



유동층 반응기를 이용한 바이오매스의 급속열분해 특성 연구

유경선[†], 엄민섭, 박은광, 김남찬

광운대학교 환경공학과

A Study on the Fast Pyrolysis Characteristics of Biomass in a Fluidized Bed Reactor

[†]Kyung-Seun Yoo, Min-Seop Eom, Eun-Kwang Park, Nam-Chan Kim

Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, KOREA

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

Abstract

Biomass had been attracted public attention as eco-friendly resource which not increases the greenhouse gas like carbon dioxide. In this study, it had been collected pyrolytic products such as bio-oil, char and pyrolytic gas from various biomass in a fluidized bed reactor which is one of the fast pyrolysis processes. To understand the characteristics of biomass pyrolysis, the variation of products yield and chemical composition was determined with various operating parameters like temperature, gas velocity(U_0/U_{mf}) and bed height(L/D).

In the optimum operating conditions, gas yield and water content was the lowest and concentration of guaiacols and syringols were the highest. The maximum yields of bio-oil was from 55% to 58% at 400°C.

Key words: Biomass, Pyrolytic Products, Bio-oil, Fluidized Bed Reactor

1. 서 론

폐목재, 하수슬러지 등의 다양한 바이오매스들은 천연고분자 물질로서 교토의정서(1997)에 의해 규제되는 이산화탄소 배출문제를 해결할 수 있는 친환경적 에너지이며 훌륭한 대체자원으로 알려져 있다¹⁾.

바이오매스의 열화학적 처리기술 중 하나인 열분해는 두 가지 측면에서 장점을 갖고 있다. 첫째, 2차 오염물질의 발생이 적어 친환경적이고, 둘째, 자원으로서의 가치가 탁월한 생산물을 생성한다. 재생연료 또는 화학물질의 원료로 재활용이 가능한 바이오오일의 생산을 위해서는 열전달 속도

가 빠르고 체류시간이 짧은 급속열분해 공정이 적합하다. 따라서 본 연구에서는 열전달이 우수한 유동층 반응기를 이용하여 공정변수에 따른 열분해 생성물의 수율 및 조성을 관찰함으로써 최적의 바이오오일 생산을 위한 기초 자료를 확보하고자 한다.

2. 실험

2.1. 바이오매스

본 연구에서 사용한 바이오매스는 참나무의 한 종류인 상수리나무(*Quercus acutissima*)와 침엽수의 일종인 낙엽송(*Larix Leptolepis*) 톱밥, 그리고 탈수 후 건조된 하수슬러지이며 110~120 °C에서 48시간동안 건조한 후 0.25~1mm의 입자를 선별하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 유동층 반응기를 도시한 것으로, 내경 7.62cm × 길이 80cm의 stainless steel 재질의 유동층 열분해로이다. 유동사로 평균입자직경(d_p) 40 μ m의 white fused alumina(NANKO, DN2343)을 사용하였다. 열분해에 의해 생성된 기상·액상생성물은 냉매로 ethylene glycol을 사용한 컨덴서에 의해 냉각되어 1차 회수되고, 전기집진기에 의해 2차 회수된다.

운전변수에 따른 수율 및 조성 변화를 관찰하기 위하여 주요변수로 알려진 온도, U_o/U_{mf} , L/D, particle size 및 산소농도 등을 변화시켜 실험을 수행하였다.

2.3. 생성물의 수율 및 조성 분석

생성물의 수율을 측정하기 위해 회수된 오일과 찌의 무게를 칭량하였다.

오일 내 정성·정량 분석을 위하여 HP-5MS capillary column (30m × 0.25mm I.D. ; film thickness 0.25 μ m)을 장착한 HP사의 5973 MSD(mass selective detector)와 6890 FID(flame ionization detector)와 동일한 분석조건의 GC-FID를 사용하였다.

열분해 가스 내 N₂, CO 및 CO₂를 측정하기 위해 MS-5A(6ft × 1/8inch I.D. ; 60/80 mesh) 컬럼이 장착한 HP사의 6850 GC-TCD, 저분자 탄화수소류 측정을 위하여 HP-AL/KCL capillary column (50m × 0.25mm I.D. ; film thickness 0.25 μ m)을 장착한 GC-FID를 사용하여 정성·정량하였다.

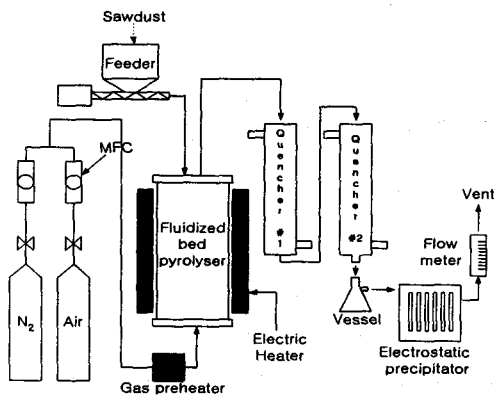


Fig. 1. Schematic diagram of bubbling fluidized bed pyrolyser system.

