

CO₂에 의한 Char의 가스화반응시 세공구조 변화

이선희·장운호·조병린·김광호*

인하대학교 공과대학 화학공학과

*인하공업전문대학 공업화학과

(1987년 1월 27일 접수, 1987년 9월 12일 채택)

Change in Pore Structure of Char by CO₂ Gasification

Sun Hee Lee, Yoon Ho Chang, Byung Rin Cho and Kwang Ho Kim*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University, Incheon 160, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Inha Jr. College, Incheon 160, Korea

(Received 27 January 1987; accepted 12 September 1987)

요 약

CO₂ 가스화반응에 의해 얻은 호도각 char의 겉보기밀도, 세공반경분포, 세공용적 및 비표면적 등을 측정하여, 가스화반응시 반응온도와 전환율에 따른 char의 세공구조 변화를 조사하였으며, 이론모델(pore volume model, random pore model)과 비교하였다. CO₂ 가스화반응에 의해 생성된 호도각 char는 10Å (micro pore)과 10⁴Å (macro pore) 부근의 세공이 잘 발달된 이원적 구조를 가지고 있었다. 반응온도가 낮을수록 char의 비표면적과 micro pore 용적은 증가하였으나 macro pore 용적은 변하지 않았으며, random pore model이 가스화반응에 의해 얻은 char의 세공구조값과 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

Abstract—A char was made from walnut shell which was gasified in CO₂ atmosphere and its physical properties such as pore size distribution, density, pore volume and surface area were measured. The effects of reaction temperature and conversion(X_c) on the pore structure change of char were examined and compared with the theoretical values from the mathematical models (pore volume model and random pore model). The char which has bimodal pore distribution near by 10Å (micro pore) and 10⁴Å (macro pore) was obtained by CO₂ gasification reaction. At lower reaction temperatures the surface area (m²/g-s.m.) and the micro pore volume (cm³/g-s.m.) were increased but the macro pore volume was not affected by the reaction temperatures. It was found that the random pore model was agreed with the pore structure data which were obtained from gasification of the char.

1. 서 론

가스화반응시 char의 세공구조는 반응계를 지배하는 중요한 인자로서 세공반경분포에 따라 가스반응물의 확산속도가 크게 변하게 된다. 가스화반응은 표면반응이

므로 char의 비표면적 및 세공용적과 밀접한 관계를 갖는다. 그러므로 반응조건에 따른 char의 세공반경, 세공용적 및 비표면적의 변화에 대한 정량적인 연구가 많이 수행되어야 할 필요가 있다.

Kitagawa[1]는 갈탄, 목탄 및 plastic 등의 탄화물

을 수증기로 가스화반응시켜 전환율에 따른 비표면적의 변화를 실험한 결과 전환율이 약 0.5일 때 비표면적값이 최대가 된다고 하였다. Jüntgen[2]은 나무, 토탄, 갈탄 등의 char를 가스화반응시켜 세공구조 변화를 측정하여, 겔보기밀도와 세공용적 및 전환율의 관계에 대한 이론모델을 세웠다. 그러나 기-고반응시 고체입자의 표면에서 가스화반응에 의한 입자반경의 축소현상 때문에 실험값과 계산값 사이에 현저한 차이를 나타내었다. Hashimoto 등[3]은 기-고반응시 탄화물 내부의 세공구조 변화를 조사하기 위해 석탄 및 야자각 char를 수증기와 CO₂ 분위기에서 반응시켜 물리적 특성치의 변화를 측정하였으며, 가스화반응시 전환율과 세공용적의 관계를 이론적으로 산출하기 위한 이론모델을 제시하였다.

