

CO₂ 포집을 위한 차세대 고효율 중공사 흡착제 (Hollow fiber sorbent) 개발 현황

이 종 석

KIST 녹색도시기술연구소 선임연구원

jong.lee@kist.re.kr

여는 말

최근 10년 동안 세계적인 관심사항으로 부각된 지구온난화의 주요 원인으로 꾸준한 CO₂ 배출량 증가가 지목되고 있고, 이에 대한 규제합의가 국제적으로 이루어지고 있다. 최근, IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)는 310 Giga-ton의 CO₂가 배출되면, 지구 온도가 대략 2 °C 상승한다는 CO₂ 배출량과 기온상승 상관관계를 증명하였다. 이는 극지방의 해빙으로 인한 해수면 상승, 저지대의 침강, 해안 생태계의 급변화, 기상이변 등이 CO₂ 배출과 밀접한 관계가 있음을 시사하는 것이다. IEA (International Energy Agency)에 따르면, 전 세계 전기생산량의 41%를 차지하고 있는 화석연료로부터 발생한 CO₂는 발전소 전체에서 배출하는 CO₂ 발생량의 73%를 차지하고 있다. 따라서, 화력발전소에서 발생하는 CO₂의 효율적인 저감기술이 지구온난화 문제 해결의 열쇠라고 할 수 있다.

주요 CO₂포집 기술로 순산소연소(oxy-fuel combustion), 연소 전 포집(precombustion capture) 기술과 연소 후 포집(postcombustion capture) 기술들을 들 수 있다. 첫째로, 순산소연소기술은, 연료를 완전연소를 시켜서 고순도의 CO₂가 방출되기 때문에 정제비용이 최소화되어서 바로 저장할 수 있는 장점이 있는 반면, 연소에 사용되는 공기로부터 산소와 질소를 분리해야 하고, 새로운 연소장치를 필요로 하기 때문에 아직까지 실용화 단계에 이르지 못 했다. 둘째

로, 연소 전 포집의 경우, 석탄을 합성가스로 가스화시킨 후에 이를 수성 가스 전화 반응(water-gas shift reaction)을 통하여 고압의 CO₂가 수소와 혼합된 혼합가스를 방출하게 된다. 이때, Selexol®과 같은 물리적 흡착제를 이용하여 CO₂를 쉽게 제거할 수 있고, 고순도의 수소가스는 전기발전을 위해 복합사이클 터빈으로 수송된다. 연소 전 포집은 고압, 고순도의 CO₂를 방출하기 때문에 정제과정을 줄일 수 있는 장점이 있지만, 막대한 시설비가 요구되고 기존의 발전소에 바로 적용하기 어렵다. 마지막으로, 연소 후 포집기술은 기존 발전소에서 발생하는 대량의 CO₂를 저감시킬 수 있는 포집방법으로 알려져 있다. 일반적으로, 발전소를 거쳐 유황 제거장치를 거친 후 배출되는 가스로부터 CO₂를 제거하는 데, 500 Mw의 화력발전소가 하루에 배출하는 10,000 톤의 가스를 30~60 °C에서 상압 상태로 방출한다. 이 때, CO₂가 대략 10~15 vol%의 낮은 분압을 차지한다.

연소 후 포집 방법으로 흡수법, 분리막, 흡착법이 있다. 아민 용액을 이용한 흡수법은 실용화에 근접한 방법으로 알려져 있지만, 여전히 장비 부식, 용액 손실, 특히 많은 재생 에너지 소요 문제들을 지니고 있다. 분리막의 경우는 초기에 배가스에 포함된 CO₂의 낮은 분압으로 인하여 경제성이 없다는 평가가 있었으나, Favre가 분리막과 펌프 배열을 최적화 시킴으로써, 연소 후 포집이 가능하다는 것을 보였고, Merkel과 공동연구자들은 다단계의 분리막 공정을

통한 연소 후 포집방법이 다른 기술들에 비해서 경쟁력이 있음을 보였다.[1, 2] 최근 분리막 소재면에서도 한양대의 이영무 교수팀과 Membrane Technology & Research, Inc. 의 Merkel 그룹 등이 소재들의 성능개선에 진척을 보이고 있다. 마지막으로, 다공성의 고체 흡착제에 물리적인 결합을 통해 CO₂를 제거하는 흡착법의 경우, 화학반응에 의존하는 흡수법에 비해 재생에너지가 적게 드는 장점이 있지만, 일반적으로 충전층에서 사용하기 때문에 압력 손실이 크고 순환 시간이 길다는 단점이 있다. 다음은 중공사 흡착제(Hollow Fiber Sorbent)라는 새로운 연소 후 포집 기술을 소개한다.

