



CO₂가 함유된 중소규모 가스전을 위한 KOGAS DME Process 연구

모용기 · *조원준 · 송택용 · 백영순

한국가스공사 연구개발원 DME 연구개발

(2010년 5월 28일 접수, 2010년 8월 30일 수정, 2010년 8월 30일 채택)

The Study of KOGAS DME Process in Small and Medium Sized Gas Field Containing CO₂

Yong Gi Mo · *Won Jun Cho · Taekyong Song · Youngsoon Baek

DME Research Project, Korea Gas Corporation R&D Division

(Received 28. May. 2010, Revised 30. August. 2010, Accepted 30. August. 2010)

요 약

전 세계적으로 온실가스인 이산화탄소 배출을 감축하기 위하여 다양한 노력이 이루어지고 있다. 이러한 상황에서 이산화탄소가 함유된 중소규모 가스전은 LNG로 개발하기에는 경제성이 떨어진다. 특히 가스전에 포함된 이산화탄소를 분리하기 위하여 분리설비가 추가로 설치되어야 한다. 따라서 플랜트 건설비용이 증가하고, 분리된 이산화탄소는 대기중으로 배출되어 온실가스 감축과는 상반되는 결과를 가져온다. 이러한 비경제적인 가스전에 KOGAS DME Process를 적용하면 가스전에 포함된 이산화탄소를 천연가스와 함께 원료가스로 활용할 수 있어 경제성이 높아진다. KOGAS DME Process는 합성가스를 제조하는 Tri-reformer(삼중개질반응기)를 통하여 H₂와 CO로 이루어지는 합성가스를 제조하는데 원료가스로 천연가스와 산소, 스팀, 이산화탄소를 활용한다. 여기서 사용되는 이산화탄소는 공정상 발생하는 이산화탄소를 회수하여 원료가스로 활용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 공정상 발생하는 이산화탄소의 발생량과 원료가스로 사용되는 이산화탄소의 사용량 그리고 가스전에 포함된 이산화탄소의 함량을 분석하여 가스전에 포함된 이산화탄소의 활용범위를 연구하고자 한다.

Abstract - The global activities to reduce the CO₂ emission as a greenhouse gas have been various efforts. Under this circumstance, small and medium sized gas field containing CO₂ to develop as LNG is not economic feasibility. Particularly, for the separation of CO₂ in gas field, separation facilities should be installed to add. This is and increase in plant construction cost and separated CO₂ emission into the atmosphere is not the result of greenhouse gas reduction. When the uneconomic gas field apply the KOGAS DME process, the gas field containing CO₂ can be increase economic feasibility because of natural gas and CO₂ can be use to resource gas. The Tri-reformer produced syngas as H₂ and CO in KOGAS DME process and the resource gases are natural gas, steam, oxygen and CO₂. The CO₂ is used as raw material gases from recover CO₂ in DME process. In this study, we investigated range of application of CO₂ in gas field

Key words : DME, Dimethyl Ether, syngas, synthesis gas, CO₂, carbon dioxide, tri-reforming, tri-reformer, DME synthesis, catalyst, KOGAS DME process

*주저자:wicho@kogas.or.kr

I. 서론

전 세계는 공업화에 따른 피해로 환경오염이 점차 심해지고 있는 가운데 온실가스의 피해는 기상 이변의 차원을 넘어서 재앙에 가까운 피해를 주고 있다. 따라서 이러한 온실가스를 줄이기 위하여 세계 각국은 온실가스 감축노력 기준인 도쿄의정서를 인준하여 이산화탄소를 비롯한 여섯 가지의 온실가스 감축을 현실화시키고 있다. 이러한 기후협약은 환경오염을 최소화하기 위하여 온실가스 배출을 규제하는 것으로서 기후협약을 체결한 국가는 의무적으로 온실가스 배출을 감축해야 한다. 우리나라의 경우 2002년 11월에 대한민국 국회가 이 조약을 비준하였고, 개발도상국으로 분류되어 2008년부터 점진적으로 감축을 실시하는 것이다. 의무 이행의 내용은 2008년~2012년까지 우리나라의 온실가스 배출총량을 1990년 대비 평균 5.2% 감축하는 것이다. 이러한 온실가스의 성분 중 가장 중요하게 생각되는 것은 이산화탄소인데, 인위적으로 발생한 이산화탄소의 배출은 1970~2004년 사이에 80%나 증가했다[1]. 따라서 이러한 이산화탄소의 배출량을 줄이는 것이 온실가스 감축의 노력에 가장 중요한 활동이 될 것이다.

