

MEA (monoethanolamine) 함침 메조포러스 물질을 이용한 CO₂ 회수

박예원 · 백일현[†] · 박상도* · 이재욱** · 박소진***,†

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*한국에너지기술연구원 이산화탄소사업단저감및처리사업단

305-343 대전시 유성구 가정로 102

**조선대학교 생명화학공학과

501-709 광주시 동구 서석동 375

***충남대학교 바이오응용화학부

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2007년 8월 24일 접수, 2007년 9월 11일 채택)

CO₂ Removal using MEA (monoethanolamine) Impregnated Mesoporous Materials

Ye-Won Park, Il-Hyun Baek[†], Sang-Do Park*, Jae-Wook Lee** and So-Jin Park***,†

Greenhouse Gas Research Center, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Carbon Dioxide Reduction & Sequestration R&D Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Kajeongro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Biochemical Engineering, Chosun University, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

***Department of Bio-Applied Chemistry, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 24 August 2007; accepted 11 September 2007)

요 약

본 연구에서는 MEA(monoethanolamine)를 함침한 메조포러스 물질을 이용하여 이산화탄소를 회수하고자 하였다. 이를 위해 MCM-41, MCM-48 및 SBA-15의 메조포러스 물질을 제조한 후 30, 50, 70 wt%의 MEA로 함침하였다. 함침한 메조포러스 물질의 특성을 평가하기 위하여 XRD, FT-IR, SEM, BET를 이용하였다. 이산화탄소 흡탈착 실험을 수행한 결과, 흡착량은 MCM-41>MCM-48>SBA-15 순으로 나타내었다. 최대 이산화탄소 흡착량은 50 wt% MEA 함침 MCM-41으로써 40 °C에서 57.1 mg-CO₂/gr-sorbent이며, 이는 MCM-41과 비교할 때 8배 높았다. 그리고 20회 반복 흡탈착 실험 결과, 반복 실험에도 일정한 흡착능을 나타내었다.

Abstract – The present study deals with removal of CO₂ using various mesoporous materials impregnated with MEA (monoethanolamine). The mesoporous materials such as MCM-41, MCM-48 and SBA-15 were synthesised and then impregnated with 30, 50 and 70 wt% of MEA, respectively. XRD, FT-IR and SEM were used to evaluate the characterization of those. From the adsorption/desorption experiments for various materials, the adsorption capacity of these materials were found in the order of MCM-41> MCM-48> SBA-15. MCM-41 impregnated with 50 wt% of MEA showed the maximum adsorption capacity of 57.1 mg-CO₂/gr-sorbent at 40 °C. It is nearly 8 times higher than MCM-41 without impregnation of MEA. In the multiple cycle test of 20 times, MCM-41 impregnated with 50 wt% of MEA showed a constant adsorption capacity.

Key words: Carbon Dioxide, MEA (monoethanolamine), Mesoporous Material, Removal

1. 서 론

산업혁명 이후 인류의 삶이 향상됨에 따라 화석 연료의 사용이 증가 되었으며 이에 따른 지구온난화 물질인 이산화탄소의 배출은 지난 100년 동안 급격히 증가하고 있는 실정이다[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. 목표달성을 위해 최선의 방법은 선진 온실가스 저감 기술의 확보에 있으며 이를 위해 선진국에서는 기술개발에 적극적인 투자를 하고 있는 상황이다 [2, 3].

기후변화협약 대응 온실가스 저감 기술개발 분야는 온실가스 중 대부분을 차지하고 있으며 제어가 가능한 이산화탄소(국내 온실가스 배출 중 88.6% 차지) 저감에 집중하고 있다. 이산화탄소를 저감하기 위하여 에너지 절약, 신재생에너지 등과 같이 원천적으로 줄이는 방법이 있으나, 본 기술은 기술적 한계가 있으므로 최종적으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ihbaek@kier.re.kr, sjpark@cnu.ac.kr

로는 이산화탄소를 분리회수하고 저장하는 CCS(carbon capture & storage)가 대안이 될 것으로 예상된다. CCS 기술 중 분리 비용의 75~85%를 차지하는 이산화탄소 분리회수는 시급히 개발하여야 할 기술이다. 분리회수 방법으로 흡수법은 흡수제를 이용하여 배가스 중 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 것으로 대용량 가스를 처리하는데 유리하고[4], 흡착법은 이산화탄소를 흡착하기 쉬운 고체 흡착제를 사용하여 압력차에 따른 흡착량의 변화를 이용하여 분리하는 기술이며, 막분리법은 막에 의한 가스의 투과속도 차이를 이용하여 분리하는 것이다. 이와 같은 분리방법에 있어 흡수법의 경우 대용량 가스를 처리하기 용이하나 흡수액의 사용량이 많고 흡수액에 의한 분리설비의 부식문제가 있고, 막분리법은 장치가 간단하지만 분리막이 대단히 고가이고 대용량화가 어렵다[5]. 한편 흡착법은 흡수법에 비해 에너지 소모가 크고 대용량의 이산화탄소 처리에 적합하지 않지만 비교적 장치가 간단하고, 건식으로 주변 환경에 미치는 영향이 적어 중소형 보일러로부터 배출되는 연소배가스 중 이산화탄소를 분리하는 기술로써 이용할 수 있다[6].

흡착 방법을 이용한 이산화탄소 분리 시 흡착제와 이를 이용한 공정을 개발하여야 하는데, 이산화탄소 분리공정의 효율은 흡착제의 성능에 크게 좌우된다. 이산화탄소를 분리하기 위하여 활성 알루미나, 실리카 겔, 활성탄, 제올라이트 등과 같이 지름이 2 nm 이하인 마이크로 기공을 가진 흡착제가 이용되어 왔다[7]. 이와 같은 흡착제는 기공이 복잡하여 재생하는데 어려움이 있으며, 특히 제올라이트와 같은 분자체는 기공이 매우 작아 상대적으로 기공이 큰 기체에 대하여 분리할 수 없다는 단점을 가지고 있다[8]. 따라서 기존 흡착제의 단점을 보완하기 위하여 기공의 지름이 2~50 nm 크기를 가진 메조포러스 물질이 제시되고 있다. 메조포러스 물질은 균일한 메조포어 영역의 기공을 갖는 다공성 물질로 기공 배열이 육방 배열 또는 벌집으로 이루어진 규칙성을 지니고 있다[9]. 또한 넓은 표면적과 균일한 메조포어 영역의 기공을 가지고 있어 다양한 분야에서 분리용 흡착제로 활용할 수 있다는 장점을 가지고 있다[10]. 그러나 순수 실리카 골격으로 이루어진 메조포러스 물질은 이온 교환 특성이나 산점, 촉매 활성점 등이 없기 때문에 촉매 및 담체로서의 응용하는데 있어 문제점으로 대두되고 있다[11]. 따라서 이와 같은 문제점을 보완하기 위하여 메조포러스 물질에 기체 분리용 물질로 표면개질 함으로써 분리 효율을 향상시키고자 하였다. 특히 이산화탄소 분리용으로 이용하기 위하여 메조포러스 물질에 아민류의 흡수제를 함침시키는 연구가 활발히 수행하고 있다.

