한국교통대학교 융·복합기술연구소 논문집, Vol. 12, No. 1, pp. 19-23 (2022)
https://doi.org/10.22710/JICT.2022.12.1.019
Copyright ⓒ 2022 ICT
ISSN : 2233-8667

수소생산 공정에서의 이산화탄소 포집

홍 연 기*

한국교통대학교 응용화학에너지공학부

CO_2 Capture from the Hydrogen Production Processes

Yeon Ki Hong*

School of Chemical and Material Engineering, Korea National University of Transportation 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 27469, Korea
(Received 2022.11.01. / Accepted 2022.11.18.)

Abstract : Interest in hydrogen production to respond to climate change is increasing. Until now, hydrogen has been mainly produced through the SMR (Steam Methane Reforming) process using natural gas. A large amount of CO_2 is emitted in the hydrogen production process through SMR, and the gas flow including CO_2 generated in the SMR process has different characteristics for each emission source, so it is important to apply a suitable CO_2 capture process. In the case of PSA tail gas or synthesis gas, the applicability of an amine-based process has been confirmed or demonstrated close to a commercial level. However, in the case of the flue gas generated from the reformer, it is still difficult to apply the conventional amine-based process because the partial pressure of CO_2 is relatively low. Energy-saving innovative absorbents such as phase separation absorbents can be a solution to these difficulties.

Key words : hydrogen production(수소생산), steam methane reforming(수증기 메탄 개질), CO2 capture (CO2 포집), carbon neutralization(탄소 중립)

1. 서 론

지난해 5월 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)는 '2050년 넷제로 탄소중립 에너지 로드맵 보고서(Net zero by 2050-A Roadmap for the Global Energy Sector)'를 발표한 바 있다. 보고서에서는 현재 온실가스 배출량의 75%를 차지하고 있는 에너지 부문이 갖는 기후변화에 대한 영향을 강조하면서 전 세계 CO_2 배출량을 2050년까지 넷제로로 감소시켜 지구 평균 온도 증가를 1.5℃로 제한해야 한다고 밝히고 있다. IEA에서는 이를 위한 혁신 기술로 혁신형 배터리, 수소 전해, 직접 공기 포집을 제안하였다. 이 중 수소 전해는 탄소 경제 중심에서 수소 경제로의 이행에 있어 핵심적인 기술이지만 현재로서는 상업적인 규모로의 적용이 어려운 상황이다. 따라서 현 시점에서 넷제로 구현을 위한 수소 사용은 화석 에너지의 기존 사용을 저탄소 수소로 변환하는데 있다.

전 세계 수소 사용량은 2020년 90 Mt보다 다소 낮은 수준에 머물렀지만 2030년에는 200 Mt이상이 될 것으로 전망하고 있으며 이중 저탄소 수소의 비중은 2020년 10%에서 2030년에는 70%까지 증가할 것으로 예상하고 있다. 2030년 기준으로 저탄소 수소의 절반은 전기분해를 통해 생산하며 나머지는 CCUS(Carbon Capture, Utilixation and Storage)와 결합된 수소 및 천연가스로부터 생산될 것으로 예측하고 있다.[1)]

수소에 대한 수요는 기존 정유업계에서도 지속적으로 증가해왔다. 원유의 중질화 및 산성화에 따라 원유를 수송용 연료로 전환하기 위해서는 수소첨가공정을 거쳐야 하는데 이에 따른 수소 수요도 증가하고 있다.

*Corresponding author, E-mail: hongyk@ut.ac.kr.

이를 위해서 현재 지배적으로 사용되는 수소 생산 공정이 수증기 메탄 개질(Steam Methane Reforming, SMR) 공정이다. 탄화수소가 수소로 전환될 때 마다 부산물로 CO_2가 생성되므로 이를 제거할 필요가 있다.

본 논문에서는 현재의 그레이 수소를 그린 수소로 전환하는 중간 단계인 블루 수소 생산을 위해서 SMR에서 CO_2가 생성되는 경로와 이에 따른 포집 전략을 살펴보고 여러 CO_2 포집 방법에 대해 기술하고자 한다.

