

## 석탄을 사용한 CO가스 제조를 위한 CO<sub>2</sub> 전환기술

이호용\* · 박지용\* · 이종대\*<sup>†</sup>

\*충북대학교 화학공학과

(2015년 11월 11일 접수; 2015년 12월 10일 수정; 2015년 12월 22일 채택)

### CO<sub>2</sub> conversion technology for CO gas synthesis using coal

Ho-Yong Lee\* · Ji-Yong Park\* · Jong-Dae Lee\*<sup>†</sup>

*\*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,*

*1 Chungdearo, Seowongu Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea*

*(Received November 11, 2015; Revised December 10, 2015; Accepted December 22, 2015)*

**요약** : 본 연구에서는 이산화탄소와 석탄을 사용하여 합성가스 CO를 생산하는 실험을 수행하였다. CO 합성특성은 KOH 촉매를 사용한 화학적 활성화 방법에 의해 조사되었으며, 제조공정은 CO<sub>2</sub> 전환 반응에서 석탄과 활성화 촉매 비율, 가스 유량과 반응온도 등과 같은 실험변수들을 분석함으로써 최적화되었다. KOH 촉매를 사용하지 않은 경우, 반응온도 950°C와 CO<sub>2</sub> 유량 300 cc/min에서 65% CO<sub>2</sub> 전환율을 얻었으며, 반면에 촉매를 사용한 경우 같은 반응조건에서 98.1%의 전환율을 얻었다. 석탄의 활성화촉매 반응물의 비(석탄 : KOH = 4 : 1)가 다른 반응물 비에 대해 더 좋은 CO<sub>2</sub> 전환율과 CO 선택도 보여줌을 알 수 있었다.

*주제어* : CO, CO<sub>2</sub> 전환, 화학적 활성화, 석탄, KOH

**Abstract** : In this study, the experiment of CO production was performed using carbon dioxide and coal. The synthesis characteristics of CO gas was investigated using the chemical activation method of KOH. The preparation process has been optimized through the analysis of experimental variables such as activating chemical agents to coal ratio, the flow rate of gas and reaction temperature during CO<sub>2</sub> conversion reaction. Without the catalyst of KOH, the 66.7% of CO<sub>2</sub> conversion was obtained at the conditions of T=950°C and CO<sub>2</sub> flow rate of 300 cc/min. On the other hand, the 98.1% of CO<sub>2</sub> conversion was obtained using catalyst of KOH at same conditions. It was found that the feed ratio(Coal : KOH = 4 : 1) had better CO<sub>2</sub> conversion and CO selectivity than other feed ratios.

*Keywords* : CO, CO<sub>2</sub> conversion, Chemical activation, Coal, KOH

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: [jdlee@chungbuk.ac.kr](mailto:jdlee@chungbuk.ac.kr))

## 1. 서론

에너지는 삶을 살아가는데 없어서는 안 될 필수자원이다. 인류는 화석연료를 사용하면서 산업화를 이루어 왔고, 그에 따라 물질적으로도 풍족해졌다. 하지만 화석연료의 많은 수요로 인한 석유 자원의 고갈과 에너지 사용량의 급격한 증가로 인해 지구 환경 오염이라는 문제에 직면하였다[1]. 전 세계에 널리 매장되어 있는 천연가스는 석유의 고갈에 따른 에너지 문제를 해결할 수 있는 대체에너지로서의 이용가치가 충분하다고 할 수 있다[2]. 이에 여러 연구자들은 천연가스를 보다 효율가치가 높은 물질로 전환하기 위해 개질 반응을 이용한 합성가스 제조 기술에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다[3].

개질 반응에 의해 제조된 합성가스는 연료전지용 친환경 수소 에너지로 이용되기도 하고 메탄올, 암모니아, 탄화수소 등의 중요한 석유 화학제품의 원료들로 사용되기도 한다. 합성가스 CO는 새로운 산업용 소재로 높은 기계적 강도와 기능성, 자동차 부품 및 전기전자 부품으로 첨단 섬유소재인 폴리케톤 수지의 원료로 사용된다. 폴리케톤은 열과 마찰, 충격, 화학물질 등에 견디는 능력이 좋아 금속을 대체하는 공업용 플라스틱 소재로 쓰인다. 특히 플라스틱 나일론과 비교해 충격에는 2배, 마찰에는 최고 14배 뛰어나 자동차와 전자부품 등 산업용 소재로 쓰일 것으로 예상된다[4]. 또한 Fischer-Tropsch 공정을 통한 가솔린 제조, fuel cells 등 상업적인 연료분야의 원료와 메탄올 합성공정의 원료로서 중요한 위치를 차지하고 있다[5].

