

바이오매스로부터 급속 열분해를 통한 바이오오일의 생산기술 연구동향

김재곤[†] · 박조용 · 임의순 · 하종한

한국석유관리원 석유기술연구소

(2014년 8월 18일 접수; 2014년 9월 3일 수정; 2014년 9월 19일 채택)

Research Trend of Bio-oil Production from Biomass by using Fast Pyrolysis

Jae-Kon Kim[†] · Jo Yong Park · Eui Soon Yim · Jong Han Ha

*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality &
Distribution Authority (K-Petro), Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*

(Received August 12, 2014; Revised September 12, 2014; Accepted September 18, 2014)

요약 : 본 논문에서는 바이오매스로부터 급속열분해를 통해 난방용, 발전용 및 수송용 연료로 사용하기 위해 바이오오일을 생산하는 기술개발 현황을 나타내었다. 바이오매스를 작은 규모의 액체연료로 전환하기 위해 가장 효율적인 방법 중 하나는 급속열분해이다. 급속열분해를 통한 바이오오일은 450 °C ~ 600 °C 온도에서 바이오매스가 신속히 열분해 되어 증기 급냉을 위해 외부 산소가 없는 조건에서 생산된다. 이 바이오오일은 최초 건조 바이오매스 기준 최대 75 무게%까지 생산할 수 있지만, 일반적으로 60-75 무게% 수준이 적합하다. 본 연구에서는 바이오매스의 원료특성, 바이오오일 생산원리, 바이오오일의 특성 및 활용분야에 대한 최근의 개발현황을 살펴보았다.

주제어 : 급속열분해, 바이오오일, 바이오연료, 바이오매스

Abstract : The paper provides a review on bio-oil production technology from biomass by using fast pyrolysis to use heating fuel, power fuel and transport fuel. One of the most promising methods for a small scale conversion of biomass into liquid fuels is fast pyrolysis. In fast pyrolysis, bio-oil is produced by rapidly heating biomass to intermediate temperature (450 ~ 600 °C) in the absence of any external oxygen followed by rapid quenching of the resulting vapor. Bio-oil can be produced in weight yield maximum 75 wt% of the original dry biomass and bio-oils typically contain 60-75% of the initial energy of the biomass. In this study, it is described focusing on the characterization of feedstock, production principle of bio-oil, bio-oil's property and it's application sector.

Keywords : Fast pyrolysis, Bio-oil, Biofuel, Biomass

[†]Corresponding author (E-mail: jkkim@kpetro.or.kr)

1. 서론

세계 각국이 현재 경제성 관점이 아닌 장기적 시각에서 에너지 안보, 에너지원 다양화 및 온실가스 감축 등의 목적으로 신재생에너지 보급을 확대 추진하고 있는 상황이다[1-7]. 이런 관점에서 최근 정부는 신재생에너지 보급여건에도 불구하고 에너지 안보와 온실가스 감축 효과 등을 고려하여 2035년 신재생에너지 보급목표를 11%로 설정하는 제2차 국가에너지기본계획을 발표하였다. 이는 2012년 1차에너지 대비 신재생에너지 공급비중인 3.18%에 비하여 3.5배 이상 높은 것이다[8]. 이러한 보급목표를 효율적으로 달성하기 위해서 신재생에너지 의무 보급정책인 신재생에너지 공급의무화제도 (Renewable Portfolio Standard, RPS)와 신재생에너지 연료 혼합의무화제도(Renewable Fuel Standard, RFS)를 수립하여 추진 중에 있다.

신재생에너지의 구성을 살펴보면 2035년 생산 목표량의 18%가 바이오에너지이다. 2012년 생산된 신재생에너지에서 바이오에너지가 차지하는 비중이 15.08%에 머물러 있으므로 목표를 달성하기 위해서는 앞으로 바이오에너지 생산량을 크게 증가시켜야 할 것이다.

2013년 기준으로 국내에서 상용화 규모로 생산되는 바이오에너지에는 매립지가스, 흑액, 우드칩, 목재펠릿, 하수슬러지 고형연료, 폐목재, 바이오가스 및 바이오디젤 등이 있다[8]. 이 중에서 매립지가스, 흑액, 우드칩, 목재펠릿, 하수슬러지 고형연료, 폐목재, 바이오가스 등은 전기부문의 공급의무화 제도인 RPS 제도에서 바이오에너지로서 공급인증서(Renewable certificate, REC)로 적용되고 있다. 또한, 바이오디젤은 수송부문에서

2012년부터 '석유 및 석유대체연료 사업법'의 고시에서 자동차용 경유의 품질기준으로 의무혼합하여 적용되고 있다. 하지만, 2015년 7월 31일부터는 '신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급·촉진법'에 적용하여 RFS 제도가 본격적으로 추진될 예정이다.

그러나, 신재생에너지 보급비율 중 바이오에너지의 보급을 증진하기 위해서는 지속가능한 새로운 바이오에너지의 개발이 중요한 실정에 있다. 이러한 측면에서 목질계 바이오매스는 다양한 바이오매스 자원 중에서 가장 풍부한 자원으로 각광받고 있다. 특히 우리나라의 경우 지난 30년간 추진된 산림녹화사업으로 인하여 해마다 산림바이오매스 부존량이 증가하고 있다. 따라서 목질계 바이오매스로부터 고품질 연료를 경제적으로 생산할 수 있는 에너지 전환기술의 개발 및 보급이 필요한 시점이라 하겠다.

