

전산유체역학(CFD)을 이용한 유동층반응기 내부의 목질계 바이오매스 급속 열분해 모델 비교 및 검증

주영민 · 어승희 · 오광철 · 이강열* · 이범구* · 김대현[†]

강원대학교 바이오시스템공학과, *에코 플랜트

(2015년 7월 15일 접수, 2015년 12월 2일 수정, 2015년 12월 7일 채택)

Simulation and model validation of Biomass Fast Pyrolysis in a fluidized bed reactor using CFD

Young Min Ju, Seung Hee Euh, Kwang cheol Oh, Kang Yol Lee*, Beom Goo Lee*, Dae Hyun Kim[†]

Dept. of Biosystems Engineering, Kangwon National University, *Eco Plant Co., Ltd

(Received 15 July 2015, Revised 2 December 2015, Accepted 7 December 2015)

요 약

유동층반응기에서 바이오매스 급속 열분해의 모델화를 통해 열분해로부터 발생하는 바이오오일(Bio-oil) 및 비응축 가스(Non-condensable gas) 성분의 예측과, 이를 통한 수율 향상을 목표로 한다. 본 연구의 목적은 유동층반응기 내부에 투입된 바이오매스가 급속 열분해되는 동안 발생하는 생성물의 수율 예측과 실험 및 시뮬레이션 값을 비교 및 분석하는 것이다. 급속 열분해의 시뮬레이션을 위해 전산유체역학(Computational Fluid Dynamics, CFD) 프로그램이 사용되었으며, 바이오매스의 급속 열분해의 시뮬레이션을 위해 바이오매스 하위 구성 성분의 상세한 열분해 반응 경로가 적용되었다. 이 열분해 반응은 세부적으로 셀룰로오스(Cellulose), 헤미셀룰로오스(Hemicellulose) 및 리그닌(Lignin)의 반응을 포함하고 있으며, 열분해로부터 발생하는 주요 가스 성분은 이산화탄소(CO₂), 일산화탄소(CO), 메탄(CH₄), 수소(H₂), 에틸렌(C₂H₄)이다. 본 모델의 예측치와 기존 문헌(Mellin et al., 2014)의 실험 및 시뮬레이션 결과를 비교하였으며, 그 결과, CH₄, H₂ 및 C₂H₄의 경우, 각각 3.7%p, 4.6%p 및 3.9%p로 비교적 일치하게 예측되었지만, CO₂ 및 CO의 경우, 각각 9.6%p 및 6.7%p로 높게 예측되었다. 이러한 차이가 발생하는 이유는 이차 열분해 반응에서의 세부 반응조건에 해당되는 각각의 인자의 부재에 기인한 것으로 판단된다. 연구 결과, 시뮬레이션을 통한 모델화 접근이 가능한 것으로 판단되며, 추후에 연구된 모델화를 통해 바이오오일 및 기타 성분들의 예측도 가능할 것으로 판단된다.

주요어 : 유동층 반응기, 바이오매스, 급속 열분해, 바이오오일, 전산유체역학

Abstract - The modeling for fast pyrolysis of biomass in fluidized bed reactor has been developed for accurate prediction of bio-oil and gas products and for yield improvement. The purpose of this study is to analyze and to compare the CFD(Computational Fluid Dynamics) simulation results with the experimental data from the CFD simulation results with the experimental data from the reference(Mellin et al., 2014) for gas products generated during fast pyrolysis of biomass in fluidized bed reactor. CFD(ANSYS FLUENT v.15.0) was used for the simulation. Complex pyrolysis reaction scheme of biomass subcomponents was applied for the simulation of pyrolysis reaction. This pyrolysis reaction scheme was included reaction of cellulose, hemicellulose, lignin in detail, gas products obtained from pyrolysis were mainly CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂H₄. The deviation between the simulation results from this study and experimental data from the reference was calculated about 3.7%p, 4.6%p, 3.9%p for CH₄, H₂, C₂H₄ respectively, whereas 9.6%p and

[†]To whom corresponding should be addressed.

Dept. of Biosystems Engineering, Kangwon National
University Chuncheon, Korea
Tel : E-mail : daekim@kangwon.ac.kr

6.7%p for CO₂ and CO which are relatively high. Through this study, it is possible to predict gas products accurately by using CFD simulation approach. Moreover, this modeling approach should be developed to predict fluidized bed reactor performance and other gas product yields.

Key words : Fluidized bed reactor, Biomass, Fast pyrolysis, Bio-oil, CFD

1. 서 론

현재 전세계적으로 화석연료 사용에 따른 지구온난화 및 기후변화와 화석연료의 고갈과 같은 문제점이 대두되면서, 이를 대체할 수 있는 재생 가능한 에너지 자원인 신재생에너지원에 대한 관심이 대두되고 있다. 특히, 신재생에너지원 중 바이오연료의 경우 국·내외적으로 사용량이 지속적으로 확대될 것으로 보인다. 이 중에서도 바이오매스의 급속 열분해를 통해 생산되는 액체 연료인 바이오오일은 탄소순환형 자원이기 때문에 대체 에너지원으로써 주목받고 있다. 급속 열분해 공정이란 약 500℃내외의 온도범위와 높은 가열속도에 의한 액체 연료로의 전환을 의미한다. 이에 따라 바이오오일의 생산을 위해 많은 공정이 개발되고 있다.

이러한 시점에서, 급속 열분해 공정의 모델화는 열분해로부터 발생하는 바이오오일 및 가스 성분의 정확한 예측 및 수율 향상을 위해 발달되고 있으며, 이와 같은 연구는 복잡한 열분해 과정에서 발생하는 수많은 물질과 반응기의 복합적인 열화학적 및 물리적인 현상과 바이오매스의 복잡한 구조의 연관 관계를 파악하며, 이를 통해 모델화가 진행된다. 이와 같은 모델화를 적용해 CFD 시뮬레이션 분석을 통한 반응기에 따른 열화학적·물리적 특성을 파악할 수 있다.

