

생태산업단지를 위한 이산화탄소를 이용한 합성가스 생산 공정의 경제성 평가

송인협, 박제훈, 임영섭, 한종훈
서울대학교

1. 서론

산업혁명 이후 경제활동이 크게 향상됨에 따라 에너지 사용량은 급격하게 증가하고 있으나, 아직도 현재 세계 에너지원의 80% 이상은 화석연료에 의존하고 있다. 동시에 지구 온난화 등 대기오염문제가 더 이상 간과할 수 없는 지경으로 심각해짐에 따라 1997년 일본 교토에서 선진국의 온실가스 배출량 감축을 주요 내용으로 하는 교토의정서(The Kyoto Protocol)가 채택되는 등 온실가스 배출에 대한 세계적인 감축 여론이 일고 있다[1]. 지구의 대기온도를 정상치 이상으로 상승시키는 온실 가스로 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 프레온(CFCs), 오존(O₃) 등이 있는데, 이산화탄소는 지구온난화지수는 낮으나 전체 온실가스 배출량의 80%이상을 차지하고 있기 때문에 가장 주의를 기울여야 할 온실가스로 분류되고 있다[2]. 교토 의정서에 따르면 기후변화협약 국가들은 2008년부터 자국내 온실가스 배출총량을 1990년대 수준 대비 평균 5.2% 감축하여야 함에도 불구하고 국내의 온실가스는 연평균 꾸준한 증가세를 보이며 1인당 이산화탄소 배출량이 주요국가 중 6위로 일본, 영국, 프랑스 등을 앞지르고 있는 상황이다. 이런 상황에서 교토의정서에 따른 의무감축부담이 적용 될 경우 철강, 석유화학 등 에너지 다소비형 산업이 경쟁력이 약화될 우려가 있다.

따라서 한 사업장에서 발생하는 부산물을 제 2의 사업장에서 원료물질로 재활용하여 폐기물의 발생을 줄이고 보다 높은 생산성을 얻고자 하는 생태산업단지(EIP:Eco-Industrial Park)개념을 도입하여 현재 대부분 폐기물로 방출되는 이산화탄소를 다른 조업조건에서 원재료로 활용하도록 개선하는 방안을 연구하여 오염물질의 저감과 생산성 증대를 동시에 얻는다면 국내 화학산업의 경쟁력 강화에 큰 도움이 될 수 있다[3].

본 연구에서는 국가생태산업단지 내에서 고순도의 이산화탄소를 배출하고 있는 사업장의 이산화탄소를 타 사업장의 합성가스 생산 공정 내에서 원재료로 사용할 수 있는 방법론에 대하여 조사한 후, 방법론 별로 해당 공정을 시뮬레이션하여 공정이 어느 정도의 경제성을 확보할 수 있는지 평가하고자 한다. 또한 이산화탄소 가격 등 관련 물질들의 시장 가격 변화 및 탄소세의 변동에 따라 해당 공정의 경제성이 어떻게 변화하는지를 파악하고자 한다.

2. 연구 수행 내용

2.1 대상 공정의 분석

국가생태산업단지 내의 사업장에 대한 조사결과 A사의 경우 공정 부산물로 발생하는 고순도 이산화탄소를 시간당 약 3톤 가량 배출하고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 B사의 경우 LPG를 원재료로 하여 수증기 개질기(Steam Reformer)를 통해 합성가스를 생산하는 공정을 운영하고 있었는데, 이산화탄소를 이용한 합성가스 전환 공정을 이에 이용할 수 있을 것으로 보였다. 해당 공정에 적용하기 위하여 이산화탄소를 합성가스로 전환할 수 있는 공정을 조사하여 그 중 경제성이 뛰어나는 것으로 판단되는 이하 세 가지 공정을 선정하였다.

