

SEWGS 공정용 CO₂ 흡수제들의 흡수능력에 미치는 조업변수들의 영향

류호정*[†] · 김효성*^{***} · 이승용* · 이동호* · 김재창**

*한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
**경북대학교 화학공학과
702-701 대구시 북구 산격동 1370
(2012년 6월 15일 접수, 2012년 7월 20일 채택)

Effects of Operating Variables on Sorption Capacity of CO₂ Absorbents for SEWGS Process

Ho-Jung Ryu*[†], Hyo-Sung Kim*^{***}, Seung-Yong Lee*, Dong-Ho Lee* and Jae-Chang Kim**

*Greenhouse Gas Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
**Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea
(Received 15 June 2012; accepted 20 July 2012)

요 약

SEWGS 공정에 사용하기 위해 개발된 두 종류의 CO₂ 흡수제(PKM1-SU, P4-600)에 대해 가압 회분식 유동층 반응기를 사용하여 각 흡수제의 반응성에 미치는 조업변수의 영향을 측정 및 해석하였다. PKM1-SU 입자와 P4-600 입자 모두 흡수-재생 반복횟수가 증가함에 따라 흡수능이 감소하는 경향을 나타내었으며 CO₂ 흡수능력 측면에서는 PKM1-SU 입자가 우수한 성능을 나타내었으나 재생반응온도와 재생반응속도 측면에서는 P4-600 입자가 우수한 것으로 나타났다. PKM1-SU 입자는 스팀농도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 증가하였으나 P4-600 입자의 경우 스팀농도 5%에서 10%로 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 증가한 후 거의 일정한 경향을 나타내었다. 두 흡수제 모두 최종 재생온도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 증가하는 경향을 나타내었으며 PKM1-SU 입자의 경우 15 bar 이상에서는 압력이 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

Abstract – The Effects of operating variables on reactivity of two CO₂ absorbents (PKM1-SU and P4-600) for SEWGS process were investigated in a pressurized fluidized bed reactor. For both CO₂ absorbents, CO₂ sorption capacity decreased as the number of absorption-regeneration cycles increased. PKM1-SU absorbent represented higher CO₂ sorption capacity than that of P4-600 absorbent. However, P4-600 absorbent represented better performance than PKM1-SU absorbent from the view points of regeneration temperature and regeneration rate. For PKM1-SU absorbent, CO₂ sorption capacity increased as the steam concentration increased. However, CO₂ sorption capacity increased initially as the steam concentration increased from 5% to 10%, but maintained thereafter for P4-600 absorbent. For both CO₂ absorbents, CO₂ sorption capacity increased as the final regeneration temperature increased. For PKM1-SU absorbent, CO₂ sorption capacity increased as the pressure increased and the increment tendency was drastic at higher pressure than 15 bar.

Key words: Precombustion CO₂ Capture, SEWGS, CO₂ Absorbent, Sorption Capacity

1. 서 론

전 세계적으로 환경 친화적 발전기술 확보 및 발전효율 향상을 위해 석탄가스화복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)이 차세대 발전방식으로 인식되고 있으며, 온실가스 저감을 위한 CCS(Carbon Capture and Storage)의 역할이 강조되고 있다. 석탄

IGCC 시스템의 CO₂ 회수는 미분탄화력발전의 CO₂ 회수에 비해 처리부피가 적고(고압 공정), 농도가 높기 때문에 회수가 용이하여 CO₂ 회수비용이 적으며 설비투자비가 적을 것으로 예상되고 있다[1]. 현재 IGCC의 CO₂ 회수공정으로는 주로 습식저온공정(심냉법, MDEA, selexol, rectisol)을 채택하고 있으나 수성가스화 공정비용, 저온공정의 경우 냉각비용, 회수된 CO₂의 수송을 위한 제압축 비용 등에 의해 효율이 감소하고 발전원가가 증가되므로 이를 최소화 할 수 있는 혁신기술이 필요하게 되었으며, 이를 위해 연소전 건식 CO₂ 회수기술이 개발되고 있다[2,3].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjryu@kier.re.kr

