

수소가스화기에서 석탄의 메탄화 반응 특성

이시훈 · 윤상준 · 최영찬 · 김재호 · 이재구[†]

한국에너지기술연구원 석탄전환연구센터
305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2
(2006년 2월 14일 접수, 2006년 8월 8일 채택)

Characteristics of Coal Methanation in a Hydrogasifier

S. H. Lee, S. J. Yoon, Y. C. Choi, J. H. Kim and J. G. Lee[†]

Coal Conversion Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received February 14 2006; accepted August 8 2006)

요 약

석탄의 수소가스화 반응에 따른 합성천연가스(substitute natural gas, SNG) 제조 특성을 고찰하기 위하여 연속식 lab-scale 분류층 수소가스화기(지름 : 0.025 m, 높이 : 1.0 m)를 이용하였다. 수소가스화 시스템은 고압 가스 주입부, 석탄 주입시스템, 분류층 수소가스화 반응기, 미반응물 분리장치로 이루어졌다. 실험은 반응온도 600~800 °C, 수소/석탄비 0.2~0.4, 석탄주입량 0.8~2.5 g/min의 범위에서 수행되었다. 6종류의 석탄시료를 사용한 실험결과로부터 반응온도가 증가하면 메탄화에 의한 탄소 전환율은 증가하였지만 증가하는 경향은 석탄의 종류에 따라서 각각 다르게 나타났다. 또한 수소/석탄비가 증가할수록 탄소 전환율이 증가하는 반면, 메탄농도는 감소함을 보였다. 석탄 시료 중에 포함된 탄소함량이 증가할수록 탄소 전환율이 증가하였으며, 석탄중 휘발분 함량이 35 wt%일 때 최대의 탄소전환율을 얻을 수 있었다.

Abstract – To investigate the characteristics of substitute natural gas (SNG) production from direct coal methanation, the continuous lab-scale entrained flow hydrogasifier (I.D. : 0.025 m, Height : 1.0 m) was used in this experiment. The hydrogasification system consisted of high pressure gas handling system, high pressure coal feeder, entrained flow hydrogasifier, and unreacted char separator. The experiment was performed at the various conditions of reaction temperature (600~800 °C), H₂/coal ratio (0.2~0.4), and coal feed rate (0.8~2.5 g/min). Although it was shown that carbon conversion was different trends with coals from the methanation results for 6 sample coals, the carbon conversion increased with increasing reaction temperature. And it increased with increasing H₂/coal ratio, whereas the concentration of CH₄ decreased. Also, the carbon conversion increased with the carbon content of coal sample and had a maximum value at volatile matter content of 35 wt%.

Key words: Coal, Hydrogasification, Methanation, Zero Emission, Hydrogen

1. 서 론

석탄으로부터 합성천연가스(substitute natural gas, SNG)를 제조하는 전환공정기술에 대한 연구는 오일쇼크가 발생한 70년대부터 활발하게 개발이 시도되었으나, 원유가격의 안정화와 천연가스가 채굴되기 시작하면서 공정개발이 지연된 기술 분야이다. [1-3] 그러나 화석에너지로부터 지구온난화를 비롯한 환경오염문제가 대두되면서 환경오염이 없는 새로운 에너지이용기술개발의 일환으로 90년 후반부터 선진국을 중심으로 새로운 개념하에서 연구되기 시작하였다. 이것은 무공해발전공정(zero emission coal alliance, ZECA)이라 하는 석탄으로부터 오염물질을 발생하지 않는 발전기술로써, 석탄

으로부터 천연가스를 생산하고 이를 탄화, 소성공정을 거쳐 최종적으로 CO₂와 H₂를 생산하여 연료전지로 공급하는 기술이다[4,5]. ZECA에서 사용되는 수소가스화 공정은 분자량이 높고 수소/탄소비가 낮고 불순물이 많은 석탄을 천연가스와 유사한 SNG로 전환하는 것으로 탄화, 소성공정에서 생성된 메탄을 이용하여 더욱 많은 량의 수소를 생산하기 위한 것이 공정의 주목적이다.

