

시료 조건에 따른 굴참나무 바이오오일의 특성

채광석^{*†} · 조태수^{*} · 최석환^{*} · 이수민^{*} · 황혜원^{**} · 최준원^{**}

^{*}국립산림과학원 바이오에너지센터

^{**}서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

(2015년 2월 6일 접수; 2015년 2월 24일 수정; 2015년 3월 5일 채택)

Properties of *Quercus variabilis* bio-oil prepared by sample preparation

Kwang-Seok Chea^{*†} · Tae-Su Jo^{*} · Seok-Hwan Choi^{*}
Soo-Min Lee^{*} · Hye-Won Hwang^{**} · Joon-Weon Choi^{**}

^{*}Department of wood chemistry & microbiology,
Korea Forest Research Institute, Seoul, Korea

^{**}Department of forest science, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received February 6, 2015; Revised February 24, 2015; Accepted March 5, 2015)

요약 : 시료의 입경 및 투입량 차이에 따른 바이오오일의 특성변화를 알아보기 위하여 0.5~2.0 mm 크기의 굴참나무(*Quercus variabilis*) 시료 300~900 g을 465°C에서 1.6초 동안 급속열 분해하여 바이오오일을 제조하였다. 입경 및 투입량 차이에 따른 열분해 생성물의 수율변화에는 눈에 띄는 경향은 없었지만, 바이오오일 수율이 가장 많아 약 60.3~62.1%를 차지하였고, 미응축가스, 바이오차 순이었다.

바이오오일을 냉각관으로 응축하여 얻은 1차 바이오오일과 전기집진장치로 얻은 2차 바이오오일로 구분하여 수율을 측정한 결과, 1차 바이오오일의 수율이 2차 바이오오일 수율의 약 2배 이상을 나타내었다. 그러나 발열량은 2차 바이오오일이 1차 바이오오일 보다 약 2배 이상 높았으며, 최대 5,602 kcal/kg을 나타내었다. 1차 바이오오일의 수분함량이 20%이상으로 2차 바이오오일의 수분함량 10% 이하였다. 또한 2차 바이오오일의 원소분석 결과, 1차 바이오오일보다 탄소함량이 높고, 산소함량이 낮았기 때문에 수분함량과 원소조성 특성도 발열량에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

바이오오일의 저장온도가 높을수록 또는 저장기간이 길수록 점도가 증가하며, 2차 바이오오일의 점도 증가 정도가 1차 바이오오일보다 컸는데, 저장기간 중에 바이오오일 성분 간의 화학적 결합에 의한 바이오오일의 고분자화가 진행되는 것으로 판단된다.

Abstract : In this study the differences in the sample size and sample input changes as characteristics of bio-oil oak(*Quercus variabilis*), the oak 0.5~2.0 mm of the oak weighing 300~900g was processed into bio-oil via fast pyrolysis for 1.64 seconds. In this study, the physico-chemical properties of biooil using oak were investigated. Fast pyrolysis was adopted to

[†]Corresponding author

(E-mail: chea@forest.go.kr, chea2547@korea.kr)

increase the bio-oil yield from raw material. Although the differences in sample size and sample input changes in the yield of pyrolysis products were not significantly noticeable, increases in the yield of bio-oil accounted for approximately 60.3 to 62.1%, in the order of non-condensed gas, and biochar. When the primary bio-oil obtained by the condensation of the cooling tube and the secondary bio-oil obtained from the electric dust collector were measured separately, the yield of primary bio-oil was twice as higher than that of the secondary bio-oil. However, HHV (Higher Heating Value) of the secondary bio-oil was approximately twice as higher than that of the primary bio-oil by up to 5,602 kcal/kg. The water content of the primary bio-oil was more than 20% of the moisture content of the secondary bio-oil, which was 10% or less. In addition, the result of the elemental analysis regarding the secondary bio-oil, its primary carbon content was higher than that of the primary bio-oil, and since the oxygen content is low, the water content as well as elemental composition are believed to have an effect on the calorific value. The higher the storage temperature or the longer the storage period, the degree of the viscosity of the secondary bio-oil was higher than that of the primary bio-oil. This can be attributed to the chemical bond between the polymeric bio-oil that forms during the storage period.

