

석탄, 페타이어, 폴리프로필렌 공동액화 특성 및 상승효과(II)

정대희** · 정태진*** · 김상준 · 나병기* · 송형근* · 윤도영 · 김대흠 · 한 춘
광운대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 청정기술연구센터
비룡(주), *대백신소재(주)

Characteristics and Synergistic Effects of Coal/Wasted Tire/Polypropylene Coliquefaction (II)

Daeheui Jeong**, Taejin Jeong***, Sangjun Kim, Byungki Na*,
Hyungkeun Song*, Doyoung Yoon, Daeheum Kim and Choon Han

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

*Clean Technology Research Center, KIST

Biryong Co., *Daibeck Advanced Materials Co.

요 약

본 연구에서는 순간 고온식 tubing-bomb reactor를 사용하여 410°C에서 Alaska산 아역청탄, 페타이어, 폴리프로필렌 혼합물의 공동액화 시 반응기구 및 상승효과를 규명하고, 370°C~450°C의 온도범위에서 실험을 통하여 공동액화모델의 유효성을 실증하였다. 이 때 공동액화반응은 non-linear parameter estimation method에 의해 모사되었으며 실험값과 계산값의 상관계수는 0.99로서 부합도가 높았다. 또한 무촉매 반응에서는 tetralin의 첨가량을 증가시키면 폴리프로필렌의 액화가 저하되어 액화율이 감소되는 경향을 보였으나, Mo, Co와 Fe의 naphthenate계 촉매가 첨가된 반응에서는 3가지 촉매의 경우 모두 tetralin의 첨가량이 증가함에도 폴리프로필렌의 액화가 증진되면서 공동액화율이 상승하는 경향을 나타내었으며, 특히 Co-naphthenate의 경우 21~23%의 높은 상승효과를 보였다.

Abstract — Characteristics and synergistic effects of the coliquefaction of Alaskan subbituminous coal, wasted tire, and polypropylene were investigated in a tubing-bomb reactor at 410°C, and the coliquefaction reactions were performed at 370°C~450°C to evaluate the coliquefaction mechanism. The coliquefaction kinetic model based on the free-radical theory was proposed and simulated by the non-linear parameter estimation method. Simulated results represented experimental ones successfully with the correlation coefficient of 0.99. When a catalyst was not used, the conversions were decreased as tetralin increase due to the decrease of liquefaction of polypropylene. When naphthenate catalysts of Mo, Co, and Fe were used, the coliquefaction conversions were increased with the increase of the liquefaction of polypropylene. When Co-naphthenate catalyst was used, the increase of the coliquefaction conversion were as high as 21~23%.

1. 서 론

석탄의 직접액화는 원유와 비슷한 H/C 비율의 액화유의 개발을 목표로 하고 있으며, 이를 위해서는 고가의 수소가스가 필요되어지므로 현재까지는 그 생산비가 원유가격보다 높아 경제성을 갖추지 못하고 있다^[1]. 액화유의 제조를 위하여는 부족한 수소가 반응성이 높은 형태로 제공되어야 하는데, 그러한 물질로는 석탄

내 수소비율보다 더 높은 수소함량을 갖는 수소공여물질로서 tetralin(tetrahydronaphthalene) 등이 알려져 있으나, 가격이 비싸서 경제성이 미약하다. 이를 효과적으로 해결하기 위하여 페플라스틱, 페타이어 등 고 수소 함유물(H/C≈2)을 석탄과 공동액화(coliquefaction) 시킴으로써 수소부족현상을 완화시키며, 액화유 생산비를 낮출 수 있고, 추가로 폐기물의 활용을 통한 환경오염 방지 효과도 기대할 수 있는 방안이 논의되고 있다^{[2][4]}.

Taghiei 등^[5]은 철 분해 촉매 및 HZSM-5 지올라이트와 함께 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), PET(polyethylene terephthalate) 그리고, 혼합된 페플라스틱을 사용하여 420°C~430°C의 액화온도에서 80~98%의 액화 수율을 얻었으며, 공동액화 시 석탄 또는 플라스틱만 단독액화 시켰을 경우보다 10% 까지 높은 상승효과를 얻었다. 페플라스틱 중에서 폴리프로필렌은 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, 방향족 구조에 비하여 열분해가 용이한 구조를 갖고 있어서 석탄과의 공동액화 시 액화도에 높은 상승효과(synergistic effect)를 주는 것으로 알려져 있으며^[6], 특히 한 층 등에 의해 정량적으로 수행되었던 석탄과 폴리프로필렌의 공동액화실험에서도 폴리프로필렌은 폴리에틸렌보다 높은 액화율을 보였으며, tetralin(4 ml)와 함께 공동액화 시 단독액화에 비하여 20.0%(430°C), 및 11.6%(450°C)의 상승효과를 가져왔다^{[7][8]}.

한편, 국내의 1997년도 페타이어 발생량은 1,758만 개로 이중 72%가 회수되었으며, 처리량은 회수량의 60%인 760만 개로 이중 12% 정도만이 열로서 이용되고 있는 실정이다^[9]. 이러한 이유로 페타이어에 의해 야기되는 심각한 환경문제를 낮추는 동시에 석탄액화 시에 액화율을 향상시키는 방법으로 페타이어를 이용한 석탄의 공동액화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 페타이어는 고무성분으로 열분해를 활발히 일으키며, 석탄에 비해 수소함유량이 상대적으로 높아 (C/H=1.21) 열분해시 수소공여 능력이 높아 석탄과의 공동액화에 적합한 물질로 사료된다. 그 결과, Farcasiu와 Smith^[10]는 페타이어를 이용한 석탄의 공동액화는 석탄액화율을 향상시키는데 효과적이었음을 보였고, Orr^[2]과 Liu 등^[11]의 연구 결과를 통해 석탄과 페타이어의 공동액화 시 상승효과가 있음을 보고하였다. 또한 석탄의 공동액화 시 촉매를 1100 ppm 첨가하였을 때 12% 이상의 상승효과가 있음도 Lui 등^[12]에 의해 발표되어졌다.

