

시베리아산 전나무 바이오매스의 아세톤 용매분해반응

윤성욱[†]

*단국대학교 공학교육혁신센터

Acetone Solvolysis of a Siberian Spruce Biomass

SUNGWOOK YOON[†]

*Innovation Center for Engineering Education, Dankook Univ.

ABSTRACT

In this study, thermochemical degradation by acetone solvolysis reaction of siberian spruce wood was investigated for a temperature range of 200~400°C. The liquid products by acetone solvolysis from siberian spruce wood produced various kinds of aliphatics, cyclic compounds and aromatics included phenols etc. Combustion heating value of liquid products by acetone solvolysis conversion processes was in the range of 8,010~8,180cal/g. The energy yield in acetone solvolysis of siberian spruce wood was as high as 74.2% after 40min of reaction at 400°C. The liquid products from the thermochemical conversion of siberian spruce wood could be used as high-octane-value fuels and fuel additives.

KEY WORDS : Acetone solvolysis(아세톤용매분해반응), Biomass(바이오매스), Spruce(전나무), Alternative fuel(대체연료), New energy(신에너지)

1. 서 론

산업자원부에서 발표한 2006년도 자료를 보면 국내 총소비에너지량인 2.23억TOE의 96.5%를 수입에 의존하고 있으며, 석유, 석탄 및 원자력 연료를 합한 금액은 855억 달러에 달하는 엄청난 규모이며, 특히 2007년도부터 시작된 고유가는 에너지 빈국인 우리나라의 에너지 사정을 더욱 어렵게 만들고 있기 때문에 에너지의 자급도를 높이기 위한 대체에너지의 개발이 시급히 필요하다고 할 수 있다.

바이오매스를 대체에너지로 전환하는 방법으로

미생물 및 효소에 의한 생분해법(bio degradation)과 석탄의 액화 기술과 개질가솔린 제조법을 응용한 열분해법(pyrolysis) 및 수소화열분해법(hydrocracking)과 가수분해법(hydrolysis) 등이 보고되고 있다¹⁻⁴⁾.

그러나 이들의 결과는 다양한 반응 조건하에서 합산소 연료물질(oxygenates)과 다양한 화학제품 원료물질이 생성되어 석유대체 가능성이 있지만 화석연료를 사용하는 것에 비하여 많은 비용이 들기 때문에 경제성은 낮다고 보고된 바 있다⁵⁾.

최근에 와서는 이와 같은 단점을 개선하고자 Cr₂O₃, Na₂CO₃와 같은 촉매를 사용 하여 가스화반

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

응의 효율을 높이는 방법(catalytic gasification)⁶⁾과 수초동안의 짧은 시간에 고온에서 빠르게 분해하는 급속열분해(fast pyrolysis)에 대한 연구⁷⁻⁹⁾가 활발하게 이루어지고 있다.

그러나 바이오매스를 적절한 용매를 사용하여 열분해시키는 용매분해법(solvolysis)에 대한 연구는 아직까지도 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 전보¹⁰⁾에서 발표한 시베리아산 전나무 바이오매스를 열분해-액화반응시켰을 때의 결과와 비교하기 위한 실험의 일환으로 아세톤을 사용한 용매분해반응을 실시하여 열화학적 전환에 대한 전환수율 및 생성물의 농도 변화 등과 같은 분해 특성을 조사하고, 고옥탄가의 연료물질 및 석유화학 원료 대체물질의 대량생성에 대한 가능성을 연구하여 목재의 열화학적 전환에 대한 기초 기술을 확립하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 시약

2.1.1 목재

본 실험에서는 시베리아산 전나무를 불밀에서 24시간 분쇄한 후 체눈급 5.6 mesh의 체로 screening한 것을 건조기에서 60°C로 24시간 건조하여 사용하였다.

2.1.2 용매

용매상 열분해 용매로 acetone을 선택하였는데 중·소형 반응기에서의 실험에서는 특급시약을 사용하였고, autoclave 반응기에서는 공업용 시약을 1차 정제 후 사용하였다.

2.1.3 표준 시약

GC(gas chromatography)에서 체류시간(retention time) 비교 및 GC/MS에서 질량스펙트럼 비교·확인을 통한 생성물의 확인 작업을 위한 표준시약으로 일급 또는 특급시약을 사용하였다.

2.2 실험 장치

용매분해반응장치로 고온·고압에 견딜 수 있는 autoclave형 반응기를 제작하여 사용하였다. 반응기는 내용적이 300 mL로 자동온도조절장치, 압력 조절장치, 외부유출관과 밸브, 안전장치 및 교반장치를 설치하였고, 반응기 내부의 반응상태 변화를 실시간 모니터링하고 자동조절이 가능하도록 구성하였다¹¹⁾.

