



전산유체역학을 활용한 폐플라스틱열분해 반응기의 기체분산판에 대한 유동해석

한종일^{1)*} · 박성수²⁾ · 김인재²⁾ · 나광호³⁾

Effects of Thermal Dispersion Damage on the Pyrolysis and Reactor Relationship Using Computational Fluids Dynamics

Jongil, Han^{1)*} · SungSoo, Park²⁾ · InJea, Kim²⁾ · Kwangho, Na³⁾

Received 8 December 2023 Revised 15 December 2023 Accepted 18 December 2023

ABSTRACT The Computational Fluid Dynamics (CFD) model is a method of studying the flow phenomenon of fluid using a computer and finding partial differential equations that dominate processes such as heat dispersion through numerical analysis. Through CFD, a lot of information about flow disorders such as speed, pressure, density, and concentration can be obtained, and it is used in various fields from energy and aircraft design to weather prediction and environmental modeling. The simulation used for fluid analysis in this study utilized Gexcon's (FLACS) CODE, such as Norway, through overseas journals, for the accuracy of the analysis results through many experiments. It was analyzed that a technology for treating two or more catalysts with physical properties under low-temperature atmospheric pressure conditions could not be found in the prior art. Therefore, it would be desirable to establish a continuous plan by reinforcing data that can prove the effectiveness of producing efficient synthetic oil (renewable oil) through the application that pyrolysis under low-temperature and atmospheric pressure conditions.

Key words 전산유체역학(Computational fluid Dynamica), 선속도(Linear Velocity), 난류(Turbulent flow), 반응기(Reactor), 층류(Laminar flow), Pyrolysis(열분해), 지속가능한(Sustainable)

1. 서론

최근 이슈화하고 있는 폐비닐등 환경문제를 유발하는 처리방법으로 열분해에 의한 합성가스 및 수소등전환 기술을

부각 되어지고 있다.^[1,2] 이를 재활용 및 신에너지등활용 및 유용한 방법으로 재활용기술 및 재순환의 필요성이 커지고 있다. 폐비닐을 매립하게 되면 환경오염, 대기오염, 소각처리 할때는 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 다이옥신등 환경에 유해한 환경오염등 물질을 발생하고 있다.^[3] 2030~2050년도 탄소중립시대 맞추어 환경 및 에너지경제가 대두되면서 최근 국내에서 순환경제를 위해 자원순환기본법 등 재활용개발을 통한 사업등 추진하고 있다.^[4]

최근 이스라엘과 우크라이나 전쟁, 유가급등과 정부의 적극적으로 재활용 정책등의 주위 환경 변화에 따라 열분해에 의해 대체로 합성가스 및 수소등으로 전환방법이 좋은

1) Senior researcher, Energy Research Center, New Energy Institute, Korea Gas Technology Corporation

2) Assistant researcher, Energy Research Center, New Energy Institute, Korea Gas Technology Corporation

3) Laboratory chief, Energy Research Center, New Energy Institute, Korea Gas Technology Corporation

*Corresponding author: jihan@kogas-tech.or.kr

Tel: +82-42-600-8339

Fax: +82-42-600-8270

대안이 되고 있다.^[5] 이를 반영하듯이 지지체, 환경단체, 기업등 기술자들, 이와관련 페비닐 열분해 사업에 관심이 보여지고 있을 것이다.^[6] 단순 소각 및 매립보다는 유용한 방법으로 재활용의 필요성이 부각 되고 있으며 커지고 있다. 최근 유가 급등 및 에너지전쟁등과 에너지정책등 주위 탄소중립 환경변화에 따라 열분해에 의해 지속가능한 대체 에너지원으로 전환하는 대안으로 되고 있다.^[7,8]

