

팜 부산물에 존재하는 무기성분이 급속열분해 생성물의 특성에 미치는 영향¹

문재관² · 황혜원² · 이재훈² · 최인규² · 최준원^{3,4,†}

Effect of Inorganic Constituents Existing in Empty Fruit Bunch (EFB) on Features of Pyrolysis Products¹

Jaegwan Moon² · Jae Hoon Lee² · Hyewon Hwang² · In-Gyu Choi² · Joon Weon Choi^{3,4,†}

요약

본 연구에서는 급속열분해 공정 중 팜 부산물(empty fruit bunch: EFB)에 존재하는 무기성분이 급속열분해 산물의 물리화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 팜 부산물에 존재하는 무기성분을 제거하기 위해 불산과 증류수를 사용하였으며, 팜 부산물의 회분 함량은 무기성분 제거 전 6.2 wt%에서 2.4 wt% (불산 처리: HF-EFB), 3.5 wt% (증류수 처리: DI-EFB)로 각각 감소하였다. 무기성분 정량 결과 팜 부산물에 다량 존재하고 있던 칼륨이 두 용매 모두에서 가장 높은 제거효율을 나타냈다(불산: 80.3%, 증류수: 78.3%). 무기성분이 제거된 팜 부산물은 유동형 급속열분해 장치를 이용하여(온도조건 500℃, 체류시간 1.3초) 바이오오일, 바이오탄, 비응축성 가스로 변환시켰다. 바이오오일의 수율은 불산 처리 후 57.3 wt%, 증류수 처리 후 51.3 wt%로 각각 나타났다. 팜 부산물 내 무기성분 함량이 낮을수록 바이오탄의 수율은 감소하였고, 비응축성 가스의 수율은 증가하는 경향을 나타냈다. 바이오오일의 물리화학적 특성 분석결과에 의하면 수분 함량은 무기성분 제거 전 26.9%에서 불산 처리 후 9.9%로 감소한 반면 점도는 16.1 cSt에서 334 cSt로 증가하였다.

ABSTRACT

In this study, the effect of inorganic constituents on the physicochemical properties of pyrolytic products produced from empty fruit bunch (EFB) by fast pyrolysis were investigated. Inorganic constituents were removed from the EFB by means of washing treatment with hydrofluoric acid (HF) and distilled water (D.I water). Ash content decreased from 6.2 wt% (EFB) to 2.4 wt% (HF-EFB) and 3.5 wt% (D.I-EFB), respectively. As a result of the inorganic

¹ Date Received April 28, 2016, Date Accepted May 16, 2016

² 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, Department of Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

³ 서울대학교 국제농업기술대학원, Graduate School of International Agricultural Technology, Seoul National University, Pyeongchang, 232-916, Korea

⁴ 서울대학교 그린바이오과학기술연구원, Institute of Green-Bio Science and Technology, Seoul National University, Pyeongchang, 232-916, Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 최준원(e-mail: cjw@snu.ac.kr)

component, a quantity of potassium in EFB has showed the highest removal efficiency in both HF and D.I water (HF: 80.3%, D.I water: 72.8%). Fast pyrolysis was performed with demineralized EFB in the fluidized bed reactor under the temperature of 500°C at the residence time of 1.3 sec. The yield of bio-oil was determined to 57.3 wt% for HF-EFB and 52.1 wt% for D.I-EFB, respectively. Biochar yield decreased whereas yield of non-condensable gas increased with decreasing inorganic content of EFB. Water content decreased from 26.9% (EFB) to 9.9% (HF-EFB) and viscosity increased from 16.1 cSt (EFB) to 334 cSt (HF-EFB).

Keywords : empty fruit bunch, inorganic content, hydrofluoric acid, distilled water, fast pyrolysis, bio-oil

1. 서 론

석탄, 석유 등과 같은 화석연료는 내연기관, 난방, 전력생산, 공업원료 등 산업적인 측면, 경제적인 측면에서 없어서는 안될 중요한 자원이다. 그러나 화석연료는 매장량이 한정된 유한자원이기 때문에 고갈 우려가 있으며 시장의 흐름에 민감하여 가격변동 폭이 큰 단점이 있다. 또한, 과도한 화석연료의 사용은 엘니뇨, 지구온난화 등과 같은 이상기온 현상을 유발하기 때문에 풍력, 태양열, 조력, 지력, 바이오에너지 등과 같은 친환경 신재생에너지에 대한 관심이 증대되고 있다. 이 중 바이오에너지는 바이오매스를 연료로 하여 얻어지는 에너지를 의미하는데 바이오매스는 연간생산량이 석유 전체 매장량과 비슷하며 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질을 발생시키지 않는다. 또한, 바이오에너지는 어떤 변환공정을 거치냐에 따라서 펠릿(pellet), 바이오에탄올(bioethanol), 바이오디젤(biodiesel), 가스(syngas, methane), 바이오오일(bio-oil) 등 다양한 형태의 에너지로 사용 가능한 장점이 있다(Demirbas, 2009).

