

알칼리염과 니켈염의 혼합물을 촉매로 한 역청탄 화의 수증기 가스화 반응특성

송병호[†] · 장용원 · 변윤섭^{*}

군산대학교 화학공학과

573-701 전북 군산시 미룡동 산68

^{*}호원대학교 공업화학과

573-718 전북 군산시 임피면 월하리 727

(2002년 5월 27일 접수, 2003년 3월 31일 채택)

Steam Gasification of a Bituminous Char Catalyzed by A Salt Mixture of Potassium Sulfate and Nickel Nitrate

Byung-Ho Song[†], Yong-Won Jang and Youn-Seop Byoun^{*}

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, San 68 Miryong-dong, Gunsan, Jeonbuk 573-701, Korea

^{*}Division of Food, Environmental and Chemical Engineering, Howon University, 727 Wolhari, Impi-myeon, Gunsan, Jeonbuk 573-718, Korea

(Received 27 May 2002; accepted 31 March 2003)

요 약

호주산 역청탄 화의 수증기 가스화반응에서 알칼리염과 니켈염의 혼합물($K_2SO_4 + Ni(NO_3)_2$)이 나타내는 촉매활성을 상압하의 열전칭반응기를 사용하여 온도 650-850 °C 범위에서 조사하였다. 알칼리염 촉매에 니켈염을 추가하면 가스화반응속도의 상승효과를 얻을 수 있는데, 반응온도가 낮을수록 그 효과가 크게 나타나 650 °C에서 약 2배의 반응속도를 얻었다. 본 혼합물은 가스화반응에서 뛰어난 활성을 보이는 K_2CO_3 의 활성에는 미치지 못하지만 경제적인 촉매물질로서의 가능성을 보였다. 가스화반응의 kinetic 인자를 도출하기 위하여 여러 가지 기-고체 반응모델을 적용한 결과 화학반응 유속인 수축핵모델과 수정된 체적모델이 가스화반응의 거동을 잘 묘사하였다. 역청탄의 화-수증기 가스화반응의 겉보기 활성화에너지는 99 kJ/mol로 얻어졌으며 혼합물촉매를 사용한 촉매가스화반응에서는 84 kJ/mol이 얻어졌다. 화 제조시의 열처리 온도가 가스화반응속도 및 촉매의 활성에 미치는 영향도 고려하였다.

Abstract – The catalytic activity of a salt mixture of potassium sulfate and nickel nitrate on the steam gasification of a bituminous char at 650-850 °C has been measured in an atmospheric thermobalance reactor. The mixture of K_2SO_4 and $Ni(NO_3)_2$ exhibits a synergic effect on the activity and the effect is more pronounced at low temperatures. Double the reaction rate could be obtained at 650 °C with the mixed catalyst. Although the activity of the mixture does not reach that of potassium carbonate which is known to be one of the best catalysts in coal gasification, the mixture seems to be an economically favorable catalyst material in coal gasification. Of the three different gas-solid reaction models to evaluate the reaction kinetic parameters, the shrinking core model in chemical reaction controlled regime and the modified volumetric model well describe the gasification behavior. The apparent activation energy of non-catalytic gasification was found to be 99 kJ/mol and that of catalytic gasification 84 kJ/mol. The effect of heat treatment temperature for preparing coal char on the catalytic activity was also considered.

Key words: Coal, Gasification, Catalyst, Potassium Sulfate, Nickel Nitrate

1. 서 론

석탄은 세계적으로 매장량이 풍부하여 석유를 최우선적으로 대체할 에너지원이다. 석탄을 고온에서 수증기나 산소 같은 산화성 기체와 반응시키면 가연성 기체연료를 얻을 수 있는데, 얻어진 가스는 저열량 가스로 직접 연료로 사용하던지, 혹은 분리 정제하여 수소를 제조할

수 있다. 남아프리카 공화국에서는 석탄으로부터 얻은 합성가스로부터 촉매반응을 거쳐 휘발유 등을 생산하고 있다. 근래에 석탄 가스화공정에서는 반응온도를 낮추어 공정의 효율을 높이거나 생성가스 중 특정 성분의 수율을 높이기 위하여 촉매를 사용하는 공정의 연구가 이루어져오고 있다.

국내에서는 1980년대부터 한국과학기술원에서 석탄가스화의 연구가 시작되었다[1]. Kim 등[2]은 갈탄의 수증기반응을 통하여 K_2CO_3 의 촉매효과를 고찰하였고, Song 등[3], Song과 Kim[4], Lee와 Kim[5]은 알칼리염, 철금속염, 알칼리토금속으로 조합된 여러 혼합물들의 촉매활성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bhsong@kunsan.ac.kr

을 체계적으로 조사하였는데 조건에 따라 석탄가스화반응에서 가장 활성이 좋은 것으로 알려져 K_2CO_3 만큼의 촉매활성을 얻을 수 있다고 제시하였다. Potassium은 탄소질 표면에서 분산도 및 침투성이 좋아 가스화반응에 뛰어난 활성을 나타내지만 석탄내의 금속성분 중 silicates나 alumina 등과 반응하여 손실되므로 많은 양(10-30 wt%)의 촉매가 요구된다는 단점이 있다[6]. 따라서 알칼리 염으로서 K_2CO_3 보다 가격이 저렴한 potassium sulphate(K_2SO_4)를 사용할 수 있겠다. 한편 금속촉매로서 니켈이나 철은 소량으로도 활성을 보이고 경우에 따라 potassium보다 높은 활성을 보이지만 비교적 빨리 비활성화되는 단점이 있다[6]. 상기한 두 가지 염을 혼합할 경우 촉매활성의 증대 효과를 기대할 수도 있는데, 이에 여러 가지 촉매를 혼합함으로써 보다 높은 활성을 얻고자 하는 시도가 수행되어 오고 있다[3-7].

혼합촉매에 대한 이해는 아직까지는 충분하지 않을 뿐더러 각각의 연구마다 사용된 석탄, 반응 조건 및 촉매의 조합 등이 다양하여서 현재로서는 일련의 촉매조합에 대하여 상대적인 촉매활성을 절대적으로 평가하기는 어렵다. 본 연구에서는 장차 수소를 생산하기 위한 석탄가스화공정에서 수소의 수율을 증가시키기 위한 하나의 방안으로 근래에 제시된 혼합촉매[5]의 적용 가능성을 알아보았다. 열전달반응기(thermobalance)에서 석탄 좌-수증기 가스화반응을 수행하였으며, 혼합에 따른 활성의 상승효과가 기대되는 알칼리염과 니켈염의 혼합물 하나를 선택하였으며 가스화 조업조건에 따른 촉매활성을 조사하였다.

