

BTL(Biomass to Liquid) 기술 현황

채호정 · 정광은 · 김철웅 · 정순용[†]

한국화학연구원, 신화학연구원

Development Status of BTL (Biomass to Liquid) Technology

Ho-Jeong Chae, Kwang-Eun Jeong, Chul-Ung Kim and Soon-Yong Jeong[†]

New Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Jang-dong 100, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

요 약

석유자원 고갈에 따른 대체에너지 개발의 필요성과 더불어 온실가스인 CO₂ 저감 등 높은 환경개선 효과로 인하여 새로운 청정연료로 바이오매스로부터 제조되는 BTL(Biomass to Liquid)-디젤에 대한 관심이 유럽을 중심으로 크게 증가하고 있다. 본 논문에서는 BTL-디젤 기술 개발 현황 및 BTL 공정의 세부 공정기술들을 조사하였다. BTL 공정은 바이오매스 전처리 및 가스화, 합성가스 정제, F-T(Fischer-Tropsch) 합성 및 upgrading 공정 등으로 나눌 수 있으며, BTL 만의 차별적 기술로 합성가스 제조를 위한 가스화 공정과 합성가스 조성 조절을 포함하는 BTL 공정에 최적화된 F-T 합성 촉매 개발이 매우 중요하다. 대표적인 BTL 기술로 독일의 Choren 사는 Carbo-V 가스화 기술을 개발하여 세계 최초로 BTL 공정 상업화를 이루었으며, 네덜란드의 ECN은 tar와 BTX를 제거하기 위한 독자적인 OLGA 기술을 개발하여 가스화 시스템과 연계한 공정을 개발하였다. 또한 미국과 일본 등 많은 나라에서 경쟁적으로 기술개발을 재촉하고 있는 상황이다. 국내의 경우 이에 대한 연구는 전무하나 국내 에너지 안보를 위한 에너지 Mix 정책과 지구온난화 등 환경문제에 대응하기 위하여 BTL 기술 개발은 매우 중요한 의미를 가질 수 있으므로 독창적 기술의 선점이 매우 중요한 것으로 판단된다.

주요어 : 바이오연료, BTL 디젤, 가스화, 바이오 합성가스, F-T 합성

Abstract — In view of stringent environment regulations to control the emission of green house gases and also depleting fossil fuel reserves, it is highly desirable to develop alternative technologies to produce high quality fuels. To this end Biomass to Liquid (BTL) technology has received much attention in recent years. BTL process generally consists of gasification of biomass to produce bio-syngas, cleaning and control of H₂/CO mole ratio of bio-syngas and Fischer-Tropsch synthesis & upgrading systems. Choren, Germany has first developed the commercial BTL process using unique gasification system i.e., Carbo-V. A new technology to remove tars and BTX has been developed by ECN in Netherlands employing a gasification system combined with OLGA technology. Several other countries including USA and Japan are showing great interest in BTL technology. Thus in view of our national energy security and also the environmental regulations, it is essential to develop alternative technologies like BTL in order to meet the increasing demand of energy though our insufficient biomass resources. In this paper we present an overview and development status of BTL-diesel technology.

Key words : Biomass, BTL, Gasification, Bio-syngas, Fischer-Tropsch

[†]To whom correspondence should be addressed.

New Chemistry Division, Korea Research Institute of
Chemical Technology, Jang-dong 100, Yuseong-gu, Dae-
jeon 305-600, Korea
Tel: 042-860-7538
E-mail: syjeong@kRICT.re.kr

1. 서론

에너지원의 다원화와 환경공해의 저감은 인류가 경제 성장과 환경, 에너지 안보를 동시에 고려하는 지속가능한 발전(Sustainable Development)을 추구하기 위해 해결해야 할 가장 큰 과제중의 하나이다. 현재 우리나라 산업과 경제에 석유가 차지하는 비중과 고유가 시대 도래 및 불안정한 석유시장 정황으로 볼 때 국내 에너지 산업이 위기 상황에 직면할 가능성이 점점 높아지고 있는 상황이다. 이에 효과적으로 대응하기 위한 에너지 MIX 정책의 일환으로 국내 부존자원 개발 및 석유 대체 에너지원 확보를 위한 기술 개발 필요성이 증대되고 있으며, 기후변화협약 발효로 인한 선진 각국의 환경규제 강화에 효과적으로 대응할 수 있는 청정연료(SOx, NOx, CO₂, Carbon 배출량이 낮음)의 안정적 공급기반이 필요하다(그림 1). 전 세계 에너지 흐름은 석탄에서 석유, 천연가스 그리고 바이오매스 쪽으로 점차 대기중으로 탄소 배출을 줄이는 방향으로 진행되고 있으며, 특히 재생 가능한 탄소원료를 사용해서 생산되는 바이오 연료 산업은 화석연료에 비해 대기오염 물질 배출이 적고 원료재배 과정에서 온실가스 감축 효과 등의 환경개선, 고유가 대응, 농가소득 증대, 에너지 안보 강화 등의 1석 4조의 효과를 기대할 수 있어 그 중요성이 부각되고 있다.

유럽을 중심으로 지구 변화 협약회의의 논의를 거쳐 지표면의 온도를 상승시키는 CO₂ 등의 온실가스에 대하여 1997년 교토 의정서가 그 저감 대상국 및 규제치를 구

체화하고 나서 부속국가 37개국은 1990년 대비 연평균 5.2%를 감축하기로 하였다. 이와 함께 유럽 연합이 자동차에 대한 CO₂ 규제 시한을 제시함에 따라 유럽자동차공업협회(ACEA)가 CO₂ 배출 규제를 2008년에 140 g/km 로 낮춘다고 통고하여 협의 끝에 2009년에 적용하기로 하였으며, 현재 200 g/km 수준인 우리의 엔진 기술의 개선이 자동차 산업의 생존에 큰 영향을 미칠 것으로 예상 된다.

