

석탄과 폴리프로필렌의 공동액화 특성

정대희 · 이진영 · 정태진 · 한 춘

광운대학교 화학공학과

Characteristics of Coal/Polypropylene Coliquefaction

Daeheui Jeong, Jinyoung Lee, Taejin Jeong and Choon Han

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

요 약

본 연구에서는 순간 고온식 tubing-bomb reactor를 사용하여 Alaska산 아역청탄과 폴리프로필렌(PP)의 공동액화시 상승효과 및 특성을 분석하고자 하였다. 석탄과 PP의 조성 및 수소공여용매의 양을 변화시켜가며 공동액화시와 각 물질의 단독액화를 비교시 상당한 상승효과를 파악할 수 있었다. 즉, 430°C 및 450°C에서 30분간(석탄 2 g+PP 2 g)을 tetralin 4 ml와 함께 공동액화시 단독액화에 비해 각각 20.0, 11.6%의 상승효과를 가져왔다. 한편, GC 분석 결과 PP액화시 tetralin으로부터 수소공여가 이루어지지 않은 것으로 밝혀졌으며 석탄 단위질량액화시 tetralin의 naphthalene으로 전환량은 0.70~0.83으로 나타났다. 또한 decalin 추출로 공동액화시 석탄과 PP 각각의 전환율을 구하여 석탄 또는 PP 단독액화시의 액화율과 비교한 결과, 430°C에서 석탄혼합물 대 tetralin의 비가 1:1인 조건에서 20% 상승효과는 PP의 액화율 상승이 주도한 것으로 나타났으며 석탄이 PP분해시 촉매 효과를 나타내는 것으로 해석되었다.

Abstract— Synergistic effect and characteristics of coliquefaction with Alaskan subbituminous coal and polypropylene (PP) were investigated in a tubing-bomb reactor. Coliquefaction results showed considerable synergistic effect on conversions for various coal/PP compositions and tetralin additions. Therefore, coliquefactions conversions at 430°C and 450°C with (coal 2 g+PP 2 g) and 4 ml tetralin appeared 20.0 and 11.6 per cent higher respectively compared to the conversion of (coal+tetralin) and (PP+tetralin) liquefactions. According to gas chromatographic analyses, hydrogen was not needed during PP liquefactions. On the other hand, 0.70~0.83 part of tetralin per part of coal was converted into naphthalene by donating hydrogen to free radicals during liquefaction. Also, extraction results by decalin proved that synergistic effect of coliquefaction were mainly due to PP decomposition catalysed by coal.

1. 서 론

석탄액화공정의 실용화를 저해하는 가장 큰 요인은 낮은 경제성에 있다. 그동안 액화공정 개선 및 촉매개발로 액화유 생산비를 낮추어 왔으나 아직도 그 생산비가 높아, 1996년 Bechtel 사의 경제성 분석에 의하면 석탄 액화유 생산비는 28.70 \$/bbl로 현재의 원유가인 20 \$/bbl 안팎보다 훨씬 높다¹⁾. 이와같이 높은 액화유 생산비는 고가의 수소비용에서 기인한다. 즉, 석탄내 H/C 비율은 0.8

±0.15인 반면 원유의 H/C 비율은 약 2로 원유와 유사한 H/C 비율의 액화유 제조를 위하여는 석탄액화시 자유기(free radical)로 수소가 공급되어야 하기 때문이다.

한편, 1980년대 후반 Gatsis 등은 폐플라스틱, 폐고무 등 고수소함유물(H/C≈2)을 석탄과 공동액화(coliquefaction)시킴으로써 수소공급은 물론 액화상승효과를 얻을 수 있었다^{2,3)}. 최근에는 이렇게 폐기되는 고수소함유물을 사용함으로써 석탄액화유 생산비를 22.36 \$/bbl(1996년 기준)로 낮출 수 있다는 경제성 분석이 발표되

고 있다". 이러한 획기적 현상으로 인하여 미국, 일본등 선진각국은 현재 공동액화연구에 박차를 가하고 있다.

국내의 경우, 1994년도 폴리프로필렌(polypropylene, PP)의 폐기량은 532,896 ton이었으며 이 중 재활용율은 11.6%에 불과하였다. 또한 폴리프로필렌은 기타 다른 플라스틱과 마찬가지로 수소함유량이 높고 지방족 구조를 띠고있어 수소공여능력이 높으며 Huffman 등⁴⁾의 연구 결과에 의하면 폴리에틸렌(polyethylene) 보다 공동액화시 수율이 높다고 발표하였다. 뿐만 아니라 폴리프로필렌은 공동액화시 액화도에 높은 상승효과(synergistic effect)를 주는 것으로 알려져 있으며^{5,6)}, 특히 폐기되는 본 물질의 환경부담금 흡수를 감안시 석탄액화의 가격 경쟁력을 대폭 향상시킬 수 있다.

Palmer 등⁷⁾은, 석탄과 폴리에틸렌의 공동액화시에 비하여 석탄과 PP의 공동액화시 상승효과가 뚜렷하였으며 TGA(thermogravimetric analyzer)를 사용해서 1000 °C 까지 온도를 올린 pyrolysis 실험에서 순수 플라스틱이 완전 분해되지만 H₂/tetralin의 액화환경에서는 PP의 액화율이 현저히 저해되었음을 발표하였다.

