고함수 저등급 석탄의 초임계수 가스화 특성

윤상준[†] · 이재구 · 라호원 · 서명원
한국에너지기술연구원, 청정연료연구단

Supercritical Water Gasification of Low Rank Coal with High Moisture Content

SANG JUN YOON[†], JAE GOO LEE, HO WON RA, MYUNG WON SEO

Clean Fuel Department, Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

Abstract >> Study on clean and efficient utilization technology for low rank coal with high moisture content is actively ongoing due to limited reserves of petroleum and of high grade coal and serious climate change caused by fossil fuel usage. In the present study, supercritical water gasification of low rank coal was performed. With increasing reaction temperature, content of combustible gases such as H₂ and CH₄ in the syngas increased while the CO₂ content decreased. As the reaction pressure increased from 210 to 300 bar, the CO₂ content in the syngas increased while the hydrocarbon gas content decreased. The H₂ and CH₄ content in the syngas increased slightly with pressure. With the addition of Pd, Pt, and Ru catalysts, it was possible to improve the production of H₂. Moreover, the increase of active metal content in the catalyst increased the H₂ productivity. The Ru catalyst shows the best performance for increasing the H₂ content in the syngas, while decreasing the CO₂ content.

Key words : Low rank coal(저등급 석탄), Gasification(가스화), Supercritical water(초임계수), Syngas(합성가스), Hydrogen(수소)

1. 서 론

석유 수요의 지속적인 증가, 가격 불안정, 가채매장량의 한계 등으로 인하여 상대적으로 가채매장량이 높고, 전세계적으로 넓게 분포되어 있는 석탄의 청정 이용기술에 대한 관심이 급증하고 있다. 특히, 전세계 석탄 매장량의 50% 정도를 차지하는 고함수, 저등급 석탄의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다^{1,2)}. 청정 석탄 활용 기술의 하나로 가스화 기술이 각광

을 받고 있다. 가스화란 탄화수소 물질의 부분산화를 통하여 다양한 분야에서 활용이 가능한 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성시키는 기술이다. 석탄을 연료로 사용하는 경우 경제성의 논리에서 대규모 플랜트로 운영되며, 이때 주로 분류층 형태의 가스화기를 사용하게 된다. 그러나, 1300℃ 정도의 온도조건에서 운전되는 분류층 가스화기에서는 발열량이 낮은 고함수, 저등급 석탄의 경우 직접 활용이 어려우며, 순산소 제조를 위한 산소분리장치 비용이 매우 높고, 후처리 공정이 복잡하다는 단점을 갖고 있다^{3,4)}. 기존의 분류층 가스화기에서 고함수 석탄을 활용하기 위하여 석탄의 건조공정을 이용하는 경우도 있으나, 추가적인 시설비와 에너지가 필요하다.

[†]Corresponding author : yoonsj@kier.re.kr

[접수일 : 2013.7.8 수정일 : 2013.8.26 게재확정일 : 2013.8.31]

Copyright © 2013 KHNES

Table 1 Ultimate and proximate analyses of coal

Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis (wt%)					Higher calorific value (kcal/Kg)
Moist.	VM	Ash	FC	C	H	N	S	O	
33.99	33.1	4.13	28.78	67.33	5.04	0.91	0.09	22.5	4,190

따라서, 이러한 매장량이 풍부하나 열량이 낮고, 수분함량이 높은 저등급 석탄의 효율적인 활용을 위한 기술개발이 수행되었으며, 그중 한가지 기술로 제시된 것이 바로 석탄의 초임계수 가스화 기술이다. 초임계 상태란 물질의 임계온도, 임계압력 이상의 상태를 말하며, 초임계 유체는 낮은 점도, 높은 용해력 및 확산 특성을 갖는다⁵⁾. 초임계수를 이용하는 고함수 석탄의 가스화는 초임계수로 활용되는 물과 함께 석탄이 공급되기 때문에, 석탄의 건조 공정이 필요 없이 직접 활용이 가능하다. 초임계 상태의 물은 자체 해리에 의하여 H_3O^+ , OH^- 와 같은 이온들이 생성되며, 이는 화학반응을 촉진시키는 역할을 한다⁶⁾. 특히, 가스화 반응물과 산소가 초임계수 내의 단일상에서 반응이 이루어짐으로써 반응효율을 향상시킨다⁷⁾. 또한, 기존의 분류층 가스화 기술보다 수백도 낮은 온도에서 운전되기 때문에 반응온도 유지에 필요한 석탄의 열량이 적게 소모되며, 이는 열량이 낮은 저등급 석탄도 활용이 가능하게 한다. 고압의 초임계 상태에서 반응 이후에 상압 상태로 감압을 하면, 생성된 합성가스화 반응 매체인 물과 함께 석탄 내 미연분인 회재가 함께 분리됨으로써 합성가스에 분진이 포함되지 않은 상태로 분리가 가능하다. 따라서, 기존 공정에서 필요하던 집진 설비가 필요가 없는 장점을 갖고 있다.

