목재공학14(3) : 43~46, 1986(原著)
Wood Sci. & Tech.14(3) : 43~46, 1986

木質 廢材의 熱-化學的 방법에 의한 메틸알콜과 代替에너지 가스의 合成(Ⅱ)

-加厭下에 알칼리塩을 촉매로 사용한 톱밥, 볏짚 그리고 왕겨의 熱化學的 分解-[*1]

李 丙 根[*2]

Synthesis of Methyl Alcohol and Alternative Gases for Petroleum by Thermochemical Gasification of Waste Lignocellulosic Materials(Ⅱ)

Thermochemical Conversion of Sawdust, Ricestraw and Ricehusk Using Alkali Salts as Catalyst by Pressurized Reactor[*1]

Byung Guen Lee[*2]

Summary

A stainless steel autoclave reactor, which is the property of Pacific Northwest Laboratories(PNL) and located in PNL, was acted for pyrolysis and gasification of sawdust, ricestraw, and ricehusk. The initial reaction temperature of this reactor was 300°C, and up to 500°C to complete pyrolysis and gasification reaction. The maximum exerted pressure on this reactor was 800 psig. In order to examine the effect of catalyst on reaction temperature, K_2CO_3 and nickel/alkali carbonate catalyst mixture were also used.

The experimental results obtained with this reactor indicated that good yields of methane-rich gas(exceeding 40% methane) can be produced. The product gas mixtures were also identified to be CO, CO_2, C_2H_4, and CH_3CHO etc. by Gas Chromatography and Mass Spectrometer.

1. 緖 論

바이오매스를 원료로 한 本質 炭水化物을 분해하여 CH_4를 비롯한 여러 light hydrocarbon 및 메탄알콜에 이르기까지 여러수준의 Btu.를 지니는 기체연료나 액체연료를 포함해 석유에 대체되는 여러 화학공업의 원료를 제조하려는 노력이 Robert Mudoch이후 지금까지 계속되어 왔으며 현재에도 열화학적인 분해방법[1~5]을 비롯해 발효법[6~7]과 유전공학기법[8~9]을 이용한 연구가 꾸준히 진행중이다.

최근에 일시적인 원유가의 하락으로 인한 바이오매스의 에너지化에 관한 연구가 잠정적으로 주춤하는 현상이지만 이것은 어디까지나 일시적인 현상으로 결국 유한한 석유자원에 대체되어 얻을 수 있는

*1. Recieved for publication on June, 1986. This paper is intended as the report of the cooperative project between the Yeungnam University and the Pacific Northwest Laboratories(PNL) of Battelle. This project is supported by the Korea Science and Engineering Foundation(KOSEF)and the National Science Foundation(NSF).

*2. 嶺南大學校 農畜産大學 College of Agriculture and Animal Sci., Yeungnam University, Kyungsan, Korea.

천연자원으로는 바이오매스만이 유일한 자원이라 해도 과언이 아니다. 바이오매스의 대체자원으로서의 이용을 비롯한 여러 개발기술中 본 연구는 熱-化學的인 방법에 의해 CH_4를 비롯한 기체연료의 합성은 물론 CH_3OH를 합성하려는 노력의 일환으로 지금까지는 목질물질의 분해반응의 중요한 인자인 열분해온도와 촉매의 영향을 상압에서 석영반응탑을 사용하여 실험한 결과를 보고[10]한 바 있다. 이와 관련지어 본 연구는 이러한 조건下에서 반응압력이 이들 light hydrocarbon의 수율에 미치는 영향을 조사하여 앞으로 계속되는 메탄을 주성분으로 한 medium Btu 가스와 메틸알콜의 합성을 위한 기초자료를 얻고저한다.

