

종이 바이오매스의 열분해에서 니켈 촉매에 의한 수소제조특성

최용근*, 차토파드히야 제이타, 김철호*, 김래현*, 손재익*, 박대원*[†]

*서울산업대학교 에너지환경대학원

Production of H₂ Gas in Pyrolysis of Paper Biomass using Ni-based Catalysts

YONGKEUN CHOI*, JEETA CHATTOPADHYAY*, CHULHO KIM*, LAEHYUN KIM*, JAEK SON*,
DEAWON PAK*[†]

*Grad. School of Energy and Environment, Seoul National Univ. of Technology
172 Gongleung2-dong Nowon-gu, Seoul-Si, 139-743, Korea

ABSTRACT

In the present study, biomass pyrolysis was done using five different kinds of catalysts with change in the support species and their compositions. Ni was loaded on alumina, ceria and alumina-ceria supports using co-precipitation method. In all the catalysts, 30wt% of nickel was loaded on the support materials. The paper used in daily writing purposes was taken into account as biomass sample. In the experiment, 1g of biomass was mixed with 0.1g of each catalyst separately. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with all the catalysts diminished the initial degradation temperature of paper biomass sample considerably. During the pyrolysis process, the temperature was raised from room temperature to 800°C with the heating rate of 10°C/min in the furnace. The cumulative H₂ volume had reached the best value of 14.02ml with the Ni/Al₂O₃-CeO₂ 30wt%/(50wt%-50wt%) catalysts. In presence of all the catalysts, the highest amount of H₂ was produced at 800°C, 10min. of residence time.

KEY WORDS : Catalyst(촉매), Biomass(바이오매스), Hydrogen(수소), Pyrolysis(열분해), Paper(종이)

1. 서 론

도시에서 배출되는 많은 양의 쓰레기를 처리하고 재활용하는 방법들은 아직도 미흡하여 상당한 발전이 필요하다¹⁾. 도시 고형폐기물 중에는 목질

계 바이오매스로 분류할 수 있는 상당수의 종이류가 존재하고 대부분이 용지로 재활용 되고 있다.

산업 발전과 화석연료의 고갈과 더불어 고유가 시대로 치달음에 따라 대체 자원으로써, 바이오매스를 이용한 대체에너지로의 전환이 요구되는 시점에 다다르고 있다²⁾. 화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지로 바이오매스, 태양광, 풍력, 수소

[†] Corresponding author : daewon@snut.ac.kr

등이 존재하는데 그 중에 바이오매스는 기술 개발 가능성이 높은 기술로 꼽히고 있다. 이는 경제적이고 환경적인 측면에서 가치 상승과 비용절감의 효과로 이어질 수 있다. 이런 면에서 경제가 급부상하는 중국, 인도와 같은 개발도상국들이 에너지 자원 소비의 상당 부분을 차지하고 있다³⁾.

목질계 바이오매스와 유기성 폐기물을 이용하여 열화학적 전환 방법인 열분해 공정에 대한 연구가 1970년대 이후 본격화되기 시작하여 액상 생성물 회수에 대한 중심으로 연구가 진행되어 왔다⁴⁾. 생성물의 형태, 조성 및 수율은 바이오매스의 형태, 조성, 반응 체류시간과 촉매의 여부에 따라 달라진다.

촉매관련 기술은 화학 산업 공정의 80%이상에 사용될 만큼 중요하며 산업, 경제, 에너지, 환경 등 광범위 분야에서 중요한 부분을 차지하고 다양한 경로를 통해 발굴되고 있다⁴⁻⁶⁾.

본 연구는 목질계 바이오매스인 종이의 처리를 하여 미래 대체에너지인 수소에너지를 얻기 위한 방법으로 열화학적 전환 방법인 열분해 공정을 이용하고, 수소의 수율 향상 위한 방법으로 촉매를 사용 하였다. 또한 촉매는 담체와 성분비의 차이를 두어 수소 수율 향상의 가능성을 열중량 분석(TGA), BET 및 XRD 분석을 통해 종이의 반응과 촉매의 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시료

실험에서 사용한 시료는 일상생활에서 흔히 사용되는 필기용 종이를 선택하였다. 열분해 반응에서 촉매와 접촉을 높이기 위해 10mm X 10mm의 크기로 분쇄하여 장시간에 걸친 가열과 교반을 통해 분해하였다. 분해된 종이에 남아 있는 수분의 제거를 위해 110℃에서 24시간 동안 건조시켜 준비하였다.

