

# 아세톤-용매분해반응에 의한 톱밥으로부터 액체 연료물질의 전환 특성 연구 Conversion Characteristics of Liquid Fuels from Sawdust by Acetone-Solvolysis

윤성욱 · 이종집\*<sup>†</sup>  
Sung Wook Yoon · Jong-Jib Lee\*<sup>†</sup>

단국대학교 공학교육혁신센터 · \*공주대학교 화학공학부  
Innovation Center for Engineering Education, Dankook University  
\*Division of Chemical Engineering, Kongju National University

(2014년 2월 5일 접수, 2014년 3월 19일 채택)

**Abstract :** Sawdust, produced as an wood by-product, is usable biomass as liquid fuels if decomposed to monomer unit, because the chemical structure are similar to high octane materials found in gasoline. In this study, parameters of thermochemical degradation by acetone-solvolytic reaction of sawdust such as the effect of reaction temperature, reaction time and type of solvent on conversion yield and degradation products were investigated. The liquid products by acetone-solvolytic reaction from sawdust produced various kind of ketone, phenol and furan compounds. The optimum sawdust conversion was observed to be 88.7% at 350°C, 40min. Combustion heating value of liquid products from thermochemical conversion processes was as high as 7,824 cal/g. The energy yield and mass yield in acetone-solvolytic reaction of sawdust was 60.8% and 36.4 g-oil/100g-sawdust after 40 min of reaction at 350°C, respectively. The major components of the acetone-solvolytic products, that could be used as liquid fuel, were 4-methyl-3-pentene-2-one, 1,3,5-trimethylbenzene, 2,6-dimethyl-2,5-heptadiene-4-one, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one as ketone compounds.

**Key Words :** Sawdust, Solvolysis, Alternative Fuel, Renewable Energy, Biomass

**요약 :** 톱밥은 목재부산물로 생산되는 바이오매스 자원으로 액화할 경우 가솔린에 함유된 고옥탄가 물질과 유사한 화학구조를 가지고 있기 때문에 액체 연료물질로서 사용할 수 있는 가능성이 높다. 본 연구에서는 톱밥의 열화학적 전환방법으로 아세톤-용매분해반응을 실시하여 반응온도, 반응시간, 용매의 종류가 미치는 영향과 분해 생성물 등과 같은 분해특성을 조사하였다. 아세톤-용매분해반응에 의해 톱밥으로부터 생성된 액상 생성물은 다양한 케톤, 페놀 및 퓨란 화합물이었다. 액상생성물의 연소열량은 7,824 cal/g이었으며, 350°C, 40분에서 액상생성물의 에너지 수율과 질량수율은 각각 60.8%, 36.4 g-oil/100 g-sawdust를 얻었다. 아세톤을 사용한 톱밥의 용매 열분해 반응시 생성된 주요물질은 4-methyl-3-pentene-2-one, 1,3,5-trimethylbenzene, 2,6-dimethyl-2,5-heptadiene-4-one, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one 등과 같은 케톤화합물로서 고옥탄가의 액체 연료로 사용 가능한 물질인 것으로 판단되었다.

**주제어 :** 톱밥, 용매분해법, 대체연료, 재생에너지, 바이오매스

## 1. 서론

2013년 산업통상자원부에서 발표한 에너지통계연보에 의하면 2012년에 우리나라는 국내총에너지소비량인 2.79억 TOE의 96.0%인 1,848억 달러에 달하는 막대한 금액을 에너지 수입에 지출하고 있다. 특히 최근에 나타난 고유가 현상은 우리나라의 에너지 수급사정을 더욱 어렵게 만들고 있기 때문에 에너지의 자급도를 높이는 것이 시급한 현실이다.<sup>1)</sup>

바이오매스에너지는 다른 에너지원과 비교할 때 재생에너지이기 때문에 자원이 무한하다는 점에서 고갈의 염려가 없고, 폐기물의 바이오매스를 에너지화함으로써 환경정화를 시킬 수 있다는 것과 연료로 변환하여도 대기 중의 탄산가스 평형에 영향을 주지 않는 장점을 가진 청정연료이다.