*이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

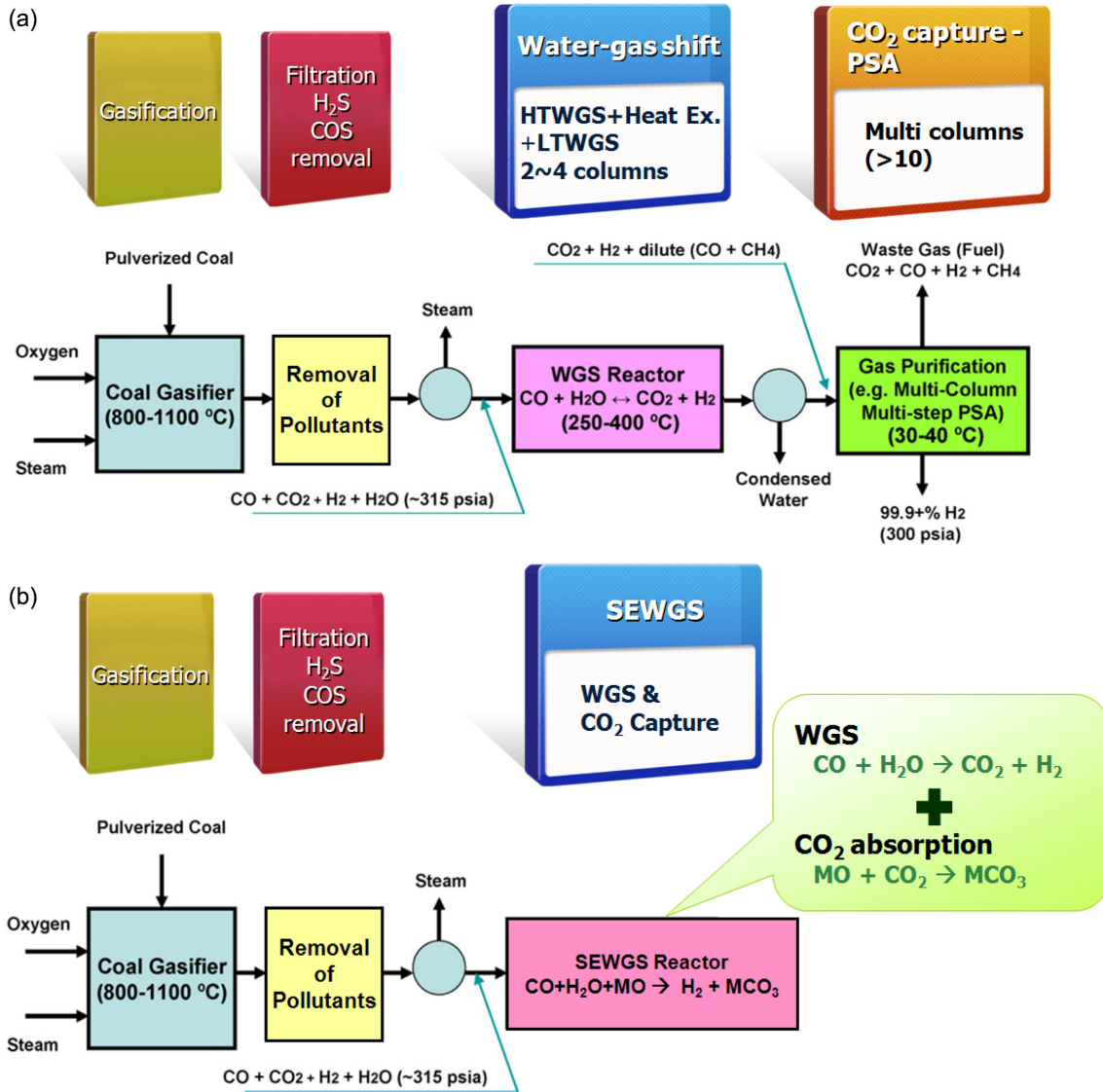


Fig. 1. Comparison between (a) conventional pre-combustion CO₂ capture process (dry type) and (b) SEWGS process.

일반적인 연소전 건식 CO₂ 회수기술은 Fig. 1(a)과 같이 1) 가스화 공정, 2) 합성가스에 포함된 오염물질(H₂S, COS)을 정제하는 공정, 3) 고온수성가스화(HTS, high temperature shift) 반응기, 열교환기 및 저온수성가스화(LTS, low temperature shift) 반응기로 구성된 수성가스화 공정 및 4) 이산화탄소 분리 공정의 4단계로 구성된다.

수성가스화 반응은 촉매가 존재하는 조건에서 식 (1)과 같이 진행된다며 고온수성반응과 저온수성반응의 두 단계로 일어나고 고온수성반응과 저온수성반응의 온도유지를 위해 오염물질 정제공정과 고온수성반응기 사이 및 고온수성반응기와 저온수성반응기 사이에는 각각의 열교환기가 설치된다[4].



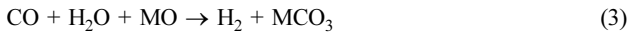
수성가스화 반응을 거친 후에는 CO₂ 분리공정이 필요하며 흡착분리(PSA 등), 심냉분리, 막분리, 흡수분리(습식, 건식)등의 방법을 사용할 수 있으나 가장 널리 사용되고 있는 PSA의 경우 최소 10개의 반응기가 집적되어 있는 형태로 공정구성이 매우 복잡하다. 이와 같이 기존 공정은 전체 공정이 복잡하고, 각 세부공정에 대해 서로 다

른 촉매 또는 흡수제가 필요하며, CO₂ 분리-회수에 의해 수소생산단가가 상승하는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 합성가스로부터 수소를 생산할 때 전체 수소생산 비용 중 CO₂ 분리비용이 22%를 차지하는 것으로 보고되고 있다[5].

이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 연소전 CO₂ 회수 시스템으로 수성가스화 촉매와 함께 CO₂ 흡수제를 이용하는 신개념의 회수증진 수성가스화(SEWGS, Sorption Enhanced Water Gas Shift) 기술에 대한 관심이 증대되고 있다.

Fig. 1(b)에는 SEWGS 시스템의 공정도를 나타내었다. SEWGS 시스템은 Fig. 1(a)에 나타난 기존 기술의 세 가지 공정(고온수성가스화, 저온수성가스화, CO₂ 분리)을 두 개의 공정(SEWGS, 재생)으로 대체할 수 있다. SEWGS 반응기 내부에는 수성가스화반응 촉매와 CO₂ 흡수제가 함께 장입되어 있다. SEWGS 반응기에서는 식 (1)과 같이 합성가스에 포함된 CO와 수증기가 반응하면서 수소와 이산화탄소로 전환되며, 발생된 이산화탄소는 식 (2)와 같이 반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 금속산화물(MO) 형태의 CO₂ 흡수제에 의해 금속탄산염(MCO₃) 형태로 고체에 흡수된다. 이와 같은 반응에 의해

기체상태의 CO₂ 분압이 낮아지므로 식 (1)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소수율을 95% 이상으로 향상시킬 수 있다. CO₂ 흡수제로는 MgO, K₂CO₃ 등이 사용될 수 있으며[6] 흡착제인 K₂CO₃ promoted hydrotalcite를 활용하는 연구도 진행되고 있다[7]. SEWGS 반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식 (3)과 같으며 기체생성물은 수소와 미반응 수증기(excess steam) 뿐이므로 미반응 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리/정제 설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있다.



재생반응기에서는 식 (4)와 같이 MCO₃를 열에 의해 소성하여 MO로 다시 전환하여 SEWGS 반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 재생반응기에서 배출되는 기체는 소성반응의 열원으로 사용되는 수증기와 CO₂ 뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 분리할 수 있다. 식 (3)과 식 (4)를 함께 고려하면 SEWGS 시스템의 총괄반응은 식 (5)와 같으며 식 (1)에 표시된 수성가산화 반응식과 같아지게 된다.



