

CO₂-갈탄 가스화 반응에 미치는 폐촉매의 영향 및 반응속도론 연구

서석진, 이소정, 손정민^{†*}

전북대학교 에너지저장변환공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 백제대로 567
[†]전북대학교 자원에너지공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 백제대로 567

(2013년 11월 22일 접수; 2013년 12월 26일 수정본 접수; 2013년 12월 26일 채택)

The Effect of Waste Catalysts and Kinetic Study on the CO₂-Lignite Gasification Reaction

Seok-Jin Seo, So-Jung Lee, and Jung Min Sohn^{†*}

Department of Energy Storage & Conversion Engineering, Chonbuk National University
567 Baekje-dero, deokjin-gu, Jeonju 561-756, Korea
[†]Department of Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National University
567 Baekje-dero, deokjin-gu, Jeonju 561-756, Korea

(Received for review November 22, 2013; Revision received December 26, 2013; Accepted December 26, 2013)

요 약

본 연구에서는 갈탄에 폐촉매(I, II, III) 및 K₂CO₃를 이용한 CO₂ 가스화의 반응속도상수 및 활성화 에너지를 조사하였다. 가스화 실험은 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%의 촉매를 물리적으로 혼합한 갈탄을 열중량분석(Thermogravimetry analysis, TGA)을 이용하여 가스화 온도 800 °C, 850 °C, 900 °C 범위에서 수행하였다. 실험 데이터를 세 가지 반응속도 모델(volumetric reaction model, VRM; shrinking core model, SCM; modified volumetric reaction model, MVRM)에 적용한 결과 MVRM이 가장 적합하였다. 가스화 속도는 온도가 높아짐에 따라 증가하는 것으로 관찰되었으며, 모든 실험 온도에서 폐촉매를 이용한 가스화 반응의 활성화 에너지는 촉매를 혼합하지 않은 갈탄 보다 낮게 나타났다. 특히, 폐촉매 III 10 wt%의 경우 활성화 에너지가 92.37 kJ/mol로 가장 낮게 얻어졌다.

주제어 : 갈탄, CO₂ 가스화, 반응속도모델, 활성화 에너지

Abstract : In this study, we investigated reaction rate constant and activation energy of CO₂ lignite gasification by using waste catalysts (I, II, III) and K₂CO₃. The gasification experiments were conducted with the lignite which was mixed physically with the catalysts of 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% by thermogravimetry with TGA at 800 °C, 850 °C and 900 °C. The experimental data was analyzed with kinetic models (VRM, SCM and MVRM). MVRM was the most suitable among the three models. It was confirmed that gasification rate increased with increasing temperature and the activation energies of CO₂ gasification of lignite with mixed waste catalysts were lower than that of lignite alone at all temperatures. Especially, 10 wt% of waste catalyst III showed the lowest activation energy, 92.37 kJ/mol, among all lignite-char with catalysts.

Keywords : Lignite, CO₂ gasification, Kinetic model, Activation energy

1. 서 론

석탄은 원유나 천연가스 대비 가체 연수가 가장 길고 열량 당 가격이 상대적으로 저렴하다. 또한 전 세계적으로 분포되어 있어 한국과 같은 저 자원 국가에는 소중한 자원이다. 석탄은 열

량이 높고 고정탄소가 많은 고급석탄(무연탄, 역청탄)과 열량이 낮고 고정탄소 적은 저급석탄(아역청탄, 갈탄)으로 분리할 수 있다. 저급석탄의 경우 수분, 회분 등의 함량이 높아 처리기술 없이는 활용하기 어렵기 때문에 세계적으로 활용도가 낮다. 그러나 저급석탄을 고효율로 사용할 수 있는 기술에 대한 많은 연구가 진행되어지고 있다. 대표적인 기술로는 석탄가스화복합발전(IGCC), 합성천연가스(SNG), 석탄액화기술(CTL) 등이 있다. 석탄가스화는 석탄을 이산화탄소, 수증기, 산소와 같은 산화성 기체와 반응시켜 일산화탄소, 수소, 메탄 등으로 이루어

* To whom correspondence should be addressed.

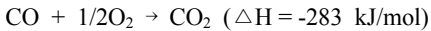
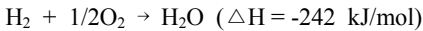
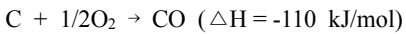
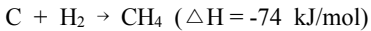
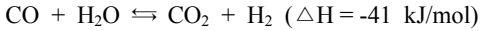
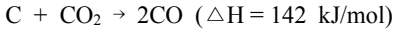
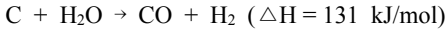
E-mail: jmsohn@jbnu.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.1.072

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

진 합성가스(syngas)를 얻는 공정이다. 발생된 합성가스를 촉매반응을 통해 합성원유, 합성천연가스, 화학제품 및 전력을 생산한다. 석탄가스화 화학반응식은 반응가스 종류에 따라 다르나, 일반적으로 다음과 같이 반응이 일어난다.



