

목질바이오매스의 급속열분해에 의해 생성된 바이오오일의 특성 분석*¹

최준원*² · 최돈하*^{2†} · 조태수*² · D. Meier*³

Characterization of Bio-oils Produced by Fluidized Bed Type Fast Pyrolysis of Woody Biomass*¹

Joon-Weon Choi*² · Don-Ha Choi*^{2†} · Tae-Su Cho*² · Dietrich Meier*³

요약

유동형 급속열분해기(fluidized bed type fast pyrolyzer, 용량 400 g/h)를 이용하여 너도밤나무와 침엽수 혼합재(독일가문비나무/전나무, 50:50)에서 바이오오일을 생산하였다. 목질바이오매스의 열분해는 약 470 ± 5°C에서 1~2초 동안 진행되었다. 목질바이오매스의 열분해 생성물의 조성은 너도밤나무의 경우 바이오오일 60%, 탄 9% 그리고 가스가 31% 정도 생산되었으며, 침엽수 혼합재는 바이오오일 49%, 탄 9%, 그리고 42% 가량의 가스가 생성되었다. 두 종류의 목질바이오매스에서 생산된 바이오오일의 수분함량은 약 17~22%이었으며, 밀도는 수중에 관계없이 1.2 kg/ℓ이었다. 바이오오일의 원소 조성은 탄소 45%, 산소 47%, 수소 7%, 그리고 질소 1%로 일반적인 목질바이오매스와 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 그러나 화석자원에서 생산되는 오일류와 비교하여 바이오오일은 산소함량이 매우 높았고 황은 전혀 포함되어 있지 않았다. 바이오오일의 GC 분석 결과 총 90여종의 방향족(aromatic) 또는 비방향족(non-aromatic) 저분자량 화합물이 검출되었으며 이들의 함량은 바이오오일 전건중량의 31~33%로 분석되었다.

ABSTRACT

Using fluidized bed type fast pyrolysis system (capacity 400 g/h) bio-oils were produced from beech (*Fagus sylvatica*) and softwood mixture (spruce and larch, 50:50). The pyrolysis was per-

*¹ 접수 2006년 7월 26일, 채택 2006년 9월 13일

*² 국립산림과학원 화학미생물과, Div. of Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

*³ 독일연방목재화학연구소, BFH, Institute for wood chemistry and technology, Hamburg, Germany

† 주저자(corresponding author) : 최돈하(e-mail: cdonha@foa.go.kr)

formed for 1~2 s at the temperature of 470 ± 5 °C. Pyrolysis products consisted of liquid form of bio-oil, char and gases. In beech wood bio-oil was formed to ca. 60% based on dry biomass weight and the yield of bio-oil was 49% in softwood mixture. The moisture contents in both bio-oils were ranged between 17% and 22% and the bio-oil's density was measured to 1.2 kg/ℓ. Bio-oils were composed of 45% carbon, 47% oxygen, 7% hydrogen and lower than 1% nitrogen, which was very similar to those of original biomass. In comparison with oils from fossil resources, oxygen content was very high in bio-oils, while no sulfur was found. More than 90 low molecular weight components, classified to aromatic and non aromatic compounds, were identified in bio-oils by gas chromatographic analysis, which amounted to 31~33% based on the dry weight of bio-oils.

Keywords: fast pyrolysis, fluidized bed type, ablative type, bio-oil, beech wood, GC/MS

1. 서 론

급속열분해 공정은 목질바이오매스로부터 액상의 바이오오일을 생산하는 열화학적 공법 중 하나이다. 급속열분해 공정을 간략하게 살펴보면 톱밥상의 목질바이오매스를 산소가 없는 조건하에서 고온으로 매우 짧은 시간 동안 연소시키면 기체상의 열분해 생성물이 발생하는데, 이를 급속히 냉각하여 액상의 오일로 변환시키는 공정이다. 이러한 열분해 공정은 열분해 반응기의 구조와 운전 방식에 따라서 fluidized bed 방식, ablative 방식과 rotation cone 방식 등 다양한 형태로 구분이 되는데, 이 중에서 fluidized bed 방식과 ablative 방식이 널리 이용되고 있다(Fig. 1, Bridgewater 2001, Meier and Faix 2005).

