

고체 산화물 CO₂-H₂O 공전해 기반 합성가스 생산 기술

전남기 · 이상혁 · 김상국 · 안치규 · 안진수[†]

포스코홀딩스 미래기술연구원 수소저탄소연구소

Syngas Production Based on Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in Solid Oxide Electrolysis Cell

NAMGI JEON, SANGHYEOK LEE, SANGKUK KIM, CHIKYU AHN, JIN SOO AHN[†]

Hydrogen & Low-Carbon R&D Lab., POSCO N.EX.T Hub, 67 Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang 37673, Korea

[†]Corresponding author :
ahnjs@posco-inc.com

Received 31 January, 2024

Revised 6 March, 2024

Accepted 11 April, 2024

Abstract >> High temperature co-electrolysis of H₂O-CO₂ mixtures using solid oxide cells has attracted attention as promising CO₂ utilization technology for production of syngas (H₂/CO), feedstock for E-fuel synthesis. For direct supply to E-fuel production such as hydrocarbon and methanol, the outlet gas ratio (H₂/CO/CO₂) of co-electrolysis should be controlled. In this work, current voltage characteristic test and product gas analysis were carried out under various reaction conditions which could attain proper syngas ratio.

Key words : CO₂ utilization(이산화탄소 활용), Co-electrolysis(공전해), Reverse water gas shift reaction(역수성가스 전환 반응), Solid oxide electrolysis cell(고체산화물 전해셀), Syngas(합성가스)

1. 서론

주요 에너지원인 탄소 기반 화석연료의 지속적인 사용량 증가로 인한 다량의 CO₂ 배출은 지구온난화를 가속화시키고 있다. 이에 따라 CO₂ 배출을 저감하고 유용한 화학물질을 생산하는 지속 가능한 CO₂ 활용 기술에 대한 수요가 증가하고 있다^{1,2)}. 고체산화물 전해셀(solid oxide electrolysis cell, SOEC)을 활용한 공전해 공정은 CO₂와 H₂O를 활용하여 메탄올, 탄화수소 등 다양한 E-fuel의 생산 원료인 합성가스(H₂/CO)를 효율적으로 생산 가능한 기술로 주목받고 있다^{3,4)}. E-fuel 종류에 따라 원료 합성가스의 최적 비

율이 다르며 E-fuel 생산 공정 원료 공급을 위한 공전해 직접 연계를 위해서는 합성가스의 비율 제어가 중요하다. 예를 들어 메탄올 합성 반응의 경우 합성 가스는 H₂/(2CO+3CO₂)=1, Fischer-Tropsch (F-T) 반응의 경우 H₂/CO=2의 비율이다^{5,6)}.

본 연구에서는 후단 E-fuel 합성 공정의 직접 연계를 위한 최적 공전해 반응 조건을 탐색하기 위해 반응물 유량 및 조성, 반응 온도, 반응물 이용률 등 다양한 인자를 제어하며 공전해 스택 평가를 수행하였으며 전류-전압(I-V) 특성, CO₂ 전환율 및 출구 조성 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1 스택 제작

SOEC 스택은 셀, 밀봉재, 집전체 및 분리판 등의 구성 요소로 이루어지며 본 연구에서는 연료극 지지체형 평판형 셀을 테이프 캐스팅 공정으로 제작하였다. 밀봉재는 유리계의 고온 밀봉재를 디스펜싱 공정을 적용하여 제작하였다. 집전체는 금속 폼과 금속합금 폼을 사용하였고 분리판은 solid oxide fuel cell용으로 개발된 Poss460FC (POSCO, Pohang, Korea) 계열의 소재를 사용하여 절단, 가공 및 용접하여 제작하였다. SOEC 스택은 크기가 12×12 cm, 반응 면적이 100 cm²인 연료극 지지체형 평판형 셀과 구성 요소를 조합하여 제작하였다. SOEC 스택의 연료극 및 공기극 가스는 교차 흐름 방식으로 설계하여 제작하였다. 설계 시 가스 조건은 전기로 온도 700°C에서 SOEC 수전해 모드 기준 전류 100 A (1 A/cm²)에서 반응물 이용률 50%, 산소 생산량/투입량 비율을 1.0로 설정하였고 이를 기준으로 분리판 내부에서의 가스 유동이 균일하고 압력 손실이 최소화되는 분리판 채널 및 매니폴드를 설계하여 제작하였다.

