

Ni/Ru-X/Al₂O₃ (X=K or Mn) 촉매를 이용한 바이오매스 가스화 타르의 수증기개질

오건웅¹, 박서윤², 이재구³, 김용구³, 라호원³, 서명원³, 윤상준^{1,3,*}

¹과학기술연합대학원대학교 신에너지 및 시스템 기술

34113 대전광역시 유성구 가정로 217

²충북대학교 환경공학과

28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

³한국에너지기술연구원 기후변화연구본부

34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2016년 1월 20일 접수; 2016년 2월 16일 수정본 접수; 2016년 2월 16일 채택)

Steam Reforming of Tar Produced from Biomass Gasification Using Ni/Ru-X/Al₂O₃ (X=K or Mn) Catalyst

Gunung Oh¹, Seo Yoon Park², Jae-Goo Lee³, Yong Ku Kim³, Ho Won Ra³, Myung Won Seo³, and Sang Jun Yoon^{1,3,*}

¹Advanced Energy Technology, Korea University of Science and Technology

217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

²Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungbuk 28644, Korea

³Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research

152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

(Received for review January 20, 2016; Revision received February 16, 2016; Accepted February 16, 2016)

요 약

바이오매스 가스화 시 발생하는 타르의 개질 연구가 다양한 Ni 촉매를 이용하여 수행되었다. 바이오매스 타르의 주요 성분인 톨루엔을 이용하여 실험실 규모의 수증기개질을 수행하였다. 고정층 형태의 개질기를 이용하였고 반응온도 범위는 400-800 °C로 변화시켰다. Ni 촉매에 증진제로 Ru (0.6 wt%)와 Mn 또는 K (1 wt%)를 적용하였다. Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매가 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매보다 전반적으로 높은 톨루엔 개질 전환 성능을 보였으며, X-선 회절분석과 열중량분석을 통해 촉매의 안정성을 확인하였다. 실험실 규모 연구 결과를 바탕으로 모노리스와 펠렛 형태의 촉매를 제작하고 1 톤/일 규모의 바이오매스 가스화 시스템에 적용하였다. 모노리스 촉매의 경우 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매가 고온에서 특히 우수한 성능을 보였으며, Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매는 운전 시간 경과에 의한 활성저하가 관찰되었다. 펠렛 촉매의 경우 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 는 587 °C에서 66.7%의 타르 전환율을 보였으며, 사용된 촉매의 재생 후 타르 개질 성능을 비교하였다. 본 연구에서 사용된 촉매 중 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠렛 촉매가 가장 우수한 촉매 활성과 안정성을 보였다.

주제어 : 수증기개질, 톨루엔, 바이오매스 타르, 가스화

Abstract : Steam reforming of tar produced from biomass gasification was conducted using several Ni-based catalysts. In lab-scale, the catalytic steam reforming of toluene which is a major component of biomass tar was studied. A fixed bed reactor was used at various temperatures of 400-800 °C. Ru (0.6 wt%) and Mn or K (1 wt%) were applied as a promoter in Ni based catalysts. Generally, Ni/Ru-K/Al₂O₃ catalyst shows higher performance on steam reforming of toluene than Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ catalyst. Used catalysts were analyzed by XRD and TGA to detect sintering and carbon deposition. Base on the lab-scale studies, the monolith and pellet type catalysts were tested in 1 ton/day scale biomass gasification system. Ni/Ru-K/Al₂O₃ monolith catalyst shows high tar reforming performance at high temperature. In addition, Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ monolith catalyst was showed deactivation with operation time. Reforming performance of Ni/Ru-K/Al₂O₃ pellet catalyst which showed 66.7% tar conversion at 587 °C was compared to regenerated one. Overall, Ni/Ru-K/Al₂O₃ pellet catalyst shows higher stability and performance than other used catalysts.

Keywords : Steam reforming, Toluene, Biomass Tar, Gasification

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yoonsj@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3305; Fax: +82-42-860-3134

doi: 10.7464/kset.2016.22.1.053 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

바이오매스는 인류가 오래전부터 사용한 에너지원이었으며 화석연료에 비해 지역 편중적이지 않은 장점이 있다. 또한 성장 기간 동안 CO₂를 소비하므로 온실가스를 배출하지 않는 신재생에너지원으로 주목받고 있다[1, 2]. 이러한 바이오매스의 에너지화를 위한 직접연소, 열분해, 가스화 등의 방법이 연구되고 있다. 이 중 가스화는 열에너지와 함께 활용성이 높은 합성가스를 생산할 수 있는 유용한 방법이다[3-5]. 가스화를 통해 생산된 합성가스는 주로 H₂, CO로 구성되어 있으며 전력생산이나 화학물질 합성 등 다양한 분야에 적용할 수 있다[6-9].

목질계 바이오매스는 보통 셀룰로오스(50 wt.%), 헤미셀룰로오스(20 wt.%), 리그닌(30 wt.%)으로 구성되어 있다[3]. 이 중 열적으로 안정한 리그닌은 바이오매스 가스화 과정에서 타르로 전환되어 합성가스와 함께 배출된다[3]. 타르는 탄화수소로 이루어진 물질로 주로 벤젠과 톨루엔으로 대표되며 다양한 방향족 화합물을 포함하고 있다[10, 11]. 합성가스 내 타르는 바이오매스 가스화 공정에서 파이프나 엔진 등에 부착되어 심각한 문제를 발생시키므로 가스화 공정 내에서 반드시 제거되어야 한다[11, 12]. 이러한 타르의 제거를 위해 산화, 수증기개질 등이 연구되어 왔으며 촉매를 이용한 수증기개질은 타르 제거와 동시에 추가적인 H₂와 CO를 얻을 수 있어 주목받고 있다[13].

타르 수증기개질 촉매로 Pd, Pt와 같은 귀금속, 감람석(olivine), 백운석(dolomite)과 같은 광물, 상대적으로 낮은 비용과 높은 활성을 보이는 Ni계 촉매가 주로 연구되고 있다[14-16]. 그러나 Ni 촉매는 쉽게 탄소침적이 발생하여 반응기의 흐름이 막히게 되고, Tammann temperature 이상에서는 Ni 결정들이 소결되어 활성이 저하된다[17, 18]. 따라서 Ni 촉매의 안정성 향상을 위한 촉진제와 촉매의 구조 개선이 연구되어 왔다[19, 20].

