

석탄좌로부터 대체천연가스(SNG)를 얻기 위한 가스화 및 메탄화 반응 특성

*김 수현¹⁾, 김 문현²⁾, 김 나랑³⁾, 김형택⁴⁾, **유 영돈⁵⁾

Gasification and Methanation Characteristics for SNG(Substitute Natural Gas) from Coal Char

*Suhyun Kim, Munhyun Kim, Narang Kim, Hyungtaek Kim, **Youngdon Yoo

Key words : Gasification, SNG, Methanation, syngas, coal char

Abstract : 본 연구에서는 가스화 반응, 수성가스 전환 반응, 메탄화 반응 등으로 구성된 SNG제조 공정에 대한 해석을 통해, 석탄 좌의 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 특성 및 메탄화 반응의 특성을 살펴보았다. 석탄 좌를 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% 범위였다. 메탄화 공정 해석 결과 메탄의 농도를 최대로 얻을 수 있는 조건은 H₂/CO 비가 3인 조건이었고 온도가 낮을 수록 생성농도가 높아짐을 알 수 있었다. 가스화 특성 실험 결과 및 공정해석 결과, 메탄화 반응에 대한 실험 및 공정해석 결과는 고체시료의 가스화 반응을 통해 발생한 합성가스를 이용한 SNG 제조 공정 특성 파악 및 SNG를 제조하기 위해 필요한 단위 공정에 대한 설계 자료 및 운전조건을 결정할 수 있는 주요 인자로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

1. 서 론

최근의 에너지 분야는 지속되는 고유가 현상과, 석유 자원의 한정으로 인해 석유를 대체할 에너지원에 대한 관심이 점점 높아지고 있다. 이에 따라 다양한 시료에 대한 관심과 연구가 진행되고 있는데, 이 중에서 석탄은 향후 석유를 대체하여 에너지원을 확보할 수 있는 가장 현실적이며 유력한 후보로 여겨지고 있다. 석유를 대체할 에너지원으로서 석탄을 이용하는 다양한 응용 방법 중의 하나로 가스화 반응을 통해 발생하는 합성가스를 이용한 대체 천연가스(SNG, Substitute Natural Gas) 제조 공정을 들 수 있는데, 이는 석탄 또는 석탄좌 등의 고체시료를 이용하여 최종적으로 메탄이 주성분인 연료가스를 만들어 내는 것으로, 석탄 및 석탄 좌를 이용한 SNG 제조 공정은 크게 가스화 공정, 수성가스전환공정, 가스정제공정, CO₂ 분리공정, 메탄화공정으로 구성된다. 석탄, 석탄좌 등의 가스화 반응에 의해서 생성된 합성가스는 CO와 H₂가 주성분으로서 수성가스 전환반응과 메탄화반응을 통해 최종적으로 대체천연가스로 전환된다. 본 연구에서는 고체 시료의 가스화 반응을 통해서 발생하는 합성가스를 이용하여 수성가스전환공정, CO₂ 분리공정, 메탄화 공정을 포함하는 대체천연가스 제조 공정 특성을 파악을 위해 전체공정 해석과 석탄좌를 대상으로 한 가스화

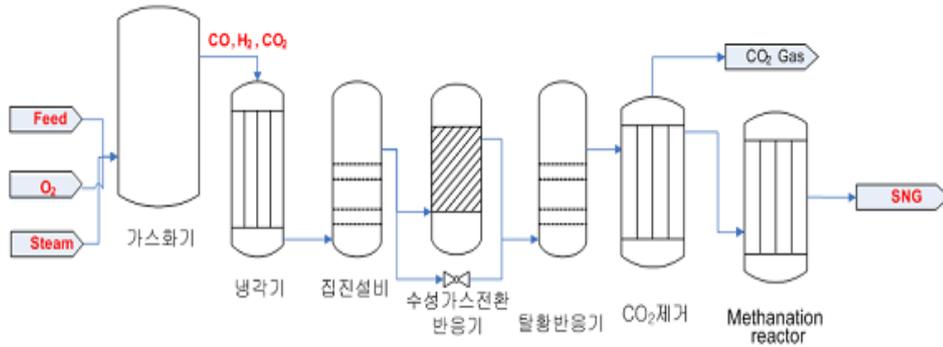
특성 실험, 메탄화 반응에 대한 단위공정 해석 및 실험을 진행하였다.