2.2 성능 평가

제작된 스택은 성능 평가를 위해 전기로 내에 설치하였으며 성능 평가 이전에 전기로의 온도를 상온에서부터 승온 단계에 따라 순차적으로 승온 후 750°C에서 연료극 전극의 환원을 수행하였다. 스택의 온도는 입구/출구 매니폴드 챔버 및 상판에서 측정되었으며, 상판의 온도를 대표 온도로 활용하였다.

연료극 전극의 환원 완료 후 전기로 온도를 공전해 성능 평가를 위한 목표 온도로 변경한 후 연료극에서는 mass flow controller (MFC) 및 가습기를 사용하여 H₂, CO₂ 및 H₂O를 공급하고 공기극에서는 MFC를 사용하여 air를 공급하였다. 연료극 출구로 나온 기체는 기액 분리기를 사용하여 기체 내 잔류 수증기를 제거한 후, 휴대용 고농도 가스 분석기

(NOVA prime syngas; MRU Instruments, Humble, TX, USA)를 사용하여 O₂/CO/CO₂/CH₄/H₂ 조성을 평가하였다. 전기화학 반응(H₂O+2e⁻→H₂+O²⁻, CO₂+2e⁻→CO+O²⁻)에 대한 반응물 이용률은 인가전류량을 기반으로 계산되었으며 인가전류별 이론적인 reverse water-gas shift reaction (RWGS, CO₂+H₂→CO+H₂O)의 평형 전환율 및 평형 조성은 평형상수를 활용하여 계산되었다. 평형 전환율 계산 시 인가전류는 모두 H₂O 전기분해에 활용된다고 가정하였다. CO₂ 전환율은 출구에서 배출되는 CO 및 CO₂를 기반으로 계산되었다.

$$\text{반응물 이용률} = (I/nF) / (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O_inlet}} + \dot{n}_{\text{CO}_2\text{_inlet}}) \quad (1)$$

RWGS 평형 전환율 및 평형 조성 계산식

$$K_{eq} = 10^{-2.4198 + 0.0003855 T + \frac{2180.6}{T}} = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{CO}_2] = \dot{n}_{\text{CO}_2\text{_inlet}} * (1 - X_{\text{RWGS}}) \quad (2)$$

$$[\text{H}_2] = \dot{n}_{\text{H}_2\text{_inlet}} + (I/nF) - \dot{n}_{\text{CO}_2\text{_inlet}} * X_{\text{RWGS}}$$

$$[\text{CO}] = \dot{n}_{\text{CO_inlet}} + \dot{n}_{\text{CO}_2\text{_inlet}} * X_{\text{RWGS}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O_inlet}} - (I/nF) + \dot{n}_{\text{CO}_2\text{_inlet}} * X_{\text{RWGS}}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 전환율} = \dot{n}_{\text{CO_outlet}} / (\dot{n}_{\text{CO_outlet}} + \dot{n}_{\text{CO}_2\text{_outlet}}) \quad (3)$$

※ I=전류, n=반응 참여 전자 수, F=패러데이상수, K_{eq}=평형상수, T=반응 온도, $\dot{n}_{\text{gas_inlet}}$ =가스별 유입 몰유량, $\dot{n}_{\text{gas_outlet}}$ =가스별 배출 몰유량, X_{RWGS}=RWGS 평형 전환율

본 연구에서는 공전해 장치 생성물의 후단 F-T 및 메탄올 합성 반응 직접 연계를 위한 출구 조성 제어를 위해 반응물 조성을 두 가지 케이스로 제어하여 특성 평가를 실시하였다. 두 케이스 비교 시 전기화학적 반응의 반응물 농도 영향을 배제하기 위해 동일 인가전류 조건에서 반응물 이용률이 동일하게 반응물 유량을 설정하였다. 100 A에서 반응물 이용률은 62.6%이다.