그동안 바이오매스가 가지고 있는 화학물질을 회수하여 에너지 자원화하는 것에 대한 연구들이 진행되어, 생분해법(bio degradation), 열분해법(pyrolysis), 가수분해법(hydrolysis)

및 수소화열분해법(hydrocracking) 등이 보고되었는데 석유 대체 가능성은 있으나 많은 비용이 들기 때문에 경제성은 낮다고 하였다.<sup>2-5)</sup>

최근에 와서 경제성을 높이기 위해 촉매가스화반응법과 급속열분해에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.<sup>6,7)</sup> 그러나 적절한 용매와 함께 바이오매스를 열분해 시켜 연료물질로 전환하는 용매분해법에 대한 연구는 부족한 실정이다.<sup>8)</sup> 특히 목재생산과정에서 발생하는 폐기물인 톱밥에 대해 취급이 불편하고 사용처가 제한된 고형연료로 사용하는 것보다 발열량이 높고 용도가 다양한 액체연료로 전환하기 위한 용매분해법에 대한 연구는 전무하다. 본 연구에서는 아세톤이 목재구성성분의 분해에 효율적인 용매임을 알아낸 저자의 선행연구<sup>9)</sup>를 바탕으로 톱밥에 대해 아세톤-용매분해법(acetone-solvolytic reaction)을 시도하여 그 분해 특성을 조사하고, 용매분해반응에 의한 전환 수율 및 생성물의 종류, 발열량 등의 전환 특성 등을 분석함으로써 액체 연료물질의 변환생성에 대한 가능성을 검토하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: jjlee@kongju.ac.kr Tel: 041-521-9357 Fax: 041-555-3353

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 시약

본 실험에 사용한 톱밥은 건축, 토목 분야에서 많이 사용되고 있는 낙엽송(*larix leptolepis*) 톱밥을 사용하였다. 시판되는 낙엽송을 구입하여 시료톱밥을 만들어서 사용하였다. Table 1은 시료 톱밥의 화학분석 및 발열량분석 결과이다. 화학분석은 TAPPI (technical association of the pulp and paper industry)의 T211 om-93, T222 om-88 및 T230 om-93의 방법과 함께 기초과학연구원에서 사용하는 modified bren-del method에 의한 셀룰로오스 분석방법을 적용하였다. 시료 톱밥은 일반적인 목질계 바이오매스와 같이 대부분의 조성은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 이루어져 있으며, 함량은 셀룰로오스(45.4%) > 리그닌(26.6%) > 헤미셀룰로오스(24.5%) 순으로 나타났다. 원소분석에 의해 톱밥의 C, H, N, S, O 및 Ash의 함량을 조사하였다. 톱밥의 회분은 다른 바이오매스보다 함량이 낮은 것으로 나타났으며, 주성분이 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaO 등으로 알려져 있다.<sup>10)</sup> 용매분해법에 사용된 용매인 아세톤을 비롯하여 GC 및 GC/MS에서 생성물 확인을 위한 표준시약들은 Sigma-Aldrich사의 특급시약을 사용하였다.

Table 1. Major compositions and ultimate analysis of sawdust

Analysis	Value	Analysis	Value		
Composition (wt%)	Cellulose	45.4	Element (wt%)	C	49.8
	Hemicellulose	24.5		H	6.2
	Lignin	26.6		N	0.9
	Others	3.2		O	43.0
Component (wt%)	Moisture	3.1		S	0.1
	Volatile	72.6	High heating value (cal/g)	4,686	
	Fixed carbon	20.1			
	Ash	4.2			

### 2.2. 실험장치

열화학적 전환반응 장치는 고온·고압에 견딜 수 있도록 SUS 재질로 제작하여 사용하였다. 반응기는 Fig. 1과 같이 내용적이 300 mL로 자동온도조절장치, 압력조절장치, 안전장치 및 교반장치를 설치하였고, 반응기 내부의 반응상태 변화를 실시간 모니터링하고 자동조절이 가능하도록 구성하였다. 또 생성된 타르 및 액상반응물을 증류에 의해 분리하거나 용매상 열분해 시 사용된 용매를 제거하기 위하여 Fig. 2와 같은 미량증류장치(Buchi, B-580)를 사용하였다.

