

석탄가스화를 통해 얻어진 합성가스 정제 및 DME(Dimethyl Ether) 제조 특성 연구

유 영돈¹⁾, 이 승중, 이 도연, 윤 용승

Characteristics of DME Production Using Synthesis Gas Obtained from Coal Gasification

Young Don Yoo¹⁾, Seung Jong Lee, Do Youn Lee, Yongseung Yun

Key words : Coal gasification(석탄 가스화), Synthesis gas(합성가스), DME(디엠이)

Abstract : 본 연구 목적은 석탄 가스화를 통해 얻어진 합성가스를 이용하여 국내에서 개발된 DME 합성 촉매를 사용하여 DME 전환 공정에 대한 특성을 파악하는 것이다. 특히, DME 합성 반응에 가장 큰 영향을 미치는 합성 반응로의 온도 제어를 위하여 thermosyphon 시스템을 개발하여 DME 합성 반응에 최적온도로 알려진 230~260°C 범위에서 제어가 가능함을 확인 하였다. 석탄 40 kg/h를 공급하였을 때 합성가스 유량은 80~100 Nm³/h 정도를 얻었다. DME 합성 반응에 사용한 촉매는 합성가스로부터 메탄올을 얻기 위한 촉매와 메탄올의 탈수 촉매(Cu/Zn/Al+Al₂O₃)를 혼합한 촉매를 사용하였다. DME 합성 반응로의 GHSV(1/kg-cat h)는 2500~3000 정도이며, 운전 압력 60기압에서 H₂ 전환율 65~75%, DME 선택도는 69~79% 정도를 얻었다.

1. 서론

3차 전력수급기본계획을 보면, 석탄 발전 비율을 2006년에는 36.1%, 2113년 38.5% 그리고 2020년 39.1% 정도로 꾸준한 증가를 계획하고 있다. 이와 같이 석탄 이용은 원자력 발전 다음으로 우리나라 전력 생산의 주요 에너지원으로 사용되어 왔으며 석유와 같이 중동 지역에 의존하지 않고 다양한 지역에서 채굴되고 있어 에너지 안보 측면에서 유리하다는 점과, 천연 가스에 비해서는 값이 저렴하며, 원자력 발전보다는 안전하다는 장점이 있어 지속적으로 사용량이 증가될 전망이다. 반면, 현재의 석탄 이용에 걸림돌로 작용하고 있는 점으로는 타 발전 방식과 비교하여 발전 효율이 낮고, 상대적으로 많은 환경 오염물질을 배출하고 있는 점을 들 수 있다.

우리나라와 같이 대부분의 에너지를 수입하는 입장에서는 국외의 여러 가지 여건이 수입되는 에너지 가격에 영향을 미칠 것이며, 이는 우리나라 경제에도 직접적인 큰 타격을 줄 것은 자명하다. 따라서 국외의 상황에 관계없이 안정적인 공급이 가능하고, 고효율, 청정 발전이 가능한 에너지 지원의 확보 및 개발은 우리나라가 선진국으로 진입하기 위해서는 필연적으로 해결하여야 할 선결 과제라고 할 것이다.

이와 같은 목적에 합치되는 방법으로 고효율 청정 석탄 이용 기술 중에서 기술적으로 이미 검증되어 실용화 또는 실증 단계에 접어든 기술이 석탄 가스화 기술이다. 석탄 가스화 기술은 이미 1900년대 초부터 연료 제조 목적으로 이미 사용되고 있는 기술이나 1950년대에 상대적으로 값싼 원유를 통해 청정 연료가 생산되기 시작한 이후 1980년대까지는 상업적으로 큰 진전이 없었다. 그러나 최근 유가의 급등으로 다시 한번 석탄 시대의 부활이 예고되고 있다.

석탄 가스화 기술은 석탄 내의 탄소 및 수소 성분을 가스상의 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스로 전환하는 기술로, 합성가스를 이용하여 발전한 경우는 석탄가스복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)라 부르며, 합성가스를 이용하여 자동차 연료등과 같은 액체 연료를 제조하는 경우를 CTL(Coal to Liquid)이라 부르고 있다.

