

석탄, 석탄 찌, 바이오매스 등의 고체시료 가스화 반응을 통해 발생된 합성가스를 이용한 SNG 제조공정 연구

김 수현¹⁾, 유 영돈²⁾, 김 문현³⁾, 김 나랑⁴⁾, 김 형택⁵⁾

SNG Production Process Study in the gasification system with various feedstock

Suhyun Kim, Youngdon Yoo, Munhyun Kim, Narang Kim, HyungTaek Kim

Key words : Gasification, Substitute natural gas, Methanation, Water gas shift reaction, Syngas

Abstract : 본 연구에서는 가스화공정과 수성가스 전환공정, CO₂ 분리공정, 메탄화 공정을 주요 구성으로 한 대체(또는 합성)천연가스(SNG, Substitute or Synthetic Natural Gas)제조공정을 대상으로 석탄, 석탄 찌, 바이오매스 등의 다양한 고체시료를 적용하였을 경우 각 시료의 가스화 반응을 통해 얻어진 합성가스를 이용한 SNG 제조 공정 특성을 파악하고자 하였다. 석탄, 석탄 찌, 바이오매스를 적용한 SNG 공정해석 결과 가스화 공정, 수성가스 전환 공정, 메탄화 공정의 운전 온도가 각 800도, 450도, 300도이고, 수성가스 전환 공정 출구의 합성가스 H₂/CO ratio(mol basis)가 3인 조건에서 SNG/Feed ratio는 석탄, 석탄 찌, 바이오매스가 각각 0.35, 0.34, 0.08로 나타났고, SNG Efficiency(%)는 석탄, 석탄 찌 바이오매스에 대해서 각각 61.2%, 48.2%, 17.5%로 나타났다. 또한, 석탄 찌를 대상으로 가스화 공정에서의 산화제 투입 조건 및 스팀 투입조건의 변화에 따른 합성가스 발생 특성을 살펴보았다.

subscrip

WGSR : water gas shift reaction(reactor)
SNG : substitute or synthesis natural gas

1. 서 론

최근의 고유가 현상 및 원유와 천연가스 매장량의 한정성 등의 이유로 원유와 천연가스에 의존하는 기존 에너지 구조를 개선하려는 노력이 활발히 진행되고 있다. 현시점에서 이러한 노력 중의 가장 현실적인 방법으로서 원유와 천연가스에 비해 상대적으로 저렴하고 안정적 공급이 가능한 고체시료(석탄, 석탄 찌, 바이오매스 등)를 활용하여 에너지를 확보하는 방법이 제시되고 있다. 가스화를 통해 얻어진 합성가스(syngas 또는 synthesis gas)는 CO, H₂가 주성분으로서 가스 터빈을 통한 발전뿐만 아니라, 적절한 정제, 분리 및 합성 공정을 통한 다양한 종류의 가스 및 액체 연료는 물론 메탄올, DME, 수소와 같은 화학 원료를 얻을 수 있다. 또한, 수성가스전환공정, CO₂ 분리공정, 메탄화 공정을 통해 SNG를 얻을 수

있고, 현재 국외에서 상용플랜트가 가동 중이다. 본 연구에서는 가스화 공정과 수성가스 전환공정, CO₂ 분리공정, 메탄화공정을 포함하는 SNG 제조공정을 대상으로, 석탄, 석탄 찌, 바이오매스 등의 다양한 고체시료를 적용하였을 경우의 SNG 제조공정 해석 및 SNG 제조공정 중 가스화 공정에 대한 실험을 통해 합성가스를 이용한 SNG 제조공정의 특성을 파악하고자 하였다.

2. 공정 해석 및 실험

2.1 주요 반응 특성

합성가스를 이용한 SNG 제조 공정은 크게 가스화 공정, 수성가스전환공정, 가스 정제 공정, CO₂ 분리공정, 메탄화 공정으로 나눌 수 있으며, 간략한 구성도를 Fig. 1에 나타내었으며, 석탄,

1)~4) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : shkim0605@iae.re.kr
Tel : (031)219-2678 Fax : (031)216-9125
5) 아주대학교 에너지학과
E-mail : htkim@ajou.ac.kr
Tel : (031)219-2321 Fax : (031)219-2969

석탄 화, 바이오매스 등의 가스화 반응에 의해서 생성된 합성가스는 CO와 H₂가 주성분으로서 수성가스 전환반응과 메탄화반응을 통해 최종적으로 대체천연가스로 전환된다.

