

# 유동층 반응기에서 액상의 저급 연료 가스화 특성 실험 및 프로듀서 가스 생산을 위한 연구

김영두\* · 정수화\*\* · 정재용\* · 양원\*\* · 이은도\*\*†

## Experimental Study of Gasification Characteristics of Low-rank Liquid Fuel and Producer gas Generation in a Fluidized Bed Reactor

Youngdoo Kim\*, Soohwa Jeong\*\*, Jaeyong Jung\*, Won Yang\*\*, Uendo Lee\*\*†

### ABSTRACT

In this study, waste cooking oil was gasified in a fluidized bed reactor. The main objective of this study was to produce clean producer gas for power generation engine. As a result, heating value of producer gas is suitable for engine operation and tar content in producer gas was satisfied after use of activated carbon filter. Results from a lab scale experiment and a preliminary results from a pilot scale experiment will be presented.

**Key Words** : Low grade oil, Gasification, Producer gas, Power generation, Fluidized bed Gasifier

### 요 약

기후 변화에 대응하고 환경오염 물질 배출을 줄이기 위한 목적으로 화석 연료의 사용 감소와 이를 대체 할 수 있는 재생에너지 원 개발에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 화석 연료를 대체하는 재생 에너지원으로 선택되는 연료는 1차적 목적에 사용된 후 발생하는 공정 부산물 또는 사용 후 버려지는 폐자원들이다. 이러한 자원으로 폐 바이오매스 자원을 비롯하여 폐플라스틱, 하수 슬러지, 가축 분뇨, 저 등급 오일 등 종류가 다양하다. 이들 자원은 성상이 다양하고 발열량이 제각각 이며 생산량이 불특정한 단점을 가지고 있다. 이 중 저 등급 오일류는 고체상의 폐자원에 비하여 에너지 밀도가 높고 수송과 보관에 유리한 점이 있어 재생에너지원으로서 활용도가 높다.

저 등급 오일의 종류에는 대표적으로 펄프 공정의 부산물로 생산되는 흑액 (Black liquor), 목질계 바이오매스의 열분해를 통해 생산되는 바이오매스 열분해 오일, 운송용 기관에 사용된 후 버려지는 폐엔진오일, 음식의 조리에서 사용되고 발생하는 폐식용유 등이 있다. 이러한 저 등급 오

일의 생산량은 세계적으로 해마다 증가하고 있으며 이러한 자원을 효과적으로 재활용하기 위한 방법과 필요성이 대두되고 있는 실정이다.

저급 오일을 재생에너지 원으로 활용하기 위한 연구는 다양하게 수행된 바 있다. Sakaguchi 등은 바이오 오일 및 바이오 오일/바이오 촉 슬러리 등을 가스화하여 프로듀서 가스를 생산하는 연구를 수행하였다. Qingli와 Wu는 수소 생산을 위하여 급속 열분해 오일을 개질하는 연구를 수행하였다. Rossum 등은 촉매 적용 여부에 따른 바이오매스 열분해 오일의 가스화 특성을 시험하였다. 또한 Carlsson은 운전 조건에 따라 흑액의 가스화 특성과 생성되는 프로듀서 가스의 조성을 연구하였다. Xue는 waste edible oil (WEO) 유래 바이오 디젤의 디젤 엔진 연소 특성과 배기가스 특성을 시험하고 상용 디젤의 엔진 연소 결과와 비교하였다 [1-6].

이처럼 저 등급 오일의 열화학적 전환을 통해 생성된 프로듀서 가스는 발전을 위한 연소용 가스 연료로서 터빈, 보일러 연소에 직접 적용 가능하며 수소 생산을 극대화 하여 연료 전지 연료로 사용하거나 수송 연료 또는 고부가 가치 물질 합성을 위한 플랫폼 물질로 활용이 가능하다. 발전을 위한 연소에 직접적으로 사용되는 경우 프로듀서 가스는 연료 공급, 운전 안정 그리고 원활한 연소를 위해 발열량이나 가스 상 내 불순물의 함량치가 안정적으로 연소될 수 있는 최소

\* 과학기술연합대학원대학교

\*\* 한국생산기술연구원

† 연락처, uendol@kitech.re.kr

TEL : (041)589-8574 FAX : (041)589-8323

한의 조건을 충족을 시켜야 한다.

