

셀룰로오스의 분해특성 및 연료물질 생성 (I) -열분해·액화반응-

이종집[†], 이병학*

* 천안공업대학 신소재응용화학과
단국대학교 공업화학과

Degradation Properties and Production of Fuels of Cellulose - Pyrolysis-Liquefaction -

Jong-Jib Lee[†], Byung-Hak Lee*

*Dept. of Advanced Materials Chemical Technology, Cheonan National Technical College
Dept. of Industrial Chemistry, Dankook University

ABSTRACT

In this study, thermochemical degradation by pyrolysis-liquefaction of cellulose, the effects of reaction time, reaction temperature, conversion yield, degradation properties and degradation products were investigated. Experiments were performed in a tube reactor by varying reaction time from 20 to 80 min at 200~500°C. Combustion heating value of liquid products from thermochemical conversion processes of cellulose was in the range of 6,920~6,960cal/g. After 40min of reaction at 400°C in pyrolysis-liquefaction of cellulose, the energy yield and mass yield was as high as 54.3% and 34.0g oil/100g raw material, respectively. The liquid products from pyrolysis-liquefaction of cellulose contained various kinds of ketones, phenols and furans. ketones and furans could be used as high-octane-value fuels and fuel additives. However, phenols are not valuable as fuels.

주요기술용어 : Alternative fuel(대체연료), New energy(신에너지), Biomass(바이오매스), Pyrolysis-liquefaction (열분해-액화반응),

1. 서론

우리나라는 세계 10위의 에너지 소비국가로서

우리나라는 세계 10위의 에너지 소비국가로
서총 에너지 수입액 중 석유 수입액이 차지하는
비율은 80% 이상으로 막대한 외화를 에너지 수
입에 지불하고 있다.

이러한 현실임에도 불구하고 우리나라의 에너
지 정책은 석유에너지 위주의 산업구조를 전환시

[†] Corresponding author : byhlee@dankook.ac.kr

키려는 시도가 대단히 미흡한 편이고 대체에너지 개발연구를 위한 작업은 오히려 점점 위축되고 있는 실정이다. 따라서 대체에너지 개발 및 상용화 등으로 에너지의 자급도를 높여야 할 필요성이 절실하다 할 것이다.

또한, 환경적 측면에서도 대체에너지의 필요성이 증대되고 있는데, 석유자원의 무분별한 개발과 남용으로 온실가스의 급속한 증가에 따른 지구온난화 문제의 발생과 그에 의한 이상기후 현상 등을 방지하기 위하여 청정에너지를 개발하여 사용하고자 하는 시도가 반드시 필요하다고 할 것이다.

대체에너지는 공해가 없는 청정에너지로 태양에너지, 풍력에너지, 수소에너지 및 바이오매스(biomass) 등을 들 수 있는데 현재 가장 많은 연구가 진행되고 있는 청정 대체에너지 분야는 수소에너지와 바이오매스 분야라고 할 수 있다. 그 중에서도 바이오매스는 태양에너지에 의해 끊임없이 재생되는 무한 자원으로 여기에는 임산자원, 농업 부산물, 해양생물, 유기성 폐기물(음식쓰레기, 축산슬러지, 건축폐기물 및 폐지) 등과 생명체로부터 유래되는 모든 것들이 포함되는데, 바이오매스를 적절한 방법을 사용하여 오랜 기간의 화석화 과정 없이 화석연료와 유사한 성질을 지닌 합성연료로 전환시킬 수 있다면, 대기 중 이산화탄소의 총량을 고정시킬 수 있게 되어 장기적인 안목에서 지구온난화를 방지할 수 있는 방법이 될 수 있다¹⁾.

바이오매스의 전환 방법에는 여러 가지가 있는데 미국의 NREL(National Renewable Energy Laboratory), SERI(Solar Energy Research Institute) 및 DOE(Department of Energy) 등에서는 바이오매스를 직접 또는 간접적으로 액화시

키거나 가스화하여 연료로 사용하고자 하는 연구를 진행하여 분자 중에 산소를 풍부하게 함유하는 합산소 연료물질(oxygenates)과 다양한 화학제품의 제조가 가능한 화학약품이 생성되어 석유대체 가능성이 있음을 보고한 바가 있다²⁻⁴⁾.