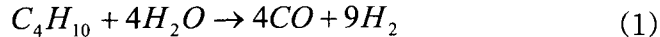
- CO₂ Direct Feeding in steam reformer
- RWGS(Reverse Water Gas Shift) Process (KIST)
- Calcor Process based DMR(Dry Methane Reforming) Process (Caloric)

선정한 세 공정을 현 B사의 수증기 개질 공정에 도입한다고 가정하여 시뮬레이션한 후 그 경제성을 평가하였다.

2.2 이산화탄소 재처리 공정 원리

2.2.1 CO₂ Direct Feeding

현재 사용되고 있는 수증기 개질기의 주 반응은 다음과 같다.



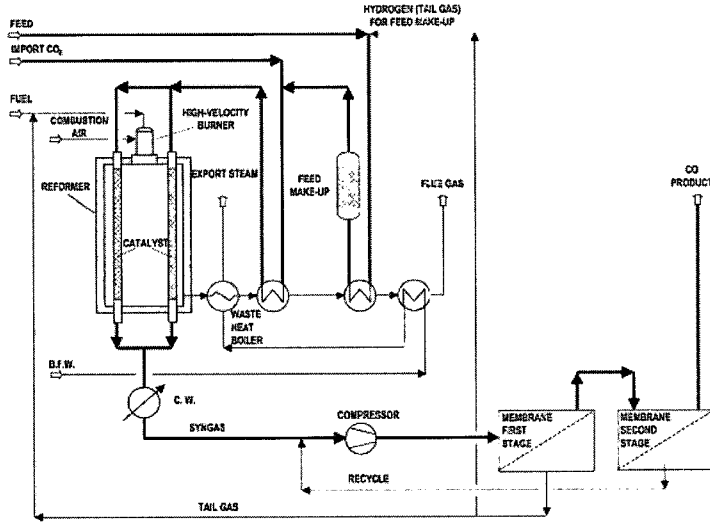
(1)번 반응은 물이 과량 투입된 상태에서 C4 기준으로 거의 100% 전환된다. (2)번 반응은 RWGS반응으로 생산된 CO가 CO₂로 전환되는 것을 방지하기 위해 다량의 CO₂를 수증기 개질기로 재순환시키고 있다. 따라서 추가적으로 과량의 이산화탄소를 수증기 개질기로 투입할 경우 평형상태가 CO쪽으로 이동하여 수증기 개질기 내부에서 RWGS반응을 유도, LPG의 양을 줄이고도 동량의 CO를 생산할 수 있다.

2.2.2 RWGS

RWGS공정은 위 (2)번 반응으로서 수소화 이산화탄소를 원료물질로 하여 CO와 물을 생산하는 공정으로 흡열반응이며 이산화탄소가 열역학적으로 매우 안정한 물질임에 따라 10 bar 이상, 700°C 이상의 고온 고압에서 운전해야한다. 현재 상용으로 개발된 RWGS공정은 존재하지 않으나 KIST에서 개발된 DME 생산 공정인 CAMERE 공정의 일부로써 촉매가 개발되어 있는 상태이다[4,5,6].

2.2.3. Calcor

메탄(Natural Gas 혹은 LPG)과 이산화탄소를 이용하여 CO를 생산하는 DMR 공정을 기반으로 한 Caloric 사의 상용공정으로 이산화탄소를 분리하는 MDA unit, 수소를 분리하는 membrane unit이 포함된 합성가스 제조공정이다.[7]

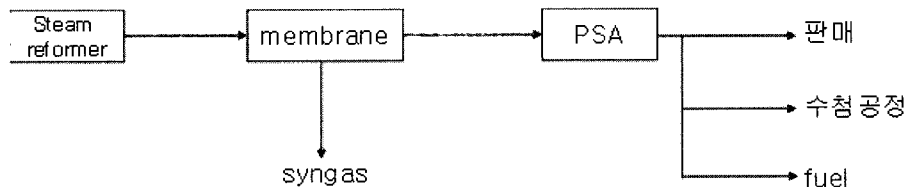


일반적으로 이산화탄소를 이용한 메탄 개질 반응은 탄소환원(coking) 문제가 심각하여 상용공정으로 이용하기가 힘들으나 이 반응기의 경우 반응압력을 1bar 이하로 유지하여 해당 문제를 해결하였다고 밝히고 있다. 제약 때문에 시간당 최대 이산화탄소 처리량이 2ton에 불과하다는 단점을 가지고 있으며 상대적으로 높은 라이선스 비용과 투자비용을 가지고 있다.

