한국수소 및 신에너지학회 논문집(2010. 12), 제21권 제6호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2010. 12), Vol. 21, No. 6, pp. 587~594

목질계 바이오매스로부터 가스화에 의한 합성가스 제조 연구

조원준*, 모용기*, 송택용*, 백영순*, 김승수**†
*한국가스공사 연구개발원, **강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과

Synthesis Gas Production from Gasification of Woody Biomass

WONJUN CHO*, YONGGI MO*, TAEKYONG SONG*, YOUNGSOON BAEK*, SEUNGSOO KIM**†
**R&D Division, Korea Gas Corporation, 1124-1, Dongchun-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon City, 406-130*
***Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 1 Joongang-ro, Samcheok, Gangwondo 245-711, South Korea*

ABSTRACT

Hydrogen is an alternative fuel for the future energy which can reduce pollutants and greenhouse gases. Synthesis gas has played an important role of synthesizing the valuable chemical compounds, for example methanol, DME and GTL chemicals. Renewable biomass feedstocks can be potentially used for fuel and chemicals. Current thermal processing techniques such as fast pyrolysis, slow pyrolysis, and gasification tend to generate products with a large slate of compounds. Lignocellulose feedstocks such as forest residues are promising for the production of bio-oil and synthesis gas. Pyrolysis and gasification was investigated using thermogravimetric analyzer (TGA) and bubbling fluidized bed gasification reactor to utilize forest woody biomass. Most of the materials decomposed between 320℃ and 380℃ at heating rates of 5~20℃/min in thermogravimetric analysis. Bubbling fluidized bed reactor was used to study gasification characteristics, and the effects of reaction temperature, residence time and feedstocks on gas yields and selectivities were investigated. With increasing temperature from 750℃ to 850℃, the yield of char decreased, whereas the yield of gas increased. The gaseous products consisted of mostly CO, CO_2, H_2 and a small fraction of C_1-C_4 hydrocarbons.

KEY WORDS : Woody biomass(목질계 바이오매스), Pyrolysis gasification facility(열분해 가스화 설비), Synthesis gas(합성가스), Fluidized bed reactor(유동층 반응기), Thermal gravimetric analyzer (TGA, 열분석기), Char(촤), DME(디메틸에테르)

Nomenclature

SMC	: kg/h
Fs/Fc	: kg/kg
activation energy	: kJ/mol

†Corresponding author : sskim2008@kangwon.ac.kr
[접수일 : 2010.10.25 수정일 : 2010.12.6 게재확정일 : 2010.12.17]

1. 서 론

수소에너지는 21세기 이후 인류가 표방하는 친환경 사업과 지속가능한 에너지원 확보를 동시에 해결할 수 있는 에너지원으로 주목을 받고 있다. 수소는 지금까지 화석연료로부터 제조되어 주요 화학플랜트에 활동됨을 주지의 사실이며, 최근 수소와 연료전지 발전, 수송용으로 활발히 그 활용도를 높여가고 있는 실정이다. 이러한 수소에너지는 안전과 인프라 등을 해결하기 위한 노력이 필요하며, 또한 수소에너지를 화학물질로 변환하여 저장하여 활용하는 연구도 주목받고 있다. 화학물질로 전환하는 방법으로는 수소와 일산화탄소로 이뤄진 합성가스를 제조하여 메탄올, DME, GTL과 같은 화학물질을 만드는 공정이다[1-3]. 최근 자원개발 또는 자원의 자주개발율을 확대하기 위하여 가스전 등 상류에서 이러한 시도를 하는 것은 에너지 안보와 수소에너지를 화학물질로 전환하는 노력의 일환으로 보인다. 목질계 바이오매스는 기존의 화석연료와 달리 재생가능한 자원으로서 열분해하여 바이오오일과 합성가스 제조를 위한 다양한 연구들이 시도되고 있다[1,4-9]. Rapagná et al.은 바이오매스 가스화로 수소 혹은 합성가스 생산에 적합한 촉매 개발 연구를 수행하였으며, $LaNi_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ 촉매가 가장 높은 활성을 갖는다고 발표하였다[7]. Cao et al.은 타르(tar)가 포함되지 않는 고열량 가스 생산을 위해 새로운 바이오매스 가스화 반응기를 제작하였다. 바이오매스는 상부에서 유동층 반응기로 투입되면서 분해되고, 반응기 하단에서는 산소를 공급하여 촤(char)의 부분가스화 및 산화가 진행된다[9]. 바이오매스는 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin)과 같은 천연고분자물질들이 주성분을 이루는 일종의 복합체로서 그 자체가 거대고분자물질이라고 할 수 있다[10]. 바이오 가스는 탄화수소화합물, 수소(H_2)와 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)로 구성된다. 바이오오일은 촉매를 이용해 바이오디젤(bio-diesel) 및 케미칼(chemicals) 등으로 전환시킬 수 있고, 촤(char)는 활성탄과 같은 탄소 함량이 높은 고체연료로 전환된다. 독일 Choren사에서 개발하여 상업화를 위해 운영 중인 공정은 1 ton의 바이오매스를 Choren 가스화기로부터 CO와 H_2가 풍부한 합성가스를 제조한다. 이렇게 생성된 합성가스는 Shell F-T 합성화기에서 240 L의 왁스 생성물이 만들어진다. 생성된 왁스는 upgrading 공정을 거쳐 210 L의 BTL-Diesel이 생성되는 것으로 보고하였다[11].

