

농부산물 바이오매스를 이용한 연료물질의 생성

이종집*[†]

*공주대학교 화학공학부

Production of Fuels from an Agricultural by-Product Biomass

Jong Jib Lee*[†]

*Div. of Chemical Engineering, Kongju National University,
275 Budae-Dong Cheonan-Si, Chungnam, 330-717, Korea

ABSTRACT

Rice straw, produced as an agricultural by-product, is usable biomass as fuels if depolymerized to monomer unit, because the chemical structure are similar to high octane materials found in gasoline. In this study, parameters of thermochemical degradation by solvolysis reaction of rice straw such as the effect of reaction temperature, reaction time and type of solvent on conversion yield and degradation products were investigated. It was found that the effectiveness of the solvent on the solvolysis reaction was as follows; acetone>cresol>butanol. When acetone was used as a solvent, the highest rice straw conversion was observed to be 91.5% at 500°C, 40 min. Combustion heating value of liquid products from thermochemical conversion processes was in the range of 7,380 cal/g. The energy yield and mass yield in acetone-solvolysis of rice straw was as high as 69.0% and 38.2 g-oil/100g-raw material after 40 min of reaction at 350°C. Various aliphatic and aromatic compounds were detected in the rice straw solvolysis products. The major components of the solvolysis products, that could be used as fuel, were 4-methyl-2-pentanone, 3,5,5-trimethyl-2-cyclopentan-1-one as ketones.

KEY WORDS : alternative fuel(대체연료), new energy(신에너지), rice straw(벼짚), biomass(바이오매스), solvolysis(용매분해반응)

1. 서 론

바이오매스는 태양에너지를 광합성을 통하여 변환·저장하는 유기체로 정의되며, 유기체가 포함하고 있는 에너지와 이를 유용한 에너지로 변환

및 이용, 생물체로부터 파생한 유기폐기물 등을 포함하는 포괄적 용어이다. 바이오매스에너지는 다른 에너지원과 비교할 때 재생에너지이기 때문에 자원이 무한하다는 것과 폐기물의 바이오매스를 에너지화함으로써 환경정화를 시킬 수 있다는 것, 바이오매스를 연료로 변환하여도 대기 중의 탄산가스평형에 영향을 주지 않는 장점을 가진 청정연

[†]Corresponding author : jjlee@kongju.ac.kr

료이다. 이러한 바이오매스 자원 중에는 광합성에 의해 증식되는 식물이 가장 많은 양을 차지하고 있으며 농업부산물, 해양생물, 가축의 분뇨 및 유기성 생활폐수 등도 이에 해당된다.

최근 석유의 급격한 가격폭등은 국내 소비에너지의 97% 이상을 수입에 의존하고 있는 우리나라에 안정적인 에너지 수급과 막대한 경제적 부담 등의 측면에서 볼 때 매우 심각한 우려를 초래하고 있다. 따라서 대체에너지 개발 등으로 에너지의 자급도를 높여야 할 필요성이 절실하다 할 것이다. 그러나 바이오매스의 자원화는 대부분 그 자체를 대체에너지원으로서 활용하는 측면에서 집중되어 왔으며, 화학물질의 회수에 의한 에너지자원화에 대해서는 열분해기술에 의한 오일성 유기화합물의 바이오 연료를 생산하기 위한 연구가 진행되고 있는 정도에 그치고 있다^{1,2)}.

본 연구에서는 우리나라에서 생산되는 농업부산물로 나오는 바이오매스인 벼짚이 연간 700~800만톤에 달하지만 주로 사료가치가 낮은 저질사료로 이용되거나 축사의 배당재로 이용되고 있는 점을 고려하여 벼짚에 대해 지금까지 시도되었던 열분해 연구와는 다르게 용매를 사용한 용매분해법(solvolysis)을 시도하여 그 분해 특성을 조사하여, 용매분해반응에 의한 전환 수율 및 생성물의 발생특성 등을 분석함으로써 연료물질의 변환생성에 대한 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 시약

본 실험에 사용한 벼짚은 충남지역에서 재배되는 추청벼의 벼짚을 선택하였다. 실험 전에 시료에 대한 화학적 분석을 하였으며 시료의 용해를 고려하여 시료의 크기를 3~5 mm의 작은 크기로 미리 절단하여 사용하였다. Table 1은 시료벼짚에 대한 화학분석 결과이다. 일반적인 목질계 바이오매스와 같이 대부분의 조성은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 이루어져 있으며, 원소분석에 의한 벼짚의 C, H, N, S, O 및 Ash의 함량을 조사

Table 1 Analysis of rice straw

Analysis	Value		Analysis	Value	
Composition (wt%)	Cellulose	57.4	Element (wt%)	C	50.5
	Hemicellulose	32.5		H	6.2
	Lignin	10.1		N	1.0
Component (wt%)	Moisture	10.0		O	42.2
	Volatile	65.6		S	0.1
	Fixed Carbon	20.2	Higher Heating Value(cal/g)	4,086	
	Ash	4.2			

하였다. 벼짚의 회분은 주성분이 SiO₂와 K₂O로 알려져 있으며 다른 농부산물 바이오매스인 왕겨에 비해 회분의 함량이 낮으며 발열량도 낮은 편이다.

