

석탄 취-수증기 가스화반응에서 알카리 금속염과 전이금속염 혼합물의 촉매활성

이운재*, 김상돈
한국과학기술원 화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1

요약

알카리금속염 (K_2CO_3 , K_2SO_4), 알카리 토금속염 ($Ba(NO_3)_2$), 철족금속염 ($Ni(NO_3)_2$, $FeSO_4$) 으로 이루어진 여러가지 혼합물들이 반응온도 700~850 °C 하의 취-수증기 가스화반응에서 나타내는 촉매활성을 열친칭 반응기를 사용하여 측정하였다. 비촉매 가스화반응에서 초기반응성은 수증기 분압에 비례하였다. 촉매 가스화반응에서 단일염 촉매의 경우 K_2CO_3 가 가장 큰 활성을 나타내었으며, 다른 염들은 낮은 활성을 보였다. 혼합염의 경우 K_2SO_4 에 철족염을 부가함에 따라 반응속도가 향상되었으며, $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 가 가장 큰 촉매활성을 나타내었다. K_2SO_4 와 $Ni(NO_3)_2$ 의 촉매 활성은 담지량에 따라 증가하며, 석탄의 등급에 따라 감소하였다. K_2SO_4 와 $Ni(NO_3)_2$ 의 혼합비는 같은 몰비로 혼합하였을 때 가장 큰 활성을 나타내었다.

서론

석탄의 촉매 가스화반응은 기술적인 중요성으로 인해 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔다. 수증기 가스화반응에서 K_2CO_3 는 장래성 있는 촉매로서 현재 촉매 석탄 가스화 공정에 사용되고 있다. K_2CO_3 가 높은 촉매 활성을 나타내는 것은 계면 (K & C) 에서 분산정도가 높고 탄소표면에서 우수한 wettability 때문이다. 그러나 높은 촉매활성은 석탄의 금속성분 중에 있는 silicate 나 alumina 등과의 반응에 의해 손실되므로 많은 양이 필요하며, 가격이 비싸다는 문제점이 있다.

알카리 금속염외에 몇개의 전이금속염들은 이용성과 촉매활성으로 기술적인 면에서 중요하다. 이들 철족 금속염들은 1 wt% 내의 상대적으로 적은양으로도 촉매 영향을 나타내나, 탄소질과의 접촉성이 낮고, 황에 의한 중독이 매우 심하다는 단점이 있다[5]. 촉매의 활성은 다른 성분을 첨가시킴으로써 향상될 수 있다는 것이 많이 보고되었다[2,3,4,6]. 그러나 여러성분 촉매에 대한 연구는 여러반응 조건하에서 여러개의 substrate 와 gas 를 사용하였기 때문에, 주어진 촉매의 조합이 cooperative action 을 줄것인가를 예측하는 것은 매우 어렵다. 따라서 새로운 촉매 system 을 설계하기 위해서는 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 상압하의 열친칭량 반응기에서 알카리염과 전이금속염의 단일 및 혼합촉매를 사용한 석탄 취-수증기 가스화 반응을 조사하였으며, 혼합염의 조합 및 조성, 담지량, 반응온도, 수증기 분압, 석탄의 등급이 가스화반응에 미치는 영향을 살펴보았다.

실 험

석탄 최의 제조 및 촉매 담지

탄소원으로 두종류의 준역청탄과 한 종류의 갈탄을 사용하였다. 최는 질소 분위기하의 Lindberg furnace 에서 승온속도 10 °C/min 으로 900 °C 까지 가열한 다음 30 분간 유지한 후 상온으로 서서히 냉각시켜 제조하였다. 원료탄의 공업분석, 원소분석 및 회분분석치를 Table 1 에 나타내었다.

촉매는 알카리 염 (K_2CO_3 , K_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$) 과 철족 염 ($Ni(NO_3)_2$, $FeSO_4$) 의 시약급 촉매를 사용하였다. 촉매의 담지는 일정량의 시료 (10g) 을 담지하고 자하는 촉매의 수용액과 혼합한 후 rotary evaporator 에서 담지시킨 후 오븐에서 over night 한 후 제조하였다. 촉매의 첨가량은 최의 무게비로 6 wt% 가 되도록 하였으며, 혼합촉매의 경우에는 전체첨가량이 6 wt% 가 되도록 같은 몰비로 담지하였다.

