

습식 분류상 가스화장치를 이용한 증질잔사유 (Vacuum residue)의 가스화 특성연구

최 영찬, 박 태준, 김 재호, 이 재구, 홍 재창, 김 용구, 나 재익, A. RENEVIER*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

*INSA de Lyon, France

Experimental study on the characteristics of Vacuum residue gasification in an entrained-flow gasifier

Young-Chan Choi, Tae-Jun Park, Jae-Ho Kim, Jae-Goo Lee, Jae-Chang Hong, Yong-Gu Kim,
Jae-Ik Na and A. Renevier*

Department of Energy Environment, Korea Institute of Energy Research

*Insa de Lyon, France

요 약

우리 나라 5개 정유사에서 일간 생산되는 증질잔사유 (Vacuum Residue) 량은 약 200,000 B/d이며, 일부는 Asphalt 또는 Sulfur fuel oil, 기타 탈황공정(RHD)등에서 upgrading 되고 있다. 증질잔사유는 유황 및 중금속 물질의 함유량이 높아 가스화를 통한 효율적인 이용이 요구되고 있으며, 최근들어 효율적인 증질잔사유의 사용을 위하여 SK정유와 LG Caltex에서 435-500 MWe IGCC 발전소 및 수소 제조공정을 위한 타당성 조사를 한 바 있다.

현재 한국에너지기술연구원에서는 습식분류상 가스화장치를 이용하여 증질잔사유가스화 특성에 관한 연구를 수행하고 있다. 실험은 반응온도 : 1,100~1,250℃, 반응압력 : 1~6kg/cm²G, oxygen/V.R ratio : 0.8~0.9 and steam/V.R ratio : 0.4~0.5를 유지하며 수행되었으며, 실험을 통해 합성가스(CO+H₂) 조성 : 85~93%, 생성가스 유량 : 50~110Nm³/hr, 발열량 : 2,300~3,000 kcal/Nm³, 탄소전환율 : 65~92 및 냉가스효율 : 60~70%를 얻을 수 있었다. 아울러, 평형모델을 이용하여 증질잔사유가스화 공정을 모형화하였으며 계산결과를 실험결과와 비교하여 모델의 타당성을 검토하였다.

Abstract - Approx. 200,000 bpd vacuum residue oil is produced from oil refineries in Korea. These are supplying to use asphalt, high sulfur fuel oil, and upgrading at the residue hydro-desulfurization unit. Vacuum residue oil has high energy content, however high sulfur content and high concentration of heavy metals represent improper low grade fuel. To meet growing demand for effective utilization of vacuum residue oil from refineries, recently some of the oil refinery industries

in Korea, such as SK oil refinery and LG Caltex refinery, have already proceeded feasibility study to construct 435-500 MWe IGCC power plant and hydrogen production facilities.

Recently, KIER(Korea Institute of Energy Research) are studying on the Vacuum Residue gasification process using an oxygen-blown entrained-flow gasifier. The experiment runs were evaluated under the reaction temperature : 1,100~1,250℃, reaction pressure : 1~6kg/cm²G, oxygen/V.R ratio : 0.8~0.9 and steam/V.R ratio : 0.4~0.5. Experimental results show the syngas composition(CO+H₂) : 85~93%, syngas flow rate : 50~110Nm³/hr, heating value : 2,300~3,000 kcal/Nm³, carbon conversion : 65~92, cold gas efficiency : 60~70%. Also equilibrium modeling was used to predict the vacuum residue gasification process and the predicted values were compared reasonably well with experimental data.

1. 서 론

최근 우리나라의 에너지 소비 형태를 살펴보면 경제 수준 향상과 자동차 산업의 발전으로 인하여 가솔린 등의 경질유 소비가 지속적으로 증가되고 있는 반면 도심지역의 대기 오염 방지를 위한 저급 중질유 사용 규제 등에 의하여 고유황 bunker-C유를 사용하던 곳에서 청정 연료인 경질유나 가스 등으로 그 에너지를 전환하는 실정에 있다. 따라서 계속적인 경질유의 소비 증가와 중질유의 소비 감소가 예상된다. 한편 원유의 비중을 나타내는 API기준으로 볼 때 1970년대 말 자유세계 평균으로 33.7이던 것이 계속적으로 감소하여 1990년대 초반에는 32.2에 이르게 되었다. 이 같은 API 비중의 감소로 미루어 보아 원유의 구성 성분 중 중질유분이 증가되고 있음을 나타내고 있으며, 반면 자동차 산업의 발전으로 가솔린 소비량 증가와 환경 규제의 강화로 저유황 연료유의 필요성이 증가되어 중·경질유 수급 불균형이 가속화되고 있다. 따라서 현재의 정유 공장에서는 원유의 가공에 있어서 단순한 중류 처리에서 벗어나 정제 후 상압잔사유의 열분해, 접촉분해, 수소화분해, 부분산화법 등을 이용하거나, 중류탑내를 감압하여 상압때보다 낮은 온도로 비등시켜 잔사유를 분해시키지 않고 증발하도록 하는 감압중류법을 이용하여 경질유분의 수율을 증가시키고 있다.^[1]

