

제 2 차년도
년차보고서

KE-91015 S

Coprocessing 촉매 특성에 관한 연구(Ⅱ)

A Study on the Development of Coal/Oil Coprocessing Catalyst(Ⅱ)

연 구 기 관

재단법인 한국에너지기술연구소

과 학 기 술 처

제 출 문

과 학 기 술 처 장 관 귀 하

본 보고서를 "Coproprocessing 촉매 특성에 관한 연구(II)"의 '91년도 특정 연구사업 보고서로 제출 합니다.

1992 년 8 월

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구소

총괄연구책임자 : 책임연구원 오 정 무

연구 책임 자 : 책임연구원 이 인 철

연구 수행 자 : 선임연구원 이 호 태

선임연구원 진 경 태

선임연구원 김 종 욱

선임연구원 윤 왕 래

연구 원 이 득 기

기 술 원 김 석 기

기술기능원 황 영 재

기술기능원 박 상 호

요 약 문

I. 제 목

Coprocessing 촉매 특성에 관한 연구(II)

II. 연구의 목적 및 중요성

본 연구는 수입에너지의 효율적인 이용을 위한 방안의 하나로서 Coprocessing 공정의 개발에 목적이 있다. 이를 위하여 금년도에는 2차년도 연구로서 회분식 실험을 통하여 공정에 적합한 분산촉매를 선정하고, 선정된 촉매에 대하여 최적조건 규명하며, 이와는 별도로 외국의 실험실 규모의 연속공정 현황 및 문제점을 파악하여 국내의 실정에 적합한 연속공정을 설치하는데 목표를 두고있다.

본 연구는 급변하는 세계 정세에 의하여 원유가격의 변동을 장기적으로 예측하기 힘든 시점에서 급작스런 원유가격의 상승에 따른 파급효과를 최대로 억제함과 동시에 지역적으로 널리 분포되어 있는 석탄자원을 활용하여 액체연료를 생산함으로써 에너지의 석유의존도를 낮추며, 상압잔사유와 석탄에 포함되어 있는 황이나 질소와 같은 비균일 원자를 처리과정에서 제거함으로써 최근에 심각하게 논의되고 있는 환경오염방지에 적합한 저공해 연료를 생산 할 수 있는 기술이다. 또한 석탄액화 기술보다 경제성이 있기때문에 석탄액화보다 실용화의 시기가 앞당겨 질 수 있는 미래의 석탄 활용 기술로서 선진 외국에서는 현재 개발이 거의 완료된 시점에 있다.

III. 연구내용 및 범위

본 연구에서는 또한 30ml의 미분 반응기를 이용하여 Alaska산 아역청탄과 상압잔사유 혼합물의 회분식 촉매반응 실험을 수행하였다. 공정에 적합한 촉매를 선정하기 위하여 슬러리 촉매, 수용성 및 유용성의 분산촉매에 대한 실험을 반응온도 420 °C, 수소의 초기압력 90 bar, 반응시간 30 분에서 행하였다.

슬러리 촉매로는 분말상태의 iron oxide(FO), iron sulfate(FS)를 사용하였으며, 수용성 분산촉매로서 ammonium hepta molybdate(AHM)를 사용하였으며, 석탄에 일정량 담지 시킨 후 건조하여 사용하였다. 유용성 분산촉매로는 IV B와 VIII B 족 전이금속 중 알코올이나 그 외의 solvent에 녹는 화합물을 선정하였는데 phospho molybdic acid(PMA), metal(Co, Cr, Fe, Mo, Ni) acetyl acetonate를 용매에 녹여 증질유와 혼합하고 50°C에서 교반시키면서 용매를 증발시킨 후 사용하였다.

촉매의 농도는 모두 석탄 대비 금속성분의 무게비로 2,000ppm을 사용하였으며, 분산촉매의 경우 반응중에 활성물질인 metal sulfide를 생성시키기 위하여 H₂S를 과량으로 첨가하였다.

선정된 촉매에 대하여는 최적조건을 구하기 위하여 Factorial design법에 의한 최적화 실험을 하였고 이와함께 반응온도, 압력, 시간, 및 촉매의 농도의 변화에 대한 반응성을 검토하였다. 또한 촉매에 첨가제를 첨가하여 분산촉매의 bimetallic효과를 검토하였다.

또한 회분식 실험결과를 기초로 하고, 현재 미국과 캐나다에서 수행하고 있는 실험실 규모의 Coprocessing 공정 현황 및 문제점을 비교 검토하여 단위공정의 설계 및 제작과 함께 실험실 규모인 슬러리 기준으로 300 g/hr 처리용량의 연속공정을 설치하였다.

IV. 연구 개발 결과 및 활용에 대한 건의

적합한 촉매의 선정을 위하여 반응온도 420 °C, 수소 초기압력 90 bar, 반응시간 30분에서 실험을 하였다. 이때 각 촉매의 농도는 슬러리 촉매의 경우에는 석탄의 무게에 대한 금속성분의 무게비로 5,000 ppm을, 분산촉매에 대하여는 2,000ppm이 되도록 하였다. 그 결과 석탄의 전환율(석탄의 moisture ash free 기준)에 있어서 2종류의 슬러리촉매와, chromium acetyl acetonate는 촉매를 사용하지 않은 경우보다 낮거나 비슷한 양상을 보였으나, 그밖의 촉매에 대한 실험에서는 석탄의 전환율이 촉매를 사용하지 않은 경우보다 많음을 보였으며 특히 nickel acetyl acetonate가 가장 좋은 활성을 보였다. Oil의 수율에 있어서도 석탄의 전환율에서 보여준 것과 비슷한 경향을 보였다. 따라서 본 연구에서는 Nickel acetyl acetonate를 사용하는 촉매로 결정하였다.

선정된 Nickel acetyl acetonate에 대한 석탄의 전환율 및 oil수율을 높이기 위한 최적화 실험의 결과 반응시간을 60분으로 고정하였을때 반응온도 405.6 °C, 수소 초기압력 113.1 bar 에서 석탄의 전환율에서 최적 조건임을 알 수 있었다.

또한 반응온도, 수소 초기압력, 촉매의 양 및 반응시간에 따른 석탄의 전환율, oil 수율 및 gas의 발생량을 검토하였다. 그 결과 어느 반응온도 이상에서는 석탄의 전환율이 역반응에 의하여 감소가 되지만 oil의 양은 큰 변화를 보이지 않으며 gas의 발생은 증가함을 보였으며, 반응압력은 압력이 감소하면 촉매로 인한 활성수소의 생성이 감소되어 촉합반응이 촉진되므로 석탄의 전환율 및 oil 수율이 조금씩 감소하는 것을 알 수 있었다. 반응은 석탄액화와 비슷하게 온도의 영향으로 석탄이 단시간에 분해하여 석탄의 전환율이 급격하기 상승하지만 시간이 지나면 석탄 및 asphaltene성분이 서서히 분해되는 것을 볼 수 있었으며, 촉매의 사용으로 전반적인 수율의 증가를 볼 수 있었다. 또한 nickel acetyl acetonate 촉매의 농도가 증가할수록 석탄의 전환율 및 oil 수율이

조금씩 증가함을 보였으나 큰 변화는 없기때문에 500 ppm 만 사용하여도 충분함을 알 수 있었고, 첨가제로 인한 석탄의 전환율과 oil양의 증가로 나타나는 촉매활성 및 선택도의 증가는 찾아 볼 수 없었다.

미국 및 캐나다에 설치되어 있는 실험실 규모의 연속공정에 대한 검토하여 서로를 비교 분석 하였고 국내 실정에 적합한 실험실 규모의 연속공정을 각 단위공정의 설계와 제작을 거쳐 설치하였다. 공정의 설계 기준은 석탄과 상압잔사유의 비율을 2:1, 슬러리 공급량은 300 g/hr, 반응기 체류시간은 60분, 수소의 공급량은 원료의 5wt%으로 하였다. 공정은 수소의 가압 및 공급, 석탄의 전처리와 슬러리의 제조 및 공급, 촉매의 공급, 예열기 및 반응기, 생성물의 분리 및 감압 공정으로 나누어 설계 및 제작하였고, 반응기는 1 l 용량의 CSTR을 사용하였고, 수소의 연속적인 공급을 위하여 hydrogen compressor를 사용하였다. 각 단위공정을 종합하여 연속공정의 설치를 완료하였다.

연속공정의 설치에 따라 앞으로의 연구에서는 설치된 연속공정의 문제점을 파악하여 개선하고, 연속공정의 최적화와 engineering 자료 획득을 위하여 많은 실험과 조업변수의 변화에 따른 영향 등을 검토하여야 한다. 또한 한걸음 더 나아가서는 공정의 규모를 늘린 pilot plant를 설계, 건설하여 상업화 공정을 위한 자료를 획득과 함께 공정개발을 완료 함으로써 향후 급변하는 세계 에너지 공급시장의 상황에 능동적으로 대처할 수 있어야 하겠다.

SUMMARY

Selecting the active dispersed catalyst, optimizing the reaction conditions for the selected catalyst, and designing and constructing the continuous process unit were the objects in this study.

Alaskan Usibelli subbituminous coal and atmospheric resid were coprocessed with 9 kinds of catalyst (iron oxide, iron sulfate, ammonium hepta molybdate, phosphomolybdic acid and metal (Co, Cr, Fe, Mo and Ni) acetyl acetonate) to select the active catalyst. The experiments were conducted using 30 ml microreactor under conditions of 420 °C, of 90 bar initial hydrogen pressure and 30 min. The activities of dispersed catalysts, in terms of coal conversion, were in the order of Ni > Mo > Fe \approx Co > Cr \approx FO \approx FS, but the effects on oil yields were nearly same except iron oxide. From the result of screening test, nickel acetyl acetonate was selected as a catalyst precursor in this study.

To determine the optimum conditions for nickel acetyl acetonate catalyst, four sets of experiments were conducted . The one set was based on the 2³ factorial design concept, and the other three sets were on the change of reaction temperature(400, 420, 440 °C), initial hydrogen pressure (90, 105, 120, 135 bar), and reaction time (5, 15, 30, 60 min). As a result, we could get a time independent optimum conditions of reaction temperature(406.5 °C) and initial hydrogen pressure (113.6 bar). At reaction temperature of about 420 °C, a maximum appeared in coal conversion, because the reaction rate of coke formation may be promoted with

temperature increase. And the decrease in initial hydrogen pressure may cause a decrease in the amount of active hydrogen radical on catalyst and an increase in the rate of condensation reactions during coprocessing reaction. Coal conversion and oil yield were increased rapidly within first 5 minute, and increased slowly after 5 minute. It was thought that the subbituminous coal dissolved rapidly in resid at sufficiently high temperature, but after then converted slowly to light oil and asphaltene.

To design and construct the continuous unit, the process develop units of PETC, ARC and CANEMT were studied. The process consist of five unit process, hydrogen compression and feeding, coal preparation and slurry feeding, catalyst feeding, preheater and reactor, and separation and letdown system. Each process were designed and constructed on the follwing basis. 1) The slurry (1:2 coal to resid) feed rate is 300g/hr, 2) hydrogen feed rate is 5% of slurry feed rate, 3) the residence time is 60 min. 4) the reactor volume is 1ℓ.

목 차

제 1 장 서 론	13
제 2 장 문헌 조사	15
제 1 절 분산축매	15
제 2 절 PDU 공정	19
제 3 장 실험	26
제 1 절 시료	26
제 2 절 시약	30
제 3 절 실험 장치 및 방법	32
제 4 절 분석	35
제 4 장 실험 결과 및 고찰	38
제 1 절 분산축매의 Screening Test	38
제 2 절 최적화 실험	40
제 3 절 반응 온도에 대한 영향	43
제 4 절 초기압력에 따른 영향	47
제 5 절 반응시간에 따른 영향	49
제 6 절 축매 첨가량의 변화에 따른 영향	51
제 7 절 첨가제의 영향	52

제 5 장	단위공정의 설계	56
제 1 절	공정의 설계 기준	56
제 2 절	각 단위공정의 개요 및 설계	57
제 6 장	결 론	73
제 7 장	향후 연구방향	75
참 고 문 헌		76

그림 목차

[Fig. 2-1]	Schematic of CANMET process development unit.	21
[Fig. 2-2]	Schematic of PETC process development unit.	23
[Fig. 3-1]	Schematic diagram of batch unit.	33
[Fig. 3-2]	Microreactor.	34
[Fig. 3-3]	Procedure for solvent extraction.	37
[Fig. 4-1]	Screening test of catalysts.	39
[Fig. 4-2]	Schematic of Factorial design.	41
[Fig. 4-3]	Effect of reaction temperature on catalytic coprocessing of nickel acetyl acetate.	46
[Fig. 4-4]	Effect of initial hydrogen pressure on catalytic coprocessing of nickel acetyl acetate.	48
[Fig. 4-5]	Effect of reaction time on catalytic coprocessing of nickel acetyl acetate.	50
[Fig. 4-6]	Effect of catalyst concentration of nickel acetyl acetate at 420°C and 120 bar.	53
[Fig. 4-7]	Effect of additives on nickel acetyl acetate.	55
[Fig. 5-1]	Hydrogen compression system.	58
[Fig. 5-2]	Slurry and hydrogen feeding system.	60
[Fig. 5-3]	Catalyst feeding system.	63
[Fig. 5-4]	Preheater and reactor system.	67

[Fig. 5-5] Separation and letdown system. 70

[Fig. 5-6] Overall pipe and instrument diagram of bench scale coprocessing unit.
..... 72

표 목 차

<표 2-1> 각국의 Process Development Unit 비교	25
<표 3-1> 시료탄의 공업분석 및 원소분석	27
<표 3-2> 잔사유의 성분분석	28
<표 4-1> Screening test 실험 (420 °C, 90 bar, 30분)	40
<표 4-2> Factorial design에 의한 실험결과	42
<표 4-3> 2차 최적화 실험결과	44
<표 4-4> 온도변화에 따른 생성물 분포 (Ni act. acetate 촉매, 초기수소압 120 bar, 반응시간 60분)	47
<표 4-5> 초기 수소압력 변화에 따른 생성물의 분포 (Ni act. acetate 촉매, 반응 온도 420 °C, 반응시간 60분)	49
<표 4-6> 반응시간의 변화에 따른 생성물 분포 (Ni act. acetate 촉매, 420 °C, 120 bar)	51
<표 4-7> 촉매량의 변화에 따른 생성물 분포	52
<표 4-8> 첨가제에 따른 생성물 분포(Ni act. acetate 2,000 ppm, 420 °C, 120 bar, 60 min)	54

여 백

제 1 장 서 론

석유자원의 고갈에 대비한 대체에너지 연구사업 중 석탄을 활용하는 청정석탄 활용 기술(Clean Coal Technology)에 관한 연구가 미국을 중심으로 전세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 청정석탄 활용기술의 하나인 석탄의 전환기술에는 액화기술로서 직접 액화법과 간접액화법이 있으며, 가스화 기술이 있다. 석탄액화 기술은 1930년대에 독일에서 개발된 이래 많은 공정이 개발되었고, 초기에 비하면 석탄의 전환율등의 공정 효율에 있어서 많은 개선이 이루어 졌으나 원유가격에 비추어 볼때 아직까지도 경제성이 없기 때문에 상용화는 계속 미루어 지고 있는 실정이다.

그러나 1970년대에 개발이 시작된 Coprocessing공정은 재순환 용매 대신에 중질잔사유나 bitumen을 사용하여 용매의 재순환이 필요 없고, 중질 잔사유의 경질화도 석탄의 액화와 함께 수행 할 수 있기 때문에 같은 규모의 석탄액화 공정보다는 경제성이 있는 것으로 알려져 있으며, 실제로 미국의 Ohio에 상업화 공정이 건설중에 있다.

석탄액화공정이나 Coprocessing공정의 초기에는 수소화 촉매로서 알루미나와 같이 단단하면서도 비표면적이 넓은 담체에 금속성분을 담지한 담지촉매가 많이 사용되었다. 그러나 담지촉매는 석탄이나 중질유의 분자가 크기 때문에 담체의 기공에 침투하는 양이 적어 촉매의 활성표면을 효율적으로 활용하지 못하며, 특히 중금속 성분이나 반응중에 생기는 coke는 촉매의 활성을 급격히 떨어뜨린다. 따라서 최근에는 촉매가 반응물과 원활한 접촉이 이루어 지도록 촉매입자의 크기를 줄이는 방법의 하나로 반응중에 활성물질이 생성되도록 유도하는 분산촉매를 많이 사용하는데, 석탄액화에서는 1 단계에서 석탄의 용해를 돕기위한 촉매로, Coprocessing에서는 수소화 반응을 위한 촉매로 많이 사용하고 있다.

분산촉매는 수용성과 유용성으로 구분하며, 수용성은 석탄에 수분이 많이 포함되어 건조과정을 거쳐야 하는 경우, 또는 회분을 제거하는 기름응집법을 거칠 경우 물에 분산촉매를 녹여 사용한다. 유용성은 반응에 무관한 용매에 녹인 상태로 주입하거나 중질유에 혼합하여 사용한다. 또한 비철금속 제련소에서 나오는 폐기물을 이용하여 전환율은 다른 촉매에 비하여 떨어지지만 값이 싸기 때문에 한번 쓰고 버리는 개념의 슬러리 촉매도 많이 사용하고 있다.

본 연구는 반응물과 혼합하여 함께 공급이 가능한 슬러리촉매나 분산촉매를 선정하기 위한 Screening test를 하고 선정된 촉매에 대한 최적조건을 규명하기 위하여 온도, 수소의 초기 압력 그리고 촉매의 농도에 대한 영향을 검토하고 연속공정에 적용시키는데 그 목적이 있다.

본 연구는 제 2차년도 연구로서 외국에서 현재 건설되어 가동중에 있는 연속공정을 비교 분석하여, 연속공정을 단위공정별로 설계 및 제작하여 설치하였다.

또한 적합한 촉매를 선정하기 위하여 슬러리 촉매로는 분말상태의 iron oxide(FO), iron sulfate(FS)를, 분산촉매는 수용성 분산촉매로서 ammonium heptamolybdate(AHM)를 석탄에 일정량 담지 시킨 후 건조하여 사용하였으며, 유용성 분산촉매로는 IV B와 VIII B 족 전이금속중 알코올이나 그 외의 solvent에 녹는 화합물을 선정하였는데 phosphomolybdic acid(PMA), metal(Co, Cr, Mo, Ni) acetyl acetonate를 용매에 녹여 중질유와 혼합하여 사용하였다.

제 2 장 문헌조사

제 1 절 분산촉매

석탄을 증류유(Distillable liquids)로 전환시키는 연구는 수율에 있어서 많은 진전이 있으나 아직도 석유와는 경제성에 있어서 경쟁이 되지 못한다. 특히 석탄액화 반응에서 석탄과 같은 큰 분자의 분자결합이 끊기 위해서는 반응조건이 높여야하는데 (Severe condition) 가혹한 반응조건에서는 역반응이 발생하여 Char이나 수소화 처리하기 힘든 물질이 생성되어 경제성을 떨어뜨리는 한 원인이 된다. 예로 phenol 화합물이 액화반응시 반응조건이 높으면 산소나 질소원자와 중합반응이 일어나 polymeric furan이나 고리형 질소화합물(nitrogen heterocyclics)이 생성되는데 이 물질들과 같이 산소나 질소를 포함하는 고리형 화합물은 경질화하기가 매우 어렵다. 이러한 물질들을 수소화 처리하기 위하여는 다시 높은 온도 및 압력에서 처리를 해야하는데 이때에는 방향족 화합물도 동시에 수소화 분해가 되기 때문에 제품의 질이 떨어지게 된다.

그러나 분산촉매를 사용할 경우 이러한 단점을 보완 할 수 있다. 석탄입자내에 잘 분산된 분산촉매는 낮은 반응조건에서도 수소의 공급을 원활히 해줄수 있기 때문에 수소공여용매의 필요성을 감소시켜 주며, 액화반응 중 산소나 질소원자와 같은 비균일 원자를 포함한 분자를 분해하는 역할도 담당 할 수 있다¹⁾. 특히 증질유와 같이 용매의 수소의 공여능력이 떨어지는 Coprocessing반응에서 촉매의 활성 및 분산정도는 석탄의 전환율에 매우 큰 영향을 주고 있다. 또한 산소나 질소와 같은 비균일 원자를 초기단계에서 제거하여 줌으로써 반응중 발생하는 역반응을 최소로 줄일 수 있다.

분산촉매가 좋은 활성을 갖게된 가장 큰 이유는 촉매의 분산도가 좋다는 점일 것이

다. Tsai의 연구²⁾에 의하면 상용촉매의 경우 pellet상태로 사용할 때보다 분말상태로 사용하는 것이 석탄의 전환율에 있어서 10% 이상 향상됨을 보여주고 있는데 이것은 촉매 표면에서의 반응물질의 확산거리가 중요함을 의미한다. 그러나 분산촉매를 사용할 경우에는 활성물질이 12-21nm의 입자로 존재하기 때문에³⁾ 촉매표면에서의 반응물질의 확산 저항은 거의 무시할 수 있다. 이것은 Kim 등⁴⁾의 연구에서 확인할 수 있었는데, 이 연구에서 여러 촉매에 대한 비교 실험을 한 결과 담지촉매보다 Mo와 Ni의 분산촉매가 석탄의 전환율 및 oil 수율에 좋은 활성을 보였다. 특히 이 연구에서 분산촉매를 사용할 경우 황의 첨가가 매우 중요함을 보고하였는데, 원료중에 황성분이 많이 포함되어 있어 반응중에 H₂S가 생성되어도 황의 첨가는 촉매의 활성에 영향을 주며, Mo나 V보다는 Ni이 황의 첨가에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으나⁵⁾ nickel octoate는 큰영향을 받지 않는다고 보고하였다.