• F-T case

H₂ 유량=2.5 LPM, H₂O 유량=16.8 g/min, CO₂ 유량=13.4 LPM (H₂:H₂O=1:9, CO₂/[H₂+H₂O+CO₂]=0.35)

• MeOH case

H₂ 유량=3.1 LPM, H₂O 유량=21.0 g/min, CO₂ 유량=7.8 LPM (H₂:H₂O=1:9, CO₂/[H₂+H₂O+CO₂]=0.2)

3. 결과 및 고찰

3.1 반응물 조성의 영향

본 연구에서는 반응 면적이 100 cm²인 전해셀을 30장 적층하여 제작한 공전해 스택(Fig. 1)을 활용하여 후단 공정 연계 케이스별 CO₂-H₂O 공전해에 따른 I-V 특성을 평가하였다. MeOH 및 F-T case 반응물 유량 조건 및 750°C 퍼니스 온도 조건에서 전류

를 0-100 A까지 0.6 A/min의 속도로 증가시키면서 I-V 특성 및 스택 내부 온도 변화를 평가하였으며, 그 결과는 Table 1 및 Fig. 2와 같다. 0-50 A 구간에서의 전류 인가에 따른 스택 내부 온도 감소는 공전해 반응(전기화학적 H₂O 및 CO₂ 분해, RWGS)의 흡열 특성에 의한 것으로 판단된다. 0-90 A 구간에서는 공전해 반응에 의한 흡열이 비가역 손실로 인한 발열보다 커서 전체 흡열 현상에 의해 스택 내부 온도가 초기보다 감소하였다. 이후 90-100 A 구간에서는 비가역 손실로 인한 발열이 공전해 반응에 의한 흡열보다 커서 전체 발열 현상에 의해 스택 내부 온도가 초기에 비해 증가하였다. 스택 전압의 경우 0-50 A 구간에서 전류인가에 따라 급격하게 증가하다 50 A 이후 증가폭이 완만해지는 경향을 보이는데, 이는 구간별 스택 내부 온도 변화에 의한 것으로 추측된다. 0-50 A 구간에서는 온도가 하강하고 저항이 증가



Fig. 1. Photograph of 30-cell H₂O-CO₂ SOEC stack

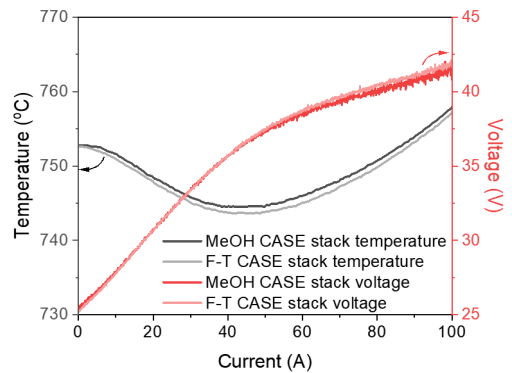


Fig. 2. Temperature profiles and I-V characteristic of H₂O-CO₂ SOEC stack at different feed gas ratios

Table 1. Stack voltage (V_{stack}), CO₂ conversion (X_{CO2}), and dry-base product gas compositions at various reaction conditions

I _{stack} (A)	MeOH CASE (750°C)			F-T CASE (750°C)			F-T CASE (700°C)		
	V _{stack} (V)	X _{CO2} (%)	H ₂ :CO:CO ₂	V _{stack} (V)	X _{CO2} (%)	H ₂ :CO:CO ₂	V _{stack} (V)	X _{CO2} (%)	H ₂ :CO:CO ₂
0	25.5	5.9	23:5:72	25.2	4.9	11:4:85	26.0	4.3	11:4:85
20	30.7	14.6	43:8:49	30.7	14.3	25:11:64	33.1	12.8	26:10:64
40	35.7	24.8	55:11:34	35.6	24.4	36:16:48	38.5	22.4	37:14:49
60	38.5	35.7	63:13:24	38.7	35.4	43:20:37	41.0	32.8	44:18:38
80	40.0	47.3	68:15:17	40.5	46.8	49:24:27	42.8	45.3	49:23:28
100	41.3	59.2	72:17:11	41.6	59.1	54:27:19	44.5	57.3	53:27:20

하며 과전압의 급격한 증가가 나타나고 50-100 A 구간에서는 온도 상승, 저항 감소, 과전압의 완만한 증가가 나타난다. 인가전류 증가에 따른 스택 내부 온도 및 전압 거동은 반응물 조성과의 관련 없이 유사한 특성을 보였다.