2. SMR 공정과 CO_2 배출원

SMR 공정은 기본적으로 촉매에 의한 메탄과 수증기의 반응을 통해 수소와 일산화탄소로의 전환을 포함하는 개질과 합성가스 생성, 수성가스 전이(Water-gas shift, WGS)와 메탄화, 그리고 기체 정제 단계로 구성된다.

SMR의 원료가 되는 탄화수소는 메탄, 천연가스, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄을 포함한 경질 탄화수소 및 경질 및 중질 나프타를 사용한다. 만일 원료에 황 성분이 포함된 경우 개질 단계 전에 탈황단계를 거쳐야 한다. 만일 원료가 메탄일 경우 개질 반응과 수성가스 전이 반응은 다음과 같다.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

위의 두 반응을 통한 생성물은 H_2, CO, CO_2, H_2O의 혼합물이다. 일반적으로 이와 같이 수소를 생산할 경우 수소 1 m^3당 0.3-0.4 m^3의 CO_2가 발생하는 것으로 알려져 있다. Figure 1에서는 CO_2가 3개의 흐름에 존재하는 것을 보여주고 있다. 첫 번째는 고순도 수소 정제를 위한 PSA(Pressure Swing Adsorption)공정에서의 tail 가스, 두 번째는 수성 전이반응을 거친 합성가스, 그리고 세 번째는 개질기에서의 배가스이다. CO_2를 포함한 이들 흐름의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. CO_2 containing streams[2)]

stream	Pressure (psig)	CO_2 concentration (mol%)
① syngas	ca. 350	16-20
② PSA tail gas	ca. 5	40-45
③ Flue gas	Ambient	10-18

우선 합성가스로부터 CO_2 를 제거할 경우 연료 소비가 줄어든다는 장점이 있다. 또한 합성 가스에서는 CO_2 분압이 상당히 높기 때문에 CO_2 흡수를 위한 상당한 구동력이 존재한다. 합성가스에는 SMR을 통해 배출되는 CO_2의 약 60%를 포함하며 산소를 포함하지 않는 특징을 갖고 있다. 여기에 적용될 수 있는 CO_2 포집 기술로는 배가스가 고온, 고압임을 고려하여 탄산칼륨을 이용한 Benfield 공정 또는 아민을 이용한 화학흡수 공정이나 PSA/VPSA(Vacuum Pressure Swing Regeneration)를 적용할 수 있다.

배가스에는 SMR에서 배출되는 모든 CO_2를 포함하고 있으나 CO_2 분압이 낮고 고온 상태에 있다. 또한 습식 CO_2 포집에 있어서 흡수제의 산화변성을 유발할 수 있는 산소를 포함하고 있다는 단점도 갖고 있다. 배가스에서의 CO_2 포집을 위해서는 화학 흡수법이 적용될 수 있다.

PSA tail 가스에 CO_2 포집 공정을 적용하면 tail 가스의 부피를 상당히 줄일 수 있으므로 개질기 furnace에 대한 연료 요구량 저감은 물론 개질기로부터의 수증기 배출도 줄일 수 있다. 재순환 블로워가 CO_2가 없는 tail 가스에 대해 설치되면 tail가스로부터 추가적인 H_2도 회수될 수 있어 H_2 생산성 증가에도 기여할 수 있다. PSA tail가스에 적용할 수 있는 공정으로는 합성가

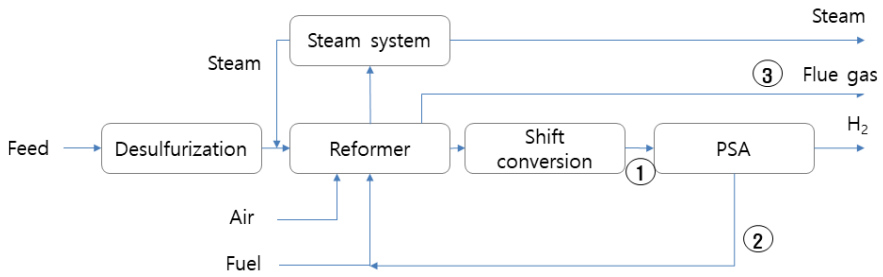

Figure 1. Flow diagram of SMR process.

