

수증기개질 가스화반응을 이용한 나왕톱밥으로부터 수소제조특성

박성진 · 김래현 · 신현용[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과
139-743 서울시 노원구 공릉로 232
(2012년 6월 4일 접수, 2012년 7월 9일 채택)

Production of Hydrogen by Thermochemical Transition of Lauan Sawdust in Steam Reforming Gasification

Sung Jin Park, Lae-Hyun Kim and Hun Yong Shin[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea
(Received 4 June 2012; accepted 9 July 2012)

요 약

바이오매스를 이용하여 수소 생산을 목적으로 가스화 반응기를 이용하여 라왕 톱밥의 수증기 개질을 이용한 가스화 연구를 수행하였다. 1 m의 높이와 10.2 cm의 내경을 갖는 고정층 반응기에서 촉매와 온도에 따른 가스화반응에 미치는 영향을 분석하였다. 가스화반응 중에 수증기개질효과를 위하여 일정량의 스팀을 주입하였다. 톱밥과 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼슘($CaCO_3$), 탄산나트륨+탄산칼륨, 탄산마그네슘+탄산칼슘 촉매를 8:2의 일정한 비율로 혼합한 후 고정층 가스화 반응기에 주입하여 400~700 °C의 온도에서 가스화반응에 따른 생성되는 기체의 조성을 기체 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 촉매를 사용하였을 때 비촉매의 경우보다 수소, 메탄, 일산화탄소의 생성분율이 높게 나타났다. 온도의 증가에 따라 생성되는 수소, 메탄, 일산화탄소의 생성분율이 증가하였으며, Na_2CO_3 촉매에서 가장 높은 수소수율을 나타냈다.

Abstract – Lauan sawdust was gasified by steam reforming for hydrogen production from biomass waste. The fixed bed gasification reactor with 1m height and 10.2 cm diameter was utilized for the analysis of temperature and catalysts effect. Steam was injected to the gasification reactor for the steam reforming effect. Lauan sawdust was mixed with potassium carbonate, sodium carbonate, calcium carbonate, sodium carbonate + potassium carbonate and magnesium carbonate + calcium carbonate catalysts of constant mass fraction of 8:2 which was injected to the fixed gasification equipment. The compositions of production gas of gasification reaction were analyzed at the temperature range from 400 °C to 700 °C. Fractions of hydrogen, methane and carbon monoxide gas in the production gas increased when catalysts were used. Fractions of hydrogen, methane and carbon monoxide gas were increased with increasing temperature. The highest hydrogen yield was obtained with sodium carbonate catalyst.

Key words: Gasification, Biomass, Hydrogen, Steam Reforming

1. 서 론

에너지원으로 사용되고 있는 화석연료는 연소 시 이산화탄소가 배출되어 지구 온난화를 일으키며 각종 대기 오염 물질을 배출할 뿐 아니라, 그 매장량이 한정되어있어 다양한 방법에 의한 화석연료의 사용량을 감축하기 위한 논의가 국제적으로 주목받고 있다.

지금까지 국내에 발생하는 볏짚, 왕겨, 옥수수 대와 같은 농작물 찌꺼기, 벌목 폐기물 같은 바이오매스 자원들은 직접연소를 통하여

난방용으로 사용되거나 퇴비로 사용되어 왔다. 그러나, 화석연료의 과도한 사용으로 자원고갈 및 환경오염에 대한 우려가 증가하여서 이를 대처할 수 있는 에너지 자원의 하나로 바이오매스의 활용이 주목 받기 시작하였다.

바이오매스 자원들을 이용하여 에너지 자원으로 이용하는 방법으로는 생물학적 변환, 열화학적 변환, 직접연소로 나눌 수 있는데, 이 중에서 열화학적 방법은 반응시간이 매우 짧고 단위부피 당 처리량이 높으며 공정 폐기물의 발생량이 적은 장점을 가진 것으로 보고되고 있다[1,2].

열화학적 변환 중 하나인 가스화 기술을 이용하여 보일러, 난방 및 열 공급에 사용될 수 있는 열원을 얻어 사용할 수 있으며, 이러한 기

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hyshin@seoultech.ac.kr

*이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

슬로부터 생성된 가스는 미래에 상용화 되는 연료전지 에너지원의 생산에 사용할 수 있다. 또한 부가적으로 생성된 타르(Tar)와 찌(Char)를 회수하여 정제하였을 경우, 각종 고가의 의약품의 원료물질을 얻을 수 있으며, 가스화를 한 후 생기게 되는 회분은 농업용 비료로서 사용될 수 있다[3].

