

천연 광물질을 이용한 CO₂ 석탄 촉매 가스화 반응 특성 연구

이루세 · 손정민[†]

전북대학교 자원·에너지공학과
(2015년 11월 14일 접수, 2015년 12월 12일 심사, 2015년 12월 22일 채택)

Study on CO₂-Coal Gasification Reaction Using Natural Mineral Catalysts

Roosee Lee and Jung Min Sohn[†]

Department of Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National University, 567 Baekje-dero, Deokjin-gu, Jeonju, 54896, Korea

(Received November 14, 2015; Revised December 12, 2015; Accepted December 22, 2015)

초 록

본 연구에서는 천연 광물질 촉매를 사용하여 CO₂ 석탄가스화의 반응특성을 조사하였다. Meng Tai 지역의 갈탄에 4종류의 천연 광물질(Dolomite, Silica sand, Olivine, Kaolin)을 각각 5 wt%로 물리적으로 혼합한 후 Thermogravimetric Analyzer (TGA)를 이용하여 800, 850, 900 °C에서 CO₂ 가스화 반응을 수행하였다. 실험 결과를 Volumetric Reaction Model (VRM), Shrinking Core Model (SCM), Modified Volumetric Reaction model (MVRM)을 이용하여 분석하였다. MVRM이 가장 적합하였다. 반응 온도가 올라감에 따라 반응속도상수가 커졌다. 천연 광물질 촉매를 사용할 경우가 촉매를 혼합하지 않은 경우에 비해 반응속도상수는 커지고 활성화 에너지 값이 낮아졌다. Silica sand를 혼합한 시료의 활성화 에너지 값은 114.90 kJ/mol로 가장 낮은 활성화 에너지 값을 보였다. Kaolin을 혼합한 시료의 경우 850 °C와 900 °C에서 각각 가장 높은 반응속도상수를 보여주다가 800 °C에서 낮은 반응속도상수를 나타냈다. 따라서 Kaolin을 혼합한 경우, 반응 온도가 높아질수록 CO₂ 가스화에 좋은 효과가 있을 것이다.

Abstract

In this study, the effect of natural minerals on the reaction kinetics for lignite-CO₂ gasification was investigated. After physical mixing of lignite from Meng Tai area with 5 wt% of each natural mineral catalysts among Dolomite, Silica sand, Olivine and Kaolin, CO₂ gasification was performed using TGA at each 800, 850 °C and 900 °C. The experimental data was analyzed with volumetric reaction model (VRM), shrinking core model (SCM) and modified volumetric reaction model (MVRM). MVRM was the most suitable among three models. As increasing the reaction temperature, the reaction rate constant became higher. With natural mineral catalysts, the reaction rate constant was higher and activation energy was lower than that of without catalysts. The lowest activation energy, 114.90 kJ/mol was obtained with silica sand. The highest reaction rate constant at 850 °C and 900 °C and lower reaction rate constant at 800 °C were obtained with Kaolin. Conclusively, the better catalytic performance could be observed with Kaolin than that of using other catalysts when the reaction temperature increased.

Keywords: lignite, natural mineral, CO₂ gasification, kinetic model, activation energy

1. 서 론

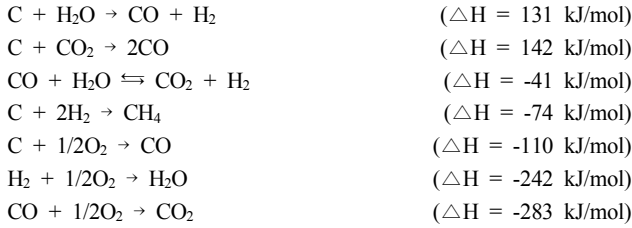
저급석탄은 상대적으로 원유와 천연가스에 비하여 가채연수가 길고 열량당 가격이 저렴하다. 또한 전 세계적으로 고르게 분포하여 우리나라와 같이 자원이 부족한 국가에 중요한 자원으로 대두되고 있다. 낮은 열량과 적은 고정탄소를 가진 저급석탄의 경우 수분과 휘발분, 회분의 함량이 높아서 특별한 처리기술 없이 활용하기에는 어려움이

있다. 이에 저급석탄을 고효율로 사용할 수 있는 기술에 대하여 많은 연구들이 진행되어지고 있다. 대표적으로 석탄가스화복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC), 합성천연가스(Synthetic Natural Gas, SNG)생산기술, 석탄액화(Coal to Liquid, CTL)기술 등이 있다[1,2].

