

## 급속 열분해 이용 바이오오일의 생산공정 개발 동향

한국석유관리원 석유기술연구소

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

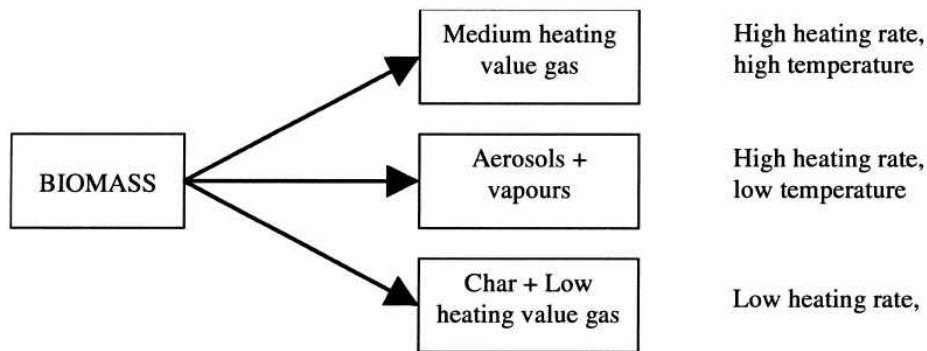
### ○ 급속열분해 이용 바이오오일 제조공정

바이오매스 열분해 반응의 기초적인 진행단계를 설명하기 위한 수많은 반응 경로와 메커니즘들이 제시되고 있다. 그러나 최근 활발히 연구되어온 2세대 바이오매스의 경우 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 그리고 리그닌과 같은 천연고분자물질(biopolymers)들이 주성분을 이루는 일종의 복합체로서 그 자체가 거대고분자물질(macropolymers)이라고 할 수 있으며, 열적 분해(thermal decomposition) 과정 역시 복합적인 다단계 반응으로 진행되기 때문에 열분해 과정을 정략적으로 정확하게 설명하는 것은 매우 어려운 일이다.

산소가 없는 열분해 반응조건에서 바이오매스의 고분자 결합이 분해될 정도의 열에너지가 공급되면 고분자 물질을 구성하고 있는 각각의 성분이나 다른 저분자물질로 분해된다. 그러나 1차 열분해 생성물이 반응기 내에 체류하는 동안 쪼개짐(cracking)이나 탈수반응을 동반하는 재축합(recondensation) 반응과 같은 후속 반응이 일어나게 된다. 따라서 1차 생성물인 액상 생성물의 수율은 줄어들고 대신 가스와 바이오탄의 수율이 증가하는 현상이 나타난다. 그러므로 1차 열분해 생성물이 생성된 직후 반응기에서 체류하는 시간을 최소화 한다면 후속적인 반응이 일어날 수 있는 기회를 최소화 할 수 있다는 논리가 성립된다. 급속열분해 공정은 바로 이러한 원리에서 입각하여 고분자 물질의 열분해에 의한 1차 생성물에 대하여 적절한 온도조건에서 초단위 극히 짧은 체류시간을 제공함으로써 액상 생성물의 회수율을 극대화할 수 있도록 고안된 공정이다. 그림 3-16은 온도와 열전달 속도 조건에 따른 바이오매스의 열분해 경로를 나타낸 것이다. 바이오탄의 생산을 목적으로 하는 경우라면 보다 낮은 온도 조건과 느린 열전달 속도가 제공되어야 하며, 가스의 회수를 목적으로 한다면 고온과 빠른 열전달 속도의 조건을 필요로

할 것이다.

급속열분해 반응에서 채택되고 있는 체류시간은 경우에 따라 5초 정도까지 적용되기도 하지만 보통은 약 2초 이내이며, 최근에는 점차 더 짧은 milli-seconds 단위 체류시간이 적용되고 있다. 이렇게 짧은 체류시간을 공정 조건으로 할 경우 특별히 “flash pyrolysis” 라고 하기도 한다. 체류 시간외에, 급속열분해 반응의 주요한 필수 공정조건을 살펴보면 다음과 같이 요약할 수 있다. 먼저 적정한 온도로 제어되어야 한다는 것이다. 반응기와 목표 생성물에 따라 약간 다르지만 보통의 경우 반응기의 온도는 약 400 ~ 500°C 전후의 온도가 적용되고 있다. 다음으로 빠른 열전달 속도를 필수 조건으로 들 수 있는데, 이 조건을 만족시키기 위해서는 미세하게 분쇄된 시료를 투입하여야 한다. 마지막으로 재빠른 응축이 이루어져야 하는데 이는 반응기를 빠져나온 1차 생성물이 반응기 이후에서 후속반응을 일으키지 않도록 하기 위함이다.



