

촉매열분해를 이용한 백합나무 바이오오일의 연료 특성

채광석 · 정한섭 · 안병준 · 이재정 · 주영민 · 이수민[†]

국립산림과학원 화학미생물과
(2016년 10월 11일 접수; 2017년 3월 3일 수정; 2017년 3월 20일 채택)

Fuel characteristics of Yellow Poplar bio-oil by catalytic pyrolysis

Kwang-Seok Chea · Han-Seob Jeong · Byoung-Jun Ahn
Jae-Jung Lee · Young-Min Ju · Soo-Min Lee[†]

*Department of wood chemistry & microbiology,
National Institute of Forest Science, Seoul, Korea*

(Received October 11, 2016; Revised March 3, 2017; Accepted March 20, 2017)

요약 : 바이오오일은 고품질 화학물질로 이용이 가능하며 차세대 탄화수소 연료와 석유정제업 공급 원료로 사용할 수 있기 때문에 촉망받는 신재생에너지의 하나로 상당한 관심을 받고 있다. 또한 제올라이트는 급속열분해 과정에서 크래킹 반응을 효과적으로 촉진시켜 탈산소 반응을 증가 시키고 탄화수소가 많은 안정된 바이오오일을 만든다. 그래서 본 연구에서는 백합나무 바이오오일 품질개선을 위해 촉매열분해(Control, Blackcoal, Whitecoal, ZeoliteY 및 ZSM-5)를 적용하여 특성을 조사하였다. 바이오오일의 특성 변화를 알아보기 위하여 0.3~1.4 mm 크기의 백합나무 시료 500 g을 465°C에서 1.6초 동안 촉매열분해하여 바이오오일을 제조하였다. 촉매 조건 상태에서 바이오오일의 수율은 Control(54.0%)과 비교하여 Blackcoal(56.2%)를 제외하면, Whitecoal(53.5%), ZeoliteY (51.4%), 및 ZSM-5(52.0%)로 모두 감소했다. 수분 함량이 Control(37.4%)에서 촉매 처리후 37.4~45.2%로 증가함에 따라 발열량(High heating value)은 감소했다. 그러나 다른 다른 바이오오일 특성은 개선되었다. 촉매 적용 결과 바이오오일의 회분과 전산가(TAN)가 감소했고, 특히 수송연료로 중요한 특성인 점도는 Control cP(6,933) 에서 2,578 ~ 4,627 cP로 감소했다. 또한 ZeoliteY는 방향족탄화수소를 생산하고 점도를 개선시키는데 가장 효과적이었다.

주제어 : 촉매열분해, Zeolite, 바이오오일, 발열량, 수분

Abstract : Bio-oil has attracted considerable interest as one of the promising renewable energy resources because it can be used as a feedstock in conventional petroleum refineries for the production of high value chemicals or next-generation hydrocarbon fuels. Zeolites have been shown to effectively promote cracking reactions during pyrolysis resulting in highly deoxygenated and hydrocarbon-rich compounds and stable pyrolysis oil products. In this study, catalytic pyrolysis was

[†]Corresponding author
(E-mail:

applied to upgrade bio-oil from yellow poplar and then fuel characteristics of upgraded bio-oil was investigated. Yellow Poplar(500 g) which ground 0.3~1.4 mm was processed into bio-oil by catalytic pyrolysis for 1.64 seconds at 465°C with Control, Blaccoal, Whitecoal, ZeoliteY and ZSM-5. Under the catalyst conditions, bio-oil productions decreased from 54.0%(Control) to 51.4 ~ 53.5%, except 56.2%(Blackcoal). HHV(High heating value) of upgraded bio-oil was more lower than crude bio-oil while the water content increased from 37.4% to 37.4 ~ 45.2%. But the other properties were improved significantly. Under the upgrading conditions, ash and TAN(Total Acid Number) is decrease and particularly important as transportation fuel, the viscosity of bio-oil decreased from 6,933 cP(Control) to 2,578 ~ 4,627 cP. In addition, ZeoliteY was most effective on producing aromatic hydrocarbons and decreasing of from the catalytic pyrolysis.

Keywords : Catalytic fast pyrolysis, bio-oil, higher heating value, water content

1. 서론

화석연료 대체를 위한 신재생에너지 공급과 발전은 지구온난화를 경감하기 위한 과학과 기술이 직면하는 가장 중요한 과제이고 화석연료 고갈을 준비 할 수 있는 대안이다. 또한 대부분의 나라에서 풍부한 자원인 바이오매스는 화석연료의 대체로서 신재생에너지를 공급하기 위해 단기간 해결책으로 가장 적당하다. 세계 각국은 대표적인 바이오매스 물질을 조사하고 그것들의 에너지 전환을 위한 효과적인 바이오매스 사용을 위한 방법을 발전시키고 있다[1]. 지금까지 연구되어진 다양한 변환 기술 중에 급속열분해는 수송용 연료와 고품질의 석유화학 물질을 만들기 때문에 상당한 주목을 받고 있으나, 급속 열분해의 중요한 약점은 역시 높은 산소 함량, 산성도에 의한 불안정 때문에 현재 사용하는 석유계 물질과 혼합이 어렵다. 그러므로 산소 함량을 감소시키는 방향으로 품질개선 기술이 필요하다[2]. 이를 극복하여 바이오오일의 품질 개선을 위해 국내에서도 감압증류 방법을 사용해 수분 함량을 1% 미만까지 감소 시켜 발열량을 30% 이상 증가시켰으나 더불어 점도가 증가하는 등 수송 연료로 사용하기에는 한계가 있는 것으로 나타났다[3-4]. 또 다른 방법으로 원위치에서 열분해 반응에 촉매를 혼합하는 것은 산소 화합물 반응을 감소시키는 가장 실질적인 것으로 보여진다. 이들 기술 중에서 다양한 촉매 연구 결과에서 Zeolite는 다양한 이용도, 상대적인 저비용 및 간편한 조정 가능성 때문에 주목을 받고 있다. Zeolite 촉매는 열분해 증기의 선택적 탈수반응에 효과가 있는