이 중 급속열분해 공정은 대표적인 바이오매스 열화학적 변환공정으로 산소가 없는 비활성 조건에서 450~550°C 온도에서 짧은 시간(1~2초) 동안 열분해하여 생성되는 휘발성 유기화합물을 냉각장치, 전기집진 장치를 이용하여 짙은 갈색의 바이오오일을 얻는 공정이다. 급속열분해 공정은 공정이 간단하고, 수율이 높으며 생산된 바이오오일은 일반 목질칩과 비교하여 3배 정도 높은 에너지밀도를 갖는 장점이 있다(Bridgwater, 2003). 이러한 장점 외에도 원료의 제한이 적다는 특징으로 인해 최근에는 목질계 바이

오매스뿐만 아니라 농업잔사, 임업잔사, 에너지 작물 등과 같은 다양한 원료가 급속열분해 공정의 원료로 사용되어 생산된 바이오오일의 물리, 화학적인 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Bridgwater, 2012; Yaman, 2004).

Crude palm oil (CPO) 압착 후 발생하는 팜 부산물인 empty fruit bunch (EFB)는 일반적으로 fresh fruit bunch (FFB) 1톤당 20% 정도 발생하며 인도네시아에서만 연간 1,380만 톤이 발생하는 것으로 알려졌다(Ahn *et al.*, 2014). 과거에는 팜 부산물을 비료 또는 토양개량제로 활용하였으나 최근 말레이시아에서는 팜 부산물로부터 바이오오일 생산 시험공장이 설립되는 등 팜 부산물을 에너지자원으로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그러나 팜 부산물로부터 생산된 바이오오일은 목질계 바이오매스로부터 생산된 바이오오일과 비교했을 때 오일의 상분리가 일어나며, 수율이 비교적 낮다고 보고되었다(Abdullah, 2005). 이러한 현상은 팜 부산물에 상당히 높은 무기성분을 함유하고 있으며, 목질계 바이오매스의 목질부와 비교했을 때 팜 부산물은 약 10~20배 높은 무기성분 함량을 나타냈다(Mohan *et al.*, 2006). 선행연구에 의하면 바이오매스 내에 칼륨, 알루미늄, 칼슘과 같은 무기성분은 급속열분해 공정에서 탄화 반응과 가스화 반응을 동시에 촉진하여 바이오오일의 수율을 감소시키고 반응기 노즐부분의 막힘 현상 등의 문제를 야기하는 것으로 알려졌으며(Green, 2004), 적절한 방법으로 바이오매스에 존재하는 무기성분을 제거하면 바이오오일의 수율은 증가하고, 발열량, 수분 함량 등의 연료적 특성이 개선된다고 보고되었다(Das *et al.*, 2004; Fahmi *et al.*,

2007). 바이오매스에 존재하는 무기성분을 제거하는 방법으로는 염산(HCl)과 불산(HF) 등의 산성용액으로 세척하는 방법이 적용되지만, 산가수분해 작용에 의해 헤미셀룰로오스가 부분적으로 손실되는 단점이 있어서 증류수로 세척하는 방법이 사용되고 있다(Das *et al.*, 2004; Eom *et al.*, 2011; Nowakowski and Jones, 2008).

본 연구에서는 선행연구에서 진행했던 팜 부산물의 열화학적 분해특성(Lee *et al.* 2016)에 이어 팜 부산물에 과량 존재하는 무기성분이 바이오오일의 특성에 미치는 영향을 규명할 목적으로 팜 부산물에 존재하는 무기성분들을 불산과 증류수로 제거한 후에 급속 열분해 공정으로 바이오오일을 생산하고, 이들의 연료 및 화학적 특성을 규명하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 말레이시아산 팜 부산물을 공시재료로 사용하였다. 팜 부산물은 분쇄기를 사용하여 입자크기 0.2 mm 이하로 분쇄하여 사용하였으며 팜 부산물의 평균 함수율은 5%를 유지하였다.

