

연소전 조건에서 이온성액체의 흡수특성

유승한*, 최수현**, 백일현**, 차왕석*
*군산대학교 토목환경공학부
**한국에너지기술연구원 온실가스연구센터
e-mail:yhs8779@naver.com

Absorption of Ionic Liquids at the pre-Combustion condition

Seung-Han You*, Choi su Hyun**, Baek II Hyun**, Wang-Seog cha**,
*School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University
**Clean Fossil Fuel Research Center, Korea Institute of Energy Research

요 약

본 논문에서는 최근에 주목 받고 있는 물질인 이온성액체를 실험실 규모로 제조하여 회분식 기-액 흡수평형(VLE)장치를 이용하여 압력에 따른 이산화탄소 용해도 및 초기흡수속도를 상용 이온성액체인 PF₆와 비교분석 하였다. 반응온도 40℃ 조건에서 운전하였으며, 이산화탄소 압력 0~40기압 범위에서 수행되었다. 실험결과 [beim] ethyl sulfite 합성 이온성액체가 초기흡수속도에서 상용 이온성액체인 PF₆ 보다 높은 흡수력을 보였다.

1. 서론

오늘날 발생하는 세계 기후변화의 주된 원인은 온실가스이며, 이는 온 지구적인 환경 문제로 대두되면서 온실가스에 대한 관심이 높아지고 있다. 증가되는 온실가스는 세계기후를 더높은 온도로 초래할 것이며, 지구의 평균기온이 2100년까지 1.4~5.8℃ 정도 오를 것이라고 추정한다[1]. 세계적으로 에너지는 화석연료로부터 공급하고 있어 화석연료 소비는 증가 될 것이라고 예측하고 있다. 화석연료를 주로 연소시키는 시스템은 주요 온실가스인 이산화탄소를 대량으로 배출시키며 이러한 대기 중의 이산화탄소의 증가는 궁극적으로 지구의 평균기온을 상승시켜 전지구적인 심각한 환경 위기를 초래할 가능성이 높다. 우리나라의 온실가스 중 이산화탄소 배출량은 총 배출량 기준 82.2%로 온실가스 배출량의 대부분을 차지하고 있으며, 화석연료를 연소시켜 에너지로 변화시키는 과정에서 대부분이 발생하고 있다. 탄소 함유량이 높은 화석연료를 지속적인 에너지원으로 사용하기 위해서는 대량으로 이산화탄소를 포집 및 저장하는 기술의 개발이 필요하다 [2-3].

화석연료 사용에 따라 발생하는 이산화탄소를 회수하는 기술은 크게 연소전 포집(Pre-combustion), 연소후 포집(post-combustion), 순산소 포집(Oxyfuel)의 세가지로 나눌 수 있다. 또한 연소 배기가스에 적용되는 분리특성에 따라 크게 흡수법, 흡착법, 막분리법 등이 있다. 가장 많이

이용되고 있는 공법은 흡수법이며, 경제적인 흡수제를 개발하기 위해 다양한 연구가 수행되고 있다. 흡착법과 막분리법의 경우는 공정의 장치가 간단하다는 장점이 있으나 온실가의 주요인 이산화탄소를 대량으로 처리하기에는 용이하지가 않다.[4] 이산화탄소를 분리하기 위해 연소전 포집 기술인 석탄가스복합발전(IGCC)과 같은 공정에 적용하는 반응공정 중에 생성되는 이산화탄소를 분리하는 공정이 연구되고 있다. 하지만 고압에서 포집하고 저압에서 회수하기에 낮은 에너지 소비로 이산화탄소의 분리 비용을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있지만 흡수제의 재생시에 많은 에너지가 소모된다는 단점이 있다.

이러한 문제점을 보완하기 위해 여러 가지 조건을 고려한 흡수제의 개발과 다양한 연구가 진행되고 있으며, 증기압이 낮고 고온에서 안정성을 가지는 이온성액체(Ionic Liquids)가 대두되고 있다. 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.

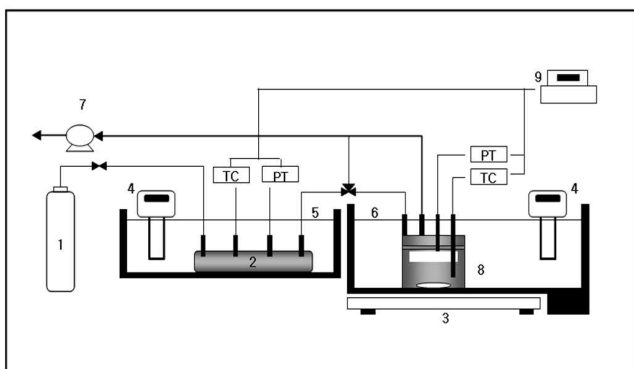
마지막으로 이온성 액체는 구조 변형이 가능하여 수많은 이온성 액체를 제조할 수 있다[5-8].

