

IV. 해외 주요 국가의 기술동향 분석

석탄직접액화공정은 크게 single-stage 공정과 two-stage 공정의 2종류로 구분할 수 있다.

표 3. Single-Stage 석탄직접액화 공정

Process	Developer	Country
Kohloel	RAG/Veba Oel	Germany
NEDOL	NEDO	Japan
H-Coal	HRI (predecessor of HTI)	USA
Solvent Refined Coal (SRC-I and SRC-II)	Gulf Oil	USA
Conoco Zinc Chloride	Conoco	USA

표 4. Two-Stage 석탄직접액화 공정

Process	Developer	Country
HTI Coal Process or Catalytic Multi-Stage Liquefaction (CMSL)	DOE and HTI (subsidiary of Headwaters, Inc.)	USA
Catalytic Two-Stage Liquefaction (CTSL)	DOE and HRI (predecessor of HTI)	USA
Liquid Solvent Extraction (LSE)	British Coal Corp	UK
Brown Coal Liquefaction (BCL)	NEDO	Japan
Lummus Integrated Two-Stage Liquefaction (ITSL)	Lummus	USA
Chevron Coal Liquefaction (CCLP)	Chevron	USA
Kerr-McGee ITSL	Kerr-McGee	USA
Consol Synthetic Fuel (CSF)	Consol	USA
Mitsubishi Solvolysis	MHI	Japan
Pyrosol	Saarberwerke	Germany
Close-Coupled Two-Stage Liquefaction (CC-TSL)	Amoco	USA
Supercritical Gas Extraction (SCE)	British Coal Corp.	UK

Single-stage 공정은 단일반응기에서 석탄의 열분해와 수소화가 같이 일어나도록 구성되어 있고, two-stage 공정은 2개의 반응기가 직렬로 연결되어, 첫 번째 반응기에서는 석탄이 열분해되고, 두 번째 반응기에서는 수소화가 이루어져 액화유가 생성되도록 구성되어 있다. 표 3과 4는 국가별로 개발되어진 single-stage 공정 및 two-stage 공정을 나타낸 것이다.

1. 미주

가. 미국

1) 기술수준 및 R&D 동향

미국은 1970년 후반부터 80년대 초반의 오일쇼크기간동안 수십억불의 석탄 직접액화 프로젝트를 진행하면서 여러 석탄직접액화공정에 대한 기반연구와 상용연구를 실시하였다. 그러나 1980년대 이후로 원유가격이 안정되면서 석탄직접액화에 대한 상업화 계획인 연기되었으며, 그 결과 석탄직접액화 공정개발의 연구를 위한 시간적 여유가 생겨, 이른바 single-stage 공정에 비하여 효율이 우수한 two-stage 공정이 새로이 개발되었다.

1970년대의 석탄액화기술은 고온 및 고압반응에 의한 탄화수소기체의 과다생성, 낮은 수소이용효율, 저품질의 재순환 용매, 그리고 생성물의 품질이 낮다는 것이 단점으로 지적되었다. 1975~1982년 사이의 4종류의 single-stage 공정이 상업화를 목표로 개발되었으며 그 종류는 H-Coal, EDS (Exxon Donor Solvent), SRC-I 그리고 SRC-II이다. 그러나 이 기술들은 모두가 기존의 고온 고압반응 기술에 기초한 것이라고 할 수 있다.

1980년대에 들어서 single-stage 공정을 기초로 한 two-stage 공정이 개발되었고, 이 공정은 각 반응 단계를 최적화시키기 위한 공정으로 볼 수 있다. 결국 보다 더 완만한 반응 조건하에서 고품질의 증류유, 낮은 탄화수소 기체 생성물에 따른 수소 이용효율을 높일 수 있게 되었다. 액화유의 품질면에서도 잔사찌꺼기, 공해물질인 비균일원자의 함량이 낮고,

H/C 비는 기존 타공정에 비하여 상대적으로 높은 특성을 갖게 되었다. 따라서 이 액화유는 기존 공정에서 생산된 액화유에 비하여 보다 더 낮은 반응온도 및 압력하에서 쉽게 정제가능하고 촉매의 비활성도 및 수소 소모량이 상대적으로 낮다는 장점을 지니게 되었다.