페비닐등의 액상 및 기상 상태 조건에 따라 적용하는 생산하는 단단계 공정의 재생유생산 기술에 대한 선행문헌을 찾아볼 수 없었다.^[9,10] 따라서 단단계 공정 수행을 통해 효율적으로 재생유를 생산할 수 있는 효과를 입증할 수 있는 실험 데이터를 보강하여 해당 관련 기술에 대한 연속적 특허 권리화를 통한 IP포트 폴리오를 확장하는 방안을 수립하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 페비닐의 용융속도 향상을 통해 열에너지저장 기술, 열분해 합성유 생산 장치로부터 배출되는 폐수증기를 재활용하는 기술, 반응로 가열로와 열교환기의 통합 연계를 통한 에너지 절약화 기술 관련 R&D방향도 고려해보는 것도 바람직하다. 특히, 페비닐의 연료화는 고 점착성 및 염소성분이 들어 있어 폐자원으로 발생하는 비닐류에 비해 적절하게 에너지화되지 못하고 있는 실정이다.^[11,12] 페비닐과 비슷한 조성을 가진 혼합한 시료를 바탕으로 촉매의 효과를 확인하여 가솔린과 같은 탄화수소가 적은 올레핀의 수율을 높이고, 화학적 원료로 사용 가능한 방향족 화합물의 수율을 높이는데 있다.^[13] 무산소(진공) 조건하에서 외부에서 열을 가하여(300~650°C) 원료를 구성하는 탄소 사슬을 끊어서 저분자로 만드는 열분해 공정을 통하여 액체연료로 변환시키는 기술로서 생성된 합성가스/오일은 주로 산업용등 대체 및 보조 연료 또는 석유화학등 사용하여 재활용 비닐원자재 나프타등 원료로 사용이 가능하다.

2. 실험

2.1 실험조건

열분해 장치 사용원료로는 생활계 페비닐(EPR)사용원료 사용량 1,000 gr/Batch 수산화마그네슘 슬러리 5 wt%포함)사용 하였다. 사용 촉매 탈염소 기능을 갖는 개질촉매로

상업적 판매를 하고있는 나노사이즈의 ZnO가 담지된 형태의 촉매를 사용하였다.

지름으로는 10~12 mm, 길이는 20~30 mm범위를 갖는 lab-scale규모로 구축하였다. 파쇄 후 8/10 mesh 채로 거른 후 ϕ 2.0~2.5 mm크기를 갖는 촉매입자를 선별하여 사용하였다. 충전 Column 가열 온도 200°C적용하였다. 가열속도 및 반응온도는 30°C/15min, 420~440°C, 컨덴서 냉각수 온도 15°C실험 변수에서 Loading량, 범위 50 gr~200 gr 탈염소율 정의하였다. 잔사물에 존재하는 염소량과 열분해반응기에 의해 포집된 염소량(초기에 존재하는 염소량) 초기에 존재하는 염소량은 열분해 실험을 통해서 확보하여 생활계 페비닐 염소함유(0.97 wt%)적용하여 초기 염소량 9.7 gr 정도 확인하였다.

2.2 실험 및 평가

2.2.1 열분해 특성 비교

촉매를 담은 Packed-Bed 이상의 의미를 가지는데, 즉 기본적인 촉매 기능 이외에 반응기에서 발생하는 Hot-Spot 에 기인한 충격을 흡수하는 완충기능과 상부에서 응축되는 Wax성 고비점물들에 대한 환류탑의 역할을 수행 하였다. 촉매반응기의 다양한 기능을 원활히 수행하기 위해선 균일한 가스유속 분포와 충격 완충 기능을 고려한 촉매반응기의 설계등 검토하였다.

탈-염소 기능을 갖는 Table 1, 2에서 열분해반응기에 적용하기 위해서는 열분해 공정 특성을 고려한 적절한 촉매 반응기 설계가 필요하였다. 특히, 열분해 생성물에서 잔사물을 활용 하여더니, 합성가스부분에 적게 형성이 되어 있으며, 잔사물, 물(H₂O)형성등에서 염소(Cl-)부분에서 조금 늘어나는 것을 해석할 수 있었으며, 염소분의 분율부분에서 잔사물이 21.3% 생성물을 되었다.

열분해반응기에 대한 설계기술이 없어 촉매 혹은 액상 접촉방식을 사용할 수 밖에 없고, 그에 따라 생산되는 열분해유의 물성 저하를 유발하였다.

