

## 유용성 전이금속 촉매전구체에 의한 Alaska산 아역청탄의 직접액화반응특성 (II)

윤왕래, 이득기, 이인철, 정구민\*, 이봉희\*  
한국에너지기술연구소, 충북대학교 화학공학과\*

Direct liquefaction characteristics of Alaskan subbituminous coal using oil soluble transition metals as catalyst precursors (II)

W. L. Yoon, D. K. Lee, I. C. Lee, G. M. Jeong\*, B. H. Lee\*  
Korea Institute of Energy Research(KIER)  
Dept. of Chem. Eng., Chungbuk National University\*

### I. 서론

석탄액화반응의 촉진을 위하여 기존에 사용되어 온 담지촉매는 coking, metal deposition, pore plugging의 문제로 인하여 촉매의 활성을 지속적으로 유지할 수 없으며 고가이기때문에 최근에는 이러한 문제점을 보완할 수 있는 고분산 균일촉매에 관한 연구가 집중적으로 수행되고 있다. 그러나 분산 촉매 중에서도 고활성을 나타내는 Mo, Ni, Co 성분은 고가이므로 이를 대체할 수 있는 촉매로서 값이 싼 Fe 성분에 관심이 모아지고 있지만 현재로서는 자체활성이 상대적으로 낮으므로 퍼센트단위의 많은 양을 사용해야하는 문제점을 안고 있다고 할 수 있다.

따라서 이를 보완하기 위하여 철촉매 자체에 산성도를 부가시키는 방법<sup>1-8)</sup>, 보다 고분산화시키는 방법<sup>9)</sup>, 혹은 두가지 촉매성분을 동시에 사용<sup>11,12)</sup>함으로써 비활성 (specific activity) 및 활성상승효과(synergy effect)를 유도하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 유용성 유기 전이금속 전구체를 이용하여 Fe를 주촉매 성분으로 사용함과 동시에 Mo 또는 Co를 증진제로서 첨가하였을 때 나타날 수 있는 synergy effect를 관찰하고 석탄액화 시 활성과 비용을 고려한 최적 혼합비를 찾아냄과 동시에 고가의 촉매 사용량을 ppm 단위로 줄임으로써 액화공정의 경제성을 제고시킬 수 있는 방안을 강구하고자 한다.

### II. 실험

#### 1. 실험재료

**대상석탄** : 미국 알래스카산 Usibelli 아역청탄을 대상석탄으로 선정하였으며 공기와의 접촉을 차단하기 위하여 탄광에서 직접 밀폐용기에 넣어 수송하였다. 사용된 석탄은 우선 ball mill로 갈아서 Tylor sieve를 통하여 200mesh를 통과하는 입자크기를 선택하여 데시케이터에 넣고, 질소가스 분위기 하에서 보관하였다.

**촉매** : 본 연구에서 사용된 촉매는 균일 분산 촉매 전구체(homogeneous dispersed catalyst precursor)인 유기금속화합물로서 Mo-naphthenate(7wt% Mo, Shepherd Chemical Co., U.S.A. 제품), Co-naphthenate(6wt% Co, Strem Chemicals Inc., U.S.A. 제품)과 Fe-naphthenate(6wt% Fe, Strem Chemicals Inc., U.S.A. 제품)이며 각각 석탄액화 반응조건 하에서 실제 활성상태인 MoS<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>과 Fe<sub>1-x</sub>S로 전환된다.

