

석탄의 직접액화 (Direct Coal Liquefaction)

I 기술의 개요

1. 기술의 개요

가. 기술의 정의

석탄의 직접액화란 H/C 원자비율이 0.6~1.0인 석탄을 열분해 하여 생성된 자유기 (free radical)에 수소첨가반응 또는 탄소제거반응에 의하여 H/C 비를 1.2~2.0으로 변형시키는 것을 의미한다.

나. 기술의 개요

석탄직접액화는 석탄을 고온에서 분해하여 자유기를 생성한 후, 수소첨가반응 또는 탄소제거반응에 의하여 석탄의 H/C 비를 변형시키며, 이 때 전자를 열분해, 후자를 수소화 액화라 일컫는다.

이 두 가지 반응은 1차적으로 열분해반응에 의하여 석탄 내의 약성결합 물질 ($E < 50 \text{kcal/mol}$)이 분해되어 다양한 자유기가 생성되고, 2차적으로 적절한 수소공급에 의하여 생성된 자유기가 안정화되어 액화유와 기체 생성물로 전환되는 일련의 과정을 거치게 된다. 그러나 수소공급이 원활하지 못한 경우에는 생성된 자유기들간의 결합에 의하여 코크스와 같이 분해되기 어려운 고분자물질로 형성하게 된다. 열분해에 있어서 수소의 공급원은 석탄 자체에 존재하는 수소의 재분배 (hydrogen shuttling)에 의하여 이루어지나 수소화 액화의 경우에는 기체수소나 수소공여 용매 (hydrogen donor solvent)에 의한다. 이와 같은 자유기 안정화 반응을 자유기 메커니즘 (free-radical mechanism)이라 하며, 자유기 반응에서 순수 수소기체에 의한 안정화 반응은 테트라린 (tetralin)과 같은 수소공여 용매에 의하여 촉매에 의하여 향상시킬 수 있다.

석탄액화에 사용되는 용매는 ①용매 자체에서 수소원자를 공여할 수 있는 수소공여 용매와 ②용매 자체 내에서는 수소공여를 할 수 없으나 외부로부터 수소를 전달받아 공여해 줄 수 있는 수소전달 용매, ③수소공여 기능이나 수소전달 기능이 없이 단지 석탄분말을 슬러리화시켜 주는 석탄 슬러리화 용매의 3종류로 나눌 수 있다. 테트라린의 경우 열분해에 의해 생성된 자유기에 4개의 수소원자를 공여하여 안정화시킬 수 있으며, 테트라린 자체는 나프탈렌 (naphthalene)으로 변한다. 나프탈렌은 다시 기상 수소 등에 의하여 재수소화되어 테트라린으로 환원된다. 이 과정에서 테트라린은 수소공여 용매로서의 기능을 가지고 있으며 나프탈렌은 수소전달 용매로서의 기능을 가지고 있음을 알 수 있다. 테트라린 이외에도 디하이드로 퀴놀린 (dihydroquinoline), 테트라하이드로 퀴놀린 (tetrahydroquinoline) 같은 부분 수소화된 다핵 방향족 물질은 수소공여 효과가 크다. 그러나 데칼린 (decalin)과 같이 완전 수소화된 물질은 매우 안정된 구조를 가지고 있어서 수소공여 기능이나 수소전달 기능이 거의 없고 석탄을 슬러리화 하는 역할만을 한다.

석탄 액화물은 기체, 액체 및 고체의 3상으로 구성된다. 기체 산물은 약간의 탄화수소와 무기기체로 이루어진다. 이때 대부분의 유황 및 질소공해 물질도 생성되며, 유효기체와의 분리를 위하여 정제공정이 필요하다. 본 공정의 본체인 액화산물은 석유와 비교시 수소 대 탄소비가 낮고 방향성이 높으며, 질소 및 산소함량이 많다. 또한 액화공정 및 액화도에 따라 고체 산물은 다량의 미반응탄소 또는 타르를 포함할 수 있다. 고체산물이 다량의 미반응탄소를 포함할 때 석탄 내 회분도 함께 포함하는 타르로서 존재하게 되며, 재액화를 위해 수소 생산에 사용되기도 한다. 한편, 석탄액화가 거의 완전히 이루어졌을 때는 고체산물은 주로 탄내광물질로 구성되며, 정제공정에 의한 분리를 요구하게 된다. 실제로 석탄 액화산물 중 액체 및 고체의 의미는 분리 공정에 의해 정의된다. 즉, 추출시 벤젠 가용 물질 또는 피리딘 가용물질등에 따라 액체 및 고체산물의 양은 변화한다.