구체적인 CO₂ 저감을 위한 노력의 일환으로 유럽의 경우 수송 연료의 20% 정도를 바이오 연료로 바꿀 계획으로 알려져 있으며^[1], 특히 독일의 Volkswagen과 Daimler Chrysler의 경우 에너지 효율 향상과 환경 친화적 연료 활용을 위하여 석유를 이용한 기존의 수송용 연료에서 궁극적인 수소 연료 시대에 진입하기 이전에는 GTL 합성연료와 더불어 BTL 및 바이오 연료 활용 전략을 수립하여 추진하고 있다^[2].

바이오 에너지 개발은 에너지 자원 확보라는 점 이외에도 바이오매스 원료를 생산하기 위한 농업기반 산업의 부흥을 부수적으로 유도할 수 있고, 해외기술 이전에 의한 CO₂ 배출권 확보 및 CO₂ 처리 기반기술 확보로 이어질 것으로 전망된다. 따라서 선진국은 사회적 편익을 고려하여 가격경쟁력이 아직 없음에도 불구하고 정책적으로 바이오 연료를 채택하고 산업을 육성하는 등의 국제 환경과 국내 에너지 산업 여건을 고려할 때 바이오 연료개발은 선택이 아닌 필수임은 분명하나, 국내의 바이오 연료 산업이 주춤하고 있는 이유는 원료 수

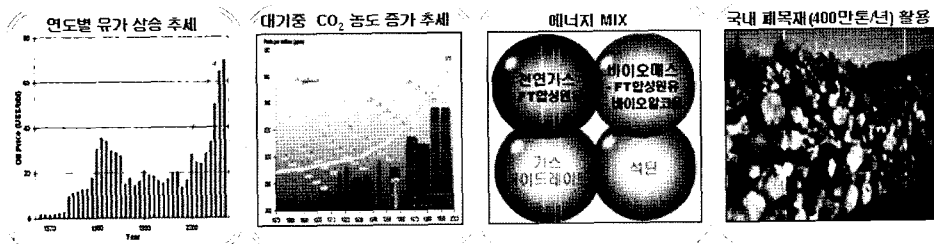
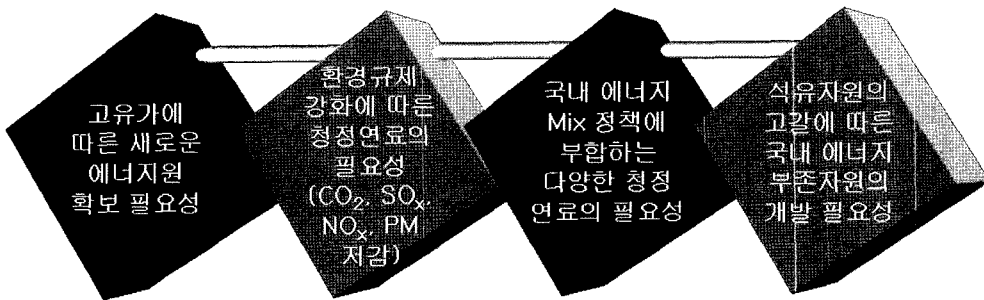


그림 1. 국내 석유 대체연료의 개발 필요성.

급문제와 R&D 투자부족에 의한 기술개발 역량 미흡이 주원인이라 할 수 있다.

2. 바이오 연료 측면에서의 BTL 기술의 가치

바이오매스는 인류에 알려진 가장 오래된 에너지원이었으나, 값이 싼 화석연료의 개발로 에너지원으로서의 바

이오매스의 용도는 점차 사라지는 것처럼 보여 왔다. 그러나 화석연료의 고갈에 따른 에너지 안보 문제 등으로 1970년대 제 1차 oil crisis 이후 새로운 에너지원에 대한 관심이 크게 증가하였으며, 특히 최근 환경문제의 부각과 함께 청정연료에 대한 관심이 크게 높아지면서 친 환경적인 바이오매스를 이용한 연료 개발 기술의 필요성이 크게 요구되어지고 있다. 이처럼 그 중요성이 부각되고 있는 바이오매스는 전 세계적으로 총 750억톤 정도로 파악되고 있으며, 이중에서 목질계 바이오매스는 약 730억톤으로 바이오매스 자원의 대부분을 차지하고 있다. 작물류 바이오매스가 약 20억톤 정도이며 이중 9.2억톤이 아시아 지역에 분포하고 있다^[4]. 또한 국내의 경우 재생가능한 간벌목 및 폐목재의 발생량이 연간 318만톤 정도로 추정되고 있다^[5]. 따라서 국내외에서 풍부한 목질계 바이오매스 자원을 활용한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

바이오 연료 산업의 가장 큰 기여 효과는 앞서 언급된 것처럼 온실가스 저감 및 환경개선 효과이며, 기존 연료 대비 BTL디젤과 바이오 에탄올의 경우 90%의 CO₂ 저감 효과가 있으며, 바이오 디젤의 경우도 58%의 CO₂ 저감 효과가 있는 것으로 보고되어 있다(그림 2)^[2]. 또한 BTL디젤의 경우 경제성 측면에서도 산업적 가치가 있는 것으로 판단되고 있으며, 따라서 최근 선진국들에

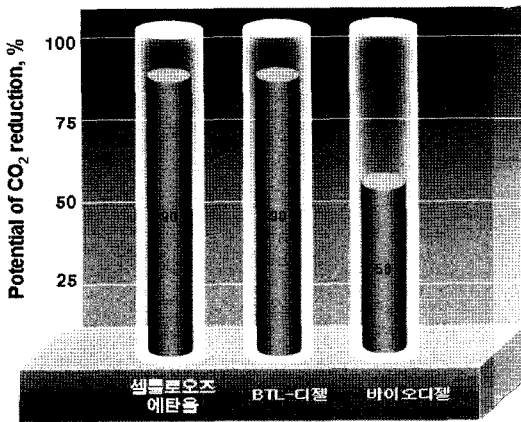


그림 2. 연료별 CO₂ 저감 효과^[2].