2. 석탄 가스화반응의 kinetics

가스화공정에 공급된 석탄은 초기에 급속한 열분해(devolatilization)를 통해 수분과 휘발분이 방출되고 좌(char)가 되어서 가스화반응(gasification)에 서서히 참여하게 된다. 가스화반응은 느린 반응이므로 가스화공정에서 석탄의 전환율은 가스화반응에 좌우된다. 가스화반응의 반응속도는 입자의 크기, 좌의 기공도, 석탄의 전처리, 좌내의 금속성분, 가스화제의 온도와 압력과 같은 수많은 공정변수에 의해 영향을 받는다. 또한 이중에 많은 변수는 그 영향이 복잡하고 다소 불확실한 편이다. 그동안 상당히 많은 양의 실험 데이터와 이론적인 모델들이 제시되었음에도 불구하고 그 모델들은 일반적으로 적용하는 데는 제한적이다. 석탄 좌의 조성과 성질은 가스화반응을 겪으면서 연속적으로 변화하여 식 (1)로 정의되는 좌의 reactivity(반응성) 혹은 specific reaction rate (잔여 고체반응물의 단위량당 반응속도)는 전환율 혹은 시간에 따라 변화한다.

$$k_s(X) = -\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} \quad (1)$$

$$m = m_0(1-X) \quad (2)$$

여기서 m 은 고체반응물의 질량, m_0 는 고체반응물의 초기질량, X 는 고체전환율이다. 보통 reactivity는 전환율에 따라 변화하므로 특정한 전환율, 예를 들면 $X=0$ 에서의 초기값 혹은 일정한 전환율 구간에서의 평균값을 보고해야 한다. 석탄, 갈탄, 이탄의 좌는 대부분 reactivity가 전환율의 증가에 따라 감소하는 반면, 바이오매스 좌의 reactivity는 증가하는 경향을 보인다. 또한 시스템에 따라 reactivity는 최대값이나 최소값을 나타내기도 한다.

이러한 reactivity의 거동을 예측하기 위해서는 기-고체 반응모델을 사용할 필요가 있다. Yagi와 Kunii[8]가 제시한 unreacted shrinking core model은 고체입자의 표면에서 반응이 일어나고 다음에 반응영역이 고체내부로 이동하면 반응영역의 외부에는 회분만 남게 되며 반응에 따라 크기가 줄어들고 있는 미반응핵이 존재하게 된다고 설명하고 있다. 많은 경우의 기-고체반응들이 shrinking core model로 잘 표현되는 것으로 나타나고 있다. 한편 고체입자 전체 체적을 통해 반응이 점진적으

로 진행되는 volumetric reaction model[9]은 다공질인 고체에서 비교적 느린 반응이 일어날 경우 잘 맞을 수 있다. 상기 두 모델 모두 이상적인 상황을 묘사하고 있는데 실제로는 두 가지의 중간적인 상황이 될 수 있다. 따라서 Kasaoka 등[10]은 전환율의 거동을 더 잘 표현하기 위해 두 가지 상수를 갖는 modified volumetric model을 제시하였다. 모델의 거정에 의거하여 고체반응물에 비정상상태 물질수지를 적용하면 반응시간에 따른 고체전환율의 변화를 나타내는 식을 얻는다.

화학반응이 율속단계인 경우 shrinking core model은 식 (3), volumetric reaction model을 따를 경우 식 (4), modified volumetric model을 따르면 식 (5)를 얻게 된다.

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

$$\Omega t = -\ln(1-X) \quad (4)$$

$$\alpha t^\beta = -\ln(1-X) \quad (5)$$

여기서 Ψ , Ω , α , β 는 좌의 물리화학적 성질, 온도, 가스화제 등에 관련된 무차원 상수이며, 시간-전환율 데이터로부터 구해될 수 있다. 상기한 식들을 시간으로 미분하고 정리하면 식 (1)로 정의한 reactivity를 다음과 같이 식 (3), (4), (5)로부터 각각 얻을 수 있다.

$$k_s(X) = \frac{3\Psi}{[1-X]^{1/3}} \quad (6)$$

$$k_s(X) = \Omega \quad (7)$$

$$k_s(X) = \alpha^{1/\beta} \beta [-\ln(1-X)]^{(\beta-1)/\beta} \quad (8)$$

평균반응속도, 즉 반응속도상수는 reactivity를 전환율 구간에서 적분하여 구할 수 있다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (9)$$

좌의 수증기 가스화반응의 반응속도는 보통 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (10)$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (11)$$

여기서 k 는 속도상수이며, n 은 고체반응물에 대한 반응차수이다. 식 (11)과 같이 온도의 의존도를 나타내고 있는 속도상수는 arrhenius plot 으로부터 빈도인자(frequency factor) k_0 와 활성화에너지를 구하여 얻어진다. Arrhenius plot에 사용되는 각 조건에서의 반응속도상수 k 는 식 (9)로 구해진다.

3. 실험

실험에 사용된 호주산 역청탄의 성분분석 및 회분석치를 Table 1에 보였다. 저유황탄이며 휘발분이 27%로 비교적 많아 가스화반응에 적합한 탄이라고 하겠다. 석탄 좌는 석탄을 질소 분위기하의 열분해로에 투입한 후 10 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 가열한 다음 30분간 그 온도를 유지시킨 후 다시 실온까지 서서히 냉각하여 제조하였다. 열분해로는 가스의 균일한 분산을 위해 friz가 장착된 내경 20 mm 석영관으로 제작하였으며 고정층 형태로 실리더형 전기 히터로 가열하였다. 좌 시료는 평균입경 0.5 mm(0.3-0.8 mm)를 골라서 실험에 사용하였다. Potassium carbonate(K_2CO_3)는 좌의 가스화 반응에 매우 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으므로 이를 활성 비교의 기준촉매로 사용하였다. 알칼리염으로는 공업적 가격이 K_2CO_3 보다 저렴한 potassium sulphate(K_2SO_4)를 사용하였으며, 니켈염으로는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였다. 실험에는 모두 시약급을 사용하였다. 촉매를 좌에 분산시키기

Table 1. Analyses of Australian bituminous coal (as received basis)

Ultimate analysis (wt%)		Ash composition (wt%)	
Carbon	72.3	SiO ₂	65.50
Hydrogen	4.3	Fe ₂ O ₃	2.24
Nitrogen	0.4	CaO	0.19
Sulfur	0.2	P ₂ O ₅	0.30
Oxygen	11.7	MgO	0.35
Proximate analysis (wt%)		TiO ₂	1.50
Volatile	27.4	Al ₂ O ₃	27.94
Fixed carbon	57.2	Na ₂ O	0.43
Moisture	7.1	K ₂ O	1.40
Ash	8.3	MnO	0.02
		Cr ₂ O ₃	-

위하여 촉 10 g을 촉매 수용액 500 ml에 혼합한 후 회전식 증발기를 이용하여 담지하였다. 담지된 시료는 100 °C 건조기에서 24시간 건조시켰다. 촉매 담지량은 일정질량의 촉시료에 대한 촉매첨가량의 질량백분율로 나타났다. 본 실험에서는 촉의 6 wt% 담지량을 사용하였으며, 혼합 촉매 K₂SO₄+Ni(NO₃)₂의 경우에는 두 성분을 같은 몰 비로 하여 혼합물의 첨가량이 촉의 6 wt%가 되도록 하였다.

