

木質廢材의 熱-化學的 脫산소-수소첨가반응(환원반응)에 의한 液化탄화수소의 합성(II)*¹

李 丙 根*²

Hydrocarbon Synthesis of Waste Lignocellulosics by Liquefaction Reaction of Thermochemical Deoxyhydrogenolysis Method(II)*¹

Byung Guen Lee*²

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass including acetosolv ricestraw and spruce lignin were liquefied and converted into liquid hydrocarbons by catalytic hydroliquefaction reaction. These experimental works were carried out in 1-liter-capacity autoclave using 50% tetralin and m-cresol solution respectively as soluble solvent and Ni, Pd, Fe and red mud as catalyst. H₂ gas was supplied into the reactor for escalation of deoxyhydrogenolysis reaction. Catalyst concentrations were 1% of raw material based on weight. The ratio between raw materials and soluble solvent are 1g and 10cc. The reaction conditions are 400-700°C of reaction temperature, 10-50 atms of reaction pressure.

The highest yield of hydrocarbon, so called "product oil" showed 32% and 5.5% of lowest char formation when red mud was used as catalyst. The product oil yields from those of other catalysts were in the range of 20-29%. The influence of different initial hydrogen pressures was examined in the range of 30-50 atms. A minimum pressure of 35 atms was necessary to obtain a complete recovery of soluble solvent for recycling.¹⁾

1. 緒 論

축매를 사용한 木質廢材의 熱-化學的 脫산소-수소첨가반응에 의한 液化炭化水素(product oil)의 합성에 관한 연구는 지금까지 많은 연구

(1, 5)가 수행되어 왔다. 그러나 木質의 구성요소 중 리그닌의 복잡한 化學的 組成 및 結合構造로 인하여 CH₄를 비롯한 氣相生成物과 여러종류인 醜물성 化合物의 液相生成物이 어떤 熱分解反應 경로로 생성되는가는 이들 생성물

*1. 본 연구는 1989년도 문교부 국비해외과제연구로 수행한 일부임.

*2. 영남대학교 농축산대학, College of Agriculture and Animal Science, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea.

들이 중간생성물이기 때문에 확인할 길은 매우 어렵다.

활엽수 리그닌구조의 약 60%를 차지하는 aryl-alkyl- β -0-4 ether의 개열반응^{1,2}, phenyl-coumaran과 biophenyl 결합구조의 개열반응 등은 지금까지 많은 연구가 진행되었으나 glyceraldehyde-2-aryl ether 구조 등 여러 결합구조가 어떤 熱-化學的 脫산소-수소첨가反應에 의해 개열되는가는 아직 미미한 실정이다. 하지만 궁극적으로 木質廢材로써 리그닌의 熱-化學的 脫산소-수소첨가反應에 의해 原油의 熱分解에 의한 여러종류의 液體型 탄화수소와 같은 종류 또는 비슷한 화합물을 합성하려는 노력은 이 木質 Biomass의 熱-化學的 分解의 반응온도^{9,9}, 반응압력¹⁰, 반응시간¹¹ 그리고 촉매의 종류 및 농도^{12,13} 등을 변화시켜 각각 다양한 氣相, 液相生成分을 합성시킴으로 이 분야의 연구에 많은 발전을 가져왔다.

이에 본 연구도 과거 발표한 연구^{1,3,7,8}에 연속하여 그 당시 사용되었던 CO-MO 촉매 대신 지금까지 石炭의 gasification, liquefaction에 많이 사용되고 있는 Ni, Pd, Fe 그리고 붉은 점토를 촉매로 사용하여 이들 촉매가 液化炭化水素의 수율 및 찌꺼기로 남는 木炭의 양에 미치는 영향, 그리고 용매인 tetralin과 m-cresol의 회수율을 조사하여 이 분야의 보다 발전된 연구에 기여코자 한다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

공시재료는 한국산 벚짚, 독일가문비나무톱밥, 그리고 독일가문비나무 acetosolv lignin을 原料로 사용하였다. 리그닌을 용해시키는 용매로는 tetralin과 m-cresol을 각각 50%씩 부피비율로 혼합, 사용하였다. 이때 충분한 수소첨가 반응을 일으키기 위하여 H₂ gas를 일정한 속도

로 주입하였다. 촉매는 Ni, Pd, Fe 그리고 붉은 점토를 시료 1g 당 0.01g 로 사용하였다.

2.2 實驗方法

2.2.1 Autoclave 반응공정

본 연구에 사용한 Autoclave bomb는 최고반응온도 800°C, 최고반응압력 100기압인 Model No. ABC 0050SS04인 600cc짜리 316 Ti Stainless steel bomb이다.

