



[2017-12-BM-006]

바이오원유 제조를 위한 Palm Kernel Shell의 급속열분해에서 바이오매스 입자크기의 영향

최연석^{1,2)} · 최상규^{1,2)*} · 김석준^{1,2)} · 한소영¹⁾ · 정연우¹⁾

Effect of Biomass Particle Size on the Fast Pyrolysis Characteristics of Palm Kernel Shell to Produce Biocrude-oil

Yeonseok Choi^{1,2)} · Sangkyu Choi^{1,2)*} · Seockjoon Kim^{1,2)} · Soyoung Han¹⁾ · Yeonwoo Jeong¹⁾

Received 11 August 2017 Revised 27 November 2017 Accepted 27 November 2017

ABSTRACT Biomass is considered one of the most promising renewable energy sources, which are being actively researched due to the depletion of fossil fuels and the global warming issue. Biocrude-oil can be produced through the fast pyrolysis of various biomass feedstocks, such as wood, crops and agricultural and forestry residues. Because the heat transfer from the hot sand to the biomass particles is important in the fast pyrolysis process, the particle size is one of the key factors involved in controlling the fast pyrolysis process. In this study, PKS (Palm Kernel Shell) was used for fast pyrolysis to study the effect of the biomass particle size on the fast pyrolysis characteristics in a tilted-slide reactor with a biomass capacity of 20 kg/h. The raw biomass was crushed and ground first, and the resulting particles were sieved into three ranges of particle size, $d < 0.5$ mm, 0.5 mm $< d < 1.0$ mm, and 1.0 mm $< d < 2.0$ mm. At a low pyrolysis temperature, the biocrude-oil yield increased with increasing particle size, while at medium and high temperatures the yield did not show much variation with the particle size. The heating value of the biocrude-oil increased with increasing particle size at low temperature, while it decreased significantly at high temperature.

Key words Palm Kernel Shell(팜 열매 껍질), Biocrude-oil(바이오원유), Fast pyrolysis(급속열분해), Particle size(입자 크기), Tilted-slide reactor(경사하강식 반응기)

1. 서론

최근 화석연료의 고갈 및 환경문제로 인하여 바이오매스를 이용한 신재생에너지 생산 및 활용기술이 많은 관심을 받고 있다. 특히 바이오매스는 광합성으로 고정된 이산화

탄소와 연소시 배출되는 이산화탄소가 균형을 이루는 탄소 중립적인 에너지원으로 지구온난화 억제를 위한 해결 방안이 될 수 있다. 급속열분해는 바이오매스를 약 500°C의 무산소 분위기에서 열분해하고, 생성된 열분해가스를 응축하여 액체상의 바이오원유로 전환하는 기술로서, 생산된 바이오원유는 직접 연소 또는 업그레이딩을 통하여 오일버너, 디젤엔진, 보일러 등에 사용 가능하다.^[1-4]

바이오원유 제조를 위한 열분해 원료로는 주로 목질계 바이오매스인 톱밥이 널리 이용되었고 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 국내에서는 산간지형이 많아 목재의 수집

1) Environmental System Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials

2) Department of Environment and Energy Mechanical Engineering, Korea University of Science and Technology

*Corresponding author: skchoi4091@kimm.re.kr

Tel: +82-42-868-7398 Fax: +82-42-868-7284

비용이 크기 때문에, 톱밥을 이용한 바이오원유는 경제성에서 단점이 있다. 따라서 바이오원유의 제조원료로서 억새, 돈분뇨, 커피찌꺼기 등 다양한 바이오매스를 이용한 연구가 수행되고 있다.^[5-9]

Palm Kernel Shell(PKS)은 팜유의 제조 부산물로서 인도네시아, 말레이시아 등 동남아시아 인근에서 대량으로 생산되는 바이오매스이며, 현재는 주로 석탄과의 혼합 연료로서 한정적으로 사용되고 있다. 이러한 PKS를 바이오원유 제조 원료로 사용하기 위한 기초연구들이 lab-scale의 고정층반응기 또는 기포유동층 반응기를 이용하여 수행되었고, 열분해 반응온도에 따른 바이오원유 수율 및 특성이 비교되었다.^[10-14] PKS 바이오매스는 평균 입자크기가 1cm 이상으로 크기 때문에 파쇄 및 분쇄 등의 전처리 과정이 필수적이며 전처리 과정에 따라 입자크기가 달라지게 된다. 바이오원유 제조를 위한 기초실험의 경우 일반적으로 1mm 내외의 작은 입자크기를 선별하여 급속열분해를 수행하지만, 상용화 단계의 대규모 반응기에서는 바이오매스 분쇄 및 선별에 많은 에너지가 소모되므로 작은 입자크기만을 선별하여 사용하는 것이 경제적이지 않으며, 따라서 상대적으로 큰 바이오매스 입자크기에서도 바이오원유의 생산효율을 높이는 최적조건을 도출할 필요가 있다.

