

바이오매스 열분해 반응에서 다양한 촉매의 영향

박영철[†] · 최주홍

경상대학교 화학공학과/공학연구원

Influence of Various Catalysts on the Biomass Pyrolysis Reaction

YOUNG-CHEOL BAK[†], JOO-HONG CHOI

Department of Chemical Engineering/Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, 501 Jinju-daero, Jinju 52828, Korea

[†]Corresponding author :
ycbak@gnu.ac.kr

Received 14 September, 2017

Revised 16 October, 2017

Accepted 30 October, 2017

Abstract >> The effects of catalysts addition on the pyrolysis reaction of biomass have been studied in a thermogravimetric analyzer (TGA). The sample biomasses were Bamboo, Pine and Hinoki. The catalysts tested were K, Zn, Cu metal compounds. The pyrolysis reactions were tested in the nonisothermal condition from the room temperature to 550 °C at a heating rate 50 °C/min on the flowing of N₂ purge gases. Cellulose contents of Bamboo was higher than that of Pine and Hinoki. As the results, the pyrolysis reaction of volatile matter was finished near the temperature 450 °C. The initial decomposition temperatures of the volatile matters (T_i) were 165 °C for Bamboo, 190 °C for Pine, and 193 °C for Hinoki. T_i decreased with increasing the catalyst amounts in the sample biomasses. The temperature of maximum reaction rate (T_{max}) were 338 °C for Bamboo, 378 °C for Pine, and 377 °C for Hinoki. The effects of catalysts addition on the T_{max} were to decreased it. The reducing effects about T_{max} was the most effective for K metal compounds catalyst. The char amounts remained after pyrolysis at 550 °C were 26.2% for Bamboo, 20.7% for Pine, and 20.9% for Hinoki. The char amounts increased with the catalyst amounts.

Key words : Pyrolysis(열분해), Biomass(바이오매스), Bamboo(대나무), Pine(소나무), Hinoki(편백), Catalyst(촉매), TGA(열중량분석기)

1. 서론

화석연료의 고갈과 기후 변화 영향을 감소시키기 위하여 재생에너지의 이용은 피할 수 없다. 이들 재생에너지 중 바이오매스 자원은 건조한 초본

이나 목재, 폐목재, 폐농산물, 하수슬러지 등의 형태로 대량 배출되며 이러한 바이오매스는 CO₂ 배출을 억제 할 수 있는 저탄소 녹색 성장의 큰 부분을 점하는 대체에너지로 유용하게 사용 가능하다. 바이오매스를 사용한 에너지원 생산은 생물학

적이거나 열화학적 변환 방법을 이용한다. 생물학적 공정은 바이오 메탄화 공정이 적용되는데 이 경우에너지와 농업용 사료도 생산이 가능하지만 체류시간이 길다는 단점을 가지고 있다¹⁾. 열화학적 방법 중 바이오매스의 연소나 가스화 등은 열에너지나 가스 상의 생성물을 생성하게 된다. 이들에 비하여 열분해 공정은 조업 조건에 따라 고체상, 액체상, 기체 상의 연료물을 생성할 수 있다는 점이 장점으로 작용한다.

바이오매스의 열분해반응은 생성물질의 사용 용도에 따라 여러 가지 조건에서 이루어진다. 즉 고체 연료의 제조 시는 많은 고체 성분을 얻기 위하여 고정층에서 1-3°C/min 정도의 낮은 승온속도를 유지하며 건류반응(carbonization reaction)이 이루어지고, 많은 휘발 성분이 필요한 경우에는 분류층에서 가열속도 10⁶°C/s 이상의 급속 열분해에 의하여 열분해반응(devolatilization reaction)이 이루어진다. 또한 목적하는 생성물에 따라서 최종 열분해 온도도 달라진다. 따라서 열분해 공정의 설계와 공정관리에서 적절한 가열속도와 최종열분해온도를 유지하는 것은 매우 중요하다. 그리고 열분해 생성물은 바이오매스의 물리, 화학적 물성치에도 매우 큰 영향을 받게 된다²⁾. 특히 급속열분해법은 고체인 바이오매스 자원을 이용하여 액체연료(bio-oil)를 65-70% 까지 생산할 수 있으므로 수송이나 저장 및 이용에 편리하다. 또한 바이오-오일은 화학원료나 첨가제로도 사용할 수 있는 장점이 있다.

바이오-오일의 성분은 무엇보다 투입한 시료에 따라서 근본적으로 달라지며, 같은 시료를 사용한 경우라도 반응온도, 체류시간, 시료 입자에 대한 열전달 속도 및 응축방법 등 공정조건에 따라 서로 달라진다. 바로 이러한 원리 때문에 바이오-오일은 다양한 특성을 나타낼 수 있다³⁾.