석탄가스화 공정은 열분해와 촉매 가스화 반응으로 구분할 수 있는데, 열분해 과정은 수분 제거과정과 저온에서(350~800 °C) 탈휘발화되는 과정을 의미한다. 열분해 과정 중 주요 생성물질은 탄화수소계 및 CH₄, CO, CO₂, H₂O 등을 포함하는 비응축성 기체와 타르 같은 응축성 기체, 액체이다. 두 번째 과정인 촉매 가스화 반응은 수증기(H₂O), 이산화탄소(CO₂), 산소(O₂)와 같은 산화성 기체를 사용하여 석탄과 반응시켜 일산화탄소(CO), 수소(H₂), 메탄(CH₄) 등으로 이루어진 합성가스(syngas)를 생산하는 공정으로, 고체상과 기체상 이상간 반응으로 내부 기공구조에 따른 복잡한 반응으로 탈휘발화 과정에 비해 반응속도가 매우 느리다. 따라서 촉매 가스화 반응이 전체반응을 좌우하며 석

[†] Corresponding Author: Chonbuk National University, Department of Mineral Resources & Energy Engineering, 567 Baekje-dero, Deokjin-gu, Jeonju, 54896, Korea
Tel: +82-63-270-2361 e-mail: jmsohn@cbonbuk.ac.kr

탄 종류에 따라 가스화 반응성이 매우 다르다. 여기서 발생된 합성가스를 직접 연소를 통해 전력을 생산하고 추가적인 공정을 통해서 합성유, 합성천연가스, 화학제품 등을 생산한다. 석탄가스화 반응은 반응가스 종류에 따라 다르나 다음의 반응이 일어난다[3].



석탄가스화 반응은 촉매를 사용함으로써 보다 높은 탄소전환율을 얻고 필요한 활성화 에너지를 낮추어 가스화 반응 온도를 하강 시킨다. 또한 반응의 선택성을 높여 특정 가스 생성물을 생성시키고자 촉매를 사용한다. 촉매의 활성화는 시료의 표면적, 기공구조, 회분조성 등과 같은 물리학적 성질과 석탄의 전처리 방법, 촉매의 첨가방법 등 여러 가지 인자들에 의해 좌우될 수 있다. 가스화 반응에 사용되는 촉매로는 알칼리, 알칼리 토금속, 전이금속 염 등이 있는데[4-6], 이 인위적으로 첨가된 촉매 물질과 석탄 내 회분에 존재하는 고유 금속성분이 석탄가스화 반응속도의 상승효과를 나타낸다[3]. 특히 본 연구는 온실가스인 CO₂를 반응 가스로 사용해 CO를 생산하는 CO₂ 가스화 공정이다. 본 실험실의 앞선 연구들에서 석탄과 촉매를 혼합하면 가스화 반응이 향상됨을 알 수 있었다[1,3,4,6]. 하지만 석탄가스화에 촉매를 혼합하여 사용하기 때문에 촉매 회수가 불가능하다는 문제와 촉매 사용에 따른 비용 문제가 발생하는데 본 연구에서는 이를 해결하고자 저렴하고 구하기 쉬운 천연 광물질을 촉매로 사용하여 CO₂ 석탄 가스화에 미치는 영향을 알아보기 위해 Thermogravimetric Analyzer (TGA)를 이용하여 저급탄에 천연 광물질 촉매를 혼합 후 CO₂ 석탄 가스화의 반응속도 특성을 분석하였다.

2. 기-고체 반응속도 모델

가스화 반응에서 탄소 전환율은 식 (1)과 같이 정의된다.

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

여기서, W₀는 초기시료의 무게, W_{ash}는 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게, W_t는 시간 t에서의 시료의 무게를 나타낸다. 가스화공정에서 탄소 전환율은 가스화반응에 좌우되는데 이 가스화반응의 반응속도는 입자의 크기, 촉의 기공도, 가스화제의 온도와 압력 등과 같은 수많은 공정변수에 영향을 받는다. 따라서 기-고체 입자 사이의 반응에서 반응 전환 정도를 정확하게 예측하기는 매우 어렵고 이를 완벽하게 묘사한 수학적 모델은 없다. 다양한 가정에 따라 여러 반응에 대한 반응속도 모델이 연구되어지고 있는데 본 연구는 이 중 가장 많이 사용되고 있는 세 가지 모델 Volumetric reaction model (VRM), Shrinking core model (SCM), Modified volumetric reaction model (MVRM)을 적용하였다[7-14].