Macario 등[3]은 MCM-41, MCM-48의 메조포러스 물질에 Al, Ce, Cu, Zn 등과 같은 금속 물질을 함침시킨 후 평형 등온곡선 측정장치를 이용하여 이산화탄소 흡착특성을 조사한 결과, 이산화탄소 흡착능이 약 42 cm³/g 정도를 얻었다. Xu 등[13, 14]은 실리카와 알루미늄 함량을 변화시킨 MCM-41 메조포러스 물질에 PEI(polyethylenimine)를 함침한 흡착제(molecular basket)에 대한 이산화탄소 흡착능을 조사하였다. 실험결과 PEI를 50 wt% 함침하였을 때 최대 이산화탄소 흡착능은 246 mg/g-PEI를 얻었고, MCM-41과 비교할 때 30배 높은 흡착능을 얻었다. Drag 등[15]은 PEI 함침 실리카 물질을 이용하여 연소배가스 중 이산화탄소를 분리하고자 하였다. 특히 재생온도에 따른 이산화탄소 흡착능을 조사한 결과, 145 °C 이상에서 재생한 흡착제가 높은 흡착능을 나타내었다. Knofel 등[16]은 F127(PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆; PEO=poly(ethylene oxide))의 계면활성제를 이용하여 SBA-16을 합성 한 후 소성(823 °C)과 에탄올 추출

방법에 의한 계면활성제를 제거하였다. 최종적으로 합성 SBA-16에 diamine을 grafting 한 후 microcalorimeter를 이용한 이산화탄소 흡착 실험을 수행한 결과 1 atm에서 0.8 mol/gr-sorbent의 흡착량을 얻었다. 국내에서는 정희정 등[17]은 PEI 함침 메조포러스 흡착제를 이용한 이산화탄소 흡착 연구를 수행하였으며, 김윤섭과 고희진[1]은 FSM-16에 APTS(3-aminopropyltrimethoxysilane)로 표면 개질된 중기 공성 실리카 제조한 후 이산화탄소 흡착실험을 수행하였다.

상용화된 대표적인 이산화탄소 분리공정에는 MEA 흡수제를 사용하고 있으며, 또한 MEA는 이산화탄소 흡수공정의 기준이 되는 흡수제로 이용되고 있다. 그러나 MEA로 표면개질한 메조포러스 물질에 대한 연구는 보고되어 있지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 MEA 함침 메조포러스 흡착제를 제조하고자 하며, 이에 대한 특성 분석 및 이산화탄소 흡탈착 성능을 평가하고자 하였다. 따라서 메조포러스 물질로 MCM-41, MCM-48 및 SBA-15를 선정하고, MEA 함침농도를 30, 50, 70 wt%로 하여 표면개질 한 후 XRD, FT-IR, SEM, BET를 이용하여 특성분석을 수행하였다. 또한 열중량 분석기를 이용하여 MEA 함침 메조포러스 물질에 대한 이산화탄소 흡탈착 성능을 평가하였으며, 최종적으로 최적 조업조건에서 반복 흡탈착 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 메조포러스 물질의 제조

이산화탄소 분리용 메조포러스 물질로 MCM-41, MCM-48 및 SBA-15를 선정하였다. 메조포러스 물질의 제조방법은 Fig. 1에 나타내었으며 구체적인 제조 방법은 다음과 같다. MCM-41을 제조하기 위해 양이온계면활성제인 CTABr(cetyltrimethylammoniumbromide)을, 실리카원료로는 콜로이드 실리카인 Ludox-40을 사용하였다. 제조방법으로 2개의 테프론 샘플병에 이온수를 주입하고 샘플병 1에 Ludox-40과 NaOH를 넣고 샘플병 2에 CTABr에 NH₄OH를 넣은 다음 각각 80 °C에서 30분 동안 교반하였다. 샘플병 1과 2를 혼합한 후 수열합성을 촉진하기 위하여 1M의 HCl 또는 NaOH를 이용하여 합성 중 혼합용액을 pH 11로 적정하였다. 합성된 물질은 여과한 후 이온수로 세척하고 60 °C에서 숙성(aging) 하였고 건조한 시료는 상온에서 10 °C/min으로 550 °C까지 온도를 상승시킨 다음 550 °C에서 8시간 소성하였다.

MCM-48을 제조하기 위하여, 테프론 병에 증류수를 넣은 다음 Ludox-40과 NaOH를 혼합한 후 60 °C에서 30분 동안 교반하였다. 교반된 혼합물에 양이온 계면활성제인 CTABr과 LE-4(polyoxyethylene laury ether)를 주입한 후 60 °C에서 교반하고 100 °C에서 78시간 수열합성하였다. 수열합성 후 생성된 백색 침전물을 흡인여과에 의해 회수하고 60 °C에서 숙성한 후 건조한 시료는 10 °C/min으로 상온에서 550 °C까지 온도를 상승시킨 다음 550 °C에서 10시간 소성하였다.

SBA-15를 제조하기 위하여 거푸집(template)인 P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀)에 2M의 HCl를 혼합한 후 35 °C에서 2시간 동안 교반하였다. 교반된 용액에 TEOS(tetraethoxyorthosilicate)를 혼합하고 35 °C에서 20시간동안 교반하였다. 생성된 백색 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고 이온수로 여러 번 세정한 후 10 °C/min으로 상온에서 550 °C까지 온도를 상승시킨 다음 550 °C에서 6시간 소성하였다.

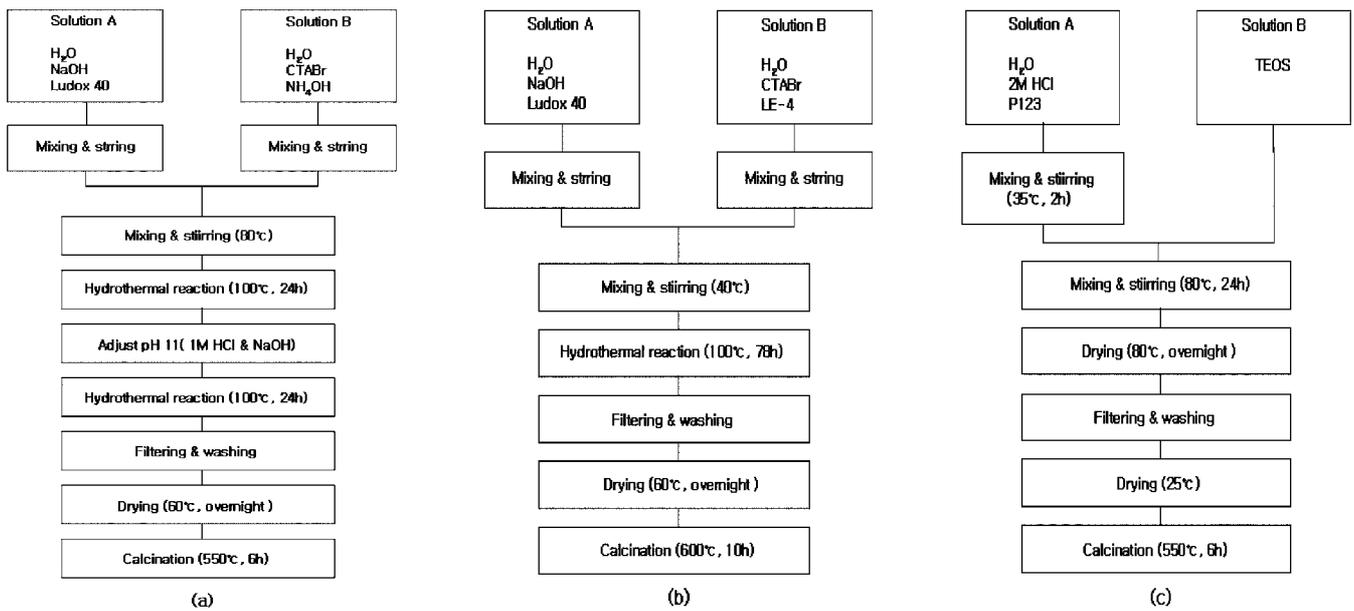


Fig. 1. A schematic diagram of preparation of various mesoporous materials; (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) SBA-15.

