

저급 석탄과 혼합한 폐촉매의 수증기 가스화 반응에 미치는 영향

곽재훈¹ · 서석진¹ · 이소정¹ · 송병호² · 손정민^{1,3†}

¹전북대학교 에너지저장변환공학과, ²군산대학교 화학공학과, ³전북대학교 자원에너지공학과

The Effect on the Steam Gasification Reaction of Low-Rank Coal Mixed with Waste Catalysts

JAEHOON KWAK¹, SEOKJIN SEO¹, SOJUNG LEE¹, BUNGHO SONG², JUNG MIN SOHN^{1,3†}

¹Department of Energy Storage & Conversion Engineering, Chonbuk National University, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju-si, Joenbuk, 561-756, Korea

²Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Deahangno, Gunsan-si, Joenbuk, 573-701, Korea

³Department of Hydrogen & Fuel Cells Engineering Chonbuk National University, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju-si, Joenbuk, 561-756, Korea

Abstract >> We have investigated the kinetics and activity of waste catalysts for steam-lignite gasification. Waste catalysts I, II, III and reference K_2CO_3 were used and physical mixed with a coal. The gasification experiments were carried out with the low rank coal loaded with 1 wt% and 5 wt% catalyst at the temperature range from 700 to 900°C using thermobalance reactor. It was observed that the carbon conversion reached almost 100% regardless of the kinds of catalysts at 900°C. The shortest time to reach the designated conversion was obtained for 1 wt% waste catalyst II and 5 wt% K_2CO_3 at 900°C. The gasification reaction rate constant increased with increasing the temperature. Highest rate constant was obtained with K_2CO_3 at 900°C. The lowest activation energy was 69.42 kJ/mol for 5 wt% waste catalyst II. The waste catalyst had an influence on the reduction of activation energy.

Key words : low rank coal(저급 석탄), lignite(갈탄), steam gasification (수증기 가스화), thermobalance(열천칭기), kinetics(속도론)

Nomenclature

E : activation energy [kJ/mol]
k : average reaction rate defined [hr^{-1}]
 $k_s(X)$: specific rate based on the remaining carbon in the solid [hr^{-1}]
R : gas constant [8.314 J/mol K]

t : reation time [hr]
W : sample mass at certain time [kg]
 W_0 : initial mass of char on dry base [kg]
 W_{ash} : mass of ash [kg]
X : carbon conversion

1. 서 론

[†]Corresponding author : jmsohn@jbnu.ac.kr

[접수일 : 2012.11.28 수정일 : 2012.12.24 게재확정일 : 2012.12.31]

Copyright © 2012 KHNES

석탄은 세계적으로 매장량이 풍부하여 석유를 최우선적으로 대체하게 될 에너지원이다. 현재 산업체

에서 사용하는 석탄 중에 갈탄과 아역청탄이 저등급 석탄에 속하는데, 세계적으로 고르게 분포되어 있지만 높은 수분 함량과 자연발화 가능성으로 인해 활용이 많이 되고 있지 않다¹⁾.

석탄가스화는 전구체 합성 또는 발전 또는 발열로 사용할 수 있는 합성가스를 생산하는 공정으로서, 효율이 높고 오염 물질의 배출이 적어 현재 다양한 형식의 가스화기를 대상으로 상용화를 위한 노력이 세계 각국에서 전개되고 있는 차세대 석탄 이용 기술의 하나이다^{2,3)}. 석탄가스화에 주로 일어나는 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 반응이 강한 흡열반응($\Delta H=31.4 \text{ kcal/mol}$)으로 900 °C 이상의 고온의 조건을 필요로 한다.

반응 조건을 완화시키고 수율을 증가시키기 위해서 촉매를 사용한 반응계에 대한 연구들이 오랜 동안 진행되어 왔다⁴⁾. 가스화반응에 영향을 미치는 촉매는 석탄에 존재하는 고유 금속성분과 물리적 혼합 또는 담지에 의해 인위적으로 첨가된 전이금속, 알칼리금속 또는 알칼리로 금속화합물 등이 알려져 있으며, 이 같은 촉매를 사용하여 반응속도의 상승효과 및 촉매 반응 기구에 관한 연구가 행해져 왔다⁵⁻⁷⁾.

