

ASPEN PLUS를 이용한 촉매 가스화 공정 Simulation

김수현, 김형택
아주대학교 에너지학과

Simulations of Catalytic Gasification Process Using ASPEN PLUS

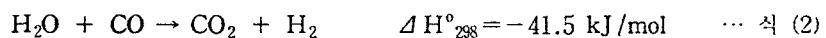
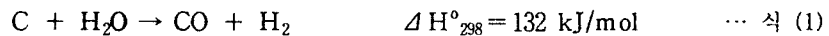
Su-Hyun Kim, Hyung-Tak Kim
Department of Energy, Ajou University

1. 서론

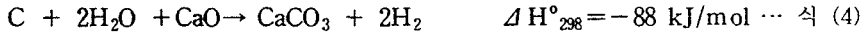
수소 연료는 공해물질을 전혀 배출하지 않고 수송용 및 연료전지 등에 널리 사용되므로 21세기의 궁극에너지로 인식되고 있다. 수소가 미래의 궁극적인 대체에너지원 또는 에너지 매체로 꼽히고 있는 것은 현재의 화석연료나 원자력 등이 따를 수 없는 장점을 갖고 있기 때문이다. 또한 수소는 연소시 극소량의 질소가 생성되는 것을 제외하고는 공해물질이 배출되지 않으며, 직접 연소를 위한 연료 또는 연료전지 등의 연료로 사용이 간편하다. 그러나, 기존의 수소제조 기술은 화석연료 중의 탄소 성분을 물과 반응시켜 수소로 만들기 때문에 상당량의 에너지가 필요하고 이 반응은 흡열반응이기 때문에 탄소 성분을 가스화 시키기 위해서는 1300K 이상의 고온과 상당한 반응기 용량이 요구된다. 또한 촉매를 이용한 석탄 가스화 반응에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔고 촉매로는 알칼리 또는 알칼리 토 금속의 염이 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 기존의 촉매 가스화 반응에 발열반응인 CO₂ 흡수반응을 연계하면 전체 반응 시스템을 923K 정도로 낮출 수 있고 높은 수소 생성 수율을 얻을 수 있는 RING(Reaction Integrated Novel Gasification)공정이 제안된 바 있는데 본 연구에서는 상용 공정 해석용 프로그램으로, 특히 고체반응물이 있는 공정의 시뮬레이션에 효과적으로 사용 가능하다고 알려진 ASPEN PLUS를 사용하여 RING 공정을 시뮬레이션 하였다. 시뮬레이션의 목적은 우선 가스화 시스템 내에서의 현상을 모사하여 촉매 가스화 시뮬레이션 기술을 습득하고, 선택된 변수들에 따른 생성 가스의 조성 등의 가스화기 성능을 예측하는 것이다.

2. 이론

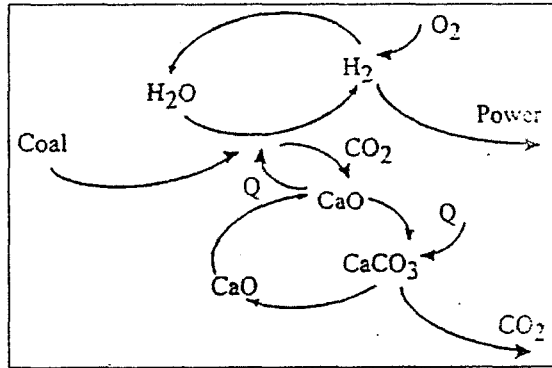
화석연료 가스화 반응은 탄소-물 반응(식 1)과 물 전환반응(식 2)이 복합적으로 연계된 반응시스템에서 수소가 생산된다.



이 반응 시스템에서 식 1의 반응은 흡열, 식 2의 반응은 약간 발열이므로 1073K 이하에서는 반응이 진행되지 않기 때문에 외부에서 상당량의 에너지를 투입하여야 한다. 하지만 상기의 반응 시스템에 발열반응인 CO₂ 흡수반응(식 3)을 첨가하면 전체 반응은 (식 4)와 같이 발열반응이 되어 비교적 낮은 온도에서도 반응이 원활히 진행된다. 여기에서 CaO sorbent에 생성된 CO₂가 가스상으로부터 분리되는 것이다.