Fig. 1 Photograph of the fluidized bed pyrolysis gasifier: The main experimental apparatus consists of the pyrolysis reactor, heater, cyclone, double jacket separation and gas chromatograph.

바이오매스로부터 합성가스를 제조하는 기술은 친환경, CO_2 저감기술 및 새로운 에너지를 개발하는데 주요한 공정으로 자리매김을 하고 있다.

본 논문에서는 우리나라 목질계 바이오매스로부터 합성가스를 제조하여 DME 등과 같은 새로운 연료를 합성하고자, 유동층 가스화 설비를 구축하여 합성가스를 제조하고 반응속도론을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 유동층 가스화장치이다. 반응기는 직경이 60mm, 길이가 600mm이고, 반응기 외부의 전기로를 이용하여 최대 1,100℃까지 온도를 올릴 수 있다. 파쇄 처리된 목질계 바이오매스는 시료주입용 호퍼(hopper)로부터 스크류 피더(screw feeder)에 의해 가스화기에 이송된다. 그리고 적정 온도에서 분해되어 사이클론과 열교환기를 통과하여 합성가스와 촤(char)를 분리하는 시스템으로 구성하였다. 가스화 실험은 다음과 같이 진행

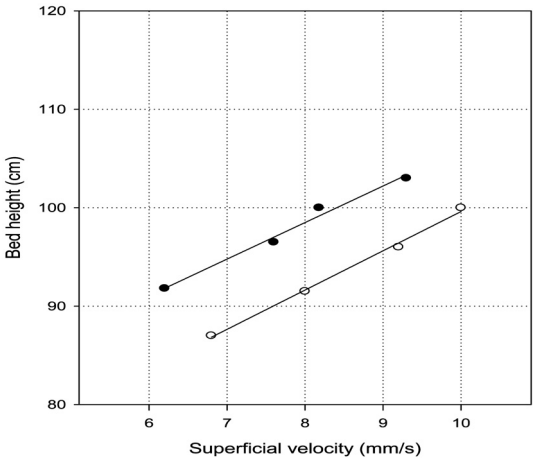


Fig. 2 Plot of bed height as a function of superficial velocity for obtaining reactor design factor of the fluidized bed reactor in biomass pyrolysis gasifier. [high (●) and low velocity(○)]

된다. 먼저 반응온도를 설정하고, 질소를 주입하여 유동화 매체인 모래를 유동화 시킨다. 온도가 설정값에 도달하면 스크류 피더를 이용해 가스화 반응을 위해 바이오매스 시료를 주입한다. 반응과정 중 가스화반응기 하부에서 산화제인 공기 또는 가스화제인 스팀 등을 주입한다.

합성가스를 제조하기 위하여 원료인 목질계 바이오매스로는 강원도 삼척지역 산림부산물로 침엽수(적송, 리기다소나무)와 활엽수(굴참나무, 신갈나무)를 사용하였다. 시료는 수분, 회분, 원소분석과 TGA를 이용한 열분해 시험을 수행하였다.