석유 정제공정의 수소화처리 폐기물(폐촉매)은 촉매 자체성분 금속(Ni, Mo, Co, W)외에도 원료석유에 포함되어 있는 V, Ni, 및 Fe 등이 침적되어 상당량의 중금속을 함유하고 있다. 폐촉매를 처리하지 않고 폐기하게 되면 중금속의 용출에 의한 지하수 오염 등의 심각한 환경문제가 야기된다. 한편 수소화탈황공정에서 발생하는 폐촉매는 Ni, Co, Mo 및 W 등 촉매 금속성분 금속 외에도 잔사유로부터 V 및 Ni과 같은 금속성분이 촉매에 침적되어서 상당량의 유가금속이 존재하므로 이들 금속의 일부는 회수되

어 재활용이 가능하다⁸⁾.

본 연구에서는 열천칭반응기(Thermobalance)를 이용, 기업 S사에서 제공받은 저급석탄(갈탄)과 정제공정에 사용한 폐촉매를 혼합하여 수증기-가스화 반응 향상 및 반응 특성을 분석하였다. 또한, 가스화에서 활성이 좋은 K_2CO_3 촉매를 비교군으로 하였다.

2. 실험

2.1 석탄, 폐촉매 분석

본 연구에 사용된 석탄은 내몽고의 Meng tai 지역의 갈탄을 사용하였고, 촉매는 기업에서 받은 폐촉매 I, II, III을 사용하였다.

석탄의 원소분석 및 공업분석 값을 Table 1에 나타냈다.

폐촉매의 원소분석 및 ICP(유도결합플라즈마-원자발광분석기)분석을 하였으며 Table 2에 나타냈다. ICP분석기를 이용하여 전이금속인 Fe, Ni, V를 분석하였다.

2.2 실험장치

본 연구에 사용된 열천칭반응기(thermobalance)의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다.

열천칭반응기는 크게 가스 주입부, 반응기, 전자저울, 측정부로 구성되어 있다. 반응기는 내경 0.055m, 높이 1.0m의 스테인리스 스틸 파이프로 제작되었으며, 그 외부에는 3kW의 전기가열기가 장착되어 있다. 반응기 상부에 위치한 전자저울에 Ni-Cr선을 연

Table 1 Ultimate Analysis and Proximate Analysis of Coal

Proximate analysis		Ultimate analysis		Ash analysis			
Moisture	17.89%	Carbon	62.73%	SiO ₂	30.60%	K ₂ O	3.06%
Volatile Matter	36.93%	Hydrogen	4.11%	Al ₂ O ₃	4.03%	P ₂ O ₅	0.74%
Fixed Carbon	35.09%	Nitrogen	0.95%	MnO	1.08%	MgO	1.81%
Ash	10.09%	Sulfur	0.28%	CaO	37.10%	TiO ₂	0.32%
		Oxygen	21.42%	Fe ₂ O ₃	19.70%	ZnO	nd

Table 2 Ultimate Analysis and ICP Analysis of Catalysts

	Waste Catalyst I	Waste Catalyst II	Waste Catalyst III
Ultimate analysis			
Carbon	13.147%	21.615%	6.258%
Hydrogen	1.781%	2.838%	0.839%
Nitrogen	0.376%	0.493%	0.312%
Sulfur	13.88%	10.44%	21.77%
ICP mass analysis			
Iron (Fe)	0.345%	1.45%	0.73%
Nickel (Ni)	3.16%	3.3%	4.75%
Vanadium (V)	11.4%	11.8%	19.2%