2.2 실험 장치

열화학적 전환반응 장치는 고온·고압에 견딜 수 있도록 스테인리스 스틸로 제작하여 사용하였다. 반응기는 Fig. 1과 같이 내용적 52 ml의 1" SUS pipe를 15 cm 길이로 절단한 후 양끝은 swagelok cap으로 밀봉하였고, 반응물의 충전 및 생성물의 회수를 위한 개폐가 가능하도록 만들었으며, 유동층 Sand bath 내에서 반응기가 상하운동(180~200 stroke/min)하도록 교반하는 장치를 제작하여 사용하였다.

한편 autoclave형 반응장치는 다량의 반응물을

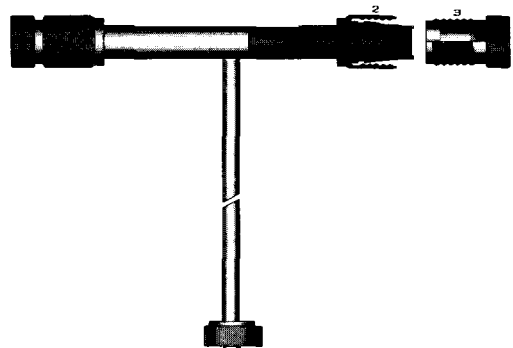


Fig. 1 Schematic diagram for tubular reactor
 1. main reactor tube 2. swagelok nut
 3. swagelok screw cap 4. agitator connecting bar

얻기 위한 목적으로 사용하였는데, 내용적이 300 ml로 자동온도조절장치, 압력조절장치, 안전장치 및 교반장치를 설치하였고, 반응기 내부의 반응상태 변화를 실시간 모니터링하고 자동조절이 가능하도록 구성하였다³⁾.

또 생성된 타르 및 액상반응물을 증류에 의해 분리하거나 용매상 열분해 시 사용된 용매를 제거하기 위하여 Fig. 2와 같은 미량증류장치(Buchi B-580)를 사용하였다.

2.3 실험 방법

벚짚의 용매분해에 사용하기 위한 최적의 용매를 선정하기 위하여 acetone, butanol, cresol, cyclo hexane 및 tetrahydroxyfuran(THF)의 5가지 용매를 대상으로 조사하였다. 먼저, 벚짚에 대한 용해도 시험을 시행하여, 친화성의 정도를 알아 보았다. 또한 선정된 용매와 시료의 혼합비율은 예비실험을 통해 다양한 조건으로 변화시키며 시험하여 반응 시 발생 압력에 따른 실험의 안전성, 액상 생성물 수득의 용이성 등을 검토하여 가장 적절하다고 판단된 시료와 용매의 혼합비 1 : 10으로 실험을 진행하였다. 용매분해반응은 반응온도 200~400°C의 범위에서 50°C 간격으로 변화시켰고, 반응시간은 20~60분 범위에서 10분 간격으로 시행하였다. 반응이 완료된 후에는 반응기를 곧바로 얼음물에 넣어 약 20분 간 냉각시킨 후 개봉하였다. 액

상생성물은 그대로 시료병에 담고, 고상잔류물은 아세톤과 증류수로 수 회 세척하여 건조기에서 24시간 건조한 후 시료병에 담아 냉장장치에서 4°C로 보관하였다.

2.4. 분석

2.4.1. 전환율 측정

벚짚의 전환율은 반응 전의 원료 벚짚의 중량과 반응 후 잔류된 고형물질의 중량 차이로부터 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{전환율} = \left(1 - \frac{\text{잔류고형물의 건조중량}}{\text{원료의 건조중량}}\right) \times 100$$

2.4.2. 분석

벚짚의 용해도를 UV-Visible spectrophotometer (Hitachi U400)를 사용하여 190~1100 nm의 영역에서 분석하였다. 벚짚의 용매분해반응에 의한 결합의 절단 및 분해 경향 등을 조사하기 위하여 FT-IR(Bio-Rad, FTS 135)을 사용하여 분석하였다. 또한 용매분해반응에 의해 생성된 액상 및 기상생성물의 성분분석을 위하여 GC/MS(Agilent, G1530A)에 HP-1 및 HP-PLOT Q 캐필러리 컬럼을 장착하여 분석하였다. 주 생성물질, 용매 및 특정물질의 정량을 위해서는 GC/MS를 통하여 확인된 성분물질을 GC(Young lin M600D)에서 표준시료를 사용한 검량선을 작성하여 분석하였다.