것으로 보여지며, 그 결과 방향족화합물을 형성하고 C/O(Carbon/Oxygen)비를 효과적으로 증진시킨다. 강산성 Zeolite나 낮은 Si/Al 비는 초기 열분해 반응 과정에서 크래킹 반응을 촉진하는데 효과적인 것으로 나타났다[5-8]. 유기성 탄소화합물의 탈산소 반응은 Fig. 1과 같이 여러가지 타입의 메카니즘이 알려져 있다. 수분 형성을 위한 탈수반응(Dehydration), CO 형성을 위한 탈카르보닐화(decarbonylation) 반응 및 CO₂ 형성을 위한 탈카르복실화(decarboxylation) 반응이고, Table 1은 바이오매스의 급속열분해에서 생산된 전형적인 산소화합물 8종과 Zeolite 촉매를 이용한 급속열분해에서 얻을 수 있는 대표적 방향족 탄화수소 8종이다[9].

그래서 본 연구에서는 국내에서 생산하는 목질계 바이오매스 중 하나인 백합나무 촉매열분해를 이용하여 미래 수송용 바이오연료와 고품질의 석유화학 물질 생산에 기여하기 위해 물리 및 화학적 특성을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에 사용한 실험 재료는 백합나무(*Liriodendron tulipifera L.*)의 구성 성분은 Table 2에 나타내었으며 분쇄기(YM-450C, 유림기계, Korea)를 통해 목분시료를 만들고 진동선별기(TS 1000-4, 안진산업, Korea)를 이용하여 0.3~1.4 mm 크기를 선별하여 실험에 사용하였다. 선별된 시료는 100°C에서 향량이 될

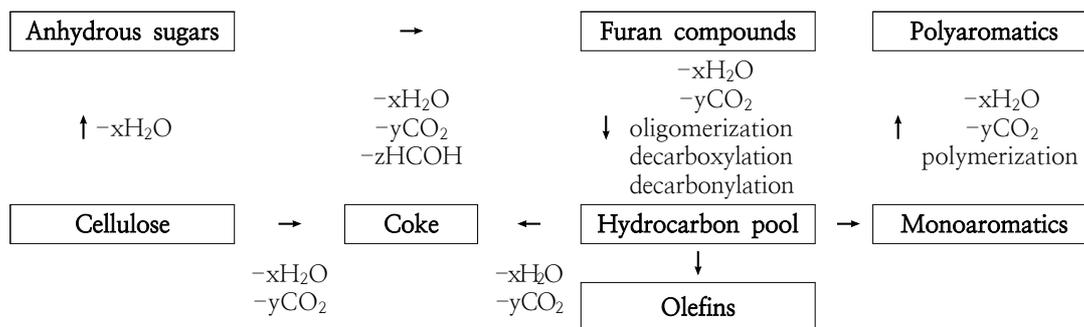


Fig. 1. The conversion path of cellulose during catalytic fast pyrolysis. Adapted with modification from [10].

Table 1. Typical oxygenated compounds associated with fast pyrolysis of biomass (1-8) and major aromatic hydrocarbons produced during pyrolysis byzeolites (9-16)[9].

No	Oxygenated Compounds	No	Aromatic Hydrocarbons
1	Acetic Acid	9	Benzene
2	Furfural	10	Toluene
3	Furfural Alcohol	11	Ethyl Benzene
4	Acetol	12	<i>p</i> -Xylene
5	Levogluconan	13	<i>o</i> -Xylene
6	Guaiacol	14	Naphthalene
7	Syringol	15	1-MethylNaphthalene
8	Phenol	16	Lndenes

Table 2. Components and elemental analysis of Yellow Poplar sample

Components analysis (% dry basis)	Value	Elemental analysis (% dry basis)	Value
Holocellulose ^a	72.7	Carbon	49.2
Lignin	26.3	Hydrogen	6.2
Arabinose	1.0	Nitrogen	0.5
Rhamnose	0.9	Sulfur	0.02
Galactose	0.9	Oxygen ^b	44.1
Glucose	33.9	a : based on the weight of wax free sample b : by difference	
Xylose	17.1		
Mannose	1.2		

때까지 건조한 후 사용하였다. 또한 바이오오일의 품질 개선을 위해 국내에서 생산되는 목탄 2종과 상용 촉매반응에 적용되는 Zeolite 계열 촉매 2종을 선정하였으며 각 촉매의 구분은 Table 3와 같이 하였다.

2.2. 촉매열분해 반응조건 및 수율

국립산림과학원에서 보유하고 있는 급속열분해 장비를 Fig. 2에 모식도와 사진으로 나타내었다. 시료 투입부, 유동층 반응기, 냉각기, 전기집진장치로 구성되었다. 매회 반응 시 시료는 500 g을 적용하였으며, 유동층을 구성하기 위해 600 g의

Table 3. Classify and expression of using catalytic fast pyrolysis

Type	Classify	Expression	Manufacturer
Charcoal	Heuktan	Blackcoal	Taebaeksancharcoal
	Baektan	Whitecoal	Jincheoncharcoal
Zeolite	ZSM-5(CBV 3024E)	ZSM-5	Visionchemical
	ZeoliteY(CBV 720)	ZeoliteY	Visionchemical

유동사(60~70 mesh, Sigma)를 적용하였으며, 50 g의 촉매를 유동사와 혼합하여 적용하였다. 유동층 반응기 내에 무산소 조건을 충족하면서 유동을 형성하기 위해 질소를 사용하였으며, 유량은 40 lpm(liter per minute)을 유지하여 반응시간이 465°C에서 1.6초를 유지하도록 하였다. 냉각기로 응축하여 1차 바이오오일을 수집하였고, 냉각 응축되지 않는 가스는 전기집진장치로 응축하여 2차 바이오오일로 회수하였다. 비응축 가스의 수율은 시료 무게에서 회수된 바이오오일의 수율과 바이오차를 제외한 중량으로 추정하였다.