석탄 가스화에 의해 합성천연가스를 생산하는 방법은 산소, 증기를 이용하여 가스화 반응을 일으켜 합성가스(CO, H₂)를 생산하고, 이를 촉매 반응으로 메탄으로 전환시키는 방법인 메탄화(methanation)와 석탄을 고온 고압 하에 직접 수소 첨가 반응에 의해 메탄화하는 수소가스화(hydro-gasification) 반응이다[6]. 수소에 의한 석탄의 가스화 반응은 증기, CO₂에 의한 가스화 반응과 달리 매우 강한 발열 반응을 동반한다. 그러나 반응에 필요한 수소를 생산하기 위해서는 에

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jaegoo@kier.re.kr

너지가 공급되어야 하므로 수소가스와 반응 단계에서 발생하는 열을 수소 생산에 이용하려는 노력을 많이 하고 있다. 그러나 비축매 탄화수소 첨가 반응은 온도가 높고 반응 메커니즘이 매우 복잡하여, 아직까지 수성 가스화 반응에서 생산되는 CO와 H₂의 촉매 반응에 의한 합성가스 생산 공정만이 부분적으로 실용화 또는 상용화 과정 중에 있으며, 석탄과 수소의 직접 반응에 의한 수소가스와 공정은 현재 개발 단계에 있다[5, 6].

지구온난화, 석유의 고갈 등의 문제 해결방안으로 무공해 발전 기술에 대한 수요가 날로 증가하고 있으나 고온, 고압 상태에서 석탄의 수소가스와 특성에 대한 연구가 미비한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 분류층 수소가스와 반응기를 이용하여 반응온도, 수소/석탄비, 고체 주입량, 석탄의 조성에 따른 수소가스와 반응 특성을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

석탄의 수소가스와 실험을 연속적으로 하기 위하여 연구용(Lab-scale) 분류층 수소 가스화 반응기를 이용하였다. 연구용 분류층 수소 가스화 시스템은 가압 가스 주입부, 가압 석탄 공급부, 수소 가스화 반응기, 회재 포집기, 생성 가스 분석 시스템(GC, HP 6890)으로 구성되어 있으며 Fig. 1에 개략도를 나타내었다[7]. 가압가스 주입부는 수소가스와 실험에 필요한 수소와 농도 조절을 위해 공급되는 질소를 MFC를 이용하여 정량적으로 주입할 수 있도록 하였으며, 각 가스라인에는 체크 밸브를 설치하여 가스주입 중 혹은 반응 중 반응물의 역류를 방지하고자 하였다.

분류층 수소가스와 반응기의 지름은 0.025 m이며 높이는 1 m이고, 온도 제어를 위해 5 kw 원형가열로를 사용하였으며 최대 반응온도는 1,200 °C이다. 반응기 내의 온도를 측정하기 위하여 K-type 열전대(thermocouple)를 부착하였으며 반응기에서 측정된 온도는 온도 제어기(han young, P-100)를 통해 10분단위로 측정하였다. 또한 반응기내의 압력은 압력 변환기(valcom, VPMC-A3) 및 디지털 인디게이터를 통해 매분마다 실시간으로 측정하였다. 반응기의 상부에서 주입되는 석탄이 가열되어 열분해가 되는 것을 방지하기 위하여 석탄 주입관에는 냉각관을 설치하였다. 또한 반응기의 하부에도 냉각관을 연결하여 압력이 원활히 유지되도록 하였다. 석탄 시료의 공급은 상부에서 회전 원판에 의해 공급되며 석탄의 공급량 조절은 원판의 회전수를 제어함으로써 공급량(0.3~3 g/min)을 조절한다. 운전 시 가스화 반응기의 압력이 공급 장치로 누출되지 않도록 공

장치 내의 압력을 동일하게 유지하도록 하였다. 시료는 반응기로 투입하기 위해 1차 운반 가스(N₂)와 같이 투입되었으며, 반응가스인 수소(secondary gas)와 같이 반응기에 주입하였다. 반응기 입구의 압력과 반응기 출구의 압력은 차압계에 의해 압력차를 측정함으로써 균등한 조건을 유지하도록 하였다.

미반응 화는 기고 분리기에서 회수되었으며 생성 가스는 냉각장치에서 냉각된 후 후단 압력 조절기(back pressure regulator)를 통하여 배출된다. 반응기 압력제어는 전적으로 압력 조절기를 통해서 이루어지나 미세 분진에 의해 막힐 우려가 있으므로 분진 제거용 필터를 설치하여 사용하였다. 배출되는 생성 가스 중 메탄가스의 농도를 측정하기 위하여 NDIR type analyzer(model)를 설치하여 측정하였으며 전체 가스의 다른 성분은 GC에 의해 분석하였다. 장치의 안전을 고려하여 반응기 압력을 4 곳에서 측정하여 설정압력보다 증가시 반응성가스와 석탄의 주입을 차단하도록 하였다. 석탄의 주입량, 수소 및 질소의 공급량과 반응온도, 압력과 메탄가스의 농도를 자료 수집기(model : PCL812)를 통해서 PC에 저장하였다.