본론 (I) 중공사 흡착제(Hollow fiber sorbent)란?

최근, 미국 Georgia Tech의 Koros 그룹에서는 새로운 연소 후 포집 방법의 일환으로 CO₂흡착제를 함유한 중공사 흡착제(hollow fiber sorbent)를 개발하여 대규모의 상업화의 길을 열었다.[3] 이 신개념 흡착제는 다공성 중공사 형태의 고분자에 CO₂와 반응이

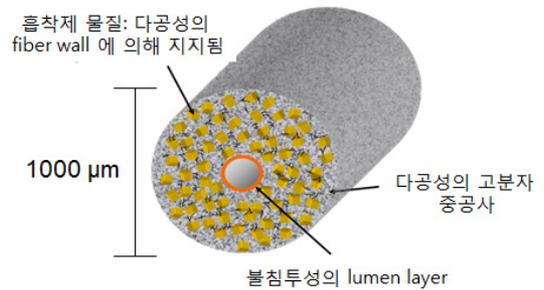


그림 1. 중공사 흡착제 도식화

잘 되는 흡착제를 결합한 하이브리드 흡착제로써, 기존의 분리막기술과 건식/습식 흡착제기술을 혼합한 새로운 기술이다. 중공사 흡착제는 기존의 중공사 형태의 고분자 분리막과 여러 면에서 차별화된 기술이다 (그림 1 참조).

우선, 중공사 흡착제는 기존의 중공사 막이 외벽의 얇은 고밀도 선택층 대신에 CO₂를 포함한 배가스가 외벽(shell side)에서 쉽게 투과할 수 있도록 하기 위해서 고밀도의 선택층을 없앴다. 일반적으로 고분자와 다공성 무기질 입자와의 계면에 생기는 빈 공간

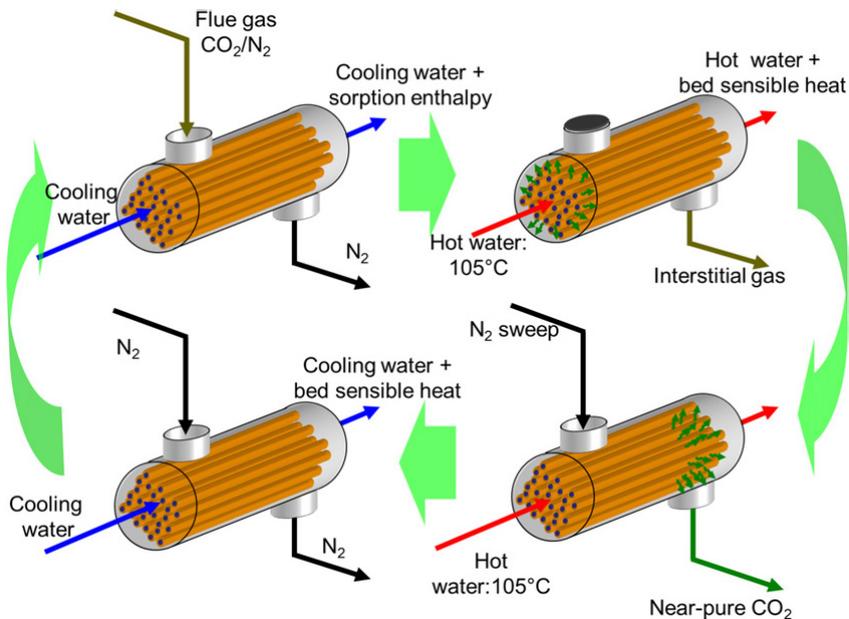


그림 2. 중공사 흡착제(hollow fiber sorbent)를 이용한 RTSA 공정 개요(Kindly borrowed from [4])

