

Molten metal 유동층을 이용한 열분해 기초 실험

문지홍* ** · 전수지* ** · 황정호** · 방병열* · 이은도* ***†

Fundamental Pyrolysis Studies with Molten Metal Fluidized Bed System

Jihong Moon* ** · Suji Jeon* ** · Jungho Hwang** · Byungryeul Bang* · Uendo Lee* ***†

ABSTRACT

The feasibility of a molten metal as a bed material of a pyrolysis system was investigated. The molten metal has various advantages such as high thermal conductivity, wide operating range and low viscosity. Tin was selected since its physical characteristics are suitable for the purpose. As a results, it was found that pyrolytic oil yield and reaction rate were significantly enhanced with the molten Tin. In addition, oxygen component of the product oil was decreased due to Tin oxidation.

Key Words : Molten metal, 액체금속, 주석, 유동층, 열분해

온실가스 배출 및 화석연료 사용의 제한이 강화되면서 연료의 다양성과 이를 이용한 에너지 생산시스템 개발이 요구되고 있다. 기존 연료와는 다른 다양한 특성을 가진 연료의 활용을 위해서는 시스템의 고효율화가 필요하다. 열분해 기술은 고급 에너지로의 전환이 가능한 기술로 많은 연구가 진행되고 있으나 전체 시스템의 에너지 효율 문제 등으로 인하여 대용량 상용화 기술은 미비한 상태이다 [1].

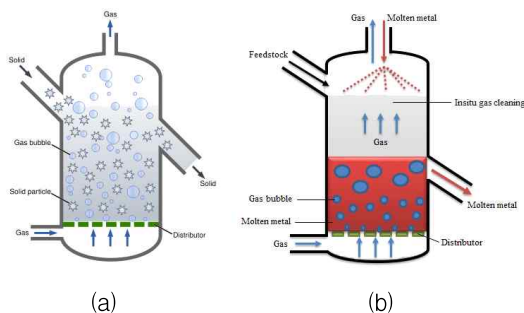


Fig. 1 Conceptual diagram of conventional fluidized bed reactor (a), molten metal fluidized bed reactor (b).

Table 1 Strengths and weaknesses of molten metal system

Strengths	Weaknesses
<ul style="list-style-type: none"> • Superior heat and mass transfer • No erosion and agglomeration • Possible for in situ gas cleaning • Easy handling (pumping), various approaches are possible for in-bed feeding of fuel • Mechanical mixer or swirling flow can be adopted • Easy to build a pressurized system • Catalyst can be used (less attrition) • Scale up is easy (high heat transfer coefficient) 	<ul style="list-style-type: none"> • Possible loss by oxidization, Necessary for regeneration of metal • Mechanical problems related to transportation of molten metal, Start up and shut down process • Separation of molten metal from char/slag/dust • Emergency problems • Any unwanted reaction between metal and reactants • Toxicity, Price

본 연구에서는 molten metal을 이용하여 열분해 기술의 효율을 높일 수 있는 유동층 시스템을 개발을 위한 실험적 연구를 수행하였다. Molten metal을 이용한 유동층 반응기는 Fig. 1과 같이

기존 유동층 반응기에 착안하여 설계되었다. Molten metal은 층 물질로 많이 쓰이는 고체 입자에 비해 열전도율이 매우 높아 반응속도를 향상시킬 수 있으며, 운전온도 범위가 넓어서 열전달 매체로 다양한 적용이 가능하다. Molten metal을 이용한 시스템의 장단점을 Table 1에 나타내었다.

Molten metal 시스템의 대상 금속으로는 주석을 선정하였다. 주석은 넓은 온도 범위에서 액상으로 존재하며 (232-2,602°C), 비중은 6.99, 점도는 1.1 cP (773K)로 펌프 적용이 가능하고, 열전도율은 32.7 W/m·K (771K)로 모래에 비해 100배 가까이 높다. 이와 같은 물리화학적 특성과 가격 및 독성 등을 고려하여 주석을 선정하였다.

