

제올라이트 촉매 열분해를 이용한 볏짚으로부터 바이오 오일 생산

최종철 · 류지혜 · 강보성 · 김주식 · 전종기* · 박영권†

서울시립대학교 환경공학부
130-743 서울시 동대문구 전농동 90
*공주대학교 화학공학부
330-701 충남 공주시 신관동 182
(2006년 6월 28일 접수, 2006년 7월 6일 채택)

Bio-oil Production from Rice Straw by the Catalytic Pyrolysis over Zeolites

Jong Cheol Choi, Ji Hye Ryu, Bo-Sung Kang, Joo-Sik Kim, Jong-Ki Jeon* and Young-Kwon Park†

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90, Jeonnon-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea
(Received 28 June 2006; accepted 6 July 2006)

요 약

볏짚은 국내에서 유용한 재생 가능한 바이오매스이다. 유동층과 char 분리 장치가 구비된 벤치 규모 급속 열분해 장치와 제올라이트 촉매를 이용하여 볏짚으로부터 바이오 오일의 생산에 대한 실험을 수행하였다. 본 연구는 제올라이트 촉매의 첨가에 따른 볏짚의 열분해 생성물의 분포와 바이오 오일의 화학적 구성을 알아보기 위한 것이다. 볏짚의 촉매 열분해 결과 무촉매 열분해에 비해 기체, char 성분은 증가하고 액체 성분은 감소하였다. 또한, 오일 중 수분이 탈산소의 영향으로 증대된 결과를 가져왔다. 촉매 열분해의 경우 오일 성분 중의 aromatics 성분이 증대되었고 발열량이 증가하였다.

Abstract – Rice straw is one of the main renewable energy sources in Korea. Bio-oil is produced from rice straw with a bench-scale equipment mainly with a fluidized bed, a char removal system and zeolite catalyst. It was investigated how the zeolite catalyst affected the production of bio-oil and chemical composition of bio-oil. Compared with non catalytic pyrolysis, the catalytic pyrolysis increased the amount of gas and char but decreased the amount of oil. The water content in bio-oil increased due to deoxygenation. The aromatic compound and heating value was increased when catalytic pyrolysis was applied.

Key words: Rice Straw, Catalytic Pyrolysis, Bio-oil, Biomass

1. 서 론

국제적으로 화석에너지의 소비로 인한 대기오염과 화석에너지의 고갈로 인한 에너지 수급의 문제에 직면하면서 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 바이오매스는 태양에너지를 이용하여 지구 온난화 물질인 이산화탄소가 고정된 탄소화합물이기 때문에, 바이오매스는 결국 화석연료와 함께 탄소화합물이라는 특성을 지니고 있는 에너지 저장물질이라고 할 수 있다[1]. 이러한 바이오매스는 인간 생활권에 속하는 전 지역에 골고루 분포하고 있는 풍부한 자원으로서, 화석연료와는 달리 안정적이고 지속적인 공급이 가능하며 식물체의 생장을 통해 이산화탄소를 흡수하여 지구 온난화 경감효과를 제공하는 장점을 가지고 있다[2]. 세계 각국에서는 지구

온난화에 대한 바이오매스의 긍정적인 효과에 주목하고, 이산화탄소 배출량 저감을 위한 구체적인 방안으로서 바이오매스 자원화 정책을 수립하여 실시하고 있으며, 바이오매스로부터의 에너지 회수 및 활용을 위한 자원화 기술의 개발 및 연구를 적극적으로 수행하고 있다[3]. 이러한 장점 외에도 바이오매스는 에너지원으로서의 역할뿐만 아니라 화학 산업의 원료 물질 공급원의 역할까지 수행할 수 있다는 점에서 다른 재생 가능한 자원과 구별되는 독특한 특성을 가지고 있다. 특히 석유 화학 산업이 유발하는 심각한 환경문제는 환경 친화적인 대체원료로서의 바이오매스 자원에 대한 중요성을 새롭게 부각시키는 계기가 되었다. 그러나 대부분의 바이오매스 자원화는 대체에너지원으로써 활용 측면에 집중되어 있으며, 화학물질 공급원으로서의 역할은 미미하게 다루어지고 있다. 이러한 사실로부터 바이오매스 자원화에 있어서 화학물질 회수 목적의 자원화 기술개발 및 연구의 필요성과 당위성을 발견할 수 있다. 이를 위하

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: catalica@uos.ac.kr

여 바이오매스 열분해를 통한 바이오 오일 생성에 대한 연구가 매우 활발하다. 그러나 얻어진 바이오 오일은 반응성이 높아 매우 불안정한 특성을 지니고 있다. 이를 해결하기 위하여 촉매를 이용한 개질 방법이 제시되고 있다. 본 연구에서 적용한 볏짚은 이러한 바이오매스의 한 종류로서 국내에서는 연간 700만 톤 이상이 생산되고 있으며, 대부분 퇴비, 사료, 소각 등 단순한 방법의 재이용을 통해 처리되고 있다. 특히 밀 볏짚에 대한 바이오매스 연구가 서구에서 진행되고 있는 반면에 쌀 볏짚에 대한 연구는 거의 전무하다. 본 연구에서는 쌀 볏짚의 촉매 열분해를 통하여 생성물의 발생특성 및 성분분석을 통해 연료로서 뿐만 아니라 화학원료로서의 가능성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 볏짚

본 실험에 사용된 시료는 국내에서 가장 많이 재배되는 벼 품종을 선택하였다. 실험 전 시료의 물리적 특성과 화학적 특성을 분석하였으며 자체 수분을 줄이기 위하여 풍건하여 건조하였다. 시료크기에 의한 영향을 줄이기 위하여 시료의 크기는 5 mm 이하의 비교적 작고 균일한 크기로 절단하였다. Table 1은 볏짚의 물리, 화학적 특성을 분석한 결과이다. 분석결과 다른 바이오매스와 마찬가지로 대부분 cellulose와 hemicellulose, lignin으로 구성되어 있으며 약

Table 1. Analysis of rice straw

Proximate analysis	wt%	Alkali- and Alkali earth metals	ppm
Moisture	6.62	Na	250
Volatiles	64.34	Mg	1876
Fixed carbon	17.88	Ca	2946
Ash	11.16	K	25261
		Si	23534
Elemental analysis	wt%		
C	39.20	Heating value(MJ/kg)	12.85
H	4.84	Composition	wt%
N	1.60	Cellulose	54.64
O	53.69	Hemicellulose	32.53
S	0.67	Lignin	12.83

86%를 차지하는 것으로 나타났다. 원소분석에 의한 볏짚에서의 C, H, N, O, S의 함량을 조사하였다. 볏짚의 특징은 다른 바이오매스에 비해 회분의 비가 높았고 회분의 상당 부분은 alkali 및 alkali earth metal 성분들이 차지하고 있었다. 또한, 산소의 함량이 비교적 많아 낮은 발열량을 가지고 있다.

2-2. 열분해장치

Fig. 1은 본 실험에 사용된 embedded type 열분해 장치의 공정

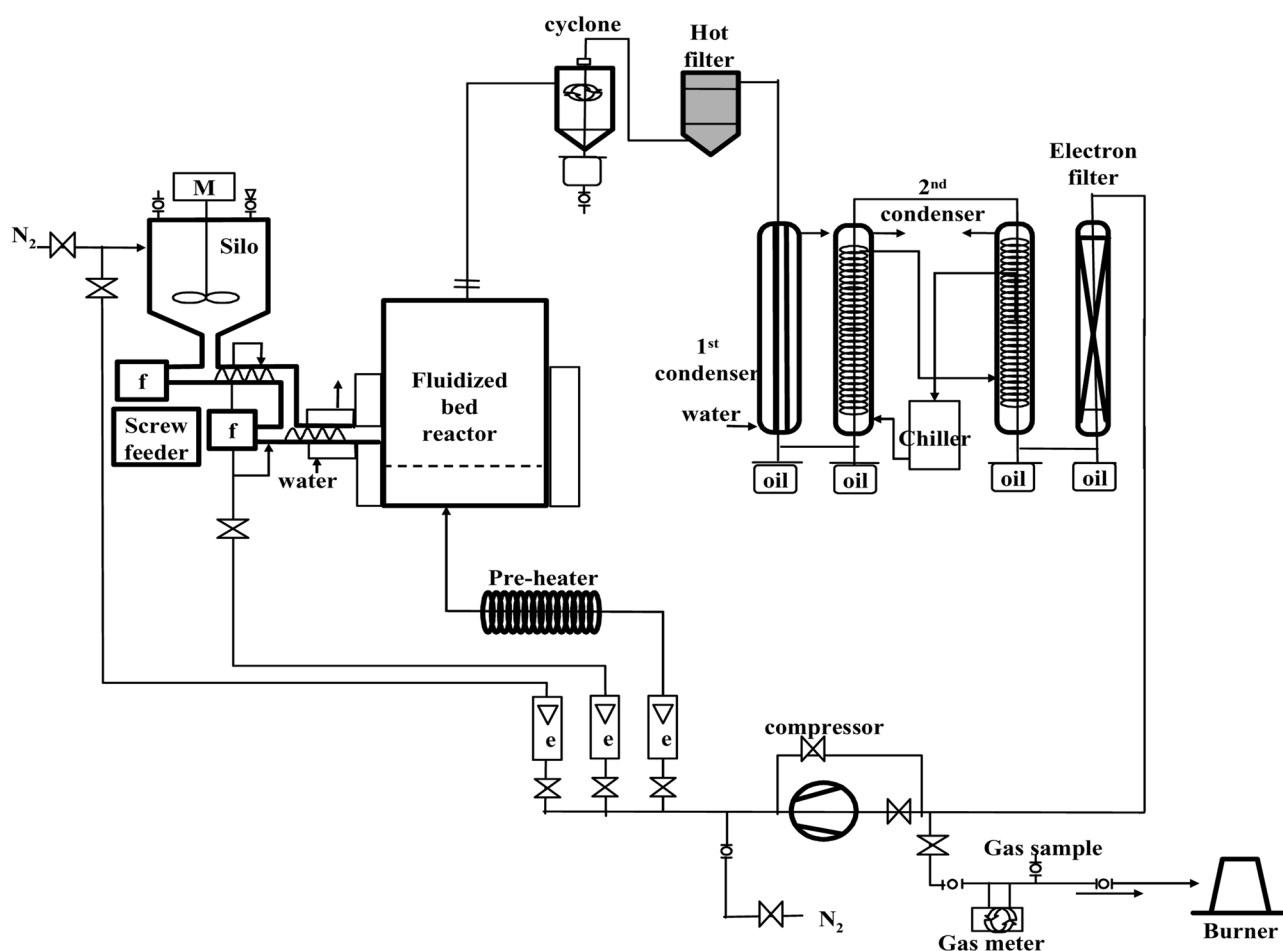


Fig. 1. Flow schema of pyrolysis process.

도이다. 반응기는 스테인리스 스틸로 제작하였다. 반응기 내부로 유동화 매체가 균일하게 공급될 수 있도록 반응기 하부에 hooked type 분산판을 설치하였다. 반응기 내부에는 온도 조절의 중요성을 감안하여 분산판 위에 3개, 하부에 1개 등 4개의 온도센서를 부착하여 위치에 따른 온도 분포를 확인할 수 있도록 하였으며, 열 공급 장치와 연결하여 반응기의 온도를 조절할 수 있도록 제작하였다. 반응기 내부로 시료 공급을 위한 시료주입 장치는 hopper, feeder 1 및 2로 구성되어있다. Hopper는 시료를 반응기로 투입하기 전에 저장하는 곳으로 약 2L의 용량을 가진다. 시료를 hopper에 투입 시 유입된 공기는 질소를 장시간 주입함으로써 제거 하였다. 시료의 원활한 공급을 위하여 두 개의 screw feeder를 사용하였으며, 첫 번째 screw feeder는 hopper 하단에 부착되어있으며 시료를 일정하게 공급하는 역할을 한다. 두 번째 screw feeder는 첫 번째 screw feeder에서 일정하게 공급되는 시료를 반응기 내부로 투입하는 기능을 한다. 두 번째 screw feeder에는 물 순환장치가 있어서 반응기로부터의 열 흐름에 의한 시료의 변형을 막을 수 있도록 하였다. 열 분해 후 반응기로부터 유출되는 가스에는 미세한 유동층 입자, coke, dust 등이 포함되어있다. 이러한 입자들을 제거하기 위하여 aero-cyclone과 hot filter를 사용하였다. Aero-cyclone에서는 약 10 마이크론 이상의 입자를 제거하도록 설계하였으며 hot filter에서는 1 마이크론의 입자까지 제거하도록 설계하였다. Hot filter는 800 °C 이상의 고온에서도 손상되지 않는 세라믹 필터를 사용하였고, 또한 열분해 가스 중에 포함되어있는 상온에서의 액상성분이 filter를 통과하면서 응축되지 않도록 외부 기온하여 350 °C 이상 유지되도록 하였다. Char 분리장치를 거쳐 나온 가스 상 물질을 응축시키기 위한 장치로 heat exchanger, intensive cooler를 사용하였다. Heat exchanger는 일반 수도물을 냉각수로 사용하여 상온으로 냉각을 시키는 역할을 한다. Heat exchanger를 거친 가스는 intensive cooler를 거쳐 급속냉각이 되는데 냉각 매체로는 에틸알코올을 사용하였으며 온도는 -20 °C를 유지하였다. 응축장치 하부에는 gas phase 중에서 응축된 성분을 받을 수 있도록 oil-tank를 설치하였다. Intensive cooler 후단에 electro filter를 설치하여 저온에서 응축되지 못한 가스 상 물질내의 tar를 제거하였다.

2-3. 열분해 운전조건 결정

본 열분해 실험에 들어가기 전에 기초 실험으로 TGA(thermogravimetric analysis) 분석을 행하였다. 이는 각 온도별로 벚짚의 무게 감률이 어떻게 일어나는지를 살펴보기 위한 실험인 동시에 반응온도를 결정하는 실험이다. Fig. 2와 Fig. 3은 실험에 사용한 벚짚의 TGA 및 DTG 곡선이다. 실험 결과 벚짚의 열분해 반응은 약 100 °C 이하에서 전체 질량의 약 4~5% 정도가 초기에 분해되며, 이때 중량 감소는 수분 증발에 의한 것이고 100~140 °C에 이를 때까지는 거의 질량 감소가 없음을 알 수 있다. 이후 약 140~320 °C 온도 범위에서 급격한 질량 감소가 나타나며 최종적으로 초기량 대비하여 30~40% 정도가 잔류물질로 남는다. 특히 DTG 곡선에서 알 수 있듯이 140~380 °C 분해 구간에서 단일 피크가 나타나며, 이 구간에서 벚짚의 급격한 분해가 일어나고 있음을 반증하고 있다.

본 실험에서는 TGA, DTG 자료와 다른 기존의 문헌을 토대로 하여 반응 온도를 설정하였다. 본 실험에서는 cellulose 성분이 완전 분해되는 온도인 약 450 °C 부근을 반응온도로 설정하였다.

각 실험의 feed rate는 300 g/h였으며 유동층 bed material 인 모

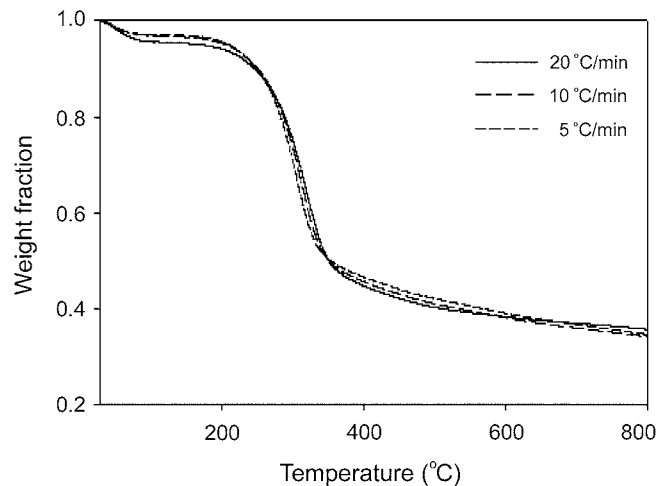


Fig. 2. TGA curves of rice straw at 5, 10, and 20 °C/min.

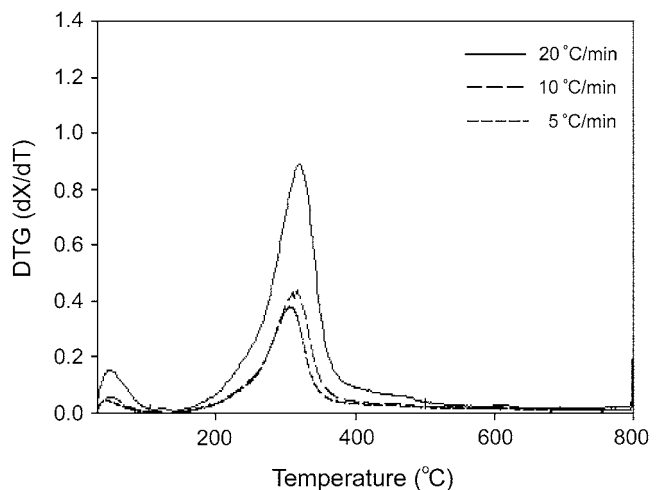


Fig. 3. DTG curves of rice straw at 5, 10, and 20 °C/min.

래의 크기는 약 0.4 mm였다. 각 실험에서의 유량은 반응기 내에서의 생성 가스 체류시간을 일정하게 유지시키기 위해 고온에서는 그 양을 조금씩 줄여 실험을 행하였다. 가스의 반응기 내의 체류시간은 대략 1초에 달했다. 이때 촉매와 모래를 함께 유동시켜 반응을 수행하였다. 사용한 촉매의 Si/Al 비는 HZSM-5는 50, 천연제올라이트는 4, HY 제올라이트는 2.8이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Mass balance

Table 2에 볼 수 있듯이, 다양한 제올라이트 촉매를 사용한 결과 가스량은 줄고 char의 양이 크게 증가함을 알 수 있다. 반면 오일

Table 2. Yield of the catalytic pyrolysis products

	No Catalyst	HZSM-5	HY	Natural Zeolite
Gas(wt%)	27.2	18.1	21.4	19.4
Oil(wt%)	40.5	40.6	34.7	41.0
Char(wt%)	32.3	41.3	44.0	39.6

Table 3. Benzene and alkylated benzene identified by GC/MS in Bio-oil at 450 °C

Compound	No Catalyst		Natural Zeolite		HZSM5		HY	
	Upper Solution	Tar	Upper Solution	Tar	Upper Solution	Tar	Upper Solution	Tar
1,2-dimethyl-Benzene	-	-	-	-	-	0.34	-	-
1,2,4-trimethyl-Benzene	-	-	-	-	3.21	-	-	-
(1-methylethyl)-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
1-ethenyl-3-methyl-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
propyl-Benzene	-	-	-	-	0.4	-	-	-
1,3-dimethyl-Benzene	-	-	-	-	3.3	-	-	-
1,4-dimethoxy-Benzene	-	-	-	-	0.52	0.94	-	-
2-propenyl-Benzene	-	-	-	-	2.27	-	-	-
2-fluoro-1,3,5-trimethyl-Benzene	-	-	-	-	0.18	-	-	-
1,2,3-trimethyl-Benzene	-	-	-	-	-	0.7	-	-
2-butenyl-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
1-methyl-2-(2-propenyl)-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
1-ethyl-2-methyl-Benzene	-	-	-	-	4.19	0.61	-	-
cyclopropyl-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
1-propynyl-Benzene	-	-	-	-	1.56	-	-	-
4-ethenyl-1,2-dimethyl-Benzene	-	-	-	-	0.78	-	-	-
2-ethenyl-1,4-dimethyl-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
1-methyl-4-(2-propenyl)-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylbenzene	-	-	-	-	3.39	0.25	-	-
1-ethyl-3-methyl-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
(2-methyl-1-propenyl)-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
(1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
2-methoxy-Benzeneethanol	-	-	-	-	0.57	-	-	1.71

발생량은 촉매를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우 거의 비슷하였다. 다만, HY의 경우에는 오일의 생성량이 감소함을 알 수 있다. Char의 발생량이 촉매를 사용하기 전 보다 전반적으로 증가하는 것은 촉매의 표면에 가스 및 오일성분들이 coke를 형성하고 이러한 coke가 char의 발생량을 증가시키기 때문으로 판단된다. 다른 연구자들의 연구결과에서도 coke의 형성이 활발하게 일어나기 때문에 char의 발생량이 증가하는 것으로 나타났다[4].

3-2. 생성물 분석

벚짚의 촉매 열분해 결과 촉매의 종류와 반응온도에 따라 생성된 바이오 오일에 함유된 물질은 매우 다양하게 나타났다. 촉매를 사용하지 않은 실험에서는 대부분 페놀류의 성분들이 검출되었으며 소량의 벤젠류 화합물이 검출되었다. 촉매를 사용한 실험에서 페놀류의 경우 촉매를 사용하지 않은 경우와 비슷하게 검출되었다. 페놀의 경우 바이오매스 구성 성분 중 리그닌의 열분해 산물이다. 촉매를 사용하지 않을 경우 반응온도가 높을 경우에 500 °C 이상에서는 naphthalene류와 벤젠류 등의 방향족 물질이 발생한다. 촉매를 이용하여 열분해할 경우에는 500 °C 이하의 온도에서도 무촉매의 경우 500 °C 이상에서 발생하던 naphthalene류와 benzene류 등의 방향족 물질들이 다량 포함되었다. Table 3은 450 °C대의 온도에서 발생한 벤젠류 화합물을 나타내었다. 촉매를 사용하지 않은 경우는 전혀 생성되지 않았으며 촉매를 사용한 경우에서 다량 생성이 되었다. 특히 HZSM-5의 경우 다른 촉매들에 비해 높게 나타났다. 그러나 천연제올라이트의 경우는 촉매를 사용하지 않은 경우와 비슷하게 거의 발생하지 않은 것을 볼 수 있다. 또한, naphthalene

Table 4. High Heating Value of the Bio-oil from catalytic pyrolysis

MJ/kg	No Catalyst	HZSM5	HY	Natural Zeolite
Upper Solution (MJ/kg)	3.2	3.7	3.6	3.4
Tar(MJ/kg)	24.3	26.8	26.0	23.0

Table 5. Water content of the Bio-oil from catalytic pyrolysis

	No Catalyst	HZSM5	HY	Natural Zeolite
Upper Solution (wt%)	73.3	74.3	86.9	73.7
Tar(wt%)	7.5	18.1	18.4	8.0

Table 6. The pH of the Bio-oil from catalytic pyrolysis

	No Catalyst	HZSM5	HY	Natural Zeolite
pH	3.13	4.00	4.23	3.21

류의 경우 벤젠류의 경우와 마찬가지로 촉매를 사용한 경우에 낮은 온도에서 생성되었다.

또한, Table 4에서 보듯이 오일의 발열량을 바이오 오일의 상등액과 tar에 대해 각각 구해본 결과, HZSM-5, HY 촉매를 사용할 경우 촉매를 사용하지 않은 경우에 비해 높게 나타났다. 그러나 천연제올라이트는 무촉매일 때와 차이를 나타내지 않았다. 이로써 촉매를 사용하면 오일의 품질이 개질되는 것으로 여겨진다.

또한, HZSM-5, HY를 사용하였을 때 상등액의 수분량이 증가하

는 것으로 나타났으며 천연제올라이트를 사용하는 경우에는 다른 성분들과 같이 무촉매를 사용하는 경우와 같이 변화가 없는 것으로 나타났다. Tar에서의 수분량은 전체적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 바이오 오일의 불안정성을 나타내는 산소성분을 제올라이트 촉매를 사용하여 H_2O 의 형태로 제거하였음을 알 수 있다.

상등액의 pH 또한 HZSM-5와 HY를 사용했을 때 높게 나타났다. 촉매를 사용했을 때 수분의 발생량이 증가했기 때문에 오일의 pH를 증가시키는 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

Zeolite 촉매를 이용하여 바이오 오일의 개질시 무촉매 보다는 오일의 생성량이 줄어들고 가스 및 char의 생성이 증가되었다. 또한, 오일 중 수분이 탈산소의 영향으로 증대된 결과를 가져왔다. 오일 성분은 무촉매보다는 aromatics(특히 벤젠 및 naphthalene 등) 성분이 증대되었고 발열량이 증가하는 등 바이오 오일의 안정성이 크게 증가하였다.

참고문헌

1. Peter, M., "Energy Production from Biomass (part1) Overview of Biomass," *Bioresource Technol.*, **87**(1), 37-46(2002).
2. Hohenstein, W. G. and Wfight, L. L., "Biomass Energy Production in the United States an Overview," *Biomass Bioenerg.*, **6**(3), 161-173(1994).
3. Klass, D. L., "Fossil Fuel Consumption and Atmospheric CO_2 ," *Energ. Policy*, **21**(11), 1076-1078(1993).
4. Adjaye, J. D. and Bakhshi, N. N., "Production of Hydrocarbons by Catalytic Upgrading of a Fast Pyrolysis Bio-oil. Part I: Conversion over Various Catalysts," *Fuel Process. Technol.*, **45**(3), 161-183(1995).