결하였고, 100mesh 316 SUS 망으로 제작된 바스켓을 반응기 부분의 상부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장착, 탈착할 수 있다. 시료의 질량변화는 전자저울의 신호를 PC로 받아 기록되며, PC 모니터에는 질량 값과 함께 질량 변화의 그래프가 보여진다. 반응기 온도는 바스켓 아래 5mm 위치에 설치된 열전대로 측정된다. 미량펌프로 공급된 물은 수증기 발생기를 통과하면서 수증기로 바뀐 후 반응기 하부로 주입되며, 수증기 발생기는 길이 1m의 1/4 SUS 튜브

외부에 열선테이프를 감아 제작하였으며, 튜브 외벽의 온도를 130°C로 유지하였다. 질소 및 공기는 유량계를 통과한 후 반응기 하부로 수증기와 함께 주입한다.

2.3 촉매혼합

석탄과 폐촉매 I, II, III을 각각 막자사발로 갈아 체(sieve)를 이용하여 150µm이하로 분류한 후 물리적으로 혼합하였다. 촉매 혼합은 단일 촉매로 수행하였고, 폐촉매 3종류와 비교군인 K₂CO₃을 이용하여 문헌에서 주로 연구되는 무게비율인 1wt%와 5wt%로 혼합하여 그 영향을 고찰하였다^{9,10}. 혼합 후 100°C 오븐에서 건조하여 전처리를 하였다.

2.4 실험방법

가스화기로 투입된 연료는 연료주입부에서부터 열분해가 급격하게 일어나고, 생성된 촉는 가스화기 내에서 연소 혹은 가스화 반응에 참여하게 된다. 이와 같은 반응을 순차적으로 발생시키기 위하여 열전칭반응기내에 시료를 장착하여 불활성분위기에서 열분해를 시켜 촉를 제조한 이후 수증기를 주입하여 가스화 반응을 수행하였다. 우선 열전칭반응기내에 2.740l/min의 질소를 흘려 불활성분위를 만든다. 반응기를 가열하여 원하는 반응온도에 도달하면 해치를 열고 샘플 바스켓에 1g내외의 시료를 장착한다. 전자저울을 하강시켜 샘플 바스켓을 반응기의 중앙

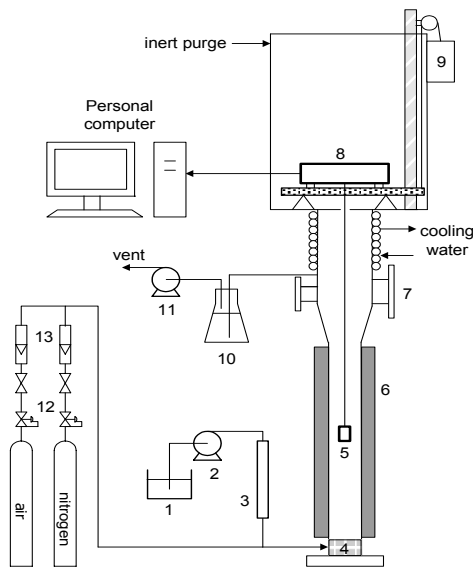


Fig. 1 The schematic diagram of thermobalance.
 1: Distilled water, 2: Micro pump, 3: Steam generator, 4: Gas preheater, 5: Sample basket, 6: Electric heater, 7: Hatch, 8: Electrical balance, 9: DC motor and winch assembly, 10: Cold trap, 11: Vacuum pump, 12: Gas regulator, 13: Flow meter

부에 위치시킨다. 이 때 시료에 잔류하는 수분과 휘발분이 제거되면서 초기 무게 감량이 일어난다. 10분~20분이 흐른 후 질량 변화가 더 일어나지 않으면, 좌만 남아있는 상황이므로 분압 50%인 수증기와 질소를 각각 1.370l/min를 흘린다. 좌 내의 탄소가 반응하면 시료의 질량이 감소되며 일정 시간 이후에는 시료 질량이 일정해진다. 이 때 수증기를 차단하고 공기를 유입시켜 미반응된 좌를 완전히 연소시켜 남은 회분의 질량을 측정한다. 시료의 질량변화는 3초 간격으로 컴퓨터에 받아 저장하였다.

