(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0123308
(43) 공개일자 2023년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
B01J 20/20 (2018.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3078 (2013.01)
B01D 53/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0020307
(22) 출원일자 2022년02월16일
심사청구일자 2022년02월16일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
권일한
서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움아파트, 334동 101호
이태우
서울특별시 관악구 관악로 285 성현동아아파트, 104동 2106호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인임앤정

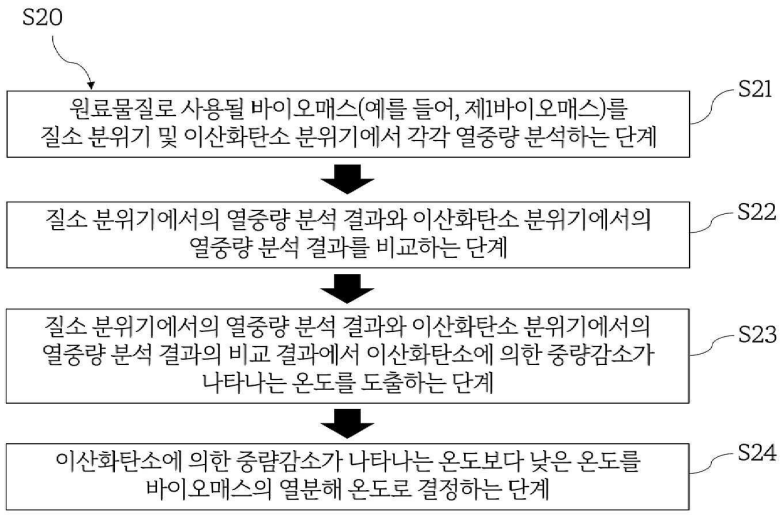
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위한 바이오매스의 종류에 따른 기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위한 바이오매스의 종류에 따른 기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법으로서: (a) 원료로 사용되는 바이오매스를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계; (b) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하는 단계; (c) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하는 단계; 및 (d) 이산화탄소에 의한 중 c감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를 상기 바이오매스의 열분해 온도로 결정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 20/20 (2018.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)
(72) 발명자
이상윤
서울특별시 양천구 목동로 212 목동아파트703동 103호

정성엽
서울특별시 성북구 길음로 16 길음뉴타운, 608동 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711138866
과제번호	2019R1A4A1027795
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	탄소순환형 폐자원 전환 기초연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위한 바이오매스의 종류에 따른 기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법으로서:

(a) 원료물질로 사용될 바이오매스를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계;

(b) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하는 단계;

(c) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하는 단계; 및

(d) 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를 상기 바이오매스의 열분해 온도로 결정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도는 부다(Boudouard) 반응이 시작되는 온도인 것을 특징으로 하는,

기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열분해 온도는 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 10 내지 40도 낮은 온도를 지시하는 것을 특징으로 하는,

기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법.

청구항 4

바이오매스를 이용하여 기능성 바이오차를 제조하는 방법으로서:

(a) 서로 동일한 제1바이오매스와 제2바이오매스를 준비하는 단계;

(b) 제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위해 제1바이오매스를 이용하여 기능성 바이오차 제조하기 위한 열분해 온도를 결정하는 단계; 및

(c) 제2바이오매스를 이산화탄소 분위기 및 결정된 열분해 온도에서 열분해하여 기능성 바이오차를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 기능성 바이오차 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

(a) 제1바이오매스를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계;

(b) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하는 단계;

(c) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하는 단계; 및

(d) 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를 제2바이오매스의 열분해 온도로 결정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

기능성 바이오차 제조 방법

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도는 부다(Boudouard) 반응이 시작되는 온도인 것을 특징으로 하는,

기능성 바이오차 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 열분해 온도는 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 10 내지 40도 낮은 온도를 지시하는 것을 특징으로 하는,

기능성 바이오차 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위한 바이오매스의 종류에 따른 기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화석 연료는 높은 에너지 밀도를 가진다는 점, 대량으로 생산이 가능하다는 점에서 현대 사회에서 주된 에너지원으로 활용되어 왔다.

[0004] 화석연료의 사용량은 2000년 8,050 Mtoe(million ton of oil equivalent)에서 2018년 11,739 Mtoe로 1.5배 증가하였다.

[0005] 증가하는 화석연료의 사용은 대기 중 이산화탄소 농도를 증가시켰고, 현재 자연에서 수용 가능한 탄소의 양을 넘어섰다. 그 결과 지구온난화와 같은 심각한 사회·환경 문제를 야기하였다.

[0006] 지구 온난화 문제를 해결하기 위해 세계 각국의 나라와 기업들은 탄소중립을 선언하거나 RE100(Renewable Energy 100) 캠페인 등과 같은 활동이 이어지고 있다.

[0007] 기술적으로 지구온난화 문제를 해결하기 위해, 대기중 탄소 누적을 막을 수 있는 탄소 포집 및 저장(CCS: Carbon Capture & Storage) 기술 또는 탄소 포집 및 활용(CCU: Carbon Capture & Utilization) 기술에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0008] 하지만 CCS 기술 또는 CCU 기술은 많은 비용을 필요로 한다는 점에서 현장 적용의 한계로 지적되고 있으며, 이에 따라 지구온난화를 해결할 수 있는 경제적이고 효과적인 방법이 필요하다.

[0009] CCS 기술 또는 CCU 기술을 대체할 수 있는 방안으로 바이오차에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0010] 바이오차는 비활성 기체(질소, 아르곤 등)를 사용한 무산소 조건에서, 바이오매스를 열분해함으로써 제조된다.

[0011] 열분해 과정 동안 바이오매스는 탄화되고, 이에 따라 제조된 바이오차는 높은 물리화학적 안정도를 갖는다.