현재까지 석탄과 페플라스틱 등의 고수소함유 탄화수소물 또는 석탄과 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^{[3][12]}, 석탄, 페타이어 및 페플라스틱 3성분 공동액화에 관하여는 체계적으로 관찰되고 이의 공학적 또는 화학적인 해석이 체계적으로 이루어지지 못하였다. 본 연구실에서는 최근에 석탄, 페타이어와, 폴리프로필렌의 공동액화 시의 액화현상을 파악하고 상승효과를 관찰하기 위하여 3

성분 공동액화실험을 각 성분의 조성, tetralin 양, 및 촉매 등을 변화 시켜가며 수행하여서 최고의 액화율을 보이는 3성분의 조성 및 촉매 종류, tetralin 량 등의 조건을 확립한 바 있다^[13].

본 연구는 3성분 공동액화실험의 연속된 연구로서, 석탄, 페타이어 및 페플라스틱의 공동액화 실험에 대한 정량적인 상승효과를 관찰하기 위하여 각각의 성분의 단독액화와 3성분 공동액화의 액화율을 비교하였고, 공동액화시의 속도론적 모델을 개발하여 시간변화에 따른 반응온도별 공동액화율을 예측하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 석탄시료는 Alaska산 아역청탄(-200 mesh)이고, 폴리프로필렌은 분자량 300,000의 상용제품(대한유화(주))을 사용하였으며, 페타이어 시료는 트레이드 부분을 -40 mesh로 파쇄 시킨 것을 사용하였다. 사용된 용매류는, 수소공여용매는 수소공여능력이 우수한 tetralin(Yakuri Chemical Co.)을, 추출용매로는 tetrahydrofuran(THF, 덕산(주)), 미반응물 분리용 용매로는 decalin(昭和 Chemical, Inc.)을 사용하였다.

2-2. 실험장치

공동액화 실험을 위하여 제작된 액화 반응장치(Fig. 1)는 액화특성을 온도별로 규명하기 위하여 온도상승시간을 최소화하여(450°C 상승시간 2분 이하) 제조하였다. 본 반응장치의 구성은 진동장치, 유동층 가열장치 및 reactor로 되어있다. 진동장치는 액화반응시 반응물질간의 물질 전달이 용이하도록 reactor를 상하왕복운동 시키도록 제조되었고, reactor는 균일한 열전달을 위하여 수평으로 배치되어졌다. 유동층 가열장치는 유동층로, 온도제어장치 및 압축펌프로 구성되어 있으며, 유동층로는 Tecam

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

	Coal (wt%)	Tire (wt%)
F.C. (as received)	36.91	23.40
H ₂ 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.

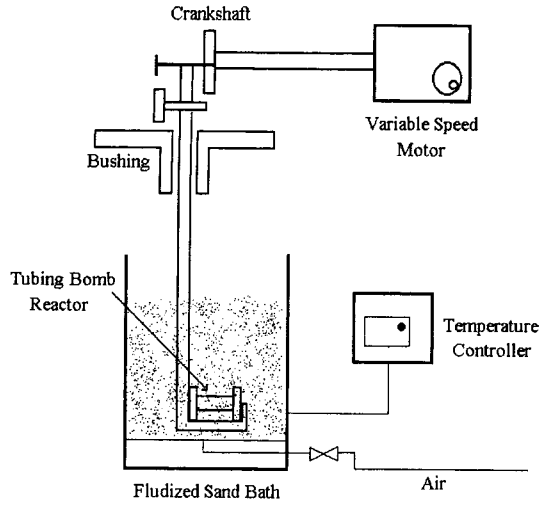


Fig. 1. Schematic diagram of coliquefaction reactor with the tubing-bomb reactor in a fluidized sand bed.

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

공동액화반응은 석탄, 페타이어와 폴리프로필렌 성분들의 조성을 석탄을 기준으로 하여 페타이어와 폴리프로필렌의 양을 변화시켜가면서 tubing-bomb reactor에 혼합물 4 g을 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 공동액화실험을 진행하였다. 이때 촉매의 활성화를 위하여 황(0.0045 g)을 첨가하였다^[14]. 액화온도는 조성변화 실험에서는 공업분석 및 TGA(Thermogravimetric analyzer) 분석을 통하여 확인된 석탄, 페타이어, 폴리프로필렌의 열분해 및 안정화가 시작되는 온도범위인 410°C로 결정하였으며, 공동액화 반응속도론 모델개발을 위한 실험에서는 370°C~450°C까지 반응 온도를 변화시켰다. 반응시간은 액화율이 평형에 근접하는 30분으로 하였다^[8].

