

기포 유동층 반응기에서 굴참나무의 열분해반응 특성 연구

임동현 · 심재욱 · 김승수[†] · 김진수*

강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과
25913 강원도 삼척시 중앙로 346
*경희대학교 화학공학과
17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732
(2016년 2월 26일 접수, 2016년 7월 11일 채택)

Pyrolysis of *Quercus Variabilis* in a Bubbling Fluidized Bed Reactor

Dong-Hyeon Lim, Jae-Wook Sim, Seung-Soo Kim[†] and Jinsoo Kim*

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 346, Joongang-ro, Samcheok, Gangwon, 25913, Korea
*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi, 17104, Korea
(Received 26 February 2016; accepted 11 July 2016)

요 약

바이오매스는 대체 에너지원으로서 재생가능하고 전 세계적으로 고르게 분포하고 있으며, 친환경적이고 탄소중립적이어서 많은 관심을 받고 있다. 굴참나무를 대상으로 바이오에너지 생산의 효율성을 알아보기 위해 기포 유동층 반응기를 이용하여 급속 열분해반응 특성 연구를 수행하였다. 반응 온도에 변화에 따른 생성물의 수율 변화를 확인하기 위해 400~550 °C의 온도범위에서 급속 열분해반응 실험을 진행하였고, 이때 바이오-오일의 수율은 36.98~39.14 wt%, 가스의 수율은 33.40~36.96 wt%의 값을 나타내었다. 바이오-오일의 발열량은 500 °C, $3.0 \times U_{mf}$ 조건에서 20.18 MJ/kg을 나타내었다. 생성된 열분해 가스의 주 생성물은 CO₂, CO 및 CH₄이며 CO₂의 선택성이 37.16~50.94 mol%로 가장 높았다. 바이오-오일은 푸르푸랄, 페놀과 이들의 유도체인 1-hydroxy-2-propanone, 2-methoxy-phenol, 1,2-benzendiol, 2,6-dimethoxy-phenol에 대한 높은 선택성을 가지고 있었다.

Abstract – Biomass has been concerned as one of the alternative energy resources because it is renewable, abundant worldwide, eco-friendly, and carbon neutral. *Quercus variabilis* has been studied to understand pyrolysis reaction characteristics, and to evaluate the efficiency of bio-energy production from fast pyrolysis. *Quercus variabilis* were fast pyrolyzed in a bubbling fluidized bed reactor at various reaction conditions. The effects of pyrolysis temperature between 400 °C and 550 °C on product yields were investigated. The yield of bio-oil was changed between 36.98 wt% and 39.14 wt%, and those of gas yield was 33.40 and 36.96 wt% with increasing reaction temperature. The higher heating value (HHV) of bio-oil at 500 °C ($3.0 \times U_{mf}$) was 20.18 MJ/kg. The gas compositions were similar for all reaction conditions such as CO, CO₂ and CH₄, and CO₂ selectivity was the highest (37.16~50.94 mol%). The bio-oil has high selectivities for furfural, phenol and their derivatives such as 1-hydroxy-2-propanone, 2-methoxy-phenol, 1,2-benzendiol, 2,6-dimethoxy-phenol.

Key words: Bubbling fluidized bed, Fast pyrolysis, *Quercus variabilis*, Bio-oil

1. 서 론

산업의 발전으로 인한 다량의 온실가스 배출 문제와 급격한 인구의 증가에 따른 에너지 수요 증가와 화석 연료의 한정된 매장량과 편중된 분포 특성으로 인한 수급의 불안정 문제는 대체 에너지에 대한 관심을 가지게 하는 결정적인 요인이 되었으며, 수력, 풍력, 태

양열, 및 바이오에너지와 같은 신재생에너지의 개발이 세계적으로 필수적인 과제가 되었다[1].

바이오매스(Biomass)는 전 세계에 고르게 분포하고 있는 풍부한 자원으로서, 화석연료와는 달리 안정적이고 지속적인 공급이 가능하며, 식물체 생장을 통한 이산화탄소 흡수 작용에 의하여 지구 온난화에 감소 효과의 장점과 화학 산업의 원료물질 공급원의 역할까지 수행할 수 있다는 점에서 대체 및 재생에너지의 한 분야로 전 세계적인 주목을 받고 있다[2]. 여러 종류의 바이오매스 중에서도 목질계 바이오매스는 그 양이나 화학적 조성 측면에서 화석연료를 대신할 수 있는 가장 유력한 후보로 평가받고 있다[3].

바이오매스의 에너지 사용방법에는 연소, 가스화, 열분해와 같은 세

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sskim2008@kangwon.ac.kr

‡이 논문은 광운대학교 한 준 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
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.

