

유기성 폐기물로부터의 합성 가스 제조에 관한 연구

이승규, 김학주, 이관영, 김상용*
고려대학교 화공생명공학과, 한국생산기술연구원*

A Study on Manufacturing of Synthesis Gas from Biomass

Seung-Kyu Lee, Hak-Ju Kim, Kwan-Young Lee, Sang-Yong Kim*
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University,
Korea Institute of Industrial Technology*

서론

최근 석유, 석탄 등의 화석에너지의 고갈과 화석에너지의 연소로 인한 환경오염 때문에 화석에너지를 대신할 대체 에너지원의 개발에 세계 각국이 박차를 가하고 있으며, 그 중에서도 주된 관심은 환경 친화적인 바이오매스를 이용하여 일산화탄소와 수소를 함유하는 합성가스를 제조하여 메탄올이나 화학중간체로 이용하고자 하는 연구가 진행 중에 있다[1].

유기성 폐기물은 현재 매립과 소각 등에 의하여 처리되고 있으나 이러한 방법은 다이옥신을 비롯한 공해를 발생시킬 뿐만 아니라 유기성 폐기물이 가지고 있는 발열량을 이용하지 못하고 버리는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이를 고효율의 열분해, 가스화 공정을 개발하여 환경오염을 방지하고 청정에너지를 확보하는 일석이조의 효과를 위해서 연구, 개발이 시급한 실정이다. 국내에서는 생물발효에 의한 전환기술개발에 초점이 맞추어져 왔으며 대체에너지로서의 관점에서는 기초적인 연구에 머무르고 있는 실정으로, 외국과 같이 환경과 에너지를 통합한 관점에서의 연구가 필요하다.

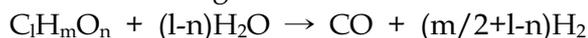
본 연구에서는 국내에서 발생하는 유기성 산업 폐기물의 청정처리 및 재자원화에 적합한 고에너지 효율의 열분해를 목표로 하였으며, Cellulose를 주성분으로 하는 유기성 산업폐기물인 제지슬러지를 가스화 반응하여 화학 산업의 기초물질인 합성가스를 제조하고자 하였다.

생성물의 형태와 품질은 여러 가지 공정 조건에 따라 달라지게 되는데 본 연구에서는 수소와 일산화탄소의 수율에 큰 영향을 미치는 반응온도, steam의 양, 촉매의 영향 등을 검토하여 최적의 반응 공정 조건을 도출하고자 하였다.

이론

바이오매스의 가스화(gasification) 반응은 세 가지 주요 반응인 steam reforming, water-gas shift reaction, methanation이 동시에 혹은 연속적으로 일어난다[2-7].

● Steam Reforming



● Water gas shift reaction



● Methanation



바이오매스의 열화학 전환 공정의 주 생성물 및 응용분야 표1과 같다.

실험

가스화 실험장치는 그림 1과 같다. 가스화 반응시 반응물의 연소를 방지하기 위하여 N₂를 50ml/min의 유속으로 1시간동안 공급하여 공기가 존재하지 않는 N₂ 분위기를 조성하였다. 반응 온도는 상온에서 각각 목표한 반응 온도까지 40°C/min의 속도로 승온시켜 2시간동안 가스화 반응을 진행하였다. 반응온도, steam의 양, 촉매의 영향 등이 생성물의 선택성에 미치는 영향을 조사하였다. 우선 반응온도의 영향성을 평가하기 위하여 반응온도를 500°C, 600°C, 700°C로 달리하여 최적 열분해 온도를 찾아내었으며, 찾아낸 열분해온도(700°C)에서 steam의 양과 촉매의 영향을 평가 하였다. 사용한 촉매는 Perovskite type LaNiO₃를 사용하였으며, XRD 결과는 그림2와 같다. 생성된 가스의 양은 적분 유량계에 의해 측정하였고, 가스 혼합물의 조성은 가스 크로마토그래피(DONAM DS 6200, Column TCD Altech co. Carboxen 1000)로 측정하였다. 제지슬러지의 원소분석은 Elemental analyzer로 분석하였고, 분석결과는 표2와 같다.

