

급속 열분해 이용 바이오오일의 개질공정 개발 동향(1)

한국석유관리원 석유기술연구소

김재곤 (jkkim@kpetro.or.kr)

○ 급속열분해 이용 바이오오일의 품질개질

바이오오일은 낮은 pH와 입자 물질의 함유등으로 인해 비롯되는 부식성, 침식성의 문제와 시간 경과 및 온도 증가에 따른 점도의 증가, 상분리 현상과 같은 불안정한 특성을 가진다. 바이오오일의 이러한 특성들은 활용성을 떨어뜨리는 주요한 부정적 요인이 되기 때문에 바이오오일의 불안정성을 유발하는 근본적인 이유를 찾는 것이 매우 중요한 연구 주제가 되고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 아래와 같이 여러 방안이 제시되고 있다.

1) 물리적 개선 방법

바이오탄 및 알카리 금속을 포함하는 입자 물질이 바이오오일의 점도 증가의 큰 원인이 되는 것으로 밝혀짐에 따라 입자물질의 제거를 위한 연구가 진행되고 있다. NREL에서는 최근 사이클론 외에 hot gas filtration을 집진장치로서 보강함으로써 회분과 알칼리 성분의 함량을 크게 감소시킬 수 있었고, 디젤 엔진을 대상으로 시험한 결과 연소 속도가 증가되는 결과를 보였다.

또한 기존의 연료와의 적절한 배합을 바이오오일의 안정화와 활용을 시도하는 연구도 활발히 진행되고 있다. CANMET 에서는 디젤유와의 혼합물 상태에서도 안정한 미세에멀전 상태의 바이오오일 생산 공정이 개발된 바 있고, 이탈리아 Florence 대학에서는 바이오오일과 디젤유가 5-95% dml 비율로 존재하는 에멀전 상태로 작동될 수 있도록 안정화 하는 성과를 발표하기도 하였다. 이 외에도 극성 용매의 첨가시 시간 경과에 따른 바이오오일의 점성도의 증가 속도가 극성 용매 첨가가 없을 때에 비해 거의 20배 정도 느

려진 것으로 보고되고 있다.

2) 화학적 개선 방법

화학적 개선 방법은 화학반응을 통해 바이오오일의 화학적 구조를 변형하여 안정성을 증가시키는 목적 외에도 연료로서 품질을 향상시키기 위해 적용되는 방법으로, 물리적 방법에 비하여 비용이 많이 들고 복잡하다는 단점이 있지만 개선 효과는 큰 것으로 보고되고 있다. 안정성 향상의 목적으로 대표적인 방법으로 산촉매나 molecular sieve가 존재하는 조건에서 바이오오일과 메탄올 또는 에탄올 사이에서 에스터화 또는 아세틸화 반응을 유도함으로써 바이오오일의 점성도를 낮추고 시간 경과에 따른 변형속도를 늦추며 디젤유와 혼합이 가능해지는 연구 결과가 발표된 바 있다.

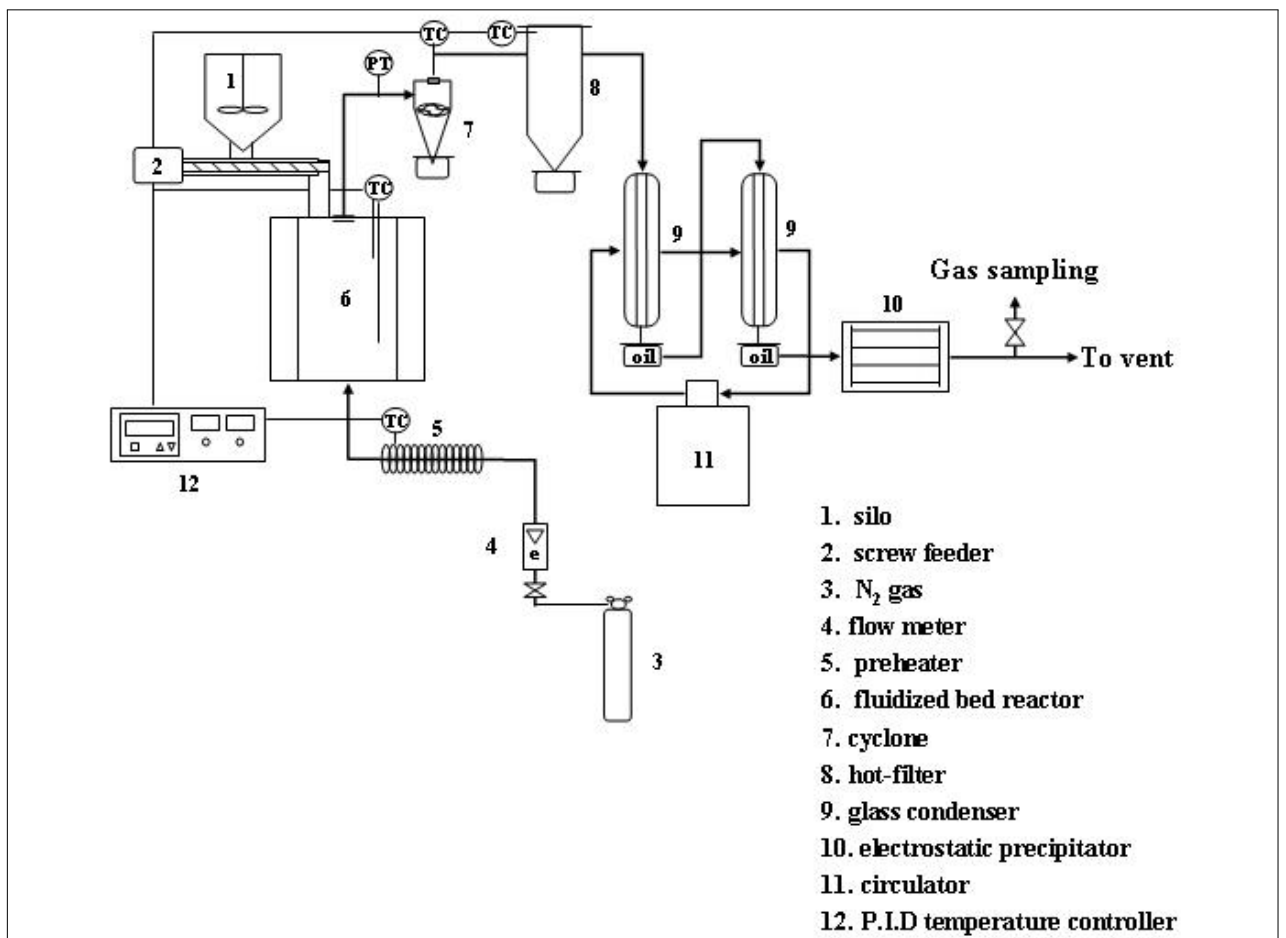
바이오오일을 연료로서 활용하고자 하는 목적 하에 발열량을 높이고, 안정성을 확보하기 위하여 현재 시도되고 있는 화학적 개선 방법들로는 보통 hydrotreating method와 catalytic vapor cracking method를 응용한 것이 있다. 현재까지의 연구결과를 볼 때, 이 두 종류의 화학적 개질 방법을 통해 가솔린이나 디젤유 정도 수준의 발열량으로 향상 시킬 수 있지만, 아직 촉매의 안정성이나 내구성에 관련하여 기술적인 증명은 미비한 상태이며, 경제성과 품질에 있어서도 화석 연료에 비하여 경쟁력이 떨어지는 실정이다.