(“sieve-in-a-cage” morphology)을 통해 CO₂와 무기 질 흡착제와의 신속한 반응을 유도할 수 있다. 그리고 중공사 흡착제는 최대 75 vol%의 많은 양의 CO₂ 흡착제를 다공성 구조의 고분자에 포함시킴으로써, CO₂ 흡착기능을 극대화시킬 수 있다. 마지막으로, 중공사 흡착제는 중공사의 가운데 부분(bore side)에 불침투성의 고밀도의 막(lumen layer)을 형성시키는데, 이는 중공사 흡착제를 RTSA(Rapid Temperature Swing Adsorption) 공정에 사용하기 위한 핵심기술이다. RTSA 공정에서 중공사 흡착제의 온도 조절을 하기 위하여, bore side에 저온/고온의 물을 순환시키는데, 이 때 lumen layer가 thermal fluid와 흡착제 사이에 빠른 열 전달을 가능케 함과 동시에, 물과 흡착제/CO₂와의 접촉을 차단시켜주는 역할을 하게 된다. 이러한 구조는 pellet이나 monolith 형태에서는 가능하지 않는 heat integration으로 사용 에너지를 절감할 수 있다. 중공사 흡착제가 개발이 되면, 앞서 설명한 것과 같이 RTSA 공정에 적용하여 배가스로부터 CO₂를 효율적으로 처리할 수 있을 것으로 기대된다 (그림 2 참조).

본론 (2) 중공사 흡착제 개발 방법 소개

Koros 그룹은 zeolite 13x와 셀룰로스아세테이트(Cellulose acetate)를 혼합한 제 1세대 중공사 흡착제로 중공사 흡착제를 개발하였다.[3] Zeolite 13x는 수분 선호때문에 실제 수분이 많이 포함된 배가스에서 사용할 수는 없지만, CO₂와의 흡착능, 흡/탈착 속도, 장시간 운전 가능 등으로 연소 후 포집을 위한 중공사 흡착제의 새로운 가능성을 보였다. 또한, 유액(latex) 형태의 polyvinylidene chloride(PVDC)를 중공사 흡착제의 bore side로 흘려준 후, 건조시켜서 고밀도의 PVDC 불침투성막을 bore side에 형성시킬 수 있었다. PVDC 불침투성막은 수분의 투과율이 매우 낮아서 중공사 흡착제의 bore side와 shell side간의 물질이동 차단은 효과적이지만, 내열성이 약하기 때문에 RTSA 공정에 적합하지 않다.

2000년대에 들어서 미국 South Alabama 대학의 Davis 그룹이 아민 기능기를 가진 이온성액체(Task-specific ionic liquid)를 이용하여 이온성 액체 1 몰당 0.5 몰의 CO₂를 흡수할 수 있음을 증명한 이후, 습식 흡수제로써 이온성 액체와 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다.[5-8] 미국 Oak Ridge National Lab의 Dai 그룹은 등몰 농도의 이온성 액체와 강염기 혼합물이 등몰의 CO₂와 반응한다는 것을 증명하였고, 양이온에 수산기를 치환시키거나 다양한 음이온 개발, 또는 다량의 기능기를 포함한 양이온 개발을 통해서 CO₂와의 반응성을 높일 수 있음을 보였다. 하지만, 이온성 액체의 우수한 열적 안정성은 CO₂ 습식 흡수제로는 훌륭하지만, CO₂와 반응 시 점도증가로 물질이동 저항이 증가하면서 결국 반응속도가 현저히 떨어지는 단점이 있다. 따라서, 이온성 액체를 고분자 중공사의 고분자 사슬 자체에 물리적으로 흡수시킴으로써, 확산특성길이(diffusional characteristic length)를 대폭 줄여서 CO₂와 반응시의 점도증가 문제 해결을 시도하였다.

저자는 2012년에 폴리아미드이미드 (polyamide-imide, PAI)의 미세한 입자에 등몰의 이온성액체/강염기 혼합물을 배합하여 CO₂와의 반응성을 확인하였고, 흡수능과 흡수 속도 모두 향상됨을 증명하였다. [9] 또한, PAI의 경우, 고분자 백본에 존재하는 이미드(imide) 그룹과 아미드(amide) 그룹들로 인하여 inter- 그리고 intra- 수소결합이 가능하기 때문에 다른 고분자들에 비해 상대적으로 강한 내화화성을 갖고 있다. PAI 중공사의 열린 기공을 유지하면서, 이온성액체와 강염기를 중공사의 백본에 함침시키는 방법으로 “two step non-solvent infusion protocol”을 제시하였다.[10] 이는 이온성 액체와 강염기를 각각 메탄올이나 헥센 같은 non-solvent로 차례로 희석시켜서 두 종류의 CO₂ 흡수제를 고분자 사슬에 물리적으로 함침시키는 방법이다. 이때, 헥센과 이온성 액체가 혼합이 잘 되지 않는 점을 이용하여, 이온성 액체가 세어나오는 현상 (leaching out)을 최소화시켰다. 마

