2024년도 연구보고서
공모과제-01-02

삼척시 탄소배출량 저감을 위한 이산화탄소 포집용 고체흡착제 기술의 적용타당성 연구

2024. 08.

삼척시탄소중립지원센터

환경부 Ministry of Environment
삼척시 SAMCHEOK CITY
시멘트산업사회공헌재단 Cement Industry Social Contribution Foundation
KNU 강원대학교 KANGWON NATIONAL UNIVERSITY

제 출 문

○ 과 제 명 : 삼척시 탄소 배출량 저감을 위한 이산화탄소 포집용 고체 흡착제 기술의 적용 타당성 연구

○ 계약기간 : 2024년 05월 17일 ~ 2024년 08월 16일 (총3개월)

○ 계 약 일 : 2024년 05월 17일

○ 착 수 일 : 2024년 05월 17일

○ 완 료 일 : 2024년 08월 16일

상기와 같이 2024 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업의 최종 연구보고서를 제출합니다.

2024년 08월 16일

소 속 : 한국에너지공과대학교

직 위 : 조교수

성 명 : 김효원 (인/서명)

삼척시탄소중립지원센터장 귀하

요 약 문

Ⅰ. 연구개요

○ 삼척시의 기간 산업인 시멘트 제조사와 석탄화력 발전사에서 당면하고 있는 이산화탄소 저감 및 포집 전략 분석을 통해 이와 직접 연계할 수 있는 탄소 포집 기술 연구과제를 도출하여 삼척시의 탄소중립 달성에 기여함

Ⅱ. 연구의 필요성 및 목적

○ 삼척시는 이산화탄소 배출이 많은 한국남부발전, 삼척블루파워 등 석탄화력발전소와 삼표시멘트, 쌍용C&E 등 시멘트회사가 위치한 전통적인 에너지 공업도시로서, 석탄화력발전과 시멘트에서 발생하는 이산화탄소를 저감할 수 있는 탄소중립기술 도출 및 개발이 필요함

○ 삼척시는 수소 산업 특구 및 예타 사업이 예정된 지역이지만, 탄소중립 정책에 반하지 않는 지역 특화 친환경 수소에너지 생산기술을 보유하고 있지 않아, 향후 삼척시가 수소 생산 및 저장 중심 도시로 발전하는 데에 장애 요인으로 작용할 수 있으므로 친환경 수소에너지생산에 적용이 가능한 이산화탄소 포집 기술이 필요함. 이를 해결하기 위해, 삼척시 산업 맞춤형 탄소 중립 기술을 도출함

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

○ 현재 실제 공정에 적용되고 있는 이산화탄소 포집 제거 공정 기술을 소개하고 이러한 공정에 사용되고 있는 소재들에 대한 특성, 장·단점들을 제시함

○ 흡수법을 이용한 석탄화력발전소 및 시멘트 제조사의 배출 이산화탄소 포집 기술 제안

○ 흡착법을 이용한 석탄화력발전소 및 시멘트 제조사의 배출 이산화탄소 포

집 기술 제안

○ 삼척시에 필요한 이산화탄소 포집용 흡착제 기술 제안

Ⅳ. 연구결과

○ 흡수법을 이용한 이산화탄소 포집 기술 및 흡수제 관련 기술

- 아민계 및 암모니아수를 이용한 이산화탄소 흡수 공정의 현재 기술 수준 및 실증 예를 제시, 삼척시 석탄화력발전소 및 시멘트제조사에 최적화된 소재 및 공정 선택 기준을 제시함

○ 흡착법을 이용한 이산화탄소 포집 기술 및 흡착제 관련 기술

- 물리적 흡착 공정 및 화학적 흡착 공정의 종류 및 장단점을 소개하고 이산화탄소 흡착 공정 선택 조건을 제시함
- 물리적 흡착 공정에 필요한 소재들의 특성을 제시하고 이를 기준으로 소재 선택 조건을 제시
- 화학적 흡착 공정에 필요한 소재들의 특성을 제시하고 이를 기준으로 소재 선택 조건을 제시

○ 이산화탄소 흡착 공정에 필수적인 신규 다가 아민 흡착제 제조 기술

- 삼척시에 소재 시멘트제조사 및 석탄화력발전사의 이산화탄소 포집 공정 효율을 개선시킬 수 있는 신규 다가 아민 고체 흡착 소재 기술을 제시함

Ⅴ. 연구결과의 활용계획

○ 본 과제에서 제시한 기술들은 삼척시 소재 탄소 다배출 기업체인 시멘트제조사 및 석탄화력발전사의 이산화탄소 포집 공정 효율 개선을 달성하여 향후 삼척시 탄소중립 목표 달성에 기여할 것임