이 autoclave bomb에 용매인 tetralin과 m-cresol, 용매 10cc當 1g의 벚짚리그닌 등의 원료, Ni등의 촉매를 리그닌무게의 1%에 해당하는 양을 넣고 반응온도 200°C~700°C와 반응압력 10~50기압 그리고 stirrer의 회전속도를 500rpm까지 실행하는 반응조건하에서 20~100분 반응시간을 거쳐 반응을 완결했다. 반응후 냉각수를 reactor內로 흘려보내 10분 이내로 reactor bomb의 온도를 공기中の 온도와 같게 하며 동시에 reactor 내에 작용하는 압력을 배기밸브를 통해 배출시키고 bomb를 열어 반응생성물을 얻었다.

2.2.2 Product oil의 분리공정

물성분과 product oil 성분이 液相物質의 반응생성물로 존재하게 된다. 비중이 0.92 g/ml이므로 분리는 1차로 분액깔대기를 사용하였고 autoclave 속에 존재하는 잉여의 product oil 성분을 얻기 위해 아세톤과 메틸렌클로라이드 등을 사용하여 액상성분과 고상성분인 목탄(char)을 분리하여 얻었다. 고상성분중 목탄과 촉매를 분리시키기 위해 원심분리기를 사용하여 분리하였고, 액상성분은 비중점 차이를 이용하여 distillation 등의 방법으로 분리하였다. 이때 氣相生成分은 반응의 완결직후 냉각수를 reactor內로 흘려보내기 전 수집 valve를 통해 수집하였다. 이때 氣相生成分의 化學的 성분분석은 GLC(HP-dual column gas chromatograph, FID detector 사용, 40ml N₂/min의 carrier gas 사용)를 사용하여 결과를 얻었고 이미 발표¹한 바 있다.

액체성분의 분석은 HPLC로 독일産 Borat-komplex-Ion Exchange Liquid chromatography이고 main column으로는 Durrum DA-X4-20을 사용하였다.

3. 結果 및 考察

Fig. 1는 液相 및 氣相物質의 수율과 水素 gas 압력과의 관계를 보여주고 있다. 木質 시료의 液化 및 氣化는 加해지는 수소 gas의 壓力의 수준이 어느 정도에 도달할 때까지 증가하는데 대충 140기압까지는 증가하는 현상을 보이는 반면 木炭등이 생성되는 固相물질은 반대로 이 기압에 이를 때까지는 감소하다가 140기압 전후하여 감소추세가 중단되어 평형에 도달하며 木炭등의 固相물질의 양은 140기압 전후하여 감소추세가 중단되어 평형에 도달하며 木炭등의 固相물질의 양은 140기압 전후하여 약 5%, 그리고 product oil과 분액깔때기에 의해 product oil과 분리되는 물의 양은 각각 35%와 27~8%에 이르러 평형에 도달함을 볼 수 있다.

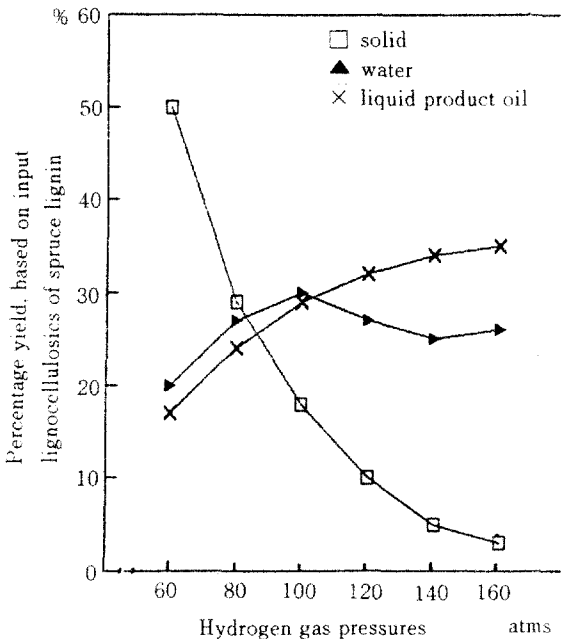


Fig. 1. Pressure effects on liquid product oil.

Table 1. Solvent out/Solvent in and weight out/Weight in quotients as a function of initial hydrogen pressure.

	Initial Hydrogen pressure(atm)				
	10	20	30	40	50
Solvent out/ Solvent in	0.61	0.68	0.71	1.00	1.15
Weight out/ Weight in	0.61	0.73	0.62	0.95	0.83

Table 1은 水素壓과 용매회수율과의 상관관계이다. 아세톤의 회수는 autoclave 속에 가해진 압력이 40기압일 때 완전회수되어 재사용이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 그 이상의 압력일 경우 분해된 기상 또는 액상 product의 일부가 녹거나 가해진 결과로 생각되므로 이 자료는 더 많은 검토실험이 필요하다.