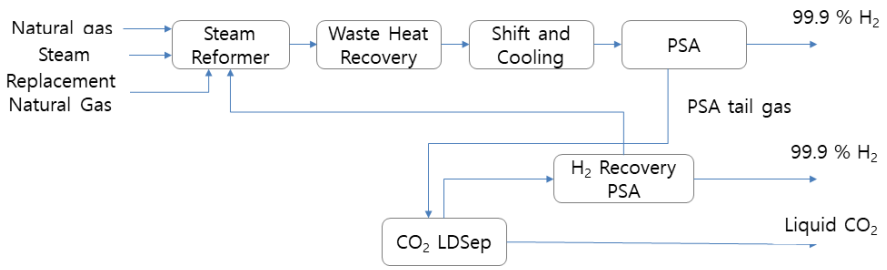

Figure 2. Flow diagram of typical hydrogen plant with CO_2LDSepSM process.[3)]

스에 적용되는 공정 뿐 아니라 저온 포집 공정이 있다.

3. SMR 공정 내 CO_2 배출원별 포집 공정

3.1 PSA tail 가스

PSA tail가스에서의 CO_2 포집을 위해 적용된 초기 공정으로는 CO_2LDSep^{SM} 공정이 있다. 이 공정에서는 PSA tail 가스로부터 생성물로서 수소, 고압 액체 CO_2 및 배가스를 만들게 된다. CO_2 액화는 PSA tail 가스의 압축, 냉각 및 팽창 과정을 통해서 CO_2의 50-90%를 회수하게 된다. 이 공정에서는 별도의 용매가 필요 없으며 CO_2가 회수되고 남은 기체 흐름에는 H_2가 풍부하므로 이를 다시 PSA 공정으로 재순환 시켜 수소 생산을 증가시킬 수 있다.

SMR 공정에서 발생하는 PSA tail 가스로부터 CO_2를 포집하기 위해 가장 먼저 상업적 수준에 도달한 공정은 CRYOCAP^{TM} H_2이다.

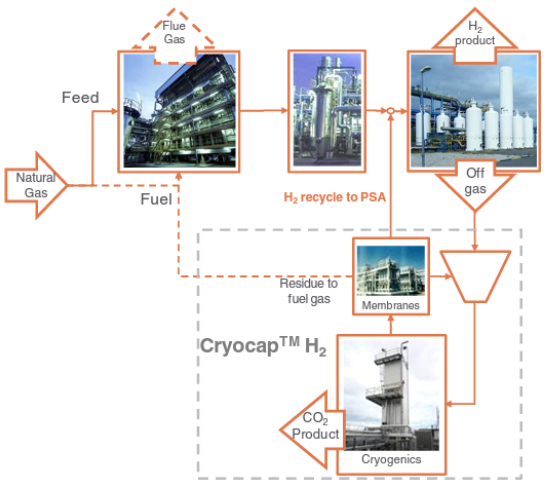

Figure 3. Flow diagram for CRYOCAP^{TM} H_2 process.[4)]

이 공정은 CO_2LDSep^{SM} 공정과 압축 및 냉각 과정은 동일하나 CO_2 분리용 PSA를 사용하는 대신 막분리 공정을 사용하였다. Figure 3에서 보듯이 첫 번째 단계는 PSA tail 가스의 압축이며 이후 압력 하에서 CO_2를 분리하기 위한 극저온 정제과정을 거친다. 이때 CO_2는 제한된 재압축 에너지로 매우 높은 압력에서 생성된다. 이 기술은 CO_2 포집 속도와 SMR에서의 수소 회수를 통한 생산성을 동시에 증가시키기 위해 막분리를 포함하고 있다. CRYOCAP^{TM} H_2 기술은 2015년 프랑스의 포트-제롬 산업단지 내 47,000 Nm^3/hr의 수소 생산용량을 가진 SMR공정에 최초로 적용되었다. 그 결과 합성가스에서 배출되는 CO_2의 97%이상을 포집할 수 있으며 10~15%의 수소를 추가 생산할 수 있다. 포집된 액체 CO_2는 음료 산업에서 활용하였다.[5)]