[0012] 즉, 바이오차는 생분해에 대한 높은 저항성을 갖고, 자연환경에서 오랜 기간 동안 탄소를 고정 및 저장할 수 있다.

[0013] 이러한 점에서 바이오차는 탄소 포집 및 저장(CCS)을 위한 전략적인 대체 물질로써 활용 가능하다는 장점이 있다.

[0014] 바이오차의 제조에 이용되는 바이오매스는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 등으로 구성된 복합물로서, 예를 들어, 리그노셀룰로직 바이오매스(목재 톱밥 등), 미세조류, 축산분뇨 등 그 종류가 다양하다.

[0015] 심지어 동일한 종류의 바이오매스더라도 그 바이오매스의 모체가 되는 생물의 성장 환경에 따라 바이오매스를 구성하는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 등의 조성이 달라질 수 있다.

[0016] 이와 같이 바이오매스를 구성하는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 등의 조성이 다를 경우 바이오차를 생성하기 위한 제조 조건, 특히 적정한 열분해 온도가 달라질 수 있다.

[0017] 그러므로 바이오차를 제조하기 전에 바이오차를 제조하기에 적합한 바이오매스의 제조 조건(예를 들어, 열분해 온도)를 결정할 수 있는 방안이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0018] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2203466호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 일 목적은 바이오매스를 이용한 기능성 바이오차 제조방법에 있어서, 기능성 바이오차의 수율 및 공극 성능을 향상시키기 위한 바이오매스의 제조 조건을 결정할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 이상에서 설명한 문제를 해결하기 위해 다음과 같은 해결 수단을 제안한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법은 제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위한 것으로서, (a) 원료로 사용되는 바이오매스를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계; (b) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하는 단계; (c) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하는 단계; 및 (d) 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를 상기 바이오매스의 열분해 온도로 결정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도는 부다(Boudouard) 반응이 시작되는 온도인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 열분해 온도는 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 10 내지 40도 낮은 온도를 지시하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 실시예에 따른 기능성 바이오차 제조 방법은, (a) 서로 동일한 제1바이오매스와 제2바이오매스를 준비하는 단계; (b) 제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위해 제1바이오매스를 이용하여 기능성 바이오차 제조하기 위한 열분해 온도를 결정하는 단계; 및 (c) 상기 제2바이오매스를 이산화탄소 분위기 및 상기 결정된 열분해 온도에서 열분해하여 기능성 바이오차를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 다른 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는, (a) 제1바이오매스를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계; (b) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하는 단계; (c) 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하는 단계; 및 (d) 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를 제2바이오매스의 열분해 온도로 결정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0028] 다른 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도는 부다(Boudouard) 반응이 시작되는 온도인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0029] 다른 실시예에 있어서, 상기 열분해 온도는 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 10 내지 40도 낮은 온도를 지시하는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위한 바이오매스의 종류에 따른 기능성 바이오차 제조 조건을 결정하는 방법은 원료로 사용되는 바이오매스를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하고, 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하여 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하고, 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 약간 낮은 온도를 해당 바이오매스의 열분해 온도로 결정한다.

[0032] 위의 단계에서 결정된 해당 바이오매스의 열분해 온도 및 이산화탄소 분위기에서 바이오매스를 열분해함으로써 제조되는 기능성 바이오차의 수율을 높은 상태로 유지하면서, 기능성 바이오차의 표면적도 향상시킬 수 있다.

[0033] 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 기능성 바이오차의 제조방법의 개략적 플로우 차트이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 바이오차의 제조방법 중 바이오차 제조 조건 결정 단계를 보다 상세하게 나타낸 개략적 플로우차트이다.

도 3은 질소 분위기와 이산화탄소 분위기에서 각각 바이오매스(소나무 톱밥)를 열중량 분석을 수행한 결과를 하나의 그래프에 나타낸 결과이다.

도 4는 질소 분위기와 이산화탄소 분위기에서 승온(10℃/min)을 통해 (a) 700℃와 (b) 800℃에 도달 후, 1시간 등온 유지된 바이오매스(소나무 톱밥)의 열중량 곡선을 도시한 것이다.

도 5 (a)와 도 5 (b)는 700℃와 800℃에서 생산된 바이오차의 표면 특성을 확인하기 위해 BET 방법에 따라 등온 질소 흡착/탈착을 분석한 결과이다.

도 6은 이산화탄소를 활용한 바이오차의 표면 개질에 따른 환경 분야 적용 가능성을 평가를 위해 이산화탄소 흡착 실험한 결과이며, 25℃에서 30분 동안 이산화탄소를 흘려주어 바이오차 단위 무게 당 이산화탄소 흡착량을 측정한 결과이다.

도 7은 질소 분위기와 이산화탄소 분위기에서 각각 바이오매스(리그노셀룰로직 바이오매스(12종), 미세조류(3종), 축산분뇨(3종))를 열중량 분석을 수행한 결과를 도시한 것이다.

첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예가 안내하는 본 발명의 구성과 그 구성으로부터 비롯되는 효과에 대해 살펴본다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0037] 바이오차는 다공성 물질로서, 토양 개량제, 흡착제, 촉매제 등의 다양한 환경 분야에서 활용이 가능하다.

[0038] 바이오차는 비활성 기체 분위기(질소, 아르곤 등)에서 목재 톱밥, 해조류 및 축산분뇨 등의 바이오매스를 열분해하여 제조하게 된다.

[0039] 바이오차의 표면 특성은 온도, 승온 속도, 반응 매개체 등과 같은 열분해 운영 조건의 영향을 받는다.

[0040] 이와 같은 바이오차의 표면 특성을 향상시킨 기능성 바이오차를 제조하기 위해 물리적 · 화학적 활성방법에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0041] 바이오매스를 이용하여 바이오차를 제조하기 위해서는 매우 높은 온도에서 열분해를 수행하여야 한다.

