



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0055464
(43) 공개일자 2020년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10J 3/14 (2006.01) C10J 3/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10J 3/14 (2013.01)
C10J 3/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0139138
(22) 출원일자 2018년11월13일
심사청구일자 2018년11월13일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
권일한
서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움 334동 101호
송호철
서울특별시 송파구 동남로 225 가락래미안파크텔 리스 114동 1302호
(74) 대리인
특허법인임앤정

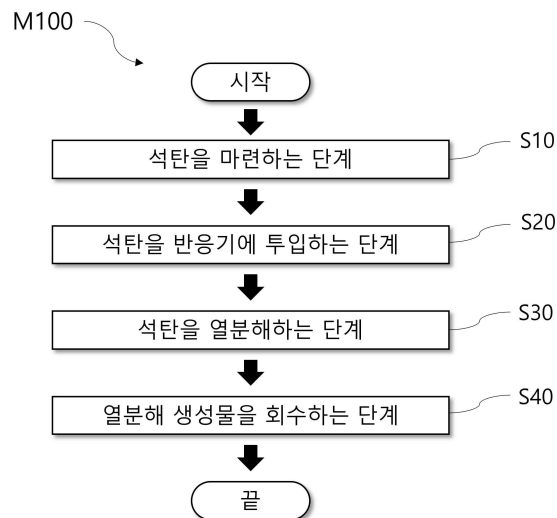
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 석탄의 열분해 방법

(57) 요약

본 발명은 석탄을 가스화하기 위해 수행되는 석탄의 열분해 방법에 관한 것이다. 이때, 석탄의 열분해 방법은 석탄을 반응기에 투입하는 단계; 및 반응기에서 열을 공급하여 250 ℃ 이상의 온도에서 석탄을 열분해 하는 단계;를 포함하고, 열분해 하는 단계는 반응기로 이산화탄소를 주입하여 이산화탄소 분위기 하에서 수행되는 되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10J 2300/093 (2013.01)

C10J 2300/0969 (2013.01)

C10J 2300/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

석탄을 가스화하기 위해 수행되는 석탄의 열분해 방법에 있어서,
상기 석탄의 열분해 방법은,
석탄을 반응기에 투입하는 단계; 및
상기 반응기에서 열을 공급하여 250 °C 이상의 온도에서 상기 석탄을 열분해 하는 단계;를 포함하고,
상기 열분해 하는 단계는 상기 반응기로 이산화탄소를 주입하여 이산화탄소 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 석탄의 열분해 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 석탄은 갈탄인 것을 특징으로 하는 석탄의 열분해 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 열분해가 수행되는 단계의 온도는 500 °C 이상인 것을 특징으로 하는 석탄의 열분해 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 열분해가 수행되는 단계의 온도는 720 °C 이하인 것을 특징으로 하는 석탄의 열분해 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 열분해 하는 단계에서 주입되는 이산화 탄소의 양은 100 내지 500 mL/min인 것을 특징으로 하는 석탄의 열분해 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 열분해 하는 단계에 의해 상기 석탄이 CH₄ 및 CO로 가스화되는 것을 특징으로 하는 석탄의 열분해 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 석탄은 휘발성 유기물질을 포함하고,

상기 석탄에 포함된 휘발성 유기물질이 상기 주입된 이산화탄소에 의해 상기 열분해하는 단계에서 CH_4 및 CO 로 전환되어 대기오염 물질의 생성량을 감소시키는 것을 특징으로 하는 석탄의 열분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 석탄의 열분해 방법에 관한 것으로서, 석탄을 화학 산업에 이용할 수 있도록 기체 또는 액체 형태의 탄소 물질로 전환할 수 있는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석탄, 석유, 천연가스와 같은 화석 연료는 현대 생활에서 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 산업혁명 이후 화석 연료의 생산 및 소비는 지속적으로 증가하였으며, 2017년을 기준으로 세계 에너지 생산량 및 소비량은 520 EJ (5.2×10^{20} J)에 달한다. 화석 연료는 인류의 발전에 많은 부분에서 긍정적으로 기여했다. 하지만 환경적인 측면에서 화석연료는 환경오염과 지구온난화 등의 주요 원인이 되고 있다. 특히, 화석 연료의 연소로 인한 탄소 배출은 기후 변화를 촉발시키는 핵심 요소이며, 자연적인 탄소 순환으로 해결할 수 없는 상태에 이르렀다. 이에 에너지원으로서 화석 연료의 사용을 줄이기 위해 지난 20년간 바이오 디젤, 바이오 에탄올, 바이오 가스 또는 생물학적 수소 등에 대한 심도깊은 연구가 진행되어 왔으며, 가시적인 성과를 이루기도 하였다.

[0003] 하지만 화석 연료는 에너지원으로만 사용되는 것이 아니다. 화학 산업에서도 화석 연료는 탄소의 주요 공급원으로 이용되고 있다. 하지만 석탄의 경우에는 석유나 천연가스를 화학 산업의 탄소 공급원으로 사용하는 경우와 달리 석탄을 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질로 전환하여야 한다. 즉, 석탄을 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질로 전환하는 추가적인 공정이 필요하다.

