

석탄액화시 첨가제에 의한 수율 향상 효과

김종원 · 명광식 · 김연순 · 심규성 · 한상도

한국에너지기술연구소

Effects of Additives on Yield of Coal Liquefaction

Jong Won Kim, Kwang Shik Myoung, Yeon Soon Kim,

Kyu Sung Sim and Sang Do Han

Korea Institute of Energy Research

요 약

소형의 고온 고압 반응장치에서의 석탄액화시 흑액, 리그닌, NaOH, 물, 나무 등을 첨가제로 사용하여 375°C 근처에서의 액체생성물의 수율과 비점분포를 분석하였다. 흑액을 석탄액화 과정 중에 첨가하게 되면 석탄액화율이 38.6% 정도 증가하나, 액화율 상승효과의 대부분은 NaOH 때문인 것으로 판단되며, 흑액 중에 포함된 황화합물은 액화과정에서 수소와 결합함으로써 휘발성의 자극성 악취를 발생시키기 때문에 불리한 요인이 될 수 있다. 액화공정에 물이 존재하면 액화 수율에는 변화가 없었으나 액화생성물 중에는 저비점 성분이 증가되며, 가스 중에는 CO가 줄고, CO₂ 성분이 증가되었다. 나무를 석탄액화시 첨가하면 생성물 중 가스의 비율이 증가하고 액체생성물도 다소 증가하게 되는데, 석탄전환율로 보면 나무의 첨가효과는 거의 무시할 수 있는 값이며, 액체 생성물 수율만으로 보면 375°C에서는 3%, 400°C에서는 약 8% 정도의 액체생성물의 수율 증가를 보여주었으며, 425°C에서는 가스생성물의 증가로 액체생성물의 오히려 감소하였다.

Abstract—The effects of some additives (black liquor, NaOH, water and wood) on the conversion of coal and product were investigated in the lab-scale, high pressure reacting system around 375°C. The addition of black liquor enhances the coal conversion yield about 38.6%, which is mainly due to NaOH in black liquor. Also, sulfur of the black liquor in coal liquefaction process evolved hydrogen sulfide, which causes the odor problem. Addition of water in coal liquefaction increased CO₂ content in the gas phase, and low boiling range components in 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.

1. 서 론

석탄은 산업혁명 이래 세계적으로 중요한 에너지원으로 자리잡아 왔으며, 원유 공급의 유한성 및 불안정성과 전세계 에너지자원의 70%에 이르는 석탄자원의 풍부함 때문에, 석탄이 에너지 부존량의 94%를 차지하는 미국뿐만 아니라, 독일, 일본 등 선진각국 및 국내에서도 석탄액화기술에 대하여 집중적인 연구가 행하여지고 있다^{1,2)}.

수소함량이 적은 석탄(수소/탄소<1)에 수소를 첨가시

켜 원유와 비슷한 상태(수소/탄소>1.5)로 액화하기 위해서는 고온(400~460°C), 고압(100~280기압)하에서, 기체상 수소 또는 테트라린과 같은 수소공여 용매를 사용하는 데, 이때 수소전달속도의 촉진 또는 석탄결합의 분해를 촉진하기 위하여 triflic acid 또는 iodine과 같은 촉매를 사용하기도 한다³⁾. 최근에는 phenolation에 의한 석탄액화에 관한 review가 발표되었는데⁴⁾, 석탄은 425°C 정도의 고온에서 페놀에 의해 분해(depolymerization)될 수 있으며⁵⁾, BF₃와 같은 촉매를 쓰면 100°C에서도 페놀에 의해 분해되는 등⁶⁾, 페놀이 수소의 효율적 이용을 촉진하고 다