이렇게, 초임계수를 이용한 고함수 저등급 석탄의 가스화 기술은 기존 기술에 비하여 많은 장점을 갖고 있는 반면, 고압으로 운전되어야 하는 단점을 갖고 있다. 물의 임계점은 $374^{\circ}C$, $221bar$ 로서 초임계수를 이용한 가스화 조건이 이러한 온도, 압력조건 근처 또는 이상의 조건에서 운전되어야 한다. 곧, 기존의 가스화 기술보다는 매우 낮은 온도인 반면, 상대적으로 높은 압력으로 운전되는 기술이다. 이러한

단점을 극복하기 위하여 초임계수 가스화에서 연료의 전환효율을 향상시키고, 온도, 압력의 반응조건을 낮추어 주기 위하여 촉매를 이용하는 연구가 다양하게 진행되어왔다^{5,8)}. 기존의 초임계수를 이용한 가스화 연구는 대부분 액상 폐기물 및 바이오매스류 연료에 대한 것이 대부분이며^{9,10)}, 석탄의 초임계수 가스화 연구는 미미하다. 따라서, 다양한 조건에서의 석탄의 초임계수 가스화에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 다양한 조건에서 초임계수를 이용한 고함수 저등급 석탄의 가스화 특성을 연구하였다. 반응온도, 압력의 변화 뿐 아니라 세 종류의 촉매를 활용하는 경우 석탄의 가스화 후 생성되는 합성가스의 조성 변화 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 석탄시료

본 연구에 사용된 석탄은 갈탄 계열의 인도네시아 ECO탄으로 원소, 공업, 발열량 분석값을 Table 1에 정리하였다. ECO탄은 수분과 휘발분 함량이 각각 33.99wt%, 33.1wt%로 높은 편이며 고위 발열량이 $4,200kcal/kg$ 정도로 낮은 값을 보인다. 초임계수 가스화에 사용된 석탄은 분쇄한 후 $75\mu m$ 크기로 선별하여 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

본 연구의 초임계수 석탄가스화 실험에서 사용된 장치는 $500^{\circ}C$, $300bar$ 의 조건까지 운전이 가능한 고온, 고압 장비를 사용하였으며, 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 500ml의 부피를 갖는 고압 반응기, $1000^{\circ}C$ 까지 승온이 가능한 히터, 자력 교반기,

Fig. 1 Supercritical water gasification apparatus

온도 및 압력 측정부, 비활성 가스 공급부 및 생성가스 정제, 분석 부분으로 구성된다. 실험에서의 주요 변수인 온도는 k-type 열전대를 이용하여 반응기 내 물과 석탄 혼합물의 온도를 직접 측정하도록 하였으며, 압력 또한 반응기에 연결된 배관에 게이지와 센서를 설치하여 측정하였다.

우선, 실험하고자 하는 온도, 압력조건에 따른 물의 증기압으로 계산된 물과 석탄 혼합 시료를 반응기에 채운다. 이때, 석탄의 농도는 반응기로 주입되는 전체 질량의 10wt%로 일정하게 유지하였다. 또한, 초임계수 가스화 성능향상을 위한 실험에 사용된 촉매는 γ -alumina에 0.7wt%로 Pd, Pt 또는 Ru이 함침된 촉매를 이용하였으며, 반응기로 주입되는 석탄의 양에 1wt% 또는 5wt% 만큼 사용하였다. 반응기를 장치에 장착시킨 후, 1시간 동안 진공펌프를 이용하여 반응기와 배관 내부의 잔류 공기를 제거한 후, Ar 가스로 퍼지하였다. 이후, 반응기 상부에 위치한 고압밸브를 닫아 반응기를 고립계로 만들어 준 후, 히터를 이용하여 실험하고자 하는 반응온도까지 승온시킨다. 승온이 이루어지면서 압력도 함께 상승하게 되며, 원하는 반응 온도와 압력에 도달하게 되면, 1시간 동안 일정한 온도, 압력으로 유지시킨다. 이때 반응기 내 시료의 원활한 반응 및 평형상태 유지를 위하여 자력 교반기를 이용하여 교반시켜준다. 1시간의 반응시간 이후, 반응기를 상온까지 냉각시킨 후, 생성가스는 반응기의 배출구 밸브를 개방하여 냉각 트랩으로 보내져 수분이 제거된 후 가스 샘플 백