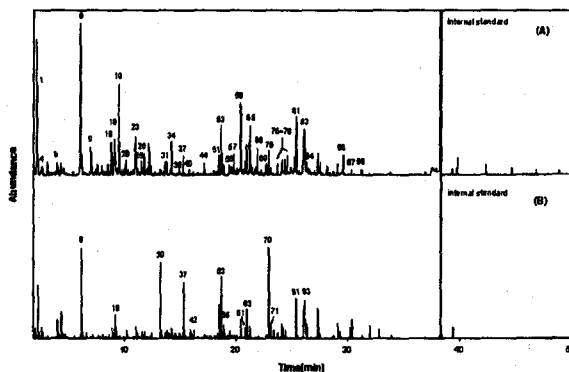


Fig.2. Total ion chromatograms of bio-oils: *Q.acutissima* (A) and *L.leptolepis* (B)

3. 결과 및 고찰

3.1 바이오 오일의 조성

GC/MS를 통해 동정된 바이오오일의 Total ion chromatogram을 Fig. 2에 도시하였다. 동정된 바이오오일의 주성분은 주로 유기산, furan류, phenol류, 고분자 phenol류 화합물 등이었으며 이 중 고가의 화합물로 알려진 pyrocatechol(53), guaiacol(37), syringol(70), levoglucosan(83) 등이 검출되었다.

3.2 공정변수의 영향

가. 온도

Fig. 3에서 보는 바와 같이 바이오매스의 종류에 상관없이 온도가 증가함에 따라 400°C 이상에서는 바이오 오일의 수율이 급격히 감소하는 반면 가스의 수율은 증가하였다.

상수리나무로부터 회수한 바이오 오일의 조성을 분석한 결과 400°C에서 carbohydrate류 화합물의 농도가 최대를 보였고 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 또한 퓨란류 화합물도 온도가 증가함에 따라 유사한 경향을 보였다. 구아이아콜, 시린골류 화합물은 500°C 이상의 온도에서는 검출되지 않았다. 따라서 일반적인 열분해 메커니즘에 따라 목재의 주성분인 홀로셀룰로오스와 리그닌이 각각 1차분해 되어 유기산, levoglucosan, 구아이아콜류, 시린골류 화합물 등으로 변환되고 열분해 시간, 온도 등이 증가함에 따라 2차 분해를 일으켜 카르보닐(carbonyl) 화합물, 퓨란류 화합물, 저분자 페놀류 화합물 등으로 전환된 것으로 판단된다²⁾.

열분해에 의한 CO₂의 주요 생성메커니즘은 열분해 중간생성물로부터 카르복실기가 분해되어 생성되는 것으로, 주로 저온에서 일어나며 CO와 CH₄은 2차 열분해 반응에 의하여 생성된다³⁾. 온도가 300°C에서 550°C로 증가함에 따라 가스수율, CO₂, CH₄의 수율이 증가하여 액-고상생성물이 2차 열분해에 의하여 가스상 생성물로 전환되었으며 CO₂의 경우, 온도가 증가함에 따라 수율이 감소하여 CO₂의 생성반응은 보다 낮은 온도에서 우세함을 알 수 있었다.

나. U₀/U_{mf}

최적조건까지 유속이 증가하면 기포 발생이 활발해져 열전달속도가 증가하고 체류시간을 감소시켜 급속열분해 영역으로 전환되어 바이오 오일의 수율을 증가시켰다. 그러나 U₀/U_{mf}가 최적조건보다 증가하게 되면 오일과 최악의 수율은 감소하였고, 가스 수율은 증가하였다. 이는 유속의 과도한 증가에 의해

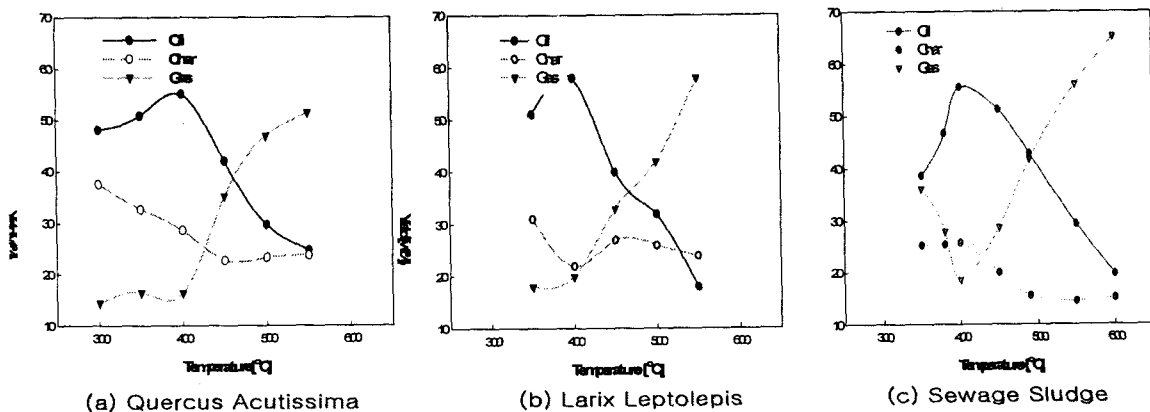


Fig. 3. Effect of temperature on pyrolytic products yield of various biomass

상수리 나무의 바이오 오일의 경우, U_0/U_{mf} 4.0에서 페놀류 화합물을 제외한 carbohydrate류, 구아아아콜류, 시린골류 화합물의 농도가 최대를 보였다. 이는 유속이 증가함에 따라 교반 효과가 증가하여 열분해 반응이 급속열분해로 이동하여 2차열분해 반응이 감소하기 때문이라 사료된다.