2. 주요반응 특성

석탄이나 석탄좌를 이용하여 SNG를 생산하는 공정은 크게 가스화 공정, 수성가스전환공정, 가스정제공정, CO₂ 분리공정, 메탄화공정으로 나눌 수 있으며, 간략한 구성도를 [그림 1]에 나타내었다. 석탄, 석탄좌 등의 가스화 반응에 의해서 생성된 합성가스는 CO와 H₂가 주성분으로서 수성가스 전환

- 1) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : shkim0605@iae.re.kr
Tel : (031)219-2678 Fax : (031)216-9125
- 2) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : kmunhyun@iae.re.kr
Tel : (031)219-2673 Fax : (031)219-2306
- 3) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : narang@iae.re.kr
Tel : (031)219-2669 Fax : (031)216-9125
- 4) 아주대학교 에너지시스템학부
E-mail : htkim@ajou.ac.kr
Tel : (031)219-2321 Fax : (031)219-2669
- 5) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : ydnyoo@iae.re.kr
Tel : (031)219-2686 Fax : (031)216-9125

반응과 메탄화반응을 통해 최종적으로 대체천연가스로 전환된다.

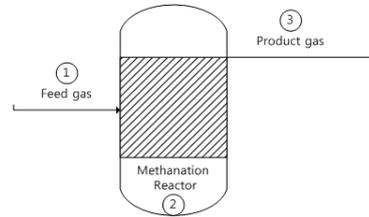


[그림 1] SNG 공정 구성도

2.1 공정해석 및 실험

2.2.1 SNG 공정 해석

공정 해석에 사용된 시료의 성상을 <표 1>에 정리하였으며, 공정해석은 가스화 공정, 합성가스 냉각공정, 수성가스 전환 공정, CO₂ 분리 및 탈황 공정, 메탄화 공정으로 구성하였다. 수성가스 전환공정은 고온전환 반응만을 이용하는 것으로 가정하여 H₂/CO ratio(mol basis)=3을 만족하는 수성가스 전환 반응 조건을 결정하였다. 수성가스 전환반응 공정으로 유입되는 steam 유량은 합성가스내 CO농도 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 사용하였다. 반응조건은 평형조건 및 Gibbs free energy 최소화 조건을 가정하였다.



[그림 2] 메탄화 공정해석 모델

<표 2> 메탄화 공정해석 조건

구분	조건
1	Feed gas · Flow rate = 0.5 m ³ /h · H ₂ /CO ratio=2.0, 2.5, 3.0, 3.5
2	반응기온도 온도=200~500(25℃ 간격)

<표 1> 공정해석 대상 시료 조성

Feed fuel		Coal char
Proximate Analysis (wt%, as received)	Moisture	1.38
	Ash	10.08
	Volatile matter	2.52
	Fixed carbon	86.02
Ultimate Analysis (wt%)	C	87.13
	H	0.23
	N	0.95
	S	0.21
LHV(kcal/kg)		7,120

2.2.2 메탄화공정 해석

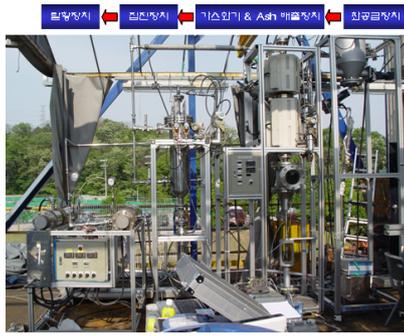
메탄화 반응 조건 변화에 따른 특성을 파악하기 위하여 단위 공정에 대한 해석모델을 [그림 2]과 같이 구성하고 <표 2>에 나타난 조건변화에 따른 메탄화 반응 특성을 살펴보았다.

2.2.3 가스화 특성 실험

본 연구에서는 SNG 제조에 사용되는 합성가스를 생산하는 가스화 공정에 대한 실험을 수행하였다. 석탄 화를 대상 시료로 하여 3회의 가스화 반응 특성 실험을 진행하였으며, 실험에 사용된 석탄 화의 성상과 조건을 <표 3>에 나타내었으며, 실험 장치사진과 실험 조건을 [그림 3]와 <표 4>에 나타내었다.

