

유동층 반응기에서의 촉매 석탄 가스화 반응 연구

이운재, 이종민, 김상돈
한국과학기술원 화학공학과

Catalytic coal gasification in a fluidized bed reactor

W. J. Lee, J. M. Lee and S. D. Kim
Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon, Korea

서론

석탄 가스화는 석탄을 O_2 , CO_2 , H_2O , H_2 와 같은 산화성 기체와 반응시켜 메탄과 합성가스 등 가연성 기체를 얻는 방법이다. 얻어진 합성가스는 동력을 얻기 위한 저열량 가스로 직접 사용하거나 분리, 정제하여 화학 물질을 합성하는 기초 원료로 사용된다. 현재는 연구 개발 단계를 거쳐 실용화 단계에 이르고 있으며, 더 나아가 촉매를 이용한 반응속도의 증대와 원하는 생성가스를 얻고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 촉매 석탄 가스화는 석탄을 깨끗한 연료가스로 전환하기 위한 효율적이고 경제적인 공정을 개발하기 위해 광범위하게 연구되고 있으며, 또한 촉매 석탄가스화의 kinetic 은 반응메카니즘과 가스화 반응기 설계를 이해하는데 매우 중요하다.

유동층 반응기에서의 석탄가스화는 반응기내에서 석탄, 쇄, 회분 등의 고체입자들을 반응가스(공기 및 수증기)로 유동화 시키므로, 비교적 온도 조절 및 고체 처리가 용이하며, 입자크기가 다른 넓은 범위의 석탄처리가 가능하고 또한 생성가스의 조성이 균일하여 조업의 신뢰성 및 안정성이 높다. 이와 같은 유동층의 장점은 여러 상업적 규모의 가스화 반응기 개발을 촉진하였으며, 현재 여러 나라에서 기존 유동층 가스화 공정의 성능을 증가시키고 많은 양을 처리할 수 있는 새로운 형태의 유동층 가스화 반응기에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 가스화 반응기에서 촉매의 사용은 가스화 온도의 감소로 인한 여러가지 장점과 석탄과 수증기로부터 직접 메탄을 생산할 수 있는 장점이 있기때문에 많은 관심과 연구가 진행되어 왔다. 그러나 아직 촉매 가스화 공정은 상업화된 것이 없으며, 현재 pilot 규모의 공정이 연구되고 있는 실정이며 이에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이라 하겠다.

실험

본 실험에 사용한 유동층 반응기는 직경이 0.1 m 이고 높이가 1.6 m 인 스텐레스강으로 제작된 것으로 Fig. 1 에 나타내었다. 고체 입자는 기포-캡 분산판에 의해 지지되며, 이 분산판은 7 개의 기포-캡으로 이루어져 있어 스팀 및 공기의 분산을 도모하였다. 분산판을 통해 반응기로 주입되는 공기는 유량계로, 그리고 스팀은 Masterflex 로 조절하였으며, 스팀은 열선 (2kW) 을 통해 가열, 주입되었다. 압력 강하를 측정하기 위해 분산판으로부터 0.1 m 높이 간격으로 여덟 개의 압력 탭을 설치하였으며, 축 방향 온도측정을 위해 여섯 개의 열전대 (K-type) 를 설치하였다. 반응기 벽은 열선 (6kW)을 통해 석탄의 발화온도인 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 초기에 가열하였으며, 외부로의 열손실을 줄이기 위해 보온재 (Kaowool) 로 단열하였다. 또한 분산판으로부터 0.5 m 높이의 반응기 벽에 투시창을 설치하여 실제 반응을 관찰하였으며, 0.45 m 높이에는 회 (ash) 의 제거를 위해 배출관을

결과 및 토론

Fig.2 는 유동화 속도 3 u_{mf} , 공기/석탄비 1.6, 수증기/석탄비 0.63 의 반응조건에서 $K_2SO_4+Ni(NO_3)_2$ 촉매가 첨가된 가스화 반응에서 생성가스의 조성에 대한 반응온도의 영향을 나타낸 것이다. 반응 온도가 증가함에 따라 촉매 반응에 의해 생성된 H_2 의 농도는 비촉매 반응에 비해 1.4-1.59 배 증가하며, CO 농도는 비촉매 반응에서는 반응온도에 따라 감소하다 증가하지만 촉매 반응에서는 선형적으로 증가하며, CO_2 농도는 반응온도에 따라 선형적으로 감소한다. 또한 CH_4 는 반응온도에 따라 거의 일정하지만, 촉매에 의한 분해 반응으로 비촉매 반응에 비해 낮은 값을 나타내었다. 이러한 경향은 Vajpeyi 등 (1986) 에 의해 수행된 촉매를 저등급탄에 담지하여 수증기를 이용한 가스화 반응에서도 비슷한 경향을 나타내었다. Fig.3 는 온도에 따른 탄소 전환율과 생성가스량의 영향을 나타낸 것이다. 촉매 반응에 의한 탄소 전환율은 반응온도의 증가에 따라 비촉매 반응에 비해 5-8 % 증가하였으며, 생성가스량 또한 수증기 가스화반응의 증가로 8-34 % 증가하였다. 또한 생성가스의 발열량과 cold gas efficiency 에 대한 온도의 영향에서는 (Fig.4) 낮은 반응온도에서는 비촉매 반응보다 낮은 값을 보이지만 반응 온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하여 발열량 (31%) 및 cold gas efficiency (34%)가 선형적으로 증가한다. 유동화 가스 속도(2-5 u_{mf})의 증가에 따라서는 탄소 전환율이 약 1.3배 정도 증가하였으며 생성가스량도 증가하는 경향을 나타내었다. 전반적으로 촉매 첨가에 의한 가스화 반응은 비촉매 가스화 반응보다 석탄의 가스로의 전환을 높이며, tar 및 light hydrocarbon 의 분해에 의해 H_2/CO 비의 증가를 가져오는 것으로 나타났다.

