

가압하에서 인도네시아 아역청탄좌의 CO₂ 가스화 반응성에 관한 실험적 연구

안달홍* · 고경호 · 이종민 · 주용진 · 김종진
한국전력공사 전력연구원 발전연구실 연소신발전그룹

Gasification Kinetics of an Indonesian Subbituminous Coal Char Reactivity with CO₂ at Elevated Pressure

Dal-Hong Ahn, Kyung-Ho Ko, Jong-Min Lee, Yong-Jin Joo and Jong-Jin Kim
Advanced Power Generation and Combustion Group, Power Generation Research Laboratory
Korea Electric Power Research Institute

요 약

가압분류층반응기(PDTR)를 이용하여 가압하에서 인도네시아 아역청탄좌의 CO₂ 가스화 반응성을 연구하였다. 가스화온도(900~1400°C), 이산화탄소분압 (0.1~0.5 MPa) 및 시스템전압(0.5, 0.7, 1.0 및 1.5 MPa)이 좌-CO₂ 반응율에 미치는 영향을 결정하였다. 동일한 CO₂ 분압과 온도조건하에서도 가스화반응속도(gasification rate)는 시스템전압에 따라 영향을 받는 것이 발견되었다. 시스템압력이 변화하는 조건하에서의 가스화반응속도를 모사하기 위하여 n차반응속도식 $R=kP_{CO_2}^n$ 에 시스템전압항을 추가하여 $R=kP_{CO_2}^n P_{total}^m$ 으로 수정하였다. 고온가압하에서의 인도네시아 아역청탄좌-CO₂ 가스화반응율은 $dX/dt=(174.1)\exp(-71.5/RT) (P_{CO_2})^{0.40} (P_{total})^{0.65} (1-X)^{2/3}$ 로 표현할 수 있을 것이다.

Abstract — Gasification kinetics of an Indonesian sub-bituminous coal-char with CO₂ at elevated pressure was investigated with a pressurised drop tube furnace reactor. The effects of reaction temperature (900~1400°C), partial pressure of carbon dioxide (0.1~0.5 MPa), and total system pressure (0.5, 0.7, 1.0, 1.5 MPa) on gasification rate of the coal char with CO₂ have been determined. It was found that the gasification rate was dependent on the total system pressure with the same partial pressure and temperature. The nth order rate equation ($R=kP_{CO_2}^n$) was modified to be $R=kP_{CO_2}^n P_{total}^m$ to describe the gasification rate where the total system pressure was changed. The gasification reaction rate of char-CO₂ at high temperature and elevated pressure may be expressed as $dX/dt=(174.1)\exp(-71.5/RT)(P_{CO_2})^{0.40}(P_{total})^{0.65}(1-X)^{2/3}$.

1. 서 론

석탄가스화복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle)은 환경친화적인 고효율 차세대 발전방식으로서 이의 핵심인 가스화기가 현재 세계적으로 실증시험 운전 중에 있다. 또한 멀지 않은 시기에 IGCC의 국내 도입이 실현될 것으로 보인다. 따라서 가스화기의 설계와 효율적인 운전을 위해서는 운전조건과 탄종이 가스화 반응속도에 미치는 영향을 파악해야 한다. IGCC용 석탄 가스화공정은 고온고압(1200~1600°C, 25기압)에서 운전되고 있다. 그러나 고온고압에서의 석탄가스화 반응성(coal gasification reactivity)에 관한 기초연구는 문헌에 보고

된 것이 거의 없는 실정이다^{[1][5]}.

석탄가스화 특성은 석탄종(coal type)과 운전조건에 크게 좌우한다. 기존 문헌으로부터 대기압하의 비교적 저온의 석탄가스화 특성에 관한 정보는 많이 찾을 수 있다^{[1][10][9]}. 그러나 고온고압하에서 수행된 데이터가 거의 없는 실정이다. 그리고 가스화 반응속도에 관한 정보는 일부 제한된 탄종에 대해서만 유용하다. 따라서 새로운 석탄이 가스화공정에 사용된다면 그 석탄의 가스화 반응속도를 결정하는 것이 필요하다^[13].

석탄가스화 과정(gasification process)은 주요한 2가지 반응인 탈휘발화 과정과 생성된 좌의 가스화 과정으로 구분할 수 있다. 좌의 가스화 반응속도가 탈휘발화속도

보다 많이 느리므로 석탄의 가스화특성은 좌의 반응율에 따라 주로 결정된다. 좌의 가스화반응속도는 석탄의 가스화현상을 이해하고 가스화기를 설계하는데 있어 중요하다^[13]. 본 연구에서는 좌-O₂/H₂/CO₂ 반응들 중에서 좌-CO₂ 가스화반응을 검토하였다. 왜냐하면 이 반응은 흡열반응이며 반응속도가 느리고 측정하기가 쉽기 때문이다. 지금까지 저온에서 TG 시스템이 가스화반응속도 측정에 사용되어왔다. 그러나 고온에서는 반응속도가 매우 빨라 반응가스의 확산율이 전체반응속도를 지배한다. 따라서 가스확산에 제한이 있는 열칭형(TG) 시스템으로는 고온에서의 가스화반응속도를 정확히 측정하기 어렵다. TG 시스템을 사용한 가스화실험은 가스확산의 영향을 방지하기 위하여 1000°C 이하에서 수행되어왔다.

