

## 석탄과 폴리프로필렌의 공동액화시 상승효과 및 반응기구

정 대 희 · 김 승 록 · 이 진 영 · 정 태 진 · 한 춘<sup>†</sup>

광운대학교 화학공학과

(1998년 4월 16일 접수, 1998년 6월 2일 채택)

### Synergistic Effects and Mechanism of Coal/Polypropylene Coliquefaction

Daeheui Jeong, Seungrok Kim, Jinyoung Lee, Taejin Jeong, and Choon Han<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received April 16, 1998; Accepted June 2, 1998)

**요 약:** 본 연구에서는 Alaska산 아역청탄과 PP에 의한 공동액화실험을 통하여 상승효과 및 반응기구를 규명하고자 하였다. 반응온도 430 °C에서 30분간 액화시, tetralin 4ml 첨가한 석탄과 PP 또는 LDPE의 공동액화는 석탄 또는 플라스틱의 단독액화에 비해 각각 17%, 15%의 상승효과를 나타냈으며 석탄과 PP의 공동액화가 석탄과 LDPE의 공동액화에 비해 액화율이나 상승효과 측면에서 더 높은 결과를 나타냈다. 또한 공동액화시 석탄의 경우 석탄과 tetralin에 의한 2차식, PP의 경우 0차식의 반응속도모형을 개발하여 실험결과를 모사하였으며 상관계수 0.99 이상으로 부합도가 매우 높았다. 반응온도가 410 °C에서 470 °C로 상승함에 따라 석탄 단위질량 변환에 필요한 tetralin 소요량이 0.4에서 1.0으로 증가하며 이는 tetralin이 액화유의 저분자화에 기여하는 것으로 GPC 분석결과 확인되었다. Tetralin은 PP 단독액화시 PP의 액화를 저해하지만, 석탄과 PP의 공동액화시 석탄에 우선적으로 수소공여 용매 역할을 하므로 PP의 액화를 저해하지 못한다. 따라서 PP의 액화율은 증가하며 공동액화시 액화상승효과는 PP가 주도하는 것으로 나타났다.

**Abstract:** Experiments have been conducted to investigate synergistic effects and mechanisms of the Alaskan subbituminous coal/polypropylene (PP). Coliquefaction of coal/PP gave the synergistic effect in yields by 17% compared to independent liquefactions of coal or PP at 430 °C. To analyse coliquefaction mechanisms, the second and zeroth order kinetic models were developed for coal and PP conversions respectively. When the models were simulated to fit coliquefaction results, those represented results successfully with the correlation coefficient of 0.99. The amount of tetralin needed to liquefy unit mass of coal ( $\beta$ ) was also calculated using the developed model. According to the calculated results,  $\beta$  increased from 0.4 to 1.0 as the coliquefaction temperature increased from 410 °C to 470 °C. This indicated that tetralin lowered the molecular weight of oil produced, and this phenomenon was recognized by the GPC analyses. Furthermore, it was found that tetralin prohibited the liquefaction of PP when coal was not added. On the other hand, tetralin was believed to act as a hydrogen-donor solvent to coal rather than prohibit PP liquefaction during coliquefaction. Therefore, the liquefaction rate of PP increases and synergistic effects in oil yields are mainly due to the increase in PP liquefaction during coal/PP coliquefaction.

**Key words:** Coliquefaction, Coal, Polypropylene, Synergistic Effect

### 1. 서 론

석탄의 직접액화는 전략적 및 에너지활용 측면에서 매우 중요하며, 오일과동 이후에도 꾸준한 연구가 선진국 중심으로 진행되어 왔다. 그러나 아직까지는 원유에 비하여 석탄액화유의 가격 경쟁력이 낮다. 그 동안 액화공정 개선 및 촉매개발로 액화유 생산비를 낮추어 왔으나 아직도 생산비가 높아, 1996년 Bechtel 사의 경제성 분석에 의하면 석탄 액화유 생산비는 28.70 \$/bbl로 현재의 원유가인 20 \$/bbl 안팎보다 훨씬 높다[1]. 이와 같이 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 수소가 공급되어야 하기 때문이다.

한편, 1980년대 후반 Gatsis 등은 폐플라스틱, 폐고무 등 고수소 함유물 (H/C ≈ 2)을 석탄과 공동액화 (coliquefaction)시킴으로써 수소공급은 물론 액화상승효과를 얻을 수 있었다[2,3]. 최근에는 이렇게 폐기되는 고수소 함유물을 사용함으로써 석탄액화유 생산비를

22.36 \$/bbl (1996년 기준)로 낮출 수 있다는 경제성 분석이 발표되고 있다[1]. 이러한 획기적 현상으로 인하여 미국, 일본 등 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 띠고 있어 수소공여능력이 높으며 Huffman 등[4]의 연구 결과에 의하면 폴리에틸렌 (polyethylene, PE)보다 공동액화시 액화율이 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 등[5]은 석탄과 폴리에틸렌의 공동액화시에 비하여 석탄과 PP의 공동액화시 상승효과가 뚜렷하였으며 thermogravimetric analysis(TGA) 분석에서 1000 °C까지 온도를 올리면 순수 플라스틱이 완전 분해되지만 H<sub>2</sub>/tetralin의 액화환경에서는 PP의 액화율이 현저히 저해되었음을 발표하였다. Taghiei 등[6]은 철분계 촉매 및 HZSM-5 지올라이트와 함께 PP, PE, polyethylene terephthalate(PET), 그리고, 혼합된 폐플라스틱을 사용하여 420~430 °C 액

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: chan@daisy.kwangwoon.ac.kr)

**Table 1.** Proximate Analysis of Coal Sample (단위 : wt %)

Coal	Rank	F.C	H <sub>2</sub> 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

화온도에서 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 공동액화시의 상승효과 및 메카니즘을 규명하기 위하여 석탄+PP와 석탄+LDPE의 조성별 공동액화 실험을 수행하였다. 또한 상승효과 측면에서 석탄+LDPE보다 뛰어난 석탄+PP의 공동액화시 온도 및 반응시간등 변화에 따른 상승효과를 파악하였다. 아울러 액화물에 대한 gas chromatography (GC), gel permeation chromatography (GPC) 분석과 함께 decalin (decahydronaphthalene) 추출을 통하여, 공동액화에 따른 tetralin의 수소공여도, 액화물의 평균분자량은 물론 공동액화시 석탄과 폴리프로필렌 각각의 액화도를 파악하고 공동액화 반응특성 모델식을 제시하였으며, 수치해석으로 공동액화시 나타나는 상승효과에 대한 정량적 규명을 시도하였다.

