

연소 전 이산화탄소 회수기술을 위한 실리카겔 공극 내에서의 이산화탄소 + 수소 혼합가스 하이드레이트의 상평형

강성필,* 장원호,[†] 조완근[†]

한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102

[†]경북대학교 환경공학과
702-701 대구광역시 북구 산격동 1370

(2009년 10월 16일 접수; 2009년 11월 16일 수정본 접수; 2009년 11월 20일 채택)

Gas Hydrate Phase Equilibria of CO₂+H₂ Mixture in Silica Gel Pores for the Development of Pre-combustion Capture

Seong-Pil Kang,* Wonho Jang,[†] and Wankeun Jo[†]

Clean Fossil Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research
102 Gajeongro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

[†]Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University
1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received for review October 16, 2009; Revision received November 16, 2009; Accepted November 20, 2009)

요 약

가스하이드레이트를 이용하여 이산화탄소+수소 혼합가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리, 회수하기 위한 공정개발의 가능성을 살펴보고자 상평형 조건을 측정하였다. 100 nm의 공극 직경을 갖는 실리카겔 공극 내에서 형성되는 가스하이드레이트-물-기체의 삼상평형 하이드레이트 해리조건을 측정하였으며, 274.15 K에서 하이드레이트-기체의 이상조건 상태로 유지한 상태에서 이산화탄소의 농도변화에 따른 기상 및 하이드레이트상의 가스 조성을 분석하였다. 일정한 온도조건에서 기상의 이산화탄소 농도가 증가할수록 평형해리압력은 감소하는 경향을 보였으며, 순수 물에서의 상평형 압력과 비교하면 실리카겔 공극에서의 하이드레이트 상평형은 모세관효과에 의해 생성저해 현상이 발생하였다. 42 mol% 이산화탄소와 58 mol% 수소 혼합가스로부터 얻어지는 가스하이드레이트상의 조성은 이산화탄소 95 mol% 이상으로 측정되었는데, 이는 기존의 순수 물을 이용하여 가스하이드레이트를 제조함으로써 이산화탄소를 농축, 분리하는 방법에 비해 매우 향상된 결과를 보여주고 있다. 하이드레이트 슬러리를 제조하여 2단 반응으로 분리하는 기존 방법에 비해 공정을 단순화할 수 있는 이 방법은 고정층 반응기로 쉽게 적용이 가능하므로 유용한 연소 전 이산화탄소 회수방법으로 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 가스하이드레이트, 상평형, 이산화탄소, 연료가스, 포집

Abstract : Thermodynamic measurements were performed to show the possibility of recovering CO₂ from fuel gas (the mixture of CO₂ and H₂) by forming gas hydrates with water where water was dispersed in the pores of silica gel particles having nominal 100 nm of pore diameter. The hydrate-phase equilibria for the ternary CO₂+H₂+water in pores were measured and CO₂ concentrations in vapor and hydrate phase were determined under the hydrate-vapor two phase region at constant 274.15 K. It was shown that the inhibition effect appeared

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: spkang@kier.re.kr

due to silica gel pores, and the corresponding equilibrium dissociation pressures became higher than those of bulk water hydrates at a specific temperature. In addition, direct measurement of CO₂ content in the hydrate phase showed that the retrieved gas from the dissociation of hydrate contained more than 95 mol% of CO₂ when 42 mol% of CO₂ and balanced H₂ mixture was applied. Compared with data obtained in case of bulk water hydrates, which showed just 83 mol% of CO₂ where 2-stage hydrate slurry reactor was intended to utilize this property, the hydrate formation in porous silica gel has enhanced the feasibility of CO₂ separation process. Hydrate formation as not for slurry but solid particle makes it possible to used fixed bed reactor, and can be a merit of well-understood technologies in the industrial field.

Keywords : Gas hydrates, Phase equilibrium, Carbon dioxide, Fuel gas, Capture

1. 서 론

수소는 미래의 청정에너지원으로 많은 주목을 받고 있다. 수소는 전력, 열 등의 에너지로 전환 시 공해물질 배출이 없고 신재생에너지를 사용한 제조가 가능하며 연료전지 등으로 이용할 경우 에너지 전환효율이 매우 높은 장점을 지니고 있다. 궁극적으로 수소는 환경친화적이라는 그 상징성 때문이라도 태양열이나 풍력과 같은 신재생에너지원으로부터 얻을 수 있어야 한다. 그러나 현재 수소는 기존의 화석연료로부터 생산되고 있으며 가까운 미래에도 계속 그러한 방법으로 생산될 것으로 예상된다.