Table 2. Percentage yield product oil, solids and water as a function of catalysts based on input lignocellulosics.

Kind of catalysts	Ni	Fe	Red Mud	Pd	Co-Mo
Product oil(%)	23.0	26.6	19.4	32.1	30.4
Solvent out/ Solvent in	0.54	1.01	0.82	0.98	0.49
Solids(%)	39.7	26.2	38.6	5.5	16.4
Water(%)	24.5	10.3	21.0	24.1	22.6
Product gas(%)	12.1	36.4	20.8	37.6	30.2

Table 2는 木質시료의 熱-化學的 液化解에 있어서 사용한 촉매의 영향에 대한 실험 결과이다. 사용한 촉매가 Ni, Fe, red mud, Pd 그리고 혼합촉매인 Co-Mo로서 液相生成物(product oil)이나 氣相生成物(product gas) 모두 Pd가 가장 효과적인 결과를 보여준다. 즉 32.1%의 product oil과 37.6%의 product gas를 얻었으며 分解反應 후 남은 찌꺼기는 불과 5.5%밖에 남지 않는 것으로 볼 때 Pd가 촉매로서의 효과는 매우 탁월하다고 볼 수 있다. 그리고 사용한 용매의 회수율도 거의 이상적으로 1.00에 가까운 0.98을 나타내었다.

Fig. 2는 木質시료가 autoclave reactor內에서 다른 조건들(반응압력 : 40기압 촉매 Pd)을

최적조건으로 하고 반응온도에 따른 product oil의 수율을 살펴본 것이다.

반응온도가 700°C가 될 때까지 거의 직선적인 수율상승을 보이다가 70°C에 이르러 수율증가는 완만해지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 목질셀룰로오스보다 순수한 리그닌의 액화수율이 큰 것은 리그닌이 목질셀룰로오스보다 일반적으로 더 많은 탄화수소의 양을 지닌 결과로 사료된다.

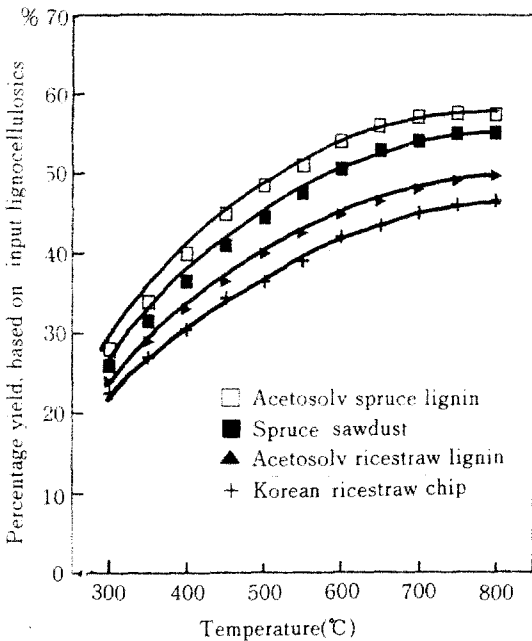


Fig. 2. Reaction temperature effect on product oil yield when Pd was used as catalyst.

Fig. 3은 木質시료가 autoclave reactor 내에서 다른 조건들(반응온도: 700°C, 촉매: Pd)을 최적조건으로 하고 autoclave reactor내에 작용하는 水素壓이 product oil의 수율에 어떤 영향을 나타내는지 하는 결과이다. 이 실험 결과가 나타내듯이 위와 같은 조건 F에서 반응압력이 40기압인 경우 木質시료의 熱-化學的 分解反應이 가장 크게 일어난 결과로 역시 리그닌의 分解反應이 木質셀룰로오스의 分解反應보다 큰 결과를 보여준다.

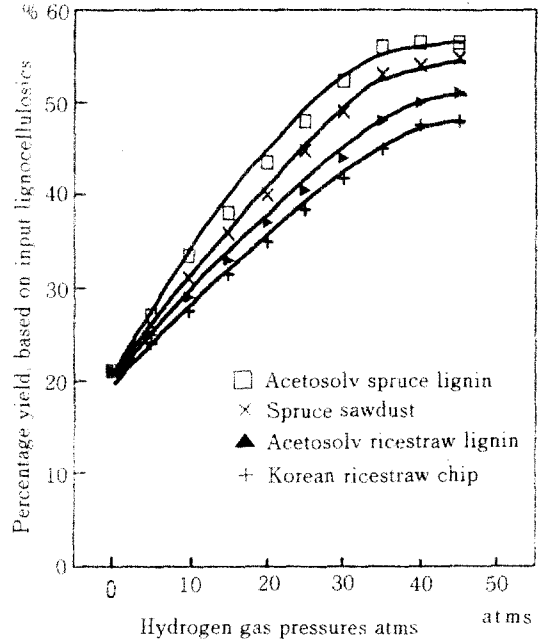


Fig. 3. Hydrogen Pressure Effect on Product Oil Yield when Pd was used as Catalyst.