## 2. 실험

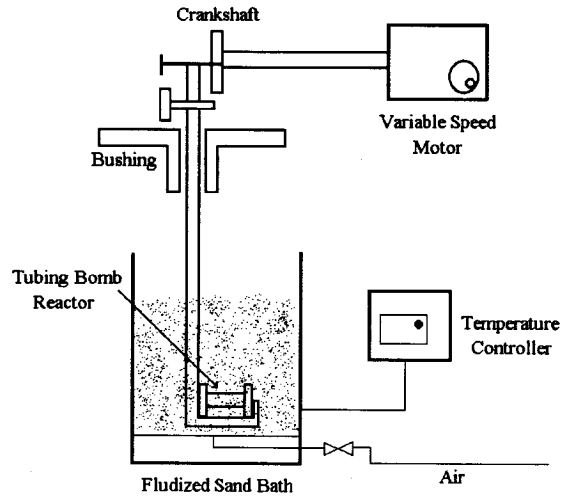
### 2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 선정된 석탄시료는 Alaska산 아역청탄으로서 -200 mesh로 파쇄 후, 대기의 영향을 억제시키기 위하여 데시케이터에 보관하여 매 실험시 소량 채취하여 사용하였다. 석탄시료에 대한 공업 및 원소분석결과는 Table 1, 2에 나타내었다. PP는 대한유화(주) 제품 (사출성형용, grade 4017, MW = 300,000)을 사용하였으며, PE는 low density polyethylene (LDPE)로서 Aldrich Chemical Co. Inc. 제품을 사용하였다.

본 공동액화반응 실험에서 수소공여용매로는 수소공여능력이 우수한 tetralin (tetrahydronaphthalene, Yakuri Chemical Co.), 추출용매로 tetrahydrofuran (THF, 덕산(주)), 미반응물 분리는 decalin, 상승효과에 대한 보완은 naphthalene (昭和 Chemical, Inc.)을 사용하였다.

### 2.2. 장치 및 방법

공동액화실험을 위한 반응장치로는 tubing-bomb reactor가 사용되었다. 본 반응기는 autoclave와 비교시 450 °C까지 온도상승시간이 1~2분으로 매우 짧아 액화특성규명에 적합하다. 본 반응장치 (Figure 1)는 크게 진동장치, 유동층 가열장치, 그리고 반응기 부분으로 구성되었다. 이 때 진동장치 부분은 액화반응시 반응물간의 물질전달이 용이하도록 변속모터에 의한 회전력을 크랭크 축으로 전달하여 지지대를 상하 왕복운동시켰다. 또한, 지지대는 유동층과 반응기간 열전달이 일정하도록 수평형으로 설계하였다. 유동층 가열장치는 유동층로, 온도제어장치 및 압축펌프로 구성되어 있으며 유동층로는 Tecam Model SBL-2D (Techne Inc., 온도범위 : 0~



**Figure 1.** Schematic diagram of the tubing-bomb reactor in a fluidized sand bath.

600 °C)를 사용하였으며, 온도제어장치는 Tecam Model TC-4D (Techne Inc., 온도범위 : 0~800 °C)로서 온도편차는 ±2 °C 이내이었다.

또한 압축펌프는 AC-202U (경원기계(주), 최고 사용압력 11 kg/cm<sup>2</sup>)을 사용하였다. 반응기로는 내용적 50 mL의 순간가열식 tubing-bomb reactor를 사용하였으며, 반응시 가스의 누출을 방지하기 위하여 무른 재질의 구리 gasket을 사용하였다.

공동액화실험시 tubing-bomb reactor에 (석탄+PP or LDPE) 시료의 조성을 변화하여 4 g 주입시키고 tetralin을 첨가하였다. 공동액화에 있어 PP 첨가시와 LDPE 첨가시의 액화율 및 상승효과를 비교하여 그 효과가 뛰어난 PP를 선정하여 반응기구 규명실험을 실시하였다. 또한 시료 석탄자체를 THF로 추출한 결과 추출된 oil 이 0.01% 미만임으로 석탄이 안정된 유기물로 존재한다는 사실을 확인한 후, 수율의 상승효과가 나타난 (석탄+PP) 4g, tetralin 4 mL를 기준으로, 반응온도 410 °C, 430 °C, 450 °C와 470 °C에서 반응시간을 5분에서 60분까지 변화시키며 액화실험을 실시하였다.

### 2.3. 액화물 분석

액화실험 후, 반응기를 반응장치에서 탈착하여 물과 대기 중에서 약 10분에 걸쳐 서냉시켰다. 반응기에서 꺼낸 액화산물은 thimble filter (28×100 mm, LOT. No. 84)에 담아 THF로 24시간 추출하였다. Thimble filter에 담겨있는 THF 불용분은 진공건조기내에서 24시간 진공건조 시킨 후, 다음 식으로 액화율을 계산하였다.

$$\text{공동액화율(\%)} =$$

$$\frac{(\text{석탄의 질량(dry base)} + \text{PP or PE의 질량}) - (\text{THF불용분})}{\text{석탄의 질량(dry and ash free base)} + \text{PP or PE의 질량}} \times 100 \quad (1)$$

아울러 반복실험을 통하여 액화율 ±1.5%의 재현성을 유지시켰다.

