J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 1-8

초청총설논문

촉매 접촉 분해법을 활용한 바이오오일 개질 연구 동향

박현주 · 전종기* · 박성훈 · 임진형*** · 손정민**** · 박영권†**

서울시립대학교 환경공학부, *공주대학교 화학공학부, **순천대학교 환경공학과, ***공주대학교 신소재공학부,
****전북대학교 자원에너지공학과
(2009년 1월 28일 접수)

Research and Development Trends on Bio-oil Upgrading via Catalytic Vapor Cracking

Hyun Ju Park, Jong-Ki Jeon*, Sung Hoon Park, Jin-Heong Yim***, Jung Min Sohn****, and Young-Kwon Park†**

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Gongju, Chungnam 341-701, Korea*
***Department of Environmental Engineering, Sunchon National University, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea*
****Division of Advanced Materials, Kongju National University, Gongju, Chungnam 341-701, Korea*
*****Department of Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea*
(Received January 28, 2009)

바이오오일은 고부가가치 화학물질이나 차세대 탄화수소 연료 생산을 위한 석유정제시설의 연료로서 사용이 가능하기 때문에 전도유망한 신재생 에너지원 가운데 하나로 상당한 관심을 불러일으키고 있다. 바이오오일을 석유정제시설에 공급하기 위해서는 전처리 과정으로 안정화 공정이 필요하며, 이를 위한 방법 가운데 현재로서는 촉매 접촉 분해법이 잠재성이 가장 높은 것으로 인식되고 있다. 본 총설에서는 촉매 접촉 분해법을 활용한 바이오오일 개질에 관한 최근 연구 동향을 적용된 촉매의 성능과 개질 방법을 중심으로 소개하고자 한다.

Bio-oil has attracted considerable interest as one of the promising renewable energy resources because it can be used as a feedstock in conventional petroleum refineries for the production of high value chemicals or next-generation hydrocarbon fuels. Currently, catalytic vapor cracking is considered the most potential upgrading method for stabilization of bio-oil, which is a pre-process required prior to feeding bio-oil into refineries. This review introduces the recent research and development trends on bio-oil upgrading via catalytic vapor cracking, focusing on catalysts and upgrading methods used.

***Keywords**: bio-oil, catalytic vapor cracking, zeolite, mesoporous catalyst*

1. 서　　론

국제유가의 상승과 화석연료의 사용으로 인한 환경에 대한 우려로 인해 신재생 에너지원에 대한 중요성이 빠르게 증가하고 있다. 다양한 에너지원 중에서 고체, 기체, 액체 형태의 에너지로 전환이 가능한 바이오매스는 100% 혹은 일정한 비율의 혼합연료로서 화석연료를 직접적으로 대체할 수 있는 유일한 에너지원이기 때문에 지난 수십여 년 간 전도유망한 신재생 에너지원 중 하나로서 관심을 끌어 왔다[1-3]. 게다가, 바이오매스는 CO_2 중립이면서 미량의 질소, 황, 회분 성분만을 함유하고 있기 때문에 에너지 생산 및 소비 과정에서 환경에 대한 부작용이 화석연료에 비해 적다는 장점을 갖고 있다. 신재생 에너지원인 바이오매스는 일반적으로 광합성에 의해 연속적으로 생산되는 살아있는 생물학적 물질로 정의되지만 최근에는 그 범위에 죽은 것까지 포함하고 있다[4-6].

현재 바이오매스의 에너지 전환 기술 중 열화학적 전환공정은 가장 큰 주목을 받고 있는 분야로서 세부적으로는 연소, 가스화 및 열분해로 구분할 수 있다[1]. 이 가운데 바이오오일(bio-oil) 생산을 목적으로 하는 급속 열분해(fast pyrolysis)공정은 다른 공정에 비해 상대적으로 개발 초기 단계에 있으나 바이오오일의 저장과 운송이 용이하기 때문에 전환 공정과 에너지 생산 공정의 분리가 가능하다는 장점을 갖고 있다. 게다가, 바이오오일로부터 화학물질이나 차세대 탄화수소 연료를 생산하는데 있어 기존 석유화학 산업의 인프라를 변경 없이 이용할 수 있기 때문에 바이오매스의 급속 열분해는 매력적인 공정으로 인식되고 있다. 급속 열분해 공정은 일반적으로 60～75 wt%의 바이오오일, 15～25 wt%의 촤(char)와 10～20 wt%의 비응축성 가스를 생산하며, 바이오오일과 촤는 연료로 사용이 가능하고, 가스는 공정 운전을 위해 재순환시키기 때문에 폐기물이 발생하지 않는다.

급속 열분해를 통해 생산된 바이오오일은 짙은 갈색의 산소함유 화합물로 구성된 유기성 액체로 열분해유(pyrolysis oil), 열분해 액체(pyrolysis liquid), 바이오원유(bio-crude oil), 목재 액체(wood liquid), 목재유(wood oil), 훈제액(liquid smoke), 목재 증류액(wood distillate), 목초산(pyroligneous acid), 액체목(liquid wood) 등으로도 알

† 교신저자 (e-mail: catalica@uos.ac.kr)

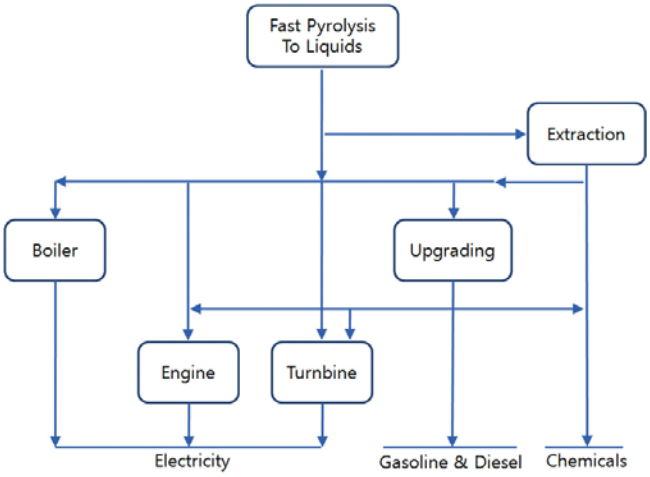

Figure 1. Applications of fast pyrolysis oil[7].