또한 이 공정의 다른 장점은 생성가스 조성 중 수소성분이 증가되어 추가의 분리공정 없이 수소를 제조할 수 있다는 점이다. CaO와 CO₂의 흡수반응을 이용해 석탄을 원료로 수소를 생성하는 공정의 개념도를 [그림 1]에 나타내었다.



[그림 1] RING 공정의 개념도

이 공정은 석탄, 물, CaO가 가스화기로 함께 주입되고, 운전 압력은 200기압~300기압의 범위이며 가스화기의 운전 온도는 650~800℃, 대상탄으로는 Datong 탄의 원소분석과 공업 분석 자료를 이용하였다. 대상탄에 대한 원소분석과 공업분석 자료는 [표 1]에 제시하였다.

Datong	
Proximate Analysis(w%)	
Moisture	4.6
Fixed Carbon	57.7
V.M	34.21
ASH	8.09
Ultimate Analysis(w%)	
ASH	8.09
C	67.08
H	4.31
S	0.06
N	0.6
O	19.26
Cl	0
HHV(Btu/lb)	12500

[표 1] 대상탄의 특성 (As-received)

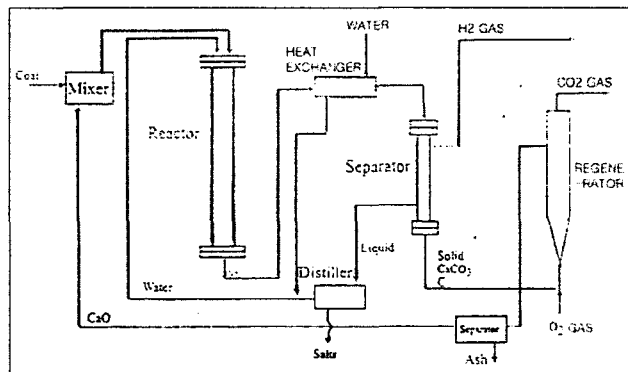
본 연구에서는 촉매 가스화 공정에 전반적인 성능 연구를 위하여 촉매 가스화 공정에서 가스화기의 온도와 압력 변화, 촉매의 종류, 가스화기에 주입되는 물의 양의 변화에 따른 생성 가스의 전환율의 차이에 대해서 조사하였다.

3. 촉매 가스화 시스템의 ASPEN Simulation

촉매 가스화 공정에 대한 기준 공정으로 RING 공정을 정하여 성능 분석 및 성능에 영향을 미칠 수 있는 가스화기의 압력과 온도에 대한 민감도 분석을 수행하였다. [그림 2]는 기

준 공정으로 정한 RING공정의 개략적인 그림이다. 전 공정에 있어서 주요 구성 요소들은 연료 전처리 공정, 가스화 공정, 생성물 분리 공정, CaO 재생 공정이다.

공급된 석탄은 mixer로 들어가 sorbent 와 혼합되고 물과 함께 반응기로 주입된다. 반응기 내에서 일어나는 종합적인 반응은 식(4) 와 같이 발열반응이므로 반응기의 온도는 자체적으로 유지되거나 외부에서 약간의 보조열만 공급받으면 된다. 반응이 일어난 후의 물질들은 열교환기를 거쳐 separator로 들어간다. Separator의 운전 조건은 350℃, 200기압이며 여기에서는 생성가스인 수소와 CH₄가 혼합상태인 물질로부터 분리되고 액상물질들이 고체로부터 분리된다. 대상탄인 Datong탄에는 Cl이 함유되어있지 않아 고려하지 않았으며 황은 CaO 나 NaOH에 흡수되어 반응기 내에서 염으로 존재하게 된다. 석탄내의 질소는 환원분위기에 서 NH₃를 형성하여 고압조건에서 물에 용해된다. 따라서 생성 가스는 다른 가스 정화공정이 필요 없게되고 Na₂S, NH₃는 물에 녹아 염의 형태로서 분리, 제거된다. 고체물질, 즉 반응하지 않은 탄소성분과 CaCO₃은 regenerator로 보내어진다. Regenerator에서는 CaCO₃가 CO₂를 방출하면서 CaO를 생성하고 생성된 CaO는 재 사용된다. 재생공정에서 공급되는 열은 탄소와 산소의 발열반응으로부터 얻어진다.