수증기 개질의 기본적인 목적은 물과 탄화수소분자에 포함된 수소를 최대한 추출해내는 것이다. 즉 고농도의 수소를 일차적으로 생산하게 되는 핵심 단위공정이다. 개질방법으로는 수증기개질, 산소개질, 혼합개질 등 다양한 방법으로 시도되고 있으나 현재 많이 사용되고 있는 공정은 수증기 개질 방법이며, 고순도 수소를 얻기 위해 대부분의 수증기 개질 방법을 사용하고 있다.

개질 반응 종류로는 흡열반응인 수증기 개질반응 및 부분산화과 두 반응이 조합된 자열개질반응이 있다. 이 중에서 수증기 개질 반응은 흡열반응이기 때문에 외부로부터 열 공급이 필요하며, 개질기에 열 공급을 효율적으로 해주는 것이 중요하다[4,5].

개질 기술에 따라 개질반응에 필요한 반응열을 공급하는 방식의 차이, 초기가동 및 부하변동에 대한 응답특성, 수소생산효율에 있어서 큰 차이가 있음을 알 수 있지만, 효율측면에서 상대적으로 우수한 수증기 개질공정기술이 주로 연구되고 있다. 특히 천연가스 수증기 개질이 세계적으로 실용화되고 있고 전체 수소생산의 약 50%를 점유하고 있는 것으로 나타났다.

촉매를 이용한 수증기 개질 공정은 개질기 총괄 시스템에서 핵심 요소로서 황 성분이 제거된 천연가스를 개질시킴으로써 고농도의 수소를 일차적으로 생산하게 되는 단위 반응공정으로서 부분산화 및 자열개질 공정에 비해 수소생산수율이 가장 높음으로 가장 경제적인 수소생산 방법이라는 장점이 있지만 평형 반응에 의한 반응속도가 느리므로 반응기 규모가 커야하고 부하변동에 대한 정상상태로의 응답특성이 느린 단점이 있다[5-8].

본 연구에서는 바이오매스의 수증기개질 가스화를 통한 수소생산에 미치는 촉매의 영향을 살펴보기 위하여, 목질계 바이오매스 자원인 라왕 툽밥과 촉매에 이용되는 금속탄산염 혼합물 혼합하여 온도 변화에 따른 생산되는 기체성분을 분석하였다. 가스화반응에서 시스템을 주입하여 수증기개질에 따른 수소효율향상 효과를 기대하였다.

2. 실험

2-1. 장치

공정 전체는 가스 주입부, 시료 주입부, 반응기, 수증기 주입부, 생성가스 배출부와 포집부로 구성되어 Fig. 1에 나타내었다. 가스화 반응은 위한 운반기체는 air를 사용하였으며, 반응기로 주입되기 전 단계에 예열기(preheater)를 설치하여 운반 기체를 예열하였다.

시료주입을 위해 호퍼(SUS304)를 제작하고 시료를 원활하게 주입하기 위해서 스크루 공급기(screw feeder)를 반응기 옆에 부착하였다. 시료투입부와 반응기의 접촉 부분은 고온으로 열분해가 일어나 타르가 생성되므로 타르의 응고로 인한 투입부의 막힘을 방지하기 위하여 냉각기를 설치하였다. 또한 생성가스가 역류하는 것을 방지하고 원활한 시료 투입을 위해 호퍼 상부에 교반기를 부착하였다. 반응기는 스테인레스스틸 재질(SUS 304)로 높이 1 m, 내경 10.2 cm로 제작하였고 운반 가스가 고루 분산시키기 위해 반응기 하단에 가스분산장치를 부착하였으며, 가스분산장치의 높이는 Freeboard로부

