

저온에서 석탄으로부터 산소제거를 위한 SeO_2 의 촉매 효과 연구

양현수·김영호

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 4월 8일 접수, 1988년 7월 9일 채택)

Catalytic Effect of SeO_2 on the Deoxygenation from Coal at Low Temperature

Hyun S. Yang and Young H. Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University
(Received 8 April 1988; accepted 9 July 1988)

요 약

이산화 셀렌(SeO_2)은 600K(323°C) 이하에서 석탄에 포함된 산소를 선택적으로 제거시킴으로써 H/C의 원자비(atomic ratio)를 증가시키는 우수한 산소 제거능력이 있음을 실험적으로 증명하였다. 또한 반응온도가 낮아질수록 발생기체의 조성은 대부분 CO_2 로 구성되어 있으며 압력이 증가할수록 산소제거 능력은 증진되었다. 열분해를 통하여 발생한 함산소 기체인 CO와 CO_2 는 석탄에 포함된 관능기 중에서 주로 카르복실($-\text{COOH}$) 혹은 하이드록실($-\text{OH}$)기에 기인하고 있으며 카르보닐($=\text{C}=\text{O}$)과 에테르($-\text{O}-$)기는 촉매존재에 대하여 비교적 안정하였다.

Abstract—Selenium Dioxide (SeO_2) was experimentally observed to be an excellent selective catalyst which helps to remove oxygen from coal matrix and increase atomic H/C ratio at below 600 K (323°C). The evolved gas consisted mainly of carbon dioxide at a lower temperature range and the level of deoxygenation was highly enhanced at a higher pressure. The evolved oxygen-containing gases like CO and CO_2 from thermal decomposition of coal in the presence of SeO_2 were resulted from carboxylic and hydroxyl functional groups, whereas carbonyl and etheric functional groups were relatively inert to the catalyst.

1. 서 론

석탄 액화 반응은 열분해 반응에서 시작하여 생성되는 fragment가 수소에 의해 안정화 됨으로써 저분자 화합물을 생성시킨다[1]. 그러므로 수소가 부족한 경우에는 생성된 fragment가 상호 결합하여 cokes 혹은 char 등의 불활성 성분이 된다. 일단 불활성 성분이 되면 더 이상 액화가 어려움으로 액화 반응의 효율을 증

가시키기 위해서는 열분해로부터 생성한 fragment에 수소 전달을 촉진시키거나 혹은 석탄 입자 내부에 불필요하게 수소를 소모시키는 산소, 질소 그리고 황 등을 전처리를 통하여 제거하여야 한다.

열분해 과정에서 수소 전달의 과정을 보면 (1) 석탄 자신의 수소 이동, (2) 기체상의 수소 직접 이동, (3) 수소 공여성 용매로부터의 수소 이동, (4) 기체상의 수소가 비수소 공여성 용매로부터 수소 공여성 용매로

의 전환을 통하여 (3)과 같은 경로로 간접 이동하는 경우가 있다[2-4]. 또한 액화 반응에 적절한 석탄은 탄소 함유율이 80% 전후의 석탄이다[5]. 그러나 탄소 분율이 낮은 석탄은 산소를 다량 포함하고 있으므로, 수소화 분해에 무익한 다량의 물을 생성하여 수소의 유효 이용을 저해시키고 있다. 따라서 석탄중의 함산소 관능기, 즉 methoxy, carboxylic, carbonyl, phenolic 또는 etheric[6]등에 포함된 산소를 선택적으로 분리 시킴으로써 수소의 유효 이용을 증가시키는 선택적 촉매의 개발이 중요하다.

수소의 간접 이동에 의한 액화 효율을 증가시키기 위한 촉매 개발 연구는 석탄 활용과 합성 에너지 개발 분야에서 오랫동안 수행되어 왔다. 최근에 Sanada와 Nagaishi는 다양한 금속 염화물과 금속 산화물 복합 촉매를 사용하여 태평양 탄을 액화 실험한 결과 Se 촉매가 종전에 ZnCl_2 촉매와 비하여 수소 전달 능력이 훨씬 크다는 사실을 보고한 바 있다. 즉 촉매가 없는 경우 $3.98 \times 10^{-2} \text{ mg H}_2/\text{g-coal}$ 인 반면에 10% ZnCl_2 촉매는 $11.0 \times 10^{-2} \text{ mg H}_2/\text{g-coal}$ 이었으며, 10% Se 촉매는 $36.3 \times 10^{-2} \text{ mg H}_2/\text{g-coal}$ 로 촉매가 없는 경우 약 10배가 증가하였다[7]. 특히 SeO_2 는 각종의 금속 염화물 혹은 금속 산화물 촉매를 사용하여 얻은 액화 실험 결과를 비교하여 볼 때 Se 촉매와 유사하게 가스의 생성량을 억제시키고 저분자량의 액화물의 수율을 증가시켰다.

따라서 본 연구에서는 액화물의 수율을 증가시키는 SeO_2 와 Se 촉매는 석탄에 포함된 산소를 제거하며, 합수소의 분율을 증가시킴으로써 수소의 이동 효과를 증가시키는데 있다고 보고 온도와 압력에 따르는 산소 제거 능력을 관찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 석탄 시료

본 실험에서 사용한 석탄은 산소제거 효과를 명백하게 관찰하기 위하여 산소 함량이 비교적 크고 황, 질소

그리고 회분이 미량 포함된 유연탄을 선정하였다.