선행된 연구를 살펴보면, CFD 시뮬레이션 분석에서 열분해로부터 발생하는 물질로 대부분 액체, 가스 및 고체 성분의 대표적인 물질로 가정한다고 발표한 바 있고[1], 또한 이외의 연구들에서는 바이오매스 입자의 불균일 반응에 집중되어 있으며[2], 열분해에 의해 발생하는 물질과 관련된 구성 요소와 동역학에 집중되어 있다[3]. 최근의 연구에서는 바이오매스가 분해되는 화학 반응식을 적용시켜 열분해 반응을 해석한 바 있다[4].

따라서 본 연구에서는 CFD 시뮬레이션을 통해 유동층반응기에서 바이오매스의 열분해 과정이 분석되었다. 이를 위해 가스상과 입자상의 유동을 적용시키며, 반응기 내부에서 발생하는 물리적·화학적 현상에 대한 이론을 바탕으로 다상유동(Multi-phase flow), 질량

(Mass), 운동량(momentum), 에너지 보존 방정식(Energy conservation equation) 등이 적용되었다. 또한 상세한 열분해 반응을 UDF(User Defined Functions)를 적용시켜 열분해 과정에서 발생하는 물질들의 정밀한 예측을 바탕으로 문헌[4]의 실험값과 비교를 통해 본 연구에서 정립한 모델의 정확성이 검증되었다.

2. 재료 및 방법

2-1. 유동층반응기

CFD 시뮬레이션 분석에 적용되는 유동층반응기는 문헌[4]의 반응기 형상 및 실험조건을 채택하였으며, 개략도는 Fig. 1과 같다. 반응기는 높이 95.00 cm, 바이오매스 투입구 직경 1.20 cm, 질소 투입구 직경 7.21 cm, 배출구 직경 1.20 cm이다. 실험 조건은 반응기 하단으로부터 유동화 가스인 질소가 736K의 온도로 투입되며, 측면 바이오매스 입구로부터 298K의 목분이 투입된다. 반응기의 벽면은 0-65 cm는 773K, 65-95 cm는 573K의 온도로 유지된다. 열분해로부터 발생된 가스 성분은 반응기 상단의 출구로 배출된다.

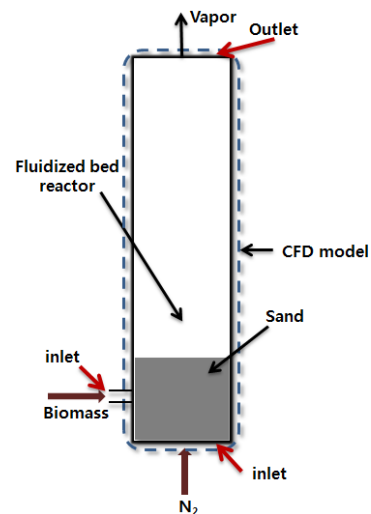


Fig. 1. Schematic of fluidized bed reactor [4]

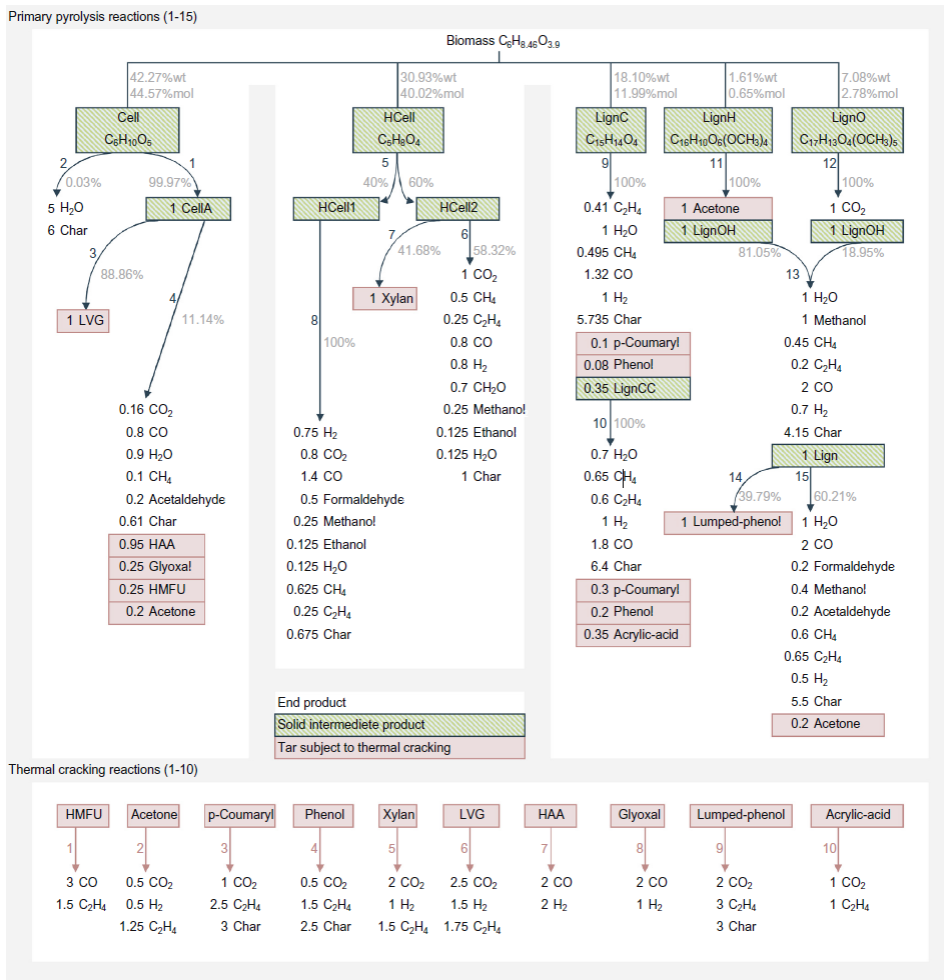


Fig. 2. Reaction pathways used in the model [4]

