HWAHAK KONGHAK Vol. 30, No. 4, August, 1992, pp. 415-422
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

알칼리 금속촉매하에서 여러 가지 석탄 챠의 수증기 가스화 반응특성

최영교 · 문상흡 · 이호인* · 이화영 · 이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과(*공업화학과)
(1991년 11월 1일 접수, 1992년 5월 22일 채택)

Kinetics of Steam Gasification of Various Coal Chars Catalyzed by Alkali Metal

Young Kyo Choi, Sang Heup Moon, Ho-In Lee*, Wha Young Lee and Hyun-Ku Rhee

*Dept. of Chem. Eng.(*Dept. of Chem. Technol.), Seoul National University, Seoul, Korea*
(Received 1 November 1991; accepted 22 May 1992)

요 약

활성탄, 국내산 무연탄인 장성탄, 중국산 역청탄인 대동탄과 인도네시아산 갈탄으로부터 얻은 char들의 가스화 반응에 미치는 Na_2CO_3, K_2CO_3의 촉매효과를 상압하에서 고정층 반응기를 사용하여 관찰하였다. 촉매를 사용하면 촉매가 없는 경우에 비해 170℃ 정도 낮은 반응온도에서도 거의 같은 반응활성을 보였고, 반응특성은 미반응 수축핵 모델로 근사시킬 수 있었다. 가스화 반응속도식은 촉매의 함침량에 따라서 보상효과(compensation effect)를 보였는데, 촉매의 함침에 무관한 반응속도를 보이는 isokinetic 온도는 Na_2CO_3를 촉매를 사용한 활성탄의 경우에 1500 K였다. 활성탄의 실험에서 촉매의 함침량이 증가하면 생성물 중의 CO_2/CO 몰비가 증가하였으며, 반응속도도 선형적으로 증가하였으나, 함침량이 15 wt% 이상에서는 반응속도와 CO_2/CO 몰비는 더 이상 증가하지 않았다. 석탄 char에 촉매를 함침하면 CO생성의 활성화 에너지는 감소하여 CO의 선택성이 증가하였다.

Abstract—The catalytic effect of K_2CO_3 and Na_2CO_3 on stream gasification of various coal chars has been investigated in a fixed-bed type reactor under the atmospheric pressure. Activated carbon and 3 kinds of coal chars obtained from Korean Jangsung anthracite, Chinese Tatong bituminous and Indonesian lignite have been used as samples. Addition of alkaline catalysts such as Na_2CO_3 and K_2CO_3 to the samples has lowered the reaction temperature by about 170℃ for obtaining the same conversion as in the non-catalytic case. The gasification process is well-described by the unreacted shrinking-core model, and the rates show compensation effect as the samples are loaded with catalysts. In case of the Na_2CO_3-loaded activated carbon, the isokinetic temperature is about 1500 K. An increase in the catalyst loading enhances the reaction rate and the CO_2/CO molar ratio among products, but the rate and the ratio become almost constant above the catalyst loading of 15 wt%. In case of the catalyst-loaded coal chars, activation energy of CO formation is lower and selectivity for CO production is higher than those in the non-catalytic case.

1. 서 론

석탄 가스화는 주로 일어나는 $C+H_2O \Rightarrow CO+H_2$ 반응이 강한 흡열반응($\Delta H = +31.4$ kcal/mol)으로 900℃ 이상의 고온의 조건을 필요로 한다[1]. 적절한 반응수율을 얻고, 연속적으로 생성되는 가스화 생성물 중

공업적으로 유용한 CH_4의 생성을 증가시키기 위해서는 고온, 고압의 반응 조건을 유지해야 하는데[2], 이렇게 하면 공정의 경제성이 악화되어 석유 대체자원으로서의 석탄의 경쟁력이 저하된다. 반응 조건을 완화시키고, 수율을 증가시키기 위해서 촉매를 사용한 반응계에 대한 연구들이 오랜 동안 진행되어 왔다. 석탄에 Ni, Fe 등의 전이 금속, 알칼리 혹은 알칼리 토금속의 금속염을 첨가하여 가스화시키면 반응속도가 증가하고, 반응가능한 온도를 낮출 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다[3]. 전이금속은 활성이 높고 CH_4생성면에서 유리한 점이 있으나, 고가이며 회수 및 재생이 용이하지 않으므로, 실용적으로는 알칼리 금속이 유망하며, 그 중 K_2CO_3, Na_2CO_3 등의 알칼리 약산염의 반응활성이 제일 우수하다고 알려져 있다[4]. 한편, 이들 알칼리 금속은 가스화가 진행되는 고온에서 점결성이 강한 역청탄의 엉김을 완화하는 효과도 가진다고 보고되어 있다[5]. 이들 저가의 금속염을 적용한 가스화는 실용화 단계에 이르러 Exxon에서는 80년대 초에 K_2CO_3를 사용한 파이롯트가 개발되었다[6]. 하지만 아직도 촉매의 효과 및 반응기구, 이를 표현할 반응속도 모델 등에 대해서는 석탄탄종의 다양성 및 불균일한 특성때문에 만족할 만한 이론은 확립되어 있지 않다.

