

Ru/Al₂O₃ 촉매를 이용한 바이오매스 타르 개질 특성

*박 영수²⁾, 김 우현¹⁾, 길 상인¹⁾, 윤 진한¹⁾, 민 태진¹⁾, **노 선아¹⁾

Tar Reforming for Biomass Gasification by Ru/Al₂O₃ catalyst

*Yeongsu Park, Woohyun Kim, Taijin Min, Jinhan Yun, Sangin Keel, **Seonah Roh

Key words : Tar, Reforming(개질), Gasification(가스화), Catalyst(촉매)

Abstract : Biomass gasification is a promising technology for producing a fuel gas which is useful for power generation systems. In biomass gasification processes, tar formation often causes some problems such as pipeline plugging. Thus, proper tar treatment is necessary. So far, nickel (Ni)-based catalysts have been intensively studied for the catalytic tar removal. However, the deactivation of Ni-based catalysts takes place because of coke deposition and sintering of Ni metal particles. To overcome these problems, we have been using ruthenium (Ru)-based catalyst for tar removal. It is reported by Okada et al., that a Ru/Al₂O₃ catalyst is very effective for preventing the carbon deposition during the steam reforming of hydrocarbons⁽¹⁻³⁾. Also, this catalyst is more active than the Ni-based catalyst at a low steam to carbon ratio (S/C)⁽⁴⁾. Benzene was used for the tar model compound because it is the main constituent of biomass tar⁽⁵⁾ and also because it represents a stable aromatic structure apparent in tar formed in biomass gasification processes. The steam reforming process transforms hydrocarbons into gaseous mixtures constituted of carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO), methane (CH₄) and hydrogen (H₂).

1. 서론

최근 energy mix관점이나 바이오매스계나 고분 자체 폐기물 처리 분야에서 가스화 기술은 환경친화적인 공정기술로써 활용도가 증가하고 있다. 폐기물 가스화에 의해 형성된 합성가스는 H₂, CO, CH₄, CO₂, soot, tar로 구성된다. 우드칩 등과 같은 바이오매스 가스화에 의해 생성된 합성가스 중에는 분해가 어려운 리그닌 성분 등의 영향으로 연고자 하는 syngas이 H₂ 및 CO 이외에도 Fig.1과 같이 상온에서 액체 상태를 나타내는 난분해성 화합물인 tar를 생성하게 된다. 이 tar는 약 30% 내외가 발생하며 장기적으로 시스템을 운전시에는 합성가스 정제를 위한 집진부담이 증가하거나 집진이 곤란한 경우가 발생한다. 또한 입자상 오염물질을 포함하는 합성가스를 발전 블록으로 공급 시에는 기기 훼손의 요인이 된다. 그러므로 합성가스 품질을 향상시키고, 탄소 전환율을 증가시키기 위해서는 분해가 어려운 tar 성분을 물리적으로 제거하는 것보다는 열화학적 변환에 의해 합성가스로 전환시켜주는 기술개발이 필요하다.

본 연구에서는 촉매를 이용한 고온수증기 개질 반응에 의해 미반응 오염물질인 tar를 합성가스로 전환하여 제거하고자 하였다. Tar 개질에 효과적인 촉매란 다음과 같은 촉매를 말한다.

- 촉매는 tar의 제거에 효과적이어야 한다.
- Syngas의 생성이 목적이라면 메탄을 개질할 수 있는 능력이 있어야 한다.
- 촉매를 이용하여 gas 이용 공정에 맞는 syngas 수율을 얻을 수 있어야 한다.
- Carbon 침착 및 촉매의 sintering에 의한 deactivation에 강해야 한다.
- 촉매는 쉽게 재생되어야 한다.
- 촉매는 경제성이 있어야 한다.

촉매를 이용한 가스화 기체의 개질법으로는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 가스화 반응기에 직접 촉매를 투입하는 primary catalyst 개질과 후단부에 별도의 개질 반응기를 설치하여 tar 분해를 수행하는 secondary catalyst 개질로 나눌 수 있다. Primary catalyst 개질법은 가스화가 수

1) 한국기계연구원

E-mail : sos@kimm.re.kr

Tel : (042)868-7930 Fax : (042)868-7284

2) Department of Environmental Science and Technology, Tokyo Institute of Technology

E-mail : yeongsu.p.aa@m.titech.ac.jp

행되는 가스화기에 촉매를 직접 투입하는 방법으로 촉매를 반응 시료에 직접 담지하거나 골고루 섞어서 투입하게 된다. 따라서, 개질은 가스화기와 같은 조업 조건하에서 이루어지게 된다. 따라서, 가스화기의 조업 조건에 따라 촉매의 개질율이 결정되게 되며 촉매의 deactivation 및 미분의 비말동반에 의한 촉매 손실 등의 문제가 발생할 수 있다.