려져 있으며, 열, 전기, 화학물질, 연료 생산에 적용이 가능하다(Figure 1)[7,8]. 그러나 Table 1에 나타낸 것처럼 생산된 바이오오일 내 고형물과 산소의 존재는 바이오오일의 안정성과 품질에 악영향을 미치게 된다. 특히, 바이오오일 내 높은 산소 함량은 전통적으로 사용해 온 연료의 절반 이하에 머무는 낮은 에너지 밀도를 유발하고 탄화수소 연료와의 혼합을 불가능하게 하기 때문에 질적 향상을 위해서 개질은 필수적이다[7]. 바이오오일의 개질 방법으로는 크게 물리적 방법(고온 여과법(hot-gas filtration), 유화법(emulsification), 용매 첨가법(solvent addition))과 촉매를 이용한 화학적 방법(수소첨가법(hydrotreating), 촉매 접촉 분해법(catalytic vapor cracking))으로 구분 할 수 있다[9]. 공정 자체가 물리적인 방법에 비해 복잡하고 비용이 높지만 바이오오일의 단순한 안정화에서 양질의 연료까지 다양한 범위의 개선을 유도할 수 있기 때문에 촉매를 이용한 화학적 방법이 선호되고 있다. 그러나 수소첨가법의 경우, 다량의 수소(700 L H_2/kg bio-oil)[10]를 필요로 하기 때문에 바이오 오일의 촉매 개질 연구는 주로 대기압 하에서 수행할 수 있는 촉매 접촉 크래킹법에 집중되어 왔다.

따라서, 본 총설에서는 다양한 바이오오일 개질 방법 중 가장 유망한 것으로 알려진 촉매 접촉 분해법에 관한 최근 연구 동향을 적용된 촉매의 성능과 개질 방법을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 제올라이트 촉매

제올라이트는 오래전부터 석유화학 산업에서 가장 광범위하게 사용해온 촉매이다. 1900년대 후반에 대체에너지원인 바이오오일을 석유화학 공정의 연료로 활용하기 위한 노력이 시도되면서 바이오오일의 안정화 공정인 탈산소화를 통한 개질에도 이들 촉매가 적용되기 시작하였다. 다양한 반응조건에서 제올라이트를 활용하여 수행된 주요 연구사례를 Table 2에 요약하였다.

Adjaye와 Bakhshi는 모델화합물로 propanoic acid, methyl ester of acetic acid, 4-methylcyclohexanol, cyclopentanone을 이용하여 HZSM-5 상에서 반응 경로와 화학적 동력학을 조사하였다[11,12]. 그들은 바이오오일의 연료 및 화학물질로의 전환은 cracking, deoxygenation, aromatization, polymerization과 같은 복잡한 반응의 조화로 이루어지며 개질 반응에서 율속 단계(rate determining step)는 deoxygenation과

Table 1. Typical Properties of Pyrolysis Bio-oil[8]

Physical property	Value
Moisture content (wt%)	15～30
pH	2.5
Specific gravity	1.2
Elemental composition (wt%)	
C	54～58
H	5.5～7
O	35～40
N	0～0.2
Ash	0～0.2
HHV (MJ/kg)	16～19
Viscosity, at 500 ℃ (cP)	40～100
Solids (wt%)	0.2～1.0
Distillation residue (wt%)	Up to 50

비휘발성 물질의 cracking 과정이라고 제안하였다. 그리고 hydrocarbons에 대한 선택도는 cracking 속도를 증가시키고 코크(coke) 생성속도를 감소시킬 수 있는 조건이나 온도와 화합물의 농도가 낮을 때 향상되었다. 그들은 다양한 촉매와 급속 열분해를 통해 생산한 바이오오일을 이용한 개질연구를 추가로 수행하였다[13,14]. 촉매 개질 후 바이오오일 수율은 상당히 감소하였다. 정제한 유기성 성분 중에서 hydrocarbons 수율은 HZSM-5 > HY > silica-alumina > silicalite > H-mordenite순서로 높게 나타났다. 이 가운데 HZSM-5와 H-mordenite는 aromatic hydrocarbons를 더 많이 생산하였으며, HY, sillicalite 그리고 silica-alumina는 aliphatic hydrocarbons를 더 많이 생산하였다. 종합적으로는 HZSM-5, HY 그리고 H-mordenite와 같은 산촉매가 hydrocarbons 생산에 보다 효율적이었으며 그 중에서도 aromatics를 포함한 hydrocarbons 생산과 코크 형성에 대한 저항성이 있는 HZSM-5를 가장 효율적인 촉매로 제시하였다. 그리고 그들은 촉매 상에서 바이오오일의 개질은 열적 효과(저분자와 고분자 유기성 성분의 분리, 좌로의 polymerization)에 이은 열-촉매 효과(deoxygenation, cracking, cyclization, aromatization, isomerization, polymerization)에 의해 진행된다고 제안하였다(Figure 2).

Vitolo 등은 다양한 온도 하에서 HZSM-5와 HY를 이용하여 바이오오일 개질을 수행하였다. HZSM-5를 사용했을 때 바이오오일의 deoxygenation이 뛰어났으며, 그 결과로 개질된 오일은 발열량이 증가하고 우수한 연소성을 보였다[15]. Vitolo 등은 후속 연구로 촉매의 재생 반복 실험을 바이오오일 개질에서 HZSM-5의 특성을 조사하였다[16]. 그들은 Adjaye와 Bakhshi 등[14]이 제안한 반응경로와 달리 carbonium ion mechanism을 통해 바이오오일의 개질과정을 설명하였다. 그들의 주장에 의하면 바이오오일 개질에서는 촉매에 존재하는 강산점인 브뢴스테드 산점(Brönsted acid sites)이 활성점으로 작용하며 cracking, oligomerization, alkylation, isomerization, cyclization, aromatization 뿐만 아니라 deoxygenation, decarboxylation, decarbonylation 등은 강산점에 의해 형성된 carbonium ion mechanism에 의해 촉진된다고 제안하였다. 또한 그들의 연구결과는 500 ℃에서 HZSM-5의 반복 재생이 브뢴스테드 산점의 hydroxyl groups의 상당한 유실을 야기하여 aromatic hydrocarbons 생성에 필요한 촉매 활성을 감소시킨다는 것을 보여주었다.