더구나 촉매에 의한 반응성의 증가와 주요 생성물인 CO_2, CO의 생성 조성 분포도 서로 모순되는 연구들이 제시되기도 하였다. 즉, Yuh와 Wolf[7]는 alkali 촉매량이 증가할수록 반응성은 증가하였고, 생성기체 중의 CO_2/CO 조성비는 감소함을 관찰하였는데, Hüttinger와 Mings[8]는 조성비의 변화에 있어서는 이와 상반된 결과를 얻기도 하였다.

앞의 논문[9]에서는 우리나라에서 중요하게 활용되고 있는 몇 가지 석탄 char에 대하여 무촉매 경우의 가스화 반응특성을 살펴보았는데, 본 연구는 알칼리 금속인 K_2CO_3와 Na_2CO_3를 촉매로 사용했을 경우에 촉매가 석탄 가스화 반응에 미치는 영향과 반응속도 특성을 살펴보았다. 먼저 무기물질이 없는 순수한 활성탄에 대해 알칼리 촉매들의 양을 증가시키면서 촉매의 효과를 보고, 이와 비교하여 탄화도가 다른 3종의 석탄 char에 이 촉매를 함침하여 탄종의 차이에 따른 반응활성 및 생성물 조성의 변화 등을 관찰하였다.

2. 실 험

석탄가스화의 탄소원으로는 무기물질 성분이 없는 활성탄(Fluka Co., #05120), 국산 무연탄인 장성탄, 중국산 역청탄인 대동탄, 인도네시아산 갈탄을 사용하였다. 원탄과 열분해된 char의 물성, 반응장치, 실험방법 등은 앞의 논문[9]과 동일하므로 본 장에서는 촉매의 함침에 대해서만 설명하겠다.

Table 1. CHN analysis of catalyst-loaded samples

Samples	Catalyst loading [wt%]	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]
Jangsung anth.	K*10	68.7	0.9	0.1
Tatong bit.	K 10	70.5	1.6	0.6
Indonesian lig.	K 10	80.9	1.4	–
Activated carbon	K 2	79.7	2.7	–
	K 5	76.3	2.7	–
	K 10	70.6	2.6	–
	K 15	60.7	3.3	–
	K 30	51.0	3.1	–

*K: K_2CO_3

알칼리 금속염 촉매로는 Na_2CO_3[東京應化], K_2CO_3[石津劑藥]를 사용하였다. 먼저 순수한 활성탄에 촉매를 함침하여 반응특성을 비교한 후 반응활성이 좋은 촉매를 석탄 char에 함침하였다. 촉매를 함침하는 방법으로는 물리적 혼합, 이온교환, 초기 함침법 등이 있는데, 본 실험에서는 수용성 촉매를 사용하므로 비교적 고른 촉매 분포와 함침량 조절이 용이한 초기함침(incipient wetness)법을 이용하였다. Na_2CO_3는 물에 대한 용해도(7.1 g/100 ml H_2O)가 낮기 때문에 반복함침에 의하여 원하는 함침량을 얻었다. 촉매가 함침된 시료는 함침량이 많으면 공기 중의 물을 흡수하는 성질이 강해지므로 항상 120℃ 의 건조로에서 보관하였다. 제조된 char의 원소분석은 Table 1과 같으며, 분석결과의 역산으로부터 촉매의 실제 함침량을 검증한 결과 함침시킨 촉매가 모두 시료 중에 포함되었다고 가정한 값과 거의 일치하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 촉매의 효과

활성탄 중에는 촉매 작용이 가능한 무기물질 성분이 없으므로 알칼리 촉매의 첨가에 의하여 탄소와 수증기 간의 반응특성이 변화하는 것을 독립적으로 관찰할 수가 있다. Fig. 1에서는 K_2CO_3 또는 Na_2CO_3가 각각 10 wt%, 9.1 wt%씩 함침된 시료와 무촉매 시료의 800℃, P_{H_2O}= 0.5 atm에서의 시간에 따른 가스화 전환율을 나타내었다. 무촉매 시료의 경우에는 800℃ 정도의 저온에서 가스화 반응이 잘 일어나지 않는데 비하여 촉매를 함침하면 반응이 급격히 촉진됨을 알 수 있다. 동일한 전환율(X_c=0.1)을 얻기 위한 반응시간이 촉매 함침시료의 경우에는 무촉매 시료의 경우보다 1/10로 단축되

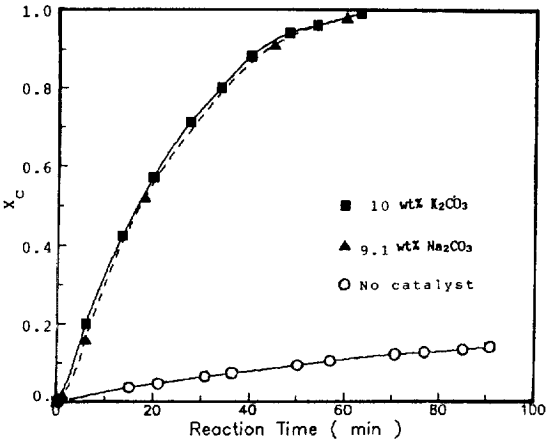

Fig. 1. Conversion with time of activated carbon with or without catalysts.
(T=800℃, P_{H_2O}=0.5 atm)