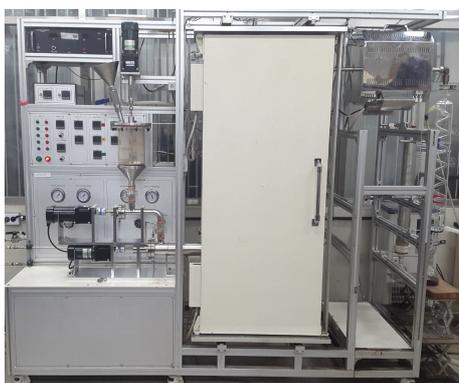
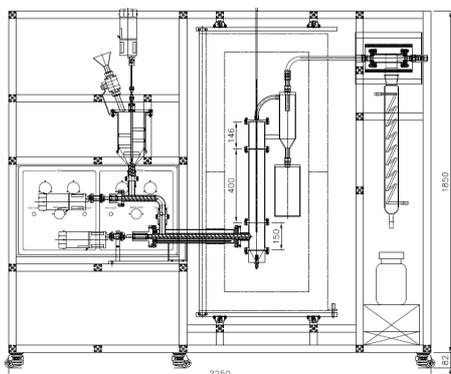


Fig. 2. Flow chart of fluidized bed reactor.

바이오오일의 수율(wt%) =

$$\frac{\text{제조한 오일의무게}}{\text{시료의무게}} \times 100$$

바이오차의 수율(wt%) =

$$\frac{\text{생성된 차의무게}}{\text{시료의무게}} \times 100$$

가스의 수율(wt%) =

$$100 - (\text{오일의 수율} + \text{차의 수율})$$

2.3. 바이오오일 물리 및 화학적 특성 분석

급속열분해 반응을 통해 얻어진 바이오오일의 수분함량은 전위차를 이용한 Volumetric Karl-Fischer titrator(V20, Mettler-Toledo Inc., Switzerland), 발열량은 표준시약 Benzoic acid를 이용하여 열량계(Parr 6400, Parr Inc., USA), 점도는 25°C 항온수조에서 진동형 점도계(SV-10, A & B., Japan), 당분분석은 고성능 이온교환 크로마토그래피(HPAEC, Dionex., USA), 홀로셀룰로오스와 리그닌함량은 각각 Wise 법(1946)과 72% 황산가수분해법(TAPPI method(T222 om-88)), 전산가는 적정장치(848 Titrino plus, Metrohm Inc., Switzerland)를 이용한 ASTM-D664-11a 방법으로 측정하였는데 간단하게 설명하면 얻어진 1차 바이오오일 10 g에 톨루엔 5ml와 이소프로필알콜 5ml를 첨가한 후 775 °C에서 3시간 동안 반응시켜 회분을 형성한 후 중량을 측정하였다. 바이오오일 원소조성은 표준물질 BBOT (2,5-Bis (5-tert-butyl-2-benzo-oxazol)-2-yl) thiophene)을 이용하여 원소분석기(Flash EA, Thermo Inc., USA)로 측정하였으며 산소 함량은 전체 100%에서 탄소, 수소, 질소의 함량을 뺀 값으로 나타내었다.

바이오오일로부터 제거한 물의 화학조성 분석은 Agilent 5975C MSD와 FID를 병렬로 연결한 Agilent 7890A GC (USA)를 이용해

분석하였다. 분석용 칼럼으로 DB-5ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)을 사용하였다. 온도는 250° C, split는 20:1이었다. 오븐 온도는 50° C에서 5분간 유지한 후 3° C/min의 속도로 280° C까지 승온한 후 20분간 유지하고 National Institute of Standards and Technology (NIST) Spectral Mass Library를 이용해서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매열분해에 의한 생성물 수율

백합나무(*Liriodendron tulipifera L.*) 시료를 촉매열분해 하였을 때에 생성된 바이오오일, 바이오차 및 가스 등 열분해물 각각의 수율을 조사하였다. Fig. 3과 같이 바이오오일은 Control 54.0%와 비교하여 Blackcoal에서 수율은 일부 증가하여 56.2%를 얻었는데 이를 제외하면 51.4~53.5%로 감소하였다. 바이오차는 Control 16.0%와 비교하여 11.3~14.8%로 감소한 반면 비응축 가스의 경우는 Control 30.0%와 비교하여 32.4~33.9%로 모두 증가하였다. 일반적으로 바이오매스의 급속열분해 결과 생성되는 주요 생성물인 바이오오일, 차 및 가스 수율은 반응 온도와 반응기 내 체류시간, 시료의 함수율 및 입자 크기 등이 있다고 알려져 있는데[10], 본 연구는 모든 조건을 동일하게 적용했으므로 급속열분해로 인한 생성물의 구성 변화는 적용된 촉매 사용에 의해 발생한 것으로 추정된다.

