ORIGINAL PAPER 원저

Hydro-thermal Liquefaction Technology적용 시 유채대를 이용한 Crude oil생산에 미치는 반응온도의 영향

신중두†, 홍승길, 권순익, 박우균, 박상원*
국립농업과학원 기후변화생태과, 농촌진흥청 연구개발과*
(2010년 3월 16일 접수, 2010년 3월 28일 수정, 2010년 3월 29일 채택)

Effect of Temperatures to Crude Oil Productions with Rapeseed Straw on Application of Hydro-thermal Liquefaction Technology

JoungDu Shin†, Seung-Gil Hong, Soon-Ik Kwon, Woo-Kyun Park , SangWon Park*
Department of Climate Change & Agricultural Ecology, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration
Department of Research Project Development, Rural Development Administration*

ABSTRACT

Hydro-thermal liquefaction technology for rapeseed straws was investigated the biomass conversion rate with different catalysts and reaction temperatures. NaOH and KOH were used for catalysts, and the reaction temperature were ranged from 180 to 320℃ at every 20℃ of intervals for 10 minutes. The reaction was carried out in a 5,000 mL liquefaction system with dispenser and external electrical furnace. Raw materials (160g), 2,000 mL of distilled water and 10% (wt/wt) of catalyst to plant residue were fed into the reactor. It was observed that the maximum crude oil yield was about 36% at temperature range, 260~280℃ with KOH and at 300 ℃ with NaOH, respectively. It was observed that the more calorific values of crude oil, the higher reaction temperature with KOH, but it had the reverse pattern in NaOH.

Keywords : Liquefaction, crude oil, rapeseed residues, calorific value

초 록

본 연구는 hydrothermal 액화공정에서는 유채대를 사용하여 액화공정 적용 시 반응 온도에 따른 Crude oil 전환 효율을 비교하였다. 촉매제로 NaOH 및 KOH와 같은 촉매제를 사용하여 반응온도 180~320℃범위에서 20℃간격으로 10분 동안 반응시켰다. 액화공정 시스템은 외부전기화로, 교반기 및 5,000 mL의 반응기로 구성되어 있다. 반응기에 식물체 잔사 160g, 증류수 2,000 mL 및 촉매제를 혼합하였으며, 촉매제량은 식물체 잔사량의 10%(wt/wt)

†Corresponding author : jdshin@rda.go.kr

를 투입하였다. Crude oil생산량은 반응온도 260~280℃에서 약 36%로 나타났으며, NaOH의 경우 반응온도 300℃에서 전환효율이 NaOH와 비슷함을 보였다. 촉매제별 Crude oil에 대한 발열량 변화는 NaOH를 사용한 경우 반응온도가 증가함에 따라 발열량은 감소하였지만, KOH의 경우 발열량은 증가하는 경향을 보였다.

핵심용어 : 액화기술, Crude oil, 유채대, 발열량

1. 서론

국제 유가가 급등하여 배럴당 80불(2010년 기준)을 넘어서고 있으며, 화석에너지에 대한 수요가 공급을 상회하면서 화석에너지의 매장량이 가까운 장래에 고갈될 것이라고 전망하고 있다. 그리고 기후변화협약에 따른 온실가스 감축 목표를 BAU기준 30%로 설정됨(2009년)에 따라 농업부문 온실가스 저감기술 개발이 시급한 것으로 판단된다. 따라서 농업부문 주요 온실가스 배출원에 기여하는 바이오매스를 활용한 대체에너지 개발의 필요성이 대두되면서 재생 가능한 에너지 창출을 위한 바이오매스 활용 분야가 주목을 받고 있는 실정이다. 바이오매스를 활용한 대체에너지 개발은 기후변화협약에 따른 청정개발제로서는 물론 농촌경제를 활성화시키는 자원 순환형 친환경 농업의 경쟁력 제고 차원에서 발전시켜야할 필요성이 있다고 사료된다. 대체에너지 생산을 위해 이용할 수 있는 바이오매스 소재로는 유채대, 볏짚 및 보릿짚과 같은 식물체 잔사, 축산분뇨, 음식물쓰레기 등이 있다. 농업부산물중 식물체 잔사는 셀롤로스 40~50%, 헤미셀롤로스 25~35% 및 리그닌 15~20%를 함유하고 있으므로 재생에너지 생산을 위한 좋은 소재이다. 그리고 우리나라의 벼 재배면적은 2005년 기준으로 98 만 ha에 볏짚 생산량은 연간 490 만 톤이며, 보리 재배면적은 2001년 기준으로 9 만 ha에 보릿짚 생산량은 연간 22.5 만 톤에 달한다. 그러므로 볏짚이 내포하고 있는 높은 유기물을 농축된 에너지로 전환시키는 것은 개발 도상국가들에게 유익하다고 하겠다.