이러한 온실가스 감축을 위한 노력이 진행되고 있는 가운데 석유자원의 고갈에 대비하여 그동안

비경제적으로 판단되어 개발되지 않았던 중소규모 가스전에 대한 개발이 점차 진행되고 있다. 이러한 중소규모 가스전은 LNG화하기에는 고가의 액화플랜트 설비비로 인하여 경제성이 떨어지거나, 이산화탄소가 다량 함유되어 개발시 이산화탄소 분리설비 비용이 추가로 발생하고, 분리된 이산화탄소를 대기로 방출하게 되어 온실가스 감축에 역행하는 등 경제성이 떨어진다. 이러한 비경제적인 가스전에 KOGAS DME Process를 적용하면 원료 가스에 포함된 이산화탄소를 천연가스와 함께 원료 가스로 활용할 수 있어 경제성을 확보할 수 있다. 현재 경제성이 낮아 개발이 늦춰지고 있는 가스전(5Tcf 이하)은 전 세계적으로 5,000 여개소로, 이중 0.5~5Tcf 규모의 가스전(약 600여개소)에 KOGAS DME Process를 적용시, 경제성이 있을 것으로 예상된다.

KOGAS DME Process는 크게 4개의 주요 공정으로 이루어져 있다. 먼저 합성가스를 제조하는 합성가스 제조공정, 이산화탄소를 분리, 재활용하는 CO₂ 분리공정, DME를 합성하는 DME 합성공정, 그리고 DME를 분리 정제하는 DME 분리정제 공정이다. 이중 합성가스 제조공정에서 사용되는 원료 가스는 천연가스, 산소, 스팀 그리고 이산화탄소이다. 여기서 사용되는 이산화탄소는 공정상 발생하는 이산화탄소를 회수하여 원료가스로 활용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 공정상 발생하는 이산화탄소의 발생량과 원료가스로 사용되는 이산화탄소의 사용량 그리고 가스전에 포함된 이산화탄소의 함량을 분석하여 가스전에 포함된 이산화탄소의 활용 범위를 연구하고자 한다.

Table 1. 주요국이 제시한 이산화탄소 감축 목표치(COP15, 2009).

국가	기준	목표치	비고
COP15	1990년	25~40%	선진국
미국	2005년	17%	
EU	1990년	20%	
일본	1990년	25%	
중국	2005년	40~45%	GDP 단위당 배출량 기준
인도	2005년	20~25%	GDP 단위당 배출량 기준
브라질	2020년 배출전망치	36~39%	선진국 지원 전제
러시아	1990년	20~25%	
한국	2020년 배출전망치	30%	2005년 대비 약 4%

II. 실험

2.1. 실험장치

본 실험은 한국가스공사 인천생산기지에 건설된 10톤/일 DME Demo 플랜트에서 실시되었다. KOGAS DME Demo 플랜트는 천연가스 750Nm³/h를 처리할 수 있으며 생산되는 DME의 순도는 99.5% 이상으로 국제표준(ISO/ TC28/SC4/WG13)의 연료기준에 만족하는 순도이다[2].

Fig. 1은 일일10톤 DME Demo 플랜트의 전경을 나타낸 것이다. 왼쪽이 process section이고 오른쪽이 utility section으로 구성되어 있다. 여기서 process section의 구성은 Fig. 2에 자세히 나타내었다.

Fig. 2는 한국가스공사에서 개발한 DME 합성공정을 나타낸 것으로, 원료가스 도입과 삼중 개질반응이 이루어지는 Syngas section과 이산화탄소를



Fig. 1. Overview of 10TPD DME Demo Plant in KOGAS.

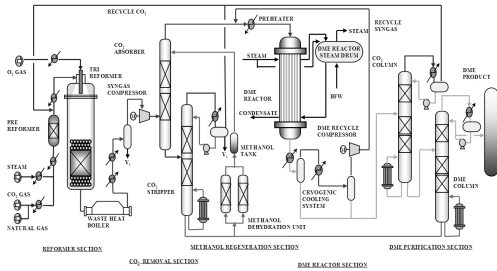


Fig. 2. Process diagram of DME synthesis process in KOGAS.



Fig. 3. Block diagram of operation method in DME synthesis process.

회수하여 원료가스로 재활용하는 CO₂ removal section, DME를 합성하는 DME synthesis section, 마지막으로 생성된 DME를 분리하여 정제한 후 DME 저장탱크에 저장하는 DME purification section으로 구분된다.

2.2. 실험방법

KOGAS DME Process에서 CO₂를 원료로 활용하는 Tri-reformer(삼중개질 반응기)는 4단계의 운전방법으로 DME 합성에 필요한 합성가스 비율(Syngas ratio, H₂/CO)을 완성하게 된다. 먼저 천연가스와 스팀 그리고 산소를 공급하여 촉매연소를 유도하는 Auto ignition 단계로서 Autothermal reforming이 주반응이다. 그리고 Load-up을 실시하는 단계를 거쳐 합성가스 비율을 조절하기 위한 CO₂ 공급 단계, 그리고 최종으로 합성가스 비율을 DME 합성에 최적 비율인 1.0~1.2로 유지시키기 위한 단계로 구분된다[3].

