

기포유동층 열분해로에서 고부가가치 화합물 생성을 위한 바이오매스 급속열분해

김남찬[†] · 엄민섭
광운대학교 환경공학과

Fast Pyrolysis of Biomass for Generation of Value Added Chemicals in a Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer

Nam-Chan Kim[†] and Min-Seop Eom

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University,
447-1, Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 139-701, Korea

Biomass pyrolysis is one of the useful thermal treatment process which can generate solid, liquid and gas-phase usable product like fuel and chemical feedstock. In general, it is known that process parameter contained temperature had an effect on yield and chemical composition of bio-oil. Effect of temperature and gas velocity (U_0/U_{mf}) on the yield of bio-oil has been determined in a bubbling fluidized bed pyrolyzer. Our study also was focused on the change of bio-fuel composition using GC-MS. The yield of bio-oil was decreased with an increase of pyrolysis temperature and gas velocity. Also it should be noted that our study also focused on the composition change of bio-oil using GC-MS. The oil yield decreased as the pyrolysis temperature and gas velocity was raised over 400 and $U_0/U_{mf}=3.0$. The maximum yield of bio-oil was as follows; Quercus Acutissima=58%, Larix Leptolepis=55% and sewage sludge=56%. And, value added chemicals such as pyrocatechol, guaiacol, syringol and levoglucosan was existed in bio-oil generated from biomass pyrolysis.

Key words : Biomass Pyrolysis, Bio-oil, Yield, Chemical Composition, High value added chemicals

1. 서 론

폐목재, 하수슬러지 등의 다양한 바이오매스들은 천연고분자 물질로서 Kyoto의정서(1997)에 의해 규제되는 이산화탄소 배출문제를 해결할 수 있는 친환경적 에너지이며 훌륭한 대체자원으로 알려져 있다¹⁾. 천연고분자 물질인 바이오매스에 관한 연구는 1980년대부터 지금까지 유럽, 캐나다, 일본 등 삼림이 풍부한 국가를 중심으로 진행되어 왔다. 이에 비해 국토의 약 70%가 산지에 달하는 우리나라²⁾는 최근부터 환경보전 요구의 급증 등으로 친환경적 측면이 강조되면서 바이오매스의 재활용 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 바이오매스의 재활용 기술 중 열분해는 연료 및 다양한

화학원료로 사용이 가능한 부산물을 획득할 수 있어 전 세계적으로 많은 연구가 진행되어오고 있다³⁾. 바이오매스의 열화학적 처리기술 중 하나인 열분해는 두 가지 측면에서 장점을 갖고 있다. 첫째, 2차 오염물질의 발생이 적어 친환경적이고, 둘째, 자원으로서의 가치가 탁월한 생산물의 생성이 가능하다는 것이다. 고부가가치의 재생연료 또는 화학물질의 원료로 재활용이 가능한 바이오오일을 생산을 위해서는 열전달 속도가 빠르고 체류시간이 짧은 급속열분해 공정이 적합하다. 따라서 본 연구에서는 급속열분해에 적합한 기포유동층 열분해로를 이용하여 운전조건에 따른 다양한 바이오매스의 오일 수율과 조성변화를 비교·분석하고자 한다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimnc@kw.ac.kr

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구를 위해 목질계 폐기물인 상수리나무(*Quercus acutissima*)와 낙엽송(*Larix Leptolepis*) 톱밥, 그리고 대표적인 유기성 폐기물인 하수슬러지를 사용하였다. 상수리나무와 낙엽송은 대표적인 한국의 침엽수종으로 TAPPI 법을 이용하여 목재의 주성분인 리그닌, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 함량을 분석하였다. 모든 시료는 열분해에 의한 바이오오일 생성시 수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 110~120°C에서 48시간동안 충분히 건조하였으며 원활한 시료공급을 위해 0.25~1

