

배기가스에서 이산화탄소 분리를 위한 재료 및 공정에 대한 이론적 고찰

한상일 · 황규석[†]

창원대학교 화공시스템공학과, [†]부산대학교 화공생명공학부
(2014년 7월 1일 접수; 2014년 8월 9일 수정; 2014년 8월 19일 채택)

Study on Materials and Process Systems for CO₂ separation from Combustion of Fossil Fuels

Sang-Il Han · Kyu-Suk Hwang[†]

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Gyeongnam 641-773, Korea

[†]*School of Chemical&biomolecular Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

(Received July 1, 2014; Revised August 9, 2014; Accepted August 19, 2014)

요약 : 이산화탄소는 온실가스로서 대기 중에 축적되어 지구의 온도를 지속적으로 상승시킨다. 화석 연료 기반의 전력 생산에서 발생하는 이산화탄소는 상당량을 차지하며, 향후 수십 년간 화석연료 의존도는 지속적으로 증가할 것으로 예상된다. 따라서 대기 중으로 배출되는 이산화탄소를 분리하는 기술개발은 매우 시급하다. 이산화탄소 분리 기술은 크게 전처리, 후처리, 순산소 연소 방식으로 나뉘며, 본 연구에서는 후처리 제거 공정을 중심으로 제올라이트, 활성탄, MOF 소재의 이산화탄소 분리 특성을 비교하고, 공정기술에 대해 분석하였다.

주제어 : 이산화탄소, 온실가스, 지구온난화, 아민수용액, 무기재료

Abstract : Carbon dioxide (CO₂) is a green-house gas which causes the global warming problems. Anthropogenic emissions predominantly from the combustion of coal, oil, and natural gas in electricity generations are expected to increase continuously in the future, resulting in increased CO₂ concentration in the atmosphere. In this study, we investigated materials properties and process systems for CO₂ separation with an emphasis of the post-combustion process.

Keywords : carbon dioxide, green-house gas, global warming, amine aqueous solution, inorganic material

[†]Corresponding author
(E-mail: kshwang@pusan.ac.kr)

1. 서론

이산화탄소 (CO₂)는 지표에서 방사되는 적외선의 일부를 흡수하여 온실효과를 일으켜 지속적으로 지구의 온도를 상승시키는 지구온난화의 주요인이다. 산업화가 진행됨에 따라 이산화탄소의 연간 배출량은 1970년대에서 2004년 사이에 80%의 큰 증가세를 보였고, 대기 중에 축적된 이산화탄소 양은 지속적으로 증가하고 있다 (Fig. 1). 이러한 대기 중에 축적된 이산화탄소는 대기시스템의 에너지 균형에 영향을 미쳐 지구 평균기온을 상승시킨다. 화석연료를 이용한 에너지 공급은 전세계 86% 이상의 에너지 수요를 차지하고, 미국의 경우 이산화탄소 배출의 36% 이상은 화력발전이 차지한다. 또한 US DOE에 따르면, 향후 20년동안 화석연료의 사용은 27% 증가할 것으로 예상되고, 이산화탄소 배출량은 6000 million tonnes에서 8000 million tonnes로 증가할 것으로 예상된다. 이산화탄소 배출에 대한 적극적인 규제가 시행되지 않는다면, 이산화탄소 배출량은 2004년에 26 Gt에서 2030년까지 37 - 40 Gt으로 증가할 것으로 예상된다 [1]. 따라서 이산화탄소저감기술을 개발하고 확보하는 것은 매우 중요하다.

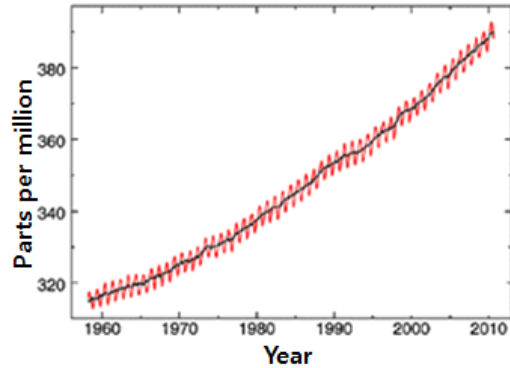


Fig. 1. CO₂ concentration in the atmosphere in 1958-2010[2].

이산화탄소 분리 공정은 크게 전처리 (pre-combustion), 후처리 (post-combustion), 순산소연소 (oxy-combustion)의 세 가지 방식으로 구분된다[1]. Fig. 2를 참조하면, 전처리 공정 (pre-combustion)은 석탄가스화복합화력발전 (IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)과 결합되어 연소 전에 CO₂는 분리된다. 석탄이 산소와 반응하여 syngas가 생성되고 water-gas shift reaction을 통해 CO를 CO₂로