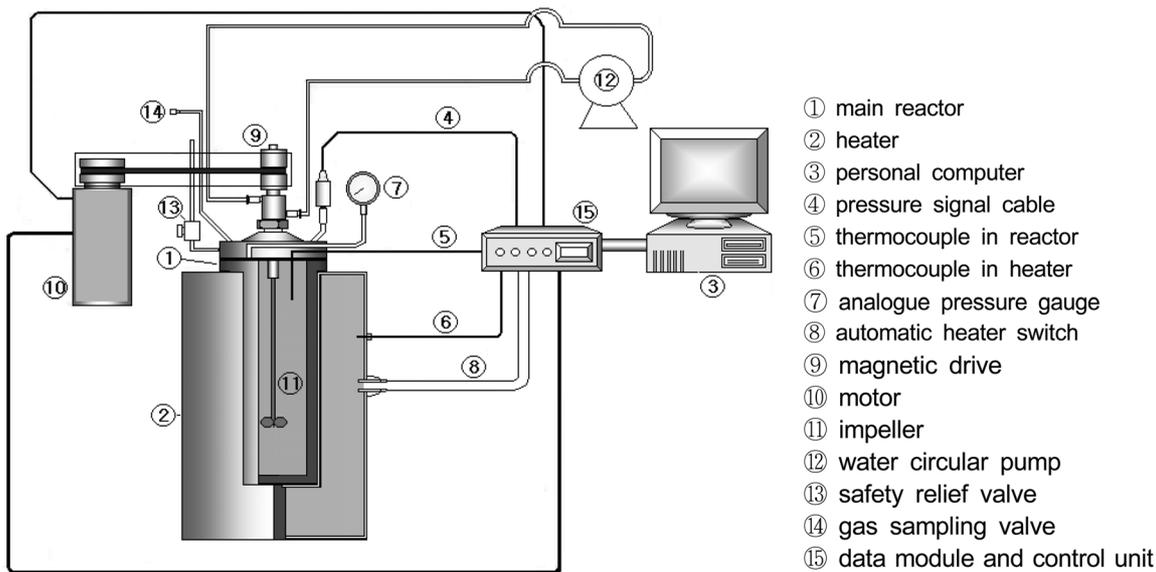


Fig. 1. Schematic diagram for the solvolysis reactor.

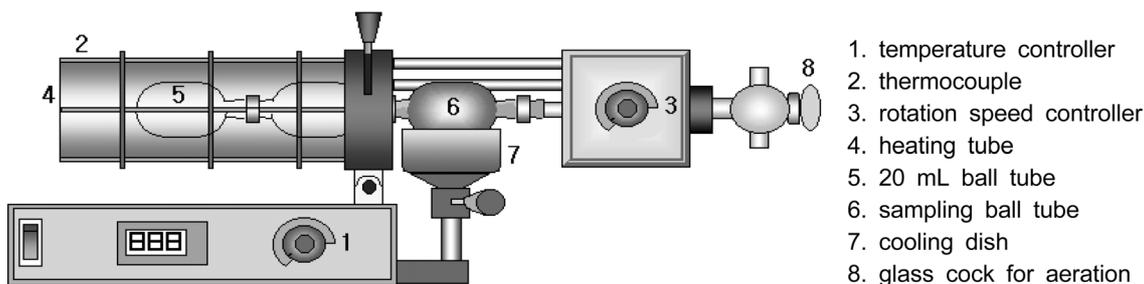


Fig. 2. Schematic diagram for the micro-distillation apparatus.

### 2.3. 실험방법

톱밥의 용매분해에 사용하기 위한 아세톤의 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.

그에 따라 원료 20 g에 용매 200 mL를 혼합한 상태에서 반응온도를 250~400°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. 액상생성물은 그대로 시료병에 담고, 잔류고형물은 아세톤과 증류수로 수 회 세척하여 건조기에서 24시간 건조한 후 시료병에 담았다. 이들 시료는 변질방지를 위해 각각 4°C로 냉장 보관하였다.

### 2.4. 분석

FT-IR (Bio-Rad, FTS 135)을 사용하여 용매분해반응에 의한 결합의 절단 및 분해 경향 등을 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. 톱밥의 열화학적 전환반응에 의한 분해잔류물 및 고상 생성물의 원소함량 변화를 측정하기 위하여 원소분석기(Fisons instrument, EA1108)를 사용하였다. 또한 생성된 액상 생성물이 연료로 사용 가능한지 확인하기 위하여 PARR 1261 Calorimeter를 사용하여 KSM 2057법에 의해 고위발열량(Higher Heating Value, HHV)을 측정하였다.

### 2.5. 전환율 계산

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

$$\text{Conversion yield} = \left(1 - \frac{M_R}{M_S}\right) \times 100 \quad (1)$$

여기서  $M_S$ 는 톱밥의 질량,  $M_R$ 는 잔류 고형물의 질량이다.