[0042] 특히, 이산화탄소 분위기에서 열분해를 수행할 경우 바이오차의 기공 구조를 발달시킬 수 있으나, 바이오차의 수율이 현저히 감소되는 문제가 있다.

[0043] 따라서 바이오차의 기공 구조를 발달시키면서도, 동시에 바이오차의 수율을 높일 수 있는 열분해 조건을 결정하는 것이 매우 중요하다.

[0044] 그런데 바이오차의 제조 원료로 이용되는 바이오매스의 종류가 매우 다양하며, 서로 다른 종류의 바이오매스는 바이오매스를 구성하는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 등의 조성이 다르며, 조성이 다르기 때문에 바이오차의 기공 구조의 발달과 수율 증가를 동시에 증가시킬 수 있는 열분해 조건이 바이오매스마다 서로 다르다.

[0045] 심지어 동일한 바이오매스더라도 그 바이오매스의 모체가 되는 생물의 성장 환경에 따라 바이오매스를 구성하는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 등의 조성이 다를 수 있다.

[0046] 그러므로 바이오차의 기공 구조의 발달과 수율 증가를 동시에 증가시키기 위해서는 원료가 바뀔 때마다 열분해 조건을 확인해야 한다.

[0047] 하지만 열분해 온도별로 바이오매스를 열분해하여 수율과 기공을 확인하여 최적의 열분해 조건을 도출하는 것은 불필요한 시간과 비용이 낭비된다.

[0048] 이에 본 발명은 바이오차의 기공 구조의 발달과 수율 증가를 동시에 증가시키기 위해 바이오매스의 적정한 열분해 조건을 도출할 수 있는 방법을 제안한다.

[0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 기능성 바이오차의 제조방법(M100)의 개략적 플로우 차트이며, 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 바이오차의 제조방법 중 바이오차 제조 조건 결정 단계를 보다 상세하게 나타낸 개략적 플로우차트이다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능성 바이오차의 제조방법(M100)은 서로 동일한 제1바이오매스와 제2바이오매스를 준비하는 단계(S10), 제조되는 기능성 바이오차의 수율 및 흡착 성능을 향상시키기 위해 제1바이오매스를 이용하여 기능성 바이오차 제조하기 위한 열분해 온도를 결정하는 단계(S20), 및 제2바이오매스를 이산화탄소 분위기 및 결정된 열분해 온도에서 열분해하여 기능성 바이오차를 제조하는 단계(S30)를 포함한다.

[0051] 제1바이오매스와 제2바이오매스를 준비하는 단계(S10)는 제1바이오매스와 제2바이오매스로 이용할 원료물질을 선정하고, 선정한 원료물질을 건조 및 분쇄하여 수행된다.

[0052] 다음으로 제1바이오매스를 이용하여 기능성 바이오차 제조하기 위한 열분해 온도를 결정하는 단계(S20)가 수행된다. 이 단계에서는 제조되는 기능성 바이오차의 높은 수율 및 높은 흡착 성능을 동시에 달성할 수 있는 제1바이오매스 및 제2바이오매스의 열분해 온도를 도출하게된다.

[0053] 제1바이오매스를 이용하여 기능성 바이오차 제조하기 위한 열분해 온도를 결정하는 단계(S20)는, 원료물질로 사용될 바이오매스(예를 들어, 제1바이오매스)를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계(S21), 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하는 단계(S22), 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하는 단계(S23) 및 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를 상기 바이오매스의 열분해 온도로 결정하는 단계(S24)를 포함하여 수행된다.

[0054] 원료물질로 사용될 바이오매스(예를 들어, 제1바이오매스)를 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계(S21)는 바이오매스를 질소 분위기와 이산화탄소 분위기에서 일정 온도로 승온(예를 들어, 1 ~ 10 ℃/min)하여 900 ℃까지 온도를 높인다.

[0055] 열중량 분석을 수행하면 온도 증가에 따라 바이오매스의 잔여 질량을 측정할 수 있으며, 이에 따라 해당 바이오매스의 조성을 확인할 수 있다.

[0056] 열중량 분석을 수행한 다음, 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교하는 단계(S22)와 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도를 도출하는 단계(S23)가 수행된다.

[0057] 질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의 열중량 분석 결과를 비교해보면 일정한 온도까지는 서로 유사한 경향성을 보인다.

[0058] 하지만 질소 분위기에서는 고온에서 열중량 곡선이 유지되지만, 이산화탄소 분위기에서는 고온에서 열중량 곡선이 재차 감소하는 경향을 보이게 된다.

[0059] 즉, 질소와 달리 이산화탄소에 의해 열중량 분석 결과에서 중량감소가 나타나게 되는 것이다.

[0060] 이처럼 질소 분위기에서의 열중량 곡선의 경향과 이산화탄소 분위기에서의 열중량 곡선의 경향이 달라지는 온도는 부다(Boudouard) 반응이 시작되는 온도이며, 이 온도 이상에서 열분해를 할 경우 바이오차의 수율이 급격하게 감소하게 된다.

[0061] 부다 반응은 열역학적으로 710도 전후로 반응이 시작한다. 하지만 바이오매스를 구성하는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 등의 조성에 따른 유기물의 결정도(crystality)와 방향성(aromaticity)뿐만 아니라 알칼리 금속/토금속, 전이금속 등의 무기물 조성과 함량에 따라 부다 반응의 시작 온도가 달라질 수 있다.

[0062] 질소 분위기에서의 열중량 곡선의 경향과 이산화탄소 분위기에서의 열중량 곡선의 경향이 달라지는 온도를 결정하고나면, 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를 바이오매스(예를 들어, 제2바이오매스)의 열분해 온도로 결정하는 단계(S24)가 수행된다.

[0063] 열분해 온도는 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 10 ~ 30도 낮은 온도, 바람직하게는 15~25도 낮은 온도로 결정될 수 있다.

