

## 바이오매스 타르로부터 수소생산을 위한 촉매 개질 특성 연구

윤 상준<sup>1)</sup>, 최 영찬<sup>2)</sup>, 김 용구<sup>3)</sup>, 이재구<sup>4)</sup> \*

### Hydrogen Production from Biomass Tar by Catalytic Steam Reforming

SangJun Yoon, YoungChan Choi, YongGu Kim, JaeGoo Lee

**Key words** : Hydrogen(수소), Biomass(바이오매스), Tar(타르), Steam reforming(수증기개질)

**Abstract** : 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성된 목질계 바이오매스를 이용한 가스화의 경우 30%의 리그닌 성분이 열에 안정한 상태인 타르로 형성되면서 가스화 후단공정에서의 정제, 발전 등에 직접 사용하기 어려우며, 가스화 효율을 저하시키는 원인이 된다. 이의 문제 해결을 위하여 본 연구에서는 촉매를 이용한 수증기 개질 반응을 통하여 타르를 합성가스로 개질시킬 수 있는 방법을 모색하기 위하여 다양한 온도, 촉매, 스팀 주입량 및 촉매크기에 따른 전환율, 생성가스 특성을 알아보았다. 타르 대상 물질로는 타르 내 상당부분을 차지하고 있는 톨루엔을 이용하였다. 일반적으로 반응온도, 스팀 주입량이 증가할수록 수소 생성량이 증가하였으며, 지르코니아로 증진된 니켈 촉매의 경우 600℃ 에서도 100%의 높은 전환율을 보였다. 일반적인 가스화기에서 배출되는 타르의 농도보다 10배 높은 조건에서도 100%의 높은 전환율을 얻을 수 있었으며, 이를 통하여 실제 공정으로의 적용시에도 후단 공정의 부담을 줄일 수 있는 개질기로 적용 가능할 것으로 보인다.

### 1. 서 론

가스화 기술은 석탄이나 석유계 물질등과 같은 화석연료로부터 합성가스를 생산하는 기술로 이용되었으나, 최근에는 energy mix관점이나 바이오매스계, 고분자계 폐기물 처리 분야에서 환경친화적인 공정기술로써 활용도가 증가하고 있다. 이와 같이 연료전환 기술이나 폐기물의 안정적 처리등과 같이 다양한 분야에서 가스화 기술이 응용되고 있으나 핵심적인 기술은 적용하고자 하는 물질의 특성과 목적에 따라 달라진다. 이러한 원인으로 현재까지 수많은 종류의 가스화 공정이 개발되어 일반화된 가스화 기술은 잘 알려져 있으나, 원료의 차이나 공정의 목적에 따라 특별하게 개발된 기술들은 공개되지 않고 있다. 가스화 기술을 범용적으로 이용하기 위하여 개발하고자 하는 장치는 탄화수소계 대상물질의 성상에 관계없이 일정한 탄소함량 또는 발열량 기준을 갖춘 물질을 제반 요소기술 개발에 의해 용도별로 특별한 애로기술을 해결하여 가스화시킬 수 있어야 하고, 가스화 장치의 설계 및 운전 기술의 개발에 의해 가스화 전환율 및 효율을 극대화시킬 수 있어야 한다.

가스화 공정의 기술적 측면에서 중요성은 촉매반응으로 처리하기 곤란한 물질로부터 합성가스를 생산하거나 석탄 또는 석유 코크스로부터 중질유 경질화를 위한 수소 제조 또는 폐플라스틱, 펄프 폐액과 같은 유기성 혼합 폐기물을 화학적, 열적 리사이클링을 가능하게 함에 있다.

