

[논문] 태양에너지

Solar Energy

Vol. 18, No. 3, 1998

석탄액화시 바이오매스계 첨가제의 효과

김종원*, 심규성*, 이상호*, 박기배*, S.B.Lalvani**

* 한국에너지기술연구소 신연료연구팀

** 미국 Southern Illinois University at Carbondale

Effects of Biomass Additives on Yield of Coal Liquefaction

J.W. Kim*, K.S. Sim*, S.H. Lee*, K.B. Park*, S.B. Lalvani**

* *New Fuel Research Team, Korea Institute of Energy Research*

** *Mechanical Engineering and Energy Processes, Southern Illinois University at Carbondale, IL 62901, USA*

요 약

석탄액화시 나무, 리그닌, 흑액 등 바이오매스계 첨가제의 효과를 실험적 규모의 고온, 고압 반응기에서 고찰하였다. 석탄액화시 리그닌계의 첨가는 석탄의 분해를 돕고, 액체생성물의 질을 높여준다. 400°C에서는 나무를 첨가하게 되면, 액체생성물이 8%정도 증가하지만, 그이상의 온도에서는 기체생성물의 증가로 액체생성물 수율이 줄어든다. 흑액은 액화수율을 증대시키기는 하지만, 그 증가율은 NaOH만을 첨가시킨 경우보다 낮았으며, OH⁻의 존재 때문에 흑액중의 리그닌이 주는 효과가 그리 크지 않은 것으로 보인다.

Abstract

The effects of some additives (black liquor, wood and lignin) on the conversion of coal and product were investigated in the lab-scale, high pressure reacting system around 375°C. The addition of lignin to coal during liquefaction significantly increased the depolymerization of coal and enhanced the quality

of the liquid products. Coprocessing of wood and coal at 400°C increased yield of liquid product about 8%, but higher temperature above 400°C reduced liquid product due to increase of gas products. The addition of black liquor resulted in an enhancement in coal conversion yields, however, the observed increase is lower than that obtained in the presence of NaOH because lignin present in black liquor is not very effective due to the OH⁻ presence.

1. 서 론

석탄은 에너지 부존 자원의 70%에 이를 정도로 매장량이 풍부하며, 전세계에 걸쳐 고루 분포되어 있어, 150여년전의 산업혁명 이래 세계적으로 중요한 에너지원으로 자리잡았다. 최근 몇 십년 동안 석유가 연료 또는 화학공업원료로 부상되었고 지금도 차지하는 비율이 제일 크지만, 원유 공급의 불안정성과 석탄자원의 풍부함 때문에, 석탄이 에너지부존량의 94%를 차지하는 미국뿐만 아니라, 독일, 일본 등 선진각국과 우리나라에서도 석탄액화기술은 중요한 연구 과제가 되어 왔다. 석탄의 액화란 수소함량이 적은 석탄(H/C<1)에 수소를 첨가시켜 원유와 비슷한 상태(H/C>1.5)로 만들어 준다는 것을 의미하며, 고온(400~460°C)과 고압(100~280기압)이 필요하다. 이때 수소공급을 목적으로 기체상 수소 또는 테트라린과 같은 수소공여용매를 사용하는데, 수소전달속도의 촉진 또는 석탄결합의 분쇄를 촉진하기 위하여 triflic acid 또는 iodine과 같은 촉매를 사용하기도 한다.¹⁾ 최근에는, 석탄이 425°C 정도의 고온에서 페놀에 의해 분해될 수 있으며,²⁾ BF₃와 같은 촉매를 쓰면 100°C에서도 페놀에 의해 분해되는 등³⁾, 페놀이 수소의 효율적 이용을 촉진하고 수소화 및 수첨분해(hydrocracking) 반응에 도움을 주는 것으로 발표되고 있다.^{4,5)} 이러한 페놀과 같은 방향족 화합물의 값싼 공급원이 될 것으로 여겨지는 것이 바로 리그닌인데, 풍부하면서도 재생 가능한 바이오매스 자원의 15~25%를 차지하고 있으며, 구조상 방향족과 산소분자가 복잡하게 결

합되어 있는 열가소성 물질이기 때문에 물리화학적으로 처리하면 저분자량 페놀류 화합물로의 전환이 용이한 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 따라서 리그닌을 석탄액화과정에 투입되면 액화생성물의 수율 향상 및 품질 개선에 도움을 준다고 하는 연구결과가 최근 발표^{7,15)}되고 있음은 그리 놀라운 일이 아니다. 본 고에서는 바이오매스 계열의 첨가제를 사용한 석탄액화에 관한, 본 연구팀에서 수행한 연구 결과를 요약하였다.

