

## 이온성액체를 활용한 이산화탄소 회수

정순관<sup>†</sup> · 김대훈\* · 백일현 · 이시훈

한국에너지기술연구원 청정석탄 연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*충주대학교 환경공학과

380-702, 충청북도 충주시 대학로 72

(2008년 1월 20일 접수, 2008년 2월 1일 채택)

## CO<sub>2</sub> Absorption in Ionic Liquids

Soon Kwan Jeong<sup>†</sup>, Dae Hoon Kim\*, Il Hyun Baek and Si Hyun Lee

Clean Coal Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Chungju National University, 72 Dahangno, Chungju-si, Chungcheongbuk-do 380-702, Korea

(Received 20 January 2008; accepted 1 February 2008)

### 요 약

기-액 흡수 평형장치에서 이온성액체와 아민수용액의 이산화탄소 흡수특성을 평가하였다. 9가지의 이온성액체와 두 종류의 아민수용액의 이산화탄소 압력에 따른 흡수특성과 시간에 따른 흡수속도를 측정하였다. 이온성액체의 양이온과 음이온을 변화시켜 이산화탄소 흡수에 대한 이온의 영향을 알아보았다. 아민수용액은 이온성액체보다 높은 이산화탄소 흡수능과 빠른 흡수속도를 보였다. 이온성액체 중에서는 1 bar에서 0.14 molCO<sub>2</sub>/molIL의 흡수능을 보인 [emim][Tf<sub>2</sub>N]이 가장 우수한 효율을 보였다. 흡수반응온도가 증가할수록 이산화탄소 흡수능은 급격한 감소를 보였다. 이산화탄소 흡수에는 이온성액체의 음이온이 주된 역할을 수행하며 양이온은 부가적인 역할을 수행하는 것으로 판단된다.

**Abstract** – The solubility of carbon dioxide in ionic liquids and amine solvents has been investigated in gas-liquid absorption equilibrium reactor. Absorption capacity and kinetics of CO<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> pressure and absorption time in 9 different ionic liquids and 2 kinds of amine solvents were evaluated. In order to understand the effect of ionic type, we changed the cation or anion of ionic liquids. CO<sub>2</sub> absorption capacity and absorption rate of amine solvents were higher than those of ionic liquids. CO<sub>2</sub> absorption capacity of [emim][Tf<sub>2</sub>N], 0.14 mol CO<sub>2</sub>/mol IL at 1 bar, was the highest among the ionic liquids. CO<sub>2</sub> absorption capacity of ionic liquid steeply decreased with increasing temperature. Anion of ionic liquid dominates interaction with CO<sub>2</sub> and cation plays secondary role.

Key words: Carbon Dioxide, Ionic Liquid, Amine, Carbon Dioxide Capture

### 1. 서 론

산업화시대 이후 화석연료 사용증대에 따른 지구상의 온실가스 농도는 빠르게 증가하고 있다. 지구대기의 온실가스 농도는 이산화탄소로 환산하였을 경우 450 CO<sub>2</sub> eq. ppm이며, 이산화탄소 농도는 약 375 ppm으로 지난 100년간 약 35% 증가한 것으로 나타나 있으며, 매년 약 0.4%의 이상의 가파른 상승을 보이고 있다[1]. 이에 따라 기후변화협약에서는 실질적인 온실가스의 감축을 위하여 1997년 교토의정서가 채택되었으며, 선진국(Annex I 국가)은 2012년까지 1990년 대비 5.2%의 감축 목표를 설정하였다. 이러한 목표달성을 위하여 온실가스 저감 기술개발에 적극적인 투자를 하고 있는 상황

이다[2, 3]. 우리나라의 경우 교토의정서상 개도국의(Non-Annex I 국가) 지위를 인정받아 온실가스 저감에 대한 강제 감축의무 없이 국가보고서제출등 협약상 일반적인 의무만 수행하도록 되어 있다. 그러나 온실가스 배출 규모 세계 9위(5억9천만톤, 2005), 경제 규모 세계 10위, OECD국가 중 이산화탄소 배출 증가율 1위(90.2%, 1990~2004년)인 상황을 감안하면 2013년 이후 시행 될 포스트 교토의정서에서는 이산화탄소 의무 저감에 해당될 것이 확실시 된다.

기후변화협약대응 온실가스저감 기술개발 분야는 온실가스중 대부분을 차지하고 있으며 제어가 가능한 이산화탄소(국내 온실가스 배출량의 88.6%)저감에 집중하고있다. 이산화탄소를 저감할 수 있는 방법중 이산화탄소 회수 및 저장(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)을 통하여 약 22%의 이산화탄소를 저감할 수 있을 것으로 국제에너지기구(IEA: International Energy Agency)는 예상하고 있다. CCS기술 중 이산화탄소를 회수하는 비용이 전체의 약 75

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jeongsk@kier.re.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 서강대학교 최정송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

~85%를 차지하고 있어 보다 경제적인 공정개발이 필요한 상태이다. 석탄화력발전소와 같은 대단위 고정원에서 배출되는 이산화탄소를 처리하는 기술은 크게 흡수법, 흡착법, 막분리법으로 나눌 수 있다. 이러한 공정중 흡착법은 비교적 장치가 간단하고, 건식공정으로 주변환경에 미치는 영향이 적으나 흡수법에 비해 에너지 소모가 크고 대용량의 이산화탄소 처리에 적합하지 않은 단점이있다[4, 5]. 막분리법은 장치가 간단하지만 분리막이 대단히 고가이며, 대용량화가 어렵다[6]. 이에 비해 흡수법은 대용량의 배가스를 처리하는데 가장 용이한것으로 나타나 아민용액류를 이용한 공정개발이 가장 활발히 진행되고 있다[7-9].