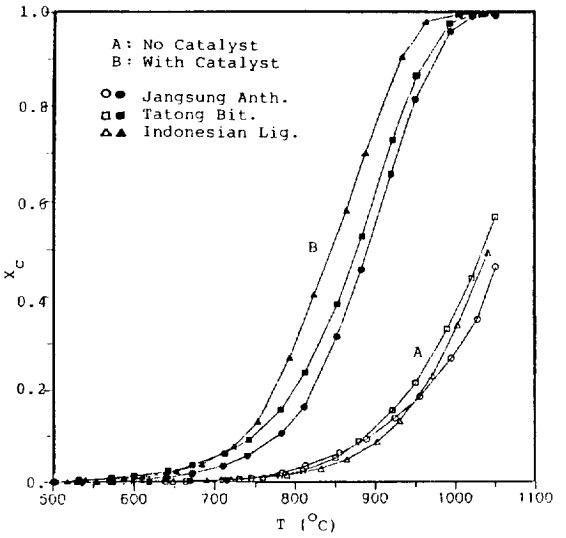

Fig. 2. Stream gasification of coal chars under linear heating scheme.
(Heating rate=5℃/min, P_{H_2O}=0.5 atm, Catalyst loading=10 wt% K_2CO_3)

었다. Na_2CO_3와 K_2CO_3의 두 가지 촉매에 따른 반응활성의 차이는 별로 보이지 않았다.

촉매 함침에 의한 석탄 char의 반응 활성의 증가를 보기 위해 반응온도를 5℃/min으로 일정하게 승온시키면서 수증기를 주입하였다. Fig. 2에서 (A)는 촉매를 포함하지 않은 석탄 char에 대한 것으로 반응은 700℃에서 시작되며, 장성탄, 인도네시아탄, 대동탄의 순서로 반응활성이 증가하였으나 그 차이는 그리 크지 않다.

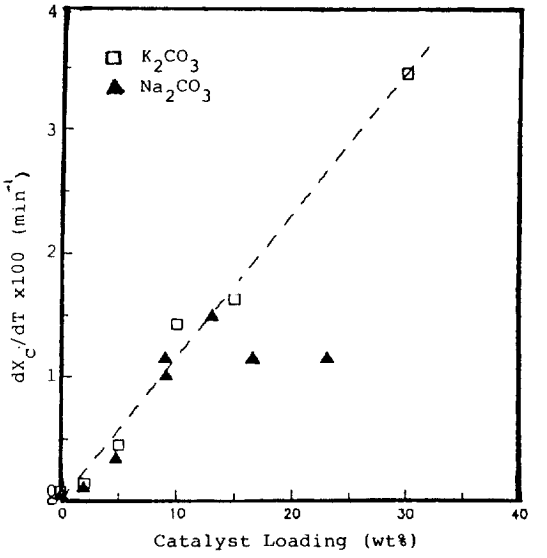

Fig. 3. Changes in the gasification rate with catalyst loading.
(Sample=activated carbon, T=700℃, P_{H_2O}=0.5 atm)

반면에, 촉매(K_2CO_3)를 10 wt% 함침한 경우(B)에는, 반응이 170℃ 정도 저온인 550℃에서 시작되어 1000℃ 정도에서 모든 시료의 가스화 반응은 완결되었다. 따라서 알칼리 금속염이 함침된 경우에는 촉매의 효과가 뚜렷이 나타남을 알 수 있다.

촉매의 종류 및 함침량 변화에 따른 반응특성의 변화를 관찰하기 위하여 촉매 담지량을 달리하면서 촉매 용융점 이하의 온도(700℃)에서 촉매 담지량을 달리하면서 초기 반응속도를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 반응활성은 K_2CO_3 담지 시료의 경우에 반응활성이 다소 높게 나타났다. 또한 K_2CO_3 담지시료에서는 촉매량의 증가에 따라 반응활성이 계속 선형적으로 증가하는데 비해, Na_2CO_3 담지시료의 경우는 담지량이 15 wt% 이하에서는 촉매 담지량에 따라서 반응속도가 선형적으로 증가하나, 15 wt% 이상에서는 활성의 변화에 영향을 주지 않았다.

담지량이 증가함에 따라 반응속도가 선형적으로 증가하다가 어느 포화점이후에 반응속도가 촉매량에 무관하게 되는 것은 Ca/C계의 경우는 Solano 등[10]이, Na/C계에 대하여는 Yuh 등[7]이 보고하였다. 이들은 그 원인이 촉매의 분산도와 밀접한 관계를 가지고 있다고 설명하였다. Solano 등[10]은 $CaCO_3$촉매계에서 이런 분산의 효과를 XRD(X-ray diffraction)로 관찰한 결과, 반응속도의 포화점과 분산의 포화점이 일치함을

관찰하였다. Yuh 등[7]의 관찰에 의하면, 반응속도가 포화되는 조건에서의 Na/C비는 0.12이었다. 본 실험의 함침 시료에서 Na/C가 0.12가 되는 촉매 함침의 중량비는 17%정도인데, 이것은 촉매 함침량이 15 wt%일 때 반응속도가 포화점에 도달하는 이 연구의 결과와 거의 일치한다고 할 수 있다. K_2CO_3는 촉매 함침이 30 wt%까지는 반응활성이 선형적으로 증가하였는데, 이는 $CaCO_3$, Na_2CO_3 등에 비해 K_2CO_3가 물에 대한 용해성이 높아, 탄소 표면과 내부기공 내에서 담지가 균일하게 이루어 지기 때문이라고 생각된다. Na_2CO_3촉매는 K_2CO_3에 비해 물에 대한 용해도가 낮으므로 초기의 물리적인 분산형태도 K_2CO_3에 비해 떨어진다. 따라서, char 내에서의 분산효과 때문에 K_2CO_3는 Na_2CO_3보다 촉매로서 유리하다고 볼 수 있다.