2. 연구배경

리그닌은 주로 펄프 및 제지공업에 있어 부산물의 형태로 생산되고 있는데, Table 1에서 보인 바와 같이 바이오매스자원의 종류에 따라서 적게는 3%, 많게는 33% 정도까지 함유되어 있어 목재성분중 셀룰로오스 다음으로 풍부한 물질이다.

리그닌은 제조 방법과 원료에 따라 다른 조성과 특성을 갖는데, 제조방법은 대략 4가지가 있다. 현재 상용되고 있는 리그닌의 주공급원은 펄프공업으로서 미국의 경우 연간 약 2천만톤의 Kraft 리그닌이 생산되고 있으나, 대부분 펄프공업 자체의 보일러 연료로 소비되고 있다. 이는 리그닌의 약 6,300 kcal/kg에 달하는 높은 열량 때문인데, 리그닌의 활용가치에 따라 연료 이외로의 사용은 늘어날 것이다.

리그닌을 석탄액화 공정 중에 투입하게 되면, 리그닌 자체의 액화가 일어나게 될 것이므로 리그닌만의 액화시 그 생성물로 어떠한 것이 있는

Table 1. 대표적인 바이오매스 자원중의 리그닌 함량⁶⁾ (*건중량기준)

바이오매스 종류	리그닌 함량 (Wt%)*	바이오매스 종류	리그닌 함량 (Wt%)*
활엽수	16 - 24	옥수수대	3
침엽수	24 - 33	밀짚	14
목초	10 - 30	사탕수수찌꺼기	21
옥수수속	6		

지 아는 것은 이 분야 연구에 도움이 될 것이다. 오래 전부터 바이오매스 특히 펄프제지업 부산물인 리그닌을 보다 유용한 저분자량의 유기물로 바꾸고자 하는 연구가 활발히 이루어진 바 있다. 1952년 일본의 Noguchi사에서는 약 400°C에서 리그닌을 모노페놀류로 전환시킬 수 있는 촉매의 개발에 성공하였다.¹⁶⁾

Noguchi공정의 리그닌 전환 수율은 유기물질 기준으로 35~65% (distillable products)이고 모노페놀 수율은 총 유기물질 기준으로 21~23%인데, 페놀, o-크레졸, p-크레졸, o-에틸페놀, o-프로필페놀, 2,4-xyleneol 등이 주요 성분이다. 이 밖에 미국의 HRI (Hydrocarbon Research Inc.) 사에서도 석탄전환기술을 토대로 1960년대부터 1983년 사이에 크라프트 리그닌의 페놀류 및 벤젠류의 전환기술을 개발한 바 있고⁶⁾, 최근에는 리그닌으로부터 methyl aryl ethers를 생산하는 공정에 대한 경제성이 평가되기도 하였다. 리그닌의 분해과정은 에테르 결합이 끊어져 methoxyl group이 없는 생성물이 생겨나는 과정, 벤젠 핵이 불포화된 채 측쇄가 여러 가지 free radical로 쪼개지고 이것이 수소화되어서 메탄올, 에탄올 또는 다른 phenolic derivative로 바뀌는 과정, Methoxyl group의 에테르 결합이 끊어져서 모노페놀류가 되는 과정 등, free radical mechanism에 의하여 진행되는 것으로 가정하고 있다.

리그닌 분자내의 전형적인 guaiacyl moiety를

보면, 낮은 에너지를 갖는 -O-CH₃, -O-R 결합이 포함되어 있으며, thermal hydrocracking에 의해 phenoxy radical이 형성된다. 이러한 phenoxy radical은 석탄내 aliphatic C-C 결합을 끊어지게 하는데 효율적이고 활성이 강한 중간체가 되며, 전체적으로 석탄 분해의 향상, 저분자량 화합물의 생성을 가져오는 것으로 믿어진다.