석탄을 가스화 하거나 천연가스를 개질하면 합성가스(일산화탄소, 이산화탄소, 수소의 혼합물)가 생성된다. 더 많은 양의 수소를 합성가스로부터 얻기 위해서는 일반적으로 수성가스전환(water-gas-shift, WGS) 반응이 추가되는데, 물(스팀)을 공급하면 고온의 조건에서 일산화탄소와 반응하여 이산화탄소와 수소가 생성된다. 최종적으로 얻어지는 혼합가스는 주로 이산화탄소와 수소로 구성되며 이를 연료가스(fuel gas)라 명명한다. 압력순환식흡착법(pressure swing adsorption, PSA)은 연료가스로부터 수소를 분리하기 위해 가장 널리 사용되는 방법이지만 효율을 향상시키고 운전비용을 절감하기 위해서 더 많은 연구가 필요한 공정이다. 또한 이산화탄소는 지구온난화가스의 일종으로 낮은 비용과 높은 효율의 공정을 통해 반드시 분리, 제거되어야 하는 물질이며 그의 분리 및 저장에 소요되는 비용은 이산화탄소를 포함하는 배가스를 배출하는 전체공정의 운전비용을 결정할 만큼 중요한 요소가 될 것이다.

가스하이드레이트는 적절한 크기와 형태의 객체(guest) 분자가 수소결합으로 형성된 물 분자들의 격자에 포집되면서 생성되는 비양론적(non-stoichiometric) 결정체이다[1]. 가스하이드레이트는 구조 I구조, II구조, H구조라고 명명된 세 가지 구조 형태로 구분되는데 순수 기체 및 혼합기체에 대한 상평형과 결정구조의 파악을 위해 많은 연구가 수행되었고 여러 자료들을 통해 그 정보가 축적되었다[1-3]. 가스하이드레이트의 물리적 특성을 이용한 여러 이용기술이 개발되고 있는데 가스 수송 및 저장, 담수화, 온실가스 처리, 자원으로서의 개발 등이 그 대표적 예이다[1]. 한편, 공존하는 상(phase)에 대

하여 확연히 나타나는 농도분포를 특징으로 하는 상평형도에 근거하여 가스하이드레이트를 이용한 가스 분리기술이 제안되었고, 특히 연소 배가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법이 알려져 있다[4,5]. 본 연구에서는 가스하이드레이트를 이용한 또 다른 이산화탄소 분리기술로서 연료가스로부터의 이산화탄소 회수를 제시하고자 한다. 약 40 mol%의 이산화탄소와 60 mol%의 수소로 구성되는 연료가스에 대하여 하이드레이트 상평형을 측정된 연구결과는 이미 발표된 바 있다[6-11]. 본 연구에서는 이와는 달리 물이 공극 내에 분산된 다공 실리카겔을 이용하는 하이드레이트 방법을 이용하고자 한다.

실리카겔 공극 내에서의 이산화탄소+수소+물 삼성분 시스템에 대하여 272-283 K 온도범위 및 10 MPa 까지의 압력 범위에서 상평형을 측정하였다. 실리카겔 공극 내에서의 가스하이드레이트 형성은 모세관효과(capillary effect)로 인해 야기되는 생성저해 효과(inhibition effect)가 발생하는 것으로 알려져 있다. 공극의 크기가 작을수록 하이드레이트 형성을 위해 필요한 압력이 증가하는 것이다. 그러나 실리카겔 공극은 물과 가스 간에 많은 접촉면적을 짧은 시간 내에 제공할 수 있고 따라서 기존의 단순한 물과의 접촉법과 비교하여 하이드레이트로의 전환속도를 매우 높은 속도로 향상시킬 수 있다. 높은 생성속도는 하이드레이트로의 가스 포집량을 향상시켜 단위 부피당 처리할 수 있는 가스 용량을 높일 수 있는 효과도 유발한다.

기존의 물-가스 단순 접촉법에서는 접촉면적 향상을 위하여 기계적인 교반을 이용하는 것이 일반적이었다. 그러나 이 방법은 반응이 진행되면서 점차 증가하는 유체의 점성으로 인해 궁극적으로는 교반이 불가능하게 되기 때문에 이를 방지하기 위하여 전환율이 다소 떨어지는 상태인 슬러리를 다량 생산하여 처리하는 것이 보통이다. 따라서 가스포집도가 적은 슬러리를 다량 생산하고 이를 순환시켜야 하는 단점이 있다.

