

바이오매스 가스화시 촉 입자 종류 및 반응시간에 따른 일차타르의 분해 특성

박진제* · 이용운* · 류창국*†

Decomposition of primary tar influenced by char particle types and reaction time during biomass gasification

Jinje Park*, Yongwoon Lee*, Changkook Ryu*†

ABSTRACT

Gasification of biomass produces syngas containing CO, H₂ and/or CH₄, which can then be converted into energy or value-added fuels. One of key issues for efficient gasification is to minimize tar concentration in the syngas for use in a final conversion device such as gas engine. This study investigated the decomposition of primary tar by catalytic cracking using char as catalyst, of which the feature can be integrated into a fixed bed gasifier design. The pyrolysis vapor containing tar from pyrolysis of wood at 500°C was passed through a reactor filled with or without char at 800°C for a residence time of 1, 3 or 5 sec. Then, the condensable vapor (water and tar) and gases were analyzed for the yields and elemental composition. Four types of char particles with different microscopic surface area and pore size distribution: wood, paddy straw, palm kernel shell and activated carbon. The results were analyzed for the mass and carbon yields of tar and the composition of product gases to conclude the effects of char types and residence time.

Key Words : Biomass, Slow pyrolysis, Gasification, Tar cracking

바이오매스의 가스화 기술은 고체상태의 바이오매스를 합성가스(syngas)로 변환하여 보일러, 엔진, 가스터빈 등에 사용하거나 화학적 변환을 통해 에너지 밀도가 높고 수송, 저장이 용이한 연료를 생산하는 기술이다. 하지만, 기존의 석탄을 이용한 가스화 공정과는 달리 바이오매스를 사용할 경우 높은 휘발분 함량으로 인해 합성가스 생성 시 추가적으로 많은 양의 타르가 생성된다. 타르는 100여개 이상의 다양한 성분으로 구성되어 있으며, 대표적으로 phenol, naphthalene, benzofuran 등 방향족 탄화수소가 결합된 화합물을 통칭한다. 열분해/가스화시 온도별로 생성되는 타르는 1차(<500°C), 2차(~700°C), 3차(>800°C) 타르로 나뉘어진다. 500°C 이상에서 cracking, reforming, hydrogenation, aromatization 등의 반응에 의해 가스와 carbon deposit을 형성하면서 분해가 어려운 PAH (Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons)가 대부분인 3차 타르로 변환된다. 일반적으로 타르는 약 350°C 내외의 온도에서 응축되며 배관, 벽면에 부착되어 배관 막힘, 열전달 저하, 촉매 반응성 저하, 부식 등의 문제를 야기한다. 따라서, 바이오매스를 이용한 가스화 공정에서는 타르의 분해 및 저감 기술 개발이 필수적이다.^{[1][2][3][4]}

본 연구에서는 일차적으로 가스화기 내에서 타르의 분해를 위해 고온분위기(800°C)에서 열적 분해와 촉 입자의 종류 및 반응시간에 따른 특성에 대해 규명하였다.

Fig. 1은 타르 분해 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 저속 열분해를 위한 반응기와 타르의 분해 특성 파악을 위한 반응기는 직렬로 연결해 실험을 진행하였다. 저속 열분해를 위한 상단의 'Reactor 1'의 크기는 직경 78 mm, 높이 75 mm로 제작하였다. 타르 분해 실험을 위한 하단의 'Reactor 2'의 크기는 반응기 내부 온도가 800°C 일 때, 가스와 타르증기의 체류시간에 따라 1초(직경 35 mm, 높이 100 mm), 3초(직경 35 mm, 높이 300 mm), 5초(직경 47.8 mm, 높이 250

* 성균관대학교 기계공학부

† 연락처, cryu@me.skku.ac.kr

TEL : (031)-299-4841 FAX : (031)-290-5889

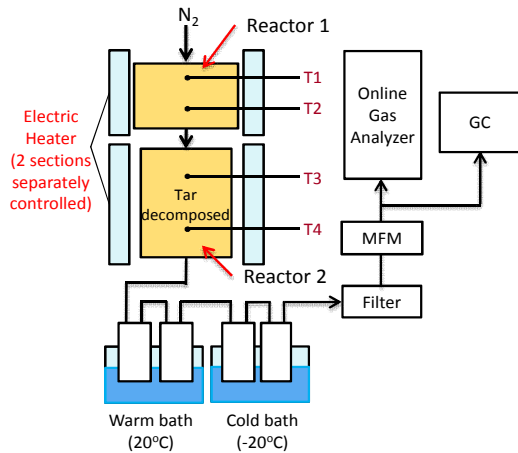


Fig. 1 Schematic diagram of pyrolysis and tar cracking reactors

mm)로 각각 다른 크기의 반응기를 제작하여 실험하였다.

