희석제 혼합에 따른 [Cn-min]의 흡수특성

백근호*, 유승한*, 이정혁*, 차왕석*
*군산대학교 환경공학과
e-mail:wscha@kunsan.ac.kr

Absorption of [Cn-min] with Addition of Various Dilutes

Geun-Ho Baek*, Seung-Han You*, Jeung-Hyuk Lee*, Wang-seog Cha*
*Department of Environmental Engineering Kunsan National University

요 약

본 연구논문에서는 주요 온실가스인 이산화탄소의 제거를 목적으로 이온성 액체를 실험실규모로 제조한 후 기-액 흡수평형장치를 이용하여 이산화탄소의 용해도 및 재생특성 그리고 희석제첨가에 따른 영향을 조사하였다. 이산화탄소 용해도는 흡수평형압력 25bar조건에서 두 이온성 액체 모두 0.6 mole CO_2 / mole ILs의 비슷한 흡수력을 보였다. 재생성능의 경우 탈착 전·후의 흡수력 차가 약 7%로 양호한 재생력을 나타냈다. 점도 감소를 위하여 sulfone 희석제를 첨가하여 조사한 결과 흡수력에서 약 15%가량 감소함을 알 수 있었다.

1. 서론

우리나라는 경제 발전 및 산업화의 급속한 진행으로 인해 에너지의 사용이 증가되고 있으며, 이에 따라 에너지의 주요 공급원인 화석연료의 사용도 함께 증가되고 있다. 에너지 이용과 밀접한 관계를 가지는 지구 온난화 문제는 전 세계적인 관심분야이다. 주요 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소(Carbon Dioxide : CO_2)는 화석연료를 연소시켜 에너지로 변화 시키는 과정에서 대부분이 발생하고 있다. 이렇게 발생하는 이산화탄소의 경우는 제어가 가능하기 때문에 이산화탄소를 제거하는 기술이 큰 관심을 받고 있다.

화석연료의 연소과정에서 발생하는 이산화탄소를 제거하는 대표적인 기술은 크게 연소전(Pre-combustion), 연소후(Post-combustion), 그리고 순산소(Oxyfuel)의 세 가지로 나눌 수 있다. 또한 포집 공정 중 연소 배기가스에 적용하는 방법으로는 분리특성에 따라 크게 흡수법, 흡착법, 막분리법등이 있다. 이중 가장 활발하게 이용되고 있는 방법은 흡수법이며, 흡수법은 물리흡수법과 화학흡수법으로 구분된다. 화학흡수법의 대표적인 흡수제는 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), N-메틸디에탄올아민(MDEA)등과 같은 알칸올아민계 화합물등이 있다. 하지만 1차 아민류에 속하는 MEA의 경우 이산화탄소와의 반응속도가 빠르다는 장점이 있으나, 흡수액 열화 및 장치부식 그리고 높은 재생에너지가 필요한 단점이 있다. 또한 DEA, MDEA등과 같은 2차 또는 3차 아민류의 경우 1차 아민류에 비해 이산화탄소와 반응 속도는 매우 느리나 장치의 부피가 매우 크다는 단점이 있다.[1-6] 그리고 물리흡수법의 경우 화학흡수법보다 높은 순환속도를 요구하며 그로인해 높은 시설비나 유지비로 인해 경제적으로 불리하다는 단점이 있다.

이러한 화학 및 물리흡수법의 단점을 보완하기 위해 최근에 주목받고 있는 물질 중에 하나가 바로 이온성 액체(Ionic Liquid : ILs)이다. 이온성 액체는 "유기 양이온과 음이온으로 이루어져 있으며, 100℃ 이하에서 액체로 존재하는 염"으로 정의할 수 있다. 이온성 액체는 기존의 아민류 흡수액과 비교해 다양한 장점을 가지고 있다. 첫째, 재생단계에서 흡수액과 흡수된 이산화탄소를 분리할 때 비교적 적은 에너지만으로도 쉽게 탈착이 가능하다. 둘째, 거의 모든 이온성 액체는 열적·화학적으로 매우 안정하다.