Taghici 등⁸⁾은 철분계 촉매 및 HZSM-5 지올라이트와 함께 PP, PE, PET(polyethylene terephthalate) 그리고, 혼합된 폐플라스틱을 사용하여 420°C~430°C 액화온도에서 80~98%의 oil 수율을 얻었으며, 공동액화시 석탄 또는 플라스틱만 단독으로 액화시켰을 경우보다 10%까지의 높은 상승효과를 얻었다.

그러나, 이제까지 이러한 상승효과에 대한 정량적 파악이 미흡한 실정이며 명확한 현상규명이 이루어지지 않은 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 공동액화시 나타나는 상승효과 및 특성을 파악하기 위하여 석탄과 폴리프로필렌의 조성, tetralin(tetrahydronaphthalene)양, 수소가스 첨가량, 온도 및 반응시간 등을 변화시켜가며 석탄과 폴리프로필렌과의 공동액화 실험을 수행하였다. 또한 액화물에 대한 GC(gas chromatography) 분석과 함께 decalin(decacyhydronaphthalene) 추출을 통하여, 공동액화에 따른 tetralin의 수소공여도는 물론 공동액화시 석탄과 폴리프로필렌 각각의 액화도를 파악하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에서 선정된 석탄시료는 Alaska산 아역청탄으로서 -200 mesh로 파쇄 후, 대기의 영향을 억제시키기 위하여 데시케이터에 보관하여 매 실험시 소량 채취하여 사용하였다. 석탄시료에 대한 공업분석 및 원소분석 결과는 Table 1, 2에 나타내었다. PP는 한국유화(주) 제

Table 1. Proximate analysis of coal sample.

(단위: wt%)					
Coal	Rank	F.C	H ₂ O	V.M	ASH
Alaska	Subb.C	36.91	12.10	43.07	7.92

*as received basis.

Table 2. Elementary analysis of coal sample.

(단위: wt%)					
Coal	C	H	N	O	S
Alaska	59.50	4.89	0.79	34.69	0.13

*dmmf basis.

품을 사용하였다.

본 공동액화반응에서는 수소공여용매로서 수소공여능력이 우수한 tetralin을 사용하였으며 고압(50 kgf/cm²)의 수소가스 첨가시에는 99.9%의 고순도를 사용하였다.

2-2. 장치 및 방법

공동액화실험을 위한 반응장치로는 tubing-bomb reactor가 사용되었다. 본 반응기는 autoclave와 비교시 450°C 까지 온도상승시간이 1~2분으로 매우 빨라 액화특성규명에 적합하다. 본 반응장치(Fig. 1)는 크게 진동

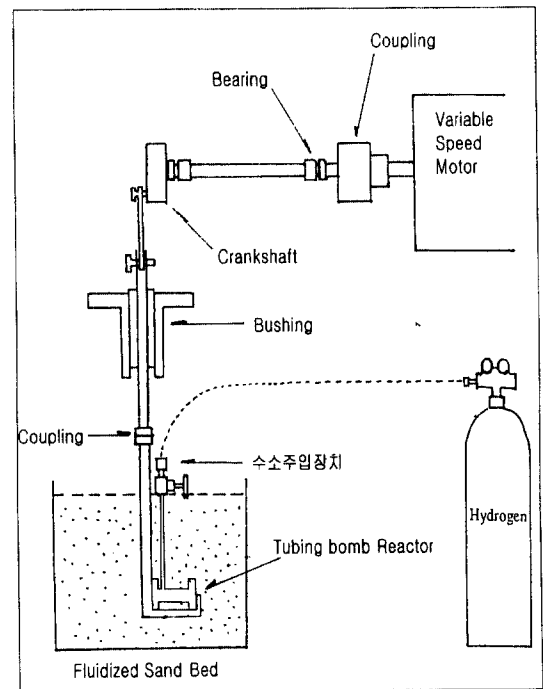


Fig. 1. Schematic diagram of the tubing-bomb reactor in a fluidized sand bed.

장치, 유동층 가열장치 그리고 반응기 부분으로 구성되었다. 이 때 진동장치 부분은 액화반응시 반응물간의 물질전달이 용이하도록 변속모터에 의한 회전력을 크랭크축으로 전달하여 지지대를 상하 왕복운동시켰다. 또한, 지지대는 유동층과 반응기간의 열전달이 일정하도록 수평형으로 설계하였다. 유동층 가열장치는 유동층로, 온도제어장치 및 compressor로 구성되어있으며 유동층로는 Tecam Model SBL-2D(Techne, Inc, 온도범위: 0~600°C)를 사용하였으며, 온도제어장치는 Tecam Model TC-4D(Techne, Inc, 온도범위: 0~800°C)로서 온도편차는 ±2°C 이내이었다.

또한 compressor는 AC-202U(경원기계(주), 최고 사용압력 11 kgf/cm²)을 사용하였다. 반응기로는 내용적 50 ml의 순간가열식 tubing-bomb reactor를 사용하였으며, 반응시 고압가스의 누출을 방지하기 위하여 무른 재질의 구리 gasket을 사용하였다.