3. 결론 및 고찰

3.1 경제성 평가 및 전망

현 수증기 개질 반응을 거쳐 합성가스를 생산하는 경우 필요한 합성가스 비율 (CO/H₂)을 맞추기 위해 여분의 수소는 membrane을 통해 분리된 후 PSA를 거쳐 정제되어 99.99% 순도의 수소로 얻어진다. 현재 이렇게 발생한 수소는 일부 이후 공정에서 사용하고 일부는 판매되거나 연료로 사용되고 있다.



이에 따라 수증기 개질 반응에서 CO₂를 원료로 대체 사용하여 LPG 투입량을 감소시키면 이에 따라 수소의 생산도 더불어 감소하게 된다. 현재 수소는 기존 연료를 대체할 수 있는 청정연료로써 큰 기대를 모으고 있는 상황으로 국내외를 불문하고 가격이 지속적으로 상승하고 있는 추세이며 앞으로도 그 추이는 유지 될 것으로 보인다. 결국 현재 해당 공정의 수익성을 결정하는 가장 큰 요소는 수소의 가격이라 할 수 있겠다. 결과적으로 CO₂를 투입함에 따라 수소 생산량이 감소하는 현 수증기 개질공정의 특이성과 수소의 시장 상황을 고려한 결과, 현재 공정에서 이산화탄소를 원료로 사용하여 보다 나은 경제성을 얻기란 어렵다고 보인다. 오히려 발생하는 수소를 효율적으로 사용하는 수소 네트워크에 초점을 맞추는 것이 현명한 대책이 될 것이다.

그러나 이는 수소가 과량생산되는 LPG 수증기 개질 반응의 특이성에 그 기반을 두고 있으므로, 주어진 조건이 다른 합성가스 생산공정이나 혹은 수소생산과 관련이 적은 타 이산화탄소 원료 공정에서는 충분한 경제성을 확보할 수 있는 잠재 가능성을 지니고 있다고 본다. 또한 현재 상태에서도 향후 이산화탄소 방출에 부과되는 탄소세의 부과액이 수소가격에 비해 크게 상승할 경우, 현재의 조건 하에서도 이산화탄소를 재활용하여 경제성을 확보할 수 있다.

4. 참고문헌

- [1] 이산화탄소 저감 및 처리기술개발사업단, "더워지는 지구, 그 원인과 대책", http://www.cdrs.re.kr/research_develop/outline.htm
- [2] 에너지 관리공단 기후대책 총괄실, <http://co2.kemco.or.kr/pds/view.asp?pg=1&id=830&ty=&kw=&kd=1>
- [3] 이귀호, "Eco-Industrial Park" 한국생산기술연구원 국가청정생산지원센터, 한국화학공학회 200년 춘계 학술대회, 2006년 대구, 한국.
- [4] Bustamante, F., Enick, R. M., Cugini, A. V., Killmeyer, R. P., Howard, B. h. Rothenberger, k. S. Ciocco, M. V., Morreale, B. D., Chattopadyay, S., and Shi, S., "High-Temperature Kinetics of Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction", *AIChE Journal*, 50(5), 1028-1041(2004)
- [5] Joo, O., Jung, K., Moon, I., Rozovskii, A. Y., Lin, G. I., Han, S. and Uhm, S., "Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process)", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1808-1812(1999)
- [6] Han, s., Joo, O. and Jung, K., "Catalyst reverse-water-gas-shift reaction", Korean Patent, No. 10-2002-0033333(2002)
- [7] Farina, G. L., "Produce syngas for methanol", *Hydrocarbon processing*, March, 77-79 (1992)