

## 석탄, 페타이어, 폴리프로필렌의 공동액화 특성 및 상승효과

정태진 · 정대희 · 김성철 · 임명훈 · 나병기\* · 송형근\* · 윤도영 · 김대흠 · 한 춘

광운대학교 화학공학과

\*한국과학기술연구원 청정기술연구센터

## Characteristics and Synergistic Effects of Coal/Waste Tire/ Polypropylene Coliquefaction

Taejin Jeong, Daehui Jeong, Sungchul Kim, Myunghoon Lim, Byungki Na\*,  
Hyungkeun Song\*, Doyoung Yoon, Daheum Kim and Choon Han

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

\*Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, Korea

### 요 약

본 연구에서는 순간 고온식 tubing-bomb reactor를 사용하여 410°C에서 Alaska산 아역청탄, 페타이어, 폴리프로필렌 혼합물의 공동액화 시 액화특성 및 상승효과를 연구하였다. 석탄, 페타이어와, 폴리프로필렌의 조성을 변화시키고 수소공여용매인 tetralin의 양을 변화시켜가며 공동액화를 진행했을 경우 공동액화율을 살펴보면, 무촉매 반응의 경우 폴리프로필렌의 양이 많아지면 tetralin이 첨가되지 않았을 경우 액화율이 증가하였으나 tetralin이 첨가되었을 경우 공동액화율이 감소하였다. 촉매 반응의 경우에는 모든 반응조건에서 상승효과가 나타났으며 폴리프로필렌의 양이 증가할수록 공동액화율이 증가하여 석탄 : 페타이어 : 폴리프로필렌의 조성이 1 : 1 : 3에서 tetralin 4 ml, Co-naphthenate 촉매 사용하였을 때가 최적의 반응조건으로 83%의 공동액화율을 나타내었다.

**Abstract**— Characteristics and synergistic effects of the coliquefaction of Alaskan subbituminous coal, waste tire, and polypropylene were investigated in a tubing-bomb reactor at 410°C. In the coliquefaction reactions with the variations of coal, waste tire, and polypropylene compositions, coliquefaction conversions were increased as the polypropylene contents were high if tetralin was not added, and conversions were decreased as the polypropylene contents were high if tetralin was added. When catalysts were used, synergistic effects were observed on all reaction conditions, and the coliquefaction conversions were increased as polypropylene contents were high. At the compositions of 1 : 1 : 3 (coal : waste tire : polypropylene), tetralin 4ml, and with a Co-naphthenate catalyst the coliquefaction conversion was highest at 83%, which was considered the best reaction condition.

### 1. 서 론

석탄의 직접액화는 오일파동 이후에 에너지 활용 측면에서 선진국 중심으로 꾸준한 연구가 진행되어져오고 있다. 그러나 석탄액화의 실용화를 저해하는 가장 큰 문제점은 가격 경쟁력으로 이는 고가의 수소비용에 기인한다<sup>[1][2]</sup>. 즉, 석탄 내 H/C 비율은 약 0.85인 반면 원유의 H/C 비율은 약 2.0으로 액화유의 제조를 위하여는 부족한 수소가 반응성이 높은 형태로 제공되어져야 하기 때문이다. 이를 효과적으로 해결하기 위하여 페플라

스틱, 페타이어 등 고 수소 함유물(H/C≈2)을 석탄과 공동액화(coliquefaction) 시킴으로써 수소부족현상을 완화시키며, 추가로 액화상승효과를 얻을 수 있어서 액화유 생산비를 22.36\$/bbl까지 낮출 수 있었다<sup>[3][4]</sup>.

Taghiei 등<sup>[5]</sup>은 철분해 촉매 및 HZSM-5 지올라이트와 함께 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, PET(polyethylene terephthalate) 그리고, 혼합된 페플라스틱을 사용하여 420°C~430°C의 액화온도에서 80~98%의 액화수율을 얻었으며, 공동액화시 석탄 또는 플라스틱만 단독액화시켰을 경우보다 10%까지의 높은 상승효과를 얻었다. 페

플라스틱 중에서 폴리프로필렌(polypropylene)은 생산과 소비량이 많은 범용수지로서 폐기되는 양도 1994년도에 532,896 ton에 이르는 방대한 규모이며 이중 재활용율은 11.6%에 불과한 것으로 보고되어졌다. 이러한 폴리프로필렌은 지방족 포화탄화수소로 구성되어 있어서 수소함유량이 높고, 방향족구조에 비하여 열분해가 용이한 구조를 갖고 있어서 석탄과의 공동액화시 액화도에 높은 상승효과(synergistic effect)를 주는 것으로 알려져 있으며<sup>[10]</sup>, 특히 한 춘 등에 의해 정량적으로 수행되었던 석탄과 폴리프로필렌의 공동액화실험에서도 폴리프로필렌은 폴리에틸렌보다 높은 액화율을 보였으며, tetralin 4 ml와 함께 공동액화시 단독액화에 비하여 20.0%(430°C), 및 11.6%(450°C)의 상승효과를 가져왔다<sup>[10]</sup>.

한편, 국내의 1997년도 페타이어 발생량은 1,758만 개로 이중 72%가 회수되었으며, 처리량은 회수량의 60%인 760만 개로 이중 12% 정도만이 열이용되고 있는 실정이다<sup>[9]</sup>. 이러한 이유로 페타이어에 의해 야기되는 심각한 환경문제를 낮추는 동시에 석탄액화시에 액화율을 향상시키는 방법으로 페타이어를 이용한 석탄의 공동액화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 페타이어는 고무성분으로 열분해를 활발히 일으키며, 석탄에 비해 수소함유량이 상대적으로 높아(H/C=1.21) 열분해시 수소공여 능력이 높아서 석탄과의 공동액화에 적합한 물질로 사료된다. 그 결과, Farcasiu와 Smith<sup>[10]</sup>는 페타이어를 이용한 석탄의 공동액화는 석탄액화율을 향상시키는 데 효과적이었음을 보였고, Orr<sup>[11]</sup>과 Liu 등<sup>[11]</sup>의 연구결과를 통해 석탄과 페타이어의 공동액화시 상승효과(synergistic effect)가 있음을 보고하였다. 또한 석탄의 공동액화시 촉매를 1100 ppm 첨가하였을 때 12% 이상의 상승효과가 있음도 Liu<sup>[12]</sup> 등에 의해 발표되었다.

