

주요 무기금속이 목질계 바이오매스의 열분해 특성 및 반응속도에 미치는 촉매 영향 규명

Study on thermal decomposition characteristics and kinetics of inorganic metal-impregnated lignocellulosic biomass

엄인용^{1*}, 김재영¹, 김태승¹, 이수민², 김승수³, 최준원¹

¹서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, ²국립산림과학원 바이오에너지과, ³강원대학교 화학공학과

1. 연구목적

바이오매스는 친환경 재생 가능한 에너지원으로 현재 전 세계적으로 각광받고 있으며 바이오매스를 주원료로 하여 전기, 열, 연료 등을 생산하기 위한 다양한 공정이 개발 중에 있다. 특히 바이오매스의 열화학적 변환과정 중 금속 열분해 공정은 바이오매스를 이루고 있는 고분자인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌을 분해하는 데 그 목적이 있으며, 그 결과 가스, 바이오오일, 탄 등이 형성된다. 바이오오일 생성과정 중 열분해반응 (pyrolysis)은 탄화반응 (carbonization)과 경쟁적으로 일어나는 반응으로, 바이오오일의 수율 및 저분자 화합물의 생성량을 극대화시키기 위해서는 위 반응 메커니즘의 규명이 선행되어야 한다. 최근 바이오매스의 본질적인 열분해 특성에 기초로 한 다양한 연구를 통해 바이오매스에 필수적으로 포함되어 있는 회분 속 무기금속이 열분해 반응 동안 촉매로 작용되는 것이 확인되었다. 따라서 본 연구는 바이오매스의 열분해 메커니즘에 관한 연구의 일환으로 열중량분석기를 이용하여 바이오매스에 상당량 포함되어 있는 알칼리 금속류인 칼륨, 마그네슘, 칼슘이 열분해 특성 및 반응속도에 미치는 촉매 영향을 고찰하고자 한다. 본 연구 결과는 바이오매스 원료 선택 및 공정개발 부문에서 바이오매스의 열분해 특성에 관한 기초자료로 활용가능성이 기대된다.

2. 연구방법

2.1 바이오매스의 화학조성 분석

본 실험에서는 20 년생 현사시나무 목부를 공시재료로 사용하였으며, 홀로셀룰로오스, 리그닌, 무기성분 함량은 NREL 실험방법에 준거하여 정량하였다. C, H, N, O의 원소함량은 Flash EA 1112 기기 (Thermo Electron Corporation, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.2 바이오매스의 무기성분 세정 및 알칼리 금속 침지

본 연구의 방법을 Figure 1에 요약하였다. 바이오매스 무기성분을 제거하기 위한 목적으로 3 wt.%의 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid), 2 M의 염산 (Hydrochloric acid), 증류수를 이용하여 각각 세정을 실시하였으며, 세정된 바이오매스는 동결건조를 통해 함수율 10% 미만의 상태로 보관하였다.

열분해 과정에서 주요 알칼리 금속의 촉매 특성을 고찰하기 위하여 알칼리 금속을 인위적으로 바이오매스에 침지하였다. 농도가 각각 0.05, 0.5 wt.%인 KCl, MgCl, CaCl₂ 용액 (200 ml)에 HF-세정된 시료 (2g)를 첨가하여 100 °C의 항온수조에서 1 h 동안 교반하였다. 알칼리 금속의 침지가 완료된 후, 시료는 동결 건조하여 함수율 10% 미만인 상태로 보관하였으며, 시료 내 K, Mg, Ca의 함량은 ICP-ES 분석을 통해 정량되었으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

2.3 열중량 분석 (Thermogravimetric analysis)

시료의 열분해 거동 및 반응속도를 고찰하기 위해 열중량 분석을 실시하였다. Q-5000 IR 기기 (TA instruments, USA)를 이용하였으며, 5, 10, 15, 20 °C/min의 승온속도 조건으로 40-700 °C의 온도범위를 측정하였다. 활성화에너지는 미분법 (Friedman, 1963; Kim and Agblevor, 2007; Kim et al., 2010; Park et al., 2009)에 준거하여 계산하였다.

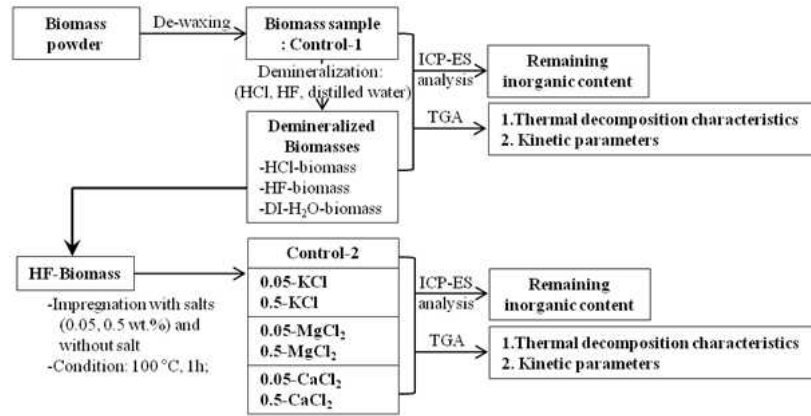


Figure 1. Analytical procedure in this study

Table 1. Inorganic composition of biomass (ppm by dry weight)