공동액화시 tubing-bomb reactor에(석탄+PP)시료를 조성 변화시키며 4 g 주입시키고 tetralin을 첨가하였다. 이 때 430°C에서는 tetralin의 양을 0~8 ml까지, 450°C에서는 tetralin의 양을 0~8 ml 까지 변화시키며 주입하였으며 수소 미첨가시 시험압력은 대기압을 유지시켰고 수소 첨가시에는 초기 수소압력을 50 kgf/cm²로 유지시켰다. 또한 수율의 상승효과가 나타난(석탄+PP) 4 g, tetralin 4 ml를 기준으로, 반응온도 430°C와 450°C에서 공시험(blank test) 결과 석탄자체에서 생성되는 oil이 0.01% 미만임으로 석탄이 안정한 유기물로 존재한다는 것을 확인한 후, 반응시간을 5분에서 60분까지 변화시키며 액화실험을 실시하였다.

2.3. 액화물 분석

액화실험 후, 반응기를 반응장치에서 탈착한 다음 물과 대기 중에서 약 10분에 걸쳐 서서히 냉각시켰다. 반응기에서 꺼낸 액화산물은 thimble filter(28×100 mm, LOT. No. 84)에 담아 soxhlet heater를 사용하여 THF(tetrahydrofuran)로 24시간 추출하였다. Thimble filter에 담겨있는 THF 불용분은 진공건조기 내에서 24시간 진공건조시킨 후, 다음 식으로 액화율을 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{공동액화율(\%)} \\ & = \frac{(\text{석탄의질량(dry base)} + \text{PP의질량}) - (\text{THF불용분})}{\text{석탄의질량(dry and ash free base)} + \text{PP의질량}} \\ & \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

아울러 반복실험을 통하여 액화율 계산시 ±1.5%의 재현성을 유지시켰다. Tetralin은 액화시 수소를 free radical에 공여하고 naphthalene으로 전환되는 것으로 알려져있으며 본 GC 분석으로 수소소모량을 측정할 수

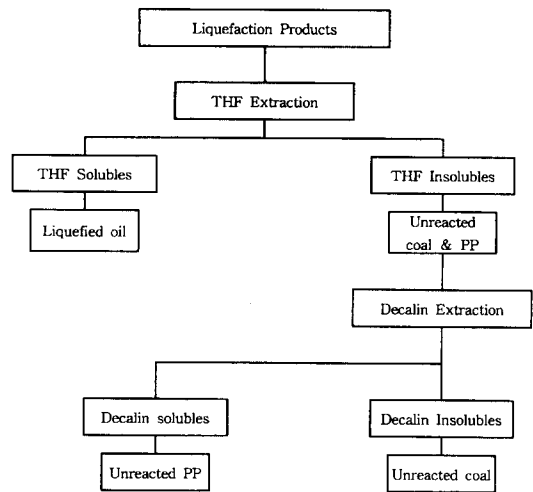


Fig. 2. Forward sequential solvent extraction procedure for product separation.

있다. 즉, GC에 의해 tetralin 농도변화를 측정함으로써 tetralin으로부터의 naphthalene으로의 전환량이 계산되며 이는 즉, 액화시 tetralin의 수소소모량에 해당된다. 본 분석에 이용된 기종은 Hewlett-Packard 4890A이며 분석에 따른 기기조건은 다음과 같다.

- Column: Hewlett-Packard series 530 μ capillary (1/8" column, 3 m)
- Carrier gas: He (50 ml/min)
- Temperature: injector 150°C
- detector 250°C
- column 100°C
- Detector: TCD (thermal conductivity detector)

아울러 Fig. 2에 나타낸 것처럼, THF 불용물질인 미반응석탄과 PP는 온도를 180~186°C로 유지시킨 상태에서 3시간 동안의 decalin추출을 통하여 decalin 가용물인 미반응 PP를 미반응석탄으로부터 분리시켰다.

3. 결과 및 검토

3-1. 석탄과 PP의 공동액화시 상승효과

이제까지 공동액화시 액화율의 상승효과는 PP, PE, CWP(commingled waste plastics)등과 같은 고수소함유물의 역할에 의한 것이라 언급되어왔으나 구체성에 대한 확증이 부족하였다^{2,6, 7,11)}. 따라서 본 연구에서는 석탄과 PP의 공동액화 현상을 구체적으로 규명하기위한 실험을 실시하였다.

일반적으로 석탄은 350°C 정도에서 열분해 및 안정화가 시작되고 450°C 이상에서 coking 현상이 나타나는

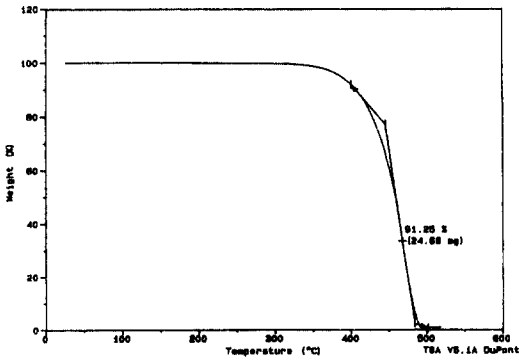


Fig. 3. TGA analysis of the PP sample.