현재까지 석탄과 고수소함유 탄화수소물 또는 페타이어의 2성분 공동액화실험은 수행되어지고 있어서, 공동액화에 따른 물질들 간의 상호작용 및 상승효과에 대한 실험 결과 및 이의 공학적 또는 화학적인 해석은 부분적으로 발표되어진 바 있으나<sup>[12]</sup>, 석탄, 페타이어 및 폐플라스틱 3성분 공동액화에 관하여는 체계적으로 관찰된 결과가 없었다. 따라서, 본 연구에서는 석탄, 페타이어와, 폴리프로필렌의 공동액화 시의 액화현상을 파악하고 상승효과를 관찰하기 위하여 3성분 공동액화실험을 각 성분의 조성, tetralin(tetrahydronaphthalene)양, 및 촉매 등을 변화시켜가며 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 석탄시료는 Alaska산 아역청탄(-200

Table 1. Proximate and elementary analysis of coal and waste tire.

	Coal (wt%)	Tire (wt%)
F.C. (as received)	36.91	23.40
H <sub>2</sub> O (as received)	12.10	0.41
V.M. (as received)	43.07	72.19
ASH (as received)	7.92	4.00
C (daf)	59.50	81.10
H (daf)	4.89	8.17
N (daf)	0.79	2.38
O (daf)	34.69	6.92
S (daf)	0.13	1.43

\*daf : dry and ash free basis.

mesh)이고, 폴리프로필렌은 분자량 300,000의 상용제품(대한유화(주))을 사용하였으며, 페타이어 시료는 트레드부분을 -40 mesh로 파쇄 시킨 것을 사용하였다. 석탄 및 페타이어 조성은 Table 1에 나타내었다. 사용된 용매류는, 수소공여용매는 tetralin(Yakuri Chemical Co.), 추출용매로는 tetrahydrofuran(THF, 덕산(주)), 미반응물 분리용 용매로는 decaline(昭和 Chemical, Inc.)을 사용하였다.

### 2-2. 실험장치

공동액화 실험을 위하여 제작된 액화 반응장치(Fig. 1)는 tubing bomb reactor로서 액화특성을 온도별로 규명하기 위하여 온도상승시간을 최소화하여(450°C 상승시간 2분 이하) 제작되었다. 본 반응장치의 구성은 진동장치, 유동층 가열장치 및 reactor로 되어있다. 진동장치

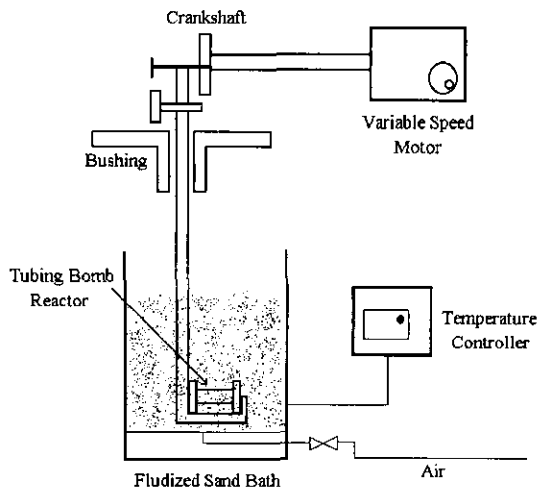


Fig. 1. Schematic diagram of coliquefaction reactor with the tubing-bomb reactor in a fluidized sand bath.

는 액화반응시 반응물질간의 물질전달이 용이하도록 reactor를 상하왕복운동 시키도록 제조되었고, reactor는 일정한 열전달을 위하여 수평으로 배치되어졌다. 유동층 가열장치는 유동층로, 온도제어장치 및 압축펌프로 구성되어 있으며, 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  $\pm 2^\circ\text{C}$  이내이었다. Reactor는 내용적 50 ml의 순간가열식 tubing-bomb reactor를 사용하였으며, 반응시 가스의 누출방지를 위하여 밀착성이 좋은 구리 gasket를 사용하였다.

### 2.3. 실험방법

석탄, 페타이어와 폴리프로필렌의 공동액화반응은 3성분의 조성을 석탄을 기준으로 하여 페타이어와 폴리프로필렌의 양을 순차적으로 변화시켜가면서 tubing-bomb reactor에 혼합물 4g을 주입한 후 액화반응을 진행하였다. 또한 액화반응시 수소공여용매의 영향을 관찰하기 위하여 tetralin을 각각 0, 4, 8 ml 투입하여 진행하였고, 촉매의 영향을 관찰하기 위하여 naphthenate계 금속촉매인 Mo-naphthenate, Co-naphthenate 및, Fe-naphthenate를 5000 ppm의 농도로 각각 투입하여 액화실험을 진행하였다. 이때 촉매의 활성화를 위하여 황(0.0045 g)을 첨가하였다<sup>[13]</sup>. 액화온도는 공업분석 및 TGA(Thermogravimetric analyzer) 분석을 통하여 확인된 석탄, 페타이어, 폴리프로필렌의 열분해 및 안정화가 시작되는 온도범위인 410°C로 결정하였으며, 반응시간은 액화율이 평형에 근접하는 30분으로 하였다<sup>[8]</sup>.

공동액화 실험이 종료된 후, 반응기를 반응장치에서 분리하여 물과 대기 중에서 약 10분간 서서히 냉각시켰다. 반응기로부터 얻어진 액화산물은 thimble filter(20x100 mm, Lot. No. 84)에 담아 THF로 24시간 추출하였다. Thimble filter에 담겨있는 THF 불용분은 진공건조기 내에서 24시간 진공건조시킨 후, 다음 식으로 액화율을 계산하였다.