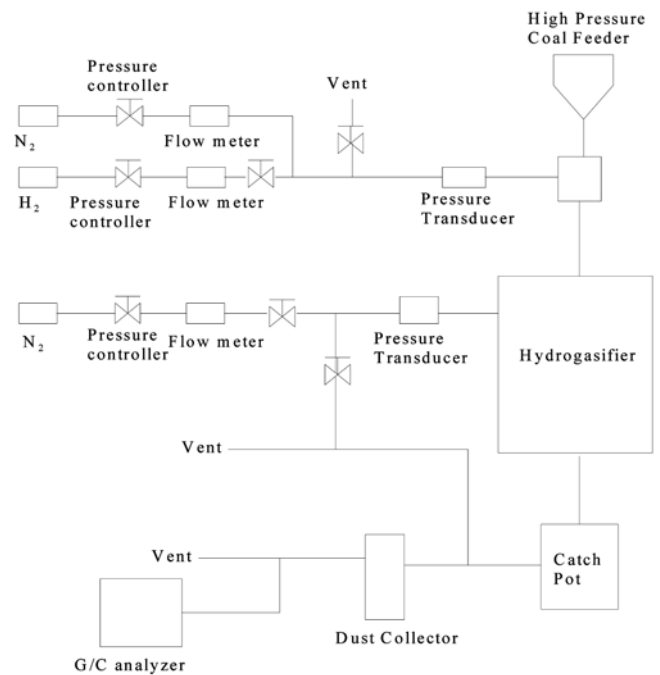


Fig.1. Lab-scale hydrogasification system.

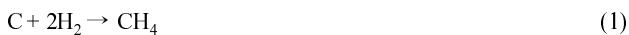
Table 1. Proximate and elemental analysis of sample coals

Coal	Alaska	Curragh	Cyprus	Datong	Drayton	Kideco
Proximate Analysis (daf. wt%)						
Ash	11.74	12.58	3.56	6.00	11.73	2.28
Volatile Matter	36.73	19.01	42.24	37.14	31.27	38.99
Fixed Carbon	29.17	64.03	44.21	56.66	51.21	40.49
Ultimate Analysis (daf. wt%)						
C	48.24	76.98	66.37	73.49	71.93	59.62
H	6.07	4.25	5.44	4.22	4.94	6.19
N	0.62	1.54	0.95	0.63	1.57	0.94
S	0.12	0.65	0.16	0.75	0.61	0.12

수소첨가 가스화반응은 반응개시 전에 반응기내 잔존하는 산소 등의 기체는 진공펌프를 이용하여 제거하고 불활성기체인 질소로 반응기내 압력을 80기압까지 상승시킨 후 누출 실험을 실시하였다. 반응기내에서 가스 누출이 발생하지 않으면 온도 및 압력을 800 °C, 80기압까지 상승시켜 안정성 실험을 실시하였다. 시료는 0.3~3 g/min 속도로 주입하였으며 반응기 내부의 잔류질소는 수소가스를 이용하여 제거하였다. 시료주입 후 반응기를 원하는 온도까지 상승시킨 후 반응가스인 수소를 MFC를 사용하여 원하는 압력까지 상승시켰으며 이때를 반응개시시간으로 정하였다. 이후 정상상태에 도달하면 1~2시간 동안 운전 조건을 지속시켜 가며 조건에 따른 합성천연가스 제조 특성을 조사하였다. 반응기의 안전을 위하여 90기압 이상 반응기 및 관의 압력이 상승하면 솔레노이드 밸브를 통해 반응기로의 기체 주입을 막고 반응기 내의 기체를 배출시켜 반응기의 손상을 막도록 하였다. 수소첨가 가스화실험에 사용한 시료는 국내의 연소소에서 사용되는 수입 유연탄(Kideco, Drayton 탄 등) 6종으로 하였으며, 빠른 반응과 고른 전환율을 얻기 위하여 200 mesh 이하의 시료를 대상으로 실험하였으며 각각의 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

석탄의 수소가스화 반응은 휘발분의 열분해반응과 char성분의 수소가스화 반응이 동시에 진행되는 복잡한 반응이다.



