

유동층 반응기에서 촉매를 이용한 석탄 가스화반응 특성

이운재*, 김상돈†
포항제철기술연구소
†한국과학기술원 화학공학과

Coal Gasification using Catalyst in a Fluidized Bed Reactor

Lee Woon-Jae and Kim Sang-Done
Pohang Iron and Steel Co., Ltd
Dept of Chemical Engineering, KAIST

요약

상압의 유동층반응기 (0.1 m-i.d x 1.6 m-high) 에서 호주탄을 수증기와 공기를 사용하여 가스화 하였다. 또한 반응기에서 촉매효과를 고찰하기 위해 $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 촉매를 호주탄에 담지하여 가스화반응을 수행하였다. 생성가스조성, 생성가스량, 탄소전환율, cold gas efficiency 및 발열량 등에 대한 유동화속도 ($2\sim 5U_{mf}$), 반응온도 ($750\sim 900^\circ C$), 공기/석탄 비 ($1.6\sim 3.2$), 수증기/석탄 비 ($0.63\sim 1.26$) 의 영향을 조사하였다. 탄소전환율, 생성 가스량, 생성가스 발열량 및 cold gas efficiency 는 유동화속도와 반응온도의 증가에 따라 증가하였다. 공기/석탄 비가 증가함에 따라 탄소전환율과 생성가스량 및 cold gas efficiency 는 증가하지만 생성가스 발열량은 감소하였다. 수증기/석탄 비의 증가에 따라 발열량, cold gas efficiency 및 생성가스량은 증가하였으며, 탄소 전환율은 거의 일정하였다. 촉매 가스화반응에서 유동화속도, 반응온도, 공기/석탄 비 및 수증기/석탄 비의 증가에 따라 탄소 전환율, 생성가스량, 생성가스 발열량 및 cold gas efficiency 는 크게 향상됨을 알 수 있었다.

서론

석탄 가스화는 석탄을 산화성기체 (O_2, CO_2, H_2O, H_2) 와 반응시켜 메탄과 합성가스 등 가연성 기체연료를 얻는 방법으로 생성된 합성가스는 동력을 얻기 위한 저열량가스로 직접 사용하거나 분리, 정제하여 화학물질 합성을 위한 기초원료로 사용된다. 또한 석탄 가스화는 석탄의 직접연소에 의해 발생하는 대기오염을 줄일 수 있고, 에너지 효율의 증대에도 기여할 수 있다. 현재까지의 연구는 기-고체간의 접촉형태를 개선하여 가스화반응의 수율을 증대시키는 것 외에도, 촉매를 이용한 반응속도의 본질적인 증대와 원하는 생성가스를 얻기 위한 연구가 활발히 진행중이다[1].

촉매를 이용한 석탄가스화는 석탄을 깨끗한 연료가스로 전환하기 위한 효율적이고 경제적인 공정개발을 위해 광범위하게 연구되고 있다. 석탄 가스화반응에 촉매는 반응온도를 감소시킬 수 있고 수증기를 이용하여 직접석탄으로부터 CH_4 를 생산할 수 있다는 장점이 있어 많은 연구가 되고 있다. 최근 Exxon 사에서는 유동층 가스화반응기에서 촉매로 K_2CO_3 를 사용하여 생성가스중의 CO 와 H_2 를 재순환시켜 CH_4 를 생산하는 공정을 개발하여 실증실험중에 있다 [2].

유동층 반응기를 이용한 석탄가스화는 1926년 Winkler 공정에서 최초로 상용화되었으며, 부가적으로 약 15 개의 대형 플랜트가 상용화를 위해 건설되었다. 유동층

가스화 반응기는 반응기내에서 석탄, 촉, 회분 등의 고체입자들을 반응가스로 유동화 시키므로 온도조절 및 고체처리가 용이하고, 입자크기가 다른 넓은 석탄처리가 가능, 가스화 처리용량이 크며, 생성가스의 조성이 균일, 조업의 신뢰성, 안정성이 높고, start-up 과 turn-down 이 용이하다는 장점이 있다. 현재 여러 나라에서 기존 유동층 가스화공정의 성능을 증가시키고, 많은 양을 처리할 수 있는 새로운 형태의 유동층반응기에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 유동층 반응기에서 석탄 가스화반응과 촉매반응 특성을 조사해 보고자 한다.

