

분사층 반응기의 원뿔각에 따른 *Jatropha Curcas* L. Seed Cake의 급속열분해 특성

박훈채, 이병규, 김효성, 최항석*

연세대학교 환경공학과
26493 강원도 원주시 연세대길 1 연세대학교

(2019년 3월 20 접수; 2019년 4월 10 수정본 접수; 2019년 4월 10 채택)

Fast Pyrolysis Characteristics of *Jatropha Curcas* L. Seed Cake with Respect to Cone Angle of Spouted Bed Reactor

Hoon Chae Park, Byeong-Kyu Lee, Hyo Sung Kim, and Hang Seok Choi*

Department of Environmental Engineering, Yonsei University
1, Yonseidae-gil, Wonju, Gangwon-do, 26493, Republic of Korea

(Received for review March 20, 2019; Revision received April 10, 2019; April 10, 2019)

요 약

바이오매스의 급속열분해를 위하여 지난 수십 년간 다양한 형태의 반응기가 개발되었다. 급속열분해 공정의 반응기는 유동층 반응기가 많이 사용되어 왔으며, 최근에는 분사층 반응기를 이용한 바이오매스의 급속열분해 특성에 대한 연구가 다수의 연구자들에 의해 수행되고 있다. 분사층 반응기의 유동화 특성은 입자의 물리적 특성, 유체 제트의 속도, core와 annulus의 구조에 영향을 받으며, 반응기의 기하학적 구조는 분사층 내부의 core와 annulus 구조를 결정하는 주요 인자이다. 따라서 분사층 반응기의 최적설계를 위해서는 열분해 반응에 영향을 주는 인자에 대한 바이오매스의 급속열분해 특성에 대한 연구가 수행되어야 한다. 하지만 분사층 반응기의 기하학적 구조에 의한 바이오매스의 급속열분해 특성은 자세히 연구되지 않았다. 본 연구에서는 분사층 반응기의 원뿔각과 반응 온도 변화에 따른 *Jatropha curcas* L. seed shell cake의 급속열분해 실험을 수행하여 분사층 반응기의 최적 형상과 반응 온도를 도출하였다. 실험결과, 열분해 오일의 에너지 수율은 반응 온도 450 °C, 분사층 반응기의 원뿔각 44°에서 63.9%로 가장 높게 나타났다. 그리고 분사층 반응기 내 고체입자의 열전달과 기체상 열분해 생성물의 체류시간은 원뿔각의 영향을 받아 열분해 생성물의 수율 및 열분해 오일의 품질에 영향을 주는 것으로 나타났다.

주제어 : 급속열분해, 분사층 반응기, 자트로파

Abstract : Several types of reactors have been used during the past decade to perform fast pyrolysis of biomass. Among the developed fast pyrolysis reactors, fluidized bed reactors have been widely used in the fast pyrolysis process. In recent years, experimental studies have been conducted on the characteristics of biomass fast pyrolysis in a spouted bed reactor. The fluidization characteristics of a spouted bed reactor are influenced by particle properties, fluid jet velocity, and the structure of the core and annulus. The geometry of the spouted bed reactor is the main factor determining the structure of the core and annulus. Accordingly, to optimize the design of a spouted bed reactor, it is necessary to study the pyrolysis characteristics of biomass. However, no detailed investigations have been made of the fast pyrolysis characteristics of biomass in accordance with the geometry of the spouted bed reactor. In this study, fast pyrolysis experiments using *Jatropha curcas* L. seed shell cake were conducted in a conical spouted bed reactor to study the effects of reaction temperature and reactor cone angle on the product yield and pyrolysis oil quality. The highest energy yield of pyrolysis oil obtained was 63.9% with a reaction temperature of 450 °C and reactor cone angle of 44°. The results showed that the reaction temperature and reactor cone angle affected the quality of the pyrolysis oil.

Keywords : Fast pyrolysis, Spouted bed reactor, *Jatropha curcas* L. seed

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hs.choi@yonsei.ac.kr; Tel: +82-33-760-2485; Fax: +82-33-760-2571

doi: 10.7464/ksct.2019.25.2.159 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

화석연료의 사용으로 인한 환경오염 및 지구 온난화 문제를 해결하기 위하여 바이오매스를 이용한 바이오연료 생산에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다[1-3]. 바이오매스의 열화학적 전환 공정 중 하나인 급속열분해 공정은 바이오매스를 열분해 하여 액체 연료를 생산하는 공정으로, 해당 공정에서 생산되는 액체 연료인 열분해 오일은 발전용 연료로 사용이 가능하고 개질 공정을 통해 수송용 연료 및 화학소재 등으로 활용이 가능하다[4]. 이러한 바이오매스의 급속열분해 반응을 위해서는 산화제가 없는 500 °C의 반응 조건과 바이오매스 입자의 급속한 열전달 속도(1,000 ~ 10,000 °C s⁻¹) 그리고 증기상 생성물의 짧은 체류시간(1 ~ 2 s 이내)이 요구된다[5]. 따라서 이를 충족할 수 있는 다양한 형태의 반응기가 개발되었다. 대표적인 반응기로는 기포유동층, 순환유동층, 분사층 등의 유동층 반응기와 회전콘(rotating cone), 용제(ablative), 와류(vortex) 반응기 등이 있다[6-9]. 이중 상용화 급속열분해 공정에 많이 사용되고 있는 기포유동층과 순환유동층 반응기는 내부에 설치된 노즐의 분사판(distributor)으로 인하여 압력손실이 크게 발생하고, 바이오매스의 빠른 열전달을 위해 1 mm 이하의 입자를 사용하기 때문에 입자 분쇄에 많은 에너지가 소요된다. 따라서 기포유동층과 순환유동층 반응기의 대안으로 분사층 반응기를 이용한 바이오매스의 급속열분해 연구가 최근 다수의 연구자들에 의해 수행되고 있다[10-13]. 분사층 반응기는 내부에 분사판이 설치되어 있지 않아 유동층 반응기보다 압력 손실이 적으며, 열 및 물질전달이 우수하여 바이오매스의 입도가 큰 경우에도 운전이 가능하기 때문에 입자 분쇄에 소요되는 에너지를 절감 할 수 있다[14].