mm의 입자를 체선별하여 실험에 사용하였다. 각각의 바이오매스 조성을 파악하기 위해 공업분석과 원소분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 보는 바와 같이 충분히 건조된 상수리 나무, 낙엽송 및 하수슬러지의 함수율은 각각 8.32 wt%, 6.27 wt% 및 5.62 wt%였으며 바이오오일의 생성에 영향을 주는 휘발성분은 73.94%, 78.11% 및 64.45%였다. 회분의 경우 하수슬러지가 29.95%로 톱밥에 비해 매우 높았다. 상수리나무의 경우 리그닌 15%, 셀룰로오스 46.4%, 헤미셀룰로오스 36.5%로 나타나 낙엽송에 비해 리그닌 함량이 낮고, 홀로셀룰로오스 함량이 높은 것을 알 수 있다.

Table 1. Chemical composition of various biomass

Municipal solid wastes		Quercus Acutissima	Larix Leptolepis	Sewage Sludge
Proximate Analysis [wt%]	Moisture	8.32	6.27	5.62
	Volatiles	73.94	78.11	64.45
	Ash	1.02	0.58	29.95
	Fixed Carbon	16.72	15.04	-
Ultimate Analysis [wt%]	C	47.60	47.20	39.96
	H	6.10	6.00	6.20
	N	0.20	0.10	5.63
	S	0.00	0.00	1.16
	O	46.10	47.60	47.06
Elemental ratio, H/C		1.55	1.53	1.86
Lignin [wt%]		15.00	28.70	-
Holocellulose [wt%]	Cellulose	46.40	48.80	-
	Hemicellulose	36.50	10.10	-

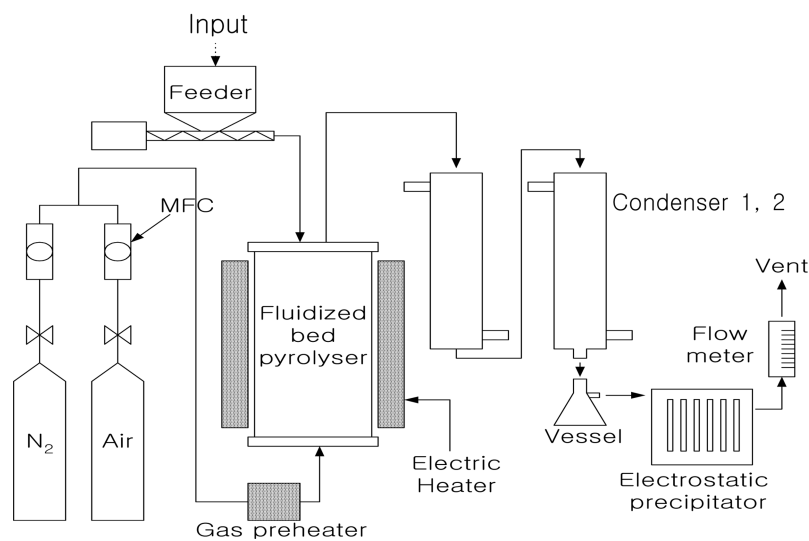


Fig. 1. Schematic diagram of a bubbling fluidized bed pyrolyzer.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 기포유동층 열분해로를 Fig. 1에 도시하였다. 유동화 가스인 N_2 는 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 제어한 후 300°C 로 예열되어 내경 $7.62\text{ cm} \times$ 길이 80 cm 의 SUS304 재질의 유동층 반응기로 유입하였다. 준비된 바이오매스는 screw feeder에 의해 2.5 g/min 의 속도로 정량공급되었으며 열분해된 가스는 ethylen glycol을 냉매로 사용하여 -15°C 로 유지되는 냉각기에 의해 컨덴서에서 1차 회수하였으며 자체 제작된 전기집진기를 통해 나머지 오일미스트를 회수하였다. 사용된 유동사는 평균 입경(d_p) $40\text{ }\mu\text{m}$ 의 white fused alumina(NANKO, DN2343)였으며 O_2 는 실험 종료 후 유동사의 재생을 위해서만 사용하였다.