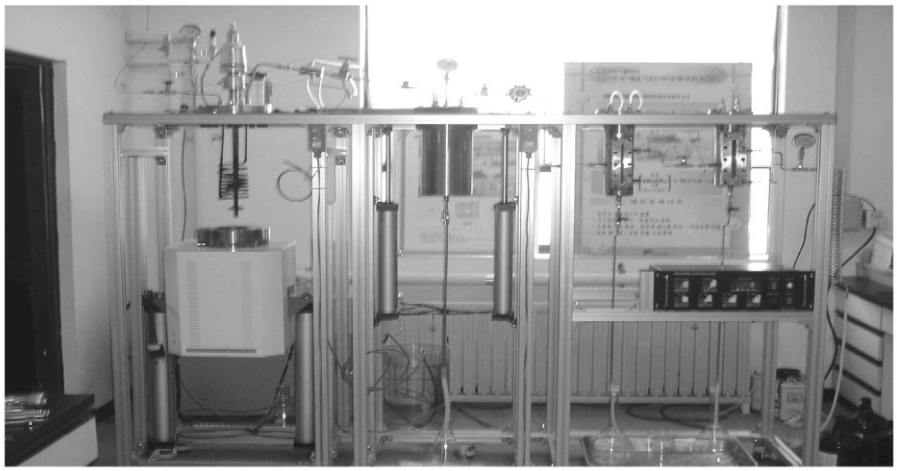
바이오매스는 일반적으로 중요한 재생자원으로 인식되었으며, 높은 에너지 밀도를 가지는 수송 액체연료로 전환시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다[1)~6)]. Liquefaction 공정의 경우, 바이오매스는 촉매제 및 용매와 더불어 작은 분자로 분해되며, 이러한 작은 분자는 불안정하며, 활동적이다. 따라서 폭넓은 분자량의 분포도를 가지는 오일성분으로 재합성될 수 있다[1), 5)].

반면에 액화공정을 이용하여 바이오매스를 에너지 집약도가 높은 액체로 전환시키는 몇 가지 연구가 수행되어 왔다[7)~14)]. 액화공정의 경우, 바이오매스는 용매 및 촉매제 존재 여부에 관계없이 물속에서 작은 분자로 분해된다. 이러한 작은 분자는 불안정하며, 유동적이므로 광범위한 분자량 분포에 따라 유류성분으로 재합성 될 수 있다[15)]. 바이오매스를 이용한 액화공정은 알카리 용액[5)]하에서, 알카리 금속을 형성하면서[16)], 프로판올과 부탄올 용액[17)] 및 글리세린[18)], 그리고 직접 액화공정[19)]하에서 연구가 수행된 바 있다.

바이오오일 생산을 목적으로 바이오매스 이용 열분해 및 Liquefaction 공정을 통하여 생성되는 부산물을 Bio-char라 일컬으며, 기후변화 대응 온실가스 저감을 위해 10년에 한번 bio-char를 농경지에 시용할 경우 CO_2는 43 kg/ha/yr 저감되며, N_2O의 발생량은 약 50~80% 저감된다고 발표된 바 있다[20)]. 농경지에서 바이오매스 소각 대비 Bio-char를 통한 총 탄소 회수량 증대(2~5배)는 2~19 tonne CO_2/ha/yr으로 추산 된다[21)].