3-2. 촉매 첨가에 따른 보상효과

K_2CO_3 10 wt% 담지 시료와 Na_2CO_3 4.8 wt%, 9.1 wt%, 13 wt% 담지 시료에 대한 초기 반응 속도와 온도의 관계에 대한 Arrhenius plot 결과로부터 활성화 에너지를 구하였다. K_2CO_3 10 wt% 함침시료의 경우, 반응의 활성화 에너지는 약 19 kcal/mol이었으며, 이는 무촉매반응보다 약 4 kcal/mol이 감소한 값이다. Na_2CO_3 촉매의 반응실험에서는 활성화 에너지가 촉매의 담지량이 증가함에 따라 감소하였다. 즉, 무촉매, 4.5 wt%, 9.1 wt%, 13 wt%의 촉매를 함침한 경우에 각각 23, 17, 16, 14 kcal/mol의 활성화 에너지가 구해졌고, 이런 경향은 Verra와 Bell[4], Wigmans[11], Huhn 등[12]이 K_2CO_3를 촉매로 한 반응에서 관찰한 경향과 일치한다.

수증기 분압을 변화시켜 수증기 분압에 대한 촉매 함침시료의 가스화 반응차수를 구하면, 거의 1에 가까왔으며 이 값을 이용해 활성화 에너지의 절편으로부터 반응속도 상수의 빈도인자를 구하면 Table 2와 같다. 무촉매 시료와 비교해서 Na_2CO_3 담지 혹은 K_2CO_3 담지에 의해 활성화 에너지와 빈도인자가 감소했음을 알 수 있다. 이와 같이 촉매를 첨가함에 따라 활성화 에너지와 빈도인자가 함께 감소하여 반응속도가 적게 증가하는 소위 보상효과(compensation effect 또는 theta effect)[13]는 Fiestel 등[14]에 의하여 이미 관찰되었다. 보상효과가 있는 경우에 빈도인자와 활성화 에너지의 관계는 다음과 같이 표현할 수 있다[13].

$$\ln(A) = \alpha \cdot E_a + \ln(k_o) \quad (1)$$

여기서 A : 빈도인자
α : 비례상수
E_a : 활성화 에너지
k_o : 상수

Table 2. Kinetic parameters in catalytic steam gasification of activated carbon

Samples	Reaction order n	Activation energy E_a [kcal/mol]	Pre-exp factor A^1	Pre-exp factor A^2
Activated carbon	0.8	23	570	660
+ Na_2CO_3 4.8 wt%	1.0	17	52	52
9.1 wt%	1.1	16	44	41
13 wt%	0.8	14	24	28
+ K_2CO_3 10 wt%	1.0	19	407	407

[1]Dimension changes depending on n.
[2]Values assuming that n=1.

Table 2에서는 촉매 함침량의 증가에 따른 활성화 에너지의 감소와 식 (1)에 의하여 구한 빈도인자의 감소를 나타내었다. 이 결과로부터 비례상수(α)를 구할 수 있다. 촉매반응인 경우의 반응속도 상수(k)를 다음과 같이 Arrhenious식의 형태로 놓았을 때

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

(1)식과 (2)식을 합하면 다음과 같이 된다.

$$k = k_o \exp\{E_a(\alpha - 1/RT)\} \quad (3)$$

촉매의 함침이 증가함에 따라 활성화 에너지는 감소하고, 빈도 인자도 감소하므로 고온으로 상승하면 촉매의 첨가에 관계없이 동일한 반응속도를 나타내는 온도가 존재할 수 있다. 이러한 온도를 isokinetic temperature 혹은 theta temperature, $T(\theta)$라고 하는데[13], 식 (3)에서 결정할 수 있다. 즉,

$$T(\theta) = 1/(R \cdot \alpha) \quad (4)$$

본 실험에서 활성탄시료에 대한 촉매 효과로부터 구한 isokinetic temperature는 약 1500 K이다. 참고로 김 등[15]이 K_2CO_3를 촉매로 사용한 갈탄 char의 반응에 대해 800℃ 까지 실험한 후, Feistel 등[14]의 자료와 함께 외삽하여 얻은 $T(\theta)$는 1275 K였다.

