

연소전 CO₂ 포집을 위한 수성가스반응과 분리막 공정 특성

김정남¹, 유정균¹, 최수현¹, 백일현^{1*}
¹한국에너지기술연구원 그린에너지 공정연구실

Characteristics of Water Gas Shift and Membrane Process for Pre-combustion CO₂ Capture

Jeong-Nam Kim¹, Jong-Kyun You¹, Soo-Hyun Choi¹, Il-Hyun Baek^{1*}

¹Green Energy Process Laboratory, Korea Institute of Energy Research

요약 온실가스로 인한 지구 온난화는 전 세계적인 주요 문제로 인식되고 있으며, 많은 나라들은 CO₂ 배출 감축을 위한 많은 노력을 하고 있다. 연소 후, 연소 전, 순산소 연소의 다양한 CO₂ 포집 기술들이 개발되고 있으며, 그 중 본 연구에서는 연소 전 CO₂ 포집 기술로서 수성가스전환반응기와 기체분리막의 융합 시스템을 고찰하였다.

CO 전환율을 높이기 위해 고온 수성가스반응과 저온 수성가스반응이 결합된 2단 WGS 반응기를 사용하였고, 비다공성 Pd/Cu 분리막을 이용하여 수소를 선택적으로 분리하여 CO₂를 농축하였다. 연소 전 CO₂ 포집에서의 활용을 고려하여 65% CO, 30 % H₂, 5% CO₂의 기체 혼합물에 대한 하이브리드 시스템의 성능을 CO 전환율과 수소 분리의 측면에서 평가하였다. 공급기체유량 1000ml/min에서 수성가스 전환반응의 운전조건으로 온도는 200-400℃, 압력은 0-20bar, S/C 비는 2.5-5의 영역에서 성능을 평가하였다. 2단 수성가스전환반응기에서 CO의 전환율은 최고 99.5%이었으며, Pd/Cu 분리막을 통하여 CO₂를 83%로 농축시켰다.

Abstract Global warming due to greenhouse gas emissions is considered as a major problem worldwide, and many countries are making great efforts to reduce carbon dioxide emissions. Many technologies in post-combustion, pre-combustion and oxy-fuel combustion CO₂ capture have been developed. Among them, a hybrid pre-combustion CO₂ capture system of a water gas shift (WGS) reactor and a membrane gas separation unit was investigated.

The 2 stage WGS reactor integrated high temperature shift (HTS) with a low temperature shift (LTS) was used to obtain a higher CO conversion rate. A Pd/Cu dense metal membrane was used to separate H₂ from CO₂ selectively. The performance of the hybrid system in terms of CO conversion and H₂ separation was evaluated using a 65% CO, 30 % H₂ and 5% CO₂ gas mixture for applications to pre-combustion CO₂ capture. The experiments were carried out over the range of WGS temperatures (200-400℃), WGS pressures (0-20bar), Steam/Carbon (S/C) ratios (2.5-5) in a feed gas flow rate of 1 L/min. A very high CO conversion rate of 99.5% was achieved with the HTS-LTS 2 stage water gas shift reactor, and 83% CO₂ was concentrated in the retentate using the Pd/Cu membrane.

Keywords : CCS, CO₂, Membrane, Pre-combustion, WGS, Water gas shift

1. 서론

지구 온난화와 기후변화는 홍수, 가뭄, 태풍, 이상기 후 등의 형태로 나타나면서 사회, 경제, 환경 측면에서 인류의 커다란 위협 되고 있다. 대표적인 온실가스인 이

산화탄소는 전체 온실가스의 70% 이상을 차지하고 있어 이산화탄소 감축이 온실가스 감축의 실질적인 핵심이 되고 있다. 다량의 화석연료를 사용하는 화력발전소, 제철소, 석유화학공장 등이 전체 이산화탄소 배출량의 50-60%를 차지하고 있으며 발전분야가 약 70%를 차지

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 연구임.(주요사업 계정번호: B6-2436)

*Corresponding Author : Il-Hyun Baek(Korea Institute of Energy Research)

Tel: +82-42-860-3648 email: ihbaek@kier.re.kr

Received December 15, 2015

Revised December 28, 2015

Accepted January 5, 2016

Published January 31, 2016

한다. 매년 전 세계적으로 화석 연료의 사용량이 증가하고 있으며 배출되는 이산화탄소 양은 20억 톤에 달하고 있다[1]. 최근 고갈되어가는 자원과 지구온난화에 따른 이산화탄소 배출을 감소하기 위하여 매장량이 풍부한 석탄자원을 이용한 청정에너지 생산의 중요성이 높아지고 석탄 가스화를 통한 수소 기술과 이산화탄소 포집 및 저장 (CCS, Carbon dioxide Capture & Storage)기술에 관심이 주목되고 있다.[2-3].