접촉면적을 향상시키는 방법으로서 본 연구에서 이용한 다공성 물질을 이용하는 방법은 이러한 단점을 해결할 수 있다. 또한, 고정층 반응기를 이용하여 공극 내에 물이 포함된 다공성 물질을 충전하고 이 반응기에 연료가스를 주입시킴으로써 선택적으로 이산화탄소를 포집하는 것이 가능하다. 본 연구에서 다공성 물질로 이용된 실리카겔은 친수성이면서 상대적으로 큰 메조 혹은 매크로 크기의 공극을 쉽게 만들 수 있어 생성저해 효과를 어느 정도 회피할 수 있으며 가격이 저렴하다

는 이유로 선택되었다. 최종적으로는 상평형 및 그 조성을 분석함으로써 연료가스로부터 이산화탄소를 회수하는 공정으로의 가능성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험재료

42 mol%의 이산화탄소와 58 mol%의 수소로 구성된 혼합가스(Rigas)하였으며, 막분리식 정수기(Millipore, Milli-Q RX45)로부터 이온이 제거된 증류수를 얻어 사용하였다. 구형 실리카겔 입자는 100 nm의 공극직경을 갖는 것으로 선택하여 Silicycle의 제품을 구매하였다. 실험에 이용된 모든 물질은 추가적인 처리 없이 구매한 상태로 이용하였다. 구매한 실리카겔의 물질특성을 알아보기 위해 Micrometric의 Autopore VI9500을 이용하여 수증기투입법으로 측정했으며 다음의 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of silica gel sample having nominal 100 nm pore diameter

Mean particle diameter (μm)	(40~75)
Mean pore diameter (μm)	94.5 (100)
Specific pore volume (m^3/kg)	0.83×10^{-3} (0.8)
Specific surface area (m^2/kg)	42.4×10^3 (0.5)
Bulk density (kg/m^3)	(380)

Values in parentheses are data supplied by vendor.

2.2. 실험장치 및 방법

Figure 1에는 본 실험에서 이용한 고압 반응기와 주변장치를 도시하였다. 실험 장치는 고압조건에서 정확한 반응기 내부의 온도와 압력을 측정할 수 있도록 설계, 제작되었다. 최대 운전압력 15.0 MPa인 반회분식(semi-batch) 반응기는 온도, 압력을 조절할 수 있는 제어시스템을 갖추었으며, 가스하이드레이트를 생성하기에 필요한 압력을 충분히 공급할 수 있도록

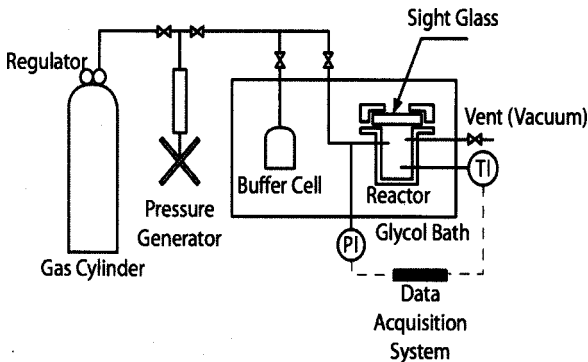


Figure 1. Schematic illustration of the equilibrium experimental setup.

가스부스터를 장착하여 대상 가스를 압축하고 이를 버퍼 셀에 보관할 수 있도록 하였다. 질량유량조절기(mass flowmeter)를 설치하여 가스의 유량을 확인하였으며 전체 시스템의 각종 정보를 수집하는 정보수집시스템(data acquisition system)을 설치하였다. 반응기의 내용적은 약 475 ml이다.

본 실험에서 이용된 실리카겔은 먼저 383 K에서 24시간 동안 진공건조기에서 건조시켜서 공극 내에 잔류할지 모를 물을 제거하였다. 공극이 물로 포화된 실리카겔을 얻기 위해 증류수를 포함하는 데시케이터에 넣고 감압상태에서 3일 이상을 방치하여 고체-기체 평형조건을 얻도록 하였고, 무게 측정을 통해 흡착된 물의 양을 확인하였다. 가스하이드레이트 상평형 실험은 공극이 물로 포화된 실리카겔을 반응기에 주입하고 이어서 혼합가스를 이용하여 반응기를 원하는 압력까지 가압한다. 이 상태로 반응기는 냉각시스템을 이용하여 263 K까지 냉각시켜 가스하이드레이트가 생성되도록 유도한다. 가스하이드레이트가 생성되기 시작하면 반응에 소모된 가스로 인하여 압력이 감소하게 되며, 저하된 압력이 일정하게 유지된 이후 반응기의 온도를 270 K까지 시간당 0.1 K의 속도로 천천히 상승시킨다. 하이드레이트-가스-물 삼상 평형조건을 측정하기 위해 이 상태에서 0.2 K의 계단식 온도상승을 시작한다. 매 온도상승 이후 3시간을 유지하도록 한다. 실험과정 전체에서 반응기의 온도와 압력을 기록하고 그래프를 그릴 수 있도록 한다.