대체천연가스 제조공정 중 핵심공정이라고 할 수 있는 수성가스전환공정과 메탄화 공정에서의 반응특성을 간략히 정리하면 식 (1), (2)와 같다.

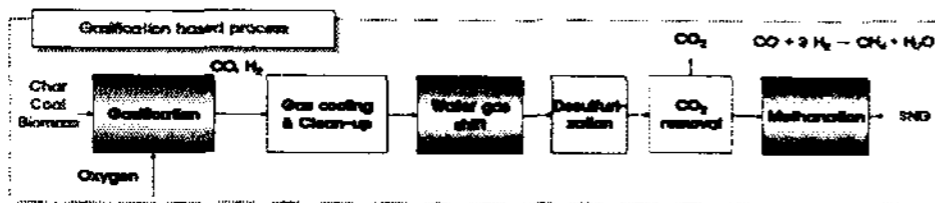
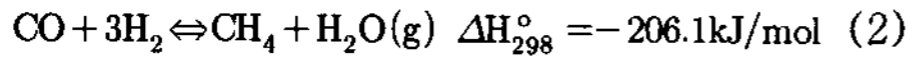
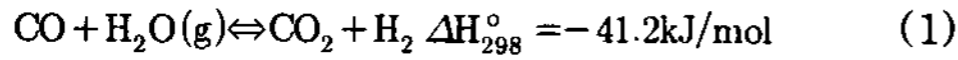


Fig. 1 SNG 제조 공정 구성

수성가스 전환공정은 상업적으로 널리 알려진 공정으로 일반적으로 고온 전환반응과 저온 전환반응으로 나뉘어 진다. 고온 전환반응은 약 350~500℃ 온도 범위에서 이루어지고, 주로 철-크롬 산화 촉매(iron oxide-chromium oxide catalysts)를 사용하며, 저온전환반응은 200~250℃ 온도 범위에서 이루어지며, 주로 납-구리 산화 촉매(zink oxide-copper oxide catalysts)를 사용한다. 수성가스 전환반응은 일반적으로 고정층 단열 반응기를 사용하며, 식 (1)에서와 같이 발열반응이므로, 반응기의 출구에서 온도가 높아지며, 촉매활성과 반응속도는 온도가 높아짐에 따라 증가하나 CO 전환율은 낮아진다. 메탄화 공정은 수성가스 전환공정과 가스정제 공정을 거친 중발열량의 합성가스를 CH₄로 전환하는 최종 공정으로 식 (2)에 나타난 바와 같이 높은 발열반응이다. CO, H₂로부터 메탄화 반응을 통해 충분한 메탄농도를 얻기 위해서는 525℃ 정도에서 유지되어야 하나 촉매에 의해서 촉진되는 반응의 특성상 현재 상용되는 니켈촉매의 일반적인 운전 온도 범위인 300~400℃에서 이루어진다.

2.2 공정 해석 조건

본 연구에서는 가스화 반응을 통해 생성되는 합성가스를 이용한 SNG 제조공정 특성을 파악하기 위하여 상용 공정 해석 프로그램을 이용하여 모델을 구성하고 Table 1에 정리한 대상 고체 시료의 성상과 공정해석 조건에 대하여 가스화 반응을 통해서 생성된 합성가스의 특성 및 수성가스 전환 반응 및 메탄화 반응을 통해 생성되는 최종생성물인 SNG 제조 특성을 살펴보았다. 공정 해석 모델은 가스화 공정, 수성가스 전환 공정, 가스 세정공정, CO₂ 제거 공정, 메탄화 공정으로 구성하였으며, 공정 해석 모델 구성도를 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1 대상시료 조성 및 공정해석 조건

Feed fuel	Coal	Coal char	Biomass	
Proximate Analysis (wt%, as received)	Moisture	11.48	1.38	12.27
	Ash	4.91	10.08	0.83
	VM	28.74	2.52	70.55
	FC	54.87	86.02	16.35
Ultimate Analysis (wt%)	C	71.63	87.13	45.66
	H	4.14	0.23	4.86
	N	0.94	0.95	1.38
	S	0.18	0.21	0.06
	O	6.72	0	34.94
LHV(kcal/kg)	5,754	7,120	4,322	