석탄 가스화를 이용한 에너지 및 수소 생산 기술은 석탄, 코크스 등의 고체 화석연료를 이용하여 고온, 고압 하에서 부분산화 반응으로 반응가스(수소, 산소, 수증기 등)를 생산하고 이와 같은 가스를 스팀을 이용한 화학적 반응을 통해 수소와 일산화탄소로 구성된 합성가스를 생산한다. 특히 건식 석탄 가스화로 생성된 합성가스에는 일산화탄소가 비율이 60%이상을 차지하고 있어 수소의 수율을 높이기 위해 수증기 주입을 통한 수성가스(Water Gas Shift Reaction, WGS)공정이 필요로 한다[4].

이산화탄소 포집 및 저장은 에너지 사용량을 최소화할 목표로 최적화된 분리공정을 개발하는 것이 중요한 이슈 중 하나가 되고 있다. 화석 연료를 사용하는 연소공정에서의 CO₂ 포집 기술은 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법으로 순산소 연소(Oxyfuel combustion) 기술은 연소에 사용되는 산화제로서 공기 대신 95%이상의 산소를 사용함으로써 배가스 중에 질소분율이 감소하여 배가스에 의한 열손실을 현저히 줄일 수 있다. 또한 배가스 현열을 회수하여 산소를 고온으로 예열시켜 에너지를 추가적으로 절감할 수 있어 약 30% 정도의 에너지를 절감하는 효과를 볼 수 있다.

두 번째 방법으로 연소후 포집(Post-combustion capture)기술은 가스터빈 사이클 및 석탄 화력발전에서 화석연료의 연소후 배출되는 연소 배가스에서 이산화탄소를 분리한다. 이는 저온·저압에서 운전이 가능 하여 현재 존재하는 설비들을 후단에 그대로 적용할 수 있어 가장 광범위하게 이용되고 있다. 하지만 재생에너지의 비용과 불순물인 미분진, NO_x, SO_x 등을 제거해야하여 추가적인 비용이 발생하는 단점이 있다.

마지막 방법으로 연소전 포집(Pre-combustion capture)기술은 화석연료를 수소와 일산화탄소의 혼합물인 합성가스를 생성하고 수성가스 반응공정을 거쳐 수소와 이산화탄소를 생산하고 최종적으로 이산화탄소를 분리하는 공정으로 고온·고압에서 운전이 가능하기 때문

에 장치 설비를 크게 줄일 수 있으며, 또한 본 공정은 최종 생산물인 수소를 대량 생산할 수 있어 향후 연료전지 발전에 연계된 공정으로 활용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

이와 같이 이산화탄소 포집 기술에 적용할 수 있는 방법에는 활성탄, Zeolite, molecular sieve 등의 고형 흡착제를 사용하여 혼합가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리·흡착하는 흡착법과 각종 용액(흡수제)을 통한 이산화탄소를 분리·흡수하는 흡수법이 있다. 그리고 연소 배가스를 냉각하여 저온에서 액화되는 이산화탄소와 액화되지 않는 기타 배가스를 기액분리 하는 심냉법과 여러 가지 특성의 membrane을 통과시켜 분리하는 막분리법 등이 대표적으로 알려져 있다[5].