바이오매스의 에너지 전환기술 중, 최근 주목받는 기술에는 바이오오일 생산 기술이 있다 [9-13]. 바이오오일은 바이오매스를 산소가 없는 조건 하에서 500 °C 내외의 고온에서 짧은 시간 동안 반응시켜 연료로 전환시키는 급속열분해를 통해 생산되고 있다. 급속열분해를 통한 바이오오일은 최초 건조 바이오매스 기준 최대 75 무게% 까지 생산할 수 있지만, 일반적으로 60-75% 수준이 적합하다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 바이오오일은 바이오매스를 급속 열분해(fast pyrolysis)하여 얻는 액체연료로서 고체 원료에 비하여 에너지 밀도가 높아 운반, 저장 비용이 적게 들 뿐만 아니라 액체이므로 취급이 용이하여 난방용, 발전용 연료로서 이용가치가 높다 [14-16]. 미국의 바이오매스 프로그램에서는 이러한 바이오오일을 고품질로 개질하여 최종적으로

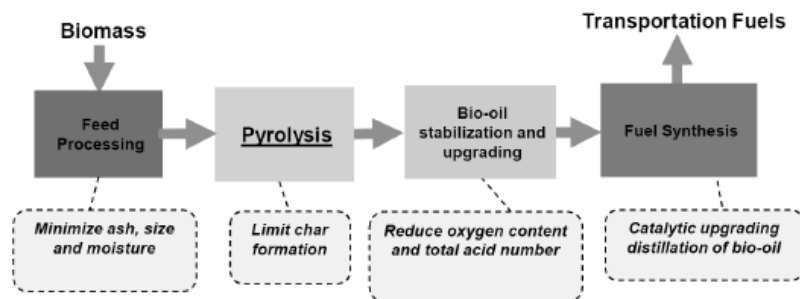


Fig. 1. Bio-oil production scheme from biomass.

로 수송용 연료인 휘발유나 경유 대체 연료로 사용하는 계획을 수립하고 있기도 하다[17].

본 논문에서는 바이오매스로부터 급속열분해를 통해 난방용, 발전용 및 수송용 연료로 사용하기 위해 바이오오일을 생산하는 기술개발 현황을 나타내었다. 바이오매스의 특성, 바이오오일의 생산 원리, 바이오오일의 특성 및 적용분야 등의 고찰을 통하여 바이오에너지로서 잠재성을 살펴보고자 한다.

2. 바이오오일의 기술개발 동향

2.1. 바이오매스의 원료특성

목재나 초본식물 또는 볏짚, 옥수수대 등으로 대표되는 식물성 바이오매스는 대부분 주성분으로 셀룰로오스를 약 50% 정도 함유하고 있기 때문에 셀룰로오스계 바이오매스라고 부른다. 셀룰로오스계 바이오매스 자원은 광합성 작용으로 이

산화탄소와 수분에 의해 끊임없이 재생산이 가능하기 때문에 양적으로 풍부하고 탄소중립이라는 특징을 지니고 있다[18]. 일반적으로 곡물, 옥수수, 사탕수수나 사탕무우 등 식용으로 가능한 전분계 바이오매스는 1세대 바이오매스 범주에 포함되는 반면, 식용으로 불가능한 셀룰로오스계 바이오매스 자원은 2세대 바이오매스라 부른다.

Table 1은 바이오오일 생산을 위한 일반적인 바이오매스의 조성분포를 보여 주고 있으며, 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있다. 바이오매스는 종류에 따라 이루고 있는 조성이 다르지만, 셀룰로오스 32~59%, 헤미셀룰로오스 22~43%, 리그닌13~18% 분포를 보여 주고 있다[19-21]. 바이오오일의 생산에 사용되고 있는 다양한 바이오매스에 대한 원소분포(C, H, O, N, S), 회분, 수분 및 발열량에 대한 원소분석과 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 대부분의 바이오매스에서 열분해 후 연료화에 어려움이 있는 산소함량이 26~45 wt%이고, 회

Table 1. General composition of various feedstock for bio-oil production

Composition	EFB[19]	Corn stover[20]	Poplar aspen[21]	Wheat straw[20]
Cellulose (wt%)	59.7	31.0	42.3	32.4
Hemicellulose (wt%)	22.1	43.0	31.0	41.8
Lignin (wt%)	18.1	13.0	16.2	16.7

Table 2. Elemental composition and physical properties of various biomass

Biomass type	C (wt%)	H (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	S (wt%)	Ash (wt%)	Moisture (wt%)	HHV (MJ/kg)	Reference
Birch wood	49.05	6.28	44.17	0.16	-	12.50	6.80	16.79	[22]
Rice husks	49.36	5.13	32.49	0.72	0.31	12.50	6.80	16.79	[23]
Rapeseed	58.51	8.57	23.46	3.67	-	5.78	5.15	26.70 ^a	[24]
Walnut shell	50.58	6.41	41.21	0.39	-	1.40	8.11	19.20 ^a	[25]
Safflower	59.05	8.87	26.72	3.03	-	2.33	6.04	23.86 ^a	[26]
Soybean cake	52.46	6.17	26.51	8.72	-	6.15	9.15	23.23	[27]
Hybrid poplar wood	49.40	6.00	43.10	0.23	0.05	1.20	5.00	19.74	[28]
Peach pulp	44.51	6.73	45.38	0.88	-	2.40	9.30	15.40	[11]
Rice straw	36.89	5.00	37.89	0.40	-	19.80	-	16.78	[29]
Pine wood	45.92	5.27	44.24	0.22	-	0.35	7.99	18.98 ^b	[30]
Almond shell	47.63	5.71	44.48	-	-	2.18	-	-	[31]
Timber wood	47.72	5.54	44.85	0.89	-	1.00	-	-	[32]

^aAssumed higher heating value in a dry basis.

^bDry-free basis.

