

# 급속 열분해 이용 바이오오일 연료특성과 부산물의 활용기술 동향

한국석유관리원 석유기술연구소

김재곤 ([jkkim@kpetro.or.kr](mailto:jkkim@kpetro.or.kr))

## ○ 급속열분해 바이오오일의 연료특성

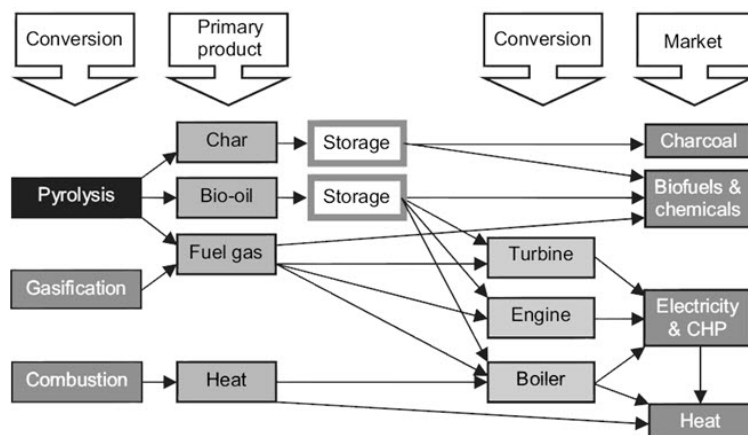
바이오오일의 연료특성은 바이오매스 원료의 종류, 상태, 그리고 급속 열분해 반응조건에 의해 결정되며 대표적인 예를 표 7에 나타내었다. 일반적으로 바이오오일은 검은 갈색에 연기냄새를 갖는다. 다량의 유기산이 용존해 있으므로 pH 값은 2.5 정도로 낮고 거대분자들로 인하여 점도는 높은 편이다. 밀도는 순수한 물보다 높은 1.2 kg/L 내외이고 발열량은 22.5 MJ/kg 정도의 수준으로 보고되고 있다. 따라서 바이오오일은 액상이면서 에너지밀도가 목질계 바이오매스의 4배 이상 높아 운반, 저장 비용이 적게 드는 장점이 있다. 반면, 바이오오일에는 활성산소가 많이 포함되어 있어 화학적으로 불안정하여 상온에서도 일부 유기화합물이 중합반응을 일으켜 고형물이 생성된다. 원소분석을 통하여 도출한 바이오오일의 화학식은  $CH_{1.9}O_{0.7}$ 로 산소함량은 46 wt%이다. 이는 목질계 바이오매스의 산소함량 42 wt%와 유사한 수치이다. 바이오오일 산소의 상당부분은 물로 존재한다. 바이오오일의 수분함량은 바이오매스 원료의 수분함량에 비례하여 높아지는데 급속 열분해 과정에서 탈수반응으로 인하여 수분이 새로 생성되므로 바이오오일에는 최저 15 wt% 정도의 수분이 포함되어 있다. 바이오오일의 수분함량은 밀도, 점도, 발열량 등 모든 물성에 영향을 미치므로 바이오매스 원료의 수분함량을 적절히 제어하는 것이 중요하다. 일반적으로 연료 용도로 바이오오일을 생산할 경우에는 바이오매스 원료의 수분함량을 10 wt% 이하로 유지하는 것이 바람직하다. 연료로서 바이오오일은 낮은 pH와 입자 물질의 함유 등으로 인해 비롯되는 부식성, 침식성의 문제와 시간 경과 및 온도 증가에 따른 점도의 증가, 상분리 현

상과 같은 불안정한 여러 가지 기술적 문제를 갖고 있기 때문에 고품질화(upgrading)과정을 통한 물성 개선이 필요하다. 바이오오일의 고품질화(upgrading)기술은 물리적 방법과 화학적 방법이 있다. 물리적 방법으로는 바이오오일에 존재하는 고형분을 제거한 후 디젤이나 벙커유와 혼합하여 에멀전유를 제조하는 방법이며 보일러 연료 생산을 목적으로 한다. 화학적 방법으로는 바이오오일을 가스화하여 가연성 합성가스를 제조한 후 합성반응을 통하여 메탄올, DME(dimethyl ether), 디젤 등과 같은 연료를 제조하는 방법과 액상에서 수소화 반응이나 제올라이트 촉매 크래킹(cracking) 반응을 통하여 디젤 등의 액상 연료를 제조하는 방법 등이 있으며 주로 수송용 연료 생산을 목적으로 한다.