일반적으로 석탄가스화공정에서 생산되는 합성가스의 조성은 가스화기 형태, 석탄의 종류, 운전조건 등에 따라서 달라지고 있다. 따라서 본 연구에서는 Shell 방식의 고온 고압 건식 가스화기를 이용한 합성가스 생산할 때의 조성을 택하였으며, 그 평균 조성은 H₂:30%, CO:65%, CO₂:2%, N₂:3%이며 이와 같은 조성을 가진 모사 가스를 주입가스로 이용하였다[6]. 또한 연소전 CO₂ 포집 공정을 개발하기 위한 수성가스 전환반응 실험 조건으로 기존 수소 생산을 위한 천연가스 개질공정에 널리 이용되어온 200-250℃의 온도에서 운전되는 저온 전환 반응(Low Temperature Shift, LTS), 300-500℃의 운전범위를 가지는 고온 전환 반응(High Temperature Shift, HTS)에서 조업하였다.[7-10]. 최종적으로 수성가스(Water Gas Shift Reaction, WGS) 공정에서 발생된 수소와 이산화탄소를 수소분리막을 통한 수소 분리 및 이산화탄소 농축을 통하여 연소전 이산화탄소 포집을 수행하였다. 상기와 같은 일련의 반응시스템에 대하여 운전조건에 따른 합성가스 전환 및 이산화탄소 분리 특성에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험 장치

수성가스반응공정과 분리막공정을 연계하기 위하여 2L/min의 수성가스 반응기를 설계 및 제작하였다. 수성가스 반응기는 Fig. 1과 같이 모사 합성가스 주입부, HTS반응기, LTS반응기, 분리막모듈, 분석기로 구성되어 있다. Shell 방식의 고온 고압 건식 가스화기의 운전

은 가압조건(20-40bar)을 바탕으로 수성가스 반응기는 상압부터 가압(20bar)까지 이용이 가능하도록 설계하였다. 건식 가스화기는 배출되는 다양한 합성가스는 Table 1에 나타내었으며 이를 이용하기 위하여 주성분인 수소, 일산화탄소, 이산화탄소로 구성하였다. 주입되는 모사 합성가스의 농도는 3개의 MFC(Mass flow controller, Brooks 5850E)이용하였으며 수성가스 반응에 이용되는 증기는 LFC(Liquid flow controller, Bronk horst L10)을 통하여 제어 가능하도록 하였다. 분리막 모듈을 이용하기 위하여 수성가스 반응기에서 배출되는 가스에 포함된 미반응 증기를 제거할 수 있는 수분트랩을 설치하였다.

분리막 모듈은 Naslon사의 상용 Pd-Cu(40%) 분리막을 사용 하였으며, 면적: 70cm², 두께: 20 μ m로 원통형 지지체 중간에 분리막을 주입하는 형태로 제작하였다. Pd 분리막은 수소 분자의 해리 특성을 가지고 있어 원자상태의 수소만이 결정격자 내를 확산하여 고순도의 수소를 분리할 수 있다. 수성가스 반응기에서 배출되는 합성가스를 이용하였으며 가스의 유량을 제어하기 위하여 MFC를 이용하였다. 분리된 가스의 유량은 MFM(Mass flow meter, 5860E)을 이용하여 측정하였다. 합성가스의 농도 분석은 ND-IR (Fuji, ZKJ3)와 GC(Agilent 6890N)을 통하여 측정하였다.

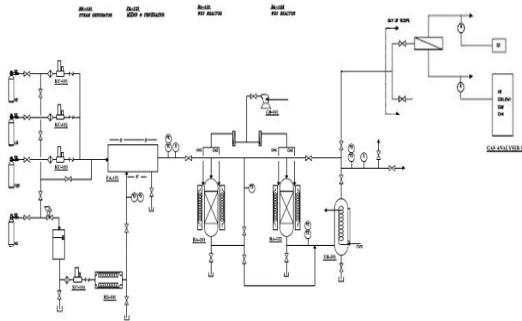


Fig. 1. 2L/min water gas shift/membrane hybrid system

Table 1. Operation conditions

	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
Minimum (vol%)	25	50	1.0	1.0
Maximum (vol%)	35	70	5.0	4.0
Q (ml/min)	25-35	60-70	1-3	2-4

2.2 실험 방법

수성가스반응과 분리막의 연속운전에 사용된 석탄가스화의 모사 합성가스를 선정하기 위하여 Table 1의 평균 조성을 기준으로 하였다. 일반적으로 수성가스반응공정에 사용되는 촉매 사용량은 공간속도를 기준으로 1000/h정도이지만 분리막과 연계하기 위해 CO농도를 0.3vol%이하로 배출하도록 촉매사용량을 400/h로 선정하였다. 촉매의 공극률은 0.7로 가정하였다.