분사층 반응기 내부의 입자 흐름은 Figure 1에 나타난 바와 같이 하부에서 공급되는 유체에 의해 고체입자가 core 영역을 통해 층 상부로 분출되고, 층 상부로 분출된 고체입자는 annulus 영역으로 낙하하여 반응기 하부로 이동하며 반응기 내부에서 순환하게 된다. 이와 같은 분사층 반응기의 유동화 특성은 입자의 물리적 특성, 유체 제트의 속도, core와 annulus의 구조에 영향을 받으며, 반응기의 기하학적 구조는 분사층 내부의 core와 annulus 구조를 결정하는 주요 인자이다[15]. 분사층 반응기를 이용한 바이오매스의 급속열분해 연구는 반응 온도에 따른 열분해 생성물들의 수율 및 물리-화학적 특성에 대한 연구가 주로 수행되었으며, 분사층 반응기의 유동화 특성이 바이오매스의 급속열분해 반응에 미치는 영향에 대한 연구는 미진하다. 따라서 분사층 반응기의 최적설계와 안정적인 운전을 위해서는 분사층 반응기 내 고체입자의 유동화에 영향을 주는 인자에 대한 바이오매스의 급속열분해 특성에 대한 연구가 수행되어야 한다. 본 연구에서는 앞서 설명한 분사층 내부의 core와 annulus 구조와 고체입자의 유동화를 결정하는 주요 인자인 반응기의 기하학적 구조와 열분해 반응에 영향을 주는 반응 온도를 변화하며 바이오매스의 급속열분해 특성을 연구하였다. 연구를 통하여 분사층 반응기의 기하학적 구조와 반응 온도에 따른 바이오매스의 급속

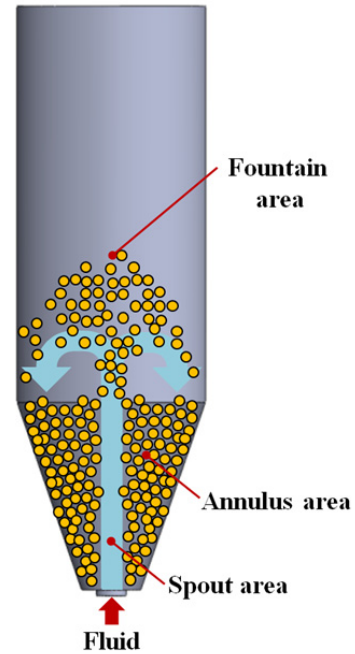


Figure 1. Schematic diagram of spouted bed.



Figure 2. Photograph of *Jatropha curcas* L. seed shell cake.

열분해 생성물들의 수율 및 특성을 분석하여 최적의 분사층 반응기 구조와 반응 온도를 도출하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험대상 시료

본 연구에서는 Figure 2에 나타난 자트로파(*Jatropha curcas* L.)에서 오일 추출 후 부산물로 발생하는 *Jatropha curcas* L. seed shell cake (이하 JSC)를 대상으로 급속열분해 실험을 수행하였다. 참고적으로 자트로파는 열대지역에 분포하고 있는 쌍떡잎식물 갈래꽃류인 대극과의 식물로, 유독성 물질이 함유되어 있어 식용으로는 이용이 불가능하며 식물성 지방을 추출하여 비누, 화장품, 의약품, 살충제 등의 원료로 이용된다. 최근 바이오디젤의 원료로 주로 이용되었던 옥수수, 팥유, 대두유 등의 작물이 애그플레이션(agflation: 농작물 값의 급등으로 인한 인플레이션)을 초래하면서 식용으로 이용되지 않아 곡물 가격의 영향을 받지 않는 자트로파가 차세대 바이오에너지원으로 각광 받고 있다. 시료의 물리-화학적 특성은

Table 1. Physical characteristics of *Jatropha curcas* L. seed shell cake

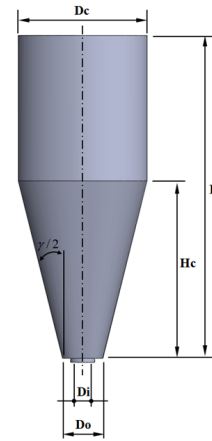
Physical properties		Typical value
Proximate analysis (wt%)	Moisture	2.56
	Volatile	73.07
	Fixed carbon	18.78
Elemental analysis (wt%)	Ash	5.59
	C	47.12
	H	6
	O	46.77
	N	0.11
HHV (kcal kg ⁻¹)		4,825

