
Physical characterisation
of biomass-based pyrolysis liquids
Application of standard fuel oil analyses

목 차

- Introduction
- Production & Homogeneity
- Sampling
- Water, Ash and Elemental
- Fuel oil properties
- Acidity and Material corrosion
- Miscibility
- Lubricity
- Stability

Introduction

- Standard fuel oil 과의 차이
 - 물, 고형물 함량이 더 많고, 산성, 낮은 발열량, 특히 대기에서 가열 시 불안정
- 1980년 이후로 pyrolysis liquids의 물리적 특성 분석에 관한 연구 활발
 - PNL(USA, Elliott, 1983), NREL(USA, Chum & McKinley, 1988, Milne et al. 1990, Czernik et al. 1994), B.C.Research(Canada, Mc Kinley, 19989)
- 1990년 초반 이후로 VTT에서 pyrolysis liquids의 properties 와 handling 연구 수행

Production & Homogeneity

- 전형적인 pyrolysis liquids
 - 고형물을 포함하는 single phase liquid
 - Tar-containing soiles 가 sludge형태로 침강
 - 다양한 작용기의 많은 화학물질들이 포함되어있다.
- 상분리의 정도나 발생 시점은 원료 물질이나 생산조건 등 Bio-oil에 따라 각기 달라짐
- Phase separation 큰 오일:
 - : light dissolving cpmpounds의 비율이 작고 lignin-derived water insoluble fraction이 큼
- 상분리 현상으로 인해 사용과 분석에 어려움을 유발

Sampling

- container 재질 : Polypropylene
- Sampling 장치: homogenous sample을 얻기 위해 wide-mouth로 사용
- homogenization 방법(소량): propeller mixer 사용,
- 시료의 homogeneity 확인 : mixing 된 용액의 상·하 부분 (다른 깊이) 에서 moisture와 solid 함량을 분석
- Liquids 저장 온도 : +14°C

Water, Ash and Elemental

1. Water content

- low-boiling compounds를 포함하고 있기 때문에 drying (xylene distillation) method가 적합하지 않다.
- Karl-Fischer titration methods = ASTM D 1744, ASTM E 203
<example : ASTM D 1744>
 - solvent = Chloroform-methanol(1:3)
 - reagents = HYDRANAL-K

2. Solids content

- Solid : insoluble material in some specific solvent contain
=actual solid(heavy organics not dissolved in the solvent)
- solvents : ethanol, methanol, acetone
- VTT recommended method
Ethanol, filter pore size = $0.1\ \mu\text{m}$, sample size 1–3g,
sample: solvent=1:100

Water, Ash and Elemental

3. Particle size distribution (Optical methods)

- Particle counter
ethanol(1: 500)로 희석, 5 μ m이상 의 입자 판별
- image analyzer 5 μ m이하 입자 판별

4. Conradson carbon residue (ASTM D 189)

:공기를 배제한 조건에서 휘발성 물질을 모두 휘발시킨 후 남은 탄소성 물질

5. Ash content (DIN EN 7)

- 탄소함유 잔류물질을 770°C에서 강열후 냉각한 다음 무게측정
- slashing 을 막기위한 전처리
 - 오일시료를 105 에서 overnight 수분과 휘발성분 날려줌
 - ash-free papre로 수분을 흡착 or isopropanol을 첨가

6. Elemental analysis

- Ultimate analysis
 - C, H, N (wt%) : ASTM D 5291-92
 - S and Cl (wt%) : ASTM D 4208, capillary electrophoresis
 - Oxygen (wt%) = 100-(Cwt% + H wt% + N wt% + S wt% + ash wt%)
- Metal
 - Wet oxidation, - ICP-AES와 AAS(Na, K, Ca and Mg)

Fuel oil properties

- Density
 - 15°C에서 ASTM D 4052, digital density meter로 측정
- Viscosity
 - ASTM D 445, 불투명 liquids는 실온에서 Cannon-Fenske viscometer tube, 투명 liquids는 Ubbelohde capillaries tube 사용, equilibration time 30 minutes
- Pour point -ASTM D 97
Pumping 가능한 최하의 온도
- Cloud point- ASTM D 2500
mineral oil의 경우 paraffin 성분들이 wax를 형성하게 되는 온도
- Heating value-HHV : DIN 51900
수분의 함량에 따라 다양하게 측정되어진다.
- Flash point
 - ASTM D 93
- Autoignition
 - ASTM D 613에 따라 cetane number 측정, antiknock rating 이나 octane number 는 ASTM D 2699-68로 측정

Acidity and Material corrosion

- Pyrolysis liquids의 pH = pH 2~3
8~10wt%의 acetic and formic acids 때문에 낮다
- Corrosion test
 - Standard corrosion test (ASTM D 665)
rust는 생성되지 않았으나 carbon steel(AISI 01)에서는 무게 변화 관찰,
Aubin & Roy(1980)는 high acid (17.5%) 와 high water (55.7%)상태에
서는 45°C까지 승온 시 부식했다고 발표
 - Copper corrosion test (ASTM D 130)
copper stem 상에는 40°C에서 corrosion 이나 무게 감소 없었음
- 용기 재질
: “PTFE, PP, HDPE” 저항력이 뛰어나 pyrolysis liquids의 storing,
transportation과 sampling container 재질로 우수
copper나 AISI 316대체 가능

Miscibility

- Fast pyrolysis liquids는 carboxylic acids, aldehydes, ketones, carbohydrates, alcohols, esters, phenols, 그리고 lignin-derived material때문에 oxygen 함유량 많아 극성을 나타내고, 다른 극성 solvent에서 높은 solubility를 야기
- Hard wood pyrolysis liquid에 대해 water-insoluble fraction은 oil-water ratio를 달리하여 결정
- Water-insoluble fraction의 물리적 겉모습은 검고 끈적한 물질(pyrolysis liquid:water ratio >1:3)에서 lignin-type의 노랗고 갈색을 띠는 물질(1:10)로 변화
- Pyrolysis liquids를 많은 양의 물에 천천히 첨가하는 게 Water-insolubles의 분리에 가장 효과적인 방법으로 liquid와 powder-like fraction의 solubilisation을 좋게 함
- 다른 solvent에서 pyrolysis liquids의 solubility는 극성의 정도에 상당한 영향 받음
- pyrolysis liquids는 ethanol과 methanol같은 alcohol류에서 solids(char)를 제외하고 모두 용해, wood와 straw는 isopropanol과 polyglycols같은 보다 강한 alcohol류에서도 용해

Lubricity

- Fuel oil의 lubricity를 결정하기 위해 Cameron-Plint TE77 High Frequency Friction equipment를 보통 사용
- Pyrolysis liquid의 lubricity는 ASTM D 2783에 따라 four-ball wear test를 이용하여 시험하기도 함
- Steel ball (diameter 12.7mm), test time : 1 hour, load (40 kp, i.e. 390N) 그리고 speed (1430rpm)
- 실온에서만 수행해야 함
- Ball wear의 평균을 lubricity의 기준으로 삼고 가장 wear가 작은 것이 lubricity가 가장 좋음을 표시

Stability

- Reactive oxygen-containing compound와 low-boiling volatiles가 많아 pyrolysis liquids가 불안정
- 대기중에 노출 시 : liquid가 점차 glue-like thick material로 변화
- 오래둘수록 polymerise되는 경향이 커진다.
- 높은 온도일수록 점성의 커짐 정도가 빨라진다.
- Light solvent를 첨가할 수록 안정성이 증가
: 특히 고온에서 첨가 시 점성에 좋은 효과 보임