<표 1> 바이오오일의 연료 특성

Physical properties	Typical Value
Moisture content	25%(15~30)
Density	1.2 kg/L
Element analysis (moisture free basis)	
C	
H	55~58%
N	5.5~7.0%
S	0~0.2%
Ash	<0.01%
O	0~0.2%
	35~40%
High heating value, HHV(moisture free basis)	22.5 MJ/kg
High heating value, HHV as produced (depend on moisture)	16~19 MJ/kg
Viscosity (at 40°C) / (at 40°C and 25% water)	30~200cp / 40~100cp
Pour point	-23°C
pH	2.5
Solids (Char)	0.5~1%

급속열분해 공정의 산물로는 바이오오일, 바이오츄아, 가스가 생성되며 이들은 각각의 물리·화학적 특성에 따라 다양한 용도로 이용 가능하다. 주요 열분해 산물인 바이오오일은 그림 2-22에서 확인 할 수 있듯이 발전용, 산업용 연료뿐만 아니라 디젤 등과 혼합하여 수송용 연료로도 활용 가능하다. 특히 바이오오일은 디젤기관이나 보일러 가열용, 화력발전용으로 사용되는 중유를 대체 할 수 있는 연료로 많이 알려져 있다. 또한 바이오오일은 기존의 화석 연료에 비해 질소와 황의 함량이 매우 적어 연소 시 NOx나 SOx 등의 환경 유해 물질을 발생시키지 않는 장점이 있다. 한편 바이오오일 내 포함되어 있는 다량의 acid, sugar, phenol 화합물 등은 그 경제적 가치가 매우 높기 때문에 케미컬 원료로써도 활용이 가능하다. 급속열분해 공정의 고형부산물인 바이오탄은 탄소함량이 매우 높기 때문에 고형연료로써 활용이 가능하며, 무기성분 함량도 매우 높아 토양 계량제 등으로 활용 될 수 있다. 또한 비표면적이 높고 흡습성이 좋기 때문에 금속이나 유해 화합물을 흡착할 수 있는 흡착제로도 활용이 가능하다. 급속열분해 공정 시 바이오오일로 응축되지 않는 기체성분은 주로 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> 등으로 바이오오일과 비교 시 발열량이 매우 낮은 특성이 있다. 때문에 이들은 연료로 사용하기 보다는 가스화 공정이나 FT 합성 등을 통한 케미컬 생산에 원료로 사용하는 것이 경제적으로 유리하다고 알려져 있다. 본 장에서는 이들의 자세한 활용 방안에 대하여 알아볼 것이다.

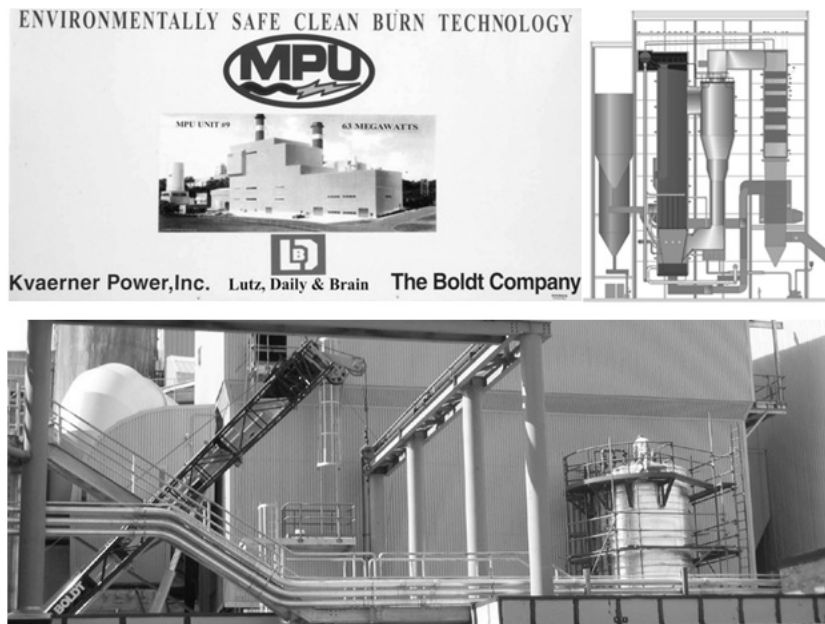


<그림 1> 급속열분해 산물의 이용 방안

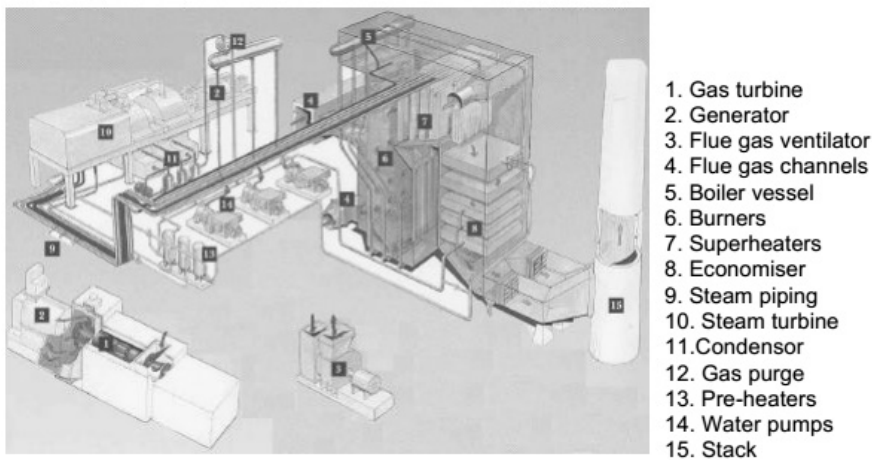
바이오오일은 바이오오일 내에 휘발되지 않거나 비가연성의 물질(수분, 유기산 등)이 다량 존재하기 때문에 다른 화석연료에 비해 인화점이 높은 특성이 있다. 바이오오일의 다양한 물리적 특성은 이러한 발화 특성에 많이 영향을 미치는데 높은 점도, 높은 수분함량 및 고형 성분 함량을 가진 바이오오일일수록 좋지 못한 발화 특성이 나타낸다. 하지만 바이오오일은 한번 발화가 되면 안정적으로 연소하기 때문에 발전용이나 난방용 연료로 사용이 가능하다. 실제로 미국 위스콘신에 위치한 Manitowoc public utilities에서는 10여 년간 난방용 연료로써 바이오오일을 이용하고 있다. 이 외에도 스위스에서는 지역용 난방 연료로 바이오오일을 이용하고 있으며, 네덜란드에서는 15톤의 바이오오일을 기존의 천연가스와 혼합하여 연소시키는 혼소 방법을 이용하여 발전용 에너지를 생산하는 연구도 진행되고 있다.