2-2. 모델화 접근

본 연구의 모델화를 위한 적용된 모델은 다음과 같다. Eulerian 다상 유동 방정식은 각각 하나의 가스상 및 고체상으로 적용시켜 상호간의 물질, 운동량 및 열 교환(Heat exchange)이 발생된다. 또한 CFD 분석을 위해 바이오매스를 구성하는 하위 물질들의 열분해 화학 반응식이 적용되었으며, 이 열분해 반응식의 반응속도를 정의하기 위해서 UDF가 적용되었다. 위에서 제시한 열분해 반응식은 타르 분해(Tar cracking) 반응[5] 및 세부적인 열분해 반응[6]이 적용되었다. 또한 열분해 반응 모델화의 기본적인 접근방식은 문헌[4]의 방식을 따른다. Fig. 2는 해석에 적용된 열분해 반응 경로를 나타낸다.

유동층반응기의 유동은 층류(Laminar flow)로 가정되었으며, 해석은 특정 시간에서의 수율을 예측하기 위해 비정상 상태(Transient state)로 적용되었다.

2-2-1. 지배 방정식[7]

다상 유동에 관한 지배 방정식으로 아래와 같은 방정식이 사용되었다.

- 질량 보존 방정식(기체 및 고체상)

다상 유동에서 기체상은 연속체로 가정되며, 이에 대한 수식은 방정식 (1)와 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) = \sum_{g=1}^n (\dot{m}_{gp} - \dot{m}_{pg}) + S_g \quad (1)$$

여기서, \vec{v} 는 속도(m/s), \dot{m} 은 질량 유량(kg/s), ρ 는 밀도(kg/m³), α 는 체적 분율, S 는 소스항을 나타내며, 하위 첨자 g 는 기체, p 는 고체를 나타낸다.

- 에너지 보존 방정식(기체 및 고체상)
방정식 (2)는 기체상의 에너지 보존 방정식을 나타낸다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g \vec{h}_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{u} \vec{h}_g) = \alpha_g \frac{\partial P_g}{\partial t} + \bar{\tau}_g : \nabla \vec{u}_g - \nabla \cdot \vec{q}_g + S_g + \sum_{s=1}^n (Q_{pg} + \dot{m}_{pg} h_{pg} - \dot{m}_{gp} h_{gp}) \quad (2)$$

여기서, \vec{u} 는 속도(m/s), \vec{q} 는 열유속, Q 는 열교환의 강도, h 는 상간 엔탈피를 나타낸다.

- 운동량 보존 방정식(기체상)
방정식 (3)은 기체상의 운동량 보존 방정식을 나타낸다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g \vec{v}_g) = -\alpha_g \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_g + \alpha_g \rho_g \vec{g} + \sum_{s=1}^n (\vec{R}_{pg} + \dot{m}_{pg} \vec{v}_{pg} - \dot{m}_{gp} \vec{v}_{gp}) + (\vec{F}_g + \vec{F}_{ift,g} + \vec{F}_{wl,g} + \vec{F}_{vm,g} + \vec{F}_{td,g}) \quad (3)$$

여기서, p 는 압력(N/m²), $\bar{\tau}$ 는 응력 변형 텐서, \vec{g} 는 중력 가속도(m/s²), \vec{F} 는 외부력, \vec{F}_{ift} 는 양력, \vec{F}_{wl} 은 표면 유힬력, \vec{F}_{vm} 은 가상 질량 힘, \vec{F}_{td} 는 난류 분산력, \vec{R} 은 간섭력을 나타낸다.

- 운동량 보존 방정식(고체상)
고체상의 운동량 보존 방정식은 방정식 (4)와 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p \vec{v}_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \vec{v}_p \vec{v}_p) = -\alpha_p \nabla p - \nabla p_p + \nabla \cdot \bar{\tau}_p + \alpha_p \rho_p \vec{g} + \sum_{g=1}^N (K_{gp} (\vec{v}_g - \vec{v}_p) + (\dot{m}_{gp} \vec{v}_{gp} - \dot{m}_{pg} \vec{v}_{pg})) + (\vec{F}_p + \vec{F}_{ift,p} + \vec{F}_{vm,p} + \vec{F}_{td,p}) \quad (4)$$

여기서, K 는 운동량 교환 계수, N 은 상의 총합을 나타낸다.

2-2-2. 항력 방정식

항력(Drag)은 상 간의 상대적인 운동에 의해 발생

하며, 가스 및 모래상, 가스 및 바이오매스, 모래 및 바이오매스상 간의 항력 법칙을 고려하기 위해 적용되었다.

- 가스 및 모래 교환 계수[8]
가스 및 모래상 간의 교환 계수는 방정식 (5)와 같다.

$$K_{gs} = \frac{3\alpha_s \alpha_f \rho_f}{4v_{r,s}^2 d_s} c_D \left(\frac{Re_s}{v_{r,s}} \right) |\vec{v}_s - \vec{v}_g| \quad (5)$$

$$c_D = \left(0.63 + \frac{4.8}{\sqrt{Re_s/v_{r,s}}} \right)^2 \quad (6)$$

$$v_{r,s} = 0.5(A - 0.06Re_s + [(0.06Re_s)^2 + 0.12Re_s(2B - A) + A^2]^{\frac{1}{2}}) \quad (7)$$

$$A = \alpha_g^{4.14} \quad B = \begin{cases} \alpha_g^{c_1}, \alpha_g > 0.85 \\ c_2 \alpha_g^{1.28}, \alpha_g \leq 0.85 \end{cases} \quad (8)$$

여기서, d 는 액적의 직경, $v_{r,s}$ 는 고체상의 종단 속도의 상관관계, c_D 는 항력 계수, Re 는 레이놀즈 수를 나타내며, 하위 첨자 s 는 모래를 나타낸다.

