

# 저급석탄에 $K_2CO_3$ 와 $Mn(NO_3)_2$ 및 $Ce(NO_3)_3$ 이 $CO_2$ -석탄 가스화 반응에 미치는 영향

박상태 · 최용택\* · 손정민†

전북대학교 자원에너지공학과, \*전북대학교 수소연료전지공학과  
(2011년 3월 24일 접수, 2011년 4월 25일 채택)

## The Study of $CO_2$ Gasification of Low Rank Coal Impregnated by $K_2CO_3$ , $Mn(NO_3)_2$ , and $Ce(NO_3)_3$

SangTae Park, YongTaek Choi\*, and JungMin Sohn†

Department of Mineral Resources & Energy Eng., Chonbuk Nat'l Univ, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

\*Department of Hydrogen & Fuel Cells Engineering, Chonbuk Nat'l Univ, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea.

(Received March 24, 2011; Accepted April 25, 2011)

촉매를 이용한  $CO_2$ -석탄 가스화의 kinetic 및 촉매 활성에 대해 조사하였다. 석탄에 촉매로  $K_2CO_3$ 과  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$ 을 진공증발기를 이용하여 담지하였다. 가스화 실험은 5 wt%의 촉매를 담지한 저급석탄을 TGA를 사용하여 온도 700~900 °C 범위에서  $N_2$ 와  $CO_2$  반응가스로 진행하였다. TGA 실험 결과 900 °C에서 모든 촉매의 종류에 관계없이 저급석탄은 탄소 전환율 100%에 도달하였으며 촉매 가스화속도는 5 wt%  $K_2CO_3$  > 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$  > 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$  > Non-catalyst 순으로 나타났다. 가스화 속도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 관찰하였으며 5 wt%  $K_2CO_3$ 의 경우 가스화반응 활성화 에너지가 119.0 kJ/mol로 가장 낮게 얻어졌다.

We have investigated the kinetics and catalytic activity of  $CO_2$ -lignite gasification with various metal precursors as catalysts.  $K_2CO_3$ ,  $Mn(NO_3)_2$ , and  $Ce(NO_3)_3$  were used and impregnated on a coal using an evaporator. The gasification experiments were carried out with the low rank coal loaded with 5 wt% catalyst at the temperature range from 700~900 °C and atmospheric pressure with the  $N_2$ - $CO_2$  reactant gas mixture. The catalytic effect on the gasification rate of the low rank coal with  $CO_2$  was determined by the thermogravimetric analyzer. It was observed that the low rank coal reached the complete carbon conversion regardless of the kinds of catalysts at 900 °C from the results of TGA. The catalytic activity was ranked as 5 wt%  $K_2CO_3$  > 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$  > 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$  > Non-catalyst at 900 °C. The gasification rate increased with increasing the temperature. The activation energy of the catalytic gasification with 5 wt%  $K_2CO_3$  was 119.0 kJ/mol, which was the lowest among all catalysts.

**Keywords:** low rank coal, lignite, gasification,  $K_2CO_3$ , char,  $CO_2$

## 1. 서 론

석탄 가스화는 석탄 또는 쳐(char)를 산소, 이산화탄소, 수증기, 수소와 같은 산화성 기체와 반응시켜 생성된 기체를 발전 동력을 얻기 위한 열량가스로 직접 연소시켜 사용하거나, 분리, 정제하여 기체연료 및 화학물질 합성을 위한 기초 원료로 사용하는 것이다. 석탄 가스화 생성가스를 직접 연소시켜 발전을 하는 대표적인 공정인 석탄 가스화 복합발전(IGCC, integrated gasification combined cycle)은 공해가 적은 새로운 에너지원으로서의 석탄 이용측면에서 실용화가 가장 유망시 되는 새로운 발전기술로써, 경제성 및 환경보전성이 우수하며, 고효율 발전과 에너지 절약 및 전력 계통의 운용측면에서도 큰 효과가

기대되는 핵심기술이라 할 수 있다. 기후변화협약 발효와 환경 규제 강화에 따라 청정 화력 발전소인 석탄 가스화복합발전 기술수요가 전 세계적으로 증대하고 있다. 기존 석탄 화력발전소는 석탄을 태워 발생하는 열로 증기를 발생시켜 증기터빈을 돌려 전기를 생산하지만 석탄 가스화복합발전은 석탄을 먼저 합성가스로 만든다. 석탄을 고온에서 산소와 물을 넣고 가스화시켜 일산화탄소 50%와 수소 30%로 이뤄진 합성가스를 만든 뒤 발생된 가스를 가스터빈으로 돌려 전기를 생산하게 된다. 그리고 가스터빈에서 방출되는 배기가스의 열을 모아 증기터빈을 돌려 한 번 더 전기를 생산한다. 이런 과정을 통해 현재 30% 대인 기존 석탄화력발전의 열효율을 40%대로 끌어 올릴 수 있을 뿐만 아니라 이산화탄소는 35%, 황화물은 99%까지 줄일 수 있도록 해준다.

