

다공성 분자체 소재를 이용한 이산화탄소 분리기술 개발



인하대학교 화학공학과

안 화 승

연구개발의 필요성 (1)

- ✓ 2005년 2월 교토의정서 공식발효로 제2차 공약기간(2013-2017) 중 우리나라의 온실가스 저감 의무 부담증가가 예상되고, 2015년에는 2000년보다 온실가스 배출을 13.6%(약 2,400만톤) 줄여야 하며 실질 GNP가 약 6조 7천억원 줄어든 것으로 보고되고 있으므로, 대책마련이 시급함.
- ✓ CCS(carbon capture & storage)의 향후 기후변화 협약관련 중요성이 강조될 것으로 전망됨.
- ✓ 새로운 고 기능성 흡착제의 부상에 따라 이들에 대한 종합적인 평가와 개선에 대한 연구개발이 필요함.
- ✓ 국내에서는 2012년까지 CO₂ 저감 연간 9백만 탄소톤, 경제적 효과 1조 5천억원 그리고 기술수준 세계 5위권 내 진입을 목표로 함.

연구개발의 필요성 (II)

➤ CO₂ 처리 기술별 경제적 파급 효과

중과제	요소기술	시장규모
반응분리 동시공정	반응분리 공정	국내 : 2조원 국외 : 50조원
	나프타 접촉분해	
	합성가스 생산	
미활용 에너지 이용기술	열원 대응 기술	국내 : 13조원 국외 : 60조원
	냉온열 제조 기술	
	에너지 네트워크	
CO ₂ 회수처리	CO ₂ 회수기술	국내 : 14조원 국외 : 570조원
	CO ₂ 처리기술	
	CO ₂ 저장기술	
고온 순산소 연소기술	고온 연소 가열	국내 : 2,500억원 국외 : 125조원
	산소제조 기술	
	고온 재료 기술	

이산화탄소 분리기술 현황

	화학흡수법(아민법)	막분리법	흡착법
원리	<ul style="list-style-type: none"> 아민계 흡수제와 화학반응을 통하여 분리 	<ul style="list-style-type: none"> 투과속도 차이, 선택적 이동, 표면 화산류, 분자류 등에 의하여 분리 	<ul style="list-style-type: none"> 흡착제에 의하여 흡착 후 감압, 가열에 의하여 분리 및 흡착제 재생
장점	<ul style="list-style-type: none"> 상압, 저농도 가스에 적용 대형화가 용이함 	<ul style="list-style-type: none"> 장치가 간단함 소규모 공정에 적용 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 장치가 간단하며, 소규모 발생원에서 화학 흡수법보다 저비용
단점	<ul style="list-style-type: none"> 재생시 과도한 에너지 소요 흡수제 열화 	<ul style="list-style-type: none"> 배가스 중의 고체성분 및 액체성분의 전처리 필요 	<ul style="list-style-type: none"> 흡착제 재생에너지 과다 NO_x, SO_x, H₂O 등 전처리 필요
기술개발 현황	<ul style="list-style-type: none"> 흡수제 열화 해결 흡수능 향상 재생에너지 절감 	<ul style="list-style-type: none"> 내구성 향상 투과속도 향상 선택도 향상 	<ul style="list-style-type: none"> 대형화를 위한 시스템 기술
경제성	<ul style="list-style-type: none"> LOW COST 	<ul style="list-style-type: none"> HIGH COST 	<ul style="list-style-type: none"> MEDIUM COST

개발 목표

- 새롭게 부각되고 있는 다양한 MOF 및 메조탄소질의 이산화탄소 흡착/저장 매체로서의 기능을 기존에 사용하고 있는 대표적 물질과 비교하여 객관적인 물성 평가를 진행할 필요가 있음.
- 기존에 보고된 이산화탄소 흡착/저장 매체의 고압 흡착 성능 평가 실험 최고치에 해당하는 MOF 시료의 경우 상온 35 bar 조건에서 1.47 g CO₂/g 이상, 고효율 메조탄소질 흡착제의 경우 흡착능 0.75 g CO₂/g 이상 수준의 제품을 개발할 필요가 있음.
- 흡착 매질의 상용화 기반연구 (성형과 scale-up) 및 새로운 합성 방법에 기초한 이산화탄소 흡착/저장 매체 개발이 필요함.