본 연구에서는 바이오매스의 구성 성분인 셀

룰로오스에 대한 열분해·액화반응을 시행하여 열화학적 전환에 따른 분해 특성을 조사하고, 고옥탄가의 연료물질 및 석유화학 원료 대체물질의 전환 수율과 생성물의 농도 변화 등을 검토하여 대체에너지 생성에 대한 가능성을 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

셀룰로오스는 Aldrich사의 셀룰로오스 분말($\sim 20\mu\text{m}$)을 전처리 없이 사용하였다.

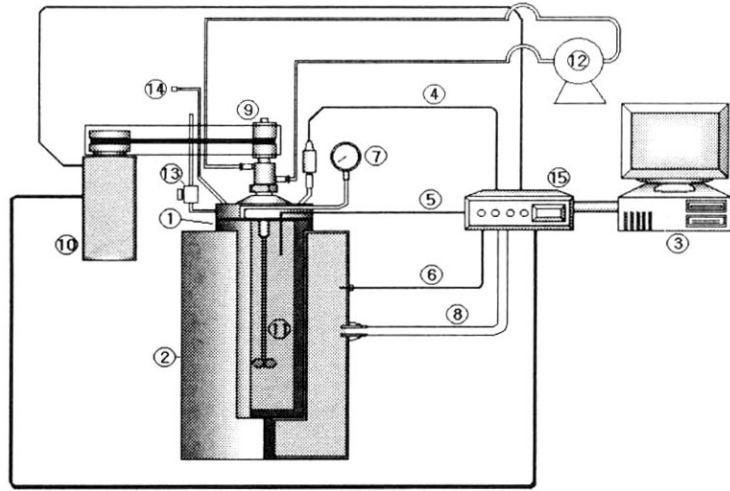
GC에서 체류시간 비교 및 GC/MS에서의 질량스펙트럼 비교·확인을 통한 생성물의 확인 작업을 위하여 표준시약은 일급 또는 특급시약을 사용하였다.

2.2. 실험 장치

소형반응기는 3/4" SUS pipe를 10cm길이로 절단한 후 고온·고압에 견딜 수 있도록 양끝은 swagelock cap으로 밀봉하였으며 반응물의 충전 및 생성물의 회수를 위한 개폐가 가능하도록 튜브형태로 제작하였다. 다량의 반응물을 얻고자 할 때 사용한 autoclave형 반응장치는 내용적이 300 ml로 자동온도조절장치, 압력조절장치, 외부 유출관과 밸브, 안전장치 및 교반장치를 설치하였고, 반응기 내부의 반응상태 변화를 실시간 모니터링하고 자동조절이 가능하도록 구성하였다. 본 실험의 장치 구성은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

2.3. 실험 방법

셀룰로오스에 대한 열분해·액화(pyrolysis-liquefaction)반응은 반응온도 200~600°C의 범위에서 50°C 간격으로 변화시켰고, 반응시간은 20~80분 범위에서 10분 간격으로 시행하였다. 반응이 완료된 후에는 반응기를 곧바로 얼음물에 넣어 약 20분간 냉각시킨 후 개봉하였다. 열분해·액화반응 후의 생성물 성상은 액상물질과 고상물질



- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| ① main reactor | ② heater |
| ③ personal computer | ④ pressure signal cable |
| ⑤ thermocouple in reactor | ⑥ thermocouple in heater |
| ⑦ analogue pressure gauge | ⑧ automatic heater switch |
| ⑨ magnetic drive | ⑩ motor |
| ⑪ impeller | ⑫ water circular pump |
| ⑬ safety relief valve | ⑭ gas sampling valve |
| ⑮ data module and control unit | |

Fig. 1 Schematic diagram for the pyrolysis-Liquefaction reactor.

이 서로 반죽되어 있는 페이스트상이기 때문에 methylene chloride, n-hexane 및 acetone 등을 추출용매로 soxhlet 장치를 사용한 추출조작에 의해 분리, 수득하였다.