석탄액화나 Coprocessing에서 담지촉매를 사용하는 경우에는 미리 황화된 촉매를 사용하고 있는데 이것은 촉매 표면에 달라붙어 있는 금속이 활성을 갖기 위해서는 sulfide형태로 존재해야 하기 때문이다⁶⁾. 그러나 분산촉매는 미리 황화반응을 거칠 수 없기 때문에 반응중 황의 첨가는 매우 중요한 역할을 담당하고 있다. 분산촉매가 첨가된 황과 반응하여 활성물질을 생성하기 위하여는 초기 반응온도와 양론식이 매우 중요하다. 이의 중요성에 대하여 Suzuki등⁷⁾의 연구에 따르면 Iron 계열의 분산촉매를 사용할 경우 활성물질의 생성은 반응조건에 따라 변하는데 특히 황의 첨가가 없는 경우에는 활성이 덜한 Fe₃O₄로 변하지만 원소 황이나 유기황을 첨가하면 활성이 높은 pyrrhotite를 생성함을 보여주고 있다. 또한 Herrick등³⁾도 Fe(CO)₅를 촉매로 사용할 경우 첨가된 황과 반응하여 직경이 12-21 nm의 pyrrhotite가 생성됨을 XRD를 이용하여 규명하였다. 특히 Montano등은^{8,9)} 양론식의 중요성을 강조하면서 iron sulfide 촉매

를 사용할 경우 pyrite (FeS_2)는 촉매의 활성을 갖기위하여 pyrrhotite [$(\text{Fe}_{1-x}\text{S})$ ($0 < x < 0.125$)]로 변환되어야 한다고 주장하였다.

Mo 촉매를 사용할 경우에는 양론식도 중요하지만 반응온도에 의하여 활성물질의 생성이 영향을 받는다. Satterfield¹⁰⁾의 연구에 의하면 Molybdenum tetrathiolate 촉매에서 초기의 반응온도가 낮을 경우에는 MoS_3 가 생성되지만, 반응온도가 350°C 이상이 될 경우에는 활성이 좋은 MoS_2 가 생성되어 석탄의 전환율 및 oil수율에서 많은 향상이 있음을 보고하고 있다. 또한 Lett¹¹⁾의 연구에서도 ammonium tetra thiomolybdate를 촉매로 사용할 경우 초기의 가열속도를 빠르게 할 때 MoS_2 가 생성됨을 보여주고 있다.

분산촉매에 관하여는 많은 연구가 행하여지고 있으며, 사용하는 촉매의 종류에 따라 수용성 분산촉매와 유용성 분산촉매로 나누어지는데 사용방법에 있어서는 약간의 차이를 보이고 있다. 수용성 분산촉매는 석탄에 담지하여 건조하거나 건조과정 없이 그대로 사용하는 경우, 또는 석탄에 담지 후 약간의 처리과정을 거쳐 석탄 표면에 촉매입자가 잘 분산되도록 한후 사용하는 경우가 있다. Derbyshire¹²⁻¹⁴⁾의 연구에서는 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 를 수용액 상태로 만든 후 aqueous impregnation method를 이용하여 석탄에 담지하여 건조시킨 후 사용하여 낮은 온도에서 석탄의 전환율이 높아짐을 보였다. 그러나 Hirschon¹⁵⁾은 molybdenum tetrathiolate를 석탄에 담지시킨 후 건조하여 사용할 경우, 건조 없이 그대로 반응시켰을 경우, 수용액을 반응중에 첨가하였을 경우의 석탄의 전환율을 비교하였을 때 촉매담지 후 건조시킨 석탄을 사용할 경우보다 수용액을 첨가하거나 건조없이 그대로 반응시켰을 때가 전환율이 높음을 보였다. 석탄에 담지시킨 후 처리과정을 거치는 경우로는 Fe를 사용하는 경우에 많이 볼 수 있는데, Cugini¹⁶⁾의 연구에서보면 $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 석탄에 담지시킨 후 NH_3OH

수용액으로 처리하여 FeOOH의 침전물이 석탄에 골고루 분산되도록 한 후 반응시켜 좋은 결과를 얻었음을 보고하였다.

유용성 분산촉매는 액체상태로 있는 경우에는 직접 첨가하거나 증질유와 미리 혼합하여 사용하지만, 분말상태인 경우에는 용매에 녹여 사용한다. 용매에 미리 녹여 사용할 경우에는 대부분의 경우에 촉매용액을 원료와 함께 직접 주입하지만 때로는 석탄에 미리 담지시킨 후 사용하기도 한다. Naphthenic acid의 metal salt로서 촉매의 활성이 가장 좋다는 Molybdenum naphthenate의 경우에는 액체상태로 존재하기때문에 직접 혼합하여 사용하거나 혹은 반응에 거의 무관한 용매와 섞어사용한다¹⁾. Swanson의 연구¹⁷⁾에서 사용한 Molyvan-L이라는 분산촉매는 Mo를 주성분으로 하는 상품화 되어있는 윤활제로서, 액체상태로 존재하기 때문에 반응에 직접 투입하여 사용하였을 때 상용화 되어 있는 담지촉매를 사용하였을때보다 oil의 수율 및 비균일 원자의 제거에서 상당히 좋은 결과를 얻었다. 그러나 많은 경우에 있어서 반응에 거의 참여하지 않는 n-hexadecane과 같은 용매에 촉매를 녹인 후 일정량을 첨가하여 반응시킨다^{1,18,19)}.

이외에도 사용한 분산촉매는 그 종류가 매우 다양하다. Ikura와 Kelly²⁰⁾는 FeSO₄·7H₂O와 NiSO₄·6H₂O, Fe acetyl acetonate와 Ferrocene을 사용하여 좋은 결과를 얻었음을 보여주고 있으며, Suzuki등²¹⁾은 온도가 높으면 분해하여 활성물질을 쉽게 형성하는 metal(Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni) carbonyl을 사용하였을때 Ni이 가장 활성이 좋은 것을 보여주고 있다. 또한 Kim과 Curtis⁴⁾의 연구에서는 metal(V, Ni) acetyl acetonate, metal(Ni, Mo, V) naphthenate, metal(Mo, Ni) octoate등 다양한 유기금속화합물에 대한 실험을 하여 Ni와 Mo금속화합물이 촉매의 활성이 가장 좋은 것을 보여주고 있다.

그러나 Mo는 고가의 금속으로 한번 쓰고 버리는 분산촉매로 사용하기에는 경제성이

맞지 않는 단점이 있다. Krastman등²²⁾은 Coprocessing반응에 사용한 Mo 촉매를 회수하는 연구로서 ammonium hydroxide를 이용한 고온에서의 추출을 시도하였으나 50% 밖에는 회수 할 수 없었다. 따라서 분산촉매의 회수에는 많은 문제점이 있기때문에 값이 싼 Fe계통의 촉매를 많이 사용하고 있으며 비철금속 제련시 나오는 폐기물인 red mud를 이용한 연구도 많이 행하여 지고 있다^{23,24)}.

본 연구에서는 이상과 같은 분산촉매 중에서 슬러리 촉매로는 red mud의 주성분인 분말상태의 iron oxide(FO), iron sulfate(FS)를 사용하였으며, 수용성 분산촉매로는 1차년도 연구에서 사용하였던 ammonium hepta molybdate(AHM)를 사용하였다. 또한 유용성 분산촉매로는 IV B와 VIII B 족 전이금속중 알코올이나 그 외의 solvent에 녹는 화합물을 선정하였는데, 용매에 잘 녹는 phospho molybdic acid(PMA)와 최근에 개발된 화합물로서 사용에 안전하며, 활성도 좋은 것으로 알려진 metal(Co, Cr, Fe, Mo, Ni) acetyl acetonate를 촉매로 사용하였다.

제 2 절 Coprocessing 공정

연속공정을 위한 기초 자료조사로서 미국의 PETC와 캐나다의 Alberta Research Council(ARC), CANMET에 설치되어 있는 PDU 공정을 단순히 공정의 구성 및 특징을 비교하여 나타내었다.

1. ARC 공정^{25,26)}

ARC공정의 특징은 원료로 사용하는 bitumen에 산소를 많이 포함하고 있기때문에

수소와 함께 수성가스를 사용하여 산소를 제거 할 수 있다는 것이다. 또한 70%의 oil sand bitumen 또는 중질유와 30%의 아역청탄 슬러리를 tubular reactor를 사용하여 2kg/hr의 용량으로 처리하고 있다. 반응기는 담지촉매를 사용하는 초기에는 CSTR을 사용하였지만 Fe계통의 분산촉매를 사용하는 현재는 tubular reactor로 전환하여 중질유의 경질화 공정과 병행하여 가동하고 있으며 반응온도는 400-470 °C, 반응압력은 14-21 MPa이다.

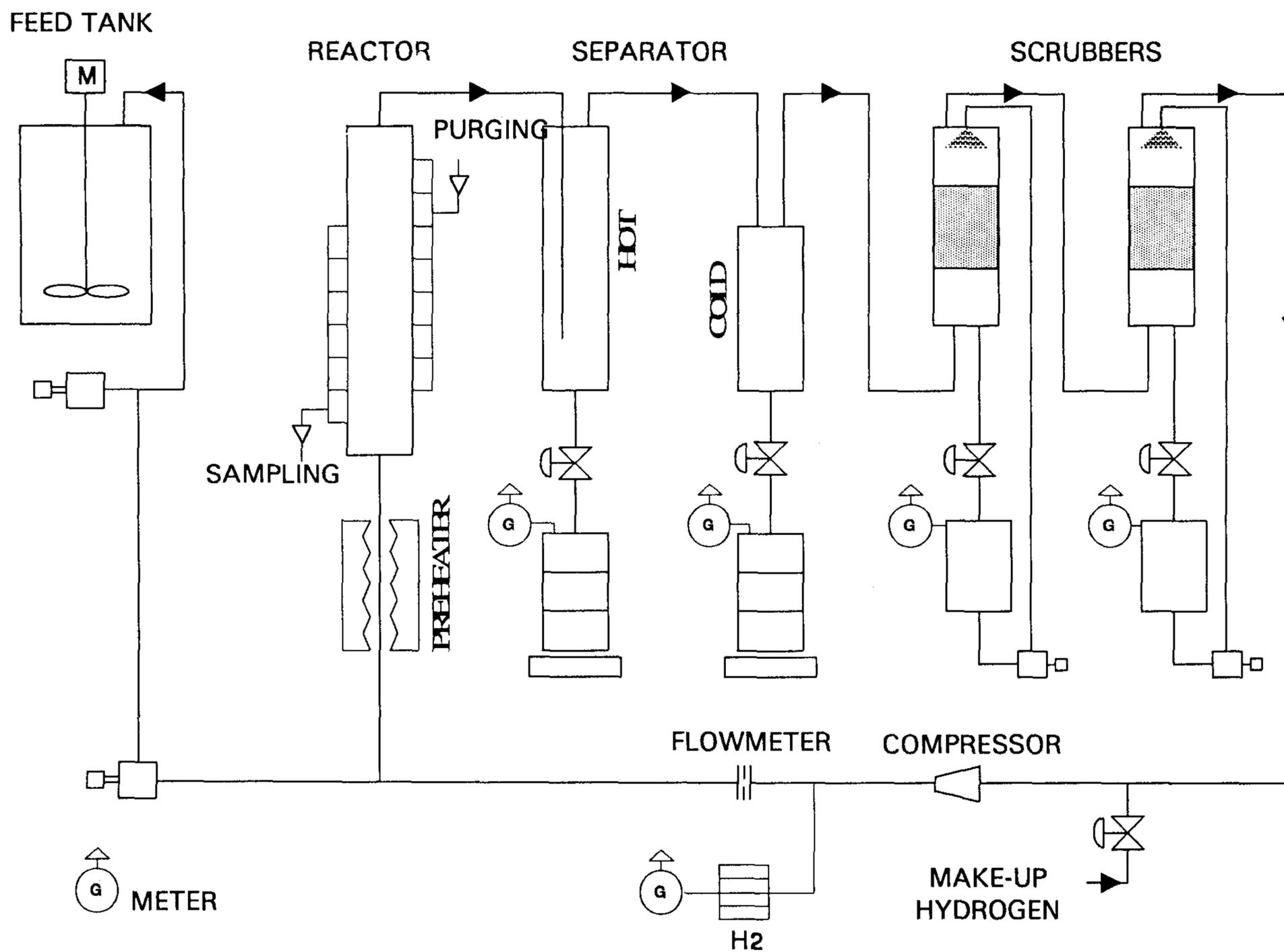
공정은 슬러리의 제조, 가압 및 반응, separator, 생성물의 처리로 나누어 지며, 고온 및 고압을 사용하는 부분은 안전을 고려하여 원통형의 box안에 위치하도록하였다. 예열기를 대신하여 수소 및 슬러리 공급관을 나선형으로 fluidized sand bath를 통과하도록 하였고, 슬러리의 공급량을 측정하기 위하여 저울 위에 슬러리 tank를 올려놓은 점이 특이하다.

2. CANMET 공정²⁷⁾

CANMET공정은 10-20 kg/hr 용량의 PDU 외에 실험실규모의 micro continuous unit(20-50 g/hr) 1기와, 2기의 bench scale unit(300-1,000 g/hr)이 설치되어 있으며 각 공정 모두 tubular reactor를 사용하는 것이 특징이다. 반응 수율을 높이기 위하여 Fe와 Ni계통의 분산촉매를 사용하고 있다.

PDU의 개략도는 [그림 2-1]과 같으며, 그림에서 보는 바와 같으며, feed tank, 1단계의 반응기, 2단계의 separator 그리고 2단계의 scrubber로 구성되어 있다.

반응기는 용량이 각각 10 l, 18 l 인 두개의 tubular reactor와 10 l 용량의 CSTR로 이루어져 있다. 반응온도는 420-450 °C, 반응압력은 2,000 psi로 유지하고 있으며, 반응기의 가열을 8부분으로 나누어 함으로 등온을 유지하였다. 또한 tubular reactor를



[Fig. 2-1] Schematic of CANMET process development unit

사용함으로써 반응기 벽에 여러개의 구멍을 내고 이 구멍을 통하여 생성물의 배출을 조절 함으로써 체류시간을 변화시킴과 동시에 sample을 채취하여 반응의 과정을 살필 수 있도록 하였다. 필요에 따라 반응기의 연결을 바꾸어 다단반응(two or three stage)이 가능하며, CSTR을 연결하여 사용함으로써 혼합정도에 따른 Coprocessing 반응을 규명 할 수 있다.

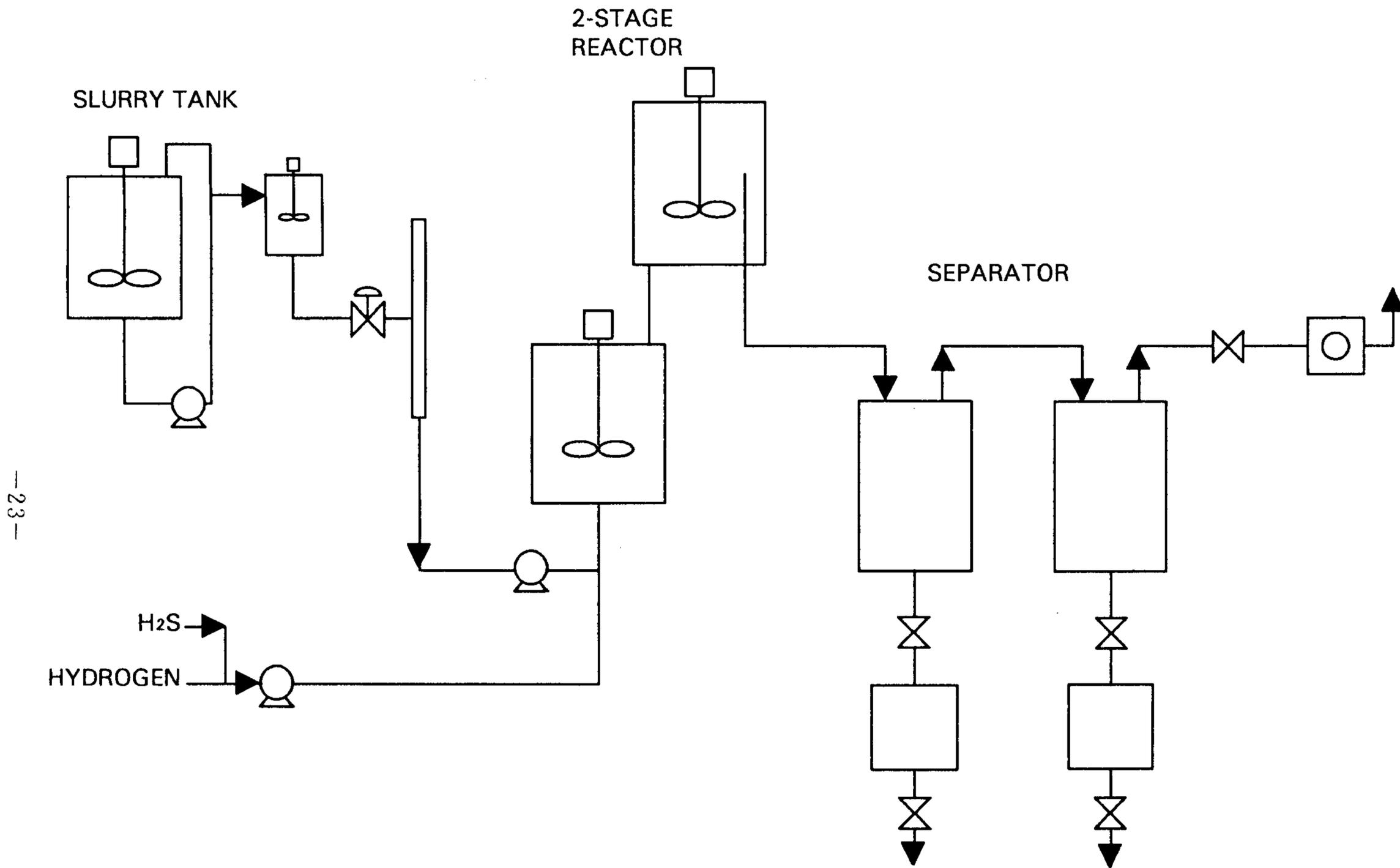
내경 2", 부피 6.2 l의 고온 separator는 온도를 조절 하여 product의 비점을 조절 할 수 있으며, 따라서 고온 및 고압에서 생성물의 열역학적 특성을 연구 할 수 있는 flash unit의 역할도 한다. 또한 separator는 특수제작한 metering valve를 사용하여 감압하고 있다.

두개의 Scrubber는 내부에 Berl saddle이 충전되어 있어 separator를 나오는 off gas를 물과 oil로 세척하여 수소를 회수하고 있다. 회수되는 수소는 새로 공급되는 수소와 함께 가압하여 반응기에 공급되고 있다.

3. PETC 공정²⁸⁾

PETC공정은 석탄액화 공정과 병행하여 사용하고 있으며 0.3 - 2 kg/hr용량의 2단 공정으로 두개의 CSTR을 사용하고 있다. 사용하는 촉매는 Fe 와 Mo 계통의 분산촉매를 사용하고 있다. 분산촉매를 사용 할 경우 초기 가열 속도 및 분해 온도가 활성화에 매우 큰 영향을 주기 때문에 1단계의 반응기를 예열기의 역할을 대신하여 초기 가열속도 및 온도를 변화시켜가면서 분산촉매의 성능 향상을 위한 연구를 하고 있다.

공정의 개략도를 [그림 2-2]에 나타내었으며, 그림에서 보는 바와 같이 별도의 건물에 설치된 수소 가압부, 슬러리 공급부, 촉매의 공급부, 2개의 CSTR로 이루어진 반응기, 2개의 두개의 고압 separator, 두개의 고압 light oil receiver, 그리고 가스 및 슬러



[FIG. 2-2] Schematic of PETC process development unit

리의 감압 system으로 구성되어 있다.

수소는 H₂S와 같이 가압 할 수 있도록 되어 있으며, 슬러리 공급부는 두개의 슬러리 tank와 슬러리의 공급량을 측정할 수 있는 3/4" tube로 이루어져 있다.

반응기는 첫번째 반응기는 300cc, 두번째 반응기는 1 l 용량을 갖고 있으며, 첫번째 반응기는 150 - 350 °C로 온도를 변화시키면서 촉매의 활성변화를 test할수 있다. 두번째 반응기는 내부에 tube를 달아 반응물이 overflow 되도록 하였고, tube의 높이를 조절 함으로서 체류시간 및 처리용량을 변화 시킬 수 있다. 이 반응기의 반응온도는 400 - 450 °C, 반응압력은 2,500 psi로 유지하였다. 또한 두번째 반응기 이후에는 내경이 큰 tube를 사용하여 관 내부가 막히는 것을 방지하였다.

