

가스 하이드레이트 형성 원리를 이용한 연소전 탈탄소화 연구

이현주 · 이주동* · 김양도†

부산대학교 재료공학부, *한국생산기술 연구원 수송기계부품지원센터

Pre-Combustion Capture of Carbon Dioxide Using Principles of Gas Hydrate Formation

Hyun Ju Lee, Ju Dong Lee*, Yang Do Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

*Korea Institute of Industrial Technology, Transportation & Machinery Components Technology Service Center, Busan 618-230

(2008년 10월 2일 접수 : 2008년 11월 3일 최종수정 : 2008년 11월 27일 채택)

Abstract The emission of carbon dioxide from the burning of fossil fuels has been identified as a major contributor to green house emissions and subsequent global warming and climate changes. For these reasons, it is necessary to separate and recover CO₂ gas. A new process based on gas hydrate crystallization is proposed for the CO₂ separation/recovery of the gas mixture. In this study, gas hydrate from CO₂/H₂ gas mixtures was formed in a semi-batch stirred vessel at a constant pressure and temperature. This mixture is of interest to CO₂ separation and recovery in Integrated Coal Gasification (IGCC) plants. The impact of tetrahydrofuran (THF) on hydrate formation from the CO₂/H₂ was observed. The addition of THF not only reduced the equilibrium formation conditions significantly but also helped ease the formation of hydrates. This study illustrates the concept and provides the basic operations of the separation/recovery of CO₂ (pre-combustion capture) from a fuel gas (CO₂/H₂) mixture.

Keywords gas hydrate, CO₂ separation, pre-combustion capture, IGCC

1. 서 론

화력발전이 많은 비중을 차지하는 전력생산 산업은 온실가스(CO₂)의 최대 배출 원인으로 알려져 있으며 증가하는 전력 수요 뿐 만 아니라 다가오는 기후변화협약에 대응하기 위하여 CO₂ 회수 및 공정 개선에 관한 연구가 많이 수행되고 있다. 특히 현재 연구되고 있는 전력분야의 대표적인 CO₂ 회수 기술은 연소 후 포집(Post-combustion capture), 순산소 연소(Oxy-fuel combustion), 연소전 탈탄소화(Pre-combustion) 3가지로 구분된다. 이중 연소전 탈탄소화 기술은 석탄가스화복합발전(IGCC) 기술과 연계하여 CO₂를 회수할 수 있는 방법으로 가스화 된 석탄가스에 Water-Gas Shift (수성가스 변위)반응과, CO₂ 분리로 얻어진 탈탄소화된 연료를 이용하여 전력을 생산한다. 이 기술의 핵심은 생성된 CO₂/H₂ 혼합기체로부터 CO₂를 분리하는 공정으로 차세대 회수 기술로는 Membrane Reactor, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Oxygen Ion Transfer Membrane (OTM), 그리고 가스 하이드레이트 (gas hydrate)

가 있다.¹⁾

가스 하이드레이트 형성 원리를 이용한 연소전 탈탄소화 방법은 석탄의 가스화 또는 천연가스의 개질 및 수성가스 변위 반응을 통해 발생된 약 40% 농도의 이산화탄소 혼합기체와 공정 내 발생하는 높은 자체압력(2.5~5.0MPa)을 이용하여 쉽게 하이드레이트를 형성할 수 있기 때문에, 열소전 탈탄소화 방법에 가장 잘 적용될 수 있다.^{2,3)} 이러한 기술은 CO₂의 회수 뿐 만 아니라 저장 기술에도 적용 가능하지만 우리나라에는 이에 관한 기술이 전무한 형편이다.