2. 基礎 理論

2.1 氣體化理論

목질물질의 열분해에 의해 생성된 물질은 결국 휘발성물질과 목탄으로 구별되며 휘발성물질은 H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, 그리고 C_3H_6등의 기체 혼합물로 구성되어 있으나 그 量은 목재의 10~20%에 지나지 않는 존재로 간주된다. 한편 목탄은 목질물질의 70% 이상의 열용량을 가지고 있는 물질로, 목질물질의 氣體化反應은 사용하는 목질물질의 종류에 따라 약간의 차이가 있긴 하지만 결국 목질물질의 열분해에 의해 생성된 목탄의 氣體化를 주로 뜻한다. 이 목탄의 氣體化는 다음과 같은 반응구조를 가지고 있다. 반응탑에서 일어나는 반응을 나열하겠다.

Steam Gasification

$C+H_2O \rightleftarrows CO+H_2$ $\triangle H=+32.4$ Kcal/gmol

Hydrogen Gasification

$C+2H_2 \rightleftarrows CH_4$ $\triangle H=-21.8$ Kcal/gmol

Partial Oxidation

$2C+O_2 \rightleftarrows 2CO$ $\triangle H=-54.2$ Kcal/gmol

Carbon Dioxide Gasification $\triangle H=+40.3$ Kcal/gmol

$C+CO_2 \rightleftarrows 2CO$

반응탑에서 일어나는 氣體化反應은 위의 반응들이 主反應이지만 여러 반응조건에 따라 생성되는 기체의 종류와 조성에는 약간의 차이는 있다.

2.2 메탄化理論

목질물질의 열분해에 의해 생성된 목탄은 다음과 같은 반응을 거쳐 일반적으로 CH_4 기체를 생성하는 것으로 알려져 있다.

$C+2H_2 \rightleftarrows CH_4$ $\triangle H=-21.8$ Kcal/gmol (1)

$CO+3H_2 \rightleftarrows CH_4+H_2O$

$\triangle H=-49.3$ Kcal/gmol (2)

$CO_2+4H_2 \rightleftarrows CH_4+2H_2O$

$\triangle H=-39.4$ Kcal/gmol (3)

이때 잉여의 CO_2는 다시 수소와 반응하여 즉,

$CO_2+H_2 \rightleftarrows CO+H_2O$ $\triangle H=+9.9$ Kcal/gmol (4)

의 과정을 밟고 생성된 CO는 다시 반응메카니즘 (2)를 거쳐 CH_4를 생성하게 된다.

위 반응에서 CH_4를 합성하기 위해서 높은 부분압을 필요로 한다는 사실을 주목할 필요가 있으며 반응메카니즘 (4)에서 약간의 흡열반응을 필요로 하는 반응메카니즘도 나타나지만 반응메카니즘(1)(2)(3)에서 보듯이 상당히 높은 발열반응으로 목질물질의 열분해는 CH_4의 합성과 동시에 상당히 많은 폐열을 이용할 수 있는 장점도 가지고 있다.

2.3 Methanolysis 理論

일반적인 메틸알콜의 合成理論은 다음 반응식에 의해 나타낼 수 있다.

$2H_2+CO \rightleftarrows CH_3OH$ $\triangle H=+21.7$ Kcal/gmol

$3H_2+CO_2 \rightleftarrows CH_3OH+H_2O$ $\triangle H=+46.2$ Kcal/gmol

위 반응식에서 보다싶이, 이 두반응 메카니즘은 첫째 메틸알콜을 합성하기 위해서는 높은 압력을 필요로 한다는 사실이며, 둘째 3분자나 1분자의 기체로 부터 1분자의 메틸알콜을 합성하는 반응이므로 역시 높은 압력을 필요로 한다는 사실이다.

지금까지 목질물질의 熱分解理論과 Methanolysis 理論을 통해 반응탑내에서 반응할 각각의 반응들이 흡열반응과 발열반응및 높은 압력을 필요로 하는 반응들이 서로 경쟁적으로 이루어지기 때문에 어떤 한 반응만 선택적으로 수행하기란 매우 어려운 실정이다. 단지 우리가 필요로 하는 반응메카니즘에 가장 적합한 반응조건을 찾아 실험적인 방법을 통해 그 반응을 수행하는 방법이 제일 합리적이고 실제적이라 말할 수 있다.