알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타늄 등이 탄소침적과 Ni의 분산도에 영향을 주는 것으로 보고되었고 촉매 구조 내 산소의 이동, 저장 등 촉진제 각각의 역할에 대해서 연구되고 있다[6, 21-24]. 또한 촉매의 기공(pore) 크기, Ni 결정크기 등이 촉매 활성에 미치는 영향이 연구되며 반응식 연구를 통한 활성화 에너지, 속도 결정 단계 등이 보고되고 있다[25, 26].

바이오매스 가스화 시스템에 주로 적용되는 촉매의 형태는 펠렛과 모노리스가 있다. 펠렛 촉매는 제작이 쉽고 모노리스에 비해 단위 부피당 많은 양의 촉매가 사용될 수 있으나, 압

력 손실, 채널링 등에 영향을 받아 성능이 저하될 수 있다[27]. 이와 달리 모노리스 촉매는 대부분 벌집 구조의 허니콤 형태로, 반응기내 유체의 흐름이 방해 받지 않아 압력 손실이나 채널링 등의 문제가 적다[27]. 촉매를 이용한 바이오매스 가스화에서 생성되는 합성가스 내 타르의 개질은 주로 실험실적 연구로 진행되었다. 실험실적 연구에서 개발된 촉매를 실제 상용 시스템에 적용하기 위해서는 규모 확대를 통한 비교 연구가 필수적이다.

본 연구에서는 Ru, Mn, K를 탄소침적 저항성과 활성을 향상시키는 촉진제로 Ni 촉매에 첨가하여 타르 개질 효과를 비교하였다. 우선 실험실 규모의 장치에서 모사 타르인 톨루엔의 수증기개질을 수행하여, Mn과 K 첨가로 인한 효과를 직접 비교하고 열중량분석과 X-선 회절분석을 통해 촉매의 특성 변화를 분석하였다. 이러한 결과를 바탕으로 1 톤/일 규모의 고정층 바이오매스 가스화 시스템에 적용 가능한 모노리스와 펠렛 형태로 촉매를 제작하였다. 바이오매스 가스화 시스템을 운전하여 타르가 포함된 합성가스를 생산하고, 이를 제작된 촉매로 타르 수증기개질을 수행하여 실험실 규모의 결과와 비교 및 scale-up에서 발생하는 문제점을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 제작

바이오매스 타르 개질 촉매 제작을 위해, nickel nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O, JUNSEI), Ruthenium chloride hydrate (RuCl₂·xH₂O, Aldrich), Potassium nitrate (KNO₃, Alfa Aesar), Manganese nitrate hydrate (Mn(NO₃)₂·xH₂O, Aldrich)를 α-alumina (Al₂O₃, Alfa Aesar)에 함침법을 이용하여 조성 별로 담지 하였다(Table 1). 105 °C에서 24시간 건조한 후, 2 °C/min의 승온 속도로 800 °C에서 3시간 동안 소성하였다.

벤치 규모(bench-scale)의 가스화 시스템에 사용되는 타르 개

Table 1. Chemical composition of catalysts

Catalyst	Active phase	Promoter	Support	Phase
Ni/Ru-Mn/Al ₂ O ₃	Ni 16 wt%	Ru 0.6 wt%, Mn 3 wt%	α-Al ₂ O ₃	Powder, Monolith
Ni/Ru-K/Al ₂ O ₃	Ni 16 wt%	Ru 0.6 wt%, K 3 wt%	α-Al ₂ O ₃	Powder, Monolith, Pellet

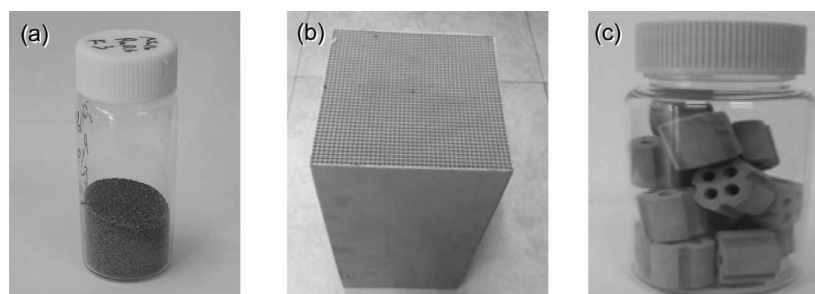


Figure 1. Ni/Ru-K/Al₂O₃ (a) powder, (b) monolith and (c) pellet catalysts.

질용 촉매는 위의 방법으로 완성된 촉매를 모노리스와 펠렛 형태로 제작하였다. Ni/Ru-Mn/Al₂O₃와 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매에는 코디어라이트(cordierite)를 지지체로 사용하였으며 가로, 세로 150 mm, 높이 300 mm의 직육면체 형태로 셀 밀도는 20 cell/inch²이다. 제작된 가루형태의 Ni/Ru-K/Al₂O₃와 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매를 물과 혼합 및 불밀로 분쇄하여 슬러리로 제조 후, 워시코팅하여 480 g의 촉매를 코팅하였다. 이후 105 °C 오븐에서 30분간 건조하였고 2 °C/min의 승온 속도로 650 °C에서 2시간 동안 소성하였다. Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠렛 촉매는 직경 16 mm, 길이 20 mm, 7개의 원통형 통로를 가진 형태로 제작하여 반응표면적 증대와 원활한 유체의 흐름을 가지도록 하였다. 실험실 및 벤치 규모에 적용된 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매들을 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 실험 장치 및 방법

2.2.1. Lab-scale 개질 시스템

Figure 2는 lab-scale의 톨루엔 수증기개질 장치도이다. 반응기는 폭 20 mm의 석영으로 제작하였다. 250-500 μm 크기의 촉매가 반응기 중간에 위치하게 되며 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 10,000 h⁻¹를 기준으로 촉매의 양을 결정하였다. 톨루엔의 농도는 30 g/Nm³로 바이오매스 가스화시

