

석탄과 페타이어 공동액화 반응특성 연구

정태진 · 김성돈* · 윤호성* · 김준수* · 나병기** · 송형근** · 박치복 · 이진영 · 한 춘†

광운대학교 화학공학과

*한국자원연구소 자원활용소재부

**한국과학기술연구원 청정기술연구센터

(1999년 6월 9일 접수, 1999년 11월 17일 채택)

A Study on the Reaction Characteristics of the Coal/Waste Tire Coliquefaction

Taejin Jeong, Sungdon Kim*, Hosung Yoon*, Joonsoo Kim*, Byung-ki Na**,
Hyungkeun Song**, Chibok Park, Jinyoung Lee and Choon Han†

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

*Korea Institute of Geology Mining and Materials(KIGAM), Taejon, Korea

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

(Received 9 June 1999; accepted 17 November 1999)

요 약

본 연구에서는 Alaska산 아역청탄과 페타이어의 공동액화시 상승효과 및 반응기구를 규명하고자 하였다. 공동액화는 370 °C, 410 °C, 450 °C에서 진행되었으며 tetralin이 첨가되지 않았을 때 페타이어 첨가로 인한 상승효과(각각 13%, 8%, 5%)를 관찰할 수 있었다. 또한 450 °C에서는 30분간 공동액화시 tetralin 4 ml가 첨가된 석탄과 페타이어의 공동액화는 석탄과 페타이어의 단독액화에 비해 각각 22%, 10%의 상승효과를 가져왔다. 또한 공동액화시 석탄액화는 tetralin과 페타이어에 의한 수소공여로 촉진되는 반응모델로 묘사되었으며, 페타이어 경우는 석탄과 페타이어 자체에 의한 액화반응모델로 묘사되었다. 본 모델에 의한 결과는 공동액화 실험 온도범위내에서 실험결과 및 Arrhenius 이론에 잘 부합하였다. 반응온도가 370 °C에서 450 °C로 상승함에 따라 석탄 단위질량당 액화에 소요되는 tetralin의 변환량(β)은 0.71에서 1.63으로 증가하였으며 이는 tetralin이 액화유의 저분자화에 기여하는 것으로 GPC 분석 결과 확인되었다.

Abstract – Experiments have been conducted to investigate synergistic effect and mechanism of the Alaskan subbituminous coal and waste tire coliquefaction. According to test results without tetralin at 370 °C, 410 °C, 450 °C and when tetralin is not added, addition of waste tire to coal gave synergistic effect of 13%, 8%, 5% respectively. Coliquefaction of coal and waste tire gave synergistic effect of 22%, and 10% respectively compared to independent liquefactions of coal or waste tire at 450 °C. To analyse coliquefaction mechanisms, the liquefaction model for coal were developed with effects of tetralin and waste tire, and the liquefaction model for waste tire were developed with effects of coal and waste tire. When the models were simulated to fit coliquefaction results, those represented results and Arrhenius theory successfully. As reaction temperature increased from 370 °C to 450 °C, the amount of tetralin needed to liquefy unit mass of coal increased from 0.71 to 1.63. This indicated that more tetralin was needed to lower the molecular weight of liquefied products at high temperatures as recognized by the GPC analysis.

Key words: Coliquefaction, Coal, Tire, Synergistic Effect, Liquefaction Mechanism

1. 서 론

현재 석탄 액화유는 원유와 유사한 H/C 비율의 액화유 개발에 따른 고가의 수소 가스 비용으로 그 생산비가 원유가격보다 매우 높아 경제성이 낮은 상태이기 때문에 실용화되지 않고 있다[1, 2]. 따라서 석탄 액화연료의 가격경쟁력을 높이기 위해 수소가스보다 가격이 싸

고 석탄내 수소비율보다 더 높은 수소함량을 갖는 수소공여물질을 이용한 석탄의 공동액화가 요구된다. 이러한 물질로 tetralin(tetrahydronaphthalene)이 알려져 있으나 가격이 비싸며 이를 대체할 물질로서 페플라스틱, 페타이어 등의 고수소함유물질이 있다.

Gatsis 등[3, 4]은 페플라스틱, 폐고무 등의 고수소함유물을 석탄과 공동액화시킴으로써 수소공급은 물론 액화상승효과를 얻을 수 있었으며, 폐기되는 고수소함유물을 사용함으로써 환경오염의 방지와 석탄액화유 생산비를 절감시킬 수 있었음을 보고하였다. 현재 페플라스틱, 페

†E-mail: chan@daisy.kwangwoon.ac.kr

타이어 등의 고수소함유물들은 주로 매립식 쓰레기 처리와 토목 공사 등에 원형이용되는 등 재활용되지 못하고 있어 심각한 환경오염 문제를 안고 있다. 국내의 경우 1997년도 페타이어 발생량은 1,758만 개로써 이중 72%가 회수되었으며, 처리량은 회수량의 60%인 760만 개로 이중 12%정도만이 열이용되고 있는 실정이다[5]. 이러한 이유로 페타이어에 의해 야기되는 심각한 환경문제를 낮추는 동시에 석탄액화 유 액화를 향상을 위한 방법으로써 페타이어를 이용한 석탄의 공동액화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

페타이어는 석탄에 비해 수소함유량이 상대적으로 높아($H/C \approx 1.21$) 열분해시 수소공여 능력이 높으며 Farcasiu와 Smith[6]는 페타이어를 이용한 석탄의 공동액화는 석탄액화율을 향상시키는데 효과적이었음을 보였고, Orr[2] 및 Liu 등[7]의 연구결과를 통해 석탄과 페타이어의 공동액화시 상승효과(synergistic effect)가 있음이 보고되었다.