[0004] 하지만 종래에 사용해온 석탄을 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질로 전환하는 방법은 이산화탄소(CO_2) 생성량이 너무 많거나, 유해 물질들을 다량으로 생성하는 등 환경문제를 악화하는 문제가 있어 지속가능하게 이용할 수 없다.

[0005] 따라서 위와 같은 문제를 해결할 수 있는 방안이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서 오히려 이산화탄소를 소비하여 석탄을 열분해하여 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질로 전환할 수 있으며, 종래에 비해 유해 물질 생성량이 현저히 저감되는 석탄의 열분해 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 일 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 석탄을 반응기에 투입하는 단계; 및 상기 반응기에서 열을 공급하여 250 ℃ 이상의 온도에서 상기 석탄을 열분해 하는 단계;를 포함하고, 상기 열분해 하는 단계는 상기 반응기로 이산화탄소를 주입하여 이산화탄소 분위기 하에서 수행되는 되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 석탄은 갈탄인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 열분해가 수행되는 단계의 온도는 500 ℃ 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 열분해가 수행되는 단계의 온도는 720 ℃ 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 열분해 하는 단계에서 주입되는 이산화 탄소의 양은 100 내지 500 mL/min인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 열분해 하는 단계에 의해 상기 석탄이 CH₄ 및 CO로 가스화되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 석탄은 휘발성 유기물질을 포함하고, 상기 석탄에 포함된 휘발성 유기물질이 상기 주입된 이산화탄소에 의해 상기 열분해하는 단계에서 CH₄ 및 CO로 전환되어 대기오염 물질의 생성량을 감소시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 석탄을 250 ℃ 이상에서 열분해 하되, 열분해 과정에서 이산화탄소를 주입하여 수행함으로써 석탄의 열분해 결과물인 수소(H₂), 메탄(CH₄) 및 일산화탄소(CO)의 전환량을 현저히 증가시킬 수 있다.
- [0019] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 이산화탄소를 주입하는 바, 기후거래소에서 거래되는 탄소배출권 확보에 기여할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 환경 오염의 원인 중 하나인 휘발성 유기 물질을 현저히 감소시킬 수 있다.
- [0021] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법의 개략적 플로우 차트이다.
- 도 2(a)는 공기 중에서 갈탄을 열분해에 하는 과정에서의 잔류 질량과 DTG를 측정한 것이며, 도 2(b)는 질소분위기 또는 이산화탄소 분위기 아래에서 각각 잔류 질량과 DTG를 측정한 결과이다.
- 도 3은 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 3(a)는 수소의 농도를, 도 3(b)는 메탄의 농도를, 도 3(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- 도 4(a)는 질소 분위기 아래에서 갈탄을 열분해하여 수득한 숯(char)의 SEM 이미지이며, 도 4(b)는 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄을 열분해하여 수득한 숯(char)의 SEM 이미지이다.
- 도 5는 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄 또는 역청탄을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 5(a)는 수소의 농도를, 도 5(b)는 메탄의 농도를, 도 5(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- 도 6은 질소분위기 또는 이산화탄소 분위기 아래에서 650 ℃에서 갈탄을 열분해 한 후의 크로마토그램의 결과물이다.
- 도 7은 이산화탄소의 주입량을 조절하면서 갈탄을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 7(a)는 수소의 농도를, 도 7(b)는 메탄의 농도를, 도 7(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- ※ 첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.
- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법의 개략적 플로우 차트이다.
