

Ni/Ru-x/Al₂O₃ 촉매를 이용한 바이오매스 타르 개질

윤상준* · 오건웅** · 박서윤*** · 김용구 · 서명원 · 라호원 · 이재구**†

Steam reforming of biomass tar over Ni/Ru-x/Al₂O₃ catalysts

Sang Jun Yoon*, Kun Woong Oh**, Seo Yoon Park***, Yong Gu Kim*, Myung Won Seo*,
Ho Won Ra*, Jae-Goo Lee**†

ABSTRACT

Catalytic steam reforming of tar produced from biomass gasification was conducted using several Ni-based catalysts. K and Mn were used as a promoter over Ni/Ru/Al₂O₃ catalyst. The pellet and monolith type catalysts were prepared and applied to lab and bench-scale biomass gasification system. The Ni/Ru-K/Al₂O₃ catalyst shown higher performance than Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ catalyst at low temperature range.

Key Words : Gasification, Biomass tar, Steam reforming, Catalyst

바이오매스의 에너지화 이용 방법 중 가스화는 생산되는 합성가스를 이용하여 전력생산이나 화학물질을 합성할 수 있어 주목받고 있다. 그러나 가스화 과정 중 발생하는 타르는 파이프, 엔진 등에 붙어 공정에 큰 문제가 된다. 따라서 합성가스 내 타르제거를 위한 다양한 연구가 진행되어 왔으며 그 중 촉매를 이용한 수증기 개질이 많이 연구되고 있다 [1]. 귀금속과 Ni 계열의 금속이 타르 수증기 개질용 촉매로 쓰이며 알칼리 금속, 알칼리토금속 등이 촉매의 증진제로 쓰인다 [2]. 본 연구에서는 타르 수증기 개질에 적합한 촉매 제작을 위해 Ru(0.6wt%), Mn, K(3wt%)을 첨가한 Ni(16wt%) base 촉매를 제작하였다. lab-scale 타르 수증기 개질 장치에서 실험 후 이를 바탕으로 bench-scale의 1ton/day 바이오매스 가스화기에 적합한 펠렛과 모노리스 촉매를 제작하고, 타르 수증기 개질을 수행하였다.

Lab-scale 장치는 길이 520mm 폭 20mm의 쿼츠 반응기가 furnace 안에 장착되었다. 250~500 μm 크기의 촉매는 실험 전 H₂와 Ar을 1:1 비율로 50ml/min 흘려주어 800℃에서 2시간동안 환원하였다. 모사타르로 톨루엔을 사용하였으며 톨루엔/스팀=25 몰비를 유지하였다. 반응물의 운송 가스는 N₂를 사용하여 총 유량 50ml/min을 유지

하고 GHSV=10,000h⁻¹으로 촉매 양을 결정하였다.

Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매와 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매의 온도별 타르 수증기 개질 결과, Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매가 600℃에서 전환율 100%에 도달하였고 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매는 700℃에서 전환율 100%에 도달하였다. 그러나 600℃미만의 낮은 온도에서는 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매가 더 높은 전환율을 보였으며 실제 가스화기에서 생성된 합성가스의 온도가 높지 않은 것을 고려해 볼 때 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매가 bench-scale에 더 적합하다고 판단된다.

Lab-scale 실험 결과를 바탕으로 bench-scale 촉매에 사용될, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠렛과 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매를 제작하였다. 1ton/day 바이오매스 가스화기를 운전하며 생산된 합성가스 내 타르량을 측정하고, 히터가 장착된 수증기 개질 장치를 통과한 후의 타르량을 측정하여 온도에 따른 타르 전환율을 측정하였다. Fig. 1의 (a)는 가스화기에서 배출되는 합성가스의 온도와 합성가스 조성을 나타내었다. 합성가스의 온도는 운전 시작 2시간 후부터 안정화되어 400℃에 수렴하였다. H₂ 생성량은 증가하여 운전 3시간 후 부터는 소량 증가하였으며 CO와 CO₂의 생성량은 서로 반비례하게 변화하였다. CH₄는 거의 일정한 생성량을 보였다.

