

석탄 합성가스를 활용한 화학원료(DME) 제조 기술 개발

정석우*, 이도연, 변용수, 이승중
 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
 (swchung@iae.re.kr*)

Development of DME Synthesis Technology from Coal Syngas

Chung Seok Woo*, Lee Do Youn, Byun Yong Soo, Lee Seung jong
 Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering
 (swchung@iae.re.kr*)

서론

석탄을 이용하는 가스화 기술은 차세대 고효율 청정발전의 기본이 되는 기술로서 이미 미국, 유럽 및 일본 등의 선진국에서는 상용화 단계의 연구가 진행중에 있으며, 최근에는 이러한 석탄 가스화 반응에 의해 생성되는 CO와 H₂가 주성분인 합성가스를 이용하여 차세대 대체에너지원으로 화학원료(DME; Dimethyl Ether)를 생산하고자 하는 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 그리고, 환경적으로 안정한 DME로의 전환기술 개발이 국내 에너지자원을 해외로부터 거의 전량 수입하는 우리나라의 실정에서는 필수적으로 필요한 상황이라 할 수 있는데 특히, 최근 산유국들의 고유가 정책에 대비한 에너지원 다변화 측면과 환경문제를 근원적으로 해결하면서 에너지원을 확보하는 측면에서도 석탄을 연료로 사용하여 고급의 연료를 제조하는 기술 개발이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 pilot급 석탄 가스화기 시스템으로부터 제조된 석탄 합성가스를 이용하여 발전용, 수송용 뿐만아니라 가정용 연료로도 사용이 가능한 DME를 제조하는 기술 개발을 위하여 아역청탄 계열인 인도네시아 ROTO Middle탄을 대상으로 양질의 합성가스를 안정적으로 생산하고, 생산된 석탄 합성가스를 이용하여 DME를 제조하는 시험을 진행하였다.

이론

DME(Dimethyl Ether)는 화학식 CH₃OCH₃인 최소의 ether 화합물로서 산소원자 한개에 탄소원자 두개가 결합된 형태이며, 탄소의 직접결합이 없어 연소시 완전연소가 이루어져 매연입자의 발생이 없고 질소와 결합될 확률이 적어 NO_x가 거의 생성되지 않을 뿐만아니라 SO_x 발생이 없어 청정에너지로 주목받고 있다. 그리고, 순수한 DME의 경우 상온 상태에서 6기압, 상압 상태에서 -25℃ 이하로 냉각하면 쉽게 액화되고 디젤보다 세탄가가 높아 디젤엔진의 대체연료 및 LPG의 대체에너지원으로 사용이 가능하다는 특징을 가진다.

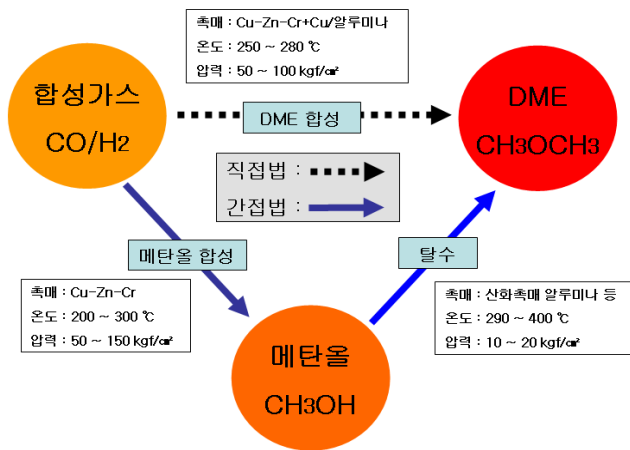
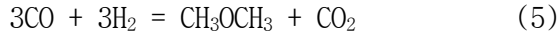
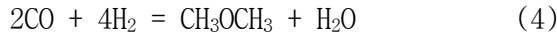
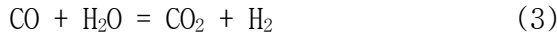
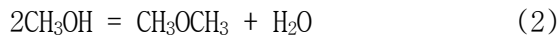


Fig. 1 합성가스를 이용한 DME 제조방법

이러한 DME는 천연가스, 석탄, 중질 잔사유, 폐기물 또는 biomass 등의 다양한 원료로부터 얻어진 합성가스를 이용하여 제조가 가능한데, 일반적으로 Fig. 1에 나타낸 바와같이 합성가스로부터 직접 제조하는 직접법과 메탄올을 합성

한 후 촉매에 통과시켜 탈수반응에 의해 제조하는 간접법의 2가지 방법에 의해 제조되며, 사용되는 합성가스는 주로 천연가스를 원료로 할 경우 수증기 개질, 촉매에 의한 부분산화, 이산화탄소 개질 등의 방법을 사용하여 생산하고, 석탄 및 중질잔사유, 폐기물 또는 biomass 등을 원료로 사용할 경우에는 가스화 공정을 통하여 생산하게 된다.