이산화탄소 회수처리를 위한 아민흡수법은 MEA(Mono-ethanol-amine), DEA (Di-ethanol-amine), TEA (Tri-ethanol-amine) 및 AMP (2-Amino-2-methyl-1-propanol)등 아민계흡수제를 이용하는 기술로 현재 기술적으로 가장 타당한 성능을 보여 상용화 및 많은 연구개발이 진행중이다[10, 11]. 그러나 아민흡수법의 경우 흡수제의 재공급에 따른 비용문제, 흡수제의 장치부식 문제, 재생시 필요한 높은 재생열, 흡수제의 부반응등 일련의 문제점을 내포하고있다. 이러한 화학적 흡수법에 대응하는 기술이 Selexol™, IPFexol™, n-formyl morpholine (NFM)등을 이용한 물리적 흡수법이다. 이러한 방법은 물리적결합(physical solubility interaction)에 의존하기 때문에 화학 흡수법에 비해 소요되는 에너지가 작은 장점이 있다. 재생시 소요되는 에너지가 작기 때문에 재생반응은 탈거(stripping) 반응기를 이용하는 대신 연속적인 flash stage를 이용한다. 또한 CO<sub>2</sub>흡수는 CO<sub>2</sub>의 농도에 비례하여 증가한다. 따라서 고농도의 CO<sub>2</sub>를 포함하고있는 가스의 처리에 유용하다. 그러나 물리흡수법 역시 낮은 CO<sub>2</sub>회수능, 탄화수소의 흡수, 높은 순환속도, 흡수제 손실의 문제점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 개념의 흡수제개발이 필요하다.

새로운 개념의 흡수제 중 하나가 이온성액체(ionic liquid)를 흡수법의 매개체로 이용하는 방법이다. 이온성액체는 이온만이 존재하는 액체를 의미한다. 큰 범위로 보면 용융염 (molten salt)에 포함되나 기존의 용융염이 높은 melting point를 요구하는데 비해(예; NaCl의 녹는점: 801 °C) 이온성액체는 큰 비대칭성으로 인하여 압축이 제약을 받아 결정화되기 어려워 100 °C 이하의 온도에서 액체상태를 존재한다. 따라서 이온성액체는 “유기양이온과 음이온으로 이루어져 있고 상온에서 액체를 존재하는 염”으로 정의할 수 있다. 이온성액체는 상대적으로 크기가 큰 양이온과 작은 음이온으로 구성되어 있으며 각 이온을 조절하는 것에 의해 이온성액체의 물성을 변화시킬 수 있다. 이러한 물성변화를 통하여 이산화탄소 흡수가 용이한 이온성액체를 제조 할 수 있으며 이를 이용한 이산화탄소 회수 연구가 활발히 진행되고있는 상태이다. Kazarian등[12]은 이산화탄소와 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>])와 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>])의 반응성을 ATR-IR을 이용하여 분석하였으며 이산화탄소와 이온성액체 음이온과의 약한 Lewis산-염기 결합이 존재한다고 하였다. Cadena등[13]은 imidazolium-based 이온성액체의 실험과 분자모사를 통하여 이산화탄소 회수는 음이온이 결정적인 역할을 수행한다고 하였으며 양이온을 변화시켰을경우 이산화탄소 흡수에 대한 차이는 미미한 것으로 보고하였다. 그러나 Tang등[14]은 이온성액체를 고분자화시켜 이산화탄소와의 반응속도를 증가시킨 연구에서 이온성액체의 양이온이 이산화탄소 흡수에 결정적인 영향을 미친다

고 하였다.

이상에서와같이 이온성액체를 이용한 이산화탄소 흡수에대한 연구는 많이 진행되고 있으나 양이온과 음이온의 변화에 따른 이산화탄소 흡수영향에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고있는 상태이다. 본 논문에서는 이온성액체의 양이온과 음이온을 변경을통한 이산화탄소 흡수영향을 살펴보았으며, 기존 아민류 흡수제와의 이산화탄소 흡수능, 흡수속도에 대한 비교분석을 수행하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용한 이온성액체는 국내 C-tri사 제품을 사용하였으며, 99.0 wt.% 이상의 순도와 불순물로 할로겐과 수분이 각각 20, 100 ppm 이하인 제품을 사용하였다. 이온성액체는 실험 전에 105 °C 오븐에서 7일간 방치하여 수분에 대한 영향을 배제하려고 하였다. 실험에 사용된 이온성액체의 일반적인특성은 다음 Table 1과 같으며, 이온성액체를 이용한 이산화탄소의 흡수성능을 평가하기 위한 기-액 상평형장치는 Fig. 1과 같다. 그림에서와 같이 반응장치는 반응제어부, 전처리 수조, 반응조 및 데이터 수집장치로 구성되어있다. 반응실험 평가를 위하여 반응장치는 65 ml와 350 ml 두 종류를 제

Table 1. Physical properties of ionic liquids

	MW [g/mol]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Viscosity [m·Pa·s]	Decom. Temp [°C]
[emim][BF <sub>4</sub> ]	197.97	1.29	113.2	280
[hmim][BF <sub>4</sub> ]	254.08	1.15	194.8	290
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	284.18	1.37	281.0	300
[hmim][PF <sub>6</sub> ]	312.24	1.3	547.7	300
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	391.32	1.52	26.1	280
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	447.42	1.37	44.0	275
[bmim][OAc]	198.26	1.07		
[emim][OAc]	170.21	1.06		
[hmim][OAc]	226.32	1.08		

(emim=1-ethyl-3-methylimidazolium, bmim=1-n-butyl-3-methylimidazolium, hmim=1-n-hexyl-3-methylimidazolium, Tf<sub>2</sub>N=bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, OAc=acetate).

