

기상2차 열분해에 의한 개질 생성물 특성에 관한 연구

손 영일¹⁾, 윤 상준²⁾, 최 영찬³⁾, 라 호원⁴⁾, 이 재구⁵⁾

A Study on reforming product characteristics by gas phase secondary pyrolysis

YoungIl Son, SangJun Yoon, YoungChan Choi, HoWon Ra, JaeGoo Lee

Key words : Biomass tar((바이오매스 타르), Pyrolysis(열분해), Reforming(개질)

Abstract : 목질계 바이오매스 가스화 발전에 있어서는 가스화 가스중에 함유되어있는 타르를 가능한 한 가연성 가스로 전환하여 냉가스효율을 향상시키는 것 및 잔유하는 타르는 후단기기에 악영향을 초래할 우려가 있기 때문에 타르를 저감·제거하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 공기·수증기를 사용하여 타르 개질 프로세스의 개선을 위해서 타르에서 가스성분으로의 전환에 관한 개질 실험을 실시하여 Wood chip 타르의 열분해·개질 생성물 거동에 대하여 검토하였다. Wood chip 열분해로 생성된 타르의 원소분석 및 ¹H NMR분석의 결과로 타르를 치환기를 가지지 않는 방향족, alkyl-기를 가지는 방향족, 산소 함유 방향족, 지방족의 4개로 분류하였다. 개질제에 의해 경질 타르, 중질 타르 모두 감소하였다. 개질 공기는 타르를 연소시키지만 그 속도는 가연성 가스와 결합하고 900℃에서는 타르의 연소는 나타나지 않았다. alkyl-기를 가지는 방향족은 메탄과 치환기를 가지지 않는 방향족으로 전환되고, 치환기를 가지지 않는 방향족은 수소와 soot로 전환되고, 산소 함유 방향족은 일산화탄소와 치환기를 가지지 않는 방향족으로 전환되는 것을 알았다. 또한, 개질제에 의해 alkyl-기를 가지는 방향족, 치환기를 가지지 않는 방향족, 산소 함유 방향족 모두가 일산화탄소, 이산화탄소로 전환되는 것을 알았다.

1. 서론

목질계 바이오매스 열분해 타르의 기상반응 분해로서는 촉매개질^[1] 및 무촉매개질^[2]에 관한 연구가 행해지고 있다. 기존의 연구에서는 타르의 2차적 기상 분해에 있어서 절대량이나 성분의 변화에 관한 연구는 있지만, 개질에 의한 타르가 가스성분으로의 전환에 관한 상세한 연구는 적은 실정이다. Wood chip의 열분해 타르는 주성분이 없이 200종류 이상의 성분이 함유되어 있는 것은 확인되어 있지만 불특정의 성분이 많이 함유되어 있다^[3]. 다성분의 물질을 함유하는 석탄액화기름이나 중질기름의 분석법으로서 ¹H NMR를 이용한 연구가 행해지고 있다. ¹H NMR에 의한 석유계 및 석탄계 중질기름의 구조해석법은 Williams, Brown 등에 의해 보고되어 Bartle등^[4]에 의해 각종 결합 형태의 화학 시프트 범위가 정해져 있다. 그러나, Wood chip 타르의 분석 수단으로서 ¹H NMR에 의해 분석한 예는 없다. 따라서, 본 연구에서는 공기·수증기를 사용하여 타르 개질 프로세스의 개선을 위해서 타르에서 가스성분으로의 전환에

관한 개질 실험을 실시하여 Wood chip 타르의 열분해 생성물 거동, Wood chip 타르의 ¹H NMR분석에 의한 분류, 개질 온도에 의한 생성물 거동에 대하여 검토하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 시료

사용한 시료는 Wood chip으로 공업분석 및 원소분석 결과를 표 1에 나타내었다.