공동액화 실험이 종료된 후, 반응기를 반응장치에서 분리하여 물과 대기 중에서 약 10분간 서서히 냉각시켰다. 반응기로부터 얻어진 액화산물은 thimble filter(20×100

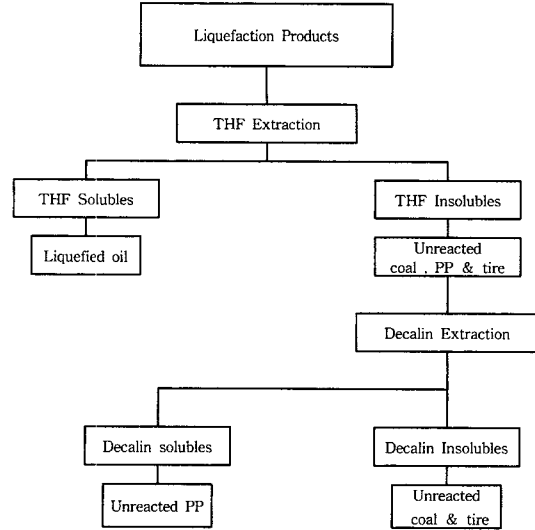


Fig. 2. Forward sequential solvent extraction procedure for product distributions.

mm, Lot. No. 84)에 담아 THF로 24시간 추출하였다. Thimble filter에 담겨있는 THF 불용분은 진공건조기 내에서 24시간 진공건조 시킨 후, 다음 식으로 액화율을 계산하였다.

$$\text{공동액화율} = \frac{(\text{석탄+페타이어+PP의 질량})_{\text{dry base}} - (\text{THF불용분})}{(\text{석탄+페타이어+PP의 질량})_{\text{dry and ash free base}}} \quad (1)$$

아울러 반복실험을 통하여 액화율 계산 시 $\pm 1.5\%$ 의 재현성을 유지시켰다. THF 불용 물질인 미반응 석탄과 폴리프로필렌은 온도를 180~186°C로 유지시킨 상태에서 3시간 동안의 decalin 추출을 통하여 가용성분인 폴리프로필렌과 불용 성분인 미반응 석탄을 분리하였다. 액화물 분석의 체계는 Fig. 2에서 요약되어진 순서로 진행되어졌다. 이와 같은 방법으로 공동액화 시 실제 액화된 석탄과 폴리프로필렌의 양을 각각 측정할 수 있었다.

Tetralin은 액화 시 수소를 free radical 상태로 공여하고 naphthalene으로 전환되므로, GC 분석으로 tetralin의 농도를 측정함에 의해 tetralin으로부터 naphthalene으로의 전환량이 계산되며, 이 값은 액화반응 시 tetralin의 수소 공여량에 해당된다. 본 분석에 이용된 GC 기종은 Hewlett-Packard 4890A이었으며 column은 Hewlett-Packard series 530 μm capillary, carrier gas는 He (50 ml/min)을 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. 공동액화반응 시 tetralin 첨가에 따른 거동 특성

본 공동액화반응에서는 수소공여용매로서 석탄의 액화시 비교적 수소공여능력이 우수하다고 알려져 있는 tetralin을 선정하였으며, 공동액화 시 tetralin을 첨가하여 무촉매 시와 촉매별 공동액화의 거동특성을 파악하고자 하였다. 각 실험조건에서의 전환율은 Fig. 3~6에서 나타내었다.

Fig. 3은 410°C에서 촉매가 첨가되지 않았을 때 tetralin 첨가량 변화에 따른 공동액화 결과이다. tetralin이 증가함에 따라 반응조건 1:1:1에서는 액화율이 3%~5% 상승하였으나 이는 오차범위를 크게 상회하지 못하는 정도이므로 증가하였다고 할 수 없으며, 반응조건 1:1:2, 1:1:3의 경우에는 액화율이 감소하였다. 이러한 결과는 폐 타이어가 tetralin 첨가에 크게 좌우되지 않으며^[15] decalin 추출에 의해 구해진 폴리프로필렌의 액화율 분석결과 및 tetralin의 naphthalene으로의 변환율 분석 결

과^[16]를 통해서 tetralin이 첨가됨으로 인해 폴리프로필렌의 액화 저해 현상이 나타나는 것으로 설명되어질 수 있다. 반응조건 1:1:1에서 액화율의 상승은 반응혼합물 내 폴리프로필렌의 양이 타 혼합 시료에 비해 상대적으로 적어 tetralin에 의한 영향을 적게 받기 때문인 것으로 판단된다. 즉 넣어준 tetralin이 석탄과 반응하여 액화율을 높이는 효과가 프로필렌과 작용하여 액화율을 낮추는 효과보다 크다고 설명되어질 수 있다. 반응조건 1:1:2, 1:1:3으로 진행될 때는 상대적인 폴리프로필렌의 양이 많아져서 전체 액화율이 tetralin의 프로필렌 액화 억제 효과에 주로 영향을 받게 되므로 전체 액화율이 감소하는 경향을 보이게 된다.

수소 gas를 사용한 석탄액화반응 시 iron 촉매나 metal oxide 촉매를 활용하여 액화율을 높인 결과를 보아왔다^{[17][18]}. 그러나 이러한 촉매의 활성화는 주로 gas 상의 수소의 활성화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다^[9]. 혼합물에서의 이들 촉매의 영향은 tetralin을 사용했을 때

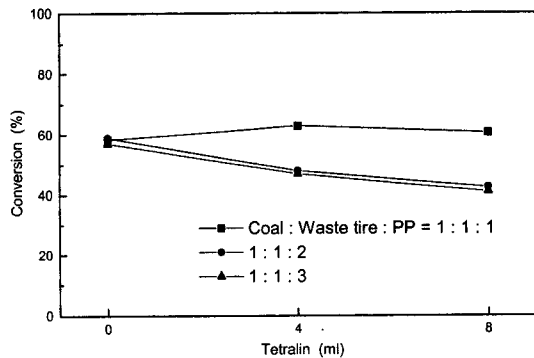


Fig. 3. Conversions without catalysts in tetralin at 410°C (reaction time : 30 min, coal+tire+PP=4 g).