결과적으로 SEWGS 시스템을 이용하면 SEWGS 반응기에서는 별도의 정제설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 재생반응기에서는 별도의 CO₂ 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 얻을 수 있다. 또한 SEWGS 시스템의 경우 수성가산화 반응을 하나의 반응기에서 수행할 수 있으므로 단일 촉매와 반응기만 필요하므로 경제성이 높다. 또한 PSA와 같은 다단 CO₂ 분리공정을 재생반응기로 대체할 수 있으므로 시스템이 콤팩트해지고 소요 부지면적도 감소하게 된다[2].

현재까지 SEWGS 공정의 구현을 위해 주로 고정층을 사용한 연구가 진행되어 왔다. Air Products社は 천연가스를 원료로 사용하여 ATR (Auto Thermal Reforming) 공정을 거친 후 SEWGS(고정층, 흡착제 사용)를 연결하는 시스템을 연구하고 있으며 30 bar, 500 °C 조건의 단탑 반응기를 이용하여 K₂CO₃ promoted hydrotalcite의 흡착능력을 시험하였으나 낮은 CO₂ 흡착능력(0.0176 g CO₂/g adsorbent)을 나타내었다[8]. 한편, 네덜란드의 ECN (Energy research Centre of the Netherlands)은 K₂CO₃ promoted hydrotalcite를 CO₂ 흡착제로 사용하고 철-크롬계 촉매를 함께 사용하여 단탑 고정층 반응기(38 mm I.D., 2 m tall)를 사용하여 사이클 실험을 수행하였으며, CO₂ 흡착능력은 0.06 g CO₂/g adsorbent를 나타내었으며, steam/CO₂ ratio 2.2~3.3의 높은 조건에서 실험하였다. 이어서 6개의 고정층으로 구성된 반응기를 제작하였으며 사이클 실험을 수행하였다. 초기반응성으로 CO conversion 83%, Carbon capture 73%의 성능을 나타내었다[9]. 결과적으로 지금까지의 SEWGS 연구들은 대부분 고정층 공정을 사용하였으며, 고체 CO₂ 흡착제를 사용하였다. 고정층 SEWGS 기술은 기존의 WGS+PSA 기술에 비해 많은 장점이 있지만, 실제 공정에 적용하는 방법에 따라 새로운 단점이 발견되었다. 고정층 형태의 반응기와 흡착제를 사용하는 pressure swing mode 조업을 수행하기 때문에, 여러 개의 반응기(5~7개)로 구성된 시스템에 대해 feed→CO₂ rinse→pressure equalization→blowdown→purge→re-pressurization 등의 운전단계가 반복되는 사이클 운전이 필요하다. 하지만 각 반응기 별로 운전단계가 변화하므로 조업이 복잡하고, 각 운전 단계별로

압력 변화가 필요하다. 한 사이클이 종료되면 다음 사이클을 위해 가압이 필요하므로 압축을 위한 동력손실이 높은 단점이 있다.

기존 고정층 SEWGS 기술의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 유동층 공정과 건식 흡수제를 이용하고, temperature swing mode를 사용하는 신개념 SEWGS 시스템에 대한 연구가 진행되고 있다[10,11]. 신개념 SEWGS 시스템은 2개의 반응기로 구성되며 흡착제에 비해 CO₂ 회수능력이 높은 흡수제를 사용하므로 장치부피 축소가 가능하다(반응기 개수 감소, 콤팩트 시스템 가능, 건설비, 운전비, 소요부지면적 감소). 각 반응기는 유동층 형태로 조업되므로, 각 반응기 사이의 고체순환이 가능하며, 기체는 고체와 분리되어 반응기 밖으로 유출된다. 또한 다단계 사이클 조업이 아닌 연속조업이 가능하며 고압의 고농도 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있다.

유동층을 이용하여 SEWGS 공정을 구현하기 위해서는 반응에 사용되는 CO₂ 흡수제와 WGS 촉매의 반응성에 대한 해석이 필수적이며 WGS 촉매의 경우 이미 상용촉매가 개발되어 널리 사용되고 있으나 유동층용 CO₂ 흡수제에 대한 연구는 미흡한 실정이며, CO₂ 흡수제의 반응성 및 흡수능력에 따라 고압에서 유동층 공정의 운전 가능 여부가 결정된다.

본 연구에서는 연소전 CO₂ 회수를 위한 SEWGS 공정에 사용하기 위해 개발된 두 종류의 CO₂ 흡수제(PKM1-SU, P4-600)에 대해 가압 회분식 유동층 반응기를 사용하여 각 흡수제의 반응성에 미치는 흡수-재생 반복횟수, 스팀농도, 재생온도 및 압력의 영향을 측정 및 해석하였으며 이를 바탕으로 적합한 조업조건을 선정하고자 하였다.

2. 실험

2-1. CO₂ 흡수제

연소전 CO₂ 회수를 위한 SEWGS 용 CO₂ 흡수제 입자로는 한전 전력연구원에서 공급된 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자를 사용하였다. 두 입자 모두 CO₂ 흡수를 위한 활성성분으로는 K₂CO₃가 사용되었으며, 식 (6)과 같은 반응에 의한 CO₂ 흡수반응과 식 (7)과 같은 반응에 의한 재생반응이 주된 반응으로 알려져 있다.

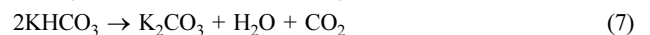
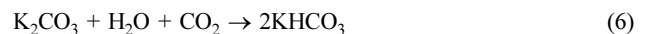


Table 1에는 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자의 K₂CO₃ 함량, 제조 방법 및 벌크밀도를 요약하여 나타내었다. PKM1-SU 입자는 K₂CO₃ 함량 21%, P4-600 입자는 K₂CO₃ 함량 25%로 분무건조법에 의해 제조되었으며 입자의 형상은 구형이며 입자의 대량생산이 용이한 특징이 있다. 입자의 벌크밀도는 메스실린더를 이용하여 측정하였으며 5회 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 3회 측정값의 평균값을 사용하였다.