최근의 연구는 리그닌 또는 목질 열분해⁷⁻¹⁶⁾의 존재하에서 석탄의 액화생성물에 대한 이해에 있으며, 페놀(목질유 중 1%)과 리그닌은 석탄을 피리딘과 테트라린에 용해될 수 있는 생성물로 전환시킨다는 것이 관찰되었다. Coughlin과 Davoudzadeh⁷⁾는 수소공여용매의 존재 하에서 고압(13.3MPa이상)중 석탄에 리그닌을 첨가하여 석탄액화가 증대된다고 하는 결과를 얻었다. 이들은 리그닌을 사용해서, 수소압 1400psi, 300°C에서 Illinois No.6. 석탄의 유기물중 약 43%가 액화됨을 보고하였으며, 다른 보문⁸⁾에서 400°C, 13.3~16.8 MPa에서의 리그닌과 역청탄의 액화산물을 분석한 결과를 발표한 바 있다. 그러나, 온도 조건에 따라 리그닌의 첨가 효과가 달라진다는 견해도 있다. 즉, Sato 등⁹⁾은 일본탄을 이용하여 석탄액화에 미치는 리그닌의 영향을 연구한 결과, 350°C의 낮은 온도에서는 리그닌첨가는 석탄액화 수율을 감소시키지만 높은 온도에서는 액화율을 증진시켜 결국 온도에 의존함을 보고하였다. 이들의 실험에서의 반응압력은 300MPa로서 매우 큰 도 특기할 만 하다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 시료

펄프흑액(black liquor)은 Westvaco 사가 제공한 시료를 사용하였으며, 그외 시료의 특성은 Table 2에 보였다. 석탄은 75 μ m이하의 크기로서, 진공건조기에서 105 $^{\circ}$ C로 수분을 제거한후 사용하였다. 수소공여체로는 Aldrich 사의 테트라린을 진공증류하여 사용하였다.

3.2 장치 및 실험방법

반응시스템은 Fig. 1과 같이 회분식으로 구성하였으며, 반응기 내용적은 300CC, 최대허용압력 34Mpa로서 안전변을 두어 200Mpa이하에서 운전이 되도록 하였다. 반응물은 impellar로 교반되며, 반응온도는 외부히터로 조절하여 유지하였다. 고체시료 4g당 테트라린을 포함한 액체의 양을 120cc가 되도록 하였으며, 석탄과 타 고체시료와의 비율은 4:6이 되도록 하였다. 우선 반응기에 반응물을 넣고, 고압의 질소를 반응시스템에 충전시켜 누출여부를 확인한 후, 수소를 초기압 200psi 조건으로 충전하였다. 반응온도는 325~375 $^{\circ}$ C 범위로 하였으며, 이 범위의 온도에서 1시

간동안 반응시간을 유지한후 냉각시켜, 가스조성, 고체전환율을 분석하였다. 고체전환율은 반응기에 넣은 고체의 초기 질량에 대한 반응 후 질량 변화로 정의하였으며, 가스 성분의 양은 반응 완료 후 압력차와 가스조성으로부터 물질수지를 취하여 구하였다. 반응물 분석은 60/80 Carboxen 1000 packed column을 사용한 GC로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 리그닌 및 바이오매스의 첨가 효과

석탄, 리그닌 및 석탄/리그닌의 평균전환율은 수분과 회분을 제외시켜 계산하면 각각 54.8%, 69.9% 및 66.8%로서, 리그닌 전환이 석탄의 존재에 영향을 받지 않는다고 가정한다면, 리그닌첨가에 의한 석탄액화율의 상승은 약 11.9%에 이르며, 석탄/리그닌 혼합물로부터 얻은 액화생성물은 벤젠 불용분이 적고 아스팔텐과 펜텐 가용분이 많다고 하는 바람직한 조성을 보여 주었다.

석탄/리그닌으로부터 얻은 액화생성물의 장기안정성은 원유를 대체하여야 한다는 관점에서 보면 매우 중요한 특성인데, 점도^{17,18)}, 용해도¹⁸⁾, 분

Table 2. 사용한 시료의 분석 결과

Black liquor	pH	13.5			
	% of total solid*	39.8%			
	Density (g/cc)	1.54			
	Calorific value (kcal/kg)	3,180			
Material Elemental (wt%)	C	Coal	Wood	Indulin lignin	Black liquor
	H	76.24	51.8	63.83	34.22
	N	5.36	6.3	5.58	3.2
	S	1.57	0.1	<0.50	-
		5.39	0.0	1.52	1.2
Proximate (wt%)	Volatile matter	37.51	79.4	60.47	55.35
	Fixed carbon	44.84	20.1	17.85	9.95
	Ash	18.31	0.5	1.94	27.23

