

[eeim]이온성액체의 흡수 및 재생특성

백근호¹, 유승한¹, 이정혁¹, 최희영¹, 차왕석¹
¹군산대학교 토목환경공학부
e-mail:bbbkkkhh@kunsan.ac.kr

Absorption and Regeneration of [eeim] Ionic liquid

Geun-ho Baek¹, Seung-han You¹, Jung-hyuk Lee¹,
Hee-young Choi¹, Wang-seog Cha¹

¹School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University

요약

본 논문에서는 상용 이온성 액체를 대체하기 위해 손쉽게 구입할 수 있는 원료물질을 사용하여 이온성 액체를 실험실 규모로 제조한 후 고압 연소전 조건에서 이산화탄소의 용해도 및 재생력을 측정하기 위해 기-액 흡수평형장치를 이용하여 연구하였다. [eeim]ethyl sulfite를 제조하여 흡수실험을 실시한 결과 흡수평형압력이 25bar의 조건에서 0.72 mol CO₂ /mol IL의 흡수력을 보였으며, 재생성능은 탈착 전후의 흡수력 차이가 약 9%로 우수한 편이었다. 회석제를 첨가하였을 경우 흡수력은 약 38% 감소하였으나, 합성단계가 간단하며 원료물질이 저렴한 장점을 가지고 있다.

1. 서론

우리가 이용하는 에너지원은 거의 석유 및 석탄 등의 화석연료를 연소하면서 공급받게 되며, 이러한 화석연료를 연소하게 되면 연소과정에서 반응에 의해 이산화탄소와 수분이 발생한다. 이렇게 발생한 이산화탄소는 주요 온실가스이며, 지구의 기상이변을 일으키는 주요 원인 물질이므로 이를 회수하거나 제거하기 위한 노력들이 세계적으로 이루어지고 있다[1]. 화석연료의 사용으로 발생하는 이산화탄소를 포집하는 기술은 크게 연소전(pre-combustion)포집, 연소후(post-combustion) 그리고 순산소 연소(oxyfuel)로 나눌 수 있다. 이중 연소전에 이산화탄소를 포집하는 기술은 흡수법, 흡착법, 막분리법 등이 있으며 현재 가장 효과적이며 상용화된 방법은 흡수법이 이용되고 있으며, 이러한 흡수법은 크게 화학 흡수법과 물리 흡수법으로 나눌 수 있다[2~4].

화학 흡수법에 사용되는 대표적인 흡수제는 MEA (mono-ethanol-amine), MDEA(methyl-di-ethanol-amine), 설피놀(sulfinol) 용액 등을 이용한 화학 흡수 공정이다. 이 기술은 화학적 결합으로 높은 이산화탄소 흡수능을 보이고 있다. 하지만 이러한 화학 흡수 공정은 재생 에너지가 높으며, 공정내 장치를 부식시키고, 흡수제 손실로 인한 비용 증가의 문제점을 가지고 있다.

물리 흡수법에 사용되는 대표적인 흡수제는 렉티솔(Rectisol), 퓨리솔(Purisol), 셀렉솔(Selexol)등의 용매를 이용한 물리 흡수 공정이다. 물리 흡수제는 화학 흡수제에 비해 재생시 적은 재생 에너지로 재생되는 장점이 있으나 압력을 손실하기 때문에 이산화탄소를 회수하기에는 유리하지 않다. 이러한 화학 흡수제나 물리 흡수제의 단점을 보완하기 위해 최근에 주목받고 있는 대체 물질이 바로 이온성 액체(ionic liquid : ILs)이다.

이온성 액체는 cations 과 anion으로 이루어진 상온에서 녹아있는 상태의 염으로 정의 된다. 이러한 이온성 액체는 이산화탄소의 흡수제로써 몇 가지 장점을 가지고 있다.

첫째, 재생시 흡수제와 흡수된 이산화탄소를 분리할 때 비교적 적은 에너지만으로도 탈착이 가능하다. 둘째, 거의 모든 ILs는 열적, 화학적으로 안정하여 약 300℃이하에서는 분해가 거의 이루어지지 않아 흡수제 손실 매우 적다. 셋째, 이온성 액체는 증기압이 낮고 비휘발성이므로 흡수제의 손실이 거의 없는 장점을 가지고 있다.[5~9]

기존 국내 연구의 대부분이 상압에서 낮은 농도의 이산화탄소를 회수하기 위해 화학 흡수제나 물리 흡수제를 이용하여 이온성 액체를 사용하는 연구는 미비한 실정이다.

