합성가스 내 이산화탄소 흡착을 통한 저탄소 합성가스 이용 발전 연구

김수현, 유영돈, 서민혜, 김문현, 정우현, 김형택*, 최익환**
고등기술연구원, *아주대학교, **삼환이엔테크(주)

The study of power generation using low carbon content syngas by CO_2 adsorption

Su Hyun Kim, Youn Don Yoo, Min Hye Seo, Mun Hyun Kim, Woo Hyun Jung, Hyung Taek Kim*, IK Hwan Choi**
*Institute for Advanced Engineering, *Ajou University, **Sam Hwan EN Tech Co., Ltd*

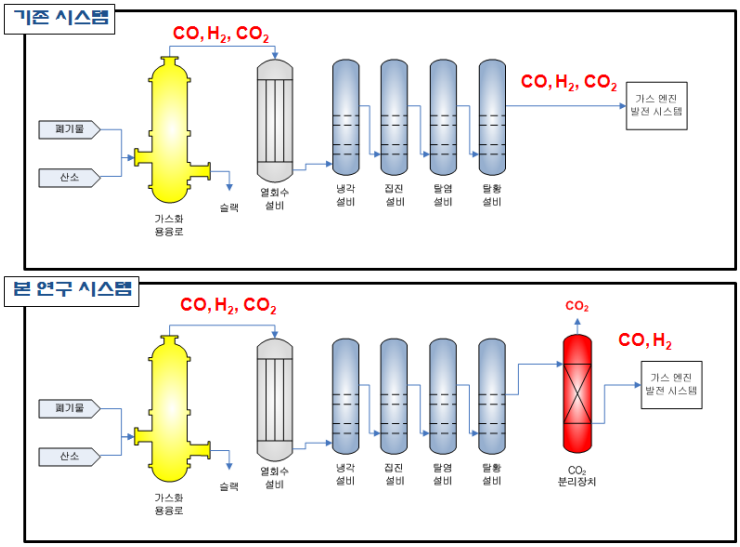
1. 서론

폐기물의 가스화 반응은 석탄과 같은 저급 화석 연료나 폐기물로부터 양질의 청정 연료를 얻으면서 기존의 폐기물 처리방법에서 문제가 되었던 2차 오염물질의 발생을 억제 할 수 있어 환경적인 측면과 에너지 이용의 효율적인 측면에서 장점을 갖는다. 특히, 폐기물 처리에 가스화 방법을 적용할 경우 기존 소각 처리에서 문제가 되었던 다이옥신과 같은 독성 유기물질의 배출을 원천적으로 저감할 수 있어 폐기물 무해화 처리를 위한 하나의 대안으로 여러 나라에서 활발히 상업화 공정이 개발되고 있다. 그러나 생성된 합성가스를 효과적으로 이용하기 위해서는 미량가스의 정제와 함께 CO_2 농도의 효과적인 제어가 동반되어야 한다. 이로부터 폐기물 가스화는 폐기물 내에 포함된 탄소와 수소가 주성분인 유기물을 CO, H_2 가스가 주성분인 합성가스로 전환하면서, 얻어진 합성가스는 청정 연료가스로 이용하여 발전하거나 C1 chemistry를 이용하여 유용한 화학 원료로 전환할 수 있다. 폐기물 가스화로 얻어진 합성가스의 주성분은 CO와 H_2 이나, 가스화 대상시료, 운전조건, 수성가스전환공정 등으로 포함량의 차이는 있지만, 상당부분의 CO_2를 포함하고 있다. 합성가스를 발전 등으로 이용할 경우 CO의 연소로 추가적인 CO_2가 발생하게 되는데, 합성가스 내에 포함된 CO_2를 사전에 분리한다면, 고효율 발전을 통한 CO_2 저감 및 추가적인 CO_2 배출량 감소 효과를 기대할 수 있다. 현재 우리나라는 세계 9위의 이산화탄소 배출국으로서, 전세계적인 관심분야인 이산화탄소 감축에 대한 실질적인 대안 절실히 필요한 시점이며, 향후 강화될 이산화탄소 배출규제에 대비하기 위한 실질적인 대안을 마련해야 하는 입장이다. 본 연구에서는 폐기물을 이용한 에너지 이용 및 이산화탄소 저감을 위해 폐기물 가스화에 의해 발생한 합성가스 내의 이산화탄소를 흡착방법을 적용하여 분리 후 가스엔진을 이용하여 발전하는 공정에 대한 연구를 수행하였다.