[0064] 제1바이오매스를 이용하여 열분해 온도를 결정하고 나면, 제2바이오매스를 이산화탄소 분위기 및 결정된 열분해 온도에서 열분해하여 기능성 바이오차를 제조하는 단계(S30)가 수행된다.

[0065] 제2바이오매스를 열분해 챔버에 투입하고, 이산화탄소를 주입하여 이산화탄소 분위기를 조성한 후에 제1바이오매스를 이용하여 결정한 열분해 온도에서 30분 내지 2시간 동안 등온 열분해를 수행하여 기능성 바이오차를 제조한다.

[0067] **실시예**

[0068] 바이오매스로 소나무 톱밥을 준비하였다. 준비한 소나무 톱밥은 건조 및 분쇄하여 각각 제1바이오매스와 제2바이오매스로 나누었다.

[0069] 제1바이오매스를 질소 분위기와 이산화탄소 분위기에 열중량 분석을 수행하였다. 열중량 분석은 질소 분위기와 이산화탄소 분위기에서 수행되었으며, 900℃까지 10℃/min으로 승온하여 온도에 따른 중량감소를 측정하였다. 열중량 분석 결과는 도 3에 나타내었다.

[0070] 도 3에서 보는 바와 같이, 열중량 분석을 통해 온도 증가에 따른 바이오매스(소나무 톱밥)의 잔여 질량을 측정

하여 원료물질의 조성을 파악할 수 있었다. 소나무 톱밥의 경우 720℃에서 이산화탄소 분위기에서 부다(Boudouard) 반응 의한 열중량 감소가 뚜렷하게 발생하는 것을 확인할 수 있다. 반면에 720℃이전의 온도에서는 질소 분위기과 이산화탄소 분위기에서 동일한 중량 감소 경향을 보였다. 즉, 720℃이전의 온도에서는 이산화탄소와 생성되는 바이오차 간의 반응이 이루어지지 않았다.

[0071] 이번 실험에서 이용한 소나무 톱밥의 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도는 720℃로 결정하였으며, 이에 따라 소나무 톱밥을 이용하여 기능성 바이오차를 제조하기 위한 열분해 온도는 720℃보다 20℃ 낮은 700℃로 결정하였다.

[0072] 결정한 열분해 온도에서 열분해를 수행할 경우 제조되는 기능성 바이오차가 높은 수율과 발달된 기공구조를 가지는지 확인하기 위해서, 결정된 열분해 온도인 700℃와 이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 높은 800℃에서 바이오차를 제조하였다. 기체분위기는 각각 질소 분위기와 이산화탄소 분위기에서 수행하였다. 그 결과를 도 4에 표시하였다.

[0073] 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 700℃에서 1시간 동안 열분해를 수행 후 잔여 바이오차 량은 각각 19.7 wt.%와 18.8 wt.%로 거의 동일하였다.

[0074] 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 800℃에서 1시간 동안 열분해를 수행하여 제조한 바이오차의 생산 수율은 각각 19.5 wt.%와 4.9 wt.%이었다.

[0075] 800℃에서는 이산화탄소 분위기에서 질소 분위기보다 14.6 wt.%의 중량 감소를 보였으며, 이는 이산화탄소에 의한 영향이다.

[0076] 도 5 (a)와 도 5 (b)는 700℃와 800℃에서 생산된 바이오차의 표면 특성을 확인하기 위해 BET 방법에 따라 등온 질소 흡착/탈착을 분석한 결과이다.

[0077] 도 5를 참조하면, 700℃와 800℃에서 만든 바이오차의 질소 흡착/탈착 등온선 곡선은 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)에서 규정한 기공 유형 분류법 중 타입 I 해당하며 이는 생성된 바이오차가 주로 미세 기공(≤2 nm)을 갖고 있다는 것을 의미한다.

[0078] 특히, 이산화탄소 조건에서 상대압력(P/P_0) 0에서 질소 흡착량이 더 많은 것을 보면 바이오차에 더 많은 미세기공이 존재하는 것을 알 수 있다.

[0079] 이산화탄소 분위기 및 700℃에서 제조한 바이오차의 비표면적은 질소 조건 대비 약 1.3배 증가하였고, 이산화탄소에 의한 비표면적 증가는 이산화탄소와 휘발성 화합물 간의 가스상 반응의 결과이다.

[0080] 바이오차 생산 과정에서 발생하는 휘발성 화합물은 바이오차 표면 형성에 기여한다는 점을 고려하면, 700℃ 및 이산화탄소 조건 열분해 공정은 휘발성 화합물과 이산화탄소에 의한 가스상 (Gas-phase) 반응하여 휘발성 화합물이 분해돼 바이오차 표면 형성에 영향을 주어 비표면적을 증가시킨 것임을 알 수 있다.

[0081] 800℃에서 만든 바이오차의 비표면적은 질소 조건 대비 이산화탄소 조건에서 약 1.7배 증가하였으며, 이는 부다(Boudouard) 반응에 의한 결과이다.

[0082] 700℃와 800℃에서 생성된 바이오차의 표면 특성 결과를 비교해보면, 질소 대비 이산화탄소 조건에서 총 기공의 부피가 증가하는 반면, 기공의 평균 직경은 감소한 것을 볼 수 있으며, 이산화탄소 조건에서 제조한 바이오차의 표면에 미세기공이 발달하여 비표면적이 증가한 것을 알 수 있다.

[0083] 다만 앞서 살펴본 바와 같이 800℃ 및 이산화탄소 분위기에서 제조된 바이오차의 수율은 700℃ 및 이산화탄소 분위기에서 제조된 바이오차의 수율보다 약 13.9 wt% 더 낮다.

