청정에너지기술

# 미응축가스 재순환에 따른 팜 부산물 급속열분해 반응 공정 특성

오창호<sup>1,2,\*</sup>, 이장훈<sup>3</sup>

<sup>1</sup>대경에스코 21984 인천광역시 연수구 송도과학로 M동 1903호 <sup>2</sup>호서대학교 벤처대학원 융합과학기술학과 06724 서울특별시 남부순환로 2497 <sup>3</sup>호서대학교 환경공학과 31499 충남 아산시 배방읍 호서로 79번길 20

(2018년 3월 9일 접수; 2018년 3월 19일 수정본 접수; 2018년 3월 19일 채택)

# Effect of the Recycling of Non-condensable Gases on the Process of Fast Pyrolysis for Palm Wastes

Changho Oh<sup>1,2,\*</sup>, and Jang Hoon Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Daekyung Esco

M-1903, 32, Songdogwahak-ro, Yeonsu-gu, Incheon, 21984, Korea <sup>2</sup>Department of Convergence Science and Technology, Hoseo Graduate School of Venture, 2497 Nambusunhwan-ro, Seoul, 06724, Korea <sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Hoseo University 20, Hoseo-ro 79beon-gil, Baebang-eup, Asan-si, Chungnam, 31499, Korea

(Received for review March 9, 2018; Revision received March 19, 2018; Accepted March 19, 2018)

### 요 약

급속열분해를 통한 바이오-오일 생산 공정은 무산소 조건에서 바이오매스를 급속열분해하여 얻어진 열분해가스를 급속 냉 각 시켜 열분해오일을 생산한다. 이에 공정 내부의 산소 농도를 0~3% 이하로 유지하기 위해 캐리어 가스로 질소를 사용한 다. 그러나 공정의 규모가 커질수록 질소의 사용량이 증가하고, 이는 공정 운전비용 증감 및 지속적인 질소 가스 충전을 위 한 설비비 증감 할 수밖에 없다. 이에 본 연구에서는 팜 부산물 열분해에서 질소 사용량 감소를 위해 미응축가스 재순환 공 정을 적용하여, 가스재순환율에 따른 질소 사용량과 미응축가스의 가연성 성분의 농도 변화를 측정하고 이에 따른 바이오-오일의 품질 수율 변화를 측정하여 가스재순환 공정의 활용 가능성을 연구하였다.

주제어: 급속열분해, 미응축가스, 가스재순환공정, 바이오오일, 유동층 반응기

**Abstract :** Bio-oil is produced by the fast quenching of hot vapor produced by fast pyrolysis of biomass in an inert atmosphere. Nitrogen is used as carrier gas to control the concentration of oxygen less than 3%. The consumption of nitrogen should be increased with increasing process size, and leading to increasing of facility and operating costs due to nitrogen charge. The effects of the recycling of non-condensable gases on the fast pyrolysis, bio-oil yield and quality, and nitrogen consumption have systematically investigated to see the possibility of these results in fast pyrolysis process of palm residue.

Keywords : Fast pyrolysis, Non-condensable gases, Recycling process, Bio-oil, Fluidized bed reactor

1. 서 론

전 세계적으로 석유고갈 및 온실가스 배출에 따른 이상 기

온 현상으로 이를 해결할 수 있는 대체에너지 개발 및 활용에 대한 중요성이 대두되고 있다[1,2]. 이에 선진각국은 사회적· 공익적 편익을 감안하여 기존 화석연료 대비 가격경쟁력이 낮

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sytec@hanmail.net; Tel: +82-32-817-5100; Fax: +82-32-816-2990

doi: 10.7464/ksct.2018.24.3.233 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/licences/ by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. 음에도 불구하고 국가 정책적 관점에서 바이오연료 도입 계획 을 수립하고 있는 실정이다.

바이오매스를 이용한 에너지 전환 기술의 하나인 급속 열 분해(fast pyrolysis)에 의해 생산된 바이오-오일은 탄소중립적 (carbon-neutral) 대체연료로서 이용 가능성이 입증되어 선진 국을 중심으로 활발한 기술개발이 이루어지고 있으며, 국내에 서도 20 ton d<sup>-1</sup>급으로 목질계 바이오매스를 활용한 바이오-오일 생산 공정에 대한 연구가 진행되고 있다[3].