것으로 알려져있다¹²⁾. 한편, 온도에 따른 PP의 중량변화를 TGA로 분석한 결과(Fig. 3) 열분해는 400°C에서 본격적으로 시작되어 500°C에서 종결되는 것으로 나타났다. 따라서 석탄과 PP에 의한 공동액화시 반응온도는 석탄액화도와 PP의 열분해 온도를 감안한 400 내지 450°C의 범위로 결정하였다.

우선 석탄과 PP의 공동액화시 액화율의 상승효과를 고찰하기 위하여 석탄+PP를 4 g으로 하여 그 조성비를 1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1로 조절 하였다. 반응온도 430°C에서는 tetralin양을 2 ml 간격으로 0~8 ml 까지 변화시켰으며 450°C에서는 tetralin의 양을 4 ml 간격으로 0~8 ml 까지 변화시켜가며 30분간 액화를 진행시켰다.

실험결과, tetralin을 첨가하지 않거나(Fig. 4) tetralin을 6 ml(Fig. 7), 또는 8 ml(Fig. 8) 첨 가하였을 때는 액화율의 상승효과는 미미하게 나타났다. 그러나, tetralin을 2 ml(Fig. 5), 또는 4 ml(Fig. 6)를 첨가하였을 때는 액화율의 상승효과를 관찰할 수 있었으며 특히, 2

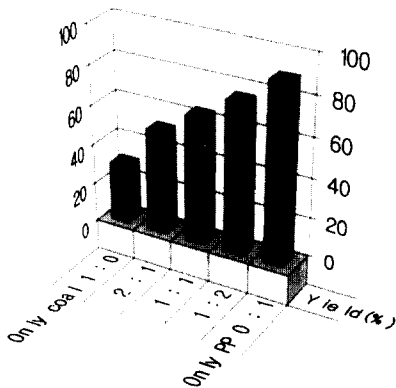


Fig. 4. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:0 (T=430°C, t=30 min., (coal+PP) 4 g, tetralin 0 ml).

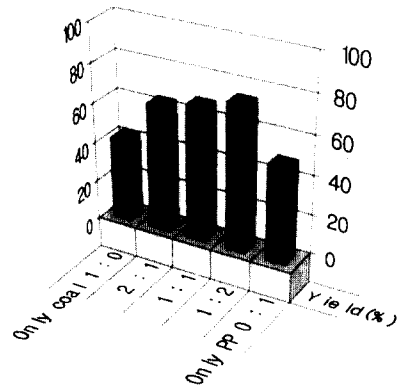


Fig. 5. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 2:1 (T=430°C, t=30 min., (coal+PP) 4 g, tetralin 2 ml).

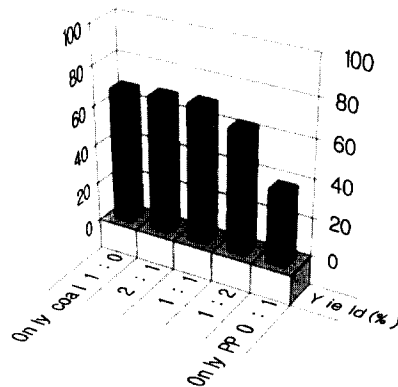


Fig. 6. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 (T=430°C, t=30 min., (coal+PP) 4 g, tetralin 4 ml).

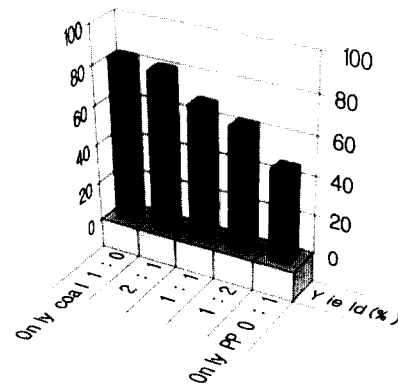


Fig. 7. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 2:3 (T=430°C, t=30 min., (coal+PP) 4 g, tetralin 6 ml).

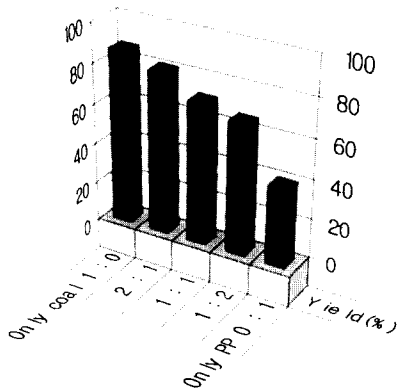


Fig. 8. Colliquation results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:2 (T=430°C, t=30 min., (coal+PP) 4 g, tetralin 8 ml).

ml 첨가시에는 20% 이상의 뚜렷한 상승효과가 나타났 다. Taghici 등⁹⁾은 아역청탄(Blind Canyon coal)과 MWP(mixed waste plastic)를 1:1로 혼합하여 tetralin 내 에서 공동액화시, 촉매를 사용하지 않았을 때는 11%, 촉매를 사용하였을 때는 12%의 상승효과가 나타남을 확인하였다. 이에 비해 본 실험에서는 Fig. 5에서 보여 지듯이 석탄과 PP를 1:1로 혼합하여 2 ml tetralin 내 에서 공동액화시 20% 이상의 상승효과를 확인할 수 있었 다. Taghici 등의 실험 data와의 상승효과 정도 차이는 탄질 및 plastic 종류가 다른 데서 주로 기인된 것으로 사료된다. 따라서 tetralin을 2 ml 투입시켰을 때 상승효 과가 가장 크며 그 이상 투입시 효과는 낮아지는 경향 을 보였다. 이는 방향족 수소공여용매인 tetralin이 석탄 의 액화시 수소공여용매 역할을 하지만, PP의 액화시에는 오히려 PP의 액화를 저해하는데서 비롯된다^{10, 11)}. 이 러한 상승효과는 기존공정에서 촉매에 의한 효과보다 훨씬 크며 공동액화의 큰 장점이다.