[0084] 도 6은 이산화탄소를 활용한 바이오차의 표면 개질에 따른 환경 분야 적용 가능성을 평가를 위해 이산화탄소 흡착 실험한 결과이며, 25℃에서 30분 동안 이산화탄소를 흘려주어 바이오차 단위 무게 당 이산화탄소 흡착량을 측정한 결과이다.

[0085] 도 6을 참조하면, 조건별 이산화탄소 흡착 분석 결과 질소 대비 이산화탄소 조건에서 만든 바이오차는 더 많은 이산화탄소를 흡착하였으며, 이산화탄소 조건에서 열분해 온도가 증가할수록 바이오차의 이산화탄소 흡착 능력이 증가하는 것을 볼 수 있다.

[0086] 이산화탄소 흡착 능력은 바이오차의 비표면적 결과와 유사한 경향을 보이며, 이산화탄소에 의한 바이오차 표면 특성의 변화는 이산화탄소 흡착 능력 개선에 기여하는 것을 확인하였다.

[0087] 바이오차 제조 공정을 평가하기 위해 생산된 바이오차의 비표면적과 이산화탄소 흡착량을 바이오차 생산 수율을 고려하여 환산된 바이오매스(소나무 톱밥) 단위 무게 당 결과를 표 1에 표시하였다.

표 1

[0089]

Feedstock	Biochar production condition	Yield, [wt.%]	per unit gram of biochar		per unit gram of feedstock	
			Specific surface area, [$m^2/g_{biochar}$]	CO_2 sorption capacity, [$mmol/g_{biochar}$]	Specific surface area, [$m^2/g_{feedstock}$]	CO_2 sorption capacity, [$mmol/g_{feedstock}$]
Pine sawdust	at 700℃ for 1h in N_2	19.7	424.3	1.48	83.5	0.29
Pine sawdust	at 700℃for 1h in CO_2	18.8	548.8	1.61	103.2	0.3
Pine sawdust	at 800℃for 1h in N_2	19.5	440.4	1.51	85.8	0.29
Pine sawdust	at 800℃ for 1h in CO_2	4.9	737.2	1.81	36.1	0.09

[0091] 표 1을 참조하여 생산된 바이오차를 종합적으로 평가해보면 이산화탄소 조건에서 고온으로 갈수록 비표면적의 증가와 이산화탄소의 흡착 능력이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0092] 하지만 바이오매스(소나무 톱밥) 단위 무게 당 생산되는 바이오차의 양을 보면 이산화탄소 조건에서 질소 조건에 비해 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 800℃ 및 이산화탄소 조건에서 만든 바이오차의 생산량이 다른 조건에서 만든 바이오차에 비해 1/4 수준으로 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다.

[0093] 수율이 감소하면 같은 양의 바이오차를 생산하기 위해 투입되는 에너지 및 바이오매스 양이 증가하며, 이는 생산된 바이오차의 가격 경쟁력 확보 측면에서 불리하다.

[0094] 따라서 생산된 바이오차의 수율을 고려하여, 투입되는 바이오매스 대비 양 대비 생산된 바이오차의 비표면적과 이산화탄소 흡착량을 환산하였다.

[0095] 그 결과, 이산화탄소에 의한 중량감소 온도인 720 ℃보다 낮은 온도를 열분해 온도로 결정하여 도출된 700℃에서 만든 바이오차가 투입된 바이오매스(소나무 톱밥) 단위 무게 당 가장 높은 비표면적과 이산화탄소 흡착량을 보이는 것을 확인하였다.

[0096] 이는 800℃에서 이산화탄소 분위기에서 제조된 바이오차 대비 비표면적은 2.9배, 이산화탄소 흡착 능력은 3.3배 증가한 것이다.

[0097] 도 7을 참고하면 소나무 톱밥과 함께 다양한 바이오매스(리그노셀룰로직 바이오매스, 미세조류, 축산분뇨 등)에 대해서 질소와 이산화탄소 분위기에서 수행한 열중량분석 결과를 도시하였고, 부다 반응 시작 온도를 확인함으로써 이산화탄소 활용 기능성 바이오차 생성을 위한 온도를 결정 가능하다.

표 2

[0099]

Feedstock	Temperature exhibiting Boudouard reaction, [참]
1. Lignocellulosic Biomass	

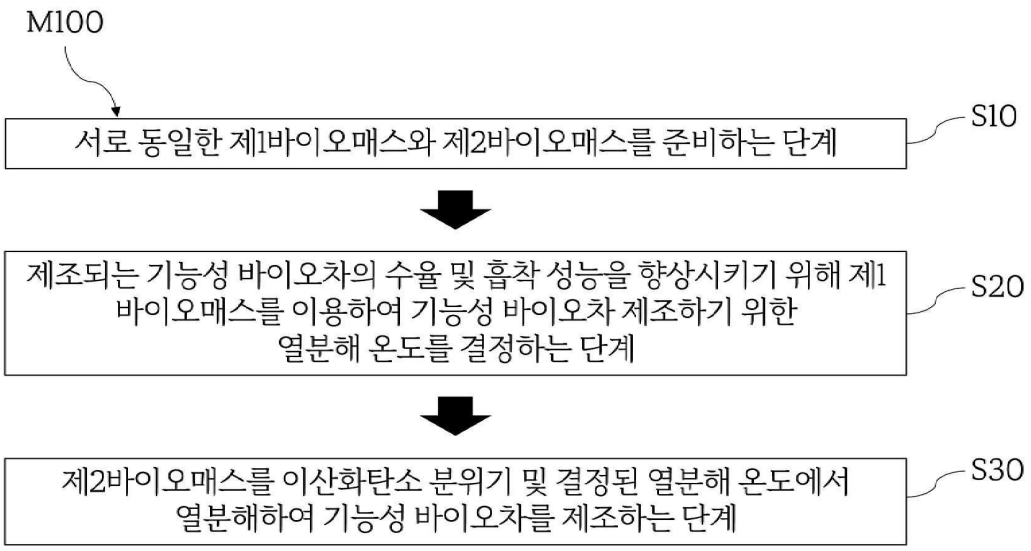
Pine sawdust	720
Oak wood	670
Rice straw	740
Dead leaves	670
Galic stem	660
Maize residue	700
Grass	670
Moss	670
Peatmoss	700
Cellulose	-
Xylan	-
Lignin	720
2. Microalgae	
Microcystis aeruginosa	820
Chlorella vulgaris	840
Arthrospira platensis	780
3. Animal Manure	
Cattle manure	700
Swine manure	745
Chicken manure	710