**XRD 분석 및 TEM 분석** : 분석시료는 석탄에 존재하는 광물질에 의한 방해현상을 제거하기 위하여 석탄 대신 순수한 카본블랙(1.5g, Raven 22 powder : Columbian Chemicals Co. 제품)을 용매(tetralin 3g)과 카본블랙에 대하여 금속성분의 농도가 5,000ppm(TEM 분석) 또는 5wt%(XRD 분석) 그리고 금속성분을 황화물( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )로 전환시키기 위하여 원소황을 양론적으로 요구되는 양의 3배를 첨가하였다. 석탄액화 반응조건인 430 °C, 1,000 psi  $\text{H}_2$ (초기압력), 60분의 반응조건 하에서 반응시킨 후 THF(tetrahydrofuran)을 추출용매로 하여서 pressure filtration(0.45 micron 기공 직경)을 통하여 촉매성분이 포함된 불용분을 진공건조(45 °C, 10torr)하에서 제조하였다. XRD 분석을 위하여 사용된 기기는 Rigaku computer-controlled diffractor(모델명 : RTP 300RC)이었으며, Cu,  $\text{K}\beta$ , W 그리고 background X-선을 제거하기 위하여 흑연 monochromator와 더불어 Copper  $\text{K}\alpha$  radiation이 사용되었다. TEM 분석을 위하여 사용된 투과전자현미경은 네덜란드의 Philips 회사제품(모델명 : CM-30)이었다.

**원소황** : 촉매전구체로 사용된 naphthenate들을 실제 활성화 상태인 황화합물로 전환시키기 위하여 촉매전구체와 더불어 첨가하였으며 양론적으로 요구되는 양의 3배를 사용하였다.

**용매** : 석탄액화반응 용매로서 수소공여용매인 tetralin과 비수소공여용매인 Panasol AN-3N을 선정하였으며 이 두 가지 용매의 일반적인 특성은 다음과 같다. **Tetralin** : 분자량은 132이고 비등점은 260 °C로서 석탄액화 반응 용매로 널리 사용되고 있는 수소공여용매이며 Yakuri pure chemical co., Ltd., Osaka, Japan 제품으로서 순도는 98%이며 별다른 정제과정 없이 사용하였다. **Panasol AN-3N** : 주로 방향족으로 구성된 석유중류유로서 Crowley chemical co., New York, U.S.A.에서 생산되는 제품으로 주 구성성분은 메틸나프탈렌으로 구성되어 있다. 이 용매는 상온에서 액체이므로 펌핑 및 석탄과의 균일혼합이 용이하기 때문에 naphthalene 대신 널리 사용되고 있다.

## 2. 실험방법

석탄액화반응실험은 미분반응기(micro reactor) 2개를 한조(1 set)로 구성하여 두 조를 동시에 반응실험에 이용하였다. 사용된 반응기는 관형으로서 40ml의 용량을 가지며 스테인레스 316을 재질로 하고 있다. 각 반응기에 석탄 3g, 용매 6g(tetralin 혹은 Panasol AN-3N) 그리고 원하는 농도의 촉매전구체를 넣은 다음 반응조건에 따라 반응초기압력을 수소기체로서 채운다. 이를 수평식 진동장치에 부착시킨 후 상온상태에서 약 10분간 물리적으로 균일혼합시킨다. 본 진동장치의 진폭과 회전수는 각기 60mm, 120rpm이었으며 이는 석탄-용매-촉매의 균일혼합에 의한 외부물질전달저항을 충분히 배제할 수 있는 영역으로서 반응조건에 따른 수율변화를 예측하기에 적합하였다.

한편 반응기의 온도를 원하는 온도까지 120초 이내에 급격 가열하였으며 용융질산염( $\text{KNO}_3$  : 55.8,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  : 44.2wt%)을 열매로 이용하였다. 이와 같이 급격한 온도 상승을 시도하는 이유는 반응온도로의 비정상상태 가열시간 동안에 일어나는 부반응을 최대한으로 억제하기 위함이다. 실제 용융염의 조절온도는 설정 반응온도보다 약 10 °C 높게 조절됨으로써 반응기 및 반응물 가열에 필요한 열 및 반응기를 통한 열손실을 보정하였다. 원하는 반응온도에서 일정반응시간 동안 반응시킨 후 반응기를 꺼내어 냉각수가 담겨진 물통에서 급속 냉각시켰으며 실제 반응기 온도를 60 °C 이하로 떨어뜨리는데 걸리는 냉각시간은 30초 이하였다.