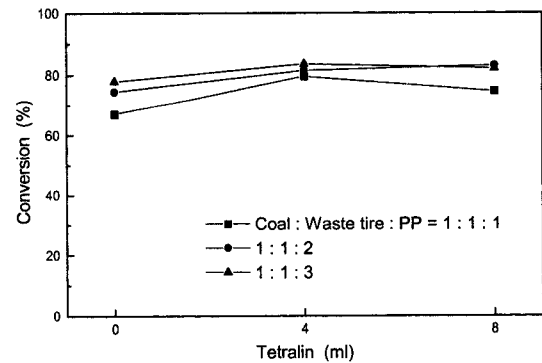


Fig. 5. Conversions with Co-naphthenate catalyst in tetralin at 410°C (reaction time : 30 min, coal+tire+PP=4 g).

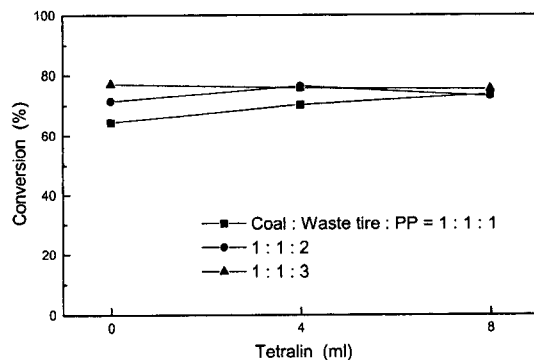


Fig. 4. Conversions with Mo-naphthenate catalyst in tetralin at 410°C (reaction time : 30 min, coal+tire+PP=4 g).

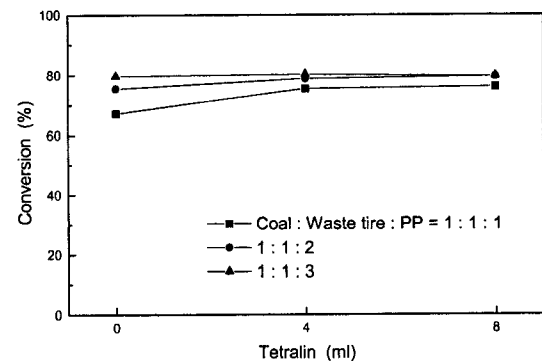


Fig. 6. Conversions with Fe-naphthenate catalyst in tetralin at 410°C (reaction time : 30 min, coal+tire+PP=4 g).

석탄보다 폴리프로필렌의 액화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 보고되었다⁷⁾(Fig. 4~6에서는 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌을 공동액화 할때의 유기금속계(Mo-naphthenate, Co-naphthenate, Fe-naphthenate) 촉매의 영향을 보여주는 실험결과이다.

반응온도 410°C에서 Mo-naphthenate 촉매 첨가되었을 경우 tetralin 첨가량 변화에 따른 공동액화 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 공동액화반응 조건에서 tetralin이 첨가되지 않은 반응에 비해 액화율이 향상되었다. 반응조건 1:1:1에서는 tetralin 첨가량이 증가함에 따라 공동액화율이 64%(0 ml)에서 74%(8 ml)로 약 10% 향상되었다. 반응조건 1:1:2에서는 tetralin이 첨가되지 않았을 때 71%에서 4 ml 첨가되었을 때 5% 향상된 76%의 액화율을 나타내었고 8 ml로 증량 시 약간 감소하는 경향을 보였다. 반응조건 1:1:3의 경우에도 tetralin의 첨가량이 증가하면서 76%~77%의 비슷한 액화율을 나타내었다.

Co-naphthenate 촉매가 첨가되었을 경우 반응온도 410°C에서 tetralin 첨가량 변화에 따른 공동액화 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 공동액화 반응조건 1:1:1에서는 tetralin 첨가량이 증가함에 따라 공동액화율이 67%(0 ml)에서 74%(8 ml)로 약 7% 향상되었으며 반응조건 1:1:2에서는 74%에서 7% 향상된 81%의 액화율을 나타내었다. 반응조건 1:1:3의 경우에는 tetralin이 첨가되지 않았을 때 78%에서 4 ml가 첨가되었을 때 5% 향상된 83%의 액화율을 나타내었으나 tetralin이 8 ml 첨가되면 액화율이 약 1% 떨어지는 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 Fe-naphthenate 촉매 첨가되었을 경우 반응온도 410°C에서 tetralin 첨가량 변화에 따른 공동액화 결과이다. 공동액화 반응조건 1:1:1에서는 tetralin 첨가량이 증가함에 따라 공동액화율이 향상되어 67%(0 ml)에서 76%(8 ml)로 약 9% 향상되었으며 반응조건 1:1:2에서는 76%에서 4% 향상된 80%의 액화율을 나타내었다. 특히 반응조건 1:1:3에서는 tetralin 첨가량의 증가에도 불구하고 79.6%(0 ml), 80.3%(4 ml), 79.7(8 ml)의 비슷한 액화율을 나타내었다.