따라서 본 연구에서는 기존의 흡수제의 단점을 보완하기 위하여 이온성액체를 설계한 후 실험실 규모로 제조하였다. 음이온이 sulfite계인 이온성액체의 이산화탄소에 대한 초기흡수속도를 평가하기 위해 기-액 흡수평형장치를 이용하여 연구를 수행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

본 실험에서 사용된 기-액 흡수평형(VLE) 장치를 그림 1에 나타내었다. 장치는 크게 반응기와 이산화탄소를 공급할 수 있는 공급기로 구성되며, 일정한 온도를 유지하기 위하여 수조에 위치하였다. 공급기에서 이산화탄소를 일정한 온도로 유지한후 반응기로 공급되며, 이산화탄소 공급기의 부피는 약 240ml이다. 각각의 반응기와 공급기의 압력은 압력센서를 이용하여 측정하였으며, 온도는 K형 열전대대를 사용하여 수조에서 측정하였고, 압력은 압력센서(Red lion Co. PAXCDC-SERIAL) 모델을 이용하여 자동으로 1분간격으로 데이터로 기록되게 하였다. 반응기 내부의 흡수제에 의한 철의 용출을 방지하기 위해 스테인리스강 재질로 제작하였다. 반응기의 불순물을 제거하기 위해서 진공펌프와 연결시켰고, 흡수제를 연속적으로 교반시키기 위해 마그네틱바를 이용하여 자석교반기를 반응기 하부에 설치하여 흡수 반응 동안에 일정한 속도로 교반시켜주었다. 흡수평형 반응기로 주입되는 흡수액의 양은 약 10ml 하였으며, 사용된 시약의 순도는 99%이상이다.



- | | |
|----------|---------|
| 1. 이산화탄소 | 5. 수조 |
| 2. 가스저장조 | 7. 진공펌프 |
| 3. 교반기 | 8. 반응기 |
| 4. 열 순환조 | 9. 컴퓨터 |

[그림 1] CO₂ 흡수평형 실험을 위한 실험장치 개략도

2.2 실험방법

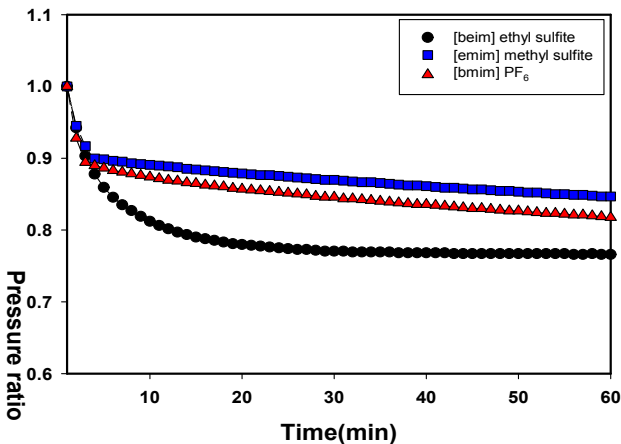
가스 저장조와 흡수평형 반응기가 위치한 수조의 온도를 목표 운전온도까지 상승시킨 후 가스 저장조로 순도 99.99%이상의 CO₂를 주입하고, 제조한 흡수액은 반응기에 넣고 밀폐시킨 다음 진공 펌프로 반응기내의 불순물을 제거하였다. 가스 저장조의 이산화탄소와 흡수평형 반응기의 흡수제가 목표 운영 온도로 일정하게 유지되면, 가스 저장조와 반응기에 연결된 밸브를 열어 일정한 압력의 이산화탄소를 주입하여 흡수실험을 시작하였다. 흡수반응시간은 8시간이며, 반응기에 흡수제를 10g 넣어 흡수능을 살펴 보았다. 주입압력은 10~40bar로 하였으며, 흡수액의 이산화탄소 흡수 속도를 증가시키기 위하여 마그네틱 바를 이용하여 일정한 속도로 교반 하였다. 더 이상 압력 변화가 나타나지 않으면 흡수평행에 도달한 것으로 판단하였고, 밀폐된 반응기 내에 주입된 이산화탄소가 흡수액에 의해서만 흡수되므로, 그에 따른 초기흡수속도흡수능 흡수제가 주입된 반응기에 10기압내외의 이산화탄소를 주입한 후 1분 간격으로 반응기내 압력변화를 측정하였다. 흡수평형 반응기의 압력은 반응이 진행되면서 이산화탄소를 흡수에 따라 감소하게 되며 가스 저장조에서 이산화탄소를 공급하기 전의 압력과 공급후의 압력차를 이용하여 흡수평형 반응기로 공급된 이산화탄소의 몰수를 계산하였으며, 흡수반응으로 인한 반응기내의 압력이 일정시간동안 감소하지 않는 기-액 평형상태에 도달하면 반응기내의 압력을 이용하여 남아있는 이산화탄소의 몰수를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 초기흡수속도