생성되는 타르 농도인 5-75 g/Nm³를 고려하였다[3]. 수증기와 톨루엔의 몰 비(steam/fuel)는 25로 일정하게 유지하도록 각각 피스톤 펌프를 이용하여 정량적으로 주입하였다. 각각의 공급 라인에는 밴드히터를 이용하여 250 °C로 유지하여 기체 상태로 반응기로 공급되도록 하였다. 가스혼합기에서 이송가스인 질소와 기화된 톨루엔, 스팀이 만나 섞인 후 총 50 mL/min의 속도로 반응기에 주입되었다. 수증기개질 전 사용되는 촉매들은 H₂:Ar 비율이 1:1인 가스를 50 mL/min 유량으로 800 °C에서 2시간 동안 환원하였다. 톨루엔의 수증기개질로 인해 반응기로부터 생성된 가스는 가스크로마토그래피(HP 6890)로 유입되어, 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD)와 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)를 이용하여 정량, 정성 분석하였다. 톨루엔의 전환율(X_c)은 다음 식으로 계산하였다.

$$X_c = \frac{V_{CO} + V_{CH_4} + V_{CO_2}}{7 \times V_{C_7H_8}} \times 100 \quad (1)$$

주입한 비활성 기체인 질소로 가스크로마토그래피에서 분석된 전체 유량을 계산하여 각 물질별 몰 유량(V)을 계산하였다.

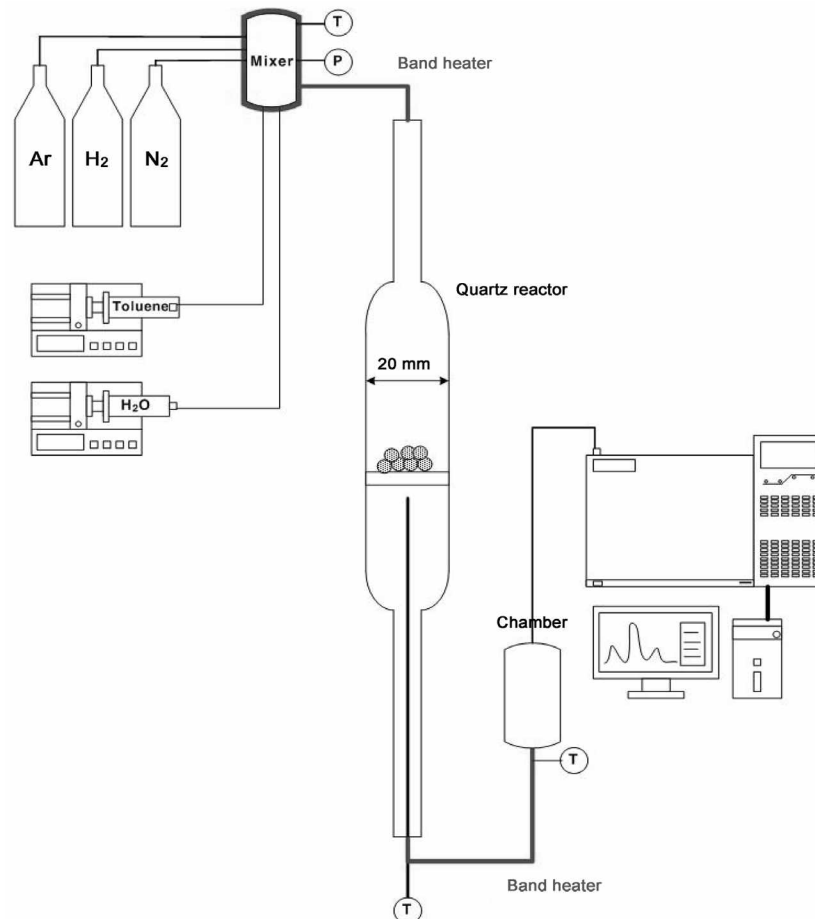


Figure 2. Lab-scale toluene steam reforming system.

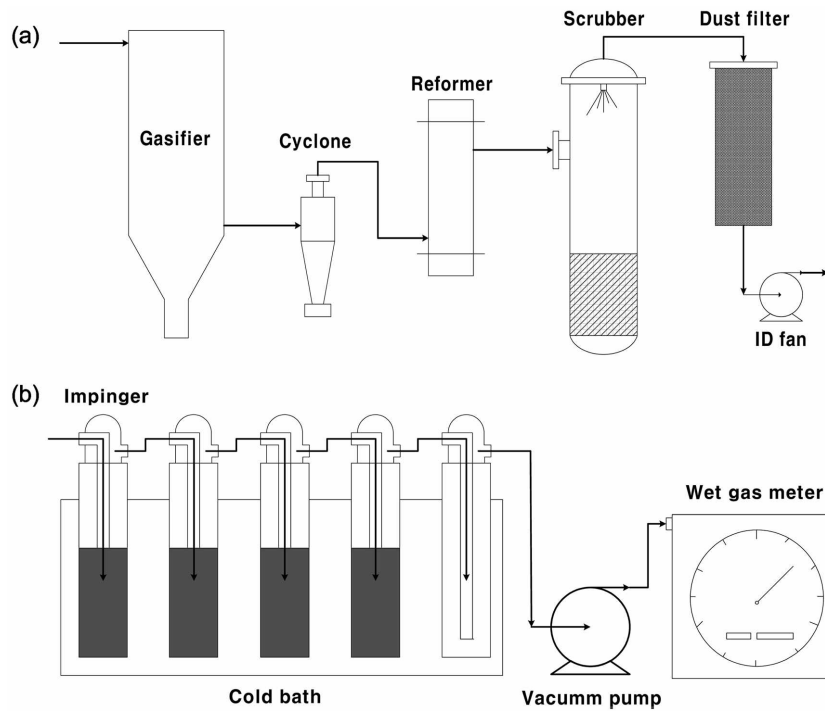


Figure. 3. (a) Bench-scale biomass gasification system and (b) device for tar collecting.

2.2.2. 벤치 규모 개질 시스템

Figure 3(a)는 본 연구에서 적용된 1 톤/일 규모의 고정층 바이오매스 가스화 시스템의 도식도이다. 우드칩을 연료로 사용하였고, 안정적인 가스화를 위해 공기비(equivalence ratio)는 0.37을 유지하였다. 하향류식 고정층 가스화기를 사용하였으며 가스화기에서 생성된 합성가스는 사이클론을 통과하여 수트가 제거된 후 촉매 개질기로 유입되었다. 촉매 개질기 하부에서는 합성가스가 상향류로 유입되어 개질기내 유속 감소에 따라 수트가 추가로 제거되었다. 실험 조건에 따라 타르 개질기에 부착된 히터를 이용하여 저온에서 고온으로 변화시켰고, 실험 온도까지 가열된 촉매와 합성가스가 접촉하여 타르 수증기개질이 진행된 후 상부로 배출 되었다. 배출된 합성가스는 스크러버와 필터를 통과하여 굴뚝에서 연소되었다.

