

## 인도네시아 갈탄의 $\text{char-CO}_2$ 촉매가스화 반응특성연구

이도균 · 김상겸\* · 황순철\* · 이시훈\*\* · 이영우\*†

충남대학교 바이오응용화학과  
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99  
\*충남대학교 에너지과학기술대학원  
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99  
\*\*한국에너지기술연구원  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152

(2014년 1월 24일 접수, 2014년 2월 15일 수정본 접수, 2014년 2월 21일 채택)

### Kinetic Study on Char- $\text{CO}_2$ Catalytic Gasification of an Indonesian lignite

Do Kyun Lee, Sang Kyum Kim\*, Soon Choel Hwang\*, Si Hoon Lee\*\* and Young Woo Rhee\*†

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Graduate school of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 24 January 2014; Received in revised form 15 February 2014; accepted 21 February 2014)

#### 요 약

본 연구는 인도네시아 갈탄인 로토(Roto) 탄의  $\text{char-CO}_2$  촉매가스화 kinetic 분석을 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 수행하였다. 촉매는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  및 천연광물 촉매로 dolomite를 선정하였으며, 석탄과 촉매의 물리적 혼합을 통하여 촉매를 제조하였다.  $\text{char-CO}_2$  촉매가스화반응은 850 °C에서  $\text{CO}_2$  농도가 60 vol%, 촉매 함량은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 7 wt% 혼합할 때 가장 빠른 탄소전환율을 보여주었다. 750~900 °C 등온조건에서  $\text{char-CO}_2$  촉매 가스화 반응결과, 온도가 증가할수록 탄소전환율 속도가 빨라졌으며, 기-고체 반응모델 shrinking core model(SCM), volumetric reaction model(VRM), modified volumetric reaction model(MVRM)을 실험결과에 적용하였을 때, MVRM이 로토 탄의 가스화반응 거동을 잘 예측하였다. 특히 Arrhenius plot을 통한 활성화에너지는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 혼합한 촉매의 활성화에너지가 각각 67.03~77.09 kJ/mol, 53.14~67.99 kJ/mol으로 우수한 촉매 활성을 보여주었다.

**Abstract** – In this study, We have investigated the kinetics on the char- $\text{CO}_2$  gasification reaction. Thermogravimetric analysis (TGA) experiments were carried out for char- $\text{CO}_2$  catalytic gasification of an Indonesian Roto lignite.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and dolomite were selected as catalyst which was physical mixed with coal. The char- $\text{CO}_2$  gasification reaction showed rapid an increase of carbon conversion rate at 60 vol%  $\text{CO}_2$  and 7 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixed with coal. At the isothermal conditions range from 750 °C to 900 °C, the carbon conversion rates increased as the temperature increased. Three kinetic models for gas-solid reaction including the shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM) and modified volumetric reaction model (MVRM) were applied to the experimental data against the measured kinetic data. The gasification kinetics were suitably described by the MVRM model for the Roto lignite. The activation energies for each char mixed with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  were found a 67.03~77.09 kJ/mol and 53.14~67.99 kJ/mol.

Key words: Coal Gasification, Low Rank Coal, Catalyst, Activation Energy

#### 1. 서 론

석탄은 다른 화석연료와 비교하여 가체매장량이 풍부하고, 지역적으로 편재되지 않아 인류의 주요한 에너지원으로 오래전부터 사용되

어왔다. 그러나 석탄은 석유와 천연가스의 개발과 함께 사용의 불편함과 더불어 환경문제를 유발하는  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  및  $\text{CO}_2$ 를 다량으로 배출시켜 지구온난화를 유발하는 문제점을 갖고 있다. 이러한 문제점을 극복하는 방안으로 기후변화협약 발효와 환경 규제 강화에 따라 청정 화력 발전소인 석탄 가스화복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) 기술수요가 전 세계적으로 증대하고 있다. 특히 석탄 가스화기 설계 및 운전 효율을 향상시키기 위해 오랫동안 석탄 가스화에 관한 연구가 광범위하게 수행되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

최근 유가상승과 더불어 석탄 가격상승에 따른 에너지 위기를 극복하는 방안으로 다양한 종류의 석탄 중에 사용량이 적은 저등급 석탄을 활용하는 방안이 대두되고 있다. 현재 산업체에서 사용하는 갈탄(lignite)과 아역청탄(subbituminous)이 저등급 석탄에 속하며, 세계 석탄 매장량의 약 40%를 차지하고, 저렴한 가격으로 미래 에너지 공급원으로 중요한 역할을 할 것이다. 그러나 높은 수분 함량과 자연 발화 가능성으로 인해 적극적인 활용이 부족한 실정이다[1,2].

이러한 저등급 석탄의 문제점을 극복하기 위하여 알칼리와 산을 통해 화학적으로 정제하는 회분 제거기술을 사용하거나, 촉매가스화 공정을 통해 저등급 석탄의 효율을 고등급 석탄을 대체할 수 있을 정도로 높이는 방안들이 사용되어지고 있다[2,3]. 촉매가스화 공정에 사용되는 촉매는 석탄 가스화반응에 필요한 활성화에너지를 낮추어 줌으로써 조업온도를 하강시키고 반응의 선택성을 높여서 특정한 가스화 생성물을 목적으로 조절할 경우에 사용된다. 가스화 반응에 주로 사용되는 물질은 석탄 내에 존재하는 고유금속성분과 인위적으로 첨가된(물리적 혼합 또는 담지에 의한) 전이금속 산화물 또는 알칼리금속 탄화물 등이 알려져 있으며, 반응속도의 상승효과 및 촉매 반응기구에 관한 연구가 부분적으로 진행되어 왔다[4-6].

또한, 석탄의 고정정 또는 고효율 활용과 동시에 온실가스를 줄이기 위한 이산화탄소 포집 및 저장의 역할이 강조되면서 이산화탄소 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 회수한 이산화탄소를 석탄의 기류 수송이나 가스화기에 일부를 순환시켜 가스화반응을 시키는 방안이 실험실 규모의 연구로 활발히 진행되고 있다[7-9].

석탄 가스화는 크게 열분해(pyrolysis)와 화 가스화 반응으로 구분할 수 있다. 열분해 과정은 수분의 증발과정과 저분자 물질이 저온에서(77~800 °C) 분해되어 탈휘발화(devolatilization)되는 과정이다. 두 번째 과정인 화 가스화 반응은 고상과 기상 이종간 반응(heterogeneous reaction)으로 내부 기공구조(pore structure) 때문에 반응이 복잡하며 탈휘발화 과정에 비해 반응속도가 매우 느리다. 따라서 화 가스화 반응속도가 전체 석탄 가스화 반응을 결정하게 된다[10].