2.4.3 발열량 측정 및 에너지 수율 계산

생성된 액상 생성물이 연료로 사용 가능한지 확인하기 위하여 PARR 1261 Calorimeter를 사용하여 KSM 2057법에 의해 고위발열량(Higher Heating Value, HHV)을 측정하였다.

또한 측정된 고위발열량을 이용하여 열화학적 전환반응을 통해 생성된 액상물질에 대한 에너지 수율을 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{Energy yield} = \frac{\text{HHV of oil}}{\text{HHV of raw material}} \times \text{mass yield}$$

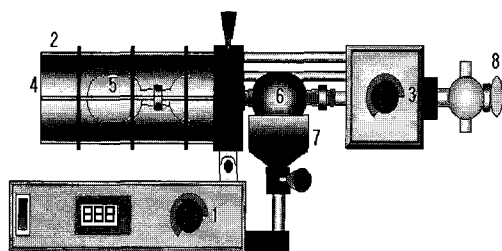


Fig. 2 Schematic diagram for the micro-distillation apparatus
 1. temperature controller 2. thermocouple
 3. rotation speed controller 4. heating tube
 5. 20ml ball tube 6. sampling ball tube
 7. cooling dish 8. glass cock for aeration

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 용매의 선정

벼짚의 용매분해에 사용할 유기용매로는 acetone, butanol, cresol, cyclohexane 및 tetrahydroxy furan(THF)에 대한 예비실험을 통해 벼짚에 대한 적당한 용해력과 고온·고압에서의 반응안정성 및 유해물질 생성 여부와 바이오매스 분해효율 상승의 목적에 부합되는지 등을 고려하여 선정하였다. 각 용매의 물성을 Table 2에 종합하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 5종의 용매를 사용하여 실험한 벼짚에 대한 용해도는 cresol>THF>acetone>butanol>cyclohexane 순으로 나타났다. 이 중에서 cyclohexane은 벼짚에 대한 용해도가 낮을 뿐만 아니라 바이오매스의 전환반응에 의해 직·간접적으로 생성되는 물질로 알려져 있기 때문에⁵⁾ 배제하였고, THF는 벼짚에 대한 용해도가 크고 낮은 비점과 반응안정성이 좋아서 선택하였으나 이후의 실험에서 반응생성물에서 상당량의 유독가스와 악취가 발생하여 미리 배제한 것으로 하였다.

따라서 본 연구에서는 비교적 낮은 임계온도 및 비점을 갖는 acetone과 용해도도 낮고 비교적 높은 비점을 가졌지만 비교하기 위한 대상으로서 butanol을, 높은 비점과 임계온도를 가졌지만 용해도가 가장 높아서 벼짚의 분해효율을 상승시켜 줄

Table 2 Chemical properties of utilized solvents⁴⁾

Name	Chemical Formular	B.P. (°C)	Critical Temp. (°C)	Critical Press. (Kg/cm ²)
Acetone	C ₃ H ₆ O	56.2	234.9	47.94
Butanol	C ₄ H ₁₀ O	117.5	289.7	45.05
Cresol	C ₇ H ₈ O	202.2	432.6	46.49
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	81.4	280.2	41.54
THF	C ₄ H ₈ O	72.1	267.0	52.9

것으로 기대되는 cresol을 차후의 연구대상 용매로 선정하여 실험을 진행하였다.

3.2. 용매분해 반응에 대한 벼짚의 전환율

벼짚을 용매로 분해할 경우 적절한 용매의 선택이 전체의 분해효율을 좌우할 것으로 판단하였으며⁵⁾ 그에 따라 우선적으로 용매분해에 의한 벼짚의 전환율을 조사하였다. Fig. 4는 acetone과 cresol 및 cyclohexane의 3가지 용매를 사용하여 반응시간을 40분으로 고정한 상태에서 반응온도 200~500°C로 반응기에서 열분해반응을 시행하였을 경우, 반응온도에 대한 벼짚의 전환율을 나타낸

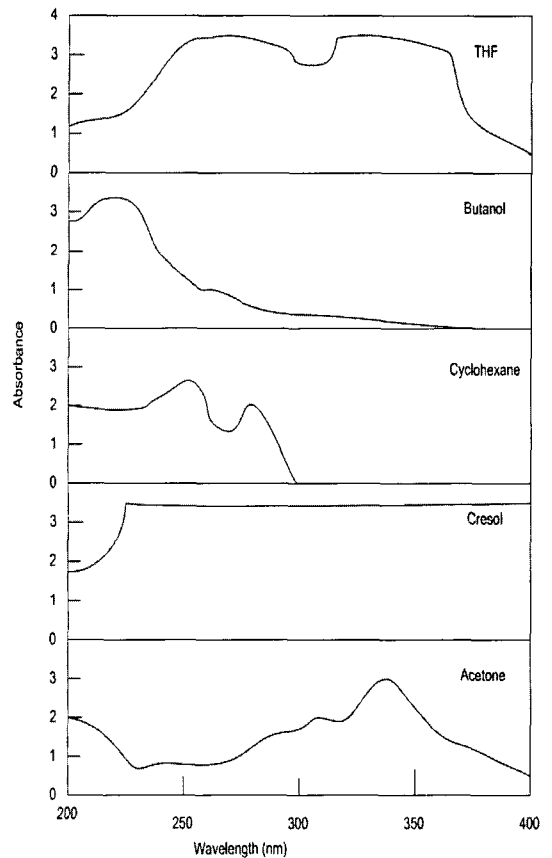


Fig. 3 UV-Visible spectrums of rice straw solubilized in various solvents

것이다.