지금까지 미국에서 개발된 주요 single-stage 공정 및 two-stage 공정의 특성은 다음과 같다.

(1) SRC-I (Solvent Refined Coal - I) 액화공정

본 공정은 그림 1에서 보여지듯이 미분탄과 공정에서 생성된 용매를 이용하여 고체연료를 생산한다. 또한 추가 수소를 투입하여 10-14 MPa 압력하에서 700~740 °C로 가열하여 액화시킨다. 조업 결과 반응시간 20~60분에서 92~95%의 액화가 이루어짐이 확인되었고, 반응기 산물은 가스와 슬러리로 분리되며, 분리된 가스는 scrubber내에서 정제되어 황화수소와 이산화탄소를 제거한다. 정제된 가스는 재사용되며, 별도의 수소가 첨가된다.

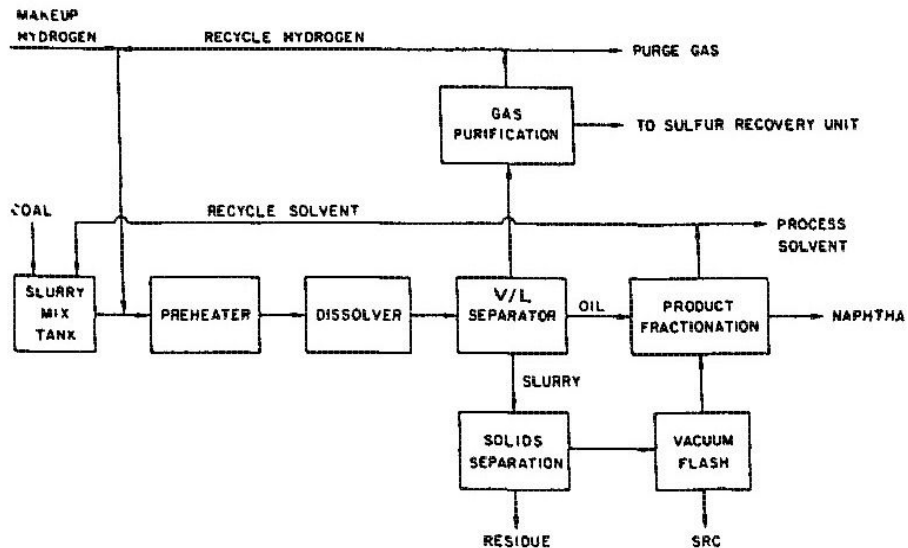


그림 1. SRC-I 액화 공정도

한편, 가스와 분리된 슬러리는 588 K로 냉각되고 0.8 MPa로 감압시킨 후 로터리드럼 또는 필터로 미반응석탄, 광물질 등의 고체를 SRC로부터

분리한다. 실제 조업시에는 본 고체물을 가스화 시켜 수소 생산에 이용한다. 고체와 분리된 액체는 진공 증류되어 용매와 비증류산물 (SRC)로 분리되고 이 SRC는 냉각되어 고체화된다.

SRC산물은 회분 함유량이 매우 낮고(<0.1%) 유황 함량은 0.6~0.9%, 연소열은 37.2 MJ/kg이 본 공정에 의한 pilot plant를 운영하면서, 용매 활용도 및 양이 액화도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, 수소농도 및 비점이 높은 순환 용매가 액화도를 상승시킨다. 따라서 순환 용매의 비점이 450~700 K에서 505~700 K로 상승함에 따라 용매와 석탄 비율을 2.2:1에서 1.8:1로 저하시킬 수 있었다. 또한 반응기내 수소 압력 증가는 액화 반응율을 상승시켜 수소 소모를 증가시키며, 액화도를 높인다. 한편 낮은 수소 압력은 용매분해를 촉진시키며, 가스 및 저분자물질 생성을 증진시킨다.

두 pilot plant를 운영하면서 문제시 되는 점은 반응 생성물의 고액 분리다. 즉, 고점도로 인하여, filtering에 어려움을 겪었으나 Kerr-McGee deashing process, C-E lummus antisolvent deashing process, UOP DEMEX process 및 vertical-leaf filter (U.S.Filter Co.)등에 의한 해결책이 논의되고 있다.