가지 열화학적 공정이 있으며, 생성물을 이용하여 터빈, 엔진, 보일러를 이용하여 열병합발전을 통해 전기에너지를 얻을 수 있다[4]. 연소(Combustion)의 경우 상업적인 기술로서 이미 확립되어 있지만 환경적인 문제의 해결이 필요하다[5]. 가스화(Gasification)의 경우 몇 년 동안 시연 및 상업적 활동의 많은 사례가 있지만 성공적인 운영으로 연결된 사례는 여전히 적다[6]. 열분해(Pyrolysis)는 액체연료의 생산이 가능한 과정으로 액체연료를 직접 사용하거나 전 처리 과정을 통하여 높은 에너지를 함유한 바이오연료나 화학물질로 변환시킬 수 있다[4].

열분해에서 주된 생성물은 반응 조건에 따라 액체 생성물인 바이오-오일(Bio-oil), 고체 생성물인 촉(char)과 메탄을 주성분으로 한 비응축성 가스로 구분된다. 낮은 온도와 긴 증기의 체류시간은 촉 생산이 선호되고, 높은 온도와 긴 체류시간은 가스로의 전환을, 그리고 500 °C 전후의 온도와 짧은 체류시간으로 급속 열분해(Fast pyrolysis)를 적용하는 경우 액체 생성물의 생산에 가장 적합하다. 급속 열분해에서는 바이오매스 원료물질을 원료로 바이오-오일을 생산하고자할 때 통상 2 초 이내에 500 °C까지 가열을 한다. 세 가지 생성물은 항상 생산되지만 비율은 공정의 변수에 의해 넓은 범위에 걸쳐 변화 된다[4]. Table 1에는 바이오매스의 열화학적 변환의 전형적인 공정조건을 나타냈다[7].

앞서 연구된 굴참나무의 열분해 연구사례로는 Chea *et al.*[8]의 고정된 반응온도와 체류시간(465 °C, 1.6 초)에서 공급물인 굴참나무 시료의 입경 및 투입량의 차이에 따른 열분해 결과와 Kang *et al.*[9]은 고정된 체류시간에서 425~530 °C의 온도범위에서 열분해 결과를 연구한 사례가 있다.

본 연구에서는 400~550 °C 온도범위와 1.29~0.64 초의 체류시간에서 생산되는 굴참나무 유래 바이오-오일의 생산 연구를 통해 열분해 반응 특성을 파악하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 바이오매스 시료의 제조 및 분석

기포 유동층 반응기에 사용하기 위한 시료는 Culatti사(Cullati MFC grinder CZ 13)의 Knife mill을 사용하여 2.0 mm의 크기로 분쇄하여 시료를 준비하였다. 굴참나무의 수분과 회분함량을 결정하기 위해서 ASTM E 1756, ASTM E 1755를 이용하였다[10].

시료의 원소분석은 Thermo Fisher Scientific사(FlashEA 1112)의 원소분석기(Elemental Analyzer)를 사용하여 C, H, N 및 O의 함량을 분석하였으며, 무기물 함량분석은 Varian (Ultramass-700)사의 유도결합플라즈마 질량분광계(Inductively coupled Plasma-Mass

Table 1. Condition of thermochemical conversion for the production of bio-fuels

	Pyrolysis	Directliquefaction	Low-temp. gasification	Gasification
Pressure	atmospheric pressure	high pressure (7~10 MPa)	high pressure (10~20 MPa)	atmospheric pressure
Reaction conditions	500~600 °C	250~350 °C	350~450 °C	800~1200 °C
Dry	necessity	unnecessity	unnecessity	necessity
Product	liquid (heavyoilandchar)	liquid (heavyoil)	gas (H ₂ , CH ₄ etc.)	gas (CO+H ₂ etc.)