Keywords : fast pyrolysis, bio-oil, higher heating value, water content

1. 서론

지구온난화 방지에 대처하기 위하여 바이오에너지를 활용에 대한 움직임이 전세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 우리나라는 인구가 약 5,100만명으로 세계 24위인데, 에너지소비량은 세계 10위이며 석유 소비량은 세계 6위이고 에너지의 96% 이상을 수입하는 대표적인 에너지 수입국이다. 현재 세계적으로 발생하고 있는 기후변화는 대부분 인위적인 인간활동에 기인하여 배출하는 온실가스와 관계있다는 최근 IPCC 보고서는 향후 에너지에 대한 패러다임의 변화를 요구하고 있다[IPCC, 2014].

이에 대처하기 위하여 세계적으로 화석연료를 줄이고 이상 기후의 원인이 되는 이산화탄소를 흡수하면서 자연이 지속적으로 만들어 주는 연료를 찾기 시작하였으며, 생물자원으로부터 이러한 연료를 얻으려고 하였다. 즉 바이오에너지라고 말할 수 있는데, 사람이 식량으로 사용하지 않고 대량으로 얻을 수 있는 목재는 이러한 목적에 매우 알맞은 재료라고 할 수 있다. 목질계 바이오에너지에는 목재펠릿, 칩, 브리켓 등의 고체연료와 바이오에탄올 및 바이오오일로 대표할 수 있으며 실용화를 위하여 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다[1-5].

이러한 노력 중 하나로 바이오매스를 이용한

재생에너지 연료 생산 연구는 유럽, 북미를 중심으로 활발하게 이루어져 왔으며, 최근에는 자원이 풍부한 동남아시아 국가들에서도 연구가 진행 중에 있다.

목질계 바이오매스의 전환기술 중, 최근 주목 받는 기술이 급속열분해 공정을 이용한 바이오오일 생산기술이다. 또한 급속 열분해(fast pyrolysis) 제조 공정에서 나오는 연료는 다른 바이오매스와 비교하여 에너지 효율이 높고, 저장 비용이 적게 들 뿐만 아니라 액체이므로 취급이 간편하여 난방용 및 발전용 연료로서 이용가치가 높다[6-8].

최근 미국에서는 바이오오일을 고품질로 개질하여 최종적으로 수송용 연료인 휘발유나 경유 대체 연료로 사용하는 계획을 수립하였다[9]. 반면에 높은 수분함량, 고산소량, 낮은 발열량, 산성도 및 불안정성 때문에 품질 개선이 지속적으로 필요하다[1]. 급속 열분해의 주요 산물인 바이오오일은 냉각관을 이용하여 회수하는 1차 바이오오일과 전기집진기를 이용한 2차 바이오오일로 구분할 수 있다. 급속열분해를 통해 생산되는 주요 생성물은 바이오오일 50~65%, 가스 20~25% 및 바이오차 15~20% 수준이다. 이러한 수율 및 물리화학적 특성은 바이오매스의 시료크기, 투입속도, 반응온도 등에 특히 많은 영향을 받는다[10].

본 연구에서는 미래 수송용 바이오연료 생산

에 기여하기 위해 국내에서 발생하는 목질계 바이오매스 중 하나인 굴참나무 목분을 급속 열분해하여 생성되는 바이오오일의 물리 화학적 특성을 비교하고 저장조건에 따른 특성 변화를 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험의 공시재료로는 굴참나무(*Quercus variabilis*)를 사용하였으며, 분쇄기를 통해 목분시료를 만들고 진동선별기를 이용하여 0.5 mm(0.3~0.8 mm), 1.0 mm(0.8~1.4 mm), 2.0 mm(1.4~2.5 mm) 크기로 분별하여 실험에 사용하였다. 분별한 시료는 105°C에서 항량이 될 때까지 건조한 후 사용하였다.

2.2 급속열분해 반응조건 및 수율

급속열분해 장치는(Fig. 1.) 원료 투입부, 유동층 반응기, 냉각기, 전기집진장치(electroprecipitator)로 구성되었고 목질계 바이오매스는 0.5 mm, 1.0 mm, 2.0 mm의 크기로 분류하였으며 각각 조제된 시료를 각각 300, 600, 900 g을 투입하여 465° C에서 약 1.6초간 급속 열분해 하였다. 냉각기로 응축하여 제1차 바이오오일을 수집하였고, 전기집진장치로 응축하여 제2차 바이오오일을 얻어 투입한 시료량에 대한 각

각의 수율을 조사하였다. 또한 전기집진장치에 응축되지 않은 가스의 수율은 시료량에서 수집한 바이오오일량과 바이오차를 뺀 중량으로 계산하였다.