촉-수증기 가스화반응 특성을 조사하기 위하여 최대 10 g의 시료를 장착할 수 있는 열천칭반응기(thermobalance)를 사용하였다. 비교적 큰 질량의 시료를 사용하면 시료의 불균일성을 어느 정도 보상할 수 있다. 열천칭반응기의 개략도는 문헌에서 찾아볼 수 있다[3, 4]. 반응기는 내경 0.053 m, 높이 1.0 m의 316 SUS pipe(2 inch)로 제작되었으며, 반응기의 가열을 위하여 3 kW의 칸탈 열선을 반응기 외벽에 설치하였다. 반응기의 내부온도는 시료 바구니(basket) 아래 5 mm 위치에 설치한 K-type 열전대로 측정하여 비례 조절하였다. 반응기체의 예열과 혼합을 위해 반응기 하부에는 raschig ring을 충전하였다. 반응에 의한 시료의 질량변화는 전자저울(Mettler Toledo 120 g)로부터 신호를 컴퓨터로 받아 기록하였다. 시료가 장착된 전자저울의 상하이동을 위하여 열천칭 상부에 DC 모터로 작동되는 윈치 시스템이 설치되었다. 시료 바구니(100 mesh, 316 sus screen)는 직경 0.3 mm 니크롬선으로 저울 하부의 고리에 연결하였으며, 열천칭 중앙부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장착, 탈착할 수 있다. 수증기의 주입을 위한 수증기 발생기는 길이 1.0 m의 1/8" 동튜브 외부에 가늘고 유연한 열선(전기장판에 사용되며 니크롬선에 고무가 코팅된 것)을 감아서 제작하였으며 튜브 외벽의 온도를 140-150 °C 정도로 유지하였다. 수증기 발생기로 유입되는 증류수의 유량은 마이크로 펌프(Masterflex)로 조절하였다. 수증기의 분압은 25-101.3 kPa 범위에서 변화시켰으며, 촉매활성의 비교실험에서는 50 kPa의 분압을 적용하였다.

우선 반응기 내부를 질소가스로 약 10분간 퍼지하면서 반응기를 원하는 온도로 조절한다. 0.6 g의 촉을 시료 바구니에 장착한 후 모터로 작동되는 윈치를 가동시켜 바구니를 반응기 중앙부까지 하강시킨다. 이때 시료내 수분 및 휘발분의 방출로 인해 초기 무게 감량이 일어나므로 15분 정도 기다린 후 일정량의 질소 및 수증기로 이루어진 반응가스를 유입시킨다. 가스화반응이 진행되면서 서서히 질량이 감소한다. 더 이상의 질량감소가 이루어지지 않을 때까지 기다렸다가 반응가스를 차단하고 공기를 유입시켜 시료에 남아있는 미연탄소분을 완전히 연소시켜 회분의 무게를 측정한다. 수증기는 수증기발생기로부터 2 g/min 내외로 공급하였다. 전자저울에서 얻어지는 시료의 질량변화는 5초 간격으로 PC에 기록하여 저장한 후 다음 분석을 수행하였다. 열천칭에서 얻어지는 시간대 질량변화의 데이터에서 시료 촉의 회분을 포함하고 있으므로 촉의 전환율은 다음으로 정의된다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (12)$$

여기서 W_0 , W , W_{ash} 는 각각 촉의 초기질량, 촉의 질량, 촉내 회분의 질량이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 촉-수증기 가스화반응

기-고체 반응에서 고체 내부와 고체외부의 필름을 통한 기체의 확산 속도가 빠른 경우 반응속도는 반응고체, 즉 촉의 고유화학반응에 완전히 지배된다. 시간에 따른 전환율 데이터를 해석하고 율속단계를 판단하는데 기-고체 반응 모델을 적용할 수 있다. 석탄의 수증기 가스화 반응은 보통 화학반응이 율속인 shrinking core model이 잘 맞다고 제시되고 있다[2, 11-13]. 한편 나무나 신문지 등 바이오매스의 연소과정은 확산이 율속인 경우로 나타나고 있으며[14], 석탄이나[4] 페타이어의 가스화반응인 경우[15]에 수정된 volumetric reaction model이 전환율 거동을 비교적 잘 묘사한다고 제시되기도 하였다. 따라서 가능성 있는 몇 가지 모델들을 함께 적용시켜 볼 필요가 있다.

본 연구에서는 역청탄 촉 가스화반응의 전환율 데이터를 shrinking core model, volumetric model, modified volumetric model을 사용하여 예측해 보았다. Fig. 1은 식 (3), (4), (5)의 관계를 축으로 취하여 시간에 따른 전환율을 도시한 것이므로 전환율 데이터가 직선에 가까울수록 잘 맞는 관계식이라 하겠다. 예를 들어 화학반응이 율속단계인 shrinking core model에 따르면 탄소전환율의 거동은 식 (3)으로 표현된다. 따라서 식 (3)의 우변을 세로축으로 취하여 전환율 데이터를 그렸을 때 데이터가 직선에 가까울수록 반응 거동이 식 (3)을 따른다고 하겠다. Fig. 1의 제일 위쪽에 보인 전환율 데이터는 거의 직선을 나타내고 있

