

플라스틱과 바이오매스 혼합물의 수소첨가가스화 반응 연구

유승한¹, 장현태², 차왕석^{1*}
¹군산대학교 토목환경공학부,
²한서대학교

Hydrogasification of mixture composed of plastics and biomass

Seung-Han You¹, Hyun-Tae Jang², Wang-Seog Cha^{1*}
¹School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan National
University,
²Dept. of Chem. Eng., Hanseo University

요 약

수소첨가 가스화반응 특성을 조사하기 위해 800℃, 8 MPa에서 조업 가능한 회분식반응기를 이용하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 플라스틱은 폴리에틸렌이었으며 바이오매스는 톱밥이었다. 반응기내 압력감소속도는 기상물 생성속도를 나타냄을 알 수 있었으며 이러한 결과는 반응시간에 따른 전환율 변화로부터 확인할 수 있었다. 기상물 생성량과 플라스틱-바이오매스 혼합물의 전환율은 플라스틱 함량비가 증가할수록 증가하였다.

1. 서론

사용이 편리한 천연가스를 비롯한 청정에너지의 수요는 급증할 전망이다. 지구상의 천연가스 가용량은 약 50년 내외이며 또한 천연가스는 주로 석유와 연동되어 있어 공급량과 가격은 장기적으로 불안한 실정이다. 지구상에 널리 분포되어 있는 석탄, 바이오매스, 폐기물 등으로부터 연소과정이 편리하고 연소시 오염물 발생량이 적은 합성가스 등과 같은 청정 에너지화하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다[1]. 특히 석탄을 이용한 합성천연가스제조에 관해 오랜 연구역사를 가지고 있는 일부 선진국을 중심으로 오래전부터 추진되어 왔으며 미국, 영국, 일본 등은 기존의 석탄가스화에 의해 생산된 합성가스를 다시 촉매 반응시켜 합성천연가스를 제조하는 공정보다 공정을 훨씬 단순화시킨 공정, 즉 수소를 직접 첨가시키는 수소첨가 가스화방법을 개발하여 비촉매반응하에서 메탄함량을 40~50%까지 높였다[2]. 그리고 미국의 Los Alamos 국립연구소에서는 수소첨가 가스화공정 → 생성가스의 탄화 및 소성공정 → 고체산화물 연료전지공정을 일관된 연속공정으로 CO₂를

배출하지 않는 ZEC(Zero Emission Coal)공정을 고안하여 파이롯트 규모에서 연구 중에 있다[3]. 수소첨가 가스화반응에 관한 외국의 활발한 연구에 비해 국내에서의 연구는 한국에너지기술연구원에서의 실험실수준의 공정개선에 관한 연구를 제외하고는 전무한 상태이다.

국내에서 수소첨가가스화반응은 주로 유연탄을 대상으로 연구가 진행되었으며 바이오매스나 플라스틱을 대상으로 한 연구는 아직 이루어지지 않았다.

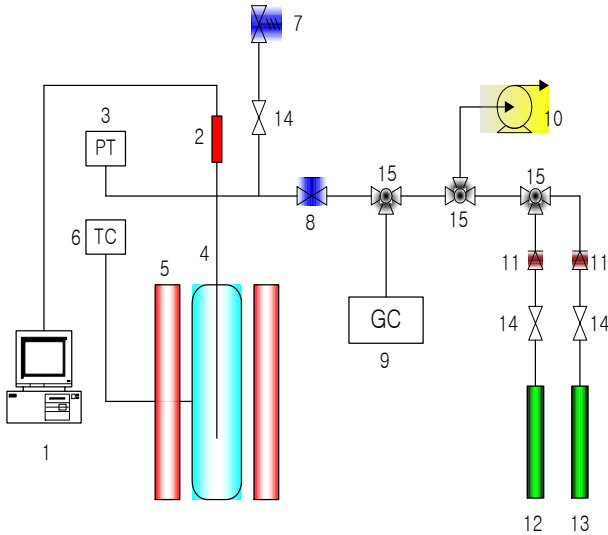
따라서 본 연구에서는 수소첨가 가스화반응에서 다양한 바이오매스에 대한 수소첨가가스화반응에 대한 반응성, 바이오매스에 플라스틱 첨가비에 따른 전환특성과 가스생성량 변화를 파악하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

