

가스하이드레이트 방법을 이용한 연소전 탈탄소화 기술

*강 경찬¹⁾, 이 진우²⁾, 이 만식³⁾, 김 영석⁴⁾, **이 주동⁵⁾

CO₂ Capture in Pre-Combustion using Principles of Gas hydrate Formation

*Kyung Chan Kang, Jin Woo Lee, Man Sik Lee, Young Seok Kim, **Ju Dong Lee

Key words : Gas Hydrate(가스 하이드레이트), Pre-combustion capture(연소전 회수), CO₂(이산화탄소), Promoter(촉진제), SF₆(육불화황)

Abstract : CO₂ 분리는 크게 연소전 탈탄소화(pre-combustion capture)와 연소후 포획(post-combustion capture)으로 나누어지는데, post-combustion capture는 연료가 연소하면 N₂와 CO₂가 남게 되고 흡수나, 흡착, 막분리 등을 이용해서 CO₂를 분리하는 것이고, Pre-combustion capture(연소전 회수)는 연소 전에 이산화탄소가 발생되지 않도록 하는 기술로써, 부분 산화나 개질 및 수성가스 변위반응 등이 포함되며 생성된 수소와 이산화탄소를 분리하여 수소를 생산하는 기술(CO₂/H₂분리가 핵심)이다. 우리나라는 대부분 연소후 포획 위주로 많은 연구가 진행되어 왔지만, 최근 고유가 시장이 형성되면서 석탄화력발전 및 복합가스발전(IGCC)에 필요한 연소전 탈탄소화(H₂/CO₂ 가스로부터 CO₂ 회수) 연구에 산업적 관심이 급상승 되고 있다. 특히, Pre-combustion 과정에서는 높은 자체압력(약 2.5 - 5.0MPa)과 비교적 높은 농도의 CO₂(약 40%의)가 발생되기 때문에, 연소전 탈탄소화는 가스하이드레이트 형성/분해 원리가 가장 잘 적용될 수 있는 기술이라 할 수 있다. 본 연구에서는 비교적 저압 조건에서도 하이드레이트를 보다 쉽게 형성시키는 촉진제를 이용하여 CO₂/H₂ 혼합 가스 중 CO₂를 분리하는 실험을 수행하였다.

1. 서론

화력발전이 많은 비중을 차지하는 전력생산 산업은 온실가스(CO₂)의 최대 배출 원으로써 기후 변화협약에 대응하고 증가하는 전력 수요를 감당하기 위해 전력생산 분야의 CO₂ 회수 및 공정 개선 연구가 많이 수행되고 있다. 특히 현재 연구되고 있는 전력분야의 대표적인 CO₂ 회수기술은 연소 후 포집(Post-combustion capture), 순산소 연소(Oxy-fuel combustion), 연소 전 탈탄소화(Pre-combustion capture) 3가지로 구분된다.

순산소 연소는 공기 중의 질소를 선 배제한 산소를 산화제로 사용하는 기술로서 배기가스의 대부분이 이산화탄소와 수증기만으로 구성되어 응축 및 후처리 공정을 통해 CO₂를 분리하는 것이다. Post-combustion capture(연소후 포집)는 연료가 연소하면 N₂와 CO₂가 남게 되고, 흡수나 흡착, 막분리 등을 이용해서 CO₂를 분리하는 것이며, Pre-combustion capture(연소전 회수)는 연소 전에 이산화탄소가 발생되지 않도록 하는 기술로써, 부분 산화나 개질 및 수성가스 변위반응 등이 포함되며 생성된 수소와 이산화탄소를 분리하여 수소를 생산하는 기술로써 CO₂와 H₂분리가 핵심이다. 특히 석탄가스화복합발전(IGCC) 기술과 연

계하여 CO₂를 회수할 수 있는 방법이 연소 전 탈탄소화 기술이다. 가스화 된 석탄가스에 Water-Gas Shift 반응과, CO₂ 분리를 적용하여 얻어진 탈탄소화된 연료를 통해서 전력을 생산한다. 이중 핵심은 CO₂ 분리공정으로 적용될 수 있는 기술로서 Membrane Reactor, SOFC 그리고 Gas Hydrate가 있으나 아직까지 우리나라에는 Gas Hydrate 기술은 전무한 형편이다.⁽¹⁾