수소가스화 반응기에 주입된 석탄은 건조, 열분해에 의한 휘발성분의 배출, char의 생성, char의 가스화반응 등이 복합적으로 일어난다. 따라서 높은 수율의 합성천연가스를 얻으려면 비교적 고온의 열분해 반응과 수소가스화 반응이 동시에 진행되어야 한다. Lee 등

[6]은 열분해 실험을 통해서 메탄 성분이 열분해를 통해서 배출되나 60기압 이상의 고압에서는 수소가스화 반응이 우세하게 일어난다고 하였다. 그러나 전체 메탄 농도에서 열분해에 의한 메탄 농도의 양은 5% 미만이라고 하였다[7].

Kideco 탄과 Drayton 탄의 반응온도에 따른 탄소 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. 반응기의 압력은 수소가스화 반응이 우세한 66기압으로 하였으며 Kideco탄과 Drayton탄은 각각 2.5 g/min, 1.6 g/min으로 주입하였다. 탄소 전환율은 생성가스 중의 메탄가스 무게와 주입되는 석탄의 탄소 무게비($\text{CH}_4(\text{g})/\text{Carbon}(\text{g})$)로 전환하였다. 그림에서 보면 반응기의 온도가 증가할수록 탄소 전환율이 증가함을 알 수 있다. Kideco탄은 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였고, Drayton탄은 저온에서는 증가폭이 미미하였으나 고온에서 급격히 증가하였다. 저온에서는 휘발분의 함량이 높을수록 메탄 발생량이 많아 탄소전환율이 높았으나 온도가 증가할수록 반응이 활발해져 탄소 함량이 높을수록 전환율이 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 열분해 또는 연소반응에서도 석탄의 성분에 따라서 온도에 대한 영향이 매우 다르게 나타난다[7]. TGA 장치에서 Antelope 탄의 수소가스화 반응 실험 결과를 보면 탄소 전환율이 거의 90%였다[1]. Karcz와 Porada[8, 9]은 반응 온도가 750 K 이상에서 가스 조성이 큰 영향을 미친다고 하였으며 목적하는 가스 생성물의 비율을 증가시키기 위해서는 적절한 촉매의 사용뿐만 아니라 높은 압력과 온도가 필요하다고 하였다. 그들은 2.5 MPa의 반응 조건에서 수소 가스화에 의해 생성되는 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 의 탄화수소 비율이 열분해에서 생성되는 것보다 5배 이상 높다고 하였다.

수소/석탄 비는 탄소 전환율과 가스 조성에 큰 영향을 끼치며 Kideco탄의 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험 압력은 66기압이며 고체 주입량은 2.5 g/min으로 하였다. 그림에서 보면 반응온도 800 °C인 경우는 대체적으로 탄소 전환율이 상승하고 있지만, 온도가 내려갈수록 상승폭이 작아짐을 알 수 있다. 이는 온도와 수소 농도가 줄어들어 따라서 반응기 내의 체류시간이 3.1, 2.0, 1.7 sec로 감소하기 때문이다. Lee 등[7]의 결과를 보면 수소/석탄 비가 증가할 때, 탄소 전환율이 급격히 증가하였으며 Fig. 2와 마찬가지로 석

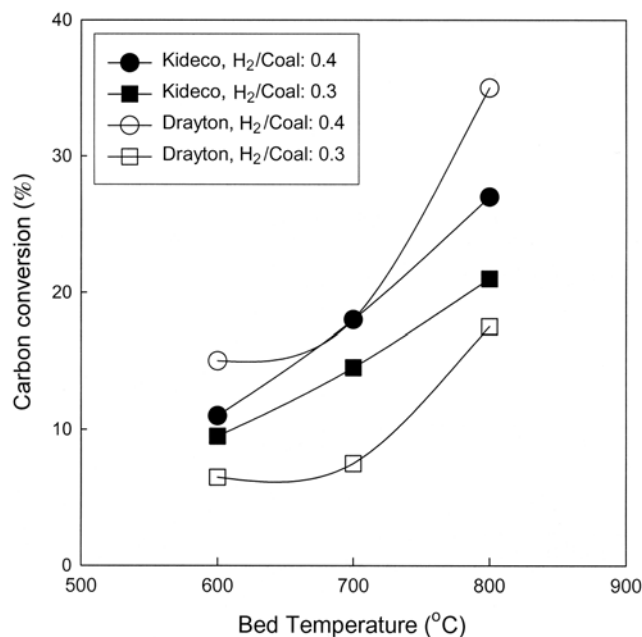


Fig. 2. Carbon conversion with reaction temperature (P : 66 atm).