공동액화율

$$= \frac{(\text{석탄} + \text{페타이어} + \text{PP의 질량})_{\text{dry base}} - (\text{THF불용분})}{(\text{석탄} + \text{페타이어} + \text{PP의 질량})_{\text{dry and ash free base}}} (\%)$$

아울러 반복실험을 통하여 액화율 계산시  $\pm 1.5\%$ 의 재현성을 유지시켰다. THF 불용물질인 미반응 석탄과 폴리프로필렌은 온도를 180~186°C로 유지시킨 상태에서 3시간 동안의 decalin 추출을 통하여 가용성분인 폴리프로필렌과 불용성분인 미반응 석탄을 분리하였다. 액화물 분석의 체계는 Fig. 2에서 요약되어진 순서로 진행되어졌다. 이와 같은 방법으로 공동액화시 실제 액화된 석

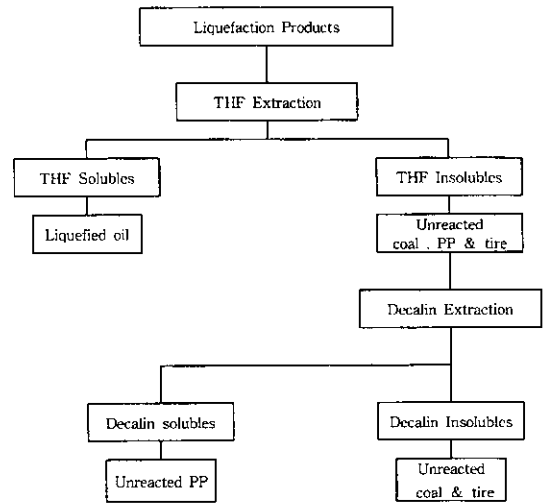


Fig. 2. Forward sequential solvent extraction procedure for product distributions.

탄과 폴리프로필렌의 양을 각각 측정할 수 있었다.

Tetralin은 액화시 수소를 free radical 상태로 공여하고 naphthalene으로 전환되므로, GC 분석으로 tetralin의 농도를 측정함에 의해 tetralin으로부터 naphthalene으로의 전환율이 계산되며, 이 값은 액화반응시 tetralin의 수소공여량에 해당된다. 본 분석에 이용된 GC 기종은 Hewlett-Packard 4890A이었으며 column은 Hewlett-Packard series 530  $\mu\text{m}$  capillary, carrier gas는 He(50 ml/min)를 사용하였다. 또한 injector, detector, column의 온도는 각각 150°C, 250°C, 100°C를 유지시켰으며 detector는 thermal conductivity detector(TCD)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. 석탄, 페타이어 및, 폴리프로필렌의 공동액화실험

석탄, 페타이어, 폴리프로필렌의 3성분 공동액화실험이 반응온도 410°C, 반응시간 30분, 반응물 4g의 조건에서 진행되어졌고, 촉매가 첨가되지 않은 상태에서 tetralin의 첨가량을 0 ml, 4 ml, 8 ml로 변화 시켜가며 실시한 결과를 Fig. 3~Fig. 5에 나타내었다.

Tetralin 첨가량이 0 ml일 경우, 반응혼합물 중 페타이어가 첨가되지 않으면 폴리프로필렌의 비율이 높을수록 공동액화율이 증가하지만 증가폭은 1%~3% 정도이다. 페타이어가 포함된 공동액화의 경우 반응혼합물 내에 페타이어가 없고 석탄과 폴리프로필렌만 있는 경우에 비하여 공동액화율이 20%~28% 상승하며, 페타이어 첨가 비율이 높을수록 공동액화율도 증가하나 증가폭은 4%~5% 정도를 나타내었다(Fig. 3). 이런 현상은 페타이어의 열

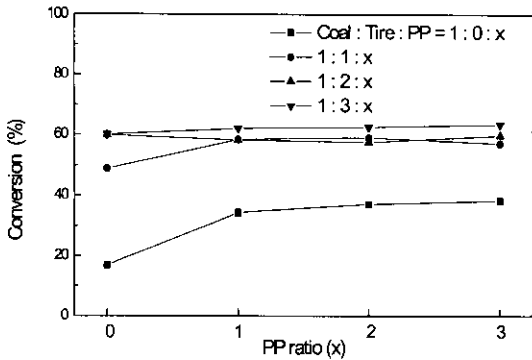


Fig. 3. Coliquefaction conversions as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 0 ml, coal+tire+PP=4 g).

분해 온도가 폴리프로필렌의 열분해 온도보다 상대적으로 낮아서, 페타이어 첨가 시 액화가 가속화되는 것으로 해석된다.

Tetralin 이 4 ml 첨가될 경우, 반응혼합물 중 폴리프로필렌의 첨가비율이 높을수록 공동액화율은 약 9%~16% 낮아지는 경향을 나타내었으나, 페타이어 첨가비율이 높아지면 석탄과 폴리프로필렌의 공동액화에 비하여 공동액화율이 25%~30%의 매우 높은 증가폭을 나타내었다. 또한 반응혼합비율 1:3:1(석탄 : 페타이어 : 폴리프로필렌)에서 촉매가 첨가되지 않고 진행된 공동액화 반응 중 최고값인 69%의 공동액화율을 얻었다(Fig. 4).

Tetralin 첨가량이 8 ml인 경우, 폴리프로필렌의 첨가비율이 높을수록 공동액화율이 12%~19%의 높은 감소폭을 나타내었으나, 페타이어의 비율이 높아질수록 공동액화율이 증가하여 석탄과 폴리프로필렌의 공동액화시와 비교시 15%~30%의 매우 높은 공동액화율을 나타내었다(Fig. 5). Tetralin을 첨가한 공동액화실험에서 폴리

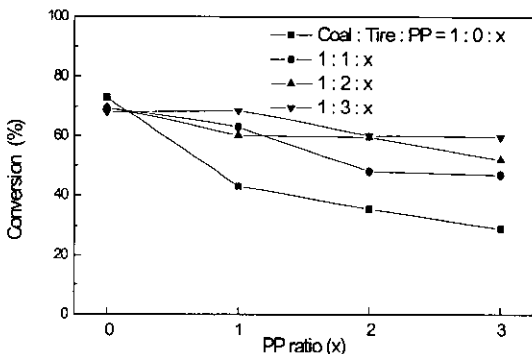


Fig. 4. Coliquefaction conversions as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 4 ml, coal+tire+PP=4 g).