급속열분해 실험의 기초적인 정보를 제공해주는 중요한 요소이므로 대상 시료인 JSC의 공업분석, 원소분석, 발열량을 분석하였다. JSC에 대한 주요 물리-화학적 특성은 Table 1과 같다. 시료의 수분 함량이 높으면 공급된 열이 우선적으로 수분 증발에 이용되기 때문에 시료로부터 수분이 증발할 때의 에너지 손실은 열분해 실험에서 고려되어야 한다. 또한 반응 물질이 수분과 반응하여 생성물의 성분에 영향을 미칠 수 있기 때문에 일반적으로 급속열분해에 사용되는 시료의 수분 함량은 10 wt% 이내로 제어되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 수분 함량이 20 wt%인 JSC 시료를 105 °C ± 5 °C에서 24 h 건조 후 사용하였다. 시료의 입자의 크기는 급속열분해 과정에서 물질전달이나 열전달에 크게 영향을 미치며 입자크기를 작게 할수록 단위체적당 총 표면적이 증가하고 이에 비례하여 입자의 열전달률이 높아져 열분해 오일의 수율을 높일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 JSC 시료를 분쇄하여 1~2 mm 크기의 입자를 시료로 사용하였다.

2.2. 실험장치

분사층 반응기는 기하학적 구조에 따라 고체입자의 순환이 결정되기 때문에 선행 연구 및 문헌에서는 고체입자의 순환이 안정적으로 이루어지는 분사층 반응기의 기하학적 구조에 대한 설계 인자를 제안하였다[15]. 본 연구에서는 분사층 반응기의 기하학적 구조에 따른 JSC의 급속열분해 특성을 파악하기 위하여 문헌에서 제안한 분사층 반응기의 설계 인자에 따라 Figure 3과 같이 분사층 반응기를 설계하였다. 분사층 반응기의 기하학적 구조는 원뿔각(γ)에 따라 원뿔의 높이(Hc)가 변화하고 이로 인하여 고체입자의 층 높이가 변화한다. 선행 연구 및 문헌에 따르면 원뿔각이 28° 이하이면 분사층 내 고체입자의 순환이 불안정하게 되고, 60° 이상이면 고체입자가 순환하지 않는 영역(dead zone)이 발생하여 분사층 내 고체입자 순환이 감소한다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 분사층 반응기의 기하학적 구조를 최적화하기 위하여 원뿔각을 28°, 44°, 60°로 선정하여 3개의 반응기를 제작하여 실험에 사용하였다.

Figure 4는 JSC의 급속열분해 실험에 사용된 실험장치를



Geometric factor	Case1	Case2	Case3
Di (mm)	25	25	25
Do (mm)	50	50	50
Dc (mm)	160	160	160
H (mm)	400	400	400
Hc (mm)	220	136	95
γ (°)	28	44	60

Figure 3. Geometric factors of conical spouted bed reactor.

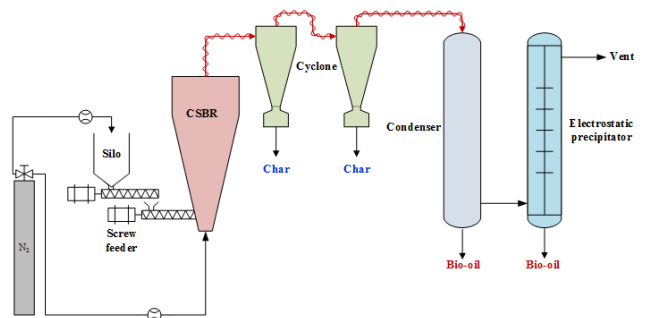


Figure 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

도시한 것으로 실험장치는 가스 및 시료 공급장치, 분사층 반응기, 싸이클론, 응축기, 전기집진기로 구성된다. 시료 저장고(silo)는 내부 공간의 무산소 조건 유지와 열분해 가스의 역류를 방지하기 위하여 일정량의 질소 가스를 주입할 수 있도록 제작하였으며, 실험 중 시료 투입을 관찰하기 위하여 투명 아크릴로 제작하였다. 시료 공급장치(screw feeder)는 시료의 정량 제어를 위한 공급장치와 반응기 내부로 시료 투입을 위한 공급장치로 2개로 구성하였다. 분사층 반응기(CSBR)는 고온으로 가열되기 때문에 열과 산화에 강한 SUS-304 재질로 제작하였다. 반응기 내부의 유동사는 Geldart 입자 분류 D 입자에 해당하는 입자를 사용하였으며, 사용된 입자의 평균 입경은 710 μ m이며, 총 4 kg의 Geldart D 입자를 유동사로 사용하였다. 분사층 반응기의 내부 온도는 열분해 실험에서 가장 중요한 인자로서 특정 반응 온도에서 일정하게 유지되도록 PID (proportional integral derivative) 컨트롤러로 전기히터를 제어하여 반응 온도를 제어하였다. 분사층 반응기 외부에는 2개의 전기히터가 덮여 있으며 반응기 내부에 설치된 3개의 K-type 열전대에서 감지된 온도에 따라 반응기 내부 온도를 자동으로 유지한다. 급속열분해를 통해 생성되는 미세한 촉(char)입자는 2개의 싸이클론에서 집진되고, 반응기 내부의 큰 입경의 촉는 분사층 반응기 내부에 설치된 촉 분리장치를 통해 반응기 외부로 배출된다. 응축기(condenser)는 증기상의 열분해 가스를 응축하기 위하여 셸 앤 튜브(shell and tube)

