

## 석탄 char에 대한 산소의 화학흡착 속도

송광섭, 류칭걸, 강성규, 김상돈\*  
한국에너지기술연구소 연료연소부, \*한국과학기술원 화학공학과

## Kinetics of Oxygen Chemisorption on Coal Char

Kwang Sup Song, Chong Kul Ryu, Sung Kyu Kang and Sang Don Kim\*  
Fuel and Combustion Research Department, KIER  
\*Department of Chemical Engineering, KAIST

## 1. 서론

탄소와 산소의 반응에 대한 연구는 오랜 세월 동안 많이 연구되어 잘 이해되고 있지만, 실제 반응 mechanism이나 반응 중간생성물에 대해서는 아직도 명확히 설명하고 있지 못하다. 탄소와 산소의 반응은 먼저 산소가 dissociative adsorption 되어 surface complexes를 형성하고 이것이 CO 혹은 CO<sub>2</sub>로 탈착 되어 반응이 종결된다고 알려져 있다.<sup>1)</sup> 탄소-산소 반응에서 탄소의 특성에 따라 반응활성을 계산하고, 반응활성의 비교척도로서 carbon의 active site concentration 측정방법이 많이 이용되는데, 탄소의 active site는 O<sub>2</sub>의 chemisorption 실험으로 측정된다.<sup>2)</sup> 한편 탄소에 대한 산소의 chemisorption kinetics에 대한 보고가 조금씩 발표되고 있지만, 탄소의 기원에 따라 화학적 구조 및 기하학적 구조가 매우 복잡하여(특히 석탄의 경우 더욱 심함) 명확히 설명하고 있지 못하다. Waters 등<sup>3)</sup>은 Saran char에 대한 O<sub>2</sub> chemisorption 실험 결과에서 ln t 와 ln θ 사이에 선형적 관계가 존재함을 보이고, O<sub>2</sub> chemisorption sites는 continuous heterogeneous distribution을 나타낸다고 하였다. Cheng and Harriott는<sup>4)</sup> 여러 porous carbon에 대한 oxidation and chemisorption rate가 2차 Langmuir adsorption isotherm에 따른다고 하였으며, Floss 등은<sup>5)</sup> microporous char에 대하여 O<sub>2</sub> chemisorption 속도를 측정하고, 낮은 온도(400-550K)에서 탄소-산소 반응의 율속단계가 high activation energy에서 O<sub>2</sub> adsorption이라고 가정하고, distributed activation energy site model로서 실험 결과를 해석하였다.

본 연구에서는 다공성 탄소에 대하여 온도에 따른 O<sub>2</sub> chemisorption 현상을 설명하고, O<sub>2</sub> chemisorption에서 해리 흡착된 산소의 탈착을 고려하여 O<sub>2</sub> chemisorption kinetics를 설명할 수 있는 화학흡착 반응속도식을 제안하였다. 석탄을 열분해 하여 얻은 char에 대한 산소의 chemisorption 실험결과를 이용하여 화학흡착 반응 모델의 타당성을 검토하고, 흡착반응 속도식에서 속도상수와 활성화에너지를 계산하였다.

## 2. 이론

탄소표면에서 산소의 화학흡착이 dissociative하고, activated하다면 collision theory에 따라 화학흡착 속도식은 식(1)과 같다.

$$r_a = 2\sigma \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_b T}} (1-\theta)^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

where  $r_a$  = rate of adsorption in units of molecules [m<sup>2</sup>sec]

$P/\sqrt{2\pi mk_b T}$  = total particle flux based on kinetic theory

$E$  = activation energy of adsorption

$\sigma$  = probability factor

$\theta = n_a/n_s$

$n_a$  = number of active sites covered by adsorbate at time  $t$  [sites/m<sup>2</sup>]

$n_s$  = total number of active adsorption sites [sites/m<sup>2</sup>]

일반적인 화학흡착에서는 탈착반응속도는 무시된다. 그러나 탄소에 화학흡착된 산소의 일부가 탈착(해리 흡착된 산소가 탄소와 반응하여 CO로)된다고 가정하고 탈착반응속도를 나타내면 식(2)와 같이 된다.

$$r_d = \alpha \theta \quad (2)$$

where  $r_d$  = rate of desorption in units of molecules [m<sup>2</sup>sec]

$\alpha$  = desorption rate constant [m<sup>2</sup>sec]