바이오오일은 외관상 어두운 갈색을 띠며 원소 조성은 목질바이오매스와 매우 유사하지만, 일반 목질칩과 비교하여 에너지밀도는 약 3배 정도 높다. 바이오오일의 화학적 조성은 목질바이오매스의 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌의 열분해에 의해서 생성되는 아세트산과 같은 저분자 유기산부터 페놀류, 무수당류와 올리고당류를 비롯한 수십 종의 화학물로 구성된 것으로 알려져 있다(Oasmaa and Meier 2002). 일반적으로 목질바이오매스에서 생산된 바이오오일은 저분자화합물

(38%), 극성화합물(1%), 열분해 리그닌(pyrolytic lignin, 1%)과 수분(20~25%)으로 구성되어 있다(Scholze *et al.*, 2001, Scholze and Meier 2001). 바이오오일에는 카르보닐기나 카르복실기를 비롯한 산소를 포함하고 있는 화합물이 다량 존재하여 화석자원에서 생산되는 오일과 비교하여 에너지 밀도가 상대적으로 낮다. 현재 유럽지역에는 바이오오일을 열이나 전력생산 용도인 보일러나 가스터어빈 연료로 사용하고 있다. 그러나 바이오오일은 디젤유와는 잘 혼합되지 않아서 디젤 혼합유로서 운송용 연료로 적용하기에는 아직 한계가 있다(Oasmaa and Meier 2005).

우리나라는 지난 30여 년간 지속적으로 추진해온 숲가꾸기 사업의 결과로 상당한 양의 산림자원이 축적된 산림 선진국으로 도약 단계에 있다. 이러한 산림에서 발생하는 간벌재나 폐잔목, 일반 폐목질 자원은 원유가 전혀 생산되지 않는 우리의 현실에서 매우 유용한 대체에너지원임에 틀림없다.

따라서 본 논문에서는 북미와 유럽지역에서 목질계 바이오매스를 이용한 바이오오일 생산 공정으로 이용되고 유동형 급속열분해기의 주요 구성요소와 운전방식을 소개함과 동시에 침엽수종과 활엽수종을 각각 선택하여 본 공정으로 생산된 주요 열분해 생성물인 바이오오일, 가스와 탄의 조성차이를 비교하였으며, 나아가 수종별로 나타나는 액상 바이오오일의 물리적 특성과 화학적 조성 차이를 비교

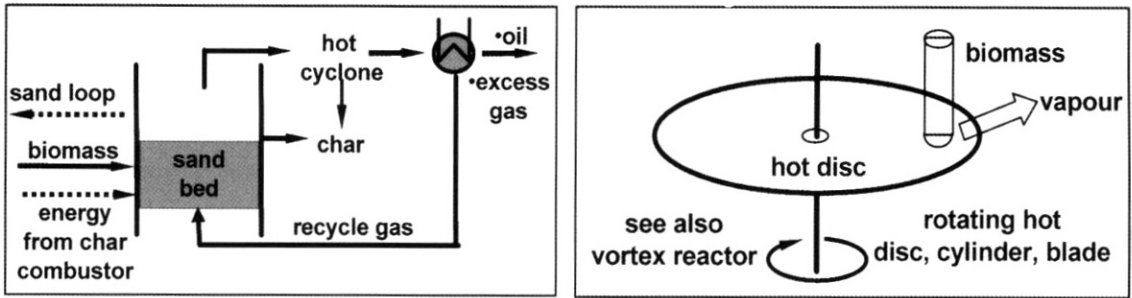
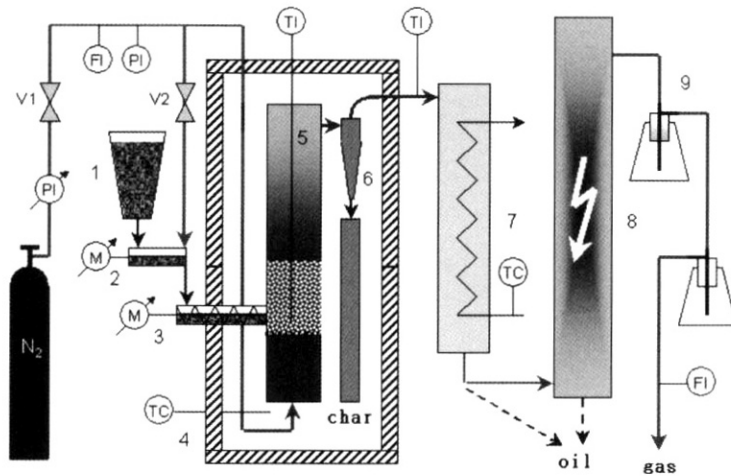


Fig. 1. Reactor types in the fast pyrolysis system (left: fluidized bed, right: ablative type).