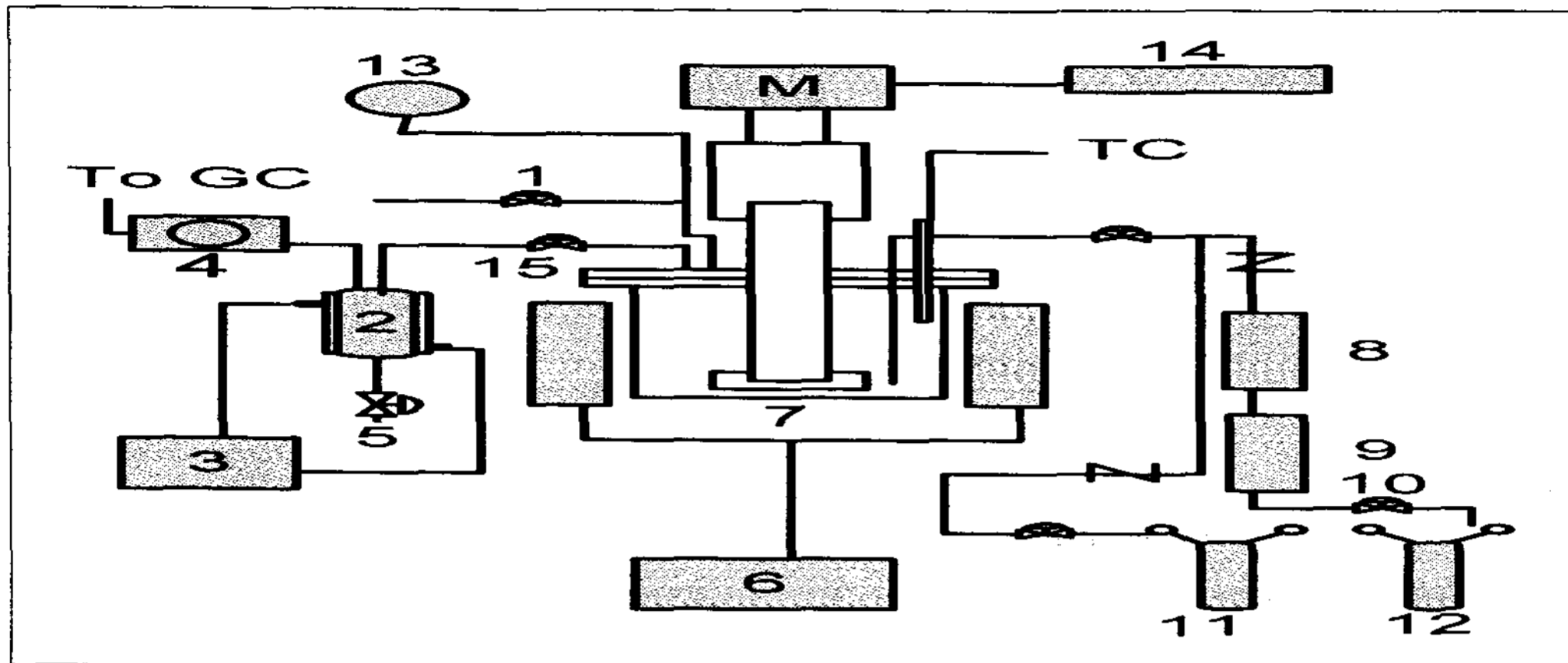


Fig. 1. Experimental system : 1.Safety valve, 2.Cooler, 3.Cooler(bath), 4.Wet gas meter, 5.Drain, 6.Temperature controller, 7.Reactor, 8.Check valve, 9,10.Filter, 11.Nitrogen, 12.Hydrogen, 13.Pressure Indicator, 14.Motor controller, 15.High pressure valve

자량¹⁷⁾, refractive index¹⁸⁾, 산소량 (%)¹⁸⁾, CO₂와 수분¹⁹⁾ 등이 저장조건에 대하여 어느 정도 변화하는가를 조사함으로써 안정성을 평가할 수 있다. 석탄, 석탄/리그닌의 액화생성물중 테트라린을 rotary vacuum evaporator를 써서 제거하고, 공기 혹은 질소로 충전시킨후 40°C 혹은 80°C로 유지시키면서, 주기적으로 벤젠 및 펜텐에의 용해도, size exclusion chromatography를 이용한 분자량 측정, ASTM D2887 방법에 의한 비점 범위 분포(boiling range distribution)를 측정한 결과, 산소가 존재하거나, 고온에서는 안정도가 감소하며 벤젠 불용분의 함량이 증가하는 경향은 있으나, 전체적으로 석탄/리그닌으로부터 생성된 액화생성물이 석탄만의 액화생성물보다 안정하다는 결론을 얻어 리그닌을 첨가한 석탄액화가 유용함을 보여주었다.