- 1) 한국에너지기술연구원
E-mail : sonyi@kier.re.kr
Tel : (042)860-3357 Fax : (042)860-3134
- 2) 한국에너지기술연구원
E-mail : yoonsj@kier.re.kr
Tel : (042)860-3305 Fax : (042)860-3134
- 3) 한국에너지기술연구원
E-mail : youngchan@kier.re.kr
Tel : (042)860-3784 Fax : (042)860-3134
- 4) 한국에너지기술연구원
E-mail : seojun@kier.re.kr
Tel : (042)860-3076 Fax : (042)860-3134
- 5) 한국에너지기술연구원
E-mail : jaegoo@kier.re.kr
Tel : (042)860-3350 Fax : (042)860-3134

Table 1 Wood chip의 공업분석 및 원소분석

Proximate analysis	
Item	Wood chips
Moisture (wt%) ^{*1}	12.1
Volatile (wt%) ^{*2}	80.8
Fixed carbon (wt%) ^{*2}	18.9
Ash (wt%) ^{*2}	0.3
Ultimate analysis	
C (wt%) ^{*3}	49.7
H (wt%) ^{*3}	6.4
O (wt%) ^{*3}	43.8
N (wt%) ^{*3}	0.1
Cl (wt%) ^{*3}	0.1
S (wt%) ^{*3}	0.1
HHV (MJ/kg) ^{*2}	19.3

*¹ : wet base *² : dry base *³ : dry ash free

2.2 실험장치 및 실험방법

그림 1에 실험장치를 나타내었다. 본 실험장치는 시료를 열분해로에 연속 공급하고 열분해로에서 발생한 열분해 가스를 개질로에서 공기·수증기에 의해 개질을 하는 장치이다. 본 실험장치는 연료공급기, 열분해로, 개질로, 타르 포집 장치, 전처리장치, 가스분석장치, 수증기 발생 장치 및 공기 컴프레서로 구성 되어 있다.

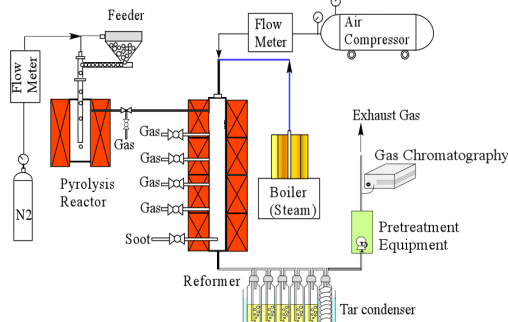


Fig 1. 실험장치

타르 샘플링 방법은 Guide-line^[5]에 준하여 실시하였고, 포집병내의 isopropanol에 의해 개질가스 중의 타르를 흡수한 용액을 GC-FID로 분석하고 evaporator를 이용하여 용매를 제거한 후 남은 물질을 원소분석, ¹H NMR 분석을 하였다. 본 연구에서는 evaporator에 잔류한 것을 「중질 타르」, GC-FID에서 검출된 성분을 「경질 타르」라고 정의하였다. 가스성분은 GC-TCD (Agilent제품, Micro Gas Chromatography M200)을 사용하여 H₂, N₂, O₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈의 9성분에 대하여 약3분에 1회의 간격으로 측정하였다.

2.3 실험 조건

표 2에 실험 조건을 나타내었다. 각 조건의 개질로 입구조건을 일정하기 위해 열분해로의 온도를 650°C로 설정하였다. 우선 No. 1에서는 개질로

온도를 400°C로 설정하여 개질반응이 일어나지 않게 하여 개질로 출구에서 샘플링한 물질을 Wood chip의 열분해에서 생성된 가스 및 타르로 하였다. No. 2-5에서는 개질제를 사용하지 않는 조건에 대하여 개질 온도를 600°C~ 900°C로 설정하여 실험 하였고, No. 6-8에서는 개질제로서 공기·수증기를 사용하여 실험 하였다.

Table 2 실험조건

No.	Feedrate of wood chips	Flowrate of N ₂	Pyrolyzer temperature	Reformer temperature	Reforming Air ratio	Reforming Steamratio
1	0.4g/min	2L/min	650°C	400°C	0	0
2				600°C		
3				700°C		
4				800°C		
5				900°C		
6				700°C	0.15	0.5
7				800°C		
8				900°C		

공기비 : 연료의 완전연소에 필요한 공기량에 대하여 개질로에 공급한 공기량의 몰비

수증기비 : 연료중의 탄소량에 대하여 개질로에 공급한 수증기량의 몰비([H₂O]/ [C])