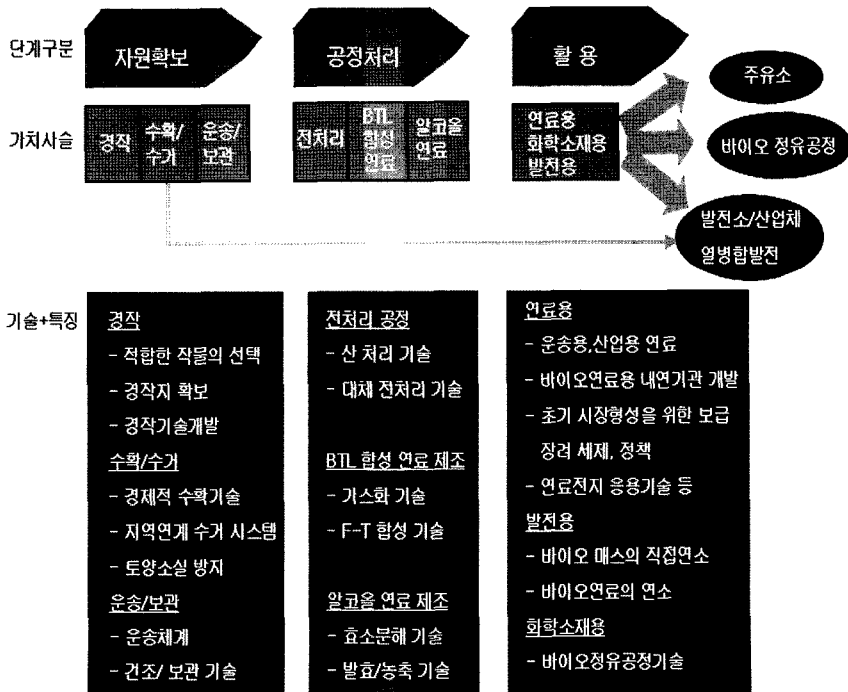


그림 3. 바이오 산업의 가치사슬^[6].

서 BTL-디젤에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

바이오 연료의 개발은 다양한 산업이 유기적으로 연결되어 부가적인 산업적 가치를 창출할 수 있다. 바이오 연료의 가치기술은 바이오매스 자원의 확보, 공정처리 및 활용의 3단계로 구분되며, 농림/에너지/바이오/화학/유류산업의 융복합 구조이다. 첫 번째 단계인 자원 확보 단계에서는 바이오매스의 경작 기술, 수거 및 토양 보존 기술, 경제적인 수거·보관 시스템 구축 등이 중요하고, 두 번째 단계인 공정처리는 바이오매스에서 액체 바이오 연료 제조 및 upgrading 단계로서 바이오테크 및 화학공정 기술 개발이 핵심이며, 마지막 활용 단계에서는 바이오 연료의 이용을 위한 다양한 인프라와 시스템 구축이 필요하며 이에 따른 새로운 기반 산업이 창출될 수 있다. 또한 에너지 산업 이외에 산업소재용으로 사용하기 위한 추가적인 화학적 전환기술(Biorefinery)을 통한 화학소재 생산으로의 산업 확대도 가능하다(그림 3).

3. BTL(Biomass To Liquid) 기술

바이오 연료는 BTL-디젤, 바이오 디젤, 바이오 에탄올 및 바이오 부탄올 등으로 분류할 수 있으며, 본 논문에서는 기존 디젤유보다 청정성이 좋고 세탄가도 높으며 기존 디젤과 혼합이 가능하여 바이오 연료 중 가장 활용도가 높을 뿐만 아니라 환경 친화적인 BTL-디젤에 관한 개발 현황 및 기술에 대하여 알아보려 한다.

3-1. BTL 기술 개발 현황

현재 수송부문의 온실가스를 감소하기 위하여 바이오매스로부터 깨끗한 연료를 얻는 연구에 많은 관심이 집중되고 있으며, 특히 BTL 합성연료에 대한 연구가 독일을 비롯한 유럽을 중심으로 미국과 일본 등에서 활발히 이루어지고 있다. 대표적인 나라별 BTL 관련 기술 개발 현황은 다음과 같다

네덜란드는 정부 주도하에 GAVE(Gaseous and Liquid Energy Carriers) 프로그램을 통하여 BTL 합성연료가 청정연료로서 가장 유망한 것으로 조사되었으며, 네덜란드 에너지 연구 센터(ECN, The Energy Research Centre of the Netherlands)와 Shell Global Solutions International 및 Utrecht University의 공동연구를 통하여 바이오매스 가스화 및 F-T 합성 공정 관련 연구를 수행하여 Green 디젤 합성 공정의 파일럿 플랜트를 설치하여 1000시간 가동에 성공하였으며, 이후 상업화 연구를 계속 진행 중에 있다.

독일의 경우 BTL 관련 기술 개발에 가장 앞서 있다. 세계 최초로 BTL-디젤 생산 공정을 개발한 Choren 사는 Carbo-V BTL pilot plant(α -plant)를 1998년에 완공

하여 바이오매스 가스화에 의한 합성가스 생산, 최적화 및 engine 운전에 관한 실증연구를 2001년까지 수행한 후, 2003년에는 F-T 합성 공정을 건설하여 최초의 실증 BTL plant(β -plant)를 Freiberg에 건설하여 바이오매스 원료를 10.5 ton/h로 공급할 때 BTL-디젤을 1.8 ton/h로 생산할 수 있는 기술을 확보하였다. 현재 Daimler Chrysler, Volkswagen, Shell 그리고 독일 정부는 Choren BTL 기술 개발산업을 후원하고 공동 연구하고 있으며, 2007년부터 4500 bbl/d의 BTL 합성연료 생산을 시작하기로 계획되어 있다. 또한 향후 동일 규모의 5개의 공장을 건설할 계획으로 알려져 있는데, 이에 따라서 향후 BTL 합성연료가 독일 디젤사용량의 13%를 대신할 수 있을 것으로 예상된다.