른 hydrogenation 및 hydrocracking 반응에 도움을 주는 것으로 발표되고 있다¹⁵⁾. 이러한 페놀류 방향족 화합물의 값싼 공급원이 될 것으로 여겨지는 것이 바로 리그닌인데, 바이오매스 자원의 15~25%를 차지하고, 구조상 방향족과 산소분자가 복잡하게 결합되어 있는 열가소성 물질이기 때문에 물리화학적으로 처리하면 저분자량 페놀류 화합물로의 전환이 용이하며⁹⁾, 리그닌을 석탄액화과정에 투입되면 액화생성물의 수율 향상 및 품질 개선에 도움을 주게 된다^{16,19)}. 현재 상용화되고 있는 리그닌의 주공급원이 펄프폐액이며 펄프폐액인 black liquor 중에는 리그닌 이외에도, 석탄액화에 도움을 주는 것으로 알려진 NaOH, Sulfur 성분이 모두 포함되어 있어, 이를 석탄액화 첨가제로서 또는 coliquefaction으로 이용하고자 시도된 바 있다¹⁷⁾. 최근 페타이어, 페플라스틱, 톱밥, 축분 또는 폐지 등과 함께 석탄을 액화 처리하고자 하는 연구가 미국을 비롯한 각국에서 활발히 진행되고^{18,20)} 있는 것도 플라스틱의 H/C가 2정도로서 수소공여체로 작용할 수 있어 액체생성물의 수율을 높여줄 수 있으며, 각종 폐기물에 의한 환경문제를 아울러 해결할 수 있다는 점에 착안하였기 때문이다.

본 연구에서는 펄프 폐액, 나무 등을 비롯한 각종 첨가제의 석탄 액화에 주는 영향을 액체생성물 수율과 액체생성물의 비점분포를 중심으로 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 시료

크라프트 펄프 흑액(black liquor)으로부터 리그닌을 생산하는 업체인 Westvaco사가 제공한 시료와 Illinois Basic Coal Sample Bank No.105(역청탄)를 사용하였으며, 그 특성은 다음의 Table 1과 같으며, 참고로 국내 동해 펄프가 제공한 흑액 시료(증발기에서 농축시킨 것)

의 분석 결과도 함께 수록하였다. 석탄은 75 μm 이하의 크기로서, 일정한 실험 조건을 유지하기 위하여 진공건조기에서 105°C의 온도로 건조시켜 수분을 제거한 후 사용하였다. 수소공여체로는 Aldrich chemical사의 테트라린(tetralin: 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)을 진공 증류하여 사용하였다.

2-2. 장치 및 실험 방법

반응기는 회분식으로서 300 cc의 내용적을 가지고 있으며, 최대 허용 압력은 5,000 psig(34 Mpa)로서 안전을 위하여 허용압력 이상에서는 rupture disc가 작동하도록 되어있다. 전면은 스테인레스 스탠드를 부착하여 예기치 못한 폭발로부터 작업자를 보호할 수 있도록 하였다. 반응물은 impeller로 교반되며, 반응온도는 외부 가열식 전기가열로를 통하여 가열된다. 반응기 내부는 glass liner를 사용함으로써 반응기 표면의 촉매 작용을 막을 수 있도록 하였으며, 전체적인 시스템은 Fig. 1과 같이 반응기, 가열용 히터, 냉각기, 교반기, 압력 지시계 및 온도 지시계 등으로 이루어져 있다. 통상 고체시료와 수소공여체의 비율은 연구자에 따라 매우 다양하며 수소공여체 사용량을 줄이는 것이 상업화를 대비하여 유리하나, 본 연구에서는 반응물의 혼합비율은 리그닌을 첨가제로 사용한 기존 연구 결과^{13,16)}와 비교하기 위하여 유사한 조건인, 고체시료 4 g당 테트라린을 포함한 액체의 비율을 120 cc가 되도록 하였으며, 석탄과 타 고체시료의 비율은 4:6이 되도록 하였다.

우선, 300 cc의 autoclave에 반응물을 일정량 넣고, 질소로 1500 psig까지 압력을 올린 상태로 30분간 두어 압력의 변화를 기록하여 반응 시스템으로부터의 누출이 있는지 확인한 다음, 수소가스로 여러 차례 반응시스템을 purge 시킨 후 가스크로마토그래피로 반응시스템에 남아있을 수 있는 공기, 질소 등의 제거 여부를 확인하

Table 1. Analyses of raw materials.

Black liquor (Westvaco co.)	pH% of total solid*1 Calorific value, (kcal/kg)	13.5	39.8%	1.54 g/cc	n/a	black liquor** 37.0 3,180
Material		coal	wood	Indulin		black liquor**
Elemental (wt%)	C	76.24	51.8	63.83		34.22
	H	5.36	6.3	5.58		3.20
	N	1.57	0.1	<0.50		-
	S	5.39	0.0	1.52		1.20
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

*A 0.5 g sample is added dropwise to a tarred watch glass dish and weighed as quickly as possible. After 4 hr in a 105°C oven, the dish is cooled and weighed. The dry weight divided by the original weight, times 100 is the percentage of the total solids.

