

## (5) NTSL (Non-integrated Two Stage Liquefaction) 공정

1970년대 후반에 들어서, SRC-I 공정에 의하여 보일러용 고체연료를 생산한다는 것이 경제성이 맞지 않아서 수송연료와 같은 고부가가치의 연료를 생산하는데 초점이 맞춰졌다. 이렇게 하기 위하여 SRC-I 공정에서 나온 잔사 (residue)를 수소화 분해하여 증류유로 전환시킬 필요가 생겼으며 이를 위하여 Chevron과 Mobil에서 고정층 수소화 분해 방법을 시도하였지만 잔사에 포함된 소량의 회분에 의한 고정층 반응기의 막힘 현상과 수소화 발열에 의한 방향족 분자의 코우킹에 따른 촉매의 급격한 비활성 현상에 의하여 중단되었다.

그런데, 그 후 SRC-I (thermal liquefaction unit) 공정의 잔사는 유동상(ebullated-bed) 기술의 변형 공정인 LC-finishing에 의하여 성공적으로 경질화가 가능하게 되었다. 결국 SRC-I 공정에 수소화 분해공정 (LC-finishing)이 직렬로 연결되어 있으며 그 중간에 SRC-I 공정에서 생성된 액화 생성물과 회재성분을 분리하기 위한 CSD (critical solvent deashing) 공정이 삽입된 소위 NTSL 공정이 최초의 2단 공정으로서 착안 개발되었다.

이 공정은 잔사의 전환율을 높이기 위하여 hydrocracking 공정을 도입하였지만 SRC-I에서 나온 잔사의 반응성이 낮아서 이를 완전히 전환시키기 위해서 고온 (427°C 이상) 및 장시간의 체류시간 (1.7 lb feed/hr · lb catalyst 이하)을 필요로 하였다.

실제로 적절한 반응기 크기와 온도를 유지하고, 촉매의 급격한 비활성화 현상을 막기 위하여 잔사의 전환율은 80% 이하로 유지하게 되므로 상당량의 미반응 잔사가 증류유와 함께 배출되며, H-Coal 공정에 비하여 수율은 높지만 열분해 반응기에 있어서 과도한 수소화로 인하여 아직도 수소 소모량이 높다는 단점을 지니고 있었다. 결국 이 공정 개선의 필요성이 대두되어서 새로운 2단 공정이 개발되었다.

1970년대 후반에 열분해 반응에 의한 석탄전환 (THF 혹은 quinoline 가용분)은 불과 1-5분의 짧은 반응시간 [SCT(short contact time)] 이내에 완결되며, 반응시간을 더 연장시킬 경우, 전환율이 약간 증가하지만, 가스의 생성량이 동반 상승하게 되므로 실제 액화유 수율에는 별 도움을

주지 못하게 된다는 연구결과가 보고 되었다. 또한 이 짧은 반응시간동안에는 기체상 수소에 의한 수소화 반응은 무시할 정도이며 용매에 의한 수소공급이 원활하지 않은 경우에는 생성물은 preasphaltene과 같은 벤젠 불용분의 양이 상대적으로 높게 되는데 이는 반응기 내지 수송관에서 침적이 되는 요인이 되므로 초기 반응단계에 있어서 원활한 수소공급이 필수적이며, 특히, 액상 용매에 의한 수소화가 중요하다고 보고 되었다.

한편, CSRD (Cities Service Research & Development)에서 SRC-I의 잔사를 LC-finishing에 의해서 상대적으로 낮은 온도 (399-415℃)하에서 수소화 분해 시켰을 때, 가스 수율은 낮고, 수소 이용효율이 높은 것으로 나타났다.

따라서 이상의 SCT-열분해 반응과 저온 LC-finishing을 조합한 공정으로서, LC-finishing에서 배출되는 용매를 SCT-반응기(첫째단)에 공급하는 조합 2단 공정(integrated two stage liquefaction)이 최초로 구상되었으며, Lummus에서 개발한 ITSL을 토대로 Wilsonville에서 파일롯트 실험을 거쳐서 본 공정조합의 효율성을 실증하게 되었다.

#### (6) Lummus ITSL 공정

위에서 기술한 조합 2단 공정이 Limmus에 의해 1980-1984년에 설계, 건설되었으며, 500 lb/일 규모의 PDU (process development unit)가 가동되었다. 이 공정은 이 후에 개발된 2단 공정의 선두 주자라 할 수 있으며 주요한 특성은 다음과 같다.