2-2. 실험장치

고압 조건에서 CO₂ 흡수제의 흡수-재생 반응실험을 위해 Fig. 2와

Table 1. Summary of CO₂ absorbents' characteristics

Absorbent	K ₂ CO ₃ content [wt.%]	Preparation method	Bulk density [kg/m ³]
PKM1-SU	21	Spray drying	679.7
P4-600	25	Spray drying	781.4

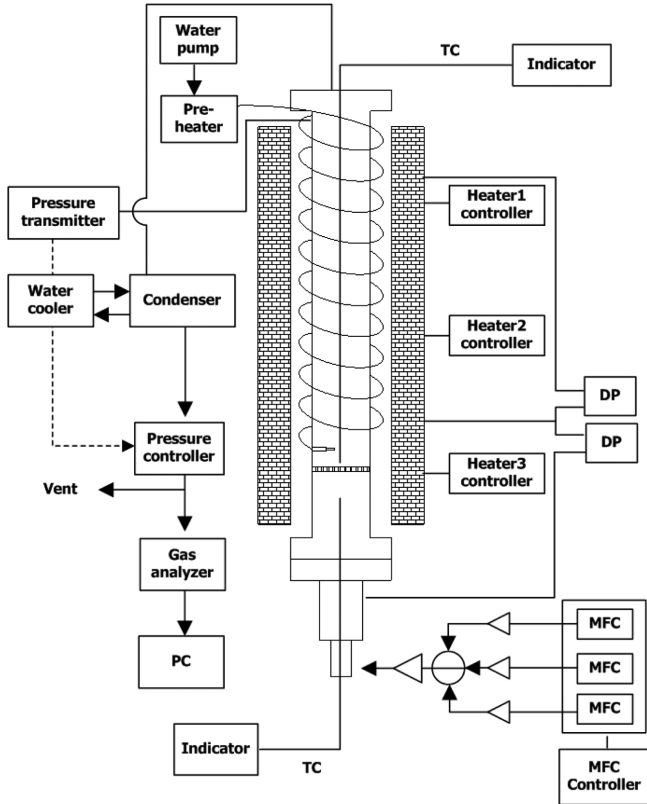


Fig. 2. Schematic of a pressurized fluidized bed reactor.

같은 가압 회분식 유동층 반응기를 사용하였다. 반응기는 기포유동층 형태의 주반응기, 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체 주입장치, 반응기 내부온도제어를 위한 3개의 전기히터 및 온도조절기, 반응기 내부온도 측정을 위한 열전대(thermocouple, K-type)와 온도표시기, 유동층의 압력강하 측정을 위한 차압형 압력 변환기(differential pressure transducer)와 압력표시기, 스팀을 공급하기 위한 물펌프, 반응기로부터 배출된 기체에 포함된 수분의 응축을 위한 냉각장치, 반응기 내부 압력제어를 위한 압력측정기(pressure transmitter) 및 압력조절밸브(pressure control valve), 배출기체의 농도분석을 위한 기체분석기, 전체 반응기의 제어 및 데이터 수집을 위한 PLC 및 PC 등으로 구성되어 있다.

주 반응기인 기포유동층은 내경 0.054 m, 두께 0.0095 m, 총 높이 1.64 m의 인코넬(inconel)로 제작하였으며, 같은 재질로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.054 m, 두께 0.0033 m, 높이 0.14 m이다. 플레

넘과 기포유동층 사이에 위치하는 기체분산판(gas distributor)은 기포유동층 내부로 삽입되도록 하였다. 결과적으로 분산판으로부터 기체 출구까지의 높이는 1.1 m이다.

유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC 5850E, Brooks instruments)와 MFC controller (GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.45 m 아래에 위치한 수평관을 통해 주입하였다. 기체분배기(gas distributor)는 0.5 mm의 구멍이 사각피치로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 설치하였다. 스팀생산 및 주입을 위해 증류수 주입 펌프(Series 1500, Lab Alliance Co.)를 사용하였으며, 예열기를 통해 1차적으로 스팀이 생성된 후 가압유동층 반응기와 외부가열식 히터 사이에 설치된 코일형 주입부를 통해 추가 가열되어 반응기로 주입되도록 하였다. 기포유동층 반응기 외부와 전기히터 사이로 물이 주입되면서 스팀으로 변화되도록 하였다. 분산판을 기준으로 하부 0.45 m와 상부 0.01 m에 위치한 압력탭을 이용하여 분산판 압력강하를 측정하였으며 분산판 상부 0.01 m와 0.99 m에 위치한 압력탭을 이용하여 유동층 내부의 압력강하를 측정하였다. 분산판과 유동층의 압력강하는 차압형 압력변환기(differential pressure transducer)를 이용하여 측정하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 분산판으로부터 높이 0.03 m에서 측정하였다. 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 직경 0.158 m, 두께 0.0034 m, 높이 0.5 m인 응축기를 사용하였다. 가압조건에서 유동층 내부의 압력조건을 유지하기 위해 압력조절밸브(VM-4100, YTC Co.)를 사용하였으며, 반응기 상부에 설치된 압력측정기로부터 측정된 압력을 기준으로 밸브를 조절하여 반응기 내부 압력이 일정하게 조절되도록 하였다.

배출기체의 실시간 농도 분석을 위해 CO, CO₂, CH₄, H₂, NO, O₂ 농도를 분석할 수 있는 전용 기체분석기(ABB, Advanced Optima)를 사용하였다. 각 실험조건에 측정된 온도, 압력, 압력강하, 유량 및 기체농도는 PLC를 거쳐 실시간으로 PC에 저장되었다.