촉매를 석탄 char에 함침하여 초기 반응속도를 관찰한 경우에도 반응상수의 활성화 에너지와 빈도인자가 같은 방향으로 감소하여 보상효과가 관찰되었다. 보상효과가 생기는 원인을 살펴보기 위하여 각 시료에 대하여 촉매 함침전후의 표면적 변화를 측정한 결과가 Table 3에 표시되었다. 여기서 *표시된 시료는 char 입자 내로 촉매를 함침시킬 때 물의 흡수로 인한 char 입자끼리의 엉김의 영향을 보정하기 위하여 촉매의 초기함침에 필요한 물과 동일한 양의 물을 함침하여 건조시킨 후 표면적을 측정한 것이다. 이 시료와 촉매 함침시료의 표면적을 비교하면, 촉매 함침시료의 표면적이 감소했음을

Table 3. Surface area of coal chars with or without catalysts

Samples	K_2CO_3 loading [wt%]	Surface area [m^2/g]
Jangsung anth.(char)	0	4.7
*Jangsung char+H_2O	0	1.1
Jangsung anth.(char)	10	0.7
Tatong bit.(char)	0	18.2
*Tatong char+H_2O	0	3.3
Tatong bit.(char)	10	1.0

* Reference samples to compensate for char agglomeration due to wetting with water.

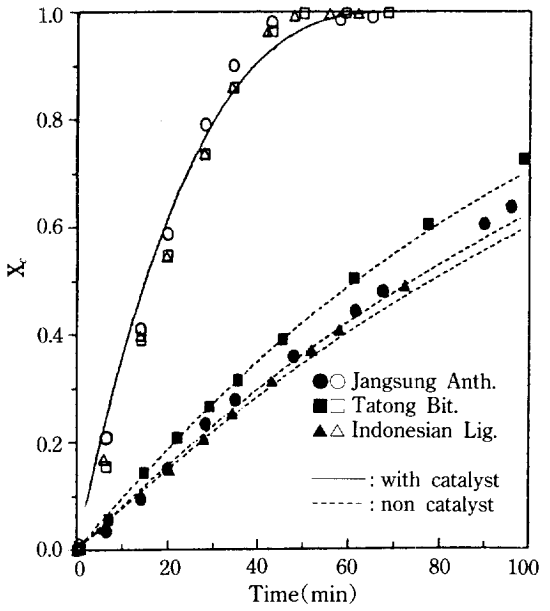

Fig. 4. Conversion with time of various coal chars with or without catalyst.
(T=900℃, P_{H_2O}=0.5 atm, Catalyst loading=10 wt% K_2CO_3)
Curves in the figure are drawn based on the unreacted-core model.

알 수 있다. 이러한 표면적 감소의 원인은 촉매 함침에 의해 미세 기공 입구가 막히는 현상에 의한 것 같다. 이와 같이 촉매 함침에 의해 활성화 에너지는 감소하게 되지만, 반응 표면적의 감소에 의해 반응에서의 빈도 인자도 동시에 감소하기 때문에 보상효과가 관찰되는 것이다.

3-3. 반응속도식

Fig. 4는 900℃ 의 등온조건에서의 촉매를 함침한 시

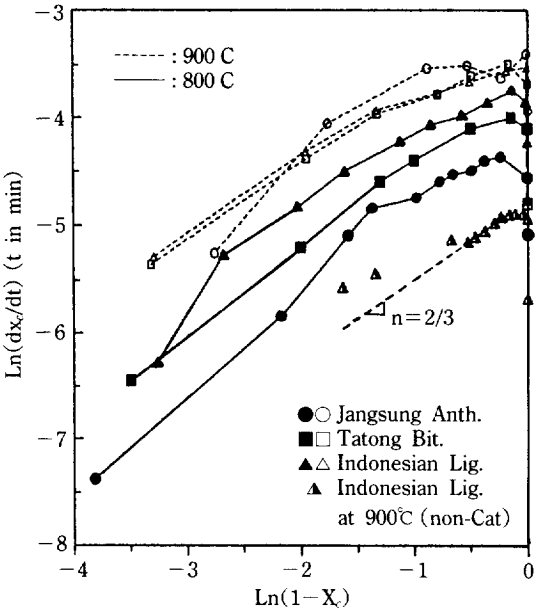

Fig. 5. Changes in the gasification rates of various coal chars at different temperture.
(Catalyst loading=10 wt% K_2CO_3, P_{H_2O}=0.5 atm)

료와 함침하지 않은 시료의 시간에 따른 전환율을 비교한 곡선이다. 촉매가 없는 경우에는 탄종간에 반응성의 차이가 나타나서 대동탄이 제일 반응성이 좋았는데, 촉매를 함침한 경우에는 탄종에 따른 반응성의 차이가 거의 없어졌다. 반응조건에 따른 반응속도특성을 보기 위해 앞의 논문[9]에서 제시한 바와 같이 반응속도식을 초기 반응속도(R_i)와 그 후반의 탄소 감소에 따른 반응속도 감소부분으로 나누어 식을 정리하면 다음과 같이 표현할 수 있다. 이 식에 의한 model line과 실제의 반응데이타를 Fig. 5에 비교하였는데, 촉매를 사용한 경우와 무촉매에서 대동탄, 인도네시아탄의 경우에는 비교적 잘 맞으나 장성탄의 경우에는 특히 반응시간 30분 이후에 잘 맞지를 않는다. 그 까닭은 장성탄의 경우에 30분 반응시의 X_c값이 특히 크게 나타나서 그 후의 데이타들이 모두 일정값씩 크게 취해진 탓으로 보인다.