### 2.6. 에너지 수율 계산

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

$$\text{Energy yield} = \frac{\text{HHV of oil}}{\text{HHV of sawdust}} \times \text{mass yield} \times 100 \quad (2)$$

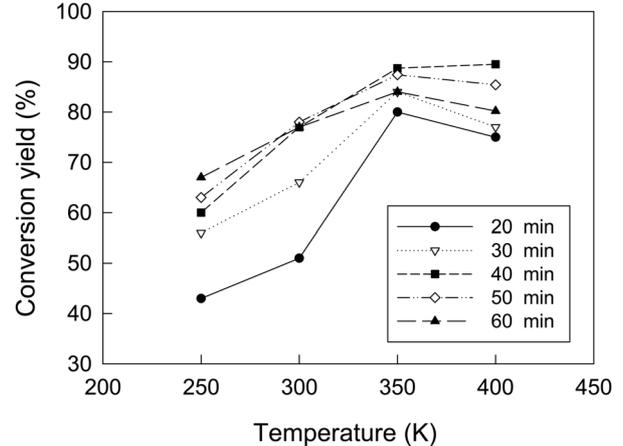


Fig. 3. Conversion yield of sawdust by acetone-solvolyis at different temperature and various reaction time.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 용매분해반응의 전환율 특성

시료톱밥에 대해 아세톤을 사용한 용매분해반응에 의한 열화학적 전환반응을 시행하여 분해 경향을 조사하였다. Fig. 3은 아세톤을 사용한 톱밥의 용매분해반응에 있어서 각각의 반응온도에 있어서 반응시간에 대한 전환율의 변화를 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 전체적으로 250~350°C까지는 반응온도의 증가에 따라 전환율이 급격히 상승하는 형태를 나타내었고 350°C가 넘으면 전환율이 감소하는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 한편 각 온도에서 반응시간에 따른 전환율 변화를 보면 반응시간 20분~30분의 구간에서 상당한 상승세를 보이지만 40분~60분 구간에서는 큰 편차가 없으며 오히려 감소하기도 하는 것으로 확인되었다. 반응온도 350°C에서는 반응시간에 따른 전환율이 80.0~88.7%로 편차가 크지 않고 비슷한 수준을 나타내는 것으로 확인되었으며, 반응온도가 400°C로 증가하면 74.8~89.5%로 반응시간 40분을 제외하고 전환율이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 톱밥이 분해하여 만들어진 1차생성물이 온도가 높아지면서 재탄화와 재배열 등의 현상이 나타나서 목탄(char)과 tar의 생성이 증가하였기 때문에 잔류고형물의 질량이 많아지는 결과를 가져와서 상대적으로 전환율이 감소한 결과로 판단되었다.<sup>11)</sup> 최고 전환율은 400°C, 40분의 반응조건에서 89.5%였지만 350°C, 40분의 반응조건에서도 이와 유사한 88.7%의 전환율을 나타내는 것으로 확인되었기 때문에 에너지 효율적 측면을 고려하여 최적조건으로 설정하여 후속 연구를 진행하였으며, 이 점에 대해서는 3.5에서 타당성 검토를 진행하기로 하였다.

### 3.2. FT-IR 분석에 의한 톱밥의 분해 특성

아세톤-용매분해법을 사용한 톱밥의 열화학적 전환반응에 의한 분해 경향을 조사하기 위하여 FT-IR을 사용하여 반응 후 잔류 고형물을 분석하였고 결합의 파괴 및 결합 세기의

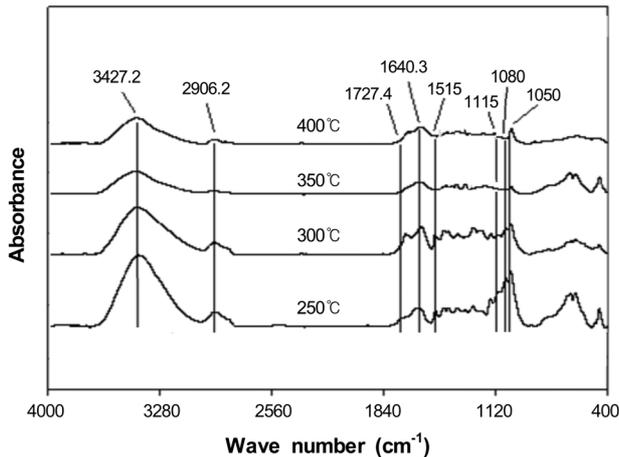


Fig. 4. FT-IR spectrum of solid residue remained after acetone-solvolytic reaction of sawdust at various temperature (reaction time : 40 min).