본 실험에서 사용한 석탄은 한-인니 개발주식회사가 인도네시아 현지에서 채탄한 Roto 탄으로서 석탄의 특성에서 볼 수 있듯이 석탄의 종류는 갈탄이며, 수분이 20-23%, 산소 조성이 26-30%이며, 탄소와 수소의 원자비는 약 0.84이다.

2-2. 시료 준비

시료탄을 질소 분위기에서 분쇄하여 Tyler Sieve로 -200~+230 mesh 미분탄을 채취하여 약 378 K 감압 분위기에서 약 3시간 건조한 탄을 사용하였다.

2-3. 촉매의 선정

촉매로는 SeO_2 , Se 분말, FCC 촉매, CuCl , CoO , $\text{-MoO}_3\text{-NiO/Al}_2\text{O}_3$ (이하 Co-Mo-Ni 약칭)을 사용하였다. 특히 SeO_2 는 수용성임으로 석탄 시료에 용이하게 함침시킬 수 있으며, 이를 가열하여 수분을 제거한 후 시료로 사용하였다.

2-4. 열천칭(TGA)와 시차별 열분석(DTA) 실험

본 실험으로는 NETZSCH Thermobalance STA 409와 Heat Flux 444를 사용하여 온도 상승율 10 K/min 과 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 질소를 운반기체로 하여, 각 촉매에 따르는 반응열의 변화와 무게 변화를 측정하였다.

2-5. 발생기체의 양측정(EGA)

본 실험에서는 NETZSCH EGA(Evolved Gas Analysis)를 사용하여 반응 조건에서 생성되는 기체의 양을 측정하였다(운반기체는 사용치 않음).

2-6. 열분해-기체 조성 측정(Pyrolysis-Gas Chromatography)

TGA에서 발생된 기체를 포집하여 PYE UNICAM PU 4550 GC를 사용하여 온도 변화와 첨가되는 촉매에 따라 발생하는 기체의 조성을 분석하였다(운반기체는 사용치 않음).

2-7. Autoclave 실험

압력에 의한 영향을 측정하기 위하여 298 K에서 반응기의 초기압력을 14.7 psia 와 51.0 psia (절소압력)으로 유지한 후 10 K/min 의 속도로 계속 승온시켜 원하는 반응온도에 도달하였을 때 발생기체를 채취하여 GC에 의하여 조성을 측정하였다.

Table 1. Chemical analysis of coal sample.

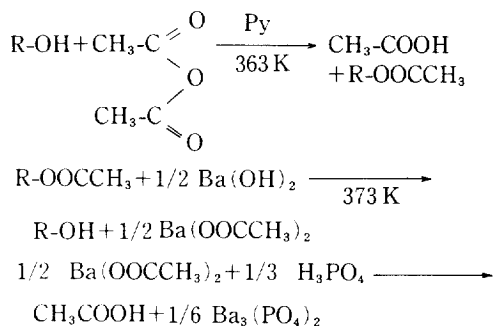
Moisture(%)	21.93	C (%)	65.02
Volatile(%)	34.33	H (%)	4.49
Ash(%)	1.05	N (%)	0.96
Fixed Carbon(%)	42.68	S (%)	0.21
Heating value (cal/g)	5570.6	O (%)	29.32

2-8. 석탄 시료의 함산소 관능기 농도 측정

2-8-1. -OH 관능기 측정

석탄에 포함된 -OH농도는 Blom 등[8]이 제시한 acetylation 방법에 의해서 결정하였다. 즉 pyridine 존재하에 acetic anhydride로 -OH기를 acetylating 한 후 생성물을 hydrolyze하였으며, 생성된 acetic acid를 증류하여 표준 NaOH용액으로 적정하여 정량하였다.

반응식은 다음과 같다.



2-8-2. -COOH 관능기 측정

석탄에 포함된 carboxylic기는 calcium acetate를 사용한 이온 교환 방법[8]으로 측정하였다. 즉 석탄 시료를 실온에서 약 18-20시간 정도 과잉 calcium acetate로 반응시킨 후 생성된 acetic acid를 표준 NaOH용액으로 적정하여 측정하였다.

2-8-3. Carbonyl 관능기 측정

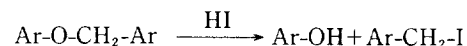
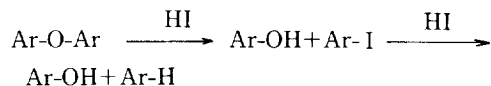
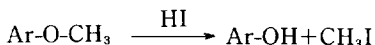
석탄 시료를 hydroxylamine과 반응하면 oxime[8]이 생성된다(즉 $\text{R}_2\text{-C=O} + \text{OHH}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{R}_2\text{-C=NOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$). 회수된 생성 oxime을 반분하여 한쪽은 화학 처리를 하지 않은 상태에서 질소 함량을 측정하였고, 또 한쪽은 acetone과 sulfuric acid에서 반응시킴으로써 분해된 oxime의 질소 함량을 측정하였다. Carbonyl기의 함량은 이상의 두개의 질소 함량의 차이로 부터 결정하였다.