3. 材料 및 方法

3.1 材料

톱밥, 벗짚, 그리고 왕겨를 목질물질의 熱-化學的 分解의 원료로 사용했으며 이와 동시에 분해속도를 증가시키거나 생성가스의 수율을 증가시킬 목적으로 K_2CO_3와 Ni-$CaCO_3$와 Ni-Na_2CO_3의 혼합물질을 촉매로 사용하였다. 그리고 N_2 가스를 이 Stainless steel autoclave reactor의 불활성기체로 사용하였다.

3.2 方 法

Pacific Northwest Laboratories(PNL)이 소유하고 있는 Stainless steel autoclave reactor를 이용하여 위에 언급한 목질물질들의 熱-化學的 分解를 시도하였다. Fig.1에서 보는 바와 같은 1ℓ짜리 batch type을 사용하였다. 이 장치는 교반기능, 반응온도, 반응압력을 임의로 측정할 수 있는 장치도 부착되어 있고 냉각수를 투입하여 系內를 급히 냉각시킬 수도 있다. 過壓에 대한 안전장치로 안전밸브와 동시에 외벽은 강철판으로 제조한 보호벽으로 둘려 쌓여 있어 600psig의 압력에도 견딜 수 있도록 고안되었다. 이 reactor는 수증기와 CO등을 系內로 보내어 $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$의 반응이나, $2H_2+CO$ CH_3OH의 반응등 필요에 따라 기타의 반응을 완성시키기 위해 여러 흡입밸브도 부착되어 있다. 한편 생성된 product gas와 liquid는 이 그림上에는 나타나지 않지만 GC나 HPLC와 같은 분석기기에 의해 성분 분석을 할 수 있는 장치도 부착되어 있다.

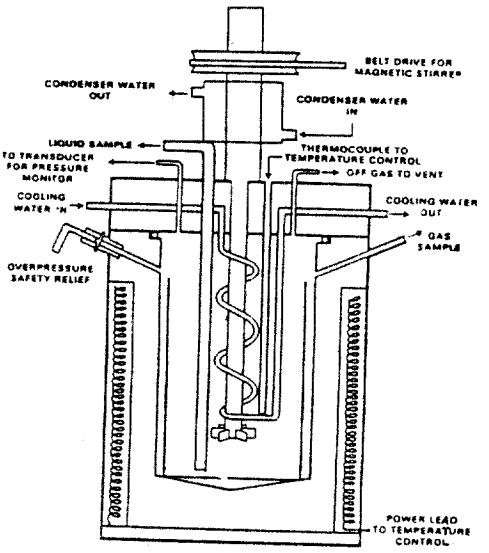

Fig.1. Batch type autoclave reactor.

4. 結果 및 考察

Table1은 R.S.Butner와 그의공동연구자들[1]이 반응온도 450°C - 700°C, 반응압력 1-100기압, 반응시간 30~60분, 그리고 K_2CO_3와 $Ni-Na_2CO_3$의 혼합촉매를 Fig.1의 장치를 사용하여 도시의 쓰레기중 有機性 폐기물의 熱-化學的 分解 결과이다.

한편 Table 2는 본 연구자가 Pacific Northwest Laboratories에서 Fig.1의 장치를 사용하여 그들과 똑 같은 조건하에서 실험한 결과이다.