본 연구에서는 위에서 설명한 단계 중 이산화탄소의 공급단계를 원료가스에서 공급하는 기존 방식을 수정하여 공정상에서 발생하는 이산화탄소를 전량 회수하여 원료가스로 공급하는 방식으로 변경하여 공정상 발생하는 이산화탄소의 재활용 효율을 분석하였다.

Fig. 3은 플랜트 운전방법으로서 위에서 설명한 공정상 이산화탄소를 최대한 재활용하기 위하여 운전방법을 변경하였다.

III. 실험결과

3.1. 기존 공정

기존 KOGAS DME Process를 적용하여 합성가스를 제조하면 원료가스로서 CO₂를 추가로 공급하여 합성가스 비율을 조절하는 것이 매우 용이하다. 따라서 운전자가 원하는 합성가스 비율을 제할 수 있다.

Fig. 4는 기존 공정으로서 Fig. 3에서 설명한 4단

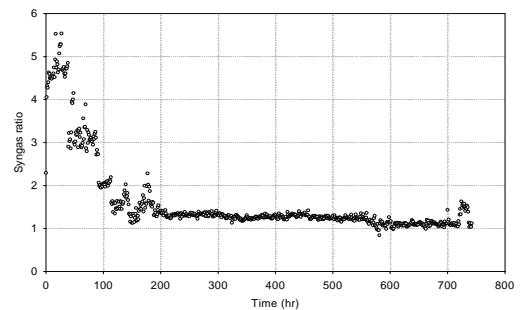
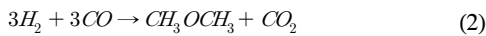


Fig. 4. Result of syngas ratio in normal operation.

계의 공정 운전방식을 적용하여 합성가스를 제조한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 것처럼 합성가스 비율을 약 5.0 정도로 생성하다가 CO₂가 공급되면서 점차 합성가스 비율이 낮아져서 3.0 정도의 합성가스 비율을 제조하다가 다시 2.0 정도의 합성가스 비율을 제조할 수 있고, 최종에는 약 1.0 근처까지 제조할 수 있다. 특히 DME 합성에 최적 조건인 합성가스 비율 1.0~1.2를 장시간 유지할 수 있다.³⁾ 이와 같이 다양한 합성가스 비율 제조는 DME, 메탄올, GTL 등 다양한 화학제품을 제조할 수 있어 향후 다양한 플랜트 사업에 적용할 수 있는 장점이 있다.

3.2. 수정 공정

Fig. 3에서 설명한 것처럼 공정상에서 발생한 이산화탄소를 원료가스로 활용한 수정 운전을 실시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보이는 것처럼 합성가스 비율이 약 4.0~5.0을 유지하다가 syngas section에서 발생한 이산화탄소를 recycle 시켜 원료가스로 공급한 결과 합성가스 비율이 약 2.0~2.3으로 낮아졌다.



식(1)에서 보이는 것처럼 메탄올 합성 반응에 필요한 합성가스 비율이 2.0이고, 식 (2)에서 DME 합성을 위한 합성가스 비율은 1.0이다. 위 그림에서 보이는 것처럼 합성가스 비율이 2.0이상으로 유지되면 DME 합성반응기에서 DME 합성반응 보다는 메탄올을 합성하는 공정으로 반응이 진행된다. 그리고 메탄올 합성반응에서는 부산물로 CO₂가 발생하지 않아서 본 공정에서 사용할 recycle CO₂를

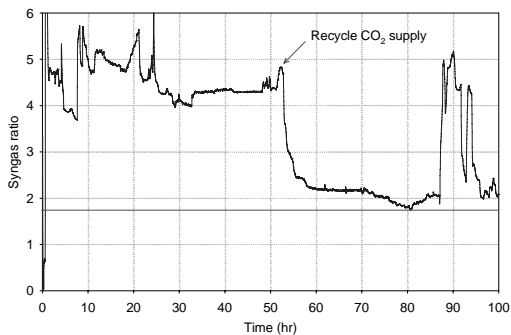


Fig. 5. Result of syngas ratio in modification operation.

생산할 수 없다. 따라서 syngas section에서 발생하는 이산화탄소만으로 합성가스 비율을 조절하여 DME 합성을 위한 합성가스 비율(H₂/CO = 1.0~1.2)을 제조하여야 한다. 따라서 운전상 syngas section에서 발생한 CO₂를 최대한 recycle 시킨 결과 합성가스 비율은 최대 1.8까지 낮출 수 있었다(Fig. 5). 그러나 이와 같은 결과는 DME 합성을 위해 필요한 합성가스 비율을 만들기에는 매우 부족하다.