한편, 반응기의 반응시간에 따른 실제 반응압력변화 및 반응 및 상온 하에서의 최종압력을 측정하기 위하여 압력변환기(모델 : ISI0121-5, 5T-6/18, 0-5,000 psi, Industrial Sensors Inc.) 및 압력지시계(모델 : VPRH-A3-350K-2S-11C, Valcom co. 제품) 그리고 압력기록계를 이용하였다.

반응 후 생성물은 추출용매로서 n-hexane과 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 각기 사용하였으며 추출장치로는 Milipore 회사 제품의 pressure filtration 장치(Cat. No : YT30 142 HW)로서 필터직경이 142mm로서 기공직경은 0.45micron이었다. 각 용매에 대한 용해도에 따라 다음과 같이 오일 및 석탄전환율을 계산하였다.

$$\text{오일수율} = \frac{\text{석탄질량(건조기준)} - n\text{-hexane 불용분}}{\text{석탄질량(건조, 회분제거기준)}} \times 100$$

$$\text{석탄전환율} = \frac{\text{석탄질량(건조기준)} - \text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ 불용분}}{\text{석탄질량(건조, 회분제거기준)}} \times 100$$

상대적 수소 소모량은 반응기에 상온 하에서 가해진 초기압력과 반응실험이 종료된 후 압력차이로부터 계산되며 이때 탄화수소기체(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)의 생성은 없다고 가정한다. 그러나 실제로는 약 2~4%의 탄화수소기체가 생산되므로 정확한 수소 소모량의 추정이라고는 할 수 없다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 촉매분석

XRD : Mo과 Co의 XRD 형태는 Mo-naphthenate와 Co-naphthenate가 쉽게 각각 그것들의 활성 결정형태인, MoS<sub>2</sub>와 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>로 전환될 수 있다는 것을 보인다. 그러나 Fe-naphthenate는 FeS(troilite)와 Fe<sub>1-x</sub>S(pyrrhotite, 0<x<0.125)인 두 가지 결정상태로 전환되는 것으로 나타나는데 Troilite는 pyrrhotite 보다 낮은 활성형태<sup>12)</sup>로 알려져 있다. 이 결과는 Fe의 경우, 다른 금속황화물(MoS<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)에 비하여 활성이 상대적으로 낮게 나타나는 원인 중의 하나로 유추할 수 있다.

TEM : 금속 naphthenate로부터 생성된 입자의 크기와 분산을 조사하였으며 전구체로서 각각의 금속 naphthenate가 미세하게 분해된 금속입자로 변형됨을 알아내었다. 각 금속의 평균입자 크기는 약 20nm 정도라는 것을 보여주며 carbon black의 표면에 고루 분산되고 석탄액화조건 하에서 고분산 상태를 유지함을 보인다. 특히 값이 싸고 실제 응용차원에서 가장 널리 이용되고 있는 철의 경우, 입자의 응집을 막기 위한 별도의 첨가제를 사용하지 않아도 매우 좋은 분산을 보임을 알 수 있다.

#### 2. 기초실험

기초실험으로 무촉매, 각 촉매(Mo, Co, Fe) 5000ppm 그리고 1000ppm일 경우 각각 tetralin과 Panasol AN-3N 용매를 사용하여 조사하였다. 촉매 5000ppm을 사용하였을 경우 석탄액화수율 (석탄전환율 및 오일수율)은 용매의 수소화능력에 관계없이 Mo>Co>Fe 순으로 나타났다. 이와 같은 활성도 순위는 기본적으로 촉매의 수소화능력과 상관성이 있음을 알 수 있다. 특히 이들 촉매들에서 석탄전환율 및 오일수율의 차이는 tetralin 용매계에 비하여

수소공여능력이 없는 Panasol AN-3N 용매계에서 현저하게 나타남을 보여 준다. 이는 Panasol 용매의 경우 전적으로 수소공급원이 기체상수소에 의존 되기 때문이다.