2.3. 생성물의 수율 및 조성 분석

생성물의 수율을 측정하기 위해 회수된 오일과 차의 무게를 정량하였다. 오일 내 성분의 정성분석을 위하여 HP-5MS capillary column($30\text{ m} \times 0.25\text{ I.D.}$; film thickness 0.25)을 장착한 HP사의 5973 MSD(mass selective detector)와 6890 FID(flame ionization detector)를 사용하였다. 열분해유의 화학적 조성을 보다 용이하게 분석하기 위하여 Sipila 등⁴⁾의 방법에 따라 수용성과 비수용성 성분으로 구분하였다. 열분해 오일과 증류수의 질량비가 $1:10$ 이 되도록 천천히 혼합한 후 비수용성 성분은 여과($<0.1\text{ }\mu\text{m}$)를 통해 제거하였다. 비수용성 성분은 증류수로 씻은 후, 40°C 이하에서 진공건조하였다. 건조된 비수용성의 타르 성분은 메탄올에 용해시켜 앞서 기술한 조건에서 GC-MS 분석을 수행하였다. 수용성 성분은 다시 diethylether로 추출하여($1:1\text{ v/v}$), ether soluble fraction과 ether insoluble fraction으로 나누었다. 분류된 각각의 성분은 진공증발($<45^\circ\text{C}$)시킨 후, 수율을 측정하고 메탄올에 용해시켜 GC-MS 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최소 유동화 속도(U_{mf})

최소 유동화 속도를 결정하기 위하여 유동사로 사용한 white fused alumina($40\text{ }\mu\text{m}$)의 최소 유동화 속도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 유동층 반응기에서 유동사가 충전된 상태에서 3회에 걸쳐 최소 유동화 속도를 측정하였다. 실험결과 유속이 증가함에 따라 압력강하가 $200\text{ mmH}_2\text{O}$ 까지 증가하였으며

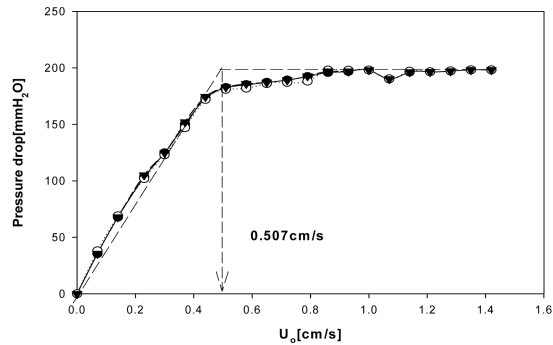


Fig. 2. The minimum fluidizing velocity (U_{mf}) with pressure dropping.

그 이상에서는 유속이 증가하여도 일정하였다.

따라서 압력손실이 일정하게 유지되기 시작한 0.507 cm/s 를 최소 유동화 속도로 결정하였다. 이것은 Ergun 식을 사용하여 계산한 결과와도 잘 일치하였다.⁵⁾