2.2 촉매

Ni을 주촉매로 Alumina와 Ceria의 두 가지 담체를 선택하여 담체의 종류와 구성 성분비에 따라 5가지의 촉매를 공침법(Co-precipitation)으로 제조하였다. Ni/Al₂O₃ (30wt%/70wt%), Ni/CeO₂ (30wt%/70wt%)과 두 가지 담체를 동시에 혼합하여 적용하는 Ni/Al₂O₃-CeO₂ 30wt%/(40wt%-60wt%), 30wt%/(50wt%-50wt%), 30wt%/(60wt%-40wt%)으로 제조하였다. 증류수에 Ni(NO₃)₂·6H₂O (Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd., Osaka, Japan), Al(NO₃)₃·9H₂O (Junsei Chemical Co. Ltd., Japan), Ce(NO₃)₃·6H₂O (Samchun Pure Chemical Co. Ltd., Korea)과 KOH (Samchun Pure Chemical Co. Ltd., Korea)를 혼합 하였다. 제조된 용액을 각각 공침하여 80℃로 가열하고 유지하고 KOH를 통해 pH9.5에서 pH10정도를 유지하여 교반하였다. 증류수 세척으로 pH7을 유지하여 필터링한 후 110℃에서 24시간 건조시켰다. 건조된 촉매를 분말형태로 제조하여 900℃에서 4시간 동안 하소시켜 제조하였다.

2.3 열중량 분석(TGA)

열중량 분석을 위해 Shimadzu TGA-50H 장치로 5가지 촉매와 종이 바이오매스를 각 1mg과 0.1mg으로 혼합하여 10℃/min로 상온에서부터 800℃까지 상승시키고 N₂를 30ml/min.으로 흘려 분석하였다.

2.4 촉매의 특성 분석

Table 1 Detailed compositions of catalysts

Sample Name	Sample Composition
NA 37	Ni/Al ₂ O ₃ (30%:70%)
NC 37	Ni/CeO ₂ (30%:70%)
NAC 364	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ 30%:(60%:40%)
NAC 355	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ 30%:(50%:50%)
NAC 346	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ 30%:(40%:60%)

Table 2 Detailed compositions of catalysts added biomass samples

Sample Name	Sample Composition
BNA 37	100% Biomass + 10% Ni/Al ₂ O ₃ (30%:70%)
BNC 37	100% Biomass + 10% Ni/CeO ₂ (30%:70%)
BNAC 364	100% Biomass + 10% Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ 30%:(60%:40%)
BNAC 355	100% Biomass + 10% Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ 30%:(50%:50%)
BNAC 346	100% Biomass + 10% Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ 30%:(40%:60%)

촉매의 결정상을 조사하기 위하여 Rigaku Dnki Co. Ltd.의 D/MAX-3C 장치를 이용하여 X-ray diffraction (XRD)을 분석 하였다. Scan Rate을 2°/min으로 5~90°의 범위를 분석하였다.

BET Surface Area와 Pore Diameter를 조사하기 위해 Micromeritics ASAP (2010)의 장치를 사용하여 분석하였다.

2.5 열분해

본 연구의 열분해를 위해 종이 샘플 1g과 그의 10%인 0.1g의 촉매를 혼합하여 준비하였다. 열분해 반응 시스템은 고정층 반응 시스템으로 하고 연구실 규모의 소규모 반응 시스템으로 제작하였다. 50ml/min의 Ar Gas를 흘려 가스 포집을 도왔으며, 준비된 종이와 촉매를 혼합하여 담은 밀폐 용기 Furnace에 넣어 상온에서부터 800°C까지 10°C/min로 승온 하면서 열분해를 하였다. 급속 열분해를 통해 액화 보다는 가스 생산에 염두에 두고 고온인 600°C~700°C, 700°C~800°C 온도구간과 포집한 온도구간의 시간인 10분과 동일하게 800°C에서 10분의 머무름 시간을 두어 세구간의 포집이 이루어졌다. Gas의 수율을 측정하기 위하여 Wet Gas Meter를 설치하고 Gas를 포집하기