본 연구에서는 열중량분석기를 이용하여 인도네시아 갈탄인 로토탄에 4가지 촉매(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, dolomite)를 혼합하여 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화 반응에서 CO<sub>2</sub> 농도 및 촉매의 영향을 알아보았다. 최적의 CO<sub>2</sub> 농도와 촉매함량을 결정하는 실험을 수행하였으며, 온도에 따른 촉매별 가스화반응 거동과 활성화에너지를 도출하기 위하여 기-고체 반응모델인 SCM, VRM 및 MVRM을 적용하여 상관계수값과 활성화에너지값을 도출하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 석탄 분석

본 연구에서는 인도네시아 로토 탄을 사용하여 미국 재료시험협회(American Society for Testing and Materials, ASTM)에 따른 석탄

의 공업 분석(ASTM D388-84)과 원소 분석(ASTM D3176) 결과를 Table 1에 나타내었다. 연구에 사용한 석탄은 체(sieve)를 이용하여 75 μm 이하의 입자크기로 분류하였고, 분류된 석탄의 수분을 제거하기 위해 110 °C 진공오븐(OV-11)에서 24시간 건조하였다.

### 2-2. 촉매의 선정 및 혼합량

로토 탄과 혼합하는 촉매는 황과 염소성분으로 인하여 환경에 문제를 일으키는 물질을 생성하지 않으며, 촉매가스화 반응에 널리 알려진 촉매인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 및 순수 촉매성분을 함유하고 있는 천연 광물 촉매인 dolomite를 선정하였으며 Table 2에 성분함량과 매장량 등을 나타내었다[11]. 또한, 석탄과 촉매의 혼합량이 촉매가스화반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 대표 촉매로 선정하여 3~30 wt%에서 물리적 혼합을 통해 가장 적합한 결과를 보여주는 석탄/촉매 비율을 정하는 연구를 진행하였다.

### 2-3. 실험 장치

Scinco사의 열중량분석기 TGA-N1000에 공급되는 가스의 유량은 질량유량계(Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여 전체 유량이 50 ml/min 으로 일정하게 주입하였다. 열중량분석기에 주입되는 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 순도는 99.999%와 99.9%이며, Fig. 1에 실험장치의 개략도 나타내었다.

### 2-4. 실험 방법

건조된 석탄과 촉매의 물리적 혼합으로 제조된 시료 20 mg을 열중량분석기를 이용하여 열분해 과정과 화-CO<sub>2</sub> 가스화 두 단계로 실시하였다. 석탄의 열분해는 최종온도, 승온속도, 열분해 시간이 화 가스화 반응에 큰 영향을 주므로 다음과 같은 동일한 조건에서 화를 만들었다[4,9,12]. 열중량분석기에 질소를 50 ml/min으로 충분히 흘려 주어 질소분위기로 만든 후, 상온에서 최종온도(750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C)까지 30 °C/min으로 승온시키고, 각각의 최종온도에서 무게 변화가 크게 일어나지 않는 완전한 화 상태라고 판단되는 반응시작 60분후에 CO<sub>2</sub>를 공급하여 화-CO<sub>2</sub> 반응을 진행하였다.

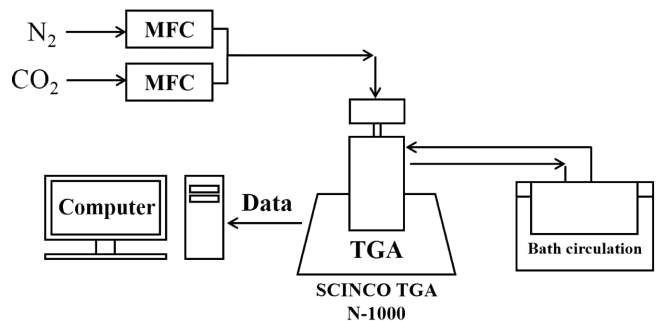


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of Roto coal

Proximate analysis (wt%), as received				Ultimate analysis (wt%), moisture ash free coal					HHV maf (kcal/kg)
Fixed carbon	Volatile matter	Water	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulfur	
36.8	52.9	6.7	3.6	68.8	5.4	21.7	0.7	0.1	5,540

Table 2. Reserve and ingredient of dolomite

reserve (unit : 1,000 ton)	Mineable reserve (unit : 1,000 ton)	Degree of self-support (%)	Ingredient
dolomite 490,131	371,193.4	99.9	50% CaCO <sub>3</sub> , 50% MgCO <sub>3</sub>

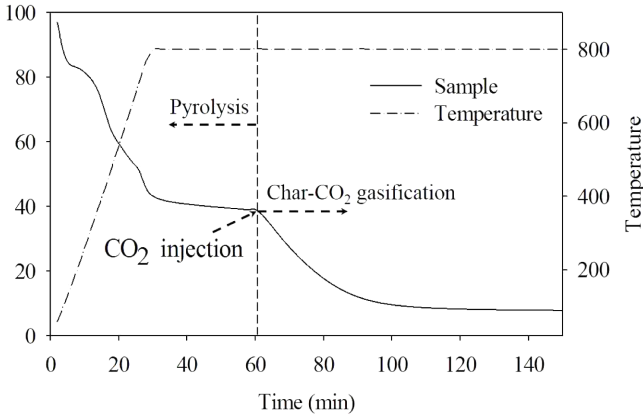


Fig. 2. Diagram of experimental procedure.

최종 온도 800 °C의 경우, Fig. 2와 같이 질소분위기에서 진행되는 열분해과정은 시료에 잔류하는 수분과 휘발분이 제거되는 반응을 통해 무게감소가 일어난다. 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화반응은 800 °C를 유지하는 동안 최 상태 즉, 무게 변화가 크게 일어나지 않는 60분에 CO<sub>2</sub>를 주입하였으며, 화-CO<sub>2</sub> 가스화반응으로 무게감소가 일어난다. 이러한 실험방법은 네 가지 최종온도에 적용하였으며, 1초 간격으로 무게 변화를 확인하였다.

본 연구에서는 최적의 CO<sub>2</sub> 농도와 촉매함량을 선정하기 위한 실험을 진행하였으며, 실험결과를 바탕으로 온도에 따른 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화 실험을 진행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 탄소전환율과 반응모델

가스화반응에서 탄소전환율은 식 (1)과 같이 정의된다. 탄소전환율  $X$ 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

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

여기서,  $W_0$ 는 화 시료의 초기 무게로, CO<sub>2</sub> 공급 직후의 화의 무게가 아닌 1분 이내에 촉매와 CO<sub>2</sub>의 반응이 완료된 화의 무게이다. 촉매와 CO<sub>2</sub>가 반응하면, 촉매의 무게가 증가하여 전체 시료의 무게 변화에 영향을 미친다. 따라서 CO<sub>2</sub>와 촉매의 반응이 완료된 후의 화의 무게를 초기 무게로 정함으로서, 촉매로 인한 무게 변화를 제외하였다.  $W_{ash}$ 는 열분해 및 가스화 반응 후에 남은 촉매와 석탄 고유의 회분 및 미반응물을 완전 연소시켜 남은 무게이며,  $W$ 는 시간  $t$ 에서 화와 CO<sub>2</sub>의 반응으로 변화한 시료의 무게이다. 따라서, 본 연구에서 정의된 탄소전환율은 촉매의 함량이 포함되었지만, 촉매와 CO<sub>2</sub>의 반응으로 인한 무게 변화는 고려하지 않았다. 탄소전환율에 따른 시간변화율, 즉 반응성(reactivity) 또는 반응속도는 다음 같이 정의하였다.