두개의 고압 separator는 밸브를 조절하여 번갈아 가면서 시료의 포집과 방출을 반복 할 수 있으며, 상부로 유출되는 가스는 냉각되는 동안 oil 성분은 응축되어 light oil receiver에 포집되고 나머지는 back pressure regulator를 거치면서 감압되고 wet gas meter로 유량을 측정한 후에 Gas Chromatograph를 이용하여 분석으로 하고 있다.

슬러리의 감압은 특수 제작된 letdown valve를 이용하여 2500 psi에서 100 psi 이하로 감압하고 있다. gas의 감압은 두개의 back pressure regulator를 이용하고 있으며 특히 첫번째 back pressure regulator를 통과한 gas는 시료를 방출하고 감압된 고압 separator를 재가압시키는데 사용하고 있다.

이상의 세 공정을 비교하여 <표 2-1>에 나타내었다.

<표 2-1> 각국의 Process Development Unit 비교

공 정	ARC	CANMET	PETC
처리용량	2 kg/hr	20-50 g/hr 1기 0.3-1 kg/hr 2기 10-20 kg/hr 1기	0.3-2 kg/hr
반응온도	400 - 470 °C	420 - 450 °C	400 - 450 °C
반응압력	14 - 21 MPa	2,000 psig	2,500 psig
촉매	Fe계 분산촉매	Fe, Ni계 분산촉매	Mo, Fe계 분산촉매
반응기형태	Tubular	Tubular	CSTR
Feedstock	Subbituminous / Bitumin (3 / 7)	Subbituminous / Heavy oil (1 / 2)	Subbituminous / Heavy residue (1 / 2)
기타	CO/H ₂ O와 H ₂ 를 함께 사용	Single-Stage 공정	H ₂ S가스를 수소와 함께 사용 Two-Stage 공정

제 3 장 실 험

제 1 절 시 료

1. 석 탄

본 연구에서는 석탄이 공기와 접촉을 차단하기 위하여 탄광에서 직접 밀폐용기에 넣어 수송한 미국 Alaska Usibelli 탄광의 아역청탄을 사용하였고, ball mill로 갈아서 ASTM sieve를 통하여 140 mesh를 통과하는 입자의 크기를 선택하여 데시케이터에 넣고, 질소로 충전하여 보관하였다. 이 시료탄에 대한 공업분석(proximate analysis) 및 원소분석(elemental analysis)의 결과를 <표 3-1>에 나타내었다.

공업분석은 KSE-3705를 따랐으며 LECO Proximate Analyser (Model; Max-400)을 사용하였다. 원소분석시 C,H,N은 최대 3 mg까지 정량 가능한 미량저울 (Perkin-Elmer, Model AD-2z)를 이용하여 Control Equipment Co. (Lowell Messat)에서 제작한 Model 240-XA 분석기로 측정 하였으며, S는 LECO Model 532를 이용하여 측정 하였다. 한편 산소는 간접 계산 방법인 $\% O = 100 - (C + H + N + S)$ 에 의하여 계산하였다.

참고적으로 석탄의 H/C-원자비는 약 1.33이 되며 ASTM D388의 분류기준에의하면 subbituminous C 석탄에 해당된다.

2. 잔 사 유

본 실험에서 사용한 원료유는 (주)유공의 상압 잔사유를 사용하였다. 연료유 (bunker-C유) 제품으로 나오는 상압 잔사유는 그 성상이 양호하기 때문에 공정의 중간에서 뽑은 비교적 성상이 좋지 않은 상압잔사유를 사용하였다. 분석결과 증금속성분

<표 3-1> 시료탄의 공업분석 및 원소분석

	분석	Result		
		as recd.	mf.	maf
공업 분석	수 분(%)	16.50	N/A	N/A
	휘 발 분(%)	40.65	48.68	54.26
	회 분(%)	8.59	10.29	N/A
	고정탄소(%)	34.26	41.03	45.74
원소 분석	Ash	8.59	0.29	N/A
	C(%)	52.87	63.31	70.57
	H(%)	5.86	4.82	5.37
	O(%) (Ind.)	31.77	20.49	22.84
	N(%)	0.72	0.86	0.96
	S(%)	0.19	0.23	0.26
발열량 (Kcal/kg)		5,064	6,065	6,760

Sulfur forms

Sulfate	=< .01	=<.01	=<.01
Pyritic	0.01	0.01	0.01
Organic	0.19	0.22	0.25

Major elements in ash(%)

SiO ₂	43.83	MgO ₂	2.55
Al ₂ O ₃	17.03	Na ₂ O	1.21
TiO ₂	6.20	K ₂ O	0.96
CaO ₂	22.41		

인 V와 Ni가 소량 포함되어 있고 유황성분이 4%, n-hexane불용분이 9%가량 함유되어 있다. 그 분석 결과는 <표 3-2>에 수록하였다.

<표 3-2> 잔사유의 성상분석

항목	Sample	상 압 잔 사 유
API 비중		11.79
n-hexane 불용분 (wt%)		8.7
Kinematic viscosity		755.6 cSt at 50 °C
잔류탄소분 (%)		11.9
C (%)		84.24
H (%)		11.36
N (%)		0.38
O (%)		0.09
S (%)		3.93
V (ppm)		75
Ni (ppm)		49

3. 시약

본 실험에서 사용한 시약은 생성물의 추출분석을 위한 시약과 촉매로 사용한 시약으로 나눌 수 있으며 이들의 일반적인 특성은 다음과 같다.

(1) Methylene chloride (M.W.:84.93, B.P.:38.5-40.5°C) : 반응물 추출용 용매로서 용해력이 기존의 알려진 pyridine 보다는 떨어지지만 인체에 해가 적어 현재 가장 많이 사용하고 있는 용매이다. 보통 10%의 methanol과 혼합하였을 때가 가장 용해능력이 뛰어나다고 알려져 있으나 test결과 큰 차이가 없어 본 연구에서는 순수한 methylene chloride만 사용하였다. 사용한 시약은 국산 삼전순약 제품으로 Reagent Grade의 시약이다.

(2) n-Hexane (M.W.:86.18, B.P.:66-70°C) : 용해능력이 낮은 용매로서 역시 국내 삼전순약의 Reagent Grade의 시약을 사용하였다.

(3) Ammonium heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, M.W.:1235.86) : 수용성 분산 촉매로 사용하였으며, 일본의 Yakuri-pure chemicals Co. Ltd.의 제품으로 EP급 시약이다.

(4) Chromium acetyl acetonate (Cr(CH₃COCHCOCH₃)₂, M.W.:349.33) : 알코올에 녹는 유용성 분산촉매로서 Stream Chemical Inc.의 제품으로 EP급 시약이다.

(5) Cobalt acetyl acetonate (Co[CH(CH₃CO)₂]₂, M.W.:227.15) : 메틸알코올에 녹는 유용성 분산촉매로 Aldrich Chemical Co. Inc.의 제품으로 EP급 시약이다.

(6) Ferric acetyl acetonate (Fe(CH₃COCHCOCH₃)₃, M.W.:353.18) : 알코올과 benzene에 녹는 유용성 분산촉매로서 Tokyo Kasai Co. 제품으로 EP급 시약이다.

(7) Methanol (CH₃OH) : 유용성 촉매를 녹이는데 사용하였으며, Merck 사의 특급시약을 사용하였다.

(8) Molybdenyl acetyl acetonate ([CH₃COCH=C(O-)CH₃]₂MoO₂, M.W.: 326.16) : 알코올에 녹는 유용성 분산촉매로서 Aldrich Chemical Co. Inc.의 제품으로 Reagent Grade의 시약이다.

(9) Nickel acetyl acetonate (Ni(CH₃COCHCOCH₃)₂·xH₂O, M.W.:256.93) : 알코올과 benzene에 녹는 유용성의 분산촉매로서 Stream Chemical Inc.의 제품으로 EP급 시약이다.

(10) Phospho molybdic acid (P₂O₅·24MoO₃·nH₂O, M.W.:3596.46) : 알코올에 녹는 유용성 분산촉매로서 Katayama Chem. Co. 제품으로 특급시약이다.

제 2 절 촉 매

사용한 촉매는 3가지 종류로서 슬러리 촉매와 수용성 및 유용성 분산촉매로 구분되어진다. 각 촉매의 특성 및 사용방법은 다음과 같다.

1. 슬러리 촉매

슬러리 촉매는 한번 쓰고 버리는 개념의 촉매로서 촉매의 활성은 높지 않지만 가격이 저렴하여 많이 사용하고 있다. 특히 독일과 같이 알루미늄 제련소에서 제련후 나오는 폐기물인 red mud를 적극적으로 활용하는 경우도 있다²⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 red mud의 주성분인 iron oxide와 iron sulfate에 대한 촉매의 활성을 다른 촉매와 비교하기 위하여 사용하였다.

Iron oxide와 iron sulfate는 200 mesh이하의 분말상태로 석탄과 혼합하여 사용하였다. Iron oxide는 과량의 H₂S와 함께 사용하였고, iron sulfate는 자체에 황이 포함되어 있으므로 H₂S를 첨가하지 않았다. 각 촉매 모두 원료 대비 3,000 ppm이 되도록 정량하여 사용하였다.

2. 수용성 분산촉매

수용성 분산촉매로는 1차년도 연구에 사용하였던 ammonium hepta molybdate를 incipient wetness 방법으로 석탄에 직접 담지하여 사용하였다. 촉매의 담지 방법은 다음과 같다.

- ① 일정량의 석탄을 wetting시킬 수 있는 물의 양을 결정한다. (10g의 석탄에 약 6g의 물이 소요)

- ② 석탄과 물을 정량한 후 석탄 대비 Mo의 양이 일정량(2,000ppm)이 되도록 정량하여 물에 녹인 후 석탄과 혼합한다.
 - ③ 석탄입자 내부에 물이 충분히 침투해 들어가도록 밀봉시킨 상태에서 24시간 방치한다.
 - ④ 50°C의 진공건조기에서 24시간 건조한 후 질소로 충전하여 사용한다.
- 건조된 시료는 원소분석을 통하여 담지된 Mo의 양을 확인 한 후 사용하였다.

3. 유용성 분산촉매

유용성 분산촉매로는 Co, Cr, Fe, Mo, Ni등 5종류의 metal acetyl acetate와 phospho molybdic acid를 사용하였다. 수용성 분산촉매와는 달리 유용성 분산촉매는 용매에 녹인 후 증질유에 혼합하여 사용하였다. 증질유와 촉매의 혼합과정은 다음과 같다.

- ① 일정량의 석탄에 대한 전이금속의 무게비가 2,000 ppm이 되도록 정량 한 후 용매(methanol)에 완전히 녹인다.
- ② 일정한 양의 증질유를 비이커에 넣고 비이커의 무게와 함께 잰다.
- ③ 증질유가 들어 있는 비이커에 촉매용액을 넣고 비이커를 water bath에 담아 50°C로 유지하면서 용매가 완전히 증발 될 때까지 24시간 교반을 한다.
- ④ 비이커 전체의 무게를 측정하여 용매가 완전히 증발 된 것을 확인 후 사용한다.

제 3 절 실험 장치 및 실험 방법

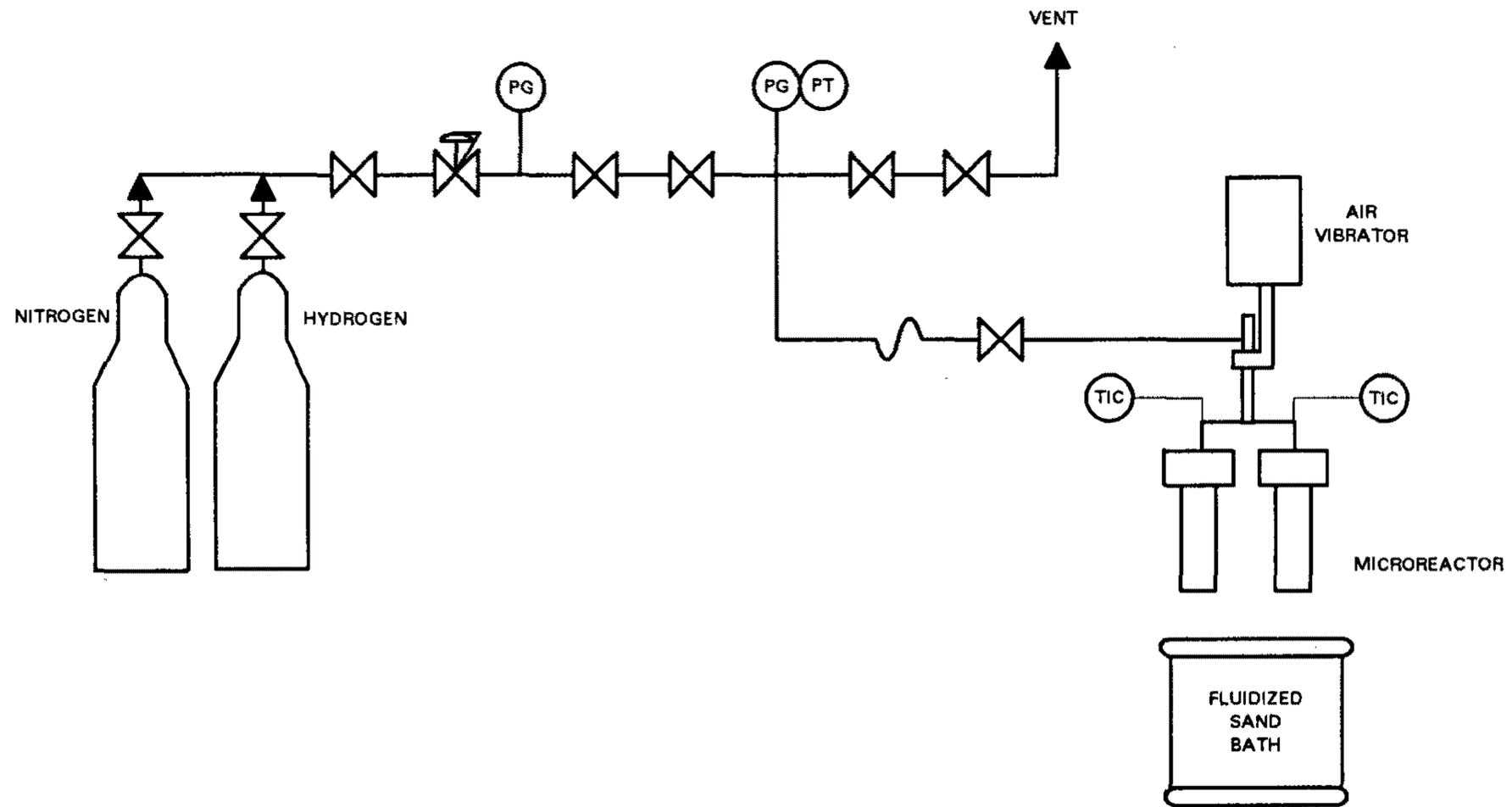
본 연구에서는 1차년도와 동일하게 미분반응기를 사용하여 고온(380-440 °C), 고압(초기수소압력 90 bar)에서 반응 실험을 행하였으며 실험 장치는 [그림 3-1]에 나타낸 바와같이 microreactor, heating sand bath, wet test meter, air vibrator로 구성되어 있다.

미분 반응기는 부피 30ml의 반응기를 제작하여 사용하였다. 반응기는 [그림 3-2]에서 보는바와 같이 반응기 뚜껑에 ¼" tube를 연결할 수 있도록 fitting을 용접하였고, ¼" tube 내부를 통하여 ⅛" 열전대를 반응기 내부에 삽입하여 온도를 측정 할 수 있도록 하였으며 동시에 가스의 공급도 가능하도록 하였다. 또한 반응은 같은 조건의 반응기 2개를 한꺼번에 사용하여 석탄의 전환율(Methylene chloride soluble)과 oil yield(Hexand soluble)을 별도로 분석하도록 하였다.

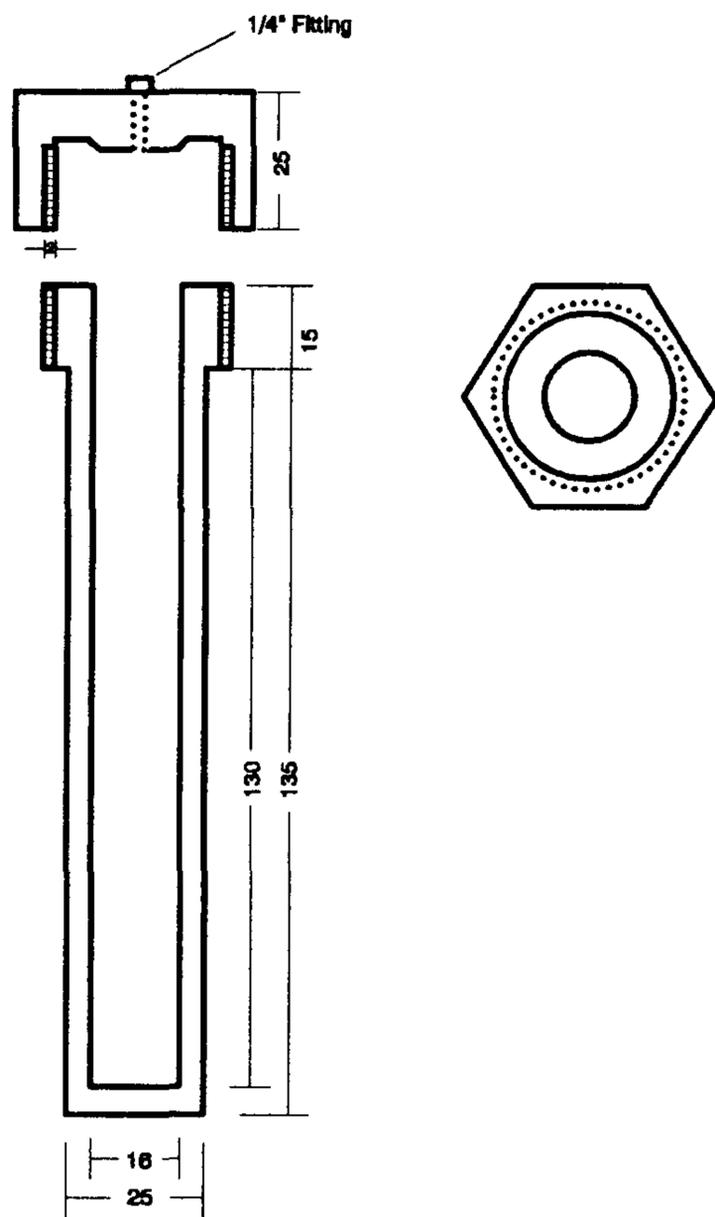
반응기의 가열을 위하여 최대 600 °C까지 가열이 가능한 fluidized sand bath를 사용하였으며, sand bath의 온도는 설정된 반응 온도보다 20 °C가량 높게 조절 함으로써 반응기를 넣었을때에 반응기의 가열에 필요한 열 및 반응기를 통한 열손실을 보정하였다. 또한 반응기의 반응물을 반응온도까지 상승시키는데 걸리는 시간은 3분 미만이었으며 일정시간 반응 후 생성물을 냉각시키는데 걸리는 시간은 2분이내에 다 이루어 지도록 하여 동적인 상태에서의 부반응을 최대한으로 억제하였다.

Vibrator는 공기의 압력을 이용하여 진동속도와 상하 진폭을 조절 할 수 있는 air vibrator를 사용하였으며 400 CPM(cycle per minute)의 속도로 조절하여 사용하였다.

반응후 냉각시켰을때의 온도 및 압력을 측정하고 wet test meter를 통하여 가스의 양을 측정하고 미리 보정한 초기의 수소의 양과 비교하여 반응중에 소비된 수소의 양을 계산하였다.



[FIG. 3-1] SCHEMATIC DIAGRAM OF BATCH UNIT



[Fig. 3-2] Microreactor.

실험 방법은 반응기에 원료를 넣고 질소로 가압하여 leak test를 행하고 서서히 감압 하면서 반응기 안의 공기를 동시에 제거하였다. 감압 후 분산촉매에 대한 황의 양이 과잉이 되기에 충분한 4기압의 황화수소를 넣고 다시 수소로 90 bar까지 가압한 후 vibrator에 연결하여 흔들며 주면서 fluidzed sand bath에 넣어 가열을 시작하면서 반응을 시작하였다. 반응중 압력의 변화는 pressure transducer를 통하여 측정하였다. 반응이 끝나면 더이상의 반응을 막기 위하여 즉시 냉각수에 넣어 냉각시킨 후 24시간 동안 방치하여 경질유분이 응축하도록 한 후 서서히 감압하여 분석을 하였다. 사용한 Pressure transducer는 최대 400 bar, 0.025 bar의 정밀도로 측정 할 수 있는 Heise gauge를 사용하여 보정하였다.