$$R_i = A \cdot P_{H_2O}^{n} \cdot \exp(E_a/RT) \tag{5}$$

$$R_c = \frac{dX_c}{dt} = R_i(1-X_c)^N$$
$$= A \cdot P_{H_2O}^{n} \cdot \exp(E_a/RT) \cdot (1-X_c)^N \tag{6}$$

R_c : 가스화 반응속도 [min^{-1}]
R_i : 초기 반응속도 [min^{-1}]

Table 4. Parameter values in the power-law rate expression for catalytic or non-catalytic* steam gasification

Samples	Catalyst	Reaction order		Activation energy E_a [kcal/mol]
		n(P_{H_2O})	N(char)	
Jangsung anth.	Yes	1.4	0.7	21
	No	2.2	0.6	18
Tatong bit.	Yes	1.0	0.6	18
	No	0.7	0.5	24
Indonesian lig.	Yes	1.2	0.6	13
	No	1.2	0.7	29

*Data for non-catalytic case are from Ref.[9].

N : 미반응 탄소량에 대한 반응차수
n : 수증기 분압에 대한 반응차수
E_a : 반응 활성화 에너지 [kcal/mol]
A : 빈도인자 [Pre-exponential factor]

미반응 탄소량에 따른 반응속도의 변화를 보기 위해 반응속도를 미반응 탄소량에 대하여 log-log plot한 결과가 Fig. 5에 표시되었다. 촉매가 없는 경우에는 반응특성이 미반응 수축핵 모델의 화학반응율속인 경우와 근사하였는데(기울기 n=2/3), 촉매를 함침한 경우에도 초기 반응속도(R_i)는 크게 증가하였지만 미반응 탄소량(char)에 대한 반응차수는 Table 4에 정리된 것과 같이 2/3와 비슷한 값을 가졌다. 반응후반의 반응속도의 편차가 커지는 현상은 다른 연구에서도 이미 많이 관찰되고 있는데[16], 그 이유로서는 반응진행에 따른 시료 표면적의 감소, 시료의 표면 반응성 변화, 시료 무게당 촉매량과 회분량의 상대적인 증가 등을 들 수 있다. 탄소농도차수의 결과로부터 K_2CO_3촉매를 사용한 가스화 반응에서도 무촉매반응의 경우와 마찬가지로 반응속도를 미반응 수축핵 모델로 모사할 수 있음을 알았다.

Table 4에는 또 반응온도와 수증기 분압을 변화시키면서 반응의 겉보기 활성화 에너지(E_a)와 수증기 분압에 대한 반응차수(n)를 구한 결과도 수록하였다. 앞의 논문[9]에서 무촉매시료의 경우에 대하여 얻은 결과들과 비교해 보면 촉매를 사용했을 경우에 활성화 에너지만이 감소하고 특히 대동탄, 인도네시아탄의 경우에 수증기 분압에 대한 반응차수(n), 미반응 석탄량에 대한 반응차수(N) 등은 탄종에 관계없이 유사해졌음을 알 수 있다.

3-4. 생성기체의 조성

반응에 의해 생성되는 기체는 반응 정도에 따라 조금씩 변하는데, 전환율이 0.2-0.4일 때의 평균 기체 조성을 이용하여 반응 조건에 따른 생성물 조성을 비교하였다.

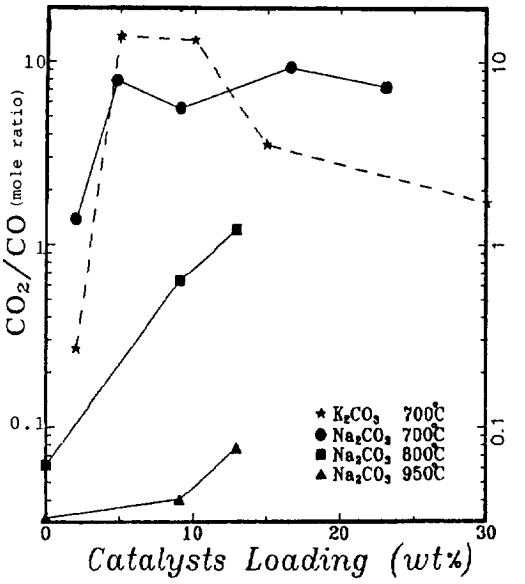

Fig. 6. Changes in the CO_2/CO ratios with catalyst loading.
(Sample = activated carbon, P_{H_2O} = 0.5 atm)