2.2. 무기성분 제거 및 정량

팜 부산물 내 존재 하는 다양한 무기성분 제거를 위해서 불산(Extra pure grade, 덕산)과 증류수를 사용하였다. 불산을 이용한 무기성분 제거방법은 다음과 같다. 1 kg의 팜 부산물을 총 용량 12,000 ml 기준 3 wt%의 불산을 혼합하여(1 : 12 w/w) 상온에서 1시간 교반 후 증류수로 남아 있는 불산을 제거한 뒤 75℃ 오븐에서 건조하였으며 이를 HF-EFB라 명명하였다. 증류수를 이용한 무기성분 제거방법은 팜 부산물을 증류수(1 : 10 w/w)와 함께 상온에서 2시간 교반 후 75℃ 오븐에서 건조하였으며 이를 D.I-EFB라 명명하였다. 불산과 증류수 처리방법에 따른 무기성분 제거 효율 평가를 위해 유도 결합 플라즈마 발광 광도 분석(ICP-ES)을 다음과 같이 하였

다. 각각 0.5 g의 HF-EFB, D.I-EFB 시료에 질산, 염산, 과산화수소를 8 : 1 : 1 부피비율로 혼합한 후 마이크로파 오븐(Multiwave 3000, Anton Paar)을 이용하여 분해한 후 남아있는 무기성분을 증류수로 50배 희석하여 서울대학교 농생명과학공동기기원의 ICPS-1000IV (Shimadzu, Japan)를 이용하여 다양한 무기성분(Cu, Zn, Fe, P, Al, Ca, Na, Mg, Si, K)을 정량하였다.

2.3. 원소조성 및 회분함량

불산 및 증류수로 무기성분이 제거된 HF-EFB와 D.I-EFB를 구성하는 탄소, 수소, 질소, 산소의 함량을 측정하기 위해 원소분석기(CHNS 932, USA)를 이용하였다. 산소 함량은 백분율을 기준으로 탄소, 수소, 질소 함량의 차를 이용하여 계산하였다. 회분함량측정은 Sluiter 등이 제시한 측정법(Sluiter *et al.*, 2010)에 의거하여 회분 함량을 측정하였다.

2.4. 열중량분석

불산과 증류수 처리방법에 따른 팜 부산물의 열분해 특성을 관찰하기 위해 열중량분석을 하였다. 분석 기기로는 서울대학교 농생명과학공동기기원의 Q-5000 IR (TA instruments, USA)을 이용하여 비활성 가스인 N₂ 하에 승온속도 10℃/min 조건으로 측정범위는 40~800℃ 내에서 분석하였다.

2.5. 급속열분해 공정

무기성분이 제거된 시료로부터 생산된 급속열분해 산물의 수율 및 특성을 살펴보기 위해서 HF-EFB, D.I-EFB의 급속열분해 공정은 유동형 반응기를 이용하였으며 온도조건은 500℃로 고정하였다. 반응기 내 비활성 상태 유지 및 균일한 열전달 및 투입한 모래의 효율적인 분산을 위해 질소가스를 공급하였다. 체류시간은 반응기 부피를 단위시간 당 반응기 내부로 유입되는 질소의 부피를 나누어 구하였으며 흘러주는 질소가스 유량을 조절하여 1.3초로 고정하였다.

Table 1. Elemental composition and ash content of EFB before and after demineralization

| Samples | Elemental composition (wt%) | | | | Ash (wt%) |
|---------|-----------------------------|-----|-----|------|-------------|
| | C | H | N | O*** | |
| EFB* | 45.4 | 5.0 | 0.6 | 49.0 | 6.2 (0.6)** |
| HF-EFB | 46.8 | 5.7 | 0.1 | 47.4 | 2.4 (0.2) |
| D.I-EFB | 45.2 | 5.6 | 0.1 | 49.1 | 3.5 (0.0) |

* Control (Lee *et al.*, 2015)

** Standard deviation

*** Oxygen content was calculated by difference

각각의 시료는 스크류형 공급기를 통해 시간당 150 g의 속도로 반응기 내부로 공급하였으며 열분해 후 생성된 휘발성 유기화합물이 사이클론 장치를 거치면서 바이오탄이 분리되고, 냉각장치 및 전기집진 장치를 거치면서 생성된 액상의 바이오오일을 회수하였다.

2.6. 바이오오일의 물리, 화학적 특성 분석

바이오오일의 물리, 화학적 특성을 분석하기 위해 수분함량, 전산가, 점도, 발열량 및 바이오오일의 화학성분을 분석하였다. 수분함량은 870 KF Titrino plus (Radiometer, Switzerland)를 이용하여 측정하였으며 HYDRANAL Compostie 5 (Riedel de Haen 34805)를 적정용 시약으로 사용하였다. 전산가는 Shao 등이 제시한 측정법(Shao and Agblevor, 2015)으로 848 Titrino plus (Radiometer, Switzerland)를 사용하였다. 점도는 모세관식 점도계를 사용하여 온도 조건 40℃에서 측정하였으며 발열량 분석은 Parr 6400 calorimeter (Parr instrument, USA)를 이용하여 ASTM D240에 의거하여 분석하였다. 바이오오일의 주요 화학성분을 분석하기 위해 불꽃 이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)와 질량 선택성 검출기(Mass Selective Detector, Agilent Technology 5975C)가 장착된 Agilent 7890A 가스 크로마토그래프를 이용하여 분석하였으며 분석 칼럼은 DB 5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였다. 불꽃 이온화 검출기는 300℃, injector는 250℃ 조건에서 분석하였으며 오븐 온도는 50℃에서 5분간 유지한 후 3℃/min 승온속도로 280℃까지 온도를 올린 후 10분간