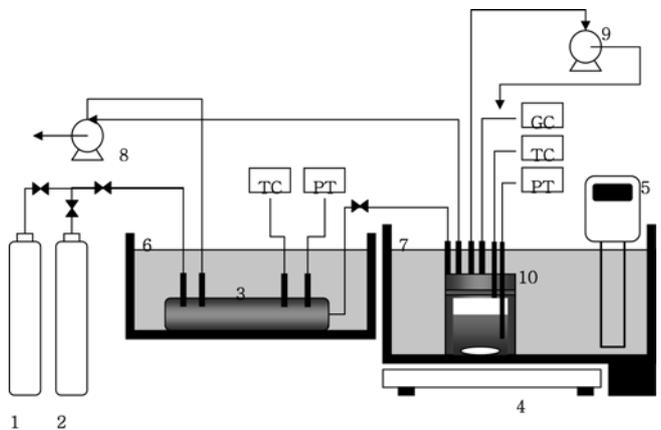


Fig. 1. Schematic diagram of a gas-liquid equilibrium reactor.

1. CO<sub>2</sub>
2. CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>
3. Gas cylinder
4. Magentic stirrer
5. Heating circulator
6. Water bath & chiller
7. Water bath (20-190oC)
8. Vacuum pump
9. Diaphragm pump
10. Reactor

작하여 사용하였다. 반응가스의 공급은 전처리수조에서 반응조건과 동일한 온도를 유지시킨 후 반응조로 주입하도록 구성하였으며, 각 반응조에는 압력과 온도 센서를 설치하여 반응상태를 실시간으로 측정하였다. 반응조의 온도는 순환수조를 이용하여 일정하게 유지하였다.

실험방법은 일정질량과 부피를 측정한 이온성액체를 반응기에 주입한 후 진공펌프를 이용하여 반응기내 가스상물질을 모두 제거하였다. 수조의 온도를 원하는 실험온도까지 상승시킨 후 1시간동안 유지하여 반응기내 온도편차가 없도록 조절하였다. 이산화탄소는 먼저 전처리수조에 있는 반응기로 주입한 후 실험온도와 동일한 온도를 유지하게 하였다. 주반응기내 조건이 평형상태에 도달했을 때 전처리수조내 예비반응기를 개방하여 이산화탄소가 반응기로 유입되게 하였으며, 5초 후 밸브를 닫아 이산화탄소의 유입이 없게하였다. 반응기로 이산화탄소가 유입된 시점부터 반응기내 기체압력을 시간에 따라 5초간격으로 측정하였다. 액상에 흡수된기체의 양은 일반적으로 헨리법칙으로 계산할 수 있으나, 본 연구에서는 이온성액체에 흡수된 이산화탄소양이 많기 때문에 이 식을 사용할 수 없다. 본 연구에서는 초기에 주입된 이산화탄소 압력에서 반응기가 평형에 도달한 시점의 압력과의 차를 이용하여 이온성액체에 흡수된 이산화탄소의 물분율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

기-액 평형장치에서 수행한 각 흡수제의 이산화탄소 흡수 물분율은 다음 Table 2와 같다. 표에서와 같이 모든 흡수제의 이산화탄소 흡수능이 이산화탄소의 분압에 따라 선형적으로 증가하는것을 보였다. 본 연구에서 적용된 압력범위는 50 bar이내이며, 주된 이산화탄소분압은 15 bar 이내로 유지하였다. 낮은 압력범위 이므로 모든 흡수제가 이산화탄소분압에 따라 선형적으로 증가하였으나 MEA와 AMP는 이산화탄소와 화학결합을하므로 반응압력을 더 상승시켰을 경우 흡수되는 이산화탄소의 양은 지수함수적으로 증가할것에 예측된다. 이산화탄소가 흡수된 분율은 MEA와 AMP의 경우가 이온성액체보다 높게 나타났다. MEA의 경우 약 0.48 molCO<sub>2</sub>/molMEA 값을 보였으며, AMP는 0.99 molCO<sub>2</sub>/molAMP로 거의 1.0에 가까운 값을 보였다. AMP는 MEA의 α-methylated 유도체로서 CO<sub>2</sub>와의 흡수반응에 의해 생성된 carbamate가 거의 전량 bicarbonate이온으로 가수분해되어 MEA보다 높은 이산화탄소 흡수능력을 보이는 것으로 알려져있다. 또한 입체장애아민(sterically hindered amine)으로 알려진 AMP는 기존의 아민수용액에 비해 CO<sub>2</sub>탈거에 소요되는 에너지가 작아 현재 상용화되어 있는 primary amine인 MEA를 대체할 수 있는 가장 유력한 흡수제로 인식되고있다. 단 MEA보다 낮

은 흡수속도를 극복해야하는 문제가 놓여있다.