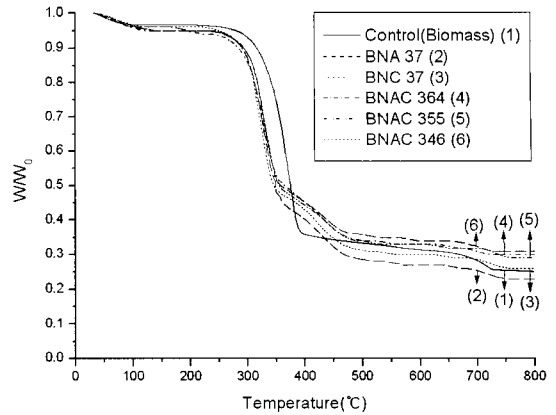


Fig. 1 TGA results of biomass samples with and without presence of catalysts

위해 Gas Bag을 이용하였다. 포집된 Gas는 Gas chromatograph (TCD)를 이용하여 H₂, N₂, CO, CO₂와 CH₄ 를 선택적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

급속 열분해와 완속 열분해는 온도와 승온 속도에 따라 생성물이 달라지며, 연료가스 회수인 경우 고온에서 빠른 열전달 속도의 조건으로 달라짐에 따라⁴⁾ 본 연구의 열분해 분석 조건을 10°C/min로 상온에서부터 800°C까지 상승시켰다.

목질바이오매스의 열분해 공정에서 생산되는 생성물은 온도에 따라 다르게 나타나며 생성물로는 바이오오일, char와 Gas로 구분된다. 이는 Fig. 1의 열중량 분석 결과에서 나타나듯 상온~100°C 부근에서 초기 분해가, 300°C~550°C에서 급격한 중량 감소가 되는 분해가 일어났으며 700°C에서 마지막 분해가 나타났다. 초기 분해는 물리적 반응에 의한 수분 증발에 따르고⁷⁾ 중간 온도구간에서의 분해는 휘발물질의 반응으로 바이오오일이 생성되며 475°C 부근에서 가장 높게 생산되고 고온으로 온도가 상승함에 따라 Gas 생성이 증가하였다⁸⁾. 촉매를 첨가한 시료에서 분해가 일어나는 온도 구간을 낮추었다. 이때는 바이오매스를 액화시키면서 분해가 일어나며, 촉매를 사용했을 경우에

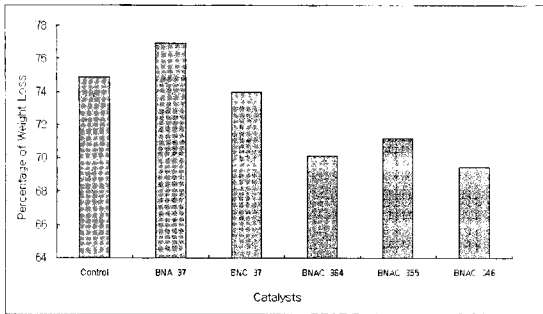


Fig. 2 Percentage weight loss curves for biomass with and without presence of catalysts at 800°C

서 보다 분해가 일어나는 시점의 온도가 더 낮았음을 나타냈다. Control(바이오매스)은 촉매를 첨가한 시료보다 300°C에서 400°C의 온도 구간에서 보다 큰 중량 감소가 나타났으며 촉매를 사용한 경우에는 촉매에 내재해 있는 O₂의 영향으로 온도 범위가 증가하는 것으로 사료된다. 온도가 고온으로 상승하면서 해중합 반응이 일어나며 완전한 중량 감소폭이 나타났으며 전체적으로 700°C 부근에서 한 번 더 분해가 일어남을 나타냈다. 이는 tar와 Gas의 생성된 후 저온 및 중간 온도가 아닌 고온의 800°C 근처에서 char 생성물이 나타나는 것으로 사료된다. Fig. 2는 800°C인 열중량 분석의 최종온도에서 각각의 중량 손실로써, 그 외의 중량은 char 생성물임을 알 수 있다. 이와 같이 고품질의 열분해는 층별로 일어나 외부로부터 열이 전달되어 표층에서부터 반응이 일어나 휘발성 물질과 char가 생성되고 화학반응 및 입자내부의 온도 분포에 기인하며 휘발성 물질과 Gas는 입자의 기공을 통하여 이동한다. 초기 열분해 반응을 제외하고 char가 생성되는 700°C의 온도 구간까지 대부분 tar와 Gas로 전환된다¹¹⁾.