먼저 acetone을 사용한 용매상 열분해 반응을 보면 초기 200°C에서는 5.9%의 전환율을 나타낸 후 250~350°C 구간에서는 급격한 전환율의 상승을 나타내어 반응온도 300°C에서 91.0%에 이르렀다. 이러한 현상은 벚짚을 구성하고 있는 주 결합 사슬인 β -1,4-linkage가 반응온도 250~350°C의 온도 범위에서 분해되어 나타나는 현상이라고 판단되었다. 계속적인 반응온도의 상승에 따라 전환율이 완만하게 상승하여 500°C에서도 91.5%의 전환율을 나타내었다.

cresol을 용매로 사용한 경우는, 3가지 용제 중에서 가장 전환율이 좋으며 300°C에서 97.2%의 최고 전환율을 나타내었고 이후 온도가 증가함에 따라 전환율이 크게 감소하여 500°C에서는 76.0%의 전환율을 보이는 것으로 확인되었는데, cresol을 사용한 경우의 전환율 곡선은 300°C이하의 낮은 온도에서 더욱 높은 전환율을 나타내고 반응온도의 증가에 따라 서서히 전환율이 감소되는 현상을 나타내어, 벚짚에 대한 높은 용해도가 전환율에 영

향을 준 것으로 판단되었다.

cyclohexane을 사용한 경우에는 온도가 높아질수록 전환율이 계속 증가하는 현상을 보였다. 그러나 반응온도가 500°C가 되어도 벚짚에 대한 전환율이 68.0%에 지나지 않으므로 전환율을 90% 이상으로 높이기 위해서는 계속적인 반응온도의 상승이 필요하기 때문에 에너지의 효율적 측면에서 볼 때 바람직하지 않은 용매인 것으로 판단되어 사용하지 않기로 하였다.

cresol의 전환율이 300°C이하에서 높은 이유를 알아보기 위하여 Fig. 5에 나타냈듯이 cresol을 용매로 사용하여 반응온도 250~500°C의 범위에서 반응시간을 각각 20~60분으로 변화시켜 전환율 변화를 살펴보았다. 그림을 통하여 알 수 있는 바와 같이 cresol을 용매로 사용한 경우 상대적으로 저온에서 높은 전환율을 나타내었고 반응온도가 상승함에 따라 200~300°C까지는 서서히 전환율이 증가하는 경향을 나타내어 300°C, 40분의 반응에서 최고전환율인 97.2%를 나타낸 이후 350~500°C에서는 급격한 감소 현상을 보여 500°C, 60분의 반

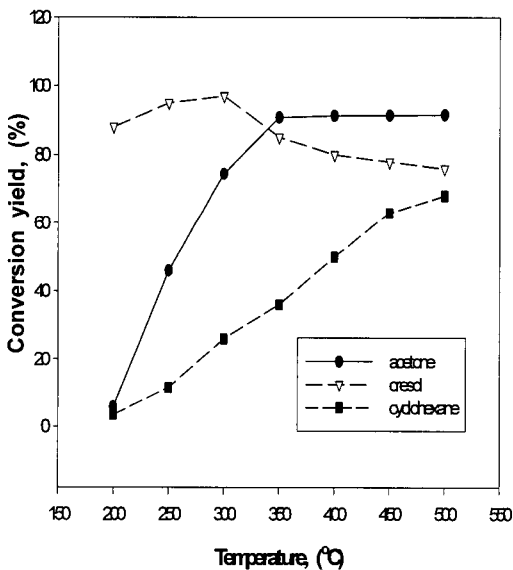


Fig. 4 Effect of solvent and reaction temperature on conversion yield in solvolysis of rice straw(Reaction time : 40 min)

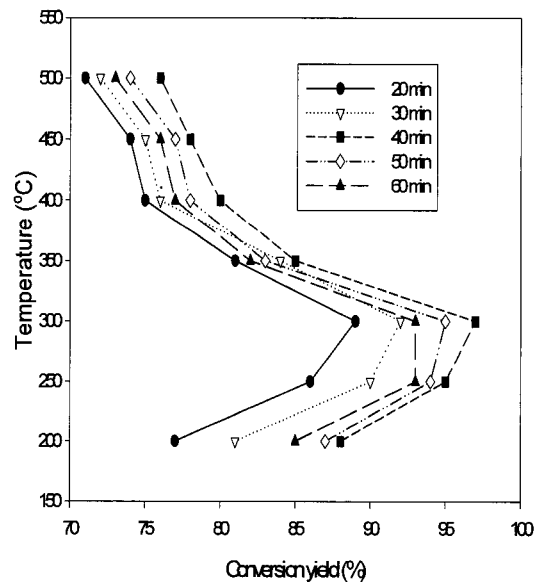


Fig. 5 Conversion yield vs. reaction temperature with different reaction time in solvolysis of rice straw by using cresol

응에서는 73%를 나타내었다.