- [0026] 도 1을 참조하여, 석탄을 가스화하기 위해 수행되는 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법(M100)에 관해 살펴보도록 한다.
- [0027] 먼저, 석탄을 마련하는 단계(S10)가 수행된다. 이때, 석탄으로는 이탄(peat), 아탄(lignite), 갈탄(brown coal), 역청탄(bituminous coal) 및 무연탄(anthracite)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합을 이용할 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 저급탄(low grade coal)을 이용하여 수행될 수 있다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 세계 총 예비량의 45 wt%를 차지하는 갈탄을 이용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법(M100)은 열분해 과정을 이산화탄소 분위기 하에서 진행함으로써 휘발성 물질을 생성물로 수소(H_2), 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)로 전환하는 것을 촉진할 수 있는 바, 휘발성 물질이 약 40% 이상 포함하고 있는 갈탄을 이용함으로써 수소(H_2), 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 수득율이 향상될 수 있다.
- [0028] 석탄은 수분 제거를 위해 70 내지 80 °C에서 1.5 내지 3 시간동안 건조시킬 수 있다. 또한, 석탄은 효율적인 열분해를 위해 분쇄과정을 거쳐 마련될 수 있다. 분쇄과정을 거친 석탄의 입자크기는 0.08 내지 0.12 mm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 다음으로 석탄을 반응기에 투입하는 단계(S20)가 수행된다. 반응기로는 회분식 관형 반응기를 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 반응기는 내부의 온도를 상승시킬 수 있는 가열장치를 구비할 수 있으며, 가열장치는 반응기 내부의 온도를 30 ~ 900 °C로 조절할 수 있다. 또한, 반응기는 내부의 가스 분위기를 조절할 수 있는 장치를 구비할 수 있다.
- [0030] 반응기에 석탄을 투입한 후에 반응기에 가열 장치를 통해 열을 공급하여 석탄을 열분해 하는 단계(S30)가 수행된다.
- [0031] 이때, 반응기 내부의 온도는 250 °C 이상이며, 상압에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 반응기 내부의 온도는 320 °C 이상, 더욱 바람직하게는 500 °C 이상일 수 있다. 또한, 반응기 내부의 온도는 720 °C 이하일 수 있다.
- [0032] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법(M100)은 열분해가 수행되는 동안 반응기로 이산화탄소를 주입하는 것을 가장 큰 특징으로 한다. 이때, 열분해 하는 단계에서 주입되는 이산화탄소의 양은 100 내지 500 mL/min일 수 있다.
- [0033] 일반적으로 석탄을 열분해하면 그 생성물로 수소(H_2), 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)를 수득할 수 있으며, 벤젠 유도체나 방향족 탄화수소 등과 같은 물질이 생성된다. 문제는 벤젠 유도체나 방향족 탄화수소 등은 대기오염 물질에 해당한다는 것이다. 특히, 갈탄과 같이 저급탄은 탄소 대 수소의 물비가 1.2에 달하는데, 이는 갈탄과 같은 저급탄을 이용할 경우 열분해 과정에서 확산염(diffusion flame)에 의해 대기오염물질을 생성할 가능성이 높다는 것을 의미한다.
- [0034] 하지만 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 열분해 하는 단계(S30)에서 이산화탄소를 주입함으로써, 벤젠 유도체나 방향족 탄화수소 등은 대기오염 물질의 생성 대신 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 생성량을 증가시킬 수 있다. 즉, 오염물질의 발생은 줄이고, 화학 산업의 원료로 이용가능한 액체상 또는 기체상 의 탄소 성 물질의 생성은 증가시킬 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법(M100)은 열분해 하는 단계(S30)에서 이산화탄소를 주입하므로 온실가스인 이산화탄소를 저감할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 이산화탄소의 저감을 통해 기후거래소에서 거래되는 탄소배출권을 얻을 수 있다.
- [0036] 다음으로, 열분해 생성물을 회수하는 단계(S40)가 수행될 수 있다. 열분해 생성물은 기체상으로 회수하거나, 냉각장치를 이용하여 응축시켜 회수할 수 있다.
- [0037] 이상에서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법(M100)의 효과를 첨부한 표 및 도면을 참조하