<표 3> 실험에 사용된 석탄 화의 성상

구분	Test 1	Test 2	Test 3	
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
LHV(kcal/kg)		6,556	5,895	5,910



[그림 3] SNG 제조를 위한 석탄 화 가스화 장치

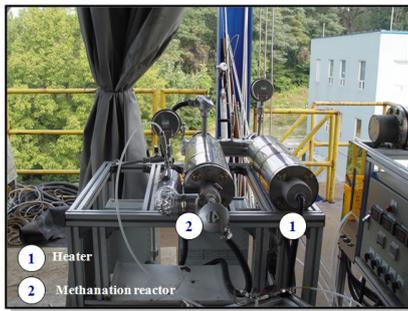
<표 4> 가스화 반응 특성 실험 조건

구분	Test 1	Test 2	Test 3
온도(°C)	800	700	800
시료(kg/h)	1	1	1
산화제 (wt. ratio)	① 0 ② 0.57	① 0 ② 1.0	② 0.3
	1.0		
	0.4		
	0.7		
탈황	-	440°C/ZnO	400°C/ZnO

① : Steam/feed ratio, ② : O₂/feed ratio

2.2.4 메탄화 반응 특성 실험

SNG 제조 공정의 가장 핵심이라고 할 수 있는 메탄화 반응의 특성을 파악하기 위하여 [그림 5]와 같이 메탄화 장치를 이용한 온도에 따른 반응 특성 실험을 진행하였다.



[그림 5] 메탄화 장치

3. 공정해석 및 실험결과

3.1 공정해석 및 실험 결과

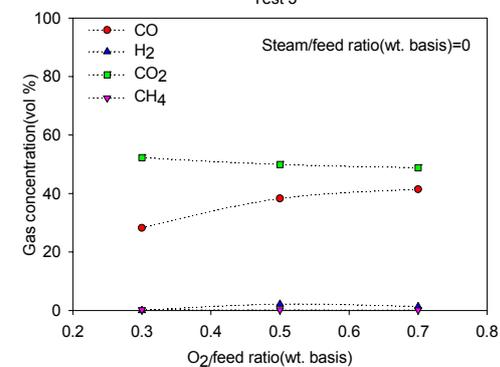
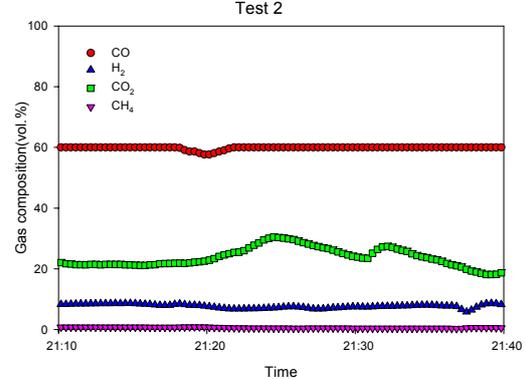
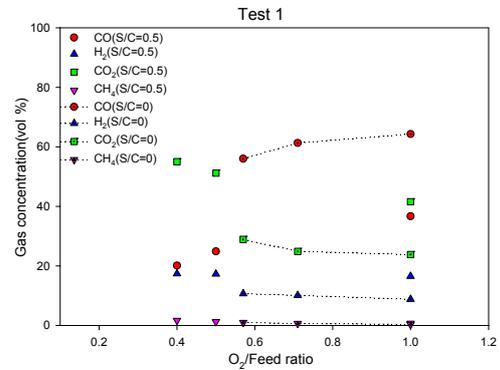
가스화 반응을 통해 생성된 합성가스를 이용한 SNG제조 공정에 대한 해석결과를 <표 5>에 정리하였다.

<표 5> SNG 제조 공정 해석 결과

구분		가스화기	수성가스	메탄화반
		출구	전환	응기
합성가스 조성 (mol %)	H ₂ O	1.60	31.20	4.20
	H ₂	14.50	30.60	10.90
	CO	74.70	10.10	0.00
	CO ₂	8.70	27.90	4.20
	CH ₄	0.10	0.00	79.20
유량(Nm ³ /h)		1.78	3.91	0.49

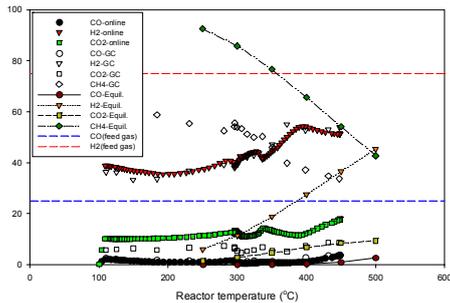
가스화기 출구에서 발생한 합성가스 유량은 1.78 Nm³/h였고, 주성분은 CO와 H₂로 CO는 수성가스 전환 공정에서 스팀과 반응하여 H₂와 CO₂로 전환되고, CO₂ 분리 공정, 메탄화공정을 거쳐 CH₄가 주성분인 SNG로 전환된다. 최종 생성된 SNG가스의 양은 0.49 Nm³/h 이 중 CH₄는 79.2%를 차지하는 것으로 나타났다.