바이오매스계 폐기물의 가스화시 전처리등은 용이하나 단일지역에서의 생산량이 100 ~ 1,000m<sup>3</sup>에 불과하다. 국내에서 폐기되는 농산물이나 임산물은 에너지 밀도가 낮은 고형물로써 운송 및 저장비용이 비싸므로 경제적인 회수이용을 위해서는 중앙 집중형의 대규모 처리시설 건설은 바람직하지 못할 것으로 보여진다. 따라서 국내 환

- 1) 한국에너지기술연구원  
E-mail : yoonsj@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3305 Fax : (042)860-3134
- 2) 한국에너지기술연구원  
E-mail : youngchan@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3784 Fax : (042)860-3134
- 3) 한국에너지기술연구원  
E-mail : yongku@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3354 Fax : (042)860-3134
- 4) 한국에너지기술연구원  
E-mail : jaegoo@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3350 Fax : (042)860-3134

경에 맞는 목질계 폐기물의 환경친화적 처리 시설은 중소규모로 공정이 간단하고 분해, 조립과 운전이 용이하게 되어야 하며, 생산된 주요 결과물은 처리장소에서 이용하거나 저장 및 운송이 편리한 형태로 되는 것이 바람직 할 것이다. 건조된 바이오매스계 목질의 주요성분은 셀룰로오스(50 wt%), 헤미셀룰로오스(20 wt%), 리그닌(30 wt%)으로써 이들이 결정 또는 비결정 조직 상태에서 상호 연결되어 있다. 목질계 물질은 300℃ 이상에서 시작되는 가스화 초기에 용제반응(ablative reaction)에 의해 조직이 와해되고 거대분자 사슬이 끊겨 반응온도에서 액상물질로 전환된다. 반응온도가 상승함에 따라서 용제된 액상물질이 열분해되어 최종적으로 상온에서 가스나 저분자 액상물질로 전환된다. 이 과정에서 반응온도가 낮거나 열전달이 느리면 용제물질이 응축반응을 통하여 열에 비교적 안정한 char를 형성하게 된다. 생성물 각각의 회수율이나 연료성상은 시료의 건조도, 입자크기, 반응기 종류, 가스화 반응조건 등에 의하여 결정되어지며, 특히 리그닌 성분은 타르를 형성할 가능성이 높은 물질이다.<sup>1)</sup>

바이오매스계 폐기물 가스화에 의해 형성된 합성가스는 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, tar로 구성된다. 본 연구에서는 고온수증기 개질반응 (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> + nH<sub>2</sub>O → nCO + (n+m/2)H<sub>2</sub>)에 의해 미반응물질임과 동시에 오염물질인 타르를 합성가스로 전환하여 제거하고자하는 것이다. 바이오매스 폐기물 등의 가스화시 합성가스와 동반하여 생성되는 타르 등은 물리적인 집진처리로 제거하기 어렵고 전환율을 낮추는 요인으로 작용한다.

타르는 실온에서 액체상태로 응축가능한 링구조의 다양한 물질들이 혼합된 탄화수소 화합물이다. 다양한 연구자들에 의하여 타르 내 성분들을 규명하기 위한 연구가 수행되어왔으며, 그 성분들은 크게 GC undetectable, heterocyclic, light aromatic, light poly-aromatic, heavy poly-aromatic의 5 종류로 구분할 수 있다. 바이오매스 가스화에서 발생하는 타르 내 주요 성분들을 표 1에 보였다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 37.9%로 상당부분이 벤젠으로 이루어져 있으며, 다음으로 14.3% 톨루엔으로 구성되어있다.<sup>2),3)</sup>

본 연구에서는 실험실 규모의 수증기 개질반응기를 이용한 600-900℃의 온도조건에서 다양한 수증기와 타르의 비율에 따른 촉매 종류별 개질 특성을 알아보았다. 타르 자체를 실험에 이용하기에는 분석 및 주입 자체가 어려워 실험 결과를 이해하기에는 복잡함이 있으므로, 타르 내 많은 부분을 차지하는 대표물질로 톨루엔을 이용하여 실험을 수행하였다.

Table 1 바이오매스 타르의 일반적인 조성

Compound	Percentage weight
Benzene	37.9
Toluene	14.3
Other one-ring aromatic hydrocarbons	13.9
Naphthalene	9.6
Other two-ring aromatic hydrocarbons	7.8
Three-ring aromatic hydrocarbons	3.6
Four-ring aromatic hydrocarbons	0.8
Phenolic compounds	4.6
Heterocyclic compounds	6.5
Others	1.0

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 시료

Johnson Matthey사에서 판매하고 있는 나프타스팀 개질용 상용 촉매(Katalco 46-3Q, Katalco 46-6Q) 및 천연 광물인 백운석(dolomite)을 이용하여 바이오매스 타르의 개질 실험을 수행함으로써, 촉매의 특성, 성분에 따른 개질효과를 비교하여 보았다. 아래 표 2에 촉매의 화학조성을 보였다.