동일 조건에서 인가전류를 증가시키며 반응물 조성 케이스별 CO₂-H₂O 공전해 스택 연료극의 dry-base 출구 조성을 평가하였으며 그 결과는 Fig. 3 및 Table 1과 같다. 인가전류 0 A에서는 과량의 CO₂가 미전환된 상태로 배출되었으며 인가전류 증가에 따라 CO₂의 농도가 감소하고 H₂ 및 CO의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 인가전류별 출구 조성은 평형상수를 활용하여 계산된 RWGS 평형 조성(Fig. 3 내 점선)과 일치하였다. 이를 바탕으로 공전해 반응에서는 전기 화학적 분해 반응과 열화학적 RWGS 반응이 동시에

일어나며 연료극 내 포함된 활성 물질(Ni)이 상대적으로 낮은 반응 조건인 750°C에서도 RWGS 반응을 열역학적 평형에 도달시킬 수 있는 충분한 촉매 활성을 가짐을 확인하였다.

MeOH case에서는 인가전류 100 A에서 59.2%의 CO₂ 전환율을 보였으며 공전해 출구 조성이 메탄올 합성 반응 연계에 적합한 H₂/(2CO+3CO₂)=1로 제어되었다(H₂:CO:CO₂=72:17:11). F-T case에서는 인가전류 100 A에서 59.1%의 CO₂ 전환율을 보였으며 공전해 출구 조성이 F-T 반응 연계에 적합한 H₂/CO=2로 제어되었다(H₂:CO:CO₂=54:27:19).

RWGS 반응 이외에 진행될 수 있는 주요 열화학적 부반응인 메탄화 반응(CO₂+4H₂→CH₄+2H₂O, CO+3H₂→CH₄+H₂O)의 진척도를 확인하기 위해 CH₄의 조성도 함께 분석하였으며 그 결과는 Fig. 4과 같다. 출구 내 CH₄ 조성은 인가전류가 증가함에 따라 소폭 증가하였으나 100 A 조건에서 출구 가스 내 CH₄ 조성은 0.3% 이하로 두 반응물 조성 조건 모두 CO₂ 메탄화 반응은 거의 진행되지 않았음을 확인하였다.

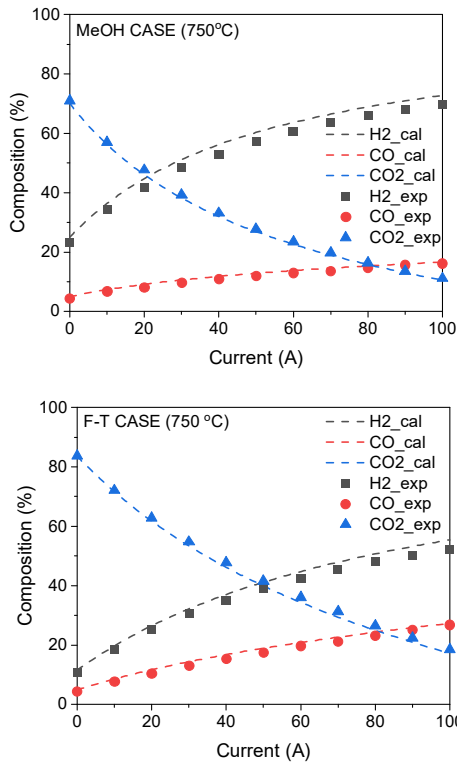


Fig. 3. Dry-base product gas compositions at the fuel electrode outlet of H₂O-CO₂ SOEC stack at different feed gas ratios. Dashed lines show equilibrium composition of RWGS reaction at the applied current density

3.2 반응 온도의 영향

앞선 실험을 바탕으로 적절한 반응물 유량 조건 설정을 통해 후단 공정 연계에 적합한 출구 조성 제어가 가능함을 확인하였다. 반응물 유량 조건 이외에도 공전해 반응 온도 또한 스택의 I-V 특성 및 출구

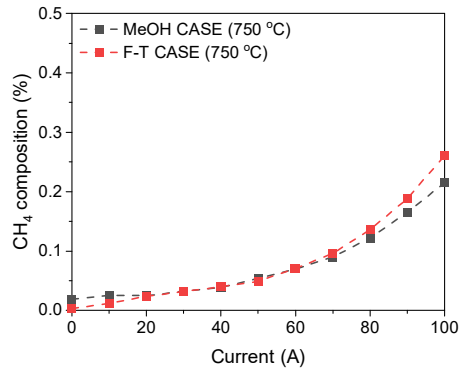


Fig. 4. Dry-base product CH₄ composition at the fuel electrode outlet of H₂O-CO₂ SOEC stack at different feed gas ratios

조성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 반응 온도별 CO₂-H₂O 공전해에 따른 스택의 I-V 특성을 평가하기 위해 F-T 반응물 유량 조건에서 전류를 0-100 A까지 0.6 A/min의 속도로 증가시키면서 I-V 특성을 평가하였으며 그 결과는 Fig. 5 및 Table 1과 같다.