공정해석 조건

fuel feeding(kg/h)	1
O ₂ /feed ratio(wt. basis)	10
Steam/feed ratio(Gasifier, wt. basis)	0.2
Carbon Conversion(%)	100
Steam/CO ratio(WGSR, mol basis)	2.0
Water Gas Shift Reactor(WGSR) Temperature(High Shift)(°C)	450
WGSR Pressure(atm)	1
WGSR Bypass fraction	0.25
Methanation Reactor Temperature(°C)	300
Methanation Reactor Pressure(atm)	1
H ₂ S Removal Efficiency(%)	99.9
CO ₂ Removal Efficiency(%)	99
Equilibrium & Gibbs free energy minimization	

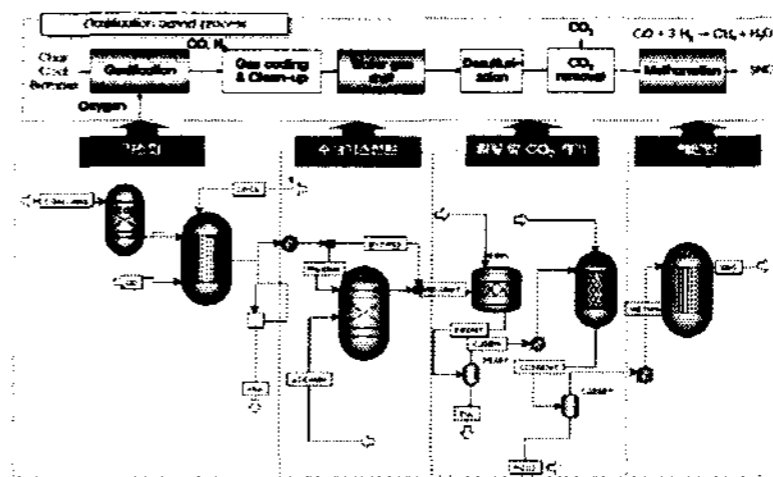


Fig. 2 공정해석 모델 구성도

본 연구는 가스화 반응을 통해 생성된 합성가스를 이용하여 최종적으로 CH₄가 주성분인 SNG를 제조하는 공정을 대상으로 하기 때문에 수성가스 전환공정은 고온전환 반응만을 이용하는 것으로 가정하여 식 (2)에 나타난 바와 같이 CO 1몰에 대하여 H₂ 3몰을 만족하는 수성가스 전환 반응 조건을 결정하였다. 수성가스 전환반응 공정으로 유입되는 합성가스내의 CO농도를 기준으로 공급되는 Steam/CO ratio=2로 가정하였고, 주어진 조건에서 수성가스 전환반응을 통해 생성된 합성가스 내의 H₂/CO ratio=3을 만족시키기 위해 수성가스 전환반응기 유입 가스의 일부를 by-pass 시키는 방식을 사용하였으며, 조건을 만족하는 각 시료에 대한 by-pass 비율은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 수성가스 전환반응기 유입 가스의 by-pass 비율을 변화하였을 경우 반응기 후단의 H₂/CO ratio의 계산을 통해 결정하였다. 공정 해석 프로그램의 특성상 각 반응공정은 평형조건 및 Gibbs free energy 최소화 조건을 가정하였다.