<그림 1> 바이오매스 열분해 기작의

○ 급속열분해 공정 원리

바이오매스 열분해 반응은 반응초기에 물과 탄화물, CO, CO2 등이 주 생성물로서, 발생하는 탈수반응경로와 액상 생성물 및 휘발성 가연기체를 생성하는 고분자 결합해제 반응경로가 경쟁적으로 이루어진다. 그러므로 주어지는 반응조건에 따라 열분해 생성물의 성분 및 수율이 달라지게 된다.

1970년대부터 많은 연구자들은 열분해 반응조건과 생성물과의 관계를 밝히

기 위한 수많은 실험들을 통하여 약 100°C 이상의 온도에서 탈수반응이 시작되어 넓은 온도에 걸쳐 나타나지만, 특히 약 200°C 를 지나면서 수분 생성을 비롯한 CO, CO<sub>2</sub> 가스 및 탄화물 생성이 뚜렷하게 증가하는 경향이 있음을 관찰하였다. 약 300°C 정도의 온도에서 열분해 생성물로부터 levoglucosan과 같은 단위 분자가 검출되거나, 혹은 액상 생성물의 수율 증가가 일어나게 됨을 알 수 있었다. 그리고 약 600°C 이상의 온도에서는 가연성 가스를 포함하는 가스의 수율이 증가하는 현상을 발견하였다. 연구자들은 온도뿐만 아니라, 가열속도(heating rate)도 열분해 생성물의 구성에 큰 영향을 미치는 반응조건이라는 사실을 알아내었다. 많은 실험중에서, 가열 속도가 느릴수록 탄화물을 비롯한 탈수반응 산물의 수율이 증가하였으며, 가열 속도가 빠를수록 가연성 휘발물의 수율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이상에 제시한 가열속도 조건은 소규모 회분식 반응기나 열중량 분석기를 이용하는 실험 특성에 따른 반응조건으로서, 시료 물질에 대한 충분한 열전달이 이루어진다는 전제하에서 볼 때 결국은 물질에 대한 열전달 속도와 같은 개념으로 이해할 수 있다. 그러므로 생상 생성물의 생성을 위해서는 약 400-600°C 정도의 온도조건에서 빠른 열전달 속도의 에너지 공급이 이루어져야 한다.

급속열분해는 열분해 반응 메커니즘 원리와 실험들을 통해서 도출된 반응조건을 반영하여 개발된 공정으로서, 액상 생성물의 회수율을 극대화 하기 위하여 개발된 공정이다. 그러므로 적절한 온도를 일정하게 제공할 수 있으며, 시료에 대한 빠른 열전달이 가능한 반응기의 사용이 매우 필수적인 요소가 된다. 보편적으로 빠른 열전달을 위하여 시료 물질의 입자 크기를 가능한 최소가 되도록 가공하여 사용하기도 한다. 증기상 생성물들이 반응 영역에 오래 머무르게 되면, 더욱 분해되어 가스로 전환되거나 반응기 내부에 잔류하는 탄화물과의 접촉에 의하여 탄화물 형성 반응에 참여할 수 있기 때문에 응축성 증기 생성물들이 생성되는 즉시 반응지역을 벗어날 수 있도록, 즉, 증기 상 체류시간(vapor residence time)이 최소가 될 수 있도록 공정 조건을 제어해야 한다. 또한 반응기를 빠져 나가는 응축성의 증기 생성물이 반응기 밖에서 2차적인 반응에 참여하는 확률을 최소화하기 위하여 반응기로부터 증기상 생성물 배출에 이어 신속하게 응축될 수 있도록 공정을 설계하며, 급속 냉각장치를 설치해야 한다.

○ 급속열분해 영향 인자

열분해 반응에 영향을 미치는 인자는 입자 고유의 특성으로서 바이오매스의 조성, 성분, 입자크기 등이 있으며 운전 조건인 가열속도, 열분해 온도, 체류시간, 압력, 촉매, 분위기, 산소의 주입 유무, 반응기 형태, 반응기 내 바이오매스와 기체의 접촉방법등이 있다. 이들 인자들에 따라 열분해 생성물의 정량적, 정성적 조성 및 발생량이 달라진다.