실험에 사용되는 모노리스 촉매는 부피당 담지되는 촉매의 양이 적고 비표면적이 작다. 또한 바이오매스 가스화시 발생되는 타르의 성분은 실험실 규모에서 쓰인 톨루엔보다 구성 물질이 다양하고 탄소 수가 많으므로, 실험에 쓰인 모노리스 촉매의 양은 실험실 규모 톨루엔 수증기개질보다 작은 공간속도인 1,194 h⁻¹을 기준으로 결정하였다. 펠릿 촉매의 경우 모노리스 촉매보다 표면적이 크고 부피당 활성점이 상대적으로 많으나, 실험실 규모 실험에 쓰인 파우더 형태의 촉매보다는 작은 활성이 예상된다. 따라서 펠릿 촉매의 양은 모노리스 촉매 실험의 공간속도와 실험실 규모 톨루엔 수증기개질 공간속도의 중간 값에 가까운, 공간속도 5,000 h⁻¹를 기준으로 결정하였다. 사용한 펠릿 촉매는 재생을 위해 공기 중에서 800 °C로 2시간 동안 연소하여 침적된 탄소를 제거하였다.

Figure 3(b)에는 바이오매스 가스화를 통해 생성된 가스 내

타르의 정량적 측정을 위한 장치 구성도를 보였다. 촉매 개질기 주입부와 출구에 각각 설치하여 합성가스 내 타르양을 측정 한 후 개질기 전후 타르의 변화량을 통해 개질기에서의 조건별 타르 전환율을 계산하였다. 합성가스에 포함되어 있는 타르의 포집을 위해 5개의 임핀저로 구성되어 있으며 일정량의 이소프로판올을 임핀저에 주입하였다. 임핀저가 담긴 수조는 항온 순환 수조를 이용하여 3 °C로 유지하였다. 펌프를 통해 흡입된 합성가스가 임핀저를 지나며 이소프로판올에 타르가 용해되고, 일정시간동안 타르를 포집 후 증발기에서 이소프로판올을 증발시켜 포집된 타르양을 측정하였다. 촉매 개질기 전후의 타르양 변화를 통해 각 촉매의 온도별 전환율을 다음의 식으로 계산하였다.

$$X_t = \frac{Tar_{initial} - Tar_{final}}{Tar_{initial}} \times 100 \quad (2)$$

습식가스미터를 사용하여 임핀저를 통과한 합성가스의 부피를 측정하여 합성가스 부피당 타르의 양을 g/Nm³로 나타내어 위의 식에 대입하였다.

2.3. 촉매 특성 분석

타르 개질 실험에서 쓰인 촉매의 탄소침적 저항성을 확인하기 위해 열중량분석(thermogravimetric analysis, Mettler-toledo 1600LF)을 수행하였다. 타르 개질을 수행한 촉매를 회수하여 공기 분위기에서 10 °C/min으로 1,000 °C까지 승온하며 촉매 표면에 붙어있는 탄소를 연소시켜 발생하는 질량의 변화를

측정하였다.

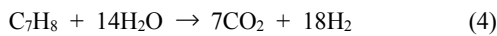
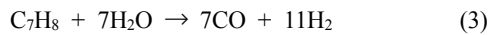
증진제에 따른 Ni 결정 크기에 대한 영향과 톨루엔 수증기 개질 및 펠렛 촉매의 재생 과정에서 결정 소결의 측정을 위해 X-선 회절(X-ray diffraction, Rigaku smartlab) 분석을 수행하였다. X-선 회절을 통해 분석된 결과는 Scherrer equation을 이용하여 Ni의 결정 크기 변화를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험실 규모 톨루엔 개질

톨루엔 수증기개질에서의 주요 반응은 다음과 같다[15, 17, 18, 25].

- Steam reforming reaction



- Water gas shift reaction



- Boudouard reaction



주입된 톨루엔은 Equation (3)과 (4)의 수증기개질반응에 의해 H₂, CO, CO₂의 가스로 전환되며, 이후 Equation (5)와 (6)에 의해 가스의 조성이 변화한다. Equation (5)와 (6)의 반응은 모두 발열반응으로, 고온에서 역반응이 진행된다[15, 25, 28].

3.1.1. Ni/Ru-X/Al₂O₃ 촉매

타르의 수증기개질에 효과적인 촉매를 찾기 위해 톨루엔을 모사 타르로 사용하여 실험실 규모 수증기개질을 수행하였다. Figure 4에는 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매를 이용한 반응 온도 변화에 따른 톨루엔의 수증기개질 후 생성되는 가스 및 전환율 변화 결과를 보였다. 반응 온도가 증가함에 따라 H₂, CO 생성량이 증가하였으며, CH₄는 거의 생성되지 않았다. CO₂ 생성량은 증가와 감소를 보이며 600 °C에서 최대치를 보였다. 600 °C에서 톨루엔의 전환율은 99.1%에 도달하였으며 이때 H₂의 생성량은 0.18 mol/g_{tar}으로 수렴하였다. 톨루엔 전환율, H₂ 생성량의 수렴과 동시에 CO₂ 생성량의 감소는 기존 연구 결과에서도 유사한 경향을 볼 수 있다[15, 28, 29]. 600 °C 이후 전환율과 H₂ 생성량이 일정한 것을 고려했을 때 Equation (5)의 역반응은 CO 생성량의 증가와 CO₂ 생성량의 감소는 설명되나, H₂가 감소하므로 적합하지 않다. 또한 Equation (3)과 (4)의 반응 선택도의 변화는 H₂ 생성량 또한 변화하게 되므로 결과의 해석에 적합하지 않다. 따라서 600 °C 이상의 온도에서 CO와 CO₂ 생성량의 변화는 Equation (6)의 역반응에 의한 것으로 판단된다[15, 28, 29].