3.2. 바이오매스의 열중량 변화

바이오매스의 열분해 시 온도조건에 따른 열적 거동을 판단하기 위해 건조된 시료를 이용하여 열중량 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열중량 분석은 정해진 온도범위에서 일어나는 시료의 물질적 변화, 화학적 반응에 의한 물질의 특징을 보여주는 것으로 열에 의한 물질의 무게 감소 특성을 판단할 수 있다. Fig. 3의 (a)에서 보는 바와 같이 바이오매스의 열중량 변화는 크게 두 부분으로 구분된다. 각각의 바이오매스 열중량 변화는 약 200°C 에서 시작하여 600°C 에서 대부분 종료되었다. 또한 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 의 구간에서 가장 활발한 열중량 변화를 보였다. 바이오매스는 각각의 종류에 따라 다른 열분해 메커니즘과 경로에 의해 상이한 열분해율을 보이는 것으로 알려져 있다⁶⁾. Williams 등은 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스는 약 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 의 구간에서 열분해되며 리그닌의 경우 이보다 높은 400°C 이상의 조건에서 분해된다고 보고하고 있다⁷⁾. Fig. 3의 (a)에서 보는 바와 같이 350°C 이상의 구간에서 낙엽송의 TGA 곡선이 상수리나무에 비해 상대적으로 완만한 것을 알 수 있었다. 이것은 낙엽송의 리그닌 함량이 상수리나무에 비해 약 13.7% 높기 때문인 것으로 판단된다. 허수슬러지의 경우 낙엽송 및 상수리나무에 비해 열중량 변화가 상대적으로 작았으며 높은 회분 함량으로 인해 600°C 이상의 구간에서도 약 30% 의 중량을 보였다. Fig. 3의 (b)에서 보는 바와 같이 주된 DTG 변화는 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 구간에서

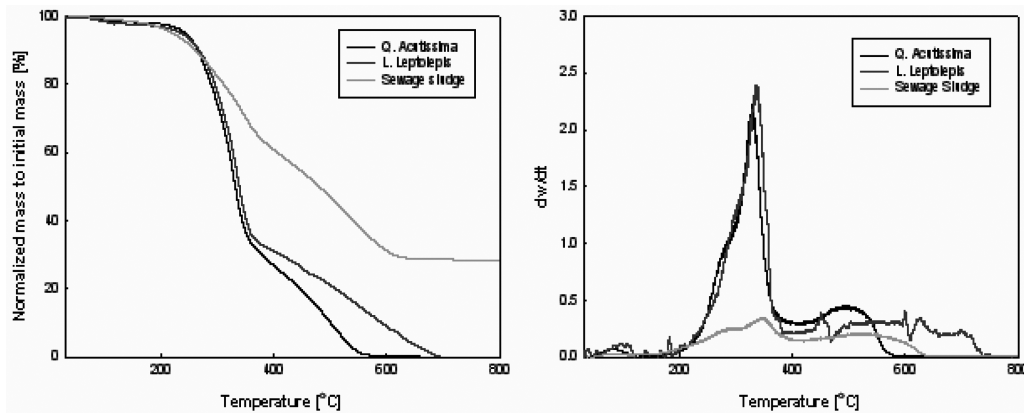


Fig. 3. TG and DTG curves of biomass and sewage sludge under N_2 atmosphere at the heating rates 10 min.

발생하였으며 이후 400~600°C 구간에서 약간의 변화를 보였다. 일반적인 유기물이 열적으로 분해되고 휘발되는 온도는 약 400°C 이하로 알려져 있으며 화학적으로 복잡한 유기물의 경우 이보다 높은 온도에서 분해되는 것으로 알려져 있다⁸⁾. 이상의 결과로 볼 때 본 연구에서 사용한 바이오매스의 경우 대부분의 열분해가 400 근처에서 이루어질 것으로 예상되었다.

3.3. 열분해 부산물의 수율변화

일반적으로 열분해 생성물의 수율에 있어서 온도는 중요한 인자로 알려져 있다^{9,10)}. 본 실험에서는 열분해 온도의 영향을 관찰하기 위하여 시료투입량 2.5 g/min, L/D 2.0, U_0/U_{mf} 2.0의 조건에서 온도를 300~600°C로 변화시켜 열분해를 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 온도가 350°C에서 400°C까지 증가함에 따라 바이오 오일의 수율이 증가하였으며 400°C 이상의 온도조건에서는 수율이 급격하게 감소하였다. Piskorz 등⁹⁾은 바이오매스로 사탕수수(*Saccharum officinarum*)를 사용하여 450°C에서 65%의 오일 수율을 얻었으며, Luo 등¹⁰⁾은 인도자