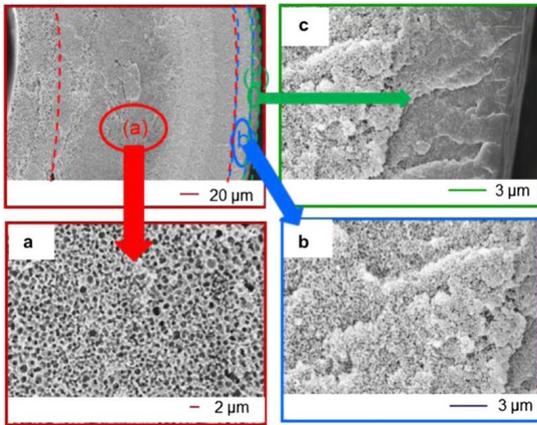


그림 3. 이온성 액체와 강염기가 함침된 폴리아미드-이미드 중공사 흡착제의 단면[10]

지막으로, 기존의 PVDC의 약한 내열성 문제를 해결하기 위하여, Neoprene[®]이라는 유액 형태의 polychloroprene을 교차시약(crosslinking reagent)과 결합하여 후처리를 통하여 고밀도의 불침투성 막을 bore side에 형성시켰다. 불침투성 막의 건조시, 톨루엔으로 포화된 질소가스를 이용함으로써 Neoprene[®] 입자들을 swelling시켜서 변형시킴으로써 밀도가 더 높은 막을 형성시킬 수 있었다. 하지만, 그림 3에서와 같이, 중공사의 shell side로 갈수록 기공의 크기가 작아져서 이온성 액체나 강염기의 swelling으로 인하여 빠른 흡수 속도유지가 어렵고, 또한, 강염기의 침출현

상(leach out)때문에 장기간의 운전이 어려움이 있을을 보고하였다.

Li와 저자 등은 친 CO₂ 흡수제/흡착제를 고분자 중공사와 물리적으로 결합시키는 방법과 달리, CO₂ 흡수제를 고분자 중공사에 화학적으로 결합시키는 방법도 시도되었다.[11] 그림 4 에서처럼, 아미노실란으로 축합 반응을 이용하여 아민기들을 셀룰로스 아세테이트 (Cellulose acetate, CA)에 공유결합 시킬 수 있었다. 아미노실란의 메톡시 그룹과 CA의 수산화기가 열 조건에서 반응을 하여 메탄올을 제거하면서, 새로운 실리카-산소 결합을 이루게 된다. 이 반응을 통하여, 아민 그룹들이 CA의 백본에 공유결합으로 붙게 되어 흡수제의 침출 현상을 방지할 수 있다. CA의 약한 내화학성과 적은 수산화기 그리고 아미노실란의 입체 장애 때문에 높은 CO₂반응성을 얻지 못 했지만, 고분자의 백본에 아민 그룹을 직접 공유결합시킨 중공사 흡착제를 개발할 수 있는 새로운 가능성을 보였다.

같은 저자들은 또 다른 방법으로, 폴리아미드-이미드(polyamide-imide, PAI)에 아민 기능기를 직접 공유결합시킨 중공사 흡착제 개발을 시도하였다.[12] Branched polyethyleneimine(PEI)의 다양한 아민기들 중, 1차 아민기는 PAI의 imide ring에 있는 친 전자성의 카보닐 그룹과 친핵성 치환 (nucleophilic substitution) 반응을 통하여 PAI에 아민기들을 공유