현재 화학반응용 합성가스의 제조는 천연가스 혹은 탄화수소의 개질에 의해 수행되고 있으며, 그 외에도 나프타개질, 석탄 가스화, 전기분해 및 바이오매스로부터 제조되고 있다. 그러나 여러 가지 기술상의 제약조건들로 인하여 대부분의 합성가스는 천연가와 같은 기존 화석연료의 개질을 통하여 공급되고 있다. 천연가스는 탄소 수 대비 수소의 수가 높아서 합성가스 제조원으로서 적합한 특성을 가지고 있으며, 청정에너지로서 매장량은 석유매장량에 상당하는 양이 존재하기 때문에 부족한 석유에너지의 대체 에너지원으로 각광을 받고 있다[6].

메탄 등의 화석연료로부터 개질반응을 통하여 합성가스를 제조하는 기술은 수증기 개질, 부분산화개질, 자열 개질과 이산화탄소 개질 기술 등이

있다[7]. 수증기 개질 반응은 흡열 반응으로 합성가스의 수소 전환 효율이 높은 반면에 가열 장치가 필요하다[8-9]. 부분 산화반응은 발열반응으로 열 공급이 필요 없고, 응답특성이 빠르며 Fischer-Tropsch 합성반응에 적합한 합성가스의 CO:H<sub>2</sub>의 몰 비를 얻을 수 있다. 또한 두 공정을 혼합한 자열 개질 반응의 경우에는 반응물의 조성을 정밀하게 제어함으로써, 흡열반응인 수증기 개질 반응과 발열반응의 부분 산화반응이 동시 촉매 상에 동시에 진행되어 서로의 반응열이 상쇄됨으로 반응열의 주입이나 배출이 필요하지 않은 장점을 갖고 있다[10-11]. 이산화탄소 개질 반응은 합성가스 생산이라는 측면보다는 CO<sub>2</sub> 소진이라는 면에서 흥미로운 반응으로, 최근의 지구 환경보존 문제에서 주요 관심사인 CO<sub>2</sub> 배출 저감을 목적으로 활발히 진행되고 있다[12-13].

본 연구에서는 이산화탄소를 가스화제로 사용하여 탄소와 이산화탄소의 반응에 의한 일산화탄소의 생성을 증대시켜서 온실가스인 이산화탄소를 줄이는 효과를 얻음과 동시에 청정연료인 합성가스를 생산하는 실험을 진행하였다. 또한 반응 온도를 낮춰주고 반응 활성도를 높여주는 촉매인 KOH를 사용하여 세공구조의 발달을 확인하였다. 석탄의 종류, 촉매와 혼합 조성, 승온 속도 및 반응 온도를 변화시키면서 실험을 진행하였으며, CO<sub>2</sub> 전환율, 최적 CO제조 공정조건과 CO 선택도를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료 및 장치

본 연구에서는 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 합성가스 CO 제조를 위해 두 가지 종류의 석탄인 Charcoal과 Indonesia coal 을 사용하였고, CO<sub>2</sub>의 전환율을 높이기 위해 화학적 활성화 약품인 KOH (potassium hydroxide 98%, SAMCHUN)를 사용하였다. Table 1은 두 시료의 공업분석 결과를 나타낸 것이다. 실험 장치를 살펴보면 Charcoal과 Indonesia coal의 수분 제거를 위해 오븐 (FO-600M DRYING OVEN)을 사용하였다. 준비된 시료를 석영관에 채운다음 글로브 박스에 고정된 LAB HOUSE사의 T-830P 소성 장치를 통해 온도 조절하였다. CO<sub>2</sub> 가스를 공급하여 전환된 합성가스 CO의 성분 분석을 위하여 Gas Chromatography (GC, ACME 6000)를 사

Table 1. Components of the raw material

Proximate Analysis (wt%)							
Material	Moisture	Volatile Matter	Ash	Fixed Carbon	Sulfur	Hydrogen	Nitrogen
Indonesia coal	13.70	40.26	4.82	41.22	0.67	4.25	0.72
Charcoal	14.50	39.20	5.30	41.00	0.71	4.85	1.51

용하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 장치를 도식화한 자료이다.