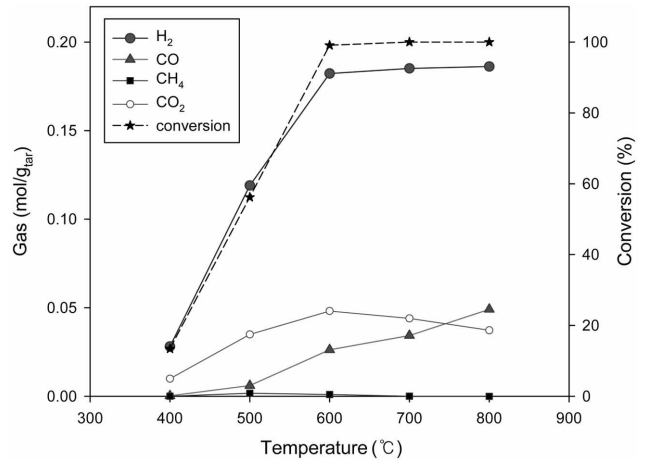


Figure 4. Steam reforming of toluene over Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ catalyst at various temperature (GHSV = 10,000 h⁻¹).

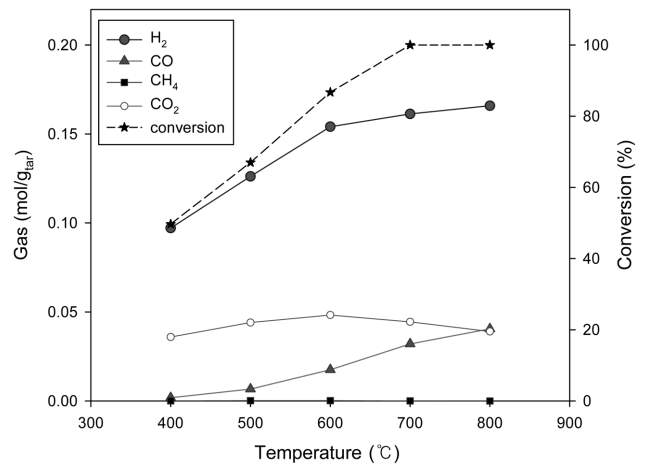


Figure 5. Steam reforming of toluene over Ni/Ru-K/Al₂O₃ catalyst at various temperature (GHSV = 10,000 h⁻¹).

Figure 5는 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매를 이용한 톨루엔 수증기개질 특성변화 결과를 나타내었다. Figure 4의 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매를 이용한 결과와 유사하게 반응온도 증가에 따라 톨루엔 전환율, H₂, CO 생성량이 증가하였으며 CO₂ 생성량 또한 소폭 증가와 감소를 보이며 600 °C에서 최대치를 보였다. Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매 실험결과보다 높은 온도인 700 °C에서 100% 전환율에 도달하였으며 400 °C의 낮은 온도에서도 49.7%의 비교적 높은 전환율을 보였다. 곧, 본 연구에서 적용된 반응조건에서 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우가 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매를 적용한 경우보다 600 °C의 경우를 제외하고는 높은 톨루엔 개질효과를 보였다. Figure 5에서 H₂와 CO₂의 생성량은 600 °C까지 온도 증가에 따라 함께 증가한다. 그러나 600 °C 이후 H₂ 생성량의 기울기가 줄어들며 H₂ 생성 증가량이 감소하고 CO₂의 생성량 또한 감소한 것이 확인된다. 톨루엔 수증기개질 시 H₂의 생성량에 영향을 주는 식은 Equation (3), (4), (5)이다. 그러나 Equation (4)와 (5)는 CO₂의 생성량이 함께 증가하므로 Figure 5의 결과를 설명하기에는 적절하지

않다. 따라서 톨루엔 수증기개질에서 600 °C 이후의 H₂의 주요 생성경로는 Equation (3)으로 판단된다[28].

3.1.2. 실험실 규모 촉매 특성 분석

약 9시간의 온도별 톨루엔 수증기개질 후 사용된 촉매를 회수하여 X-선 회절분석과 열중량분석을 수행하였다. Figure 6은 톨루엔 수증기개질 전후 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃와 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매의 X-선 회절분석 결과이다. 사용 전 촉매와 톨루엔 수증기개질 후 촉매 모두 공통적으로 2θ = 44, 51, 76°에서 Ni peak가 관찰되었다. Ni peak 중 2θ = 51°에서 Scherrer equation [14, 28]을 이용하여 톨루엔 수증기개질 전후 촉매의 Ni 결정 크기를 계산하고, 열중량분석을 통해 촉매에 침적된 탄소의 양을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 톨루엔 수증기개질 후 촉매의 탄소침적량은 각각 5.1, 31.1 mg/g_{catalyst}로 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매가 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매에 비해 탄소침적에 대한 저항성이 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 실험 전 Ni/Ru-Mn/

Al₂O₃와 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매의 Ni 결정 크기는 각각 26.5, 36 nm로 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매의 Ni 결정크기가 더 작았다. 그러나 실험 후의 Ni 결정 크기는 35.6, 37.8 nm로 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매의 경우 약 34% 증가하였다. 이러한 Ni 결정 크기의 변화는 소결에 의한 것으로 촉매 활성저하의 원인이 되며, 소결은 탄소침적보다 촉매 활성저하에 더 큰 영향을 준다[20, 28].

톨루엔 수증기개질 결과에서 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매는 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 톨루엔 전환율 100%에 도달하였으나, 장시간 운전 시 소결로 인한 촉매 활성 저하의 우려가 있다. 이에 반해, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매는 400-500 °C의 온도에서 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매보다 높은 톨루엔 전환율을 보였다. 실제 가스화기에서 배출되는 합성 가스의 온도를 고려할 때, 낮은 온도에서의 높은 타르 전환율은 바이오매스 가스화 시스템으로의 적용에서 중요하다. 또한 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃에 비해 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매는 소결이 거의 관찰되지 않았으므로, 촉매의 안정성 면에서 유리하다.