제 4 절 분석 방법

생성물의 분석은 보통 용매(n-hexane, benzene, methylene chloride)의 용해도에 따른 추출에 의하여 oil, asphaltene, preasphaltene, insoluble organic matter(IOM)로 분류한다. 그러나 본 연구에서는 용매로 n-hexane과 methylene chloride만 사용하였고, 이때 n-hexane 용해분은 oil, methylene chloride불용분에서 n-hexane 불용분을 뺀 양을 asphaltene과 preasphaltene으로 구분하지 않고 asphaltene, 그리고 나머지 methylene chloride 불용분을 IOM으로 분류하였다. 또한 석탄의 전환율은 중질유로부터 생성되는 coke의 양을 무시하고 계산하였다. 또한 중질유에는 91% 가량이 hexane 용해분이 포함되어 있으므로 석탄으로부터 전환되는 oil의 양만을 취하여 측정하기는 매우 곤란하다. 따라서 본 연구에서 oil의 수율이라 함은 석탄으로부터 전환되는 oil, 중질유 자체에 있었던 oil(원료의 66.7% maf 기준) 그리고 중질유의 hexane 불용분으

로부터 전환되는 oil을 모두 합한 것을 의미한다. Gas의 발생량은 반응이 끝나고 감압한 뒤 반응기의 무게를 반응물과 함께 측정하여 반응물의 무게 감소량을 gas의 발생량으로 계산하였다. 각 성분의 정의 및 계산은 다음과 같다.

$$\text{Gas yield} = \frac{\text{total sample} - \text{recovered residual sample}}{\text{maf sample}}$$

$$\text{Coal conversion} = \frac{\text{maf coal} - \text{residue(maf)}}{\text{maf coal}}$$

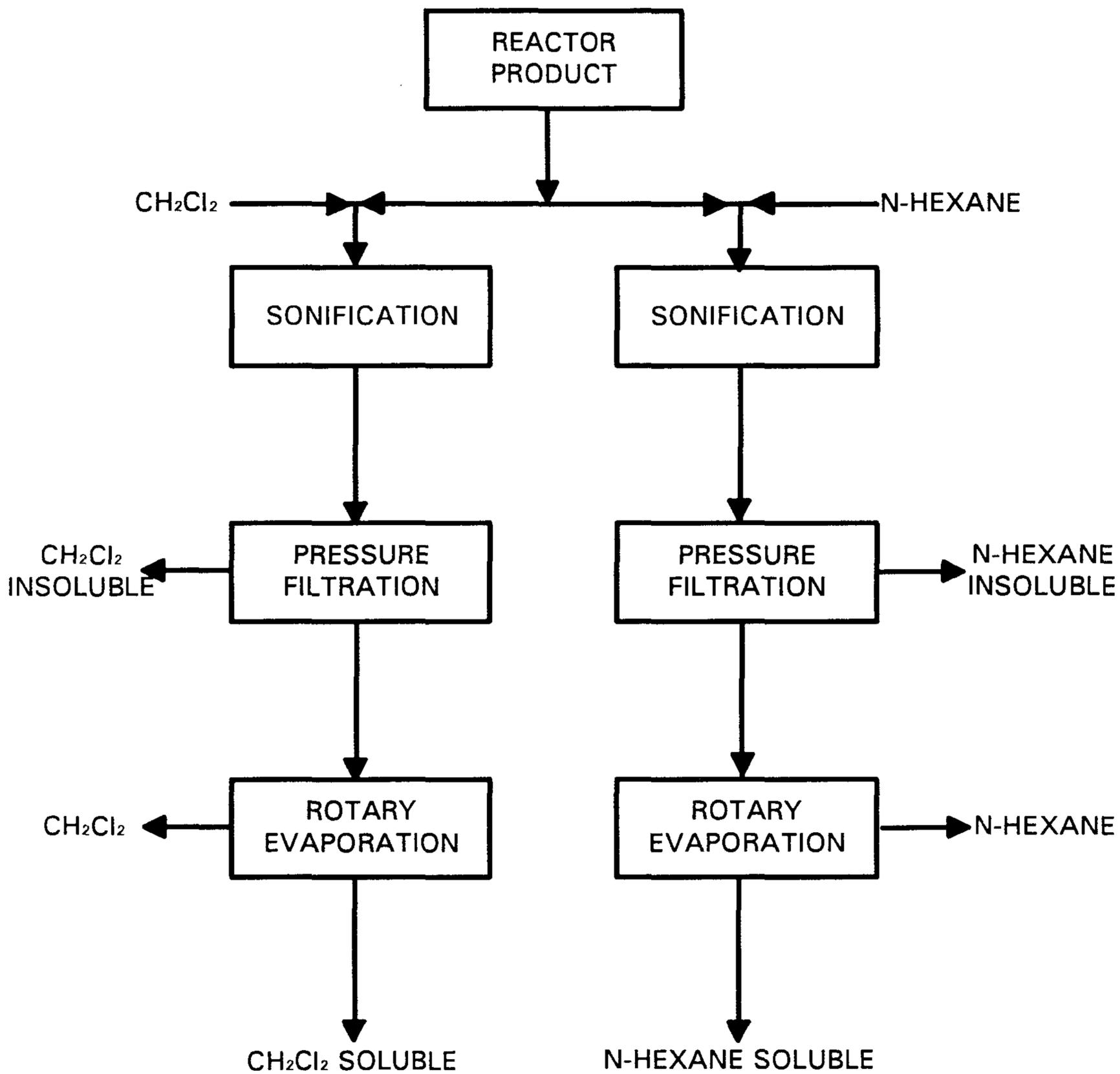
$$\text{Total oil yield} = \frac{\text{recovered residual sample} - \text{n-hexane insoluble}}{\text{maf sample}}$$

$$\text{Asphaltene} = \frac{\text{n-hexane insoluble} - \text{methylene chloride insoluble}}{\text{maf sample}}$$

IOM = determined as methylene chloride insoluble

생성물의 추출은 가압여과법을 이용하였으며 자세한 순서 및 방법은 [그림 3-3]에 나타낸 바와 같다. 이때 사용한 filter는 세공의 크기가 1 μ m인 membran filter를 사용하였다.

일단 추출이 완료되면 filter와 filter cake를 drying oven에 넣고 50°C에서 12시간 이상 건조시킨 후 정량하여 각 용매에 따른 불용분을 계산하였다.



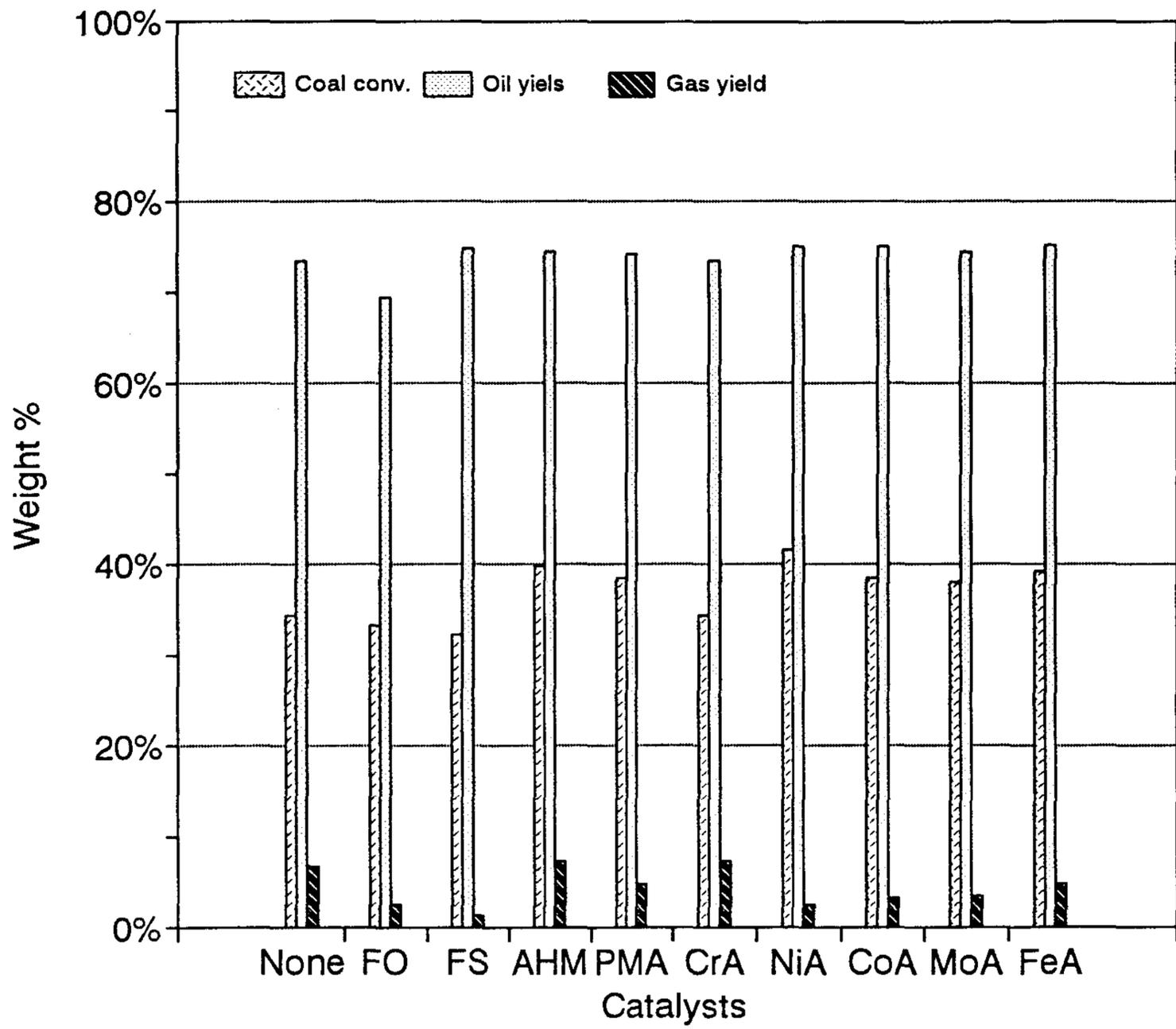
[Fig. 3-3] Procedure for Solvent Extraction

제 4 장 실험 결과 및 고찰

제 1 절 촉매의 Screening Test

본 연구에서는 슬러리 및 분산촉매의 활성을 비교하고 적합한 촉매의 선정을 위하여 사용한 촉매는 다음과 같다. 슬러리 촉매로는 비철금속 제련시 폐기물에 많이 포함되어 있는 iron oxide, iron sulfate를 사용하였고, 수용성 분산촉매로는 1차년도 연구에서 사용한 바 있는 ammonium hepta molybdate를 석탄에 담지한 후 건조하여 사용하였다. 유용성 분산촉매로는 phosphomolybdic acid와 Co, Cr, Fe, Mo와 Ni acetyl acetate)를 용매에 녹인 후 증질유에 혼합하여 사용하였다. 실험은 반응온도 420°C, 초기 수소압력 90 bar, 반응시간 30분으로 하여 석탄의 전환율, oil 수율, asphaltene 및 가스의 발생량 등을 비교하여 <표 4-1>과 [그림 4-1]에 나타내었다. 각 촉매에 대한 반응은 모두 과량의 H₂S를 첨가하여 반응중에 활성물질이 충분히 생성 될 수 있도록 하였다.

그림에서 보는바와 같이 iron oxide와 iron sulfate, 그리고 chromium acetyl acetate는 촉매를 첨가하지 않은 경우보다 비슷하거나 오히려 낮은 수준의 석탄의 전환율을 보였으며, 특히 iron oxide는 oil의 수율이 현저하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 그밖의 다른 촉매들은 촉매를 첨가하지 않았을때보다 석탄의 전환율 및 oil의 수율에 있어서 증가를 보였다. 석탄의 전환율에 있어서는 이중에서도 수용성 분산촉매로 석탄에 담지시킨 ammonium heptamolybdate와 nickel acetyl acetate가 좋은 활성을 보였다. Oil의 수율에 있어서는 비슷한 경향을 보였다. 또한 gas의 생성량에 있어서는 유용성 촉매가 현저하게 적은 양의 가스를 발생하는 것을 알았다. 따라서 본 연구에서는 nickel acetyl acetate를 사용하는 촉매로 결정하였다.



[Fig. 4-1] Screening test of catalysts.

<표 4-1> Screening test 실험 (420 °C, 90 bar, 30분)

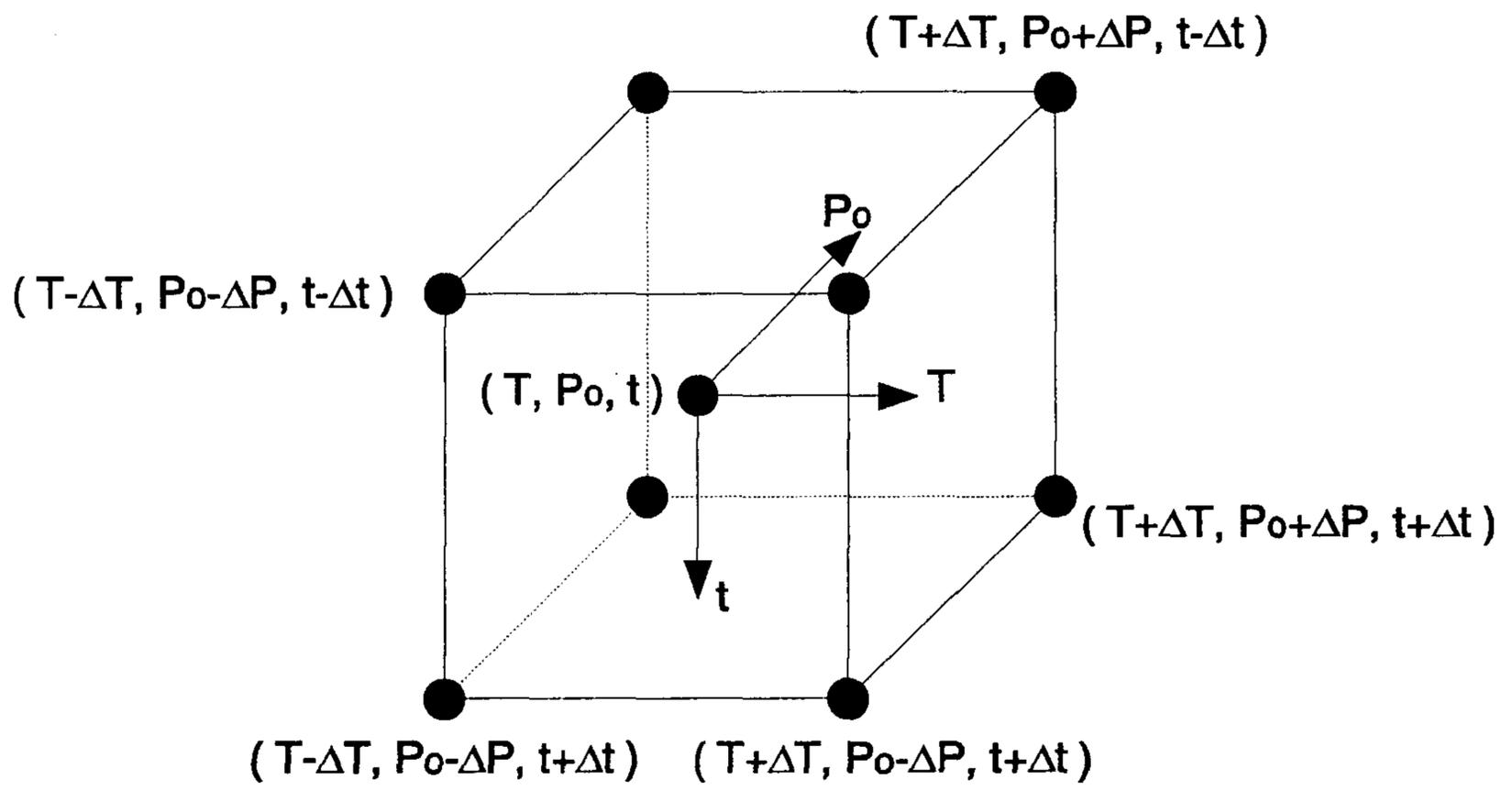
촉 매	석탄전환율	Oil Yield	Gas Yield	Asphaltene Yield	IOM Yield
none	34.5%	73.5%	6.7%	9.1%	17.2%
Iron oxide	30.0%	69.4%	2.4%	11.5%	19.1%
Iron sulfate	29.1%	74.9%	1.3%	5.8%	19.3%
AHM	39.8%	74.5%	7.3%	9.1%	16.4%
PMo acid	35.4%	73.9%	3.1%	8.5%	17.6%
Ni AA	41.6%	75.1%	2.7%	9.0%	15.9%
Cr AA	31.8%	73.5%	7.3%	7.9%	18.6%
Co AA	38.5%	75.0%	3.2%	8.2%	16.8%
Mo AA	38.0%	74.5%	3.5%	8.6%	16.9%
Fe AA	39.3%	75.3%	4.8%	8.2%	16.5%

제 2 절 최적화 실험

Nickel acetyl acetonate에 대한 석탄의 전환율과 oil의 수율을 높이기 위한 최적 반응조건을 구하기 위하여 반응온도(T), 초기 수소압력(P.) 및 반응시간(t)을 변수로 하여 2³ Factorial Design법을 이용한 실험을 수행하였다.

각 변수에 의한 조업조건과 실험범위를 [그림 4-2]와 같이하여 결정하였으며 이때 central point는 많은 Coprocessing 공정에서 사용하고 있는 반응 온도 420 °C, 초기의 압력 90 bar, 반응시간 30분으로 하고 $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 30\text{ bar}$, $\Delta t = 20\text{ min}$ 으로 하였다.

[그림 4-2]를 근거로하여 수행한 실험 결과를 <표 4-2>에 나타내었다.



[FIG. 4-2] Schematic of Factorial design

<표 4-2> Factorial design에 의한 실험결과

Run No.	Temp. (°C)	Press. (bar)	Time (min)	Coal Conv. (%)	Oil Yield (%)	Gas Yield (%)
N01	390	60	10	19.8	70.3	5.6
N02	390	60	50	30.9	71.0	6.7
N03	390	120	10	30.5	72.1	8.2
N04	390	120	50	35.8	73.8	8.9
N05	450	60	10	33.6	72.2	1.8
N06	450	60	50	20.2	71.2	10.0
N07	450	120	10	35.8	74.4	3.8
N08	450	120	50	44.3	76.8	10.1
N09	420	90	30	41.6	75.1	2.7

위의 실험결과로서 석탄의 전환율(X_c)에 대한 세가지 표준 변수를 함수로 하는 다음의 모델식을 구하였다.

$$X_c = 32.50 + 2.11Y_1 + 5.24Y_2 + 1.44Y_3 + 1.34Y_1Y_2 + 2.00Y_1Y_3 - 2.60Y_2Y_3 \quad (4-1)$$

$$Reg. Coeff. = 0.830$$

여기서 표준변수 Y_1 , Y_2 및 Y_3 는 다음과 같으며 각각의 값은 -1과 +1의 범위내에 존재한다.

$$Y_1 = \frac{T-420}{30}, Y_2 = \frac{P_o-90}{30}, Y_3 = \frac{t-30}{20} \quad (4-2)$$

여기서 T 는 반응온도, P_o 는 수소의 초기압력, t 는 반응시간을 나타낸다.

식 (4-1)으로 부터 Y_1, Y_2, Y_3 모두 양의 수일때 즉 반응온도, 초기수소압력 및 반응시간이 모두 중심점보다 높을때 석탄의 전환율이 최대가 됨을 알수 있다. 특히 수소

초기압력이 가장 큰 변수임을 보여주고 있다.

그러나 이 모델식은 1차식이며, regression 상수의 값이 낮으므로 최적조건을 추산하기 위하여는 2차식을 얻을 필요가 있다.

따라서 반응조건의 중심점을 가장 많이 변하는 반응압력만 Y_2 의 값이 1인 120 bar로 변화하여 온도와 압력, 시간의 변화에 따른 석탄의 전환율과 oil의 양의 변화를 측정하였으며 그 결과는 <표 4-3>에 나타낸바와 같다.

앞서서 행한 실험과 보충실험의 결과로부터 Y_1 , Y_2 , Y_3 를 함수로 하는 2차식을 다음과 같이 구하였다.

$$X_c = 31.05 + 3.33Y_1 + 2.40Y_2 + 0.742Y_3 - 3.77Y_1Y_2 - 0.92Y_1Y_3 - 4.14Y_2Y_3 \\ + 0.03Y_1Y_2Y_3 - 0.45Y_1^2 - 2.59Y_2^2 + 4.50Y_3^2 \quad (4-3)$$

$$Reg. \text{ Coeff.} = 0.93$$

이 식 (4-3)으로부터 반응시간을 Y_3 가 1인 50분으로 고정시키고 최적반응조건을 구하였을때 반응온도는 406.6 °C, 수소 초기압력은 113.1bar를 얻을 수 있었다.