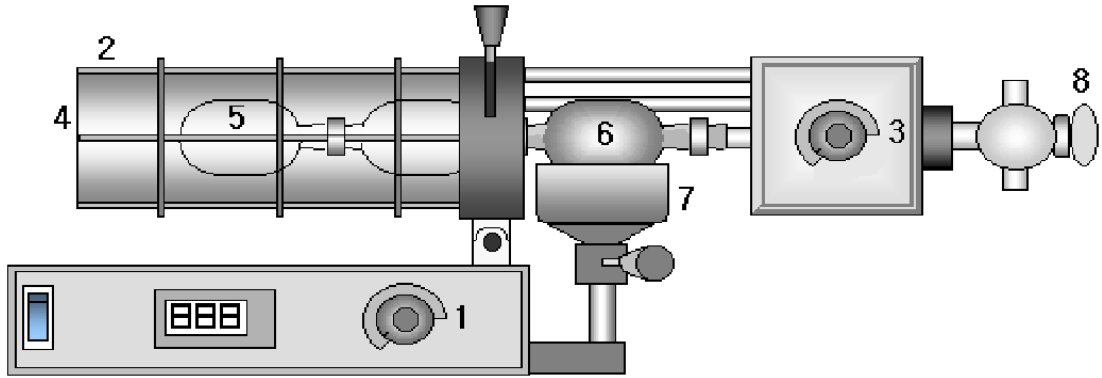
2.3 실험 방법

Autoclave형 반응기로 열분해반응을 시행한 경우에는 반응기에 원료와 용매를 1:7의 비율로 충전한 후 상온에서부터 가열하여 3°C/min의 승온속도로 소정온도(200~400°C)까지 올린 다음 20~80분의 범위에서 20분 간격으로 반응시간을 변화시켰다. 가열하는 동안 150~200rpm으로 교반하였고 온도와 압력 변화를 측정하였으며 반응이 끝나면 실온까지 냉각한 후 반응물을 꺼냈다. 반응생성물은 여과·분리한 후 액상생성물은 시료병에 담아 이후의 분석을 위해 냉장장치에서 4°C로 보관하였으며, 고상잔류물은 아세톤으로 수회 세척한 후 다시 증류수로 세척하여 건조기에서 105°C로 24시간 건조시킨 다음 중량을 측정하였고 액상생성물과 같은 방법으로 보관하였다. 생성물의 성상은 액상물질과 고상물질이 서로 반죽되어 있는 페이스트상이기 때문에 생성된 타르 및 액상반응물을 증류에 의해 분리하거나 용매상 열분해시 사용된 용매를 제거하기 위하여, 증류하여 분리해야 할 액상시료의 양이 충분하지 않아도 300°C까지 균일한 증류조작이 가능한 Fig. 1과 같은 미량증류장치(buchi glass oven B-580)를 사용하여 아세톤의 비점 56.2°C보다 다소 높은 60°C에서 아세톤의 제거를 실행하였다.

2.4 분석

2.4.1 전환율 측정

전나무의 열화학적 전환반응을 통한 액상 및 기상 생성물의 수율을 정확하게 산출하는 것은 용이



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

Fig. 1 Schematic diagram for the micro-distillation apparatus

하지 않기 때문에, 다음 식과 같이 반응전의 시료 전나무의 질량과 반응 후 잔류된 고형물질의 질량 차이로부터 전나무의 전나무의 전환율을 계산하였다¹¹⁾.

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

M_i : mass of initial dried biomass raw material

M_r : mass of dried solid residue after reaction

2.4.2 에너지수율 계산

발열량 측정값을 이용하여 다음 식과 같이 액상 생성물질에 대한 에너지 수율을 계산하였다.

$$\text{Energy yield} = \frac{\text{heating value of oil}}{\text{HHV of raw material}} \times \text{mass yield of oil} \times 100$$

2.4.3 성분분석(Instrumental analysis)

(1) GC/MS : 전나무의 용매분해반응에 의해 생성된 액상 및 기상생성물의 성분분석을 위하여 GC/MS(agilent tech., HP6890 series GC system G1530A)를 사용하였다. 액상생성물은 HP-1 캐필

러리 컬럼을 장착하여 캐리어 가스로는 헬륨(He), column head pressure는 1.57Kg/cm², flow rate는 0.7ml/min, split ratio는 100 : 1로 하였고 오븐온도는 초기 40℃에서 5℃/min의 속도로 상승시켜 280℃까지 체류시간 48분으로 하여 분석하였다.

