

氣泡 流動層 反應器에서 바이오매스 熱分解 反應特性

李善勳, †俞慶善 · 李時勳* · 李載區* · 金在浩*

광운대학교 환경공학과, *한국에너지기술연구원

Pyrolysis Reaction Characteristics of Biomass Fluidized Bed Reactor

Sun-Hoon Lee, †Kyung-Seun Yoo, See-Hoon Lee*, Jae-Goo Lee*, Jae-Ho Kim*

Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu,

Seoul 139-701, KOREA

*Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Daedeok-gu, Daejeon 305-343,

KOREA

†Corresponding author Tel: 02-940-5497, E-mail: yooks@daisy.kw.ac.kr

요 약

바이오매스 열분해는 에너지와 가치있는 화학물질의 원료를 얻을 수 있는 유망한 방법 중의 하나이다. 열분해 반응기의 최적운전조건을 결정하기 위하여 기포유동층 반응기에서 상수리나무와 낙엽송의 열분해를 수행하였다. 온도, U_o/U_{mf} , L/D 가 생성물의 수율과 조성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 상수리나무와 낙엽송 톱밥으로 유동층 급속열분해를 수행하였다. 반응온도, U_o/U_{mf} , L/D , 원료주입량의 효과를 결정하였고, 최적조건은 다음과 같다 : $T = 400^\circ\text{C}$, $U_o/U_{mf} = 3.0$, $L/D = 2.0$. 바이오오일의 최대 수율은 약 55%이었고, 주요 조성은 carbohydrate류, guaiacol류, furan류, phenol류, syringol류 화합물이었다. 생성가스는 CO , CO_2 , 저분자 탄화수소이었고, 조성을 이용하여 측정된 가스수율은 계산치와 일치하였다.

주제어 : 기포유동층반응기, 급속열분해, 운전변수

Abstract

Pyrolysis of biomass is one of the promising methods to obtain energy and valuable chemical stocks. Fast pyrolysis of *Q. acutissima* and *L. letolepis* has been carried out in a bubbling fluidized bed reactor to determine the optimum operating conditions of the pyrolyzer. Effects of reaction temperature, U_o/U_{mf} , L/D ratio, and feed rate have been determined and the optimum conditions are as follows; $T = 400^\circ\text{C}$, $U_o/U_{mf} = 3.0$, $L/D = 2.0$. Maximum yield of bio-oil was about 55% and the main compositions were carbohydrates, guaiacols, furans,

phenols, and syringols. Product gas was consists of CO, CO₂, light hydrocarbons and the measured gas yield using the compositions agreed with the calculated value.

Key words: Bubble fluidized bed reactor, Fast pyrolysis, Operating parameter

1. 서론

바이오매스 열분해 기술은 화석에너지 고갈에 따른 환경친화적 에너지와 새로운 화학원료의 공급원 개발이란 측면에서 장래가 촉망한 기술이다. 그 중 급속열분해는 액상생성물의 높은 수율로 그 이용에 유리하여, 많은 연구자에 의해 연구되어져 왔다. 급속열분해는 무산소 조건에서 빠른 속도로 열을 가하여 액상생성물의 공정으로 높은 열전달율, 정확한 온도 조절, 열분해산물의 급속 냉각이 필수조건이다¹⁾.

급속열분해 공정 중, 유동층 열분해 기술은 위 세 가지 조건을 충분히 만족시킬 수 있다. 기포 유동층은 운전과 스케일 업이 용이하고 유동화 물질과 원료의 혼합에 의한 높은 열전달율로 급속 열분해에서 가장 보편적으로 이용되고 있는 기술이다.

유동층의 운전변수 중 온도는 일반적으로 열분해 오일의 수율뿐만 아니라 화학적 조성에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다^{2,3)}. 그러나 온도를 제외한 다른 공정변수에 대한 연구는 아직 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유동층 열분해의 주요 운전변수인 온도, 유속, 층높이 대 직경비, 유동사 입자크기를 변수로 하여 급속열분해를 수행하였고, 생성물의 수율변화와 정성·정량분석을 통한 화학적 조성변화를 비교·분석하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 바이오매스

국내에 널리 분포하는 수종 중 참나무류 수종인 상수리나무(*Quercus acutissima*)와 소나무류 수종인 낙엽송(*Larix leptolepis*)을 선택하여 열분해를 수행하였다. 투입원료는 250~1000 μ m의 입도를 갖는 톱밥으로 100 \pm 5 $^{\circ}$ C에서 48시간 건조 후 사용하였다.