본 연구에서 다양한 CTL 기술 중에서 가정용, 수송용 및 발전용 연료로 사용이 가능한 DME(dimethyl ether)에 대한 제조 특성을 파악하는 것이 목적이다. DME는 산소원자 한 개에 탄소원

1) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링 센터
E-mail : ydnyoo@iae.re.kr
Tel : (031)219-2686 Fax : (031)216-9125

자 두개가 결합된 최소의 ether 화합물로 연소시 soot 발생이 거의 없으며 SOx 발생이 없는 청정에너지로 주목받고 있다. DME의 비점(boiling point)은 -25°C로 상온 6 kg/cm², 상압 -25°C이하로 냉각하면 액화되고 디젤보다 세탄가가 높아 디젤엔진의 대체연료 및 LPG의 대체에너지원으로 사용이 가능하다.

특히, DME는 석탄 뿐만 아니라 천연가스, 중질 잔사유, 폐기물 또는 biomass 등의 다양한 원료로부터 얻어진 합성가스를 이용하여 DME 제조가 가능하며, 제조 방법은 크게 합성가스로부터 직접 제조하는 직접법(1단계)과 메탄올(CH₃OH)을 생산한 후 탈수반응에 의해 제조하는 간접법(2단계)이 있다.

본 연구는 현재 고등기술연구원에서 보유하고 있는 3톤/일급 석탄가스화기로부터 얻어진 합성가스를 이용하여 DME 제조용 합성가스 정제 시스템, 합성가스 압축 시스템 그리고 DME 합성 및 분리 (slip stream 적용)의 연계 운전을 통해 석탄가스로부터 DME 제조 공정의 운전 특성을 파악하였다.

2. 본 론

2.1 석탄가스화를 통한 DME 제조 공정

Fig.1에는 석탄가스화를 통해 얻어진 합성가스를 이용한 DME 제조 설비에 대한 공정도를 나타내었다. 먼저, 석탄 가스화기는 미분탄을 질소에 의해 기류 수송하여 가스화기 내로 분사하는 분류층 건식 슬래깅(entrained bed, dry slagging) 방식을 채택하였다.¹⁾ 가스화기로부터 배출된 합성가스는 합성가스 내에 포함된 분진 및 DME 합성 촉매를 피독시키는 황화합물을 제거하기 위한 정제 공정을 거치게 된다. 분진 제거 공정으로는 금속 필터를 사용하여 250~450°C 사이의 고온 집진이 가능하도록 하였다. 사용된 금속 필터의 개수는 총 12개로 필터 1개의 길이는 1.5m, 직경은 60mm이다. 분진이 제거된 합성가스는 수성가스 전환 설비를 통과하면서 DME 합성 반응기에서의 DME로의 전환률을 높이기 위하여 CO와 H₂의 비율을 조정하였다.

합성가스 내의 황화합물로는 H₂S와 COS를 들 수 있는데, COS는 가수분해 설비에서 H₂S로 전환한 후 습식산화 방법으로 H₂S를 제거하는 방법을 택하였다. 본 연구에서 H₂S를 제거하기 위한 방법으로는 철킬레이트를 사용한 습식산화 방법을 적용하였다. 이 공정의 장점으로는 3가의 철킬레이트를 이용하여 탈황하고 2가로 전환된 철킬레이트는 공기를 공급하여 다시 3가의 철킬레이트로 환원하므로써 연속적으로 철킬레이트의 사용이 가능하며 H₂S 내의 황 성분은 순수황으로 회수되는 특징을 갖는다. 이러한 탈황 공정을 이용하여 황화합물은 1 ppm 이하까지 정제하였다.²⁾

정제된 합성가스는 90기압까지 가압되는 합성가스 압축기로 공급된다. 합성가스 압축기에서 DME 합성 반응기로 공급되는 합성가스는 열교환기를 통해 150~200°C까지 예열된 후 DME 합성 반응기로 공급된다. DME 합성 반응로는 고정층 방식의