추출한 반응생성물은 여과·분리한 후 액상생성물은 시료병에 담아 냉장장치에서 4℃로 보관하였으며, 고상잔류물은 아세톤으로 수회 세척한 후 다시 증류수로 세척하여 건조기에서 105℃로 24시간 건조시킨 다음 중량을 측정하고 액상생성물과 같은 방법으로 보관하였다.

것은 용이하지 않기 때문에, 반응전의 원료 셀룰로오스의 중량과 반응 후 잔류된 고형물질의 중량 차이로부터 다음 식을 사용하여 셀룰로오스의 전환율을 계산하였다.⁵⁾

$$\text{Conversion yield(\%)} = \left(1 - \frac{M_r}{M_i}\right) \times 100$$

M_i : mass of initial dried lignin raw material

M_r : mass of dried solid residue after reaction

2.4. 분석

2.4.1. 전환율 측정

셀룰로오스의 열화학적 전환반응을 통한 액상 또는 기상 생성물의 수율을 정확하게 산출하는

2.4.2. 성분분석(Instrumental analysis)

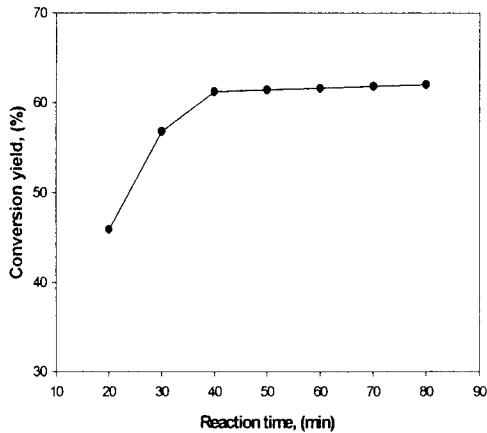


Fig. 2 Effect of reaction time of conversion yield in pyrolysis-liquefaction reaction of cellulose. (Reaction Temp. : 300°C)

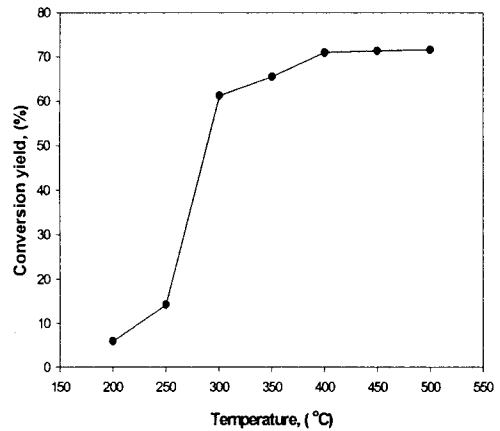


Fig. 3 Effect of reaction temperature on conversion yield in pyrolysis-liquefaction reaction of cellulose. (Reaction Time : 40min)

셀룰로오스의 열화학적 전환반응에 의해 생성된 액상 및 기상생성물의 성분분석을 위하여 GC/MS(Agilent technologies, GC system G1530A, HP5973 mass selective detector)에 HP-1 캐필러리 컬럼(methyl siloxane, 50.0m × 0.2mm × 0.33µm nominal)을 장착하였으며 캐리어 가스로는 헬륨(He)을 사용하고, column head pressure 1.57 Kg/cm², flow rate 0.7ml/min, split ratio 100:1의 조건에서 오븐온도를 초기 40°C에서 5°C/min의 속도로 상승시켜 280°C까지 체류시간 48분으로 하여 분석하였다. 또, 생성물의 정량을 위하여 GC(Younglin M600D)를 사용하였는데 컬럼과 분석조건은 GC/MS와 동일하게 설정하였고 detector는 FID를 사용하였다. 생성물에 대한 흡광도 측정은 UV-Visible spectrophotometer (Hitachi U-2000)를 사용하여 분석하였다. 셀룰로오스 원료물질의 열화학적 전환반응에 의한 결합의 절단 및 분해 경향 등을 조사하기 위하여 FT-IR(Bio-Rad, FTS 135)을 사용하여 측정영역 400~4000cm⁻¹에서 분석하였다.