2.2. 유동층 열분해

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 유동층 열분해로를 도시한 것으로, 내경 7.62cm \times 길이 80cm의 stainless steel 재질의 유동층 열분해로이다. 유동사로 평균입자직경(d_p) 40 μ m의 white fused alumina(NANKO, DN2343)를 사용하였다. 유동화 가스는 질소를 사용하였고, 열분해로 온도와 동일한 온도로 예열되어 열분해로로 투입된다. 시료는 열분해로 상부의 screw feeder에 의해 일정한 속도로 투입되어 열분해 된다. 열분해에 의해 생성된 기상·액상생성물은 컨덴서에 의해 냉각되어 1차 회수되고, 전기집진기에 의해 2차 회수된다.

유동층 열분해 운전변수에 따른 수율 및 조성 변화를 관찰하기 위하여, 온도를 300~550 $^{\circ}$ C, 유

속 대 최소유동화속도비(U_0/U_{mf})를 1.5~5.0, 층높이 대 직경비(L/D)를 1.0~3.0으로 변화시켜 실험을 수행하였다.

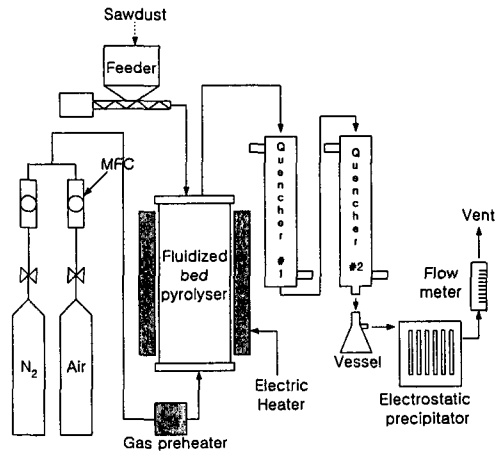


Fig. 1. Schematic diagram of bubbling fluidized bed pyrolyzer system.


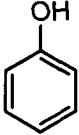
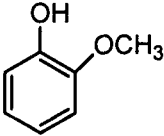
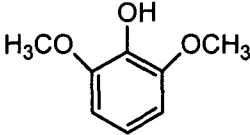
2.2. 열분해 생성물의 분석

컨덴서와 전기집진기에서 회수된 열분해 오일과 촉의 질량을 측정하여 각 생성물의 수율을 계산하였다. 회수된 열분해 오일 내 정성·정량 분석을 위하여 열분해오일을 메탄올·아세톤 혼합액(1:1 vol.)에 용해시켜 시료로 하고 내부표준물질로서 fluoranthene(aldrich,99%)을 사용하였다. GC/MS와 Guillen등⁴⁾의 정성결과를 이용하여 정성하고, GC-FID를 이용하여 정량하였다. 정성과 정량에 사용된 분석기는 각각 HP-5MS capillary column (30m × 0.25mm I.D. ; film thickness 0.25 μ m)을 장착한 HP사의 5973 MS와 6890 FID를 사용하였다. GC/MS와 GC-FID는 동일한 분석 조건을 사용하였고, 오븐 온도는 5분간 40 $^{\circ}$ C를 유지한 후, 분당 5 $^{\circ}$ C씩 승온하여 300 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지시켰다. 정량은 Meier등⁵⁾의 결과와 표준품을 사용하여 계산한 상대적 응답수치(RRF; relative response factor)를 이용하여 수행하였다.

GC-FID에 의해 정량된 화합물을 Branca등⁶⁾이 분류한 바와 같이 분자구조와 기능기에 따라 구분하여 Table 1에 나타내었다. 화합물을 carbohydrate류, furan류, phenol류, guaiacol류, syringol류로 나누고 각 그룹의 함량을 계산하였다.

가스의 수율은 투입량에서 오일과 촉의 회수량을 빼주어 계산하였다. 가스성분 중 CO, CO₂는 MS-5A packed column이 장착된 HP사의 6850 GC-TCD를, CH₄, C₂H₆, C₂H₄는 HP AL/KCL capillary column이 장착된 HP사의 6890-FID를 이용하여 정성·정량하였다.