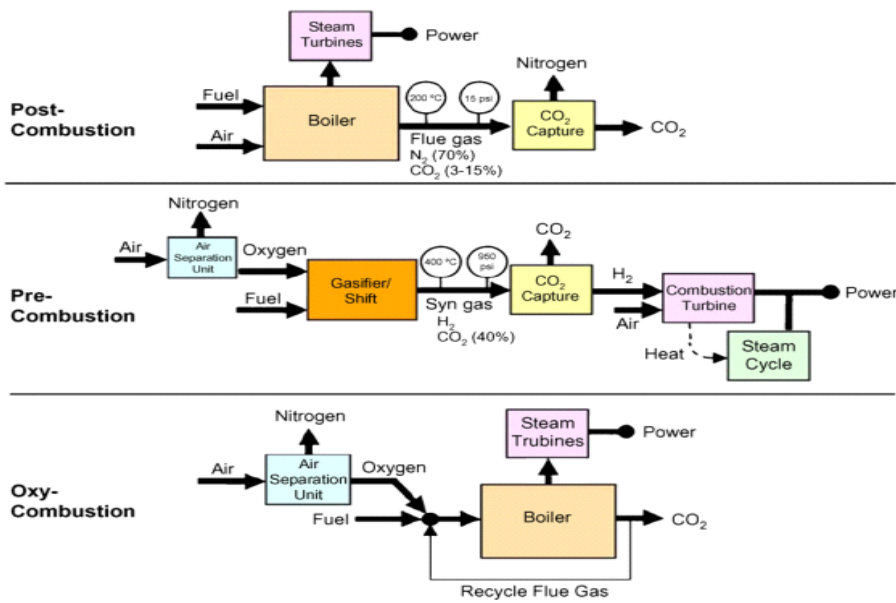


Fig. 2. Schematics of post-combustion, pre-combustion, and oxy-combustion processes[3].

변환한 다음, CO₂는 제거되고 H₂을 이용해 터빈에서 전력을 생산한다. 하지만, 이러한 전처리 공정은 기존의 플랜트에 적용할 수 없으며 초기 설치비가 많이 든다는 단점이 있다. 순산소 연소 방법은 질소를 제거 후 순도 95% 이상의 산소를 연료로 사용하며, CO₂와 H₂O가 주로 발생된다. 따라서, 응축을 이용하여 H₂O를 제거하면, CO₂는 쉽게 분리될 수 있다. 하지만, 고농도의 산소가 연소될 때 발생하는 온도상승을 피하기 위해 보일러 주입구에서 온도를 내리는 공정이 추가되어야 하며, 고 농도의 산소를 공급하기 위한 장치 또한 필요하다. 반면, 후처리 공정 (post-combustion)은 기존 발전플랜트에 바로 적용할 수 있고 전력생산과 제거 공정이 독립적으로 운영되어, 응급상황 발생 시 이산화탄소제거 공정이 정지하더라도 전력을 계속 생산할 수 있다는 장점을 가진다[2].

Table 1은 전처리, 후처리, 순산소 연소방법을 이용한 이산화탄소 분리기술에 대한 장단점을 보여준다. 그 중, 후처리 분리방법은 기존의 화력발전플랜트에 적용 가능하고 흡착제의 성능이 개선된다면, 상업적으로 이용 가능한 매력적인 방법이다. Table 2에 제시된 것처럼, 전처리 공정과 달리 후처리 공정에서는 질소가 70% 이상을 차지하고 나머지 15-16% 이산화탄소, 5-7% 수분, 그리고 SO_x와 NO_x가 배기가스에 존재한다. 따라서, 후처리 분리공정에서 낮은 이산화탄소 분압 (0.16 bar)로 인한 분리성능의 한계를 극복하기 위해 저압 (<1 bar)에서 높은 흡착량 (uptake capacity)과 선택도 (selectivity)를 가지는 흡착제의 개발이 필요하다.

2. 이산화탄소 분리 소재

이산화탄소 분리저장 (CCS: Carbon Capture Sequestration) 기술은 크게 분리, 압축, 저장, 이송의 네 단계로 나뉜다. CCS에서 차지하는 전체 비용 중, 분리단계 (capture phase)에서 소요되는 비용은 대략 67%를 차지한다. 이산화탄소 분리 공정의 운전비용을 최소화하기 위해서는 흡착제 재생에 필요한 에너지 사용을 줄여야 한다. 하지만, 기존의 아민 용액을 사용한 이산화탄소 분리 방법은 25~40%의 추가적인 에너지를 필요로 한다 (\$57~60/tonne CO₂) [3]. 따라서, 우수한 흡수 또는 흡착 효율을 가지는 소재 개발은 CCS 기술 도입에 매우 중요하다. Fig. 3는 이산화탄소 분리소재가 진보함에 따라 운전비용 절감이 가능함을 보여준다. 하지만, 그에 따른 더 많은 연구 개발시간이 요구된다.

Table 3에 제시된 것처럼, 이산화탄소 분리는 흡수 (absorption), 흡착 (adsorption), 막분리 (membrane separation) 방식으로 나뉘어 진다. 흡수방식에는 습식 흡수제인 아민 또는 암모니아 수용액 (chemical solvent)이 주로 사용되며 화학 결합에 의해 이산화탄소를 선택적으로 분리한다. 이산화탄소와 물리적인 결합을 하게 되는 경우 물리적 흡수제 (physical solvents: SelexolTM, Rectisol[®] 등)라고 하고, 화학결합보다 약한 결합에 의존하므로 이산화탄소의 농도가 높은 전처리 공정에 주로 사용된다. 기존에 알려진 건식흡착제로는 제올라이트 (zeolite), 활성탄 (activated carbon), 금속탄산염 (metal carbonate) 등이 있다. 활성탄은 다공성 물질로 10 - 15 wt%의 이

Table 1. Characteristics for post-combustion, pre-combustion, and oxy-combustion processes

	Advantages	Limitations
Post-combustion	Applicable to existing processes	Low separation efficiency due to low CO ₂ concentration
Pre-combustion	High separation efficiency due to high CO ₂ concentration	Complex process, Not applicable to existing processes
Oxy-combustion	High separation efficiency by condensation of H ₂ O, Applicable to existing plant	High energy penalty for cooling of fuel and O ₂

