



ORIGINAL PAPER

원저

Liquefaction technology 적용 시 왕겨를 이용한 Crude oil 생산 및 적용 연구

신중두[†], 백이*, 홍승길, 권순익, 박우균, 박상원**
국립농업과학원 기후변화생태과, 국립원예특작과학원*, 농촌진흥청 연구개발과**
(2010년 3월 16일 접수, 2010년 3월 28일 수정, 2010년 3월 29일 채택)

Study on Crude Oil Productions and its practice with Rice hull As Treated in Various Supercritical Solvents on Application of Liquefaction Technology

JoungDu Shin[†], Yi Baek*, Seung-Gil Hong, Soon-Ik Kwon, Woo-Kyun Park and SangWon Park**
Department of Climate Change & Agricultural Ecology, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration
National Institute of Horticultural Herbal Science, Rural Development Administration*
Department of Research Project Development, Rural Development Administration**

ABSTRACT

Supercritical treatment of liquefaction technology for rice hull was investigated the biomass conversion rate and evaluated its crude oil in respect to feasibility of burner in order to heat the green house. The reaction was carried out in a 5,000 mL liquefaction system with dispenser and external electrical furnace. Raw materials (160 g) of rice hull and 3,000 mL of different solvents were fed into the reactor. It was observed that the maximum crude oil yield was about 84.4 % with 1-butanol. The calorific value of crude oil from ethanol solvent were 7,752 kcal/kg. Furthermore, in case study of co-solvent with ethanol and bulk-glycerol, it observed that more than 80 % of rice hull was decomposed and liquefied in its solvent at 315~326 °C for 30 min. For the development of applicable bio-fuel from rice hull, it was considered that its feasibility is necessary to be carried out for co-solvent soluble portions.

Regarding to utilize the crude oil into burner as fuel, it was observed that its calorific value was lower at approximately 24 % than the diesel. Also, flame length from crude oil at lower temperature was decreasing due to incomplete incineration. The temperature of warm wind on the burner was maintained between 63 and 65 °C, and the temperature of emission line was appeared at 350~380 °C.

Keywords : Liquefaction, crude oil, rice hull, caloric value, agricultural burner

[†]Corresponding author : jdshin@rda.go.kr

초 록

청정녹색 액체 연료를 생산하기 위하여, 에탄올에 Bulk-glycerol을 6:4로 혼합하여 용매로 사용한 경우, 반응시간 30 분 동안에 반응온도 315~326 °C 범위에서 왕겨 80 % 이상이 분해되어 액화된 것으로 나타났다. 특히 부탄올을 용매로 사용했을 경우 바이오매스 전환율이 84.4 %로 가장 높게 나타났다.

Crude oil을 연료로 이용한 기존 온풍난방기의 난방특성을 분석한 결과 Crude oil의 발열량이 대체적으로 경유보다 약 24 % 낮았으며, 특히 오일온도가 낮을 경우 불안전연소로 인한 매연이 나타났으며 화염의 불꽃길어도 줄어들었음을 알 수 있었다. 온풍온도는 63~65 °C를 유지하였으며 배기가스온도는 350~380 °C의 범위를 나타냈다.

핵심용어 : 청정녹색연료, 왕겨, 발열량, 농업용 난방기

1. 서론

기후변화협약에 따른 온실가스 감축 목표를 BAU기준 30 %로 설정됨(2009년)에 따라 농업부문 온실가스 저감기술 개발이 시급한 것으로 판단된다. 따라서 농업부문 주요 온실가스 배출원에 기여하는 바이오매스를 활용한 대체에너지 개발의 필요성이 대두되면서 재생 가능한 에너지 창출을 위한 바이오매스 활용 분야가 주목을 받고 있는 실정이다. 바이오매스를 활용한 대체에너지 개발은 기후변화협약에 따른 청정개발체로서는 물론 농촌경제를 활성화시키는 자원 순환형 친환경 농업의 경쟁력 제고 차원에서 발전시켜야 할 필요성이 있다고 사료된다. 대체에너지 생산을 위해 이용할 수 있는 바이오매스 소재로는 유채대, 벼짚, 보릿짚 및 왕겨와 같은 식물체 잔사, 축산분뇨, 음식물쓰레기 등이 있다. 농업부산물중 식물체 잔사는 셀룰로스 40~50 %, 헤미셀룰로스 25~35 % 및 리그닌 15~20 %를 함유하고 있는 재생에너지 생산을 위한 좋은 소재이다. 그리고 우리나라의 벼 재배면적은 2005년 기준으로 98 만 ha에 벼짚 생산량은 연간 490 만 톤이며, 보리 재배면적은 2001년 기준으로 9 만 ha에 보릿짚 생산량은 연간 22.5 만 톤에 달한다. 그러므로 바이오매스를 액체 바이오 연료 및 유용한 화합물로 전환시키는 기술은 에너지와 환경적인 문제를 해결하는데 중요하게 될 것이다. 바이오 연료에 대한 연구는 초임계 알코올 기술에서 농업 바이오매스로부터 생산되는 액