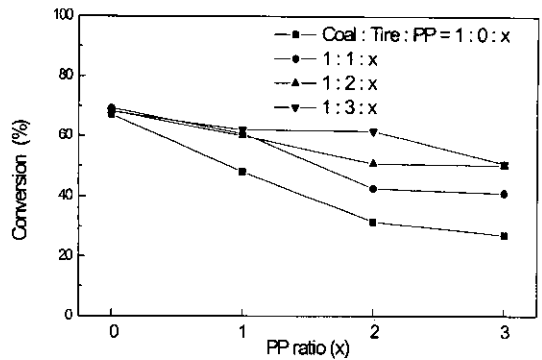


Fig. 5. Coliquefaction conversions as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 8 ml, coal+tire+PP=4 g).

프로필렌의 함량증가는 액화율을 저해하는 효과를 나타내었으며 이는 한 춘 등<sup>[6]</sup>이 수행한 폴리프로필렌과 tetralin의 단독액화 실험결과, 폴리프로필렌에 대한 tetralin의 액화 저해효과와 일치한다. 그러나, 페타이어의 함량을 증가시킨 액화에 있어서는 이러한 저해효과가 완화됨을 알 수 있었다.

### 3-2. 촉매 미 첨가 시 tetralin 효과

반응온도 410°C, 촉매가 첨가되지 않은 상태에서 반응혼합물 비율 변화에 따른 tetralin의 영향을 Fig. 6~Fig. 8에 나타내었다. 석탄 대 페타이어의 비율은 1:1로 동일하게 유지하고 폴리프로필렌의 비율을 변화시키며 tetralin 첨가량을 변화시켰을 경우(Fig. 6), tetralin 첨가량이 0 ml에서 4 ml, 8 ml로 증가하면 공동액화율은 반응물 내 상대적으로 폴리프로필렌 함량이 상대적으로 높을 때 약 16%~17% 정도 높은 감소폭을 나타내었다.

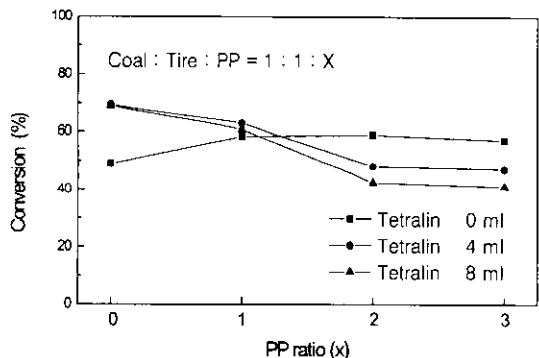


Fig. 6. Coliquefaction conversions by adding tetralin as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, coal+tire+PP=4 g, tire ratio 1).

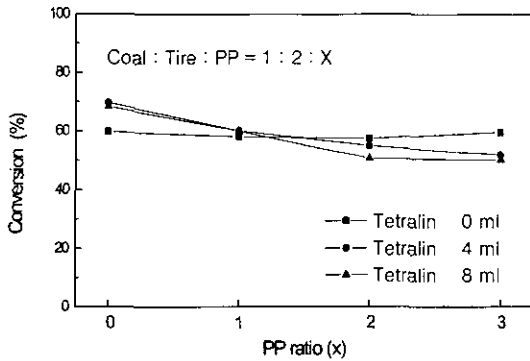


Fig. 7. Colliquation conversions by adding tetralin as a function of PP compositions (reaction time: 30 min, coal+tire+PP=4 g, tire ratio 2).

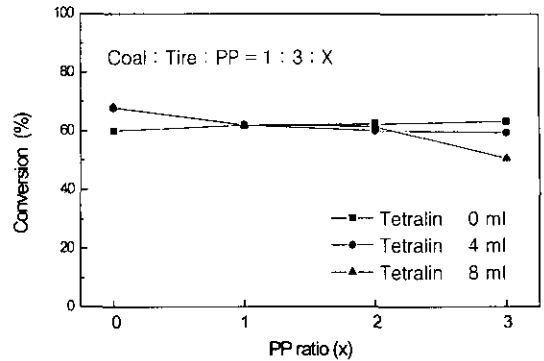


Fig. 8. Colliquation conversions by adding tetralin as a function of PP compositions (reaction time: 30 min, coal+tire+PP=4 g, tire ratio 3).

Tetralin 미 첨가시 페타이어와 폴리프로필렌의 영향으로 공동액화율이 증가하지만 tetralin 첨가 시에는 폴리프로필렌의 액화 저해효과에 기인하여 낮은 액화율을 나타내었다. 또한 반응혼합물 내 석탄의 비율이 폴리프로필렌 비율보다 높거나 같은 경우(석탄 : 페타이어 : 폴리프로필렌=1 : 1 : 0 또는 1 : 1 : 1)에는 tetralin 이 첨가되지 않은 액화율(각각 49%, 58%)보다 각각 20% 및 2~4% 상승하였다. 이러한 결과는 상대적으로 반응혼합물 내 석탄 함량이 많은 경우 tetralin의 활성화로 석탄의 액화가 촉진되는 동시에 tetralin에 의한 폴리프로필렌의 액화 저해 현상이 작아지는 것으로 판단된다.

반응 혼합물 내 석탄과 페타이어 비율이 1 : 2인 조건에서 폴리프로필렌의 첨가비율 변화에 대하여 tetralin 첨가량 변화에 따른 액화율 변화(Fig. 7)를 살펴보면, tetralin 이 첨가되지 않았을 때 약 58%의 일정한 액화율을 나타내지만 tetralin이 4 ml 및 8 ml가 첨가되면 반응혼합물 내 폴리프로필렌의 비율이 높아질수록 7~9% 정도 액화율이 감소하였다. 또한 반응혼합물 내 석탄함량이 폴리프로필렌에 비해 많을수록 공동액화율은 2~8% 증가하였다.

석탄 대 페타이어의 비율을 1 : 3으로 유지하고 폴리프로필렌의 비율을 변화시켜가며 tetralin 첨가량을 변화시켰을 경우(Fig. 8), tetralin 첨가량이 0 ml에서 4 ml, 8 ml로 증가하면 4~13%의 공동액화율 감소폭을 나타내지만 석탄과 페타이어 비율 1 : 1과 1 : 2에 비해 공동액화율 감소폭이 작아지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 상대적으로 반응혼합물(4 g) 내에 존재하는 폴리프로필렌의 양이 적어서 tetralin에 의한 폴리프로필렌 액화 저해현상이 감소하는 것으로 판단된다.