2.4.3. 발열량(Heating Value) 분석

셀룰로오스의 열화학적 전환반응에 의해 생성

된 액상 생성물이 연료로 사용 가능한지 확인하기 위하여 PARR Calorimeter를 사용하여 KSM 2057법에 의해 발열량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해·액화(pyrolysis-liquefaction) 반응에 대한 전환율

Fig. 2에는 열분해·액화반응시 반응온도 300°C에서 반응시간의 변화에 따른 셀룰로오스의 전환율 변화를 나타내었다. 그림을 보면 반응시간 40분까지는 전환율의 상승폭이 매우 크지만 40분이 넘어서면 전환율의 상승폭이 아주 적은 것으로 나타났다.

Fig 3에는 반응시간을 40분으로 고정한 상태에서 반응온도를 200~500°C로 변화시켰을 때 셀룰로오스의 전환율 변화 그래프를 나타내었다. 열분해·액화 반응의 전환율 변화 곡선은 250~300°C 구간에서 급격하게 상승하는 경향을 나타내는 것으로 확인되었는데, 초기 200°C에서는 5.9%의 전환율을 나타낸 후 250°C에서 14.2%로 증가되었고 250~300°C에서는 급격한 전환율의

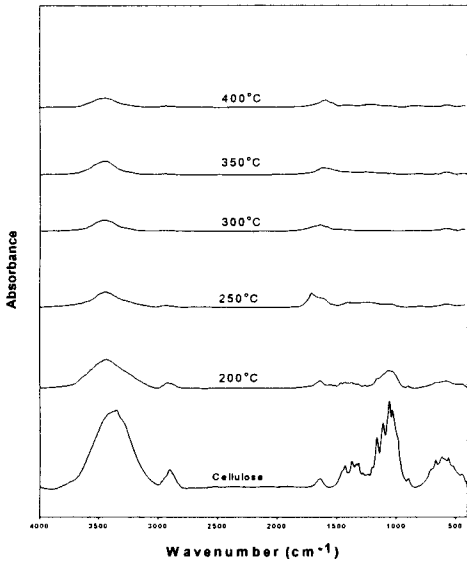


Fig. 4. FT-IR spectrum of solid residue remained after pyrolysis-liquefaction reaction of cellulose at various temperature. (Reaction time : 40min)

상승을 나타내어 반응온도 300°C에서 61.2%에 도달했다. 이러한 현상은 셀룰로오스를 구성하고 있는 주 결합 사슬인 β-1,4-linkage가 반응온도 250~300°C의 온도 범위에서 분해되어 나타나는 현상이라고 판단되었다.

계속적인 반응온도의 상승에 따라 400°C까지 전환율이 완만하게 상승하여 70.9%에 이르렀으며 400°C를 넘어서 500°C가 되면 최고 71.5%의 전환율을 나타내었으나 전환율의 상승폭이 아주 미미한 것으로 나타났다. 이것은 열분해·액화반응에 의해 온도를 지속적으로 상승시키더라도 셀룰로오스의 탄화 잔류물인 목탄(char)의 생성량은 일정 수준 이상으로 증가될 수 없다고 알려져 있는 사실과⁶⁾ 일치하는 결과임을 알 수 있었다.