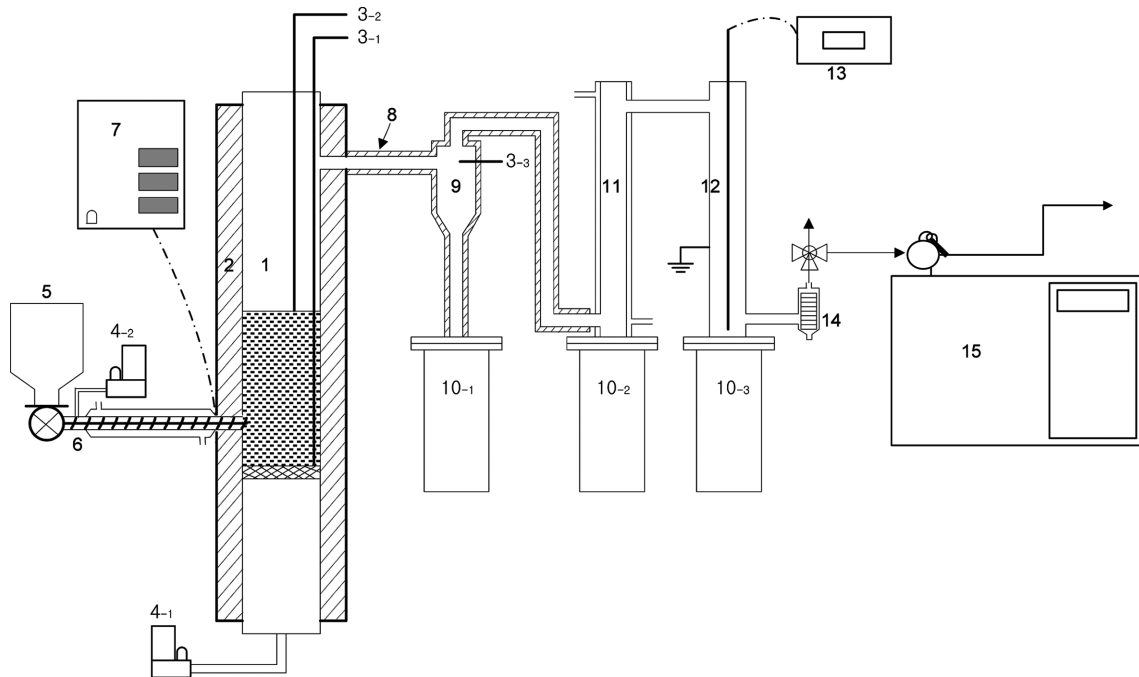


Fig. 1. Schematic diagram of bubbling fluidized bed reactor.

- | | | |
|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 1. Bubbling fluidized bed reactor | 6. Sample feeder | 11. Condenser |
| 2. Furnace | 7. Temperature controller | 12. Electrostatic precipitator |
| 3. Thermocouple | 8. Heating band | 13. AC power supply |
| 4. Mass flow controller | 9. Cyclone | 14. Filter |
| 5. Hopper | 10. Reservoir | 15. Gas chromatography |

Spectrometer)를 사용하여 Ca, K, Mg, P 및 Na의 함량을 분석하였다[11].

2-2. 유동층 반응기를 이용한 굴참나무의 급속 열분해

굴참나무의 효율적인 바이오-오일 생산을 위하여 연속 공정에 의해 시료의 분해가 원활하게 이루어 질 수 있도록 모래를 유동층 층 물질로 이용한 기포 유동층 반응기를 사용하였다. Fig. 1에 기포 유동층 반응기(Bubbling fluidized bed reactor)의 개략도를 나타내었다.

굴참나무의 열분해를 위한 유동층 반응 시스템의 구성은 다음과 같다(Fig. 1). 유동층 반응기의 열원으로 3 kW 관형 전기로, 유동층 반응기, 반응에 사용되는 시료가 보관된 호퍼(Hopper), 시료를 연속적으로 주입하기 위한 스크류피더(Screw feeder), 생성물 중 좌를 회수하는 사이클론(Cyclone), 오일을 회수하는 응축기(Condenser)와 필터(Filter)로 구성되어있다. 급속 열분해반응을 통해 생성되는 비응축성 가스(Non-condensable gases)는 가스크로마토그래피(Gas chromatography)를 이용하여 실시간으로 조성을 분석하였다. 모든 반응에 이용되는 시료는 스크류피더를 통해서 일정한 속도로 유동층 반응기에 주입이 가능하게 하였고, 주입되는 시료에 효율적으로 열을 전달시켜줄 수 있는 유동층 물질(Bed material)로 사용된 모래는 평균 입자크기 224 um, 100 g을 사용하였다.

목질계 바이오매스의 급속 열분해로부터 생성되는 바이오-오일의 수율은 반응온도와 반응물이 반응기 내에 체류하는 시간에 큰 영향을 받는다. 굴참나무의 급속 열분해반응으로부터 바이오-오일 생산을 위한 최적 반응조건을 알아보기 위하여 열분해 온도와 유동화 속도를 변화시키면서 반응특성을 관찰하였다.

