

기-고체 반응모델을 이용한 Cyprus탄의 CO₂ 저온촉매가스화 반응거동

황순철 · 이도균* · 김상겸 · 이시훈** · 이영우†

충남대학교 에너지과학기술대학원
 34130 대전광역시 유성구 대학로 99
 *충남대학교 바이오응용화학과
 34130 대전광역시 유성구 대학로 99
 **한국에너지기술연구원
 34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2014년 12월 16일 접수, 2015년 1월 5일 수정본 접수, 2015년 1월 20일 채택)

Kinetic of Catalytic CO₂ Gasification for Cyprus Coal by Gas-Solid Reaction Model

Soon Choel Hwang, Do Kyun Lee*, Sang Kyum Kim, Si Hyun Lee** and Young Woo Rhee†

Graduate school of energy science and technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34130, Korea

*Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,
 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34130, Korea

**Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

(Received 16 December 2014; Received in revised form 5 January 2015; accepted 20 January 2015)

요 약

일반적으로 가스화는 고온(1300~1400 °C), 고압(30~40 bar)에서 공정이 가동되나 이를 유지하기 위해 과도한 에너지가 사용된다. 본 연구에서는 공정 온도를 줄이기 위해 알칼리 촉매 중 K₂CO₃과 Na₂CO₃을 저등급의 사이프러스(Cyprus) 탄에 첨가하였고, 이산화탄소 분위기에서 가스화시켰을 때 나타나는 반응특성을 연구하였다. 열중량분석기를 활용하여 촉매의 함량, 촉매의 종류, 온도를 변수로서 가스화 공정조건을 결정하였다. 고체상 물리적 혼합법으로 촉매를 도입 시, 7 wt%의 Na₂CO₃가 첨가된 시료가 원탄보다 높은 활성을 보였다. 탄소전환율 거동을 예측하기 위해 시료별로 반응모델을 적용해본 결과, volumetric reaction model(VRM)이 탄소전환율 거동을 가장 잘 묘사하였다. 7 wt%의 Na₂CO₃을 첨가한 사이프러스 탄의 활성화 에너지는 63 kJ/mol로 원탄보다 낮으며, 이는 이산화탄소 분위기에서 석탄가스화의 반응성을 향상시킨다는 것을 보여주었다.

Abstract – In general, the coal gasification has to be operated under high temperature (1300~1400 °C) and pressure (30~40 bar). However, to keep this conditions, it needs unnecessary and excessive energy. In this work, to reduce the temperature of process, alkali catalysts such as K₂CO₃ and Na₂CO₃ were added into Cyprus coal. We investigated the kinetic of Cyprus char-CO₂ gasification. To determine the gasification conditions, the coal (with and without catalysts) gasified with fixed variables (catalyst loading, catalytic effects of Na₂CO₃ and K₂CO₃, temperatures) by using TGA. When catalysts are added by physical mixing method into Cyprus coal the reaction rate of coal added 7 wt% Na₂CO₃ is faster than raw coal for Cyprus char-CO₂ gasification. The activation energy of coal added 7 wt% Na₂CO₃ was calculated as 63 kJ/mol which was lower than raw char. It indicates that Na₂CO₃ can improve the reactivity of char-CO₂ gasification.

Key words: Catalyst, Low-rank Coal, Coal Gasification, Gas-solid Reaction Model, Activation Energy

1. 서 론

최근에는 석유 가격의 불안정으로 에너지를 안정적으로 공급하기 위해 신재생에너지와 같은 대체에너지가 활발히 개발 및 보급이

되고 있지만 완벽하게 화석에너지를 대체할 수 있는 시점까지 화석 에너지를 고효율, 청정에너지화하는 것은 매우 필요하다.

화석에너지 중 석탄의 가체매장량은 110년으로 안정적으로 공급할 수 있으며, 가격이 저렴하다는 장점을 가진다. 또한, 전 세계 전력 생산 중 석탄이 차지하고 있는 비중은 41%이고, 우리나라에서의 전력 생산은 석탄이 39%의 비중을 차지하고 있다[1]. 이로 인해 우리나라뿐만 아니라 전 세계적으로 석탄에 대한 의존성은 높아질 것이라 예상된다.

하지만 석탄을 연소시키면 SO_x, NO_x, CO₂와 같은 대기 오염 물

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

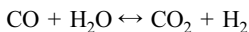
‡이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

질을 배출하여 지구온난화를 가속한다는 단점을 가진다. 이를 극복하기 위해 정책적으로 기후변화협약 발효와 환경 규제를 강화하고 있으며, 이산화탄소 포집 및 저장기술(Carbon Capture and Storage, CCS)을 활용하여 실질적으로 CO₂를 줄이는 노력이 전 세계적으로 지속되고 있다. 하지만 CCS는 고투자 비용을 요구하며 포집된 CO₂의 대기 방출 가능성 등의 여러 문제점을 갖고 있어 앞으로 더욱 기술개발이 이루어져야 한다. 이에 석탄을 효율적으로 사용하려는 방안으로 석탄을 이용한 가스화 기술의 수요가 증가할 것으로 예상된다.

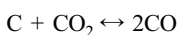
석탄가스화 기술은 크게 열분해(pyrolysis)와 화(char) 가스화 반응으로 구분할 수 있다. 열분해 과정은 수분의 증발과정과 저분자 물질이 저온에서(350~800 °C) 분해되어 탈휘발화(devolatilization) 되는 과정을 의미한다. 두 번째 과정인 화가스화 반응은 고상과 기상의 이종간 반응(heterogeneous reaction)으로 내부 기공구조(pore structure)때문에 반응이 복잡하며 탈휘발화 과정에 반응속도가 매우 느리다. 따라서 화-가스화 반응속도가 전체 석탄가스화 반응을 지배하게 된다.

화-가스화 반응에서 반응가스의 종류에 따라 크게 화-수증기, 화-이산화탄소로 구분할 수 있다. 가스화의 매개체로서 이산화탄소는 석탄의 가스화 과정에서 새로운 관점을 제시해왔다[2-8]. 이산화탄소를 매개체로 한 가스화의 반응속도는 수증기를 이용한 가스화의 반응속도보다 약 4배 느리므로 공정을 제어하는 데 있어서 유리하여 실험실 규모로 많이 사용되고 있다. 또한, 이산화탄소 분위기에서는 부다트(Boudouard) 반응으로 생성된 일산화탄소는 수성가스 전이반응으로 수소생산에 기여할 뿐만 아니라, 전체 반응의 수율을 향상시키는 역할을 한다.

Water-gas shift reaction (CO conversion reaction):



Boudouard reaction:



석탄가스화 기술은 대기 오염 물질 발생량이 적고, IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle), SNG(Substitute Natural Gas), IGFC(Integrated Gasification Fuel Cell)과 같은 공정에 활용될 수 있는 장점을 지닌다. 하지만 석탄가스화의 주된 반응은 수성가스화 반응이고, 흡열반응이므로 매우 높은 온도에서 공정이 이루어진다. 따라서 이를 유지하기 위한 에너지 소모가 크기 때문에 이러한 단점을 보완하기 위해 촉매를 활용한 석탄가스화 연구가 필요하다.

석탄의 다양한 종류와 반응조건, 회재특성에 따라 여러 가지 반응특성을 보이고 있으나, 일반적으로 단일촉매에서는 K₂CO₃의 반응성이 매우 우수하다고 알려졌다. 그러나 이러한 반응성의 차이는 석탄의 구조 및 물성 그리고 전처리 및 회분 특성에 따라 약간씩 다른 경향을 보이고 있으나 일반적으로 알칼리 금속 > 알칼리 토금속 > 전이금속의 순서로 촉매의 활성을 보인다.