일반적으로 온도-압력 프로파일을 통해 평형점을 선택하는 경우 온도 상승으로 인한 단순 압력상승이 시작되는 점으로 결정한다. 그러나 실리카겔처럼 미세 공극 내에서의 평형점은 S자 형태의 온도-압력 프로파일을 완성한 후 곡선의 변곡점을 평형점으로 선택한다. 실리카겔 공극이 동일한 직경을 갖는 것이 아니라 분포를 나타내기 때문에 그 분포의 중간값을 명목상 공극직경으로 삼는다. 이것이 의미하는 것은 공극직경의 분포 중에서 가장 많은 개체수를 차지하는 위치를 대표값으로 삼는 것을 말한다. 보다 자세한 실험장치의 설명과 방법에 대해서는 본 저자의 관련 논문[12]를 참고할 수 있다.

2성분 혼합가스로 형성된 가스하이드레이트 및 평형 가스의 조성을 분석하기 위해서는 Agilent 6890 가스 크로마토그래프(GC)를 이용하였다. 가스 샘플은 직접 온라인으로 연결하여 분석하였으며 하이드레이트상은 반응 종료 후 진공펌프를 이용하여 기상을 모두 제거한 뒤 하이드레이트를 해리시켜 얻어낸 가스를 분석함으로써 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 평형해리조건 측정

수성가스 전환반응을 거친 연료가스에는 수소와 이산화탄소 외에도 메탄, 산소, 황화수소 등의 미량성분이 존재하기는 하지만 그 양이 상대적으로 미약하므로 본 실험연구에서는 연료가스를 단순화시켜 58 mol% 수소와 42 mol% 이산화탄소로 처리하였다. 이산화탄소는 잘 알려진 대로 매우 쉽게 가스하이드레이트를 형성하는 가스이며, 수소는 그 단일성분으로

Table 2. Hydrate phase equilibrium conditions of the H₂+CO₂+water system in silica gel having nominal 100 nm pore diameter

CO ₂ mole fraction	Temperature (K)	Pressure (MPa)
1.0	276.15	1.82
	279.65	2.92
	281.65	3.93
	282.10	4.25
0.83	274.15	1.81
	277.15	2.77
	278.95	3.57
	281.85	5.30
	282.65	6.08
0.64	274.15	3.04
	275.15	3.57
	277.15	4.53
	278.15	5.22
	279.50	6.40
	280.15	7.20
0.42	274.60	5.65
	276.65	7.17
	277.85	8.41
	278.45	9.33
0.31	271.85	5.33
	273.30	6.16
	273.90	6.70
	274.25	6.91
	275.25	8.01
	275.45	8.23

가스하이드레이트가 생성되기 위해서는 1 GPa 이상의 매우 높은 압력이 필요한 것으로 알려져 있다[13]. 연구자에 따라서 논란의 소지도 있으나 가장 최근 연구결과[14]에 의하면 수소가 이산화탄소와의 혼합가스 상태에서는 수소 단독으로 존재하는 경우에 비해 상대적으로 낮은 압력에서도 가스하이드

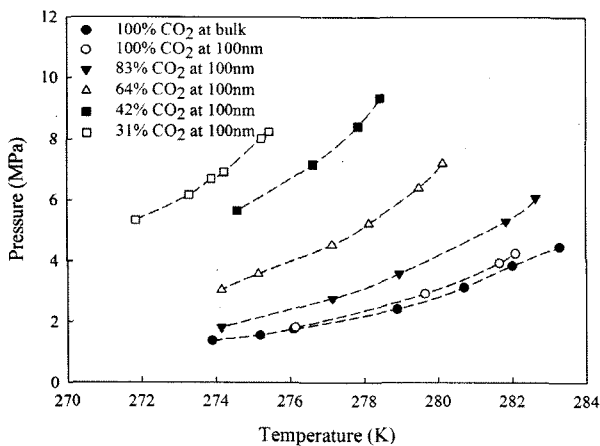


Figure 2. Hydrate phase equilibria of the ternary H₂+CO₂+water mixtures with different CO₂ compositions in nominal 100 nm silica gel pores.