2.5 반응속도의 정의

탄소 전환율 X 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

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

여기서, W_0 는 좌의 초기무게, W_{ash} 는 미반응된 좌를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게를 나타내며 W 는 수증기 가스화가 진행되는 시간 t 에서의 시료의 무게이다.

기존 연구자들은 가스화 반응을 설명하기 위해 여러 가지 모델을 개발하였으며, 본 연구에서는 Modified Volumetric Reaction Model(MVRM)을 이용하여 반응성을 설명하였다.

MVRM은 Kasoaka 등¹¹⁾에 의해 제안되었으며 석탄의 가스화 반응속도를 분석하고, 정량으로 반응성을 계산하기 위해 다음 식을 사용하였다.

$$\alpha t^\beta = -\ln(1 - X) \quad (2)$$

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

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = \alpha^{1/\beta} [-\ln(1-X)]^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (3)$$

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

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (4)$$

활성화 에너지를 구하기 위해서 반응속도상수를 Arrhenius 식을 사용하였다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

여기서 A 는 frequency factor(hr^{-1}), E_a 는 활성화 에너지(kJ/mol), R 은 기체상수($\text{J/mol}\cdot\text{K}$), T 는 절대온도(K)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소 전환율

수증기 가스화 반응에 대한 폐촉매의 특성을 알아보기 위하여 촉매가 없는 좌와 각각의 폐촉매를 혼합한 좌에 대하여 900, 800, 700°C에서 실험한 탄소 전환율을 각각 Fig. 2와 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 온도별로 지정한 전환율에 도달하는 시간이 짧을 수록 좋은 반응활성을 보이는 것으로 고려하였다.

900°C에서 탄소 전환율 90% 도달 시간 기준으로 보았을 때 혼합량 1wt%인 경우 폐촉매 III > 폐촉매 I > 폐촉매 II > K_2CO_3 > Non-catalyst의 순서로 활성을 보였고, 5wt%의 경우, K_2CO_3 > 폐촉매 III > 폐촉매 II > 폐촉매 I > Non-catalyst 순으로 활성을 보였다.

800°C에서 탄소 전환율 90% 도달 시간 기준으로 보았을 때 혼합량 1wt%는 폐촉매 II > 폐촉매 I > 폐촉매 III > K_2CO_3 > Non-catalyst 순서로 활성을 보였고, 5wt%는 K_2CO_3 > 폐촉매 III > 폐촉매 II > 폐촉매 I > Non-catalyst 순서로 활성을 보였으며 900°C와 마찬가지로 전환율이 90%이상 되었으나 반응시간이 길어졌다.