석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌의 공동액화에 있어서 상대적으로 반응혼합물 내에 폴리프로필렌의 함량이

적으면 tetralin은 석탄의 액화를 향상시키고 폴리프로필렌의 액화저해에 영향을 미치지 못한다. 그러나, 폴리프로필렌의 함량이 많은 경우, tetralin의 폴리프로필렌에 대한 액화 저해효과가 강하게 작용하며, 이는 반응혼합물의 액화율 저하를 초래하는 것으로 사료된다.

### 3-3. 촉매를 활용한 공동액화

석탄과 고수소 함유물과의 공동액화에 있어서 촉매의 영향에 대하여 Liu<sup>[12]</sup> 등은 1100 ppm 정도의 첨가에 의해 12% 이상의 상승효과가 있음을 발표한 바 있다. 본 실험에서는 촉매를 첨가시킴으로써 발생하는 공동액화의 결과 변화와 공동액화에 미치는 촉매효과를 파악하고자 하였다. 실험에 사용된 촉매는 naphthenate계 금속촉매로서 Mo-naphthenate, Co-naphthenate, Fe-naphthenate이었으며, 반응혼합물 4 g을 기준으로 금속촉매의 기준농도는 5000 ppm 이었고, 촉매의 활성화를 위해 황(0.045 g)을 첨가하였다<sup>[13]</sup>. 또한, tetralin의 첨가량을 0 ml, 4 ml, 8 ml로 변화시켜가며 tetralin의 영향을 관찰하였다.

#### 3-3-1. Mo-naphthenate 촉매의 영향

반응온도 410°C, Mo-naphthalenat 촉매가 첨가된 상태에서 tetralin 미첨가 시 반응혼합물 비율 변화에 따른 공동액화율을 Fig. 9에서 나타내었다. tetralin이 첨가되지 않았을 경우 촉매 첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응조건에서 상승하였으며, 특히 반응혼합물 비율 1 : 0 : 1(= 석탄 : 페타이어 : 폴리프로필렌)에서 석탄 단독액화에 비해 액화율이 43% 향상되었다. 공동액화의 경우 폴리프로필렌의 비율이 많아질수록 액화율도 지속적으로 증가하여 최고 77%의 높은 액화율을 나타내었다. 무촉매 반응과 비교시, 석탄과 폴리프로필렌만의 공동액화율의 변화도 석탄단독액화에 비해 촉매가 첨가되지 않았을 때 17%~21% 상승하였으나, 촉매가 첨가됨으로 인하여 43%~

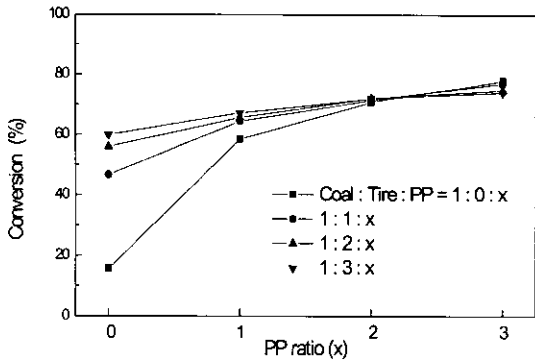


Fig. 9. Coliquefaction conversions by adding Mo-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 0 ml, coal+tire+PP= 4 g).

63%로 향상되었다. 또한 석탄, 페타이어 및 폴리프로필렌의 공동액화 결과도 무촉매 공동액화를 보다 액화율의 상승폭이 17%~30%(1:1:X), 10%~19%(1:2:X), 7%~14%(1:3:X)로 높게 나타났다. 반응혼합물 비율 1:3:3(석탄 : 페타이어 : 폴리프로필렌)에서 무촉매 반응은 63%의 액화율을 나타내었으나, 촉매가 첨가되었을 경우 75%로 약 8%의 액화율이 향상되었다. 이는 고수소함유물의 공동액화시 촉매의 첨가가 유용함을 의미한다.

반응온도 410°C, Mo-naphthenate 촉매가 첨가된 상태에서 tetralin 첨가시 반응혼합물 비율 변화에 따른 공동액화율 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. Tetralin이 4 ml 첨가되었을 경우(Fig. 10), 촉매 첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응조건에서 상승하였다. 석탄과 폴리프로필렌만의 공동액화시 석탄 단독 액화율을 기준으로 약 13% 상승하였으며, 석탄과 페타이어 및 폴리프로필

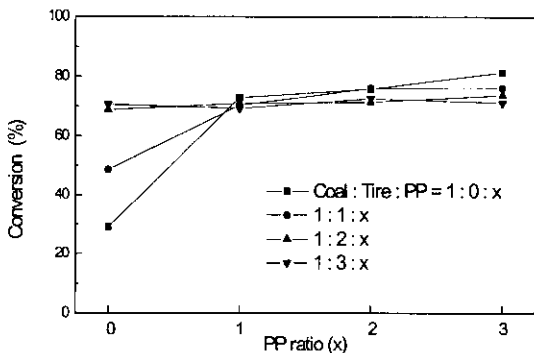


Fig. 10. Coliquefaction conversions by adding Mo-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 4 ml, coal+tire+PP=4 g).

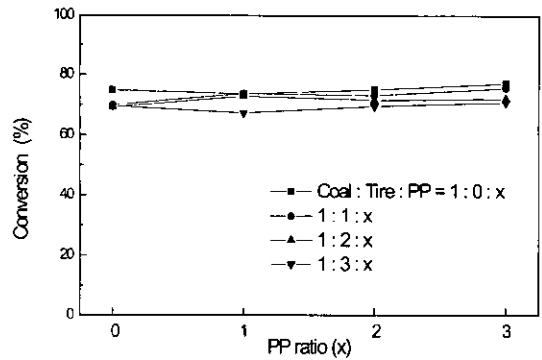


Fig. 11. Coliquefaction conversions by adding Mo-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 8 ml, coal+tire+PP=4 g).

