

목질 폐재와 가정용 쓰레기의 열-화학적 분해에 의한 고수율 메탄가스(대체연료)의 합성*1

李丙根*2 · 李善行*3

Synthesis of Methane-rich Gases(Alternative Energy) by Thermochemical Gasification from Waste Municipal and Lignocellulosic Materials**

Byung Guen Lee*2. Sun Haing Lee*3

SUMMARY

Two different quartz types of gasification reactor were used for pyrolysis and gasification of sawdust, ricestraw, ricehusk and municipal wastes which contain only cellulose, operating at 1 atmospheric and vacuum pressure respectively. Also a stainless steel autoclave gasification reactor was used which is possible to use up to 100 atmospheric pressures and 800°C of reaction temperature to complete pyrolysis and gasification reaction. The catalysts used in this reaction were K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Ni and $Ni-K_2CO_3$ as CO-Catalyst.

The product gas mixtures were identified to be CO, CO_2 , C_2H_4 , CH_4 and CH_3CHO etc. by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. The pressurized gasification reaction shows significant increase in terms of methane composition and yield of product gases, comparing with those from unpressurized gasification reactions.

The total volume of product gas mixtures amounts to 1600-1800ml per 1g of waste of waste lignocellulosics or municipal waste, and the methane content of the gas mixtures reached to 40%, when 800°C of reaction temperature and 100 atmospheric pressures with $Ni-K_2CO_3$ as CO-catalyst in the pressurized gasification reaction were used. This results show that the product gas mixtures containing 40% of methane can be used for alternative energy source.

*1. 接受 1989年2月23日, Received February 23, 1989.

본 연구는 한국산학협동재단의 1987년도 연구비 지원에 의해 미국 Battelle 연구소의 Dr. Selock 연구팀과, 일본 임업시험장 목재화학부 열화학연구실의 실험장치 및 실험결과에 도움을 의해 수행된 연구임.

*2. 영남대학교 농축산대학. College of Agriculture and Animal Science. Yeungnam University. Kyongsan 713-749, Korea.

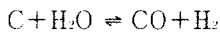
*3. 경북대학교 사범대학. Teachers College Kyungpook National University. Taegu 702-701, Korea.

1. 서론

1.1 氣體化理論

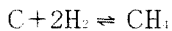
목질 폐재나 셀룰로오즈계 가정용 쓰레기의 열분해에 의해 생성된 물질은 결국 휘발성물질과 목탄으로 구별되며 휘발성물질은 CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ 그리고 CH₃CHO 등의 기체혼합물로 구성되어 있으나 그 양은 목재의 10~20%^(1,2)에 지나지 않는 존재로 간주된다. 한편 목탄은 목질 물질의 70%⁽³⁻¹¹⁾ 이상의 열용량을 가지고 있는 물질로 목질의 gasification은 결국 목질의 종류에 따라 약간의 차이가 있긴 하지만 결국 목질의 열분해에 의해서 생성된 목탄의 氣體化를 뜻한다. 이 목탄의 氣體化는 다음과 같은 반응 구조로 나타낼수 있으며 반응 reactor內에서 일어나는 반응을 나열하겠다. 이러한 반응 mechanism은

steam gasification^(12,13)



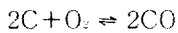
$$\Delta H = +32.4 \text{Kcal/g mol}$$

hydrogen gasification^(14,15)



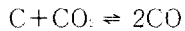
$$\Delta H = -21.8 \text{Kcal/g mol}$$

partial oxidation^(16,17)



$$\Delta H = -54.2 \text{Kcal/g mol}$$

carbon dioxide gasification⁽¹⁸⁻²⁰⁾

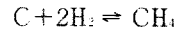


$$\Delta H = +40.3 \text{Kcal/g mol}$$

반응 reactor의 종류와 반응조건에 따라 약간씩 달라질 수 있으나 기본적으로 위의 반응 mechanism을 따른다고 볼 수 있다.

