

## 2. 세부기술의 분류 및 범위

### 가. 기술(산업)의 세 분류

#### 1) Slurry Mixing

석탄과 재순환 용제를 잘 혼합하여 석탄 액화 반응기에 투입할 준비를 하는 공정이다. 석탄의 분쇄, 용제와의 적절한 혼합 비율, 전체적으로 균질의 slurry 가 되도록 조정한다.

#### 2) 직접 액화 반응 공정

석탄을 용해시켜서 일차 액화 생성물을 생성하기 위한 분해 반응 (disolution)과 증류 및 분리가 가능하도록 만들기 위한 일차 액화, 생성물의 경질-고급화 반응 (upgrading)의 2 단계 과정에 의해서 진행된다. 분해 반응은 열 혹은 촉매의 작용에 의하여 쇄상의 탄화수소, 산소 혹은 유황을 함유하는 약성 결합 등이 절단되어서 다양한 분자량 크기의 자유기 및 carbonium 이온이 생성되며, 이들이 수소화 (hydrogenation), 수소 재배치 (rearrangement), 그리고 자체 재결합 등에 의하여 일차적으로 안정화 되는 과정이라 할 수 있다. 이때 적절한 수소 공급원에 의하여 안정화 되었을 경우에는 액체 및 기체 생성물로 전환되지만 수소 공급이 원활하지 못할 때는 자체 결합에 의하여 코우크와 같은 분해 되기 어려운 고분자 물질을 형성하게 된다.

수소 공급원은 열분해의 경우, 석탄 자체에 존재하는 과잉 수소의 수소 전달에 의하여 존재하는 과잉 수소의 수소 전달에 의한다. 따라서 액상 생성물의 수율은 수소화 액화시 효과적인 자유기의 안정화에 의하여 상대적으로 더 높아지게 된다. 또한 현재까지 개발된 수소화 액화 공정은 기체상 수소 및 유기 용매에 의한 수소 공급시 이를 촉진하기 위한 촉매의 존재 유무에 따라 여러 가지의 공정이 개발 되었다. 그리고 경질-고급화 반응은 분해 반응에서 일차적으로 안정화된 다중고리 방향족 화합물이 분

자량 감소 및 비균일 원자(heteroatom)의 제거 반응이 주로 일어남으로써 고품질의 인조원유를 생성하는 과정을 볼 수 있다. 실제로 이 반응은 분해 반응에 비해 반응 속도가 상대적으로 느리므로 긴 반응 체류 시간 (30분~60분)을 필요로 한다. 따라서 분해 반응과 경질-고급화 반응의 최적 반응 조건이 상이하므로 각각 반응 단계를 최적화시키기 위한 여러 가지의 2단계 공정이 개발되어 연구 중에 있다. 이상에서와 같이 석탄액화에 관계되는 구체적인 반응으로는 (1) $\beta$ -법칙에 의한 쇄상의 C-C 결합 분해 및 수소화 반응 (2) 다중 고리 방향족 화합물의 수소화, 개환 분해 그리고 이성화 반응, (3) 비균일 원자의 제거에 관계되는 수소 첨가 분해 반응 (Hydrogenolysis) (HDS, HDN, HDO) 등이다.

#### (1) 석탄 액화 촉매

증류유(distillate)의 수율을 증대 시키고 품질을 고급화 하기 위하여 수소화, 분자량 감소, 그리고 비균일 원자 (S,N,O)의 제거 반응이 필요하며, 이의 촉진을 위하여 촉매의 사용이 필수적이다. 현재 사용되고 있는 촉매의 역할은 (1) 보다 낮은 온도에서 기체상 수소와 석탄 분자를 합성화 시킴으로써 반응 조건을 완화 시키고, (2) 수소 원자를 석탄 원자에 선택적으로 공급함으로써 수소 이용 효율을 높이고 (3) 사용된 수소 공여용매의 재수소화를 통한 수소 공여 능력 증대 (4) 액화유 전환율의 상승 및 품질의 향상, (5) 석탄 액화유 내에 존재하는 O,S,N 과 같은 비균일 원자를 제거함으로써 청정 인조 원유를 생성시키는 것이다. 이상의 역할을 효과적으로 수행하기 위하여 촉매는 다음과 같은 조건에 부합하여야 한다.