연구개발내용

다공성 분자체 소재를 이용한
이산화탄소의 흡착/저장

MOF 구조체

나노세공 실리카 소재

나노세공 탄소

제올라이트
구조체

메조세공 구조체

메조세공 실리카

아민 기능화
메조세공실리카

- 13X
- MCM-36 및
기능화

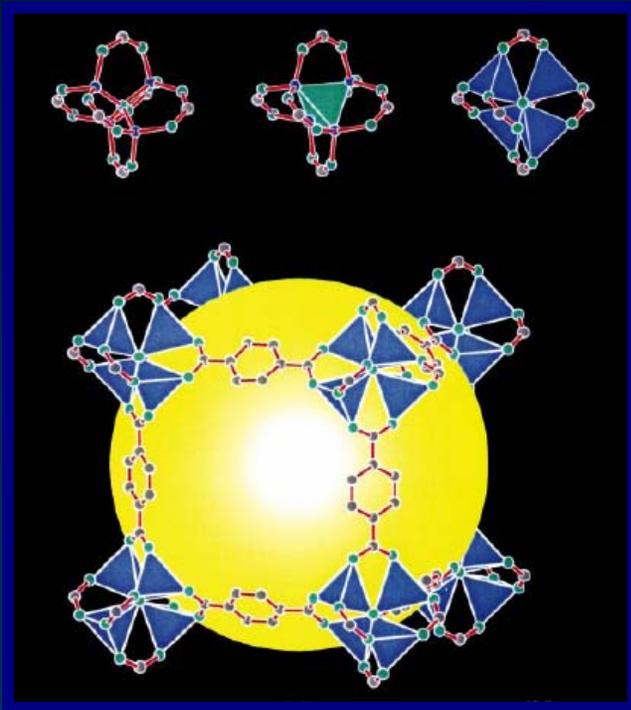
- MCM-41/48,
SBA-1/15,
HMS
- 제올라이트와
메조구조의
복합체

- AMS-1

- CMK-1/2/3/4/5
- 알카리
담지시료

MOF를 이용한 CO₂ 흡착/저장(1)

➤ What is MOF(Metal Organic Framework)?

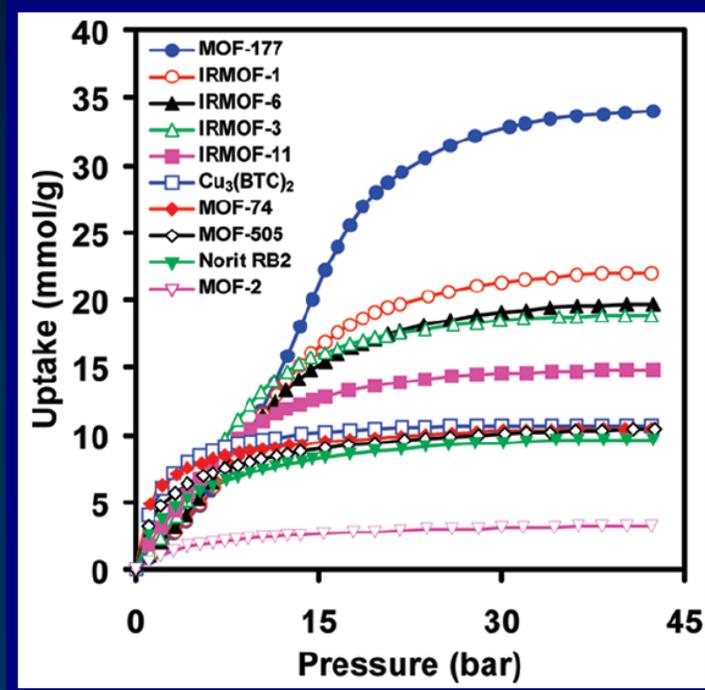


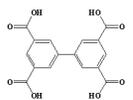
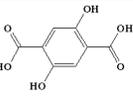
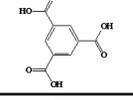
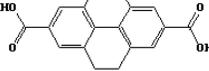
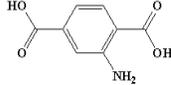
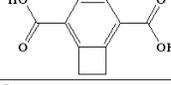
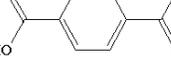
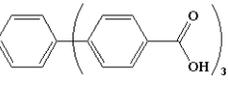
대표적 MOF인 MOF-5 [$Zn_4(O)O_{12}C_6$]