Fig. 2 Effect of temperature on product gas composition

에 담아 GC (HP6890)를 이용하여 분석이 이루어지도록 하였다. 본 연구에서 적용된 반응온도 및 압력은 350°C - 450°C와 210bar - 300bar 범위에서 실험하였으며, 이외에도 450°C, 300bar 조건에서 촉매를 이용한 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

반응기의 압력을 300bar로 일정하게 유지하는 조건에서 온도변화에 따른 ECO탄의 초임계수 가스화 후 생성되는 합성가스 조성 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 적용된 온도는 물의 아임계 조건인 350°C부터 450°C의 조건까지 변화시키며 온도에 대한 영향을 비교하였다. 반응 온도가 증가함에 따라 생성기체 내 불연성의 이산화탄소 함량은 감소하였으며, 가연성의 수소, 메탄 및 C₂ 이상의 탄화수소 기체 함량은 증가하는 경향을 보였다. 일산화탄소 생성량의 경우 온도 변화에 따라 거의 변화가 없었다. 이는 곧, 저온의 아임계 조건에서는 초임계수 산화로 인한 석탄의 연소반응이 우세함을 알 수 있다. 반면 온도가 증가함에 따라 석탄의 가스화 반응이 증가되면서 C₂ 이상의 탄화수소 기체와 메탄, 수소의 생성량이 증가함을 확인할 수 있다. 기존 1300°C 정도에서 운전되는 분류층 가스화의 경우 고온에서 석탄이 분해됨으

Fig. 3 Effect of pressure on product gas composition

로써 생성가스가 단분자 형태의 수소, 일산화탄소와 이산화탄소로만 구성되어 있으며, 메탄, C₂ 이상의 기체는 거의 없다. 반면 본 연구에서 적용한 450℃ 이하에서 반응한 초임계수 가스화 조건의 경우 메탄 및 C₂ 이상의 기체가 생성가스 중 높은 함량의 결과를 보였다. 이러한 결과를 통하여 초임계수 가스화 반응에서 반응온도가 증가함에 따라 생성가스 내 가연성의 가스 생성량을 높일 수 있음을 알 수 있다. 또한 기존 분류층 가스화 기술보다 낮은 온도조건에서 운전되기 때문에 수소, 일산화탄소의 생성보다 메탄, C₂ 이상의 탄화수소 기체 생성이 우세함을 확인하였다.

450℃의 일정한 온도조건에서 압력 변화에 따른 석탄의 초임계수 가스화 후 생성되는 가스의 조성 변화를 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 보였다. 반응 압력이 증가함에 따라 생성가스 중 이산화탄소의 함량이 증가하였으며, C₂ 이상의 탄화수소 기체 생성량은 감소하는 경향을 보였다. 수소와 메탄의 생성량은 약간 증가하는 경향을 보였으며, 일산화탄소의 경우 압력변화에 따른 생성량의 변화가 없었다. 이러한 결과를 통하여 반응 압력이 증가할수록 석탄의 열화학적 분해로 인한 가연성의 가스가 생성되기 보다는 초임계수의 산화력이 증가함으로써 연소반응으로 인한 이산화탄소의 생성량이 증가함을 알 수 있다. 따

Fig. 4 Effect of catalyst content on product gas composition (catalyst: 0.7wt% Pd)

라서, 초임계수를 이용한 석탄의 가스화에서 임계압력 정도의 압력조건과 높은 온도조건에서 운전하는 것이 합성가스 내 가연성 가스 함량을 높일 수 있는 운전조건이라고 판단된다.

350℃ - 450℃의 온도범위와 210bar - 300bar의 압력조건 변화에 따른 석탄의 초임계수 가스화 후 생성되는 가스 조성을 보면 이산화탄소 생성량이 가장 높으며, 메탄과 C₂ 이상의 탄화수소 기체 함량도 높고, 수소 및 일산화탄소의 함량이 기존의 분류층 가스화 경우보다 매우 낮음을 확인할 수 있다. 이는 기존의 분류층 가스화 기술보다 1000℃ 정도 낮은 온도에서 운전되기 때문이며, 초임계수 조건을 유지하기 위한 압력조건의 경우 기존 분류층 가스화 기술보다 10배 정도 높은 반면 압력이 증가할수록 합성가스의 발열량이 높아지지는 않았다. 따라서, 초임계수의 낮은 온도조건에서도 고분자의 석탄을 원활하게 분해, 반응시킬 수 있도록 촉매를 첨가하여 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 γ -alumina에 0.7wt%로 Pd, Pt, 또는 Ru이 함침된 촉매를 이용하였으며, 반응기로 주입되는 석탄의 1 또는 5wt%의 양으로 촉매를 첨가한 후 초임계수 조건에서 ECO탄의 가스화 특성 변화를 확인하였다. 반응 운전조건은 모든 촉매 첨가 실험의 경우 450℃, 300bar에서 수행하였으며, 촉매가 첨가되지 않은 경우와 비교하였다.