미국은 2000년 Biomass R&D Act를 제정하여 2020년까지 원료의 20%, 2050년에는 50%, 금세기내 2099년에는 100%를 재생 가능한 생물자원으로 대체하는 로드맵을 실현하기 위한 정책을 바탕으로 DOE 지원하에 NREL, PNNL을 중심으로 에너지 관련 국립연구소들이 바이오매스 가스화 및 F-T 합성 등 BTL 관련 기술 개발에 집중하고 있다. 최근에 Choren의 BTL 실증 플랜트를 Alaska에 건설하였으며, Alaska Nikiski에는 300 bbl/d 규모의 F-T 테스트 설비가 갖춰져 있고, BTL plant는 Kenai 지역의 죽은 전나무들을 연료로 사용하고 있어 향후 이는 미국 전역에 걸쳐서 향후 BTL 제조공장들의 등대 역할을 할 것으로 예상된다.

아시아의 경우 일본이 바이오매스를 원료로 하는 BTL 합성연료 생산기술을 산업경쟁력이 크고 에너지 절약효과가 큰 기술로 분류하고 있을 뿐만 아니라 바이오매스 에너지를 재생 가능한 클린에너지로 분류하여 기술개발에 투자하고 있다. 일본은 2010년까지 F-T 촉매개발, 건식반응기에서의 가스정제 기술, 합성조건의 최적화를 계획하고 있으며, 2020년까지 BTL-디젤의 전체 프로세스를 완성한다는 계획을 가지고 있다. 일본의 추진전략은 아시아 여러 나라들과 공동연구를 통하여 동남아시아에 바이오매스 산업화 거점을 구축하여 바이오연료와 화학제품 생산 및 이산화탄소 배출을 저감한다는 아시아 진출계획을 수립하고 있다.

국내의 바이오 에너지 관련 기술 개발 및 연구는 바이오 디젤 및 에탄올 관련 연구에 한정되어 수행되어 왔으며, BTL-디젤 관련 연구는 그 중요성에도 불구하고 전무한 상황이므로 이에 대한 연구 투자가 많이 요구되고 있다.

3-2. BTL 기술 개요

BTL 기술은 바이오매스의 가스화 과정과 F-T 합성 공정을 통해 합성 디젤유를 생산하는 기술을 통칭한다. 일

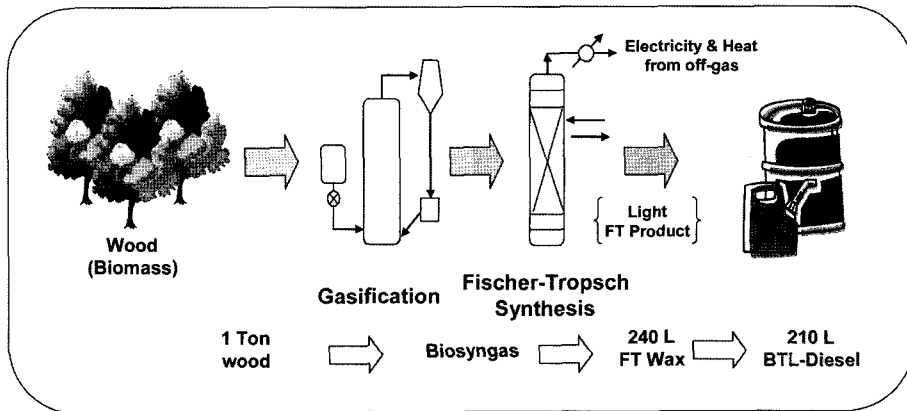


그림 4. BTL 기술 개요도^[8].

표 1. 디젤 연료별 사양 평가^[9].

Specification	디젤	바이오 디젤	BTL- 디젤
Density (g/cm ³)	0.830	0.880	0.785
Heat value (MJ/kg)	38.5~45.6	35.3~40.5	44
Aromatics (%)	18	Free	Free
Carbon (wt%)	87	-	85
Sulfur (ppm)	< 10~30	0	0
Cloud Point (°C)	-15~-5	-3~12	-15~5
Pour Point (°C)	-35~-15	-15~10	-15~5
Cetane Number	40~55	48~65	75

반적으로 바이오매스 1톤으로부터 공정의 효율에 따라서 최대 210L의 BTL-디젤 생산이 가능한 것으로 알려져 있다(그림 4).

BTL-디젤은 바이오매스 재배 단위 면적당 바이오연료 생산량이 4,046 l/ha로 각각 2,500 l/ha와 1,300 l/ha인 바이오 에탄올과 바이오 디젤 등의 다른 바이오 연료들과 비교시 단위 면적당 생산성이 가장 높을 뿐만 아니라 BTL-디젤의 물성은 세탄가가 높고, 황 및 방향족 함유량이 없어 청정성 면에서 바이오 디젤과 유사하며 (표 1), 상업적 측면에서 경제성이 있는 것으로 평가되고 있어 BTL-디젤은 큰 시장 잠재력을 가진 청정합성 연료라 할 수 있다.

BTL 공정은 크게 바이오매스 가스화와 F-T 합성 공정으로 나눌 수 있으며, 세부적인 요소기술로 바이오매스 수질 및 전처리, 가스화, Bio-syngas 정제, F-T 합성, upgrading 및 BTL 합성유 이용 기술 등에 대한 연구 개발이 필수적으로 함께 이루어져야 한다. 이러한 각 세부 공정들을 간략히 살펴보도록 하겠다.

3-2-1. 바이오매스로부터 합성가스 제조 기술

바이오매스 가스화 공정은 BTL 공정 기술 중에서 중요한 부분으로 고정층 방식과 유동층 그리고 entrained

bed 방식의 가스화로(爐) 종류가 있으며, 공정의 특성에 따라서 적절한 가스화로의 선정이 필요하나 과거 고정층 가스화로에서 현재는 순환 유동층(circulating fluidized bed, CFB) 및 entrained bed 가스화로가 가장 적합한 가스화기로 많이 연구되어지고 있는 추세이다. 또한 가스화 분위기에 따라서 air-blown, oxygen-blown 및 steam을 포함하는 방식으로 분류될 수 있으며, air-blown이 일반적이거나 최근에는 가스화기 설계 효율이 높고 질소 회석이 없는 합성가스를 제조할 수 있는 oxygen-blown이 선호되고 있는 추세이다^{[10][11]}.