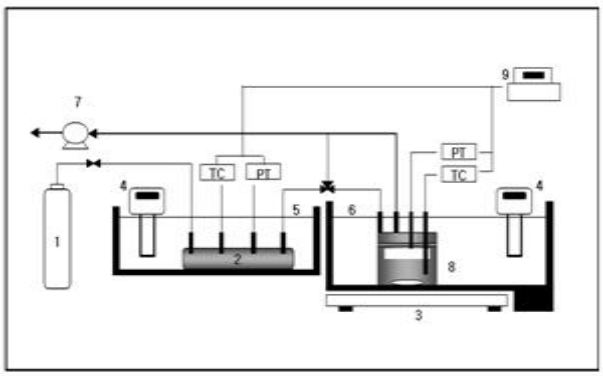
셋째, 몇 가지의 경우를 제외하고 이온성 액체는 낮은 증기압과 비휘발성의 특징을 가지고 있다. 마지막으로 이온성 액체는 구조 변형이 가능하여 수많은 이온성 액체를 제조할 수 있다.[7-12]

따라서 본 연구에서는 기존 흡수제의 단점을 보안하기위해 이온성 액체를 실험실 규모로 제조한 후, 기-액 흡수평형장치를 이용하여 이산화탄소에 대한 용해도와 재생성능을 측정하였다. 또한 이온성 액체의 희석제에 첨가에 따른 흡수력의 변화도 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

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



1. CO_2
2. Gas Cylinder
3. Magnetic Stirrer
4. Heating Circulator
5. Water Bath
6. Water Bath
7. Vacuum Pump
8. Reactor
9. Computer

[그림 1] 이산화탄소 흡수 실험을 위한 실험장치 개략도

저장조에서 CO_2를 일정한 온도로 유지시킨 후 반응기로 공급하였고, 이 저장조의 부피는 약240㎖이다. 저장조로부터 공급된 이산화탄소와 흡수액과의 흡수반응이 일어나는 반응기의 부피는 약70㎖이다. 흡수 반응 중 시스템의 압력을 측정하기 위하여 저장조와 반응기에 압력 센서(Sensys Co., PSHFC100KCAG)를 각각 설치하였으며, 측정된 압력 데이터는 PAX Analog Panel Meter에 표시되어 1분 간격으로 기록되게 하였다. 반응기의 불순물을 제거하기 위하여 vacuum pump와 연결시켰고, 반응기 내의 흡수제를 연속적으로 교반시키기 위해 반응기 하부에 Multi Point Magnetic Stirrer를 설치하여 흡수 반응 동안에 충분한 교반을 하였다. 반응기로 주입되는 흡수액 양은 10g이었다.

2.2 실험방법

저장조와 반응기를 목표 운영 온도까지 상승시킨 후 저장조로 순도 99.99%이상의 CO_2를 주입하고, 흡수액을 넣은 반응기를 water bath에 위치하여 저장조와 연결한다. 반응기에 남아있는 불순물은 vacuum pump를 이용하여 진공상태로 만들어 제거하였다. 저장조의 CO_2와 반응기의 흡수액이 목표 운영온도로 일정하게 유지되면, 저장조로부터 반응기로 CO_2를 공급하였다.

흡수 반응은 8시간이며, 반응이 완료되면 반응기의 주입 압력을 상승시켜 해당 압력에 따른 용해도를 조사하였다. 용해도 계산 방법은 저장조에서 CO_2를 주입하기 전의 압력과 공급 후의 압력차를 이용하여 반응기 내부로 공급된 CO_2의 양을 계산하였고, 흡수반응 후 반응기 내부에 남은 압력을 이용하여 용해된 CO_2의 양을 계산 하였다. 주입된 CO_2 양에 남은 CO_2 양을 이용하여 흡수제 몰당 흡수된 CO_2의 몰을 계산하였다.

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

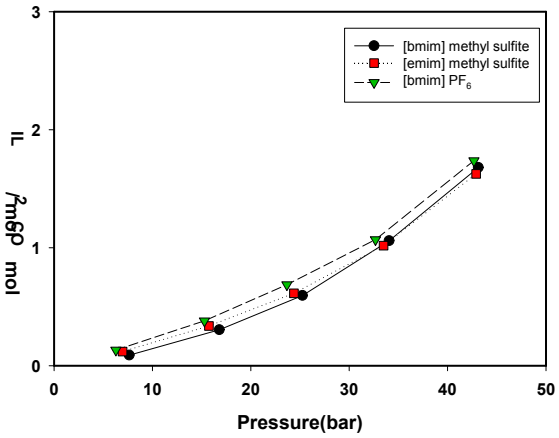
2.3. 이온성 액체 제조

이온성 액체를 제조하기 위하여 [n-imidazolium](n=2, 4)과 [dimethyl sulfite]의 두 물질을 시작한다. 수분에 민감한 이온성 액체의 특성상 수분의 영향을 줄이기 위해서 합성에 사용된 모든 초자 기구는 건조하여 사용한다. 동일한 mole 양의 [n-imidazolium](n=2, 4)과 [dimethyl sulfite]를 혼합 후 상온에서 약 3시간 동안 충분히 교반시켜 준다. 반응은 oil-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 vacuum pump를 이용하여 불순물질을 제거해준다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 이온성 액체의 용해도

음이온이 methylsulfite인 이온성 액체의 이산화탄소 흡수능을 상용 이온성 액체와 비교하기 위해 이온성 액체를 반응기에 주입한 후, 저장조와 반응기의 온도를 40℃로 조절하고 반응기에 이산화탄소의 압력을 10, 20, 30, 40, 50bar의 조건에서 실험하였으며, 각 압력에 따른 반응시간은8시간이었다. 상용 이온성 액체의 경우 순도 98%이상의 Alfa Aesar사 제품을 사용하여 실험한 결과를 [그림 3]에 나타내었다.