제 3 절 반응 온도에 대한 영향

석탄액화나 Coprocessing에 있어서 반응온도는 석탄의 전환율과 oil성분의 수율에 큰 영향을 주며, 특히 oil 및 가스의 생성되는 양을 결정하는 중요한 변수이다. 반응온도가 너무 높으면 석탄 및 중질유에 포함된 고분자 물질의 분해는 많이 일어나지만 동시에 가스 및 coke의 발생이 많아 전체적인 석탄의 전환율과 oil의 수율의 감소를 가져온다. 반면에 반응온도가 너무 낮으면 가스와 coke의 발생은 감소하지만 고분자 물

<표 4-3> 2차 최적화 실험 결과

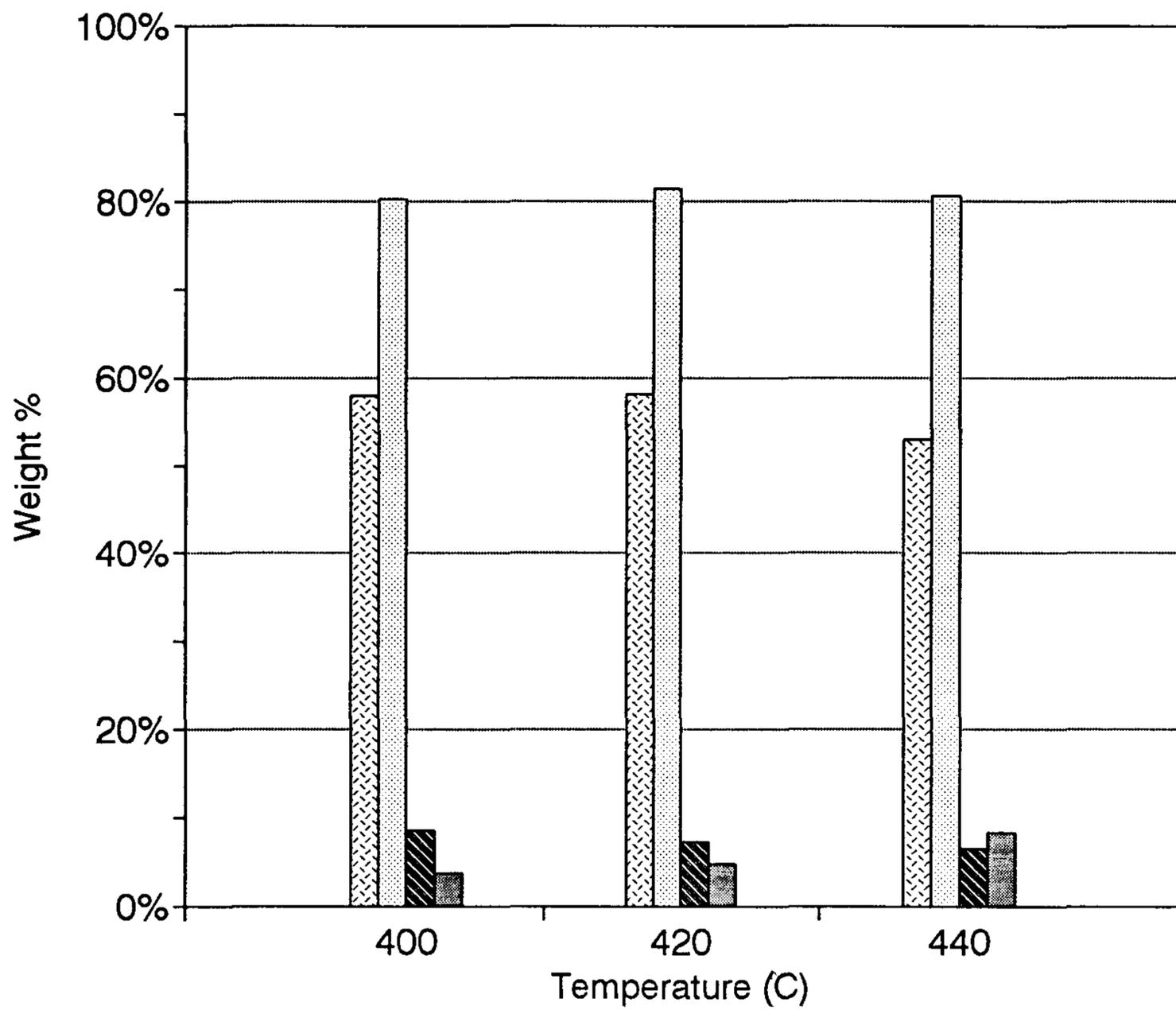
번호	온도	압력	시간	석탄 전환율	Oil	Gas	Asphaltene	IOM
N11	420	90	60	42.5%	75.8%	4.8%	8.5%	15.7%
N12	420	120	5	38.0%	75.7%	3.0%	7.4%	16.9%
N13	420	120	15	45.0%	77.7%	2.3%	7.3%	15.0%
N14	420	120	30	52.2%	79.2%	4.1%	7.8%	13.0%
N15	420	120	60	58.1%	81.4%	4.7%	7.2%	11.4%
N16	420	105	60	56.2%	81.2%	4.5%	6.8%	11.9%
N17	420	135	60	59.3%	82.7%	10.7%	6.2%	11.1%
N18	400	120	60	58.0%	80.2%	3.8%	8.4%	11.4%
N19	440	120	60	53.0%	80.7%	8.3%	6.5%	12.8%

질의 분해가 잘 일어나지 않기 때문에 전체적인 석탄의 전환율이 떨어지고 경질유분의 생성도 감소한다. 따라서 석탄과 중질유의 분해가 잘 일어나는 동시에 가스 및 coke의 발생은 최소가 되어 석탄의 전환율 및 oil 수율이 최대가 되는 일정한 온도범위가 있게 된다.

따라서 본 연구에서는 nickel acetyl acetonate 촉매를 사용하였을 때 온도변화에 따른 석탄의 전환율 및 oil 수율의 변화를 살피기 위하여, 반응온도를 400, 420, 440 °C에서 석탄의 전환율과 총괄 oil 수율, asphaltene 및 가스의 발생량의 변화를 살펴보았다. 이때 수소 초기압력은 120 bar, 반응시간은 반응이 어느정도 완결 될 수 있는 시간인 60분으로 하였으며, 그 결과를 <표 4-4>와 [그림 4-3]에 나타내었다.

그림에서 보는바와 같이 반응온도가 420 °C에서 석탄의 전환율 및 oil 양이 최대가 되는 것을 볼 수 있었으며, 온도가 440 °C로 증가하였을때 석탄의 전환율은 급격히 감소하지만 oil의 양은 비슷한 것을 볼 수 있었고, 반면에 gas의 발생은 온도의 증가와 함께 증가하며, asphaltene은 반대로 감소함을 볼 수 있었다. Whitehurst등의 연구결과²⁹⁾에 의하면 석탄액화에서 아역청탄의 경우 열에의한 반응성이 매우 강하기 때문에 온도가 증가하면 중질고분자물질의 분해반응과 더불어 이때 생성된 자유기의 재결합에 의한 고분자화 반응인 coke의 생성속도가 증가한다. Coprocessing에서도 석탄액화와는 용매로 중질유를 사용하는 점이 다르지만 Whitehurst등의 주장은 그대로 적용할 수 있으며, 그 결과를 [그림 4-3]과 Tsai의 연구²⁾에서 확인 할 수 있다.

반면에 반응온도가 400°C로 낮아지면 앞의 경우와는 반대로 석탄의 전환율은 비슷하나 asphaltene의 양이 증가하며 따라서 oil의 양도 줄어드는 것을 볼 수 있다.



[Fig. 4-3] Effect of reaction temperature on catalytic coprocessing of nickel acetyl acetonate.

Coal conv.
 Oil
 Asphaltene
 Gas

<표 4-4> 온도변화에 따른 생성물 분포 (Nickel acetyl acetonate 촉매,
초기수소압 120 bar, 반응시간 60분)

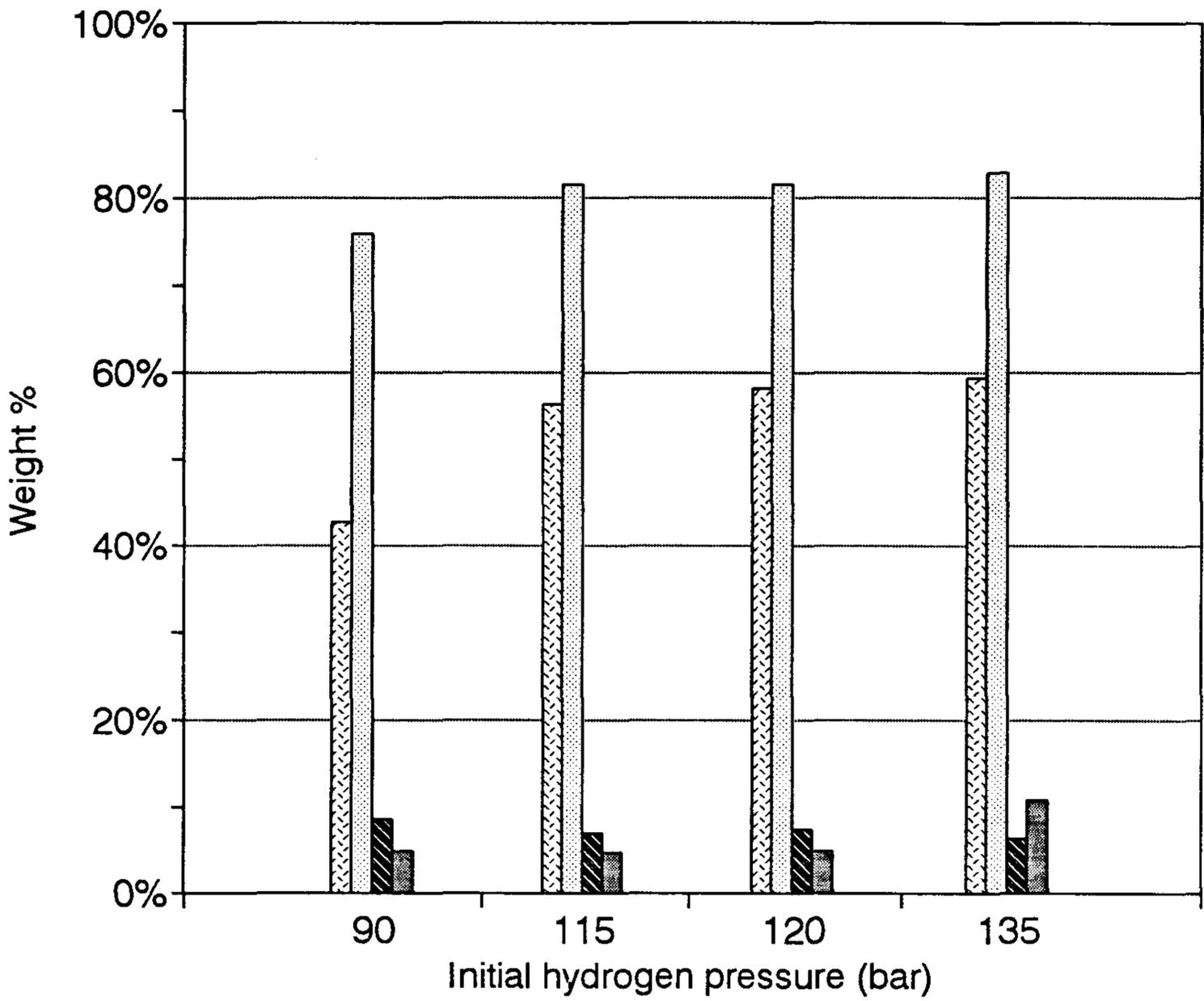
온도 (°C)	400	420	440
석탄전환율 (%)	58.0	58.1	53.0
Oil 양 (%)	80.2	81.4	80.7
Asphaltene (%)	8.4	7.2	6.5
Gas 발생량 (%)	3.8	4.7	8.3

제 4 절 초기압력에 따른 영향

석탄의 분해 및 중질유의 경질화 반응에서 반응압력은 매우 중요하며 특히 공정의 경제성과 매우 밀접한 관계를 갖고 있다. 초기의 석탄액화 공정은 400기압 이상의 높은 압력 하에서 가동되었으나, 최근에 개발된 석탄액화 공정이나 Coprocessing 공정은 촉매의 개발이나 공정의 개선을 통하여 압력을 낮추어 가동되어지고 있다.

본 연구에서는 초기압력 변화에 따른 생성물의 분포 및 반응특성을 살피고자 420°C, 반응시간 60분에서 수소의 초기 압력을 90, 105, 120, 135 bar로 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 각 압력에서 얻어진 석탄의 전환율, oil의 양, asphaltene 및 gas의 발생량을 <표 4-5>과 [그림 4-4]에 나타내었다.

<표 4-3>에서 보는바와 같이 초기압력의 증가에 의하여 석탄의 전환율 및 oil의 양은 증가하였고 asphaltene은 감소의 경향을 보이고 있다. 수소의 압력이 낮아 수소의 절대량이 부족할 때에는 활성을 갖는 촉매입자 표면에서 활성화되는 활성수소의 양도 부족하기 때문에 Coprocessing반응중 수소의 첨가에 의한 분해반응보다는 축합반응의 속도가 증가하여 석탄의 전환율을 떨어뜨리며 asphaltene의 양이 증가를 한다. 또한



[Fig. 4-4] Effect of initial hydrogen pressure on catalytic co-processing of nickel acetyl acetonate.

Coal conv.
 Oil
 Asphaltene
 Gas

gas의 발생량은 압력 변화에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 볼 수 있다.

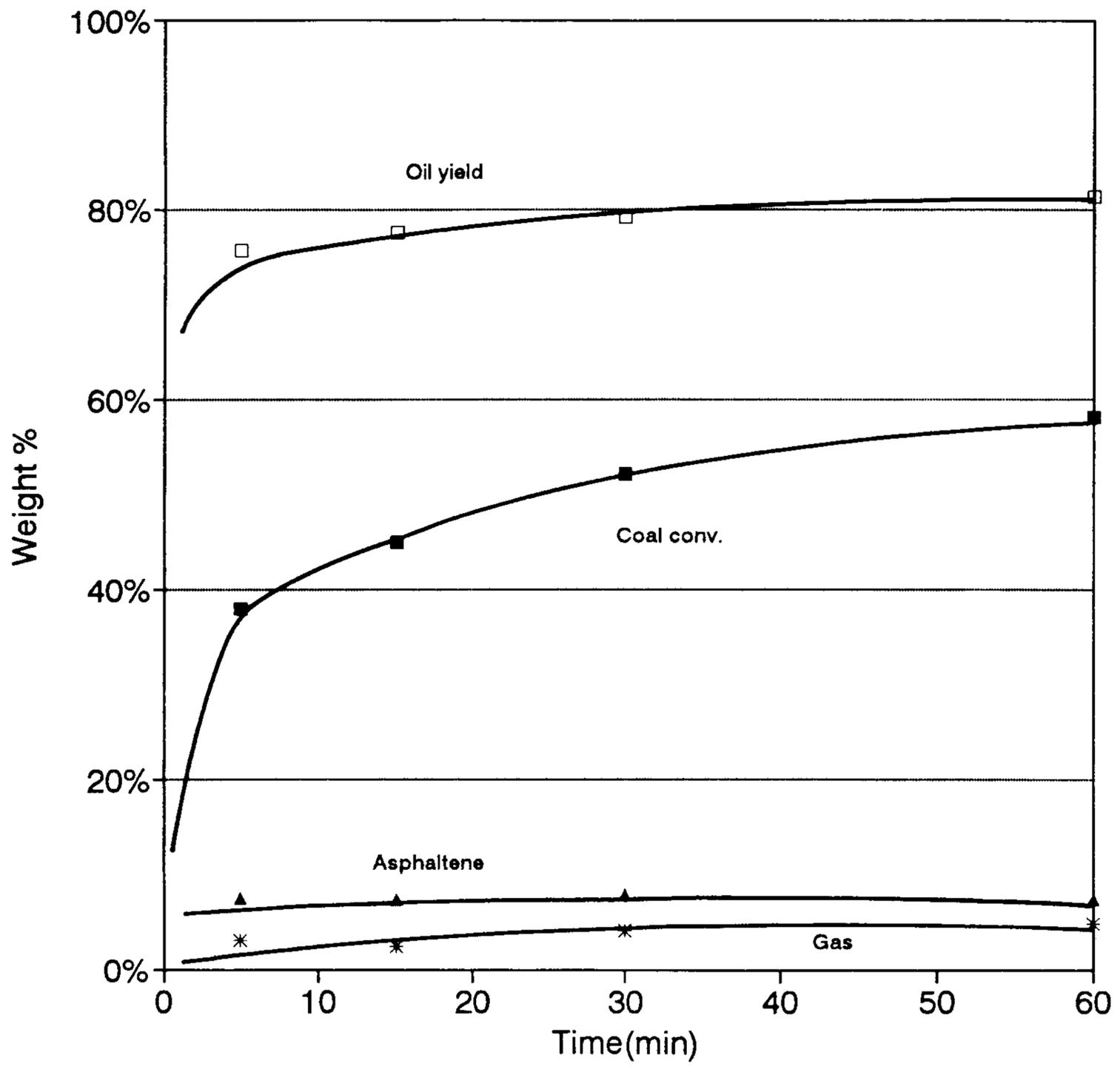
<표 4-5> 초기 수소압력 변화에 따른 생성물의 분포 (Nickel acetyl
acetone 촉매, 반응온도 420 °C, 반응시간 60분)

초기 수소압(bar)	90	105	120	135
석탄전환율 (%)	42.5	56.2	58.1	59.3
Oil 양 (%)	75.8	81.2	81.4	82.7
Asphaltene (%)	8.5	6.8	7.2	6.2
Gas 발생량 (%)	4.8	4.5	4.7	10.7

제 5 절 반응시간에 따른 영향

반응시간에 대한 생성물의 분포를 알아보기 위하여 420 °C, 120 bar에서 반응시간을 5, 15, 30, 60분으로 나누어 실험한 결과를 <표 4-6>와 [그림 4-5]에 나타내었다.

<표 4-6>에서 보는바와 같이 반응 초기에는 oil 및 asphaltene의 양이 급격히 증가하며, 시간이 지남에 따라 oil의 양은 서서히 증가하지만 asphaltene의 양은 변화가 없다가 반응 후기에 감소함을 볼 수 있다. 석탄의 전환율도 oil의 양과 비슷한 경향을 보이는데 이것은 석탄에 포함된 휘발분이 급격한 온도의 상승으로 증발되면서 증질유 및 수소와 반응하여 oil과 asphaltene을 생성하기때문에 반응초기에 급격한 상승을 보이지만, 시간이 지나면 석탄내의 고분자 물질이 서서히 분해되기 때문에 완만한 증가를 볼 수 있다. 이때 asphaltene은 석탄으로부터 생성됨과 동시에 분해되기 때문에 전체적인 양에는 변화가 없지만 반응 후기에는 생성되는 양보다 분해되는 양이 많기 때문에 감



[Fig. 4-5] Effect of reaction time on catalytic coprocessing of nickel acetyl acetonate.

소하는 것으로 보여진다. 이것은 Szladow등³⁰⁾의 연구에서 확인 할 수 있었다.

촉매를 사용하지 않는 경우에는 촉매를 사용할 때보다 경향은 비슷하지만 석탄의 전환율과 생성되는 oil의 양이 감소하며, gas의 생성량은 증가함을 볼 수 있었다. 이것은 nickel acetyl acetate에 의하여 석탄의 분해는 촉진되며, gas의 생성은 억제되는 것으로 보여진다.

<표 4-6> 반응시간의 변화에 따른 생성물 분포 (420 °C, 120 bar)

촉매	반응시간 (min)	0	5	15	30	60
Thermal	석탄전환율 (%)	0	33.5	37.5	41.0	44.0
	Oil량 (%)	66.5	73.2	74.0	75.9	78.2
	Asphaltene(%)	6.3	8.7	9.0	8.0	6.6
	Gas (%)	0	3.0	5.3	5.9	5.3
Ni Act. Acetate	석탄전환율 (%)	0	38.2	44.7	51.4	56.9
	Oil량 (%)	66.5	75.0	76.9	78.4	80.6
	Asphaltene(%)	6.3	8.2	8.0	8.4	7.7
	Gas (%)	0	2.9	2.2	4.0	4.6

제 6 절 촉매 첨가량의 변화에 따른 영향

Coprocessing 촉매반응에서 촉매의 사용량은 경제성과 직결된다. 특히 분산촉매의 경우에는 촉매의 회수가 쉽지 않기 때문에 촉매의 가격이 낮은 슬러리 촉매나 Fe 계통의 촉매를 많이 사용하며, 그 이외의 촉매는 사용량을 줄이는 연구와 함께 촉매의 회수에 관한 연구도 병행하고 있다²²⁾.

따라서 본 연구에서는 nickel acetyl acetonate 촉매의 사용량에 따른 석탄의 전환율 및 생성물의 분포를 알아보기 위하여 420 °C, 120 bar에서 반응시간을 60분으로 하여 촉매의 농도를 변화시켜가면서(500, 1,000, 2,000, 3,000 ppm) 실험을 하였으며 그 결과를 <표 4-7>와 [그림 4-6]에 나타내었다.

