

한국에너지공학회(2000년도)

추계 학술발표회 논문집 P49~54

## 중잔유 사용시 주요 운전 변수에 따른 가스화 성능 예측

이승중, 윤용승

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 및 아주대학교 시스템공학과

### Gasification Performance with Key Operating Variables Using a Heavy Residual Oil

Seung-Jong Lee and Yongseung Yun

Institute for Advanced Engineering and

Dept. of Systems Engineering, Ajou University

#### 1. 서 론

중잔유(heavy residual oil)는 원유 정제 후 남는 원유의 잔여물로서, 세계적으로 정제과정(즉, SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 방출량)과 정제물의 질에 대한 환경 규제가 계속 강화되고 있는 추세에 비추어 다른 유류나 석탄에 비해 유황과 중금속(특히 바나듐)을 많이 포함하고 있는 중잔유를 환경적합적으로 활용하는 문제는 시급히 해결해야 하는 과제가 되고 있다. 정유 공장에서 원유로부터 오일을 추출 후 원유 내의 유황 성분과 중금속 성분은 결국 최종 잔유에 모이게 되는데 현재 잔유는 아스팔트 등으로 대량 소모하고 있으나 아스팔트의 가격이 떨어질 경우는 아스팔트 내의 80-85%에 이르는 탄소 성분과 10% 내외의 수소 성분을 연료로서 사용하여 화학 시료인 CO와 H<sub>2</sub>를 만드는 것이 유리할 수 있다. 이러한 배경에서, 계속 증가하는 고유황 함유 원유의 정제에 대한 수요를 충족시키면서 강화되고 있는 환경 규제에 대한 요구도 만족시키기 위한 중잔유의 활용 방법에 대한 연구가 미국·유럽 등 기술 선진국을 중심으로 진행 중에 있으며 중잔유를 발전 연료로도 활용하기 위한 연구 및 실용화도 이태리와 미국, 일본, 프랑스에서 진행 중에 있다<sup>[1]</sup>.

본 연구에서는 이러한 중잔유의 효과적인 연료의 활용을 위해 가스화 성능에 영향을 주는 주요 변수들인 산소(95%), 증기 및 운전 온도의 중잔유 가스화에 미치는 영향을 파악하였고 가스화 성능을 예측하였다.

#### 2. 시스템 구성 및 전산 해석 방법

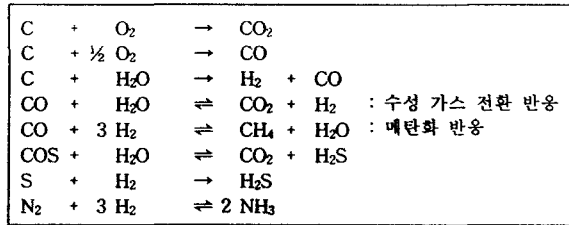
본 연구에서 대상으로 한 중잔유는 국내 정유사의 asphalt(이하 A 아스팔트, 영문일 경우 Korean A asphalt)이며 대상 중잔유에 대한 원소 분석 자료는 <표 1>에 나타나 있다. 여기서 공업 분석치는 석탄 분석 방법으로 분석한 결과 수분 0.01%, 휘발분 79.71%, 회분 0.2%, 고정 탄소는 20.08%였다.

전산 해석 결과에 대한 적절성을 검토하기 위하여 발표된 실증 시험치가 있는 visbreaker residue에 대해 전산 해석을 수행하였으며<sup>[2]</sup>, 이 결과의 타당성을 바탕으로 A 아스팔트에 대한 해석을 하였다.

<표 1> 대상 중간유 분석 자료

공업분석(wt%)	A 아스팔트
Carbon	83.04
Hydrogen	9.77
Nitrogen	0.68
Sulfur	6.27
Oxygen	0.02
Ash	0.20

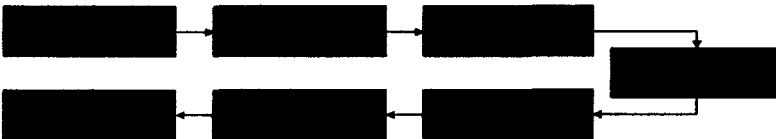
<표 2> 주요 가스화 반응



석탄을 사용하는 IGCC 플랜트의 경우에는 석탄내 함유된 회분의 함유량이 탄종에 따라 다르지만 일반적으로 국내에서 발전용으로 사용되는 수입 유연탄의 경우 5-10% 정도로 많으므로, 이들 회분을 처리하기 위해서 회용점 온도보다 높은 온도(1400-1500℃)에서 가스화기를 운전하거나 flux를 첨가시켜 회용점 온도를 낮추어 운전하고 있다. 반면에 중간유를 발전 연료로 사용할 때에는 시료내 회분의 함량이 <표 1>에서 보듯이 많지 않으므로 일반적으로 가스화기의 운전 온도를 회용점 온도에 기준하지 않고 석탄의 경우보다 낮은 1250-1400℃의 범위에서 가스화기를 운전하고 있다<sup>[3]</sup>.