유지하였다. 또한, 바이오오일에 존재하는 화합물의 정성 및 정량 분석을 위해 NIST (National Institute of Standards and Technology) Spectral Mass Library와 내부표준물질로는 플로란센(Sigma) 용액(25 mg fluoranthene/ml acetone)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학적 특성

3.1.1. 원소조성 및 회분함량

HF-EFB와 D.I-EFB의 원소조성과 회분 함량을 분석하여 Table 1에 나타냈다. 원소조성 결과 불산과 증류수 처리 후 시료의 탄소와 수소함량은 증가하였으나 질소 및 산소 함량은 감소하였다. 이는 불산과 증류수 처리로 인해 팜 부산물에 존재하는 무기성분이 제거되어 상대적인 유기물의 함량이 증가하였기 때문으로 사료된다. 회분 함량 결과를 살펴보면 무기성분 제거 전 6.2 wt% 존재하던 회분은 불산과 증류수 처리에 따라 각각 2.4 wt%, 3.5 wt%로 감소하였다. 이러한 결과는 불산과 증류수 처리로 인해 팜 부산물 내 일정량의 무기성분이 제거되면서 무기성분으로 구성된 회분의 함량도 감소한 것으로 판단된다.

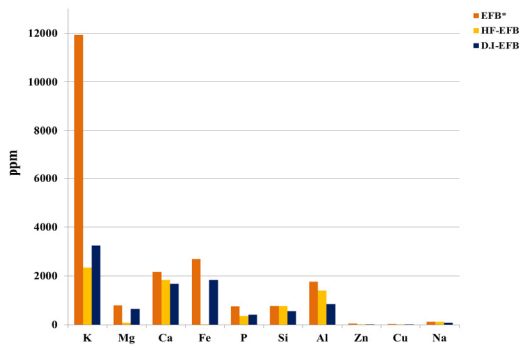
3.1.2. 무기성분 정량

ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer)를 사용하여 불산과 증류수 처리방법에 따른 팜 부산물 내 무기성분(Cu, Zn, Fe, P, Al, Ca, Na, Mg, Si, P)의 함량을 조사하였으며 결과는 Fig. 1과 같다. 선행연구에 따르면 팜 부산물에 존재하는

팜 부산물에 존재하는 무기성분이 급속열분해 생성물의 특성에 미치는 영향

Table 2. Thermal decomposition behavior of HF-EFB and D.I-EFB

| Samples | Yield (wt%) | | Max. deg. rate (wt%/°C) | Temperature at max.deg.rate (°C) |
|---------|-------------|-------|----------------------------|-------------------------------------|
| | Volatiles | Char | | |
| EFB* | 80.50 | 19.50 | 1.01 | 318.80 |
| HF-EFB | 83.96 | 16.04 | 0.92 | 390.94 |
| D.I-EFB | 79.53 | 20.47 | 0.94 | 371.83 |



* control (Lee *et al.*, 2016)

Fig. 1. Inorganic content in EFB before and after demineralization.

무기성분은 칼륨, 칼슘, 철, 알루미늄 순으로 존재하는 것으로 알려졌으며 특히 목질계 바이오매스인 백합나무와 비교하여 칼륨은 10배, 칼슘은 2배 이상 함유되어있다고 알려졌다(Lee *et al.*, 2016). 불산 및 증류수 처리에 따른 무기성분 함량변화를 살펴보면 HF-EFB와 D.I-EFB에 존재하는 무기성분은 전반적으로 감소하였다. 특히 칼륨의 경우 불산 처리 후 80.3%, 증류수 처리 후 72.8% 제거되었다. 칼륨 이외에도 철, 마그네슘과 같은 무기성분들이 불산 처리로 인해 철 99.7%, 마그네슘 91.5% 제거되었으며 증류수 처리로는 철 32%, 마그네슘 19.8% 제거되는 결과를 나타냈다. 그러나 불산 및 증류수 처리로 인한 팜 부산물의 구리, 아연, 알루미늄, 나트륨의 함량 변화는 크지 않았다. 따라서 본 연구에서 사용한 불산 및 증류수 처리가 팜 부산물 내 일정량의 무기성분 분제기에 효과가 있음을 의미하며 팜 부산물의 무기성분 제거에는 불산 처리방법이 증류수 처리방법보다 더 효과적임을 나타냈다.