- 가스 및 바이오매스 교환 계수[9]
가스 및 바이오매스상 간의 교환 계수는 방정식 (9)와 같다.

$$K_{gb} = \frac{18\mu_g}{\rho_b d_b^2} \left(\frac{c_D Re_b}{24} \right) |\vec{v}_b - \vec{v}_g| \quad (9)$$

$$c_D = \frac{24}{Re_b} (1 + c_1 Re_b^{b_2}) + \frac{c_3 Re_b}{c_4 + Re_b} \quad (10)$$

$$c_1 = \exp(2.3288 - 6.4581\varphi + 2.4486\varphi^2)$$

$$c_2 = 0.0964 + 0.5565\varphi$$

$$c_3 = \exp(4.905 - 13.8944\varphi + 18.4222\varphi^2 - 10.2599\varphi^3)$$

$$c_4 = \exp(1.4681 + 12.2584\varphi + 20.7322\varphi^2 + 15.8855\varphi^3) \quad (11)$$

여기서, φ 은 항력 계수에 추가된다. μ 는 점도, c_D

및 c_1, c_2, c_3, c_4 은 항력 계수를 나타내며, 하위 첨자 b 는 바이오매스를 나타낸다.

- 모래 및 바이오매스 교환 계수[10]

모래 및 바이오매스상 간의 교환 계수는 방정식 (12)와 같다.

$$K_{sb} = \frac{3(1 + e_{sb})(\pi/2 + c_{fr, sb}\pi^2/8)}{2\pi(\rho_s d_s^3 + \rho_b d_b^3)} \left| \vec{v}_s - \vec{v}_b \right| \quad (12)$$

여기서, e_{sb} 는 반발 계수, $g_{0, sb}$ 는 반경 분포 함수, $c_{fr, sb}$ 는 고체상의 입자간 마찰 계수를 나타낸다.

2-2-3. 열전달 방정식

Eulerian 모델에서 각각의 상은 체적으로 고려되기 때문에 상 간의 열전달 계수를 위해 각 상의 체적 분율이 고려된다. 또한 각 상의 다공성 및 레이놀즈수에 따른 열전달 계수가 달라지기 때문에 가스 및 바이오매스상 간의 열전달은 Ranz-Marshall 모델이 선정되었으며, 가스 및 모래상 간의 열전달은 Gunn 모델이 선정되었다.

- 가스 및 바이오매스[11,12]

가스 및 바이오매스상 간의 열전달 계수는 방정식 (13)와 같다.

$$H_{gb} = \frac{6k_g \alpha_g \alpha_b Nu_b}{d_b^2} \quad (13)$$

$$Nu_b = 2 + 0.6Re_b^{1/2}Pr_g^{1/3} \quad (14)$$

여기서, H 는 열전달 계수, k_g 는 가스상의 열전도율, α 는 각 상의 열확산율, Nu_b 는 바이오매스상의 누셀트 수, d_b 는 바이오매스상의 직경을 나타낸다. Re_b 는 바이오매스상의 직경과 상대 속도인 $|\vec{u}_b - \vec{u}_g|$ 에 기초한 상대 레이놀즈수를 나타내며, Pr_g 은 가스상의 프란틀 수를 나타낸다.

- 가스 및 모래[13]

가스 및 모래상 간의 교환 계수는 방정식 (5)와 같다.

$$H_{gs} = \frac{6k_g \alpha_g \alpha_s Nu_s}{d_s^2} \quad (15)$$

$$Nu_s = (7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2)(1 + 0.7Re_s^{0.2}Pr^{1/3}) + (1.33 - 2.4\alpha_g + 1.2\alpha_g^2)Re_s^{0.7}Pr^{1/3} \quad (16)$$

- 바이오매스 및 모래[14]

바이오매스 및 모래상 간의 교환 계수는 방정식 (18)와 같다.

$$h_{bs} = \sqrt{\frac{\alpha_s^2 k_s \rho_s C_{p, s}}{\pi t}} \quad (17)$$

$$H_{bs} = h_{bs} \left(\frac{6\alpha_b}{d_b} \right) \quad (18)$$

2-2-4. 종 수송 방정식

다상 유동에서 화학종의 보존 방정식의 해석 및 바이오매스 열분해의 이종 반응을 고려하기 위해 적용되었다. 또한 이종 반응 속도는 아레니우스 방정식에 기반으로 정의되었다. 다상 혼합물의 화학 종 보존 방정식은 식 (19)과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^g \alpha^g Y_i^g) + \nabla \cdot (\rho^g \alpha^g \vec{v}^g Y_i^g) - \nabla \cdot (\alpha^g \vec{J}_i^g + \alpha^g R_i^g + \alpha^g S_i^g + \sum_{s=1}^n (\dot{m}_{s_i^g} - \dot{m}_{g_s^i})) + R \quad (19)$$

여기서, Y 는 각 상의 질량 분율, R_i^g 은 균일한 종의 생성물 속도, S_i^g 는 외부 소스 생산율, \dot{m} 은 질량 전달, \mathcal{J} 는 확산 유량, R 은 불균일 반응 속도를 나타낸다.

2-2-5. 시뮬레이션 조건

CFD 시뮬레이션 분석을 위한 형상은 2차원 형상으로 구성하였으며, 격자 형성 결과 5912개의 셀과 6215개의 노드로 구성되었으며, Fig. 3과 같다.

유동충반응기 입구로 바이오매스 및 질소는 각각 0.00056kg/s, 0.00045kg/s의 질량 유량으로 투입된다.