**Black liquor supplied by Dong Hae Pulp Industry.

었다. 그후, 반응기의 초기압력이 200 psig가 되도록 수소를 충전하여 반응온도(375°C)가 될 때까지 분당 5°C/min의 속도로 가열한다. 원하는 반응온도에 도달되면 1시간 동안 반응 온도를 유지시킨 후 히터의 전원을 차단하고 반응기내의 냉각코일에 냉각수를 흘려보내 40°C 이하의 온도가 될 때까지 냉각시킨다. 그리고, 반응기 내부의 최종 온도와 압력을 기록한 후, 생성가스는 채취하여 가스크로마토그래피로 분석한다. 반응 후 혼합물은 고체 잔류물을 회수하기 위하여 필터로 거른 후, 이 고체 잔류물을 약산성의 염산으로 세척하고 다시 증류수로 씻어낸 후에 진공건조기에서 건조하고 무게를 잰다.

고체전환율(solid conversion)은 반응기에 넣은 고체의 초기 질량에 대한 반응 후 질량 변화로 정의하였으며, 가스 성분의 양은 반응 완료 후 압력차와 가스조성으로부터 구하였다. 분석용 가스크로마토그래피 컬럼은 5 m × 2.1 mm ID, 60/80 Carboxen-1000 packed column을

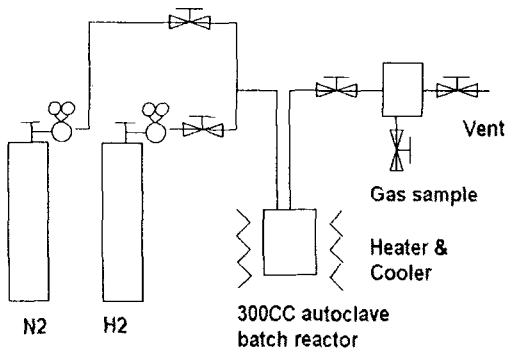


Fig. 1. Flow diagram of autoclave batch reactor system.

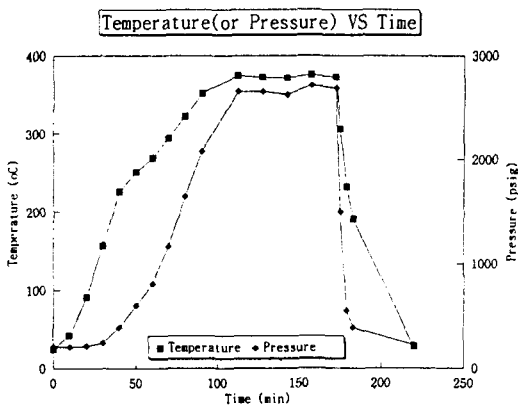


Fig. 2. Temperature and pressure vs. time profile. Coal (4 g) and black liquor (41 g) were reacted in tetralin (76 g) at 375°C under 200 psig of hydrogen gas initial pressure.

사용하였다. 초기 수소의 압력을 200 psig로 하였을 때, 반응온도 375°C에 이르기까지의 시간에 따른 온도와 압력 변화의 예를 Fig. 2에 보였다. 반응온도에 이르기까지 약 75분이 소요되며, 냉각에는 약 1시간이 소요된다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 액화 생성물의 분석

SE-30 컬럼, FID detector를 사용한 경우 GC에서의 기준시료의 체류시간과 비점에 대하여 Fig. 3에 보였다. n-Alkane의 경우는 탄소수와 비점은 비례하지만 방향족의 경우는 탄소수 또는 분자량과 비점과의 상관관계는 작아진다. 그러나, 비점과 체류시간과의 상관관계는 n-alkane, aliphatic, aromatic 화합물 모두 상관관계가 크다. 가스크로마토그래피를 이용한 비점분포는 ASTM D-2887-89에도 설명되어 있듯이 석유제품의 비점분포를 알기 위한 방법으로서, 액화유의 특성을 분석하기 위한 방법으로 이용되고 있다⁶⁾. 이 방법은 538°C까지의 비점까지 측정할 수 있으며, 55°C 이하의 비점을 갖는 시료에는 사용할 수 없다. 본 연구의 실험범위에서 기준시료(C₆-C₁₉까지의 n-alkane, aliphatic, aromatic 화합물, 바닐린 등 리그닌의 모델화합물)를 포함하여, 비점(BP)과 GC에서의 체류시간(RT)과의 상관관계식은 당 연구의 GC분석 조건에서 다음 (1)식과 같았다.

$$BP(^{\circ}C) = 13.44 \times RT(\text{min}) + 68.99 \quad (1)$$

본 연구에서 얻은 액화생성물 시료의 final boiling point는 체류시간으로 볼 때, 410°C 이내의 범위에 있었다.