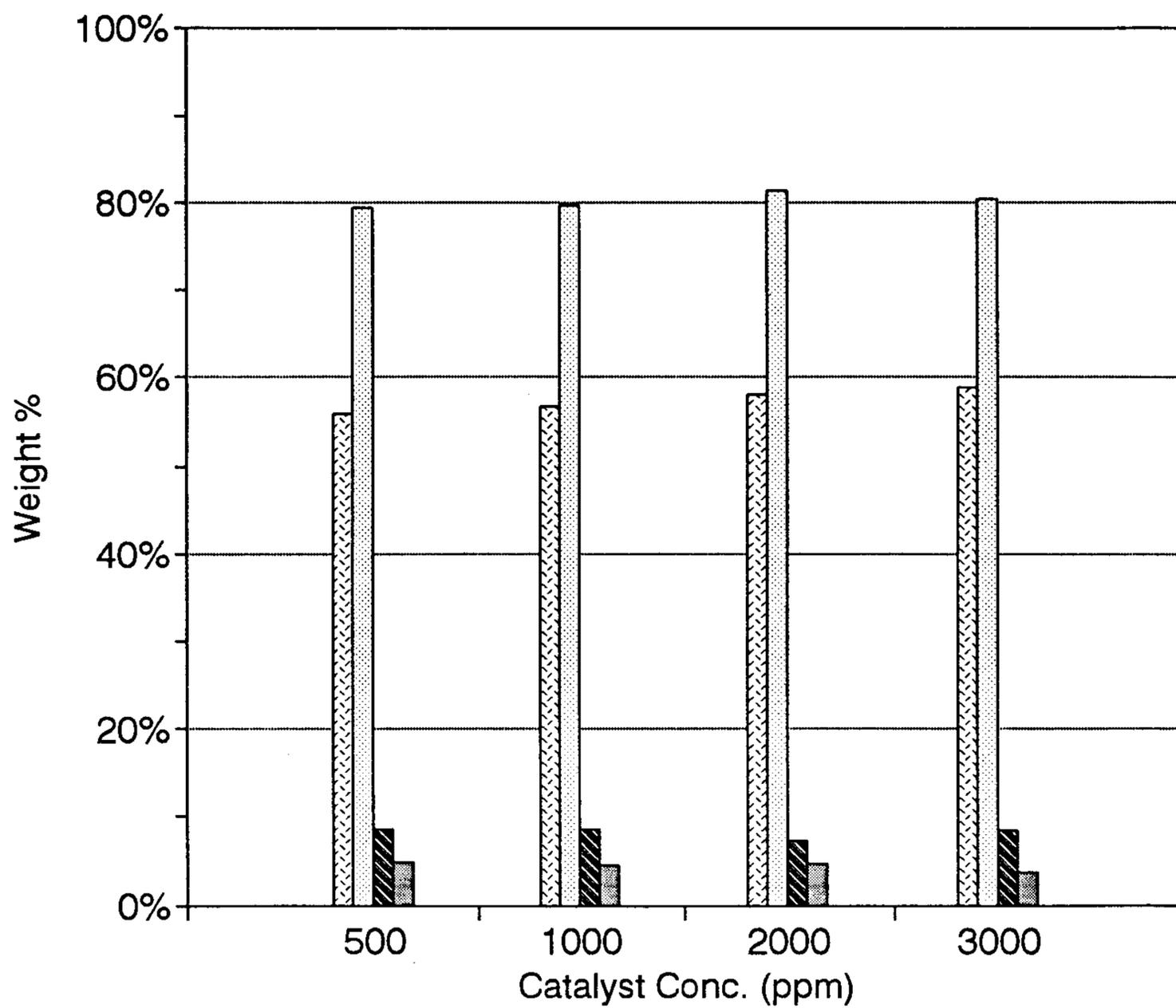
그림에서 보는바와 같이 석탄의 전환율은 촉매의 양의 증가와 함께 서서히 증가하고 있으나 그 차이는 크지 않았으며, oil의 양도 큰 차이는 없지만 2,000 ppm에서 최고치를 나타내고 있었다. 그러나 asphaltene과 gas의 생성량은 일정한 수준을 유지하고 있는 것을 볼 수 있었다. 따라서 nickel acetyl acetonate촉매의 사용에서 500 ppm만 사용하여도 충분한 활성을 갖는 것으로 기대된다.

<표 4-7> 촉매양의 변화에 따른 생성물 분포

촉매의 양 (ppm)	500	1,000	2,000	3,000
석탄전환율 (%)	55.8	56.7	58.1	58.8
Oil량 (%)	79.3	79.5	81.4	80.3
Asphaltene(%)	8.7	8.7	7.2	8.5
Gas (%)	4.9	4.5	4.7	3.8

제 7 절 첨가제의 영향

담지촉매를 사용할 경우 촉매의 선택도를 높이기 위하여 활성표면에 첨가제를 담지하여 사용하고 있으며, 많은 상용촉매의 경우 단일 금속 촉매보다는 Co-Mo, Ni-Mo, Co-Ni 등의 이중금속촉매를 사용하고 있다⁶⁾.



[Fig. 4-6] Effect of catalyst concentration of nickel acetyl acetate at 420°C and 120 bar.

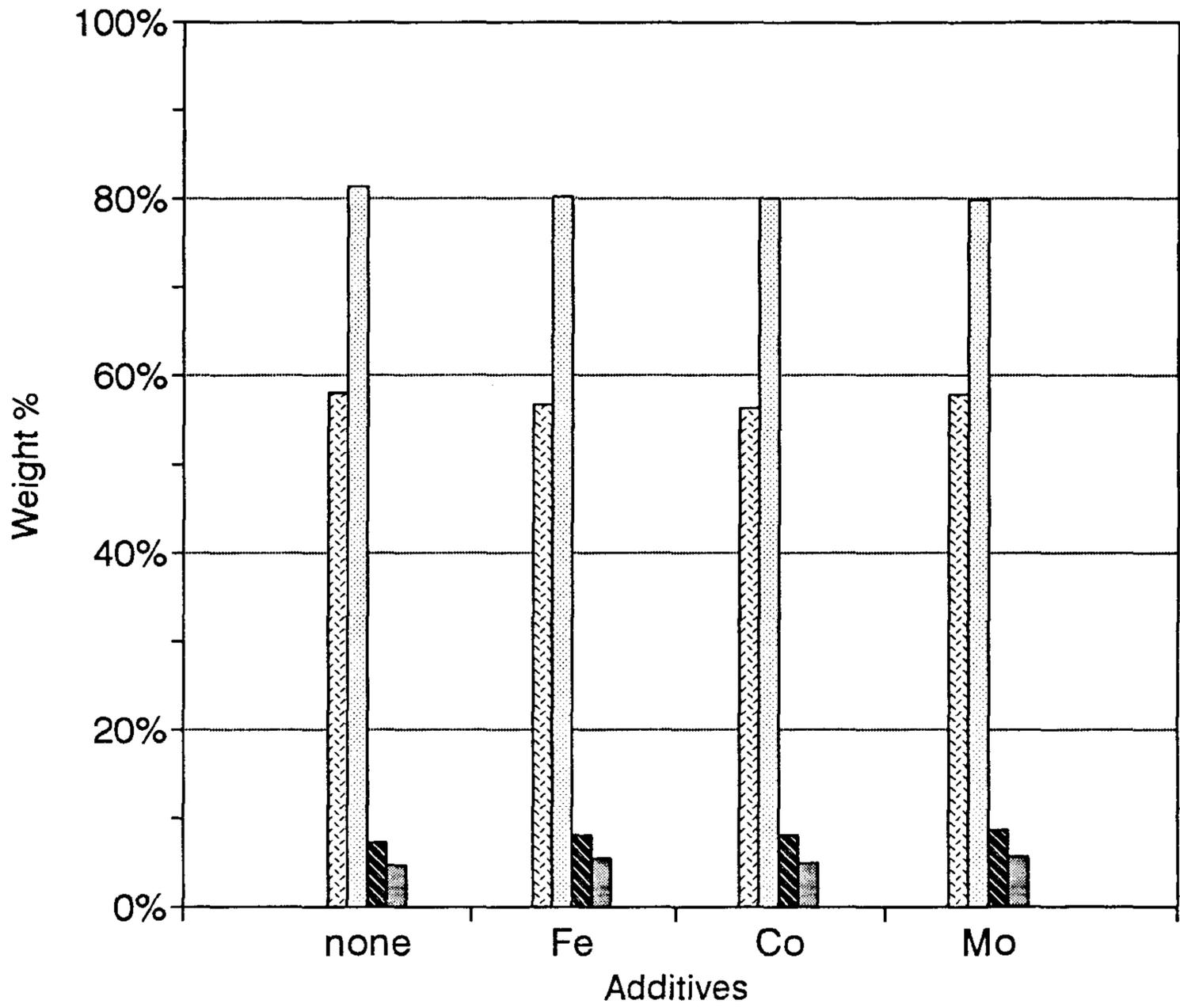
Coal conv.
 Oil
 Asphaltene
 Gas

따라서 본 연구에서는 nickel acetyl acetonate 촉매의 존재하에 Fe, Co, Mo 등의 다른 금속 acetyl acetonate를 소량 첨가하였을 때 석탄의 전환율 및 생성물 분포에 미치는 영향을 검토하였다. 첨가하는 양은 nickel에 대한 다른 금속이 무게비로 ¼이 되도록 혼합하여 사용하였으며, 첨가하는 방법은 단일금속 유용성 촉매를 사용할 때와 같이 용매에 녹여 증질유와 혼합 한 후 용매만 증발시킨 상태로 사용하였다. 반응조건은 420 °C, 120 bar, 60분으로 하였으며 그 결과를 <표 4-8>과 [그림 4-7]에 나타내었다.

그림과 표에서 보는바와 석탄의 전환율과 oil의 양이 조금씩 감소되며, asphaltene과 gas의 발생도 약간씩 증가하고 있음을 알았다. 따라서 다른 금속의 첨가에 의한 선택도 및 반응 수율의 향상은 기대할 수 없음을 알 수 있었다.

<표 4-8> 첨가제에 따른 생성물 분포(Nickel acetyl acetonate 2,000 ppm, 420 °C, 120 bar, 60 min)

첨가제	none	Fe	Co	Mo
석탄전환율 (%)	58.1	56.6	56.2	57.9
Oil량 (%)	81.4	80.2	80.0	80.0
Asphaltene(%)	7.2	8.0	8.0	8.6
Gas (%)	4.7	5.4	4.9	5.6



[Fig. 4-7] Effect of additives on nickel acetyl acetate.

Coal conv.
 Oil
 Asphaltene
 Gas

제 5 장 연속식 공정의 설계

제 1 절 설계 기준

본 연구에서는 연속공정에서의 석탄과 중질유의 반응에만 중점을 두었기 때문에 수소의 제조 및 회수, steam 등의 utility, 반응 생성물의 처리 및 upgrading, 폐열 및 폐기물의 효율적인 이용 등은 고려하지 않았으며, 미분반응기를 이용한 회분식 실험을 기초로 미국의 PETC와 캐나다의 CANMET에 설치되어 있는 Process Development Unit (PDU)를 참조하여 설계하였다. 공정의 설계 기준은 다음과 같다.

(1) 처리용량 : 석탄과 중질유의 슬러리(석탄과 중질유의 무게비 1:2) 기준으로 300 g/hr 규모이며, 석탄은 아역청탄을, 중질유는 상압잔사유를 대상으로 하고 있다.

(2) 수소의 공급량 : 공정에 공급되는 수소는 슬러리의 처리용량과 비례하게 된다. 일반적으로 pilot plant에서 공급되는 수소의 양은 슬러리 공급량(maf)의 2.4% 이므로³¹⁾ 본 연구에서는 공정의 충분한 양인 슬러리(maf)의 5%로 공급하기로 결정하였다. 따라서 수소의 공급량은 다음과 같이 계산 될 수 있다.

$$(\text{수소공급량}) = 300 \text{ g/hr slurry} \times 0.05 = 15 \text{ g/hr H}_2$$

(3) 촉매는 nickel acetyl acetonate를 반응에 무관한 용매에 녹여 사용하였다.

(4) 공정의 변수인 반응온도, 반응압력 그리고 반응기의 체류시간은 전형적인 Coprocessing 반응조건인 400 - 450°C, 150 - 250 bar, 60분으로 하였다.

(5) 예열기에서의 체류시간은 15분으로 하였으며, 온도는 150 - 350 °C로 하였다.

(6) 중질유와 석탄은 다양한 물질을 포함하고 있기때문에 정확한 물성을 예측하기가 곤란하다. 특히 고온, 고압에서의 물성을 예측하기는 더욱 힘들다. 따라서 본 연구에서는 중질유와 석탄의 물성을 물의 물성과 같다고 가정하였다.

제 2 절 각 단위공정의 개요 및 설계

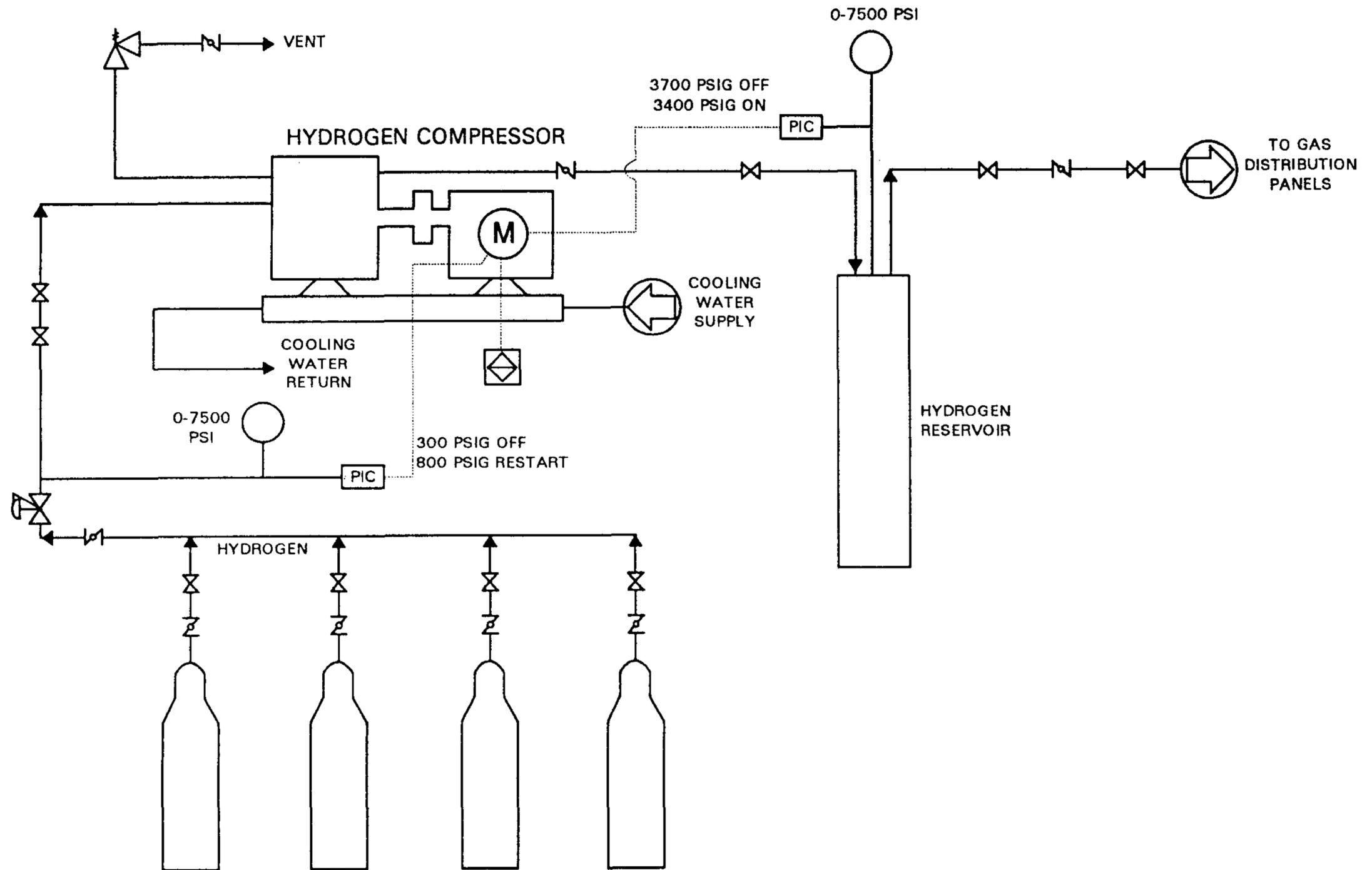
Coprocessing 공정은 크게 수소의 가압 및 공급 system, 슬러리 제조 및 공급, 촉매의 공급, 예열 및 반응, 생성물의 분리 및 감압으로 구성되며 여기에 석탄의 전처리 공정을 포함하여 크게 여섯가지로 구분 할 수 있다. 여기서 분리 및 감압은 다시 1차 분리기, 2차 분리기, 감압, 그리고 저압분리기로 세분할 수 있다. 이와 같이 세분되어 구성된 각 단위공정의 개요는 다음과 같다.

1. 수소의 가압 및 공급

반응기는 150 - 250 bar의 반응압력에서 조업이 되기 때문에 슬러리와 함께 수소를 공급하기 위하여는 고압의 수소 압축기가 필요하게 된다.

수소를 반응압력까지 가압하기 위하여 2단고압수소압축기(최대압력 400 bar, 최대수소가압용량 1 kg/hr의 Two-stage Diaphragm pump, PPI사 제품)를 구입하였으며, 수소 압축기에서 가압된 수소는 reservoir에 저장하였다가 공급하였다. 사용한 reservoir는 외경 5", 내경 3", 내용적 7 l의 고압용기를 사용하였다. 이상의 언급한 수소병, 고압수소압축기, reservoir는 안전을 위하여 별도의 가스 저장실을 건설하여 보관하였다. 수소압축기는 자동으로 작동하도록 구성하였으며, reservoir의 압력이 3,700이상이 되면 작동이 멈추고 3,400 psi에서는 다시 작동 할 수 있도록 하였다. 또한 수소의 공급 없이 작동하는 것을 방지하기 위하여 압축기에 공급되는 수소의 압력이 300 psi 이하에서는 작동을 멈추게 하였고 다시 작동하기 위하여는 800 psi이상으로 수소가 공급되어야만 작동하도록 하였다. 이상의 상세도면을 [그림 5-1]에 나타내었다.

가압된 수소를 반응기로 일정한 압력으로 공급하기 위하여 High pressure regulator를 사용하였고, 고압 수소용 Mass flow meter를 사용하여 공급되는 수소의 양을 측정



[FIG. 5-1] HYDROGEN COMPRESSION SYSTEM

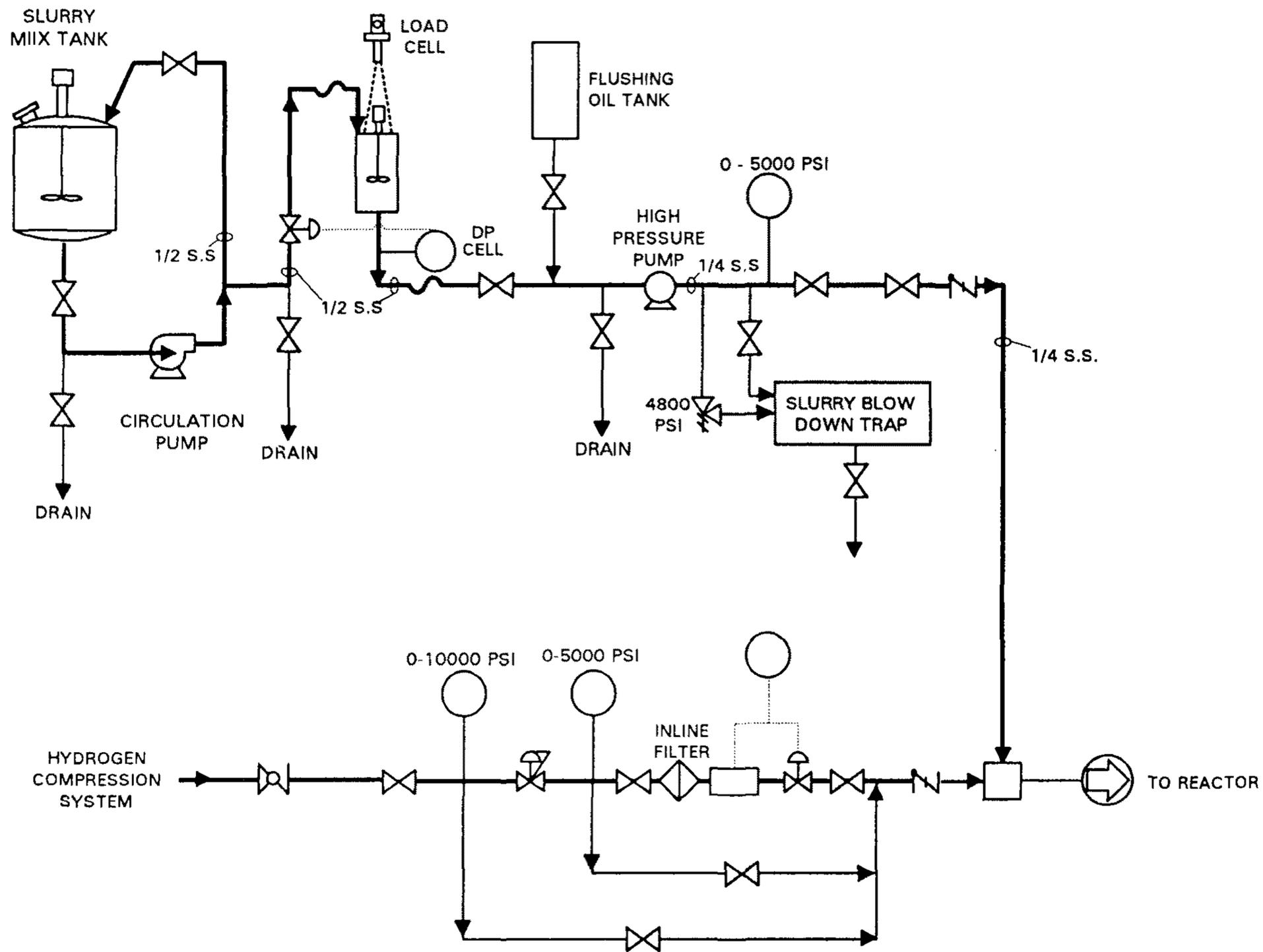
할 수 있도록 하였다. 또한 line의 파손등의 이유로 갑작스러운 수소의 유출을 막기 위하여 surge check valve를 달았고, 반응기에서의 역류를 막기 위하여 Check valve를 달았다. 수소의 공급 system을 슬러리 공급 system과 함께 [그림 5-2]에 나타내었다.