이온성액체의 경우 음이온에 bis(trifluoromethylsulfonyl)imide기를 가진 [emim][Tf<sub>2</sub>N]의 경우가 상압에서 0.14 molCO<sub>2</sub>/mol[emim][Tf<sub>2</sub>N]으로 가장 높은 값을보였다. 이는 타 연구자들의 결과와 유사한 것으로 나타났다[13, 14]. [Tf<sub>2</sub>N]이온은 이산화탄소와의 친화도가 큰 물질로 알려져 있으며 이를 통하여 제조된 이온성액체는 이산화탄소 흡수를 위한 목적지향이온성액체(task specific ionic liquid)로 불리고있다. 그러나 [emim][Tf<sub>2</sub>N]을 제외하곤 타 양이온이 존재하는 이온성액체의 경우 [Tf<sub>2</sub>N]음이온 보다 [BF<sub>4</sub>], [PF<sub>6</sub>] 음이온을 가진 다른 이온성액체보다 낮은 이산화탄소 흡수를 보였다. 본 연구에서는 이온성액체보다 아민용액이 높은 이산화탄소 흡수능을 보이고있다. 그러나 서론에서 서술한 것과 같이 아민수용액은 흡수제손실, 높은 재생열, 부식성등 많은 문제점을 내포하고 있기 때문에 단순히 이산화탄소 흡수능만을 흡수제의 중요인자로서 평가할 수 없으며 전공정에 걸친 흡수제의 영향을 고려하여야한다. 이온성액체의 경우 이산화탄소 흡수능은 아민계열보다 상대적으로 작지만 아민계열에 비해 1/5에 불과한 재생열, 낮은중기압에의한 손실률 0등 흡수공정에 전반에 걸친 평가는 오히려 아민계열 흡수제를 능가하는 것으로 나타났다.

IGCC와 같이 고온·고압 상태에서 조업되는 경우를 제외하면 배가스중에 함유된 이산화탄소를 처리하는 공정은 상압에서 조업되어야만이 경제적으로 타당하다. 대부분의 이온성액체 연구는 50 bar에서 주로 이루어졌으며 이를 토대로 높은 이산화탄소 흡수능을 보인다는 발표를 하였다[15, 16]. 그러나 다음 Fig. 2에서와같이 3기압 상태에서 이산화탄소 흡수능을 비교해보면 이온성액체의 흡수능이

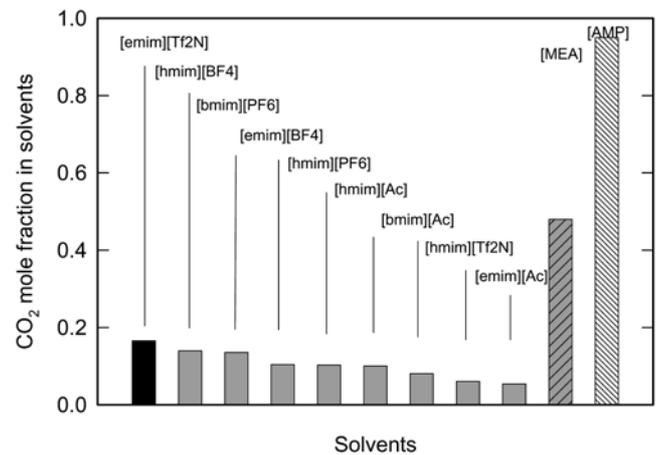


Fig. 2. CO<sub>2</sub> absorption capacity of ionic liquids and amine solvents at 3 bars.

Table 2. CO<sub>2</sub> absorption capacity of ionic liquids

[emim][BF <sub>4</sub> ]		[hmim][BF <sub>4</sub> ]		[bmim][PF <sub>6</sub> ]		[hmim][PF <sub>6</sub> ]		[emim][Tf <sub>2</sub> N]		[hmim][Tf <sub>2</sub> N]		[bmim][Ac]		[emim][Ac]		[hmim][Ac]	
P	x	P	x	P	x	P	x	P	x	P	x	P	x	P	x	P	x
1.79	0.09	1.78	0.12	1.77	0.11	2.64	0.06	1.78	0.14	1.27	0.02	1.27	0.03	1.27	0.02	1.27	0.04
3.48	0.11	3.43	0.15	3.46	0.14	5.06	0.13	3.41	0.17	3.35	0.07	3.76	0.10	3.46	0.06	3.87	0.12
5.21	0.13	5.12	0.17	5.18	0.17	8.33	0.23	5.16	0.20	5.54	0.10	5.97	0.14	5.63	0.09	6.07	0.17
7.25	0.16	7.15	0.21	7.20	0.21	12.8	0.30	7.32	0.26	7.61	0.13	8.01	0.16	7.67	0.12	8.27	0.20
9.5	0.19	9.37	0.24	9.51	0.24	17.1	0.37	9.69	0.30	9.48	0.16	10.0	0.19	9.69	0.14	10.2	0.22
11.3	0.23	11.1	0.28	11.3	0.28	21.8	0.46	11.5	0.34	11.5	0.18	11.9	0.21	11.6	0.15	12.2	0.25
13.7	0.26	13.5	0.32	13.6	0.31	28.3	0.52	14.0	0.38	13.4	0.21	14.0	0.22	13.7	0.18	14.3	0.27

아민수용액에 비하여 아주 낮게 나타남을 알 수 있다. 따라서 이온성액체의 흡수능을 상압 상태에서 증가시킬 수 있는 방안을 향후 지속적으로 연구되어야만 한다. 이온성액체의 이산화탄소 흡수능은  $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{hmim}][\text{BF}_4] > [\text{bmim}][\text{PF}_6] > [\text{emim}][\text{BF}_4] > [\text{hmim}][\text{PF}_6] > [\text{hmim}][\text{OAc}] > [\text{bmim}][\text{OAc}] > [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{emim}][\text{OAc}]$ 의 순으로 나타났다. 이 순서와 같이 이온성액체의 양이온이나 음이온에 의한 이산화탄소 흡수경향을 파악하기는 용이하지 않다.