전형적인 air-blown CFB 가스화기로부터 생성된 raw bio-syngas의 조성은 H₂와 CO가 0.9의 몰비에서 34 vol%를 차지하며 이는 총 LHV(Low heating value)의 48.9%에 해당한다. 나머지는 주로 CH₄, C₂H₄, benzene 등이 44.4% 정도 포함되어 있다(표 2). 이렇게 낮은 H₂/CO 몰비와 합성가스 함량으로 인하여 bio-syngas를 F-T 합성 공정에 적용할 경우 F-T 합성 효율의 한계가 존재하게 된다. 따라서 가스화기의 합성가스 수율을 높이기 위한 다음과 같은 방법들이 개발되어 왔다(그림 5)^[10].

(1) Tar cracker 연계 CFB 가스화 시스템: oxygen-blown CFB 가스화기는 N₂-free 가스를 생산하기 위하여 사용

표 2. 목질계 바이오매스 (15% moisture 포함)로부터 air-blown CFB 가스화기에서 생성된 전형적인 bio-syngas의 조성^{[10][12]}.

Main Constituents	vol%,dry	LHV%	Impurities	mg/m ³	
CO	18	27.8	NH ₃	2,200	
H ₂	16	21.1	HCl	130	
CO ₂	16	-	H ₂ S	150	
H ₂ O(relative to dry gas)	13	-	all COS, CS ₂ , HCN, HBr	<25	
N ₂	42	-	dust, soot, ash	2,000	
CH ₄	5.5	24.1			
C ₂ H ₂	0.05	0.4	Tar classes	mg/m ³	
C ₂ H ₄	1.7	12.4	class 2 (hetero atoms)	350	
C ₂ H ₆	0.1	0.8	- phenol	160	
BTX	benzene	0.42	7.9	class 3 (1-ring, excl.BTX)	370
	toluene	0.07	1.6	class 4 (2,3-ring)	5,300
	xylene	0.04	1.0	- naphthalene	2,250
sum of tars	0.12	2.8	class 5 (≥ 4-ring)	650	
Total	100	100	class 1 (unidentified)	330	

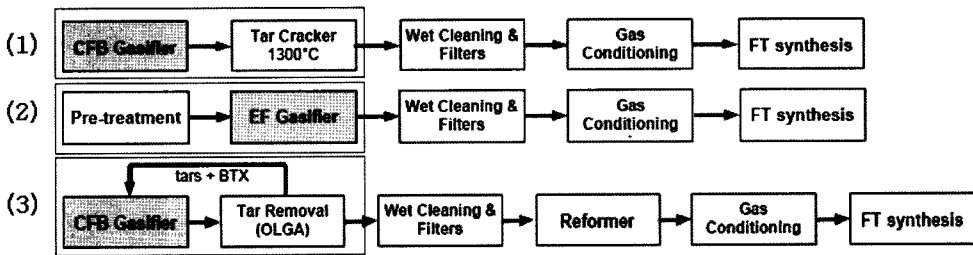


그림 5. 합성가스 수율 향상을 위한 가스화 시스템^[10].

되며, downstream에 tar cracker를 통해 1300에서 모든 tar 성분과 BTX 및 탄화수소가 H₂와 CO로 전환된다. 이렇게 생성된 가스는 일반적인 정제 공정을 거친 후 F-T 합성 반응을 위하여 압축된다.

(2) Entrained Flow 가스화 시스템: 기본 개념은 Tar cracker를 포함하는 CFB 가스화 시스템과 동일하나 가스화기 내에서 직접 tar 등을 분해하기 위한 고온 영역이 존재하는 시스템이며, F-T 합성 압력과 동일한 압력에서 운전되므로 F-T 합성을 위한 추가적인 압력 공정이 필요하지 않은 특징이 있다. 그러나 짧은 체류시간에 가스화를 위하여 1 mm 이하의 바이오매스 입자로 만드는 바이오매스 전처리기가 요구된다.

(3) OLGA 기술 연계 CFB 가스화 시스템: 네덜란드 ECN에서 개발한 시스템으로 CFB 가스화 후 tar와 BTX 등이 OLGA tar 제거 기술에 의하여 제거된 후 CFB가 가스화기로 순환시켜 연속적으로 계속 tar와 BTX 등을 제거하는 시스템이며, 이후 공정과 조건들은 기존 CFB 가스화 시스템과 동일하다.

대표적인 가스화 상용 공정인 Choren의 Carbo-V 가

스화 시스템은 저온 가스화기와 고온 가스화기의 두 부분으로 구성되어 있으며(그림 6), 저온 가스화기에서는 400~500°C에서 volatiles과 solid char를 생성하여 고온 가스화기로 투입되며, tar-rich volatiles은 Carbo-V 가스화기의 연소 chamber를 지나면서 산소와 스팀에 의해서 부분산화 되고, 1,400°C이상에서 ash 입자들을 녹이며, 중질 탄화수소들은 CO와 H₂로 분해되어 tar-free 가스를 생성한다. Carbo-V 공정은 낮은 메탄 농도와 tar-free에 의한 고품질 합성가스 생성과 80% 이상의 높은 가스화 전환 효율이 특징으로 알려져 있다^[13].