- 1) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : kckang@kitech.re.kr
Tel : (051)957-9302 Fax : (051)974-9305
- 2) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : leeju14@kitech.re.kr
Tel : (051)957-9303 Fax : (051)974-9305
- 3) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : lms5440@kitech.re.kr
Tel : (051)957-9267 Fax : (051)974-9305
- 4) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : kimtree@kitech.re.kr
Tel : (051)957-9276 Fax : (051)974-9305
- 5) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : julee@kitech.re.kr
Tel : (051)957-9274 Fax : (051)974-9305

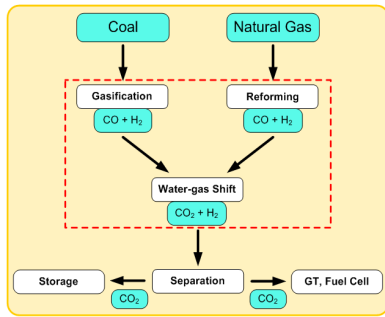


Fig. 1 CO₂ Capture in Pre-combustion

가스 하이드레이트(gas hydrate)는 메탄, 이산화탄소, 질소 등 저분자량의 기체 분자가 고압과 저온의 조건하에서 물 분자로 형성되는 동공(cavity)내에 물리적으로 포집되어 생성되는 안정된 결정체이다. 특히 저온과 고압의 조건에서 수소 결합을 하는 주체 분자(host molecule)인 물 분자의 고상 격자(lattice)내에 하이드레이트 형성자 또는 객체 분자(guest molecule)인 기체 분자가 포집되는 것으로 현재 100개 이상의 기체 분자가 하이드레이트를 형성하며, 외관상 얼음과 비슷하지만 결정구조는 객체의 크기와 모양에 따라 크게 구조 I, 구조 II, 구조 H 세 가지 형태의 구조를 가지는 것으로 알려져 있다.⁽²⁾

본 연구에서는 이러한 하이드레이트의 형성 및 해리 원리를 이용하여 정온/정압 조건에서 CO₂/H₂ 하이드레이트를 제조하였고, 하이드레이트 형성 촉진제를 첨가해 보다 효율적인 CO₂ 분리가 가능하게 하였으며, 이 과정에서 CO₂ 회수율을 측정하였다. 이러한 연구는 연소전 탄소화 기술에서의 CO₂ 회수 분리에 대한 핵심 연구임과 동시에 탄소배출권 규제에 실질적인 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험장치 및 방법

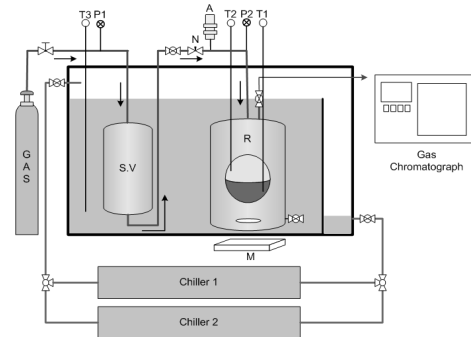
2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험 장치는 Fig.2와 Fig.3과 같이 구성되어 있다. 반응기(R)는 회분식으로 SUS 316 재질을 사용하여 충분한 고압에 견디게 설계하였다. Fig. 3에서 보여주는 것과 같이 용기 내부 관찰이 용이하도록 석영창을 앞뒤로 설치하였다. 반응기의 온도는 수면높이가 일정하게 유지되는 일수식 수조에 반응기가 완전히 잠기게 하여 수온의 조절을 통해 제어하도록 설계하였다. 온도를 단시간에 제어할 수 있도록 두 개의 항온조를 구성하였으며, 밸브 및 배관시스템으로 연결되고 그 사이를 냉매가 직접 순환하게 하였다. 이 수조의 외벽은 투명한 아크릴로 만들어 외부로부터 육안 및 현미경을 통한 관찰이 가능하도록 하였다. 온도는 총 4개의 구리-콘스탄탄 열전대(Omega, ± 0.10K)를 설치하였으며, 반응기

내부 기체부분과 액체부분 그리고 나머지 두 개는 수조의 온도 측정을 위해 사용하였다.

모든 반응은 정압반응으로 물속에 용해되거나 하이드레이트 형성으로 인해 소모되는 gas의 공급을 위해 actuator를 이용하여 gas를 공급하였고, 정밀도를 높이기 위해 actuator와 반응기 사이에 needle valve를 설치하였다.