순수한 활성탄에 촉매의 함침량을 여러 가지로 함침하여 얻은 CO_2/CO 조성 몰비의 변화를 Fig. 6에 나타내었는데, 촉매 함침에 의해 CO_2가 현저히 많이 생성됨을 알 수 있다. 700℃ 에서의 반응결과를 보면, 촉매의 종류에 무관하게 함침량이 증가함에 따라 CO_2/CO 비가 증가하다가 함침량이 10%를 넘으면 CO_2/CO 비의 변화가 없거나(Na_2CO_3), 오히려 감소(K_2CO_3)하였다. 또한 반응온도가 증가할수록 흡열반응의 생성물인 CO가 많이 생성됨을 관찰할 수 있다. Alkali촉매의 함침에 의하여 CO_2/CO몰비가 증가하는 이유로서 Kayembe [17]와 Wigmans 등[11]은 CO의 생성은 주로 무촉매반응에 의해 이루어지고[C(O) → CO], CO_2생성은 촉매반응[M(O) + C(O) → M + CO_2]에 의해 이루어지기 때문이라고 주장하였다. 즉, CO생성과 CO_2생성은 탄소표면에서 각기 다른 반응기구를 거치는 촉매 반응에 의해 이루어지기 때문에 촉매 함침량을 바꿈으로서 가스화 반응속도와 생성기체의 조성 조절이 가능함을 알 수 있다. 그러나 초기 담지량 15 wt% 이전까지의 현상은 위의 해석으로서 가능하나, 15 wt% 이후와 석탄 char (Fig. 8의 결과에 대하여 후에 설명)의 경우에 관찰되는 CO생성량의 큰 증가 현상은 설명하지를 못한다. 참고로 Yuh와 Wolf[7]는 석탄 char의 경우에 촉매량의 증가에 따라 CO_2/CO 비가 증가하는 현상을 관찰한 반면에 Hüttinger와 Mings[8]는 이와 반대되는 현상을 관찰하였다.

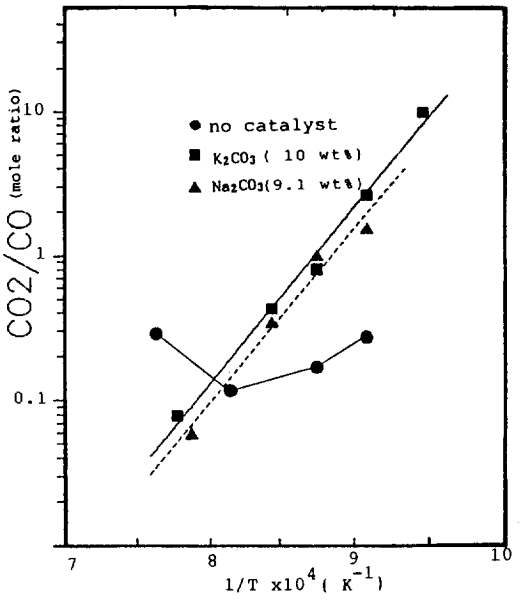

Fig. 7. Arrhenius plot of the CO_2/CO ratios versus temperature.
(Sample=activated carbon, P_{H_2O}=0.5 atm)

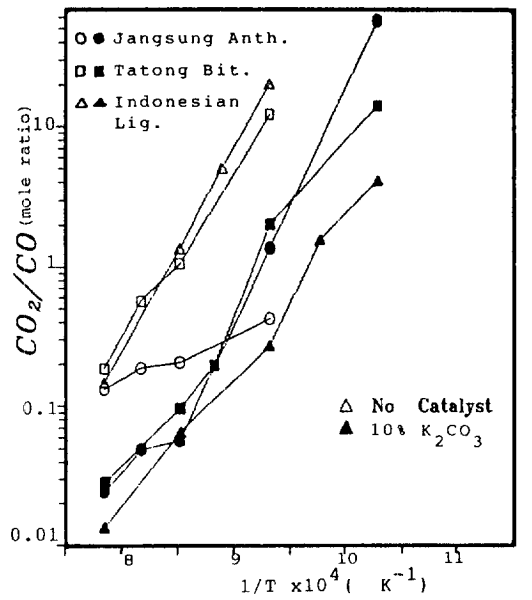

Fig. 8. Changes in the CO_2/CO ratios with temperature.
(P_{H_2O}=0.5 atm)

이와 같이 서로 상반되는 결과를 설명하기 위하여 다양한 반응 mechanism이 제안되었으나 이들의 범용성을 위하여는 아직도 많은 연구가 필요하다고 본다.

Fig. 7에는 CO_2/CO 생성비의 변화를 온도에 따라서 Arrhenius plot 하였다. 이 그림의 기울기로부터 구하는 활성화 에너지는 실상은 CO_2 생성반응에 대한 활성화 에너지 값과 CO 생성반응에 대한 활성화 에너지 값의 차이를 나타낸다. Fig. 7의 결과가 통상적인 Arrhenius plot의 형태와는 달리 활성화 에너지가 부(−)의 값을 갖도록 나타난 까닭은, CO_2 생성반응의 활성화 에너지 값이 CO 생성반응의 값보다 작기 때문이다. 어쨌든, Fig. 7의 결과에 의하면 촉매의 종류에 무관하게 두 반응의 활성화 에너지 차이는 21 kcal/gmol로서 일정하게 나타났다. 이는 반응 기구상으로는 두 촉매계가 같은 중간 단계들을 거친다는 주장[4]과 일치하는 결과이다.

