합성천연가스(SNG)생산 공정의 통합 모사

문영섭*, 노갑균[1], 이근효[1], 김진경, 이상정
포스코건설 주식회사, [1]대우엔지니어링 주식회사
(ysmoon@poscoenc.com*)

Development of Integrated Simulation model for Synthetic Natural Gas(SNG) Process

Y. S. Moon*, K. K. Noh[1], K. H. Lee[1], J. K. Kim, S. J. Lee
POSCO E&C Co. Ltd., [1]DAEWOO Engineering Co. Ltd.
(ysmoon@poscoenc.com*)

서론

본 연구의 대상인 합성천연가스(SNG)생산공정은 전 세계적으로 상용플랜트는 1기가 운전되고 있고 석탄의 매장량이 풍부한 국가들이 주도적으로 청정에너지의 수요를 충족시키기 위하여 경쟁적으로 개발되고 있는 기술이다. 국내의 SNG 수요는 현재 포스코에서 50만 톤/연의 규모의 SNG를 포스코 파워에 공급하기 위하여 2013년 완공을 목표로 1단계 사업이 진행 중이며 50만 톤/연 규모의 2단계 사업이 추가로 계획되어 있다. 향후 SNG는 천연가스의 상승에 따른 대안으로 지속적으로 수요가 증대될 것으로 판단된다. SNG생산공정의 경우 여러 단위 공정들은 각 기술보유사가 연구개발을 거쳐 특화한 기술로 SNG생산 공정의 구성을 위하여 특정기술이 선정이 되고 전 공정의 생산물이 후 공정의 원료가 되는 방식으로 운전되는 train을 이루게 된다. 각 단위 공정의 기술 보유사들은 단위 공정에 대한 성능을 보장하며 전체적인 공정의 성능은 기본설계-상세설계를 수행하는 엔지니어링 회사들의 역량에 좌우 된다. 기본적으로 이러한 단위공정은 가스화-정제-합성의 3단계의 공정의 구성요소들로 이와 동일한 단위설비를 사용하는 유사한 공정(CTL, DME합성, IGCC 등)에 복합적인 적용이 가능하다.

전체 SNG생산공정의 성능의 평가는 이러한 단위 공정의 통합 모사를 통하여 예측이 가능하다. 본 연구에서는 각각의 단위공정들을 순차적으로 모델링하여 SNG생산공정의 통합 모델을 작성하였으며 이를 통하여 최종 합성천연가스의 생산량을 예측하였다.

본론

1. SNG생산 공정의 모사

SNG생산 플랜트는 석탄을 원료로 가스화 과정을 통하여 생성된 합성가스로부터 합성천연가스를 제조하는 공정으로 fig. 1의 블록선도에 도시된 바와 같이 가스화공정, CO-shift/산가스제거공정, 메탄화공정 등의 주요 공정과 황회수(Sulfur Recovery Unit), 산소분리(Air Separation Unit), 전기 및 용수(Utility Unit), 발전(Power Generation Unit) 등의 부대 공정과 설비들로 구성된다. 본 연구에서는 SNG생산 플랜트의 주 단위공정 중 석탄가스화공정, 가스정제공정, 메탄화공정을 중점적으로 모델을 작성하였다.

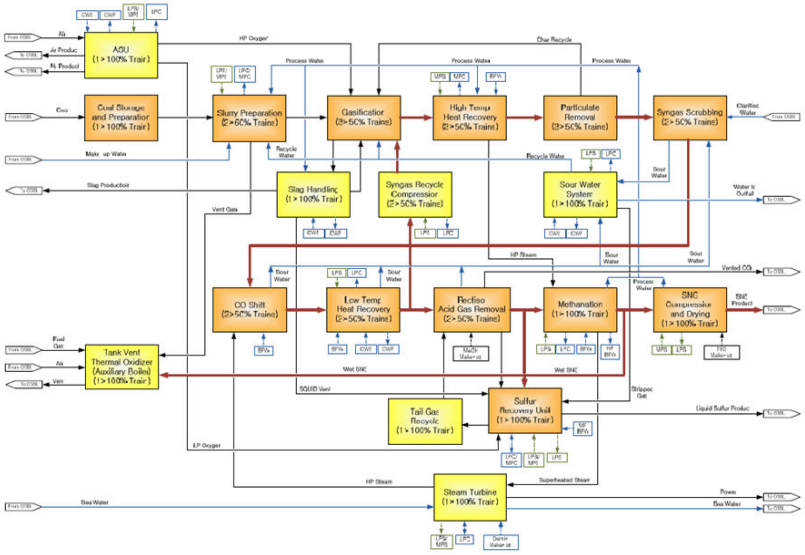

Fig. 1 Block Flow diagram of SNG process.