2-8-4. Ether 관능기의 측정

석탄 시료에 있는 ether기를 측정하기 위하여 시료와 HI와 반응하여 포함된 ether기를 hydroxyl과 halide로 전환시킨 후 전환된 hydroxyl은 2-8-1에서 측정된 acetylation 방법에 의해서 농도를 측정[8]하였다.

HI-acetylation에 의하여 결정된 -OH기의 양과 석탄 시료에 포함된 -OH기(즉 2-8-1에서 얻은 값)의 차이에 의하여 ether의 농도를 결정하였다.

반응식은 다음과 같다.



3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 첨가와 TGA, EGA 분석

각종의 촉매를 사용하여 질소 분위기에서 950 K까지 가열한 석탄 시료의 무게 감량 곡선은 Fig. 1에 나타나 있다(단, 촉매 첨가시 석탄 시료와의 혼합 중량비는 1:1로 하였음). 350 K 부근에서부터 무게가 감소되기 시작하였으며, 감소속도는 650 K에서 컸다. 그러나 Fig. 1에 나타난 무게 감량 곡선은 금속 염화물 혹은 산화물 촉매가 온도에 따라서 그 자체가 일부 증발하여 전체 무게 감량 곡선에 포함되어 있기 때문에 촉매 효과를 알기에는 불충분하다.

Fig. 2는 TGA에서 발생한 기체중에서 촉매 자체의 증기를 응축, 제거한 후 얻은 기체만의 총 부피를 각 온도에서 결정하고 촉매가 없을 시의 열분해에 의하여 발생한 기체의 부피를 기준으로 하여(실선으로 표시됨) 나타낸 상대적인 값이다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 촉매를 첨가시 발생하는 기체의 양은 온도에 의존하며 기체의 발생량은 약 780 K 부근에서 큰 차이를 보이고 있다. 열분해에 의한 기체의 발생은 촉매 유무에 관계없이 약 440 K 부근에서 시작되는 것으로 관측되었다. 그림에서 보이듯이 FCC 촉매의 경우 석탄만의 기체 발생량과 큰 차이가 없는 반면에 CuCl은 가장 큰 차이를 보였다. 특히 Se과

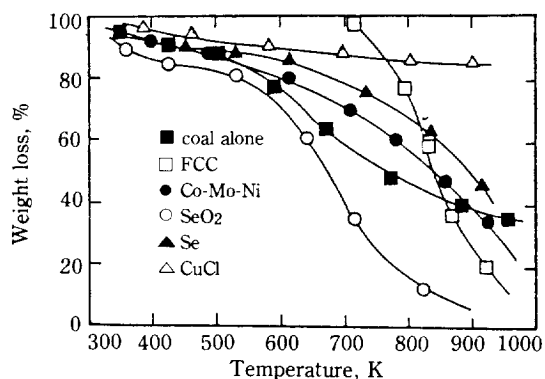


Fig. 1. Thermogravimetric curve of coal in the presence of catalyst under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 K/min.

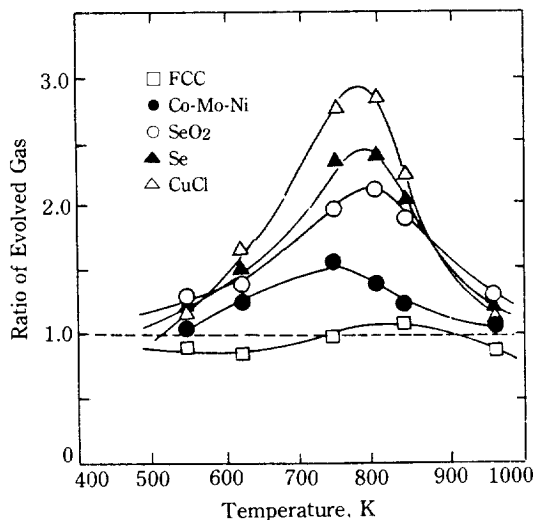


Fig. 2. Effect of catalyst on the total volume of gas normalized by those released from coal alone.

SeO₂ 촉매는 비슷한 기체 발생량을 나타내고 있으며 780 K에서의 발생량은 촉매가 없는 경우와 비교하여 볼 때 각각 약 2.5배와 2배의 증가를 보였다. 한편 Co-Mo-Ni 복합 금속 산화물 촉매는 773 K에서 약 0.5 배 증가로 나타났다. 각 종류의 촉매 열분해 특성을 알기 위하여 기체에 포함된 각 성분 조성을 관찰하였다.

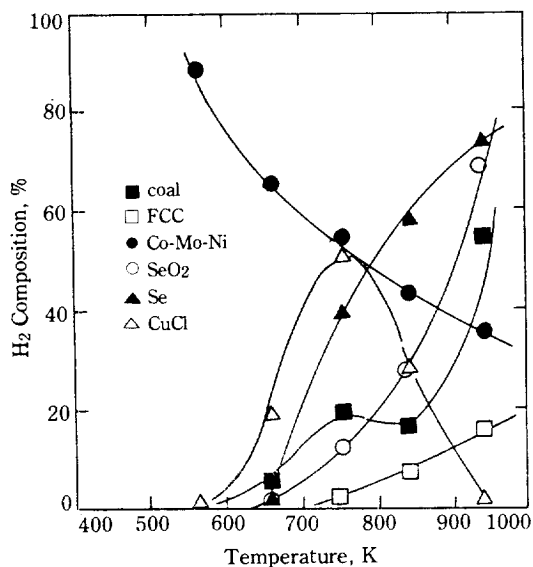


Fig. 3. Effect of catalyst on the H₂ composition evolved from thermal analysis under nitrogen atmosphere.