VRM은 다공질 고체에서 입자의 표면과 내부 전체에 걸쳐 균일하게 반응이 일어난다는 가정에서 만들어진 단순화된 모델로 반응속도 식은 다음과 같다.

$$kt = -\ln(1 - X) \quad (2)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (3)$$

SCM은 화학반응 속도가 기체의 확산 속도보다 빨라 입자 표면에 서부터 반응을 시작하고 점차 내부로 이동하면서 반응한다는 가정에 만들어진 모델로 반응속도 식은 다음과 같다.

$$kt = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

MVRM은 VRM을 토대로 균일한 반응모델에서 전환율에 따른 속도변화를 고려한 모델로 Kasoaka 등에 의해 제안되었다[15]. 반응속도 식은 다음과 같다.

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

$$\rightarrow \ln a + \beta \ln t = \ln(-\ln(1 - X)) \quad (7)$$

여기서 α와 β는 촉의 물리화학적 성질, 온도, 가스화제 등에 관련된 무차원 상수이다. 이는 시간-전환율 데이터로부터 구할 수 있다. 시료 내에 남아 있는 고정탄소의 질량당 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하며, 이를 specific reaction rate로 정의하고 다음과 같이 유도된다.

$$\frac{dX}{dt} = (1 - x)\alpha^\beta \beta [-\ln(1 - x)]^{\frac{\beta - 1}{\beta}} \quad (8)$$

반응속도상수는 가스화반응속도 k_s(X)를 모든 전환율 구간에서 적분하여 아래와 같이 정의하였다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (9)$$

촉의 가스화반응의 반응속도는 다음 식으로 표현한다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n \quad (10)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

여기서 k는 가스화 반응속도상수(reaction rate constant)이며, n은 고체반응물에 대한 반응차수이다. k는 온도에 의존하며, Arrhenius plot 으로부터 빈도인자(frequency factor, min⁻¹) k₀와 활성화 에너지 E_a (kJ/mol)을 얻을 수 있다.

여기서 R은 이상기체상수(J · mol⁻¹ · K⁻¹), T는 절대온도 K이다.

Table 1. Ultimate Analysis and Proximate Analysis of Coal

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

Table 2. Physical Properties of Mineral Catalysts

	Dolomite	Silica sand	Olivine	Kaolin
SiO ₂	1.7 wt%	93.88 wt%	39.2 wt%	49.7 wt%
Al ₂ O ₃	-	1.13 wt%	0.8 wt%	40.0 wt%
Fe	1.6 wt%	0.4 wt%	13.1 wt%	2.7 wt%
CaO	72.8 wt%	-	1.5 wt%	1.7 wt%
MgO	22.4 wt%	-	43.4 wt%	0.6 wt%
Ni	-	-	0.2 wt%	-
K	-	-	-	0.9 wt%
Na	-	-	-	0.2 wt%
Ti	-	-	1.7 wt%	-

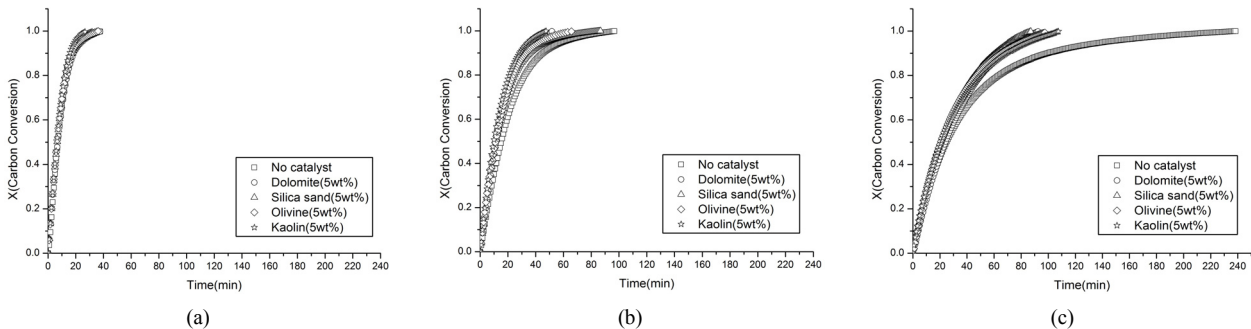


Figure 1. Carbon conversion of catalysts : (a) 900 °C, (b) 850 °C, (c) 800 °C.