Table 3. The yield of pyrolysis products from various thermodynamic conversion process

Pyrolysis technology	Residence time	Heating rate	Temperature(°C)	Products, wt%		
				Liquid (bio-oil)	Solid (char)	Gas
Fast	0.5-5.0s	Very high	< 650	~75	12	13
Carbonization	Days	Very low	400-500	~30	33	35
Conventional	5-30 min	Low	400-500	~50	25	25
Torrefaction	~30 min	Low	~ 290	0-5	77	23

분(ash)은 최대 19 wt%이며 발열량은 16~26 MJ/kg으로 낮음을 알 수 있다.

2.2. 바이오오일의 생산원리

바이오매스에 열분해를 적용할 경우 반응조건에 따라 생성물 분포가 다양하게 나타나는데, Table 3에는 각각의 열분해 기술에 대한 반응조건과 그 조건에서 생성되는 주요 생성물을 나타내었다. 탄화(carbonization)는 2~3일 정도 오랜 시간 동안 서서히 바이오매스를 열분해 시키는 방법으로 주요 생성물은 숯(charcoal)이 된다[13].

급속열분해(fast pyrolysis)는 450 °C ~ 650 °C 이하의 온도에서 반응시간이 5초 이내일 경우 바이오오일이 주요 생성물이 된다. 바이오매스로부터 바이오오일 생산을 위해서는 짧은 시간에 바이오매스로 열전달이 진행되어야 하기 때문에 승온 속도가 매우 높아야한다. 바이오오일 수율을 높이기 위해 급속 열분해를 적용할 경우 액상의 바이오오일 수율은 최대 75 wt%까지 도달할 수 있다. Table 4는 다양한 바이오매스의 급속열분해를 통해 생산된 바이오오일의 생산형태를 보여주고 있다. 다양한 바이오매스를 급속열분해를 통

Table 4. Type of biomass to produce bio-oil by fast pyrolysis

Biomass type	Type of reactor	Temp.(°C)	Bio-oil yield (wt.%)	Reference
Grape bagasse	Stainless steel fixed-bed reactor	550	27.6	[33]
Hard wood & soft wood from pine tree	Turbular vacuum pyrolysis reactor	450	55.0	[34]
Municipal, livestock and wood waste	Internal circulating fluidized-bed(ICFB) reactor	500	39.7	[35]
Pinewood sawdust	Conical spouted bed reactor	500	75.0	[36]
Pine wood	Auger reactor	450	50.0	[37]
Waste furniture sawdust	Fluidized-bed reactor	450	65.0	[38]
Rice husks	Fluidized-bed reactor	450	60.0	[39]
Sugar cane waste	Fixed-bed fire-tube heating reactor	475	56.0	[40]
Corncoobs & corn stover	Bubbling-bed reactor	650	61.6	[41]
Corncob	Fluidized-bed reactor	550	56.8	[42]
Jute stick	Continuous feeding fluidized bed reactor	500	66.7	[43]
Apricot pulp	Fixed-bed reactor	550	22.4	[11]
Wood sawdust	Cyclone reactor	650	74.0	[44]

한 바이오오일의 생산 수득률은 반응기와 반응온도에 따라 다르다는 것을 알 수 있다[10].

바이오매스의 급속열분해 공정 중 반응기 내에서 일어나는 열화학적 변환과정은 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 하나는 바이오매스가 저분자화 되는 분해(decomposition)반응이며 다른 하나는 분해된 물질이 재결합하는 재중합(repolymerization) 반응이다[45]. 분해 반응은 다시 두 단계로 나누어지며 분해 정도에 따라 일차 분해 반응(primary pyrolysis)과 이차 분해 반응(secondary pyrolysis(cracking))으로 구분한다. 앞서 언급했듯이 바이오매스는 반응기 내에서 열을 전달받으며 분해 반응에 의해 휘발성 유기화합물 질로 변환되며 이후 액상으로 응축된다. 이 때 일부는 분해 반응이 더 진행되어 바이오오일 내 저분자량 화합물로 존재하거나 CO, CO₂ 등 저분자량의 가스 즉, 비응축성 가스 형태로 배출되게 되는데 이 반응을 이차 분해 반응이라 한다. 반면 반응기내에서 기체 상태로 존재하는 휘발성 유기화합물질이 재중합 하거나 응축된 물질의 축합 반응 등이 일어나게 되면 고형분화되며 바이오츄아가 형성된다. 이러한 반응이 일어나는 빈도는 열분해 공정의 운전 조건 및 바이오매스 원료 조건에 따라 달라지며 이는 결과적으로 최종 열분해 생성물의 특성에 큰 영향을 끼치는 요인으로 작용한다[46].

바이오매스의 열분해 반응에 영향을 미치는 인자로는 반응 온도와 반응기 내 체류시간, 시료의 함수율 및 입자 크기 등이 있다[46]. 일반적으로 반응 온도가 낮고 체류 시간이 길수록 열분해 과정에서 재중합 반응이 촉진되어 생성물 중 바이오탄의 형성이 증가한다고 알려져 있다. 또한 반응 온도가 높고 반응 시간이 높은 조건에서는 바이오매스의 이차 분해 반응이 촉진되어 비응축성 가스의 형성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 바이오매스로부터 액상 생성물을 얻고자 하는 급속 열분해 공정의 핵심 조건인 빠른 열전달 속도, 적정 온도의 제어, 반응기 내 증기상 생성물질의 짧은 체류시간 등을 성공적으로 실현시키기 위해서는 보다 창조적이고 혁신적인 형태의 급속열분해 반응기 개발이 요구되고 있다[13, 46-48]. 바이오매스에 열을 가하면 입자의 표면으로부터 내부로 열이 전달되면서 온도구배(temperature gradient)가 발생한다. 열전달속도가 느려 바이오매스 입자의 온도구배가 상당기간 지속되면 열분해 생성물들 사이에 중합반응(condensation,

carbonization)이 일어나서 새로운 고상 물질이 생성된다. 따라서 열전달속도는 바이오오일의 수율을 결정하는 중요한 인자이다. 열전달 속도를 높게 유지하기 위해서는 바이오매스 원료를 충분히 분쇄하여 비표면적을 넓히고, 외부 열원으로 부터 원료에 반응열이 빠르고 고르게 전달될 수 있도록 반응기를 설계해야 한다.