체 바이오연료를 포함한다. 바이오매스로부터 전환된 바이오연료의 농업적 이용 측면을 고려해 보면, 우리나라 농업기계분야에서 농용 온풍기의 보유대수가 2005년에 18.6 만 대이고, 시설원에 난방비용은 연간 5,740 억 원으로 농업용 면세유의 60 % 이상을 온실의 난방과 농산물의 건조에 소비하고 있는 실정이다.

액화공정을 이용하여 Lignocellulosic biomass는 Polyol산물을 생산하기 위해 ethylene glycol 및 ethylene carbonate와 같은 액화용매를 이용한 산 조건하에서 액화될 수 있다^{1), 2)}. Polyol은 다양한 수산기를 포함하는 화합물이다. Lignocellulosic biomass의 수산기는 바이오폴리머 생산을 수행하는 것을 가능하게 만든다. 바이오매스를 청정녹색 바이오액체 연료로 전환시키는 연구로서 메탄올, 에탄올, 1-propanol 및 1-butanol을 용매로 사용할 경우 반응온도 350 °C 조건에서 30 분 이내에 목재의 90 % 이상 액화되었다고 발표되었다³⁾. 더 나아가 alkyl chain이 길수록 더 나은 알코올의 친수성 때문에 더욱더 긴 alkyl chain을 가지는 알코올은 목재를 더 빨리 액화시키는 것으로 나타났다. 이러한 액화 바이오연료의 사용을 위하여 메탄올 용해 부분은 석유화학 경유와 비슷한 점화도를 가지는 것으로 나타났다.

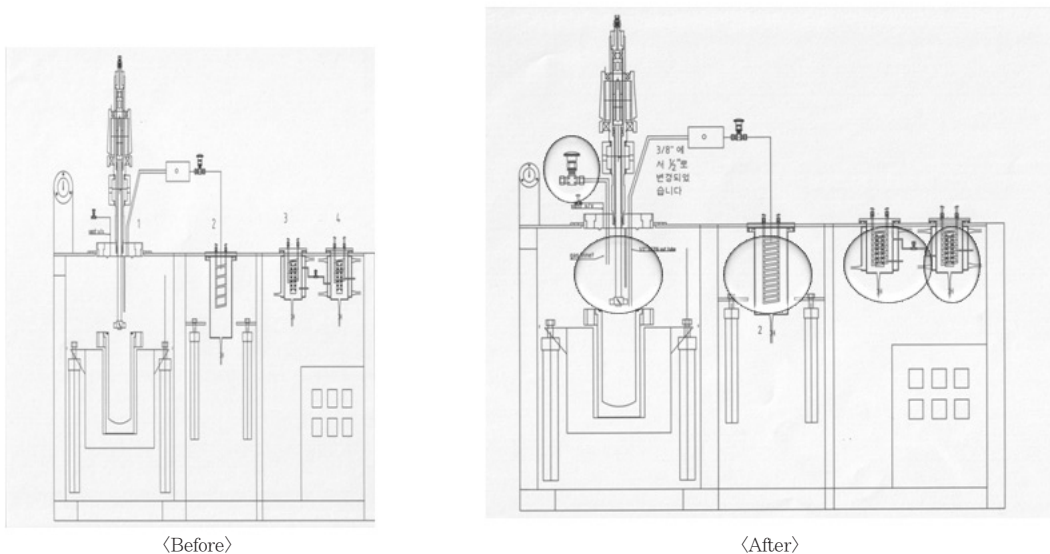
바이오매스를 이용한 액화공정은 알카리 용액⁴⁾하에서, 알카리 금속을 형성하면서⁵⁾, 프로판올과 부탄올 용액⁶⁾ 및 글리세린⁷⁾, 그리고 직접 액화공정⁸⁾하에서 연구가 수행된 바 있다.