#### 2.3.1. GC를 이용한 tetralin의 수소공여도 측정

Tetralin은 액화시 수소를 free radical에 공여하고 naphthalene으로 전환되는 것으로 알려져있으며 본 GC 분석으로 수소소모량을 측정할 수 있다. 즉, GC에 의해 tetralin 농도변화를 측정함으로써 tetralin으로부터 naphthalene으로의 전환량이 계산되며 이는, 즉 액화시 tetralin의 수소소모량에 해당된다. 본 분석에 이용된 기준은

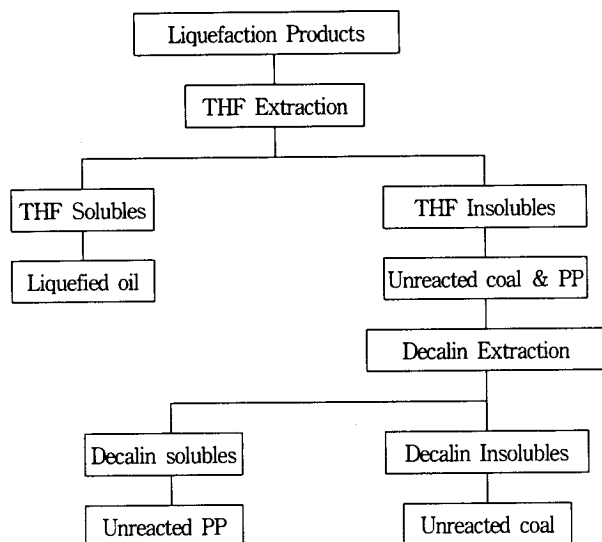


Figure 2. Forward sequential solvent extraction procedure for product distributions.

Hewlett-Packard 4890A이었으며 column은 Hewlett-Packard series 530  $\mu\text{m}$  capillary, carrier gas는 He (50 mL/min)을 사용하였다. 또한 injector, detector, column의 온도는 각각 150  $^{\circ}\text{C}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 100  $^{\circ}\text{C}$ 를 유지시켰으며 detector는 thermal conductivity detector (TCD)를 사용하였다.

### 2.3.2. GPC를 이용한 평균분자량 측정

GPC를 이용하여 액화물의 평균 분자량을 측정함으로써 실제 석탄 또는 PP와 같은 고분자물질들이 안정화된 저분자의 물질로 바뀌었는지를 확인하며 반응온도 410  $^{\circ}\text{C}$ 와 470  $^{\circ}\text{C}$ , 반응시간 30 min.의 석탄과 PP, 1:1 공동액화물에 대한 안정화 정도를 비교하고자 하였다.

본 분석에 사용된 high performance liquid chromatography (HPLC)는 Shimadzu사의 Model 13-A이었으며 column은 Shim-pack CLCDS(M) (4.6 $\times$ 150) 2를 사용하였다. Feed의 양은 20  $\mu\text{l}$ 로 유지하였으며 주입농도는 0.5% 미만으로 하였다. 또한 펌프의 유속은 0.5 mL/min.을 유지시켰으며 detector는 파장 254 nm의 UV spectrophotometric detector (Shimadzu Co.)를 사용하였다. 이 때 oven의 온도는 40  $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시켰다.

### 2.3.3. Decalin 추출을 통한 미반응물의 분리

THF 불용물질인 미반응석탄과 PP는 Figure 2에 나타난 것처럼 온도를 180~186  $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시킨 상태에서 3시간 동안의 decalin추출을 통하여, decalin 가용물인 미반응 PP를 미반응석탄으로부터 분리시켰다. 이러한 decalin 추출법을 통하여 공동액화시 실제 액화된 석탄과 PP의 양을 각각 측정할 수 있었다.

## 3. 결과 및 검토

### 3.1. 석탄과 PP 또는 LDPE의 공동액화시 액화율 및 상승효과 비교

이제까지 공동액화시 액화율의 상승효과는 PP, PE, commingled waste plastics (CWP) 등과 같은 고수소함유물의 역할에 의한 것이라 사료되어 왔으나 확증이 부족하였다[2-11]. 따라서 본 연구에서는 석탄과 PP의 공동액화 현상을 구체적으로 규명하기 위한 실험

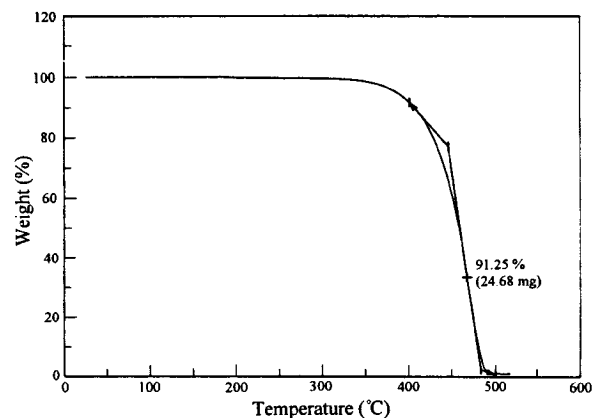


Figure 3. TGA analysis of the PP sample.

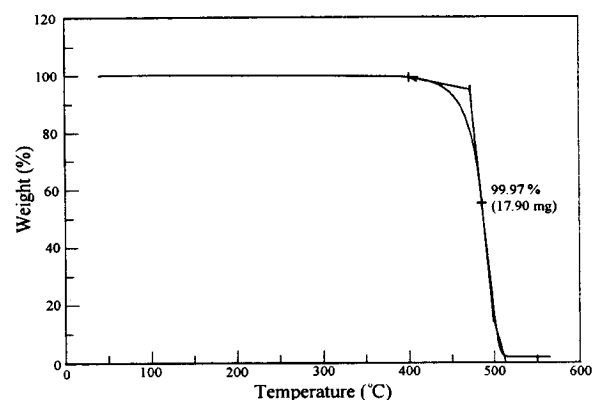


Figure 4. TGA analysis of the LDPE sample.

