

플라스틱 및 바이오매스의 촉매 열분해에 의한 수소 생성 특성

최선용* · 이문원** · 황 훈** · 김래현**†

*서울과학기술대학교 에너지환경연구소, **서울과학기술대학교
(2010년 6월 14일 접수, 2010년 10월 20일 수정, 2010년 10월 20일 채택)

Characteristics of Hydrogen Production by Catalytic Pyrolysis of Plastics and Biomass

Sun-Yong Choi*, Moon-Won Lee**, Hoon Hwang**, and Lae-Hyun Kim**†

*Research Institute of Energy and Environment, Seoul National University of Science & Technology

**Seoul National University of Science & Technology

(Received 14 June 2010, Revised 20 October 2010, Accepted 20 October 2010)

요 약

본 연구에서는 바이오매스 및 플라스틱에 가스화 효율을 높이기 위한 탄산염 촉매 또는 Ni based 촉매를 혼합한 시료에 대하여, 고정층 반응기를 이용하여 급속 등은 열분해 실험을 수행하여, 생성된 가스의 온도, 시료 및 촉매의 영향에 관한 분석을 통하여, 최적의 수소 생성 수율을 얻고자 한다. 고위발열량 측정 결과, 바이오매스보다 플라스틱 폐기물의 발열량이 높아짐을 알 수 있었다. 원소분석 결과로부터 수소 함량은 플라스틱 시료가 더 높았다. 계산된 활성화 에너지는 촉매 적용에 의해 감소하였고, 5 wt% 이상의 경우에는 큰 변화를 보이지 않았다. 수소수율은 플라스틱 폐기물이 포함된 시료, 온도에 대해서는 대부분 높은 온도 범위에서 최대값이 얻어졌다. 또한 대부분의 시료에서 높은 혼합비를 갖는 조건의 수소수율이 가장 높은 결과를 보였으나, 5 wt% 이상의 조건에서는 촉매 혼합비 증가의 영향은 미비하여, 활성화 에너지의 결과와 잘 일치함을 확인하였다. 전체적으로 촉매 반응이 무촉매 반응에 비하여 높은 수소수율이 얻어졌다. 촉매 종류에 대하여, 탄산염 촉매인 Na_2CO_3 및 K_2CO_3 보다 Ni-ZrO₂ 촉매가 수소 생산을 위한 목적에 더 적합한 촉매임을 확인하였고, 본 연구로부터의 최대 수소수율을 위한 조건은 900°C, 20 wt%의 Ni-ZrO₂(1:9) 촉매가 혼합된 Pitch Pine, Polyethylene 시료에 대하여 65.9 vol%의 높은 수소수율의 결과를 얻었다.

주요어 : 수소, 바이오매스, 플라스틱 폐기물, 열분해, 가스화

Abstract— In this study, we consider gas generation characteristics on pyrolysis of eco-fuel which were made by mixing of Pitch Pine and Lauan sawdust as biomass and polyethylene, polypropylene, polystyrene as municipal plastic wastes with catalyst in fixed bed reactor. From the result of higher heating value(HHV) measurement and of ultimate analysis, the heating value of plastic wastes and a hydrogen content in plastic sample are higher than biomass. An activation energy was reduced by a catalyst addition. However the catalyst content influence over 5 wt% was insignificant. The yield of hydrogen from gasification of biomass containing plastic wastes such as polyethylene, polypropylene and polystyrene were obtained higher than that of sole biomass. The high temperature and mixture ratio of catalyst conditions induced to high hydrogen yield in most of the samples. As the influence of catalyst, the hydrogen yield by catalytic reaction was higher than non-catalytic reaction. We confirmed that Ni-ZrO₂ catalyst is more active in increasing the hydrogen yield in comparison with that of carbonate catalyst. The maximum hydrogen yield was 65.9 vol%(Pitch Pine / polypropylene / 20 wt.% Ni-ZrO₂(1:9) at 900°C).