(2) GC : 생성물의 정량을 위하여 GC(Younlin M600D)를 사용하였는데 컬럼과 분석조건은 GC/MS분석과 동일하였고 detector는 FID를 사용하였다. 주 생성물질, 용매 및 특정물질의 정량을 위해서는 GC/MS를 통하여 확인된 성분 물질의 표준시료를 사용한 검량선을 작성하여 분석하였다.

(3) FT-IR : 용매분해반응에 의한 시료의 결합의 절단 및 분해 경향 등을 조사하기 위하여 FT-IR(bio-rad, FTS 135)을 사용하여 분석하였다. 액상의 시료는 KBr window를 사용하였고 고상 시료는 일반적인 방법인 KBr 분말을 사용한 펠렛을 제조하여 400~4000cm⁻¹에서 분석하였다.

(4) 원소분석 : 원소분석기(fisons instrument, EA1108)를 사용하여 전나무의 용매분해반응에 의한 분해잔류물 및 고상 생성물의 원소함량 변화를 측정하였다.

(5) 발열량 분석 : 전나무의 용매분해반응에 의해 생성된 액상 생성물에 대한 발열량 측정에는 PARR 1261 calorimeter를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전나무의 열화학적 전환반응

3.1.1 열화학적반응 전환율

시베리아산 전나무를 acetone을 사용한 용매분해반응을 시행하여 분해 경향을 조사하였다. Fig. 2에는 시베리아산 전나무의 용매분해반응에서 반응온도와 반응시간을 다르게 했을 때의 전환율 변화곡선을 나타내었다. 먼저 반응온도에 대한 경향을 보면 전체적으로 200~350°C에서는 반응온도의 증가에 따라 전환율이 급격히 상승하는 형태를 나타내었고 400°C에서는 전환율이 비슷하거나 감소하는 경향을 보이는 것으로 나타났다.

반응시간에 따른 전환율 변화경향을 보면 200~300°C의 구간에서 반응시간에 따른 전환율 변화를 보면 반응시간 20~80분에서 약간의 차이는 있지만 급격한 전환율의 상승을 나타냈다. 300~350°C 구간에서는 반응시간 20분에서는 전환율의 급격한 상승이 이루어지고 있으나 40~80분의 반응에서는 비교적 완만한 상승 형태를 보여주는 것으로 확인되었다. 반응온도 350°C에서는 각 반응시간대 별로 최고의 전환율을 나타내었는데, 전환율의 편차

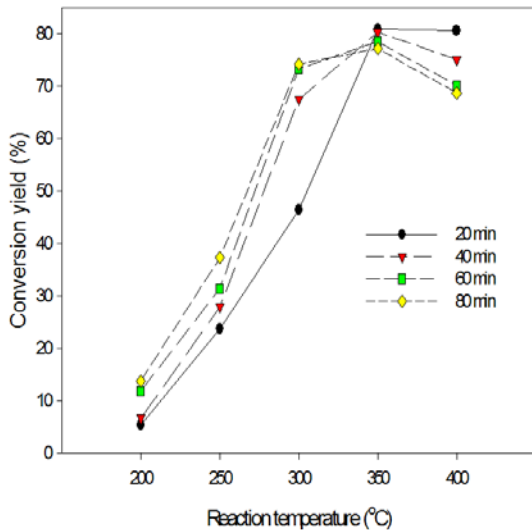


Fig. 2 Conversion yield in acetone-solvolyis of siberian spruce wood for reaction time

가 비교적 크지 않지만 그 중에서도 반응시간 40분일 때가 가장 높은 80.9%의 전환율을 나타냈다.

반응온도가 350°C를 넘어서면 전환율이 감소하는 현상이 발생하는데 이것은 1차 생성물의 재탄화 및 rearrangement 등의 반응이 나타나 char와 tar가 증가하여 잔류고형물 질량이 이전보다 증가하는 현상이 발생되고 그 결과 전환율이 감소되는 현상으로 나타나게 되는 것으로 판단된다¹²⁾.