실험실규모 실험장치는 수소첨가 가스화실험을 수행할 수 있도록 설계하였다. 실험실규모 수소첨가 가스화장치의 개략도는 [그림 1]에 나타내었다. 수소첨가 가스화장치는 가스주입부, 전환반응부, 생성가

스분석부로 구성되어 있다. 가스주입부는 수소첨가 가스화실험에 필요한 수소, 헬륨을 마이크로 니들밸브를 통해 정량적으로 주입할 수 있도록 하였으며 각 가스라인에는 체크밸브를 달아 가스주입 중 혹은 반응 중 반응물의 역류를 방지하고자 하였다.



- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| 1. Computer | 9. Gas chromatography |
| 2. Thermocouple | 10. Vacuum pump |
| 3. Pressure transducer | 11. Needle valve |
| 4. Reactor | 12. Hydrogen cylinder |
| 5. Furnace | 13. Helium cylinder |
| 6. Temperature controller | 14. On-off valve |
| 7. Relief valve | 15. Three-way valve |
| 8. Metering valve | |

[그림 1] 수소첨가 가스화장치 개략도

전환반응부는 가스화반응이 고온·고압 반응조건 (800℃, 8 MPa)에서 이루어지므로 상기의 반응조건에 견딜 수 있도록 인코넬 재질로 제작하였으며 반응기의 두께는 25 mm이며 부피는 110 ml였다. 반응기의 원활한 가열을 위해 5 kw 원형가열로를 사용하였으며 최대 가열온도는 1200℃이다. 반응기내의 온도를 측정하기 위하여 K형 온도계를 부착하였으며 반응기에서 온도는 온도조절기(Han Young, P-100)를 통해 10분단위로 측정하였다. 또한 반응기내의 압력은 압력전달기(Valcom, VPMC-A3) 및 디지털 지시계를 통해 매분마다 실시간으로 측정하였다. 반응기로 시료주입 후 반응기내 잔류공기를 배출하기 위하여 니들밸브 및 진공펌프를 설치하였다. 수소첨가 가스화반응에 의해 생성된 가스는 가스크로마토그래프(Varian, CP-3800)를 이용하여 분석하였으며 사용한 컬럼은 Porapak N(80/100 mesh, 1/8"×1/8"×0.085" ss)과 Molecular sieve 13X(60/80 mesh, 6'×1/8"×0.085" ss)이었다.

