

## Auger 반응기에서 제조한 다시마 유래 열분해오일의 특성

최재욱<sup>1,2</sup>, 손덕원<sup>2</sup>, 서동진<sup>2,\*</sup>, 김화용<sup>1</sup>, 이윤우<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 화학생물공학부

서울특별시 관악구 관악로 1번지

<sup>2</sup>한국과학기술연구원 청정에너지연구센터

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(2017년 11월 2일 접수; 2017년 11월 10일 수정본 접수; 2017년 11월 13일 채택)

## Characteristics of Pyrolysis Oils from *Saccharina japonica* in an Auger Reactor

Jae-Wook Choi<sup>1,2</sup>, Deokwon Son<sup>2</sup>, Dong Jin Suh<sup>2,\*</sup>, Hwayong Kim<sup>1</sup>, and Youn-Woo Lee<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University

1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

<sup>2</sup>Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology

5 Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Korea

(Received for review November 2, 2017; Revision received November 10, 2017; Accepted November 13, 2017)

### 요약

오거 반응기를 이용하여 해조류 바이오매스인 다시마로부터 열분해 오일 제조 실험을 수행하였으며, 열분해 오일의 물리화학적 특성을 살펴보았다. 주요 공정 변수인 열분해 온도 및 오거 컨베이어 속도의 최적 조건은 각각 412 °C, 20 rpm이었으며, 이 때 열분해 오일의 최대 수율은 32 wt%이었다. 낮은 탄소 함량 및 높은 산소 함량으로 인해, 다시마 유래 열분해 오일의 발열량(23.6 MJ kg<sup>-1</sup>)은 기존 화석연료의 약 60% 이었다. 열분해 오일의 GC/MS 분석 결과, 1,4-Anhydro-d-galactitol, dianhydromannitol, 1-hydroxy 2-propanone, isosorbide 등이 주요 화합물로 확인되었다. 낮은 탄소 함량이 낮고 산소 함량이 높아 발열량(13.0 MJ kg<sup>-1</sup>)이 낮으며 다량의 무기 성분 및 황을 포함하고 있는 것으로 확인되었다.

**주제어** : 열분해, 다시마, 해조류, 열분해오일, 오거 반응기

**Abstract** : Pyrolysis of *Saccharina japonica* in an Auger reactor was conducted by varying the temperature and the auger speed and then physicochemical properties of the *S. japonica*-derived pyrolysis oil were analyzed. The maximum yield of *S. japonica*-derived pyrolysis oil (32 wt%) was obtained at a pyrolysis temperature of 412 °C and an auger speed of 20 rpm. Due to low carbon content and high oxygen content in the pyrolysis oil, the higher heating value of *S. japonica*-derived pyrolysis oil was 23.6 MJ kg<sup>-1</sup>, which was about 60% that of conventional hydrocarbon fuels. By GC/MS analysis, 1,4-Anhydro-d-galactitol, dianhydromannitol, 1-hydroxy 2-propanone and isosorbide were identified as the main chemical compounds of *S. japonica*-derived pyrolysis oil. The bio-char has low higher heating value (13.0 MJ kg<sup>-1</sup>) due to low carbon content and high oxygen content and contains a large amount of inorganic components and sulfur.

**Keywords** : Pyrolysis, *Saccharina japonica*, Macroalgae, Pyrolysis oil, Auger reactor

### 1. 서론

지구상에 존재하는 동물, 식물 및 미생물로부터 유래되는 유기 물질과 비화석 물질을 바이오매스라고 한다. 화석연료

의 고갈과 전지구적인 기후 변화로 인해 탄소 중립적이며 지속가능한 에너지원으로서 바이오매스가 주목받고 있다. 이러한 바이오매스 중에 3세대 바이오매스인 해조류는 이산화탄소 흡수 능력이 매우 뛰어나며, 해수에 용해되어 있는 인과

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: djsuh@kist.re.kr, ywlee@snu.ac.kr; Tel: +82-2-958-5242, +82-2-880-1883; Fax: +82-2-958-5209, +82-2-883-9124

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.070 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

질소를 흡수하여 빠르게 성장하기 때문에 성장에 필요한 에너지 및 영양분의 사용을 최소화할 수 있다[1,2]. 또한, 육상 바이오매스 같이 식량 문제 및 토지 이용 문제를 발생시키지 않아 지속적으로 이용이 가능하므로, 새로운 에너지원으로서 해조류의 발전가능성은 매우 높다고 할 수 있다[2].