가스 하이드레이트는 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 구조I, 구조II, 구조H 세 가지 형

†Corresponding author

E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr(Y. D. Kim)

태의 구조를 가지는 것으로 알려져 있다.⁴⁾

본 연구에서는 가스 하이드레이트 형성원리를 이용하여 정온 정압 조건에서 CO₂/H₂ 하이드레이트를 제조하였으며 특히, 하이드레이트 형성 촉진제인 THF(Tetrahydrofuran)를 첨가하여 THF 농도에 따른 상평형 및 속도론 실험을 수행하였다. 이러한 연구는 연소전 탈탄소화 기술에서의 CO₂ 회수 분리에 대한 핵심 연구임과 동시에 탄소배출권 규제에 실질적인 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 구성되어 있다. 반응기(R)는 SUS 316 재질을 사용하여 충분한 고압에 견디며, 온도와 압력 조절이 가능하도록 설계하였고, 또한, 용기 내부 관찰이 용이하도록 석영창을 앞뒤로 설치하였다. 모든 반응은 정압반응으로 물속에 용해되거나 하이드레이트 형성으로 인해 소모된 가스의 공급을 위해 actuator를 이용하여 가스를 공급하였고, 정밀도를 높이기 위해 actuator와 반응기 사이에 needle valve를 설치하였다. 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. 온도의 측정을 위하여 총 4개의 구리-콘스탄탄 열전대(Omega, ± 0.10K)를 설치하였으며, 반응기 내부 기체부분과 액체부분 그리고 나머지 두 개는 수조의 온도 측정을 위해 사용하였다. 효율적인 교반을 위해 용기의 내부에 자석 짓개(magnetic bar)를 설치하고 수조의 하부에서 자력으로 구동하여 하이드레이트 형성을 유도하였다. 또한 자석 짓개로 인해 형성되는 소용돌이 형성 방해 및 기-액 계면에 형성된 하이드레이트 입자의 원활한 섞임을 유도하기 위해 3개의 대라와 수평바로 이루어진 방해판(baffle)을 설치하였다.

실험에 사용된 THF (Tetrahydrofuran)는 Aldrich사 제품으로 순도 99% 이상의 시약급을 사용하였고, 순수한 물과 MS Gas Corporation에서 공급한 CO₂/H₂ 혼합기체만을 사용하여 하이드레이트 상평형 실험 및 형성 속도 실험을 수행하였다. 실험은 먼저 반응기 내부의 습기와 표면 불순물을 완전히 제거하고 반응기를 조립한 뒤, 약 135 cc의 순수한 물 또는 물이 포함된 THF 수용액을 반응기 내에 주입하였다. 이어서 수조의 온도를 제어하여 반응기의 내부 온도가 설정한 초기온도에 이르도록 한 뒤, CO₂/H₂ 혼합기체를 용기 내부에 충전하고 방출하는 플러싱 과정을 반복하였다. 상평형 실험의 경우 측정하고자 하는 압력까지 기체 압력을 충전 한 후 하이드레

이트 상평형 예상 온도 보다 5K 낮은 온도의 구동력을 주어 하이드레이트를 생성시켰다. 약 2시간의 하이드레이트 생성 후 시간당 1K씩 온도를 높여 하이드레이트를 해리시켰고, 이후 상평형 예상 온도 보다 2K 낮은 온도부터는 시간당 0.1K씩 온도를 상승시켰다. 온도 상승에 따른 해리거동은 압력변화를 통하여 측정하였고 이후 최종온도에서는 약 6시간 동안 유지하여 하이드레이트 상평형 점(point)을 찾았다. 하이드레이트 형성 속도 실험의 경우 자석 짓개를 활용하여 교반을 시작하면서 온도와 가스충진율(mol수)을 20초 간격으로 자동 기록하였다. 하이드레이트 형성이 진행됨에 따라 반응기내의 소모되는 CO₂/H₂ 혼합기체의 몰수는 가스공급 챔버(Supply Vessel)의 압력 변화를 이용하여 계산하였고, 이때 압축인자(Compressibility factor) 계산은 아래의 Pitzer's correlation 방법을 이용하였다.⁵⁾

$$\Delta n = V_{sv} \left(\frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{sv} \left(\frac{P}{zRT} \right)_t \quad (1)$$

초기 공급되는 혼합기체의 조성은 가스크로마토그래피(Varian CP 3800, TCD)를 사용하여 분석하였고 그 결과 본 실험에 공급된 초기조성은 CO₂(39.9%)/H₂(60.1%)으로 IGCC 공정에서 배출되는 40%CO₂/60%H₂와 거의 유사한 조성이었다.^{2,3)}