반응온도 430°C에서 tetralin을 첨가하지 않고 석탄만 을 액화시 액화율은 30.36% 였으며 PP의 함량이 증가 함에 따라 액화율이 증가하였다. 그러나, 430°C에서 te tralin을 8 ml 첨가하여 액화 반응을 유도하였을 때 석탄 만에 의한 액화율은 87.46% 였으며 PP의 함량이 증가 함에 따라 액화율이 감소하였다. 이는 Palmer 등¹⁰⁾의 TGA를 사용해서 1000°C 까지 온도를 올린 pyrolysis 실험에서 순수 플라스틱이 완전 분해되지만 H₂/tetralin의 액화환경에서는 현저히 분해가 저해되기 때문임을 밝혔 으며 본 연구결과와 부합한다. 따라서, 석탄, PP, (석탄+ PP)의 혼합물은 액화시 첨가되는 tetralin의 양에 따라서 각기 다른 양상을 보임을 알 수 있었으며 공동액화시 수율의 상승효과가 단순히 PP의 수소공여용매 역할에 기인한 것이 아님을 암시해준다.

3-2. Tetralin 및 공여수소 변화에 따른 상승효과

1988년, Gatsis 등은 석탄과 PP에 의한 공동액화시 heptane 가용생성물 약 80%와 toluene 가용생성물 약 90%를 얻을 수 있는 최적반응조건을 발표한 바 있다^{2, 3)}. 본 연구에서는 추출 용매로 THF를 사용하였으며 액화 조건(온도, 시료의 조성, 반응시간, 용매의 양)을 변화시 켜가며 최적반응조건을 얻고자 하였다.

석탄과 PP의 각 조성에 대하여 반응온도 430°C, 반응 시간 30분을 고정하고 tetralin 투입량을 변화시킨 실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 석탄만 액화시에는 tetralin 의 양이 0에서 8 ml로 증가함에 따라 액화율이 증가하 지만, PP의 경우는 오히려 액화율이 감소하는 경향을 보 였다. 이는 석탄의 반응초기 열분해시 생성되는 자유기 에, tetralin이 naphthalene으로 전환되는 과정에서 생성 되는 수소를 공급하여 안정한 저분자 물질의 생성을 촉 진시키며 한편으로는 방향족 수소공여용매인 tetralin이 PP의 액화를 저해한다는 것을 의미한다. 석탄과 PP의 1:1 공동액화시에 tetralin을 미첨가한 경우 액화율은 64%였으며 tetralin을 4 ml 첨가한 경우 액화율은 70%로 서 용매 미첨가시에 비하여 6% 증가하였다. 그러나 4 ml 이상의 용매를 첨가한 경우에 더 이상 증가하지 않았 다. 한편 430°C에서 석탄과 PP를 1:1의 비율로 혼합한 상태에서 tetralin을 혼합물과 같은양 이하로 투입시켜 공동액화시, 석탄 또는 PP만의 tetralin과 액화시의 액화 율 합과 비교하였을 때 상승효과는 20.6 %로 최대값을 나타냈다. 따라서 430°C에서 석탄과 PP의 1:1 공동액화 시의 최적조건은(석탄+PP):tetralin=1:1 임을 알 수 있었 다. 또한, 430°C에서 석탄과 PP의 조성비를 2:1 그리고, tetralin을 6 ml 이상 첨가하였을 때 tetralin의 석탄액화 증진효과¹⁰⁾에 의하여 80% 이상의 높은 액화율을 얻었다.

반응온도 450°C에서는 Fig. 10에 나타낸 것처럼 석탄 혼합물(석탄 2 g+PP 2 g) 대 용매의 비가 1:1인 경우, 11.6%의 상승효과가 나타났다. 용매의 미첨가시에는 혼

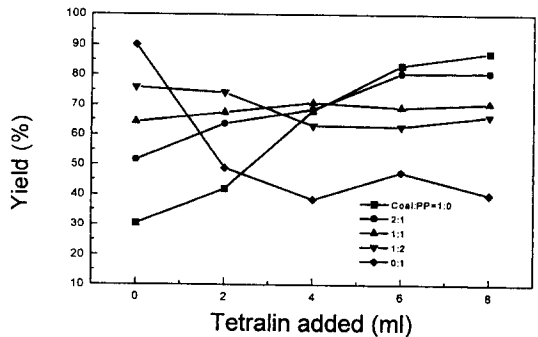


Fig. 9. Solvent effect on colliquation at 430°C, (t=30 min., (coal+PP) 4 g).