전체적으로 수율 및 효율등 부분에서 증가하는 것을 볼 수 있었으며, Table 3, 4에서 이는 촉매와 반응, 온도, 왁스 등 개선하게 되면 2가지 등 증대시킬 수 있다고 판단하였다. 이 원인들은 왁스로 인해 촉매를 비활성화해감 하여,

Table 1. Comparison of dechlorination according to catalyst loading 0 gr

<fix bed>

Section	Group	Pro-duction yield	Chlorine (Cl-)			
			Frac-tion	Concent-ration (ppm)	Content (gr)	Frac-tion (%)
Pyrol-ysate	Pyrolysis	742,3	74,2	598	0,44	4,8
	Remnants	124,1	12,4	20,697	2,57	27,6
	Water	12,5	1,3	-	-	-
	Gas	121,1	12,1	-	6,31	67,7
	Catalyst Column	0	0	-	0	0
	Sum	100	100	-	9,32	100

<Continuous bed>

Section	Group	Pro-duction yield	Chlorine (Cl-)			
			Frac-tion	Concent-ration (ppm)	Content (gr)	Frac-tion (%)
Pyrol-ysate	Pyrolysis	777,5	69,2	402	0,31	3,2
	Remnants	221,6	19,7	28,87	6,4	64,5
	Water	37	3,3	-	-	-
	Gas	88	7,8	-	3,21	32,4
	Catalyst Column	0	0	-	-	0
	Sum	100	100	-	9,92	100

Table 2. Catalyst loading amount 100 gr

<fix bed>

Section	Group	Pro-duction yield	Chlorine (Cl-)			
			Frac-tion	Concent-ration (ppm)	Content (gr)	Frac-tion (%)
Pyrol-ysate	Pyrolysis	671,1	67,1	274	0,18	1,9
	Remnants	115,2	11,5	17,943	2,07	21,3
	Water	37,0	3,5	-	-	-
	Gas	176,7	17,7	-	4,79	49,4
	Catalyst Column	0	0	-	2,66	27,4
	Sum	100	100	-	9,7	100

<Continuous bed>

Section	Group	Pro-duction yield	Chlorine (Cl-)			
			Frac-tion	Concent-ration (ppm)	Content (gr)	Frac-tion (%)
Pyrol-ysate	Pyrolysis	721,5	64,7	153	0,11	1,1
	Remnants	229,5	20,6	27,344	6,28	64,7
	Water	37,0	3,3	-	-	-
	Gas	127,2	11,4	-	1,05	10,8
	Catalyst Column	0	0	-	2,26	23,3
	Sum	100	100	-	9,7	100

Table 3. Catalyst loading amount 200 gr

<fix bed>

Section	Group	Pro-duction yield	Chlorine (Cl-)			
			Frac-tion	Concent-ration (ppm)	Content (gr)	Frac-tion (%)
Pyrol-ysate	Pyrolysis	671,5	67,2	182	0,12	1,3
	Remnants	98,9	9,9	27,33	2,70	27,9
	Water	37,0	3,7	-	-	-
	Gas	192,3	19,3	-	2,01	20,7
	Catalyst Column	0	0	-	4,86	50,2
	Sum	100	100	-	9,7	100

<Continuous bed>

Section	Group	Pro-duction yield	Chlorine (Cl-)			
			Frac-tion	Concent-ration (ppm)	Content (gr)	Frac-tion (%)
Pyrol-ysate	Pyrolysis	675,5	61,5	104	0,07	0,7
	Remnants	213,2	19,4	30,01	6,40	66,0
	Water	37,0	3,4	-	-	-
	Gas	173,2	15,8	-	0,65	6,7
	Catalyst Column	0	0	-	2,58	26,6
	Sum	1098,9	100	-	9,7	100

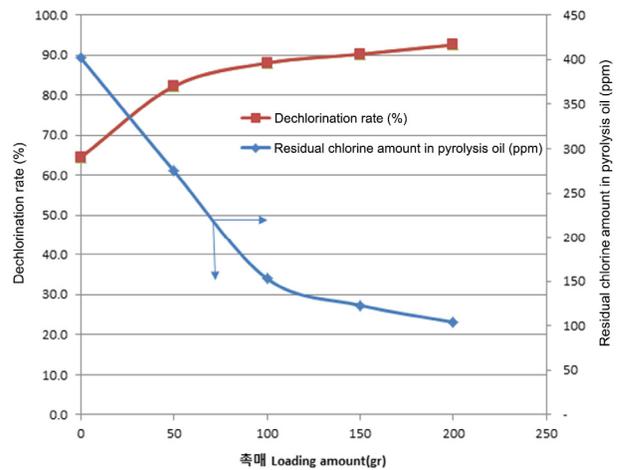


Fig. 1. Changes according to the increasing gas reaction contact catalyst

활성화를 하지 못하게 막아서 오일 왁스(wax)으로 인한 수명을 단축시키는 원인으로 알 수 있었다.

