

바이오매스에서 촉매 열분해와 가스화를 통한 수소 함유 연료 가스 생산 관련 연구

- Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production

Energy Conversion & Management 44 (2003) 2289

G. Chen et al.

수소는 청정하고 효율적인 에너지원이다. 또한 미래에 많은 수요가 있을것으로 기대되어지고 있다. 수소를 생산하는 가능성 있는 경로는 값싼 바이오매스를 열화학적인 전환기술을 이용하는것이다. 본 논문은 이러한 주제에 대해 연구를 하였고 특히 촉매의 이용에 대해서 강조하였다. 여러 가지 형태의 촉매들을 다양한 범위의 온도에서 조사하였다. 그리고 그 결과, 촉매가 가스 상에서 수소의 수율을 증가시키는데 있어서 긍정적인 역할을 한다는 것을 알았다. 열분해 가스에서 수소의 농도는 몇몇 촉매를 사용했을때 크게 증가하였다. Cr2O3가 가장 강력한 촉매역할을 수행하였다. Na2CO3는 CaCO3보다 조금 더 강한 것으로 조사되었다. 본 연구에서 얻어진 결과들은 바이오매스 자원에 기반을 두고 수소를 생산 규모를 아는데 매우 유용하리라 생각된다.

Table 5
Pyrolytic gas yield against the different types of catalysts at different temperatures (wt.% of biomass used)

Biomass types	Temperature (°C)	No catalyst	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	CuO
Rice straw	500	29	34.5					
	750	36	46	40	39.2	37.8	41	35
	850	40.6	46.2					
Sawdust	500	35	42					
	750	42.2	55	47.2	45.3	43	51.2	
	850	46.5	56					

Table 6
Hydrogen containing gas yield against the different types of catalysts at different temperatures (wt.% of total gas yielded)

Biomass types	Temperature (°C)	No catalyst	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	CuO
Rice straw	500	41.2	44.5					
	750	45	48	47.6	45.8	45.6	46.6	45
	850	48.2	49.5					
Sawdust	500	40.6	42					
	750	44.2	49.3	48.5	47.3	45		
	850	47	51.4					

- Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst

Applied Catalysis A:General 246 (2003) 103

M. Asadullah et al.

고효율의 Rh/CeO₂/SiO₂(60) 촉매와 공기를 가스화제로 하여 cedar wood의 가스화를 수행하였다. 이때 연속적인 feeding fluidized bed gasifier를 823-973K에서 운전하였다. Rh/CeO₂/SiO₂(60) 촉매는 기존의 Ni과 dolomite 촉매와 비촉매 공정보다 매우 좋은 결과를 나타내었다. Rh/CeO₂/SiO₂(60)촉매의 성능은 CeO₂의 loading 양에 크게 의존하였다. SiO₂에 60%의 CeO₂를 첨가했을때 가장 좋은 결과를 나타내었다. 가장 효율적인 촉매인 Rh/CeO₂/SiO₂(60) 경우, 4h 동안의 장기 운전에도 비활성화가 전혀 없었다. 셀룰로우스 가스화 반응을 위해 개발된 촉매도 또한 실제 나무 파우더같은 바이오매스의 가스화에 적용이 가능하다.

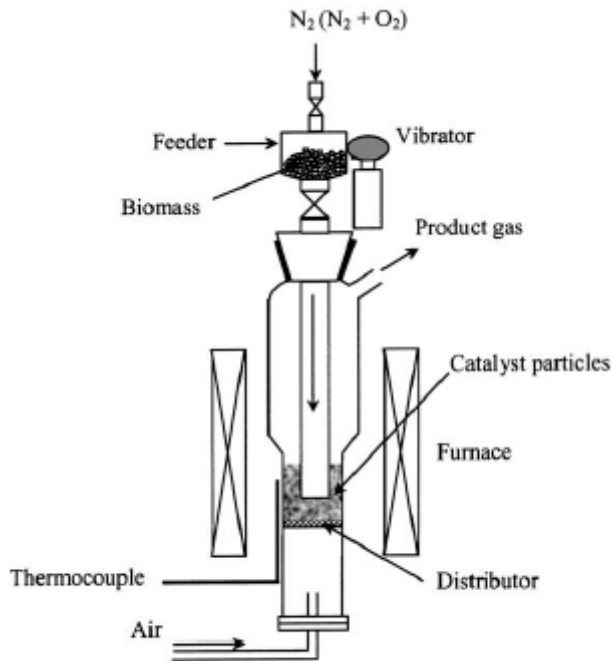


Fig. 1. Schematic diagram of the reactor system.