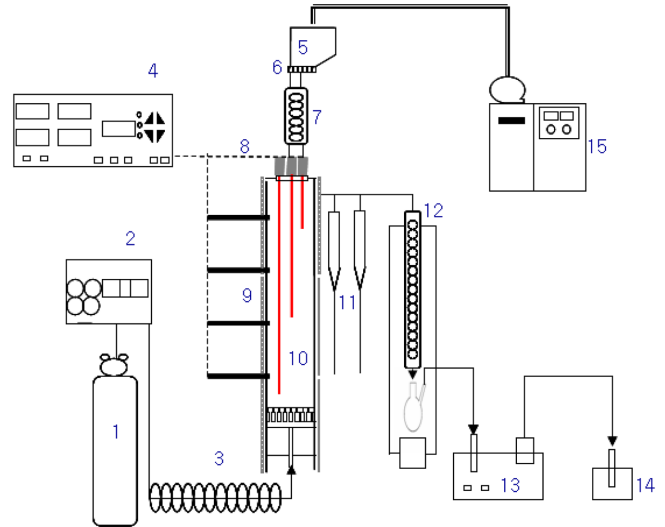


Fig. 1. Schematic diagram of biomass gasification process.

- | | |
|---------------------------------|---------------------|
| 1. air gas | 9. heating jacket |
| 2. M.F.C | 10. reactor |
| 3. preheater | 11. cyclone |
| 4. P.I.D temperature controller | 12. heat exchanger |
| 5. hopper | 13. gas meter |
| 6. screw feeder | 14. vent |
| 7. heat exchanger | 15. steam generator |
| 8. thermocouple | |

터 0.1 m이고, Freeboard에 glass beads를 채워 통로에 가스의 원활한 주입을 가능하게 하였다. Air의 유량을 정확하게 측정하기 위해서는 M.F.C (Mass Flow Controller Kofloc, 8150)를 설치하였고, 반응기 내부온도를 측정하기 위해 PID (proportional integral differential temperature controller) 온도제어기를 설치하여 설정온도에 도달하도록 제어하였다.

2-2. 시료

시료는 목질계 바이오매스인 라왕(shorea negrosensis foxw) 툽밥을 준비하였고, 이 라왕 툽밥에 Na_2CO_3 (anhydrous, 99.0%)와 K_2CO_3 (anhydrous, 99.5%) 그리고 CaCO_3 (anhydrous, 99.0%)와 MgCO_3 (anhydrous, 99.0%)를 툽밥과 촉매의 비율을 8:2로 혼합하여 준비하였다. 툽밥을 표준체에 체 분리하고, 500 μm ~1.0 mm 크기의 입자를 선별하여 건조기 100 $^\circ\text{C}$ 에서 18시간 건조하여서 준비하였다.

2-3. 실험방법

반응기에 연결된 주입부와 배출부를 air로 세정하여 건조된 스크류를 반응기에 설치하여 설정온도를 상승시켜 예열을 시킨다. 내부온도가 설정온도에 도달하면 안정화를 시킨 후 건조된 바이오매스와 촉매가 혼합된 시료를 주입부에 넣고 운반 가스를 흘려주었다. 운반 가스로는 수증기개질 가스화 반응을 실험을 위해 air를 주입하였다. 운반 가스 유속은 1.0 L/min으로 일정하게 유지시키고 시료를 12 g/min으로 5분간 연속 주입한 후 스크류를 멈추어 시료투입을 중단시켜 시간에 따른 생성된 기체를 포집하였다. 반응기 상단부에 스팀발생기(steam generator)를 설치하여 시료를 주입 시에 증기 유속을 3~5 ml/min의 속도로 흘려주었다.

툽밥과 촉매의 비율은 질량비로 8:2의 비율로 일정하게 두었다(툽밥: Na_2CO_3 =8:2, 툽밥: K_2CO_3 =8:2, 툽밥: CaCO_3 =8:2, 툽밥: MgCO_3 =

Table 1. Experiment condition of biomass thermochemical transition

Item	Condition
Particle size	500 μm ~1.0 mm
Temperature	400~700 $^{\circ}\text{C}$
N ₂ gas flow rate	1 L/min ¹⁾
Air gas flow rate	1 L/min ²⁾
Feeding flow rate	12 g/min
steam flow rate	3~5 g/min ¹⁾

8:2, 톱밥:CaCO₃+MgCO₃=8:2, 톱밥:Na₂CO₃+K₂CO₃=8:2). 두 가지 성분의 촉매를 혼합하여 사용하는 경우에는, 물과 혼합시켜 교반한 후 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 건조하여 사용하였다.