Fig. 8은 석탄 char에 촉매를 함침하여 반응시켰을 때의 주요 생성물인 CO_2와 CO의 몰비를 온도에 따라 나타낸 것으로 촉매 함침에 의해 CO의 생성량이 현저히 증가했음을 알 수 있다. 이 결과는 앞에서 설명한 활성탄의 경우와는 반대의 경향을 보이는 것이다. 촉매를 사용하지 않은 석탄 char의 가스화에서는 탄화도가 낮은 탄종에서 CO_2의 생성량이 높았으나, 촉매 함침시료에서는 탄화도에 따른 특정한 경향을 볼 수 없고, 생성물의 조성도 유사함을 알 수 있다. 장성 무연탄의 경우에 촉매가 없을 때는 반응온도를 달리하여도 비교적 조성변화가 적고, 비교적 작은 CO_2/CO 몰비를 가졌는데, 촉매를 함침하면 850℃ 이하에서는 촉매가 없는 경우보다 CO_2가 더 많이 생성되었고, 그 이상의 고온에서는 무촉매의 경우보다 작은 CO_2/CO몰비를 나타냈다. 역청탄과 갈탄의 char에 촉매를 함침하면 CO의 선택도가 증가되어 CO_2/CO 몰비가 훨씬 작은 값을 보였다. 또한 촉매를 함침하면 모든 시료에 있어서 공통적으로 생성기체의 조성비가 온도에 따라 크게 변화하였다.

활성탄의 경우와는 달리 석탄 char의 경우에 촉매 함침에 의해 주요 생성물인 CO_2, CO 중에서 CO의 선택성이 촉진된 까닭은 K_2CO_3가 석탄 char의 물리화학적 구조에 큰 영향을 주어 CO생성의 활성화 에너지를 감소시킨 탓으로 보인다. 즉, CO 생성의 활성화 에너지는 장성탄, 대동탄, 인도네시아탄에 대하여 무촉매의 경우에는 각각 47, 68, 71 kcal/mol이던 것이 10무게%의 K_2CO_3를 촉매로 사용한 경우에는 각각 31, 60, 55 kcal/mol로 낮아졌으며, 따라서 CO의 선택도는 증가한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

활성탄과 국산 무연탄, 중국산 역청탄, 인도네시아 갈탄의 char를 Na_2CO_3, K_2CO_3 알칼리 금속촉매를 사용하여 수증기 가스화 반응을 시킨 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 알칼리 촉매를 함침시키면 같은 반응속도를 얻는데 필요한 반응온도를 170℃ 정도 감소시켰다. K_2CO_3와 Na_2CO_3를 촉매로 사용했을 때 가스화 반응은 동일한 반응기구에 의해 진행되며, K_2CO_3의 함침량이 증가할수록 반응속도는 선형적으로 증가한 반면, Na_2CO_3촉매계에서는 함침량이 15 wt% 이상이 되면 반응속도는 더 이상 증가하지 않았다.

(2) 촉매를 첨가함에 따라 가스화 반응속도 상수의 보상효과가 관찰되었으며, 활성탄에 Na_2CO_3를 첨가한 경우에 촉매의 함침에 무관한 반응속도를 보이는 isokinetic 온도는 1500 K로 구해졌다. 이러한 보상효과는 촉매 함침에 따른 표면적 감소에 의한 것으로 보여진다.

(3) 석탄 char에 알칼리 촉매를 함침했을 때의 가스화 반응속도는 촉매가 없는 경우와 유사하게 미반응 수축핵 모델로 모사할 수 있으며, CO 생성의 활성화 에너지는 감소하였고 이에 따라 CO의 선택성은 증가되었다.

(4) 활성탄에 알칼리 촉매를 첨가하면 무촉매의 경우보다 CO_2/CO의 생성비가 증가하지만, 반대로 석탄 char에 촉매를 첨가하면 CO_2/CO의 비는 감소한다. 이로부터 첨가된 촉매는 각 탄소시료와 서로 다르게 상호작용함을 알 수 있다.

감 사

이 연구는 동력자원부에서 주관하는 대체에너지 기술개발사업의 연구결과입니다. 그 동안의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ranz, W. E.: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 247(1952).
2. Thomas, J. M.: *Carbon*, **2**, 434(1965).
3. Wen, W. Y.: *Catal. Rev. -Sci. and Eng.*, **22**, 1(1980).
4. Verra, M. J. and Bell, A. T.: *Fuel*, **57**, 194(1978).
5. Ignasiak, B. S., Szladow, A. J. and Montgomery, D. S.: *Fuel*, **53**, 12(1974).
6. Nahas, N. C.: *Fuel*, **62**, 239(1983).
7. Yuh, S. J. and Wolf, E. E.: *Fuel*, **62**, 252(1983).
8. Hüttinger, K. J. and Mings, R.: *Fuel*, **63**, 9(1984).
9. 최영교, 문상흡, 이호인, 이화영, 이현구 : 화학공학, **30**(3), 292(1992).
10. Solano, C. L., Martinez, S. D. and Alarcon, A.: "Activity of Calcium in Steam and CO_2 Gasification of Char", Int. Conf. on Coal Sc., 540(1987).
11. Wigmans, T., Elfring, R. and Moulijin, J. A.: *Fuel*, **21**, 1(1983).
12. Huhn, F., Klein, J. and Juntgen, H.: *Fuel*, **62**, 196 (1983).
13. Satterfield, N. C.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Co., 64(1980).
14. Feistel, P. P., Van Heek, K. H. and Juntgen, H.: *Carbon*, **14**, 363(1976).
15. 김정래, 권태완, 김상돈 : 화학공학, **25**(4), 379(1987).
16. Sha, X-Z., Kyotani, T. and Tomita, A.: *Fuel*, **69**, 1564(1990).
17. Kayembe, N. and Pulsifier, A. H.: *Fuel*, **55**, 211 (1976).