Key words : Hydrogen, Biomass, Plastic Waste, Pyrolysis, Gasification

†To whom corresponding should be addressed.

Seoul National University of Technology,
172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu, seoul, 139-743, Korea
Tel : 02-970-6620; E-mail : lhkim@snut.ac.kr

1. 서 론

차세대의 이상적인 대체에너지로써 주목을 받고 있는 수소는 연소시 극소량의 NO_x 발생을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않고, 가스나 액체로서 쉽게 수송할 수 있으며, 다양한 형태로 저장이 용이하다. 또한 물 또는 유기물질을 원료로 하여 제조할 수 있고, 사용 후 다시 물로 재순환 돼 자원 고갈의 우려가 없다. 그러므로 현재의 모든 에너지 시스템 분야에 이용 가능한 장점을 가지고 있다 [1-3]. 수소 제조기술로는 천연가스, 석유 등의 화석연료를 이용한 제조방법이 주를 이루고 있으며, 태양광분해법 [4], 전기분해법 [5-6], 석탄 또는 바이오매스의 가스화 [7-8] 등이 있으나 아직 제조비용이 높아 경제성이 낮다. 가장 경제적이라고 알려진 천연가스 개질법의 경우(2003)년도에 보고된 바로 추정 수소 제조비용은 3 US\$/GJ(0.35US\$/kg)이었으나 [9], 천연가스의 가격 폭등으로 인하여 2009년 보고에서는 약 10 US\$/GJ에 달할 것으로 예상되고 있으며, 매장량의 한계성에 의해 지속적인 증가가 예상된다 [10]. 바이오매스의 가스화를 통한 수소제조 분야는 자원의 재순환, 폐기물 처리 등의 부수적인 효과가 높아 경제성 있는 수소제조법으로 평가되고 있다 [7-8].

이에 본 연구에서는 목질계 바이오매스인 Pitch Pine 및 Lauan sawdust와 도시형 플라스틱인 Polyethylene (PE), Polypropylene(PP), Polystyrene(PS)를 이용하여 혼합시료에 대한 고정층 반응기를 이용한 촉매 열분해를 통해 반응속도상수와 활성화 에너지를 계산하고, 생성된 생성가스에 대한 분석을 통해 가스화 특성을 고찰하고, 최적의 수소 생산 조건을 도출하는데 그 목적을 두었다.

2. 실 험

2-1. 시료의 준비

사용된 시료는 목질계 바이오매스인 Pitch Pine과 Lauan sawdust, 그리고 플라스틱 폐기물인 PE, PP, PS, PE를 사용하였다. 시료는 Pitch Pine, PE, Pitch Pine/PE 혼합 시료 및 Lauan sawdust/PP/PS/PE 혼합 시료에 대하여 각각의 열분해 특성을 고찰하였다. 여러 문헌들에 의하면 시료의 비표면적은 열분해 반응에 있어서 열전달과 관련된 중요한 변수로 작용한다 [11-12]. 이에 본 실험에서는 유압 프레스를 이용하여 약 7 ton/cm²의 압력으로 5분간 유지하여 직경 20 mm의 pellet을 제조하여 사용하였다. 촉매로서는 상용 탄산염 촉매인 Na₂CO₃와 K₂CO₃ 및 Ni based에 담체로서 ZrO₂를 혼합한 Ni-ZrO₂ 촉매를 공침법(co-precipitation method)을 이용하여 제조하여 사용하였다. Ni과 ZrO₂의 조성 비율을 1:9, 1:1로 섞어 주촉매인 Ni와 담체인 ZrO₂의 비율 변화에 따른 특성을 고찰하고자 하였다. 촉매는 각 시료에 대하여 20 wt%까지 5 wt%의 단위로 첨가하여 시료를 제조하였으며, 실험에 사용된 시료는 모두 표준방법에 의해 건조된 바이오매스와 플라스틱의 일정량을 사용하였다. Table 1에 본 연구에서 제조한 시료 및 실험 조건을 정리하였다.