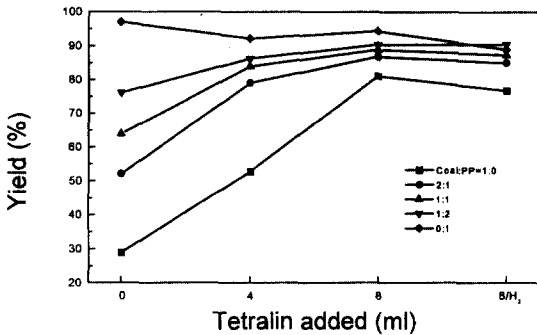


Fig. 10. Solvent effect on coliquefaction at 450°C, (t= 30 min., (coal+PP) 4 g).

합물 내에 PP의 함량이 증가할수록 액화율이 증가하였으며 석탄혼합물 대 용매의 비가 1:2인 경우에는 석탄 액화도의 상승으로 인하여 액화율의 상승효과는 관찰되지 않았다. Tetralin을 8 ml 투입한 상태에서 수소가스 (50 kgf/cm²)를 첨가 하였을 때 더 이상의 액화를 증가를 가져오지 않았다. 이러한 현상은 수소공여용매의 양이 충분한 상황에서 수소가스의 영향이 미미한 것으로 판단된다. 또한, 450°C에서 석탄과 PP의 조성비를 1:2로 유지시키며 tetralin을 8 ml 첨가시에는 90.4%의 높은 액화율을 얻을 수 있었다. 이와같이 높은 액화율은 450°C에서 PP의 자체 열분해현상(Fig. 3 참조)에서 기인하는 것으로 사료된다.

3-3. 공동액화 현상 특성

3-3-1. 액화물의 GC 분석

액화시 석탄의 열분해에 의해 생성되는 자유라디칼은

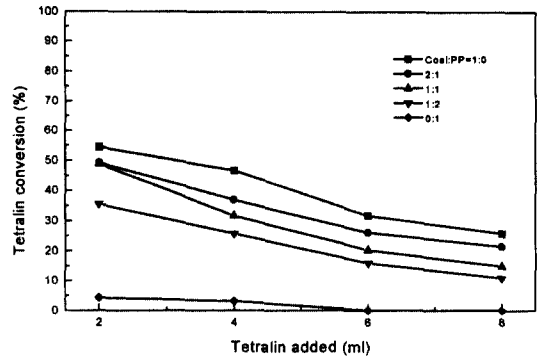


Fig. 11. Tetralin conversion to naphthalene at 430°C.

저분자로 안정화 될 때 수소를 필요로 하며 이는 tetralin의 naphthalene 전환과정에서 충족되는 것으로 알려져있다¹³⁾. 따라서 GC 분석을 통하여 tetralin의 naphthalene 전환율을 측정함으로써 공급되는 수소량을 파악할 수 있었다.

본 연구에서 액화실험을 실시한 430°C에서 tetralin 전환율 분석결과를 Fig. 11 및 Table 3에 나타내었다. 본 Figure와 Table에 의하면 PP만의 액화시에는 tetralin 전환율이 4.3% 미만으로서 naphthalene으로 전환되지 않으며, tetralin 양의 증가는 오히려 PP의 액화를 저해한다. 한편 석탄액화시 tetralin은 수소공여에 의해 naphthalene으로 전환되며 석탄 단위질량 대비 tetralin 전환량은 0.70~0.83으로 나타났다. 이 값은 과거 문헌에서의 값과 유사하며 석탄 단위질량 액화에 소요되는 tetralin의 naphthalene으로 전환되는 양을 의미한다¹⁴⁾. 한편(석탄+PP) 4 g을 기준으로 tetralin의 양을 2 ml에서 8

Table 3. Coliquefaction yields and tetralin conversion at 430°C (residence time: 30 min.).

Tetralin (ml) \ Coal: PP		1:0	2:0	1:1	1:2	0:1
0	Coliquefaction yield (%)	30.36	51.66	64.28	75.94	90.15
	Tetralin conversion (%)	0	0	0	0	0
	Tetralin conversion weight (g)	0	0	0	0	0
2	Coliquefaction yield (%)	41.94	63.73	67.52	74.17	48.83
	Tetralin conversion (%)	54.44	49.27	48.83	35.50	4.27
	Tetralin conversion weight (g)	1.07	0.97	0.95	0.70	0.08
4	Coliquefaction yield (%)	68.22	68.64	70.08	63.01	38.48
	Tetralin conversion (%)	46.72	36.94	31.72	25.69	3.15
	Tetralin conversion weight (g)	1.83	1.45	1.25	1.01	0.12
6	Coliquefaction yield (%)	83.21	80.52	69.19	62.78	47.43
	Tetralin conversion (%)	31.80	26.14	20.33	15.93	0
	Tetralin conversion weight (g)	1.87	1.54	1.20	0.94	0
8	Coliquefaction yield (%)	87.46	80.75	70.60	66.35	39.96
	Tetralin conversion (%)	25.85	21.48	14.86	10.88	0
	Tetralin conversion weight (g)	2.03	1.69	1.85	0.85	0

ml로 증가시킬수록 naphthalene으로의 전환율이 감소하는 경향이 나타났다. 특히 tetralin을 8 ml 첨가하여 석탄만 액화시켰을 때에는 tetralin 전환량은 2.03 g이었으며 이 때 87.46%의 높은 액화율을 보였다.