반응으로 진행되는 Mag-Carbon의 HCl Scavenging 과 상단에 있는 Fig. 1에서 개질 촉매 내부에 분산된 ZnO 의 염화물 형성으로 초기에 존재했던 염소의 90% 이상이 제거하였다.

3. 촉매구조 및 반응내부구조 형상

3.1 이원촉매 내부 특성

Buffer Zone형성 부분에서 Hot Spot 쇼크 흡수, 가스 Re-distribution에 의한 합성가스 속도 균일도 증가하였다. Fig. 2에서 반응기 구조에 의해 촉매 교체등이 용이 하였으며, 재생에 의한 비용 절감하였다. 공정운영 관점에서 교체를 위한 작업 용이성/경제성이 고려된 열분해 반응기가 설계등 검토하고, 이를 조건 통한 내부 반응기 챌린지현상최적화등 도출 하였다.

3.2 CFD 해석을 위한 형상 도출

일반적으로, Fig. 3과 같이 열분해 반응기 하부에서 유입되는 가스흐름은 벽면 쪽으로 갈수록 낮은 유속을 보이므로 반응기 단면에서 보면 불균일한 유속분포를 갖게되어, 촉매와의 접촉성을 저해하는 채널링(Channeling)현상이

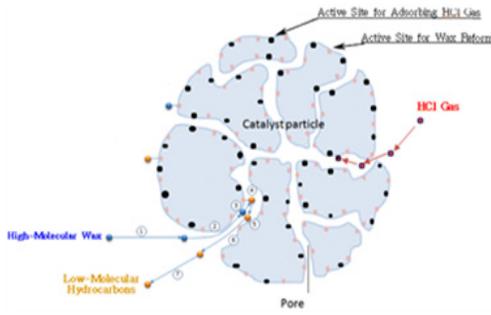


Fig. 2. Catalytic porous structure^[14]

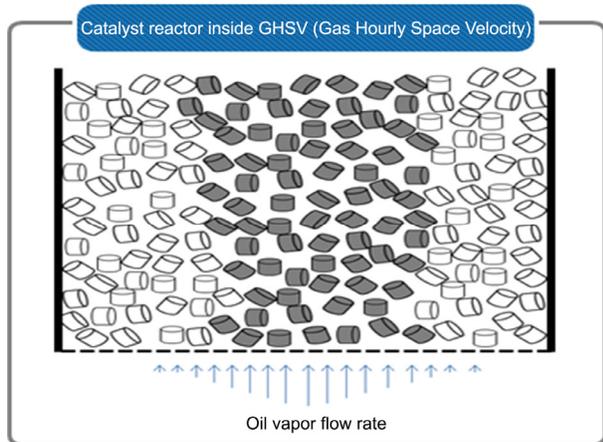


Fig. 3. Gas Hourly Space Velocity (GHSV) inside catalytic reactor

발생하게 되었다. 적절하게 설계된 분산판을 열분해 생성물이 유입되는 반응기하단에 설치하여 채널링 현상을 억제하여 궁극적으로 촉매-반응물간 접촉성을 제고하였다. Screen 설치 후 촉매 반응기내에서 합성가스(Syngas) 및 탄화수소계열 등의 유동 분포를 확인하고, 열분해-반응기 입구에서부터 유동이 흐르는 방향의 균일성을 높이기 위해 도면을 바탕으로 CFD해석 형상등을 도출할 수 있었다.