3.1.2 FT-IR 분석에 의한 전나무의 분해 특성

시베리아산 전나무의 아세톤에 의한 분해 경향을 조사하기 위하여 FT-IR을 사용하였다. Fig. 3에는 아세톤을 사용한 시베리아산 전나무의 용매분해반응시 각 반응온도에서 잔류 고형물과 탄화물이 혼합된 상태로 회수된 물질을 분석한 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 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 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스를 구성하는 결합으로 알려져 있으며, 1515cm⁻¹의 피크는 리그닌을 구성하는 방향족 고리를 나타내는 것으로 알려져 있는데,¹³⁾ 반응온도

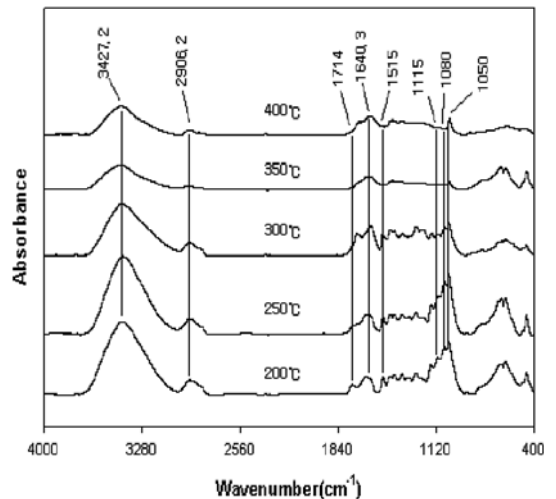


Fig. 3 FT-IR spectrum of solid residue remained after acetone-solvolyis of siberian spruce wood at various temperatures. (Reaction time : 40min)

의 상승에 따라 이들 피크의 감소현상이 두드러짐을 확인할 수 있었다.

아세톤을 사용한 용매상 열분해의 경우에는 반응 온도 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 아세톤을 사용한 용매상 열분해의 경우 전환율이 가장 높은 정점까지는 열화학적 전환에 의해 기상 또는 액상 생성물로의 전환반응이 주로 일어나는 것으로 판단되었으며 전환율이 감소되는 영역에서는 탄화고형물 즉, 목탄(char)의 함량이 증가되는 것으로 판단되었다¹²⁾.

3.2. 전나무 탄화물의 원소분석

시베리아산 전나무의 분해경향을 조사해 보고자 반응 후 생성된 고형물질을 원소분석하여 전나무의 탄화도를 조사하였다. 먼저 반응이전의 전나무시료를 원소분석한 결과 탄소 48.6%, 수소 6.1%, 산소 45.3%의 원소 함량을 갖는 것으로 나타났는데 아세톤을 용매로 사용한 경우 원소분석 결과를 토대로 한 원소함량 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

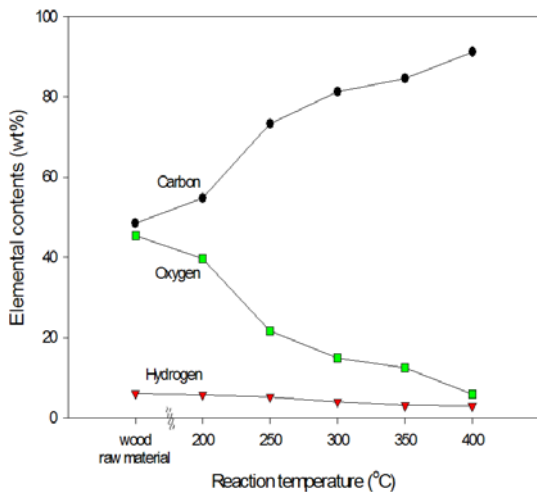


Fig. 4 Effect of reaction temperature on the elemental composition of the solid residue in acetone-solvolytic decomposition of siberian spruce wood(Reaction time : 40min)

그래프를 보면 반응온도가 상승함에 따라 탄소 함량이 급속도로 증가하고 산소와 수소의 함량은 감소하는 현상을 보여주는데, 산소에 비하여 수소 함량의 감소율은 상당히 낮은 것으로 분석되었다.

이 결과는 앞서 고찰한 Fig. 2의 전환율 변화 그래프를 통한 전나무의 분해 경향 검토의 결과와도 일치되는 경향을 보여주었는데 용매상 열분해반응의 전환율 곡선은 350℃까지 증가하다가 400℃에서는 감소되는 경향을 보인 것과 같이, 원소함량의 변화 그래프에서도 350~400℃에서는 탄화율의 변화 추세가 350℃ 이하에서의 증가율에 비해 보다 급격한 경사를 나타낸 것으로 확인되었다.

이상의 결과로부터 용매분해반응시 전환율이 감소되는 현상이 나타나는 것은, 반응기 내부에서 목탄의 생성 비율이 증가하게 됨을 의미하며 일차적으로 생성된 액상 또는 기상 생성물 중 일부가 반응온도가 증가함에 따라 탄화되기 때문에 나타나는 현상이라고 판단되었다.

