

합성천연가스(SNG)생산 공정의 전산모사를 통한 비교

장용수, 문영섭*
포스코건설 주식회사
(ysmoon@poscoenc.com*)

Comparison of Methanation process for Synthetic Natural Gas(SNG) using process simulation

Y. S. Jang, Y. S. Moon*
POSCO E&C Co. Ltd.
(ysmoon@poscoenc.com*)

서론

지속적인 경제발전에 의한 에너지 수요의 증가로 사용이 편리한 화석연료의 가격은 계속 상승해왔다. 에너지의 대부분을 해외에 의존하는 우리나라는 에너지 수급의 안정화를 위하여 에너지원을 다양화할 필요성이 있다. 합성천연가스(SNG) 생산공정은 석탄 및 유기성원료를 고온 고압으로 가스화 한 후 가스정제공정을 거쳐 합성가스 중의 CO와 H₂를 1:3으로 합성하여 메탄이 주원료인 가스를 생산하는 공정으로 합성된 합성천연가스는 대체에너지로서 여러 유기성 원료로부터 합성이 가능하다. 합성천연가스는 기존의 LNG 공급망을 그대로 사용할 수 있는 장점이 있으며 합성석유 및 합성화학물질의 원료로 사용될 수 있다.

본 연구의 대상인 합성천연가스(SNG)생산공정은 석탄이 풍부한 국가인 미국과 중국을 중심으로 기술이 개발되어 왔고 현재 16개의 프로젝트가 수행 또는 계획 중이다. 전 세계적으로 상용플랜트는 미국의 North Dakota에 1기가 운전되고 있으며 포스코에서 50만 톤/년의 규모의 합성천연가스를 발전용으로 공급하기 위하여 2013년 완공을 목표로 공사 중에 있다.

본론

1. 합성천연가스생산 공정

합성천연가스 생산 공정은 크게 가스화, 가스정제, 메탄합성의 주 공정과 산소분리, 황회수 등의 부속공정으로 나뉘 수 있다. 가스화기에서 합성가스는 운전조건과 원료에 따라 다르나 일반적으로 CO와 H₂가 비슷한 비율로 생산된다. 메탄을 합성하기 위하여 가스정제를 거쳐 식(1)에서와 같이 수성가스전환(Water Gas Shift Reaction)반응으로 CO와 H₂의 비율을 1:3으로 조절하게 된다.



비율이 조절된 합성가스는 Ni계열의 촉매하에 메탄으로 합성되며 메탄합성반응의 반응식은 식(2), 식(3)로 나타내었다. 부가적인 반응으로 촉매의 표면에 탄소가 침적되는 Boudouard 반응이 일어나지만 촉매 활성도의 감소의 주요원인은 고온의 반응에 의한 촉매 pore 소결에 의한 표면적의 감소 때문으로 알려져 있다. 따라서 메탄합성반응은 격렬한 발열반응으로 반응기 내의 온도조절이 반응효율과 촉매의 수명에 영향을 미치므로 이를 최적화하여 반응온도를 유지해야하며 대부분의 공정 개발이 이에 중점을 두고 있다.

2. 이론적 배경

메탄합성반응은 다상의 촉매 반응이며 일반적으로 메탄화라고 불리며 여기에는 수성가스전환 반응이외에 두 가지의 다른 중요한 반응이 참가한다.



반응 물질인 일산화탄소 대비 수소의 당량은 3배 이상이며 이러한 당량은 수성가스전환반응을 통하여 조절할 수 있다. Boudouard 반응은 메탄합성 중에 촉매활성을 떨어뜨리는 고체 탄소의 촉매표면의 침적을 유발하는 반응이다. 이산화탄소의 수소화에 의한 매탄의 생성은 다음과 같다.



수성가스전환반응과 메탄합성반응은 모두 발열반응이다. 일반적으로 메탄합성공정은 일산화탄소와 수소의 비율이 수성가스전환반응기를 거쳐 당량이 조절되어 공급되고 메탄합성 반응기내에서 격렬하게 반응하여 메탄이 생성되는데 참가하는 대부분의 반응이 발열반응으로 반응기 내부의 온도가 급격히 상승한다. Ni을 주요 원료로하는 메탄합성촉매는 250℃ 근처에서 최적의 반응성을 보이며 500℃ 이상에서 반응성이 점차감소하며 800℃ 이상에서 활성이 소멸된다.

이러한 문제점을 줄이기 위하여 대부분의 메탄합성공정은 여러 개의 반응기를 연속적으로 배치하고 가장 활발한 반응이 일어나는 1차 반응기에 반응이 완료되어 메탄함량이 높은 합성가스를 재순환하는 공정을 사용하거나 스팀을 주입하여 온도를 조절하도록 되어 있다.