본 연구에서는 가압분류층반응기(pressurized drop tube reactor)를 사용하여 실제 가스화공정과 유사한 고온고압의 운전조건하에서 좌-CO₂ 가스화반응속도를 측정하였다. 기체-고체간의 반응속도를 고온고압의 유체흐름 조건하에서 측정하였다. 본 연구의 목적은 가스화반응온도, 이산화탄소분압 및 시스템압력이 좌-CO₂ 가스화반응속도에 미치는 영향을 결정하기 위한 것이며, 그리하여 고온고압하에서의 석탄좌의 가스화반응을 예측할 수 있는 적합한 속도식(kinetic equation)을 도출하는 것이다.

2. 가스화 반응성 실험

2-1. 실험장치(Experimental apparatus)

Fig. 1에서와 같이 가압분류층반응기(PDTF Reactor)를 설계하여 제작하였다. 이것은 전기가열식 하향층류 반응기로서 반응관의 내경이 53 mm, 길이 800 mm이다. 실험조건은 압력 25기압, 온도 1600°C를 수용할 수 있도록 설계하였다. 이 실험에서 공급하는 석탄시료량은 1 g/min이다. 석탄입자는 반응기의 상부에 부착되어있는 인젝션 프로브를 통하여 반응기로 공급된다. 그런 다음 부

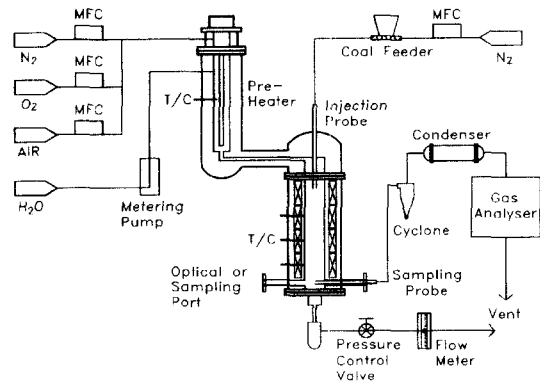


Fig. 1. Schematic diagram of pressurized drop tube furnace.

분적으로 반응된 석탄입자가 반응관의 하부에 설치된 콜렉션 프로브에서 수집된다. 콜렉션프로브를 통하여 샘플된 배출가스는 가스분석 시스템으로 공급된다.

2-2. 좌제조(Char preparation)

인도네시아 아역청탄을 좌-이산화탄소 가스화용 실험탄으로 선정하였으며, 이 석탄의 성상을 Table 1에 나타내었다. 이 석탄을 보울밀에서 분쇄하여 체로 쳐서 45~65 μm 범위의 입자크기를 얻었다. 좌는 가압분류층반응기를 이용하여 상압의 질소분위기 하에서 제조되었다. 탈휘발화조건이 좌특성에 큰 영향을 미치기 때문에 좌들은 동일한 반응기 조건하에서 처리되었다. 완전한 탈휘발화가 이루어지도록 반응기의 처리조건은 대기압, 반응관벽과 가스온도는 1400°C, 초기입자 가열속도는 10⁴ K/sec, 그리고 입자의 반응관내 체류시간은 300 ms로 결정하였다. 생성된 좌는 체로 걸러 입자크기가 45~64 μm의 범위에 들도록 하였다. 좌의 초기 BET 표면적(N₂, 78 K)은 442 m²/g이었다. 사용한 석탄시료의 원소분석과

Table 1. Properties of Indonesian roto coal.

Ultimate analysis (wt%, daf)					Proximate analysis (wt.%)				Particle size (μm)	HHV (kcal/kg)
C	H	O	N	S	Mo.	VM	FC	Ash		
70.00	5.24	23.58	1.01	0.17	2.53	47.97	47.95	1.55	45~64	6,213

Table 2. Ultimate analysis of roto coal char and chemical analysis of ash.

Ultimate analysis dry basis (wt.%)	C	H	O	N	S	Ash	Total	
		89.0	1.9	0.1	1.4	0.2	7.5	100
Ash composition (wt. %)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
	15.15	37.93	21.47	0.73	0.2	12.02	2.57	0.98

Table 3. Experimental conditions of char gasification in a PDTF reactor.

Total pressure	CO ₂ partial pr.					
	0.1 Mpa	0.2 Mpa	0.4 Mpa	0.5 MPa		
0.5 Mpa	-	CO ₂ 40%	-	-		
0.7 Mpa	-	CO ₂ 29%	-	-		
1.0 Mpa	CO ₂ 10%	CO ₂ 20%	CO ₂ 40%	CO ₂ 50%		
1.5 Mpa	-	CO ₂ 14%	-	-		
At a reactor temperature of 1300°C						
Reaction temperature (°C)	900	1000	1100	1200	1300	1400
At a reactor pressure of 1.0 MPa and CO ₂ partial pressure of 0.2 MPa.						