Table 2. Chemical compositions and molecular sizes in flue gas

	Post-combustion	Pre-combustion	Kinetic diameter, Å
CO ₂	15-16%	35.50%	3.3
H ₂ O	5-7%	0.20%	2.65
H ₂		61.50%	2.89
O ₂	3-4%		3.45
CO	20 ppm	1.10%	3.75
N ₂	70-75%	0.25%	3.64
SO _x	<800 ppm		
NO _x	500 ppm		
H ₂ S		1.10%	
Temperature	50-75 ° C	40 ° C	
Pressure	1 bar	30 bar	

Table 3. Properties of materials and processes for different CO₂ separation techniques

	Material		Advantage	Limitation	Process
Absorption	Amine aqueous	MEA, MDEA, etc.	Fast absorption, High sorption selectivity and capacity	Corrosive, Maintenance cost, Energy penalty for regeneration	Scrubbing
	Ammonia aqueous	NH ₃	Lower operation cost and less corrosive than amine solution	Toxic, Highly volatile	
Adsorption	Physical sorbents (molecular sieves)	Zeolites	Low cost, High surface area	Low stability to water	TSA, PSA, VSA
		Activated carbons	Low cost, High surface area	Low selectivity and capacity, Difficult to control structure	
		MOFs	Highest surface area, Diversity of material development	Expensive materials, Low stability to water and acid gases	
	Chemical sorbents (reactive solids)	Metal carbonates (CaO, MgO, etc.)	High sorption capacity, Fast sorption	Corrosive, Energy penalty for regeneration,	Circulating fluidized bed
Membrane separation		Polymeric, inorganic, hybrid	Simple process	Complex manufacturing process	Membrane process

산화탄소를 흡수하지만, 선택도는 10 이하로 상대적으로 낮은 수치를 보인다. 제올라이트의 경우 탄소소재보다 5~10 배 큰 선택도를 가지지만, 흡착량 (uptake capacity)은 2~3 배 낮다. 또한 제올라이트는 수분과 접촉에 의한 성능저하를 보인다[4]. 최근 유무기 하이브리드 물질 (MOF: Metal organic framework)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 금속과 유기물질의 조합에 따라 다양한 재료를 만들 수 있다는 장점을 가진다. 하지만 원재료의 희소성에 따라 MOF의 가격이 크게 영향을 받는 단점이 있다. 또한 수분과 산성가스에 대한 안정성이 검토되어야 한다. 멤브레인 소재는 폴리머 또는 무기물질로 구성되고, 선택도와 투과도를 동시에 향상시키기 위해 유/무기 하이브리드 멤브레인 또한 연구되고 있다. 멤브레인 분리 공정은 공정의 단순성과 기존의 공정에 그대로 적용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 대용량화를 위한 분리막 제조의 어려움이 극복되어야 한다.

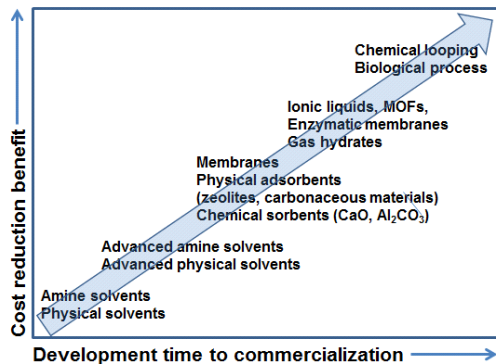
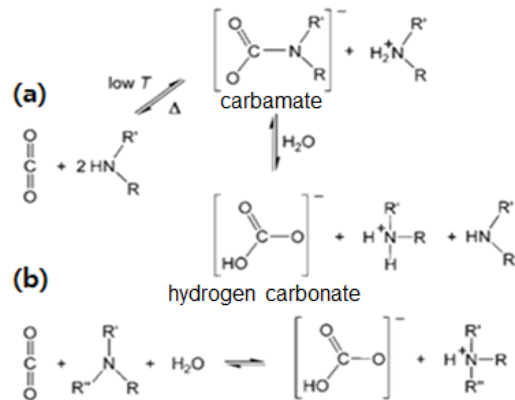


Fig. 3. Cost reduction benefit vs. development time to commercialization[4].

2.1. 아민 수용액 (Amine aqueous solution)

아민수용액을 사용한 이산화탄소 흡착 방식 “wet-scrubbing” 기술은 산업현장에서 50년 넘게 사용되어 왔다. Wet-scrubbing 공정에서 흡수 용액은 탑의 상부에서 아래로 분출되며, 혼합가스는 탑의 하부에서 위로 이동하여 충전물을 통해 기액/접촉면적이 최대가 되어 CO₂를 선택적으로 분리하게 된다[5]. 주로 25~30 wt%의 아민 수용액을 사용하며 용도에 따라 1차, 2차, 3차 아민을 사용하고[6], 성능과 안정성을 높이기 위해 첨가제가 추가되기도 한다. Scheme 1은 CO₂와 아

민의 화학결합반응을 보여준다. CO₂와 아민이 결합하여 carbonate가 형성되고, 재생탑에서 100 ° C 이상의 높은 온도에서 결합이 깨어지고 아민 흡수제는 다시 흡수탑으로 순환되어 CO₂를 재흡수하는 과정을 반복하게 된다. 하지만, 이러한 흡수, 재생 과정을 반복하면서 아민수용액은 산화, 열화, 증발 등에 의해 이산화탄소 분리 성능이 크게 감소하는 문제점을 가진다. 또한 carbonate 형성 과정에서 소요되는 높은 생성열 (heat of formation)로 인해 재생에 많은 에너지가 소모된다.