이 공정은 전술한 바와 같이 SCT-열분해 반응단계와 LC-finishing 경질화 반응단계로 구성되어 있다. 우선 석탄과 LC-finishing에서 유도된 재순환 용매를 슬러리화시켜서 SCT 반응기에서 액화시켜서 THF 혹은 quinoline 가용분으로 전환시키며, LC-finishing 단계에서 잔사를 수소화 및 수소화 분해반응에 의하여 증류유로 전환시킨다.

회재성분은 ASDA (Anti-Solvent De-Ashing) 공정에 의하여 제거되며, 이 공정은 석유에 있어서 탈 아스팔트 공정과 유사하다. 액화유는 -343℃의 증류유가 되며 재순환 용매는 +350℃의 중질 수소화 상압잔사가 되며 여기에는 미반응 잔사도 일부가 포함된다.

## (7) Wilsonville ITSL 공정

Wilsonville 공정은 1974년에 6톤/일의 처리용량을 갖는 SRC-I 공정이 건설되어서 14년 동안 계속 가동되었다. 이 기간 동안 3가지의 커다란 공정변화가 있었으며, 첫째는 1978년에 고체물질을 분리하기 위한 여과장치를 CSD (Critical Solvent Deashing) 설비로 대체하였고, 둘째로, 1981년에 HRI에서 개발한 유동층 수소화 처리 반응기(ebullated bed hydrotreater)를 재순환 용매와 생성물의 고급화를 위하여 설치하였으며, 셋째는, 1985년에 새로운 수소화 처리반응기를 추가 설치함으로써 ITSL 공정조합이 가능하게 되었다. Lummus ITSL의 연구결과에 의하여 Wilsonville에서 3톤 석탄/일 규모로 확대하여 가동하였으며 이 공정조합은 이미 언급한 Lummus ITSL 공정과 같다. 이 공정조합은 CSD가 열분해반응기와 촉매 수소화반응기 사이에 있게 되며 열분해 반응기로 도입되는 재순환 용매는 촉매 수소화반응 생성물로부터 얻어진다.

이 공정은 증류유 수율은 54% (daf 석탄 기준)가 확인되었으며 이는 실제 예상했던 수치보다 낮은 값으로서 그 이유는 CSD 고정에 있어서 중합반응에 의하여 석탄 전환율이 92%에서 88%로 낮아졌고 SCT 생성물 중에 포함된 preasphaltene 성분이 회재와 더불어 농축되어서 배출되므로 이와 같은 수율이 저하가 일어남이 확인되었다.

이상에서 전술한 ITSL 공정은 1단계인 SCT-열분해 반응과 2단계인 수소화 처리 반응기 중 화자의 반응 온도가 전자보다 10℃ 낮게 운용된다.

또한 대부분의 액화 생성물을 1단계인 열분해 반응에서 최대화시키기 위하여 기존의 SCT에 비해 더 긴 체류시간을 가지며 2단계에서는 주로 수소화반응 시키도록 설계되어 있다. 따라서 preasphaltene의 양이 상대적으로 줄어들게 되고 CSD에서 배출되는 유기물질의 양을 줄임으로써 수율 향상을 이룰 수 있게 되었다.

## (8) RITSK (Reconfigured Integrated Two Stage Liquefaction) 공정

Lummus에서 ITSL 공정의 조합을 SCT-Hydrotreater-ASDA의 순서로 변형하여 실험한 결과, 증류유의 수율이 증가하고 촉매의 수명에는 별 지장이 없다는 연구 결과가 보고 되었고, 이를 토대로 Wilsonville에서 확인 실험을 통하여 실증하였는데 이러한 조합구성을 RITSL이라한다.

석탄의 슬러리화, 열분해 그리고 증류공정은 기존의 ITSL과 같지만 열분해 잔사를 포함한 진공잔사, 미반응 석탄 그리고 회재성분이 분리되지 않고 직접 유동층 수소화 처리 반응기에 도입된다. 또한 반응후 배출되는 액화유를 진공 증류한 후 남은 잔사는 CSD에 도입된다.

