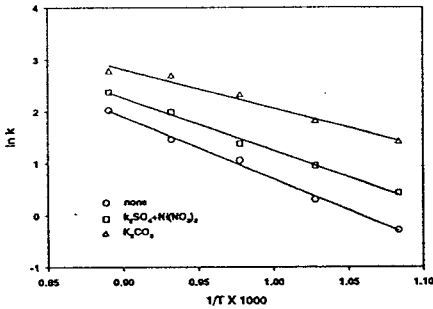


Fig. 6. The Arrhenius plot for steam gasification of Australian bituminous char with various catalysts:  $P_{\text{H}_2\text{O}}=50\text{kPa}$

Table 3. Kinetic parameter for catalytic steam-char gasification

catalysts	$k_{\text{obs}}/k_{\text{none}}$					Ea (kJ/mol)	A(h/1)
	650	700	750	800	850		
None	1	1	1	1	1	99.34	3.13E+05
$\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2.05	1.96	1.38	1.70	1.42		
$\text{K}_2\text{CO}_3$	5.40	4.48	3.51	3.39	2.10		

Toda[7]는 건조회분 제거 기준(dry ash-free basis)으로 탄소 함량 83% 이하인 석탄의 경우 열처리 온도(Heat treatment temperature)  $700^{\circ}\text{C}$ 에서 최대의 미세기공체적이 얻어지며, 열처리 온도  $600\sim 800^{\circ}\text{C}$  범위 내에서는 입자 내 기공구조 변화가 없다고 보고하였다. Fig. 7은 취제조 온도 대 반응속도(k)에 대한 데이터 값을 보여주고 있다. 본 실험에서  $600\sim 800^{\circ}\text{C}$  범위에서의 반응속도는 거의 일정하게 보였으며  $\text{HTT}=900^{\circ}\text{C}$ 에서 촉매를 담지한 최들의 반응속

도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 촉의 제조온도가 높아지면 미세기공의 형성이 증가하여 촉매의 담지가 좋아지고 반응가스가 접촉할수 있는 면적이 증가하기 때문으로 사료된다.

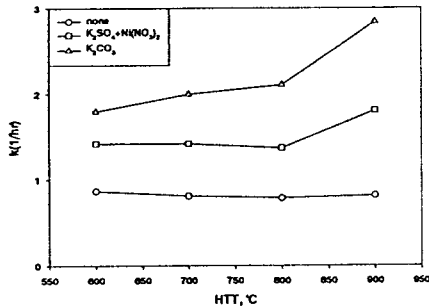


Fig. 7. Effect of HTT on the activity of the catalysts

#### 4. 결론

호주산 역청탄의 가스화 반응 kinetics를 알아보기 위하여 상압의 열천칭반응기에서 촉수증기의 반응성을 조사하였다. 촉수증기 반응은 화학반응이 율속단계임을 알 수 있었고, modified volumetric model로 시간-전화를 곡선을 잘 표현할 수 있었다. 촉수증기 반응에 대한 활성화에너지는 99 kJ/mol로 얻어졌으며, 촉매를 사용하면 활성화에너지가 감소하되 활성이 클수록 그 감소폭이 크게 나타났다. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 혼합촉매는 비교적 좋은 활성을 나타내지만 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 촉매활성에는 미치지 못하였다. 열분해 온도 600~800°C에서 제조된 촉는 반응속도가 거의 일정하였으나 900°C에서 제조된 촉의 경우에는 촉매의 활성이 약간 증가하였다.

#### 참고문헌

1. Lee, W. J., "Coal Gasification Characteristics in a Thermobalance and Fluidized Bed Reactors", Ph. D. Thesis, KAIST, Taejon (1995).
2. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", Wiley, New York (1972).
3. Wen, C. Y., "Non-catalytic Heterogeneous solid Fluid Reaction Models", Ind. Eng. Chem, 60 34 (1968).
4. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., Int. Chem. Eng., 25(1), 160 (1985).
5. Chin, G., Kimura, S., Tone, S and Otake, T., Int. Chem. Eng., 23, 105 (1983).
6. Kayembe, N. and pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam", Fuel, 55, 211 (1976).
7. Toda, Y., "A Study by Density Measurement of Changes in Pore Structures of Coals with Heat Treatment: Part2. Micropore Structure", Fuel, 52, 99 (1973).