3.2. FT-IR 분석에 의한 셀룰로오스의 분해 특성

Fig. 4 에는 셀룰로오스의 열분해·액화반응에 의한 분해경향을 확인하기 위하여 반응 후 생

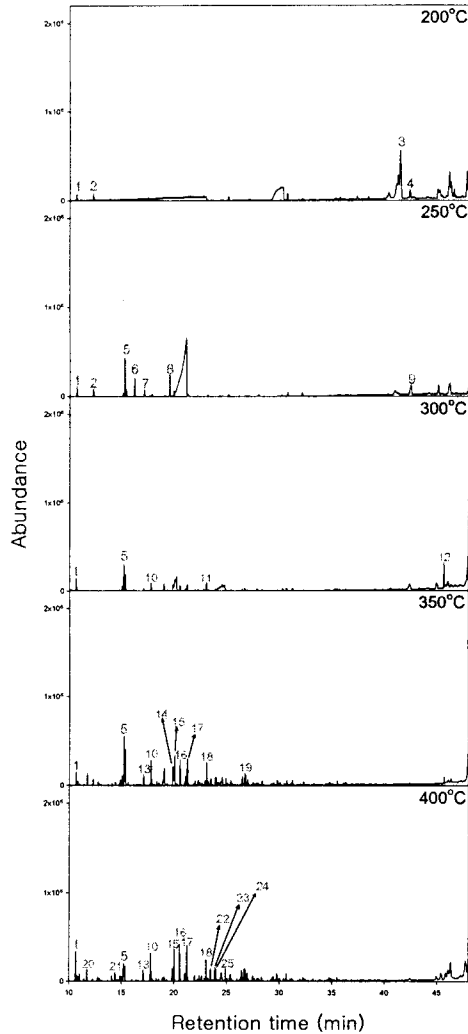


Fig. 5 The comparison of GC chromatogram for pyrolysis-liquefaction liquid products form cellulose

성된 고형물질을 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 스펙트럼의 피크가 낮아지게 되어 셀룰로오스의 구조를 이루는 결합의 세기가 감소되는 현상이 뚜렷해지는 경향을 보여 주었는데, 먼저 분해되지 않은 셀룰로오스는 3400~3200cm⁻¹ 대에 넓은 OH stretch band와 2920cm⁻¹ 대에 보이는 알칸류의 비대칭 CH

band, 그리고 1210~1000cm⁻¹에 나타나는 1차 및 2차 알콜의 C-O band와 3차 알콜의 OH band 등의 스펙트럼 구조를 갖는데, 반응온도 250℃에서는 1210~1000cm⁻¹의 피크가 완전히 소멸되었고, 300℃에서는 전체적인 피크가 상당히 감소된 결과를 보여주었다. 이러한 결과는 Fig. 3의 전환율 변화 그래프에서 나타난 분해효율과 비교적 유사한 결과를 나타내는 것으로 판단되었다.

3.3. 분해 생성물의 성분 분석

열분해·액화반응에 의한 셀룰로오스의 분해 시 생성되는 액상물질을 GC/MS 및 GC로 분석한 스펙트럼을 반응온도 별로 비교할 수 있도록 하여 Fig. 5에 나타내었으며 주요 생성물의 화합물명을 Table 1에 나타내었다.

그림과 표를 통해 알 수 있는 바와 같이 셀룰로오스의 열분해·액화반응에 의해 다종의 ketone류, phenol류 및 furan류가 생성됨을 확인할 수 있었다.

그림을 보면 반응온도 200℃에서는 셀룰로오스의 분해에 의해 생성된 물질이 거의 없음을 알 수 있는데, 체류시간 11.2분대의 toluene과 12분대에서 3-furaldehyde의 생성이 확인되었다. 체류시간 40분 이상에서는 셀룰로오스 고분자의 사슬이 부분적으로 해중합된 1-methyl-7-(1-methylethyl)thenanthrene과 2-[(2-butylcyclopropyl)methyl]-cyclopropanenonanoic acid가 검출되었다.

또한 250℃의 경우 체류시간 15.4분에 검출된 1-(2-furanyl)-ethanone, dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone, 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one 등과 같은 ketone류의 생성이 검출되었다. 반응온도 350℃에서는 보다 많은 종류의 생성물들이 검출되었는데, 반응온도의 증가에 따라 ketone(peak No. 5, 8, 10, 13, 15)의 농도 또한 증가되었을 뿐만 아니라 1차 분해생성물의 고리화반응에 의한 furan류(peak No. 11, 14, 18), phenol류(peak No. 10, 16, 17)등의 방향족화합물이 생성

Table 1. The main products from pyrolysis liquefaction of cellulose

Peak No.	Products
1	Toluene
2	3-furaldehyde
3	1-methyl-7-(1-methylethyl)thenanthrene
4	2-[(2-butylcyclopropyl)methyl]-cyclopropanenonanoic acid
5	1-(2-furanyl)-ethanone
6	Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone
7	5-methyl furfural
8	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one
9	1,2-benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester
10	Phenol
11	2-methyl benzofuran
12	1,2-benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester
13	3-methylcyclopent-2-enone
14	2-acetyl-5-methylfuran
15	2,3-dimethyl-2-cyclopent-1-one
16	2-methyl phenol (o-cresol)
17	3-methyl phenol (m-cresol)
18	2-methyl benzofuran
19	3,4-dimethyl-1H-indazole
20	2-ethyl-5-methylfuran
21	1,4-dimethylbenzene (p-xylene)
22	2-ethyl phenol
23	2,4-dimethyl phenol
24	2,5-dimethyl phenol
25	2,3-dimethyl phenol

됨을 확인할 수 있었다.