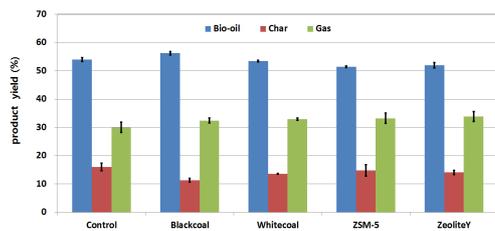


Fig. 3. Changes of residues in bio-oil, char and gas using catalytic fast pyrolysis

3.2. 바이오오일의 수분 변화

바이오오일 수분은 바이오매스 자체에 있는 수분과 열분해 과정의 탈수 반응으로 주로 만들어지며, 수분 함량은 바이오매스 종류와 열분해 조

건에 따라 15~30%로 매우 다양하다. 또한 일반적으로 많은 수분 함량은 바이오오일의 특성에 부정적이지만, 점도를 낮추고 산도를 올려주는 긍정적 역할도 한다[12]. Karl Fischer 방법으로 바이오오일의 수분을 측정된 결과 Control과 비교하여 증가하였다. 1차 오일은 Control 37.4%와 비교하여 목탄에서 37.4~39.6%로 증가하고, Zeolite는 45.2~45.0%로 증가하였다. 2차 오일은 Control 5.2%와 비교하여 목탄에서 6.2~6.3%로 증가하고, Zeolite는 5.7~6.6%로 증가하였다. 특히 1차 오일 및 2차 오일 모두 Zeolite에서 급격히 증가하여 바이오오일 품질 개선에는 부정적 효과가 나타났다.

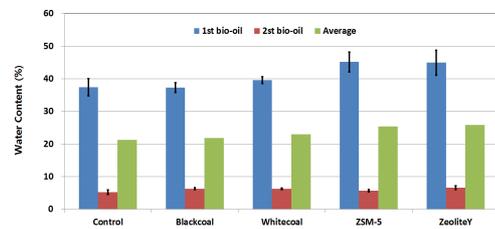


Fig. 4. Changes of water content in bio-oil using catalytic fast pyrolysis

3.3. 바이오오일의 발열량 변화

열분해 조건 변화에 따른 수분 함량의 변화는 바이오오일의 발열량 변화와 밀접한 관계가 있다 [13]. 따라서, 앞서 제시한 바이오오일의 함수율과 관계를 확인할 수 있다. Fig. 5에서 확인할 수 있는 바와 같이 1차 바이오오일은 수분 증가의 영향으로 Control의 발열량 3,225 kcal/kg와 비교하여 2,708~3,188 kcal/kg로 감소한 반면, 2차 바이오오일은 목탄 및 Zeolite에서 수분 증가가 뚜렷이 없이 Control과 유사한 수준으로 나타났다.

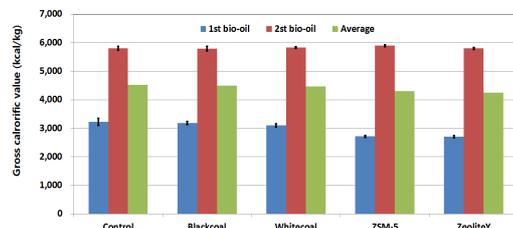


Fig. 5. Changes of HHV (Higher Heating Value) in bio-oil using catalytic fast pyrolysis

3.4. 바이오오일의 점도 변화

바이오오일 점도는 수송 연료로 적용과 품질 개선의 중요한 지표중의 하나이며, 바이오매스 종류와 제조 조건에 따라 다양하며(35-1000 cP, 4 0°C), 저장 온도와 시간 증가에 따라 증가하고 바이오오일의 친수성 화합물(산류, 알콜류, 알데히드류 및 케톤류)은 수분 분리를 더욱 어렵게 만드는 반면에 점도는 낮추고 산도가 다소 증가할 수 있는 요인이 된다[14]. Fahmi 등은 목초분류의 열분해로 얻은 바이오오일 특성조사 및 리그닌의 영향 연구에서 제조 후 시간이 경과한 바이오오일은 고분자 물질 분자량은 증가하나 저분자 물질 분자량은 감소하는데, 이는 성분 간에 축합반응이 일어나기 때문에 처음 제조한 바이오오일보다 점도가 높다고 보고하였다[15]. 점도의 경우 목탄과 Zeolite 모두 급격히 감소하여 바이오오일 품질 개선에 긍정적 영향을 주었다. 촉매처리에 따른 바이오오일의 점도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 1차 바이오오일에서 Control 7.0 cP과 비교하여 목탄 에서 4.7~5.3 cP로 감소하고, Zeolite에서 3.0~3.5 cP로 감소해 Zeolite에서 효과가 더 높게 나타났다. 이는 1차 바이오오일의 함수율 증가 경향과 관계가 있을 것으로 사료된

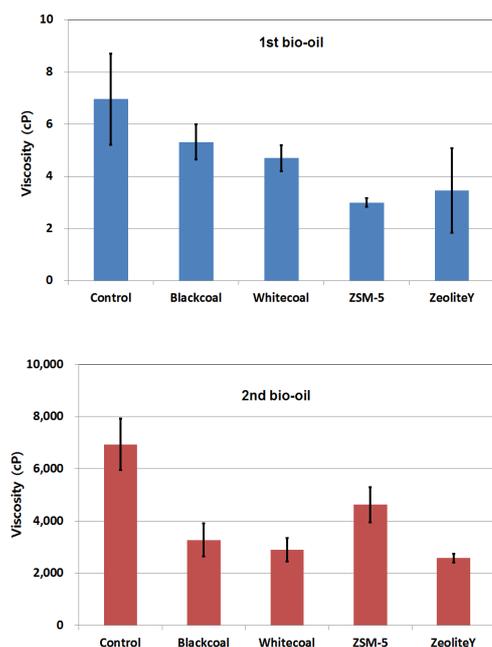


Fig. 6. Changes of viscosity in bio-oil using catalytic fast pyrolysis

다. 또한 2차 바이오오일에서는 Control 6,933.3 cP는 목탄에서 2,897.8~3,727.3 cP로 감소하고, Zeolite에서 2,577.8~4,626.7 cP로 감소하였다. 2차 바이오오일의 함수율은 3.2에서 논의된 바와 같이 Control과 촉매 차이가 특이적으로 발견되지 않았다. 이러한 경향을 보아 촉매 처리에 의해 2차 바이오오일의 구성 성분에 변화가 발생한 것으로 판단된다.