2-3. 실험 및 분석방법

본 연구에서 두 종류의 CO₂ 흡수제(PKM1-SU, P4-600)의 반응성 측정을 위한 변수로는 흡수-재생 반복횟수, 스팀농도, 재생온도 및 압력이 고려되었으며 각 변수에 대한 실험조건을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

실험방법 설명에는 다른 실험들의 기준조건인 20 bar, 210 °C에서 흡수반응(CO₂ 10%, 스팀 10%, N₂ balance)을 진행한 후, 210 °C부터 500 °C까지 온도를 상승시키면서 재생한 경우를 기준으로 설명하고자 한다. 먼저 1 bar에서 고체층 높이 0.4 m에 해당하는 CO₂ 흡수제를 장입한 후 질소를 주입하면서 반응기 내부온도를 210 °C까지

Table 2. Summary of experimental conditions

Item	Solid height [m]	Particle size [μm]	Pressure [bar]	Temperature [°C]		CO ₂ conc. [%]	Steam conc. [%]
				Absorption	Regeneration		
Effect of number of cycles			20		500		10
Effect of steam concentration			20		500		5, 10, 20, 30
Effect of regeneration temperature			20		400, 500		10
Effect of pressure	0.4	106-212	5	210	500	10	10
			10				
			15				
			18				
			20				

상승시켰으며 온도가 일정해지면 질소유량을 증가시켜 반응기 압력을 20 bar까지 상승시켰다. 압력과 온도가 원하는 조건에서 유지되면 온라인 기체분석기를 이용하여 아무런 기체가 검출되지 않는 상태를 확인하였으며, 이후 CO₂ 10%, 스팀 10%, N₂ balance의 기체를 주입하여 CO₂ 흡수반응을 수행하였다. 흡수반응이 진행됨에 따라 배출기체중의 CO₂ 농도가 증가한 후 일정하게 유지되면 CO₂와 스팀의 주입을 종료하고 기체를 질소로 교체하여 기체분석기에 검출되는 기체가 전혀 없을 때 까지 purge를 수행하였다. Purge 완료 후 온도를 500 °C까지 증가시키면서 재생반응을 수행하였으며 CO₂가 검출된 후 감소하여 더 이상 CO₂가 검출되지 않을 때까지 재생반응을 수행하였다. 이 과정을 1회 반복실험으로 고려하였으며 CO₂ 흡수-재생 반복실험에서는 1회 재생반응 후 반응기 내부온도를 210 °C까지 낮춘 후 2회 흡수반응을 다시 수행하는 방법으로 반복실험을 수행하였다. 흡수-재생 반복실험 이외의 조건에서는 실험변수가 바뀔 때마다 새로운 CO₂ 흡수제를 사용하였다.

본 연구와 같이 압력, 온도, 스팀유량 등이 변하는 경우, 기체주입 시작시간과 기체분석기에서 CO₂ 농도가 측정되기 시작하는 시간 사이의 시간지연(time delay)이 달라지므로 흡수반응 동안의 기체분석값으로는 정확한 흡수능력 결정이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 재생 반응 동안 배출된 CO₂ 농도와 tie component인 질소 유량을 바탕으로 물질수지를 해석하였으며 재생반응 동안 배출된 CO₂ 부피를 적분하여 CO₂ 흡수능력을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 20 bar, 210 °C에서 주입기체로 CO₂ 10%, 스팀 10%, N₂ balance를 주입하고, 재생반응은 210 °C부터 500 °C까지 온도를 상승시키면서 재생반응을 수행하였을 때 흡수-재생 반복횟수에 따른 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자의 흡수능력 변화를 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자 모두 흡수-재생 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었으며 PKM1-SU 입자가 P4-600 입자에 비해 모든 반복횟수에 대해 CO₂ 흡수능력이 높게 나타났다. 결과적으로 PKM1-SU 입자가 P4-600 입자에 비해 CO₂ 흡수능력 측면에서 우수한 것으로

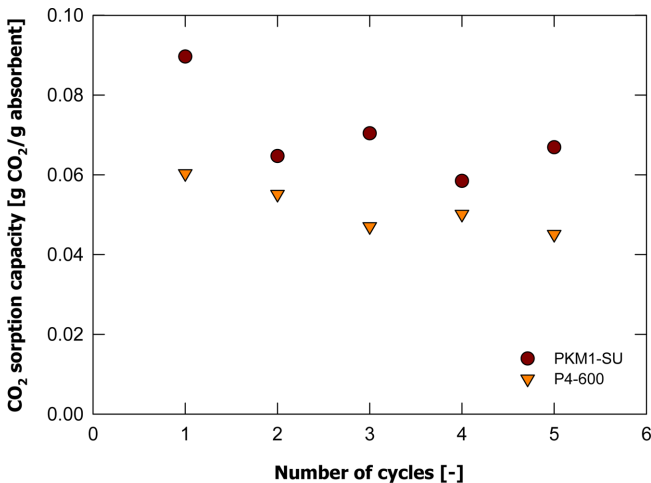


Fig. 3. Effect of number of cycles on CO₂ sorption capacity for PKM1-SU and P4-600 adsorbents.