회분석 결과를 Table 2에 나타내었다.

2.3. 최가스화(Char gasification)

최를 가압상태의 분류층 반응기내에서 이산화탄소와 등온반응시켰다. 먼저 반응기를 필요한 반응온도조건으로 가열하였다. 최를 질소이송가스에 의하여 반응기 상부로부터 반응기내로 공급하였다. 이산화탄소와 질소가스를 포함하는 반응가스 혼합물이 40 liter/min의 유량속도조건으로 반응기로 공급되었다. 전식 석탄가스화기의 운전조건(온도 1200°C~1500°C, 압력 2~3 MPa, 이산화탄소농도 10~15 vol%)과 현 실험장치의 특성을 고려하여 실험조건을 Table 3과 같이 결정하였다. 필요한 가스화 반응온도는 3구역 온도조절에 의하여 유지되었으며, 최입자의 반응관내 체류시간은 반응기의 상부에 설치되어있는 수냉각 인제션 프로브의 위치를 상하로 이동시켜 변경할 수 있다.

여기에서 최입자의 반응온도를 정의하기 위하여 반응하는 최입자의 온도는 반응관벽의 온도와 같다고 가정하였다. 최-이산화탄소반응은 흡열반응이고 반응속도가 느리기 때문에 이와 같이 하여도 큰 차이가 없을 것으로 판단된다. 그러나 최-O₂ 반응의 경우에 있어서는 발열반응과 빠른 반응속도로 인하여 연소중 최입자의 온도는 주위가스의 온도보다도 높다¹⁶⁾. 최입자 주위의 반응가스의 농도는 최의 가스화반응중에는 변화되어서는 안된다. 반응가스의 온도와 농도 변화를 방지하기 위하여 최의 공급량을 낮게 유지하였다.

미세입자의 자유낙하속도(U₀)는 Stokes 법칙에 따라 현 실험조건과 동일한 크기를 가진 입자의 자유낙하속도는 0.048 m/sec로 계산되었다. 반응관내 낙하하는 최입자의 속도는 가스속도와 최입자의 자유낙하속도를 합하여 구하였다. 반응구역의 길이는 인제션 프로브의 끝으로부터 콜렉션프로브의 상단까지로 계산하였다. 따라서 반응기내에서 입자의 체류시간은 반응구역의 길이와 입자의 속도로부터 구할 수 있다.

최의 가스화중에 생성가스와 반응최를 샘플링하여 사

이클론에서 분리하였다. 샘플링 프로브로부터의 CO₂, CO 등의 화학종을 온라인 질량분석기로 분석하므로써 분류층 반응기의 실험조건의 안정도를 감지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄소전환율(X)

회분석법에 의한 최의 탄소전환율(X)을 결정하기 위하여 최-CO₂ 가스화실험으로부터 수집된 최 샘플의 원소분석결과를 사용하였다. 가스화반응에 있어서 탄소전환율은 아래와 같이 정의된다.

$$X = 1 - \frac{C_x A_o}{C_o A_x} \quad (1)$$

여기에서 A는 잔여최의 완전연소시 측정된 샘플최에 포함된 최의 질량분율(wt %)이다. C는 최샘플내에 포함된 탄소 질량분율이다. 여기서 첨자 "o"와 "x"는 반응 전과 반응후를 각각 나타낸다.

Fig. 2에 온도가 탄소전환율[X]에 미치는 영향을 각각 나타내었다. 여기에서 기울기 dX/dt는 최의 가스화 반응

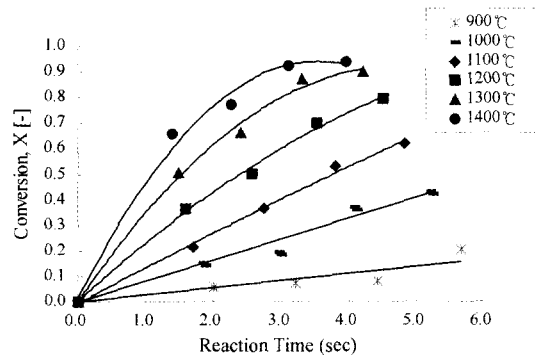


Fig. 2. Effect of temperature on conversion of coal char with reaction time at CO₂ partial pressure of 0.2 Mpa, total system pressure of 1.0 Mpa.

율을 나타낸다. 고온에서 가스화반응물의 값은 반응초기에 최대치를 보이고 체류시간에 따라 반응이 진행될수록 감소하는 것을 알 수 있다.

3-2. 최반응모델

좌가스화는 기고반응이므로 전환율은 입자표면으로 산화제의 확산에 기인하여 고유반응율(intrinsic reactivity)과 겉보기반응율(apparent reactivity)로 구분할 수 있다. 좌입자 주위에는 가스화반응시 반응가스가 소모되므로써 가스농도구배가 발생한다. 많은 연구자들이 최반응율을 모사하기 위한 수많은 종류의 모델을 제안하였다.