현재 우리나라 5개 정유사에서 일간 생산되는 중질잔사유 (Vacuum Residue) 량은 약 200,000B/D이며, 일부는 Asphalt 또는 Sulfur fuel oil, 기타 탈황공정(RHD)등에서 upgrading 되고 있다. 이러한 기술의 근본적 원리는 원유 속의 비점이 높은 중질 탄화수소 성분을 경질 탄화수소로 전환시키기 위하여 수소 분위기 하에서 촉매를 이용하여 수소화 분해하거나 유황 성분을 수소와 반응하여 H₂S 형태로 탈황하는 형태이다. 그러나 대다수의 중질유 경질화 공정은 다량의 수소를 소비하기 때문에 보다 손쉬운 방법으로 수소를 제조하기 위한 기술의 개발도 병행하여 이루어져 왔다. 지금까지 석유정제 공정에서 수소를 제조하는 방법으로는 접촉 개질 방법과 부분산화 가스화 방법 등으로 구분된다. 이중 무촉매, 부분산화 및 수증기 반응으로 고온에서 가스화하는 기술은 탄화수소 연료로부터 부분산화 반응 및 흡열 가스화반응에 의해 가장 간단한 분자 형태인 H₂ 및 CO로 구성되는 가스를 제조하는 기술이다. 외국의 경우 이탈리아, 화란, 미국 등에서 중질잔사유(Vacuum Residue) 가스화를 통해 생성되는 합성가스(H₂+CO)를 이용하는 250~500MW IGCC 발전소가 가동중에 있으며, 수소 생산 및 화공원료로의 사용이 증대되고

있는 실정이다. 반면, 국내의 경우는 과거 한국 종합 화학에서 Texaco가스화 공정으로 경유 및 Bunker-C유를 가스화하여 암모니아를 생산한 경험이 있고, 현재 LG화학 나주 및 여천 Octanol 공장에서 Shell 공정으로 Bunker-C유를 가스화하고 있으나, 아직까지 정유공장의 증질잔사유로 가스화한 경험은 없는 실정이다. 현재 정유공장의 증질잔사유를 이용하여 SK정유에서는 435MW IGCC 발전소 및 수소 제조공정을 위한 타당성 조사를 한 바 있으며, LG Caltex에서도 500~700MW IGCC 발전소 건설을 위한 타당성 조사를 한 바 있다.^{[2][3]}

본 논문에서는 가스화 복합발전 및 수소생산공정에서 가스화 반응속도가 빨라 부하변동에 민감하게 대처할 수 있으며, 공정이나 장치가 간단한 습식 분류상 가스화 장치를 이용하여 국내 정유공장에서 생산되고 있는 증질잔사유의 가스화 특성 및 운전상의 문제점을 파악하고, 증질잔사유의 습식분류상 가스화 기술에 대한 요소기술 및 운전기술을 확보하고자 하였다. 아울러 실험결과는 평형모델을 이용한 증질잔사유 가스화에 대한 이론해석을 통해 계산된 생성가스의 조성, 발열량 등에 대하여 비교하였으며, 결과를 토대로하여 향후 증질잔사유의 발전 및 수소생산공정의 설계, 건설시에 활용하고자 하였다.

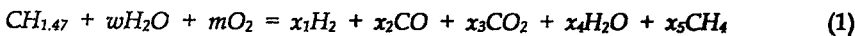
2. 이론해석

한국에너지기술연구원에서는 습식 분류상 가스화 장치를 이용한 석탄가스화 연구를 통해 습득한 실험적 know-how를 근간으로 하여 증질잔사유의 가스화 연구를 수행하고 있다. 일반적으로 고온의 가스화 장치 안으로 석탄 및 증질잔사유 입자가 유입되는 경우 매우 빠르게 입자의 가열과 수분의 증발과정을 겪는다. 온도가 더욱 상승하는 경우 입자속에 포함되어 있는 휘발성 물질(volatile matters)이 배출되고(devolatilization), 생성된 char와 함께 산소와 반응하여 화염을 형성하며 연소 및 가스화 과정을 겪게 된다. 가스화기 안에서 각 입자는 매우 짧은 체류시간(residence time) 및 매우 빠른 승온속도(heating rate)로 복잡한 연쇄반응을 겪으며 가스화기내의 온도, 속도 및 생성가스의 조성 등에 영향을 미치게 된다. 이와 같이 매우 복잡한 석탄 및 증질잔사유 가스화 거동을 열역학적으로 평형을 가정하는 평형모델(equilibrium model)^[4]을 사용하여 가스화제 주입조건에 따른 생성가스의 조성, 발열량 등을 분석할 수 있다. 본 논문의 이론해석 및 실험에 사용된 국내 SK 정유사에서 배출되는 증질잔사유의 성분 및 발열량 분석치는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical properties of Vacuum Residue

Sample No.	Carbon (wt%)	Hydrogen (wt%)	Nitrogen (wt%)	Sulfur (wt%)	H.H.V (kcal/kg)
V.R.	81.85	10.03	0.20	5.72	10,010

Table 1을 이용하여 증질잔사유를 C와 H만의 실험식으로 표현하면 $CH_{1.47}$ 로 계산되며, 이를 이용한 증질잔사유의 global gasification 반응식은 아래와 같이 표현할 수 있다.



위의 global gasification 반응의 물질수지식을 세울 수 있으며 다음과 같다.

$$\text{Carbon balance : } 1 = x_2 + x_3 + x_5 \quad (2)$$

$$\text{Hydrogen balance : } w + 0.735 = x_1 + x_4 + 2x_5 \quad (3)$$

$$\text{Oxygen balance : } w + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad (4)$$

가스화 공정이 외부와의 열출입이 없으며(adiabatic), 탄소전환율(carbon conversion)을 100%로 가정하는 경우 가스화 공정에 대한 에너지수지식은 다음과 같다.

$$H_{f,v,r}^{\circ}(T_i) + wH_{H_2O(l)}^{\circ}(T_i) = x_1H_{H_2}(T_o) + x_2H_{CO}(T_o) + x_3H_{CO_2}(T_o) + x_4H_{H_2O(g)}(T_o) + x_5H_{CH_4}(T_o) \quad (5)$$