바이오오일의 농기계적 적응측면을 살펴보면, 온풍난방기는 경유 또는 중유를 연료로 사용하고 있으며 경유용 온풍난방기가 거의 대부분을 차지하고 있다. 형식은 간접 열교환 방식으로 되어 있고 건타입의 버너를 장착하고 있으며, 보통 1~2 개의 송풍팬을 가지고 있고 자동 또는 수동식의 온도조절장치를 구비하고 있다. 주요 온풍난방기의 열효율은 80~90 %로 비교적 높은 편이고 배기가스온도는 180 ℃에서 320 ℃ 정도에 걸쳐 있으며, 온풍온도 또한 48~86 ℃ 범위로 많은 변이를 보이고 있다⁹⁾. 이 등¹⁰⁾은 겨울철 시설재배 생산비 중 30~37 %를 차지하고 있는 난방연료비를 절감하기 위해 열교환기와 원심식 송풍 블로워를 사용하는 열교환기를 개발하여 성능을 시험한 결과, 기존 온풍난방기에 비해 21 %의 난방연료비 절감 효과가 있었으며 블로워 송풍방식이 온실내의 온도분포를 비교적 균일하게 하는 효과가 있었다고 보고하였다. 김 등¹¹⁾ 및 Seo et al.¹²⁾은 온풍난방기의 특성 시험, 송풍기의 성능, 각 위치에서의 연소가스와 온도분포의 특성을 분석한

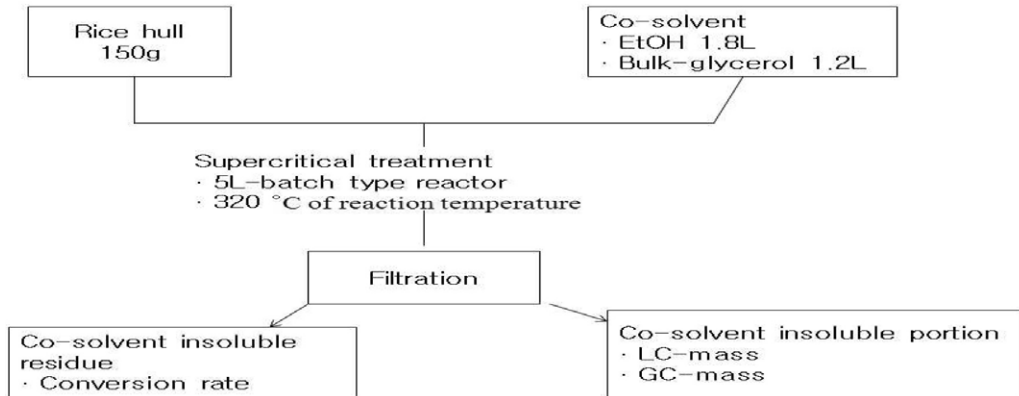
결과, 온풍난방기를 저공기비로 운전하면 과잉공기의 감소에 의한 에너지절약 뿐만 아니라 최종 배기가스 온도도 낮아져 시스템효율이 상승하고 연관내부의 연소가스 온도는 연관길이에 반비례하여 감소하였다고 보고하였다. Kim et al.¹³⁾은 농업용 온풍난방기의 열수지분석 결과, 연소열의 80 %가 온풍열량으로 이용되고 나머지는 배기가스로 배출되는 열량 15 %, 온풍난방기 벽체를 통해 손실되는 열량이 5 %라고 하였으며, 연소로와 열교환기의 분진을 제거함으로써 연소로의 연소효율을 4 %, 열효율은 18 % 증가시킬 수 있다고 보고하였다.

온풍난방기의 성능분석은 현재 열손실법으로 규정되어 있지만 실제적으로는 연소효율을 가리키므로 정확한 온풍난방기 열효율이라고 말하기 어렵다. 연소가 완전연소가 될수록 단위시간당 연소열이 많고 불완전연소일수록 연소열이 작다. 완전연소와 불완전연소의 기준은 보통 배기가스 중 CO₂의 농도로 나타내며, 경유의 경우 최대탄산가스농도는 공기비 1일 때 15~16 %

- In let and Out let of pipes
- 1st and 2nd double cooling system
- Enlargement of pipes in cooling system



[Fig. 1] Revised design of liquefaction system for crude oil production with agricultural biomass.



