

가스화 반응을 통해 얻어진 합성가스를 이용한

SNG(Substitute Natural Gas)제조 연구

김수현, 유영돈, 김문현, 김나랑, 김형택*

고등기술연구원, *아주대학교

The study of SNG(Substitute Natural Gas) production process using synthesis gas from gasification

Su Hyun Kim, Young Don Yoo, Mun Hyun Kim, Narang Kim, Hyung Taek Kim*

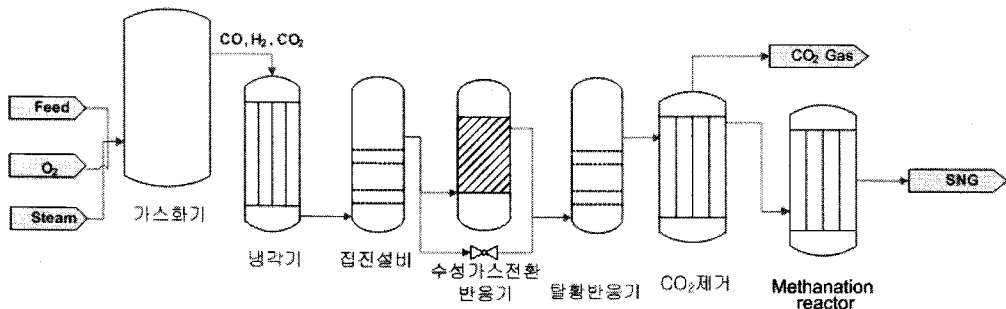
Institute for Advanced Engineering, *Ajou University

1. 서론

최근 고유가 현상으로 인해 석유를 대체할 에너지원에 대한 관심이 높아지고 있으며, 석탄은 향후 석유를 대체하여 에너지원을 확보할 수 있는 가장 현실적이며 유력한 후보로 여겨지고 있다. 이는 석탄의 풍부한 매장량, 전세계적으로 고루 분포한다는 점, 석유, 천연가스 와 비교할 때 상대적으로 저가인 점 및 수요증가시 상대적으로 가격 상승 정도가 크지 않다는 점 때문이다. 석탄을 비롯하여 바이오매스, 폐기물 등을 에너지원으로 이용하는 방법중의 하나로 가스화 기술을 들 수 있는데 석탄 가스화를 통해 얻어진 합성가스(syngas 또는 synthesis gas)는 CO, H₂가 주성분으로 가스터빈, 가스엔진을 통한 발전뿐만 아니라 적절한 정제, 분리 및 합성 공정을 통해 다양한 종류의 가스 및 액체 연료는 물론 메탄올, DME, 수소와 같은 화학원료를 얻을 수 있다. 이러한 공정들은 이미 원유나 천연가스를 기반으로 한 석유화학 공정에서 상업화된 공정이 대부분으로, 현재 관련 부문의 산업 구조에 큰 변화 없이도 실현이 가능한 현실적인 방법이라고 할 수 있다. 이러한 응용중의 하나로 이미 잘 알려진 수성가스전환공정(Water gas shift reaction)과 CO₂ 분리공정, 메탄화 공정을 통해 대체천연가스(SNG, Substitute Natural Gas)를 얻을 수 있으며, 본 연구에서는 합성가스를 이용하여 수성가스전환공정, CO₂ 분리공정, 메탄화 공정을 포함하는 대체천연가스 제조 공정 특성을 파악하고자 하였다.

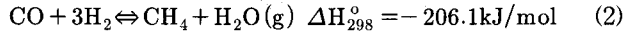
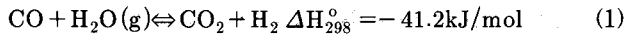
2. 주요 반응 특성 및 이론

석탄이나 석탄 촉를 이용하여 SNG를 생산하는 공정은 크게 가스화 공정, 수성가스전환공정, 가스정제공정, CO₂ 분리공정, 메탄화공정으로 나눌 수 있으며, 간략한 구성도를 [그림 1]에 나타내었다. 석탄, 석탄 촉, 바이오매스 등의 가스화 반응에 의해서 생성된 합성가스는 CO와 H₂가 주성분으로서 수성가스 전환반응과 메탄화반응을 통해 최종적으로 대체천연가스로 전환된다.



[그림 1] SNG 제조 공정 구성

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



수성가스 전환공정은 상업적으로 널리 알려진 공정으로 일반적으로 고온 전환반응과 저온전환반응으로 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(zinc 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 나타낸 바와 같이 높은 발열반응이다. 메탄화 반응은 온도가 낮고 압력이 높을 경우 잘 일어나는 것으로 알려져 있고, 촉매에 의해서 촉진되는 반응의 특성상 현재 상용되는 니켈촉매의 일반적인 운전 온도 범위인 300~400℃에서 이루어진다.