Fig. 5 Effect of catalyst content on product gas composition (catalyst: 0.7wt% Pt)

Fig. 6 Effect of catalyst content on product gas composition (catalyst: 0.7wt% Ru)

Fig. 4에는 450°C, 300bar의 운전 조건에서 Pd이 함침된 촉매를 사용하는 경우, 촉매의 첨가량에 따른 초임계수 가스화 생성가스 조성의 변화를 보였다. 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 생성가스 내 수소의 함량이 약간 증가하는 경향을 보였으며, 이 외의 가스 조성의 변화는 거의 없었다. 촉매가 없는 경우와 비교하면, 전반적으로 가스조성의 큰 변화는 없었으며, 이는 Pd 촉매는 석탄의 초임계수 가스화에서 가스조성 변화에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 동일한 450°C, 300bar의 운전 조건에서

Fig. 7 Comparison on variation of product gas composition at various catalyst (catalyst: content 5wt%)

Pt이 함침된 촉매를 사용하는 경우, 촉매의 첨가량에 따른 초임계수 가스화 생성가스 조성의 변화를 보였다. Pt 촉매의 경우도 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 생성가스 내 수소의 함량이 약간 증가하는 경향을 보였다. 촉매를 첨가하지 않을 경우와 비교하면, Pt 촉매를 사용하는 경우 생성가스 내 CO₂의 함량이 감소하고 가연성의 C₂ 이상의 기체성분 함량이 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서, 가연성의 가스 함량이 증가함으로써 생성가스의 발열량을 향상시킬 수 있었다. CH₄와 CO의 조성은 촉매의 유무에 따라 큰 변화가 없었다.

450°C, 300bar의 운전 조건에서 0.7wt% Ru이 함침된 촉매를 사용하는 경우, 석탄 슬러리 내 촉매의 첨가량에 따른 초임계수 가스화 생성가스 조성의 변화 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Ru 촉매를 1 wt% 첨가하는 경우 촉매를 사용하지 않은 경우보다 합성가스 내 수소의 함량이 두배 이상 증가하는 현상을 보였으며, 촉매 첨가량을 증가시킬수록 수소 함량이 증가하는 경향을 보였다. 반면 수소 이외의 생성가스 내 CO₂, CO, CH₄, C₂ 이상의 가스성분 조성은 전부 감소하는 경향을 보였다. Ru 촉매의 첨가로 인하여 CH₄ 및 C₂ 이상의 탄화수소를 더욱 단분자로 분해시킴으로써 수소의 함량이 증가하였을 것으로 판단된다. 결과적으로 합성가스 내 이산화탄소의 함량을 낮

출 수 있었으며, 가연성의 수소 함량을 높일 수 있었다.

Fig. 7에는 본 연구에서 사용된 다양한 촉매 별 ECO탄의 450℃, 300bar에서 초임계수 가스화 후 생성되는 가스의 조성을 비교하여 보았다. 결과에서 보면, 모든 촉매에서 촉매를 사용하는 경우 촉매를 사용하지 않은 경우보다 합성가스 내 수소의 생성량을 상승시킬 수 있었으며, CO₂의 함량을 감소시킬 수 있었다. Ru 촉매를 사용하는 경우 본 연구에서 적용된 세 종류의 촉매 중 가장 높은 H₂ 함량 및 가장 낮은 CO₂ 함량을 갖는 합성가스의 제조가 가능하였다. Ru 촉매의 경우 개질 및 가스화 촉매로도 널리 사용되고 있다. 따라서, 석탄 및 생성가스에 포함되어 있는 탄화수소 가스의 개질, 가스화 반응 촉진으로 인하여 Ru 촉매가 가장 높은 효과를 보였을 것으로 판단된다. 여기에 다양한 주촉매 및 조촉매의 혼합을 통하여 활성 및 코킹 저항력을 향상시킬 수 있을 것이다. Pd와 Pt 촉매를 사용하는 경우 초임계수 가스화 생성가스 내 H₂, CO의 조성은 거의 유사하였다. 반면, Pt 촉매를 사용하는 경우, Pd 촉매의 경우 보다 합성가스 내 낮은 CO₂ 함량 및 높은 CH₄, C₂ 이상 가스 조성 결과를 보였다.