수소의 제조는 현재 납사의 개질에 의한 공정이 가장 많이 사용하고 있으며, 미반응 석탄을 이용할 경우에는 Texaco법이 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 또한 Coprocessing 반응 후 미반응 수소를 분리하는 방법으로는 고순도의 수소를 얻기 위한 pressure swing adsorption법을 이용하지만 보통 탄화수소 성분만 제거하고 재순환 시킨다. 그러나 본 연구에서는 미반응 석탄의 활용이나 수소의 재순환은 고려하지 않았기 때문에 수소의 제조 및 정제공정은 본 연구에서 제외하였다.

2. 석탄의 전처리

석탄의 분쇄는 슬러리 수송시 관의 막힘을 방지하기 위하여 일정크기만의 석탄을 고르는 screening 단계를 거쳐야 한다. 석탄의 입도는 슬러리의 수송시 고압펌프 및 감압 valve 등의 마모, 수송중 입자의 침강을 막기 위하여 가능한한 작은 것이 바람직하지만 경제적인 면을 고려하여 60 - 200 mesh정도를 많이 사용한다. 그러나 본 연구에서는 UOP의 설계기준³¹⁾에 의하여 200 mesh 이하가 되도록 하였다.

밀폐된 상태에서 수입된 석탄은 조분쇄기에서 어느정도 입자의 크기를 작게 한 후 미분쇄기에서 미분쇄를 한다. 미분쇄기를 거친 석탄은 sieving를 거쳐 200 mesh이하를 선별하고 이보다 입자가 큰 석탄은 다시 미분쇄기로 보내어 분쇄한다. 석탄의 분쇄는 공정과는 별도로 하여 공정에는 200 mesh 이하로 분쇄 및 선별된 석탄을 도입하였다.



[FIG. 5-2] SLURRY AND HYDROGEN FEEDING SYSTEM

3. 슬러리의 제조 및 공급

분쇄와 Sieving을 거친 석탄(-200 mesh)은 110 °C로 가열된 중질유와 1:2의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조한다. 필요에 따라서는 슬러리의 제조시에 분산촉매나 원소황을 첨가하기도 한다. 제조된 슬러리는 슬러리 혼합조와 공급조를 거쳐 가압펌프로 가압과 동시에 반응기로 보내진다.

슬러리 혼합조는 슬러리 처리 규모를 기준하여 연속조업시 20일간 가동에 충분하도록 76 l의 크기로 설계 및 제작하였고 외부에는 가열방식에 의하여 온도를 150 °C 까지 조절 할 수 있도록 하였다. 또한 입자의 침강을 막기위하여 교반기로 교반을 하면서 동시에 순환펌프로 순환시키도록 하였다.

연속 조업을 위하여 제조된 슬러리는 정량적으로 반응기에 공급되어야 하는데, 정확한 슬러리의 유량을 측정하기 위하여 교반기가 부착된 슬러리 공급조를 6 l 크기로 제작하였고, 이를 인장형의 load cell에 매달아 시간에 따른 무게 변화를 측정 할 수 있도록 하였다.

Load cell로 측정한 탱크의 무게 변화로 부터 공급되는 슬러리의 무게를 측정하고, 탱크 하부에는 DP cell을 부착하여 탱크속에 차있는 슬러리의 높이를 측정하여 Load cell의 보정하였고, 이와동시에 DP cell의 압력이 일정압력 이하로 떨어지면 air operated valve를 작동하여 혼합조로부터 슬러리를 자동으로 공급 받을 수 있도록 하였다.

슬러리를 슬러리 공급조로부터 반응기로 공급하기 위하여는 고압용 슬러리 metering 펌프(최대압력 7,500 psi, 최대 용량 2,700 cc/hr의 plunger type (Milton-Roy사 제품))를 설치하여 공급 하였으며, 판의 막힘에 의한 pump의 과부하를 방지하기 위하여 4,800 psi에서 작동하는 relief valve를 달았고, 이를 blowdown trap에 연결하였다. 또

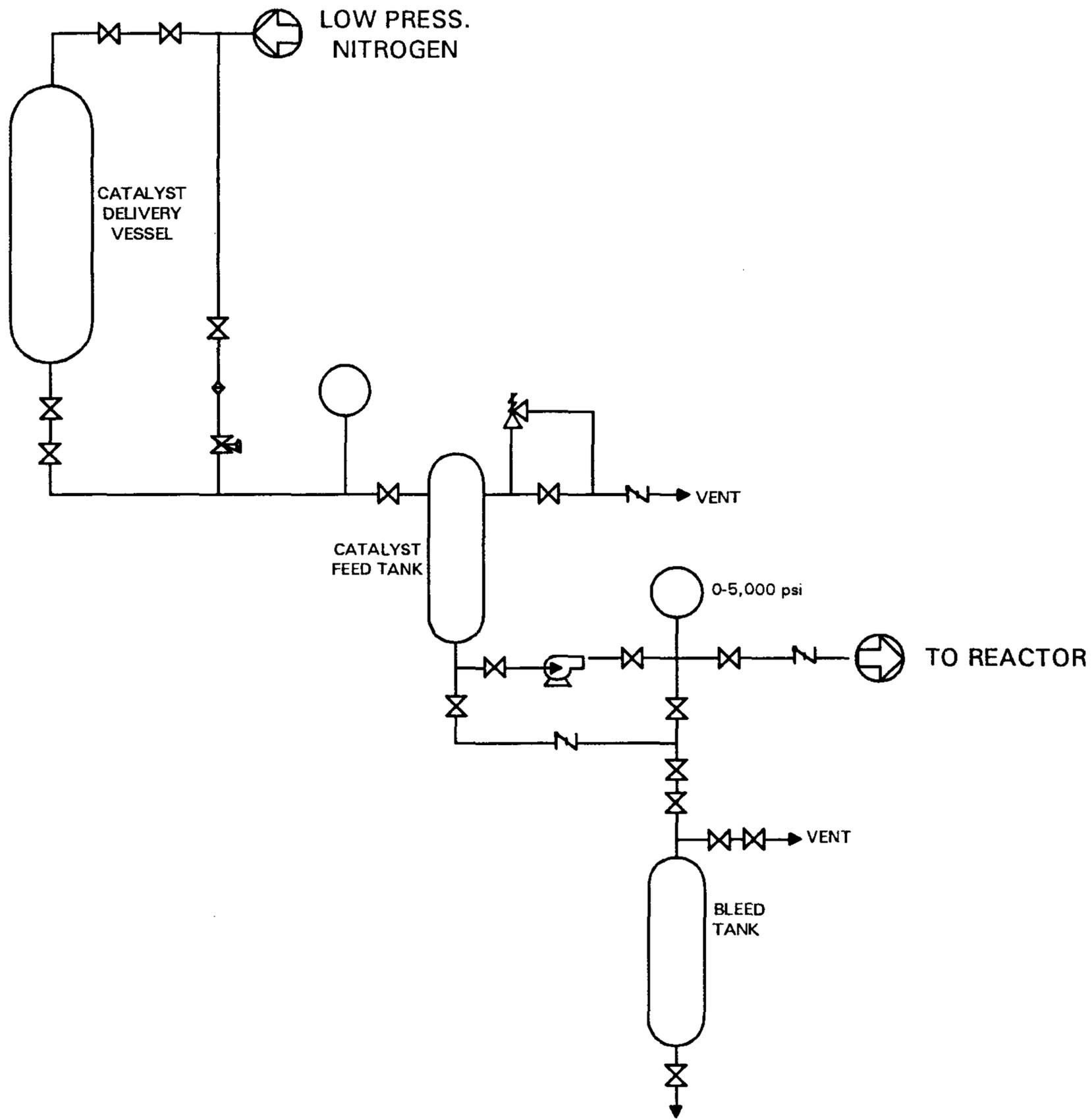
한 공정의 가동이 완료되면 공정전체의 온도 및 압력을 낮추기 전에 관 내의 슬러리를 완전히 밀어내는 작업이 필요하게 되는데, 이를 위하여 flushing oil 을 고압펌프로 공급하여 공정 전체를 청소하도록 하였다. Flushing oil로 solvent를 사용하는 것은 석탄 입자만 관내에 남는 결과를 초래하므로 용해능력이 없는 antracene oil이나 반응에 사용한 증질유를 사용 하도록 하였다.

공급관은 고압펌프 이전은 모두 ½"의 stainless tube를 사용하였고, 고압펌프 이후는 고압용 ¼" stainless tube를 사용하였다. 또한 펌프의 부하를 줄이기 위하여 슬러리의 온도를 150 °C로 유지하도록 하였으며, 관에서의 냉각을 방지하기 위하여 heating tape를 감고 보온재로 감아 온도를 유지하였다. 슬러리 공급의 구성도를 수소의 공급 system과 함께 [그림 5-2]에 나타내었다.

4. 촉매의 공급

촉매의 공급 system은 충분한 양의 촉매용액을 저장하는 저장조(용량 2 l)와, 공급되는 촉매의 양을 육안으로 측정할 수 있는 공급조, 그리고 이를 고압으로 수송하는 고압 펌프로 구성되어 있다. 전체의 system은 질소로 가압하여 3기압정도가 유지되도록 하였다

용매에 녹인 분산촉매(Nickel acetyl acetate)는 소형의 고압펌프(최대압력 4,500psi, 최대용량 150 cc/hr의 plunger type metering pump (Milton Roy사 제품))를 이용하여 가스와 슬러리가 혼합되는 mixing block에 주입되는데, 공급되는 촉매의 양을 측정하기 위하여 촉매의 공급조는 유리로 제작하였으며 외부에 눈금을 새겨 눈금의 변화로 공급되는 촉매의 양을 측정하였다. 모든 밸브의 조작은 수작업으로 하였으며, 공급 관은 모두 ¼" stainless tube를 사용하였다. 촉매공급 system의 [그림 5-3]에



[FIG. 5-3] CATALYST FEEDING SYSTEM

나타내었다. 그러나 촉매의 공급은 필요에 따라서는 슬러리의 제조시에 증질유와 함께 첨가할 수도 있게 하였다.

5. 예열기 및 반응기

가. 예열기

예열기는 슬러리를 미리 일정온도 이상으로 가열시켜주기 때문에 반응기에서의 열부하를 감소시켜주는 역할을 한다. 또한 Coprocessing 반응에서 초기 가열 속도를 조절함으로써 생성물의 분포에도 영향을 미칠 수 있다. 분산촉매를 사용하여 활성물질이 반응중에 생성 될 경우에는 예열기의 역할이 더욱 중요한 역할을 하게 된다. 특히 초기의 가열속도 및 온도는 활성물질의 생성에 영향을 주기도 한다¹⁰⁾. 따라서 분산촉매의 초기 가열속도 및 온도의 영향을 test할 수 있도록 예열기의 온도를 150 - 300 °C로 조절 할 수 있도록 하였다.

슬러리의 형태는 매우 다양한데 ARC의 경우에는 tube를 나선형으로 감아 fluidized sand bath에 넣어 사용하였다²⁶⁾. 그러나 예열기에서의 막힐 염려가 크기때문에 직관 형태의 예열기를 사용하였다. 예열기의 크기를 결정하기 위하여는 고압에서의 슬러리의 부피유속을 알아야 하는데 슬러리는 슬러리의 밀도가 물과 같은 1이고, 예열기의 온도는 350 °C, 압력은 200 bar라고 가정 할 때 다음과 같이 계산 할 수 있다.

$$\text{(슬러리의 부피유속)} = 300 \text{ cc/hr}$$

$$\text{(수소의 공급량)} = 300 \times 0.05 = 15 \text{ g/hr}$$

$$\text{(수소의 밀도)} = 0.01 \text{ g/cc}$$

$$\text{(수소의 부피유속)} = 15 / 0.01 = 1500 \text{ cc/hr}$$

(전체 반응물의 부피유속) = 1800 cc/hr = 30 cc/min

(예열기의 부피) = 5 x 15 = 75 cc

이때 수소의 밀도는 Soave Re lich Kwong(SRK)식³²⁾으로부터 추산하였다.

열전달을 고려 할 때 높이/직경비(H/D비)가 10이 가장 이상적이므로 이때의 예열기의 내경은 2.1 cm, 길이는 21 cm이다. 그러나 규격화 되어 있는 tube를 사용하기 위하여 외경 2", 내경 1", 길이 20cm의 seamless stainless tube를 사용하였다.

예열기에 공급하여야 하는 열량을 계산하기 위하여 슬러리의 열용량을 물과 같다고 가정하고, 수소의 열용량은 3.55 Kcal/kg°C 이므로 150 °C에서 300 °C 까지 가열하는데 소요되는 열량은

$$Q = (0.3 \times 1 + 0.015 \times 3.55) (300 - 150) \\ = 53.0 \text{ Kcal/hr} = 61.8 \text{ J/sec} \approx 60 \text{ W}$$

열효율을 30 %라 가정하면 필요한 전력은 200 W가 된다.

그러나 체류시간이 15분으로 매우 짧고 예열기의 두께가 두꺼운 점을 감안하여이므로 1 KW의 용량을 가진 jacket type의 heater를 제작하여 외부에 부착하였다.

나. 반응기

반응기는 공정의 가장 핵심이 되는 부분으로서 반응 온도에서 수소의 첨가 반응이 조업 변수에 의하여 변하게 되므로 조업변수인 반응온도, 압력, 및 체류시간 등의 효과적인 조절이 매우 중요하다. 따라서 적은 용량의 연속공정에서 온도의 조절이 용이하고, 교반효과가 매우 좋은 CSTR을 반응기로 선정하였다.

슬러리의 부피유속이 300 cc/hr이지만 CSTR은 내부에 다양한 높이의 tube를 설치하여 체류시간을 조절 할 수 있기 때문에 1 l 용량의 고압반응기(Autoclave

Engineering사 제품, Xytel spectrum reactor)를 선정하여 구입하였다. 이 반응기 모델은 조립 및 해체가 쉽고, 3부분으로 나누어 가열하기 때문에 온도의 조절이 용이하며, 특히 내부에 냉각수 관을 설치하여 급속한 냉각이 가능한 장점을 지니고 있다.

반응기를 나오는 생성물은 overflow되어 나오도록 설치하였으며, 이때 관의 내경이 작으면 막힐 염려가 있기 때문에 $\frac{3}{8}$ " tube를 사용하였다.

반응기의 온도는 400 - 450 °C로 조절할 수 있도록 하였으며, 관에서의 막힘으로 인한 위험을 방지하기 위하여 4,800 psi에서 파열되는 rupture disk와 같은 압력에서 작동하는 relief valve를 설치하였고, 반응기의 압력은 pressure gauge와 pressure transducer를 이용하여 동시에 측정 할 수 있도록 하였다.

또한 관에서의 냉각에 의한 막힘을 방지하기 위하여 heating tape로 감아 가열하였으며, 가열에 의한 관의 팽창을 고려하여 직 배관을 피하였다. 반응기의 구성도를 예열기와 함께 [그림 5-4]에 나타내었다.

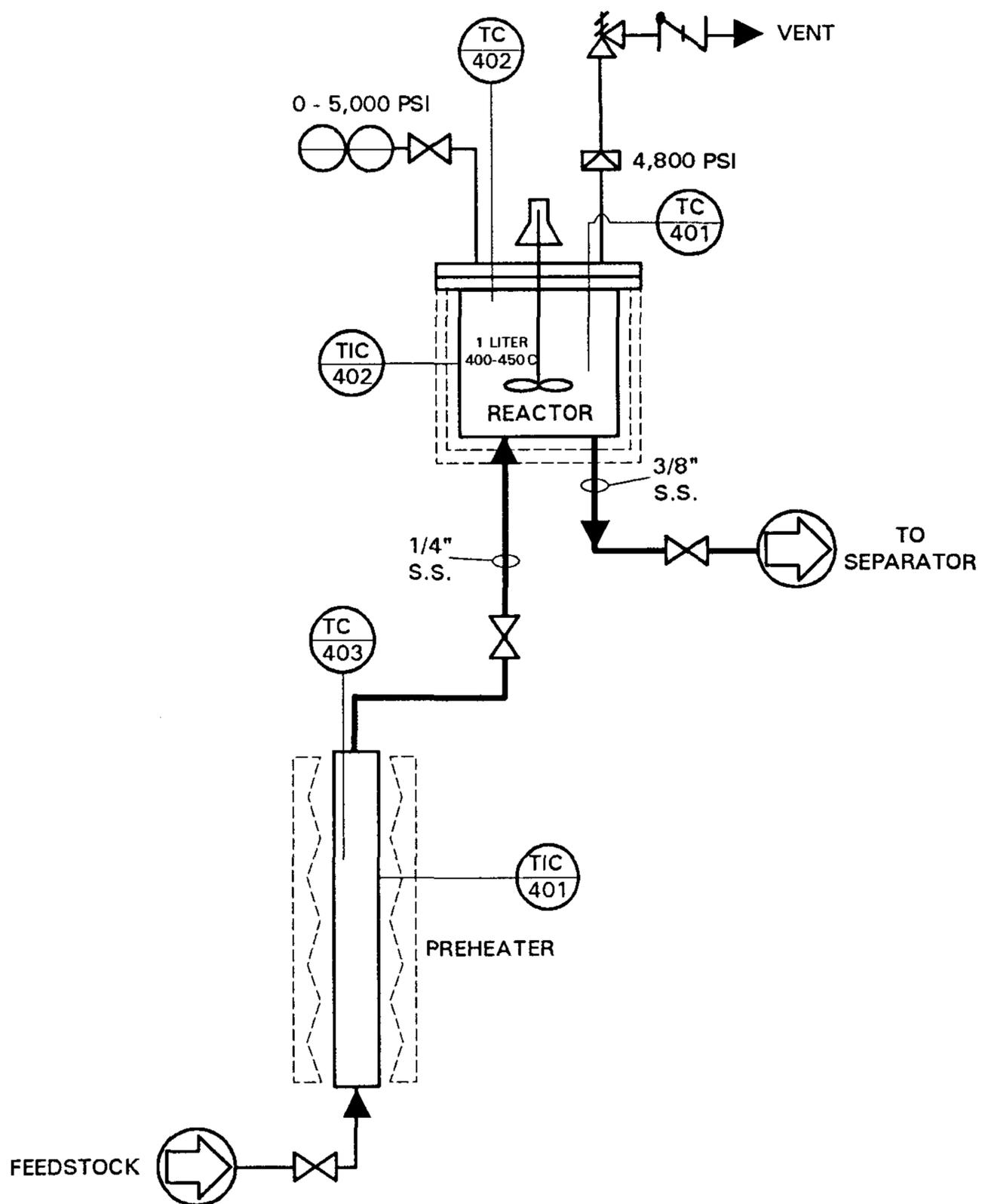
6. 분리 및 감압 공정

가. 1차 분리기 (High pressure product receiver)

1차 분리는 반응기에서 나오는 고-액 기체의 혼합물을 경질유분과 기체는 상부로 분리하고, 중질유분과 미반응 석탄 및 회분을 감압과 동시에 밖으로 배출하는 기능을 담당한다.

이 분리는 각각의 용량이 2 l인 두개의 고압용기와 air operated valve, timer로 구성되어 있으며, 약 2시간 간격으로 timer가 신호를 발생케하며 air operated valve를 작동시킴으로써 고압용기를 번갈아 가면서 사용 할 수 있도록 하였다.

고압용기는 가격이 매우 비싼 관계로 Autoclave Engineering사의 제품과 동일한 사



[FIG. 5-4] PREHEATER AND REACTOR SYSTEM

양으로 국내 제작하였다.

반응기를 나오는 고-액-기의 슬러리는 관을 거치는 동안 서서히 냉각되면서 1차 분리기로 들어오게 되는데 슬러리의 유동성을 위하여 1차분리기의 온도를 150 °C로 유지 될 수 있도록 조절하여 주었다. 따라서 비점이 150 °C 이하인 가스와 경질유분은 기체상태로 상부를 통하여 2차 분리기로 보내지며, 중질유분과 고체입자들은 특수 제작된 감압밸브를 2단계를 거치는 동안 100 psi로 감압되어 밖으로 배출 된다.

나. 2차 분리기 (Light oil receiver)

1차분리기에서 나오는 기체 생성물은 열교환기를 거치는 동안 경질유분은 응축되어 2차분리기에 모이게 되고 가스는 2단계의 back pressure regulator를 통하여 감압된다.

구성과 작동은 1차분리기와 동일하며, 고압용기는 용량 1 l로 하여 Autoclave Engineering사의 제품과 동일한 사양으로 국내 제작하여 설치하였다.

2차분리기의 온도는 열교환기를 거치는 동안 거의 상온으로 냉각되며, 응축된 경질유분은 하부의 2단계의 감압밸브를 통하여 밖으로 배출된다.