3.3 전나무 열분해생성물의 성분 분석

시베리아산 전나무를 아세톤으로 용매분해했을 때 생성된 액상의 물질을 GC/MS와 GC를 사용하여 분석하여 보았는데, 250℃ 이하에서 액상 생성물의 수율이 상당히 낮은 것으로 분석되었다. 시베리아산 전나무의 전환율이 200~250℃에서 5.2~37.3%로 나타난 바와 같이, 비록 적은 양이지만 액상 또는 기상의 물질로 전환되었음을 예상할 수 있었음에도 GC를 사용한 분석 결과 액상으로 전환된 생성물이 검출되지 않는 현상이 나타났는데, 이러한 현상은 Fig. 5¹⁴⁾에 나타난 바와 같이 열에 의해 바이오매스가 분해될 경우 직접 액상물질로 전환되지 않고 일차적으로 올리고머 상의 타르를 생성시키고 이 타르의 분해에 따라 다시 액상, 기상 및 목탄 등의 여러 가지의 생성물이 형성되기 때문이다.

생성된 타르는 GC 컬럼에 의해서는 분리가 되기 어렵고 높은 점성을 가지므로 다른 분석기기를 사용한 경우에도 분석이 용이하지 않은 것으로 판단되었다. 따라서 전환율의 증가 현상이 곧 액상

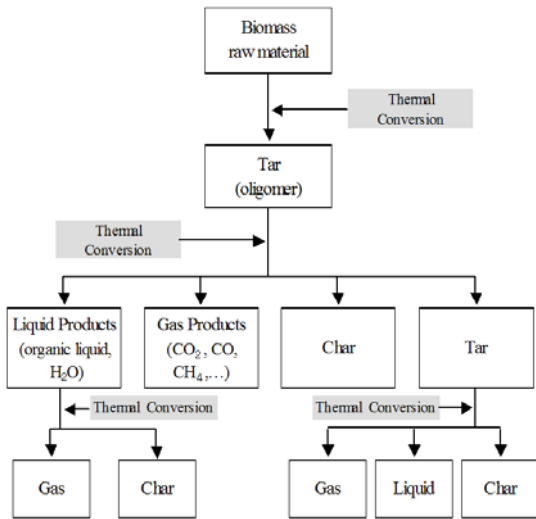


Fig. 5 Estimated biomass degradation pathway

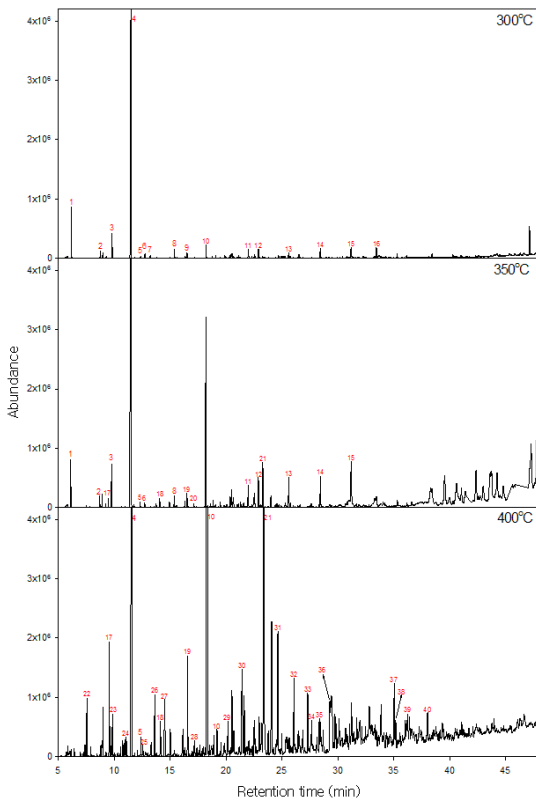


Fig. 6 The comparison of GC chromatogram for acetone-solvolytic liquid products from siberian spruce wood

생성물의 증가를 의미하지는 않으며, 타르, 목탄 및 기상 생성물 중 과다생성물이 존재하게 되면 상대적으로 액상 생성물의 수율은 감소될 수 있는 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 타르 및 목초액의 생성량이 1g의 biomass에 대하여 0.2~0.7g에 이르고 이들 물질의 분해도에 따라서 전환율과 생성물의 종류가 변화됨을 확인할 수 있었는데, 1차적으로 생성된 타르가 계속된 열분해 과정을 겪으며 만들어내는 분해생성물을 주목적으로 하였기 때문에 이러한 타르의 분해도에 따라 목적하는 생성물의 수율을 조절할 수 있을 것으로 생각되었다.