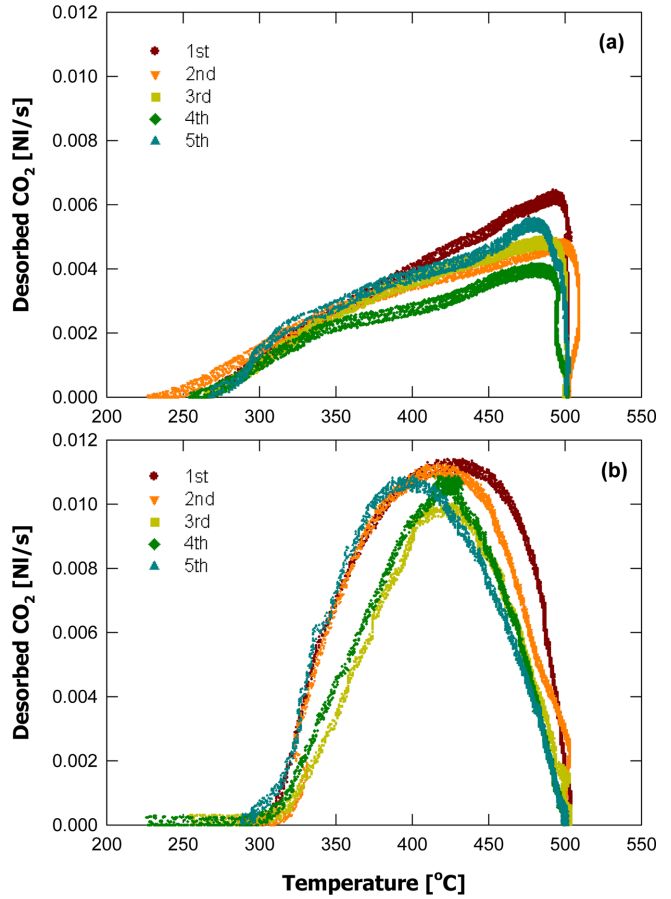


Fig. 4. Desorbed CO₂ versus temperature during each regeneration cycle, (a) PKM1-SU, (b) P4-600.

나타났다. 한편, 두 흡수제 중에서 PKM1-SU 흡수제의 CO₂ 흡수능은 반복횟수에 따라 감소하기는 하지만 Air Products 社의 고정층용 흡착제(0.0176 g CO₂/g adsorbent) 및 네덜란드 ECN의 고정층용 흡착제(0.06 g CO₂/g adsorbent)에 비해 높은 흡수능(0.06~0.09 g CO₂/g adsorbent)을 나타내었다.

Fig. 4에는 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자에 대해 재생반응 동안 각 반복횟수별로 재생온도 변화에 따른 CO₂ 배출유량의 변화를 나타내었다. PKM1-SU 입자의 경우 250 °C 부근부터 재생반응이 시작되었으며, 450~500 °C 범위에서 재생반응이 가장 활발하게 일어나는 것으로 나타난 반면 P4-600 입자의 경우 300 °C 부근부터 재생반응이 시작되기는 하지만 400~450 °C 범위에서 재생반응이 가장 활발하게 일어나 P4-600 입자가 더 낮은 재생온도에서 활발한 재생반응이 가능한 것으로 나타났다. SEWGS 공정에서 흡수반응기와 재생반응기의 온도차이가 클 경우, 재생반응기의 가열 및 재생반응 후 흡수반응기로 재순환되는 흡수제의 냉각 등을 위해 추가적인 에너지가 소모되므로 가능한 두 반응기 사이의 온도차는 적은 것이 유리하며 이러한 측면에서는 P4-600 입자가 유리한 것으로 사료되었다.

Fig. 5에는 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자에 대해 재생반응 동안 각 반복횟수별로 재생시간 변화에 따른 CO₂ 배출유량의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 P4-600 입자의 경우 PKM1-SU 입자에 비해 CO₂ 흡수능은 낮지만 재생반응이 더 빨리 종결되는 것으로 나타났다. 한편 재생시간 변화에 따른 CO₂ 배출유량의 변화 기

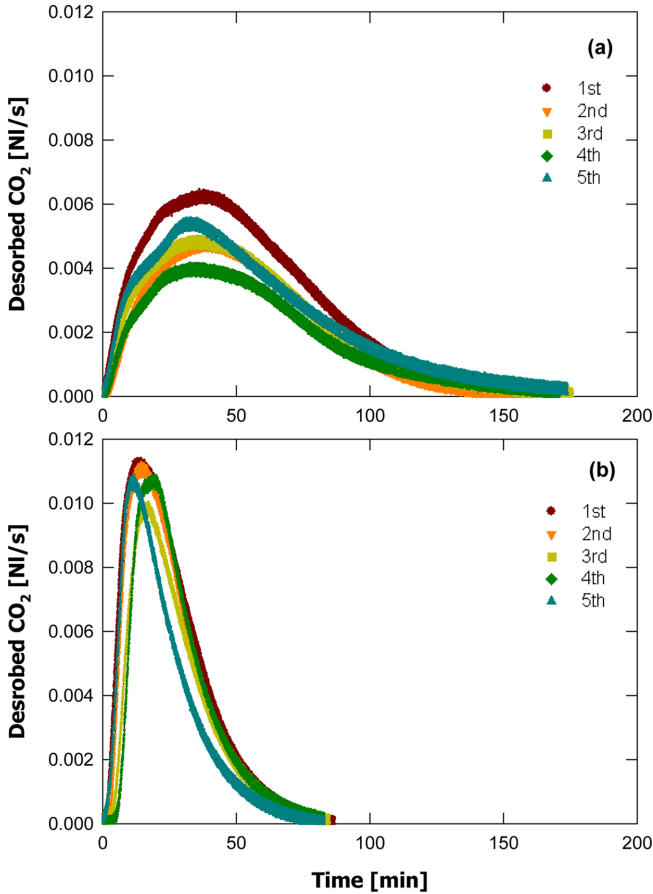


Fig. 5. Desorbed CO₂ versus time during each regeneration cycle, (a) PKM1-SU, (b) P4-600.

울기는 재생반응속도를 의미하며, 그림에 나타난 바와 같이 PKM1-SU 입자에 비해 P4-600 입자의 재생반응속도가 높은 것을 알 수 있었다. 또한 PKM1-SU 입자의 경우 재생반응속도가 반복횟수별로 다소 많이 변화되는 반면 P4-600 입자의 경우 반복횟수 변화에 따른 재생반응속도의 변화가 비교적 적게 나타났다. 결과적으로 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자 중에서 CO₂ 흡수능력 측면에서는 PKM1-SU 입자가 우수한 성능을 나타내었으나 재생반응온도와 재생반응속도 측면에서는 P4-600 입자가 우수한 것으로 나타났다. 한편, Fig. 3 부터 5까지의 결과를 종합적으로 고려하면 흡수반응이 종결되기 위한 시간과 재생반응이 종결되기 위해 필요한 시간이 매우 길게 나타났으며, 이와 같은 장기간의 흡수-재생반응 시간을 확보하기 위해서는 흡수반응기와 재생반응기 모두 기포유동층 형태로 구성해야 하는 것으로 사료되었다.