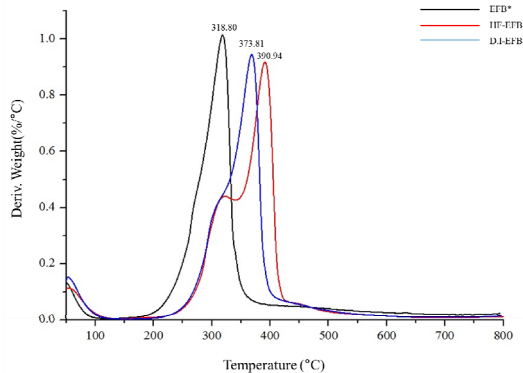
3.2. 열분해 특성 분석

3.2.1. TGA (Thermogravimetric Analysis)

HF-EFB, D.I-EFB의 열중량 분석을 시행하여 분석결과를 Table 2에 나타냈다. 800°C에서 각 시료의 탄 수율을 살펴보면 19.50% (EFB), 16.04% (HF-EFB), 20.47% (D.I-EFB)로 무기 성분함량이 낮은 HF-EFB에서 낮게 나타났다. 한편 휘발성 가스는 급속열분해 과정에서 바이오오일로 회수될 수 있는 휘발성 유기화합물과 비응축성가스를 의미하며 HF-EFB에서 83.96%, D.I-EFB에서 79.53%로 나타났다. 이는 팜 부산물에 존재하는 무기성분이 열분해 과정에서 탄 형성의 촉매로 작용하여 상대적으로 휘발성 가스 수율을 감소시킨 결과로 판단된다 (Szabó *et al.*, 1996).

3.2.2. DTGA (Differential Thermogravimetric Analysis)

팜 부산물에 존재하는 무기성분이 열분해 특성 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 각 시료의 중량 변화를 연속적으로 측정하여 Fig. 2에 나타냈다. 각 시료는 200°C~400°C 범위 온도에서 열분해 되었으며 300°C 부근에서의 변곡점과 370~390°C 부근의 극점을 관찰하였다. 300°C 부근의 변곡점은 일반적으로 헤미셀룰로오스 분해로 발생하며 370~390°C 부근의 극점은 셀룰로오스 내 글루코사이드 결합이 끊어지면서 생기는 중량변화이다(Yang *et al.*, 2007). 선행연구에 의하면 바이오매스에 존재하는 무기성분(칼륨, 마그네슘, 칼슘)은 열분해 과정에서 헤미셀룰로오스 열분해 온도에 영향을 미쳐 DTGA 분석 시 300°C 부근의 변곡점을 나타나지 않게 하는



* control (Lee *et al.*, 2016)

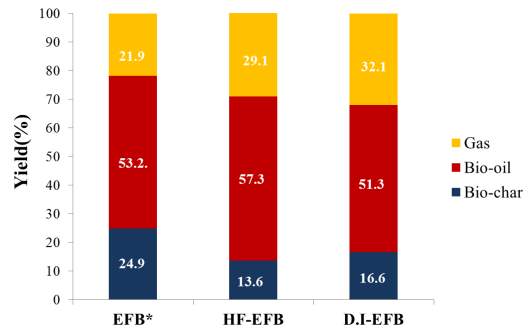
Fig. 2. DTG curve of washed EFB in N₂ at heating rate of 10 °C/min.

것으로 보고된 바 있다(Eom *et al.*, 2012). Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 HF-EFB에서는 DI-EFB와는 달리 300 °C 부근에서 변곡점을 관찰하였으며 이는 팜 부산물에 존재하던 무기성분이 불산 처리로 인해 다량 제거되어 헤미셀룰로오스 분해에는 큰 영향을 끼치지 않았기 때문이다. 시료가 최대 속도로 분해되는 최대분해온도(Temperature at maximum degradation rate = TM, °C)의 경우 HF-EFB의 경우 390.94 °C였으나 EFB는 318.80 °C, D.I-EFB에서는 371.83 °C로 최대분해온도가 70 °C, 20 °C 감소하였다. 이러한 결과는 팜 부산물의 무기성분이 시료의 열 안정성을 감소시키는 촉매 역할을 하고 있음을 의미한다. 또한, 최대분해율(Maximum degradation rate at TM = VM, wt%/°C)은 EFB 1.01 wt%/°C, HF-EFB에서 0.92 wt%/°C, D.I-EFB에서 0.94 wt%/°C로 크게 변하지 않았으며 불산과 증류수 처리로 인해 셀룰로오스 결정화 영역의 구조적인 변화가 거의 일어나지 않았음을 의미한다(Eom *et al.*, 2011).