바이오매스 가스화 반응조건을 확립하기 위하여 반응조건 시험을 시료주입속도, 반응온도, 가스유량 등을 변화시키면서 실험을 수행하여 합성가스와 반응 생성물인 가스, 오일 및 촤의 수율 등을 구하였다.

가스화설비에 있어서 유동층 형성을 위한 반응기 설계가 중요하다. 유동층 유량에서는 공극률이 차지하는 인자가 적용되기 때문에 아래와 같이 유량을 정의할 수 있다.

먼저 반응 총괄 공극률은 다음 식 (1)과 같이 정의되며(이때 u는 속도, t는 반응층을 나타냄), 유동층의 공극률이 식 (2)와 같이 정의될 때, 반응기의 실험적인 높이(h)를 유동층 부피(Ve)와 면적(A)으로부터 식 (3)과 같이 구할 수 있으며, 이를 기준으로 가스화 반응설비 높이를 구할 수 있다.

Table 1 Sample characteristics

Sample	Moisture (%)	Ash (%)	Element (%)			
			C	H	N	O
Pinus densiflora	11.70	2.43	50.1	6.4	0.3	43.2
Pinus rigida	11.67	1.49	51.0	6.2	0.3	42.4
Quercus variabilis	9.98	4.36	49.3	6.7	0.5	43.5
Quercus mongolica	11.35	4.74	47.0	6.3	0.7	46.1

$$\epsilon^n = \frac{u}{u_t} \tag{1}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{V_e}{A \cdot h} \tag{2}$$

$$\frac{1}{h} = \frac{A}{V_e}\left[1 - \left(\frac{u}{u_1}\right)^n\right] \tag{3}$$

상기 식 (3)으로부터 가스화 반응기 높이를 실험적으로 구한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 중대형 플랜트에 적용하기 위한 최적의 속도는 10mm/s 이내이며, 이를 기준으로 높이는 약 80~100cm로 정하였다.

3. 결과 및 고찰

바이오매스를 이용한 합성가스 제조를 위하여 고온에서 산화제인 산소와 가스화제인 스팀을 주입하여 열분해 가스화 설비에서 반응시켰다. 목질계 가스화 반응을 위하여 시료 분석결과를 Table 1과 같이 나타내었다.

본 연구에 사용된 시료의 열적특성파악을 위해 TGA로 열분해 실험을 수행하였다. 열중량분석을 위해 질소를 20ml/min으로 흘려주었고, 승온속드를 5~20℃/min로 올리면서 온도변화에 따른 무게감소를 측정하여 전화율 계산을 하였다. TGA에서 전

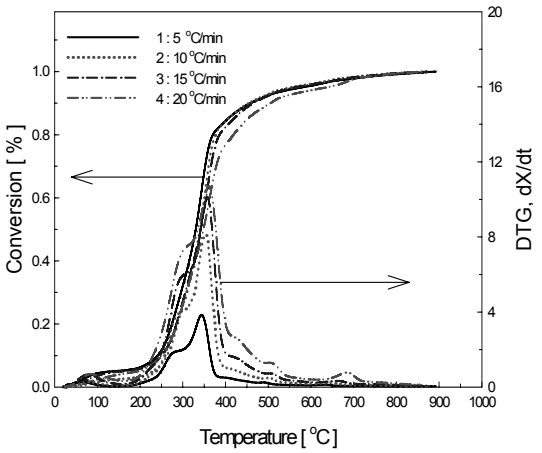


Fig. 3 The effect of pyrolysis rate (TG and DTG curves) of oak trees at different heating rate.

화율은 다음 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (4)$$

여기서 W_0는 시료의 초기질량, W는 열분해된 질량, W_∞는 열분해 종결 후 샘플팬에 남은 질량이다. Fig. 3에는 리기다소나무의 열분석결과를 나타내었다. 승온속도 변화에 따라서 TGA 분석을 하였으며, 열중량변화 값을 미분하여 얻은 DTG 곡선은 약 220℃와 400℃ 사이에서 피크가 발생함을 알 수 있다. 목질계 바이오매스는 일반적으로 수종에 따라 다소 차이가 있으나 헤미셀룰로즈 20~35%, 셀룰로즈 40~60%와 리그닌이 7~30%로 구성된다[12,13]. DTG 곡선의 주피크가 400℃ 이하에서 있기 때문에 이는 셀룰로스와 헤미셀룰로스인 것을 알 수 있다. Vamvuka et al.과 Park et al. 등의 연구결과에 의하면 셀룰로스와 헤미셀룰로스의 활성화 에너지가 145~285kJ/mol과 90~125kJ/mol로 보고하였다[14,15]. 본 연구에서 열중량분석 결과를 미분법을 이용하여 전화율 변화에 따라 활성화 에너지를 구하였다. 반응 전화율이 70%까지 셀룰로스와 헤미셀룰로스가 분해됨을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 활성화 에너지를 구하면 236.2kJ/mol이 된다.