시간에 따른 피복율을 계산하기 위해 미소 시간에는 흡착 및 탈착 반응사이에 평형이 이루어진다고 가정할 수 있다. 임의의 미소시간  $t$ 에서 다공성 탄소가 나타내는 피복율은 식 (1)과 식(2)에서 식(3)이 얻어진다.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

where  $k_o = 2\sigma P/\alpha n_s \sqrt{2\pi mk_b T}$

임의의 시간  $t$ 에서 나타내는 피복율을 구하기 위해 식(3)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} + \ln(1-\theta) = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (4)$$

### 3. 실험

Chemisorption 실험에 사용한 carbon은 동진탄을 열분해 시켜 얻은 char 이다. 동진탄의 화학적 특성은 <표 1>과 같으며, 실험에 사용한 석탄은 40mesh 이하로 분쇄하여 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

Char의 제조 및 chemisorption 실험은 TGA(model : TG121 system, Cahn Co.)에서 연속적으로 수행하였다. 실험 방법은 먼저 약 10mg 정도의 석탄을 TGA 반응기내 매달려 있는 백금접시(직경 약 100mm)에 넣고 반응기내 존재하는 공기를 제거하기 위하여 약 30분 동안 질소(O<sub>2</sub>-free, 99.999% 이상)를 50ml/min로 흘려보낸다. 시료의 안정화 및 분위기가스의 교체가 끝나면 30℃/min으로 800℃까지 가열하고 800℃에서 15분 동안 일정히 유지한 후 반응온도까지 냉각시켜 char를 제조하고, 반응온도가 안정화되면(약 10 분) 분위기 가스를 공기로 교체하여 chemisorption 실험을 수행하였다. Chemisorption 실험이 종결되면 반응기의 온도를 800℃까지 올려 ash함량을 측정하였다.

### 4. 실험결과 및 고찰

일반적으로 다공성 탄소는 상온에서도 공기중의 산소와 수분을 흡착하는 것으로 알려져 있어<sup>6)</sup> TGA에서 char를 제조하고 chemisorption 실험을 수행하였다. [그림 1]에는 chemisorption온도에 따른 흡착속도를 비교하여 나타낸 것으로 온도가 증가할 수록 흡착속도가 증가한다.

Table 1 Chemical property of DONG JIN coal.

Proximate analysis(wt%)	Moisture	Volatile Matter		Fixed Carbon		Ash		
	2.50	28.04		54.72		14.74		
Ultimate analysis(wt%)	Hydrogen	Carbon	Nitrogen	Sulfur	Oxygen			
	4.01	71.23	0.94	0.78	23.04			
Heating value (kcal/kg)		6420						
Ash analysis(wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>2</sub>
	17.79	41.40	6.36	28.21	0.67	0.24	2.90	1.62

또한 chemisorption 실험을 계속하면 온도가 423 K 인 경우에는 40 hr 이 지난 후에도 계속 흡착이 진행되며, 반응온도가 증가하면 최고점을 보이고 흡착량이 감소하는 것으로 나타난다. 즉 chemisorption 온도가 낮으면 반응시간이 증가하여도 탈착에 의한 무게감소가 미미하여 무게감소를 나타내지 않지만, 온도가 503 K 이상이 되면 화학흡착된 산소 일부가 탄소와 반응하여 CO로 탈착 되기 때문에 흡착 최고점을 나타낸다.

이 실험자료를 기초로 하여 본고에서는 다공성 탄소에 대한 O<sub>2</sub> chemisorption model에서 탈착속도를 고려한 모델을 제시하였다. 모델의 타당성을 검토하기 위하여  $\ln(1-\theta) + \theta/(1-\theta)$ 와  $t$ 로 도시하면 [그림 2]와 같다. 그림에서 피복율은 실험에서 구한 최대 흡착량을 기준으로 계산하였는데 이 값은 실제 최대 흡착량보다 작다. 그림에서 나타난 바와 같이 피복율이 0.8 정도까지 직선을 나타낸다. 탈착을 고려하지 않은 모델<sup>4)</sup>(2차 Langmuir adsorption isotherm)과 본 모델을 비교하기 위하여 423K, 463K에서 얻은 실험결과를 비교하면 본 고에서 제시한 모델이 더 적합함을 알 수 있다. 본 모델에서 [그림 3]과 같이 온도에 따른 기울기 변화로부터 활성화에너지를 구하면 56 kJ/mol 정도 된다. 이것은 Bansal 등이<sup>7)</sup> 195-433 K 온도범위에서 Graphon의 O<sub>2</sub> Chemisorption 실험결과를 변형된 Elovich equation에 대입하여 구한 활성화에너지(13-52 kJ/mol)와 비교 된다.