원소분석은 각 시료에 대하여 Elemental Analyzer (Thermo Fisher Scientific. Flash EA 1112)을 이용하여 측정되었으며 그 결과, C, H, O가 전체 성분의 99%를 이루고 있었고, 질소는 Lauan sawdust 시료에서만 적은 양이 검출되었고, 황의 경우 검출한계치 이하여서 검출되지 않았다. 플라스틱 중 PS는 aromatic 화합경우구획여서공액이중결합Daw지고 있어 PP 및

Table 1. Experiment pyrolysis and gasification condition of biomass and organic waste with catalyst.

Biomass	Ratio with Biomass		Ratio with Sample		N ₂ Flow Rate(L/min)	Temp. (°C)
	Plastic	(wt%)	Catalyst	(wt%)		
Pitch pine	-	-	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	5~20 (5 unit)	4	600~1000 (50 unit)
Pitch pine	-	-	Ni-ZrO ₂ (1:1, 1:9)	5~20 (5 unit)	4	600~900 (100 unit)
Pitch pine	PE	50	Ni-ZrO ₂ (1:1, 1:9)	5~20 (5 unit)	4	600~900 (100 unit)
-	PE	-	Ni-ZrO ₂ (1:1, 1:9)	5~20 (5 unit)	4	400~800 (100 unit)
Lauan Sawdust	PE	20	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	5~20 (5 unit)	4	600~900 (100 unit)
	PP	20				
	PS	20				

Table 2. Ultimate analysis and experimental higher heating value of various sample(biomass and organic wastes, wt% on dry basis).

Biomass	Ratio with Biomass		C	H	N	S	O	HHV (MJ/kg)
	Plastic	(wt%)						
-	PE	-	85.70	14.22	-	-	0.08	46.51
-	PP	-	84.19	15.13	-	-	0.68	46.59
-	PS	-	88.77	7.72	-	-	3.51	41.49
Pitch pine	-	-	48.93	6.12	-	-	44.96	19.12
Lauan Sawdust	-	-	49.00	6.20	2.50	-	42.30	18.40
Pitch pine	PE	50	69.29	10.76	-	-	19.95	32.14
Lauan Sawdust	PE	20	71.34	9.89	1.00	-	17.77	34.28
	PP	20						
	PS	20						

PE에 비하여 약 1/2의 수소 함량을 보였다. 또한 플라스틱의 수소 함유량이 바이오매스에 비하여 높은 결과를 보였다. 본 결과는 Vienna University of Technology (Austria)의 BIOBIB DB와 유사함Da확인하였다 [13]. 또한 고위발열량은 봄베식이 동 열량측정계(Auto Calorimeter, AC-350, LECO Instruments)를 이용하여 각각의 시료에 대하여 측정하였다. HHV 측정 결과, 고분자 물질인 PP가 46.59 MJ/kg로 가장 높게 측정되었고, PE, PS, Pitch Pine, Lauan sawdust의 순으로 측정되었고, 바이오매스에 플라스틱을 혼합 유무에 따라 증가 또는 감소함을 알 수 있었고, 플라스틱 혼합비율이 높을수록 발열량이 높게 측정됨을 알 수 있었다. 각 시료에 대한 원소분석 및 고위발열량의 결과를 Table 2에 요약하였다.