현재까지 실용적인 관점에서 석탄과 페타이어의 공동액화가 수행되고 있으나[8], 공동액화에 따른 두 물질간의 상호작용과 상승효과에 대한 페타이어 각 성분들의 독특한 작용 등에 대해 구조적인 관점에서 알려진 사실은 거의 없다[9, 10]. 또한 상승효과에 대한 정량적 파악 역시 미흡한 실정이며 명확한 현상규명이 이루어지지 않은 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 공동액화시 나타나는 상승효과 및 특성을 파악하기 위하여 석탄과 페타이어의 혼합비율, tetralin 첨가량, 수소가스 첨가량, 반응온도 등을 변화시키며 석탄과 페타이어의 공동액화 실험을 수행하였다. 또한 액화물에 대한 GC(Gas Chromatography) 분석, GPC(Gel Permeation Chromatography) 분석을 통하여, 공동액화에 따른 tetralin의 수소공여도, 액화유의 평균분자량을 파악하였다. 또한 시간변화에 따른 공동액화율을 통해 공동액화 반응특성 모델식을 제시하였으며, Marquardt 방법[11]에 의하여 속도 상수들을 추정하고 결과에 대하여 논의하였다. 아울러 공동액화시 나타나는 상승효과에 대한 정량적 규명을 시도하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 석탄시료는 Alaska산 아역청탄으로서 -200 mesh로 파쇄되었고, 페타이어 시료는 트레드 부분을 -40 mesh로 파쇄시킨 것을 사용하였으며, 각각 대기의 영향을 억제시키기 위하여 테시케이 터에 보관하여 매 실험시 소량 채취하여 사용하였다. 석탄 및 페타이어 시료의 공업분석 및 원소분석은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 원소분석중 산소분율은 100에서 나머지 원소분율을 제외한 값이며, 모든 분석값은 소수점이하 두 자리까지가 유효숫자이다. 또한 석탄과 페타이어의 열적 분해 온도를 알아보기 위하여 TGA(thermogravimetric analyzer) 분석을 실시하였으며 그 결과는 Fig. 1(a), (b)에 각각 나타내

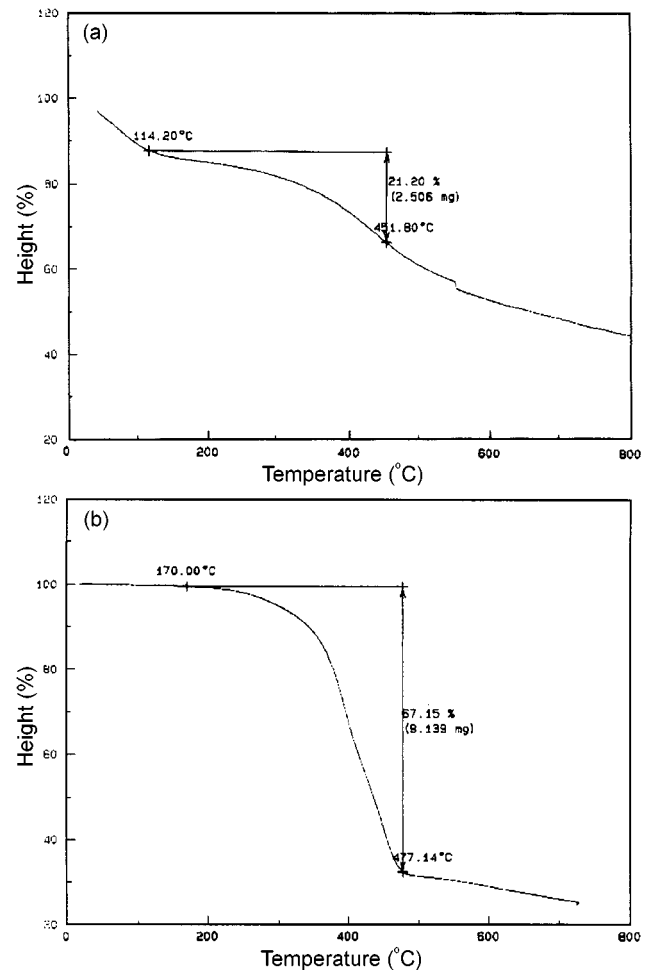


Fig. 1. (a) TGA analysis of the coal sample. (b) TGA analysis of the tire sample.

었다. 공업분석 및 TGA 분석결과 수분의 증발을 시작으로 석탄의 열분해는 350-550 °C 부근에서 급격하게 일어남을 알 수 있었으며, 페타이어는 170 °C에서부터 서서히 열분해가 일어나고 300-450 °C에서 급격한 열분해가 일어남을 알 수 있었다. 석탄의 경우 450 °C이상에서 coking 현상이 일어나는 것으로 알려져 있으며[10], 이러한 결과를 통해 석탄과 타이어의 공동액화 반응온도를 결정하였다.

본 공동액화반응에서는 수소공여용매로서 수소공여능력이 우수한 tetralin(Yakuri Pure Chemicals Co.)과 추출용매로서 THF(Tetrahydrofuran)를 사용하였다.