반응기내 이산화탄소의 압력감소속도는 반응기내 흡수제의 이산화탄소 흡수속도를 의미하므로 밀폐된 반응기 내부의 이산화탄소 압력감소가 급격히 감소하면 흡수제의 이산화탄소 흡수력이 우수함을 나타낸다. 따라서 초기압력감소속도를 이용하여 반응기에 주입된 흡수제의 정량적인 흡수속도를 개략적으로 계산할 수 있다. 밀폐된 반응기 내부의 이산화탄소를 주입한 후 변화를 1min 간격으로 측정하여 초기흡수속도를 측정하였다. 본 실험에서는 합성된 sulfite계 이온성 액체와 상용 이온성액체인 [bmim]PF₆의 상대적인 초기흡수속도를 측정하여 sulfite계 이온성액체의 이산화탄소 초기압력감소를 비교하고

자 하였다. [그림 2] 에서 보는바와 같이 sulfite계 이온성 액체의 초기흡수속도는 [beim] ethyl sulfite가 [emim] methyl sulfite 보다 높게 나타났다. 또한 [beim] ethyl sulfite의 경우 상용 이온성액체인 [bmim] PF₆와 비교하였을 때 약 5분 동안은 유사한 흡수속도를 보였으나 그 후에는 높은 흡수속도를 나타냈으며, [emim] methyl sulfite의 경우 상용 이온성 액체인 [bmim] PF₆와 비교하였을 때 약 90% 수준의 흡수속도를 보였다. Junhua Huang. et al.,의 보고에 의하면 이온성액체의 음이온과 이산화탄소의 상호작용을 확인 하였다. 이 상호작용은 음이온이 Lewis 염기로, 이산화탄소는 Lewis 산으로 작용하는 Lewis 산-염기 반응의 형태로 볼 수 있다고 보고하였다[5]. 또한 각 이온성액체의 이산화탄소 흡수속도를 정량적으로 비교하기 위해 10min 동안의 압력변화 곡선을 회귀분석 하여 구한 값을 [표 1]에 나타내었다.



[그림 2] 초기흡수속도 특성

[표 1] 압력감소에 따른 초기압력감소속도

ionic liquids	[beim] ethyl sulfite	[emim] methyl sulfite	[bmim] PF ₆
initial absorption rate (mol/min)	0.0187	0.009	0.0099

4. 결론

본 연구에서는 음이온이 sulfite계 이온성액체를 제조하여 이산화탄소 흡수반응에 대한 초기흡수속도, 용해도를 기-액 흡수평형장치를 이용하여 상용 이온성액체인 PF₆와 비교 분석 수행하였다. 그 결과 초기흡수속도에 있어 [beim] ethyl sulfite는 상용 이온성액체인 [bmim] PF₆ 보다 높은 용해도를 나타내었

다. 그 이유는 합성 이온성액체가 보다 높은 염기도를 가지고 있기 때문이라 예상할 수 있다.

사사

본 논문은 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구 개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(CE3-101-1-0-1)으로 수행되었음.

참고문헌

[1] OECD/IEA, "Energy Technology Perspectives," International Energy Agency, 2008.

[2] Curt M. White, rain R. Strazisar, Evan J. Granite, James S. Hoffman, and Henry W. Pennline, "Separation and Capture of CO₂ from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations-Coalbeds and Deep saline Aquifers", J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 53, pp. 645, 2003.

[3] J.D. Figueroa., T. Fout., S. Plasynski., H. Mcilvrid., "Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", International Journal of Geenhouse Gas Control, 58:13, 2007.

[4] M. Kanniche and C. Bouallou, "CO₂ capture study in advanced integrated gasification combined cycle" Applied Thermal engineering, 27, pp. 2693, 2007.

[5] Junhua Huang, Thomas Rüther, "Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview", Aust. J. Chem., Vol. 62, pp. 298-308, 2009.

[6]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 [C₆-mim][TF₂ N],dimethyl carbonate and carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria., Vol. 290, pp. 75-79, 2009.

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

[8] 이현주, 이제승, 안병성, 김훈식, "이온성 액체의 기술 동향". J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 16, NO. 5, pp. 595-602, 2005.