3-2-2. Bio-syngas 정제 기술

일반적으로 바이오매스의 가스화 공정을 통해 생성된 raw gas는 제조공정과 원료에 따라서 차이는 있으나 표 2에 제시된 것처럼 많은 양의 불순물을 포함한다. 그러나 F-T 합성 촉매들은 작은 양의 불순물에도 매우 민감하므로 바이오매스로부터 F-T 합성유를 제조하기 위해서는 bio-syngas의 순도를 높이기 위한 정제 공정이 반드시 필요하다. 특히, 표 3에 제시된 것처럼 경험적인 F-T 합성 feed 가스의 spec.은 1 ppmv 이하의 황화합물

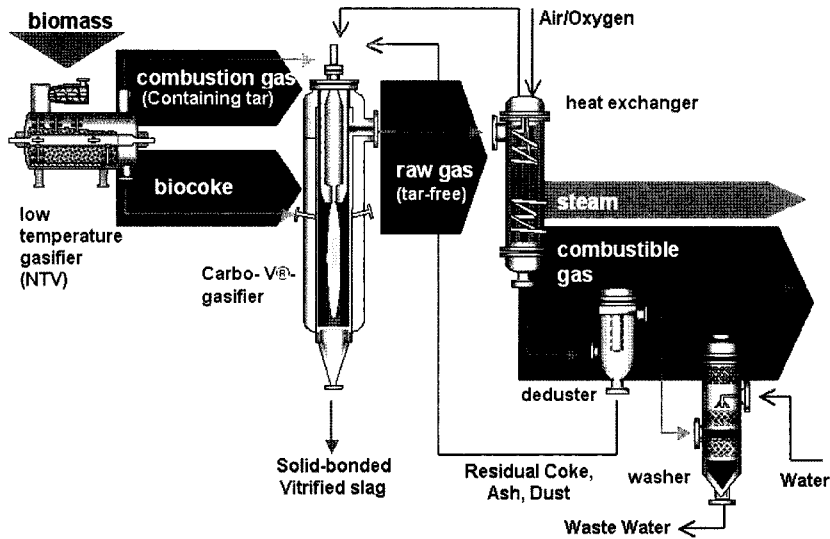


그림 6. Carbo-V 가스화기 공정도^[13].

표 3. F-T 합성용 합성가스에서 요구되는 불순물 최대 허용치^{[10][12]}.

Impurity	Specification
H ₂ S + COS + CS ₂	< 1 ppmv
NH ₃ + HCN	< 1 ppmv
HCl + HBr + HF	< 10 ppbv
Alkaline Metals (Na + K)	< 10 ppbv
Particles (soot, ash)	Almost completely removed
Organic Components (tar)	Not condensing : below dew point
Hetero-organic Components (including S, N, O)	< 1 ppmv

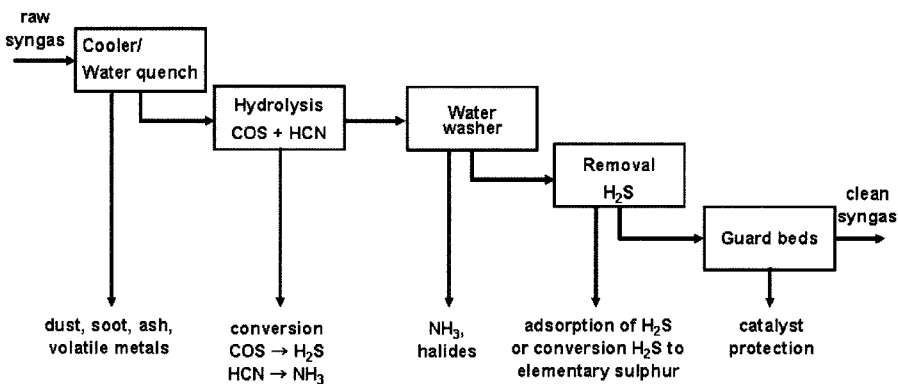


그림 7. Bio-syngas 정제 방법^[10].

(H₂S, COS, CS₂)과 질소화합물(NH₃, HCN), 10 ppbv 이하의 할로젠 화합물과 알칼리 금속, 25~60 기압의 F-T 합성 압력에서도 응축되지 않을 정도의 유기화합물(tars) 농도 이하로 유지되는 것이 요구된다^{[10][12]}.

따라서 raw bio-syngas 정제 공정은 일반적으로 dust 제거를 위한 cyclone, 가스 냉각과 일부 응축되는 tar 제거를 위한 scrubber, 흡수 또는 흡착에 의한 NH₃와 HCl 제거 시스템, 그리고 미세 입자와 tar aerosol 제거를 위

한 전기 집진 시스템으로 이루어진다(그림 7). 그러나 이러한 공정을 거치고도 대략 2 g/m³의 tar(주로 class 4)들과 40 ppmv 이상의 NH₃, 100 ppmv 정도의 H₂S가 제거되지 않으며, 이들의 제거를 위한 추가 공정 설계가 bio-syngas 정제의 가장 중요한 부분이다. 따라서 추가적으로 H₂S 제거를 위한 ZnO 필터와 NH₃, HCl, HCN, CS₂, COS 등의 나머지 무기 불순물들 제거를 위한 활성탄 필터 시스템이 F-T 합성 촉매 보호층으로 요구된다(그림 7). 또한 활성탄 필터 시스템은 tar, BTX 등의 일부 유기 화합물 제거에도 효과적인 것으로 알려져 있으나 이들에 의해서 재생 주기가 짧아지므로 사전에 처리하는 것이 바람직하다. 최근 네덜란드의 ECN에서 특별한 유기 세척액을 이용하여 tar, BTX 등의 유기화합물을 제거하는 OLGA 기술을 개발하여 F-T 합성 feed 가스 spec.을 맞출 수 있는 기술을 보고하였다. OLGA는 tar와 BTX 등에 대한 친화력이 매우 높은 특수 유기 세척액('oil')과 운전 온도를 적용하여 tar와 BTX 등을 제거하는 기술로 tar와 BTX 제거를 위한 scrubber와 세척액 재생을 위한 stripper로 이루어져 있다(그림 8). OLGA 시스템의 가스 주입 온도는 tar의 이슬점(> 300)보다 높게 운전되어야 하며, 가스 출구 온도는 물의 이슬점보다 높게 유지되어야 한다^[10].

3-2-3. Bio-syngas로부터 F-T 합성유 제조 기술

F-T 합성 반응은 200~250°C, 25~60 기압 하에서 주 반응으로 CO가 H₂와 반응하여 -CH₂-가 생성되어 탄소 사슬이 성장하는 chain growth 반응과 함께 메탄이 생성되는 methanation 반응, 포함되어 있는 수분과 반응하여 CO가 생성되는 수성가스(water-gas shift) 반응 및 코크가 생성되는 Boudouard 반응과 같은 부반응들이 동시에 일어난다. 대표적인 F-T 합성 촉매로는 주로 Co와 Fe계 촉매가 사용되며 두 촉매계의 특징은 기존 문

헌^[14]에서 잘 비교되어 있다.