상단의 'Reactor 1'에 바이오매스 샘플을 약 65 g을 넣고 전기 히터로 상온에서 500°C 까지 약 10°C/min으로 승온 하였으며, purge가스로 질소를 1.5 l/min으로 주입하였다. 저속 열분해 실험을 통해 촉(cha), 타르증기가 생성되며, 타르증기는 하단의 'Reactor 2'를 통과하여, 각각의 실험 조건에 따른 분해 특성에 대해 분석하였다.

타르 분해 실험은 고온의 분위기에서 촉의 유/무에 따라 열적 분해 실험과 촉 촉매 반응 실험으로 나누어 진행하였다. 열적 분해 실험은 'Reactor 2'에 아무것도 넣지 않고 체류시간에 따라 열적으로 분해되는 경향을 실험하였다. 촉 촉매 반응 실험은 0.5-1 mm로 분류된 촉을 'Reactor 2'에 채워 넣고 실험하였다. 촉 입자가 타르의 분해에 미치는 영향을 평가하기 위하여 촉의 특성(미세 표면적, 기공분포, 밀도)이 서로 다른 3종류(Paddy straw, PKS (Palm Kernel

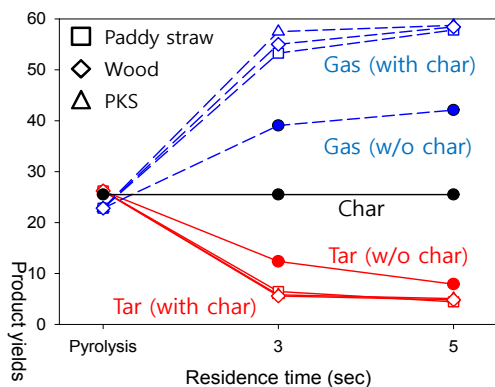


Fig. 2 Comparison of product yields by tar cracking with/without char

Table 1 Product properties of pyrolysis at 500°C

Product (wt.%)	Yield	C	H	O
Char	26.0	84.1	3.2	12.6
Tar/water	51.2	28.9	8.7	62.4
Gases	22.8	37.1	2.3	60.7

Shell), Wood)를 사용하였다. 촉매용 촉은 800°C 온도 조건에서 열분해를 통해 별도로 생산하여 실험에 사용하였다.^[5]

'Reactor 2'를 통과한 타르증기와 가스는 상온 수조(20°C) 및 저온 수조(-20°C)를 통과하며 비응축성 가스를 제외한 응축성 타르가 포집된다. 필터를 통해 미세 에어로졸을 제거한 뒤 비응축성 가스성분들은 가스분석기(CO, CO₂, H₂, CH₄)와 Micro-GC (CO, CO₂, H₂, CH₄, C_xH_y)를 사용하여 실시간으로 분석하였다.

저속 열분해 실험에 사용된 바이오매스 샘플은 전나무이며, 입자 크기는 1 cm³로 사용하였다. 자연 건조된 전나무 샘플은 고유수분이 7.8 %로 나타났으며, 휘발분/고정탄소 비는 4.65로 휘발분의 함량이 높고, 회분 함량이 0.6 %로 낮게 나타났다.

Table 1은 저속 열분해 실험의 생성물 수율과 각 생성물의 원소조성을 나타낸 것이다. 타르/수분의 수율이 51.2 %로 생성물 중 가장 높은 비중을 차지하고 있으며, 촉와 가스의 수율이 각각 26.0 %, 22.8 %로 나타났다. 수분이 많이 포함된 타르/수분의 경우 생성물 중 탄소함량이 28.9 %로 가장 낮게 나타났고 산소함량이 62.4 %로 높게 나타났다. 가스 조성은 질량분율 기준으로 CO 33.8 %, CO₂ 56.9 %가 대부분을 차지하며, H₂ 0.2 %, CH₄ 6.4 %, C_xH_y가 2.7 %로 나타났다.

Fig. 2는 열적 분해 실험과 촉 촉매 반응 실험을 통한 생성물 수율을 체류시간과 촉 종류에 따라 나타낸 것이다. 촉(char)는 저속 열분해 실험의 생성물로서 'Reactor 1'에 잔류하므로 타르 분해 조건에 영향을 받지 않아 약 25.5 %의 일정한 수율을 보였다. 열적 분해만 일어난 경우 고온의 열에너지에 의해 타르가 직접적으로 분해되며, 체류시간이 3-5초로 증가할수록 수분을 제외한 타르의 수율은 12.4-7.9 %로 감소하였고, 반면 가스의 수율은 39.1-42.1 %로 증가하였다.