3. 실험방법

3.1. 석탄과 촉매 준비

본 실험에서는 내몽고 Meng tai 지역의 석탄을 사용하였으며 이 저급탄의 공업 및 원소, 회분 분석치를 Table 1에 나타냈다. Table 1을 보면 알 수 있듯이 수분과 휘발분, 회분의 양이 많고 고정탄소가 50 wt% 이하이므로 저급탄임을 알 수 있다. 가스화 반응을 향상시키기 위하여 천연 광물질 촉매(Dolomite, Silica sand, Olivine, Kaolin)를 사용하였으며 천연 광물질 촉매들의 물성 분석치를 Table 2에 나타냈다. 체(sieve)를 이용하여 저급탄과 천연 광물질 촉매들을 각각 150 μm 이하 범위의 입자크기로 분류 후 5 wt%로 물리적 혼합을 하였다.

3.2. 가스화 실험

실험은 미리 준비한 저급탄에 천연 광물질 촉매를 5 wt%로 혼합한 시료 20 mg을 사용하였다. 열중량분석기는 Sinco(社)의 TGA-N 1000을 이용하여 실험하였으며 실험 온도 조건은 800, 850, 900 °C에서 실험하였다. CO₂ 석탄가스화반응은 열분해와 촉 반응실험으로 나누어 진행하였다.

먼저 열분해는 비활성 가스인 N₂ 분위기에서 120 °C까지 20 °C/min으로 승온시킨 후 20 min을 유지하여 시료 내 수분을 제거한 뒤, 50 °C/min으로 각각의 반응온도 800, 850, 900 °C까지 승온시킨다. 반응 온도까지 도달한 후, 시료의 질량 변화가 없으면 열분해 과정이 종료되었다고 판단하였다. 이후 온도를 유지하며 N₂ 분위기에서 30 cc/min의 CO₂ 분위기로 전환하여 CO₂ 가스화 반응을 진행하여 질량 변화율을 관찰하였다. CO₂ 가스화 반응 종료 후에 미 반응한 탄소 여부를 확인하기 위하여 공기를 흘려 완전히 연소시킨 후 마지막으로 N₂ 분위기로 전환하여 잔류가스를 제거하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 천연 광물질 촉매에 따른 탄소 전환율

천연 광물질 촉매가 CO₂ 가스화 반응의 탄소 전환율에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 몽골탄에 촉매 5 wt%를 물리적으로 혼합하여 온도 800, 850, 900 °C에서 실험한 탄소 전환율을 Figure 1에 나타냈다.

900 °C에서 촉의 CO₂ 가스화에 대한 탄소 전환율 90%의 도달 시간을 보았을 때, 반응시간은 15~20 min으로, 촉매 활성 순서는 Kaolin

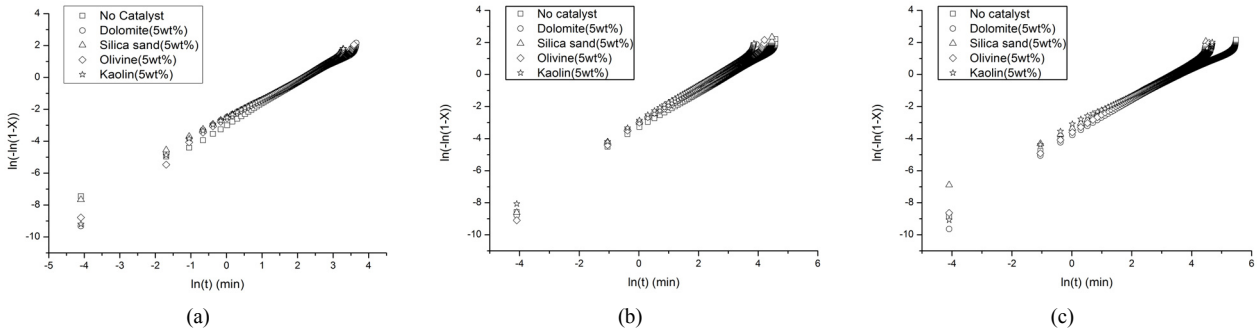


Figure 2. Time-conversion behavior of char according to the MVRM : (a) 900 °C, (b) 850 °C, (c) 800 °C.