3-2. 발생 기체의 조성 분석

위에서 구한 발생 기체를 포집하여 GC 분석을 하였으며, 본 연구에서는 성분 기체를 H₂, CO+CO₂ (약칭 CO_x) 그리고 CH₄+C₂H₆ 등 (약칭 CH_x)으로 구분하였다. 먼저 수소 발생량을 각 촉매와 온도에 따라 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 촉매를 사용하지 않은 열분해에서는 높은 온도가 되어야 수소가 발생된다. Co-Mo-Ni 촉매를 가한 열분해에서는 낮은 온도에서도 수소가 발생되며, 550 K에서 수소 함량은 95%로 대단히 높고, 분해 온도가 높아지면 수소의 함량은 크게 낮아진다. 다른 촉매는 600-650 K에서 수소를 생성하기 시작하여 CuCl은 온도가 상승함에 따라 수소함량이 증가하다가 750 K에서 약 50%로 가장 높고 다시 감소하는 경향을 지니고 있는 반면에 FCC, Se 그리고 SeO₂는 촉매가 없는 열분해와 같이 온도 증가에 따라 증가하는 추세를 보이고 있다. 특히 Se과 SeO₂는 650 K 부근에서 수소가 생성하기 시작하여 800 K 부근에서 생성량의 온도에 따른 증가율이 비교적 크다.

메탄가스와 에탄가스(CH_x)의 발생량은 Fig. 4에 나타나 있다. 촉매가 없는 열분해는 750 K에 이르기까지는 거의 CH_x가 발생하지 않고 온도를 높여 800-900 K가 되어야 CH_x가 발생되며, 840 K에서 발생량이 가장 많아 함량이 27%에 이른다.

FCC 촉매를 사용한 분해에서는 550 K에서 CH_x의

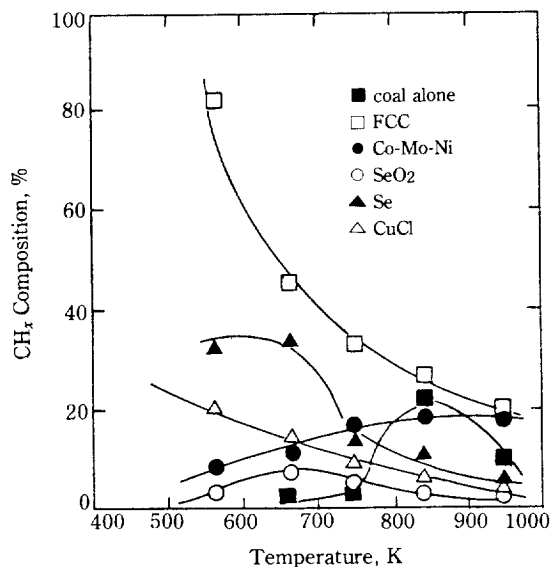


Fig. 4. Effect of catalyst on the CH₄ + C₂H₆ composition evolved from thermal analysis under nitrogen atmosphere.

발생량은 많아 약 90%에 달하나, 온도가 높아지면 발생량은 급격히 감소된다. 낮은 온도 범위에서 대단히 큰 조성의 수소를 발생시켰던 Co-Mo-Ni 촉매는 관측한 온도 범위내에서 상당히 일정한 CH_x 조성을 지니고 있으며, 온도 상승에 따라 CH_x 조성은 다소 증가하고 있다. Se 촉매는 673 K에 이르기까지는 CH_x 의 조성은 약 30%로 거의 일정하게 유지하다가 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 취하고 있으나, SeO_2 촉매는 전체의 온도 범위내에서 매우 낮은 조성의 CH_x 를 발생시킨다. 온도와 촉매에 따라 발생 기체 중에 포함된 CO_x 의 조성이 Fig. 5에 나타나 있다.

낮은 온도에서 촉매가 없는 열분해는 거의 CO_x 가 발생 기체 중에 대부분을 포함하고 있으나 온도가 증가함에 따라 현저히 감소하고 있다.

SeO_2 촉매의 효과는 촉매 첨가가 없는 열분해 경우와 매우 유사한 경향을 지니고 있는 점이 특이할 만하다. CuCl 촉매는 낮은 온도에서 상당히 큰 CO_x 를 생성하다가 750 K 전후에서 CO_x 의 조성은 약 40%로 최소가 되며, 그 이후 증가하고 있으며, FCC 촉매는 약 800 K 부근에서 최대인 약 60%의 조성을 생성한다. Se 촉매는 낮은 온도에서 비교적 큰 탈산소 능력이 있으나, SeO_2 촉매에 비하여 CO_x 발생이 작으며, 온도의 증가에 더욱 민감하게 나타나 있다. 결국 SeO_2 촉매 첨가는 550-750 K 등 낮은 온도 범위내에서 석탄 입자내에 있는 산소를 일산화탄소 혹은 이산화탄소의