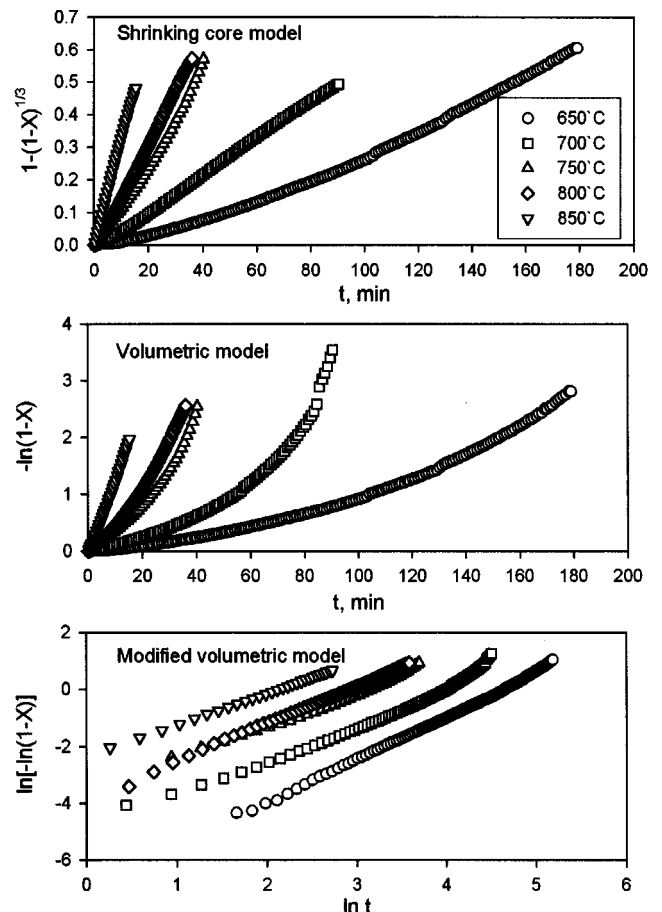


Fig. 1. Time-conversion behavior of non-catalytic steam gasification of char according to the gas-solid reaction models (P_{H_2O} =50 kPa).

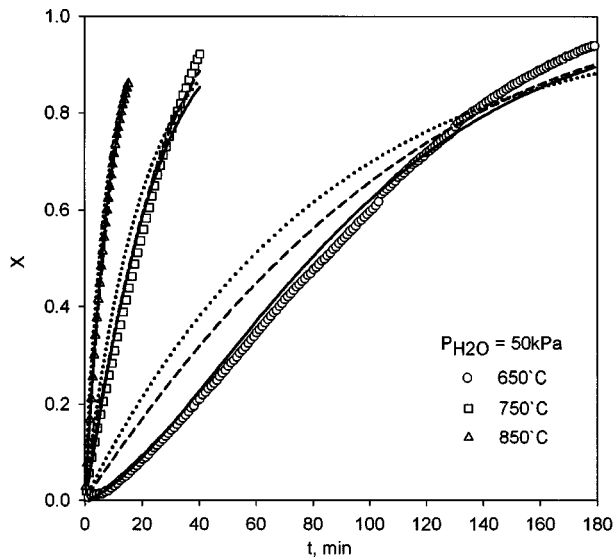


Fig. 2. Carbon conversion vs. time for non-catalytic steam gasification of Australian bituminous char: (···) volumetric model; (- -) shrinking core model; (—) modified volumetric model.

으므로 호주산 역청탄 최의 수증기 가스화 반응은 화학반응이 율속단 계임을 알 수 있다. 중국산 역청탄 등을 사용한 Choi 등[11]의 실험과 캐나다산 석탄 9가지를 사용한 Fung과 Kim[12]의 실험에서도 역시 최의 수증기 가스화반응은 화학반응 율속인 shrinking core model을 따르는 것으로 나타났다. 본 그림에서 volumetric model은 직선성이 많이 떨어지므로 본 가스화반응과는 잘 안 맞는 모델이라고 하겠다. 한편 하단의 그림에서 modified volumetric reaction model은 가스화반응의 전환율 거동을 비교적 잘 예측하고 있는 것을 볼 수 있다. 수증기 분압이 0.5 atm의 조건에서 반응온도의 변화에 따른 최의 전환율 거동을 Fig. 2에 보였다. 시간에 따른 전환율 곡선에서 반응속도는 초기에 빠르다가 전환율이 증가할수록 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 세 가지 반응 모델의 전환율 예측치도 함께 나타냈는데 고온영역이라고 할 수 있는 750, 850 °C에서는 모두 고유반응속도가 빨라 예측치에 있어서 모델들 간의 차이를 구분하기 어렵지만 비교적 낮은 온도인 650 °C에서는 모델에 따른 예측치들의 차이가 잘 나타났다. 여기서는 modified volumetric model이 S자 형태의 전환율 데이터를 가장 잘 표현하고 있는데 이는 식 (5)에서 보듯이 이 모델이 두 개의 상수를 포함하고 있기 때문으로 판단된다.

Fig. 3에는 최-수증기 가스화반응에서 전환율에 따른 reactivity의 변화를 보였다. Fig. 2에서 실험 데이터는 Fig. 2의 전환율 데이터를 시간으로 미분하여 얻어지는 관계로 흔들림이 비교적 심하다. 따라서 반응모델에서 얻어지는 식 (6), (7), (8)로부터 계산한 reactivity 예측치를 선으로 함께 표시하였다. 일반적으로 반응의 진행에 따른 reactivity 거동은 전환율의 거동보다 훨씬 민감하기 때문에 모델 예측치들 간에 차이가 더 확연히 나타나게 된다. 본 연구의 조건에서는 reactivity가 전환율에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 가스화 반응은 높은 반응 속도에서 확산저항(diffusional resistance)에 의해 제한을 받을 수 있지만 한편으로는 고온에 따른 기공확장으로 인해 확산저항이 생각보다 큰 영향을 주지 못할 수 있다. 이러한 경우 겉보기 반응속도는 반응이 진행됨에 따라 증가할 수도 있다. 그림에 보였듯이 volumetric reaction model은 식 (7)의 형태로 인해 모든 전환율 구간에서 reactivity값이 일정하게 나타나게 되어 본 실험데이터를 잘 표현하지 못하고 있다. 반면 파라메타 2개로 데이터를 표현하는 modified volumetric model은 reactivity 실험치를 잘 표현한다고 할 수 있다. 한편 shrinking core model

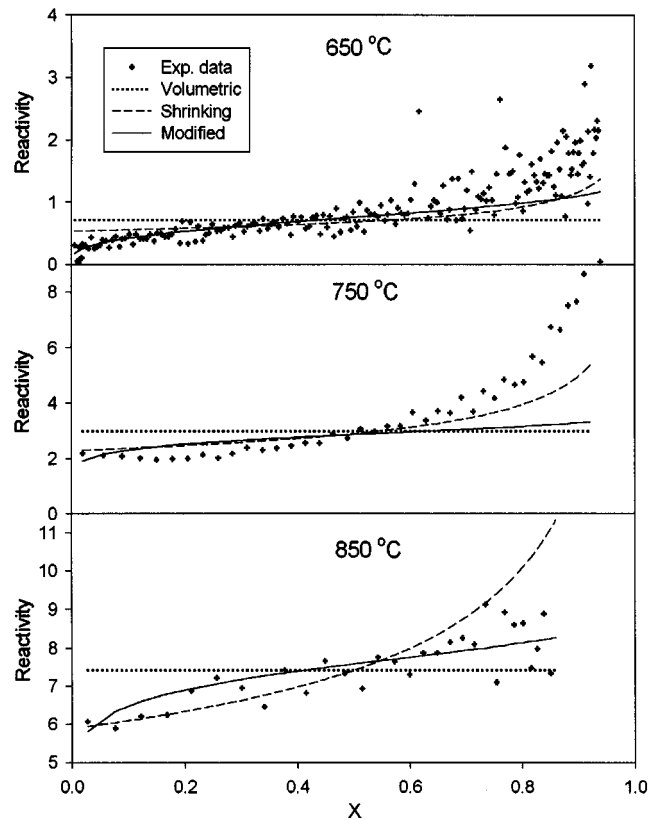


Fig. 3. Reactivity profiles for the non-catalytic steam gasification of Australian bituminous char: ($P_{H_2O}=50$ kPa).