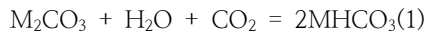
Scheme 1. a) Chemical absorption of CO₂ by primary or secondary and b) tertiary amine aqueous solutions[4].

2.2 금속탄산염 (Metal carbonate)

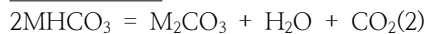
금속탄산염은 알칼리 금속 (K, Na, Li 등)으로 이루어져 있고, 화학반응 (carbonation)을 거쳐 저온 60~110 ° C에서 이산화탄소를 흡착하고 고온 100~200 ° C에서 재생 과정 (decarbonation)을 거쳐 이산화탄소를 탈착한다 [10]. 재생과 탈착 과정을 반복하며 순환유동층 공정에서 이산화탄소 분리를 위해 연속적인 사용이 가능하다. 지지체로는 세라믹, 알루미늄, 실리카, 활성탄 등을 주로 사용하고[7], 금속이 균일하게 분포하고 활성화가 되어 있을수록 우수한 이산화탄소 흡착 능력을 보인다. 아래의 반응 (1), (2)에 제시된 것처럼, 이산화탄소 흡착에 수분이 관여하여, 배기가스에 수증기가 존재할 경우 이산화탄소 흡착성능은 증가한다고 알려져 있다. 아민수용액처럼 화학반응을 기반으로 하지만, 수분 증발에 따른 잠열 손실 등이 없으므로, 아민수용액을 사용한 공정에 비해 적은 에너지 손실

을 보인다[8]. 하지만 반복되는 흡착, 재생과정에서 흡착재의 성능이 저하되고 고체 입자가 마모되는 문제점들은 해결되어야 한다[8].

Carbonation



Decarbonation



2.3. 제올라이트 (Zeolite)

제올라이트는 자연상태에 존재하거나 합성을 통해 알루미늄 (AlO_2) 또는 규소 산화물 (SiO_2)로 구성되며, 크기 0.5~1.2 nm의 미세기공을 가지는 다공성의 결정체 (microporous crystalline framework) 이다[9]. 기공 내에서 양이온을 가지는 알칼리 금속과 음전하를 가지는 Al, Si가 공존한다. 제올라이트의 기공 크기는 교환되는 양이온에 따라서 조절가능하며, 내부 구조에 따라 Zeolite-A, Zeolite X 또는 Y, ZSM-5, Zeolite L 등으로 나뉜다[10]. 제올라이트를 이용한 가스 분리는 표면적, 내부구조, 양이온, 분자 모양, 분자 극성 등 다양한 요인들에 영향을 받는다. 이산화탄소의 경우 높은 quadrupole moment ($-14.29 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$)[11]에 의해 극성을 띠는 제올라이트에 선택적으로 흡착된다. 양이온 교환을 통한 제올라이트의 이산화탄소 흡착성능 영향에 대한 많은 연구가 진행되었다. 주기율표에서 가장 큰 전기양성 (electropositive)을 띠는 Cs로 양이온이 교환되었을 경우, 높은 온도에서도 좋은 흡착성능을 보였고[12], ZSM-5 제올라이트의 경우 Li, Na, K, Rb, Cs 등과 양이온교환을 하였을 때 이산화탄소는 표면적이 넓은 기공 내부의 양이온 위치에 강하게 흡착하였고 질소는 제올라이트의 표면에 주로 흡착이 되어 우수한 성능의 선택도를 보였다[13]. 제올라이트는 우수한 흡착량 (uptake capacity)과 빠른 흡착속도 (kinetics)를 가지지만, 수분과 강한 결합을 하여 수분이 존재할 경우 흡착성능이 크게 저하되는 문제가 있다. 그러므로, 염기성, 기공크기, 전기장 세기 등의 다양한 요인들을 고려하여 수분 결합을 최소화하는 제올라이트 개발이 필요하다.

2.4. 활성탄 (Activated carbon)

활성탄은 탄소를 주 성분으로 하여 구성되어 있으며, 미세 기공을 가지는 다공성 물질이다. 제올라이트와는 달리 비결정성의 내부구조를 가지며, 활성탄의 세공벽은 미세흡연으로 구성되어 있

다[14]. 활성탄은 저렴한 가격, 풍부한 자원 등의 장점 때문에, 산업계에서 가스 정제, 수처리, 등 다양한 분야에 이용되어 왔다[10]. 지구온난화에 대한 관심으로 활성탄의 이산화탄소 분리에 대한 연구가 진행되었다. 제올라이트에 비해 낮은 반응열로 인해, 낮은 흡착능력과 선택도를 보였다. 또한 온도가 증가함에 따라 흡착성능도 크게 줄어드는 경향을 나타내었고, 수분이나 다른 불순물에 의해 분리 성능이 줄어드는 결과를 보였다. 이산화탄소 압력이 낮을 경우 낮은 흡착능력과 선택도를 보이지만, 낮은 재료비, 풍부한 자원 등의 장점을 고려하였을 경우 전처리 분리공정에 사용하기에 적합하다[4]. 낮은 흡착능력과 선택도를 극복하기 위해, 선택적 이산화탄소 흡수재료 (polyethyleneimine)등과 결합하여 활성탄을 지지체로 사용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