F-T 합성 반응은 합성가스 조성이 중요한 인자로서 최소 1.5에서 2.0 정도의 H₂/CO 몰비가 이상적으로 요구되며, 합성가스 조성에 따른 F-T 합성 반응의 영향은 다음과 같이 설명될 수 있다.

- H₂/CO 몰비 > 2.0 : 메탄의 생성이 너무 높아지고 탄소수의 성장이 작아 비점이 낮은 생성물이 주로 생성된다. 특히, Co계 촉매의 경우 수소화 활성이 높아 메탄 생성이 더욱 많아진다.

- H₂/CO 몰비 < 1.5 : 전환율이 낮고 올레핀의 생성이 높아지며, 고비점의 생성물이 많아지는 단점이 있다. 특히, Fe계 촉매의 경우 탄소 침적이 빨리 일어나 촉매 비활성화가 빨리 진행된다.

BTL 공정의 경우 가스화를 통하여 합성된 합성가스의 H₂/CO 몰비가 대략 1.0 이하이므로 효율적인 F-T 합성 반응을 위한 합성가스 조성 조절이 필수적으로 요구된다. 합성가스의 H₂/CO 몰비는 다음과 같이 세 가지 방법과의 연계를 통하여 조절 가능하다.

① Water-Gas Shift(WGS) 반응: CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂

WGS 반응은 가장 일반적으로 알려진 방법이나 이는 합성가스 중 CO₂의 농도가 높아 CO₂ 제거를 위한 추가적인 공정이 요구되어질 수 있으며, F-T 합성 촉매 개발시 CO₂-rich 합성가스에 적합한 촉매 개발이 필요하다.

② 메탄의 스팀 개질 반응: CH₄ + H₂O → CO + 3H₂

합성가스로부터 메탄올을 합성하는 Hynol 공정과 동일하게 메탄올 스팀으로 개질할 경우 3의 H₂/CO 몰비를 얻을 수 있으므로 이로부터 최적의 F-T 합성용 합성가스 조성을 조절할 수 있다.

③ 메탄의 CO₂ 개질 반응: CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂

또한 합성가스 중에 포함된 CO₂를 이용한 메탄 개질을 통하여 전체적인 합성가스의 순도를 높일 수 있으며, 이 공정은 특히 WGS 반응과 연계함으로써 WGS 반응 후 많아진 CO₂ 농도를 조절할 수 있다.

위의 합성가스 조성 조절을 위한 각 방법들에 따라서 BTL 공정에서의 F-T 합성 반응은 기존의 F-T 합성 반응과 차별화된 촉매 및 반응기 개발이 요구된다. WGS 반응을 통하여 H₂/CO 몰비를 조절한 경우 Co 계열 촉매는 WGS 반응으로 생성된 CO₂에 의한 촉매의 활성 저하가 심하게 일어나기 때문에, CO₂의 영향을 크게 받지 않으며 WGS 반응에도 활성을 가지는 Fe 계열 촉매가 선호될 수 있다. 그러나 최적의 촉매는 여러 가지 공정변수들에 따라서 항상 달라지므로 각 공정별 최적 촉매 개발이 매우 중요하다.

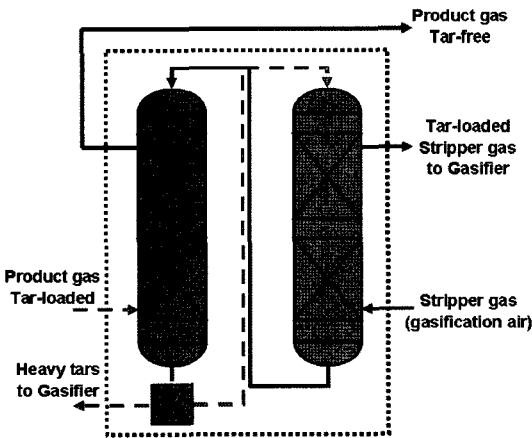


그림 8. OLGA tar 제거 공정도^[10].

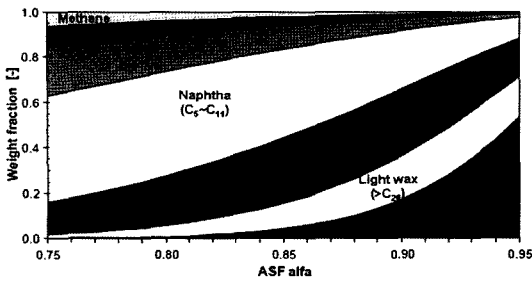


그림 9. F-T 반응의 이론적 Anderson-Schulz-Flory 생성물 분포¹⁰⁾.

Product Composition, wt%

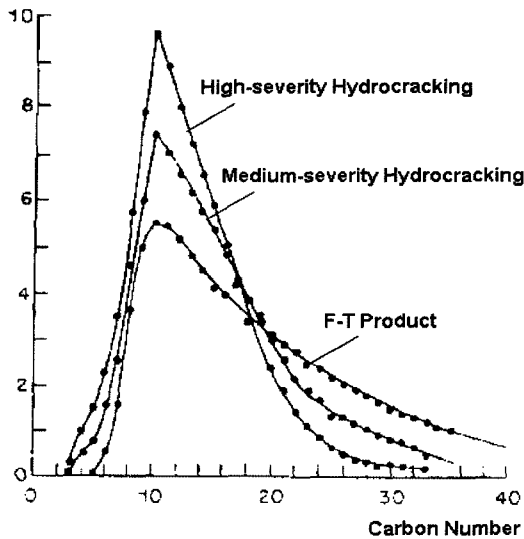


그림 10. 선택적 hydrocracking에 의한 F-T 합성 생성물의 분포¹⁰⁾.

