

반응온도에 따른 팜 부산물(empty fruit bunch)의 열화학적 분해 특성에 관한 연구¹

이 재 훈² · 문 재 관² · 최 인 규² · 최 준 원^{3,4,†}

Study on The Thermochemical Degradation Features of Empty Fruit Bunch on The Function of Pyrolysis Temperature¹

Jae Hoon Lee² · Jae Gwan Moon² · In-Gyu Choi² · Joon Weon Choi^{3,4,†}

요 약

본 연구에서는 팜 부산물인 empty fruit bunch (EFB)의 시료 특성을 분석하고 유동형 열분해기를 이용하여 400~550℃ 범위에서 체류시간 1.3초간 급속열분해 공정을 진행하였다. 또한, 반응온도에 따른 열분해 주요 산물(바이오오일, 바이오차, 가스)의 수율과 물리화학적 특성 변화를 구명하였다. EFB의 화학조성 및 원소분석을 통해 시료 내 칼륨 함량이 8400 ppm으로 많은 것을 확인하였다. 열중량분석에서 나타난 특성으로 볼 때 EFB 시료 내 칼륨의 촉매작용에 의해 셀룰로오스의 분해가 촉진된 것으로 추측된다. 500℃까지의 온도범위에서는 바이오오일의 수율이 증가하고 가스의 수율이 감소하였으며 바이오차는 수율에 큰 변화가 없었던 반면, 500~550℃까지의 온도범위에서는 바이오오일과 바이오차의 수율이 감소하였고 가스의 수율이 증가하였다. 각 조건별로 생성된 바이오오일은 수분함량 20~30%, 발열량 15~17 MJ/kg 범위의 값을 나타냈으며, 점도 11 cSt (centistoke), 전산가(total acid number) 100 mg KOH/g oil 미만으로 나타났다. 기체크로마토그래프 분석을 통해 EFB 바이오오일로부터 셀룰로오스계 화합물(9종)과 리그닌계 화합물(17종)을 확인하였다. 리그닌계 화합물 중 특히 phenol이 다량 검출되었으며 이는 전체 화합물 농도의 25%에 해당하는 양이다.

ABSTRACT

We performed fast pyrolysis of empty fruit bunch (EFB) in the range of temperature from 400~550℃ and 1.3 s of residence time. The effect of temperature on the yields and physicochemical properties of pyrolytic products were also studied. Elemental and component analysis of EFB showed that the large amount of potassium (ca. 8400 ppm)

¹ Date Received November 30, 2015, Date Accepted January 18, 2016

² 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, Department of Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

³ 서울대학교 국제농업기술대학원, Graduate School of International Agricultural Technology, Seoul National University, Pyeongchang, 25354, Republic of Korea

⁴ 서울대학교 그린바이오과학기술연구원, Institute of Green-Bio Science and Technology, Seoul National University, Pyeongchang, 25354, Republic of Korea

† 교신저자(Corresponding author): 최준원(cjw@snu.ac.kr)

presents in the feedstock. Thermogravimetric analysis suggested that the potassium in the feedstock catalyzed degradation of cellulose. The yield of bio-oil increased with increasing temperature in the range of temperature from 400~500°C, while that of gas and biochar decreased and showed monotonous change each with increasing temperature. When the EFB was pyrolyzed at 550°C, the yield of bio-oil and char decreased while that of gas increased. Water content of the bio-oils obtained at different temperatures was 20~30% and their total acid number were less than 100 mg KOH/g oil. Viscosity of the bio-oils was 11 cSt (centistoke), and heating value varied from 15 to 17 MJ/kg. Using GC/MS analysis, 27 chemical compounds which were classified into two groups (cellulose-derived and lignin-derived) were identified. Remarkably the concentration of phenol was approximately 25% based on entire chemical compounds.

Keywords : biomass, empty fruit bunch, fast pyrolysis, bio-oil

1. 서 론

범지구적으로 지구 온난화에 따른 기후 변화에 대처하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 이에 따라 지구 온난화의 주범으로 지목되는 화석연료를 대체할 신재생에너지 자원을 개발하려는 연구가 활발히 진행 중이다. 그중에서 바이오매스는 생물체가 태양 에너지를 변환하여 얻어지는 재생 가능하고 탄소 중립적인 친환경 자원으로, 특히 변환공정을 통해 연료화가 가능하므로 화석연료 기반 산업에 곧바로 활용할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 바이오매스는 다른 대체 자원과는 달리 유기물이므로 석유화학 산업을 대체할 잠재력을 가지고 있다. 이 때문에 바이오매스는 화석연료를 대체할 유망한 대체 자원으로 평가받고 있다. 미국과 유럽 국가에서 바이오매스 에너지의 생산과 이용은 상용화 단계에 이르렀으며, 미국 정부는 2025년까지 석유 기반 수송용 연료의 30%와 유기화합물의 25%를 바이오매스 유래 자원으로 대체하겠다는 목표를 밝혔다(Ragauskas *et al.*, 2006).