3. 결과 및 고찰

3.1. CO₂/H₂/THF 하이드레이트 상평형 실험

CO₂/H₂ 혼합기체의 경우 하이드레이트 형성을 위한 압력이 매우 높은 것으로 알려져 있다. 최근 THF를 첨가하여 그 평형압력을 낮춘 실험들이 많이 수행되었으며 40%CO₂/60%H₂의 경우 3 mol%의 THF첨가로 인하여 하이드레이트 평형압력이 280.1K 87.6 kgf/cm²에서 10.6 kgf/cm²로로 완화되었다.^{6,7)} 하지만 위의 실험의 경우 일정온도에서 단지 조성의 변화만을 통한 상평형 실험이 수행되었기 때문에 실제 40%CO₂/60H₂ 조성에서의 압력 변

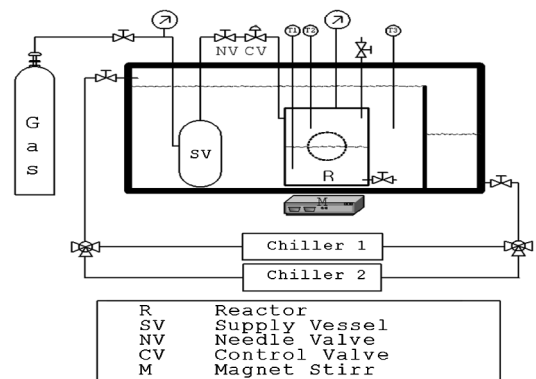
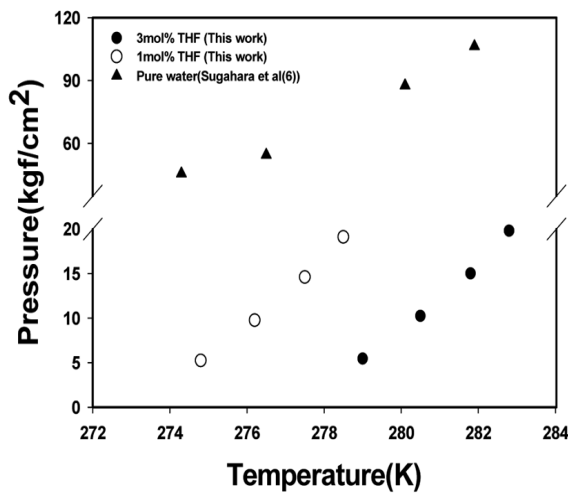


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Equilibrium hydrate formation condition for CO₂/H₂/THF/Water system

System	Temperature (k)	Pressure (kgf/cm ²)
(CO ₂ /H ₂ /THF/H ₂ O) 3 mol% THF	279.0	5.45
	280.5	10.23
	281.8	15.01
	282.8	19.80
	274.8	5.25
(CO ₂ /H ₂ /THF/H ₂ O) 1 mol% THF	276.2	9.77
	277.5	14.60
	278.5	19.10

**Fig. 2.** 39.9%CO₂/60.1%H₂ hydrate phase equilibrium.

화에 따른 온도의 변화를 측정할 실험이 없다. 본 연구에서는 압력에 따른 CO₂/H₂ 혼합가스의 상평형 온도를 측정하기 위해서 THF mol%(1 mole%, 3 mole%)를 이용하여 CO₂/H₂ 하이드레이트 상평형 연구를 수행하였다.