석탄화를 대상으로 한 가스화 특성 실험결과를 [그림 6]에 나타내었다. 스팀을 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.

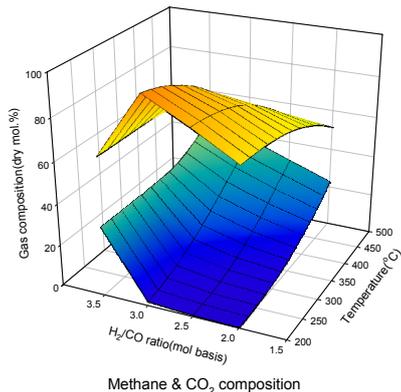


[그림 6] 석탄화 대상 가스화 특성 실험 결과

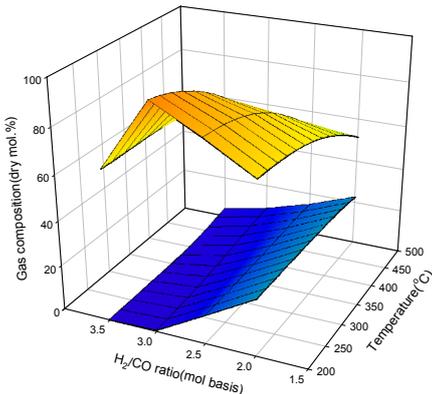
[그림 7]에 H_2/CO ratio=3인 조건에서의 메탄화 반응 특성 해석 및 실험 결과를 나타내었으며, 평형 상태에서의 계산값과 실험결과 값에 차이가 있으나, 온도에 대한 경향성은 유사하고 온도가 낮을수록 메탄의 농도는 증가하였는데, 실험결과에서는 200 °C 조건에서 약 60%의 CH_4 농도를 나타내었다. [그림 8]에는 유입되는 가스의 H_2/CO ratio와 메탄화 반응 온도조건이 변화함에 따른 메탄화 반응 특성에 대한 공정해석 결과를 정리하였다. 메탄의 생성농도는 $H_2/CO=3$ 인 조건에서 가장 높게 나타났으며, 온도가 낮을수록 메탄농도가 높아지는 것을 알 수 있다.



[그림 7] 메탄화 반응 특성 실험 결과
Methane & H_2 composition



Methane & CO_2 composition



[그림 8] 메탄화 공정 해석결과

4. 결론

본 연구에서는 가스화 반응, 수성가스 전환

반응, 메탄화 반응 등으로 구성된 SNG제조 공정에 대한 해석을 통해, 석탄 화의 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 특성 및 메탄화 반응의 특성을 살펴보았다.

석탄 화를 대상으로 하여 가스화 공정의 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% 범위였고, 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 H_2/CO ratio가 3인 경우 메탄화 반응 특성 실험과 해석결과의 비교를 통해 온도에 대한 반응 특성은 유사하였지만, 평형반응을 가정하여 계산한 해석결과와 실험결과는 농도값의 차이가 있었으며, 메탄화 공정으로 유입되는 합성가스 조건과 메탄화 반응 온도조건이 변화함에 따른 메탄화 반응 특성에 대한 공정해석 결과를 통해 메탄농도가 가장 높은 조건은 $H_2/CO=3$ 인 경우임을 확인할 수 있었으나 H_2 , CO_2 등도 일부 존재하였다. 가스화 특성 실험 결과 및 공정해석 결과, 메탄화 반응에 대한 실험 및 공정해석 결과는 고체시료의 가스화 반응을 통해 발생한 합성가스를 이용한 SNG 제조 공정 특성 파악 및 SNG를 제조하기 위해 필요한 단위 공정에 대한 설계 자료 및 운전조건을 결정할 수 있는 주요 인자로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 에너지·자원기술개발 사업의 차세대 석탄청정기술 개발의 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 O_2 , CO_2 , and H_2O : Effects of pressure on intrinsic reaction kinetics", Energy & Fuels, Vol. 14 No. 483-489