효율적인 교반을 위해 용기의 내부에 자석 컷개(magnetic bar)를 설치하고 수조의 외부에서 자력으로 구동하여 하이드레이트 형성을 유도하였다. 또한, 자석 컷개로 인해 형성되는 소용돌이 형성 방해 및 기-액 계면에 형성된 하이드레이트 입자의 원활한 섞임을 유도하기 위해 방해판(baffle)을 설치하였으며, 방해판은 Fig. 3과 같이 3개의 다리와 수평바로 구성하였다.



| | | | |
|-----|------------------|----|------------------|
| R | Reactor | P1 | S.V pressure |
| S.V | Supply Vessel | P2 | R pressure |
| A | Actuator | T1 | Liq. phase temp. |
| N | Needle valve | T2 | Gas phase temp. |
| M | Magnetic stirrer | T3 | Water bath temp. |

Fig. 2 Experimental apparatus Baffle

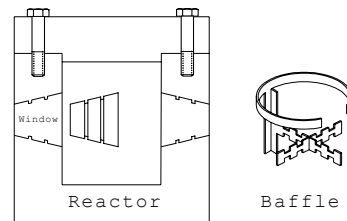


Fig. 3 Reactor with Baffle

2.2 실험방법

실험에 사용된 하이드레이트 형성촉진제 중 SF₆는 99.9% 순도의 가스를 사용하고, 순수한 물과 (주)PS CHEM 에서 공급한 CO₂/H₂ 혼합기체만을 사용하여 하이드레이트 형성 실험을 수행하였다. 실험은 먼저 반응기 내부의 습기와 먼지를 완전히 제거하고 반응기를 조립한 뒤, 일정량의 순수한 물을 반응기 내에 주입하였다. 이어서 수조의 온도를 제어하여 반응기의 내부 온도가 설정한 초기온도에 이르도록 한 뒤, CO₂/H₂ 혼합기

체를 용기 내부에 충전하고, 방출하는 플러싱 과정을 반복하였다. 반응기에 CO₂/H₂ 혼합기체와 5% SF₆를 채우고 자석 젓개를 활용하여 교반을 시작하면서 온도와 가스 충전율(mol수)을 10초 간격으로 자동 기록하였다. 하이드레이트 형성이 진행됨에 따라 반응기내의 소모되는 CO₂/H₂ 혼합기체의 몰수는 가스공급 용기(Supply Vessel)의 압력 변화를 이용하여 계산하였고, 이때 압축인자(Compressibility factor) 계산은 Pitzer's correlation 방법을 이용하였다.^[3]

$$\Delta n = V_{SV} \left(\frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{SV} \left(\frac{P}{zRT} \right)_t$$

초기 공급되는 혼합기체의 조성 및 하이드레이트 형성 시 조성의 변화는 가스크로마토그래피(Varian CP 3800, TCD)를 사용하여 분석하였다. 또한 분석을 통해 확인한 결과 본 실험에 공급된 혼합가스의 초기조성은 CO₂(40±0.5%)/H₂(60±0.5%)로 석탄가스화복합발전(IGCC) 공정에서 배출되는 40%CO₂, 60%H₂와 같은 조성이었다.^[4,5]

3. 결과 및 고찰

3.1 CO₂/H₂ 하이드레이트 형성

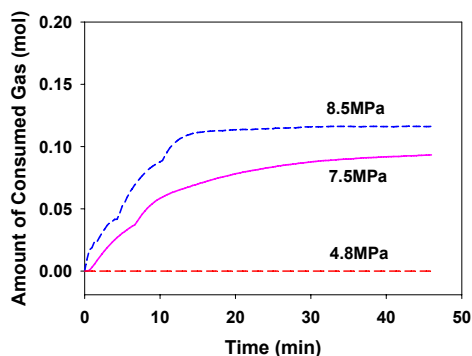


Fig. 4 CO₂/H₂ Hydrate formation rate with pure water at 273.75K

Fig.4는 273.75K, 4.8MPa, 7.5MPa, 8.5MPa 조건에서 pure water CO₂/H₂ 혼합기체 하이드레이트 형성에 대한 결과이다. 예상한 바와 같이 동일한 온도조건에서 압력이 클수록 하이드레이트 형성속도가 빨라짐을 고찰하였다. 특히, 7.5MPa 조건에서는 하이드레이트를 형성하고 가스 소모속도가 점차 증가하는 양상을 띠는 반면, 8.5MPa 조건에서는 약 0.11mol의 가스가 소모된 이후 더 이상 하이드레이트 반응이 진행되지 않았다. 또한, 동일한 온도조건(273.75K)중 4.8MPa에서는 하이드레이트가 형성되지 않았는데, 이는 CO₂/H₂ 혼합기체를 이용해 유사한 조건에서 진행된 가스하이드레이트 상평형 실험 결과와 동일하다.^[6]