바이오매스의 에너지 자원화 기술은 크게 생화학적 변환과 열화학적 변환으로 나눌 수 있다. 생물화학적 변환은 바이오매스를 구성하는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 분해하고, 이를 통해 생성되는 당류를 발효하여 에탄올 연료를 획득하는 기술이다(Mu *et al.*, 2010). 열화학적 변환은 연소, 가스화, 열분해 등의 공정을 통해 가스, 액체 연료, 고형의 탄 등 다양한 산물을 획득하는 기술이다. 그중 급속열분해는 작은 입자 상태의 바이오매스를 산소가 차단된

비활성 조건과 약 500°C의 반응온도에서 2초 이내의 짧은 반응시간으로 열분해하고, 이때 얻어지는 휘발성 물질을 액상의 형태로 회수하여 주요 생성물로 진한 갈색의 바이오오일을 얻는 공정이다(Bridgwater, 2012). 이러한 급속열분해 공정은 바이오오일의 수율이 높고 생화학적 변환보다 공정비용이 저렴하며, 유동형 반응 장치에 적용할 경우 제어와 물질의 회수가 간편한 장점이 있다(Luo *et al.*, 2004). 급속열분해 공정에 영향을 미치는 요인에는 여러 가지가 있는데 특히 반응온도와 시간의 변화에 따라 열분해 작용과 생성물의 수율, 물성, 화학적 조성이 달라지는 것으로 알려졌다(Mohan *et al.*, 2006; Bridgwater, 2012). 한편, 바이오오일은 수분함량이 20% 이상이며 다량의 산성 화합물이 포함되어 발전용 분야 이외의 연료로 활용되기에는 적합하지 않다. 그러므로 수첨탈 산소반응(HDO; hydrodeoxygenation) 등의 개질 공정을 통해 연료로 적합한 화합물을 분리 및 정제하는 연구가 진행되고 있다(Oh *et al.*, 2015). 또한, 바이오오일을 바이오리파이너리 공정을 거쳐 산업용 화학물질의 원료로 이용하는 연구가 수행되고 있다.

급속열분해의 원료에 대해서는 과거 관련 연구가 목질계 바이오매스를 원료로 한 공정에 집중된 데 반해 최근에는 에너지 작물이나 농업 부산물 등의 비목질계 바이오매스를 이용한 공정에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다(Bridgwater, 2012). 비목질계 바이오매스는 생산성이 높고, 대부분 농업 부산물로 발생하므로 값이 저렴하여 에너지 자원으로 적합하며, 세포벽을 이루는 구성 성분의 차이를 활용하여 목질

계 바이오매스와 차별화한 바이오리파이너리 원료로 이용할 수 있다. 목질계 바이오매스의 이용이 벌목으로 인한 환경 파괴의 문제점을 가진 데 반해 비목질계 바이오매스의 이용은 오히려 처치 곤란한 부산물을 효과적으로 처리하기 때문에 환경친화적이다.

오일팜(*Elaeis guineensis* Jacq.)으로부터 식용 팜유를 생산하는 대규모 산업이 말레이시아와 인도네시아를 중심으로 성장하고 있으며 그로부터 다양한 농업 부산물이 발생한다. 이 중 empty fruit bunch (이하 EFB)는 팜 열매 송이로부터 열매를 회수하고 남은 부산물로 인도네시아에서만 한 해 건조량 기준 약 1,380만 톤이 발생한 것으로 분석된다(Ahn *et al.*, 2014). 과거 EFB를 연소시켜 증기를 발생시키고 남은 회분을 비료 또는 토양 개량제로 활용하였으나, 이때 발생하는 막대한 매연이 문제가 되어 현재는 장려되지 않는다(Yusoff, 2006). 현재 EFB를 플랜테이션 작물의 뿌리 덮개, 버섯 배지, 또는 비료로 활용하고 있지만, 수요 이상의 양이 발생하고 있으며, 이 같은 상황을 지속할 경우 환경에 심각한 문제를 일으킬 수 있다(Kerdsuwan & Laohalidanond, 2011). 따라서 EFB를 에너지 자원으로 활용할 경우 에너지 생산으로 얻는 경제적인 이익은 물론 환경 문제를 해결하는 효과도 얻을 수 있다.