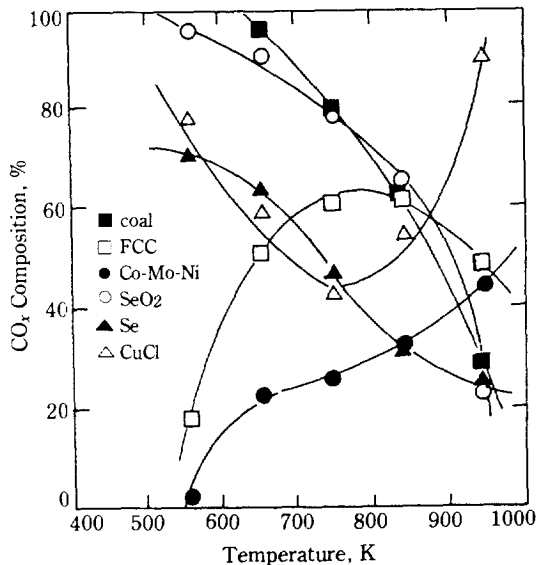


Fig. 5. Effect of catalyst on the $\text{CO} + \text{CO}_2$ composition evolved from thermal analysis under nitrogen atmosphere.

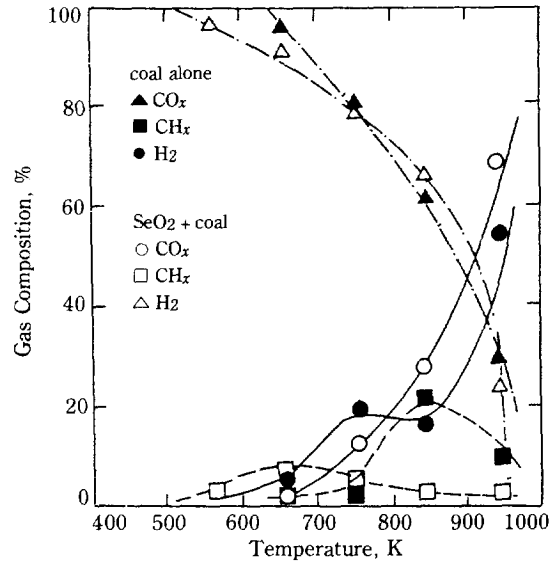


Fig. 6. Comparison of composition of gas evolved from thermal analysis of coal alone and in the presence of SeO_2 .

형태로 분리시키는 탈산소 능력이 강하며 더우기 CH_x 의 발생량이 매우 적은 점으로 미루어 석탄 입자내의 수소는 보존되는 것으로 생각된다. 이와같은 경향은 Se 촉매에서 볼 수 있으며 SeO_2 촉매에 비하여 수소와 CH_x 의 발생량이 많다.

Fig. 6은 SeO_2 의 촉매 효과를 알기 위하여 촉매를 첨가하지 않은 열분해 경우와 비교하여 도시한 것이다.

SeO_2 촉매는 석탄만의 열분해와 비교할 때 낮은 온도에서 높은 산소제거 능력을 보이고 있으며, 높은 온도에서 수소의 발생이 시작되며, CH_x 의 발생은 다소 많음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2에서 보인 기체의 총 발생량에 따라 각 성분 기체의 절대량에서 견주어 볼 때 SeO_2 첨가는 낮은 온도에서 매우 큰 산소제거 능력이 있음을 시사하고 있다.

Fig. 7은 SeO_2 촉매의 탈산소 효과를 알기 위하여 촉매가 없는 열분해 경우와 비교하여 온도에 따른 CO_x/CH_x 값을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 낮은 온도에서 SeO_2 촉매를 사용하면 CH_x 에 비하여 CO_x 의 발생량이 많아져 산소가 선택적으로 제거되고 있음을 보여준다.

3-3. 압력 변화에 따르는 SeO_2 촉매 효과

SeO_2 를 첨가할 때 압력 변화가 기체 조성에 미치는 영향을 찾기 위하여 열분해 시작의 초기 압력을 14.7 psia와 51.0 psia(298 K에서 질소압력)으로 유지하고

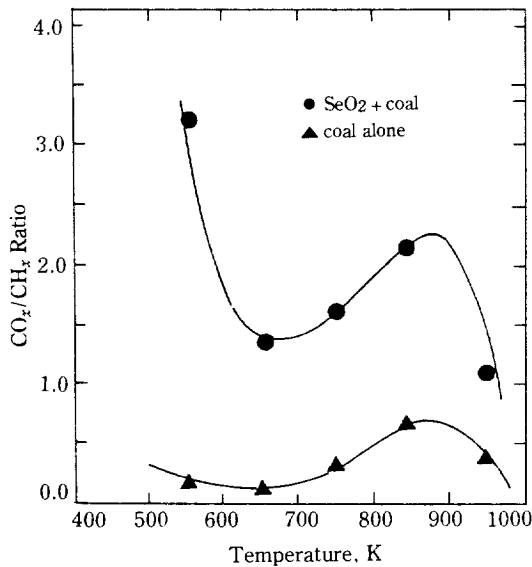


Fig. 7. CO_x/CH_x volume ratio of gases as a function of temperature.