단목(*Pterocarpus indicus*)을 열분해하여 450°C에서 60%의 바이오오일을 회수하였다. 본 실험의 경우 상수리나무를 열분해하여 400°C에서 58%, 낙엽송에서 55% 및 하수슬리지에서 56%의 바이오오일을 회수하였다. 바이오오일을 회수하기 위한 최적 온도가 400로 선행 연구결과들에 비해 다소 낮은 것은 본 연구에 사용된 반응기가 기포유동층 열분해로 batch 형태의 고정층 반응기보다 열전달율이 우수하기 때문으로 판단된다. 일반적으로 목재의 경우 셀룰로오스는 리그닌에 비해 낮은 온도에서 분해 되는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 상수리나무가 낙엽송에 비해 높은 셀룰로오스 함량을 갖고 있기 때문에 회수된 바이오오일의 수율이 더 높은 것으로 사료된다. 차의 수율의 경우 역시 오일과 동일하게 온도에 따라 감소하는 경향을 보여 온도가 증가함에 따라 차에서 액상 또는 기체상 생성물로 전환된 것으로 판단된다. 한편 가스 수율은 열분해온도가 증가할수록 급격히 증가하였다. 이러한 거동은 반응온도가 증가할수록 오일 생성에 필요한 열량보다 과도한 열량이 공급되어 톱밥의 탄소결합이 저분자 화합물로 분해되며 그 결과, 액상 생성물보다 가스상 생성물이 생성

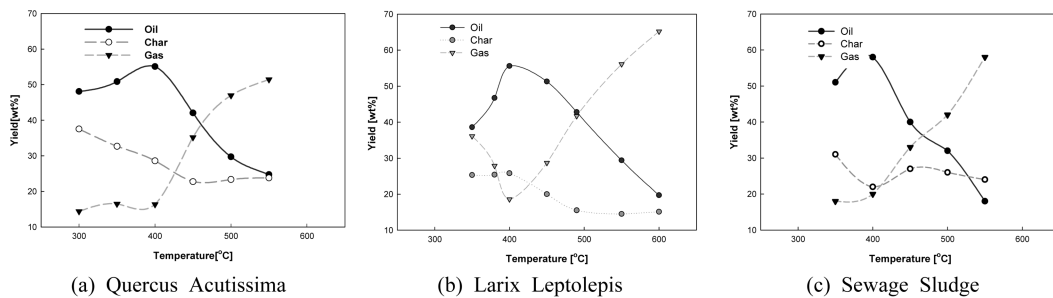


Fig. 4. Effects of temperature variation on the generation of pyrolytic products.

되기 때문이다¹³). 또한 이미 생성된 바이오오일도 고온 구간에서 secondary thermal cracking에 의해 가스로 전환되었기 때문으로 판단된다¹⁴).

유동층 반응기에서 유속의 변화는 투입시료와 유동사 간의 혼합 정도를 변화시키고 증기상 물질의 체류 시간을 변화시킨다. 체류시간은 온도와 함께 열분해 생성물의 수율에 영향을 미치는 중요한 인자로 알려져 있다¹³⁻¹⁵). 본 실험에서는 유속변화의 영향을 관찰하고자 400°C, L/D = 2.0의 조건에서 가스유속 대 최소유동화속도 비(U_0/U_{mf})를 1.5에서 6.0까지 변화시키며 열분해 실험을 수행하였다. Fig. 5는 생성물의 수율에 유속이 미치는 영향을 도시한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 오일 회수를 위한 가스유속의 최적조건은 상수리나무의 경우 $U_0/U_{mf} = 3.0$, 낙엽송은 $U_0/U_{mf} = 4.0$ 및 하수슬러지는 3.0이었다. U_0/U_{mf} 가 최적조건까지 증가함에 따라 오일 수율과 찌의 수율은 각각 증가한 반면, 가스 수율은 감소하였다. 이것은 유속이 증가함