바이오오일의 수율(wt%) =

$$\frac{\text{제조한 오일의무게}}{\text{시료의무게}} \times 100$$

바이오차의 수율(wt%) =

$$\frac{\text{생성된 탄의무게}}{\text{시료의무게}} \times 100$$

가스의 수율(wt%) =

$$100 - (\text{바이오차의 수율} + \text{오일의 수율})$$

2.3 바이오오일 물리 및 화학적 특성 분석

시료의 입경 및 투입량 별로 생성된 1차 및 2차 바이오오일의 물리 및 화학적 특성을 조사하였다. 산도는 제조원액을 직접 pH meter (HM-30R, TOA Inc., Japan), 수분함량은 전위차를 이용한 Volumetric Karl-Fischer titrator (V20, Mettler-Toledo Inc., Switzerland), 발열량은 표준시약 Benzoic Acid를 이용하여 열량계 (Parr 6400, Parr Inc., USA), 점도는 40°C 항온수조에서 Capillary-Viscometer(Typ Nr 525 13, Schott Inc., Germany)을 이용하여 측정하였다. 또한 바이오오일 원소조성은 표준물질 BBOT (2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzo-oxazol)-2-yl)

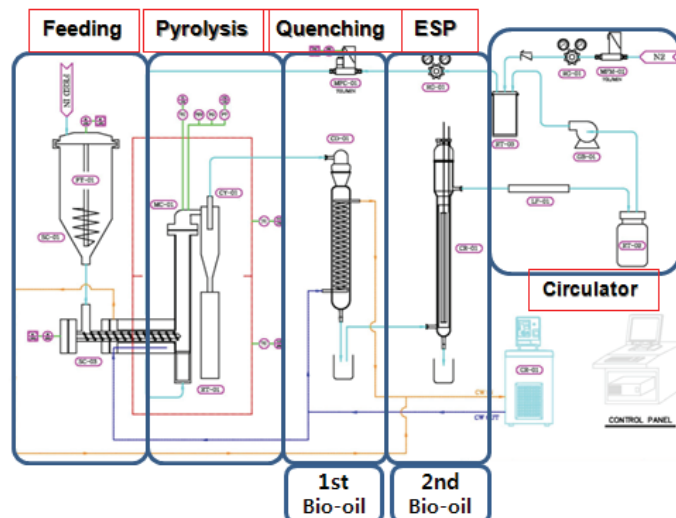


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized bed reactor.

thiophene)을 이용하여 원소분석기(Flash EA, Thermo Inc., USA)로 측정하였으며 산소 함량은 전체 100%에서 탄소, 수소, 질소의 함량을 뺀 값으로 나타내었다.

화학조성 분석은 Agilent 5975C MSD와 FID를 병렬로 연결한 Agilent 7890A GC (USA)를 이용해 분석하였다. 분석용 칼럼으로 DB - 5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)을 사용하였다. 온도는 250° C, split는 20:1이었다. 오븐 온도는 50° C에서 5분간 유지한 후 3° C/min의 속도로 280° C까지 승온한 후 20분간 유지하였다. 또한 각 화합물들의 상대적인 양을 정량하기 위해 여플로란센(fluoranthene, Sigma) 용액(50 mg/2mL acetone)을 내부 표준물질로 사용하였다. 500 mg의 바이오오일과 450 μL의 아세톤이 포함된 각각의 샘플 용액에 50 μL의 플로란센 용액을 첨가하여 분석하였다. 시간이 경과함에 따라 변화하는 정확한 농도를 측정하기 위해 2-methoxy-4-methylphenol 및 4-ethyl-2-methoxyphenol 표준시약으로 25, 50, 100, 1000 mg/kg를 조제하여 검량선을 만들고 0, 15, 30일(25° C) 동안 보관된 바이오오일 시료에서 각각의 농도 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 급속열분해에 의한 열분해 생성물 수율

0.5, 1.0, 2.0 mm 입자 크기별 굴참나무 (*Quercus variabilis*) 분말의 1회 투입량을 각각 300, 600, 900 g으로 하여 465° C에서 1.6 초간 급속열분해 하였을 때에 생성된 바이오오일, 바이오차 및 미응축 가스 등 열분해물 각각의 수율을 조사하였다(Fig. 2). 입경에 따라 일부 차이는 있었으나 바이오오일의 수율이 약 60.3~62.1 wt%로 가장 많은 부분을 차지하였으며, 바이오오일 형태로 수집되지 않은 미응축가스는 20.3~21.9 wt% 분석되었다. 열분해 반응 후 반응기 내에 잔존하는 바이오차는 17.0~18.5 wt% 순이었다. 일반적으로 바이오매스의 급속열분해 결과 생성되는 주요 생성물인 바이오오일, 차 및 가스 수율은 반응 온도와 반응기 내 체류시간, 시료의 함수율 및 입자 크기 등이 있다고 알려져 있다 [11]. 또한 1.6초의 짧은 시간에 열분해가 일어나기 때문에 시료크기나 시료투입량 차이에 의하여 시료 간 또는 시료 내에서의 열전달 정도가 클