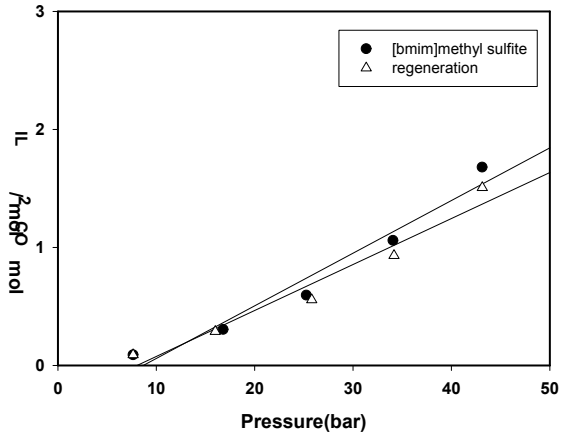


[그림 3] 이온성 액체의 이산화탄소 흡수능

상용 이온성 액체인 [bmim] PF_6의 경우 25bar의 조건에서 0.7 mol CO_2 / mol IL의 이산화탄소 용해도를 보였으나, 두 종류의 methylsulfite 이온성 액체의 경우 0.6 mol CO_2 / mol IL의 유사한 용해도를 나타내어 상용 이온성 액체에 비하여 약 85% 수준이었다. Candena. et al.,의 보고에 의하면 이온성 액체의 이산화탄소 흡수력은 음이온이 결정적인 역할을 하며 양이온 변화의 경우 이산화탄소 흡수력 변화는 큰 차이가 없다고 보고하였다.[13] 따라서 본 연구에서 methylsulfite의 이산화탄소 용해도 차이가 미미한 것은 동일한 음이온을 사용한 결과로 예상된다.

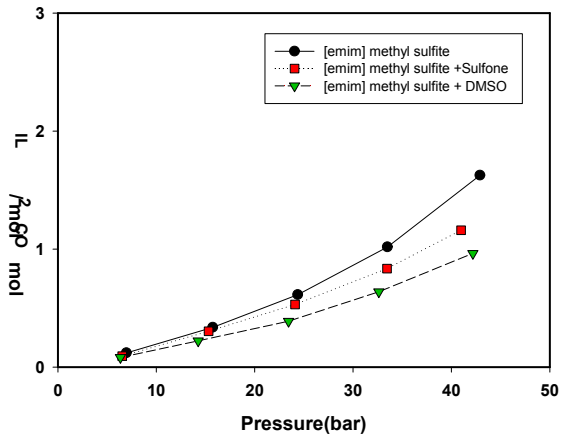
3.2. 이온성 액체의 재생성

이산화탄소의 흡수액를 선택함에 있어 중요한 고려 인자중 하나가 재생성능이다. 이온성 액체의 재생성능을 알아보기 위하여 상기 실험 방법과 같은 방법으로 흡수실험을 진행한 후 흡수반응 종료 후 탈착 과정을 진행하여 [그림 4]와 같은 결과를 나타냈다.[그림4]는 [bmim] methylsulfite의 재생성능을 나타내는 그림이다. [bmim] methylsulfite의 경우 탈착 전·후의 이산화탄소 용해도차가 25bar의 조건에서 0.04 mol CO_2 / mol IL로 우수한 재생성능 보였다.



[그림 4] [bmim] methylsulfite의 재생성

3.3. 희석제 첨가에 따른 흡수특성



[그림 5] 희석제 첨가에 따른 [emim] methyl sulfite의 흡수특성

이온성 액체를 이용한 이산화탄소 흡수에 있어서 가장 큰 장애요인이 되는 것 중 하나가 높은 점도이다. 이러한 높은 점도를 낮추기 위한 대안 중 하나가 희석제를 이온성 액체에 희석하여 사용하는 방법이 있다. 본 실험에서는 이러한 취지로 희석제인 DMSO와 Sulfone을 사용하였다. [emim] methylsulfite에 희석제를 무게비로 1:1씩 혼합한 후 40℃에서 1시간동안 충분히 혼합한 후 이산화탄소 흡수력을 조사하였다. 그 결과 흡수평형압력 25bar의 조건에서 sulfone을 희석시킨 경우 0.53 mol CO_2 / mol IL 이며, DMSO를 희석한 경우는

0.38 mol CO_2 / mol IL로 희석하지 않은 경우에 비하여 이산탄소 용해도가 감소하였다. 하지만 희석제 변화에 따른 용해도 차이는 DMSO를 희석한 경우보다 sulfone을 희석한 경우가 약 35%정도 높은 용해도를 보였다.