드레이트로 존재함을 ¹³C CP 및 ¹H MAS NMR 분석을 통해 알 수 있다. 이 결과를 토대로 하이드레이트 형성과 해리의 기준이 되는 평형조건을 확인하기 위하여 수소와 이산화탄소 혼합가스에 대해 100 nm 직경을 갖는 실리카겔 공극 내에서의 삼상(하이드레이트-공극 내 물-기상, HLV) 평형을 측정하였다. 이렇게 얻어진 삼상평형 조건은 가스하이드레이트 형성을 통해 이산화탄소를 분리하는 공정연구의 운전데이터로서 이용이 가능하다. 측정된 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에 의하면 공극의 존재로 발생하는 모세관효과로 인해 특정 온도에서 평형 압력은 공극이 없는 경우와 비교하여 상승한 결과를 보여주고 있다. 벌크 상태의 물에서 얻은 이산화탄소 하이드레이트의 평형해리압력은 278 K에서 2.19 MPa인데 반해 100 nm 실리카겔 공극에서 측정된 이산화탄소 하이드레이트의 평형해리압력은 동일한 온도에서 2.38 MPa이다. 한편, 혼합가스 중 이산화탄소 농도가 증가함에 따라 특정온도에서의 평형압력은 점차 하강하는 것을 알 수 있다.

여기서 또한 염두에 두어야 하는 것은 공극 직경에 대한 효과이다. 공극이 존재함으로써 발생하는 생성저해효과(압력상승)는 가능한 한 작게 하는 것이 바람직하다. 생성저해효과의 정도가 클수록 가스하이드레이트를 형성시키기 위한 압력은 더 높게 유지되어야 하며 이는 하이드레이트 생성 및 해리를 이용한 분리공정으로서의 이용에 불리한 조건으로 적용됨을 의미하기 때문이다. 가스 분리공정에 적용하기 위한 가압조작은 높은 에너지 소비량을 필요로 하므로, 작은 공극 직경을 갖는 실리카겔을 적용하면 큰 공극 직경의 것에 비해 더 높은 표면적과 공극부피를 일반적으로 제공하지만 그만큼 더 높은 압력을 요구하기 때문에 가능한 한 순수 물 상태의 하이드레이트 HLV 조건과 가깝도록 유지하는 것이 좋다. 본 연구에서 100 nm 직경의 실리카겔을 선택한 이유도 이에 근거하는 것으로서 순수 물 상태의 HLV 평형데이터와 비교하면 매우 유사함을 알 수 있어 합당한 선택이었음을 Figure 2는 보여주고 있다.

Figure 3은 본 실험에서 측정된 실리카겔 공극 내에서의 HLV 상평형 결과를 유사한 조건에서 측정된 순수 물 상태에

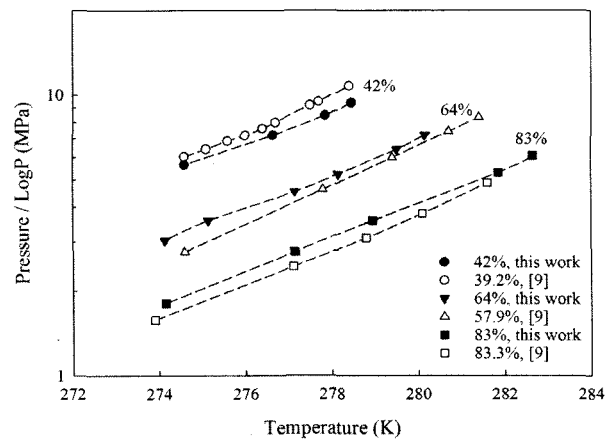


Figure 3. Comparison of the measured equilibrium points with the literature.

서의 HLV 결과[10]와 비교하여 도시한 결과이다. 본 연구에서 얻은 실리카겔 공극에서의 상평형 압력은 동일한 온도조건에서의 순수 물 상태에 비하여 다소 상승한 결과를 보여줌으로 예상되었다. 그러나 40 mol% 인근의 이산화탄소 조성에서 측정된 결과는 예상과는 달리 오히려 낮은 압력으로 확인되었다. 일반적으로 모세관 효과에 의해 더 높은 압력을 요구하는 생성저해효과가 나타난 것이 아니라 결과만을 놓고 보아서 오히려 상승효과(promotion effect)를 보여주고 있다. 이러한 결과는 하이드레이트에 포집된 이산화탄소 농도가 급격히 상승하면서 발생하는 것으로 순수 물 상태에서와는 다른 현상이 내부적으로 존재하는 것을 의미한다.