위의 실험결과들을 종합해 보면, 촉매가 첨가되지 않은 반응에서는 tetralin이 첨가되면 폴리프로필렌의 액화가 억제되어 액화율이 감소하는 경향을 나타내었으며(1:1:2, 1:1:3의 경우), naphthenate계 촉매가 첨가된 반응에서는 3가지 촉매의 경우 모두 tetralin의 첨가량이 증가함에도 폴리프로필렌의 액화억제효과가 상쇄되는 것으로 보여지며, 공동액화율이 상승하는 경향을 나타내었다. Mo, Co, Fe의 3가지 촉매를 가지고 실험한 결과 3가지 촉매의 경우 모두 액화율 상승효과를 보였고 이중 Co의 경우 가장 높은 액화율을 얻을 수 있었다.

3-2. 액화율 상승효과 규명

본 연구에서는 액화율 상승효과(synergistic effect)를 규명하기 위하여 410°C에서 수소공여 용매인 tetralin 4 ml를 첨가하여 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌의 단독 액화 및 석탄+페타이어+폴리프로필렌의 공동액화를 실시하였다. 공동액화 시 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌은 각각의 단독액화를 통해 얻어진 액화율과 동일한 비율로 액화된다는 가정을 통해 계산된 액화율(추정값)과 실제 실험을 통해 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌의 상호작용에 의해 얻어진 액화율(실험값)을 비교하여 그 차이를 상승효과로 규정하였다. 이러한 상승효과의 규정은 Liu 등¹²⁾에 의해서도 사용되었으며, 가정을 통해 얻어진 추정값은 다음과 같이 계산되었다.

$$\text{추정값} = \frac{(\text{석탄(g)} \times \text{액화율}(\%)) + (\text{페타이어(g)} \times \text{액화율}(\%)) + (\text{PP(g)} \times \text{액화율}(\%))}{\text{투입총량(4 g)}} \quad (2)$$

석탄, 페타이어 및 폴리프로필렌의 무촉매 및 촉매종류에 따른 공동액화 실험 결과를 Fig. 7~10에 나타내었다. 무촉매 반응의 경우(Fig. 7) 반응혼합물 내 폴리프로필렌의 양이 많아지면 계산된 추정값보다 훨씬 적은 양의 실험값(공동액화율)을 나타내었으며, 최고 15% 정도 액화율이 낮게 나타났다. 이러한 결과는 tetralin에 의한 폴리프로필렌의 액화 저해 현상에서 기인하는 것으로 판단되며 이러한 결과는 decalin extraction에 의한 미반응 폴리프로필렌의 추출 실험을 통해서도 확인되었다¹⁶⁾.

Tetralin에 의한 폴리프로필렌의 액화 저해 현상은 폴리프로필렌의 열분해시 발생하는 라디칼이 tetralin에서 생성되는 수소와 반응하여 안정화되면서 chain reaction의 사슬이 끊어지기 때문으로 추측된다.

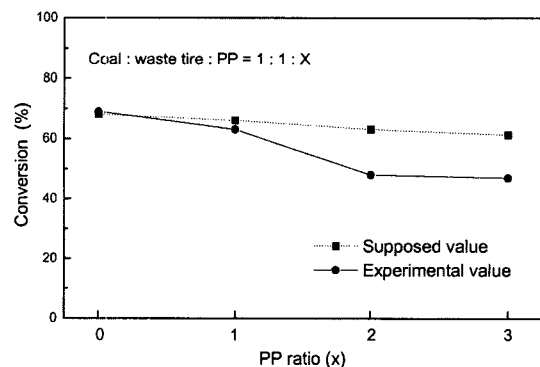


Fig. 7. Coliquifaction results for various amounts of PP at 410°C (reaction time : 30 min, Tetralin : 4 ml, Non-catalyst, coal+tire+PP=4 g).

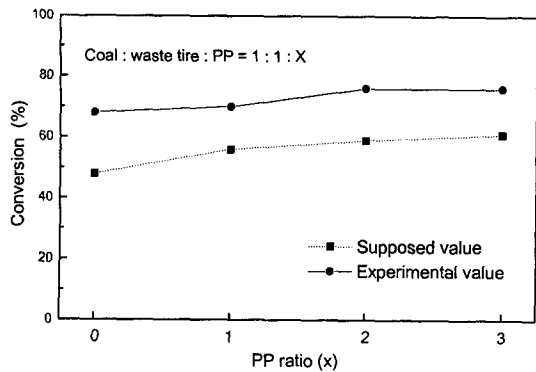


Fig. 8. Coliquefaction results for various amounts of PP at 410°C (reaction time : 30 min, Tetralin : 4 ml, Mo-naphthenate, coal+tire+PP=4 g).

Fig. 8은 Mo-naphthenate 촉매가 첨가되었을 경우 반응온도 410°C에서 반응혼합물 내 폴리프로필렌의 첨가량 변화에 따른 공동액화실험 결과로 모든 반응 조건에서 실험값이 추정값보다 높게 나타났다. 반응조건 1:1:0에서 실험값(68%)은 추정값(48%)에 비해 액화율이 20% 향상되었으며 혼합물 비율이 1:1:1, 1:1:2, 1:1:3에서 각각 14, 17, 15% 정도 액화율이 향상되었다. 이와 같은 액화율의 향상은 공동액화시 페타이어 및 폴리프로필렌 첨가에 따른 상승효과라 규정지을 수 있으며 이러한 결과는 석탄액화시 생성되는 불안정한 자유라디칼의 안정화에 요구되는 수소라디칼이 페타이어와 폴리프로필렌의 수소공여 역할을 통해 제공되었음을 의미한다. 또한 dcalin 추출을 통해 폴리프로필렌의 액화량도 증가하였음을 확인하였다.