이 예측하는 reactivity는 식 (6)의 형태에서 알 수 있듯이 전환율이 1.0에 접근함에 따라 증가한다. 따라서 본 연구조건에서 석탄 최-수증기 가스화반응은 shrinking core model 혹은 modified volumetric model로 잘 표현할 수 있었다.

석탄 최-수증기 가스화반응에서 수증기 분압이 반응속도에 미치는 영향은 비교적 많은 연구가 이루어졌다. 본 실험에서 수증기 분압을 변화

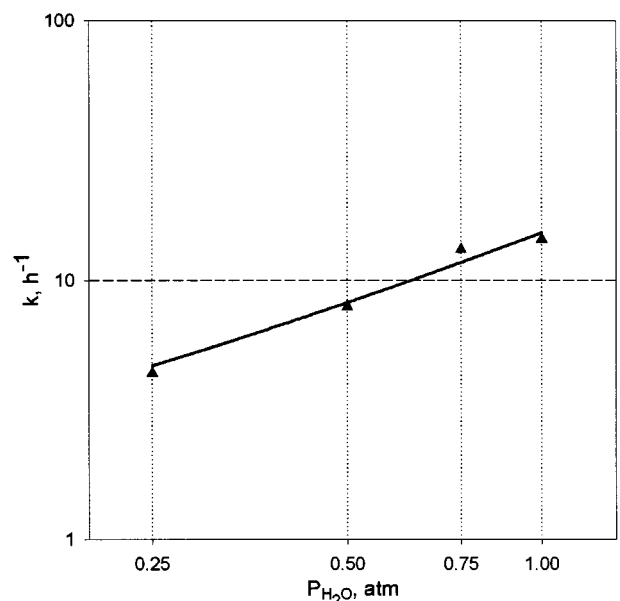


Fig. 4. The effect of steam pressure on the reactivity for non-catalytic steam gasification of Australian bituminous char at 850 °C.

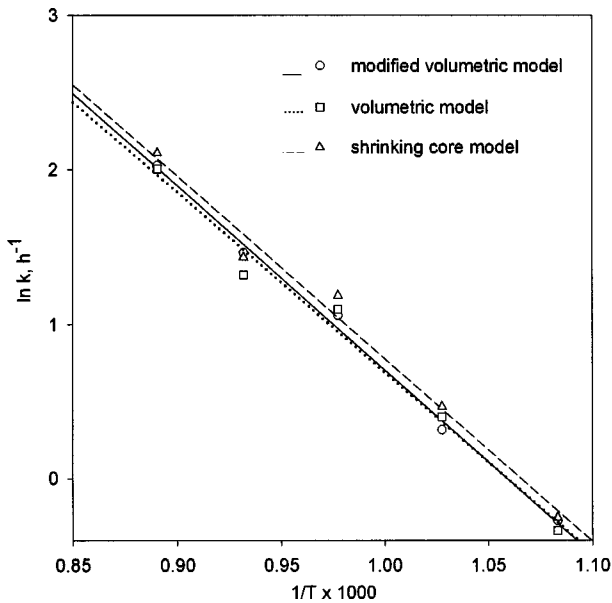


Fig. 5. Arrhenius plot for non-catalytic steam gasification of Australian bituminous char with $P_{H_2O}=50$ kPa.

시켜 가면서 얻어진 reactivity의 변화를 Fig. 4에 정리하였는데 수증기 분압이 1 atm까지 증가함에 따라 가스화반응속도는 선형적으로 증가하여 수증기 분압의 1차에 비례하는 것으로 나타났다. 수증기 분압이 1 atm 이상으로 증가할 경우에는 그 비례정도가 0차에 접근하는 것으로 알려졌다[16].

석탄 촉의 수증기 가스화반응에서 활성화에너지를 구하기 위해 수증기 분압 0.5 atm의 조건에서 각 모델을 이용하여 식 (9)를 통해 얻어진 반응속도상수를 온도의 역수에 따라 arrhenius plot하여 Fig. 5에 보였다. 실험데이터를 가장 잘 표현하는 직선을 그으면 그 기울기로부터 식 (11)에 따라 활성화에너지를 구할 수 있다. Modified volumetric model을 사용하여 구한 반응속도를 이용한 경우 99.2 kJ/mol, shrinking core model은 99.1 kJ/mol, volumetric model의 경우에 96.9 kJ/mol으로 나타나서 그림에서도 쉽게 알 수 있듯이 반응모델에 따른 활성화에너지 값은 크게 차이나지 않았다.

4.2. 촉매 좌-수증기 가스화반응

촉매의 활성은 시료 촉의 물리화학적 성질(표면적, 기공구조, 회분조성 등), 촉의 전처리 방법, 촉매의 첨가방법, 촉매내 음이온의 종류 등 여러 가지 인자들에 의해 좌우될 수 있다. 여러 가지 알칼리 금속염들이 좌-수증기 가스화반응에서 나타내는 상대적인 활성은 꼭 일정하지는 않으나 보통 주기율표의 순서($Cs > Rb > K > Na > Li$)대로 활성을 보이는 것으로 보고 되고 있으며, 일반적으로 K_2CO_3 는 촉의 표면에 균일하게 분산되는 성질로 인해 가스화반응에 뛰어난 활성을 보인다[6]. 그러나 대량생산의 상용 가스화공정에서는 potassium carbonate의 가격이 문제가 될 수 있기 때문에 보다 값이 저렴한 촉매물질을 찾는 데에 많은 연구가 이루어져왔다. 근래에 국내에서 수행되었던 촉매가스화반응의 반응특성 연구들을 Table 2에 정리하였다. Kim 등[2]과 Choi 등[11]은 여러 가지 석탄의 수증기 가스화반응에서 대표적인 촉매인 K_2CO_3 의 촉매활성을 조사하였는데, K_2CO_3 는 역시 뛰어난 활성을 보여주었으며 촉매함량이 20 wt%를 넘을 때까지도 활성이 비례적으로 증가해주는 것으로 나타났다. 4가지 석탄을 사용한 Lee와 Kim[5]은 여러 금속염들의 촉매활성을 조사하여 단일염에 있어서 다음과 같은 활성순서를 보고하였다.