3.3. 급속열분해

3.3.1. 바이오오일의 수율

본 연구에서는 급속 열분해 공정 중 팜 부산물에 존재하는 무기성분이 열분해 산물의 수율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 온도조건을 500 °C로 고정한



* control (Lee *et al.*, 2016)

Fig. 3. Yield of fast pyrolysis products from EFB before and after demineralization.

후 HF-EFB와 D.I-EFB를 급속열분해하였으며 생성된 급속열분해 산물(바이오오일, 바이오탄, 비응축성가스)의 수율을 Fig. 3에 나타냈다. 급속열분해 후 생성된 고형성분인 바이오 탄 수율은 무기성분 제거 전 24.9 wt%에서 불산 처리 후 13.6 wt%, 증류수 처리 후 16.6 wt%로 팜 부산물의 무기성분 함량이 감소할수록 바이오탄 수율이 감소하는 경향을 나타냈다. 특히 이러한 차이는 시료에 존재하는 대표적 무기성분인 칼륨의 함량 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 실제로 팜 부산물에는 목질계 바이오매스인 백합나무와 비교하여 약 10배 이상의 칼륨이 함유되어 있는데 칼륨은 바이오매스 급속열분해 공정 시 탄 형성 반응을 촉진하는 물질로 알려졌다(Agblevor *et al.*, 1995; Hwang *et al.*, 2013). 바이오오일의 수율은 HF-EFB에서 57.3 wt%, D.I-EFB에서 51.3 wt%로 나타났으며 비응축성가스의 수율은 29.1 wt%, 32.1 wt%로 증가하였다. 이는 앞서 TGA분석에서 언급했듯이 불산과 증류수 처리로 인해 팜 부산물의 무기성분이 제거되면서 상대적으로 휘발성 유기화합물로 변환될 수 있는 유기물의 함량이 높아진 결과이다.

3.3.2. 바이오오일의 물리, 화학적 특성

HF-EFB, D.I-EFB로부터 생산된 바이오오일의 물리, 화학적 특성을 분석하여 Table 3에 나타냈다. 수분함량의 경우 무기성분 제거 전 EFB에서 26.9 wt%로 나타났으며 HF-EFB에서 9.9 wt%, D.I-EFB에서

팜 부산물에 존재하는 무기성분이 급속열분해 생성물의 특성에 미치는 영향

Table 3. Physicochemical properties of bio-oil from EFB

| Properties | EFB* | HF-EFB | D.I-EFB |
|-------------------|------|--------|---------|
| Water content (%) | 26.9 | 9.9 | 13.4 |
| Viscosity (cSt) | 11.1 | 334 | 60 |
| TAN (mg KOH/g) | 88.2 | 40.3 | 48.2 |
| HHV (MJ/kg) | 15.6 | 19.6 | 19.7 |

* Control (Lee *et al.*, 2015)

13.4 wt%로 팜 부산물의 무기성분 함량이 감소할수록 수분함량도 감소하는 경향을 나타냈다. 선행연구에 의하면 칼륨은 열분해 과정에서 루이스 산으로 작용하여 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 카르복실기와 수산기에서 탈수반응을 유발하며(Wang *et al.*, 2010) 칼륨 외의 다른 무기성분은 리그닌의 알데히드 그룹으로부터 탈수반응을 촉진하는 것으로 알려졌다(Jakab *et al.*, 1993). 이에 따라 무기성분 함량이 가장 높은 팜 부산물에서 생산된 바이오오일이 상대적으로 높은 수분함량을 나타냈다.

Bridgewater에 의하면 바이오오일의 수분함량이 높을수록 바이오오일의 발열량은 감소하였다(Bridgewater, 2004). 본 연구에서도 팜 부산물로부터 생산된 바이오오일의 수분함량이 가장 높게 나타났으며 이에 따라 발열량은 15.6 MJ/kg로 상대적으로 가장 낮게 나타났다. 반면 HF-EFB와 D.I-EFB에서 생산된 바이오오일의 수분함량이 감소함에 따라 발열량이 19.6 MJ/kg (HF-EFB), 19.7 MJ/kg (D.I-EFB)으로 각각 증가하였다.

본 연구에서 생산된 바이오오일의 점도는 11.1 cSt (EFB)에서 불산 처리와 증류수 처리에 따라 각각 334 cSt, 60 cSt로 증가하여 바이오오일의 수분함량이 감소할수록 점도는 증가하는 것을 확인하였다. 바이오오일의 전산가는 EFB, HF-EFB, D.I-EFB에서 각각 88.2 mg KOH/g, 40.3 mg KOH/g, 48.2 mg KOH/g로 나타났으며 팜 부산물의 무기성분 함량이 높을수록 생산된 바이오오일의 전산가는 증가하는 경향을 나타냈다.