Table 2 Typical results of selected runs

Run	1st	3rd	5th	6th	8th	10th
SMC (kg/h)	1.0	0.6	0.7	1.0	1.0	1.0
O_2 conc. (%)	12	21	20.9	21	12	12
Steam conc. (%)	-	-	-	-	12	12
T bed (℃)	695	700	635	620	560	550
CO_2	0	32.6	6.7	4.1	45.9	30.7
H_2	35.1	17.6	26.0	25.6	15.5	17.7
CO	42.8	42.4	55.1	60.3	30.2	42.0
CH_4	19.0	7.4	12.2	10.1	5.7	9.5
C_2H_6	3.1	2.0	0	0	2.7	3.8
H_2/CO	0.82	0.42	0.47	0.42	0.51	0.42

목질계 바이오매스(침엽수계열)로부터 산소와 스팀을 첨가하였을 때 가스화에 의한 합성가스 생성에 대한 실험결과를 Table 2와 같이 나타내었다. 산소의 농도가 높을수록 CO와 CO_2의 생성이 높으며, 수소의 농도는 상대적으로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 가스화제인 스팀과 산화제인 산소를 1:1로 투입할 경우에는 반응온도가 낮아지면서 합성가스 비율이 0.42~0.51로 나타났으며 CO_2의 양이 급격히 증가하는 현상이 발생하였다.

앞에서 공기와의 희박연소에 의한 합성가스제조와 스팀을 이용한 합성가스제조 등 다양한 조건에

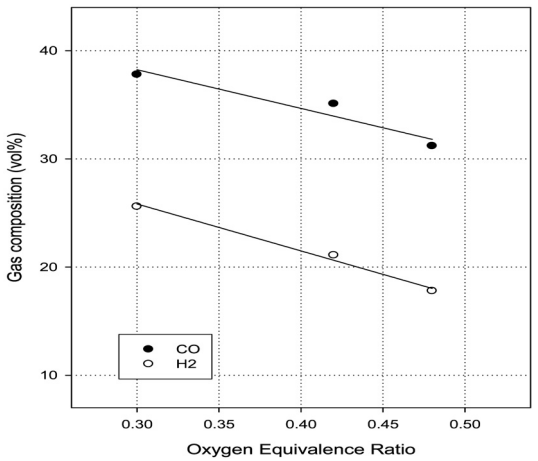


Fig. 4 The gas composition in outlet of gasifier with mixed air combustion; sample is pinus rigida, 750℃ of temp.