먼저, 온도 변화에 따른 반응 특성을 알아보기 위한 유동층 반응기 내의 온도를 400~550 °C로 변화시켰다. 그리고, 유동화 속도(Fluidization velocity)에 따른 영향을 알아보기 위한 실험은 최소 유동화 속도인 10.5 L/min을 기준으로 2.0~4.0배 까지 변화를 시켰는데, 이때 생성된 증기의 체류시간은 1.29~0.64 초에 해당한다. 유동화 가스인 질소는 열분해 온도와 동일한 온도로 예열되어 반응기로 주입하였다. 반응 전 층물질로 모래를 100 g 주입하여 온도를 일정하게 유지한 후 시료의 주입속도는 100 g/hr로 고정하였고, 반응은 2 hr 동안 진행하였다. 열분해 반응이 완료된 후 반응 전·후 각각의 반응기, 사이클론, 응축기, 저장소 및 필터의 중량차로부터 바이오-오일과 좌의 수율을 계산하였다. 또한 가스의 수율은 공급된 시료의 중량에서 수집한 바이오-오일과 좌를 뺀 중량으로 계산하였다.

2-3. 급속 열분해 생성물 특성 분석

굴참나무의 급속 열분해로부터 생성된 바이오-오일의 물리 및 화학적 특성을 분석하였다. 화학조성 분석은 7890A GC System

(Agilent technologies)를 이용해 분석하였다. 분석용 컬럼으로 HP-5MS (30 m × 250 μm × 0.25 μm)를 사용하였다. 오븐온도는 40 °C에서 1분간 유지한 후 10 °C/min의 속도로 200 °C까지 승온한 후 1분간 유지하고 15 °C/min의 속도로 280 °C까지 승온한 후 1분간 유지하였다. 생성된 바이오-오일은 원소분석기를 사용하여 C, H, N, 및 O의 함량을 분석하였으며, pH를 측정하기 위해 Orion 3 Star pH Benchtop meter (Thermo Scientific), 수분함량 측정은 칼피셔 수분측정기(Titroline 7500KF, SI Analytics)를 사용하였다. 또한 급속 열분해반응으로 생성된 비응축성 가스는 영린기기의 가스크로마토그래피(6500GC System)를 이용하여 실시간으로 분석을 하였다. 이 때 주입구의 온도는 120 °C, 오븐온도는 35 °C에서 5분간 유지한 후 10 °C/min의 속도로 100 °C 까지 승온한 후 1분간 유지하고 5 °C/min의 속도로 150 °C까지 승온한 후 5분간 유지하였다. 가스크로마토그래피의 검출기는 FID (Flame ionized detector)와 TCD (Thermal conductivity detector)를 사용하여 생성된 가스의 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시료의 성분 분석

굴참나무의 수분함량, 회분함량, 원소분석 결과 및 고위발열량(Higher heating value)을 Table 2에 나타내었다. 굴참나무의 수분함량과 회분함량은 각각 9.98%, 4.36%를 포함하고 있었다. 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 그리고 산소(O)의 함량은 각각 49.34%, 6.69%, 0.49% 및 43.48%를 포함하고 있다. Demirbas가 유기물의 원소분석을 근거로 고위발열량(Higher heating value; HHV)을 계산하는 방법을 제안하였다[12]. Demirbas가 제안한 식은 다음과 같다.

$$HHV = 33.5[C] + 142.3[H] - 15.4 [O] - 14.5 [N] \times 10^{-2} \quad (1)$$

식 (1)에 의해 바이오매스의 발열량은 탄소와 수소함량에 지배적인 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 굴참나무는 19.28 MJ/kg의 값을 나타내었다. 국내에 분포하고 있는 적송(19.21 MJ/kg), 리기다소나무(19.37 MJ/kg), 신갈나무(17.46 MJ/kg)와 비교하였을 때 굴참나무는 침엽수종인 적송과 리기다소나무와 비슷한 발열량을 나타냈고, 같은 활엽수종인 신갈나무보다 우수한 열량값을 가지고 있고, 수분함량에서는 다른 나무(11.35~11.70%)들에 비해 적은 양을 함유하고 있다.

Table 3에는 굴참나무의 무기물 함량을 분석한 결과를 나타내었다. 칼슘(Ca)과 칼륨(K)의 함량이 각각 17300.40 ppm, 2097.10 ppm으로 마그네슘(Mg), 인(P), 나트륨(Na)에 비하여 높게 나타났으며, 옥

Table 2. Characteristics of Quercus Variabilis : Contents of moisture, ash, elements and HHV (Higher heating value)^[11]

Sample	Moisture [%] ^a	Ash [%] ^b	Elements [%]				HHV [MJ/kg] ^[11]
			C	H	N	O ^c	
Quercus Variabilis	9.98	4.36	49.34	6.69	0.49	43.48	19.28

^aASTM E1756, standard test methods for determination of total solid in biomass

^bASTM E1755, standard test method for ash in biomass

^cBy difference

Table 3. Inorganic compositions of Quercus Variabilis^[11]

Sample	Inorganic compositions [ppm]				
	Ca	P	Mg	K	Na
Quercus Variabilis	17300.40	466.60	550.30	2097.10	17.90

수수 대(4335.40 ppm, 3015.00 ppm)와 비교하였을 때 칼슘(Ca)의 함량이 약 4배정도 많지만 칼륨(K)의 함량은 적었다. 같은 목질계인 유칼립투스(1428.00 ppm, 83.00 ppm)의 경우 굴참나무 보다 칼슘(Ca)과 칼륨(K)의 함량이 매우 적은 것으로 나타났다[11,13].