2. 이론적 배경

가스화기는 석탄내의 탄소와 산소와의 불완전연소 반응으로 합성가스(H_2, CO)의 생성을 주목적으로 하고 생성된 합성가스는 전처리공정을 거친 후 SNG를 구성하는 원료로 쓰인다. 가스화기안에서 일어나는 석탄 가스화반응들은 표 1과 같은 3단계의 주요 반응으로 구분할 수 있다. 휘발반응의 일종인 석탄의 열분해과정은 열에 의해 석탄이 char와 유기물로 분해되는 과정으로 대부분의 비탄소 성분이 일부의 탄소와 함께 가벼운 기체들인 탄화수소 형태로 만들어진다. 이 과정의 중요한 특징적 요소는 유기물이 생성되는 속도, 생성량, 그 조성이 되는데 본 연구에서는 UniSim 모사기에서 계산된 양과 조성이 사용되었다.

가스화기에서 생성된 발생합성가스는 메탄화 반응기로 가기 전 CO 전환반응(CO-shift) / 산가스 제거공정(Acid Gas Removal(AGR))을 거침으로서 H_2/CO의 비율을 요구된 비율에 맞추어져야 한다. CO-전환 반응기 에서 일어나는 화학반응은 식(1)과 같으며 결과적으로 CO의 양이 줄어드는 대신 같은 몰 비율의 H_2양이 증가하게 된다.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (1)$$

메탄화 공정의 주요 목적은 합성가스 중에 포함된 CO와 H_2를 반응시켜 SNG(Synthesis Natural Gas)를 생산하는 것이다. 메탄화 공정은 크게 두 단계로 "Bulk Methanation"과 "Trim Methanation"로 나눌 수 있으며 건조 공정이 반응기 이후 놓인다. bulk methanation에서는 대부분의 합성가스를 H_2과 CH_4가 주성분을 이루는 발생 합성가스로 전환된다. 이때 합성가스에서 발생하는 반응식은 다음과 같다.

$$3H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad (2)$$

3. 공정모델 작성 및 모사

원료석탄의 성분은 표 2에 나타내었다. 가스화기 공정의 공정모사는 Honeywell사의 UniSim 공정모사기를 사용하여 수행하였으며 가스정제공정과 메탄합성공정의 모사는 Aspen Plus로 수행되었다. 표 1의 반응 R2~R5는 본 연구의 모델에서 사용된 반응식이다. 석탄 혹은 char안의 탄소와 다양한 기체 성분과의 다상 반응을 나타낸 것으로 R2는 연소반응, R3~5는 가스화반응이라 불리 운다. R2~R5 반응식에서 나타난 char는 반응 R1의

결과를 고려하고 석탄의 원소분석을 통하여 가상의 화합물로 고려되었는데, 이 방법은 회재 성분을 원소로 반응물 char에 반영하였으므로 반응을 통하여 반응 생성물로 회재가 생성된다. 반응 R6~R10은 산소가 존재할 경우 어느 기체든지 완전 연소를 결과하는 기체상의 연소반응들이며, 이들은 엄격하게 가역반응이어서 소량의 산소와 불연소된 가스들이 항상 존재할 수 있으나 그 양이 매우 작아 비가역반응으로 간주하는 것이 보다 합리적이다. 산소가 없을 경우 가스화기 내의 조성을 결정하는 것은 R11~R12의 균일상의 기체 평형반응들이다. 전환반응(CO-shift) /산가스 제거공정(Acid Gas Removal(AGR))과 메탄화 공정은 Aspen Plus가 자체적으로 내장하고 있는 각 물질의 물성치를 사용하였으며 모델링 조건은 각기술사에서 제공한 운전조건을 사용하였다.

표 1. 석탄가스화 반응의 단계 별 반응

Step 1(Devolatilisation)

$\text{Coal} \longrightarrow x\cdot\text{Char} + (1-x)\cdot\text{Volatiles}$ (R1)

Step 2(Heterogeneous Gasification)

$C_\alpha H_\beta O_\gamma A + \left(\frac{\alpha}{\phi} - \frac{\gamma}{2} + \frac{\beta}{2}\right) O_2 \longrightarrow 2\left(1-\frac{1}{\alpha}\right)\alpha CO + \left(\frac{2}{\phi}-1\right)\alpha CO_2 + \frac{\beta}{2}H_2O + \text{Ash}$ (R2)

$C_\alpha H_\beta O_\gamma A + \alpha CO_2 \longrightarrow 2\alpha CO_2 + \frac{\gamma}{2}H_2O + \left(\frac{\beta}{2}-\gamma\right)H_2 + \text{Ash}$ (R3)

$C_\alpha H_\beta O_\gamma A + (\alpha-\gamma)HO_2 \longrightarrow \alpha CO + \left(\alpha-\gamma+\frac{\beta}{2}\right)H_2 + \text{Ash}$ (R4)