본 연구는 국내에서 구하기 쉬운 waste cooking oil (WCO)를 연료로 하여 오일 가스화 특성을 살펴보았다. 가스화를 위한 반응기로 bubbling fluidized bed (BFB) 타입의 반응기를 선택하였다. BFB 반응기는 저급 연료의 열화학적 전환 시 연소에 비하여 운전 온도가 낮고 높은 열전달율을 가지며 운전이 용이하여 저급 성상의 연료를 가스화 하는데 적합한 반응기이다. 또한 유동화를 위하여 사용되는 증물질에 촉매를 첨가하거나 증물질 전체를 촉매로 대체함으로써 반응성을 향상시키고 타르와 같은 고분자 화합물을 추가적으로 분해 할 수 있어 후단 정제 설비의 부하를 줄일 수 있는 장점이 있다.

실험의 조건으로 유동층 반응기에 공급되는 가스화제로 공기를 사용하였으며 가스화제의 양을 일정하게 하고 투입되는 연료의 양을 변화시키며 equivalence ratio (ER)을 변화시켰다. ER 변화에 따라 생성된 프로듀서 가스는 연속 가스 분석 장치를 사용하여 생성 가스의 조성을 파악하고 GCs (-TCD 그리고 -FID)를 이용하여 발열량과 가스 상 내 타르 함량을 분석하였다.

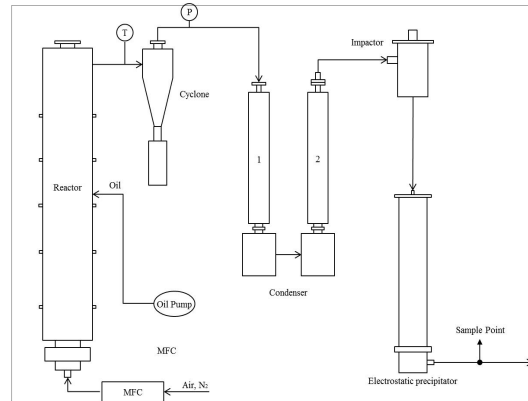
**실 험 방 법**

**Table 1** Characteristics of fuel

Proximate analysis	wt.%	Ultimate analysis	wt.%
Moisture	0.03	Carbon	74.7
Volatile matter	99.96	Hydrogen	11.9
Fixed carbon	N.D	Oxygen	12.3
Ash	N.D	Nitrogen	1.1
Metal analysis (ppm)			
B		10.49	
Na		27.48	
Cr		< 0.1	
Fe		5.33	
Zr		0.99	
Ni		< 0.1	
Cd		< 0.1	
Pb		< 0.1	

실험에 사용된 WCO의 연료 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 공업 분석 결과 대부분의 성분의 휘발분임을 알 수 있었다. 원소 분석 결과 탄소의 함량은 74.7 wt.%였으며 산소의 함량 12.3 wt.%였다. 질소의 함량이 1.1 wt.%로 일반적

인 바이오매스에 비해 높게 나타난 것은 음식에 포함되어 있는 단백질 성분에 의한 것으로 사료된다. 금속 분석 결과 Na 성분이 27.48 ppm으로 나타났다. 이것은 음식에 포함된 Na 성분이 음식의 조리과정 중 폐식용유로 전달된 것으로 사료된다. 이 외에 중금속 성분은 0.1 ppm 이하로 매우 낮게 나타났다.



**Fig. 1** Schematic diagram of WCO gasification process

Fig. 1은 랩스케일 규모의 WCO 가스화 실험 장치 구성도이다. 가스화에 필요한 반응열 공급을 위해 전기 히터를 사용하였다. 반응기로 투입되는 가스화제는 mass flow controller (MFC)를 통해 조절하였으며 반응기로 투입되기 전 분산관이 포함된 Air box에서 150 °C 로 예열한 후 투입하였다. 연료는 Gear type 오일펌프를 사용하여 정량적으로 공급하였다. 반응기 후단에는 사이클론을 설치하여 촉를 일차적으로 제거한 후 생성 가스 포집과 생성물 분석을 위해 컨덴서, 임팩터 그리고 전기 집진기로 구성된 가스 정제 설비를 설치하였다. 컨덴서는 물을 순환액으로 하고 칠러를 이용해 10 °C 이하의 온도로 유지하여 수분, 타르 및 고분자 부산물이 응축 될 수 있도록 하였다. Table 2에 자세한 가스화 실험 조건을 나타내었다. 반응기로 투입되는 가스화제의 양을 고정하고 연료양의 변화를 통해 실험 조건인 ER 값을 변화 시켰다.