여기서, $T_i = 298.15 \text{ K}$, $T_o =$ 공정변수

$$H_i(T_o) = H_{f,i}^{\circ} + \Delta H_i \quad \Delta H_i = (T_o - T_i)(C_{p,i})$$

$$H_{H_2O(l)}(T_i) = H_{f,H_2O(l)}^{\circ} + H_{(vap)} = -241,865 \text{ kJ/kmol}$$

$$H_{H_2O(g)}(T_o) = H_{f,H_2O(g)}^{\circ} + \Delta H_{H_2O(g)}$$

평형모델(equilibrium model)은 모든 반응이 열역학적으로 평형관계에 있다는 가정하에 그 해석이 이루어진다. 즉, 증질잔사유의 열분해 생성물은 가스화 반응기내의 환원성 분위기 내에서 반응이 이루어지며 이들 열분해 생성물들은 반응 후 평형 상태에 이르게 되는 것을 가정한다. 이때의 메탄 생성 및 수성가스 반응 및 평형상수(equilibrium constant)는 식 (6)과 식 (7) 및 식 (8)과 식 (9)와 같다.



$$K_1 = \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O}} \quad (9)$$

따라서, 식 (8)과 (9)를 global gasification 반응식의 농도와 온도의 함수로 표현하면 다음과 같다.

$$\text{methane formation : } K_1(T_o) = \frac{x_5}{(x_1)^2} \quad (10)$$

$$\text{Shift reaction : } K_2(T_o) = \frac{x_1 x_3}{x_2 x_4} \quad (11)$$

여기서, $K_1(T) = T^{-6.567} \text{Exp}\left(\frac{7082.848}{T} + \frac{7.466 \times 10^{-3}}{2} T - \frac{2.164 \times 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{0.701 \times 10^5}{2T^2} + 32.541\right)$ 이고,

$$K_2(T) = T^{1.86} \text{Exp}\left(\frac{5872.373}{T} - \frac{2.7 \times 10^{-4}}{2} T - \frac{58200}{T^2} - 18.013\right) \text{이다.}^{15)}$$

Global gasification 반응은 8개의 변수 $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, w, m$ 및 T 를 갖으며, 이들 변수를 사용하여 앞서 정의한 6개의 물질수지, 에너지수지 및 평형반응식을 표현하였다. 이들 변수 중 생성물의 농도를 나타내는 변수인 x_1, x_2, x_3, x_4 및 x_5 는 미지의 변수이며, 반응물로서 투입되는 H_2O 의 양 및 O_2 의 양 그리고 반응온도는 공정변수이다. 따라서 공정변수인 반응온도를 고정하고 H_2O 의 양을 공정에 투입되는 양으로 정함으로써 반응에 필요한 O_2 및 생성물의 양을 앞서 정의한 6개의 수식을 연립하여 계산할 수 있다. 앞서 정의한 6개의 연립방정식은 Newton-Raphson method를 이용하였으며, 허용오차는 10^6 으로 설정하여 반복 작업을 수행하였다. 계산을 위한 자세한 과정은 참고문헌 [4]를 참조할 수 있으며, 가스화 공정에 대한 에너지수지식을 세우기 위해 필요한 상수 및 ΔG_{298}° 와 ΔH_{298}° 은 Table 2, 온도에 따라 각 계수 값이 달라지는 식 (10) 및 (11)에 대한 계수 값은 Table 3에 계산하여 각각 나타내었다.

평형모델을 이용하여 반응기 내부온도를 $1,200^\circ\text{C}$ 일때 중질잔사유의 $\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$ ratio에 따른 생성가스의 조성은 Fig. 1과 같다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 $\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$ ratio가 변함에 따라 합성가스(H_2+CO)의 농도는 95~88%로 유지되었으며, $\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$ ratio가 증가하면서 H_2 는 거의 일정하게 유지되고 CO 는 감소하였다. 이는 반응기 내부온도를 $1,200^\circ\text{C}$ 로 고정하는 경우 $\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$ ratio가 증가하면서 반응기 내부로 H_2O 가 추가적으로 공급되어 반응기 온도를 떨어뜨리게 되며, 반응기의 온도를 유지하기 위해서는 산소가 추가적으로 공급되어 추가적인 연소반응을 필요로하게 된다. 즉, 추가적인 연소반응은 중질잔사유 탄소의 추가적인 소모를 야기하며, 따라서 CO_2 는 $\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$ ratio가 증가하면서 증가하게 되고 CO 는 감소하게 된다. 또한, $\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$ ratio가 계속 증가되는 경우 H_2 의 값도 감소함을 계산을 통해 알 수 있었다. 반면, 메탄의 경우는 거의 생성되지 않는 것으로 계산되었다.

Table 2. Constants of Heat capacities and Gibbs functions and heats of formation at 298.15K (kJ/kmol)

Formula	Phase	Constants of heat capacities*					$\Delta G_{298.15}^\circ$	$\Delta H_{298.15}^\circ$
		T_{\max}	a	10^3b	10^6c	10^5d		
CH_4	g	1500	1.702	9.081	-2.164	-	-50,460	-74,520
H_2	g	3000	3.249	0.422	-	0.083	0	0
CO	g	2500	3.376	0.557	-	-0.031	-137,169	-110,525
CO_2	g	2000	5.457	1.045	-	-1.157	-394,359	-393,509
H_2O	g	2000	3.470	1.450	-	0.121	-228,572	-241,818
H_2O	l	-	-	-	-	-	-237,129	285,830
O_2	g	-	-	-	-	-	0	0
C	s	2000	1.771	0.771	-	-0.867	0	0
$\text{CH}_{1.895}\text{O}_{0.363}$	s	-	-	-	-	-	-	-86,913*

* Equation of heat capacities is $C_{p,i}^*/R = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$.