험을 실시하였다.

일반적으로 석탄은 350  $^{\circ}\text{C}$  정도에서 열분해 및 안정화가 시작되고 450  $^{\circ}\text{C}$  이상에서 coking 현상이 나타나는 것으로 알려져있다 [12]. 한편, 온도에 따른 PP와 LDPE의 중량변화를 TGA로 분석한 결과 (Figure 3, 4) 열분해는 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 본격적으로 시작되어 500  $^{\circ}\text{C}$ 에서 종결되는 것으로 나타났으며 430  $^{\circ}\text{C}$ 나 450  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 열분해 정도는 LDPE에 비해 PP가 큰 것으로 나타났다. 따라서 석탄과 PP 또는 LDPE에 의한 공동액화시 반응온도는 석탄액화도와 PP 또는 LDPE의 열분해 온도를 감안하여 400 내지 450  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 결정하였다.

우선 석탄과 PP 또는 LDPE의 공동액화시 액화율의 상승효과를 고찰하기 위하여 석탄+PP 또는 석탄+LDPE를 4 g으로 하여 그 조성비를 1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1로 조절 하였다. 반응온도 430  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 tetralin을 첨가하지 않거나 4mL 첨가시켰으며 450  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 tetralin의 양을 4 mL 내지는 8 mL 첨가시켜가며 30분간 액화를 진행시켰다.

실험결과, Figure 5, 6에 나타난 바와 같이 430  $^{\circ}\text{C}$ 에서 tetralin 미첨가시에는 액화율의 상승효과는 나타나지 않았으며 석탄과 PP 또는 LDPE 혼합물에 있어서 PP 또는 LDPE와 같은 플라스틱의 함량이 증가할수록 액화율이 증가하였다. 그러나, tetralin 4 mL 첨가시에 석탄과 PP 또는 LDPE의 공동액화는 석탄과 플라스틱의 단독액화에 비해 각각 17.52%, 15.21%의 상승효과를 나타냈다. 이러한 결과 (Figure 5, 6)는 tetralin이 석탄과 플라스틱의 공동액화시 상승효과에 영향을 주는 것을 의미한다.

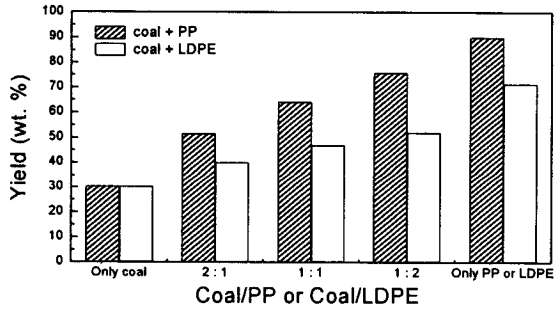


Figure 5. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:0 ( $T=430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=30\text{ min.}$ , (coal + PP) or (coal + LDPE) 4 g, tetralin 0 mL).

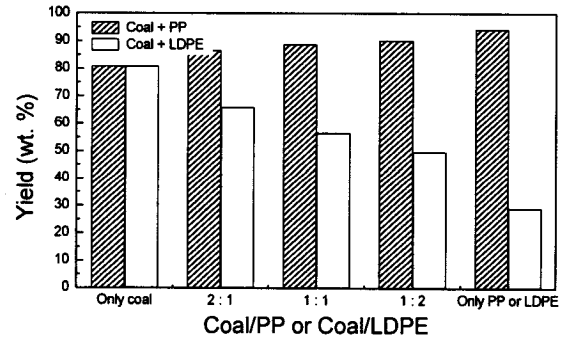


Figure 8. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:2 ( $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=30\text{ min.}$ , (coal + PP) or (coal + LDPE) 4 g, tetralin 8 mL).

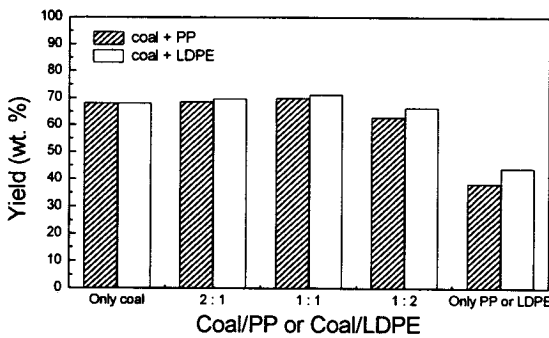


Figure 6. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 ( $T=430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=30\text{ min.}$ , (coal + PP) or (coal + LDPE) 4 g, tetralin 4 mL).

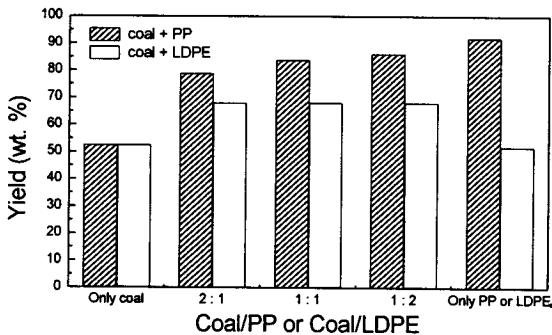


Figure 7. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 ( $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=30\text{ min.}$ , (coal + PP) or (coal + LDPE) 4 g, tetralin 4 mL).

Taghiei 등[6]은 아역청탄 (Blind Canyon coal)과 mixed waste plastic (MWP)를 1:1로 혼합하여 tetralin 내에서 공동액화시, 촉매를 사용하지 않았을 때는 11%, 촉매를 사용하였을 때는 12%의 상승효과가 나타남을 확인하였다. 이에 비해 본 실험에서 나타난 자료와 Taghiei 등의 실험 data와의 상승효과 정도 차이는 주로 석탄의 탄질 및 plastic 종류가 다른 데서 기인된 것으로 사료된다.