본 연구에서는 EFB의 에너지 자원화 방안으로 유동형 반응 장치를 이용한 EFB의 급속열분해 공정을 진행하였다. 400~550℃의 온도 범위에서 EFB를 급속열분해하여 바이오오일을 비롯한 열분해 생성물을 제조하였으며, 각 온도 조건에서 생산된 생성물의 수율 변화를 살펴보았다. 또한, 주요 생성물인 바이오오일의 물성과 연료 특성을 분석하여 급속열분해 온도가 바이오오일에 미치는 영향을 연구하였으며, 오일 내 화합물을 정량하여 바이오리파이너리의 원료로서의 가능성을 살펴보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 공시재료 및 기본 화학조성

본 실험에서는 말레이시아산 오일팜으로부터 얻은

EFB를 공시재료로 사용하였다. 함수율 6% 미만으로 건조한 시료를 분쇄기를 통해 0.2 mm 크기의 분말로 제조하였다. 급속열분해를 시행하기 전 공시재료의 평균 함수율은 약 5%이었다. EFB 시료의 홀로셀룰로오스와 리그닌 함량은 각각 Wise 법(Wise *et al.*, 1946)과 72% 황산가수분해법(TAPPI method (T222 om-88))에 따라 정량하였고 회분과 추출물은 NREL에서 제시한 방법(Sluiser *et al.*, 2010)으로 측정하였다. 당류 성분과 함량은 72% 황산가수분해법으로 제조한 황산가수분해액을 60배 희석하여 서울대학교 농업생명과학 공동기기원의 Carbo Pac PA100 column (4 × 250 nm)과 ED50 pulsed amperometric detector를 장착한 고속액체크로마토그래피(HPAEC, Aionex system)로 정량하였다. 원소조성비는 원소분석기(CHNS 932, LECO corp., USA)를 사용하여 측정하였다. 탄소, 수소, 질소의 함량을 측정하였고 산소 함량은 100%에서 탄소, 수소, 질소 함량을 뺀 값으로 계산하였다. 또한, 시료 내에 존재하는 다양한 무기성분을 정량하기 위하여 유도 결합 플라즈마 방출 분광도 분석(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-ES)을 하였다. 0.5 g의 EFB 시료에 질산, 염산, 과산화수소를 8:1:1의 부피 비율로 혼합한 분해산을 투입하고 극초단파 오븐을 사용하여 유기물을 분해하였다. 처리 후 남아 있는 무기성분을 증류수로 50배 희석하여 서울대학교 농업생명과학 공동기기원의 ICPS-1000IV (Shimadzu, Japan) 장비를 사용하여 정량하였다.

2.2. 열중량분석

EFB의 급속열분해 공정을 실시하기 전에 온도에 따른 열분해 거동을 살펴보고자 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였다. 기건 상태의 EFB 시료 3 mg을 질소 조건에서 Q-500 IR (TA Instrument, USA) 기기를 이용하여 승온속도 10℃/min 조건으로 분석하였으며, 측정범위는 40~800℃로 설정하였다.

2.3. 급속열분해 공정

본 실험에서는 유동형 열분해기를 이용하여 EFB 시료의 급속열분해 공정을 진행하였다. EFB 분말을 스크루형 공급 장치를 통해 시간당 150 g의 속도로 반응기 내부에 투입하였다. 열전달 유동 매체로 200 g의 모래를 정량하여 사전에 반응기에 투입하였고 반응기 내부의 비활성 상태를 유지하면서 모래가 고르게 분산되게 하도록 질소가스를 공급하였다. 열분해 후 생성된 바이오차는 사이클론을 통해 분리하였고 휘발성 기체는 냉각장치와 전기집진 장치를 통해 응집시켜 액상의 바이오오일을 회수하였다. 반응온도에 따른 바이오오일 수율의 변화 추이를 탐색하기 위해 400~550℃의 온도 범위에서 각각 급속열분해를 실시하였다. 체류시간은 1.3초로 고정하였다.

최종 열분해 생성물(바이오오일, 바이오차, 가스)의 수율(wet basis)은 다음과 같이 계산하였다.

- (1) 바이오오일의 수율(wt%)
= [바이오오일의 무게(g)/시료의 무게(g)] × 100
- (2) 바이오차의 수율(wt%)
= [바이오차의 무게(g)/시료의 무게(g)] × 100
- (3) 가스의 수율(wt%)
= 100 - (바이오오일의 수율 + 바이오차의 수율)

2.4. 바이오오일의 물리화학적 특성 분석

급속열분해의 주요 생성물인 바이오오일의 물리·화학적 특성을 알아보기 위해 다양한 분석을 시행하였다. 바이오오일의 수분함량은 870 KF Titrino plus (Radiometer, Switzerland)를 사용하여 측정하였고, 전산가는 Agblevor 등이 제시한 측정법(Shao & Agblevor, 2015)으로 848 Titrino plus (Radiometer, Switzerland)를 사용하였다. 또한, 발열량은 봄베 열량계(Parr 6400, USA)를 이용하여 측정하였고, 점도는 40℃ 조건에서 모세관 점도측정계(Schott, Germany)를 이용하여 측정하였다. 바이오오일에 존재하는 화합물의 정량 및 정성 분석을 위해 내부표준물질(25 mg fluoranthene/ml acetone)을 첨가한 바

