

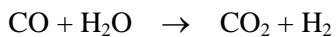
바이오매스의 열분해 및 가스화를 통한 수소생산

한국에너지기술연구원

이승재

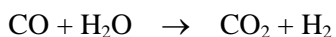
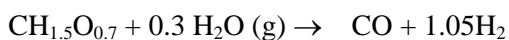
바이오매스는 재생가능한 에너지원이며, 근본적으로 CO₂에 의한 환경영향이 체로이기 때문에 화석연료에 비해 매력적인 수소자원으로 고려되고 있다. 하지만 천연가스의 경우 25%의 수소가 포함된 반면 바이오매스에 포함된 수소는 6-6.5%에 불과하므로 바이오매스의 가스화/수성가스전환 공정은 천연가스를 이용한 수증기 개질 시스템과는 경쟁이 될 수 없다. 그러나 바이오매스의 가스화에 의한 수소생산과 함께 고부가가치의 물질이나 화학물질의 생산이 가능하다면 바이오매스 가스화에 의한 수소생산도 하나의 대안이 될 수 있다.

바이오매스는 열분해와 가스화에 의해 수소생산이 가능하다. 열분해반응으로는 코크와 메탄올 및 다른 가스들이 얻어지며, 여기에 공기를 첨가한 가스화 반응으로 20% H₂, 20% CO, 10% CO₂, 5% CH₄, 45% N₂의 가스 조성을 얻게 된다. 더 나아가 다음의 수성가스전환반응을 통하여 생성된 일산화탄소를 수소로 전환시키게 된다.



바이오매스가 고온의 가스화를 통해 증기상의 가스로 먼저 전환되고, 수소가 풍부한 증기상이 열분해 오일로 응축되어 수증기와 함께 개질반응을 통해 수소로 전환될 수 있다. 이 공정의 경우 건조한 바이오매스의 무게에 대해 12-17%의 수소가 생산된다. 여기에 사용되는 원료들은 나무조각, 식물체, 곡물, 도시 폐기물 등이 있다.

나무 연료는 궁극적으로 48%의 탄소와 45%의 산소, 6% 수소로 분해되며 나머지는 소량의 N, S, 무기물질등이 될 것이다. 주요원소들만을 고려하면, 연료는 CH_{1.5}O_{0.7}로 나타낼 수 있으며, 반응은 다음과 같다.



생물학적 도시폐기물을 수소생산의 원료로 사용하는 것은 수소를 생산하는데 있어서 완전히 재생가능하고, 자원의 고갈이 없는 방법이 된다.

열/수증기를 이용한 탄화계 물질의 수소화 공정은 매우 오래된 역사를 갖고 있다. 석탄과 바이오매스의 지속적인 연구를 통해 가스화 반응기구 및 공정비용에 대한 정보를 얻게 되었으며 (Hauserman, 1994), bench scale 실험을 통해 석탄 및 바이오매스에 가장 적합한 실험방법을 예견할 수 있게 되었다. 즉, 1) 열분해와 cracking 2) 수증기 촉매 가스화 등이다. 두 공정 모두 촉매에 의해 활성화되며, bench scale 실험으로 열분해나 가스화 반응을 통해 얻어지는 수소와 메탄의 비율 결정할 수 있다. Timpe 등 (1996)은 bench 및 pilot scale 의 나무 및 석탄가스화에 대한 연구를 계속해 왔으며 실험을 통하여 촉매를 선정하였다. 이 중 potassium rich 의 광물질 및 나무재로부터 가장 높은 반응성을 얻었다. 700-800 °C, 1 기압에서 50%의 수소를 생산하였으며, dolomite 와 zeolite 사용을 통해 aerosol 및 타르를 cracking 하는데 좋은 결과를 얻었다. 촉매를 사용함으로써 반응속도가 10 배 정도 증가되는 것으로 나타났다.

1994-1996 년에 Lawrence Livermore National Laboratory 의 연구자들은 도시 고형 쓰레기의 가스화를 통해 수소를 얻는 방법을 연구하였다. 두 개의 정부보고서를 통해 이들은 실제적인 Texaco coal plant 디자인을 기초로 한 컴퓨터 모델을 사용하면서 이 폐기물들의 경제성 및 공정 디자인을 얻어냈다. 이 연구자들은 Texaco 가스화 반응기를 이용하기 위한 물리적, 화학적 처리 방법에 대해 진행되었으며, 연구의 관점은 도시 고형 쓰레기의 전처리를 통해 적절한 점도를 가진 슬러리 제조 및 효과적인 수소생산을 위한 발열량을 갖도록 하는 것이다. 아직까지는 완전한 공정을 보여주는 실험결과는 없으며, 도시 고형 쓰레기의 수소에 대한 열효율은 40-50% 이다.