Fig. 3은 본 연구에 사용된 니켈을 주촉매로 한 촉매들의 XRD 패턴으로 촉매 표면에 Al₂O₃, CeO₂, NiAl₂O₄와 NiO의 상이 나타난다. 회절 피크는 27°(111), 33°(200), 47°(220)과 56°(311)에서 CeO₂가 나타났고 38°(111), 43°(200)과 67°(220)에서는 NiO는 Ni/Al₂O₃ 촉매에서 강화되어 나타났

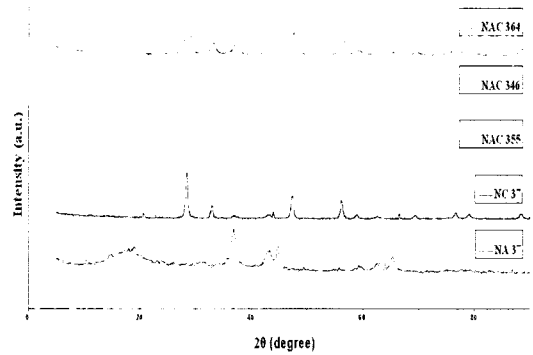


Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) of catalysts

다. Al₂O₃ 상은 Ni/Al₂O₃ 촉매에서 나타났으나 Ni/Al₂O₃-CeO₂ 촉매에서 나타나지 않았으나 Al₂O₄ 상은 Ni/Al₂O₃과 Ni/Al₂O₃-CeO₂ 촉매에서 나타났^{9 10)}.

Table 3은 비표면적과 기공의 크기를 나타낸 그래프로 NAC 355 촉매에서 비표면적이 가장 크게 나타났다. 이는 바이오매스와의 활성에 관여할 활성점이 많았다고 할 수 있다. 이를 뒷받침 할 수 있는 근거로 Fig. 4에서는 NAC 355 촉매를 사용한 BNAC 355에서 누적 수소 수율이 최대인 14.02ml로 나타났다. 또한 최종 온도 범위(800°C Residence time:10min.)에서의 수소 수율은 낮은 온도 범위에서 보다 많은 수소 생산이 이루어졌다.

Fig. 5는 800°C에서 머무름 시간을 10분간 둔 수소 수율로써 단일 온도 범위에서의 BNAC 355의 수소 수율이 가장 크게 나타났다. 분자구조의 차이로 인해 결합력이 다르기 때문에 휘발되는 온

Table 3 Surface Area and Pore Diameter values of catalysts

	NA 37	NC 37	NAC 364	NAC 355	NAC 346
BET Surface Area(m ² /g)	84.94	44.73	87.21	149.13	46.15
Average Pore Diameter (4V/A by BET) (Å)	117.07	202.86	81.03	64.82	98.18

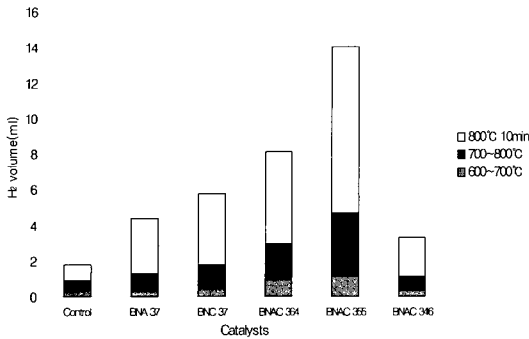


Fig. 4 The cumulative H₂ volume from biomass with and without presence of catalysts at different temperature ranges

도와 속도가 차이를 보이며, 또한 최종수율에서도 차이를 나타낸다¹¹⁾. Fig. 4, 5는 열분해 시에 생성물의 수율과 차이는 온도 및 속도에 기인을 하지만 촉매의 유, 무와 종류 그리고 구성성분비는 H₂ 수율의 차이로 연결될 수 있음을 나타냈다.