3.2 합성가스

합성가스로부터 CO2를 포집한 대표적인 사례는 Quest CCS 프로젝트에서 적용된 Shell사의 ADIP-X 기술과 Port Arthur 프로젝트에서 적용된 BASF의 aMDEA기술이다.

ADIP-X는 3차 아민인 MDEA (N-methyl diethanolamine)과 첨가제로 구성된 수용액을 이용한다. 아민 농도는 50 wt%의 고농도로 적용될 수 있다. 이 흡수제는 부식속도가 낮고 용매의 거품 형성을 조절할 수 있다는 장점이 있다. 이 공정을 수소 생산 공정인 Scotford upgrader에 연결하여 해당 공정에서 발생하는 합성가스를 대상으로 CO_2를 포집하였다. 조업한 결과 합성가스내 CO_2의 약 80%를 제거할 수 있다. 특히 합성가스의 높은 압력으로 인해 더 작은 크기의 장치로 CO_2를 효율적으로 분리할 수 있었으며 생산된 수소 역시 더 이상의 정제가 필요없을 정도로 순도가 높았다. ADIP-X공정에서는 아민 용매의 재생을 위해 저압

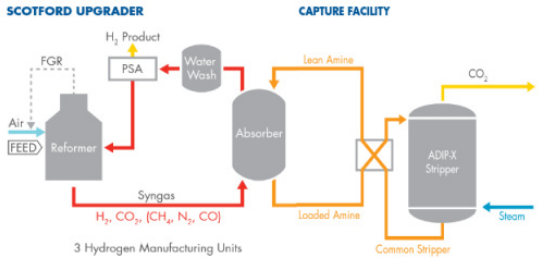

Figure 4. Basic overview of Quest's line-up.[6)]

스팀이 필요했는데 Scotford에는 이와 같은 저압 스팀이 풍부해서 이를 활용할 수 있었다.

Port Arthur 프로젝트에서는 BASF의 블루 활성 MDEA를 용매로 사용하여 합성가스로부터 CO_2를 포집하였다. BASF의 아민 기반 공정은 크게 두 단계로 나뉘는데 첫 번째는 열에 의해 재생되지 않는 CO_2-semi-lean 아민 용액과 합성가스의 접촉으로 CO_2를 포집하고 두 번째 단계로 CO_2가 일차적으로 포집된 기체를 열에 의해 재생된 CO_2-lean 아민용액과 접촉한다. 혼합에 필요한 기계적 에너지와 아민 포집 시스템에 대한 더 큰 용량의 장치를 희생한 결과 다른 아민기반 CO_2 포집 공정에 비해 열효율 측면에서 상당한 장점을 나타내었다. 그러나 스팀 손실과 경제적 효율 측면에서 SMR 공정에 상당한 부담을 주게 되어 결국 이에 대한 대안으로 VSA공정을 고려하게 되었다.

최근 Axens에서는 AdvAmine™ Energized MDEA 기술을 이용하여 합성가스로부터 CO_2를 포집하였다. 이 경우에도 앞의 사례와 마찬가지로 MDEA 기반 흡수제를 사용하였고 합성 가스 내에 있는 CO_2의 99%를 포집할 수 있었다. 이 때 스팀 에너지 소비는 약 1 GJ/ton CO_2로 낮았으며 SMR 공정에서의 실질적인 CO_2배출의 약 57%를 회피할 수 있었다.[8)]