3. SNG제조 공정 해석 및 실험조건

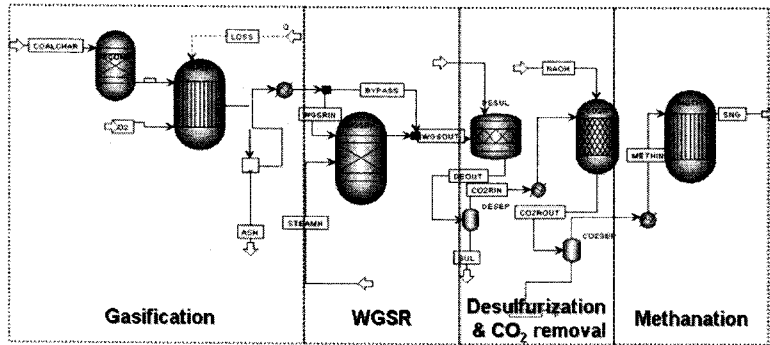
본 연구에서는 가스화 반응을 통해 생성되는 합성가스를 이용한 SNG 제조공정 특성을 파악하기 위한 대상 시료로 석탄의 열분해를 통해 발생한 석탄 촉를 이용하였다. 실험에 앞서 석탄 촉의 가스화 특성을 살펴보기 위해 상용 공정 해석 프로그램을 이용하여 모델을 구성하고 <표 1>에 정리한 공정해석 조건에 대한 합성가스 조성과 수성가스 전환 반응 및 메탄화 반응을 통해 생성되는 최종생성물인 SNG 제조 특성을 살펴보았다.

<표 1> 대상 char의 성상 및 공정 해석 조건

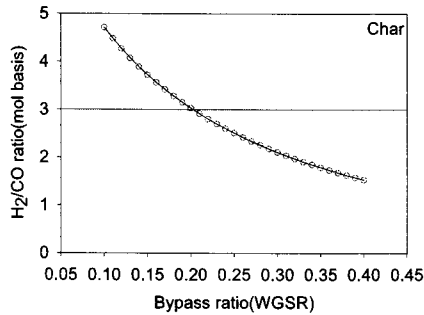
대상 Char의 성상		공정해석 조건	
Proximate analysis(wt%)		Char feeding(kg/h)	1
Moisture	1.38	O ₂ /Char ratio(wt. basis)	1.0
Ash	10.08	Steam/Char ratio(Gasifier, wt. ratio)	0.2
Volatile matter	2.52	Steam/CO ratio(WGSR, mol basis)	2.0
Fixed carbon	86.02	Water Gas Shift Reactor(WGSR) Temperature(High Shift)(℃)	450
LHV(kcal/kg)	7,120	WGSR Pressure(atm)	1
Ultimate Analysis(wt% dry ash-free basis)		WGSR Bypass fraction	0.19
C	87.13	Methanation Reactor Temperature(℃)	300
H	0.23	Methanation Reactor Pressure(atm)	1
N	0.95	H ₂ S Removal Efficiency(%)	99.9
S	0.21	CO ₂ Removal Efficiency(%)	99
O	0	Equilibrium & Gibbs free energy minimization	

공정 해석 모델은 가스화 공정, 수성가스 전환 공정, 가스 세정공정, CO₂ 제거 공정, 메탄화 공정으로 구성하였으며, 공정 해석 모델 구성도를 [그림 2]에 나타내었다. 본 연구는 가스화 반응을 통해 생성된 합성가스를 이용하여 최종적으로 CH₄가 주성분인 SNG를 제조하

는 공정을 대상으로 하기 때문에 수성가스 전환공정은 고온전환 반응만을 이용하는 것으로 가정하여 식 (2)에 나타난 바와 같이 H_2/CO ratio(mol basis)=3을 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 H_2/CO ratio=3을 만족시키기 위해 수성가스 전환반응기 유입 가스의 일부를 by-pass 시키는 방식을 사용하였으며, 조건을 만족하는 by-pass 비율은 [그림 3]에 나타난 바와 같이 수성가스 전환반응기 유입 가스의 by-pass 비율을 변화하였을 경우 반응기 후단의 H_2/CO ratio의 계산을 통해 결정하였다. 공정 해석 프로그램의 특성상 각 반응공정은 평형조건 및 Gibbs free energy 최소화 조건을 가정하였다.



[그림 2] SNG 제조 공정해석 모델 구성도



[그림 3] WGSR의 By-pass 비율결정

또한, 본 연구에서는 SNG 제조공정 해석과 더불어 SNG 제조에 사용되는 합성가스를 생산하는 가스화 공정에 대한 실험을 수행하였다. 석탄 최를 대상 시료로 하여 3회의 가스화 반응 특성 실험을 진행하였으며, 실험에 사용된 석탄 최의 성상과 조건을 <표 2>와 <표 3>에 나타내었으며, 실험 장치사진을 [그림 4]에 나타내었다.