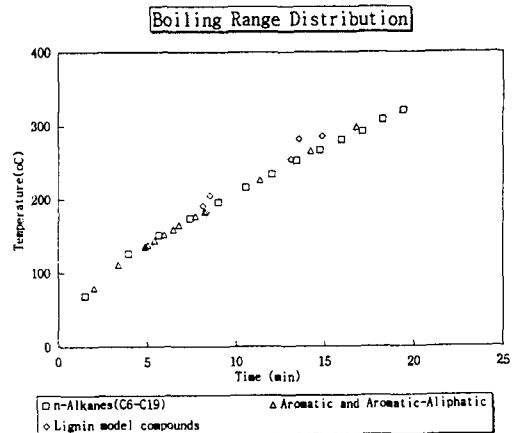


Fig. 3. Residence time in GC column vs. boiling point distribution of n-alkanes, aromatic-aliphatic and lignin model compounds.

3-2. 석탄액화시 첨가제가 액화수율에 미치는 영향

흑액과 석탄 혼합물을 테트라린중에서 액화한 결과는 앞서 발표한 바와 같이¹⁷⁾ 흑액의 고체화(solidification)가 석탄의 존재유무에 영향을 받지 않는다 가정하고 석탄 투입없이 흑액만의 액화결과와 비교하여 본다면 석탄의 전환율은 59.6%에 이른다. 석탄만의 액화 전환율이 43%임을 감안할 때, 이것은 흑액의 첨가가 석탄전환율을 38.6% 가량 상승시켜 준다는 것을 의미한다. 액화 실험후의 액체는 유기용액상과 수용액상으로 분리되었으며, 수용액상의 최종 pH는 9~10의 범위에 있었다. 이 값은 흑액의 평균 pH인 13.5 보다 낮은 값으로서, 반응 중에 발생하는 CO, CO₂가 NaOH와 반응하여 Na₂CO₃로 됨을 의미한다. 즉, 액화과정중에서 발생한 CO, CO₂가 중화제로 작용함으로써 해서 액체의 alkalinity를 떨어뜨리는 역할을 한다. 이 때문에 반응가스중에는 일반적으로 액화반응시 발생하는 CO와 CO₂가 매우 적게 검출되었으며 가스로의 전환율은 0.5%로서 매우 낮게 계산되었다.

흑액의 액화 시에는 흑액중에는 리그닌 성분이 풍부하기 때문에 C₂H₆가 발생되나, 석탄만의 액화 시에는 375°C 조건에서는 Table 3에서와 같이 C₂H₆가 발생되지 않는다. NaOH를 석탄액화중에 투입하게 되면, Table 2에 보인 바와 같이 발생가스중에 C₂H₆가 검출되며, 이로써 NaOH나 흑액이 석탄이나 리그닌 액화시 투입되면 C-C 결합의 파쇄를 도와주는 것으로 유추할 수 있었다.

NaOH는 흑액중에 다량 함유되어 있으며, 석탄의 용해도를 증가시켜 주는 것^{22,23)}으로 알려져 있다. 흑액과 동일한 pH=13.5인 NaOH중에서의 석탄의 용해도를 실험전후 석탄시료의 건조중량의 차이로 계산하였다.