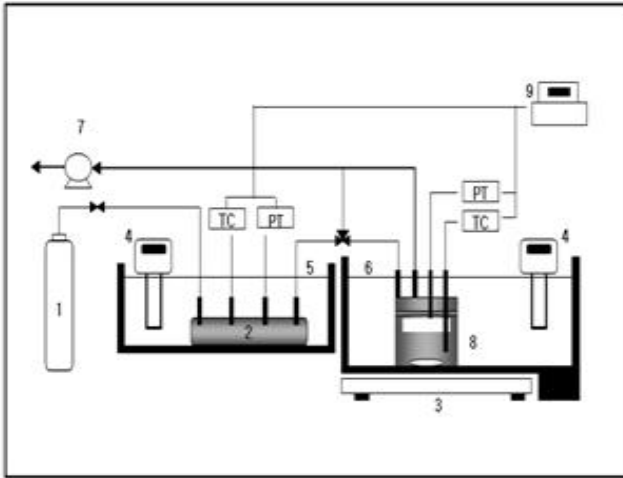
본 논문에서는 상용 이온성 액체를 대체하기 위해

손쉽게 구입 가능한 원료물질을 사용하여 이온성 액체를 실험실 규모로 제조한 후 고압 연소전 조건에서 이산화탄소의 용해도 및 재생력을 측정하기 위해 VLE (vapor liquid equilibrium) : 기-액 흡수평형장치를 이용하여 연구하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

본 실험에서 사용된 기-액 흡수 평형장치는 [그림 1]에 나타내었다. 반응기는 크게 가스 저장조와 흡수 반응셀로 구성되며, 일정한 온도 유지를 위하여 Bath Circulator에 위치하였다.



- | | |
|-----------------------|----------------|
| 1. CO ₂ | 6. Water Bath |
| 2. Gas Cylinder | 7. Vacuum Pump |
| 3. Magnetic Stirrer | 8. Reactor |
| 4. Heating Circulator | 9. Computer |
| 5. Water Bath | |

[그림 1] 이산화탄소 흡수 실험을 위한 실험장치 개략도

가스 저장조에서 이산화탄소를 일정한 온도로 유지시킨 후 흡수 반응셀로 공급하였고, 이 가스 저장조의 부피는 약240ml이다. 가스 저장조로부터 공급된 이산화탄소와 흡수제와의 흡수반응이 일어나는 흡수 반응셀의 부피는 약70ml이다. 각각의 가스 저장조와 흡수 반응셀의 압력은 K-type의 압력센서가 설치되었으며, 온도는 Bath Circulator에서 측정할 수 있다. 압력은 red lion의 PAX Analog Panel Meter에 표시되어 1분 간격으로 데이터로 기록되게 하였다. 흡수 반응셀의 불순물을 제거하기 위하여 vacuum pump와 연결시켰고, 흡수 반응셀 내의 흡수제를 연속적으로 교반시키기 위해 길

이 수 mm의 Magnetic bars와 흡수 반응셀 하부에 Multi Point Magnetic Stirrer를 설치하여 흡수 반응 동안에 충분한 교반을 하였다. 흡수 반응셀로 주입되는 흡수제의 양은 10ml이었다.

2.2 실험방법

가스 저장조와 흡수 반응셀이 위치한 Bath Circulator의 온도를 목표 운영 온도까지 상승시킨 후 가스 저장조로 순도 99.99%이상의 CO₂를 주입하고, 흡수제를 넣은 흡수 반응셀을 water bath에 위치하여 가스 저장조와 연결한다. 흡수 반응셀에 남아있는 불순물은 vacuum pump를 이용하여 진공상태로 만들어 제거하였다. 가스 저장조의 CO₂와 흡수 반응셀의 흡수제가 목표 운영온도로 일정하게 유지되면, 가스 저장조로부터 흡수 반응셀로 CO₂를 공급하였다.

흡수 반응은 8시간이며, 반응이 완료되면 흡수 반응셀의 주입 압력을 상승시켜 해당 압력에 따른 용해도를 조사하였다. 용해도 계산 방법은 가스 저장조에서 CO₂를 주입하기 전의 압력과 공급 후의 압력차를 이용하여 흡수 반응셀 내부로 공급된 CO₂의 양을 계산하였고, 흡수반응 후 흡수 반응셀 내부에 남은 압력을 이용하여 용해된 CO₂의 양을 계산 하였다. 주입된 CO₂ 양에 남은 CO₂ 양의 차와 흡수 반응셀 내부의 CO₂ 부피를 곱하여 흡수제 몰당 흡수된 이산화탄소의 몰을 계산하였다.

탈착 방법은 모든 흡수 반응이 종료되면 water bath의 온도를 95℃로 상승시켜 교반하면서 vacuum pump로 진공을 걸어 90min 동안 탈착하였다.