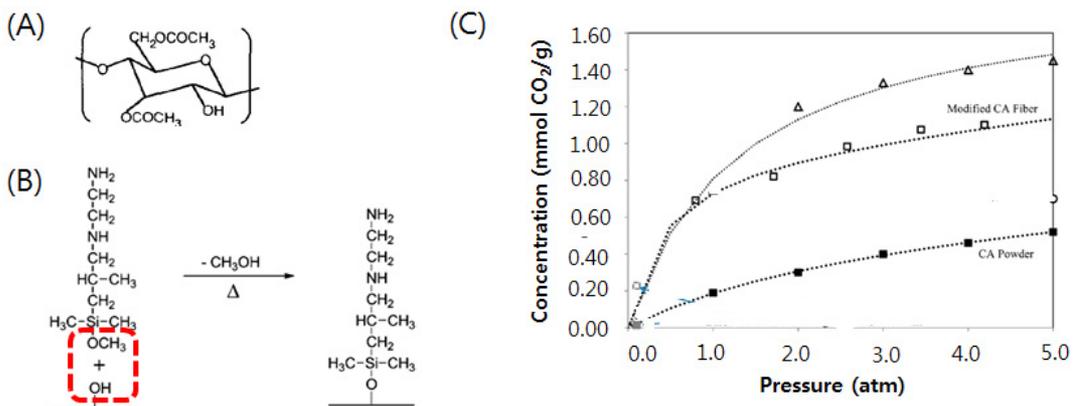


그림 4. (A) 셀룰로스 아세테이트 화학구조, (B) CA와 아미노실란 반응 메커니즘, (C) 등온흡수곡선[11]

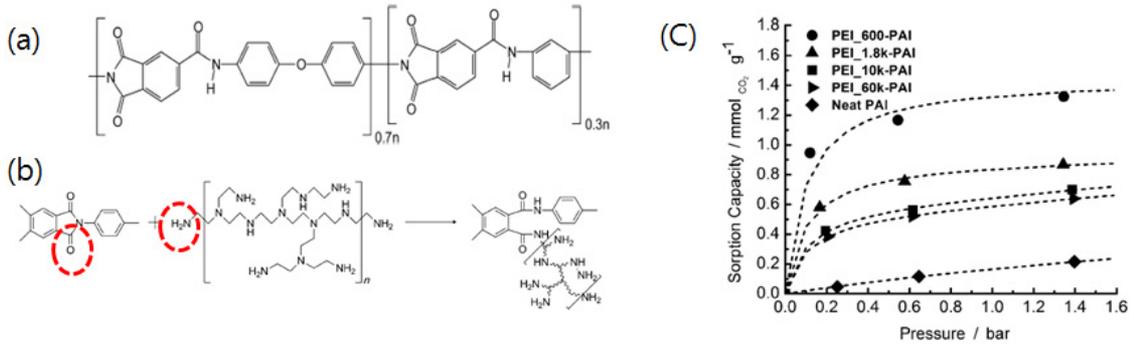


그림 5. (a)폴리아미드이미드(PAI) 화학 구조, (b) PAI와 PEI 반응메커니즘, (c) 아민기로 공유결합된 PAI의 CO₂ 등온 흡곡선(35 °C) [12]

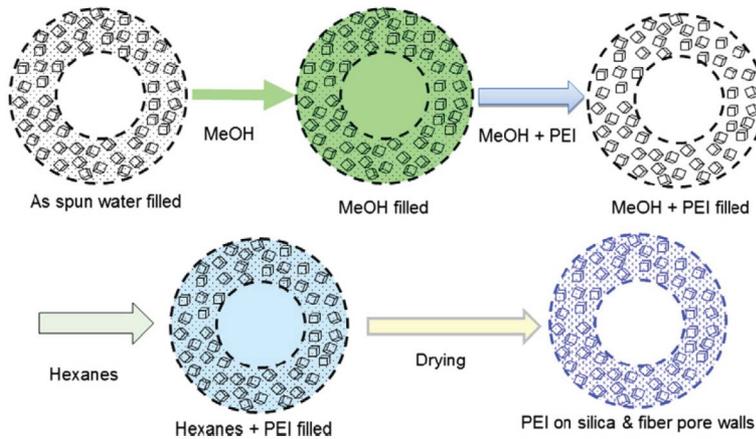


그림 6. 용매교환과정에서 CA/silica 중공사 흡착제에 PEI를 함침시키는 방법(post-spinning infusion process) 도식화 (Kindly borrowed from [13])

결합시킬 수 있다. 이 때, PEI의 분자량에 따라, 아민 밀도와 1차 아민의 카보닐 그룹에 대한 접근성간에 offset이 존재하므로, 다양한 분자량(i.e. Mn ~ 600, 1,800, 10K, 60K)의 PEI를 시도하였다. CO₂와의 반응성을 확인해 본 결과, PEI의 분자량이 증가할수록, CO₂와의 반응성이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PEI의 분자량이 증가할수록, 입체 장애(steric hindrance)로 인하여 PEI 분자들이 PAI와 반응하는 확률이 현저히 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