다. 감압 장치

전체의 공정은 고압이기때문에 생성된 제품을 상압으로 낮추는 감압공정이 필수적이다. 이를 위하여 공정 전체의 압력은 back pressure regulator(BPR)를 사용하여 2단계로 조절 할 수 있도록 하였고, 동시에 gas의 감압도 할 수 있도록 하였다. 첫번째 BPR을 50 psig 정도만 감압되도록 조절하여, 생성물을 배출하면서 압력이 떨어진 1차분리기와 2차분리기의 압력을 재가압하는데 사용하였다. 이 과정을 생략하게 되면 timer의 작동으로 분리기가 교체될때 전체 공정의 압력에 영향을 주게 된다. 또한 두

번째의 BPR을 거치면서 압력은 상압으로 감압되며 배출된 가스는 다시 열교환기를 거쳐 유분을 완전히 제거 한 후 wet test meter로 유량을 측정하며, Gas Chromatograph를 이용하여 성분을 분석 할 수 있도록 하였다. 또한 BPR 앞에는 trap을 달아 BPR에 액체의 유입을 방지하였다.

1차분리기에서 나오는 슬러리는 미반응 석탄입자 및 회분을 포함하고 있기 때문에 이를 감압시키기 위해서는 valve의 재질이 단단해야 한다. 이를 위하여 강도가 stainless steel보다 10배이상 강한 stellite steel로 된 특수 제작된 감압밸브(Badger사 제품)를 사용하였으며, 마모가 심한 valve 내부의 trim과 stem은 주기적으로 교체할 수 있도록 하였다. 감압밸브를 통과한 슬러리는 150 psig 정도로 감압되며, 다시 저압 분리기를 거치면서 상압으로 감압 할 수 있도록 하였다.

2차분리기에서나오는 생성물은 석탄입자를 포함하고 있지 않기 때문에 stainless steel을 재질로한 needle valve를 이중으로 사용하여 감압 할 수 있도록 하였다.

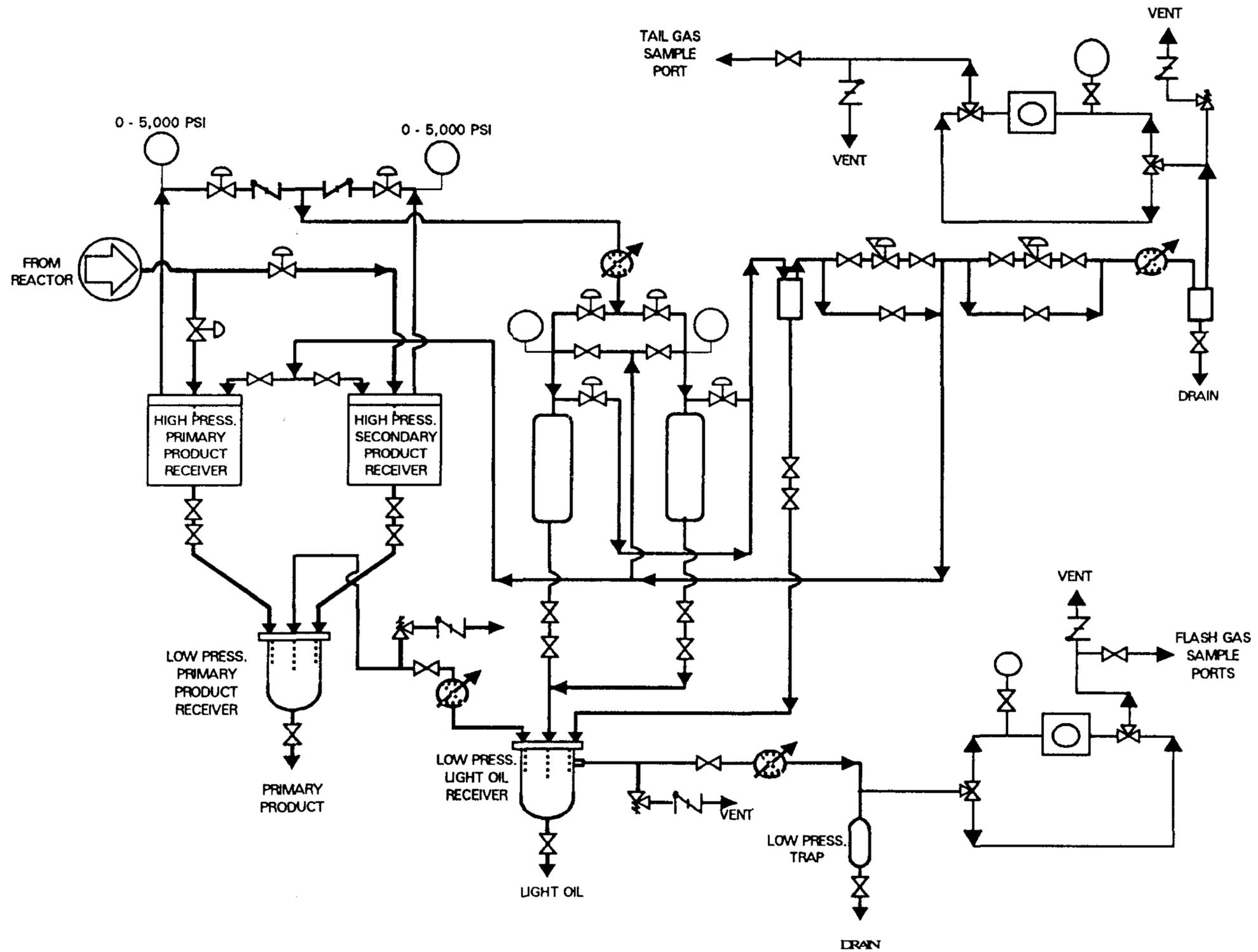
라. 저압 분리기(Low pressure product receiver)

고압 분리기에서 감압장치를 거쳐 감압된 생성물은 150 psi 정도로 유지되는 저압 분리기에 수집된 후 일정시간에 따라 sample을 채취하여 분석하게 된다.

저압분리기는 1차 분리기에서 나오는 생성물을 수집하는 슬러리를 저압분리기는 슬러리의 유동을 위하여 150 °C로 유지되도록 하였으며, 열교환기를 거쳐 경질유분용 저압분리기에 연결하였다. 정바분리기의 용량은 각각 1 l로 제작 하여 설치하였다.

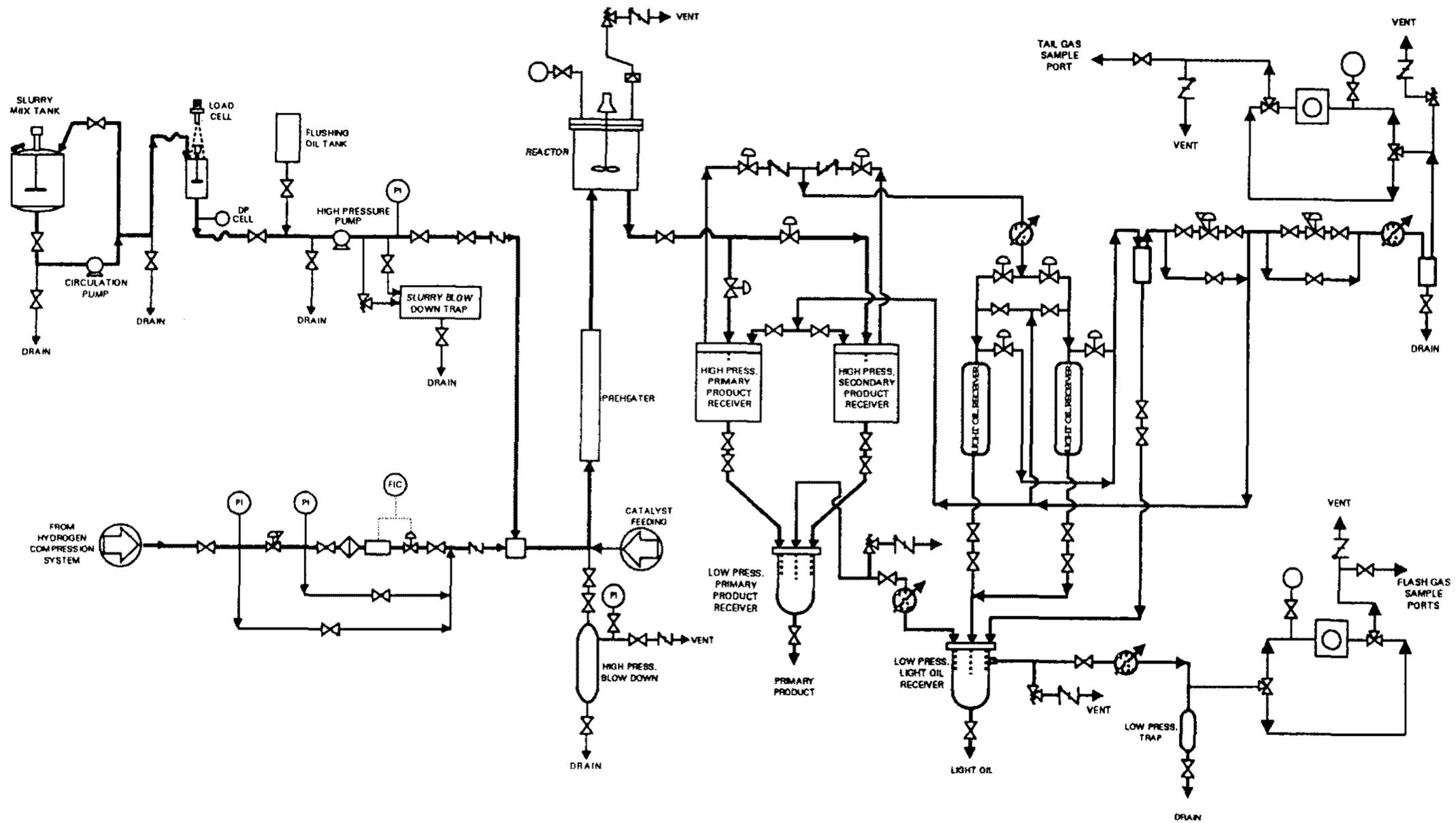
분리 및 감압공정의 구성도를 [그림 5-5]에 나타내었다.

이상에서 언급한 각 단위공정을 조합하여 슬러리 처리용량 300 g/hr의 Bench scale



[FIG. 5-5] SEPARATION AND LETDOWN SYSTEM

Coprocessing 공정을 완성하였으며, 총괄 P&I diagram을 작성하여 [그림 5-6]에 나타내었다.



[FIG. 5-6] OVERALL FLOW DIAGRAM OF BENCH SCALE COPROCESSING UNIT.

제 6 장 결 론

본 연구에서는 Alaska산 아역청탄과 상압 잔사유의 Coprocessing 반응에 대한 촉매를 선정하기 위하여 8 종류의 분산촉매에 대한 screening test를 하였고, 선정된 촉매에 대한 최적화 실험과 함께 조업변수 변화에 대한 Coprocessing 반응 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 8가지 분산촉매에 대한 screening test결과 nickel acetyl acetate가 가장 활성이 좋은 것으로 나타났으며, $Mo < Fe \leq Co < Cr$ 의 순으로 촉매의 활성을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 oil의 수율에 있어서도 비슷한 경향을 보임을 알 수 있었다.

2. 선정된 nickel acetyl acetate에 대한 최적화 실험에 의하여 반응시간에 무관한 최적 반응온도는 $406.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 반응압력은 113.1 bar 임을 얻었다.

3. 반응온도가 증가하면 석탄의 전환율 및 oil의 양이 증가하지만, $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이 되면 석탄 및 중질유의 중질고분자의 분해반응과 더불어 coke의 생성도 증가하여 석탄의 전환율은 급격히 감소하지만 oil의 양은 서서히 감소하게 된다.

4. 반응압력의 낮을수록 석탄의 전환율이 떨어지는데, 이것은 수소분압의 감소로 활성을 갖는 촉매입자 표면에 흡착되는 수소의 양도 줄어들기 때문에 Coprocessing반응 중 촉합반응의 속도가 증가하며, 동시에 생성되는 coke의 양은 증가한다. 따라서 석탄의 전환율이 떨어지게 되며 이와 비례하여 asphaltene의 양도 증가하게 된다.

5. 반응 초기에 온도에 의한 석탄의 분해로 상관없이 oil 및 asphaltene이 급격히 증가하며, 시간이 지나면 oil은 서서히 증가하고 asphaltene은 변화가 없음을 볼 수 있었다. 또한 반응후기에는 asphaltene이 감소함을 볼 수 있었다. 이것은 석탄의 전환율과

비교하여 볼 때 초기반응단계에서는 급격한 가열로 인하여 석탄내에 존재하는 휘발분이 증발하면서 중질유 및 수소와 결합하여 oil과 asphaltene을 생성하고, 시간이 지나면서 나머지 석탄내의 고분자물질이 서서히 분해되는 것으로 보여진다. 또한 asphaltene은 석탄으로부터 생성됨과 동시에 다시 분해되어 oil로 전환되기 때문에 양의 변화가 거의 없다가 반응이 거의 완료되는 시점에서 양이 감소하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 이것으로 미루어 볼 때 60분이면 석탄의 분해반응은 거의 완료되는 것으로 보여진다.

또한 촉매의 사용으로 인하여 석탄의 전환율 및 oil의 양은 증가하였지만 gas의 생성량은 감소하였고, asphaltene의 양은 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있었다.

6. 첨가하는 nickel acetyl acetone 촉매의 양을 증가시킬수록 석탄의 전환율 및 oil의 생성량은 증가하였지만 그 차이는 크지 않으며, 500 ppm을 사용하여도 충분함을 알 수 있었다.

7. Nickel acetyl acetone촉매에 다른 금속을 첨가하였을 때 석탄의 전환율 및 oil의 양이 증가함이 없이 오히려 감소함을 보여주었는데, 이것으로부터 다른 금속의 첨가에 의하여 촉매의 활성이나 선택도에 영향이 없는 것을 알 수 있었다.

8. 슬러리 처리량 300 g/hr규모의 연속공정의 설치를 위하여 설계 기준으로 수소의 공급량은 슬러리 공급량의 5%인 15 g/hr, 조업조건은 반응온도 400 - 450 °C, 반응압력 200 - 250 bar, 반응기 체류시간은 60분으로 결정하였다. 결정된 설계기준에 의하여 각 단위공정별로 상세 설계하여 제작 설치하였고, 각 단위공정을 조합하여 연속공정을 설치 완료하였다. 각 단위 공정은 수소의 가압 및 공급, 석탄의 전처리와 슬러리의 제조 및 공급, 예열기 및 반응기, 생성물의 분리 및 감압공정으로 구분하였다.

제 7 장 향후 연구 방향

Coprocessing 공정개발을 위한 첫단계로서 실험실규모의 연속식 공정을 설치가 완료되었기 때문에 앞으로의 연구에서는 pilot plant로의 scale-up을 위한 다음과 같은 연구를 계획하고 있다.

1. 새로 설치한 공정의 시험가동을 통하여 문제점을 분석하고 개선을 하여야 겠다. 이와 함께 예산 부족으로 미비하였던 주요장비 고장의 대비책을 마련하며, 안전사고의 방지를 위한 operating manual의 작성을 계획하고 있다.

2. 공정의 개선과 함께 회분식 실험을 통하여 구한 최적조건을 기초로 하여, 연속공정의 최적조건을 얻기 위한 공정의 최적화가 필수적이다. 이를 위하여 연속 조업중 조업변수를 바꾸어가면서 생성되는 생성물의 신속한 분석이 뒤따라야 한다.

3. 공정의 최적화가 이루어 지면 최적조건에서 연속으로 가동하여 pilot plant로의 scale-up을 위한 엔지니어링 자료를 습득해야한다.

4. 본 연구에서 고려하지 않았던 석탄의 수송 및 전처리, 수소의 제조 및 회수, 생성물의 처리에 의한 고급연료의 생산, 공정에 필요한 각종 utility등의 생산등의 종합적인 연구가 필요하다.

5. 이와함께 촉매의 활성을 높이며, 가격이 저렴한 촉매를 개발하기 위한 위한 끊임 없는 연구가 필요하다.

앞에서 언급한 연구외에 고급연료 공급의 안정화를 위하여 공정의 개발이 완료될 때까지의 끊임없는 지원이 필수적이다. Coprocessing 공정의 완전한 국산화를 위하여는 정유회사, 석탄관련회사는 물론 고압반응기 및 장치를 위한 중공업회사 및 엔지니어링 회사 등과 연계된 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. Kim, H. and C. W. Curtis, *Energy & Fuels*, 4, 214 (1990).
2. Tsai, K.J., "An investigation on combined processing using coal and petroleum resids", Ph. D. Thesis, Auburn Univ., 1985.
3. Herrick, D. E., J. W. Tierney, G. P. Huffman and I. Wender, A.C.S. Div. Fuel Chem., 34(3), 866 (1989).
4. Kim, H. and C. W. Curtis, *ibid*, 35(4), 1064 (1990).
5. Kim, H. and C. W. Curtis, *ibid*, 34, 1446 (1989).
6. Derbyshire, F. J., "Catalysis in coal liquefaction : New directions for research", IEA Coal Research, London, June 1988.
7. Suzuki, T., O. Yamada, Y. Takehaski and Y. Watanabe, *Fuel Proc. Tech.*, 10, 33 (1985).
8. Montano, P. and K. A. Bommannavar, *J. Mol. Cat.*, 20, 393 (1983).
9. Montano, P., A.C.S. Div. Fuel Chem., 31(2), 226 (1986).
10. Satterfield, C. N. and S. Gueltekin, *I&EC Proc. Des. Dev.*, 20, 62 (1981).
11. Lett, R. G., A. V. Cugini, B. R. Utz, D. Krastman, D. L. Cillo and G. T. Jin, 6th Korea-U.S.A. Joint Workshop on Coal Utilization Technology, Seoul, Oct. 17-18, 1989.
12. Derbyshire, F. J., A. Davis, R. Lin, P. Stansbery and M. T. Terrer, A.C.S. Div. Fuel Chem., 30(4), 326 (1985).
13. Derbyshire, F. J., A. Davis, M. Epstein and P. Stansbery, *Fuel*, 65, 1233 (1986).
14. Mastral, A. and F. J. Derbyshire, *Fuel*, 67, 1477 (1988).
15. Hirschon, A. S. and B. R. Wilson Jr., A.C.S. Div. Fuel Chem., 34(3), 881

- (1989).
16. Cugini, A. V., D. Krastman, R. F. Hickey and R. G. Lett, U.S. DOE Liquefaction Contractors' Review Meeting, Pittsburgh, Sep. 3-5, 1991.
 17. Swanson, A. L., A.C.S. Div. Fuel Chem., 37(1), 149 (1992).
 18. Kim, H. and C. W. Curtis, *Energy & Fuels*, 4, 206 (1990).
 19. Curtis, C. W. and F. N. Cassell, A.C.S. Div. Fuel Chem., 37(1), 161 (1992).
 20. Ikura, M., and J. F. Kelly, Int. Conf. on Coal Science, United Kingdom, Sep. 16-20, 1991.
 21. Suzuki, T., O. Yamada, J. H. Then, T. Ando and Y. Watanabe, Proceedings 1985, ICCS, Sydney, Australia, Pergamon Press, 205 (1985)
 22. Krastman, D., B. R. Utz, A. V. Cugini and R. G. Lett, A.C.S. Div. Fuel Chem., 35(2), 570 (1990).
 23. Watanabe, Y., O. Yamada, K. Fujita, Y. Takegami and T. Suzuki, *Fuel*, 63, 752 (1984).
 24. Schulman, B. L., F. E. Biasca, R. L. Dickenson and D. R. Simbeck, "Assessment of Coprocessing of coal and residual oil in the United States Refining Industry", DOE Final Report, DOE/FE/60457--H3, Sep. 1988.
 25. Parker, R. J., P. D. Clark, B. L. Ignasiak, T. Lee and T. Ohuchi, A.C.S. Div. Fuel Chem. 31(2), 307 (1986).
 26. "Coprocessing Studies of Alberta Subbituminous Coals", Brochure, Alberta Energy Sci. and Eng. Services and Research Div., Edmonton 1988.
 27. Liu, D. D. S, D. J. Patmore, P. L. Sears, T. J. W. de Bruijn, W. H. Dawson and J. F. Kelly, "CANMET process development unit for hydrocracking and coprocessing research", CANMET Energy Research Lab. Div. Report, ERL

- 91-63(TR), 1991.
28. Cillo, D. L., "Operating manual Continuous flow unit HTR-1 to HTR-4 and Auxiliary system", WPC 98B.15, Nov. 18, 1985.
 29. Whitehurst, D. D., M. Farcasiu, T. D. Mitchell and J. J. Dicket, "The nature and orgine of asphaltenes in processed coals", EPRI Report AF-480, Annual Report, July 1977.
 30. Szladow, A. J., R. K. Chan, S. Fouda and J. F. Kelly, *Energy & Fuel*, 3, 136 (1989).
 31. Nafis, D. A.; M. J. Humbach and J. G. Gatsis, "Coal liquefaction Co-processing," Final Report, US DOE, DOE/PC/70002-T6, December 1989.
 32. Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling, "The properties of gases and liquids" 4th edition, McGraw-Hill Inc., New York, 1987.