공정 해석시 사용한 가스화기 모델은 열분해 반응 영역, 가스화 반응 영역과 soot 및 비산재 생성 영역으로 구성되어 있으며 가스화기에서의 주요 가스화 반응은 <표 2>와 같다.

가스화기에서 생성된 고온의 생성가스는 열교환기를 통과하여 냉각되는데 이 과정을 통하여 전력 생산용 고압 증기를 생산하게 된다. 열교환기를 통과한 생성가스 중의 soot는 물 분사에 의해 슬러리 형태로 제거되고 이때 비산재는 soot과 함께 제거된다. 이후 soot 및 비산재가 제거된 생성가스는 탈황공정으로 유입된다. 가스화기 계통에 대한 간략한 block diagram을 [그림 1]에 나타내었다.



[그림 1] Block diagrams of gasification in the ASPEN simulation

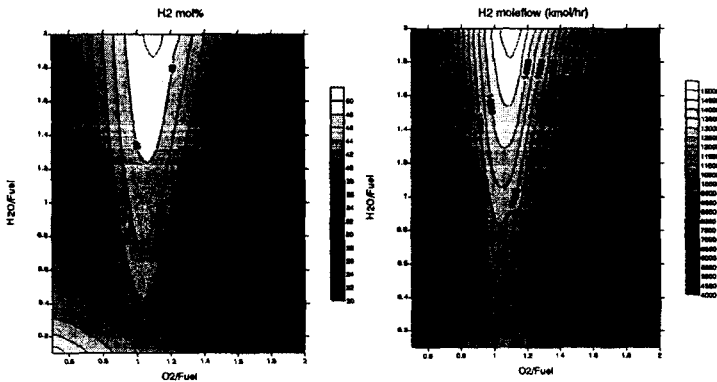
### 3. 결과 및 분석

먼저 산소 및 증기의 유량 변화에 따른 생성가스(주로 수소, 일산화탄소 및 메탄)의 조성, 유량 및 발열량(heating value) 등에 미치는 영향과 냉가스 효율(cold gas efficiency) 및 가스화기 운전 온도에 미치는 영향을 분석하였다. 산소/중간유 질량비(이하 산소/연료비)는 0.5-2.0, 증기/중간유 질량비(이하 증기/연료비)는 0.1-2.0으로 동시에 변화시켰으며 그에 따른 영향을 살펴보았다.

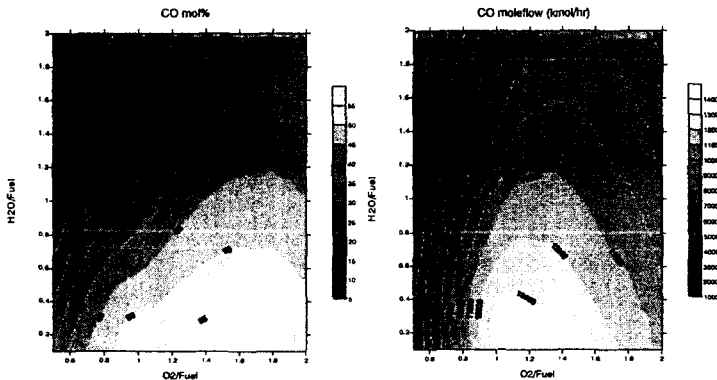
산소 및 증기가 수소 생성에 주는 영향을 [그림 2]에 나타내었다. 산소/연료비 0.5-1.0에서의 수소의 조성은 높으나 생성량은 작은 것으로 나타났다. 이렇게 생성가스 중의 조성비는 높으나 발생량은 작은 것은 탄화수소(hydrocarbon)의 가스화 반응이 충분히 진행되지 않고 탄화수소 중 탄소에 비해 수소가 먼저 가스화 반응이 진행되고 상당량의 탄화수소는 그대로 남아 있기 때문이다. 산소량이 증가할수록 미반응 탄화수소의 가스화 반응이 진행되어 수소량이 증가하여 산소/연료비 1.0-1.2 사이에서 수소량이 최대치를 나타내었다. 산소/연료비

1.2-2.0에서는 가스화 반응보다는 연소 반응이 진행되어 수소량이 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. 전반적으로 증기량이 증가할수록 수소량은 서서히 증가하는 것으로 나타났는데 이는 수성 가스 전환 반응(water gas shift reaction)의 영향 때문이다.