경작지에서 발생되는 주요 작물의 식물체 잔사량은 연간 22.5 만 톤에 달하고, 액화기술을 통한 볏짚을 이용한 바이오오일전환 최대 생산량은 27%이므로, 농업부문 식물체 잔사를 활용한 바이오오일 생산량은 연간 약 132.3 만 톤을 얻을 수 있는 것으로 추정된다.

따라서 본 연구의 목적은 유채대를 이용한 Crude oil 생산 공정에서 반응온도 및 촉매제의 종류에 따른 바이오매스 전환 효율을 평가하는 것이었다.



[Fig. 1] Liquefaction system for crude oil production with agricultural biomass.

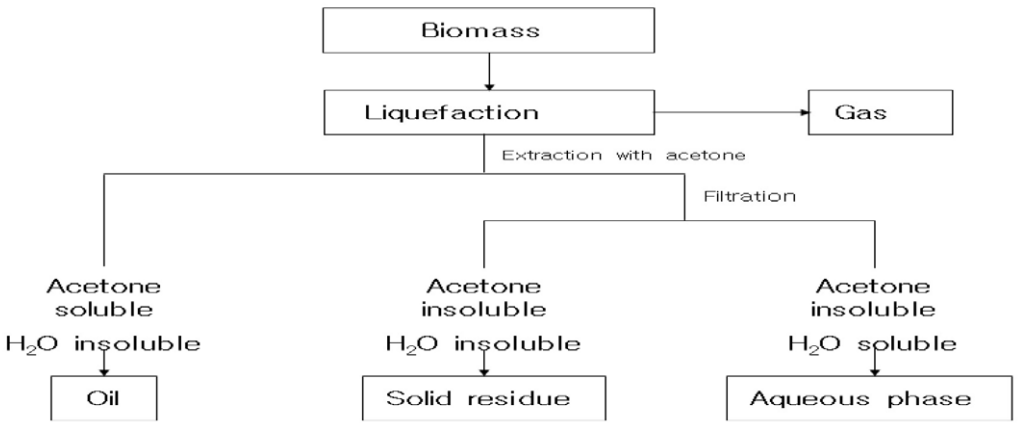
2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

수급원료인 유채대를 마쇄하여 2 mm 체를 통과한 입자를 플라스틱 봉지에 넣고 밀봉한 후 필요 시 꺼내어 사용하였다. NaOH (>98.0%)와 KOH (>85.0%)는 주식회사 대정화학에서 구매하여 사용하였다.

2.2 Hydro-thermal liquefaction process

도안된 액화공정 시스템에서 반응기의 재질은 Inconel이며, 냉각장치 및 교반 장치를 갖춘 5 L 크기의 반응기였다. 반응기의 열원은 외부전기화로로서 가열 온도는 최고 500℃이다 [Fig. 1]. 액화공정을 수행하기 위하여, 수급원료 투입량은 각각 볏짚, 보릿짚, 밀짚 및 유채대 160 g으로 하였으며, 증류수 2 L에 수급원료 대비 촉매제 NaOH 및 KOH의 10%를 증류수에 용해시켜 반응기에 넣었다. 반응기안에 공기를 제거하기 위하여 질소가스를 순환시킨 후 반응온도 180~320℃까지 가열하였으며, 반응온도 범위는 180℃에서 320℃까지 20℃간격으로 나누어 10분간씩 반응을 시켰다. 설정된 반응 시간 후 반응기는 냉각장치 내부로 냉각수를 이용하여 약 15시간 동안 순환시킴으로써 액화산물을 상온 상태로 온도를 낮추었다.



[Fig. 2] Paradigm of separation for crude oil.