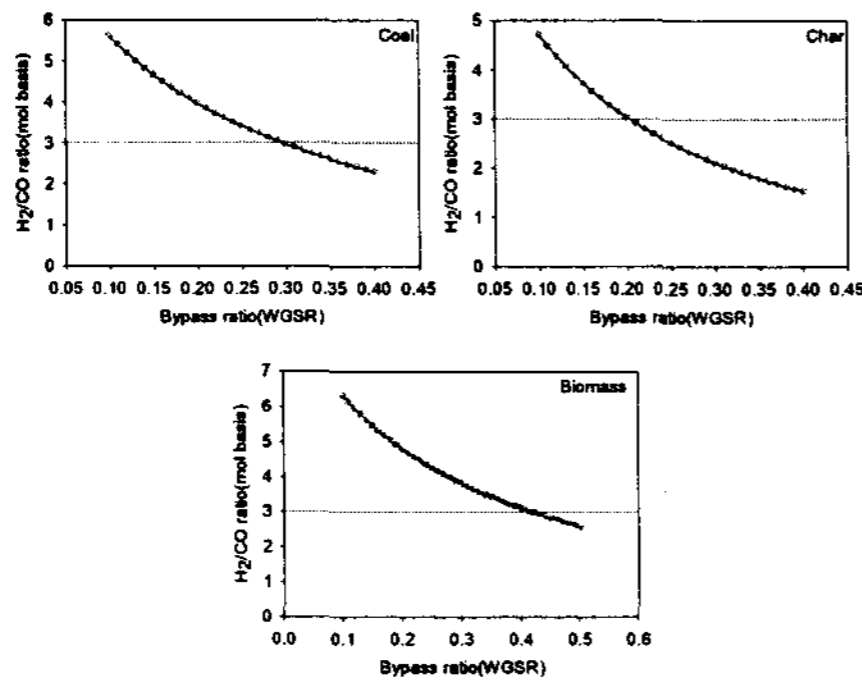


Fig. 3 WGSR의 Bypass 비율 결정

2.3 실험 조건

본 연구에서는 SNG 제조공정 중 SNG 제조에 사용되는 합성가스를 생산하는 가스화 공정에 대한 실험을 수행하였으며, 석탄 화를 대상시료로 하여 O₂/Feed ratio(wt basis)와 steam/feed ratio 조건 변화에 따른 합성가스 발생 특성을 살펴보고, 실험 조건은 Table 2에 정리하였다.

Table 2 가스화 공정 실험 조건

실험 조건	
fuel feeding(kg/h)	1
O ₂ /feed ratio(wt. basis)	0.4~1.0
Steam/feed ratio(Gasifier, wt. basis)	0.05
Gasifier Temperature(°C)	800

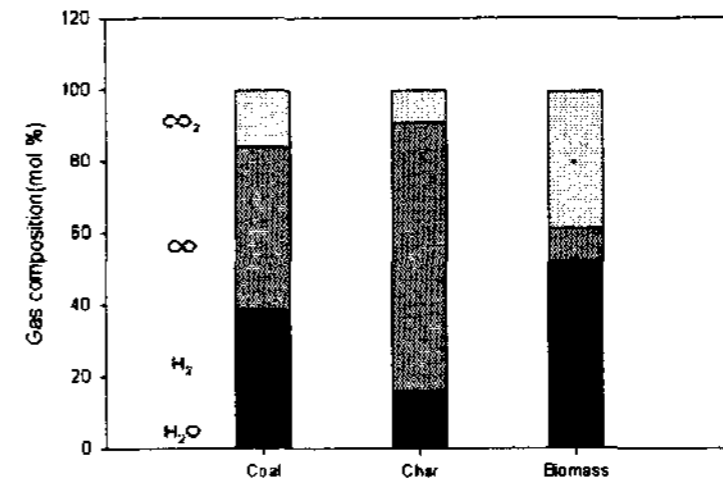
3. 공정해석 및 실험 결과

3.1 공정 해석 결과

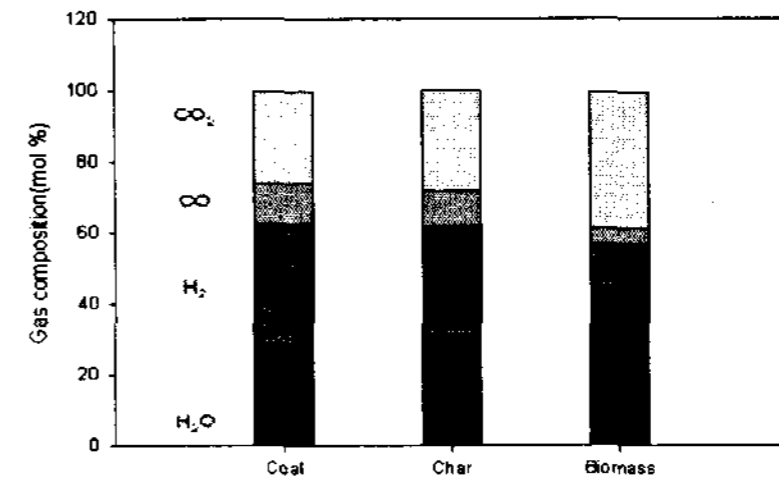
가스화 반응을 통해 생성된 합성가스를 이용한 SNG제조 공정에 대한 Table 1에 제시된 해석 조건을 적용하였을 경우의 결과를 Table 3와 Fig. 4에 정리 하였다.