실 험

본 연구에 사용된 유동층 반응기의 개략도를 Fig. 1 에 나타내었다. 전체공정은 가스화반응기를 중심으로 석탄 주입부, 반응가스 (공기, 수증기) 주입부, 비산입자 포집부, 수증기 응축 및 생성가스 정제부로 구성되어있다. 공기는 공기필터, 압력조절기를 거쳐 유량계에서 유량을 조절한 후 plenum (0.1 m-i.d. x 0.15 m-high) 으로 주입하였으며, masterflex pump에서 공급되는 물은 수증기 발생장치에서 수증기로 되어 공기와 함께 반응기내로 공급된다. Plenum 은 공기 및 수증기의 예열과 수증기의 응축을 방지하기 위해서 외벽에 칸탈선 (2kw) 을 설치하였다. 주탑 (0.1 m-i.d. x 0.85 m-high) 에는 회분 및 overflow 배출관, sight glass 를 설치하였다. 축방향의 압력과 온도를 측정하기 위해 압력탭은 0.1 m 간격으로, 열전대 (K-type) 는 0.2 m 간격으로 설치하였다. 반응기 외벽에는 초기 가열을 위해 칸탈선 (6kw) 을 설치하였다. 석탄은 프리보드의 상부에 설치된 석탄 저장조에서 screw feeder 를 통해 반응기 내부로 주입하였으며, 석탄 주입량은 가변속기를 이용하여 조절하였다. 반응기로부터 비산된 입자를 포집하기 위해 프리보드 다음에 싸이클론을 설치하였다. 싸이클론과 냉각기에서 포집되지 않은 미분과 수증기는 collector 를 통과하면서 포집되며, 생성가스 sampling 을 위한 sampling port 는 collector 이후에 설치하였다. 촉매특성을 조사하기 위해, 촉매는 kinetic 실험에서 우수한 활성을 보인 $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 를 사용하였으며 촉매의 담지량은 10~20 wt% 사이가 최적으로 알려져 있으며 본 연구에서는 10wt% 로 담지하였다. 반응기 외벽에 설치된 열선을 이용하여 반응기를 가열하여 반응기 온도가 450~500℃ 가되면 공기를 주입하여 층물질을 유동화시켜 층내온도가 석탄의 착화온도 (500℃) 에 이르면 석탄을 반응기 내로 서서히 공급한다. 석탄의 연소가 시작되면 반응기의 온도가 급속히 증가하게 되며 반응기의 온도가 원하는 온도에 이르면 수증기를 공급하면서 가스화반응을 수행하였다. Table 1 은 본 연구에 사용된 석탄의 분석치를 나타낸 것이다.

결과 및 고찰

가스화반응에서 주 반응인 수증기 가스화반응은 흡열반응이므로 반응온도는 가스화 반응기의 성능에 영향을 주는 가장 중요한 변수 중의 하나이다. 따라서 반응온도는 반응기 재질, 회용용, NO_x 등으로 인해 제한받기 때문에 이들조건을 만족하는 가장 높은 온도로 조업해야 한다.

유동화 속도 2~5 U_{mf} , 공기/석탄 비 1.6, 수증기/석탄 비 0.63 일때, 생성가스 조성에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 2 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 반응온도가 750~900℃ 로 증가함에 따라 H_2 농도는 증가하고, CO 농도는 저온에서는 감소하다가 고온에서 증가하고, CO_2 농도는 유속이 높은 경우 저온에서는 증가하다가 고온에서 감소하였다. 또한 CH_4 농도는 반응온도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타

내었다. 반응온도가 증가하면, 가스화반응의 주 반응인 수증기 가스화는 증가하게 되어 H₂ 농도는 증가하게 된다. CO는 온도에 따라 수증기 가스화반응의 향상으로 증가해야 되지만, 전환반응이 저온에서는 정반향으로 우세하게 일어나고, 고온쪽에서는 전환반응이 발열반응이므로 위축되어 온도에 따라 감소하다 증가하게 된다. 또한 높은 반응온도에서는 Boudouard 반응에 의해서도 CO가 생성될 수 있다. CO₂ 농도는 연소반응과 전환반응에 의해 생성되고 Boudouard 반응에 의해 감소되며, 주로 석탄의 연소반응에 의해 생성됨을 알 수 있다. CH₄는 주로 석탄의 열분해 반응에 의해 생성되므로 일정한 값을 나타낸다.

촉매가 담지된 석탄을 850℃, 공기/석탄 비 1.6, 수증기/석탄 비 0.63의 반응조건에서 가스화반응을 수행하여 생성가스의 조성에 대한 유동화속도의 영향을 비촉매반응과 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 촉매반응에서 생성가스 조성은 비촉매반응과 마찬가지로 유동화속도에 대해 같은 경향을 나타낸다. 촉매반응에 의한 생성가스의 농도는 유동화속도에 따라 비촉매반응에 비해 H₂는 12~22%, CO는 31~56% 향상되었으며, CO₂ 농도는 약간 향상되었고, CH₄ 농도는 비촉매 반응보다 감소하였다. 반응에 첨가된 촉매는 수증기 반응을 향상시켜 탄소전환율과 생성가스량을 증가시키게 된다. 유속의 증가로 층내 혼합특성의 향상과 촉매작용으로 CO, H₂는 크게 증가하였다 [3]. CO₂ 농도가 비촉매 반응과 비슷한 것은 K₂SO₄+Ni(NO₃)₂ 촉매가 가스화반응에는 촉매역할을 하고 연소반응 및 전환반응에는 촉매 역할을 하지 않은 것으로 사료된다.