것이며, 그것은 곧 열분해 산물의 수율로 나타날 것으로 생각하였으나, 시료의 입경 및 투입량 차이에 따른 열분해 산물의 수율에서는 유의할 만한 차이가 발견되지는 않았다. 이는 본 연구에서 사용된 입경 2 mm 이하의 크기에서는 바이오매스의 열분해 속도에 큰 차이가 발생하지 않는다는 것으로 의미하는 것으로 판단된다.

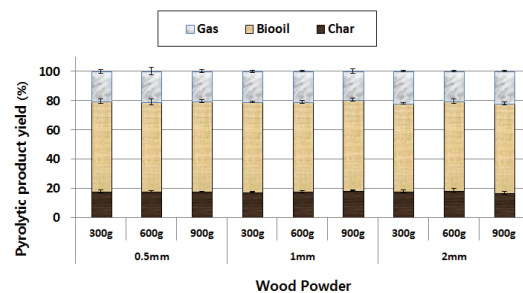


Fig. 2. Changes of products yields after fast pyrolysis at 465° C for 1.64 second depending on different particle sizes and amount of wood powder.

3.2 1,2차 바이오오일의 수율

Fig. 1에서 언급되었던 바와 같이 급속 열분해로 발생된 가스를 1차 냉각기에서 얻은 오일성분과 냉각기에서 냉각되지 않은 미응축 가스를 전기방전의 방법으로 2차 전극봉에서 응축하여 얻은 오일 성분을 각각 1, 2차 바이오오일로 구분하고 각각의 수율을 조사하였다(Fig. 3). 일반적으로 반응기의 온도가 일정수준 이상이고 체류시간이 짧을수록 바이오 오일의 수율이 높고, 반대로 온도가 낮고 체류시간이 길수록 바이오오일의 수율이 높은 것으로 알려져 있다[10]. 또한 바이오매스로부터 바이오오일을 얻고자 하는 급속 열분해 공법의 중요한 인자는 시료의 입경 및 투입속도, 반응 온도, 반응기 체류시간이라고 알려져 있다[12-15]. 1차 바이오오일이 2차 바이오오일 보다 높은 수율을 나타내고, 1 mm 이하의 시료에서는 1차 바이오오일이 2차 바이오오일에 비해 수율이 2배 이상 높았다. 그러나 2 mm의 시료에서는 2차 바이오오일의 수율이 상대적으로 높아지는 경향이 있었는데, 이는 급속열분해 시의 시료 내부로의 열전달 속도 차이에 의한 것으로 생각되며, 본 연구에서는 수행하지 않았지만, 2 mm 이상의 시료를 사용하여 급속열분해 하면, 시료입경 차이에 의한 2차 바이오오일 수율 변화에 대한 보다 명확한 경향이

나을 것으로 판단된다.

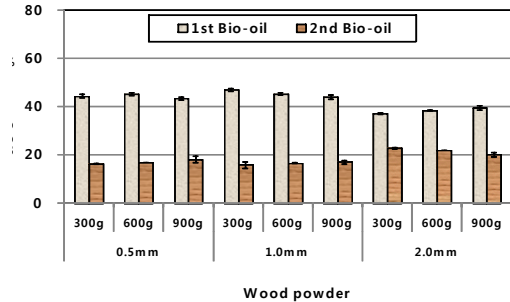


Fig. 3. Changes of yields of bio-oil after fast pyrolysis at 465°C for 1.64 second with different size and amount of wood powder.