2-2. 장치 및 방법

본 연구의 실험에 사용된 반응장치는 크게 진동장치, 유동층 가열장치 그리고 반응기의 세 부분으로 구성되었다. 진동장치 부분은 액화반응시 반응물간의 물질전달이 용이하도록 지지대를 상하 왕복운동시켰으며 지지대는 유동층과 반응기간의 열전달이 일정하도록 수평형으로 설계되었다. 유동층 가열장치는 유동층로(온도범위: 0-600 °C), 온도편차 ± 2 °C 이내의 온도제어장치(온도범위: 0-800 °C) 및 compressor(최고 사용압력 11 kg_f/cm²)로 구성되었다. 반응기는 내용적 50 ml의 순간가열식 tubing-bomb reactor가 사용되었으며, autoclave와 비교시 450 °C까지 온도상승시간이 1-2분으로 매우 빨라 액화특성규명에 적합하다. 또한 반응시 고압가스의 누출을 방지하기 위하여 무른 재질의 구리 gasket을 사용하였다.

Table 1. Proximate and elemental analysis of coal and tire

	Coal(wt%)	Tire(wt%)
FC(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

공동액화반응시 액화율의 상승효과를 관찰하기 위하여 석탄+페타이어의 양은 4g으로 유지하고 그 혼합비는 1:0(tire 0%), 2:1(33%), 1:1(50%), 1:2(67%), 0:1(100%)로 변화시켰으며, tetralin의 양도 0, 2, 4, 8ml로 하여 370 °C, 410 °C 그리고 450 °C에서 30분의 반응시간으로 실험을 실행하였다. 또한 반응온도별(370 °C, 410 °C, 430 °C, 450 °C) 공시험(blank test) 결과 석탄자체에서 생성되는 oil이 0.01% 미만으로 석탄이 안정한 유기물로 존재함을 확인한 후, 액화반응기구 규명을 위하여 최고의 상승효과가 나타난 석탄+페타이어(혼합비 1:1) 4g, tetralin 4ml를 기준으로 370 °C, 410 °C, 430 °C, 450 °C에서 반응시간을 5분에서 60분까지 변화시키며 액화실험을 실시하였다.

2.3. 액화율 분석

액화실험 후, 반응기를 반응장치에서 분리한 후 물과 대기 중에서 약 5분에 걸쳐 급속히 냉각시켰다. 반응기에서 꺼내진 액화물은 thimble filter에 담겨 soxhlet heater에서 THF로 24시간 추출되었고 thimble filter에 담겨있는 THF 불용분(THF로 추출되지 않는 성분은 액화율 계산을 위하여 진공건조기 내에서 24시간 진공건조되었으며, 다음 식으로 액화율이 계산되었다.

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

아울러 반복실험을 통하여 액화율 계산시 $\pm 2\%$ 의 재현성을 유지시켰다.

2-3-1. GC를 이용한 공동액화물내 tetralin의 수소공여도 측정

Tetralin은 공동액화시 수소 radical을 석탄의 열분해에 의해 생성된 불안정한 free radical에 공여하고 naphthalene으로 전환되는 것으로 알려져 있으며 GC(Hewlett-Packard 4890A)분석을 통해 tetralin의 수소공여도를 측정할 수 있었다. 사용된 GC column은 Hewlett-Packard series 530 μ capillary column이었으며, carrier gas는 He으로 50 ml/min을 유지하였다. 또한 detector는 thermal conductivity detector(TCD)를 사용하였으며 injector, detector의 온도는 각각 150 °C, 250 °C를 유지하였다. Column의 온도는 30-100 °C까지 7 °C/min의 속도로 상승시켰다.

2-3-2. 공동액화물의 평균분자량 측정

GPC를 이용하여 액화물의 평균 분자량을 측정함으로써 공동액화반응을 통하여 석탄 및 페타이어와 같은 고분자 물질들이 안정화된 저분자 물질로 바뀌었는지를 확인하며 반응온도 370 °C, 410 °C와 450 °C, 반응시간 30분의 석탄과 페타이어, 1:1 공동액화물에 대한 안정화 정도를 비교하고자 하였다.

본 분석에 사용된 HPLC(high performance liquid chromatography)는 Shimadzu사의 Model 13-A이었으며 Shim-pack CLCDS(M)(4.6 \times 150) 2 Column을 사용하였다. Detector는 Shimadzu사의 파장 254 nm UV spectrophotometric detector를 사용하였으며 oven의 온도는 40 °C로 유지시켰다. Feed는 0.2 μ l를 유입시켰으며 주입농도는 0.5%로 하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 석탄과 페타이어 공동액화시 상승효과

3-1-1. 온도 및 석탄/페타이어 혼합비율의 영향

본 연구의 공동액화 실험은 TGA분석[Fig. 1(a), (b)]을 통하여 확인된 석탄과 페타이어가 열분해 및 안정화가 시작되는 온도 범위인 370 °C, 410 °C 및 450 °C를 반응온도로 결정하였으며, 30분의 반응시간으로 수행되었다. 또한 수소공여용매인 tetralin의 첨가량 및 반응혼합물의 혼합비율에 따른 액화율의 변화를 고찰하고자 하였다.