Table 1. Material Properties [15]

property, unit	Phase, Index							
	Gas, Fluid 1				Biomass, Solid 1			Sand, Solid 2
	N ₂ (g)	H ₂ O(g)	Tar ^a	NCG ^b	wood ^c	char	H ₂ O(l)	
thermal conductivity, W/(m · K)	0.0454	0.0670	0.0176	0.0176	0.104	0.104	0.104	0.25
heat capacity(kg · K)	d	e	1100	1100	1150	1150	4180	830
viscosity, kg(m · s)	f	g	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵	Granular viscosity			
density, kg/m ³	ideal gas				600	200	1000	2650
particle size, μm					850	850	850	300

^aIncludes CH₃HCO, CH₃OH, C₂H₂O₂, CH₂O, C₂H₄O₂, C₂H₅OH, C₃H₄O₂, C₃H₆O, C₃H₈O₄, C₆H₁₀O₅, C₆H₅OH, C₆H₆O₃, C₉H₁₀O₂, and C₁₁H₁₂O₄.

^bIncludes CH₄, CO, CO₂, H₂, and C₂H₄. ^cIncludes Cell, CellA, HCell, HCell1, HCell2, LignC, LignH, LignO, and Lign.

^dcp = A₁ + A₂T + A₃T² + A₄T³ + A₅T⁴, where A₁=979.043, A₂=0.4179639, A₃=-0.001176279, A₄=1.674394×10⁻⁶, A₅=-7.256297×10⁻¹⁰.

^ecp=A₁+A₂T+A₃T²+A₄T³+A₅T⁴, where A₁= 1563.077, A₂=1.603755, A₃=-0.002932784, A₄=3.216101×10⁻⁶, A₅=-1.156827×10⁻⁹.

^fμ = μ₀(T/T₀)^{3/2}(T₀+C)/(T+C), where μ₀=1.7984×10⁻⁵, T₀=273.11, C=110.56.

^gμ = C₁T^{3/2}/(T+C₂), C₁=1.79×10⁻⁶, C₂=632.5606.

Table 2. Material Properties [15]

Phase 1 (Gas)	Mass inlet, N ₂ (kg/s)	0.00045
	Inlet Temperature (K)	736
	Inlet Mass Fractions (N ₂)	1
Phase 2 (Biomass)	Solid feed rate(kg/s)	0.00056
	Inlet Temperature (k)	298
	Inlet Mass Fractions (Cell)	0.3801
	Inlet Mass Fractions (HCell)	0.2781
	Inlet Mass Fractions (LignC)	0.1628
	Inlet Mass Fractions (LignH)	0.0145
	Inlet Mass Fractions (LignO)	0.0637
	Inlet Mass Fractions (H ₂ O)	0.098
	Inlet Mass Fractions (Ash)	0.0028

바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되며, 구성비는 문헌[4]의 데이터가 참고되었다. 시뮬레이션에 적용된 물성치는 Table 1과 같으며, 경계 조건은 Table 2와 같다.

2-2-6. 이중 반응 및 타르 분해 반응

시뮬레이션에 적용된 복잡한 열분해 반응식은 초기 바이오매스를 구성하는 성분들로부터 각각 하위 구성 물질로 분해된다. 즉 바이오매스를 구성하는 셀룰로오

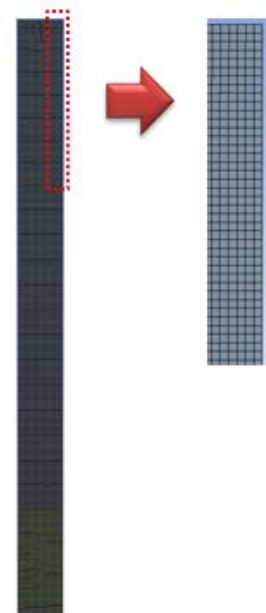


Fig. 3. Mesh of the fluidized bed reactor

스 및 헤미셀룰로오스, 리그닌은 각각 가스 및 타르 화합물, 좌 성분으로 분해되며, 이 후 중간 고체형성 물질들은 각각 가스 및 타르 화합물로 분해되는 일차 열분해가 발생된다. 일차 열분해의 자세한 화학 반응식은 Table 3과 같다.

일차 열분해가 일어난 후 발생된 타르 화합물은 이차적인 열분해가 발생되게 되며, 자세한 화학 반응식은 Table 4와 같다.

Table 3. Primary pyrolysis reactions [4]

Reaction		A (s ⁻¹)	E (kJ/mol)	Δh (kJ/kg)
1	Cell → CellA	8 × 10 ¹³	192.5	477.7
2	Cell → 5H ₂ O+6Char	8 × 10 ⁷	125.5	-1087.8
3	CellA → LVG	4T	41.8	732.2
4	CellA → 0.95HAA + 0.2Acetaldehyde + 0.25HMFU + 0.2Acetone + 0.16CO ₂ + 0.23CO+0.9H ₂ O+0.1CH ₄ +0.61Char	1 × 10 ⁹	133.9	899.6
5	Hcell → 0.4Hcell1 + 0.6Hcell2	1 × 10 ¹⁰	129.7	548.1
6	HCell1 → 0.75H ₂ +0.8CO ₂ +1.4CO+0.5Formaldehyde+0.25Methanol+0.125Ethanol+ 0.125H ₂ O+0.625CH ₄ +0.25C ₂ H ₄ +0.675Char	3 × 10 ⁹	113.0	447.7
7	HCell1 → Xylan	3T	46.0	707.1
8	HCell2 → CO ₂ +0.5CH ₄ +0.25C ₂ H ₄ +0.8CO+0.8H ₂ +0.7Formaldehyde+0.25Methanol+ 0.125Ethanol+0.125H ₂ O+5.735Char	1 × 10 ¹⁰	138.1	259.4
9	LignC → 0.35LignCC + 0.1pCoumaryl + 0.08Phenol + 0.41C ₂ H ₄ +1H ₂ O+0.495CH ₄ + 1.32CO+1H ₂ +5.735Char	4 × 10 ¹⁵	202.9	602.5
10	LignH → LignOH + Acetone	2 × 10 ¹³	156.9	523.0
11	LignO → LignOH + CO ₂	1 × 10 ⁹	106.7	510.4
12	LignCC → 0.3pCoumaryl + 0.2Phenol + 0.35Acrylic-acid + 0.7H ₂ O+0.65CH ₄ +1.8CO+H ₂ +6.4Char	5 × 10 ⁶	131.8	288.7
13	LignOH → Lign + H ₂ O + Methanol + 0.45CH ₄ + 0.2C ₂ H ₄ + 2CO + 0.7H ₂ + 4.15Char	3 × 10 ⁸	125.5	100.4
14	Lign → Lumped-phenol	8T	50.2	577.4
15	Lign → H ₂ O + 2CO + 0.2Formaldehyde + 0.4Methanol + 0.2Acetaldehyde + 0.2Acetone + 0.6CH ₄ + 0.65C ₂ H ₄ + 0.5H ₂ + 5.5Char	1.2 × 10 ⁹	125.5	-209.2
16	H ₂ O(l) → H ₂ O(g)	5.3 × 10 ¹⁰	88	2260.0