Mao et al.[13]에 의하면 수소는 GPa 정도의 매우 높은 압력에서 구조 II를 형성하는 것으로 알려져 있다. 반면 이산화탄소는 273.15 K, 1.2 MPa의 상대적으로 낮은 압력 조건에서도 쉽게 하이드레이트를 형성한다[1]. 혼합가스의 경우에 대해서는 Kim and Lee[14]에 의해 알려진 것처럼 XRD나 NMR 결과에 근거하여 이산화탄소가 구조 I에 해당하는 피크를 보여줌으로써 결과적으로 이산화탄소와 수소의 혼합가스 하이드레이트는 구조 I이라는 결론을 내리고 있다. 실리카겔 공극 내에서 생성되는 가스하이드레이트도 순수 물에서의 구조와 일반적으로는 동일한 구조를 보이고 있다. 따라서 Figure 3에 나타난 것과 같은 상승효과는 구조적 변화에 기인하는 것은 아니며 실리카겔 공극의 존재가 수소 및 이산화탄소의 물질전달 속도에 방해가 되는 상황에서 각 가스 성분의 공극 내에 존재하는 물 분자로의 접촉 속도를 저해, 가속시키는 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 보다 구체적인 확인 연구가 필요한 부분이다. 본 연구에서는 매크로 규모에서 GC를 이용한 조성 분석을 통한 수준으로 수행하였다.

3.2. 상평형 조성 측정

평형조건 측정결과에 기초하여 각 상에 분포하는 연료가스 성분들의 조성을 측정함으로써 어떻게 분리되는지를 살펴보

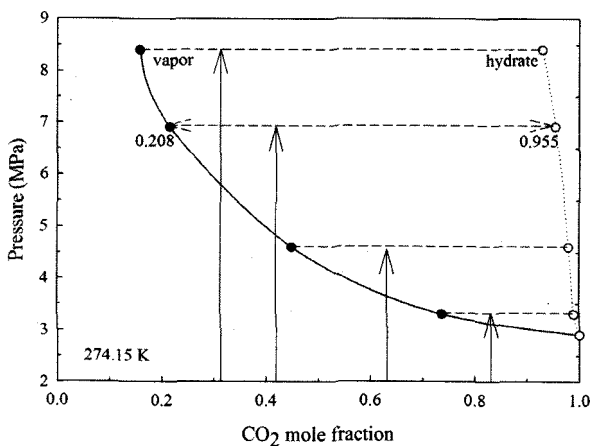


Figure 4. P-x diagram of the ternary H₂+CO₂+water system measured at 274.15 K. The arrow traces the conceptual recovery process of CO₂ from a binary fuel gas mixture.

았다. 특정 온도에서 평형압력과 압력차는 구동력(driving force)으로 인지되는데, 구동력이 클수록 얻어지는 하이드레이트의 가스 농도는 높아진다. 이것은 물로부터 하이드레이트로 전환되는 반응전환율 또한 높아지는 것을 의미한다. 평형 압력보다 높은 압력 조건에서 공존하는 하이드레이트-기체 2상(two phase)을 선택하여 각 상의 가스 조성을 측정하였다. 274.15 K로 온도를 고정하고 각각 31, 42, 64, 83 mol%의 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 주입하여 가스하이드레이트를 제조하였으며, 그 운전압력은 각 조성으로 얻을 수 있는 평형압력보다 1.45 MPa 더 높도록 하였다. 하이드레이트가 생성된 이후 공존하는 HV 2상에 대하여 잔여기상을 직접 GC로 분석하며 이후 기체를 완전히 제거하여 하이드레이트를 해리되도록 유도한 후 얻어지는 기체를 역시 GC 분석하여 하이드레이트상의 조성으로 측정하였다. Figure 4에 각 결과를 종합하여 표시하였다.

Figure 4에 나타난 바와 같이 하이드레이트상에서의 이산화탄소 농도는 주입가스의 농도에 비해 농축되는 것을 알 수 있다. 274.15 K, 6.82 MPa에서 42 mol% 이산화탄소 혼합가스를 주입하여 얻게 되는 기상의 이산화탄소 농도는 20.8 mol%이며, 이 때 공존하여 얻을 수 있는 하이드레이트상은 95.5 mol% 수준의 이산화탄소로 구성된다. 이 측정결과를 놓고 보면 가스 하이드레이트 형성을 이용한 이산화탄소 분리공정을 개념적으로 제안하는 것이 가능하다. 운전압력을 평형압력에 점차 근접하도록 하면 얻을 수 있는 하이드레이트상의 이산화탄소 조성은 점차 상승하게 되며 98 mol% 이상도 가능함을 Figure 4를 통해 유추할 수 있다. 그러나 이 경우 구동력이 작아지기 때문에 반응에 소모되는 가스의 감소 속도(즉, 하이드레이트 생성속도)가 저하될 것으로 예상된다. 높은 운전압력은 또한 어려운 조업조건을 만들며 장치투자비 상승을 요구한다. 따라서 운전 변수들 간의 타협점을 찾아 적절한 운전압력을 결정하는 것이 필요하다. 하이드레이트 형성속도에 대한 연구가 또한 수행되어서 최적의 운전조건 결정이 이루어져야 하는 이유이다.