바이오매스를 에너지, 화학물질, 수송 연료 등으로 전환시키는 방법 중 열분해는 높은 액상 생성물 수율, 짧은 반응시간, 부산물의 최소화 및 바이오매스의 에너지 밀도를 증가시키는 장점이 있다[3-5]. 액상 생성물인 열분해 오일은 암갈색의 액체로 유기산, 알데히드, 케톤, 알코올 등과 같은 유용한 성분을 함유하고 있으며[6,7], 바이오매스 원료, 공정 조건 및 반응기 종류에 따라 물리화학적 특성이 변하게 된다.

열분해 연구는 2세대 바이오매스인 목질계 바이오매스를 원료로 이용한 연구가 주로 수행되어 왔으며[8,9], 해외에서는 일부 상용화 공정이 개발되었으며 국내에서도 파일럿 규모의 연구가 진행되고 있다. 해조류의 열분해 관련 연구는 최근에 진행되고 있으며, 해조류의 주요 구성성분의 열분해 특성 및 메커니즘에 대한 연구[10-12]와 유동층 또는 고정층 반응기를 이용한 열분해 오일의 제조 및 특성 분석에 대한 연구가 수행되고 있다[13-16].

본 연구에서는 바이오매스의 연속공급이 가능한 오거 반응기를 이용하여 해조류 바이오매스인 다시마의 열분해를 수행하였다. 열분해 공정 조건을 최적화하였으며, 공정 조건이 열분해 생성물의 분포와 열분해 오일의 물리화학적 특성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 또한, GC/MS를 이용한 정성 분석을 통해 열분해 오일의 주요 화합물을 확인하였으며, 상기의 결과를 토대로 다시마 유래 열분해 오일의 연료 및 화학원료로서의 활용가능성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료

열분해 시료로 전라남도 완도군에서 수확한 다시마(*Saccharina japonica*)를 이용하였다. 다시마는 분쇄 후 입도 1.7~4.7 mm

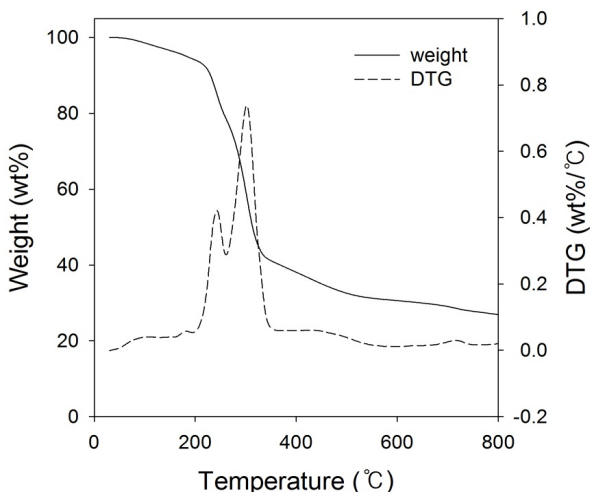


Figure 1. Thermogravimetric analysis of *S. japonica*.

Table 1. Properties of *S. japonica*

Proximate analysis <sup>a)</sup> (as received) (wt%)	
Moisture	2.0
Volatiles	69.4
Ash	12.6
Fixed carbon <sup>b)</sup>	15.9
Elemental analysis (as received) (wt%)	
C	30.3
H	5.4
N	1.3
S	0.5
O	37.7
Inorganics (ppm)	
Mg	4,680
Ca	4,622
P	979
K	105
Na	31
HHV <sup>c)</sup> (MJ kg <sup>-1</sup> )	11.6

<sup>a)</sup> Determined by thermal gravimetric analysis

<sup>b)</sup> By difference

<sup>c)</sup> Calculated from Dulong's equation based on the elemental analysis results

사이의 입자를 선별하여 실험에 사용하였으며, 수분이 열분해에 미치는 영향을 최소화하기 위해 실험 전에 105 °C에서 24시간 이상 건조 후 사용하였다.

열분해 시료인 다시마의 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 원소분석, 열중량 분석 및 무기물 분석을 수행하였다. 다시마의 탄소 함량은 목질계 바이오매스보다 낮고, 산소함량은 높으며, 다시마에는 미량인 황의 함량이 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있었다(Table 1) [17]. 이러한 화학적 특성으로 인해 다시마의 발열량(11.6 MJ kg<sup>-1</sup>)도 낮게 나타났다. 열중량 분석을 통해 다시마의 주요 열분해 구간은 200~550 °C라는 것을 확인하였으며, 이를 이용해 수분, 휘발분, 재 및 고정탄소의 함량을 계산하였다(Figure 1).