실험 장치는 전체 질소분위기로 가압을 하여 진행하였다. 이는 HTS와 LTS촉매가 활성화되어 있는 상태에서 공기 중의 산소와 접촉하여 촉매산화물을 막기 위함이다. 수성가스반응은 상압부터 가압까지 넓은 범위에서 운전이 이루어지기 때문에 이때 사용되는 증기를 공급하기 위해 질소로 가압된 탱크를 이용하였다. LFC를 이용하여 물을 정량적으로 1차 예열기로 보내어 증기로 변화시켰다. 증기는 가스혼합탱크에서 HTS반응온도와 유사한 300-400 $^{\circ}$ C로 예열되어 HTS반응기로 주입된다. 각 반응기 후단에서 sample gas를 ND-IR장치를 통하여 분석하였다. 수성가스반응으로 생성된 합성가스는 0 $^{\circ}$ C로 운전되는 수분트랩 통하여 미반응 수분을 제거한 후 분리막모듈로 주입된다. 수분이 제거된 합성가스는 MFC를 이용하여 가스유량을 제어하였으며 분리막후단에 2개의 MFM을 설치하여 분리된 합성가스와 수소의 유량을 측정이 가능하도록 하였다. 분리막 모듈의 내부온도를 300 $^{\circ}$ C로 유지하였으며 retentate후단에 BPR(back pressure regulator)를 설치하여 분리막 내부의 압력을 조절이 가능하도록 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 수성가스반응

본 연구에서는 연소전 포집 공정을 개발하기 위하여 석탄가스화에서 발생된 반응가스를 이용한 수성가스 전환반응에 대하여 실험을 수행하였다. 석탄가스화 반응시스템은 건식 가스화 방식을 선택하였다. 이를 위해 건식 가스화에 발생된 합성가스의 조성이 유사한 모사가스를 feed gas로 이용하였다.

촉매 반응기에서의 기체유량은 전환율과 직접적인 관련이 있다. 동일한 온도와 압력에서의 기체유량이 증가하면 반응기 내부의 기체의 선속도는 증가하게 되고 체

류시간이 감소하여 전환율이 감소하게 된다. 기체의 유량에 따른 수성가스반응의 특성을 고찰하기 위하여 주입되는 모사 합성가스의 조성은 CO:H₂:CO₂ (65:30:5)이며 S/C는2.5:1 HTS반응기의 온도는 350℃로 동일하게 고정하여 0-10bar에서 진행하였다.

Fig. 2는 HTS반응에서 주입되는 기체유량과 반응기의 압력변화에 따른 CO의 전환율을 나타내었다. HTS 반응에서 유량이 증가함에 따른 CO전환율은 상압반응에서 70%까지 감소하였다. 하지만 HTS 반응기의 압력이 증가할수록 촉매층과 기체간의 수성가스반응성이 증가하여 전환율이 평균 17% 증가하였다. 현재 사용 중인 HTS반응기에서의 전환율은 위와 동일한 실험조건하에서 최대 85%에 도달함을 확인하였다.

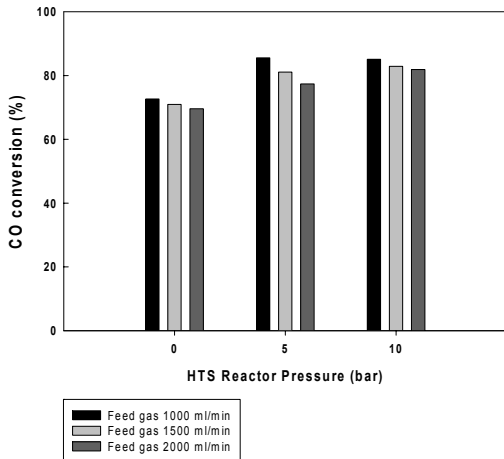


Fig. 2. The change of gas concentrations with an increasing HTS reactor pressures and feed gas flow.

수성가스 반응은 수분과 일산화탄소가 1:1반응으로 이루어지나 반응공정의 효율을 높이기 위하여 일반적으로 2.5:1(H₂:CO)로 운전되고 이를 S/C ratio로 표현한다.