2-2. 실험 장치 및 방법

제조된 혼합 시료의 열분해 특성을 파악하기 위한 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다 [14]. 실험 장치는 분위기가스 제어부, 온도 제어부, 질량 측정부, 반응기, 배기장치, Sampling 및 측정부로 구성된다. 분위기 가스로는 N₂를 사용하였으며, 유량은 4 L/min으로 일정하게 유지하였다. 급속 등온 열분해 온도는 400~1000℃(온도 오차범위 ± 5℃)의 범위에서 수행되었고, 반응기는 석영 소재의 직경 10 cm, 높이 100 cm의 반응로와 고온보온재로 구성되며, 최고 1200℃까지 가열할 수 있는 heating band를 일정한 높이로 4개소에 설치하고, 각각의 위치에 열전대와 온도제어기를 연결하여 반응로의 상부와 하부, 중앙부의 온도를

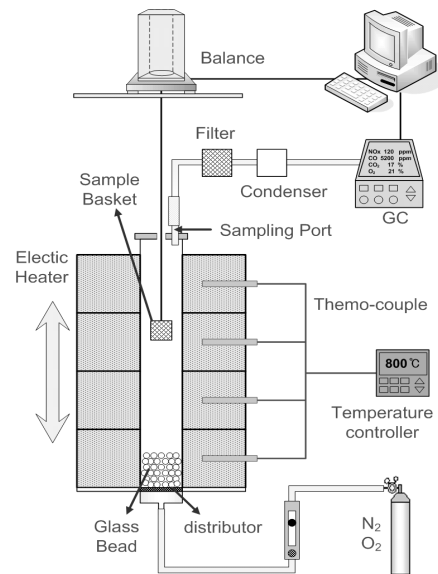


Fig. 1. 12 Schematic diagram of Biomass Gasification Process [14].

일정하게 유지할 수는 온도 제어시스템을 구축하였다. 또한 주 반응로에서의 열손실을 최소화하기 위하여 반응로의 외부에는 비석면소재의 보온재를 이용하여 열손실을 최소화 하였다 [14]. 열분해반응에 의한 시료의 질량변화 역시 실험장치 상단에 부착된 balance로부터 실시간 모니터링과 기록을 하여, 이 결과 데이터로부터 반응속도상수와 활성화 에너지를 구하였다. 열분해 반응에 의해 생성된 가스는 필터 및 냉각기를 통과한 후, Tedlar bag으로 포집하여 Gas Chromatography (Young Lin Instrument Co., Acme 6100)을 이용하여 측정, 분석하였다.

3. 결 과

3-1. 활성화 에너지의 계산

각 온도에서의 시간에 대한 질량변화를 이용하여 각 시료의 전환율을 구하여 반응속도상수(Kinetic constant, k)와 활성화 에너지(Activation Energy, E_a), 아레니우스 빈도인자(Frequency factor, A)를 구하였다. 사용된 모델식은 열분해 반응을 비가역 단일 일차반응으로 가정하여, 해당온도에서의 속도상수를 휘발구간에 대하여 단위시간당 시료의 질량 감소율(전환율)로 표현되는 식으로부터 구하였으며 [15], Fig. 2에 각 시료에 대한 활성화 에너지 변화 결과를 도시하였다. Fig. 2 (a)의 Pitch Pine에 탄산염 촉매 혼합비 변화에 따라 제조된 시료에 대한 활성화 에너지 변화 결과로부터, 탄산염 촉매 첨가에 의해 활성화 에너지가 감소함을 확인하였고, 5 wt% 이상의 혼합비에서는 활성화 에너지의 변화가 크지 않음을 확인하였다. 또한 Na_2CO_3 보다 K_2CO_3 촉매에서의 활성화 에너지 값이 더 작은 결과를 보였다. Fig. 2.14 (b)의 Pitch Pine과 1:1 및