1) 입자 특성

열분해는 흡열반응이므로 외부 열원으로부터 반응 물질에 열을 공급해야한다. 수분의 기화온도는 유기물의 열분해 온도에 비하여 낮기 때문에 만약 반응물질의 수분함량이 높을 경우에는 공급된 열이 우선적으로 수분 증발에 사용될 것이다. 게다가 반응물질이 수분과 반응하여 생성물의 분포에 영향을 미칠 수 있으므로, 일반적으로 열분해에 사용되는 바이오매스의 수분 함량은 10% 이내로 제어된다. 따라서 농·임산 폐기물과 같이 수분함량이 높은 바이오매스 원료는 우선 적절한 건조과정을 통하여 수분함량을 낮추어야 한다.

고형 바이오매스에 포함된 수분은 두 종류가 있다. 하나는 수분이 바이오매스에 물리적으로 흡착된 상태인 자유수이고, 다른 하나는 성분과 화학적으로 결합된 상태로 존재하는 결합수이다. 일반적으로 고형 바이오매스의 표면에 부착되어 있는 자유수는 증기압이 주변 대기의 수증기 부분압력보다 높을 때에 비가역적으로 증발하며 100℃ 이하에서도 자유수의 증발은 쉽게 일어난다. 그러나 결합수의 경우 효과적인 증발을 위해서는 100℃ 이상의 온도가 필요하며 증발이 가역적으로 진행되고 증발속도가 비교적 느리다. 특히 주변 습도가 높을 경우에는 증발이 일어나지 않고 수분이 바이오매스 내부로 전달되어 주요 구성물질의 조직을 부드럽게 하거나 변성 시킨다. 바이오매스에는 출처에 따라서 저분자의 휘발성 유기물질들이 다량 포함되어 있는데 이들을 100℃ 이하의 저온에서도 증발하는 경향이 있으므로 건조방법을 선택할 때에 이를 고려하여야 한다. 건조 장치는 바이오매스 종류에 따라서

다양하며 슬러지나 농·임산폐기물과 같이 수분함량이 높고 입자가 작은 경우에는 low pressure dewatering, drying beds, pressure filtration, vacuum filtration, belt pressure filtration, centrifugation에 이은 steam drying 방법이 주로 사용된다.

3차원 구조의 고�형 바이오매스에 열을 가하면 표면의 온도부터 상승하면서 온도차에 의하여 열이 내부로 전달되게 된다. 이때 바이오매스의 온도가 열분해 온도까지 이르면 고�형물질이 용제(ablation)되면서 열분해 반응이 시작된다. 용제된 물질은 반응온도에서 액상이며 바이오매스의 내부에서 생성된 경우 확산이나 대류를 통하여 외부로 빠져나오게 된다. 이때 바이오매스 입자가 과도하게 클 경우에는 용제된 반응 중간 물질이 바이오매스 내부나 표면에서 2차 반응을 통하여 타르, 바이오탄, 가스 등과 같은 열에 안정된 최종 물질로 전환되면서 열분해 반응속도가 느려지게 된다. 외부에서 바이오매스 입자에 가해진 총 열량은 열손실이 없는 경우에 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$Q = H_r A_p (T_r - T_p) = m_p C_p \left( \frac{dT_p}{dt} \right)$$

(1)

$$\left( \frac{dT_p}{dt} \right) = \left( \frac{A_p}{m_p} \right) \left( \frac{h_r}{C_p} \right) (T_r - T_p)$$

(2)

$Q$  = 단위시간 당 전달된 열량,  $h_r$  = 반응기에서 입자로의 총 열전달계수

$A_p$  = 입자의 총 표면적,  $m_p$  = 입자의 총질량

$C_p$  = 입자의 총 열용량,  $T_p$  = 입자의 온도

$T_r$  = 반응기의 온도,  $t$  = 시간

식에서 알 수 있듯이 입자의 온도 상승속도는 외부온도와 입자의 온도차에 비례할 뿐만 아니라 입자의 단위 질량당 표면적에도 비례한다. 즉, 동일한 바이오매스 질량의 입자 크기를 작게 할수록 총 표면적이 증가하고 이에 비

래하여 입자의 온도 상승속도는 높아진다. 이와 같이 바이오매스 입자의 크기는 열분해 과정에서 물질전달이나 열전달에 크게 영향을 미치며 입자가 작을수록 최종 생성물로 바이오탄과 같은 고상 생성물보다 분자량이 작은 액상 바이오오일이나 가스의 수율을 높일 수 있다. 그러나 바이오매스의 입자 크기를 작게 하는 과정은 많은 운전비용을 필요로 한다. 연구에 의하면 나무 입자를 20mm에서 1mm로 줄이는데 사용하나 기계나 전기료에 차이는 있지만 대략 톤당 3~9 US\$ 가 소요된다. 따라서 열분해 목적 생성물의 수율, 성상과 더불어 경제성을 고려하여 바이오매스 입자 크기를 결정하여야 한다.