[Fig. 2] Separation scheme of liquefaction products with supercritical treatment of rice hull.

로 알려져 있다⁴⁾. 그러나 연소상태에 영향을 미치는 인자 즉 노즐, 버너송풍량, 확산관 등의 사용상태, 사용연한 등에 따라 열효율이 변할 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 왕겨를 이용한 Crude oil 생산 공정에서 용매의 종류에 따른 바이오매스 전환 효율 및 전환된 바이오오일의 비닐하우스의 온풍기 이용가능성 평가를 하는 것이었다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

수급원료인 왕겨를 마쇄하여 2 mm 체를 통과한 입자를 플라스틱 봉지에 넣고 밀봉한 후 필요 시 꺼내어 사용하였다.

2.2 Supercritical liquefaction process

도안된 액화공정 시스템에서 반응기의 재질은 Inconel이며, 기존의 반응기에 원료 투입구를 설치하였고, 반응 후 2차 수집조로 반응물을 자동으로 송출하기 위해 반응조 하부 1 cm까지 배관을 내려놓았다. 반응물과 가스를 액화시키기 위하여 기존의 냉각 배관을 2 배 이상 길게 그리고 이중으로 보완된 냉각장치 및 교반 장치를 갖춘 5 L 크기의 반응기였다[Fig. 1]. 반응기의 열원은 외부전기화로로서 가열 온도는 최고 500

℃이다. 액화공정을 수행하기 위하여, 마쇄한 왕겨 (< 2 mm) 투입량은 150 g으로 하였으며, 각각의 용매 3 L를 반응기의 투입구를 통하여 넣었다[Fig. 2]. 반응기 안에 공기를 제거하기 위하여 질소가스를 순환시킨 후 반응온도 315~350 ℃범위에서 30 분간 반응을 시켰다. 설정된 반응 시간 후 반응기는 냉각장치의 압력이 10 MPa정도로 내려갔을 때 1차 수집조로 넘어가는 배관의 밸브를 열어 두었다. 1, 2, 3차 수집조의 온도가 상온에 도달했을 때 하부 밸브를 열어 액화물을 수거하였다.

2.3 분획

반응기의 내용물을 비커로 옮긴 후 [Fig. 2]에 나타난 액화산물 분획 모식도에 따라 분리하여 정량 하였다. 액화물을 여과(Whatman filter paper # 6)하여 비용해성물질을 분리 하였고, 여과지 상층 부분의 용매에 녹지 않는 잔류물(바이오 숯)은 건조기(70 ℃)에 넣어 2 일 간 건조한 후 건물 중을 측정하였다. 여과한 액화물은 농축기를 이용하여 용매를 최대한 회수한 후 여액을 70 ℃ 열판기 위에서 2 일 간에 걸쳐 건조시킨 후 잔유물(Crude oil)에 대해서 무게를 측정하였다.

2.4 분석 및 평가

액화 산물에 대한 바이오매스 전환율은 다음 수식을

[Table 1] Calorific Values of Feeding Oils Used in This Experiment

Oil types	Calorific values of oils(kcal/kg)
Bio-oil (100 %)	7,752
Bio-oil + diesel (50 %)	10,104
Bio-oil + Bunk C (50 %)	10,203

이용하여 평가하였다.

$$\text{Crude oil 수량} = (1 - \text{바이오숯의 건물중/투입한 바이오매스량}) \times 100 \text{ ----- (1)}$$

여과한 액화물은 LC/MS를 이용하여 분석한 후 성분을 비교하였다.

2.5 바이오오일의 농업용 난방기 이용가능성 시험

2.5.1 바이오 오일에 대한 열량분석

바이오오일에 대한 발열량 측정은 고압 열분해식 발열량계 (Parr 6300, US)를 사용하였다. 바이오오일 100 %, 경유와 바이오오일 50 % 및 벙커C유와 바이오오일 50 %로 하였을 경우 발열량은 각각 7,752

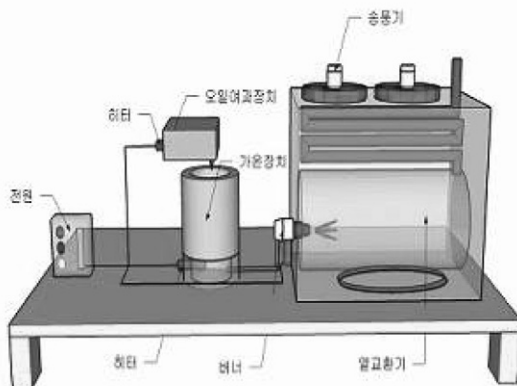
kcal/kg, 10,104 kcal/kg, 10,203 kcal/kg으로 나타났으며, 경유와 벙커C유를 50 % 혼합하였을 경우에는 큰 차이가 없었으며, 바이오오일의 경우 약 24 % 낮게 나타났다[Table 1].