1.2 Methane化 理論

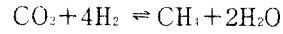
목질 물질의 열분해에 의해 생성된 목탄은 다음과 같은 reaction mechanism을 거쳐 일반적으로 CH₄ gas⁽²¹⁻²⁵⁾를 생성하는 것으로 알려져 있다.



$$\Delta H = -21.8 \text{Kcal/g mol} \quad (1)$$



$$\Delta H = -49.3 \text{Kcal/g mol} \quad (2)$$



$$\Delta H = -39.4 \text{Kcal/g mol} \quad (3)$$

이때 잉여의 CO₂는 다시 수소와 반응하여 즉,

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

$$\Delta H = +9.9 \text{Kcal/g mol} \quad (4)$$

의 과정을 밟고 생성된 CO는 다시 반응기구(2)를 거쳐 CH₄ gas를 생성하게 된다.

위 반응에서 수소氣體는 CH₄를 생성시키기 위해 높은 부분압을 요구하고 있으며 반응기구(4)에서 약간의 흡열반응을 요구하는 mechanism을 가지지만 반응기구(1)(2)(3)에서 보듯이 상당히 높은 발열반응으로 목질의 열분해는 CH₄氣體의 합성은 熱收支의 견지에서 매우 유리하다고 볼 수 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

톱밥, 벗짚, 양겨 그리고 셀룰로오즈계 가정용 쓰레기를 열-화학적 분해의 원료로 사용했으며 이와 동시에 열-화학적 분해속도를 증가시키거나 생성가스의 수율을 증가시킬 목적으로 Na₂CO₃, K₂CO₃, Ni 그리고 Ni-K₂CO₃ 등을 단독 또는 혼합촉매로 사용하였다. 그리고 He가스를 Figures 1, 2 그리고 3의 반응 reactor의 불활성 기체로 사용하였다. 한편 C+2H₂→CH₄ 등의 반응을 유도하기 위해 H₂가스를 반응 reactor속으로 일정한 유속으로 투입하였다.

2.2 실험방법

Figure 1은 본 연구책임자가 고안한 석영관형 반응 reactor로서 시료를 계속적으로 공급할수 있는 장치이다. 이 반응 reactor는 1기압에서 작동시킬 수 있는 장치로 시료를 그림2의 wood

hopper로부터 10-15g/hr의 속도로 투입하였다.

Figure 1에서 목질물질은 wood hopper에 저장되어 있으며 왼쪽 moter의 작동에 의해 screw를 따라 축매층을 통과하면서 석영관 reactor 주위를 둘러싸고 있는 heater에 의해 300°-500°C 정도의 온도에서 1차 열분해를 받게되고 Figure 1에 나타난 2차 축매층 구역에서 약 700-800°C의 고온에 의해 2차의 열분해가 일어나 여러 종류의 기체물질이 분해되며, 다시 Figure 1에서 보듯이 냉각기를 거치는 동안 액체성분은 응축되어 분리되고 기체성분은 비닐튜브를 사용하여 포집하여 화학적 분석을 위해 Gas Chromato-