3.2 Propane 첨가시 하이드레이트 형성 비교

273.75K, 4.8MPa 조건에서 CO₂/H₂ 혼합기체 하이드레이트는 형성되지 않았지만, Fig.6에서 같이 2.5% propane 첨가시 3.8MPa와 4.8MPa 조건에서 CO₂/H₂ 혼합기체 하이드레이트가 모두 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 논문에 제시된 바와 같이 첨가된 propane에 의해 하이드레이트 구조가 변경되었을 가능성이 크며,^[6] 2.5% propane 첨가는 주어진 온도에서 약 3MPa 이상으로 하이드레이트 형성 조건을 완화시키는 것으로 나타났다. 또한, 동일한 양의 propane이 주입될 때 3.8MPa보다 4.8MPa에서 CO₂/H₂ 하이드레이트의 형성속도가 증가하는 것으로 나타났다.

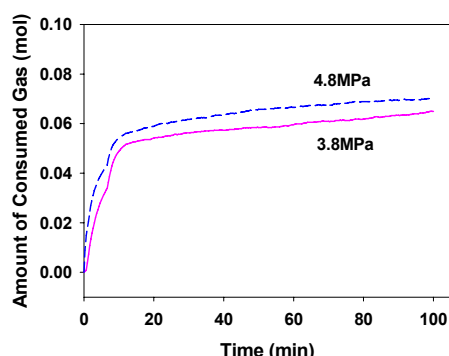


Fig. 5 CO₂/H₂ Hydrate formation rate with C₃H₈ at 273.75K

3.3 SF₆ 첨가시 하이드레이트 형성 비교

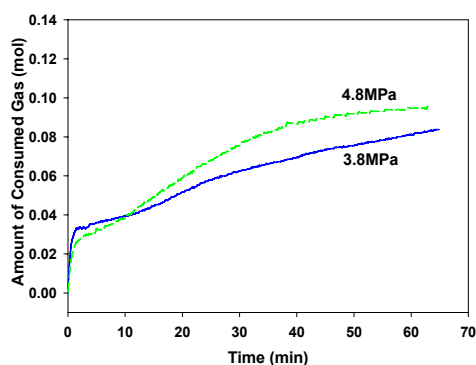


Fig. 6 CO₂/H₂ Hydrate formation rate with SF₆ at 273.75K

Fig.6은 273.75K, 3.8MPa, 4.8MPa 조건에서 5% SF₆ 첨가시 CO₂/H₂ 혼합기체 하이드레이트 형성을 비교한 결과이다. 동일한 SF₆ 주입량과 온도 조건에서 초기의 CO₂/H₂ 하이드레이트 형성속도는 4.8MPa보다 3.8MPa에서 더 빠르게 나타났지만, CO₂/H₂ 혼합기체의 소모량은 4.8MPa에서 크게 나타났다.

3.4 실험결과 비교

Fig. 7은 하이드레이트 형성 촉진제로써 SF₆와 propane을 비교한 결과로 y축의 가스소모량은 실험 중 주입된 물의 양이 달라 객관적인 비교를 하기위해 물의 단위 부피당 가스소모량(mol/ml)으로 나타내었다. SF₆ 첨가시 propane과 달리 하이드레이트의 형성반응이 고속과 저속이 단계적으로 일어나는 경향을 나타내었다. 이는 하이드레이트 형성 격자 내부로 혼합가스가 충전 될 때 SF₆에 의해 충전 속도가 달라지기 때문인 것으로 사료된다. 반대로 propane의 경우는 반응 약 18분 후부터 하이드레이트 형성반응이 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다.