석탄과 페타이어의 공동액화시 액화율의 상승효과를 고찰하기 위하

여 모든 실험온도에서 반응혼합물(석탄+페타이어) 4g을 기준으로 혼합비율 1:0(tire 0%), 2:1(33%), 1:1(50%), 1:2(67%), 0:1(100%)에 대하여 tetralin의 첨가량을 0 ml, 2 ml, 4 ml, 8ml로 변화시키며 액화를 유도하였다. 또한 공동액화시 석탄과 페타이어는 각각의 단독액화를 통해 얻어진 액화율과 동일한 퍼센트로 액화된다는 가정을 통해 계산된 액화율(추정값)과 실제 실험을 통해 석탄과 타이어의 상호작용에 의해 얻어진 액화율(실험값)을 비교하여 그 차이를 상승효과로 규정하였으며, 이러한 상승효과 규정에는 Liu 등[7]에 의해서도 사용되었다.

석탄과 페타이어의 온도에 따른 공동액화 실험결과를 Fig. 2(a), (b), (c)에 나타내었다. Liu 등[7]은 상온에서 약 8%정도의 미반응 페타이어가 THF와 hexane에 추출되며, 페타이어의 단독 액화시에는 중간 생성물인 asphaltene(n-hexane 불용, toluene 가용분) 및 preasphaltene(toluene 불용, THF 가용분)이 거의 존재하지 않는다고 보고하였으며, 이 경우

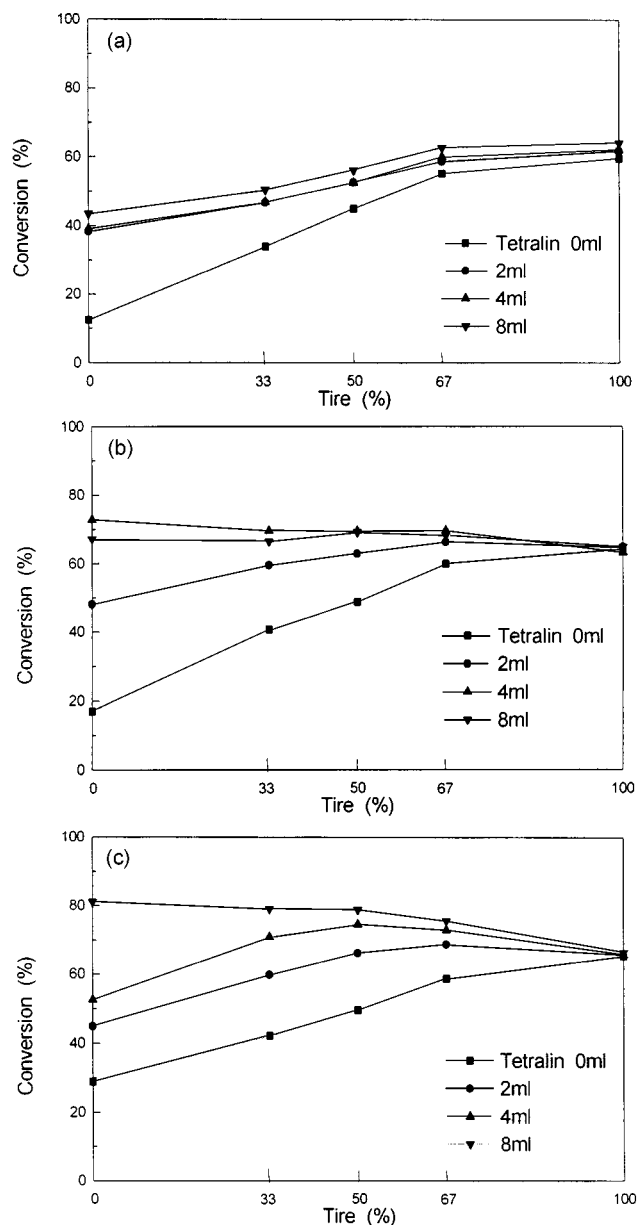


Fig. 2. (a) Effects of tire contents on coliquefaction at 370 °C (reaction time: 30min). (b) Effects of tire contents on coliquefaction at 410 °C (reaction time: 30 min). (c) Effects of tire contents on coliquefaction at 450 °C (reaction time: 30 min).

tetralin의 첨가에 따른 페타이어의 단독액화를 변화는 없다고 보고하였다. 본 실험에서는 페타이어가 미반응상태에서 THF와 hexane에 약 9%의 양이 추출되어 추정값 및 실험값에서 보정해 주었다. 또한 페타이어 단독액화는 반응온도의 변화에 영향을 받지 않고 63%(±2%)의 일정한 액화율을 나타내었으며 이러한 결과는 페타이어내 거의 모든 유기성분들이 oil과 gas로 전환되었음을 의미한다.