일반적으로 CO와 H₂가 주성분인 석탄 합성가스로부터 DME의 제조반응은 메탄올 합성반응, 메탄올 탈수반응, 수성가스 전환반응의 3단계로 이루어지는 간접 합성반응을 이용하고 있으나 최근에는 합성가스를 DME로 직접 전환시키는 직접 합성반응의 장점이 부각되면서 직접 합성반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. DME 직접 합성방법은 (4)식과 (5)식으로 표현할 수 있는데, (5)식은 메탄올 합성반응인 (1)식과 메탄올 탈수반응인 (2)식, 그리고 수성가스 전환반응 (3)식이 총괄적으로 진행되는 것이며, 만일 수성가스 전환반응이 없다면 전체적인 합성과정은 (4)식으로 나타낼 수 있다.



H₂/CO 비가 1에 근접하는 경우에는 메탄올보다 높은 DME의 전환율을 얻을 수 있으며, 동일 반응온도와 압력조건에서 (5)의 반응경로를 따르는 것이 (4)의 반응경로보다 높은 평형 전환율을 얻을 수 있다. 또한, H₂/CO 비가 1보다 작을 때에는 (5)의 반응경로가 상대적으로 DME 제조에 있어 유리한 반응이라 할 수 있다.

실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 크게 석탄의 가스화 반응을 통하여 CO와 H₂가 주성분인 석탄 합성가스를 제조하기 위한 석탄가스화기 시스템과 정제된 청정 합성가스를 이용하여 DME를 생산하기 위한 화학원료(DME) 제조 시스템으로 구성된다. 그리고, 각 시스템을 좀더 세부적으로 살펴보면 석탄 합성가스 생산을 위한 석탄가스화기 시스템은 대상

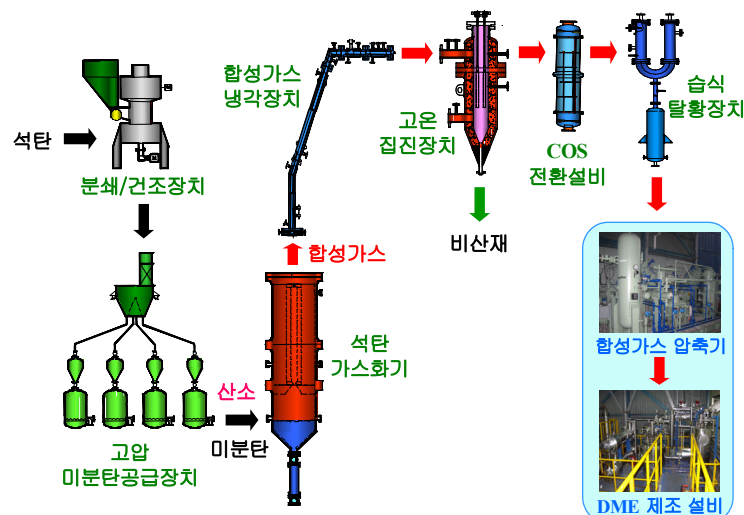


Fig. 2 석탄 합성가스 및 DME 제조시스템 공정 구성도

탄을 74μm 이하 크기로 분쇄하고 건조하는 석탄 분쇄/건조장치, 분쇄된 미분탄을 기류수송 방식에 의해 고온/고압으로 운전되는 석탄 가스화기에 공급하는 고압 미분탄공급장치, 미분탄과 산소의 고온/고압 가스화 반응에 의해 석탄 합성가스를 제조하고 불연분은 용융시켜 슬랙으로 배출하는 석탄가스화기, 가스화기에서 배출되는 고온의 합성가스를 정제설비의 처리온도까지 낮추기 위한 합성가스 냉각장치, 석탄 합성가스 중에 포함된 분진 및 산성가스(COS, H₂S)를 제거하기 위한 고온집진장치, COS 전환설비 및 습식세정장치 등으로 구성된다. 그리고, DME 제조시스템의 경우에는 정제된 청정 합성가스를 90기압 정도의 고압으로 압축하기 위한 합성가스 압축장치, 내부에

Cu/ZnO/Al₂O₃+r-Al₂O₃ 촉매층이 설치되어 220~260℃, 60기압 조건에서 운전되며 공급되는 합성가스를 DME로 전환시키기 위한 DME 전환반응기, DME 전환반응시 발생하는 강한 발열반응을 제어하기 위한 203℃ 정도의 가열 냉각수 공급장치 등으로 구성된다. Fig. 2는 이러한 DME 제조를 위한 전체시스템의 개략적인 공정 구성도를 나타낸 것이다.