석탄의 액화과정에 물이 존재하게 되면 액화수율에는 변화가 없었으나, 액화생성물 중에는 저비점 성분이 증가되며, 생성가스 중에는 CO가 줄고, CO₂ 성분이 증가되어, 초임계상태에서는 물이 석탄의 파쇄를 도와 시료중 존재하는 산소가 CO와의 반응으로 다시 CO₂로 변화됨을 의미하

는 것으로 해석된다. 나무를 석탄 액화시 첨가하면 생성물중 가스의 비율이 증가하고, 액체 생성물도 다소 증가하는데, 액체생성물 수율로 본다면 375°C에서는 3%, 400°C에서는 약 8%정도의 수율 증가를 보여주었으며, 425°C에서는 기체생성물의 증가로 액체 생성물은 오히려 감소하였다.

반응온도 400°C에서 나무를 첨가시켰을 때의 액체생성물 비점 분포를 보면, 저비점 성분이 석탄만을 액화시킬 때보다 다소 증가하였다.

4.2 흑액(Black liquor)의 첨가 효과

펄프 폐액인 black liquor중에는 리그닌 이외에도 석탄 액화에 도움을 주는 것으로 알려진 NaOH 성분이 포함되어 있어 이를 액화에 활용하고자 시도하였다. 흑액의 고체화(solidification)가 석탄의 존재 유무에 영향을 받지 않는다 가정하고 석탄 투입 없이 흑액만의 액화 연구 결과와 비교하여 본다면 석탄의 전환율은 59.6%에 이른다. 석탄만의 액화 전환율이 43%임을 감안할 때, 흑액의 첨가가 석탄 전환율을 38.6% 가량 상승시켜 준다는 것을 의미한다. 액화실험 후의 액체는 유기용액상과 수용액상으로 분리되었으며, 수용액

상의 최종 pH는 9~10의 범위에 있었다. 이 값은 흑액의 평균 pH인 13.5보다 낮은 값으로서, 반응 중에 발생하는 CO, CO₂가 NaOH와 반응하여 Na₂CO₃가 됨을 의미한다. 즉, 액화공정중에서 발생한 CO, CO₂가 중화제로 작용함으로 해서 액체의 알칼리도를 떨어뜨리는 역할을 한다. 이 때문에 반응가스중에는 일반적으로 액화반응시 발생하는 CO와 CO₂가 매우 적게 검출되었으며, 가스로의 전환율은 0.5%로서 매우 낮게 계산되었다.

375°C의 온도조건에서는 석탄만의 액화시 C₂H₆의 발생이 거의 없으나, NaOH 수용액을 석탄액화중에 투입하면 발생가스중 C₂H₆의 발생량이 늘어나는 것으로 보면 석탄중의 C-C 결합의 파쇄를 도와주는 것으로 해석된다. 이때 석탄의 전환율은 64.5%로서 같은 조건의 석탄만의 전환율에 비해 50% 정도 전환율이 증가하며, 액화생성물 중에도 저비점 성분이 증가됨을 보여주고 있다. 흑액을 첨가하였을 때의 석탄 전환율이 NaOH 투입시의 석탄전환율보다도 낮으며, 이는 OH⁻ 때문에 리그닌으로부터 발생하는 라디칼들이 안정화되어 액화에 주는 긍정적인 효과가 감소되기 때문이라고 여겨진다.

5. 결 론

지금까지 바이오매스계 물질을 첨가제로 하여 석탄 액화 수율 및 액화생성물의 품질을 높이고자 한 시도한 연구 결과를 살펴보았는데, 리그닌의 첨가는 액화수율을 높여줄 뿐만 아니라 아스팔텐과 펜텐가용분이 많고 벤젠 불용분이 적어지며, 석탄만의 액화생성물보다 안정하다는 결과를 보여주었다. 이 분야는 아직 기초 연구단계에 불과하고, 리그닌이 펄프 폐액인 black liquor를 분리농축하여 생산되기 때문에 생산 단가가 높아 석탄액화 첨가제로 사용하기에는 경제적인 문제가 있다. 석탄 액화는 환원성 분위기에서 행해지