3.3 바이오오일의 발열량

발열량에 가장 큰 영향을 주는 것은 바이오오일의 수분 함량이고, 수분이 많을수록 부정적 영향을 준다[16]. 1차 바이오오일의 발열량은 3,870~4,100 kcal/kg으로 전기집진을 통해서 제조한 2차 바이오오일의 발열량 5,010~5,602 kcal/kg에 비해 낮았다. 시료의 입경 및 투입량 차이에 의한 발열량 변화는 뚜렷하게 나타나지 않았으나 (Fig. 4.), 2 mm 입경 시료에서는 다른 입경 시료와 비교하여 2차 바이오오일에 비해 발열량이 다소 높은 경향이 있었다. 특히 2 mm 입경 시료 900 g을 투입하여 급속열분해한 경우의 2차 바이오오일이 최대 발열량이 5,602 kcal/kg로 나타나 양질의 에너지원으로 높은 가치가 있다.

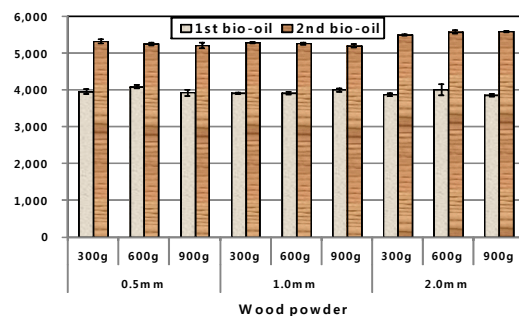


Fig. 4. Changes of heating value of 1st, 2nd bio-oil obtained after fast pyrolysis at 465°C for 1.64 second with different size and amount of wood powder.

3.4 바이오오일의 수분

바이오오일 제조 과정에서 발생하는 수분은 시료 자체의 수분 및 제조 과정에서 발생 하는 수분으로 분류된다[17-18]. 바이오오일의 발열량은 바이오오일 내에 존재하는 수분에 일차적으로 큰 영향을 받는다. 1, 2차 바이오오일의 발열량 차이를 조사하기 위하여 Karl Fischer 방법으로 바이오오일의 수분을 측정된 결과(Fig. 5.), 1차 바이오오일에 있어서 시료 입경이 증가하면 수분함량이 다소 증가하는 경향으로, 시료량 900 g 투입 시, 0.5 mm 시료로 제조한 바이오오일의 수분량이 24.5%. 1 mm 시료의 경우는 25.2%, 2 mm 시료의 경우는 27.2%로 증가하였다. 또한 1차 바이오오일과 2차 바이오오일의 수분량을 비교하여 보면 1차 바이오오일이 2차 바이오오일보다 수분이 많은 경향이 뚜렷이 나타났다. 즉, 1차 바이오오일의 수분량이 24.5~27.2%인데 비해, 2차 바이오오일은 7.5~10.3%로 1차 바이오오일의 약 1/3~1/2 수준이었다. 목재 내 또는 목재구성 성분의 열분해로 생성된 수분이 냉각관에 의해 우선적으로 응축되어 1차 바이오오일에 포함되기 때문으로 판단된다. 일반적인 바이오매스를 이용하여 제조한 바이오오일의 수분이 17.4~48.0%인데[19] 이와 비교하여 굴참나무로 제조한 2차 바이오오일의 수분 특성은 매우 우수한 것으로 판단된다.

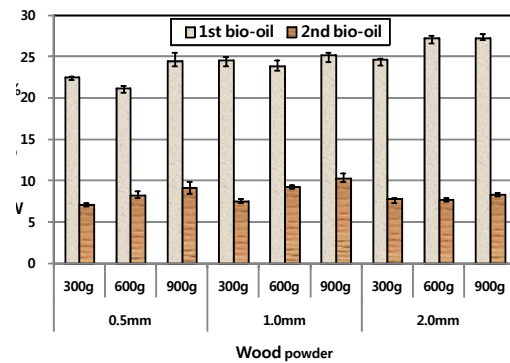


Fig. 5. Changes of water content of 1st, 2nd bio-oil obtained after fast pyrolysis at 465°C for 1.64 second with different size and amount of wood powder.

3.5 바이오오일의 원소조성

일반적으로 바이오매스는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있고 그

비율은 바이오매스는 종류에 따라 다르다. 본 연구에서 사용한 바이오오일 원소분석 결과에 의하면 탄소함량은 41.5~56.4%, 수소함량은 6.7~7.4%, 질소함량은 0.1~0.4%, 산소함량은 36.8~50.70% 수준을 나타냈다. 시료의 입경 및 투입량의 차이는 뚜렷이 나타나지 않았으며, 1차 바이오오일에 비하여 2차 바이오오일이 탄소는 높고, 산소는 낮게 분석되었다.