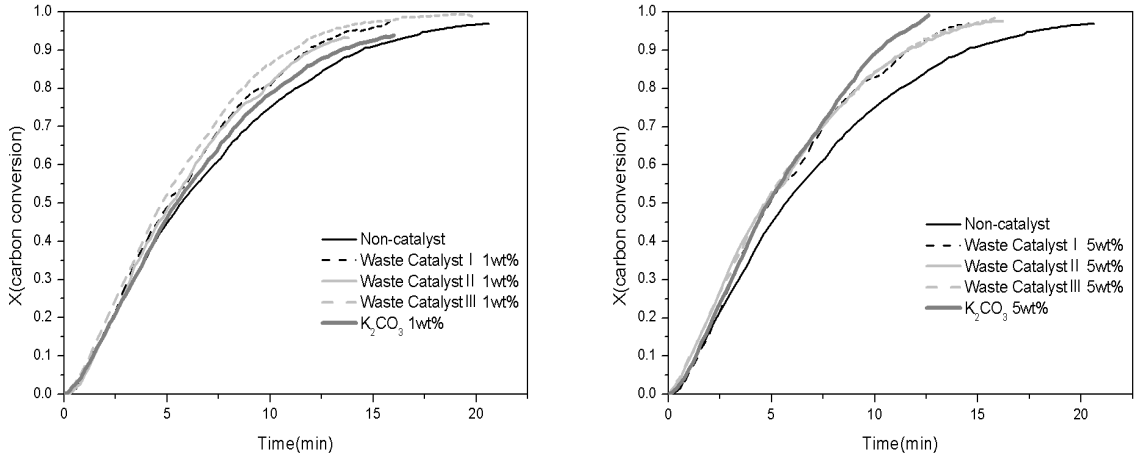


Fig. 2 Carbon conversion of Coal with and without catalyst at 900°C

700°C에서 탄소 전환율 75% 도달 시간 기준으로 보았을 때 혼합량이 1wt%인 경우에 K₂CO₃, 폐촉매 II, 폐촉매 III이 동일한 활성을 보였고, 5wt% 인 경우 K₂CO₃이 가장 좋은 활성을 보였으나 전환율이 낮고 반응 시간이 길어짐을 보였다.

Fig. 2 ~ Fig. 4에서 볼 수 있듯이 반응온도가 높아짐에 따라 탄소 전환율이 높아지고 반응 시간이 빨랐으며 폐촉매를 혼합한 경우 그렇지 않은 경우보다 탄소 전환율이 높음을 확인하였다.

폐촉매 금속 성분에 대한 수증기 가스화반응 영향

연구는 추후 진행할 예정이다.

3.2 MVRM 반응 모델을 이용한 평균 반응속도(k) 고찰

각각의 폐촉매에 대한 평균 반응속도(k)를 Table 3에 나타내었다.

온도가 증가함에 따라 평균 반응속도가 증가함을 알 수 있었고, 800°C와, 900°C에서는 K₂CO₃을 5wt% 혼합한 최악의 반응속도가 가장 높았으며, 700°C에서는 폐촉매 II를 5wt% 혼합한 최악의 반응속도가 가장 높았다.