원료를 탄화시키는 방법에 따라 char의 초기 세공구조가 변하므로 Yanai 등[4]과 Watanabe 등[5]은 실험을 통해 탄화과정을 자세히 조사한 바 있으며, Dutta 등[6], Srinivas 등[7] 및 Haynes 등[8-10]은 char와 수증기 및 CO₂와의 가스화반응을 해석하기 위한 여러 이론모델을 제시하여 실험을 통해 비교하였다. Bhatia 등[11]은 고체반응물의 전환율과 세공용적 및 비표면적의 관계를 나타내는 random pore model을 세웠다. 기-고반응시 기체반응물의 확산속도와 반응표면에서의 가스화반응 속도는 온도에 민감하므로 주변 가스분위기의 온도와 전환율은 char의 세공구조 변화에 크게 영향을 미친다고 할 수 있다. 지금까지 CO₂ 가스화반응에 의한 목질계 char의 세공구조 변화에 대한 연구는 거의 이루어지지 못했다. 따라서 본 연구에서는 목질계 char(호도각)를 CO₂ 분위기에서 가스화반응시켜 반응온도와 전환율에 따른 char의 micro 및 macro pore 용적 변화와 세공반경분포 및 비표면적의 변화를 조사하였고, pore volume model과 random pore model 등의 이론식을 CO₂-목질계 char에도 동일하게 적용할 수 있는가에 대한 타당성을 검토하였다.

2. 이론 수식

2-1. Pore Volume Model

Char의 세공용적을 이론적으로 산출하기 위해 초기 char내의 세공분포는 균일하다고 가정하여, Hashimoto[3]의 세공용적 model을 토대로 부피 수지식을 세웠다.

$$X_c = 1 - W / W_0 \quad (1)$$

입자표면에서 가스화반응에 의해 소비되는 char의 외부전환율(X_{out} , external conversion)은

$$X_{out} = 1 - \frac{1 - X_c}{\rho / \rho_0} \quad (2)$$

입자내부의 세공표면에서 가스화반응에 의해 소비되는 char의 내부전환율(X_{in} , internal conversion)은

$$X_{in} = X_c - X_{out} = (1 - X_c) (\rho_0 / \rho - 1) \quad (3)$$

char의 세공용적($V_{cm^3/g-s.m.}$)은 초기 세공용적과 가스화반응에 의해 생성된 세공용적의 합이므로

$$V = \frac{X_{in}}{\rho_c} + V_0 \frac{(1 - X_c)}{\rho / \rho_0} \quad (4)$$

이다.

2-2. Random Pore Model

Bhatia 등[11]은 초기세공은 cylinder형으로 이루어져 있다고 가정하여 다음식으로 부터 세공용적($V^* \text{ cm}^3 / \text{ cm}^3\text{-s.c.}$)과 비표면적($S^* \text{ m}^2 / \text{ cm}^3\text{-s.c.}$)을 구하였다.

$$V^* = 1 - (1 - V_0^*) \exp \left\{ - \frac{K_s C^n \cdot X_c / K_c}{1 - V_0^*} (S_0^* + \pi L_0 K_s C^n \cdot X_c / K_c) \right\} \quad (5)$$

$$S^* = S_0^* \left(\frac{1 - V^*}{1 - V_0^*} \right) \left[1 - \frac{4 \pi L_0 (1 - V_0^*)}{S_0^{*2}} \ln \left(\frac{1 - V^*}{1 - V_0^*} \right) \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$1 - X = \left(\frac{1 - V^*}{1 - V_0^*} \right) \left(1 - \frac{K_s C^n t}{R_0} \right)^3 \quad (7)$$

계산방법은 실험을 통해 구한 S_0^* , V_0^* 값과 추정한 $K_s C^n$ 값을 사용하여 식 (5), (6)으로 부터 V^* , S^* 값을 구하였다. $K_s C^n$ 의 추정방법은 식 (5)로 부터 구한 V^* 값을 식 (7)에 대입하여 t , X_c 의 실험값과 일치하도록 Iteration하여 계산하였다. 계산에 사용된 물성치 및 추정값은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties used for the calculation of the models.