톱밥의 가스화 반응은 400~700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서, 100 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 400, 500, 600, 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 4개의 온도 조건에서 실시하였고 반응기 배출부에서 얻어진 가스는 가스미터를 거쳐 생성가스의 전체 유량을 측정하고 가스 터틀러백에 포집하여 기체크로마토그래피(gas chromatography)에 분석, 비촉매 조건과 촉매 조건을 비교하고 생성가스의 양을 비교하였다.

각 성분의 측정값은 ml/min으로 측정, 전체 가스 측정량의 mol%로 환산하여 나타내었다.

2-4. 분석

가스 배출구 부분에 고무 물을 설치하였으며, 가스 포집백을 연결하여 추출한 가스 성분을 분석하기 위해 가스크로마토그래피(gas chromatography)를 사용하였고, 분석 후 생성되는 성분들은 H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂로 구성되어 있다. 가스크로마토그래피는 Young Lin Instrument Co. Ltd. Acme 6000 GC를 사용하였고, 컬럼은 carboxene - 1000, 15*1/8"SS, SUPELCO를 사용하였다. 기체크로마토그래피 주입부 온도는 220 $^{\circ}\text{C}$, 배출구의 온도는 220 $^{\circ}\text{C}$ 이며 TCD 분석기를 사용하였다.

기체크로마토그래피의 운반 가스로는 아르곤을 분당 30 ml/min으로 흘려주었다.

Oven 온도는 35 $^{\circ}\text{C}$ - 8 min to 210 $^{\circ}\text{C}$ - 2 min at 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 설정하였고, 실린지로 1 ml의 포집기체를 주입하여 분석하였다. 전체적인 분석조건을 Table 1에 나타내었다.

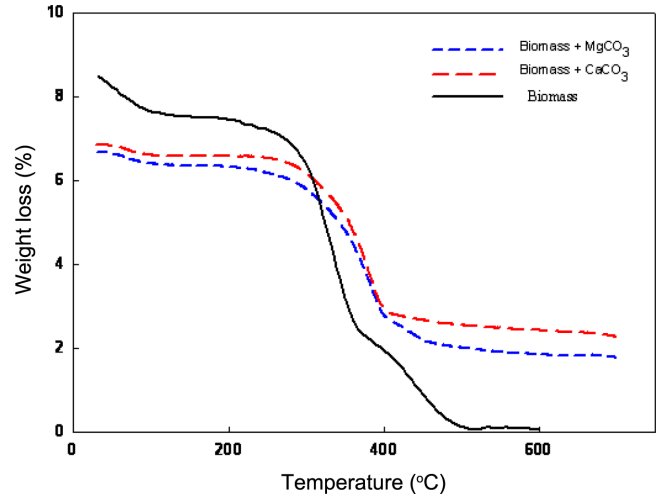
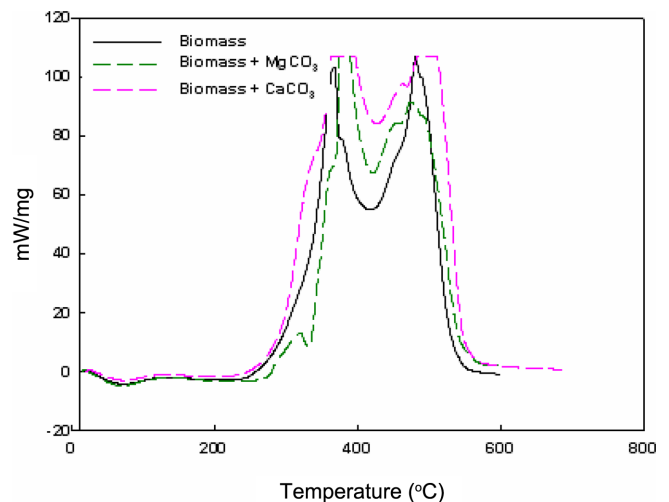
분석조건으로 추출된 기체와 운반가스가 포함되어 있기 때문에 추출된 기체만의 조성을 측정하기 위하여 전체기체 중 운반가스의 농도를 제외한 나머지 가스성분들만의 농도를 100%로 환산하여 각 기체성분들의 조성을 나타내었다. 측정된 기체의 양은 mol%로 환산하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열중량 분석

Fig. 2와 3은 실험에 사용된 톱밥과 톱밥에 촉매를 8:2로 혼합한 CaCO₃, MgCO₃ 시료의 TGA 및 DSC 곡선이다. Fig. 2의 TGA 곡선을 통해서 온도상승에 따른 질량변화를 측정하였으며, Fig. 3의 DSC 곡선에서는 분당 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도상승에 따른 시료의 상변화에 따른 열량의 변화를 측정하여 나타내었다.