Fig. 6에는 반응온도 300~400°C에서 50°C 간격으로, 반응시간 40분으로 하여 시베리아산 전나무의 아세톤 용매분해반응에 의해 생성된 액상물질의 GC 크로마토그램을 비교할 수 있도록 나타내었으며 확인된 주요 생성물의 이름은 Table 1에 명시하였다.

그림 및 표를 통해 알 수 있는 바와 같이 300°C에서의 반응에서는 생성물의 농도가 상당히 낮지만 목재의 구성 성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 분해되었음을 알 수 있는 furan류, guaiacol류의 존재를 확인할 수 있었으며 아세톤에 의한 생성물인 4-methyl-3-penten-2-one이 가장 높은 농도로 생성되었으며 mesitylene (1,3,5-trimethyl benzene)도 생성되었다.

한편 반응온도 350°C에서는 전체적으로 생성물의 농도가 300°C에 비해 한층 증가되었고 지방족 케톤류가 몇 종 생성된 것이 확인되었다. 반응온도 400°C에서는 300°C 및 350°C에서 생성되었던 furan류가 소멸되고 불포화 탄화수소인 알켄류가 생성됨을 확인하였다.

400°C에서 가장 높은 농도로 생성되는 물질은 mesityl oxide, mesitylene 및 isophrone(3,5,5-trimethyl-2-cyclohexene-1-one) 순인 것으로 조사되어 acetone의 알돌축합반응에 의한 생성물이 다량 생성되는 것으로 분석되었다. 또한 mesityl oxide의 농도가 감소됨에 따라 mesitylene과 isophrone의 농도는 증가되는 현상을 보였으며, diacetone alcohol

Table 1 The main products identified in the liquid from acetone-solvolysis of siberian spruce wood

| Peak No. | Product |
|----------|---|
| 1 | 2-methyl furan |
| 2 | 2,5-dimethyl furan |
| 3 | 2,5-dihydro-2,5-dimethyl furan |
| 4 | 4-methyl-3-pentene-2-one |
| 5 | 1-methoxy-1,3-cyclohexadiene |
| 6 | 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone |
| 7 | 2-furan methanol |
| 8 | 2,5-hexanediol |
| 9 | furaneol |
| 10 | C3-benze |
| 11 | 2-methoxy phenol |
| 12 | 2,6-dimethyl-2,5-heptadiene-4-one |
| 13 | 2-methoxy-4-methyl phenol |
| 14 | 2-methoxy-4-ethyl phenol |
| 15 | 2-methoxy-4-propyl phenol |
| 16 | 2-methoxy-4-(1-propenyl) phenol |
| 17 | 4-methyl-2-pentanone |
| 18 | 5-methyl-5-hexen-2-one |
| 19 | 4-acetyl-1,3-dimethyl pyrazole |
| 20 | 3-methyl-2-cyclo pentene-1-one |
| 21 | 3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one |
| 22 | 2,4-dimethyl-2-pentene |
| 23 | 3,4-dimethyl-2-pentene |
| 24 | 4,4-dimethyl-2-pentene |
| 25 | 1,2,3-trimethyl-cyclopentene |
| 26 | 5-methyl-2-hexanone |
| 27 | 1,3-dimethyl benzene (m-xylene) |
| 28 | 3-methyl cyclopent-2-enone |
| 29 | 1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene |
| 30 | 3-methyl phenol |
| 31 | 3,5-dimethyl phenol |
| 32 | 1,4-dimethyl-2-(2-methylethyl)-benzene |
| 33 | 1-(2,5-dimethylphenyl)-ethanone |
| 34 | 1-(3,4-dimethylphenyl)-ethanone |
| 35 | 4-methyl catechol |
| 36 | 2,3-dihydro-4,5,7-trimethyl-1H-indene |
| 37 | 1,2-dihydro-1,4,6-trimethyl naphthalene |
| 38 | 2,3-dihydro-3,4,7-trimethyl-1H-inden-1-one |
| 39 | 1,6,7-trimethyl naphthalene |
| 40 | 3,4-dihydro-3,3,6,8-tetramethyl-1(2H)-naphthalene |

의 생성량은 350°C 이하에서 소량 생성되고 400°C 에 이르면 생성되지 않는 것으로 나타났다. 400°C 에서는 methyl 및 dimethyl phenol류의 수가 상당히 많았으며 농도 또한 상당히 높은 것으로 조사되었고 indene류, naphthalene류도 상당량 존재하는 것으로 분석되었다.