	780°C	1.60×10^{-10}
$K_s C^n$ (cm/min)	820°C	3.75×10^{-10}
	850°C	6.66×10^{-10}
	880°C	1.20×10^{-9}
L_0 (cm/cm ³)	1.22×10^{13}	
K_c (min ⁻¹)	$2.55 \times 10^8 e^{-E/RT}$	
E (kcal/mole)	54.6	
ρ_c (g/cm ³)	1.78	

3. 실험

3-1. 가스화반응

9-14 mesh의 호도각 파쇄물을 N₂분위기의 900°C 관상전기로 내에서 2시간 동안 탄화시켜 수분과 휘발분을 제거하여 얻은 탄화물을 14-24 mesh로 분취하여 CO₂ 가스화반응용 시료로 사용하였다. Char의 조성은 1.5 wt. %가 회분이며 나머지 98.5 wt. %는 고정탄소였다. Fig. 1과 같이 2.5 cm ID×30 cm H의 가스화반응용 석영관을 설치하고 관 하부에 가스가 균일하게 흐르도록 석영입자를 충전하였다. Temperature programmer를 사용하여 반응기 내부의 온도 및 승온속도 (50°C/min)를 조절하였으며 electromicro balance로 시료의 연속적인 감량을 측정하였다. 시료를 balance가 부착된 석영관 반응기에 넣고 N₂분위기 하에서 반응온도까지 가열한 후, CO₂를 유입하여 가스화반응시켜 원하는 전환율이 되었을 때 반응을 중지시키고 N₂분위기에서 상온까지 냉각시킨후 시료 char를 얻었다.

3-2. 세공용적

120Å 이하의 micro pore volume 분포는 흡착실험장치(Cahn System 113)를 사용하여 N₂의 흡착등온선으로 부터 Kelvin식에 기초를 둔 Dollimore와 Heal법[12]으로 계산하였다. 120Å ~ 10⁶Å까지의

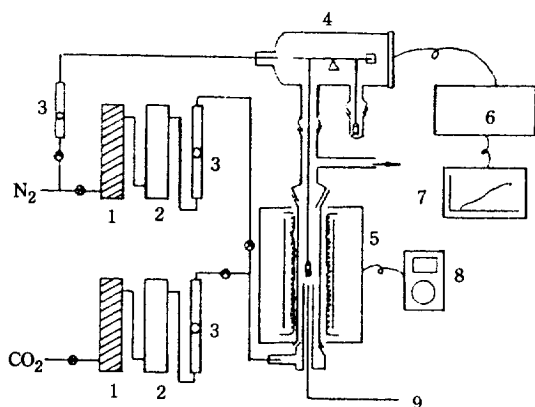


Fig. 1. Schematic diagram of gasification system.

1. Deoxygen Column
2. Silica Gel
3. Flowmeter
4. Electrobalance
5. Furnace
6. Amplifier
7. Recorder
8. Temperature Programmer
9. Thermocouple

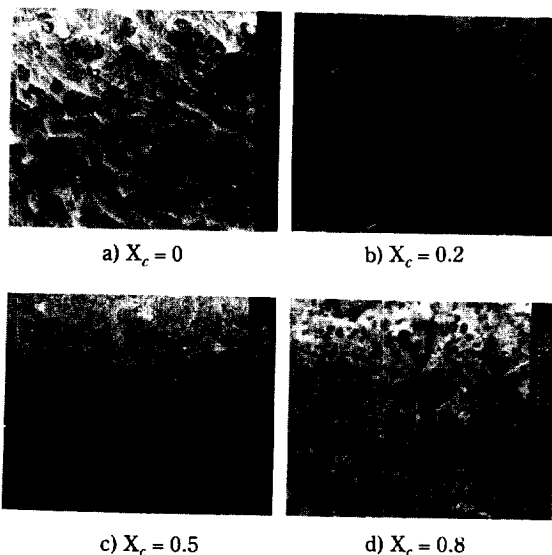


Fig. 2. The surfaces of walnut chars through scanning electron microscope, $\times 1000$, at gasification temperature, $T = 850^\circ\text{C}$.

macro pore volume 분포와 시료의 겉보기밀도는 mercury porosimeter(Aminco-Winslow, 15,000 psi)를 사용하여 측정하였으며, 그 방법은 Sample cell의 압력을 연속적으로 증가시킬 때 침투된 수은의 부피로 부터 macro pore volume을 측정하고, 각 압력에 대응하는 세공반경(r)은 Young-Laplace식[13]으로 계산하였다. 이때 사용한 시료의 부피와 치환된 수은의 부피를 측정하고 시료의 질량을 그 부피로 나누어 겉보기밀도를 구하였으며, char의 진밀도(ρ_c)는 시료의 부피에서 세공용적(V)을 배제한 부피와 시료의 질량으로 부터 결정하였다.