Pacific Northwest Laboratory 는 적절한 촉매를 이용하여 바이오매스로부터 다양한 가스를 생산하는 가스화 연구를 도출하였다. 초기 연구에서 나무로부터 합성가스나 메탄을 얻는 것을 최적화 하는 연구 결과를 도출하였으며, 나중에 Cox 등 (1995)은 바이오매스에서 수소를 얻는 열화학적 가스화를 제안하였다. 이 공정은 바이오매스의 촉매 가스화 및 분리막을 통해 수소를 분리하는 공정을 함께 가동하는 것이며, 특히 젖은 바이오매스에 적합하며, 300 °C 보다 낮은 온도에서 실험이 진행되었다. 이 공정이 SepRx 이며 최적의 가스화 조건은 500 °C,

대기압하에서 수증기/바이오매스 비율이 10:1 이며, 니켈 촉매를 사용시에는 이 조건에서 수소가 65%가 생산되었다. 유동층 반응기를 사용하는 Almond shell 가스화 연구에서 500-800 °C 범위에서 작은 입자의 사용이 높은 온도의 반응 시 보다 높은 수소 수율을 얻었음을 알아내었다 (Rapagna, 1996). 이들은 바이오매스의 촉매수증기 가스화를 유동층 반응기와 이차 고정층 촉매반응기를 포함하는 bench scale 의 공정에서를 실험을 진행하였고, 니켈촉매와 dolomite 를 이용하는 촉매전환기 660-830 °C 범위에서 가동되었다. 최고 온도 조건에서 60%의 수소 수율을 얻었다.

McKinley 등 (1990)은 수소생산기술의 검토를 통해 바이오매스 가스화 청정수소 생산에 가장 경제적인 공정인 것으로 평가했다. 1998 년에 Turn 등은 유동층 무촉매 가스화 반응으로부터 결과를 얻었으며, 톱밥의 경우 가장 높은 수율은 825 °C, 무산소, 수증기/바이오매스 비가 1.7 에서 얻어졌는데 이는 이론비에 대해 78%에 해당하였다. Zhou 등 (1999)은 바이오매스의 촉매 개질에서 수증기의 효과를 설명하였다. 수증기를 바이오매스 가스화 반응기의 니켈촉매 반응부분의 하류에 투입함으로써 가스화 반응기에 직접 수증기를 투입하는 것보다 양질의 가스를 얻을 수 있었다. 또한 촉매는 타르의 cracking 과 생산가스를 배가시키는 데 이용할 수 있었다.

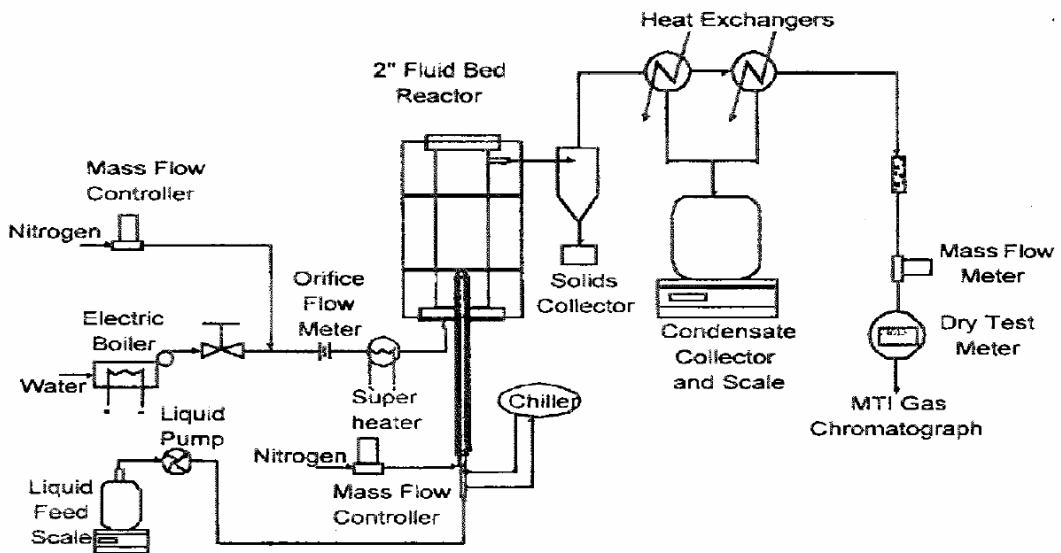
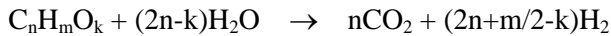


그림 1. 이차 유동층 반응기의 개념도 (Turn, 1998)