한편, 반응온도  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 tetralin을 4 mL (Figure 7), 8 mL (Figure 8) 첨가한 실험에서 4 mL 첨가시 석탄과 PP 또는 LDPE의 공동액화는 석탄과 플라스틱의 단독액화에 비해 각각 11.53%, 15.87%의 상승효과를 나타냈다. 이러한 상승효과는 기존공정에서

촉매에 의한 효과보다 훨씬 크며 공동액화의 큰 장점이다[6]. 그러나, 8 mL 첨가시 석탄과 PP의 공동액화는 PP의 함량이 증가함에 따라 액화율이 증가하였으며, 석탄과 LDPE의 공동액화의 경우는 LDPE의 함량이 증가할수록 액화율이 감소하는 상반된 양상을 나타냈다. 이러한 결과는 앞서 TGA 분석에서 예견된 것으로서 PP의 경우,  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해 요인이 강하게 작용한 것으로 나타났다. 그러나 LDPE의 경우, 액화율이 감소하는 이유는 열분해 요인보다 tetralin의 액화 저해효과가 강하게 작용한데서 비롯되었다고 볼 수 있다[5,13] Palmer 등[5]은 TGA를 사용하여  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 올린 열분해 실험에서 순수 플라스틱이 완전 분해되지만  $\text{H}_2/\text{tetralin}$ 의 액화환경에서는 분해가 저해됨을 밝혔으며 본 연구결과와 부합한다. 따라서, 석탄, PP, LDPE, (석탄 + PP), (석탄 + LDPE)는 액화시 반응온도 및 첨가되는 tetralin의 양에 따라서 각기 다른 액화율을 나타내었으며, 공동액화시 액화율의 상승효과가 PP나 LDPE와 같은 고수소함유물에 의한 수소공여 역할에 기인한 것이 아님을 암시하였다.

### 3.2. 석탄과 PP의 공동액화시 반응기구

#### 3.2.1. Tetralin의 수소공여도

액화시 석탄의 열분해에 의해 생성되는 자유라디칼은 저분자로 안정화 될 때 수소를 필요로 하며 이는 tetralin의 naphthalene 전환 과정에서 충족되는 것으로 알려져있다[13]. 따라서 GC 분석을 통하여 tetralin의 naphthalene전환율을 측정함으로써 공급되는 수소량을 파악할 수 있었다. 한편, PP 액화물의 분석 결과, tetralin이 naphthalene으로 전환되지 않는 것으로 나타났으며, 이는 PP와 tetralin의 반응기구가 독립적임을 의미한다. 이러한 결과는 본 연구의 반응모델을 결정하는데 있어서 예측자료가 되었다.

본 연구에서 액화실험을 통해 얻어낸 반응온도별 ( $410\sim 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 시간에 따른 액화물의 tetralin 전환율 분석결과를 Figure 9에 나타내었으며, 본 결과를 3.2.2절에서 tetralin의 농도값 ( $C_a$ ) 결정에 사용하였다.

#### 3.2.2. 공동액화 반응기구

이제까지 실험을 통하여 석탄과 PP의 공동액화시 상승효과가 나타난다는 사실을 확인하였다. 그러나 공동액화율은 THF 가용의 전체 액화율로 표현되었으며 석탄과 PP 각각의 전환율이 분리되어지는 못하였다. 이러한 문제로 인하여 공동액화의 상승효과가, 석탄과 PP중 어느 물질에서 기인되는지를 파악하기 어려웠다. 그러나 최근의 연구결과, decalin에 의해 미반응물중 PP 추출이 가능함이 밝혀졌으며[15] 본 연구에서도 확인실험을 통하여 decalin 추출의 실효성이 인정되어 미반응물중 석탄과 PP를 2.3.3절의 분석방법으로 분리하였다.

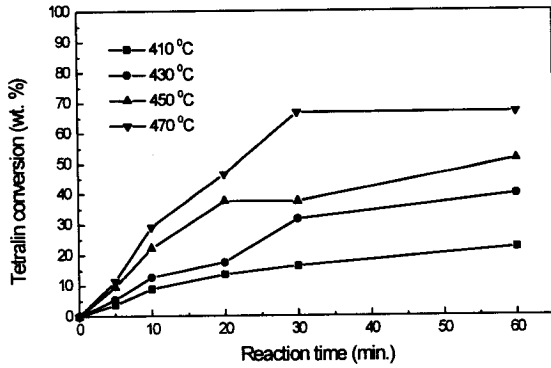
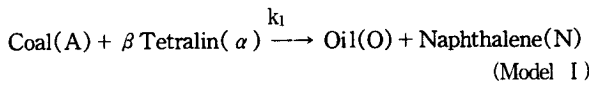


Figure 9. Tetralin conversion to naphthalene during liquefaction with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 ((coal 2 g + PP 2 g) 4 g, tetralin 4 mL).

따라서 본 연구에서는 공동액화시 상승효과가 나타난 (석탄 2 g + PP 2 g) 4 g, tetralin 4 mL의 조성하에서 반응온도를 410 °C에서부터 20 °C 간격으로 470 °C까지 변화시켜가며 시간별 액화를 시도 하였다. 반응시간은 5분에서 60분까지 변화시켰으며, 시간별 산물은 THF와 decalin으로 추출하여 미반응물중 석탄과 PP를 분리시켜 각각의 전환율을 계산하였다. 본 연구에서 공동액화 반응기구는 석탄과 PP, 각각에 대하여 독립적인 두 모델로 개발되었다. 즉, tetralin의 수소공여용매 역할에 의해 반응이 촉진되는 석탄액화 반응 (Model I)과, 폴리프로필렌의 열분해 반응 (Model II)이다. 이 때 두 모델의 차이는 tetralin에 의한 액화증진효과 유무이며 석탄액화 반응시는 석탄과 tetralin에 대해 각각 1차식, PP의 액화시에는 tetralin의 영향을 받지않는 0차식을 제안하였다. 특히 PP의 경우 반응시간에 따라 액화율이 직선적으로 증가하는 실험결과를 감안할 때 0차식 제안은 합리적이다.