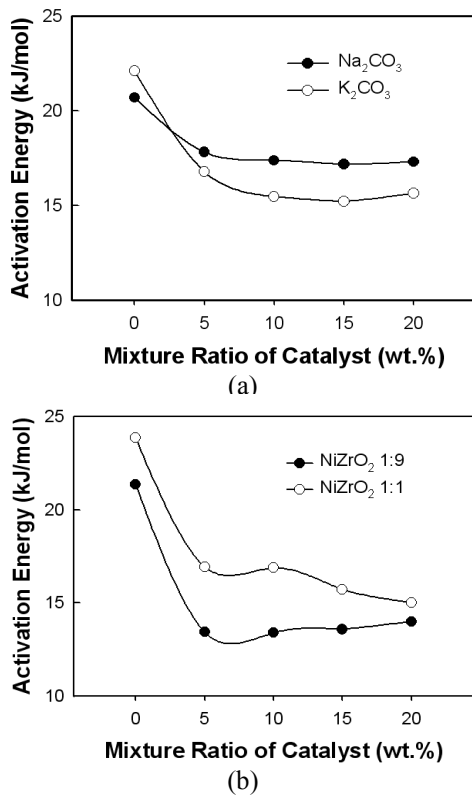


Fig. 2. Activation energy with variation mixture ratio of catalyst with biomass. (a) Pitch Pine/carbonate catalyst, (b) Pitch Pine/ Ni-ZrO_2 .

1:9 비율로 제조한 Ni-ZrO_2 촉매의 혼합비 변화에 따른 활성화 에너지 값의 변화 결과, Fig. 2 (a)의 결과와 마찬가지로 촉매 첨가에 의해 활성화 에너지가 낮아지는 결과가 얻어졌으며, 5 wt% 이상의 혼합비의 경우, 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 담체인 ZrO_2 의 혼합비 높은 시료의 활성화 에너지가 더 높은 결과가 얻어져, Ni이 열분해 반응 활성화에 기여함을 알 수 있었으며, 급속 등은 열분해로부터 얻어진 활성화 에너지는 여러 다른 연구자들의 결과와 유사한 경향을 보였다 [16-17].

3-2. 열분해 생성가스 분석

Fig. 3은 Pitch Pine + 20 wt%의 K_2CO_3 시료에 대한 온도변화에 따른 열분해 생성가스(H_2 , CO , CH_4 , CO_2)의 수율 결과를 도시한 것이다. 수소수율은 750°C까지는 완만하게 증가하다 그 이상의 온도에서는 급격하게 수율이 증가하는 결과를 보였다. CO 수율은 750°C까지 약간 감소하고, 그 이상 온도에서는 온도증가에 관계없이 거의 일정한 경향을 보여 생성반응과 소비반응이 유사하게 발생됨을 알 수 있었으며, 고온의 조건에서는 바이오매스가 가지고 있는 Fuel Oxygen 성분이 분해가 보다 용이하여, 식 (1)과 같이 CO 를 생성시키는 불완전 산화반응에 기여하는 것으로 사료된다. CH_4 수율은 750°C까지는 증가하나, 이후 온도 증가에 따라 식 (2) - (4)에 의하여 감소하는 결과를 보였으며, 이와 함께 수소의 수율이 증가하는 결과를 얻었다. CO_2 수율은 온도가 올라감에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 750°C 이후의 온도에서의 생성가스 수율의 변화는 온도 증가에 의해 H_2 를 생성하는 syngas들의 분해 반응이 활발하게 진행되어 CH_4 의 CO_2 와의

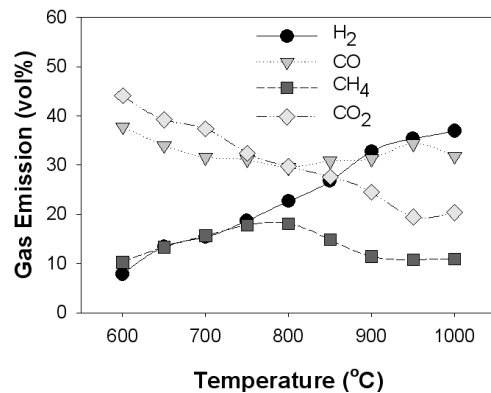
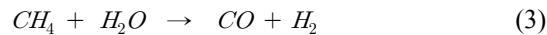
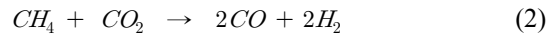


Fig. 3. Various gas emission by pyrolysis of Pitch Pine/20 wt% K_2CO_3 with temperature variation.