* Hess의 법칙으로부터 유추되었음.

Table 3. Function of equation with operation temperature

온도(°C)	K_1	K_2	H_{H_2}	H_{CO}	H_{CO_2}	H_{H_2O}	H_{CH_4}
1500	0.000831	0.276987	45395.045	-62122.430	-315975.574	-180568.712	28408.989
1400	0.001207	0.310618	42086.932	-65726.341	-321980.061	-186088.942	19327.878
1300	0.001835	0.354680	38813.608	-69283.832	-327893.377	-190926.834	10399.713
1200	0.002952	0.414078	35575.013	-72794.882	-333714.685	-195643.655	1660.474
1100	0.005084	0.496936	32371.070	-76259.460	-339442.899	-200239.289	-6853.853
1000	0.009516	0.617446	29201.676	-79677.530	-345076.596	-204713.590	-15107.286
900	0.019749	0.802020	26066.694	-83049.039	-350613.865	-209066.357	-23063.842
800	0.046687	1.103809	22965.936	-86373.917	-356052.083	-213297.315	-30687.539
700	0.130467	1.640704	19899.137	-89652.066	-361387.551	-217406.078	-37942.393
600	0.454412	2.708997	16865.909	-92883.341	-366614.873	-221392.082	-44792.420
500	2.133903	5.186766	13865.666	-96067.522	-371725.863	-225254.470	-51201.639
400	15.27186	12.33779	10897.470	-99204.259	-376707.469	-228991.878	-57134.066
300	204.1649	41.00937	7959.733	-102293.960	-381537.533	-232601.987	-62553.719
200	7362.538	236.6885	5049.521	-105333.528	-386175.159	-236080.522	-67424.613
100	15097153	3714.992	2160.755	-108321.693	-390535.621	-239418.621	-71710.767
25	6.93×10^8	103260.8	0.000	-110525.000	-393509.000	-241818.000	-74520.000

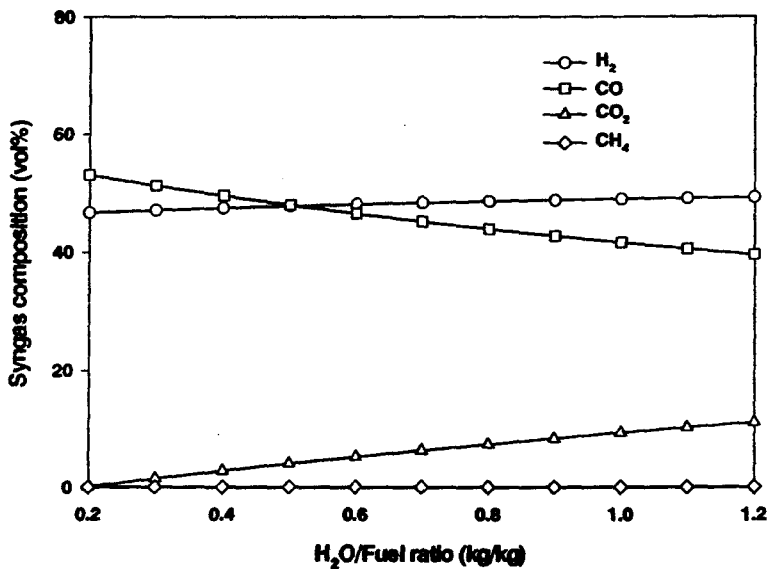


Fig. 1. Effect of H₂O/fuel ratio on gas composition at 1,200°C

반응기의 온도를 1,200°C, H₂O/fuel ratio를 0.4로 유지하는 경우 중질잔사유 1kmol에 대한 생성가스의 조성 및 생성량은 Table 4와 같다.

Table 4. Composition and flow rate of Syngas
(1,200℃, H₂O/fuel ratio=0.4)

생성가스	생성량 (kmol)	조성 (vol.%)
H ₂	0.903	47.46
CO	0.943	49.54
CO ₂	0.055	2.87
CH ₄	0.002	0.12
계	1.903	100

분자량이 13.7인 중질잔사유 1kmol을 기준으로 얻은 결과인 Table 4를 기준으로 중질잔사유 공급량을 1T/D 규모로하여 반응기의 온도를 1,200℃, H₂O/fuel ratio를 0.4로 유지하는 경우에 대한 중질잔사유 가스화의 물질수지는 Fig. 2와 같다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응기의 벽면을 통한 열손실이 없고 100%의 탄소전환율을 가정하는 경우의 생성가스유량은 143Nm³/hr, 발열량은 2,709kcal/Nm³로 계산되었다.