TGA와 DSC 결과는 K₂CO₃, Na₂CO₃에 대한 선행연구 결과[8]와 유사한 형태로, 열분해는 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하 영역과 250~400 $^{\circ}\text{C}$ 영역에서

**Fig. 2. Thermal analysis result of raw materials (TGA).****Fig. 3. Thermal analysis result of raw materials (DSC).**

급격히 분해가 되었고, 최대 분해온도는 370 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 K₂CO₃, Na₂CO₃에 비하여 다소 높은 온도에서 최대 분해되는 것으로 나타났다.

4가지 촉매에 대하여 결과를 종합해 볼 때 100 $^{\circ}\text{C}$ 구간에는 바이오매스 혼합성분의 수분 증발 구간으로 나타낼 수 있고, 250 $^{\circ}\text{C}$ 에 이를 때까지는 질량 감소가 거의 나타나지 않고, 250~400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 급격한 질량감소를 보이며 대부분의 성분이 분해되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 물질에 있는 탄소 분자들이 깨어지고, 타르 등 다른 성분으로 전환되어 질량변화가 생기는 것으로 나타났다. 촉매와 비촉매에 대하여 유사한 형태의 결과를 얻을 수 있었으며, 최대분해 분해 온도만을 제외한 나머지구간에서의 결과는 촉매에 관계없이 비슷한 온도 양상을 관찰할 수 있었다.

3-2. 수증기개질을 통한 생성가스

고정층에서 가스화 반응에 의하여 생성된 수소의 양을 사용된 촉매에 따라 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 촉매를 사용하지 않은 경우 보다 촉매를 사용할 경우 촉매에 의한 가스화 반응의 활성화로 생성되는 수소의 분율이 더 높아지는 경향이 나타났다. 온도가 상승함에 따라 수소의 수율이 높아짐을 알 수 있고, Na₂CO₃의 촉매가 가장

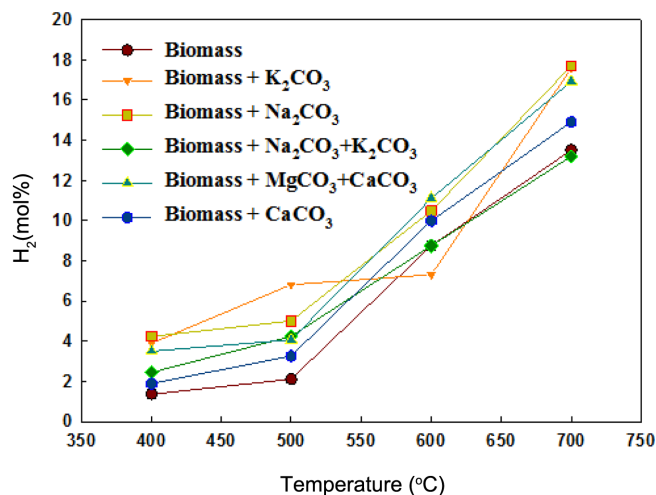


Fig. 4. The effect of Na₂CO₃ and K₂CO₃, Na₂CO₃+K₂CO₃, CaCO₃, CaCO₃+MgCO₃ catalyst on the yield of H₂ gas at different temperature (Fixed bed Steam reforming reaction).