반응온도 370 °C에서 반응시간 30분, 반응혼합물 4 g을 기준으로 실시한 실험결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 반응물내 페타이어 첨가량이 50%미만인 경우, tetralin이 첨가되면 액화율이 10-26%까지 증가하지만 페타이어 첨가량이 67%인 경우는 tetralin의 첨가량 변화에 따른 액화율 변화는 3-7%로 작아진다. 혼합비율 1:2에서 tetralin이 첨가되지 않았을 경우 추정값[42% = 석탄투입량(1.333 g)×석탄단독액화율(11%)+페타이어투입량(2.666 g)×페타이어단독액화율(58%)/투입총량(4 g)]보다 실험값(55%)이 약 13%의 높은 액화율을 보였으며, 이 차이가 페타이어 첨가에 따른 상승효과이다. 이러한 결과는 석탄액화시 생성되는 불안정한 자유라디칼의 안정화에 요구되는 수소라디칼이 페타이어의 수소공여 용매 역할에 의해 제공되었음을 의미한다. 또한 반응혼합물 비율 1:1에 tetralin이 첨가되지 않았을 때의 액화율(45%)을 기준으로 혼합비율 1:2에서의 액화율(55%)과 tetralin 8 ml 첨가시 액화율(56%)의 비교를 통해 수소공여용매가 부족한 액화환경에서는 고수소함유물인 페타이어가 수소공여용매 역할을 주도하고 충분한 양의 tetralin이 첨가되었을 경우에는 tetralin이 액화율 향상을 주도하는 것으로 판단된다.

Fig. 2(b)에 보인 것과 같이, 반응온도 410 °C에서는 석탄액화에 필요한 수소라디칼을 충분히 제공할 수 있는 tetralin(4 ml, 8 ml)을 첨가하였을 경우에는 석탄과 페타이어의 공동액화에 따른 액화율의 상승효과가 3-4%로 낮았으나 석탄의 열분해시 생성되는 자유라디칼을 안정화시켜주기에 부족한 tetralin 0 ml(미첨가), 2 ml를 첨가하였을 때는 7-13%의 상승효과를 관찰할 수 있었다. 또한 tetralin 4 ml, 8 ml를 첨가하였을 때의 공동액화율은 석탄의 단독액화시에 비해 다소 낮아지는 결과를 보였으나, 각각의 추정값[tetralin 4 ml일 때: 69% (coal:tire=2:1), 68%(1:1), 66%(1:2); tetralin 8 ml일 때: 66%(2:1), 65%(1:1), 65%(1:2)]과 실험값[tetralin 4 ml일 때: 69%(2:1), 69%(1:1), 69%(1:2); tetralin 8 ml일 때: 66%(2:1), 69%(1:1), 68%(1:2)]을 비교하였을 때 유사한 액화율을 나타내었다. 이러한 결과는 석탄과 페타이어 성분 중 액화 가능한 성분들[석탄의 V.M. 및 F.C.(fixed carbon) 일부와 페타이어의 V.M. 및 F.C. 일부]이 최대한으로 반응하였음을 보여준다.

Fig. 2(c)는 450 °C에서 실시된 공동액화의 결과를 보여준다. Tetralin이 2 ml와 4 ml가 첨가되었을 경우에는 약 12-16%의 높은 상승효과가 파악되었고 액화에 충분한 양인 tetralin 8 ml에서는 석탄과 페타이어의 조성비가 2:1(tire 33%) 및 1:1(tire 50%)에서 약 80%의 높은 액화율을 얻었다. 반응온도 450 °C에서는 tetralin이 첨가되지 않았을 경우 페타이어 첨가량의 증가에도 불구하고 액화율이 낮게 나타났다. 이런 결과는 450 °C이상에서 발생하는 석탄의 coking 현상에 의한 것으로 판단된다[10].

반응온도가 370 °C에서 410 °C, 450 °C로 상승함에 따라 석탄과 페타이어의 공동액화에 의한 상승효과가 증가하였다. 석탄의 열분해시 생성되는 자유라디칼을 안정화시키기에 부족한 양의 tetralin(0 ml, 2 ml)이 첨가되었을 경우 반응온도가 370 °C에서 410 °C로 증가하면 2-13%에서 7-13%로 상승효과가 향상되었다. 450 °C에서는 tetralin이 첨가되지 않았을 경우 석탄의 coking 현상이 발생하였으며, tetralin 2 ml와 4 ml에서 12-16%의 높은 상승효과를 얻었다.

3-1-2. 수소공여용매 tetralin의 영향

반응온도 370 °C에서 tetralin 첨가량에 따른 각 조성의 액화율 변화[Fig. 3(a)]를 살펴보면, 공동액화시 tetralin의 첨가는 4-13%의 액화