- 전이금속 이온이나 클러스터를 구조물의 꼭지로 하여 이들을 배위결합이 가능한 다양한 유기 리간드로 연결하여 놓은 구조체.
- 다공성 화합물로 작용 가능. 현존하는 가장 비표면적이 큰 물질 중 하나. ($S_A > 5,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 가능.)
- 다양한 유기 리간드와 금속 이온의 사용으로 기공의 구조와 화학적 물성 조절가능.

MOF를 이용한 CO₂ 흡착/저장(II)

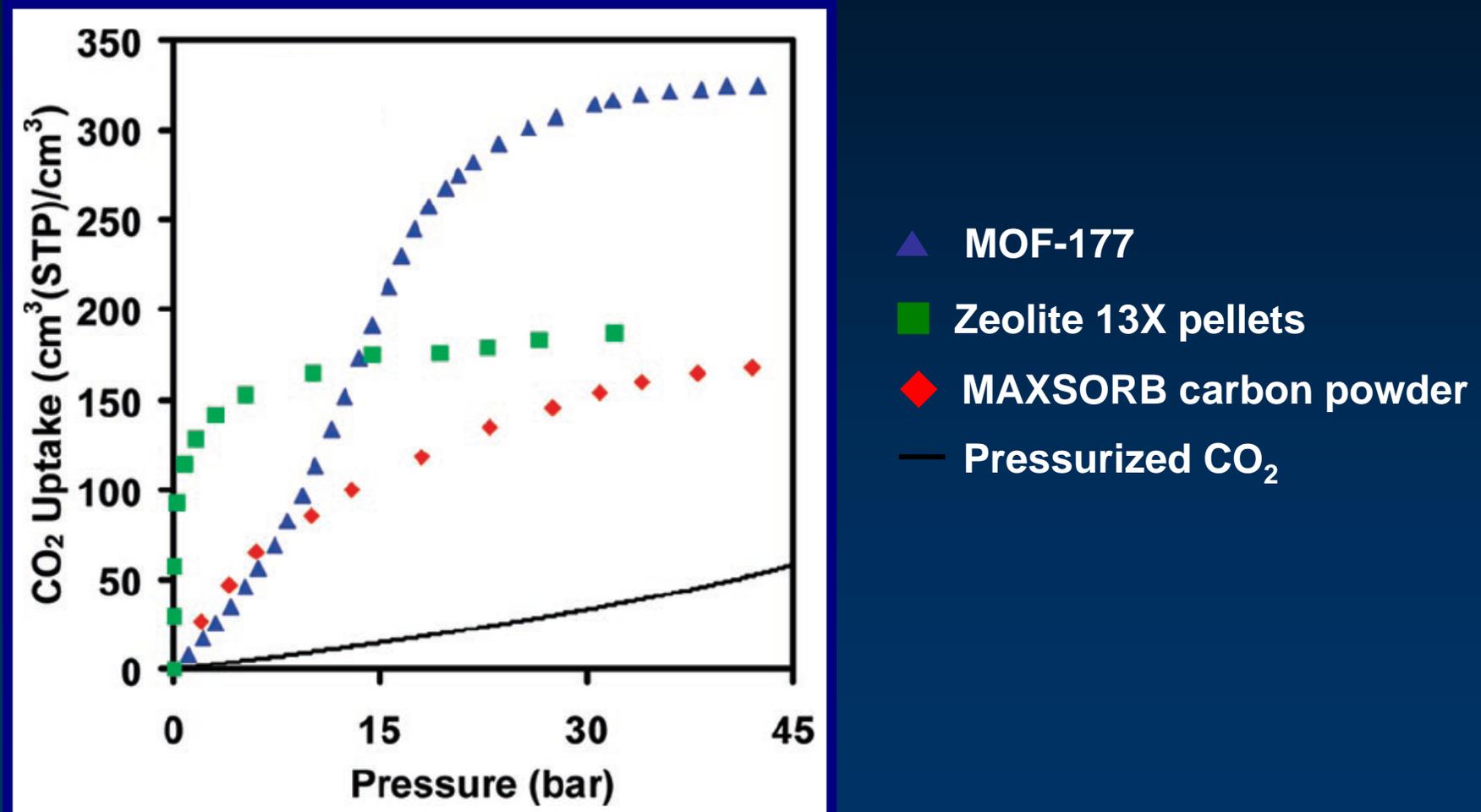
➤ Comparison of the gravimetric CO₂ capacity of MOFs