실험은 석탄가스화기를 운전압력 3 kg/cm², 운전온도 1,400~1,450℃를 유지하는 상태에서

기류수송 방식에 의해 아역청탄 계열인 인도네시아 ROTO Middle탄을 40 kg/h 조건으로 공급하면서 석탄 합성가스를 제조하였으며, 제조된 고온/고압의 합성가스는 합성가스 냉각장치를 거친후 금속필터가 장착된 고온집진장치에서 분진을 제거하고 COS 전환설비와 습식세정장치를 통과하면서 황성분이 함유된 산성가스를 제거하였다. 그리고, 이러한 정제된 석탄 합성가스를 압축기를 이용하여 다시 90 kg/cm²까지 가압한 후 DME 전환반응기 후단에 설치된 압력조절밸브를 이용하여 60 kg/cm²으로 압력을 조절하면서 공급하였고, 내부에 장착된 Cu/ZnO/Al₂O₃ + r-Al₂O₃ 촉매층을 통과

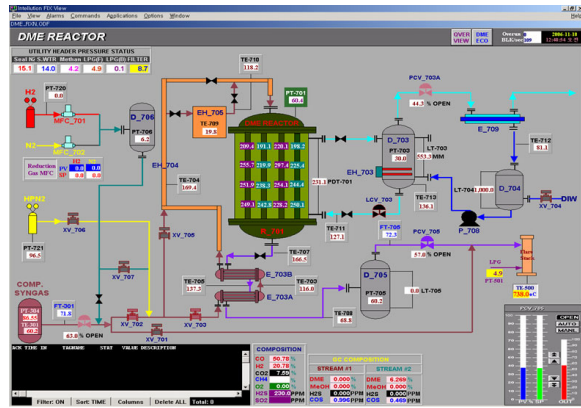


Fig. 3 DME 제조시스템의 운전화면

하면서 촉매와 합성가스가 접촉하며 합성가스의 DME이 전환이 이루어지도록 실험을 진행하였다. Fig. 3은 DME 제조시스템의 운전화면을 나타낸 것이다.

실험결과 및 토의

먼저 석탄가스화기 시스템을 이용한 양질의 합성가스 제조 실험에서는 Fig. 4에 나타낸 바와같이 석탄가스화기 운전압력 3 kg/cm², 운전온도 1,400~1,450℃ 조건에서 미분탄을 공급함에 따라 합성가스가 80~110 Nm³/h 생성되었음을 알 수 있다. 그리고, Fig. 5는 석탄가스화기에서 생성된 합성가스의 조성을 나타낸 그래프로서 정상운전시 부피비로 CO 42~50%, H₂ 14~20%, CO₂ 8~12% 범위에서 안정적으로 합성가스를 제조할 수 있었는데, 이 결과에서 합성가스의 조성을 제외한 나머지는 대부분 미분탄 기류수송을 위한 질소가스 성분이다.