이 때 각 물질별 반응속도식과 β 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_a \quad (2)$$

$C_A$  : concentration of coal [g/l],  
 $C_a$  : concentration of tetralin [g/l]

$$\frac{dC_a}{dt} = \beta \frac{dC_A}{dt} \quad (3)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 \quad (4)$$

$C_B$  : concentration of PP [g/l]

식 (2)와 (4)의 반응속도 모델식을 이용한 computer simulation을 수행하였으며 multiple regression법을 사용하여 결과를 Figure 10 ~13과 Table 3, 4에 나타내었다. 또한 석탄과 PP 각각 전환율에 대하여 실험값과 계산값의 상관관계를 Figure 14에 나타내었다. Model I에 의한 석탄 및 tetralin 전환율 계산결과 모델식이 실험결과와 비교적 잘 부합하는 것을 확인할 수 있다. 석탄의 경우 410 및 430 °C의 반응온도에서 상관계수는 0.99 이상으로 계산값이 실험값에 잘 부합하지만 450 °C 이상에서 부합도가 낮아지며 (Table 3) 이는

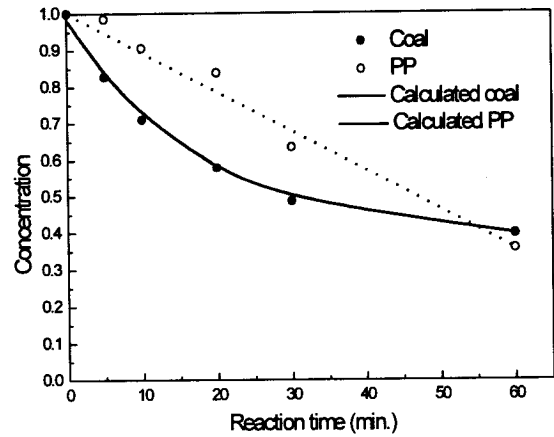


Figure 10. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 (T = 410 °C, (coal 2 g + PP 2 g) 4 g, tetralin 4 mL).

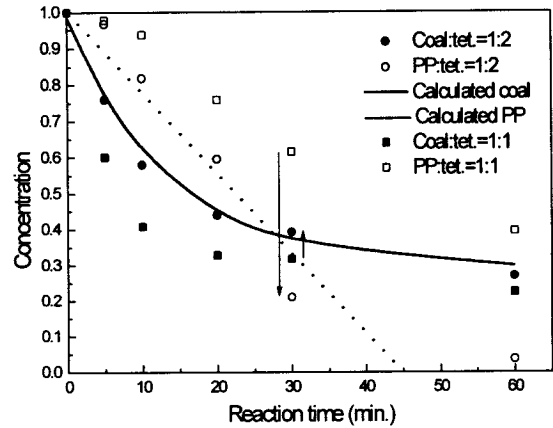


Figure 11. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 (T = 430 °C, (coal 2 g + PP 2 g) 4 g, tetralin 4 mL), coal to tetralin as 1:1 (coal 4 g, tetralin 4 mL) and PP to tetralin as 1:1 (PP 4 g, tetralin 4 mL).

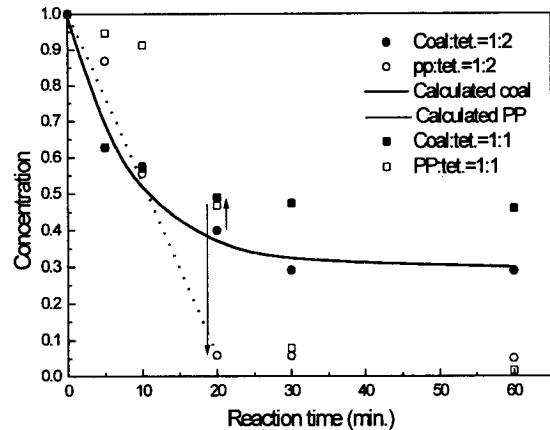


Figure 12. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 (T = 450 °C, (coal 2 g + PP 2 g) 4 g, tetralin 4 mL), coal to tetralin as 1:1 (coal 4 g, tetralin 4 mL) and PP to tetralin as 1:1 (PP 4 g, tetralin 4 mL).

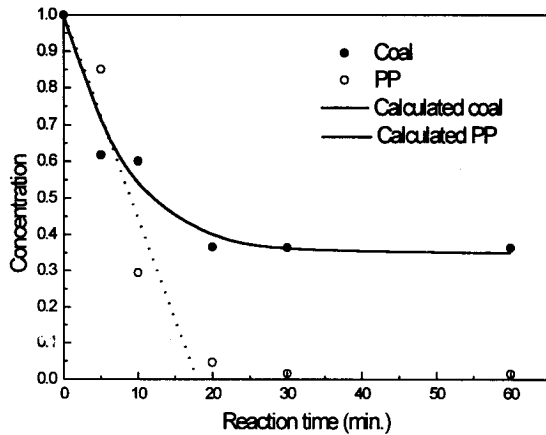


Figure 13. Coliquefaction results with the ratio of coal mixture to tetralin as 1:1 ( $T = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (coal 2 g + PP 2 g) 4 g, tetralin 4 mL).

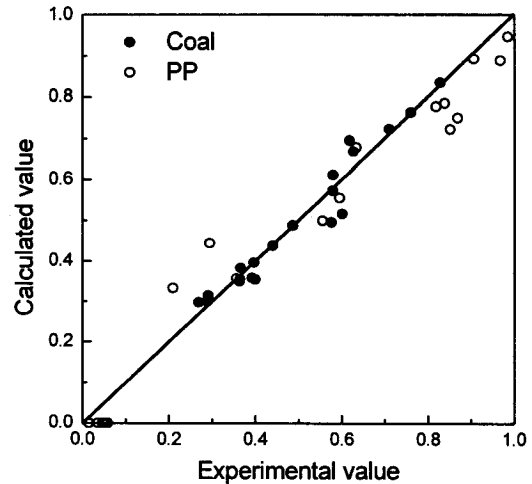


Figure 14. Correlations between calculated and experimental conversions of coliquefactions.