Table 2. Zeolites Used in Researches under Different Reaction Conditions

Feed	Reaction conditions			Reference
	Catalyst	Temp (℃)	Reaction type	
Model compound (acid, ester, alcohol, aldehyde, ketone, ether, phenol)	HZSM-5	330～410	Conventional	Adjaye and Bakhshi[11,12]
Wood pyrolysis bio-oil	HZSM-5, HY H-Mordenite Silicalite Silica-alumina	290～410	Conventional	Adjaye and Bakhshi[13,14]
Wood pyrolysis bio-oil	HZSM-5, HY	410～490	Conventional	Vitolo *et al.*[15]
Wood pyrolysis bio-oil	HZSM-5	410～490	Conventional	Vitolo *et al.*[16]
Model compound (alcohols, phenolics, acetaldehyde, ketones, acetic acid)	HZSM-5	200～450	Conventional	Gayubo *et al.*[17,18]
Aqueous fraction of wood pyrolysis oil	HZSM-5	400～500	Conventional	Gayubo *et al.*[19]
Wood pyrolysis bio-oil	ReUSY	500～550	Conventional	Samolada *et al.*[20]
Model compound (2-furaldehyde, acetic acid, cyclohexanone, guaiacol, vanillin, H_2O)	HZSM-5 FCC Transitional metal(Fe/Cr) Al-MCM-41	500	Conventional	Samolada *et al.*[21]
Palm oil	HZSM-5, Beta USY	350～450	Conventional	Twaiq *et al.*[22]
Wood	HZSM-5, HY Ga/HZSM-5	450～550	*In situ*	Park *et al.*[23]
Wood mixture	HZSM-5	500	*In situ*	Williams and Horne[24,25]
Wood mixuture and methanol	HZSM-5	500	*In situ*	Horne *et al.*[26]
Rice husk	ZSM-5	400～600	*In situ*	Williams and Nugranad[27]
Wood	H-Beta	450	*In situ*	Aho *et al.*[28]
Wood	HZSM-5, HY H-Beta H-Mordenite	450	*In situ*	Aho *et al.*[29]
Cellulose	H-Y, NH_4-Y NH_4-ZSM-5 SiO_2, Al_2O_3 MgO, $TiSiO_4$ $Al_2O_3TiO_2$	500	*In situ*	Fabbri *et al.*[30]
Lignocell	USY, ZSM-5 additive	400～500	*In situ*	Lappas *et al.*[31]
Corncob	HZSM-5	550	*In situ*	Zhang *et al.*[32]
Olive and hazelnut bagasse	Activated alumina Sodium feldspar	500	*In situ*	Demiral and Şensöz[33]

Gayubo 등은 다양한 alcohols, phenolics, acetaldehyde, ketones, acetic acid를 모델화합물로 이용하여 HZSM-5 상에서 촉매 개질을 수행하였다. phenolics와 acetaldehyde는 hydrocarbons 생성에 있어 낮은 반응성을 보였으나 alcohols, ketones 및 acetic acid는 olefins와 aromatic hydrocarbons를 생산하였다. 게다가, 코크침적에 의한 촉매의 비활성화 속도는 phenols와 acetaldehyde를 사용한 경우에 높게 나타났으나 공간시간과 반응매체 내 물을 증가시키거나 400 ℃ 이하의 반응온도에서는 비활성화를 피할 수 있었다[17,18]. Gayubo 등은 바이오오일의 수용성 성분을 이용하여 추가 실험을 하였다[19]. 그들은 코크침적이나 dealumination에 의한 HZSM-5의 비활성화가 앞 선 연구의 alcohols (methanol, ethanol)를 이용한 경우와 유사하다는 것을 발견하였다. 또한 촉매의 재생-반응 반복실험을 통해서 dealumination에 의한 HZSM-5의 비활성화가 반응매체 내 높은 수분함량에 의한 것이며 감소한 산성도는 재생이 불가능하다는 사실도 확인하였다.

Samolada 등은 FCC (fluid catalytic cracking)공정에서 수소첨가반응을 거친 바이오오일을 co-feed로 사용하여 개질한 결과 RON (research octane number)이 96인 바이오-가솔린을 생산하였다[20]. Samolada 등은 후속 연구로 합성 바이오오일(2-furaldehyde, aetic acid, cyclohexanone, guaiacol, vanillin 혼합물)을 이용하여 HZSM-5와 FCC 촉매를 포함한 상용화 촉매, 전이금속 촉매(Fe/Cr), 메조포러스 Al-MCM-41, 알루미나와의 성능을 평가하였다[21]. 그 결과, HZSM-5는 유기성 성분의 손실과 함께 carbonyls를 aromatic hydrocarbons로 완벽하게 전환시켰으며, 전이금속 촉매는 phenol과 저분자 phenolics를 선택적으로 생산한다는 것을 확인할 수 있었다.

Twaiq 등은 HZSM-5, Beta, USY 촉매를 이용하여 야자유(palm oil)의 촉매 접촉 크래킹을 시험하였다[22]. 전환율, 가솔린 수율, aromatic hydrocarbons의 높은 선택도, 낮은 코크량 등의 관점에서