2. 폐기물 가스화 공정 및 합성가스내 이산화탄소 흡착에 사용된 흡착제 특성

폐기물 가스화 공정으로부터 얻어진 합성가스로부터 CO_2 제거를 통한 저탄소 함유 합성가스를 제조하고, 저탄소 합성가스를 이용한 가스엔진 이용 발전 기술개발을 위해 우선, 폐기물 가스화 반응으로부터 발생한 합성가스 내의 CO_2 분리 연구를 수행하였다. 이산화탄소를 분리하는 기술에는 흡수법, 흡착법, 막분리법, 심냉법 등이 있는데, 이산화탄소 분리 대상 가스의 조성 및 발생량, 공정의 온도 및 압력 등을 고려하여 적합한 공정을 선택하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 폐기물 가스화를 통해 발생된 CO, H_2, CO_2가 주성분인 합성가스내에서 CO_2를 분리하는 것을 목적으로 하며, 합성가스 내의 CO_2 분리와 CO_2의 농도, 폐기물 가스화 용융 설비에 적용 가능한 규모등을 고려하여 흡착법을 적용한 이산화탄소 분리에 초점을 두었다.

본 연구에서 대상으로 한 폐기물 가스화 시스템의 기존 공정은 [그림 1]에 나타난 바와 같이 폐기물 가스화 공정, 가스엔진에 사용하기 적절한 수준의 합성가스 정제공정, 가스엔진 발전으로 이루어져 있으며, 본 연구에서는 기존 공정의 가스엔진 발전 전에 CO_2를 제거함으로써 가스엔진 발전후에 배출되는 가스내의 CO_2 배출량 저감을 목표로 하고 있다.

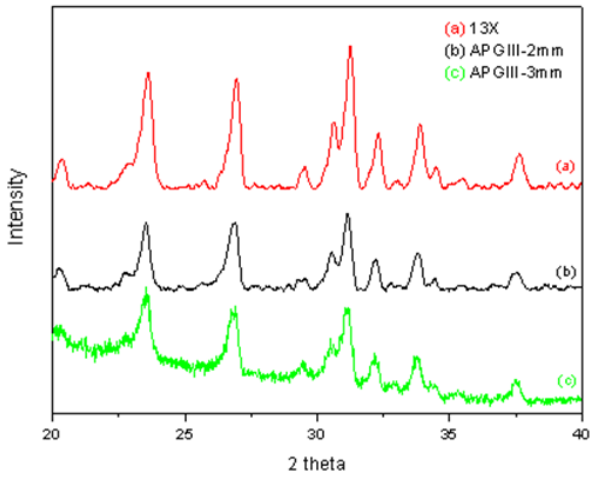


[그림 1] 본 연구에서 대상으로 하는 폐기물 가스화 시스템

본 연구에서는 CO, H_2, CO_2가 주성분인 합성가스에서 CO_2를 선택적으로 분리하기 위하여 상용 흡착제를 이용한 CO_2 흡착성능 분석을 진행하였다. 사용한 흡착제 흡착제의 물리적 특성분석 결과를 <표 1>에 나타내었다. 흡착제의 비표면적은 418 m^2/g이며, 평균 pore의 직경은 0.76Å이었다. XRF 분석결과 Na 및 SiO_2, Al_2O_3를 주성분으로 하고 있으며, 크기가 다른 2종의 상용흡착제와 13X 파우더에 대한 XRD 분석결과 [그림 2]에 나타난 바와 같이 흡착제의 주원료는 Na를 포함하고 있는 X-zeolite임을 확인하였다.