10 K/min의 승온속도로 계속한 후 원하는 반응온도에 서 기체를 채취하여 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

압력이 클수록 낮은 온도 범위(600 K 이하)에서는 CO_x 는 높은 조성을 보이며, 온도가 증가할수록 감소하

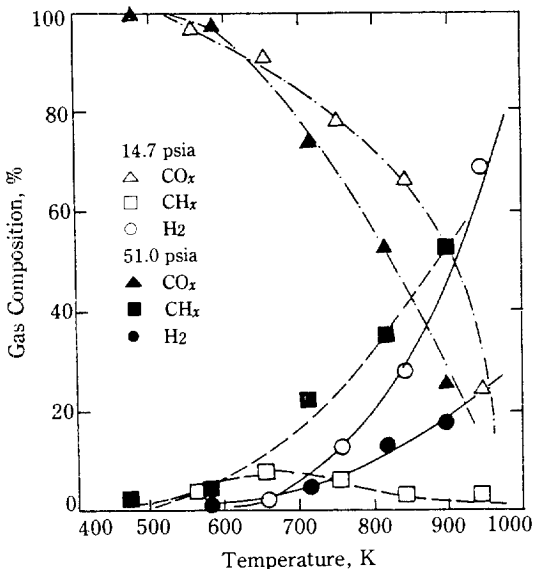


Fig. 8. Effect of pressure on the volume composition of gases evolved from thermal decomposition of coal in the presence of SeO_2 .

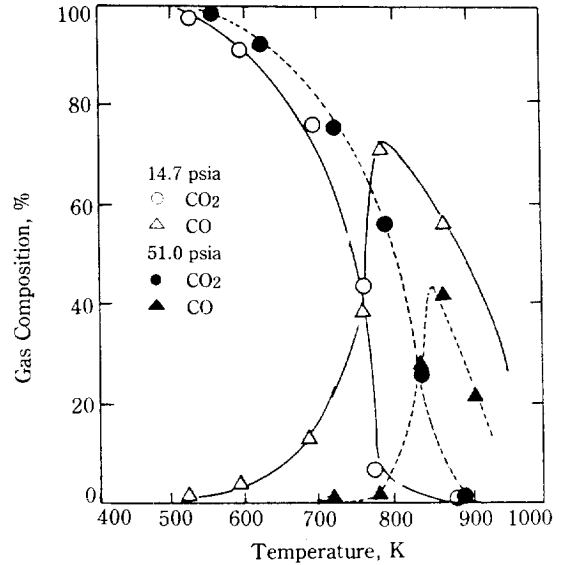


Fig. 9. Effect of pressure on the volume composition of CO and CO_2 in the presence of SeO_2 .

였고, CH_x 는 비교적 낮은 온도에서는 압력에 거의 영향이 없었으나 온도가 증가할수록 CH_x 의 발생은 증가하였다. 한편 H_2 발생은 압력이 증가할수록 전체 온도 범위에서 감소하였다.

Fig. 9는 위의 두개의 초기 압력하에서 발생하는 CO_x 중에 포함된 CO 와 CO_2 의 조성을 도시한 것이다 (Y축의 비율은 전체 발생량을 기준으로 하였음). 즉 높은 압력하에서는 CO_2 조성은 낮은 온도일수록 현저히 증가하였으며, CO 의 발생도 낮은 압력일 때에 비하여 보다 낮은 온도에서 발생하기 시작하였다. 따라서 낮은 온도 범위(600 K 이하)에서 SeO_2 는 압력이 증가할수록 CO 형태보다 CO_2 형태로 발생됨을 알 수 있으며 또한 CH_x 혹은 수소조성은 감소하고 있음을 볼 때 SeO_2 는 석탄 입자에 포함된 수소의 이탈을 감소시키고 석탄 입자로부터 산소를 선택적으로 분리 제거함으로써 입자내의 수소 분율을 증가시킨다는 것을 알 수 있다. 고압하에서 CO 의 발생이 감소되는 이유는 분명치는 않으나 CO 의 공급원인 환배의 합산소구조 부분에서 발생한 유리가 다른 고분자량 분자와 재결합함으로써 CO 로의 전화를 억제시키는데 있다고 본다.

3-4. SeO_2 /Coal 혼합물에 따르는 TGA/DTA 분석

혼합에 따르는 효과를 분석하기 전에 SeO_2 와 Roto 탄의 TGA, DTG 그리고 DTA를 Fig. 10에 나타내

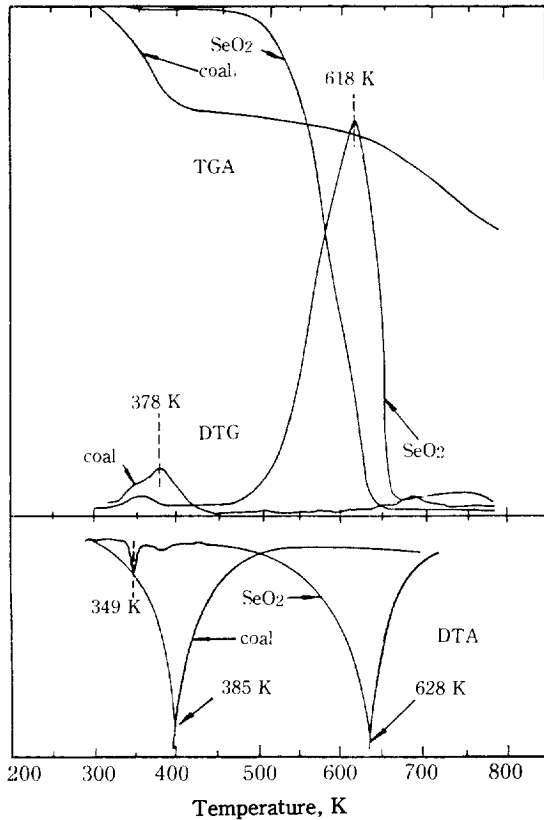


Fig. 10. TGA, DTG and DTA curves of individual coal and SeO_2 .