바이오매스 열분해에 대하여는 다양한 연구가 진행되었다. Demirbas⁴⁾는 올리브 껍질, 호두껍질 등의 4종류의 목재를 사용하여 625-875 K의 온도 구간에서 최적 열분해 온도조건을 구하는 실험을 하여 775-800 K 구간에서 최적의 액체 수율을 얻

었다. Liou 등⁵⁾은 왕겨를 이용한 바이오-오일 제조에 관한 연구를 하였고, Wang 등⁶⁾은 대나무를 이용한 촉매 생성에 대하여 연구하였다. Choi 등⁷⁾은 벚짚을 이용한 500°C 전후에서 무촉매 조건과 제올라이트 촉매를 사용한 조건에서 유동층 반응기 열분해 실험을 하였다. Lee 등⁸⁾은 *Quercus Acutissima* 톱밥을 이용하여 유동층 반응기에서 반응온도, 유동화속도, 층높이 변화 조건에서 실험하였다. Jung 등⁹⁾은 벚짚과 대나무 톱밥을 사용하여 350-540°C 범위의 온도 조건에서 원료크기, 원료 투입량 등의 변화 조건에서 바이오-오일 제조 실험을 하였다. Park 등¹⁰⁾은 소나무 톱밥을 시료로 하여 400-600°C 범위의 유동층에서 열분해 실험을 하였다. 촉매 사용 바이오매스 열분해에 관하여는 Baloch 등¹¹⁾은 K₂CO₃ 촉매 존재 하에 벚짚의 열분해에 대하여 연구하였다. Wang 등¹²⁾은 셀룰로오스 시료에 대하여 회분 중 K, Fe 성분을 첨가하는 방법으로 촉매의 영향을 살펴 보았다. Pattiya 등¹³⁾은 Py-GC/MS를 사용하여 실리카알루미나 촉매 첨가 열분해 특성 실험을 하였다.

소나무는 국내 대표수종으로 자리하고 있고, 재선충 창궐로 인하여 폐목이 대량 발생되고 있다. 대나무는 우리나라를 포함한 동남아시아에 걸쳐 분포하며, 왕성한 성장력으로 인해 매년 재생산이 가능하고 대량 생산이 가능한 유용한 자원이다. 열분해 과정에서 생성되는 죽초액은 한방 약재로도 사용되고 있어 연료로써보다 화학원료로써 보다 고가로 활용이 될 것이다¹⁴⁾. 편백의 경우도 목재 내에 방향성 물질이 생성되어 편백나무 숲의 재배가 늘어 나고, 편백오일 등은 정향제로 사용되고 있다.

따라서 본 연구의 목적은 소나무, 대나무, 편백나무를 시료로 하여 촉매량 변화, 촉매성분 변화, 음이온염 변화 등 다양한 촉매 조건에서 열중량 분석기를 사용하여 비등온 열분해 반응 특성을 살펴 보고자 한다. 이들은 열분해 반응에서 열분해 온도를 낮추어서 열분해 공정에 소요되는 에너지를 저감시키는 최적의 촉매 선정의 기본 자료로 사용될 것이다.

2. 실험

2.1 원료

바이오매스로서는 국내 산청에서 자생하는 대나무, 소나무, 편백나무를 시료로 사용하였다. 이들을 분쇄기를 사용하여 0.1 mm 이하로 파쇄한 뒤 미분쇄분을 체가름하여 100°C에서 건조한 뒤 촉매 담지 바이오매스 시료 제조에 사용하였다.

Table 1에는 바이오매스의 구성 성분을 나타내었다. Glucose로 구성된 셀룰로오스는 대나무 57.5%, 소나무 44.1%, 편백 42.7%로 대나무가 목질계 바이오매스에 비하여 높은 셀룰로오스 함유율을 나타내었다. Xylose, galactose, arabinose, mannose로 구성된 헤미셀룰로오스는 대나무 11.5%, 소나무 15.9%, 편백 11%로 소나무가 높은 편이다. 리그닌은 대나무 24.6%, 소나무 35.2%, 편백 37.5%로 목질계 바이오매스가 대나무 보다 높게 함유하였다. Table 2에는 바이오매스 내의 미량 금속 성분을 나타내었다. 대나무의 경우 K 성분을 2,940 ppm 함유하였고 소나무와 편백 사이에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

Table 3에는 바이오매스의 공업분석 및 원소분석 결과를 나타내었다.

전체적으로 바이오매스는 휘발분이 80%, 고정탄소가 20% 근방이고 회분은 소나무가 0.79% 함유하고 있어 다른 시료에 비하여 조금 높게 나타났다.

금속 촉매 담지 대나무를 제조하기 위하여 사용된 촉매로는 Kojima Chemical 시약급 K₂CO₃ (99.9%),

Table 2. Mineral content of biomass samples

Minerals	Contents, ppm		
	Bamboo	Pine	Hinoki
K	2,940	280	460
Ca	110	600	340
Mg	210	120	90
Na	180	200	240
Al	40	40	40
Cu	30	20	30
Mn	60	40	50
Zn	30	20	30
Fe	50	30	50
P	330	80	60

Zn (NO₃)₂ · 6H₂O (99.9%), ZnCl₂ (99.9%)와 Cu (NO₃)₂ · 3H₂O (99.9%)였다.

K 금속담지 대나무는 K₂CO₃ (M.W.=138)를 사용하여 K 담지량이 1%, 5%, 10%, 15%, 20% 되게 수용액 20 cm³를 만든 후 건조된 미분쇄 대나무 5 g을 첨가하고 연속 교반하면서 균일하게 담지가 되도록 하였다. 이것을 100°C의 온풍건조기에서 24시간 2차례 건조하였다.