Compound	Link	Uptake (mmol/g) at 35 bar	No. CO ₂ molecules per f.u.	Surface Area (m ² /g)
MOF-2		3.2	1.5	345
MOF-505		10.2	4.6	1547
MOF-74		10.4	3.4	816
Cu ₃ (BTC) ₂		10.7	6.5	1781
IRMOF-11		14.7	17.0	2096
IRMOF-3		18.7	15.2	2160
IRMOF-6		19.5	16.4	2516
IRMOF-1		21.7	16.7	2833
MOF-177		33.5	38.5	4508

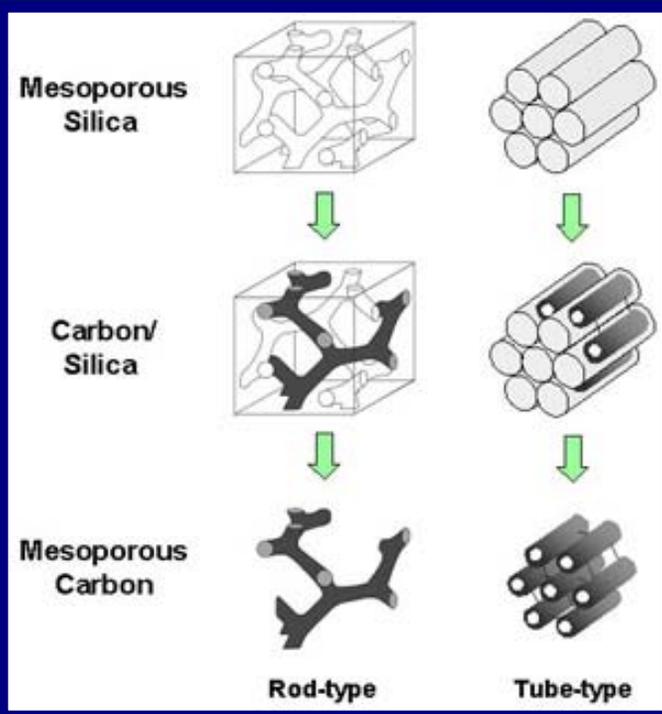
MOF를 이용한 CO₂ 흡착/저장(III)

➤ Comparison of the volumetric CO₂ capacity

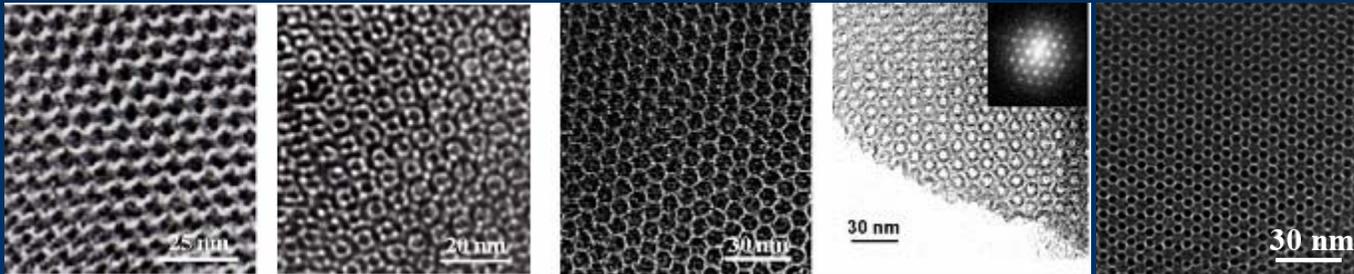


메조세공 탄소를 이용한 CO₂ 흡착/저장

➤ What is mesoporous carbon?