Table 4. Secondary pyrolysis reactions [4]

Reaction		A (s ⁻¹)	E (kJ/mol)	Δh (kJ/kg)
1	HMFU → 3CO + 1.4C ₂ H ₄	4.28X10 ⁶	108.0	642.7
2	Acetone → 0.5CO ₂ +0.5H ₂ +1.25C ₂ H ₄	4.28X10 ⁶	108.0	1878.2
3	pCoumaryl → CO ₂ +2.5C ₂ H ₄ +3Char	4.28X10 ⁶	108.0	-359.6
4	Phenol → 0.5CO ₂ +1.5C ₂ H ₄ +2.5Char	4.28X10 ⁶	108.0	-143.1
5	Xylan → 2CO ₂ +H ₂ +1.5C ₂ H ₄	4.28X10 ⁶	108.0	-563.0
6	LVG → 2.5CO ₂ +1.5H ₂ +1.75C ₂ H ₄	4.28X10 ⁶	108.0	1701.6
7	HAA → 2CO + 2H ₂	4.28X10 ⁶	108.0	3562.7
8	Glyoxal → 2CO + H ₂	4.28X10 ⁶	108.0	-156.6
9	Lumped-phenol → 2CO ₂ +3C ₂ H ₄ +3Char	4.28X10 ⁶	108.0	693.8
10	Acrylic → CO ₂ +C ₂ H ₄	4.28X10 ⁶	108.0	-912.9

3. 결과 및 고찰

본 연구는 CFD를 이용한 시뮬레이션을 통한 참고 문헌의 실험값과 비교하기 위해 비정상 상태로 분석하였으며, 특정시간 10.75초의 시뮬레이션 결과를 도출하기 위해 10^{-3} 초 및 10^{-4} 초의 시간 간격을 이용하여 진행하였으며, 이는 계산의 수렴 조건인 10^{-3} 이하의 잔차를 갖는다. 시뮬레이션 결과, 발생된 주요 비응축 가스 성분은 CH₄, H₂, CO₂, CO, C₂H₄으로 발생되었으며, 반응기 출구의 몰분율을 기준으로 각각 10.6%, 1.8%, 37.9%, 41.0%, 8.5%를 나타내었다. 또한 본 연구의 시뮬레이션 값과 비교 및 분석된 문헌의 실험값의 주요 가스 성분인 CH₄, H₂, CO₂, CO, C₂H₄의 몰분율은 각각 14.3%, 6.4%, 38.3%, 47.7%, 4.6%으로 나타났다.

본 연구에서 예측된 시뮬레이션 값과 참고문헌의 실험값을 비교한 결과는 Table 5에 나타내었으며, CH₄, H₂ 및 C₂H₄의 몰분율은 각각 3.7%p, 4.6%p 및 3.9%p

의 오차를 보였으며, CO₂ 및 CO의 몰분율은 각각 9.6%p 및 6.7%p의 오차가 발생되었다. 이와 같은 오차가 발생하는 원인은 Table 4에 나타난 바와 같이 2차 열분해 반응식의 정확한 활성화 에너지 및 빈도인자의 부재에 기인한 것으로 판단된다. 문헌의 실험값 및 시뮬레이션 값과 본 연구의 시뮬레이션 값은 Table 5 및 Fig. 4를 통해 나타내었다.

각 상의 속도 분포 형상은 Fig. 5와 같으며, 분석한 결과, 모든 상의 바이오매스 입구 부분에서 속도 분포가 가장 높은 것이 확인되었다. 이는 초기 바이오매스가 투입되지 않는 1.4초까지 736K의 질소가 반응기 하단부에서 모래상에 투입되어 모래 입자들의 온도를 상승시킨 후 1.4초 후 바이오매스가 투입되고 질소 및 모래 입자가 충돌하면서 분해 반응이 활발히 발생되기 때문이다. 또한 가스, 바이오매스 및 모래상의 최대 속도는 바이오매스 입구 벽면을 따라 가장 높은 속도 분포가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 각각의 상

Table 5. Comparison of simulated and experimental data

Species	Experiment [4] (%)	Simulation [4] (%)	Simulation (%)	Error (%p)
CH ₄	14.3	13.4	10.6	3.7
H ₂	6.4	24.6	1.8	4.6
CO ₂	28.3	19.8	37.9	9.6
CO	47.7	30.3	41.0	6.7
C ₂ H ₄	4.6	11.9	8.5	3.9