액상 생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해 phenol류의 함량을 감소시킬 필요가 있다. 그러나 phenol류는 환경친화적인 살충제, 살균제를 만들거나, novolak나 resol과 같은 페놀수지를 만드는데 사용할 수 있는 유용한 물질이기 때문에 화학원료로 활용할 가능성이 높다고 할 수 있다¹⁵⁾.

시베리아산 전나무의 분해는 같은 반응조건일 경우 목재의 구성 성분 각각을 단독으로 분해하는 경우와는 달리 상대적으로 느리게 진행되는 것으로 판단할 수 있었는데 이는 목재를 구성하는 각 성분들의 물리적, 화학적 결합 구조가 견고하여 각 구성 성분을 따로 분리하여 반응을 진행시킬 때 보다 열에 대한 저항성이 증가되는 현상 때문인 것으로 판단되었다.

아세톤을 사용한 용매분해반응을 시행한 경우 이와 같이 아세톤의 알돌축합반응 및 부가반응 등에 의한 생성물의 농도가 상당히 높은 경향을 보이는 것은 그다지 바람직한 반응 현상은 아닌 것으로 판단되었지만 액상 생성물의 생성 농도를 대폭 향상시켜주는 효과가 있으며, 바이오매스의 분해에 의한 액화를 위해 사용되는 에너지의 효율면에서는 상당한 이득이 있는 것으로 판단되었다. 또한 용매 상 열분해반응의 경우에는 사용된 용매에 생성물이 용해된 상태로 회수되기 때문에 부가적인 공정을 줄일 수 있는 장점이 있는 것으로 사료되었다.

3.4 용매분해 생성물의 액체연료로서의 타당성 검토

3.4.1 생성물의 연소열량 측정 및 에너지 수율계산

아세톤을 사용한 시베리아산 전나무의 용매분

Table 2 Higher heating value and mass yield and energy yield of liquid products for siberian spruce wood from two reaction condition

| Reaction condition | Heating value(cal/g) | Mass yield (g-oil/100g-raw material) | Energy yield(%) |
|--------------------|----------------------|--------------------------------------|-----------------|
| 350℃, 40min | 8,010 | 39.2 | 74.2 |
| 400℃, 40min | 8,180 | 38.0 | 73.4 |

해반응으로부터 제조한 시료 2종에 대하여 연소열 측정장치를 사용하여 KSM 2057법에 의해 열량을 측정하였으며, 질량수율과 목재의 원소 분석 결과, C : 48.6%, H : 6.1, O : 45.3%로 로부터 얻은 HHV 값 4232.2 cal/g를 이용하여 구한 에너지 수율 값을 Table 2에 나타내었다.

아세톤을 사용한 용매상 열분해에 의해 생성된 액상시료는 미량증류장치를 사용하여 열분해에 사용된 용매를 회수한 후 생성된 액상물질의 양을 측정 후 연소열량을 측정하였다. 표에 나타난 바와 같이 연소열량은 아세톤을 사용한 용매분해반응에 의해 생성된 오일의 열량을 보면 반응온도 400℃, 반응시간 40분일 때가 8,180 cal/g으로 350℃, 40분의 조건에서 생성된 오일의 열량 8,010 cal/g에 비해 다소 높게 나타났다. 그러나 질량수율과 에너지수율은 오히려 350℃, 40분의 조건에서 아세톤을 사용한 용매분해반응에 의해 생성된 오일이 400℃, 40분의 경우에 비하여 각각 1.2g-oil/100g-raw material, 0.8%가 높은 것으로 나타났다. 따라서 앞에서 확인한 전환율을 비롯하여 효율과 수율 및 온도유지에 필요한 에너지소모량 등을 감안하여 종합적으로 판단하여 볼 때 아세톤을 사용한 목재의 용매분해반응의 최적조건은 350℃, 40분인 것으로 확인할 수 있었다.

실험시료의 발열량은 acetone의 알돌축합에 의해 생성되는 mesityl oxide(4-methyl-3-penten-2-one), mesitylene(1,3,5-trimethyl benzene) 및 isophorone(3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one) 등의 영향을 받아 액화바이오 오일에서 얻어지는 발열량과 비슷한 수치인데¹⁶⁾, 정확한 계산을 위해 앞으로 생성오일에 대한 원소분석과 수분함량에 대

한 면밀한 조사가 필요할 것으로 판단된다. 실험으로부터 얻은 발열량 값을 여러 가지 시판연료와 메탄올에 대한 연소열량을 같은 방법으로 측정하여 비교해 보았는데, 시판 가솔린 13,120 cal/g, 등유 11,980 cal/g, 경유 11,650 cal/g에 대해 액상 생성물의 발열량수준은 시판 연료들의 약 61~72% 정도에 불과하지만 최근에 와서 바이오 연료로 크게 주목을 받고 있는 무수에탄올의 연소열량 7,540 cal/g에 비해서는 약 6.2~8.5% 정도 높은 것으로 나타나, 다양한 생성물에 대한 후속연구를 통해 앞으로 대체연료 또는 연료 첨가제로서 사용 가능성이 있을 것으로 판단되었다^{14,15)}.

