

셀룰로오스계 바이오연료 생산공정 개발 동향

한국석유관리원 석유기술연구소

김재곤 (jkkim@kpetro.or.kr)

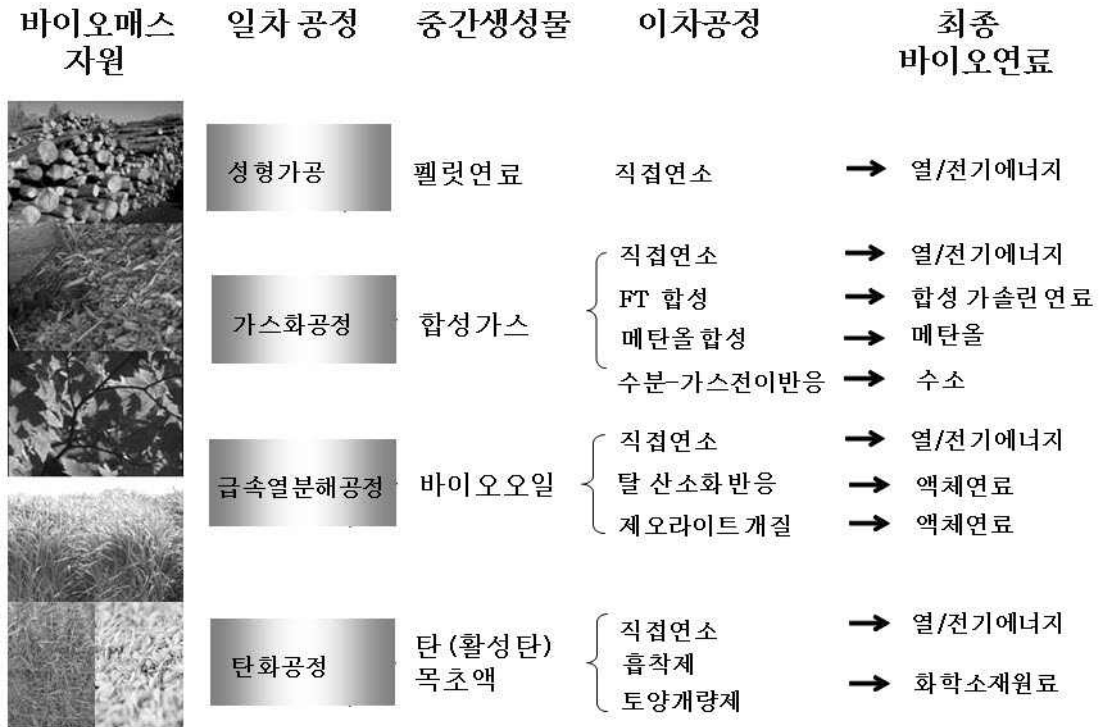
셀룰로오스계 바이오매스는 70% 정도가 탄수화물 기반의 셀룰로오스/헤미셀룰로오스와 25% 정도의 페놀성분인 리그닌으로 구성되어 있다. 셀룰로오스계 바이오매스의 특징은 다른 바이오매스 자원과 비교하여 양적으로 풍부하다는 점과 성장하면서 대기 중의 이산화탄소를 광합성작용의 원료로 흡수하기 때문에 바이오매스는 탄소중립(carbon neutral)하다는 특성을 들 수 있다. 따라서 셀룰로오스계 바이오매스는 기후변화 방지를 위한 청정연료로 가장 적합한 형태이므로 그 효용 가치는 더욱 크다고 할 수 있다.



<그림 1> 바이오매스 유래 바이오연료의 종류

이러한 셀룰로오스계 바이오매스는 적절한 물리·화학적/열화학적 가공공정을 거치면 아래 그림 1과 같이 펠릿, 바이오에탄올(부탄올), 바이오가스 및 바이오오일 등의 바이오연료 형태로 변환하여 화석자원을 대신하여 발전난방용이나 수송용 연료 등으로 활용할 수 있다. 셀룰로오스계 바이오매스를

이용한 다양한 바이오에너지 변환 기술과 이에 따른 바이오연료 형태를 보여준다. 바이오에너지 변환기술은 크게 물리적 변환공정, 생화학적 변환공정 (Biochemical platform)과 열화학적 변환공정(Thermochemical platform)으로 구분되어 진다.