3.6 바이오오일의 점도

바이오오일을 실용적 연료로 사용하기 위해서는 저장 안정성이 매우 중요하다고 판단되어, 입경 1 mm, 투입량 600 g을 465°C에서 1.6초 급속열분해 하여 얻은 바이오오일을 0°C 및 25°C에서 0~30일간 저장하였을 경우, 바이오오일 점도에 어떠한 변화가 있는가를 알아보았다. 점도는 40°C 항온수조 내에서 모세관 점도계(SCHOTT, 독일)를 이용하여 측정하였는데, 저장 전 1차 바이오오일의 점도는 8.8 cSt, 2차 바이오오일은 166.8 cSt 이었다. 그러나 2차 바이오오일의 점도는 사용한 점도계의 권장하는 측정범위(3~30

cSt)를 초과하여, 1차 및 2차 바이오오일의 회수율을 비율로 혼합한 혼합 바이오오일의 점도를 측정할 바, 혼합 바이오오일의 점도는 18.2 cSt를 나타내었다(Table 3). 2차 바이오오일은 전기집진 장치 내에 있는 전극에서 방전이 일어나 가스 성분이 응축 되는 과정을 거쳐서 제조 하였다. 방전에 의해 바이오오일 구성 성분에 라디칼이 생성하거나 이온화하여 이곳에서 활발한 반응이 일어나 성분 간 결합에 의해 고분자화 되기 때문에 냉각만으로 응축된 1차 바이오오일보다 2차 바이오오일의 점도가 높은 것으로 추측이 된다.

한편 바이오오일의 저장과 관련하여 일수 증가와 저장 온도가 높을수록 바이오오일의 점도가 증가하는 경향이 뚜렷하였는데, 즉 0°C에서 30일 저장 시에 1차 바이오오일이 12.8 cSt, 혼합 바이오오일이 28.9 cSt로 증가하였고, 저장온도가 25°C로 올라가면 30일 저장 시, 1차 바이오오일은 13.1 cSt, 혼합 바이오오일은 38.7 cSt로 증가하였다. 바이오오일 내에 산소를 포함하는 관능기, 특히 phenolic hydroxyl(phenol-OH), methoxyl(OMe)에서 에스테르화, 산화, 헤미아세탈 형성

Table 1. Ratio of C, H, O and N in the bio-oil prepared by fast pyrolysis at 465 °C for 1.64 second with different sizes and applied amount.

specimen	bio-oil	content of element (%)				
		C	H	N	O	
0.5 mm	300 g	1st	42.16	7.38	0.35	50.11
		2nd	53.42	6.66	0.43	39.49
	600 g	1st	43.64	7.16	0.36	48.84
		2nd	52.78	6.68	0.34	40.20
	900 g	1st	41.47	7.46	0.39	50.68
		2nd	52.23	6.85	0.40	40.53
1 mm	300 g	1st	42.80	7.24	0.14	49.83
		2nd	53.37	6.58	0.17	39.89
	600 g	1st	42.82	7.38	0.20	49.60
		2nd	53.12	6.73	0.21	39.95
	900 g	1st	43.59	7.31	0.22	48.87
		2nd	52.76	6.74	0.24	40.26
2 mm	300 g	1st	44.51	7.36	0.15	47.98
		2nd	56.28	6.86	0.12	36.75
	600 g	1st	45.59	7.33	0.15	46.92
		2nd	56.10	6.86	0.13	36.91
	900 g	1st	46.11	7.41	0.13	46.35
		2nd	56.36	6.84	0.12	36.67

Table 2. Relative amount of low molecular weight compounds in the biooils

PN ^a	Compounds	RT ^b (min)	C ^c area / IS ^d area			Q ^e (%)
			0 day	15 day	30 day	
1	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	25.9	1.71	1.09	1.55	91
2	Phenol, 4-methyl-	28.3	0.73	0.78	0.77	95
3	Phenol, 2-methoxy-	29.0	2.44	0.86	1.34	93
4	Phenol, 2, 4-demethyl-	32.3	0.71	0.09	0.10	95
5	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	34.7	2.33	0.61	0.74	97
6	1, 2-Benzenediol	35.6	1.90	0.93	1.10	95
7	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	39.1	0.95	0.29	0.41	91
8	2-Methoxy-4-vinylphenol	41.2	1.99	0.61	0.92	95
9	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	43.1	1.09	1.51	1.73	98
10	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-	45.6	1.30	0.54	0.53	96
11	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	47.9	3.15	1.11	1.21	98
12	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	48.2	0.38	0.13	0.17	90
13	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	49.7	0.60	0.21	0.26	95
14	Phenol, 2, 6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	58.6	0.34	1.48	1.72	93

a. PN : Peak number.