Co-naphthenate 촉매가 첨가되었을 경우 반응온도 410°C에서 반응혼합물 내 폴리프로필렌의 첨가량 변화에 따

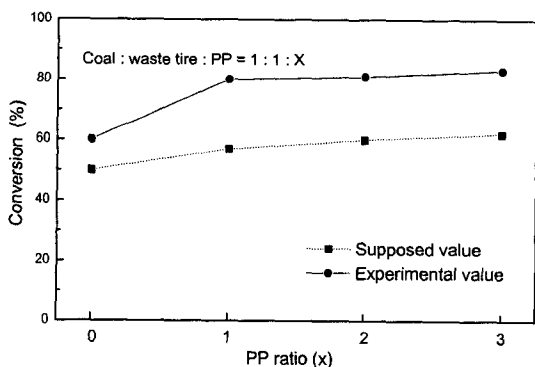


Fig. 9. Coliquefaction results for various amounts of PP at 410°C (reaction time : 30 min, Tetralin : 4 ml, Co-naphthenate, coal+tire+PP=4 g).

른 공동액화실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 모든 반응조건에서 상승효과가 나타났으며 반응혼합물 내 폴리프로필렌이 첨가되지 않았을 경우(반응조건 1:1:0) 10%의 상승효과에 비해 석탄, 페타이어 및 폴리프로필렌에 의한 공동액화시 23%(1:1:1), 21%(1:1:2), 22%(1:1:3)의 높은 상승효과를 나타내었다. 이러한 원인은 무촉매반응시 낮았던 폴리프로필렌의 액화율이 Co-naphthenate 촉매의 역할로 인해 증가함으로 상승효과가 폭이 더욱 커진 것으로 판단된다. 사용되어진 3가지 촉매의 경우에서 모두 상승효과가 관찰되어졌는데 그중 Co-naphthenate의 경우 가장 큰폭의 상승효과가 관찰되어졌다. 이는 Co-naphthenate 촉매가 폴리프로필렌의 액화율 향상에 미치는 영향이 가장 큰 것을 의미한다.

Fig. 10은 Fe-naphthenate 촉매가 첨가되었을 경우 반응온도 410°C에서 반응혼합물 내 폴리프로필렌의 비율 변화에 따른 공동액화 결과이다. 공동액화 반응조건 1:1:0에서는 추정값과 실험값이 비슷한 결과(추정값 : 50%, 실험값 : 51%)를 나타내었으나, 폴리프로필렌의 첨가량이 증

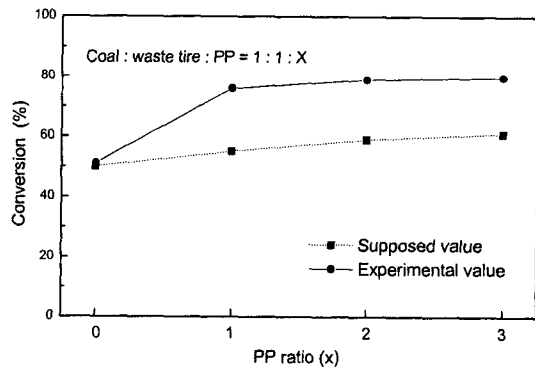


Fig. 10. Coliquefaction results for various amounts of PP at 410°C (reaction time : 30 min, Tetralin : 4 ml, Fe-naphthenate, coal+tire+PP=4 g).

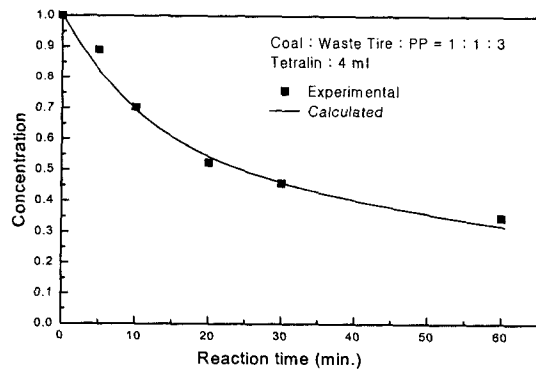


Fig. 11. Kinetic results of coliquefactions at 370°C.

가함에 따라 상승효과가 향상되어 21%(1:1:1), 20%(1:1:2), 19%(1:1:3)의 높은 상승효과를 나타내었다.

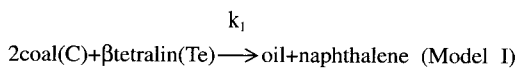
3-3. 공동액화모델 정립 및 전산모사

본 절에서는 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌의 공동액화에 대한 속도론적 모델을 개발하여 시간변화에 따른 반응온도별 공동액화율을 예측하고자 하였다. 공동액화율은 THF 가용의 전체 액화율(oil)로 표현되었다.

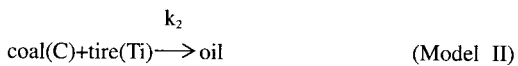
본 연구에서는 공동액화시 폴리프로필렌 함량의 증가에 따른 액화감소효과가 나타나지 않고 상승효과가 높게 나타난 석탄+페타이어+폴리프로필렌 4g(반응혼합비율 1:1:3), tetralin 4ml에 대하여 370°C, 410°C, 430°C 및 450°C의 반응온도에서 Mo-naphthenate를 첨가하여 5분부터 60분까지 반응시간을 변화시켜 공동액화를 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 11~14에 나타내었다. 반응온도 370°C에서 공동액화반응이 평형에 도달하기 위해서는 반응시간이 60분 이상 걸림을 파악할 수 있었으며, 410°C와 430°C에서는 30분의 반응시간이면 평형에 도달하였다. 450°C의 경우에는 20분에서 평형에 도달함을 알 수 있었다.