**Table 2** Experimental condition of WCO gasification

Run	1	2	3
Bed material	Sand		
Bed Temperature (°C)	789	810	804
Feed rate (ml/min)	5.83	5.40	4.70
Operation time (min)	60	60	60
Equivalence ratio	0.28	0.31	0.35

결 과

Table 3 Experimental results with ER

ER (based on air/fuel ratio)	0.28	0.31	0.35
H <sub>2</sub>	15.5	13.9	12.7
CO	19.1	15.9	15.1
CH <sub>4</sub>	4.2	3.4	2.8
CO <sub>2</sub>	7.8	9.8	10.0
N <sub>2</sub>	51.7	55.4	58.0
Benzene	0.47	0.42	0.32
> benzene	0.02	0.01	0.01
Average of gas density (g/L)	1.04	1.08	1.08
LHV (MJ/Nm <sup>3</sup> )	6.5	5.6	4.9
Tar in producer gas (mg/Nm <sup>3</sup> )	635	371	303

<sup>3</sup>을 상회하는 값을 나타내었다. ER 0.29 조건에서 가스 정제 설비에 활성탄 필터를 적용한 경우 가스 상 내 타르는 0.069 g/Nm<sup>3</sup>을 나타내어 최소 하한 값을 만족하였다.

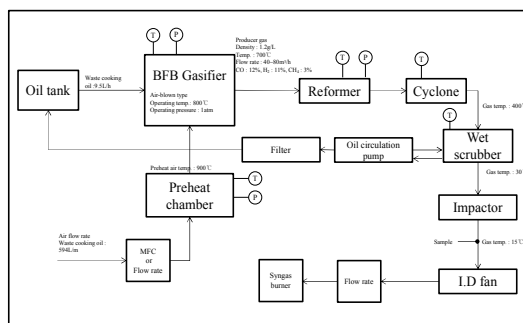


Fig. 3 Block diagram of WCO gasification process

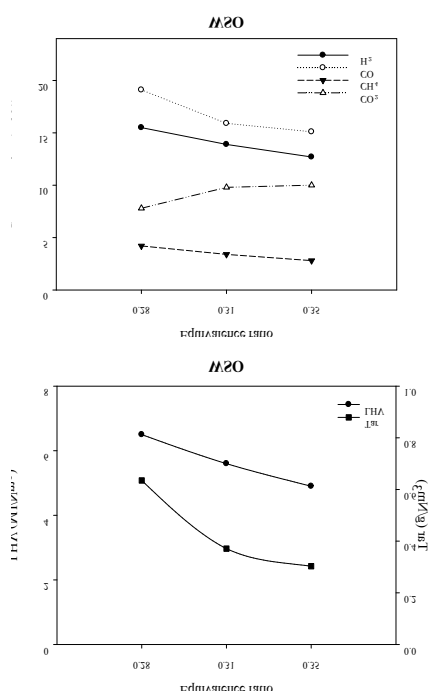


Fig. 2 Product gas composition and heating value in terms of ER

Table 3은 ER 변화에 따른 WCO 가스화 특성을 정리한 표이다. 이것을 Fig. 2에 나타내었다. ER이 감소함에 따라 combustible gas인 H<sub>2</sub>, CO 그리고 CH<sub>4</sub> 성분은 증가하였고 반면 CO<sub>2</sub>는 감소하였다. LHV는 5 MJ/Nm<sup>3</sup>을 넘어 발전 엔진에 적용 가능한 수준을 나타내었으나 타르는 가스엔진을 돌리기 위한 최소 하한 값인 0.1 g/Nm