여 살펴보도록 한다.

- [0038] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법을 수행할 대상으로 역청탄과 갈탄을 준비하였다. 실험은 역청탄과 갈탄은 한국 지질자원연구원(KIGAM)에서 추출한 것을 이용하였다. 실험에서 사용된 역청탄과 갈탄의 성분을 원소분석기(Flash 1112, Thermo-Scientific, USA)를 사용하여 분석하였다. 역청탄은 1.5 wt%의 N, 89.3 wt%의 C, 5.5 wt%의 H, 0.8 wt%의 S 및 3.4 wt%의 O를 포함하여 구성되며, 갈탄은 1.37 wt%의 N, 68.31 wt%의 C, 4.77 wt%의 H, 1.12 wt%의 S 및 16.36 wt%의 O를 포함하여 구성되는 것을 확인하였다. 또한, 갈탄에 대해서는 근접 분석(Poximate Analysis)를 머플로(FX-14, DAIHAN Scientific, Korea)를 이용하여 수행하였다. 그 결과, 갈탄은 14.81 wt%의 수분, 40.36 wt%의 휘발성 물질, 37.96 wt%의 고정탄소를 포함한다. 한편, 실험에서 사용된 역청탄과 갈탄의 평균 입자크기는 0.1 mm로 조정하였다.
- [0039] 위와 같이 준비한 샘플 중 갈탄 10 mg에 대해 열중량분석(TGA; thermogravimetric analysis)을 수행하였다. TGA 실험은 Netzsch TGA (STA 449 F5 Jupiter, Germany)를 사용하여 수행되었으며, 각각 공기(air), 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2) 분위기 아래서 진행되었다. 또한, TGA 실험은 30 °C에서 900 °C까지 10 °C의 승온 속도로 수행되었으며, 주입되는 기체의 유속은 유속은 80 mL/min (보호 가스 : 20 mL/min 및 퍼지 가스 : 60 mL/min)이었다.
- [0040] 도 2는 위와 같은 TGA 실험의 결과를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 2(a)는 공기 중에서 갈탄을 열분해에 하는 과정에서의 잔류 질량과 DTG를 측정한 것이며, 도 2(b)는 질소분위기 또는 이산화탄소 분위기 아래에서 각각 잔류 질량과 DTG를 측정한 결과이다.
- [0041] 공기 중에서 수행된 결과인 도 2(a)는 갈탄의 전형적인 산화 과정을 나타내고 있다. 공기중에서 수행된 TGA 결과는 최종적으로 갈탄의 잔류 질량이 최초 샘플의 질량의 약 8.5 wt%임을 나타내고 있으며, DTG 곡선을 살펴보면 400 및 500 °C에서 두 개의 특유한 정점을 가지는데, 이는 각각 갈탄의 산화와 유기물질의 휘발에 기인한 것으로 보여진다.
- [0042] 한편, 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2) 분위기 아래서 수행된 도 2(b)를 살펴보면, 720 °C 이하에서는 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2) 분위기에서 수행된 TGA 결과는 서로 유사함을 알 수 있다. 720 °C 이상에서는 부다 반응(Boudouard reaction)이 진행되는데, 주입된 이산화탄소가 부다 반응에 영향을 미쳐 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2) 분위기에서 수행된 TGA 결과가 서로 달라지게 된 것으로 보여진다.
- [0043] 720 °C 이하에서는 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2) 분위기에서 수행된 TGA 결과 중 잔류질량을 확인해보면 감소된 질량이 휘발성 물질의 양과 유사함을 확인할 수 있다. 즉, 320 ~ 720 °C의 온도 범위에서 휘발성 물질이 제거된 것으로 보여진다. 갈탄에서 휘발성 물질이 제거되는 온도의 범위(320 ~ 720 °C)는 바이오 매스, 플라스틱 및 엘라스토머보다 훨씬 넓은 것이다. 이 결과는 갈탄이 휘발성 물질을 약 40 wt% 포함함에도 불구하고 탄화(carbonization)가 잘 진행되었음을 나타내는 것이다. 이와 같은 탄화의 진행은 열분해 과정에서 벤젠 유도체나 방향족탄화수소 등과 같은 대기오염물질이 생성될 가능성이 높다는 것을 의미한다. 특히, 석탄의 열분해 과정에서는 확산 화염(diffusion flame)에 의한 연소가 진행되는데, 확산 화염에 의한 연소는 혼합 화염보다 더 천천히 연소되고 더 많은 매연을 생성하는 경향이 있다.
- [0044] 따라서 아무런 조치 없이 갈탄과 같은 석탄을 열분해한다면, 다량의 오염물질의 발생이 문제될 수 있다. 결론부터 말하자면, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 열분해 과정에서 이산화탄소를 주입함으로써 벤젠 유도체나 방향족탄화수소 등의 오염물질을 생성을 감소시킬 수 있다. 더욱이, 오염물질을 생성을 단순히 감소시키는 것이 아니라, 오염물질 대신 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질의 생성을 증가시킬 수 있는 것이다.
- [0045] 다음의 열분해 생성물의 분석 결과를 통해 열분해 과정에서 이산화탄소를 주입하는 효과에 대해 살펴보도록 한다.
- [0046] 이산화탄소의 역할을 알아보기 위해, 회분식 관형 반응기를 이용하였다. 회분식 관형 반응기의 본체로는 석영 튜브(Chemglass CGQ-0900T-13)가 사용되었다. 질소 또는 이산화탄소의 기체 흐름을 제어하기 위해 가스 흐름 시스템(Swagelok SS-4-UT-6-600, USA)을 연결하였다.
- [0047] 도 3은 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 3(a)는 수소의 농도를, 도 3(b)는 메탄의 농도를, 도 3(c)는 일산화탄소의 농도

를 측정한 결과이다.