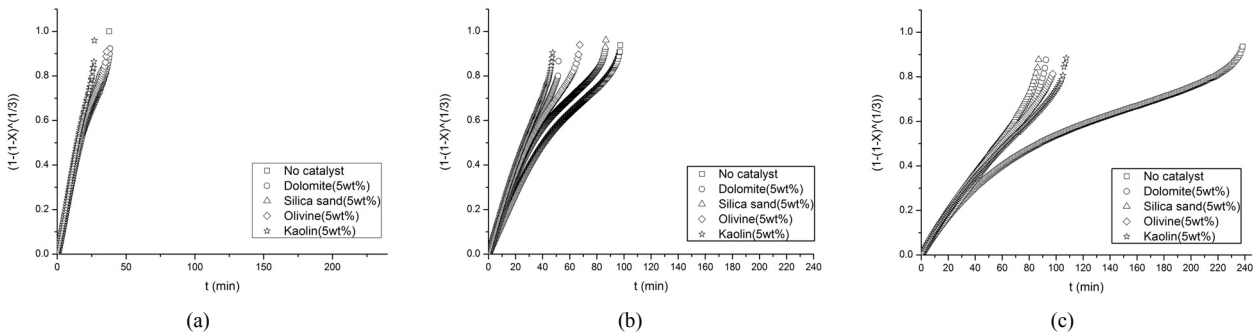


Figure 3. Time-conversion behavior of char according to the SCM : (a) 900 °C, (b) 850 °C, (c) 800 °C.

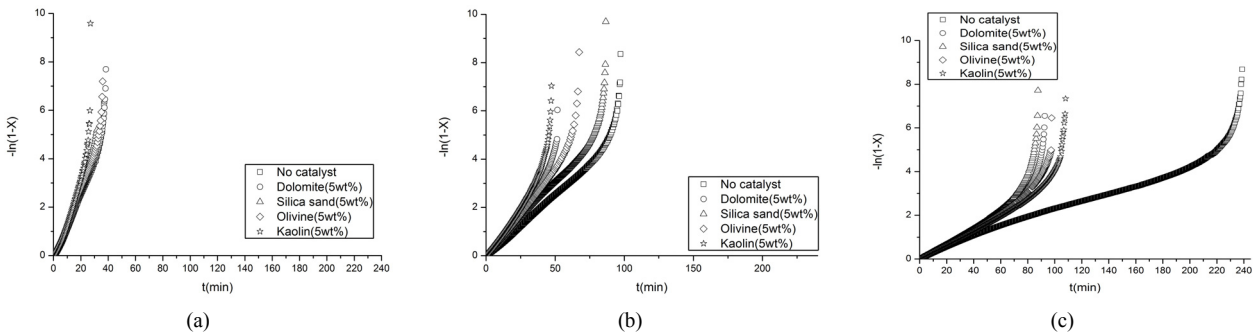


Figure 4. Time-conversion behavior of char according to the VRM : (a) 900 °C, (b) 850 °C, (c) 800 °C.

> Silica sand ≈ Olivine > Dolomite > No catalyst 순으로 나타났다. 850 °C에서는 최악의 CO₂ 가스화에 대한 탄소 전환율 90%에 도달하는 시간을 보았을 때, 반응 시간 28~33 min 동안 촉매들이 혼합된 시료들의 활성 순서는 Kaolin > Dolomite > Olivine > Silica sand 순으로 나타났고 촉매가 없는 시료의 경우 45 min이 되어야 전환율 90%에 도달하였다.

800 °C에서 탄소 전환율을 보면 900 °C와 850 °C에 비해 확연하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었으며 전환율 90%에 도달하는 촉매 활성 순서는 Silica sand > Olivine > Dolomite > Kaolin > 촉매가 없는 시료 순으로 나타났다. 이는 앞서 900 °C와 850 °C의 경우와는 다르게 Kaolin 촉매를 혼합한 시료가 온도가 낮아짐에 따라 활성이 급격히 낮아짐을 알 수 있었다.

모든 실험 조건에서 반응 온도가 높을수록 빠른 반응속도가 나타났으며 반응 초기에는 탄소 전환율 속도가 빠르다가 반응 진행이 후반부로 갈수록 반응 속도가 느려진다는 것을 알 수 있었다. 이는 석탄가스화 반응이 흡열 반응이기 때문이라고 판단된다[1].