본 연구에서는 미반응핵모델(non-reactive core model)을 이용하여 탄소전환율-시간 데이터를 해석하는데 사용하였다. 미반응핵모델에 있어서는 가스화반응이 수축구형상의 미반응탄소구 표면 위에서 일어난다고 가정한다. 반응좌 입자를 구상입자로 가정하고 이것의 반경이 가스화가 진행됨에 따라 감소한다고 생각한다. 미반응핵모델에 있어서 반응율 표현식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = kP_{CO_2}^n(1-X)^{2/3} \tag{2}$$

여기에서 k는 겉보기반응율계수(apparent reaction rate coefficient)이며, P_{CO₂}는 CO₂ 가스분압, n은 반응차수 그리고 X는 탄소전환율이다. 좌입자의 겉보기반응율(apparent reaction rate)은 좌의 표면반응율(rate of surface reaction)과 좌입자 주변의 가스막확산(rate of gas film diffusion)과 좌입자 기공속으로의 가스확산율(rate of gas pore diffusion)에 의하여 결정된다.

위 식(2)의 반응율식을 적분하면 탄소전환율 부분[1-(1-X)^{1/3}]과 반응시간 t와의 사이에 아래와 같은 선형관계를 얻을 수 있다.

$$1-(1-X)^{1/3} = \frac{1}{3}kP_{CO_2}^n t \tag{3}$$

위 식(3)에서 나타낸 직선의 기울기로부터 겉보기 반응율계수(apparent chemical reaction rate coefficient), k를 얻을 수 있으며, 이것은 다음과 같은 아레니우스형태를 취한다.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4}$$

여기에서 A는 빈도계수, E는 겉보기 활성화에너지(kJ/mol), R은 가스상수(8.314 J/mol/K), T는 반응온도이다.

3-3. 온도의 영향

Fig. 3에 이산화탄소 분압 0.2 Mpa 그리고 시스템 전

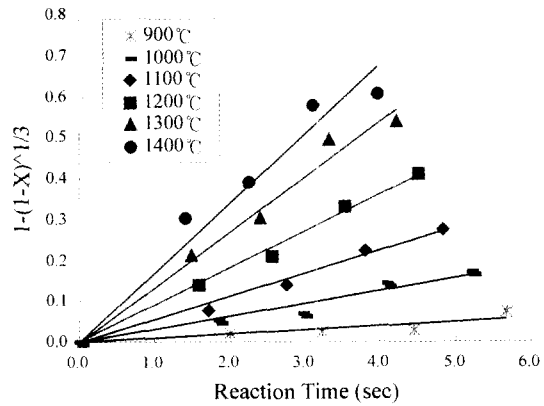


Fig. 3. Effect of temperature on conversion data (1-(1-X)^{1/3}) with reaction time at CO₂ partial pressure of 0.2 Mpa, total system pressure of 1.0 Mpa.

압력 10 atm의 실험조건에서 온도가 탄소전환부분 [1-(1-X)^{1/3}]에 미치는 영향을 보여주고 있다. 탄소전환부분 [1-(1-X)^{1/3}]과 반응시간 t 사이 관계의 플롯은 원점을 통과하는 직선으로 잘 묘사되므로 미반응핵모델이 실험데이터를 잘 예측하고 있다고 할 수 있다.

겉보기 반응율(apparent reaction rate)의 속도상수(kinetic parameter)를 도출하기 위한 아레니우스 플롯을 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구에서는 이산화탄소분압 0.2 Mpa 온도범위 1100~1400°C에서 좌-CO₂ 가스화반응의 겉보기 반응율계수와 온도의 관계[ln k vs 1/T]의 직선 피팅으로부터 겉보기 활성화에너지(apparent activation energy) E, 빈도계수 A가 각각 71.5[kJ/mol] 그리고 174.1[1/sec]로 결정되었다.

비교를 위하여 Fig. 4에서와 같이 화학반응이 지배하는 반응영역 Regime I에서 좌-CO₂ 반응의 고유반응도를 얻기 위하여 더 낮은 온도(900~1100°C)에서 수행된

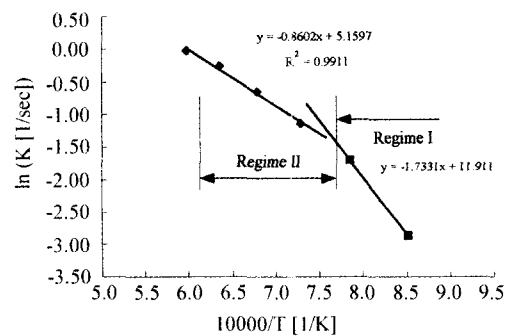


Fig. 4. Arrhenius plot of the apparent reaction rate coefficient (k) for CO₂ gasification of an Indonesian subbituminous coal char.