4. 結 論

앞서 발표한 제1보에서 Co-Mo 촉매를 사용한 각종 리그닌의 脫산소-수소첨가반응의 실험 결과 생성된 물질을 GLC와 HPLC로 확인한 결과, aryl-alkyl- β -0-4ether 결합등이 개입되어 많은 상이한 phenol化合物이 합성됨을 밝혔으며 본 연구실험결과를 木質셀룰로오스의 熱-化學的 分解에 있어서 어떠한 촉매가 보다 효과적인가를 조사한 실험결과이다. 이 실험결과에서 보듯이 Pd촉매를 사용한 경우 지금까지 탁월한 촉매로 알려진 Ni, Fe, red mud 그리고 Co-Mo보다 우수하다는 결과를 보여주고 있으며 그리고 autoclave 속으로 加해진 압력 역시 Pd촉매를 사용할 경우 40기압이 최적임을 볼 때 지금까지 본 연구와 같은 연구실험에 사용한 반응압력보다 훨씬 낮은 압력으로 보아 Pd촉매가 매우 탁월한 촉매임을 알 수 있었다. 다만 본 연구결과에서 32.1%란 다량의 液相

product oil의 성분이 복잡 다양함으로 이들 각 성분을 분리시키는 연구 또는 어떻게 하면單一 또는 단순한 성분의 product oil을 합성시키느냐 하는 과제가 남아 있다고 본다.

參 考 文 獻

1. Lee, Byung Guen. 1990. Hydrocarbon synthesis of waste lignocellulosics by liquefaction reaction of thermochemical deoxyhydrogenolysis method(I). Korean Wood Science and Technology, 18(4) : 79-85.
2. Freudenburg, K. 1956. Angew. chem, 68, 84.
3. Goheen, D. W. 1966. Hydrogenation of lignin by the Noguchi process. Can. J. chem. Eng. 44 : 466-471.
4. Meier, D., and O. Faix, Production of synfuels and chemical feedstocks by direct hydroliquefaction of lignocellulosic biomass, 4th European conf. Biomass for Energy and Industry, Orleanas, France, May 1987(in press).
5. Meier, D., O. Faix.1986. Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents, Fuel. 65: 916-921.
6. Lee, Byung Guen. 1986. Synthesis of methyl alcohol and alternative gases for petroleum by thermochemical gasification of waste lignocellulosic materials (I), Korean Wood Science and Technology. 14(2) : 21-28.
7. Lee, Byung Guen. 1986. Synthesis of methyl alcohol and alternative gases for petroleum by thermochemical gasification of waste lignocellulosic materials (III), Korean Wood Science and Technology. 14(3) : 43-46.
8. Lee, Byung Guen and Sun H. Lee. 1989. Synthesis of methane-rich gases(alternative Energy) by thermochemical gasification from waste municipal and lignocellulosic materials, Korean Wood Science and Technology. 17(2) : 13-19.
9. Whote, D.H., Wolf, D. and Zhao, Y. 1987. Biomass liquefaction utilizing extruder-feeder reactor system. ACS preprints vol. 32, no. 2, production, analysis and upgrading of oils from biomass, 106-116.
10. Meier, D., Fuchs, K., and Faix, O. 1987. Direct hydroliquefaction of spruce wood into light-and middle-distillate oils. Energy from biomass and wastes, 10th, 785-800.
11. Scott, D. S., Piskorz, J., Grinshpun and Graham, R. G. 1987. The effect of temperature on liquid product composition from the fast pyrolysis of cellulose. ACS preprints vol. 32 no. 2. production, analysis and upgrading of oils from biomass, 29-35.
12. Moffatt, J. H. and Overend, R. P. 1985. Direct liquefaction of wood through solvolysis and catalytic hydrogenation: an engineering assessment. Biomass : 7: 99-123.
13. Chornet, E., Vanasse, C. and Overend, R.P. 1986. Liquéfaction fractionée de la biomasse en milieux solvolytique le procédé UDES-S. Entropie. 22 : 89-97.