Fig. 3은 수성가스반응의 전환율을 높이기 위하여 각 압력별 S/C ratio를 2.5-4로 변화에 따른 CO의 전환율을 나타내었다. S/C ratio가 증가할수록 전환율은 각 압력별 11-22%로 증가하였다.

Fig. 4는 HTS의 압력을 10bar로 고정하여 S/C ratio를 5로 증가함에 따른 일산화탄소의 농도는 현저하게 줄어들어 5.8%에 도달하였다. CO의 전환율은 S/C 2.5 보다 S/C 5일 때 약 12% 증가하였다. 하지만 S/C 3 이상으로 높일 경우 수분에 대한 영향은 미비한 것으로 보인다.

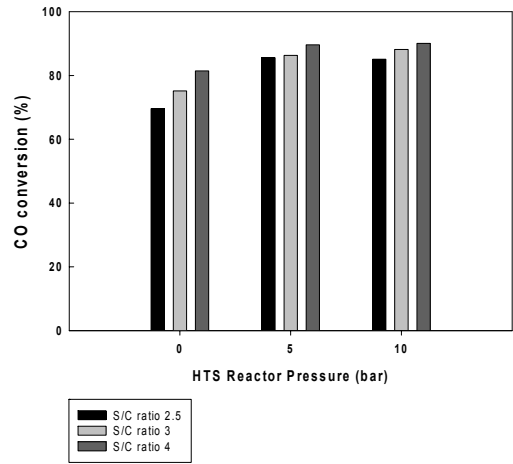


Fig. 3. The change of gas concentrations with an increasing HTS reactor pressures and S/C ratio.

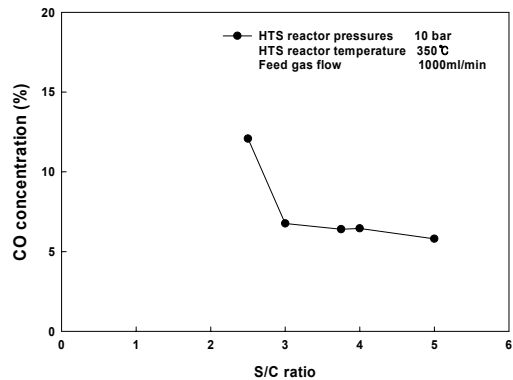


Fig. 4. Effect of CO concentration on S/C ratio (10bar)

Fig. 5은 일반적으로 수성가스반응은 평형반응으로 진행되기 때문에 반응온도에 큰 영향을 미쳐 HTS반응의 온도와 반응기의 압력변화에 따른 CO의 전환율을 나타내었다. 실험조건은 Fig. 2와 동일한 조건에서 주입되는 기체유량을 1000ml/min으로 고정하고 HTS반응온도를 350-400℃로 진행하였다. HTS반응온도가 상승할수록 CO의 전환율은 최대 88%에 도달하였으며 각 압력별 9-18%증가 하였다. 하지만 압력이 높아질수록 온도에 따른 증가폭은 감소하는 것을 확인하였다.

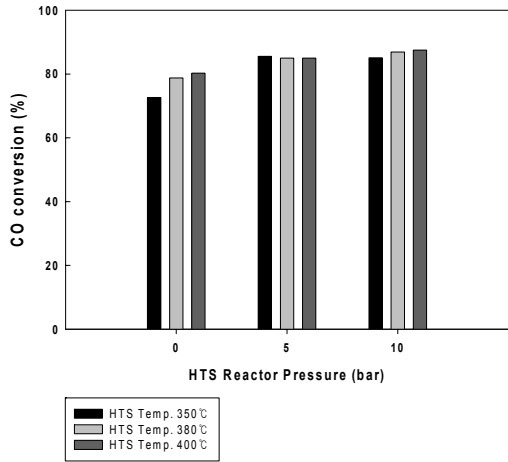


Fig. 5. The change of gas concentrations with an increasing HTS reactor pressures and temperature.