2-2. 메조포러스 물질에 MEA 함침

합성된 메조포러스 물질에 MEA(monoethanolamine)를 함침하기 위하여 진공증발기(JEIO Co., M/N: VO-20X)를 이용하였다. 진공증발기에 메조포러스 물질을 넣은 다음 MEA와 물을 6:4 비율로 혼합한 용액을 소량씩 주입하면서 교반하였다. 최종적으로 슬러리 상태의 물질을 25 °C에서 하루동안 방치한 뒤 60 °C로 유지시킨 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 메조포러스 물질에 MEA의 함침량은 식 (1)과 같이 메조포러스 물질(M₁)과 MEA (M₂)의 함량비로 나타내었으며, MEA 함침량은 각각 30, 50, 70 wt%로 하였다.

$$\text{함침량(\%)} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \times 100 \quad (1)$$

2-3. 특성분석 방법

메조포러스 물질과 MEA 함침 메조포러스 물질의 합성여부, 성상 등을 파악하기 위하여 물질 특성을 분석하고자 하였다. 흡착제를 구성하고 있는 메조포러스 물질의 상의 화학구조를 알아보기 위하여 XRD(x-ray diffractometer, rigaku Co., M/N: D/Max IIIc)를 이용하였으며 X-선의 세기를 2로 하여 측정하였다. FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy, Thermo electron Co., M/N: NICOLET 6700)을 이용하여 MEA 함침 메조포러스 물질의 특성을 파악하였으며, 분석방법으로는 공기 중 back ground를 측정 한 뒤 KBr에 흡착제를 넣은 다음 400~4,000 cm⁻¹ 주파수 범위에서 32번 스캔하였다. 흡착제의 구조 특성 및 메조 기공의 형태를 알아보고자 주사 전자 현미경(SEM, scanning electron microscope, Hitachi Co., M/N: S-4700)을 이용하였다. 사용된 voltage는 20 keV이며, field electron source는 2 nm의 resolution으로 촬영하였다. 시료에 대한 표면적 및 기공분포곡선을 측정하기 위하여 surface area analyzer (Micrometrics Co., M/N: ASAP 2010)를 이용하였다. 분석방법으로 시료에 불순물을 제거하기 위하여 150 °C, 2시간 동안 전처리 를 하였으며, 전처리 후 질소를 이용한 흡탈착을 수행하였다. 분석 후 시료의 비표면적을 계산하기 위하여 계산은 BET(brunauer-

emmett-teller) 방법[18]을, 또한 기공분포 곡선은 BJH(barret, joyner and halenda) 방법[19]을 이용하였다.

2-4. MEA 함침 메조포러스 물질 이용 이산화탄소 흡탈착 실험

메조포러스 물질에 MEA를 30, 50, 70 wt%로 함침한 흡착제에 대한 이산화탄소 흡탈착 성능을 파악하기 위하여 TGA(thermal gravimetric analysis, TA Instrument Co., M/N: SDT Q600)를 이용하였다. 실험방법으로 시료관에 흡착제를 넣은 다음 불순물을 제거하기 위해 100 ml/min, 1시간 동안 질소가스를 흘려보냈다. 불순물을 제거한 후 질소가스를 흘려보내면서 10 °C/min의 가열속도로 상온에서 설정온도까지 가열하였다. 설정온도에 도달하면 이산화탄소 흡착실험을 위해 15% CO₂ 함유(N₂ balance) 모사가스로 교체한 후 100 ml/min으로 240분 동안 실험을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. MEA 함침 메조포러스 물질의 특성평가

3-1-1. XRD 분석 결과

메조포러스 및 MEA 함침 메조포러스 물질의 특성을 파악하기 위해 XRD를 이용하였으며, 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림 (a)는 MEA 함침 전후 MCM-41의 XRD 분석한 것으로서 MCM-41은 2~3° 사이에서 육방구조를 갖는 (100), (110), (200)에서 강한 세 개의 피크가 확인되었다. 세 개의 회절 피크들은 메조 세공의 반 규칙적 배열을 의미하며 이는 MCM-41의 전형적인 피크로 알려져 있다[20]. 그러나 MEA 함침 MCM-41은 주 피크들이 보이지 않는다. 이는 MCM-41에 MEA가 함침됨에 따라 강한 특성변화를 일으켜 주 피크가 사라졌다고 판단된다. 그림 (b)는 MCM-48에 MEA 함침 전후 XRD 분석한 것으로서, MCM-48은 큐빅구조의 특징을 갖는 (211), (220)의 두 개 피크가 확인되었다[9, 10]. 그러나 MEA 함침 MCM-48은 주 피크가 보이지 않는데 이는 MCM-41과 같은 현상이라고 판단된다. 그림 (c)는 SBA-15에 MEA 함침 전후의 XRD