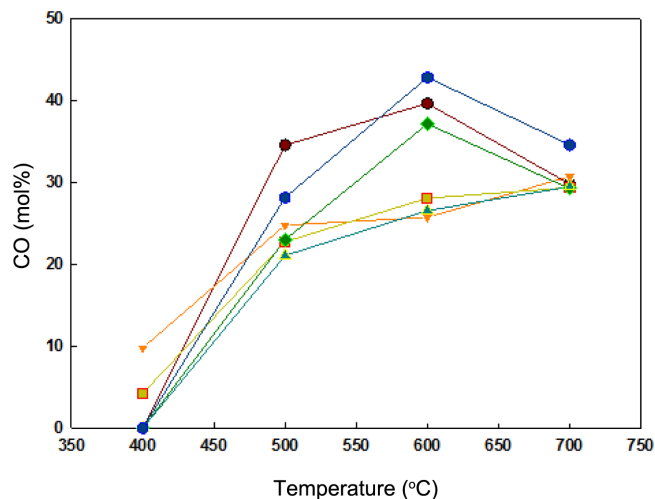


Fig. 7. The effect of Na₂CO₃ and K₂CO₃, Na₂CO₃+K₂CO₃, CaCO₃, CaCO₃+MgCO₃ catalyst on the yield of CO gas at different temperature (Fixed bed Steam reforming reaction).

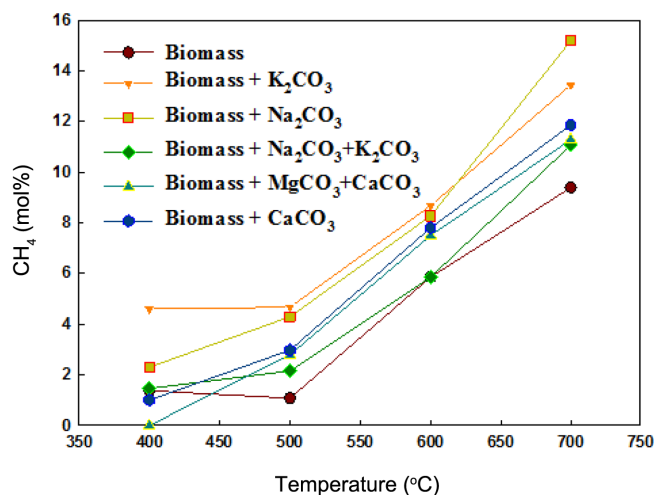


Fig. 5. The effect of Na₂CO₃ and K₂CO₃, Na₂CO₃+K₂CO₃, CaCO₃, CaCO₃+MgCO₃ catalyst on the yield of CH₄ gas at different temperature (Fixed bed Steam reforming reaction).

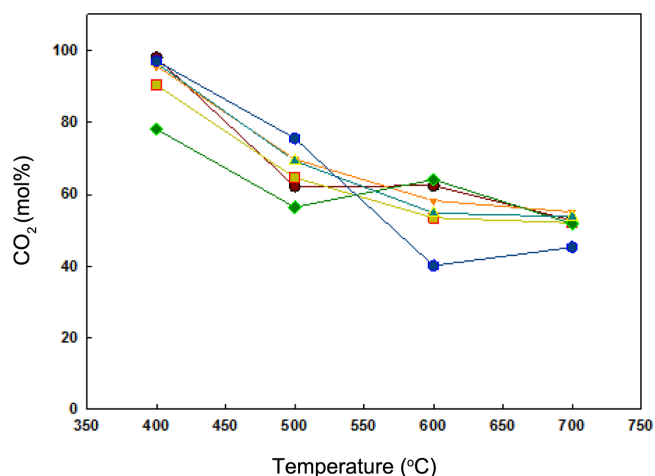


Fig. 6. The effect of Na₂CO₃ and K₂CO₃, Na₂CO₃+K₂CO₃, CaCO₃, CaCO₃+MgCO₃ catalyst on the yield of CO₂ gas at different temperature (Fixed bed Steam reforming reaction).

높은 수소수득률을 나타낸 것으로 측정되었다.

Fig. 5에서 CH₄ 기체는 반응에서 온도가 높아짐에 따라 생성이 활발하게 이루어지는 것이 나타났고, H₂의 결과와 비슷한 형태로 600 °C에서부터 활발히 분해가 시작되었고, Na₂CO₃ 촉매가 가장 높은 효율을 나타내었다.

Fig. 6에서는 온도가 상승하였을 경우 발생기체 중에 포함된 CO₂의 조성이 감소하는 것이 나타났는데, 고온 수증기의 접촉이 바이오매스의 분해와 이를 통한 양질 가스의 생성을 촉진시켜 타르를 제거시켰기 때문이라고 보여진다[5,8-12].