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

$k$ 는 가스화 반응속도상수(gasification reaction rate constant)로서 온도( $T$ )의 영향과 반응가스의 부분 압력( $P_{CO_2}$ )의 영향을 포함한다.  $f(x)$ 는 가스화 반응 동안 시료의 물리적, 화학적 특성의 변화를 나타

낸다. 가스화 반응 동안 반응가스 농도가 일정하다고 가정하면,  $k$ 는 온도에 의존한다. Arrhenius식을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서  $A$ 는 빈도인자( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$ 는 활성화에너지( $\text{J/mol}$ ),  $R$ 은 기체상수( $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$ 는 절대온도( $\text{K}$ )이다[4].

화-CO<sub>2</sub> 가스화 반응에는 많은 반응이 존재하지만 일산화탄소 전환반응과 메탄화반응을 제외하면 전체적으로 기체와 고체 사이의 반응으로 해석할 수 있다. 국내·외 많은 연구자들이 석탄가스화에 대한 속도론적 접근을 고찰하여 보고하였다[13]. 본 연구에서는 가스화 반응속도를 정량적으로 계산하고, 반응성을 비교분석하기 위해 Wen[14]이 제시한 shrinking core model(SCM)과 Ishida와 Wen[15]이 제시한 volumetric reaction model (VRM) 그리고 Kasoaka 등 [16]에 의해 제안된 modified volumetric reaction model (MVRM)을 반응성 평가 모델로 선정하였다.

SCM은 반응 초기에 반응가스가 화의 표면에서 시작하고 점차 안으로 들어가면서 non-reacted core 표면에서 반응한다고 가정한다. 따라서 반응이 진행될수록 화의 크기는 감소하며, 이때 반응식은 식 (4)에 나타내었다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3}, 3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (4)$$

VRM은 이종간(heterogeneous) 반응인 화-가스 반응을 동종간(homogeneous) 반응으로 단순화한 모델로 반응가스는 화의 내부와 외부의 모든 가능한 곳에서 균질하게 반응한다고 가정한다. 반응이 진행될수록 화의 크기는 동일하며 밀도는 감소하고, 이 때 반응식은 식 (5)에 나타내었다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X), -\ln(1-X) = kt \quad (5)$$

MVRM은 VRM을 기본으로 하되, 전환율에 따른 속도변화를 고려하여 시간에 따른 전환율을 적분형 속도식으로 가정해서 화의 가스화 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하는 방법이다. 반응식은 식 (6)에 나타내었다.

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

여기서 상수값  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 최소자승법을 이용하여 전환율 실험 데이터로부터 구할 수 있다.

#### 3-2. 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화반응에서 촉매함량의 영향

촉매의 함량이 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화 반응의 탄소전환율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가스화의 대표적인 촉매인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 선정하여 실험을 진행하였다. Fig. 3는 촉매의 함량이 3~30 wt%에서 반응온도를 850°C로 유지하고 CO<sub>2</sub>를 60 vol% 주입한 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화반응결과를 보여준다. 촉매의 함량이 3 wt%에서 7 wt%까지 전환율속도가 증가하다가, 이후의 촉매함량에서는 전환율속도가 감소하는 것을 확인하였다. Jaffri와 Zhang[17]은 3~10 wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 900 °C에서 화-CO<sub>2</sub> 가스화시킨 결과 8 wt%에서 가장 빠른 전환율속도를 가진다고 보고하였으며, Li와 Cheng[18]은 1~16 wt%의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를

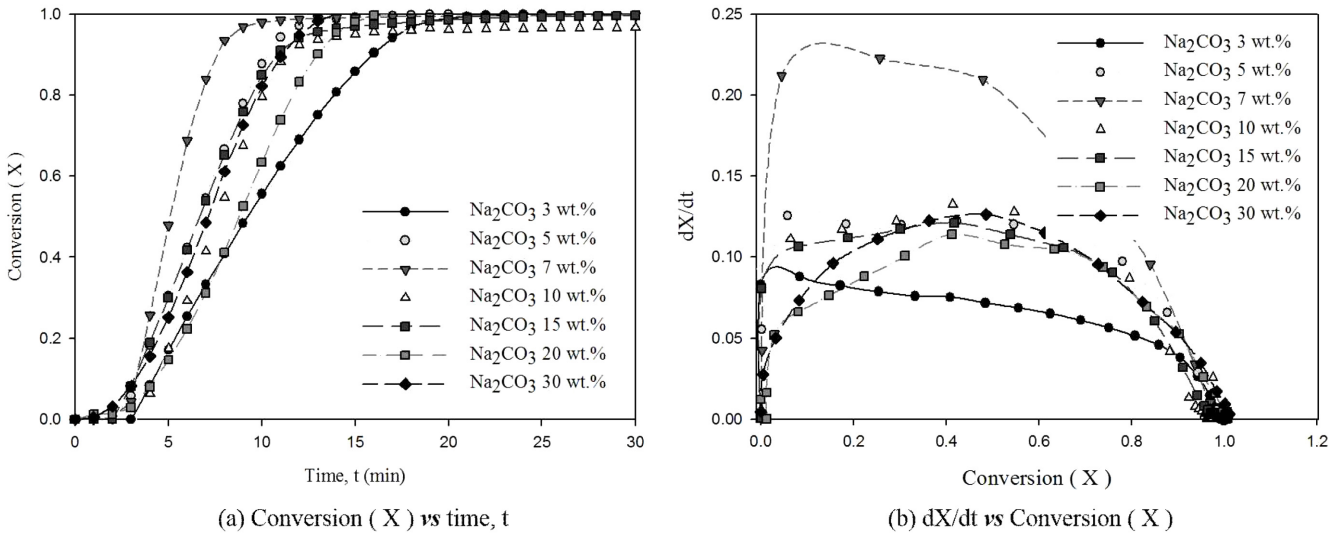


Fig. 3. Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  contents on the char- $\text{CO}_2$  gasification at 850 °C.

온도별  $\text{char-CO}_2$  가스화시킨 결과, 촉매의 함량이 증가할수록 전환율이 빠르다고 보고하였다. Choi 등[19]은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 700 °C에서 수증기 가스화시킨 결과, 담지량이 15 wt% 이하에서는 촉매 담지량에 따라 반응속도가 선형적으로 증가하지만, 15 wt% 이상에서는 촉매활성 변화에 영향을 주지 않았다고 하였다. 촉매의 함량이 많을수록 촉매의 포화 때문에 반응에 손실이 발생하며, 과잉으로 혼합된 촉매가 석탄입자의 기공에 축적됨으로써 다공질 탄소의 접촉 표면적을 감소시키고, 석탄의 가스화를 제한한다는 결과도 있다[4]. 또한 같은 촉매를 다른 석탄에 사용하면, 석탄 고유의 특성 차이에 따라 얻어지는 결과들이 다를 수 있다.