【목 차】

제1장 연구개요 ---------- 1

제2장 연구의 필요성 및 목적 ---------- 2

2.1. 연구의 필요성 ---------- 2

2.2. 연구의 목적 ---------- 2

제3장 연구의 내용 및 범위 ---------- 3

3.1. 연구의 목표 ---------- 3

3.2. 연구의 범위 ---------- 3

제4장 연구결과 ---------- 4

4.1. 이산화탄소 포집 기술 연구의 필요성 ---------- 4

4.2. 국내 이산화탄소 포집 현황 ---------- 5

4.3. 이산화탄소 분리 포집 공정 적용 위치 ---------- 6

4.4. 이산화탄소 분리 포집 공정 ---------- 8

4.5. 흡착제 ---------- 14

4.6. 다가 아민 고체 흡착제 ---------- 20

4.7. 직접 공기 포집 공정 ---------- 31

4.8. 이산화탄소 포집을 위한 신규 다가 아민 화합물 합성과 이를 이용한 고체 흡착제 기술 개발 ---------- 35

제5장 연구결과의 활용계획 ---------- 38

5.1. 연구성과 활용방안 ---------- 38

5.2. 연구수행 기대 및 파급효과 ---------- 38

참고문헌 ---------- 39

【표 목 차】

<표 1> 산업분야별 CO_2 배출원 및 배출농도, 배출공정 ····· 4
<표 2> 국내 흡수 포집 파일럿 및 상용플랜트 ····· 10
<표 3> 국내 흡착 포집 파일럿 및 상용플랜트 ····· 12
<표 4> 국내 막분리 포집기술 기술개발 사례 ····· 13
<표 5> 이산화탄소 분리 공정의 장단점 ····· 14
<표 6> 국내외에서 진행된 흡착제 연구 성과 ····· 20

【그림목차】

<그림 1> 이산화탄소 포집 공정 적용 모식도 ····· 7
<그림 2> 물리 흡수법과 화학 흡수법 ····· 8
<그림 3> 메조다공성 실리카 기능화에 사용되는 아미노 실란 및 아민기를 포함한 고분자 ····· 19
<그림 4> 산화 안정성이 높은 CO_2 흡착제의 합성 ····· 24
<그림 5> PEI/SiO2와 EB-PEI/SiO_2의 CO_2 흡착–탈착 특성과 산화 안정성 비교 ····· 26
<그림 6> 가스 조성이 흡착제의 산화적 분해에 미치는 영향 ····· 28
<그림 7> 흡착제의 장기 산화 안정성 ····· 29
<그림 8> 대표적인 MCF의 제조 방법 및 구조 ····· 33
<그림 9> 대표적인 무기물 지지체인 SBA, MCM의 제조 방법 및 구조 ····· 34
<그림 10> 대표적인 폴리에틸렌이미드(Polyethylenimine(PEI))의 구조 및 공급사 ····· 36
<그림 11> 폴리에틸렌이미드(Polyethylenimine(PEI) 대체 신규 다관능 아민 화합물과 실리카 지지체에 결합된 구조 ····· 37
<그림 12> PEI 대체 신규 다관능 아민 화합물과 실리카 지지체에 결합된 흡착제가 충진된 고정형 이산화탄소 흡착 공정용 카드리지 모식도 ····· 37

제1장. 연구개요

본 연구는 ‘삼척시 탄소 배출량 저감을 위한 이산화탄소 포집용 고체 흡착제 기술의 적용 타당성 연구’로서 삼척시 관내 화력발전소 및 시멘트산업에서 배출되는 이산화탄소를 제거하는데 적합한 이산화탄소 포집 관련 기술을 조사하고 이를 바탕으로 삼척시에 특화된 이산화탄소 포집용 흡착 공정 및 흡착제 기술들을 제안하였다. 삼척시는 이산화탄소 배출이 많은 한국남부발전, 삼척블루파워 등 석탄화력발전소와 삼표시멘트, 쌍용C&E 등 시멘트회사가 위치한 전통적인 에너지 공업 도시이다. 따라서 석탄화력발전과 시멘트회사에서 발생하는 이산화탄소를 저감할 수 있는 이산화탄소 포집기술의 도출 및 개발이 필요한 실정이다.