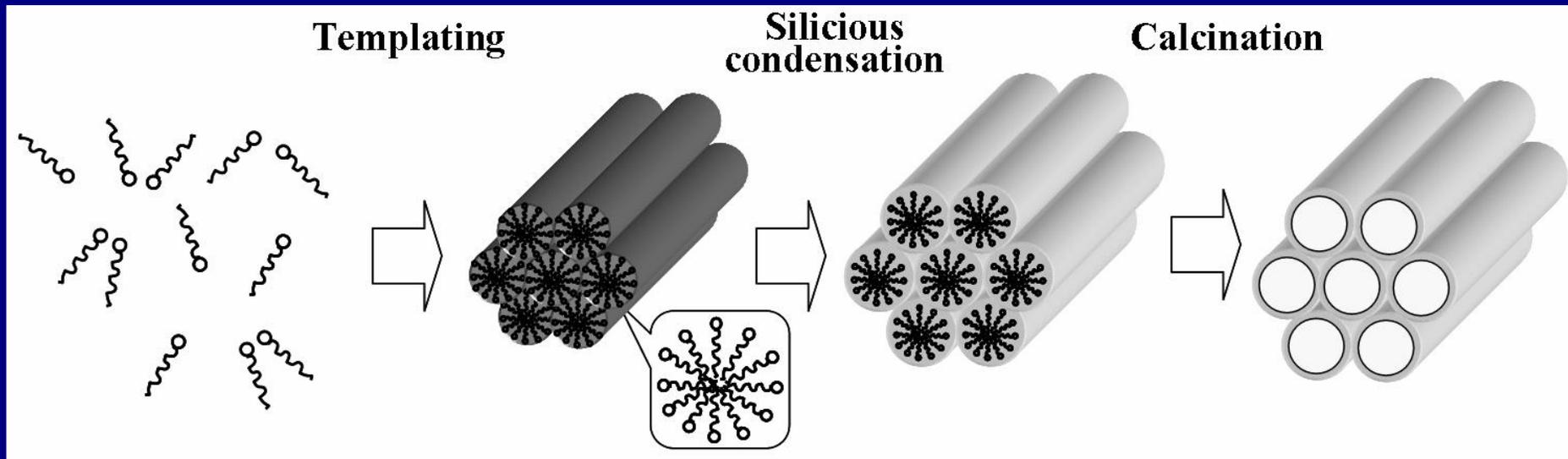


- 메조세공 실리카를 주형 틀로 합성.
- 비표면적 $\approx 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 합성된 제품의 표면 기능화 가능.
- 순수 국내 기술. (KAIST, (주) SK 특허).
- CMK-1/2/3/4/5.