반응에 의해 CO 및 H₂로의 환원되는 등의 반응에 의해 나타난 결과라고 사료되며, CH₄, CO₂와 H₂의 증감율이 반대의 경향을 보여, CH₄, CO₂의 H₂로의 전환 반응이 주반응으로 일어나는 것을 알 수 있었다.



3-3. 열분해에 의한 수소 생성 특성

Fig. 4에 여러 시료에 대한 촉매혼합비 변화에 따른 수소 수율 변화의 결과를 도시하였다. 촉매의 혼합비가 증가와 함께 수소수율은 약간 증가하는 경향을 보

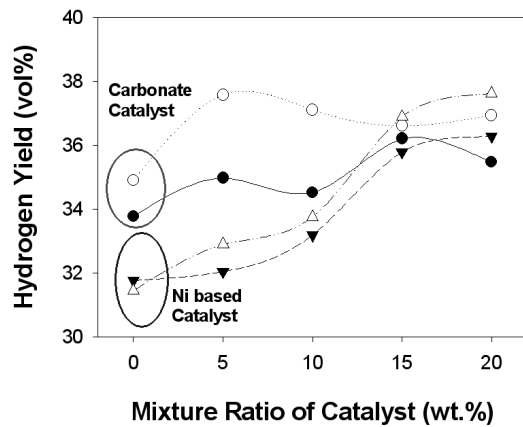


Fig. 4. Hydrogen yield on mixture ratio variation of catalyst with pitch pine.
 ● Pitch Pine/Na₂CO₃, ○ Pitch Pine/K₂CO₃,
 ▲ Pitch Pine/PE/NiZrO₂(1:9), △: Pitch Pine/PE/NiZrO₂(1:1)

였으며, 이는 Fig. 2의 활성화 에너지 계산 결과와 일치하는 결과이다. Fig. 5에 다양한 시료에 대한 온도 변화에 따른 수소수율의 변화를 도시하였다. 촉매 종류의 영향으로서 모든 시료에 대하여, 탄산염 촉매보다 Ni계 촉매를 사용하였을 경우의 수소수율이 더 높은 결과를 보였다. 소수 수율의 고분자폐기물 혼합에 대한 영향으로서, PE가 혼합된 시료의 수소수율이 바이오매스 단독 시료보다 높은 결과가 얻어졌다. 이는 바이오매스에 비하여 PE의 구조(-[CH=CH]-) 내에 많은 양의 수소를 포함하고 있어 열분해를 통하여 더 많은 양의 수소를 발생시킨 것으로 사료되며, 또한 원소분석 결과로부터 플라스틱류에 대한 수소 함량이 바이오매스의 수소 함량보다 높은 결과와 일치함을 알 수 있다. Table 3에 본 연구로부터 얻어진 다양한 시료에

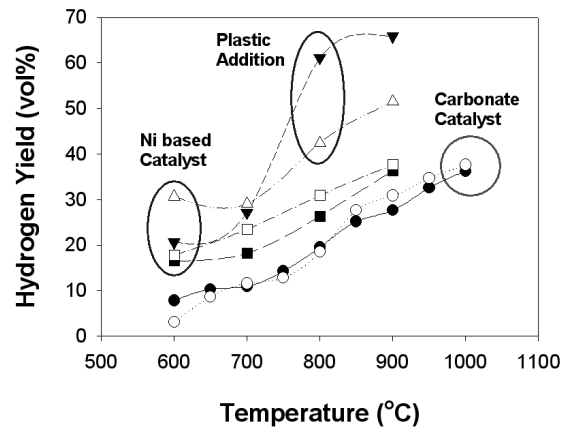


Fig. 5. Hydrogen yield from catalytic pyrolysis with temperature variation.
 ● Pitch Pine/Na₂CO₃, ○ Pitch Pine/K₂CO₃, ▲ Pitch Pine/PE/NiZrO₂(1:9), △: Pitch Pine/PE/NiZrO₂(1:1),
 ■ Pitch Pine/NiZrO₂(1:9), □ Pitch Pine/NiZrO₂(1:1), (Catalyst mixture ratio : 20 wt%)

Table 3. Maximum Hydrogen yield and experiment condition.