1. Feeder 2. Vibration 3. Screw feeder 4. Heating and isolation 5. reactor 6. Cyclone & char collector 7. Cooler 8. Electro filter 9. Filter bottles

Fig. 2. Schematic diagram of the fluidized bed type fast pyrolysis system (Klaubert 2001).

하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 실험에서는 너도밤나무(*Fagus sylvatica*)와 침엽수 혼합재(전나무(*Abies alba*): 독일가문비나무(*Picea abies*) = 50:50)의 목부 부분을 공시재료로 사용하였다. 열분해 전 과정동안 목분 입자

로의 균일한 열전달을 유지하기 위하여 공시재료의 입자크기를 0.3~0.5 mm으로 제한하였다. 열분해 실험에 사용하기 전에 측정된 공시재료의 함수율은 약 10%이었다.

2.2. 급속열분해장치와 열분해 조건

바이오오일 생산을 위해 사용된 열분해기는 독일 연방목재화학연구소가 보유한 유동형 급속열분해기(fluidized bed type fast pyrolysis)를 사용하였다. 본 실험에 사용한 급속열분해기의 모식도

Table 1. GC/MS condition for bio-oil analysis

Instrument	Chrompack GC 9000 equipped with auto-sampler
Column	ZB-1701 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)
Detector	Mass selective detector: HP 5972A Flame ionization detector at 280 °C
Oven temperature	Starting at 45°C, maintaining for 4min and then rising to 280°C with 3°C/min, final temperature was held for 20 min

는 Fig. 2에 제시하였다(Klaubert 2001). 급속열분해기는 크게 원료공급장치, 열분해반응기, 사이클론장치, 냉각기와 전기집진장치로 구성된다. 열분해 반응기는 특수합금강으로 제조되었으며, 반응기 길이는 330 mm이고 직경은 41 mm이었으며 반응기내에는 열분해 과정 중에 흘러주는 유동화가스인 질소가스의 원활한 분산을 위하여 직경 1 mm인 구멍이 26개 있는 두개의 판을 서로 엇갈리게 장착하였다. 열분해 반응기에는 열전달 유동매체인 모래(크기: 0.3~0.5 mm)를 120 g 정도 채우고 유동매체부분의 온도가 470°C에 도달하면 톱밥상의 목질바이오매스는 스크류방식의 원료공급장치에 의해서 열분해 반응기에 채워진 유동매체속으로 공급되면서 열분해반응은 시작된다. 시료투입량은 시료가 투입되는 과정에서 반응기내 유동매체(모래)부분의 온도 변화가 없을 정도의 속도로 투입하였다. 시료 투입속도는 대략 시간당 400 g 정도를 유지하였다. 이러한 모든 과정은 무산소 조건, 즉 질소가스 존재 하에서 수행되었다. 질소가스는 목질바이오매스와 모래의 원활한 유동을 위하여 열분해반응기 하단부에서 시간당 500 ℓ씩 공급하였다. 이러한 유동가스 공급량과 반응기 내부의 부피를 고려해 볼 때, 목질바이오매스의 열분해에 의해서 생성된 기체상의 열분해 생성물의 반응기내 체류시간은 약 1~2초로 계산되었다. 열분해반응기에 부착되어 있는 사이클론은 열분해 과정에서 발생하는 기체상의 열분해 생성물과 탄(char)을 분리하

는 장치로서 탄은 사이클론 하단부에 위치한 콘테이너에 모아진다. 목질바이오매스의 급속열분해 과정에서 발생하는 기체상의 열분해 생성물은 사이클론에서 대부분의 탄이 제거된 후에 냉각장치에서 1차 응축반응이 일어나며, 이후 전기집진장치에서 다시 한 번 미세한 탄이 제거됨과 동시에 2차 응축반응에 의해서 액상의 바이오오일로 변환된다.

2.3. 바이오오일의 화학분석

2.3.1. 수분함량

바이오오일의 수분함량은 Titro Line Alpha Instrument (Schott)를 이용하여 Karl Fisher Titration 법에 의거하여 측정하였다. 적정용 시약으로는 Hydranal Composite 2 (Riedel de Haen 34806)를 사용하였다.