이러한 혼소 방법은 기존의 바이오매스 유래 연료가 가진 다양한 한계점을 일정부분 극복할 수 있게 해주는 방법이며 값이 저렴한 화석 연료인 석탄 등과 혼합하여 사용하기 때문에 경제적으로도 유리한 측면이 있다. 또한 혼소 공정 중 바이오매스에서 유래한 회분 성분(ash)은 석유나 석탄에서 생성된 회분과 섞이지 않기 때문에 따로 회수 후 재활용이 가능하며 생성되는 타르의 양도 매우 적은 것으로 알려져 있다. 이 외에도 혼소 발전은 건설 시 다른 에너지 생산 플랜트에 비해 기술적인 위험요소가 매우 낮은 장점이 있다.

일반적으로 발전용 플랜트에서 생산되는 에너지는 바이오오일의 연소로 인해 얻어지는 열에너지와 바이오오일로 디젤 엔진을 돌려 생산되는 전기에너지가 있다. 이 중 전기에너지는 에너지 분배가 쉽고 판매하기 편리하기 때문에 열에너지보다 고부가가치 에너지라 할 수 있다. 일반적으로 이러한 전기에너지는 기존의 화석 연료 중 하나인 디젤유(Diesel oil)를 사용하여 엔진을 작동시킴으로써 얻어진다. 이 공정에 사용되어 존재하는 다량의 불순물(수분, 유기산, 고형 성분등)에 상대적으로 둔감한 특성이 있어 엔진 연료로써 바이오오일을 사용할 수 있다는 장점이 있다.



<그림 2> 미국 위스콘신에 위치한 바이오오일 혼소 열병합 발전소



<그림 3> 네덜란드에 위치한 바이오오일과 천연가스 혼소 발전소

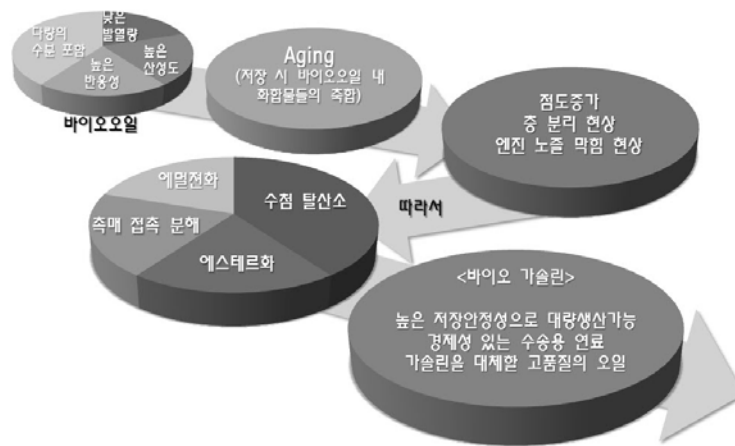
이 공정에서는 엔진이 디젤 엔진(diesel engine)인데, 이는 최대 45%가량의 높은 에너지 효율을 보여주기 때문에 열병합 발전소(combined heat & power plant)에 많이 사용되고 있다. 이러한 디젤 엔진은 바이오오일 내 실제로 바이오오일을 디젤 엔진에 연료로 사용하는 연구는 디젤 엔진 회사인 Ormrod Diesel사, Wärtsilä Diesel사와 Aston University, VTT, MIT, University of Rostock 등의 대학이 공동으로 진행하였다. 하지만 바이오오일의 연료로써

좋지 못한 물리적 특성(높은 산성도, 높은 점도, 낮은 안정성 등)으로 인해 엔진의 부식, 노즐과 연료 투입구 막힘 현상 등이 관찰됨에 따라 최근에는 바이오오일의 단점을 개선시킬 수 있는 개질 반응(upgrading)과 새로운 형태의 엔진을 개발하는 연구에 초점을 맞추어 진행되고 있다.