Table1과 2를 통해 본 연구실험의 결과는 위에 언급한 여러 氣體化理論中 CH_4의 合成理論은 높은 반응온도(700°C)와 높은 압력(100기압)을 필요로 하는 반응으로 앞으로 더 높은 온도와 압력이 더 큰

Table 1. Conversion varieties of catalytic(alkali-based), municipal organic wastes gasification

Temp.(°C)	Time(min.)	Pressure(atm.)	Carbon Conversion(%)	Conversion to Methane(%)	%Gas Composition $CH_4/H_2/CO_2$
450	30	1	31	10	25/40/35
450	45	50	57	18	28/37/35
450	60	100	82	24	29/27/44
600	30	50	80	20	30/27/43
600	60	100	95	31	39/25/36
700	30	50	94	29	37/25/38
700	60	100	95	35	41/20/39

Table 2. Conversion varieties of catalytic(alkali-based), rice straw and ricehusk gasification

Temp.(°C)	Time(min.)	Pressure(atm.)	Carbon Conversion(%)	Conversion to Methane(%)	%Gas Composition $CH_4/H_2/CO_2$
450	30	1	52	12	28/40/32
450	45	50	79	21	30/35/35
450	60	100	98	26	34/29/37
600	30	50	92	24	32/28/40
600	60	100	99	34	40/29/31
700	30	50	96	31	39/26/35
700	60	100	99	38	44/21/35

수율의 CH_4를 함유하는 혼합기체가 될지는 의문이나 이 실험의 경향으로 보아 충분히 시도해 볼 가치가 있는 실험으로 생각되는 바이다.

5. 結 論

위 실험결과를 통해 熱-化學的 分解에 의한 바이오매스의 대체에너지化의 가능성은 이미 다른 연구자들에 의해서도 여러 방법을 통해 증명되었으며 또한 본 연구실험의 결과에서도 理論的으로는 충분히 medium이나 high Btu기체를 합성할 수 있음을 보여주고 있는 바 앞으로 계속되는 연구실험을 통해 보다 높은 농도의 CH_4를 함유하는 발열량이 높은 혼합기체의 합성을 위한 노력과 동시에 메틸알콜의 합성을 위한 노력도 동시에 시도하겠다.

Literature cited

1. Butner, R. S., L. J. Sealock, and D. C. Elliott. 1985. "Development of Water Slurry Gasification Systems for High-Moisture Biomass." Proceedings of the Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Gatlinburg, Tennessee, May 14, 1985. (in press). John Wiley, New York, New York.
2. Chynoweth, D. P., R. Biljetina, V. R. Srivastava, and T. D. Hayes. 1985. "Operation of an Integrated Experimental Test Unit for the Biological Gasification of Water Hyacinth-Sludge Blends at Walt Disney World." Proceedings of the Ninth IGT Symposium on Energy from Biomass and Wastes, Lake Buena Vista, Florida, January 28-February 2, 1985. (in press). IGT, Chicago, Illinois.
3. Sealock, L. J., D. C. Elliott, R. T. Hallen, R. D. Barrows, and S. L. Weber. 1982. Kinetics and Catalysis of Producing Synthetic Gases from Biomass, Annual Report(Dec. 1980-Dec. 1981), to the Gas Research Institute Report # GRI-80/0116/NTIS # PB82-214347. The Gas Research Institute, Chicago, Illinois.
4. Benson, P. H. 1984. "GRI Programs on Methane from Biomass and Wastes." Abstracts from National Meeting on Biomass R&D for Energy Applications, Solar Energy Research Institute, Publication SERI/CP-230-2430, SERI, Golden, Colorado.
5. Pack, G. E., R. E. Desrosiers, and K. Kamali. 1985. Preliminary Technical and Economic Evaluation of a Low Temperature Thermochemical Gasification Process. GRI Report # 85/0058, Gas Research Institute, Chicago, Illinois.
6. Otto, K and Shelef, M. 1980. "Fuel" 58.
7. Allan, G.G. Unpublished Work.
8. Pearl, I.A and Beyer, D.L. 1982. J. Org. Chem., 27, 2287.
9. Allan, G.G. and Freeman, H.G. 1970. U.S. Patent 3,518,159.
10. Lee, Byung G. 1986. Korean "Wood Science and Technology" Vol. 14, No.2 : 21-28.