$C_\alpha H_\beta O_\gamma A + \left(2\alpha+\gamma-\frac{\beta}{2}\right)H_2 \longrightarrow \alpha CH_4 + \gamma H_2O + \text{Ash}$ (R5)

Step 3(Gas reaction)

: Homogeneous combustion

$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$ (R6)

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$ (R7)

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ (R8)

$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O$ (R9)

$COS + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + SO_2$ (R10)

: Homogeneous equilibrium

$H_2O + CO \longleftrightarrow H_2 + CO_2$ (R11)

$CO + H_2 \longleftrightarrow CH_4 + H_2O$ (R12)

$SO_2 + 3H_2 \longleftrightarrow 2H_2O + H_2S$ (R13)

$COS + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2S$ (R14)

표 2. 원료 석탄의 성분분석

Analysis	Component	Unit	Value	Analysis	Component	Unit	Value
proximate analysis Air Dried Basis (ADB)	Intrinsic Moisture	%	18	Ash Analysis (dry basis)	SiO_2	%	36
	Volatile Matter	%	38		Al_2O_3	%	13.9
	Ash	%	3		Fe_2O_3	%	14.8
	Fixed Carbon	%	41		CaO	%	12.7
	S	%	0.2		MgO	%	8.6
	Cl	%	0.01		Na_2O	%	0.7
Ultimate Analysis Dried Ash Free (DAF)	C	%	75.6		K_2O	%	1.7
	H	%	5.4		TiO_2	%	0.8
	N	%	1.5		Mn_3O_4	%	N/A
	S	%	0.3		SO_3	%	10.6
	O	%	17.2		P_2O_5	%	0.2
Calorific value	S.E. gar (HHV)	kcal /kg	5,350		BaO	%	N/A
					SrO	%	N/A
	S.E. gad (HHV)	kcal /kg	5,735		ZnO	%	N/A
					Other	%	N/A

4. 결과 및 토론

공정모델의 모사결과로 얻어진 열물질 수지와 생산물의 조성은 포스코의 SNG사업에 사용되는 기술사의 자료와 비교하였으며 유사한 결과가 도출되었다. 가스화기 모델의 모사결과 중 주요성분의 몰분율은 H_2가 0.43, CO가 0.41, CO_2가 0.14로 나타내었다. 표 2의 원료 투입조성을 기준으로 모사 한 결과를 표 3에 나타내었다. SNG 생산물의 사양은 현재 배관망으로 공급되는 천연가스의 조성 기준을 만족하였다.

표 3. SNG 생산물 사양

Operation Variables	Value		
Temperature ℃	39.80		
Pressure bar.g	75.13		
Vapor Frac	1.00		
Mole Flow kmol/hr	3372.06		
Mass Flow kg/hr	55452.56		
Volume Flow cum/hr	1036.97		
Enthalpy MMkcal/hr	-59.35		
Component	**Mole Flow(kmol/hr)**	**Component**	**Mole Flow(kmol/hr)**
H_2	0.87 (0.03mol%)	HCl	0.00
CO	0.01(0.0003%)	CHN	0.00
CO_2	5.25 (0.16mol%)	COS	0.00
H_2S	0.00	N_2	66.14
CH_4	3275.68 (97.14%)	O_2	0.00(nil)
C_2H_6	0.00	AR	24.02
C_3H_8	0.00	CH_4O	0.00
H_3N	0.00	C_6H_6	0
H_2O	0.09 (nil)		

결론

본 연구에서는 석탄을 가스화하여 SNG를 생산하는 전체 공정을 단위공정별 모델의 통합하여 모사를 수행하였다. 모사를 통하여 예측된 SNG의 조성은 CH_4의 농도가 97.4%, 수소가 0.03%였으며 열물질 수지의 엑서지 분석을 통하여 식(3)으로 계산된 공정의 에너지 효율은 60.1%로 계산되었다.

$$\eta_{therm} = \frac{\text{Net Energy of Product}}{\text{Fuel and Power Energy Input}} \times 100 \qquad (3)$$

감사

이 연구는 지식경제부 지원으로 지식경제 기술혁신사업(청정석탄 에너지기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lozano, M. A. and Valero, A., "Application of the Exergetic Coast Theory to a Stam Boiler in a Thermal Generating Station", ASME, WAM 1987, (3-2), 41-51(1987).
2. Siemons, R. V., "Interpretation of the Exergy Equation for Steady-flow Processes", *Energy*, **11**(3), 237-244(1986).
3. Lui, G. S., and Niksa, S., "Coal Conversion Submodels for Design Applications at Elevated Pressures. Part II Char Gasification", *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 679-717(2004).