

합성가스로부터 연료전지급 수소의 직접 생산을 위한 흡착분리 반응 동시 공정

**이 기봉¹⁾, 전 상구²⁾, 나 정걸³⁾, 류 호정⁴⁾

Novel Sorption Enhanced Reaction Process for Direct Production of Fuel-Cell Grade H₂ from Synthesis Gas

**Ki Bong Lee, Sang Goo Jeon, Jeong Geol Na, Ho Jung Ryu

Key words : Hydrogen production(수소생산), Sorption enhanced reaction(흡착분리동시반응), Carbon dioxide(이산화탄소), Synthesis gas(합성가스), Fuel-cell grade(연료전지급)

Abstract : 수소는 지구상에 풍부하게 존재하는 원소로 최근 수소경제시대에 대한 기대와 함께 청정 에너지 carrier로 주목받고 있다. 본 연구에서는 고순도 수소 생산을 위해 water gas shift (WGS) 반응과 CO₂의 분리를 하나의 unit operation의 형태로 수행하는 신개념의 thermal swing sorption enhanced reaction (TSSEER) 공정의 타당성을 테스트하는데 목적을 두고 있다. Le Chatelier 원리를 기본으로 하는 흡착분리 동시 반응 (sorption enhanced reaction, SER)에서는 수소생산 반응의 열역학적 한계를 극복할 수 있고 정반응의 속도를 증대시킬 수 있다. 본 연구에서는 K₂CO₃가 첨가된 hydrotalcite에 대한 고온에서의 CO₂ 화학흡착 평형 및 거동 데이터를 실험을 통하여 측정하였다. 또한 WGS 상용촉매와 화학흡착제를 이용하여 흡착분리 동시 반응을 실험과 수치해석 시뮬레이션으로 수행하였고, 연구결과로부터 연료전지에 사용할 수 있는 고순도의 수소 (~10 ppm CO)를 직접 생산할 수 있으며, 동시에 고압상태의 CO₂를 고순도로 포집할 수 있음을 확인할 수 있었다. 고압, 고순도의 CO₂ 포집은 이후 CO₂ 저장에 용이하게 이용되어 온실가스 저감에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Nomenclature

a : stoichiometric coefficient for the complexation reaction
K_C : equilibrium constant for the Langmuirian chemisorption, atm⁻¹
K_R : equilibrium constant for the additional surface complexation, atm^{-a}
m : total number of sorption sites, sites/g
n : specific amount of gas A sorbed on the chemisorbent, mol/kg
P : pressure of gas A, atm
T : temperautre, °C

1. 서론

수소는 지구상에 풍부하게 존재하는 원소로 최근 수소경제시대에 대한 기대와 함께 청정 에너지 carrier로 주목받고 있다. 또한 전력 및 화

학/석유화학 산업에서도 폭넓게 사용되고 있으며, 오염물질이나 온실가스 배출을 최소화 할 수 있는 연료전지의 연료로도 사용될 수 있다. 수소에 대한 꾸준한 수요 증가와 함께 전세계적으로 한해 동안 대략 4천만톤 이상의 수소가 생산되고 있는데, 이중 80% 이상이 천연가스 개질에 의해 생산되고 있다⁽¹⁾. 수소가 궁극적인 청정에너지로 이용되기 위해서는 태양, 풍력, 지열, 바이오매

1) 고려대학교, 화공생명공학과

E-mail : kibonglee@korea.ac.kr

Tel : (02)3290-4851 Fax : (02)926-6102

2) 한국에너지기술연구원, 기후변화기술연구본부

E-mail : sgjeon@kier.re.kr

Tel : (042)860-3387 Fax : (042)860-3134

3) 한국에너지기술연구원, 기후변화기술연구본부

E-mail : narosu@kier.re.kr

Tel : (042)860-3423 Fax : (042)860-3134

4) 한국에너지기술연구원, 기후변화기술연구본부

E-mail : hjryu@kier.re.kr

Tel : (042)860-3794 Fax : (042)860-3134

스 등의 renewable sources로부터 생산되어야 하지만, 현재로서는 기술적 수준 및 경제성의 문제가 있다. 따라서 대규모 수소공급이 필수적인 수소 경제시대의 과도기적 단계로 화석연료를 이용하여 보다 효율적이고 온실가스 배출을 저감할 수 있는 청정 수소생산 기술이 필요한 시점이다.