Yoshida 등[9]은 Na₂CO₃을 첨가한 화-CO₂ 가스화의 반응속도가 Na₂CO₃을 첨가하지 않은 시료의 반응속도가 3.3배 빠르다고 보고

하였다. Zhang 등[10]은 가스화 반응에 K, Na, Ca, Mg 촉매가 미치는 영향을 알아보았고, K와 Na가 Ca나 Mg보다 최의 반응성을 매우 향상시킨다고 하였다. Ye 등[11]은 Na, Ca, Ni, K의 영향을 조사하였고, 가스화 반응성 순서는 Na > K > Ca > Ni 이라는 것을 발견하였다. Huang 등[12]은 K, Na, Ca, Fe, Mg의 영향을 조사하였고, 가스화 반응성 순서는 K > Na > Ca > Fe > Mg 이라는 것을 발견하였다.

석탄가스화에 사용되는 촉매는 가스화 반응에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 줌으로써 조업온도를 하강시키고 반응의 선택성을 높여서 특정한 가스화 생성물을 만들고자 하는 목적으로 사용된다. 이런 특성은 탄소 표면에서 촉매의 분산도와 침투성의 차이에 의해 나타나며, 탄소 표면에서 촉매가 녹아 탄소 입자의 응집을 증가시키기 때문에 나타난다. 이러한 촉매의 영향은 반응의 활성화 에너지를 감소시키는 결과를 만들어 낸다[13].

석탄가스화의 반응속도는 Liu 등[14]은 1기압에서 이산화탄소 분위기에서 1000~1300 °C의 온도 범위를 설정하여 세 종류의 촉매를 활용하여 온도의 영향을 알아보았다. 그 결과, 시료별로 같은 반응시간 내에서 온도가 증가함에 따라 탄소전환율이 증가하였음을 확인하였다. Everson 등[15]은 이산화탄소 분위기에서 TGA를 활용하여 실험을 진행하여 이산화탄소의 농도를 변화시키며 반응속도에 대한 온도의 영향을 알아보았고, 온도가 낮을수록 반응의 완료시간이 더 길어졌음을 확인하였다. Ye 등[11]은 1.6~2.4 mm의 입자크기를 가진 석탄을 활용하여 이산화탄소 분위기에서 가스화를 진행한 결과, 명확하게 가스화의 반응속도는 반응온도가 증가함에 따라 증가하였음을 확인하였다.

화-가스화 반응특성 및 반응모델에 관한 연구는 향후 가스화기(gasifier)의 적절한 설계와 운영에서 중요한 정보를 제공하기 때문에 이를 명확하게 이해하는 것은 매우 중요하다. Souza-Santos 등[16]과 Ye 등[11]은 입자크기가 크면 반응이 화 표면에서부터 내부로 순차적으로 진행되고 ash의 저항을 받기 때문에 SCM이 적합하며, 입자크기가 작고 입자에 균열이 있을 경우 VRM이 더 적합하다고 하였다. Duman 등[17]은 RPM의 경우, 가스화 반응이 진행되는 동안 기공의 성장(pore growth)과 겹침(pore coalescence)을 고려한 모델이므로, 이론과 실험을 동시에 만족하는 결과를 보여준다고 하였다.

본 연구에서는 이산화탄소 분위기에서 열중량분석기를 이용하여 알칼리 촉매인 K₂CO₃과 Na₂CO₃을 첨가한 저등급의 사이프러스 탄의 화-가스화의 반응특성에 대해 알아보았다. 화-가스화 반응에 영향을 미치는 인자 중 대표적으로 촉매 함량, 촉매 종류, 온도의 영향을 알아보았으며, 다양한 기-고체 반응모델 중 SCM, VRM, RPM에 실험 데이터를 적용하여 탄소전환율 거동을 예측해보았다. 아울러 Arrhenius 식을 이용하여 시료별 활성화 에너지를 얻었다.

2. 실험

2-1. 석탄의 원소분석과 공업분석

본 실험에서는 국내에서 많이 수입되어 사용하고 있는 저등급석탄 중 사이프러스 탄으로 연구를 진행하였으며, 미국 재료시험협회

Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of Cyprus coal

Proximate analysis(wt%), as received				Ultimate analysis(wt%), moisture ash free coal					HHV maf (kJ/kg)
Fixed carbon	Volatile matter	Water	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulfur	
42.2	39.4	13.2	5.3	76.4	6.3	15.7	4.3	0.3	6,700

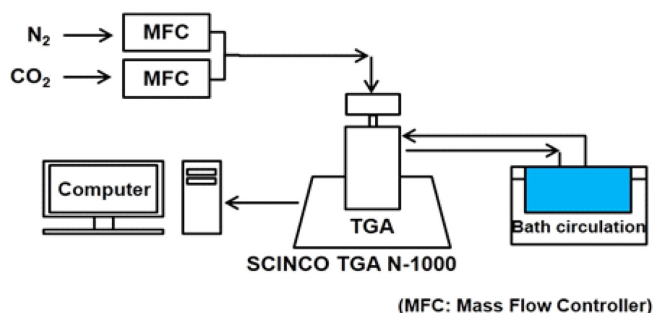


Fig. 1. Schematic diagram of TGA.

(American Society for Testing and Materials, ASTM)에 따른 석탄의 원소분석(ASTM D3176)과 공업분석(ASTM D388-84)을 Table 1에 나타내었다. 그 결과, 수분과 ash의 양이 많고 고정탄소가 47% 이 하이프로 저등급석탄임을 확인하였다.

2-2. 시료 준비

실험에 사용한 석탄은 곱게 갈아 체(sieve)를 이용하여 75 μm 이하 범위의 입자크기로 분류하였고, 석탄에 함유된 수분을 제거하기 위해 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 진공오븐에 건조하였다.

사이프러스 탄에 첨가할 촉매는 알칼리 금속 촉매 중 K_2CO_3 과 Na_2CO_3 로 선정하였고, 석탄과 물리적으로 혼합하였다. 촉매의 혼합량은 선행연구자들의 연구결과를 근간으로 7 wt%로 결정하였다[18-20].

2-3. 실험 장치

가스화의 반응특성은 Scinco사의 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA-N100)를 이용하여 분석하였다. 실험 장치는 크게 질량유량계(Mass flow controller, MFC), TGA 그리고 컴퓨터로 구성되어 있으며, 이에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

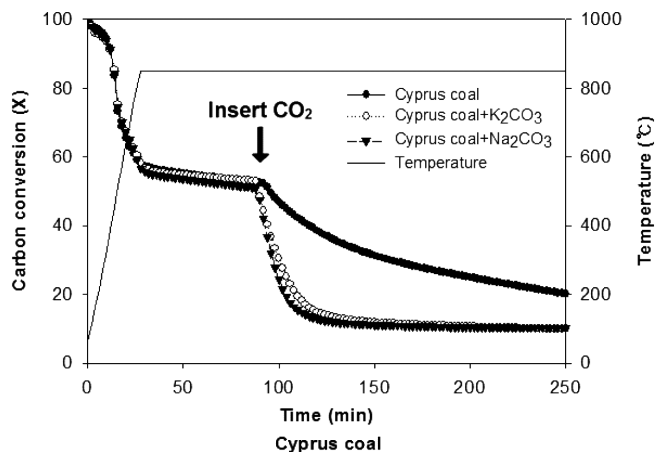
질량유량계는 질소와 이산화탄소의 유량을 일정하게 공급하여 질소 분위기와 이산화탄소 분위기를 조성하기 위해 사용되었다. 시료에 온도를 가하면 증발, 탈휘발화 그리고 가스화 반응이 일어나 시료의 질량손실이 발생한다. 이러한 시료의 질량변화를 TGA가 시간에 따른 질량 및 온도의 함수로서 측정하여 데이터를 컴퓨터에 저장하게 된다.