[Table 1] Comparison of Calorific Value between Feeding Stock and Crude Oil

Feeding stocks	Calorific values of plant residues(kcal/kg) (A)	Calorific values of crude oils (kcal/kg) (B)	(A/B)×100
Rapeseed straw	3,867	5,843	66.2

2.3 분획

반응기의 내용물을 비커로 옮긴 후 [Fig. 2]에 나타낸 액화산물 분획 모식도에 따라 분리하여 정량하였다. 물층을 여과하여 비수용성물질을 분리하였고, 여과지 상층부분은 건조기(70℃)에 넣어 2일간 건조한 후 건물중을 측정하였다. 비수용성 물질이 붙어 있는 반응기 내부 벽면을 아세톤으로 3번에 걸쳐 세척하였다. 여과지 상층 부분의 아세톤에 녹지 않는 잔류물(바이오 숯)은 건조기(70℃)에 넣어 2일간 건조한 후 건물 중을 측정하였다. 아세톤 용액은 농축기를 이용하여 최대한 회수한 후 여분의 아세톤을 70℃ 열판기 위에서 2일간에 걸쳐 제거시킨 후 잔류물(Crude oil)에 대해서 무게를 측정하였다.

2.4 분석 및 평가

각각의 식물체 잔사 및 Crude oil에 대한 열량은 Calorific Meter(C5000)를 이용하여 측정하였다. 바이오매스 전환에 따른 생성물에 대한 계산은 다음 수식들을 이용하여 평가하였다.

Crude oil수율 = (아세톤에 녹는 양/투입한 바이오매스량)×100 ――――――― (1)

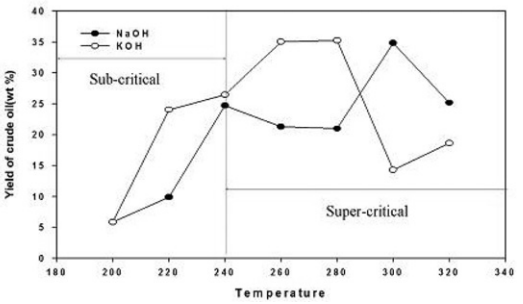
유기물 용존량 = (물층의 여과 후 잔류량/ 투입한 바이오매스량)×100 ―――― (2)

Bio-char 수율 =(아세톤에 녹지 않는 잔사량/투입한 바이오매스량) ×100―――(3)

총량=(1)+(2)――――――――――――――――(4)

3. 결과 및 고찰

수급원료 및 Crude oil에 대한 발열량은 [Table 1]에 제시하였다. 최고 발열량은 밀짚으로부터 전환된 Crude oil로서 약 6,190kcal/kg로 나타났다. 그렇지만, 식물체 잔사에서 전환된 Crude oil에 이르기까지 가장 높은 발열량은 촉매제 10% KOH를 사용한 유채대로서 66.2% 증가된 것으로 평가되었다.

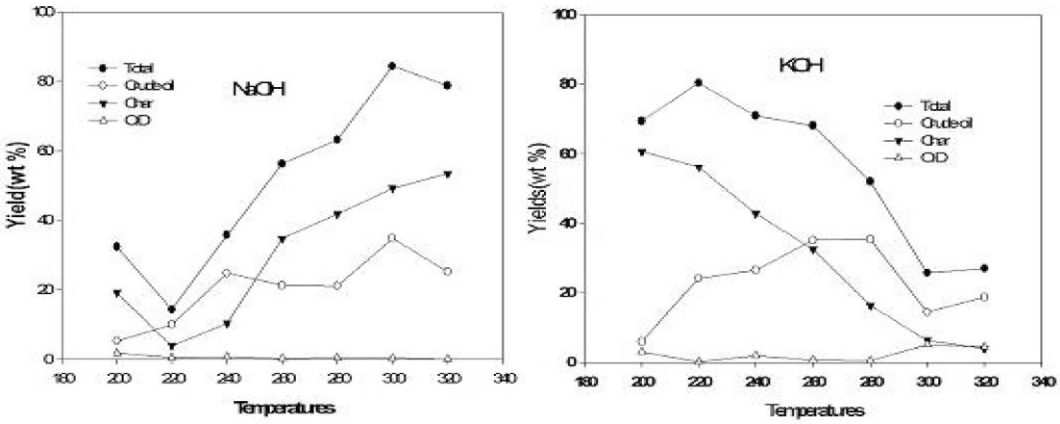


[Fig. 3] Effect of crude oil production with rapeseed straw according to different catalysts and reaction temperatures.