또 다른 중공사 흡착제로 셀룰로스 아세테이트(CA)와 메소포러스 실리카(Silica)로 이루어진 중공

사 흡착제(CA/Silica)에 PEI를 물리적으로 흡수시킨 중공사 흡착제도 시도되었다.[13] 아민을 물리적으로 함유한 메소포러스 실리카를 이용하여 중공사 흡착제를 제조할 경우, 중공사 제조과정 동안 대부분의 아민들이 실리카로부터 새어나오기 때문에, CO₂ 흡착능이 매우 저조하였다. 이를 해결하기 위하여, “post-spinning infusion process”라는 방법을 이용하여 다량의 아민기를 CA/Silica 중공사 흡착제에 포함시킬 수 있었다. 이는 CA와 Silica로 이루어진 고분자 용액을 이용하여 중공사를 제조한 후, 용매 교환과정에서 메탄올로 희석시킨 아민 용액을 노출시킴으로써 중공사

흡착제에 아민 용액을 함침시키는 방법이다. 이러한 방법은 높은 CO₂ 흡수능을 보였지만, 느린 반응속도는 해결해야 할 문제이다.

맺음말

중공사 흡착제는 기존의 분리막 기술과 건식/습식 흡착(수)제 기술을 융합한 새로운 기술로서 연소 후 CO₂ 포집에 손쉽게 쓰일 수 있는 장점이 있다. 중공사 흡착제는 불침투성의 lumen layer를 bore side에 지닌 특이한 구조이기 때문에, 냉각수의 영향으로 저온을 유지시켜서 기존의 packed bed system에서의 흡착제보다 상대적으로 높은 CO₂ 흡착능을 유지할 수 있고, 또한 공정상에서 대량의 CO₂와 반응 시에 발생하는 흡착열을 heat integration 을 통하여 상당한 양의 에너지 절감을 이룰 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 공정 용수 (process water)를 thermal fluid로 사용함으로써, 공정 비용도 절감할 수 있을 것으로 기대된다. 중공사 흡착제 개발을 통해 얻을 수 있는 원천 기술은 CO₂를 포함한 다양한 가스의 흡착 분리를 통해 에너지 저장, 가스분리 산업 기술 향상에 기여할 것이다. 따라서, 지금은 우리나라에서도 중공사 흡착제 (Hollow Fiber Sorbent)기술 실용화 개발에 힘을 모아야 할 적기로 사료된다.

참고문헌

1. E. Favre, *J. Membr. Sci.*, **294**, 50 (2007).
2. T.C.Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, *J. Membr. Sci.*, **359**, 126 (2010)
3. R.P. Lively, R.R. Chance, B.T. Kelley, H.W. Deckman, J.H. Drese, C.W. Jones, W.J. Koros, *Ind. Eng. Che. Res.*,

48, 7314 (2009).

4. R.P. Lively, R.R. Chance, W.J. Koros, *Ind. Eng. Che. Res.*, **49**, 7550 (2010).
5. E.D. Bates, R.D. Mayton, I. Ntai, J.H. Davis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 926 (2002).
6. B.E. Gurkan, J.C. Fuente, E.M. Mindrup, L.E. Eicke, B.F. Goodrich, E.A. Price, W.F. Schneider, J.F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2116 (2010).
7. Y.Q. Zhang, S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, W. Fan, X. Zhang, *Chem.-A Eur. J.*, **15**, 3003, (2009).
8. C.M. Wang, S.M. Mahurin, H. Luo, G.A. Baker, H. Li, S. Dai, *Green. Chem.*, **12**, 870 (2010).
9. J.S. Lee, R.P. Lively, D. Huang, P.C. Hillesheim, S. Dai, W.J. Koros, *Polymer.*, **53**, 891 (2012).
10. J.S. Lee, P.C. Hillesheim, D. Huang, R.P. Lively, K.H. Oh, S. Dai, W.J. Koros, *Polymer.*, **53**, 5806 (2012).
11. F.S. Li, R.p. Lively, J.S. Lee, W.J. Koros, *Ind. Eng. Che. Res.*, **52**, 8928 (2013).
12. F.S. Li, W. Qiu, R.P. Lively, J.S. Lee, A.A. Rownaghi, W.J. Koros, *Chemsuschem.*, **6**, 1216 (2013).
13. Y. Labreche, R.P. Lively, F. Rezaei, G. Chen, C.W. Jones, W.J. Koros, *Chem. Eng. J.*, **221**, 166 (2013).

● 저자약력 ●



이종석

2006-2011 Georgia Institute of Technology Chem. Eng. Ph.D.

2011-2012 Georgia Institute of Technology Post.Doc.

2012-현재 KIST 녹색도시기술 연구소 선임연구원