<표 1> 흡착성능 시험에 사용한 상용 흡착제의 물리적 성상 분석결과

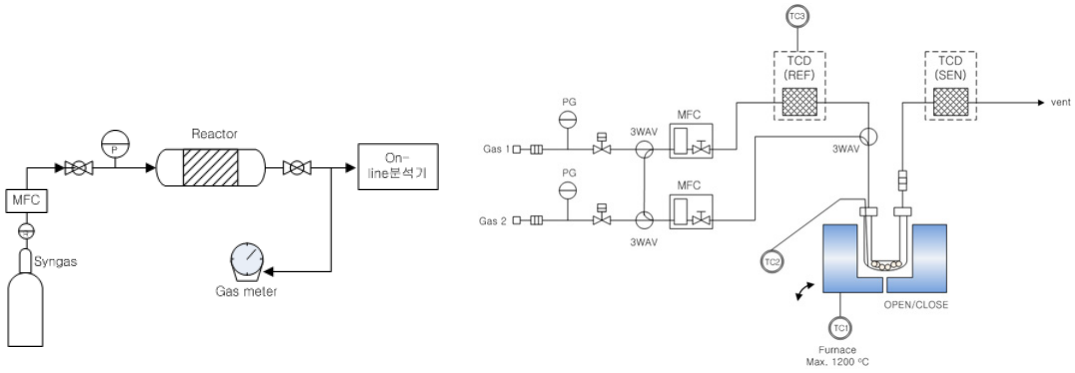
Property		Adsorbent(APG Ⅲ, 3 mm)
흡착제 사진		
Bulk density(kg/m^3)		609
BET surface area(m^2/g)		418
Average pore diameter(Å)		0.76
Maximum pore volume(cm^3/g)		0.16
XRF anlaysis (wt.%)	Na_2O	19.15
	MgO	2.05
	Al_2O_3	29.55
	SiO_3	46.95
	K_2O	0.24
	CaO	0.77
	Fe_2O_3	0.31
	CuO	0.17
	Si/Al	1.59



[그림 2] 상용흡착제 및 13X 파우더의 XRD 결과

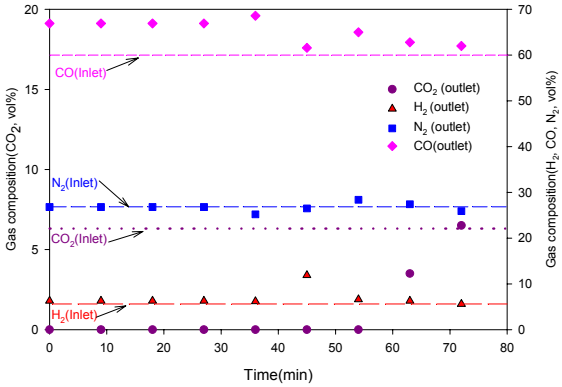
3. 합성가스 내 이산화탄소 분리를 위한 흡착 실험

본 연구에서는 합성가스 내 CO_2 분리를 위해 선택한 상용 흡착제를 대상으로 CO, H_2, CO_2가 주성분인 합성가스 내 CO_2 흡착 특성을 파악하였다. CO_2 흡착 특성을 파악하기 위하여 Lab-scale 실험장치를 이용한 흡착 성능 실험과 흡착제의 흡착성능 분석시 일반적으로 사용되는 TPD(Temperature programmed desorption)방법을 이용한 흡착성능 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 Lab-scale 실험장치와 TPD 분석장치의 간략한 구성도를 [그림 3]에 나타내었다.