3. 실험결과

3.1 열분해 생성물 거동

그림 2에 Wood chip을 650°C로 열분해 했을 때의 물질수지와 탄소수지를 나타내었다. 열분해 반응에 의해 물질수지에서는 약15wt%, 탄소수지에서는 약23wt%의 타르가 생성되었다. 이러한 타르를 가연성 가스로 전환시키는 것으로 냉가스효율의 향상을 기대할 수 있다. 그림 3에 GC-FID에서 분석한 Wood chip 열분해 타르의 성분을 나타내었다. 여기서 나타낸 성분은 타르내에 함유되어 있는 많은 성분들의 일부분으로서 본 실험에서는 대표적인 물질로서 9성분만을 측정하였다. 또한 표 3에 Wood chip 열분해 타르의 원소분석 결과를 나타내었다. 중질유인 오리밀전의 문헌치^[6]도 표기하였다. 화석자원인 중질유와 비교해보면 Wood chip 열분해 타르에는 약20wt%의 산소가 함유되어 있고 탄소에 대한 수소의 비가 낮다는 것을 알 수 있었다. 표 4에 ¹H NMR의 결과를 나타내었다. 각 기호는 방향족에 결합한 수소핵(H_a), ally-기의 수소핵(H_α), alkyl-기의 수소핵(H_β) 및 methyl-기의 수소핵(H_γ)을 나타낸다. 비교 대상으로 표기한 오리밀전이 지방족(H_β, H_γ)을 많이 함유하고 있는 것에 비해 Wood chip 타르중의 수소핵은 약50%가 방향족(H_a), 약40%가 ally-기(H_α)에 있다는 것을 알 수 있었다.

이상의 원소분석 및 수소핵 분포의 결과로부터 Wood chip 열분해 타르 중에는 alkyl-기를 가지는 방향족, 산소 함유 방향족, 치환기를 가지지 않는 방향족 및 지방족의 4종류가 존재하고 있는 것을 알았다.

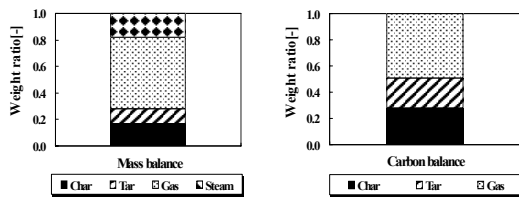


Fig 2. 열분해 생성물의 물질수지 · 탄소수지

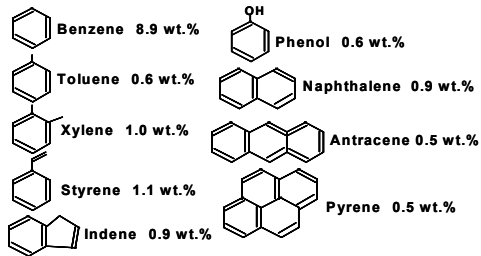


Fig 3. 열분해 타르의 GC-FID 분석결과

Table 3 열분해 타르의 원소분석 결과

Elemental analysis	(wt%) d.a.f			
	C	H	O	N
Wood tar	71.9	6.8	20.0	1.3
Heavy oil	83.7	10.4	5.0	0.9

Table 4 열분해 타르의 ¹H NMR 분석 결과

	Hydrogen distribution			
	H _a	H _α	H _β	H _γ
Wood tar	0.51	0.37	0.09	0.03
Heavy oil	0.07	0.12	0.45	0.37

3.2 개질반응에 의한 생성물 거동

그림 4에 Wood chip의 650°C 열분해 및 600°C~900°C에서의 개질에 의한 생성물의 탄소전환율을 나타내었다. 열분해에 의한 탄소수지에서는 약28%의 타르가 생성하였고 개질 온도의 증가와 함께 가스로 전환하여 개질 온도 900°C에서는 약10%까지 감소하였다. 가스로서는 주로 메탄과 일산화탄소로 전환되었다고 생각된다. 또한 그림 5에 개질제를 첨가한 경우의 탄소전환율을 나타내었다. 700°C, 800°C의 조건에서는 타르가 감소하고 가스중의 탄소분이 증가하였다. 이것은 타르분이 산화하여 가스로 전환되었기 때문이라고 생각된다. 한편 900°C의 조건에서는 타르 수율은 개질제를 첨가하지 않는 조건(900°C)과 변함이 없었다. 이것은 900°C에서는 메탄, 일산화탄소, 수소 등의 가연성 가스의 연소 속도가 타르의 연소 속도보다도 빨라 우선해서 산소를 소비한 것이 하나의 원인으로 생각된다. 그림 6에 개질제를 첨가하지 않은 경우의 개질 온도 변화에 의한 중질 타르 성분의 수소핵분포 결과를 나타내었다. 고온으로 개질 할수록