(2) SRC-II (Solvent Refined Coal-II) 액화공정

본 액화공정은 SRC-I 공정을 부분 개조한 것으로서 반응 생성된 슬러리 일부를 순환시켜 용매와 함께 투입한다. 이에 따라 생성되는 산물은 액체상으로 비점의 범위는 490~728 K에 속한다. 공정도는 그림 2에서 나타나듯이 반응기까지 과정이 SRC-I 과 같지만 반응기에서 생성된 슬러리가 두 경로로 나뉘어 지는 데서 차이가 있다. 즉, 한 경로 나뉜 슬러리는 순환되고 다른 한쪽은 진공 증류되어 naphtha, middle 및 heavy distillates로 분리된다. 이 때 잔류물은 중질유, 미반응석탄 및 광물질로 구성된다.

SRC-II 공정은 SRC-I 공정과 비교할 때 2배의 수소 소모 (4~5%)와 함께 높은 액화도를 유지하며 그 이유는 다음과 같이 파악된다. 우선 반응 압력이 SRC-I 의 10MPa 보다 높고 (13.2MPa), 원료 투입율의 저하 및

반응기 용적이 큰 데 따른 반응시간 증가이다. 또한 반응 슬러리 순환으로 석탄내 광물질의 일부가 촉매 역할을 하는 것이다.

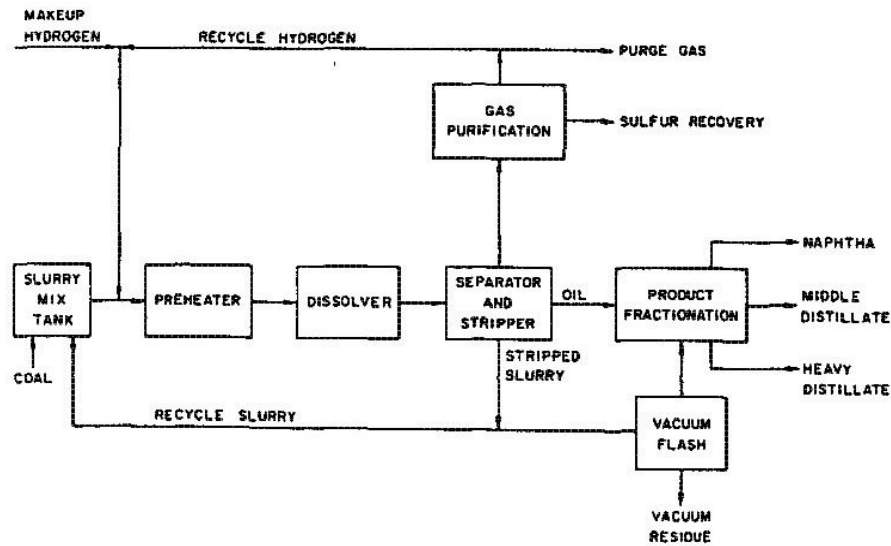


그림 2. SRC-II 액화 공정도

본 공정은 진공 증류과정에서 미반응석탄, 광물질 등 고체가 잔류물로 생성되므로 SRC-I 공정의 고액 분리 과정이 생략된다. SRC-I 공정에서 고액 분리시 문제가 심각한 점을 감안할 때 그 과정의 생략은 SRC-II 공정의 큰 장점이다. 이때 액화도 및 산물 분량은 원료탄 특성과 밀접한 관계가 있다.

탄질별 조업 결과, 경질유 생산을 증가시키기 위해서는 원료탄 농도를 낮추고 반응시간을 증가시켜야 하는 것으로 나타났다. 또한 반응온도를 725~735 K로 유지함으로써 최대 수소소모 및 액화도를 얻을 수 있었다.