에 따라 기포 발생이 활발해져 시료와 유동사 간의 혼합이 보다 활발해지며 열전달속도가 증가하여 열분해가 급속 열분해 영역으로 이동했기 때문으로 판단된다. 그러나 U_0/U_{mf} 가 최적 조건 이상으로 증가할 경우 오일과 찌의 수율은 감소하고 가스 수율은 증가하였다. 이는 유속의 과도한 증가가 반응기 내에서의 slugging을 유발하고 투입된 바이오매스와 유동사 간의 혼합을 방해하여 결과적으로 열전달 속도를 감소시켰음을 의미한다.

3.4. 바이오오일의 화학적 조성

바이오오일의 pH는 평균 2.67로 산성을 나타냈으며 이는 바이오오일 내 함유되어 있는 다량의 유기산 때문으로 판단된다. 바이오오일내 고부가가치의 화합물의 존재여부를 확인하기 위해 GC/MS를 통한 정성분석을 수행하였다. 동일한 운전조건에서 열분해하여 생산된 상수리나무와 낙엽송 바이오오일의 GC/MS total ion

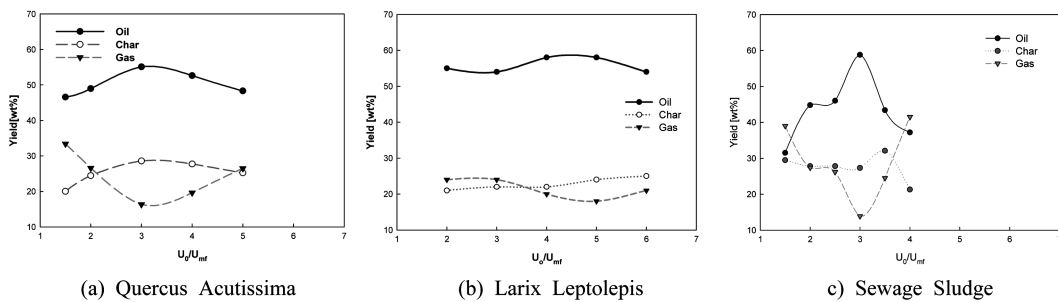


Fig. 5. Effects of U_0/U_{mf} ratio variation on the generation of pyrolytic products.

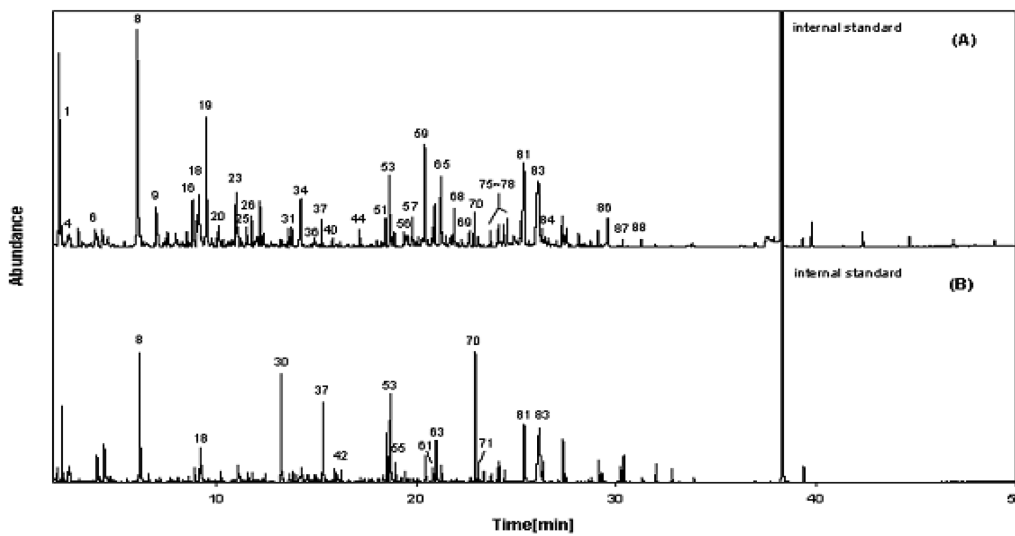


Fig. 6. Total ion chromatograms of bio-oils: Q. Acutissima (A) and L. Leptolepis (B).

