

목질바이오매스의 급속열분해에 의해 생산된 바이오오일의 특성 분석

최준원¹⁾, 최돈하²⁾, 조태수³⁾, D. Meier⁴⁾

Characterization of Bio-oils Produced by Fluidized Bed Type Fast Pyrolysis of Woody Biomass

Joon-Weon Choi¹⁾, Don-Ha Choi¹⁾, Tae-Su Cho¹⁾, Dietrich Meier²⁾

Key words : woody biomass(목질바이오매스), fluidized fast pyrolysis(유동형 급속열분해), bio-oil(바이오오일), 비고리형화합물(nonaromatic compound), 고리형화합물(aromatic compound), 셀룰로오스(cellulose), lignin(리그닌)

Abstract : 유동형 급속열분해기(fluidized bed type fast pyrolyzer, 용량 300g/h)를 이용하여 너도밤나무와 침엽수 혼합재(독일가문비나무/전나무, 50:50)로부터 바이오오일을 생산하였다. 목질바이오매스의 열분해는 약 470±5°C 에서 1-2초 간 진행되었다. 목질바이오매스의 열분해 생성물의 조성을 살펴보면, 너도밤나무는 바이오오일이 약 60%, 탄이 약 9% 그리고 가스가 31% 가량 생산되었으며, 침엽수 혼합재는 49%의 바이오오일, 9%의 탄, 그리고 42% 가량의 가스가 생성되었다. 두 종류의 목질바이오매스에서 생산된 바이오오일에는 약 17-22% 가량의 수분이 포함되어 있었으며, 비중은 약 1.2kg/L 이었다. 바이오오일의 원소 조성은 탄소가 45%, 산소가 47% 수소가 7%, 그리고 질소가 1% 로서 일반적인 목질바이오매스와 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 그러나 화석자원에서 생산되는 오일류와 비교하여 산소함량은 매우 높았으나 황은 전혀 포함하고 있지 않았다. 바이오오일의 GC 분석 결과 총 90여종의 고리형, 또는 비고리형 저분자량 화합물이 검출되었으며 이들의 함량은 바이오오일 전건중량의 31-33% 정도로 측정되었다.

1. 서론

급속열분해 공정은 목질바이오매스로부터 액상의 바이오오일을 생산하는 열화학적 공법이다. 급속열분해 공정을 간략하게 살펴보면 톱밥상의 목질바이오매스를 산소가 없는 조건하에서 고온에서 매우 짧은 시간동안 태워주면 기체상의 열분해 생성물이 발생하는데, 이를 급속히 냉각하여 액상의 오일로 전환시키는 공정이다. 이러한 열분해 공정은 열분해 반응기의 구조와 양식에 따라서 fluidized bed 방식, ablative 방식과 rotation cone 방식 등 다양한 형태로 구분이 되는데, 이 중에서 fluidized bed 방식과 ablative 방식이 널리 이용되고 있다.^{1,2)}

바이오오일은 외관상 어두운 갈색을 띠며 원소 조성은 목질바이오매스와 매우 유사하지만, 일반 목질칩과 비교하여 에너지밀도는 약 3배 정도 높다. 바이오오일의 화학적 조성은 목질바이오매스의 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌의 열분해에 의해서 생성되는 포름알데히드와 아세트산과 같은 저분자류에서부터 페놀류, 무수당류와 올리고당류를 비롯한 수백 종의 화합물질로 구성된 것으로 알려져 있다. 일반적으로 목질 바이오매스에서 생산된 바이오오일은 저분자화합물(38%), 극성화합물(14%), 열분해리그닌(pyrolytic lignin, 14%)과 수분(20-25%)으로 구

성되어 있다³⁾. 바이오오일에는 카르보닐기나 카르복실기를 비롯한 산소를 포함하고 있는 화합물이 다량 존재하여 화석자원에서 생산되는 오일과 비교하여 에너지밀도가 상대적으로 낮다. 현재 유럽지역에서는 바이오오일을 열이나 전력생산용도인 보일러나 가스터어빈 연료로 사용하고 있다. 바이오오일은 디젤유와는 잘 혼합되지 않아서 디젤혼합유로서 운송용 연료로 적용하기에는 아직 한계가 있다.