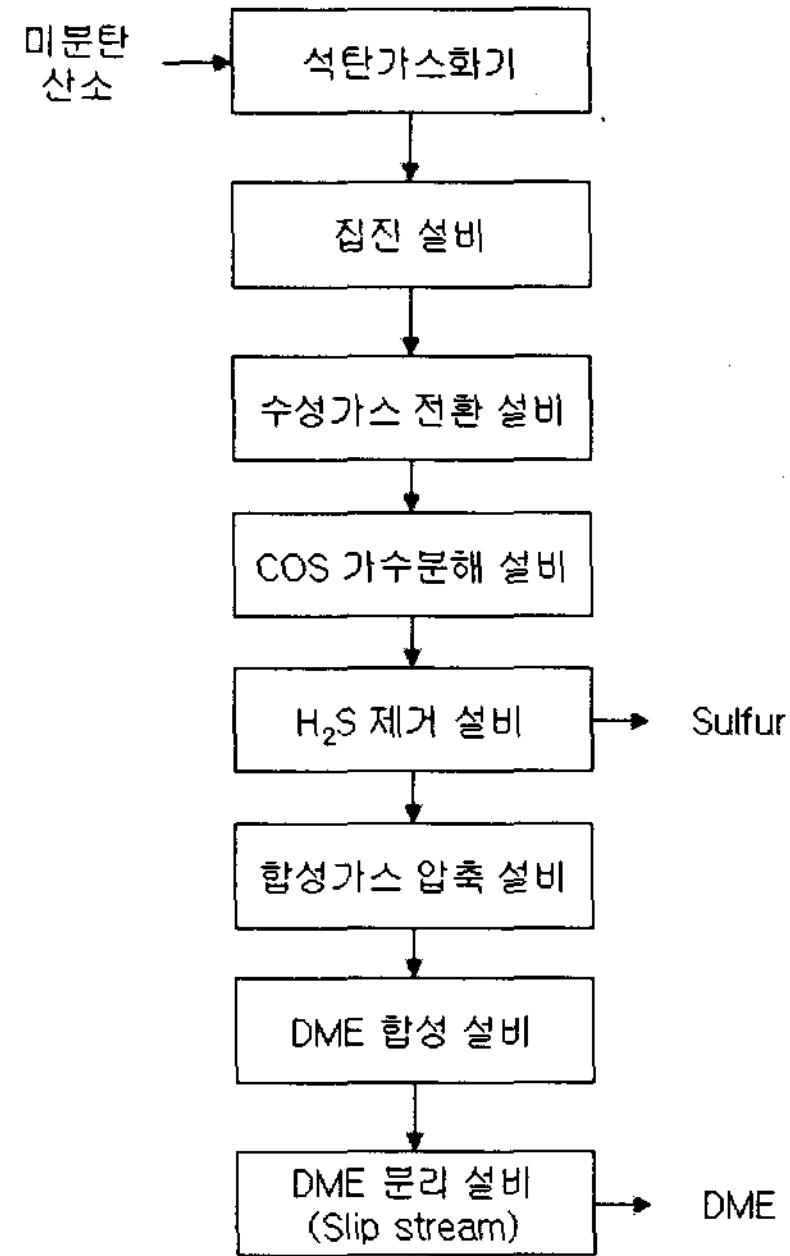


Fig. 1 Process flow diagram of DME synthesis system

shell/tube 방식으로 tube 내에 DME 합성 촉매 (Cu/Zn/Al+r-Al₂O₃)가 충전되어 있으며, shell 측에는 DME 합성시 발생하는 반응열을 제거하기 위한 포화수가 공급되어 포화수증기로의 변할때의 증발잠열을 이용하여 반응로의 온도를 제어하는 방식을 택하였다. DME 합성 반응기 온도는 230~260°C, 압력 60 kg/cm² 조건에서 DME 제조 반응이 진행되도록 운전하였다. Table. 1은 합성가스 압축기와 DME 제조반응기의 운전조건을 나타낸 것이다. DME 합성 반응기로부터 배출되는 합성가스의 일부는 -100°C까지 냉각이 가능한 DME 분리 장치로 공급되어 액상의 DME가 얻어지도록 하였다.