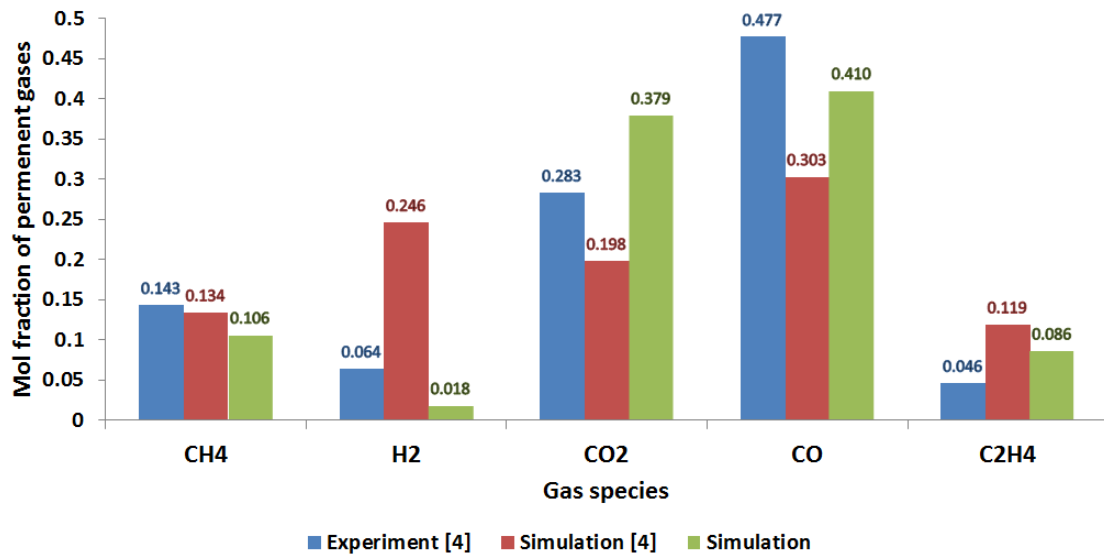


Fig. 4. Comparison of simulated and experimental data

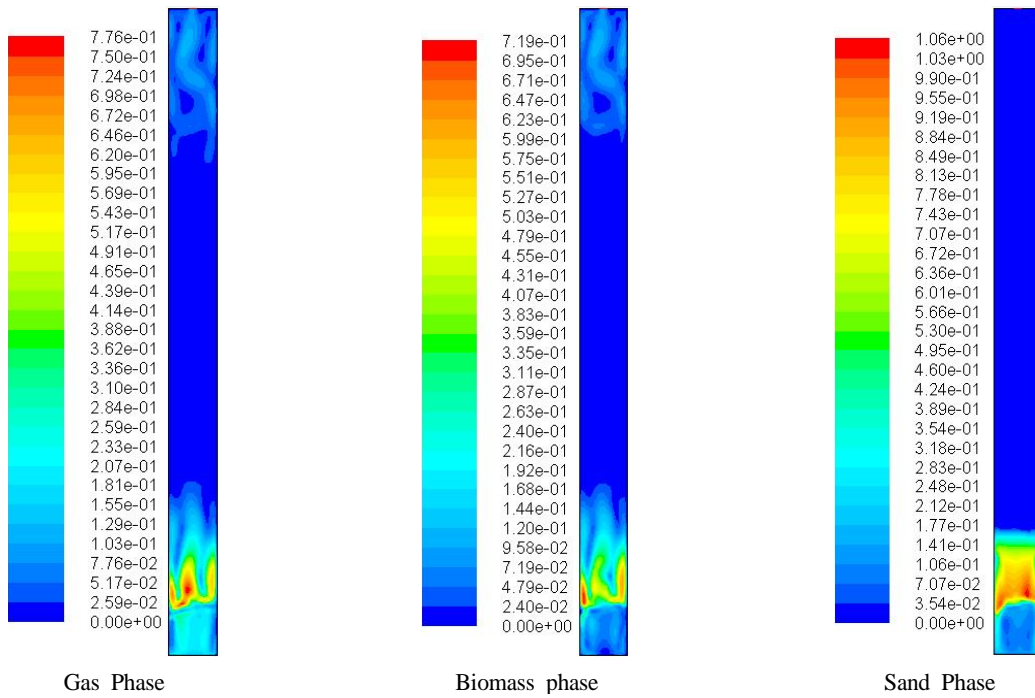


Fig. 5. Contour of velocity in each phase in a reactor

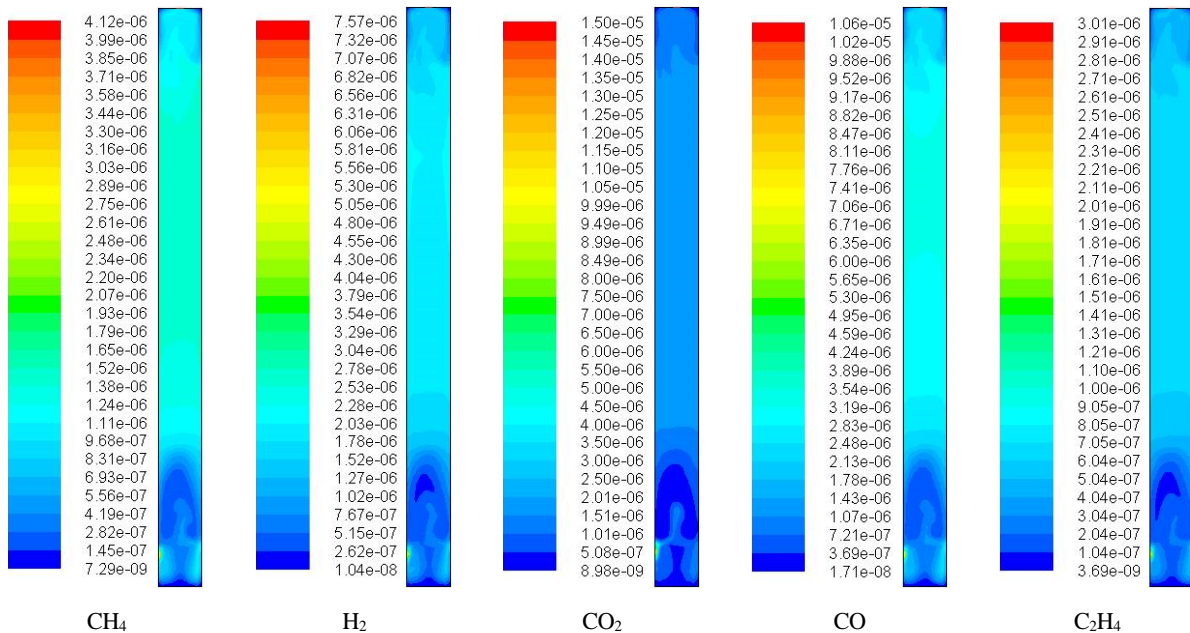


Fig. 6. Main species in contour of mole fraction in a reactor

별로 1.1024m/s, 0.8496m/s 및 0.7368m/s로 산출되었다. 특정 시간 10.75초의 유동층반응기 내부 비응축 가스 성분의 몰분율 형상은 Fig. 6와 같으며, 특히 반응기 중앙부에 집중되어 있는 것으로 나타났다. 이는 내부의 반응이 아직 안정화되지 않은 것으로 판단된다.

또한 Fig. 5와의 비교를 통한 결과를 보면, 반응기 하단의 높은 속도 분포로 인해 바이오매스 및 가스 성분이 낮은 속도 분포를 갖는 반응기 중앙부로 상승됨으로써 높은 몰 분율을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 유동층반응기에서 바이오매스 열분해 시 발생하는 가스 성분을 예측하였으며, 참고문헌의 실험값 및 시뮬레이션과 비교 및 분석되었다. 또한 CFD 분석을 위해 상세한 열분해 반응식이 이용되었다. 열분해 모델화 과정에는 다양한 다상 유동 방정식이 적용되었으며, 이를 통한 시뮬레이션은 참고문헌의 실험값의 비교에서 CH₄, H₂ 및 C₂H₄의 몰분율에서는 비교적 일치하는 경향을 나타내었다. 하지만 CO₂와 CO의 몰분율에서 많은 오차를 나타내었으며, 이러한 오차는 모델화 과정에서 적용된 방정식 및 2차 열분해 반응의 빈도인자 및 활성화 에너지의 부재에 기인하여 발생하는 것으로 판단되었다. 발생된 오차를 줄이기 위한 연구와 함께, 유동층반응기에서 발생하는 가스상 및 고체상 간의 항력 및 열전달 방정식과 바이오매스 분해 과정의 화학반응을 더욱 상세히 연구해야 할 것으로 판단된다. 또한 본 연구를 바탕으로 급속 열분해를 통해 발생하는 바이오오일의 수율을 예측하여 최대 수율을 갖는 실험 조건 및 반응기의 구조적인 설계를 찾을 수 있으며, 이를 통해 반응기 설계에 있어서 정확성, 시행착오 감소 등 경제적인 이점이 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국산업통상자원부의 연구비 지원(과제번호 : 2012T100100515) 및 2014년도 강원대학교 학술연구 조성비(과제번호 : 120132120)로 수행되었습니다.

References

1. M, Pelle., Z, Qinglin., K, Efthymios., Y, Weihong.; "An Euler-Euler approach to modeling biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors – Focusing on the gas phase", *Applied Thermal Engineering*, vol. 58, 344-353, (2013)
2. Papadakis, K., Gu, S., Bridgwater, A. V., Gerhauser, H.; "Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass", *Chemical Engineering Science*, vol. 90, 504-512, (2009)
3. D, Capucine., C, Li., C, Julien., C, J. M., C, Alberto., P, Sauro., R, Eliseo.; "Biomass Pyrolysis:

Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions", *J Anal Appl Pyrol*, vol. 33, 97-107, (2009)