촉 촉매 반응 실험에서는 열적 분해만 일어난 경우에 비해 체류시간이 3-5초로 증가할수록 타르의 수율은 paddy straw 6.5-4.4 %, PKS 5.8-5.1 %, wood 5.6-4.8 %로 약간 감소하였고, 가스의 수율은 paddy straw 53.3-57.8 %, PKS 57.5-58.7 %, wood 55.0-58.4 %로 증가하였다. 촉매용 촉의 종류에 따라 체류시간이 3초일 때 가스 수율에서 약간의 차이는 나타났지만 체류시

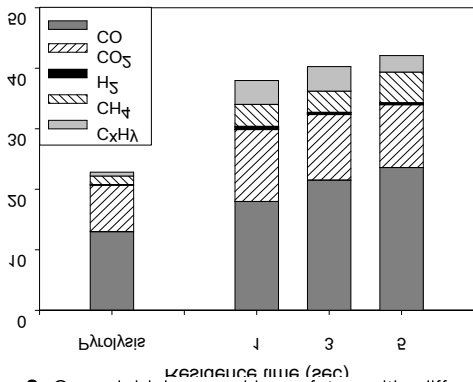


Fig. 3 Gas yield by cracking of tar with different residence time

간이 5초일 때 가스의 수율과 타르의 수율은 비슷한 경향으로 나타났다.

Fig. 3는 타르의 열적 분해 조건에서 체류시간에 따른 가스의 수율과 조성에 대해 나타낸 것이다. 열적 분해 실험에서 생성된 가스의 조성 별 수율은 체류시간이 1-5초로 증가함에 따라 CO는 18.0-23.6 %, CH₄는 3.7-5.1 %로 증가하였으며, 반면 CO₂는 11.9-10.4 %, H₂는 0.5-0.3 %, C_xH_y는 3.9-2.7 %로 감소하였다. 그 이유는, 타르가 분해되거나 가스와 반응하는 여러 가지 매커니즘에 의해 체류시간이 충분할 경우 CO₂, H₂ 개질 반응의 영향으로 CO, CH₄가 생성되기 때문이다. 즉 가스화 반응 및 다양한 가스 반응에 의해 체류시간이 충분할 경우 CO₂, H₂ 개질 반응의 영향으로 CO, CH₄가 생성되기 때문이다. 체류시간이 증가할수록 타르가 분해되어 생성되는 합성가스의 양이 늘어나므로, 실제 가스화 공정에 적용 시 충분한 체류시간을 고려해야 한다.^{[4][6]}

즉 촉매 반응의 경우 열적 분해 실험에 비해 CO (24.8-28.7 %), CO₂ (19.6-23.2 %), H₂ (1.3-2.4 %)의 함량이 크게 증가한 것으로 나타

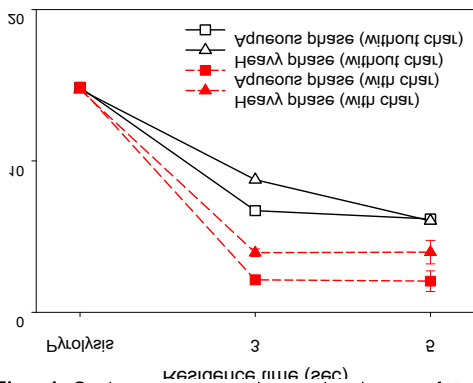


Fig. 4 Carbon contents in each phase of tar

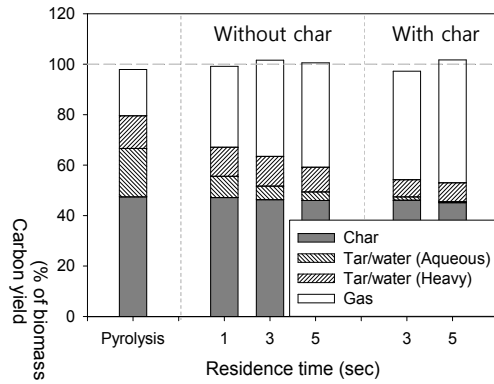


Fig. 5 Carbon yields between products from tar cracking with/without char

났다. 그 이유는, 타르 분해 반응기의 촉매용 촉와 열분해 과정 및 타르의 분해과정에서 생성된 수분의 가스화 반응으로 인해 CO, CO₂, H₂가 생성되었기 때문이다. 또한, 촉의 촉매작용으로 인해 촉의 표면에서 타르의 분해가 촉진되어 가스로 전환되었기 때문이기도 하다.