Secondary catalyst 개질법의 경우 가스화기의 downstream에 별도의 반응기가 설치되어 가스화기는 독립적으로 운전되며 다른 조업 조건을 가지게 된다. 따라서, 촉매의 최적의 조업 조건에 따라 개질 반응을 수행할 수 있어 primary catalyst 개질법에 비하여 개질 반응 및 생성 가스의 농도 조절이 용이하며 촉매의 미분의 비말동반을 통한 손실이 생기지 않으므로 여러 가지 형태의 가스화기에 적용이 가능하다.

본 연구에서는 biomass 및 폐기물 가스화기의 후단부에 개질 반응기를 설치하여 secondary catalyst 개질 system을 적용하고자 carbon 침착에 강하고 낮은 steam/carbon ratio 에서 Ni 계 촉매에 비해 더 높은 활성을 나타내는 Ru계 촉매를 이용하여 개질 특성 및 가스의 생성 특성을 살펴보았다. 가스화 반응기의 모의 tar로는 biomass의 가스화시 가장 많이 발생되며 분해가 잘 되지 않는 안정한 aromatic compound 인 benzene 을 이용하였다.

2. 실험

2.1 촉매

연구에 쓰인 촉매는 일본의 상용 촉매로서 CHEMACT 사의 AP4002이다. 이 촉매는 Al_2O_3 담지체에 Ru 가 0.5wt% 담지 되어 있는 촉매로서 Fig.4와 같은 실린더 형태 (3.2mm id \times 3.4 mm height)를 나타내고 있으며 촉매의 specific surface area는 90 ~ 110 m^2/g 이고 겉보기 밀도는 900 ~ 1100 g/L 이다.



Fig. 1 Ru/ Al_2O_3 Catalyst²⁾

2.2 실험 장치

실험에 이용된 촉매 개질 반응기를 Fig. 2에 나타내었다. 이 반응기는 시료 및 기체 주입부, 반응기 본체 및 furnace, 불순물 제거를 위한 cold trap, 생성 가스 기체 분석을 위한 micro gas chromatography (Agilent) system 으로 구성되어 있다. 반응기의 본체는 내경 8mm, 높이 32cm의 quartz 관으로 만들어진 고정층 촉매 반응기로서 원통형 furnace의 가운데 위치하며 PID

controller와 촉매층에 삽입된 thermocouple을 기준으로 하여 반응기 내부의 온도를 조절하게 된다. 반응기의 중앙에 0.5 wt% Ru/ Al_2O_3 촉매가 1cc 충전 되어 있고 이는 quartz wool에 의해 지지되고 있다. 촉매층 높이는 약 1.5cm로 반응 기체의 residence time은 약 0.1-0.2s 정도이다. 실험을 위해 주입한 모의 tar로는 benzene을 이용하였고 reforming agent로 물을 이용하였으며 두 시료는 syringe type infusion pumps(KDS 100, KD Scientific Inc.) 를 이용하여 각각의 조업 변수에 맞추어 정량 주입하였다. Benzene과 물은 주입되자마자 vaporization 되도록 heating tape 을 이용하여 주입 line 내부의 온도를 150°C 이상으로 유지시키고 carrier 가스로 Ar 을 mass flow controller (MFC) 로 정량 주입하여 반응기 내부로 주입되도록 하였다. 생성된 기체의 양을 알기 위해 tracer gas로 질소를 이용하였으며 이 기체는 MFC를 이용하여 반응기 하단부에 정량 주입되었으며 H_2 , CO , CH_4 , CO_2 의 생성량을 micro gas chromatography를 이용하여 분석된다.

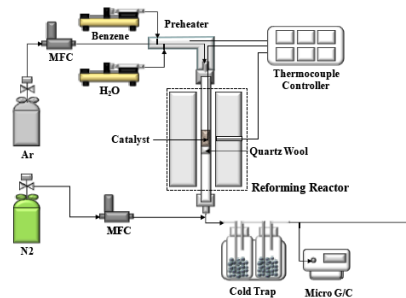


Fig. 2 Catalytic reforming reactor

2.3 실험 방법

고정층 촉매 반응기가 carrier gas인 Ar 만을 주입하는 상태에서 설정 온도인 600°C, 700°C, 800°C, 900°C에 이르면 benzene 및 steam이 steam/carbon ratio에 맞추어 정량 주입되게 된다. 촉매 개질 반응을 통하여 생성된 기체는 cold trap 을 이용하여 수분을 제거한 후 micro GC를 이용하여 3분당 한번씩 H_2 , O_2 , CO , CH_4 , CO_2 및 C_nH_m 화합물의 농도를 측정하고 이 때 tracer gas 로 하단부에 주입된 질소의 농도를 함께 측정하여 생성 가스의 농도와 비교함으로써 기체의 몰수를 계산할 수 있다. 개질 반응에 대한 촉매의 영향을 고찰하고자 촉매를 주입하지 않은 무촉매 상태의 개질 반응을 실시하여 그 특성을 촉매 개질 반응기와 비교하였으며 각각의 반응 조건을 Table.1에 나타내었다.