석탄 가스화는 크게 열분해(pyrolysis)와 쳐 가스화 반응으로 구분

† 교신저자 (e-mail: jmsohn@jbnu.ac.kr)

**Table 1. Ultimate Analyses and Proximate Analyses of Coal**

Proximate analysis		Ultimate analysis		Ash analysis		
Moisture	17.89%	Carbon	62.73%	SiO <sub>2</sub>	30.60%	K <sub>2</sub> O
Volatile matter	36.93%	Hydrogen	4.11%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.03%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Fixed carbon	35.09%	Nitrogen	0.95%	MnO	1.08%	MgO
Ash	10.09%	Sulfur	0.28%	CaO	37.10%	TiO <sub>2</sub>
		Oxygen	21.42%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.70%	ZnO
						nd

할 수 있다. 열분해 과정은 수분의 증발과정과 저분자 물질이 저온에서(350~800 °C) 분해되어 탈휘발화(devolatilization)되는 과정을 의미한다. 열분해 과정의 주요 물질은 탄화수소계 및 CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCN 등을 포함하는 비응축성 가스와 타르와 같은 응축성 가스, 액체이다. 두 번째 과정인 촉 가스화 반응은 고상과 기상의 이중간 반응(heterogeneous reaction)으로 내부 기공구조 때문에 반응이 복잡하며 탈휘발화 과정에 비해 반응속도가 매우 느리다. 따라서 촉 가스화 반응이 전체반응을 좌우하게 되고 석탄 종류별 가스화 반응성은 매우 다르다. 전체 반응을 지배하는 가스화 반응으로는 CO<sub>2</sub> 가스화와 스텁 가스화가 있다. 본 논문에서는 CO<sub>2</sub> 가스화를 대상으로 실험하였다.

촉매는 석탄 가스화반응에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 줌으로써 조업온도를 하강시키고 반응의 선택성을 높여서 특정한 가스화 생성물을 목적으로 조업 할 경우에 사용된다. 촉매의 활성은 시료 촉의 물리화학적 성질(표면적, 기공구조, 회분조성 등), 촉의 전처리 방법, 촉매의 첨가방법, 촉매 내 음이온의 종류 등 여러 가지 인자들에 의해 좌우될 수 있다. 가스화 반응에 주로 사용되는 물질은 석탄 내에 존재하는 고유금속성분과 인위적으로 첨가된(물리적 혼합 또는 담지에 의한) 전이금속 산화물 또는 알칼리금속 탄화물 등이 알려져 있으며, 반응 속도의 상승효과 및 촉매 반응기구에 관한 연구가 부분적으로 행해져 왔다[1,2]. 일반적으로 가스화 반응성이 좋은 potassium은 탄소질 표면에서 분산도 및 침투성이 좋아 가스화 반응에 뛰어난 활성을 나타내지만 석탄 내의 금속 성분 중 silicates나 alumina 등과 반응하여 손실되는 단점이 있다[3].

본 연구에서는 TGA (Thermogravimetric analyzer)를 이용, 저급 석탄과 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 담지하여 CO<sub>2</sub>-석탄 가스화 반응 향상 및 반응 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 담지

석탄은 내몽고탄 Meng Tai 지역 갈탄을 사용하였으며, 갈탄의 원소 분석 및 공업 분석치를 Table 1에 나타내었다. 촉매를 이용하여 가스화 반응속도를 높이기 위하여 촉매 전구체(알칼리염(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 금속염(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)을 impregnation법을 이용하여 갈탄에 5 wt%로 담지하여 그 영향을 고찰하였다. 촉매 담지는 rotary evaporator에서 담지하였으며, 담지 후 100 °C 오븐에서 24 h 건조하여 사용하였다.

### 2.2. 가스화 실험

실험에서 사용한 갈탄은 촉매를 담지한 갈탄을 채(sieve)를 이용하여 200 μm 이하 범위의 입자크기로 분류하여 20 mg을 실험에 사용하였다. TGA Q50을 이용하여 실험하였다.

TGA는 시료에 온도를 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량손실은 증발 및 탈 휘발화 또는 가스

상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생한다. TGA의 석탄 CO<sub>2</sub>-가스화반응은 크게 열분해와 촉 반응실험으로 나누어진다. 먼저 열분해는 N<sub>2</sub> 분위기에서 110 °C까지 20 °C/min으로 승온 시킨 후 20 min을 유지하여 석탄 내의 수분을 제거한 뒤, 50 °C/min으로 각각의 반응온도까지 승온시킨 후 열분해 과정에서 석탄의 무게 변화가 없을 때까지 유지하였다. 더 이상 석탄의 무게 변화가 없으면 반응온도를 유지하며 CO<sub>2</sub>를 흘려 촉 CO<sub>2</sub>-가스화반응을 진행하여 무게 변화율을 관찰하였다. CO<sub>2</sub> 가스화 반응 종료 후에 미 반응한 carbon은 O<sub>2</sub>를 흘려 완전히 연소 시킨 후 N<sub>2</sub>를 이용해 잔류가스를 제거하였다.

### 2.3. 반응속도의 정의

탄소 전환율 X는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (1)$$

여기서 W<sub>0</sub>는 촉시료의 초기무게, W<sub>ash</sub>는 미반응시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게를 나타내며 W는 시간 t에서의 시료의 무게이다. 탄소 전환율의 시간 변화율, 즉 반응성(reactivity)에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P_{CO_2}) f(X) \quad (2)$$

k는 가스화 반응속도상수(gasification reaction rate constant)로서 온도(T)의 영향과 반응가스의 부분 압력(P<sub>CO<sub>2</sub></sub>)의 영향을 포함한다. f(X)는 가스화 과정동안 시료의 물리적, 화학적 특성의 변화를 나타내는 것으로, 연구 목적에 따라 유용한 모델을 선정하는 것이 중요하다 [4]. 가스화 실험을 하는 동안 반응가스 부분압력이 일정하다고 가정하면, k는 온도에 의존한다. Arrhenius 식을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서 A는 frequency factor (min<sup>-1</sup>), E<sub>a</sub>는 활성화 에너지(J/mol), R은 가스 상수(J/mol · K), T는 절대온도(K)이다.

기존 연구자들은 가스화 반응을 설명하기 위해 여러 가지 모델을 개발하였으며, 본 연구에서는 Volumetric Reaction Model (VRM)과 Shrinking Core Model (SCM), Modified Volumetric Reaction Model (MVRM)을 기준으로 반응성을 설명하였다[4-12].