Table 2 촉매의 화학조성 (wt%)

	NiO	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>
Katalco 46-3Q	23	14	15	7	<0.1	<0.5	-
Katalco 46-6Q	16	-	0.5	-	<0.15	-	Proprietary
	formula	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
백운석	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23	14	15	7	<0.1	

### 2.2 실험장치 및 방법

바이오매스 열분해, 가스화시 부산물로 생성되는 타르의 촉매를 이용한 수증기 개질 실험을 수행하기 위하여 그림 1에서 보는 바와 같이 12ℓ/h규모의 lab-scale 수증기 개질 시스템 설계, 제작하였다. 앞서 언급한 바와 같이 타르 대상물질로는 톨루엔을 사용하였다. 상하 연결부분 1/4 inch, 반응부분의 직경 30mm, 총 길이 520mm의 quartz 반응기에 실험하고자 하는 촉매를 0.045 ~ 0.5mm 크기로 분쇄한 후 5g 정도를 채우고, furnace에 설치하여 원하는 실험온도조건으로 승온시킨다. 이때 백운석과 같이 촉매를 활성화시켜 주어야 하는 경우 800℃ 정도의 고온에서 2시간 정도 비활성 기체(Ar)을 흘려 소성시킨 후 실험을 수행하였으며, 산화된 촉매의 환원을 위해서는 수소와 아르곤 가스를 1:1로 하여 50ml/min

정도로 흘려준 후 개질 실험을 수행하였다. 실험 온도조건이 안정화되면, 미세하게 정량적으로 주입이 가능한 피스톤 펌프를 이용하여 물과 타르 대상물질인 톨루엔을 주입시켜주며, 물과 톨루엔 주입 라인을 밴드히터로 기체 상변화 온도까지 승온시켜 스팀상태로 변화시켜 furnace 내 반응기로 비활성 기체인 Ar 가스를 carrier gas로 50 ml/min의 속도로 MFC를 이용하여 정량적으로 주입시켜준다. 반응기에서 촉매 수증기 개질 후 생성되는 기체 및 잔류 톨루엔은 furnace 하부의 라인을 통하여 GC로 주입, 분석되며 이때 관에서의 잔류 톨루엔 물질의 석출을 방지하기 위하여 100°C 정도로 가열하여 주었다. GC에서 분석된 결과는 연결된 컴퓨터를 통하여 실시간으로 저장되며, GC에서 배출되는 기체는 cold trap을 거쳐서 후드로 배출되도록 하였다.