우리나라는 지난 30여년간 지속적으로 추진해 온 숲가꾸기 사업의 결과로 상당한 양의 산림자원이 축적된 산림선진국으로 도약 단계에 있다. 이러한 산림에서 발생하는 간벌재나 폐잔목, 일반

1) 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과

e-mail: francis04@foa.go.kr

Tel: (02)961-2743 Fax: (02)961-2769

2) 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과

e-mail: cdonha@foa.go.kr

Tel: (02)961-2741 Fax: (02)961-2769

3) 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과

e-mail: tscho@foa.go.kr

Tel: (02)961-2742 Fax: (02)961-2769

4) 독일연방목재화학연구소

e-mail: dneier@holz.uni-hamburg.de

폐목질자원은 원유가 전혀 생산되지 않는 우리의 현실에서 매우 유용한 대체에너지원임에 틀림없다. 따라서 본 논문에서는 목질바이오매스의 연료화 공정 중의 하나인 급속열분해에 의해서 생산된 액상의 바이오오일에 관한 물리적, 화학적 특성에 대하여 기술하고자 한다.

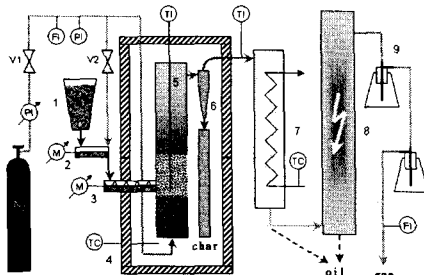
2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 실험에서는 너도밤나무와 침엽수 혼합재(진나무: 독일가문비나무 = 50:50)의 목부부분을 사용하였다. 공시재료 목본의 입자크기는 0.3-0.5mm 이었으며, 수분함량은 약 10% 이었다.

2.2. 급속열분해장치와 열분해 조건

바이오오일 생산을 위해 사용된 열분해기는 독일 연방목재화학연구소가 보유한 fluidized bed 형 급속열분해기를 사용하였다. 본 실험에 사용한 급속열분해기의 모식도는 그림 1에 제시하였다⁴⁾.



1. Feeder 2. Vibration 3. Screw feeder
4. Heating and isolation 5. reactor 6. Cyclone & char collector
7. Cooler 8. Electro filter 9. Filter bottles

Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed type fast pyrolysis system

급속열분해기는 크게 원료공급장치, 열분해반응기, 사이클론장치, 냉각기와 전기집진장치로 구성되어 있다. 열분해 반응기는 특수합금강으로 제조되었으며, 반응기 길이는 330mm 이고 직경은 41mm 이었다. 반응기내에는 열분해 과정 중에 흘러주는 유동화 가스인 질소가스의 원활한 분산을 위하여 직경 1mm인 구멍이 26개 있는 두개의 판을 서로 엇갈리게 장착하였다. 열분해 반응기에는 열전달 유동매체인 모래(크기: 0.3-0.5mm)를 120g 정도 채우고 유동매체부분의 온도가 470℃에 도달하면 톱밥상의 목질바이오매스는 스크류방식의 원료공급장치에 의해서 열분해 반응기에 채워진 유동매체 속으로 공급되면서 열분해반응은 시작된다. 시료투입량은 시료가 투입되는 과정에서 반응기내 유동매체(모래)부분의 온도변화가 없을 정도의 속도로 투입하였다. 시료투입속도는 대략 시간당 350g 정도를 유지하였다. 이러한 모든 과정은 무산소 조건, 즉 질소가스 존재 하에서 수행되었다. 질소가스는 목질바이오매스와 모래의 원활한 유동을 위하여 열분해반응기 하단부에서 시간당

500L 씩 공급하였다. 이러한 유동가스 공급량과 반응기 내부의 부피를 고려해 볼 때, 목질바이오매스의 열분해에 의해서 생성된 기체상의 열분해 생성물의 반응기내 체류시간은 약 1-2초로 계산되었다. 열분해반응기에 부착되어 있는 사이클론은 열분해 과정에서 발생하는 기체상의 열분해 생성물과 탄(char)을 분리하는 장치로서 탄은 사이클론 하단부에 위치한 콘테이너에 모아진다. 목질바이오매스의 급속열분해 과정에서 발생하는 기체상의 열분해 생성물은 사이클론에서 대부분의 탄이 제거된 후에 냉각장치에서 1차 응축반응이 일어나며, 이 후 전기집진장치에서 다시 한 번 미세한 탄이 제거됨과 동시에 2차 응축반응에 의해서 액상의 바이오오일로 변환된다.