형태로 제작하였으며, 상부에서 유입되는 증기상의 열분해 가스는 튜브 표면에 응축되어 하부에 설치된 오일 회수병에 회수 된다. 응축기의 냉각 유체는 응축기를 저온으로 유지하기 위하여 자동차에 사용되는 냉각수를 사용하였으며, 냉각수 온도는 냉각기를 사용하여 0 °C 이하로 유지하였다. 전기 집진기(electrostatic precipitator)는 응축기에서 응축되지 않는 미세한 오일 입자를 포집하기 위하여 설치하였으며, 전기 집진기는 중앙에 파이프가 위치하고, 방전침이 파이프를 따라 일정 간격으로 부착되어 있는 구조이다. 전기 집진기로 유입되는 오일 입자는 정전응집작용에 의해 전기 집진기 벽면에 부착되고, 부착된 오일은 중력에 의해 하부에 설치된 오일 회수병에 회수 된다. 본 연구에서는 반응기에서 고온으로 배출되는 증기상의 열분해 가스의 응축 방지를 위하여 반응기 출구부터 응축기 입구까지 열선을 사용하여 배관의 온도를 400 °C로 유지하였다.

2.3. 실험방법

본 연구에서는 급속열분해 실험에 앞서, 분사층 반응기 내 고체입자가 안정적으로 분사되는 유동영역을 도출하기 위하여 분사층 반응기의 입구속도 변화에 따른 압력강하 측정 실험을 수행하였다. 실험방법 및 결과는 참고문헌에 자세히 설명되어 있다[16]. 분사층 반응기의 입구속도 변화에 따른 압력강하 곡선을 통하여 분사층 반응기의 최소분사속도(minimum spouting velocity)와 고체입자가 안정적으로 분사되는 안정적인 분사영역(stable spouting regime)을 도출하였다. 급속열분해 반응기는 증기상 생성물의 2차 분해반응을 방지하고 열분해 오일의 수율을 높이기 위하여 반응기 내 증기상 생성물의 체류시간 시간을 1~2 s 이내로 제어해야 한다. 분사층 반응기의 체류시간은 유체의 입구속도에 영향을 받기 때문에 본 연구에서는 고체입자가 안정적으로 분사되는 영역에 해당하고 체류시간이 2 s 이하인 4.03 m s⁻¹ (45 NL min⁻¹)를 입구속도로 선정하여 급속열분해 실험을 수행하였다.

JSC의 급속열분해 실험은 Table 2의 실험조건 하에서 수행되었으며, 반응기는 원뿔각이 다른 3개의 반응기를 사용하여 입구속도, 시료 투입속도, 입자크기가 일정한 조건에서 반응 온도를 변화하며 실험을 수행하였다. 분사층 반응기의 가열은 반응 온도 설정 후 공기를 투입하여 고체입자를 유동화하면서 반응 온도까지 가열하였으며, 반응 온도가 안정화 되면 질소로 전환하여 반응기 내 무산소 조건을 유지하였다. 이후 반응 조건이 안정화 되면 시료 공급장치를 가동하여 일정량의 시료를 분사층 반응기로 투입하였다. 시료 투입 완료 후에는 분사층 반응기 내 잔류하는 촉 입자의 연소를 방지하기 위하여 질소를 투입하면서 반응기의 온도를 100 °C 이하로 냉각하였다.

JSC 열분해 생성물의 수율 측정은 시료 저장고에 남아 있는 시료의 무게, 응축기와 전기 집진기에 회수된 열분해 오일의 무게, 촉 입자 회수 장치와 반응기 내 잔류한 촉 입자의 무게를 측정하여 생성물의 수율을 계산하였다. 그리고 가스의 수율은 시료 무게에서 열분해 오일과 촉 무게를 제외한 무게를 가스 수율로 계산하였다. 그리고 열분해 오일로 회수

Table 2. Experimental conditions

Experimental condition	Values
Reaction temperature (°C)	400, 450, 500, 550
Reactor cone angle (°)	28, 66, 60
Inlet gas velocity (m s ⁻¹)	4.07
Feeding rate (kg h ⁻¹)	1
Particle size (mm)	1-2

되는 에너지 수율은 Equation (1)과 같이 JSC 시료와 열분해 오일의 고위 발열량과 무게를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Energy yield (\%)} = \frac{(\text{HHV of pyrolysis oil}) \times (\text{mass of pyrolysis oil})}{(\text{HHV of raw material}) \times (\text{mass of raw material})} \quad (1)$$

JSC 시료의 공업분석은 ASTM D 5142에 준하여 열중량 분석기(TGA 701, LECO)를 이용하여 시료의 수분, 휘발분, 고정탄소, 회분을 측정하였다. 그리고 JSC 시료와 열분해 오일의 원소 분석은 CHNS-O 자동분석기(Flash Ea 1112 series, CE Instruments)를 이용하여 측정하였다. 열분해 오일의 수분 함량은 ASTM E 203 법에 준하여 자동 수분적정기(KF 787 titrino, Metrohm)를 이용하여 측정하였으며, 발열량은 DIN 51900에 준하여 자동 발열량 측정기(AC-600, LECO)를 이용하여 측정하였다. 그리고 JSC의 열중량 분석은 열중량 분석기(TGA 701, LECO)를 이용하여 질소 유량 100 mL min⁻¹, 승온 속도 30 °C min⁻¹의 비등온 조건에서 온도에 따른 JSC 시료의 무게 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. JSC의 열분해 특성