가) 촉매의 수소화, 크래킹, 수소화 분해, 그리고 비균일 원자 제거 능력이 서로 잘 조화되어서 활성이 높아야 한다

나) 액화유 생산 수율을 최대화 하고 기체상 탄화수소의 생성량을 최소화 할 수 있도록 선택도가 높아야 한다.

다) 반응물과 촉매의 활성점과의 접촉이 좋아서 비활성 (specific activity)이 높아야 한다.

라) 가격이 저렴하고 사용후 회수가 용이 하여야 한다.

현재까지 석탄 액화 공정에 사용된 촉매는 그 형태에 따라 크게 3가지로 분류할 수 있는데, 구체적으로 슬러리 촉매, 고체 촉매 그리고 액체 촉매가 있다. 액체 촉매인  $ZnCl_2$ 는 산촉매로서 zinc halide 공정에 사용된 적이 있지만 반응기 부식 문제 외에 수소화 기능 부재에 의한 코우크 생성 문제로 현재는 사용되지 않고 있다. 슬러리 촉매는 석탄회재 혹은 철광석 중에 존재하는 활성 성분 (대개는 pyrite 임)을 효과적으로 이용하기 위하여 SRC 공정에 사용되었지만 촉매 자체의 온화한 활성을 높이기 위하여 수 퍼센트(석탄 기준) 단위의 많은 양이 투입되어야 하며, 생성 액화유의 품질이 낮다는 단점을 지니고 있다. 고체 촉매인  $Co(Ni)-Mo(W)/\gamma-Al_2O_3$  담지 촉매는

주로 수소화 처리 (hydrotreating)에 의하여 비균일 원자의 제거를 주 목적으로 설계된 상용 촉매로서 현재는 선진 각국에서 개발된 최신 석탄 액화 공정에 주로 사용되고 있다. 이러한 고체 담지 촉매는 열적, 화학적 안정성 및 기계적 강도가 우수한 다공성 담체에 활성 성분이 담지됨으로써 높은 반응 초기 활성을 보여 주고, 회수가 가능하여 활성을 재생시키면 재사용이 가능한 장점이 있는가 하면, 반응물, 특히 고체 상태인 석탄과의 접촉이 효과적이지 못하고 반응의 진행에 따라 코우크 및 금속 성분에 의한 활성 저하 현상이 커다란 문제점으로 지적된다.

촉매의 활성 성분 이외에 담체의 기공 크기, 및 분포가 석탄 액화 반응시 촉매의 활성 유지 및 비활성화 방지에 중요한 요소가 된다. 담지 촉매의 경우, 촉매의 활성 및 선택도에 영향을 미칠 수 있는 인자로서 (1) 활성 성분의 종류 및 함량, (2) 담체의 물리-화학적 특성, (3) 첨가제의 종류 등이 있을 수 있다. 그러나 석탄 액화 혹은 중질유의 경질화 반응 공정에 투입되는 기존의 상용 수소화 처리 담지 촉매는 기본적으로 코우킹 및 금속 흡착에 의한 비활성화 현상을 피할 수 없으며, 특히 석탄액화의 경우, 고체 석탄과의 밀접한 접촉을 이룰 수 없기 때문에 값비싼 촉매의 이용 효율이 작게 된다는 문제점을 근본적으로 안고 있다.