No	Temp. (°C)	Biomass	Plastic	Catalyst	Max. H ₂ yield (vol%)
1	900	Pitch Pine	PE	20 wt% Ni-ZrO ₂ (1:9)	65.87
2	800	-	PE	20 wt%Ni-ZrO ₂ (1:1)	59.48
3	900	Pitch Pine	PE	20 wt%Ni-ZrO ₂ (1:1)	51.45
4	800	-	PE	20 wt%Ni-ZrO ₂ (1:9)	49.88
5	800	Lauan Sawdust	PE+PS+PP	15 wt% Na ₂ CO ₃	46.50
6	800	Lauan Sawdust	PE+PS+PP	20 wt% K ₂ CO ₃	44.40
7	900	Pitch Pine	-	20 wt% Ni-ZrO ₂ (1:1)	37.63
8	1000	Pitch Pine	-	5 wt% K ₂ CO ₃	37.58
9	900	Pitch Pine	-	20 wt% Ni-ZrO ₂ (1:9)	36.28
10	1000	Pitch Pine	-	5 wt% Na ₂ CO ₃	36.21

대한 최대 수소수율을 정리하였다. 각 조건에 대하여, 전체적으로 높은 온도에서의 수소수율이 높고, 플라스틱 폐기물을 혼합한 시료에 대한 수소수율이 높았으며, 촉매는 Ni-ZrO₂ 촉매일 경우가 가장 높음을 알 수 있다. 또한 촉매를 포함한 반응에서의 수소수율이 높았으며, 촉매 혼합비의 영향은 크게 나타나지 않았다. 최대 수소수율은 900°C의 온도조건에서 Pitch Pine + PE + 20 wt% Ni-ZrO₂(1:9) 시료에 대하여 65.9 vol%의 결과가 얻어 기존 연구자들의 결과(50-55 vol%)에 비해 약 15 % 이상의 높은 수소수율의 결과가 얻어졌다 [18-20].