### 2.2. 열분해 실험

Figure 2에 본 연구에서 사용된 오거 열분해 반응시스템을 나타내었다. 열분해 반응시스템은 크게 바이오매스가 투입되는 호퍼, 오거 컨베이어, 컨테이너, 바이오화학 회수장치, 열분해 오일 회수장치로 구성되어 있다. 열분해 실험 전에 반응시스템을 환원 분위기로 만들기 위해 질소를 흘리면서 반응기의 온도를 실험 온도까지 가열하였다. 반응시스템의 온도가 안정화 되면 미리 건조된 시료를 정량하여 호퍼에 투입하여 열분해 실험을 수행하였다.

열분해 생성물 분포에 영향을 주는 공정 조건 영향을 살펴 보기 위하여 열분해 온도(200~455 °C) 및 열분해 증기의 체류속도에 영향을 미치는 오거 컨베이어 속도(10~70 rpm)를 변화시켜 가면서 열분해 실험을 수행하였다. 열분해 생성물인 열분해 오일과 촉매의 수율은 실험 종료 후 각각의 회수장치

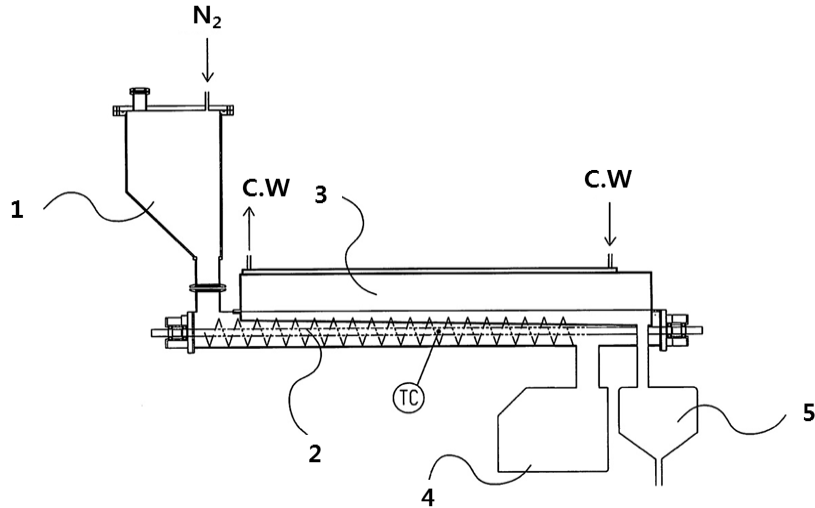


Figure 2. Schematic of the lab-scale auger reactor: 1) hopper, 2) auger conveyer, 3) condenser, 4) biochar receiver, 5) pyrolysis oil container.

에서 포집된 무게를 측정하여 계산하였으며, 바이오가스는 밸런스로 계산하였다.

2.3. 열분해오일 및 좌 분석

액체연료로서 열분해 오일의 품질을 확인하기 위해 원소 분석, 수분 분석, 전산가 분석을 수행하였으며, 원소 분석 결과를 토대로 Dulong’s equation을 이용하여 이론적으로 발열량을 계산하였다[18]. 열분해 오일의 주요 화합물을 정성적으로 확인하기 위해 열분해 오일을 아세톤에 희석시켜 GC/MS (Agilent 5975C, HP-5MS capillary column) 분석을 수행하였다.

주요 열분해 생성물인 좌의 물리화학적 특성을 확인하기 위해 열중량 분석, 무기물 분석, 원소 분석을 수행하였으며 원소 분석 결과를 이용하여 이론적으로 발열량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오거 반응기를 이용한 다시마의 열분해

3.1.1. 열분해 온도의 영향

열분해 생성물의 분포에 가장 큰 영향을 미치는 열분해 온도에 따른 열분해 생성물의 분포를 살펴보기 위해 다시마의 공급속도(180 g h<sup>-1</sup>)를 고정하고 오거 반응기를 이용하여 열분해 실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 액상 생성물인 열분해 오일의 수율은 열분해 온도에 따라 증가하여 약 410 °C에서 최대인 26.3 wt%를 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 좌의 수율은 열분해 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 이와 반대로 가스 생성물은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 저온에서는 다시마의 열분해가 충분히 이루어지지 않았기 때문에 좌의 수율이 상대적으로 높게 나타났으며, 고온에서는 다시마의 1차 열분해로 생성되는 열분해 증기(pyrolysis vapor)가 온도가 증가함에 따라 2차 분해가 일어나며 동시에 좌의 분해 반응이 일어나기 때문이라고 생각된다[19].