목질계 바이오매스에서 입자크기의 영향에 대한 기존 연구에서는, 입자크기가 증가하면 바이오원유 수율이 감소하는 경향이 발견되었다.^[15,16] 이러한 수율의 차이는 작은 입자의 경우 가열되는 속도가 빨라 급속열분해 온도까지 거의 즉시 상승하는 반면, 큰 입자의 경우 상대적으로 느리게 가열되는 것이 주요 원인으로 판단되었다.^[15] PKS 바이오매스에 관한 기포유동층 반응기에서의 기초실험^[14]에서는 입자크기 $0.106\text{mm} < d < 0.425\text{mm}$, $0.425\text{mm} < d < 1.0\text{mm}$ 그리고 $1.0\text{mm} < d < 2\text{mm}$ 의 세 가지 실험조건에서 온도 변화에 따른 바이오원유 수율 및 발열량을 비교하였으며, 입자크기가 가장 작은 경우 반응온도 560°C 에서 최대수율 47%를 얻었으며 발열량은 온도증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

본 연구에서는 이러한 기존 실험 결과를 바탕으로, 20 kg/hr급 경사하강식 급속열분해반응기^[17,18]에서 PKS 입자크기에 따른 바이오원유 제조특성을 비교하였다. PKS 바이오매스의 입자크기는 $d < 0.5\text{mm}$, $0.5\text{mm} < d < 1.0$

mm 그리고 $1.0\text{mm} < d < 2.0\text{mm}$ 의 세 가지로 설정하였고, 열분해 반응온도 510°C , 580°C 그리고 630°C 에서 바이오매스 입자크기에 따른 바이오원유의 수율 및 발열량을 측정하고 에너지 수율을 비교하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 PKS 바이오매스 특성

급속열분해에 사용한 PKS 바이오매스는 Fig. 1에서와 같이 불규칙한 크기 및 형상을 가진 갈색 입자로 구성되어 있으며, 입자 크기는 약 10mm~30mm 이다.

PKS의 공업분석 결과를 톱밥과 비교하여 Table 1에 표시하였다. PKS 바이오매스의 수분함량은 10.8wt%로 측정되었으며, 공업분석은 건조기준으로 수행하였다. PKS의 휘발분은 톱밥에 비하여 11wt% 낮고 회분은 약 10wt% 높으나 고위발열량(HHV)은 톱밥보다 145kcal/kg 높게 측정되었다. 따라서 PKS는 급속열분해를 위한 바이오매스 원료로서 충분한 발열량을 가지고 있는 것으로 판단된다.

Table 2는 PKS와 톱밥의 원소분석 결과를 나타낸다. PKS 바이오매스는 톱밥에 비하여 탄소 성분이 약 6wt% 많고 산소 성분은 반대로 약 6wt% 낮은 것으로 측정되었으



Fig. 1. PKS biomass

Table 1. Proximate analysis (Dry basis)

Properties	PKS	Sawdust
Volatile (wt%)	72.6	83.6
Fixed carbon (wt%)	16.8	15.5
Ash (wt%)	10.6	0.9
HHV (kcal/kg)	4376	4231

Table 2. Elemental analysis (Dry and ash-free basis)

Element (wt%)	PKS	Sawdust
C	49.30	43.7
H	5.50	5.49
O*	44.72	50.78
N	0.48	0.03
S	0	0

* by difference



Fig. 2. Tilted-slide fast pyrolyzer

며, 수소 성분은 거의 유사하였다. 이러한 원소분석 결과로부터, PKS 바이오매스가 톱밥보다 휘발분이 적음에도 불구하고 발열량이 높은 공업분석 결과가 설명될 수 있다.

2.2 바이오원유 제조실험

PKS 바이오매스의 입자크기는 10mm 이상으로 크기 때문에, 급속열분해에 그대로 사용하기에는 무리가 있다. 따라서 1차 파쇄를 통하여 입자 크기를 5~7mm로 줄이고, 2차 분쇄하여 주로 2mm 이하의 크기를 가지는 입자로 전처리하였다. 2차 분쇄한 입자는 체를 이용하여 0.5mm 이하, 0.5mm~1.0mm 그리고 1.0mm~2.0mm 범위의 입자로 구분하였다. PKS 바이오매스의 수분함량은 10.8wt%로 비교적 낮은 편이므로, 별도의 건조과정 없이 바이오원유 제조에 사용하였다.

바이오원유의 제조를 위하여 Fig. 2의 사진과 같은 경사하강식 급속열분해 반응기를 이용하였다. 반응기 구성도는 Fig. 3에 나타내었다. 열전달매체인 모래와 바이오매스가 경사진 반응기 상단으로부터 공급되어 반응기 내부에서 함께 미끄러져 내려가는 과정에서 급속열분해가 일어나며, 열분해가스 및 고체상의 바이오촉매가 생성된다. 열분해가스는 다단 응축기를 통과하면서 액체상의 바이오원유로 응축되고, 비응축가스는 응축기 외부로 배출된다. 다단 응축기의 첫 번째 단계에서는 바이오원유를 분사하여 열분해가스