2.3.2. 원소분석

탄소, 수소, 질소와 황의 함량은 Thermo Quest Elementary Analyzer, Flash EA1112 (Milano, Italy)를 이용하여 측정하였다. 산소 함량은 100에서 탄소, 수소, 질소와 황 성분의 함량을 제외한 나머지 부분으로 계산하였다.

2.3.3. GC-FID와 GC/MS 분석

급속열분해에 의해서 생성된 너도밤나무와 독일 가문비나무 바이오오일의 주요 화학 성분은 가스크로마토그래프로 분석하였다. 검출기는 정성분석용으로 MSD (Mass selective detector), 정량분석용으로 FID (flame ionization detector)를 사용하였으며 자세한 분석 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목질바이오매스의 열분해 생성물

목질바이오매스의 급속열분해 과정은 매우 짧은

Table 2. Chemical and physical properties of bio-oil produced by fluidized bed type fast pyrolysis

Chemical properties	Bio-oil produced by fast pyrolysis	
	Beech wood	Mixture of softwoods
Water contents (%)	17.6	22.1
pH Value (20°C)	2.76	2.96
Density (kg/l)	1.226	1.213
Heating value (MJ/kg)	17.1	17.3
Solid contents (%)	0.37	0.27
Elementary analysis (%)		
carbon	45.0	44.8
hydrogen	7.2	7.4
oxygen	46.8	47.4
nitrogen	1.0	0.4

시간 동안 진행되므로 열분해 공정에서 가장 중요한 요소는 바이오매스를 열분해 최적온도를 균일하게 유지하면서 반응시키는 것이다. 이를 위한 해결 방안으로는 바이오매스 입자를 톱밥과 같이 미세하게 분쇄함으로써 열전달 속도의 균일성을 최대한으로 유지하였다. 이러한 목질바이오매스의 열분해 공정에서 생산되는 생성물은 크게 바이오오일, 탄(char), 그리고 가스로 구분된다. 열분해 생성물의 조성비는 열분해 온도에 따라 크게 변화하는데, 바이오오일의 생성량의 경우는 475°C 부근에서 가장 높은 65% 정도의 바이오오일이 생산되었다(Wehlte 1997). 바이오오일과 가스의 생성량은 반응 온도와 밀접한 관계가 있는데, 바이오오일 수율이 가장 높게 나타나는 475°C를 기준으로 이보다 높은 온도범위에서는 열분해보다는 가스화반응(gasification)이 우세하여 바이오오일 생성량은 낮아지는 대신 가스 생성량이 증가한다. 반대로 이보다 낮은 온도에서는 탄화반응(carbonization)에 의해서 재의 생성율이 증가한다. Fig. 3은 너도밤나무와 침엽수 혼합재를 열분해하여 획득한 열분해

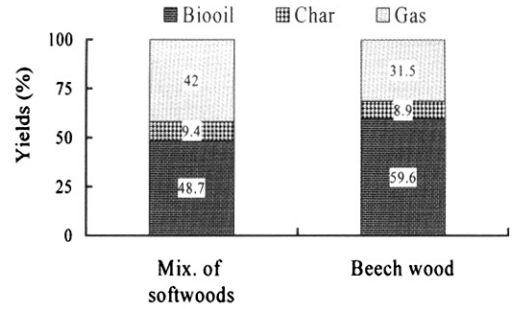


Fig. 3. Mass balances of fast pyrolysis products of two wood biomasses.

생성물의 조성을 나타내었다. 두 수종에서 재의 생성율은 9% 정도로 비슷한 수율을 나타냈다. 그러나 바이오오일 생성량은 너도밤나무가 60%로 침엽수 혼합재보다 높았으며, 가스 생성량은 침엽수 혼합재가 42%로 상대적으로 높았다. 위에서 언급했듯이, 열분해 생성물의 수율은 온도에 매우 민감하므로 본 실험에서 나타난 열분해 산물의 조성차이는 재료적인 차이점에 기인할 수도 있지만, 열분해과정에서 바이오매스로의 열전달의 균일성과 열분해 온도의 불안정성에서도 원인을 찾을 수 있다.