실험에서는 인도네시아 아역청탄의 $\text{C}\text{-CO}_2$ 반응의 고유 반응도(intrinsic reactivity)의 활성화에너지로 144[kJ/mol]을 얻었다. 특성상 비교적 짧은 체류시간을 갖는 분류층반응기(PDTR)에서 더 낮은 온도에서의 실험은 어렵다. 그 이하의 낮은 온도에서 $\text{C}\text{-CO}_2$ 반응의 고유반응도를 얻기 위해서는 기압 TGA 실험을 통하여 결과를 얻어야 할 것으로 판단된다. 고온에서 겉보기활성화에너지가 이처럼 낮게 나온 것은 고온에서 반응가스의 기공확산저항의 증가로 온도에 따른 반응을 증가가 낮아졌기 때문이다.¹²⁴⁾

저온의 대기압하에서 수행된 가스화반응성 실험데이터는 많이 있다. 그러나 고온고압하(high temperature and high pressure)에서 수행된 가스화반응속도에 대한 기존의 실험데이터는 매우 제한적이다. Dutta 등¹²¹⁾은 상압에서 수행된 6종류의 석탄화합물의 활성화에너지가 247.94 kJ/mol인 것으로 보고하였다. Kwon 등¹²³⁾은 미반응핵모델에 근거하여 여러종류의 석탄화합물(갈탄으로부터 준무연탄)의 활성화에너지가 79.07에서부터 155.64 kJ/mol의 범위에 있음을 보고하였다. Kasaoka 등¹²⁰⁾은 수정관 반응실험장치에서 수행한 23종석탄의 $\text{C}\text{-CO}_2$ 가스화반응에서 활성화에너지가 196~310 kJ/mol의 범위에 있음을 보고하였다. 그러나 이들 실험은 모두 비교적 저온에서 수행된 실험결과로서 $\text{C}\text{-CO}_2$ 고유반응도의 활성화에너지이다.

많은 실험자들이 $\text{C}\text{-CO}_2$ 반응성연구에 있어서는 TGA 등을 이용하여 화학반응이 지배하는 비교적 저온의 Regime I 영역에서의 고유반응도(intrinsic reactivity)를 구하였다. 그러나 실제의 고온고압의 가스화기에서 일어나는 가스화반응속도를 모델링하기 위해서는 화학반응(chemical reaction)과 기공확산(pore diffusion)이 함께 지배하는 고온조건에서의 반응영역 Regime II에서의 겉보기 반응율(apparent reaction rate)을 구하는 것이 필요하다. 그러나 이와 같은 실험결과를 보여 주는 실험결과는 거의 없다. 본 연구에서는 이러한 고온고압에서 $\text{C}\text{-CO}_2$ 반응속도를 제공하기 위한 자료로서 활용할 수 있도록 고온고압에서의 실험을 수행하였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 고온에서 화학반응과 기공확산의 영향이 함께 존재하는 Regime II에서 $\text{C}\text{-CO}_2$ 반응의 겉보기 반응율이며 이때 얻어진 활성화에너지는 겉보기 활성화에너지(apparent activation energy)이다.

3.4. 이산화탄소 분압의 영향

Fig. 5에 이산화탄소 분압이 탄소전환율(X)부분 $[1-(1-X)^{1/3}]$ 에 미치는 영향을 나타내었다. 이때 온도는 1300°C이며 시스템 전압력은 1.0 Mpa이다. Fig. 3에서와 같이 전환율부분 $[1-(1-X)^{1/3}]$ 과 반응시간 t 사이의 관계를 원

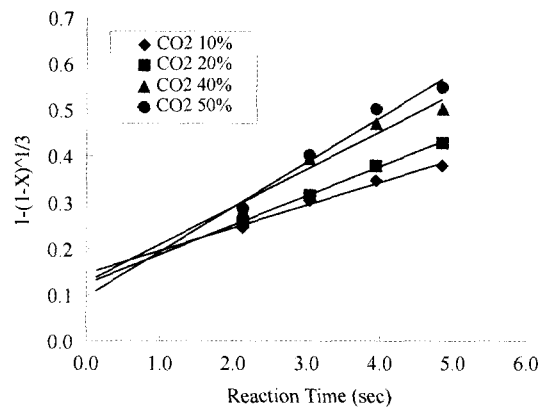


Fig. 5. Effect of CO_2 partial pressure on conversion data $(1-(1-X)^{1/3})$ with reaction time at reaction temperature of 1300°C, total system pressure of 1.0 MPa.

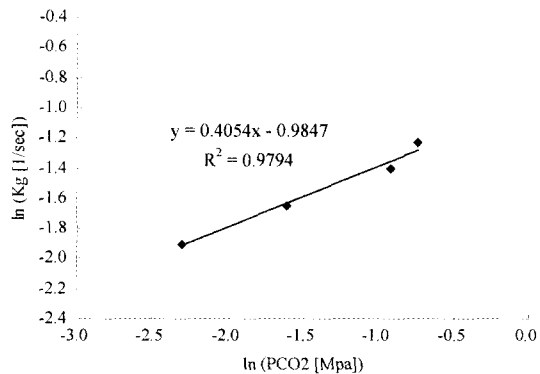


Fig. 6. Effect of CO_2 partial pressure on reaction rate coefficient (k) at 1300°C, total system pressure of 1.0 MPa.