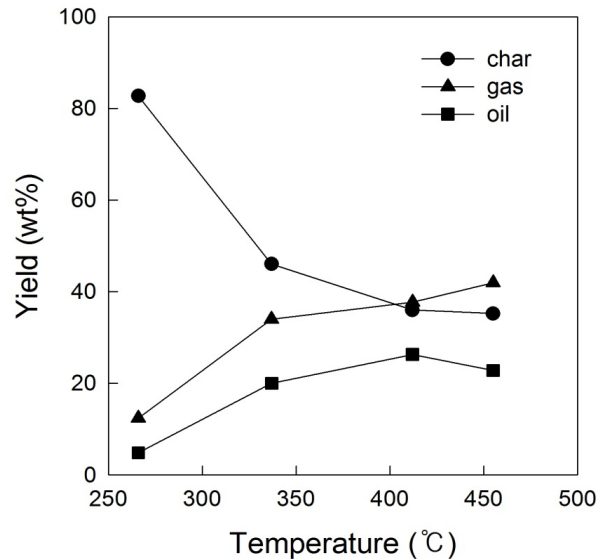


Figure 3. Effect of pyrolysis temperature on the product distribution.

3.1.2. 오거 컨베이어 속도의 영향

체류시간이 열분해 생성물 분포에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 열분해 온도는 최적의 온도로 판단되는 410 °C로 고정하고, 오거 컨베이어 속도를 10 ~ 70 rpm으로 변화시켜 가면서 열분해 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 열분해 오일의 수율은 최대 32 wt%이었으며, 이때의 좌 및 가스의 수율은 각각 31.9, 35.1 wt%이었다. 또한, 열분해 오일의 수율이 최대가 되는 오거 컨베이어 속도를 확인하기 위해 Figure 4의 열분해 오일 수율 곡선은 spline 형태로 표시하였으며, 이를 통해 확인한 열분해 오일의 수율이 최대가 되는 최적 컨베이어 속도는 약 23 rpm 이었다. 일반적으로 유동층 반응기를 이용한 급속열분해 반응에서는 열분해 증기의 체류시간이 짧을수록 열분해 오일의 수율도 높아지지만[3], 이와 다르게 오거 반응기에서는 열분해 오일의 수율이

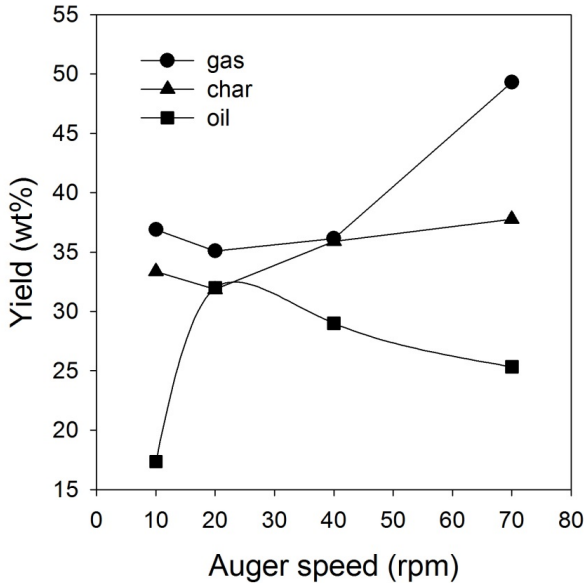


Figure 4. Effect of residence time on the product distribution.

최대가 되는 최적의 체류시간이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 문헌에서 보고된 유동층(35.4 ~ 44.9 wt%) [14,16] 및 고정층(37.5 ~ 48.4 wt%) [13,15] 반응기에서의 최대 열분해 오일 수율과 비교하면, 오거 반응기에서 열분해 오일의 수율이 낮고 좌의 수율이 높게 나타난 이유는 상대적으로 긴 체류시간과 낮은 열전달 속도로 인해 열분해 반응이 충분히 일어나지 못했기 때문이라고 생각된다[20].

## 3.2. 열분해 오일의 특성

### 3.2.1. 물리화학적 특성

오거 반응기를 이용하여 다시마로부터 제조한 열분해 오일의 연료로서의 활용가능성을 평가하기 위해 원소 분석, 전산가 분석을 수행하였다. 다시마 유래 열분해 오일은 두 층으로 구분되었으며, 육안으로 관찰하였을 때 상부는 옅은 갈색으로 다량의 수분이 포함된 수분층으로 생각되며 하부는 진한 갈색으로 다양한 열분해 생성물이 포함된 오일층으로 생각된다. 열분해 오일의 수율이 최대인 조건(열분해 온도 410 °C, 오거 컨베이어 속도 20 rpm)에서 제조한 열분해 오일의 수분층 및 오일층을 각각 샘플링하여 상기 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 수분층은 대부분이 물이며