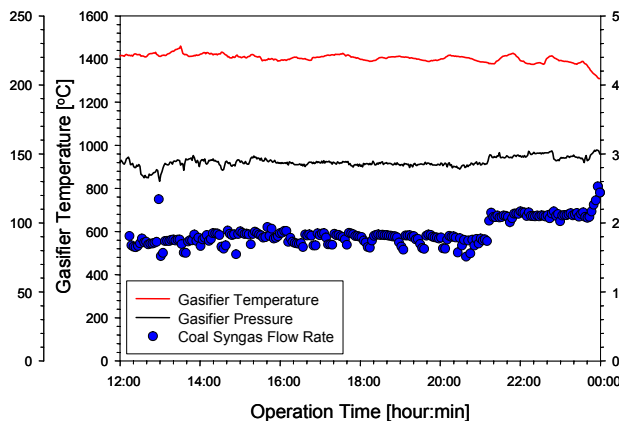


Fig. 4 석탄가스화기 운전 profile

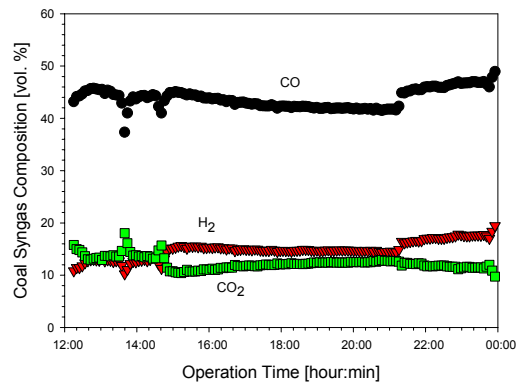


Fig. 5 생성된 석탄 합성가스 조성

다음으로 이렇게 생성된 CO와 H₂가 주성분인 양질의 합성가스를 고온집진장치와 습식

세정장치를 통과하여 정제하고 압축기를 이용하여 90 kg/cm^2 까지 가압한 후 DME 제조를 위하여 촉매층이 장착된 DME 전환반응기에 공급하였는데, Fig. 6에 나타내었듯이 DME 전환반응기가 $230\sim 260^\circ\text{C}$ 의 온도, 60 kg/cm^2 의 압력으로 운전되는 상태에서 압축기로부터 석탄 합성가스는 평균 $80 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 정도 공급이 진행되었다. 그리고, 이러한 조건에서 석탄 합성가스를 공급하며 DME 전환 실험을 진행한 결과, Fig. 7에서 알 수 있듯이 운전이 진행됨에 따라 약 6.36%(10.06 kg/h)의 DME를 제조할 수 있었으며 이때 메탄올은 거의 생성되지 않았다. 한편, DME는 합성가스 중 CO와 H_2 의 반응에 의해 생성되므로 6.36%의 수치는 초기 DME 전환 반응기로 유입되는 합성가스 중 H_2 가스의 농도를 기준으로 약 70% 정도의 DME 전환효율을 달성하였음을 나타내는 것이다.

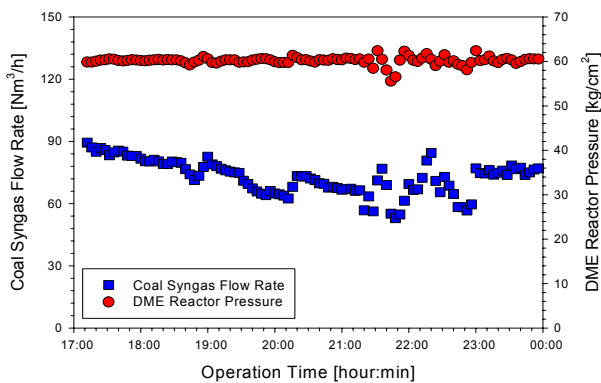


Fig. 6 DME 제조설비 운전 profile

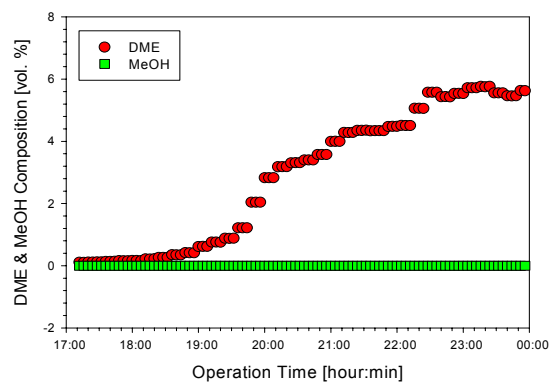


Fig. 7 제조된 DME 및 MeOH 조성

결론

본 연구에서는 석탄 합성가스로부터의 화학원료(DME) 제조 기술 개발을 위하여 인도네시아 ROTO Middle탄을 대상으로 석탄가스화기 시스템을 이용하는 양질의 합성가스 생성하고 이렇게 생성된 석탄 합성가스를 이용하여 DME를 제조하는 실험을 진행하였는데, 그 결과 석탄가스화기 운전온도 $1,400\sim 1,450^\circ\text{C}$, 운전압력 3 kg/cm^2 조건에서 CO 42~50%, H_2 14~20% 조성(CO: H_2 =2.5:1)의 합성가스를 생성할 수 있었다. 그리고, 이러한 석탄 합성가스를 고온집진장치와 습식세정장치에서 정제하고 다시 90 kg/cm^2 으로 압축한 후, DME 전환 반응기 운전온도 $230\sim 260^\circ\text{C}$, 운전압력 60 kg/cm^2 으로 유지하는 상태에서 합성가스 $80\sim 110 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 를 공급하며 석탄 합성가스의 DME 전환실험을 진행한 결과 6.36%(10.06 kg/h)의 DME를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. 이승중, 유영돈, 윤용승, "Development of DME Synthetic Technologies in Pilot-scale Coal Gasification System", 3rd Asian DME Conference, p.227~233 (2006)
2. 선우현범, "Prospect of DME Utilization as Clean Energy in Korea", Journal of the Korea DME Forum, 1(1), p.41~45 (2004)

감사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 신·재생에너지센터에서 지원하는 "석탄 가스화기로부터 발생된 합성가스를 사용한 화학원료 전환기술 개발" 과제의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.