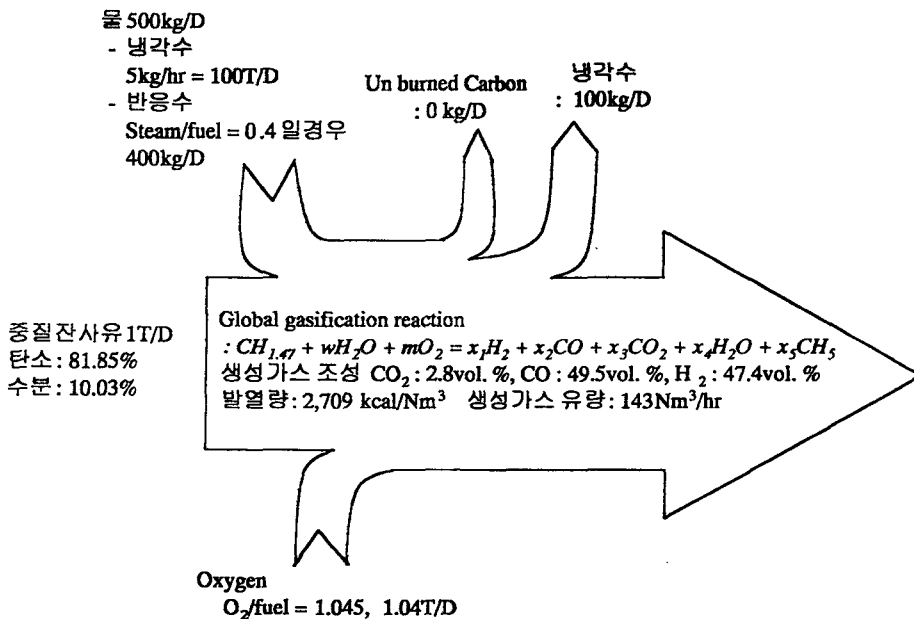


Fig. 2. Material balance for Vacuum Residue gasification process

3. 실험

3-1 실험장치^{[6][7][8]}

가스화 장치(Gasifier)는 oxyfuel 연소를 위한 특수한 버너가 반응장치의 상부에 설치되어 증질잔사유와 고압스팀 혼합물과 예열된 99.9% 산소를 공급하는 분류층 가스화장치로서 허용압력 25기압, 허용온도 1,800℃이며, top-down firing 방식으로 설계되었다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 KIER의 1.0T/D 습식 분류상 가스화 장치의 전경과 개략도를 보여주고 있다.

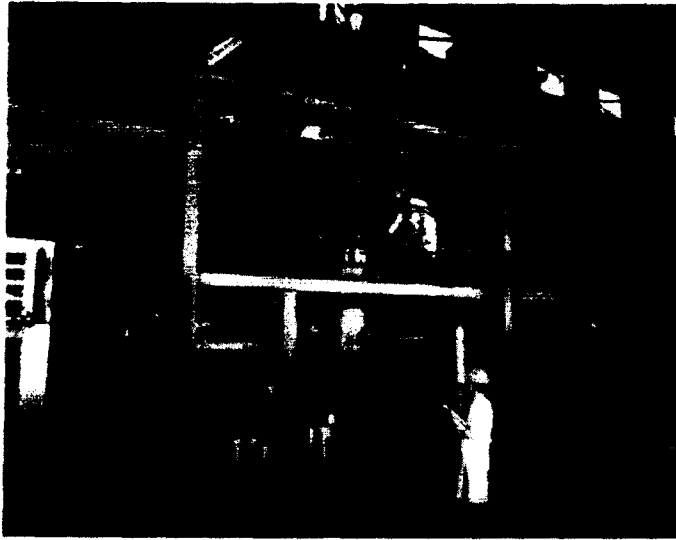


Fig. 3. Overview of 1.0T/D Vacuum residue gasifier in KIER

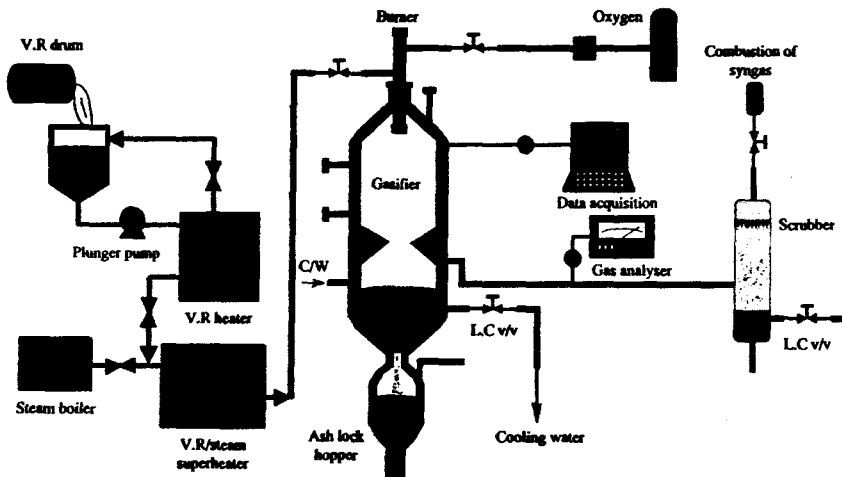


Fig. 4. Schematic diagram 1.0T/D Vacuum residue gasifier in KIER

가스화 반응로 내부는 이중으로 된 내열단열재와 보온 단열재로 되어 있으며, 중질잔사유, 고압증기 및 산소혼합물은 약 1,100℃~1,300℃의 반응온도 범위에서 부분산화 반응하여 CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂S 및 COS 등의 합성가스를 생성하게 된다. 반응로 벽면에는 가스화기 내부반응온도 측정용 R-type thermocouple 1개와 반응기 벽면의 온도분포 및 열손실 등을 측정하기 위한 12개의 K-type thermocouple이 설치되어 있다. 가스화로의 하단부는 고온가스 및 생성된 미반응탄소를 급냉하기 위해 냉각수 및 자동 액위 조절장치가 있으며, 냉각수와 미반응탄소는 하단부로 배출되고 합성가스는 down comer를 통해 가스정제장치(1, 2차 carbon scrubber)로 공급된다. 최적의 가스화 반응을 유지하기 위해 IR(Infra-red) 분석기가 매초마다 합성가스의 조성을 자동 분석하며, 또한 on-line으로 G/C에 연결하여 가스조성을 매 30~40분 주기로 분석한다. 생성된 합성가스 유량, 온도, 압력, 증기 및 V.R 공급 유량 등은 중앙 컴퓨터와 연결되어 자동 기록장치에 입력되어 운전사항 및 결과를 분석하게 된다. 가스화장치에서 배출되는 합성가스는 증진물이 들어있는 1차 및 2차 가스정제장치에서 미반응 탄소가 제거되고 합성가스 유량계를 거쳐 flare stack에서 연소된다.