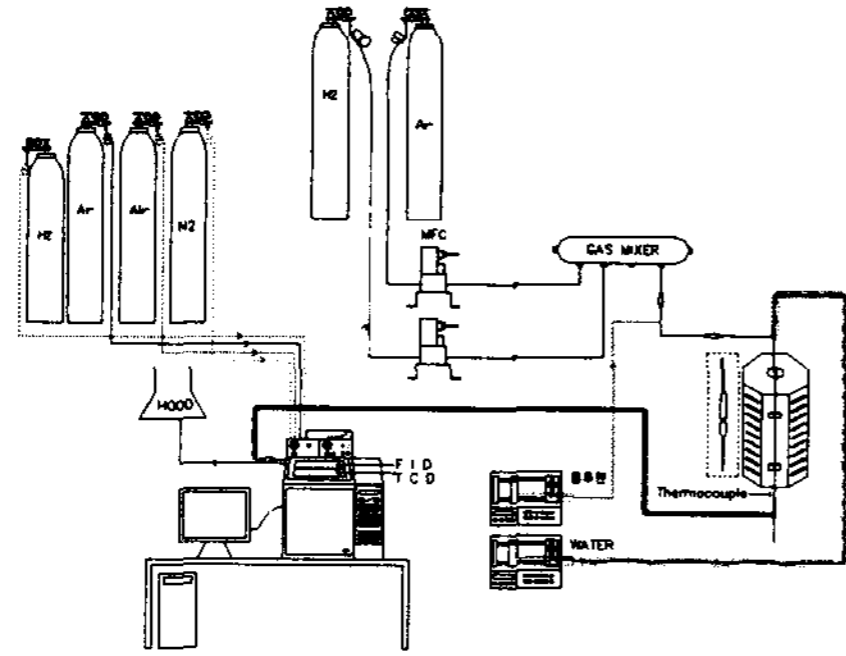


Fig. 1 Lab-scale 수증기 개질장치

### 3. 실험결과

일반적으로 유동층 바이오매스 가스화기에서 배출되는 타르의 양은 대략 5~75g/Nm<sup>3</sup>으로 5~75ppm 수준이다. 본 연구에서는 톨루엔의 주입량을 1000ppm으로 가스화 플랜트에서 배출되는 양보다 10배 이상 많은 조건으로 일정하게 주입하였으며, Ar를 carrier gas로 이용하여 50ml/min의 유속으로 흘려줄 경우 분당 50mg이 주입되는 양이다. Furnace를 이용하여 실험온도를 600~900°C로, 세 종류의 촉매(Katalco 46-3Q, Katalco 46-6Q, dolomite)에 따른 개질특성 및 스팀/톨루엔 주입 비율을 0, 1, 3, 5로 변화시켜 가면서 톨루엔의 분해율 및 생성가스 조성을 분석하였다.

우선 개질 온도변화 및 촉매 성분별 개질 특성을 비교하기 위하여 sieve를 이용하여 0.045 ~ 0.5 mm로 선별된 촉매를 적용하여 스팀/톨루엔 주입비율(wt./wt.)을 3으로 일정하게 유지하며 온도별, 촉매별 개질 실험을 수행하였으며, 그 결과들을 그림 2에 나타내었다. 3 종류의 촉매 모

두 온도가 증가함에 따라 수소 생성량이 증가하고, CO의 생성량은 감소하며, CO<sub>2</sub>는 거의 변화 없이 적은 양이 발생하였다. 이와 비슷한 경향은 기존 연구에서도 볼 수 있는데, 반응 온도가 증가함에 따라 수증기 개질 뿐 아니라 수성가스 전환반응이 동시에 일어나면서 CO가 스팀과 반응하여 수소로 전환되기 때문에 수소 생성량이 증가하고 CO 생성량이 감소하는 특성을 보인 것으로 판단된다. 촉매별 톨루엔 개질 후 생성되는 수소의 양을 온도변화에 따라 비교해 보면 지르코니아로 증진된 니켈 촉매(46-6Q)의 경우 가장 월등한 개질 효과를 보였으며, 46-3Q, 백운석의 순으로 나타났다.<sup>4),5)</sup>