[그림 2] RING 공정의 개략도

석탄은 분쇄되어 가스화기에 주입되고 기존의 가스화에서 공기/수증기, 산소/수증기를 가스화제로 사용하는데 반해 본 연구에서는 산소나 공기의 주입 없이 물과 탄소, CaO의 반응으로 가스화가 이루어지기 때문에 생성가스의 주성분은 수소, 메탄이며 소량의 이산화탄소와 일산화탄소가 배출된다. H₂S는 촉매와 반응하고 NH₃는 물에 녹여 처리함으로써 다른 공해물질 배출의 문제도 해소할 수 있다. 가스화 반응기의 운전조건은 200기압, 700℃로 가정하였으며 가스화기내의 생성가스 조성은 Gibbs free energy 최소화법을 이용하여 구할 수 있다. 이 방법은 온도와 압력이 일정한 닫힌 계(closed system)의 전체 Gibbs free energy는 반응이 진행됨에 따라 감소하여 평형 상태에 도달하면 최소가 된다는 것이다. 즉, 반응물의 조성이 비 평형상태에 있으면 반응이 계속 진행되어 결국 이 반응계의 Gibbs free energy가 최소가 되는 평형 상태에 도달한다.

일반적으로 가스화 반응에 영향을 줄 수 있는 변수는 무수히 많으나 그 중에서도 증기의 양, 온도, 압력이 생성가스의 조성 및 양 등에 큰 영향을 미친다.^[6] 따라서 이 부분에 대해 민감도 분석(Sensitivity Analysis)를 수행하여 생성 가스 조성의 변화와 CaO의 전환율에 대해서 살펴보았다.

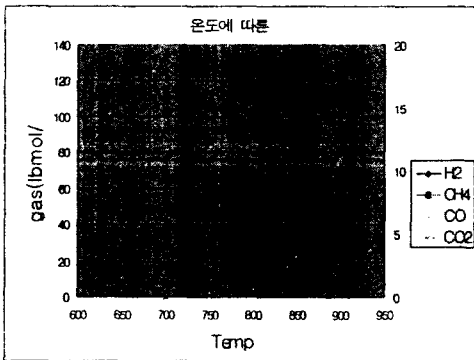
4. 결과 및 고찰

Datong탄은 발열량이 약 1.25×10^4 Btu/lb 이고 석탄 1ton/hr 에 대하여 2ton/hr의 물과 2.5ton/hr의 CaO가 반응기로 주입된다. 기준 공정에 대한 시뮬레이션 결과를 <표 2>에 나타내었다. 이 경우 생성된 가스의 대부분은 수소와 메탄이었고 약 80%가 수소, 20%정도가 메탄이었으며 CO와 CO₂가 적은 양 발생하였다.

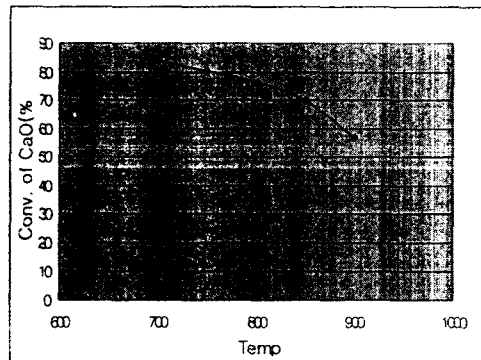
CH₄는 석탄이 직접적으로 수소와 결합하면서 생기거나 석탄과 물이 반응하여 CO와 H₂가 생기는 과정에서 간접적으로 생성된다. 수소 생성 공정은 흡열반응이므로 열원이 있어야 하는데 약 2.98×10^6 kJ/hr의 열을 필요로 한다. 이 열은 CaO와 CO₂의 발열반응으로 생성되는 3.91×10^6 kJ/hr의 열로부터 공급된다. CH₄가 생성되는 반응은 발열반응이다. 반응하지 않은 탄소 성분은 산소와 반응하여 CaCO₃가 CaO를 형성시키는데 필요한 열을 공급한다. 재생된 CaO는 열을 함유하여 반응기로 들어가고 CO₂와 반응함으로써 수소 생성공정에 필요한 열을 공급한다. 이러한 이유로 CO₂를 포함한 공해물질을 제거하고 기존의 가스화 공정에 비해 높은 열효율을 만족시킬 수 있는 것이다. 민감도 분석에 결과는 각각 [그림 3], [그림 4], [그림 5], [그림 6], [그림 7], [그림 8]에 나타내었다.