급속 열분해 공정은 바이오매스로부터 생산하는 바이오-오일의 수율을 최대화하기 위하여 고안된 공정이며, 고분자 물 질의 분해에 의한 1차 생성물에 대해 적절한 온도조건 및 체 류시간 설정에 따라 바이오-오일 회수율을 극대화 할 수 있 다. 현재 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)에 적합 한 열분해 온도, 기체 유속, 열교환기 방식 등의 운전 조건에 따른 lab-scale 및 pilot-scale에 대한 연구가 진행되었다.

Lab-scale과 Pilot-scale의 연구는 층 물질(bed material)로 모 래(sand)를 이용하여 열전달 효율을 극대화 시킨 기포 유동층 반응기(bubbling fluidized bed, BFB) 방식과 순환 유동층 반응 기(circulating fluidized bed, CFB) 방식으로 진행되었다. BFB 방식은 최소유동화 속도(minimum fluidized bed velocity)의 1.5~3배 사이로 층 물질인 모래를 유동화하여 바이오매스와 접촉시키는 방식으로 공정이 단순하고 운전 방법이 쉬운 장점 이 있다. CFB방식은 BFB방식에 비해 높은 유속에서 조업이 되며, 고속의 기체와 크기가 작은 고체 입자 간의 긴밀한 접촉 을 통하여 급속 열분해 시키는 유동층 반응기로서 현재 상용 화 플랜트의 급속 열분해 반응기로 많이 적용되고 있다[4,5]. 바이오매스의 급속 열분해를 위해 사용되는 유통층반응기 의 문제점은 경제성 확보이다. Lab-scale 장치의 경우 층 물질 의 유동화를 위해 질소를 사용하는 방식이며, 장치의 규모가 커지게 되면 질소의 사용량이 늘어나고, 이에 따른 운전비용 과 시설투자비가 늘어날 수밖에 없다. 이런 문제점을 해결하 고자 열분해 과정에서 생성되는 가스를 재활용하기 위한 연구 들이 진행되었다. Kim et al. [6]은 일산화탄소, 이산화탄소, 수 소, 메탄과 질소가 혼합된 모사가스를 이용하여 열중량분석기 (thermogravimetric analyzer, TGA)에서 열분해 실험을 수행한 결과, 일산화탄소/수소가 포함된 경우 열분해 과정에서 활성 화에너지가 낮아진다는 것을 확인하였다. Mante et al. [7]은 급속 열분해과정에서 생성되는 미응축성 가스를 순환하여 사 용할 경우 생성되는 바이오-오일의 품질이 향상된다는 것을 확인하였다.

이런 연구 결과들을 토대로 본 연구에서는 pilot-scale에서 는 바이오매스로부터 얻은 열분해 가스에서 바이오-오일로 응축되는 가스를 제외한 미응축 가스(non-condensable gases) 를 재순환 시켜 유동층 반응기로 투입시킴으로서 질소의 사용 량을 줄이고, 이에 따른 운전비 및 시설비 감축에 대한 연구를 진행하였다. 본 연구에서는 재순환공정을 적용한 pilot plant 의 실험 결과를 토대로 가스 재순환율에 따른 질소 사용량 변 화를 확인하였고, 미응축성 가스를 유동층 반응기로 재순환 시킴으로서 열분해 반응으로 생성되는 가연성 성분의 농축을 통한 농도 변화를 측정하였다. 그리고, 바이오-오일의 품질과 수율 변화를 측정하여 급속 열분해 과정에서의 가스 재순환 공정 활용 가능성을 평가하였다.

#### 2. 실험방법

급속 열분해를 위해 사용된 시료는 팜 부산물을 이용하였 다. 팜 부산물은 말레이시아 사바주 G to G Bio Sdn Bhd로부 터 구입하였으며, 이를 2중 블레이드 분쇄기(Baemyeng Tech, MB-300W)를 이용하여 1차 분쇄하여 10 mm 이하 입도로 제조 하였고, 마이크로웨이브 건조장치(Emto Co., Microwave conveyor)를 통해 최초 40~50% 함수율을 10% 이하로 건조하였 다. 물리·화학적 특성 분석을 위하여 공업분석 및 원소분석, TGA (SINCO, N-1000) 분석을 진행하였다.