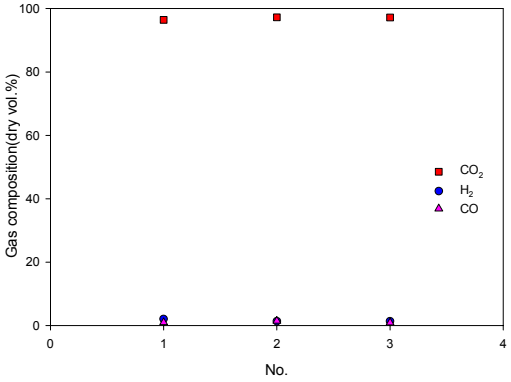


[그림 3] Lab-scale CO_2 흡착실험 장치(좌) 및 TPD 분석장치(우)

본 연구에서 선택한 상용 흡착제의 CO, H_2, CO_2 가스 내의 CO_2 선택적 흡착여부를 판단하기 위한 실험을 진행하였으며, 그 결과를 [그림 4]에 나타내었다. 실험에 사용한 합성가스의 조성은 CO 59.4%, H2 5.9%, CO2 6.8%, N2 27.9% 였으며, 실험진행시 SV가 1800 1/h인 경우에는 순간적으로 흡착제가 흡착할 수 있는 CO_2의 양을 초과하여 흡착여부를 판단할 수 없었기 때문에 SV값을 낮추어 실험을 진행하였으며, 나머지 두 조건인 SV 703 1/h과 351 1/h의 경우에는 합성가스가 흡착제를 통과한 후 배출되는 가스조성에서 CO_2 농도가 측정되지 않다가 시간이 지나면서 흡착제의 흡착능력이 낮아지면서 CO_2의 농도가 증가하였다. 또한 흡착제를 통과한 후 배출되는 합성가스의 농도 분석결과(SV=351 1/h 조건)와 [그림 5]에 나타낸 바와 같이 흡착 실험 종료 후 충진하였던 흡착제를 가열하여 발생되는 가스 농도 분석결과를 바탕으로 본 연구에서 선택한 흡착제가 합성가스 내의 CO_2를 선택적으로 흡착하는 것으로 판단할 수 있었다.



[그림 4] 흡착제 통과후 배출되는 가스 조성 분석결과



[그림 5] 흡착실험 후 사용한 흡착제 가열시 발생되는 가스 조성분석결과

Lab 장치 및 TPD 분석을 통한 상용 흡착제의 흡착성능 분석결과를 요약하면, 성능 분석에 사용한 흡착제는 2 mm, 3 mm 크기의 두 종류였으며, lab 장치와 TPD 분석을 이용하여 각각의 흡착제에 대한 이산화탄소 흡착 특성을 파악하였고, 실험결과는 <표 2>에 정리하였다. 실험 방법 및 실험에 사용한 가스의 성상에 따라 흡착성능 결과가 다소 다르게 나타났지만, 2 mm 흡착제의 경우 3 mm 흡착제보다 흡착 성능이 2~4 배 정도 높은 것으로 나타났다. 또한 가압조건에서 흡착을 진행하는 경우 5기압에서의 흡착성능이 상압에서의 흡착성능에 비해 약 1.2배정도 증가하는데 그쳐 본 연구에서 대상으로 하는 상용흡착제의 경우는 압력 증가에 비례하여 흡착량이 증가하지는 않는 것으로 나타났으며, 이 결과는 기존에 발표된 연구결과에서도 확인할 수 있다.