감소 등을 검토하였다. Fig. 4에는 아세톤을 사용한 톱밥의 용매분해반응 시 각 반응온도에서 잔류 고형물과 탄화물이 혼합된 상태로 회수된 물질을 분석한 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼에서 볼 수 있는 바와 같이 1,080 cm<sup>-1</sup>, 1,050 cm<sup>-1</sup>의 C-O stretching band, 1,115 cm<sup>-1</sup>의 O-H band 및 1,735 cm<sup>-1</sup>의 carbonyl stretching band는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 구성하는 결합으로 알려져 있으며, 1,515 cm<sup>-1</sup>의 피크는 리그닌을 구성하는 방향족 고리를 나타내는 것으로 알려져 있는데,<sup>12)</sup> 반응온도 300°C까지 1,000~1,500 cm<sup>-1</sup> 사이의 피크가 여전히 존재하며, 리그닌의 분해가 이루어지는 350°C 이상이 되면 거의 소멸하는 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, 목탄의 함량이 증가되는 것으로 판단되었다.<sup>13)</sup>

### 3.3. 분해 생성물의 성분 분석

톱밥의 열화학적 용매열분해 전환반응에 의한 액상의 생성물을 GC/MS 및 GC를 사용하여 분석하였는데, Fig. 5에는 반응시간이 40분일 때 반응온도 300, 350, 400°C에서 아세톤-용매분해법에 의해 생성된 액상 생성물에 대한 GC 크로마토그램을 나타내었으며 library로부터 확인된 주요 생성물을 Table 2에 명시하였다.

먼저 반응온도가 300°C일 때는 그림에서와 같이 생성물의 농도는 매우 낮지만 목재의 구성성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 분해되었음을 알 수 있는 퓨란(furan)류, guaiacol (2-methoxy phenol)류의 존재를 확인할 수 있었으며, 아세톤에 의한 생성물인 4-methyl-3-pentene-2-one이 가장 높은 농도로 생성되었다. 반응온도가 350°C가 되면 생성물의 농도가 300°C에 비해 한층 증가되었다. 주

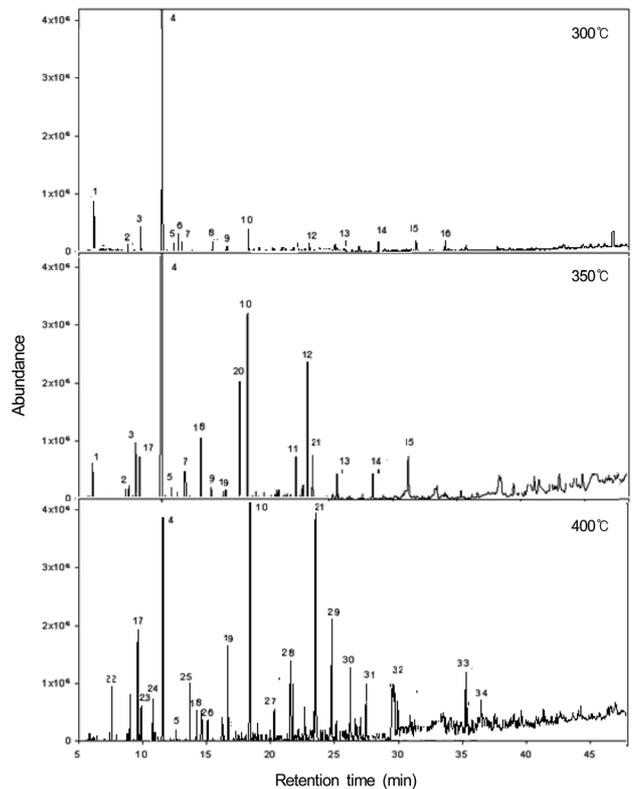


Fig. 5. The comparison of GC chromatogram for liquid products from sawdust by acetone-solvolytic at various temperature (reaction time : 40 min).

Table 2. The main products from acetone-solvolytic of sawdust

Peak No.	Product	Peak No.	Product
1	2-methyl furan	18	5-methyl-5-hexen-2-one
2	2,5-dimethyl furan	19	4-acetyl-1,3-dimethyl pyrazole
3	2,5-dihydro-2,5-dimethyl furan	20	3-methyl-2-cyclopenten-1-one
4	4-methyl-3-penten-2-one	21	3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one
5	1-methoxy-1,3-cyclohexadiene	22	2,4-dimethyl-2-pentene
6	4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone	23	3,4-dimethyl-2-pentene
7	2-furan methanol	24	4,4-dimethyl-2-pentenone
8	2,5-hexanediol	25	1,2,3-trimethyl-cyclopentene
9	Furaneol (strawberry furanone)	26	1,3-dimethyl benzene (m-xylene)
10	1,3,5-trimethyl benzene	27	1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene
11	2-methoxy phenol	28	3-methyl phenol
12	2,6-dimethyl-2,5-heptadien-4-one	29	3,5-dimethyl phenol
13	2-methoxy-4-methyl phenol	30	1,4-dimethyl-2-(2-methylethyl)-benzene
14	2-methoxy-4-ethyl phenol	31	1-(2,5-dimethylphenyl)-ethanone
15	2-methoxy-4-propyl phenol	32	2,3-dihydro-4,5,7-trimethyl-1H-indene
16	2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	33	1,2-dihydro-1,4,6-trimethyl naphthalene
17	4-methyl-2-pentanone	34	1,6,7-trimethyl naphthalene