상온에서 중질잔사유는 고체상태이므로 버너를 통하여 가스화장치 안으로 공급하기 위한 유동성을 유지하기 위해 중질잔사유의 온도를 150~250℃까지 유지되어야 하며, 이를 위해 Shell사 제품인 파라핀계 열매유(Shell Thermia oil B)를 사용하여 예열 시스템을 Fig. 5와 같이 구성하였다.

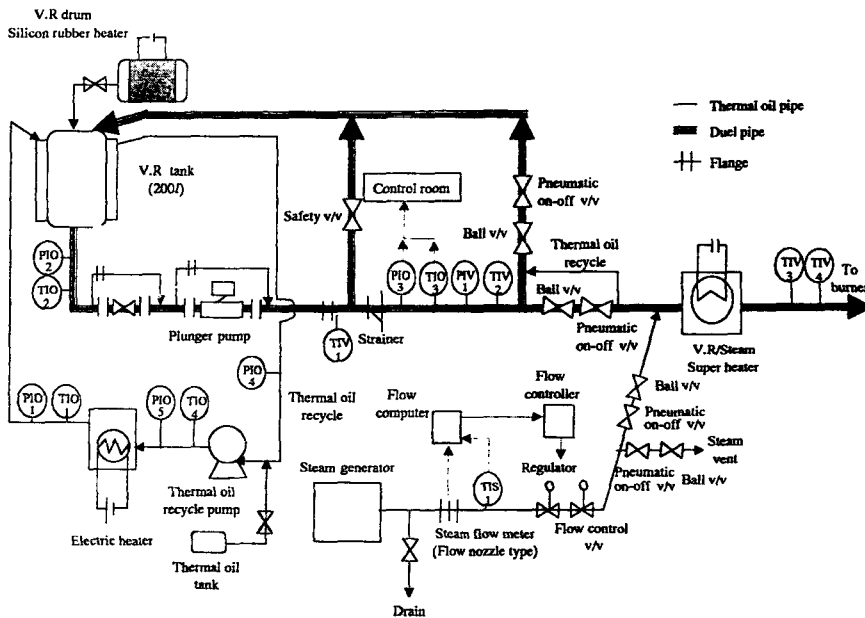


Fig. 5. Schematic flow diagram of V.R preheating system

중질잔사유의 공급을 위한 예열을 통한 유동성의 확보는 매우 중요한 요소중의 하나이며, 이를 위해 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 대부분의 잔사유 공급라인은 이중관으로 구성되었으며, 아울러 공급의 원활함과 반응성 향상을 위해 스팀잔사유 혼합물의 과열을 위한 super heater를 설치하였다.

반응기의 내부는 스팀잔사유 혼합물 및 산소를 공급하기 이전에 가스화를 위해 안정적인 부분산화가

이루어질 수 있도록 LPG 및 공기를 이용하여 내부의 내열단열재와 보온단열재의 충분한 축열이 이루어질 수 있도록 충분한 시간동안 예열을 하여 반응기 내부온도를 1200℃정도로 유지하여야 한다. 반응기 내부온도가 안정을 유지하게되면 LPG를 차단하고 증질잔사유 스팀혼합물 및 산소를 공급하여 안정된 화염을 형성하며 가스화반응을 진행하게 된다.

3-2 실험결과

실험용 증질잔사유는 SK 정유사제품을 사용하였으며, 원소분석치 및 발열량 분석치는 Table 1과 같이 carbon 성분이 81.8%로 매우 높고, Hydrogen은 10%로 매우 낮은 반면 유황함량은 5.7%로서 매우 높아 현재 국내 환경규제로는 연료유로 사용하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 온도에 따른 잔사유의 점도 변화는 잔사유의 이송과 관련하여 매우 중요한 요소중의 하나이며, Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 잔사유의 점도는 잔사유의 온도가 150℃ 이상으로 유지되는 경우 이송상의 문제는 없는 것을 알 수 있다.