b. RT : Retention time

c. C : Compound

d. IS : Internal Standard

e. Q : Quality

등으로 성분 간 결합반응이 진행되면서 고분자화 된다고 보고된 내용과 일치하였다[11,20]. 그렇기 때문에 바이오오일은 시간이 지나감에 따라 구성 물질이 고분자화가 진행되며, 또한 온도가 높으면 이러한 과정이 활발히 일어나서 바이오오일의 점도가 증가하는 것으로 추측된다. Fahmi 등은 목초분류의 열분해로 얻은 바이오오일 특성조사 및 리그닌의 영향 연구에서 제조해서 시간이 경과한 바이오오일은 고분자 물질 분자량은 증가하나 저분자 물질 분자량은 감소하는데, 이는 성분 간에 축합반응이 일어나기 때문이라고 하였으며, 신선한 바이오오일보다 점도가 높다고 보고하였다 [19].

3.7 바이오오일의 주요 화학성분 분석

굴참나무로부터 얻어진 바이오오일의 화학적 성분과 열분해 온도에 따른 화학 조성 변화를 확인하기 위하여 GC/MS 분석을 수행하였다. Fig. 3은 1차 및 2차 바이오오일의 회수수율 비율로 혼합한 혼합 바이오오일을 반응온도 1.0 mm시료 600 g으로 465 °C, 체류시간 1.6초의 조건에서

생산된 바이오오일에 대한 주요 화학성분이다. 약 100여 개 이상의 크고 작은 피크가 검출 되었으며 이 중에서 National Institute of Standards and Technology(NIST) Spectral Mass Library에 의해 신뢰도 90%이상 물질 14개의 화합물을 조사하였다. 화합물들의 그 상대적인 양을 확인하기 위하여 각 화합물 피크와 내부표준물질 피크의 면적 비를 계산하여 Table 3에 나타내었다. 급속 열분해 바이오오일의 단위 중량당 포함된 대부분의 페놀화합물은 감소하는 경향이 나타났으나 일부는 증가하는 경향을 보였다. 분석된 화합물 중 보관 기간이 증가함에 따라 농도가 급격히 감소하는 것을 확인하였는데, 예를 들어 2-methoxy-4-methylphenol의 경우는 초기 농도 1,182 mg/kg에서 30일 후 농도 297 mg/kg로 4-ethyl-2-methoxyphenol은 초기 561 mg/kg에서 30일 후 170 mg/kg로 감소하여(Fig. 6). 이러한 내용은 보관 기간 중 바이오 오일 내 중합 또는 분해 반응이 진행되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 바이오오일의 불안정성에 대한 연구자들의 결과와 유사하게 측정되었다[20]. 향후 바이

Table. 3. Viscosity of bio-oil after storage at different temperature and duration

storage temperature	storage duration	viscosity* (cSt)		
		1st bio-oil	Mixture (1st +2nd)	2nd bio-oil
control	0	8.8	18.2	166.8
0°C	10 day	10.7	26.8	225.9
	20 day	11.4	27.3	232.7
	30 day	12.8	28.9	275.5
25°C	10 day	11.8	21.6	361.1
	20 day	12.8	35.5	494.8
	30 day	13.1	38.7	559.7

* measured in 40°C waterbath with capillary viscometer (Typ Nr 525 13).

오오일을 에너지 자원으로서 효과적으로 이용하기 위해서는 제조된 바이오오일의 저장 안정성을 증대시키는 것이 필요할 것으로 생각되며, 보관 기간 중에 발생하는 바이오오일의 화학적 성분 변화와 관련된 면밀한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 굴참나무 목분 시료의 입경 및 투입량에 따른 급속열분해 생산물 수율 변화와 제조된 바이오오일 특성에 대해 조사하였다. 시료의 입경 및 투입량 차이에 따른 열분해 생성물 수율과 제조된 바이오오일의 발열량, 수분, 원소 조성 및 점도는 큰 차이가 나타나지 않았다. 그러나 열분해 생성물 중, 바이오오일이 가장 많은 약 60.3 ~ 62.1%의 수율을 나타내었으며, 냉각관으로 응축하여 얻은 1차 바이오오일이 전기집진 장치로 얻은 2차 바이오오일보다 약 2배 이상의 수율을 나타내었다. 한편 발열량은 2차 바이오오일이 1차 바이오오일보다 약 2배 이상 높았으며, 최대 5,602 kcal/kg을 나타내었는데 이는 1차 바이오오일의 수분함량이 20%이상으로 2차 바이오오일의 수분함량 10% 이하였던 것과 2차 바이오오일의 탄소함량이 높고, 산소함량이 낮은 특성에 의한 것으로 판단된다.