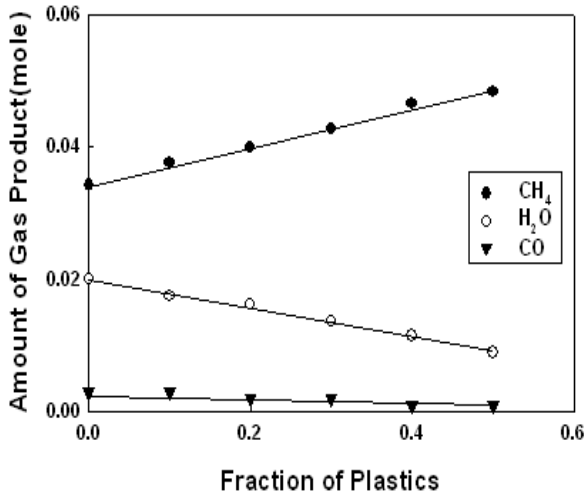
2.2 실험방법 및 재료

수소첨가 가스화반응은 반응개시 전에 반응기내 잔존하는 산소 등의 기체는 진공펌프를 이용하여 제거하고 불활성기체인 헬륨으로 반응기내 압력을 8 MPa까지 상승시킨 후 누출시험을 실시하였다. 반응기내에서 누출이 발생하지 않으면 온도 및 압력을 800℃, 8 MPa까지 상승시켜 안정성 실험을 실시하였다. 시료는 1 g을 주입하였으며 반응기 내부의 잔류공기는 수소가스를 이용하여 배출하였다. 시료주입 후 반응기를 원하는 온도까지 상승시킨 후 반응가스인 헬륨 또는 수소가스를 마이크로 니들밸브를 사용하여 원하는 압력까지 상승시켰으며 이때를 반응개시시간으로 정하였다. 반응시간은 3시간으로 하였으며 반응종료 후 진공펌프를 이용하여 신속하게 생성가스를 포집하여 분석을 실시하였으며 반응기는 가스화반응 종료 후 반응기 가열용 원형고온로를 개방한 후 반응기 외부로 차가운 공기를 주입하여 가능한 신속히 냉각시킨 후 내부 잔재물을 회수하여 전환율을 측정하였다. 석탄의 수소첨가 가스화반응에서 사용한 시료는 톱밥, 왕겨, 슬러지, 플라스틱이었다. 촉매는 시료에 첨가시키는 방법에 따라 활성에 큰 차이를 보이는데 본 실험에서는 담지법으로 첨가하였으며 방법은 다음과 같다. 촉매의 담지는 일정량의 시료(10 g)를 담지하고자 하는 촉매수용액(500 mg)과 혼합한 후 회전증발기에서 담지하였다. 담지된 시료는 100℃의 오븐에서 24시간동안 건조하였다. 촉매담지량은 시료의 무게비로 5 wt%가 되도록 하였다. 사용한 촉매는 Ba(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂, FeSO₄·7H₂O, K₂CO₃, Na₂CO₃, Ni(NO₃)₂·6H₂O의 시약급 촉매를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

다양한 탄소원들은 수소첨가 가스화반응에서 탄소원의 가열 및 건조, 열분해에 의한 휘발성분의 배출, 촉의 생성, 촉의 수소와의 전환반응 등 복합적인 반응이 일어나며 이 과정에서 열분해반응은 매우 급속하게 일어나는 반면 촉의 전환반응은 느리게 일어난다. 이로 인해 촉의 전환반응이 전체 가스화 반응속도를 결정하게 된다. 톱밥과 플라스틱을 다양한 혼합비로 제조한 혼합탄소원을 반응기에 충전시킨 후, 수소분위기에서 반응온도에 따른 메탄가스 생성량을 측정하여 [그림 2]에 나타내었다. 이때 수소첨가가스화반응에 적용한 압력은 8 MPa이었다.

bark to develop porosity in the cell tissue on subsequent iron catalysed hydrogasification, *Fuel*, 75, pp. 627, 1996.



[그림 2] 플라스틱 혼합비에 따른 기상생성물 생성량 변화

그림에서 전체적으로 플라스틱의 혼합비가 증가할수록 메탄가스의 생성량도 증가하였다. 그러나 생성가스 중 수분의 함량은 플라스틱 함유량에 반비례함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

고온·고압조건에서 다양한 탄소원에 대한 수소첨가 가스화반응을 실시하였으며, 특히 바이오매스의 경우 종류에 따라 다양한 가스생성량을 보여주었다. 바이오매스와 플라스틱을 혼합한 혼합물을 대상으로 한 수소첨가가스화반응에서 기상물 생성량과 플라스틱-바이오매스 혼합물의 전환율은 플라스틱 함량비가 증가할수록 증가하였다.

사사

이 논문은 2011년 군산대학교 환경건설연구소 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고문헌

- [1] D. B. Anthony and J. B. Howard, Coal devolatilization and hydrogasification, *AICHE J.*, 22(4), pp. 625, 1976.
- [2] A. Karcz, and S. Porada, Formation of C₁-C₃ hydrocarbons during pressure pyrolysis and hydrogasification in relation to structural changes in coal, *Fuel*, 74(6), pp. 806, 1995.
- [3] T. Suzuki, M. Funaki, K. Tanaka, N. Okazaki, and T. Yamada, Effect of pretreatment of oak