

## 석유 코크스의 에너지 전환 : CO<sub>2</sub> 가스화

국진우\* · 궤인섭\* · 이시훈\*\*

### Energy conversion of petroleum coke : CO<sub>2</sub> gasification

Jin-Woo-Kook\*, In-Seop-Gwak\*, See-Hoon-Lee\*\*

#### ABSTRACT

The installation of light oil facilities or delayed cokers seems to be inevitable in the oil refinery industry due to the heavy crude oil reserves and the increased use of light fuels as petroleum products. Petroleum coke is a byproduct of oil refineries and it has higher fixed carbon content, higher calorific value, and lower ash content than coal. However, its sulfur content and heavy metal content are higher than coal. In spite of disadvantages, petroleum coke might be one of promising resources due to gasification processes. The gasification of petroleum coke can improve economic value of oil refinery industries by handling cheap, toxic wastes in an environment-friendly way. In this study, CO<sub>2</sub> gasification reaction kinetics of petroleum coke, various coals and mixing coal with petroleum coke have investigated and been compared by using TGA. The kinetics of CO<sub>2</sub> gasification has been performed with petroleum coke, 3 kinds of bituminous coal [BENGALLA, White Haven, TALDINSKY], and 3 kinds of sub-bituminous coal [KPU, LG, MSJ] at various temperature[1100-1400°C].

**Key Words** : Gasification, Carbon dioxide, Petroleum coke, Mixed fuel

석유코크스는 정유공정에서 생기는 부산물로서 150~250°C와 250~350°C에서 상압증류에 의해 등유와 경유를 분리하고, 상압증류의 잔유물을 감압증류설비에 공급하여 중질유분을 정제한 다음, 최종적으로 처리가 어려운 유분을 코킹공정을 거쳐 생산되어진다. 석유코크스는 7-8wt%의 황을 포함하여 유독성 폐기물로 분류되어 있으나 석유 가격의 급상승과 친환경적인 에너지 전환이 강조되면서 단순 소각에서 벗어나 석유 코크스를 하나의 자원으로 인식하고 이용하려는 시도가 증가하고 있다. 석유코크스는 높은 열량을 가지고 있고 공급이 풍부하며, 석탄에 비해 저렴하다는 장점을 가지고 있으나 휘발분이 낮고, 황과 바나듐 등의 중금속 함량이 높아 연료로서 석탄보다 불리한 조건을 가지고 있다. 이러한 석유코크스는 상대적으로 휘발분이 높고, 낮은 열량을 지닌 저급석탄과의 혼합이용을 통해 열량 제어 및 황함유량 저하 등의 연료적 성상을 보완할 수 있다. 고유가로 인한 정제설비의 증설 추세로 석유코크스의 생산량은 지속적으로 증가할 것으로 보

이며, 석유코크스의 고부가화를 위해 저급석탄과의 혼합을 통하여 석유화학 산업의 기초 원료인 수소, 일산화탄소 등을 생산하는 가스화 공정으로의 적용이 적극적으로 진행되고 있다. 석유코크스와 석탄의 혼합연료를 가스화 공정에 적용하기 위해서는 연료의 안정적인 공급과 더불어 반응기의 설계 및 운전조건, 가스화 반응해석에 적용되는 반응속도론적 해석은 필수적이다[1-4].

현재까지 진행된 대부분의 석유코크스 및 혼합연료의 가스화에 관한 연구는 산소, 증기 등을 가스화제로 이용하여 분류층 반응기를 대상으로 폭넓게 연구되어 왔다. 최근에는 운실가스저감 기술의 발달과 강화된 환경규제와 맞물려 이산화탄소 가스화에 관한 관심이 증가되고 있으며, 일부 보조반응으로서 연구가 진행되고 있다. 하지만 아직까지 이산화탄소 가스화에 관한 연구는 매우 부족한 상황이며 앞으로도 더욱 많은 연구가 필요한 실정이다. 본 연구에서는 국내에서 발생하는 석유코크스와 저급석탄 6종의 촉를 무게비에 따라 3:1, 1:1, 1:3의 비로 혼합하여 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 혼합비에 따른 혼합연료 촉-CO<sub>2</sub> 가스화 반응특성과 Reaction mechanism을 분석하였다. 가스화 실험은 분류층 가스화기의 운전분위기를 조성하기 위해 1100, 1200, 1300, 1400°C의 온도

\* 전북대학교 자원에너지공학과

† 연락저자, donald@jbnu.ac.kr

TEL : (063)270-2362 FAX : (063)-270-2366

범위에서 실험을 진행하였으며 이를 Fig. 1.에 나타내었다. 질소분위기하에 15°C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰다. 반응기가 실험온도에 도달하면 온도를 유지한 상태에서 질소를 이산화탄소로 바꾸어 준 후 3시간 동안 시료의 무게 감소 데이터를 획득하였다. 진행된 모든 실험에서는 시료만의 무게변화를 살피기 위하여 바스켓의 무게는 제외하고 무게 변화를 고찰하였다.

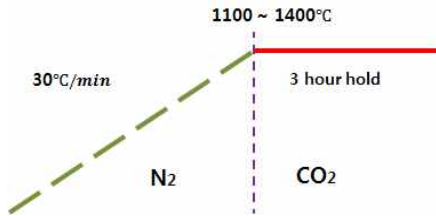


Fig. 1. Experiment of isothermal carbon dioxide gasification

TGA를 통해 얻은 무게감소 Data를 탄소 전환율(X)로 환산하였다. CO<sub>2</sub> char 가스화의 탄소 전환율(X)은 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$X = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_{ash})$$

여기서, W<sub>0</sub>는 초기시료의 질량, W<sub>ash</sub>는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 질량, W<sub>t</sub>는 시간 t에서의 시료의 질량을 나타낸다.