석탄가스화의 가장 대표적인 공정인 석탄가스화복합발전(integrated gasification combined cycle, IGCC)은 에너지 효율 증대 및 유해 물질 배출을 저감할 수 있는 환경성이 매우 우수한 청정석탄기술이다. 이는 고온 및 고압 조건에서 석탄을 산화성 기체와 반응시켜 합성가스를 만든 후 정제과정을 통해 불순물이 제거된 합성가스를 이용하여 발전시킨다. 기존 석탄 화력발전의 대표적 방식인 미분탄 화력발전이 37~41%의 발전 효율에 비해 가스터빈과 증기터빈으로 이뤄진 복합 사이클 시스템은 50%까지 높은 발전 효율을 달성할 수 있다. 또한, 같은 양의 석탄을 사용하는 경우 직접 연소 발전에 비해 황산화물 90% 이상, 질소산화물 75% 이상, 이산화탄소는 10% 이상 저감시킬 수 있다.

촉매는 석탄 가스화 반응에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 가스화 온도를 하강시키고 반응의 선택성을 높여 특정 가스 생성물을 생성시킬 때 사용된다. 가스화 반응에 사용한 촉매로는 전이금속 산화물, 알칼리금속 탄화물 등이 있다[1,2]. Lahijani et al.[3]은 Fe를 이용한 CO₂ 가스화 반응에 대한 촉매의 효과에 대해서 연구를 하였고, Lee et al.[4] 등은 수증기 가스화에서 알칼리금속 및 Ni, Fe, Ba의 촉매 활성을 조사하였다. Park et al.[5]은 전이금속인 Mn을 이용한 CO₂ 석탄 가스화 반응에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 그러나 촉매 사용 시 촉매 재생 및 ash 처리 비용이 주요 문제가 된다. 그래서 우리 연구실에서는 기존 촉매를 사용하지 않는 대신 석유정제 공정에서 발생된 폐촉매를 이용하여 가스화 연구를 수행해왔다. 이 폐촉매는 촉매가 자체적으로 갖는 금속(Ni, Mo, Co, W) 이외에 원료유에 있는 상당량의 전이금속(V, Ni, Fe)을 함유하고 있다[5]. Kwak et al.[6]은 폐촉매를 이용하여 수증기갈탄 가스화 반응속도에 대한 영향을 연구하였다. 그 결과 폐촉매가 갈탄의 수증기 가스화에서 반응속도를 향상시키는 것을 확인되었다.

본 연구에서는 CO₂-갈탄 가스화에서 폐촉매가 가스화에 미치는 영향을 알아보기 위해 TGA(thermogravimetric analyzer)를 이용하여 갈탄에 폐촉매를 혼합하여 CO₂-갈탄 가스화의 반응속도 특성을 분석하였다. K₂CO₃는 가장 효과적인 석탄 가스화 촉매로 알려져 있어 비교군으로 사용하였다[7].

2. 실험 방법

2.1. 석탄과 폐촉매 준비

본 실험에서는 내 몽고탄 Meng tai 지역의 갈탄을 사용하였으며 갈탄의 원소 분석 및 공업 분석치를 Table 1에 나타냈다. 분석 결과 수분과 ash의 양이 많고 고정탄소가 50 wt% 이하이므로 갈탄임을 확인하였다. 촉매를 이용하여 가스화 반응을 향상시키기 위하여 S사의 석유정제공정에서 나온 폐촉매(I, II, III)를 사용하였다. 폐촉매의 원소 분석은 고주파 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP)를 이용하였으며, Fe, Ni, V를 분석한 수치를 Table 2에 나타냈다. 갈탄에 K₂CO₃ 및 폐촉매(I, II, III)를 물리적으로 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%으로 혼합하였다. 혼합 후 100 °C 오븐에서 건조하여 사용하였다.

2.2. 가스화 실험

실험에서 사용한 갈탄과 폐촉매는 체를 이용하여 150 μm 이하 범위의 입자크기로 분류하여 20 mg을 사용하였다. TGA는 신코의 TGA-N1000을 이용하여 실험하였다. 실험 온도는 800 °C, 850 °C, 900 °C에서 실험하였다. CO₂-가스화반응은 열분해와 촉 반응실험으로 나누어 진행하였다.

먼저 열분해는 N₂ 분위기에서 110 °C까지 20 °C/min으로 승온시킨 후 20 min을 유지하여 석탄 내의 수분을 제거한 뒤, 50 °C/min으로 각각의 반응온도까지 승온시킨 후 열분해 과

Table 1. Ultimate analysis and proximate analysis of coal (wt%)

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 ₃	0.74
		Nitrogen	0.95	MnO	1.08	MgO	1.81
Fixed carbon	35.09	Sulfur	0.28	CaO	37.10	TiO ₂	0.32
Ash	10.09	Oxygen	21.42	Fe ₂ O ₃	19.70	ZnO	nd

Table 2. Ultimate analysis and ICP analysis of catalysts (wt%)

	Ultimate analysis				ICP analysis		
	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Iron	Nickel	Vanadium
Waste catalyst I	13.15	1.71	0.38	13.88	0.34	3.16	11.4
Waste catalyst II	21.61	2.84	0.49	10.44	1.45	3.3	11.8
Waste catalyst III	6.26	0.84	0.31	21.77	0.73	4.75	19.2

정에서 석탄의 질량 변화가 없으면 반응온도를 유지하며 CO₂를 흘려 CO₂ 가스화 반응을 진행하여 질량 변화율을 관찰하였다. CO₂ 가스화 반응 종료 후에 미 반응한 좌는 O₂를 흘려 완전히 연소시킨 후 N₂를 이용해 잔류가스를 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응속도상수 및 활성화 에너지 계산

가스화 반응에서 탄소 전환율은 식 (1)과 같이 정의된다.