3-3.  $\text{char-CO}_2$  촉매가스화반응에서  $\text{CO}_2$  농도의 영향

$\text{CO}_2$  농도가  $\text{char-CO}_2$  촉매가스화 반응의 탄소전환율에 미치는 영향을 알아보기 위하여  $\text{CO}_2$  50~80 vol%에서 실험을 진행하였다. 반응온도는 850 °C로 유지하고, 촉매의 함량은 Fig. 3을 통하여  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  7 wt%로 결정하였으며, Fig. 4에  $\text{CO}_2$  농도별 실험결과를 나타내었다. 모든

농도에서 전환율속도가 빠르게 진행되다가, 반응이 완료될수록 속도가 느려지는 것을 알 수 있었으며, 특히  $\text{CO}_2$  60 vol%는 모든 전환율에 대해 가장 빠른 전환율속도를 보여주었다.

위와 같은 실험결과를 통하여 본 연구는 촉매 7 wt% 및  $\text{CO}_2$  60 vol%으로  $\text{char-CO}_2$  촉매가스화반응 조건을 결정하였다.

3-4. 온도에 따른 촉매가스화 반응특성

Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 통하여 촉매 7 wt% 및  $\text{CO}_2$  60 vol%일 때, 750~900 °C에서 촉매별  $\text{char-CO}_2$  촉매가스화반응 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 750~850 °C의 경우(Fig. 5(a), (b), (c)), 반응시간이 200분일 때,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 는 탄소전환율 100%에 도달하였으며,  $\text{CaCO}_3$ , dolomite, 비촉매는 반응이 완료되지 않았다. 900 °C의 경우(Fig. 5(d)), 모든  $\text{char}$ 의 탄소전환율이 다른 온도의 전환율보다 높았으며, 반응시간이 40분일 때,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 는 탄소전환율 100%에 도달했다.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 와 같은 알칼리금속염들의 촉매활성은 탄소질의 물리화학적 성질(표면적, 기공구조, 회분조성 등), 촉매의 첨

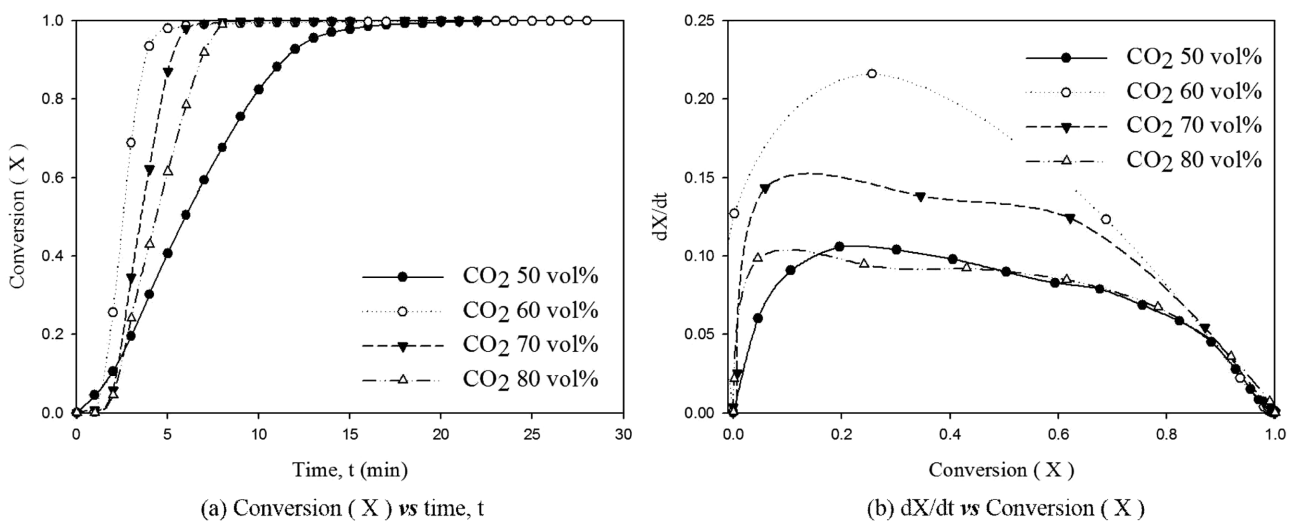


Fig. 4. Effect of  $\text{CO}_2$  concentration on the char- $\text{CO}_2$  gasification at 850 °C.

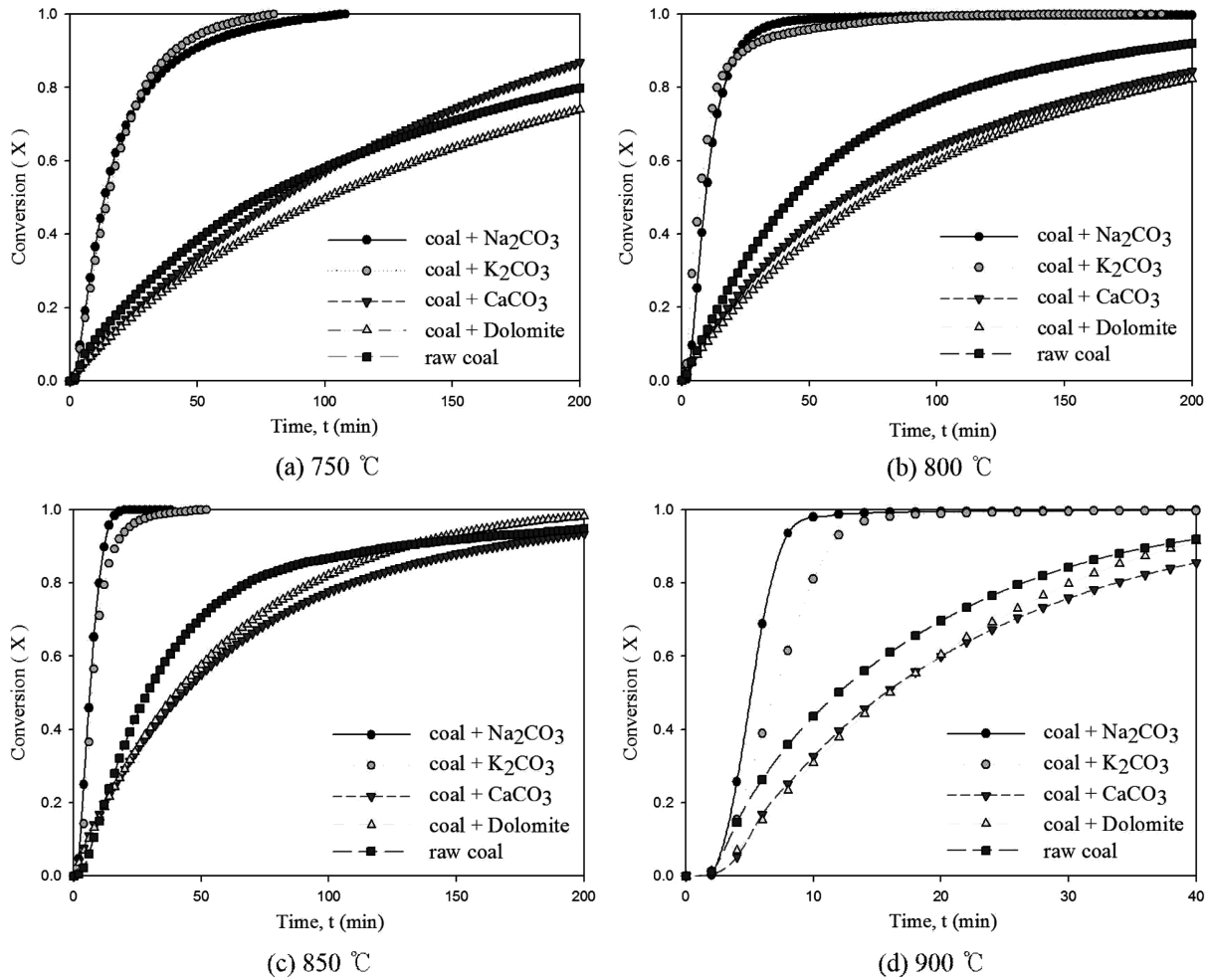


Fig. 5. Conversion versus time of each catalyst. (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C and (d) 900 °C.