된 생성물은 피크높이 순으로 No.5 (4-methyl-3-pentene-2-one) > No.12 (1,3,5-trimethylbenzene) > No.14 (2,6-dimethyl-2,

5-heptadiene-4-one) > No.11 (3-methyl-2-cyclo pentene-1-one) 이었으며, 이들을 비롯한 No. 3, 5, 7, 8, 9, 15이 지방족 및 방향족 케톤(ketone) 화합물이었다. 이외에 페놀(phenol)류 (No. 13, 16, 17, 18)와 퓨란류(No. 1, 2, 4)도 다수 생성되었다. 이것은 반응온도가 350℃에 이르게 되면, 비교적 높은 분자량의 화합물들이 재차 분해되어 농도가 감소되거나 소멸되면서 아세톤의 알돌축합반응에 의하여 상당히 많은 종류와 높은 농도의 케톤 화합물이 생성되는 것으로 보인다. 또한 4종의 페놀화합물과 3종의 퓨란화합물이 상당량 검출되었는데 이는 반응온도의 증가와 함께 리그닌의 전구체인 coniferyl alcohol의 분해가 일어나고, 셀룰로오스의 주요 결합인 β-1,4 linkage가 파괴됨과 동시에 프리라디칼의 연쇄적인 반응에 의해 분해반응, 고리화반응 및 축합반응이 개시되어 다양한 종류의 방향족화합물의 생성량이 더욱 증가되는 것으로 판단되었다.<sup>14)</sup>

반응온도가 400℃로 상승하면 높은 농도로 생성되는 물질은 4-methyl-3-pentene-2-one, 1,3,5-trimethylbenzene 및 isophoron (3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one)인 것으로 나타났는데, 아세톤의 알돌축합반응에 의해 이들 생성물이 다량으로 생성되는 것으로 해석되었다. 이외에도 페놀류, 나프탈렌(naphthalene)류, inden, pyrazol 등이 상당량 존재하는 것으로 분석되었다.

액상생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해서는 페놀과 퓨란 화합물의 함량을 감소시킬 필요가 있는데, 페놀은 환경친화적인 살충제와 페놀수지의 원료로 쓸 수 있고, 퓨란도 다양한 화학첨가제의 원료가 되므로 이들을 분리하면 다양한 용도로 활용할 수 있는 가능성이 높다고 할 수 있다.<sup>15,16)</sup>

### 3.4. 원소분석에 의한 톱밥의 분해특성

톱밥의 분해경향 조사를 위한 또 다른 방법으로 반응 후 생성된 고형물질을 원소분석하여 톱밥의 탄화도를 조사하였다. 먼저 반응전의 시료톱밥을 원소분석한 결과, 탄소 49.8%, 수소 6.2%, 산소 43.0%의 원소 함량을 갖는 것으로 나타났는데, 아세톤-용매분해반응을 실시한 후, 각 온도에서의 원소분석 결과를 토대로 한 원소함량 변화를 Fig. 6에 나타내었다 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응온도의 상승에 따라 탄소 함량은 급속도로 증가하고 산소와 수소의 함량은 감소하는 현상을 보여주는데, 산소에 비하여 수소함량의 감소율은 상당히 낮은 것으로 분석되었다. 이 결과는 앞서 고찰한 Fig. 1의 전환율 변화그래프를 통한 톱밥의 분해 경향 검토의 결과와도 일치되는 경향을 보여주었는데 아세톤-용매분해반응의 전환율 곡선은 전환율이 350℃까지 증가하다가 400℃에서는 감소되는 경향을 나타냈는데, 원소함량의 변화 그래프에서도 350℃ 이하에서의 탄소의 증가율에 비해 350~400℃에서의 탄소변화 추세가 보다 급격한 경사를 나타낸 것으로 확인되었다.