Fig. 6는 Fig2-5를 바탕으로 HTS의 운전조건을 선정하고 LTS반응온도에 따른 CO의 전환율을 나타내었다. Fig. 6의 경우 HTS 반응이후 LTS 반응으로 연속적으로 이루어지기 때문에 반응압력 및 주입되는 기체유량과 S/C ratio를 조절이 불가능하다. HTS의 운전조건은 다음과 같다. 모사 합성가스의 조성: CO:H₂:CO₂ (65:30:5), S/C: 5, Feed gas flow: 1000ml/min, HTS반응온도: 380°C로 선정하였다. LTS반응온도를 210-230°C로 증가할수록 미반응 일산화탄소의 농도가 0.3vol%으로 감소함을 확인하였으며 99.5%의 전환율을 보인다. Fig. 7은 수성가스반응공정의 압력을 20bar로 고정하였을 때 S/C의 증가함에 따라 전환율이 상승하는 것을 확인하였다.

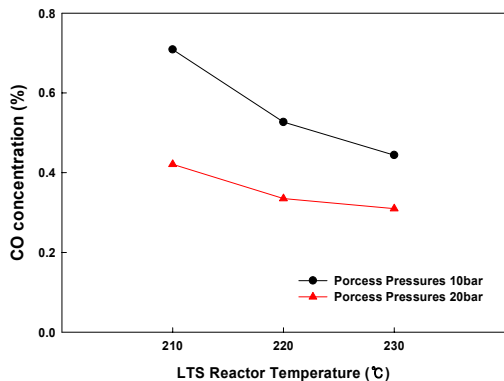


Fig. 6. Effect of CO concentration on LTS Reactor Temperature

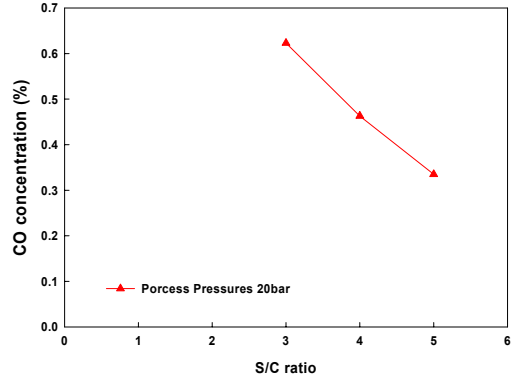


Fig. 7. Effect of CO concentration on S/C ratio (20bar)

3.2 수성가스와 연계된 분리막 공정(WGS + Membrane)

Fig. 8은 Fig2-7까지의 결과를 바탕으로 수성가스반응을 진행하였으며 생성된 합성가스를 Pd-Cu (40%)분리막모듈을 이용하여 이산화탄소를 포함한 합성가스와 수소로 분리하는 것을 나타내었다. 이 과정에서 이산화탄소를 42%에서 83%까지 농축을 시켰으며 고순도 수소를 정제하였다.

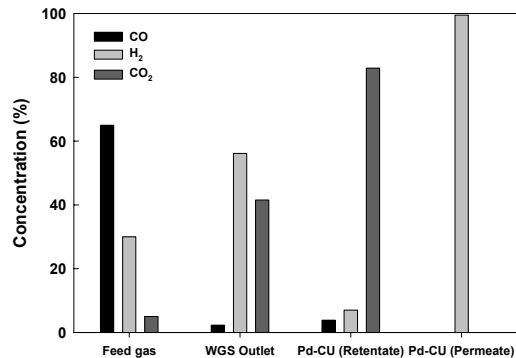


Fig. 7. Gas concentration in WGS/membrane hybrid system

4. 결론

본 연구에서는 석탄 가스화를 통해 생성된 합성가스를 이용하여 수성가스반응의 특성과 분리막에서 수소 분리함에 따른 이산화탄소의 포집에 대하여 고찰하였다.

수성가스반응에서 반응온도와 S/C ratio가 높고 주입되는 기체의 유량은 낮을수록 CO의 전환율이 상승하게

된다. 그러나 반응압력을 선정할 때 고려해야 할 중요한 조건으로 촉매의 사용 가능한 온도범위와 압력에 따른 물의 물리적 상태를 고려하여야 한다. 압력이 10bar일 때 보다 20bar일 때 CO의 전환율은 높으나, 촉매의 내구성이 떨어진다. 즉, 20bar에서의 물의 끓는점은 212℃이며 LTS 촉매의 운전범위는 200-250℃에서 물의 상변화로 인한 촉매의 안정성과 불안정한 수성가스반응을 유발시키게 된다. 따라서 이와 같은 문제점을 고려했을 때 수성가스반응의 적합한 압력은 20bar 이하를 유지하였다. 더불어 최적의 조업조건으로 HTS 반응온도는 380℃ 이고 LTS 반응온도는 220℃ 이었다.