Table 1 Operating condition of DME synthesis reactor

항 목	운전 조건
운전 압력(kg/cm ²)	60
운전 온도(°C)	230 ~ 260
합성가스 유량(Nm ³ /h)	80 ~ 100

2.2 실험 결과

Fig.2에는 석탄가스화 및 DME 합성 반응 시스템에서의 주요 운전 변수를 나타낸 것으로, 미분탄 공급량은 40 kg/h일 때의 운전 결과이다. 이 결과에서 보면, 가스화기에서 배출되어 DME 합성 반응기로 공급되는 합성가스 내의 CO는 45~50% 정도, H₂는 20~23% 정도 그리고 CO₂는 12~20% 정도를

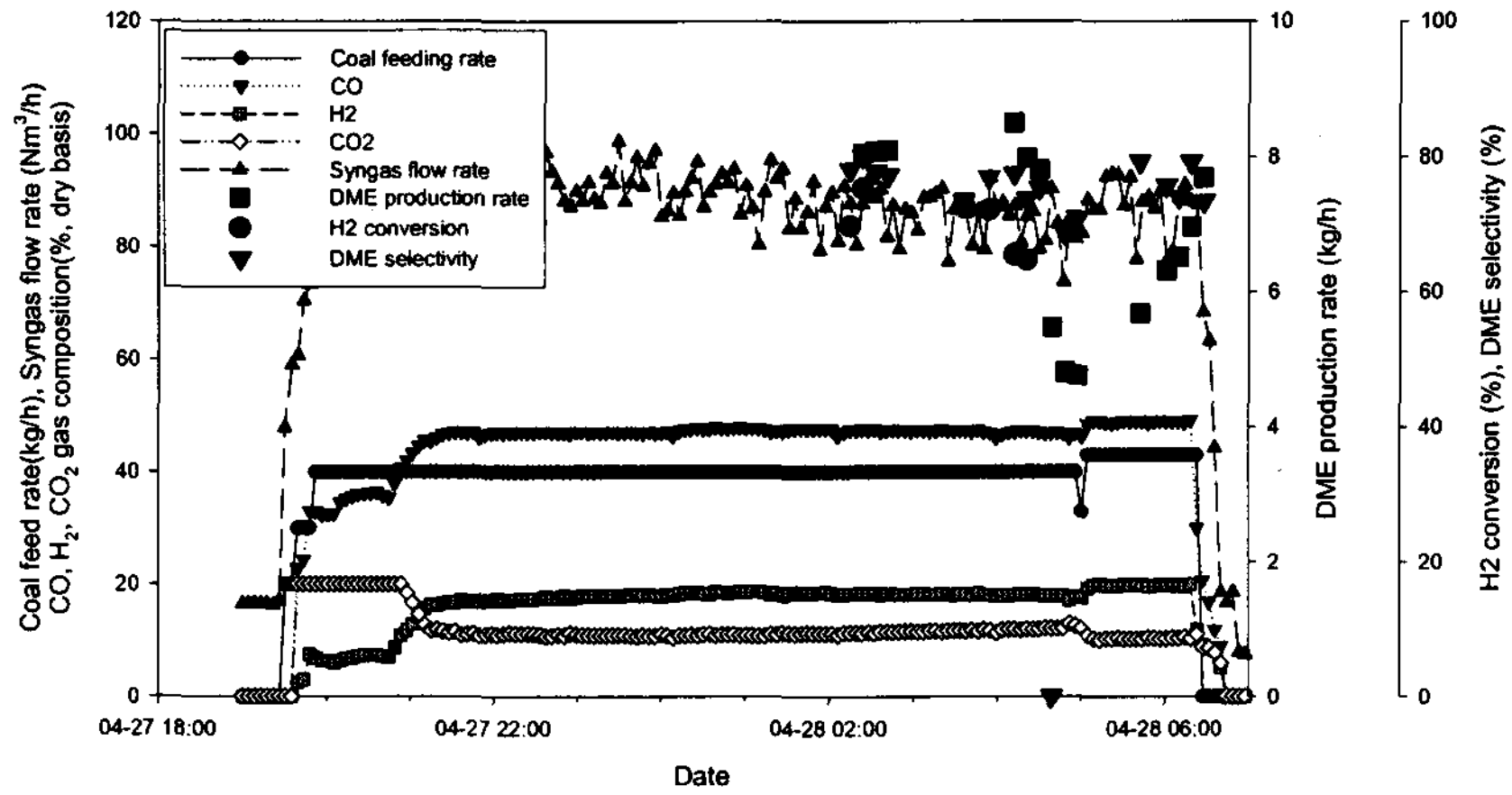


Fig. 2 Typical operating variable profiles of coal gasification system and DME synthesis reactor

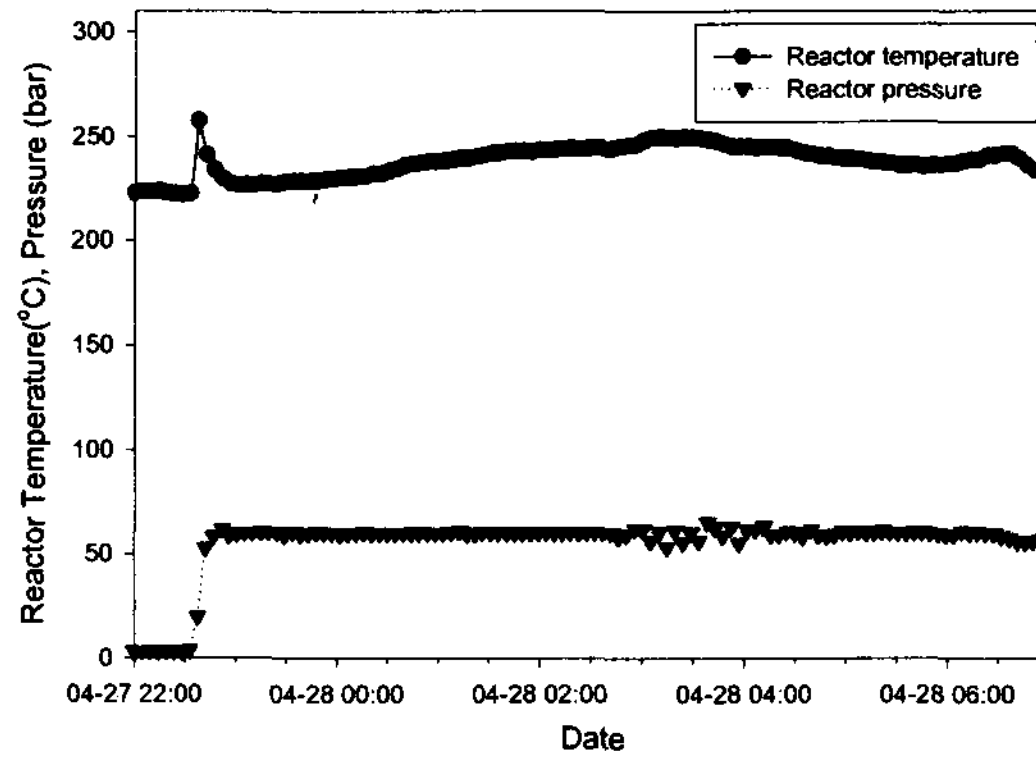


Fig. 3 Temperature and pressure profiles in DME synthesis reactor

나타내고 있다. DME 합성 반응으로 공급되는 합성 가스 유량은 85~100 Nm³/h 정도로, 90기압으로 압축된 합성가스 압축기에서 배출되는 유량이다.