이온성액체는 음이온 혹은 양이온의 교환에 의해서  $10^{18}$ 개의 다양한 이온성액체의 제조가 가능하다. 따라서 이온성액체의 이산화탄소 흡수에 미치는 영향은 이온성액체를 구성하는 이온의 특성에 의한 것이 가장 크며 이에 대한 정립이 필요하다. 일반적으로 이온성액체를 구성하는 이온과 이산화탄소간의 분자간인력을 General Solution Theory와 같은 모델식과 분자모사를 통하여 계산하며 이러한 계산을 토대로 보다 유용한 이산화탄소 흡수가 가능한 이온성액체를 제조한다[17]. 그러나 이온성액체의 제조가 가능한 방대한 양의 이온들이 존재하기 때문에 “양이온 혹은 음이온중 어떤부분에 어떤이온을 조합하는가?”하는 문제도 중요한인자로 나타난다. 본 연구에서는 이산화탄소와 다양한 이온성액체와의 상평형자료를 통하여 음이온과 양이온중 어떤 이온이 이산화탄소 흡수에 주된 영향을 미치는가 파악하였으며 그 결과들은 다음과 같다.

본 연구에서 사용된 양이온은 이산화탄소에 가장 흡수능이 뛰어난 imidazolium을 사용하였다. imidazolium이온은 오각형의 벤젠고리에 1,3번째가 N로 이루어져 있으며 1번 N의 알킬기를 다양한 크기로 변경할 수 있다. 다음 Fig. 3(a)는 음이온을 acetate(OAc)로 일정하게 유지한 상태에서 양이온으로 변경한 결과이다. 그림에서와 같이 양이온이 변화함에 따라 이산화탄소 흡수능이 변화함을 알 수 있다. 이온성액체의 이산화탄소 흡수에 관한 Cadena등[13]의 양이온의 크기가 작을수록 이산화탄소의 흡수능이 증가한다고 하였다. 그러나 Fig. 3(a)의 결과는 이와 상반되는 결과를 보이고 있다. 본 연구에서의 결과는 양이온의 크기가 큰 것이 더 높은 이산화탄소 흡수능을 보이고 있다. 일반적으로 이온의 크기는 반응속도에 영향을 주며 상평형자료에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타난다. 아민흡수제의 경우 MEA보다 알킬기로서 메틸기를 가지고 있는 AMP의 경우가 높은 이산화탄소 흡수능을 나타내며, 이산화탄소를 흡수하는 속도는 아민기에 이산화탄소의 접근이 용이한 MEA가 더 빠른 것으로 나타났다. Fig. 3(b)는 동일한 조건에서 음이온을  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 로 고정시킨 것이다. 양이온의 변화에 따라 이산화탄소 흡수능이 변화하는 것은 동일하나 그 차이가 Fig. 3(a)보다 큼을 알 수 있다. 또한 양이온의 알킬기의 크기가 작을 것이 오히려 높은 이산화탄소 흡수능을 보여 Fig. 3(a)와는 정반대의 결과를 보였다. 이는 양이온과 음이온간의 상호작용이 이산화탄소 흡수에 영향을 미치는 것으로 사료되며 이에 대한 연구는 추가로 진행되어야 할 것이다.

다음 Fig. 4는 양이온을 동일하게 유지시킨 상태에서 음이온이 이산화탄소 흡수에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 양이온변화에서와 같이 음이온을 변경함에 따라 이산화탄소 흡수능의 변화를 볼 수 있다. 전반적으로 음이온에 변경에 따라 그 변화폭이 더 큼을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 양이온의 경우 imidazolium의 알킬기를 변화시킨  $[\text{emim}]$ ,  $[\text{bmim}]$ ,  $[\text{hmim}]$ 을 사용하였다. 이는 imidazolium이라는 물성의 작은변화를 의미한다. 따라서 음이온의 변화가 이산화탄소 변화에 더 많은 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 즉 이산화