Table.1은 39.9%CO₂/60.1%H₂ 조성 조건에서 1 mol% 그리고 3 mol% THF 첨가 후 하이드레이트 상평형 온도

및 압력을 나타내는 표이다. 또한 Fig. 2는 그 결과 값을 도식화 하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 순수한 물과 THF를 첨가한 물 사이에는 같은 온도 대비 큰 압력 차이나 난다. 또한 THF의 양이 증가 할수록 온도에 따른 평형압력이 낮아짐을 볼 수 있다. 이러한 이유는 THF의 역할에 기인하는 것으로 하이드레이트를 쉽게 형성하는 THF 객체분자가 동공을 안정하게 점유하여 기체분자가 쉽게 동공을 점유할 수 있기 때문으로 사료된다.⁷⁾

3.2. CO₂/H₂/THF 하이드레이트 형성속도 실험

THF 첨가에 의한 큰 압력 완화는 CO₂ 분리공정에 있어서 그 처리비용을 매우 획기적으로 줄일 수 있지만, CO₂/H₂혼합기체의 THF mol% 변화에 따른 하이드레이트의 속도론 연구(kinetics)는 거의 행해진바 없다. 본 연구에서는 시간에 따른 CO₂/H₂ 혼합가스의 충전 속도에 관한 전반적인 정보를 획득하기 위해서 두 가지 다른 THF mol%(1 mol%, 3 mol%)를 이용하여 CO₂/H₂ 하이드레이트 속도론 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 제시하는 Driving force(DF)는 실험압력과 하이드레이트 평형압력간의 차이이며, 물리적인 의미로는 하이드레이트를 형성하는 구동력 이라고 대변 할 수 있다. 또한 Induction Time 은 하이드레이트 핵이 최초로 생성되는 핵형성 시간이라 지칭한다. Table. 2는 279.6 K에서 수행한 전체 하이드레이트 형성 실험의 압력조건과 핵형성 시간 (Induction time)을 나타낸 것이다. 모든 실험은 fresh, memory water 두 가지 상태에서 실험을 하였고 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 memory water로 인한 하이드레이트 형성 속도의 변화는 나타나지 않았다. 하지만 모든 실험에서 memory water인 경우 Induction Time이 빨라짐을 알 수 있다. 이와 같은 memory effect는 다른 하이드레이트 형성 실험에서 유사하게 나타나지만 아직까지 그 mechanism에 관하여 정확하게 규명한 사례는 없다.

Fig. 4는 279.6 K, 3 mol% THF첨가 용액에서 압력에 따른 하이드레이트 형성속도를 비교하여 한 결과이다. 실험3의 경우 실험1보다 하이드레이트 형성 속도가 빨라

Table 2. List of experimental conditions along with measured induction time.(279.6 K)

System	Exp.No	Sample State	driving force [kgf/cm ²]	P _{exp} [kgf/cm ²]	Induction Time[min]
(CO ₂ /H ₂ /THF/H ₂ O) 3 mol% THF	1	fresh	9.1	15.8	23
	2	memory	9.1	15.8	5.8
	3	fresh	19.1	25.8	8.6
	4	memory	19.1	25.8	2.3
	5	fresh	9.1	32	25
(CO ₂ /H ₂ /THF/H ₂ O) 1 mol% THF	6	memory	9.1	32	6.6
	7	fresh	19.1	42	10
	8	memory	19.1	42	3.3

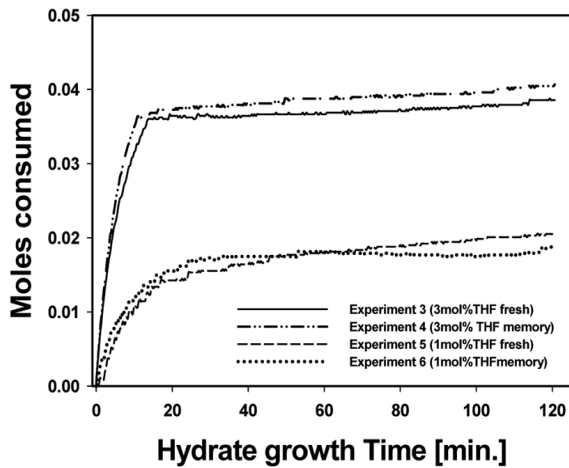


Fig. 3. Comparison of hydrate formation rate from 1,3 mol% THF solution with fresh and memory water at 279.6 K.