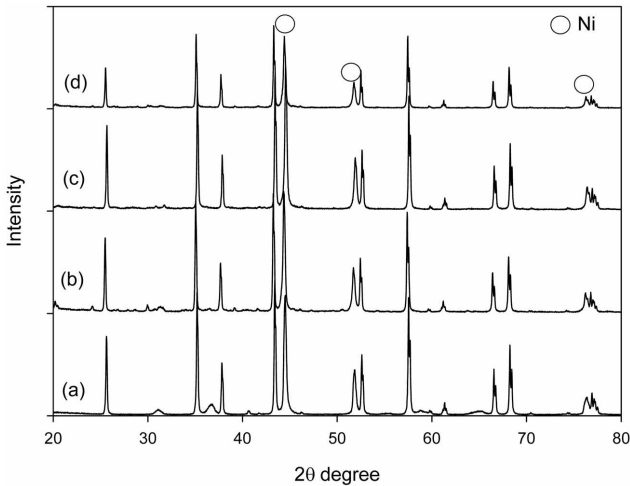


Figure 6. XRD patterns of (a) fresh Ni/Ru-Mn/Al₂O₃, (b) fresh Ni/Ru-K/Al₂O₃, (c) used Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ and (d) used Ni/Ru-K/Al₂O₃ catalysts.

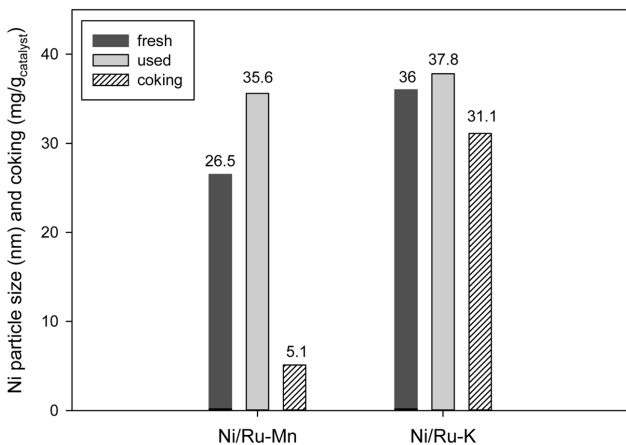


Figure 7. Ni particle size and amount of carbon deposition on the catalysts.

3.2. 벤치 규모 타르 개질

실험실 규모 톨루엔 수증기개질 결과를 바탕으로 모노리스와 펠렛 촉매를 제작하고, 바이오매스 가스화기로부터 생성된 합성가스 내 타르 개질에 적용하였다. 가스화기 내부 온도는 850-1,000 °C로 유지되었고, 생성되는 합성가스의 평균 유량은 64 Nm³/h이며, 조성은 H₂ 14-17%, CO 13-15%, CH₄ 1-3%, CO₂ 12-16%의 범위를 보였다.

3.2.1. Ni/Ru-X/Al₂O₃ 모노리스 촉매

Ni/Ru-Mn/Al₂O₃와 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매의 온도별 타르 수증기개질 결과를 Table 2에 나타내었다. 모노리스 촉매에 담지된 Ni 양과 복합물질인 타르의 특성을 고려하여, 400 °C의 낮은 온도에서는 타르 수증기개질이 어려울 것으로 예상하고 500 °C부터 타르 수증기개질을 수행하였다. Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 모노리스 촉매는 491 °C와 586 °C에서 각각 타르 전환율이 11.7%와 45%로 개질기 온도 증가에 따라 증가하였다. 그러나 683 °C에서는 개질기 온도 증가에도 불구하고 전환율의 변화가 거의 없는 45.5%가 관찰되었다. 이에 반해, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매는 500 °C에서 타르 개질 효과가 보이지 않았으나, 온도가 증가함에 따라 타르 전환율이 증가하며 715 °C에서 60%의 값을 보였다. 타르 수증기개질 후 열중량분석을 통해 확인한 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃와 Ni/Ru-K/Al₂O₃

Table 2. Conversion of biomass tar over monolith catalysts

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)
Ni/Ru-Mn/Al ₂ O ₃	491	11.7
	586	45
	683	45.5
Ni/Ru-K/Al ₂ O ₃	500	0
	610	16.7
	715	60

모노리스 촉매의 탄소침적량은 각각 2, 32 mg/g_{catalyst}으로, 실험실 규모의 경우와 유사한 결과를 보였다. Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 모노리스 촉매의 경우 장시간 운전이 지속됨에 따라 683 °C에서 전환율의 변화가 없었으며, 이는 탄소침적량이 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매보다 적음에도 불구하고 촉매의 활성이 감소한 것으로 보인다. Figure 6의 X-선 회절분석 결과에서 확인하였듯이, 톨루엔 수증기개질 후 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 촉매는 소결이 확인되었으며 소결은 촉매 활성저하의 주요 원인이다. 따라서 타르 수증기개질에서 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 모노리스 촉매의 활성 저하는 소결로 인한 것으로 판단되며, 활성 감소가 관찰된 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 모노리스 촉매보다 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매가 상대적으로 우수한 안정성을 가짐을 알 수 있다.

앞선 실험실 규모의 톨루엔 수증기개질 결과와 비교하였을 때, 동일한 개질 온도에서 모노리스 촉매는 낮은 타르 전환율을 보였다. 이는 톨루엔과 같은 단일 성분이 아닌, 복합적인 탄화수소로 구성된 타르 개질의 어려움을 보여준다. 또한 톨루엔 수증기개질시 사용된 촉매의 분말 형태보다 모노리스 형태가 반응물과의 접촉면적이 상대적으로 작아, 낮은 타르 전환율이 관찰된 것으로 판단된다. 따라서 바이오매스 타르의 수증기개질시 사용되는 촉매는 장시간 운전에 따른 촉매 안정성과 더불어 촉매의 활성을 확보할 수 있는 적절한 촉매의 형태가 요구된다.

3.2.2. Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠릿 촉매

Ni/Ru-X/Al₂O₃ 모노리스 촉매 실험결과를 바탕으로, 타르 개질에 적합한 안정성을 위해 Ni/Ru-K/Al₂O₃을 사용하고, 모노리스 형태 대신 펠릿 형태로 제작하여 타르 개질을 수행하였다. 또한 6시간 동안 사용된 촉매를 공기 분위기의 800 °C에서 2시간 동안 연소시켜 재생하고, 타르 개질을 수행하여 성능의 변화를 비교하였다.