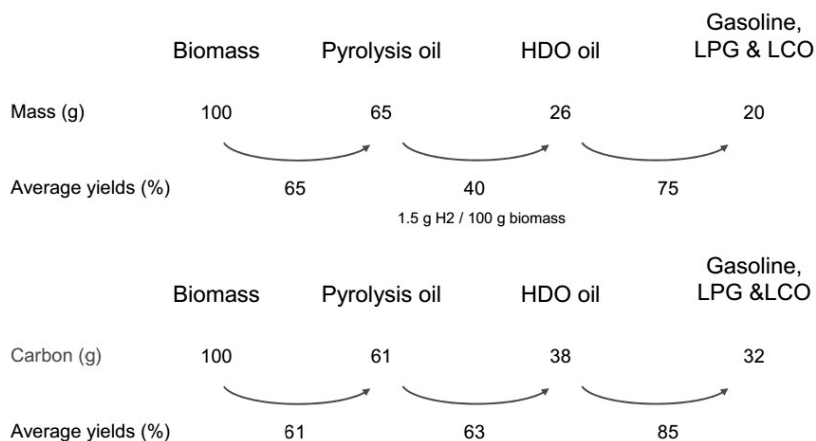
바이오오일은 산업·발전용 연료 외에도 고부가가치 수송용 연료로 사용될 수 있다. 그 첫 번째 예로 바이오오일을 다른 처리 없이 곧바로 디젤 엔진에 주입하여 사용 하는 경우가 있다. 하지만 이 경우에는 바이오오일의 높은 산도, 높은 점도, 고형 성분의 존재로 인해 엔진의 효율적인 작동에 부적합 할 뿐만 아니라 엔진 내부의 결함을 초래할 수도 있다. 따라서 바이오오일이 효과적인 수송용 연료로 활용되기 위해서는 바이오오일 개질 과정(upgrading)이 필요하다. 최근까지 개질의 방법으로 제시된 것은 크게수첨탈산소(hydrodeoxygenation, HDO), 촉매 접촉 분해(catalytic cracking), 에스테르화(esterification), 에멀전화(emulsification)의 네 가지 범주로 나눌 수 있다.

수첨탈산소 방법은 원래 수첨탈황공정, 수첨탈질공정과 같이 기존 석유화학에서 원유 정제 과정에서 황이나 질소 제거를 위해 개발된 공정법이다. 이 방법은 바이오오일에 수소기체와 촉매를 공급하고 열을 가해 반응시켜주는 방법으로써 반응물에서 산소를 제거할뿐더러 알데하이드(aldehyde)와 불포화 화합물들을 좀 더 안정한 물질로 전환하여 바이오오일의 안정성을 높이는 데 효과적으로 알려져 있다[30]. 촉매 접촉 분해법은 제올라이트(zeolite)촉매 하에서 탈수소(dehydration), 탈카르복실화(decarboxylation), 탈카르보닐화(decarbonylation)의 동시 다발적인 반응을 통해 산소를 제거하는 방법이다. 1970년대 후반에 ZSM-5와 같은 합성 제올라이트를 통해 산화된 유기 화합물을 탄화수소로 성공적으로 전환한 바 있으며 특히 모빌(Mobil)사에 의해 메탄올을 가솔린으로 전환하는 기술로 상업화 되었다. 이러한 기술을 적용하여 바이오매스로부터 유래된 열분해 오일이나 열분해 기체를 통해 탄화수소를 생산하는 연구가 활발히 진행되었다. 또한 에스테르화 방법은 바이오오일 내의 유기산을 알코올과 반응시켜 에스테르로 전환시켜주는 것으로써 엔진 부식의 원인이 되는 바이오오일의 산성도를 낮춘다. 뿐만 아니라 바이오오일 내에서 일어날 수 있는 알데하이드류 화합물의 축합 반응에 촉매로 작용하는 산을 제거하여 저장 시 점도 증가, 층 분리, 노즐 막힘 등의 문제가 나타

나는 노화(aging)현상을 완화시켜주는 효과가 있는 것으로 보고된 바 있다[7]. 마지막으로 에멀전화는 네 가지 방법 중 유일하게 화학적 반응을 통하지 않는 방법이다. 바이오오일을 단순히 기존 디젤 연료에 기계적으로 분산시켜 바이오오일이 희석되게 한다. 이에 따라 높은 점도와 산성도, 낮은 발열량 등의 문제점이 상대적으로 상쇄되며 실제 10%의 바이오오일을 혼합한 경우 기존 디젤 엔진과 큰 차이 없는 물성과착화성(ignition quality)을 보였다.