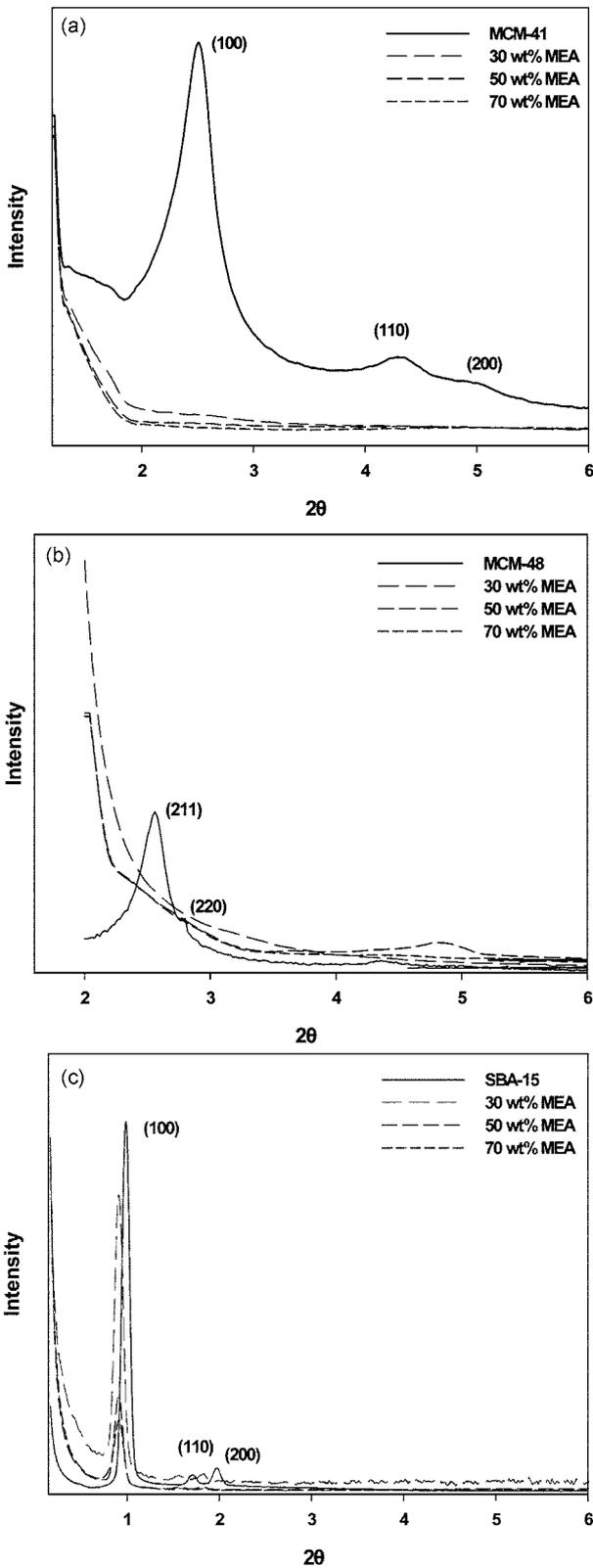


Fig. 2. XRD patterns of MEA impregnated mesoporous materials; (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) SBA-15.

를 분석한 것으로써, SBA-15는 1~2° 사이에서 육방구조의 특징을 나타내는 (100), (110), (200)의 세 개 피크가 확인되었다[21]. SBA-15는 MCM-41 및 MCM-48과는 달리 MEA 함침후에도 주 피크가 화학공학 제45권 제6호 2007년 12월

존재하고 있음을 보이고 있다. 그러나 MEA 함침 농도가 높을수록 XRD 피크의 감도는 낮아지고 있음을 보이고 있다. 이는 SBA-15에 MEA 함침량이 증가할수록 MEA 피크가 강하게 SBA-15 피크를 상쇄시키기 때문이다.

3-1-2. FT-IR 분석

메조포러스 물질에 MEA 함침 전후의 특성을 파악하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림은 MCM-41과 50 wt% MEA 함침 MCM-41의 분석결과로 MCM-41은 754 cm⁻¹에서의 흡수가 강한 C-X의 bromide 형태의 피크와 2,348 cm⁻¹ 영역에서 O-H 피크가 확인되었다. 50 wt% MEA 함침 MCM-41은 3,361 cm⁻¹에서 중간세기 흡수영역의 N-H 싱글밴드가 관찰되었고 2,831 cm⁻¹과 2,970 cm⁻¹ 영역에서 O=C-H 그룹의 대칭과 비대칭 운동 특성을 갖는 C-H 피크가 관찰되었다. MEA를 함침한 후 N-H 피크가 확인되었으며 이로부터 MCM-41 표면에 아민그룹이 함침되었음을 알 수 있다.

3-1-3. SEM 분석결과

SEM을 이용하여 메조포러스 물질과 50 wt% MEA를 함침한 메조포러스 물질을 50,000배 촬영한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 메조포러스 물질은 층상의 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 합성과정 중 거푸집인 계면활성제에 실리카가 결합되면서 나타난 것으로 판단된다. 또한 MEA 함침 메조포러스 물질은 입자 표면에 미세한 입자들이 돌출되어 있으며 표면이 미끈한 형태를 보이고 있는데, 이는 메조포러스 물질에 MEA가 함침되어 약간의 표면 특성이 변화되었음을 알 수 있다.

3-1-4. 비표면적 및 기공분포 곡선

비표면적을 측정하여 Table 1에 나타내었다. MEA 함침 전 각 메조포러스 물질들의 비표면적은 1,419 m²/g, 829 m²/g, 676 m²/g으로 측정되었으나 MEA 함침량이 증가할수록 비표면적과 기공부피는 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 MEA가 함침되면서 메조포러스 물질 표면의 기공을 메우면서 각 물질들의 비표면적과 기공부피가 감소한 것으로 보인다. 또한 기공분포곡선은 Fig. 5에 나타내

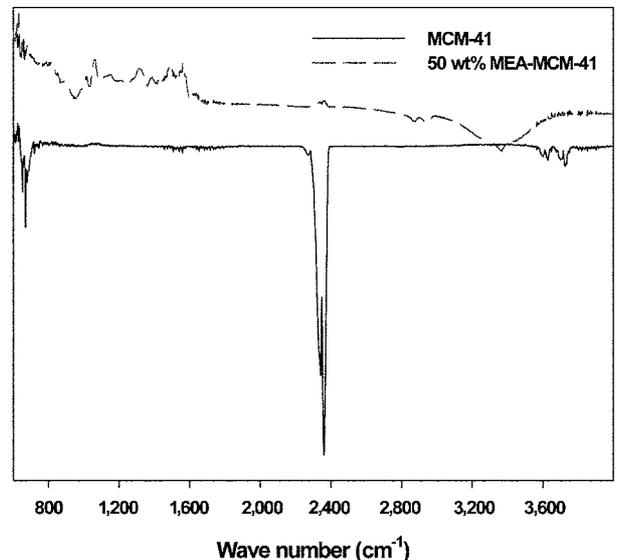


Fig. 3. FT-IR spectra of 50 wt% MEA impregnated MCM-41.

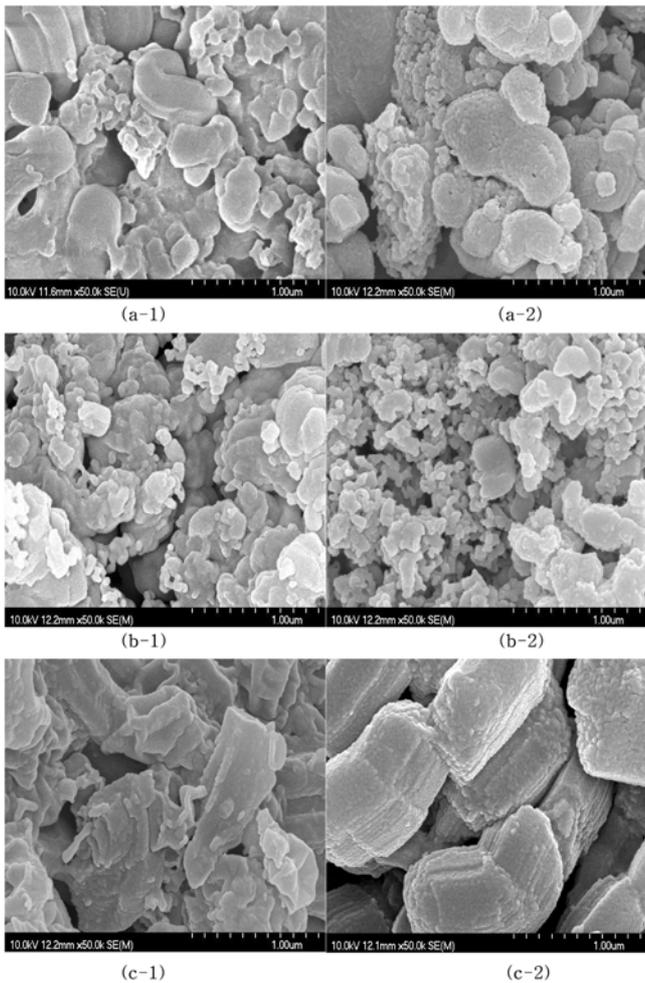


Fig. 4. SEM image of various mesoporous materials; (a-1) MCM-41, (a-2) 50 wt% MEA-MCM-41, (b-1) MCM-48, (b-2) 50 wt% MEA-MCM-48, (c-1) SBA-15, (c-2) 50 wt% MEA-SBA-15.