2-4. 열분해와 좌-CO₂ 가스화

실험은 크게 Purge 과정, 열분해 반응 그리고 좌-CO₂ 가스화 반응 실험으로 나누어진다. 먼저 촉매가 첨가된 20 mg의 시료를 Quartz 팬에 담고, 불활성 가스인 질소를 분당 50 mL로 흘려주어 기기 내부에 남아있을지 모르는 미지의 가스를 제거함과 동시에 질소분위기로 유지하였다.

Purge 과정을 마친 후, 시료의 열분해를 위해 목표 온도(750, 800, 850, 900 $^{\circ}\text{C}$)까지 분당 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켰다. 이후 시료가 더는 질량의 변화가 없을 때까지 등온 상태를 60분간 유지하여 좌를 제조하였다. 좌-CO₂ 가스화 반응을 위해 전체 가스 유량은 유지한 채 질소와 이산화탄소의 유량을 변화시키며, 70 vol%의 이산화탄소를 주입하여 좌-CO₂ 가스화 반응을 진행하였고, 시료의 질량변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 사이프러스 탄의 열분해 과정과 좌-CO₂ 가스화 반응에 따른 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

시간에 따라 기록된 질량변화 데이터로부터 탄소전환율(X)을 얻을

Fig. 2. The weight loss of Cyprus coal by pyrolysis and char-CO₂ gasification at 850 $^{\circ}\text{C}$.

수 있으며, 반응모델의 적용을 위한 기초 자료로 사용되어 반응특성을 분석할 수 있었다.

가스화 반응에 사용된 가스는 질소(N_2 , 99.999%, 스페셜가스)와 이산화탄소(CO_2 , 99.999%, 스페셜가스)를 이용하였다.

2-5. 탄소전환율(X), 반응속도(r), 활성화 에너지(E_a)

탄소전환율(X)과 반응속도(r)는 아래의 식을 이용하여 구하였다.

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}$$

$$r = \frac{dX}{dt}$$

여기서 W_0 는 좌의 초기무게, W_t 는 시간 t에서의 시료의 무게, W_f 는 남아있는 좌의 최종무게이다.

탄소전환율의 시간의 변화율, 즉 반응성(reactivity) 또는 반응속도에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P_{\text{CO}_2})f(X)$$

k는 가스화 반응속도상수(gasification reaction rate constant)로서 온도(T)의 영향과 반응 가스인 이산화탄소의 부분압력(P_{CO_2})의 영향을 포함한다. f(x)는 가스화 과정 동안 시료의 물리적, 화학적 특성의 변화를 나타내며 다양한 반응모델의 가정에 따라 변한다. 가스화 실험을 하는 동안 반응가스의 농도가 일정하다고 가정하면, k는 온도에 의존한다. Arrhenius 식을 사용하여 k는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

여기서 A는 빈도인자(1/min), E_a 는 활성화 에너지(J/mol), R은 가스 상수(8.314 J/mol·K), T는 절대온도(K)이다.

2-6. 기-고체 반응모델(Gas-Solid Reaction Model)을 통한 좌-CO₂ 가스화 반응특성

좌-CO₂ 가스화 반응은 기-고체 반응이므로 반응의 전환정도를 정확하게 예측하기가 매우 어렵다. 특히 고체 내에 기공이 복잡하게 존재

할 경우에는 더욱 어려운 일이다. 따라서 많은 연구자에 의해 여러 가지 다양한 기-고체 반응모델이 제시되었다[21]. 본 연구에서는 Shrinking core model(SCM), Volumetric reaction model(VRM), Random pore model(RPM)을 사용하였다.

Murillo 등[22]은 타이어 화와 CO₂ 가스화 반응을 TGA를 활용하여 VRM, 수정된 VRM, SCM, RPM으로 해석하였다. Kajitani 등[8]은 높은 온도와 압력에서 TGA를 활용하여 4가지 종류의 석탄 화와 CO₂ 가스화 반응을 RPM으로 해석했다. Femoso 등[23]은 VRM, SCM, RPM을 사용해 열분해 온도, 전압력(total pressure), CO₂ 농도가 바이오매스 가스화에 미치는 영향을 살펴보고있다.

Wen[24]에 의한 SCM은 반응초기에 반응가스가 차의 표면에서 반응을 시작하고 점차 반응가스가 안으로 들어가면서 입자 내부로 접근하여 반응한다고 가정한다. 이때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{SCM}(1-X)^{2/3}, 3[1-(1-X)^{1/3}] = k_{SCM}t$$

Ishida와 Wen[25]에 의한 VRM은 이종간(heterogeneous) 반응인 화-가스 반응을 동종간(homogeneous) 반응으로 단순화한 모델로 반응가스는 화의 내부와 외부의 모든 가능한 곳에서 균질하게 반응한다고 가정한다. 이 때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{VRM}(1-X), \ln(1-X) = k_{VRM}t$$

Bhatia와 Perlmuter[26]에 의한 RPM은 가스화 반응이 진행되는 동안 기공 표면적들의 겹침(overlapping)의 효과를 고려한 모델로 화 입자가 마이크로 크기를 가진 기공에서 메조 크기를 가진 기공으로 커진다고 가정한다. 이때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{RPM}(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)}, (2/\psi)[1-\psi\ln(1-X)]^{1/2} - 1] = k_{RPM}t$$

여기서 ψ 는 구조적상수(structure constant)로서 미반응 시료($X=0$)에 대한 기공구조와 관련된 변수로서 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\psi = \frac{4\pi L_0(1-\varepsilon_0)}{S_0^2}$$

여기서 S_0 는 기공의 표면적(pore surface area), L_0 는 기공의 길이(pore length), ε_0 는 고체 기공율(solid porosity)을 나타낸다. 또한 변수 ψ 를 도출하기 위한 방법으로 반응속도가 최고가 되는 지점의 탄소전환율을 이용할 수 있다. 위 식을 미분하면 ψ 는 다음과 같이 X_{max} 에 관한 식으로 표현된다[27].

$$\psi = \frac{2}{2(1-X_{max})+1}$$

여기서 X_{max} 는 반응속도가 가장 빠를 때의 탄소전환율의 값에 해당한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매함량의 영향

촉매를 첨가하게 되면 시료 내에서의 석탄(C)의 원자당 촉매(K, Na)의 비율, 즉, 원자비(atomic ratio)가 달라지므로 이를 자세히 알

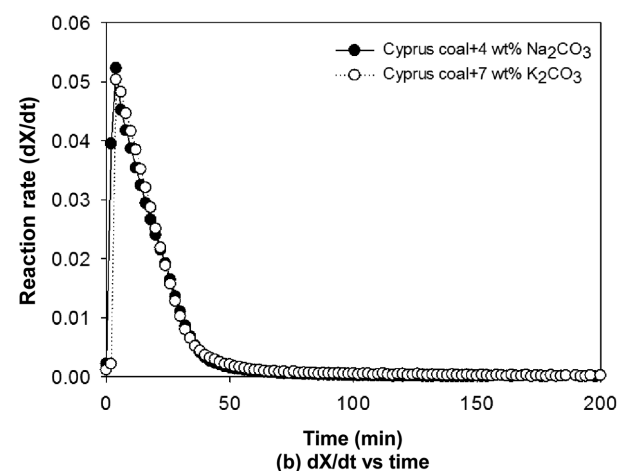
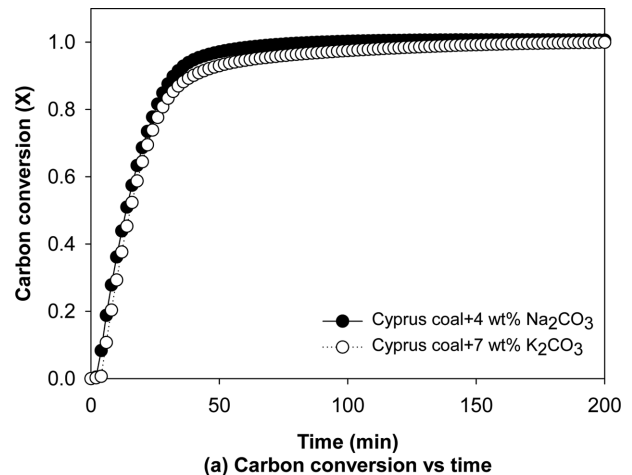


Fig. 3. Carbon conversion and reaction rate of Cyprus coal mixed with 4 wt% Na₂CO₃ and 7 wt% K₂CO₃ CO₂ gasification with CO₂ at 850 °C.