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

여기서, W₀는 초기시료의 질량, W_{ash}는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 질량, W_t는 시간 t에서의 시료의 질량을 나타낸다. 가스화 반응속도를 정량적으로 계산하고 반응성을 분석하기 위해 기-고체 반응모델들을 적용하였다. 본 연구에서는 VRM (volumetric reaction model), SCM (shrinking core model), MVRM (modified volumetric reaction model)을 적용하였다[8-10].

VRM은 여러 종류로 이루어진 기체-고체 반응을 균일한 반응으로 단순화한 모델로 반응 가스는 좌의 입자 표면과 내부의 모두 가능한 곳에서 반응한다고 가정한다. 반응속도 식은 다음과 같으며, t는 반응시간, k는 반응속도상수를 의미한다.

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

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

SCM은 좌 입자들의 반응은 입자 표면에서 반응을 시작하고 점차 내부로 이동하면서 un-reacted core 표면에서 반응한다고 가정한다. 반응속도 식은 다음과 같다.

$$3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (4)$$

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

MVRM은 Kasoaka et al.[10]에 의해 제안되었으며, VRM을 기본으로 하되, 전환율에 따른 속도변화를 고려하여 제시하였다. 반응속도 식은 다음과 같다.

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

여기서 α와 β는 좌의 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.

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

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

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

가스화 반응속도는 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (9)$$

여기서 k는 가스화 반응속도상수(reaction rate constant)이며, n은 고체반응물에 대한 반응차수이다. k는 온도에 의존하며, Arrhenius 식을 이용하여 다음과 같이 표현되어진다. 온도의 역수와 k를 플롯트하여 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

여기서 A는 빈도인자(frequency factor, min⁻¹), E_a는 활성화 에너지(kJ/mol), R은 가스 상수(J·mol⁻¹·K⁻¹), T는 절대온도(K)이다.

3.2. 폐촉매에 따른 탄소 전환율

폐촉매가 CO₂ 가스화 반응의 좌 탄소 전환율에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 폐촉매(I, II, III) 혼합량과 온도의 변화를 주어 조사하였다. 혼합량은 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%와 온도 800 °C, 850 °C, 900 °C에서 실험한 탄소 전환율을 Figure 1~3에 나타냈다. 온도별로 지정한 탄소 전환율에 도달하는 시간이 짧을수록 좋은 활성을 나타내는 것으로 고려하였다.

900 °C에서 좌의 CO₂ 가스화에 대한 탄소 전환율은 폐촉매를 혼합하지 않은 시료는 88%인데 비해 혼합한 시료들의 탄소 전환율은 90% 이상으로 나타났다. 탄소 전환율 90%의 도달 시간으로 보았을 때, 1 wt%에서의 반응시간은 55~65분으로 K₂CO₃와 폐촉매 I, 폐촉매 III은 비슷한 전환율을 보였다. 그러나 폐촉매 II는 Non-catalyst와 비슷한 전환율 경향을 보였다.

5 wt%에서의 폐촉매를 혼합한 시료의 반응시간은 40~50분으로 K₂CO₃보다 반응속도가 느렸으나 Non-catalyst보다 높은 활성을 보였다. 그리고 10 wt%에서 폐촉매를 혼합한 시료의 반응시간은 41~54분으로 5 wt%와 비슷한 활성을 보였다. 촉매의 활성 순서는 K₂CO₃ > 폐촉매 III > 폐촉매 I > 폐촉매 II > Non-catalyst 순으로 나타났다. 즉, 900 °C에서는 혼합량 5 wt%,