본 연구에서 공동액화 반응기구는 석탄과 페타이어 및 폴리프로필렌에 대하여 촉매 첨가 시 tetralin의 수소공여용매 역할에 의해 반응이 촉진되는 석탄액화 반응(Model I)과, 석탄과 페타이어의 상호 작용에 의한 석탄액화 반응(Model II), 페타이어의 열분해에 의한 페타이어 단독액화 반응(Model III) 및 폴리프로필렌의 열분해 반응(Model IV) 모델이 모사 되었으며, 폴리프로필렌의 액화 시에는 촉매의 영향을 받는 1차식을 제안하였다. 이제까지 실험결과에 따른 공동액화 반응기구는 다음과 같이 네 가지 반응으로 표현되었다.

촉매 첨가시 tetralin의 수소공여 역할에 의한 석탄액화 반응 :



페타이어의 수소공여에 의한 석탄액화 반응 :



페타이어의 열분해 반응 :



폴리프로필렌의 열분해 반응 :

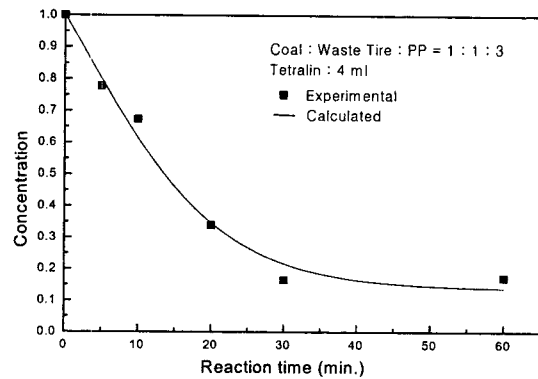


Fig. 12. Kinetic results of coliquefactions at 410°C.

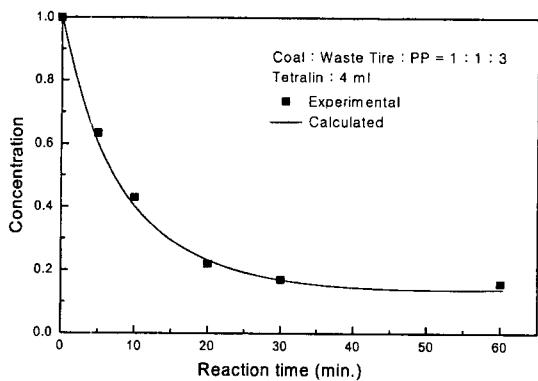


Fig. 13. Kinetic results of coliquefactions at 430°C.

이때 물질별 반응속도식과 β관계식은 다음과 같다.

$$-r_c = -\frac{dC_c}{dt} = k_1 C_c^2 C_{Te} + k_2 C_c C_{Ti} \quad (3)$$

$$-r_{Ti} = -\frac{dC_{Ti}}{dt} = k_3 C_{Ti}^2 + k_2 C_c C_{Ti} \quad (4)$$

$$-r_p = -\frac{dC_p}{dt} = k_4 C_p \quad (5)$$

$$-r_{Te} = -\frac{dC_{Te}}{dt} = \frac{\beta}{2} k_1 C_c^2 C_{Te} \quad (6)$$

- C_c : concentration of coal [g/l]
- C_{Ti} : concentration of tire [g/l]
- C_p : concentration of PP [g/l]
- C_{Te} : concentration of tetralin [g/l]

(3)과 (4)의 반응속도 상수들은 먼저 속도상수들을 가정하여 Runge-Kutta method에 의해 수치적분한 후 결과를 실험결과와 비교하여 Marquardt의 nonlinear pa-

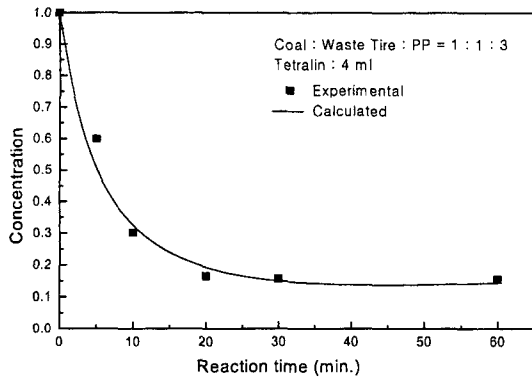


Fig. 14. Kinetic results of coliquefactions at 450°C.

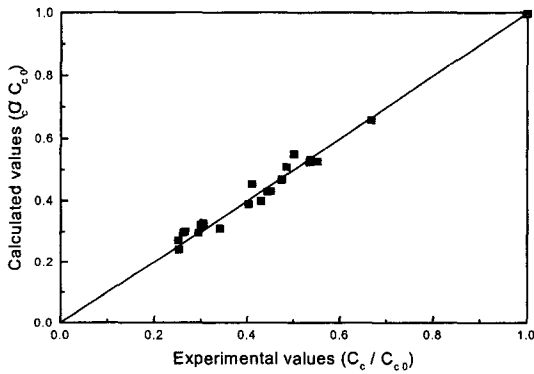


Fig. 15. Correlations between calculated and experimental conversions of coliquefaction.

parameter estimation method에 의해 속도상수들을 추정하였으며(Table 2), digitize에 의해 얻은 graph 결과를 Fig. 11~14에 나타내었다. 또한 추정된 속도 상수들을 이용하여 frequency factor 및 activation energy(Table 3)를 구하였으며, 공동액화 전환율에 대하여 실험값과 계산값의 상관관계를 Fig. 15에 나타내었다. Model I과 Model II를 이용한 수치해석 결과 상관계수는 0.99로서 계산값이 실험값에 매우 잘 부합됨을 나타내며 본 연구에서 개발된 모델의 당위성을 보여준다.