아볼 필요가 있다. 이에 본 연구는 사이프러스 탄에 7 wt%의 K₂CO₃과 같은 원자비를 가진 4 wt%의 Na₂CO₃을 첨가하여 화-CO₂ 가스화 반응성을 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그 결과, 반응시간을 50분으로 기준으로 탄소전환율을 비교해보면, 4 wt%의 Na₂CO₃은 97%($X=0.97$), 7 wt%의 K₂CO₃은 92%($X=0.92$)에 도달하여 Na₂CO₃이 더 높은 탄소전환율을 가진다.

또한, 반응속도를 비교해보면 4 wt%의 Na₂CO₃은 0.052/min, 7 wt%의 K₂CO₃은 0.050/min으로 Na₂CO₃이 근소한 차이를 가지지만 반응속도가 비슷하다고 볼 수 있다. 아울러 Na₂CO₃(300~400\$/ton)의 가격이 K₂CO₃(1300~1500\$/ton)보다 매우 저렴하므로 촉매의 함량을 7 wt%로 늘리더라도 Na₂CO₃이 가격 면에서도 경제적인 사실이라는 것을 알 수 있다.

이를 통해 4 wt%의 Na₂CO₃과 7 wt%의 K₂CO₃과 활성에서도 비슷한 효과를 발휘하며 가격 경쟁력도 높아 화-CO₂ 촉매가스화 반응에 유리하다고 판단하였고, 이는 선행연구자들의 실험결과와 유사한 경향을 보인 것을 확인하였다[28,29].

3-2. Na₂CO₃와 K₂CO₃의 영향

알칼리 촉매가 화-CO₂ 가스화 반응의 탄소전환율과 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 CO₂ 70 vol%, 850 °C에서 7 wt%의

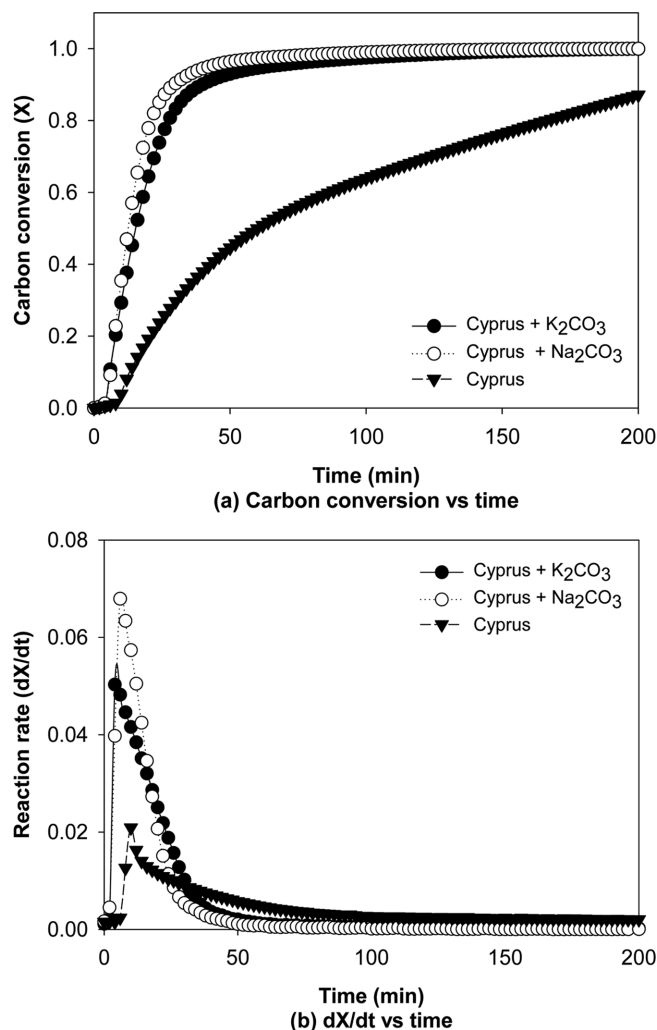


Fig. 4. Carbon conversion and reaction rate of Cyprus coal mixed with 7 wt% various catalysts gasification with CO₂ at 850 °C.

K₂CO₃과 Na₂CO₃을 각각 첨가한 시료의 화-CO₂ 가스화 반응의 탄소전환율과 반응 속도를 Fig. 4에 나타내었다.

사이프러스 탄의 경우에는 K₂CO₃과 Na₂CO₃을 첨가한 시료가 100%의 탄소전환율(X=1.0)에 도달하는 시간은 약 50~90분으로 무촉매의 시료가 X=1.0에 도달하는 시간인 250분보다 160~200분이 더 줄어들었음을 확인하였다.

반응속도 또한 K₂CO₃과 Na₂CO₃을 첨가한 시료가 원탄보다 반응속도가 약 3배 이상 빨라졌음을 확인하였다.

촉매의 활성도는 여러 연구결과에서 서로 다르게 나타나는데, 이는 사용한 석탄의 등급, 석탄 내의 미네랄 성분, 반응조건 등이 서로 다르기 때문이다. 따라서 어떤 조업조건에서 우수한 특성을 보였던 알칼리 염류가 다른 조업 시에도 반드시 같은 경향을 보이는 것은

아니므로 촉매의 선정 때에는 이러한 점을 고려해야 한다고 판단된다[14].

3-3. 온도의 영향

Irfan 등[30]은 이산화탄소 분위기에서 가스화 온도는 석탄가스화의 반응속도를 제어하는 데 있어서 가장 절대적인 영향 요소임을 언급하였다. 본 연구에서는 화-CO₂ 촉매가스화에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위해 750, 800, 850, 900 °C에서 사이프러스 탄의 탄소전환율과 반응속도를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서의 탄소전환율 그래프((a), (c), (e))를 살펴보면 같은 시간을 기준으로 비교하였을 때, 촉매의 유무와 상관없이 온도가 증가함에 따라 높은 탄소전환율에 도달하는 시간이 짧아졌음을 확인할 수 있었다.

또한, Fig. 5에서의 반응속도 그래프((b), (d), (f))를 살펴보면 촉매의 첨가 여부와 상관없이 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하였음을 알 수 있었다.

K₂CO₃의 경우에는 750 °C에서 800 °C로 온도가 증가할 때, 반응속도가 2배 증가하였고, 800 °C에서 850 °C로 온도가 증가할 때에는 반응속도의 증가량이 많지 않다. 하지만 900 °C에서 다시 한 번 1.5배 증가하였다.