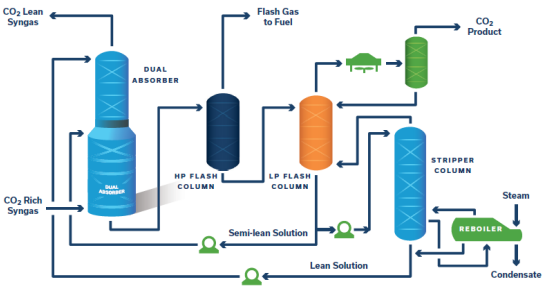

Figure 5. BASF's design for CO2 removal using an aMDEA dual absorption column.[7)]

3.3 배가스

개질기로부터 발생하는 배가스의 특성을 고려할 때 기존 석탄화력 발전소 배가스에서의 연소 후 CO_2 포집에 적용되어왔던 아민기반 습식 포집 공정이 적합하다. 이에 따라 Shell에서는 연소 후 CO_2 포집 공정으로 개발한 CANSOLV CO_2 포집 시스템을 개질기로부터 얻어지는 배가스에서의 CO_2포집에 적용하였다. CANSOLV 기술에는 CO_2를 포집할 수 있는 DC-103과 DC-103B라는 두 개의 서로 다른 아민 기반 시스템을 제공한다. 각각에 대한 상세한 흡수제 조성을 알려지지 않았으나 10-50 wt%의 아민에 속도 증진제로서 피페라진과 피페라진 유도체인 2-하이드록시에틸 피페라진이 포함된 수용액으로 알려져 있다.[9)] CANSOLV 기술은 캐나다의 SaskPower에서 10,000 t CO_2/yr의 규모로 4년동안 조업이 되어온 검증된 기술로서 적용 가능한 배가스 중의 CO_2 농도 범위가 넓고 흡수제의 열 및 산화 안정성이 뛰어나다는 장점을 갖고 있다. 그러나 이 기술은 SMR의 PSA-tail 가스에 적용했을 경우 CO_2 포집양을 최대로 하기 위해 furnace에서의 공정 반응과 연소에 의해 발생되는 CO_2를 포함하여 95-98%의 CO_2를 포집할 수 있었으나 SMR로 부터의 배가스에 대해서는 설비의 크기가 커짐에 따른 비용 증가의 문제점을 나타냈다.[9)]

배가스로부터 CO_2를 포집하는 데에는 합성가스에 비해 더 많은 재생 에너지를 요구한다. 이를 해결하기 위해 Axens에서는 상분리 흡수제를 이용한 DMX 공정을 SMR 배가스에 적용하였다. 배가스로부터 CO_2를 포집하는데 있어서 기준이 되는 MEA(monoethanolamine)의 재생열은 3.7 GJ/tCO_2에 달한다. 결과적으로 포집공정 도입에 따른 CO_2 배출 회피는 67%에 불과하다. IFP Energies nouvelles와 함께 Axens이 개발 중인 DMX 공정은 기존 아민 기반 흡수 공정에 비해 재생열이 훨씬

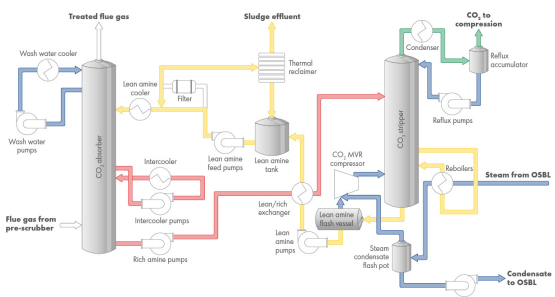

Figure 6. The CANSOLV capture system.[10)]

적게 든다는 장점이 있다. 이 용매는 특정 온도와 압력 조건에서 흡수제가 CO_2-rich 층과 CO_2-lean 층으로 상분리된다. 재생탑으로 CO_2-rich층만 공급하면 되므로 재생탑으로의 유량 감소와 CO_2 농축에 의해 재생열이 저감된다. DMX 공정에서의 재생 에너지는 2.3-2.9 GJ/tCO_2이며 SMR 공정 적용에 따른 CO_2 회피는 72%로 나타났다.[8] 하지만 이는 실험실 규모에서 적용되었을 뿐이며 상업적 적용을 위해서는 실증과정이 필요하다. EU의 3D 프로젝트를 통해 올 상반기에 실증 조업이 시작되었다.