3.2.1 Scale-Up Factor 도출

전산유체역학(CFD)을 활용 및 확인한 결과를 바탕으로 실증 및 상업 규모 반응기내 부피와 촉매 사용량을 추정할 수 있도록 Scale-Up Factor를 도출하는 작업을 실시하였다. 처음에는 실험 장치에서 실험을 수행한 Lab-Test에서는 단순 충전하여 실험을 수행하는 반면, Fig. 4에서 실증 및 상업 규모 촉매 탑은 3단형 구조로 하단에는 3/4단 분리층이 되도록 최적화 했습니다. 반응기를 설계 시 중요한 반응기 내에서의 탄화수소 가스의 선속도(Linear Velocity)가 각각의 경우 동일하다는 것을 확인하였으며, 온도와 합성가스조건과 밀접한 관계를 알 수 있었다. 용량은 Lab Scale실험에서 Feed 유량과 사용량이 정해지면 공간속도(단위 촉매 사용량으로 처리할 수 있는 Feed유량 배수)가 계산되므로 동일한 공간속도를 실증 규모 반응기에도 적용할 경우 필요한 량이 결정될 수 있었다. Fig. 4와 같이 반응기의 효율적으로 제작 및 성능등 향상 시키기 위해 페비닐, 페플라ستيك과 같은 물성 특성상 반응기 설계적용시키 위해 Batch형 고정층 반응기에서 발생하는 Hot-Spot현상에 대비한 설계 반영등 하였다. Channelling 방지 등 속도 균일화를 위한 하부 분산판 설치와 촉매교체 작업의 용이성을 감안한 반응기 내부구조 선정 및 설계하였다.

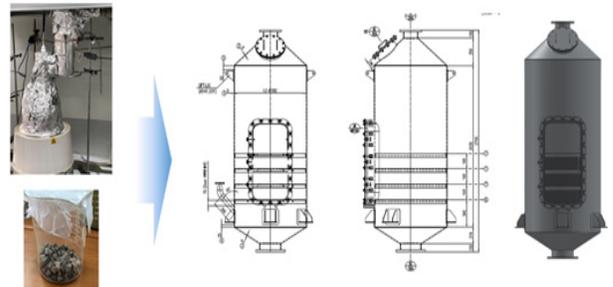


Fig. 4. Multi-layer reactor structure

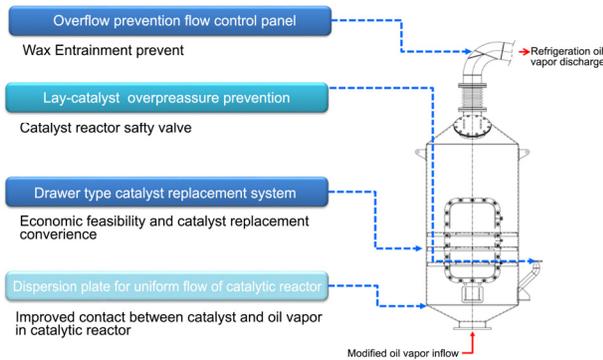


Fig. 5. Catalyst reactor internal design

Fig. 5에서는 반응기의 안정성을 위한 안전설계 요소와 반응기 압력, 온도, 가스제어를 위한 가열로 프로그램등 제작을 통한 최적화 물성을 및 합성가스(Sygas)를 도출하고자 설계하였다.

3.2.2 CFD 형상 및 구조

CFD 유동 해석을 올바르게 수행하기 위해서 도출된 형상에 대한 적절한 격자 생성은 매우 중요하며, 격자를 어떻게 생성하느냐에 따라 해석 시간 및 결과가 많은 차이를 보이게 되었다. 아래와 같이 Fig. 6에서 CFD 유동 해석을 위해 Capture Curvature 및 Capture Proximity 기능이 사용되었으며, 이때 Curvature 최소 Size 및 Proximity 최소 Size를 각각 0.0113로 설정하여 격자를 생성하였다. Screen 설치 후 촉매탑 내에서 유증기의 유동 분포를 확인하고, 촉매반응기 입구에서부터 유동이 흐르는 방향의 균일성을 높이기 위해 설계도면을 바탕으로 CFD해석 형상을 도출하

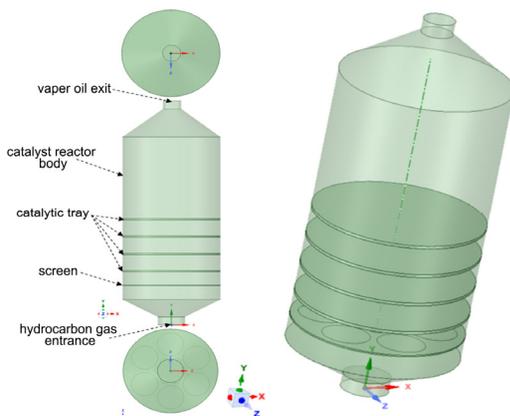


Fig. 6. Computational fluid dynamics (CFD) for interpretation form (Left) 2D, (Right) 3D

였다.

격자가 생성된 형상을 보여주고 있으며, 격자 수는 Case마다 약간의 차이를 보이기는 하지만 대략 1,000개로 이루어져 있다.