Na₂CO₃의 경우에는 800 °C에서 850 °C로 온도가 증가할 때, 반응속도가 1.5배 증가하였으며, 900 °C에서의 그 증가량은 많지 않음을 확인하였다. 반면에 촉매를 첨가하지 않은 시료의 경우 900 °C 일 때, 화-CO₂ 가스화 반응속도가 1.5배 증가함을 보였다. 전반적으로 Na₂CO₃을 첨가한 시료가 K₂CO₃을 첨가한 시료보다 반응속도가 빨랐다. 그 이유는 Na₂CO₃의 녹는점(851 °C)과 K₂CO₃의 녹는점(891 °C) 차이 때문에 더 용융된 상태의 Na₂CO₃이 고정탄소로의 접근성이 쉬워 반응속도가 빠른 것으로 판단된다.

위와 같은 실험결과를 통하여 사이프러스 탄의 화-CO₂ 촉매 가스화에서 온도는 반응속도 제어에 있어서 매우 중요한 인자라 판단하였다.

3-5. 반응모델 비교

탄소전환율 100%에 가까울수록 반응속도가 매우 느리고 가스화 반응에 사용되는 화가 매우 적기 때문에 실험 오차를 발생시킬 수 있다. 이러한 오차를 줄이기 위하여 탄소전환율 0~95%까지의 데이터를 각각의 온도에 따라 세 가지 반응 모델에 적용하여 Fig. 6~8에 나타내었으며, 상관계수 값(R²)을 Table 2에 정리하였다.

각 모델의 R²를 통하여 데이터가 모델에 얼마나 적합한지를 판단할 수 있으며, 그 값이 1에 가까울수록 탄소전환율 거동을 잘 묘사한다고 판단할 수 있다.

Table 2를 통해 각각의 모델로부터 얻은 R² 값의 평균을 비교해보면, 사이프러스 탄의 화-CO₂ 촉매가스화 반응도 VRM이 SCM이나 RPM보다 R² 값이 1에 가장 근접한 값을 가지므로 반응모델에 가장 적합하였다.

Table 2. Correlation coefficient (R²) of SCM, VRM and RPM

Sample	Correlation coefficient (R ²)											
	750 °C			800 °C			850 °C			900 °C		
	SCM	VRM	RPM	SCM	VRM	RPM	SCM	VRM	RPM	SCM	VRM	RPM
Cyprus coal + K ₂ CO ₃	0.9217	0.9782	0.9294	0.9037	0.9669	0.9104	0.9336	0.9739	0.9413	0.9679	0.9519	0.9748
Cyprus coal + Na ₂ CO ₃	0.8764	0.9533	0.8849	0.8947	0.9607	0.9019	0.9579	0.9843	0.9620	0.9618	0.9567	0.9681
Cyprus coal	0.9805	0.9805	0.9945	0.9860	0.9860	0.9886	0.9788	0.9788	0.9681	0.9939	0.9939	0.9851

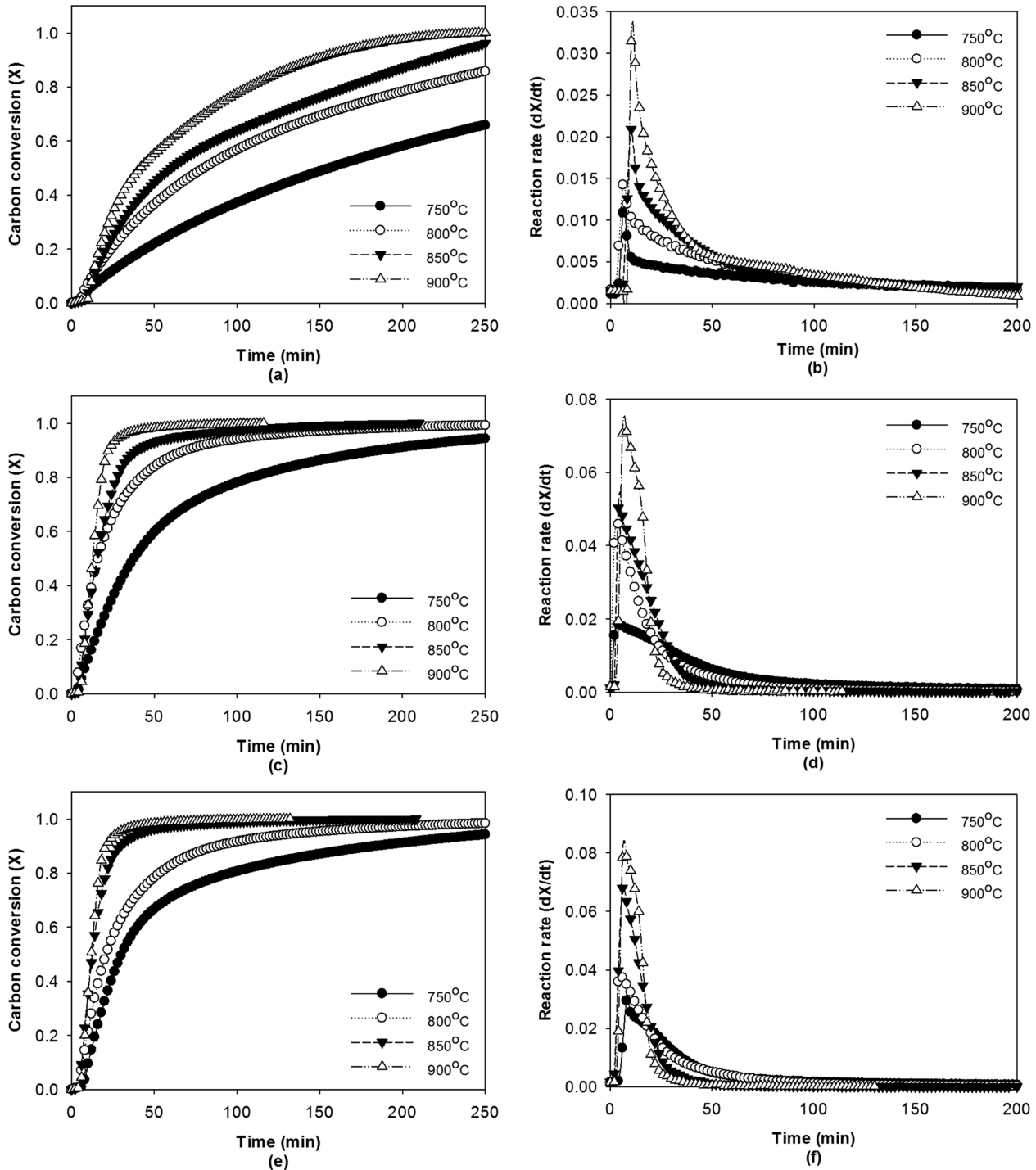


Fig. 5. Carbon conversion and reaction rate of the Cyprus char- CO_2 catalytic gasification: (a) Cyprus coal, (b) Cyprus coal, (c) Cyprus coal- K_2CO_3 , (d) Cyprus coal- K_2CO_3 , (e) Cyprus coal- Na_2CO_3 , (f) Cyprus coal- Na_2CO_3 .

위와 같은 결과를 바탕으로 본 연구에서는 사이프러스 탄의 화- CO_2 가스화의 탄소전환율을 가장 잘 예측한 반응모델을 VRM으로 결정할 수 있었으며, 이를 활용하여 활성화 에너지를 구할 수 있었다.

3-6. 활성화 에너지

Fig. 9는 탄소전환율 거동을 잘 예측한 VRM을 이용하여 탄소전환율이 0.5일 때, 750, 800, 850, 900 °C의 온도구간에서 K와 Na를

첨가한 것과 원탄의 화에 대해 반응속도상수(k)를 Arrhenius plot하여 나타낸 것이다. 탄소전환율이 0.5일 때, 반응속도는 평균 반응속도와 차이가 크지 않으므로 탄소전환율이 0.5에서 활성화 에너지를 구하였다.