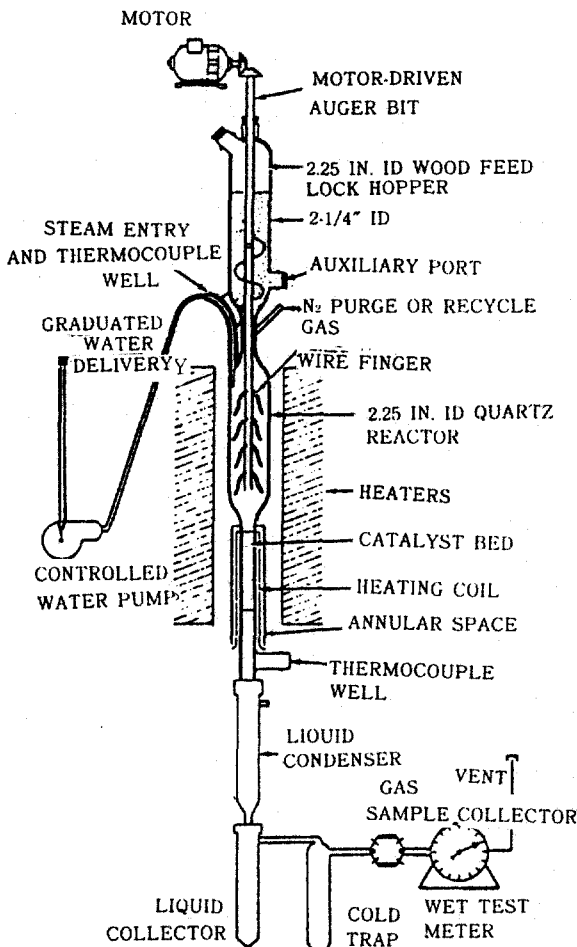
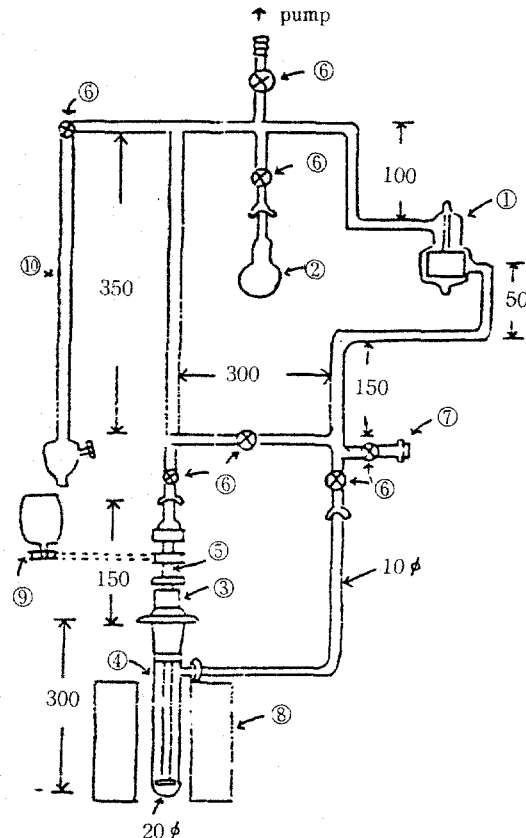


Fig 1. Continuous wood feed reactor running at atmospheric pressure.

graphy와 Mass Spectrum의 시료로 사용한다.

Figure 2은 일본 임업시험장 임산화학부 열화학 연구실이 보유하고 있는 장치로 본 연구의 연구책임자가 지난 1986년 7월 6일부터 1개월간 사용한 장치로 목질물질의 열분해 반응이 진공 상태에서 일어난다는 특징이다. 진공상태의 여부를 아는 indicator는 10의 mannometer에 의해 알수 있으며 8의 furnace형 reactor에 의해 석영관형의 reactor인 4내의 목질시료는 열분해를 받아 1의 glass fan의 순환작용에 의해 7쪽으로 보내져 7에서 syringe를 주사하여 Gas Chromatography와 Mass Spectrum의 화학적 분석을 위해



- 1 Glass fan 2 Flask
- 3 Teflon seal 4 Quartz reactor
- 5 Quartz stirrer 6 Teflon vacuum cock
- 7 Gas outlet 8 Furnace
- 9 Motor 10 Mannometer

Fig 2. Gasification reactor running at vacuum pressure.

열분해 생성기체를 채취한다.