실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 열천칭 반응기의 개략도는 Fig. 1 과 같으며, 크게 반응기, 전자저울, 수증기 발생기로 구성되어 있다. 반응기는 내경 5.5 cm, 높이 100 cm 의 sus 304 파이프로 제작되었다. 반응기의 가열을 위해 kanthal 열선 (220 V/4KW) 을 반응기 외벽에 설치하였으며, 반응기의 내부온도는 시료 basket 아래 5 mm 위치에 설치한 K-type 열전대로 측정하였다. 가스화반응으로 야기되는 시료의 중량변화를 감지하기 위해 Precisa 250A 전자저울을 사용하였다. 100 mesh 316 S.S 망으로 제작된 시료 basket 은 니크롬선으로 저울 하부의 고리에 연결하였으며 열천칭반응기의 중앙부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장착, 탈착할 수 있도록 하였다. 수증기 발생기는 길이 100 cm 의 1/8" sus tube 외부에 kanthal 선을 감아 제작하였으며, 외벽의 온도를 일정온도로 유지하였다. 수증기 발생기에 유입되는 증류수의 유량은 Masterflex 펌프로 일정하게 조절하였다. 반응기 내부를 질소가스로 완전히 purge 하면서 반응기를 원하는 온도로 가열한다. 반응기가 반응온도에 도달하면, 0.6g 의 시료를 시료 basket 에 장착한 후 시료를 반응부분까지 하강시킨다. 이때 시료를 약 20 분정도 유지시킨 후, 일정량의 질소 및 수증기로 이루어진 반응가스를 유입시킨다. 일정시간이 지난 후, 공기를 유입시켜 시료에 남은 탄소분을 완전히 연소시켜 잔류회분의 무게를 측정하였다.

결과 및 고찰

비촉매 가스화반응

호주탄에 대해 비촉매 수증기 가스화반응에서 volumetric, shrinking-core 와 본 연구에 사용된 modified volumetric 모델을 사용하여 예측된 값과 상응하는 실험데이터를 Fig. 2 에 나타내었다. Kwon 등 (1989) 은 CO_2 가스화반응에서 volumetric 과 shrinking-core 모델이 실험데이터를 잘 표현함을 보였다. 그림에서 알 수 있듯이, 세 모델이 전체적으로 실험데이터를 잘 표현하고 있음을 알 수 있

다. 고온에서는 shrinking-core 모델이 좀 더 실험데이터를 잘표현하고 있는데, 이것은 고온에서는 반응속도가 빨라 반응가스가 탄소표면에 닿자마자 반응으로 인해 소멸되어 입자내로 전달되지 못하며, 저온에서는 반응속도가 상대적으로 느려, 반응가스가 시료입자내의 pore 내로 전달되기 때문이다 [7].

초기반응속도에 대한 수증기 분압의 영향이 조사되었으며, 0.25 에서 0.8 atm 까지 변화시킴으로써 구한 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. 반응속도는 수증기 분압의 증가에 따라 $n=0.6$ 에 비례하여 증가하였다. Kasaoka 등 (1985) 은 CO₂ 분압에 대해서, 실험조건에 따라 $0 \leq n \leq 1$ 의 범위로 변하며, 수증기 가스화반응의 석탄 촉매에 대해서는 0.43-0.67 의 값을 보고하였으며, 본 실험의 결과도 이들의 범위내에 있음을 알 수 있다.

촉매 반응

호주탄에 대해 반응온도 700-850 °C 에서 5 개의 단일촉매와 세개의 binary 촉매에 대한 specific rate 를 Fig. 4 에 나타내었다. K₂CO₃ 를 제외한 단일촉매는 모든 온도에서 낮은 활성을 나타내나, K₂SO₄ 에 알카리 토금속염이나 철족의 금속염을 첨가시킴으로써 반응속도가 크게 향상됨을 알 수 있다. 단일 염들이 나타내는 촉매활성은 반응온도의 증가에 따라 다소 증가하였으며, 단일염들의 촉매활성은 K₂CO₃ > Ni(NO₃)₂ > K₂SO₄, Ba(NO₃)₂ > FeSO₄ 순으로 나타났다. 알카리 염들의 경우 양이온의 원자번호가 높을수록, 또한 약산의 염일수록 보다 좋은 활성을 갖는다. 철족염의 경우 Ni 이 Fe 보다 훨씬 높은 활성을 나타내었다.