이오오일 샘플을 질량분석기가 장착된 기체크로마토그래프(5975C Series GC/MSD System, Agilent technologies, USA)로 분석하였다. 분석 칼럼으로는 DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 이용하였으며 오븐 온도는 5℃에서 5분간 유지하고 승온속도 3℃/min으로 280℃까지 승온하여 10분간 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EFB의 화학조성 및 원소조성

EFB 시료의 화학조성과 원소조성을 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타냈다. EFB는 섬유성 고분자 물질인 홀로셀룰로오스 함량이 약 71%, 폐놀성 고분자인 리그닌 함량이 약 18%로 나타났다. 시료에 존재하는 추출물의 함량은 약 4%, 회분의 함량은 약 6%로 일반적인 바이오매스에 비해 회분의 양이 비교적 많은 것으로 측정되었다. 회분을 이루는 주요 무기성분은 알루미늄, 칼슘, 철, 마그네슘, 칼륨, 인, 규소로 나타났다. 특히 칼륨의 함량이 약 12,000 ppm으로 다른 무기성분에 비해 매우 많은 것을 확인하였으며 이는 일반적인 목질계 바이오매스의 10배 이상 포함된 양이다(Eom *et al.*, 2011). 당류 분석을 통해 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 구성하는 주요 다섯 가지의 단당류(Arabinose, Glucose, Galactose, Mannose, Xylose)가 검출되었다. 당류의 구성 비율은 목질계 바이오매스인 현사시나무(Yellow poplar)의 것과 유사한 것을 확인하였다(Hwang *et al.*, 2012).

3.2 EFB의 열적 특성

열중량분석을 통해 EFB의 중량감소와 중량감소율을 살펴보고 그 결과를 Fig. 1에 제시하였다. EFB는 최종온도에서 19.5%의 탄이 생성되었으며 318.8℃에서 최대중량감소율을 보였다. 일반적으로 100℃ 부근의 온도에서는 바이오매스 내 수분과 휘발성 물질이 증발하고, 220~290℃ 부근에서 헤미셀룰로오스, 320~360℃에서 셀룰로오스의 분해에 의한 중량 감소가 주로 일어나며, 리그닌은 200℃부터 넓은 범

Table 1. Chemical composition of EFB

Elemental analysis (wt%)	EFB	Yellow poplar ^a
Carbon	44.8	48.8
Hydrogen	5.5	6.5
Nitrogen	0.5	0.2
Oxygen ^b	49.2	44.5
Component analysis (wt%)		
Holocellulose	70.6	78.3
Arabinose	6.1	6.7
Galactose	3.7	1.1
Glucose	39.0	40.4
Xylose	18.8	18.1
Mannose	2.9	5.3
Lignin	18.0	21.3
Extractives	4.6	4.4
Ash	6.2	0.6
Inorganic compound analysis (ppm)		
Aluminum	1758	19
Calcium	2165	783
Iron	2680	12
Magnesium	789	282
Potassium	11929	769
Phosphorus	750	117
Silicon	761	14

^a Data from Kim *et al.*, Eom *et al.*, and Hwang *et al* (Kim *et al.*, 2011; Eom *et al.*, 2011; Hwang *et al.*, 2012)

^b By difference.

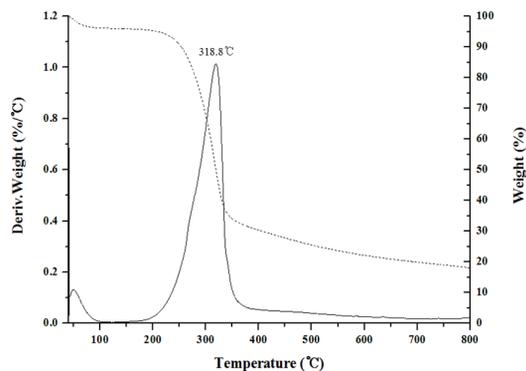


Fig. 1. TG (thermogravimetric) and DTG (derivative thermogravimetric) curves of EFB.

위에서 분해가 진행되는 것으로 알려졌다(Ramiah, 1970). EFB 내 셀룰로오스의 최대중량감소율이 일반적인 중량감소 범위보다 비교적 낮은 온도에서 관측된 이유는 무기성분 중 칼륨의 촉매 작용으로 셀룰로오스의 분해가 촉진되어 중량감소의 범위가 변화하였기 때문으로 사료된다(Eom *et al.*, 2012).