$K_2CO_3 > Ni(NO_3)_2 > Ba(NO_3)_2 > K_2SO_4$, $FeSO_4$ 이와 유사하게 본 연구에서는 예비 실험을 통하여 단일촉매의 경우 활성 순서 $Ni(NO_3)_2 > K_2SO_4$ 를 재차 확인하였다. Song 등[3]은 알칼리염과 금속염의 2성분 혼합물을 여러 가지 선택하여 활성을 조사하였는데 촉매효과는 사용된 석탄 종류에도 좌우됨을 알 수 있었다. Song과 Kim[4]은 호주산 역청탄을 가스화하면서 여러 가지 혼합염 물질을 테스트 하여 $K_2SO_4+FeSO_4$ 가 어떤 조건에서는 오히려 K_2CO_3 보다 나은 활성을 보인다고 하였다. 반면 Lee와 Kim[5]은 역청탄의 가스화반응을 통하여 역시 여러 가지 혼합물을 테스트하였으며 $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 가 오히려 $K_2SO_4+FeSO_4$ 보다 활성이 나은 것으로 제시하였다.

따라서 본 연구에서는 $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 혼합염 촉매를 선택하였으며 기준촉매로는 K_2CO_3 를 사용하였다. 실험결과 나타난 촉매 종류에 따른 전환율 곡선은 차이가 비교적 적게 나타났기 때문에 앞에서 언급한 바와 같이 식 (8)로 얻어지는 reactivity 곡선으로써 촉매의 활성을 비교하여 Fig. 6에 나타냈다. 비촉매 반응에서와 같이 모든 온도의 실험에서 reactivity는 반응이 진행됨에 따라 약간씩 증가하는 것으로 나타났다. 앞서의 비촉매반응 해석시 토의하였듯이 보통 고온의 반응에서는 확산저항이 증가하지만 한편으로는 고온에 의한 기공확장으로 인해 확산저항의 영향이 그리 크지 않을 수도 있다. 이러한 경우 겉보기 반응속도는

Table 2. Kinetic studies of catalytic steam gasification of coal char

Authors	Coal	Catalysts	load wt%	Temp. °C	Steam Press. atm	E kJ/mol	Apparatus	Remark
Kim <i>et al.</i> (1987)	Lignite	K_2CO_3	5	700-800	1.0	119-176	TB*	Reaction order is zero Catalyst gives compensation effect
Choi <i>et al.</i> (1992)	Carbon, Lignite, Bituminous, Anthracite	K_2CO_3 , Na_2CO_3	10	700-1,000	0.5	75-121	Fixed bed	Kinetic parameters from gas conc. measurement. Compensation effect.
Song <i>et al.</i> (1992)	subB, Anthracite	$K_2SO_4+FeSO_4$, $Na_2CO_3+Fe(NO_3)_3$, $Na+Fe+Ca$	3, 6	700-800	0.8	80-108	TB	The synergetic effect is better at high temperatures. $Na+Fe$ is good for anthracite
Song and Kim (1993)	subB	Binary mixtures of K_2CO_3 , K_2SO_4 , Na_2CO_3 , $FeSO_4$, $Fe(NO_3)_3$	3, 6	700-800	0.8	80-113	TB	Melting point of catalysts was considered. A unification parameter to evaluate catalytic effect. $K_2SO_4+FeSO_4$ proposed
Lee and Kim (1995)	Lignite, 2 subB, Anthracite	$K_2SO_4+FeSO_4$, $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$	6	700-850	0.5	174-211	TB	$K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ showed highest activity of all tested.
This study	subB	K_2CO_3 , $K_2SO_4+FeSO_4$, $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$	6	650-850	0.5	62-99	TB	Study a possibility of $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ as an economical catalyst.

*: TB = thermobalance, subB = subbituminous

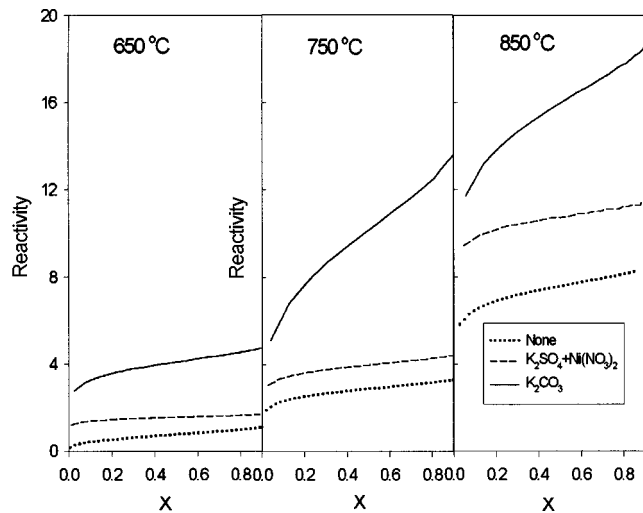


Fig. 6. Reactivity profiles for the steam gasification of Australian bituminous char with the pure and mixed catalysts ($P_{H_2O}=50$ kPa).

반응이 진행됨에 따라 증가할 수도 있다. 한 성분의 촉매에 다른 성분을 혼합하면 경우에 따라 활성의 향상을 기대할 수 있다. 이는 타 성분의 첨가에 따른 탄소표면에서 촉매의 분산(dispersion)이나 침투성(wetting)의 향상, 기체의 흡착성 향상, 촉매의 화학적 변화 등에 기인한다[4, 17]. 약산인 K_2SO_4 에 철족의 금속염인 니켈을 첨가시키면 반응속도를 상승시킬 수 있을 것으로 기대된다. 니켈은 초기에 높은 활성을 보이지만 금속형태로 존재하기 때문에 반응이 진행됨에 따라 니켈입자들이 성장하면서 응집하기 때문에 비활성화되는 경향이 있다. Potassium sulfate를 부가하면 니켈입자의 응집을 감소시키고 촉매의 분산을 향상시키기 때문에 촉매의 활성을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다[4, 5, 11]. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 650-850 °C의 모든 온도범위에서 $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 혼합촉매는 비교적 좋은 활성을 보여주었다. 그러나 가스화반응에서 활성이 가장 뛰어난 것으로 알려진 K_2CO_3 의 활성에는 미치지 못하는 것으로 나타났다.