Table 2 는 여러온도에서 촉매의 첨가에 의한 반응속도의 증가를 나타낸 것이다. 여기서 Δk 는 촉매 가스화로부터의 기여, 즉 촉매활성을 나타낸다. Fe 염을 제외하고는 모든 촉매염들이 촉매활성을 나타내었으며, 이 중에서 혼합촉매인 K₂SO₄+Ni(NO₃)₂ 이 가장 큰 활성을 나타내었다. 혼합촉매의 활성순서는 다음과 같다; K₂SO₄+Ni(NO₃)₂ > K₂SO₄+Ba(NO₃)₂, K₂SO₄+FeSO₄. 순수한 금속염 A, B 로 이루어진 혼합촉매의 효과를 도출하기 위해 두 금속염 성분이 독립적으로 가스화반응에 촉매 역할을 한다고 가정하여 구한 k_{add} 와 실제 측정치인 k_{obs} 를 비교하였다. K₂SO₄+Ba(NO₃)₂ 는 $k_{obs}/k_{add} < 1$ 를 나타내어 서로 상호작용을 하지 않음을 알 수 있다. K₂SO₄+FeSO₄ 는 반응에 따라 $k_{obs}/k_{add} > 1$ 을 나타내어 반응조건에 따라 상호작용을 함을 알 수 있으며, K₂SO₄+Ni(NO₃)₂ 는 가장 큰 k_{obs}/k_{add} 를 보여 각성분의 상호작용이 크게 이루어짐을 알 수 있다.

결 론

1. 비촉매 가스화반응의 초기반응속도는 수증기분압에 1 승에 비례함을 보였다.
2. 단일촉매의 촉매활성은 다음과 같은 order 를 갖음을 보였다.
K₂CO₃ > Ni(NO₃)₂ > K₂SO₄ \approx Ba(NO₃)₂ > FeSO₄
3. 혼합촉매의 활성은 K₂SO₄ 에 Ni(NO₃)₂ 를 부가한 것이 가장 큰 활성을 보였으며, K₂SO₄ 와 Ni(NO₃)₂ 의 혼합조성은 같은 몰비로 혼합했을때 가장 큰 활성을 나타내었다. 혼합촉매의 촉매활성은 다음과 같은 order 를 갖음을 보였다.
K₂SO₄+Ni(NO₃)₂ > K₂SO₄+Ba(NO₃)₂ \approx K₂SO₄+FeSO₄

참고문헌

1. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., Int. Chem. Eng., 25, 160, 1985.
2. Kwon, T. W., Kim, J. R., Kim, S. D. and Park, W. H., Fuel, 68, 416, 1989.
3. Song, B. H. and Kim, S. D., Fuel, 72, 797, 1993.
4. Haga, T., Nogi, K., Amaya, M. and Nisiyama, Y., Applied catalysis, 67, 189, 1991.
5. Hüttinger, K. J., Erdöl und Kohle, 41(9), 376, 1988.
6. Lang, R.T., Fuel, 65, 1324, 1986.
7. Schmal, M., Monteiro, J. L. F. and Castellan, J. L., Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev., 21, 256, 1982.

Table 1. Analyses of various coals.

	Proximate analysis (db)			Ultimate analysis(daf)					Ash analysis							
	VM	FC	Ash	C	H	N	S	O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	MnO
ID	40.3	50.9	8.8	68.6	6.0	2.6	0.3	22.5	53.3	26.1	8.2	1.1	0.2	1.0	0.8	0.1
AU	29.1	56.0	14.9	72.6	5.4	2.6	0.4	19.0	60.2	26.8	7.1	0.4	0.2	1.4	1.7	0.1
AL	51.2	40.5	8.3	54.3	6.3	1.2	0.1	38.1	34.0	15.4	8.1	5.9	0.7	0.7	0.9	0.1
JC	10.2	74.7	15.1	91.0	3.0	1.5	0.4	4.1	45.0	33.2	10.2	5.9	0.9	1.3	1.0	0.1

O : Difference

ID : Indonesia coal, AU : Australia coal, AL : Alaska coal. JC : Jinchun coal

Table 2 Kinetic parameters for catalytic steam-char gasification.