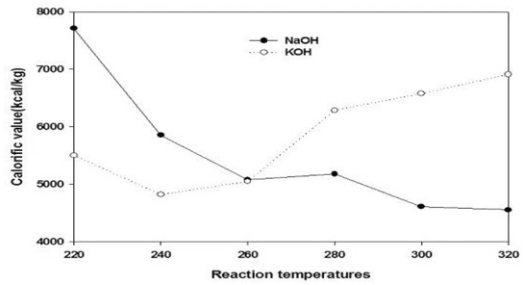
Ucar 등[22]은 유채깻묵을 이용한 열분해 공정(500℃)을 통하여 생산된 바이오오일의 발열량 3,317 kcal/kg으로서 원료 대비 1.7배 높게 나타났다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 액화공정을 이용할 경우 원료물질인 식물체잔류량 대비 전환된 Crude oil기준 증가된 발열량은 약 1.5%인 것으로 나타났다.

유채대를 이용한 반응온도에 따른 촉매제 별 Crude oil 생산량에 미치는 영향은 [Fig. 3]에 나타내었다. 여러 가지 온도 범위인 180~240℃(Sub-critical) 및 260~320℃(Super-critical) 조건하에서 실험한 자료는 [Fig. 3]에 제시하였다. 촉매제를 KOH를 사용할 경우, 최대 Crude oil생산량은 반응온도 260~280℃에서 약 36%로 나타났으며, NaOH의 경우 반응온도 300℃에서 전환효율이 NaOH와 비슷함을 보였다.

유채대를 이용한 반응온도에 따른 촉매제 별 바이오



[Fig. 4] Effect of biomass conversion rates with rapeseed straw according to different catalysts and reaction temperatures.



[Fig. 5] Changes of calorific value of crude oil according to different catalysts and reaction temperatures.

매스 전환 요인에 미치는 영향은 [Fig. 4]에 나타내었다. 바이오매스 전환율 측면에서 반응온도가 증가함에 따라 NaOH를 사용한 경우, 전환율이 증가하는 경향이지만, KOH의 경우 정반대현상을 나타내었다. 열분해 공정을 통한 Bio-char 및 bio-oil 생산량 연구에서 반응온도 500℃에서 20초 동안 반응시킬 경우, Bio-char 20%, 바이오오일 50%, 가스 30% 생성되는 것으로 발표 결과[23]와 비교하면 바이오오일 생산량이 16% 증가 하였다.

반응온도에 따른 촉매제별 Crude oil에 대한 발열량 변화는 [Fig. 5]에 제시하였으며, NaOH를 사용한 경우 반응온도가 증가함에 따라 발열량은 감소하였지만, KOH의 경우 발열량은 증가하는 경향을 보였다.

4. 결 론

Crude oil생산량은 반응온도 260~280℃에서 약 36%로 나타났으며, NaOH의 경우 반응온도 300℃에서 전환효율이 NaOH와 비슷 수준을 보였다. 또한 촉매제별 Crude oil에 대한 발열량 변화는 NaOH를 사용한 경우 반응온도가 증가함에 따라 발열량은 감소하였지만, KOH의 경우 발열량은 증가하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Appell, H.R., Fu, Y.C., Friedman, S., Yavorsky, P.M. and Wender, I., "Converting organic wastes to oil, report of investigation 7560, Pittsburg, PA, US Bureau of Mines, 1971.
2. Boocock, D.G.B., Mackay, D. and Lee, P., "Wood liquefaction, extended batch reactions Raney nickel catalyst", Canadian J. Chem Eng 60, pp. 802~808 (1982).
3. Beckman, D. and Boocock, D.G.B., "Liquefaction of wood by rapid hydropyrolysis". Canadian J. Chem Eng 61, 80~86 (1983).
4. Demirbas, A., "Catalytic conversion of residual