NaOH 수용액을 60°C로 하여 상압에서 18 hr 동안 석탄시료를 넣고 교반하였을 때의 질량감소비율 즉 용해도는 1.9% 이하였다. 같은 조건에서 인들린 리그닌의 경우는 98.7%로 매우 높았다. Kershaw와 Bagnell²⁴⁾의 연구결과에서 알 수 있듯이 이 조건에서는 리그닌중의

에틸 및 이소프로필 에테르가 파쇄되기 때문이다. 이러한 NaOH 용액을 석탄액화시 첨가하면 석탄의 전환율은 64.5%로서, 같은 조건에서의 석탄만의 전환율인 43%에 비한다면 50%정도 전환율이 상승하며,¹⁷⁾ NaOH를 첨가한 경우 리그닌, 석탄, 리그닌/석탄 등 각 고체시료에 대하여 액화생성물의 비점 분포를 보면, Fig. 4에서와 같이 리그닌의 경우 저비점 성분이 더 많으며, Fig. 5에 보인 바와 같이 반응온도 400°C에서 NaOH를 첨가하지 않은 경우(Run number: Cdt-400)에 비교하여 NaOH가 첨가된 경우는 저비점 성분이 증가됨을 보여주고 있다. 흑액 중에도 다량 포함되어 있는 물은 초임계 추출의 매개체로 많이 쓰이며, 본 실험에서와 같은 반응 조건에서는 에스테르 그룹을 hydrolyze할 것으로 예측되기 때문에 석탄전환율의 향상이 기대되었으나 전환율은 거의 변화가 없었다. 즉, 석탄/물 또는 석탄/인들린/물의 혼합물중의 석탄 전환율은 42~43%로서 석탄만의 전환율인 43%와 거의 동일하였다. 그러나, 액화생성물의 조성에는 물이 첨가됨으로 해서 변화가 생기게 되는데, 물을 첨가한 경우에 석탄 액화생성물의 비점분포

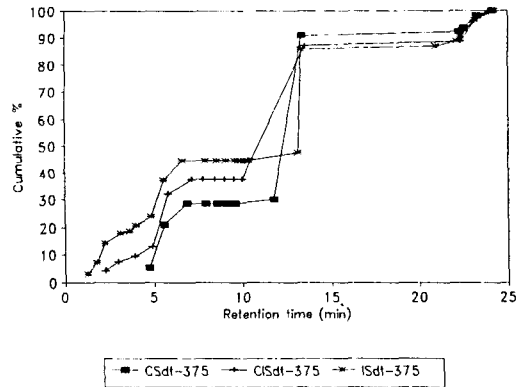


Fig. 4. The effects of NaOH addition on boiling point distribution of liquid product at 375°C.

Table 2. Product distribution after liquefaction at 375°C.

	CSdt (4 g/41 g/76 g)	ISdt (4 g/41 g/76 g)	CISdt (1.6 g/2.4 g/41 g/76 g)	CBKdt (4 g/41 g/76 g)
Gas (mol %)	CO	-	-	0.15
	CH ₄	0.72	3.45	4.47
	CO ₂	-	-	0.07
	C ₂ H ₆	0.13	0.13	0.14
Product	Gas	0.02	0.07	0.05
	Solid	1.38	0.77	0.99
	Liquid	2.60	3.16	2.96
Solid conversion (%)	65.5	80.8	74.3 (64.6)*	(59.6)*

C: Coal, S: Sodium hydroxide solution (pH = 13.5), I: Indulin lignin, BK: black liquor, dt: distilled tetralin)

* estimated coal conversion

를 보인 Fig. 5에서, 체류시간 10분까지의 액화생성물이 20%에서 30%로 상승하였음을 보여주어 물의 첨가로 저비점 성분이 증대되었음을 알 수 있었다(Run number: CWadt-375). 또한 물을 첨가하게 되면 액화시 발생되는 가스의 조성에도 변화가 오게 되는데, 석탄, 리그닌, 석탄/리그닌 액화시 생성가스중에는 CO 성분은 줄어들고, CO₂ 성분은 늘어나게 된다. 물을 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 가스조성 차이를 Table 3에 보였는데, 물을 첨가하게 되면 CO₂/CO가 1~1.5에서 10이상으로 매우 커지며, 상대적으로 CH₄/(CO + CO₂)는 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 임계상태에서 물이 고체의 파쇄를 도와 고체시료중 존재하는 산소가 CO와의 반응으로 다시 CO₂로 변화됨을 의미한다고 볼 수 있겠다.

반응온도 400°C에서 나무를 첨가제로 사용하였을 때 액체생성물의 비점분포를 보면, 저비점 성분이 석탄만을 액화시킬 때보다 다소 증가한다. 석탄만을 액화하게 되면 375~425°C 범위에서는 온도를 높일수록 액체생성물의 수율이 많아지며, 또한 가스 성분도 많아진다. 가스성분중에는 온도가 높아질수록 C₂H₆가 많

아지며, 메탄도 증가하지만 반응온도를 375°C로 낮추면 C₂H₆은 생성되지 않았으며, 이산화탄소의 비율이 다소 증가한다.