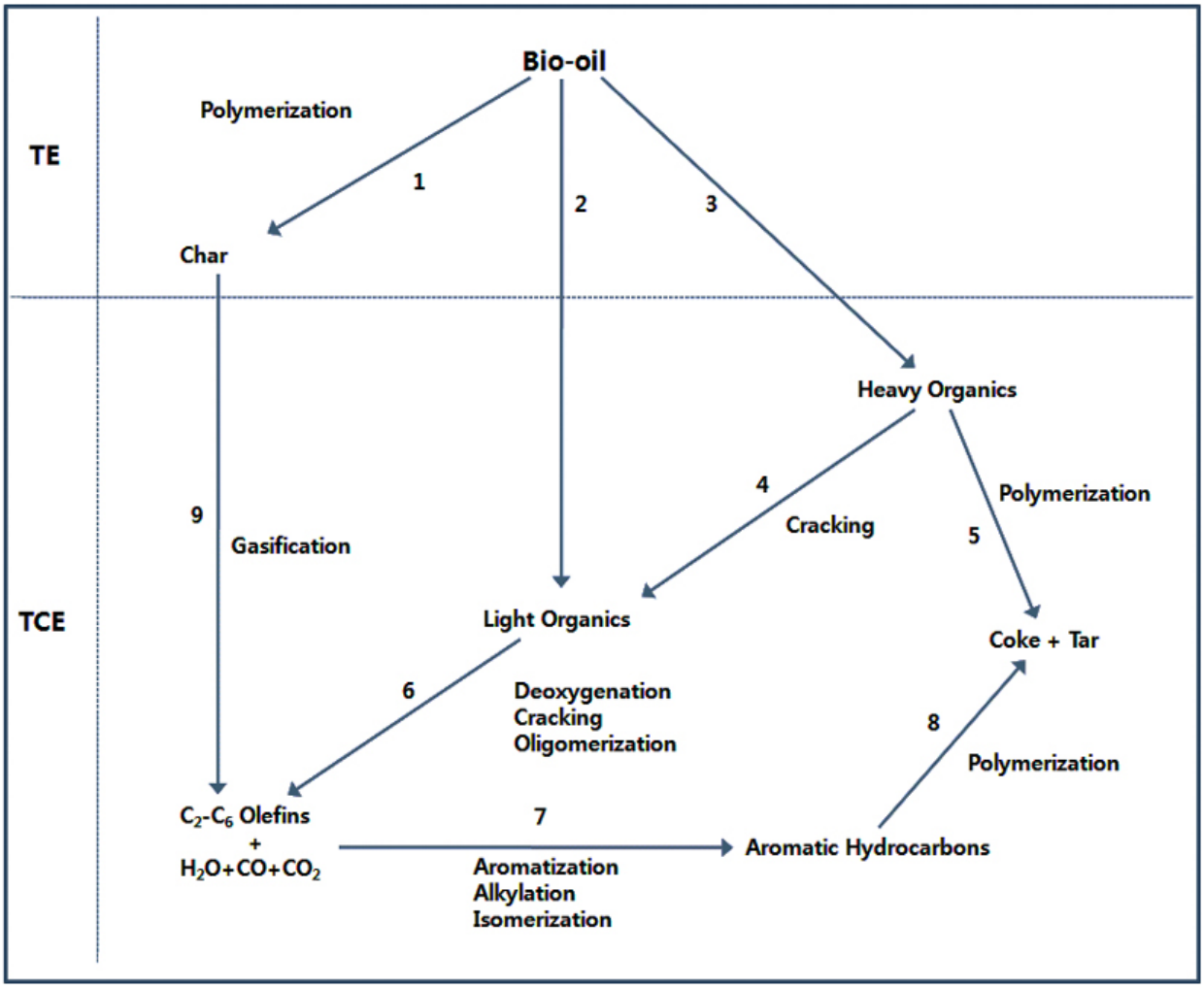

Figure 2. Proposed reaction pathway for the conversion of bio-oil over acidic zeolite catalyst: TE: thermal effect; TCE: thermo-catalytic effect[14].

보았을 때 HZSM-5가 최고의 성능을 보인 반면, USY와 Beta는 디젤 범위의 hydrocarbons에 대한 높은 선택성을 보였다. 그러나 HZSM-5에 칼륨을 첨가한 경우 선택도는 감소하였다. 그들은 혼성(hybrid) 촉매에 대한 성능도 비교하였으며, HZSM-5—USY 혼성촉매만이 가솔린 수율을 증가시켰다고 보고하였다.

앞에서 언급한 연구들은 모델화합물이나 바이오오일을 연료로 이용하여 별도의 2차 개질 시스템에 적용시킨 전통적인 방법(Figure 3(a))을 통해 수행했기 때문에 개질하는 동안 바이오오일이 상당한 양의 타르(tar)나 촤로 전환되어 수율이 급격히 감소하는 치명적인 단점이 있었다[13,14]. 그러나 전통적인 개질 방법의 단점은 *in situ* 개질 방법(Figure 3(b))을 이용하면 해결할 수 있다. Park 등에 의한 연구 결과는 이러한 사실을 입증해 주었다[23]. 그들은 유동층 반응기 후단에 고정층 촉매 반응기를 연결하고 급속 열분해를 통해 생성된 라디에타 소나무 증기 생성물을 450~550 ℃ 온도 범위에서 HZSM-5와 HY 촉매를 이용하여 개질하였다. 실험 결과, 강산점이 많은 HZSM-5가 HY에 비해 우수한 촉매 활성을 보였으며, 유사한 조건에서의 수행한 Vitolo 등[15]의 결과와 비교했을 때 대략 10 wt% 정도 높은 바이오오일 수율을 얻을 수 있었다. 바이오오일의 촉매 개질을 위한 최적 온도는 500 ℃였으며 그 이상의 반응 온도에서는 브뢴스테드 산점의 유실로 인해 촉매 활성이

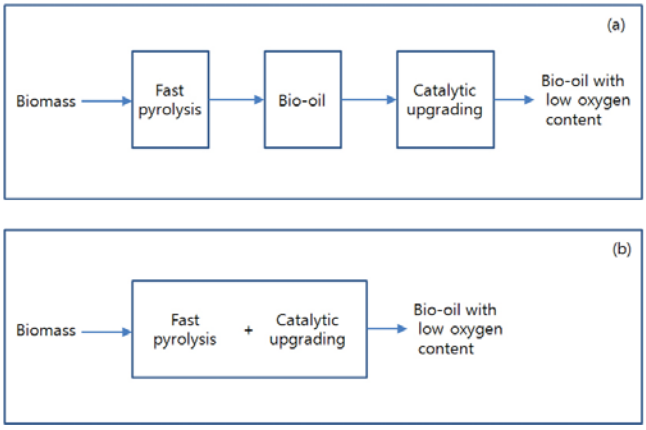

Figure 3. Catalytic upgrading routes of bio-oil: (a) Conventional method; (b) *in situ* method.

감소하였다. 또한 HZSM-5에 Ga을 함침시킨 이원기능성(bi-functional) 촉매를 바이오 오일 개질에 최초로 적용하였다. 1 wt% Ga/HZSM-5는 열분해 증기 생성물이 cracking되는 것을 감소시켜 바이오오일 수율을 증가시켰을 뿐 아니라 aromatic hydrocarbons에

Table 3. Mesoporous Catalysts Used in Researches under Different Reaction Conditions

Feed	Reaction conditions			Reference
	Catalyst	Temp (℃)	Reaction type	
Palm oil	Al-MCM-4 with different pore sizes	450	Conventional	Twaiq *et al.*[35]
Palm oil	Al-MCM-41with different Si/Al ratios	450	Conventional	Twaiq *et al.*[36]
Wood	Al-MCM-4 (unmodified, two enlarged, Cu-modified)	500	*In situ*	Adam *et al.*[37]
Wood, Miscanthus	Al-MCM-4 (unmodified, two enlarged, Cu-modified) Si-SBA-15 Al-SBA-15 FCC	500	*In situ*	Adam *et al.*[38]
Wood, Miscanthus	Al-MCM-41 with different Si/Al ratios Me-Al-MCM-4 (Me = Fe, Cu, Zn)	500	*In situ*	Antonakou *et al.*[39]
Miscanthus	Me-Al-MCM-41 (Me = Fe. Cu, Zn)	500	*In situ*	Nilsen *et al.*[40]
Wood	Al-MM-41 with different Si/Al ratios	500	*In situ*	Iliopoulou *et al.*[41]
Wood	MSU-S Al-MCM-41	500	*In situ*	Triantafyllidis *et al.*[43]
Wood	MMZ_{ZSM-5} MMZ_{Beta} Al-MCM-41 HZSM-5 H-Beta	500	*In situ*	Lee *et al.*[44,45]

대한 선택도까지 향상시켰다.