2.3. 바이오오일의 화학분석

2.3.1. 수분함량

바이오오일의 수분함량은 Titro Line Alpha Instrument(Schott)를 이용하여 Karl Fisher Titration 법에 의거하여 측정하였다. 적적용 시약으로는 Hydranal Composite 2(Riedel de Haen 34806)를 사용하였다.

2.3.2. 원소분석

탄소, 수소, 질소와 황의 함량은 Thermo Quest Elementary Analyzer, Flash EA1112(Milano, Italy)를 이용하여 측정하였다. 산소 함량은 100에서 탄소, 수소, 질소와 황 성분의 함량을 제외한 나머지 부분으로 계산하였다.

2.3.3. GC-FID와 GC/MS 분석

급속열분해에 의해서 생성된 너도밤나무와 독일가문비나무 바이오오일의 주요 화학 성분은 가스크로마토그래프로 분석하였다. 검출기는 정성분석용으로 MSD(Mass selective detector), 정량분석용으로 FID(flame ionization detector)를 사용하였으며 자세한 분석 조건은 아래와 같다.

Mass selective detector: HP GC 6890/5972A

Flame ionization detector: Chrompack GC

9000, FID 온도: 280℃

분석용 칼럼: ZB-1701(60 x 0.25 x 0.25)

Injector부분 온도: 250℃

오븐 온도조건: 45℃(4분 동안 유지) - 분당 3℃씩 상승 - 280℃(20분 동안 유지)

3. 결과 및 고찰

3.1 목질바이오매스의 열분해 생성물

열분해 공정은 산소의 유입 없이 재료를 열에 의해서 분해하는 과정을 의미한다. 목질바이오매스의 급속열분해 과정은 1-2초로 매우 짧기 때문에 열분해 공정에서 가장 중요한 관건은 바이오매스를 얼마나 균일하게 열분해 최적온도에서 반응시키는 조건을 만드는 것이다. 이를 위한 해결 방안으로는 바이오매스 입자를 톱밥과 같이 미세하게 분쇄함으로써 열전달 속도의 균일성을 최대한으로 유지하였다. 이러한 목질바이오매스의 열분해 공정에서 생산되는 생성물은 크게 바이오오일, 탄(char), 그리고 가스로 구분된다. 열분해 생성물의 조성비는 열분해 온도에 따라 크게 변

화하는데, 바이오오일의 생성량이 가장 높은 온도는 약 475°C 부근으로 밝혀졌다³⁾. 바이오오일과 가스의 생성량은 반응온도와 밀접한 관계가 있는데, 475°C 보다 높은 온도범위에서는 열분해보다는 가스화반응(gasification)이 우세하여 바이오오일 생성량은 낮아지는 대신 가스 생성량이 증가한다. 반대로 이보다 낮은 온도에서는 탄화반응(carbonization)에 의해서 재의 생성율이 증가한다⁶⁾. 그림 2는 너도밤나무와 침엽수 혼합재를 열분해하여 획득한 열분해 생성물의 조성을 나타내었다. 두 수종에서 재의 생성율은 9% 정도로 비슷한 수율을 나타냈다. 그러나 바이오오일 생성량은 너도밤나무가 60%로 침엽수혼합재보다 높았으며, 가스 생성량은 침엽수혼합재가 42%로 상대적으로 높았다. 위에서 언급했듯이, 열분해 생성물의 수율은 온도에 매우 민감하므로 본 실험에서 나타난 열분해 산물의 조성차이는 재료적인 차이점에 기인할 수도 있지만, 열분해과정에서 바이오매스의 열전달의 균일성과 열분해 온도의 불안정성에서도 원인을 찾을 수 있다.