2.5.2 농업용 난방기 이용성 평가

[Fig. 3]은 기존 농업용 온풍난방기로서 난방용량은 4 만 kcal/h, 공급전원은 단상 220 V이며, 시스템의 구성은 바이오오일을 공급할 수 있는 공급 장치, 연소로, 버너, 송풍팬 및 제어장치로 구성하였다. 계측장치는 온풍난방기의 풍속측정을 위한 풍속계, 배기, 온풍온도를 측정하기 위한 온도계, 유량계 및 데이터 수집 장치를 설치하였다. 온풍 입출구, 배기덕트 내부에 4개의 열전대(K형)를 설치하고, 온풍난방기 입, 출구부의 공기 온도를 측정하였다. 이와 동시에 온풍출구부에 풍속을 풍속계(Delta, OHM, HD2303)로 측정하였으며, 온풍난방기 가동 시 소비하는 바이오 오일량을 유량계로 측정하여 식(2)과 (3)를 이용하여 난방성능을 분석하였다.

$$Q_1 = \rho \times A \times v \times c_p \times (t_2 - t_1) \text{ ----- (2)}$$

$$\eta = \frac{Q_1}{Q_2} \times 100 \text{ ----- (3)}$$



[Fig. 3] Experimental scheme of burner for warm wind.

여기서, Q_1 : 온풍열량, Q_2 : 바이오오일의 발열량, p : 공기의 비중량, η : 열 이용효율
 $A \times v$: 토출공기의 풍량, C_p : 공기의 비열, t_1, t_2 : 입, 출구 온도

3. 결과 및 고찰

3.1 청정녹색연료 생산 및 분석

반응시간 30 분 동안에 반응온도 315~326 °C 및 반응압력 22.6~24.6 MPa의 조건하에서 보조 용매제와 더불어 최저 왕겨의 73 %이상이 액화된 것으로 나타났다. 특히, 에탄올에 Bulk-glycerol을 6:4로 혼합하여 용매로 사용한 경우, 반응시간 30 분 동안에 반응온도

315~326 °C범위에서 왕겨 80 %이상이 분해되어 액화된 것으로 나타났다[Fig. 4]and [Table 2].

특히 부탄올을 용매로 사용했을 경우 바이오매스 전환율이 84.4 %로 가장 높게 나타났다.

초임계조건에서 액화시스템을 이용한 왕겨의 분해 산물의 LC/MS 분석 결과[Fig. 5], 처음에 투입한 용매의 분자량과 비교하여 Crude oil에서 고분자량의 성분이 검출됨에 앞으로 보다 더 심도 깊게 이러한 고분자 물질을 구명해야 할 필요가 있다고 생각된다.

3.2 Crude oil의 농업용 난방기 이용성 평가

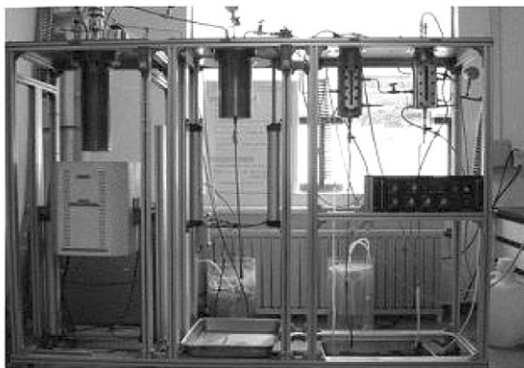
3.2.1 불꽃 특성 분석

왕겨로부터 전환된 Crude oil의 가온 온도에 따른 불

[Table 2] Biomass Conversion Rates with Different Solvents Through Application of Liquefaction Technology.