이러한 현상으로 미루어 볼 때 300°C이하의 낮은 온도에서 높은 전환율을 보인 것은 cresol에 대한 벚짚의 높은 용해도 때문에 발생한 현상으로 여과법에 의해 생성물을 단순히 액상 생성물과 고형잔류물로 분리한 결과, 용매에 용해되어 있던 물질이 액상 생성물로 취급된 결과인 것으로 보였다.

반응온도의 증가에 따라 전환율이 감소되는 현상이 발생하는 것은 용매에 용해되어 있던 벚짚의 구성성분이 반응온도가 증가함에 따라 실제적으로 분해를 일으키고 탄화된 고형물을 다량 생성시켜 나타난 현상인 것으로 판단되었다. 따라서 cresol을 용매로 사용한 경우 벚짚에 대한 cresol의 높은 용해력은 벚짚의 분해효율에 그다지 큰 영향을 미치지 못하였으며, 실제적으로 벚짚이 분해를 일으키는 현상은 반응온도 400°C 이상에서 활발하게 진행되는 것으로 판단되었는데, 이 경우 400°C 이상의 고온에서 일어나는 분해는 오히려 acetone보다 전환율을 낮았기 때문에 에너지 효율을 고려하여 그 사용을 배제하였다.

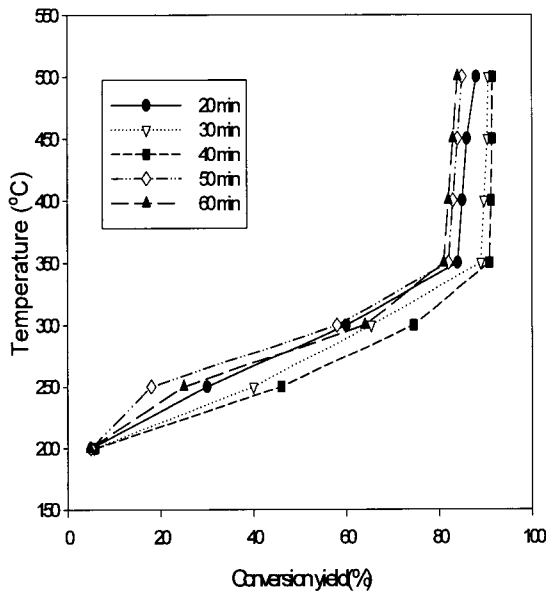


Fig. 6 Conversion yield vs. reaction temperature with different reaction time in solvolysis of rice straw by using acetone

Fig. 6에는 acetone을 용매로 사용하여 반응시간 20~60분, 반응온도 200~500°C 구간에서 50°C 간격으로 벚짚의 열분해 반응을 시행한 경우 반응시간에 대한 전환율 변화그래프를 나타내었다. 셀룰로오스에 대한 전환율은 반응온도에 관계없이 공통적으로 반응시간이 40분일 때 가장 높게 나타났으며, 전체적으로 볼 때 반응시간에 대한 전환율 값의 편차가 크지 않았지만 400°C 이상의 반응에서는 같은 반응온도에서도 반응시간이 증가하게 되면 전환율의 증가가 크게 둔화되는 현상을 보이는 것으로 나타났다. 가장 높은 전환율을 보인 반응 조건은 500°C, 40분에서의 91.5%이며 반응시간이 증가함에 따라 전환율이 서서히 감소되어 60분에 이르러서는 78.0%까지 감소되는 현상을 보였다.

이와 같은 결과로부터 벚짚이 실제적으로 분해를 일으키는 350°C이상의 반응온도에서 전환율이 높은 acetone을 용매로 사용하는 것이 효과적으로 판단되었다. 또한 acetone을 사용하는 경우에 500°C, 40분의 조건에서 최고전환율인 91.5%를 얻었지만 이보다 낮은 온도인 350°C, 40분의 반응에서 이와