점을 통과하는 직선플롯으로 비교적 잘 나타낼 수 있으므로 미반응핵모델이 실험결과를 꽤 잘 예측한다고 할 수 있다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 반응율(reaction rate)은 CO_2 분압에 비례한다. 본 연구에서는 CO_2 분압 0.1~0.5 Mpa, 온도 1300°C 그리고 총압력 1.0 Mpa의 실험조건에서, 반응율계수 k와 CO_2 분압사이의 log-log 플롯의 기울기로부터 겉보기 반응차수(apparent reaction order)가 0.40 ($R^2=0.98$)임을 알 수 있었다.

Kasaoka 등¹²⁰⁾은 그가 사용한 수정체적반응모델(modified volume reaction model)에서 상압의 서로 다른 온도 조건에서 탄종에 관계없이 반응차수를 0.5로 가정하였다. Dutta 등¹²¹⁾은 고압(15 atm)에서는 반응차수 n이 0차 반응으로 수렴함을 발견하였다. 그러나 상압에서 이산화탄소분압이 낮을 때에는 반응차수가 1.0으로 수렴하는 것

으로 보고하였다. Kajitani 등^[10]은 Newlands 탄 화-CO₂ 가스화반응에서 반응차수가 0.79임을 발견하였다. 여기에서 그는 PDTF를 사용하였으며 이산화탄소분압이 0.05~0.3 Mpa 온도는 1300°C 그리고 총압력이 2.0 Mpa이었다. 이상에서와 같이 반응차수는 연구자에 따라 조금씩 다르게 나타나고 있으나 대체로 반응가스분압이 높은 고압에서의 1차반응으로부터 상압에서 이산화탄소분압이 낮을 때에는 1차반응으로 나타나는 것으로 보고하고있다. 또한 본 실험결과와 Kajitani 등^[10]의 실험결과를 고려해볼 때 반응가스분압뿐만 아니라 탄종에 따라서도 반응차수가 변화하는 것으로 판단된다. 이것은 다음번 연구인 탄종의 영향 연구에서 조사 할 계획이다.

3.5. 전압의 영향

본 연구에서는 가스화반응율은 동일한 반응온도와 반응가스분압 조건하에서도 시스템의 전압력에 의존함을 발견하였다. Fig. 7은 전압력이 탄소전환율부분[1-(1-X)^{1/3}]에 미치는 영향을 나타낸다. 이때 반응온도는 1300°C이며 CO₂ 분압은 0.2 Mpa이다. 전환율부분[1-(1-X)^{1/3}]와 반응시간 t 사이의 관계가 원점을 통과하는 직선플롯과 비교적 잘 일치하므로 미반응핵모델이 실험결과를 잘 예측한다고 할 수 있다.

본 연구에서 겉보기반응율계수(apparent reaction rate coefficient) k는 전압이 증가함에 따라서 감소하는 것을 발견하였다. Fig. 8의 아레니우스 플롯은 전압이 증가함에 따라 겉보기반응율계수 k가 감소함을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 이산화탄소분압과 반응온도가 일정하게 유지됨에도 불구하고 겉보기반응율계수 k가 감소하는 것을 보여주고 있다. 전압상승에 따른 겉보기 반응율(apparent reaction rate)의 저하는 반응가스의 기공확산 저항이 압력에 따라서 커지는 것으로 설명할 수 있을 것이다. 이것은 온도 상승에 따라서 최 기공구조

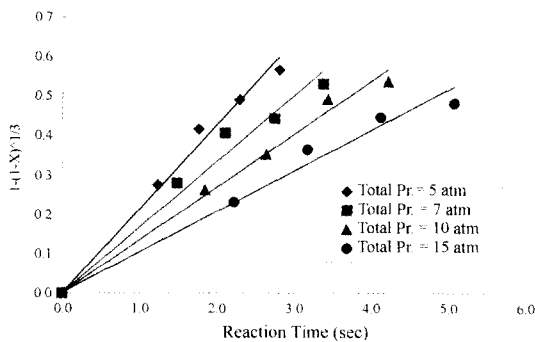


Fig. 7. Effect of total system pressure on conversion data (1-(1-X)^{1/3}) with reaction time at 1300°C, CO₂ partial pressure of 0.2 Mpa.

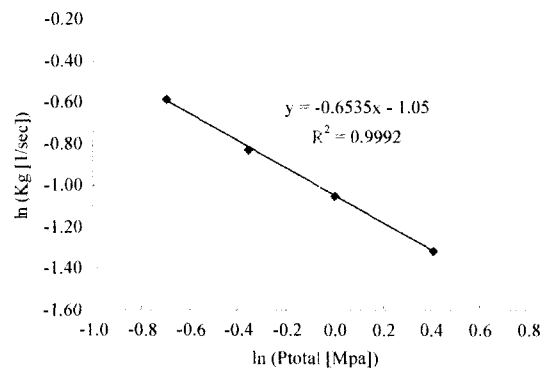


Fig. 8. Effect of total system pressure on reaction rate coefficient (k) at 1300°C, CO₂ partial pressure of 0.2 Mpa.

로의 반응가스의 침투가 어렵듯이 마찬가지로 압력상승에 따라서 최기공 구조속으로 반응가스의 침투가 어려워져 반응율이 저하되는 것으로 설명할 수 있다.