3-2. 기포 유동층 반응기에서 굴참나무의 급속 열분해반응 특성

온도변화에 따른 굴참나무의 급속 열분해반응 특성을 파악하기 위해 반응기에서 각각 400, 450, 500 및 550 °C로 변화시켰다. 이때 굴참나무 시료는 100 g/hr의 속도로 2 hr 동안 주입시켰다. 유동층 물질로는 평균입자의 크기가 224 μm 인 모래를 사용하였으며, 유동층 물질인 모래를 유동화 시키기 위하여 최소 유동화 속도의 $3.0 \times U_{mf}$ 의 해당하는 질소 가스를 사용하여 체류시간을 0.86 초로 고정하였다.

열분해반응 온도에 따른 생성물의 수율과 생성된 가스의 조성을 Table 4에 나타내었다. 반응온도가 각각 400, 450, 500 및 550 °C에서 생성된 바이오-오일의 수율은 37.35~39.14 wt%였으며, 최악의 수율은 26.06~29.25 wt%, 가스의 수율은 33.40~36.96 wt%로 나타났다. 굴참나무 시료의 경우 낮은 열분해반응 온도보다 높은 열분해반응 온도에서 바이오-오일의 수율이 더 높은 것을 확인할 수 있었는데, 이는 일반적인 바이오매스의 급속열분해 결과 생성되는 바이오-오일의 수율 경향과 일치하였다[4]. 이러한 이유는 낮은 온도에서 분해되지 않은 물질이 높은 온도영역에서 추가적인 분해로 인해 바이오-오일로 전환되는 것으로 보인다. 열분해 온도를 500 °C에서 550 °C까지 증가시켰을 경우 바이오-오일의 수율은 다시 줄어들었다. 이러한 현상은 열분해반응 온도가 550 °C로 증가하면서, 생성된 바이오-오일이 2차적인 분해에 의해 가스로 분해되며, 이러한 이유로 바이오-오일의 수율은 낮아지고 가스의 수율은 증가하였기 때문이다. 바이오-오일의 함유된 수분은 시료 자체의 수분 및 목질계 바이오매스의 열분해과정에서 생성된 수분으로 분류 된다[14,15]. 굴참나무 바이오-오일의 수분함량은 14.13~19.39 wt%로 나타났으며, 이는 사시나무(18.99 wt%), 아스클레아스(17.84~19.87 wt%), 다른 조건에서 실험한 굴참나무(7.5~27.2 wt%) 바이오-오일의 수분함량과 큰 차이를 보이지 않았다[8,15,16]. pH의 경우 일반적인 목질계 바이오매스 바이오-오일은 촉매를 사용하거나 사용하지 않았을 때 보통 4보다 작는데, 굴참나무의 경우에도 3.63~4.62 사이의 값을 나타냈으며, 일반적인 경우와 큰 차이를 보이지 않았다[4,17].

가스 생성물 분석결과 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 및 메탄(CH₄)이 전체 반응온도에서 주 생성물이고, 각각의 가스성분의 농도는 온도에 영향을 받는 것으로 나타났다. CO₂ 생성물이 모든 반응온도에서 가장 많았지만 39.35~50.94 mol%로 반응온도가 증가할수록 점점 감소하였다. 반면에 CH₄의 생성물은 5.66~12.56 mol%였고, H₂의 생성물은 1.63~7.00 mol%로 증가하였다. 목질계 바이오매스의 주 구성성분인 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌을 열분해한 가스를 분석하면 가스 생성물중 CO₂가 가장 많은 양이 생성되지만 열분해 온도가 375 °C보다 높아질수록 CO₂ 가스의 생성은 점차 감소하게 된다. 리그닌의 열분해 가스의 경우 열분해 온도에 따라서 CH₄는 375 °C에서 H₂는 450 °C에서부터 온도가 증가할수록 각각의 가스 생성물 도 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 이러한 결과는 굴참나무의 실험결과와 거의 일치하였다[18].