Fig. 9의 y축은 반응속도상수(k)를 자연로그를 취하여 얻을 수 있으며, 계산된 k값으로부터 $\ln k$ vs $1/T$ 의 기울기로부터 구한 활성화 에너지(E_a)와 빈도인자(A)를 시료별로 Table 3에 정리하였다.

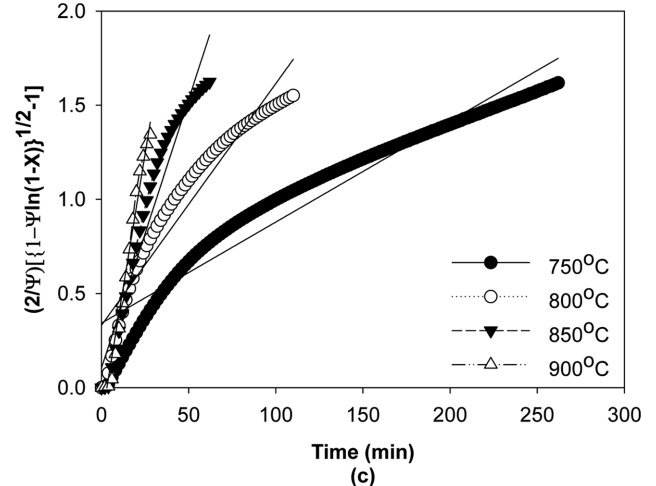
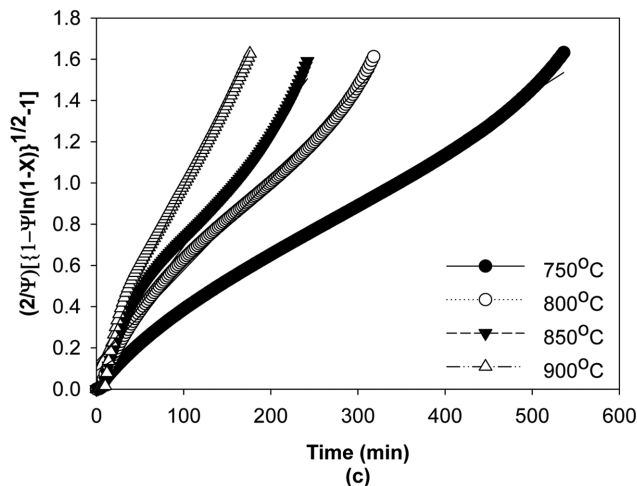
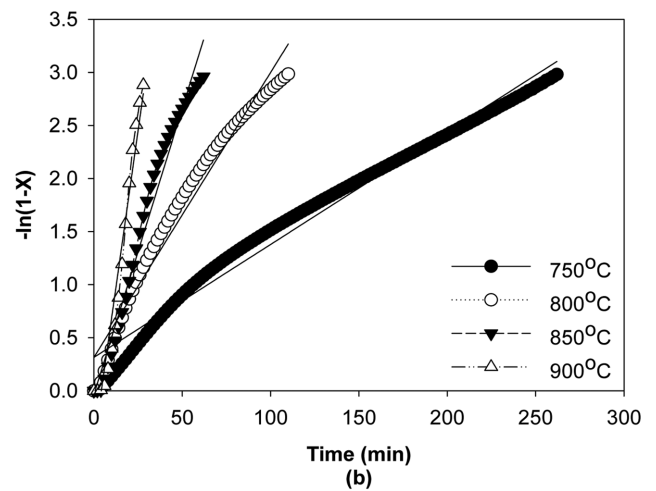
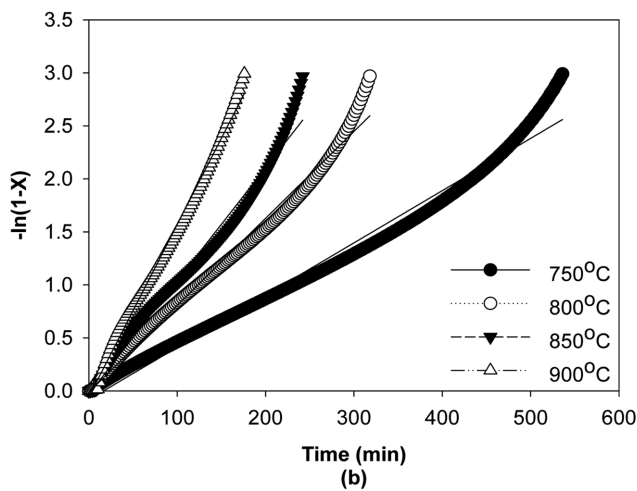
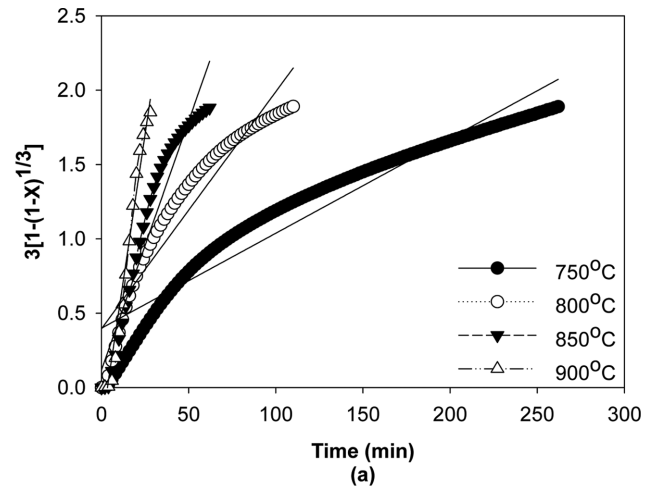
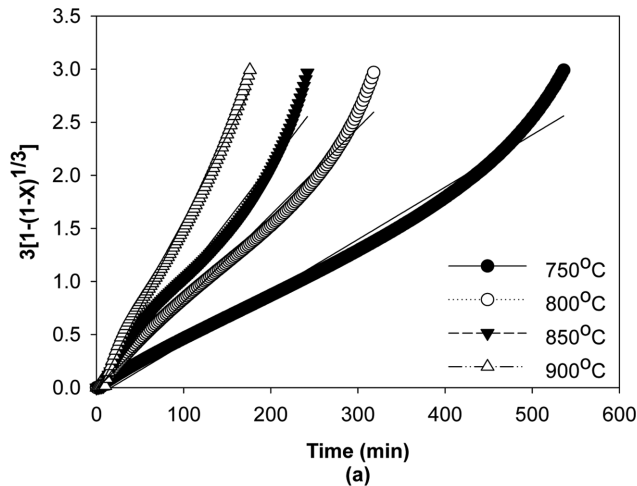


Fig. 6. Comparison of kinetic model of Cyprus char-CO₂ gasification: (a) shrinking core model, (b) volumetric reaction model, (c) random pore model.

Fig. 7. Comparison of kinetic model of Cyprus-K₂CO₃(7 wt%) char-CO₂ gasification: (a) shrinking core model, (b) volumetric reaction model, (c) random pore model.

사이프러스 탄의 경우에는 Na₂CO₃과 K₂CO₃을 첨가한 시료의 활성화 에너지는 각각 63 kJ/mol, 74 kJ/mol로 촉매를 첨가하지 않은 시료의 활성화 에너지(88 kJ/mol)보다 우수한 촉매 활성을 보여주었다.

촉매가스화에서 촉매 활성은 촉매와 석탄 자체의 물리적인 특성, 회분에 존재하는 조성과의 반응에 영향을 받는다. 또한, 주기율표의

순서에 따라 1족 알칼리 금속 계열이 가장 큰 활성을 나타내며, 2족인 알칼리 토금속 그리고 전이금속 계열순서로 촉매의 활성도는 감소한다[31]. 이런 촉매의 활성은 가스화 반응에서 촉매 염의 용융으로 탄소입자들의 응결을 증가시켜 나타나는 것으로 알려졌다, 이에 의해서 활성화 에너지가 감소하는 것이다[32].