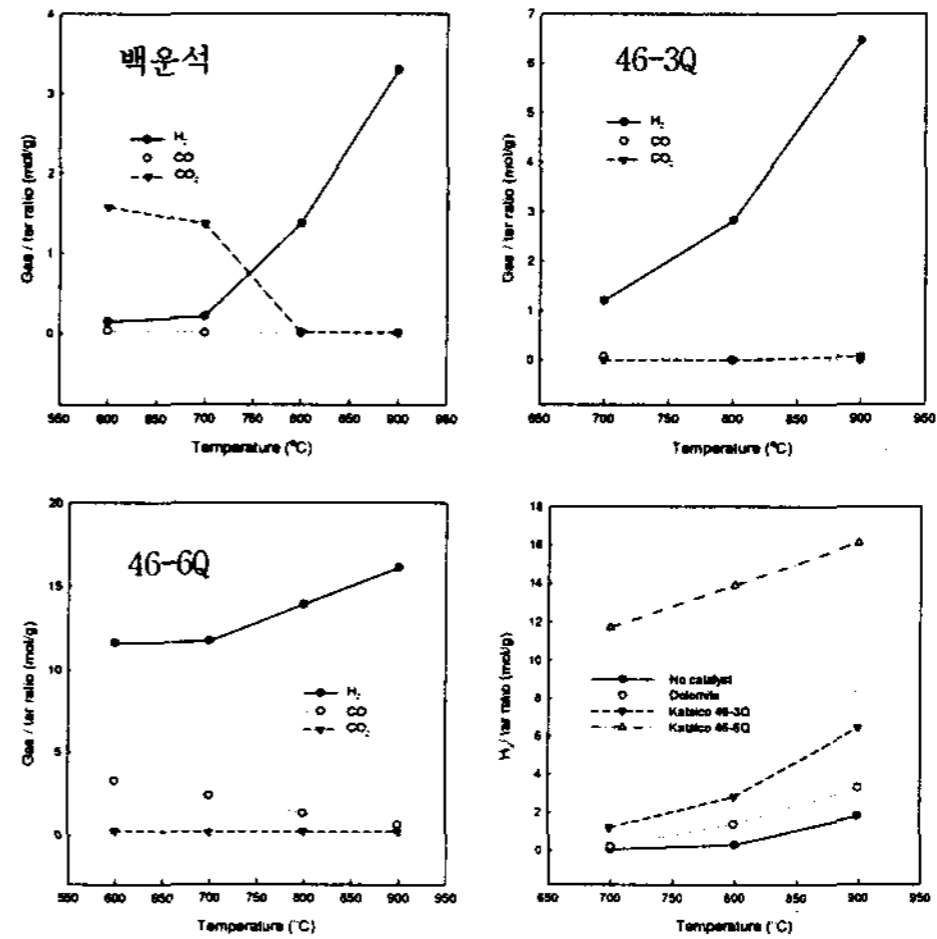


Fig. 2 온도, 촉매별 개질 후 생성가스 특성

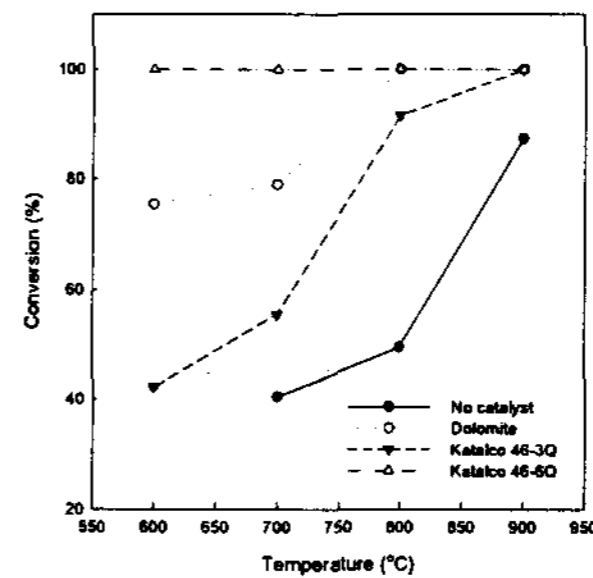


Fig. 3 온도, 촉매별 톨루엔 전환율

이러한 온도, 촉매별 수증기 개질을 통하여 합성가스로 전환되는 톨루엔의 전환율 값을 그림 3에 나타내었다. 개질 후 생성되는 합성가스 및 수소량 비교결과와 유사하게 46-6Q의 경우 모든 온도범위에서 100% 전환율을 보였다. 반면 백운

석의 경우 앞서 수소생성량과 달리 46-3Q 보다 높은 전환율을 보였는데 이는 백운석을 촉매로 이용할 경우 수소 이외의 다른 단량체로 상당부분 톨루엔이 분해되었음을 알 수 있다. 3가지 촉매 모두 900°C 온도에서는 100% 전환율을 얻을 수 있었다.

그림 4에는 800°C, 46-6Q 촉매를 이용하여 스팀/타르 주입 비율에 따른 생성가스 분석 결과를 보였다. 앞서 온도영향과 유사하게 스팀 주입량이 증가할수록 수소 생성량은 증가하였으며, CO 생성량은 감소, CO<sub>2</sub>는 거의 미량으로 변화가 없었다.