Fig. 4는 타르의 aqueous phase와 heavy phase의 탄소 함량에 대해 각각 나타낸 것이다. 열적 분해의 경우 체류시간이 3-5초로 증가할 때 heavy phase의 탄소수율은 감소하는 것으로 나타났고, 반면 aqueous phase의 탄소수율은 비슷한 경향으로 나타났다. 열적 분해 시 충분한 체류시간으로 인해 타르가 분해되며 가스로 변환되어 탄소수율이 줄어든 것이다. 즉 촉매 반응의 경우 3, 5초의 체류시간에 대해 타르 내 탄소수율이 유사하게 나타났다. 또한, 촉매용 촉의 종류에 따른 타르 내 탄소수율의 차이도 크게 나타나지 않았다.

Fig. 5는 바이오매스의 탄소 함량 대비 열적 분해 실험과 촉 촉매 반응 실험(paddy straw)의 생성물 내 탄소 함량을 나타낸 것이다. 열적 분해 실험과 촉 촉매 반응 실험 모두에서 체류시간이 증가할수록 타르/수분 내 탄소 함량은 감소하고 가스의 탄소 함량은 증가하였다. 즉 촉매 반응의 경우 열적 분해만 일어난 경우에 비해 동일한 체류시간에서 타르/수분 내 탄소함량이 더 낮게 나타났다. 이를 통해, 촉를 촉매로 사용하였을 때 타르의 분해가 촉진되어 가스로 전환되는 양이 늘어남을 확인하였다. 반면, 촉의 종류에 따른 타르의 분해 경향은 크게 나타나지 않았다. 반응 체류시간이 충분히 길어 촉의 종류에 상관없이 800°C에서 분해 가능한 타르의 대부분이 분해되었기 때문이다.

본 연구에서는 저속 열분해실험을 통해 생성된 타르의 열적 분해와 촉 촉매 반응에 따른 타르의

Table 2 Key results of cracking of tar with/without char

Residence time (sec)	3				5			
	w/o char	Paddy straw	PKS	wood	w/o char	Paddy straw	PKS	wood
Tar yield (wt.%)	12.4	6.5	5.8	5.6	7.9	4.4	5.1	4.8
Gas yield (wt.%)	39.1	54.5	57.8	55.7	42.1	59.4	59.4	59.0
Carbon yield of tar (% of biomass carbon)	17.4	7.8	7.9	7.1	13.2	7.2	6.7	8.1
Carbon yield of gas (% of biomass carbon)	37.8	46.2	50.8	51.3	41.4	53.6	51.5	52.4

분해 특성에 대해 분석하였다. 또한, 타르 분해 실험의 반응기 내 체류시간과 촉매 반응에 사용된 촉매 종류를 달리하여 체류시간 및 촉매 특성이 타르의 분해에 미치는 영향을 분석하였다.

열분해 증기(타르, 수분, 가스)의 체류시간이 3-5초로 증가함에 따라 타르의 수율은 열적 분해실험에서 12.4-7.9 %로 감소하였고, 촉매 반응 실험의 경우(3-5초) paddy straw 6.5-4.4 % PKS 5.8-5.1 %, wood 5.6-4.8 %로 감소하였다. 그 결과로 가스의 수율은 증가하였다. 촉매 사용한 경우 촉매, 타르, 가스의 다양한 반응에 따라 타르가 분해되었고, 또한 촉매 작용에 의해 고온의 촉매 입자 표면에서 타르의 분해가 촉진됨을 확인하였다. 반면, 촉매 종류에 따른 기공분포, 표면적 특성이 달라도 촉매 종류별 수율, 탄소 함량에는 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는 본 연구에서 설정한 체류시간(3-5초)이 충분히 길기 때문에 실험의 온도조건(800°C)에서 분해 가능한 타르의 대부분이 분해되었기 때문으로 판단된다. 따라서, 본 연구를 통해 고정층 가스화기 내에서 열분해 영역 이후 형성된 촉매 입자층을 통해 1차 타르의 저감 가능한 수준을 확인하였다.

6045-6051.

[3] Chunshan Li, Kenzi Suzuki, "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview", Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 594-604.

[4] A. Patrick, Horne and Paul T. Williams, "Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass", Fuel, Vol. 75, 1996, pp. 1051-1059.

[5] Y. Lee, J. Park, C. Ryu, K.S. Gang, Y.K. Park, J. Jung, S. Hyun, "Comparision of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C", Bioresource Tech, Vol. 148, 2013, pp. 196-201.

[6] M.L. Boroson, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters, "Production yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars", AIChE Journal, Vol. 35, 1989, pp 735-740.

후 기

본 연구는 2013년도 산업통상 자원부의 제원으로 한국에너지기술 평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (과제 번호 : 20133030100860)

참고 문헌

- [1] T.A.Milne, R.J.Evans, "Biomass gasifier "Tars":Their nature, formation, and conversion", NREL/TP 570-25357, 1998
- [2] P. Gilbert, C. Ryu, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, "Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed", Bioresource Tech., Vol. 100, 2009, pp.