Table 1. Classification of quantified chemical compounds in bio-oil⁶⁾

Classification	Molecular Formula	Compounds
Carbohydrates		acetic acid, acetol, corylone, levoglucosan
Furans		furfural, furfuryl alcohol, (5H)-furan-2-one, 5-methylfurfural
Phenols		phenol, cresols, dimethylphenols, ethylphenols, catechol, 4-methylcatechol
Guaiacols (methoxyphenols)		guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, 4-vinylguaiacol, eugenol, 4-propylguaiacol, vanillin, isoeugenols, acetoguaiacone
Syringols (dimethoxyphenols)		syringol, syringaldehyde, 4-allylsyringol

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 오일의 수율 및 조성

3.1.1 온도에 따른 영향

유동층 열분해 반응에 있어서 온도는 다른 변수에 비해 민감하다. 본 실험에서는 열분해 반응에 온도가 미치는 영향을 관찰하기 위하여 평균 유동사 입도 40 μ m, L/D 2.0, 원료주입량 3.5~4.0g/min, Uo/Umf 3.0으로 고정하고 300~550 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 열분해 실험을 수행하였다. 일반적으로 오일 수율은 온도가 증가할수록 증가하고 최적온도 이하에서는 온도가 증가할수록 감소한다²⁾. 본 연구에서는 컨덴서와 전기집지기로 회수된 원료 내 수분, 생성수분, 액상생성 유기물과 같은 액상생성물을 열분해 오일로 하여 수율을 계산하였다. Fig. 2는 온도에 따른 오일 수율 및 조성 변화를 도시한 것이다. 오일수율은 300 $^{\circ}$ C에서 400 $^{\circ}$ C로 증가함에 따라 46.4%에서 55.1%로 증가하였고, 400 $^{\circ}$ C 이상에서는 점차 감소하여 550 $^{\circ}$ C에서는 24.7%를 얻었다. 수분수율은 최적온도인 400 $^{\circ}$ C를 제외하고 16.6~19.8%로 일정하였으나 오일수율이 변화하여 실제 오일 내 수분의 함량은 400 $^{\circ}$ C에서 가장 낮았고 최적온도 이하·이상에서는 점차 감소하였다. 화학적 조성 변화를 관찰해 보면 최적온도인 400 $^{\circ}$ C까지는 큰 변화를 보이지 않다가 그 이상에서는 급격히 변화함을 알 수 있다. 저분자 페놀류를 제외한 carbohydrate류, guaiacol류, syringol류 화합물은 급격히 감소하는 경향을 보였으며, furan류 화합물 역시 점차 감소하는 경향을 보였다. 이는 온도가 증가함에 따라 셀룰로오스, 리그닌이 carbohydrate류, guaiacol류, syringol류 화합물로 분해되고, 온도가 더욱 증

가하면 2차 열분해 반응이 진행되어 저분자 페놀류 화합물이나 가스상 생성물로 전환되기 때문이다. 이 결과로 최적온도 구간에서 화학물질을 회수할 경우, syringol, eugenol과 같은 고가의 고분자페놀류 화합물들의 회수를 기대할 수 있다고 사료된다.

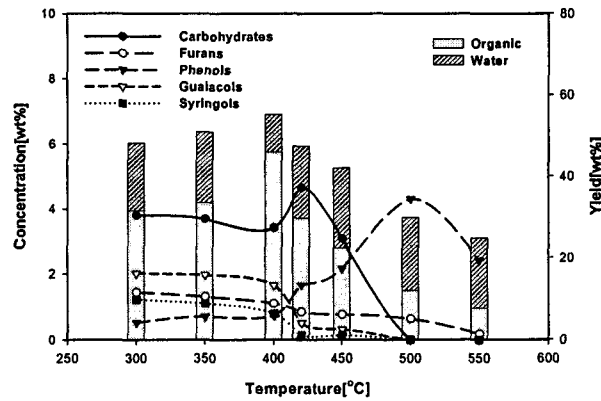


Fig. 2. Effect of temperature on the oil product yield and chemical composition(Q. acutissima).

3.1.2 유속(U_o/U_{mf})에 따른 영향

U_o/U_{mf} 가 수율 변화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, U_o/U_{mf} 를 1.5에서 5.0까지 변화시켜 오일의 수율과 화학적 조성변화를 Fig. 3에 도시하였다. 오일 수율은 U_o/U_{mf} 가 3.0일 때 가장 높게 나타났고, 최적온도 이상과 이하에서는 점차 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 U_o/U_{mf} 가 3.0이 최적임을 알 수 있었고 오일의 최대수율은 55.1%였다. 이 결과로 유동사와 원료물질간의 기계적 혼합이 잘 이루어지는 유속을 결정할 수 있었다.