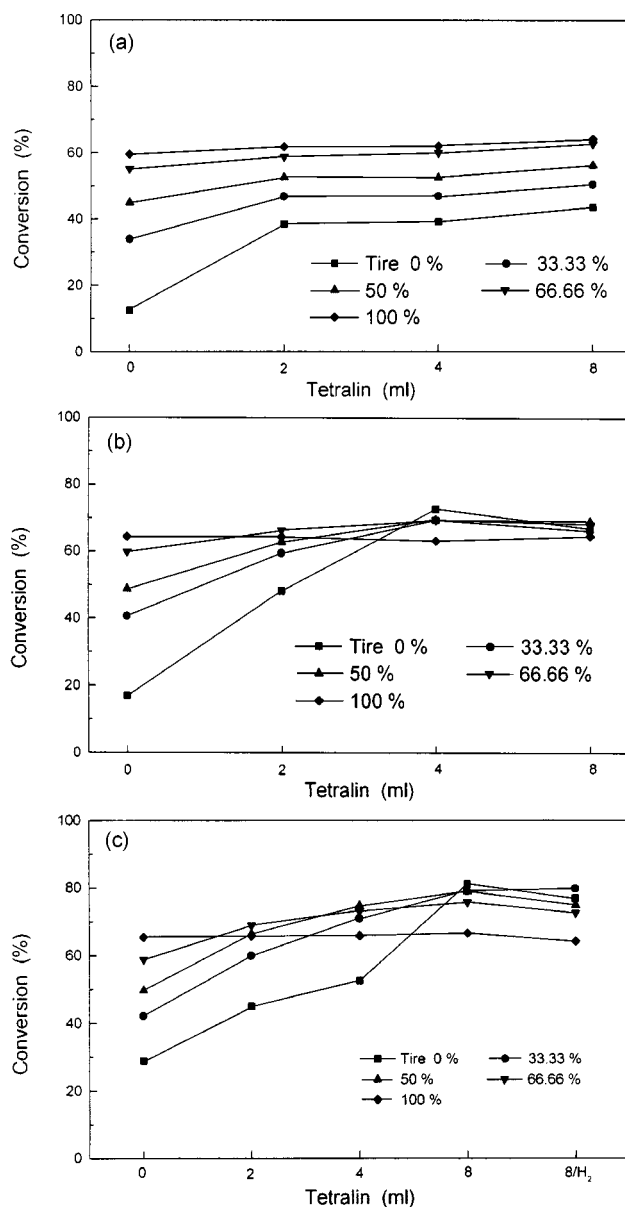


Fig. 3. (a) Solvent effects on coliquefaction at 370 °C($t=30$ min, coal+tire=4 g). (b) Solvent effects on coliquefaction at 410 °C($t=30$ min, coal+tire=4 g). (c) Solvent effects on coliquefaction at 450 °C($t=30$ min, coal+tire=4 g).

율 향상을 가져오며, 반응혼합물내 석탄 함량이 증가할수록 tetralin의 영향이 강화된다. 그러나 동일한 조성에 대해 tetralin 첨가후 액화율은 tetralin 첨가량에는 크게 영향을 받지 않는다.

반응온도 410 °C에서 tetralin 첨가량에 따른 각 반응혼합물의 비율에 대한 액화율 변화[Fig. 3(b)]는 공동액화에 있어서 tetralin의 첨가량이 0 ml에서 4 ml로 증가함에 따라 공동액화율이 각각 30% (coal:tire=2:1), 20%(1:1), 10%(1:2)까지 상승하였다. 이러한 결과는 페타이어의 수소공여 용매로서의 역할을 보여주는 증거이며, 또한 반응혼합물내 페타이어의 함량이 적을수록 tetralin의 영향이 강화되어 액화율의 향상이 더욱 두드러짐을 보여준다. Tetralin의 첨가량이 4 ml, 8 ml에서는 반응혼합물의 비율에 관계없이 공동액화의 액화율이 69.5%, 69.1%를 보였으며, 이는 410 °C에서 공동액화시 최적의 tetralin 첨가량은 4 ml임을 나타낸다.

반응온도 450 °C에서 tetralin 첨가량에 따른 각 조성의 액화율 변화

[Fig. 3(c)]를 살펴보면, 석탄과 페타이어가 섞여있는 상태에서 tetralin의 첨가는 공동액화율을 각각 37%(coal : tire=2 : 1), 29%(1 : 1), 17%(1 : 2) 까지 향상시킨다. 또한 tetralin 첨가량이 증가할수록 액화율의 향상을 가져오며 특히 반응물내 석탄의 함량이 증가함에 따라 tetralin의 효과도 강화됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 450 °C이상의 고온에서 발생하는 석탄의 coking 현상이 수소공여용매인 tetralin에 의해 저해되면서 tetralin과 페타이어로부터 생성되는 수소라디칼과의 수소공여를 통해 석탄의 액화율이 상승되는 것으로 판단된다.

3-2. 석탄과 페타이어의 공동액화시 반응기구

3-2-1. 공동액화에 따른 tetralin의 수소공여도

액화시 고분자 상태의 석탄이 열분해에 의해 생성되는 불안정한 상태의 자유라디칼은 수소의 공급에 의해 저분자로 안정화되며, 이때 수소는 수소공여용매인 tetralin이 naphthalene으로 전환되는 과정에서 충족되는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 GC분석을 이용하여 tetralin이 naphthalene으로 전환되는 비율을 측정함으로써 자유라디칼에 공급되는 수소의 양을 파악할 수 있다.

페타이어 액화물의 분석결과, tetralin이 naphthalene으로 전환되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 페타이어와 tetralin의 반응기구가 독립적임을 의미하며, Liu[13] 및 Sharma 등[14]의 연구결과와 일치한다. 또한 본 연구에서 액화반응기구를 해석하는데 중요한 단서가 된다.

본 연구의 액화실험을 통해 얻어진 시간 변화에 따른 반응온도별 (370-450 °C) 액화물의 tetralin 전환율 분석결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 본 결과는 3-2-2절에서 tetralin의 농도값(C_{Te}) 결정에 사용되었다.

3-2-2. 공동액화 반응기구

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

본 연구에서는 반응온도별로 공동액화시 상승효과가 높게 나타난 석탄+페타이어 4g(혼합비율 1 : 1), tetralin 4ml에 대하여 5분부터 60분까지 반응시간을 변화시켜 공동액화를 실시하였다. 이때 공동액화 반응 기구는 다음과 같이 세 가지 반응으로 표현하였다.

Tetralin의 수소공여용매 역할에 의한 석탄액화 반응:



페타이어의 수소공여에 의한 석탄액화 반응:



페타이어의 열분해 반응:



이때 물질별 반응속도식과 β 관계식은 다음과 같다.