석탄액화시에 나무를 첨가하게 되면 Table 4에 보인 바와 같이 생성물중 가스의 비율이 커지게 되며, 액화생성물도 다소 증가한다. 가스성분은 온도가 높아질수록 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소, C₂H₆ 등이 모두 증가하는 경향을 보인다. 단, Table 2 및 Table 4에서 보인 가스성분의 대부분은 수소로서, 반응물로서의 수소 뿐만 아니라 생성물중에는 수소도 포함되어 있으나, 반응물로서의 수소와 생성물로서의 수소를 정확히 산출하기 어려워 제외하였다.

375°C에서는 나무의 첨가 효과를 석탄의 전환율로 본다면 거의 무시될 정도로서, 리그닌의 첨가시 동일한 온도에서 석탄 전환율의 20% 증가를 관찰한 기준의 보문¹⁹과 비교하여 볼 때 차이가 컸다. 따라서 기체와 고체의 양을 구하여 이를 바탕으로 액체 성분으로의 전환율을 계산하였다. 석탄의 액체생성물로의 전환율은 나무를 첨가함으로써 해서 375°C에서 약 3% 정도 증대되며, 400°C에서는 약 8% 정도의 액체생성물 수율의 증가를 보여주었다. 그러나, 이보다 높은 온도에서는 Fig. 6에서 보인 바와 같이 가스 생성물의 증가로 오히려 액체생성물의 수율은 감소되는 현상이 나타났다. 통상 나무의 경우 리그닌이 30% 내외, 셀룰로오스가 50%정도임을 감안할 때 나무의 조성 차이에서 비롯된 결과인지 분명하지는 않다. 다만, 리그닌 제조 방법에 따라 리그닌 조성에도 차이가 크고 석탄 전환율도 달라질 수 있다는 점을 고려하여 볼 때 여러 가지 요인이 있을 것으로 추정된다. TGA에서 나무의 열중량분석을 하여 보면 200°C 정도에서 리그닌의 열분해로 질량감소가 급격히 일어나기 시작해서 300°C에서부터 셀룰로오스가 열분해됨에 따라 350°C에서 급속한 열분해가 진행된다²⁰. 따라서 셀룰로오스가 포함되어 있는 경우는 리그닌만 있는 경우보다 높

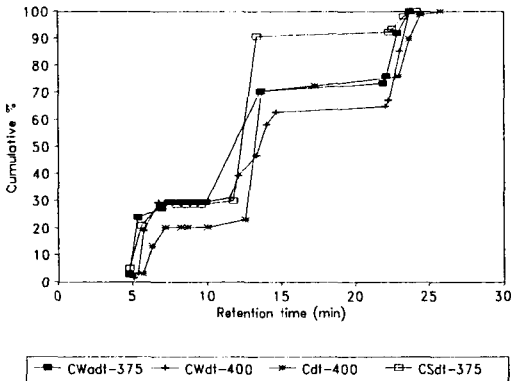


Fig. 5. Comparison between the boiling range of liquid product obtained by various experiments.

Table 3. The effect of water addition on gas composition after liquefaction at 375°C.

Run No.	Gas (mol %)			CO ₂ /CO	CH ₄ /(CO+CO ₂)	Product			solid conversion(%)
	CO	CH ₄	CO ₂			Gas	Solid	Liquid	
CWadt (4 g/41 g/76 g)	0.1	0.57	1.70	16.57	0.32	0.09	2.28	1.63	43
Cdt (4 g/120cc)	0.56	0.78	0.81	1.44	0.57		2.26		43
IWadt (4 g/41 g/76 g)	0.54	5.69	5.70	10.59	0.91	0.39	0.73	2.88	81.8
CIWadt (1.6 g/2.4 g/41 g/76 g)	0.27	2.95	3.52	12.96	0.78	0.23	1.1	2.68	72.5(42)*

(C: Coal, I: Indulin lignin, Wa: Water, dt: distilled tetralin)

*Coal conversion calculated from experimental data.

Table 4. The effects of wood coprocessing on gas composition and product distribution in coal liquefaction.