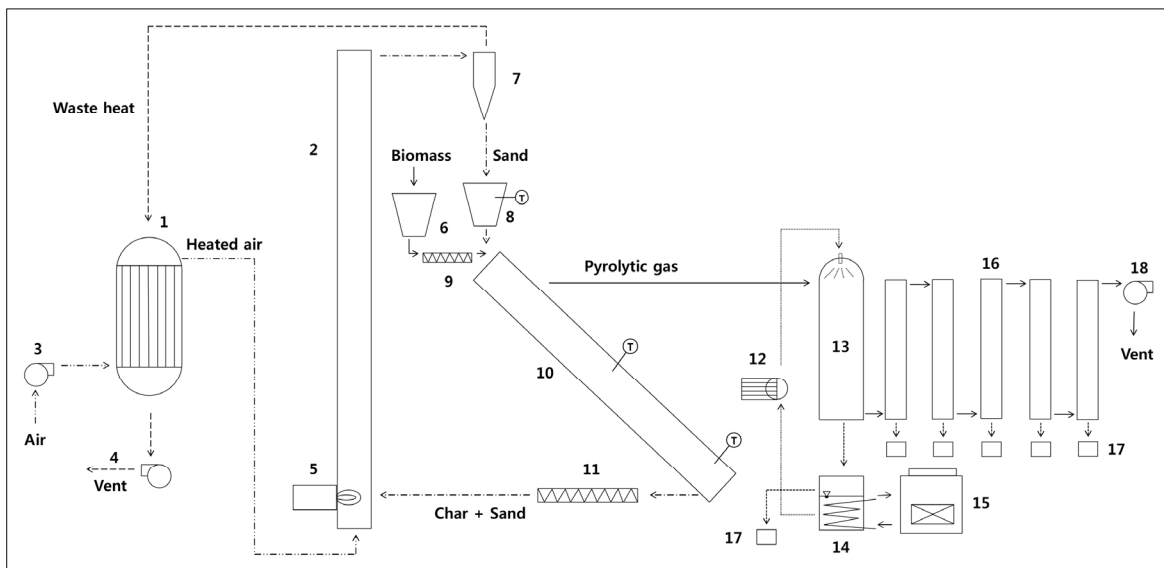


Fig. 3. Schematic of tilted-slide fast pyrolyzer^[18]

와의 직접 접촉에 의하여 응축되는 방식이며, 이후 단계에서는 shell and tube 방식의 간접응축기가 적용되었다.

입자크기를 구분하기 전의 PKS를 이용한 예비실험에서, 바이오원유의 최대수율을 얻을 수 있는 열분해 반응온도는 580°C로 나타났다. 이 온도는 일반적인 유동층 반응기에서 PKS 급속열분해를 수행하였을 때 최대수율을 보이는 반응 온도인 500°C에 비하여 높는데, 이는 반응기 구조상의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 본 연구에서 사용된 경사하강식 급속열분해 반응기는 유동층 방식과는 달리 반응기에 모래가 채워져 있지 않고 경사를 따라 흘러내려가는 구조이므로 모래와 바이오매스의 열전달 특성이 유동층 반응기와는 다르며, 온도측정 또한 반응기의 중간 높이에서 모래가 이동하는 바닥면 근처에서 측정되었으므로 최대 수율을 보이는 온도가 달라지는 것으로 판단된다.

이러한 예비실험 결과를 바탕으로, 열분해 반응온도는 510°C, 580°C 그리고 630°C로 설정하였으며 각각의 실험 조건을 Table 3에 정리하였다.

열분해 부산물인 바이오차는 모래와 함께 유동층연소기 하단으로 공급되며, 모래를 가열하기 위한 열원으로 사용된다. 비응축가스 또한 유동층연소기에 공급되어 연소열을 회수하고, 가열된 모래는 다시 반응기 상단으로 공급되어 순환하는 구조이다.

경사하강식 반응기는 기존의 기포유동층 방식 반응기에 비하여 유동화가스 공급이 필요하지 않아 운전비용이 경제적이며 반응기 체적을 줄일 수 있는 장점이 있다. 바이오매스의 투입용량은 20kg/hr이며, 톱밥 및 커피찌꺼기를 이용한 바이오원유 제조실험에서 운전 안정성을 확인하였다.^[9,18]

Table 3. Experimental conditions

Temperature T (°C)	Particle size d (mm)
510	d < 0.5
	0.5 < d < 1.0
	1.0 < d < 2.0
580	d < 0.5
	0.5 < d < 1.0
	1.0 < d < 2.0
630	d < 0.5
	0.5 < d < 1.0
	1.0 < d < 2.0

PKS 급속열분해는 하나의 반응온도에서 바이오매스 입자크기를 변화시켜 가면서 바이오원유를 제조하는 방식으로 수행하였다. 각각의 입자크기 조건에서 50kg의 바이오매스를 투입하여 2.5시간 동안 바이오원유를 제조하고, 바이오원유 수율 및 발열량을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 바이오원유 수율

Fig. 4는 반응온도 T = 580°C, 바이오매스 입자크기 0.5 mm < d < 1.0mm 조건에서 각 응축기별로 생성된 바이오원유 샘플을 나타낸다. 가장 왼쪽의 직접응축기에서 생성된 바이오원유는 갈색이며, 위쪽의 묽은 부분과 아래쪽의 짙은 성분으로 구분되는 상분리 현상이 나타난다. 2단의 간접 응축기에서는 위쪽 성분이 옅은 색깔을 가지는데 이러한 위쪽 성분은 간접응축기 후단으로 갈수록 짙어지는 경향을 보이고, 아래쪽에 침전된 성분이 증가한다.