[0101] 표 2를 참고하여 각 바이오매스에 대한 부다 반응 시작 온도가 상이함을 확인할 수 있으며, 몇몇 바이오매스에 대해서는 부다 반응 시작 온도를 특정할 수 없다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명을 이용하면 시행착오를 거치지 않더라도 각 바이오매스의 적정한 열분해 온도를 도출할 수 있다.

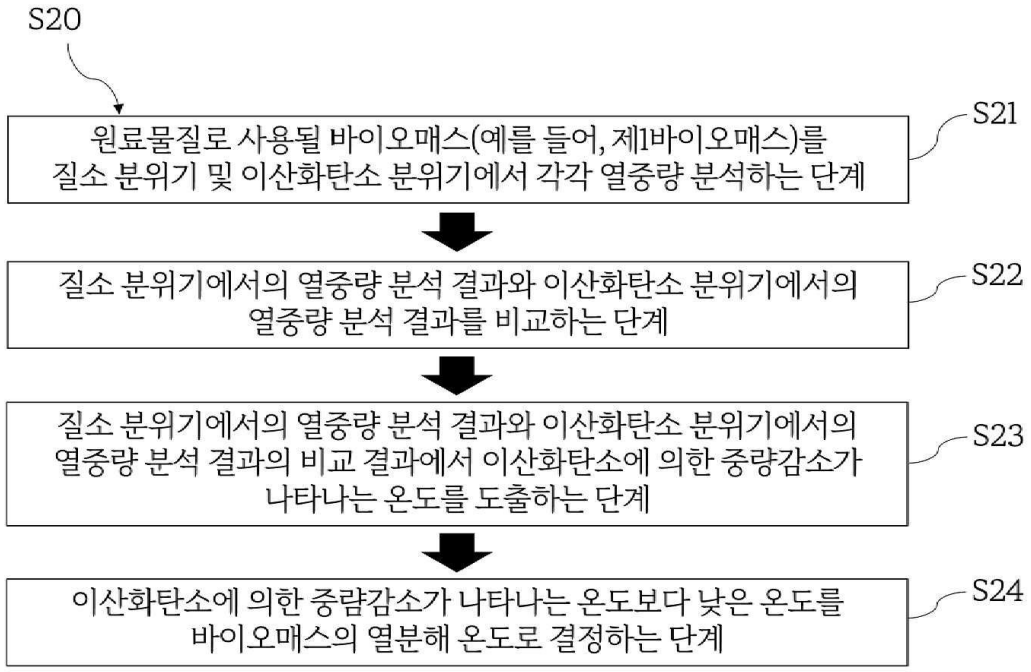
[0102] 본 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨언한다.

도면

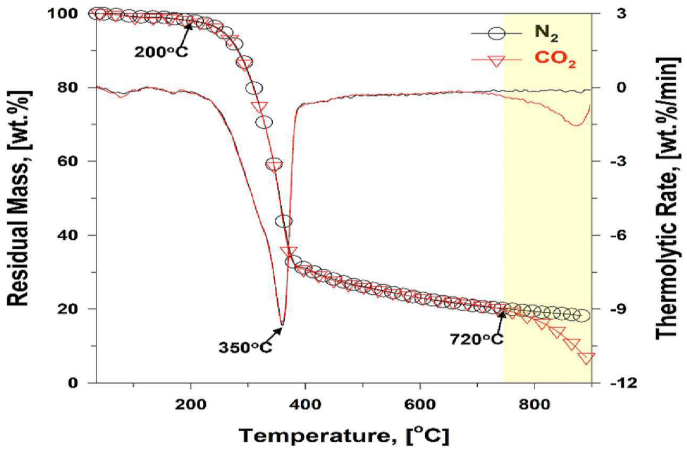
도면1



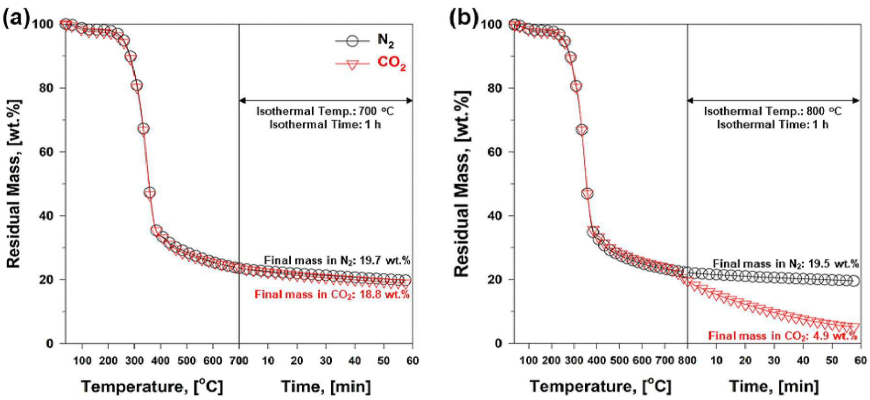
도면2


S20
원료물질로 사용될 바이오매스(예를 들어, 제1바이오매스)를
질소 분위기 및 이산화탄소 분위기에서 각각 열중량 분석하는 단계
S21
질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의
열중량 분석 결과를 비교하는 단계
S22
질소 분위기에서의 열중량 분석 결과와 이산화탄소 분위기에서의
열중량 분석 결과의 비교 결과에서 이산화탄소에 의한 중량감소가
나타나는 온도를 도출하는 단계
S23
이산화탄소에 의한 중량감소가 나타나는 온도보다 낮은 온도를
바이오매스의 열분해 온도로 결정하는 단계
S24