	Ru/ Al_2O_3 Catalyst	No Catalyst
Reformer temperature [°C]	600, 700, 800, 900	600, 700, 800, 900
Preheater temperature [°C]	180	180
Concentration of benzene [g/m^3]	6.6 ~ 19.9	13.2
Steam to carbon ratio (S/C) [-]	1, 3, 5	3
Weigh hourly space velocity (WHSV) [h^{-1}]	0.02 ~ 0.08	-

Table.1 Experimental condition for catalytic reforming

Fig. 3은 시간의 변화에 따라 micro GC로부터 3분에 한번씩 분석된 각 기체의 농도를 통하여 계산된 값으로서 일정한 시간(약 20분 후)이 흐르면 일정한 값을 나타내며 steady state를 이루는 것을 알 수 있다. 따라서, 고찰된 데이터는 Fig. 3과 같이 30분 이상 일정한 값을 나타내며 steady state를 유지할 때의 결과를 이용하였다.

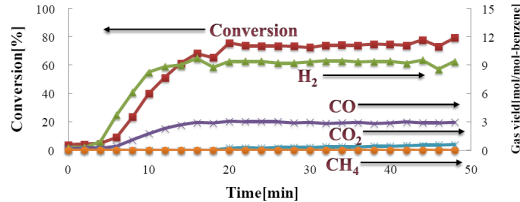


Fig. 3 Carbon conversion and gas yield with elapsed time.

반응 온도 이외에 가장 중요한 조업 변수인 steam/carbon ratio는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$S/C = \frac{\text{공급되는 steam 량 [mol/min]}}{\text{공급되는 } \textcircled{\text{C}} \text{에 포함된 탄소량 [mol/min]}}$$

Carbon conversion을 정의하는 방법으로 여러 가지 방법이 있으나, 여기서는 생성가스 중에 탄소를 포함한 가스를 이용하여 아래와 같은 방법으로 carbon conversion을 구하였다.

$$X_c = \frac{\text{생성가스중 } CO, CO_2, CH_4 \text{에 함유된 탄소량}}{\text{공급되는 } \textcircled{\text{C}} \text{에 포함된 탄소량}}$$

이외에 반응 변수인 WHSV는 다음과 같이 정의된다.

$$WHSV = \frac{\text{주입량 [g/h]}}{\text{촉매의 질량 [g]}}$$

3. 결과 및 고찰

개질 반응에서 주반응인 $C_nH_m + H_2O$ 반응이 흡열 반응이므로 반응온도는 개질 반응기의 성능에 영향을 주는 가장 중요한 변수중의 하나이다. 반응온도는 반응기 재질, NO_x 와 같은 바람직하지 않은 기체의 생산 등으로 인해 제한받게 되므로 이들 조건을 만족하는 가장 높은 온도로 조업을 해야 한다. 본 반응기 조건에서는 최고온도를 900 °C로 하였다.

Fig. 4은 steam/carbon ratio가 3일 때 주입된 benzene의 carbon conversion 및 생성가스인 H_2 의 수율에 대한 반응온도의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 반응온도가 600 ~ 900 °C로 증가함에 따라 tar의 steam reforming 반응이 활발하게 되므로 carbon conversion 및 H_2 의 생성 수율이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 무촉매 상태의 결과와 비교할 때 carbon conversion 및 H_2 gas yield가 Ru/ Al_2O_3 촉매를 이용할 경우 크게 향상되는 결과를 나타내었으며 900°C에서 carbon conversion은 90%, benzene

1mol당 12mol 가량 H_2 가 생성되는 것을 알 수 있다.

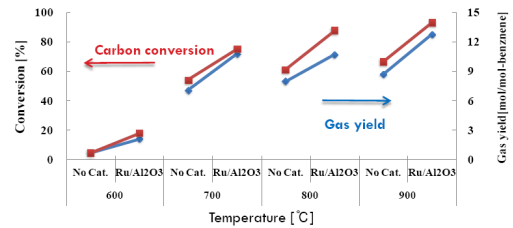


Fig. 4 Effect of temperature on the reforming reaction

S/C ratio가 1, 3, 5로 변화할 때 carbon conversion에 대한 반응 온도의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 그림과 같이 S/C ratio에 상관없이 반응 온도가 증가함에 따라 carbon conversion은 증가하는 현상을 나타내었다. 600°C에서는 S/C ratio에 상관없이 20% 이하의 낮은 전환율을 나타내어 적어도 700°C 이상의 온도에서 촉매의 활성이 나타나는 것을 알 수 있으며 최고 온도인 900°C에서 S/C ratio가 5일 때 98%의 높은 전환율을 나타내었다.