가스 수율은 U_0/U_{mf} 가 1.5에서 3.0으로 증가함에 따라 감소하여 U_0/U_{mf} 3.0에서 최소를 보였고, 그 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보였다.

다. L/D

L/D가 최적조건보다 증가하면 기포 크기의 증가로 인해 시료와 유동사간의 혼합을 방해하여 열분해가 주로 유동층의 표면에서 일어나게 되며 열분해 속도가 감소하여 carbohydrate류, 구아아아콜류, 시린골류 화합물의 농도가 감소하였다.

CO와 저분자 탄화수소의 경우 L/D가 증가함에 따라 감소하였고, CO₂의 경우 L/D = 3.0에서 최고 수율을 보였으나 그 변화가 미미하였다.

4. 결 론

GC/MS를 통해 동정한 결과 바이오오일의 주성분은 유기산, furan류, phenol류, 고분자 phenol류 화합물 등이었다. 바이오매스의 종류에 상관없이 400°C에서 55~58%의 바이오 오일이 회수되었으며 온도가 상승하면 퓨란류 및 저분자 페놀류 화합물 등이 증가함을 확인하였다.

가스유속과 L/D의 과도한 증가는 반응기 내에서의 슬래깅을 유발하며 열전달속도를 감소시켜 바이오 오일의 생성을 방해하며 열분해가 주로 유동층의 표면에서 일어나게 되어 carbohydrate류, 구아아아콜류, 시린골류 화합물의 농도가 감소하였다.

참고문헌

- [1] 엄유진, 김승도, 김주식, 박영권, 명소영, "바이오매스의 주성분인 셀룰로오즈, 리그닌, 헤미셀룰로오즈의 비등온 열분해 반응 특성에 관한 연구", 춘계학술연구회 발표논문집, pp.122-126, 한국폐기물학회(2003).
- [2] C. Branca, P. Giudicianni and C. Di Blasi, "Chemical Composition and Reactivity of Oils Derived from Wood Fast Pyrolysis", *ICheap-6*, June 8, Italy, 2003.
- [3] P.T. Williams and S. Besler, "The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass", *Renewable Energy*, 7(3), pp.233-250(1996).