바이오매스는 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 셀룰로오스(cellulose), 리그닌(lignin)으로 구성되어 있으며, 각 구성 성분의 열분해 온도는 다르게 분포한다. 일반적인 바이오매스의 열분해 온도는 150~500 °C이며, 헤미셀룰로오스는 150~300 °C의 낮은 온도 영역에서 열분해 되고, 바이오매스 주요 구성 성분인 셀룰로오스는 275~350 °C의 좁은 온도 범위에서 열분해 된다. 그리고 리그닌은 250~500 °C의 넓은 온도 범위에서 열분해 된다[17]. Figure 5의 TG (thermogravimetry) 곡선을 살펴보면 JSC 시료는 100 °C 이후부터 JSC 시료 내 수분이 건조되며, 150 °C에서 휘발성분의 열분해 반응이 시작되어 300 °C 까지 급격한 무게 감소를 보이며 반응한다. 해당 온도 영역은 헤미셀룰로오스의 열분해 반응 영역으로, 해당 온도 범위의 급격한 무게 감소는 JSC 시료의 헤미셀룰로오스의 열분해 반응에 의한 결과로 예상된다. DTG (derivative thermogravimetry) 곡선에서는 270 °C 부근에서 변곡점이 나타나는데, 이는 헤미셀룰로오스의 열분해 시작 후 셀룰로오스의 열분해가 연속적으로 발생하였기 때문인 것으로 판단된다. JSC 시료의 최대 열분해 속도는 300 °C 부근에서 나타났으며, 이후 330 °C 부근까지 열분해 속도는 선형적으로 감소

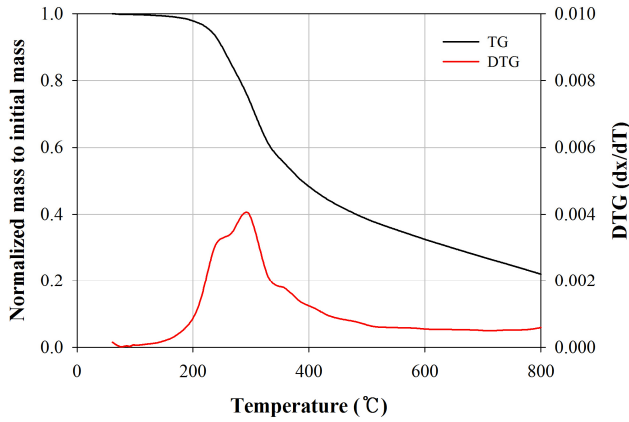


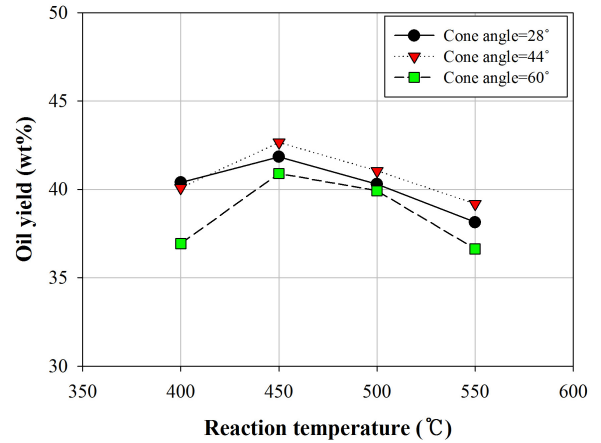
Figure 5. TG and DTG curves of *Jatropha curcas* L. seed shell cake.

하였다. 330 °C 이후 JSC 시료의 열분해 속도는 크게 감소하는데, 이는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스가 대부분 열분해되어 제거된 상태에서 리그닌의 열분해 반응이 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