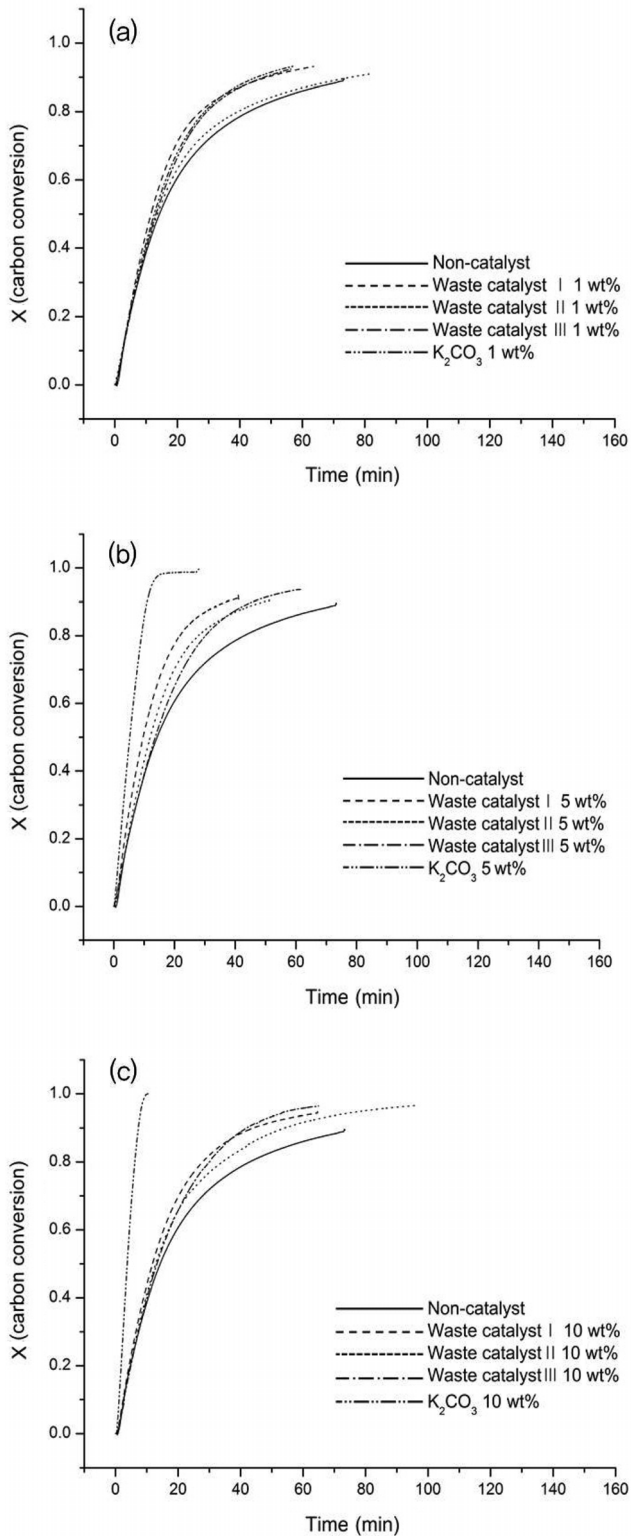


Figure 1. Carbon conversion of catalysts at 900 °C: (a) 1 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%.

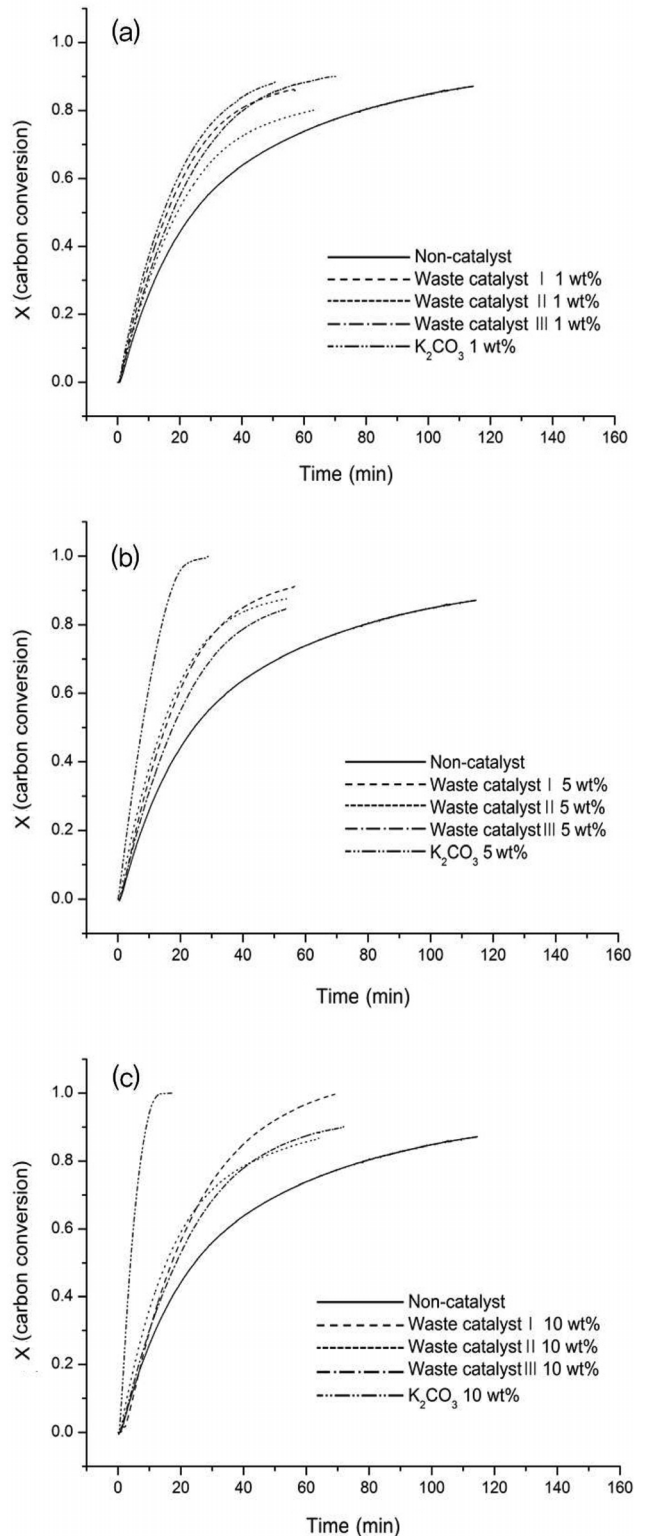


Figure 2. Carbon conversion of catalysts at 850 °C: (a) 1 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%.