2.3 이온성 액체의 제조

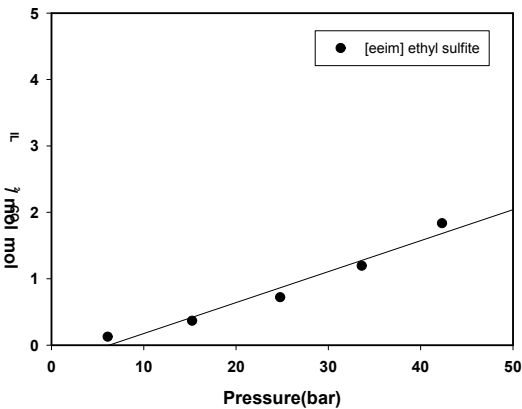
이온성 액체를 제조하기 위하여 [1-ethylimidazol]과 [diethyl sulfite]의 두 물질을 시작한다. 수분에 민감한 이온성 액체의 특성상 수분의 영향을 줄이기 위해서 합성에 사용된 모든 초자 기구는 건조하여 사용한다. 동일한 mole 양의 [1-ethylimidazol]와 [diethyl sulfite]를 혼합 후 상온에서 약 3시간 동안 충분히 교반시켜 준다. 반응은 쉐 1-bath를 이용하여 온도가 약 110℃ 유지되도록 하고 8시간 동안 교반하여 합성한다. 그리고 공기와의 접촉을 최대한 줄이기 위해 질소가스를 주입시켜 합성물질과 공기를 차단시키면서 반응시킨다. 합성이 완료되면 합성된 용액을 evaporator를 이용하여 진공을 걸어준 후 약

90℃에서 3시간 동안 가동하여 준다. 이후 합성된 용액만을 얻기 위해서 플라스크에 담아 vacuum pump를 이용하여 약 5시간 동안 교반하면서 남은 불순물질을 제거해준다.

3. 결과 및 고찰

3.1 [eem] 이온성 액체의 이산화탄소의 용해도

이온성 액체인 [eem] ethyl sulfite의 이산화탄소의 압력에 따른 용해도를 조사하기 위하여 흡수 반응셀에 [eem] ethyl sulfite를 10ml 주입하여 가스 저장조와 흡수 반응셀의 온도를 40℃로 조절 후 흡수 반응셀에 이산화탄소의 주입 압력을 10, 20, 30, 40그리고 50bar로 상승시키면서 실험하였다. 그 결과 [그림2]에 나타나듯 흡수 평형 압력이 25bar~34bar의 조건에서 0.72 ~ 1.19 mole CO₂ / mole ILs의 흡수력을 보였다.

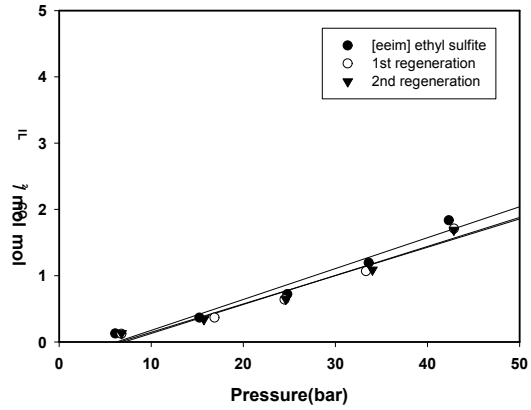


[그림 2] 40℃에서 [eem]ethyl sulfite의 이산화탄소 흡수특성

3.2 [eem] 이온성 액체의 재생특성

이온성 액체인 [eem] ethyl sulfite의 주입 압력에 따른 재생특성을 조사하기 위하여 흡수 반응셀에 [eem] ethyl sulfite를 10ml 주입하여 가스 저장조와 흡수 반응셀의 온도를 40℃로 조절 후 흡수 반응셀에 이산화탄소의 주입 압력을 10, 20, 30, 40그리고 50bar로 상승시키면서 실험하였다. 흡수 반응 종료 후 상기 제시된 탈착 방법으로 실행 후 흡수 반응셀의 온도가 40℃로 감소할 때까지 상온 조건에서 장시간 방치 후 처음 흡수 실험과 같은 방법과 조건으로 실험을 진행하였다. 그 결과 [그림3]에 나타나듯 흡수 평형 압력이 25bar~34bar의 조건에서 탈착 전

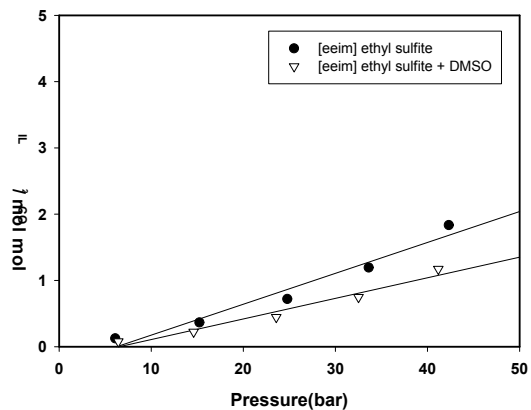
의 흡수력과 탈착후의 흡수력 차이는 약 0.077 mol CO₂ / mol IL 정도였으며 탈착후의 재생능은 우수한 편이었다.