3-3. 비표면적(S_{BET})

BET법[14]을 사용하는 비표면적 측정장치(Quanta Chrome, MS-8)를 사용하여, 수분을 제거한 시료에 N₂-Helium 혼합가스를 유입시켜 흡착된 N₂의 양으로 부터 비표면적을 구하였다. 또한 scanning electron microscope(Hitachi, H-650)를 사용하여 char의 표면세공구조를 $\times 1,000$ 의 배율로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 가스화반응

Fig. 3은 반응시간(t)과 char의 전환율(X_c)관계를

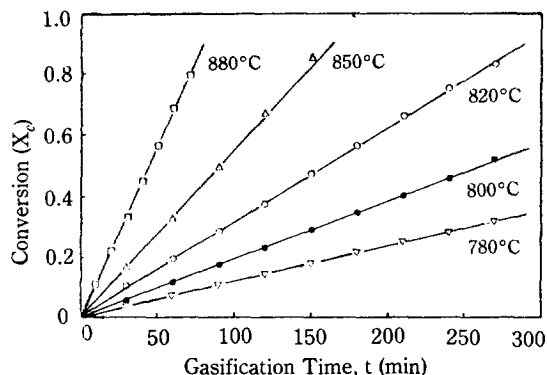


Fig. 3. Conversion(X_c) vs. gasification time(t).

나타낸 그림이다. 일반적으로 석탄계 탄화물(coal char)을 가스화반응시킬 경우 t 와 X_c 는 비선형적인 관계를 갖는다고 알려져 있으나[1], 목질계 char인 경우 그림에서 보는 바와 같이 선형적임을 알 수 있다. 이 결과로 부터 구한 반응속도상수(K_c)를 Arrhenius plot하면 Fig. 4와 같고, 그 기울기로 부터 구한 활성화 에너지 값은 54.6 kcal/mole로 다른 문헌값(48~86 kcal) 범위[6]내에 있음을 알 수 있다.

4-2. 겔보기밀도와 내부전환율 및 외부전환율

전환율(X_c)에 따른 char의 겔보기밀도(ρ/ρ_0)변화를 나타낸 Fig. 5를 보면 전환율이 증가할수록 char의

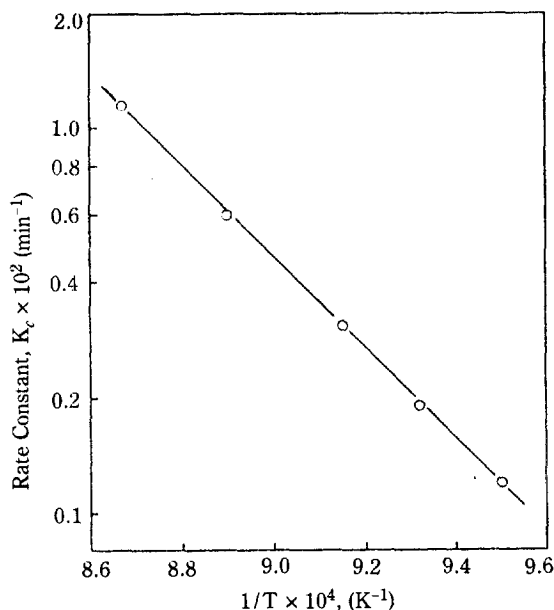


Fig. 4. Arrhenius plot.

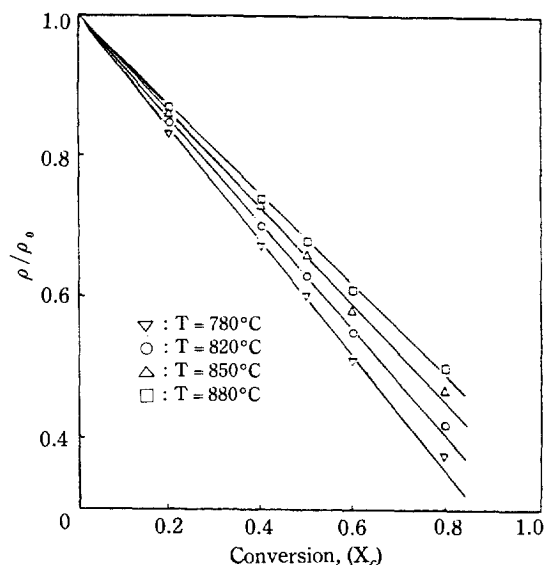


Fig. 5. Particle density (ρ/ρ_0) vs. conversion (X_c).