Table 2
Comparison of the performance of various catalysts at different temperatures

Catalyst	Temperature (K)	Formation rate ($\mu\text{mol}/\text{min}$)					H_2/CO	C-conv (%)	Char (%)	Tar (%)
		CO	H_2	CO_2	CH_4	C_2				
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (60)	823	1605	2290	2915	513	–	1.4	88	11	1
	873	2093	2616	2744	785	–	1.3	97	3	0
	923	2594	3209	2497	628	–	1.2	99	1	0
	973	3024	3456	2109	580	–	1.1	99	1	0
G-91	823	747	1094	2255	116	–	1.5	54	34	12
	873	1464	1960	2497	219	–	1.3	73	15	12
	923	1963	2522	2329	245	–	1.3	79	10	11
	973	2562	3433	2252	309	–	1.3	89	9	2
Dolomite	823	566	174	1738	125	27	0.3	43	20	37
	873	731	248	1767	173	65	0.3	48	19	33
	923	1423	649	2533	270	99	0.5	75	17	8
	973	2017	1098	2474	461	180	0.6	89	9	2
	1073	2061	1335	2631	527	203	0.7	94	5	1
	1173	2403	1566	1939	580	480	0.7	94	5	3
Non-catalyst	823	549	132	1654	106	38	0.2	41	8	51
	873	849	169	1989	157	119	0.2	54	4	42
	923	1068	253	2037	213	150	0.2	60	3	36
	973	1288	338	2084	269	183	0.3	67	2	31
	1073	1890	603	2102	433	384	0.3	84	4	13
	1173	2268	732	2104	414	346	0.3	89	4	7

Conditions: catalyst 3 g, ER = 0.28, feeding rate 150 $\mu\text{g}/\text{min}$ (10% moisture; C, 5748 $\mu\text{mol}/\text{min}$; total H_2 , 4815 $\mu\text{mol}/\text{min}$; O_2 , 2208 $\mu\text{mol}/\text{min}$), N_2 flow 60 ml/min from the top and 68 ml/min from the bottom, O_2 flow 42 ml/min from the bottom.

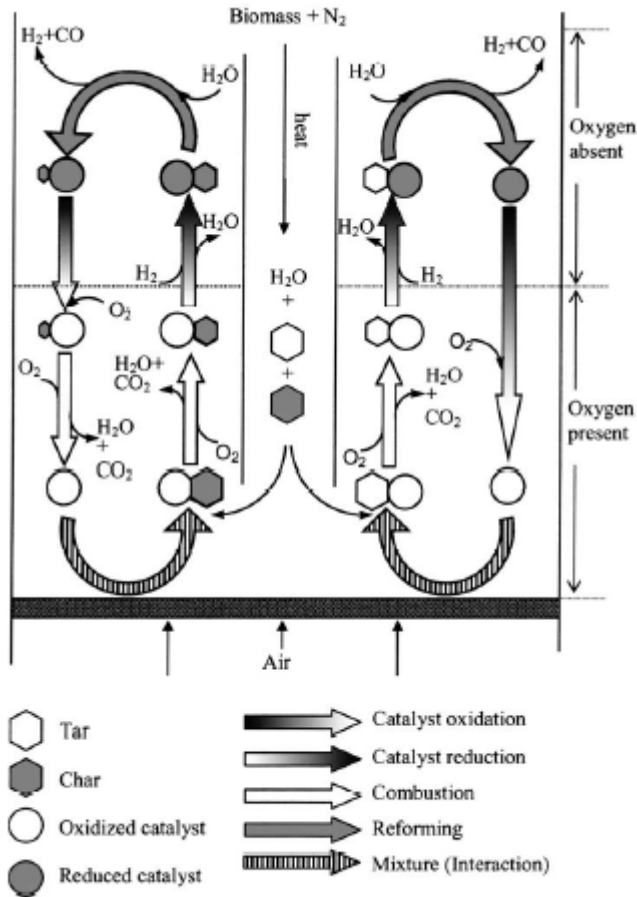


Fig. 9. Possible mechanism of the catalytic gasification of biomass.

- Hydrogen production from sewage sludge solubilized in hot-compressed water using photocatalyst under light irradiation

International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 269

T. Kida et al.

573K의 hot-compressed water에 용해되어 있는 digested sewage sludge를 광촉매적 방법을 사용하여 수소를 생산하였다. 수소는 LaMnO₃/Cds composite 광촉매와 sewage sludge가 용해되어있는 물해 Xe lamp에 조사시켜서 생산하였다. 얻어진 수소는 200h의 반응동안 30 mmol/g-catalyst 이상이었다. 반면 용해된 sewage sludge가 없을때는 수소가 얻어지지 않았다. 수소 생산 속도는 전형적인 Na₂S-Na₂SO₃ sacrifice agent가 사용되었을때랑 비슷했다. 이는 광촉매분해반응에서 biomass에서 유도된 sacrifice agent가 적용될 수 있다는 것을 의미한다. 용해된 sewage sludge에 포함된 메탄올과 포름산같은 유기화합물이 수소 생산에 주 원인으로 생각된다.