3.5. 바이오오일의 Ash 변화

바이오오일 회분은 회화 후 잔류하는 무기물의 양과 바이오오일의 무게 대비 유기물질 제거 후 잔존하는 무기물과의 중량비를 %를 의미한다. 무기물의 종류 및 양에 따라 회분은 바이오오일의 이용과정에서 문제를 발생시킬 수 있다. 알카리금속이 다량 함유된 경우 연소 시 부식 및 침적 등의 문제를 발생시킨다[16]. Control 0.09%와 비교하여 목탄 회분은 0.09~0.13%로 분석되었으며, Zeolite는 0.02~0.07%로 감소하였다. 목탄 촉매의 경우 입상 형태를 적용하였기 때문에 목탄 촉매에서의 회분 증가는 미세 목탄 분말의 이동에 의해서 발생한 경우도 배제할 수는 없다.

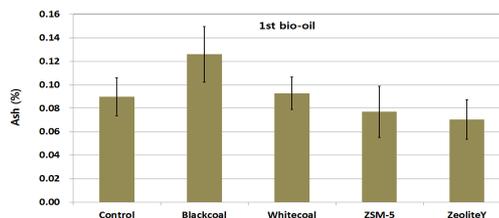


Fig. 7. Changes of ash in bio-oil using catalytic fast pyrolysis

3.6. 바이오오일 전산가(TAN, Total Acid Number) 변화

일반적으로 바이오오일의 산도(pH)는 바이오매스 중합체 분해로 생성되는 카르복실산의 영향으로 pH 2-3 정도를 유지한다[17]. 전산가는 주로 휘발성 산성물질(60-70%)로부터 유래하며 또한 페놀수지(phenolics), 지방산(fatty acids), 수지산(resin acids) 및 히드록시산(hydroxy acids)에 영향을 받는다. 급속 열분해 바이오오일 산도는 바이오오일의 모든 화합물에서 가장 낮은 pKa (-logKa:산의 세기 정도로 강산일수록 pKa 값이 작아진다)의 휘발성 산성 물질로부터 주로 (60-70%) 유래하며 이것은 전산가와 산도와 상

당한 상관관계가 있기 때문이다. 또한 급속 열분해 바이오오일에서 다른 화합물 그룹은 페놀수지(5-10%), 지방 및 잔류산(5%) 같은 것은 산도에 영향을 주며, 전체 산도의 약 20%를 차지하는 당 부분의 산도는 주로 히드록시산 때문이다 [18]. 또한 전산가(TAN)는 바이오오일의 산성도 정도를 의미하며 높을 경우 배관 부식과 같은 문제를 발생시키는데 이는 목재 구성 성분에서 유래한 포름산, 아세트산 및 프로판산과 같은 유기산들이 바이오오일내에 다량 존재하고 있기 때문이다 [19]. 1차 바이오오일의 경우 Control 10.0 (mg KOH/g oil)에 비하여 Blackcoal과 Whitecoal 각각 7.3과 8.4로 수치가 감소하였다. 이는 1차 바이오오일 내 산성 물질의 함량이 Control에 비해 감소한 것으로 분석되었다. 적용된 촉매 중 Zeolite 촉매에서는 Control에 비해 일부 증가가 관찰되었으며 촉매에 의한 열분해 반응 변화의 추적을 위한 추가 연구가 필요한 것으로 사료된다. 2차 바이오오일의 경우에는 Control과 유사한 산도를 보였으나 ZSM-5에서는 일부 감소가 확인되었다.

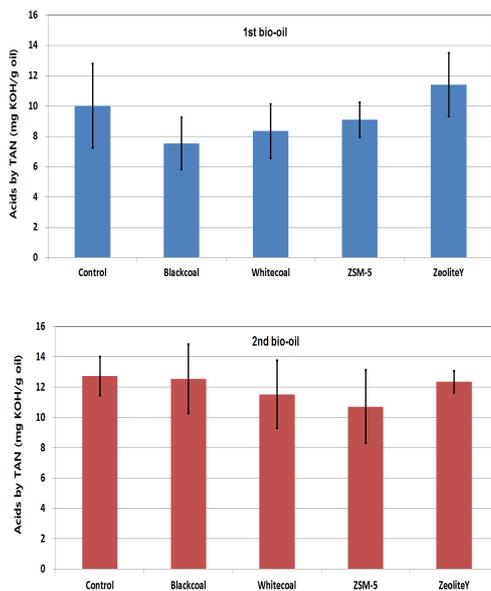


Fig. 8. Changes of TAN in bio-oil using catalytic fast pyrolysis

3.7. 촉매에 따른 바이오오일 성분 변화

바이오매스의 촉매열분해는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸렌 및 프로필렌을 포함한 몇 개의 주요 석유화합물을 생산할 수 있다고 알려져 있고, 가장 중요한 장점은 사용 가능한 석유 화합물의 수율을 증가시키는 것이다 [10]. 본 연구에서도 촉매 열분해로부터 얻어진 2차 바이오오일의 화학적 성분과 촉매에 따른 화학 조성 변화를 확인하기 위하여 GC-MS 분석을 수행하였다. National Institute of Standards and Technology(NIST) Spectral Mass Library로 아세톤을 이용하여 바이오오일을 희석한 경우는 육안으로 검증하여 유의성이 있는 크기의 피크 55개를 선정하여 비교하였고, 에탄올을 사용하여 희석한 경우에는 57개의 피크를 선정하였다. 검출된 화합물들의 그 상대적인 양을 확인하기 위하여 각 화합물 피크와 내부표준물질 피크의 면적 비를 계산하여 Table 4에 나타내었다. Zeolite 처리군 급속열분해 과정에서 수송연료로 중요한 벤젠 및 자일렌이 생성되었으며 나프틸렌과 같은 방향족탄화수소가 증가하는 것으로 나타나 촉매 처리에 의한 고품질의 유용물질 회수가 가능하다고 판단된다.