<그림 4> 바이오오일의 단점 개선을 위한 개질 방법



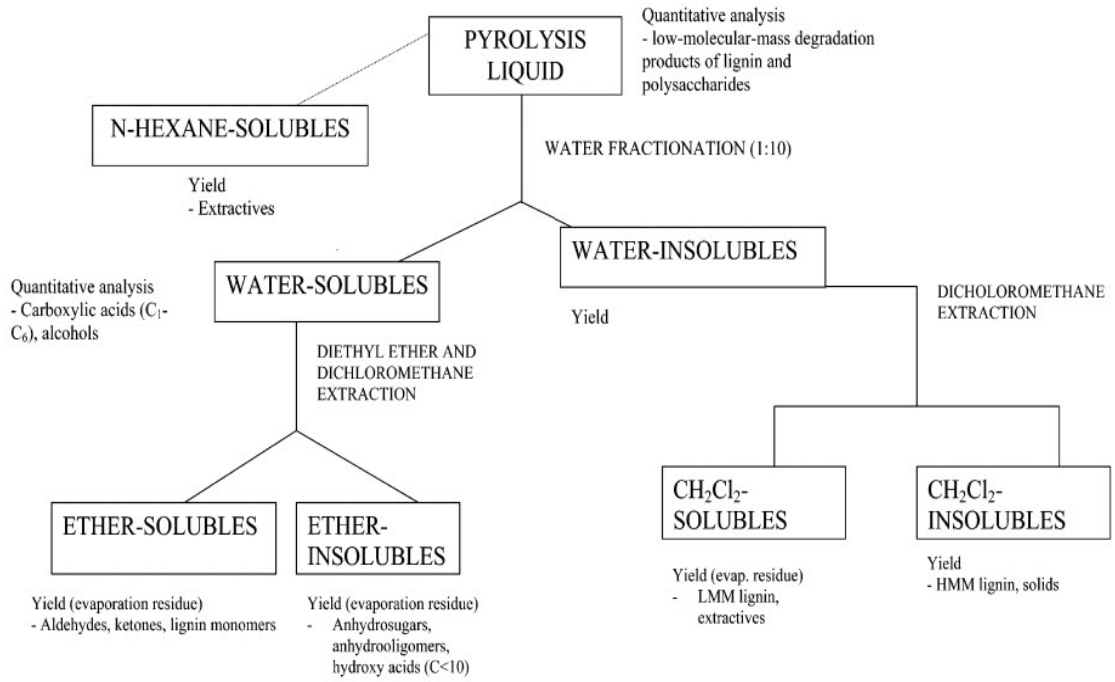
<그림 5> 바이오오일 개질 반응에 따른 물질 수지 및 탄소 수지 변화

○ 급속열분해 바이오오일의 부산물 활용기술

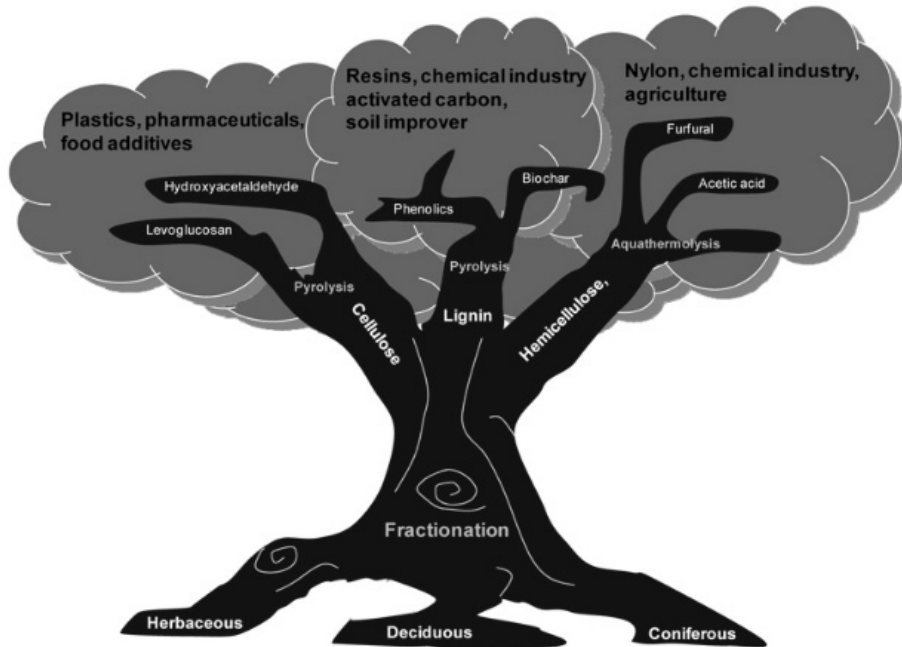
바이오오일 내에는 가스크로마토그래피(Gas chromatography)로 분석 가능한 수백여 가지의 화합물(홀로셀룰로오스, 리그닌 유래)이 존재하며, acetic acid, acetol, hydroxyacetaldehyde, furan, 무수당류 및 phenolic 단량체 등이 주요 성분으로 알려져 있다. 이 외에도 약20-30%가량의 수분을 포함하여 당 성분, GC로 검출되지 않는 고분자량 성분 등이 존재한다. 이렇듯 바이오오일 내에는 다양한 화합물이 존재하기 때문에 바이오오일은 발전용·수송용 연료 외에도 케미컬 원료로써도 활용가치가 충분하다. 바이오오일 내에 화합물의 종류 및 함량은 원료의 종류 및 급속열분해 조건에 따라 달라지며, 바이오매스의 전처리 공정을 통해서도 이를 변화 시킬 수 있다. 그림 27에서 확인 할 수 있듯이 바이오오일 내에 다양한 화합물은 용매의 극성 차이를 통해 분리하며 최종적으로 acid, sugar, alcohol, ketone, aldehyde, phenolics, furan 등으로 분획 할 수 있다.