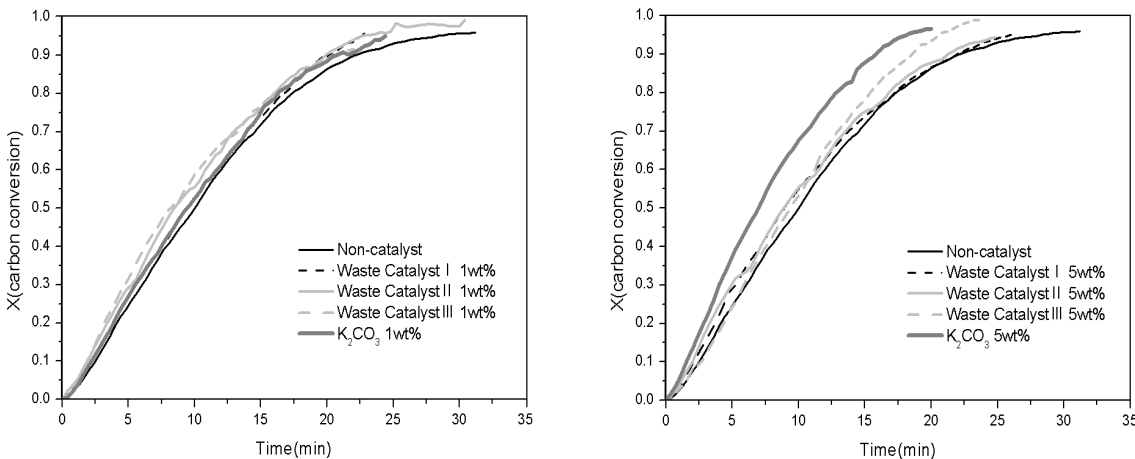


Fig. 3 Carbon conversion of Coal with and without catalyst at 800°C

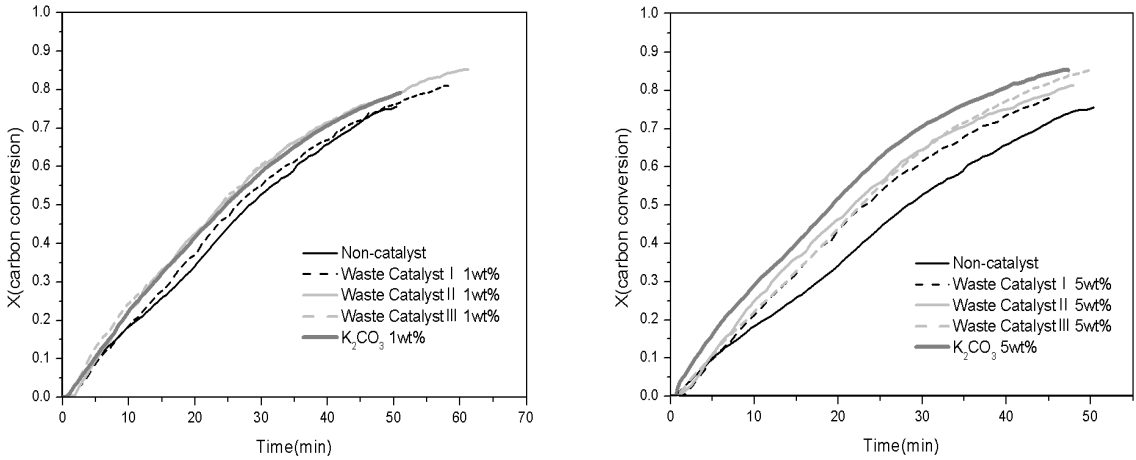


Fig. 4 Carbon conversion of Coal with and without catalyst at 700°C

폐촉매의 경우 혼합량에 따른 반응속도가 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보아 혼합량은 반응속도에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 보인다.

혼합한 시료의 활성화 에너지는 69.42kJ/mol로 가장 낮았다. 폐촉매의 경우 1wt%보다 5wt%를 혼합하였

3.3 Arrhenius plot을 이용한 수증기 가스화 반응 고찰

Fig. 5에는 촉매를 혼합하지 않은 좌와 각각의 촉매를 혼합한 좌에 대해 700~900°C에 대한 Arrhenius plot을 나타냈다. 그림 내의 데이터에 가상의 직선을 만들어 그 기울기로부터 좌 수증기 가스화반응이 나타내는 활성화 에너지를 구할 수 있다. 수증기 가스화 반응에 대해 계산한 활성화 에너지 값들을 Table 4에 도시하였다. 촉매를 혼합하지 않은 좌의 활성화 에너지는 86.31kJ/mol로 나타났으며 폐촉매 II를 5wt%

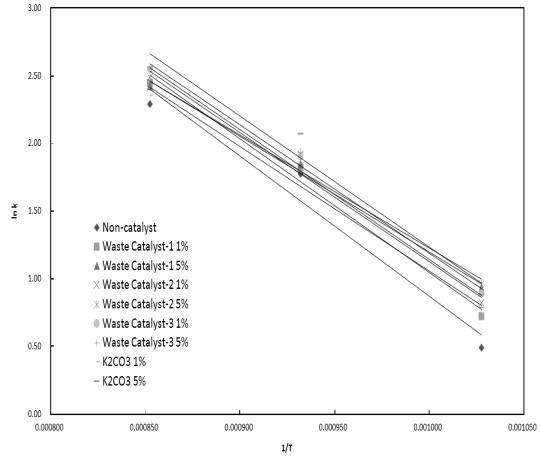


Fig. 5 Arrhenius plots for each catalyst

Table 3 k (hr⁻¹) for Steam Gasification of Char Mixed with Each Catalyst

온도(°C)	700	800	900
Non-catalyst	1.6341	5.9074	9.8867
Waste Catalyst I 1wt%	2.0624	6.1786	11.5426
Waste Catalyst I 5wt%	2.5369	6.3320	11.2882
Waste Catalyst II 1wt%	2.2737	6.8114	12.0574
Waste Catalyst II 5wt%	2.6137	6.5367	11.2003
Waste Catalyst III 1wt%	2.2037	6.9038	11.5755
Waste Catalyst III 5wt%	2.4439	6.7385	12.7871
K ₂ CO ₃ 1wt%	2.1176	6.0046	10.5265
K ₂ CO ₃ 5wt%	2.4228	7.9484	12.9672