Table 3 SNG 제조공정 해석 결과

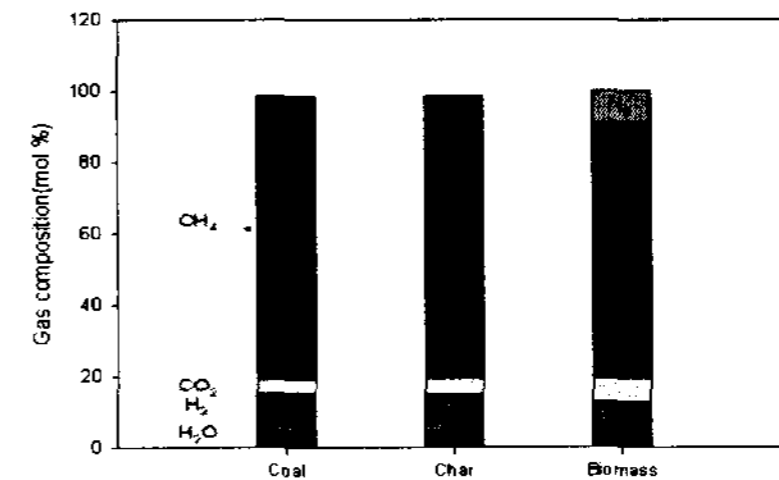
구분		A			B			C		
		Coal	Coal char	Biomass	Coal	Coal char	Biomass	Coal	Coal char	Biomass
합성가스 조성 (mol %)	H ₂ O	9.40	16.0	41.50	28.40	31.20	43.40	4.20	4.20	4.20
	H ₂	29.30	14.60	10.60	34.20	30.60	13.30	11.30	10.90	8.70
	CO	45.10	74.70	9.00	11.20	10.10	4.40	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	15.80	8.70	38.20	25.90	27.90	38.30	3.50	4.20	6.30
합성가스유량 (Nm ³ /h)	CH ₄	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	79.60	79.20	71.70
		2.19	1.78	1.80	3.60	3.91	1.99	0.50	0.49	0.12



A : 가스화기 출구조성



B : WGSR 출구 조성



C : 메탄화 반응기 출구

Fig. 4 SNG 제조공정 해석 결과

해석결과 각 시료 1 kg/h 을 공급조건에 대하여 가스화 반응을 통해서 생성되는 합성가스는 석탄 2.19 Nm³/h, 석탄 화 1.78 Nm³/h, 바이오매스 1.80 Nm³/h 였고, 석탄과 석탄 경우는 합성가스의 대부분이 CO와 H₂ 성분인 반면, 바이오매스의 경우는 CO₂ 가 많은 비율을 차지하였다. 합성가스 내의 CO는 수성가스 전환 공정에서 스팀과 반응하여 H₂와 CO₂로 전환되고, CO₂ 분리 공정, 메탄화공정을 거쳐 CH₄가 주성분인 SNG로 전환된다. 최종 생성된 SNG가스의 양은 석탄 0.50 Nm³/h, 석탄 화 0.49 Nm³/h, 바이오매스 0.12 Nm³/h 이고 이 중 CH₄는 각각 79.6%, 79.2%, 71.7%를 차지하는 것으로 나타났다. 석탄, 석탄 화, 바이오매스에 대하여 투입 시료에 대한 SNG 생성량을 나타내는 SNG/Feed ratio(Nm³/ton)는 각각 496, 489, 119이고, 공급된 시료의 열량에 대한 SNG 배출열량의 비율을 나타내는 SNG Efficiency(%)는 각각 61.2%, 48.2%, 17.5%로 나타났다. 본 연구에서 대상으로 한 SNG 제조 공정 특성을 평가하기 위하여 공정 해석 결과 중 성능 평가 인자라고 할 수 있는 SNG Efficiency, SNG-to-Feed ratio에 대하여, 대상 시료와 공정의 조건은 다르지만, 가스화 반응을 이용하여 최종생산물로 SNG를 제조하는 기본 개념은 같은 기존 연구내용과의 비교 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