Zn 금속 담지 대나무는 Zn (NO₃)₂ · 6H₂O (M.W.=297)를 사용하여 Zn 담지량이 1%, 5%, 10%, 15%, 20% 되게 수용액 20 cm³를 만든 후 건조된 미분쇄 대나무 5 g을 첨가하고 연속 교반하면서 균일하게 담지가 되도록 하였다. 이것을 100°C의 온풍건조기에서 24시간 2차례 건조하였다. ZnCl₂ (M.W.=136)를 사용하여서도 같은 방법으로 제조하였다.

Cu 금속담지 대나무는 Cu (NO₃)₂ · 3H₂O (M.W.=241.6)를 사용하여 같은 방법으로 제조하였다. 소나무, 편백나무를 사용한 K, Zn, Cu 촉매 담지 목질계 바이오매스도 같은 방법으로 제조하였다.

2.2 열분해 실험

대나무의 열분해반응 실험에는 TA instrument 사 제품인 TGA-2050 열중량 천칭이 사용되었다. 무게 측정의 한계 범위는 0.2 µg까지이며 시료와 시료접시를 합한 무게 1,000 mg까지 측정할 수 있다. 실험에 사용된 분위기 기체로 N₂ (99.99%)이며

Table 1. Chemical composition of biomass samples

Species	Carbohydrates, %					Lignin, %			Ash, %
	Glu- cose	Xy- lose	Gala- ctose	Arabi- nose	Man- nose	Acid- in- solu- ble	Acid- solu- ble	Extract- ives%	
Bamboo	57.5	5.5	0.4	2.1	3.5	20.6	4.0	5.0	1.3
Pine	44.1	2.9	2.4	0.2	10.4	30.2	5.0	4.1	0.5
Hinoki	42.7	1.3	0.5	0.7	8.5	34.5	3.0	6.0	0.5

Table 3. Proximate analysis and ultimate analysis of biomass samples

Sample	Ultimate analysis (wt.%)					Proximate analysis (wt.%)				H. V. (kcal/kg)
	C	H	N	O	S	M	VM	Ash	F.C.	
Bamboo	48.8	6.3	1.0	43.9	0.002	2.1	81.1	0.17	16.6	4,550
Pine	51.6	6.4	1.2	40.9	0.003	1.8	77.5	0.79	19.9	4,800
Hinoki	51.2	6.6	1.0	41.3	0.001	2.0	79.5	0.21	18.2	4,760

질량유량계를 거쳐 반응기로 들어가도록 하였다. 미량의 수분제거를 위하여 drierite (CaSO₄)를 유량계 유입 전에 설치하였다.

무촉매 바이오매스와 K, Zn, Cu 촉매 담지 바이오매스에 대한 비등온반응이 반응온도 550°C까지 비등온으로 수행되었다. 시료 약 6 mg을 시료 접시에 올려놓고 상온에서 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 N₂와 교체하기 위하여 N₂ 기체를 100 cm³/min 유속으로 1시간 가량 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 가온속도 50°C/min로 550°C까지 비등온으로 가온하면서 시료의 중량 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오매스 무촉매 열분해 반응

Fig. 1은 대나무, 소나무, 편백 시료에 대한 승온속도 50°C/min 조건에서 상온에서 550°C까지 조건에서 무촉매 열분해반응 실험 결과이다. 열분해 반응은 450°C 근처에서 휘발분의 열분해가 완료되었다. Mohan 등³⁾은 셀룰로오스는 분해온도가 240-350°C, 헤미셀룰로오스 200-260°C, 리그닌은 280-500°C에서 열분해가 되는 것으로 정리하였다. 건조 시료를 사용하였으므로 120°C 이하의 수분 증발은 보이지 않았다. 휘발분이 열분해 되기 시작하는 열분해 개시 온도(T_i)를 살펴보면 대나무 시료는 165°C, 소나무 190°C, 편백은 193°C로 목질계 바이오매스에 비하여 대나무 시료는 낮은 온도에서 열분해가 시작되었다.

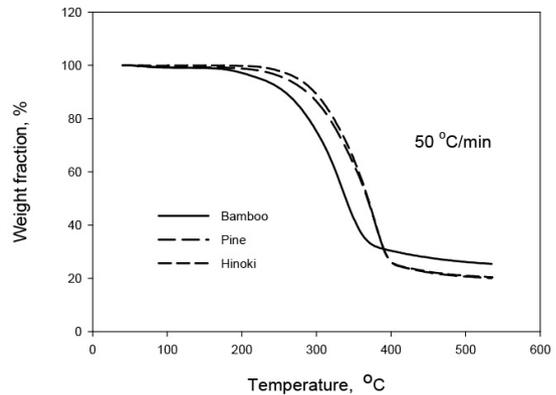


Fig. 1. Comparison of TGA curves for the pyrolysis reactions of various biomasses

이것은 대나무가 목질계 바이오매스에 비하여 셀룰로오스 성분이 많기 때문이기도 하고, 대나무의 경우 성긴 세공 표면을 많이 가지고 있기 때문에 열분해가 용이하기 때문으로도 설명된다¹⁵⁾.