Table 3. Correlations Between Calculated and Experimental Results of  $\beta$  and Rate Constants of Coliquefactions

rxn. temp.		410 $^{\circ}\text{C}$	430 $^{\circ}\text{C}$	450 $^{\circ}\text{C}$	470 $^{\circ}\text{C}$
$\beta$	experimental	0.3698	0.5460	0.6353	1.0468
	calculated	0.4306	0.5202	0.6521	1.0621
$r$	coal	0.99949	0.99037	0.94739	0.91839
	PP	0.99092	0.98326	0.99890	0.95970
$k_1$		0.05235	0.06613	0.01968	0.35718
$k_2$		0.01071	0.02142	0.04706	0.05472

Table 4. Frequency Factors and Activation Energy of Coliquefaction Rate Constants

rate constants	$k_1$	$k_2$
frequency factors ( $k_0, \text{LG}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	5.6735E-16	1.2E-8
activation energy ( $E/R, \text{K}^{-1}$ )	$2.6537 \times 10^4$	$1.5536 \times 10^4$

450  $^{\circ}\text{C}$  이상에서 석탄의 coking 현상에 의한 것으로 사료된다. 따라서 반응상수 ( $k_1$ )도 450  $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 제시된 액화모델에서 일탈하는 현상을 나타내었다. 그러나 전체 실험온도에서 석탄 전환율에 대한 실험값과 계산값의 상관계수는 0.99 이상으로 매우 높아 부합도가 인정된다.

한편 석탄액화시 수소공여도의 척도인 석탄 단위질량에 대한 tetralin 변환값 ( $\beta$ )은 계산값과 실험값이 매우 잘 부합하며 반응온도가 410  $^{\circ}\text{C}$ 에서 470  $^{\circ}\text{C}$ 로 상승함에 따라 생성되는 오일의 저분자화에 수소가 더 많이 소요됨을 의미하며 3.2.3절의 GPC 분석결과와 합리성을 뒷받침한다. 뿐만 아니라 PP 분해에 따른 반응상수 ( $k_2$ ) 값이 제시한 모델 및 Arrhenius 이론에 잘 부합한다. GPC 분석결과 PP의 열분해가 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 시작하여 500  $^{\circ}\text{C}$ 에까지 이르는 점 (Figure 3)을 감안할 때 부반응이 수반되지 않는 현상을 예측할 수 있으며 본 실험온도에서 모델에 대한 실험결과와 부합은 이를 뒷받침한다. 따라서 Figure 14에 나타나듯이 PP의 전환율에 대하여 실험값과 계산값이 거의 일치하는 현상을 보였다.

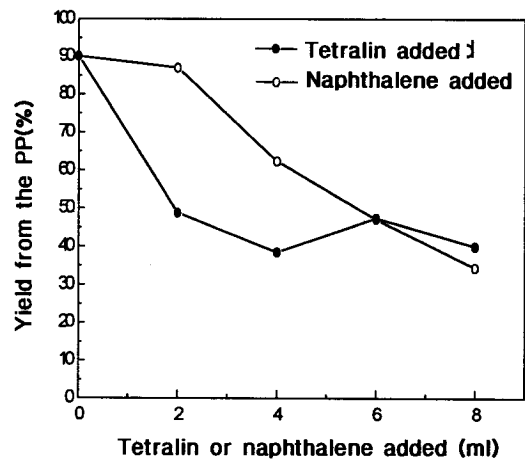


Figure 15. Effect of tetralin and naphthalene addition on the liquefaction of PP at 430  $^{\circ}\text{C}$  ( $t = 30 \text{ min.}$ , PP 4 g).

### 3.2.3. 액화유의 평균 분자량

석탄 직접액화에 있어 기본 이론은 반응초기에 석탄의 열분해시 발생하는 자유기로 수소가 공급되어 저분자의 안정한 물질인 오일로 생성되는 것이다. 본 절에서는 GPC를 이용하여 액화물의 평균 분자량을 측정함으로써 실제 석탄 또는 PP와 같은 고분자물질들이 안정화된 저분자의 물질로 바뀌었는지를 확인하고 반응온도 410  $^{\circ}\text{C}$ 와 470  $^{\circ}\text{C}$ , 반응시간 30 min.의 석탄과 PP, 1:1 공동액화물에 대한 안정화 정도를 비교하고자 하였다.

본 연구에서 사용된 석탄과 PP의 평균 분자량은 GPC 측정결과 각각 1500, 300,000이었으며 실험 결과, 410  $^{\circ}\text{C}$ , 470  $^{\circ}\text{C}$  액화유의 분자량은 각각 338~354, 121~182의 값을 나타냈다. 석탄액화물을 구성하는 주요 고리 (major ring)가 benzene (MW = 78) 내지는 benzo-coronene (MW = 350)임[16]을 감안할 때 본 실험에 따른 액화물 분자량은 그 범주에 해당된다. 또한, 410  $^{\circ}\text{C}$  액화물에 비해 470  $^{\circ}\text{C}$  액화물의 분자량이 더 작은 값을 지니는 것으로 나타났으며, 이는 액화온도가 상승함에 따라 tetralin으로부터 수소공여도가 높아져 (Table 3) 액화물이 저분자화 되기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.2.4. 공동액화시 상승효과