었다. SeO_2 는 493 K 부근에서 무게 감량이 발생하여 618 K에서 감량 속도가 최대가 되고 633 K 부근에서 감량이 정지하고 있다. 또한 시차별 열분석을 보면 628 K에서 강한 흡열 peak가 보이고 있다.

한편 석탄은 378 K까지의 무게 감량과 흡열 peak는 수분에 의한 영향으로 볼 수 있으며, 628 K에서 강한 흡열 반응으로 보아 열분해가 시작됨으로써 그에 따른 무게 감량이 발생된다고 볼 수 있다.

Fig. 11은 Roto탄과 SeO_2 혼합비를 1/0.7, 1/1.0 그리고 1/1.5로 하여(이 경우 SeO_2 는 상당한 조해 성임으로 증류수를 첨가하여 SeO_2 를 coal에 impregnation시킨 후 이를 378 K에서 진공 증류 방식으로 건조시킴) 각각의 시료를 TGA, DTG 그리고 DTA 결과를 도식한 것이다. Fig. 11에서 특기할 만한 사실은 다음과 같다.

(1) DTG에서 볼 때 SeO_2 첨가는 473-573 K 사이에서 두 개의 상이한 시차별 무게 감량 peak(splited peak)를 볼 수 있으며, 이 현상은 SeO_2 첨가량이 감

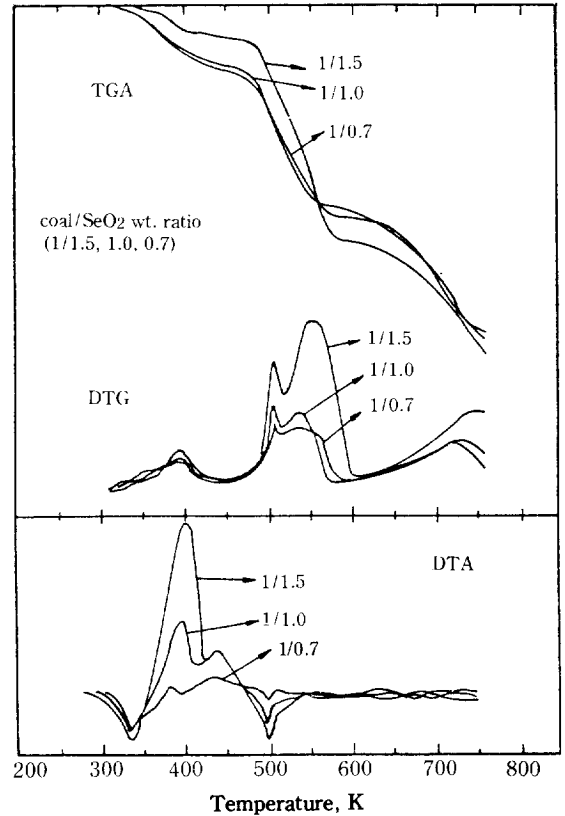


Fig. 11. TGA, DTG and DTA curves of thermal decomposition of coal- SeO_2 mixture.

소할수록 낮은 온도쪽으로 이동하고 있다. 이때 DTA 곡선을 보면 이들은 흡열 반응임을 알 수 있으며, SeO_2 함유량이 증가할수록 강한 흡열 peak가 나타난다. 참고로 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 SeO_2 자체만의 시차별 감량 peak는 618 K에서 일어났으나 coal만의 peak는 378 K이며 흡열 반응이다.

(2) 323 K 전후에서 일어나는 DTA는 석탄과 SeO_2 의 각각의 흡열 반응(Fig. 10의 SeO_2 인 경우 349 K, coal인 경우 385 K)의 상호작용에 의하여 발생된 것이라고 볼 수 있으나, 373-423 K에서 일어난 강한 발열 반응은 Fig. 10에서 찾아 볼 수 없는 coal과 SeO_2 의 혼합에 의하여 발생되는 특징이라 볼 수 있으며, 그 효과는 SeO_2 첨가량이 클수록 더 강하게 나타나고 있다.

이상의 관찰은 저온에서 석탄으로부터 SeO_2 의 산소 제거 효과를 부분적으로 설명할 수 있는 중요한 현상이라고 여겨진다. 즉 373 K와 423 K 사이에서 발생하는 강한 발열현상은 Unger와 Suuberg[9]가 촉매 사용이 없이 점결성이 있는 석탄 열분해 모형을 제시할 때 사

용한 Metaplast, 즉 석탄 분자를 이루고 있는 기본 단위의 가교 결합 사이가 분열됨으로써 열분해가 시작되기 직전의 중간 생성물인 것과 마찬가지로 본 탈산 효과도 SeO_2 와 석탄을 구성하고 있는 입자 사이에 형성되는 중간 생성물이라고 볼 수 있다. 따라서 형성된 중간 물질이 결합 특성에 따라 온도의 상승과 함께 선택적 열분해 속도를 달리하고 있으며, 다음에 오는 흡열 peak는 분해되어 발생된 기체에 의하여 나타난다고 설명할 수 있다.