재순환 용매는 CSD에서 배출된 탈화된 잔사와 수소화 처리된 증류유로 이루어진다. 이 RITSL을 Wilsonville에서 시험한 목적은 우선 회분을 포함한 미반응 석탄 그리고 증질유기물 등이 기존의 ITSL과 달리 그대로 수소화 반응기에 도입되므로 촉매의 비활성화 현상을 가속시킬 수 있다는 가능성이 있고, 둘째로 CSD에 도입되는 물질이 수소화 처리 반응기에서 배출된 액화생성물을 진공 증류시킨 후 남은 잔사 찌꺼기이므로 ITSL 공정과 물성 특성이 다르기 때문이었다.

이 때 수소화 처리 반응기에 사용된 촉매는 Shell 324M이었는데, 촉매의 활성도는 기존의 ITSL보다 오히려 상대적으로 높음이 확인되었으며 고분자화 반응(retrograde reaction)이 억제되었고 증류유의 수율이 70% 정도로 향상됨이 실험적으로 확인되었다.

## (9) CC-ITSL (Closed Coupled-ITSL) 공정

이 공정은 기존의 RITSL의 각 반응기에 있어서 SCT열분해 반응기와 hydrotreater사이에 있는 증류공정을 제거하고 직접 연결함으로써 압력강화 및 재가압에 따른 동력 손실 문제를 보강하기 위하여 재조합한 2단 공정이라 할 수 있다. 따라서 열분해 반응기에서 배출된 액화 생성물이 직접 수소화 처리 반응기에 도입되므로, 이에 따른 촉매 활성도에 미치는 영향을 조사한 결과, 거의 영향이 없음이 밝혀짐에 따라 이와 같은 공정 조합으로 개선되었으며, 이를 CC-ITSL 공정이라 부른다. 결국 이와 같은

공정조합이 최신 연구 대상공정인 CTSL공정의 모체를 이루게 되었다고 볼 수 있다.

#### (10) CTSL (Catalytic Two Stage Liquefaction) 공정

1985년초에 모든 액화 공정 개발 계획은 CC-ITSL 공정조합을 기초로 한 이단 촉매 공정으로 진보되었으며, 이 공정의 개발 개요는 다음과 같다.

이미 개발된 H-Coal 공정은 고온 (440-450℃) 촉매 공정으로서, 과도한 열분해에 의한 다량의 탄화수소기체 생성과 수소소모량이 높다는 단점이 있다. 고온이 되면 액화 및 경질화 반응에는 유리하지만 수소공여 용매를 만드는데 있어서는 바람직하지 못하다. 따라서 분해반응과 수소화 반응 속도를 조절하고, 용매의 수소공여 능력을 증진시키기 위하여 2단 공정이 개발되었다고 볼 수 있다.

1982년도에 HRI에서 촉매 이단 공정 개념을 최초로 도입하였다(그림 5). 이 공정은 첫 번째 반응기의 온도를 400℃ 정도로 낮춰서 수소화 및 분해반응 속도의 균형을 꺾고 재순환 용매가 반응 도중에 직접 수소화됨으로써 자유기로서의 수소 전달속도를 용이하게 하고, 두 번째 반응기는 수소화 분해반응 속도를 증가시키고, 방향족 용매를 생산하기 위하여 1단 반응기 온도보다 높은 온도인 435-440℃에서 운용하게 된다. 참고로 2단 반응에서 생성된 방향족 용매는 1단 반응기에서 수소화 된다. 이렇게 첫 단 반응온도를 낮춤으로써 수소 소모량 효율을 증가시킬 수 있고 기존 H-Coal 공정에 비해 약 50% 정도의 탄화수소 기체 생성량 감소를 가져오게 되었다.

한편 2단 촉매 공정을 거친 액화 생성물은 두 번의 촉매 수소화에 의하여 경질·고급화가 가능하게 되었고, 또한 탈화 장치로 도입되는 잔사도 기존의 여과장치로도 고-액 분리가 가능하게 되었다.

공정효율 개선, 즉, 액상 증류유의 수율을 높이기 위해서는 화재의 함께 배출되는 잔사의 양을 감소시켜야 하며 결국 잔사를 증류유로 전환시키는 것이 필요하게 된다.