	Al	Ca	K	Mg	Na	P	Si	Cu	Fe	Zn
<i>Demineralized samples</i>										
Control-1	19.3	782.8	769.0	282.0	15.1	117.0	14.0	1.5	12.0	12.0
HCl-biomass	31.1	25.4	1.1	7.9	9.1	80.3	83.3	0.8	4.2	0.5
HF-biomass	48.8	603.1	4.6	63.1	18.7	104.8	49.0	1.0	10.2	1.4
DI-H ₂ O-biomass	20.8	671.8	16.6	216.7	16.6	68.4	36.7	1.2	15.8	14.1
<i>Impregnated samples</i>										
Control-2	4.9	131.8	2.6	12.8	13.3	35.1	8.2	0.2	6.0	0.6
<i>Potassium</i>										
0.05-KCl	15.9	48.2	577.8	12.8	12.1	82.3	8.5	0.4	9.8	1.5
0.5-KCl	11.5	43.8	3014.2	6.7	9.7	73.7	11.9	0.5	9.3	0.9
<i>Magnesium</i>										
0.05-MgCl ₂	15.1	65.1	2.3	530.7	20.6	77.7	17.2	0.3	6.6	0.7
0.5-MgCl ₂	12.9	50.0	2.5	2952.4	22.3	82.4	15.4	0.2	6.9	0.7
<i>Calcium</i>										
0.05-CaCl ₂	19.9	1004.7	6.5	10.2	14.2	68.1	129.0	0.3	7.4	0.2
0.5-CaCl ₂	18.6	4200.0	52.0	10.0	40.3	67.6	136.5	0.2	6.8	0.3

3. 결과 및 고찰

3.1 세정 후 바이오매스의 화학조성 및 열분해 특성 변화

바이오매스의 화학조성 및 원소함량 분석결과를 Table 2에 나타내었다. HCl 와 HF 세정 후 바이오매스 내 무기성분함량은 현저하게 감소되었다. 특히, HF 세정과는 다르게 HCl 세정 후 상당량의 홀로셀룰로오스 함량이 세정과정 중 산 가수분해 되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과 HCl-biomass를 구성하고 있는 리그닌 함량이 다른 바이오매스에 비해 높았다. Table 3은 바이오매스의 열중량 분석 결과를 나타내었다. HCl, HF, 증류수 세정 후 V_{max} 와 T_{max} 가 control-1에 비해 소폭 상승하였다. 그리고 HF 와 증류수 세정 후 휘발성 물질의 수율은 소량 증가하였으나, HCl 세정된 바이오매스에서는 control-1 과 유사한 결과를 보였다. 위 결과는 앞서 언급했듯이 HCl 세정동안 홀로셀룰로오스가 산 가수분해 되어 바이오매스를 차지하고 있는 리그닌 함량의 증가에 기인한

다. 한편 바이오매스 내 칼륨함량이 증가할수록 T_{max} 가 감소되었으며 (Table 3), 열중량 분석기의 승온속도조건이 증가될수록 저온으로의 T_{max} 의 이동이 확연히 나타났으며 탄 생성량도 두드러지게 증가되었다 (data not shown). 이는 최대 열분해가 일어나는 온도의 이동은 열분해에 요구되는 에너지양과 상관관계가 있다는 것을 간접적으로 보여주고 있다고 판단되며, 이때 칼륨함량은 바이오매스의 열분해 시 요구되는 에너지양의 증감에 큰 영향을 미칠 것이라 추정된다.

Table 2. Characteristics of raw- and demineralized biomasses

	Elemental analysis (wt.%)				HHV (MJ/kg)	Holocellulose (wt.%)	Lignin (wt.%)	Ash (wt.%)
	C	H	N	O*				
Control-1 ^a	47.9	6.7	0.1	45.4	18.57	81.8	23.2	0.70
HCl-biomass ^b	48.6	6.9	0.1	44.4	19.25	70.0	29.6	0.11
HF-biomass ^c	47.2	6.8	0.1	46.0	18.39	79.4	21.3	0.12
DI-H ₂ O-biomass ^d	46.4	6.9	0.1	46.6	18.17	81.0	23.7	0.50

* Oxygen content was calculated by difference.

^a de-waxed 20 years poplar wood xylem.

^b demineralized poplar wood with hydrochloric acid.

^c demineralized poplar wood with hydrofluoric acid.

^d demineralized poplar wood with distilled water.