4. 결 론

본 연구에서는 바이오매스 및 플라스틱과 가스화 효율을 높이기 위하여 촉매를 혼합한 다양한 시료에 대하여 반응속도상수와 활성화 에너지를 계산하고, 고정층 반응기를 통한 급속열분해 과정으로부터의 생성 가스 분석을 통해, 수소 생성 수율을 높이는 목적으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 고위발열량 측정 결과, 바이오매스보다 플라스틱 폐기물의 발열량이 높았으며, 플라스틱 폐기물 혼합에 의해 발열량이 높아짐을 알 수 있었다. 활성화 에너지는 촉매 혼합비 증가에 의해 감소하였고, 5 wt% 이상 혼합하였을 경우에는 큰 변화를 보이지 않았다. 수소의 수율은 플라스틱 폐기물이 포함된 시료에 대한 수소수율이 높았고, 온도에 대해서는 대부분의 시료에 대하여 높은 온도 범위에서 최대값을 얻을 수 있었다. 촉매 혼합비에 대한 영향으로서, 대부분의 조건에서 높은 혼합비를 갖는 시료의 수소수율이 가장 높은 결과를 보였으나, 5 wt% 이상의 촉매 혼합비 조건에서의 수소수율의 증가폭은 그리 크지 않은 결과를 보여 활성화 에너지의 결과와 잘 일치하며, 전체적으로 약간의 촉매 첨가에 의해 무촉매 반응에 비하여 높은 수소수율을 얻을 수 있었다. 촉매 종류에 대해서는, 탄산염 촉매인 Na₂CO₃ 및 K₂CO₃보다 Ni-ZrO₂ 촉매의 경우, 수소 생산을 위한 목적에 대하여 더 적합한 촉매임을 알 수 있었다. 본 연구로부터 얻은 최대 수소수율을 위한 조건은 900°C, 20 wt%의 Ni-ZrO₂(1:9)가 혼합된 Pitch Pine, PE 시료에 대하여 65.9 vol%의 높은 수소수율의 결과를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 서울특별시의 “서울시 전략산업 혁신 클러스터 육성 지원사업(과제명 : 고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술, the Seoul R & BD Program)”의 일환으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 심규성, 수소에너지 시스템 기술, Kosen/OSTIN Expert Review(2002).
2. M. Peavey, and A. Michael, FUEL FROM WATER, Energy Independence with Hydrogen, Kentucky, Merit, Inc, ISBN 0-945516-04-5(1995).
3. T. Ohta, 김길환 역, 수소에너지, 21 세기문화사(1988).
4. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC Inc, Tokyo(1999).
5. D. Kluykens, and R. Wurster, The Euro-Québec Hydrogen Project, International Hydrogen and Clean Energy Symposium 1995, Keidanren Hall, Tokyo, February 6-8, Proceeding 395-398(1995).
6. W. Bonner T. Bottset, J. McBreen, A. Mezzina, F. Salzano, and C. Yang, Status of advanced electrolytic hydrogen production in the United States and abroad, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 9, Issue 4, 269-275(1984).
7. N. M. Bodrov, L. O. Apel'baum, and M. I. Temkin, Kinetics of the reaction of methane with water vapor on a nickel surface, Kinetics and Catalysis, Vol. 5, 614-622(1964).
8. G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff, Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production, Energy Conversion and Management, Vol. 44, No. 14, 2289-2296(2003).
9. M.H. Spritzer and G.T. Hong, Supercritical water partial oxidation, FY 2003 Progress Report, National Renewable Energy Laboratory(2003).
10. Mehmet Balat., Elif Kirtay., Havva Balat., Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part2 : Gasification systems, Energy Conversion and Management, Vol. 50, 3158-3168(2009).
11. J. Werther, M. Saenger, E. -U. Hartge, T. Ogada and Z. Siagi end, Combustion of agricultural residues, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26, Issue 1, 1-27(2000).
12. Jose Corella, Alvaro Sanz end, Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state, Fuel Processing Technology, Vol. 86, Issue 9, 1021-1053(2005).

13. K. Reisinger, C. Haslinger, M. Herger, H. Hofbauer, BIOBIB - A Database for biofuels., THERMIE-Conference, Renewable Energy Databases, Harwell, UK(1996).
14. 김래현, 김희준, 승강기능을 갖는 전기로(Electric Heater Having Up And Down Function), 10-0785051, 대한민국(2007).
15. Bilbao R, Arauzo J, Salvador ML end, Kinetics and Modeling of Gas-Formation in the Thermal-Decomposition of Powdery Cellulose and Pine Sawdust, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 34, No. 3, 786-793(1995).
16. A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente and E. Ranzi Thermal degradation of poly(vinyl chloride), Journal Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 70, 519-553(2003).
17. Lieve Helsen, E. Van den Bulck, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood, Journal Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 53, 51-79(2000).
18. S. Rapagna, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann and P.U. Foscolo, Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from Biomass gasification, Biomass and Bioenergy, Vol. 22, 377(2002).
19. S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura and J. Zhou, An experimental investigation of hydrogen production from Biomass gasification, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 23, 641(1998).
20. S. Rapagna, N. Jand and P.U. Foscolo, Catalytic gasification of Biomass to produce hydrogen rich gas, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 23, 551(1998).