전체적으로 해석에 중점을 두어야 할 촉매 Tray 및 Screen 부분에 조밀한 격자를 생성함으로써 해석 결과의 정확도를 향상시켰고, 특히, Fig. 6에서 유동 영향이 비교적 적은 부분은 덜 조밀하게 격자를 생성함으로써 해석 시간을 단축시켰다.

3.2.3 3가지 Geometry를 갖는 반응기구조

또한, Fig. 7에서 반응기의 격자 생성을 위한 형상이 원기둥 모양의 Body이며 Screen에 다양한 원들이 형성되어 있어 Patch Conforming Method를 적용하여 격자 생성에 반영하였다. Tetrahedron 격자를 기본적으로 사용하였으며, Algorithm은 Patch Conforming을 하였다.

Fig. 8에서 보는것과 같이 반응기의 격자가 생성된 형상

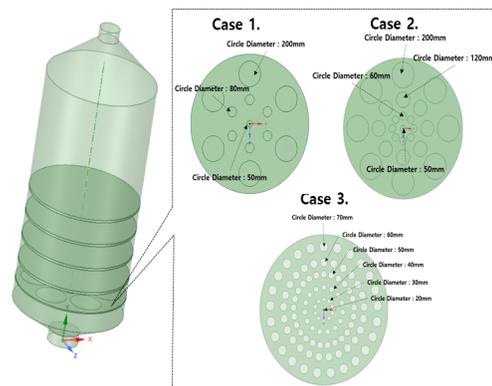


Fig. 7. Computational fluid dynamics for interpretation form

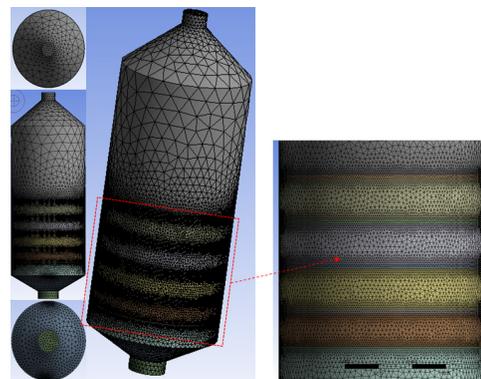


Fig. 8. Grid generation

을 보여주고 있으며, 격자 수는 Case마다 약간의 차이를 보이는 것은 많은 개수로 이루어져 있다. 전체적으로 해석에 중점을 두어야 할 촉매 Tray 및 Screen 부분에 조밀한 격자를 생성함으로써 해석 결과의 정확도를 향상시켰고, 유동 영향이 비교적 적은 부분은 덜 조밀하게 격자를 생성함으로써 해석 시간을 단축시켰다.

3.3 CFD 해석을 위한 모델과 경계 조건

CFD 해석을 위해 난류 모델을 적용하였으며, 그 중에서 본 형상과 같은 원기둥 형태의 내부 유동 결과적으로 Table 4에서 해석에 가장 많이 쓰이는 Standard k-epsilon 모델을 선택하였다. Near-Wall Treatment의 경우, 정해진 Wall Function이 없으므로 Standard Wall Function을 선택하여 해석을 수행하였고, 실제 유증기의 특성을 반영하기 위해 Viscous Heating 옵션을 선택함으로써 온도 영향에 의한 유동 특성을 반영할 수 있었습니다. 촉매와 경계 조건 측면에서는, 우선 최대한 실제 상황과 유사한 조건을 모사하기 위해, 합성가스는 ANSYS Fluent 내 DB로 포함되어 있는 가솔린, Diesel Vapor를 적용하였고, 입구에서의 가스 유속은 생성되는 합성가스의 양, 촉매반응기의 내경 등을 고려해 0.012 m/s로 설정하였다. 또한 입구 유입

Table 4. CFD boundary for flow analysis condition

Inlet Conditions	Units	Values	
Inlet (Diesel-Vapor)	m/s	0,012	
	K (°C)	623,15 (350)	
Wall Conditions	Momentum	Thermal	Material
Body	Shear Condition : No Slip	insulation	Aluminum
catalyst	Shear Condition : No Slip	insulation	Steel
Screen	Shear Condition : No Slip	insulation	Steel
Contents	Cell Zone	Porosity	
Catalyst	Porous Media	0,903 (Tray Mesh size)	
Screen			
Contents	Type	Turbulent Intensity (%)	Hydraulic Diameter (m)
Inlet	Velocity-inlet	5	0,3
Outlet	Pressure-outlet	5	0,2