3.8. 바이오오일의 원소 분석

일반적으로 바이오매스는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있고 그 비율은 바이오매스는 종류에 따라 다르다. 바이오오일은 45-50%의 산소함량으로 인해 400종의 산소를 포함하는 유기화합물을 함유하며 높은 산소 함량은 일반적인 화석연료와 차이가 있는 바이오오일 특성이다 [20]. 목탄 및 Zeolite 촉매 원소분석 결과에 의하면 산소함량은 Fig. 9와 같이 Control 56.9 wt%와 비교하여 목탄은 57.9~58.8 wt%로 증가하고, Zeolite는 61.9~62.2 wt%로 증가하였다. 반면에 탄소함량은 Control 34.8 wt%에서 목탄은 32.7~33.8 wt%로 감소하고, Zeolite는 29.3~29.6 wt%로 감소하였다.

Table 4. Quantitative analysis of low molecular weight compounds in the biooils produced at different catalytic pyrolysis.

a. PN : Peak number, b. RT : Retention time

No.	RT	Compounds(Acetone)	Compound area/IS area				
			Control	Blackcoal	Whitecoal	ZSM-5	ZY
1	15.8	p-xylene	-	-	-	0.79	-
2	17.9	2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-	-	0.45	0.49	0.44	0.50
3	19.0	1, 2-cyclopentanedione	-	-	-	-	0.89
4	22.2	phenol	0.65	0.59	0.71	0.70	0.87
5	23.5	3-cyclobutene-1, 2-dione, 3, 4-dihydroxy-	-	0.70	-	-	-
6	24.8	1, 2-cyclopentanedione, 3-methyl-	1.09	1.00	1.05	0.96	1.00
7	26.6	phenol, 2-methyl-	0.78	0.69	0.76	0.46	0.88
8	28.0	phenol, 4-methyl-	0.67	0.59	0.73	0.69	0.73
9	28.8	phenol, 2-methoxy-	0.48	0.50	0.48	0.48	0.38
10	30.3	phenol, 2, 6-dimethyl-	0.20	0.18	0.20	0.20	0.27
11	30.9	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0.26	0.24	0.23	0.23	-
12	33.5	phenol, 2, 4-dimethyl-	0.35	0.25	0.33	-	0.43
13	33.6	phenol, 2, 4-dimethyl-	-	-	-	0.41	-
14	34.5	2-methylindene	-	-	-	0.18	-
15	34.5	tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-3, 8-diene	-	-	-	-	0.20
16	34.6	phenol, 2, 4-dimethyl-	-	-	0.15	-	-
17	35.2	phenol, 3-ethyl-	-	0.29	-	-	-
18	35.4	phenol, 3, 5-dimethyl-	-	-	-	-	0.36
19	36.2	phenol, 3-methoxy-2-methyl-	-	-	-	-	0.16
20	36.2	phenol, 2-methoxy-4-methyl-	0.18	-	-	-	-
21	37.4	phenol, 2-methoxy-4-methyl-	0.22	0.22	0.22	0.64	0.45
22	38.9	phenol, 2, 4, 6-trimethyl-	0.19	0.15	0.17	0.15	-
23	40.1	1, 4:3, 6-Dianhydro-, Alpha. -d-glucopyranose	0.29	-	-	0.25	-
24	41.7	phenol, 4-ethyl-3-methyl-	-	0.12	-	0.13	0.12
25	43.7	1, 2-Benzendiol, 3-methoxy-	0.88	0.07	0.66	0.78	0.65
26	45.2	3-Isopropylthiophenol	-	0.52	-	0.50	-
27	47.4	naphtalene, 1-methyl-	-	-	-	0.55	0.41
28	48.5	2-methoxy-4-vinylphenol-	0.54	0.49	0.52	0.59	0.65
29	49.8	phenanthrene, 9, 10-dihydro-1-methyl-	-	-	-	-	0.15
30	51.6	phenol, 2, 6-dimethoxy-	0.87	0.88	0.80	0.82	0.81
31	52.0	3-Allyl-6-methoxyphenol	0.20	0.19	0.17	-	0.19
32	55.8	Vanillin	0.32	0.28	0.30	0.31	0.30
33	56.2	phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	0.25	0.22	0.22	0.16	0.15
34	56.6	naphtalene, 2, 6-dimethyl-	-	-	-	-	0.29
35	56.6	naphtalene, 2, 7-dimethyl-, (E)-	-	-	-	0.31	-
36	57.5	naphtalene, 1, 3-dimethyl-	-	-	-	0.26	0.30
37	57.9	naphtalene, 2, 6-dimethyl-	-	-	-	0.12	0.12
38	59.1	1, 2, 4-trimethoxyBenzene	0.59	0.59	0.55	0.57	0.60
39	60.1	cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	-	-	-	-	0.35
40	62.4	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0.28	0.24	0.23	0.23	0.23
41	63.8	1, 6-Anhydro-,beta.-D-glucopyranose(levoglucosan)	-	-	-	1.92	-
42	64.1	1, 6-Anhydro-,beta.-D-glucopyranose(levoglucosan)	0.95	-	0.90	-	0.84
43	64.8	benzene, 1,1-ethylidenebis	-	-	-	0.33	-
44	65.3	1, 2, 4 cyclopentanetrione, 3-(2-pentenyl)-	-	0.25	0.26	0.29	-
45	67.3	4-methylesculetin	-	0.10	-	-	-
46	72.6	benzophenone	0.34	-	-	-	-
47	73.3	phenol, 2, 6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.41	0.37	0.32	0.37	0.38
48	74.2	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3, 5-dimethoxy-	0.64	0.61	0.56	0.62	0.60
49	75.1	3, 7-Benzofurandiol, 2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl	-	0.19	-	-	-
50	76.7	phenol, 2, 6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.57	0.66	0.50	0.62	0.57
51	78.6	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-	0.39	0.37	0.33	0.38	0.36
52	79.1	4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	0.40	-	0.33	0.31	0.35
53	80.6	2-pentaone, 1-(2, 4, 6-trihydroxyphenyl)	-	-	0.16	0.24	0.16
54	83.3	phenanthrene	-	-	-	0.10	-
55	93.0	3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	0.29	0.32	0.27	0.31	0.24