대규모 수소생산 방법의 하나로 전세계적으로 비교적 골고루 분포되어 있고 매장량이 풍부한 석탄을 이용하는 방법이 고려되고 있다. Fig. 1은 석탄가스화로부터 수소를 생산하는 일반적인 공정을 보여주고 있는데, 석탄을 가스화하여 생성된 합성가스를 이용하여 water gas shift 반응을 거치면 CO₂와 H₂를 만들 수 있고 이후 pressure swing adsorption과 같은 정제공정을 거쳐 고순도의 수소를 생산하게 된다. 하지만 이때 열역학적 평형의 한계 때문에 높은 전환율 달성이 어렵고, 생성가스에 수소 이외의 다른 가스성분이 많이 포함되어 있어 정제과정에서 많은 에너지 및 수소가 소모된다. 이러한 열역학적 한계를 극복하기 위해 sorption enhanced reaction (SER)이라는 신개념의 반응분리 동시 공정이 개발되었다⁽²⁾. SER은 Le Chatelier 법칙에 그 기본원리를 두고 있는데, Fig. 2에서와 같이 반응부산물로 생성되는 CO₂를 반응과 동시에 흡착을 이용하여 제거시켜준다. 반응부산물의 제거에 의해 반응은 더욱 수소를 포함하는 생성물로 치우치게 되고 또한 정반응 속도도 빨라지게 된다. 하나의 반응기 내에서 반응과 분리가 동시에 수행되기 때문에 전체 공정크기를 획기적으로 줄일 수 있으며 따라서 보다 경제적인 수소 생산이 가능하다. 또한 CO₂를 효과적으로 회수할 수 있어 온실가스저감에도 기여할 수 있다.

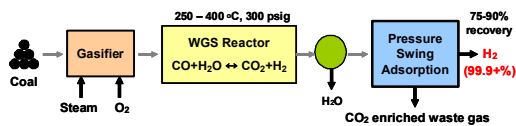


Fig. 1 Conventional process of H₂ production by coal gasification

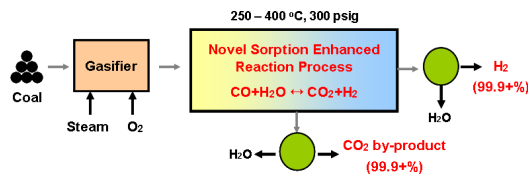


Fig. 2 Proposed new sorption enhanced reaction process

2. K₂CO₃ hydrotalcite에 대한 고온에서의 CO₂ 흡착거동

효과적이고 경제적인 SER 공정 개발을 위해서는 반응이 진행되는 고온(250-400 °C)에서도 높은 CO₂ 흡착능을 안정적으로 유지할 수 있는 고온 CO₂ 흡착제의 개발이 필수적이다. CaO 계열과 Li₂ZrO₃ 계열의 흡착제들이 높은 CO₂ 흡착능을 이유로 연구되어 왔지만, 흡착능이 안정적으로 유지되지 않고 800 °C 이상의 고온에서 재생이 이루어지는 문제가 있다. 최근들어 Fig. 3과 같은 hydrotalcite가 고온에서도 CO₂ 흡착능을 안정적으로 유지하는 것으로 보고되면서 주목을 받고 있다. 촉매 및 촉매지지체로 이용되어 왔던 hydrotalcite는 자체적으로도 CO₂ 흡착능을 보이지만 K₂CO₃와 같은 alkali metal이 첨가됨으로써 CO₂ 흡착능을 보다 증진시킬 수 있어 이에 대한 연구가 진행 중이다⁽³⁾.