본 연구의 궁극적인 목적은 공동액화시 발생하는 상승효과의 규명이다. 따라서 decalin 추출을 통하여 계산된 석탄과 PP 각각의 전환율과 석탄 또는 PP의 단독액화시 액화율을 계산하여 상승효과를 규명하고자 하였다. Figure 11와 12에 나타난 바와 같이 430 °C, 450 °C에서 각각 30분 및 20분간 반응시 석탄의 경우는 석탄만 액화시켰을 때 보다 공동액화시 액화율이 각각 7.50%, 9.03% 하락하였으며 PP의 경우는 PP만 액화시켰을 때 보다 공동액화율이 각각 40.50%, 40.93% 상승하였다. 따라서 공동액화에 의한 상승효과는 PP의 액화를 상승이 주도한 것으로 나타났다. 이러한 현상은 PP 단독액화시 tetralin은 PP의 액화를 저해하지만 공동액화시 tetralin은 석탄에 수소공여용매 역할을 하므로 PP에 대한 저해효과가 약해짐을 의미한다. 이 때 tetralin은 석탄에 수소를 공여하여 naphthalene으로 전환되는 것으로 알려져 있다[13]. 이러한 현상은 tetralin과 naphthalene으로 PP를 액화시킨 비교실험결과 Figure 15에서도 잘 나타난다. 즉, 공동액화시 상승효과가 나타난 부분 (tetralin 2 또는 4 mL 첨가)에서 naphthalene의 PP에 대한 액화저해효과가 미미함이 확인되었다.

PP 단독액화시 tetralin은 PP의 액화를 저해한다. 그러나 공동액화시 tetralin은 석탄에 수소공여용매 역할을 하므로 PP에 대한 저해효과는 미미해진다. 따라서 공동액화시 PP의 액화율은 증진되며 상승효과를 주도하는 것으로 나타났다. 이는 공동액화의 장점이며 더욱이 Figure 11와 12에 나타난 것처럼 PP: tet. = 1:1인 경우보다 PP: tet. = 1:2인 경우가 tetralin의 양이 상대적으로 많음에도 불구하고 이와 같은 결과가 나타났다. 따라서 공동액화시 PP에 대한 tetralin의 액화 저해효과는 석탄에 대한 액화 증진효과에 의해 미미해짐을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Alaska산 아역청탄과 PP에 의한 공동액화실험을 통하여 상승효과 및 반응기구를 규명하고자 하였다. 따라서 액화시간, 온도, tetralin 투입량 및 석탄:PP 비율을 변화시키며 액화실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응온도 430°C 에서 30분간 액화시, tetralin 4 mL 첨가한 석탄과 PP 또는 LDPE의 공동액화는 석탄 또는 플라스틱의 단독액화에 비해 각각 17.52%, 15.21%의 상승효과를 나타냈으며 450 °C에서 tetralin 4 mL 첨가한 석탄과 PP 또는 LDPE의 공동액화는 석탄 또는 플라스틱의 단독액화에 비해 각각 11.53%, 15.87%의 상승효과를 나타냈다. 또한, 석탄과 PP의 공동액화가 석탄과 LDPE의 공동액화에 비해 액화율이나 상승효과 측면에서 더 높은 결과를 나타냈다.

2) 석탄과 PP에 의한 공동액화결과는, 석탄의 경우 석탄과 tetralin에 의한 2차식, PP의 경우 0차식의 반응속도모델에 의해 모사되었다. 본 모델들에 의한 계산결과는 공동액화 온도범위 내에서 실험결과에 잘 부합하여 석탄과 PP의 경우 모든 상관계수가 0.99에 달하였다. 또한 본 모델에서 석탄단위질량 액화에 소요되는 tetralin양이 계산되었으며 410 °C에서 470 °C로 반응온도 상승에 따라 그 값이 0.43에서 1.06으로 증가하였고 실험결과와 잘 부합하였다.

3) 반응온도 410 °C, 470 °C에서 생성된 액화유의 평균 분자량은 각각 338~354, 121~182의 값을 나타냈다. 즉, 반응온도가 높아짐에 따라 액화유의 저분자화가 촉진된다. 이는 석탄 단위질량에 대한 tetralin 변환값 ( $\beta$ )이 온도상승에 따라 증가하는 현상의 결과이다.

4) 공동액화시 상승효과가 나타난 부분 (tetralin 2 또는 4 mL 첨가)에서 naphthalene의 PP에 대한 액화 저해효과가 미미함이 확인되었다. PP 단독액화시 tetralin은 PP의 액화를 저해한다. 이 때, tetralin의 액화저해율은 20% 이상이었다. 그러나 공동액화시 tetralin은 석탄에 수소공여용매 역할을 하므로 PP에 대한 저해효과는 미미해진다. 따라서 PP의 액화율은 증진되며 공동액화시 상승효과를 주도하는 것으로 나타났다.

## 감 사

본 연구는 에너지자원기술개발지원센터와 광운대학교의 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. V. R. Pradhan, A. G. Comolli, L. K. Lee, and G. Popper, U.S.DOE/PETC Contractors Conference, Pittsburgh, July 9 (1996).
2. J. G. Gatsis, B. J. Nelson, M. J. Humbach, Contractor's Review Meeting, Pittsburgh, October 6-8 (1987).
3. D. A. Nafsis, M. J. Humbach, J. G. Gatsis, 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, Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 34-37(1995).
5. S. R. Palmer, E. J. Hippo and M. Blankenship, Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 29-33(1995).
6. M. M. Taghiei, Z. Feng, F. E. Huggins, and G. P. Huffman, *Energy & Fuel*, 8, 1228-1232(1994).
7. K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, M. V. Ciocco, R. R. Anderson and G. A. Veloski, 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, Div. of Fuel Chemistry, ACS, 40, 1, 44-50(1995).
9. R. J. Parker and D. W. Carson, 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, 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, U. S. DOE/PETC Contractors Conference, Pittsburgh, July 9 (1996).
12. C. Han, H. S. Kim, W. L. Yun, I. C. Lee, *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, MS T, Kwangwoon Univ. (1993).
15. G. A. Robbins, R. A. Winschel and F. P. Burke, U. S. DOE/PETC Contractors Conference, Pittsburgh, July 9 (1996).
16. T. Aczel, R. B. Williams, R. J. Pancirov and J. H. Karchmer, Final Report to ERDA under Contract No. E(46-1)-8007, September (1976).