겔보기밀도가 감소하며 반응온도가 낮을수록 겔보기밀도가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 반응온도가 낮을수록 가스반응물이 char 내부로 깊이 확산되어 반응하므로 char 내부에 세공이 잘 발달되어 세공용적이 커지기 때문이다.

CO₂-char의 반응은 주변가스와 입자표면에서 일어나는 반응과 입자내부로 확산된 가스반응물과 내부 세공표면에서 일어나는 반응의 두 가지로 구분할 수 있다. Fig. 6은 실험을 통해 얻은 겔보기밀도(ρ/ρ_0)를

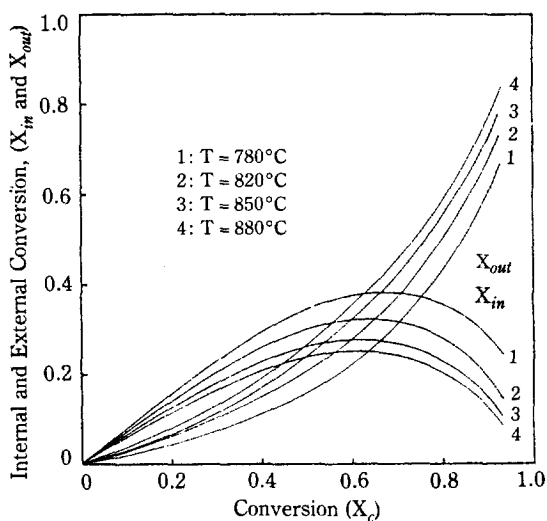


Fig. 6. Internal conversion (X_{in}) and external conversions (X_{out}) vs. X_c .

이용하여 식 (2), (3)으로 부터 산출한 입자표면에서 일어나는 외부전환율(X_{out} , external conversion)과 입자내부에서 일어나는 내부전환율(X_{in} , internal conversion)을 나타낸 그림이다. 반응이 진행함에 따라 X_{out} 은 계속 증가하나 X_{in} 은 0.6 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 가스화반응에 의해 입자의 크기가 감소함에 따라 세공의 비표면적이 급격히 감소하므로 입자표면에서의 가스화반응속도가 입자내부의 세공표면에서 일어나는 가스화반응속도보다 커지기 때문에 내부전환율(X_{in})이 다소 감소하는 것으로 생각된다. 또한 반응온도가 낮을 수록 내부전환율(X_{in})이 더 크고 외부전환율(X_{out})이 작아지는 것은 반응온도가 낮을수록 반응속도가 느리므로 가스반응물인 CO₂가 입자내부까지 충분히 확산될 수 있기 때문으로 생각된다.

4-3. 세공용적분포

Fig. 7은 각 반응온도에서 $X_c=0.5$ 인 시료의 세공용적분포를 나타낸 그림으로 CO₂에 의한 가스화반응으로 생성된 호도각 char는 10Å (micro pore)과 10⁴Å (macro pore)부근의 세공이 잘 발달된 이원적 구조를 갖고 있음을 알 수 있으며, coal char와는 달리[4], 10Å 부근의 micro pore가 현저하게 발달된 목질계 char의 특성을 나타내고 있다.

