

PEI 함침 메조형태 흡착제를 이용한 CO₂ 흡·탈착 성능

박예원, 백일현*, 옥행지, 윤여일, 박정훈, 박소진¹
한국에너지기술연구원 온실가스연구센터, ¹충남대학교
(ihbaek@kier.re.kr*)

Adsorption/desorption characteristic of CO₂ using impregnation polyethylenimine on mesoporous adsorbent

Yewon Park, Ilhyun Baek*, Hangji Ok, Yeoil Yoon, Junghoon Park and Sojin Park¹
Korea Institute of Energy Research, Green House Gas Treatment Research Center,
¹ Chungnam National University
(ihbaek@kier.re.kr*)

서론

대기 중에 이산화탄소의 농도의 증가는 지구온난화를 일으키며 이로 인한 이상기후가 발생하여 생태계에 많은 영향을 미치게 있다. 이에 이산화탄소 농도를 줄이기 위한 수단으로 대체에너지 개발 및 기존의 에너지 시스템을 유지하면서 이산화탄소의 배출을 억제하는 방법과 저탄소 에너지원으로 전환에 대한 연구를 수행하고 있으나, 궁극적으로는 배출된 이산화탄소를 분리·저장하여야 한다. 이산화탄소를 분리하는 방법으로 흡수법, 흡착법, 막분리법, 심냉법, Hybrid법이 있다. 이 중에서 흡착법은 흡착제를 이용하여 연소배가스로부터 이산화탄소를 분리하는 기술로써 이용할 수 있다.¹⁾ 흡착방법에서 흡착제는 공정성능을 좌우하는 중요한 요소로서, 현재 연구되고 있는 개선 흡착제로는 amino polymer 함침에 의한 기질의 표면에 화학적 개질을 하고자 하였다. 표면개질로 DEA (Diethanolamine), TEPAN(tetraethylenepentaamineacrylonitrile), PMMA (poly methylmethacrylate)와 aminppropyltriethoxysialne 와 같은 물질²⁾을 사용하고 있다. 최근에는 PEI와 PEG의 혼합물질을 함침한 MCM-41 흡착제 개발을 Xu 등에 의해 수행되었다.³⁾ 개발된 흡착제는 기존 개발된 흡착제가 가지고 있는 기공제어, 제한된 흡착량 등을 극복할 수 있다는 가능성을 제시하고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 PEI(polyethyleneimine)로 표면 개질한 MCM-41지지체를 제조한 후 이에 대한 이산화탄소 흡착특성을 조사하였다. 흡착제의 표면특성을 조사하기 위해서 X-ray diffraction(XRD)과 scanning electron microscopy(SEM)을 이용하였고, 비표면적과 기공부피를 알아보기 위해 비표면 분석기를 이용하였다. 또한 메조물질에 함침된 PEI의 형태를 알아보기 위하여 FT-IR을 이용하였다. Thermal gravimetric analysis(TGA)를 이용하여 온도별 이산화탄소 흡착능을 살펴보았다.

실험

1. PEI 함침 메조포러스 흡착제 제조

NaOH를 녹인 수용액에 실리카를 80°C에서 교반한다. 여기에 CTABr(Cetyltrimethyl ammoniumbromide)과 암모니아 혼합용액을 혼합한 후 100°C에서 24시간 수열 합성하였다. 합성된 물질은 여과한 후 증류수로 세척하고 100°C 진공에서 건조하였다. 건조된 시료를 550°C에서 8시간 소성하여 최종 생성물을 얻었다. 이렇게 얻어진 MCM-41 지지체의 표면 개질을 위하여 아민기를 가진 PEI(polyethylenimine)를 이용하여 10g의 PEI를 40g의 메탄올에 약 15분 동안 교반 후에 10g의 건조한 MCM-41 지지체를 혼합액에 첨가하여 30분 동안 연속적으로 교반하고 70°C에서 16시간 동안 건조한다.

2. 흡착제 특성 평가

흡착제는 반응조건과 합성조건에 따라 물성 변화 특성을 파악하기 위하여 X-ray Diffractometer, SEM을 사용하였다. 비표면적 측정 장치를 이용하여 비표면적과 기공크기를 얻었고 흡착제는 150°C 질소분위기에서 10시간 탈착하여 H-K 방법으로 기공크기를 계산하였다. 또한 PEI로 함침된 메조기공 흡착제의 이산화탄소 흡착능을 알아보기 위하여 TGA(thermal gravimetric analysis)를 이용하였으며, 모사가스로는 질소를 base로 한 15% 이산화탄소 가스를 사용하였다. 흡착실험은 50°C에서 110°C까지 온도를 10°C 상승시키면서 흡착실험을 수행하였으며, 탈착실험은 흡착실험 후 온도 10°C 상승시키면서 120°C까지 수행하였다.