팜 부산물 바이오매스의 급속 열분해를 위한 pilot plant는 1 ton d<sup>-1</sup>급으로 설계 되었으며, 공정은 크게 3부분으로 구성 되어 있다. 먼저, 바이오매스를 열분해 시키는 열분해 반응공 정, 생성된 열분해 가스를 급속 냉각시켜 오일을 회수하는 오 일 회수공정, 미응축 가스(non-condensable gases)를 재순환 시 키고 잉여가스(excess gases)를 저장하는 가스재순환 공정으 로 구성되어 있다. 열분해 반응공정은 바이오매스가 투입되 어 열분해 되는 공정으로 최적의 운전 조건인 500 ℃에서 운 전되며, 바이오매스 시료가 투입되는 피더(feeder) 부분이 결 합되어 있다. 또한 열분해반응 과정에서 생성된 가스와 바이 오 촤(bio-char)를 분리시키는 싸이클론(cyclone)이 있고, 싸이 클론 후단에 바이오촤를 연소하기 위한 연소장치가 설치되어 져있다. 바이오-오일 생성이 최적인 운전조건에서의 유동층 반응기 내부에서의 가스속도, 즉 공탑속도(V/A (m h-1)) 및 유 동화율에 따라서 공정이 운전된다. 본 연구에서는 가스재순 환율에 따른 급속 열분해반응 공정의 특성을 이해하고 생성 물의 결과 값을 비교를 위하여, 열분해반응 온도, 모래 투입 량, 공탑속도, 투입시료 등의 조건을 동일하게 하고 가스 재 순환율만 변경하여 실험을 반복 진행 하였다.

급속 냉각을 통하여 응축된 바이오-오일을 회수하고, 응축 기서 응축되지 않는 미응축 가스를 순환시켜 열분해 반응공 정 하부 윈드박스(wind box)를 통하여 반응기내로 투입될 수 있도록 저압 통풍방식의 가스 재순환공정을 적용하였다. 이 때 온도가 낮은 가스가 투입되면 수율 저하 및 열분해 반응 공정 효율을 감소시키기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위 해 프리 히터(pre-heater)와 포스트 히터(post-heater)를 설치하 였다. 가스의 재순환율은 미응축 가스 저장 탱크로 연결된 밸 브를 통하여 조절 하였으며, 질소는 열분해공정의 압력 및 공 정내부 산소농도의 변화에 따라 자동 투입되며, 사용량 분석 을 위해 유량계를 설치하고, 가스재순환율에 따른 오일의 수 율과 공정에 투입되는 질소의 양을 측정하였다.

Table 1은 1 ton d<sup>-1</sup> 급속 열분해에서 순환유동층 반응기 (circulated fluidized bed reactor)를 이용하여 팜 부산물 바이 오매스 열분해를 진행한 운전조건을 정리한 것이다.



Figure 1. Pilot plant for biomass pyrolysis and its process block process diagram for 1 ton d<sup>-1</sup>.



(a) blower

(b) non-condensable gases storage tank (c) pre-heater

(d) post heater

Figure 2. Photograph of (a) blower, (b) non-condensable gases storage tank, (c) pre-heater, and (d) post heater.

| Pyrolysis temperature ( $^{\circ}$ C)                                | $400 \sim 600$   |
|--|--|
| Recycle ratio of non-condensable gases (%)                           | 0~100  |
| Bio-oil recovery   | Direct contacting/<br>Indirect contacting +<br>ESP (Electrostatic<br>precipitator) |
| Sand input (kg)  | 5  |
| Gas velocity in fluidized bed (m $s^{-1}$ )                          | 3  |
| Biomass input (kg h <sup>-1</sup> )                                  | 42   |
| Temperature of the end of 1st condenser ( $^{\circ}C$ )              | 21   |
| Temperature of the end of electrostatic precipitator ( $^{\circ}C$ ) | 20   |
| Particle size of biomass (mm)  | 1  |

**Table 1.** Operating condition for circulated fluidized bed for 1 ton d<sup>-1</sup>

급속열분해 공정에서 생성된 바이오-오일의 수율은 투입 된 바이오매스 중량 대비 회수된 바이오-오일의 중량을 비교 하여 측정하였다. 투입된 바이오매스의 중량은 전처리 과정 인 분쇄 및 건조를 거쳐 최종 투입 직전의 중량이며, 회수된 바이오-오일은 1차 응축기, 2차 응축기, 전기집진기(electrostatic precipitator)에서 생산된 오일의 중량을 모두 합하여 계산하였다.