Co-Solvent	Temperature of reactor (°C)	Pressure (kPa)	Conversion rate (%)
Ethanol : Bulk-glycerol (6 : 4)	315~323	22.7~24.6	81.01
Ethanol : Glycerol (6 : 4)	320~326	22.2~23.7	73.36
1-Butanol	320~350	20.6~22.7	84.40

*Conversion rate = $[1 - (\text{residue weight} / \text{weight of raw material})] \times 100$

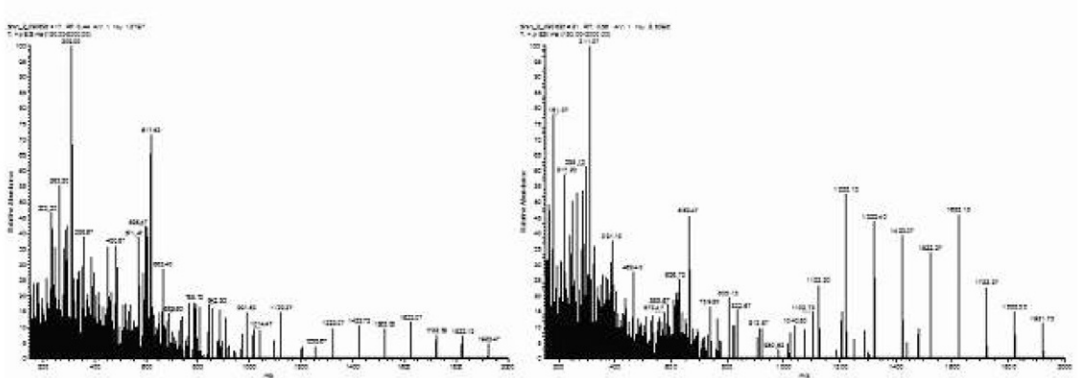


Modified liquefaction system



1. Rice hull
2. Ethanol
3. Bulk-glycerol
4. Soluble portion of 1st collector
5. Soluble portion of 2nd collector
6. Insoluble portion of residue

[Fig. 4] Revised liquefaction system and its products.

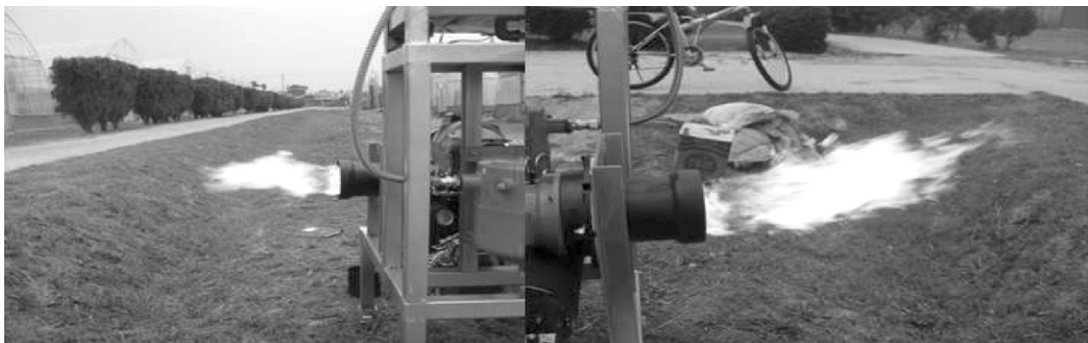


[Fig. 5] LC-Mass analyses of solvent soluble portions.