Fig. 2에는 열전달 속도가 높은 바이오오일 생산용 급속 열분해 반응기로는 버블유동층(bubbling fluidized-bed)[41], 순환유동층(circulating fluidized-bed)[43], 그리고 용제형(ablativ, rotating cone, vertex)[46] 반응기 개략도를 보여주고 있다. Fig. 3에 이들 반응기를 포함한 바이오매스의 급속열분해 바이오오일 생산의 개략도를 도시하였다[13]. 버블유동층 반응기는 고온의 운반가스(carrier gas)가 반응기 내부에 있는 열분해 매질(media)을 가열하고 유동화시켜 반응기에 투입되는 바이오매스 원료와 빠르게 접촉함으로써 열을 전달한다. 고온의 매질이 원료와 신속히 혼합하므로 높은 열전달속도를 기대할 수 있다. 생성물질은 사이클론과 콘덴서를 차례로 통과하면서 bio-char, 바이오오일, 그리고 가연성 가스로 분리된다. 일반적으로 바이오오일은 콘덴서의 하단에서 얻는다. 가연성 가스는 연소하여 반응열 공급과 원료의 건조에 이용하고, 바이오츄아(bio-char)는 연료나 토양개량제, 활성탄 등과 같은 산업제품 생산의 원료로 이용한다. 버블 유동층 반응기는 잘 알려진 반응기로 온도제어가 쉽고 구조가 간단하여 스케일 업이 용이한 장점이 있어 바이오매스 급속 열분해 반응기로 널리 이용하고 있다. 순환유동층 반응기는 열전달 방법에서 버블유동층 반응기와 원리는 같다. 다만, 운반가스 유속이 높아 상당량의 매질이 생성물과 함께 반응기에서 배출된다는 점이 다르다. 반응기에서 배출된 매질은 바이오츄아와 함께 사이클론에서 분리되어 연소된 다음 반응기에 순환된다. 순환유동층 반응기는 버블유동층 반응기에 비하여 다소 복잡하고 운전이 어려우나 비교적 큰 입도의 바이오매스 열분해가 가능하여 대규모 시설에 적합하다. 와류(vortex) 반응기는 고온의 운반가스를 빠르게 분사하여 바이오매스를 동반, 반응기 내부를 나선형으로 통과하면서 열분해를 수행하는 방법으로 열전달 매질이 불필요한 것이 특징이다. 회전콘 반응기는 매질과 원료를 혼합하여 회전하는 고온의 반응기 하단에 투입하여 반응기의 원심력으로 원료가 반응기 표면과 나선형

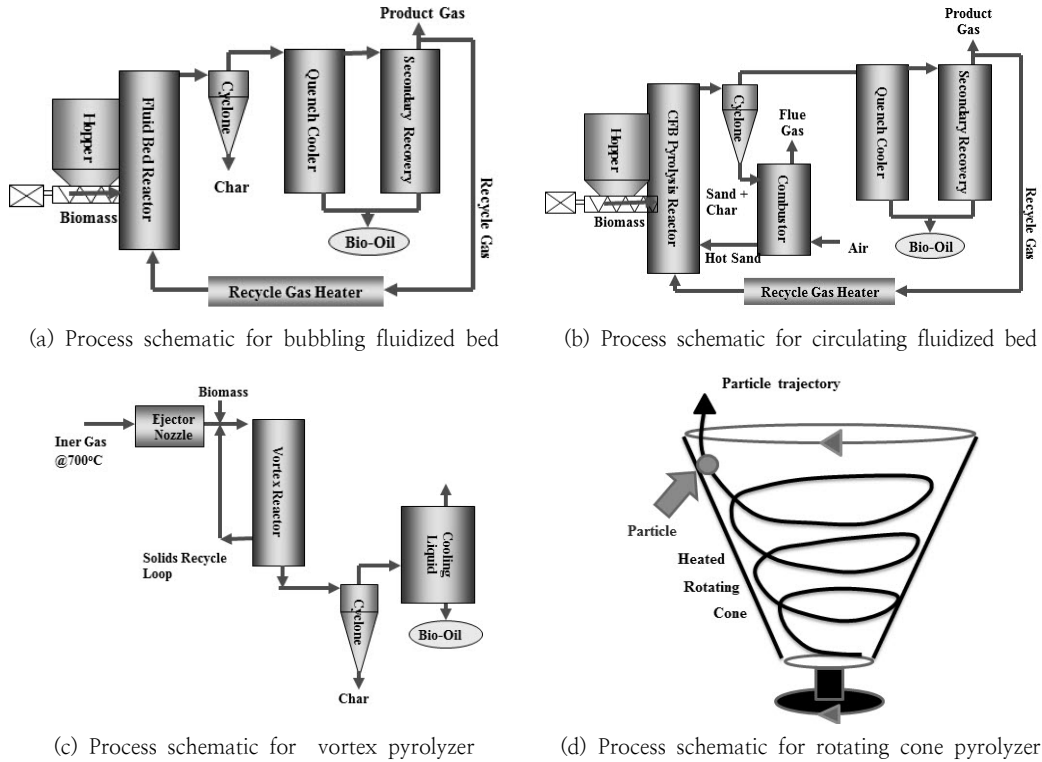


Fig. 2. Fast pyrolysis reactors of biomass for bio-oil production.