Monson 등^[6]은 그의 가압 화산화(char-oxidation)실험에서 최반응속도가 전압력상승에 따라 감소함을 발견하였다. Monson은 n차 반응속도식(R=kPⁿ)이 전압이 변화하는 경우의 기고반응에 대하여는 사용이 적절하지 않다는 것을 발견하였다. 왜냐하면 겉보기 반응속도계수 k가 압력변화에 따라서 변화한다면 상압에서 얻어진 k값은 가압하에서는 사용할 수 없다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 기고반응을 모사하는데 일반적으로 쓰이는 n차반응속도식 R=kP_{gas}ⁿ를 전압변화에 따른 가스화 반응율의 변화를 모사할 수 있도록 시스템 전압항을 첨가하여 로 수정하였다. Fig. 8에서와 같이 겉보기 반응율계수 k와 총압력사이의 log-log 플롯의 기울기로부터 전압이 최의 가스화반응에 미치는 영향을 수정하기 위한 보정지수 m은 -0.65(R²=0.9999)로 결정되었다. 이때 실험조건은 CO₂ 분압 0.2 Mpa, 온도 1300°C 그리고 전압의 범위 0.5~1.5 Mpa 이었다.

실험결과로부터 고온가압하에서의 최-CO₂ 가스화반응율은 온도는 물론 이산화탄소의 분압과 전압에 영향을 받는 것으로 나타났다. 인도네시아 아역청탄 최의 CO₂ 가스화반응의 겉보기반응율(apparent reaction rate)은 미반응핵모델을 사용하여 아래와 같은 수정된 n차 반응속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = A \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot P_{CO_2}^n \cdot P_{total}^m (1-X)^{2.3} \tag{5}$$

여기에서 이산화탄소분압에 대한 반응차수 n=0.40 이며, 전압영향을 고려하기 위한 지수 m=-0.65, 겉보기활성화에너지 E=71.5 kJ/mol, 그리고 빈도계수 A=174.1[1/

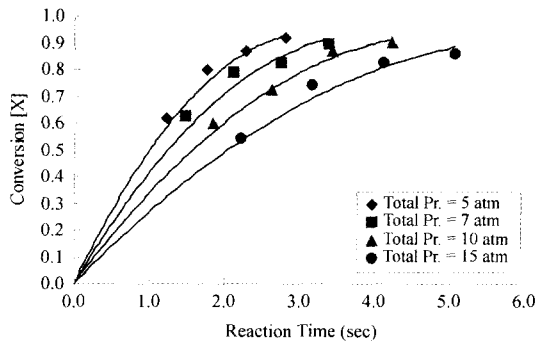


Fig. 9. Comparison between conversion [X] and model prediction : effect of total pressure on conversion with reaction time at 1300°C, CO₂ partial pressure of 0.2 Mpa.

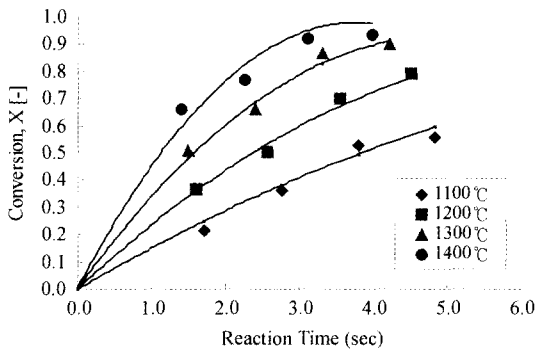


Fig. 10. Comparison between conversion [X] and model prediction : effect of temperature on conversion with reaction time at CO₂ partial pressure of 0.2 Mpa, total pressure of 1.0 MPa.

s)이다.

Fig. 9 및 10에 전압과 온도가 탄소전환율(X)에 미치는 영향을 수축구모델에 근거한 수정된 n차 반응속도식(5)를 이용하여 계산된 탄소전환율(X)과 실험결과치를 비교하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모델에 의하여 예측된 탄소전환율(X)이 실험결과로부터 얻어진 전환율 데이터와 잘 부합되고있는 것을 보여 주고 있다. 따라서 가압하에서 화의 이산화탄소와 가스화 반응속도는 수정된 n차 반응속도식으로 표현될 수 있다.

4. 결 론

인도네시아 아역청탄의 화-CO₂ 가스화반응성을 고온 고압의 PDTF 반응기를 이용하여 조사하였다. 이 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 많은 실험자들이 화-가스화 반응성연구에 있어서는

열천칭(TG) 시스템을 이용하여 화학반응이 지배하는 비교적 저온의 Regime I 영역에서의 고유반응도(intrinsic reactivity)를 구하였다. 그러나 실제의 고온고압 가스화기에서 일어나는 가스화반응속도를 모델링하기 위해서는 화학반응(chemical reaction)과 기공확산(pore diffusion)이 함께 지배하는 고온조건의 반응영역 Regime II 에서의 겉보기반응율(apparent reaction rate)을 구하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 실제가스화기의 운전조건과 같은 고온고압하에서 석탄화-CO₂ 가스화반응의 겉보기반응도(apparent reactivity)를 측정하고, 모델예측과 실험결과를 비교하였다. 이 연구에서 미반응해모델이 가스화전환율을 예측하는데 적절하게 잘 맞았다.