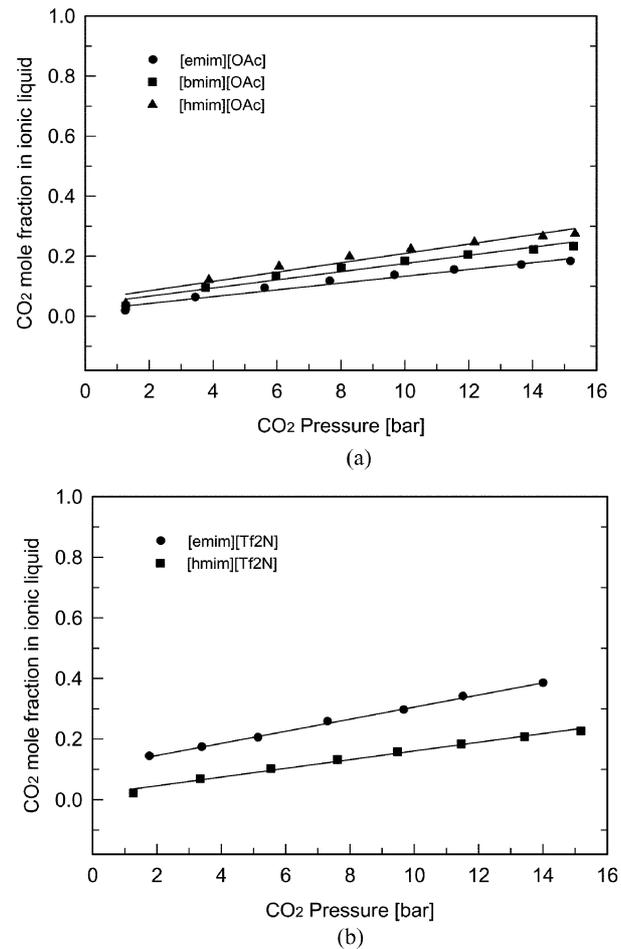


Fig. 3. Effect of cation of ionic liquid on CO<sub>2</sub> absorption (a) acetate (b) Tf<sub>2</sub>N.

탄소 흡수에는 사용되는 음이온의 물리화학적 특성이 지대한 영향을 미치는 것으로 예상된다.  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 와  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 를 이용한 ATR-IR측정을 수행한 Kazarian등[12]은 이산화탄소와 음이온과의 약한 Lewis acid-base결합이 존재하는 것을 확인하고 이온성액체에서 음이온이 중요한 역할을 수행한다고 하였다. 또한 실험과 분자모델링을 수행한 Norte Dame대학 연구팀 결과는 이산화탄소 흡수에 영향을 미치는 것은 음이온이며 양이온의 경우 이산화탄소 흡수에 10% 미만의 영향을 끼친다고 보고하였다[13]. 즉 현재까지의 발표된 논문은 주로 음이온의 중요성에 대하여 기술하였으나 본 연구에서 살펴본 바와 같이 이온성액체의 음이온과 양이온 모두 중요한 역할을 수행하며 이에 대한 세밀한 연구가 추후 진행되어야 할 것으로 사료된다.

이산화탄소 회수를 위한 흡수제의 선정시 고려해야될 여러인자중 가장 중요한 인자중의 하나가 흡수반응속도이다. 흡수평형시까지는 많은 시간을 필요로 하므로 단순히 최종 흡수평형 자료에 근거한 흡수공정의 개발은 오류로 귀착될 가능성이 많다. 이산화탄소 주입 압력을 1 bar인 경우 각 흡수제의 시간에 따른 흡수용량 변화는 다음 Fig. 5와 같다. 그림에서와 같이 MEA의 경우가 가장 빠른 흡수속도를 보였다. 이온성액체는 아세테이트 음이온이 포함된 경우가 다른 음이온을 가진 경우보다 약간 빠른 흡수속도를 나타내었다. 흡수제의 흡수속도가 빠르다는 것은 동일한 이산화탄소를 처리하는데