- [0048] 도 3의 열분해 실험은 3 g의 갈탄을 질소 또는 이산화탄소를 500 mL/min로 주입하면서, 10 °C/min의 속도로 승온하면서 수행되었다.
- [0049] 질소분위기 아래에서 갈탄의 열분해를 수행하는 경우에 수소(H_2), 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)에 대한 각각의 농도 프로파일은 일반적인 가스 발생 패턴을 나타낸다. 즉, 도 3(b) 및 도 3(c)에서 볼 수 있듯이, 질소분위기 아래에서의 갈탄의 열 분해로 인한 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 발생은 각각 320과 250 °C에서 시작되는데, 이와 같은 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 발생은 갈탄의 열분해에 의해 유발된 임의의 결합 절단에 의한 것으로 보여진다. 또한, 도 3(a)를 참조하면, 질소분위기 아래에서의 갈탄의 열 분해로 인한 수소(H_2)의 발생은 실험 온도에 비례함을 알 수 있다. 질소분위기 아래에서의 갈탄의 열 분해로 인한 수소(H_2)의 발생은 탈수소화 반응에 의한 것으로 보여진다. 특히, 탈수소화 반응은 탄화 및 벤젠 유도체 등의 형성을 촉진하는 동시에 일산화탄소(CO)의 형성을 억제하는데, 도 3(a) 및 도 3(c)를 비교해보면 500 °C부터 탈수소화 반응이 수행되었음을 알 수 있다. 즉, 질소분위기 아래에서 갈탄을 열분해할 경우 500 °C 이상의 온도에서 탈수소화 반응으로 인해 오염물질의 생성이 심화될 것으로 보여진다.
- [0050] 하지만, 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄의 열분해를 수행하는 경우에 수소(H_2), 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)에 대한 각각의 농도 프로파일은 일반적인 가스 발생 패턴을 따르지 않는다. 특히, 위에서 설명한 500 °C 이상의 온도에서는 도 3(c)와 같이 일산화탄소(CO)의 농도 프로파일이 질소 분위기 아래에서 수행된 것과 현저히 차이가 난다. 또한, 부다 반응은 720 °C 이상에서 이루어지는 바, 500 ~ 720 °C에서의 일산화탄소(CO) 농도의 증가는 주입한 이산화탄소에 의한 것으로 봄이 타당하다.
- [0051] 또한, 도 3(a)를 참조하면, 이산화탄소 주입에 따른 열분해시 일산화탄소(CO) 농도가 증가됨에 따라 수소(H_2) 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 수소(H_2) 농도 감소는 일산화탄소(CO) 농도 증가에 따른 수소(H_2) 물분을 감소, 즉 회석효과에 의한 것일 수 있다. 하지만, 도 3(b)의 메탄(CH_4) 농도 프로파일을 살펴보면, 이산화탄소 주입에 따른 열분해의 경우 일산화탄소(CO) 농도 증가에 불구하고 메탄(CH_4)의 농도 프로파일이 변화가 없는 것처럼 보여지는데, 이는 메탄(CH_4)의 농도도 일산화탄소(CO) 농도 증가와 함께 증가한 것임을 의미하는 것이다. 결국, 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄의 열분해를 수행함으로써 메탄(CH_4)의 농도 증가에 의한 H의 소비로 탈수소화 반응을 억제한 것이다.
- [0052] 도 3의 실험 결과를 정리해보면, 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 반응은 이산화탄소 분위기 아래에서 수행함으로써 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 생성을 촉진하고, 탈수소화 반응을 억제하여 벤젠 유도체 등의 오염 물질의 생성을 감소시킬 수 있다.
- [0053] 한편, 이와 같은 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 생성 증가가 어디서 유래되었는지 확인할 필요가 있다.
- [0054] 이를 위해 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기 아래에서 각각 갈탄을 열분해한 후에 생성된 숯 샘플의 SEM(scanning electron microscope) 분석과 잔류 질량 측정을 수행하였다.
- [0055] 도 4(a)는 질소 분위기 아래에서 갈탄을 열분해하여 수득한 숯(char)의 SEM 이미지이며, 도 4(b)는 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄을 열분해하여 수득한 숯(char)의 SEM 이미지이다.
- [0056] 도 4를 참조하면, 이산화탄소 분위기에서 수행된 열분해를 통해 수득한 숯이 질소 분위기에서의 그것보다 거친 형상을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이는 주입된 이산화탄소에 의해 유도된 향상된 열분해에 기인한 것으로 보여진다.
- [0057] 또한, 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기 아래에서 각각 갈탄을 부다 반응 전까지 열분해하여 생성된 숯 샘플의 질량은 서로 동일한데, 이는 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 생성 증가가 열분해성 오일(thermolytic oil)의 열분해성 가스로의 전환에 의한 것임을 뒷받침하는 것이다.
- [0058] 한편, 석탄의 열분해시 이산화탄소 주입에 의한 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO)의 생성 증가가 석탄의 어떠한 성분으로 부터 기인한 것인지 알아보기 위해, 역청탄과 갈탄에 대한 열분해를 수행하였다.

- [0059] 도 5는 이산화탄소 분위기 아래에서 갈탄 또는 역청탄을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 5(a)는 수소의 농도를, 도 5(b)는 메탄의 농도를, 도 5(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- [0060] 도 5를 참조하면, 역청탄이나 갈탄의 열분해 생성물의 농도 프로파일의 경향성은 서로 유사함을 확인할 수 있다. 즉, 역청탄에 대해서도 열분해 과정에서 이산화탄소를 주입함으로써, 메탄(CH₄) 및 일산화탄소(CO)의 생성을 촉진할 수 있다.
- [0061] 다만, 도 5(c) 참조하면, 일산화탄소(CO)의 농도 프로파일의 경우, 갈탄이 역청탄에 비해 더 높음을 알 수 있다. 또한, 농도 프로파일이 물론율로 표시됨을 고려해보면 메탄(CH₄)의 생성량도 갈탄이 더 높은 것을 알 수 있다.
- [0062] 즉, 역청탄과 갈탄을 비교해보면 석탄의 열분해시 이산화탄소 주입에 따른 메탄(CH₄) 및 일산화탄소(CO)의 생성량 증가는 석탄에 포함된 휘발성 유기물에 의한 것으로 판단된다.
- [0063] 이와 같은 휘발성 유기물의 영향을 살펴보기 위하여, 질소분위기 또는 이산화탄소 분위기 아래서 각각 갈탄을 열분해하여 생성된 열분해성 오일을 크로마토그램을 통해 분석해보았다.
- [0064] 도 6은 질소분위기 또는 이산화탄소 분위기 아래에서 650 °C에서 갈탄을 열분해 한 후의 크로마토그램의 결과물이다. 도 6은 화학종을 대표하는 피크 면적 차이를 효과적으로 시각화하기 위해 원본 크로마토그램(상단)과 부분 확대 크로마토그램(하단)으로 구성되어 있다.
- [0065] 도 6의 크로마토그램의 피크 면적이 각 화학종의 농도에 비례하므로, 도 6의 각 화학종의 피크 면적을 표 1에 정리하였다.