반응온도 T = 580°C, 바이오매스 입자크기 0.5mm < d < 1.0mm 조건에서 각 응축기별 바이오원유의 생성량 비율을 Fig. 5에 비교하였다. 직접응축기에서 생성된 바이오원유가 전체 생성량의 약 90%를 차지함을 알 수 있다. 다른 실험 조건에서도 직접응축기에서 바이오원유의 대부분이 생성되므로, 바이오원유의 전체 수율측정을 제외한 발열량 등 특성분석은 직접응축기에서 생성된 바이오원유에 대해서 수행하였다.



Fig. 4. Biocrude-oil samples at T = 580°C, 0.5 mm < d < 1.0 mm

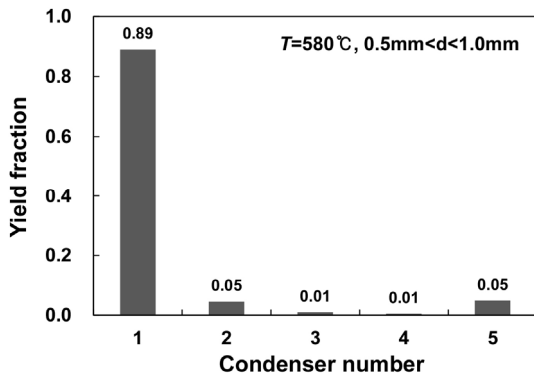


Fig. 5. Biocrude-oil yield fraction at T = 580°C, 0.5 mm < d < 1.0 mm

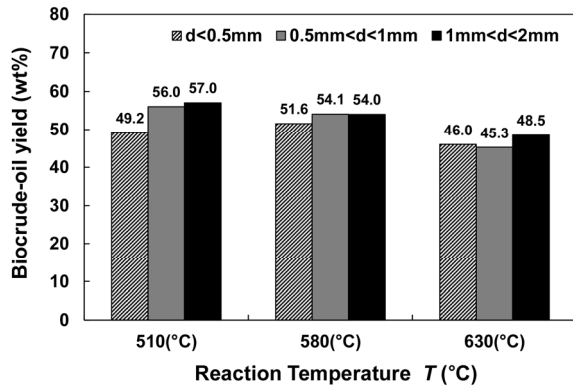


Fig. 6. Biocrude-oil yield

급속열분해 온도 및 PKS 입자크기에 따른 바이오원유 수율을 Fig. 6에 나타내었다. 낮은 반응온도(510°C)에서는 입자크기가 증가할수록 수율이 증가하는 경향을 보인다. 중간 반응온도(580°C)에서는 입자크기에 따른 수율이 큰 차이를 보이지는 않으며, 높은 반응온도(630°C)에서는 입자크기에 따른 경향성이 나타나지 않았다. 즉 바이오원유 수율에 대한 바이오매스 입자크기의 영향은 특히 낮은 온도에서 뚜렷해지며, 온도가 상승하면 입자크기의 영향은 크지 않은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 목질계 바이오매스에 관한 기존 연구^[15]에서 입자크기가 증가할수록 수율이 감소하는 경향과는 상반된다.

목질계 바이오매스에서 입자크기 증가에 따라 바이오원유 수율이 감소하는 것은 입자 내부의 열전달 특성에 의하여 다음과 같이 설명될 수 있다. 작은 입자크기를 가지는 바이오매스는 반응기에 공급되면 입자의 내부까지 온도가 급속히 상승하여 거의 균일한 온도에서 열분해가 일어날

수 있으나, 입자크기가 클 경우 입자 내부의 온도상승률이 균일하지 않아 안쪽 부분은 상대적으로 느리게 가열되고, 열분해가스보다는 고체상의 촉 생성이 많아진다.^[15]

본 연구에 적용된 경사하강식 급속열분해반응기에서는, 생성된 촉를 순환유동층연소기에서 연소하여 열전달매체인 모래 가열에 사용하므로 촉 생성량을 직접 측정하기는 어렵다. 그러나 PKS 바이오매스의 경우에도 목질계 바이오매스와는 화학적 구성이 다르지만, 입자크기가 커지면 입자 내부의 느린 온도상승에 의하여 촉 생성이 많아지는 것은 공통된 특성으로 볼 수 있다.

PKS 바이오매스의 입자크기가 작을 경우 촉 생성은 적어지고 열분해가스의 생성이 증가하여도 바이오원유 수율이 감소하는 것은, 열분해가스 중 바이오원유로 응축되지 않는 비응축가스의 비율이 커지기 때문인 것으로 예상할 수 있다. PKS 바이오매스의 급속열분해에서 촉 및 비응축가스의 생성특성에 관해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

동일한 입자크기에서 바이오원유 수율에 대한 온도의 영향을 살펴보면, 작은 입자크기(d < 0.5mm)에서는 온도 증가에 따라 수율이 약간 증가하였다가 감소하여 최대 수율은 반응온도 T = 580°C에서 얻어진다. 그러나 상대적으로 큰 입자에서는 반응온도가 상승하면 바이오원유 수율이 감소하는 경향을 보인다. 따라서 바이오매스 입자크기를 구분하지 않은 예비실험에서는, 이러한 입자크기의 영향이 상호작용하여 반응온도 T = 580°C에서 최대수율이 얻어진 것으로 판단된다.