PN ^a	RT ^b	Compounds(Ethanol)	Compound area/IS area				
			Control	Blackcoal	Whitecoal	ZSM-5	ZY
1	15.78	p-Xylene	0.60	..
2	18.17	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	..	0.45	0.48	0.53	0.42
3	18.48	4, 4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.09	..
4	20.31	1-Methylcycloheptene	..	0.10	0.03
5	21.51	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.15	0.23	0.16	0.45	0.13
6	22.25	Phenol	0.46	0.29	0.09	0.56	0.39
7	23.09	Benzene, 1, 2, 4-trimethyl	0.25	0.07
8	23.34	Cyclohexene, 1, 2-dimethyl-	0.20
9	24.91	1, 2-cyclopentanedione, 3-methyl-	0.77	0.74	0.78	1.08	0.74
10	26.19	Benzene, 1-propynyl-	0.38	..
11	26.59	phenol, 2-methyl-	0.34	0.14	0.36	0.57	0.48
12	28.00	phenol, 3-methyl-	0.36	0.09	..	0.64	0.61
13	28.86	phenol, 2-methoxy-	0.30	0.37	..	0.52	0.36
14	30.39	phenol, 2, 6-dimethyl-	0.14	..	0.13	0.29	0.24
15	30.97	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0.10	0.11	0.10	0.20	0.13
16	32.78	2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyde	0.04	..	0.04
17	33.53	Phenol, 2, 3-dimethyl	..	0.12	0.15	0.21	0.19
18	36.21	phenol, 2-methoxy-4-methyl-	..	0.17	0.13	0.08	..
19	37.43	Naphthalene	0.59	0.39
20	38.87	2, 6-Dimethylanisole	0.06
21	40.05	1,4:3,6-Dianhydro-.Alpha.-d-glucopyranose	..	0.08	0.14
22	43.77	1, 2-Benzendiol, 3-methoxy-	0.42	0.34	0.41	0.35	0.36
23	44.54	meta-Methoxybenzenethiol	..	0.13
24	45.17	3-Isopropylthiophenol	..	0.20	0.14
25	46.10	1H-Inden-1-one, 2, 3-dihydro	0.11
26	46.78	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	0.15	..	0.15
27	47.42	naphthalene, 1-methyl-	0.49	0.31
28	48.49	2-methoxy-4-vinylphenol-	0.30	0.27	0.34	0.23	0.30
29	48.77	Naphthalene, 1-methyl-	0.20	0.22
30	51.58	phenol, 2, 6-dimethoxy-	0.61	0.64	0.51	0.55	0.51
31	51.97	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	0.16	0.16
32	51.98	Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-	0.15	0.15	0.13
33	55.82	Vanillin	0.18	0.14	0.17	0.21	0.23
34	56.18	phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	0.11	0.09	0.10	0.12	0.12
35	56.59	naphtalene, 1, 6-dimethyl-	0.21	0.21
36	57.56	naphtalene, 2, 6-dimethyl-	0.18
37	57.92	naphtalene, 1, 3-dimethyl-	0.09
38	59.11	4-Methoxy-2-methyl-1-(methylthio)benzene	0.42	..
39	59.13	1, 2, 4-TrimethoxyBenzene	0.42	0.38	0.32
40	59.61	phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	0.31	0.28	0.25	0.36	0.39
41	60.12	Cycloheptasiloxane, tetradecamethy	0.05
42	62.38	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0.18	0.15	0.16	0.18	0.22
43	63.73	1, 6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose(levoglucosan)	1.54	1.37	1.53	1.39	..
44	65.33	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	..	0.15
45	68.32	Benzofuran, 2-methyl-	0.04
46	67.23	1-(2, 2-Dimethylcyclopropyl)-2-phenylacetylene	0.08
47	69.18	2-Benzothiazolamine, 4-methoxy-	0.24
48	70.03	phenol, 2, 6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.19	0.25	0.21	0.24	0.24
49	70.82	4-Methylesculetin	0.10
50	73.39	Phenol, 2, 6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.15	0.23	0.24	..	0.27
51	74.16	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3, 5-dimethoxy-	0.38	0.44	..	0.44	0.46
52	78.60	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-	0.25	0.29	0.28	0.29	0.30
53	79.07	3-Methyl-6-nitrobenzoic acid	0.20	0.20	..
54	80.59	2-pentaone, 1-(2, 4, 6-trihydroxyphenyl)	..	0.14	0.10	..	0.12
55	83.17	7, 8-Diphenylbicyclo[4.2.1]nona-2, 4, 7-triene	0.04	..
56	89.93	Phenanthrene, 3-methyl-	0.03	..
57	92.94	3, 5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	0.17	0.24	0.20