유동층 반응기를 이용한 바이오매스의
금속열분해 특성연구

2006. 9. 22

유경선, 엄민섭, 박은광, 김남찬

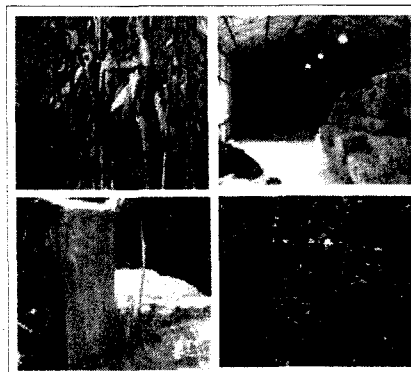
광운대학교 환경공학과



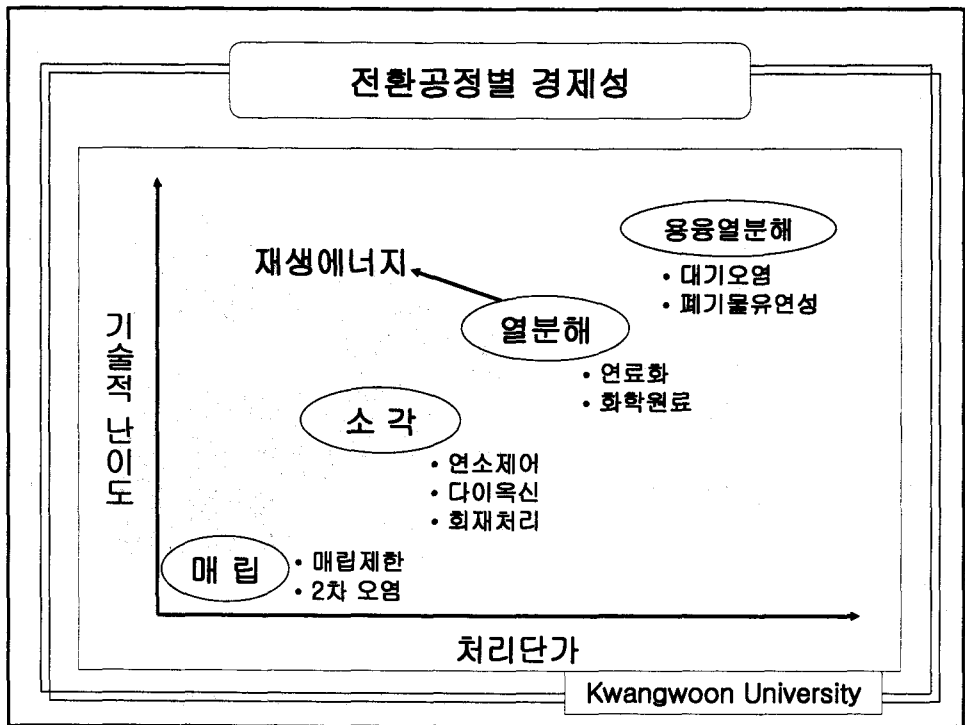
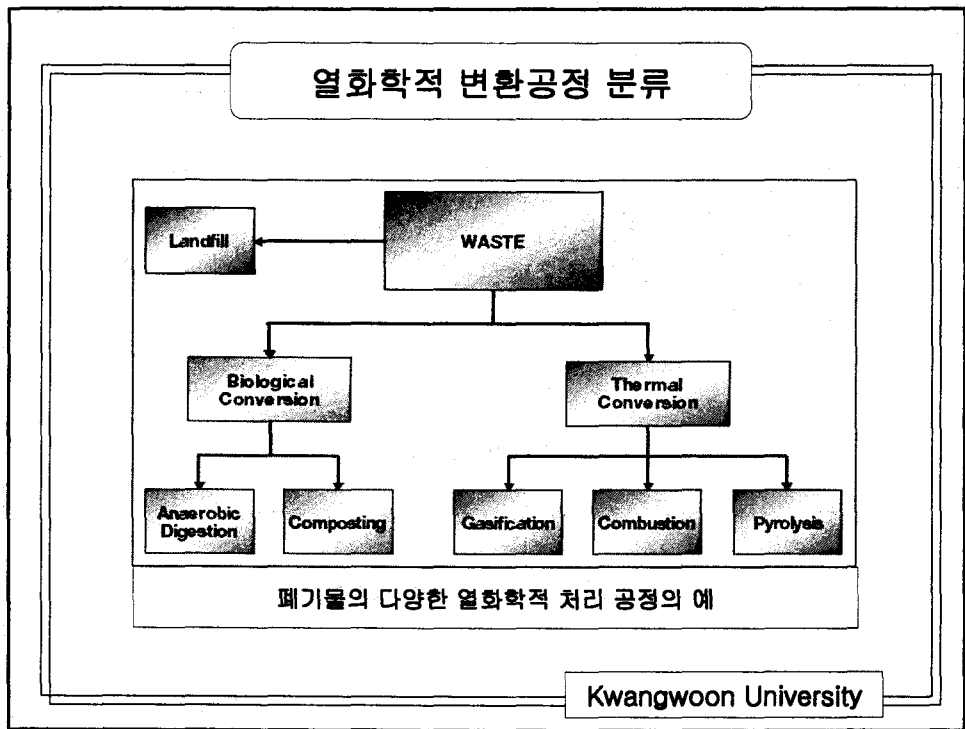
바이오매스

Merits of Biomass

- renewable
- abundant
- carbon-neutral
- clean energy
- storable
- substitutive



Kwangwoon University



열분해 공정

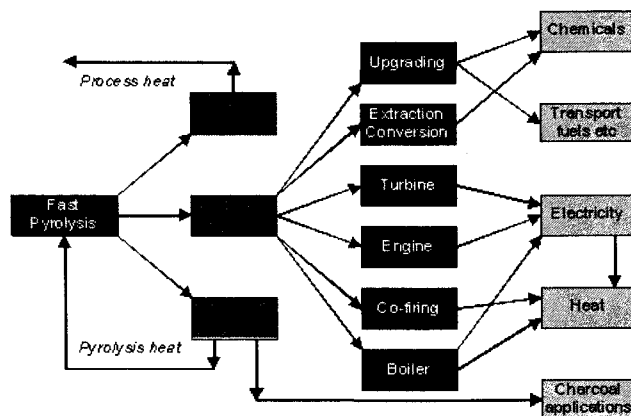
열분해 공정의 장점

- 환경친화적 공정
 - 다이옥신 발생이 없음
 - 배출가스 발생량이 적음
 - 배가스 순환시 악취유발 억제가능
- 경제적 공정
 - 낮은 운전비용
 - 높은 에너지 효율

	Liquid	Char	Gas
FAST PYROLYSIS moderate temperature short residence time	75%	12%	13%
CARBONISATION low temperature long residence time	30%	35%	35%
GASIFICATION high temperature long residence time	5%	10%	85%