Table 3은 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠릿 촉매를 이용한 타르 개질 결과를 보였다. 펠릿 촉매는 모노리스 촉매보다 같은 부피에서 상대적으로 더 많은 Ni를 포함하므로, 활성이 더 클 것으로 예상하여 모노리스 촉매 실험 보다 낮은 온도 범위인 400-600 °C에서 타르 개질을 수행하였다. Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠릿 촉매는 396 °C에서 타르 전환율 21.4%를 보였으며, 온도 증가에 따라 증가하며 587 °C에서 66.7%의 전환율을 나타내었다. 반면

Table 3. Conversion of biomass tar over fresh and regenerated Ni/Ru-K/Al₂O₃ pellet catalysts

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)
Ni/Ru-K/Al ₂ O ₃	396	21.4
	491	43.8
	587	66.7
Regenerated Ni/Ru-K/Al ₂ O ₃	400	19.1
	495	30.8
	595	15.1

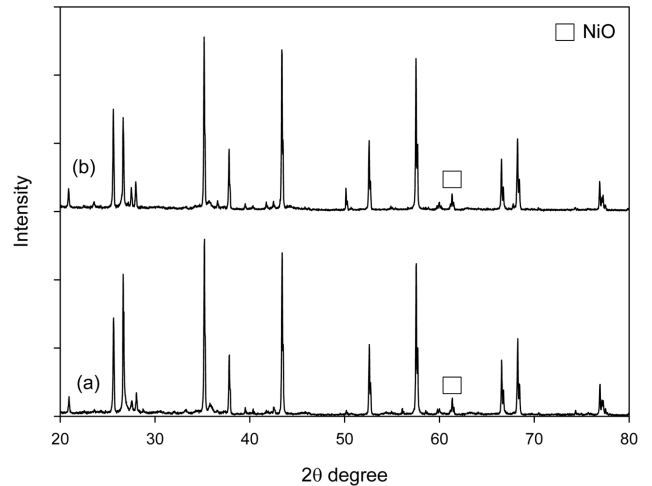


Figure 8. XRD patterns of Ni/Ru-K/Al₂O₃ pellet catalysts : (a) fresh and (b) regenerated.

재생 촉매는 400 °C에서 타르 전환율 19.1%가 관찰되어 새 펠릿 촉매의 결과와 유사했으나, 495 °C에서 30.8%에 도달 후 감소하여 595 °C에서 15.1%의 타르 전환율을 보였다. 곧, 재생 촉매는 500 °C 부근에서 재생 전 펠릿 촉매보다 낮은 전환율과 500 °C 이후 급격한 활성 감소가 관찰되었다. 활성 감소의 원인을 찾기 위해 새 촉매와 재생 촉매의 X-선 회절분석을 수행하여 Figure 8에 나타내었다. 가스화기와 연계한 타르 개질 시 펠릿 촉매는 사용 전 환원을 하지 않기 때문에 NiO 결정 크기를 계산하였다. 새 촉매와 재생 촉매의 NiO 결정 크기는 $2\theta = 61^\circ$ 에서 각각 87.5와 130.4 nm로 나타났으며 타르 개질 및 재생 과정 동안 촉매의 NiO 결정 크기가 49% 증가한 것으로 확인된다. 이는 곧, 장시간 고온에 노출된 촉매의 NiO가 소결되어, 재생 후 촉매의 활성이 저하된 것으로 판단된다.

전 온도영역에서 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠릿 촉매는 모노리스 촉매보다 높은 타르 전환율을 나타내었으며, 재생 후에도 500 °C까지 모노리스 촉매보다 높은 전환율을 보였다.

4. 결론

고정층 바이오매스 가스화 시스템에 적용 가능한 타르 개질 촉매 제작을 위하여 실험실 규모와 벤치 규모의 타르 개질을 수행하였다. Ru, Mn, K를 촉진제로 첨가하여 Ni/Ru-Mn/Al₂O₃, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매를 제작하였다. 모사 타르인 톨루엔의 수증기개질을 실험실 규모에서 온도 영역별로 수행하였고, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 촉매의 저온에서 높은 활성과 내구성을 확인하였다. 실험실 규모 실험 결과를 바탕으로 모노리스와 펠릿 형태로 촉매를 제작 후 벤치 규모 고정층 바이오매스 가스화기와 연계하여 타르 개질을 수행하였다. Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ 모노리스 촉매는 타르 개질 시 활성 감소가 관찰되었고, Ni/Ru-K/Al₂O₃ 모노리스 촉매는 활성 감소 없이 715 °C에서 60%의 타르 전환율에 도달하였다. Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠릿 촉매는 전 온도 영역에서 모노리스 촉매보다 높은 전환율을 보이며 587 °C에서 전환율 66.7%에 도달하였고, 촉매의 활성 저하는 관