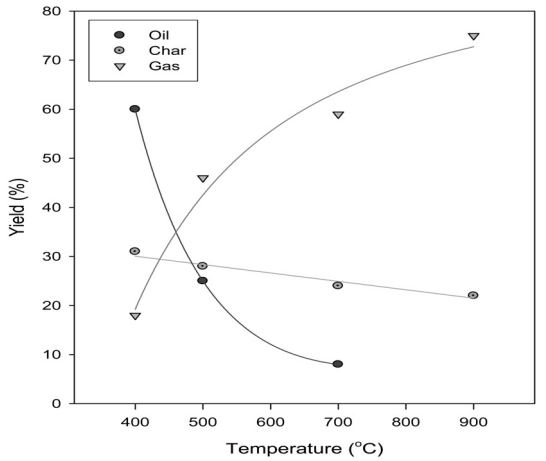


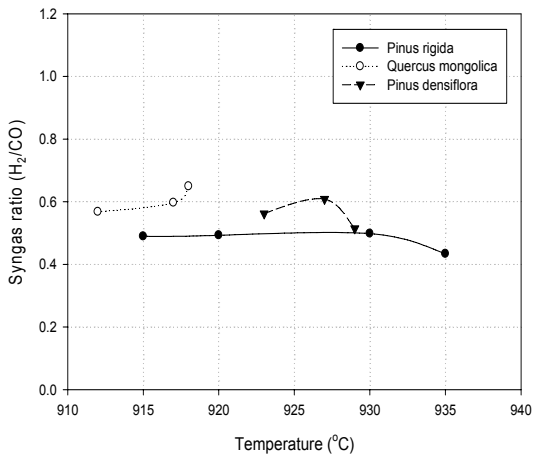
Fig. 5 The profile of product yield of the gasification with mixed air combustion.

서 실험한 방법을 바탕으로 최적의 실험을 수행하였다.

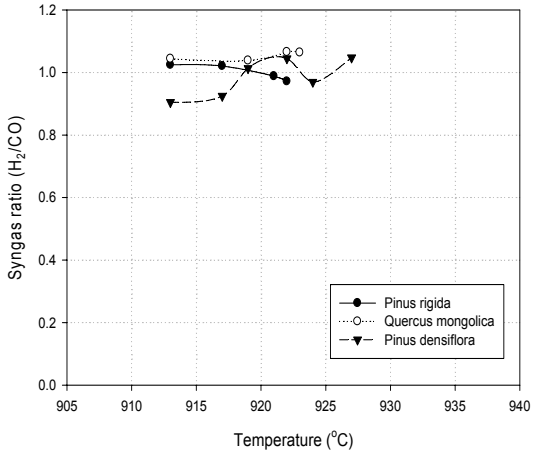
Fig. 4는 희박연소를 목적으로 리기다소나무와 공기로부터 합성가스를 제조하는 실험 결과 중 산소 당량비에 따른 CO 및 H_2 의 조성 변화를 나타내었다. 직접합성법에 의한 DME를 제조할 수 있는 최적의 합성가스 조성비(H_2/CO)는 1.0~1.2로 한국가스공사 DME 직접법 공정에서 확인되었다. 따라서 희박연소에 의한 목질계 가스화 시험은 목질계의 탄화수소를 모두 가스화하여 얻을 수 있는 산소의 당량비를 0.3~0.47에서 합성가스 비율은 약 0.57~0.66으로 DME를 제조하기에는 낮은 합성가스 비율을 얻었다. 이때 목질계로부터 얻은 생산품은 합성가스뿐만 아니라, Fig. 5에서 나타내었듯이 액상인 바이오오일과 고상인 촤(char) 등도 같이 분석되었다.

온도가 증가할수록 가스 생성물이 증가하였으며 액상의 바이오오일은 거의 검출되지 않았다. 가스는 주로 이산화탄소, 메탄, 수소, 일산화탄소로 구성되었다. 공기분위기에서 가스화반응은 상기에서 언급한 가스들이 주로 생성되며, 고온의 가스화반응 후 생성된 합성가스로부터 DME를 합성하려면 이산화탄소와 메탄을 분리하여야 한다.

DME를 제조하기 위한 최적의 합성가스 비율은



(a)



(b)

Fig. 6 The comparison on the effect of steam as a fuction of syngas ratio: (a) without steam (b) steam.

앞에서도 언급하였듯이 1.0~1.2로 희박연소, 즉 산소당량비가 0.3~0.45에서 DME를 제조하려면 수소를 첨가해야 하는 단점이 있어 보인다. 따라서 목질계(리기다소나무, 적송, 신갈나무 등)로부터 최적의 합성가스를 제조하기 위하여 새로운 산화제를 첨가하여 합성가스 비율을 얻고자 하였다. 급속 열분해에 의한 가스화 설비에서 가스화제로는 스팀을 사용하였다.

Fig. 6은 가스화제인 스팀을 사용했을 때와 사용

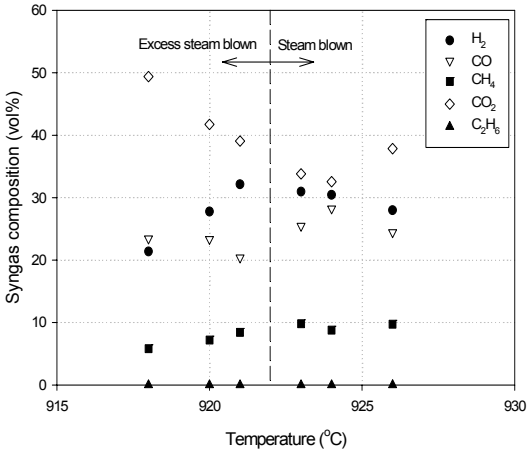


Fig. 7 The effect of excess steam ratio in the pyrolysis gasifier on syngas composition.