VRM은 이종간(heterogeneous)반응인 가스-촉 반응을 동종간(homogeneous) 반응으로 단순화한 모델로 반응가스는 촉의 내부와 외부의

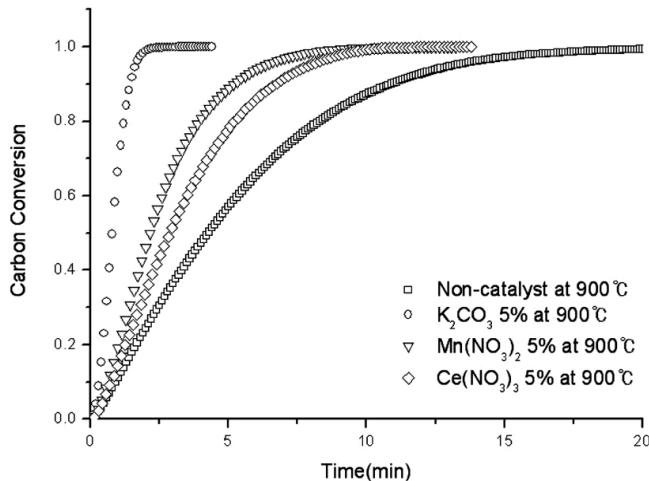


Figure 1. Carbon conversion of catalyst in 900 °C.

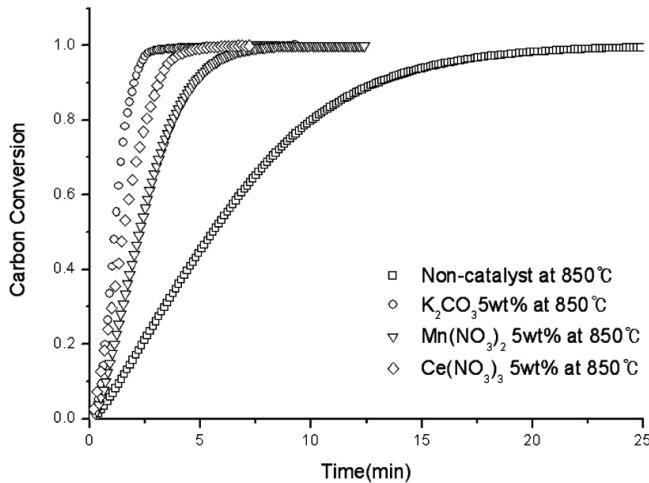


Figure 2. Carbon conversion of catalyst in 850 °C.

모든 가능한 곳에서 균질하게 반응한다고 가정한다. 이 때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X), \quad -\ln(1-X) = kt \quad (4)$$

SCM 모델은 초기에는 반응가스가 촉의 표면에서 반응을 시작하고 점차 안으로 들어가면서 non-reacted core 표면에서 반응한다고 가정한다. 이때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3}, \quad 3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (5)$$

MVRM은 Kasoaka 등[13]에 의해 제안되었다. 촉의 가스화 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하기 위해 burn-off식을 사용하였다.

$$\alpha t^\beta = -\ln(1-X) \quad (6)$$

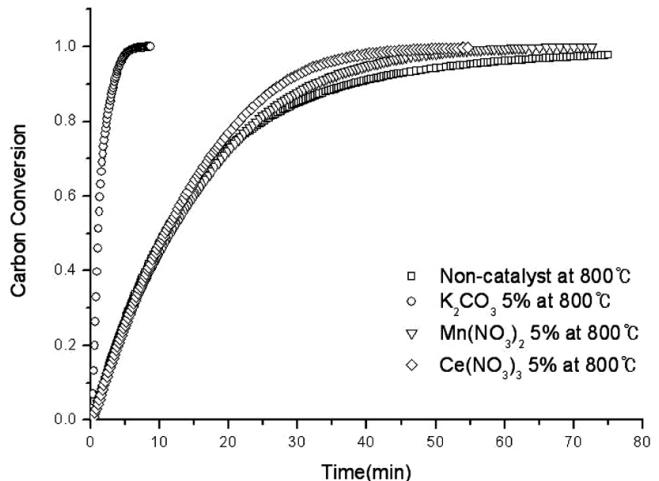


Figure 3. Carbon conversion of catalyst in 800 °C.

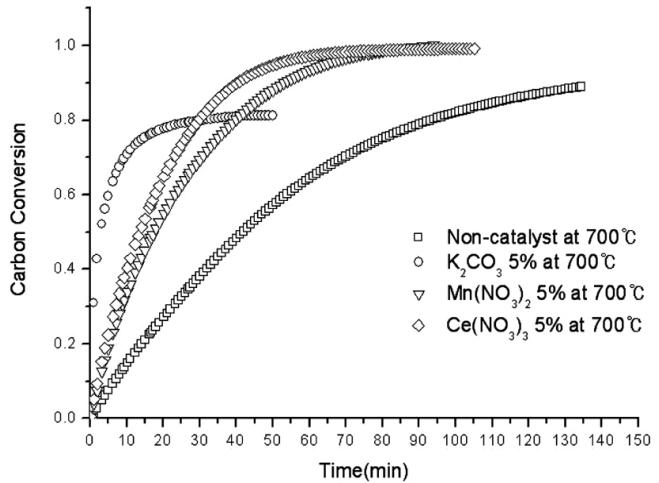


Figure 4. Carbon conversion of catalyst in 700 °C.

여기서 상수값  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 최소자승법을 이용하여 전환율 실험 데이터로부터 구한다. 잔류시료 내에 남아 있는 고정탄소에 대한 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하며 다음과 같이 유도된다.