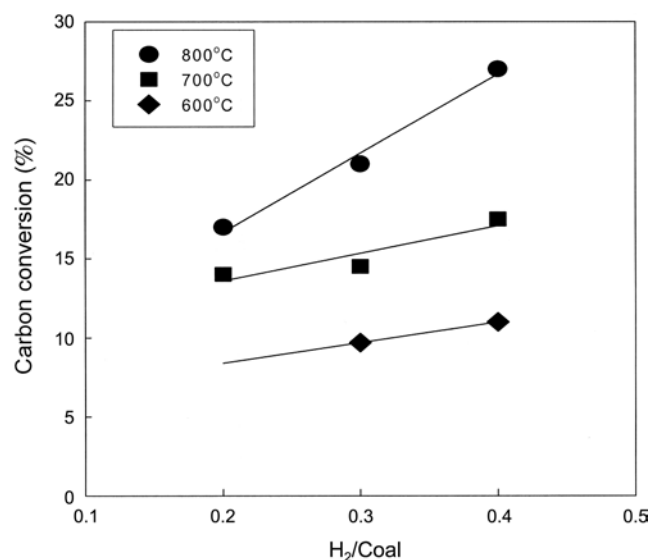


Fig. 3. Carbon conversion with H₂/coal ratio.

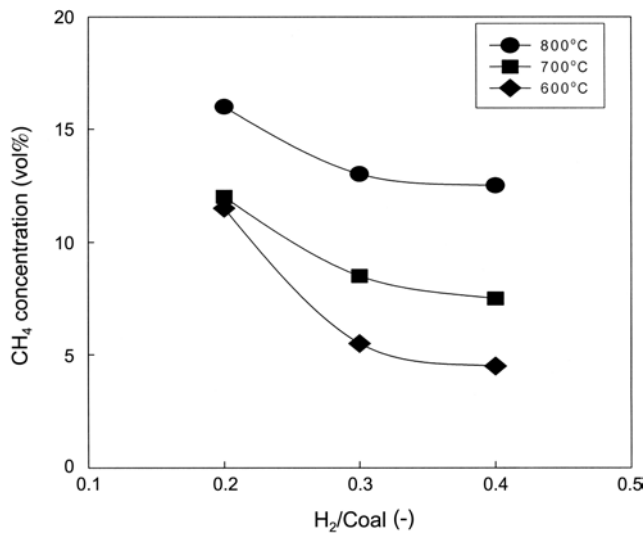
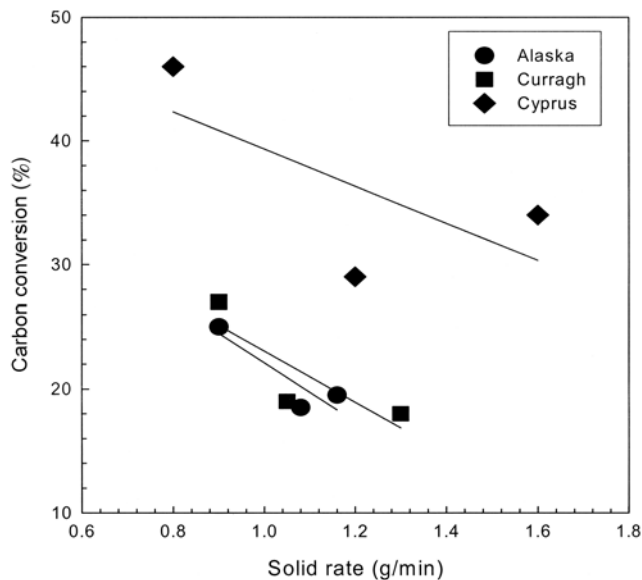
Fig. 4. CH₄ concentration with H₂/coal ratio.

Fig. 5. Carbon conversion with coal feed rate.