이러한 연구결과를 보면, 석탄의 초임계수 가스화에서는 연소반응으로 인하여 추가적인 열 및 고압 스팀이 발생되며, 공정의 효율 향상을 위해서는 열회수 및 고압 스팀의 활용 필요성이 매우 중요하다. 또한, 가스의 활용측면에서는 발열량이 높은 합성가스의 생산을 위해서는 촉매의 활용이 필요하다. 그러나, 고분자 탄화수소 물질이며, 반응성이 낮은 고정 탄소 함량이 높은 석탄의 경우 분해를 통한 단분자의 가스상을 얻기 위해서는 반응 온도가 매우 중요함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 초임계수 가스화 장치를 이용한 다양한 온도조건 및 압력조건, Pd, Pt 및 Ru 촉매를 이용한 고합수 저등급 석탄의 가스화 특성 실험을 수행하였다. 반응온도 조건이 증가함에 따라 가연성의

가스양이 증가하고, 이산화탄소의 함량이 줄어들면서 합성가스의 발열량을 향상시킬 수 있었다. 반면 운전압력이 증가함에 따라 수소 및 메탄의 함량이 소량 증가하는 경향을 보였으나 이산화탄소의 함량 증가가 가장 두드러졌다. 동일한 조건에서 반응성 향상을 위하여 Pd, Pt 또는 Ru이 0.7wt% 함침된 촉매를 1 또는 5wt% 첨가하여 초임계수 가스화 실험을 수행하였다. 모든 촉매에서 촉매의 첨가량을 증가시키에 따라 합성가스 내 수소 함량을 증가시킬 수 있었으며, CO₂의 생성량을 감소시킬 수 있었다. Ru 촉매를 이용하는 경우 생성가스 내 H₂ 증가 및 CO₂ 감소에 가장 효과적인 결과를 보였으며, 촉매를 사용하지 않은 경우보다 합성가스 내 수소의 함량을 3배 이상 향상시킬 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다. (B3-2423-01)

References

1. T. J. Kang, H. Namkung, L. H. Xu, S. Lee, S. Kim, H. B. Kwon, and H. T. Kim, "The Drying Kinetics of Indonesian Low Rank Coal (IBC) using a Lab Scale Fixed-bed Reactor and Thermobalance to Apply Catalytic Gasification Process", *Renewable Energy*, Vol. 54, 2013, p. 138.
2. G. Domazetis, M. Raoarun, B. D. James, and J. Liesegang, "Molecular Modeling and Experimental Studies on Steam Gasification of Lowrank Coals Catalysed by Ion Species", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 340, 2008, p. 105.
3. J. H. Kwak, S. J. Seo, S. J. Lee, B. H. Song, and J. M. Sohn, "The Effect on the Steam Gasification Reaction of Low-Rank Coal Mixed with Waste Catalysts", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 6, 2012, p. 647.
4. D. Jones, D. Bhattacharyya, R. Turton, and S. E.

- Zitney, "Optimal Design and Integration of an Air Separation Unit (ASU) for an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Power Plant with CO₂ Capture", *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, p. 1685.
5. Y. Guo, S. Z. Wang, D. H. Xu, Y. M. Gong, H. H. Ma, and X. Y. Tang, "Review of Catalytic Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production from Biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 14, 2010, p. 334.
 6. E. Kipcak, and M. Akgun, "Oxidative Gasification of Olive Mill Wastewater as a Biomass Source in Supercritical Water: Effects on Gasification Yield and Biofuel Composition", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 69, 2012, p. 57.
 7. G. Brunner, "Near Critical and Supercritical Water: Part I. Hydrolytic and Oxidative Processes", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 47, 2009, p. 373.
 8. M. Osada, O. Sato, K. Arai, and M. Shirai, "Stability of Supported Ruthenium Catalysts for Lignin Gasification in Supercritical Water", *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2006, p. 2337.
 9. P. A. Marrone, "Supercritical Water Oxidation-Current Status of Full-scale Commercial Activity for Waste Destruction", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 79, 2013, p. 283.
 10. Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. Swaaij, B. Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse, M. J. Antal, "Biomass Gasification in Near- and Super-critical Water: Status and Prospects", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 29, 2005, p. 269.