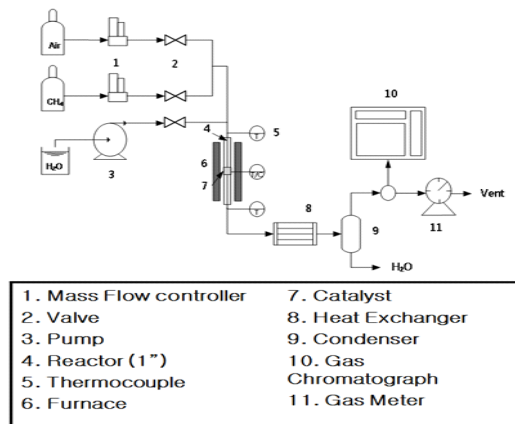


Fig. 1. The schematic diagram of CO<sub>2</sub> reforming reaction.

**2.2. 실험방법**

본 연구에서는 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 합성가스 CO의 제조를 위해 Charcoal과 Indonesia coal 두 시료를 준비하였다. 또한 석탄의 세공구조를 발달시켜 CO<sub>2</sub>의 전환율을 높이기 위한 촉매 KOH를 준비하였다. 준비된 시료의 수분을 제거하기 위해 오븐에 넣고 80℃, 24시간 건조하였다. 건조된 시료를 30분간 갈아주고 채를 쳐서 일정한 입자크기를 갖도록 하여 석영관 속에 일정량 넣었다. 글로브 박스에 고정된 소성 장치에 석영관을 연결한 후 CO<sub>2</sub>를 300cc/min의 속도로 일정하게 흘려주고 승온 속도 30℃/min, 반응온도 650~950℃로 변화하며 실험을 진행하였다. 준비된 시료와 CO<sub>2</sub>의 reforming에 의해 생성된 합성가스의 조성을 GC를 통해 분석하여 CO<sub>2</sub> 전환율과 CO 선택도를 확인하였다. 무 촉매 실험과 같은 조건하에서 촉매 KOH와 석탄의 화학적

활성화에 의한 세공구조 발달에 따른 CO<sub>2</sub>의 전환율을 확인하기 위해 시료 : 촉매 비율을 달리하여 실험을 반복하였다. 본 실험의 개략도는 Fig. 2로 나타내었다.

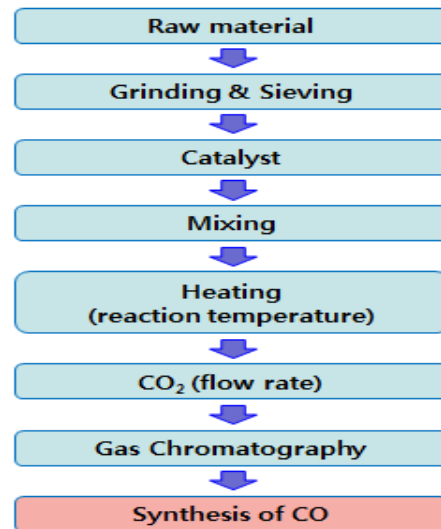


Fig. 2. Experiment method for CO Manufacture.

**3. 결과 및 토론**

**3.1. 석탄 종류에 따른 CO<sub>2</sub> 전환**

석탄종류에 따라 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 합성가스 CO의 제조에 미치는 영향을 알아보기 위해 Charcoal과 Indonesia coal로 실험을 진행하였다. 승온 속도를 30℃/min으로 하여 반응온도를 800℃, 850℃, 900℃, 950℃로 변화시키며 CO<sub>2</sub>를 300cc/min의 속도로 일정하게 흘려주었다.

GC분석 결과 Charcoal과 Indonesia coal 모두

온도가 증가 할수록 반응성이 증가하여 CO<sub>2</sub> 전환율이 증가하는 경향성을 얻었다. 실험결과 95 0°C에서 각각 62%, 66%의 낮은 전환율을 확인할 수 있는데 이는 Charcoal과 Indonesia coal 모두 불 완전연소를 향상시키는 세공구조가 발달 되지 않아 충분한 활성화 면적이 발달되지 않아 나타난 형태인 것으로 생각된다. 또한 Table 1에서 보인바와 같이 탄소(C)의 함량이 비슷하기 때문에 두 석탄의 전환율 차이는 크게 없었다. Fig. 3, 4는 무 촉매일 때 온도에 따른 Charcoal과 Indonesia coal의 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 CO<sub>2</sub> 전환율을 나타낸 것으로 온도는 가스화 반응성에 가장 큰 영향을 미치는 인자이며 온도가 증가 할 수록 반응속도가 증가함을 확인하였다[14].