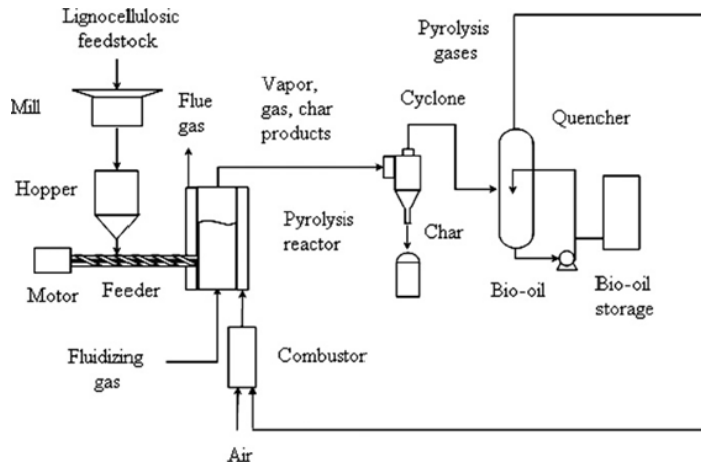


Fig. 3. Fast pyrolysis system.

으로 접촉하면서 열분해가 일어나게 하는 방법으로서 운반가스가 필요 없다. 와류 반응기와 회전 콘 반응기는 원료와 고온의 반응기 표면이 직접

접촉하여 열전달 속도를 극대화한 용제형 반응기로서 높은 수율의 바이오오일을 생산할 수 있는 장점이 있다. 그러나 운전이 어렵고 대량생산할

경우에 효율이 떨어지는 단점이 있다.

2.3. 바이오오일의 특성

급속열분해 과정을 거치며 바이오매스는 분자간 결합뿐만 아니라 C-C 결합, C-O 결합의 해체 등 화학적 변화가 일어나게 되며 최종적으로 액상 연료인 바이오오일과 고형분인 바이오탄, 가스 형태의 비응축성 가스를 생성한다. 일반 열분해법에 비해 급속열분해 공정은 15-20%의 낮은 바이오차(bio-char) 수율과 60-70%가량의 높은 액상 연료 수율을 나타낸다. 이러한 바이오오일은 점성을 가진 짙은 갈색의 액체이며 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등이 열분해 되어 만들어진 산화 유기화합물이 고농도로 물과 혼합된 물질이다.

Fig. 4에서 바이오오일의 구성성분은 D-glucose, glucopyranose, cellulose 고분자이며, 전형적인 화학적 성분들을 나타내고 있다[13, 49]. 바이오오일의 성분은 투입되는 시료의 종류에 따라 근본적으로 달라지며, 같은 시료라고 하더라도 열분해 공정의 운전조건에 따라 달라진다. 따라서 바이오오일은 다양한 형태의 특성을 나타낼 수 있으므로 하나의 정형화된 기준으로 평가하는 것은 어려운 일이다. 현재로서는 보일러, 노(furnace), 엔진 등에서 연소를 목적으로 하는 경우에 있어서 주요한 특성이 되는 밀도, 점도, 표면장력 및 발열량 등에 대해서는 부분적으로 알려져 있으나, 바이오오일에 함유된 바이오차의 함량이나 바이오탄 입자의 크기, 회분의 함량 등 그 밖의 여러 특성들이 바이오오일의 품질에 미

치는 영향에 대해서는 아직도 연구가 진행되고 있다.

바이오매스의 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌은 산소가 결합된 탄화 수소류(oxygenated hydrocarbons)형태의 분자로 구성된 생고분자(biopolymers)화합물이다. 따라서 2차적인 반응(secondary reaction)이 배제되는 급속열분해 공정의 특성상 바이오오일은 넓은 분자량 범위에 걸쳐 분포하는 수 많은 유기화합물(oxygenated organic compounds)을 포함하게 된다. Aldehyde, carboxylic acids, carbohydrates, alcohols, ketones, furfurals, phenols등이 주요한 성분을 이루고 있는 것으로 발표되고 있다. 현재까지 바이오오일에는 300종이 넘는 유기화합물이 존재하는 것으로 확인되었다[50]. Table 5는 바이오오일에 존재하는 유기화합물을 종류에 따라 분류한 예이다. 리그닌을 열분해한 바이오오일에는 phenolics 종류가 가장 많고, 다음으로 ketones, oxygenates, steroids 순으로 많이 존재함을 알 수 있다[13, 51].

주요 유기화합물의 최대수율을 Table 6에 나타내었다[50]. 셀룰로오스 단량체인 levoglucosan이 가장 많이 포함되어 있고 이어서 aldehydes, acids, alcohols 순서로 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 바이오오일에는 시료자체에 존재하던 수분과 열분해 반응으로 생성된 수분이 상당량(15~30 wt%)함유되어 있어서 단일성분으로는 양적으로 가장 많은 부분을 차지하므로 바이오오일은 보통의 석유계 연료와는 잘 섞이지 않는 특징이 있다.

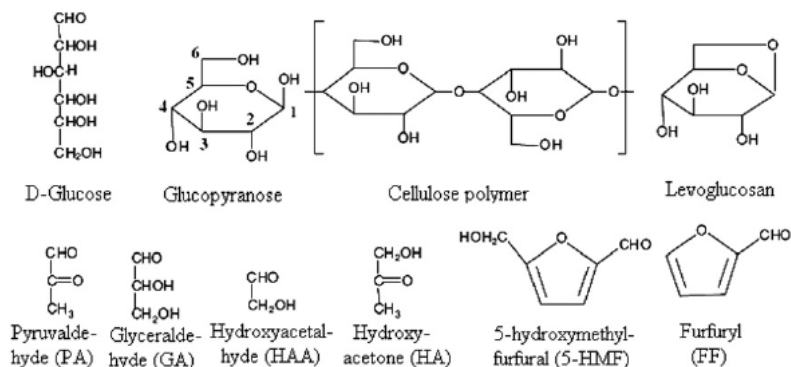


Fig. 4. The chemical structures of D-glucose, glucopyranose, cellulose polymer and the typical chemical components of bio-oil.