3.3. 온도별 급속열분해 생성물 수율 분석

EFB를 400, 450, 500, 550°C에서 각각 급속열분해하여 획득한 주요 생성물(바이오오일, 바이오차, 가스)의 수율을 Fig. 2에 나타냈다. 각 생성물의 수율은 열분해 온도에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 조사되

Table 2. Physical properties of the bio-oils

Properties	Residence time fixed at 1.3 sec			
	400℃	450℃	500℃	550℃
Water content (wt%)	33.2 ± 1.1	26.6 ± 0.9	26.9 ± 0.7	34.5 ± 1.1
TAN (mg KOH/g oil)	82.8 ± 3.2	84.4 ± 7.1	88.2 ± 1.1	78.6 ± 2.0
Viscosity (cSt)	-	11.7 ± 0.6	11.1 ± 0.6	-
Higher heating value (MJ/kg)	-	16.6 ± 0.3	15.6 ± 0.1	16.3 ± 0.3

* Not determined

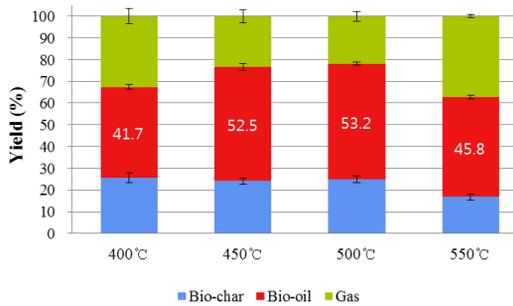


Fig. 2. Mass balance of fast pyrolysis products from EFB.

었다. 바이오오일의 수율은 500℃까지는 점차 증가하여 500℃에서 53.2%로 가장 높은 수율을 보였고 550℃에서 소폭 감소하였다. 가스의 수율은 500℃까지 지속해서 감소하다가 550℃에서 증가하여 16.8%로 최대 수율을 나타냈다. 바이오차의 수율은 400℃에서 500℃까지의 온도조건에서 24.2~25.6%의 수율을 보여 큰 차이가 나지 않았으나 550℃에서는 16.8%로 감소하였다. 이러한 결과는 열분해 온도가 증가함에 따라 바이오차의 수율이 꾸준히 감소하는 일반적인 바이오매스의 급속열분해 경향에 부합하지 않는다 (Bridgwater *et al.*, 1999). 선행연구에 의하면 바이오매스 내 무기성분, 특히 알칼리 금속은 급속열분해에서 시료의 열적 특성을 변화시키고 바이오차의 수율을 증가시키는 촉매로 작용한다고 알려졌다(Eom *et al.*, 2012; Nowakowski & Jones, 2008). 따라서 EFB의 급속열분해로부터 얻어지는 바이오차가 넓은 온도 범위에서 일정하게 높은 수율을 나타낸 것은 바이오차의 형성에 EFB의 무기성분에 의한 촉매 작용이 열분해 온도보다 더 큰 영향을 주었기 때문으로 사료

된다. 반면 550℃에서 바이오차의 수율이 일정한 값을 나타내지 않고 감소한 것은 반응온도 조건이 무기성분에 의한 바이오차의 형성을 억제하기에 충분할 정도로 높기 때문으로 보이며 Hwang 등에 의해 같은 결과가 보고된 바 있다(Hwang *et al.*, 2013).

한편, EFB의 급속열분해로부터 얻은 바이오오일은 다른 바이오매스 유래 바이오오일의 수율에 비해 15~20% 정도 낮게 측정된 반면 가스의 수율은 10% 이상 높게 측정되었다. 바이오매스 내 알칼리 금속, 특히 칼륨은 열분해 산물 중 수분과 가스의 양을 증가시키고 바이오오일의 양을 감소시키는 것으로 알려졌다(Oasmaa *et al.*, 2010b). Hwang 등에 의하면 인위적으로 칼륨을 2.0 wt% 침지한 백합나무 시료는 그렇지 않은 시료에 비해 급속열분해 시 바이오오일 수율이 10% 이상 감소하였다(Hwang *et al.*, 2013). EFB의 경우 무기성분 중 칼륨의 양이 많고 이로 인해 급속열분해 과정에서 가스가 많이 생성되면서 바이오오일이 적게 생성되었다고 생각된다. 따라서 EFB 내 칼륨 함량을 낮춘다면 바이오오일의 수율이 일정 수준 향상되는 효과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

3.4. 바이오오일의 물리화학적 특성 및 연료 특성

EFB의 급속열분해를 통해 획득한 바이오오일의 물리적 특성인 수분함량, 전산가, 점도, 그리고 연료 특성인 발열량을 각각 측정하여 Table 2에 나타내었다.