그러나 보다 자세한 설명을 하기 위해서는 SeO_2 촉매로서의 특성과 합산소 관능기와 선택적 반응 현상을 연구함으로써 가능하다고 본다.

3-5. 시료의 합산소 관능기의 농도

석탄 시료 혹은 반응후의 시료(298 K에서 14.7 psia와 51.0 psia의 질소 압력을 유지한 후 10 K/min의 온도 상승율로 가열하여 503 K에서 5분간 유지한 후 autoclave에서 얻은 고체 시료)를 본 논문의 앞절(2-9)에서 설명한 방법에 의하여 합산소 관능기의 농도를 결정하였으며, 이로부터 석탄에 포함된 각각의 관능기 별로 SeO_2 촉매 효과를 관찰하였다.

시료 크기 입자는 -200~+230 mesh를 이용하였고, 전체의 -OH group은 acetylation 방법을, -COOH group은 ion exchange법을, -O-group은 acetylation 법과 HI-acetylation 법을, $=\text{C}=\text{O}$ group은 oxime법을 사용하였다. 본 습식 분석을 실행함에 있어서 관찰된 것 중 어려움은 석탄 분말이 용액중에 쉽게 젖지 않고 segregation이 일어나며 혼합기인 플라스크 벽면으로 이동하여 용해 효율이 저하되었다. 그러나 장시간의 교반과 석탄 입자의 크기를 더욱 작게함으로써 해결하였다. 각 시료의 반응 조건과 작용기별 농도는 Table 2에 나타냈으며 이때 농도를 나타내고 있는 각 수치는 시료에 있는 SeO_2 를 표준 정량하여 얻은 양과 moisture와 ash의 양을 합하여 시료에서 제한 무게를 기준으로 하여 시료에 포함된 합산소 관능기의 농도를 계산한 무게 백분율이다. 시료에 있는 SeO_2 의 정량은 XRF(X선 형광법) 방법으로 SeO_2 의 표준농도 곡선을 이용하여 구하였다.

Table 2에서 알 수 있듯이 SeO_2 의 촉매 효과는 높은 압력일수록 탈산소 효과가 현저히 나타났으며 또한 hydroxyl, -OH, group과 carboxylic, -COOH, group에서 선택적으로 탈산소 효과가 있음에 비하여 carbonyl, $=\text{C}=\text{O}$, group과 etheric, -O-, group

Table 2. Compositions of oxygen-containing functional groups in coal samples before and after reaction.

(wt %, moisture-ash-free and SeO_2 -free basis)

conditions groups	sample 1 (before reaction)	sample 2 (after reaction at 14.7 psia)	sample 3 (after reaction at 51.0 psia)
hydroxyl (-OH)	5.4 ± 0.2	5.1 ± 0.1	3.2 ± 0.2
carboxylic (-COOH)	6.8 ± 0.1	5.8 ± 0.2	3.5 ± 0.1
carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	1.5 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1
etheric (-O-)	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2	0.9 ± 0.1
Total	14.8 ± 0.6	13.4 ± 0.6	8.9 ± 0.5

에서는 촉매에 대하여 안정하였다.

4. 결 론

실험적 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. SeO_2 는 Se 혹은 액화반응에서 주로 사용하는 수소 전달능력이 큰 금속염화물 촉매에 비하여 산소제거 능력이 크며 이 현상은 낮은 온도(600 K 이하)와 큰 압력에서 현저히 나타났다.
2. SeO_2 를 첨가하여 열분해 할 때 발생하는 합산소 기체의 공급원은 주로 석탄에 포함된 carboxylic (-COOH)와 hydroxyl(-OH) group의 분해에 기인하며 carbonyl($=\text{C}=\text{O}$)와 etheric(-O-) group은 SeO_2 존재에 대하여 비교적 안정하였다.
3. SeO_2 의 산소제거에 대한 촉매 효과는 373-423 K 사이에서 SeO_2 와 석탄사이에 중간 생성물이 형성되어 이 중간 물질이 반응온도에 따라 선택적으로 분해되는 것으로 사려된다. 발생기체는 주로 일산화탄소와 이산화탄소로서 구성되었고, 발생 기체 중에 포함된 이산화탄소의 조성은 낮은 온도와 높은 압력에서 현저히 크게 나타났다.

후 기

이 논문은 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O. and Farcasiu, M.: "Coal Liquefaction, The Chemistry and Technology of Thermal Processes", Academic Press, N.Y. (1980).
2. 眞田雄三: 燃協誌, **62**, 160 (1983).
3. 眞田雄三: "炭素材料의 有効利用", CPC研究會, 80 (1983).
4. 守富 寛, 永石博志, 成瀬雅彦, 眞田雄三, 千葉忠俊: 燃協誌, **62**, 254 (1983).
5. Obara, T., Yonoko, T. and Sanada, Y.: *Liq. Fuel Tech.*, **1**, 59 (1983).
6. Juntgen, H.: *Fuel*, **63**, 731 (1984).
7. Nagaishi, H. and Sanada, Y.: "Kinetics of Coal Liquefaction", personal information.
8. Blom, L., Edelhausen, L. and Van Krevelen, D.W.: *Fuel*, **36**, 135 (1957).
9. Unger, P.E. and Suuberg, E.M.: "18th Symposium on Combustion", The Combustion Institute, Pittsburgh, 1203 (1981).