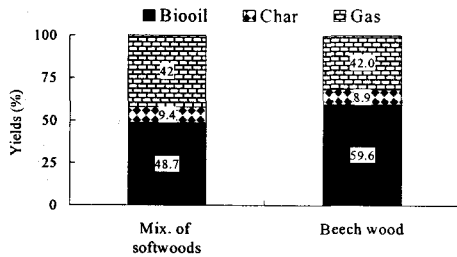


Fig. 2 Mass balances of fast pyrolysis products of two woody biomasses

3.2 바이오오일의 물리적 특성

표 1에는 목질바이오매스의 급속열분해에 의해서 생산된 바이오오일의 물리적 특성과 원소분석 결과를 제시하였다. 바이오오일은 Karl Fisher법에 의해서 측정된 결과 약 17-22%의 수분을 함유하고 있었고, pH값은 2.7-2.9로 약산성을 띠고 있었다. 이는 열분해 과정에서 목질바이오매스가 분해되면서 초산이나 프로판산이 생성되었음을 암시한다. 급속열분해 과정에서 생성되는 고형분은 전기집진장치에서 대부분 제거되었음에도 불구하고 바이오오일에는 0.3% 가량의 고형분이 포함되어 있는 것으로 확인되었다. 이러한 고형분 양은 일반적으로 화석오일에 존재하는 고형분의 함량(0.01%)과 비교하면 상당히 높은 편이다. 바이오오일내 고형분은 대부분 분자량이 높은 유기물이나 미세한 입자의 탄으로 예측되었다⁶⁾. 바이오오일의 발열량(heating values)은 약 17MJ/kg로 측정되었다. 이는 중유(40MJ/kg)나 유채에서 생산된 바이오디젤(37MJ/kg)과 비교하면 상당히 낮은 수치인데, 이러한 원인은 목질바이오매스에서 획득한 바이오오일을 구성하는 화합물에는 중유나 바이오디젤의 구성성분과 비교하여 산소를 많이 함유하고 있는데 기인한다.

Table 1 Chemical and physical properties of bio-oil produced by fluidized bed type fast pyrolysis

Analysis	Bio-oil produced by fast pyrolysis	
	Beech wood	Mixture of softwoods
Water contents (%)	17.6	22.1
pH Value (20°C)	2.76	2.96
Density	1.226	1.213
Heating value(MJ/kg)	17.1	17.3
Solid contents (%)	0.37	0.27
Elementary analysis		
carbon	45.0	44.8
hydrogen	7.2	7.4
oxygen	46.8	47.4
nitrogen	1.0	0.4

원소분석 결과에서 나타났듯이 바이오오일의 산소함량은 45%이상을 초과하고 있다. 바이오오일의 비중은 리터당 1.2kg 으로 일반적인 오일(light fuel oil)의 리터당 0.85kg 보다 높게 나타났다. 이러한 수치는 중량을 기준으로 할 때 바이오오일의 에너지 함량은 일반연료유의 42% 정도이며, 부피기준으로는 61% 에 미치는 것을 의미하며 바이오오일을 보일러나 엔진용 연료로 사용할 경우 연료분사기의 제작에 매우 중요한 의미를 지닌다. 목질바이오매스의 열분해 과정에서 생성된 증기상의 오일성분은 급속한 냉각을 거치면서 액상의 바이오오일로 변하면 다시 증기상으로 변화되지 않는다. 즉, 바이오오일내의 수분함량이나 휘발성분을 제거하기 위하여 100°C 이상으로 가열하면 바이오오일의 50% 가량이 고형분으로 변화된다.

3.2 바이오오일의 화학성분 분석

너도밤나무와 침엽수 혼합재에서 생산된 바이오오일의 화학적 성분을 분석하기 위하여 gas chromatography(GC)분석을 실시하였다. Fig. 3은 GC분석에 의해서 검출된 저분자량 화합물의 함량을 정량적으로 분석한 결과이다.

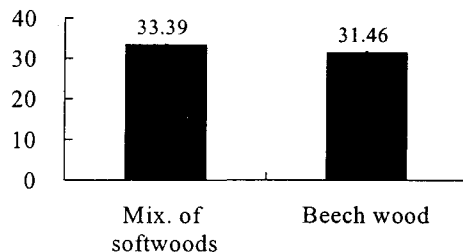


Fig. 3 Total amounts of GC detectable components in bio-oil produced by fast pyrolysis of woody biomasses

두 종류의 목질바이오매스에서 생산된 바이오 오일에는 총 90여종의 저분자량 화합물이 검출되었으며, 이들의 함량은 바이오오일의 31-33%(dry weight basis) 정도로 측정되었다. 이러한 열분해 화합물은 주로 산류, 비고리형 화합물(nonaromatic compounds, Fig. 4)과 고리형 화합물(aromatic compounds, Fig. 5)로 구분된다. 비고리 화합물에는 알코올류, 알데히드류, 케톤류와 퓨란계, 피란계화합물, 그리고 당류 등 주로 목질바이오매스의 섬유소 성분의 열분해에 의해서 생성된 화합물들로서 바이오오일 총량의 28% 정도를 차지하고 있었다. 고리형 화합물은 바이오오일내에 약 3.7-4.8% 정도 포함되어 있으며, 대부분이 리그닌의 열분해에 의해서 생성된 화합물로서 페놀화합물과 페놀화합물에 메톡실기가 한 개 부착된 guaiacol류와 메톡실기가 두 개 부착된 syringol류 화합물로 구성되어 있다.