Fig. 7에서도 촉매에 따른 CO의 발생량을 비교하였다. 온도가 증가함에 따라 CO의 조성은 증가하는 경향을 보였으며 CaCO₃ 촉매가 가장 많은 CO를 생성하였다. 온도의 증가에 따른 CO의 생성수율의 증가는 고온으로 갈수록 합성가스의 생성량이 커져서 CO의 수율도 증가한 것으로 보여진다.

Fig. 4~7에서 H₂, CH₄, CO 기체의 반응온도에 따른 생성량의 증가는 비촉매와 촉매의 경우에 대하여 동일한 경향을 보이고 있다. 이는 Baron 등[13]이 열역학적 평형상태에서 이상기체화한 가스의 평형상대농도와 유사한 결과이다.

4. 결 론

바이오매스를 이용한 수소생산을 위한 기초데이터를 얻기 위하여 고정층 가스화 반응기에 바이오 매스(나왕톱밥)와 일정량의 스팀을 주입하여 수증기 개질 가스화 반응을 일으켰다. 톱밥과 촉매(탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산나트륨+탄산칼륨, 탄산마그네슘+탄산칼슘)를 8:2의 일정비율로 혼합하여 주입하여 가스화 반응 후 생성된 기체의 조성분율을 400~700 °C의 범위에서 측정하여 비촉매의 경우와 비교하였다.

수소, 메탄, 일산화탄소 가스의 조성은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 촉매를 혼합했을 때 수소수율이 비촉매의 경우보다 높게 나타났다. 탄산나트륨 촉매를 혼합하였을 때 가장 높은 수소수율을 나타내었다.

감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kim, D. H., Lee, Y. J., Yu, M. J., Park, D. W., Kim, M. S. and Sang, B. I., "Investigation of the Optimum Operational Condition of Bio-Hydrogen Production from Waste Activated Sludge," *J. of KSEE*, **28**(4), 362-367(2006).
2. Lee, S. H., Kim, Y. G., Hong, J. C., Yoon, S. J., Choi, Y. C. and Lee, J. G., "Thermochemical Conversion of Biomass in a Fluidized Bed Pyrolyzer," *Proceeding of the Korean Society for New and Renewable Energy*, 467-470(2005).
3. Kim, R. H., *Energy transition and industrialization of biomass*, Ajin Publishing Co., Ltd, Seoul(2005).
4. Son, J. I. and Park, D. W., *Hydrogen energy production Technology*, Ajin Publishing Co., Ltd, Seoul(2007).
5. Lee, S. G., Lim, S. K. and Bae, J. M., "Heat and Mass Transfer Characteristics in Steam Reforming Reactor," *Proceeding of the Korean Society for New and Renewable Energy*, 340-343(2006).
6. Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Liu, C., Zhu, H. and Liu, S., "Steam Gasification of Biomass for Hydrogen-rich in a Free-fall Reactor," *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**(1), 24-31 (2007).
7. Jeon, J.-K., Kim, J. M., Park, Y.-K., Park, H. J., Myung, S. Kim, J.-S., Choi, J., Kim, S. and Eom, Y., "Direct Catalytic Pyrolysis of Biomass using Solid Acid Catalysts," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(8), 901-906(2004).
8. Jung, H. J., Kim, C. H., Son, J.-E. Kim, L.-H. and Shin, H. Y., "Production of Hydrogen Gas by Thermochemical Transition of Luan in Fixed Bed Gasification," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(2) 209-213(2008).
9. Altun, N. E., Hicyilmaz, C. and Kok, M. V., "Effect of Particle Size and Heating Rate on the Pyrolysis of Silopi Asphaltite," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **67**(2), 369-379(2003).
10. Myung, S., Eom, Y., Dong, J.-I., Park, Y.-K., Kang, B. S. and Jeon, J.-K., "Characteristics of Thermal Decomposition of Major Components of Biomass Isolated from Wood," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(8), 896-900(2004).
11. Yun, J. H., Kim, W. H., Keel, S. I., Min, T. J. and Roh S. A., "Coal Gasification with High Temperature Steam," *J. Korean Resources Recycling*, **16**(6), 28-33(2007).
12. Sutton, D., Kelleher, B. and Ross, R. H., "Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification," *Fuel Process. Technol.*, **73**(2) 155-173(2001).
13. Baron, R. E., Porter, J. H. and Hammond, O. H., *Chemistry of Coal Utilization*, John Wiley & Sons, p. 1495(1981).