한편 촉매 1000ppm을 사용한 tetralin 용매계의 경우, 촉매에 따른 석탄액화수율(석탄전환율과 오일수율)의 차이가 매우 적었으나 Panasol AN-3N 용매계에 있어서는 사용량이 저농도임에도 불구하고 촉매에 따른 상당한 석탄액화수율의 차이를 보였다. 이러한 결과는 저 농도의 촉매를 사용하였으므로 tetralin 용매계에서 tetralin, 즉 수소공여용매에 의한 수소공여능력의 영향이 촉매에 의한 기체상 수소의 직접수소화에 비하여 상대적으로 크게 작용하였다는 것을 의미한다.

그리고 이상의 결과를 통하여 유추하여 불 때 석탄액화수율을 최대라 할 수 있는 최적 촉매농도가 있음을 시사하므로 촉매농도에 따른 석탄액화수율 특성을 별도로 실험 조사하였다. 실험결과, 촉매의 종류에 관계없이 금속성분 농도가 5,000 ppm일 경우 최대의 석탄액화수율 및 수소압력차를 나타냄을 알아내었으며 이들 간에 좋은 직선 상관성이 있음이 확인되었다.

### 3. Fe-Mo계 및 Fe-Co계 촉매실험

촉매를 혼합함에 따라 기대되는 synergy effect를 조사하기 위해 Fe와 Mo를 여러 비율로 혼합한 Fe-Mo계 촉매(총 1000ppm, 석탄기준)를 사용하였을 때 tetralin과 Panasol AN-3N 용매계에서 혼합비에 따른 석탄전환율과 오일수율을 조사하였다. Tetralin 용매계일 경우, 이미 기초실험결과에서 언급한 바와 같이 synergy effect가 거의 나타나지 않았으나, Panasol AN-3N 용매계에서는 synergy effect가 보여진다. 그 이유로는 기본적으로 촉매사용 농도가 1,000 ppm으로 낮았기 때문에 tetralin 용매의 경우, 자체 수소공여능력이 촉매에 의한 직접수소화에 비하여 상대적으로 크기 때문이며, Panasol AN-3N 용매의 경우는 용매자체의 수소공여능력이 없기 때문에 상대적으로 촉매의 영향이 크게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

Panasol AN-3N 용매계일 경우 Fe 600ppm과 Mo 400ppm을 혼합하였을 때 가장 높은 석탄전환율(70.3%, 순수한 Fe 1000ppm : 63.2%, 순수한 Mo 1000ppm : 68.4%)을 보였고, Fe 800ppm과 Mo 200ppm에서 가장 높은 오일수율(50.0%, 순수한 Fe 1000ppm : 45.7%, 순수한 Mo 1000ppm : 49.4%)을 보였다.

Fe-Co 촉매계의 경우 역시, Fe-Mo계 촉매와 유사하게 tetralin 용매계에서는 매우 작은 synergy effect가 나타났으며 Panasol AN-3N 용매계에서는 비교적 큰 synergy effect가 금속조합비에 관계없이 나타남을 보인다. Panasol AN-3N 용매계일 경우 금속조합에 따라 석탄전환율이 약 69~70% (순수한 Fe 1000ppm : 63.2%, 순수한 Co 1000ppm : 65.8%)을 나타내었으며, 오일수율의 경우, Fe 400ppm과 Co 600ppm을 혼합하였을 때 가장 높았다 (51.4%, 순수한 Fe 1000ppm : 45.7%, 순수한 Co 1000ppm : 48.3%). 그러나 Fe 600ppm과 Co 400ppm을 혼합하였을 때 오일수율이 49.2%이고, Fe 800ppm과 Co 200ppm을 혼합하였을 때 오일수율이 48.8%이었다. 따라서, 이러한 경우 Fe-Mo계와 마찬가지로 Fe를 다량으로 사용하고 Co를 소량 혼합하여 사용하는 것이 비용절감을 위해 바람직하다고 볼 수 있다.