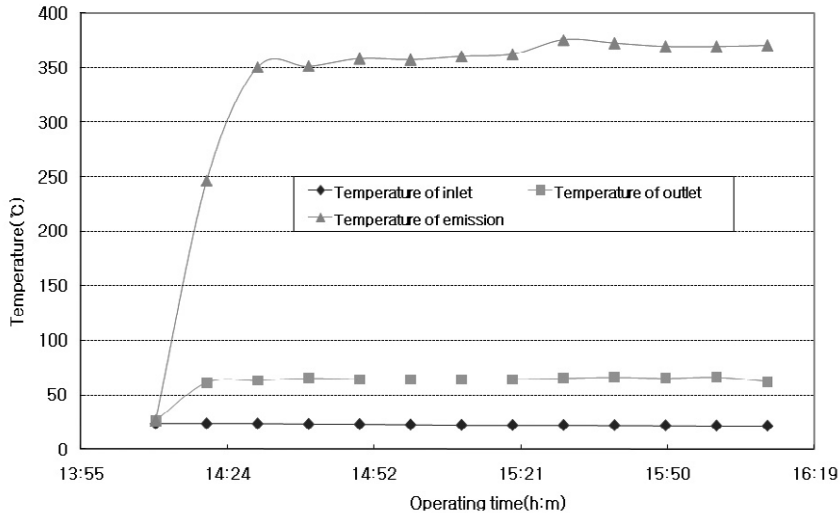
꽃 특성을 [Fig. 6]에 나타내었다. 버너에서 연료의 불꽃 특성은 분사압력, 공기량에 따라 다르며 일반적으로 공기량이 많으면 화염길이는 길어지고 끝부분이 날리는 현상이 발생하고 공기량이 적으면 불꽃길이가 짧아지며 날림이 없고 곧게 뻗어 나온다. 김 등¹¹⁾에 의하면 분사압력이 980 KPa, 공기량은 11.47 m³/min일 때 경유의 불꽃길이는 35~45 cm 범위로 나타났다고 보고하였지만, Crude oil을 120 °C로 가온한 후 연소를 하였을 경우 불꽃길이는 약 50 cm 이었으며 Crude oil을 180 °C로 가온 후 불꽃길이는 약 80 cm로 나타났다. 특히 Crude oil의 온도가 낮을 경우 불안전연소로 인한 매연이 나타났으며 화염의 불꽃길어도 줄어들었음을 알 수 있었다.

3.2.2 온풍 및 배기가스 온도

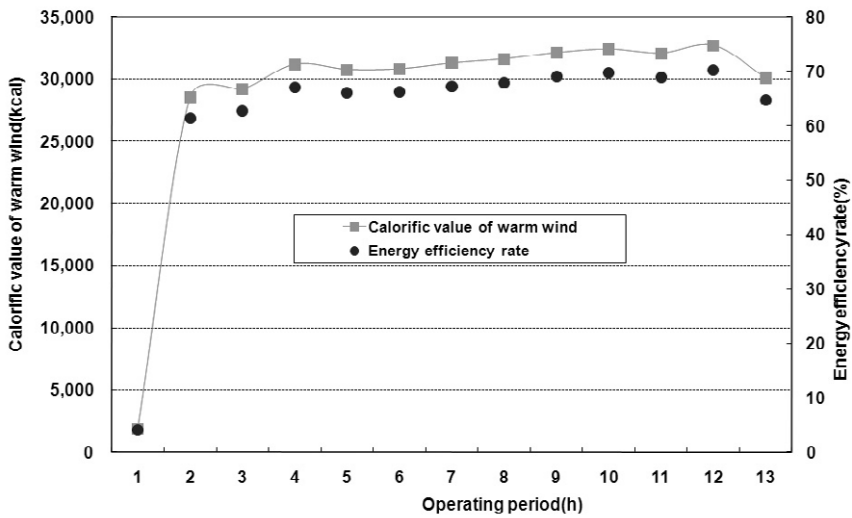
일반적으로 농업용 온풍난방기 성능시험방법¹⁵⁾에 따라 난방성능시험 결과를 보면 경유를 사용한 온풍난방기의 온풍온도는 60~70 °C이었으며, 배기온도는 250~300 °C로 나타났으나, Crude oil을 연료로 사용하였을 경우 온풍난방기의 온풍 및 배기가스온도를 나타낸 것으로 온풍온도는 온풍기 가동 30 분 후 정상적으로 안정이 되었을 때 온풍온도는 63~65 °C를 유지하였으며 배기가스 온도는 350~380 °C의 범위를 나타내었다[Fig. 7]. 경유를 사용했을 때보다 배기가스온도가 높은 이유는 충분한 열 교환을 이루지 못했던 것으로 판단되었다. 또한, 이는 사용연한이 증가할수록 열교환기의 성능이 떨어져 열 교환이 충분히 이루어지



[Fig. 6] Change of flame length according to increase of temperature with crude oil.



[Fig. 7] Change of temperatures in the burner with different times.



[Fig. 8] Calorific value of warm wind and energy efficiency rate of crude oil from rice hull.

지 않았다고 볼 수 있다. 열교환기의 성능이 불량해 졌다는 것은 여러 요인이 있을 수 있지만 제일 큰 요인은 버너노즐 노후화 또는 버너송풍기의 성능저하로 인한 송풍량 및 공기량의 변화 등으로 인하여 열 교환이 원활하게 이루어지지 않았기 때문이다.