4. M, Pelle., K, Efthymios., Y, Weihong.; "Computational fluid dynamics modeling of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. using a comprehensive chemistry scheme", *Fuel*, vol. 117, 704-715, (2014)
5. B, Julien. and J, Herve.; "Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle", *Biomass and Bioenergy*, vol. 41, 107-121, (2012)
6. Ranzi, E, Faravelli, T, Frassoldati, A, Migliavacca, G, Pierucci, S, Sommariva, S.; "Chemical kinetics of biomass pyrolysis", *Energy and Fuels*, vol. 22, 4292-4300, (2008)
7. "ANSYS FLUENT 16.0. Theory Guide", ANSYS, Inc, (2014)
8. S, Madhava., R, William., O, Thomas J.; "MFX documentation: theory guide." Morgantown, WV: U.S. Department of Energy, (1993)
9. Morsi, S. A., Alexander, A. J.; "An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems", *J Fluid Mech*, vol. 55, 193-208, (1972)
10. S, Madhava.; "The particle-particle drag term in a multiparticle model of fluidization", VA: Springfield, (1987)
11. Ranz, W.E. and Marshall, W.R.; "Evaporation from drops: Part I", *Chem Eng Prog*, vol. 48, 141-146, (1952)
12. Ranz, W.E. and Marshall, W.R.; "Evaporation from drops: Part II", *Chem Eng Prog*, vol. 48, 173-180, (1952)
13. Gunn, D.J.; "Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidized beds", *Int J Heat Mass Transfer*, vol. 21, 467-476, (1978)
14. Papadakis, K., Gu, S., Bridgwater, A.; "CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors. Part B: Heat, momentum and mass transport in bubbling fluidised beds", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, 1036-1045, (2008)
15. M, Pelle., K, Efthymios., C, Zhou., Y, Weihong.; "Simulation of Bed Dynamics and Pri-

mary Products from Fast Pyrolysis of Biomass: Steam Compared to Nitrogen as a Fluidizing Agent”, I&EC research, vol. 50, 12129-12142, (2014)

16. Srivastava, V. K., Sushil, Jalan, R. K.; “Prediction of concentration in the pyrolysis of biomass material- II”, Energy Conversion and Management, vol. 37, 473-483, (1996)