3.2 바이오원유 발열량 및 수분함량

Fig. 7은 각각의 급속열분해 온도에서 PKS 입자크기에 따른 바이오원유의 고위발열량(HHV)를 나타낸다. 낮은 반응온도(510°C)에서는 입자크기에 따라 HHV가 증가한다. 중간 반응온도(580°C)에서는 입자크기에 따라 HHV가 약간 증가하였다가 감소하지만 그 변화폭은 138kcal/kg, 75 kcal/kg으로 작다. 높은 반응온도(630°C)에서는 입자크기가 증가하면 발열량이 크게 감소하며, 그 변화폭은 1000 kcal/kg 이상으로 매우 크게 나타난다. 즉 각각의 반응온도에서 PKS 입자크기에 따른 바이오원유의 HHV는 다른 경향을 보이는데 이는 바이오원유의 수분함량과 밀접한 연

관성이 있으며 이후 서슬될 예정이다.

바이오원유의 제조 원료로 사용된 PKS 바이오매스의 HHV는 4376kcal/kg으로 톱밥보다 높게 측정되었으나, PKS 바이오원유의 HHV는 반응온도 630°C, 입자크기가 $d < 0.5\text{mm}$ 조건을 제외하고는 1000~2000kcal/kg으로 측정되어, 일반적으로 대략 4000kcal/kg의 발열량을 가지는 톱밥 바이오원유에 비하여 절반 이하로 낮은 편이다. 이러한 낮은 발열량 및 Fig. 4에서와 같은 뚜렷한 상분리 현상으로 인하여 PKS 바이오원유의 직접 연소를 통한 이용은 어려우며, 업그레이딩 등 후처리 공정이 필요할 것으로 판단된다.

급속열분해 온도 및 PKS 입자크기 조건에 따른 바이오원유의 수분함량을 Fig. 8에 비교하였다. 낮은 반응온도(510°C)에서는 입자크기가 증가할수록 수분함량이 감소하며, 높은 반응온도(630°C)에서는 입자크기에 따라 수분함

량이 증가한다. 중간 반응온도(580°C)에서는 수분함량이 약간 감소하였다가 증가하는데, 이러한 바이오원유의 수분함량은 Fig. 7에 나타난 HHV와 반대의 경향을 보인다. 따라서 PKS 바이오원유의 HHV는 수분함량에 많은 영향을 받을 수 있다.

PKS 바이오원유의 수분함량은 50wt%~70wt% 범위로 측정되어, 일반적으로 20wt%~30wt% 정도의 수분함량을 가지는 목질계 바이오원유에 비하여 매우 높다. 또한 이러한 수분함량은 원료가 되는 PKS 바이오매스의 수분함량인 10.8wt%에 비하여 매우 높기 때문에 대부분의 수분은 급속열분해 과정에서 화학반응에 의하여 생성된 것으로 볼 수 있다.

Fig. 9는 각각의 급속열분해 온도 및 PKS 입자크기 조건에서 생성된 바이오원유 샘플을 나타낸다. PKS 바이오원유는 모든 실험조건에서 묽은 위쪽 성분과 점성이 높고