이 중 탄수화물(홀로셀룰로오스) 유래 화합물은 케미컬 시장에서 매우 각광받고 있으며 anhydrosugar, oligosaccharides, formaldehyde, furfural alcohols, hydroxyacetaldehyde 등이 그 예로 들 수 있다. 특히 대표적인 anhydrosugar인 Levoglucosan과 Levoglucosanone는 향생제나 페로몬, butenolide, 면역억제제 등의 원료로 사용된다[27]. Hydroxyacetaldehyde의 경우 다양한 음식의 착색제로 활용할 수 있으며, ethylene glycol의 산화반응에 이용되는 glyoxal OHC-CHO 생성에 매우 중요한 전구체이다[25]. 대표적인 리그닌 유래 화합물로는 phenol, eugenol, cresols, alkylated phenol 등이 존재하며 이들은 플라스틱이나 의약품, 레진, 접착제 등의 원료로 활용 할 수 있다. 바이오오일 자체로는 물에 희석하여 인공 향미료 등으로 사용 할 수 있으며 실제로 Red Arrow Products Company (미국)와 Chemviron (독일) 등에 의해 상용화 되어있다.



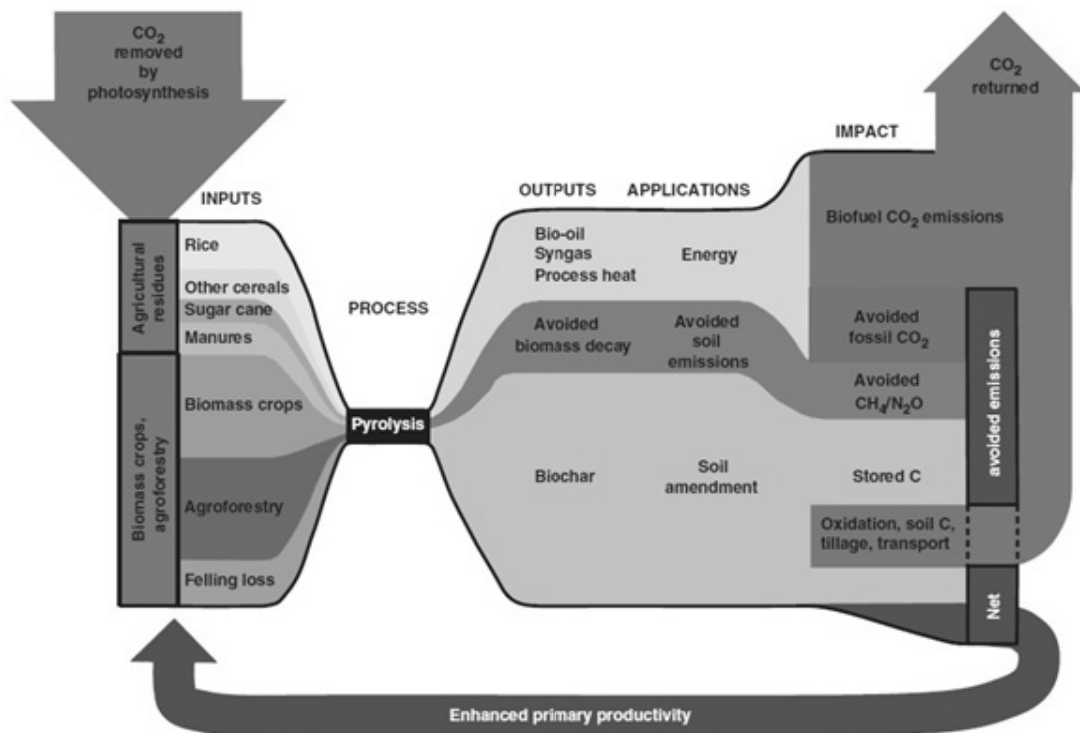


<그림 6> 바이오오일의 용매 분획법에 의한 주요 성분 추출



<그림 7> 바이오매스에서 획득 가능한 주요 화학성분

탄소로 이루어져 있고 토양 첨가제에 적합한 바이오촉는 바이오매스보다 더 긴 기간에 걸쳐 부패되므로 바이오매스가 광합성을 통해 고정시킨 대기 중의 탄소를 더 오랜 기간 함유할 수 있다. 또한 바이오매스가 부패되면서 발생하는 메탄과 아산화질소의 배출을 저감할 수 있다. 이처럼 바이오탄은 황폐한 토양의 생산성을 높이고 온실가스가 배출되지 않게 하여 지구온난화 및 기후변화에 큰 영향을 줄 수 있는 가능성을 가지고 있다.