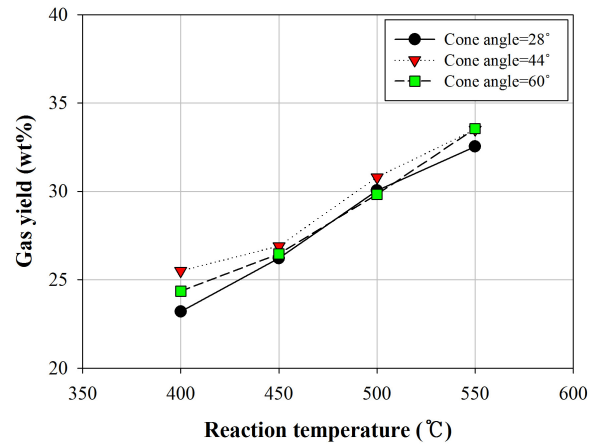
3.2. 반응기의 기하학적 구조와 반응 온도에 따른 열분해 생성물 변화

선행 연구 및 문헌에 따르면, 바이오매스 급속열분해 공정의 생성물 수율은 반응 온도에 크게 영향을 받으며, 450 ~ 500 °C의 범위에서 열분해 오일의 수율이 최대로 나타나는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 분사층 반응기의 기하학적 구조와 반응 온도의 최적 조건을 도출하기 위하여 분사층 반응기의 원뿔각과 반응 온도를 변화하며 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 6과 같다. 실험 결과, JSC 열분해 생성물의 수율은 분사층 반응기의 기하학적 구조와 반응 온도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 열분해 오일의 수율은 Figure 6(a)에 나타낸 바와 같이 반응 온도에 따라 증가하였으며, 450 °C에서 최대 수율을 나타내었다. 열분해 오일의 최대 수율은 450 °C에서 각각 41.8 wt% ($\gamma = 28^\circ$), 42.6 wt% ($\gamma = 44^\circ$), 40.9 wt% ($\gamma = 60^\circ$)로 나타났다. 이후, 열분해 오일 수율은 450 °C 이상에서 반응 온도에 따라 감소하였다. 이는 1차 열분해 반응(primary decomposition)으로 생성된 타르(tar) 성분이 2차 열분해 반응(secondary thermal cracking reaction)으로 인하여 가스로 전환되었기 때문이다[18]. 이러한 타르의 2차 열분해 반응으로 인하여 가스의 수율은 Figure 6(b)에 나타낸 바와 같이 반응 온도에 따라 증가하였다. 반응 온도의 증가는 JSC 시료의 열분해 반응을 증가시켜 Figure 6(c)에 나타낸 바와 같이 좌의 수율은 반응 온도에 따라 감소하였다.

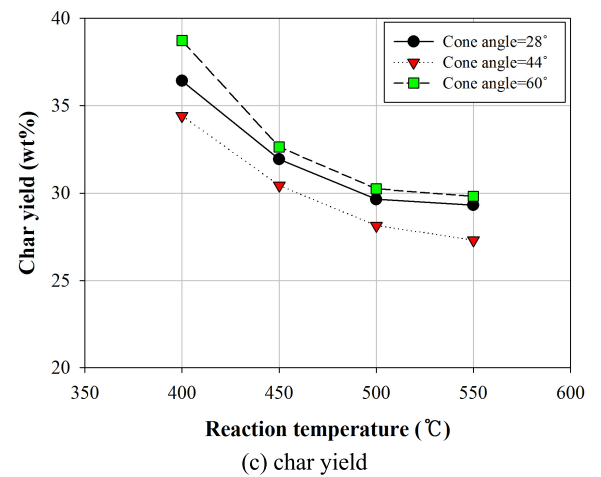
분사층 반응기 내 바이오매스와 유동사는 분사층 내 형성되는 core와 annulus 영역에서 입자의 순환 및 열전달이 이루어지기 때문에 바이오매스의 열분해 반응은 분사층의 core와 annulus 구조에 영향을 받는다. 실험 결과, 열분해 오일의 수율은 분사층 반응기의 원뿔각이 44°일 때 대부분의 반응 온도에서 높게 나타났으며, 60°에서는 대부분의 반응 온도에서



(a) oil yield



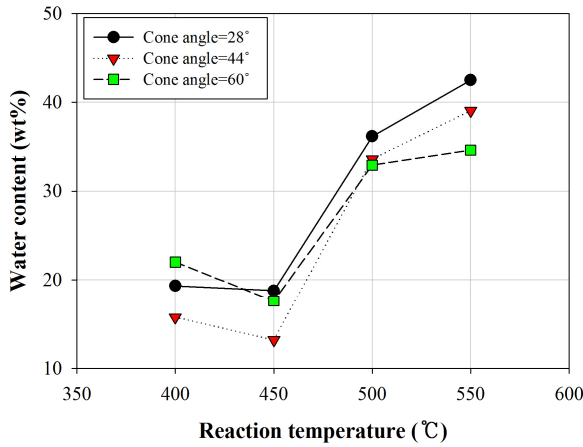
(b) gas yield



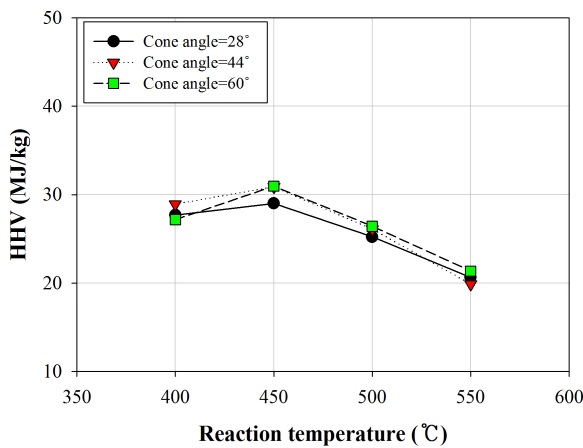
(c) char yield

Figure 6. Influence of cone angle and reaction temperature on products yield.

낮게 나타났다. 이는 선행 연구 및 문헌에서 보고된 바와 같이 분사층 반응기의 원뿔각에 따라 유동사 입자의 불안정한 순환과 annulus 영역 내 dead zone 생성으로 인하여 고체입자 사이의 열전달이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 분사층 반응기 내 좌의 수율은 유동사 입자와 바이오매스 입자 사이의 열전달률이 증가할수록 감소하며, 이러한 고체입자의 열전달 특성은 Figure 6(c)의 분사층 반응기의 원뿔각에 따른



(a) water content



(b) HHV

Figure 7. Influence of cone angle and reaction temperature on pyrolysis oil quality.

좌의 수율 변화 그래프를 통하여 간접적으로 확인 할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 분사층 반응기 내 좌의 수율은 60°, 28°, 44°의 원뿔각 순으로 낮게 나타났으며, 이는 유동사와 JSC 사이의 열전달률이 앞서 나열한 분사층 반응기의 원뿔각 순으로 높다는 것을 간접적으로 나타낸다. 따라서 열분해 오일의 수율을 높이기 위해서는 분사층 반응기의 원뿔각을 44° 정도로 하는 것이 효율적일 것으로 판단된다.