결과 및 고찰

계면활성제를 구조체로 사용하여 메조포러스한 MCM-41을 합성하였으며, 제조된 흡착제의 특성을 파악하기 위하여 XRD과 SEM으로 분석한 후 그림 1과 그림 2에 나타내었다. 그림.1에서는 지지체에 PEI를 함침 전·후의 큰 피크의 차이는 보이고 있지 않다. 즉, 메조 형태의 MCM-41의 특성인 2~3 theta에서 동일한 피크를 나타내고 있으며, 이는 함침 후에도 지지체의 특성이 변하지 않음을 보이고 있음을 알 수 있다. 그림 2는 함침 전·후의 사진으로 PEI 함침 후 지지체의 표면이 코팅된 모양이 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 PEI가 지지체의 기공에 함침될 경우에 기공의 막을 수 있음을 나타내고 있다. 비표면 측정 장치를 이용하여 PEI를 함침하기 전·후의 비표면적과 기공크기를 측정하였다. 두 흡착제에 잔존하는 가스를 150°C에서 10시간 동안 완전히 탈착시킨 후에 질소가스를 이용하여 흡착제의 흡·탈착을 측정하였으며, BET를 이용하여 비표면적과 H-K 방법을 이용하여 기공크기를 계산하였다. PEI 함침 후에 비표면적은 1419m²/g 에서 116m²/g로, 또한 기공크기도 1.048ml/g에서 0.095ml/g 로 감소하였다. 이는 SEM 사진에서 보는 바와 같이 지지체에 PEI가 함침됨에 따라 기공을 막아 지지체의 비표면적이 감소하고 있음을 알 수 있다.

PEI를 함침 하기 전·후의 온도에 따른 CO₂의 흡탈착 성능을 조사하기 위하여 TGA를 이용하였다. 분석조건으로 N₂ balance 15% CO₂ 를 이용하여 100ml/min 유량으로 온도 범

위는 50℃에서 120℃ 까지 각각 흡착제의 반응성을 측정하였으며, 승온 속도는 10℃/min으로 설정하였다. CO₂와의 반응성을 그림 3. 와 그림 4. 에 나타내었다. 우선 PEI를 함침하지 않은 지지체를 온도를 높여가며 흡착 실험을 한 결과 50℃에서 최대 흡착량을 보이고 있다. PEI를 함침한 흡착제와 지지체와의 비교하기 위해 120℃까지 온도를 높여 실험하였다. 그 결과 PEI를 담지 한 흡착제가 담지하지 않은 것보다 10배 정도 높은 흡착량을 얻을 수 있었고 이러한 결과는 MCM-41 지지체에 PEI가 균일하게 분산되면서 온도가 올라갈수록 기공 안에 담지 된 PEI가 모사가스 중 이산화탄소와의 화학반응에 의하여 분리 능력을 상승시키기 때문이다. 이는 아민 흡수방법을 이용한 배가스 중 이산화탄소를 분리하는 방법과 유사한 방법으로, 건식 방법을 이용하기 때문에 흡수방법에서 발생하는 부수적 문제점을 극복할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그림 5.는 제조된 흡착제의 안정성을 파악하기 위하여 20회 반복 실험한 결과이다. 본 실험에서는 최적 흡착온도인 80℃에서 이산화탄소 흡착과 110℃에서 재생을 반복적으로 20회 수행하였다. 본 실험결과, 반복실험이 증가함에 따라 흡·탈착 성능이 약간 저하됨을 보이다가 10회 이후에는 일정한 흡착과 재생이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

결론

이산화탄소의 흡착량을 향상을 위해 PEI를 함침한 메조기공 분자체인 MCM-41 흡착제를 제조하였다. 함침된 메조기공 분자체는 이산화탄소 흡착량이 증가하였으며, 이는 함침된 아민물질의 화학적 흡수에 의한 단위무게 당 이산화탄소 제거량이 증가하기 때문이다. 이산화탄소 흡착량은 상온에서 온도가 상승됨에 따라 증가되다가 80℃에서 최대에 도달하다가 그 이상의 온도로 상승시킴에 따라 감소하고 있다. 따라서 최적 흡착온도인 80℃에서 20회 반복 흡탈착 실험을 수행한 결과, 반복회수가 증가함에 따라 흡착·탈착 효율이 약간 감소하고 있으나 10회 이후에는 일정함을 나타내었다.