Fig. 1 (b)는 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠렛 촉매의 반응 온도 변화에 따른 타르 전환율 결과이다. Lab-scale 실험과 같이 온도 증가에 따라 전환율이

* 한국에너지기술연구원 기후변화연구본부

** 과학기술연합대학원대학교

*** 충북대학교 환경공학과

† 연락처, jaegoo@kier.re.kr

TEL : (042)860-3305 FAX : (042)-860-3134

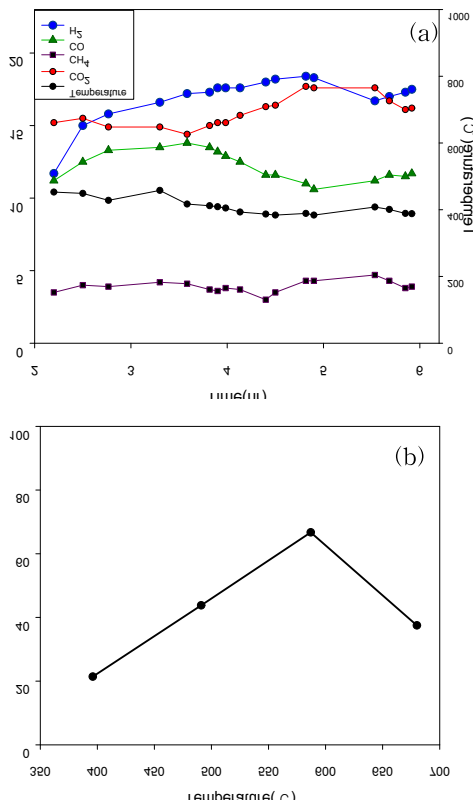


Fig. 1 (a) Syngas temperature and gas composition, and (b) effect of temperature on tar conversion over Ni/Ru-K/Al₂O₃ pellet catalysts.

증가하여 587°C에서 66.7%의 전환율을 보였다. 그러나 수증기 개질이 진행됨에 따라 촉매표면 위 탄소 침적과 수트로 인해 680°C에서는 촉매의 활성이 감소하여 37.5%의 전환율을 보였다.

Fig. 2는 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃와 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매의 타르 수증기 개질 결과이다. Lab-scale 실험의 결과와 달리 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 모노리스 촉매가 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매보다 610°C 이하의 낮은 온도 영역에서 더 높은 전환율을 보였다. 그러나 700°C 부근에서는 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 모노리스 촉매의 활성이 저하되어 610°C에서와 유사한 45.5%의 전환율을 보였으며 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매는 지속적으로 온도에 따라 전환율이 증가하여 683°C에서 60%의 전환율을 보였다. 따라서 타르 전환율과 장시간 운전을 고려했을 때, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매가 타르 수증기 개질에 적합하다고 판단된다.

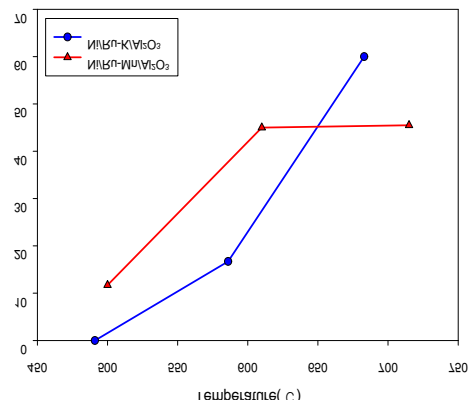


Fig. 2 Steam reforming of tar over monolith catalysts at various temperature.

참고 문헌

- [1] S.J. Yoon, Y.C. Choi, J.G. Lee, "Hydrogen Production from Biomass Tar by Catalytic Steam Reforming", Energy Conversion and Management, Vol. 51, 2010, pp. 42 - 47.
- [2] S.J. Yoon, Y.K. Kim, J.G. Lee, "Catalytic Oxidation of Biomass Tar over Platinum and Ruthenium Catalysts", Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 50, 2011, pp. 2445-2451.