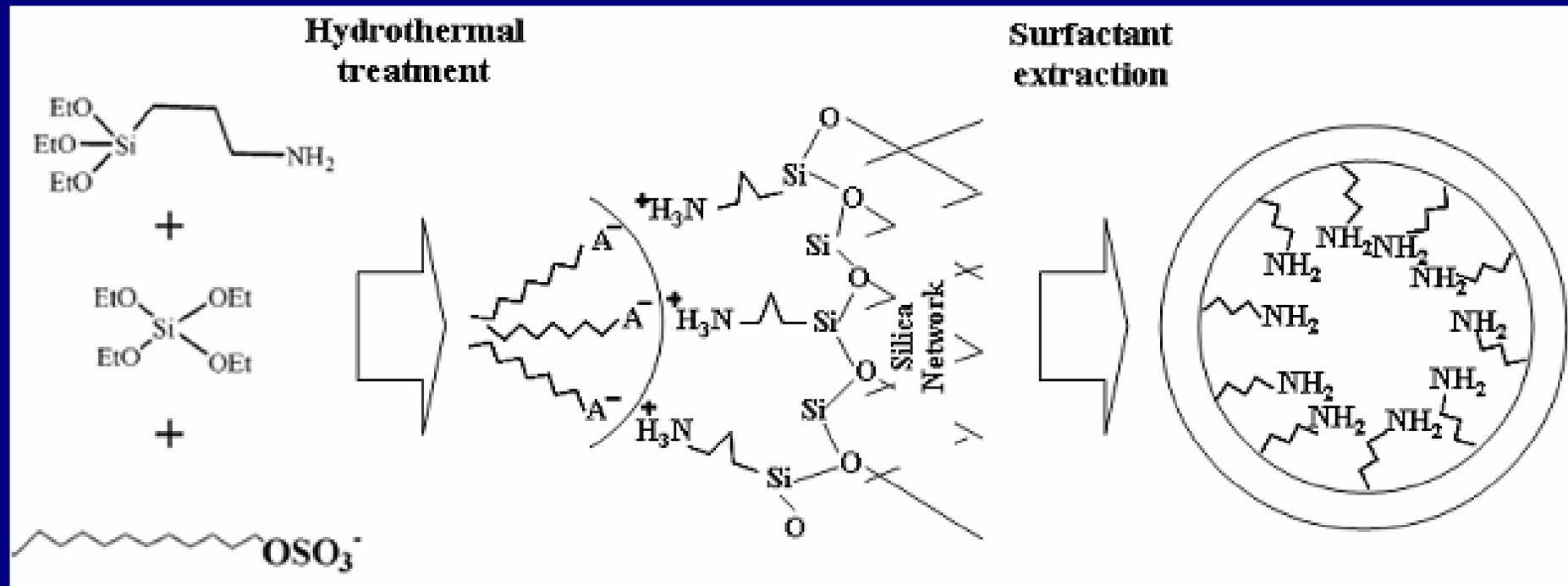
메조실리카를 이용한 CO₂ 흡착/저장 (I)

➤ Synthesis mechanism of mesoporous silica



메조실리카를 이용한 CO₂ 흡착/저장 (II)

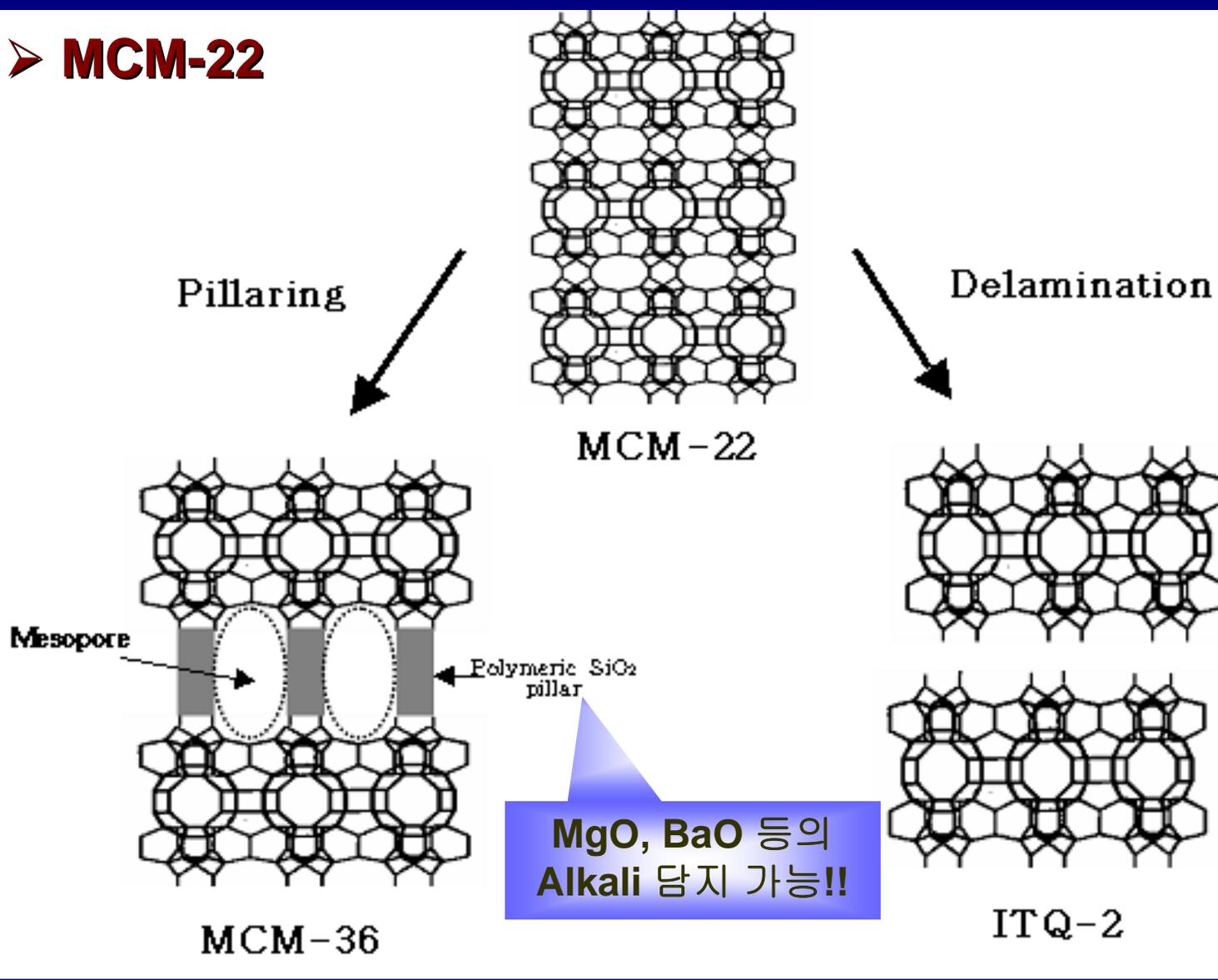
➤ Amine functionalized mesoporous silica *via* anionic surfactant templating