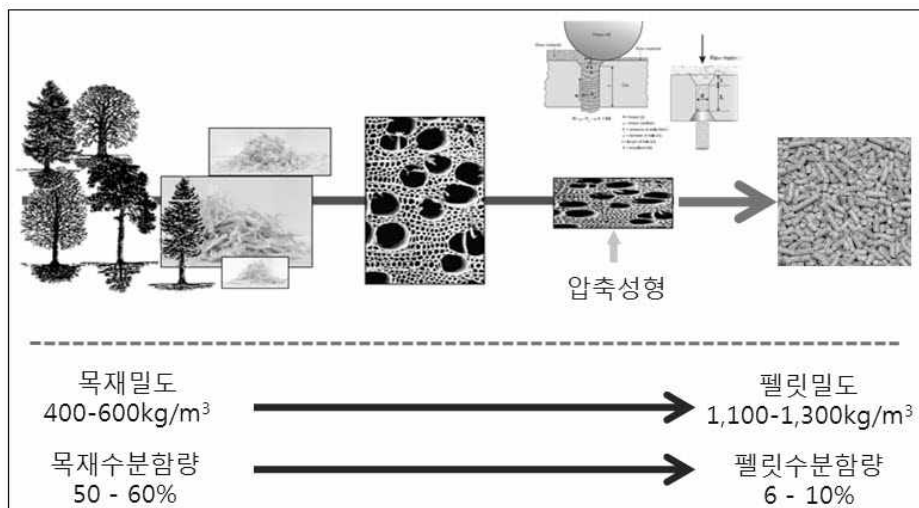
<그림 2> 셀룰로오스계 바이오매스 기반 바이오연료 변환공정에서 생성되는 중간 및 최종 바이오연료

○ 물리적 변환 공정

셀룰로오스계 바이오매스를 활용한 물리적 변환공정은 바이오매스의 화학적 인 처리 없이 바이오매스의 기본 성상을 그대로 유지하면서 물리적으로 형태적 변환을 가하여 칩이나 펠릿을 제조하는 공정을 의미한다. 펠릿(pellet)은 톱밥상의 바이오매스 원료를 작은 원추형 모양으로 압축 성형한 고형 바이오연료로서 밀도가 성형 전 바이오매스의 약 3배에 이를 정도로 압축되며, 크기와 성상이 목재칩보다 균일한 특징을 지니고 있다. 펠릿의 주요성상을 살펴보면 겉보기 밀도(bulk density)는 약 640kg/m 정도이고 크기는 길이

38mm, 직경 6-8mm 이다. 연소하고 난 후에 남는 재의 양은 매우 중요한 성상으로 1% 미만이어야 한다. 펠릿의 단위 중량당 발열량은 바이오매스의 화학적 조성 및 함수율에 크게 영향을 받는다. (셀룰로오스계)바이오매스의 발열량을 살펴보면 수분함량이 거의 없다고 가정할 때 펠릿의 발열량은 톤당 약 19.5GJ 정도로 계산하며 함수율이 50% 일 경우에는 발열량은 톤당 약 9GJ 정도로 감소한다. 펠릿은 톱밥 상의 바이오매스를 압축하여 제조된 바이오연료이기 때문에 에너지밀도가 상대적으로 높고 일반적인 바이오매스 자원과 비교하여 운송과 저장이 용이하다. 또한 펠릿의 크기가 균일하기 때문에 자동난방시설에 사용하기에 적합하므로 펠릿의 대중화를 위해서는 연료이송 자동화 시스템이 함께 개발되어야 한다. 펠릿의 제조과정에서 모질의 수분함량은 발열량과 제조공정에 영향을 미치는 주요 요소로서 이에 대한 정량화된 표준 규격 마련은 펠릿연료의 보급 및 상용화에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다.

펠릿의 제조 과정은 다른 바이오연료 제조공정과 비교하여 매우 단순하다. 첫 단계는 사이즈가 큰 바이오매스 원료를 톱밥 상으로 분쇄한 후에 이를 적정 수준의 수분함량을 유지하도록 건조한 후 아래 그림과 같은 펠릿 제조 장치에서 압축성형에 의해 일정 규격의 펠릿 형태로 제조된다. 이 과정에서 바이오매스 내에 존재하는 수분이 이탈하여 펠릿 함수율이 6-7%를 유지하게 되고 공극이 압착되어 펠릿 밀도가 향상된다.