Table 2. Properties of *S. japonica*-derived pyrolysis oil

	Elemental analysis (wt%)				HHV (MJ kg <sup>-1</sup> )	TAN (mg KOH g <sup>-1</sup> )
	C	H	N	O		
Water phase	12.8	10.1	0.9	55.7	10.0	8.4
Organic phase	45.5	8.8	2.4	34.2	23.6	144.0

열분해로 생성된 유기화합물이 미량 포함되어 있기 때문에 발열량이 낮아 연료로서의 활용가치는 낮지만, 유기산이나 케톤과 같이 물에 녹는 유용한 물질을 선택적으로 제조할 수 있으면 화학산업의 기초원료로 활용 가능하다고 생각된다. 오일층은 발열량이 기존에 보고된 문헌과[14,16] 유사한 23.6 MJ kg<sup>-1</sup>으로 기존 수송 연료 대비 60% 수준이며 높은 산도 (144 mg KOH g<sup>-1</sup>) 및 산소 함량 때문에 수송 연료로 활용하기 위해서는 수첨탈산소공정과 같은 개질공정이 필요하다고 판단된다.

### 3.2.2. 열분해 오일의 주요 화합물 분석

열분해 오일에 포함되어 있는 주요 화합물을 확인하기 위해 GC/MS를 이용하여 정성 분석을 수행하였다. 분석 결과 100 종 이상의 피크가 검출되었으며 NIST library를 이용하여 일치도 80%, 면적 0.1% 이상인 화합물에 대해서 상세 분석을 수행하였다. 검출된 화합물을 비교분석하기 위해 acids, alcohols, cyclic ketones, ketones, furans, phenol, sugar, 기타 분류되지 않은 others 및 확인할 수 없는 unknowns 그룹으로 분류하였다.

다시마 유래 열분해 오일의 주요 화합물은 열분해 온도에 상관없이 1,4-Anhydro-d-galactitol, dianhydromannitol, 1-hydroxy 2-propanone, isosorbide 등임을 확인할 수 있었다(Table 3). 문헌에 보고된 유동층 반응기에서의 주요 화합물과 비교하면 [14,16], 고분자 화합물인 sugar류의 함량이 높게 나타났는데 이는 유동층 반응기에 비해 오거 반응기의 낮은 열전달 속도로 인해 다시마의 열분해 반응이 충분히 일어나지 않았기 때문이라고 생각된다.

또한, 열분해 오일내의 주요 화합물을 열분해 온도에 따라 그룹별로 분류한 결과, 다시마의 탄수화물이 1차 분해되어 생성되는 sugar 그룹의 함량이 열분해 온도에 상관없이 가장

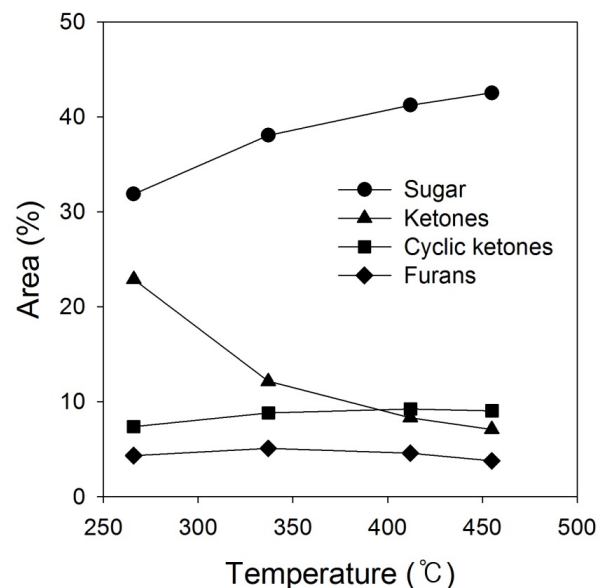


Figure 5. Effect of pyrolysis temperature on the chemical composition.