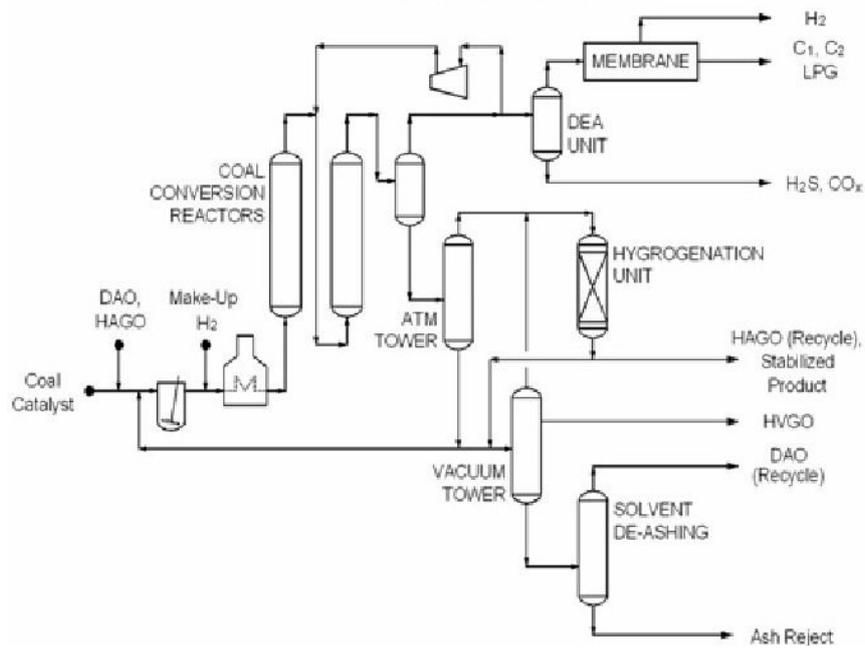


그림 1. CTSL 액화 공정도

기존의 1단 촉매 액화 공정인 H-Coal 공정은 American Cyanamid 1442B인 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용했으며 이 촉매는 석유잔사를 수소화 분해시키기 위하여 기존에 개발된 것이다. 반응 측면에서 보면 석유에서는 열분해가 먼저 일어나고 열분해 생성물의 촉매 수소화에 의한 반응 순서로 되지만, 석탄 액화에 있어서는 수소화 반응이 우선 일어난 후 방향족 수소화합물이 분해된다는 점이 상이한 것으로 알려져 있다. 결국 방향족 분자의 수소화 능력이 잔사의 분해 속도를 좌우하게 된다. 그런데 기존의 H-Coal 공정에 사용된 촉매는 작은 분자의 분해를 위하여 평균 기공 크기 분포가 60-70Å인 담체로 만들어져 있기 때문에 석탄 액화를 위해서는 적합하지 않다는 것이다. 따라서 수소화 효율을 증진시키기 위하여 Co에 비해 수소화 반응에 활성이 더 높은 Ni 조촉매로 대체하고 평균 기공크기 분포도 115-125Å으로 변형시키게 되었다. 이상의 개선에 의해서 CTSL 공정에 있어서 증류유의 수율이 약 76% (역청탄의 경우)로 상당히 높아졌으며 수소 이용 효율은 10 lb distillate/lb H<sub>2</sub> 이상이 되었다. 이외에도 액화유의 성분에 있어서도, 비균일 원자의 함량이 낮은 반면에 H/C-비가 높고, 액화유의 특성이 석유의 성질과 유사하다는 특성을

갖게 되었다.

그런데 1985년 이후 Wilsonville에서 운용하고 있는 CTSL 공정은 HRI에서 운용하는 온도와 달리 첫단은 약 430℃, 둘째단은 약 420℃로 운용하고 있다. 다른 반응조건은 HRI-CTSL과 거의 같으며 공정 수율도 거의 같다고 보고 되었다. 이 공정의 중요 설계개념은 첫단은 열분해 반응이 주반응이고 두 번째 단에 있어서는 용매의 수소화를 주반응으로 보는 견해이다.

## 2) 주요 기술개발 Project

현재 미국에서는 원유의 가격상승과 더불어 석탄액화에 대한 프로젝트가 활발히 진행 중에 있다. 현재 미국의 대표적인 석탄직접액화 프로젝트는 HTI사가 중국 내몽골 지역에 건설하고 있는 세계최초의 상용화 석탄직접액화 플랜트이다. 중국의 국영석탄회사인 Shenhua가 추진하는 직접석탄액화 방식은 미국과 일본이 경합하여 미국 DOE에서 개발된 직접액화 방식이고 HTI사에서 기술 라이선스와 공정설계, 3개의 액화반응기 (2단 슬러리 phase)로 구성될 반응기 기술이 제공된다. 이 석탄직접액화 플랜트는 이미 준공을 바로 앞두고 있으며 2007년 하반기부터 운전을 시작할 예정이다. 중국은 2007년까지 석탄 직접액화에 의한 생산규모를 연간 1백만 톤으로 계획하고 있고, 2013년까지 중국 전체 원유수입량의 10%를 석탄액화유로 대체코자 하고 있다.