Fig. 6에는 20 bar, 210 °C에서 주입기체로 CO₂ 10%를 주입하고 스팀농도를 5, 10, 20, 30%(N₂ balance)로 변화시켰을 때 스팀농도 변화에 따른 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자의 흡수능력 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 PKM1-SU 입자는 스팀농도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 지속적으로 증가하는 경향을 나타내는 반면 P4-600 입자의 경우 스팀농도 5%에서 10%로 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 다소 증가한 후 거의 일정한 경향을 나타내었다. 일반적으로 SEWGS 반응에서 WGS 반응을 위해(높은 steam/CO 비 유지를 위해) 과량의 스팀이 사용되는 것을 고려하면, PKM1-SU 입

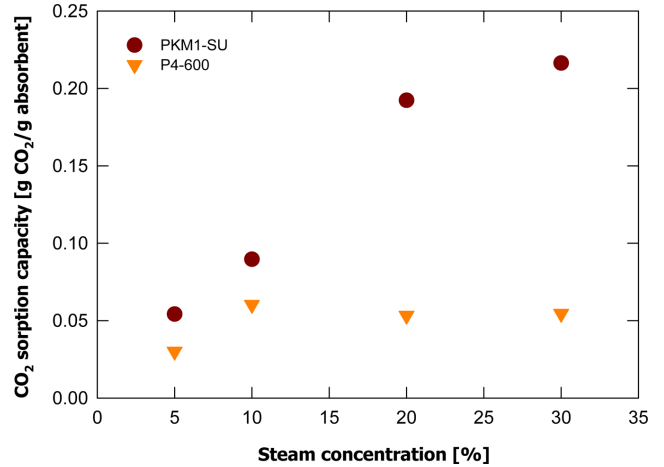


Fig. 6. Effect of steam concentration on CO₂ sorption capacity for PKM1-SU and P4-600 absorbents.

Table 3. CO₂ sorption capacity [g CO₂/g absorbent] at different regeneration temperature

CO ₂ absorbent	Regeneration temperature [°C]	
	400	500
PKM1-SU	0.0571	0.0897
P4-600	0.0347	0.0603

자가 P4-600 입자에 비해 높은 CO₂ 흡수능을 나타낼 수 있음을 유추할 수 있다.

Table 3에는 흡수반응 후, 온도를 400 °C까지 증가시키면서 재생시킨 경우와 500 °C까지 증가시키면서 재생시킨 경우에 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자의 흡수능력 변화를 비교하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자 모두 최종 재생온도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 재생온도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수제에 흡수된 CO₂가 더 배출될 수 있으며 이로 인해 더 많은 CO₂를 흡수할 수 있음을 의미한다. Fig. 7에는 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자에 대해 400 °C까지 온도를 상승시키면서 재생하는 동안 재생온도 변화에 따른 CO₂ 배출유량의 변화를 나타내었다. 두 입자 모두 400 °C까지 재

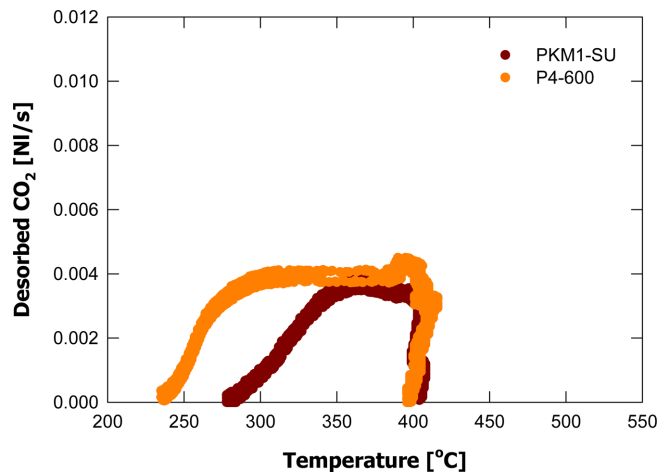


Fig. 7. Desorbed CO₂ versus temperature for PKM1-SU and P4-600 absorbents.

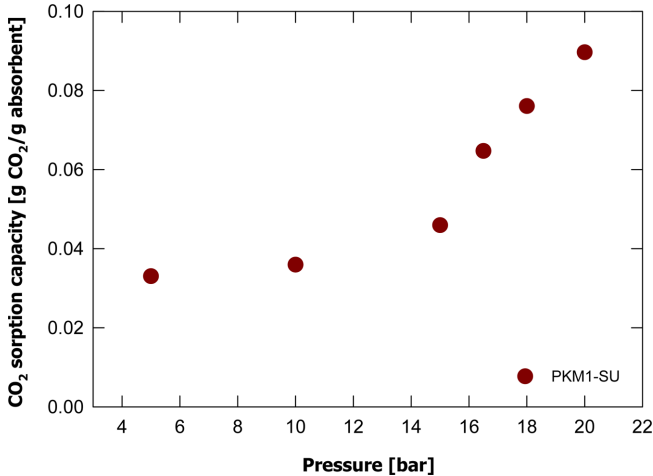


Fig. 8. Effect of pressure on CO₂ sorption capacity for PKM1-SU absorbent.

생이 완료되지 않았으며, 400 °C에서 지속적으로 CO₂가 배출되는 경향을 나타내었다. 이는 Table 3과 함께 해석될 수 있는데, 두 흡수제 모두 재생반응온도가 낮아지면서 CO₂ 흡수능이 감소하는 경향은 두 흡수제에 흡수된 CO₂의 일부분은 400 °C 이상의 온도에서만 재생될 수 있음을 유추할 수 있다.