Table 1. Surface area, pore diameter and Pore volume of mesoporous materials with MEA impregnation amount

Materials	MEA amount (wt%)	Surface area (m ² /g)	Pore diameter (Å)	Pore volume (m ³ /g)
MCM-41	-	1419	27.1	1.155
MCM-41-MEA	30	230	90.6	0.550
	50	174	119.2	0.614
	70	98.8	110.5	0.291
MCM-48	-	829	30.4	0.867
MCM-48-MEA	30	77	123.3	0.263
	50	53	122.7	0.137
	70	52	133.2	0.190
SBA-15	-	676	48.2	0.792
SBA-15-MEA	30	316	62.1	0.636
	50	217	70.9	0.512
	70	98	101.5	0.343

었다. 그림에서 세 가지 물질 모두 MEA 함침 전후 질소 흡탈착 등온 곡선은 메조기공을 가지는 다공성 물질로 제 IV형의 흡착 등온 선을 나타내며 히스테리시스 형태가 관찰되었다. 이러한 현상은 기체가 세공에 채워질 때와 비워질 때 압력이 서로 다른 즉 흡탈착과

정에서의 등온 흡탈착 곡선에 차이가 있어 히스테리시스 현상이 일어난다[12]. 그림 (a)는 MCM-41과 50 wt% MEA 함침 MCM-41의 흡탈착 곡선으로 각각 $P/P_0=0.3\sim0.4$, $P/P_0=0.8\sim1.0$ 영역에서 급격한 기울기 변화를 보이고 있는데, 이는 메조기공내의 모세관 응축(mesopore filling)에 의한 것이다[13]. 그림 (b)는 MCM-48과 50 wt% MEA 함침 MCM-48의 흡탈착 곡선으로 각각 $P/P_0=0.3\sim0.4$ 와 $P/P_0=0.8\sim1.0$ 영역에서 급격한 기울기 변화를 보이고 있으며, 이는 MCM-41과 같이 메조기공내의 모세관 응축에 의한 것으로 볼 수 있다. 그림 (c)는 SBA-15와 50 wt% MEA 함침 SBA-15의 흡탈착 곡선으로 $P/P_0=0.5\sim0.7$, $P/P_0=0.6\sim0.7$ 영역에서 메조기공내의 모세관 응축을 보이고 MCM-41과 MCM-48보다 더 큰 히스테리시스 현상을 보이고 있는데, 이는 SBA-15가 가진 독특한 세공구조로 인한 영향으로 흡착 등온곡선이 서로 일치하지 않기 때문이다.

3-2. MEA 함침 메조포러스 물질 이용 이산화탄소 흡탈착

3-2-1. MEA 함침 농도에 따른 이산화탄소 흡착

MEA 함침 메조포러스 물질을 이용한 이산화탄소 흡착실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 W_0 는 시료의 무게이며, W 는 시간에 따른 이산화탄소를 흡착한 시료의 무게를 나타내고 있다. 그림 (a)는 50 wt% MEA 함침 MCM-41을 이용한 흡착실험 결과로써 온도가 증가할수록 흡착능력이 떨어지고 있음을 보이고 있다. 또한 반응시간 40분 이전에는 빠른 흡착능을 보이다가 이후 서서히 증가하고 있으며 80분 이후에는 증가폭이 낮음을 보이고 있다. 또한 80 °C 이상의 온도에서는 50~80분까지는 이산화탄소 흡착이 증가하다가 이후에는 탈착이 일어나고 있으며 온도가 증가할수록 탈착폭도 증가하였다. 이와 같이 온도 증가시 초기에는 흡착능력이 증가하였다가 시간이 경과됨에 따라 흡착보다는 탈착 에너지가 증가됨과 동시에 흡착가스로 사용된 모사가스도 흡착된 이산화탄소의 탈리를 증가시키는 요인이라고 판단된다. 그림 (b)와 (c)는 50 wt% MEA 함침 MCM-48과 SBA-15에 대한 온도에 따른 흡착곡선으로 그림 (a)와 유사한 결과를 얻었다. 즉 온도 증가할수록 흡착 능력은 떨어지고 있음을 보이고 있다. 실험결과로부터 MEA 함침 메조포러스 물질은 온도가 낮을수록 흡착능은 증가하고 있으며, MEA 상용 흡수공정에서와 같이 본 연구의 실험 영역에서도 40 °C에서 최대 흡착능을 나타내었다.

본 연구의 실험영역에서 최대 흡착능을 갖는 온도인 40 °C에서 MEA 함침 농도에 따른 이산화탄소 흡착특성을 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림 (a)는 MCM-41과 MEA를 30, 50, 70 wt% 함침한 MCM-41의 흡착능을 조사한 것이다. 그림에서와 같이 MEA 함침 농도에 따른 이산화탄소 흡착량은 50>30>70 wt%로 MEA 함침량이 증가함에 따라 흡착량이 증가하다가 50 wt% 이상에서는 흡착량이 감소하고 있다. 이는 메조포러스 물질에 MEA의 함침에 의하여 메조기공내 함침물질이 스며들어 가며 한계치 이상에서는 기공을 막아 메조포러스 물질의 고유특성을 상실함에 따라 이산화탄소 흡착량이 떨어지는 현상을 유발하고 있으며, 이와 같은 현상으로 Xu 등[13]이 메조포러스 물질에 PEI 함침 농도에 따른 이산화탄소 흡착량을 조사한 결과에도 나타나고 있다. MCM-41의 이산화탄소 흡착량은 7.8 mg/g이었으나, 50 wt% MEA 함침 후 흡착량은 57.1 mg/g으로 MCM-41보다 약 8배의 흡착량이 증가하였다. 그림 (b)와 (c)는 MCM-48과 SBA-15에 대한 40~110 °C 온도에서 흡착곡선으로 MCM-41과 유사한 경향을 나타내고 있다. 그림 (a), (b), (c)를 비교