Cat.		None	K ₂ CO ₃	K ₂ SO ₄	Ba(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	FeSO ₄	KS+Ba	KS+Ni	KS+Fe
k _{obs}	700	0.011	0.108	0.021	0.025	0.039	0.017	0.022	0.071	0.015
	750	0.054	0.490	0.055	0.068	0.130	0.035	0.057	0.174	0.042
	800	0.129	1.002	0.227	0.175	0.249	0.150	0.210	0.521	0.192
	850	0.467	2.507	0.639	0.585	0.822	0.481	0.686	1.205	0.690
Δk	700		0.097	0.010	0.013	0.028	0.006	0.010	0.059	0.003
	750		0.436	0.001	0.014	0.076	-0.019	0.003	0.120	-0.012
	800		0.873	0.098	0.046	0.120	0.021	0.081	0.392	0.063
	850		2.040	0.172	0.118	0.355	0.014	0.219	0.738	0.223
k _{obs} /k _{add}	700							0.29	1.45	0.54
	750							0.829	1.32	1.13
	800							0.77	1.50	0.77
	850							0.91	1.21	1.06

KS+Ba : K₂SO₄+Ba(NO₃)₂, KS+Ni : K₂SO₄+Ni(NO₃)₂, KS+Fe : K₂SO₄+FeSO₄

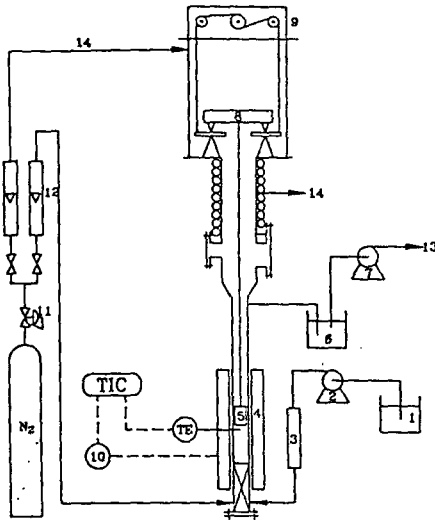


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus: 1, distilled water reservoir; 2, micro pump; 3, steam generator; 4, electric heater; 5, sample basket; 6, cold trap; 7, gas pump; 8, electric balance; 9, winch assembly; 10, variable transformer; 11, pressure regulator; 12, gas flow-meter; 13, line to vent; 14, nitrogen purge line.

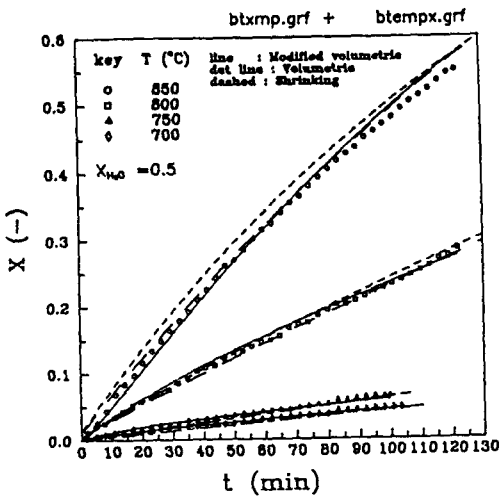


Fig. 2 Comparison of models for steam gasification with temperature for Blairathol coal char at x_{H_2O} .