3.3.3. 바이오오일의 화학성분 분석

HF-EFB와 D.I-EFB로 생산된 바이오오일의 화학

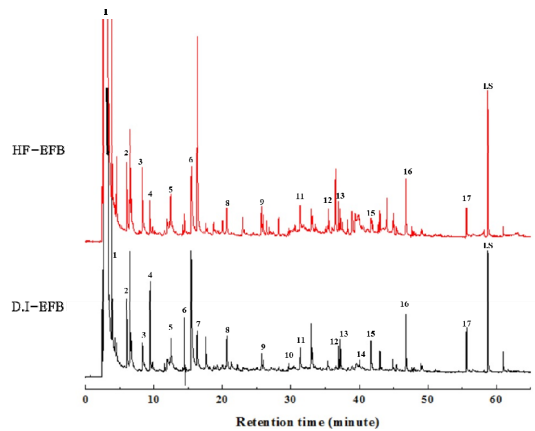


Fig. 4. GC-FID chromatogram of bio-oil from demineralized EFB.

성분 분석과 화학 조성 변화를 확인하기 위하여 GC-MS 분석을 하였으며 Fig. 4에 가스크로마토그램을 제시하였다. 약 35개의 화합물이 검출되었으며 이 중 6종의 셀룰로오스 유래 화합물과 11종의 리그닌 유래 화합물을 정량하여 Table 4에 나타내었다. 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 C-C와 C-O 결합의 절단(bond-cleavage), 탈수(dehydration), 아세틸기 이탈(elimination), 가수분해(hydrolysis) 등에 의해 생성되는 1,3-propandiol과 고리형 화합물인 furfural, 1,2-cyclopentanedione의 수율은 무기성분 제거방법에 따라 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 2,3-dihydro-5-methylfuran-2-one과 3-methyl-1,2-cyclopentanedione은 불산으로 처리시 각각 56.7%, 100% 감소하였다. 또한 시료의 무기성분함량이 감소할수록 acetic acid의 함량이 감소하였으며 이로 인하여 HF-팜 부산물로부터 생산된 바이오오일이 상대적으로 가장 낮은 전산가를 나타낸 것으로 사료된다. 리

Table 4. Concentration of chemical compounds in bio-oil from EFB

| No. | Source | Compound | Concentration (mg/biomass) | | |
|-------|----------------|------------------------------------|----------------------------|--------|---------|
| | | | EFB ^a | HF-EFB | D.I-EFB |
| 1 | C ^b | Acetic acid | 15.08 | 9.71 | 10.45 |
| 2 | C | 1-Hydroxy-2-butanone | 1.61 | - | - |
| 3 | C | 1,3-Propandiol | 1.33 | 0.53 | 0.46 |
| 4 | C | Furfural | 2.27 | 1.57 | 1.15 |
| 5 | C | 2-Methyl-2-cyclopentenone | 0.04 | - | - |
| 6 | C | 2,3-Dihydro-5-methylfuran-2-one | - | 1.45 | 3.35 |
| 7 | C | <i>trans</i> -1,2-Cyclopentanediol | 0.86 | - | - |
| 8 | C | 1,2-Cyclopentanedione | 0.29 | 0.58 | 0.42 |
| 9 | L ^c | Phenol | 2.76 | 0.68 | 1.17 |
| 10 | C | 3-Methyl-1,2-cyclopentanedione | 1.56 | - | 0.68 |
| 11 | L | Guaiacol | 1.37 | 0.32 | 0.58 |
| 12 | C | Ethyl cyclopentenolone | 0.19 | - | - |
| 13 | L | Creosol | 0.24 | 0.48 | 0.31 |
| 14 | L | 4-Vinylguaiacol | 0.49 | - | 0.41 |
| 15 | L | Syringol | 1.01 | 0.16 | 0.53 |
| 16 | L | 4-Methylsyringol | - | 0.59 | 0.50 |
| 17 | L | Eugenol | 0.47 | - | - |
| 18 | L | Vanillin | 0.21 | - | - |
| 19 | L | Vanillin acid | 0.25 | - | - |
| 20 | L | Isoeugenol(<i>trans</i>) | 0.77 | 0.41 | 0.64 |
| 21 | L | 4-Vinylsyringol | 0.88 | - | 0.93 |
| 22 | L | <i>cis</i> -4-Propenyl-syringol | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| 23 | L | <i>trans</i> -4-Propenyl-syringol | 1.34 | 1.08 | 1.11 |
| 24 | L | Hexadecanoic acid | - | 0.32 | 0.47 |
| Total | | | 34.22 | 17.93 | 23.02 |