2세대 바이오매스 자원은 나무를 비롯하여 유기성 슬러지, 농·임산폐기물, 식품가공폐기물, 농산폐기물 등 매우 다양하며 따라서 이들은 구성성분과 함량이 서로 다르다. 예를 들어 나무는 주로 셀룰로오스(50 wt%), 헤미셀룰로오스(20 wt%), 그리고 리그닌(25%)으로 이루어져 있으나, 농·임산 폐기물에는 리그닌보다 단백질과 지방성분이 더 포함되어 있다. 바이오매스를 이루는 화학물질에 따라서 열분해 특성과 생성물의 분포가 달라지기 때문에 열분해 실험에 사용하고자 하는 바이오매스의 주요 구성성분과 이들의 열분해 특성을 이해하는 것이 효율적인 반응기 운전에 중요하다.

## 2) 반응 특성

열분해 반응에서는 가열속도가 커짐에 따라, 즉 급속 가열의 경우 저속 가열보다 열분해 가스의 생성량은 증가하며, 유기성 액체와 수분 그리고 바이오탄의 생성량은 감소한다. 열분해 가스 중 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>와 고분자 물질의 수율은 가열속도가 커짐에 따라 130 바이오매스의 열화학적 변환공정을 통한 바이오오일의 생산과 이용증가하며, CO<sub>2</sub> 발생량은 감소한다.

열분해 온도는 실제 공정에 있어 운전비용을 직접 반영하고 생성물의 질과 수율에 밀접한 관련이 있으므로 가장 중요한 영향 인자이다. 일반적으로 고온일수록 분해가 잘 일어나 기상 물질의 생성량은 증가하고 고체상의 바이오탄 생성량은 감소하는 것으로 알려지고 있다. 상대적으로 저온에서는 기상

생성물의 수율은 낮아지고 액상 생성물의 수율은 높아진다. 그러나 바이오오일의 생성량은 온도에 따라 큰 변화가 없다. 기상 생성물의 조성은 열분해 온도가 증가할수록 H<sub>2</sub> 생성량은 증가하며, CO<sub>2</sub>의 생성량은 감소한다. 반면에 CO 및 CH<sub>4</sub>의 생성량은 온도에 따라 거의 변화가 없다.

열분해 반응온도는 반응시간과 더불어 최종 생성물의 분포에 영향을 미치는 가장 중요한 변수이다. 이들 두 운전인자에 따라서 생성물의 분포가 크게 달라진다. 반응온도가 높을수록 가스나 저분자 액상 물질의 수율이 증가하고 반응온도가 낮을수록 축합반응, 중합반응에 의하여 바이오탄 생성량이 증가한다. 고정탄소 함량이 높은 바이오탄 생산이 목적인 탄화반응(carbonization)은 400℃ 근방에서 수십 분에서 수 일간 진행되며, 액상 생성물인 바이오오일 생산을 목적으로 하는 급속열분해는 400 ~ 500℃

근방에서 수 초 내의 짧은 체류시간을 갖는다. 또한 80% 이상의 가스 생산을 목적으로 하는 열분해 가스화는 700℃ 이상의 온도에서 수행하며 체류시간도 수 초 이내로 유지한다.

고형 바이오매스의 열분해 반응은 기체, 액체, 고체상이 동시에 존재하는 3상 반응이므로 반응기 온도 또는 반응기 내부의 공간 온도와 바이오매스 입자 온도와는 상당한 차이가 있다. 즉, 반응기 온도에 비하여 고형 바이오매스 입자의 반응온도가 낮으며, 입자의 크기 및 물리적 성질에 따라 차이는 있지만, 입자 내부의 온도는 표면 온도에 비하여 매우 낮게 마련이다. 따라서 반응기 온도와 실제 열분해 반응 온도와의 차이가 최소화되도록 반응기를 설계하고 운전하는 것이 중요하다.