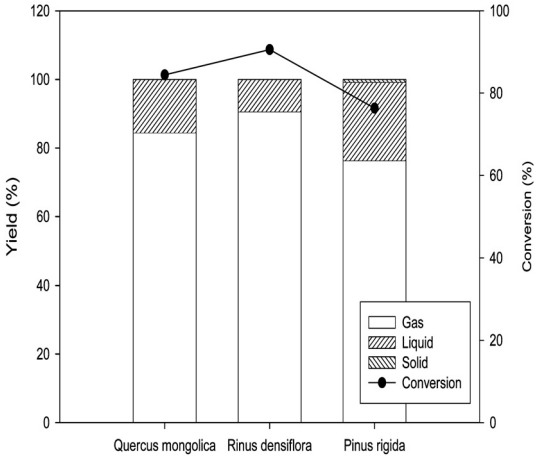


Fig. 8 Gasification performance of various biomass resources with steam.

하지 않았을 때 목질계 바이오매스(리기다소나무, 적송, 신갈나무)의 가스화반응 결과이다. 가스화반응(Fig. 6(a))은 합성가스(H_2/CO)비가 0.42~0.6였다. 반면에 스팀을 가스화제로 함께 사용할 경우 합성가스 비는 0.9~1.05였다. 이러한 결과는 목질계의 셀룰로스와 헤미셀룰로스 섬유질이 개질반응(reforming)에 가스화제인 스팀에 의해서 탄소수소의 사슬로부터 수소를 더 많이 얻는 결과를 보여준 것으로 사료된다.

Table 1에서 목질계 바이오매스는 원소분석 결과 49~50%의 탄소, 45~46%의 산소, 약 6%의 수소로 구성되어 있으며, 이런 분석 결과를 바탕으로 화학식은 $CH_{1.5}O_{0.7}$과 같이 나타낼 수 있다. 따라서 가스화반응에 의한 바이오매스의 수증기에 의한 개질반응과 수성가스반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$CH_{1.5}O_{0.7} + 0.3H_2O(g) \rightarrow CO + 1.05H_2 \quad (5)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (6)$$

반응식 (5)와 (6)에 의해서 적절한 가스화반응 조건에서 수소의 발생량은 증가할 수 있다. Fig. 6에서 산화제로 스팀을 목질계 바이오매스의 가스화반응에 첨가하였을 때 합성가스의 비는 증가하였다. 그러나 수종별로 반응온도가 증가하여도 수성가스반응으로 인하여 수소의 양은 거의 변화가 없었다.

바이오매스로부터 수증기 개질반응을 통하여 수소로 전환할 경우, 가스화반응이 빠르게 진행되어야 하며, 열전달 속도가 높도록 반응기 내 스팀의 체류시간을 짧게 하여야 한다. 또한 과량의 스팀을 투입할 경우 수성가스반응에 의한 이산화탄소 증가와 수소 증가 현상을 관찰할 수 있었다(Fig. 7).

신갈나무, 적송 및 리기다소나무에 대하여 반응온도 900℃에서 산화제인 공기와 가스화제인 스팀에 의한 가스화반응 실험결과로부터 적송은 전화율 84%, 합성가스 수율 85%, 합성가스 비율이 0.9~1.0 수준을 나타냈다. 리기다소나무의 경우 바이오오일 생성을 목적으로 하는 열분해와는 달리 높은 온도에서의 가스화반응에서도 바이오오일의 생성량이 다소 높았다. 신갈나무의 경우 전화율은 81%, 합성가스 수율은 약 82%, 합성가스 비율이 1.05로 나타났다. 전통적으로 DME는 합성가스가 메탄올(methanol)로 전환되고, 메탄올의 탈수(dehydration)에 의한 두 단계 공정에 의해 생산된다[16].