질소는 40 L 액체질소를 병렬로 연결하여 가스저장 탱크로 투입되며, 내부 산소농도와 열분해 반응기 내부 압력에 따라 자동 투입된다. 이러한 사용량을 측정하기 위하여 탱크로 투 입되는 관내부에 모니터링이 가능한 유량계를 설치하여 질소 투입량을 측정하며, 이는 공정운전시스템(MMI)에 자동 저장 되도록 하였다.

재순환가스의 분석을 위해 내부 잉여가스를 저장하는 탱크 로 연결된 관에서 샘플 포인트를 잡아 1 L 샘플백에 채취하였 고, 바이오매스가 투입된 후 1시간 단위로 총 3회씩 2번 샘플 링 하였다. 가스조성은 TCD (thermal conductivity detector)와 FID (flame ionized detector)가 장착된 가스크로마토그래피 (GC, Younglin, M6500D)를 사용하였다. 탄화수소 기체(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 를 분석하기 위해 molecular sieve 13X 컬럼을 사용하였고, 수 소(H<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 메탄(CH<sub>4</sub>)을 분 석하기 위해 Porapak N 컬럼을 사용하였다.

바이오-오일은 일단위로 생산된 열분해오일을 일정시간 교 반시킨 후 1 L씩 샘플링하여 가스 재순환율의 변경마다 1번 씩 총 6회 샘플링 된 시료를 한국석유관리원에 의뢰하여 분 석하였으며, 분석기준은 현재 미국 바이오-오일의 보일러 사 용기준인 ASTM D 7544에 준하여 분석 진행 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 팜 부산물의 공업분석과 원소분석 결과 를 Table 2에 나타냈다. 공업분석 결과 수분, 휘발분, 회분 및 고정탄소 함량은 각각 9.6, 65.0, 5.9, 그리고 19.5 wt%로 나타 났다. 이와 같은 바이오매스 시료를 대상으로 급속 열분해를 수행할 경우 바이오-오일 및 바이오 촤의 양을 대략적으로 예 측할 수 있었다. 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass) 의 경우 회분 함량이 2 wt% 미만의 값을 나타내고[8,9], 갈조 류인 다시마의 경우 10 wt% 이상의 높은 무기물 함량을 나타 낸다[10,11]. 본 연구에 사용한 참나무 톱밥은 다시마 보다는 낮지만 일반적인 목질계 바이오매스보다 다소 높은 값을 나 타냈다.

원소분석 결과 탄소와 산소의 양이 47.3 wt%와 46.2 wt%로 대부분임을 알 수 있었으며, 열분해 반응시 H<sub>2</sub>S를 발생 시킬 수 있는 황은 검출되지 않았다. 팜 부산물의 화학 조성은 셀 룰로스 및 헤미셀룰로스의 합이 80% 이상으로 대부분을 차지 하고 있었으며, 급속 열분해 시 상대적으로 잔류물로 발생할 가능성이 높은 리그닌 성분은 18.2%를 차지하고 있었다. 고위 발열량(higher heating value)과 겉보기밀도(apparent density) 는 각각 16.51 MJ kg<sup>-1</sup>와 125.6 kg L<sup>-1</sup>였다.

TGA를 이용하여 승온속도 10 ℃ min<sup>-1</sup>으로 팜 부산물의 열 중량변화 특성을 파악하여 Figure 3에 나타내었다. TGA 내부

 Table 2. Proximate and ultimate analysis, HHV, component analysis, and apparent density of palm residue sawdust

|   | Palm residue |
|---|--------------|
| Proximate analysis, wt%                         |              |
| Moisture (M)                                    | 9.6          |
| Volatile (VM)                                   | 65.0         |
| Ash (A)   | 5.9          |
| Fixed carbon (FC)                               | 19.5         |
| Elemental analysis, wt%                         |              |
| Carbon (C)                                      | 47.3         |
| Hydrogen (H)                                    | 6.2          |
| Nitrogen (N)                                    | 0.5          |
| Oxygen (O)                                      | 46.2         |
| Sulfur (S)                                      | ND           |
| Component analysis, wt%                         |              |
| Cellulose                                       | 59.7         |
| Hemicellulose                                   | 22.1         |
| Lignin  | 18.2         |
| HHV (Higher Heating Value), MJ kg <sup>-1</sup> | 16.51        |
| Apparent density, kg $L^{-1}$                   | 125.6        |



Figure 3. Thermogravimetric (TG) & differential thermogravimetric (DTG) analysis of palm residue at 10 ℃ min<sup>-1</sup>.