Table 5. Main components of organic compound group in bio-oil

Organic compound group	Number
Acids	12
Sugars	8
Aldehydes	5
Esters	1
Alcohols	4
Ketones	32
Phenolics	56
Oxygenates	16
Hydrocarbons	6
Steroids	15

바이오오일의 연료특성은 바이오매스 원료의 종류, 상태, 그리고 급속 열분해 반응조건에 의하여 결정되며 대표적인 예를 Table 7에 나타내었다[47, 51]. 일반적으로 바이오오일은 검은 갈색에 연기냄새를 갖는다. 다량의 유기산이 용존해 있으므로 pH 값은 2.5 정도로 낮고 거대분자로 인하여 점도는 높은 편이다. 밀도는 순수한 물보다 높은 1.2 kg/L 내외이고 발열량은 22.5 MJ/kg 정도의 수준으로 보고되고 있다[10]. 따라

서 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. 바이오오일의 산소 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[47]. 연료로서 바이오오일은 낮은 pH와 입자 물질의 함유 등으로 인해 비롯되는 부식성, 침식성의 문제와 시간 경과 및 온도 증가에 따른 점도의 증가, 상분리 현상과 같은 불안정한 여러 가지 기술적 문제를 갖고 있기 때문에 고품질화(upgrading)과정을 통한 물성 개선이 필요하다[52-54]. 바이오오일의

Table 6. Maximum yield of main organic compound in bio-oil

Organic compound	Yield (wt%)	Organic compound	Yield (wt%)
Levogluconan	30.4	Formaldehyde	2.4
Hydroxyacetaldehyde	15.4	Phenol	2.1
Acetic acid	10.1	Propionic acid	2.0
Formic acid	9.1	Acetone	2.0
Acetaldehyde	8.5	Methylcyclopenten-ol-one	1.9
Furfuryl alcohol	5.2	Methyl formate	1.9
Catechol	5.0	Hydroquinone	1.9
Methyl glyoxal	4.0	Acetol	1.7
Ethanol	3.6	Angelica lactone	1.6
Cellobiosan	3.2	Syringaldehyde	1.5
1,6-Anhydroglucofuranose	3.1	Methanol	1.4
Fructose	2.9	1-Hydroxy-2-butanone	1.3
Glyoxal	2.8	3-Ethylphenol	1.3

Table 7. Fuel properties of bio-oil

Physical properties	Typical Value
Moisture content	25%(15~30)
Density	1.2 kg/L
Element analysis (moisture free basis)	
C	55~58%
H	5.5~7.0%
N	0~0.2%
S	<0.01%
Ash	0~0.2%
O	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%

고품질화(upgrading)기술은 물리적 방법과 화학적 방법이 있다. 물리적 방법으로는 바이오오일에 존재하는 고형분을 제거한 후 디젤이나 병커유와 혼합하여 에틸전유를 제조하는 방법이며[55], 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 수송용연료 생산을 목적으로 한다[52].

2.4. 바이오오일의 적용분야

1970년대 석유파동 이후, 바이오매스로부터 액체 연료를 생산하기 위한 많은 노력에 의해 급속 열분해 기술이 연구되고 발전 되어, 높은 효율의 에너지 생산을 위한 가능성과 더불어 이동수단의 연료 및 화학공업 원료 물질로써의 잠재성이 점차 확대되고 있다. 현재까지의 연구결과와 여러 파일럿 플랜트의 성공적인 적용사례를 통해 볼 때, 바이오오일이 비록 상당량의 수분을 함유하고 있지만, 값비싼 개질과정을 거치지 않고 고정연소

시설에서 연료로 사용할 수 있음을 입증하고 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 비록 높은 비용이 요구되지만, 바이오오일은 엔진, 터빈 및 보일러에서 성공적으로 시험되어 난방용과 발전용 연료로 사용할 수 있으나, 높은 품질의 탄화수소 연료로 개량될 필요가 아직도 남아 있다. 하지만 현 기술수준으로 이러한 고품질 연료생산이 가능하지만 경제성면에서 아직은 취약한 단계에 있으며, 기술적으로 해결해야 하는 숙제를 안고 있는 상황이다.

바이오매스로부터 액상 생성물을 얻기 위한 급속열분해 기술이 연구되고 발전된 최근 20년간, 바이오오일을 연료로 활용하려는 방향으로 많은 연구가 집중되어 왔다[47] (Table 8). 1990년대 유럽 국가를 중심으로 꾸준한 연구가 진행되어온 결과, 현재 북미 지역, 브라질, 동남아시아와 남아프리카공화국 등 바이오매스 부존량이 높은 국가를 중심으로 급속열분해 공정의 상용화가 진행되고 있다. 또한, 점차 바이오오일이 가지는 화학공업 원료물질로써의 잠재성에 대한 관심이 증폭되고 있으며 장차 이 분야에 대한 연구가 활발해질 것으로 예상된다. 특히 부가가치가 높은 특수 화학물질의 경우 비록 회수율이 높지 않아도 경

제적 보상이 가능하기 때문에 더욱 많은 관심이 모아질 것으로 예상된다. 이러한 가능성은 바이오 오일 자체가 생고분자가 분해되는 과정에서 생겨나는 다양한 중간 생성물(intermediate)을 포함하고 있다는 점에서 비롯된다. 실제로 이미 특정한 단일 화학물질이나, 화학물질 계열(families of chemicals)을 회수하여 공업 원료로 사용하려는 시도가 꾸준히 이루어져 왔다.