Hydrotreating method는 고압의 수소 주입과 고온조건에서 hydrogenation-hydrocracking 반응에 의해 산소 원자를 제거하고 디젤유의 조성에 가깝도록 개선하는 방법으로 고압이라는 조건으로 인하여 공정비용이 너무 높다는 단점이 있다. 보통 반응을 촉진하기 위하여 촉매가 사용되는데 촉매로서는 CoMo, NiMo와 같은 전이 금속류들이 주로 적용되고 있다. Catalytic vapor cracking 방법은 제올라이트류의 촉매를 이용하여 dehydration-decarboxylation 동시 반응을 유도하여 바이오오일로부터 산소제거(deoxygenation)가 이루어지도록 하는 방법이다. 대기압 조건과 약 450°C 정도의 온도 조건에서 산소는 H₂O, CO₂, CO로 전환되며, 바이오오일의 성분은 대부분 aromatics 로서 전환되지만 바이오오일 자체의 H/C 비율이 낮기 때문에 개질을 한 후에도 hydrocarbon 의 비율이 낮다는 한계점이 있다.

○ 급속열분해 바이오오일의 주요 개질공정

바이오오일의 개질반응은 연료의 품질에 영향을 줄 수 있는 바이오오일의 높은 산소 농도, 높은 고형물 농도, 높은 점도, 발열량, 화학적 불안정성 등을 향상시키는 것이다.

1) 물리적 개질 방법



<그림 1> Hot-filter가 포함된 바이오매스 유동층 반응기

사이클론만 사용한 시스템에서 생산된 바이오오일보다 고온 증기여과법은 오일에 포함된 ash의 함량을 0.01%이하로 줄일 수 있다. 또한 알칼리 함유량은 10 ppm이하로 줄일 수 있다. 따라서 고온 증기여과법 높은 품질의 제품

을 생성하고, 촉 생산량을 줄인다. 디젤 엔진 테스트 결과 고온에서 필터링된 오일은 낮은 평균 분자량을 갖고 있어서 연소율 증가와 낮은 점화 지연을 보여주었다. 고온 가스 여과는 아직 장기간 프로세스에서 증명되지 않았다. 또한 이 분야에 대한 연구는 NREL, VTT, 아스톤 대학교에 의해 주로 행해지고 있으나, 결과는 거의 발표되지 않았다. 5 μ m이하의 매우 작은 크기의 액체 여과는 액체의 물리화학적인 특성으로 인해 어렵고, 보통 매우 높은 압력 강화와 self cleaning filters가 필요하다.

다음 7회에서는 급속열분해 바이오오일의 주요 개질공정 중 가장 폭 넓게 접근하고 있는 화학적 개질에 대해 알아보도록 하겠습니다.

[참고문헌]

1. A. V. Bridgwater, G. V. C Peacock, “Fast pyrolysis process for biomass,” Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 4, pp.1-73, 2000.
2. J. Lehot, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kyto and D. Chiaramonti, 2013, “Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-oils” , VTT Technology 87, Espoo.
3. 최연석, 김석준, 최항석, 급속열분해(fast pyrolysis) 기술을 이용한 목질 바이오오일 제조기술 동향, 기계와 재료 19권 4호, pp.45-54, 2007.
4. 김주식, 바이오매스의 열분해 기술 특성 및 동향-리그노셀룰로오스(Lignocellulosic) 바이오매스를 중심으로, 공업화학전망, 15 (6), 2 (2012).
5. 김재곤 외, 바이오매스로부터 급속 열분해를 통한 바이오오일의 생산기술 연구동향, 한국유화학회, 31(3), 453 (2014).