•아민기의 표면 고정화를 통하여 흡착점으로 이용함.

Zeolite 구조체를 이용한 CO₂ 흡착/저장

➤ MCM-22



연구방법 (I)

- 흡착제의 제조 : **solvothermal/hydrothermal synthesis** 및 후처리

Solvothermal
One Step Rxn.



- Digestion bomb
or
- Direct mixing

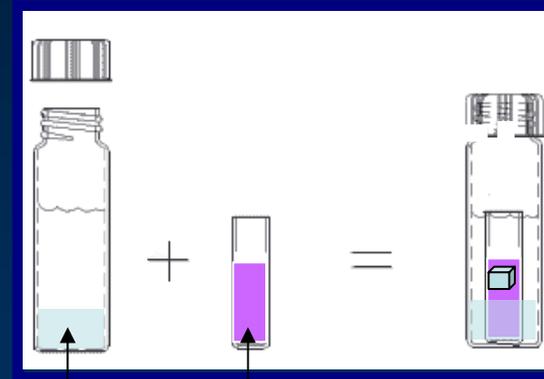
(Organic Linker, L
+
Metal Salt, M)
in Solvents

▲ base
1~2 d. ↓ a week



MOF crystals as products

Base Diffusion



TEA in DMF (M + L) in DMF

연구방법 (II)

- 흡착제의 제조 : 메조카본 제조

메조세공 실리카를 주형틀로 이용하여 기공에 탄소 전구체인 **sucrose**, **furfuryl alcohol**, 페놀 수지 등을 충전하고 탄화시켜서 탄소/실리카 복합체를 만든 후, **HF**나 **NaOH**를 이용하여 실리카 지지체를 제거함으로써 메조세공 탄소체를 합성한다.