본 연구를 통해 도출된 삼척시 탄소 배출량 저감을 위한 이산화탄소 포집용 고체 흡착제 기술의 타당성 연구는 (1) 현재 실제 공정에 적용되고 있는 이산화탄소 포집 제거 공정 기술을 소개하고 이러한 공정에 사용되고 있는 소재들에 대한 특성, 장・단점들, (2) 흡수법을 이용한 석탄화력발전소 및 시멘트 제조사의 배출 이산화탄소 포집 기술들 (3) 흡착법을 이용한 석탄화력발전소 및 시멘트 제조사의 배출 이산화탄소 포집 기술들 (4) 삼척시에 필요한 이산화탄소 포집용 흡착제 기술 제안 차세대 고체 소재 기반 이산화탄소 포집 기술을 제시하였다. 이 연구보고서가 삼척시 특화 탄소중립을 위한 이산화탄소 포집 기술 과제들을 발굴하는데 도움이 되길 기대한다.

제2장. 연구의 필요성 및 목적

2.1. 연구의 필요성

「삼척시 기간산업 이산화탄소 포집을 통힌 탄소배출 저감 기술 개발 필요」

탄소중립은 더 이상 거스를 수 없는 글로벌 질서로 대두되고 있는 상황이나, 우리나라는 탄소중심의 에너지 집약적 산업구조를 가지고 있어 달성이 쉽지 않은 도전적 목표이다. 특히 산업분야는 그간 탄소저감을 위한 효율향상 중심의 기술개발에 집중해 왔으나, 이제는 과거와 전혀 다른 근본적인 새로운 공정 개발이 필요한 상황에 이르렀다.

삼척시는 이산화탄소 배출이 많은 한국남부발전, 삼척블루파워 등 석탄화력발전소와 삼표시멘트, 쌍용C&E 등 시멘트회사가 위치한 전통적인 에너지 다소비 도시이면서도 탄소 다배출 도시이다. 따라서 이산화탄소 배출 저감이나 포집에 대한 기술없이는 삼척시가 탄소중립을 달성하는 것은 요원하므로, 탄소중립을 위해 현재의 기술과 산업공정을 뛰어넘는 획기적인 기술이 필요하며, 따라서 삼척시에도 석탄화력발전과 시멘트회사에서 발생하는 이산화탄소를 저감할 수 있는 탄소중립 기술의 도출 및 개발이 필요한 실정이다.

2.2. 연구의 목적

「삼척시 기간산업인 시멘트 및 석탄화력발전 공정 맞춤형 이산화탄소 포집 기술 도출」

삼척시의 기간 산업인 시멘트 및 석탄화력발전을 분석하고 이와 직접 연계할 수 있는 이산화탄소 포집 기술 및 관련 소재 기술 연구과제를 도출함으로써 삼척시의 에너지 패러다임 전환촉진을 통한 탄소중립 달성에 기여하고자 한다.

제3장. 연구의 내용 및 범위

3.1. 연구의 목표

- 삼척시의 기간 산업인 시멘트 및 석탄화력발전을 분석하고 이와 직접 연계할 수 있는 이산화탄소 포집 기술 및 관련 소재 기술 연구과제를 도출하기 위해서 실제 적용이 가능한 이산화탄소 분리 포집 공정 기술을 소개하고 이를 근거로 삼척시 소재 시멘트 제조사 및 석탄화력발전소에 적합한 이산화탄소 분리 포집 공정을 선택할 수 있는 기준 근거 제시

3.2. 연구의 범위

- 현재 실제 공정에 적용되고 있는 이산화탄소 포집 제거 공정 기술을 소개하고 이러한 공정에 사용되고 있는 소재들에 대한 특성, 장・단점들을 제시함
- 흡수법을 이용한 석탄화력발전소 및 시멘트 제조사의 배출 이산화탄소 포집 기술 제안
- 흡착법을 이용한 석탄화력발전소 및 시멘트 제조사의 배출 이산화탄소 포집 기술 제안
- 국내외 아민기를 포함한 고체 이산화탄소 포집소재 및 이를 이용한 CCS 기술을 조사하고, 삼척시 석탄화력발전소의 배가스 조성에 최적화된 소재 및 공정을 제시함
- 삼척시에 필요한 이산화탄소 포집용 흡착제 기술 제안