열분해는 1차적으로 고체상의 열분해 반응이 중요하지만 분해된 생성물 사이의 기상 반응도 매우 중요하며 이러한 2차적인 기상 반응에 영향을 미치는 변수가 체류시간이다. 체류시간이 길어지면 기상 충돌에 의한 열분해(thermal cracking)와 재중합(repolymerization)과 같은 2차적 반응이 일어나서 CH<sub>4</sub>나 H<sub>2</sub>와 같은 열적 안정성이 더 높은 성분들이 많이 생성된다. 2차적 반응은 중질유의 열분해에 의하여 부산물과 함께 경질유를 생성하거나 재중합, 축중합, Diels-Alder 등에 의하여 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 또는 더 무거운 중질유를 생성한다.

체류시간은 반응기 체적, 반응기 온도, 유입가스 유량 등을 통해 변화시킬 수 있으며, 이러한 반응 조건과 시료의 형태는 2차 반응의 우열에 중요한 역

할을 한다. 분위기 조성에 사용되는 열분해 매체에는 반응성 액체와 기체가 있다. 용융염(molten salts)이나 방향족 오일 등의 액체 매체를 사용하면 열전달이 우수하여 반응이 촉진되고, 매체와 시료가 잘 접촉하므로 비용을 절감할 수 있으며, 기체 매체를 사용하면 시료의 산화적 분해와 환원적 분해를 유도할 수 있다.

순수한 의미의 열분해는 무산소 상태에서 일어나는 반응이지만, 열분해에 필요한 에너지를 외부에서 공급해 주어야 하는 문제가 있으므로, 실제로는 열분해 생성물을 산소가 존재하는 상태에서 연소하여 열분해에 필요한 열을 공급하고 잉여 열을 회수하는 건류가스 시스템이 많이 이용된다. 산소의 존재 하에서 열분해가 진행되면 CO 생성량의 최대가 되는 반면 무산소 열분해에서는 H<sub>2</sub> 생성량이 최대가 된다. 산소 원으로 공기를 이용하는 경우에는 열분해 생성가스의 대부분을 N<sub>2</sub>가 차지하게 되므로 효율이 떨어진다.

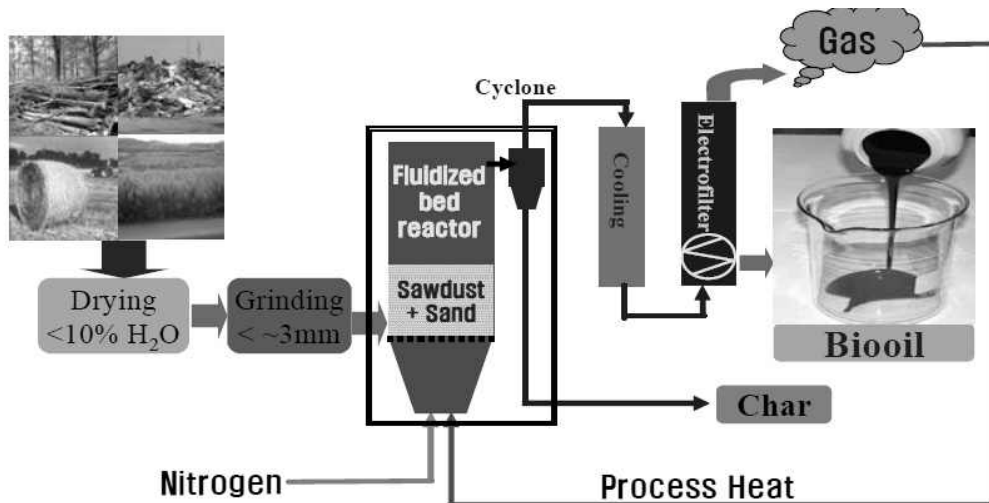
저압의 주요 장점은 전도와 대류에 의한 열손실을 감소시키며 복사에 의한 열전달이 효과적으로 이루어진다는 것이다. 또한 생성물이 즉시 흡인되므로 2차 열분해 반응이 감소되어 오일의 수율이 높아지는 것으로 알려져 있으며 적절한 촉매를 사용하면 반응 온도를 낮출 수 있다는 보고도 있다.