이상의 결과에서 보듯이 Fe-Mo계에 비하여 Fe-Co계 촉매에 있어서 synergy effect가 현저히 나타남을 보여준다. 그런데 이미 기초실험 결과에서 보여준 바와 같이 수소화능력은 Mo>Co>Fe의 순으로 되며 분해능력을 나타내는 지표인 산성도(acidity) 역시 같은 순서임이 이미 알려져 있다.<sup>13)</sup>

결국 Fe촉매에 Mo 또는 Co를 첨가하게 되면 Mo이 Co에 비하여 더 높은 활성을 지닐 것으로 기대되지만 실제 반응실험 결과에 의하면 Co가 오히려 Mo에 비하여 상대적으로 높은 활성을 보여주었다. 그 이유는 촉매가 분자수소를 활성수소로 해리하는 능력에 의하여 생성된 spill-over hydrogen의 역할에 의하여 설명될 수 있다. 즉 Co촉매가 Mo촉매보다 수소화능력은 상대적으로 낮더라도 해리능력이 더 크기 때문에 Co촉매에서 과량으로 생성된 해리활성수소, 즉 spill-over hydrogen이 해리능력은 낮지만 간접수소전달능력이 우수한 Fe촉매로 이동하여 수소화 됨으로써 부가적인 활성을 보이게 되는 remote control mechanism<sup>14,35)</sup>에 의하여 설명될 수 있다.

## 참고문헌

1. Herrick, D.E., Tierney, J.W., Wender, I., Huffman, G.P. and Huggins, F.E.: *Energy & Fuels*, 4, 231(1990).
2. Pradhan, V.R., Tierney, K.W. and Wender, I.: *Energy & Fuels*, 5, 497(1991).
3. Hager, G.T., Bi, X.X., Eklund, P.C. and Derbyshire, F.J., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 38, 34(1993)
4. Tanabe K.: in *Heterogeneous Catalysis*, Texas A & M University, College Station, TX, p.71-94, 1984.
5. Pradhan, V.R., Herrick, D.E., Tierney, J.W. and Wender, I.: *Energy & Fuels*, 5, 712(1991).
6. Tanabe, K., Yamaguchi, T., Hattori, H., Matsushashi, H. and Kimura, A.: *Fuel Proc. Techn.*, 14, 247(1986).
7. Pradhan, V.R., Hu, J., Tierney, J.W. and Wender, I., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 38, 8(1993)
8. Pradhan, V.R., Hu, J., Tierney, J.W. and Wender, I., *Energy & Fuels*, 7, 446(1993)
9. Bacaud, R., Besson, M. and Djega-Mariadassou, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 38, 1(1993)
10. Song, C., Parfitt, D.S. and Schobert, H.H., *Catalysis Letters*, 21, 27(1993)
11. Song, C., Parfitt, D.S. and Schobert, H.H., *Energy & Fuels*, 8, 313(1994)
12. Montano, P.A. and Granoff, B. *Fuel*, 59, 214(1980)
13. D.L. Trimm, "Design of Industrial Catalysts", Elsevier Scientific Pub. Co., 152(1980)
14. M. Karroua, H. Matralis, P. Grange, and B. Delmon, *J. of Catalysis* 139, 371-374(1993)
15. M. Karroua, A. Centeno, H. Matralis, P. Grange, and B. Delmon, *Applied Catalysis*, 51, L21(1989)
16. M. Karroua, P. Grange, and B. Delmon, *Applied Catalysis*, 50, L5-L10(1989)
17. R. Prins and V. H. J. De Beer, *CATAL. REV.-SCI. ENG.*, 31(1&2), 1-41(1989)