바이오오일은 저장온도가 높을수록 또는 저장 기간이 길수록 점도가 증가하거나, 2차 바이오오일의 점도 증가 정도가 1차 바이오오일보다 컸는데, 이는 바이오오일의 고분자화로 인한 것으로 판단되기 때문에 바이오오일을 실용적인 연료로 사용하기 위해서는 지속적인 연료적 성능 개선이 필요하다.

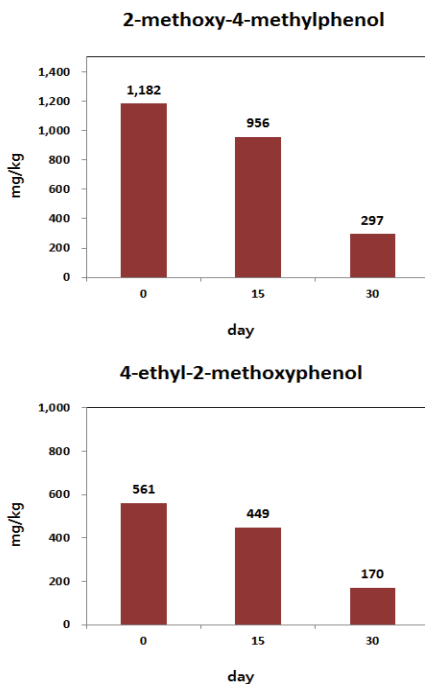


Fig. 6. Quantitative analysis of 2-methoxy-4-methylphenol(a) and 4-ethyl-2-methoxyphenol(b) in biooil sample depending on different storage periods.

References

1. S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production

- and upgrading research: a review, *Sustainable Energy Reviews* 16 4406-4414 (2012).
2. M. Al-Sabawi, J. Chen, Hydroprocessing of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review, *Energy & Fuels* 26 5373-5399 (2012).
 3. P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A* 407 1-19 (2011).
 4. W.N.R.W. Isahak, M.W.M. Hisham, M.A. Yarmo, T. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 5910-5923 (2012).
 5. L. Ma, T. Wang, Q. Liu, X. Zhang, W. Ma, Q. Zhang, A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China, *Biotechnology Advances* 30 859-873 (2012).
 6. M. Ikura, M. Stanculescu and E. Hogan, Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, *Biomass Bioenergy*, 24, 221 (2003).
 7. D. Chiamonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi and K. Gartner, Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines-Part I: Emulsion production, *Biomass Bioenergy*, 25, 85 (2003).
 8. J. F. Hernandez, S. N. Guash and J. C. Morla, Effect of pyrolysis production on diesel-fuel oil blends, *Technological Quimica*, 3, 18 (2006).
 9. U.S Department of Energy, Biomass Program Overview (2011).
 10. Bridgewater, A. V., *Thermal Science*, 8(2), 21~50 (2004).
 11. K. H. Kim, T. S. Kim, S. M. Lee, D. H. Choi, H. Y. Yeo, I. G. Choi, J. W. Choi, Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis, *Renewable Energy* 50 188~195 (2013).
 12. W. N. R. W. Isanhak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo and T. Y. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 16, 5910 (2012).
 13. A. V. Bridgewater and G. V. C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4, 1 (2000).
 14. J. Lehot, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kyto and D. Chiamonti, Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-oils, *VTT Technology* 87, Espoo (2013).
 15. M. Ringer, V. Putsche and J. Scahill, Large-scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis, NREL Technical Report NREL/TP-510-37779 (2006).
 16. Demirbas, A, Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 76(5): 431~434 (1997).
 17. Czernik, S. and A. Bridgewater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 18(2): 590~598 (2004).
 18. Mohan, D., C. U. Pittman., Jr., and P. H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels* 20(3): 848~889 (2006).
 19. Fahmi, R., A.V. Bridgewater, I. Donnison, N. Yates, J. M. Jones, The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel* 87 : 1230~1240 (2008).
 20. Bayerbach, R., D.Meier, Characterization of water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids(pyrolytic lignin). Part IV:Structure elucidation of oligomeric molecules. *J.Anal.Appl.Pyrol.* 85: 98~107 (2009).