탄에 따라서 서로 다른 반응성을 보이기 때문으로 여겨진다. Sheth 등[10]은 촉매 증기/수소가스화 실험에서 수소의 분압이 증가할수록 전체 가스화 속도가 감소하는 경향을 보였다고 발표했다.

수소/석탄비에 따른 메탄의 생성 농도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보면 수소/석탄비가 증가할수록 메탄의 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 3의 결과에서 보듯이, 체류시간이 증가하였기 때문이다. 또한 주입되는 석탄량은 일정하나 주입되는 수소가 증가하여 생성가스에 포함된 수소의 양이 증가하여 상대적으로 메탄가스의 농도가 감소하였기 때문으로 여겨진다. 그러나 본 실험의 결과는 Lee 등[7]의 결과와 상반되는 결과이다. 일반적으로 수소/석탄비가 증가하면 반응에 참여하는 수소의 농도가 증가하여 반응이 활성화됨으로써 탄소 전환율도 같이 증가한다고 볼 수 있다[7]. 다만 Kideco, Drayton 탄의 경우와 같이 다른 경향이 나타

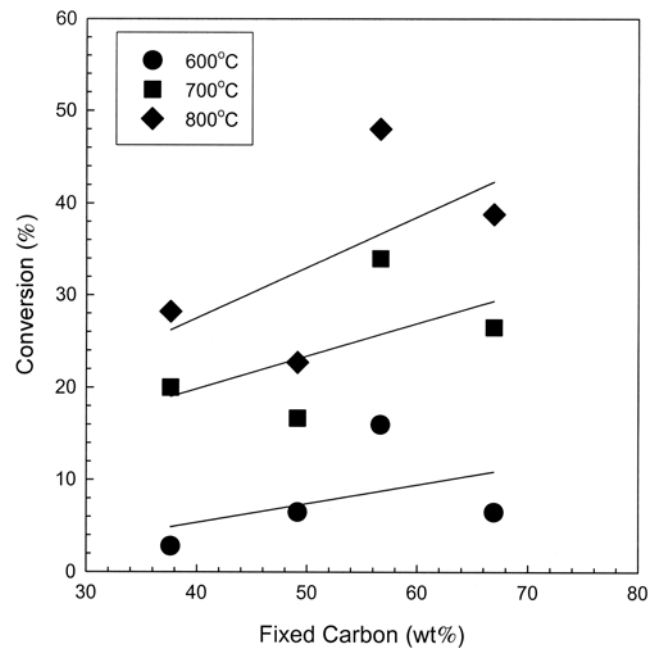


Fig. 6. Carbon conversion with fixed carbon content in sample coal.

나기도 하며 이는 석탄의 구조 및 조성에 차이가 있기 때문으로 생각된다. 또한 열분해를 통해서 이루어지는 탄소 전환율도 이와 같은 결과를 초래하는 데 영향을 미친 것으로 생각된다.

800 °C, 50기압에서 Alaska, Curragh, Cyprus 탄의 고체 주입량의 변화에 따른 탄소 전환율을 구하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보면 고체 시료의 주입량이 증가할수록 탄소 전환율이 모든 석탄에서 감소하였다. 그러나 석탄의 조성이 다르기 때문에 탄소 전환율은 큰 차이를 나타냈다. 석탄의 증가에 따른 탄소 전환율의 감소는 분류층 수소가스화기에 석탄이 머무르는 시간이 짧아져 반응에 참

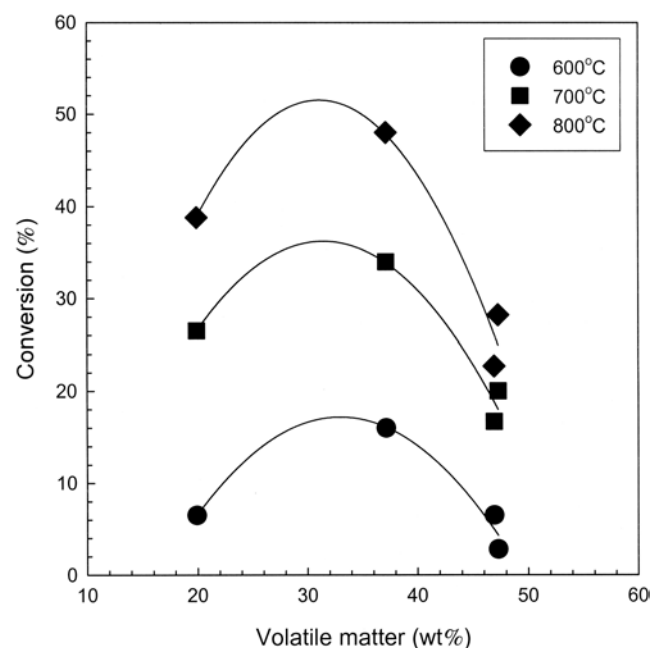


Fig. 7. Carbon conversion with volatile matter content in sample coal.