Figure 3은 본 연구와 국제공동연구기관인 미국의 Pacific Northwest Laboratories(PNL)가 소유하고 있는 목질물질의 열화학적 분해를 위한 실험장치들 중의 하나로 높은 반응온도와 반응압력에서도 사용할 수 있는 특징이 있다. 즉 T316 Stainless steel로 제작된 reactor로 반응온도 900°C, 반응압력 100기압까지의 범위에서 사용 가능하나 열-화학적 분해를 받는 목질폐재 또는 기타 시료와 촉매가 섞여 있어 반응 후 촉매의 회수에 약간의 문제점이 있었다.

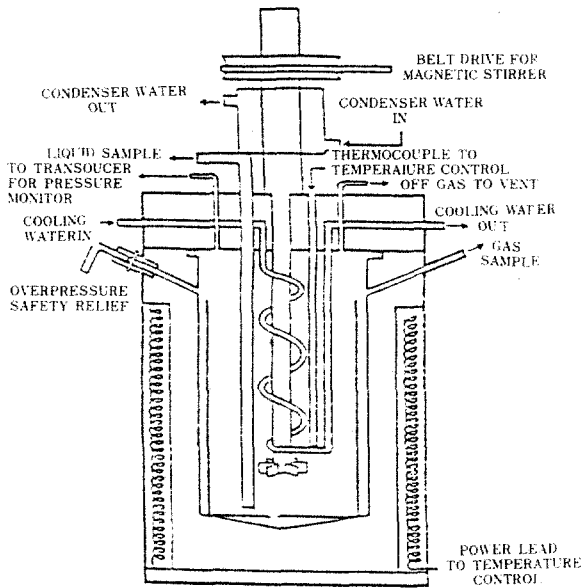


Fig 3. Batch type autoclave reactor running at high atmospheric pressure up to 100atm.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응압력

목질물질의 열분해 반응에서 합성되는 물질이 기체, 액체 그리고 고체중 반응압력과 가장 민감한 상관관계를 유지하는 것이 기체로서 앞의 氣體化學理論에서 보다싶이 반응물과 생성물의 부피에 해당하는 mol수를 비교해 볼때 생성물의

부피가 줄어드는 반응인 경우 반응압력의 영향이란 이번 연구실험에 의해 매우 중요함을 알 수 있었다. 즉 CH_4 를 합성하는 반응 $C+2H_2 \rightarrow CH_4$, $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$, $CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$ 의 경우 모두 생성물쪽 즉 CH_4 가 합성되는 반응의 분자수와 그 부피는 반응쪽의 분자수와 부피보다 줄어드는 반응임을 알 수 있고 이 이론적인 화학방정식은 Table I, II 그리고 III를 비교함으로써 그 이론적 논리를 뒷바침할 수 있다.

Table I는 진공상태에서 사용하는 Figure 2의 반응 reactor를 사용하여 얻은 결과이고 Table II는 Figure 1의 반응 reactor를 그리고 Table III은 Figure 3의 반응 reactor를 사용하여 얻은 실험결과이다. Table I의 CH_4 의 수율과 Table II 그리고 III의 CH_4 의 수율은 각각 1-2%, 5-7% 그리고 25-30%로서 다른 모든 반응조건은 같으나 반응압력의 조건만 50기압으로부터 0기압으로 결국 반응압력이 CH_4 의 수율에 미치는 영향은 과히 절대적이라고 할 수 있다. 이러한 사실은 Table III과 IV에서도 다시 한번 확인되었다고 볼 수 있다. 이 결과들은 모두 Figure 3의 반응 reactor를 사용하여 얻은 실험결과인데 Table III는 50기압의 반응압력을 사용한 경우이고 Table IV는 100기압을 사용한 경우인데 50기압의 반응압력의 경우 CH_4 의 수율은 28%이나 100기압인 경우 40%에 이르는 결과를 볼때 반응압력을 이용해서 목질폐재로부터 석유에 대체되는 대체에너지 gas의 합성의 한 방법으로 CH_4 가 높은 조성으로 포함되어 있는 대체에너지 gas를 합성하는 방법은 매우 유리하다고 볼 수 있다.