Williams와 Horne도 *in situ* 개질 방법과 목재 혼합물, HZSM-5를 이용하여 촉매의 재생-반응 반복실험이 바이오오일의 화학적 조성에 미치는 영향을 조사하였다[24]. 그 결과, 촉매의 반복되는 재생은 mono aromatic hydrocarbons와 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) 농도를 감소시켰다. 그들은 스테인레스 구슬을 촉매와 혼합하여 희석효과가 생성물 수율에 미치는 영향도 조사하였다[25]. 스테인레스 구슬의 혼합은 hydrocarbons 생산에 효과적이었으며 특히 mono aromatic hydrocarbons 농도를 세 배까지 증가시켰다.

Horne과 Williams는 ZSM-5상에서 목재 혼합물로부터 생성된 열분해 증기 생성물과 메탄올의 co-processing을 시험하였으며, 촉매 개질 시 메탄올의 존재가 물과 alkylated hydrocarbons를 증가시킨다고 보고하였다[26].

Williams와 Nugranad는 다양한 온도범위에서 HZSM-5를 이용하여 왕겨의 무촉매 및 촉매 열분해를 통해 얻은 생성물을 비교하였다[27]. 촉매 온도가 낮은 경우에는 바이오오일 내 산소성분은 주로 H_2O로 전환되었으며, 높은 경우에는 CO와 CO_2로 전환되었다. 그리고 hydrocarbons는 촉매 온도와 비례하여 증가하였다.

촉매 자체를 유동화 물질로 사용하는 새로운 개질 방법도 시도되었다. Aho 등은 H-Beta 촉매를 유동층 물질로 사용하여 산성도가 소나무의 열분해에 미치는 영향을 조사하였다[28]. 그들은 산성도가 높은 촉매를 사용한 경우에서는 PAHs가 생성되고 aldehydes는 촉매의 산성도 증가와 함께 감소한다고 보고하였다. 그들은 선행 연구를 발전시켜 다양한 산촉매(H-Beta, H-Y, H-ZSM-5, H-Mordenite)를 사용하여 촉매 구조의 영향도 조사하였다[29]. 실험 결과는 바이오오일의 수율과 화학적 조성이 제올라이트 구조의 영향을 받는다는 것을 보여주었다. HZSM-5의 경우 acids와 alcohols의 양이 낮았던 반면에 ketones는 많이 생성되었으며, PAHs는 H-Mordenite를 사용한 경우에서만 생성되었다.

Fabbri 등은 셀룰로오스로부터 chiral anhydrosugars를 생산하기 위해 제올라이트(H-Y, NH_4-Y, NH_4-ZSM-5)와 나노 크기의 금속산화물(SiO_2, Al_2O_3, MgO, $TiSO_4$, $Al_2O_3TiO_2$)를 시험하였다[30]. 연구 결과에 의하면 제올라이트는 anhydrosugars 수율을 감소시킨 반면, SiO_2를 제외한 나노 크기의 금속산화물은 오히려 증가시켰다. 특히, $Al_2O_3TiO_2$는 levoglucosan (LGA)와 levoglucosenone (LGO)의 생성을 증가시켰다.

Lappas 등은 ZSM-5와 USY 촉매를 silica와 혼합하여 순환유동층 반응기의 충물질로 사용한 결과, 양질의 바이오 오일을 생산할 수 있었다[31].

Zhang 등 또한 옥수수줄기의 촉매 열분해에 유동층 물질로 HZSM-5 촉매와 모래의 혼합물을 사용하였으며, 그 결과 산소 함량이 25% 이상 감소한 바이오오일과 디젤과 heavy fuel oil에 근접한 34.6 MJ/kg의 발열량을 갖는 오일성분을 얻을 수 있었다[32].

Demiral와 Şensöz는 산업 폐기물인 올리브와 개암 찌꺼기를 activated alumina와 sodium feldspar 촉매와 혼합하여 고정층 Heinze 반응기에서 열분해하였다[33]. 촉매를 사용하면서 바이오오일 수율은 감소하였다. 그러나 바이오오일 내 산소함량이 감소하면서 발열량이 증가한 오일을 얻을 수 있었으며, 바이오오일의 화학적 조성 분석을 통해 실제로 oxygenated compounds가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 게다가 이들 바이오오일의 H/C 비는 경질의 석유제품과 매우 유사하였다. 그들은 이 모든 요소를 고려하여 두 연료로부터 생산한 바이오오일의 연료로서의 사용 가능성을 제시하였다.

3. 메조포러스 촉매

1990년에 Kuroda 등이 규칙적인 기공 분포를 갖는 메조포러스 실리카 합성에 최초로 성공한 이후로 다양한 메조포러스 물질(MCM-41과 MCM-48을 포함한 M41S 군, MCM-50, HMS, MSU-1,

SBA-15, MCF)의 합성 결과가 보고되었다[34]. 규칙적인 형상을 갖는 이들 메조포러스 물질은 촉매, 흡착제, 분리제, 감지(sensing), 의학, 자연 환경, 나노기술과 같은 실제 응용분야에서 잠재성이 크기 때문에 최근 들어서 많은 관심을 받고 있다. 다양한 메조포러스 물질 가운데 바이오오일에 가장 광범위하게 적용된 것은 MCM-41 계열의 촉매였다. 이들 촉매는 2 nm 이상의 기공 크기를 갖기 때문에 nm 크기 이상의 거대분자가 기공 내로 접근하는 게 불리한 제올라이트의 단점을 해결할 수 있는 대안으로 고려되었다. 다양한 반응 조건에서 메조포러스 촉매를 활용하여 수행된 주요 연구사례를 Table 3에 요약하였다.