Demirbas 등 (1996)은 촉매 유무에 따른 black liquor 의 수증기 가스화를 통해 전환치를 얻어냈다. 또한 Demirbas 와 Caglar (1998)는 바이오매스와 heavy oil residue 에 대해서도 실험하였고, Demirbas (2001)는 몇몇 바이오매스 샘플로부터 열분해 결과를 얻었다. Garcia 등 (1996, 1997)은 유동층 반응기를 통해 미세 톱밥을 Ni/Al₂O₃ 촉매 유무에 따라 수증기 개질화하였다. Kubial 등 (1996)은 수증기를 유동층반응기 하부에 주입함으로써 바이오매스를 열적으로 가스화시켰다. 이때 필요한 열은 유동층에 들어있는 열교환기를 통해 전달되었다.

Czernik 등 (2000)은 두 단계로 이루어지는 공정을 발표하였는데, 먼저 바이오매스를 빠르게 열분해시켜 생성된 바이오 오일을 촉매 수증기 개질 반응을 통해 수소로 전환하는 방법이다. 빠른 열분해 반응을 위해서는 바이오매스 입자의 열전달 속도가 높아야 하며, 반응기 영역에서의 증기 체류시간이 짧아야 한다. 1990 년대 빠른 열분해 기술들이 거의 상업화에 다다랐다. 이런 열분해/수증기 개질 개념은 전통적인 가스화/수성가스 전환반응에 비해 여러 장점들을 가진다. 산화되는 유기화합물의 수증기 개질의 전체 반응식을 다음과 같이 나타낼 때,



당량적으로 얻을 수 있는 최대 수소량은 공급되는 탄소의 몰당 $2+m/2n-k/n$ 몰이된다. 따라서, 이론적으로 바이오 오일 중 포함된 탄화수소물의 1 리터당 32.4g 의 수소를 얻을 수 있다.

Chen 등 (2003)은 볏짚이나 톱밥과 같은 바이오매스를 폭넓은 온도 범위에서 촉매를 이용하여 열분해시켰다. 고온에서는 전체 가스 수율뿐만 아니라 수소를 포함하는 가스의 수율이 좋았다. 촉매의 양에 따라 수소를 포함하는 가스의 수율이 크게 달라졌으며, 사용된 바이오매스의 약 30%의 촉매를 사용하는 것이 바람직하였다. Cr₂O₃가 다른 금속 산화물에 비해 전체 가스 수율과 수소를 포함하는 가스의 수율이 좋은 것으로 나타났다. 한편 Na₂CO₃가 CaCO₃에 비해 촉매능력이 조금 더 나은 것으로 나타났다.

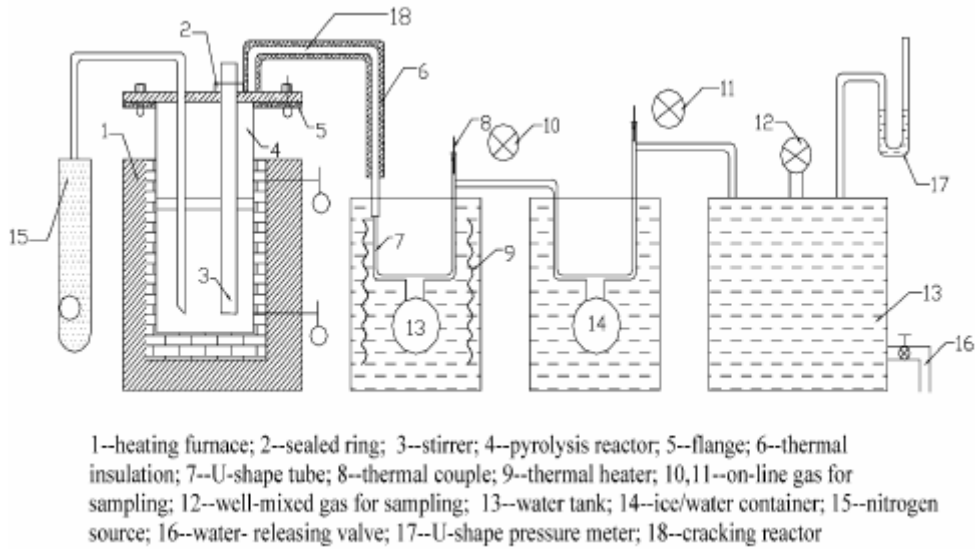


그림 2. 실험실용 회분식 바이오매스 열분해 장치 (Chen, 2003)

참고문헌

- 류호정, “수소생산을 위한 수소자원 및 생산기술 검토”, KOSEN Expert Review
- 박찬승, “바이오매스로부터의 수소 생산”, KOSEN Expert Review
- Chen et al., "Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production", Energy Conversion and Management 44 (2003) 2289-2296