Table 5는 열분해 온도를 500 °C로 고정하고 유동화 속도(Fluidization velocity) 변화를 통해 생성물의 특성을 나타냈다. 체류시간의 변화는 최소 유동화속도를 2.0, 3.0, 3.5 및 $4.0 \times U_{mf}$ 로 변화시켜주었으며, 여기에 해당하는 각각의 체류시간은 1.29, 0.86, 0.73 및 0.64 초였다. 체류시간의 변화에 따른 바이오-오일의 수율은 34.60~39.14 wt%를 나타냈다. 최악의 수율은 각각 26.07~26.78 wt%와 34.43~39.34 wt%를 나타냈다. 체류시간이 짧거나 길수록 바이오-오일의 수율이 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 체류시간이 감소할수록 유동화 가스의 유속이 증가함에 따라서 증기상의 바이오-오일 중 미세한 입자들이 냉각기 혹은 필터에 충분히 포집되지 못하고 가스 생성물과 같이 배출이 되는 것으로 판단된다. 반대로 체류시간이 길어질수록 반응기 내부에서 2차 반응이 발생하여 바이오-오일의 수율이 줄어들게 되고 가스의 수율은 증가하였기 때문이다 [4]. 바이오-오일의 수분함량은 14.73~19.76 wt%로 나타났으며, 체류시간이 짧아질수록 수분의 함량이 줄어드는 경향을 나타냈는데, 반응시간이 길어질수록 열분해과정에서 반응생성물 중 물이 생성되는 반응이 활성화되기 때문인 것으로 판단된다. Sanchez-silva *et al.* 연구에 의하면, 목질계 바이오매스의 열분해 시 생성되는 가스로는 주로 CO₂, CO, H₂O 그리고 경질 탄화수소(CH₄, C₂H₆)인데, 체류시간의 감소로 인한 2차반응의 최소화로 인해 H₂O의 생성도 최소화 되어 결과적으로 수분함량이 줄어드는 것으로 판단된다 [18]. 굴참나무 급속 열분해과정에서 생성된 비응축성 가스 생성물 분석결과

Table 4. Effect of reaction temperature on product yields in a bubbling fluidized bed for Quercus Variabilis: feeding rate = 100 g/h, $3.0 \times U_{mf}$

		Temperature (°C)			
		400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
Product yield (wt%)	Total liquid	37.35	38.60	39.14	36.98
	organics	23.20	23.66	19.74	19.20
	water	14.13	14.92	19.39	17.77
	char	29.25	27.15	26.43	26.06
	gas	33.40	34.26	34.43	36.96
pH		3.63±0.03	4.46±0.05	4.62±0.05	4.52±0.02
Gas selectivity (mol%)	CO	39.67	38.00	38.29	34.91
	CO ₂	50.94	50.33	43.01	39.35
	H ₂	1.63	2.06	3.84	7.00
	CH ₄	5.66	6.99	10.54	12.56
	C ₂ H ₄	0.43	0.56	0.97	0.92
	C ₂ H ₆	0.67	0.84	1.17	1.36
	C ₃ H ₈	0.52	0.55	1.35	1.05
	C ₄ H ₁₀	0.50	0.67	0.82	2.84

Table 5. Effect of fluidization velocity on product yields in a bubbling fluidized bed for Quercus Variabilis: 500 °C, 100 g/h

		Fluidization velocity, U_{mf}			
		$2.0 \times U_{mf}$	$3.0 \times U_{mf}$	$3.5 \times U_{mf}$	$4.0 \times U_{mf}$
Product yield (wt%)	Total liquid	36.37	39.14	36.65	34.60
	Organics	16.61	19.74	21.37	19.85
	Water	19.76	19.39	15.28	14.73
	Char	26.78	26.43	26.60	26.07
	Gas	36.85	34.43	36.74	39.37
pH		4.91±0.03	4.62±0.05	4.45±0.02	4.35±0.03
Gas selectivity (mol%)	CO	41.53	38.29	37.16	38.37
	CO ₂	41.37	43.01	46.40	43.26
	H ₂	4.11	3.84	3.42	4.34
	CH ₄	10.11	10.54	10.30	10.07
	C ₂ H ₄	0.88	0.97	0.73	0.87
	C ₂ H ₆	1.11	1.17	1.03	1.15
	C ₃ H ₈	0.68	1.35	0.61	1.04
	C ₄ H ₁₀	0.22	0.82	0.34	0.90

Table 6. Characteristics of Quercus Variabilis bio-oil : Contents of elements and HHV (500 °C, $3.0 \times U_{mf}$)

Sample	Elements [%]				HHV [MJ/kg] ^[11]
	C	H	N	O ^c	
Quercus Variabilis bio-oil	50.96	6.75	0.35	41.92	20.18