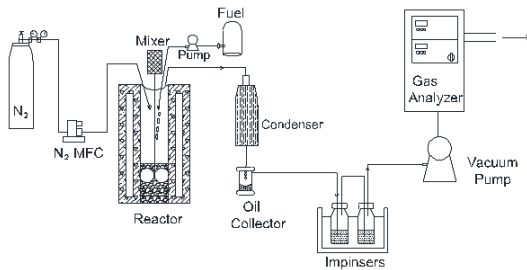


Fig. 2 Continuous stirred type reactor for liquid feedstock

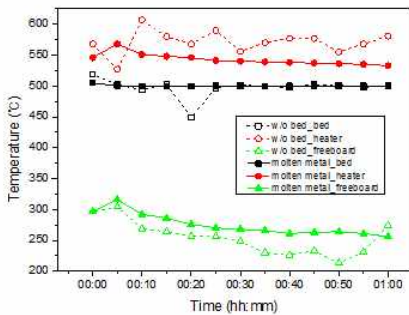


Fig. 3 The temperature of continuous stirred type reactor

Fig. 2는 액상연료의 연속적인 공급이 가능한 반응기이며, 교반기를 이용하여 molten metal과 연료와의 혼합을 증진시킬 수 있다. 대상연료는 옥수수유래 모노머 생산 공정부산물을 사용했다. Fig. 3과 같이 molten metal이 있을 때 반응기 온도가 안정적으로 유지되는 것을 볼 수 있다. Table 2는 첫 번째 응축기에 포집되는 열분해오일 수율을 반응시간에 따라 측정한 결과이다.

Molten metal이 있을 때, 반응속도가 빨라져 열분해오일 생성속도와 수율이 높아짐을 알 수 있다. 약 40분이 지나면서 열분해오일 수율이 떨어지는 것은 누적되는 char에 의해 연료와 molten metal간의 혼합 및 열전달이 잘 안되었기 때문이다. Table 3에 반응온도에 따른 열분해 반응 생성물들의 수율과 열분해오일 특성을 나타내었다. 450°C에서 열분해오일 수율과 발열량이 가장 높음을 알 수 있다. 본 실험결과로 molten metal을 이용한 열분해 반응기는 char와 molten metal과의 분리공정이 필요함을 알 수 있었다.

Table 2 Cumulative yield of pyrolytic oil in 1st condenser

Time h:mm	w/o bed material	Molten tin bed
0:00	0%	0%
0:10	0%	35%
0:20	23%	49%
0:30	33%	50%
0:40	32%	44%
0:50	37%	45%
1:00	40%	46%

Table 3 The yield and characteristics of product in a continuous stirred type reactor

Temperature °C		450	500	550
Condenser	wt.%	63.98	66.68	60.47
Impingers	wt.%	17.08	11.86	14.59
Oil net	wt.%	81.06	78.54	75.07
HHV	MJ/kg	17.63	16.85	16.94
Density	g/cm ³	1.26	1.32	1.28
Viscosity	cP	36.0	40.0	44.6
Moist.	wt.%	23.83	25.09	23.13
V.M.	wt.%	75.51	74.75	76.46
F.C.	wt.%	0.00	0.15	0.00
Ash	wt.%	0.66	0.00	0.42
C	wt.%	56.26	55.53	54.93
H	wt.%	5.90	6.30	6.55
O	wt.%	39.01	38.78	40.21
N	wt.%	1.72	1.53	1.66
Char	wt.%	15.16	15.88	11.70
Gas	wt.%	3.87	3.90	3.93
CO	vol.%	2.4	2.4	2.5
CO ₂	vol.%	4.4	4.5	4.6

Fig. 4는 상기 결과에서 언급된 char 분리 및 molten metal 재생 등을 위해 고안된 molten metal 순환시스템이다. 상단 반응기에서 열분해 반응 시 생성되는 char는 molten metal과 같이 배출되어 필터모듈에 포집된다. 필터모듈에서는

char 산화반응 및 molten metal 재생반응을 시킬 수 있도록 고안되었다. Molten metal은 하단 저장모듈에서 고온펌프에 의해 상단 반응기에 shower 방식으로 공급된다. 대상연료는 생성되는 열분해오일 성분 분석의 신뢰성을 높이기 위해 표준물질인 dioctyl sebacate(DOS)를 사용하였다.