10 wt%는 1 wt%에 비해 높은 활성을 보였고, 폐촉매 중에서는 혼합량 5 wt%일 때를 제외한 폐촉매 III의 활성이 좋았다.

850 °C에서는 최악의 CO₂ 가스화에 대한 탄소 전환율은 모든 시료들이 80% 이상으로 나타났다. 탄소 전환율 80%에 도달

시간으로 보았을 때, 1 wt%로 혼합한 시료에서는 900 °C와 같은 활성화 순서를 보였다. 모든 혼합량에서 폐촉매 I이 다른 폐촉매들에 비해 활성이 좋게 관찰되었다. 특히 5 wt%, 10 wt%는 탄소 전환율 90% 이상으로 나타났다.

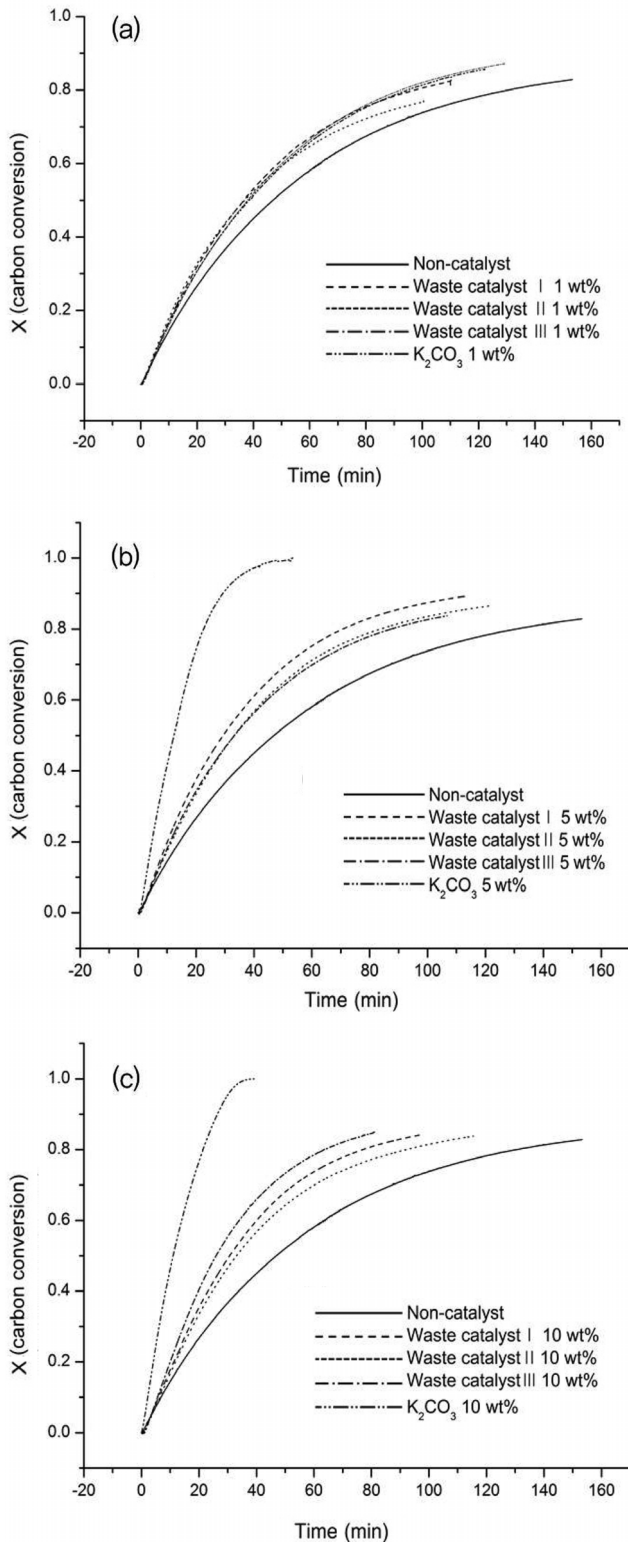


Figure 3. Carbon conversion of catalysts at 800 °C: (a) 1 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%.