2.5. Metal Organic Framework (MOF)

MOF는 금속과 유기연결체의 coordination 결합에 의해 형성되는 미세기공을 가지는 다공성의 결정체이다. 금속과 유기연결체의 조합에 따라, 기공의 크기, 작용기 등을 조절할 수 있는 장점을 가진다. MOF의 내부 표면적 ($1500\sim 4500 \text{ m}^2/\text{g}$)은 제올라이트 ($\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$)나 활성탄 ($400\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$)보다 더 높다고 현재까지 보고되어 있다[15]. Fig. 4는 MOF-5의 결정구조를 보여준다. 푸른색으로 된 ZnO_4 와 유기연결체가 반복적으로 연결되어 다공성의 결정구조를 가지는 것을 알 수 있다. MOF의 무한한 가능성 때문에, 가스 저장, 분리, 촉매 등 다양한 분야에 연구가 이루어져 왔고, 이산화탄소를 분리하기 위한 최적의 MOF에 대한 연구도 진행 중이다. MOF와 이산화탄소의 결합능력은 electrostatic interaction, open metal site, 수소결합 등에 의존하며, MOF 기공을 매우 작게 조절하여 질소를 배제하고 이산화탄소만 흡착하여 선택도를 최대화 하는 전략도 가능하다[4].

수천 개의 MOF가 합성되었고 결정 구조도 밝혀져 있지만, 이산화탄소 분리 능력에 대한 실험 데이터는 아직 제한되어 있다. 따라서, high-throughput screening 방법이 도입되어 우수한 성능을 보이는 MOF를 빠른 시간 내에 선별하는 연구가 진행되고 있다. Han et al. [16] 연구 그룹은 volumetric 장치에 기반을 둔 high-throughput screening 시스템을 개발하여

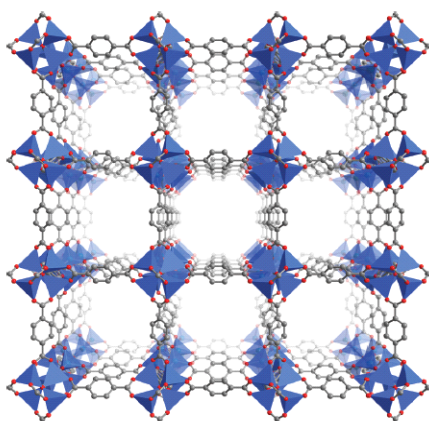


Fig. 4. Crystal structure of MOF-5. The blue, gray, and red symbols represent ZnO_4 , carbon, and oxygen, respectively[17].

20개 이상의 MOF에 대해 이산화탄소와 질소 가스에 대한 흡착 성능을 평가하고 수증기와 산성 가스에 대한 안정성 또한 평가하여, 코발트 금속을 기반으로 한 Co-NIC MOF가 152 멤브레인을

선택도와 60 barrer의 투과도를 보이는 우수한 MOF임을 발견하였다.

Table 4는 활성탄, 제올라이트, MOF의 이산화탄소 흡착 능력을 온도와 압력에 따라 보여준다. 활성탄은 내부 표면적이 제올라이트나 MOF에 비해서 작으며 기공 구조가 균일하지 못하므로, 일반적으로 제올라이트와 MOF가 활성탄보다 우수한 이산화탄소 흡착 능력을 보여준다고 알려져 있다. MOF와 제올라이트를 비교하였을 때, 이산화탄소의 압력이 낮은 경우 (0.1~0.15 atm) MOF가 제올라이트 보다 더 높은 이산화탄소 흡착량을 보이는 것을 알 수 있다. MOF의 넓은 내부 표면에 다양한 기능을 가지는 작용기들을 첨가하여 이산화탄소 흡착능력을 최대한 끌어올리고 수분과 산성가스에 대한 안정성이 검증된다면, MOF는 이산화탄소 분리에 가장 이상적인 흡착제이다. 또한 미세기공의 크기, 내부구조, 작용기 등을 조절하여 H_2 , CH_4 가스 등의 안정적인 저장을 위한 매개체로 사용될 수도 있으므로 그 응용분야는 다양하다고 할 수 있다 [38,39,40].

Table 4. CO_2 capture capacities for activated carbons, zeolites, and MOFs in different pressures and temperatures

	Sorbent	Temperature (K)	Pressure, p_{CO_2} (atm)	Capacity (mmol/g)	Ref.
Activated carbons	AC	298	0.2	0.75	[18]
	AC-F30/470	297	0.16	0.65	[19]
	AC-A35/4	293	1	2	[20]
	AC-F30/470	288	1	2.86	[21]
	AC	298	1	3.23	[22]
	AC-RB	303	1	1.22	[23]
	AC Norit RB1	294	1	2.46	[24]
Zeolites	Zeolite 13X	293	0.15	2.63	[25]
	molecular sieve 4A	293	0.15	1.65	[26]
	molecular sieve 13X	293	0.15	2.18	[27]
	ZSM-5	313	0.1	0.32	[28]
	Zeolite 13X	295	1	4.61	[29]
	Na-ZSM-5	303	1	0.75	[30]
	NaX	305	1	5.71	[31]
MOFs	$Mg_2(dobdc)$	303	0.15	4.68	[32]
	$Ni_2(dobdc)$	298	0.15	3.84	[33]
	$Cu_3(BTC)_2$	293	0.15	2.63	[34]
	$CO_2(dobdc)$	298	0.15	3.22	[35]
	$HCu[(Cu_4Cl)_3(BTTRI)_8]$	298	1	3.24	[36]
	$Ni_2(pbmp)[Ni-STA12]$	304	1	2.5	[37]