[그림 3] [eem]ethyl sulfite의 재생특성

3.3 희석제 첨가에 따른 흡수특성

이온성 액체 [eem] ethyl sulfite의 높은 점성을 감소시키기 위하여 희석제인 DMSO를 이온성 액체에 희석시켜 본 실험을 진행하였다. 희석제인 DMSO와 [eem] ethyl sulfite 무게비로 1:1씩 혼합한 후 40℃에서 1시간동안 충분히 교반시켰다. 그 후 흡수 반응셀에 10ml를 주입한 후 가스 저장조와 흡수 반응셀의 온도를 40℃로 조절 후 흡수 반응셀에 이산화탄소의 주입 압력을 10, 20, 30, 40그리고 50bar로 상승시키면서 흡수 실험을 하였다. 그 결과 [그림 4]에서 보는 바와 같이 희석제를 첨가한 경우가 희석제를 첨가하지 않은 경우보다 낮은 흡수력을 보였으며 희석제인 DMSO를 첨가한 경우의 이산화탄소 용해도는 23bar ~ 32bar의 조건에서 0.45 ~ 0.76 mol CO₂ / mol IL의 흡수력을 보였다.



[그림 4] 희석제(DMSO) 첨가에 따른 이산화탄소 흡수특성

4. 결론

이산화탄소의 회수를 목적으로 이온성 액체인 [eem]ethyl sulfite를 제조한 후 VLE (vapor liquid equilibrium) : 기-액 흡수평형장치를 이용하여 반응 온도 40℃에서 주입압력을 10bar~50bar로 상승 시키면서 CO₂의 용해도 및 재생특성을 조사하였다.

그 결과, [eem] ethyl sulfite의 이산화탄소 용해도는 흡수평형압력 25bar조건에서 0.72 mole CO₂ / mole ILs의 흡수력을 보였다. 재생능의 경우 탈착전의 흡수력에 탈착후의 흡수력이 약 9%가량 감소하였으나 비교적 양호한 재생력을 나타냈다. 점도 감소를 위하여 희석제를 첨가하여 조사한 결과 희석제를 첨가하지 않는 경우보다 첨가한경우가 흡수력에서 약 38%가량 감소하였다. 그러나 합성 단계가 1단계이며 원료물질이 저렴하고, 재생력이 우수한 장점을 가지고 있다.

참고문헌

- [1] 김재창, 김준모, 박진원, 왕수균, 이관영, 이영무, 이창하, 정석호, 홍원희, “이산화탄소 포집 및 저장 기술” 청문각. 2008. 06.
- [2] 이재정, 오광중, 손병현, “AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol)수용액에서 piperazine 첨가시 CO₂흡수에 미치는 영향”, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 19, 7, pp.871-880, 1997.
- [3] E. K Shin, B. C. LEE, J. S. Lim, “High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide”, J. of Supercritical Fluids, 45, pp. 282-292, 2008.
- [4] 정순관, 김대훈, 백일현, 이시훈, “이온성액체를 활용한 이산화탄소 회수”, Korean Chem. Eng. Res., 46, 3, pp. 492-497, 2008.
- [5] K. H. Han, J. S. Lee and B. M. Min, “Absorption Equilibrium of CO₂ in the Sterically Hindered Amine, AMP Aqueous Solution”, Korean Chem. Eng., Res., pp. 197-202, 2007.
- [6] Y. Liu, L. Zhang, S. Watanasiri, “Representing vapor-liquid equilibrium for an aqueous MEA-CO₂ system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model”, Ind. Eng. Chem. Res., pp. 2080-2090, 1999.
- [7] Jason E. Bara, Trevor K. Carlisle, Chistopher J. Gabriel, Dean Camper, Alexia Finotello, Douglas L. Gin, and Richard D. Noble, “ Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids”, Ind. Eng. Chem. Res., 48(6), pp. 2739-2751, 2009.
- [8] Junhua Huang and Thomas R  ther, “Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview”, Aust. J. Chem., 62, pp.298 - 308, 2009.
- [9] Joon-Yong Ahn, Byung-Chul Lee, Jong Sung Lim, Ki-Pung Yoo, Jeong Won Kang, “High-pressure phase behavior of binary and ternary mixtures containing ionic liquid [C6-mim][Tf2N], dimethyl carbonate and carbon dioxide”, Fluid Phase Equilibria., 290, pp.75 - 79, 2010.