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = \alpha^{1/\beta} [-\ln(1-X)]^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (7)$$

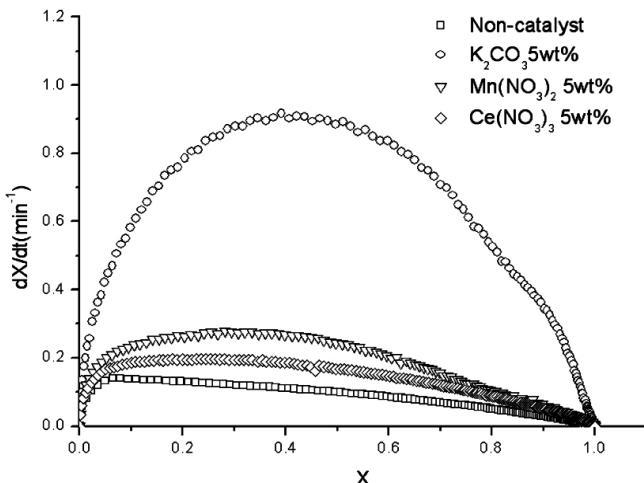
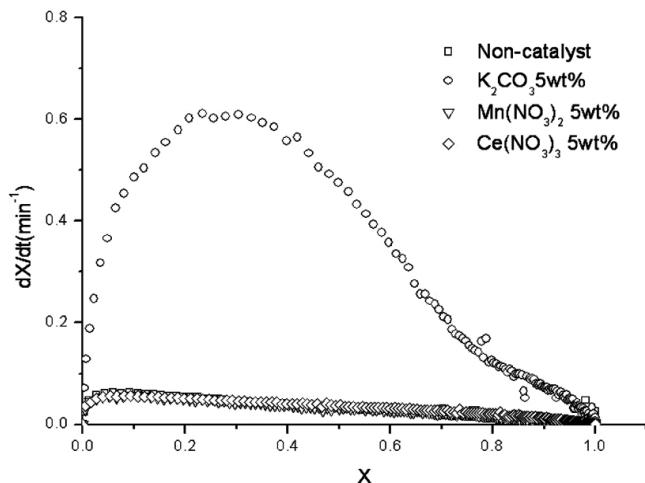
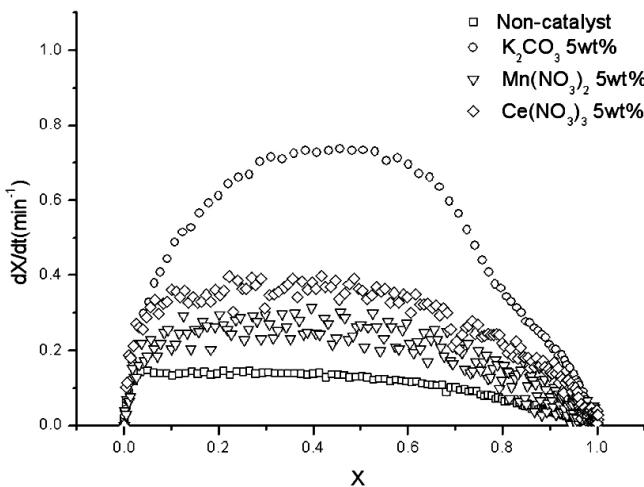
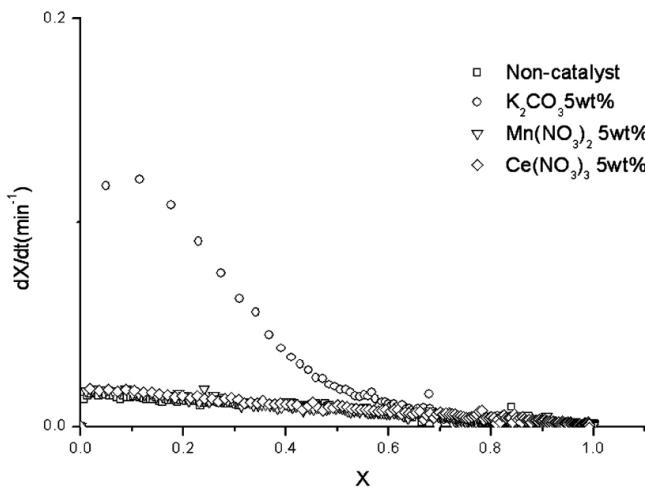
$k$ 는 가스화반응속도  $k_s(X)$ 를 모든 전환율 구간에서 적분하여 구하였다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (8)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 탄소 전환율

알카리전구체( $K_2CO_3$ )를 이용한 촉매가스화 반응 mechanism에 대해서는 다양한 가설들이 제시되어 왔다[14,15]. 이 중 oxygen transfer mechanism이 가장 널리 알려져왔다[14].  $K_2CO_3$ 는 석탄의 탄소와 반

Figure 5.  $dx/dt$  -  $X$  curve of each catalyst in 900 °C.Figure 7.  $dx/dt$  -  $X$  curve of each catalyst in 800 °C.Figure 6.  $dx/dt$  -  $X$  curve of each catalyst in 850 °C.Figure 8.  $dx/dt$  -  $X$  curve of each catalyst in 700 °C.

응하여 표면에서 얇은 film 형태의 산화물을 형성하고 다시 기상의  $H_2O$ 나  $CO_2$ 와 redox반응을 통해 가스화반응을 진행시킨다. 금속전구체를 사용하는 이유는 산화물을 직접 사용하는 것보다 석탄표면 위에 film형의 산화물을 형성하기가 유리하고 반응성을 높일 수 있기 때문이다[15].  $CO_2$  가스화반응에 대한 촉매의 특성을 알아보기 위하여 촉매가 없는 촉과 각각의 촉매를 담지한 촉에 대해서 900 °C/850 °C/800 °C/700 °C에서 실험을 진행한 탄소 전환율에 대한 결과를 Figures 1 ~4에 나타내었다. 100%전환에 도달하는 시간이 짧을수록 좋은 반응 활성을 보이는 것으로 고려하였다.