### ○ 장치 및 공정

그림 2는 유동층 반응기를 이용한 급속열분해 공정의 구성요소를 나타낸 것으로 기술개발 중인 원료공급장치, 열분해반응기, 사이클론, 냉각장치와 전기집진장치를 간략히 구성한 것이다. 급속열분해 반응기는 일반적으로 특수합금강으로 제조되며, 반응기내에는 열분해 과정 중에 흘러주는 유동화 가스인 질소가스의 원활한 분산을 위하여 여러 개의 구멍이 있는 두 개의 판을 서로 엇갈리게 장착되어 있다. 유동층 급속열분해 반응기에는 열전달 유동매체로서 주로 모래를 이용하며 유동매체부분의 온도가 반응온도에 도달하면 톱밥상의 목질바이오매스는 스크류 방식의 원료 공급장치에 의해서 열분해 반응기에 채워진 모래 속으로 공급되면서 열분해 반응은 시작된다. 급속열분해 공정은 무산소 조건, 즉 질소가스 존재 하에서 수행된다. 질소가스는 목



질바이오매스와 모래의 원활한 유동을 위하여 열분해반응기 하단부에서 공급해준다. 이러한 유동가스 공급량과 반응기 내부의 부피를 고려하여 목질바이오매스의 열분해에 의해서 생성된 기체상의 열분해 생성물이 반응기내에 약 1 - 2초 동안 체류하도록 조절한다. 열분해반응기에 부착된 사이클론은 열분해 과정에서 발생하는 기체상의 열분해 생성물과 고형분인 탄화물을 원심력을 이용하여 분리하는 장치로서 바이오탄은 사이클론 하단부에 위치한 저장고에 모아진다. 목질바이오매스의 급속열분해 과정에서 발생하는 기체상의 열분해 생성물은 사이클론에서 대부분의 바이오탄이 제거된 후에 냉각장치에서 1차 응축반응이 일어나며, 이 후 코로나 방전원리를 이용하는 전기집진장치에서 액상의 바이오오일로 변환된다.



〈그림 2〉 급속열분해 공정 모식도

<표 1> 열분해 바이오-오일 생산 공정 현황 (2012년, 10 kg/h 이상)

Host organization	Country	Technology	Capacity kg feed/h	Capacity kg bio-oil/h	Applications	Status
ABRITech/Advanced Biorefinery Inc., Forespect	Canada	Auger	70-700 2,000		Fuel	Operational commissioning
Agri-Therm/University of Western Ontario	Canada	Fluid bed	420		Fuel	Upgrade
Biomass Engineering Ltd.	UK	Fluid bed	250		Fuel and products	Construction
BTG	Netherlands	Rotating cone	250	200	Fuel and chemicals	Operational
BTG BioLiquids EMPYRO	Netherlands	Rotating cone	6,500	5,000	Fuel	In design phase
Ensyn several	Canada & USA	Circulating fluidized bed	3-3,100	2-2,350	Fuel and chemicals	Operational
Fraunhofer UMSICHT	Germany	Ablative	250		Fuel	Commissioning
Fortum	Finland	Fluid bed	10,000		Fuel	Construction
Genting	Malaysia	Rotating cone	2,000		Fuel	Dormant
GTI	USA	Hydropyrolysis	50		Transportation fuel	
Iowa State University	USA	Fluidized bed	10		Fractionated oils for fuels and products	Operational
KiOR	USA	Catalytic fast pyrolysis	21,000		Transportation fuel	Commissioning
KIT	Germany	Twin auger	1,000		Transportation Fuel	Operational
Metso	Finland	Fluid bed	300		Fuel	Operational
Mississippi State University	USA	Auger	200	150	Fuel	Construction
National Renewable Energy Laboratory	USA	Fluid bed	12	10	Fuels and chemicals	Operational
Pytec	Germany	Ablative	250		Fuel	Commissioning
Red Arrow/Ensyn several	USA	Circulating fluidized bed	125-1,250		Food products and	Operational

					fuel	
Renewable Oil International LLC	USA	Auger/moving bed	105		Fuel	Operational
RTI International	USA	Catalytic fast pyrolysis	40		Transportation fuel	Construction
UDT	Chile	Fluid bed	15		Fuel and chemicals	Operational
UOP	USA	Circulating fluidized bed	40		Transportation fuel	Construction
University of Science and Technology of China, Hefei	China	Fluid bed	120		Fuel	Operational
Virginia Tech	USA	Fluid bed	250		Fuel	Operational
VTT	Finland	Fluidized bed	20		Fuel	Operational

Source: Jani Lehto, Anja Oasmaa, Yrjo Solantausta, Matti Kyto and David Chiaramonti, “Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils” , VTT technology 87 (2013).

[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. 국립산림과학원, 바이오매스의 열화학적 변환공정을 이용한 바이오오일의 생산과 이용, (2012).
4. 최연석, 김석준, 최항석, 급속열분해(fast pyrolysis) 기술을 이용한 목질 바이오오일 제조기술 동향, 기계와 재료 19권 4호, pp.45-54, 2007