F-T 합성 반응의 이론적인 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 생성물 분포는 사슬성장확률(ASF alpha)에 따라 메탄에서 왁스에 이르기 까지 매우 넓은 탄소 수 분포를 갖는다(그림 9)¹⁰⁾. 디젤 영역의 수율은 반응조건에 따라서 대략 30 wt% 정도로 제한되므로 낮은 디젤 수율은 수소 첨가를 통한 왁스 성분들의 hydrocracking을 통하여 높일 수 있으며, 따라서 F-T 합성 반응이 wax 수율을 높이는 쪽으로 최적화되어지는 것이 바람직하다.

3-2-4. Upgrading

F-T 합성은 이미 언급된 것처럼 디젤과 같은 middle distillate의 수율이 낮아 wax 등의 많은 부반응물들을 포함한다(그림 9). 또한 기존 디젤 대비 BTL-디젤은 방향족 화합물이 없어 겨울철에 응고되거나 액체가 흐리게 되는 현상이 있어 수송용 연료로 사용시 문제점을 일으

킬 수 있다. 따라서 수송용 연료의 문제점 해결을 위해서 upgrading 공정이 필수적으로 요구된다. 이러한 문제점은 hydrocracking을 통해 wax 등을 디젤유분으로 전환하고, hydroisomerization 공정으로 isomer 함량을 증가시켜 해결할 수 있다.

F-T 합성에 의해서 생성된 왁스와 파라핀의 hydrocracking은 'ideal hydrocracking mechanism' 따르는 것으로 알려져 있다. Ideal hydrocracking은 isomerization 반응이 먼저 일어난 후 선택적인 hydrocracking이 일어나는 것으로, 사슬형 탄화수소는 먼저 isomerization에 의해서 가지 달린 형태로 바뀌게 되고, 선택적으로 β -scission을 거치며 낮은 분자량의 탄화수소로 전환된다¹⁵⁾. 선택적 hydrocracking에 의한 F-T 합성 반응물의 분포는 C₁₂에서 C₂₀ 사이의 디젤 영역의 분포도가 크게 증가한다(그림 10).

일반적으로 파라핀 hydrocracking/hydroisomerization 촉매로는 dehydrogenation을 위한 금속 촉매 기능과 hydrocracking/hydroisomerization을 위한 산촉매 기능을 동시에 가지는 이원기능 촉매(bifunctional catalyst)가 널리 사용되어 왔다. 이러한 접근 방법으로 최근에 F-T 합성과 hydrocracking/hydroisomerization을 동시에 수행하기 위한 이원기능 촉매(bifunctional catalyst) 기능을 가지는 hybrid F-T 촉매에 대한 연구도 진행되고 있다¹⁵⁾.

4. 맺음말

전 세계 에너지 수요는 2020년에 현재 대비 40% 정도 증가할 것으로 예상되고 있으며, 석유자원의 증가는 완만한 반면에 coal, gas 및 바이오매스는 급격히 증가할 것으로 예측된다¹⁷⁾. 특히, 바이오매스로부터 제조된 BTL-디젤의 경우 대표적 온실가스인 CO₂ 저감 등 환경 개선 효과가 큰 것으로 판단되고 있어 그 관심이 유럽을 중심으로 크게 증가하고 있다. BTL 공정의 세부 공정기술들은 바이오매스 전처리 및 가스화, 합성가스 정제, F-T 합성 및 upgrading 공정 등으로 나눌 수 있으며, 특히 BTL만의 차별적 기술로 가스화 공정이 중요하게 연구되어 왔다. 대표적으로 독일의 Choren 사는 Carbo-V 가스화 기술을 개발하여 세계 최초로 BTL 공정 상업화를 이루었으며, 또한 네덜란드, 미국과 일본 등 많은 나라에서 경쟁적으로 기술개발을 재촉하고 있는 상황이다. 국내의 경우 에너지 다원화를 통한 에너지 위기 상황에 대응할 수 있는 에너지 Mix 정책에 부합하고 지구온난화 등 환경문제에 대처하기 위하여 BTL 기술 개발은 매우 중요한 의미를 가질 수 있으며, 아직 전 세계적으로 BTL 산업의 초기 단계이므로 우세한 독점적 기술이 없기 때문에 독창적 기술의 선점이 매우 중요할

것으로 판단된다.

참고문헌

1. 월간 친환경, 2006년 10월호
2. Volkswagen Fuel & Powertrain Strategy, Teach in 8th March (2006).
3. "Daimler Chrysler 360 Degrees Sustainability 2006 FACTS", Daimler Chrysler reports (2006) (www.daimlerchrysler.com/sustainability).
4. "Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry", USDA, May, (2005).
5. 목질계 바이오매스의 에너지 활용방안을 위한 공천회, 에너지경제연구원, 20th March (2007).
6. SERI 경제포커스 제 80호, p. 5 (2006).
7. <http://www.choren.com/>.
8. "Green Diesel Production with Fischer-Tropsch Synthesis", H. Boerrigter, Business Meeting Bio-Energy, 13th September (2002).
9. Well-Wheels-Analysis EUCAR/CONCAVE/JRC, November (2003).
10. "Gas Cleaning for Integrated Biomass Gasification (BG) and Fischer-Tropsch (FT) System", H. Boerrigter et al., ECN report (2004).
11. "Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels", Ingemar Olofsson et al., ETPC report, February (2005).
12. "Green Diesel from Biomass via Fischer-Tropsch synthesis: New Insights in Gas Cleaning and Process Design", H. Boerrigter et al., Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting, Strasbourg, France, 30th September (2002).
13. "The Development and Operation of an Optimised Gasifier for Syngas Production from Biomass", International Freiberg Conference on IGCC & XTL Technologies, Freiberg, 16th June (2005).
14. "GTL을 위한 Fischer-Tropsch 합성 반응", 전기원, 촉매, vol. 23, p. 28 (2007).
15. "합성유 제조를 위한 Hybrid Fischer-Tropsch 촉매", 조경민 외 2인, 촉매, vol. 23, p. 36 (2007).
16. J. Eilers et al., Catal. Lett., vol. 7, p. 253 (1990).
17. Fuel Oil Outlook Report, Exxon Mobil (2003).