## (2) 분산 촉매(dispersed catalysts)

고체 석탄의 초기 액화 반응(dissolution)에 있어서 기존의 담지 촉매를 사용할 경우, 활성 성분은 대부분 기공 구조내 존재하게 되므로 고체 상태의 석탄이 액화되는 초기 분해 반응속도를 촉진시키기 어렵고, 단지 액화 용매 및 이미 액화된 액화유에 작용하게 된다. 또한 담지 촉매는 석탄 액화유와 같은 중질 성분 및 증류되지 않은 잔사에 의한 코우크, 염기성 화합물의 흡착 그리고 금속 고착 등에 의하여 쉽게 피독되어 활성을 잃게 되므로 촉매의 경제성과 이용도 측면에서 그 효율이 낮다

최근 들어 석탄을 효과적으로 액화유로 전환시키기 위하여 촉매 전구체를 직접 석탄을 담체로 하여, 분산시킴으로써 고효성을 유도할 수 있는 균일분산촉매 (homogeneous dispersed catalyst)의 개발에 관심이 집중되고 있다. 분산 촉매가 기존의 상용 담지 촉매에 비하여 상대적으로 높은 활성을 보여 주며, 이는 향후 연구 개발 방향으로서 분산계 촉매가 충분히 가능성 있는 것으로 평가 된다. 아직 해결되어야 할 과제로는 분산계 촉매가 고효성을 갖기 위해서는 유용성 혹은 수용성 상태의 전구체가 전처리(활성화) 과정에 의해 고분산 및 높은 촉매 표면적을 갖도록 유도함과 동시에 고효성 구조를 갖도록 각각의 전구체에 따라 올바른 활성화 조건(활성화 온도, 가열 속도, H<sub>2</sub>S (혹은 S 농도)을 알아내는 연구가 필요하다.

석탄 액화 반응 촉진을 위하여 현재까지 사용되었고 연구되어온 촉매는 크게 담지 촉매와 분산 촉매를 들 수 있다. 담지 촉매는 구조 특성상 석탄과 같은 방향족 중질 고분자 혼합 물질을 경질화 시킬 경우, 코우크 및 금속 성분의 고착에 의한 비활성화 현상을 피할 수 없으므로 실제 공정의 적용에는 문제점이 있다. 따라서 최근에 와서 한 번 쓰고 버릴 수 있는 분산 촉매에 관한 관심이 집중되고 있으며, 실제 액화 반응 적용시 매우 높은 활성을 보이는 것으로 보고 되고 있다.

이 분야에 관련된 연구는 아직 성숙되지 않은 단계로서 보다 심층 연구가 요구된다. 구체적으로 현재까지 실험 연구되어 온 분야는 촉매 전구체의 종류는 다르지만 주로 단일 성분의 촉매 전구체를 사용한 활성도 향상 연구에 제한되고 있다. 그런데 실제 석탄 액화 반응 측면에서 보면 촉매

의 수소화 및 분해 기능의 두 가지가 요구되며, 이는 기존의 담지 촉매와 마찬가지로 주 활성 성분과 보조 성분이 석탄 자체에 고분산 상태로 분포되었을 경우 전구체의 전처리 (활성화)에 의한 고분산, 높은 표면적, 그리고 전구체로부터 변형된 활성 성분을 고효율 구조로 유도하기 위한 기초 요인 (활성화 온도, 가열 속도, H<sub>2</sub>S 혹은 S 농도 등)에 관한 연구가 매우 중요하다.

### 3) Separation 공정

고체/ 액체의 효과적인 물리적 분리를 통한 액화유 수율 증대에 영향을 준다. 이들은 정유 공장의 원유 정제 공정, 개질 공정, 분해 공정등에서 적용되는 분리 기술이다.

### 4) Upgrading of Products 공정

촉매항목에 관련사항 기술로서 정유공장에서의 수소 개질 기술이 요구된다.

## 나. 기술의 범위

석탄의 직접액화 공정은 많은 세부기술을 요구하는 복합공정으로서 요구되는 기술의 범위는 다음과 같다.

- 석탄 전처리 기술 (분쇄, 탈황, cleaning)
- 액화용 촉매 제조 기술
- 공정 설계 및 최적화 기술
- 액화 산물분리 및 upgrading 기술
- 유지 보수 및 운전 기술