DTG 곡선에서 살펴 본 최대열분해속도가 나타나는 온도(T_{max})와 최대 반응속도는 대나무 338°C (38.9%/min), 소나무 378°C (47.5%/min), 편백 377°C (49.5%/min)로 나타났다.

550°C까지 열분해 되지 않고 남은 잔여 촉 성분은 대나무 26.2%, 소나무 20.7%, 편백 20.9%였다.

3.2. 촉매 금속화합물 열분해 반응

촉매 담지 시료는 각 금속 함량을 가진 용액을 만들어 바이오매스에 담지시킨 후 100°C에서 건조하여 제조하였다. 따라서 촉매 금속은 바이오매스 내에 화합물 상태로 존재하므로 열분해 과정에서의 이들 금속 화합물의 거동은 촉매반응 거동 해석을 위하여 중요하므로 이들 원료 금속 화합물에 대한 50°C/min 승온속도에서의 비등온 열분해 결과가 Fig. 2에 있다. K₂CO₃는 본 실험 구간인 600°C까지는 분해가 없이 금속화합물 형태를 유지하였다.

Cu(NO₃)₂·3H₂O는 탈수반응이 일어나고 Cu(NO₃)₂에서의 분해반응이 진행되어 290°C에서 열분해가 완료되어 초기 시료 무게의 33.8%만 존재하였다. 따라서 CuO의 형태로 바이오매스에 남아 반응

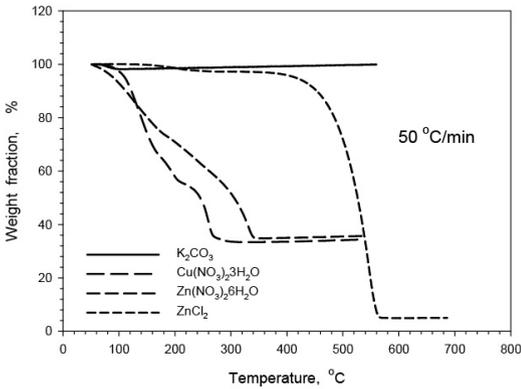


Fig. 2. Pyrolysis curve for catalyst metal compounds

에 관여하는 것으로 해석된다. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 는 200°C까지는 결합수 형태로 존재하면서 열분해가 진행되다가 $Zn(NO_3)_2$ 형태로 바뀐 후 340°C에서는 초기 시료 무게 중 35%가 남아 ZnO_2 형태로 반응에 관여하는 것으로 해석된다. $ZnCl_2$ 는 350°C 근처에서 분해되기 시작하여 Cl_2 가 분해되고 Zn 성분도 분해가 일어나 570°C에서 분해반응이 완결되었다.

3.3. 바이오매스 촉매 열분해 반응

Fig. 3은 대나무 시료에 K 촉매기준 1%, 5%, 10%, 15%, 20%를 담지한 시료에 대한 승온속도 50°C/min 조건에서 상온에서 550°C까지 조건에서 열분해반응한 결과를 나타내었다. 촉매 담지량 1%까지는 큰 변화가 없으나 5% K (153°C), 10% K (149°C), 15% K (140°C), 20% K (132°C)로 T_i 가 낮아지는 형태를 보였다. Fig. 4에는 K 촉매량을 달리한 대나무 시료에 대한 DTG 곡선을 나타내었다. 여기서 T_{max} 와 최대반응속도를 살펴보면, 무촉매 대나무의 경우 338°C (38.9%/min), 1% K 326°C (38.5%/min), 5% K 288°C (30.5%/min), 10% K 274°C (30.9%/min), 15% K 257°C (21.7%/min), 20% K 252°C (22.9%/min)로 나타나 촉매량이 증가할수록 T_{max} 가 낮아졌다.

550°C까지의 생성 촉의 양은 무촉매 대나무

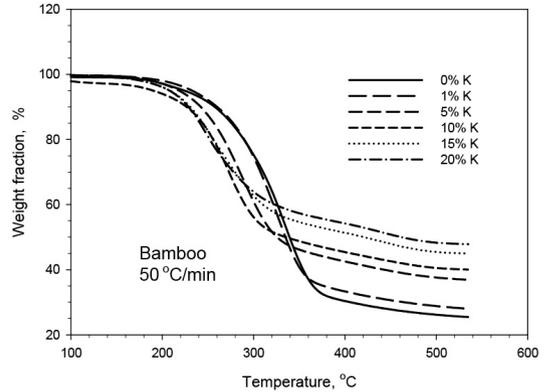


Fig. 3. Effects of K amounts on the pyrolysis reaction of K-impregnated bamboo

(26.2%), 1% K (28.0%), 5% K (36.9%/min), 10% K (40.0%), 15% K (45.0%), 20% K (47.9%)였다. 즉 K 촉매량이 증가할수록 촉 생성량이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 2에서처럼 K_2CO_3 는 550°C까지 분해되지 않으므로 열분해 반응 후 촉에 남아 있다는 것을 염두에 두면 촉 생성에 대한 영향은 5% K 첨가 이상의 경우 유사한 것을 알 수 있다.