allyl-기수소핵(H_α)이나 지방족수소핵(H_β, H_γ)이 감소하고 다환방향족의 수소핵(Ha2)이 증가하였다. 이것은 타르의 기상 열분해에 의해 관능기의 이탈 및 중질화가 일어났기 때문이라고 생각된다. 그림 7에 개질제를 첨가한 경우의 개질 온도 변화에 의한 중질 타르 성분의 수소핵분포 결과를 나타내었다. 개질제를 첨가하지 않은 경우와 거의 비슷한 양상을 나타냈으며 고온 일수록 H_α의 감소(관능기 이탈), H_{α1}의 감소, H_{α2}의 증가(방향족의 다환화)가 나타났다. 그림 8에 개질제를 첨가하지 않은 경우의 개질 온도 변화에 의한 특정 타르 성분(9성분)의 수율 변화를 나타내었다. 치환기를 가지지 않는 방향족 화합물인 Benzen 고리화합물 1-4개의 Benzen, Naphthalene, Anthracene, Pyrene 타르 성분 수율은 개질 온도의 상승과 함께 증가하였다. 이것은 관능기를 가지는 방향족이 분해되어 치환기를 가지지 않는 방향족을 생성했기 때문이라고 생각된다. 치환기를 가지는 방향족인 Toluene, Xylene, Styrene, Phenol의 수율은 모든 성분이 900°C에서 수율이 가장 작아졌는데, 이것은 관능기의 이탈이 일어나 다른 물질로 전환되었기 때문이라고 생각된다. 또 Toluene, Styrene, Phenol은 700°C, 800°C에서 수율이 증가하였는데 이것은 이러한 성분들이 개질 과정에서 다른 물질로부터 생성되었기 때문이라고 생각된다. 그림 9에 개질제를 첨가한 경우의 개질 온도 변화에 의한 특정 타르 성분(9성분)의 수율 변화를 나타내었다. 개질제를 첨가하지 않은 경우에 비하여 Benzen, Naphthalene 및 치환기를 가지는 성분 모두의 수율이 작아졌다. 이것은 개질 공기에 의한 연소 또는 개질 수증기에 의한 가스로의 전환이 일어났기 때문이라고 생각된다.

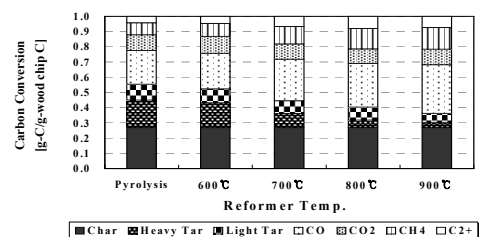


Fig 4. 개질 온도 변화에 의한 생성물의 탄소전환율

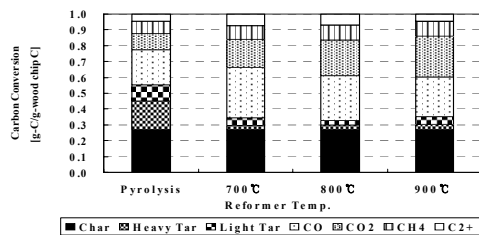


Fig 5. 개질 온도 변화에 의한 생성물의 탄소전환율(개질제: 공기 · 수증기)