chromatogram을 Fig. 6에 도시하였고 피크에 각 화합물의 번호를 표시하였다. 그리고 동정된 화합물을

Table 2에 정리하여 나타내었다. 상수리나무와 낙엽송 바이오오일을 GC/MS library(Wiley275)와 표준품의

Table 2. Chemical compounds identified by GC/MS analysis

No.	Compounds	No.	Compounds
1	acetic acid	47	3-ethylphenol
2	acetol	48	2,3-xyleneol
3	benzene	49	naphthalene
4	popionic acid	50	3,4-dimethylphenol
5	cyclopropylethanone	51	4-methylguaiaicol, creosol
6	toluene	52	2,4,5-trimethylphenol
7	cyclopentanone	53	pyrocatechol
8	furfural	54	4-vinylphenol
9	furfuryl alcohol	55	1,4:3,6-dianhydro-a-d-glucopyranose
10	ethylbenzene	56	5-hydroxymethylfurfural
11	m-xylene	57	1-ethyl-4-methoxybenzene
12	acetoxycetone	58	3-methylcatechol
13	2,5-dimethoxytetrahydrofuran	59	3-methoxycatechol
14	styrene	60	acenaphthylene
15	p-xylene	61	hydroquinone
16	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	62	2,3-dihydro-1H-inden-1-one
17	acetyl furan	63	4-ethylguaiaicol
18	2(5H)-furanone	64	1- or 2- methyl naphthalene
19	5-methyl-2(3H)-furanone	65	4-methylcatechol
20	5-methyl-2(5H)-furanone	66	3-hydroxybenzaldehyde
21	benzaldehyde	67	4-vinylguaiaicol
22	3-methyl-2-cyclopenten-1-one	68	5-methyl-1,3-benzenediol
23	5-methylfurfural	69	2-methyl-1,4-benzenediol
24	1-ethyl-3-methylbenzene	70	syringol
25	3-methyl-2(5H)-furanone	71	eugenol
26	phenol	72	3,4-dimethoxyphenol
27	benzofuran	73	4-propylguaiaicol
28	ethenylmethylbenzene	74	1,2,3-benzenetriol
29	2-propenylbenzene	75	4-ethyl-1,3-benzenediol
30	corylone	76	vanillin
31	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	77	trans-isoeugenol
32	1-propynylbenzene	78	2-allyl-4-methylphenol
33	1H-indene	79	2,3-dimethylnaphthalene
34	o-cresol	80	4,5-dimethoxy-2-methylphenol
35	acetic acid, phenyl ester	81	cis-isoeugenol
36	m- or p- cresol	82	acetoguaiaicone
37	guaiaicol	83	levoglucosan
38	ethenylbenzaldehyde	84	2,3,5-trimethoxytoluene
39	2-methylbenzofuran	85	vanillic acid
40	2,6-xyleneol	86	homovanillic acid
41	maltol	87	syringaldehyde
42	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	88	4-allylsringol
43	1-methyl-1H-indene	89	acetosyringone
44	2,4-Xyleneol	90	anthracene
45	2,3-dihydroxy-benzaldehyde	91	methyl-anthracene
46	4-ethylphenol	92	4-methylpenanthracene