일반적으로 DME 합성 반응로의 성능을 평가하는 지표로는 H₂ 전환율(%), CO 전환율(%) 그리고 DME 선택도(%)를 사용한다. H₂ 전환율(%)은 반응에 소요된 H₂ 양을 반응 전 H₂ 양으로 나눈 비율로 정의되며, 동일하게 CO 전환율(%)도 반응에 소요된 CO 양을 반응 전 CO 양으로 나눈 비율로 정의된다. DME 선택도는 반응에 소모되는 CO 중에서 DME로 전환되는 비율 나타낸다. Fig.2의 결과를 보면, DME 발생량은 4.8~8.5 kg/h 정도이며, H₂ 전환율은 65~75% 정도, DME 선택도는 69~79% 정도를 얻었다.

Fig.3은 DME 합성 반응로의 온도와 압력을 나타내었다. DME 합성 반응은 발열 반응이기 때문에 DME 합성 촉매의 수명, DME 전환률에 가장 큰 영향을 미치는 운전 변수이다. 본 연구에서는 tube 내에 촉매가 충전되어 있으며, shell에는 온도를 제어하기 위한 포화수가 채워져 있어 촉매 반응으로 인해 발생된 반응열은 포화수로부터 포화수증기로 변할 때 증발잠열을 통해 제거함으로써 DME 합성 반응기의 온도를 일정하게 유지하도록 하였다. 증발된 포화수를 보충하는 방법으로는 thermosyphon을 이용하여 별도의 포화수 공급장치가 필요없이 부력의 차이로 의해 포화수 공급탱크에서 DME 합성 반응기로 포화수가 자동으로 공급되도록 하였다. Fig.3의 결과를 보면 반응기의