Twaiq 등은 기공크기가 다른 Al-MCM-41 상에서 야자유의 촉매 개질을 수행하였다[35]. Al-MCM-41 촉매는 야자유를 액상연료로 전환하는데 뛰어난 촉매 활성을 보였다. 이들 촉매는 linear hydrocarbons에 대한 선택도를 보였다. 그들은 그 원인으로 생성물의 크기에 비해 큰 기공이 낮은 형상선택성 유도했기 때문이라고 주장하였다. 또한 그들은 생성물 수율은 촉매의 기공 크기와 표면적의 영향을 받으며, 촉매의 표면적의 증가와 함께 액상 생성물의 수율이 감소한다고 보고하였다. 그리고 촉매 상에서 야자유의 전환률이 증가한 경우 가솔린 선택도가 증가한 반면에 디젤 선택도는 감소한다는 사실도 발견하였다. 저자들은 그 이유로 2차 cracking으로 인해 디젤이 저분자의 가솔린으로 전환되었기 때문이라고 제안하였다. 그러나 이들 촉매는 cracking 반응과정에서 상당한 양의 코크를 생성하였다. Twaiq 등은 앞선 연구를 발전시켜 Al-MCM-41 촉매의 Si/Al 비가 야자유로부터 연료유 생산하는데 미치는 영향을 추가로 조사하였다[36]. 최적의 Si/Al 비까지는 알루미늄 양에 비례하여 산성도가 증가하기 때문에 촉매 활성이 증가하지만 그 이상의 알루미늄 농도는 촉매의 결정성(crystallinity)을 감소시켜 야자유 cracking에 필요한 촉매 활성을 저감시킨다고 보고하였다.

Adam 등은 기공 확대(enlargement)와 구조 안에 Cu를 첨가시켜 개량한 Al-MCM-41 존재 하에서 열분해 장치(pyrolyzer)를 이용하여 가문비나무를 열분해하였다[37]. 촉매 개질 후 무촉매 반응에서 주요 생성물이였던 levoglucosan은 완전히 제거되었으며 고분자 화합물은 감소하였다. Furanes와 acetic acid는 증가한 반면에 higher molecular phenolics는 감소하였다. 또한 이들 촉매는 phenol과 hydrocarbons 수율을 증가시켰다. 그들은 phenol의 증가가 phenol derivatives의 지방족 곁가지의 절단에 기인한 것이라고 주장하였다. 모든 Al-MCM-41 촉매는 hydroxyl groups를 포함하고 있는 분자로부터 물 제거 과정도 촉진시켰다. 그러나 기공을 확대시키거나 Cu를 첨가한 촉매는 acetic acid와 바이오오일 내 수분은 감소시켰으나 higher molecular phenol derivatives 생산에 유리한 조건을 제공하였다. Adam 등은 후속 연구로 앞선 연구에서 사용한 네 가지의 Al-MCM-41에 FCC, SBA-15, Al-SBA-15 촉매를 추가하여 가문비나무와 억새의 열분해 증기 생성물의 촉매 개질을 수행하였다[38]. 그들은 촉매의 성능을 비교하기 위한 기준으로 바이오오일 내 성분을 목표 생성물(hydrocarbons, alcohols, phenolics)과 제거대상 생성물(acids, carbonyls, PAHs)로 구분하였다. 촉매 개질 후 유기성 성분 내 hydrocarbons와 phenolics 수율은 증가하고 carbonyls와 acids 수율은 감소하였다. 그러나 PAHs도 생성되었다. 기공이 큰 Al-MCM-41 촉매는 제거대상 생성물을 증가시킨 반면, Cu가 첨가된 Al-MCM-41 촉매는 목표 생성물을 증가시켰다. 실험에 사용된 메조포러스 촉매 중에서 Al-SBA-15는 목표 및 제거대상 생성물 모두에서 가장 높은 수율을 보였다. 또한 연구 결과는 연료의 종류 또한 열분해 증기 생성물의 촉매 개질에서 중요한 역할을 한다는 것을 보여주었다. 목재연료를 사용한 경우에는 FCC 촉매가 목표 생성물의 가장 높은 수율을 보였다. 그들은 이와 같은 결과를 메조포러스 물질 상에서 고분자 성분의 1차 cracking 이후 마이크로포러스 제올라이트 물질 상에서 저분자 성분의 추가적인 cracking이 일어나기 때문이라고 제안하였다. 억새의 경우에는 순수한 Al-MCM-41 촉매가 효과적이었다. 그들은 이처럼 연료에 따라 다른 경향을 보이는 이유는 화학적 조성의 차이로 인한 고분자의 분해속도 차이 때문이라고 여겼다.

Antonakou 등도 Adam 등[38]의 연구를 좀 더 발전시켜 다양한 Si/Al 비를 갖거나 금속(Cu, Fe, Zn)을 첨가한 Al-MCM-41 촉매를 상업용 목재와 억새의 촉매 열분해에 적용하였다[39]. 그들은 Adam 등[38]과 유사한 방법으로 바이오 오일 성분을 분류하였다. 실험에 사용된 모든 촉매는 phenolics를 증가시킨 반면, 제거 대상 생성물인 oxygenated compounds는 감소시켰다. 그리고 Si/Al 비와 전이금속 첨가 영향의 결과, Si/Al 비가 낮은 촉매는 표면 산성도가 높기 때문에 생성물 수율, 조성을 포함하여 aromatic hydrocarbons와 phenolics 생산에 유리하지만 전이금속을 첨가한 경우에는 산화환원 변환(redox transformation)을 야기시켜 aromatic hydrocarbons와 PAHs가 감소하였다. 그러나 phenolics 생산에 있어서는 원형의 Al-MCM-41과 함께 Fe와 Cu를 첨가한 Al-MCM-41 촉매가 가장 우수한 활성을 보였다.

Nilsen 등은 Antonakou 등[39]의 후속 연구를 진행하였다. Me-Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu, Zn)촉매에서 금속의 위치가 목질계 바이오매스의 열분해 시 촉매 특성에 미치는 영향을 조사하였다[40]. 금속을 첨가한 경우 촉매 활성이 저하되어 2차 반응을 감소시켰고 그로 인해 바이오오일 수율이 증가하였다. 그들은 촉매 활성이 금속의 위치보다는 종류에 더 민감하다는 사실도 발견하였으며, 특히 원형과 함께 Fe와 Cu를 첨가한 Al-MCM-41촉매의 경우 phenolics 생산성이 우수하여 바이오매스의 열분해에 있어 이들 촉매의 잠재성을 제시하였다.