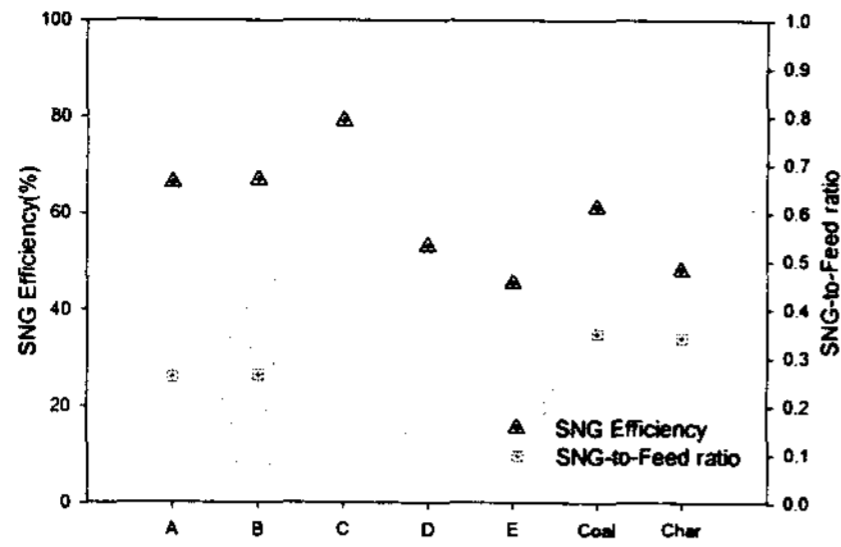


Fig. 5 SNG 제조공정 성능평가 인자 비교

3.2 실험 결과

합성가스를 이용한 SNG 제조공정 중 Table 2의 조건에 대한 가스화 공정 실험 결과를 Fig. 6에 정리하였다. 가스화 공정에 steam을 투입하지 않은 경우와 steam/feed ratio(wt. basis)가 0.5인 경우에 대하여 각각 가스화 반응의 산화제로 사용되는 O₂ 투입량의 변화에 따른 합성가스 유량 및 조성변화를 살펴보면 steam을 넣은 경우와 넣지 않은 경우 모두 O₂/feed ratio가 증가할수록 합성가스 조성 중 CO 농도는, H₂, CO₂, CH₄ 농도는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 steam을 넣는 경우 steam을 넣지 않은 경우와 비교하여 CO의 농도는 감소하고, H₂, CO₂의 농도는 증가하였다.