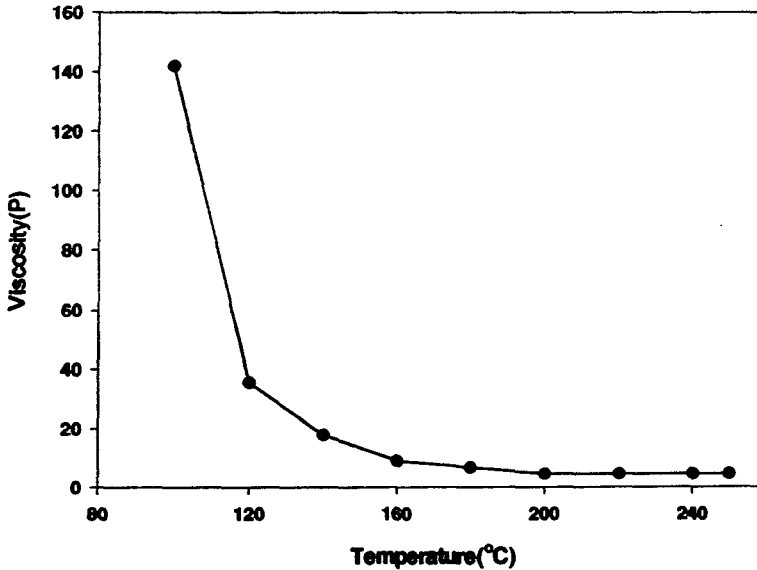


Fig. 6. Viscosity of Vacuum Residue related to the gasifier temperature

가스화 실험은 반응초기 잔사유의 공급량을 0.7T/D 규모로 하였으며, 산소유량을 조절하면서 반응기 내부온도를 조절하도록 하였다. 가스화 실험의 운전조건은 Table 4와 같으며, 반응온도 1,100~1,250℃, 반응압력 1~6kg/cm²ab를 유지하였다. 가스화 실험결과는 Table 5 및 Fig. 7에 나타난 바와 같이 합성가스(CO+H₂)의 조성은 85~93%, 발열량 2,300~3,000kcal/Nm³, 생성가스 유량은 60~110NCMH, H₂S는 5,000~6,000ppm로 분석되었다. Fig. 7은 반응기의 온도 및 압력에 따른 생성가스 조성변화를 나타내며, 반응기의 압력이 증가하면서 가스조성에 있어서 CO가 H₂보다 낮아지는 것을 볼 수 있으며, CO₂ 및 CH₄는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 증질잔사유의 공급량은 실험초기에 0.7T/D 규모로 유지하다가 점차적으로 증가하여 1.2T/D 규모까지 유지하였으며, 생성가스 유량은 증질잔사유의 공급량을 1.2T/D 규모로 할 때 110Nm³/hr로 분석되었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 합성가스 유량이 매우 유동적으로 나타났는데 이는 운전중 미반응 탄소에 의한 가스화 반응기 및 1, 2차 가스정제장치의 액위조절장

치(cooling water level controller)의 오작동으로 냉각수 배출라인을 통한 생성가스의 유출 및 반응상태의 불안정이 야기되어 안정적인 가스화 반응을 유지할 수 없었기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 향후 안정적인 가스화 운전결과를 위해서는 필수적으로 가스화 반응기 및 1, 2차 가스정제장치의 액위조절장치의 안정화가 유지되어야 함을 알 수 있었다.

Table 4. Operating conditions of Vacuum Residue gasification

V.R feed rate (T/D)	0.5~1.0
O ₂ feed rate (kg/hr)	10~25
Steam feed rate (kg/hr)	4~25
Reaction temperature (°C)	1,100~1,250
Operating pressure (kg/cm ² ab)	1~6

Table 5. Experimental results of Vacuum residue gasification

Syngas composition (%)	85~93
Syngas flow rate (Nm ³ /hr)	50~110
Heating value (HHV, kcal/Nm ³)	2,300~3,000
Carbon conversion (%)	65~92
Cold gas efficiency (%)	60~70

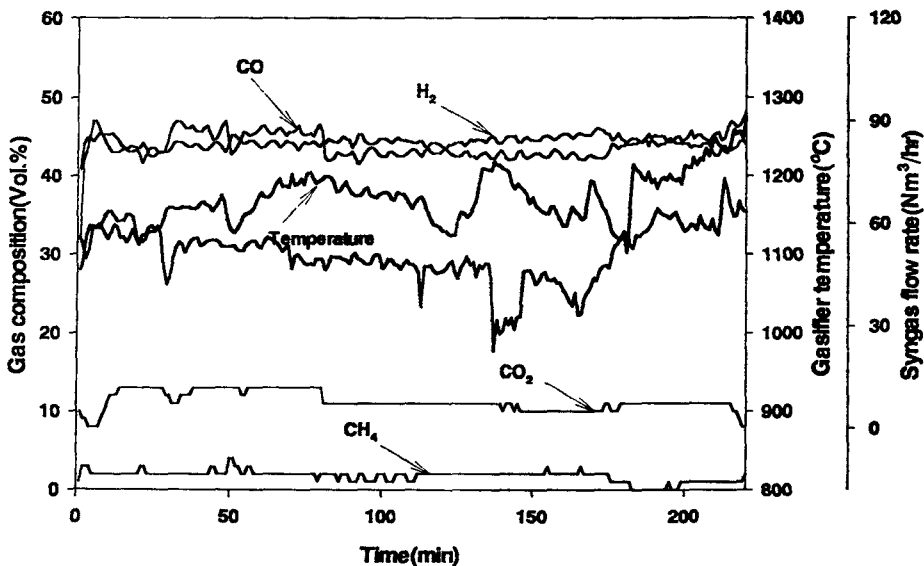


Fig. 7. Syngas composition vs. gasifier temperature

앞에서 평형모델(equilibrium model)을 이용한 이론해석의 결과와 실험결과의 비교를 위하여 잔사유 공급량 0.7T/D 규모를 기준으로 작성된 비교표는 Table 6과 같다. 실험과 이론해석을 위해 사용된 운전 조건은 반응기 온도 1,200℃, H₂O/fuel ratio를 0.4로 하였다.

Table 6. Comparison of results between experiment and theoretical calculation (1,200℃, H₂O/fuel ratio=0.4)

		이론해석 결과	실험결과
생성가스 (%)	H ₂	47.46	42.8
	CO	49.54	44.5
	CO ₂	2.87	11.0
	CH ₄	0.12	2.0
합성가스유량 (Nm ³ /hr)		100	46.7
Caloric value (kcal/Nm ³)		2,716	2,695
탄소전환율 (%)		100	70

Table 6에서 볼 수 있는바와 같이 생성가스 조성에 있어서 계산결과는 실험결과에 비하여 가스화 효율에 있어서 높게 나타났는데 이는 계산결과의 경우 반응기의 열손실을 고려하지 않아 반응기의 온도를 유지하기 위하여 연소반응이 실험의 경우보다 적게 요구되며, 결과적으로 가스조성에 있어서 CO₂의 감소와 합성가스(H₂+CO)의 조성이 높은 것으로 계산되었다. 합성가스 유량의 경우 계산결과가 실험결과보다 2배 이상으로 나타났는데 이는 가스화 실험중 미반응 탄소에 의한 가스화 반응기 및 1, 2차 가스정제장치의 액위조절장치의 오작동으로 냉각수 배출라인을 통한 생성가스의 유출, 탄소전환율 및 반응기의 벽면을 통한 열손실 등의 여러 가지 요인에 의한 것으로 판단된다. 반면 생성가스의 발열량은 계산치와 실험치가 거의 일치하는 것으로 나타났다.