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

$$-r_{Ti} = -\frac{dC_{Ti}}{dt} = k_3 C_{Ti}^2 + k_2 C_c C_{Ti} \quad (3)$$

$$-r_{Te} = -\frac{dC_{Te}}{dt} = \beta k_1 C_A^2 C_{Te} \quad (4)$$

C_c : concentration of coal [g/l]

C_{Te} : concentration of tetralin [g/l]

C_{Ti} : concentration of tire [g/l]

식 (2)와 (3)의 반응속도 상수들은 먼저 속도상수들을 가정하여 Runge-Kutta method에 의해 수치적분한 후 결과를 실험결과와 비교하여 Marquardt[11]의 nonlinear parameter estimation방법에 의해 속도상수들을 추정하였으며, digitizer에 의해 얻은 graph 결과를 Fig. 5와 Table 2에 나타내었다. Table 2의 계산값들은 소수점이하 다섯자리까지가 유효숫자이다. 또한 공동액화 전환율에 대하여 실험값과 계산값의 상관관계를 Fig. 6에 나타내었다. Model I과 II를 이용한 수치해석 결과 상관계수는 0.99로서 계산값이 실험값에 매우 잘 부합됨을 나타내며 본 연구에서 개발된 모델의 당위성을 보여준다.

석탄 단위질량 대한 tetralin 변환값인 β 는 석탄액화시 수소공여도의 척도로서 370 °C에서 450 °C로 반응온도가 상승함에 따라 증가하였다. 이는 생성되는 oil의 저분자화에 수소가 더 많이 소요되었음을 의미하며 3-2-3절의 GPC 분석결과와 합리성을 보여준다. 또한 위에서 계산된 반응상수값들이 제시한 모델들 및 Arrhenius 이론에 잘 부합하였다.

3-2-3. 공동액화물의 평균분자량

석탄 액화의 기본 이론은 고분자인 석탄의 열분해시 발생하는 불안정한 자유기에 수소를 공급함으로써 안정한 저분자 물질의 oil을 생성하는 것이다. 본 절에서는 공동액화에 의해 생성된 액화물의 평균 분자량을 측정함으로써 석탄 및 페타이어 등의 고분자물질들의 저분자물질로의 변환을 확인하고 그 안정화 정도를 비교하고자 하였다.

실험결과 370 °C, 410 °C, 450 °C 액화유의 분자량은 각각 438-463, 330-347, 125-184의 값을 나타내었다. 액화물의 분자량은 반응온도가 상승함에 따라 작아지며, 이는 tetralin의 수소공여도가 높아져 액화물이 저분자로 변환되었음을 보여준다.

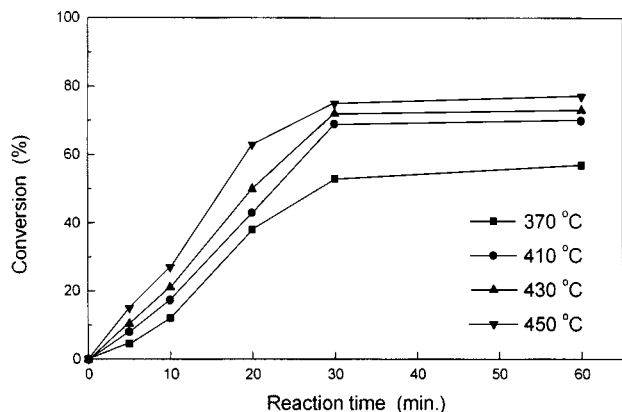


Fig. 4. Tetralin conversion to naphthalene during coal/tire coliquefaction (reaction time: 30 min, coal : tire=1 : 1, tetralin: 4 ml).

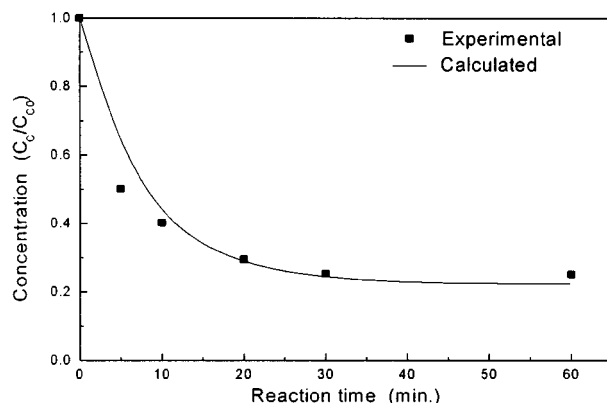
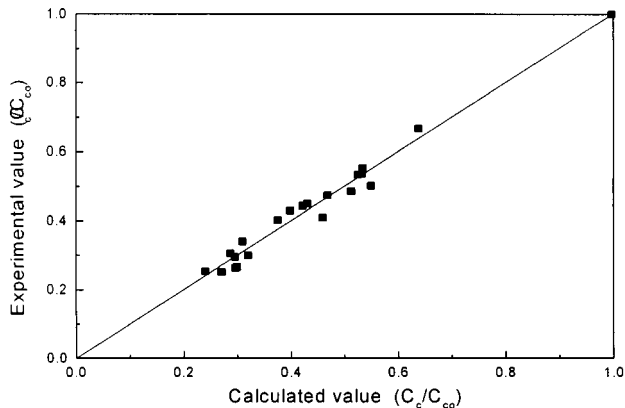


Fig. 5. Kinetic results of coliquefactions at 450 °C (coal : tire=1 : 1, tetralin: 4 ml).