이와 같이 공정상 발생하는 이산화탄소를 모두 recycle 시켜 원료가스로 활용하여도 DME 합성을 위한 최적의 합성가스 비율에는 recycled CO₂가 부족한 것으로 나타났다. 따라서 본 공정에서는 원료가스로 CO₂ 공급이 필요하며 생성되는 CO₂는 전량 회수하여 원료가스로 활용이 가능하다.

3.3. 가스전에 함유된 CO₂ 농도

앞에서 실험한 결과를 바탕으로 본 공정에서는 원료가스로 CO₂ 공급이 필요한 것으로 나타났다. 따라서 CO₂가 포함된 중소규모 가스전에 KOGAS DME Process 적용할 수 있으며, 이를 위하여 CO₂의 농도 범위에 대하여 분석해 보았다.

Table 2는 CO₂가 포함된 가스전에 KOGAS DME Process 적용시 허용되는 이산화탄소의 농도를 분석한 결과이다. 가스전 CO₂ 최대 허용 농도는 플랜트 start-up에서부터 가스전에 포함된 CO₂만 사용하여 원하는 합성가스를 제조할 수 있는 경우로, 외부에서 CO₂를 추가로 공급할 필요가 없는 경우이다. 가스전 CO₂ 최소 허용 농도의 경우 플랜트 초기 start-up을 실시할 때, 원료가스로서 CO₂가 DME 합성을 위한 최적의 합성가스 비율을 제조할 수 없기 때문에 추가로 외부에서 CO₂를 일정량 공급해야 하는 경우이다. 그러나 이후에 DME 합성 공정에서 부산물로 생성되는 CO₂가 발생하기 때문에(식 (2) 참조) 공정상 추가로 발생하는 CO₂를 recycle 시켜 원료가스로 공급하게 되면 더 이상 외부에서 CO₂를 추가로 공급할 필요가 없어지고 가스전에 포함된 CO₂와 공정상에서 부산물로 생성되는 CO₂만으로 최적의 합성가스 비율을 유지할 수 있게 된다. 따라서 모든 공정이 정상상태가 되

Table 2. Concentration range of CO₂ in the gas field.

The maximum allowable concentration of CO ₂ in gas field	27.75%
The minimum allowable concentration of CO ₂ in gas field	6.75%

면 CO₂ 최소의 경우에도 가스전에 함유된 CO₂만 있으면 합성가스 비율을 유지할 수 있다.

IV. 결 론

KOGAS DME Process에서 DME 합성을 위한 최적의 합성가스 비율을 만들기 위하여 Tri-reformer에서 CO₂를 원료가스로 사용하는데, 공정상 발생하는 CO₂를 전량 회수하여 원료가스로 활용하여도 CO₂가 부족하게 된다. 따라서 원료가스로서 추가로 CO₂를 공급해야 한다. 여기에 CO₂가 다량 함유된 중소규모 가스전을 활용하여 본 공정을 적용하면 원료가스로 필요한 CO₂를 확보할 수 있어 경제성이 높아진다. 본 공정에서 필요한 CO₂ 공급량을 분석해보면 다음과 같다.

1) 가스전에 함유된 CO₂의 최소 허용 농도는 약 6.75% 이상이 필요하다. 플랜트 초기 start-up에서는 추가로 CO₂ 공급이 필요하나 정상상태에서는 추가 공급 없이 합성가스 비율을 최적으로 유지할 수 있다.

2) 가스전에 함유된 CO₂의 최대 허용 농도는 약 27.75%이다. 플랜트 초기 start-up에서도 추가의 CO₂ 공급 없이 합성가스 비율을 유지할 수 있으나 잉여의 CO₂가 발생할 수 있다.

이와 같은 결과는 플랜트 설계시 가스전에 함유된 CO₂의 함유량에 따라 추가 CO₂ 설비의 유무 및 배출되는 CO₂의 총량에 대하여 최적 설계에 반영할 중요 인자이다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 "DME 생산기술국산화 및 신제조공정 실증연구" 일환으로 실시되었습니다.

참고문헌

- [1] "기후변화 2007 - 종합보고서", 기상청, 2008, pp. 38~39.
- [2] 조원준, 김승수, "신재생 에너지로서 DME 기술 개발 현황", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 4, August 2009, 355-362
- [3] 모용기, 조원준, 송택용, 백영순, "DME 직접 합성공정 기술개발", 한국가스학회, 추계학술발표회, 2009