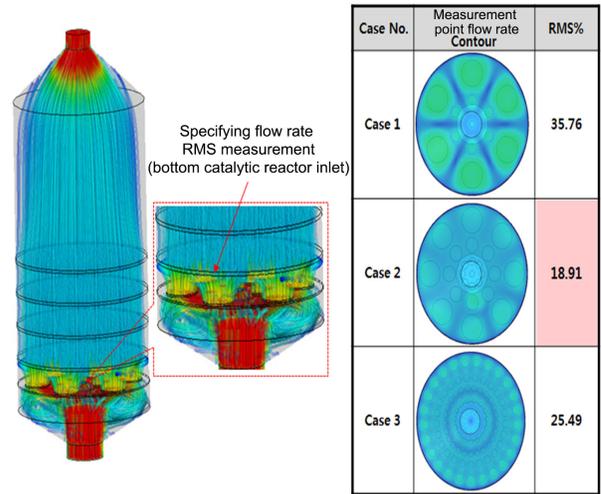


Fig. 9. Reactor optimal for bottom dispersion geometry

온도는 열분해 온도를 감안해 300~350°C로 설정 하였다. CFD 유동 해석을 위한 경계 조건들(Boundary Conditions)은 아래 표 같이 정리하였다.

Fig. 9에서는 유동분포는 측정 지점에서의 국부 유속 값이 평균 유속과 동일하여 RMS%가 0인 경우이지만 실제적으로는 RMS%가 20이하일 경우 유동 분포에 균일성이 있다고 판단하는데 최적의 Screen 형상 도출을 위해 Case1~Case 3에 대한 Plane A에서의 RMS% 값을 산출하여 그 수치가 RMS% 20이하 혹은 20에 가까운 수치가 되는 Screen 형상을 최적의 Screen 형상으로 판단하였다. Fig. 9 우측 Case 1~Case 3의 Plane A 지점에서의 RMS% 수치 및 유속 contour를 나타낸 것이며, RMS% 산출 결과 Case 1은 35.76%, Case 2는 18.91% 그리고 Case 3의 경우 25.49%로 계산되어 Case 2가 가장 낮은 RMS% 값을 보임과 동시에 절대적 수치도 20이하 수준을 보여 유속분포가 상당히 균일한 것으로 판단되었다.

4. CFD 유동 해석 결과

CFD 유동해석을 통해 도출된 열분해 반응기내 합성가스 및 수증기 내의 속도 분포를 보이고 있는데 모든 Case에 대해 합성가스가 입구 부분에서 유동의 유입 방향으로 거의 일직선의 유동 패턴을 보이다 Screen 영역을 지나면서 분산되는 특성을 보이고 이때 입구 부분에서 가스가 유입 방

향으로 들어오다가 Screen을 거치면서 Screen과 합성가스의 충돌에 의한 와류를 보이는 전형적인 다공성 Wall을 지날 때의 유동 특성을 보이고 있다.

모든 Case 1, 2, 3에 대해 동일하게 유입되는 합성가스가 Screen을 지나기 전과 후의 유속 분포가 매우확연한 차이를 보이고 있는데, Case 1과 Case 2의 경우, 대형 Hole에 철망을 장착한 형상을 모사하기 위해 Porous Media 설정을 지정하여 해석을 수행하였고, Case 3의 경우 다수의 소형 Hole이 존재하므로 이를 통해 탄화수소가스, 합성가스가 통과하도록 설정하여 해석을 실시하였다. 반응기 하부에서 반응기 상부로 가면서 크게 단면을 4개의 구역(Plane A, B, C, D)으로 나누어 현상을 관찰하였으며, Plane A는 최하단 반응기 하부 부분, Plane B는 최상단 반응기상단 부분, Plane C는 상부 Tangent Line, Plane D부분은 출구 바로 아랫부분을 지정하였으며 모든 Case가 동일하게 유입 합성가스는 Screen을 거치면서 지나기 전에 이미 어느 정도 유속이 일정해지고 있는 것을 볼 수 있어 반응기 전체 면적으로 생성되는 합성가스(Syngas)가 확산 되어 나간다는 것을 알 수 있으며, 모든 열분해반응기를 통과한 이후인 Plane B에서는 단면 전체적으로 유속이 거의 동일해진다는 것도 볼 수 있다. 결과적으로 반응물의 생성속도도 빨라져 반응기내부에서 가스 흐름의 공간속도가 급격히 증가하여 흐름 속에 포함된 Wax 분이 응축되거나 저비점물로 개질되지 못하고 열분해반응기 외부로 떨어져 나가는 현상(Entrainment)이 발생하였다.