제4장. 연구결과

4.1. 이산화탄소 포집 기술 연구의 필요성

화석연료의 사용으로 온실가스가 발생하고 이로 인한 기후 위기가 심각해짐에 따라 전 세계적으로 온실가스 감축을 위한 노력을 진행 중이다. 교토의정서, 파리기후협약, 지구온난화 1.5도 특별보고서 등을 통해 기후 위기 대응을 위한 노력을 시작했다. ‘2050 탄소중립’을 선언하여 탈탄소 경제를 위해 에너지 패러다임을 변화시키고자 하며 수소에너지의 역할이 강조되었다. 우리 정부는 2019년 1월 ‘수소경제 활성화 로드맵’을 발표하며 수소 인프라 및 충전소 구축 방안, 기술개발 로드맵 등을 발표하며 수소 생태계 조성을 진행 중이다. 탄소중립을 위한 행동으로 ‘넷-제로(Net Zero)’가 있다. 인간의 활동에 의한 온실가스 배출을 줄이고자 온실가스를 흡수하거나 제거하여 배출되는 탄소와 제거되는 탄소량을 같게 하여 순 배출량 0이 되게 하는 것이다.

정부는 탄소중립을 위해 ‘2050 탄소중립 추진 전략’을 마련하고 △경제구조 저탄소화, △저탄소 산업생태계 조성, △탄소중립 사회로의 공정 전환 3대 정책 방향과 △탄소중립 제도 기반 강화 전략을 추진하고 있다. 이 중 △저탄소 산업생태계 조성에서 그린수소 적극 활성화하여 2050 수소에너지 전체의 80% 이상을 그린수소로 전환하고 이산화탄소 포집(CCUS) 기술 등 혁신 기술을 개발하고자 하며 △탄소중립 제도적 기반 강화 부문에서 CCUS, 에너지 효율 극대화, 태양전지 등 탄소중립을 위한 핵심기술 개발을 집중적으로 지원할 예정임을 발표했다. 화석연료 발전 중심의 전력공급 체계를 재생에너지와 그린수소 중심으로 전환하고 이산화탄소 포집(CCUS) 기술 등을 적극적으로 활용하여 전력 부문의 탄소중립 실천을 계획 중이다.

<표 1> 산업분야별 CO_2 배출원 및 배출농도, 배출공정

배출원	조성	CO_2 배출량(백만 톤/년)
석탄화력발전	14% CO_2, 5% O_2, 81% N_2	203
LNG 화력발전	4% CO_2, 15% O_2, 81% N_2	61
철강산업	20~23% CO_2, CO, O_2, N_2, H_2	118
시멘트산업	18~20% CO_2, 10% O_2, 70% N_2	36
정유/석유화학산업	5~50% CO_2, O_2, H_2, CO, N_2, C_nH_m	71
블루수소 생산	23% CO_2, 3% O_2, 74% N_2	

이산화탄소 포집/저장/활용(Carbon capture and storage, utilization: CCUS)는 화석연료를 사용하는 발전소, 제철소, 시멘트공장 등과 같이 대량으로 CO_2를 배출하는 배출원으로부터 CO_2가 대기 중으로 배출되기 전에 포집(Capture)하여 대기로 방출시키지 않도록 회수하고 수송한 후 지하의 안전한 지층에 저장(Storage)하여 대기로부터 분리하고 추후 활용(Utilization)하는 기술을 의미한다. CO_2가 대기로 배출되기 전에 포집한 후 경제 성장을 저해하지 않으며 탄소의 대기 배출을 제어하며 화석연료를 지속적으로 사용하는 것이다. 석탄발전소의 연간 CO_2 배출량은 203백만 톤 수준으로 가장 많은 CO_2를 배출하는 분야이지만, 연소 배가스의 CO_2 농도가 낮아 포집 비용이 높기 때문에 CCUS 보급을 확대하기 위해 포집 비용 감소가 필수적이다.

4.2. 국내 이산화탄소 포집 현황

2050 탄소중립을 위해 화력발전소나 제철, 시멘트 등의 산업에서 발생한 이산화탄소를 대기 중에 방출하는 것이 아닌 포집하여 저장하는 기술에 대한 시범 사업을 진행 중이다. 앞서 설명한 4가지 방법 중 가장 기술 성숙도가 높고 상용화된 것은 흡수법이다. 국내에서 한국전력공사는 온실가스 배출을 줄이기 위해 대규모 설비에 적용할 수 있는 포집 기술을 개발하였다.