**Table 3.** Main compounds of pyrolysis oil derived from *S. japonica*

Compound	Area (%)				Group
	266 °C	337 °C	412 °C	455 °C	
Trimethylamine	0.37	0.24			N-compounds
Formic acid	1.86	0.15	0.10	0.05	Acids
Acetic acid	7.32	4.26	2.77	2.25	Acids
2-Propanone, 1-hydroxy-	20.26	9.95	6.87	5.95	Ketones
Acetic acid, hydroxy-			2.85		Acids
2-Butanone, 3-hydroxy-	0.32	0.22	0.25	0.23	Ketones
1,2-Propanediol		0.64	0.60	0.32	Alcohols
1-Hydroxy-2-butanone	1.06	0.87	0.87	0.60	Ketones
Acetamide			0.14	0.17	N-compounds
Cyclopentanone			0.50		Cyclic ketones
Butanoic acid			0.14	0.13	Acids
2-methyl pyrazine	0.45				N-compounds
2-Cyclopenten-1-one	1.08	1.88	1.89	1.86	Cyclic ketones
Cyclopentanone, 2-methyl-		0.60	0.17	0.15	Cyclic ketones
2-Furanmethanol	0.68	0.81	0.81	0.72	Furans
Pyridine, 4-methyl-			0.04		N-compounds
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	1.25	0.73	0.15	0.12	Ketones
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.37	0.73	1.16	1.14	Cyclic ketones
Furan, 2-ethyl-				0.06	Furans
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.33	0.60	1.00	0.90	Cyclic ketones
Ethanone, 1-(2-furyl)-	1.45	2.22	1.97	1.59	Furans
2(3H)-Furanone, dihydro-	1.43	1.07	1.08	1.13	Furans
2,5-Dimethyl-2-cyclopentenone		0.19	0.10	0.16	Cyclic ketones
2,5-Dimethyl-3(2H)furanone			0.10	0.11	Furans
γ-valerolactone		0.14	0.11		Furans
2-Butanone, 1-(acetyloxy)-		0.14			Ketones
5-Methyl furfural	0.18	0.18	0.10		Furans
2(5H)-Furanone, 3-methyl-	0.15		0.22		Furans
Phenol		0.17	0.10	0.16	Phenol
Cyclobutene, 1,2,3,4-tetramethyl-, cis-			0.70		Others
2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-				0.55	Cyclic ketones
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-			0.80	0.20	Cyclic ketones
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	3.11	2.64	2.22	1.91	Cyclic ketones
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.37	0.38		0.56	Cyclic ketones
4-Methyl-5H-furan-2-one	0.24	0.21	0.23	0.22	Furans
3,5-Dimethyl cyclopentenolone	1.16	1.09	0.99	0.70	Cyclic ketones
Phenol, 3-methyl-		0.16			Phenol
3,4-Dimethyl cyclopentenolone	0.27				Cyclic ketones
2-Hexyne			0.51		Others
3-ethyl-2-cyclopenten-1-one				0.53	Cyclic ketones
3-Pyridinol		0.30	0.55	1.05	N-compounds
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0.69	0.59	0.41	0.39	Cyclic ketones
4-Hydroxy-5-oxohexanoic acid lactone	0.59				Others
2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-		0.48			Furans
5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one	0.21				Furans
Dianhydromannitol	10.8	9.86	8.70	8.77	Sugar
4-Isopropyl-2-cyclohexen-1-one		0.13			Cyclic ketones
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-		0.24	0.18	0.17	Ketones
Isosorbide	2.09	3.01	3.57	3.64	Sugar
1,4-Benzenediol, 2-methyl-	0.13	0.33	0.33	0.27	Phenol
1,4-Anhydro-d-galactitol	12.32	17.59	19.54	21.44	Sugar
1,5-Anhydro-d-mannitol	6.21	7.27		5.36	Sugar
1,5-Anhydroglucitol	0.45		8.35	2.18	Sugar
Sorbitol		0.31	1.08	1.15	Sugar
Unknowns	22.8	29.67	27.76	33.11	



높았으며, sugar류의 열분해로 인해 생성되는 cyclic ketones, furans 및 ketones 류의 함량이 높게 나타났다(Figure 5). 목질계 바이오매스의 주요 열분해 화합물인 phenol 그룹 화합물은 미량이었으며 이는 해조류 바이오매스와 목질계 바이오매스의 주요 구성 성분인 차이에 의한 것으로 생각된다.

열분해 온도가 증가함에 따라 acids, ketones류 화합물이 분해되어 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 동시에 고온에서 생성된 열분해 증기의 재결합 반응으로 인해 unknowns류가 증가하는 경향을 나타내었다(Table 3, Figure 5). 상기의 결과로부터 다시마 유래 열분해 오일에는 acids, sugar 및 ketones 류 등과 같은 유용한 화합물이 포함되어 있으므로, 이 중에서 고부가가치의 화합물을 선택적으로 제조 또는 분리할 수 있으면 다양한 화학산업의 기초 원료로 활용 가능하다고 판단된다.