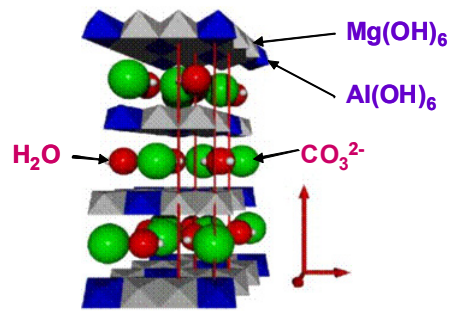


Fig. 3 Structure of hydrotalcite

Fig. 4는 400 °C와 520 °C의 온도 및 0-3 기압의 압력범위에서 K₂CO₃가 첨가된 hydrotalcite에 대한 CO₂의 흡착거동을 측정된 실험결과를 보여주고 있다. 흡착거동 결과는 여러 가지 조성의 CO₂와 N₂ 혼합가스를 이용하여 얻은 CO₂ 컬럼 breakthrough 데이터를 분석하여 얻을 수 있었다.

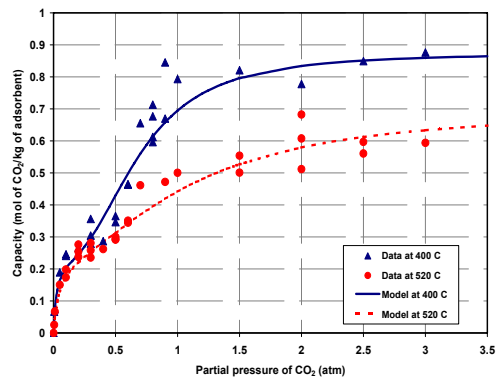
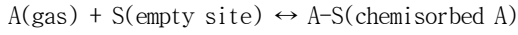


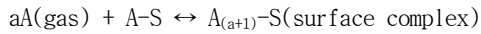
Fig. 4 CO₂ sorption isotherms on K₂CO₃ promoted hydrotalcite

Fig. 4에서 보여주고 있는 흡착거동은 일반적인 Langmuir isotherm과는 차이를 보여주고 있는데, 이러한 흡착거동을 설명하기 위해 다음과 같은 두 단계의 CO₂ 흡착 메커니즘을 가정하여 Eq. 1의 흡착식을 유도하였다.

[1] 흡착제 표면의 가역 화학흡착



[2] 화학흡착된 A와 기체상의 A의 가역 화학결합 형성



$$n(p, T) = \frac{mK_C P [1 + (a+1)K_R P^a]}{1 + K_C P + K_C K_R P^{(a+1)}} \quad (1)$$

Eq. 1은 저압에서는 Langmuir isotherm 거동을 나타내고, 고압에서는 일정한 값에 흡착능이 수렴하는 거동을 보여준다. Fig. 4에서 흡착모델에 의한 흡착거동이 실선으로 나타나 있는데, 실험에 의해 얻은 데이터들과 잘 일치함을 볼 수 있다. Table 1에서는 400 °C와 520 °C의 온도에서 새로운 흡착모델에 이용된 파라미터 값들을 보여주고 있다.

Table 1 Parameters of chemisorption and chemical complexing model

T (°C)	400	520
m (mol/kg)	0.25	0.25
a	2.5	1.8
K _C (atm ⁻¹)	37.4	21.2
K _R (atm ^{-a})	2.5	0.8

3. Sorption-enhanced water gas shift reaction

K₂CO₃가 첨가된 hydrotalcite와 상용촉매를 혼합하여 packing한 컬럼(1.73 cm D × 50.2 cm L)을 이용해서 sorption-enhanced water gas shift 반응 실험을 수행하였다. 촉매는 Sud-Chemie에서 제조된 Cu/ZnO/Al₂O₃ LTS 촉매를 이용하였고, 흡착제와 촉매의 비율은 50:50 (wt.%)이었다. 실험 조건은 400 °C의 온도와 상압을 유지하였고, 반응 전 컬럼은 argon (36.7%)과 스팀 (63.3%)의 혼합기체로 채워 준비하였다. 반응 실험에서는 스팀과 CO 가스의 비를 약 5:1로 하였고, argon 가스를 inert carrier로 이용하여 feed 가스의 유속을 8.37 mmol/cm² min로 유지하였다. 반응기에서 배출되는 가스의 조성은 Pfeiffer quadrupole mass

spectrometer를 이용하여 분석하였다.