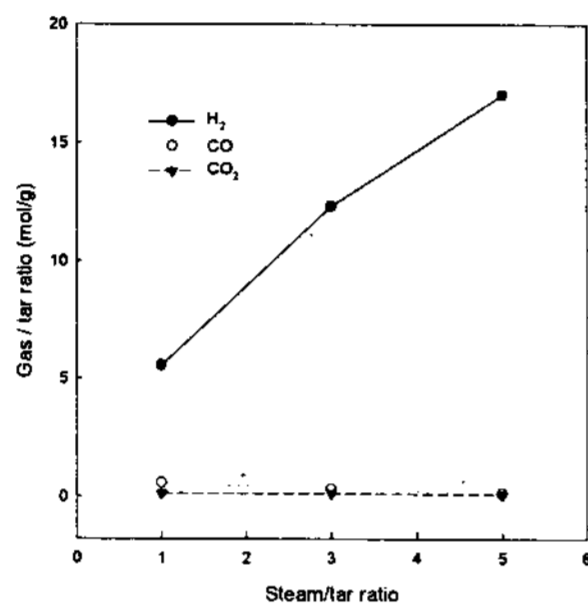


Fig. 4 스팀/타르 주입비에 따른 생성가스 특성

반응기 내로 주입된 촉매의 크기에 따른 톨루엔의 수증기 개질 특성을 알아보기 위하여 0.045mm 이하, 0.045-0.5mm, 0.5-1mm 세종류의 크기가 다른 46-6Q 촉매를 스팀/타르 비율을 3으로 하였을 때의 수소 생성량을 비교하여 그림 5에 보였다. 각각의 촉매 크기별 반응 온도가 증가할수록 수소 생성량은 증가하였으며, 촉매 크기에 따라 2배 정도 높은 개질 효과를 보였다.

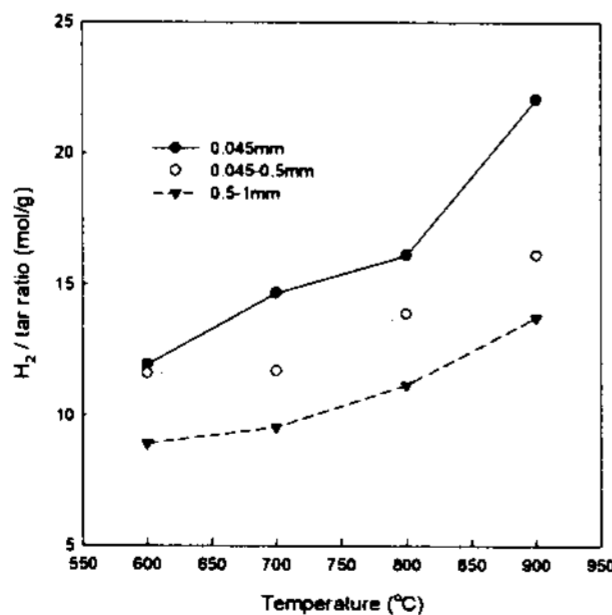


Fig. 5 촉매 크기별 생성가스 특성

## 4. 결론

본 연구에서는 일반적인 목질계 바이오매스 가스화기에 배출되는 타르의 농도보다 10배 이상 높은 조건에서 온도, 촉매, 스팀 주입량 및 촉매 크기에 따른 타르 대표물질인 톨루엔의 개질 특성을 알아보았다. 지르코니아로 증진된 니켈 촉매의 경우 600°C에서도 100%의 톨루엔 전환율을 얻을 수 있었으며, 적용된 두 촉매 모두 900°C에서는 100% 전환율을 보였다. 또한 스팀의 주입량이 증가할수록 수소 발생량이 증가하였으며, 촉매의 크기가 작아질수록 접촉면적이 증가하여 수소 생성량이 많았다.

본 기술개발에 의해 가스화에 의한 폐기물 처리시 애로점으로 작용하는 타르를 처리하기 위한 후속공정이 간단해지고, 공정 효율을 높여줄 수 있으며, 공정 가동율도 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 후 기

본 연구는 환경부 환경기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

## References

- [1] Lopamudra D, Krzysztof JP, Frans JJGJ, Sander VBP, Patrick CAB, Jacob HAK. Catalytic decomposition of biomass tars. *Renewable Energy* 2005, 30, 565-587
- [2] Lopamudra D, Krzysztof JP, Frans JJGJ. Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers. *Fuel Process. Technol.* 2005, 86, 707-730
- [3] Roberto C, Joan S, Xavier F, Daniel M. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars. *Fuel Process. Technol.* 2001, 74, 19-31
- [4] David S, Brian K, Julian RHR. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process. Technol.* 2001, 73, 155-173
- [5] Ximena AG, Nelson AA, Alfredo LG. Steam gasification of tar using a CaO catalyst. *Fuel Process. Technol.* 1999, 58, 83-102