Fig. 8에는 PKM1-SU 입자에 대해 흡수-재생 반응 동안 압력변화에 따른 흡수능력의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 15 bar 까지는 압력이 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 다소 증가하는 경향을 나타내었으나, 15 bar 이상에서는 압력이 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 PKM1-SU 흡수제에 대해 높은 흡수능을 얻기 위해서는 15 bar 이상의 높은 압력에서 조업하는 것이 유리한 것으로 사료되었다.

본 연구의 실험결과를 종합적으로 고려하면, 두 흡수제의 반응속도 측면에서 CO₂ 흡수반응 및 재생반응 모두 기포유동층 조건에서 조업하는 것이 유리하며, 높은 CO₂ 흡수능을 얻기 위해서는 스팀농도, 재생반응온도 및 압력이 높은 조건에서 조업하는 것이 유리한 것으로 사료되었다. 일반적으로 IGCC의 경우 30 bar 이상의 고압에서 조업되므로 압력의 영향은 크게 문제되지 않으며, 스팀농도의 경우, 일반적인 WGS 반응이 steam/CO 비 3 이상에서 조업되므로 스팀농도가 높은 조건에서 CO₂ 흡수가 일어날 수 있게 되어 큰 문제가 없다. 다만 재생온도의 경우 높은 온도에서 재생반응기를 조업하게 되면 재생반응기의 가열 및 재생반응 후 흡수반응기로 재순환되는 흡수제의 냉각 등을 위해 추가적인 에너지가 소모되므로 낮은 온도에서 재생이 가능한 CO₂ 흡수제의 개발이 필요한 것으로 사료되었다.

5. 결 론

연소전 CO₂ 회수를 위한 SEWGS 공정에 사용하기 위해 개발된 두 종류(PKM1-SU, P4-600)의 CO₂ 흡수제에 대해 가압 회분식 유동층 반응기를 사용하여 각 흡수제의 반응성에 미치는 흡수-재생 반복횟수, 스팀농도, 재생온도 및 압력의 영향을 측정 및 해석하였다. 본 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) PKM1-SU 입자와 P4-600 입자 모두 흡수-재생 반복횟수가 증

가함에 따라 흡수능이 감소하는 경향을 나타내었다. CO₂ 흡수능력 측면에서는 PKM1-SU 입자가 우수한 성능을 나타내었으나 재생반응온도와 재생반응속도 측면에서는 P4-600 입자가 우수한 것으로 나타났다. 한편 흡수반응이 종결되기 위한 시간과 재생반응이 종결되기 위해 필요한 시간이 매우 길게 나타났으며, 이와 같은 장기간의 흡수-재생반응 시간을 확보하기 위해서는 흡수반응기와 재생반응기 모두 기포유동층 형태로 구성해야 하는 것으로 사료되었다.

(2) PKM1-SU 입자는 스팀농도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 증가하였으나 P4-600 입자의 경우 스팀농도 5%에서 10%로 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 증가한 후 거의 일정한 경향을 나타내었다.

(3) 두 흡수제 모두 최종 재생온도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 두 흡수제에 흡수된 CO₂의 일부분은 400 °C 이상의 온도에서만 재생될 수 있음을 의미한다.

(4) PKM1-SU 입자의 경우 15 bar 이상에서는 압력이 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며 높은 흡수능력을 얻기 위해서는 15 bar 이상의 높은 압력에서 조업하는 것이 유리한 것으로 사료되었다.

감 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(2011201020004B). 연구비 지원에 감사드립니다. 또한, 본 연구에 사용된 CO₂ 흡수제를 개발해주신 한전전력연구원 류청걸 박사님 연구팀에도 감사드립니다.

참고문헌

- James, R., "Clean Coal technology Status: CO₂ Capture and Storage," Technology Briefing for Colorado Rural Electric Association, EPRI(2007).
- Ryu, H. J., "Selection of Process Configuration and Operating Conditions for SEWGS System," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **20**(2), 168-178(2009).
- Ryu, H. J., Hyun, J. S., Kim, H. and Hwang, T. S., "Reaction Characteristics of WGS Catalyst with Fraction of Catalyst in a Batch Type Fluidized Bed Reactor," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**(4), 465-473(2011).
- Maurstad, O., "An Overview of Coal Based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology," MIT report, Publication No. LFEE 2005-002 WP, 1-43(2008).
- IEA report, "Prospects for Hydrogen and Fuel Cells," IEA Books, 49-55(2005).
- Lee, J. B., Eom, T. H., Choi, D. H., Park, K. W., Ryu, J., Baek, J. I., Ryu, C. K. and Ryu, H. J., "Study on Hybrid Materials of WGS Catalyst and CO₂ Sorbent for SEWGS Process," International Symposium on Low Carbon & Renewable Energy Technology, Lotte Hotel, Jeju, Korea, 372(2010).
- Lee, J. M., Min, Y. J., Lee, K. B., Jeon, S. G., Na, J. G. and Ryu, H. J., "Enhancement of CO₂ Sorption Uptake on Hydrotalcite by Impregnation with K₂CO₃," *Langmuir*, **26**(24), 18788-18797(2010).
- Eric, D., Stemphane, W., Paul C. and Rudd, B., "Sour SEWGS Application in IGCC," TCCS-6, Trondheim(2011).
- Beavis, R., "CACHET: Outline of Project Objectives and Base

- Case;" CACHET Public Workshop, IFP, Lyon(2008).
10. Ryu, H. J., Lee, S. Y., Park, Y. C. and Jo, S. H., "Selection of WGS Catalyst and CO₂ Absorbent for Pre-combustion CO₂ Capture;" Fifth International Conference on Clean Coal Technologies, May 8-12, Zaragoza, Spain, available in <http://www.cct2011.org>(2011).
 11. Ryu, H. J., Yi, C. K., Park, Y. C. and Jo, S. H., "SEWGS Reaction with Mixture of WGS Catalyst and CO₂ Absorbent in a Fluidized Bed Reactor;" The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, May 23-25, Seogwipo, Jeju Island, Korea, 230(2011).