가방법, 음이온의 종류, 시료의 전처리방법 등이 촉매활성도에 영향을 미칠 수 있다. 그러나 대부분의 경우 주기율표의 순서 ( $Cs > Rb > K > Na > Li$ )에 따라 촉매활성도는 증가하며 활성화에너지는 감소한다 [20]. 단일염들이 나타내는 촉매활성은 반응온도 증가에 따라 다소 감소하고, 단일염들의 촉매활성도는  $K_2CO_3 > F_2SO_4, Na_2CO_3 > K_2SO_4$ 의 순으로 나타난다. 이는 알칼리염들의 경우 양이온의 원자 번호가 높을수록, 또 약산의 염일수록 보다 나은 활성을 갖는다 [21,22]. 알칼리전구체( $K_2CO_3$ )를 이용한 가스화 반응 메커니즘에 대해서는 다양한 가설들이 제시되는데, 이 중 oxygen transfer mechanism이 가장 널리 알려져 있다.  $K_2CO_3$ 는 석탄의 탄소와 반응하여 표면에서 얇은 film 형태의 산화물을 형성하고 다시 기상의  $H_2O$ 나  $CO_2$ 와 산화-환원반응을 통해 가스화반응을 진행시킨다. 금속전구체를 사용하는 이유는 산화물을 직접 사용하는 것보다 석탄표면 위에 film형의 산화물을 형성하기가 유리하고 반응성을 높일 수 있기 때문이다 [23,24].  $CaCO_3$ 와 dolomite의 탄소전환율은 비촉매와 비교하여 촉매로서의 활성이 우수하지 않은 것으로 판단된다. dolomite와  $CaCO_3$ 를 혼합한  $CaO-CO_2$  촉매가스화반응은  $CaO$ 가 생성되어 기공구조를 변화시키기도 하며, 소결에 의해 석탄입자의 기공을 막음으로써 공극률을 떨어뜨려 가스화를 제한한다[25]. 또한, 가스화제로 주입된  $CO_2$ 가  $CaCO_3$ 로 재결정(re-crystallization)을 촉진시키는 역할을 하고 다음과 같은 반응으로 나타난다.



그러나 촉매의 활성도는 여러 연구결과에서 서로 상이하게 나타나므로, 촉매의 선정 시에는 석탄의 등급, 석탄내의 미네랄(mineral) 성분, 조업 조건 등을 고려해야 한다[26].

### 3-5. 반응모델 비교

Fig. 5에서 탄소전환율 100%에 가까울수록 반응속도가 매우 느리고 가스화되는 속도가 매우 적기 때문에 실험 오차를 발생시킬 수 있다. 이러한 오차의 영향을 줄이기 위해 탄소전환율 99%까지 전환율 데이터를 각각의 온도에 따라 세 가지 반응모델에 적용하여 Fig. 6~9에 나타내었으며, 상관계수  $R^2$ 값을 Table 3에 정리하였다. 상관계수값을 통하여 데이터가 모델에 얼마나 적합한지를 판단할 수 있으며, 그 절대값이 1에 가까울수록 높은 상관관계성을 가지므로, 반응모델이 실험결과를 잘 예측한다고 판단할 수 있었다.

Table 3에서 촉매의 활성이 우수한  $Na_2CO_3$ 와  $K_2CO_3$ 의 상관계수값은 VRM이 MVRM보다 높은 값을 보여, VRM이 실제 반응을 잘 묘사하는 모델로 보이지만, 두 모델의 상관계수값의 차이가 크지 않으므로 모든 촉매에 대해서 MVRM > VRM > SCM 순으로 직진성에 가까움을 확인할 수 있었다. 이는 MVRM의 식 (6)에서 두 개의 상수가 데이터의 직진성 보정해주기 때문이다.

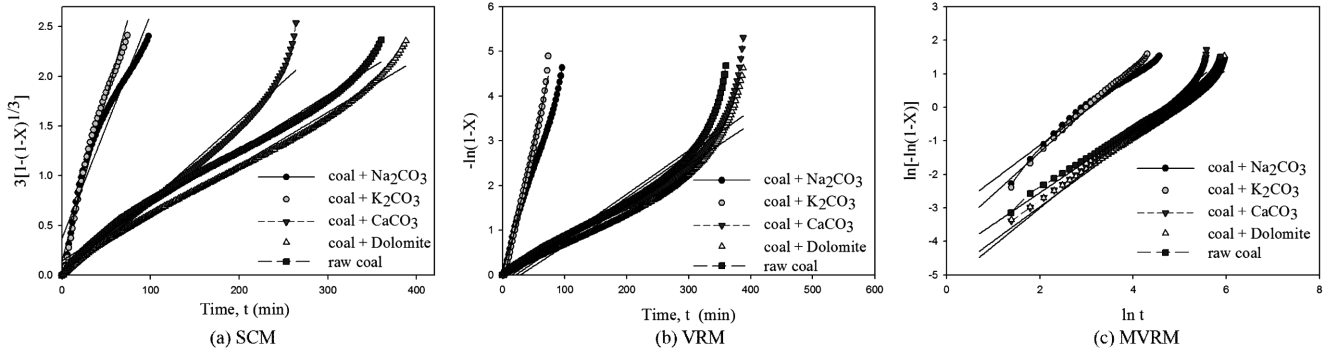


Fig. 6. Conversion data based on the kinetic model of (a) SCM, (b) VRM and (c) MVRM at 750 °C.