<그림 3> 목질 펠릿 제조공정 원리 및 주요 특성

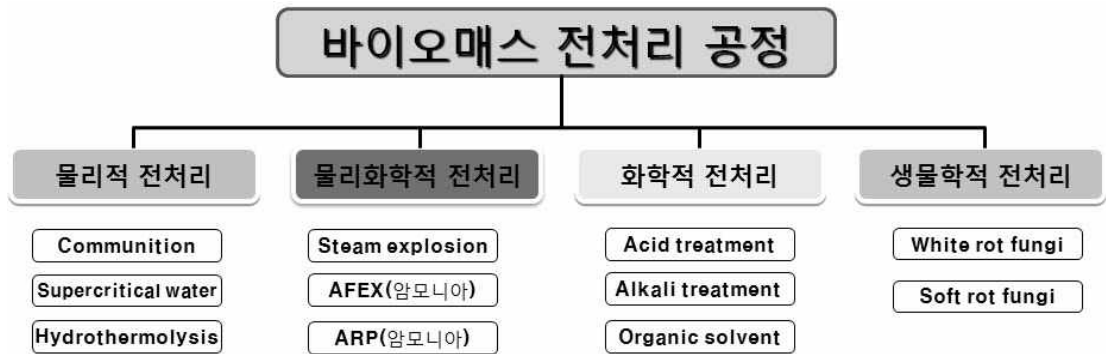
일반적으로 목재펠릿 연료의 특징 중 하나는 압축에 의한 성형과정에서 아무런 첨가 물질이 필요 없다는 점이다. 셀룰로오스계 바이오매스의 주요성분인 리그닌과 헤미셀룰로오스 및 레진성분은 열에 의해 연화되어 열가소성을 나타내게 되며 이는 결국 자체적으로 접착제와 같은 역할을 가지게 된다. 따라서 펠릿화를 위해 특별히 첨가하는 화학물질이 전혀 없으므로 연소과정에서 발생하는 환경오염물질은 전혀 없다.

○ 생화학적 변환공정

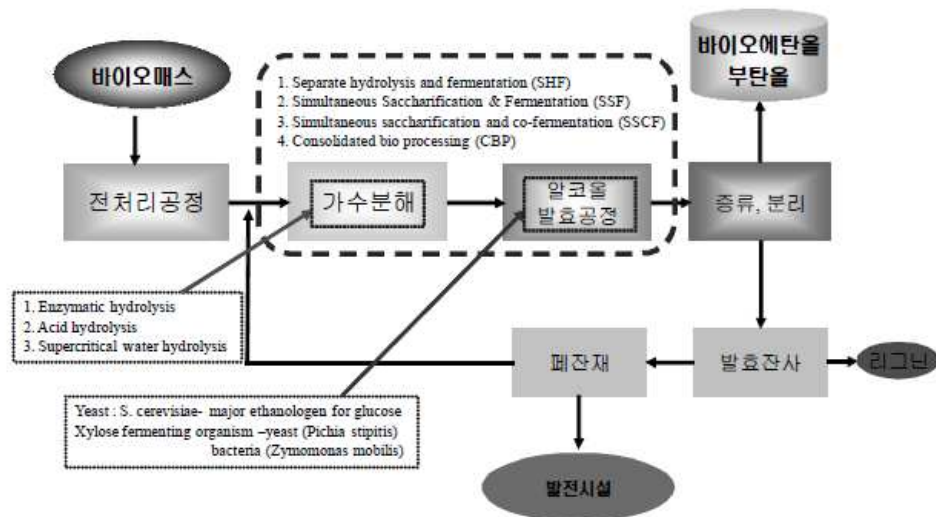
일반적으로 바이오매스의 생화학적 변환공정에 의해 생산되는 바이오연료는 바이오에탄올과 부탄올 등 고부가가치의 수송용 연료이다. 미국과 브라질로 대표되는 바이오에탄올 생산 강국은 대부분 1세대 바이오매스로 대표되는 옥수수과 사탕수수 등 전분질 바이오매스로 바이오에탄올을 생산하고 있다. 최근 들어 식용인 전분질 바이오매스를 수송용 바이오알코올 제조 원료로 활용하는 과정에서 많은 부작용이 제시되면서 70% 이상이 탄수화물로 이루어진 셀룰로오스계 바이오매스(2세대 바이오매스)를 대체 원료로 활용하는 방안이 제시 되고 있다. 셀룰로오스계 바이오매스는 전분질계 바이오매스와는 달리 대부분의 셀룰로오스가 결정영역으로 이루고 있으며, 리그닌이라는 폐놀성 물질로 둘러싸여 있기 때문에 효과적인 바이오연료를 생산하기 위해서는 이러한 장애물을 제거하는 전처리 과정이 요구된다. 셀룰로오스계 바이오매스로부터 바이오에탄올/부탄올 등 수송용 바이오연료를 생산을 위해서는 3단계 프로세스를 거친다.