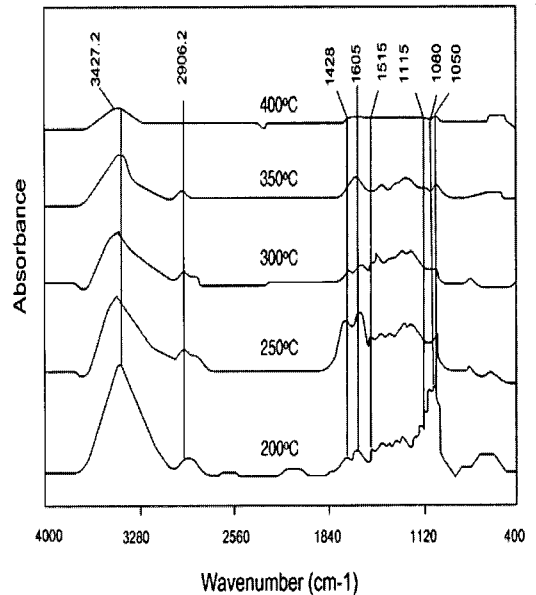


Fig. 7 FT-IR spectrum of solid residue remained after acetone-solvolysis reaction of rice straw at various temperature (Reaction time : 40 min)

비슷한 91.0%의 전환율을 얻을 수 있는 것으로 확인되었기 때문에 에너지 효율적 측면을 고려하여 차후의 반응조건으로 확정하여 연구를 진행하였다.

3.3. FT-IR 분석에 의한 볏짚의 분해 특성

acetone을 사용하여 볏짚을 200~500℃로 용매 분해한 경우 반응온도의 증가에 따른 분해 경향을 조사하기 위하여 분석한 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 스펙트럼의 피크가 낮아지게 되어 볏짚의 구조를 이루는 구성성분의 결합의 세기가 감소되는 현상이 뚜렷해지는 경향을 보여주었다.

스펙트럼에서 볼 수 있는 바와 같이 1080cm⁻¹, 1050cm⁻¹의 C-O stretching band, 1115cm⁻¹의 O-H band 및 1735cm⁻¹의 carbonyl stretching band는 헤미셀룰로오스를 구성하는 결합으로 알려져 있으며, 1515cm⁻¹의 피크는 리그닌을 구성하는 방향족 고리를 나타내는 것으로 알려져 있는데⁶⁾, 반응온도의 상승에 따라 이들 피크의 감소현상이 두드러짐을 확인할 수 있었다.

acetone을 사용한 볏짚의 용매상 열분해의 경우

에는 반응온도 300℃까지 1000~1500cm⁻¹사이의 피크가 여전히 존재하는 것으로 확인되었다. 전체 피크의 세기는 반응 온도가 상승할수록 감소되는 경향을 보였는데 전환율과 비교하여 FT-IR 스펙트럼을 분석한다면 acetone을 사용한 용매상 열분해의 경우 전환율이 가장 높은 정점까지는 열화학적 전환에 의해 기상 또는 액상 생성물로의 전환 반응이 주로 일어나는 것으로 판단되었으며 전환율이 감소되는 영역에서는 탄화고형물 즉, 목탄(char)의 함량이 증가되는 것으로 판단되었다.

3.4. 분해 생성물의 성분 분석

볶짚의 열화학적 용매열분해 전환반응에 의한 액상의 생성물을 GC/MS 및 GC를 사용하여 분석하였는데, Fig. 8에는 반응온도 350℃에서 반응시간이 40분일 때 acetone을 사용한 용매상 열분해 반응에 의해 생성된 액상 생성물에 대한 GC 크로마토그램을 나타내었으며 확인된 주요 생성물을 Table 3에 명시하였다.

주된 생성물은 peak No. 5의 4-methyl-2-pentanone과 No.18의 3,5-trimethyl-2-cyclopentanone

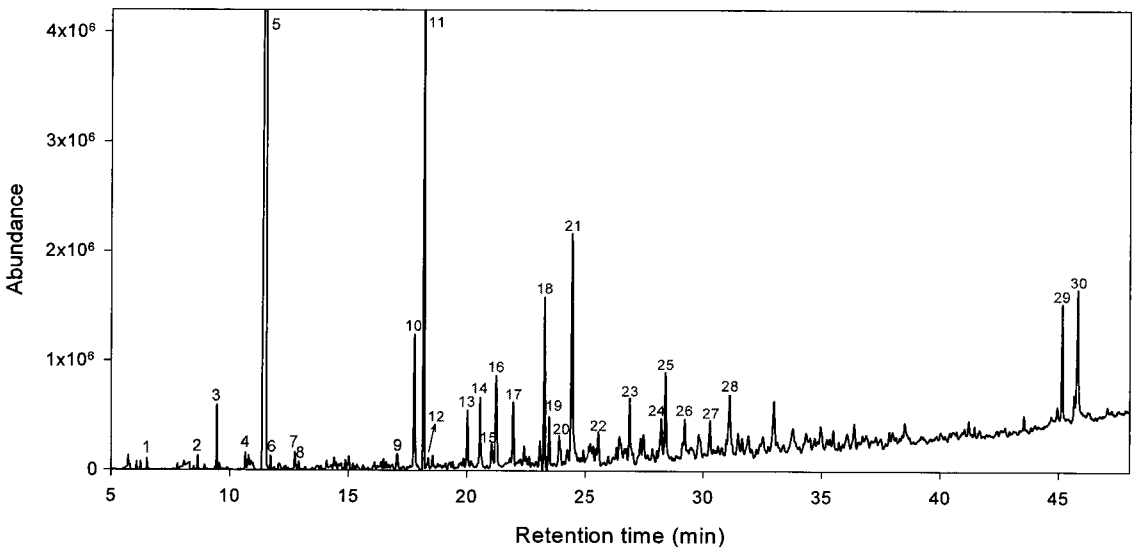


Fig. 8 The comparison of GC chromatogram for acetone-solvolytic liquid products from rice straw(350℃, 40 min)