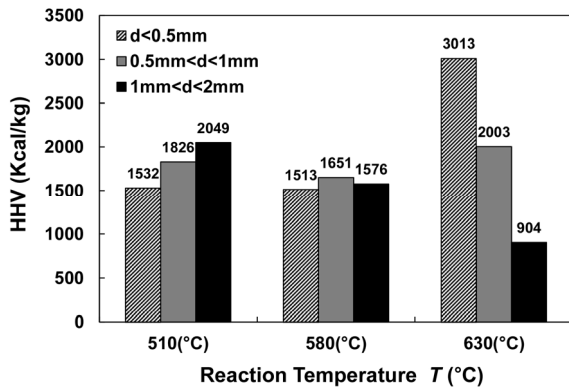


Fig. 7. HHV of biocrude-oil

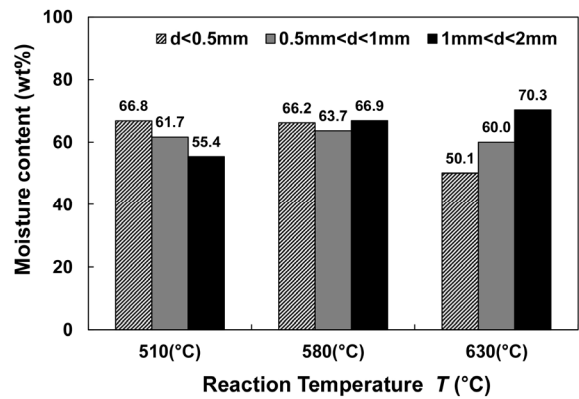


Fig. 8. Moisture content of biocrude-oil

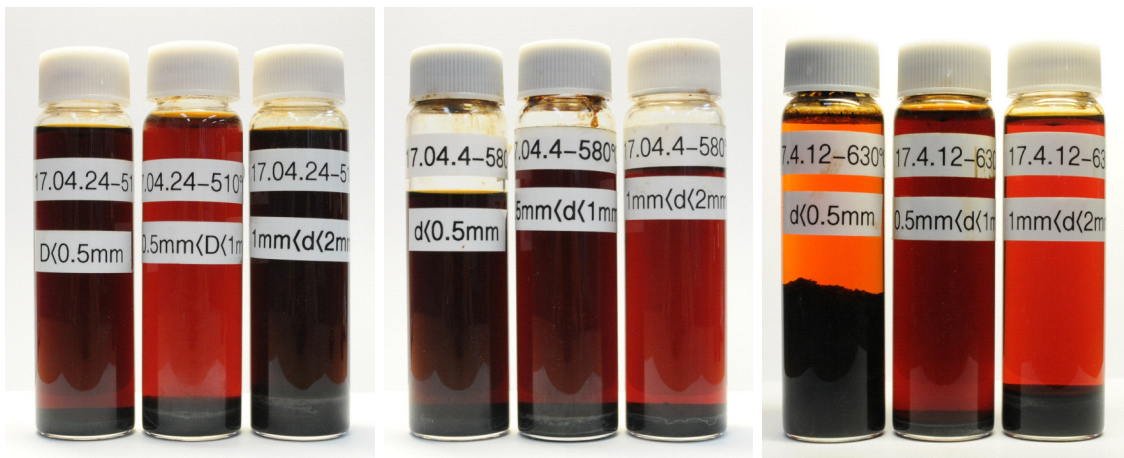


Fig. 9. Biocrude-oil samples of various temperatures and particle sizes

무거운 아래쪽 성분이 구분되는 뚜렷한 상분리 현상을 보인다. 위쪽의 성분은 Fig. 8에서와 같이 대부분 수분으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 반응온도 $T = 510^{\circ}\text{C}$ 에서는 입자크기가 증가할수록 위쪽 성분은 감소하고 아래쪽 성분의 비율이 증가하는데, 이는 Fig. 8에서 수분이 감소하는 경향과 일치한다. 반응온도 $T = 580^{\circ}\text{C}$ 에서는 아래쪽 성분의 비율이 거의 비슷하며, 이는 Fig. 8에서 입자크기에 따른 수분 변화가 작은 결과와 유사한 경향을 보인다. 반응온도 $T = 630^{\circ}\text{C}$ 의 가장 작은 입자크기($d < 0.5\text{mm}$)에서는 아래쪽에 액상의 성분뿐만 아니라 미세한 고체입자가 침전되어 있음을 관찰할 수 있다.

바이오원유 내에 고체입자가 포함되는 것은 급속열분해 반응기에서 응축기로 연결되는 부분에 사이클론과 같은 고체분리 장치가 없는 상태에서 열분해 가스 내에 미세한 촉가 응축부로 바로 투입되기 때문인 것으로 보인다. 이를 정량적으로 분석하기 위하여 각각의 실험조건에서 고체함량을 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 반응온도 510°C 및 580°C 에서는 고체함량이 $0.04\text{wt}\%$ 미만이지만, 반응온도 630°C 에서는 고체함량이 증가하여 특히 가장 작은 입자크기($d < 0.5\text{mm}$)에서는 고체함량이 $1.6\text{wt}\%$ 로 최대가 된다. 이러한 측정 결과는 Fig. 9의 바이오원유 샘플에서 관찰된 현상과 일치한다. 이 실험조건에서 바이오원유의 수분함량이 가장 낮고 발열량이 가장 높지만, 바이오원유에 고체상의 물질이 포함되어 있을 경우 연료공급 배관, 노즐 등에 막힘 또는 손상의 문제가 발생할 수 있는 단점이 있다.

급속열분해를 통한 바이오원유 제조과정에서 수분생성 메커니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다.^[19] 바이오매스가

가열되면 그 구성 성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 화학결합이 분리되는 열분해가 1차적으로 발생하고, 열분해에 의하여 초기 생성된 물질들이 휘발분으로 2차 분해되거나 일부는 고분자화되어 촉를 형성한다. 바이오매스 내부에서 생성된 휘발분은 입자 주위에 형성된 촉를 통과하게 되는데, 이 과정에서 초기 열분해 생성물의 일부에서 탈수 반응에 의하여 수분이 생성된다.^[19] PKS 바이오매스의 경우 목질계 바이오매스에 비하여 열분해가스의 탈수 반응이 크게 촉진되어 수분이 증가하는 것으로 볼 수 있는데, 상세한 수분생성 특성에 관해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

바이오원유의 수분함유율은 열분해가스 응축기의 온도 또는 유량 등에 의하여 제어할 수 있다.^[20] 그러나 급속열분해 과정에서 탈수 반응에 의하여 생성되는 수분을 조절하기 위해서는 촉매 등을 이용한 화학적인 방법이 필요할 것으로 생각된다.