의 온도가 200 ℃ 이상으로 증가할 때 열분해반응이 서서히 진행되기 시작하여 350 ℃까지 급속한 열분해반응이 진행되 었다. 이후 700 ℃까지 온도를 올렸을 때 최종적으로 TGA 샘 플팬에 남은 무게가 30 wt%였으며, 이 양이 증가할수록 급속 열분해과정에서 바이오촤의 함량이 증가하며, 공업분석 과정 에서 회분의 함량이 높을수록 증가한다. 팜 부산물은 5.9 wt% 의 회분함량을 가지고 있었고, 이러한 결과로 급속 열분해 과 정에서 바이오-오일의 수율이 제한될 수 있다. DTG (differential thermogravimetric analysis)에서 281 ℃와 329 ℃ 부근에서 2 개의 피크가 나타났는데, 이것은 각각 헤미셀롤로스와 셀룰 로스가 주도적으로 분해되는 구간이다[12,13]. Table 2에서 팜 부산물의 성분분석 결과 셀룰로스가 59.7 wt%였고, 헤미셀룰 로스가 22.1 wt%였다. DTG 분석에서 셀룰로스의 면적이 헤 미셀룰로스의 면적보다 크게 나타났는데, 이 결과는 Table 2 의 내용과 일치하는 것으로 판단된다.

팜 부산물을 대상으로 1 ton d<sup>-1</sup>급 pilot 반응기에서 가스재 순환율은 0~100%까지 20%단위로 변화시키면서 급속열분 해반응 실험을 진행하여 생성된 바이오-오일의 수율 변화를 Figure 4에 나타냈다. 초기 운전과정에서 유동화를 위해 질소



Figure 4. Effect of non-condensable gases and total nitrogen amount on bio-oil yield.

|   | Specification<br>of ASTM D | Recycle ratio of non-<br>condensable gases |      |      |
|---|----------------------------|--|------|------|
|   | 7544 [14]                  | 0  | 20   | 40   |
| Heating value (MJ kg <sup>-1</sup> )                          | >15                        | 13   | 15   | 17   |
| Moisture content (wt%)  | <30                        | 29   | 20   | 21   |
| Solid content (wt%)   | <2.5                       | 2.3  | 4.3  | 0.6  |
| Kinematic viscosity (40 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | <125                       | 72   | 217  | 187  |
| Density (20 $^{\circ}$ C, kg <sup>2</sup> dm <sup>-3</sup> )  | 1.1-1.3                    | 1.2  | 1.1  | 1.1  |
| Ash content (wt%)   | <0.25                      | 0.10                                       | 1.30 | 0.20 |
| Pour point (°C)   | <-9                        | 7  | 7    | -17  |

 Table 3. Effect of bio-oil quality on the recycle of non-condensable gases

**Table 4.** Composition of produced gases depending on recycle time<br/>(Gas composition :  $N_2$  free basis)

Someling time of reavaling gages [h]

|                                     | Sampling time of recycling gases [11] |                   |                             |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|
|                                     | 1 h                                   | 2 h               | 3 h                         |
| CH <sub>4</sub> mol%                | $5.49_{\pm 0.00}$                     | $6.72_{\pm0.08}$  | $7.47_{\pm 0.06}$           |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mol%  | $1.31{\scriptstyle\pm0.30}$           | $1.40_{\pm 0.22}$ | $1.43{\scriptstyle\pm0.19}$ |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> mol%  | $0.34_{\pm0.08}$                      | $0.50_{\pm 0.07}$ | $0.73_{\pm 0.06}$           |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> mol%  | $0.40_{\pm 0.00}$                     | $0.59_{\pm 0.00}$ | $0.77_{\pm0.00}$            |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> mol% | $1.60{\scriptstyle\pm0.04}$           | $1.57_{\pm0.08}$  | $1.48{\scriptstyle\pm0.18}$ |
| CO mol%                             | $41.20_{\pm0.18}$                     | $46.86_{\pm0.29}$ | $51.04_{\pm0.19}$           |
| CO <sub>2</sub> mol%                | $48.06_{\pm 0.30}$                    | $39.68_{\pm0.51}$ | 34.61 <sub>±0.54</sub>      |
| H <sub>2</sub> mol%                 | $1.60_{\pm 0.02}$                     | $2.69_{\pm 0.02}$ | $2.48_{\pm 0.01}$           |
|                                     |                                       |                   |                             |