수성가스반응 후 생산된 수소와 이산화탄소 혼합가스 중 수소를 분리하는 동시에 이산화탄소를 포집하기 위한 수소 분리막을 사용하였으며, 이때 1개의 단일 분리막을 사용하여도 이산화탄소를 83%까지 농축하였다. 향후 다단 분리막 공정을 이용한다면 90% 이상의 이산화탄소 분리가 가능할 것으로 예상된다.

References

- [1] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, 'Membrane technologies for CO₂ separation', Journal of Membrane Science, Vol.359, No.1-2, 115-125, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.040>
- [2] J. G. Lee, S. H. Lee 'Coal Gasification Processes and R&D Status' Korean Industrial Chemistry News, Vol.11, No.1, 26-37, 2008.
- [3] C. K. Yi 'Advances of Carbon Capture Technology' Korean Industrial Chemistry News, Vol. 12, No.1, 30-42, 2009.
- [4] NETL, 'Hydrogen from coal program', Department of Energy, USA, 2008.
- [5] M. Kanniche, C. Boualliu, 'CO₂ Captur study in advanced integrated gasification combined cycle', Applied Thermal engineering, Vol. 27, 2693-2702, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.04.007>
- [6] S. S. Hla, D. Park, G. J. Duffy, J. H. Edwards, D. G. Roberts, A. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, and T. Nguyen, 'Kinetics of high-temperature water-gas shift reaction over two iron-based commercial catalysts using simulated coal-derived syngases', Chemical Engineering Journal, Vol. 146, 148-154, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.023>
- [7] S. H. Lee, J. N. Kim, W. H. Eom, S. K. Ryi, J. S. Park, and I. H. Baek, "Development of pilot WGS/multi-layer membrane for CO₂ capture", The Chemical Engineering Journal Vol. 207 - 208, 521 - 525, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.013>
- [8] S. H. Lee, J. N. Kim, W. H. Eom, Y. D. Ko, S. U.

Hong, and I. H. Baek, "Development of water gas shift/membrane hybrid system for pre-combustion CO₂ capture in a coal gasification process", Energy Procedia, Vol. 4, 1139-1146, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.166>

- [9] S. H. Lee, J. N. Kim, W. H. Eom, I. H. Baek, 'Hydrogen Conversion of Syngas by Using WGS Reaction in a Coal Gasifier' Transactions of the Korean hydrogen and new energy society, Vol. 24, No.1, 12-19, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2013.24.1.012>
- [10] D. W. Jeong, J. O. Shim, W. J. Jang, and H. S. Roh, "A study on Pt-Na/CeO₂ catalysts for single stage water gas shift reaction", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 2, 111-116, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.2.111>

김 정 남 (Jeong-Nam Kim)

[정회원]



- 2012년 2월 : 경북대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 위촉연구원

<관심분야>

이산화탄소포집 및 저장, 온실가스, 분리공정

백 일 현 (Il-Hyun Baek)

[정회원]



- 1988년 2월 : 충북대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1994년 2월 : 충북대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1988년 3월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 책임연구원

<관심분야>

이산화탄소포집 및 저장, 온실가스, 에너지기술

유 정 균(Jong-Kyun You)

[정회원]



- 1999년 2월 : KAIST 생명화공과 (공학석사)
- 2008년 8월 : KAIST 생명화공과 (공학박사)
- 2008년 8월 ~ 2012년 1월 : 두산 중공업 기술연구원 (선임연구원)
- 2012년 2월 ~ 현재 : 한국에너지 기술연구원(선임연구원)

<관심분야>

분리기술, 물질전달, 이산화탄소포집 및 저장, 온실가스

최 수 현(Soo-Hyun Choi)

[정회원]



- 1997년 8월 : 충남대학교 보건대학원(보건학 석사)
- 2013년 2월 : 충남대학교 공과대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1986년 10월 ~ 현재 : 한국에너지 기술연구원 선임기술원

<관심분야>

에너지환경, 온실가스