Table 7. Compounds identified in bio-oil obtained through the pyrolysis

Residence time [min]	Components	Peak Area (%)			
		400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
2.27	1-hydroxy-2-Propanone	8.65	9.18	7.69	5.28
3.40	Butanedial	1.68	2.05	1.31	1.17
4.12	Furfural	5.98	5.92	6.70	7.83
4.46	2-Furanmethanol	3.31	2.88	2.85	2.20
4.63	1-(acetyloxy)-2-Propanone	1.06	0.72	1.30	1.16
5.53	2-hydroxy-2-Cyclopenten-1-one	3.68	3.13	2.06	1.41
6.45	Phenol	0.18	0.63	0.90	1.68
7.60	2-methyl-Phenol	0.51	0.84	0.92	1.43
8.14	2-methoxy-Phenol	1.95	2.23	2.74	3.57
9.70	2-methoxy-4-methyl-Phenol	1.62	1.93	2.95	3.95
9.82	1,2-Benzenediol	1.80	1.02	1.53	1.28
10.70	3-methoxy-1,2-Benzenediol	2.28	1.73	2.41	2.93
11.10	4-methyl-1,2-Benzenediol	0.73	0.52	0.89	1.28
11.43	2-Methoxy-4-vinylphenol	0.93	1.04	1.20	0.94
11.91	2,6-dimethoxy-Phenol	4.57	5.12	5.40	5.18

CO, CO₂ 및 CH₄가 주 생성물 이었고, CH₄의 경우 $3.0 \times U_{mf}$ 의 조건에서 10.54 mol%로 가장 높은 선택도를 나타냈다.

3-3. 바이오-오일 분석 결과

유동층 반응기에서 생성된 바이오-오일의 성분 분석 및 원소 분석을 위하여 원소분석기와 GC-MS를 이용하여 분석을 실시하였다. Table 6은 500 °C, $3.0 \times U_{mf}$ 의 조건에서 생성된 바이오-오일의 원소 분석 결과이다. Higher heating value (HHV)는 식 (1)에 의해 20.18 MJ/kg이며, 이 값은 생성된 바이오-오일에 유기물과 49.54%의 수분의 함량 포함된 값이다. 굴참나무의 급속 열분해로부터 생성된 바이오-오일의 열량은 사시나무(22.3 MJ/kg), 들메나무(22 MJ/kg)와 같은 목질계 바이오매스 바이오-오일의 HHV 값과 비슷한 결과를

나타냈다[4,15].

굴참나무 시료를 각각의 온도 영역에서 실험 후 회수한 바이오-오일의 GC-MS 분석결과 1-hydroxy-2-propanone, furfural, 2-methoxy-phenol, 1,2-benzenediol, 2,6-dimethoxy-phenol의 성분이 공통으로 포함되어 있었다. Table 7은 모든 온도영역에서 공통으로 포함되어 있는 성분들을 나타내었다. 온도가 증가하면서 리그닌 분해과정에서 발생하는 것으로 알려진 furfural은 증가하는 것으로 나타났으며, 페놀(Phenol)과 페놀 유도체와 같은 고분자량의 산화유기화합물도 증가하였는데, 이는 넓은 분자량 범위에 걸쳐 분포하는 수많은 산화유기화합물을 포함하는 전형적인 열분해 바이오-오일의 특성중 하나이다[15].

Choi *et al.*의 연구에 의하면 목질계 바이오매스인 너도밤나무

(*Fagus sylvatica*)와 침엽수 혼합재를 470±5 °C의 온도와 체류시간 1~2 초에서 열분해하여 생성된 바이오-오일을 분석하였을 때, 90여 종의 방향족 또는 비방향족 저분자량 화합물과 acetic acid, propionic acid 등 여러 종류의 유기산들이 검출되었다[19]. 또한, 비슷한 결과로 Ngo *et al.*이 연구한 유동층 반응기에서 Palm kernel cake을 400 °C와 500 °C의 온도에서 0.6 초의 체류시간동안 실험을 하여 회수한 바이오-오일을 분석한 결과 굴참나무 바이오-오일과 마찬가지로 acetic acid, ketones, furan 및 phenolics 등이 검출되었다[20].