만을 투입하였을 때 가스재순환율을 0%로 정의하였고, 이때 질소 투입량이 1,000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>이었다. 가스재순환율이 40% 일 때 질소 투입량은 38% 감소한 620 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>였다. 가스재순환율 이 80%부터 추가 질소 투입량은 발생하지 않았고, 투입된 바 이오매스에서 생성된 열분해 가스 중 미응축 가스만으로 내 부 산소농도 및 압력이 정상 범위 내에서 공정이 안정적으로 운전되는 것을 확인하였다. 각각의 가스재순환율마다 바이오 -오일 수율을 측정하였다. 투입되는 질소와 미응축 가스의 순 환비에 따라서 바이오-오일의 수율은 58~63% 범위의 값을 보였으며, 전체적인 바이오-오일 수율변화는 가스재순환율에 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

가스 재순환율에 따른 바이오-오일 품질의 분석하여 Table 3에 결과를 비교하였다. 가스 재순환율이 0%일 때 총발열량 이 13 KJ kg<sup>-1</sup>으로 ASTM D 7544인 기준보다 다소 낮은 값을 나타냈다. 그러나 가스 재순환율을 20~40%로 증가시켰을 경우 총발열량이 기준값인 15 MJ kg<sup>-1</sup> 이상을 만족하였다. 수 분함량은 모든 실험조건에서 30 wt% 이하의 값을 나타냈다. 가스 재순환율이 20%일 때 열분해 고체함량, 동점도 및 회분 함량이 기준 ASTM D 7544인 기준보다 높게 나왔는데, 이것 은 비응축성 가스의 혼합비에 따른 반응특성으로 판단되며, 다른 조건의 경우 품질 기준 값을 만족하였다.

비응축성 가스의 조성을 분석하기 위해 전기집진기와 재순 환 가스를 저장하는 탱크 사이에 밸브를 설치하여 샘플을 포 집하였다. 공정시간 변화에 따른 재순환 가스 조성을 특성을 파악하기 위해 급속 열분해반응 초기 운전을 위한 질소 주입 을 중단하고, 공정이 안정적으로 운전되는 순간부터 비응축성 가스만으로 공정을 3시간 동안 공정을 운전하였으며, 이 때 GC로 분석한 가스 조성을 Table 4에 나타내었다. 생성된 가스 의 조성중 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)에 대한 선택 성이 가장 높게 나타났으며, 반응시간이 증가할수록 일산화탄 소의 선택성은 증가하였으나 이산화탄소의 선택성은 감소하 였다. 이러한 결과는 비응축성 가스를 재순환하여 반응시간이 증가함에 따라 바이오매스 열분해과정에서 decarboxylation 보 다 decarbonylation 반응이 주도적으로 일어나기 때문인 것으 로 판단된다. 생성되는 가스중 메탄(CH4), 수소(H2) 및 비응축 성 경질 탄화수소 가스(C2H4, C2H6, C3H8)의 선택성은 증가하 였으며, 공정의 운전 시간이 지남에 따라 이들 가연성 성분이 농축되는 경향을 나타냈다. 반면, 부탄(C4H10)의 선택성은 미 소하게 감소하는 특성을 나타냈다. 생성된 비응축성 가스의 몰 조성과 각각의 열량을 기준으로 계산된 저위발열량은 13.97 kcal kg<sup>-1</sup>이었으며, 이들 비응축성 가스는 열분해 공정 에너지 원이나, 2차 에너지로서 활용이 가능한 것으로 판단된다.