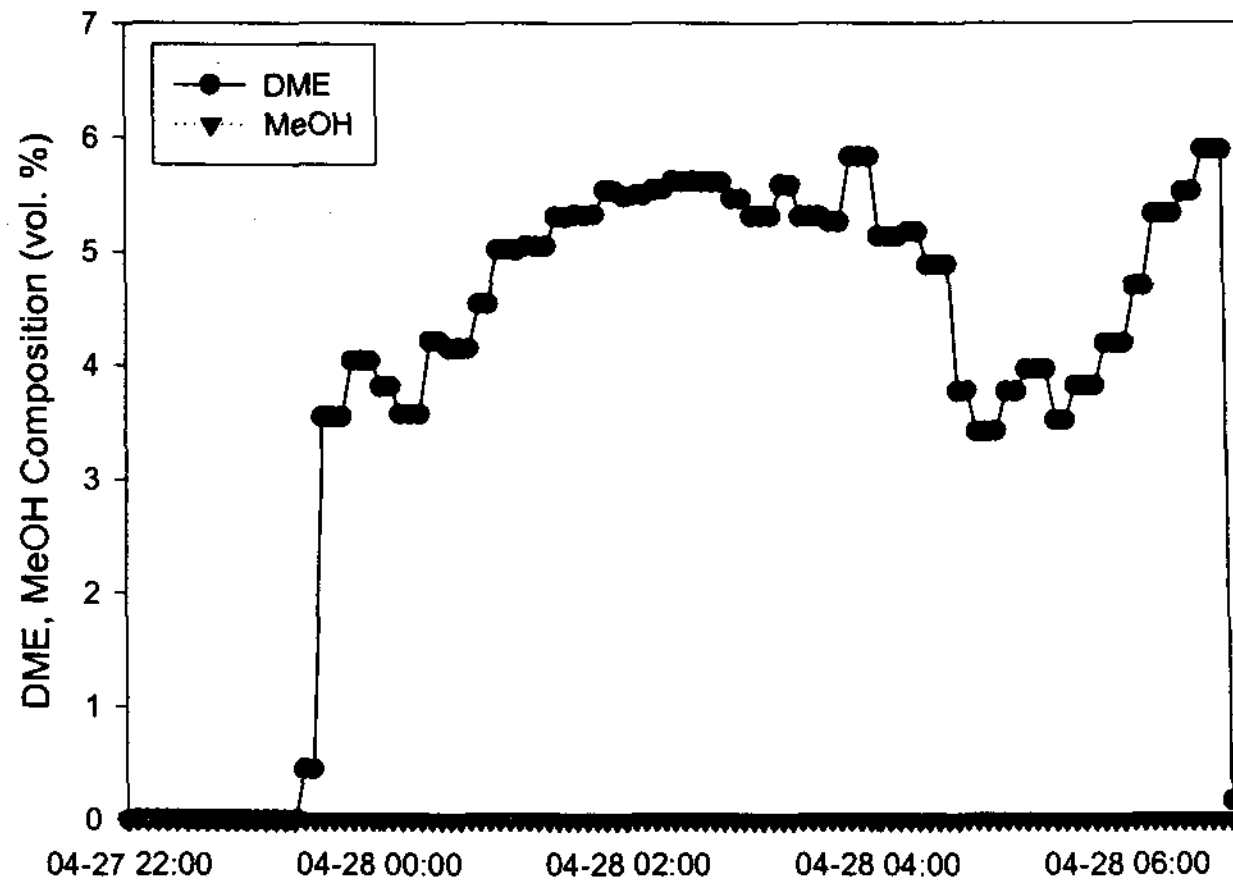


Fig. 4 DME and MeOH profiles at the exit of DME synthesis reactor

온도가 230~250℃ 사이로 안정적인 제어가 가능함을 나타내고 있으며, 반응기 압력은 DME 합성 반응로의 배출구에 설치되어 있는 압력 조절 밸브를 이용하여 60기압이 되도록 제어하였다.

Fig.4는 DME 합성 반응로에 배출된 가스 중의 DME와 MeOH 농도를 나타낸 것이다. 일반적인 DME 전환 촉매를 살펴보면, 합성가스로부터 MeOH 전환 촉매와 MeOH 탈수 촉매를 혼합하여 제조하므로, 본 연구의 목적인 DME를 얻기 위해서는 MeOH 보다 DME의 수율이 높아야 한다. 본 연구에서 개발된 촉매를 사용한 결과 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 MeOH는 거의 존재하지 않고 DME 만을 존재함을 알 수 있다.

3. 결론

본 연구는 40kg/h 용량의 석탄 가스화 시스템과 합성가스 정제 시스템, 합성가스 압축기 및 DME 합성 반응 시스템과의 연계 운전을 통해 석탄으로부터의 DME 제조 특성을 파악하는 것이 목표이다.

본 연구에서는 고정층 방식의 Shell/Tube 방식으로 tube 내에 DME 합성 촉매(Cu/Zn/Al+Al₂O₃)가 충전되어 있는 DME 합성 반응 시스템과 촉매를 개발하였다. 특히, DME 합성시 발생하는 반응열을 제거하기 위한 thermosyphone 을 개발하여 DME 합성 반응기 온도를 230~260℃ 내에서 안정적으로 제어하였다. DME 합성 반응로의 GHSV(1/kg·cat·h)는 2500~3000 정도, 운전 압력 60기압일때 H₂ 전환율은 65~75% 정도, DME 선택도는 69~79% 정도를 얻었다.

후기

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 신재생에너지센터에서 지원하는 “석탄가스화기로부터 발생된 화학원료 전환기술 개발” 과제의 일환으로 수행하였습니다. 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Young Don Yoo, 2007, Seung Jong Lee and Yongseung Yun, “The synthesis of dimethyl ether from syngas obtained by coal gasification” KJChE, Vol.24, No.12, pp.350-353
- [2] Seung Jong Lee, Sung Hyoun Kim, Kyoung Hoon Kang, Young Don Yoo and Yongseung Yun, 2006, “Development of pilot-scale acid gas removal system for coal syngas”, 6th Koean-China Workshop on Clean Energy Technology