3. 이산화탄소분리공정

3.1. 충전탑 (packed column)을 이용한 공정

아민수용액을 사용한 공정은 Fig. 5에 제시된 것처럼, packed column을 사용하며 흡수탑과 재생탑으로 구성된다. 재생탑 (absorber) 하부에 연소가스가 주입되고, 탑의 상부에서는 아민수용액을 뿌려주게 된다. 충전물 (packing)을 통해 기액 접촉면적을 최대화 하고scrubbing process를 이용하여, 이산화탄소는 효과적으로 아민수용액과 화학결합을 하게 된다. 탑의 상부로 이산화탄소가 제거된 배기가스가 배출되고, 탑의 하부에는 이산화탄소와 화학 결합된 아민수용액 (rich)이 빠져나와 재생탑으로 주입된다. 재생탑에서는 높은 온도로 인해 이산화탄소가 수용액으로부터 탈착되고, 아민수용액 (lean)은 흡수탑으로 재순환하는 과정을 반복한다. 아민수용액의 고온 재생과정에서 열화, 산화에 의한 재료의 손상, 증발에 의한 재료의 손실, 그리고 아민수용액에 의한 금속 장치의 부식등은 해결해야 될 과제이다.

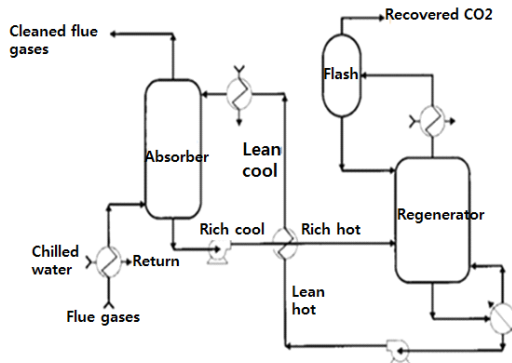


Fig. 5. CO₂ separation process using amine aqueous solution[41].

3.2. 순환유동층공정 (circulating fluidized bed)

순환유동층공정에서 고체 입자로된 금속탄산염 (metal carbonate)은 연소가스와 접촉하여 이산화탄소와 화학결합을 하게 되고,압력차에 의해 탑의 상부로 이동한다 (Fig. 6). 재생탑에서 높은 온도에 의해 금속탄산염은 이산화탄소를 탈착하고, 재생된 금속탄산염은 중력에 의해 재생탑의 하부로 이동하며 흡수지역으로 순환하는 과정을 거치게 된다. 위의 공정은 대용량의 가스를 처리할 수

있다는 장점을 가지지만, 연소가스의 유속, 흡수탑과 재생탑의 길이, 온도 등을 최적화하여 이산화탄소분리 효율을 극대화하는 연구가 선행되어야 한다.또한 순환유동공정에 적용하기 위해 금속탄산염 마모도 최소화 및 적절한 비중 등이 고려되어야 한다.

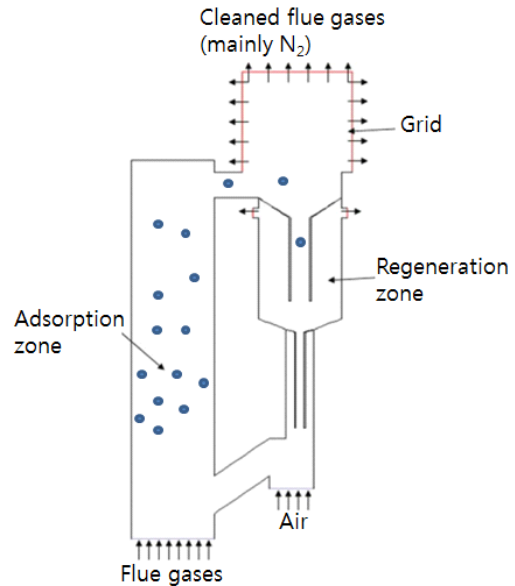


Fig. 6. Circulating fluidized bed using metal carbonates[42].

3.3. 압력순환식흡착공정 (pressure swing adsorption)

압력순환식흡착공정은 미세기공을 가지는 다공성 흡착제 (제올라이트, 활성탄, MOF 등)를 이용하여 하나의 흡착탑에서 흡착공정을 수행 (고압조건)하면, 다른 흡착탑에서 탈착공정을 수행 (저압조건)하는 과정을 순차적으로 반복하여 연속적으로 이산화탄소를 분리해 낸다. Fig. 7에 두 개의 탑을 이용한 압력순환식 공정이 제시되어 있다. Cycle 1에서 연소가스는 Bed A로 주입되어 흡착제를 거쳐 이산화탄소만 선택적으로 흡착되고, 질소가스는 탑의 상부로 배출된다. 동시에 Bed B 에 흡착되어 있던 이산화탄소는 감압을 통해 탑의 하단부로 배출된다. Cycle 2에서 Bed A에 흡착되어있던 이산화탄소는 감압을 통해 탑의 하부로 배출되고, Bed B로 배기가스가 주입되며 이산화탄소를 선택적으로 흡착하게 된다. 위의 cycle을 반복하면 연속적으로 이산화탄소 분리가 가능하다. 위의 공정은 여러 개의 스위칭 밸브,

흡착탑, 제어 장치 등을 필요로 하므로 초기 설치비가 많이 든다는 단점이 있지만, 흡착제의 재생에 열을 가하지 않으므로 에너지가 적게 소모되는 장점을 가진다. 압력뿐만 아니라 온도를 조절하거나 진공을 가하여 운전비용을 최소화하며 분리성능을 최대화하는 연구 또한 진행되고 있다 [43,44].