## 5. 결론

다공성 탄소의 O<sub>2</sub> chemisorption에서 해리 흡착된 산소의 일부가 탈착되는 것을 고려한 O<sub>2</sub> chemisorption model을 제안하고, 탈착을 고려하지 않은 다른 모델과 비교었다. 석탄을 열분해 하여 얻은 char에 대한 O<sub>2</sub>의 chemisorption에서 제안된 모델의 속도상수( $k_0$ )는 31500/min이고, 활성화에너지는 56 kJ/mol 이다.

## REFERCECES

1. Laine, N. R., Vastola, F. J. and Walker, P.L., Jr: J. Phys. Chem., 67, 2030(1963)
2. Walker, P. L., Jr, Taylor P. L. and Ranish, J. M.: Carbon. 29, 411(1991)
3. Waters, B. J., Squires, R. G. and Laurenedeau, N. M.: Carbon 24, 217(1986)
4. Cheng, A. and Harriott, P.: Carbon 24, 143(1986)
5. Floess, J. K., Lee, K. J. and Oleksy, S. A.: Energy & Fuels, 5, 133(1991)
6. Zhuang, Q. L. Kyotani, T. and Tomita, A: Carbon 32, 539(1994)
7. Bansal, R. C., Vastola, F. J. and Walker, P. L., Jr: J. Colloid Interface Sci., 32, 187(1970)

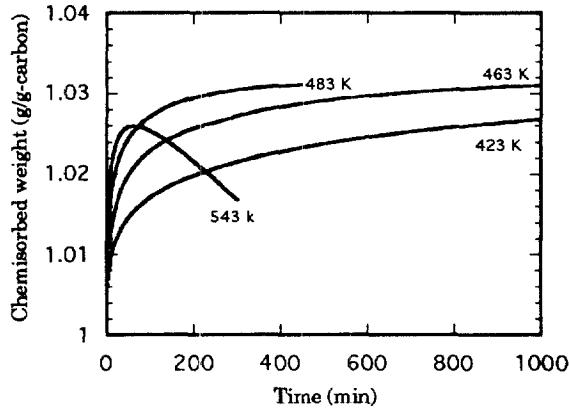


Fig. 1 Oxygen chemisorption on coal char.

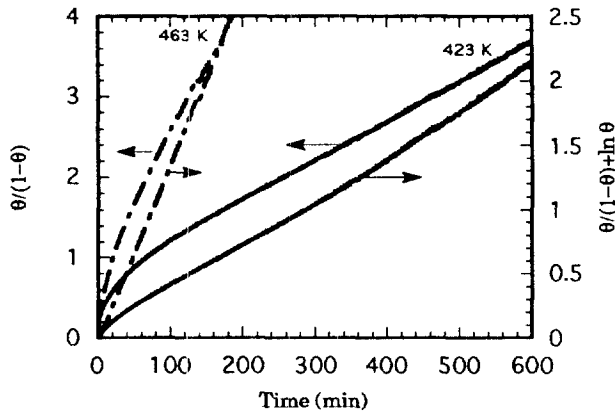


Fig. 2 Kinetic plots of oxygen chemisorption.

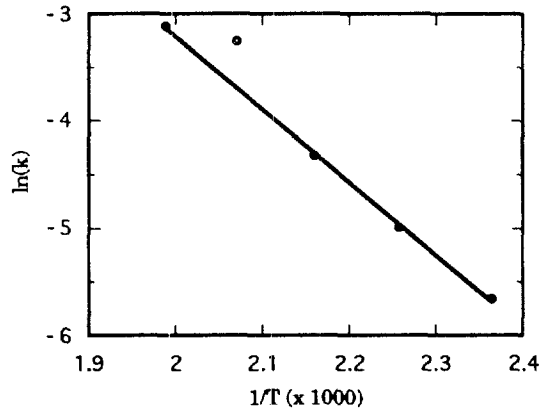


Fig. 3 Arrhenius plot of kinetic model.