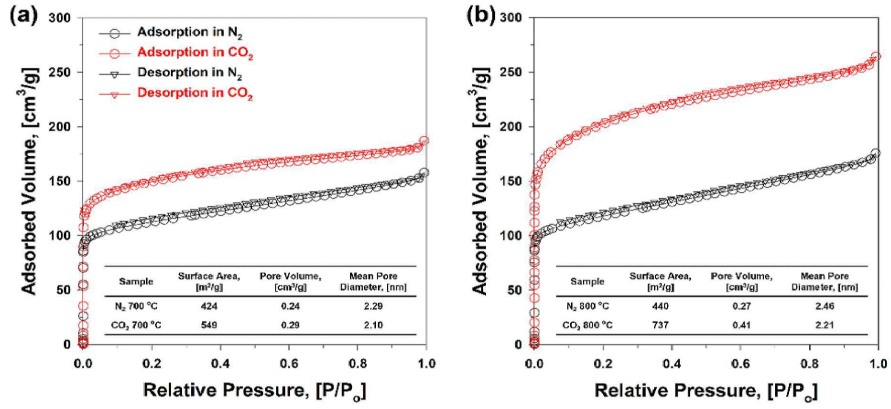
도면3


Residual Mass, [wt.%]
Thermolytic Rate, [wt.%/min]
Temperature, [°C]
N2
CO2
200°C
350°C
720°C
100
80
60
40
20
0
3
0
-3
-6
-9
-12
200
400
600
800

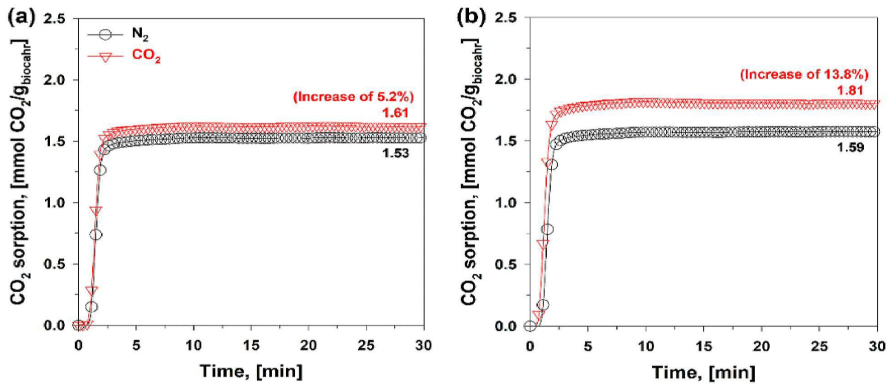
도면4


(a)
(b)
Residual Mass, [wt.%]
Temperature, [°C]
Time, [min]
N2
CO2
Isothermal Temp.: 700 °C
Isothermal Time: 1 h
Isothermal Temp.: 800 °C
Isothermal Time: 1 h
Final mass in N2: 19.7 wt.%
Final mass in CO2: 18.8 wt.%
Final mass in N2: 19.5 wt.%
Final mass in CO2: 4.9 wt.%