4-4. 세공용적과 비표면적

각 반응온도에서 전환율(X_c)에 따른 char내의 micro pore와 macro pore 용적을 초기 탄화물의 단위그램 기준으로 나타낸 Fig. 8을 보면 micro pore 용

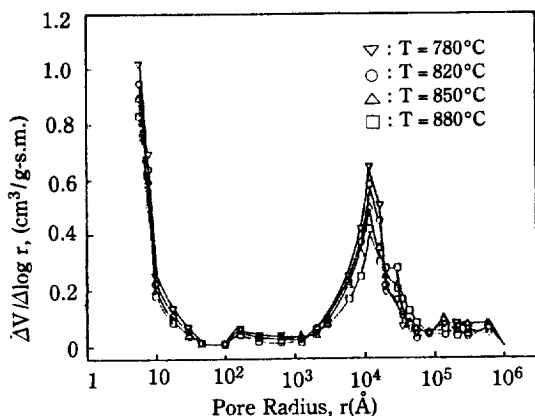


Fig. 7. Pore volume distribution at conversion $X_c=0.5$.

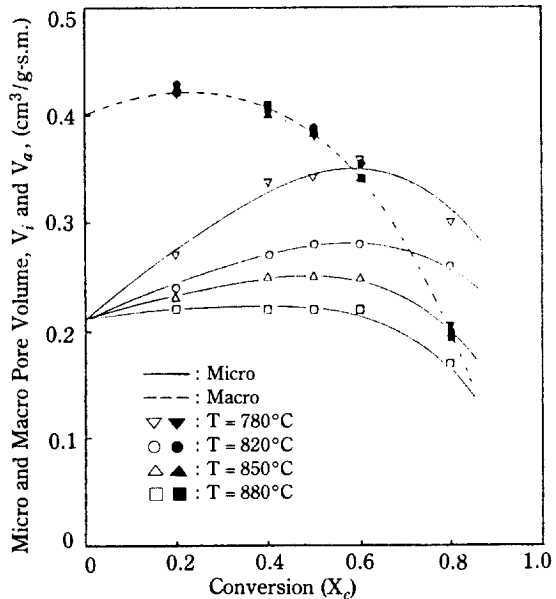


Fig. 8. Micro and macro pore volume (V_i and V_e) vs. conversion (X_c).

적은 전환율이 증가함에 따라 서서히 증가하다가 $X_c=0.6$ 이상에서는 다소 감소하는 경향을 나타내는 것을 볼 수 있으며, 반응온도가 낮을수록 micro pore 용적이 큰 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 온도가 낮을수록 반응속도가 느리므로 전체 반응계가 kinetic control 영역에 가깝게 되기 때문으로 생각된다. 이것은 앞에서 온도가 낮을수록 내부전환율(X_{in})이 크다는 사실과 부합된다. Macro pore 용적인 경우는 반응온도에 따른 차이가 없음을 알 수 있으며, 전환율이 증가하면서 ($X_c=0.4$ 이상) 세공용적이 감소하는 것은 전환율이 증가하면서 char 입자의 크기가 급격히 감소하며, 또한 세공반경의 증가와 세공합체현상으로 인하여 macro pore의 구조가 파괴되기 때문으로 생각된다. 이것으로 산화성가스를 사용하여 목질계 char를 가스화반응시킬 때 반응온도에 따른 세공구조의 차이는 macro pore 영역이 아니라 micro pore 영역임을 알 수 있다.

Fig. 9는 각 반응온도에서 전환율에 따른 호도각 char의 세공용적 실험값과 pore volume model[3] 및 random pore model[11]로 부터 구한 이론 세공용적값을 비교하고, 850°C에서 steam으로 가스화반응시킨 coconut shell, victoria coal 및 miike coal 등의 세공용적값[3]과도 비교한 그림이다. 호도각 char에서는 random pore model과 pore volume model이