결과 및 고찰

표3에는 반응온도에 따른 제지슬러지의 전환율과 생성물의 선택도를 나타내었다. 실험결과에서 볼 수 있듯이, 고온으로 갈수록 전환율과 H₂/CO_x의 비, H₂, CO의 선택도가 증가했음을 알 수 있다. 이는 고온으로 갈수록 Fast pyrolysis가 진행되고 있음을 보여준다[8].

표4에는 steam과 촉매의 도입에 따른 제지슬러지 가스화 반응의 전환율과 생성물의 선택도를 나타내었다.

제지슬러지의 가스화 반응에 있어서 적당량의 steam은 제지슬러지의 가스화 수율증대에 기여하였다. 즉, 실험결과에서 볼 수 있듯이 수소의 생성 증대로 인하여 H₂/CO_x가 크게 증대되었음을 확인하였다.

제지슬러지의 가스화 반응에 있어서 니켈 촉매는 우수한 활성을 보이는 것으로 여러 문헌에서 보고 되고 있다[9]. 표4에서 보는바와 같이 700°C에서 건조된 제지슬러지를 Perovskite type LaNiO₃와 반응시켰다[10]. Perovskite type LaNiO₃ 촉매를 사용했을 때 H₂의 선택도가 같은 온도의 무촉매 제지슬러지 가스화 반응에서보다 증가함을 알 수 있었다.

결론적으로 말하자면, 무촉매 건조 제지슬러지 가스화 반응에 있어서 700°C에서 전환율과 합성가스의 선택도가 최대였고, 최적온도 700°C에서 steam을 도입하여 반응시킬 경우 증기 개질 반응이 촉진되어 수소와 일산화탄소, 즉 합성가스의 선택도가 증가하였다. Perovskite type LaNiO₃ 촉매를 사용하였을 때 H₂의 선택도가 증가하면서 CH₄과 CO₂의 선택도가 감소하였다.

참고문헌

- [1] Elliot, D.C., Sealock, L.J. and Baker, E.G., *Ind. Eng. Chem. Res*, **32**, 1542 (1993)
- [2] Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T. and Varhegyi, G., *J.of Chem. Eng.*, **31**, 131 (1998)
- [3] Minowa, T., Inoue Seiichi, *Renewable Energy*, **1114-1117**, 16 (1999)
- [4] C. Courson, E. Makata, C. Petit, A. Kiennemann, *Catalysis Today*, **427-437**, 63 (2002)
- [5] 김상채, 정찬홍, 유의연, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **261-268**, 7 (1996)
- [6] Minowa, T., Ogi, T., *Catalysis Today*, **411-416**, 45 (1998)
- [7] A. V. Bridgwater, *Applied Catalysis A*, **5-47**, General 116 (1994)
- [8] Maximiliano, M., Stefan C., Esteban C., Daniel M., *Energy & Fuels*, **1160-1166**, 13

- (1999)
 [9] Minowa, T., Ogi, T., Dote, Y., Yokoyama, S., *Renewable Energy*, **5**, 813 (1994)
 [10] A. K. Norman, M. A. Morris, *Journal of Materials Processing Technology*, **91-96**, 92-93 (1999)

Table 1. Thermochemical conversion technologies, primary products and applications.

Technology	Primary product	Application
Pyrolysis		
Fast or flash pyrolysis	Liquid	Liquid fuel substitution, chemicals
Carbonization	Charcoal	Solid fuel or slurry fuel
Slow pyrolysis	Gas	Fuel gas
	Liquid tar	Liquid fuel substitution, chemicals
	Solid char	Solid fuel or slurry fuel
Liquefaction	Liquid	Oil or liquid fuel substitution
Gasifications	Gas	Synthesis gas, fuel gas
Combustion	Heat	Heating

Table 2. Atomic composition of Paper making-sludge.

Component	C	H	O	N	S
Atomic %	29.0	45.1	24.5	1.2	0.2

Table 3. Effect of the various reaction temperature without catalyst and water.