3.2. 바이오오일의 물리적 특성

Table 2에는 목질바이오매스의 급속열분해에 의해서 생산된 바이오오일의 물리적 특성과 원소분석 결과를 제시하였다. 바이오오일은 Karl Fisher법에 의해서 측정된 결과 약 17~22%의 수분을 함유하고 있었고, pH 값은 2.7~2.9 범위로 약산성을 띠고 있었다. 이는 열분해 과정에서 목질바이오매스가 분해되면서 초산이나 프로피온산 등 여러 종류의 유기산들이 생성됨을 암시한다(Oasmaa and Meier 2002). 급속열분해 과정에서 생성되는 고형분은 전기집진장치에서 대부분 제거되었음에도 불구하고 바이오오일에는 0.3% 가량의 고형분이 포함되어 있었다. 이러한 고형분 양은 일반적으로 화석오일에 존재하는 고형분의 함량(0.01%)과 비교하면 상당히 높은 편이다. 바이오오일 내 고형분

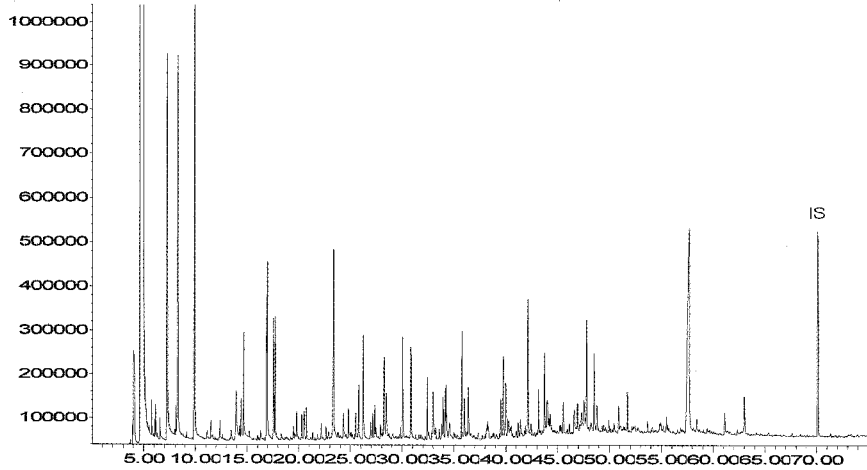


Fig. 4. Gas chromatographic separation of the low molecular weight components in bio-oil produced by fast pyrolysis of softwood mixture.

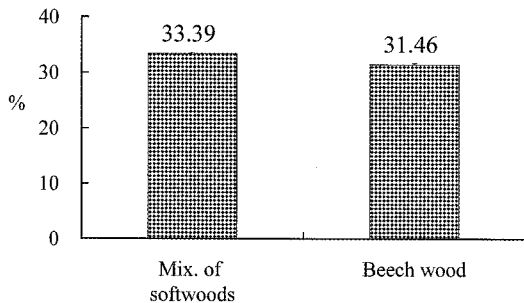


Fig. 5. Total amounts of GC detectable components in bio-oil produced by fast pyrolysis of wood biomasses.

은 대부분 분자량이 높은 유기물이나 미세한 입자의 탄으로 예측되었다(Kang *et al.* 2006). 바이오오일의 발열량(heating values)은 수중에 관계없이 약 17 MJ/kg로 측정되었다. 이는 중유(40 MJ/kg)나 유체에서 생산된 바이오디젤(37 MJ/kg)과 비교하면 상당히 낮은 수치인데, 이러한 원인은 목질바이오매스에서 획득한 바이오오일을 구성하는 화합물에는 중유나 바이오디젤의 구성성분과 비교하여 산소를 많이 함유하고 있는데 기인한다.

원소분석 결과에서 나타났듯이 바이오오일의 산

소함량은 45% 이상을 초과하고 있다. 바이오오일의 밀도도 수중에 관계없이 리터당 1.2 kg으로서 일반적인 오일(light fuel oil)의 비중인 0.85 kg보다 높았다. 이러한 수치는 중량을 기준으로 할 때 바이오오일의 에너지 함량은 일반 연료유의 42% 정도이며, 부피기준으로는 61%에 미치는 것을 의미한다. 바이오오일을 보일러나 엔진용 연료로 사용할 경우 바이오오일의 비중은 연료분사기의 제작에 매우 중요한 의미를 지닌다. 목질바이오매스의 열분해 과정에서 생성된 증기상의 오일성분은 급속한 냉각을 거치면서 액상의 바이오오일로 전환된다. 즉, 바이오오일내의 수분함량이나 휘발성분을 제거하기 위하여 100°C 이상으로 가열하면 바이오오일의 50% 가량이 고형분으로 변화된다.