3.3. 반응기의 기하학적 구조와 반응 온도에 따른 열분해 오일 특성

분사층 반응기의 기하학적 구조와 반응 온도에 따른 JSC 열분해 오일의 특성을 파악하기 위하여 JSC 열분해 오일의 함수율과 발열량을 측정하였으며, 그 결과는 Figure 7과 같다. 바이오매스의 급속열분해 반응을 통해 생성되는 열분해 오일의 함수율은 바이오매스 시료의 함수율 보다 증가하였으며, 이는 천연 고분자 물질의 단위 분자에 결합되어 있는 OH 작용기 (hydroxyl groups) 사이에서 발생하는 탈수 반응(dehydration reaction)에 의한 것으로 선행 연구에서는 보고하고 있다[19]. 열분해 오일의 함수율은 Figure 7(a)에 나타난 바와 같이 반응

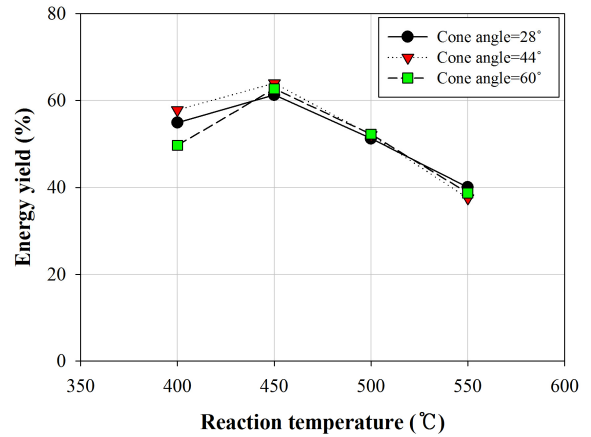


Figure 8. Influence of cone angle and reaction temperature on energy yield of pyrolysis oil.

온도에 따라 감소 후 증가 하였으며, 450 °C에서 최저 함수율을 나타내었다. 열분해 오일의 최저 함수율은 450 °C에서 각각 19.3 wt% ($\gamma = 28^\circ$), 15.7 wt% ($\gamma = 44^\circ$), 22.0 wt% ($\gamma = 60^\circ$)로 나타났다. 열분해 오일의 함수율이 감소하는 400 ~ 450 °C의 반응 온도 범위에서는 JSC가 1차 열분해 되면서 열분해 오일로 전환되는 유기 물질의 양이 증가하여 함수율이 상대적으로 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 그리고 열분해 오일의 함수율이 증가하는 450 ~ 550 °C의 반응 온도 범위에서는 유기 물질이 2차 열분해 되면서 가스로 전환되는 양이 증가하여 함수율이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 판단된다. 열분해 오일의 발열량은 Figure 7(b)에 나타난 바와 같이 반응 온도에 따라 증가 후 감소하였으며, 450 °C에서 최고 발열량을 나타내었다. 반응 온도에 따른 열분해 오일의 발열량 변화는 Figure 6(a)의 열분해 오일의 수율 경향과 유사하다. 따라서 열분해 오일의 발열량 변화는 수분의 증감 영향보다는 유기 물질의 1, 2차 열분해 반응으로 인한 증감의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

열분해 오일의 함수율은 분사층 반응기의 원뿔각이 28°일 때 대부분의 반응 온도에서 높게 나타나며, 500 ~ 550 °C의 반응 온도에서는 분사층 반응기의 원뿔각이 증가할수록 감소하였다. 분사층 반응기 하부에서 생성되는 기체상의 열분해 생성물들은 분사층의 core 영역을 통하여 빠른 속도로 층 상부로 상승하고 일부 생성물들은 core-annulus 계면을 통하여 annulus 영역으로 유입되어 비교적 느린 속도로 층 상부로 상승한다. 분사층 반응기의 원뿔각이 증가할수록 유동사의 층 높이는 감소하기 때문에 annulus 영역을 통과하는 기체상의 열분해 생성물들의 체류시간은 감소한다. 따라서 500 ~ 550 °C의 반응 온도에서는 분사층 반응기의 원뿔각이 증가할수록 annulus 영역을 통과하는 유기 물질의 2차 열분해 반응이 감소하여 열분해 오일의 발열량이 증가한 것으로 판단된다. 이러한 열분해 반응 특성으로 인하여 열분해 오일의 발열량은 500 ~ 550 °C의 반응 온도에서 분사층 반응기의 원뿔각 60°일 때 높게 나타난다. JSC 열분해 오일의 수율은 분사층 반응기의 원뿔각이 44°일 때 유동사와 JSC 사이의 높은 열전달로