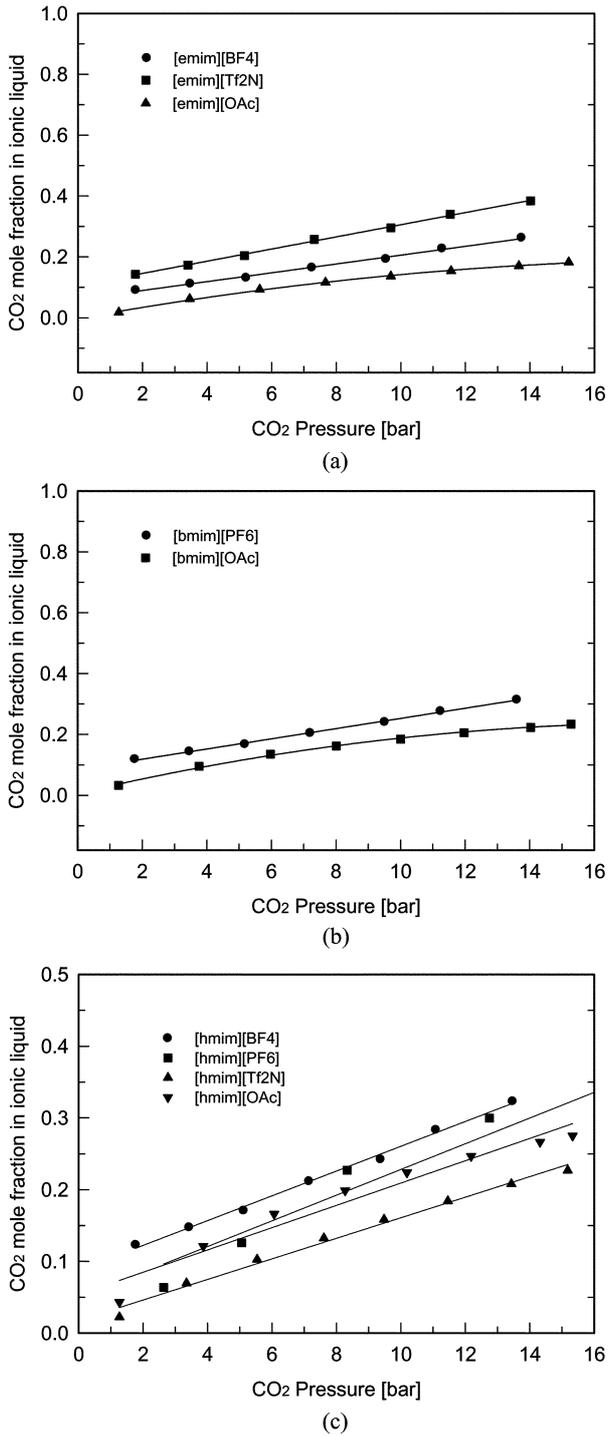


Fig. 4. Effect of anion of ionic liquids on CO<sub>2</sub> solubility (a) emim (b) bmim (c) hmim.

소요되는 흡수제의 양이 작다는 것을 의미한다. 그러나 빠른 흡수 속도는 흡수제와 이산화탄소와의 강한결합을 의미하므로 재생공정에서 필요한 에너지가 상대적으로 많이 소요된다. 따라서 이산화탄소의 흡수속도와 재생에너지 소모량등 전과정에 대한 경제성분석을 통한 최적흡수제를 선정하여야 한다.

석탄화력발전소와같은 대단위 고정원에서 배출되는 오염물은 일반적으로 탈질장치-전기집진기-탈황장치의 순서로 구성되어있다. 이산화탄소 처리장치의 경우 상기공정에서 탈황장치인 FGD(Flue Gas

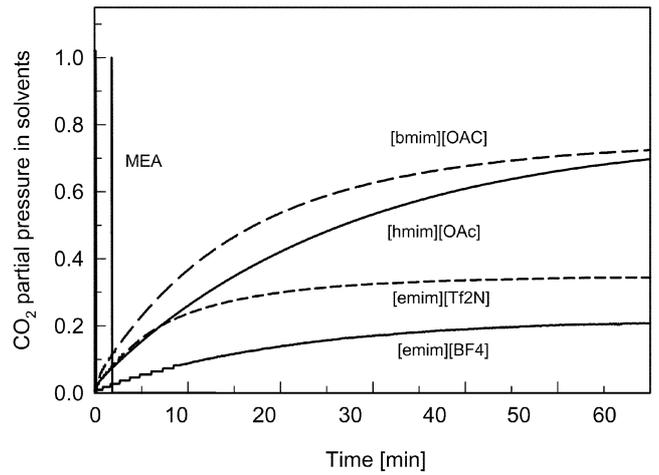


Fig. 5. CO<sub>2</sub> absorption of ionic liquids as a function of time.

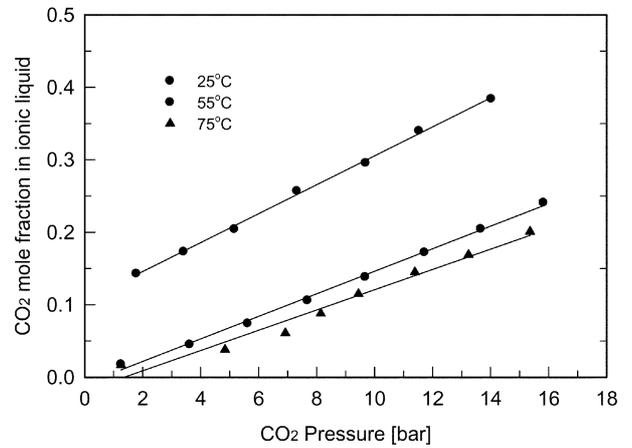


Fig. 6. Effect of temperature on CO<sub>2</sub> absorption with [emim][Tf<sub>2</sub>N].

Desulfurization) 후단에 설치하여야 흡수제에대한 먼지 및 산성가스의 영향을 피할 수 가 있다. 이산화황처리를 위한 FGD의 용량에 따라 변하지만 FGD후단의 온도는 일반적으로 90 °C이하 이다. 본 연구에서 개발하는 이온성액체의 경우 이산화탄소와 물리흡수에 가까운 거동을 보이기 때문에 온도가 낮을 수 록 더 높은 이산화탄소 흡수능을 보인다. 그러나 굴뚝에서 배출되는 오염물의 대기중으로 분산시키기 위해서는 배기가스를 일정 온도 이상으로 유지하여야한다. 따라서 이온성액체의 온도에대한 성능변화를 평가하여야 한다. 다음 결과는 온도에따른 이산화탄소의 흡수능을 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 온도가 증가함에따라 이산화탄소의 흡수능이 70% 이상 크게 감소함을 보이고 있다. 따라서 일정온도 범위까지 이산화탄소 흡수능의 저하가 작은 이온성액체의 개발을 필요로 한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 회수에 활용하기위한 이온성액체의 이산화탄소 흡수특성을 압력, 온도, 흡수시간에 따라 평가하였으며, 현재 사용되고 있는 아민수용액인 MEA, AMP와의 비교 분석을 수행하였다. 아민수용액의 경우 높은 이산화탄소 흡수능을 보였으며, 흡수속도도 이온성액체보다 빠르게 나타났었다. 이온성액체의 경우 1bar에서 0.14 molCO<sub>2</sub>/mol IL인 [emim][Tf<sub>2</sub>N]가 가장 우수한 흡수능을