Components	Mole Flow (LBMOL/HR)
H ₂	125.64
CH ₄	28.30
CO	0.023
CO ₂	0.028
Conversion of CaO	84%

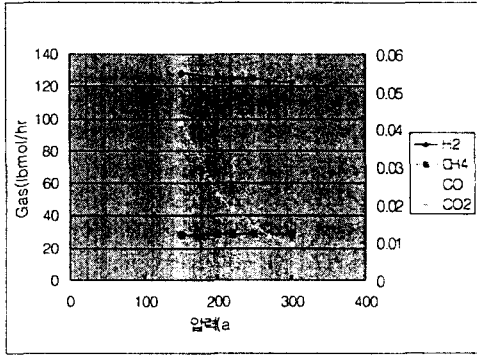
<표 2> 시뮬레이션의 결과



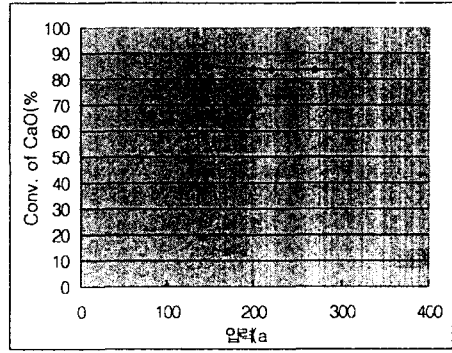
[그림 3]온도에 따른 생성 가스 조성 변화



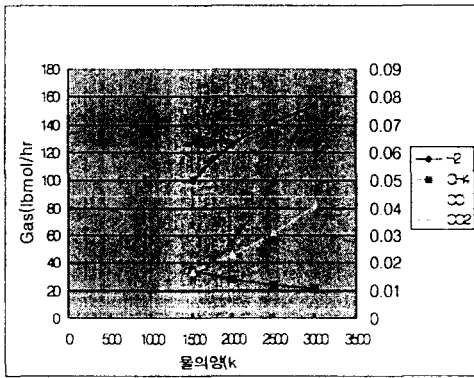
[그림 4]온도에 따른 CaO의 전환율



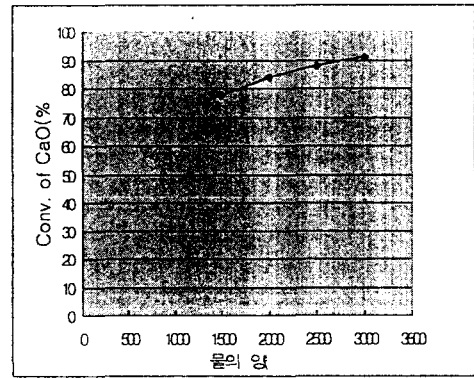
[그림 5] 압력에 따른 생성 가스 조성



[그림 6] 압력에 따른 CaO 전환율



[그림 7] 물의 양에 따른 생성 가스 조성



[그림 8] 물의 양에 따른 CaO의 전환율

5. 결론

본 연구는 기존의 촉매 가스화 공정에 CO₂흡수 반응을 연계시킨 새로운 촉매 가스화 공정에 대해 Datong탄을 시료로 ASPEN을 이용해 시뮬레이션을 수행하여 생성되는 가스의 종류와 양과 CaO의 전환율에 대하여 조사하였으며 아울러 증기의 양, 온도, 압력 등의 변수들이 가스화에 미치는 영향을 살펴보았다. 온도, 증기의 양은 생성 가스의 조성에 큰 영향을 미쳤으나 압력은 생성 가스의 조성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

6. 참고 문헌

1. Lin S.Y., Suzuki Y, Hatano H and Harada M, "Innovative Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification Process", 'ECOS'99'
2. 김동혁 "ASPEN Simulation을 이용한 Texaco 분류층 석탄가스화 복합발전 시스템의 성능해석", 아주대학교, 1994
3. 마수만, "상업화된 가스화기 및 가스정화 공정의 ASPEN 시뮬레이션 특성 비교", 아주대학교, 1994
4. C.B.Thorsness, "Process Modeling of Hydrogen Production from Municipal Solid Waste", 1995
5. 최영교 외, "알칼리 금속촉매하에서 여러 가지 석탄 차의 수증기 가스화 반응 특성". 한국 화학공학회, 1992
6. A.B.Knewunghaus and U.Mahagmocar, "4th International Conference on Process and Utilization of High Sulfur Coals", Shell Company