6. 결 론

습식분류상 가스화장치를 이용한 중질잔사유 가스화를 수행하였으며, 평형모델을 이용하여 가스화 공정을 예측하기 위해 생성가스의 조성, 발열량 등에 대하여 실험치와 계산치를 비교·분석하였으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 가스화 실험은 중질잔사유 공급량 0.7~1.0T/D, 반응온도 1,100~1,250℃, 반응압력 1~6kg/cm²ab 범위에서 수행되었다.
- 2) 생성된 합성가스의 열량은 2,300~3,000kcal/Nm³, 합성가스(CO+H₂)의 조성은 85~93%, 탄소전환율은 65~92%로 나타났으며, 합성가스 중의 H₂S 함량은 5,000~6,000ppm으로 분석되었다. 운전중 미

반응 탄소에 의한 가스화 반응기 및 1, 2차 가스정제장치의 액위조절장치의 오작동으로 냉각수 배출 라인을 통한 생성가스의 유출이 있었으며, 결과적으로 합성가스 유량, 탄소전환율 및 냉가스효율 등의 변동을 크게 하였다.

- 3) 평형모델을 이용하여 가스화제 주입조건에 따른 가스조성 및 발열량의 변화를 예측하였으며, 계산결과 생성가스 조성에 있어서 계산결과는 실험결과에 비하여 가스화 효율에 있어서 높게 나타났다. 이는 계산결과의 경우 반응기의 열손실을 고려하지 않아 반응기의 온도를 유지하기 위하여 연소반응이 실험의 경우보다 적게 요구되며, 결과적으로 가스조성에 있어서 CO₂의 감소와 합성가스(H₂+CO)의 조성이 높은 것으로 계산되었다. 합성가스 유량의 경우 계산결과가 실험결과보다 2배 이상으로 나타났는데 냉각수 배출라인을 통한 생성가스의 유출, 탄소전환율 및 반응기의 벽면을 통한 열손실 등의 원인에 의한 것으로 판단된다. 반면 생성가스의 발열량은 계산치와 실험치가 거의 일치하는 것으로 나타났다.
- 4) 향후 장기적이며 안정적인 중질잔사유의 가스화를 위해서는 중질잔사유 가스화시 생성되는 미반응 카본의 제거, 회수 및 recycle 처리 방안 등에 대하여 논의되어야 하며, 아울러 생성 미반응 카본에 의한 액위조절장치의 안정적인 운전은 필수적이다.
- 5) 이론해석의 경우, 실험을 통해 얻어진 탄소전환율 및 가스화장치 벽면을 통한 열손실에 대한 추가적인 가정에 대한 연구를 진행할 예정이다.

사 용 기 호

- w : amount of water per kgmol of vacuum residue
 m : amount of oxygen per kgmol of vacuum residue
 x_1 : coefficient of Hydrogen in the product gas
 x_2 : coefficient of Carbon monoxide in the product gas
 x_3 : coefficient of Carbon dioxide in the product gas
 x_4 : coefficient of water in the product gas
 x_5 : coefficient of Methane in the product gas
 $H_{f_{V.R}}^0$: heat of formation of V.R
 $H_{f_{H_2O(l)}}^0$: heat of formation of liquid water
 $H_{(vap)}$: heat of formation of water vapor
 $H_{f_{CO}}^0, H_{f_{CO_2}}^0, H_{f_{CH_4}}^0$: heat of formation of gaseous products
 $C_{PH_2}, C_{PCO}, C_{PCO_2}, C_{PH_2O}, C_{PCH_4}$: specific heats of gaseous products
 T_1 : ambient temperature
 T_2 : gasification temperature at the reaction zone
 ΔG^0 : standard Gibbs function of formation
 $\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta D$: coefficients for determining specific heat

참 고 문 헌

1. 김재호 외, "Drop tube reactor를 이용한 잔사유의 가스화반응 특성에 관한 연구", 한국폐기물학회, Vol. 18, pp 84~93, (2001).
2. 박태준 외, "중질잔사유의 가스화 특성연구", 한국에너지기술연구원 보고서, (2002).
3. T. J. Park, et al., "Experimental studies in an entrained-flow gasification reactor with Vacuum Residue from oil refinery", 4th Korea-China Joint W/S on Clean Energy Technology, pp. 102~113, (2002).
4. Z. A. Zainal, et al., "Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials", Energy Conversion & Management, Vol. 42, pp. 1499~1515, (2001).
5. 고완석 외, "화학공정계산원리", 홍문당.
6. Y. C. Choi, et al., "Numerical analysis of the flow field inside an entrained-flow gasifier", Korean J. Chem. Eng., Vol. 18, pp. 376~381, (2001).
7. Y. C. Choi, et al., "Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier", Fuel, Vol. 80, pp. 2193~2201, (2001).
8. Y. C. Choi, et al., "Experimental studies of 1Ton/Day coal slurry feed type oxygen blown, entrained flow gasifier", Korean J. Chem. Eng., Vol. 18, pp. 493~498, (2001).