기계적 혼합 정도가 증가할수록 열전달 속도는 증가하게 된다. 즉, 열분해 반응이 급속열분해로 이동되어 오일수율이 증가하게 된다. 또한 유동화가스 유량이 증가함에 따라 가스 생성물의 체류 시간과 2차 라디칼 생성 반응의 기회를 감소시킨다. 만일 U_o/U_{mf} 가 3.0이상으로 증가하게 되면 비말동반이 발생되어 톱밥의 유출이 발생하게 되고 오일의 수율이 감소하게 된다. Arena등⁷⁾은 가스 유속의 증가로 유동사 입자의 momentum이 증가하고 유동사 사이의 고착결합을 깰 수 있다고 보고하였다⁷⁾. 오일 수율은 최저 46.6%에서 최고 55.1%로 수율의 변화가 크지 않지만, 화학적 조성 변화는 주목할만하다. U_o/U_{mf} 가 1.5에서 4.0으로 증가함에 따라 급속열분해 반응에서 생성되는 고분자 페놀류 화합물인 guaiacol류 화합물과 syringol류 화합물의 농도가 증가하고, 4.0이상에는 점차 감소함을 알 수 있다. 반면 저분자 페놀류 화합물들은 점차 감소하여 4.0이상에서는 증가하는 경향을 보여 3.0에서 4.0 사이가 오일회수를 위한 급속열분해의 최적조건임을 다시 한번 확인할 수 있었다.

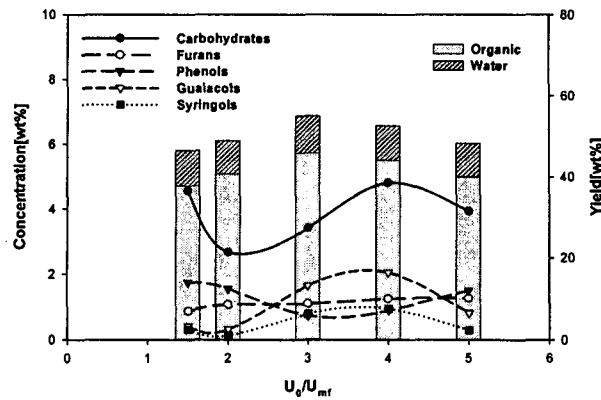


Fig. 3. Effect of U_0/U_{mf} on the oil product yield and chemical composition(*Q. acutissima*).

3.1.3 유동층 높이(L/D)에 따른 영향

Fig. 4는 400℃에서 L/D가 열분해생성물의 수율에 미치는 영향을 도시한 것이다. 오일 수율은 L/D가 1.0에서 2.0으로 증가함에 따라 38%에서 58%로 증가하였고, 2.0이상에서는 다소 감소하는 경향을 보였다. 본 실험조건 영역 내에서는 최적의 L/D는 2.0이라 사료된다. 원료주입량이 고정된 상태에서 L/D가 감소하면 유동층의 열용량이 감소하게 된다. 따라서 L/D가 감소함에 따라 유동사로부터 원료물질로의 열전달이 어려워진다. 하지만 과도한 층높이의 증가는 열분해 반응을 slow pyrolysis가 되도록 하여 오일수율이 감소하는 원인이 된다.

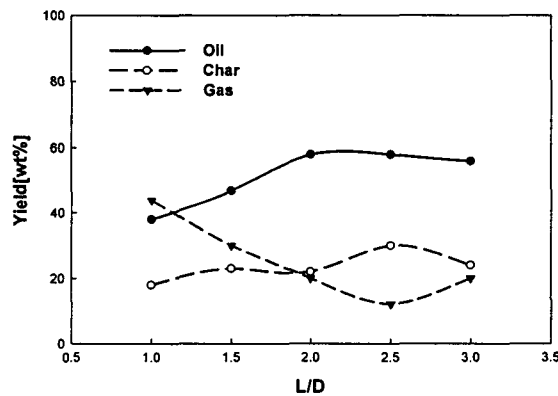


Fig. 4. Effect of L/D ratio on the products yield(*L. letolepis*).

3.2.4 열분해 가스 수율 및 조성

가스수율은 두 가지 방법에 의해 측정한다. 첫 번째는 측정치가 아닌 계산치로 주입원료량에서 열분해 오일과 촉매 회수량을 빼주어 계산한다. 이 가스수율 측정방법의 정확도를 평가하기 위하여, 유동화가스로 사용된 질소의 함량을 GC-TCD을 측정하여 보정하였다. Fig. 5는 계산치와 측정치를 동일 선상에 도시하여 오차범위를 나타낸 것이다. 오차범위는 대부분 ±5% 이내로 나타나 신뢰할 만한 수준임을 확인할 수 있었다.