렌의 공동액화에서는 반응혼합물 비율에 따라 27%(1:1:X), 5%(1:2:X), 및 8%(1:3:X)로 각각 액화율의 상승을 보였다. 특히 반응혼합물 비율 1:1:3에서 Mo-naphthenate 촉매가 첨가된 공동액화 중 최고 액화율(76%)을 나타내었다. 무촉매 반응과 비교시, 촉매가 첨가되지 않은 반응의 결과는 tetralin의 폴리프로필렌 액화 저해 현상으로 액화율이 감소하였으나, 촉매가 첨가되면 액화율이 증가하였다. 이러한 결과는 decalin extraction method에 의한 미반응 폴리프로필렌의 추출을 통해 촉매 첨가시 tetralin의 폴리프로필렌 액화 저해 현상이 감소하여 폴리프로필렌의 액화율이 증가하기 때문인 것으로 확인되었다.

Tetralin이 8 ml 첨가되었을 경우(Fig. 11), 촉매 첨가에 따른 공동액화율은 모든 조건에서 상승하였으며, 그 상승폭은 5% 미만이었다. 반응혼합물 내 페타이어의 비율이 적을수록 액화율이 상승하였는데, 이러한 결과는 석탄과 촉매의 첨가로 인해 활성화될 수 있는 폴리프로필렌의 양이 상대적으로 높아지기 때문인 것으로 판단된다. 무촉매 반응과 비교시, tetralin 4 ml를 첨가하였을 경우와 마찬가지로 촉매가 첨가되지 않은 반응의 결과는 액화율이 감소하였으나, 촉매가 첨가되면 액화율이 증가하였다.

### 3-3-2. Co-naphthenate 촉매의 영향

Co-naphthenate 촉매가 첨가된 상태에서 tetralin 미첨가시 반응혼합물 비율 변화에 따른 공동액화율 변화를 Fig. 12에서 나타내었다. Tetralin이 첨가되지 않았을 경우 촉매 첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응 혼합비율에서 상승하였으며, 특히 반응혼합물 비율 1:0:1(=석탄 : 페타이어 : 폴리프로필렌)에서 석탄 단독액화에 비해 액화율이 55% 향상되었다. 공동액화의 경우 폴리프로필

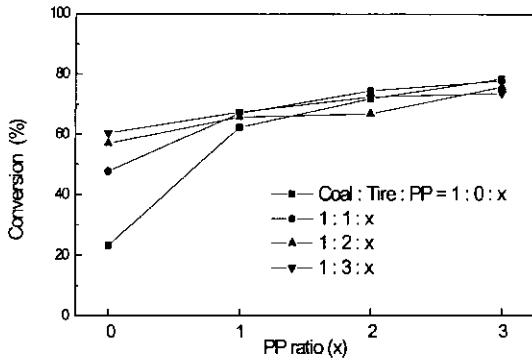


Fig. 12. Coliquefaction conversions by adding Co-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 0 ml, coal+tire+PP= 4 g).

렌의 비율이 많아질수록 액화율도 지속적으로 증가하여 반응혼합물의 비율에 따라 액화율이 30%(1:1:X), 19%(1:2:X) 및 13%(1:3:X) 상승하였으며, 반응혼합물 비율 1:1:3에서 78%의 높은 액화율을 기록하였다.

무촉매 반응과 비교시, 석탄과 폴리프로필렌만의 공동액화를 변화폭은 석탄단독액화에 비해 촉매가 첨가되지 않았을 때 17%~21%가 상승하였으나, 촉매가 첨가됨으로 인해 39%~55%로 향상되었다. 또한 석탄, 페타이어 및 폴리프로필렌의 공동액화 결과 역시 무촉매 공동액화율보다 액화율의 상승폭이 20%~30%(1:1:X), 9%~19%(1:2:X), 7%~13%(1:3:X) 높게 나타났다. 동일한 반응조건에서 촉매 첨가여부에 따른 액화율을 살펴보면 촉매가 첨가되지 않은 경우보다 첨가되었을 경우의 액화율이 훨씬 높은 값을 나타내었는데, 반응혼합물 비율 1:1:3에서 무촉매 반응은 57%의 액화율을 나타내었으나 촉매가 첨가되었을 경우 78%로 약 21%의 액화율이 향상되었다.

반응온도 410°C, Co-naphthenate 촉매가 첨가된 상태에서 tetralin 첨가 시 반응혼합물 비율 변화에 따른 공동액화율 변화를 Fig. 13와 Fig. 14에 나타내었다. Tetralin이 4 ml 첨가되었을 경우(Fig. 13), 촉매 첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응조건에서 상승하였다. 석탄과 폴리프로필렌만의 공동액화시 액화율은 석탄 단독액화(29%)에 비해 약 48%~52% 상승하였으며, 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌의 공동액화에서는 반응물의 혼합비율에 따라 액화율이 20%~24%(1:1:X), 21%~25%(1:2:X), 14%~20%(1:3:X) 상승하였다. 특히 Co-naphthenate 촉매가 첨가된 공동액화에 있어서, 가장 높은 액화율(84%)을 나타낸 조건은 반응혼합물 비율 1:1:3이었다. 무촉매 반응과 비교시, 촉매가 첨가되면 모든 반응조건에서 액화율이 증가하였다. Co-naphthenate 촉매 첨

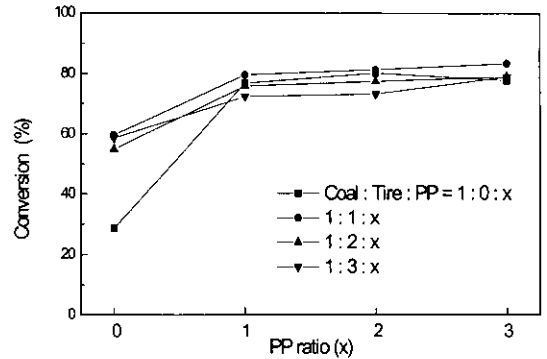


Fig. 13. Coliquefaction conversions by adding Co-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 4 ml, coal+tire+PP= 4 g).