3.3. 바이오오일의 화학성분 분석

너도밤나무와 침엽수 혼합재에서 생산된 바이오오일의 화학적 성분을 분석하기 위하여 gas chromatography (GC) 분석을 실시하였다(Fig. 4). Fig. 5는 GC 분석에 의해서 검출된 저분자량 화합

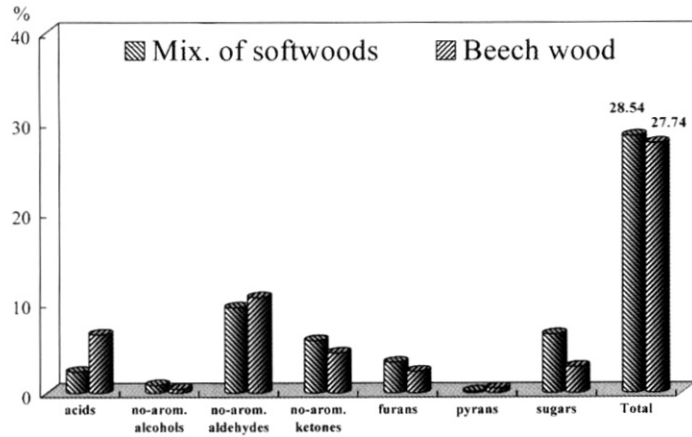


Fig. 6. Aromatic components in bio-oil detected by GC analysis.

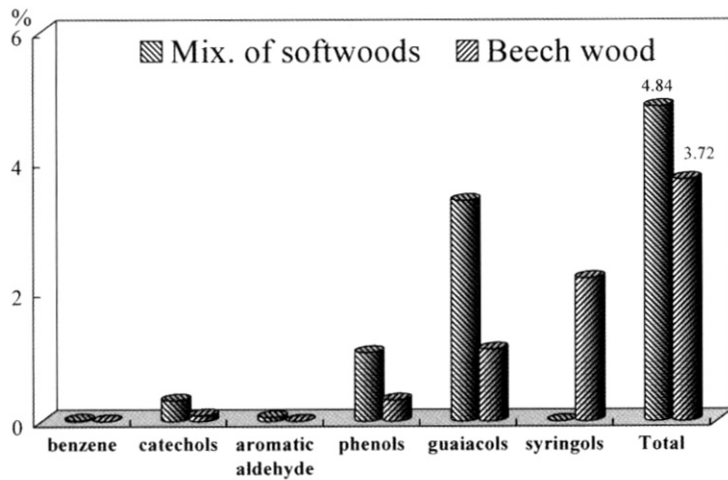


Fig. 7. Non-aromatic components in bio-oil detected by GC analysis.

물의 함량을 정량적으로 분석한 결과이다.

두 종류의 목질바이오매스에서 생산된 바이오오일에는 총 90여종의 저분자량 화합물이 검출되었으며, 이들의 함량은 바이오오일의 31~33% (dry weight basis) 정도로 측정되었다. 이러한 열분해 화합물은 주로 산류, 비방향족 화합물(non-aromatic compounds, Fig. 6)과 방향족 화합물(aromatic compounds, Fig. 7)로 구분된다. 비고리형 화합물에는 알코올류, 알데히드류, 케톤류

와 퓨란계, 피란계화합물, 그리고 당류 등 주로 목질바이오매스의 섬유소 성분의 열분해에 의해서 생성된 화합물들로서 바이오오일 총량의 28% 정도를 차지하고 있었다. 방향족 화합물은 바이오오일내에 약 3.7~4.8% 정도 포함되어 있으며, 대부분이 리그닌의 열분해에 의해서 생성된 화합물로서 페놀화합물과 페놀화합물에 메톡실기 한 분자가 치환된 guaiacol 화합물과 메톡실기가 두 분자가 치환된 syringol 화합물로 구성되어 있다.