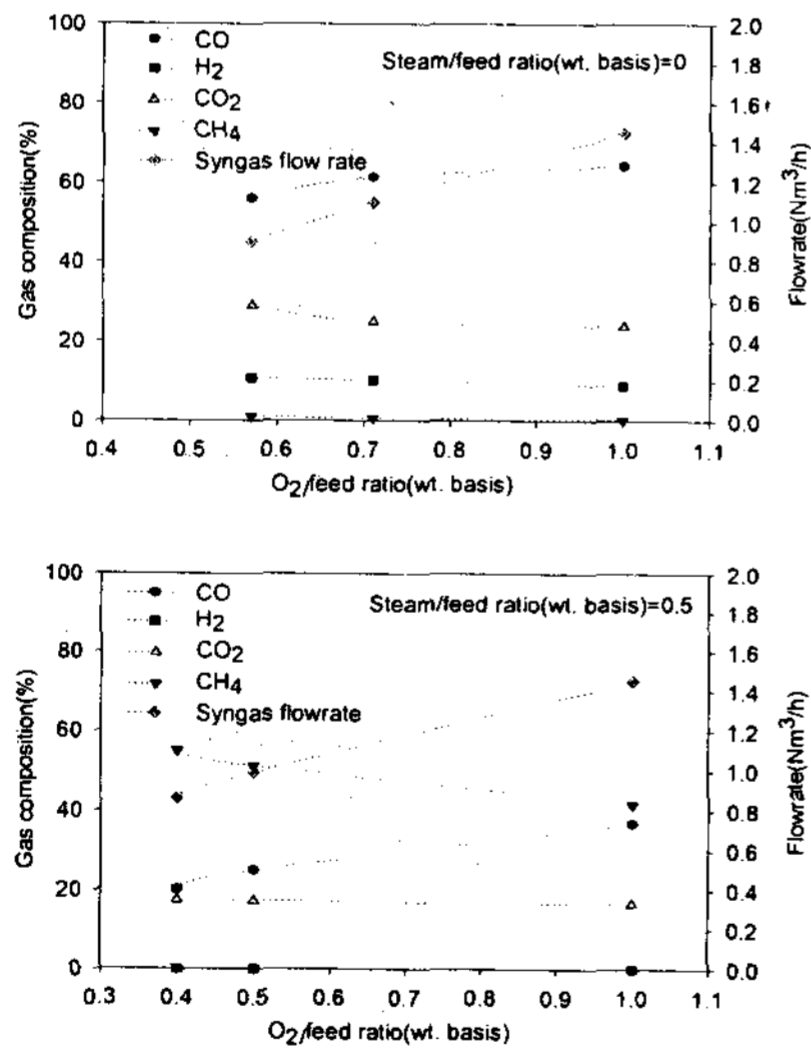


Fig. 6 가스화 특성 실험 결과

4. 결론

본 연구에서는 가스화 반응, 수성가스 전환 반응, 메탄화 반응 등으로 구성된 SNG제조 공정에 대한 해석을 통해, 석탄, 석탄 촉, 바이오매스 등 고체시료의 가스화 반응에 의해 생성된 합성가스를 이용한 SNG제조 공정 특성을 파악하고자 하였고, SNG제조 공정 중 가스화 공정에 대한

실험을 통해 가스화 공정의 조건에 따른 합성가스 발생 특성을 살펴보았다.

석탄, 석탄 촉, 바이오매스 등 다양한 고체시료를 대상으로 한 SNG 제조 공정 해석 결과 가스화 공정, 수성가스 전환 공정, 메탄화 공정의 운전 온도가 각 800도, 450도, 300도이고, 수성가스 전환 공정 출구의 합성가스 H₂/CO ratio(mol basis)가 3인 조건에서 생산된 SNG의 특성은 SNG/Feed ratio가 석탄, 석탄 촉, 바이오매스에 대하여 각각 0.35, 0.34, 0.08로 나타났고, SNG Efficiency(%)는 61.2%, 48.2%, 17.5%로 나타나 석탄과 석탄 촉에 대해서는 본 연구에서 선정한 공정 해석 조건을 적용하였을 경우 기존 연구결과에서의 SNG 제조 성능 특성과 유사한 범위의 제조성능을 가지는 것으로 나타났다. 반면, 바이오매스의 경우에는 본 연구에서 선정한 공정 해석 조건을 적용한 경우에는 SNG 제조 성능이 석탄과 석탄 촉에 비하여 현저히 낮은 것으로 나타나 바이오매스를 SNG제조 공정의 대상 시료로 이용하기 위해서는 석탄 또는 석탄 촉와는 다른 운전 조건을 적용해야 할 것으로 판단되었다.

또한, SNG제조공정의 한 부분인 가스화 공정에 대하여 석탄 촉을 대상으로 하여 가스화 공정의 O₂/feed ratio와 steam/feed ratio 조건 변화에 따른 합성가스 발생 특성을 살펴본 결과 steam을 투입하지 않은 경우 발생하는 합성가스 중 CO의 농도는 55~65%, H₂ 9~11%, CO₂ 24~29% 범위였고, O₂/feed ratio가 증가할수록 CO의 농도는 증가하고, H₂와 CO₂의 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, steam을 투입하는 경우 합성가스 중 CO의 농도는 20~37%, H₂ 16~18%, CO₂ 42~55% 범위로, steam을 투입하지 않은 경우와 비교하여 CO의 농도는 감소하고, H₂와 CO₂의 농도는 증가하였다. 이 경우 O₂/feed ratio 변화에 대한 합성가스 농도 변화는 steam을 투입하지 않은 경우와 동일한 경향을 나타내었다. 가스화 공정에서의 O₂ 및 steam 투입조건에 따른 합성가스 발생 특성 실험 결과는 합성가스를 이용한 SNG 제조 공정 특성 파악 및 SNG를 제조하기 위해 필요한 수성가스 전환 공정 및 메탄화 공정의 운전 조건을 결정할 수 있는 주요 인자로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 에너지·자원기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Ronald F. Probst, R. Edwin Hicks., "Synthetic Fuels", 2006
- [2] S. Kajitani, S. hARA, H. Matsuda, 2002 "Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace", Fuel 81, pp 539-546
- [3] "Catalytic coal gasification : An emerging technology for SNG", 1981

- [4] M. Mozaffarian, R. W. R. Zwart, 2003 "Feasibility of biomass/waste-related SNG production technologies", final report
- [5] D. G. Roberts, D. J. Harris, 2000 "Char gasification with O₂, CO₂, and H₂O : Effects of pressure on intrinsic reaction kinetics", Energy & Fuels, Vol. 14 No. 483-489