반응온도가 400℃에 이르게 되면, 상당히 많은 종류의 생성물이 나타나고 있음을 확인할 수 있었는데 350℃에서 생성이 확인되었던 물질외에도 새로운 종류의 페놀화합물(peak No. 22-25), furan (peak No. 18, 20)이 상당수 검출되었다.

한편 반응공정을 통하여 생성된 액상 생성물의 분석 결과 셀룰로오스의 주된 분해 생성물로 알려져 있는 β-glucosan의 생성은 GC/MS 분석을 통하여 감지되지 않았는데 β-glucosan은 셀룰로오스 분해반응의 과정 중 반응기 내부에 존재하는 알칼리성 물질에 영향을 받게되어 furan 유도체로 전환되는 것으로 판단되었다.⁷⁾

또한 비교적 많은 종류의 phenol류가 생성됨을 알 수 있었는데, 이는 반응온도의 증가와 동시에 발생된 프리라디칼의 공격에 의해 셀룰로오

Table 2. Heating values, mass yield and energy yield of liquid products for each reaction condition.

Reaction condition	Heating Value (cal/g)	Mass yield (g oil/100g raw material)	Energy yield (%)
400 °C, 40min	6,920	34.0	57.9
450 °C, 40min	6,960	32.3	55.3
500 °C, 40min	6,980	31.1	53.4

스의 주요 결합인 β-1,4 linkage가 파괴됨과 동시에 프리라디칼의 연쇄적인 반응에 의해 분해반응, 고리화반응 및 축합반응이 개시되어 다양한 종류의 방향족화합물의 생성량이 더욱 증가되는 것으로 확인되었다.

그러나 벤젠류의 비점이 약 80°C 인데 비해 phenol의 비점은 180°C 이상으로 상당히 높기 때문에 연료물질 생성을 위한 실험에서는 바람직하지 않다고 할 수 있다.

3.4. 분해 생성물의 액체연료로서의 타당성 검토

3.4.1. 생성물의 연소열량 측정

셀룰로오스를 열분해·액화반응시켜 제조한 시료에 대하여 연소열량 측정장치를 사용하여 KSM 2057법에 의해 열량을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

표에 나타낸 바와 같이 반응조건 400~500°C, 40min에서 셀룰로오스의 열분해·액화반응 시료는 셀룰로오스의 발열량 4062.1 cal/g⁸⁾에 비해 현저하게 증가한 6,920~6,980 cal/g의 결과를 나타내었다. 이것은 시판 가솔린(13,120 cal/g)과 경유(11,650 cal/g)에 비해서는 약 52.7~59.9% 수준이지만 현재 바이오 연료로 주목받고 있는 무수에탄올(7,540 cal/g)에 대해서는 91.7~92.6%의 수준으로 나타나 연료 및 연료 첨가제로서 사용 가능성이 높은 것으로 판단되었다^{9,10)}.

3.5.2. 생성물의 질량수율 및 에너지 수율 계산

액상 생성물질의 미량증류장치를 사용한 증류

조작에 의해 수득될 수 있는 생성물의 양은 400°C 일 때가 34.0 g oil/100g raw material 로 450°C의 32.3, 500°C의 31.1g oil/100g raw material 에 비해 약간 높은 것으로 나타났다.

한편 측정된 연소열량에 의해 열화학적 전환반응을 통해 생성된 액상물질에 대한 에너지 수율을 계산하였는데, 그 형식은 다음과 같다.

$$Energy\ yield = \frac{heating\ value\ of\ oil}{HHV\ of\ lignin\ raw\ material} \times mass\ yield\ of\ oil \times 100 \quad (1)$$

연소열량값과 질량수율값을 사용하여 식(1)에 의해 에너지수율을 계산하였는데 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 400°C, 40분에서 셀룰로오스를 열분해·액화 반응시킨 경우 57.9%의 에너지 수율을 나타내었으며, 450°C, 40분과 500°C, 40분의 조건에서는 각각 55.3%, 53.4%의 에너지 수율을 얻었다. 이것은 반응온도가 400°C를 넘으면 연소열량 값은 다소 상승하지만 질량수율과 에너지 수율은 오히려 낮아지는 것을 의미한다. 따라서 종합적으로 고려해 볼 때 셀룰로오스의 열분해·액화반응에 의한 액상물질의 생성에 있어서는 400°C, 40분이 더 효과적인 조건으로 판단되었다.