700°C에서는 26.0 V의 개회로 전압을 보였으며 100 A에서 스택 전압 44.5 V의 성능을 보였다. 750°C로 반응 온도를 증가시킬 시 개회로 전압이 25.2 V로 감소하였으며 공전해 장치에 가해지는 과전압이 감소하여 100 A에서 스택 전압 41.6 V의 성능을 보였다. 실험 결과를 바탕으로 공전해 반응 온도의 증가는 공전해 장치의 저항을 감소시켜 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

동일 조건에서 인가전류를 증가시키며 반응 온도별 CO₂-H₂O 공전해 스택 연료극의 dry-base 출구 조성을 평가하였으며 그 결과는 Table 1에 정리하였다. 700°C에서는 인가전류 100 A에서 57%의 CO₂ 전환율을 보였으며 H₂:CO:CO₂=53:27:20 (H₂/CO=2)의 출구 조성을 보였다. 반응 온도를 750°C로 증가시킬 시 RWGS 반응의 열역학적 평형이 이동하여 CO₂ 전환율이 59%로 소폭 증가하였으며 H₂:CO:CO₂= 54:27:19 (H₂/CO=2)의 출구 조성을 보였다.

3.3 반응물 이용률의 영향

F-T 반응에 일반적으로 사용되는 코발트 기반 촉

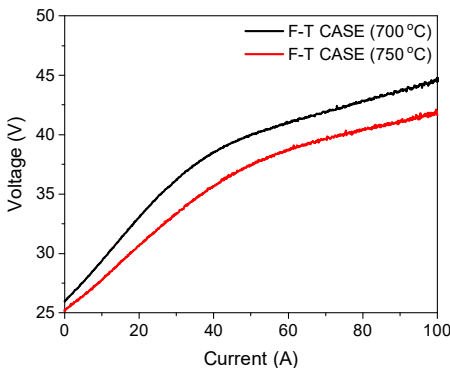


Fig. 5. I-V characteristic of H₂O-CO₂ SOEC stack at different reaction temperature

매의 경우 CO₂ 수소화에 대한 반응성이 매우 낮기 때문에 공전해 반응을 통해 CO₂를 최대한 CO로 전환하는 것이 연계에 유리하다⁷⁾. 따라서 보다 적합한 출구 조성을 얻기 위해 반응 온도 750°C, 인가전류 100 A 및 F-T case 반응물 조성 조건에서 반응물 유량을 변경하여 반응물 이용률을 제어하며 공전해 특성 평가를 수행하였으며 그 결과는 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. 초기 2시간은 앞선 실험 결과와 마찬가지로 반응물 이용률 62.6% 조건에서 수행하였으며 2시간 이후에는 반응물 조성은 고정하고 유량을 10% 감소시켜 반응물 이용률 68.8% 조건에서 공전해 반응을 수행하였다. 반응물 이용률 증가 시 연료극 부근 반응물 농도 감소로 인해 100 A에서의 스택 전압이

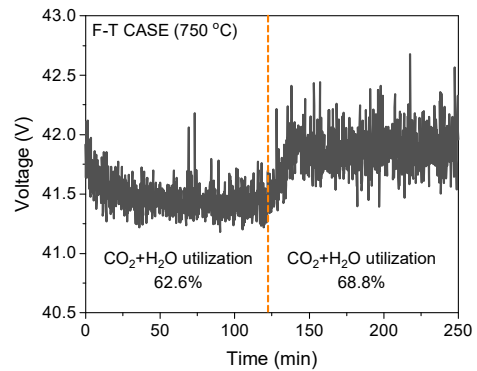


Fig. 6. Voltage characteristics of H₂O-CO₂ SOEC stack at different reactant (CO₂+H₂O) utilization