4. 결론 및 고찰

이산화탄소 분리 기술은 지속 성장을 위한 온난화 문제 해결을 위해서 시급히 개발되어야 한다. 일반적으로 화학공정에서 산성가스를 분리하기 위해 널리 사용되는 아민수용액을 활용한 흡수탑 분리 방식은 흡수제의 산화, 열화로 인한 성능 저하, 많은 재생에너지 필요, 대용량 처리의 한계 등문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점들을 해결하여 발전소 배기가스에서 이산화탄소를 제거하기 위해 다양한 소재 및 공정들이 개발되고 있다. 제올라이트, 활성탄, MOF 등은 다공성 소재로써 넓은 비표면적을 가지므로 이산화탄소의 표면 흡착량을 증대 시키고, 기공의 크기, 작용기 등을 조절하여 이산화탄소 분리 효율을 극대화할 수 있다. MOF의 경우 금속과 유기체의 다양한 조합에 따른 개발 잠재성 측면에서는 매우 매력적인 소재이지만, 합성에 드는 고가의 재료비는

해결되어야 할 과제이다. 반면, 제올라이트와 활성탄은 저가의 원재료를 사용하므로 이산화탄소 분리 효율을 최대화 할 수 있다면, 대량 생산이 가능하다는 장점을 가진다.

발전소에서 배출되는 이산화탄소를 제거하기 위해 적용 가능한 공정은 전처리, 후처리, 순산소 연소 방법으로 구분된다. 전처리 공정과 순산소 연소 방법은 높은 이산화탄소농도와 압력으로 인해 분리 효율이 높아 에너지 비용을 감소할 수 있지만, 초기 설치비가 많이 소요되고 기존의 플랜트에 사용될 수 없다. 하지만, 후처리 분리공정은 기존 플랜트에 추가되어 사용될 수 있는 장점을 가진다. 따라서, 후처리 공정에서 배기 가스의 저 농도 이산화탄소를 효과적으로 분리할 수 있는 소재가 개발 된다면, 아민수용액을 사용하는 기존 공정을 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

소재의 종류에 따라 이산화탄소 분리공정 또한 바뀌어야 한다. 제올라이트나 MOF 등의 다공성 흡착제는 pressure swing adsorption (PSA), temperature swing adsorption (TSA) 등의 공정에 사용되어 압력이나 온도 변화에 따라 흡착과 재생을 반복하게 되고, 금속 탄산염 (metal carbonate)의 경우 순환유동층 (circulating fluidized bed)에 사용되어 저온에서 이산화탄소와 화학결합을 하고 고온에서 재생된다.

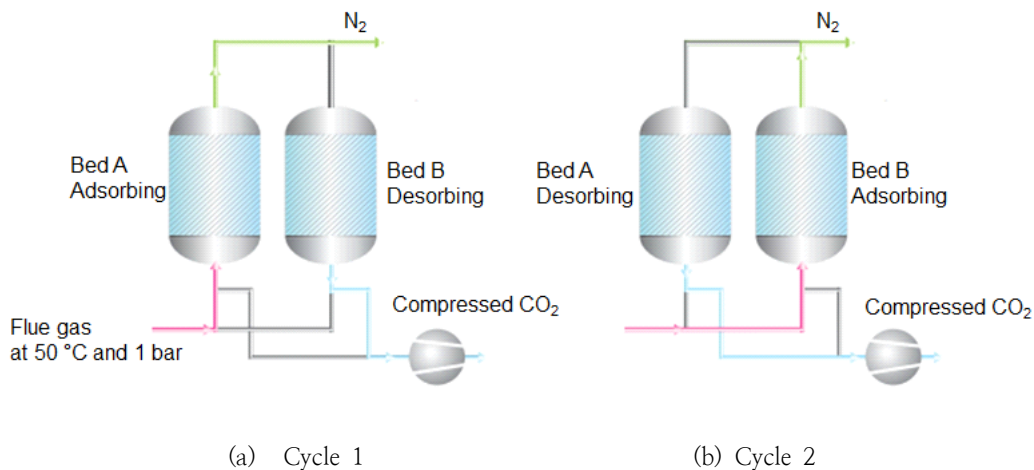


Fig. 7. Pressure swing adsorption process coupled with two columns [45].

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음

References

1. R. E. H. Sims, R. N. Schock, A. Adegbulugbe, J. Fenhann, I. Konstantinaviciute, W. Moomaw, H. B. Nimir, B. Schlamadinger, J. Torres-Martinez, C. Turner, Y. Uchiyama, S. J. V. Vuori, N. Wamukonya, and X. Zhang, "Energy Supply. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", Cambridge University Press, United Kingdom and New York, NY, USA (2007).
2. J. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yub, H. Jeong, P. B. Balbuena, and H. Zhou, Carbon Dioxide Capture-related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 1791 (2001).
3. J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, Advances in CO₂ Capture Technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *Internal. J. Greenhouse Gas Control*, **2**, 9 (2008).
4. D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6058 (2010).
5. F. Brandani and D. M. Ruthven, The Effect of Water on the Adsorption of CO₂ and C₃H₈ on Type X Zeolites, *Ind. Chem. Res.*, **43**, 8339 (2004).
6. G. T. Rochelle, Amine Scrubbing for CO₂ Capture, *Science*, **325**, 1652 (2009).
7. G. Puxty, R. Rowland, A. Allport, Q. Yang, M. Bown, R. Burns, M. Maeder, and M. Attalla, Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6427 (2009).
8. S. C. Lee, B. Y. Choi, T. J. Lee, C. K. Ryu, Y. S. Ahn, and J. C. Kim, CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents, *Catal. Today*, **111**, 385 (2006).
9. Y. Liang and D. P. Harrison, Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-Based Sorbents, *Energy & Fuels*, **18**, 569 (2004).
10. A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 1438 (2012).
11. M. E. Davis and R. F. Lobo, Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chem. Mater.*, **4**(4), 756 (1992).
12. S. Coriani, A. Halkier, A. Rizzo, and K. Ruud, On the molecular electric quadrupole moment and the electric-field-gradient-induced birefringence of CO₂ and CS₂, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 269 (2000).
13. E. Diaz, E. Munoz, A. Vega, and S. Ordonez, Enhancement of the CO₂ retention capacity of Y zeolites by Na and Cs treatment: Effect of adsorption temperature and water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 412 (2008).
14. M. Katoh, T. Yoshikawa, T. Tomonari, K. Katayama, and T. Tomida, Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO₂/N₂ mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 145 (2000).
15. E. A. Ustinov, D. D. Do, and V. B. Felonov, Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system, *Carbon*, **44**(4), 653 (2006).
16. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, and J. T. Hupp, Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh

- Surface Areas: Is the Sky the Limit?, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(36), 15016 (2012).
17. S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, Y. Dai, K. S. Walton, S. Nair, D. S. Sholl, and J. C. Meredith, High-Throughput Screening of Metal-Organic Frameworks for CO₂ Separation, *ACS Comb. Sci.*, **14**(4), 263 (2012).
 18. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. Bae, and J.R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **112**(2), 724 (2012).
 19. N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, **300**, 1127 (2003).
 20. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(30), 4670 (2005).
 21. S. Ma and H. Zhou, Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications, *Chem. Commun.*, **46**, 44 (2010).
 22. D. D. Do and K. Wang, A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon, *Carbon*, **36**, 1539 (1998).
 23. K. Berlier and M. Frère, Adsorption of CO₂ on activated carbon: Simultaneous determination of integral heat and isotherm of adsorption, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 1144 (1996).
 24. M. Heuchel, G. M. Davies, E. Buss, and N. A. Seaton, Adsorption of carbon dioxide and methane and their mixtures on an activated carbon: simulation and experiment, *Langmuir*, **15**, 8695 (1999).
 25. K. Berlier and M. Frere, Adsorption of CO₂ on microporous. 1. On activated carbon and silica gel, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 533 (1997).
 26. B. K. Na, K. K. Koo, H. M. Eum, H. Lee, and H. K. Song, CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 220 (2001).
 27. S. Sircar and T. C. Golden, Isothermal and isobaric desorption of carbon dioxide by purge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2881 (1995).
 28. R. V. D. Vaart, C. Huiskes, H. Bosch, and T. Reith, Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon, *Adsorption*, **6**, 311 (2000).
 29. G. Calleja, A. Jimenez, J. Pau, L. Dominguez, and P. Pabrez, Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO₂ on 13X zeolites, *Gas. Sep. Purif.*, **8**, 247 (1994).
 30. K. Kamiuto, S. Abe, and Ermalina, Effect of desorption temperature on CO₂ adsorption equilibria of the honeycomb zeolite beds, *Appl. Energy*, **72**, 555 (2002).
 31. P. J. E. Harlick and F. H. Tezel, Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 280, *Sep. Purif. Technol.*, **33**, 199 (2003).
 32. P. J. E. Harlick and F. H. Tezel, An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂, *Micro. Meso. Mater.*, **76**, 71 (2004).
 33. M. Katoh, T. Yoshikawa, T. Tomonari, K. Katayama, and T. Tomida, Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO₂/N₂ mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 145 (2000).
 34. V. R. Choudhary, S. Mayadevi, and A. P. Singh, Sorption isotherms of methane, ethane, ethene and carbon dioxide on NaX, NaY and Naordenite zeolites, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2935 (1995).
 35. J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, and J. R. Long, Evaluating Metal-Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture via

- Temperature Swing Adsorption, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3030 (2011).
36. P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, and R. Blom, Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7362 (2009).
37. P. Aprea, D. Caputo, N. Gargiulo, F. Iucolano, and F. Pepe, Modeling carbon dioxide adsorption on microporous substrates: Comparison between Cu-BTC metal-organic framework and 13X zeolitic molecular sieve, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3655 (2010).
38. A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, T. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. L. Low, and R. R. Willis, Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18198 (2009).
39. A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, and J. R. Long, Strong CO₂ binding in a water-stable, triazolate-bridged metal-organic framework functionalized with ethylenediamine, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(25), 8784 (2009).
40. S. R. Miller, G. M. Pearce, P. A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Ferey, S. Bourrelly, and P. L. Llewellyn, Structural Transformations and Adsorption of Fuel-Related Gases of a Structurally Responsive Nickel Phosphonate Metal-Organic Framework, Ni-STA-12, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15967 (2008).
41. J. T. Yeh and H. W. Pennline, Study of CO₂ Absorption and Desorption in a Packed Column, *Energy & Fuels*, **15**, 274 (2001).
42. B. Chalermsoonsuwan, P. Piumsomboon, and D. Gidaspo, A Computational Fluid Dynamics Design of a Carbon Dioxide Sorption Circulating Fluidized Bed, *AIChE J.*, **56**(11), 2805 (2010).
43. J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, and J. R. Long, Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3030 (2011).
44. J. Zhang and P. A. Webley, Cycle Development and Design for CO₂ Capture from Flue Gas by Vacuum Swing Adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(2), 563 (2008).
45. W. E. Waldron and S. Sircar, Parametric Study of a Pressure Swing Adsorption Process, *Adsorption*, **6**, 179 (2000).