3-3-2. 반응시간에 따른 석탄과 PP의 액화율 변화

이제까지 실험을 통하여 석탄과 PP의 공동액화시 상승효과가 나타난다는 사실을 확인하였다. 그러나 공동액화 수율은 THF 가용의 전체 액화율로 표현되었으며 석탄과 PP 각각의 전환율이 분리되어지는 못하였다. 이러한 문제로 인하여 공동액화의 상승효과가, 석탄과 PP의 두 물질중 어느 물질에서 기인되는지를 파악하기 어려웠다. 그러나 최근의 연구결과, decalin에 의해 미반응물질 PP 추출이 가능함이 밝혀졌으며¹³⁾ 본 연구에서도 확인실험을 통하여 decalin 추출의 실효성이 인정되어 미반응물질 석탄과 PP를 2-3질의 분석방법으로 분리하였다.

따라서 본 연구에서는 공동액화시 상승효과가 나타난 (석탄 2 g+PP 2 g) 4 g, tetralin 4 ml의 조성하에서 반응온도를 430°C, 450°C로 유지하면서 시간별 액화를 시도하였다. 반응시간은 5분에서 60분까지 변화시켰으며, 시간별 산물은 THF와 decalin으로 추출하여 그 결과를 Fig. 12과 13에 나타내었다. 결과에 의하면 430°C에서 공동액화반응이 평형에 도달하기 위해서는 60분 이상의 시간이 소요되나, 450°C에서는 20분 만에 평형에 도달함이 확인되었다.

또한 액화율 상승효과가 높게 나타난 430°C에서 공동액화시 전체수율에 있어서 석탄과 PP가 각각 차지하는 비율과 석탄 또는 PP만 액화시킨 경우의 액화율을 비교하였을 때, 특이한 현상이 발견되었다. 즉, PP의 경우 공동액화에 의해 상승효과가 나타나지만 석탄의 경우 반대의 현상을 보이나 그 효과는 미약하다. 따라서 430°C에서 30분간 반응시 석탄의 경우는 석탄만 액화시

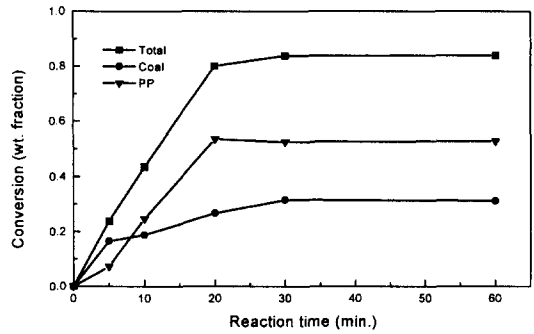


Fig. 13. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 (T=450°C, (coal 2 g+PP 2 g) 4 g, tetralin 4 ml).

켰을 때보다 공동액화시 액화율이 7.1% 하락하였으며 PP의 경우는 PP만 액화시켰을 때보다 공동액화시 액화율이 27.7% 상승하였다. 따라서 공동액화에 의한 20% 상승효과는 PP의 액화율 상승이 주도한 것으로 나타났으며 석탄이 PP 분해시 촉매효과를 나타내는 것으로 해석된다. 그러나, 아직 석탄의 어떠한 조성이 촉매역할을 하는지는 세계적으로 파악되지 않고 있다.

반응온도 450°C에서는 석탄 및 PP 모두 개별 액화시에 비하여 각각 5% 내외의 상승효과를 나타내고 있다. 즉, 30분 반응시 석탄의 경우는 석탄만 액화시켰을 때보다 공동액화시 액화율이 5.2% 상승하였으며 PP의 경우는 단독액화시 보다 6.4% 상승하여 전체적으로 11.6%의 액화율 상승을 가져온다. 특히, PP의 경우 반응온도 상승에 따라 반응속도가 빨라져서 평형상태 도달시간이 짧아지며 공동액화에 따른 상승효과는 낮아진다. 석탄의 경우 반응속도가 크게 증가하지 않으며 450°C에서의 점결현상(coking)으로 액화율 증가에 한계를 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Alaska산 아역청탄과 PP에 의한 공동액화실험을 통하여 액화상승효과 및 특성을 고찰하고자 하였다. 따라서 액화시간, 온도, tetralin 투입량 및 석탄:PP 비율을 변화시키며 액화실험을 실시하며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응온도 430°C에서 30분간 액화시, (석탄+PP) 4 g을 기준으로 tetralin을 첨가하지 않거나 tetralin 6 ml, 8 ml 첨가하였을 때는 액화율의 상승효과를 볼 수 없었다. Tetralin 미첨 가시, 석탄과 PP만의 액화에서 상승효과가 나타나지 아니한 것은 공동액화시 PP가 수소 공여용 매로서의 역할을 하지 않는다는 사실을 의미한다. 그러

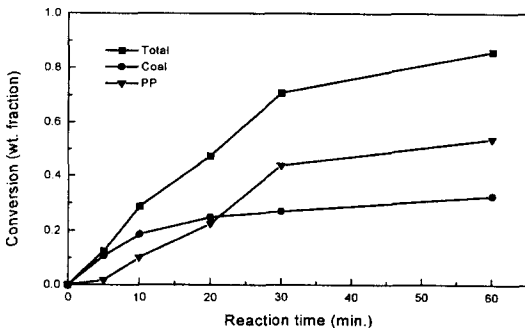


Fig. 12. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 (T=430°C, (coal 2 g+PP 2 g) 4 g, tetralin 4 ml).