즉, 아세톤-용매분해반응의 전환율이 감소되는 현상이 나타나는 것은, 반응기 내부에서 목탄의 생성 비율이 증가하게 됨을 의미하며 일차적으로 생성된 액상 또는 기상의 생

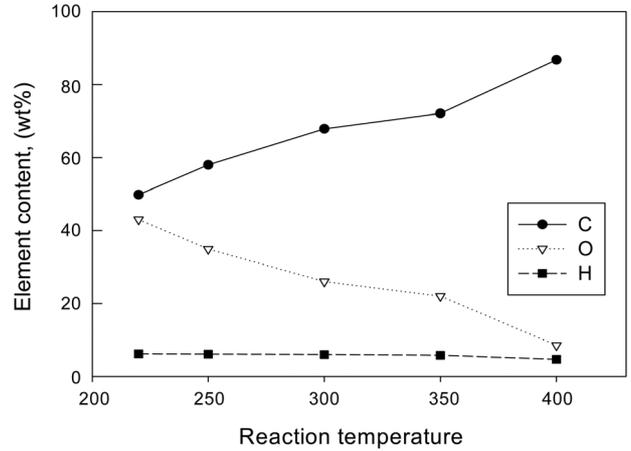


Fig. 6. Effect of reaction temperature on elemental contents in acetone-solvolytic reaction of wood (reaction time : 40 min).

성물 중 일부도 반응온도가 증가됨에 따라 탄화하는 현상이 발생되어 나타나기 때문인데 이에 따라 탄소의 증가율이 급격하게 높아지는 현상이 발생하는 것으로 판단되었다.<sup>13)</sup>

### 3.5. 생성물의 연료 타당성 검토

아세톤-용매분해반응에 의해 350℃, 40분과 400℃, 40분의 조건에서 시료를 만들었다. 액상시료는 미량증류장치를 사용하여 열분해에 사용된 용매를 회수한 후 생성된 액상물질의 양을 측정하여 질량수율을 구하였으며, 고위발열량 측정장치를 사용하여 KSM 2057법에 의해 열량을 측정된 결과와 측정된 생성물의 연소열량과 함께 계산한 에너지 수율을 Table 3에 표시하였다. 350℃, 40분에서 생성된 액상물질의 고위발열량은 7,824 cal/g이고, 수득생성물의 양은 36.4 g-oil/100 g raw material, 에너지 수율은 60.8%였고, 400℃, 40분에서 생성된 액상물질의 고위발열량은 7,792 cal/g, 수득생성물의 양은 35.2 g-oil/100 g raw material, 에너지 수율은 58.5%로 나타났다. 앞에서 고찰한 바와 같이 400℃에서는 나프탈렌(naphthalene)류, inden, pyrazol 등이 새로이 생성되었는데 이것들이 발열량을 감소시키는 원인이 된 것으로 판단된다. 따라서 에너지 효율을 고려한 최적조건은 350℃, 40분이며, 3.1에서 최적조건으로 설정했던 것이 타당했음을 확인할 수 있었다.

최적조건에서 얻은 액상물질의 발열량은 Table 1에 나타낸 톱밥의 발열량 4,686 cal/g에 비해 약 167% 증가한 7,824 cal/g로 측정되었기 때문에 앞으로 톱밥을 고체연료보다 취급이 간편하고, 사용범위가 다양한 액체연료화 하는 것에

Table 3. Heating value, mass yield and energy yield of liquid products

Reaction condition	Heating value (cal/g)	Mass yield (g-oil/100 g-sawdust)	Energy yield (%)
350℃, 40 min	7,824	36.4	60.8
400℃, 40 min	7,792	35.2	58.5

대한 연구가치가 있다고 판단되었다.

또한 발열량 면에서도 시판 가솔린(13,120 cal/g)과 경유(11,650 cal/g)의 약 59.6~67.2% 수준에 달하며 현재 바이오 연료로 주목받고 있는 무수에탄올(7,540 cal/g)과 비교해 보면 103.8% 수준으로 나타났기 때문에 앞으로 연료로서 효용가치가 높을 것으로 판단되었다.<sup>9,31)</sup>

한편, 생성된 액상물질에서 4종의 폐놀화합물이 상당량 검출되었는데, 폐놀화합물은 방향족 고리에 하이드록시기를 가진 형태로 알콜류와 같이 함산소의 물질이긴 하지만 분자 내에 강한 수소결합을 하는 이유로 비점과 인화점이 높으며, 상당수의 폐놀화합물은 상온에서 고체의 형태를 갖는 경우가 많기 때문에 아직까지 폐놀화합물은 연료물질로 사용될 수 있다고 보고된 바 없다.