바이오오일의 수분함량은 반응온도에 따라 26.6~

34.5%로 측정되었다. 바이오오일의 수분은 바이오매스 내 수분에서 유래하거나 급속열분해 과정에서 생성되는 것으로 알려졌다(Bridgwater *et al.*, 1999). 또한, 바이오매스 내 무기성분은 급속열분해 중 발생하는 휘발성 물질의 크래킹 반응을 일으키는 촉매 작용을 하며 이 과정에서 수분이 발생한다고 보고되었다(Fahmi *et al.*, 2008). EFB의 급속열분해에서는 무기성분 중 알칼리 금속, 특히 칼륨이 주요한 촉매 작용을 하였을 것으로 사료된다. 바이오오일의 수분함량은 550℃ 조건에서 가장 높았는데 이는 반응온도가 증가함에 따라 촉매로서의 칼륨 활성도가 높아졌기 때문으로 생각된다(Hwang *et al.*, 2013). 한편 바이오오일의 높은 수분함량으로 인해 상 분리가 관찰되었으며 550℃ 조건에서 획득한 바이오오일에서 가장 심한 상 분리 현상이 나타났다. 바이오오일의 점도는 수분함량이 27%대인 450℃와 500℃ 조건에서 11.1~11.7 cSt의 값을 나타냈으며, 수분함량이 30%를 넘는 400℃와 550℃에서는 높은 수분함량 때문에 점도를 측정할 수 없었다.

바이오오일의 산도는 온도 조건에 따라 78.6~88.2 mg KOH/g oil로 측정되었다. 일반적으로 바이오오일에는 아세트산이나 포름산 등의 유기산이 함유되어 있고 이들 물질이 바이오오일이 높은 산도를 나타내게 하는 원인으로 생각된다(Oasmaa *et al.*, 2010a).

바이오오일의 열량은 온도 조건에 따라 15~17 MJ/kg 사이의 값으로 측정되었으며, 이는 휘발유(47 MJ/kg), 경유(43 MJ/kg), 석유(42 MJ/kg)나 석탄(32~37 MJ/kg)에 미치지 못하는 열량이다(Sensöz *et al.*, 2000).

3.5. 바이오오일의 GC/MS 분석

각 온도별로 생산된 바이오오일의 화학성분과 조성 변화를 확인하기 위하여 GC/MS 분석을 수행하였다. Fig. 3는 반응온도 500℃ 조건에서 생산된 바이오오일의 기체크로마토그램이다. 총 26종의 화합물이 검출되었다. 이를 셀룰로오스계와 리그닌계로 분류하여 9종의 셀룰로오스계 화합물과 17종의 리그닌

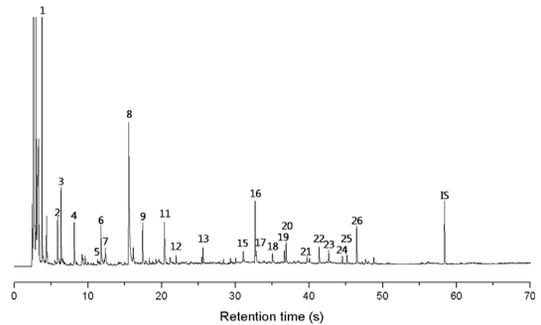


Fig. 3. Gas chromatogram of chemical compounds in the bio-oil obtained at 500℃ and 1.3 sec of residence time (numbered peaks are listed on Table 3).

계 화합물을 확인하였다.

온도에 따른 화합물의 구성 변화를 살펴보면, 400℃ 조건에서 생성된 바이오오일에서 11종의 화합물이 검출된 반면, 550℃ 조건의 바이오오일에서는 25종의 화합물이 검출된 것을 확인하였다. 특히 400℃ 조건의 바이오오일에서는 4종의 리그닌계 화합물이, 550℃ 조건의 바이오오일에서는 17종의 리그닌계 화합물이 발견되었다. 그러므로 이러한 차이는 높은 온도조건에서 리그닌의 열적 분해가 더 활발히 일어났기 때문으로 생각된다.

EFB 바이오오일의 주요 화합물로는 홀로셀룰로오스의 해중합(depolymerization), 가수분해(hydrolysis), 산화(oxidation), 탈수(dehydration), 탈카르복실화(decarboxylation) 반응(Demirbas & Balat, 2007)에 의해 생성되는 주요산물인 acetic acid, furfural, 5-methyl-2(5H)-furanone, 3-methyl-1,2-cyclopentanedione 등이 검출되었다. 또한, 리그닌에서 유래한 phenol, catechol, guaiacol, 4-vinylguaiacol, syringol, 4-vinyl-syringol 등이 확인되었다.