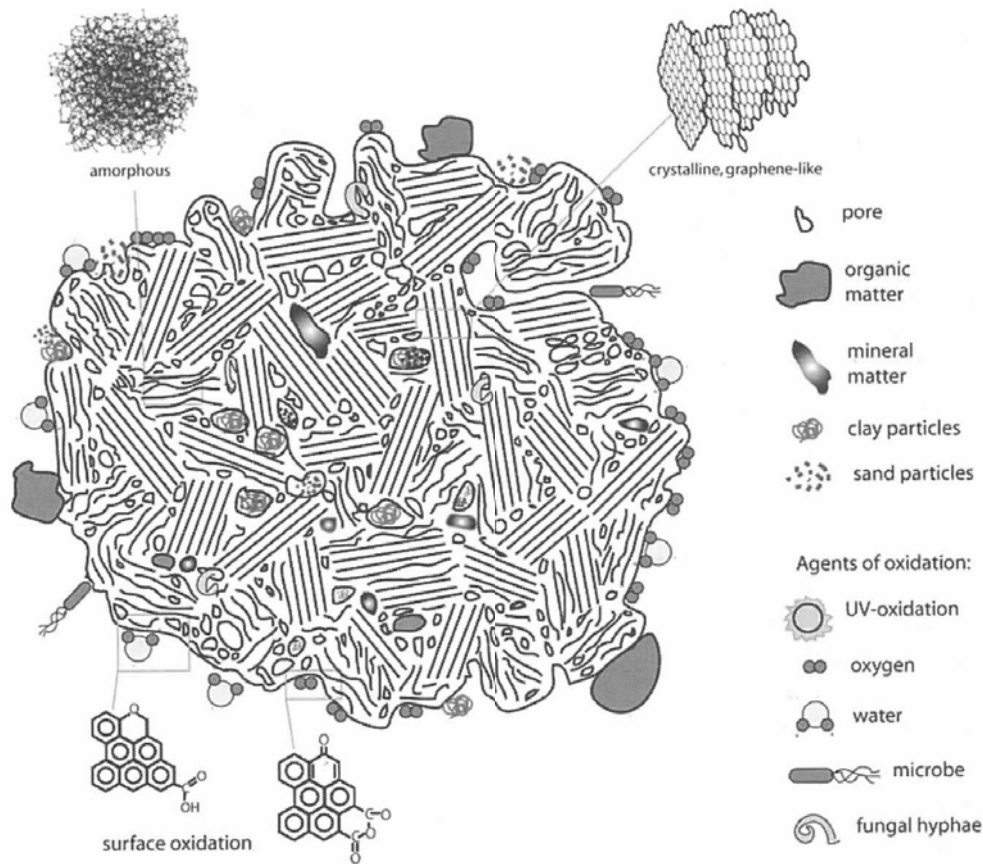


<그림 8> 지속가능한 바이오촉 순환 모식도

일본에서는 오래 전부터 바이오촉을 토양 개량제로 사용하였고 최근의 옥수수나 사탕수수를 바탕으로 시행된 연구에서도 주변의 황폐한 토양에 비해 바이오촉을 토양 개량제로 사용한 토양의 작물은 많은 양을 수확하여 바이오촉의 농업용 토양 개량제로서의 이점이 확인되었다.

바이오촉은 바이오매스 원료에 포함되어있던 영양성분 및 무기질의 대부분과 다량의 탄소를 미세공극 내에 포함하고 있다. 또한 기공이 많아 비표면적이 넓은 물리적 특성을 가지고 있어 수분 및 영양을 잘 흡착한다. 바이오촉

은 pH가 7~8정도이기 때문에 산성 토양에 첨가하여 산성 토양을 중화한다. 또한 바이오탄에 포함된 질소나 인 등 무기성분이 토양에 첨가되어 그러므로 토양개량제로 사용하였을 때 수질 오염이나 토양 침식이 일어나지 않고 토질을 개선할 수 있는 장점이 있다. 동시에 바이오탄 생성 과정 중에 방출되는 탄소가 존재함에도 불구하고 20~50%의 탄소고정효과와 작물 부산물을 제거하는 측면에서 현재 여러 환경 문제들을 완화시킬 수 있다.