Kwangwoon University

열분해 생성물



열분해 생성물의 산업적 응용

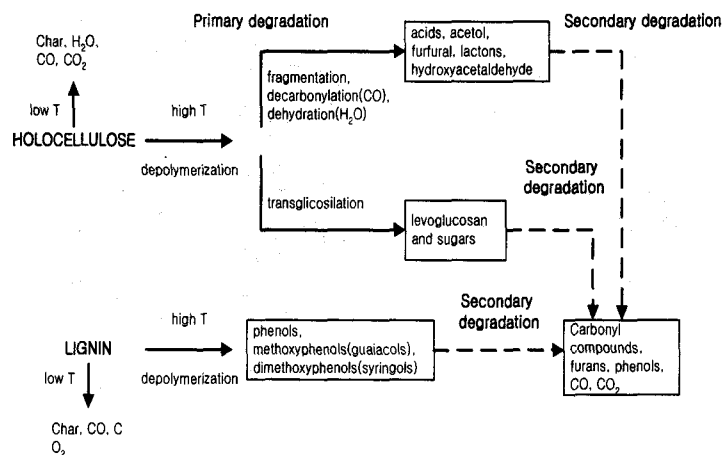
Kwangwoon University

열분해 반응기의 종류

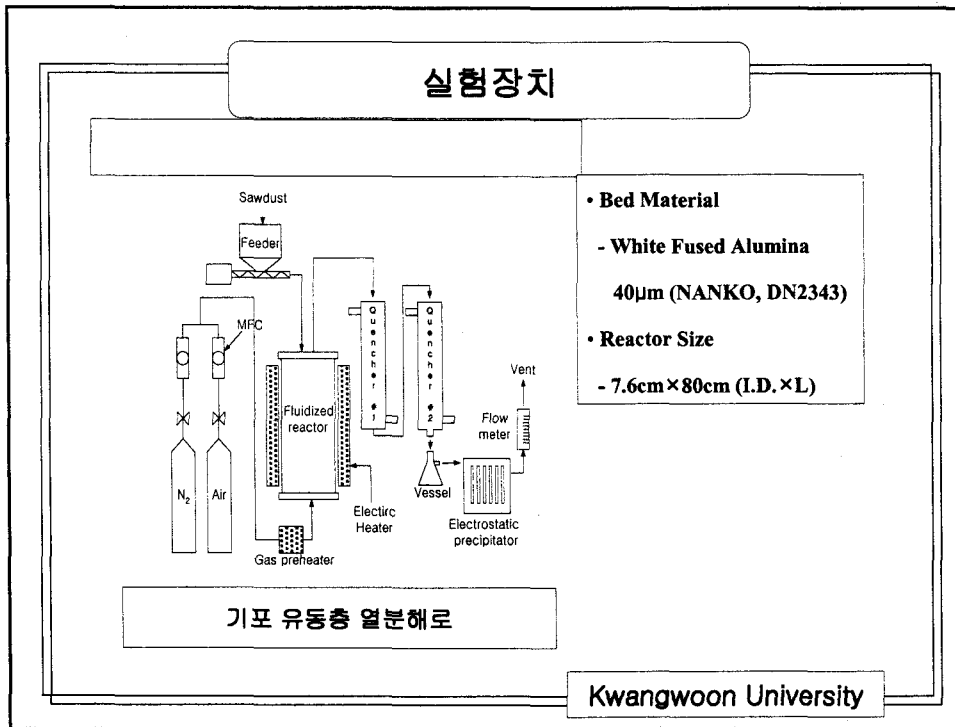
반응기형태	Kiln 형	교반형(CSTR)	관형(PFR)	유동상(FBR)	
적용회사	Conrad Ind(USA)	Royco/리엔텍	Fuji Recycle BASF	Hamburg Process	
개발규모(톤/년)	6,000	3,000	5,000 18,000	200~600	
공정특성	- 초기투자비 저렴 - PVC 처리불가 - 가열속도 불량 - 제품 품질 나쁨	- 공정 단순 - 균일반응 조건 - 벽면 코크 발생 - 가열성 불량 - PVC처리문제 - 대용량 불능	- 반응효율 양호 - 코크 문제 방지 - 가열성 양호 - 보수, 유지 용이 - 제품 균일 - PVC 처리 가능 - 대규모 플랜트	- 가열성 탁월 - 가동불안정성 - 장치내구성 - 낮은 오일수율 - 반응온도 높음 - 대용량 가능	
반응 조건	온도	500~800 °C	400~450 °C	400~450 °C	700~900 °C
	체류 시간	2~4 hr	2hr	2~3hr	10min

Kwangwoon University

바이오매스 열분해 메커니즘



Kwangwoon University



바이오매스의 조성

Biomass Species		Quercus Acutissima	Larix Leptolepis	Sewage Sludge
Proximate Analysis [wt%]	Moisture	8.32	6.27	5.62
	Volatiles	73.94	78.11	64.45
	Ash	1.02	0.58	29.95
	Fixed Carbon	16.72	15.04	-
Ultimate Analysis [wt%]	C	47.60	47.20	39.96
	H	6.10	6.00	6.20
	N	0.20	0.10	5.63
	S	0.00	0.00	1.16
	O	46.10	47.60	47.06
Atomic ratio, H/C		1.55	1.53	1.86
Lignin [wt%]		15.00	28.70	-
Holocellulose [wt%]	Cellulose	46.40	48.80	-
	Hemicellulose	36.50	10.10	-

Kwangwoon University

열분해 가스의 분석조건

Items	Methods
N ₂ , CO ₂ , CO	HP-6890 GC-TCD MS-5A packed column (6ft×1/8inch ×60/80mesh) 3min at 80°C, then at 30°C/min to 200°C and 30min at 200°C
Light Hydrocarbons (CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ etc.)	HP-6890 GC-FID HP-Al/KCl column (50m×0.32mm×0.25um) 2min at 35°C, then at 10°C/min to 190°C and 30min at 190°C

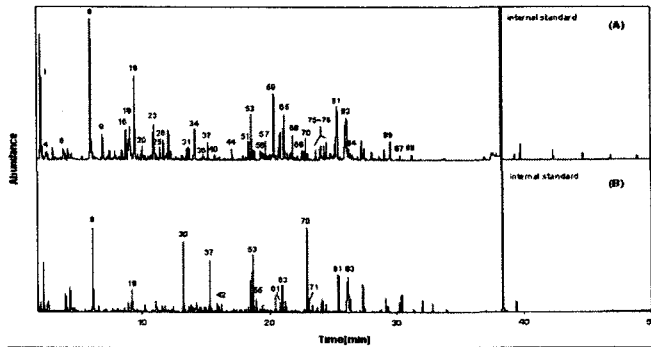
Kwangwoon University

바이오 오일의 분석조건

Items	Methods
Water Content	Karl Fisher's titration [ASTM E 203]
Organic Chemicals	Qualification HP-5973 MSD HP5-MS capillary column (30m×0.25mm×0.25um) 5min at 40°C, then at 5°C/min to 300°C and 10min at 300°C
	Quantification HP-6890 FID HP5 capillary column (30m×0.25mm×0.25um) 5min at 40°C, then at 5°C/min to 300°C and 10min at 300°C Using RRF (Relative Response Factor) obtained literature and standard