검출된 26종 화합물들의 상대적인 양을 확인하기 위하여 각 화합물 피크와 내부표준물질 피크의 면적을 나누어 상대적인 양을 비로 표현하였으며 이를 Table 3에 나타내었다. 높은 반응온도 조건일수록 바이오오일 내 화합물의 농도가 증가하는 경향이 나타났다. 특히 550℃ 조건에서 생성된 바이오오일의 화합물 농도는 다른 온도조건에서 생성된 오일에 비해

Table 3. Main chemical compounds present in the bio-oils obtained at various temperatures and 1.3 s of residence time

Peak no.	Compound	Source	Relative amount (area / IS area)			
			400℃	450℃	500℃	550℃
1	Acetic acid	C ^a	2.84	2.51	2.34	1.78
2	1-Hydroxy-2-butanone	C	1.05	0.77	0.98	1.10
3	1,3-Propandiol	C	0.95	0.86	1.09	0.87
4	Furfural	C	0.58	0.77	0.71	1.53
5	2-Methyl-2-cyclopentenone	C	-	0.04	0.04	0.36
6	<i>trans</i> -1,2-Cyclopentanediol	C	0.64	0.62	0.71	0.68
7	1,2-Cyclopentanedione	C	0.51	0.21	0.24	-
8	Phenol	L ^b	2.87	3.92	3.84	7.19
9	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	C	0.56	0.85	0.79	1.42
10	<i>m</i> -Cresol	L	-	-	-	0.30
11	Guaiacol	L	0.44	0.83	0.79	1.42
12	Ethyl cyclopentenolone	C	-	0.17	0.16	0.29
13	Creosol	L	-	0.12	0.11	0.26
14	4-Ethylguaiacol	L	-	ND	ND	0.24
15	4-Vinylguaiacol	L	-	0.23	0.25	0.85
16	Syringol	L	0.69	0.97	0.93	1.29
17	Eugenol	L	-	0.25	0.22	0.46
18	Vanillin	L	-	0.19	0.19	0.44
19	Vanillic acid	L	-	0.22	0.22	0.50
20	<i>trans</i> -Isoeugenol	L	-	0.35	0.36	1.00
21	4-Ethylsyringol	L	-	-	0.09	0.22
22	4-Vinylsyringol	L	-	0.30	0.35	0.81
23	Methoxyeugenol	L	-	0.22	0.20	0.45
24	Syringaldehyde	L	-	0.15	0.12	0.34
25	<i>trans</i> -4-Propenylsyringol	L	-	0.35	0.16	0.25
26	<i>trans</i> -4-Propenylsyringol	L	0.29	0.73	0.61	1.16
	Total		11.44	15.63	15.47	25.21

^a Cellulose-derived^b Lignin-derived

최대 2배 이상 높은 것을 확인하였다. 이는 반응온도가 높을수록 시료 내 셀룰로오스와 리그닌의 열적 분해가 촉진되었고 따라서 GC에서 검출되는 화합물 역시 증가하였기 때문으로 설명할 수 있다.

바이오오일의 단위 중량당 포함된 화합물 중 셀룰로오스에서 유래한 acetic acid (1)은 반응온도가 높아

짐에 따라 농도가 감소한 반면, furfural (4), 사이클로펜테인 화합물(5, 6, 9) 등 셀룰로오스계 고리 화합물은 농도의 큰 차이가 없었다. 리그닌계 화합물의 경우 phenol (8)이 가장 많이 검출되어 검출된 화합물 전체 농도의 25~28%를 차지하였다. Shinano 등에 의하면 EFB 내 리그닌은 p-hydroxybenzoic acid가 말단

에 결사슬로 붙어있는 구조로 추측되며(Shinano *et al.*, 2010), 급속열분해 과정에서 p-hydroxybenzoic acid의 열적 분해가 이루어지면서 이로부터 phenol이 발생하여 다량 검출된 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유동형 열분해기로 EFB를 400~550℃ 조건에서 열분해하여 투입한 시료 대비 약 41.7~53.2%의 바이오오일을 획득하였으며 500℃ 조건에서 최대 수율을 나타냈다. 가스의 수율은 500℃ 까지 지속해서 감소하다가 550℃에서 증가하였으며, 바이오차의 수율은 400~500℃에서 큰 차이가 없다가 550℃에서 감소하였다. 한편, EFB의 열적 특성, 열분해 주요 산물의 수율 분포 및 바이오오일의 높은 수분함량은 일반적인 목질계 바이오매스의 경향과 다르게 나타났다. 이는 EFB에 존재하는 다량의 무기성분이 열분해 과정에서 촉매적 작용을 하였기 때문으로 생각된다. EFB 바이오오일의 높은 수분함량과 이로 인한 상 분리 현상은 연료로의 활용에 있어 부적합하다고 판단되므로, EFB의 급속열분해 공정은 무기성분의 작용을 억제하거나 성분 자체를 제거하는 과정이 필요하다고 생각된다. EFB로부터 얻어진 바이오오일은 약 26종의 저분자 화합물로 구성되었으며 홀로셀룰로오스로부터 유래한 유기산과 고리 화합물, 리그닌으로부터 유래한 페놀 화합물이 검출되었다. 특히 단일 물질인 phenol이 전체 화합물 농도의 25% 이상을 차지하였으며, 이를 활용하면 EFB 바이오오일이 바이오리파이너리의 원료로 이용 가능하다고 판단된다.