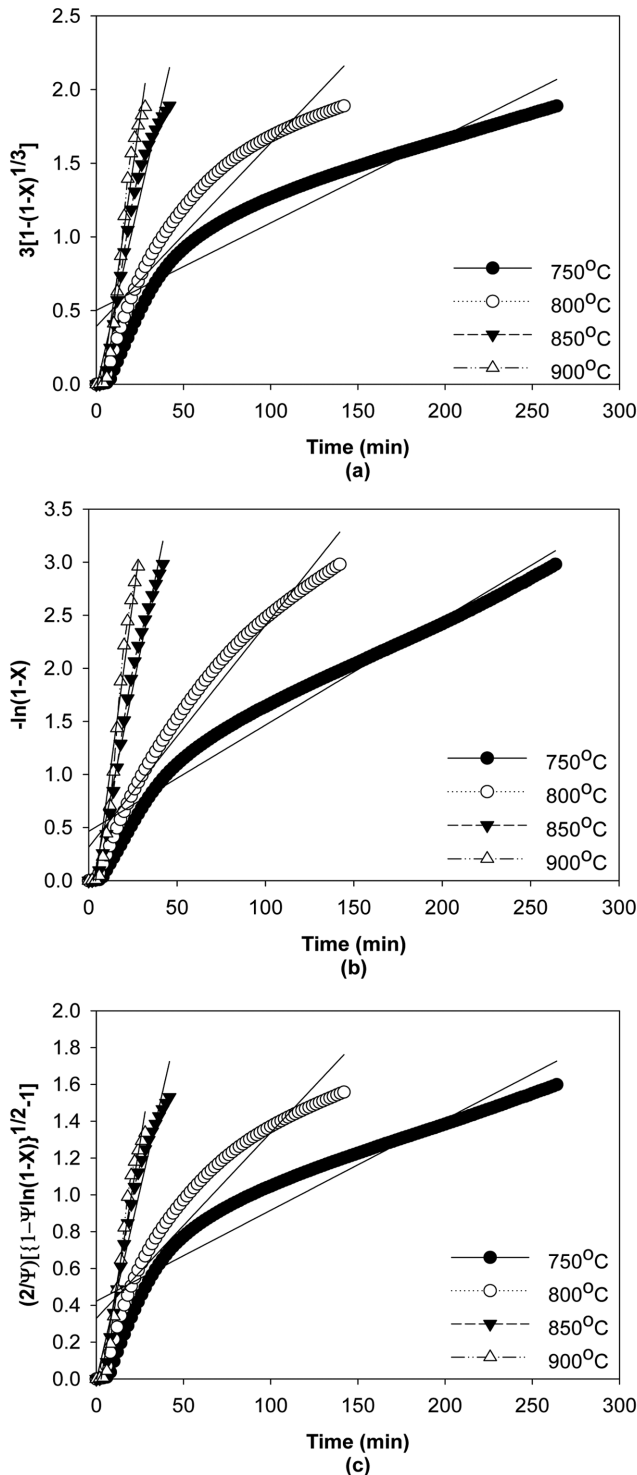


Fig. 8. Comparison of kinetic model of Cyprus-Na₂CO₃(7 wt%) char-CO₂ gasification: (a) shrinking core model, (b) volumetric reaction model, (c) random pore model.

Table 3. Kinetic parameters for VRM

Sample	k				E _a (kJ)	A (min ⁻¹)
	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C		
Cyprus coal + K ₂ CO ₃	0.0183	0.0432	0.0452	0.0549	74	109
Cyprus coal + Na ₂ CO ₃	0.0228	0.0328	0.0550	0.0582	63	40
Cyprus coal	0.0044	0.0086	0.0115	0.0167	88	138

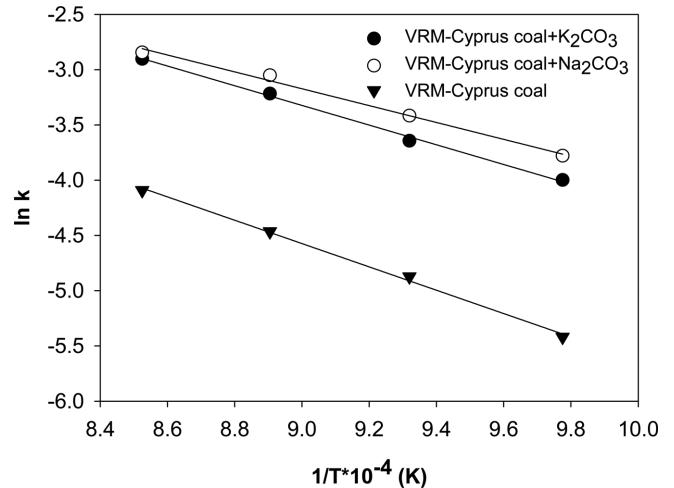


Fig. 9. Arrhenius plot of Cyprus char-CO₂ gasification by volumetric reaction model.

4. 결 론

본 연구에서는 열중량분석기를 이용하여 저등급석탄에 해당하는 사이프러스 탄의 이산화탄소 가스화 반응특성을 평가하였다. 온도, 촉매의 함량, 촉매의 종류가 가스화 반응에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 또한, 예측이 어려운 기-고체 반응을 분석하기 위해 SCM, VRM 및 RPM을 통해 가스화 반응거동 특성에 적합한 모델을 선정하였고, 활성화 에너지와 빈도인자를 구할 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 사이프러스 탄의 화-CO₂ 촉매가스화 반응에서 촉매의 함량은 촉매의 효과와 촉매가격의 경제적인 면을 고려하여 7 wt%로 설정하였으며, 이는 사용하는 시료마다 조건에 따라 다른 결과를 보일 수 있다.

(2) 사이프러스 탄의 화-CO₂ 촉매가스화 반응에서 촉매는 Na₂CO₃가 가장 우수한 촉매로 작용하였고, 이는 이전 연구결과와 유사한 경향을 보였다.

(3) 온도는 석탄가스화 반응에서 반응속도를 제어하는 데 있어서 가장 절대적인 영향요소이다. 또한, 촉매를 첨가하면 가스화 반응온도가 낮아지므로 불필요하나 에너지를 줄일 수 있고, 반응속도를 빠르게 할 수 있다.

(4) 기-고체 반응모델을 적용해 본 결과, VRM이 SCM과 RPM보다 높은 상관계수 값을 갖고 있으며, 그 값이 1에 가까우므로 VRM이 탄소전환율 거동을 잘 묘사한 것으로 판단된다.

(5) VRM을 적용하여 촉매가 첨가된 사이프러스 탄의 활성화 에너지를 얻은 결과, Coal+Na₂CO₃ < Coal+K₂CO₃ < Coal 순으로 나타났다.

따라서 저등급석탄의 화-CO₂ 가스화 반응에서 촉매의 함량, 촉매의 종류, 온도는 탄소전환율과 반응속도에 큰 영향을 끼치므로 석탄 촉매가스화의 반응에 매우 중요한 인자임을 확인하였다. 또한, 기-고체 반응모델을 이용한 저등급석탄의 촉매가스화 반응특성 연구는 효율적인 가스화기 설계 및 운영에서 매우 필수적이고 중요한 기초 자료로 활용될 수 있으리라 판단된다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환(KIER B4-2432)으로 수행되었습니다.