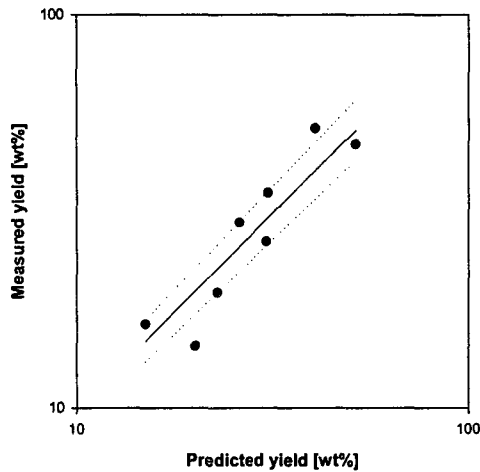


Fig. 5. Correlation of predicted gas yield with the measured value.

Fig. 6은 온도에 따른 가스 수율과 조성 변화를 도시한 것으로 온도가 증가할수록 가스수율은 점차 증가하여 14.4%에서 51.5%까지 증가함을 알 수 있다. CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄의 수율 역시 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 높은 온도에서는 화와 오일이 가스로 변환됨을 알 수 있다. 반면 CO는 온도가 증가할수록 3.6%에서 14.0%로 증가하고 CO₂는 13.3%에서 6.6%로 감소하였다. 이 결과로 고온에서는 오일이나 화의 2차 열분해 반응이 주로 CO₂ 생성반응보다 CO 생성반응이 지배적임을 알 수 있었다.

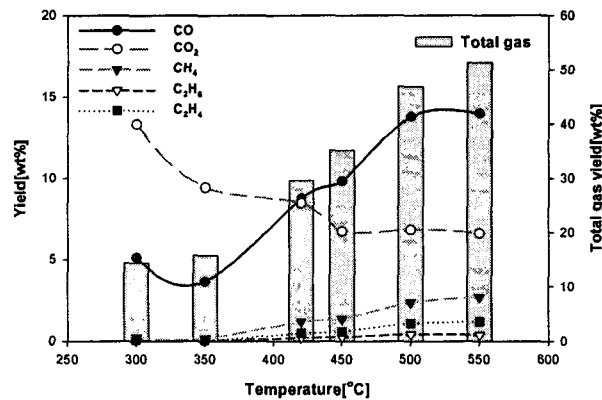


Fig. 6. Effect of temperature on the yields of gas products and total gas(*Q. acutissima*).

4. 결론

상수리나무와 낙엽송 톱밥을 온도, Uo/Umf, L/D를 변수로 열분해하여 수율과 생성물의 조성을 특정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오일의 최대수율은 55.1%이었고, 오일 회수를 위한 최적조건은 400°C, L/D 2.0, Uo/Umf 3.0

이었다.

2. 열분해 최적조건에서는 다른 조건에 비해 오일 내 고분자 페놀류의 함량이 높았고, 저분자 페놀류의 함량이 낮았다.

3. 정확한 가스수율 계산을 위하여 예상치와 실측치를 비교한 결과 대부분 $\pm 5\%$ 이내로 신뢰할 만하였다.

4. 온도가 증가함에 따라 가스수율이 증가하였고, 고온에서는 오일이나 최악의 2차열분해 반응이 주로 CO_2 생성반응보다 CO 생성반응이 지배적임을 알 수 있었다

5. 참고문헌

1. A.V. Bridgwater and G.V.C. Peacocke, 2000 : *Fast pyrolysis process for biomass*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4(1), (2000) pp1-73.
2. J. Piskorz et al., 1998 : *Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 46, pp15-29.
3. Z. Luo et al., 2004 : *Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel*, Biomass and Bioenergy, 26, pp455-462.
4. M. D. Guillen and M. L. Ibargoitia, 1998 : *New components with potential anoxidant and organoleptic properties, detected for the first time in liquid smoke flavouring preparations*, J. Agric. Food Chem., 46(4), pp1276-1285.
5. A. Bridgwater et al., 2003 : *Properties of fast pyrolysis liquids: status of test methods*, Fast pyrolysis of biomass: a handbook, pp75-91, CPL Press, Newbury, UK.
6. C. Branca, P. Giudicianni and C. Di Blasi, 2003 : *Chemical Composition and Reactivity of Oils Derived from Wood Fast Pyrolysis*, IChemp-6, Pisa-Italy, 8 June 2003, Printed in Italy.
7. U. Arena and M. L. Mastellone, 2001 : *The phenomenology of bed defluidization during the pyrolysis of a food-packing plastic waste*, Powder Technology, 120, pp127-133