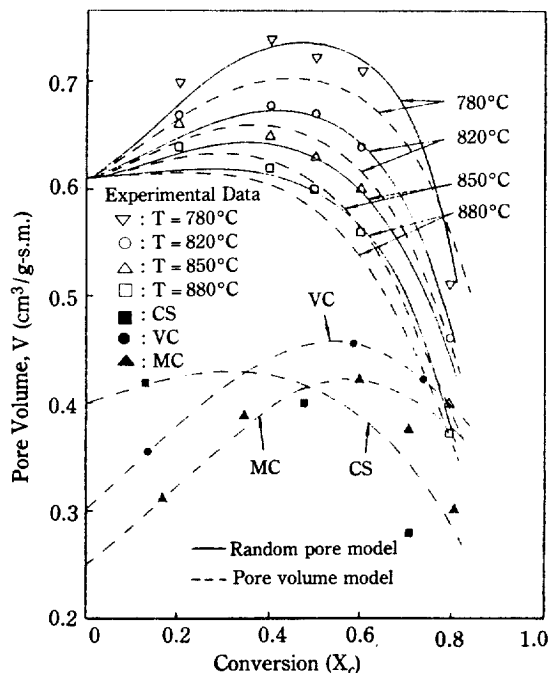


Fig. 9. The comparison between the pore volume (V) calculated by the models and those obtained experimentally.

실험치와 비교적 잘 부합됨을 볼 수 있다. 그리고 반응 온도가 낮을수록 세공용적이 큰 값을 나타내고 있는 것은 Fig. 8에서 고찰한 바와 같이 반응온도의 영향이 없는 macro pore용적과는 무관하며 반응온도가 낮을수록 micro pore용적이 커지기 때문이다. 또한 호도각 char가 coconut shell(CS), victoria coal(VC) 및 miike coal(MC) 등의 char보다 더 큰 세공용적을 가지고 있는 것을 볼 수 있다.

가스화반응시 세공용적과 함께 비표면적도 전환율과 반응온도에 관계있다. 각 반응온도에서의 호도각 char 및 850°C에서 steam과 CO₂로 반응시킨 miike coal의 전환율에 따른 비표면적 변화[3]와 random pore model로 부터 구한 호도각 char의 이론값을 비교하여 도식한 Fig. 10을 보면, 호도각 char는 전환율이 증가하면서 비표면적이 증가하나 $X_c=0.4$ 이상에서는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 가스화반응으로 micro pore용적이 증가하다가 $X_c=0.4$ 이상에서는 세공의 합체현상과 char 입자의 크기가 작아지므로 비표면적은 감소한다고 생각된다. 그리고 반응온도가 낮을수록 비표면적이 더 큰 것은 반응온도에 따라 macro pore용적의 차이는 거의 없지만 반응온도가 낮

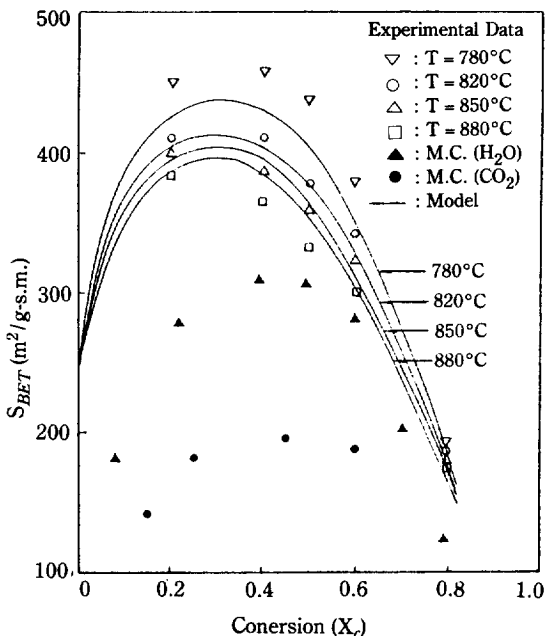


Fig. 10. The comparison between the surface area (S_{BET}) calculated by the models and those obtained experimentally.

을수록 micro pore용적이 더 잘 발달된다는 앞에서의 고찰과 잘 일치한다. 또한 random pore model로 부터 구한 이론값과 실험값이 비교적 잘 부합됨을 볼 수 있다. 따라서 호도각과 같은 목질계 char의 가스화반응시 char내의 세공구조 변화를 이론적으로 해석하는데 random pore model이 적합함을 알 수 있었다. 그리고 호도각 char가 석탄계인 miike coal보다 비표면적값이 더 큰 것을 볼 수 있다.

5. 결 론

1. CO₂ 가스화반응에 의해 생성된 호도각 char는 10Å (micro pore)과 10⁴Å (macro pore) 부근의 세공이 잘 발달된 이원적구조를 가지며, char의 내부전환율(X_{in} , internal conversion)과 외부전환율(X_{out} , external conversion)에 따라 세공구조가 좌우됨을 알 수 있었다.