본 연구자들은 곧 실리카겔 공극에서 이산화탄소+수소 혼합가스에 대해 하이드레이트 생성속도를 연구할 것이며 기존의 연구방식인 정적(isochoric) 측정방식과 더불어 새로운 형태의 흐름형(flow type) 연속식 측정방식을 이용할 것이다. 이 결과를 토대로 반응기 형태를 고정층 연속식 혹은 회분식(batch)으로 할 것인지를 결정할 것이다. 대다수의 가스하이드레이트 생성반응에 대한 가스 소모속도 연구는 회분식 반응기를 이용하여 수행되었다[1]. 하지만 이 방식은 반응기의 기하학적 형태(geometry)에 따라 크게 달라지는 결과를 보인다. 이런 까닭에 최근 발표된 Okano et al.[15]의 결과에서처럼 흐름형 반응기에서의 측정이 선호되고 있다. 흐름형 반응기에서의 속도측정은 특히 다성분 혼합가스에 대하여 특히 중요한데, 연속적으로 흐르는 가스의 분리특성을 살펴보기에 가장 실제와 근접한 상황을 제공할 수 있기 때문이다.

3.3. 분리공정기술로의 이용 가능성 검토

유사한 이전의 문헌결과[10]와 본 연구결과를 비교해 보면

다공의 실리카겔을 이용하는 분리방법이 보다 단순하면서도 향상된 분리효과를 제공함을 알 수 있는데, 하이드레이트 형성반응을 단 한 단계로 처리하면서 95 mol% 이상의 농축된 이산화탄소를 회수할 수 있는 본 방법에 비하여 순수 물을 이용하는 경우는 두 번의 하이드레이트 형성반응을 거치도록 해야 한다. 그들의 결과에 의하면 약 40 mol% 이산화탄소 혼합 가스에 대하여 가스하이드레이트가 포함된 슬러리를 연속적으로 제조하는 첫 반응기를 거치고 제조된 슬러리를 플래시 드럼에서 해리시켜 물과 가스를 얻는다. 물은 반응에 다시 이용하기 위해 순환되며 얻어진 가스는 약 80 mol% 이산화탄소 수준이다. 이 가스는 다시 두 번째 반응기로 이송되어 한번 더 하이드레이트 슬러리로 제조되며 플래시 드럼으로 이송, 해리되어 가스로 회수되는 과정을 거친다. 두 번의 반복과정을 거침으로써 98~99 mol%의 이산화탄소 농축가스로 회수할 수 있게 된다. 하이드레이트 슬러리를 얻기 위해서는 운전압력이 평형조건과 근접하도록 함으로써 물의 전환율을 낮추게 하는데, 이는 다량의 슬러리 제조에 유리하지만 물 순환량이 많이 필요한 결과를 초래한다.

하이드레이트 형성과 해리를 위해 필요한 단계를 줄이는 것은 장치 투자와 운전비용 절감의 차원에서 큰 의미를 부여할 수 있다. 또한, 다량의 하이드레이트 슬러리를 제조하여 순환방식으로 이용하는 이전의 모든 하이드레이트 이용기술과 비교할 때 본 연구에서 제안하는 다공 실리카겔을 이용한 고정층 반응기는 그의 특성해석과 운전방식이 매우 전통적인 방법으로 기존의 화학공학 지식 활용하여 충분히 이용할 수 있다는 점에서도 긍정적이라 할 수 있다. 물의 전환율이 높아지면 상승하는 점도로 인해 교반과 이송이 힘들어지고 반응속도가 크게 저하되는 것을 피하기 위해 이용한 슬러리 제조법은 배관 및 반응기 사이즈가 비대해지는 단점이 있음은 잘 알려져 있다.

본 연구에서 제안하는 이산화탄소 회수공정으로서의 실리카겔을 이용한 하이드레이트 제조법은 보다 충분한 공정연구가 필요하다. 하지만 물-가스의 높은 접촉면적은 생성속도를 향상시키는데 분명 큰 기여를 하는 것으로 예상되는 만큼, 실리카겔 공극 내에서의 하이드레이트 생성속도 및 최적화된 운전조건을 확보하는 추가 연구를 수행함으로써 완성된 연소 전 이산화탄소 회수기술로서 개발할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

가스하이드레이트를 이용하여 이산화탄소와 수소의 혼합가스인 연료가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리, 회수하기 위한 공정개발의 가능성을 살펴보고자 상평형 조건을 측정하였고, 특정온도에서 압력과 이산화탄소 농도가 가스의 농도 분포에 미치는 영향을 살펴보았다. 본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 100 nm의 공극 직경을 갖는 실리카겔 공극 내에서 이산화탄소+수소+물 시스템의 삼상 하이드레이트 평형해리압력을 측정하였다. 일정 온도에서 이산화탄소 농도가 높을수록

평형해리압력은 점차 낮아지는 경향을 보였다.