석탄 단위질량에 대한 tetralin 변환값인 β (Table 2)는 석탄액화시 수소공여도의 척도로서 석탄 2 g당 소요되는 tetralin 질량이며, 370°C에서 450°C로 반응온도가 상승

Table 2. Coliquefaction rate constants at different coliquefaction temperatures.

반응온도	370°C	410°C	430°C	450°C
k_1 [$l^2 \cdot g^{-2} \cdot min^{-1}$]	0.04765	0.06237	0.07924	0.10741
k_2 [$l^2 \cdot g^{-2} \cdot min^{-1}$]	0.02377	0.02613	0.03042	0.03233
k_3 [$l^2 \cdot g^{-2} \cdot min^{-1}$]	0.02281	0.02309	0.02317	0.02465
k_4 [min^{-1}]	0.02266	0.02775	0.02960	0.02989
β	0.36538	0.41718	0.52719	0.80853

함에 따라 증가하였다. 이는 생성되는 oil의 저분자화에 수소가 더 많이 소요되었음을 의미한다. 또한 위에서 계산된 반응상수값들은 제시한 모델들 및 Arrhenius 이론에 잘 부합하였다.

4. 결론

경제성이 있는 액화유의 개발을 위하여 Alaska산 아역청탄, 페타이어 및, 폴리프로필렌의 3성분 공동액화 실험이 수행되었다. 공동액화반응의 반응기구를 규명하고 액화율 상승효과를 정량적으로 해석하기 위하여, 3성분의 조성과 tetralin 투입량을 변화시켜가며 공동액화 실험을 수행하였고, 또한 촉매의 투입에 의한 액화율 향상효과를 관찰하기 위하여 Mo, Co, 및 Fe의 naphthenates 촉매를 적용하여 공동액화를 실시한 바 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 반응혼합물(석탄, 페타이어, 폴리프로필렌)의 비율에 따른 공동액화시, 무촉매 반응의 경우 폴리프로필렌의 양이 많아지면 tetralin이 첨가되지 않았을 경우 액화율이 증가하였으나 tetralin이 첨가되었을 경우에는 폴리프로필렌의 액화율이 낮아져 공동액화율도 감소하여 tetralin의 폴리프로필렌에 대한 액화억제효과를 파악하였다.
- 2) Naphthenate계 촉매가 첨가된 반응에서는 tetralin의 첨가량이 증가함에도 폴리프로필렌의 액화가 증진되면서 공동액화율이 증가하는 상승효과를 나타내었으며, 특히 Co-naphthenate의 경우 21~23%의 가장 높은 상승효과를 보였다.
- 3) Free radical theory에 입각한 공동액화 반응모델이 개발되었으며 수치해석 결과 상관계수는 0.99로서 계산값이 실험값에 매우 잘 부합됨을 나타내어 본 연구에서

Table 3. Frequency factors and activation energies of coliquefaction rate constants.

rate constant	k_1	k_2	k_3	k_4
frequency factor (k_0)	1.19880 [$l^2 \cdot g^{-2} \cdot min^{-1}$]	0.08199 [$l \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$]	0.03125 [$l \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$]	0.06447 [min^{-1}]
activation energy (E)	6.19417 [KJ \cdot mol $^{-1}$]	2.35681 [KJ \cdot mol $^{-1}$]	0.63223 [KJ \cdot mol $^{-1}$]	9.88211 [KJ \cdot mol $^{-1}$]

개발된 모델의 당위성을 보여준다.

4) 본 연구에서 개발된 석탄액화반응모델에 의해 단위 질량의 석탄액화에 필요한 tetralin양이 계산되었다. 온도상승에 따라 그 양이 증가하는 것은 석탄액화에 따라 생성되는 oil의 저분자화에 더 많은 수소가 소요됨을 의미한다.

감사의 글

본 논문은 에너지자원기술개발지원센터 및 1999년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

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).
- Lui, Z., Zondlo, J.W. and Dadyburjor, D.B.: Energy & Fuels, 8, 607 (1994).
- Lui, 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).
- 정태진, 김성돈, 윤호성, 김준수, 나병기, 송형근, 박치복, 이진영, 한 춘: 화학공학, 제38권, 제2호, 1-6 (2000).
- 정태진, 박치복, 정대회, 이진영, 한 춘: 산업자원부 보고서, 1997-N-CO02-P-01, "고수소 함유물 활용 석탄액화 특성 연구" (2000).
- Cugini, A.V., Krastman, D., Martello, D.V., Frommell, E.F., Wells, A.W. and Holder, G.D.: Energy & Fuel, 8, 83-87 (1994).
- Pradhan, V.R. and John, W.: Trenney, Irving Wender, and G.P. Huffman, Energy & Fuels, 5, 497-507 (1991).
- Ikenaga, N., Kobayashi, Y., Saeki, S., Sakota, T., Watanabe, Y., Yamada, H. and Suzuki, T.: Energy & Fuels, 8, 947-952 (1994).