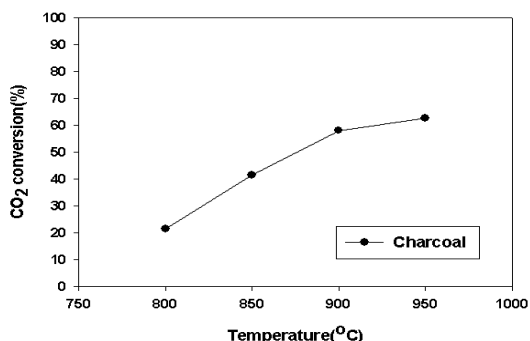


Fig. 3. Temperature dependence of CO<sub>2</sub> conversion from charcoal.

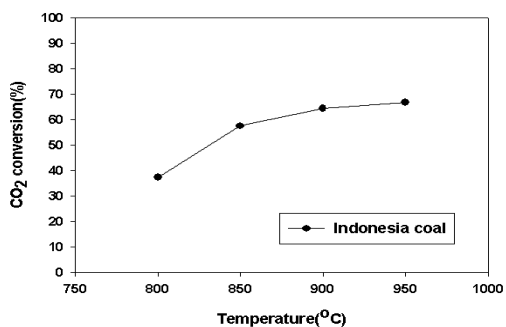


Fig. 4. Temperature dependence of CO<sub>2</sub> conversion from Indonesia coal.

3.2. KOH 첨가량에 따른 CO<sub>2</sub> 전환

일반적인 가스화에 촉매를 첨가하는 이유는 일 반가스화에 비해 반응온도와 반응압력을 낮출 수 있다는 장점이 있기 때문이다[15]. 본 연구에서는

촉매 첨가량에 따른 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 합성 가스 CO의 제조에 미치는 영향을 알아보기 위해 촉매 KOH와 시료의 질량비를 조절하여 실험하였다. 촉매가 첨가 되었을 때 무 촉매 상태일 때 보다 전환율이 각각의 온도에서 대략 30% 이상 높아짐을 확인하였는데 이는 촉매를 많이 첨가할 수록 Fig. 5에서와 같은 탈수화, 환원, 산화 수화 반응에 의한 석탄 내부의 구조변화로 반응성이 개선되었기 때문일 것으로 생각된다[16]. 특히 Charcoal과 Indonesia coal 모두 시료 : 촉매 = 4 : 1 비율에서 높은 CO<sub>2</sub> 전환율을 얻었는데 이는 화학적 활성화 약품인 KOH가 석탄과 반응하여 고 비표면적과 미세 기공을 형성시켜 화학적 활성도를 높여주는 역할을 하기 때문이다. 이에 대한 메커니즘을 Fig. 5로 나타내었다. Fig. 6, 7은 촉매 첨가량에 따른 Charcoal과 Indonesia coal의 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 CO<sub>2</sub> 전환율을 도식화한 것으로 촉매 KOH 함량이 많을 수록 CO<sub>2</sub> 전환율이 증가하는 경향성을 나타내고 있다.

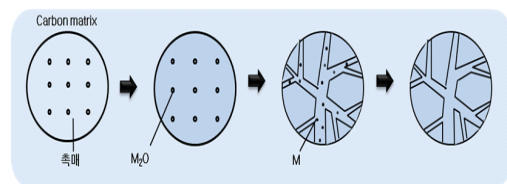


Fig. 5. Chemical activation mechanism.

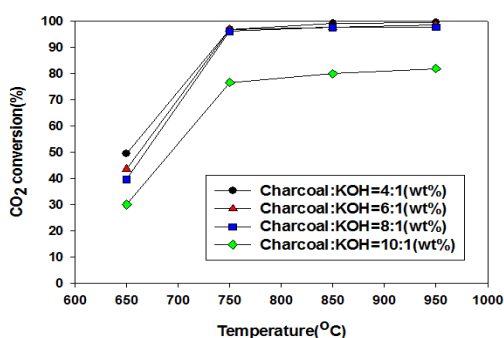


Fig. 6. CO<sub>2</sub> conversion with the charcoal and catalyst weight ratio.