Table 3. Pyrolysis characteristics of demineralized and impregnated biomass by TG

Sample	Heating rate (°C min ⁻¹)	Yield (wt.%, at 550 °C)		V_{max}^a (wt.%/min × 10 ³)	T_{max}^b (°C)
		volatiles	char		
Control-1	5	88.2	11.8	0.51	342.7
HCl-biomass	5	88.7	11.3	0.84	356.6
HF-biomass	5	90.6	9.4	0.60	353.9
DI-H ₂ O-biomass	5	96.0	4.0	0.72	351.8
Control-2	5	90.1	9.1	0.58	359.1
<i>Potassium impregnated</i>					
0.05-KCl	5	89.1	10.9	0.54	349.5
0.5-KCl	5	92.2	7.8	0.52	316.8
<i>Magnesium impregnated</i>					
0.05-MgCl ₂	5	91.0	9.0	0.63	352.6
0.5-MgCl ₂	5	89.3	10.7	0.72	352.9
<i>Calcium impregnated</i>					
0.05-CaCl ₂	5	90.8	9.2	0.58	363.9
0.5-CaCl ₂	5	88.0	12.0	0.57	359.4

^a Maximum decomposition rate

^b Temperature corresponding to maximum decomposition rate

3.2 무기금속이 바이오매스의 열분해 반응속도에 미치는 영향

미분법에 준거하여 계산된 활성화 에너지 값을 Figure 2에 도시하였다. 바이오매스 열분해 전환율 (conversion)이 20-30%의 영역은 헤미셀룰로오스가 주로 분해되는 것으로 알려져 있으며, 무기성분이 제거되지 않은 control-1의 경우 활성화 에너지 값이 다른 시료에 비해 낮게 측정되었다. 그리고

세정법에 따라 활성화 에너지 값이 변화됨을 확인할 수 있으며, 특히 HF 와 HCl 세정 후 무기성분 함량이 서로 유사하였지만 측정된 활성화 에너지 값이 전환율 40% 이하 일 때 큰 차이를 보이고 있다. 위 결과는 HCl 세정 중 홀로셀룰로오스의 산 가수분해와 기인한다고 추정된다. 일반적으로 활성화 에너지 값이 높을 수록 외부 온도 변화에 민감하다. 따라서 control-1에 비하여 활성화 에너지가 소폭 상승한 HF- 와 HCl-biomass 경우와 전환율 40%를 기점으로 상반되는 결과가 관찰되는 DI-H₂O-biomass 경우를 고려해봤을 때, 무기성분 함량과 세정법에 따라 열분해 메커니즘의 변화가 발생했을 것이라 추정된다. 무기금속을 인위적으로 침지한 바이오매스로부터 측정된 활성화 에너지 값을 살펴보면 소량의 칼륨, 마그네슘, 칼슘이 침지되었을 때 (0.05-KCl, MgCl₂, CaCl₂) 활성화 에너지 값이 control-2 보다 낮게 측정되었으나 과량의 칼륨이 침지된 0.5-KCl 경우 전환율 20-30%의 헤미셀룰로오스 분해 영역과 전환율 50-70%의 셀룰로오스 분해 영역의 활성화 에너지 값이 크게 증가하였다 (data not shown). 앞서 언급한 칼륨함량이 증가될 수록 T_{max} 가 저온으로 이동되는 결과 (Table 3)와 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 분해 영역에서 높게 증가된 활성화 에너지 값은 열분해 동안 메커니즘의 변화가 발생됨을 의미하고, 위 결과를 통해 바이오매스 내 잔존하고 있는 칼륨량이 많은 원료에 대해서는 최적 반응 온도 조건 설정 시 이를 고려해야 함을 확인할 수 있었다.

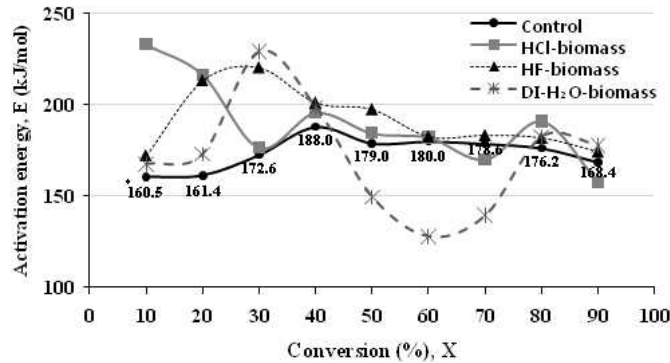


Figure 2. Variation of activation energies as a function of conversion during pyrolysis of the control and demineralized samples. *Activation energies for the control-1

4. 참고문헌

1. Friedman, H.L., 1963. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 6, 183-195.
2. Kim, S.S., Agblevor, F.A., 2007. Pyrolysis characteristics and kinetics of chicken litter. *Waste Manage.* 27, 135-140.
3. Kim, S.S., Kim, J.S., Park, Y.H., Park, Y.K., 2010. Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees. *Bioresour. Technol.* 101, 9797-9802.
4. Park, Y.H., Kim, J.S., Kim, S.S., Park, Y.K., 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor. *Bioresour. Technol.* 100, 400-405.