보유시간을 이용하여 각각 92, 61종의 화합물을 동정하였다. 동정된 각 오일의 성분 중 주성분 10종은 상수리나무 오일의 경우 acetic acid(1), furfural(8), 2(5H)furanone(18), 5-methyl-2(3H)-furanone(19), 5-methylfurfural(23), pyrocatechol(53), 3-methoxycatechol(59), 4-methylcatechol(65), cis-isoeugenol(81), levoglucosan(83) 등이 검출되었고, 낙엽송 바이오오일 경우 furfural(8), 2(5H)furanone(18), corylone(30), guaiacol(37), creosol(51), pyrocatechol(53), 4-ethylguaiacol(63), syringol(70), cis-isoeugenol(81), levoglucosan(83) 등이었다. 검출된 주성분은 주로 유기산, furan류, phenol류, 고분자 phenol류 화합물 등이었고, 이 중 고가의 화합물로 알려진 pyrocatechol(53), guaiacol(37), syringol(70), levoglucosan(83) 등이 검출되었다. Fig. 6에 표시되지 않은 benzene(3), toluene(6) 등은 500 이상의 고온 열분해 조건에서만 검출되었고, 그 밖의 표시되지 않은 화합물은 검출되었으나 피크의 intensity가 작아 표시하지 않았다. 상수리나무 바이오오일의 경우가 낙엽송 바이오오일에 비해 더 많은 화합물이 검출되어 다양한 화합물들을 포함하고 있었으나 주요 성분은 함량의 차이가 있을 뿐 유사하였다.

4. 결 론

목질계 바이오매스의 경우 구성성분 중 셀룰로오스와 리그닌의 영향으로 인해 열중량 변화가 크게 두 부분으로 구분되었으며 600°C 이상에서 0%의 중량을 보였으나 하수슬러지의 경우 열중량 변화가 동일구간에서 지속적으로 진행되었으며 높은 회분으로 인해 반응 종료 후에도 약 30%의 중량을 유지하였다. 목질계 바이오매스와 하수슬러지 모두 250~400°C의 구간에서 대부분의 열중량 감소가 진행되었다. 고부가가치 화합물의 추출이 가능한 바이오오일은 바이오매스의 종류에 상관없이 400°C에서 최고 수율을 보였으며 U_0/U_{mf} 는 상수리나무와 하수슬러지가 3.0, 낙엽송은 4.0에서

최고 수율을 유지하였다. 고부가가치 화합물 회수를 위한 바이오오일의 최대 수율은 상수리나무가 58%, 낙엽송이 55% 및 하수슬러지가 56%였다. 회수된 바이오오일을 GC/MS를 이용하여 정성분석해본 결과 유기산, furan류, phenol류 및 고분자 phenol류 등이 존재하였다. 이 중 pyrocatechol, guaiacol, syringol 및 levoglucosan 등의 고부가가치 화합물이 검출된 것으로 볼 때 바이오오일을 이용한 고부가가치 화합물 생성은 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2006학년도 광운대학교 교내학술연구지원 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 산림청, *임업통계연보*, 2004, 34.
2. 산업자원부, *에너지 총조사*, 2004, 1.
3. 유홍정, 이봉희, 김대수, *Polymer(Korea)*, 2003, 27(1), 84-89.
4. K. Sipila, E. Kuoppala, L. Fagernas and A. Oasmaa, *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14(2), 103-113.
5. S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.*, 1952, 48, 89.
6. A.V. Bridgwater and V.C. Peacocke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(1), 119-127.
7. P.T. Williams and S. Besler, *Renewable Energy*, 1996, 7(3), 233-250.
8. T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel, Henning Bockhorn, *Fuel*, 2006, 85, 1498-1508.
9. J. Piskorz, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1998, 46, 15-29.
10. Z. Luo., *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26, 455-462
11. A. Vuori and J.B. Bredenberg, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26, 359-365.
12. C.P. Masuku, *Holzfoschung*, 1991, 45, 181-190.
13. H.E. Jerger and M.T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Process. Des.* 1985, 24, 173-183.
14. D. S. Scott and J. Piskorz, *Can. J. Chem. Eng.*, 1984, 62, 404.
15. A. H. Horne and P. T. Williams, *Fuel*, 1996, 75, 1051.