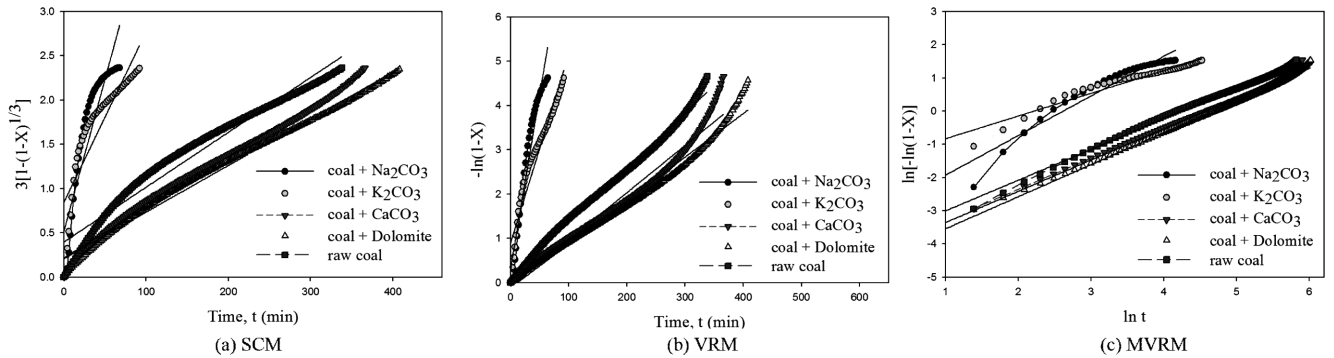


Fig. 7. Conversion data based on the kinetic model of (a) SCM, (b) VRM and (c) MVRM at 800 °C.

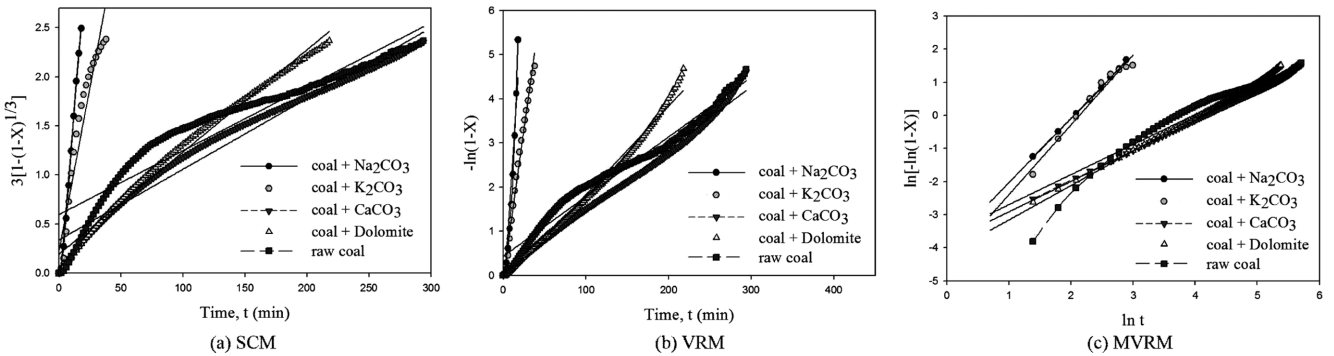


Fig. 8. Conversion data based on the kinetic model of (a) SCM, (b) VRM and (c) MVRM at 850 °C.

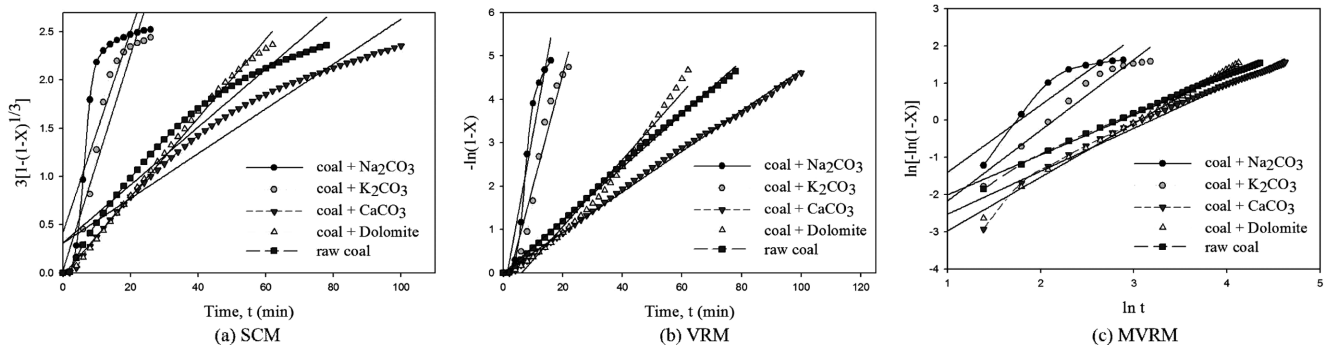


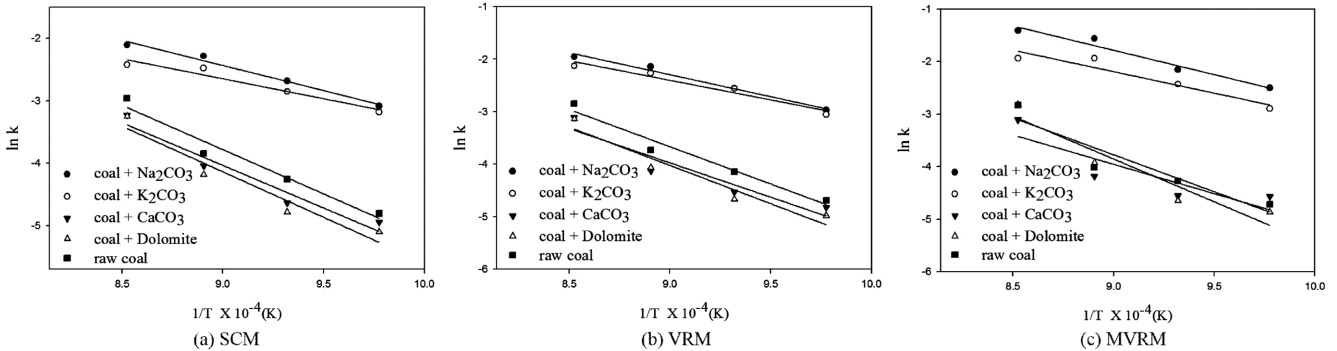
Fig. 9. Conversion data based on the kinetic model of (a) SCM, (b) VRM and (c) MVRM at 900 °C.

일반적으로 SCM과 VRM의 비교에서는 SCM이 VRM보다 실제 반응을 좀 더 잘 묘사한다고 알려져 있으며, MVRM을 포함한 비교에서

는 세 반응모델 중 MVRM이 반응거동을 잘 묘사한다[6,13,16,27,28,29]. 그러나 각각 다른 종류의 시료, 실험조건, 입자크기에서 실험을 수행

**Table 3. Correlation coefficient(R<sup>2</sup>) of SCM, VRM and MVRM**

Char	Correlation coefficient R <sup>2</sup>											
	750 °C			800 °C			850 °C			900 °C		
	SCM	VRM	MVRM	SCM	VRM	MVRM	SCM	VRM	MVRM	SCM	VRM	MVRM
coal + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.9758	0.9946	0.9942	0.7805	0.9268	0.9444	0.9187	0.9894	0.9742	0.9061	0.9596	0.9496
coal + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.941	0.9937	0.9798	0.8311	0.9471	0.9286	0.9874	0.9231	0.9995	0.764	0.9394	0.8715
coal + CaCO <sub>3</sub>	0.9811	0.9224	0.9777	0.9913	0.9692	0.9961	0.9729	0.9927	0.9981	0.9437	0.9979	0.9973
coal + dolomite	0.9916	0.9278	0.9825	0.9917	0.9799	0.9936	0.9896	0.9887	0.9973	0.9956	0.9794	0.9973
raw coal	0.9911	0.9420	0.9863	0.9597	0.9945	0.9916	0.8944	0.9747	0.9443	0.9464	0.9984	0.9950



**Fig. 10. Arrhenius plots for each catalyst of (a) SCM, (b) VRM and (c) MVRM at 750~900 °C.**

하였으며, 서로의 실험조건을 비교하지 않고 단순히 반응모델을 비교하였으므로 연구결과에 따라 다소 차이가 있다[4].