3. 공정모델 작성 및 모사

본 연구과제에서는 6개의 공정이 검토되었다. Lurgi사의 메탄합성공정의 경우 1차 주 메탄합성 반응기에서 배출되는 메탄농도가 높은 합성가스를 외부의 열교환기를 통하여 냉각한 후 외부의 재순환 압축기를 거쳐 주입되는 합성가스와 혼합하여 공급한다. Haldo-Topsoe사의 TREMP 메탄합성공정의 경우 Lurgi사의 공정과 마찬가지로 주 반응기에서 배출되는 합성가스를 열교환기를 거쳐 재순환 압축기로 압축하여 주입되는 합성가스와 혼합한다. HICOM 공정의 경우 주 메탄합성 반응기가 2단으로 구성되며 주 메탄합성반응기의 후단에서 배출된 합성가스를 열교환기를 거쳐 주 메탄합성반응기 중 1기에 주입한다. 이러한 외부로 합성가스를 순환시키는 방식은 고온 및 고압(250℃, 20기압 이상)의 조건에서 대용량의 합성가스를 순환시키기 위한 특수한 팬이 필요하며 모터의 구동부위를 통하여 유독성 가스인 일산화탄소와 폭발성 가스인 수소 누출의 문제가 있다.

Linde사의 메탄합성공정의 경우 등온메탄합성반응기와 단열메탄합성반응기로 구성되어 있으며 주입되는 합성가스는 각각의 반응기에 나뉘어 공급되며 등온메탄합성반응기에서 배출되는 메탄이 풍부한 합성가스의 일부가 단열메탄합성반응기로 주입된다. RMP 공정과 ICI 공정은 합성가스의 재순환은 이루어지지 않으나 반응조절을 위하여 첫 번째 메탄합성반응기에 스팀을 공급하도록 되어 있다. 스팀을 공급하는 경우 재순환시설이 필요가 없으나 스팀주입에 따른 반응기의 크기가 커지며 반응열의 효과적인 회수가 어려워 에너지 효율이 낮아지는 단점이 있다. 각 공정의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