3.2 반응온도

Figure 4는 도시의 가정용 쓰레기중 주로 셀룰로오스 성분을 포함하는 쓰레기를 원료로 Figure 3의 반응 reactor를 사용하여 얻은 결과이다. 이 결과에서 보듯이 반응온도가 높아지고 반응reactor의 가열시간이 길수록, 결국 단위무

Table I. Gas yields of lignocellulosics using the reactor of Figure 2 at reaction temperature of 800°C.

Catalyst*	Gas volume		Volume of Gas, ml/g of lignocellulosics					Total
	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	CH ₃ CHO		
Na ₂ CO ₃	5	18	35	.	1	.	59	
K ₂ CO ₃	8	24	58	.	1	1	92	
Ni	7	26	50	.	2	3	88	
Ni-K ₂ CO ₃	9	27	73	.	2	2	113	

*Catalyst concentration = 3×10^{-3} mole alkali/g of lignocellulosics.

Table II. Gas yields of lignocellulosics using the reactor of Figure 1 at reaction temperature of 800°C.

Catalyst*	Gas volume		Volume of Gas, ml/g of lignocellulosics					Total
	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	CH ₃ CHO		
Na ₂ CO ₃	15	58	113	.	8	.	194	
K ₂ CO ₃	24	86	148	.	13	5	276	
Ni	35	117	166	5	10	5	338	
Ni-K ₂ CO ₃	44	142	207	7	32	18	450	

*Catalyst concentration = 3×10^{-3} mole alkali/g of lignocellulosics.

Table III. Gas yields of lignocellulosics using the reactor of Figure 3 at reaction temperature and pressure of 800°C and 50 atmospheric pressures respectively.

Catalyst*	Gas volume		Volume of Gas, ml/g of lignocellulosics					Total
	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	CH ₃ CHO		
Na ₂ CO ₃	143	684	210	5	375	38	1455	
K ₂ CO ₃	210	668	234	12	498	50	1672	
Ni	194	615	255	10	511	55	1640	
Ni-K ₂ CO ₃	295	604	240	5	532	54	1730	

*Catalyst concentration is same as above.

Table IV. Gas yields of lignocellulosics using the reactor of Figure 3, running at 100 atmospheric pressures.

Catalyst*	Gas volume		Volume of Gas, ml/g of lignocellulosics					Total
	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	CH ₃ CHO		
Na ₂ CO ₃	167	710	237	13	430	53	1610	
K ₂ CO ₃	61	736	245	15	590	58	1705	
Ni	50	724	261	15	585	55	1690	
Ni-K ₂ CO ₃	14	743	254	12	716	51	1790	

*Catalyst concentration is same as above.

개당 생성되는 생성기체의 부피는 증가하여 대
 총 1800-2000ml/g lignocellulosics의 범위를
 나타냄을 볼때 이 실험결과는 일반적으로 열분

해에 의한 메탄등의 연료용 기체의 분해-합성
 은 대략 800°C 전후의 반응온도가 최적의 조건
 이라는 과거 이 병근외(26-31)의 발표와 비슷

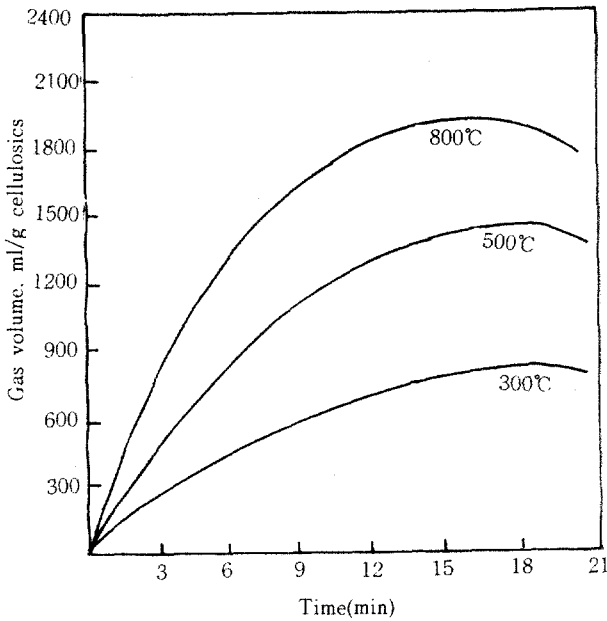


Fig 4. Reaction temperature effect on gas production.