Table 2. Frequency factors, activation energies of coliquefaction rate constants and amount of tetralin(β) required for the liquefaction of unit mass of coal

Rate constant	k_1	k_2	k_3
Frequency factor(k_0)	$0.84846[l^2 \cdot g^{-2} \cdot min^{-1}]$	$0.28869[l \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}]$	$0.04164[l \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}]$
Activation energy(E)	$17.43847[KJ \cdot mol^{-1}]$	$22.50496[KJ \cdot mol^{-1}]$	$3.27654[KJ \cdot mol^{-1}]$
Reaction temperature	370 °C	410 °C	430 °C
β	0.70695	0.89569	1.01521
			450 °C
			1.62770

**Fig. 6.** Correlations between calculated and experimental conversions of coliquefaction.

4. 결 론

본 연구에서는 Alaska산 아역청탄과 페타이어에 의한 공동액화실험을 통하여 액화상승효과 및 특성을 고찰하고자 하였다. 따라서 액화 시간, 온도, tetralin 투입량 및 석탄대 페타이어 혼합비율을 변화시키며 액화실험을 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 석탄과 페타이어의 공동액화 결과, 반응온도 370 °C, 410 °C, 450 °C에서 tetralin이 첨가되지 않았을 때 페타이어의 수소공여 용매 역할에 의해 석탄액화시 생성되는 불안정한 자유라디칼의 안정화에 요구되는 수소라디칼의 제공을 통해 페타이어 첨가로 인한 상승효과(각각 13%, 8%, 5%)를 관찰할 수 있었다.

(2) 반응온도 450 °C에서 30분간 공동액화시 tetralin 4 ml가 첨가된 석탄과 페타이어의 공동액화는 석탄과 페타이어의 단독액화에 비해 22%, 10%의 상승효과를 나타냈으며 특히 석탄대 페타이어 혼합비 1 : 1에서는 16%의 상승효과가 나타났다.

(3) 반응온도가 370 °C에서 410 °C, 450 °C로 상승함에 따라 석탄과 페타이어의 공동액화에 의한 상승효과가 증가하였다. 석탄의 열분해시 생성되는 자유라디칼을 안정화시키기에 부족한 양의 tetralin(0 ml, 2 ml)이 첨가되었을 경우 반응온도가 370 °C에서 410 °C로 증가하면 2-13%에서 7-13%로 상승효과가 향상되었다. 450 °C에서는 tetralin이 첨가되지 않았을 경우 석탄의 coking 현상이 발생하였으며, tetralin 2 ml와 4 ml에서 12-16%의 높은 상승효과를 얻었다.

(4) 최고의 상승효과가 나타난 반응조건(tetralin 4 ml, 석탄 대 페타이어 혼합비 1 : 1)에서 공동액화 결과, 석탄은 tetralin과 페타이어에

의한 수소공여로 액화되는 반응모델이 모사되었으며, 페타이어는 석탄과 페타이어 자체에 의한 액화모델로 모사되었다. 본 모델에 의한 결과는 공동액화 실험 온도범위내에서 실험결과 및 Arrhenius 이론에 잘 부합하였다. 또한 본 모델에서 석탄 단위질량당 액화에 소요되는 tetralin의 변환량이 계산되었으며, 370 °C에서 450 °C로 반응온도 상승에 따라 0.71에서 1.63으로 증가하였다.

(5) 액화유의 평균분자량은 반응온도 370 °C, 410 °C, 450 °C에서 각각 438-463, 330-347, 125-184로 반응온도가 상승함에 따라 작은 값을 나타냈으며 석탄 단위질량에 대한 tetralin의 변환값이 온도상승에 따라 증가하였다. 즉 반응온도가 높아짐에 따라 tetralin의 수소공여도가 높아져 액화물의 저분자화가 촉진된다.

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 Burgward, 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(1987).
- Nafsiz, D. A., Humbach, M. J. and Gatsis, J. G.: Final Report, DOE/PC/70002-T6(1988).
- Kim, S. W.: The 3th Waste Management and Recycling Workshop, KIGAM, 103(1998).
- Farcasiu, M. and Smith, C.: *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 37(1992).
- Liu, Z., Zondlo, J. W. and Dadyburjor, D. B.: *Energy & Fuels*, **8**, 607(1994).
- Gra, D. and Tomlinson, G.: Proceedings of the ACS Division of Fuel Chemistry, Anaheim, CA; American Chemical Society; Washington, DC, Vol. 40, No. 1(1995).
- Mastral, A. M., Murillo, R., Perez-Surio M. J. and Callen, M.: *Energy & Fuels*, **10**, 941(1996).
- Han, C., Kim, H. S., Yun, W. L. and Lee, I. C.: *Energy R&D*, 15(1993).
- Marquardt, D. W.: *J. SIAM*, **11**(2), 431(1963).
- Sharma, R. K., Dadyburjor, D. B., Zondlo, J. W., Liu, Z. and Stiller, A. H.: *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **40**, 1(1995).
- Liu, Z., Zondlo, J. W. and Dadyburjor, D. B.: *Energy & Fuels*, **9**, 673(1995).
- Sharma, R. K., Yang, J., Zondlo, J. W. and Dadyburjor, D. B.: *Catalysis Today*, **40**, 307(1998).