Kwangwoon University

바이오 오일의 정성분석



(A) Quercus Acutissima

(B) Larix Leptolepis

GC/MS에 의해 동정된 바이오 오일의 Ion Chromatogram

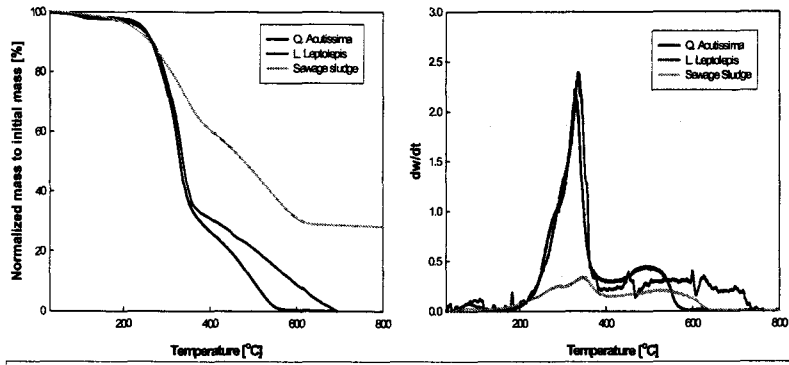
Kwangwoon University

동정된 바이오 오일의 조성

No.	Compounds	No.	Compounds	No.	Compounds	No.	Compounds
1	acetic acid	24	1-ethyl-3-methylbenzene	47	3-ethylphenol	70	syringol
2	acetol	25	3-methyl-2(5H)-furanone	48	2,3-xyleneol	71	eugenol
3	benzene	26	phenol	49	naphthalene	72	3,4-dimethoxyphenol
4	propionic acid	27	benzofuran	50	3,4-dimethylphenol	73	4-propylguaiacol
5	cyclopropylmethanone	28	ethenylmethylbenzene	51	creosol (4-methylguaiacol)	74	1,2,3-benzotriol
6	toluene	29	2-propenylbenzene	52	2,4,5-trimethylphenol	75	4-ethyl-1,3-benzenediol
7	cyclopentanone	30	corylone	53	pyrocatechol	76	vanillin
8	furfural	31	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	54	4-vinylphenol	77	trans-isoeugenol
9	furfuryl alcohol	32	1-propenylbenzene	55	1,4,3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose	78	2-allyl-4-methylphenol
10	ethylbenzene	33	1H-indene	56	5-hydroxymethylfurfural	79	2,3-dimethylnaphthalene
11	m-xylene	34	o-creosol	57	1-ethyl-4-methoxybenzene	80	4,5-dimethoxy-2-methylphenol
12	acetoxycetone	35	acetic acid, phenyl ester	58	3-methylcatechol	81	ch-isoeugenol
13	2,5-dimethoxytetrahydrofuran	36	m- or p- creosol	59	3-methoxycatechol	82	acetoguaiacone
14	styrene	37	guaiacol	60	acetanaphthylene	83	levoglucosan
15	p-xylene	38	ethenylbenzaldehyde	61	hydroquinone	84	2,3,5-trimethoxytoluene
16	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	39	2-methylbenzofuran	62	2,3-dihydro-1H-inden-1-one	85	vanillic acid
17	acetyl furan	40	2,6-xyleneol	63	4-ethylguaiacol	86	homovanillic acid
18	2(5H)-furanone	41	malol	64	1- or 2- methyl naphthalene	87	syringaldehyde
19	5-methyl-2(3H)-furanone	42	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	65	4-methylcatechol	88	4-allylsyringol
20	5-methyl-2(5H)-furanone	43	1-methyl-1H-indene	66	3-hydroxybenzaldehyde	89	acetosyringone
21	benzaldehyde	44	2,4-Xyleneol	67	4-vinylguaiacol	90	anthracene
22	3-methyl-2-cyclopenten-1-one	45	2,3-dihydroxy-benzaldehyde	68	5-methyl-1,3-benzenediol	91	methyl-anthracene
23	5-methylfurfural	46	4-ethylphenol	69	2-methyl-1,4-benzenediol	92	4-methylpentanthracene