보였으며 흡수분율이 높은 순서는 [emim][Tf<sub>2</sub>N] > [hmim][BF<sub>4</sub>] > [bmim][PF<sub>6</sub>] > [emim][BF<sub>4</sub>] > [hmim][PF<sub>6</sub>] > [hmim][OAc] > [bmim][OAc] > [hmim][Tf<sub>2</sub>N] > [emim][OAc]로 나타났다. 이온성액체의 음이온과 양이온을 변화시켜 이산화탄소 흡수능을 평가한 결과 이산화탄소 흡수에는 음이온이 중요한 역할을 수행하며 양이온에 의한 영향은 부가적인 것으로 나타났다. 이온성액체중 이산화탄소의 흡수 속도는 [bmim][OAc]가 가장 빠르게 나타났으나 흡수평형 값은 낮게 나타나 흡수능과 흡수속도가 조화를 이루는 이온성액체의 개발이 필요하다. 흡수온도를 승온시킴에 따라 이산화탄소 흡수속도는 70% 이상 감소하였다.

본 연구결과 아민수용액이 이산화탄소의 흡수량 및 흡수속도에서 이온성액체보다 우수함으로 나타났다. 그러나 두 흡수제간의 비교는 재생에너지, 부식성, 손실률 등 전 과정에 걸친 성능 및 경제성 평가를 수행하여 평가하여야 한다. 또한 이산화탄소의 흡수능과 흡수속도 증진 및 온도상승에 따른 이산화탄소 흡수능의 변화가 작은 이온성액체의 연구개발이 향후 진행되어야 한다.

## 감 사

본 논문의 저자들은 당 논문이 완성되는데 많은 도움을 주신 최청송 교수님께 무한한 감사를 표합니다.

## 참고문헌

1. "IPCC Special Report on Carbon Capture and Storage," IPCC (2005).
2. Park, H. K., Park, H. J. and Kang, B. S., "Statue of CO<sub>2</sub> Recovery Technology," *DCER Techinfo Part I*, **3**(7), 100-113(2004).
3. Macario, A., Katovic, A., Giordano, G., Iucolano, F. and Caputo, D., "Synthesis of Mesoporous Materials for Carbon Dioxide Sequestration," *Micro. Meso. Mater.*, **81**, 139-147(2005).
4. Ruihong, Z., Fen, G., Yongqi, H. and Huanqi, Z., "Self-assembly Synthesis of Organized Mesoporous Alumina by Precipitation Method in Aqueous Solution," *Micro. Meso. Mater.*, **93**, 212-216 (2006).
5. Park, Y. W., Baek, I. H., Park, S. D., Lee, J. W. and Park, S. J., "CO<sub>2</sub> Removal using MEA (monoethanolamine) Impregnated Mesoporous Materials," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 573-581 (2007).
6. Hwang, H. D., Shin, H. Y., Kwak, H. H. and Bae, S. Y., "Selectivity and Permeability Characteristics of Pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Gases through Plasma Treated Polystyrene Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(6), 588-596(2006).
7. [http://www.cdres.re.kr/webzine/05/sub\\_03.html](http://www.cdres.re.kr/webzine/05/sub_03.html).
8. Saha, A. K., Biswas, A. K. and Bandyopadhyay, "Absorption of CO<sub>2</sub> in a Sterically Hindered Amine: Modeling Absorption in a Mechanically Agitated Contactor," *Sep. and Puri. Tech.*, **15**, 101-112(1999).
9. Bishnoi, S. and Rochelle, G. T., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5531-5543(2000).
10. Ali, S. H., Merchant, S. Q. and Fahim, M. A., "Kinetic Study of Reactive Absorption of Some Primary Amines with Carbon Dioxide in Ethanol Solution," *Sep. and Puri. Tech.*, **18**, 163-175(2000).
11. Han, K. H., Lee, J. S. and Min, B. M., "Absorption Equilibrium of CO<sub>2</sub> in the Sterically Hindered Amine, AMP Aqueous Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(2), 197-202(2007).
12. Kazarian, S. G., Briscoe, B. J. and Welton, T., "Combining Ionic Liquids and Supercritical Fluids: *in situ* ATR-IR study of CO<sub>2</sub> Dissolved in two Ionic Liquids at High Pressures," *Chem. Commun.*, 2047-2048(2000).
13. Cadena, C., Anthony, J. L., Shah, J. K., Morrow, T. I., Brennecke, J. F. and Maginn, E. J., "Why is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-based Ionic Liquids?" *JACS*, **126**(16), 5300-5308(2004).
14. Tang, J., Sun, W., Tang, M. R. and Shen, Y., "Enhanced CO<sub>2</sub> Absorption of Poly(ionic liquid)s," *Macromolecules*, **38**, 2037-2039 (2005).
15. Kamps, A. P. S., Tuma, D., Xia, J. and Maurer, G., "Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]," *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 746-749(2003).
16. Zhang, S., Chen, Y., Ren, R. X. F., Zhang, Y., Zhang, J. and Zhang, X., "Solubility of CO<sub>2</sub> in Sulfonate Ionic Liquids at High Pressure," *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 230-233(2005).
17. Scovazzo, P., Camper, D., Kieft, J., Poshusta, Joe, Koval, C. and Noble, R., "Regular Solution Theory and CO<sub>2</sub> Gas Solubility in Room-Temperature Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 6855-6860(2004).