(3) EDS 액화공정

Exxon Research and Engineering Co.에서 개발한 본 공정은 1970년대에 이어 1980년대에도 하루 생산 250톤의 대규모 시험 조업을 마친 상태이며, 촉매를 사용하여 용매를 수소화 시키는 특징을 갖고 있다. 즉, 액화산물 증류시 478~728 K의 비점을 갖는 용매를 분리하여 촉매(Ni-Mo, Co-Mo)로 수소화시켜 수소첨가용매로 순환시킨다. 반응기는 상승흐름의 PFR식으로 내부는 4단계로 구분된다. 이때 반응기 온도는

700~744 K, 압력은 10.3~13.8 MPa을 유지하며, 반응생성물은 증류법에 의해 탄화수소가스, naphta 증류유 및 진공 잔류물로 분리된다. 잔류물은 flexicoking 공정에서 공기와 증기를 이용하여 중질유, 저연비 연료가스를 생산하게 되며, 이때 광물질은 회분으로 분리된다. 본 flexicoking 공정은 이미 상용화 되었으며, coking과 유동층 가스화를 이용한다. 액화에 이용되는 수소는 액화생성가스의 steam reforming 공정으로 생성시킨다. EDS 액화 공정도는 그림4에 나타나 있다.

본 공정에 의한 액화도는 원료탄질, 비점, 용매특성에 의해 주로 좌우된다. 특히 용매는 다음의 두가지 큰 역할을 한다. 즉, free radical에 수소를 공여하여 안정화시키는 작용과 원료탄을 반응조직에 분산 이동시키는 것이다. 이때 단위 원료탄당 용매량을 줄일수록 경제성이 향상된다. 원료탄 농도증가는 수요 용매량을 감소시킬 수 있으며, 반응기 크기를 줄일 수 있다. Pilot plant 시험결과 원료탄 농도증가에는 한계가 있으며, 용매량이 너무 적을 때 조업상 문제는 물론 액화도 저하 및 액화물의 연소열도 낮아지는 것으로 나타났다.

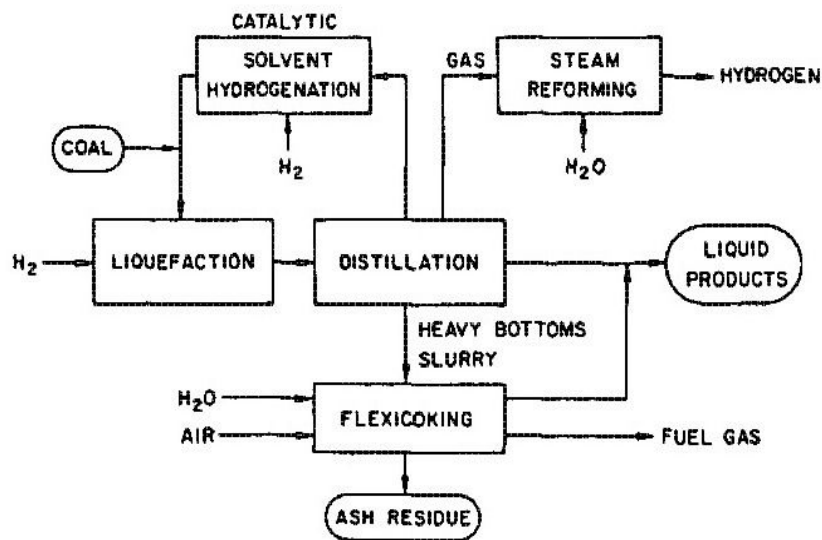


그림 3. EDS 액화 공정도

본 공정에서 사용되는 촉매는 액화산물인 asphaltene, preasphaltene 또는 광물질과 직접 접촉하지 않으므로 수명이 긴 것이 특징이며, 진공증류 및 flexicoking 공정으로 고체를 분리하므로 직접고액분리에 따른 어

려움이 없다. 탄질법 조업결과 저급탄은 높은 칼슘 함량 및 잔류물의 고 점도로 인하여 조업 상 문제가 많다. 특히 반응기 내벽에 탄산칼슘이 축 적되는 현상을 방지하려면 액화전에 SO₂가스로 석탄내 칼슘을 CaSO₄로 변환 시켜야 한다. 또한 잔류물의 점도를 낮추기 위하여 반응시간을 연장 시키거나 진공 증류기의 양을 조절하여야 한다.