**3-6. 반응모델별 활성화에너지**

탄소전환율 0.5일 때, 반응속도는 평균 반응속도와 차이가 크지 않으므로 탄소전환율 0.5에서 활성화에너지를 구하였다[28]. Fig. 10은 각각의 촉매를 혼합한 화와 비촉매 화의 CO<sub>2</sub> 촉매가스화반응의 반응온도에 따른 모델별 반응속도상수(k)를 750~900 °C에서 Arrhenius plot하여 나타내었다. Fig. 10의 y축은 반응속도상수를 자연로그를 취하여 얻을 수 있으며, SCM은 식 (4), VRM은 식 (5)로부터 구할 수 있다. MVRM은 다음과 같은 식으로부터 반응속도상수를 구할 수 있다.

$$k = k(X)_{X=0.5} = \alpha^{(1/\beta)} \beta [\ln 2]^{(\beta-1)/\beta} \quad (8)$$

이와 같이 계산된 k값으로부터 lnk vs 1/T의 기울기로 구한 활성화에너지(E<sub>a</sub>)와 빈도인자(A)를 촉매별 반응모델에 따라 Table 4에 정리하였다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 활성화에너지는 각각 67.03~77.09 kJ/mol, 53.14~67.99 kJ/mol로 비촉매의 활성화에너지(117.01~117.94 kJ/mol)보다 약 2배 우수한 촉매활성을 보여주었다. CaCO<sub>3</sub>

의 활성화에너지는 93.00~113.55 kJ/mol으로 촉매 활성이 낮지만, dolomite는 비촉매보다 더 높은 활성화에너지를 가지므로, 촉매로서 적합하지 않음을 알 수 있었다.

촉매가스화에서 촉매활성은 촉매와 석탄자체의 물리적인 특성, 회분에 존재하는 조성과의 반응에 영향을 받는다. 또한, 주기율표의 순서에 따라 1족 알칼리 금속 계열이 가장 큰 활성을 나타내며, 2족인 알칼리 토금속 그리고 전이금속 계열순서로 촉매의 활성도는 감소한다[30]. 이런 촉매의 활성은 가스화반응에서 촉매 염의 용융에 의해 탄소입자들의 응결을 증가시켜 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이에 의해서 활성화에너지가 감소할 수 있다[31].

본 연구에서 사용된 저등급 석탄의 경우 문헌상의 촉매활성간의 관계 즉, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 순서로 촉매의 활성이 나타나는 점과 잘 대응되는 것을 SCM, VRM 및 MVRM을 이용한 활성화에너지를 통해 확인할 수 있었다. Cheng[32]은 촉매 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 담지량에 따른 활성화에너지가 52.0~122.0 kJ/mol 범위에 있다고 보고하였고, Ahn 등[27]은 인도네시아 아역청탄을 SCM으로 구한 활성화에너지가 1,100~1400 °C에서 71.5 kJ/mol, 900~1000 °C에서 144 kJ/mol 라고 보고하였다[12]. 이와 같은 문헌상의 활성화에너지 값들과 비교할 때 본 연구에서 사용된 다섯 가지 화들의 활성화에너지 값은 적절한 범위에 포함된다.

**Table 4. Kinetic parameters for SCM, VRM and MVRM**

Char	E <sub>a</sub> (kJ/mol)			A (min <sup>-1</sup> )		
	SCM	VRM	MVRM	SCM	VRM	MVRM
coal + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	67.03	69.52	77.08	1.24 × 10 <sup>2</sup>	1.87 × 10 <sup>2</sup>	7.06 × 10 <sup>2</sup>
coal + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	53.14	62.04	67.99	2.23 × 10	7.47 × 10	1.75 × 10 <sup>2</sup>
coal + CaCO <sub>3</sub>	113.55	108.68	93.00	1.58 × 10	2.42 × 10 <sup>3</sup>	4.51 × 10 <sup>2</sup>
coal + dolomite	121.18	121.22	135.43	7.95 × 10 <sup>3</sup>	8.96 × 10 <sup>3</sup>	4.93 × 10 <sup>4</sup>
raw coal	117.87	117.94	117.01	7.93 × 10 <sup>3</sup>	8.96 × 10 <sup>3</sup>	7.27 × 10 <sup>3</sup>

## 4. 결 론

본 연구에서는 인도네시아 저등급 석탄의 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화 실험을 열중량분석기를 이용하여 수행하였다. 반응온도와 CO<sub>2</sub> 농도, 촉매의 함량 및 종류가 촉매가스화반응에 미치는 영향을 분석하였으며, SCM, VRM 및 MVRM을 통해 가스화반응 거동에 적합한 모델을 예측하고, kinetic 반응에 대한 결과를 도출하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 촉매의 함량 및 CO<sub>2</sub> 농도가 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화반응에 미치는 영향을 확인하기 위하여 850 °C에서 가스화시킨 결과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 7 wt%, CO<sub>2</sub> 60 vol%일 때 가장 빠른 전환율속도를 보였다.

(2) 반응온도는 가스화에서 가장 큰 영향을 미치는 인자로, 750~900 °C에서 온도가 증가할수록 반응속도가 증가하였으며, 촉매 별로 많은 차이가 있었다. 탄소전환율을 통하여 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 촉매의 활성이 가장 우수하였고, CaCO<sub>3</sub>와 dolomite는 촉매로서의 활성이 낮았다.

(3) 세 가지 반응모델 적용 시 촉매의 종류에 따라 적합한 모델이 달랐지만, 모든 촉매들은 MVRM의 상관계수가 높은 값을 가지므로, 본 실험은 MVRM > VRM > SCM 순으로 가스화반응 거동에 적합한 모델임을 확인하였다.

(4) 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화 반응에 대한 활성화에너지는 촉매의 종류와 적용 모델에 영향을 받았으며, 문헌의 결과와 유사함을 확인하였다. 특히, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 촉매의 활성이 가장 우수하였으며, 이는 알칼리 금속 계열이 큰 활성을 가지는 것과 일치한다.

따라서, 화-CO<sub>2</sub> 촉매가스화반응에서 촉매의 종류와 함유량, CO<sub>2</sub> 농도 및 반응온도에 따라 반응속도와 촉매의 활성에 큰 영향을 주므로 촉매가스화반응에서 매우 중요한 인자라는 것을 확인할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환(KIER B4-2432-01)으로 수행되었습니다.