<그림 9> 토양에서 결정영역과 비결정영역을 가진 바이오탄 복합체



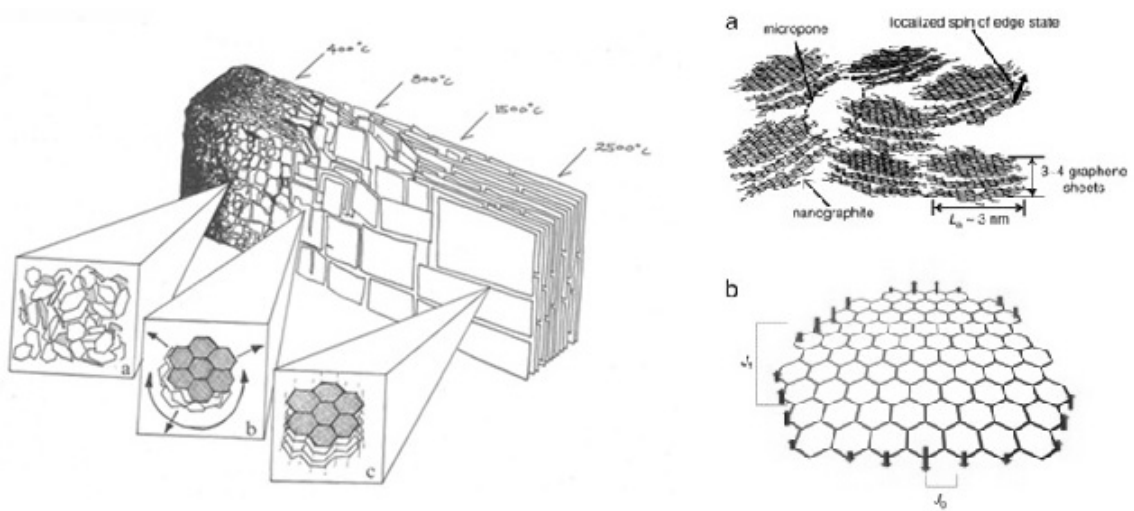
<그림 10> 일반 비료(좌)에 비해 바이오탄을 첨가한 토양(우)에서 자란 식물

실제로 바이오탄을 농업용 토양 개량제로 사용한 경우 영양소가 포함된 수분이 유출되지 않으면서 화학비료 없이 2 ~ 3배의 작물을 생산해내었다. 그림 34에서 확인할 수 있듯이 바이오탄을 첨가한 토양에서 자란 식물이 더 빠른 성장을 보였으며 병충해에 대한 저항성도 높았다. 더불어 바이오탄은 탄소고정효과를 가지고 있기 때문에 비료대신 대량으로 사용할 경우 대기 중 탄소를 기가톤 단위 까지 제거할 수 있어, 현재 가장 문제가 되고 있는 지구 온난화 및 기후변화에도 긍정적인 영향을 줄 수 있다. 하지만 토양에 오래 남아있는 바이오탄은 처음보다 더 많은 양의 산화된 부분과 작용기를 가지고 있기 때문에 미세공극의 크기가 줄어들어 토양개량제로서의 성질을 잃게 된다. 또한 바이오탄 입자의 표면에서 곰팡이 균사가 자란 것을 관찰하였는데 이것 역시 미세공극의 크기를 감소시켜 흡착성능을 잃게 하는 주요 요인이 된다.

바이오촉는 농업용 토양 개량제, 바이오연료 첨가제 외에도 금속 흡착제로 사용될 수 있다. 식수나 폐수에서 검출되는 유해한 네 가지 금속인  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ 를 대상으로 흡착 실험한 결과 용액 내에서 Cu, Zn, Cd, Ni 순서로 뛰어난 흡착률을 보였다. 이러한 용액 내 금속 흡착 성질은 바이오탄

의 비표면적보다는 미세공극의 특성에 더 영향을 받는 것으로 보이며, 이러한 성질을 이용하여 정수 필터 등에 바이오탄을 사용할 수 있다.

바이오촉는 고온, 산소가 없는 조건에서 생성된 탄소를 다량 함유한 물질로, 500°C 이상의 온도에서 생성된 바이오촉의 구조는 활성탄과 같이 탄소가 육각형의 형태로 서로 연결된 벌집 모양의 2차원 평면 구조를 이루는 그래핀(graphene)구조를 갖게 된다. 그러므로 바이오탄으로부터 활성탄을 만들어 다양한 산업소재로 이용할 수 있다. 또한 바이오탄을 700 ~ 1000°C, 산소조건 하에서 산화하거나 화학적 산화를 통해 활성화하여 사용한다. 활성화된 바이오탄은 표면이 침식되어 미세기공이 증가하여 흡착성이 더 좋아진다. 활성탄은 촉매의 담체, 촉매 자체로 사용하거나 정수용 필터, 에어컨 필터, 방독마스크 등 흡착성능을 요구하는 곳에 사용할 수 있다.



<그림 11> 바이오탄 생성 온도별 구조(좌) 및 활성탄 구조(우)



<그림 12> 활성탄의 이용 분야

[참고문헌]

1. A. V. Bridgwater, G. V. C Peacocke, “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. H. S. Heo, Y. K. Park, C. Ryu, D. J. Suh and Y. W. Suh, Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed, *Bioresource Technology*, 101, 91 (2010).
4. S. B. Jones, J. E. Holladay, C. Valkenburg, D. J. Stevens, C. W. Walton, C. Kinchin, D. C. Elliot and S. Czernik, 2009, “Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A design case”, PNNL report-18284.
5. 김재곤 외, 바이오매스로부터 급속 열분해를 통한 바이오오일의 생산기술 연구동향, *한국유화학회*, 31(3), 453 (2014).
6. 국립산림과학원, 바이오매스의 열화학적 변환공정을 이용한 바이오오일의 생산과 이용 (2012).