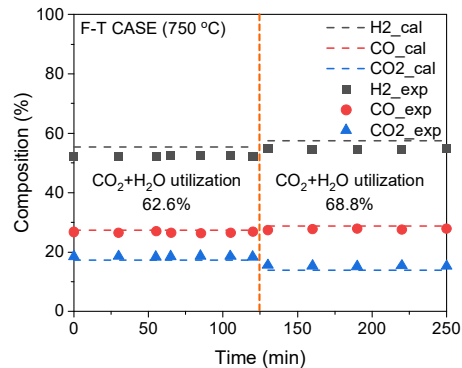


Fig. 7. Dry-base product gas compositions at the fuel electrode outlet of H₂O-CO₂ SOEC stack at different reactant (CO₂+H₂O) utilization

41.6 V에서 41.9 V로 소폭 증가하였으며 전압의 진동폭이 커지며 전기화학적 불안정성이 증가하는 경향을 보였다. CO₂ 전환율은 반응물 이용률 증가 시 59%에서 65%로 증가하였다. 반응물 이용률 증가에 따른 CO₂ 전환율 증가는 RWGS의 평형 이동과 관련이 있다. 반응물 이용률 증가는 H₂O 전해율을 증가시키며, 이로 인해 RWGS의 반응물(H₂) 농도가 증가하고 생성물(H₂O) 농도가 감소하게 되어 CO₂ 평형 전환율이 증가하게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 반응 면적이 100 cm²인 전해셀을 30장 적층하여 제작한 SOEC 스택을 활용하여 공전해 반응을 수행하고 스택 성능 및 생성물의 후단 E-fuel 합성 공정 원료로의 직접 연계 가능성을 평가하였다. 또한 반응물 조성, 반응 온도 및 반응물 이용률이 공전해 스택 성능 및 생성물 조성에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

1) 반응물 조성 제어를 통해 후단 E-fuel 합성 공정 연계에 적합한 합성가스 비율로 공전해 출구 조성을 제어하였다.

2) 기타 반응 조건(인가전류, 반응 온도, 반응물 이용률 등)이 동일할 때 스택 내부 온도 및 전압 거동은 반응물 조성과 관련 없이 유사한 특성을 보였다.

3) 반응 온도의 증가에 따라 I-V 특성이 개선되고 CO₂ 전환율이 향상되었다. 반응 온도 증가는 열화학적 RWGS 반응의 평형 이동에 의한 출구 조성 변화보다 전기화학적 반응의 과전압 완화에 더 큰 영향을 미쳤다.

4) 반응물 이용률 증가에 따라 CO₂ 전환율은 증가하였으나 스택의 과전압 및 불안정성도 함께 증가하였다.

후 기

본 논문은 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원

으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구이다(20203030030020, 고체산화물 연료전지 분리판용 특수강 신소재 및 양산기술 개발).

References

1. J. Kim, Y. Yoo, M. Seo, J. Baek, and S. Kim, "Performance analysis of adiabatic reactor in thermochemical carbon dioxide methanation process for carbon neutral methane production", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 34, No. 3, 2023, pp. 316-326, doi: <https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.3.316>.
2. D. Han and Y. Baek, "A study on the synthesis of CH₄ from CO₂ of biogas using 40 wt% Ni-Mg catalyst: characteristic comparison of commercial catalyst and 40 wt% Ni catalyst", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 388-400, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.388>.
3. S. W. Kim, H. Kim, K. J. Yoon, J. H. Lee, B. K. Kim, W. Choi, J. H. Lee, and J. Hong, "Reactions and mass transport in high temperature co-electrolysis of steam/CO₂ mixtures for syngas production", *Journal of Power Sources*, Vol. 280, 2015, pp. 630-639, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.083>.
4. M. Marchese, E. Giglio, M. Santarelli, and A. Lanzini, "Energy performance of power-to-liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies", *Energy Conversion and Management: X*, Vol. 6, 2020, pp. 100041, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100041>.
5. C. Zhang, K. W. Jun, G. Kwak, Y. J. Lee, and H. G. Park, "Efficient utilization of carbon dioxide in a gas-to-methanol process composed of CO₂/steam-mixed reforming and methanol synthesis", *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 16, 2016, pp. 1-7, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.05.005>.
6. H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, and M. LechWyszynski, "A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation", *Biofuels Engineering*, Vol. 2, No. 1, 2017, pp. 11-31, doi: <https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>.
7. S. Storsæter, D. Chen, and A. Holmen, "Microkinetic modeling of the formation of C₁ and C₂ products in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts", *Surface Science*, Vol. 600, No. 10, 2006, pp. 2051-2063, doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.02.048>.