모든 온도에서 천연 광물질 촉매를 혼합한 시료들이 촉매를 혼합하

지 않은 시료보다 빠른 반응속도를 보였으며, 특히 Kaolin을 혼합한 시료의 경우가 900 °C와 850 °C에서 가장 빠른 활성을 보이나 800 °C에서 활성이 다른 촉매를 혼합한 시료들과 비교하여 급격하게 낮아짐을 알 수 있었다.

4.2. 적합한 반응속도 모델 선정

석탄가스화 반응에서 시간에 따른 최악의 전환율 데이터를 해석하여 율속단계를 판단하는데 기-고체 반응속도 모델을 적용할 수 있다[16]. 앞서 본 연구실의 석탄과 CO₂ 가스화 반응은 보통 Modified volumetric reaction model(MVRM)이 가장 적합하다고 제시되고 있다[1]. 하지만 앞서 ‘2. 기-고체 반응속도 모델’에서 언급한 것과 같이 입자 사이의 반응 전환 정도를 정확하게 예측하기는 매우 어렵기 때문에 조금 더 정확한 석탄의 가스화 반응을 모사하거나 반응속도 정보를 도출하기 위해서 세 가지 기-고체 반응모델을 실험 데이터에 적용해 비교하였다.

Figures 2~4는 식 (2), (4), (6)을 이용하여 시간에 따른 전환율을 도출한 것으로 전환율 데이터가 직선에 가까울수록 반응 모델의 상관

Table 3. Comparison of the Square Value of Correlation Index (R^2), at 900 °C

Catalyst	MVRM	SCM	VRM
No Catalyst	0.9963	0.9564	0.9562
Dolomite	0.9946	0.9616	0.9330
Silica sand	0.9983	0.9715	0.9586
Olivine	0.9924	0.9551	0.9392
Kaolin	0.9951	0.9954	0.9155

Table 4. Comparison of the Square Value of Correlation Index (R^2), at 850 °C

Catalyst	MVRM	SCM	VRM
No Catalyst	0.9973	0.9294	0.959
Dolomite	0.9961	0.9912	0.9381
Silica sand	0.9954	0.8759	0.9535
Olivine	0.9949	0.9533	0.9494
Kaolin	0.9939	0.9908	0.9114

Table 5. Comparison of the Square Value of Correlation Index (R^2), at 800 °C

Catalyst	MVRM	SCM	VRM
No Catalyst	0.9911	0.7988	0.9408
Dolomite	0.989	0.9943	0.8737
Silica sand	0.9821	0.9916	0.8471
Olivine	0.9949	0.9872	0.9349
Kaolin	0.9852	0.9803	0.8910

계수인 R^2 의 값이 1에 가까워질수록 더욱 정확한 모델이다. 실험 데이터를 각각의 모델에 적용한 R^2 의 값을 Tables 3~5에 나타냈다. 이번 연구에서 CO_2 가스화 반응에서 촉매의 종류 및 사용 유무에 관계없이 MVRM의 R^2 의 값이 다른 모델에 비해 1에 가장 근접한 값을 가지므로 가장 적합하다고 판단하였다.

4.3. Arrhenius plot을 이용한 활성화 에너지

최의 CO_2 가스화 반응에 있어서 식 (8)을 이용하여 반응온도에 따른 전환율을 통해 반응속도상수를 Table 6에 나타내었다. 이는 가스화 반응온도가 상승할수록 반응속도 상수가 높은 것을 알 수 있다. 또한 천연 광물질을 혼합한 시료들이 촉매를 혼합하지 않은 시료보다 높은 값인 것으로 보아 혼합된 천연 광물질이 가스화 반응을 향상시키는 것으로 판단된다. 특히나 Kaolin을 혼합한 시료의 경우 850 °C와 900 °C에서 각각 4.28과 6.79로 가장 높은 값을 보였고 800 °C에서는 2.06으로 Silica sand를 혼합한 시료 다음으로 높은 값을 보여 주었다. 이때, Kaolin을 혼합한 시료의 반응속도 값은 Seo 등[4]이 보고한 $Ca(OH)_2$ 와 $CaCO_3$, $Ce(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ 를 각각 5 wt%로 혼합한 시료의 반응속도상수 값 5.63와 4.80, 4.41, 4.76에 비교해서 높은 것을 알 수 있었다. 구해진 반응속도상수를 이용하여 직선을 도시하여 그 기울기로부터 CO_2 가스화 반응이 나타내는 활성화 에너지 값을 구할 수 있으며, Arrhenius plot은 Figure 5에 나타냈다.