## Nomenclatures

X	: carbon conversion
W	: weight of char [mg]
W <sub>0</sub>	: initial weight of char [mg]
W <sub>ash</sub>	: weight of ash component at complete burn-off[mg]
k	: gasification reaction rate constant [min <sup>-1</sup> ]
A	: pre-exponential factor [min <sup>-1</sup> ]
E <sub>a</sub>	: activation energy [kJ/mol]
R	: gas constant [kJ/mol·K]
T	: temperature [K]
t	: time [min]
α	: parameters defined in eq. (6)
β	: parameters defined in eq. (6)

## References

1. Kang, S. H., Lee, S. J., Jung W. H., Chung, S. W., Yun, Y. S., Jo,

- S. H., Park, Y. C. and Baek, J. I., "Performance of a Coal Gasification Pilot Plant with Hot Fuel Gas Desulfurization," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(1), 67-72(2013).
2. Gong, S. J., Zhu, X., Kim, Y. J., Song, B. H., Yang, W., Moon, W. S. and Byoun, Y. S., "A Kinetic Study of Steam Gasification of Low Rank Coal, Wood Chip and Petroleum Coke," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 80-87(2010).
3. Lee, S. H. and Kim, S. D., "Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal (LRC)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 443-450(2008).
4. Kim, Y. T., Seo, D. K. and Hwang, J. H., "The Effect of Coal Particle Size On Char-CO<sub>2</sub> Gasification Reactivity by Gas Analysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(3), 372-380(2011).
5. Ochoa, J., Cassanello, M. C., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L., "CO<sub>2</sub> Gasification of Argentinean Coal Chars: A Kinetic Characterization," *Fuel Process. Technol.*, **74**(3), 161-176(2001).
6. Ye, D. P., Agnew, J. B. and Zhang, D. K., "Gasification of a South Australian Low-Rank Coal with Carbon Dioxide and Steam: Kinetics and Reactivity Studies," *Fuel*, **77**(11), 1209-1219(1998).
7. Trommer, D. and Steinfeld, A., "Kinetic Modeling for the Combined Pyrolysis and Steam Gasification of Petroleum Coke and Experimental Determination of the Rate Constants by Dynamic Thermogravimetry in the 500-1520 K Range," *Energy Fuels*, **20**(3), 1250-1258(2006).
8. Sun, Z. Q., Wu, I. H. and Zhang, D., "CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Gasification Kinetics of a Coal Char in the Presence of Methane," *Energy Fuels*, **22**(4), 2160-2165(2008).
9. Spiro, C. L., McKee, D. W., Kosky, P. G. and Lamby, E. J., "Catalytic CO<sub>2</sub>-Gasification of Graphite Versus Coal Char," *Fuel*, **62**(2), 180-184(1983).
10. Park, S. T., Choi, Y. T. and Sohn, J. M., "The Study of CO<sub>2</sub> Gasification of Low Rank Coal Impregnated by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>," *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**(3), 312-318(2011).
11. Korea Resource Corporation, "State of Mineral Reserves," 20-21 (2009).
12. Kim, Y. T., Seo, D. K. and Hwang, J. H., "Characteristics of Various Ranks of Coal Gasification with CO<sub>2</sub> by Gas Analysis," *Journal of the Korean Society of Combustion*, **15**(2), 41-49(2010).
13. Park, J. Y., Lee, D. K., Hwang, S. C., Kim, S. K., Lee, S. H., Yoon, S. K., Yoo, J. H., Lee, S. H. and Rhee, Y. W., "Comparative Modeling of Low Temperature Char-CO<sub>2</sub> Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration," *Clean Technology*, **19**(3), 306-312(2013).
14. Wen, C. Y., "Noncatalytic Heterogeneous Solid-fluid Reaction Models," *Ind. & Eng. Chem.*, **60**(9), 34-54(1968).
15. Ishida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**(2), 311-317(1968).
16. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., "Kinetic Evaluation of the Reactivity of Various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.*, **25**(1), (1985).
17. Jaffri, G.-E.-R. and Zhang, J., "Investigation on Steam Gasification of High-metamorphous Anthracite Using Mixed Black Liquor and Calcium Catalyst," *Chin. J. Chem. Eng.*, **16**(4), 575-583(2008).
18. Li, S. and Cheng, Y., "Catalytic Gasification of Gas-coal Char in CO<sub>2</sub>," *Fuel*, **74**(3), 456-458(1995).
19. Choi, Y. K., Moon, S. H., Lee, H. I., Lee, W. Y. and Lee, H. K.,

- “Kinetics of Steam Gasification of Various Coal Chars Catalyzed by Alkali Metal,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(4), 415-422(1992).
20. McKee, D. W., “Mechanisms of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon,” *Fuel*, **62**(2), 170-175(1983).
21. Dutta, S., Wen, C. Y. and Belt, R. J., “Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide Atmosphere,” *Ind. Eng. Chem, Process Des. Dev.*, **16**(1), 20-30(1977).
22. Song, B. H., Kang, S. K. and Kim, S. D., “Catalytic Activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca Mixtures on Char-Steam Gasification,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(6), 749-759(1992).
23. Wen, W. Y., “Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite,” *Catal. Rev.*, **22**(1), 1-28(1980).
24. Wood, B. J., Fleming, R. H. and Wise, H., “Reactive Intermediate in the Alkali-carbonate-catalysed Gasification of Coal Char,” *Fuel*, **63**(11), 1600-1603(1984).
25. Pigford, R. L. and Sliger, G., “Rate of Diffusion-Controlled Reaction Between a Gas and a Porous Solid Sphere-Reaction of SO<sub>2</sub> with CaCO<sub>3</sub>,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **12**(1), 85-91(1973).
26. Elliott and Anderson, M., “Chemistry of Coal Utilization. Second Supplementary Volume,” (1981).
27. Ahn, D. H., Gibbs, B. M., Ko, K. H. and Kim, J. J., “Gasification Kinetics of an Indonesian Sub-bituminous Coal-char with CO<sub>2</sub> at Elevated Pressure,” *Fuel*, **80**(11), 1651-1658(2001).
28. Zhang, L., Huang, J., Fang, Y. and Wang, Y., “Gasification Reactivity and Kinetics of Typical Chinese Anthracite Chars with Steam and CO<sub>2</sub>,” *Energy Fuels*, **20**(3), 1201-1210(2006).
29. Tangsathikulchai, C., Junpirom, S. and Katesa, J., “Comparison of Kinetic Models for CO<sub>2</sub> Gasification of Coconut-Shell Chars: Carbonization Temperature Effects on Char Reactivity and Porous Properties of Produced Activated Carbons,” *Engineering Journal*, **17**(1), 13-28(2012).
30. McKee, D. W., “Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor - the catalytic Effects of Alkali Metal Salts,” *Carbon*, **20**(1), 59-66(1982).
31. Sams, D. A., Talverdian, T. and Shadman, F., “Kinetics of Catalyst Loss During Potassium-catalysed CO<sub>2</sub> Gasification of Carbon,” *Fuel*, **64**(9), 1208-1214(1985).
32. Li, S. and Cheng, Y., “Catalytic Gasification of Gas-coal Char in CO<sub>2</sub>,” *Fuel*, **74**(3), 456-458(1995).