2. Micro pore인 경우 전환율(X_c)이 증가함에 따라 세공용적은 서서히 증가하나 전환율이 커지면 다소 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 그러나 macro pore인 경우 전환율이 증가하면 ($X_c=0.4$ 이상) 세공용적이 급격히 감소하는 것은 입자크기의 감소와 세공합체현상으

로 세공구조가 파괴되기 때문인 것으로 생각된다.

3. Char 내부의 macro pore용적은 반응온도에 무관하나, micro pore용적은 반응온도가 낮을수록 더 크기 때문에 가스화반응온도가 낮으면 세공용적과 비표면적이 큰 char가 생성되었다. 이것은 반응온도가 낮으면 반응속도가 느리므로 가스반응물인 CO₂가 char 내부까지 충분히 확산될 수 있기 때문이다.

4. 실험을 통해 얻은 세공용적과 비표면적값을 pore volume model과 random pore model로 부터 계산한 이론값과 비교하였으며 random pore model이 가스화반응 조건에 따른 온도각 char의 세공구조 변화를 예측하는 데 적합함을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

C	: Concentration of gaseous reactant
H	: Height of the tube (cm)
ID	: Inside diameter of the tube (cm)
K _c	: Reaction rate constant for char conversion (min ⁻¹)
K _s	: Rate constant for surface reaction
L ₀	: Length of overlapped system at t=0 (cm/cm ³)
n	: Order of reaction with respect to gas
R	: Particle radius (cm)
R ₀	: Initial particle radius (cm)
r	: Pore radius (Å)
S _{BET}	: BET surface area (m ² /g)
S*	: Reaction surface area per unit volume (m ² /cm ³)
S ₀ *	: S* at t=0 (m ² /cm ³)
T	: Gasification temperature (°C)
t	: Gasification time (min)
V	: Pore volume (cm ³ /g-s.m.)
V ₀	: Initial pore volume (cm ³ /g-s.m.)
V _a	: Macro pore volume (cm ³ /g-s.m.)
V _i	: Micro pore volume (cm ³ /g-s.m.)
V*	: Volume enclosed by reaction surface per unit volume of space (cm ³ /cm ³)
V ₀ *	: V* at t=0 (cm ³ /cm ³)

W	: Total sample weight (g)
W ₀	: Initial sample weight (g)
X _c	: Conversion including mineral material, dimensionless
X _{in}	: Relative weight loss in the interior of the particle
X _{out}	: External conversion
ρ	: Particle density of char (g/cm ³)
ρ ₀	: Initial particle density of char (g/cm ³)
ρ _c	: True density of char (g/cm ³)
s.c.	: Sample char
s.m.	: Starting material

REFERENCES

1. Kitagawa, H.: *J. Japan Chem. Soc.*, **6**, 1140, 1144 (1972).
2. Jüntgen, H.: *Carbon*, **6**, 297 (1968).
3. Hashimoto, K., Miura, K., Yoshikawa, F. and Im-ai, I.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 72 (1979).
4. Yanai, H., Takahashi, H. and Tshiyama, K.: *J. Chem. Eng. Jap.*, **6**, 443 (1973).
5. Watanabe, F., Yamada, Y., Hasatani, M. and Sugiyama, S.: *J. Chem. Eng. Jap.*, **9**, 314 (1976).
6. Dutta, S., Wen, C.Y. and Bett, B.J.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 20 (1977).
7. Srinivas, B. and Amundson, N.R.: *AIChE J.*, **26**, 487 (1980).
8. Sears, J.T., Muralidhara, H.S. and Wen, C.Y.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 358 (1980).
9. Katta, S. and Keairns, D.L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 6 (1981).
10. Haynes, H.W. Jr.: *AIChE J.*, **28**, 517 (1982).
11. Bhatia, S.K. and Perlmutter, R.D.: *AIChE J.*, **26**, 379 (1980).
12. Dollimore, D. and Heal, G.R.: *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
13. 柳井 弘: “吸着工學要論”, 共立出版社, 8 (1977).
14. Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).