Fig. 3은 WCO 가스화를 위한 pilot-scale 공정 구성도를 나타내었다. 오일 가스화를 위한 반응기로 lab-scale과 동일하게 BFB 형태의 반응기가 사용되었다. 반응기 하부에는 예열 챔버를 설치하여 가스화제 공급 시 분산판을 통한 고온 분사 역할과 함께 운전 초기 LPG 연소를 통해 생성된 고온의 배기가스를 충물질에 투입 할 수 있도록 하였다. 고온의 배기가스는 충물질의 온도를 올려 반응기로 투입되는 저급 오일이 충물질 내에서 자발 착화 하도록 하는 역할을 한다. 가스화를 통해 생성된 가스는 개질기를 지난 후 사이클론과 습식 스크러버에서 가스 상 불순물이 제거 될 수 있도록 하였다. 개질기는 바이오매스 유래 활성탄을 충전하고 400-500 °C 의 분위기에서 생성 가스가 1차적으로 개질 될 수 있도록 설계하였다.



Fig. 4 Pilot-scale oil gasification system

습식 스크러버의 순환액은 연료로 사용되는 오일을 증진하여 가스 상 내 타르가 용이하게 녹을 수 있도록 하고 포집된 타르가 용해된 액상의 연료 오일은 순환을 통해 연료 탱크로 재공급 될 수 있도록 하였다. 임팩터와 유인송풍기를 통과한 생성 가스는 버퍼 탱크에 저장되었다가 연소 후 대기 중으로 배출 되도록 하였다.

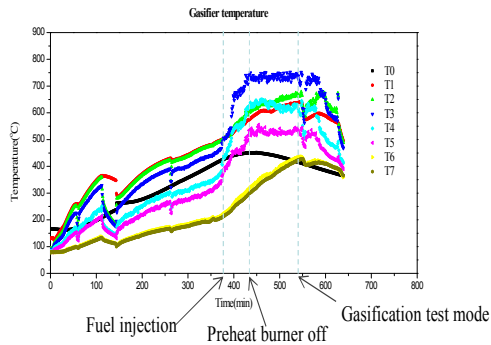


Fig. 5 Preliminary test result of pilot-scale gasifier

Fig. 4는 pilot-scale 오일 가스화 시스템을 나타낸 사진이다. Fig. 5는 청정 오일을 이용한 예비 시험 결과이다. 예열 챔버에서 LPG 연소를 통해 증물질의 온도를 500 °C 내외까지 상승 시킬 수 있었다. 오일이 투입된 후 반응기 내부는 오일의 자발 연소를 통해 산화 조건을 유지하며 온도가 급격히 상승하여 가스화 조건에 해당하는 700 °C 이상으로 상승시킬 수 있었다. 이 후 오일의 지속적인 공급을 통해 가스화 온도가 유지되는 것을 확인 할 수 있었다.

## 결 론

화석연료를 대체하는 재생 에너지원 개발을 위해 저급 오일 가스화 시스템을 개발하고 ER 변화에 따른 가스화 실험을 수행하였다. 그 결과 발전 엔진에 적합한 조성의 프로듀서 가스를 얻을 수 있었으며 실험 결과를 바탕으로 pilot-scale 저급 오일 가스화 시스템을 제작하고 시운전을 수행 하였다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2012T100100446)으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- [1] M. Sakaguchi, A. P. Watkinson, N. Ellis, "Steam Gasification of Bio-oil and Bio-oil/Char Slurry in a Fluidized Bed Reactor", *Energy Fuels*, Vol. 24, 2010, pp. 5181-5189.
- [2] Q. Xu, P. Lan, B. Zhang, Z. Ren, Y. Yan, "Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a fluidized-bed reactor", *Energy Fuels*, Vol. 24, 2010, pp. 6465-6462.
- [3] C. Wu, Q. Huang, M. Sui, Y. Yan, F. Wang, "Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system", *Fuel Processing Technology*, vol. 89, 2008, pp. 1306-1316.
- [4] R. Guus van, R. A. K. Sascha, P. M. Wim, "Catalytic and Noncatalytic Gasification of Pyrolysis Oil", *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 46, 2007, pp. 3959-3967.
- [5] C. Per, W. Henrik, M. Magnus, G. Carola, P. Esbjorn, L. Marcus, G. Rikard, "Experimental investigation of an industrial scale black liquor gasifier. 1. The effect of reactor operation parameters on product gas composition", *Fuel*, Vol. 89, 2010, pp. 4025-4034.
- [6] J. Xue, "Combustion characteristics, engine performances and emissions of waste edible oil biodiesel in diesel engine", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 23, 2013, pp. 350-365.