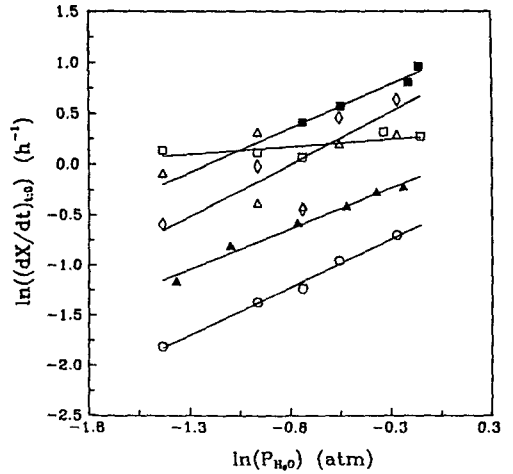


Fig. 3 Effect of steam partial pressure on the initial gasification rate.

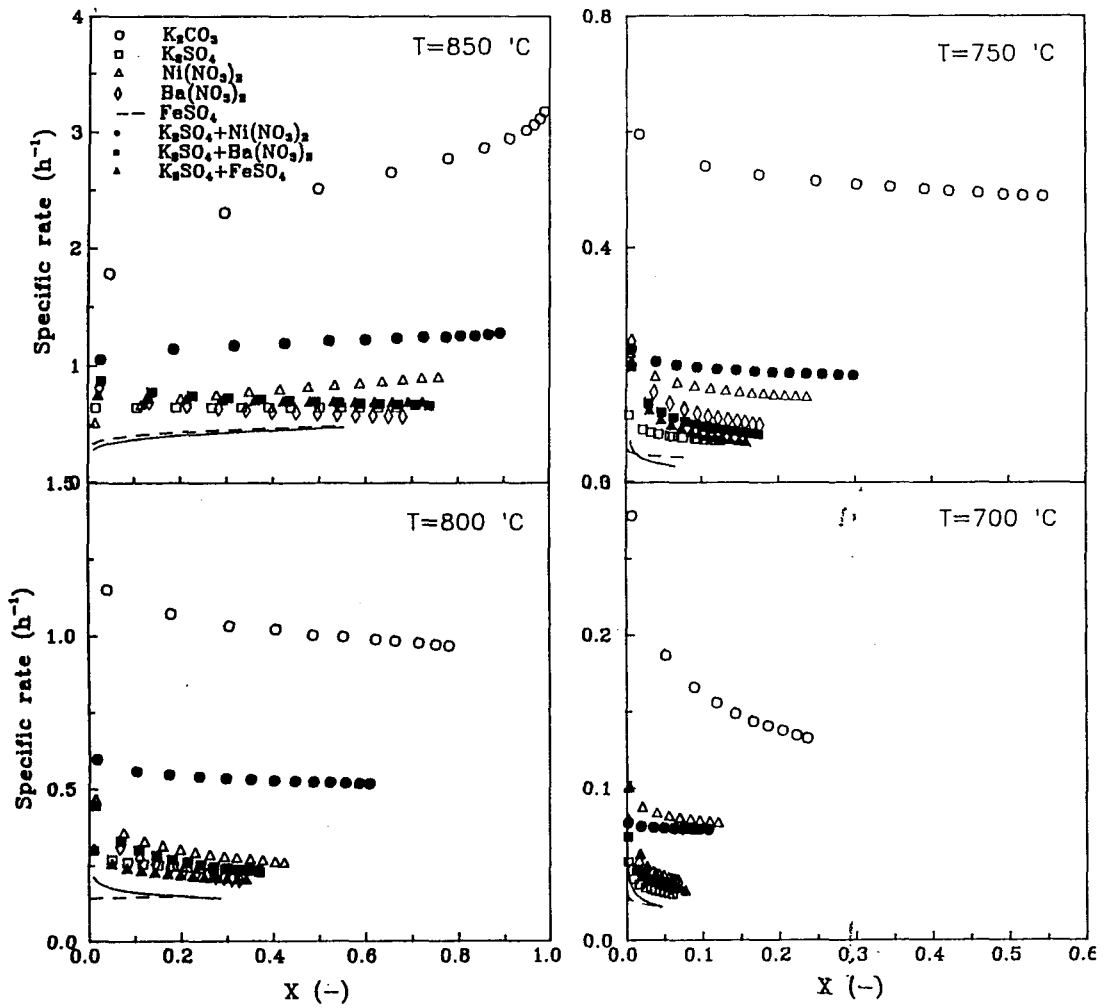


Fig. 4 Rate profiles for pure and mixed catalysts at different temperature.