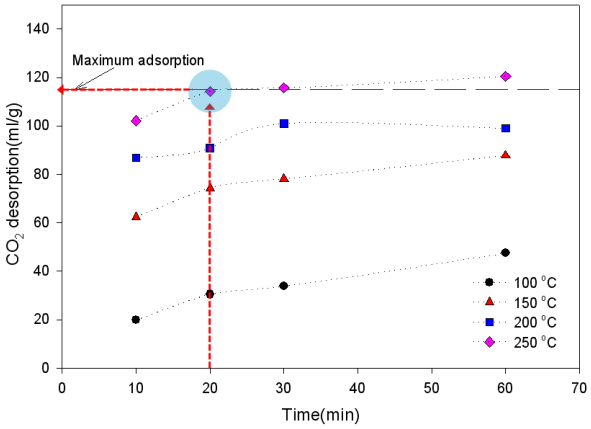
<표 2> 상용 흡착제의 흡착성능 실험 결과

흡착제 크기(mm)	Gas type	Gas composition	실험방법	흡착량(ml/g)
3	syngas	CO_2 6.8%/H_2 5.9% /CO 59.4%/N_2 27.9%	lab-scale 장치	28.1
	CO_2 gas	CO_2 1%/He bal.	TPD	24.1
2	CO_2 gas	CO_2 1%/He bal.	TPD	115
	CO_2 gas	CO_2 30%/He bal.	TPD	122
	syngas	CO_2 1%/H_2 1%/CO1%	TPD	82
	syngas	CO_2 30%/H_2 30%/CO30%	TPD	87.6
	syngas	$CO_2$30%/$H_2$30%/CO30% (상압조건)	lab-scale 장치	57.9
	syngas	CO_2 30%/$H_2$30%/CO30% (가압조건-5 atm)	lab-scale 장치	71.1

4. 합성가스 내 이산화탄소 분리를 위한 탈착 실험

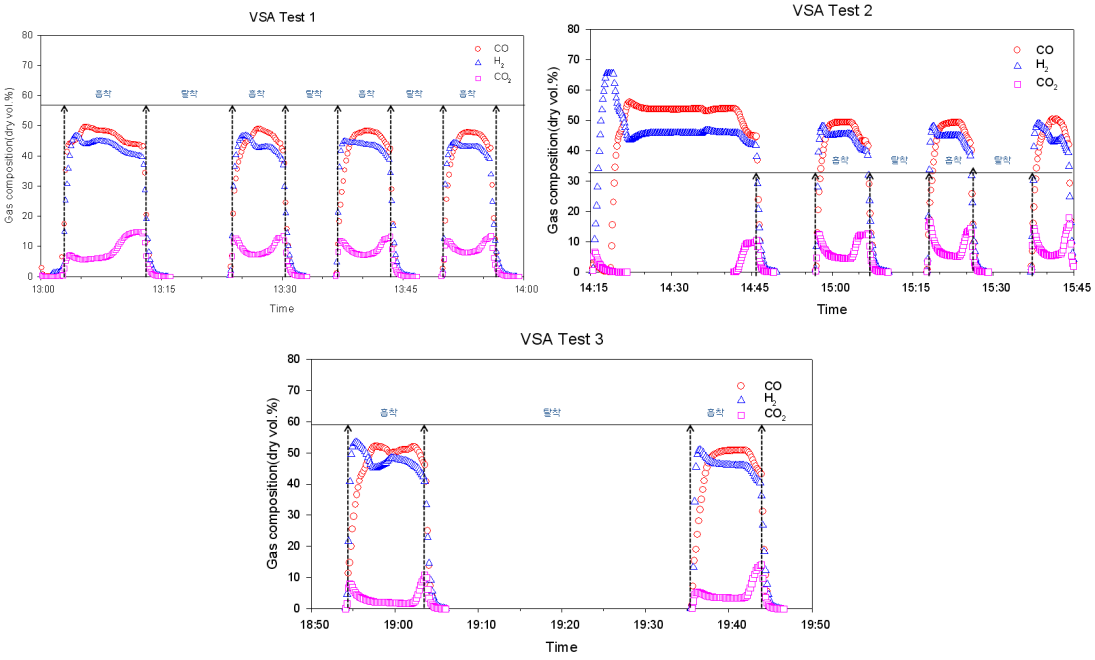
본 연구에서는 합성가스 내 이산화탄소 분리를 위해 흡착방법을 적용하였으며, 흡착제의 반복적인 사용을 위하여 흡착된 CO_2의 최적 탈착온도와 시간에 대한 실험을 수행하였다. 탈착되는 반응온도를 100, 150, 200, 250 ℃로 변화시켜 실험하였으며, 각 반응온도에서의 유지시간을 10, 20, 30, 60 min으로 하였으며, 실험결과를 [그림 6]에 나타내었다. 탈착온도가 100 ℃인 경우 100 ℃에서 10 min간 유지하였을 때에는 흡착된 CO_2 중 17.2% 정도만 탈착되는 것을 알 수 있었고, 60 min을 유지하였을 경우에는 41.3%가 탈착되는 것으로 나타났