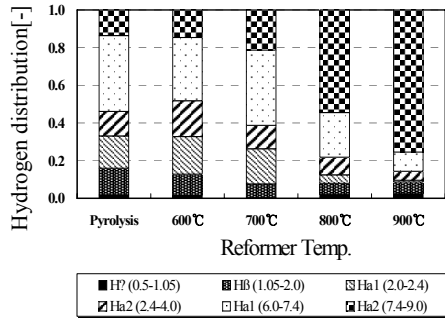


Fig 6. 개질 온도 변화에 의한 중질 타르 성분의 수소해분포

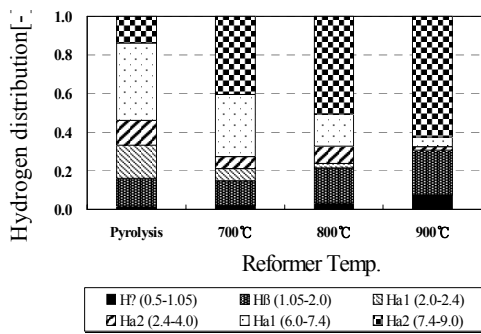


Fig 7. 개질 온도 변화에 의한 중질타르 성분의 수소해분포 (개질제:공기 수증기)

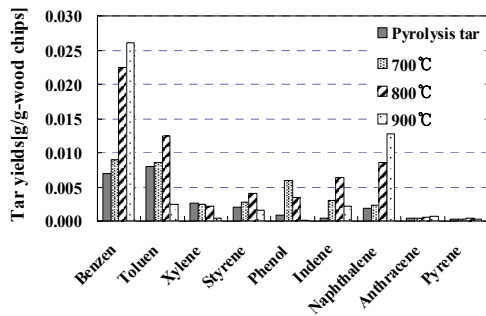


Fig 8. 개질 온도 변화에 의한 특정 타르 성분의 수율

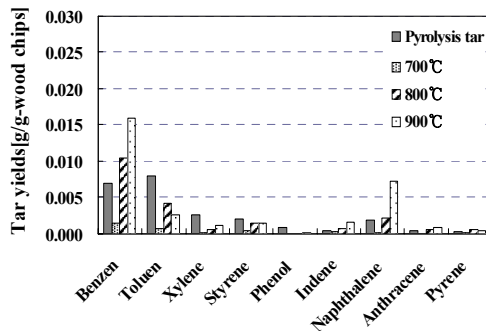


Fig 9. 개질 온도 변화에 의한 특정 타르 성분의 수율(개질제:공기 수증기)

4. 결론

본 연구에서는 공기·수증기를 사용하여 타르 개질 프로세스의 개선을 위해서 타르에서 가스성분으로의 전환에 관한 개질 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Wood chip 열분해로 생성된 타르의 원소분석 및 ¹H NMR분석의 결과로 타르를 치환기를 가지지 않는 방향족, alkyl-기를 가지는 방향족, 산소 함유 방향족, 지방족의 4개로 분류하였다.

2) 개질제에 의해 경질 타르, 중질 타르 모두 감소하였다. 개질 공기는 타르를 연소시키지만 그 속도는 가연성 기체와 경합하고, 900°C에서는 타르의 연소는 나타나지 않았다.

3) alkyl-기를 가지는 방향족은 메탄과 치환기를 가지지 않는 방향족으로 전환되고, 치환기를 가지지 않는 방향족은 수소와 soot로 전환되고, 산소 함유 방향족은 일산화탄소와 치환기를 가지지 않는 방향족으로 전환되는 것을 알았다. 또한, 개질제에 의해 alkyl-기를 가지는 방향족, 치환기를 가지지 않는 방향족, 산소 함유 방향족 모두가 일산화탄소, 이산화탄소로 전환되는 것을 알았다.

References

- [1] Alden, H., et al., 1988, Conversion of Tar in Pyrolysis Gas from Wood Using a Fixed Dolomite Bed, Thermochemical Biomass Conversion, pp.987-1001
- [2] Gil, J., Aznar, M.P., Caballero, M.A., Frances, E., Corella, J., 1997, Biomass Gasification in Fluidized Bed at Pilot Scale with Steam-Oxygen Mixtures. Product Distribution for Very Different Operating Conditions, Energy & Fuels, 11, 1109
- [3] T. A. Milne and R. J. Evance, 1998, Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion, NREL report, NREL/TP-570-25357,
- [4] K.D. Bartle, D.W. Jones, 1969, Fuel, 48, 21
- [5] Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases Version 3.3, 1999-2002
- [6] Maki, T., Miura, K., 1997, A Simulation Model for the Pyrolysis of Olimulsion, Energy and Fuels, 11, 819-824