Table 7은 실험에서 얻은 활성화 에너지의 값들을 나타낸 것으로

Table 6. Reaction Rate Constants (k) for Catalytic Lignite- CO_2 Gasification

Catalyst	K (X = 0~1)		
	800 °C	850 °C	900 °C
No Catalyst	1.59	2.70	5.71
Dolomite	1.81	3.64	6.05
Silica sand	2.16	3.50	6.50
Olivine	2.00	3.67	6.19
Kaolin	2.06	4.28	6.79

Table 7. Activation Energies E_a of Each Catalyst

Catalyst	E_a (kJ/mol)
No Catalyst	133.26
Dolomite	126.23
Silica sand	114.90
Olivine	118.27
Kaolin	125.22

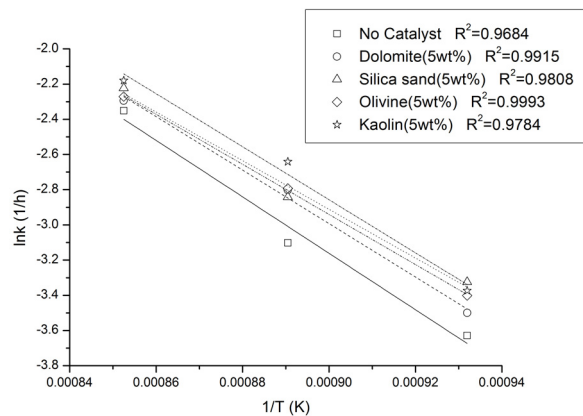


Figure 5. Arrhenius plots for each mineral catalysts.

촉매를 혼합하지 않는 시료의 활성화 에너지 값은 133.26 kJ/mol로 관찰되었고, 천연 광물질 촉매를 혼합한 시료들은 126.23~114.90 kJ/mol 범위의 활성화 에너지로 촉매를 혼합하지 않은 시료의 활성화 에너지보다 낮은 값을 얻었다. 특히 Silica sand를 혼합한 시료가 114.90 kJ/mol로 가장 낮은 활성화 에너지를 보여주었다. 활성화 에너지 값이 125.22 kJ/mol인 Kaolin을 혼합한 시료의 경우 900 °C와 850 °C에서 반응속도상수가 가장 높게 나타났고 800 °C에서 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이 때문에 활성화 에너지 값이 상대적으로 높아진 것을 알 수 있다.

이 값들은 동일 저급탄을 이용해 800~950 °C에서 석탄가스화를 진행한 앞선 실험들에서 구한 촉매를 혼합하지 않은 시료의 활성화 에너지 값 132.15 kJ/mol[1]과 142.87 kJ/mol[3], 122.68 kJ/mol[4]의 값과 유사했으며, 천연 광물질 촉매를 혼합한 시료들의 활성화 에너지 값은 Seo 등[4]은 문헌에서 K_2CO_3 와 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $Ce(NO_3)_3$ 를 각각 5 wt%로 혼합한 시료의 활성화 에너지 값 115.59와 118.21, 115.01, 128.62 kJ/mol과 Park 등[3]이 보고한 K_2CO_3 5 wt%로 혼합한 시료의 활성화 에너지 값 118.99 kJ/mol로 비슷한 값을 보여 주었다.

5. 결 론

저급탄에 CO₂-석탄가스화 반응에 천연 광물질 촉매가 미치는 영향을 알아보기 위해서 열중량 분석기(TGA)를 이용해 전환율을 구하고, 이를 통해 적합한 기-고체반응 모델에 적용하여 가스화 반응의 반응 속도상수와 활성화 에너지를 도출하였다.

세 가지 반응속도 모델(MVRM, SCM, VRM)에 적용하여 CO₂-석탄 가스화의 시간에 따른 전환율 데이터를 분석한 결과 MVRM이 가장 적합하다고 판단하였다. CO₂-석탄가스화 반응에서 온도는 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 온도가 높을수록 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다.

Arrhenius plot을 이용하여 얻은 촉매를 혼합하지 않은 시료의 활성화 에너지 133.26 kJ/mol보다 촉매를 혼합한 시료들의 경우 낮은 활성화 에너지 값을 얻었으며, Silica sand 5 wt%을 혼합한 시료가 114.90 kJ/mol로 가장 낮은 활성화 에너지 값을 보였다.