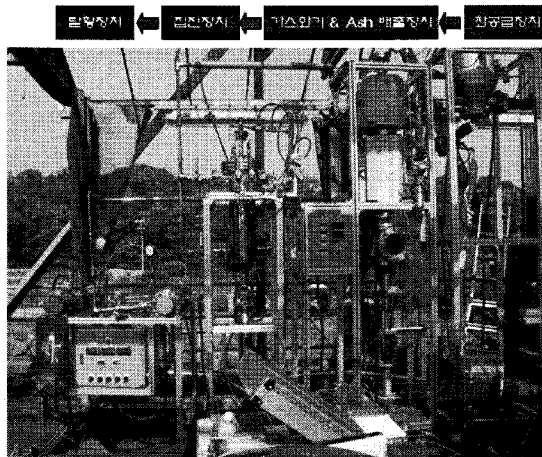
<표 2> 가스화 반응 특성 실험에 사용된 석탄 최의 성상

구분		Test 1	Test 2	Test 3	
Char 성상	Proximate analysis (wt%)	Moisture	0.94	3.74	2.96
		V.M.	7.14	9.04	4.46
		F.C.	68.48	61.54	76.12
		Ash	23.44	25.68	16.37
	Ultimate analysis (wt% dry basis)	C	72.47	71.29	81.85
		H	2.21	1.01	0.65
		N	0.76	0.86	0.55
		S	0.16	0.17	0.07
		O	0.74	0.00	0
	Ash		23.66	26.68	16.88
LHV(kcal/kg)		6,556	5,895	5,910	

<표 3> 가스화 반응 특성 실험 조건

구분	Test 1				Test 2				Test 3			
가스화기 온도(°C)	800				700				800		700	
최 투입량(kg/h)	1				1				1			
산화제 및 스팀 공급조건 (wt. ratio)	S/C ¹⁾	0	O/C ²⁾	0.57	S/C	0	O/C	1.0	O/C	0.3	O/C	0.3
				0.71						0.5		
	S/C	0.5	O/C	0.4	S/C	0.5	O/C	1.0	O/C	0.7	O/C	0.3
				0.7						0.7		
탈황장치 온도조건(°C)	-				440				400			
탈황 흡착제 종류	-				ZnO pellet				ZnO pellet			

1) S/C : Steam/char ratio
2) O/C : O₂/char ratio



[그림 4] SNG 제조를 위한 석탄 최 가스화 장치

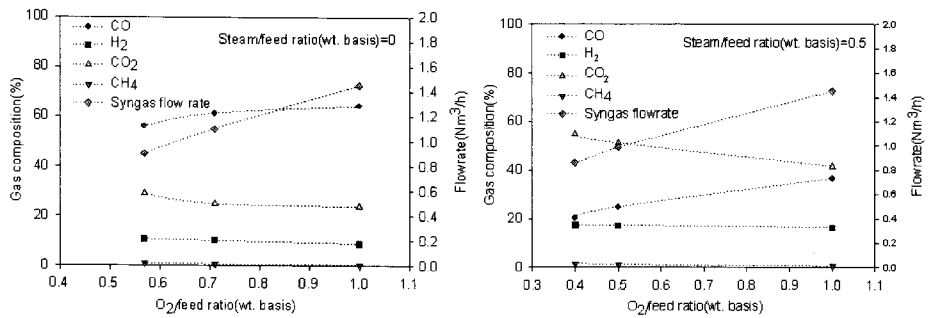
4. 공정해석 결과 및 실험 결과

가스화 반응을 통해 생성된 합성가스를 이용한 SNG제조 공정에 대한 <표 1>의 해석 조건을 적용하였을 경우의 결과를 <표 4>에 정리하였다. 해석결과 시료 1 kg/h 을 공급조건에 대하여 가스화 반응을 통해서 생성되는 합성가스는 1.78 Nm³/h였고, 합성가스의 대부분이 CO와 H₂ 성분으로 합성가스 내의 CO는 수성가스 전환 공정에서 스팀과 반응하여 H₂와 CO₂로 전환되고, CO₂ 분리 공정, 메탄화공정을 거쳐 CH₄가 주성분인 SNG로 전환된다. 최종 생성된 SNG가스의 양은 0.49 Nm³/h 이 중 CH₄는 79.2%를 차지하는 것으로 나타났다. 투입 시료에 대한 SNG 생성량을 나타내는 SNG/Feed ratio(Nm³/ton)는 489, 공급된 시료의 열량에 대한 SNG 배출열량의 비율을 나타내는 SNG Efficiency(%)는 48.2%로 이는 기존 열구결과에서의 SNG 제조 성능 특성과 유사한 범위의 성능을 가지는 것으로 나타났다.