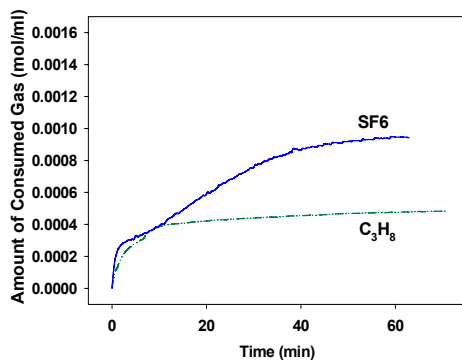


Fig. 7 Comparison of CO₂/H₂ hydrate formation rates with the addition of C₃H₈ and SF₆ (273.75K, 4.8MPa)

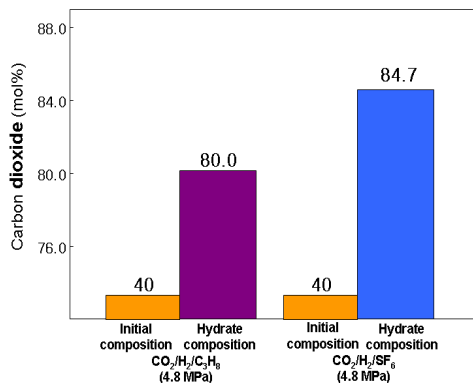


Fig. 8 CO₂ Separation rate with the addition of C₃H₈ and SF₆ (273.75K, 4.8MPa)

반응시간 15분까지 큰 차이가 없지만, 15분 이후로 SF₆에 의해 가스하이드레이트 형성에 소모되는 CO₂/H₂ 혼합기체량이 급격히 증가하고, 반응 시간 60분에는 CO₂/H₂ 혼합기체 소모량이 propane에 비해 2배가 되는 것을 알 수 있다. Fig.8는 약 1시간 동안 속도론 실험을 수행한 후 가스하이드레이트로부터 해리된 가스의 조성을 GC로 분석하여 초기조성과 비교한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 하이드레이트 형성원리를 이용한 비교 실험에서 SF₆ 첨가는 더 좋은 CO₂ 분리효율을 나타내었다. 앞 절에서 설명된 바와 같이 하이드레

이트 형성원리를 이용한 CO₂/H₂로부터 CO₂ 분리에는 높은 압력이 요구된다. 하지만, C₃H₈ 또는 SF₆의 첨가는 하이드레이트 구조변이를 유발할 수 있고, 주어진 온도에서 압력조건을 획기적으로 낮출 수 있기 때문에 경제적인 CO₂ 분리가 가능할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 이러한 원리로 SF₆ 첨가에 대한 하이드레이트 속도론 연구를 수행하여 SF₆가 좋은 gas promoter로 사용될 수 있음을 고찰하였다.

4. 결론

연소전 공정의 발생가스 조성 및 압력과 유사한 조건에서 CO₂ 분리를 위해 다양한 하이드레이트 형성 촉진제를 첨가하여 하이드레이트 형성에 대한 비교 실험을 수행하였고, 결과는 다음과 같다.

1. 촉진제가 첨가될 때 CO₂/H₂ 혼합기체 하이드레이트 형성 상평형이 이동되어 압력과 온도에 관련된 하이드레이트 형성 조건이 pure water 보다 완화되는 것으로 나타났다.
2. C₃H₈ 또는 SF₆의 첨가로 하이드레이트의 구조변이를 유발할 수 있고, 주어진 온도에서 압력조건을 획기적으로 낮출 수 있기 때문에 경제적인 CO₂ 분리가 가능할 것으로 사료된다.
3. SF₆ 첨가에 대한 하이드레이트 속도론 연구를 수행하여 SF₆가 좋은 gas promoter로 사용될 수 있음을 고찰하였다.

후기

본 연구는 지식경제부의 에너지자원기술개발 사업지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

- [1] 김종수, 2007, "기후변화와 CO₂ 회수 기술", News & Information for Chemical Engineers, Vol.25, No5.
- [2] Sloan, E.D., 1998, "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd ed., Marcel Dekker, New York.
- [3] Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M. 2001, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill Inc., New York.
- [4] Kikkinides E.S., R.T. Yang and S.H. Cho, 1993, "Concentration and Recovery of CO₂ from Flue-Gas by Pressure Swing Adsorption", Ind Eng Chem Res, Vol.32, No.11, pp.2714-2720.
- [5] Hendriks C.B., K.; Turkenburg, W., 1990, "Climate and Energy", Dordre, The Netherlands.
- [6] Kumar, R., Wu, H., Englezos, P., 2006, "Incipient hydrate phase equilibrium for gas mixtures containing hydrogen, carbon dioxide and propane", Fluid Phase Equ., No.244, pp.167-171.