- 흡착제의 **post-synthetic treatment**

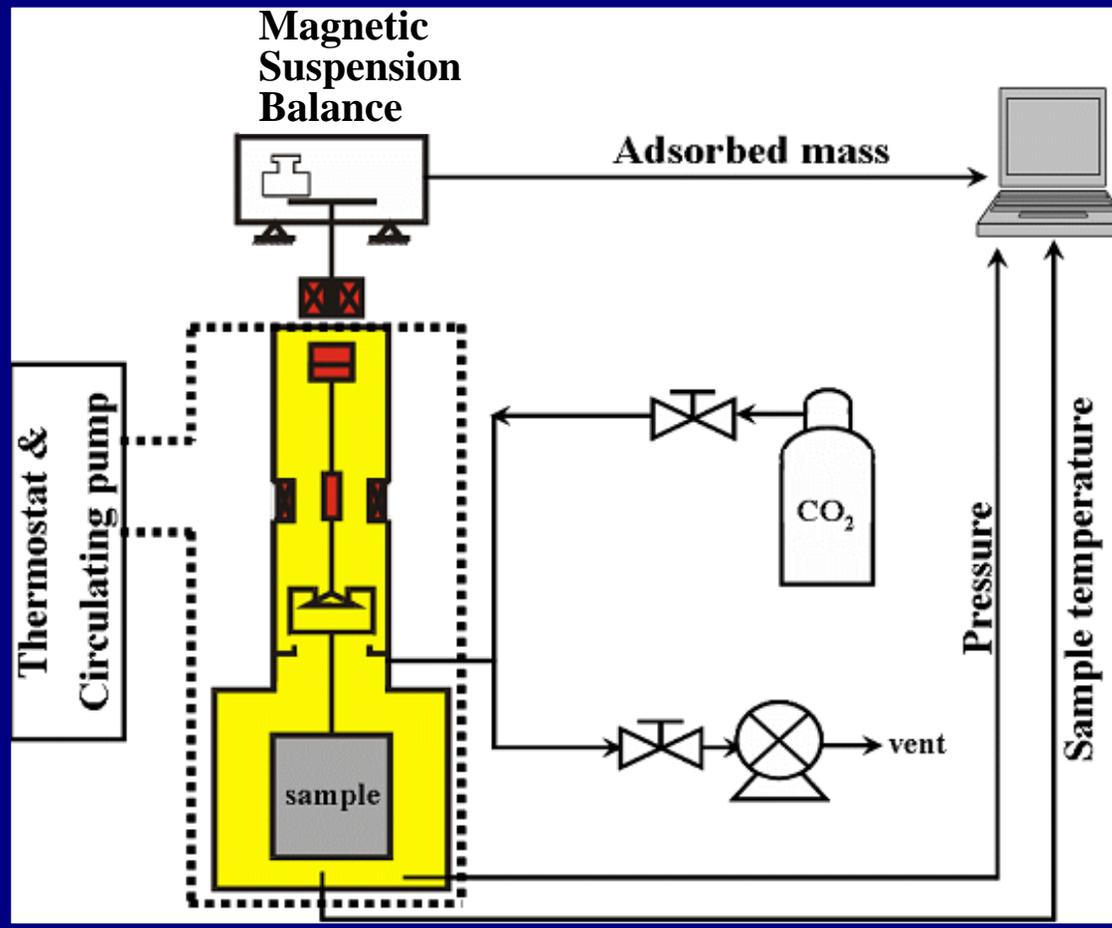
알카리 수산화물이나 아민을 도포시켜 이산화탄소 흡착 활성점으로 이용함.

- 흡착제의 물성평가

합성한 시료의 물성은 **XRD**, **SEM/TEM**, **N₂ adsorption**, **TG/DTA**, **Raman** 분광법을 이용하여 조사하며, 이를 통하여 메조세공의 규칙성, 입자의 형상과 세공의 모양 및 크기 분포, 비표면적, 열에 대한 안정성, 그리고 메조카본의 경우 얼마나 **graphite**에 가까운 소수성을 나타내는지 평가할 수 있다.

연구방법 (III)

- CO₂ 흡착/저장성능의 정량화 : gravimetric analysis



- 흡착등온선 (1-40 기압 , 상온)
- 흡탈착 재생성 (Pressure Swing sorption).
- TGA 기능을 이용한 흡착제의 재생성 분석 (Temperature Swing Analysis).
- 흡/탈착 속도 측정.

연구개발 추진체계

고 기능성 MOF/메조탄소 CO₂ 흡착-저장 매체 개발

이하대 촉매 및 나노물질 연구실

- MOF, 메조카본, 메조실리카/제올라이트 흡착제 제조

- 합성한 흡착제의 물성조사

- 유기기능화 및 alkali/첨가효과

- CO₂ 상온고압 흡착평형 실험

- CO₂ 상압 흡착/탈착 kinetics 실험

메조탄소 합성 및 기능화

MOF 합성 및 구조해석

KAIST 유룡 교수
(메조카본 자문)

미시간대 Yaghi 교수
(MOF 자문)

기술 총괄

상품화 규격 제공

석유화학 및 에너지부문 실용화

기술협력

국책 연구소
MOF/메조카본 성형