산소 및 증기량 변화에 따른 CO 생성에 주는 영향을 [그림 3]에 나타내었다. 산소/연료비 0.5-1.0에서는 산소량이 증가할수록 가스화 반응이 진행되어 CO는 급격히 증가하였으며, 1.0-1.2에서 최대치를 나타낸 후, 1.2-2.0에서 서서히 감소하였다. 생성가스 중 CO의 조성을 살펴보면, 1.1-1.9에서 최대치를 나타내고 있는데, 이러한 원인은 산소량이 증가할수록 연소 반응이 진행되어 CO의 발생량은 감소하지만, CO의 연소 반응뿐만 아니라 H<sub>2</sub>의 연소 반응도 진행되어 이로 인해 생성된 수분은 정제되어 오히려 CO의 조성은 증가하는 형태로 나타난 것으로, 산소/연료비 1.2 이상에서 H<sub>2</sub>는 급격히 감소한 반면, CO는 상대적으로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 산소/연료비 1.9이상에서는 연소 반응으로 생성되는 CO<sub>2</sub>로 인해 CO의 조성이 서서히 낮아지는 것으로 나타났다. 증기/연료비가 증가할수록 CO의 생성량은 감소하였다. 이는 수소와 마찬가지로 수성 가스 전환 반응의 영향 때문이다.



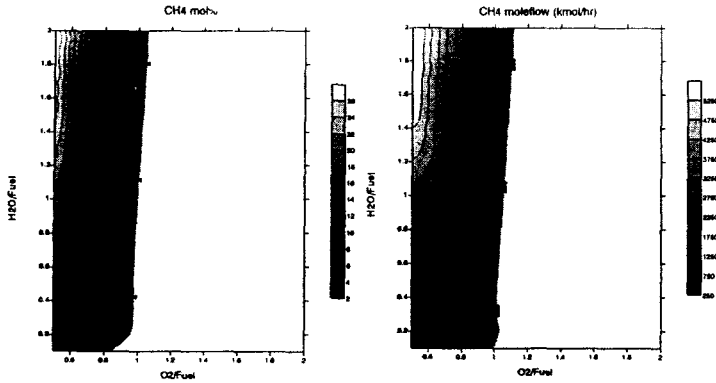
[그림 2] 산소-증기 변화량에 따른 H<sub>2</sub> 조성 및 생성량



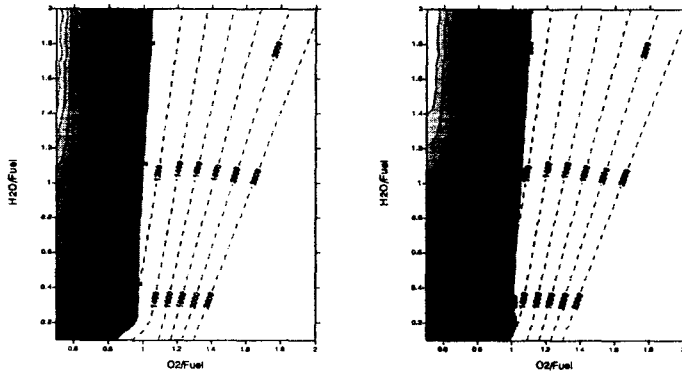
[그림 3] 산소-증기 변화량에 따른 CO 조성 및 생성량

산소 및 증기량 변화에 따른 CH<sub>4</sub> 생성에 주는 영향을 [그림 4] 및 [그림 5]에 나타내었다. 산소/연료비가 증가할수록 CH<sub>4</sub>는 급격히 감소하였으며, 1.0-1.2 이상에서 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. 증기량에 따라 차이가 있긴 하지만, 산소량이 증가할수록 가스화기의 온도가 상승하여 1300℃ 이상의 고온 영역에서 CH<sub>4</sub>가 거의 생성되지 않기 때문이다. 증기/연료비가 증가할수록 메탄화 반응(methanation)의 역반응이 진행되어 CH<sub>4</sub>가 감소하기는 하지만, 가스화기의 온도도 감소하기 때문에 전체적으로는 CH<sub>4</sub>의 양이 서서히 증가(일부 영역