Fig. 5는 반응기에서 나온 배출가스에서 스팀과 argon을 제외한 H₂, CO₂, CO의 mole fraction을 보여주고 있다. 반응이 시작되고 대략 8분까지 고순도의 수소가 생산되는 것을 실험을 통해 확인할 수 있다. 이것은 반응으로부터 생성된 CO₂ 가스가 K₂CO₃가 첨가된 hydrotalcite에 chemisorption 되어 제거됨으로써 WGS 반응의 열역학적 한계를 넘기 때문이다. Sorption-enhanced reaction (SER)은 K₂CO₃가 첨가된 hydrotalcite의 CO₂ 흡착능이 포화될 때까지 지속되는데, 흡착능이 포화되면 H₂의 농도가 급격히 감소하고 CO와 CO₂ breakthrough가 나타나게 된다. 이후 배출가스의 농도는 CO₂ 흡착제 없이 일어나는 평형반응의 조성에 수렴하게 된다.

Fig. 5에서 실선은 "CSTR (continuously stirred tank reactor) in series" 모델과 Eq. 1의 흡착거동 모델을 이용한 수치해석 시뮬레이션 결과로 실험결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 일치를 통해 개발된 수치해석 및 흡착거동 모델의 타당성을 검증할 수 있었다.

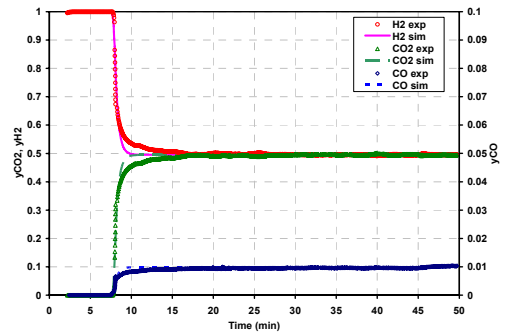


Fig. 5 Demonstration of sorption-enhanced water gas shift reaction

4. 연속 TSSER 공정

앞에서 언급한 SER 공정을 연속식으로 운전하려면 주기적으로 CO₂ 가스로 포화된 컬럼으로부터 CO₂를 제거해 주는 일련의 재생 과정을 거쳐야 한다. 본 연구에서는 컬럼을 효과적으로 재생시키고, 반응과정에서 고순도의 수소를 생산할 뿐만 아니라, 재생과정에서 고순도의 CO₂를 고압의 상태로 생산할 수 있는 다섯 단계로 이루어진 thermal swing sorption enhanced reaction (TSSER) 공정을 개발하였다 (Fig. 6). 전체 공정 중 (a) 단계에서는 WGS 반응에 대한 SER이 수행되고 PEM (polymer electrolyte membrane) 연료 전지에 사용할 수 있는 고순도의 수소(~10 ppm CO)가 반응압력으로 생산된다. (b) 단계에서는 CO₂ 가스 purge를 통해 컬럼 공극에 있는 impurity 가스를 제거하고, 컬럼은 CO₂로 포화된다. (c) 단계에서는 외부로부터 열을 공급하여 컬럼을 가열시켜 주는데, 컬럼 온도의 상승에 의해 흡착된 CO₂가 탈착되게 되고 따라서 컬럼의 CO₂ 압력이 상승하게 된다. (d) 단계에서는

countercurrent 방향으로 고압의 스팀을 purge 시켜줌으로써 컬럼에서 CO₂를 제거해준다. 이때 CO₂와 스팀의 혼합 기체가 고압의 상태로 컬럼을 빠져나오는데, 스팀을 응축시켜 제거시켜 주면 고순도의 CO₂를 고압의 상태로 얻을 수 있다. 고압의 CO₂는 이후의 CO₂ 저장 과정을 용이하게 할 수 있다. 마지막 (e) 단계에서는 저압의 스팀을 purge 시켜줌으로써 CO₂의 탈착을 더욱 용이하게 하고 냉각 및 가압의 과정을 거쳐 다음 cycle의 준비를 마치게 된다.