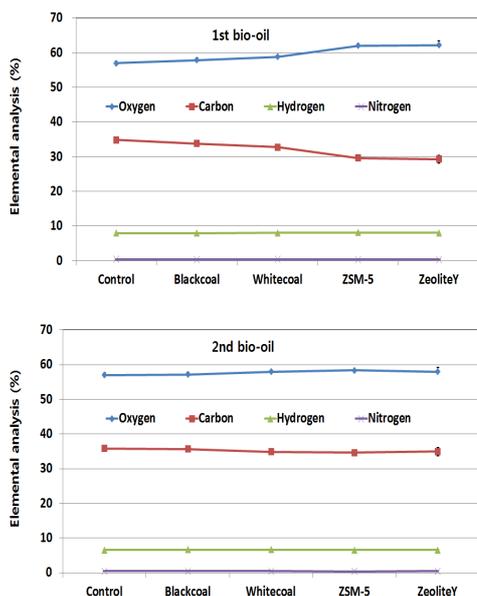


Fig. 9. Changes of elemental in bio-oil using catalytic fast pyrolysis

4. 결론

본 연구에서는 입자 크기 0.3~1.4 mm 백합나무(*Liriodendron tulipifera* L.) 시료 500g을 465°C에서 1.6초 열분해하여 바이오오일을 제조하는 조건에서 목탄 2종(Blackcoal 및 Whitecoal)과 Zeolite 2종(ZSM-5 및 ZeoliteY)을 촉매로 이용하여 유동층 반응기의 유동사와 혼합을 통해 촉매열분해를 수행하고 제조한 바이오오일의 특성을 조사하였다.

급속열분해를 통해 생산된 바이오오일, 바이오차 및 가스는 각각 51.4~56.2 wt%, 11.3~16.0 및 30.0~33.0으로 나타났으며 Blackcoal을 제외하면 바이오오일이 감소하는 경향이 나타났다. 수분은 Control(37.4%)과 비교하여 목탄에서 37.4~39.6%로 증가하고, Zeolite는 45.2~45.0%로 증가하였다. 발열량은 수분 증가로 영향으로 Control(3,225 kcal/kg)과 비교하여 2,708~3,188 kcal/kg로 감소하여 부정적 영향이 나타났다. 반면에 점도의 경우는 Control(6,933cP)과 비교하여 각각 Blackcoal(3,272cP), Whitecoal(2,898cP), ZeoliteY(4,627cP), 및 ZSM-5

(2,578cP)로 크게 감소하여 긍정적 효과가 나타났다. Ash는 Control 0.09%와 비교하여 Zeolite는 0.02~0.07%로 감소했으며, 전산가(TAN)는 목탄에서 감소하는 경향이 나타나 품질개선 효과가 나타났다. 또한 Zeolite는 급속열분해 과정에서 벤젠, 자일렌 및 나프탈렌과 같은 방향족탄화수소가 증가하는 것으로 나타나 고품질의 유용물질 회수가 가능하다고 판단된다.

References

1. K. S. Chea, T. S. Jo, S. M. Lee, H. W. Lee and Y. K. Park, Fuel Characteristics of *Quercus variabilis* bio-oil by Vacuum Distillation, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 33, 75 (2016).
2. K. M. Kim, B.S. Kim, K. S. Chea, T. S. Jo, S. D. Kim and Y. K. Park, *Ex-situ* Catalytic Pyrolysis of Korea Native Oak Tree over Microporous Zeolites, *J. of Korean Chem. Eng.*, 27, 407 (2016).
3. K. S. Chea, T. S. Jo, S. H. Choi, S. M. Lee, H. W. Hwang and J. W. Choi, Properties of *Quercus variabilis* bio-oil prepared by sample preparation, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 32, 83 (2015).
4. S. K. Joo, I. G. Lee, H. W. Lee, K. S. Chea, T. S. Jo, S. C. Jung, S. C. Kim, C. H. Ko and Y. K. Park, Catalytic Conversion of *Pinus densiflora* Over Mesoporous Catalysts Using Pyrolysis Process, *Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 1 (2015).
5. P.T. Williams and N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy* 25, 493 (2000).
6. J. Adam, M. Blazso, E. Meszaros, M. Stocker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad, M. Gronli and G. Oye, Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts, *Fuel* 84, 1494 (2005).
7. M.A. Jackson, D.L. Compton and A.A. Boateng, Screening heterogeneous catalysts

- for the pyrolysis of lignin, *Analytical and Applied Pyrolysis* 85, 226 (2009).
8. H. Zhang, R. Xaio, H. Huang and G. Xiao, Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology* 100, 1428 (2009).
 9. D.J. Mihalcik, C.A. Mullen and A.A. Boateng, Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, *Analytical and Applied Pyrolysis* 92, 224 (2011).
 10. C. Chiemchaisri, W. Chiemchaisri, T. Kornboonraksa, C. Dumrongsukit, S. Threedeach, H. H. Ngo and S. Vigneswaran, Particle and microorganism removal in floating plastic media coupled with microfiltration membrane for surface water treatment. *Water Sci Technol*, 51, 93 (2005).
 11. K. H. Kim, T. S. Kim, S. M. Lee, D. H. Choi, H. Y. Yeo, I. G. Choi and J. W. Choi, Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis, *Renewable Energy*, 50, 188 (2013).
 12. S. Czernik and A. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 18, 590 (2004).
 13. D. Mohan, C. U. Pittman and P. H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*, 20, 848 (2006).
 14. M. Boucher, A. Chaala, H. Pakdel and C. Roy, Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. PartII: stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenergy*, 19, 351 (2000).
 15. R. Fahmi, A.V. Bridgwater, I. Donnison, N. Yates and J. M. Jones, The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*, 87, 1230 (2008).
 16. K. D. Lee, J. S. Kim, Y. K. Park, B. S. Kang, S. D. Kim, Study of Bio-oil Recovery Effects by Ash Pretreatment. *Korean Society of Waste Management*, 11, 534 (2004).
 17. S. Czernik and A. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 18, 590 (2004).
 18. A. Oasmaa, D. C. Elliott and J. Korhonen, Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy & Fuels*, 24, 6548 (2010).
 19. Demirbas. A, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy conversion and management*, 41, 633 (2000).
 20. A.V. Bridgwater, Biomass fast pyrolysis, *Thermal Science*, 8, 21 (2004).