lignocellulosic materials to an acetone-soluble oil", Fuel Science and Technology Int 9, pp. 425~433 (1991).
5. Demirbas, A., "Chemicals from forest products by efficient extraction methods", Fuel Science and Technology Int 12, pp. 417~431 (1994).
6. Eager, R.I., Mathews, J.F. and Pepper, J.M., "Liquefaction of aspen poplar wood", Canadian J. Chem Eng 60, pp. 289~294 (1982).
7. Maldas, D. and Shiraishi, N., "Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H2O using alkalies and salts as the catalyst", Biomass Bioenergy 12, pp. 273~279 (1997).
8. Matsui, T., Nishihara, A., Ueda, C., Ohtsuki, M., Ikenaga, N. and Suzuki, T., "Liquefaction of microalgae with iron catalyst", Fuel 76, pp. 1043~1048 (1997).
9. Minowa, T., Kondo, T. and Sudirjo, T.S., "Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues", Biomass Bioenergy 14, pp. 517~524 (1998).
10. Selhan, K., Thallada, B., Akinori, M., Yusaku, S. and Azhar, U., " Low temperature hydrothermal treatment of biomass, effect of reaction parameters on products and boiling point distributions", Energy fuels 18, pp. 234~241 (2004).
11. Qian, Y.J., Zuo, C.J., Tan, J. and He, J.H., "Structure analysis of bio-oils from sub-and supercritical water liquefaction of woody biomass", Energy 32, pp. 196~202 (2007).
12. Qu, Y.X., Wei, X.M. and Zhong, C.L., "Experimental study on the direct liquefaction of Cunninghamia lanceolata in water", Energy 28, pp. 597~601 (2003).
13. Yan, Y.J., Xu, J., Li, T.C. and Ren, Z.W., "Liquefaction of sawdust for liquid fuel", Fuel Process Technol 60, pp. 135~143 (1999).
14. Zhong, C.L. and Wei, X.M., "A comparative experimental study on the liquefaction of wood", Energy 29, pp. 1731~1741 (2004).
15. Demirbas, A., "A mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass", Energy Convers Mgmt 41, pp. 633~646 (2000).
16. Tarabanko, V.E., Gulbis, G.R. and Kudrashev, A.V., "Liquefaction of wood with alkali metal formats at atmospheric pressure", Khimiya Drevesiny 1, pp. 95~99 (1989).
17. Ogi, T. and Yokoyama, S., "Liquid fuel production from wood biomass by direct liquefaction", Sekiyu Gakkaishi 36, pp. 73~84 (1993).
18. Demirbas, A., "Aqueous glycerol delignification of wood chips and ground wood", Bioresource Technology 63, pp. 179~185 (1998).
19. Minowa, T., Ogi, T., Dote, Y. and Yokoyama, S., "Effect of lignin content on direct liquefaction of bark", Int Chem Eng 34, pp. 428~430 (1994).
20. Lehmann, J., Gaunt, J., and Rondan, M., "Bio~char sequestration in terrestrial ecosystems ~ A review. Mitigation and adaptation strategies for Global Changes Ⅱ", pp. 403~427 (2006).
21. Gaunt, J. and Lehmann, J., "energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production", Environ. Sci. Technol 42, pp. 4152~4158 (2008).
22. Ucart, S. and Ozkan, A.R., "Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake" , Bioresource Technol 99, pp. 8771~8776 (2008).
23. Winsley, P. "Bio~char and bioenergy production for climate change mitigation", New Zealand Science Review 64(1), pp. 5~10 (2007).