Run No.	Gas (mol %)				CO ₂ /CO	CH ₄ /(CO+CO ₂)	Product(g)			Solid conversion (%)	Conversion to liquid (%)
	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆			gas	solid	liquid		
Coal/Wood/distilled tetralin (CWdt) (1.6 g/2.4 g/120cc)											
425°C	6.43	5.86	5.66	0.69	0.88	0.48	0.51	0.69	2.8	82.7	70.0
400°C	5.41	3.17	5.51	0.21	1.02	0.29	0.31	0.66	3.03	83.5(84)*	75.8(70.6)*
375°C	5.14	2.42	4.27	-	0.83	0.26	0.24	1.18	2.58	70.5(70.6)*	64.5(62.1)*
325°C	4.45	0.25	3.85	-	0.87	0.03	0.16	2.19	1.65	45.2	41.2
Coal/distilled tetralin (Cdt) (4 g/120cc)											
425°C	0.75	4.08	0.57	0.57	0.76	3.09	0.13	1.24	2.63	69	65.8
400°C	0.61	1.67	0.78	0.19	1.29	1.21	0.06	1.56	2.38	61	59.5
375°C	0.56	0.78	0.81	-	1.45	0.57	-	-	-	n/a	43
Wood/distilled tetralin(Wdt) (4 g/120cc)											
400°C	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0.64	0.24	3.12	94	78
375°C	15.91	4.40	11.16	-	0.70	0.16	0.57	0.44	2.99	89	74.8
325°C	12.43	0.43	8.20	-	0.66	0.02	0.40	0.96	2.64	76	66

*predicted value calculated from Cdt and Wdt experiments.

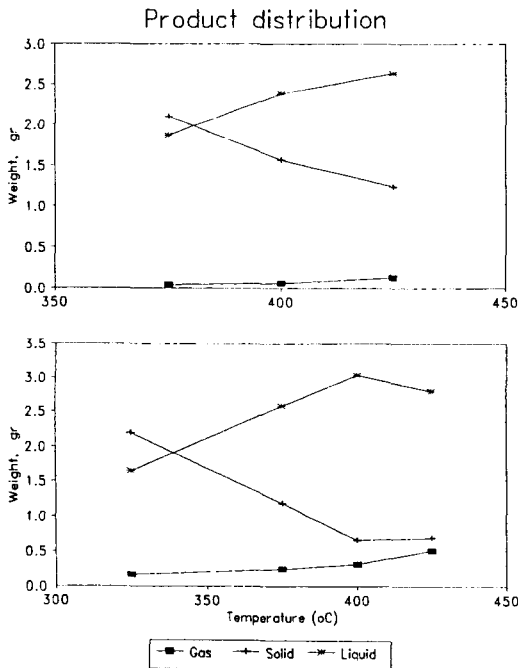


Fig. 6. Comparison between the product distribution obtained by coal (upper) and coal-wood mixture (lower).

은 온도에서 액화가 진행될 것으로 보이며, 높은 온도에서는 리그닌 성분에서 생성된 oil 성분은 가스 성분으로 분해되기 쉬울 것으로 보인다.

4. 결 론

소형의 고온 고압 반응장치에서 펄프폐액, 리그닌, NaOH, 물, 나무 등을 첨가제로 사용하여 375°C 근처에서의 고체전환율 또는 액체생성물의 수율과 비점분포를 분석하였다.

흑액은 전환반응에 있어 촉매 역할을 하는 알칼리 성분과 리그닌을 함유하고 있어, 흑액을 석탄액화 과정 중에 첨가하게 되면 석탄액화율이 38.6% 정도 증가한다. 그러나, 액화율 상승효과의 대부분은 NaOH 때문인 것으로 판단되며, NaOH가 존재하면 액체생성물중의 저비점 성분이 증가한다. 액화공정에 물이 존재하면 석탄전환율 향상에는 도움을 주지 못하나 액화생성물 중에는 저비점 성분이 증가되며, 가스 중에는 CO가 줄고, CO₂ 성분이 증가되었다. 나무를 함께 처리하면(coprocessing) 석탄만의 액화시 석탄전환율 값과 차이가 거의 없었으나, 액체생성물 중 저비점 성분이 다소 증가하며, 375°C에서는 액체생성물의 수율은 약 3%정도 증가되며, 400°C에서는 약 8% 정도가 증가되었다. 그러나, 이보다 높은 온도에서는 가스 생성물의 증가로 오히려 액체생성물의 수율은 감소되는 현상이 나타났다.