- 2) 순수 물을 이용하여 제조한 가스하이드레이트의 삼상평형 조건보다 공극 내에서 형성된 가스하이드레이트의 평형해리압력은 생성저해효과를 보였다. 그러나 40 mol% 이산화탄소 부근에서는 오히려 상승효과를 보였다.
- 3) 각 가스성분이 공존하는 하이드레이트상과 기상으로 분포하는 농도를 측정한 결과 42 mol% 이산화탄소와 58 mol% 수소 혼합가스로 얻어지는 가스하이드레이트상의 조성은 95.5 mol% 이산화탄소 이상으로 측정되었다.
- 4) 다공 실리카겔을 이용한 가스하이드레이트 제조를 통해 연료가스로부터 이산화탄소를 분리, 회수하는 공정으로 제안할 수 있었다. 기존의 방법에 비해 반응, 해리 횟수를 줄일 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발사업과 산업기술연구회 주요사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sloan, E. D., and Koh, C. A., Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007, pp. 1-111.
2. Carroll, J., Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers, Gulf Professional Publishing, Boston, 2003, pp. 17-49.
3. Makogon, Y. F., Hydrates of Hydrocarbons, PennWell Books, Tulsa, 1997, pp. 91-114.
4. Kang, S. P. and Lee, H., "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(20), 4397-4400 (2000).
5. Seo, Y. T., Moudrakovski, I. L., Ripmeester, J. W., Lee, J. W., and Lee, H., "Efficient Recovery of CO₂ from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(7), 2315-2319 (2005).
6. Sugahara, T., Murayama, S., Hashimoto, S., and Ohgaki, K., "Phase Equilibria for H₂+CO₂+H₂O System Containing Gas Hydrates," *Fluid Phase Equilib.*, **233**(2), 190-193 (2005).
7. Hashimoto, S., Murayama, S., Sugahara, T., and Ohgaki, K., "Phase Equilibria for H₂+CO₂+Tetrahydrofuran+Water Mixtures Containing Gas Hydrates," *J. Chem. Eng. Data*, **51**(5), 1884-1886 (2006).
8. Kumar, R., Wu, H. J., and Englezos, P., "Incipient Hydrate Phase Equilibrium for Gas Mixtures Containing Hydrogen, Carbon Dioxide and Propane," *Fluid Phase Equilib.*, **244**(2), 167-171 (2006).
9. Lingar, P., Kumar, R., and Englezos, P., "The Clathrate Hydrate Process for Post and Pre-Combustion Capture of Carbon

- Dioxide," *J. Hazard. Mater.*, **149**(19), 625-629 (2007).
10. Lingar, P., Adeyemo, A., and Englezos, P., "Medium-pressure Clathrate Hydrate/Membrane Hybrid Process for Post Combustion Capture of Carbon Dioxide," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(1), 315-320 (2007).
 11. Lingar, P., Kumar, R., and Englezos, P., "Gas Hydrate Formation from Hydrogen/Carbon Dioxide and Nitrogen/Carbon Dioxide Gas Mixtures," *Chem. Eng. Sci.*, **62**(16), 4268-4276 (2007).
 12. Kang, S. P., Lee, J. W., and Ryu, H. J., "Phase Behavior of Methane and Carbon Dioxide Hydrates in Meso- and Macro-sized Porous Media," *Fluid Phase Equilib.*, **274**(1-2), 68-72 (2008).
 13. Mao, W. L., Mao, H. K., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Guo, Q., Hu, J., Shu, J., Hemley, R. J., Somayazulu, M., and Zhao, Y., "Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate," *Science*, **297**(5590), 2247-2249 (2002).
 14. Kim, D. Y., and Lee, H., "Spectroscopic Identification of the Mixed Hydrogen and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(28), 9996-9997 (2005).
 15. Okano, T., Yanagisawa, Y., and Yamasaki, A., "Development of a New Method for Hydrate Formation Kinetics Measurements - A Breakthrough Method," Paper No. P-1014, Fifth International Conference on Gas Hydrates, June 12, Trondheim, Norway, (2005).