900 °C에서는 모든 촉매가스화반응에서 탄소 전환율은 100%에 도달하였으며 5 wt%  $K_2CO_3$  > 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$  > 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$  > Non-catalyst의 순서로 활성을 보였다.

850 °C에서는 900 °C와 마찬가지로 전 촉매가 탄소 전환율이 100%에 도달하였으며 5 wt%  $K_2CO_3$  > 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$  > 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$  > Non-catalyst의 순서로 5 wt%  $K_2CO_3$ 를 담지한 촉가 가장 좋은 활성도를 보였다. 온도가 50 °C 감소한 상태에서 가스화반응을 하였음에도 불구하고 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$ 과 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$  촉매는 900 °C보다 좋은 활성을 보였다.

800 °C에서는 5 wt%  $K_2CO_3$  > 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$  > 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$

> Non-catalyst의 순서로 5 wt%  $K_2CO_3$ 를 담지한 촉가 가장 좋은 활성도를 보여주었다. 그러나 800 °C에서 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$ 과 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$ 을 담지한 촉는 급격히 활성이 감소하였으며 또한 촉매를 담지하지 않은 촉과 큰 차이를 보이지 않았다.

700 °C에서는 5 wt%  $K_2CO_3$  > 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$  > 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$  > Non-catalyst 순으로 촉매 활성도를 보였고 900, 800, 850 °C에서 좋은 가스화 속도를 보였던 5 wt%  $K_2CO_3$  촉매의 경우 700 °C에서 가스화 속도가 현저히 멀어지는 것을 볼 수 있었으며 전환율 또한 100%에 도달하지 못했다.

Figures 1~4에서 볼 수 있듯이 반응온도가 높아짐에 따라 100% 탄소전환에 도달하는 시간 또한 빨랐다. 5 wt%  $K_2CO_3$ 를 담지한 촉는 모든 온도영역에서 가장 좋은 활성을 보였다.

### 3.2. 탄소 전환율에 따른 탄소 전환율 속도

각 촉매에 대한 탄소 전환율에 따른 탄소전환율 속도를 Figures 5~8에 나타내었다. 900 °C에서 탄소전환율에 따른 탄소전환율 속도가 5 wt%  $K_2CO_3$ 은 전환율 0.4~0.5 범위에서 피크를 형성하였다. 전환율 0.4~0.5를 기준으로 전환율 속도가 증가하다 감소하였다. Non-catalyst는 큰 전환율 속도 변화를 보이지 않고 초기에 전환율 속도가 증

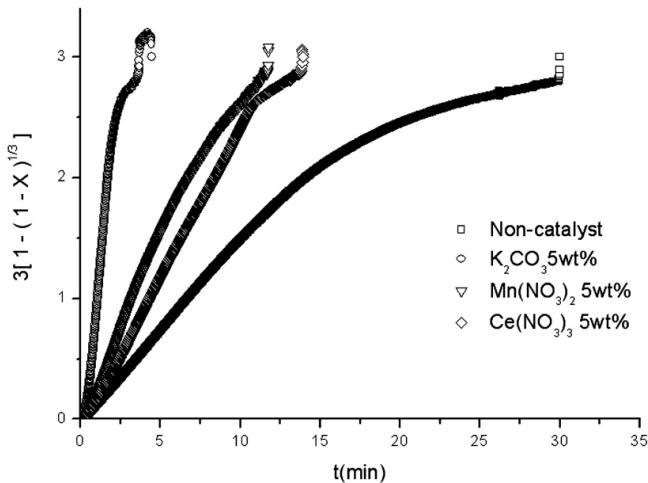


Figure 9. Time-conversion behavior of  $\text{CO}_2$ -gasification char according to the SCM.

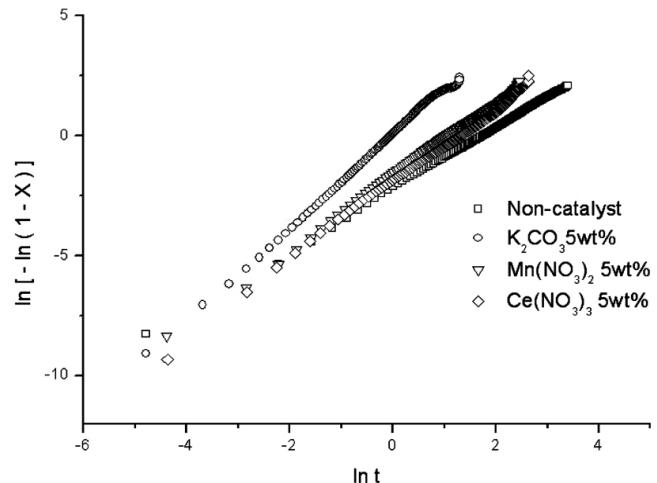


Figure 11. Time-conversion behavior of  $\text{CO}_2$ -gasification char according to the MVRM.

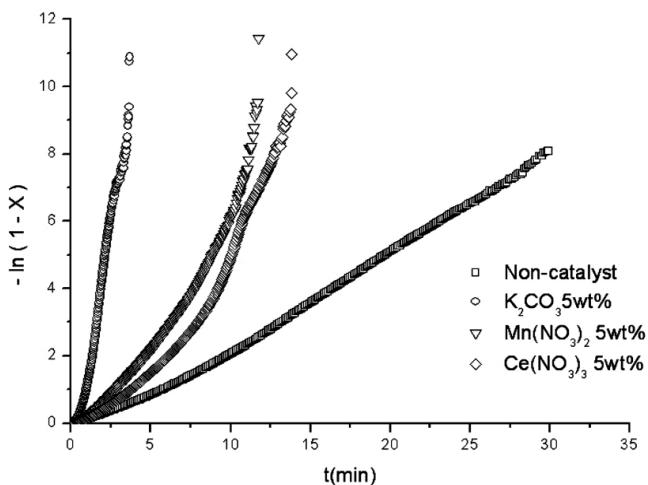


Figure 10. Time-conversion behavior of  $\text{CO}_2$ -gasification of char according to the VRM.