- 메탄올 합성

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH,\ \Delta H^0_{rxn} = -90.3\,kJ/mol$$

- 메탄올 탈수
  $2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$,
  $\Delta H^0_{rxn} = 23.4 kJ/mol$

- 수성가스전환
  $H_2O + CO \leftrightarrow CO_2$, $\Delta H^0_{rxn} = 40.9 kJ/mol$

- 총반응식
  $3H_2 + 3CO \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$,
  $\Delta H^0_{rxn} = 258.6 kJ/mol$

합성가스로부터 촉매를 사용하여 메탄올 전환단계를 거치지 않고 직접 DME를 합성할 경우 위 총반응식에서와 같이 합성가스의 몰비가 1일 경우가 이상적이다. 본 연구에서 가스화제로 스팀을 사용할 경우 합성가스 몰비가 약 1인 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구는 유동층반응기를 이용한 가스화를 위해 우리나라 목질계 바이오매스로부터 합성가스를 제조하고 이를 DME, BTL등을 합성할 수 있는 예비시험을 수행하였다. 직접합성법에 의한 DME를 제조할 수 있는 최적의 합성가스 조성비(H_2/CO)는 1.0~1.2로 한국가스공사 DME 직접법 공정에서 확인되었다. 신갈나무, 적송 및 리기다소나무에 대하여 반응온도 900℃에서 산화제인 공기와 가스화제인 스팀에 의한 가스화반응에서 적송은 전화율 84%, 합성가스 수율 85%, 합성가스(H_2/CO) 비가 0.9~1.0 수준을 나타냈다. 본 연구에서는 바이오매스로부터 합성가스를 제조하는 최적조건과 산소와 스팀의 비율을 적절히 할 경우와 산소만을 이용한 시험을 통하여 DME 또는 BTL를 생산하는 공정을 확립하는 기초 실험결과를 도출하였다.

참 고 문 헌

1) A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, “Fast pyrolysis processes for biomass”, Renewable & Sustainable Energy Reviews, Vol. 4, 2000, pp. 1-73.
2) P. Galindo Cifre, O. Badr, “Renewable hydrogen utilization for the production of methanol”, Energy Conversion and Management, Vol. 48, 2007, pp. 519-527.
3) T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, “Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel”, Journal of Power Sources, Vol. 156, 2006, pp. 497-511.
4) A.V. Bridgwater, “Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pryolysis of biomass”, Catalysis Today, Vol. 29, 1996, pp. 285-295.
5) F.A. Agblevor, S. Beis, S.-S. Kim, R. Tarrant, N.O. Mante, “Biocrude oils from the fast pyrolysis of poultry litter and hardwood”, Waste Management, Vol. 30, 2010, pp. 298-307.
6) T.-A. Ngo, J. Kim, S.-S. Kim, “Characteristics and kinetics of cattle litter pyrolysis in a tubing reractor”, Bioresource Technology, Vol. 101, 2010, pp. 104-108.
7) S. Rapagná, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, “Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification”, Biomass and Bioenergy, Vol. 22, 2002, pp. 377-388.
8) A.V. Bridgwater, A.J. Toft, J.G. Brammer, “A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 6, 2002, pp. 181-248.
9) Y. Cao, Y. Wang, J.T. Riley, W.-P. Pan, “A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas”, Fuel Processing Technology, Vol. 87, 2006, pp. 343-353.
10) V.A. Alvarez, A. Vázquez, “Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 84, 2004, pp. 13-21.

11) http://www.volkswagenag.com/vwag/vwcorp/content/en/innovation/fuel and propulsion/production/putting the sun into your fuel tank/choren process.html.
12) L.R. Lynd, “Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, Economics, the Environment, and Policy”, Annual Review of Envionment and Resources, Vol. 21, 1996, pp. 403-465.
13) G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering”, Chemical Reviews, Vol. 106, 2006, pp. 4044-4098.
14) D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kaatanaki, “Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite”, Fuel, Vol. 82, 2003, pp. 1949-1960.
15) Y.-H. Park, J. Kim, S.-S, Kim, Y.-K. Park, “Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor”, Bioresource Technology, Vol. 100, 2009, pp. 400-405.
16) T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, Y. Ohno, “Direct dimethyl ether synthesis”, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 12, 2003, pp. 219-227.