^a Control (Lee *et al.*, 2016)^b Cellulose-derived^c Lignin-derived

그런 유래 화합물로는 phenol 이외에도 guaiacol, 4-vinylguaiacol, 4-methylguaiacol, syringol, 4-methylsyringol, 4-vinylsyringol 등이 확인되었으며 시료의 무기성분 함량이 감소할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이 중 guaiacol은 syringol과 비교하여 EFB, HF-EFB, D.I-EFB에서 모두 높은 함량을 나타냈다. Mourant 등에 의하면 무기성분은 메톡실기 등과 같이 산소를 함유한 관능기와 결합하여 급속 열분해

과정에서 탈메톡실화 반응 등 이차반응을 유발하였다 (Mourant *et al.*, 2011). 따라서 guaiacol은 급속열분해 과정에서 syringol의 탈메톡실화 반응으로부터 생성된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 불산과 증류수를 이용하여 팜 부산

물에 존재하는 무기성분을 제거한 후 급속열분해 공정을 실시하여 획득한 주요 열분해 산물의 특성을 조사하였다. 팜 부산물에 다량 존재하고 있던 칼륨(11,929 ppm)과 철(2,680 ppm)은 불산 처리 후 각각 80.3%, 99.7% 제거되었으며 팜 부산물 내 무기성분 제거 효율은 불산 처리방법이 증류수 처리방법보다 우수하였다. 회분 함량 또한 무기성분이 제거됨에 따라 불산 처리 및 증류수 처리 후 각각 61.3%, 43.5% 감소하였다. 바이오오일 수율은 HF-EFB에서 57.3 wt%로 나타났으며 13.6 wt%의 바이오탄을 얻을 수 있었다. 팜 부산물의 무기성분 함량이 낮아질수록 바이오탄 수율은 감소하는 경향을 보였으며 비응축성 가스의 수율은 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 팜 부산물에 존재하는 무기성분이 열분해 과정에서 탄 형성반응을 촉진하는 것으로 사료된다. 생산된 바이오오일의 물리, 화학적인 특성분석 결과에 의하면 바이오오일의 수분함량은 HF-EFB에서 9.9 wt%, D.I-EFB에서 13.4 wt%로 무기성분함량이 낮아질수록 수분함량은 감소하였다. 바이오오일에는 약 17종 이상의 화합물이 존재하는 것으로 확인되었으며, 주요 화합물로는 acetic acid, phenol류 화합물들이 검출되었고, 이들의 농도는 D.I-EFB에서 상대적으로 높게 나타났다.

REFERENCES

- Abdullah, N. 2005. An assessment of pyrolysis for processing empty fruit bunches. Ph.D. Thesis, Aston University, UK.
- Agblevor, F., Besler, S., Wiselogle, A. 1995. Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks. *Energy & Fuels* 9(4): 635-640.
- Ahn, B., Han, G., Choi, D., Cho, S., Lee, S. 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. 2004. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science* 8(2): 21-50.
- Bridgwater, A. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91(2): 87-102.
- Bridgwater, A.V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy* 38(68-94).
- Das, P., Ganesh, A., Wangikar, P. 2004. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy* 27(5): 445-457.
- Demirbas, M.F. 2009. Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. *Applied Energy* 86(S151-S161).
- 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).
- 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.
- Fahmi, R., Bridgwater, A., Darvell, L., Jones, J., Yates, N., Thain, S., Donnison, I. 2007. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel* 86(10): 1560-1569.
- Green, A.E. 2004. Process and device for pyrolysis of feedstock, Google Patents.
- 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).
- Jakab, E., Faix, O., Till, F., Székely, T. 1993. The effect of cations on the thermal decomposition

- of lignins. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 25(185-194).
- Lee, J.H., Moon, J.G., Choi, I.G., Choi, J.W. 2016. Study on the thermochemical degradation features of empty fruit bunch on the function of pyrolysis temperature. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 44(3): 350-359.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* 20(3): 848-889.
- Mourant, D., Wang, Z., He, M., Wang, X.S., Garcia-Perez, M., Ling, K., Li, C.Z. 2011. Mallee wood fast pyrolysis: effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil. *Fuel* 90(9): 2915-2922.
- 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.
- Shao, J., Agblevor, F.A. 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.
- 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.
- Szabó, P., Várhegyi, G., Till, F., Faix, O. 1996. Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36(2): 179-190.
- Wang, Z., Wang, F., Cao, J., Wang, J. 2010. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology* 91(8): 942-950.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management* 45(5): 651-671.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12): 1781-1788.