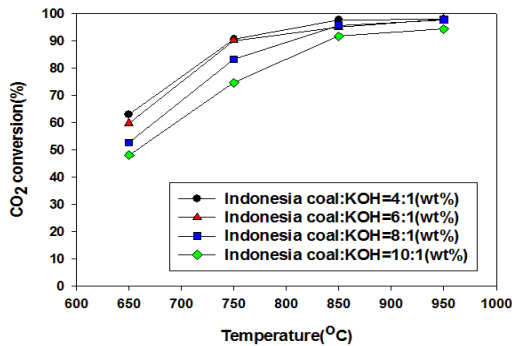


Fig. 7. CO<sub>2</sub> conversion with the Indonesia coal and catalyst weight ratio.

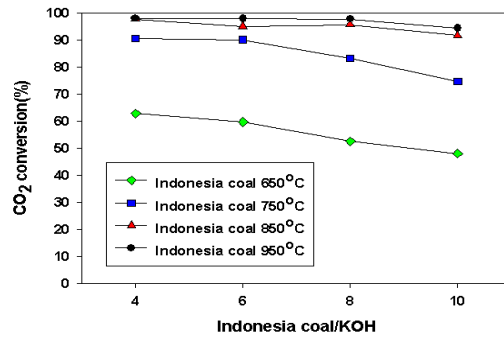


Fig. 9. CO<sub>2</sub> conversion in accordance with the ratio of catalyst.

3.3. 온도에 따른 CO<sub>2</sub> 전환

온도에 따른 CO<sub>2</sub> 전환율을 확인하기 위하여 촉매 첨가량을 전환율이 가장 높았던 시료 : 촉매 = 4 : 1 비율로 고정하고 온도를 650~950°C로 변화시키며 실험을 진행하였다.

실험 결과를 비교하면 모두 같은 반응시간 내에서 온도가 증가함에 따라 Charcoal과 Indonesia coal의 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 CO<sub>2</sub> 전환율이 증가하였으며 Charcoal과 Indonesia coal 각각 950°C에서 99.4% 98.1%의 높은 전환율을 얻었다. 이는 온도가 높을수록 반응의 완료시간이 더 짧아졌기 때문이다. 또한, 촉매사용으로 인해 석탄 가스화 반응에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 가스화 온도를 하강시키고 반응의 선택성을 높였기 때문에 보다 낮은 온도(750°C)에서도 95% 이상의 높은 전환율을 얻을 수 있었다[17]. Fig 8, 9 은 Charcoal과 Indonesia coal과 CO<sub>2</sub>의 반응에 의한 CO<sub>2</sub> 전환율을 도식화한 것으로서 750°C이상의 높은 온도와 석탄/촉매의 비가 8이하에서 높은 CO<sub>2</sub> 전환율을 보여준다.

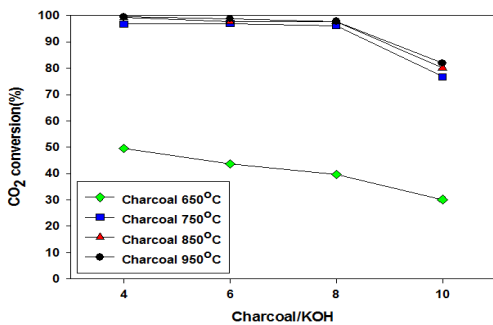


Fig. 8. CO<sub>2</sub> conversion in accordance with the charcoal and catalyst weight ratio.

4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소를 가스화제로 사용하여 탄소와 이산화탄소의 반응에 의한 일산화탄소의 생성을 증대시켜서 온실가스인 이산화탄소를 줄이는 효과를 얻음과 동시에 합성가스 CO를 생산하는 실험을 수행하였다. 저가의 석탄에 CO<sub>2</sub>의 유량을 흘려주어 750~950°C까지의 온도에 따른 CO<sub>2</sub> 전환율을 조사하고 또한 반응성 향상을 위해 촉매 KOH를 사용하여 보다 낮은 온도에서 높은 전환율을 얻고자 실험 하였다.