T_i 와 T_{max} 에 대한 K 촉매 영향은 소나무와 편백에서도 유사한 경향성을 보였다. 소나무 시료에서는 T_i 는 무촉매 소나무(190°C), 1% K (184°C), 5% K (164°C), 10% K (158°C), 15% K (140°C), 20% K (138°C)였다. T_{max} 와 최대반응속도는 무촉매 소나무 378°C (49.5%/min), 1% K 333°C (42.3%/min), 5% K 306°C (32.3%/min), 10% K 300°C (23.3%/min), 15% K 252°C (22.3%/min), 20% K 248°C (24.0%/min)였다. 550°C까지의 생성 촉의 양은 무촉매 소나무 (20.7%), 1% K (28.1%), 5% K (34.9%), 10% K (40.9%), 15% K (47.0%), 20% K (51.0%)였다. 편백 시료에서는 T_i 는 무촉매 편백(193°C), 1% K (171°C), 5% K (156°C), 10% K (146°C), 15% K (139°C), 20% K (136°C)였다. T_{max} 와 최대반응속도는 무촉매 편백 377°C (49.5%/min), 1% K 329°C (42.8%/min), 5% K 306°C (25.4%/min), 10% K 305°C (25.8%/min), 15% K 236°C (20.2%/min), 20% K 245°C (22.1%/min)였다. 550°C까지의 생성 촉의 양은 무촉매 편백

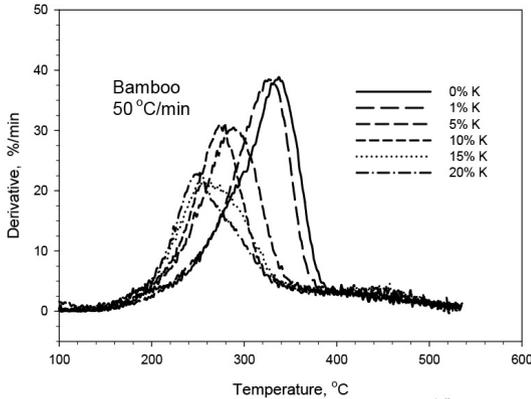


Fig. 4. DTG curves for the pyrolysis reaction of K impregnated bamboo at various K amounts

(20.9%), 1% K (27.7%), 5% K (39.1%), 10% K (41.1%), 15% K (49.6%), 20% K (49.4%)였다.

전체적으로 K 촉매가 첨가됨에 따라 T_i , T_{max} 는 낮아졌고 잔존 촉 생성량은 무촉매에 비하여 높아지는 경향성을 나타내었다. Wang 등¹²⁾은 셀룰로오스에 1% K를 첨가한 실험에서 K 첨가는 촉 생성량을 증가시키는 결과를 얻었다. Raveendran 등¹⁶⁾은 13종류의 다양한 바이오매스와 그들 시료에서 회분을 제거한 시료에 대한 열분해 실험을 하였다. 왕겨와 Coir pitch, Nut shell을 제외하고 일반적으로 탈회 바이오매스는 휘발분을 증가시켰고 촉 생성을 감소시켰다. T_i 와 최대열분해 속도를 증가시키는 특징을 나타내었다. 이들 13종류의 시료에는 회분이 2.8-23.5% 함유하였으나, 볏짚과 왕겨 종류의 경우 Si를 다량 함유하였다. 회분 중 K 성분은 Coir pitch 26283 ppm, Nut shell 17690 ppm이었으나 이들 2종의 열분해 시는 탈회 시료에서 휘발분이 감소하였고, 생성 촉 양이 증가하는 다른 시료와는 반대의 경향이 나타났다. 탈회 시료에서 T_i , T_{max} 는 증가하였다. Mohan 등³⁾은 K^+ , Li^+ , Ca^{2+} 는 촉 생성량을 높이고 타르 생성량을 감소시킨다고 하였다.

Fig. 5에 소나무 시료에 Zn 촉매 기준 1%, 5%, 10%, 15%, 20%를 담지한 시료를 제조하고 50°C/min 승온속도에서 550°C까지 비등온 열분해반응 실험을

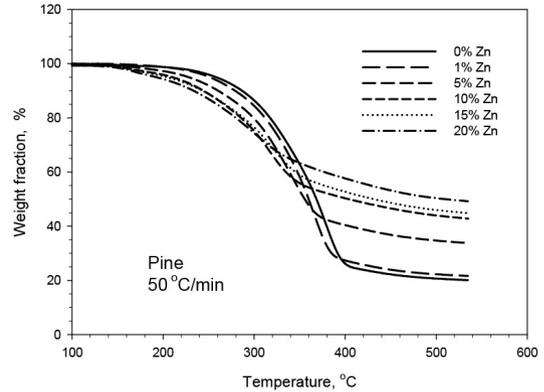


Fig. 5. Effects of Zn amounts on the pyrolysis reaction of Zn impregnated Pine making with $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ catalyst

한 결과를 나타내었다. 전체적으로 5% Zn가 첨가될 때부터 T_i 가 낮아지는 형태를 보였다. 무촉매 소나무(190°C), 1% Zn 촉매(151°C), 5% Zn 촉매(140°C), 10% Zn 촉매(136°C), 15% Zn 촉매(138°C), 20% Zn 촉매(126°C)였다. T_{max} 와 최대반응속도는 무촉매 소나무 378°C (49.5%/min), 1% Zn 368°C (47.9%/min), 5% Zn 346°C (32.0%/min), 10% Zn 318°C (24.0%/min), 15% Zn 324°C (20.8%/min), 20% Zn 300°C (14.5%/min)로 나타났다.