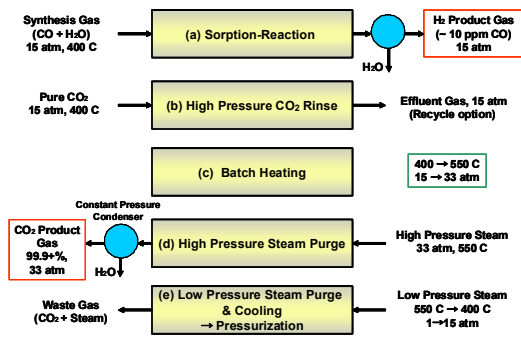


Fig. 6 Five-step thermal swing sorption enhanced reaction process

Fig. 7과 Fig. 8은 TSSER 공정에 대한 수치해석 시뮬레이션 결과의 예를 보여주고 있다. Fig. 7은 (a) 단계의 결과로 WGS 반응에 대해 SER이 수행되어 생성된 CO₂ 가스가 흡착제에 흡착되어 시간이 지남에 따라 흡착제에서의 CO₂ 농도가 증가하는 것을 보여주고 있다. Fig. 8은 고압 스팀에 의해 컬럼에서 CO₂가 제거되는 (d) 단계의 결과로 시간이 지남에 따라 흡착제에서의 CO₂ 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

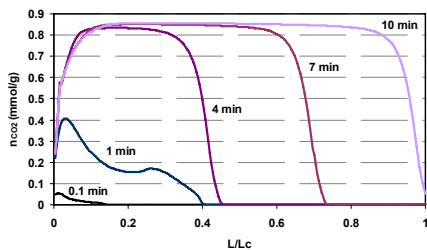


Fig. 7 Numerical simulation results for the step (a) of the TSSER process

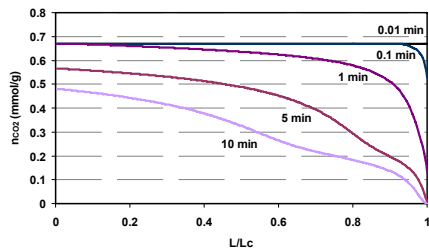


Fig. 8 Numerical simulation results for the step (d) of the TSSER process

4. 결론

흡착분리 동시 반응 (sorption enhanced reaction, SER)은 반응과 분리를 하나의 반응기에서 동시에 수행함으로써 반응의 열역학적 한계를 넘고 효율을 증대할 수 있다. 본 연구에서는 K₂CO₃가 첨가된 hydrotalcite에 대한 고온에서의 CO₂ 흡착능을 실험하였고, 400 °C 이상의 고온에서도 비교적 높은 CO₂ 흡착능을 안정적으로 유지하는 것을 확인할 수 있었다. K₂CO₃가 첨가된 hydrotalcite를 WGS 반응에 적용한 SER 실험을 통해서 고순도의 수소를 직접 생산할 수 있었다. 또한 5단계로 이루어진 TSSER 공정을 통해 연료전지에 사용할 수 있는 고순도의 수소 및 고압상태의 고순도 CO₂를 연속적으로 생산할 수 있음을 수치해석 시뮬레이션을 통해 확인하였다.

References

- [1] Chemical Industry Vision 2020 Technology Partnership, 2005, "Separation Technology R&D Needs for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries," Report prepared for U.S. Department of Energy.
- [2] Lee, K. B., Beaver, M. G., Caram, H. S., Sircar, S., 2007, "Reversible Chemisorption of Carbon Dioxide: Simultaneous Production of Fuel-Cell Grade H₂ and Compressed CO₂ from Synthesis Gas," Adsorption, Vol. 13, No. 3-4, pp. 385-397.
- [3] Lee, K. B., Verdooren, H. S., Caram, H. S., Sircar, S., 2007, "Chemisorption of Carbon Dioxide on Potassium-Carbonate-Promoted Hydrotalcite," J. Colloid Interface Sci., Vol. 308, No. 1, pp. 30-39.