800 °C에서 탄소 전환율 80% 도달 시간으로 보았을 때, 800 °C에서는 900 °C, 850 °C보다 반응 시간이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 1 wt%에서는 폐촉매 III의 반응시간은 92분이었고, 비교군인 K₂CO₃은 94분이므로 폐촉매 III이

더 활성이 좋은 것으로 나타났다. 그러나 폐촉매 II의 경우 탄소 전환율이 80%까지 도달하지 못하였다. 5 wt%에서는 850 °C, 900 °C와 마찬가지로 폐촉매들 중에서 폐촉매 I이 가장 좋은 활성이 나타났다. 10 wt%에서는 탄소 전환율 80% 도달 시간으로 보았을 때, 폐촉매 III의 경우 다른 폐촉매들에 비해 최대 20분 빠르게 도달하였다. 모든 실험 조건에서 반응 초기에는 탄소 전환율 속도가 빠르다가 반응 후반부로 갈수록 그 속도가 느려진다는 것을 알 수 있다. 반응 온도가 높을수록 높은 탄소 전환율과 높은 반응속도가 나타났다. 이는 가스화 반응이 흡열 반응이기 때문이다.

K₂CO₃의 경우 혼합량이 높을수록 반응속도가 빨라지는 반면에 폐촉매의 경우에는 혼합량에 따른 반응속도가 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 혼합량이 반응속도에 영향을 미

Table 3. Comparison of the square value of correlation index (R²), at 900 °C

		VRM	SCM	MVRM
Non-catalyst		0.93	0.7821	0.9575
Waste catalyst I	1 wt%	0.9351	0.799	0.9717
	5 wt%	0.9705	0.8941	0.9821
	10 wt%	0.9629	0.8407	0.9828
Waste catalyst II	1 wt%	0.8843	0.7093	0.9756
	5 wt%	0.9639	0.8807	0.9843
	10 wt%	0.9504	0.7518	0.9811
Waste catalyst III	1 wt%	0.9838	0.9155	0.9911
	5 wt%	0.9884	0.9204	0.9962
	10 wt%	0.9982	0.9419	0.972
K ₂ CO ₃	1 wt%	0.9842	0.9066	0.9912
	5 wt%	0.9175	0.8177	0.9676
	10 wt%	0.6659	0.9381	0.9728

Table 4. Comparison of the square value of correlation index (R²), at 850 °C

		VRM	SCM	MVRM
Non-catalyst		0.9302	0.8078	0.9679
Waste catalyst I	1 wt%	0.9735	0.9162	0.9878
	5 wt%	0.9926	0.9498	0.9833
	10 wt%	0.9232	0.9972	0.9846
Waste catalyst II	1 wt%	0.9441	0.8799	0.9778
	5 wt%	0.9686	0.9037	0.9877
	10 wt%	0.9443	0.8531	0.9772
Waste catalyst III	1 wt%	0.9758	0.9072	0.9885
	5 wt%	0.9901	0.9561	0.9893
	10 wt%	0.9858	0.9288	0.988
K ₂ CO ₃	1 wt%	0.9936	0.9536	0.9955
	5 wt%	0.93	0.9058	0.9968
	10 wt%	0.8621	0.9849	0.991

Table 5. Comparison of the square value of correlation index (R^2), at 800 °C

		VRM	SCM	MVRM
Non-catalyst		0.9734	0.9148	0.995
Waste catalyst I	1 wt%	0.985	0.9421	0.9907
	5 wt%	0.9854	0.9265	0.9898
	10 wt%	0.9843	0.9428	0.9886
Waste catalyst II	1 wt%	0.9697	0.9211	0.9853
	5 wt%	0.9736	0.912	0.9866
	10 wt%	0.9642	0.9021	0.9768
Waste catalyst III	1 wt%	0.9917	0.9474	0.9867
	5 wt%	0.9835	0.9359	0.9769
	10 wt%	0.9901	0.9538	0.9936
K ₂ CO ₃	1 wt%	0.9935	0.9543	0.9929
	5 wt%	0.9041	0.9886	0.9964
	10 wt%	0.7009	0.974	0.9609

치지 않는 것으로 보인다.

3.3. 적합한 반응속도 모델 선정

석탄의 가스화 반응을 모사하거나 반응속도 정보를 도출하기 위해서 여러 가지 기-고체 반응모델이 제시되었다.

이 모델들을 이용하여 가스화 반응 속도를 해석 할 수 있다 [11]. 위 '3.1 반응속도상수 및 활성화 에너지 계산'부분에서 설명한 반응모델을 실험 데이터에 적용해 반응 모델들을 비교하였다. R^2 는 반응 모델의 상관계수를 나타내며, 추세선 선형에 데이터가 직선에 잘 맞는 정도, 즉 R^2 의 값이 그 모델이 전환율 거동에 잘 나타내는 정도가 되며 1에 가까울수록 잘 맞는 모델이다. 실험 데이터를 각각의 모델에 적용한 수치를 Table 3-5에 나타냈다. 대부분의 CO₂ 가스화 반응에서 촉매의 사용 유무에 관계없이 MVRM의 R^2 값이 다른 모델에 비해 1에 근접한 값을 가지므로 가장 적합하였다.

3.4. Arrhenius plot을 이용한 활성화 에너지

최의 CO₂ 가스화 반응에 있어서 반응온도에 따른 반응속도는 식 (8)을 통하여 구할 수 있다. Table 6에 폐촉매에 대한 평균 반응속도상수를 나타냈다.