결론

수증기 촉매 가스화 반응에서 반응온도의 증가 (750-850 $^{\circ}C$) 에 따라 탄소 전환율은 5-8%, 생성가스량은 8-34%, 발열량은 31% 그리고 cold gas efficiency 는 34% 가량 증가하는 것으로 나타났다. 또한 비촉매 반응보다 가스화 효율은 1.14-1.57 배, 발열량은 16-38%, 그리고 cold gas efficiency 는 7-44% 가량 증가하는 것으로 나타났다.

참고문헌

- McKee, D. W. and Chatterji, D., *Carbon*, **13**, 381 (1985).
 McKee, K. W., *Carbon*, **12**, 453 (1974).
 Tomita, A., Mahajan, O. P., Walker, P. L. Jr., *Fuel*, **56**, 137 (1977).
 Tomita, A., Watanabe, Y., Takarada, T., Ohtsuka, Y. and Tamai, Y., *Fuel*, **64**, 795 (1985).
 Tomita, A. and Tamai, Y., *Fuel*, **60**, 992 (1981).
 Vajpeyi, M., Awasthi, D. S. K. and Pandey, G. N., *Energy*, **11**, 563 (1986).
 Veraa, M. J. and Bell, A. T., *Fuel*, **57**, 194 (1978).
 Wigmans, T., Van Doorn, J. and Moulijn, J. A., *Surface Science*, **135**, 532 (1983).
 Wilks, K. A., Gardner, N. C. and Angus, J. C., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints*, **20**, 52 (1975).

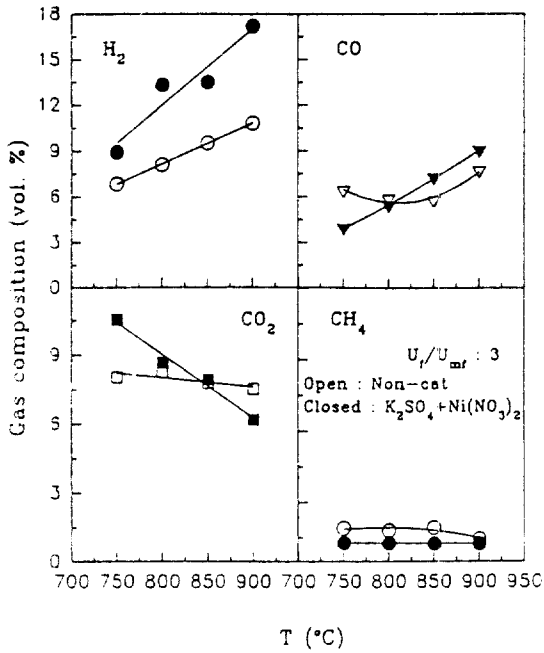


Fig. 2. The effect of reaction temperature on gas composition of the product gas in catalytic gasification.

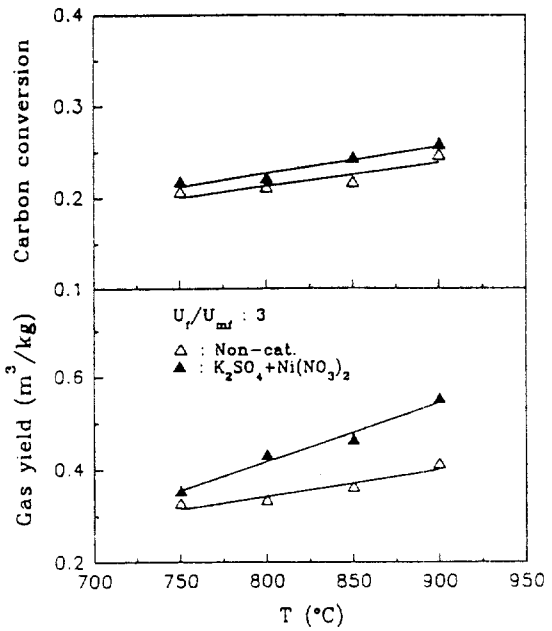


Fig. 3. The effect of reaction temperature on carbon conversion and gas yield of the product gas in catalytic gasification.

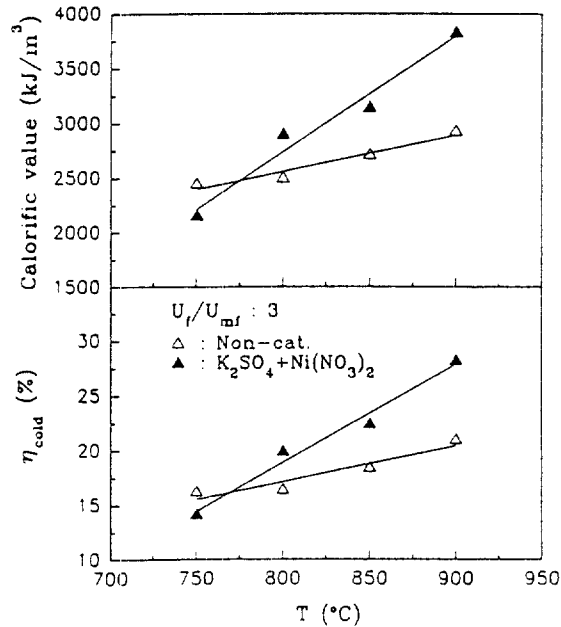


Fig. 4. The effect of reaction temperature on calorific value and cold gas efficiency of the product gas in catalytic gasification.