4. 결 론

기후변화에 대응하기 위해 전 세계적으로 신재생에너지 확대와 함께 수소 에너지 확보에 집중하고 있다. 궁극적으로는 신재생에너지와 결합한 그린수소로 발전해야 하나 수소 생산의 경제성을 고려할 때 기존 SMR공정에 CO_2 포집 설비를 결합하여 생산하는 블루수소는 현실적인 대안이 될 수 있다. SMR 공정에서 발생하는 CO_2 포함 기체 흐름은 배출원별로 상이한 특성을 갖고 있어 이에 적합한 CO_2 포집 공정을 적용하는 것이 중요하다. PSA tail 가스나 합성 가스의 경우 아민 흡수제를 이용한 습식 공정 또는 심냉법 기반 공정이 적용 가능성이 확인되거나 상업적인 수준에 가깝게 실증되었다. 그러나 리포머에서 발생하는 배가스의 경우 상대적으로 CO_2 분압이 낮아 기존의 아민 기반 습식 공정을 적용하는데 여전히 어려움이 있다. 상분리 흡수제와 같은 에너지 저감형 혁신 흡수제는 이러한 어려움을 해결할 수 있는 방안이 될 수 있다. 늘어가는 수소 수요에 맞춰 수소가 보다 청정하게 공급되기 위해서는 수소 공정에서의 경제성 있는 CO_2 포집이 중요하며 이를 위한 보다 많은 연구와 실증이 필요할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 2022년 한국교통대학교의 지원을 받아 수행하였음

References

1) IEA, Net Zero by 2050-A Roadmap for the Global Energy Sector, 2021.
2) Digital Refining, Options for CO2 capture from SMR, https://www.digitalrefining.com/article/1001013, 2014.
3) S. Reddy and S. Vyas, “Recovery of Carbon Dioxide and Hydrogen from PSA Tail Gas,” Energy Procedia, 1, 149, 2009.
4) P. Terrien, F. Lockwood, L. Granadas, and T. Morel, “CO_2 Capture from H_2 Plants: Implementation for EOR,” Energy Procedia, 63, 7861, 2014.
5) D. Pichot, L. Granados, T. Morel, A. Schuller, R. Dubettier, and F. Lockwood, “Start-up of Port-Jerome CRYOCAP™ Plant: Optimized Cryogenic CO_2 Capture from H_2 Plant,” *Energy Procedia*, 114, p. 2682, 2017.
6) L. Rock, S. O’Brien, S. Tessarolo, J. Duer, V. O. Bacci, B. Hirst, D. Randell, M. Helmy, J. Blackmore, C. Duong, A. Halladay, N. Smith, T. Dixit, S. Kassam, and M. Yaychuk, “The Quest CCS Project: 1st Year Review Post Start of Injection,” *Energy Procedia*, 114, p.5320, 2017.
7) A. Busse, G. Power, and J. MacMurray, “Demonstration of Carbon Capture and Sequestration of Steam Methane Reforming Process Gas Used for Large-Scale Hydrogen Product,” Interim Technical Report to US DOE, DE-FE0002381, Air Products and Chemicals Inc., 2017.
8) Axens, “What options are there for CO_2 capture from a SMR based hydrogen unit?”, https://www.axens.net/resources-events/faq/faq-what-options-are-there-co2-capture-smr-based-hydrogen-unit.
9) A. Bhadola, V. Patel, S. Potdar, and S. Mallick, “Technology Scouting Carbon Capture: From Today’s to Novel Technologies,” Concawe Report, 2020.
10) Shell Catalysts & Technologies, “Carbon Dioxide Capture Options for Steam Methane Reforming Based Hydrogen Manufacturing Units,” White paper, 2021.