Temperature	H ₂ /CO _x	Conversion (%)	Selectivity (%)			
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
500 °C	0.135	40%	10.4%	13.9%	12.6%	63.1%
600 °C	0.268	43%	18.6%	15.9%	11.9%	53.5%
700 °C	0.354	48.3%	22.8%	21.4%	12.7%	43.1%

Table 4. Effect of the catalyst and steam at 700 °C.

Condition	H ₂ /CO _x	Conversion (%)	Selectivity (%)			
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
700 °C	0.354	48.3%	22.8%	21.4%	12.7%	43.1%
700 °C + H ₂ O	0.492	51.6%	28.7%	17.3%	12.9%	41.1%
700 °C + Cat.	0.401	48.3%	25.3%	20.7%	11.5%	42.5%

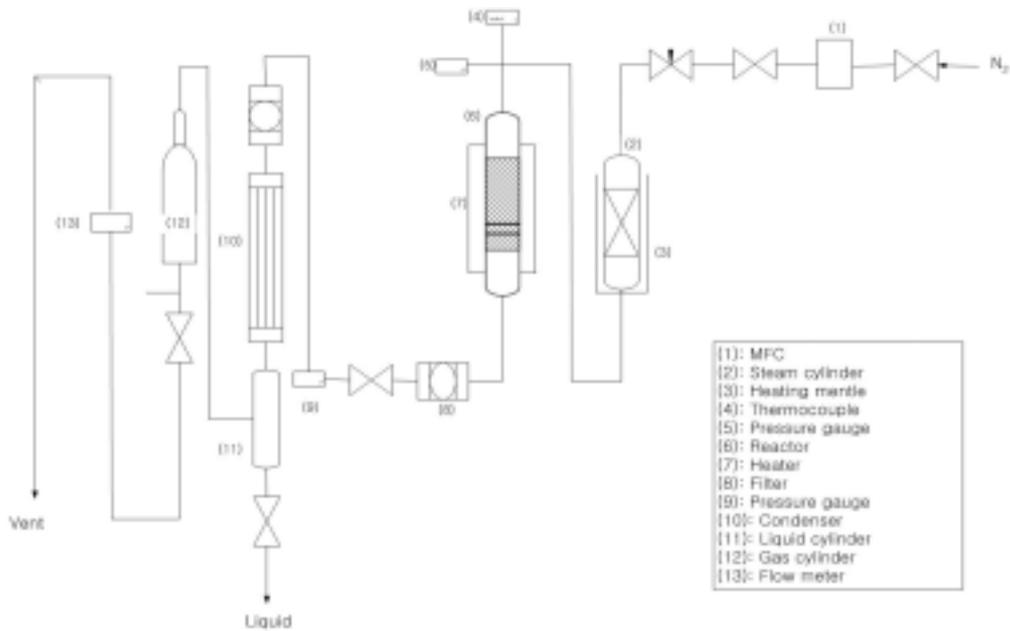


Fig 1. Experimental Apparatus for the gasification of Paper-making sludge

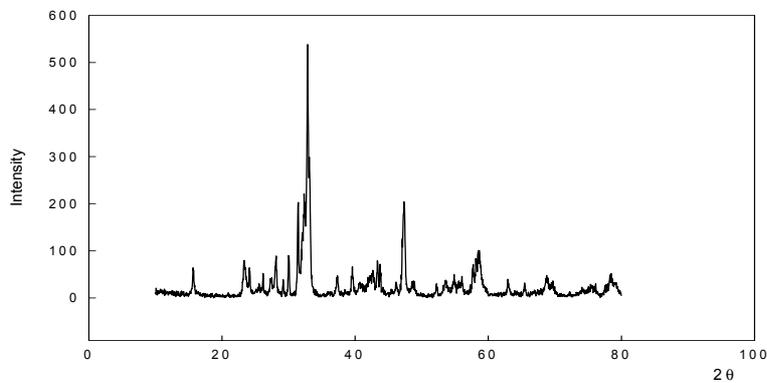


Fig 2. XRD pattern of the LaNiO_3 perovskite steam reforming catalyst