가하였다가 줄어드는 경향을 보였다. 850 °C에서는 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 는 전환율 0.3~0.5 범위에서 피크를 형성하였다. 0.3~0.5를 기준으로 전환율곡선의 기울기가 증가하다 감소하였다. 800 °C에서도 900 °C와 마찬가지로 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 가 가장 높은 탄소전환율에 따른 탄소전환율 속도를 보였고 반응온도가 800 °C로 감소함에 따라 피크 형성대도 0.4~0.5에서 0.2~0.4대로 이동하였고 900 °C에 비해 전환율 속도 또한 모든 촉매가 감소하였다. Non-catalyst는 900 °C와 비슷한 경향을 보였다. 700 °C에서는 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 가 마찬가지로 가장 좋은 활성을 보였으나 800 °C와 900 °C에 비해 전환율 속도가 현저히 감소하였다. 피크 형성대도 0.1~0.15 범위로 이동하여 피크를 형성하였다. 5 wt%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 과 5 wt%  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 는 900 °C와 850 °C에서는 촉매를 담지하지 않은 촉보다 좋은 활성을 보였으나 700 °C와 800 °C에서 큰 차이를 보이지 않았다.

### 3.3. 반응모델 적용

촉매를 담지 한 촉과 촉매를 담지 하지 않은 촉에 대해 700 °C/800 °C/850 °C/900 °C에서의 실험 자료를 가지고 반응 모델을 적용하여 어떤

반응 모델이 잘 맞는지를 비교하였다. Figures 9~11은 900 °C에서 실험 자료를 가지고 SCM과 VRM, MVRM을 각각 적용하여 도시한 그래프이다. 그래프의 직진성을 비교해보면 MVRM을 적용한 Figure 11의 그래프가 촉매의 종류에 관계없이 1차선형 직선을 보이고 있다. 따라서 본 실험에 사용된 갈탄의  $\text{CO}_2$  gasification 반응은 세 개의 반응모델 중 MVRM이 가장 잘 맞는다고 설명할 수 있다. 석탄 가스화반응에서는 석탄의 종류에 따라 잘 맞는 반응모델이 달라질 수 있다. Zhang 등 [16]의 보고에 따르면 석탄의 수증기 가스화 반응과  $\text{CO}_2$  가스화 반응은 Shinking core model이 잘 맞는다고 제시되고 있다. 또한, Song 등 [17]의 보고에 따르면 석탄 가스화 반응인 경우에 Modified volumetric reaction model이 전환율 거동을 비교적 잘 묘사한다고 제시되기도 하였다.

### 3.4. MVRM 반응 모델을 이용한 Reactivity ( $K_s$ ) 고찰

Figures 12~15에는 MVRM 식에서 구해지는 전환율에 따른 reactivity (specific rate,  $K_s(X)$ )의 변화를 도시하였다.

900 °C에서 모든 촉매가 carbon 전환율 1.0에 도달하였으며 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 담지한 촉매가 전환율에 상관없이 가장 높은 가스화 반응속도를 보였고, 촉매를 담지하지 않은 촉은 전 구간에서 가장 낮은 반응속도를 보이며 반응속도의 변화도 거의 없다. 850 °C에서도 900 °C와 마찬가지로 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 담지한 촉매가 전환율에 상관없이 가장 높은 가스화 반응속도를 보였고 900 °C에 비해 전구간에서 반응속도가 줄어들었다.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 는 900 °C에 비해 좋은 반응속도를 보이고 있고 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 와 큰 차이를 보이고 있지 않다. 800 °C에서도 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 담지한 촉매가 전환율에 상관없이 가장 높은 가스화 반응속도를 보였고  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 는 촉매를 담지하지 않은 촉과 비슷한 양상을 보였다. 촉매를 담지하지 않은 촉은 전 구간에서 반응속도의 변화가 없으며 낮은 반응속도를 보인다. 700 °C에서는 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 경우 초기에 빠른 반응 속도를 보이다 급격하게 감소하였다.

식  $k = \int_0^1 K_s(X) dX$ 을 이용하여 전환율 0에서 1.0까지의 평균 반응속도를 구할 수 있다. 각각의 촉매에 대한 평균 반응속도를 Table 2에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 평균 반응속도가 증가함을 알 수 있었고 5 wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 담지한 촉매는 900 °C/850 °C/800 °C/700 °C에서 가장 높은 평균 반응속도를 보였다.

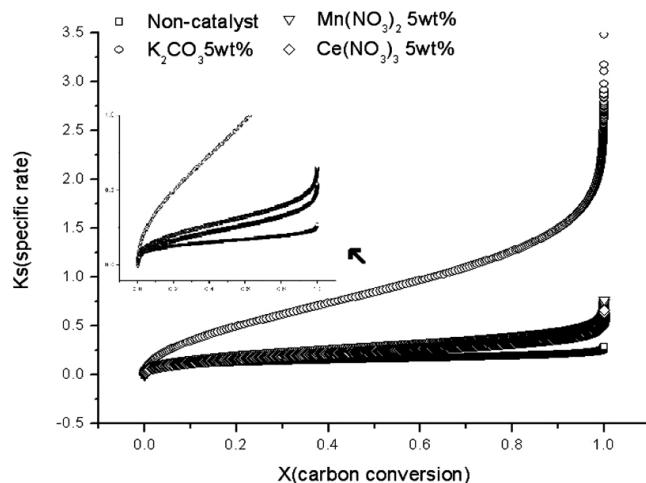


Figure 12.  $K_s$  for  $CO_2$  gasification of char impregnated with each catalysts in 900 °C.