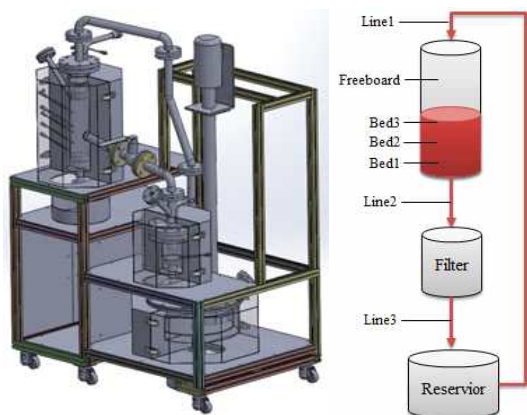


Fig. 4 Circulating molten metal system

Table 4 The product yield of DOS pyrolysis in a circulating molten metal system

Circulation	O	X	
Feedstock [DOS]	2.41	2.26	g/min
	108.3	101.5	g
Temperature	720	720	℃
Inert gas [N ₂]	2.0	2.0	L/min
Operating time	45	45	min
Gas production rate	3.7	3.7	L/min
	4.0	4.1	g/min
Gas production	0.167	0.165	Nm ³
	0.179	0.184	kg
	0.077	0.075	Nm ³
Gas yield (N ₂ free)	0.074	0.079	kg
	0.712	0.742	Nm ³ /kg
	68.6	77.7	wt.%
Oil yield	12.0	12.2	g
	11.1	12.0	wt.%

Molten metal 순환시스템에서 DOS를 대상으로 한 열분해 생성물 수율 결과를 molten metal의 순환 유무에 따라 Table 4에 나타내었다. Molten metal의 순환이 열분해 반응 생성물의 수율에 주는 영향은 적었지만 열분해오일 성분에는 주요한 영향을 미쳤다.

Table 5 Ultimate analysis of pyrolytic oil from DOS

Circulation	wt.%	C	H	O	N
O	Condenser	84.53	7.01	4.04	0.80
	EP	91.45	6.08	1.96	0.72
X	Condenser	35.49	7.38	15.97	0.18
	EP	92.63	5.86	1.74	0.00

Table 6 GC/MS analysis of pyrolytic oil from DOS

Circulation		O		X	
Component		Condenser	EP	Condenser	EP
Styrene		6.89	0.86	8.29	0.33
Indene		6.85	-	6.65	1.93
Naphthalene		38.58	23.86	37.10	31.59
Biphenyl		3.37	8.95	7.61	10.02
Acenaphthylene		4.89	1.40	1.13	0.73
Fluorene		2.28	4.11	2.22	5.66
Anthracene		9.95	15.70	9.43	19.62
Fluoranthene		2.39	4.28	1.98	1.34
Pyrene		4.28	8.26	6.19	13.28
Triphenylene		2.11	4.44	2.23	3.02
DOS		2.77	1.10	0.27	-
Benzo[a]pyrene		2.83	5.87	0.74	2.12

Table 5와 6에 열분해오일 성분분석 결과를 나타내었다. 열분해오일 포집장치는 응축기와 전기 집진기(EP)로 구성되어있으며 각각의 장치에서 포집된 열분해오일 성분을 분석하였다. Molten metal 순환 시, 응축기에서 포집된 열분해오일

산소성분이 확연히 줄어들었음을 볼 수 있다. 이는 molten metal로 사용된 주석이 반응기 상단에서 shower 방식으로 분사되면서 열분해 생성물의 산소성분과 산화반응이 일어나, 열분해 생성물의 산소성분이 줄어든 것으로 사료된다. 주석은 이론상 550℃ 이상에서 산화되며, 본 실험조건인 700℃에서는 산화반응속도가 현저히 가속화된다 [2].

Table 7 The components of pyrolytic gas from DOS

Gas composition[Vol.%]		
Circulation	O	X
Hydrogen	5.30	4.66
Nitrogen	53.87	54.43
CO	3.76	3.80
CO ₂	1.70	2.96
Methane	19.56	18.18
Ethene	11.12	10.60
Propene	1.28	1.10
C4	0.72	0.77
C5	0.30	0.28
Benzene	1.16	1.92
Toluene	0.10	0.20
HHV (MJ/Nm ³)	19.64	19.84

Table 7은 열분해 생성가스의 성분을 GC로 분석한 결과이다. Molten metal 순환 시, CO₂ 성분이 줄어든 것으로 보아 주석과 열분해 생산물과의 상호작용이 액상 뿐 아니라 기상 열분해 생성물의 성분에도 영향을 주었음을 알 수 있다. 상기 연구결과를 통해 molten metal을 바이오매스 원료의 열화학적 전환 시스템에 효과적으로 이용할 수 있음을 알 수 있었으며, 반응 조건의 제어를 통해 생산수율 향상 및 생성물의 조성을 제어할 수 있는 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 한국생산기술연구원 기관고유임무형사업(RCOE)의 일환(E0140016)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] A.V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", Biomass & Bioenergy, Vol. 38, 2012, pp. 68-94.
- [2] D.W. YUAN, R.F. YAN, G. SIMKOVICH, "Rapid oxidation of liquid tin and its alloys at 600 to 800 °C", Journal of Materials Science, Vol. 34, 1999, pp. 2911-2920.