여하지 않는 석탄들의 양이 증가하기 때문으로 생각된다. 따라서 분류층 반응기에서 수소가스화 반응을 하는 경우에 체류시간의 증가를 위하여 반응기의 형태 변경 등과 미반응 수소의 재순환 등을 고려해야 할 것으로 보인다.

반응온도, 수소/석탄 비, 고체 주입량 등의 운전 조건에 따른 탄소 전환율, 합성천연가스의 농도 결과를 보면 탄소의 조성에 따라서 큰 차이가 남을 알 수 있다. 이는 석탄의 조성이 다르기 때문이다. 특히 열분해와 연소에 영향을 미치는 고정탄소와 휘발분이 수소가스화 반응에서도 영향을 끼치기 때문으로 생각된다. 이에 Fig. 6과 7에는 석탄의 고정 탄소와 휘발분의 농도에 따른 탄소 전환율을 구하여 나타내었다. 그림에서 보면 석탄내의 탄소 함량이 증가할수록 모든 실험 온도에서 탄소의 전환율이 증가하는 것으로 나타났다. 이와는 다르게 휘발분이 증가하면 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 이는 휘발분이 많으면 초기에 열분해 등이 활발히 발생하여 탄소의 전환율이 증가하나 35 wt% 이상이 되면 반응에 참여하는 탄소의 양이 줄어드는 상황이 발생해 결국 전환율이 떨어지는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

무공해 발전 공정에 사용되는 수소가스화 반응 특성을 고찰하기 위하여 lab-scale 분류층 수소가스화기에서 실험하였다. 반응온도가 600 °C에서 800 °C로 증가하면 대부분의 석탄에서 수소가스화 반응이 증가하였다. Kideco 탄은 온도 증가에 따라서 탄소 전환율이 10~30%까지 변화하였으며 Drayton 탄은 5~35%까지 변화였다. 수소/석탄비가 증가할수록 탄소 전환율은 증가하였으나 낮은 온도에서는 그 상승폭이 작았다. 그러나 생성가스내의 합성천연가스 조성은 다른 석탄과 다르게 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 모든 운전

조건에서 석탄의 성상이 다르면 탄소전환율과 합성천연가스의 조성이 차이를 나타내었다. 이에 석탄의 조성에 따라 수소가스화 반응에 따른 탄소 전환율을 분석한 결과, 석탄에 포함되어 있는 고정탄소량이 증가할수록 탄소 전환율을 증가하였으며 휘발분은 35 wt% 일 때 최대의 전환율을 나타내었다.

참고문헌

1. Ziock, H. J., Anthony, E. J., Brosha, E. L., Garzon, G. D., Johnson, A. A., Kramer, A., Lackner, K. S., Lau, F., Mukundan, R., Nawaz, M., Robison, T.W., Roop, B., Ruby, J., Smith, B.F. and Wang, J., 19th Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 25-2(2002).
2. Meyer, M. and Koss, U., 20th Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 23-2(2003).
3. Wang, J. and Anthony, E.J., 20th Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 21-4(2003).
4. Lee, S.H., *ETIS*, **26**, 32(2005).
5. ZECA Corporation, Suite 502, 205 Ninth Avenue SE, Calgary, Alberta, T2G 0R3, Canada, <http://www.zeca.org>
6. Lee, J. G., Lee, S. H., Choi, Y. C. and Kim, J. H., 5Th China-Korea Joint Workshop on Clean Energy Technology, Proceedings, 270(2004).
7. Lee, S. H., Lee, J. G., Kim, J. H. and Choi, Y. C., *Fuel*, **85**, 803 (2006).
8. Karcz, A. and Porada, S., *Fuel*, **74**, 806(1995).
9. Karcz, A. and Porada, S., *Fuel*, **75**, 641(1996).
10. Sheth, A. C., Sastry, C., Yeboah, Y. D., Xu, Y. and Agarwal, P., *Fuel*, **83**, 557(2004).