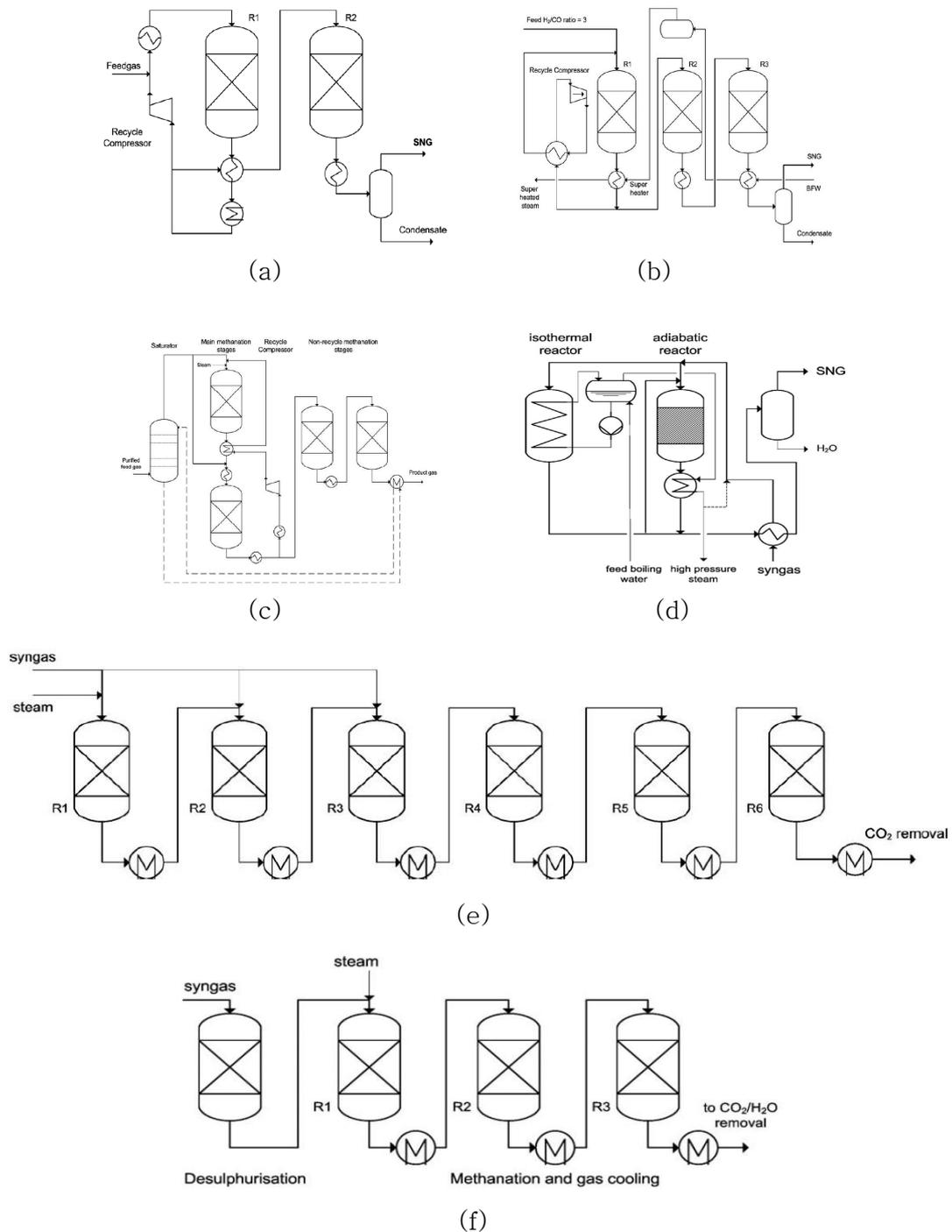


그림 1. 메탄합성공정의 개략도(a: Lurgi사 메탄합성공정, b: Haldo-Topsoe사 TREMP 메탄합성공정, c: HICOM 메탄합성공정, d: Linde사 메탄합성공정, e: RMP 메탄합성공정, f: ICI 메탄합성공정)

4. 결과 및 토론

각공정의 모델은 Aspen tech사의 Aspen one으로 작성되었으며 주입조건은 포스코 광양 SNG 프로젝트에서 가스정제공정(Rectisol)의 후단에서 배출되어 메탄화기로 주입되는 조

성을 사용하였다. 상용프로젝트에서는 산성가스에 의한 촉매의 피독을 방지하기 위하여 염소 및 황을 제거하는 설비가 설치되나 본 연구의 공정모델에서는 제외하였다. 각각의 공정은 CO의 메탄전환율, 주 반응기의 온도, 생산되는 steam의 온도와 양으로 비교하였으며 반응기의 개수와 공정의 복잡성은 고려하지 않았다.

표 1. 메탄합성공정의 주입조건 및 TREMP공정의 모사 결과

Operation Variables	Value(FEED)	Value(PRODUCT- TREMP)
Temperature K	373.100	293.1
Pressure atm	30.000	30.000
Vapor Frac.	1.000	1.000
Mole Flow kmol/hr	100.000	33.319
Mass Flow kg/hr	904.339	506.091
Volume Flow cum/hr	1722.304	422.841
Enthalpy MMkcal/hr	-0.694	-0.573
Component Mole flow(kmol/h)	Value(FEED)	Value(PRODUCT- TREMP)
Ar	0.070	0.070
CH3OH	0.000	0.000
CH4	6.050	28.324
CO	22.450	0.014
CO2	0.500	0.662
H2	70.520	3.822
N2	0.410	0.398
NH3	0.000	0.001
H2O	0.000	0.029

결론

본 연구에서는 석탄을 가스화하여 합성천연가스를 생산하는 메탄합성 공정모델을 작성하고 모사를 수행하여 각 공정의 모사결과를 비교하였다. 공정모사 결과 각 공정 간의 차이는 크지 않았으며 이는 반응속도가 빠른 기체-기체 반응이고 반응기와 pipeline에서 열손실 등이 고려되지 않았기 때문으로 판단된다. 모사 결과 TREMP공정에서 비교적 고온고압의 고품질 스팀의 생산량이 높아 이용효과와 효율이 높을 것으로 사료되었다.

감사

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

참고문헌

1. J. Kopyscinski, T. Schildhauer and S. Biollaz, "Production of synthetic natural gas(SNG) from coal and dry biomass A technology review from 1950 to 2009", *Fuel* 89, 1763-1783(2010).
2. M. Sudliro, A. Bertcco, G. Groppi and E. Tronconi, "Simulation of structured catalytic reactor for exothermic methanation reactions producing synthetic natural gas", *Proceedings of the 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering -ESCAPE20*, 691-696(2010).
3. *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th completely revised edition, VHC Verlagsgesellschaft mbH, D6940 Weinheim, Federal Republic of Germany(1989).