- 1 단계 : 전처리 공정 (Pretreatment): 셀룰로오스의 결정성 와해, 리그닌 제거를 통한 효소 접근 가능성을 향상
- 2 단계 : 당화 공정(Saccharification): 전처리 과정을 거친 셀룰로오스계 바이오매스의 가수분해를 통해 알코올 발효가 가능한 당류로 변환시키는 공정
- 3 단계 : 발효 공정(Fermentation): 생성된 당을 효모, 박테리아 등 생물학적

으로 에탄올/부탄올로 직접 변환시키는 공정. 최근에는 당화 공정과 발효 공정을 동시에 진행하는 동시 당화 발효 공정(SSF : simultaneous saccharification and fermentation)에 관한 연구가 많이 진행되고 있음.



<그림 4> 셀룰로오스계 바이오매스의 주요 전처리 공정

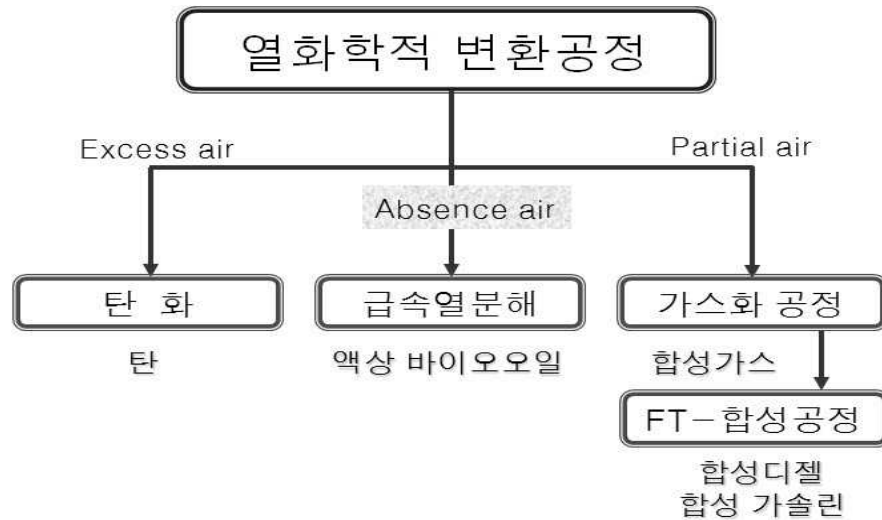


<그림 5> 셀룰로오스계 바이오매스로부터 바이오에탄올을 생산 공정

○ 열화학적 변환공정

셀룰로오스계 바이오매스의 열화학적 변환공정은 그림 12와 표 3에서 설명되듯이 처리온도 및 발생하는 에너지 형태에 따라 크게 탄화법(direct combustion), (급속)열분해법(pyrolysis), 가스화 공정(gasification)과 BTL(Biomass to Liquid) 공정으로 구분된다. 이 과정에서 바이오매스는 크게

네 가지의 에너지 형태인 열에너지(power/heat), 바이오오일(biooil), 합성가스(syngas) 그리고 합성디젤/가솔린(green diesel/gasoline)으로 변환된다. 열화학적 공정은 바이오매스의 셀룰로오스 성분만을 이용하는 에탄올/부탄올 생산 공정과는 달리 바이오매스를 구성하는 모든 구성성분을 이용한다는 장점이 있다.



<셀룰로오스계 바이오매스의 열화학적 변환공정>

<다양한 열화학적 변환공정에서 발생하는 열분해 산물의 수율>

Mode	Condition	Liquid (% biooil)	Solid (% char)	Gas (%)
Fast pyrolysis	> 500° C short hot vapor residence time ~1s	75	12	13
Intermediate pyrolysis	> 500° C hot vapor residence time ~ 10-30s	50 (2 phase)	25	25
Carbonization (slow)	> 500° C hot vapor residence hour ∞days	30	35	35
Gasification	~750-900° C hot vapor residence time ~10-30s	5	10	85
Torrefaction (slow)	~290° C, solid residence time 10 - 60min	0 (up to 5%)	80	20

[참고문헌]

1. Maniatis, Kyriakos. 2011. EU Perspectives on Thermochemical Biomass Conversion. tcbiomass 2011. 28~30 September, Chicago, IL, USA.
2. Oak Ridge National Laboratory. 2005. Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry : The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply. DOE and USDA. USA.
3. 국립산림과학원, 바이오매스의 열화학적 변환공정을 이용한 바이오오일의 생산과 이용, (2012).