-1-one을 비롯한 No. 3, 6~9, 12, 13, 15의 ketone 류 화합물이며, Peak No. 11의 benzene과 No. 4의 toluene 등의 방향족 고리화합물과 Peak No. 1, 29, 30 약간의 저분자량의 지방족화합물이 생성되었으며, Peak No. 10, 14, 16,17, 19~26, 28 등 다수의 phenol류가 생성되었다.

Table 3 The main products from acetone-solvolyis of rice straw

Peak No.	Products
1	Propanoic acid, methyl ester
2	2,5-dimethyl furan
3	4-methyl-2-pentanone
4	Toluene
5	4-methyl-2-pentanone
6	1-(2-furanyl)-ethanone
7	2-methyl cyclopentanone
8	3-methyl cyclopentanone
9	3-methyl-2-cyclopentan-1-one
10	Phenol
11	C3-benzene
12	4,4-dimethyl-2-cyclopenten-1-one
13	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one
14	2-methyl phenol
15	2,3,4-trimethyl-2-cyclopenten-1-one
16	4-methyl phenol
17	2-methoxy phenol
18	3,5,5-trimethyl-2-cyclopentan-1-one
19	2-ethyl phenol
20	3,5-dimethyl phenol
21	4-ethyl phenol
22	2-methoxy-4-methyl phenol
23	2-ethyl-5-methyl phenol
24	4-methyl catechol
25	2-methoxy-4-ethyl phenol
26	2,5-diethyl phenol
27	2,3-dimethyl hydroquinone
28	2-methyl-4-propyl phenol
29	Hexadecanoic acid, methyl ester
30	Hexadecanoic acid

이것은 반응온도가 350℃에 이르게 되면, 비교적 높은 분자량의 화합물들이 재차 분해되어 소멸 또는 농도가 감소되면서, 상당히 많은 종류와 높은 농도의 케톤류와 저분자량의 고리화합물 및 지방족화합물이 생성되는 것으로 보이며, 또한 많은 종류의 페놀화합물이 상당량 검출되었는데 이는 반응온도의 증가와 동시에 발생된 프리라디칼의 공격에 의해 셀룰로오스의 주요 결합인 β—1,4 linkage가 파괴됨과 동시에 프리라디칼의 연쇄적인 반응에 의해 분해반응, 고리화반응 및 축합반응이 개시되어 다양한 종류의 방향족화합물이 생성 가능할 뿐만 아니라, 용매상 열분해의 경우에는 알돌축합반응도 함께 진행되어 축합고리화합물의 생성량이 더욱 증가되는 것으로 판단되었다^{7,8)}.

3.5. 생성물의 연료 타당성 검토

acetone을 사용한 용매분해반응에 의해 350℃, 40 min의 조건에서 제조한 시료 에 대하여 고위발열량 측정장치를 사용하여 KSM 2057법에 의해 열량을 측정된 결과와 측정된 생성물의 연소열량과 질량수율을 이용하여 계산한 에너지 수율 등을 Table 4에 표시하였다. Table에 나타낸 바와 같이 acetone을 사용한 용매분해반응에 의해 생성된 오일의 고위발열량은 7,380 cal/g이고, 수득될 수 있는 생성물의 양은 반응온도의 증가에 따라 38.2 g-oil/100g raw material, 에너지 수율은 69.0%로 나타났다.

반응조건 350℃, 40min에서 벗짚의 용매분해반응에 의해 생성된 시료들의 발열량은 Table 1에

Table 4 Heating value, mass yield and energy yield of liquid products

Reaction condition	Heating value (cal/g)	Mass yield (g-oil/100g raw material)	Energy yield (%)
350℃, 40 min	7,380	38.2	69.0

나타낸 벚짚의 발열량 4,086 cal/g에 비해 80% 이상 현저하게 증가한 7,380 cal/g로 나타났는데, 이 결과는 시판 가솔린(13,120 cal/g)과 경유(11,650 cal/g)의 약 56.3~63.3% 수준에 달하며 현재 바이오 연료로 주목받고 있는 무수에탄올(7,540 cal/g)과 비교해 보면 97.9% 수준으로 거의 비슷한 것으로 나타나 앞으로 연료로서 효용가치가 높을 것으로 판단되었다^{9,10)}.