따라서, 바이오매스의 아세톤 용매 분해반응에 의한 액상 연료물질의 제조 시 생성되는 폐놀화합물의 농도를 감소시키는 것이 액체연료로서의 가치를 향상시키는 것이라 판단되며, 이를 위해서는 지속적인 연구를 통하여 열분해 과정 중 메틸화(methylation), 수첨 탈산소화(hydrodeoxygenation) 등의 반응이 진행될 수 있도록 반응기 내부에 수소를 충전하여 반응시키는 수소화분해(hydrocracking) 방법, 수소 공여 용매(hydrogen donor solvent)와 촉매를 사용한 반응 등을 시도하여 일차적으로 생성된 폐놀화합물을 보다 저분자량의 지방족 탄화수소류로 전환시킬 수 있다면 보다 향상된 바이오연료의 제조가 가능할 것으로 판단되었다.

## 5. 결론

아세톤을 사용한 톱밥의 용매분해 반응에 의한 전환특성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 아세톤을 사용한 톱밥의 용매분해반응시 에너지 효율을 고려한 적정 조건은 350℃, 40분이었으며, 이 때의 전환율은 88.7%이었다.

2) 350℃, 40분의 반응조건에서 생성된 액체생성물의 발열량은 7,824 cal/g으로 높았으며, 질량수율과 에너지 수율은 각각 36.4 g-oil/100g sawdust, 60.8%였다.

3) 액상 생성물의 연소열량 측정 결과, 생성된 오일의 발열량은 시판 가솔린 및 경유의 59.6~67.2% 수준이었으며 무수 에탄올에 비해서는 약 3.8%가 높은 것으로 나타나 아세톤-용매분해반응에 의해 생성된 액상 생성물을 대체연료 및 연료첨가물질로 사용할 수 있는 것으로 판단되었다.

4) 아세톤-용매분해 반응에서 생성되는 주된 생성물은 4-methyl-3-pentene-2-one, 1,3,5-trimethylbenzene, 2,6-dimethyl-2,5-heptadiene-4-one, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one을 비롯한 지방족 및 방향족 케톤화합물인 확인되었고, 액상 생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해 폐놀화합물과 퓨란화합물의 함량을 감소시킬 필요가 있다고 판단되었다.

KSEE

## Reference

1. Ministry of Trade Industry & Energy Korea Energy Economics Institute, Year of book of Energy Statistics(2013).
2. Praveen, P. and Loh, K. C., "Kinetics modeling of two phase biodegradation in a hollow fiber membrane bioreactor," *Sep. Purif. Technol.*, **122**, 350~358(2014).
3. Modenbach, A. A. and Nokes, S. E., "Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loadings-A review," *Biom. Bioenergy*, **56**, 526~544(2013).
4. Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A. and Lappas, A. A., "A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **105**, 143~150(2014).
5. Demirbas, A. "Yields of Oil Products from Thermochemical Biomass Conversion Processes," *Energy Convers. Mgmt.*, **39** (7), 685~690(1998).
6. Bridgwater, A. V., "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biom. Bioenergy*, **38**, 68~94(2012).
7. Poirat E. and Gosse, G., "Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to produce phenolic compounds: Analytical Py-GC/MS study," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **104**, 139~145(2013).
8. Fan, S. P., Zakaria, S., Chia, C. H., Jamaluddin, F., Nabihah, S., Liew, T. K. and Pua, F. L., "Comparative studies of products obtained from solvolysis liquefaction of oil palm empty fruit bunch fibres using different solvents," *Bioresour. Technol.*, **102**(3), 3521~3526(2011).
9. Lee, J. J., Yoon, S. W. and Lee, B. H., "Production of fuels by solvolysis from cellulose," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **26** (12), 1312~1318(2004).
10. Park, D. K., Seo, M. W., Goo, J. H., Kim, S. D., Lee, S. H. Lee, J. G. and Song, B. H. "Pyrolysis Characteristics of Sawdust and Rice Husk," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 415~423(2007).
11. Mohan, D., Pittman, C. and P. Steele, "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil : A critical review," *Energy Fuels*, **20** (3), 848~889(2006).
12. Andre, J. P. "Cell and Molecular Biology of Wood Formation," BIOS Scientific Publisher., pp. 387~395(2000).
13. Demirbas, A., "Mechanisms of Liquefaction and Pyrolysis Reaction of Biomass," *Energy Convers. Mgmt.*, **41**(6), 633~646(2000).
14. Donald L. K. and Emert, G. H., "Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals," Academic Press, pp. 143~152(1998).
15. Wikipedia, Phenol, <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenol>(2014).
16. Wikipedia, Furan, <http://en.wikipedia.org/wiki/Furan>(2014).