사 사

본 연구는 미래창조과학부/국가과학기술연구회 융합연구사업(과제번호 171-102-1789)과 산림청 임업기술연구개발사업(과제번호 S111313L010110)의 지원으로 수행되었다.

REFERENCES

- Ahn, B.-J., Han, G.-S., Choi, D.-H., Cho, S.-T., Lee, S.-M. 2014. Assessment of The Biomass Potential Recovered from Oil Palm Plantation and Crude Palm Oil Production in Indonesia. *Journal of The Korean Wood Science and Technology* 42(3): 231-243.
- Bridgwater, A.V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38: 68-94.
- Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D. 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30(12): 1479-1493.
- Demirbas, M.F., Balat, M. 2007. Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals A review. *Journal of Scientific and Industrial Research* 66(10): 797-804.
- Eom, I.Y., Kim, K.H., Kim, J.Y., Lee, S.M., Yeo, H.M., Choi, I.G., Choi, J.W. 2011. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource Technology* 102(3): 3437-3444.
- Eom, I.Y., Kim, J.Y., Kim, T.S., Lee, S.M., Choi, D., Choi, I.G., Choi, J.W. 2012. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 104: 687-694.
- Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Donnison, I., Yates, N., Jones, J.M. 2008. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel* 87(7): 1230-1240.
- Hwang, H., Oh, S., Kim, J.Y., Lee, S.M., Choi, T.S., Choi, J.W. 2012. Effect of Particle Size and Moisture Content of Woody Biomass on the Feature of Pyrolytic Products. *Journal of The Korean Wood Science and Technology* 40(6): 445-453.

- Hwang, H., Oh, S., Cho, T.S., Choi, I.G., Choi, J.W. 2013. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolytic products. *Bioresource Technology* 150: 359-366.
- Kerdsuwan, S., Laohalidanond, K. 2011. Renewable Energy from Palm Oil Empty Fruit Bunch. in: *Renewable Energy - Trends and Applications*, (Ed.) M. Nayeripour, InTech, pp. 123-150.
- Kim, K.H., Eom, I.Y., Lee, S.M., Choi, D., Yeo, H., Choi, I.-G., Choi, J.W. 2011. Investigation of physicochemical properties of biooils produced from yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92(1): 2-9.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y., Cen, K. 2004. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. *Biomass and Bioenergy* 26(5): 455-462.
- Mohan, D., Pittman, C., Steele, P. 2006. Pyrolysis of Wood Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20(3): 848-889.
- Mu, D., Seager, T., Rao, P.S., Zhao, F. 2010. Comparative life cycle assessment of lignocellulosic ethanol production: biochemical versus thermochemical conversion. *Environmental Management* 46(4): 565-578.
- Nowakowski, D.J., Jones, J.M. 2008. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 83(1): 12-25.
- Oasmaa, A., Elliott, D.C., Korhonen, J. 2010a. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy & Fuels* 24(12): 6548-6554.
- Oasmaa, A., Solantausta, Y., Arpiainen, V., Kuoppala, E., Sipilä, K. 2010b. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. *Energy & Fuels*, 24(2), 1380-1388.
- Oh, S., Hwang, H., Choi, H. S., & Choi, J. W. 2015. The effects of noble metal catalysts on the bio-oil quality during the hydrodeoxygenative upgrading process. *Fuel* 153: 535-543.
- Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., George, B., John, C., Eckert, C.A., Frederick Jr., W.J., Hallett, J.P., Leak, D.J., Liotta, C.L., Mielenz, J.R., Murphy, R., Templer, R., Tschaplinski, T. 2006. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science* 311(5760): 484-489.
- Ramiah, M.V. 1970. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *Journal of Applied Polymer Science* 14(5): 1323-1337.
- Shao, J., Agblevor, F. 2015. New Rapid Method for the Determination of Total Acid Number (Tan) of Bio-Oils. *American Journal of Biomass and Bioenergy* 4(1): 1-9.
- Shinano, T., Funaoka, M., Shirai, Y., Hassan, M.A. 2010. Potential of Oil Palm Lignocellulose for Producing Industrial Raw Materials. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 35(4): 937-940.
- Sluiter, J.B., Ruiz, R.O., Scarlata, C.J., Sluiter, A.D., Templeton, D.W. 2010. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(16): 9043-9053.
- Wise, L.E., Murphy, M., d'Addieco, A.A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal* 122(2): 35-43.
- Yusoff, S. 2006. Renewable energy from palm oil innovation on effective utilization of waste. *Journal of Cleaner Production* 14(1): 87-93.