3.3 바이오원유의 에너지수율

PKS 바이오원유의 수율 및 발열량, PKS 바이오매스의 발열량으로부터 다음 식과 같이 에너지 수율을 도출하였다.

$$\text{Energy yield (\%)} = \frac{\text{HHV}_{\text{BCO}}}{\text{HHV}_{\text{biomass}}} \times \text{Yield (wt\%)}$$

여기에서 BCO는 바이오원유(biocrude-oil)을 나타낸다. 각각의 급속열분해 온도에서 PKS 입자크기에 따른 에너지 수율을 Fig. 11에 비교하였다. 에너지 수율은 Fig. 7

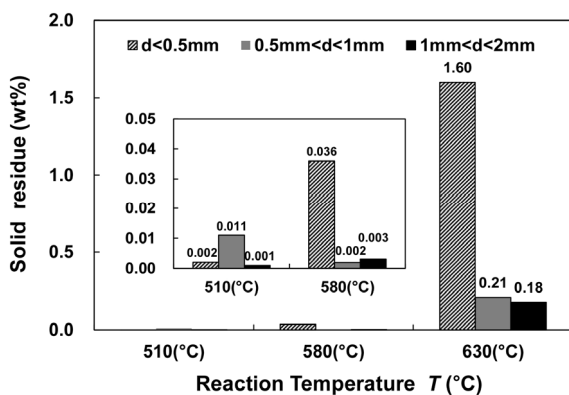


Fig. 10. Solid residue of biocrude-oil

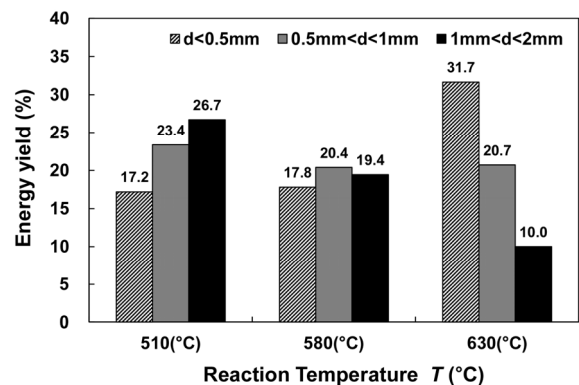


Fig. 11. Energy yield of biocrude-oil

에 나타난 고위발열량(HHV)과 유사한 경향을 보인다. 최대 에너지수율은 반응온도 630°C, 바이오매스 입자크기 $d < 0.5\text{mm}$ 에서 31.7%이며, 최저 에너지수율은 같은 반응온도, 입자크기 $1\text{mm} < d < 2\text{mm}$ 에서 10.0%이다. 각 실험 조건에서 바이오원유 수율변화에 비하여 HHV 차이가 크기 때문에, 에너지수율의 차이는 주로 HHV의 차이에서 기인하는 것임을 알 수 있다. PKS 바이오원유의 낮은 HHV로 인하여 에너지수율 또한 낮게 나타나는데, 이를 개선하기 위해서는 PKS 바이오원유 제조시 수분생성을 낮추어 HHV를 높일 수 있는 방안이 필요할 것으로 생각된다.

에너지수율이 최대가 되는 급속열분해 조건은 온도가 가장 높고(630°C) 입자크기가 가장 작은 경우($d < 0.5\text{mm}$)로 도출되었다. 그러나 높은 급속열분해 온도를 위해서는 투입열량이 많이 필요하고, 작은 입자크기를 얻기 위해서는 분쇄 등 전처리에 필요한 에너지가 많이 소요되는 단점이 있다. 두 번째로 높은 에너지수율(26.7%)은 가장 낮은 열분해온도(510°C) 및 가장 큰 바이오매스 입자크기($1\text{mm} < d < 2\text{mm}$)에서 얻어진다. 이 경우 투입열량은 가장 낮고, 전처리 에너지도 가장 적게 소모되므로 PKS를 이용한 바이오원유 제조시 에너지수율 뿐만 아니라 운전비용을 고려하면 바이오매스 입자크기 $1\text{mm} < d < 2\text{mm}$ 를 이용하여 열분해온도 510°C에서 운전하는 것이 효율적인 것으로 판단된다.

4. 결론

Palm Kernel Shell(PKS) 바이오매스의 급속열분해를 통하여 바이오원유를 생산하고 열분해 온도 및 바이오매스 입자크기에 따른 바이오원유 특성을 비교 분석하였다. 바이오원유 제조는 20kg/hr급 경사하강식 급속열분해반응기를 이용하여 수행하였다. PKS 바이오매스는 파쇄 및 분쇄하고 체를 이용하여 입자크기 $d < 0.5\text{mm}$, $0.5\text{mm} < d < 1.0\text{mm}$ 그리고 $1.0\text{mm} < d < 2.0\text{mm}$ 의 세 가지 범위로 분류하였다. 급속열분해 온도는 입자크기 선별 전 예비실험을 통하여 도출한 바이오원유 최대수율을 얻을 수 있는 온도인 580°C를 중심으로 510°C, 630°C의 세 가지 온도범위로 선정하여 각각의 온도에서 입자크기에 따른 바이오원유