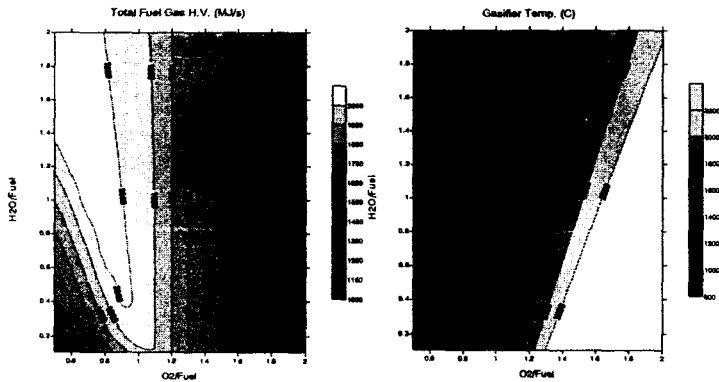
에서 급격히 증가)하는 것으로 나타났다.



[그림 4] 산소-증기 변화량에 따른 CH<sub>4</sub> 조성 및 생성량



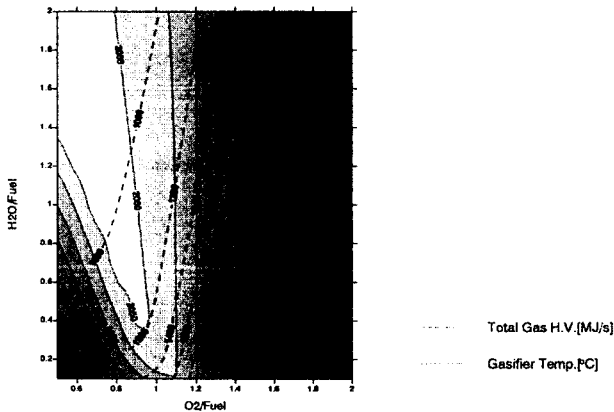
[그림 5] 산소-증기 변화량에 따른 CH<sub>4</sub> 조성 및 유량에 대한 가스화기 온도



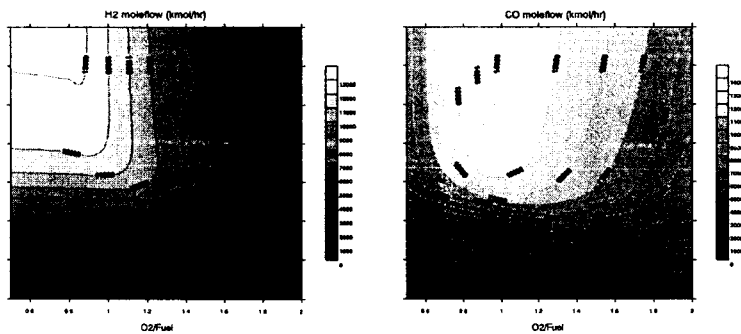
[그림 6] 산소-증기 변화량에 따른 생성가스의 총 발열량 및 가스화기 온도

[그림 6]과 [그림 7]에 산소 및 증기량 변화에 따른 생성가스의 총 발열량과 가스화기 운전 온도를 나타내었다. [그림 6]의 결과를 살펴보면, 생성가스의 총 발열량은 산소/연료비 0.5 및 증기/연료비 1.5-1.8에서 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 반응 시간을 고려하지 않는 정적 공정 해석 방법에 의한 모사 결과로 1000℃ 이하의 낮은 운전 조건에서 체류 시간을 오래한다면 [그림 6]과 같은 결과를 얻을 수 있을 것이다. 즉, 체류 시간을 오래하여 탄화수소의 가스화 반응이 모두 진행되고 낮은 온도에서의 가스화 반응으로 인해 [그림 5]

와 같이 CH<sub>4</sub>가 과량 생성되어 생성가스의 총 발열량에 대한 결과를 [그림 6]과 같이 얻을 수 있을 것이다. 그러나 실제 플랜트에서는 1000℃이하의 낮은 운전 조건에서는 안정적이고 연속적인 반응을 진행하기 어렵고 연료의 가스화기 체류 시간을 늘리기 위해서는 가스화기의 용량이 커져야 하기 때문에 실용 플랜트에 적용 가능하도록 대용량화 할 수도 없으므로, 산소/연료비 0.5-0.6과 증기/연료비 1.5-1.8 범위에서의 [그림 6]의 결과는 가상적인 data에 불과하다. 따라서 [그림 6]의 결과와 가스화기의 운전 온도를 고려하여 현실적으로 생성가스의 총 발열량이 가장 높은 구간을 결정하여야 한다. 따라서 실용 플랜트의 현실적인 운전 온도 범위인 1200℃-1600℃를 고려하여 [그림 7]의 결과를 살펴보면, 산소/연료비 0.8-1.4 및 증기/연료비 0.1-0.7의 범위에서 생성가스의 총 발열량이 가장 높은 것으로 나타났다.