짐을 알 수 있는데 이와 같은 결과는 하이드레이트 형성 구동력에 기여하는 것으로 하이드레이트 형성 압력이 증가하면 증가할수록 하이드레이트 형성속도 및 형성량이 증가함을 잘 보여준다. Fig. 5는 279.6 K, 각각의 조건(압력, THF첨가량)에서의 하이드레이트 형성속도를 비교한 그래프이다. 실험2와 실험4 그리고 실험6과 실험8의 경우 앞선 설명과 같이 구동력 차이에 따른 분명한 하이드레이트 형성 속도의 차이를 보였다. 이 그래프에서 가장 흥미로운 점은 실험2와 실험6 그리고 실험4와 실험8의 비교이다. 각각의 경우 9 kgf/cm², 19.1 kgf/cm²으로 같은 구동력이 작용하지만 첨가한 THF의 양에 따라 다른 하이드레이트 형성 속도를 보였다. 모든 실험에서 같은 구동력 대비 1 mol% THF 첨가의 경우가 3 mol% THF첨가보다 훨씬 높은 하이드레이트 형성속도를 보였다. 실험4의 그래프는 시간이 지남에 따라 하이드레이트 형성량이 거의 평형이 되는 반면 실험8의 그래프는 시간에 따라 점점 증가하는 경향을 보여준다. 이러한 이유는 기체 용해도와 THF 농도의 두 가지 의미로 해석할 수 있다. CO₂의 경우 다른 기체와는 달리 물에 대한 용해도가 높은 기체로서 압력이 증가함에 따라 용해도도 증가한다. 앞선 상평형 실험에서 같은 온도 대비 3 mol% THF를 첨가한 경우보다 1 mol% THF를 첨가한 경우 상평형 압력이 더 높은 것을 알 수 있었다. 이는 정온에서 같은 구동력의 압력이 작용되었을 때 3 mol% THF보다 1 mol% THF를 첨가한 경우 압력이 더 높아짐을 의미하며 이로 인해 더 많은 양의 CO₂가 물에 용해되었거나 접촉했을 가능성을 염두 해 둘 수 있다. THF 첨가량이 증가할수록 형성속도 및 양이 줄어드는 또 다른 이유 THF 동공점유율에 기인하는 것으로 1 mol%에서 3 mol%로 THF의 농도가 증가함에 따라 하이드레이트 형성 시 THF가 동공(cavity)내에 더 많이 충전되어 혼합

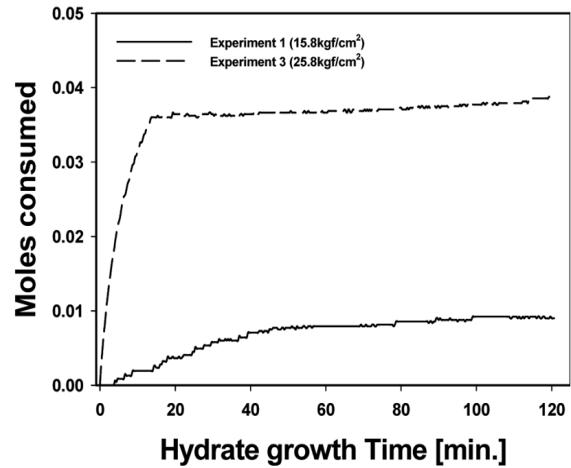


Fig. 4. Comparison of hydrate formation rate from 3 mol% THF solution at 279.6 K and different driving force.

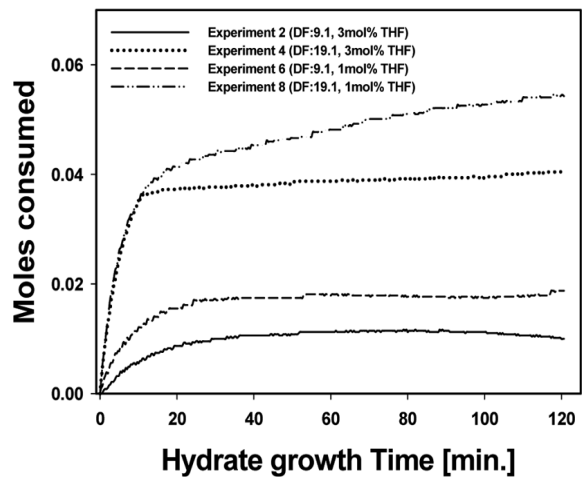


Fig. 5. Comparison of hydrate formation rate from CO₂(39.9 mol%)-H₂(60.1 mol%) gas mixture. More detailed experimental conditions presented in Table 2.