수율, 발열량을 측정하였다. 바이오원유 수율은 낮은 열분해온도(510°C)에서는 입자크기에 따라 약간 증가하지만, 중간 온도(580°C) 및 높은 온도(630°C)에서는 입자크기에 대하여 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 바이오원유의 발열량은 낮은 열분해온도(510°C)에서는 입자크기에 따라 증가하였으나, 높은 열분해온도(630°C)에서는 큰 폭으로 감소하였다. PKS 바이오원유의 수분함량은 일반적인 목질계 바이오원유에 비하여 매우 높으며, 발열량과 반대의 경향을 보이므로 발열량은 수분함량에 많은 영향을 받음을 알 수 있다. 바이오원유 수율 및 발열량으로부터 에너지 수율을 도출하였으며, 에너지 수율은 높은 열분해온도 및 작은 입자크기에서 최대가 되었으나 이를 위해서는 투입열량 및 전처리 에너지가 증가하므로 PKS 바이오원유 제조시 전처리 및 운전비용을 고려하면 두 번째로 높은 에너지수율을 보이는 바이오매스 입자크기 $1\text{mm} < d < 2\text{mm}$, 열분해온도 510°C 조건이 효율적인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(No. CAP-16-05-KIMM)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] Czernik, S., Bridgwater, A. V., 2004, "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil", *Energy Fuels*, 18, 590-598.
- [2] Qiang, L., Wen-Zhi, L., Xi-Feng, Z., 2009, "Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils", *Energy Convers. Manage.*, 50, 1376-1383.
- [3] Bridgwater, A.V., 2012, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass Bioenergy*, 38, 68-94.
- [4] Park, S.P., Lee, J.S., 2014, "Status and challenging issues of the advanced biofuels", *New. Renew. Energy*, 10, 16-21.

- [5] Bok, J.P., Choi, H.S., Choi, J.W., Choi, Y.S., 2013, "Fast pyrolysis of *Miscanthus sinensis* in fluidized bed reactors: Characteristics of product yields and biocrude oil quality", *Energy*, 60, 44-52.
- [6] Jeong, Y.W., Choi, S.K., Choi, Y.S., Kim, S.J., 2015, "Production of biocrude-oil from swine manure by fast pyrolysis and analysis of its characteristics", *Renew. Energy*, 79, 14-19.
- [7] Bedmutha, R., Booker, C.J., Ferrante, L., Briens, Cedric., Berruti, F., Yeung, K.K.-C., Scott, I., Conn, K., 2011, "Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 90, 224-231.
- [8] Bok, J.P., Choi, H.S., Choi, Y.S., Park, H.C., Kim, S.J., 2012, "Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality", *Energy*, 47, 17-24.
- [9] Choi, Y.S., Choi, S.K., Kim, S.J., Jeong, Y.W., Soysa, R., Rahman, T., 2017, "Fast pyrolysis of coffee ground in a tilted-slide reactor and characteristics of biocrude oil", *Environ. Prog. Sustain. Energy*, *In Press*.
- [10] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Liang, D.T., Zheng, C., 2006, "Mechanism of Palm Oil Waste Pyrolysis in a Packed Bed", *Energy Fuels*, 20, 1321-1328.
- [11] Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X., Yang, H., 2007, "Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor", *Energy Fuels*, 21, 2398-2407.
- [12] Islam, M.N., Zailani, R., Ani, F.N., 1999, "Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation", *Renew. Energy*, 17, 62-73.
- [13] Kim, S.J. Jung, S.H., Kim, J.S., "Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds", *Bioresource Technology*, 101, 9294-9300.
- [14] Rahman, T., 2017, "Production and the properties analysis of biocrude-oil by fast pyrolysis from palm kernel shell (PKS)", Master Thesis.
- [15] Shen, J., Wang, X.-S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M.J., Li, C.-Z., 2009, "Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass", *Fuel*, 88, 1810-1817.
- [16] Lu, H., Ip, E., Scott, J., Foster, P., Vickers, M., Baxter, L.L., 2010, "Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle", *Fuel*, 89, 1156-1168.
- [17] Bok, J.P., Choi, Y.S., Choi, S.K., Jeong, Y.W., 2014, "Fast pyrolysis of Douglas fir by using tilted-slide reactor and characteristics of biocrude-oil fractions", *Renew. Energy*, 65, 7-13.
- [18] Choi, Y.S., Choi, S.K., Jeong, Y.W., 2014, "Development of a tilted-slide reactor for the fast pyrolysis of biomass", *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 33(4), 1405-1410.
- [19] Garcia-Perez, M., Wang, X.S., Shen, J., Rhodes, M.J., Tian, F., Lee, W.-J., Wu, H., Li, C.-Z., 2008, "Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: Effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1846-1854.
- [20] Westerhof, R.J.M., Kuipers, N.J.M., Kersten, S.R.A., Van Swaaij, W.P.M., 2007, "Controlling the water content of biomass fast pyrolysis oil", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 9238-9247.