표 1

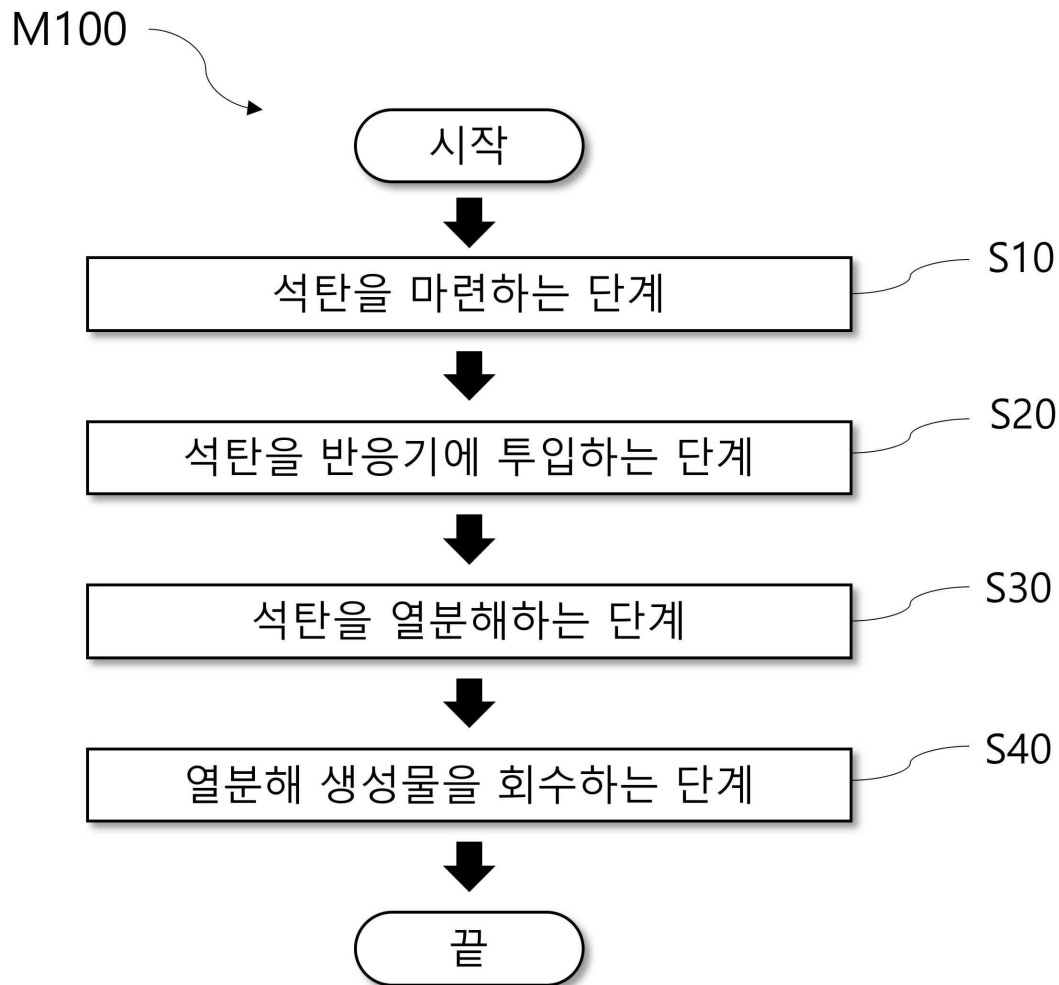
[0067]

Label	Retention time, [min]	Chemical Species	Peak area in N ₂	Peak area in CO ₂	Peak area difference, [%]
(a)	19.21	Phenol	27296380	28208034	3.34
(b)	22.566	2-Methylphenol	8268208.5	7964403	-3.67
(c)	23.541	3-Methylphenol	19962120	16472728	-17.48
(d)	24.757	2,6-Dimethylphenol	645163.1	653732.9	1.33
(e)	26.027	2-Ethylphenol	589644.1	416152.2	-29.42
(f)	26.463	2,4-Dimethylphenol	3381474.3	2374048.8	-29.79
(g)	26.543	2,5-Dimethylphenol	1677265.5	1164426.9	-30.58
(h)	27.158	4-Ethylphenol	1010797.2	466013	-53.90
(i)	27.308	3,5-Dimethylphenol	1183766.4	598732	-49.42
(j)	27.768	Naphthalene	1293496.3	1283637.8	-0.76
(k)	28.198	Catechol	2294021.5	468766	-79.57
(l)	31.55	4-Methyl-1,2-Benzene diol	982845	201972	-79.45
(m)	31.85	2-Methylnaphthalene	2471219.8	1711256	-30.75
(n)	32.375	1-Methylnaphthalene	1416477.1	916419.4	-35.30
(o)	35.261	Trans-2-Methyl-4-N-Penthythiane, S,S-Dioxide	1136004.9	335077	-70.50
(p)	35.536	Tetracosane	715904	761945	6.43
(q)	36.106	1,5-Dimethylnaphthalene	2588944.3	N.D	-
(r)	40.308	1,4,6-Trimethylnaphthalene	764615.2	N.D	-
(s)	41.058	1,4,5-Trimethylnaphthalene	833447.6	N.D	-
(t)	43.594	1,6-Dimethyl-4-(1-Methylethyl)Naphthalene	789731.6	N.D	-