또한 이러한 실적을 바탕으로 미국 HTI 사가 필리핀 에너지성을 위하여 필리핀 남동부 지역에 석탄액화 hub 를 구축하는 기술적 경제적 분석을 수행중이다. 마닐라 타임스가 2005년 9월 24일 보고한 바에 따르면 이 프로젝트는 총 28억불이 투자되어 하루 6만 배럴의 합성연료유를 생산할 수 있는 다목적의 플랜트 건설이 가능하고 전기도 같이 생산하는 다목적의 플랜트를 구상하고 있다. 합성연료유 생산량은 필리핀의 전체 운송 유류량의 15%를 담당하고 연간 32억불의 유류비용 절감효과가 있다고 HTI사의 모회사인 Headwaters사에서 2005년 9월 24일 발표하였고, HTI사는 필리핀 H&WB사와 기술제공 협약을 체결하려고 하고 있다고 보도하고 있다. 또한 같은 보도에서 필리핀 에너지차관은 약 2억불

석탄직접액화 프로젝트는 하루 1 만톤의 석탄을 사용하여 6 만 배럴의 합성연료유를 생산할 수 있을 것으로 발표하였다.

HTI사는 필리핀과 마찬가지로 인도의 아삼지역 석탄을 사용하여 상용급 석탄액화 플랜트 건설의 타당성을 Oil India Limited를 통해 수행중이다. 아삼지역 석탄은 HTI 사 석탄분석에 의하면 지금까지 시험한 석탄중 가장 반응성이 좋은 석탄이었고 이에 따라 석탄액화의 경제성도 우수할 것으로 예상되어 진다고 보고 되었다.

## 나. 캐나다

### 1) 기술수준 및 R&D 동향

캐나다의 주요 관심사는 자국의 서부지방에 풍부한 저급석탄과 중질원유를 동시에 처리하기 위한 coprocessing 기술개발에 있으며 이 기술은 중질유 분해공정인 CANMET-수소화분해공정에 기초한다. 이 공정은 원래 석유잔사와 더불어 2-5%의 석탄을 촉매 담지체로 이용하며, 이 때 촉매 성분으로 첨가되는 철염이 석탄에 코팅되어서 수소화 능력을 부가하여 주게 된다. Montreal에 500배럴/일 규모의 연속공정이 1985년에 건설되었으나 운전자료는 대외 기밀로 되어있기 때문에 구체적인 조업조건 및 효율은 알 수가 없다.

Coprocessing이란 투입되는 석탄 비율을 약 30-35%로 증가시켜서 석탄 액화 및 중질원유의 경질화를 동시에 처리하기 위한 기술을 의미한다. 현재 가동되고 있는 대표적인 주요 공정은 CANMET 공정과 ARC 공정의 두 가지를 들 수 있다. 우선 CANMET 공정은 23kg/일 규모의 bench 공정으로서 주 액화 대상석탄은 미국 및 캐나다 동부산 석탄이며 반응온도는 449℃이고 반응압력은 130기압으로서 1리터 용량의 완전혼합 반응기를 사용한다. 이미 언급한 바와 같이 이 공정의 중요한 특징은 석탄 자체에 촉매 성분을 피복시키는데 있다고 할 수 있다.

ARC(Alberta Research Council) 공정은 45.4kg/일 규모의 2단 공정으로서 3L 용량의 CSTR 형태의 고압반응기가 예열기 및 반응기로서 직렬로 연결되어 있다. 이 공정의 주목적은 Alberta 석탄과 중질원유의 조합

에 따른 최적 반응조건을 규명하는데 있다. 구체적인 반응 조건으로는 예열기 온도가 302℃, 반응기 온도는 410-440℃, 반응압력은 2,000-3,000 psig이며 촉매로는 산화철 (0.6wt% on feed)과 dimethyl disulfide (0.36 wt% on feed)가 사용되고 있다.