석탄직접액화공정으로 생성된 액체 및 고체는 분리공정을 거쳐야 한다. 이 때 고액분리를 어렵게 하는 인자로는 극히 미세한 고체입도, 슬러리의 고점도, 고체 및 액체의 비슷한 밀도, 물리화학적 유사성 등이다. 고체 입

자는 일반적으로 넓은 분포도를 가지며, 평균지름이 0.5 내지 5 μ m 정도로 매우 미세하다. 이때 입도는 액화도 및 공정 조건에 의해 영향을 받는다.

액체산물은 궁극적으로 석유의 대체에너지로 사용함이 목적이므로 석유와의 물성 비교로 그 특성을 규정짓는 경우가 많다. 일반적으로 액체산물은 석유 잔류와 성질이 유사하므로 석유 잔류 분석법에 의해 특성을 분석한다. 액체산물은 석유에 비하여 질소 및 산소화합물의 양이 훨씬 많으며, 분자량은 300내지 1000이내의 좁은 범위에 속한다.

또한 원소 분석에 의하면 액체산물의 탄소 대 수소비가 낮으며, 고중합성을 띄고 있다. 고중합도는 높은 옥탄가로 인하여 가솔린과 혼합하여 사용 가능하지만 공해문제로 인하여 방향성물질 감소를 위한 공정을 필요로 한다. 또한 자체 질소에 의해 연소시 NO_x의 발생이 확인됨에 따라 이를 제거할 분리 공정이 필요하다. 유황도 연소시 SO_x를 생성시켜 대기오염을 유발시키거나 석탄 자체 유황 함량이 1%미만인 경우 현재 EPA 허용치에 합격한다.

또한 석탄직접액화는 원리에 따라서 저온건류법(COED 법), 촉매수소화분해법(베르기우스법, H-Coal 법), 비촉매용제 추출법(SRC 법 EDS 법가 용매분해법)의 3 종류로 나뉜다.

1) 저온건류법

석탄을 비교적 낮은 온도(400~600℃)로 건류하여 얻는 저온타르를 정제하여 액체연료로 만드는 방법으로 COED(coal oil energy development)법 등이 있는데 액체제품의 수율이 낮은 것이 결점이다.

2) 촉매수소화분해법

독일의 F. 베르기우스가 제 2 차 세계대전 이전에 개발하여 실용화한 방법(베르기우스법)으로, 당시는 석탄을 미분화하고 석탄의 액화유와 혼합하여 슬러리 상태로 만들어 황화철이나 염화주석을 촉매로 하여, 수소 공

존하에 고온(400~500℃), 고압(200~700atm) 아래에서 석탄을 수소화 분해 하였다.

역청탄을 원료로 해도 3.6t 의 원료에서 1t 의 가솔린경유액화석유가스(LPG)만을 생산 할 수 있었다. 이처럼 효율이 낮은 주요 이유는 반응조건이 고온고압이고 수소소비량이 큰 것이라는데 있다. 따라서 최근의 기술 개발 목표는 반응조건의 완화와 수소소비량 저하이다. H-Coal 법에서는 활성이 큰 니켈-코발트-몰리브덴계 촉매를 이용하여 반응조건을 완화시키고 동시에 비등상형이라는 반응기에 촉매입자를 충전하여, 활성을 잃은 촉매를 연속 배출하여 재생·순환시킨다.

3) 비촉매용제 추출법

촉매를 사용하지 않고, 석탄의 열분해반응을 수소공여성의 용제 공존하에서 하는 것이다. 즉 석탄 구조 중에는 비교적 약한 화학결합이 있어서 400~450℃의 온도가 되면 급속한 해리반응이 일어날 수 있다. 이 분해 반응에 의해 생성된 radical에 용제로부터 수소가 주어지고, 안정화되면 액화반응이 일어난다. SRC (solvent refined coal)법은 원래 석탄 속의 회분제거를 주목적으로 하는, 용제정제탄 (고형)을 얻는 방법이었는데, 반응조건을 약간 강화시켜 원유에 해당하는 액화유를 생산하는 방향으로 개량되었다. EDS (Exxon donor solvent)법과 가용매 분해법은 모두 원리적으로는 SRC 법과 유사하지만 가용매분해법에서는 석탄계 아스팔트를 용제로 이용한다.