Nomenclatures

X	: carbon conversion
W	: weight of char [mg]
W ₀	: initial weight of char [mg]
W _{ash}	: weight of ash component at complete burn-off [mg]
k	: gasification reaction rate constant [min ⁻¹]
A	: pre-exponential factor [min ⁻¹]
E _a	: activation energy [kJ/mol]
R	: gas constant [kJ/mol·K]
T	: temperature [K]
t	: time [min]
ψ	: structure constant
S ₀	: pore surface area [cm ² /cm ³]
L ₀	: pore length [cm/cm ³]
ε ₀	: solid porosity
X _{max}	: maximum of reaction rate

References

1. "World Electricity Generation," *IEA Energy Statistics*(2012).
2. Wu, Y., Wu, S. and Gao, J., "A Study on the Applicability of Kinetic Models for Shenfu Coal Char Gasification with CO₂ at Elevated Temperatures," *Energies*, **2**(3), 545-555(2009).
3. Hippo, E. and Walker Jr, P. L., "Reactivity of Heat-treated Coals in Carbon Dioxide at 900 °C," *Fuel*, **54**(4), 245-248(1975).
4. Zou, J. H., Zhou, Z. J., Wang, F. C., Zhang, W., Dai, Z. H., Liu, H. F. and Yu, Z. H., "Modeling Reaction Kinetics of Petroleum Coke Gasification with CO₂," *Chem Eng and Process: Process Intensification*, **46**(7), 630-636(2007).
5. Liu, H., Luo, C., Toyota, M., Uemiya, S. and Kojima, T., "Kinetics of CO₂/char Gasification at Elevated Temperatures. Part II: Clarification of Mechanism Through Modelling and Char Characterization," *Fuel Process. Technol.*, **87**(9), 769-774(2006).
6. Standish, N. and Tanjung, A. F. A., "Gasification of Single Wood Charcoal Particles in CO₂," *Fuel*, **67**(5), 666-672(1988).
7. Ahn, D. H., Gibbs, B. M., Ko, K. H. and Kim, J. J., "Gasification Kinetics of an Indonesian Sub-bituminous Coal-char with CO₂ at Elevated Pressure," *Fuel*, **80**(11), 1651-1658(2001).
8. Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M. and Hara, S., "CO₂ Gasification Rate Analysis of Coal Char in Entrained Flow Coal Gasifier," *Fuel*, **85**(2), 163-169(2006).
9. Yoshida, S., Matsunami, J., Hosokawa, Y., Yokota, O., Tamaura, Y. and Kitamura, M., "Coal/CO₂ Gasification System Using Molten Carbonate Salt for Solar/fossil Energy Hybridization," *Energy Fuels*, **13**(5), 961-964(1999).
10. Zhang, Y., Ashizawa, M., Kajitani, S. and Miura, K., "Proposal of a Semi-empirical Kinetic Model to Reconcile with Gasification Reactivity Profiles of Biomass Chars," *Fuel*, **87**(4-5), 475-481(2008).
11. Ye, D., Agnew, J. B. and Zhang, D., "Gasification of a South Australian Low-rank Coal with Carbon Dioxide and Steam: Kinetics and Reactivity Studies," *Fuel*, **77**(11), 1209-1219(1998).
12. Huang, Y., Yin, X., Wu, C., Wang, C., Xie, J., Zhou, Z., Ma, L. and Li, H., "Effects of Metal Catalysts on CO₂ Gasification Reactivity of Biomass Char," *Biotechnol. Adv.*, **27**(5), 568-572(2009).
13. Brooks, J. D., Taylor, G. and Walker Jr, P. L., "Chemistry and Physics of Carbon," *New York*, **4**, 243(1968).
14. Liu, T., Fang, Y. and Wang, Y., "An Experimental Investigation Into the Gasification Reactivity of Chars Prepared at High Temperatures," *Fuel*, **87**(4-5), 460-466(2008).
15. Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., Kaitano, R., Falcon, R. and du Cann, V. M., "Properties of High Ash Coal-char Particles Derived from Inertinite-rich Coal: II. Gasification Kinetics with Carbon Dioxide," *Fuel*, **87**(15-16), 3403-3408(2008).
16. de Souza-Santos, M., "Comprehensive Modelling and Simulation of Fluidized Bed Boilers and Gasifiers," *Fuel*, **68**(12), 1507-1521(1989).
17. Duman, G., Uddin, M. A. and Yanik, J., "The Effect of Char Properties on Gasification Reactivity," *Fuel Process. Technol.*, **118**(0), 75-81(2014).
18. Park, C. Y., Park, J. Y., Lee, S. H., Rhu, J. H., Han, M. H. and Rhee, Y. W., "Kinetic Studies of the Catalytic Low Rank Coal Gasification Under CO₂ Atmosphere," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(6), 1086-1092(2012).
19. Park, J. Y., Lee, D. K., Hwang, S. C., Kim, S. K., Lee, S. H., Yoon, S. K., Yoo, J. H., Lee, S. H. and Rhee, Y. W., "Comparative Modeling of Low Temperature Char-CO₂ Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration," *Clean Technol.*, **19**(3), 306-312(2013).
20. Hwang, S. C., Kim, S. K., Park, J. Y., Lee, D. K., Lee, S. H. and Rhee, Y. W., "Kinetic Study on Low-rank Coal Including K₂CO₃, Na₂CO₃, CaCO₃ and Dolomite Gasification under CO₂ Atmosphere," *Clean Technol.*, **20**(1), 64-71 (2014).
21. Aranda, A., Murillo, R., García, T., Callén, M. S. and Mastral, A. M., "Steam Activation of Tyre Pyrolytic Carbon Black: Kinetic Study in a Thermobalance," *Chem. Eng. J.*, **126**(2-3), 79-85(2007).
22. Murillo, R., Navarro, M. V., López, J. M., Aylón, E., Callén, M. S., García, T. and Mastral, A. M., "Kinetic Model Comparison for Waste Tire Char Reaction with CO₂," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(24), 7768-7773(2004).
23. Feroso, J., Stevanov, C., Moghtaderi, B., Arias, B., Pevida, C., Plaza, M., Rubiera, F. and Pis, J., "High-pressure Gasification Reactivity of Biomass Chars Produced at Different Temperatures," *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **85**(1), 287-293(2009).
24. Wen, C., "Noncatalytic Heterogeneous Solid-fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, **60**(9), 34-54(1968).
25. Ishida, M. and Wen, C., "Comparison of Kinetic and Diffusional

- Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**(2), 311-317 (1968).
26. Bhatia, S. and Perlmutter, D., "A Random Pore Model for Fluid-solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control," *AIChE J.*, **26**(3), 379-386(1980).
27. Feroso, J., Arias, B., Pevida, C., Plaza, M. G., Rubiera, F. and Pis, J. J., "Kinetic Models Comparison for Steam Gasification of Different Nature Fuel Chars," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **91**(3), 779-786(2008).
28. Box, G. E., Hunter, J. S. and Hunter, W. G., "Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery," 2nd ed. *Wiley & Sons*, New Jersey, NJ(2005).
29. Strange, J. F. and Walker Jr, P. L., "Carbon-carbon Dioxide Reaction: Langmuir-Hinshelwood Kinetics at Intermediate Pressures," *Carbon*, **14**(6), 345-350(1976).
30. Irfan, M. F., Usman, M. R. and Kusakabe, K., "Coal Gasification in CO₂ Atmosphere and Its Kinetics Since 1948: A Brief Review," *Energy*, **36**(1), 12-40(2011).
31. McKee, D. W., "Gasification of Graphite In Carbon Dioxide and Water Vapor-the Catalytic Effects of Alkali Metal Salts," *Carbon*, **20**(1), 59-66(1982).
32. Sams, D. A., Talverdian, T. and Shadman, F., "Kinetics of Catalyst Loss During Potassium-catalyzed CO₂ Gasification of Carbon," *Fuel*, **64**(9), 1208-1214(1985).