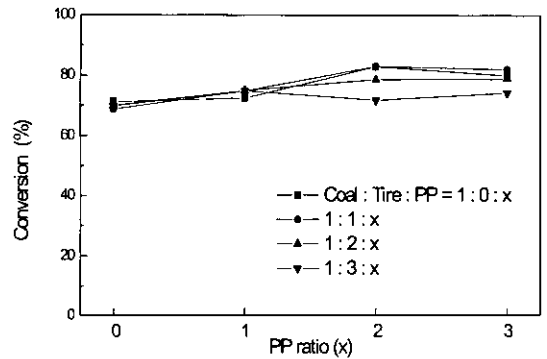


Fig. 14. Coliquefaction conversions by adding Co-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 8 ml, coal+tire+PP= 4 g).

가 역시 tetralin 첨가에 따른 폴리프로필렌의 액화저해 현상이 줄어들고 폴리프로필렌의 액화율이 증가하기 때문인 것으로 decalin extraction을 통해 확인되었다.

Tetralin이 8 ml 첨가되었을 경우(Fig. 14), 촉매첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응조건에서 상승하였고 상승폭은 1%~11%(1:0:X), 6%~14%(1:2:X), 5%~8%(1:2:X), 2%~5%(1:3:X)이었다. 반응혼합물 내 페타이어의 비율이 적을수록 액화율이 상승하였으며, 특히 반응혼합물 비율 1:X:2에서는 액화율이 7%~10% 상승하였다. 무촉매 반응과 비교시, 촉매가 첨가되지 않은 반응의 결과는 액화율이 감소하였으나 촉매가 첨가되면 액화율이 증가하였다.

### 3-3-3. Fe-naphthenate 촉매의 영향

Fe-naphthenate 촉매가 첨가된 상태에서 tetralin 미첨가 시 반응혼합물 비율 변화에 따른 공동액화율 변화를

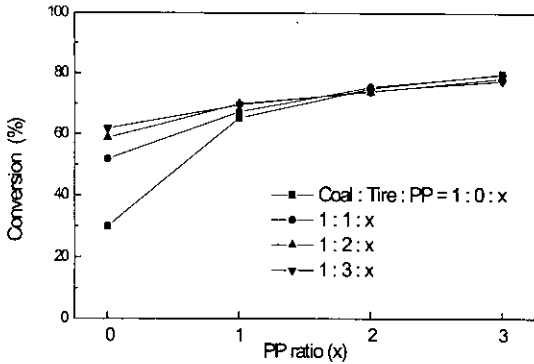


Fig. 15. Coliquefaction conversions by adding Fe-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (reaction time : 30 min, tetralin : 0 ml, coal+tire+PP= 4 g).

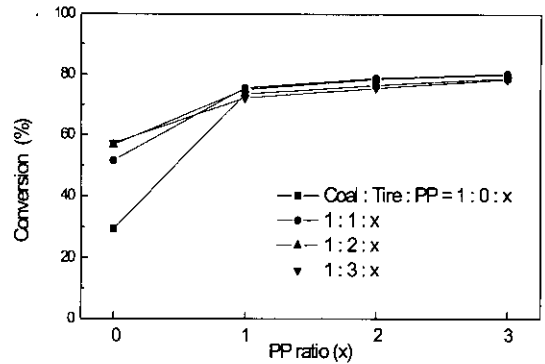


Fig. 16. Coliquefaction conversions by adding Fe-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (tetralin 8 ml) (reaction time : 30 min, tetralin : 8 ml, coal+tire+PP=4 g).

Fig. 15에서 나타내었다. Tetralin이 첨가되지 않았을 경우 촉매 첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응 혼합비율에서 상승하였으며, 특히 반응혼합물 비율 1:0:1(=석탄 : 페타이어 : 폴리프로필렌)에서 석탄 단독액화에 비해 액화율이 35% 향상되었다. 공동액화의 경우 폴리프로필렌의 비율이 많아질수록 액화율도 지속적으로 증가하여 반응혼합물의 비율에 따라 액화율이 15%(1:1:X), 11%(1:2:X) 및 8%(1:3:X) 상승하였으며, 반응혼합물 비율 1:1:3에서 80%의 높은 액화율을 기록하였다. 이러한 결과는 철 촉매를 사용하여 공동액화를 실시한 Mastral 등<sup>14</sup>의 결과와도 일치한다.

무촉매 반응과 비교 시, 석탄과 폴리프로필렌만의 공동액화를 변화폭은 석탄단독액화에 비해 촉매가 첨가되지 않았을 때 17%~21%가 상승하였으나, 촉매가 첨가됨으로 인해 35%~50%로 향상되었다. 또한 석탄, 페타이어 및 폴리프로필렌의 공동액화 결과 역시 무촉매 공동액화율보다 액화율의 상승폭이 15%~28%(1:1:X), 11%~19%(1:2:X), 8%~16%(1:3:X) 높게 나타났다. 동일한 반응조건에서 촉매 첨가여부에 따른 액화율을 살펴보면 촉매가 첨가되지 않은 경우보다 첨가되었을 경우의 액화율이 훨씬 높은 값을 나타내었는데, 반응혼합물 비율 1:1:3에서 무촉매 반응은 57%의 액화율을 나타내었으나 촉매가 첨가되었을 경우 80%로 약 23%의 액화율이 향상되었다.

Fe-naphthenate 촉매가 첨가된 상태에서 tetralin 첨가 시 반응혼합물 비율 변화에 따른 공동액화율 변화를 Fig. 16와 Fig. 17에 나타내었다. Tetralin이 4 ml 첨가되었을 경우(Fig. 16), 촉매 첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응조건에서 상승하였다. 석탄과 폴리프로필렌만의 공동액화시 액화율은 석탄 단독액화(29%)에 비해 약 44%~

50% 상승하였으며, 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌의 공동액화에서는 반응물의 혼합비율에 따라 액화율이 24%~29%(1:1:X), 18%~23%(1:2:X), 15%~21%(1:3:X) 상승하였다. 특히 반응혼합물 비율 1:1:3에서 Fe-naphthenate 촉매가 첨가된 공동액화 중 최고 액화율(80%)을 나타내었다. 무촉매 반응과 비교시, 촉매가 첨가되면 모든 반응조건에서 액화율이 증가하였다. Fe-naphthenate 촉매 첨가 역시 tetralin 첨가에 따른 폴리프로필렌의 액화 저해 현상이 줄어들고 폴리프로필렌의 액화율이 증가하기 때문인 것으로 decalin extraction을 통해 확인되었다.