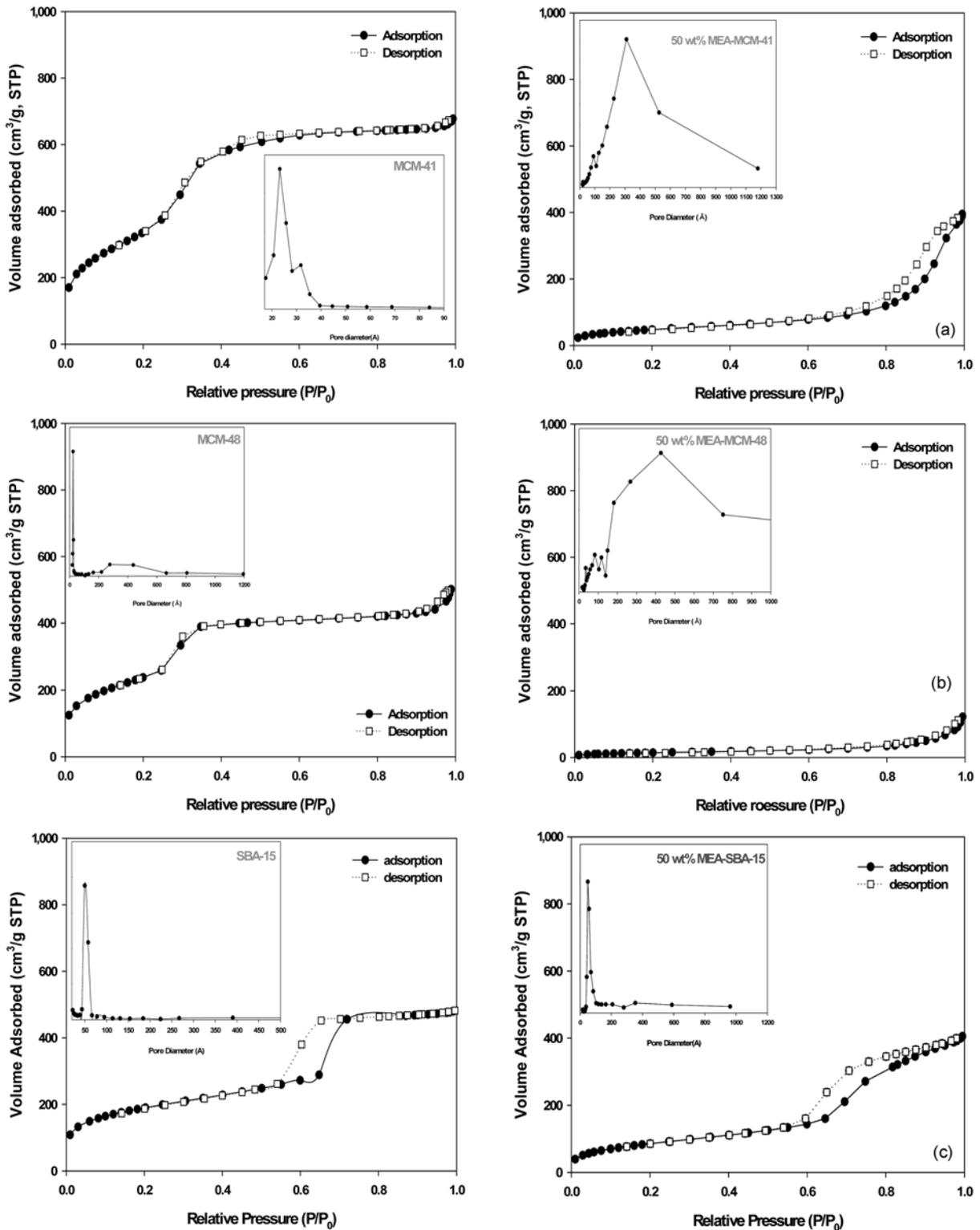


Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms curves and pore size distribution curve of mesoporous materials; (a) MCM-41,50 wt% MEA-MCM-41, (b) MCM-48, 50 wt% MEA-MCM-48, (c) SBA-15, 50 wt% MEA-SBA-15.

하면 제조된 흡착제의 종류에 따라 흡착량의 차이를 보이고 있는데 흡착량은 MCM-41>MCM-48>SBA-15의 순서로 나타내고 있다. 이는 각각 물질을 합성하는 과정에서 생성되는 기공의 형태와 MEA의 함침 특성이 이산화탄소 흡착에 영향을 주기 때문이라 판단된다. MEA 함침 메조포러스 물질을 이용한 이산화탄소 흡착량을 측정 한 화학공학 제45권 제6호 2007년 12월

결과, 본 연구의 실험영역에서 최적의 조건으로 50 wt% MEA 함침 MCM-41이며 온도는 40 °C이었다. MCM-41보다 MEA 함침 MCM-41의 이산화탄소 흡착량 증가는 Fig. 8에서 보는바와 같이 MCM-41은 메조기공에 의한 물리흡착이 일어나고 있으나, MCM-41 표면에 MEA를 함침함에 따라 메조기공에 의한 물리흡착과 동시에

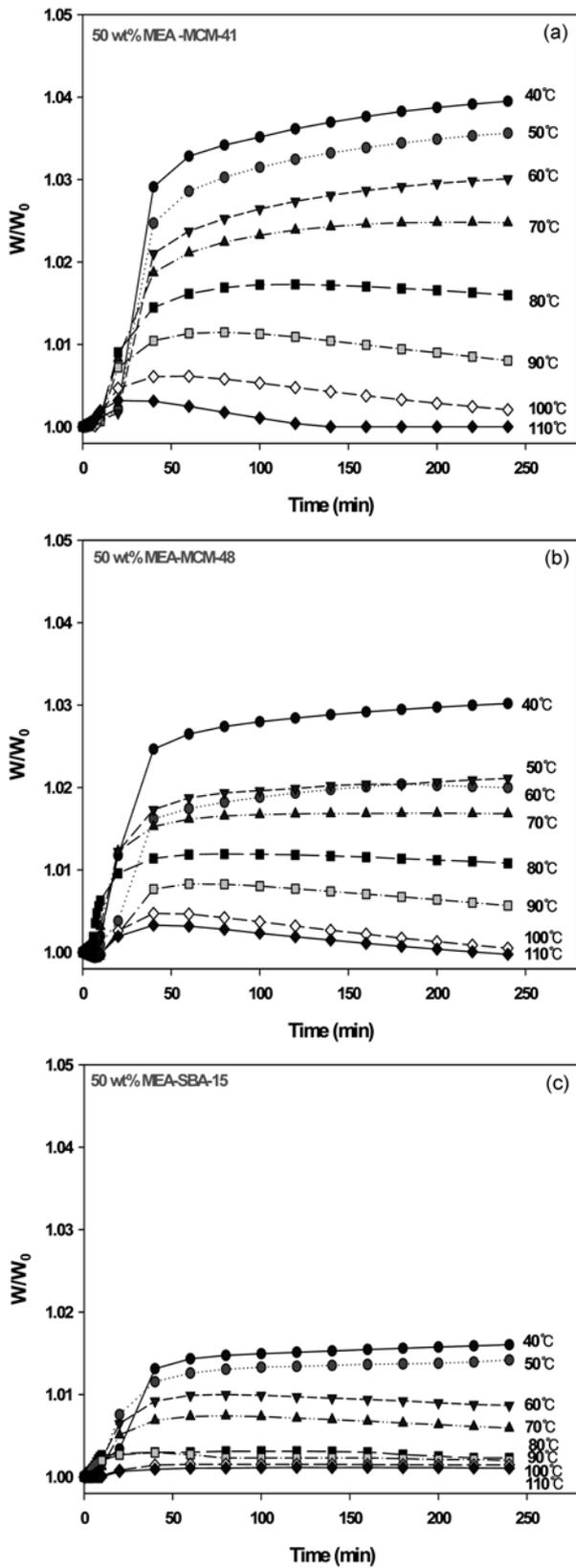


Fig. 6. CO₂ adsorption curves of 50 wt% MEA impregnated mesoporous materials at different temperatures; (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) SBA-15.