참고문헌

1. Yoon, W.L., Jin, G.T., Kim, Y.I., Choi, I.S. and Lee, W.K.: *Fuel*, **68**, 614 (1989).

2. Yoon, W.L., Lee, H.T., Lee, I.C., Choi, I.S. and Lee, W.K.: *Fuel*, **69**, 962 (1990).
3. Frankel, D., Pradhan, V.R., Tierney, J.W., and Wender, I.: *Fuel*, **70**, 64 (1991).
4. Sharma, D.K.: *Fuel*, **67**, 186 (1988).
5. Larsen, T.W., Sams, T.L. and Rodgers, B.R.: *Fuel*, **60**, 335 (1981).
6. Heredy, L.A. and Neuworth, M.B.: *Fuel*, **41**, 221 (1962).
7. Skowronski, R.P. and Heredy, L.A.: Chemical Structure and Liquefaction Reactivity of Coal, vol. 2: Moderate Temperature Coal Liquefaction, 1987, EPRI Report No. AP-4995, Palo Alto, California.
8. Skowronski, R.P. and Heredy, L.A.: *Fuel*, **66**, 1642 (1987).
9. 이영우, 홍종준, 문광웅, 이진석, 조재경, 이준표: "리그닌으로부터 액체연료전환에 관한 연구", KE-91027B, 한국에너지기술연구소 보고서 (1991).
10. Coughlin, R.W. and Davoudzadeh, F.: *Fuel*, **65**, 95 (1986).
11. Altieri, P. and Coughlin, R.W.: *Energy & Fuels*, **1**, 253 (1987).
12. Sato, S., Muraka, T., Chiba, T., Tukakosi, M.S. and Oda, S.: in Proc. 1989 Int. Conf. on Coal Science, Tokyo, Japan, pp. 717-720 (1989).
13. Lalvani, S.B., Muchmore, C.B., Koropchak, J.A., Akash, B., Chivate, P. and Chavez, C.: *Energy & Fuels*, **5**, 347 (1991).
14. Lalvani, S.B., Muchmore, C.B., Koropchak, J.A., Akash, B., Chavez, C. and Rajagopal: *Fuel*, **70**, 1433 (1991).
15. Akash, B.A., Buchmore, C.B., Koropchak, J.A., Kim, J.W. and Lalvani, S.B.: *Energy & Fuels*, **6**, 629 (1992).
16. Kim, J.W., Akash, B.A., Muchmore, C.B., Koropchak, J.A. and Lalvani, S.B.: *Fuel Processing Technology*, **33**, 175 (1993).
17. Kim, J.W., Lalvani, S.B. and B.A. Akash; Korean J. of Chem. Eng., **12**(5), 582-585 (1995).
18. Anderson, L.L. and Tuntawiroon, W.: "Coliquefaction of coal and waste plastic materials to produce liquids" in 206th ACS national meeting, Washington, DC, (1993).
19. Ramdoss, P.K., Kuo, C.H. and Tarrer, A.R.: "Coprocesing of coal with waste grease", in 11th annual international Pittsburgh coal conference, Univ. of Pittsburgh, P.A. (1994).
20. Orr, E.C., Shi, Y. and Ji, Q.: "Vacuum pyrolyzed tire oil as a coal solvent", in 210 th ACS national meeting, Washington, D.C., (1995).
21. Stiller, A.H. and Dadyburjor, D.B.: "Coprocesing of agriculture and biomass waste with coal", in 209th ACS national meeting, Washington, D.C. (1995).
22. Mirza, Z.B., Sarkar, M.K., and Sharma, D.K., *Fuel Processing Technology*, **9**, 149-162 (1984).
23. Dorland, D., Stiller, A.H. and Mintz, E.A., *Fuel Processing Technology*, **30**, 195-204 (1992).
24. Kershaw, J.R. and Bagnell, L.J., *Fuel*, **66**, 1739-1741 (1987).
25. Miller, R.L. and Wasden, F.K.: *Fuel Processing Technology*, **9**, 117 (1984).
26. 김지동, 최익수, 김중기, 민병무, 김종원: "왕겨로부터 가연성 가스 제조에 관한 실험 연구", KE-8010, 한국종합에너지연구소 보고서 (1980).