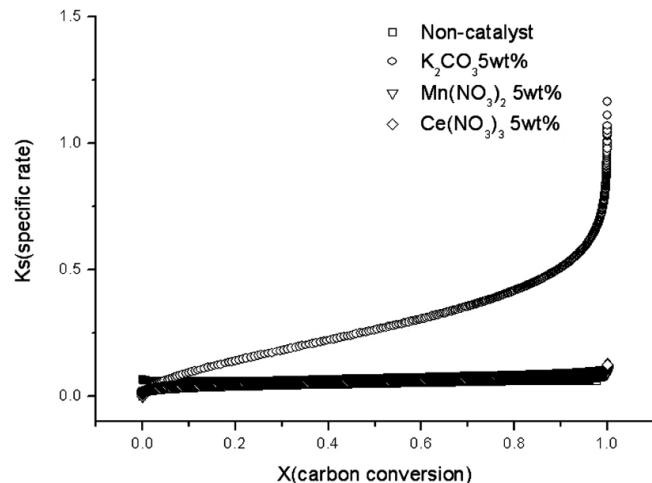


Figure 14.  $K_s$  for  $CO_2$  gasification of char impregnated with each catalysts in 800 °C.

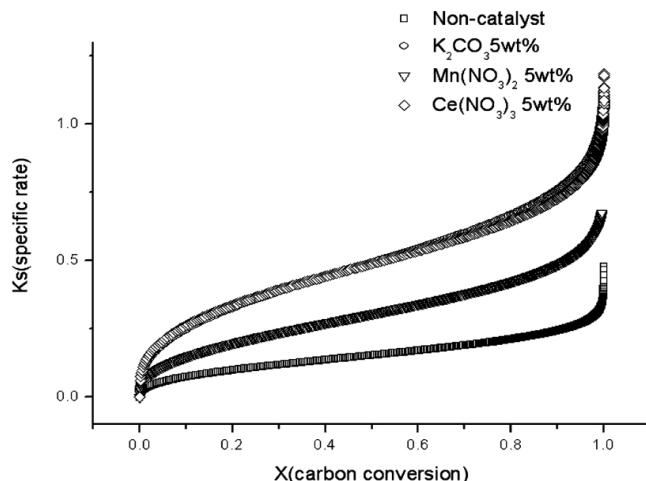


Figure 13.  $K_s$  for  $CO_2$  gasification of char impregnated with each catalysts in 850 °C.

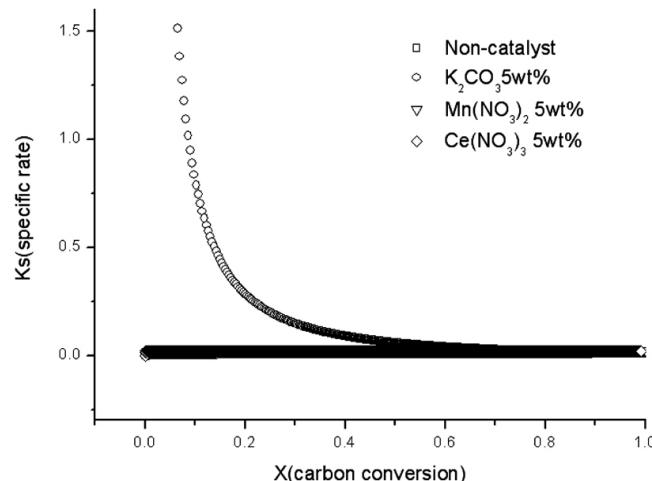


Figure 15.  $K_s$  for  $CO_2$  gasification of char impregnated with each catalysts in 700 °C.

Table 2.  $K$  for  $CO_2$  Gasification of Char Impregnated with Each Catalyst

Catalyst (wt%)	$K$ ( $X=0-1$ )			
	900 °C	850 °C	800 °C	700 °C
None Catalyst	13.552	9.4446	3.4896	0.84
$K_2CO_3$ 5 wt%	53.6052	30.051	17.1756	1.54
$Mn(NO_3)_2$ 5 wt%	18.1506	18.8082	3.5772	1.0668
$Ce(NO_3)_3$ 5 wt%	14.8536	29.6364	3.9492	1.1478

### 3.5. Arrhenius Plot을 이용한 $CO_2$ 가스화 반응 고찰

Figure 16에는 촉매를 담지하지 않은 촉와 각각의 촉매를 담지한 촉에 대해 800~900 °C에 대한 Arrhenius plot을 나타냈다. 그림 내의 데이터에 가상의 직선을 그으면 그 기울기로부터 촉- $CO_2$  가스화반응이 나타내는 활성화 에너지를 구할 수 있다.