Fig. 2는 1,100~1,400°C에서 석유 코크스와 석탄을 혼합하여 만든 혼합 촉의 이산화탄소 가스화 반응 실험 Shrink core model에 적용하여 반응속도 상수 k와 반응온도의 역수(1/T)의 관계를 Arrhenius plot한 자료이다.

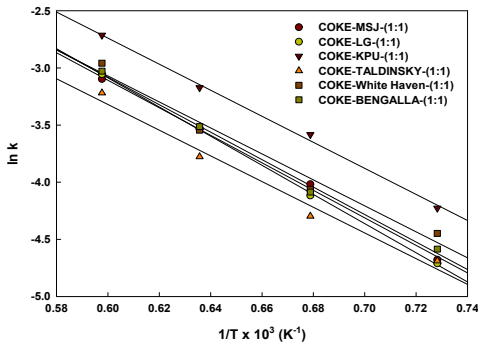


Fig. 2. 혼합시료(1:1)의 Arrhenius plot

Shrinking core model은 반응이 석탄 core의 바깥 표면에서만 일어난다고 가정한 것이며, 화학

반응이 율속단계이면 입자 내에서의 전달사항은 무시한다고 가정된다. 고온에서는 반응속도가 빨라 입자 내로 반응가스의 확산이 상대적으로 느리며, 저온에서는 반응속도가 상대적으로 느려 반응가스가 시료입자의 pore 안으로 확산이 상대적으로 빠르기 때문에 본 실험에서는 Shrinking core model이 잘 맞을 것으로 판단하였다.

Table 1 Frequency factor and activation energy

Sample	K <sub>0</sub>	Activation energy [KJ/mol]
Petroleum coke	304.5	123.43
BENGALLA	1.3	36.07
White Haven	10.5	61.88
TALDINSKY	2.1	45.89
KPU	0.4	19.59
LG	1.3	26.87
MSJ	0.4	20.26
COKE-BENGALLA (3:1)	201.9	117.09
COKE-White Haven (3:1)	217.3	118.96
COKE-TALDINSKY (3:1)	122.2	112.39
COKE-KPU (3:1)	122.4	109.4
COKE-LG (3:1)	139.2	110.73
COKE-MSJ (3:1)	187.5	116.74
COKE-BENGALLA (1:1)	65.3	99.94
COKE-White Haven (1:1)	42.6	94.53
COKE-TALDINSKY (1:1)	30.8	93.51
COKE-KPU (1:1)	60.4	94.78
COKE-LG (1:1)	96.3	106.06
COKE-MSJ (1:1)	61.6	100.15
COKE-BENGALLA (1:3)	1.5	39.48
COKE-White Haven (1:3)	32.8	81.42
COKE-TALDINSKY (1:3)	8.7	69.65
COKE-KPU (1:3)	0.8	26.48
COKE-LG (1:3)	0.7	29.31
COKE-MSJ (1:3)	0.4	23.08

이 결과에서의 기울기와 절편 값을 이용하여 계산한 결과, 본 연구에서 사용된 석유코크스, 석탄 6종 및 혼합연료의 활성화 에너지와 frequency factor를 Shrinking core model을 통하여 구할 수 있었으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

석유코크스의 경우 석탄보다 활성화 에너지가 높았으며, 이를 통하여 석유코크스의 이산화탄소 전환반응을 위해 필요한 열량은 석탄보다 높고, 반응성이 더욱 낮음을 알 수 있었다. 석유코크스와 석탄의 1:3 혼합연료의 활성화 에너지는 Original 석유코크스에 비하여 대폭 낮아짐을 볼 수 있었으며, 특히 석유코크스와 아역청탄과의 1:3혼합연료의 경우에는 아역청탄이 반응에 지배적으로 영향을 미쳐 반응이 진행됨을 확인할 수 있었다. 1:1비율의 혼합연료에서도 Original 석유코크스에 비하여 활성화 에너지가 많이 낮아지는 경향을 살펴볼 수 있었으나 앞서의 1:3비율의 혼합연료보다는 활성화 에너지 감소가 적었다. 또한 1:3비율의 혼합연료와는 다르게 1:1비율의 혼합연료는 반응성이 낮은 석유코크스가 반응을 지배하는 인자로 보인다. 3:1비율의 혼합연료의 경우 반응성이 낮은 석유코크스가 반응에 지배적으로 영향을 미쳤고, 활성화 에너지의 감소가 있었으나 그 감소폭이 매우 미비함을 확인하였다. 이것으로 3:1비율의 혼합은 혼합연료로의 사용이 부적절하다고 판단된다.

## 참고 문헌

- [1] S.J. Yoon, Y.C Choi, S.H Lee, J.G Lee "Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification", Korean J. Chem. Eng., Vol. 24, 2007, pp. 512-517.
- [2] M. Malekshahian, J.M Hill, "Potassium catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of petroleum coke at elevated pressures", Fuel Processing Technology., Vol. 113, 2013, pp. 34-40.
- [3] S.H Lee, S.J Yoon, H.W. Ra, Y.L Son, J.C. Hong, J.G. Lee, "Gasification characteristics of coke and mixture with coal in an entrained-flow gasifier", Energy., Vol. 35, 2010, pp. 3239-3244.
- [4] J. Feroso, B Arias, M.V. Gil, M.G Plaza, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera, "Co-gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high-pressure reactor for H<sub>2</sub>-rich gas production", Bioresource Technology., Vol. 101, 2010, pp. 3230-3235.