한편, 본 연구를 통해 생성된 액상물질의 경우 방향족물질로는 benzene류에 비해 phenol류 함량이 월등히 높은 것으로 분석되었는데, phenol류는 방향족 고리에 하이드록시기를 가진 형태로 알콜류와 같이 함산소의 물질이긴 하지만 분자 내에 강한 수소결합을 하는 이유로 비점과 인화점이 높으며 phenol의 경우에는 비슷한 분자량을 가진 toluene에 비해 비점이 거의 70°C 이상 높은 물성을 나타낸다. 또한 상당수의 phenol류가 상온에서는 고체의 형태를 갖는 경우가 많기 때문에 아직까지 phenol류가 연료물질로 사용될 수 있다고 보고된 바 없다. 본 연구를 통한 바이오매스 구성 성분 및 목재의 열화학적 전환반응에 의해 공통적으로 다량의 phenol류가 생성되는 것으로 확인되었는데, 이러한 이유로 인하여 생성물질 자체의 발열량 및 연료로서의 가치가 상당히 감소될 수 있는 것이라고 판단할 수 있었다.

따라서, 바이오매스의 열화학적 전환반응에 의한 액상물질의 제조 시 생성되는 phenol류 농도를 감소시키는 것이 액체연료로서의 가치를 향상시키는 것이라 판단되며 이를 위해서는 계속적인 연구를 통하여 열분해 과정 중 메틸화(methylation), 수침 탈산소화(hydrodeoxygenation)반응 등이 진행될 수 있도록 반응기 내부에 수소를 충전하여 반응시키는 수소화분해(hydrocracking) 방법, 수소 공여용매(hydrogen donor solvent) 사용, 그리고 촉매를 사용한 반응 등을 시도하여 일차적으로 생성된 phenol류를 benzene류 및 사이클릭 화합물류 및 보다 저분자량의 지방족 탄화수소류로 전환시킬 수 있다면 보다 향상된 바이오연료의 제조가 가능할 것으로 사료되었다.

5. 결 론

용매분해반응에 의한 벚짚의 분해특성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 벚짚의 용매분해 반응 시 용매로 acetone를 사용하는 것이 cresol과 butanol을 사용하는 것보다 비교적 낮은 온도에서 상대적으로 높은 전환율을 얻을 수 있으며 에너지 생성의 효율적 측면과 분해효율 면에서도 우수하였다.
- 2) acetone을 사용한 벚짚의 용매분해반응의 최적 조건은 반응온도 350°C, 반응시간 40분이었으며 이때 액상 생성물 수득율은 38.2 g-oil/100g-raw material, 연소열량 7,380 cal/g, 에너지 수율 69.0%이었다.
- 3) 350°C, 40 min의 반응조건에서 acetone의 aldol 축합반응에 의해 4-methyl-2-pentanone, 3,5,5-trimethyl-2-cyclopentan-1-one 등과 같은 ketone류 물질이 다수 생성되어 고옥탄의 함산소 연료 또는 연료첨가제로 사용 가능함을 알았으며, 액상 생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해서는 phenol류의 생성을 억제시킬 필요가 있었다.
- 4) 액상 생성물의 연소열량 측정 결과, 생성된 오일의 발열량이 7,380 cal/g로 나타나 벚짚의 발열량 4,086 cal/g에 비해 80%이상 향상되었으며, 시판 가솔린, 경유의 약 56.3~63.3%에 해당하였고, 에탄올과는 비슷한 수준으로 나타나 연료로서 사용 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

후 기

이 논문은 2006년도 공주대학교 학술연구비 지원을 받아 수행하였습니다.

참 고 문 헌

- 1) 김래현, “바이오매스의 에너지 변환과 산업화”, 아진, 2005.

- 2) 윤천석, “대체에너지”, 인터뷰전, 2004.
- 3) 이종집, 이병학, “셀룰로오스의 분해특성 및 연료물질 생성(I), 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 4, 2004, pp. 333~340.
- 4) D. K. Johnson, et al, "Liquid Fuels From Lignins", Biochemical Conversion Program Semi-Annual Review Meeting ; Colorado ; 10-20 June 1985, SERI/CP-231-2726, 53-60, pp. 322~335.
- 5) Irving S. Goldstein, Organic Chemicals from Biomass, CRC Press, Inc., 1983.
- 6) Wheeler, “General Characteristics of Wood”, Dept. of Wood and Paper Sci., North Carolina State Univ. (Internet website address ; <http://courses.ncsu.edu/classes/wps202002/intro/wood.html>).
- 7) Donald L. Klass, and George H. Emert, Fuels from Biomass and Waste, Ahn Arbor Science Publisher, inc., 1982.
- 8) R. P. Overend et al, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- 9) A. Demirbas, “Calculation of Higher Heating Values of Biomass Fuels”, Fuel, Vol. 76, No. 5, 1997, pp. 431~434.