Kwangwoon University

바이오매스의 열중량 변화



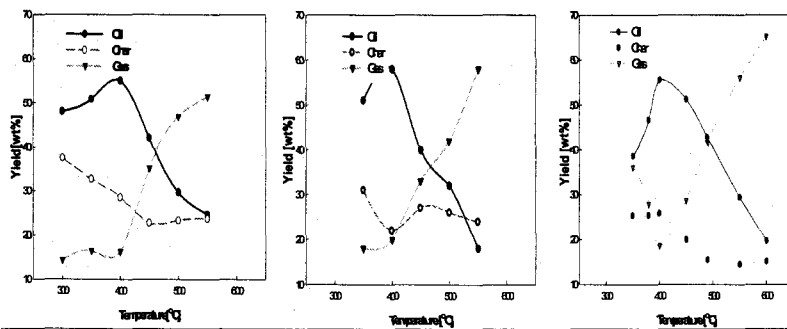
(a) TGA curve

(b) DTG curve

온도에 따른 바이오매스의 열중량 변화 특성

Kwangwoon University

온도변화에 따른 영향 I



(a) Quercus Acutissima

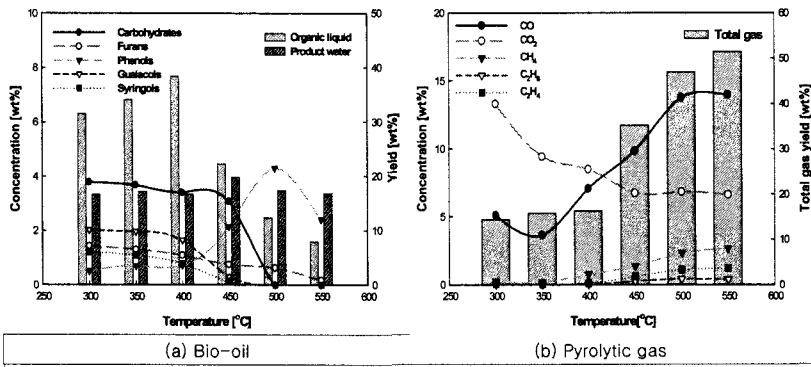
(b) Larix Leptolepis

(c) Sewage Sludge

온도변화에 따른 바이오매스 열분해 생성물의 수율변화

Kwangwoon University

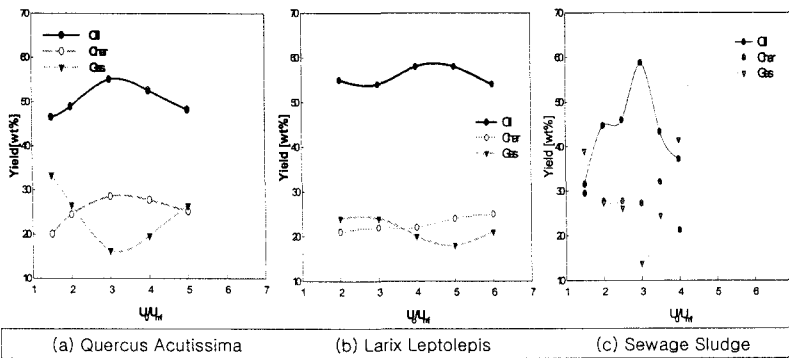
온도변화에 따른 영향 II



온도변화에 따른 바이오매스(Q.Acutissima) 열분해 생성물의 조성변화

Kwangwoon University

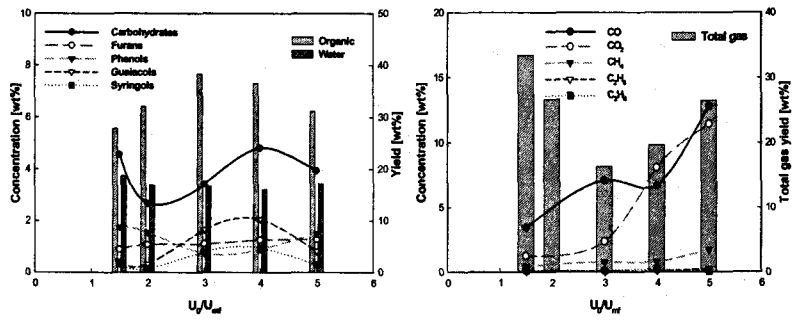
가스유속에 따른 영향 I



U_o/U_{mf} 에 따른 바이오매스 열분해 생성물의 수율변화

Kwangwoon University

가스유속에 따른 영향 II



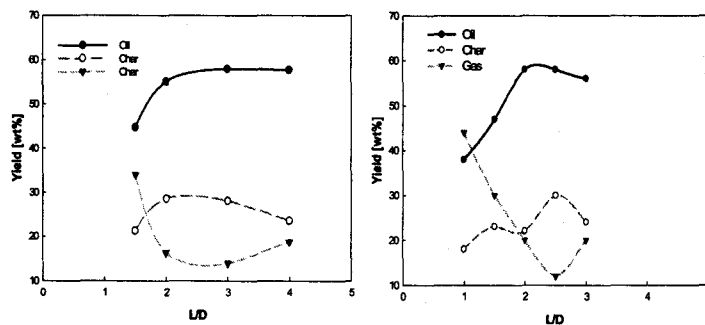
(a) Bio-oil

(b) Pyrolytic gas

U_o/U_{mf} 에 따른 바이오매스(Q.Acutissima) 열분해 생성물의 조성변화

Kwangwoon University

L/D에 따른 영향 I



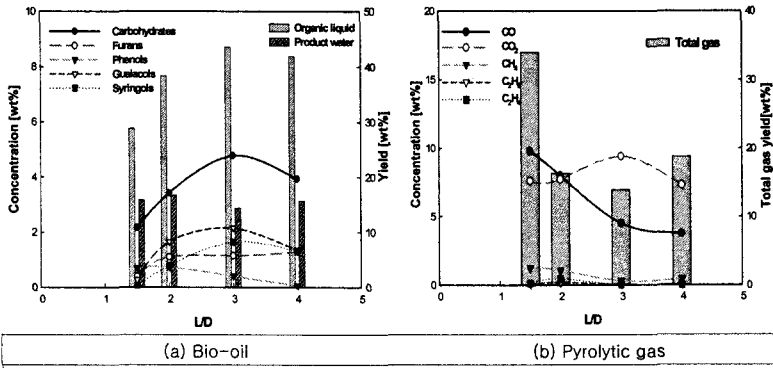
(a) Quercus Acutissima

(b) Larix Leptolepis

L/D에 따른 바이오매스 열분해 생성물의 수율변화

Kwangwoon University

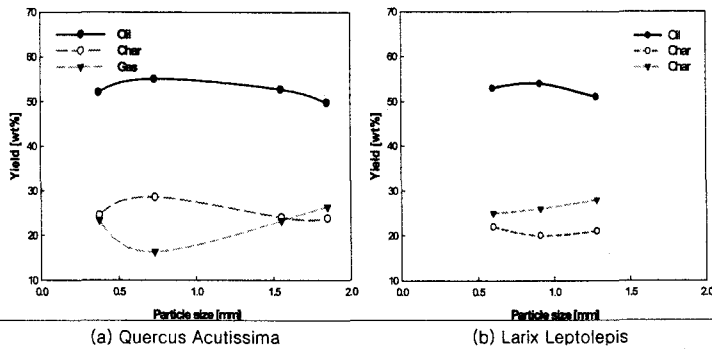
L/D에 따른 영향 II