4. 결 론

바이오매스로부터 바이오에너지로 전환을 위하여 굴참나무를 이용하여 효과적인 에너지 전환을 위해 유동층 반응기를 이용하여 급속 열분해 특성을 연구하였다. 실험결과 열분해 온도 500 °C와 유동화속도 $3.0 \times U_{mf}$ 조건에서 바이오-오일은 가장 높은 39.14 wt%의 수율을 얻을 수 있었다. 생성된 열분해 가스의 주 생성물은 CO₂, CO, CH₄ 였으며 CO₂의 선택성이 가장 높았다. 바이오-오일을 GC-MS로 분석한 결과는 1-hydroxy-2-propanone, furfural, 2-methoxyphenol, 1,2-benzendiol, 2,6-dimethoxy-phenol 등의 방향족 화합물이 주요 구성성분이라는 것을 확인할 수 있었다. 리그닌의 분해과정에서 발생하는 furfural은 온도 증가와 함께 증가하였으며, 열분해 바이오-오일의 특성중 하나인 고분자량의 산화 유기화합물의 증가는 phenol의 증가로 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-201510041).

Reference

1. Won, J. S., "The Study on Bio-oil Production from Biomass by Fast Pyrolysis," Master's Thesis, Hanyang University, Seoul, Korea (2010).
2. Kim, D. H., "A Study on Biomass Renewable Energy Use Pig Farming Waste," Master's Thesis, Tongmyong University, Busan, Korea(2009).
3. Amidon, T. E., Wood, C. D., Shupe, A. M., Wang, Y., Graves, M. and Liu, S. J., "Biorefinery: Conversion of Woody Biomass to Chemicals, Energy and Materials," *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, **2**(2), 100-120(2008).
4. Bridgwater, A. V., "Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading," *Biomass and Bioenergy*, **38**, 68-94(2012).
5. Nussbaumer, T., "Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction," *Energy & Fuels*, **17**, 1510-1521(2003).
6. Bridgwater, A. V. and Maniatis, K., "The Production of Biofuels by the Thermochemical Processing of Biomass," In: Archer, MD., Barber, J., editors. Molecular to global photosynthesis., IC Press, London, pp. 521-612(2004).
7. Choi, G. H., "Pyrolysis Characteristics for the Production of Bio-energy from Hemp by-products," Master's Thesis, Kangwon University, Samcheok, Korea(2012).
8. Chea, K. S., Jo, T. S., Choi, S. H., Lee, S. M., Hwang, H. W. and Choi, J. W., "Properties of Quercus variabilis Bio-oil Prepared by Sample Preparation," *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **32**, 148-156(2015).
9. Kang, H. K., Lee, I. G., Lee, K. H., Kim, B. S., Jo, T. S., Chae K. S., Park, S. H., Jung, S. C. and Park, Y. K., "Catalytic Rapid Pyrolysis of Quercus variabilis Over Nanoporous Catalyst," *Journal of nanomaterials*, Article ID 251974, 6(2015).
10. Annual Book of ASTM Standards(1997).
11. Park, J. M., "Combustion and Pyrolysis of Pine and Conifer for the Prevention of Forest Fire," Master's Thesis, Kangwon University, Samcheok, Korea(2011).
12. Demirbas, A., "Calculation of Higher Heating Value of Biomass Fuels," *Fuel*, **76**(5), 431-434(1997).
13. Carrier, M., Joubert, J.-E., Danje, S., Hugo, T., Gorgens, J. and Knoetze, J., "Impact of the Lignocellulosic Material on Fast Pyrolysis Yields and Product Quality," *Bioresource Technology*, **150**, 129-138(2013).
14. Czernik, S. and Bridgwater, A., "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis oil," *Energy & Fuels*, **18**(2), 590(2004).
15. Mohan, D., Pittman C. U. Jr. and Steele, P. H., "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy & Fuels*, **20**(3), 848(2006).
16. Kim, S.-S. and Agblevor, F. A., "Thermogravimetric Analysis and Fast Pyrolysis of Milkweed," *Bioresources Technology*, **169**, 367-373(2014).
17. Yathavan, B. and Agblevor, F. A., "Catalytic Pyrolysis of Pinyon-juniper using Red mud and HZSM-5," *Energy Fuels*, **27**(11) 6858-6865(2013).
18. Sanchez-Silva, L., Lopez-Gonzalez, D., Villasenor, J., Sanchez, P. and Valverde, J. L., "Thermogravimetric-mass Spectrometric Analysis of Lignocellulose and Marine Biomass Pyrolysis," *Bioresource Technology*, **109**, 163-172(2012).
19. Choi, J. W., Choi, D. H., Cho, T. S. and Meier, D., "Characterization of Bio-oils Produced by Fluidized Bed Type Fast Pyrolysis of Woody Biomass," *Mokchaekonghak*, **34**(6) 36-43(2006).
20. Ngo, T. A., Kim, J. S. and Kim, S.-S., "Fast Pyrolysis of Palm Kernel Cake Using a Fluidized Bed Reactor: Design of Experiment and Characteristics of Bio-oil," *JIEC*, **19**, 137-143(2013).