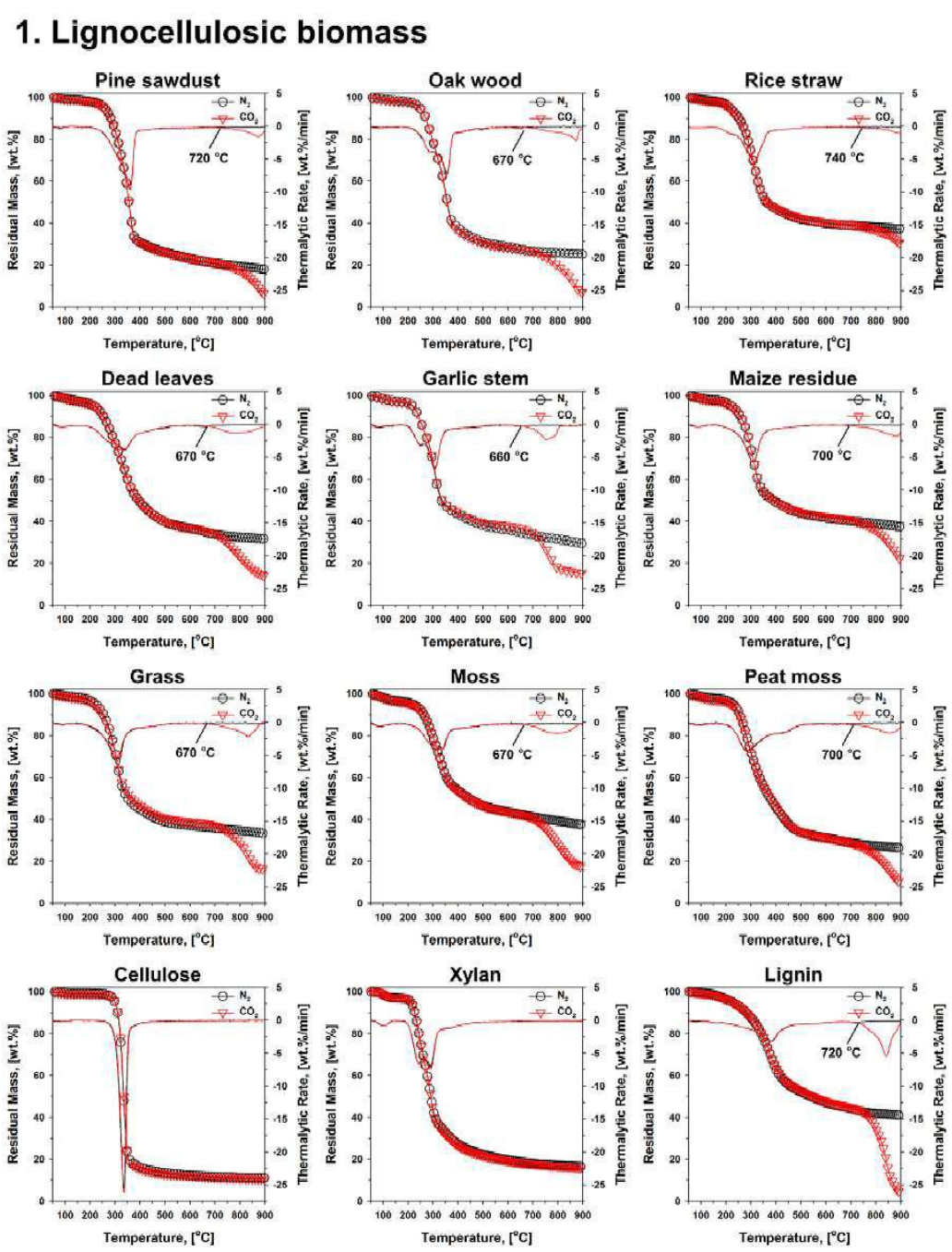
도면5


(a)
(b)
Adsorbed Volume, [cm3/g]
Relative Pressure, [P/Po]
Adsorption in N2
Adsorption in CO2
Desorption in N2
Desorption in CO2
Sample | Surface Area, [m2/g] | Pore Volume, [cm3/g] | Mean Pore Diameter, [nm]
N2 700 °C | 424 | 0.24 | 2.29
CO2 700 °C | 549 | 0.29 | 2.10
N2 800 °C | 440 | 0.27 | 2.46
CO2 800 °C | 737 | 0.41 | 2.21

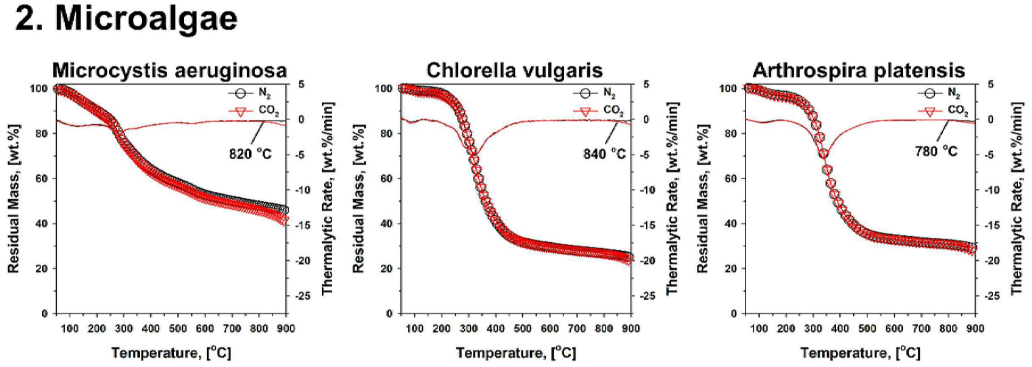
도면6


(a)
(b)
CO2 sorption, [mmol CO2/gBiocarb]
Time, [min]
N2
CO2
(Increase of 5.2%)
1.61
1.53
(Increase of 13.8%)
1.81
1.59

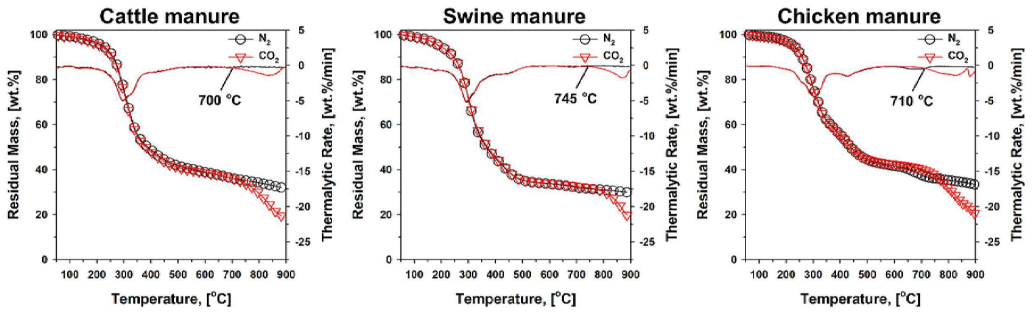
도면7a


1. Lignocellulosic biomass
Pine sawdust
720 °C
Oak wood
670 °C
Rice straw
740 °C
Dead leaves
670 °C
Garlic stem
660 °C
Maize residue
700 °C
Grass
670 °C
Moss
670 °C
Peat moss
700 °C
Cellulose
Xylan
Lignin
720 °C
N2
CO2
Residual Mass, [wt.%]
Thermalytic Rate, [wt.%/min]
Temperature, [°C]

도면7b


2. Microalgae
Microcystis aeruginosa
820 °C
Chlorella vulgaris
840 °C
Arthrospira platensis
780 °C
N2
CO2
Residual Mass, [wt.%]
Thermalytic Rate, [wt.%/min]
Temperature, [°C]

도면7c


3. Animal manure
Cattle manure
Swine manure
Chicken manure
N2
CO2
700 °C
745 °C
710 °C
Residual Mass, [wt.%]
Thermalytic Rate, [wt.%/min]
Temperature, [°C]