Wax의 Entrainment를 방지하기 위해 열분해 반응기 출구 쪽에 설치되어, 스프링 구조에 의해 개폐정도가 조절되는 유량 제어판을 설치하여 과도한 Wax의 유출을 억제하고, 다시 반응기로 환류되게 하여 개질반응이 진행되게 하거나 개질반응이 진행되지 못한 부분은 반응기 쪽으로 다시 유입시켜 추가적 열분해 반응이 진행되게 되었다. 이후 출구로 합성가스 또는 탄화수소가스가 나갈 때는 좁은 출구를 나가게 되므로 유속이 다시 빨라지는 현상을 관찰할 수 있었다.

Screen의 형상에 따라 최하단 반응기 Lay-Tray에 진입하기 직전 위치, 즉 Plane A에서의 유속균일도에 일부 차이가 있으므로 이를 수치화하여 비교함으로써 어떤 Screen 형상이 가장 유속 분포 측면에서 균일한 결과를 도출하는지 살펴보았다.

감사의 글

본 논문은 정부(국토교통부)의 재원으로 국토과학기술진흥원(KAIA)의 지원을 받아 수행된 “RE100기반의수소시범 도시인프라기술개발”(RS-2022-00143582) 연구지원받아 수행 하였으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] ASTM E872-82, 2019, “Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels”.
- [2] ASTM D1102-84, 2021, “Standard test method for ash in the wood”.
- [3] Kim, S., Jang, E.S., Shin, D.H., and Lee, K.H., 2004, “Using peak properties of a DTG curve to estimate the kinetic parameters of the pyrolysis reaction: Application to high density polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, **85**(2), 799-805.
- [4] ASTM E698-11, 2016, “Standard test method for arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the flynn/wall/ozawa method”.
- [5] Park, K.I., Kim, D.W., Lee, T.H., and Lee, J.M., 2013, “Kinetic analysis of isothermal pyrolysis of Korean refuse plastic fuel for application to circulating fluidized bed boiler”, *Korean Chemical Engineering Research*, **51**(6), 692-699.
- [6] Al-Salem, S.M., and Lettieri, P., 2010, “Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis”, *Chemical Engineering Research and Design*, **88**(22), 1599-1606.
- [7] Encinar, J.M., and Gonxalez, J.F., 2008, “Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes”, *Fuel Processing Technology*, **89**(7), 678-686.
- [8] Kim, Y.M., Kim, S., Han, T.U., Park, Y.K., and Watanabe, C., 2014, “Pyrolysis reaction characteristics of Korean pine (*Pinus Koraiensis*) nut shell”, *JAAP*, **110**, 435-441.
- [9] Kim, Y.M., Han, T.U., Hwang, B., Lee, B., Lee, H.W., Park, Y.K., and Kim, S., 2016, “Pyrolysis kinetics and product properties of softwoods, hardwoods, and the nut shell of softwood”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33**(8), 2350-2358.

- [10] Vega, D., Villar, M.A., Failla, M.D., and Valles, E.M., 1996, "Thermogravimetric analysis of starch-based biodegradable blends", *Polymer Bulletin*, **37**, 229-235.
- [11] Kim, B.S., Kim, Y.M., Lee, H.W., Jae, J., Kim, D.H., Jung, S.C., Watanabe, C., and Park, Y.K., 2016, "Catalytic copyrolysis of cellulose and thermoplastics over HZSM-5 and HY", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**(3), 1354-1363.
- [12] Tsuge, S., Ohtani, H., and Watanabe, C., 2012, "Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers: Pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates", Elsevier, Netherlands.
- [13] Yang, Z., Liu, X., Yang, Z., Zhuang, G., Bai, Z., Zhang, H., and Guo, Y., 2013, "Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor", *JAAP*, **102**, 83-88.
- [14] ECOCREATION, 2020, "Environment national impact assessment report".