인하여 대부분의 반응 온도에서 높게 나타났다. 그리고 JSC 열분해 오일의 발열량은 분사층 반응기의 원뿔각이 60°일 때 유기물질의 2차 열분해 반응 감소로 인하여 높게 나타났다. 이와 같이 열분해 오일의 수율과 발열량은 최적의 조건이 다르기 때문에 본 연구에서는 열분해 오일의 에너지 수율로 분사층 반응기 내 JSC의 최적 열분해 조건을 도출하였다. Figure 8은 분사층 반응기의 원뿔각과 반응 온도 변화에 따른 열분해 오일의 에너지 수율을 나타낸 것이다. 그림에 나타낸 바와 같이 열분해 오일의 에너지 수율은 반응 온도 450 °C, 분사층 반응기 원뿔각 44°에서 63.9%로 가장 높게 나타났다. 따라서 급속열분해 공정을 통하여 생산되는 열분해 오일로부터 에너지를 최대 생산하기 위해서는 앞서 언급한 조건에서 JSC를 열분해 하는 것이 가장 효율적일 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 분사층의 core와 annulus 구조에 영향을 주는 분사층 반응기의 원뿔각과 반응 온도를 변화하며 JSC의 급속열분해 실험을 수행하였다. 그리고 JSC의 급속열분해 반응조건에 따라 생성되는 열분해 생성물들의 수율과 열분해 오일을 분석하여 분사층 반응기의 최적 형상과 반응 온도를 도출하였다. 실험결과, 열분해 오일의 에너지 수율은 반응 온도 450 °C, 분사층 반응기의 원뿔각 44°에서 63.9%로 가장 높게 나타났다. 그리고 분사층 반응기 내 고체입자의 열전달과 기체상 열분해 생성물의 체류시간은 원뿔각의 영향을 받아 열분해 생성물의 수율 및 열분해 오일의 품질에 영향을 주는 것으로 나타났다. 따라서 분사층 반응기를 이용한 급속열분해 공정의 효율을 높이기 위해서는 본 연구에서 제시한 조건에서 공정을 운전하는 것이 효율적일 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20173010092430).

References

1. Oh, C., and Lee, J. H., "Effect of the Recycling of Non-condensable Gases on the Process of Fast Pyrolysis for Palm Wastes," *Clean Technol.*, **24**(3), 233-238 (2018).
2. Choi, J.-W., Son, D., Suh, D. J., Kim, H., and Lee, Y. W., "Characteristics of Pyrolysis Oils from *Saccharina Japonica* in an Auger Reactor," *Clean Technol.*, **24**(1), 70-76 (2018).
3. Brigljevic, B., Woo, H. C., and Liu J., "Process Design and Simulation of Fast Pyrolysis of Brown Seaweed," *Clean Technol.*, **23**(4), 435-440 (2017).
4. Czernik, A., and Bridgwater, A. V., "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis oil," *Energ. Fuel.*, **18**, 560-598 (2004).
5. Venderbosch, R. H., and Prins, W., "Fast Pyrolysis Technology

- Development," *Biofuels, Biopro. Biorefin.*, **4**, 178-208 (2010).
6. Bridgwater, A. V., "Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading," *Biomass Bioenergy*, **38**, 68-94 (2012).
7. Butler, E., Devlin, G., Meier, D., and McDonnell, K., "A Review of Recent Laboratory Research and Commercial Developments in Fast Pyrolysis and Upgrading," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**, 4171-4186 (2011).
8. Miguel, G. S., Makibar, J., and Fernandez-Akarregi, A. R., "New Advances in the Fast Pyrolysis of Biomass," *J. Biobased Mater. Bioenergy.*, **6**, 193-203 (2012).
9. Aguado, R., Olazar, M., San José, M. J., Aguirre, G., and Bilbao, J., "Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted Bed Reactor. Yields and Product Composition," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1925-1933 (2000).
10. Du, S., Sun, Y., Gamliel, D. P., Valla, J. A., and Bollas, G. M., "Catalytic Pyrolysis of *Miscanthus×Giganteus* in a Spouted Bed Reactor," *Bioresour. Technol.*, **169**, 188-197 (2014).
11. Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., and Olazar, M., "Fast Co-pyrolysis of Sewage Sludge and Lignocellulosic Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor," *Fuel*, **159**, 810-818 (2015).
12. Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Olazar, M., and Bilbao, J., "Fast Pyrolysis of Eucalyptus Waste in a Conical Spouted Bed Reactor," *Bioresour. Technol.*, **194**, 225-232 (2015).
13. Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Barbarias, I., Arregi, A., Bilbao, J., and Olazar, M., "Characterization of the Bio-oil Obtained by Fast Pyrolysis of Sewage Sludge in a Conical Spouted Bed Reactor," *Fuel Process. Technol.*, **149**, 169-175 (2016).
14. Kaushal, P., and Tyagi, R., "Steam Assisted Biomass Gasification-an overview," *Can. J. Chem. Eng.*, **90**, 1043-1058 (2012).
15. Epstein, N., and Grace, J. R., "Spouted and Spout-fluid Beds Fundamentals and Applications., *Cambridge University Press, New York* (2011).
16. Park, H. C., Lee, B. K., Yoo, H. S., and Choi, H. S., "[TC2015] Fast Pyrolysis Characteristics of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor," *Environ. Prog. Sustain.*, **36**, 685-689 (2017).
17. Vamvuka, D., Kakaras, E., Kastanaki, E., and Grammelis, P., "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Biomass Residuals Mixtures with Lignite," *Fuel.*, **82**, 1949-1960 (2003).
18. Bridgwater, A. V., Meier, D., and Radlein, D., "An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass," *Org. Geochem.*, **30**, 1479-1493 (1999).
19. Akhtar, J., and Saidina Amin, N., "A Review on Operating Parameters for Optimum Liquid Oil Yield in Biomass Pyrolysis," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 5101-5109 (2012).