함을 보여주고 있다.

3.3 촉매

목질물질의 열-화학적 분해에 있어서 촉매의 역할이란 반응온도와 반응압력의 관점에서 볼때 매우 중요한 역할을 하고 있음을 Figure 5는 보

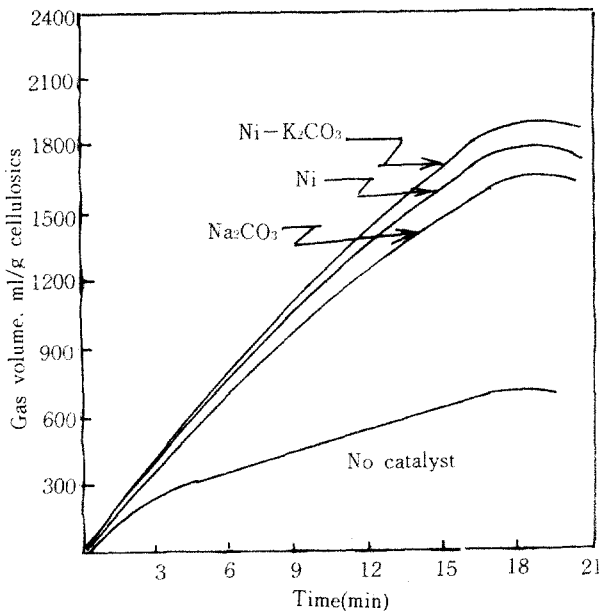


Fig 5. Catalyst effect on gas production.

여주고 있다. Figure 5에서 촉매를 사용하지 않은 실험결과는 숯분해-합성 기체의 양은, 반응 온도 800°C, 반응압력 50기압인 경우에도 불구하고 매우 낮아 겨우 600-700ml/g lignocellulosics를 나타내었지만 Na₂CO₃나 K₂CO₃등을 촉매로 사용한, 같은 조건의 실험결과는 1600-1900ml/g lignocellulosics를 나타냄을 볼때 목질물질의 열분해에 있어서 촉매의 역할이란 매우 중요함을 보여주고 있다.

한편 어느 촉매가 가장 효율적이나 하는 실험은 그림에서 나타난 바와 같이 Ni-K₂CO₃의 혼합 촉매가 본실험에서 사용한 촉매중 가장 뛰어난 것을 볼 수 있으나 아직 어느 촉매가 절대적으로 효과적이라는 결론에 도달하지는 못하였다.

4. 결 론

본 연구자들이 지금까지 수행한 연구의 연속으로 본 연구실험 결과는 목재나 목질물질의 열-화학적 분해에 의한 대체에너지 기체의 합성에 있어서 반응온도-반응압력의 상호관계는, 석영관형 반응 reactor는 물론 T316 stainless steel로 제작된 Battelle의 반응 reactor에 아주 밀접한 영향을 끼친다고 볼 수 있으며 특히 이 연구실험에 있어서 반응압력이란 조건은 거의 결정적이라 할 수 있을 정도로 높은 반응압력을 요구하고 있다. 본 연구실험 결과 약 40%가량의 CH₄를 함유하는 대체에너지 연료를 합성하기 위해, Battelle이 소유하고 있는 반응 reactor로 반응온도 800°C 반응압력 100기압이 최적인 것으로 판단되며 이때 생성기체의 체적은 1800-1900ml/g lignocellulosics인 것으로 나타났다.