촉매를 사용한 촉매-수증기 가스화반응의 실험결과를 Fig. 7에 arrhenius plot으로 나타냈다. 온도에 따른 평균반응속도 데이터에 가상의 직선을 그으면 그 기울기로부터 반응의 겉보기 활성화에너지를 구할 수 있다. 문헌

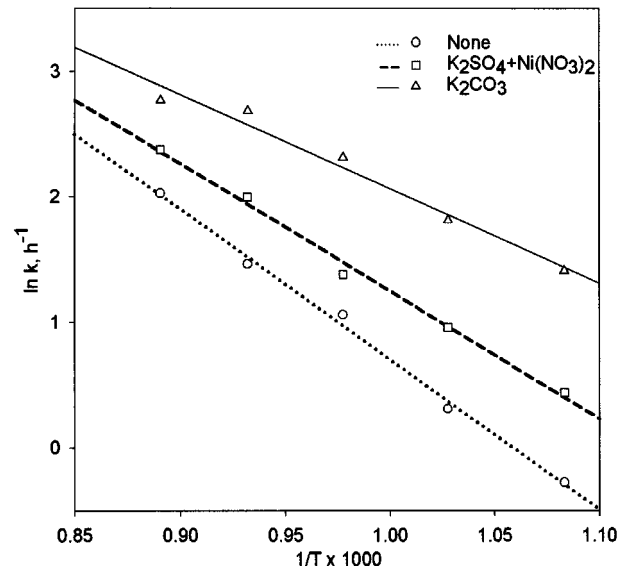


Fig. 7. The arrhenius plot for steam gasification of Australian bituminous char with various catalysts ($P_{H_2O}=50$ kPa).

상에 발표된 촉매-수증기 가스화반응의 활성화에너지값은 대개 60-310 kJ/mol로 상당히 넓은 범위에 걸쳐 분포하고 있다[18]. 이것은 촉매의 시료양, 물리적 구조, 함유회분의 조성들이 많이 다를 수 있기 때문이다. 예를 들어 시료양이 많으면 반응기체의 확산저항이 커지므로 상대적으로 큰 활성화에너지를 나타내며, 기공이 발달한 촉매 경우에는 낮은 값을 보일 것이다. 또한 회분내 금속성분 중 촉매로 작용할 수 있는 화합물이 많을수록 낮은 활성화에너지를 보이게 된다. 본 연구에서 비촉매 수증기 가스화반응의 활성화에너지는 99.2 kJ/mol로 나타났다. 촉매를 사용하면 활성화에너지가 감소하는데, 활성이 클수록 그 감소폭이 크다는 것을 알 수 있다.

촉매-수증기 가스화반응에서 도출한 반응인자들을 Table 3에 정리하였다. 반응속도상수 혹은 평균반응속도(average reaction rate) k 는 식 (9)에 의하여 계산하였으며, 비촉매반응에 대한 촉매반응의 평균반응속도비(k_{obs}/k_{none})를 촉매활성에 대한 척도로 사용하였다. Table을 살펴보면 낮은 반응온도 범위에서 좀더 큰 촉매효과를 기대할 수 있다는 것을 알 수 있다. Table에는 같은 혼합촉매 물질을 사용한 타 연구의 실험결과를 함께 수록하였다. Lee와 Kim[5]의 결과에서는 $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 혼

Table 3. Kinetic parameter for the catalytic steam gasification of coal char

Author	Catalyst		$(k_{obs}/k_{none})^a$					E (kJ/mol)	A (h^{-1})
	Temp.(°C)		650	700	750	800	850		
Song and Kim (1993)	None	-	-	1	1	1	-	108	7.10E+05
	K_2CO_3	-	-	2.1	1.7	1.5	-	80	4.00E+04
	$K_2SO_4+FeSO_4$	-	-	2.0	1.6	1.6	-	87	1.00E+05
Lee (1995)	None	-	-	1	-	1	-	212	3.11E+09
	$K_2SO_4+FeSO_4$	-	-	1.36	-	1.49	-	237	6.45E+10
	$K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$	-	-	6.46	-	4.04	-	174	1.60E+08
This study	None		1 (0.76) ^b	1 (1.37)	1 (2.88)	1 (4.32)	1(7.58)	99	3.09E+05
	$K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$		2.05	1.96	1.38	1.70	1.42	84	8.88E+04
	K_2CO_3		5.40	4.48	3.51	3.39	2.10	62	1.44E+04

a: Ratio of average reaction rates for full conversion levels, Equation (9)

b: Average reaction rate without catalyst, k_{none} , h^{-1}

Catalyst loading = 6 wt%

Song and Kim [1993]: Alaska subbituminous, HTT = 700 °C, 80% H_2O

Lee [1995] & this study: Australian bituminous, HTT = 900 °C, 50% H_2O

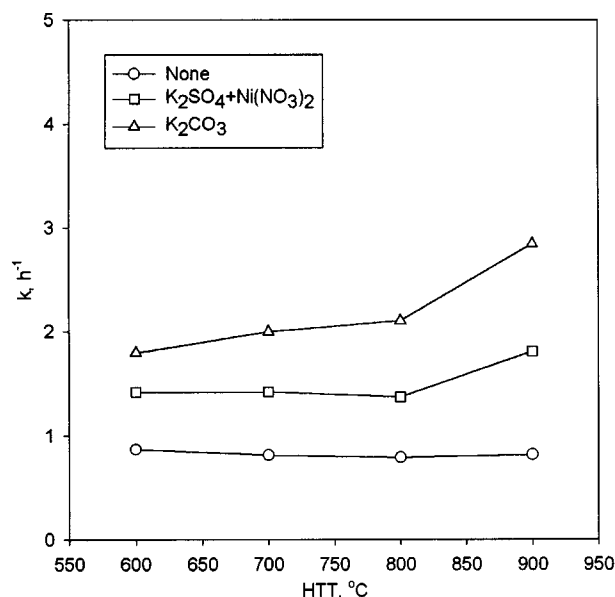


Fig. 8. Effect of HTT of coal on the catalytic activity for steam gasification of char (reaction temperature=650 °C, catalyst loading=6 wt%).