4. 결 론

셀룰로오스의 열분해·액화 반응에 의한 분해 특성 및 연료물질 생성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 셀룰로오스의 열분해·액화반응시 전환율은 온도증가에 따라 증가하며 최고 전환율은 500℃, 40분에서 71.5% 이었으나 400℃이상이 되면 전환율의 상승폭은 미미하였다.

2. 열분해·액화반응에 의한 셀룰로오스의 분해에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석 결과, 반응온도 250℃에서는 1210~1000cm⁻¹의 피크가 완전히 소멸되었고, 300℃에서는 전체적인 피크가 상당히 감소되었기 때문에 셀룰로오스의 주결합사슬인 β-1,4 linkage의 주 분해온도는 250~300℃이었다.

3. 액상 생성물의 연소열량 측정 결과, 생성된 오일의 열량이 6,920~6,960 cal/g인 것으로 나타나 시판가솔린 및 경유의 52.7~59.9% 수준이었으며 에탄올과 비교하면 91.7~92.3% 수준으로 나타났다.

4. 셀룰로오스를 400℃에서 40분간 열분해·액화반응시킨 경우 액상 생성물의 연소열량 6,920cal/g, 질량 수율 34.0%, 및 에너지 수율 57.9%로 가장 효용가치가 큰 반응조건으로 판단되었다.

5. 셀룰로오스의 열분해·액화반응에 의해 생성된 액체 생성물은 주로 케톤류와 페놀류 및 푸란류가 많았으며 케톤류와 푸란류는 고옥탄가를 가진 연료 및 연료첨가제로 사용이 가능하였으나 페놀류는 비점은 180℃ 이상으로 상당히 높기 때문에 연료로서의 가치가 낮은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1) L. Gustavsson, et al : "Reducing CO₂ Emission by Substituting Biomass for Fossil Fuels", Energy, Vol. 20, No. 11, 1995, pp. 1097~1113.
 2) D. K. Johnson, et al. : "Preparation of a

Lignin-Derived Pasting Oil", Appl. Biochem. and Biotech., 24/25, 1990, pp. 31~40.

3) P. W. Bergeron, and N. D. Hinman : "Technical and Economic Analysis of Lignin Conversion to Methyl Aryl Ethers", Appl. Biochem. and Biotech., 24/25, 1990, pp. 5~29.
 4) R. W. Thring, and J. Breaux, "Hydrocracking of Solvolysis Lignin in Batch Reactor" Fuel, Vol. 75, No. 7, 1996, pp. 795~800.
 5) M. Heitz, A. Brown, and E. Chornet : "Solvent Effects on Liquefaction: Solubilization Profiles of a Canadian Prototype Wood, Populus deltoides, in the Presence of Different Solvents", Can. J. Chem. Eng., Vol. 72, 1994, pp. 1021~1027.
 6) C. H. Vane, and G. D. Abbott : "Proxies for land plant biomass: closed system pyrolysis of some methoxyphenols", Org. Geochem., Vol. 30, 1999, pp. 1535~1541.
 7) A. Demirbas : "Calculation of Higher Heating Values of Biomass Fuels", Fuel, Vol. 76, No.5, 1997, pp. 431~434.
 8) W. Dekant, et al. : "Toxicokinetics of ethers used as fuel oxygenates", Toxicology Letters, Vol. 124, No. 1, 2001, pp. 37~45.
 9) A. Demirbas : "Mechanisms of Liquefaction and Pyrolysis Reaction of Biomass", Energy Conversion and Management, Vol. 41, 2000, pp. 633~646.
 10) M. J. Murphy, "Safety and Industrial Hygiene Issues Related to the Use of Oxygenates in Diesel Fuel", SAE Transactions, Vol. 108, No. 4, 1999, pp. 837~844.