다. 150 ℃에서는 흡착된 CO_2 중 최대 76.4%, 200 ℃에서는 최대 86.1%가 탈착되는 것을 각각 확인하였다. 250 ℃에서는 흡착된 CO_2의 대부분이 탈착되는 것으로 나타났다. 특히 250 ℃의 온도유지시간이 10 min이 지나면 88.8%의 CO_2가 탈착되고, 20 min의 경우에는 거의 100%에 달하는 것으로 조사되어 온도를 높여 탈착을 진행하는 TSA(Temperature Swing Adsorption)를 적용할 경우 본 연구의 흡착제 재생을 위한 탈착조건은 250 ℃, 20 min 인 것으로 판단하였다. 그러나, 흡착제에 흡착된 이산화탄소의 탈착을 위해 250 ℃에서 25분간을 유지하기 위해서는 현실적으로 많은 제한조건이 따르며, 보다 효율적인 탈착조건을 결정하기 위해 VSA(Vacuum Swing Adsorption)과의 조합을 검토하였다.



[그림 6] 상용 흡착제의 온도에 따른 탈착성능

[그림 7]에 VSA 방법을이용한 탈착실험 결과를 나타내었다. 진공을 걸어 탈착하는 시간을 달리하여 흡착 및 탈착성능을 분석한 결과 안정적인 흡착성능을 유지하기 위해서는 흡착시간 대비 탈착시간은 3배정도 필요한 것으로 나타났으며, 이는 VSA 방법으로 흡착공정을 구성할 경우 흡착탑 1 train에 탈착탑 3 train의 구성이 필요하다는 것으로 판단할 수 있다.



[그림 7] VSA 방법을 이용한 탈착실험 결과

5. 결론

본 연구에서는 폐기물 가스화 공정으로부터 얻어진 합성가스로부터 CO_2 제거를 통한 저탄소 함유 합성가스를 제조하고, 저탄소 합성가스를 이용한 가스엔진 이용 발전 기술개발을 위해 폐기물 가스화 반응으로부터 발생한 합성가스 내의 CO_2 분리 연구를 수행하였다. 합성가스 내의 CO_2 분리와 CO_2의 농도, 폐기물 가스화 용융 설비에 적용 가능한 규모 등을 고려하여 흡착법을 적용한 이산화탄소 분리에 초점을 두었으며, 본 연구에서 선택한 상용흡착제에 대한 흡착 성능 및 탈착성능 분석, 탈착방법 등에 대한 실험을 수행하였다. 흡착성능은 합성가스의 조성 및 실험방법에 따라 차이는 있으나 CO 30%, H_2 30%, CO_2 30% 조성의 합성가스를 상압에서 흡착하는 경우 흡착제 1 g당 약 57.9~87.6 ml의 CO_2를 흡착할 수 있는 것으로 나타났으며, 압력에 따라서는 흡착성능이 비례하지는 않는 것으로 나타났다. 탈착성능에 대한 실험 결과, TSA 방법을 적용할 경우는 250℃에서 약 20분정도 유지하여야 흡착된 CO_2를 거의 탈착할 수 있는 것으로 나타났으며, VSA 방법을 적용할 경우는 흡착시간 대비 탈착시간이 약 3배가 필요함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 흡착 및 탈착 성능 실험 결과를 통해 폐기물 가스화 반응으로부터 생성된 합성가스 내의 이산화탄소 분리를 통한 저탄소 합성가스 발전을 위해 적용할 이산화탄소 흡착공정은 상압에서 흡착하고, 탈착은 TSA 방법과 VSA 방법을 조합하여 구성하는 것이 안정적인 흡착, 탈착성능 유지가 가능할 것으로 판단하였다.

6. 참고문헌

1) Yakusheva, et al., J. Appli. Chem. USSR, 59, 1114 (1987)
2) MOF와 메조탄소질을 이용한 이산화탄소 분리기술개발, 안화승, 제2회 기후변화협약대응 연구개발사업 범부처 합동워크샵 발표자료, 2008

후 기

본 연구는 환경부 차세대 핵심 환경기술 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.