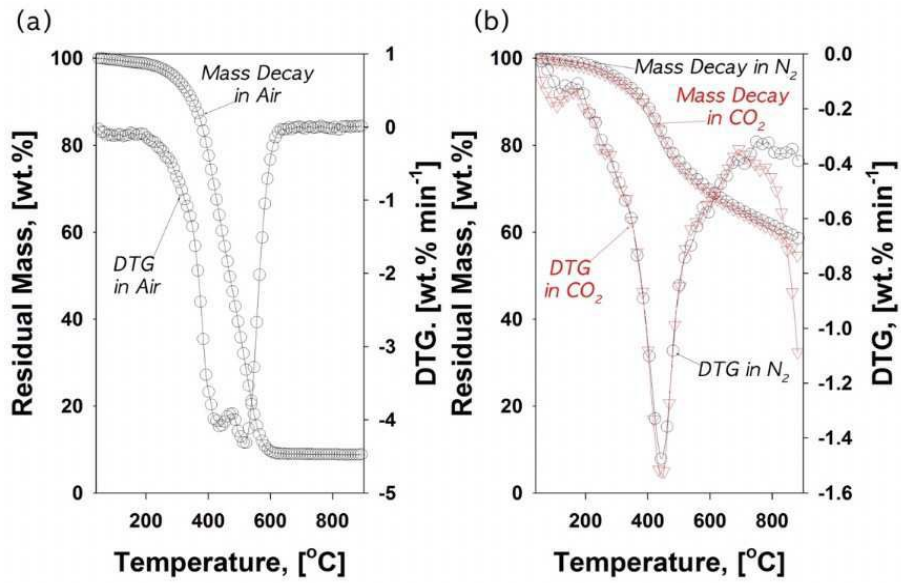
- [0069] 도 6 및 표 1을 참조하면, 이산화탄소 분위기 아래서의 갈탄의 열분해가 질소 분위기 아래서의 갈탄의 열분해보다 현저히 많은 양의 휘발성 유기물을 감소시키고 있음을 확인할 수 있다.
- [0070] 즉, 도 6 및 표 1의 결과에 의하면, 갈탄과 같은 저급탄을 열분해하여 화학산업에서의 탄소 공급원을 제공하는 것이 고급탄을 열분해하여 화학산업에서의 탄소 공급원으로 제공하는 것보다 유리함을 의미한다.
- [0071] 도 7은 이산화탄소의 주입량을 조절하면서 갈탄을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 7(a)는 수소의 농도를, 도 7(b)는 메탄의 농도를, 도 7(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- [0072] 도 7을 참조하면, 이산화탄소의 주입량을 조절하더라도 각각의 농도 프로파일들이 서로 평행한 경향성을 나타낼 수 있다. 이와 같은 결과는 이산화탄소 주입에 의한 반응이 충분히 빠르다는 것을 알 수 있다.
- [0073] 이상에서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 석탄의 열분해 방법은 열분해 과정에서 이산화탄소를 이용함으로써 다음과 같은 장점을 가진다.
- [0074] 첫째, 석탄에서 보다 많은 양의 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질을 생성할 수 있다. 둘째, 저급탄의 경우 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질의 생성량 증가가 더욱 크므로 경제적 우수성을 가진다. 셋째, 석탄의 휘발성 유기물을 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질로 전환함으로써 대기오염물질의 관리에 더욱 유리하다. 넷째, 석탄의 열분해 과정에서 이산화탄소를 감소하여 온실가스 저감에 기여한다. 다섯째, 석탄의 열분해를 통한 액체상 또는 기체상의 탄소성 물질을 생성함에 있어서 촉매를 사용하지 않는다.
- [0075] 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨부한다.