이것은 K 담지 소나무 시료의 T_{max} 변화 범위가 378-248°C인 것과 비교하면 Zn 담지 소나무에서는 378-300°C로 좁은 범위의 변화가 나타났다.

550°C까지의 생성 촉의 양은 무촉매 소나무 (20.7%), 1% Zn (21.6%), 5% Zn (33.8%), 10% Zn (42.8%), 15% Zn (44.9%), 20% Zn (49.2%)였다.

Zn 촉매의 경우 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 Zn 담지 촉매를 제조할 경우 금속 화합물의 열분해에 의하여 잔존하는 촉에는 초기 촉매첨가량의 35% 정도의 ZnO_2 가 존재하는 것을 고려하여도 5% 이상의 Zn 촉매가 담지될 경우 잔여 촉의 양이 무촉매 시료에 비하여 10% 정도 증가되는 것을 알 수 있다.

T_i , T_{max} 및 잔존 촉 함량에 대한 Zn 촉매의 영향은 대나무와 편백에서도 유사한 경향성을 보였다.

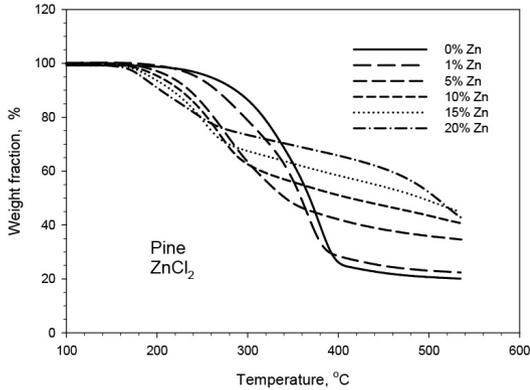


Fig. 6. Effects of Zn amounts on the pyrolysis reaction of Zn impregnated Pine making with ZnCl₂ catalyst

대나무 시료의 경우 T_i 변화 범위가 165-133°C, T_{max} 변화 범위가 338-318°C, 잔존 촉의 양은 26.2-46.5%였다. 편백 시료의 경우 T_i 변화 범위가 193-139°C, T_{max} 변화 범위가 377-312°C, 잔존 촉의 양은 20.9-57%였다.

촉매 금속화합물의 특성에 따른 영향을 살펴 보기 위하여 ZnCl₂를 사용한 Zn 담지 촉매에 관한 열분해 특성을 살펴 보았다. Fig. 6과 같이 Zn 첨가량 변화에 따라 T_i가 낮아지는 특성을 보였다.

무촉매 소나무(190°C), 1% Zn 촉매(178°C), 5% Zn 촉매(157°C), 10% Zn 촉매(151°C), 15% Zn 촉매(147°C), 20% Zn 촉매(143°C)였다. T_{max}와 최대 반응속도는 무촉매 소나무 378°C (49.5%/min), 1% Zn 366°C (42.8%/min), 5% Zn 284°C (23.0%/min), 10% Zn 268°C (23.7%/min), 15% Zn 253°C (20.0%/min), 20% Zn 192°C (11.3%/min)로 Zn(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 제조한 촉매에 비하여 낮은 온도에서 열분해 반응이 진행되는 것으로 나타났다. 550°C까지의 생성 촉의 양은 무촉매 소나무(20.7%), 1% Zn (22.4%), 5% Zn (34.6%), 10% Zn (40.7%), 15% Zn (45.0%), 20% Zn (42.8%)였다. T_{max}의 경우 Zn(NO₃)₂·6H₂O 촉매를 사용한 경우 378-300°C 범위이었으나 ZnCl₂를 사용한 경우 378-192°C 범위로 변화 폭이 큰 것을 알 수 있다. 이것은 Raveendran 등¹⁶⁾이 촉매 작용은 양이온 금속만 영향을 미

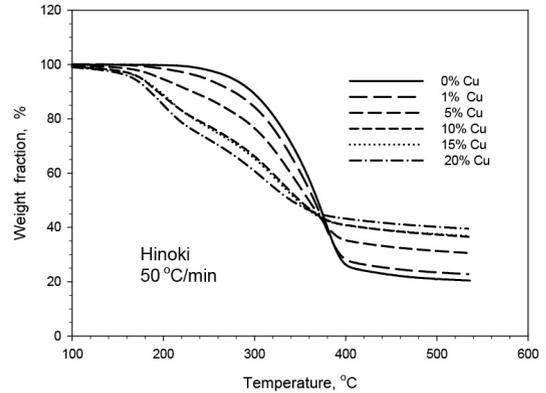


Fig. 7. Effects of Cu amounts on the pyrolysis reaction of Cu impregnated Hinoki

치고 음이온염은 무관하다는 것과는 다소 차이를 보였다.