앞에서 언급한 것처럼 많은 연구자들이 Al-MCM-41 계열의 촉매를 이용하여 다양한 범위에 걸쳐 바이오오일 개질 연구를 진행해 왔다. 그러나 일반적으로 열분해 증기 생성물 내에는 30% 정도의 수증기가 존재하고 개질 반응이 주로 500 ℃ 부근의 온도 영역에서 수행되는 것을 감안하면 이들 촉매의 수열안정성은 개질 반응에서 필수적으로 고려되어야 할 사항이다. Iliopoulou 등은 Si/Al 비가 다른 Al-MCM-41 촉매를 이용하여 수열 안정성과 산성도가 상업용 목재의 열분해 증기 생성물의 개질에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 무촉매 조건과 Si-MCM-41를 사용한 경우와 비교하였다[41]. Si/Al 비가 높은 Al-MCM-41 촉매는 바이오오일 중 유기성 성분의 생산을 향상시킨 반면, 낮은 Si/Al 비의 촉매는 hydrocarbons를 가스나 코크로 전환시켰다. 그리고 20%의 수증기 분압과 550과 750 ℃ 온도에서 세 시간 동안 스팀처리한 Al-MCM-41의 표면적과 산점 수가 40～60%까지 감소했음에도 불구하고 촉매의 활성은 유지되었다.

Iliopoulou 등의 연구 결과에도 불구하고 전형적인 Al-MCM-41 계열의 촉매는 기존의 석유산업 인프라에 적용되고 있는 제올라이트에 비해 수열안정성뿐만 아니라 산성도가 현저히 낮다는 게 문제점으로 지적되어 왔다[21,42]. 이와 같은 단점을 해결하기 위해 제올라이트 특성과 메조기공을 동시에 갖는 새로운 개념의 촉매들이 개발되었으며, 그 가운데 일부 촉매들은 바이오오일 개질에 적

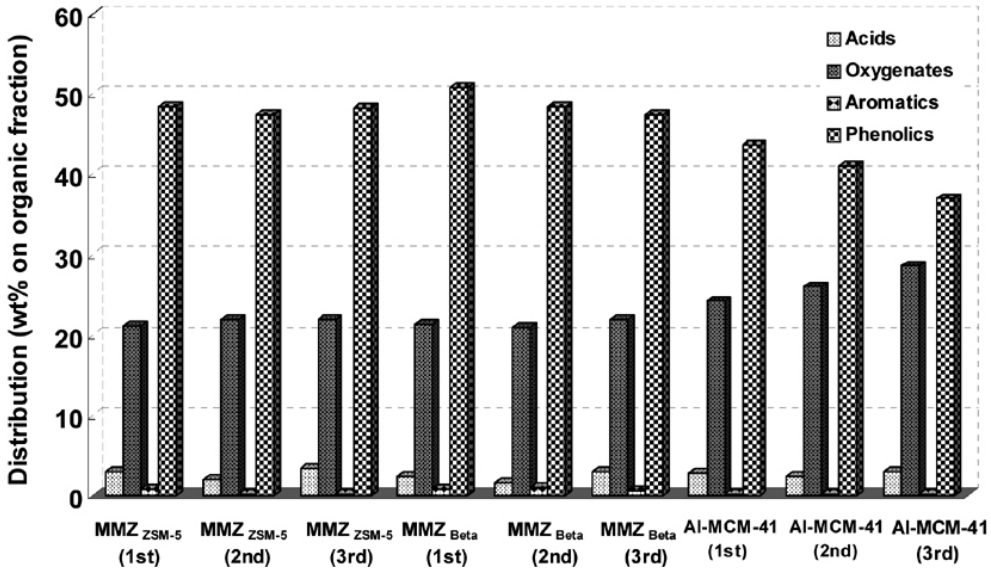

Figure 4. Effect of the catalyst regeneration on the chemical com- position of bio-oils[44].

용되었다. Triantafyllidis 등은 시작물질로 제올라이트 Beta seed를 이용하여 합성한 두 종류의 메조포러스 aluminosilicate (MSU-S)를 이용하여 바이오매스 열분해 촉매로서의 가능성을 조사하였으며, 이들 촉매의 성능을 Al-MCM-41과 비교하였다[43]. Al-MCM-41보다 강산점이 많은 MSU-S 촉매는 aromatic hydrocarbons, PAHs와 heavy fraction에 대한 높은 선택도를 보인 반면, acids, alcohols, carbonyls, phenolics는 거의 생성시키지 않았다.

Lee 등은 상용화된 제올라이트 H-Beta, HZSM-5, USY를 시작물질로 사용하여 메조포러스 촉매(MMZ)를 합성하였으며 라디에타 소나무 열분해 증기 생성물의 개질에 적용하였다[44,45]. 그들은 촉매의 성능을 재생-반응의 반복실험을 통해 조사한 수열안정성과 바이오오일의 품질을 기준으로 평가하였으며 그 결과를 H-Beta, HZSM-5, USY, Al-MCM-41과 비교하였다. 반응은 500 ℃에서 수행되었으며, 촉매는 공기 분위기하에 550 ℃에서 다섯 시간 소성시킨 후 재사용하였다. MMZ 촉매는 중간정도의 산성도와 메조 기공의 시너지효과로 인해 phenolics에 대해 가장 높은 선택도뿐만 아니라, 제거 대상 생성물인 oxygenates의 제거에도 탁월한 효과를 보였다. 이러한 촉매 활성은 우수한 수열안정성으로 인해 두 번의 재생-반응 반복실험에도 불구하고 유지되었다(Figure 4). 이에 반해 Al-MCM-41 촉매는 재생-반응의 반복 횟수가 증가함에 따라 구조가 무너지면서 촉매 활성이 무촉매 열분해 수준까지 감소하였다.