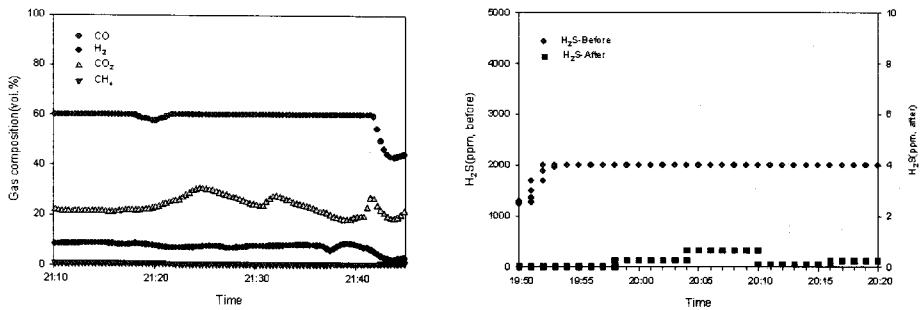
<표 4> SNG 제조 공정 해석 결과

구분	가스화기 출구	WGSR 출구	메탄화반응기 출구
합성가스 조성 (mol %)	H ₂ O	1.60	31.20
	H ₂	14.50	30.60
	CO	74.70	10.10
	CO ₂	8.70	27.90
	CH ₄	0.10	0.00
합성가스유량(Nm ³ /h)	1.78	3.91	0.49

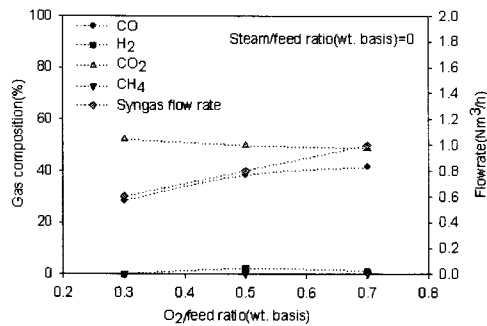
합성가스를 이용한 SNG 제조공정 중 <표 2>와 <표 3>의 조건에 대한 가스화 실험 결과를 [그림 5]에 정리하였다. O_2 /feed ratio와 steam/feed ratio 조건 변화에 따른 합성가스 발생 특성을 살펴본 결과 steam을 투입하지 않은 경우 발생하는 합성가스 중 CO의 농도는 55~65%, H_2 9~11%, CO_2 24~29% 범위였고, O_2 /feed ratio가 증가할수록 CO의 농도는 증가하고, H_2 와 CO_2 의 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, steam을 투입하는 경우 합성가스 중 CO의 농도는 20~37%, H_2 16~18%, CO_2 42~55% 범위로, steam을 투입하지 않은 경우와 비교하여 CO의 농도는 감소하고, H_2 와 CO_2 의 농도는 증가하였다. 이 경우 O_2 /feed ratio 변화에 대한 합성가스 농도 변화는 steam을 투입하지 않은 경우와 동일한 경향을 나타내었다. 또한 합성가스 내에 포함된 H_2S 성분은 99.9% 이상 제거되는 것으로 나타났다.



(a) Test 1



(b) Test 2



(c) Test 3

[그림 5] 가스화 특성 실험 결과

5. 결론

본 연구에서는 가스화 반응, 수성가스 전환 반응, 메탄화 반응 등으로 구성된 SNG제조 공정에 대한 해석을 통해 석탄 최의 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 최를 대상으로한 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 0.34로 나타났고, SNG Efficiency(%)는 48.2%로 나타나 기존 연구결과에서의 SNG 제조 성능 특성과 유사한 범위의 제조성능을 가지는 것으로 나타났다. 또한, SNG제조공정의 한 부분인 가스화 공정에 대하여 석탄 최를 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.

6. 참고문헌

1. Ronald F; Probststein, R; Edwin Hicks. Synthetic Fuels, 2006
2. S. Kajitani; S. HARA; H. Matsuda, Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace, Fuel 81, 2002, pp 539-546
3. Catalytic coal gasification : An emerging technology for SNG, 1981
4. M. Mozaffarian; R. W. R. Zwart, Feasibility of biomass/waste-related SNG production technologies, 2003, final report
5. D. G. Roberts; D. J .Harris, Char gasification with O₂, CO₂, and H₂O : Effects of pressure on intrinsic reaction kinetics, Energy & Fuels, 2000, Vol. 14 No. 483-489
6. 김수현; 유영돈; 김문현; 김나량; 김형택, 석탄, 석탄 최, 바이오매스 등의 고체시료 가스화 반응을 통해 발생된 합성가스를 이용한 SNG 제조공정 연구, 신재생에너지학회 춘계학술 발표회, 2007

후 기

본 연구는 에너지·자원기술개발 사업의 차세대 석탄청정기술 개발의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.