나, tetralin 2 ml, 4 ml를 첨가하였을 때는 액화율의 상승효과를 관찰할 수 있었으며 특히, 2 ml 첨가시에는 20% 이상의 뚜렷한 상승효과가 나타났다. 한편 반응온도 450°C에서 30분간 액화시, 석탄혼합물(석탄 2 g+PP 2 g) 대 용매의 비가 1:1인 경우 11.6%의 상승효과가 나타났다.

2) PP만의 액화시 tetralin 전환율은 4.3% 미만으로서 tetralin양의 증가는 오히려 PP의 액화를 저해하는 것으로 나타났다. 한편 석탄액화시 tetralin은 수소를 자유기에 공여하여 naphthalene으로 전환되며, 이 때 석탄 단위질량 액화에 따른 tetralin 전환량은 0.70~0.83으로 나타났다.

3) 석탄만 액화시에는 450°C에서 보다 430°C에서 전체적으로 높은 액화율을 얻었다. 용매를 첨가하지 않았을 때는 2%, tetralin 4 ml 첨가시에는 15%, tetralin 8 ml 첨가시에는 6%의 액화율 차이를 보였으며 이는 450°C 이상에서 나타나는 석탄의 점결현상에서 기인된다고 판단된다. 따라서 430°C에서 tetralin을 8 ml 첨가하여 30분간 석탄만 액화시켰을 때, 87.46%의 높은 액화율을 얻을 수 있었으며 이 때 tetralin의 naphthalene으로의 전환율은 25.85% 이었다.

4) 430°C에서 30분간 액화시 석탄의 경우는 석탄만 액화시켰을 때보다 공동액화시 ((석탄 2 g+PP 2 g)+tetralin 4 ml) 액화율이 7.1% 하락하였으며 PP의 경우는 PP만 액화시켰을 때보다 공동액화시 액화율이 27.7% 상승하였다. 따라서 공동액화에 의한 20% 상승효과는 PP의 액화율 상승이 주도한 것으로 나타났으며 석탄이 PP 분해시 촉매효과를 나타내는 것으로 해석된다.

참고문헌

1. V.R. Pradhan, A.G. Comolli, L.K. Lee, and G. Popper, "Co-processing of waste plastics with coal and/or petroleum residuum", U.S.DOE/PETC Contractors Conference, Pittsburgh, July 9 (1996).
2. J.G. Gatsis, B.J. Nelson, M.J. Humbach, "Continuous bench-scale single stage catalyzed coprocessing", Contractor's Review Meeting, Pittsburgh, October 6-8 (1987).
3. D.A. Nafsis, M.J. Humbach, J.G. Gatsis, "Coal liquefaction coprocessing", Final Report, DOE/PC/70002-T6 (1988).
4. G.P. Huffman, Z. Feng, V. Mahajan, P. Sivakumar, H. Jung, J.W. Tierney and I. Wender, "Direct liquefaction of plastics and coliquefaction of coal-plastic mixture", Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 34-37 (1995).
5. S.R. Palmer, E.J. Hippo and M. Blankenship, "Co-conversion of coal/plastic mixture under various pyrolysis and liquefaction condition", Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 29-33 (1995).
6. M.M. Taghiei, Z. Feng, F.E. Huggins, and G.P. Huffman, "Coliquefaction of waste plastics with coal", Energy & Fuel, 8, 1228-1232 (1994).
7. K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, M.V. Ciocco, R.R. Anderson and G.A. Veloski, "Investigation of first stage liquefaction of coal with model plastic waste mixtures", Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 38-43 (1995).
8. E.C. Orr, W. Tuntawiroon, W.B. Ding, E. Bolat, S. Rumpel, E.M. Eyring and L.L. Anderson, "Thermal and catalytic coprocessing of coal and waste materials", Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 44-50 (1995).
9. R.J. Parker and D.W. Carson, "Coproprocessing of waste hydrocarbon feedstocks using counterflow reactor technology", Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 51-55 (1995).
10. R.K. Sharma, D.B. Dadyburjor, J.W. Zondlo, Z. Liu and A.H. stiller, "Coal-tire co-liquefaction", Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 56-60 (1995).
11. G.P. Huffman, Z. Feng, D. Bailey, J. Rockwell, J. Zhao, N. Shah and F.E. Huggins, "Liquefaction and coprocessing of commingled waste plastic", U.S. DOE/PETC Contractors Conference, Pittsburgh, July 9 (1996).
12. C. Han, H.S. Kim, W.L. Yun, I.C. Lee, "Kinetics of pyrolysis and hydrolysis of subbituminous coal under rapid-heating condition", Energy R&D, 15, 1, 65-78 (1993).
13. C.Y. Wen, E.S. Lee, "Coal conversion technology", Addison-wesley, 458 (1979).
14. H.S. Kim, "A study on the liquefaction mechanism of coal by the instant heating method", MS T, Kwangwoon Univ. (1993).
15. G.A. Robbins, R.A. Winschel, and F.P. Burke, "Determination of unconverted HDPE in coal/plastics co-liquefaction stream sample", U.S.DOE/PETC Contractors Conference, Pittsburgh, July 9 (1996).