(4) H-coal 액화공정

본 공정을 1964년부터 Hydrocarbon Research Inc.에서 개발되어온 액화방법으로 직접 촉매를 사용하는 대표적 방식이다. 본 공정은 1970년 대에 이어 1980년대에 들어서 하루생산 200톤의 대규모 시험가동을 거 친, 상용화가 가능한 방법이다. 본 공정은 최종 원하는 연료 종류에 따라 fuel-oil mode 또는 syncrude mode로 조업가능하며 공정도는 그림 4에 나타나 있다.

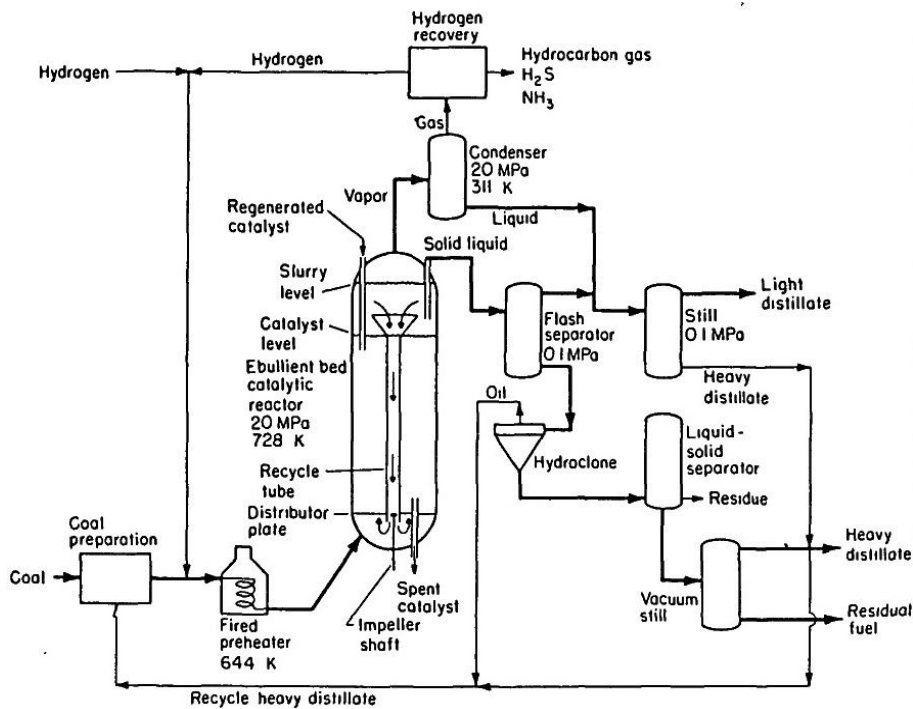


그림 4. H-coal 액화 공정도

건조된 미분탄은 순환유와 혼합되어 20 MPa로 투입되어 수소와 혼합

된다. 이 혼합물은 644 K로 가열되어 ebullated-bed catalytic reactor로 하부에서 주입된다. 반응기내에서는 촉매가 유동층상태로 부유하면서 석탄액화를 진행시킨다. 이때 촉매는 약간씩 투입 및 배출하면서 반응기 내에서 활성도를 유지시킨다. 반응온도는 727 K를 유지하며, 반응기내에 튜브를 설치하여 반응물을 순환시킨다.

반응기에서 배출되는 증기는 냉각되어 액화 분리한다. 또한 생성가스는 scrubber를 통해 탄화수소, 암모니아, 황화수소 등을 제거한 후 수소는 순환시킨다. 반응기 하부에서 배출되는 슬러리는 상압으로 감압되어 증류 분리한다. 증류는 상압 및 진공의 두 공정을 거쳐 세부 분류된다.

본 공정도 SRC-I 과 마찬가지로 고액분리가 문제시된다. 본 공정에서는 hydrocyclone에 의해 순환액으로부터 약 60 %의 고체분리가 가능하다. 또한 syncrude mode에서는 진공 증류시 여분의 고체물질 제거가 가능하지만 fuel-oil mode에서는 그 분기라 어려운 단점이 있다.

이상에서 언급한 single-stage 공정들은 기술적으로는 각기 타당하지만 경제성이 낮다는 것이 단점으로 지적된다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 single-stage 공정에 비해 석탄액화 및 수소이용효율이 높은 two-stage 공정이 개발되었으며 그 종류는 다음과 같다.