이러한 경향은 대나무와 편백 시료에서도 유사하게 나타났다. 즉 T_i 변화 범위는 대나무는 165-132°C, 편백은 193-136°C였다. T_{max} 변화 범위는 대나무의 경우 338-209°C 범위를 가졌고 최대 반응속도는 38.9%/min-13.6%/min의 값을 가졌다. 편백 시료의 경우 T_{max}는 377-191°C 범위를 가졌고 최대 반응속도는 49.5%/min-13.6%/min의 값을 가졌다. 잔여 촉의 양은 대나무는 26.2-47.8%, 편백은 20.9-44.0% 범위의 값을 가졌다.

Raveendran 등¹⁶⁾은 Coir pitch에 KCl (0.36-0.01 g/cm³)과 ZnCl₂ (1.0-0.1g/cm³)을 첨가하는 실험에서 촉매를 첨가할수록 휘발분은 증가하고 촉 생성은 감소하였으며 최대열분해 속도도 증가하는 결과를 얻었다. 그러나 T_i의 경우 KCl을 첨가하면 낮아졌으나, ZnCl₂를 첨가하면 T_i가 높아지는 결과를 얻었다.

Nokkosmaki 등¹⁷⁾은 소나무 열분해시 생성되는 기상의 열분해물에 ZnO 촉매를 접촉시키는 반응을 수행하였다. 여기서 촉매 사용 시에도 액상물의 수율은 변화가 없으나 생성 액상물의 점도가 55% 낮아지는 결과를 얻었다. 즉 분자량이 낮은 생성물이 얻어진 것으로 해석된다.

Fig. 7에 편백 시료에 대한 Cu 촉매 담지량 변화

에 따른 열분해 반응 특성 변화 실험 결과를 나타내었다. 전체적으로 5% Cu 첨가 시료에서부터 T_i 변화를 볼 수 있다. 무촉매 편백(193°C), 1% Cu 촉매(178°C), 5% Cu 촉매(148°C), 10% Cu 촉매(131°C), 15% Cu 촉매(120°C), 20% Cu 촉매(118°C)였다. T_{max} 와 최대반응속도를 살펴보면 무촉매 편백 377°C (49.5%/min), 1% Cu 촉매 375°C (48.7%/min), 5% Cu 촉매 366°C (26.5%/min), 10% Cu 촉매 327°C (18.5%/min), 15% Cu 촉매 339°C (18.6%/min), 20% Cu 촉매 310°C (14.8%/min)로 나타났다.

550°C까지의 생성 좌의 양은 무촉매 편백(20.9%), 1% Cu 촉매(22.8%), 5% Cu 촉매(30.5%), 10% Cu 촉매(36.5%), 15% Cu 촉매(36.8%), 20% Cu 촉매(39.5%)였다.

T_i , T_{max} 및 잔존 좌 함량에 대한 Cu 촉매의 영향은 대나무와 소나무에서도 유사한 경향성을 보였다. 대나무 시료의 경우 T_i 변화 범위가 165-118°C, T_{max} 변화 범위가 338-332°C, 이때의 최대반응속도는 38.9%/min-18.5%/min 범위에 있었다. 잔존 좌의 양은 26.2-37.3%였다. 소나무 시료의 경우 T_i 변화 범위가 190-129°C, T_{max} 변화 범위가 378-328°C, 이때의 최대반응속도는 49.5%/min-4.7%/min 범위에 있었다. 잔존 좌의 양은 20.7-38.6%였다.

각 시료 중 촉매 함량이 15%되는 시료에 대한

Table 4. T_i , T_{max} of various samples contained 15% catalyst and raw biomass

	T_i (°C)	T_{max} (°C)
Bamboo	165	338
Bamboo (K)	140	257
Bamboo (Zn(NO ₃) ₂)	133	320
Bamboo (ZnCl ₂)	137	228
Bamboo (Cu)	127	334
Pine	190	378
Pine (K)	140	252
Pine (Zn(NO ₃) ₂)	138	324
Pine (ZnCl ₂)	147	253
Pine (Cu)	136	333
Hinoki	193	377
Hinoki (K)	139	236
Hinoki (Zn(NO ₃) ₂)	141	322
Hinoki (ZnCl ₂)	137	251
Hinoki (Cu)	120	339

T_i 와 T_{max} 는 값을 Table 4와 같이 정리하였다.

4. 결론

바이오매스의 열분해 반응에서 촉매의 영향을 살펴보기 위하여 열중량분석기에서 열분해 반응 실험을 하였다. 사용된 바이오매스는 대나무, 소나무, 편백이었고, 사용 촉매는 K, Zn, Cu 금속화합물이었다. 질소 분위기에서 상온에서 550°C까지 승온속도 50°C/min에서 열분해 실험이 행하여져 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 원료 분석에서 대나무는 소나무, 편백에 비하여 셀룰로오스 함유율이 높게 나타났다.

2) 열분해 반응은 450°C 근처에서 휘발분의 열분해가 완료되었다. 휘발분이 열분해 되기 시작하는 열분해 개시 온도(T_i)는 대나무 165°C, 소나무 190°C, 편백은 193°C였다. 초본식물에 속하는 대나무의 경우 조직 내의 중간 세공이 풍부하여 열분해 온도가 낮아 열분해에 필요한 에너지도 작게 소요되는 장점이 있다. T_i 에 대한 촉매의 영향으로 K, Zn, Cu 촉매 모두 유효하였고, 15% 촉매 첨가량까지는 촉매 첨가량이 증가할수록 T_i 는 낮아지는 경향을 나타내었다.

3) 최대열분해속도가 나타나는 온도(T_{max})에 대하여는 대나무 338°C, 소나무 378°C, 편백 377°C였다. T_{max} 에 대한 촉매의 영향으로 K 촉매와 ZnCl₂가 효과적이었다. 촉매 첨가량이 증가할수록 T_{max} 는 낮아지는 경향을 나타내었다. 음이온에 대하여는 ZnCl₂를 사용한 경우가 Zn(NO₃)₂·6H₂O 촉매보다 T_{max} 를 낮추는데 더 유효하였다.

4) 550°C까지 열분해 되지 않고 남은 잔여 좌 성분은 대나무 26.2%, 소나무 20.7%, 편백 20.9%였다. 촉매량이 증가할수록 잔존 좌의 생성량이 증가되는 경향성을 나타내었다.

References

1. T. J. Park, "Biomass Gasification Technology", Korean

- News & Information for Chemical Engineers, Vol. 34, No. 5, 2016, pp. 541-545.
2. Y. C. Bak and S. S. Lee, "Thermal Analysis Study on Kinetics and Heat of Carbonization Reaction for the Imported Coking Coals", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 41, No. 4, 2003, pp. 530-536.
 3. D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", Energy & Fuels, Vol. 20, 2006, pp. 848-889.
 4. A. Demirbas, "The Influence of Temperature on the Yields of Compounds Existing in Bio-oils obtained from Biomass Samples via Pyrolysis", Fuel Processing Technology, Vol. 88, 2007, pp. 591-597.
 5. T. H. Liou, F. W. Chang, and J. J. Lo, "Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, No. 3, 1997, pp. 568-573.
 6. C. Wang, Z. Du, J. Pan, J. Li, and Z. Yang, "Direct Conversion of Biomass to Bio-petroleum at Low Temperature", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 78, 2007, pp. 438-444.
 7. J. C. Choi, J. H. Ryu, B. Kang, J. Kim, J. Jeon, and Y. Park, "Bio-oil Production from Rice Straw by the Catalytic Pyrolysis over Zeolites", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, 2006, pp. 382-386.
 8. S. H. Lee, M. S. Eom, K. S. Yoo, N. C. Kim, J. K. Jeon, Y. K. Park, B. H. Song, and S. H. Lee, "The Yields and Composition of Bio-oil Produced from Quercus Acutissima in a Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 82, 2008, JAAP-2198.
 9. S. H. Jung, B. S. Kang, and J. S. Kim, "Production of Bio-oil from Rice Straw and Bamboo Sawdust under various Reaction conditions in a Fast Pyrolysis Plant Equipped with a Fluidized Bed and a Char Separation System", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 82, 2008, pp. 240-247.
 10. H. J. Park, Y. K. Park, and J. S. Kim, "Influence of Reaction Conditions and the Char Separation System on the Production of Bio-oil from Radiata Pine Sawdust by Fast Pyrolysis", Fuel Processing Technology, Vol. 89, 2008, pp. 797-802.
 11. H. A. Baloch, T. Yang, H. Sun, J. Li, S. Nizamuddin, R. Li, Z. Kou, Y. Sun, and W. Bhurro, "Parametric Study of Pyrolysis and Steam Gasification of Rice Straw in Presence of K_2CO_3 ", Korean J. Chem. Eng., Vol. 33, No. 9, 2016, pp. 2567-2574.
 12. S. Wang, Q. Liu, Y. Liao, Z. Luo, and K. Cen, "A Study on the Mechanism Research on Cellulose Pyrolysis under Catalysis of Metallic Salts", Korean J. Chem. Eng., Vol. 24, No. 2, 2007, pp. 336-340.
 13. A. Pattiya, J. Titiloye, and A. V. Bridgwater, "Fast Pyrolysis of Cassava Rhizome in the Presence of Catalysts", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 81, 2008, pp. 72-79.
 14. Y. C. Bak, "The Equipment to Produce the Bamboo Oil Continuously", Korean Patent 10-1142654, 2012.
 15. Y. C. Bak, K. J. Cho, and J. H. Choi, "Production and CO_2 Adsorption Characteristics of Activated Carbon from Bamboo by CO_2 Activation Method", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 1, 2005, pp. 146-152.
 16. K. Raveendran, A. Ganesh, and K. C. Khilar, "Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics", Fuel, Vol. 74, No. 12, 1995, pp. 1812-1822.
 17. M. I. Nokkosmaki, E. T. Kuoppala, E. A. Leppamaki, and A. O. I. Krause, "Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Vapours with Zinc Oxide", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 55, 2000, pp. 119-131.