4. 결 론

아세톤 용매분해반응에 의한 분해특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 시베리아산 전나무의 아세톤 용매분해반응시 최고전환율은 반응온도 350℃, 반응시간 40분에서 80.9%이었다.
- 2) 발열량은 400℃, 40분에서 8,180 cal/g으로 높았으나 질량수율과 에너지 수율은 350℃, 40분에서 오히려 1.2g-oil/100g-raw material, 0.8%가 높았기 때문에 전체적인 최적반응조건은 350℃, 40분이었다.
- 3) 액상 생성물의 연소열량 측정 결과, 생성된 오일의 열량이 8,010~8,180 cal/g인 것으로 나타나 시판 가솔린, 등유 및 경유의 61~72% 수준이었으며 무수에탄올에 비해서는 약 6.2~8.5% 높은 것으로 나타나 시베리아산 전나무의 아세톤 용매분해반응에 의해 생성된 액상 생성물이 대체연료 및 연료첨가물질로 사용할 수 있을 것으로 판단되었다.
- 4) 아세톤을 사용한 용매분해 반응에서 가장 많이 생성되는 물질은 전체 반응온도대에서 mesityl oxide 인 것으로 확인되었고, mesitylene(1,3,5-trimethyl benzene), isophorone(3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one) 순으로 많은 생성되었다. 그러나 액상 생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해서는

phenol류의 함량을 감소시킬 필요가 있다.

참 고 문 헌

- 1) Donald L. Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, 1998.
- 2) E. Poitrat and G. Gosse, "Liquid fuels in France ; Experiments and commercial application", Proc. of Euro. Energy Crop Confer., 1996, Enschede, Netherland.
- 3) Dinesh Mohan, Charles Pittman, Philip Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: Critical Review, Energy & Fuels, Vol. 20, No. 3, pp. 848-889, 2006.
- 4) M. Olazar, R. Aguado, and J.Bilbao, "Pyrolysis of Biomass in a Jet Spouted Bed Reactor", Bioresource Technology, Vol. 60, 1997, pp. 51-58.
- 5) F. A. Agblevor, S. Besler, and A. E. Wieseloge, "Fast Pyrolysis of Stored Biomass Feedstocks" Energy and Fuels, Vol. 9, 1995, pp. 635~640.
- 6) Huber, G. W., S. Iborra, A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass : Chemistry, catalysis, and engineering" Chemical Reviews. Vol. 106, 2006, pp. 4044-4098.
- 7) S. Czernik, A. Bridgwater, "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil", Energy & Fuels, Vol. 18(2), 2004, pp. 590-598.
- 8) D. Mohan, C. Pittman, and P. Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: Critical Review", Energy & Fuels, Vol. 20(3), 2006, pp. 848-889.
- 9) Anthony V. Bridgwater, "Biomass Fast Pyrolysis", Thermal Science, Vol. 8(2), 2004, pp. 21-49.
- 10) 윤성욱, "시베리아산 전나무 바이오매스의 열분해-액화반응", 한국수소 및 에너지 학회 논문집, Vol. 19(5), 2008, pp. 430-448.
- 11) Sung-Wook Yoon, Jong-Jib Lee and Byung-Hak Lee, "Production of Fuels in Solvolysis from Cellulose", KSEE, Vol. 26(12), 2004, pp. 1312-1318.
- 12) A. Demirbas, "Mechanisms of Liquefaction and Pyrolysis Reaction of Biomass", Energy Conversion and Management, Vol. 41, 2000, pp. 633-6463.
- 13) J.P. Andre, "Cell and Molecular Biology of Wood Formation" BIOS Scientific Publisher. 2000, pp. 387-395.
- 14) A. Demirbas, "Yields of Oil Products from Thermochemical Biomass Conversion Processes", Energy Convers. Mgmt., Vol. 39(7), 1998, pp. 685-690.
- 15) 이선영, "바이오매스로부터 연료 및 화학원료 생성", 산림정보, Vol. 5, 1999, pp. 117-119.
- 16) 홍성구, "바이오매스의 활용전략", 농어촌과 환경, Vol. 95, 2008, pp. 15-32.