기체의 동공점유율을 상대적으로 낮추었기 때문이라 사료된다. 핵형성 시간은 fresh water에서 3 mol% THF를 첨가했을 경우 비교적 빠르게 나타났다. 이러한 이유 또한 많은 양의 THF가 초기 동공 내 충전 되어 혼합기체의 하이드레이트 형성을 위한 핵형성 자리(site)를 마련했기 때문이라 판단되며,^{8,9)} 보다 명확한 이해를 위해서는 라만이나 NMR 등 분석기기를 통한 추가적인 미세구조 연구가 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

온실가스의 주범인 CO₂의 효과적인 처리를 위해 THF를 첨가(1, 3 mol%) CO₂/H₂ 가스 하이드레이트 상평형 및 형성속도 비교 실험을 수행하였고 그 결과는 다음과 같다.

1. THF의 첨가하여 CO₂/H₂ 가스하이드레이트 상평형 온도 및 압력을 측정하였고, 미 첨가시보다 그 온도에 따른 형성압력이 훨씬 낮아짐을 알 수 있었다.

2. IGCC 공정에서 배출되는 혼합기체의 조성구 유사한 39.9%CO₂, 60.1%H₂의 혼합기체 조성 조건으로 보통의 가스 하이드레이트 형성조건인 273.1 K—276.1 K 범위의 온도 조건이 아닌 THF 첨가에 의해 279.6 K라는 온도 조건에서 하이드레이트를 형성시켰다.

3. THF의 mol%를 변화시킴으로 인하여 최적의 공정 조건을 도출하기 위한 방향을 제시하였다. 3 mol% THF 첨가한 경우 보다 1 mol% THF를 첨가한 경우 하이드레이트 형성속도 및 형성량이 높게 나타났다. 그리고 IGCC 공정에서 배출되는 CO₂/H₂ 혼합기체의 전체압력이 2.5 MPa에서 5 MPa이라는 것을 고려 할 때 1 mol% THF의 경우가 실 공정 적용을 위해 더 타당성이 있다고 판단된다.

THF를 미량 첨가한 연소전 탈탄소화 방법은 실제 연소 전 탈탄소화공정에서의 CO₂ 회수/분리의 적용 뿐만 아니라 궁극적으로 대량의 이산화탄소 해저/지중 저장기술에 적용이 가능하므로 CCS(Carbon Capture Storage) 분야에 핵심기술로 적용가능하다. 또한 국내 이산화탄소 주요 배출원인 석탄화력발전의 이산화탄소 회수 시설에 효과적으로 이용할 수 있고, 분리된 수소는 발전용 에너지로 이용 가능하므로 다양한 화석에너지 연소시설에 더욱 경제적으로 이용할 수 있다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술평가원 에너지자원인력양성사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Kim, NICE, **25**(5), 450 (2007).
2. S. M. Klara, R. D. Srivastava, Environ. Prog., **21**, 247 (2002).
3. E. S. Kikkinides, R. T. Yang and S. H. Cho, Ind. Eng. Chem. Res., **32**(11), 2714 (1993).
4. E. D. Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., p.26, Marcel Dekker, New York, (1998).
5. J. M. Smith, H. C. V. Ness and M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6th ed., p.100, Mc Graw- Hill, Boston, (2001).
6. T. Sugahara and K. Ohgaki, Fluid phase Equilib, **233**, 190 (2005).
7. S. Hashimoto and K. Ohgaki, J. Chem. Eng., **51**, 1884 (2006).
8. L. J. Florusse, C. J. Peter, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh and E. D. Sloan, Science, **306**, 469 (2004).
9. H. Lee, J. -W. Lee, D. Y. kim, J. Park, Y. -T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe and J. A. Ripmeester, Nature, **434**, 736 (2005).