찰되지 않았다. 사용된 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠렛 촉매는 재생 후 495 °C에서 타르 전환율 30.8%를 보였으나, 이후 촉매의 활성 저하가 관찰되었다. 결론적으로, 우수한 성능과 높은 안정성을 보인 Ni/Ru-K/Al₂O₃ 펠렛 촉매가 고정층 바이오매스 가스화 시스템의 타르 개질 시 적합한 촉매임을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부 에너지기술개발사업(20123010-090020, 20143030050060) 과제와 한국에너지기술연구원 주요사업(B6-2438)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Seo, M. W., Kim, J. H., and Lee, S. H., "Introduction and Current Status of Biomass Gasification Downstream Processing," *KIC News*, **15**(6), 39-53 (2012).
- Yoon, S. J., Son, Y. G., Kim, Y. G., and Lee, J. G., "Removal of Tar and Soot in The Syngas Produced from Gasification of Wood Chip by Using Catalytic Reformer," *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **20**(6), 519-525 (2009).
- Yoon, S. J., Choi, Y. C., and Lee, J. G., "Hydrogen Production from Biomass Tar by Catalytic Steam Reforming," *Energy Conv. Manag.*, **51**, 42-47 (2010).
- Hwang, S. C., Kim, S. K., Park, J. Y., Lee, D. K., Lee, S. H., and Rhee, Y. W., "Kinetic Study on Low-rank Coal Including K₂CO₃, Na₂CO₃, CaCO₃ and Dolomite Gasification under CO₂ Atmosphere," *Clean Technol.*, **20**(1), 64-71 (2014).
- Seo, S. J., Lee, S. J., and Sohn, J. M., "The Effect of Waste Catalysts and Kinetic Study on the CO₂-Lignite Gasification Reaction," *Clean Technol.*, **20**(1), 72-79 (2014).
- Tao, J., Zhao, L., Dong, C., Lu, Q., Du, X., and Dahlquist, E., "Catalytic Steam Reforming of Toluene as a Model Biomass Gasification Tar Compound using Ni-CeO₂/SBA-15 Catalysts," *Energies*, **6**, 3284-3296 (2013).
- Yin, R., Liu, R., Wu, J., Wu, X., Sun, C., and Wu, C., "Influence of Particle Size on Performance of a Pilot-scale Fixed-bed Gasification System," *Biores. Technol.*, **119**, 15-21 (2012).
- Guan, G., Chen, G., Kasai, Y., Lim, E. W. C., Hao, X., Kaewpanh, M., Abuliti, A., Fushimie, C., and Tsutsumi, A., "Catalytic Steam Reforming of Biomass Tar over Iron- or Nickel-based Catalyst Supported on Calcined Scallop Shell," *Appl. Catal. B: Environ.*, **115-116**, 159-168 (2012).
- Guo, F., Dong, Y., Dong, L., and Guo, C., "Effect of Design and Operating Parameters on the Gasification Process of Biomass in a Downdraft Fixed bed: An Experimental study," *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**, 5625-5633 (2014).
- Ashok, J., and Kawi, S., "Steam Reforming of Toluene as a Biomass Tar Model Compound over CeO₂ Promoted Ni/CaO-Al₂O₃ Catalytic System," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 13938-13949 (2013).
- Oemar, U., Ang, M. L., Hee, W. F., Hidajat, K., and Kawi, S., "Perovskite La_xM_{1-x}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Catalyst for Steam Reforming of Toluene: Crucial Role of Alkaline Earth Metal at Low Steam Condition," *Appl. Catal. B: Environ.*, **148-149**, 231-242 (2014).
- Yoon, S. J., Kim, Y. K., and Lee, J. G., "Catalytic Oxidation of Biomass Tar over Platinum and Ruthenium Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 2445-2451 (2011).
- Swierczynski, D., Libs, S., Courson, C., and Kiennemann, A., "Steam Reforming of Tar from a Biomass Gasification Process over Ni/Olivine Catalyst using Toluene as a Model Compound," *Appl. Catal. B: Environ.*, **74**, 211-222 (2007).
- Josuinikas, F. M., Quitete, C. P. B., Ribeiro, N. F. P., and Souza, M. M. V. M., "Steam reforming of Model Gasification Tar Compounds over Nickel Catalysts Prepared from Hydro-talcite Precursors," *Fuel Process. Technol.*, **121**, 76-82 (2014).
- Oh, K. W., Park, S. Y., Lee, J. G., and Yoon, S. J., "Steam Reforming of Toluene over Ni/Ru-K/Al₂O₃ Catalyst," *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **25**, 459-467 (2014).
- Asadullah, M., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M., and Tomishige, K., "Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System using Fluidized-bed Reactor," *J. Catal.*, **208**, 255-259 (2002).
- Oemar, U., Li, A. M., Hidajat, K., and Kawi, S., "Mechanism and Kinetic Modeling for Steam Reforming of Toluene on La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Catalyst," *AIChE J.*, **60**(12), 4190-4198 (2014).
- Trimm, D. L., "Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming," *Catal. Today*, **49**, 3-10 (1999).
- Garbarino, G., Finocchio, E., Lagazzo, A., Valsamakis, I., Riani, P., Escibano, V. S., and Busca, G., "Steam Reforming of Ethanol-phenol Mixture on Ni/Al₂O₃: Effect of Magnesium and Boron on Catalytic Activity in the Presence and Absence of Sulphur," *Appl. Catal. B: Environ.*, **147**, 813-826 (2014).
- Quitete, C. P. B., Bittencourt, R. C. P., and Souza, M. M. V. M., "Steam Reforming of Tar using Toluene as a Model Compound with Nickel Catalysts Supported on Hexaaluminates," *Appl. Catal. A: Gen.*, **478**, 234-240 (2014).
- Bhandari, P. N., Kumar, A., Bellmer, D. D., and Huhnke, R. L., "Synthesis and Evaluation of Biochar-derived Catalysts for Removal of Toluene (Model Tar) from Biomass-generated Producer Gas," *Renew. Energy*, **66**, 346-353 (2014).
- Lamacz, A., Krzton, A., and Djega-Mariadassou, G., "Steam Reforming of Model Gasification Tars Compounds on Nickel Based Ceria-zirconia Catalysts," *Catal. Today*, **176**, 347-351 (2011).
- Koike, M., Ishikawa, C., Li, D., Wang, L., Nakagawa, Y., and Tomishige, K., "Catalytic Performance of Manganese-promoted Nickel Catalysts for the Steam Reforming of Tar From Biomass Pyrolysis to Synthesis Gas," *Fuel*, **103**, 122-

- 129 (2013).
24. Laobuthee, A., Veranitisagul, C., Wattanathana, W., Koonsaeng, N., and Laosiripojana, N., "Activity of Fe Supported by Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} Derived from Metal Complex Decomposition Toward the Steam Reforming of Toluene as Biomass Tar Model Compound," *Renew. Energy*, **74**, 133-138 (2015).
25. Mukai, D., Tochiya, S., Murai, Y., Imori, M., Sugiura, Y., and Sekine, Y., "Structure and Activity of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} Catalyst for Hydrogen Production by Steam Reforming of Toluene," *Appl. Catal. A: Gen.*, **464-465**, 78-86 (2013).
26. Widayatno, W. B., Guan, G., Rizkiana, J., Hao, X., Wang, Z., Samart, C., and Abudula, A., "Steam Reforming of Tar Derived from Fallopia Japonica Stem over its own Chars Prepared at Different Conditions," *Fuel*, **132**, 204-210 (2014).
27. Choi, E., Koo, K., Jung, U., Rhee, Y., and Yoon, W., "The Performance of Ni/MgAl₂O₄ Coated Metal Monolith in Natural Gas Steam Reforming for Hydrogen Production," *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **21**, 500-506 (2010).
28. Oh, G., Park, S. Y., Seo, M. W., Kim, Y. K., Ra, H. W., Lee, J. G., and Yoon, S. J., "Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ Catalysts for Steam Reforming of Toluene as Model Biomass Tar," *Renew. Energy*, **86**, 841-847 (2016).
29. Acharya, C. K., Jiang, F., Liao, C. H., Fitzgerald, P., Vecchio, K. S., and Cattolica, R. J., "Tar and CO₂ Removal from Simulated Producer Gas with Activated Carbon and Charcoal," *Fuel Process. Technol.*, **106**, 201-208 (2013).