합촉매의 활성이 뛰어나서 비촉매반응에 비해 4-6배의 반응속도를 나타내고 있다. 그러나 유사한 준역청탄을 사용한 본 실험에서는 같은 온도범위에서 비촉매반응의 2배를 넘기지 못하는 것으로 나타났으며 K₂CO₃를 사용하여야 비로소 약 4배의 반응속도를 얻을 수 있었다. 따라서 여러 가지 연구를 통해 촉매물질의 활성을 비교하는 것은 실험조건에 대한 보다 상세한 분석이 우선해야 한다는 것을 확인할 수 있었다. 한편 이 Table과 Fig. 7을 통해서 알 수 있는 것은 비교적 낮은 온도범위에서 촉매의 활성이 더 두드러지게 나타났다는 것이다. Lee와 Kim[5]의 실험에서 아쉬운 것은 K₂CO₃의 활성을 함께 비교해줄 수 없었다는 것이다. 촉매의 담지량은 보통 6-10 wt%를 연구에서 사용해오고 있으며, 혼합촉매의 조성은 동일 물비로 섞을 때 좋은 결과를 준다고 제시된 바 있다[5]. 그러나 이에 대한 영향들은 더 연구가 되어야 할 부분이라 하겠다. 본 연구를 통하여 석탄 좌의 수증기 가스화반응의 반응속도는 다음과 같이 shrinking core model을 사용하여 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = 12.6 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{H_2O}^{0.98} (1-X)^{2/3} \quad (13)$$

본 연구에서는 좌의 제조온도(HTT: heat treatment temperature)의 변화가 가스화 반응속도에 미치는 영향을 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 8에 보였다. 600-800 °C에서 제조된 좌의 경우에는 반응속도의 변화가 두드러지지 않았으나 900 °C에서 제조된 좌는 촉매를 담지함에 따라 반응속도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 유사하게 Lee와 Kim[5]의 호주산 준역청탄의 실험결과에서도 700 °C에 비해 900 °C의 HTT에서 제조된 좌가 촉매반응에서 훨씬 큰 반응속도를 나타냈다. Toda[19]는 건조회분제거 기준(dry and ash-free basis)으로 탄소함량 83%이하인 석탄의 경우 열처리온도(HTT) 700 °C에서 최대의 미세기공체적이 얻어지며, 열처리 온도 600-800 °C 범위에서는 입자내 기공구조 변화가 거의 없다고 보고하였다. 상기한 범위를 넘는 높은 온도의 HTT에서는 미세기공의 형성이 증가하여 촉매의 담지 상태가 좋아지고 반응가스가 접촉할 수 있는 면적도 증가하기 때문으로 사료된다.

5. 결 론

준역청탄 좌의 수증기 가스화 반응에서 알칼리염과 니켈금속염의 혼

합물인 K₂SO₄+Ni(NO₃)₂ 혼합촉매는 K₂CO₃의 활성에는 미치지 못하지만 비교적 좋은 활성을 보여주어 경제적인 촉매로서의 가능성을 보여주었다. 고온 영역에서는 두 염의 혼합에 따른 상승효과가 적게 나타났으며 비교적 낮은 온도범위에서 혼합에 따른 촉매활성이 더 두드러져서 650 °C에서 약 2배의 반응속도를 얻을 수 있었다. 좌-수증기 가스화 반응의 거동은 화학반응이 유효인 수축핵 모델 혹은 수정된 체적반응 모델로 잘 표현할 수 있었다. 가스화반응의 거동, 특히 전환율의 거동을 묘사하는데 있어서는 shrinking core model보다 modified volumetric model이 더 우수한 것으로 확인되었다. 비촉매반응의 겉보기 활성화에너지는 99 kJ/mol로 얻어졌으며 혼합촉매를 사용하면 활성화에너지가 감소하여 84 kJ/mol의 값을 나타냈다. 촉매의 활성에 있어서 석탄의 열분해 온도(HTT)는 600-800 °C 범위에서는 큰 영향이 없었으나 900 °C에서 제조된 좌는 더 큰 촉매활성을 보였다.

감 사

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표시합니다.

참고문헌

1. Lee, H. W., Kim, J. W., Kim, S. D. and Lee, W. K., "Coal Pretreatment and Gasification in a Fluidized Bed," *HWAHAK KONGHAK*, **18**(8), 489-494(1980).
2. Kim, J. R., Kwon, T. W. and Kim, S. D., "Effect of Catalyst on Lignite Char-Steam Gasification Reaction," *HWAHAK KONGHAK*, **25**(4), 379-385(1987).
3. Song, B. H., Kang, S. K. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca Mixtures on Char-Steam Gasification," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(6), 749-759(1992).
4. Song, B. H. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of Alkali and Iron Salt Mixtures for Steam-Char Gasification," *Fuel*, **72**(6), 797-803(1993).
5. Lee, W. J. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of Alkali and Transition Metal Salt Mixtures for Steam-Char Gasification," *Fuel*, **74**(9), 1387-1393(1995).
6. McKee, D. W., "Mechanism of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon," *Fuel*, **62**, 170(1983).
7. Lee, W. J., Kim, S. D. and Song, B. H., "Steam Gasification of Coal with Salt Mixture of Potassium and Nickel in a Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(5), 640-645(2001).
8. Yagi, S. and Kunii, D., "Fluidized-solids Reactors with Continuous Solids Feed - II: Conversion for Overflow and Carryover Particles," *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 372-379(1961).
9. Wen, C. Y., "Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, **60**(9), 34-54(1968).
10. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., "Kinetic Evaluation of the Reactivity of Various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.*, **25**(1), 160(1985).
11. Choi, Y. K., Moon, S. H., Lee, H. I., Lee, W. Y. and Rhee, H. K., "Kinetics of Non-Catalytic Steam Gasification of Various Coal Chars under Isothermal Condition," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(3), 292-302(1992).
12. Fung, D. P. C. and Kim, S. D., "Gasification Kinetics of Coals and Wood," *Korean J. Chem. Eng.*, **7**(2), 109-114(1990).
13. Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, W. J. and Kim, S. D., "Coal Gasification Characteristics in a Fluidized Bed Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(1), 121-128(1997).

14. Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 3rd, Wiley Inc., New York(1999).
15. Song, B. H., Jang, Y. W. and Yim, S. B., "A Kinetic Study of Steam Gasification of Waste Tire," 17th Int. Symp. Chemical Reaction Eng., paper# 688, Hongkong(2002).
16. Chin, G., Kimura, S., Tone, S. and Otake, T., "Gasification of Coal Char with Steam(part 1). Analysis of Reaction Rate," *Int. Chem. Eng.*, **23**, 105-112(1983).
17. Haga, T., Nogi, K., Amaya, M. and Nisiyama, Y., "Composite Catalysts for Carbon Gasification," *Appl. Catal.*, **67**, 189(1991).
18. Kayembe, N. and Pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam," *Fuel*, **55**, 211(1976).
19. Toda, Y., "A Study by Density Measurement of Changes in Pore Structures of Coals with Heat Treatment: Part 2. Micropore Structure," *Fuel*, **52**, 99(1973).