참고문헌

- [1] T.C. Drage, K.M.Smith, A.Arenillas, J.M.Blackman,C.E.Snape Fuel Chem. 2006,51(1),112
- [2] Filbum, T., Weiss, R. A., Helbe, J., Huang, S., Papale, W. Fuel Chem Div preprints 2002;47:61
- [3] Leal, O., Bolivar, C., Ovaless, C., Garcia, J. J., Espidel, Y. Onorganica Chimica Acta 1995;240:183
- [4] H.J.Jung, J.H.Cha,T.J.Lee, G.S.Sur Applied chemistry Vol.7, No.2, 2003, 471-474
- [5] Arenillas, A., Smith, K. M., Drage, T. c., Snape, C. E. Fuel;2005:2204
- [6] Xu, X, Song, C, Andresen, J. M., Miller, B. G. Scaroni, A. W. Microporous Mesoporous Mater 2003;62:29
- [7] Xu. X, Song. C., B.G. Miller, A.W. Scaroni Fuel processing Technology 86(2005) 1457-1472

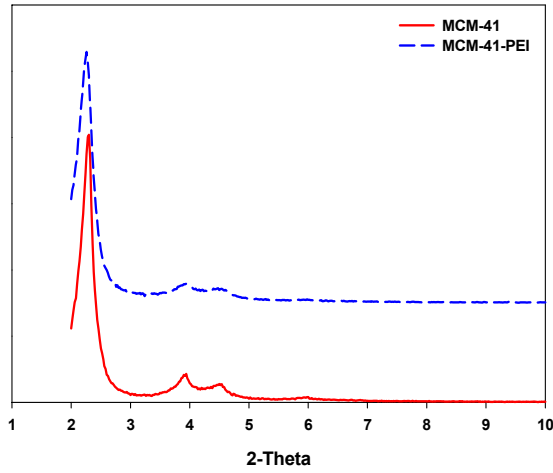


그림1. PEI 함침 전·후 XRD 경향

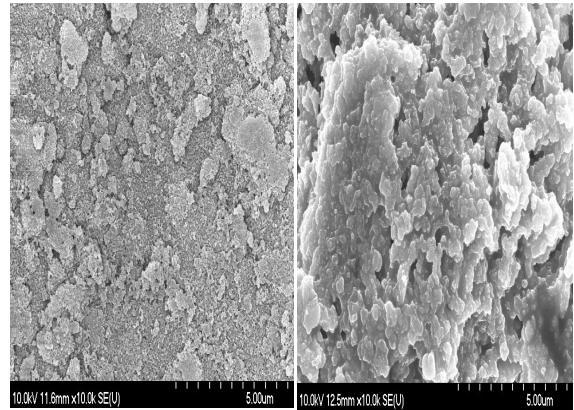


그림2. PEI 함침 전(좌)와 후(우) SEM

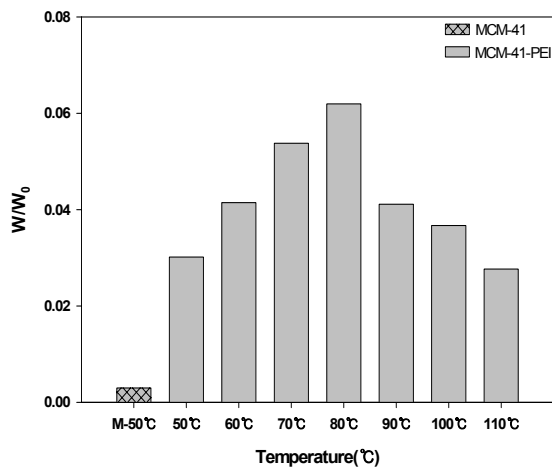


그림3. PEI 함침 전·후 CO₂ 흡착량

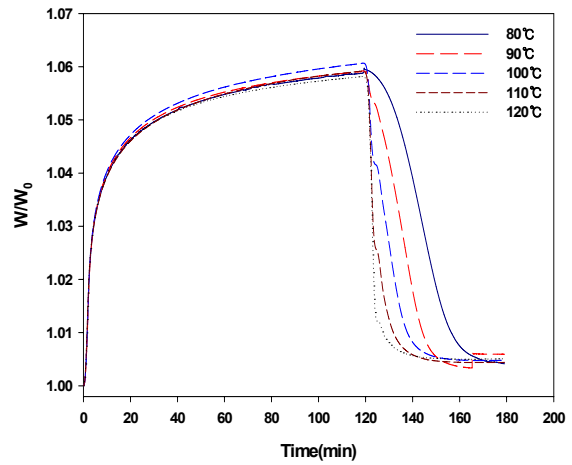


그림 4. 온도별 CO₂ 흡·탈착

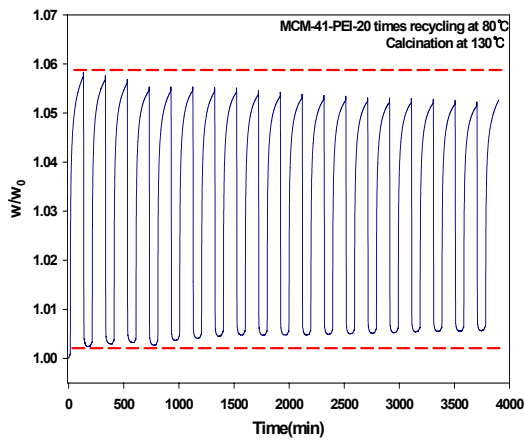


그림 5. 20회 반복 흡·탈착 실험