2. 고온고압에서의 화-CO₂ 가스화반응의 겉보기반응율(apparent reaction rate)은 반응온도, CO₂ 분압 그리고 시스템전압에 영향을 받는다. 고온고압의 반응영역 Regime II에서 얻어진 겉보기활성화에너지는 71.5 kJ/mol을 얻었다. 그러나 비교적 저온의 Regime I 영역에서 얻어진 고유반응도의 활성화에너지는 144 kJ/mol을 얻을 수 있었다. 전압 1.0 Mpa, 온도 1300°C 및 이산화탄소분압 0.1~0.4 Mpa의 실험조건에서 화-CO₂ 반응의 겉보기 반응차수는 0.4로 나타났다.

3. 화-CO₂ 가스화의 겉보기반응율계수는 시스템전압이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 온도상승에 따라서 화기공구조로의 반응가스의 침투가 어렵듯이 압력상승에 따라서 화기공구조속으로 반응가스의 침투가 어려워 반응율이 저하되는 것으로 설명할 수 있다. n차 반응속도식 $R=kP_{\text{gas}}^n$ 를 전압항을 추가하여 $R=kP_{\text{gas}}^n P_{\text{total}}^m$ 로 수정하므로써 시스템전압이 변화하는 곳에서의 가스화반응속도를 모사할 수 있도록 하였다. 전압이 0.5~1.5 Mpa의 범위에서 가스화반응율에 미치는 전압의 영향을 수정하기 위한 보정계수 m 은 -0.65로 결정되었다.

4. 아레니우스 플롯(ln k vs 1/T)으로 부터 겉보기활성화에너지(E)와 빈도계수(A)는 각각 71.5 kJ/mol 그리고 174.1/sec으로 나왔다. 따라서 고온고압하에서 화-CO₂ 가스화반응율은 다음과 같은 식에 의하여 나타낼 수 있을 것이다. $dX/dt=(174.1)\exp(-71.5/RT) (P_{\text{CO}_2})_{0.40}(P_{\text{total}})^{0.65} (1-X)^{2/3}$.

참고문헌

1. Skinner, F.D., Smoot, L.D. and Hedman, P.O.: in ASME Conference, Chicago, IL, 1980, Paper No. 80-WA/HT-30.
2. Brown, B.W., Smoot, L.D. and Hedman, P.O.: Fuel, 65, 673 (1986).
3. Azuhata, S., Hedman, P.O., Smoot, L.D. and Sowa, W.A.: Fuel, 65, 1511 (1986).

4. Lee, J.G., Kim, J.H., Lee, H.J., Park, T.J. and Kim, S.D.: Fuel, 75, 1035 (1996).
5. Ahn, D., Kim, J., Park, Y., Kim, C., Ji, P. and Gibbs, B.M.: in Proceedings of the 13th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 953 (1996).
6. Monson, C.R. and Smoot, L.D.: Combust. Flame, 100, 669 (1995).
7. Ouyang, S., Yeasmin, H. and Mathews, J.: Rev. Sci. Instrum., 69, 3036 (1998).
8. Yeasmin, H., Mathews, J.F. and Ouyang, S.: Fuel, 78, 11 (1999).
9. Kajitani, S., Matsuda, H. and Hara, S.: in Proceedings of the 13th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 976 (1996).
10. Kajitani, S., Matsuda, H. and Hara, S.: in Proceedings of the 8th Australian Coal Science Conference, 295 (1998).
11. Laurendeau, N.M.: Prog. Energy Combust. Sci., 4, 221 (1978).
12. Smith, I.W.: 19th Symposium (Int'l) on Combustion, 1045 (1982).
13. Nsakala, N.Y., Patel, R.L. and Lao, T.C.: EPRI, 1982, AP-2601.
14. Molina, A. and Mondragon, F.: Fuel, 77, 1831 (1998).
15. Kim, Y.J., Lee, J.M. and Kim, S.D.: Fuel, 76, 1067 (1997).
16. Vamvuka, D., Woodburn, E.T. and Senior, P.R.: Fuel, 74, 1461 (1995).
17. Blackwood, J.D. and Ingeme, A.J.: Aust. J. Chem., 13, 194 (1960).
18. William, P.T., Besler, S. and Taylor, D.T.: Fuel 69, 1474 (1990).
19. Kim, J.R., Lee, J.S. and Kim, S.D.: Energy-The International Journal, 19, 845 (1994).
20. Kasaoka, S., Skata, Y. and Tong, C.: Int. Chem. Eng. 25, 160 (1985).
21. Levenspiel, O.: in Chemical Reactions Engineering, Reverte, Barcelona, 397 (1975).
22. Dutta, S., Wen, C.Y. and Belt, J. R.: Ind. Eng., Chem. Process. Des., Dev., 16, 20 (1997).
23. Kwon, T.W., Kim, S.D. and Fung, D.: Fuel, 67, 530 (1988).
24. Liu, Gui-su, Tate, A.G., Bryant, G.W. and Wall, T.F.: Fuel, 79, 1145 (2000).