3.2.3 온풍난방기의 온풍열량 및 열 이용 효율
 온풍난방기 시험방법¹⁵⁾에 따라 성능시험 결과에 의하면 대부분 온풍난방기의 열 이용 효율은 75 % 이상이며 85 % 이상이 되면 고효율난방기로 보고하고 있다. 본 시험에서 바이오오일의 연료소모량은 시간당 6 L가 소비되었으며 온풍난방기의 온풍열량 및 열 이용

효율을 나타내고 있다. 온풍열량은 31,000 kcal/h, 열 이용 효율은 약 66 % 정도로 나타났다[Fig. 8]. 이는 기기의 노후화와 연료의 특성 등으로 인하여 성능이 낮게 나타난 것으로 판단되며 향후 Crude oil을 난방기에 적용 시 충분한 검토가 있어야 할 것으로 사료된다.

4. 결론

청정녹색 액체 연료를 생산하기 위하여, 에탄올을 Bulk-glycerol을 6:4로 혼합하여 용매로 사용한 경우, 반응시간 30 분 동안에 반응온도 315~326 °C범위에서 왕겨 80 %이상이 액화되었으며, 특히 부탄올을 용매로 사용했을 경우 바이오매스 전환율이 84.4 %로 가장 높게 나타났다. Crude oil을 연료로 이용한 기존 온풍난방기의 난방특성을 분석한 결과 Crude oil의 발열량이 대체적으로 경유보다 약 24 % 낮았으며, 온풍온도는 63~65 °C를 유지하였으며 배기가스온도는 350~380 °C의 범위를 나타났다.

참고문헌

1. Yamada, T. and Ono, H., "Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate", *Bioresource technology* 70(1), pp. 61~67 (1999).
2. Yu, F., Ruan, R., Lin, X., Liu, Y., Fu, R., Li, Y., Chen, P., and Gao, Y., "Reaction kinetics of stover liquefaction in recycled stover polyol", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, pp. 129~132 (2006).
3. Minami, E. and Saka, S., "Comparison of the decomposition behaviors of hardwood and softwood in subcritical methanol", *J. Wood Sci.* 49, pp. 73~78 (2003).
4. Demirbas, A., "Chemicals from forest products by efficient extraction methods", *Fuel Science and Technology Int* 12, pp. 417~431 (1994).

5. Tarabanko, V.E., Gulbis, G.R., and Kudrashev, A.V., "Liquefaction of wood with alkali metal formats at atmospheric pressure", *Khimiya Drevesiny* 1, pp. 95~99 (1989).
6. Ogi, T. and Yokoyama, S., "Liquid fuel production from wood biomass by direct liquefaction", *Sekiyu Gakkaishi* 36, pp. 73~84 (1993).
7. Demirbas, A., "Aqueous glycerol delignification of wood chips and ground wood", *Bioresource Technology* 63, pp. 179~185 (1998).
8. Minowa, T., Ogi, T., Dote, Y. and Yokoyama, S., "Effect of lignin content on direct liquefaction of bark", *Int Chem Eng* 34, pp. 428~430 (1994).
9. 윤진하, "시설원예에너지 기술현황 및 발전방향", 시설원예 생산비용 절감기술 심포지움 자료집. 한국시설원예연구회. pp. 27~50 (1998).
10. 이규성, 오인교, 강영식, 최석규, 황상용, 최태열, "연소공학", 형설출판사, pp. 64~74 (1998)
11. 김영중, 유영선, 장진택, 윤진하, 연태용, "온풍난방기용 건타입 증유버너의 분사특성과 연소특성", *한국농업기계학회지* 제 24권 2호, pp. 107~114 (1999).
12. Seo, J.D., Kim, J.J., Choi, K.S., Shin, C.S. and No, S.Y., "Temperature distributions inside a space heater for greenhouse(I)", *J. of the Korean Society for Agricultural Machinery* 24(4), pp. 335~342 (1999).
13. Kim, Y.J., Ryou, Y.S., Kang, K. C., Baek, Y. and Yun, J.H., "An investigation on the heat efficiency of hot air heater", *J. of the Korean Society for Agricultural Machinery* 7(1), pp. 133~137 (2002).
14. 국립공업기술원, "연소기기관련 기술세미나 교재", pp. 19 (1995)
15. 농촌진흥청, "농업용 온풍난방기 시험방법 (2006)". 