반응온도에 따른 반응속도 데이터를 이용하여 가상의 직선을 그으면 그 기울기로부터 최-CO₂ 가스화 반응이 나타내는 활성화 에너지를 구할 수 있으며, Arrhenius plot는 Figure 4에 나타냈다.

본 실험에서 얻은 최에 대한 활성화 에너지의 결과들을 Table 7에 나타냈었다. Li and Cheng[12]는 850~960 °C에서 K₂CO₃ 5 wt%의 활성화 에너지는 91.9 kJ/mol, 촉매를 혼합하지 않은

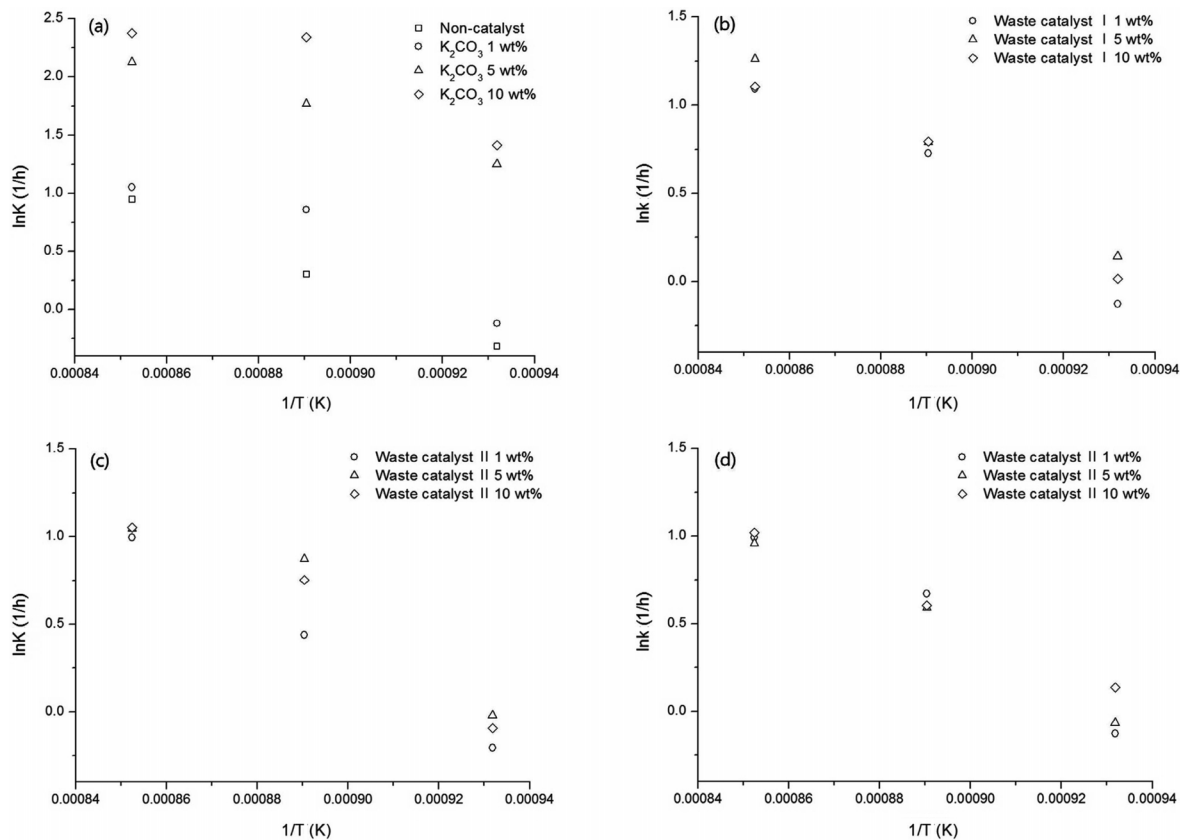
**Figure 4.** Arrhenius plots for each catalysts based on (a) Non-catalyst and K₂CO₃, (b) Waste catalyst I, (c) Waste catalyst II and (d) Waste catalyst III.

Table 6. Reaction rate constants (k) for catalytic lignite-CO₂ gasification

		k (X = 0~1)		
		900 °C	850 °C	800 °C
Non-catalyst		2.4798	1.290	0.7098
Waste catalyst I	1 wt%	2.5662	1.8918	0.8244
	5 wt%	3.2556	2.1288	1.113
	10 wt%	2.7852	2.1492	0.975
Waste catalyst II	1 wt%	2.4924	1.1360	0.7650
	5 wt%	2.5764	2.1210	0.9330
	10 wt%	2.4840	1.8168	0.8784
Waste catalyst III	1 wt%	2.5602	1.7280	0.8484
	5 wt%	2.7234	1.6788	0.8994
	10 wt%	2.5800	1.6956	1.1472
K ₂ CO ₃	1 wt%	2.5854	2.1240	0.8484
	5 wt%	8.4186	5.8608	3.3714
	10 wt%	12.0126	10.4136	4.1916