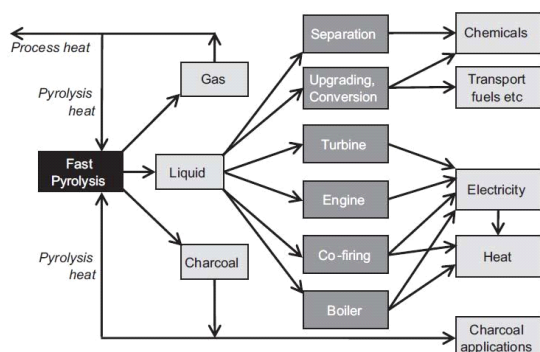


Fig. 5. Application sector of bio-oil.

동향을 살펴보았다. 바이오에너지에는 다양한 종류가 있지만 부존자원 증감추세를 고려할 때 바이오매스로부터 에너지를 생산 및 보급하는 것이 향후 국가 신재생에너지 보급 목표를 달성하는데 매우 중요하다. 지금까지 바이오매스를 작은 규모의 액체연료로 사용하기 위한 가장 효율적인 방법은 급속열분해로 알려져 있다. 급속열분해를 통한 바이오오일은 최초 건조 바이오매스 기준 최대 75 무게%까지 생산할 수 있지만, 일반적으로 60-75 무게% 수율로 생산되고 있다. 바이오오일의 연료특성은 바이오매스 원료의 종류, 상태, 그리고 급속 열분해 반응조건에 의하여 결정된다. 바이오오일은 낮은 pH와 입자 물질의 함유 등으로 인해 비롯되는 부식성, 침식성의 문제와 시간 경과 및 온도 증가에 따른 점도의 증가, 상 분리 현상과 같은 불안정한 여러가지 기술적 문제를 갖고 있기 때문에 고품질화(upgrading)과정을 통한 물성 개선이 필요하다. 바이오오일은 엔진, 터빈 및 보일러에서 성공적으로 시험되어 난방용과 발전용 연료로 사용할 수 있으나, 높은 품질의 탄화수소 연료로 개량될 필요가 아직도 남아 있다. 현재의 기술수준으로 이러한 고품질 연료생산이 가능하지만 경제성면에서 아직은 취약한 단계에 있으며, 기술적으로 해결해야 하는 숙제를 안고 있는 상황이다.

3. 결론

본 논문에서는 바이오매스로부터 급속열분해를 통해 얻어지는 바이오오일 생산에 대한 기술개발

Table 8. Fast pyrolysis technology of pilot scale in global

Reactor type	Capacity (Dry biomass)	Company/Country	Product
Bubble fluidized bed (BFB)	400 kg/h (11 t/d)	Dynamotive, Canada	Fuel
	250 kg/h (6.6 t/d)	Wellman, UK	Fuel
	20 kg/h (0.5 t/d)	RTI, Canada	Fuel
Circulating fluidized bed (CFB)	1500 kg/h (40 t/d)	Red Arrow, WI Ensyn design	Food additive, Chemical material
	1700 kg/h (45 t/d)	Red Arrow, WI Ensyn design	Food additive, Chemical material
	20 kg/h (0.5 t/d)	VTT, Finland Ensyn design	Fuel
Rotating cone pyrolyzer	200 kg/h (5.3 t/d)	BTG, Netherlands	Fuel
Distillation	3500 kg/h (93 t/d)	Pyrovac, Canada	Fuel

감사의 글

본 연구는 2014년 산업통상자원부 에너지기술 개발사업의 재원으로 한국에너지기술평가연구원의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다 ('농업/임목부산물 열분해오일 활용 안정화 및 수첨탈산소반응 업그레이딩을 통한 수송연료화 기술개발', No. 20143010091790).

References

1. IEA, 2009, "World Energy Outlook", International Energy Agency, OECD/Paris.
2. J. -K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim, C. S. Jung, S. B. Lee, Y. J. Lee and M. J. Kang, A study on fuel quality characteristics of F-T diesel for production of BTL diesel, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **29**, 450 (2012).
3. S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros and M. Natarajan, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 143 (2012).
4. J. -K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim and C. S. Jung, A study on the fuel characteristics of hydrotreated biodiesel (HBD) for alternative diesel fuel, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **28**, 508 (2011).
5. Hart's Global Biofuel Center, 2010, "Global Biofuels Outlook 2010-2020", Houston, USA.
6. J. -K. Kim, E. S. Yim, C. S. Jung, Study on comparison of global biofuels mandates policy in transport sector, *New & Renewable Energy*, **7**, 18 (2011).
7. J. -K. Kim, E. S. Yim, C. H. Jeon, C. S. Jung and B. H. Han, Cold performance of various biodiesel fuel blends at low temperature, *International Journal of Automotive Technology*, **13**, 293 (2012).
8. New & Renewable Energy Center. 2013, "New & Renewable Energy Supply data", Korea.
9. A. V. Bridgwater. Biomass fast pyrolysis, *Thermal Sciences*, **8**, 21 (2004).
10. S. Czernik and A. V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy & Fuels*, **18**, 590 (2004).
11. N. Ozbay, E. Apaydin-Varol, B. B. Uzun and A. E. Putun, Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy*, **33**, 1233 (2008).
12. M. R. Islam, M. S. H. K. Tushar and H. Haniu, Production of liquids fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82**, 96 (2008).
13. W. N. R. W. Isanhak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo and T. Y. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renewable and Sustainable Energy Review*, **16**, 5910 (2012).
14. M. Ikura, M. Stanculescu and E. Hogan, Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, *Biomass Bioenergy*, **24**, 221 (2003).
15. D. Chiamonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi and K. Gartner, Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1: Emulsion production, *Biomass Bioenergy*, **25**, 85 (2003).
16. J. F. Hernandez, S. N. Guash and J. C. Morla, Effect of pyrolysis production on diesel-fuel oil blends, *Technological Quimica*, **3**, 18 (2006).
17. U.S Department of Energy, 2011, Biomass Program Overview.
18. C. Helena, 2011, Bioenergy. IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
19. N. Abdullah and H. Gerhauser, Bio-oil derived from empty fruit bunches, *Fuel*, **87**, 2606 (2008).
20. D. S. Scott, J. Piskorz and D. Radlein,

- Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry*, **24**, 581 (1985).
21. D. S. Scott and J. Piskorz, The flash pyrolysis of aspen-poplar wood, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **60**, 666 (1982).
 22. H. Thunman and F. Johnsson, Composition of volatile gases and thermochemical properties of wood for modeling of fixed or fluidized beds, *Energy & Fuels*, **15**, 1488 (2001).
 23. W. T. Tsai and Y. M. Chang, Fast pyrolysis of rice husks: product yields and compositions, *Bioresource Technology*, **98**, 22 (2007).
 24. O. Onay and O. M. Kockar, Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **59**, 995 (2001).
 25. O. Onay, S. H. Beis, O. M. Kockar, Pyrolysis of walnut shell in a well-swept fixed bed reactor, *Energy Sources*, **26**, 771 (2004).
 26. S. H. Beis, O. Onay and O. M. Kockar, Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yield and compositions, *Renew Energy*, **26**, 21 (2002).
 27. B. B. Uzun, A. E. Pütün and E. Pütün, Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions, *Bioresource Technology*, **97**, 569 (2006).
 28. F. A. Agblevor and A. E. Wiseloge, Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks, *Energy & Fuels*, **9**, 635 (1995).
 29. K. Raveendran and K. C. Khilar, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel*, **75**, 987 (1996).
 30. S. Senoz, Pyrolysis of pine(PinusBrutiaTen.) Chips:1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product yields, *Energy Sources*, **24**, 347 (2002).
 31. S. Balci and H. Yucel, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32**, 2573 (1993).
 32. P. A. Della Roca, E. G. Cerrella, P. R. Bonelli and A. L. Cukierman, Pyrolysis of hard- woods residues: on kinetics and chars characterization, *Biomass and Bioenergy*, **16**, 79 (1999).
 33. I. Demiral and E. A. Ayan, Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product, *Bioresource Technology*, **102**, 3946 (2011).
 34. J. V. Ortega and M. W. Liberatore, Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 190 (2011).
 35. J. Cao, X. Xiao, S. Zhang, X. Zhao, K. Sato and Y. Ogawa, Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyr-olyses of municipal, livestock, and wood waste, *Bioresource Technology*, **102**, 2009 (2011).
 36. M. Amutio, G. Lopez, M. Artetxe, G. Elordi, M. Olazar and J. Bilbao, Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Resources, Conservation and Recycling*, **59**, 23 (2012).
 37. S. Thangalazhy-Gopakumar, H. Ravidran, R. B. Gupta, O. Fasina and M. Tu, Physical properties of bio-oil produced at various temperature from pine wood using an auger reactor, *Bioresource Technology*, **101**, 8389 (2011).
 38. 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).
 39. H. S. Heo, H. J. Park, S. H. Park, S. Kim, D. J. Suh and Y. W. Suh, Fast pyrolysis of rice husks under different reaction conditions, *Industrial & Engineering Chemistry*, **16**, 27 (2010).
 40. M. R. Islam, M. Parveen and H. Haniu, Properties of sugarcane waste-derived

- bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis, *Bioresource Technology*, **101**, 4162 (2010).
41. C. A. Mullen, A. A. Boateng, N. M. Goldberg, I. M. Lima, D. A. Laird and K. B. Hicks, Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis, *Biomass and Bioenergy*, **34**, 67 (2010).
 42. H. Zhang, R. Xiao, H. Huang and G. Xiao, Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, **100**, 1428 (2009).
 43. M. Asadullah, M. A. Rahman, M. M. Ali, M. A. Motin, M. B. Sultan and M. R. Alam, Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, **99**, 44 (2008).
 44. J. Lede, F. Broust, F-T. Ndiaye and M. Ferrer, Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor, *Fuel*, **86**, 1800 (2007).
 45. D. K. Shen and S. Gu, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresource Technology*, **100**, 6496 (2009).
 46. A. V. Bridgwater and G. V. C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1 (2000).
 47. J. Lehot, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kytö and D. Chiaramonti, 2013, "Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-oils", VTT Technology **87**, Espoo.
 48. M. Ringer, V. Putsche and J. Scahill, 2006, "Large-scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis", NREL Technical Report NREL/TP-510-37779.
 49. J. Piskorz, D. Radlein and D. S. Scott, On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **9**, 121 (1986).
 50. E. J. Soltes and T. J. Elder, "Pyrolysis", I.S, 1981, 63, Goldstein ed. Organic Chemicals from Biomass, Boca Raton, FL: CRC Press.
 51. P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi and R. Singh, Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **105**, 55 (2014).
 52. 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.
 53. J. L. Zheng and Q. Wei, Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation, *Biomass and Bioenergy*, **35**, 1804 (2011).
 54. N. Lohitharn and B. H. Shanks, Upgrading of bio-oil: effect of light aldehydes on acetic acidremoval via esterification, *Catalysis Communications*, **11**, 96 (2009).
 55. M. Ikura, M. Stanciulescu and E. Hogan, Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, *Biomass and Bioenergy*, **24**, 221 (2003).