Kaolin을 혼합한 시료는 900 °C와 850 °C에서 각각 가장 높은 반응 속도상수를 보여주다가 800 °C에서 상대적으로 낮은 반응속도상수를 나타냈다. 이는 Kaolin을 혼합한 시료의 활성화 에너지 값이 125.22 kJ/mol로 Silica sand를 혼합한 시료보다 높은 값이 나타난 이유이며, Kaolin을 촉매로 사용할 경우 낮은 온도에서 촉매적 역할이 낮으나 온도가 높아질수록 촉매적 효과가 높은 것을 알 수 있다.

모든 온도에서 천연 광물질 촉매를 사용할 경우가 촉매를 혼합하지 않은 경우에 비해 반응속도상수는 커지고 활성화 에너지 값이 낮아졌다. 따라서 가스화 반응에 천연 광물질을 촉매로 사용이 가능하다고 판단된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 에너지기술개발사업의 지원(20133030050010)으로 수행되었습니다.

References

1. S. Seo, S. Lee, and J. Sohn, The Effect of Waste Catalysts and Kinetic Study on the CO₂-Lignite Gasification Reaction, *Clean Technol.*, **20**, 72-79 (2014).
2. Y. Chang and B. Song, Kinetics of Catalytic Steam Gasification of a Bituminous Char, *Proceedings of Spring Symposium on The Korea Society for Energy Engineering*, May 26, Suwon, Korea (2000).
3. S. Park, Y. Choi, and J. Sohn, The Study of CO₂ Gasification of

- Low Rank Coal Impregnated by K₂CO₃, Mn(NO₃)₂, and Ce(NO₃)₃, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 312-318 (2011).
4. S. Seo, S. Lee, and J. Sohn, The catalytic effect of lignite-CO₂ gasification with K₂CO₃, alkali earth and transition metal salts as catalytic additives, *J. Renewable & Sustainable Energy*, **6**, 053109 (2014).
 5. Q. Sun, W. Li, H. Chen, and B. Li, The CO₂-gasification and Kinetics of Shenmu Maceeral Chars with and without Catalyst, *Fuel*, **83**, 1787-1793 (2004).
 6. J. Kwak, S. Seo, S. Lee, B. Song, and J. Sohn, The Effect on the Steam Gasification Reaction of Low-Rank Coal Mixed with Waste Catalysts, *Trans. Korean Hydro. New Energy Soc.*, **6**, 647-653 (2012).
 7. M. Alejandro and M. Fanor, Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO₂, *Fuel*, **77**, 1831-1839 (1998).
 8. L. Zhang, J. Huang, Y. Fang, and Y. Wang, Gasification Reactivity and Kinetics of Typical Chinese Anthracite Chars with Steam and CO₂, *Energy Fuels*, **20**, 1201 (2006).
 9. H. Liu, C. Luo, M. Toyota, S. Kato, S. Uemiya, T. Kojima, and H. Tominaga, Mineral reaction and morphology change during gasification of coal in CO₂ at elevated temperatures, *Fuel*, **82**, 523-530 (2003).
 10. D. H. Ahn, B. M. Gibbs, K. H. Ko, and J. J. Kim, Gasification kinetics of an Indonesian sub-bituminous coal-char with CO₂ at elevated pressure, *Fuel*, **80**, 1651-1658 (2001).
 11. S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa, and S. Hara, CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier, *Fuel*, **85**, 163-169 (2006).
 12. H. Liu, M. Kaneko, C. Luo, S. Kato, and T. Kojima, Effect of pyrolysis time on the gasification reactivity of char with CO₂ at elevated temperatures, *Fuel*, **83**, 1055-1061 (2004).
 13. S. Kajitani, S. Hara, and H. Matsuda, Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace, *Fuel*, **81**, 539-546 (2002).
 14. H. Z. Jian, J. Z. Zhi, and C. W. Fu, Modeling Reaction Kinetics of Petroleum Coke Gasification with CO₂, *Chem. Eng. Process.*, **46**, 630-636 (2007).
 15. 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.*, **25**, 160-175 (1985).
 16. J. Park, D. Lee, S. Hwang, S. Kim, S. Lee, S. Yoon, J. Yoo, S. Lee, and Y. Rhee, Comparative Modeling of Low Temperature Char-CO₂ Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration, *Clean Technol.*, **19**, 306-312 (2013).