4. 결론

이산화탄소의 제거를 목적으로 이온성 액체를 실험 실규모로 제조한 후 기-액 흡수평형장치를 이용하여 이산화탄소의 초기흡수속도, 용해도, 재생특성 그리고 희석제첨가 영향을 조사하였다.

음이온이 methylsulfite인 이온성 액체의 초기흡수 속도는 [emim] methylsulfite가 높게 나타났다. 그리고 이산화탄소 용해도는 흡수평형압력 25bar조건에서 두 이온성 액체 모두 0.6 mole CO_2 / mole IL의 흡수력을 보였다. 또한 상용 이온성 액체인 [bmim]PF_6와 비교했을 때 비슷한 흡수력을 보였다. 재생성능의 경우 탈착 전·후의 흡수력 차가 약 7%로 양호한 재생력을 나타냈다. 점도 감소를 위하여 sulfone 희석제를 첨가하여 조사한 결과 희석제를 첨가하지 않는 경우보다 첨가한경우가 흡수력에서 약 15%가량 감소하였다.

5. 사 사

본 연구는 교육과학기술부의 21세기 프런티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리기술개발 사업단의 연구비 지원(과제번호: DE2-101)으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] 손영식, 허남환, 이성수, 박상욱, “2-Amino-2-Methyl-1-Propanol이 용해한 극성 용매에서 이산화탄소의 흡수”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 27, No. 3, pp. 380-385, June, 2009.

[2] 장원진, 윤여일, 박상도, 이영우, 백일현, “연소전 이산화탄소 포집을 위한 N-methyldiethanolamine과 Piperazine 혼합 수용액의 이산화탄소 흡수”, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 6, pp. 645-651, December, 2008.

[3] 송호준, 이승문, 이준호, 박진원, 장경룡, 심재구, 김준한, “Serine 칼륨염 수용액의 이산화탄소 흡수특성 Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Potassium Salt of Serine”,Journal of KSEE., Vol. 31, No. 7, pp. 505-514, July, 2009.

[4] 심재구, 김준한, 장경룡, “Sodium Glycinate 수용액의 CO_2 흡수 특성 및 반응 메커니즘 해석”, J. of KSEE., Vol. 30, No. 4, pp. 430-438, April, 2008.

[5] 김영은, 남성찬, 이용택, 윤여일, “K_2CO_3/homopoperazine 수용액의 이산화탄소 흡수 특성 연구”, Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 3, pp. 284-290, June, 2010.

[6] 이창근, “건식흡수제 이용 연소배가스 이산화탄소 포집기술”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 48, No. 2, pp.140-146, April, 2010.

[7] 이현주, 이제승, 안병성, 김훈식, “이온성 액체의 기술 동향”, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 5, pp. 595-602, October, 2005.

[8] 정순관, 김대훈, 백일현, 이시훈, “이온성액체를 활용한 이산화탄소 회수”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 3, pp. 492-497, June, 2008.

[9] 심재구, 김준환, 장경룡, 염희문, “Pilot Plant를 이용한 화력발전소 배기가스 중 CO_2와 MEA의 흡수특성”, J. of KSEE., Vol. 25, No. 12, pp. 1557-1563, December, 2003.

[10] Junhua Huang, Thomas Rüther, "Why are Ionic Liquids Attractive for CO_2 Absorption? An Overview", Aust. J. Chem., Vol. 62, pp. 298-308, March, 2009.

[11] Joon-Yong Ahn, Byung-Chul Lee, Jong Sung Lim, Ki-Pung Yoo, Jeong Won Kang, "High-pressure phase behavior of binary mixtures containing ionic liquid [C_6-mim][TF_2N],dimethyl carbonate and carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria., Vol. 290, pp. 75-79, June, 2009.

[12] Seda Keskin, Defne,Kayrak_Talay, Ugur Akman, Oner Hortacsu, "A review of ionic liquids supercritical fluid applications" J. of Supercritical Fluids, 43, pp. 150-180, 2007.

[13] Cesar Cadena, Jennifer L. Anthony, Jindal K. Shah, Timothy I. Morrow, Joan F. Brennecke, Edward J. Maginn, " Why is CO_2 So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?" J. Am. CHEM. SOC., 126, pp. 5300-5308, 2004.