L/D에 따른 바이오매스(Q.Acutissima) 열분해 생성물의 조성변화

Kwangwoon University

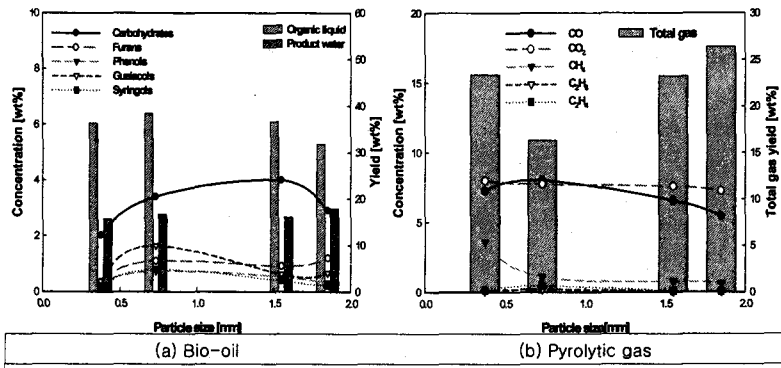
입자크기에 따른 영향 I



입자크기에 따른 바이오매스 열분해 생성물의 수율변화

Kwangwoon University

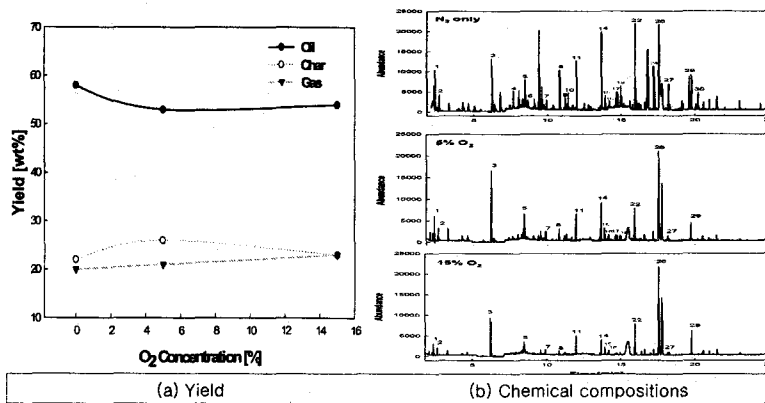
입자크기에 따른 영향 II



입자크기에 따른 바이오매스(Q.Acutissima) 열분해 생성물의 조성변화

Kwangwoon University

Partial Oxidation



산소농도에 따른 바이오매스(L.Leptolepis)의 열분해 특성

Kwangwoon University

결론

- 바이오매스의 열중량 감소는 대부분 200℃~ 600℃에서 발생
- 열분해 후 회수된 바이오 오일은 주성분이 Carbohydrates, Furans, Phenols, Guaiacols 및 Syringols로 구성
- 열분해 가스의 주성분은 CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 및 C₂H₄
- 바이오 오일 생성을 위한 최적의 공정변수는 Temperature 400℃, U₀/U_{mf} 3~4, L/D 2.0 이었으며 바이오매스의 종류에 관계없이 최고 55~58%의 수율을 보임

Kwangwoon University

결론

- 온도의 과도한 증가는 Secondary Thermal Cracking을 발생
- 가스유속의 과도한 증가는 반응기내의 슬러깅을 유발하며 Dead Zone을 증가시켜 효율적인 열전달을 방해
- 낮은 L/D는 유동층 내의 충분한 Bubbling이 이루어지지 않으며 과도한 L/D는 유동층 표면에서의 제한적 열분해가 발생

Kwangwoon University

Thanks attention!

Kwangwoon University