결론

- 탄소전환율, 생성가스량, 생성가스 발열량 및 cold gas efficiency는 유동화속도와 반응온도의 증가에 따라 증가하였다.
- 공기/석탄 비의 증가에 따라 탄소 전환율, 생성가스량 및 cold gas efficiency는 증가하지만 생성가스 발열량은 감소하였다.
- 촉매반응에서 유동화속도의 증가에 따라 탄소전환율과 생성가스량은 19~32%, 24~33% 증가하였으며, 반응온도에 따라 탄소전환율과 생성가스량은 5~8%, 8~34% 증가하였다.

참고문헌

- Haga, T., Nogi, K., Amaya, M. and Nisiyama, Y., Appl. catal., 67, 189 (1982).
- Nahas, N. C., Fuel, 62, 1564 (1983).
- Tomita, A. and Tamai, Y., Fuel 60, 992 (1982).

Table 1. Analysis of Australian coal

Proximate analysis (dbwt%)			Ultimate analysis (daf wt%)					Heating value(cal/g)
VM	FC	Ash	C	H	N	S	O	
29.1	56.0	14.9	72.6	5.4	2.6	0.4	19.0	6141

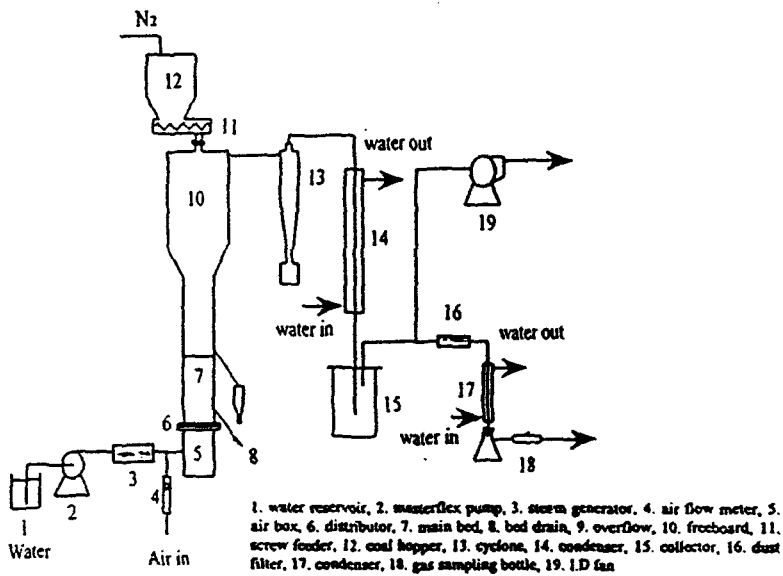


Fig. 1 Schematic diagram of the fluidized bed gasifier

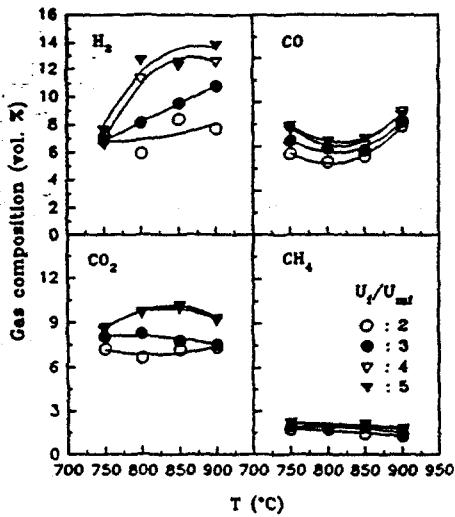


Fig. 2 Effect of reaction temperature on product gas composition.

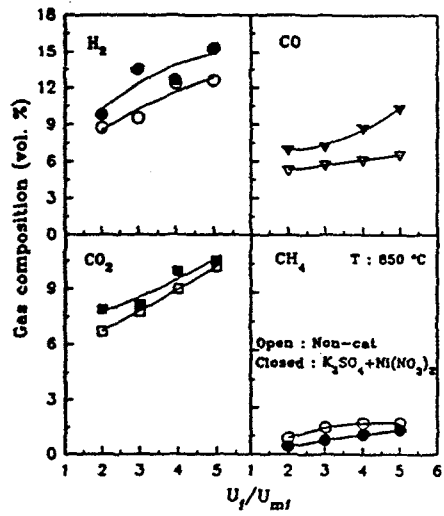


Fig. 3 Effect of gas velocity on product gas composition