는 만큼, 그리고 black liquor에는 석탄 액화 수율을 높여줄 수 있는 성분인 NaOH 등도 다량 함유되어 있다는 점을 감안한다면, 석탄액화시 black liquor를 첨가한다면 액화수율 향상에 도움을 줄 수 있다고 판단하였으나, NaOH를 첨가한 연구 결과와 비교하여 볼 때, 오히려 낮은 석탄전환율을 보였으며, 이는 OH⁻가 리그닌의 free radical을 안정화시켜주는 역할을 하기 때문인 것으로 풀이된다. 그리고, black liquor 첨가시 실제 액화반응상에 나타나는 문제 특히 액화 생성물중에 함유된 유황성분에 대한 검토가 필요한데, 수소화 반응의 결과 수소의 낭비 및 악취의 원인이 될 수 있다. 석탄액화시 폐놀성분이 함유될 수밖에 없는 목질유(wood oil) 또는 바이오매스 자체를 이용하고자하는 시도는 셀룰로오스 자원의 유효이용면에서 보면 리그닌 또는 black liquor를 이용하는 것과 비교하여 볼 때 반드시 유리하지 않은 않다.

참 고 문 헌

1. I.D.Franke, V.R.Pradhan, J.W.Tierney and I.Wender : Fuel, 70(1991) 64.
2. T.W.Larsen, T.L.Sams and B.R. Rodgers: Fuel, 60(1981), 335.
3. L.A.Heredy and M.B.Neuworth: Fuel, 41(1962) 221.
4. R.P.Skowronski, and L.A.Heredy: "Chemical Structure and Liquefaction Reactivity of Coal, vol.2: Moderate Temperature Coal Liquefaction", EPRI Report No. AP-4995, Palo Alto, California(1987).
5. Skowronski, R.P. and Heredy, L.A., 1987, "Liquefaction of Bituminous coal at moderate temperature," Fuel, 66, pp.1642~

- 1645.
6. 이영우외 5인:“리그닌으로부터 액체연료전환에 관한 연구”, KE-91027B, 한국에너지기술연구소 보고서 (1991).
 7. R.W.Coughlin and F.Davoudzadeh : Fuel, 65(1986) 95.
 8. P.Altieri and R.W.Coughlin :, Energy & Fuels, 1, (1987) 253.
 9. S.Sato, T.Muraka, T.Chiba, M.S. Tukakosi and S.Oda: in Proc. 1989 Int. Conf. on Coal Science, Tokyo, Japan, (1989) 717.
 10. S.B.Lalvani, C.B.Muchmore, J.A. Koropchak, B.Akash, P.Chivate and C.Chavez : Energy & Fuels, 5(1991) 347.
 11. S.B.Lalvani, C.B.Muchmore, J.A. Koropchak, B.Akash, C.Chavez and Rajagopal: Fuel, 70 (1991) 1433.
 12. B.A.Akash, C.B.Muchmore, J.A. Koropchak, J.W.Kim and S.B.Lalvani: Energy & Fuels, 6(1992) 629.
 13. J.W.Kim, B.A.Akash, C.B.Muchmore, J.A.Koropchak and S.B.Lalvani: Fuel Processing Technology, 33(1993)175.
 14. B.A.Akash, C.B.Muchmore and S.B. Lalvani: Fuel Processing Technology, 37(1993)203.
 15. J.W.Kim, S.B.Lalvani and B.A. Akash : Korean J. of Chem. Eng., 12(1995)5, 582
 16. 김 종원, 명 광식, 김 연순, 심 규성, 한 상도: 한국에너지공학회, 5 (1996) 2, 176.
 17. J.R.Kershaw and D.Gray: Fuel, 59(1980) 436.
 18. F.R.Brown and F.S.Karn : Fuel, 59(1980) 431.
 19. D.Z.Hillman and S.W.Weller : Fuel Processing Technology, 12(1986)243.

Effects of Biomass Additives on Yield of Coal Liquefaction

J. W. Kim^{*}, K. S. Sim^{*}, S. H. Lee^{*}, K. B. Park^{*}, S. B. Lalvani^{**}

^{*} *New Fuel Research Team, Korea Institute of Energy Research*

^{**} *Mechanical Engineering and Energy Processes, Southern Illinois University at Carbondale, IL 62901, USA*

Abstract

The effects of some additives (black liquor, wood and lignin) on the conversion of coal and product were investigated in the lab-scale, high pressure reacting system around 375°C. The addition of lignin to coal during liquefaction significantly increased the depolymerization of coal and enhanced the quality of the liquid products. Coprocessing of wood and coal at 400°C increased yield of liquid product about 8%, but higher temperature above 400°C reduced liquid product due to increase of gas products. The addition of black liquor resulted in an enhancement in coal conversion yields, however, the observed increase is lower than that obtained in the presence of NaOH because lignin present in black liquor is not very effective due to the OH⁻ presence.