촉매 KOH를 사용하였을 경우 Charcoal과 Indonesia coal 모두 무 촉매 동일 온도 대비 CO<sub>2</sub> 전환율이 크게 증가함을 확인하였고, Charcoal : 촉매 = 4 : 1 비율의 경우 750°C에서도 95% 가량의 전환율을 얻었다. 이는 촉매 KOH가 석탄과 화학적 반응에 의해 고 비표면적과 미세 기공을 형성하여 화학적 활성도를 높여 주어 낮은 반응 온도에서 높은 효율이 나타나는 것으로 생각된다. 또한 온도가 높을수록 반응성능이 개선되어, 950°C에서 가장 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 본 실험에서 Charcoal : 촉매 = 4 : 1, 반응온도 950°C일 때 가장 높은 CO<sub>2</sub> 전환율 99.4%, CO 선택도 97.8%를 얻었다.

석탄-이산화탄소 반응에서 석탄, 반응온도 및 촉매특성에 따른 반응속도를 조사함으로써 저에너지형 CO<sub>2</sub> reforming에 의한 CO제조 가능성을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학연협력 기술개발사업(C0331207)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

### References

1. J. B. Koo, J. S. Sin, J. M. Yang and J. D. Lee, "Autothermal Reforming Reaction at Fuel Process Systems of 1Nm<sup>3</sup>/h", *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(5), 802-807 (2012).
2. M. Bagher and M. Nahid, "Natural-gas futures : Bias, predictive performance, and the theory of storage", *Energy Economics*, **27**(4), 617-637 (2005).
3. H. D. Gesser and N. R. Hunter, "A Review of C-1 Conversion Chemistry", *Catal. Today*, **42**(3), 183-189 (1998).
4. H. S. Cho, J. S. Chung, S. J. Beak, W. J. Choi, J. J. Kim, S. K. Yoon, and J. C. Lee, "Preparation and Properties of Glass Fiber-Reinforced Poly(olefin ketone) Composites", *Appl. Chem Eng.*, **23**(3), 339-343 (2012).
5. I. Wender, "Reactions of synthesis gas", *Fuel Process Tech.*, **48**(3), 189-297 (1996).
6. M. Krumpelt, R. Kumar and M. M. Kevin, "Fundamentals of fuel cell system in integration", *J. Power Sources*, **49**, 37-51 (1994).
7. G. J. K. Acres, "Recent Advances in Fuel Cell Technology and Its Applications", *J. Power Sources*, **100**, 60-66 (2001).
8. M. A. Pena, J. P. Gomez and J. L. G. Fierro, "New catalytic routes for syngas and hydrogen production", *Appl. Catal. A:Gen.*, **144**, 7-57 (1996).
9. R. Craciun, B. Shereck, and R. J. Gorte, "Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd", *Catal. Lett.*, **51**, 149-153 (1998).
10. Y. Ji, W. Li, H. Xu and Y. Chen, "A study on the ignition process for the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas by MS-TPR technique", *Catal. Lett.*, **71**(1-2), 45-48 (2001).
11. J. M. Yang and Y. J. Kim, J. D. Lee. "Syngas Production by Partial Oxidation Reaction over Ni-Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Metallic Monolith Catalysts", *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 319-324 (2013).
12. D. Ye, J. B. Agnew and D. Zhang, "Gasification of a South Australian Low-rank Coal with Carbon Dioxide and Steam: Kinetics and Reactivity Studies", *Fuel*, **77**(11), 1209-1219 (1998).
13. M. F. Infan, M. R. Usman and K. Kusakabe, "Coal Gasification in CO<sub>2</sub> Atmosphere and Its Kinetics since 1948: A Brief Review", *Energy*, **36**, 12-40 (2011).
14. J. Ochoa, M. C. Cassanello, P. R. Bonelli and A. L. Cukierman, "CO<sub>2</sub> Gasification of Argentinean Coal Chars : A Kinetic Characterization", *Fuel*, **74**(3), 161-176 (2001).
15. Z. Liu and H. Zhu, "Steam gasification of coal char using alkali and alkaline-earth metal catalysts", *Fuel*, **65**(10), 1334-1338 (1986).
16. Y. T. Kim, D. K. Seo and J. H. Hwang, "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).
17. S. T. Park, Y. T. Choi and J. M. Sohn, "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>", *Appl. Chem. Eng.*, **22**(3), 312-318 (2011).