Table 4 Activation Energy of Each Catalyst

Catalyst (혼합량)	Activation Energy (kJ/mol)
Non-catalyst	86.31
Waste Catalyst I (1wt%)	82.18
Waste Catalyst I (5wt%)	71.13
Waste Catalyst II (1wt%)	79.72
Waste Catalyst II (5wt%)	69.42
Waste Catalyst III (1wt%)	79.41
Waste Catalyst III (5wt%)	78.86
K ₂ CO ₃ (1wt%)	76.59
K ₂ CO ₃ (5wt%)	80.41

을 때 보다 활성화 에너지가 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

갈탄에 1wt%와 5wt%의 폐촉매 I, II, III과 K_2CO_3 을 혼합한 촉매가 수증기 가스화 반응에 미치는 영향에 대해 열칭반응기 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

온도는 가스화 반응성에 가장 큰 영향을 미치는 인자이며 온도가 증가할수록 탄소전환율과 반응속도가 증가하였다. 900°C에서 촉매에 상관없이 탄소 전1 혼합한 폐촉매 III과 5 wt% 혼합한 K_2CO_3 의 수증기 가스화 반응활성이 가장 좋았으며, 5wt% K_2CO_3 를 이용하였을 때 가장 큰 반응속도상수가 얻어졌다.

또한, Arrhenius plot을 통하여 얻은 활성화 에너지는 5wt%를 혼합한 폐촉매 II는 69.42kJ/mol로 가장 낮은 활성화 에너지 값을 얻었다.

사 사

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2011T100200037)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. J. Gong, X. Zhu, Y. J. Kim, B. H. Song, W. Yang, W. S. Moon and Y. S. Byoun, "A kinetic study of steam gasification of low rank coal, wood chip and petroleum coke", Korean Chem Eng, Vol. 48, 2010, pp. 80-87.
2. Alexandre M. and Fanor M. "Reactivity of coal gasification with steam and CO₂" Fuel, Vol. 77, 1998, pp. 1831-1839.
3. J. H. Chi, "Char Gasification Model Including the Effects of Pore Structure and Solid Reaction Product", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 21, 2010, pp. 328-339.
4. Y. K. Choi, S. H. Moon, H. I. Lee, W. Y. Lee and H. K. Rhee, "Kinetics of Steam Gasification of Various Coal Chars Catalyzed by Alkali Metal" Journal of Korean Institute of Chemical Engineer, Vol. 30, 1992, pp. 415-422.
5. Philip L., Walker Jr., Shiro M., Tamotsu H., Takatoshi M. and M.K. Ismail "Catalysis of gasification of coal-derived cokes and chars", Fuel, Vol. 62, 1983, pp. 140-149.
6. Douglas W, Mckee, Clifford L. S., Philip G. Kosky and Edward J. L "catalysis of coal char gasification by alkali metal salts", Fuel, Vol. 62, 1983, pp. 217-200.
7. Bernard R. C. and Leonidas P., "Chemistry and physics of coal utilization-1980, 1980, p. 236.
8. J. Y. Lee and J. S. Kim, "Recycling of Spent Catalysts Petrochemical", Trends in metal & materials engineering, Vol. 15, 2002, pp. 17-24.
9. S. T. Park, Y. T. Choi and J. M. Sohn "The study of CO₂ Gasification of Low Rank Coal Impregnated by K_2CO_3 , $Mn(NO_3)_2$, and $Ce(NO_3)_3$ " Appl. Chem. Eng., Vol. 22, 2011, pp. 312-318
10. D.P. Ye, J. B. Agnew and D. K. Zhang "Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and team : kinetics and reactivity studies", Feul, Vol. 77, 1998, pp. 1209-1219.
11. S. Kasaoka, Y. Sakata, and C. Tong., "Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam", Int. Chem. Eng., Vol. 25(1), 1985, pp. 160-175.