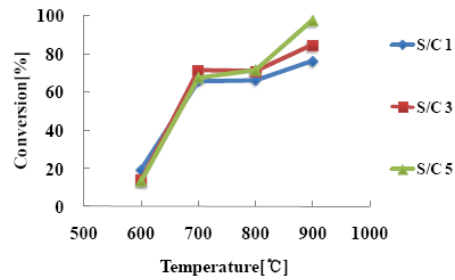


Fig. 5 Effect of S/C ratio on the carbon conversion with the variation of reaction temperature.

반응 온도가 600°C-900°C로 변화할 때 carbon conversion에 대한 WHSV의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. WHSV는 benzene의 주입량에 대한 촉매량의 비로서 WHSV가 증가할수록 촉매층에서 반응 기체의 체류 시간이 짧아짐을 나타내게 된다. WHSV가 0.05 h^{-1} 에서 0.16 h^{-1} 로 증가할수록 carbon conversion은 감소하는 경향을 나타내는데 이는 촉매 층 내의 체류 시간 감소로 tar의 분해 반응이 감소되기 때문이다.

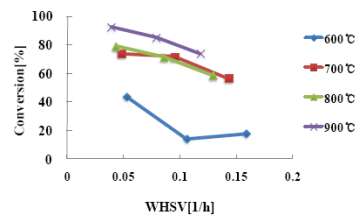


Fig. 6 Effect of WHSV on the carbon conversion with the variation of reaction temperature.

반응 온도가 600°C-900°C로 변화할 때 tar 분해 시 생성된 각 기체의 농도에 대한 S/C ratio의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 그림과 같이 가장 많은 농도를 나타내는 기체는 H₂로서 농도는 전체적으로 60-80%의 높은 값을 나타내며 생성된 기체의 대부분을 차지하였으며 다음으로 CO가 20-35%의 농도를 나타내었고 CO₂가 소량 생산되었으며 CH₄를 비롯한 탄화수소 화합물은 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다.

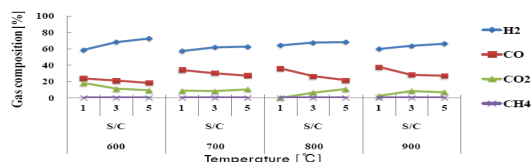


Fig. 7 Effect of S/C ratio on the produced gas composition with the variation of reaction temperature.

이와 같이 탄화수소 화합물이 거의 생성되지 않는다는 것은 benzene이 모두 촉매 상에서 steam reforming 반응을 일으킬 때 수분과 반응하여 CO 및 CO₂, H₂로 분해되는 반응이 일어나며 수분 없이 자체적인 분해 반응을 일으키지는 않는다는 것을 나타낸다. 따라서, CO 및 H₂의 syngas의 생성이나 H₂ 생산 최대화를 목표로 하는 가스화기의 경우 Ru/Al₂O₃ 촉매가 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

Ru/Al₂O₃(Ru0.5%) 촉매는 모의 tar인 benzene의 reforming에 높은 활성을 나타내었다.

1. 반응 온도 및 Steam/carbon ratio가 증가할수록 carbon conversion은 증가하였다.
2. 반응 온도가 steam/carbon ratio에 비해서 carbon conversion에 훨씬 큰 상관 관계를 나타내었다.
3. 반응한 benzene은 분해되어 대부분 H₂와 CO를 생성하였으며 CH₄를 비롯한 탄화수소 화합물은 거의 생성되지 않았다. 따라서, 반응에 참여한 대부분의 benzene이 자체 분해되지 않고 steam과 반응하여 개질 반응을 일으키는 것으로 추론된다.
4. WHSV가 증가할수록 carbon conversion은 감소하는 경향을 나타내었다.

References

- [1] Okada, O., Ipponmatsu, M., Masuda, M., Takami, S., J. of Jpn. Fuel Sci. Technol., 68, pp.39, 1989.
- [2] Okada, O., Ipponmatsu, M., Masuda, M., Sadamori, H., Takami, S., J. Jpn. Fuel Sci. Technol., 68, pp.124, 1989.
- [3] Suzuki, T., Iwanami, H., Yomohiro, T., Int. J. Hydrogen Energy, 25, pp.119, 2000.
- [4] D. Duprez, J. Applied Catalysis A, 82, pp. 117, 1992.
- [5] Desousa, L.C, Stucki, S., Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas, 1 pp.447-452, 1997.