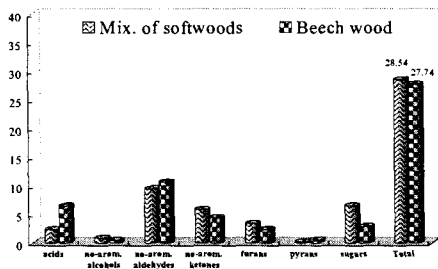


Fig. 4 Nonaromatic components in bio-oil detected by GC analysis

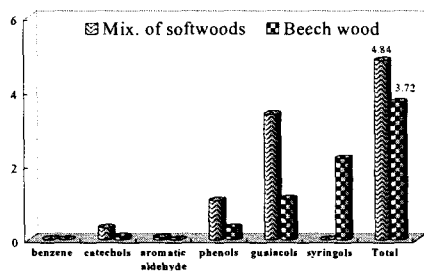


Fig. 4 Aromatic components in bio-oil detected by GC analysis

일반적으로 침엽수종에는 리그닌 함량이 활엽수종보다 높기 때문에 이들로부터 생산된 바이오 오일에는 리그닌 분해 생성물의 함량이 약간 높게 나타난 것으로 보인다. 또한 이들 성분의 구성비율을 살펴보면 침엽수 혼합재의 바이오오일에는 syringol류 화합물이 전혀 검출되지 않았고, 반대로 너도밤나무 바이오오일에는 syringol류와 guaiacol류가 약 2:1의 비율로 존재하고 있으며, 이는 수종별 리그닌의 화학적 조성차이에 따른 결과라고 할 수 있다.

4. 결론

바이오오일에는 황이나 질소 함량이 낮아서 연료로 사용하였을 때 환경을 오염시키는 주범인 NOx 나 SOx의 발생량이 극히 낮다는 특징과 함께 탄소중성 체인 목질바이오매스를 이용하여 생산되므로 온실가스 저감효과에도 크게 기여할 수 있는 미래의 대체 연료로서 두각을 나타내고 있다. 그러나 바이오오일은 화학자원에서 생산되는 오일들과 비교하여 수분 함량이 높고 발열량이 낮다는 단점을 동시에 존재하고 있다. 바이오오일의 낮은 발열량은 오일의 구성 화합물의 높은 산소함량에 기인한다. 따라서 바이오오일이 화석연료를 대체할 수 있는 효과를 나타내기 위해서는 발열량 향상을 위한 탈산소반응(deoxygenation) 등 다양한 바이오오일의 개질변형 연구수행이 필수적이라 하겠다.

References

- [1] Bridgwater, A. V., 2001, "An overview of fast pyrolysis" Progress in thermochemical biomass conversion, Vol. 2, pp. 977-997.
- [2] Meier, D. Faix, O., 2005, "Fast pyrolysis: a route for energy and chemicals from wood - fluidized bed vs ablative pyrolysis" Special symposium in Korea Forest Research Institute.
- [3] Scholze, B., Hanser, C., Meier, D., 2001, "Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids(pyrolytic lignin). Part II GPC, carbonyl groups and 13C-NMR" Journal of analytical applied pyrolysis, Vol. 58-59, pp. 387-400.
- [4] Klaubert, H., 2001, "Untersuchung zur Wirbelschichtpyrolyse von Holzpartikeln" Diplomarbeit, universitaet Hamburg
- [5] Wehlte, S. H. C., 1997, "Untersuchung zur Wirbelschichtpyrolyse von nicht naturbelassenem Holz" Dissertation, Unversitaet Hamburg.
- [6] Kang, B. S., Lee, K. H., Park, H. J., Park, Y. K., Kim, J. S., 2006, "Fast pyrolysis of radiata pine in a bench scale plant with a fluidized bed: Influence of a char separation system and reaction conditions on the production of bio-oil" Journal of analytical applied pyrolysis, Vol. 76, pp. 32-37.