함침된 MEA에 의한 화학흡착에 추가됨에 따라 급격한 흡착능 향상이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 아민을 함침한 메조포러스 물

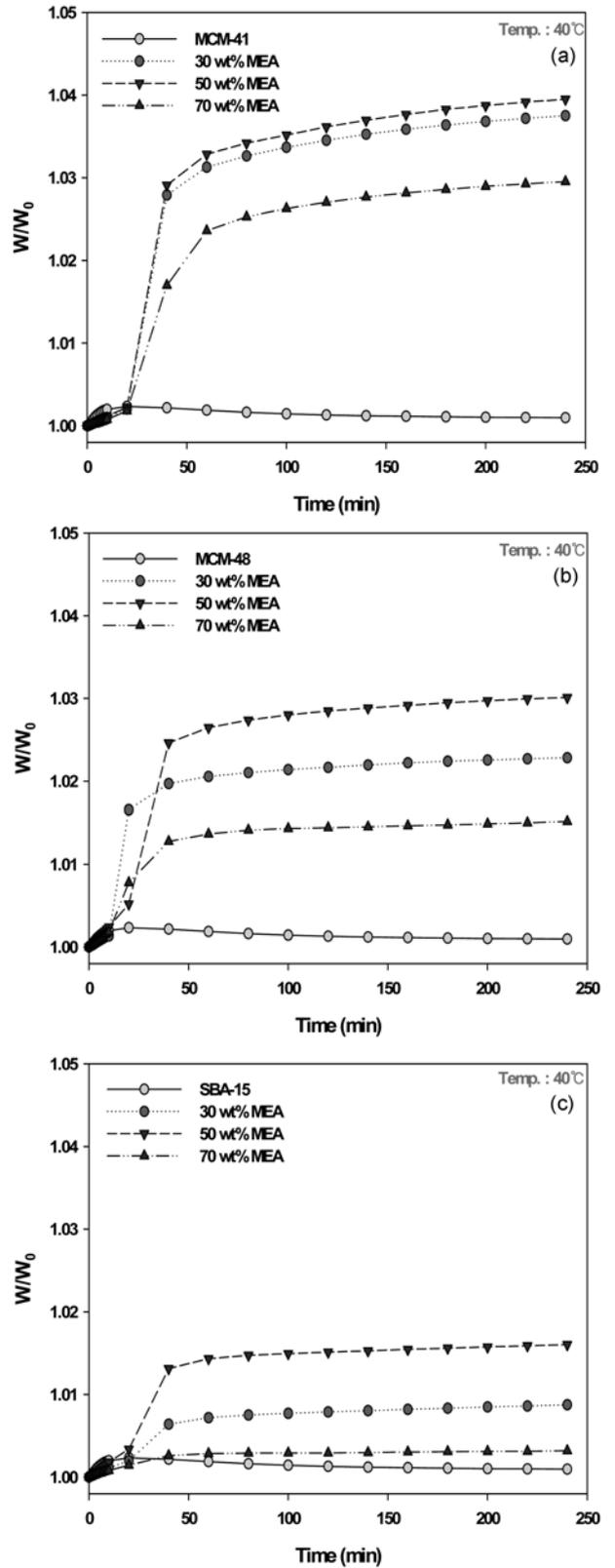


Fig. 7. CO₂ adsorption curves of MEA impregnated mesoporous material according to MEA impregnation amount at 40 °C.

질의 이산화탄소 흡착능의 증가는 아민기와 이산화탄소의 결합에 의하여 이루어진다. 식 (2)는 1급 아민인 MEA와 이산화탄소의 결합을 나타내고 있으며, 2몰의 아민에 1몰의 이산화탄소가 결합할 수 있다[13].

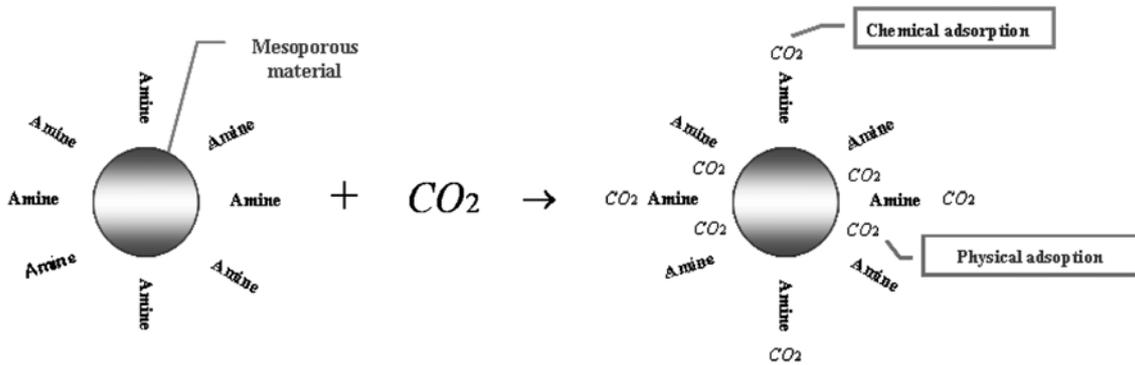


Fig. 8. The principle of carbon dioxide adsorption on the amine impregnated mesoporous material.

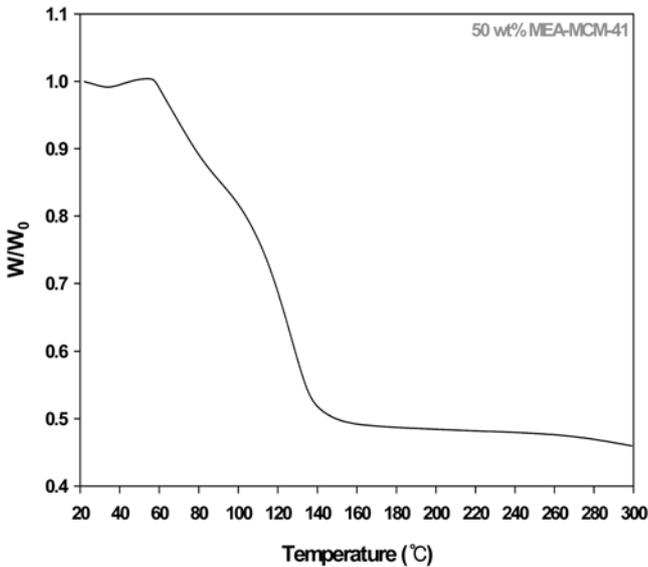


Fig. 9. Desorption curve of 50 wt% MEA impregnated MCM-41 according to temperature(°C).

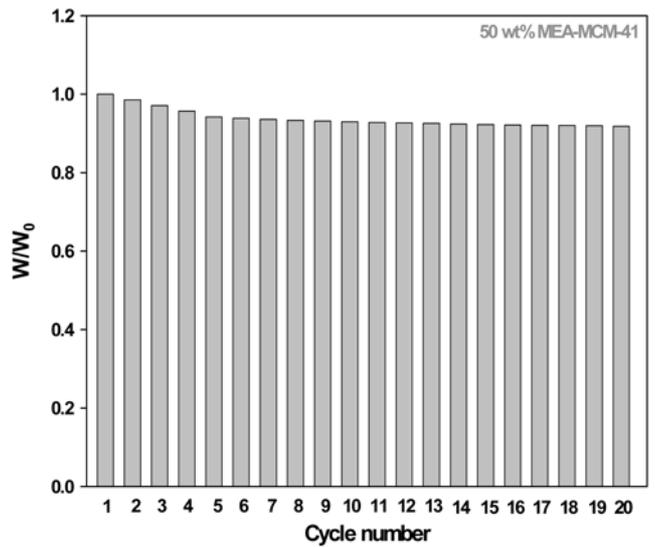


Fig. 10. Multiple cycle tests of 50 wt% MEA impregnated MCM-41 (adsorption : 40 °C, 2h, desorption : 130 °C, 1 h).