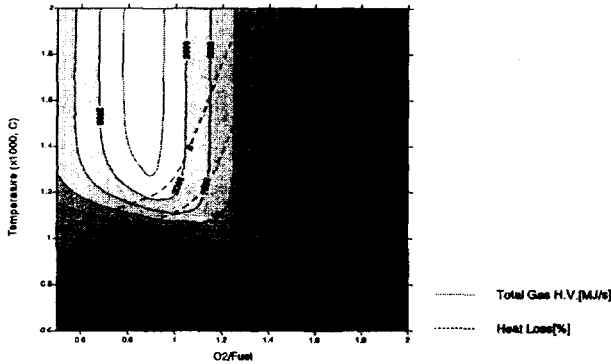
[그림 7] 산소-증기량에 따른 생성가스 총 발열량 및 가스화기 온도



[그림 8] 산소-온도 변화량에 따른 H<sub>2</sub> 및 CO 생성량

산소-증기뿐만 아니라 산소-온도의 변화에 따른 가스화기 성능에 대해 전산해석을 하였으며 그 결과를 [그림 8]과 [그림 9]에 나타내었다. 산소/중간유 질량비(이하 산소/연료비)는 0.5-2.0, 가스화기 운전 온도는 600℃-2000℃로 동시에 변화시켰으며 그에 따른 영향을 살펴 보았다. [그림 8]의 결과를 살펴보면, 산소/연료비 0.5-0.8 영역에서 온도가 증가할수록 수소의 발생량은 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 1400℃이하의 영역에서는 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 원인은 온도가 증가할수록 수성 가스 전환 반응에 의해 H<sub>2</sub>의 양은 감소하지만 메탄화 반응의 역반응이 진행되어 전체적으로 H<sub>2</sub>의 양은 증가하는 것으로 나타났다. 산소/연료비 0.9 이상에서는 온도가 증가할수록 H<sub>2</sub>는 급격히 증가 후 서서히 감소하였다. 일정 온도를 기준으로 살펴보면, 산소량이 증가할수록 H<sub>2</sub>는 거의 변화 없이 미약하나마 감소하다가 일정 구간 이상에서 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 미반응 탄화수소의 가스화 반응이 진행된 후 H<sub>2</sub>가 소진되기 때문인 것으로 판단된다. CO의

경우는 산소량이 증가할수록 일정 구간에서 증가 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, 600-1100℃ 영역에서 급격히 증가하였고, 1300℃ 이상의 영역에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 생성가스의 총 발열량과 가스화기의 열손실을 고려하면([그림 9] 참조), 산소/연료비 0.7-1.4의 영역과 가스화기의 운전 온도는 1200-1600℃의 범위에서 발열량이 가장 높은 것으로 나타났다.



[그림 9] 산소-온도 변화량에 따른 생성가스의 총 발열량 및 가스화기 열손실

#### 4. 결 론

이상에서와 같이 산소-증기 변화 및 산소-온도 변화에 대한 가스화 성능을 살펴보았다. 대상 연료로 한 A 아스팔트의 경우 산소/연료비 0.8-1.4, 증기/연료비 0.1-0.7, 가스화기 운전 온도 1200-1600℃의 영역에서 가스화 성능이 좋은 것으로 나타났다.

추후 연구에서는 증기 및 온도 변화 등 가스화기에 영향을 주는 변수들을 동시에 변화시킬 때의 영향에 대한 연구를 진행할 예정이며 이러한 변수들의 영향과 본 연구의 결과를 바탕으로 가스화 성능 좋은 영역을 도출할 예정이다. 또한 이 영역을 각 변수의 변화 영역으로 하여 본 연구에서 수행한 것과 같은 방법으로 가스화 성능에 미치는 영향을 파악하여 최적의 중잔유 가스화 영역과 조건을 도출할 예정이다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지자원기술개발지원센터에서 지원한 “가스화 복합 시스템 연계 실증 및 모사기술 개발” 연구의 일부로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Liebner, W. and Hauser, N.: “Optimizing/Costing Study for a 500 MW IGCC Power Plant based on the Shell Gasification Process”, EPRI, Gasification Technologies Conference(1996).
2. 이승중, 윤용승, 유진열, 서인준: 화학공학, 37(5), 775 (1999).
3. Koenders, L.O.M., Posthuma, S.A. and Zuideveld, P.L.: “The Shell Gasification Process for Conversion of Heavy Residues to Hydrogen and Power”, EPRI, Gasification Technologies Conference(1996).