### 3.3. 좌의 물리화학적 특성

다시마의 열분해로 생성된 좌의 물리화학적 특성을 살펴보기 위해 열중량 분석, 원소 분석, 무기물 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 4와 Figure 6에 나타내었다. 다시마와 비교하였을 때(Table 1), 좌의 탄소 및 수소 함량이 크고 산소 함량은 작지만, 기존 고체연료대비 발열량( $13.0 \text{ MJ kg}^{-1}$ )이 낮으며 다량의 무기 성분과 질소, 황을 포함하고 있기 때문에 열원으로서의 활용가능성은 낮다고 판단된다. 또한, 좌의 무기 성분의 농도가 다시마보다 증가하였는데, 이는 다시마의 열분해를 통해 유기 물질은 휘발되고 무기 물질은 좌에 농축되었기 때문이다.

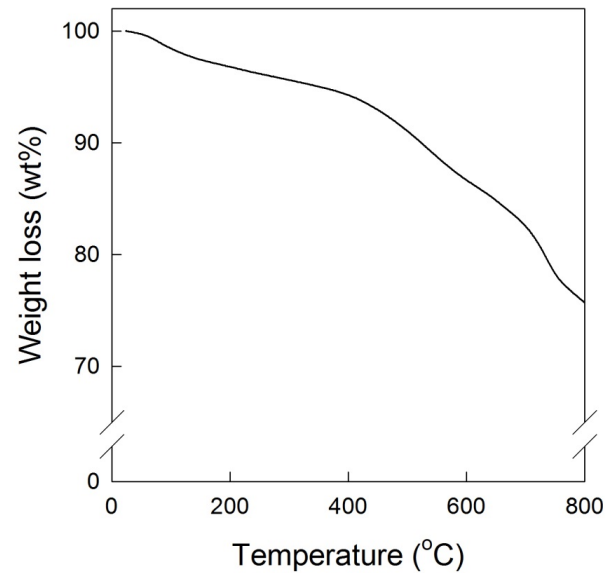
**Table 4.** Properties of *S. japonica*-derived char

Proximate analysis <sup>a)</sup> (as received) (wt%)	
Moisture	3.5
Volatiles	13.9
Ash	13.6
Fixed carbon <sup>b)</sup>	69.0
Elemental analysis (as received) (wt%)	
C	35.2
H	2.9
N	1.4
S	1.1
O	18.9
Inorganics (ppm)	
Mg	5,463
Ca	5,967
P	1,098
K	247
Na	28
HHV <sup>c)</sup> ( $\text{MJ kg}^{-1}$ )	13.0

<sup>a)</sup>Determined by thermal gravimetric analysis

<sup>b)</sup>By difference

<sup>c)</sup>Calculated from Dulong's equation based on the elemental analysis results



**Figure 6.** Thermogravimetric analysis of *S. japonica*-derived char.

## 4. 결론

오거 반응기를 이용하여 해조류 바이오매스인 다시마의 열분해 실험을 수행하여, 열분해 오일 수율이 최대가 되는 공정 조건을 최적화하고 열분해 오일 및 좌의 특성 분석을 통해 연료 및 화학원료로서의 활용가능성을 평가하였다. 열분해 오일 수율에 영향을 미치는 주요 인자인 열분해 온도( $200 \sim 455 \text{ }^\circ\text{C}$ )와 오거 컨베이어 속도( $10 \sim 70 \text{ rpm}$ )를 변화시키면서 실험한 결과, 최적 조건은 열분해 온도  $412 \text{ }^\circ\text{C}$ , 오거 컨베이어 속도  $20 \text{ rpm}$  이었으며, 이 때 열분해 오일, 좌 및 가스의 수율은 각각 32, 31.9, 36.1 wt% 이었다. 최적 조건에서 제조된 열분해 오일의 특성 분석 결과, 다시마 유래 열분해 오일의 발열량( $23.6 \text{ MJ kg}^{-1}$ )은 기존 화석연료( $40 \text{ MJ kg}^{-1}$ )의 약 60%이며 높은 수분 함량 및 산도를 나타내었다. 열분해 오일의 GC/MS 분석을 통해 확인된 다시마 유래 열분해 오일의 주요 화합물은 sugar > cyclic ketones > ketones > furans > acids 순이었다. 열분해 오일에는 sugar, ketones, acids 류와 같은 고부가가치의 유용한 화합물이 포함되어 있으므로 다양한 화학산업의 기초 원료로 활용될 수 있는 가능성이 있으며, 수첨탈산소 공정을 이용하여 열분해 오일의 높은 산소 및 질소 함량을 감소시키면 기존 연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 활용할 수 있다고 판단된다.

## 감사

본 연구는 해양수산부와 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(과제번호 2014559).