3-2-2. 탈착실험

이산화탄소를 흡착한 아민 함침 메조포러스 물질에 대해 탈착 특성을 알아보기 위하여 TGA 실험을 수행하였다. Fig. 9는 50 wt% MEA 함침 MCM-41을 이용하여 이산화탄소를 흡착한 후 상온에서 300 °C까지 5 °C/min으로 온도를 상승시키며 탈착실험을 수행한 결과이다. 그림에서 W₀는 이산화탄소를 흡착한 MEA 함침 MCM-41이며, W는 가열온도에서 무게변화를 나타내고 있다. 그림에서 55 °C 이상에서 이산화탄소 탈착이 일어나고 있으며, 130 °C 이후 완만한 곡선을 보이다가 160 °C 이상에서는 일정한 직선을 나타내고 있다. 따라서 본 실험결과에 의하여 탈착온도를 130 °C로 설정하였다.

3-2-3. 반복실험결과

연소배가스 중 이산화탄소를 분리용으로 장기적으로 이용 가능성을 평가하기 위하여 흡탈착 반복실험을 수행하였다. Fig. 10은 50 wt% MEA 함침 MCM-41을 이산화탄소 분리용 흡착제로 선정 후 40 °C에서 2시간 흡착한 후 130 °C에서 1시간 탈착을 20회 수행한 결과를 보이고 있다. 이때 흡착은 15% CO₂(N₂ balance) 가스를 보냈다

가 탈착시에는 N₂ 가스를 각각 100 ml/min으로 흘러 보냈다. 그림에서 보는바와 같이 5회까지는 약간의 흡착량 감소를 보이다가 이후에는 일정한 흡착량을 보이고 있다. 본 연구에서 제조한 MEA 함침 메조포러스 물질은 이산화탄소 분리 조업조건에서 반복적인 흡탈착시 재현성이 있으며 일정한 흡탈착을 보이고 있다. 이와 같은 결과로부터 장기적으로 이용이 가능한 이산화탄소 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 분리용으로 활용하기 위하여 MCM-41, MCM-48 및 SBA-15의 메조포러스 물질에 MEA로 표면개질한 흡착제를 제조한 후 이를 이용한 이산화탄소 흡탈착 실험을 수행하였다. MEA 함침 메조포러스 물질의 이산화탄소 흡착량은 온도가 낮을수록 증가하고 있으며, 메조포러스 물질에 따라 흡착량을 비교하면 MCM-41>MCM-48>SBA-15순으로 나타내고 있다. 또한 MEA 함침량을 30, 50, 70 wt%로 달리한 후 흡착실험 결과 50 wt% 이상에서 이산화탄소 흡착량이 감소하였으며, 이는 과도한 MEA 함침은 메조기공을 막음에 따라 기인된 것이라 판단된다. 최대 이산화탄소 흡착량은 50 wt% MEA 함침 MCM-41으로써 40 °C에서 57.1 mg-CO₂/

gr-sorbent이며 이는 MCM-41보다 8배 높았다. 최종적으로 20회 반복 실험한 결과, 5회 이상부터 일정한 흡착능을 보이고 있으며 이는 이산화탄소 흡착제로써 장기적으로 이용이 가능함을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(DE2-101)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Kim, Y. S. and Ko, H. S., "Preparation and Characterization of Surface Modified Mesoporous Silicate as CO₂ Adsorbents," *Appl. Chem.*, **9**(2), 297-240(2005).
- 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).
- 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).
- http://www.cdrs.re.kr/webzine/05/sub_03.html.
- Park, H. K., Park, H. J. and Kang, B. S., "Statue of CO₂ Recovery Technology," *DCER Techinfo part I*, **3**(7), 100-113(2004).
- Lee, I. H., Kim, S. I. and Park, J. Y., "Methane Recovery and Carbon Dioxide Stripping by MEA Solution the Autocirculation Bubble Life Column Reactor," *Ind. Chem.*, **18**(3), 239-244(2007).
- Drage, T. C., Smith, K. M., Arenillas, A., Blackman, J. M. and Sanpe, C. E., "Development of Strategies for the Regeneration of Polyethylenimine Based CO₂ Adsorbents," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **51**(1), 112(2006).
- Kim, J. M., "Synthesis and Application of Mesoporous Materials," *Physic and Advanced Technology*, July/August, 12-17(2004).
- Lee, J. W., Shim, W. G. and Moon, H., "Adsorption Equilibrium and Kinetics for Capillary Condensation of Trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48," *Micro. Meso. Mater.*, **73**, 109-119(2004)
- Lee, J. W., Shim, W. G. and Moon, H., "Application of Mesoporous MCM-48 and SBA-15 Materials for the Separation of Biochemicals Dissolved in Aqueous Solution," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 246-251(2004).
- Cho, S. H., "Principle and Application of Adsorbent," Jigumoon-wha Co.(2006).
- Jeon, H. J., "Principle of Catalyst," Hanlimwon Co.(2002).
- Xu, X., Song, C. and Andresen, J. M., "Preparation and Characterization of Novel CO₂ Molecular Basket Adsorbents Based on Polymer-modified Mesoporous Molecular Sieve MCM-41," *Micro. Meso. Mater.*, **62**, 29-45(2003).
- Xu, X., Song, C., Miller, B. G. and Scaroni, A. W., "Adsorption Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas of Natural Gas-fired Boiler by a Novel Nanoporous Molecular Basket Adsorbent," *Fuel process. Tech.*, **86**, 1457-1472(2005).
- Drage, T. C., Arenillas, A., Smith, K. and Snape, C. E., "Comparison of Pre and Post-combustion CO₂ Adsorbent Technologies," *GHGT*, **8**(2006).
- Knofel, C., Descarpentries, J., Benxaouia, A., Zelenak, V., Morinet, S., Llewellyn, P. L. and Hornebecq, V., "Functionalised Micro-/mesoporous Silica for the Adsorption of Carbon Dioxide," *Micro. Meso. Mater.*, **99**, 79-85(2007).
- Jung, H. J., Cha, J. H., Lee, T. J. and Sur, G. S., "A Study on the Polyethylenimine/MCM-41 Composite," *Appl. Chem.*, **7**(2), 471-474 (2003).
- Brunauer, S., Emmett, P. and Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layer," *Arner. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
- Battett, E. P., Joynez, L. G. and Halenda, P. P., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373(1951).
- Vinu, A., Mori, T. and Ariga, K., "New Families of Mesoporous Materials," *Science Tech. Adv. Mater.*, **7**, 753-771(2006).
- Hiyoshi, N., Yogo, K. and Yashima, T., "Adsorption Characteristics of Carbon Dioxide on Organically Functionalized SBA-15," *Micro. Meso. Mater.*, **84**, 357-365(2005).