일반적으로 침엽수종에는 리그닌 함량이 활엽수종보다 높기 때문에 이들로부터 생산된 바이오오일에는 리그닌 분해 생성물의 함량이 약간 높게 나타난 것으로 보인다. 또한 이들 성분의 구성 비율을 살펴보면 침엽수 혼합재의 바이오오일에는 syringol 화합물이 전혀 검출되지 않았고, 반대로 너도밤나무 바이오오일에는 syringol 화합물이 guaiacol 화합물보다 약 2배 이상 존재하고 있으며, 이는 수종별 리그닌의 화학적 조성차이에 따른 결과라고 할 수 있다.

4. 결 론

너도밤나무와 침엽수 혼합재를 475 ± 5 °C에서 1~2초 동안 열분해하여 바이오매스 전건무게 기준으로 각각 49%와 60%의 액상 바이오오일을 획득하였다. 바이오오일의 수분함량은 약 17~22%로 측정되었으며, 밀도는 수중에 관계없이 1.2 kg/l 이었다. 바이오오일의 원소조성은 목재 자체의 원소조성과 매우 유사하여 산소함량이 47%를 차지하고 있었으며, 황과 질소 함량이 매우 낮았다. 따라서 바이오오일은 화석연료의 대체유로 사용하였을 때 환경 오염원인 NO_x나 SO_x의 발생량을 극히 낮출 수 있다는 특징을 지니고 있다. 이러한 바이오오일의 발열량은 바이오매스 수중에 관계없이 약 17 MJ/kg로서 석유자원에서 생산되는 오일들과 비교하여 낮은 것으로 측정되었는데 이는 바이오오일의 구성 화합물의 높은 산소함량에 기인할 것으로 예측되었다. 바이오오일을 구성하고 있는 화학성분은 크게 셀룰로오스계 분해산물과 리그닌계 분해산물로 나눌 수 있다. 셀룰로오스로부터 유도되는 주요 분해물은 비고리형 알데히드와 케톤류 및 퓨란계 화합물이 주종을 이루고 있었으며, 이들의 함량은 수중에 따른 큰 차이 없이 약 28% 정도로 측정되었으며, 리그닌 분해산물인 고리형 화합물에는 페놀류, guaiacol과 syringol 화합물이 발견되었다. 이들의 조성과 수율은 수종별로 차이가 나타났는데 (침엽수 혼합재: 4.8%, 너도밤나무: 3.7%), 이는 수중에 따른 리그닌 함량과 S/G 조성비율 차이에

영향을 받은 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. Bridgwater, A. V. 2001. An overview of fast pyrolysis. In: Progress in thermochemical biomass conversion. Vol. 2. Eds: A. V. Bridgwater. Blackwell Science: 977~997.
2. Meier, D. and O. Faix. 2005. Fast pyrolysis: a route for energy and chemicals from wood - fluidized bed vs ablative pyrolysis symposium in Korea Forest Research Institute.
3. Oasmaa, A. and D. Meier. 2002. Pyrolysis liquid analyses: The results of IEA-EU round robin. In: Fast pyrolysis of Biomass: A Handbook Vol. 2. Eds: A. V. Bridgwater. CPL Press: 41~58.
4. Oasmaa, A. and D. Meier. 2005. Characterization, analysis, norms and standards. In: Fast pyrolysis of Biomass: A Handbook Vol. 3. Eds: A. V. Bridgwater. CPL Press: 19~59.
5. Scholze, B. and D. Meier. 2001. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids(pyrolytic lignin). Part I PY-GC/MS, FTIR and functional groups. Journal of analytical applied pyrolysis. 60: 41~54.
6. Scholze, B., C. Hanser, and D. Meier. 2001. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids(pyrolytic lignin). Part II GPC, carbonyl groups and 13C-NMR. Journal of analytical applied pyrolysis. 58-59: 387~400.
7. Klaubert, H. 2001. Untersuchung zur Wirbelschichtpyrolyse von Holzpartikeln. Diplomarbeit, Universitaet Hamburg.
8. Wehlte, S. H. C. 1997. Untersuchung zur Wirbelschichtpyrolyse von nicht naturbelassenem Holz. Dissertation of University Hamburg.
9. Kang, B. S., K. H. Lee, H. J. Park, Y. K. Park, and J. S. Kim. 2006. Fast pyrolysis of radiata pine in a bench scale plant with a fluidized bed: Influence of a char separation system and reaction conditions on the production of bio-oil. Journal of analytical applied pyrolysis 76: 32~37.