4. 결 론

본 총설에서는 최근에 대체에너지원으로 부각되고 있는 바이오오일의 촉매 접촉 분해법을 활용한 개질 연구 동향을 고찰하였다. 개질 후 바이오오일의 품질은 촉매의 구조, 산성도, 기공 크기와 같은 특성과 온도와 같은 반응조건 의해 결정되었으며, 이 가운데 산성도가 cracking, deoxygenation, oligomerization, cyclization, aromatization, alkylation, isomerization, polymerization으로 구성된 개질 반응에 있어 가장 핵심적인 역할을 하였다. 바이오 오일 개질에 적용된 다양한 촉매 중에서 HZSM-5는 형상 선택성, 이온 교환능, 3차원적인 기공 구조, 특유의 고체산 특성을 갖고 있기 때문에 aromatic hydrocarbons 생성, deoxygenation, 코크 생성에 대한 저항성 등과 관련하여 최고의 성능을 보여주었다. 또한 HZSM-5에 첨가한 Ga은 강산점을 조절하는 역할을 하여 바이오오일 수율 뿐 아니라 aromatic hydrocarbons 선택도를 향상시키는 탁월한 성능을 보여주었다. 2 nm 이상의 메조 기공을 갖는 물질인 Al-MCM-41 계열의 촉매도 phenolics에 대한 높은 선택도와 우수한 deoxygenation 능력을 보여주었다. 특히, 제올라이트와 메조포러스 물질의 특성을 동시에 갖춘 MMZ와 MSU-S는 제올라이트가 갖는 거대 분자에 대한 낮은 물질전달 속도와 메조포러스 물질 고유의 낮은 수열안정성, 산성도와 같은 단점을 상당히 개선시킴으로서 바이오오일 개질을 위한 촉매로서의 잠재성을 제시하였다.

참 고 문 헌

1. IEA, Renewable energy: RD&D priorities (insights from IEA technology programmes) (2006).
2. H. J. Park, J. I. Dong, J. K. Jeon, Y. K. Park, K. S. Yoo, S. S. Kim, J. Kim, and S. Kim, *Chem. Eng. J.*, **143**, 124 (2008).
3. H. J. Park, Y. K. Park, J. I. Dong, J. S. Kim, J. K. Jeon, S. S. Kim, J. Kim, B. Song, J. Park, and K. J. Lee, *Fuel. Proces. Technol.*, **90**, 186 (2009).
4. M. G. Perez, A. Chaala, and C. Roy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, 111 (2002).
5. A. Demirbas, *Energy Conv. Manag.*, **42**, 1357 (2001).
6. P. McKendry, *Bioresour. Technol.*, **83**, 37 (2002).
7. S. Czernik and A. V. Bridgwater, *Energy Fuels*, **18**, 590 (2004).
8. D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, *Energy Fuels*, **20**, 848 (2006).
9. S. Czernik, R. Maggi, and G. V. C. Peacocke, Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, ed. A. V. Bridgewater, **2**, 141, CPL Press, Newbury (2002).
10. A. V. Bridgwater, *Catal. Today*, **29**, 285 (1996).
11. J. D. Adjaye and N. N. Bakhshi, *Biomass Bioenerg.*, **8**, 131,

(1995).
12. J. D. Adjaye and N. N. Bakhshi, *Biomass Bioenerg.*, **8**, 265 (1995).
13. J. D. Adjaye and N. N. Bakhshi, *Fuel. Proces. Technol.*, **45**, 161 (1995).
14. J. D. Adjaye and N. N. Bakhshi, *Fuel. Proces. Technol.*, **45**, 185 (1995).
15. S. Vitolo, M. Seggiani, P. Frediani, G. ambrosini, and L. Politi, *Fuel*, **78**, 1147 (1999).
16. S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, and M. G. Gallo, *Fuel*, **80**, 17 (2001).
17. A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Agauado, and J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2610 (2004).
18. A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Agauado, M. Olazar, and J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2619 (2004).
19. A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, and J. Bilbao, *Energy Fuels*, **18**, 1640 (2004).
20. M. C. Samolada, W. Baldauf, and I. A. Vasalos, *Fuel*, **77**, 1667 (1998).
21. M. C. Samolda, A. Papafotica, and I. A. Vasalos, *Energy Fuels*, **14**, 1161 (2000).
22. F. A. Twaiq, N. A. M. Zabidi, and S. Bhatia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3230 (1999).
23. H. J. Park, J. I. Dong, J. K. Jeon, K. S. Yoo, J. H. Yim, J. M. Sohn, and Y. K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 182 (2007).
24. P. T. Williams and P. A. Horne, *Fuel*, **74**, 1839 (1995).
25. P. A. Horne and P. T. Williams, *Fuel*, **75**, 1043 (1996).
26. P. A. Horne, N. Nugranad, and P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **34**, 87 (1995).
27. P. T. Williams and N. Nugranad, *Energy*, **25**, 493 (2000).
28. A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, and D. Y. Murzin, *Process Saf. Environ. Protect.*, **85,** 473 (2007).
29. A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, and D. Y. Murzin, *Fuel*, **87**, 2493 (2008).
30. D. Fabbri, C. Torri, and V. Baravelli, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **80**, 24 (2007).
31. A. A. Lappas, M. C. Samolada, D. K. Iatridis, S. S. Voutetakis, and I. A. Vasalos, *Fuel*, **81**, 2087 (2002).
32. H. Zhang, R. Xiao, H. Huang, and G. Xiao, *Bioresour. Technol.*, **100**, 1428 (2009).
33. I. Demiral and S. Şensöz, *Bioresour. Technol.*, **99**, 8002 (2008).
34. K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Viny, R. Charvet, and S. Aharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 014109 (2008).
35. F. A. Twaiq, N. A. M. Zabidi, A. R. Mohamed, and S. Bhatia, *Fuel Proces. Technol.*, **84**, 105 (2003).
36. F. A. Twaiq, A. R. Mohamed, and S. Bhatia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **64**, 95 (2003).
37. J. Adam, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, M. Grønli, and G. Øye, *Fuel*, **84**, 1494 (2005).
38. J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, and G. Øye, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96**, 93 (2006).
39. E. Antonakou, A. Lappas, M. H. Nilsen, A. Bouzga, and M. Stöcker, *Fuel*, **85**, 2202 (2006).
40. M. H. Nilsen, E. Antonakou, A. Bouzga, A. Lappas, K. Mathisen, and M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **105**, 189 (2007).
41. E. F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, S. A. Karakoulia, I. A. Vasalos, A. A. Lappas, and K. S. Triantafyllidis, *Chem. Eng. J.*, **134**, 51 (2007).
42. Z. Zhang. Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, and F. S. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1258 (2001).
43. K. S. Triantafyllidis, E. F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, A. A. Lappas, H. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **99**, 132 (2007).
44. H. I. Lee, H. J. Park, Y. K. Park, J. Y. Hur, J. K. Jeon, and J. M. Kim, *Catal. Today*, **132**, 68 (2008).
45. H. J. Park, J. K. Jeon, J. M. Kim, H. I. Lee, J. H. Yim, J. Park, and Y. K. Park, *J. Nanosci. Nanotech*, **8**, 5439 (2008)