도면

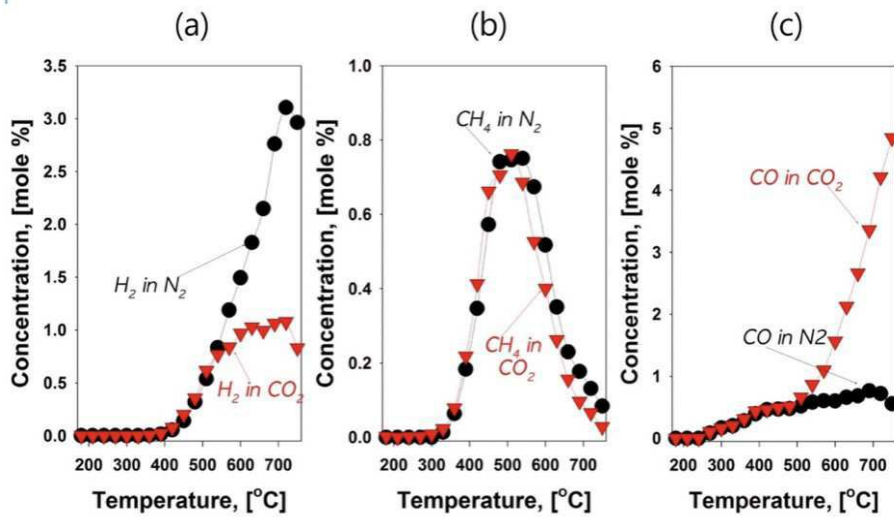
도면1



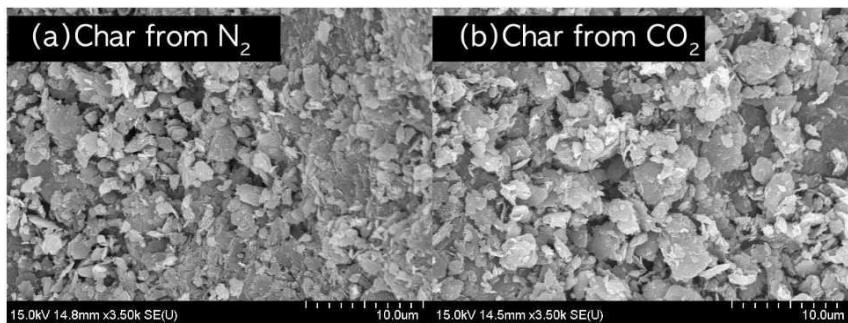
도면2



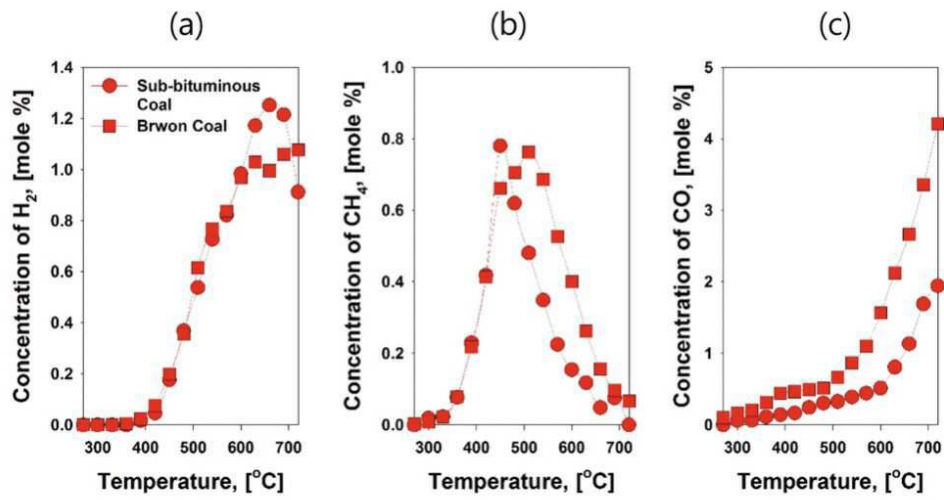
도면3



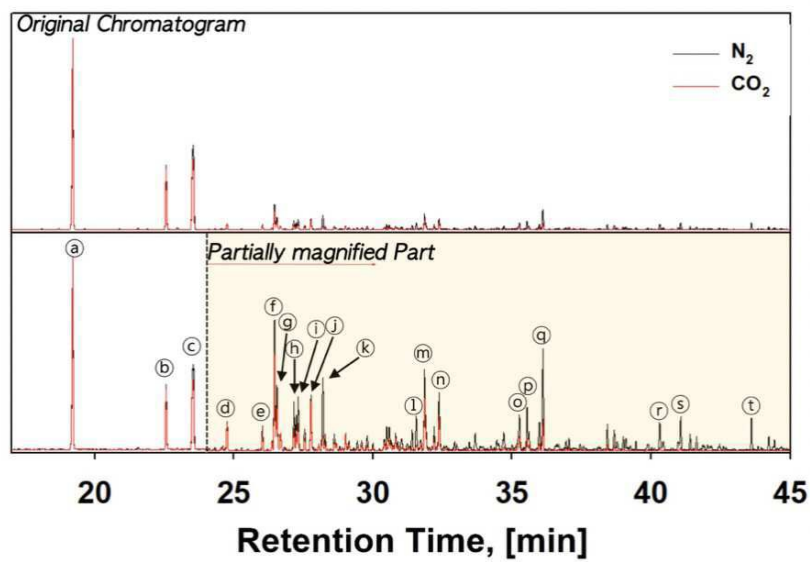
도면4



도면5



도면6



도면7