Table 7. Activation energies E_a of each catalyst

		E _a (kJ/mol)
Non-catalyst		132.15
Waste catalyst I	1 wt%	128.48
	5 wt%	117.39
	10 wt%	114.92
Waste catalyst II	1 wt%	125.72
	5 wt%	112.74
	10 wt%	120.80
Waste catalyst III	1 wt%	117.84
	5 wt%	107.59
	10 wt%	92.37
K ₂ CO ₃	1 wt%	123.92
	5 wt%	92.38
	10 wt%	102.62

좌는 122 kJ/mol로 보고하였다. 122 kJ/mol로 보고하였다[12]. 문헌상의 값들과 비교할 때, 본 실험에서 촉매를 혼합하지 않는 좌는 132.15 kJ/mol, K₂CO₃ 5 wt%는 92.38 kJ/mol로 비슷한 활성화 에너지 값이 관찰되었다. 폐촉매를 혼합한 좌들은 촉매를 혼합하지 않은 좌의 활성화 에너지 132.15 kJ/mol보다 낮은 값을 얻었으며, 폐촉매 I에서는 10 wt%를 혼합한 좌의 경우 114.92 kJ/mol, 폐촉매 II에서는 5 wt%를 혼합한 좌는 112.74 kJ/mol, 폐촉매 중에서 폐촉매 III 10 wt%가 92.37 kJ/mol로 가장 낮게 나타났다.

4. 결론

TGA를 이용해서 갈탄에 폐촉매를 혼합한 촉매가 CO₂-갈탄

가스화 반응에 미치는 영향과 기-고체반응 모델을 적용하여 가스화 반응의 전환율 거동을 예측하고 반응속도상수와 활성화 에너지를 도출하였다.

세 가지 반응속도 모델을 이용하여 CO₂ 가스화의 시간 전환율 데이터를 분석한 결과 MVRM이 가장 적합하였다. CO₂ 가스화 반응에서 온도는 가장 큰 영향을 미치는 인자이며, 온도가 높을수록 반응속도와 탄소 전환율이 증가하였다.

Arrhenius plot을 이용하여 얻은 활성화 에너지는 촉매를 혼합한 경우는 촉매를 혼합하지 않은 경우의 활성화 에너지 132.15 kJ/mol보다 낮은 활성화 에너지 값을 얻었으며, 폐촉매 III 10 wt%을 사용하여 92.37 kJ/mol까지 줄일 수 있었다. 폐촉매의 경우 혼합량에 따른 반응속도가 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 혼합량이 반응속도에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 그러나 혼합량이 높을수록 활성화 에너지 값이 낮아졌다.

모든 온도에서 폐촉매를 사용할 때 촉매를 혼합하지 않은 경우에 비해 반응속도상수는 커지고 활성화 에너지가 낮아졌다. 가스화 반응에 폐촉매가 긍정적 영향을 주므로 폐촉매를 처리하기 전에 가스화 촉매로서 재사용이 가능하다고 판단된다.

감사

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발 사업의 일환(2011 T100200037)으로 수행되었습니다.

References

- Sun, Q., Li, W., Chen, H., and Li, B., "The CO₂-gasification and Kinetics of Shenmu Maceeral Chars with and without Catalyst," *Fuel.*, **83**, 1787-1793 (2004).
- 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 J. Chem. Eng.*, **6**, 749-759 (1992).
- Lahijani, P., Zainal, Z. A., and Mohamed, A. R., "Catalytic Effect of Iron Species on CO₂ Gasification Reactivity of Oil Palm Shell Char," *Thermochimicaacta.*, **546**, 24-31 (2012).
- Lee, J. Y., and Kim, J. S., "Recycling of Spent Catalysts Petrochemical," *Trends Met. Mater. Engineering.*, **15**, 17-24 (2002).
- Park, S. T., Choi, Y. T., and Sohn, J. M., "The Study of CO₂ Gasification of Low Rank Coal Impregnated by K₂CO₃, Mn(NO₃)₂, and Ce(NO₃)₃," *Korean J. Chem. Eng.*, **3**, 312-318 (2011).
- Kwak, J. H., Seo, S. J., Lee, S. J., Song, B. H., and Sohn, J. M., "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).
- Adhorlolo, A. A., and Rao, Y. K., "Effect of Potassium and Sodium Carbonate Catalysts on the Rate of Gasification of Metallurgical Coke," *Carbon.*, **22**, 173-176 (1984).

8. Alejandro, M., and Fanor, M., "Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO₂," *Fuel.*, **77**, 1831-1839 (1998).
9. Jian, H. Z., Zhi, J. Z., and Fu, C. W., "Modeling Reaction Kinetics of Petroleum Coke Gasification with CO₂," *Chem. Eng. Process.*, **46**, 630-636 (2007).
10. 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**, 160-175 (1985).
11. Park, J. Y., Lee, D. K., Hwang, S. C., Kim, S. K., Lee, S. H., Yoon, S. K., Yoo, J. H., and Rhee, Y. W., "Comparative Modeling of Low Temperature Char-CO₂ Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration," *Clean Technol.*, **16**, 1-11 (2010).
12. Shufen, L., and Yuanlin, C., "Catalytic Gasification of Gas-coal Char in CO₂," *Fuel.*, **74**, 456-458 (1995).