## References

- Jung, K. A., Lim, S.-R., Kim, Y., and Park, J. M., "Potentials of Macroalgae as Feedstocks for Biorefinery," *Bioresour.*

- Technol.*, **135**, 182-190 (2013).
2. Ryu, J. K., Cho, J. H., and D. Y., K., Strategies to Industrialize the Algae Bio-Business and Policy Direction (Korean), Policy Research, Korea Maritime Institute, Seoul, Korea, 2009.
  3. Bridgwater, A. V., Meier, D., and Radlein, D., "An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass," *Org Geochem.*, **30**, 1479-1493 (1999).
  4. Demirbas, A., and Arin, G., "An Overview of Biomass Pyrolysis," *Energ. Source*, **24**, 471-482 (2002).
  5. Zhang, L. H., Xu, C. B., and Champagne, P., "Overview of Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass," *Energ. Convers. Manage.*, **51**, 969-982 (2010).
  6. Balat, M., "An Overview of the Properties and Applications of Biomass Pyrolysis Oils," *Energ. Source Part A*, **33**, 674-689 (2011).
  7. Lu, Q., Zhang, Z. B., Zhang, C. J., Su, S. H., Li, W. Y., and Dong, C. Q., "Overview of Chemical Characterization of Biomass Fast Pyrolysis Oils," *Appl. Mech. Mater.*, **130-134**, 422-425 (2012).
  8. Pimenidou, P., and Dupont, V., "Characterisation of Palm Empty Fruit Bunch (pefb) and Pinewood Bio-Oils and Kinetics of their Thermal Degradation," *Bioresour. Technol.*, **109**, 198-205 (2012).
  9. Ingram, L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K., and Pittman, C. U., "Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-Oils," *Energy & Fuels*, **22**, 614-625 (2008).
  10. Anastasakis, K., Ross, A. B., and Jones, J. M., "Pyrolysis Behaviour of the Main Carbohydrates of Brown Macro-Algae," *Fuel*, **90**, 598-607 (2011).
  11. Zhao, H., Yan, H., Dong, S., Zhang, Y., Sun, B., Zhang, C., Ai, Y., Chen, B., Liu, Q., Sui, T., and Qin, S., "Thermogravimetry Study of the Pyrolytic Characteristics and Kinetics of Macro-Algae *Macrocystis Pyrifera* Residue," *J. Thermal Anal. and Calorim.*, **111**, 1685-1690 (2013).
  12. Wang, S., Hu, Y. M., Uzoejinwa, B. B., Cao, B., He, Z. X., Wang, Q., and Xu, S. N., "Pyrolysis Mechanisms of Typical Seaweed Polysaccharides," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **124**, 373-383 (2017).
  13. Choi, J. H., Kim, S.-S., Suh, D. J., Jang, E.-J., Min, K.-I., and Woo, H. C., "Characterization of the Bio-Oil and Bio-Char Produced by Fixed Bed Pyrolysis of the Brown *Alga Saccharina Japonica*," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 2691-2698 (2016).
  14. Choi, J.-W., Choi, J. H., Suh, D. J., and Kim, H., "Feasibility of *Laminaria Japonica* as a Feedstock for Fast Pyrolysis in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **112**, 141-149 (2015).
  15. Bae, Y. J., Ryu, C., Jeon, J.-K., Park, J., Suh, D. J., Suh, Y.-W., Chang, D., and Park, Y.-K., "The Characteristics of Bio-Oil Produced from the Pyrolysis of Three Marine Macroalgae," *Bioresour. Technol.*, **102**, 3512-3520 (2011).
  16. Ly, H. V., Kim, S.-S., Woo, H. C., Choi, J. H., Suh, D. J., and Kim, J., "Fast Pyrolysis of *Macroalga Saccharina Japonica* in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor for Bio-Oil Production," *Energy*, **93**, 1436-1446 (2015).
  17. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., and Vassileva, C. G., "An Overview of the Chemical Composition of Biomass," *Fuel*, **89**, 913-933 (2010).
  18. Vertes, A. A., Biomass to Biofuels : Strategies for Global Industries, Wiley, Hoboken, N.J., 2010.
  19. Kato, Y., Enomoto, R., Akazawa, M., and Kojima, Y., "Characterization of Japanese Cedar Bio-Oil Produced using a Bench-Scale Auger Pyrolyzer," *Springerplus*, **5**, (2016).
  20. Solar, J., de Marco, I., Caballero, B. M., Lopez-Urionabarrenechea, A., Rodriguez, N., Agirre, I., and Adrados, A., "Influence of Temperature and Residence Time in the Pyrolysis of Woody Biomass Waste in a Continuous Screw Reactor," *Biomass Bioenerg.*, **95**, 416-423 (2016).