한편 이 연구실험에서 사용한 촉매는 앞에서 잠시 언급한 바와 같이 아직 어떤 결론에 도달하기에는 너무도 광범위한 종류의 촉매가 존재하여 이렇다할 결론에 도달하기에는 아직 요원한 감이 없지 않으나 단지 몇가지의 잘 알려진 촉매중 Ni-K₂CO₃의 혼합촉매가 가장 우수

한 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. 이병근 1984. 목재의 열분해에 의한 Methane의 합성. 화학과 공업의 진보 24 (8) : 519.
2. Chow, S.Z. and K.J. Pickles, *Wood Fiber* 4(3):166(1972).
3. Shafizadeh, F 1978. *Pure Appl. Chem.* 35, 195.
4. Brink, D. L. 1979. Pyrolysis-Combustion of Wood and Solid Waste Materials. M.S. Thesis, Univ. of Calif., Berkeley.
5. Yoshimura, F. and M. Maruoka, 1965. J. Chem. Soc., Japan, *Ind. Chem. Sect.*, 58, 571.
6. Tang, W. F. 1967. Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, α -Cellulose and Lignin, USDA Forest Service Research Paper FPL 71.
7. Heuser, E. H. Rösch and L. Gunken. 1921. *Celluloseche.*, 2, 13.
8. Hayashi, A., and T. Uekita, 1978. *Mokuzai Gakkaishi.* 14, 387.
9. Allan, G. G. unpublished work.
10. Freeman, H. G., G.F. Baxter and G.G. Allan, 1970. U.S. Patent 3,518, 519.
11. Sealock, L. J. 1979. Catalyzed Steam Gasification of Biomass. J. of Analytical and Applied Pyrolysis.
12. Woodward, C. *Hydrocarbon Processing* p.136, Jan.
13. Crossland, S. 1972. *Hydrocarbon Processing* P.89. April.
14. Roberts, H. and B. Britz, 1974. *Hydrocarbon Processing*, p.70. April.
15. Hart, F. E. 1972. *Hydrocarbon Processing*, p.94. April.
16. Jockel, H. 1973. *Hydrocarbon Processing*, p.93, Jan.,
17. Morse, P. L. 1973. *Hydrocarbon Processing*, p.113.
18. Klingman, G.E., and R.P. Schaaf, 1972. *Hydrocarbon Processing*, p. 67, April.
19. Woodward, C. 1979. *Hydrocarbon Processing* p.136, Jan.,
20. Foo, W. 1976. *Hydrocarbon Processing* p.146, May,
21. U.S. Patent No. 3,511,624, May 12, 1970, British Gas Corp.
22. U.S. Patent No. 3,436,198, April, 1969, Lurgi.
23. U.S. Patent, 3,469,957, Sept. 30, 1969, Gas Council.
24. U.S. Patent, 3,459,520, Aug. 5, 1969, Gas Council.
25. Weber, L., and L.J. Sealock, 1979 "Enhanced Gasification of Wood in the Presence of Mixed Catalysts", presented at The Sixth National Conference on Energy Environment. Pittsburgh, Pennsylvania, and The May,
26. 이병근, 1986, 목재공학, 14(2):21-28.
27. 이병근, 1986, 목재공학, 14(3):43-46.
28. Cox, J. L, W.G. Willson and E.J. Hoffman. "Conversion of Organic Waste to Fuel Gas". J. of the Environmental Engineering Division, June, 1974.
29. Sealock, L. T. "Catalyzed Gasification of Biomass", presented at Pyrolysis of Biomass Section. The 75th AIChE National Meeting, Nov., 1982.
30. Shafizadeh, F. "Industrial Pyrolysis of Cellulosic Materials". *Appl. Polym. Symp.* 33, 153, 1980.
31. Otto, K. and M. Shelef, *Fuel* 58, 1980.