바이오매스 급속 열분해에서 가스재순환 공정 적용을 통한 바이오-오일 생산공정은 기존에 문제였던 경제성 문제에 큰 영향을 줄 수 있으며, 질소 사용량 감소에 따른 운전, 시설 투 자비를 감소할 수 있을 것으로 예상된다. 운전중 질소의 추가 투입이 없다는 것은 질소의 구입 혹은 질소 발생장치에 대한 비용을 줄이고, 전체 공정이 단순화 되어지는 효과를 볼 수 있으며, 고가인 질소 발생장치 없이 큰 규모의 열분해 공정을 제작 및 운전하는데 무리가 없을 것으로 예상되어 진다. 이는 바이오-오일 생산 공정의 경제성을 높일 수 있으며, 안정적 운전이 가능해 질 것으로 판단된다.

### 4. 결 론

급속열분해를 통한 바이오-오일 생산 공정시 가스 재순환 공정 적용을 통해 생산되는 바이오-오일의 품질과 수율 변화 및 비응축성 가스의 조성을 분석하였다. 가스 재순환율이 80% 일 때 질소의 추가 투입 없이 자체적으로 생산되는 미응축성 가스로 산소농도 및 반응기 압력이 안정적으로 운전되었다. 바이오-오일의 수율은 58~63% 사이의 수율을 보였으며, 이를 토대로 가스 재순환율에 따른 수율 변화는 없는 것으로 판단 되었다. 바이오-오일의 미국 바이오-오일 보일러 사용 기준인 ASTM D 7544과 비교하였을 경우 큰 차이를 보이지 않았다. 재순환 가스의 조성은 운전시간이 길어짐에 따라 가연성 성 분이 농축되는 것을 확인하였고, 이를 활용한 2차 에너지 생 성이 가능할 것으로 판단되었다.

# 감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가 원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2014-3010091790).

#### References

- Upton Jr., G. B., and Snyder, B. F., "Funding Renewable Energy: An Analysis of Renewable Portfolio Standards," *Energ. Econ.*, 66, 205-216 (2017).
- 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).
- http://www.motie.go.kr/motie/ne/rt/press/bbs/bbsView.do?bbs \_seq\_n=79293&bbs\_cd\_n=16.
- Bridgwater, A. V., and Peacocke, G. V. C., "Fast Pyrolysis Processes for Biomass," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 4, 1-73 (2000).
- Bridgwater, A. V., Toft, A. J., and Brammer, J. G., "A Techno-Economic Comparison of Power Production by Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 6, 181-248 (2002).
- Kim, S.-S., Shenoy, A., and Agblevor, F. A., "Thermogravimetric and Kinetics Study of Pinyon Pine in the Various Gases," *Bioresour. Technol.*, **156**, 297-302 (2014).
- 7. Mante, O., Agblevor, F. A., Oyama, S. T., and McClung, R.,

"The Influence of Recycling Non-Condensable Gases in the Fractional Catalytic Pyrolysis of Biomass," *Bioresour. Technol.*, **111**, 482-490 (2012).

- Park, Y-H., Kim, J., Kim, S.-S., and Park, Y.-K., "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Oak Trees Using Thermogravimetric Analyzer and Micro-Tubing Reactor," *Bioresour. Technol.*, **100**, 400-405 (2009).
- Kim, S.-S., Kim, J., Park, Y.-H., and Park, Y.-K., "Pyrolysis Kinetics and Decomposition Characteristics of Pine Trees," *Bioresour. Technol.*, 101, 9797-9802 (2010).
- Kim, S.-S., Ly, H. V., Kim, J., Choi, J. H., and Woo, H. C., "Thermogravimetric Characteristics and Pyrolysis Kinetics of Alga Sagarssum sp. Biomass," *Bioresour. Technol.*, 139, 242-248 (2013).
- Choi, J. H., Kim, S.-S., Ly, H. V., Kim, J., and Woo, H. C., "Effect of Water-Washing Saccharina Japonica on Fast Pyrolysis in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor," *Biomass Bioenerg.*, 98, 112-123 (2017).
- Varhegyi, G., Bobaly, B., Jakab, E., and Chen, H., "Thermogravimetric Study of Biomass Pyrolysis Kinetics. A Distributed Activation Energy Model with Prediction Test," *Energ. Fuel.*, 25, 24-32 (2011).
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., and Zheng, C., "Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis," *Fuel*, 86, 1781-1788 (2007).
- ASTM D7544-12 (2017), "Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel".