(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0035433
(43) 공개일자 2010년04월05일

(51) Int. Cl.
C10L 5/44 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) *C10J 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0094820
(22) 출원일자 2008년09월26일
심사청구일자 2008년09월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
이관영
서울특별시 영등포구 여의도동 한양아파트 E-1108
김래현
서울 송파구 문정동 올림픽훼밀리아파트 208동 1004호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전종일

전체 청구항 수 : 총 5 항

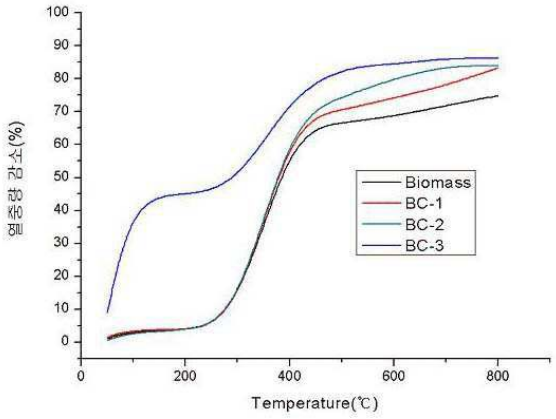
(54) 열분해 성능이 우수한 바이오매스 혼합물

(57) 요 약

본 발명은 바이오매스에 Cu/Al_2O_3를 혼합하여 동일온도에서 Biomass의 열분해 속도를 증가시켜 연소시 발생하는 여려가지 부산물 등을 조기에 얻을 수 있는 바이오매스 혼합물에 관한 것이다.

본 발명에 따라 바이오매스에 Cu/Al_2O_3를 혼합하여 열분해시키면 저온에서도 Biomass의 열분해 속도를 증가시켜 연소시 발생하는 여러가지 부산물 등을 조기에 얻을 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

박대원

서울 노원구 하계동 285번지 한신코아빌라 7동 304호

손재익

대전광역시 유성구 도룡동 397-35

챠토페디히야 제이타

서울 노원구 공릉2동 172 서울산업대학교

최용근

서울특별시 마포구 성산동 성산2차 e편한세상아파트 202-1103

이준철

서울특별시 도봉구 도봉1동 럭키아파트 101-304

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10575
부처명	서울특별시
연구사업명	서울특별시 산학연 협력사업(2005년 기술기반 구축(핵심)사업)
연구과제명	고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2007년 12월 01일 ~ 2008년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

바이오매스와 Cu/Al_2O_3를 혼합한 것을 특징으로 하는 바이오매스 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Cu/Al_2O_3는 바이오매스 100중량부에 대하여 5 내지 30중량부로 혼합한 것을 특징으로 하는 바이오매스 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바이오매스는 목재 바이오매스, 종이 바이오매스인 것을 특징으로 하는 바이오매스 혼합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 Cu/Al_2O_3는 구리(Copper) 10 내지 30중량%, 알루미나(Alumina) 90 내지 70중량%로 혼합된 것을 특징으로 하는 바이오매스 혼합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 Cu/Al_2O_3는 공침법으로 제조된 것을 특징으로 하는 바이오매스 혼합물.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이오매스에 Cu/Al_2O_3를 혼합하여 동일온도에서 Biomass의 열분해 속도를 증가시켜 연소시 발생하는 여려가지 부산물 등을 조기에 얻을 수 있는 바이오매스 혼합물에 관한 것이다.

[0002] 또한, 바이오매스가 저온에서 빠르게 열분해되기 때문에 다양한 가스를 선택적으로 다량 얻어 산업에 이용할 수 있다.

배 경 기 술

[0003] 많은 연구 문헌에서 Biomass의 촉매 열분해가 이루어졌다. J. Wang et al. 은 목재 Biomass 열분해에서 여러 무기 구성의 효과를 실험했다. 첨가물로써 나트륨 구성성분(NaOH, Na_2CO_3, Na_2SiO_2, NaCl)과 TiO_2 그리고 HZSM-5as을 사용했으며 이것들은 높은 온도 범위에서 Biomass 열분해가 효과적이었다. 또한 비슷하게 Al-MCM-41의 목재 Biomass 열분해 효과에 대해 언급했다. 이 문헌에서의 결과로 구성성분이 높은 온도 범위에서 중합 반응이 강화된다는 것을 보여주고 있으나 낮고 중간 온도 범위에서는 Biomass 탈수 반응 효과가 관찰 되어지는 것이 없었다.

[0004] Al-MCM-41 같은 산성 촉매는 Biomass로부터 오일 생산물을 생산할 수 있지만 실제로 산성 촉매는 높은 온도에서 안정적이지 않은 문제가 있다.

[0005] 한편, 도 1에 도시된 바와 같이, 목제계열의 바이오매스(Biomass)을 열분해시키면 열분해 동안 탈수, 크래킹, 탈수소반응, 방향족화가 이루어지고 Coke와 H_2O, H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4와 같은 가스 생성물 및 숯(Char)이 생성된다.

[0006] 그러나, 바이오매스는 400℃ 이상에서 반응하기 때문에 생성되는 가스 생산물을 이용할 수 없어 가스 생산물 생산이 아닌 액체 생산물의 생산에 매진하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명은 바이오매스에 Cu/Al_2O_3를 혼합하여 동일온도에서 Biomass의 열분해 속도를 증가시켜 연소시 발생하는 여러가지 부산물 등을 조기에 얻을 수 있는 바이오매스 혼합물을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명의 바이오매스 혼합물은 바이오매스와 Cu/Al_2O_3를 혼합한 것을 특징으로 한다.

[0009] 바람직하게, 상기 Cu/Al_2O_3는 바이오매스 100중량부에 대하여 5 내지 30중량부로 혼합한 것을 특징으로 한다.

[0010] 바람직하게, 상기 바이오매스는 목재 바이오매스, 종이 바이오매스인 것을 특징으로 한다.

[0011] 바람직하게, 상기 Cu/Al_2O_3는 구리(Copper) 10 내지 30중량%, 알루미나(Alumina) 90 내지 70중량%로 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0012] 바람직하게, 상기 Cu/Al_2O_3는 공침법으로 제조된 것을 특징으로 한다.

효 과

[0013] 상술한 바와 같이, 바이오매스에 Cu/Al_2O_3를 혼합하여 가열하면 동일온도에서 Biomass의 열분해 속도를 증가시켜 연소시 발생하는 여러가지 부산물 등을 조기에 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0014] 또한, 바이오매스가 저온에서 빠르게 열분해되기 때문에 다양한 가스를 선택적으로 다량 얻어 산업에 이용할 수 있는 장점이 있다.

[0015] 또한, 종이, 나무와 같은 바이오매스로 재활용할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 바이오매스 혼합물은 바이오매스와 Cu/Al_2O_3를 혼합하여 제작된다. 이때, Cu/Al_2O_3는 바이오매스 100중량부에 대하여 5 내지 30중량부를 혼합된다. Cu/Al_2O_3는 가 5중량부 이하일 때에는 열분해 효율이 낮아지는 문제가 있고, 30중량부 이상일 때에는 열분해 효율이 그대로 유대되어 비경제적인 문제가 있다.

[0017] 한편, 바이오매스는 목재 바이오매스, 종이 바이오매스 등이 바람직하다.

[0018] 또한, Cu/Al_2O_3는 구리(Copper) 10 내지 30중량%, 알루미나(Alumina) 90 내지 70중량%로 혼합하여 약 900에서 3시간 동안 하소시키는 공침법(Co-precipitaion)으로 제조되어 된다. 공칩법으로 제조된 Cu/Al_2O_3는 자연 상태에서 다공성이며 중립다공질(mesoporous)과 $CuAl_2O_4$ 상의 구조를 얻을 수 있다.

[0019] 이때, Cu/Al_2O_3에서 Copper를 많이 첨가하면 낮은 온도 범위에서 빠른 중량 감소가 나타나고 이는 Biomass 샘플로부터 물리적이며 중간 온도 범위에서 좋은 분해반응을 나타내며 이는 Biomass 샘플로부터 화학적 탈수 반응이다.

[0020] 이러한, Cu/Al_2O_3는 두 가지 특성을 가졌다. 산성적 특징은 Al_2O_3 으로부터 이며 Copper는 높은 온도에서 안정을 강화한다. 그래서 본 발명의 Cu/Al_2O_3촉매는 Biomass 열분해 동안 탈수와 중합 반응을 동시에 강화할 수 있다.

[0021] <실시예>

[0022] Cu/Al_2O_3는 Copper와 Alumina의 구성 성분비를 각각 10:90, 20:80, 30:70이 되도록 공침법(Co-precipitaion)을 이용하여 준비하며 900 ℃에서 3시간 동안 하소하여 각각 CA-1, CA-2, CA-3를 제조하였다.

[0023] [표 1]

[0024]

샘플명	샘플 조성
CA-1	Cu/Al_2O_3(10:90)
CA-2	Cu/Al_2O_3(20:80)
CA-3	Cu/Al_2O_3(30:70)

[0025] 한편, Biomass는 필기를 목적으로 하는 종이를 증류수에 적시고 교반하여 110 ℃ 로 가열하며 각 조각은 10 mm X 10 mm 보다 작은 크기로 제작하였다. 바이오매스의 평균 무게는 10mg이다.

[0026] 그리고, 바이오매스 100중량부에 3종류의 Cu/Al_2O_3을 각각 10 중량%로 혼합하여 표 2와 같아, BC-1, BC-2, BC-3의 바이오매스 혼합물을 생성하였다.

[0027] [표 2]

[0028]

샘플명	샘플 조성
BC-1	95%바이오매스+5% CA-1
BC-2	95%바이오매스+5% CA-2
BC-3	95%바이오매스+5% CA-3

[0029] 열적인 분석을 위해 열중량 분석(TGA)을 하고 운반 가스로 질소(Nitrogen)가 사용되며 바이오매스 혼합물을 실내 온도에서 800 ℃ 까지 가열하면서 바이오매스와 각 바이오매스 혼합물인 BC-1, BC-2, BC-3의 중량을 측정하여 종이 Biomass와 Cu/Al_2O_3의 혼합 성분비에 따른 열분해 중량 손실을 표 3에 나타내었으며, 도 2의 그래프로 함께 표시하였다. Heating Rate는 10 ℃/min로 조절하였다.

[0030] 한편, 촉매를 첨가하지 않은 종이 Biomass를 TGA 분석한 결과로 구성 성분은 표 4에 표에 나타내었다.

[0031] [표 3]

[0032]

샘플	공업분석(Proximate analysis) (wt.% dry basis)			원소분석(Ultimate analysis)					고휘발열량 (HHV) (kJ/g)
종이 바이오매스	회 (Ash)	휘발성 물질 (Volatile mattter)	고정탄소 (Fixed carbon)	C	H	N	O	S	
	1.5	81.1	17.4	50.7	6.3	0.3	42.6	0.1	20.45

[0033] [표 4]

[0034]

	샘플 조성			
온도	바이오매스	BC-1	BC-2	BC-3
100℃	3.400	3.88	3.006	44.562
200℃	3.473	3.523	3.381	44.534
300℃	6.830	6.334	6.838	47.551
400℃	64.200	67.473	67.674	74.575
500℃	66.666	70.451	74.602	83.639
600℃	68.549	74.199	80.027	84.271
700℃	71.862	77.919	83.979	86.273
800℃	74.897	83.386	83.874	86.147

[0035] 표 4 및 도 2에 나타난 바와 같이, 구리와 알루미늄이 30:70중량%로 혼합된 Cu/Al203 와 Biomass의 혼합물인 BC-3의 중량 손실이 제일 큰 것을 알 수 있다. 특히 100℃ 내지 300℃의 초기 온도에서 약 15배 정도의 중량 손

실이 발생하여 빠르고 큰 반응을 일으키는 것을 보여주고 있다. 도 3에서는 온도에 따라 나타낸 그래프로 초기 중량을 각 온도에서의 중량의 감소를 의미하며 표 4와 도 2와 동일하게 BC-3에서 반응속도가 빠른 것을 알 수 있다.

[0036] 표 5은 본 발명의 방법의 Cu/Al2O3 촉매의 구성 성분비 종류에 따른 BET 표면적 및 기공의 크기를 나타내고, 도 4는 Cu/Al_2O_3 촉매의 구성 성분비별 SEM (Scanning Electron Micrograph) 사진이다(4a는 CA-1, 4b는 CA-2, 4c는 CA-3).

[0037] [표 5]

[0038]

	CA-1	CA-2	CA-3
BET Surface Area(m2/g)	119.0819	98.4432	67.0197
Langmuir Surface Area(m2/g)	167.3990	139.8246	78.7389
Average Pore Diameter (4V/A by BET)(A)	142.5242	132.5842	110.2088
BJH A dsorption Average Pore Diameter(4V/A)(A)	148.6254	142.4714	115.8626

[0039] 표 5과 도 4에서 나타난 바와 같이, CA-1, CA-2, CA-3의 순서대로 구리의 성분이 증가될수록 비표면적와 기공크기가 작았다. 이러한 결과는 바이오매스 혼합물의 Cu/Al_2O_3에 구리의 양이 많으면 바이오매스와 활성점이 많아 열분해 시에 활성화가 낮은 온도에서 쉽고 크게 일어났다. 이는 일반적으로 비표면적이 큰 촉매에서 활성이 좋다고 종래의 예상을 벗어난 신규한 현상이라 할 수 있다.

[0040] 이와 같이 바이오매스를 저온에서 다양으로 열분해시켜 초기 Biomass 분해 온도를 절약하면서 가스와 액체 생산물을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 방법에서 Biomass의 열분해 반응을 개략적으로 나타낸 흐름도.

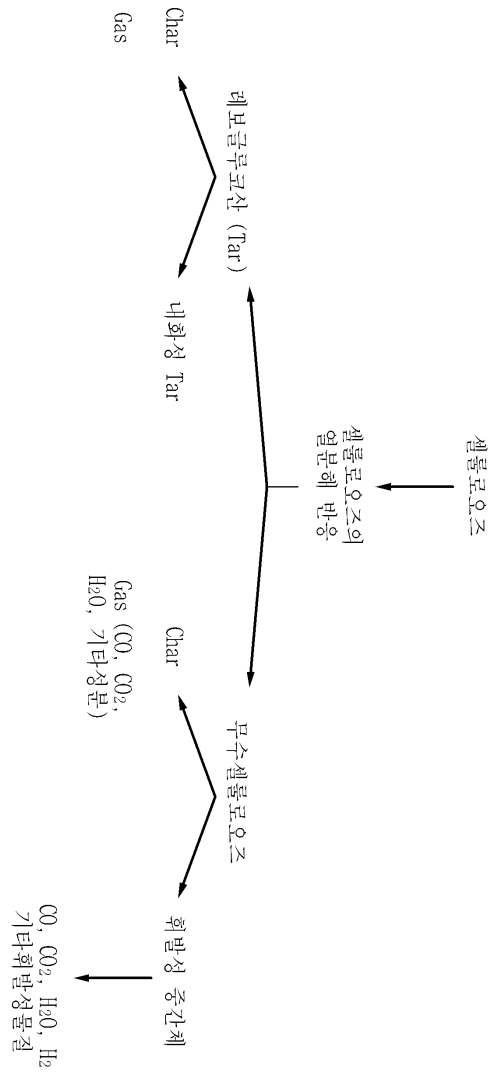
[0042] 도 2는 본 발명의 방법에서 각 온도에 따른 Sample 별 열중량 분석(TG)을 나타낸 그래프.(heating rate 10 $^{o}C\ min^{-1}$)

[0043] 도 3은 본 발명의 방법에서 각 온도에 따른 Sample 별 중량 손실을 %로 나타낸 그래프.(heating rate 10 $^{o}C\ min^{-1}$)

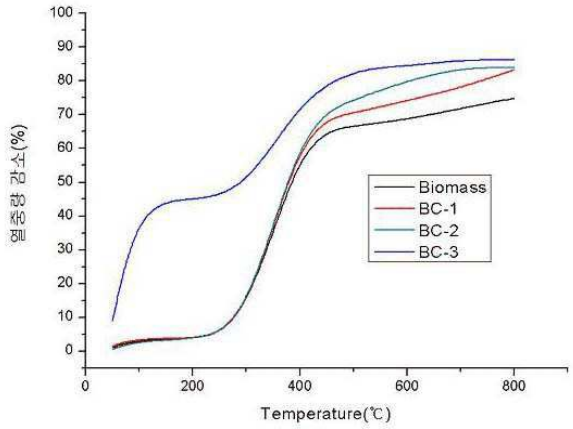
[0044] 도 4a 내지 4c는 본 발명의 방법의 Cu/Al2O3 촉매의 구성 성분비별 SEM(Scanning Electron Micrograph) 사진 (4a는 CA-1, 4b는 CA-2, 4c는 CA-3).

도면

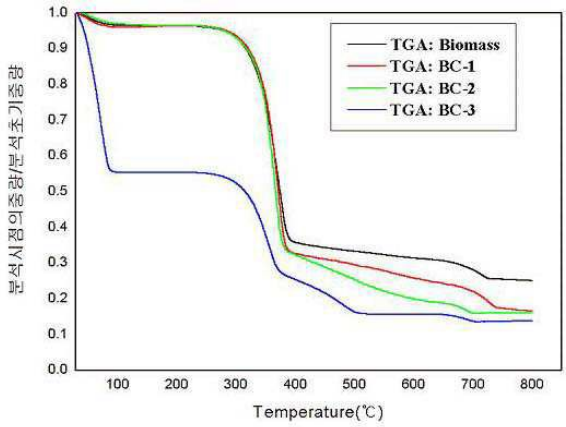
도면1


셀룰로오즈
셀룰로오즈의 열분해 반응
레보글루코산 (Tar)
Char
Gas
비화성 Tar
무수셀룰로오즈
Char
Gas (CO, CO2, H2O, 기타성분)
휘발성 중간체
CO, CO2, H2O, H2 기타휘발성물질

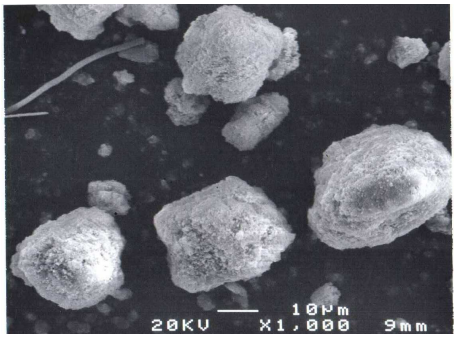
도면2


Biomass
BC-1
BC-2
BC-3
중량 감소율(%)
Temperature(℃)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
200
400
600
800

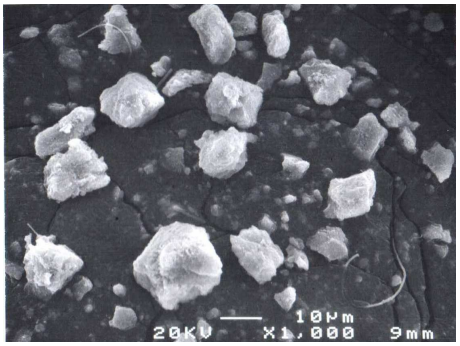
도면3



도면4a



도면4b



도면4c