본 연구에서 얻은 각각의 촉에 대한 활성화 에너지 값들을 Table 3에 도시하였다. 촉매를 담지하지 않은 촉의 활성화 에너지는 142.9

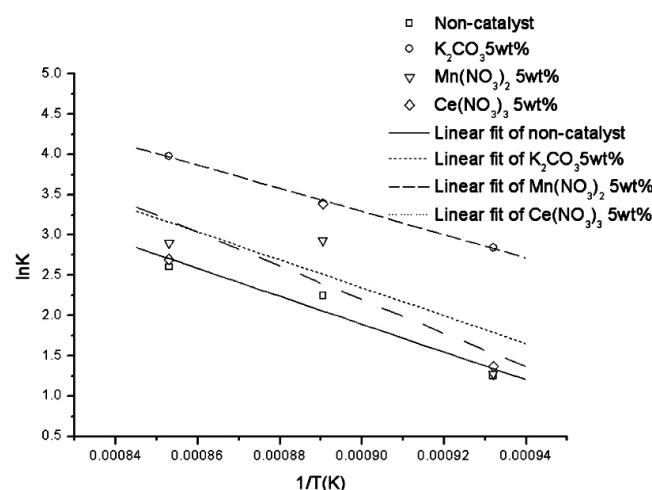


Figure 16. Arrhenius plots for each catalyst.

**Table 3. Activation Energies ( $E_a$ ) of Each Catalyst.**

Catalyst (wt%)	$E_a$ (kJ/mol)	Catalyst (wt%)	$E_a$ (kJ/mol)
None catalyst	142.8678	$Mn(NO_3)_2$ 5 wt%	172.4739
$K_2CO_3$ 5 wt%	118.99	$Ce(NO_3)_3$ 5 wt%	142.7348

kJ/mol로 나타났다. 5 wt%  $K_2CO_3$ 를 담지한 촉매는 119.0 kJ/mol로 활성화 에너지가 감소하는 경향을 보였다. Li와 Cheng[18]의 보고에 따르면 850~960 °C에서 5 wt%  $K_2CO_3$ 를 담지한 촉매는 91.9 kJ/mol을 보였고 촉매를 담지하지 않은 촉매는 122.0 kJ/mol으로 역시 감소하는 결과를 보고하였다. 본 실험 역시 5 wt%  $K_2CO_3$ 를 담지함으로써 142.9 kJ/mol에서 119.0 kJ/mol로 줄어드는 경향과 일치한다. 반면 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$ 는 172.5 kJ/mol, 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$ 는 142.7 kJ/mol로 촉매를 담지하지 않은 촉매보다 활성화 에너지가 증가하거나 차이가 없었다.

#### 4. 결 론

갈탄에 5 wt%  $K_2CO_3$ 와 5 wt%  $Mn(NO_3)_2$ , 5 wt%  $Ce(NO_3)_3$ 를 담지한 촉매가  $CO_2$ -석탄 가스화 반응에 미치는 영향에 대해 TGA 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

$CO_2$  가스화 반응에 대하여 문헌상의 몇 가지 기-고체 반응 모델을 적용하여 시간대 전환율 곡선을 예측한 결과 촉매- $CO_2$  반응은 화학반응이 율속 단계임을 알 수 있었고, Modified volumetric reaction model (MVRM)이 가장 잘 맞았다. 온도는 가스화 반응성에 가장 큰 영향을 미치는 인자이며 온도가 증가 할수록 반응속도가 증가하였다. 900 °C에서 5 wt%  $K_2CO_3$ 의 반응속도는  $X = 0.4 \sim 0.5$  범위에서 피크 값을 보였으며, 반응온도가 줄어들수록 따라  $X = 0.1 \sim 0.15$  범위까지 이동하였다. 700~900 °C 가스화 실험 결과 전온도에서 5 wt%  $K_2CO_3$ 의 반응속도가 가장 빠르며 활성 또한, 좋았다. Non-catalyst의 활성화 에너지는 142.9 kJ/mol의 결과를 얻었고 5 wt%  $K_2CO_3$  5 wt% 촉매를 사용하여 119.0 kJ/mol까지 줄일 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 지식경제부 및 SK에너지의 신성장 동력 스마트 프로젝트 중 무공해 석탄가스화 기술개발사업(2009T100100675)의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. L. Spiro, D. W. McKee, P. G. Kosky, and E. J. Lamby, *e. J., Fuel*, **62**, 180 (1983).
2. P. L. Walker, Jr., M. Shelef, and R. A. Anderson, *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. P. L. Walker, 4, 287, Marcel Dekker, New York (1968).
3. D. W. McKee, *Fuel*, **62**, 170 (1983)
4. A. Molina and F. Mondragon, *Fuel*, **77**, 1831 (1998).
5. N. Yasyerli, T. Dogu, G. Dogu, and I. Ar, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2523 (1996).
6. L. Zhang, J. Huang, Y. Fang, and Y. Wang, *Energy Fuels*, **20**, 1201 (2006).
7. H. Liu, C. Luo, M. Toyota, S. Kato, S. Uemura, T. Kojima, and H. Tominaga, *Fuel*, **82**, 523 (2003).
8. D. H. Ahn, B. M. Gibbs, K. H. Ko, and J. J. Kim, *Fuel*, **80**, 1651 (2001).
9. S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa, and S. Hara, *Fuel*, **85**, 163 (2006).
10. H. Liu, M. Kaneko, C. Luo, S. Kato, and T. Kojima, *Fuel*, **83**, 1055 (2004).
11. D. P. Ye, J. B. Agnew, and D. K. Zhang, *Fuel*, **77**, 1209 (1998).
12. S. Kajitani, S. Hara, and H. Matsuda, *Fuel*, **81**, 539 (2002).
13. S. Kasaoka, Y. Sakata, and C. Tong, *Int. Chem. Eng.*, **25**, 160 (1985).
14. W. Y. Wen, *Catal. Rev.*, **22**, 1 (1980).
15. B. J. Wood, R. H. Fleming, and H. Wise, *Fuel*, **63**, 1600 (1984).
16. L. Zhang, J. Huang, Y. Fang, and Y. Wang, *Energy & Fuels*, **20**, 1201 (2006).
17. B. H. Song and S. D. Kim, *Fuel*, **72**, 797 (1993).
18. S. Li and Y. Cheng, *Fuel*, **74**, 456 (1995).