4. 결 론

- 1) 촉매를 사용한 경우에서 Control을 대상으로 한 시료보다 300°C의 저온에서 급속한 반응이 일어났다.
- 2) 단일 담체를 사용한 촉매에서는 약 74% 이상의 중량감소가 나타났으며, Control 보다는 촉매를 첨가한 BNA 37에서 가장 큰 중량감소를 나타냈다.

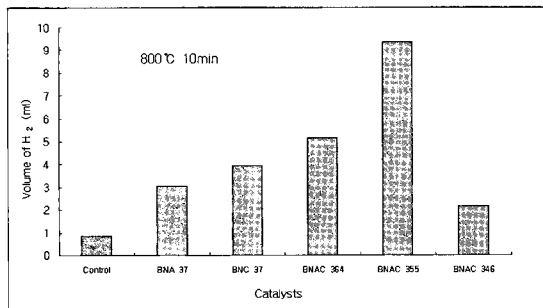


Fig. 5 H₂ for biomass with and without presence of catalysts with residence time of 10min

- 3) BNAC 364, 355와 346 촉매에서 알루미늄과 세리아의 영향으로 단일 담체를 사용했을 때보다 중량 감소가 적었으며, 또한 담체 구성 비율에 대한 차이는 큰 비중을 차지할 만큼의 분해 역할은 없었으나, 수소를 생산하는 데에는 크게 기여하였다.
- 4) BNAC 355에서 비표면적이 큰 만큼, 담체의 구성성분비의 최적화는 Ni의 담지를 크게 만들어 바이오매스와의 반응에 활성화를 촉진시켰으며 누적 수소 수율은 14.02ml로 나타났다.
- 5) 열분해 반응에서 수소 수율은 800°C에서 머무름시간 10분을 둔 최종 구간에서 최대로 나타났다.
- 6) 열분해 생성물의 차이와 수율은 온도에 기인을 하기도 하지만 촉매의 첨가 여부와 종류에 따라 열분해 반응의 온도를 낮추거나 바이오매스의 분해를 증대시키는 데에 영향을 주었다.

참 고 문 헌

- 1) J. Schirmer, J.S. Kim, E. Klemm: "Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor", J. Anal. Appl. Pyrol. 60, 2001, pp. 205-217.
- 2) Y.H. Park, J. Kim, S.S. Kim: "Pyrolysis characteristics of Oak-Tree by thermo-gravimetric analysis", Chem. Vol. 11, No. 1, 2007, pp. 289-292.
- 3) Kang Seok-Hun, Choi Sang-Jin, Kim Jong-Wook: "Analysis of the World Energy Status and Hydrogen Energy Technology R&D of Foreign Countries", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol.18, No. 2, 2007, pp. 216-223.
- 4) 손재익, 박대원: "수소에너지 제조기술", 아진, 대한민국, 2007, pp. 121-133.
- 5) 안치원: "촉매기술로드맵", Kosen Expert Review, 대한민국, 2003.

- 6) Dekker: *Catalysis Reviews*, Vol.46, pp. 247-270
- 7) M.J. Safi, I.M. Mishra, B. Prasad: "Global degradation kinetics of pine needles in air", *Thermochimica Acta* 412, 2004, pp. 155-162.
- 8) J.W. Choi, D.H. Choi, T.S. Cho, D. Meier: "Characterization of Bio-oils Produced by Fluidized Bed Type Fast Pyrolysis of Woody Biomass", *Mokchae Konghak* 34(6), 2006, pp. 36-43.
- 9) Lyuba Ilieva, Giuseppe Pantalo, Ivan Ivanov, Radka Nedyalkova, Anna Maria Venezia, Donka Andreeva: "NO reduction by CO over gold based on ceria, doped by rare earth metals", *Catalysis Today*, 139, 2008, pp. 168-173.
- 10) Lingzhi Zhang, Xueqin Wang, Bing Tan, Umit S. Ozkan: "Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni-Al₂O₃ catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297, 2009, pp. 26-34.
- 11) Jin-Ho Kim, Byung-Hyun Shon, Sang-Won Cho, Hyup-Hee Lee, Kwang-Joong Oh: "Pyrolysis Characteristics of Compressed Municipal Solid Wastes", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* Vol. 22, No. 5, 2000, pp. 907-918.