Tetralin이 8 ml 첨가되었을 경우(Fig. 14), 촉매첨가에 따른 공동액화율은 모든 반응조건에서 상승하였고 상승폭은 1%~8%(1:0:X), 7%~11%(1:2:X), 5%~8%(1:2:X), 4%~8%(1:3:X)이었다. 반응혼합물 내 페타이어

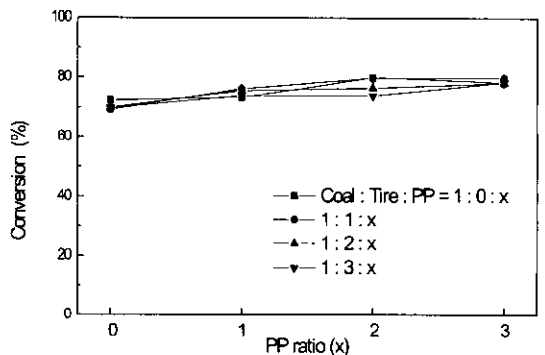


Fig. 17. Coliquefaction conversions by adding Fe-naphthenate catalyst as a function of PP compositions (tetralin 4 ml) (reaction time : 30 min, tetralin : 4 ml, coal+tire+PP=4 g).



의 비율이 적을수록 액화율이 상승하였으며, 특히 반응 혼합물 비율 1 : X : 2에서는 액화율이 3%~6% 상승하였다. 무촉매 반응과 비교시, 촉매가 첨가되지 않은 반응의 결과는 액화율이 감소하였으나 촉매가 첨가되면 액화율이 증가하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Alaska산 아역청탄, 페타이어 및, 폴리프로필렌의 공동액화 실험을 수행하였다. 액화특성과 액화율 상승효과를 체계적으로 정립하기 위하여, 3 성분의 조성 및 tetralin 투입량을 변화시켜가며 공동액화 실험을 수행하였고, 또한 촉매의 영향을 관찰하기 위하여 naphthenate계 금속 촉매를 적용하여 공동액화를 실시한 바 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 반응온도 410°C에서 반응혼합물(석탄, 페타이어, 폴리프로필렌)의 비율에 따른 공동액화율을 살펴보면, 무촉매 반응의 경우 폴리프로필렌의 양이 많아지면 tetralin이 첨가되지 않았을 경우 액화율이 증가하였으나 tetralin이 첨가되었을 경우에는 폴리프로필렌의 액화율이 낮아져 공동액화율도 감소하였다. 촉매 반응의 경우 모든 반응조건에서 상승효과가 나타났으며 반응혼합물 내에 폴리프로필렌의 양이 증가할수록 공동액화율도 증가하여 반응혼합물 1 : 1 : 3에서 액화율이 높은 값을 가졌다.

2) 석탄, 페타이어, 폴리프로필렌 혼합물 비율 1 : 1 : 3에서 tetralin 첨가량 변화에 따른 공동액화의 결과, 무촉매 반응의 경우에는 액화율이 감소하였으나 촉매 반응의 경우에는 액화율이 증가하여 tetralin 4 ml이 첨가되었을 때 76%(Mo-naphthenate), 83%(Co-naphthenate), 80%(Fe-naphthenate)의 높은 액화율을 나타내었다.

3) 반응온도 410°C, tetralin 4 ml가 첨가된 석탄, 페타이어, 폴리프로필렌의 혼합물(혼합비율=1 : 1 : 3)에서 촉매 첨가에 따른 혼합물의 공동액화 결과는 촉매가 첨가되지 않았을 경우보다 naphthenate 촉매가 첨가되었을 때 액화율이 29%(Mo-naphthenate), 36%(Co-naphthenate), 33%(Fe-naphthenate) 상승하여 각각 76%, 83%, 80%의 높은 액화율을 나타내었다.

4) 공동액화반응 조건 및 촉매 변화 실험의 결과를 통

해 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌의 최적반응조건은 반응온도 410°C, tetralin 4 ml, 반응혼합물 비율 1 : 1 : 3에서 Co-naphthenate를 촉매로 사용하였을 경우였으며 이때 공동액화율은 83%이었다.

#### 참고문헌

- Orr, E.C., Tuntawiroon, W., Anderson, L.L. and Eyring, E.M.: ACS. Fuel Chem., Div. Preprints, 39, 1065 (1994).
- Orr, E.C., Tuntawiroon, W., Anderson, L.L., Eyring, E.M. and Burghard, J.A.: Fuel Proc. Tech., 47, 245 (1996).
- Gatsis, J.G., Nelson, B.J. and Humbach, M.J.: Contractor's Review Meeting, Pittsburgh, October 6-8 (1987).
- Nafsis, D.A., Humbach, M.J. and Gatsis, J.G.: Final Report, DOE/PC/70002-T6 (1988).
- Palmer, S.R., Hippo, E.J. and Wender, I.: ACS. Fuel Chem., Div., 40, 1, 34-37 (1995).
- Taghiei, M.M., Feng, Z., Huggins, F.E. and Huffman, G.P.: Energy & Fuels, 8, 1228-1232 (1994).
- 정대회, 이진영, 정태진, 한 춘: 한국에너지공학회지, 제7권, 제1호, 138-145 (1998).
- 정대회, 김승록, 이진영, 정태진, 한 춘: 공업화학, 제9권, 제5호, 742-748 (1998).
- Kim, S.W.: The 3rd waste management and recycling workshop, KIGAM, 103 (1998).
- Farcasiu, M. and Smith, C.: Prepr. Pap. ACS. Fuel Chem. Div., 37 (1992).
- Liu, Z., Zondlo, J.W. and Dadyburjor, D.B.: Energy & Fuels, 8, 607 (1994).
- Liu, Z., Zondlo, J.W. and Dadyburjor, D.B.: Energy & Fuels, 9, 673 (1995).
- Tang, Y. and Curtis, C.W.: Fuel Processing Technology, 46, 195 (1996).
- Mastral, A.M., Murillo, R., Palacios, J.M., Mayoral, M.C. and Callen, M.: Energy & Fuels, 11, 813 (1997).