한국전력공사는 한국중부발전 보령화력본부에 국내 최대 규모인 10MW 습식 이산화탄소 포집 실증 플랜트를 설치해 공동 운영하고 있다. 습식 이산화탄소 포집제 중 한국전력연구원이 개발한 ‘Kosol’을 이용하였다. 보령화력발전소에 설치된 ‘10MW급 습식 이산화탄소 포집 실증플랜트’는 연간 약 7만톤(1일 200톤 이상)의 이산화탄소를 포집하는 규모다. 이산화탄소 습식 흡수제와 에너지 저소비형 공정을 적용해 90% 이상의 이산화탄소를 포집하였고 에너지 소비량은 40% 이상 감소시켰다. 2019년 9월부터 2020년 11월까지 1만 5000시간 장기 연속운전을 통해 장기 운전 신뢰성을 입증했다. 향후 국내 대규모 CCS 통합 실증 사업으로 연간 100만~300만톤의 이산화탄소를 감축할 예정이다.

한국전력공사는 두산중공업과 ‘Kosol’의 기술이전 계약을 체결했다. 두산중공업은 창원시와 공동으로 ‘액화수소 플랜트 구축 사업’에 Kosol을 적용하여 국내 최초로 블루수소를 생산・공급할 예정이다. 블루수소는 액화천연가스(LNG) 등 화석연료를 이용해 수소를 생산하고 생산과정에서 발생하는 이산화탄소를 포집, 분리해 저장하고 활용하는 친환경 수소이다. 천연가스를 개질해 수소를 생산하기 위해서는 천연가스와 고온의 수증기를 반응시켜 수소와 CO_2를 만들게 되는데, 이 과정에서 다량의 CO_2가 발생한다. 수소 1

톤을 생산하는 과정에서 10톤의 CO_2가 발생하기 때문에 온실가스 감축을 위해서는 CO_2 포집이 필요하다.[1)]

또 다른 예시로, 하동화력발전소에서 건식 이산화탄소 포집 기술을 통해 배가스로 배출되는 이산화탄소를 고체 흡수제를 이용하여 제거한다. 포집되는 CO_2 용량은 180 톤 CO_2/day이다. 고체 흡수제를 연속적으로 순환시키며 이산화탄소를 빠르게 흡수하고(흡수반응), 열을 가해 고농도로 이산화탄소를 분리(재생반응)해야 한다. 한전전력연구원이 개발한 이산화탄소 건식 흡수제는 탄산칼륨(또는 탄산나트륨)을 기반으로 만들어진 구형의 고체 분말(평균 입자크기: 80~120㎛)로 석탄화력발전의 배가스에 포함된 이산화탄소를 선택적으로 흡수한다. 고체 흡수제는 저가의 탄산칼륨(2,000원/kg)으로 제조해 생산 단가를 낮췄으며 분무 건조법(Spray drying)을 이용해 연간 200만톤 이상의 대량 생산이 가능하다. 해당 건식의 고체 흡수제는 6초 이내에 이산화탄소와 반응하고 순환과정에서의 입자간 마모 손실률이 5% 이하로 상용 유동층 공정용 촉매와 비교해 우수한 성능이 확인됐다. 한국남부발전 하동화력본부에 10MW급 이산화탄소 포집 플랜트를 누적 약 10,000시간의 누적 운전 및 1500시간 연속운전, 6개월 장기운영을 완료했다. 고체 흡수제 120톤이 사용됐으며, 운전 결과 발전소의 배가스로부터 80% 이상의 이산화탄소를 제거했다.[2)]

한국전력공사는 동서발전, 남동발전, 중부발전, 서부발전, 남부발전 등과 함께 ‘습식 아민 CO_2 포집·압축 액화 파일럿 플랜트’ 건설에 착수했다. 전력연구원은 동서발전 울산발전본부 내 제4복합발전소와 연계해 건설하는 습식 아민 CO_2 포집·압축 액화 플랜트 건설을 통해 하루 10톤의 CO_2를 포집할 수 있다. 전력연구원은 2021년부터 ‘LNG 발전의 연소 후 습식 CO_2 포집 기술 개발 및 격상 설계’의 정부 과제를 주관하여 전력연구원은 동서발전 울산발전본부 내 제4복합발전소와 연계해 건설하는 습식 아민 CO_2 포집-압축액화 파일럿 플랜트 설계안을 도출했다. 가스복합발전의 탄소 포집 실증설비 건설을 위해 전력연구원은 핵심기술인 흡수제를 개발하고, 포집 공정을 최적화할 계획이다.[3)]

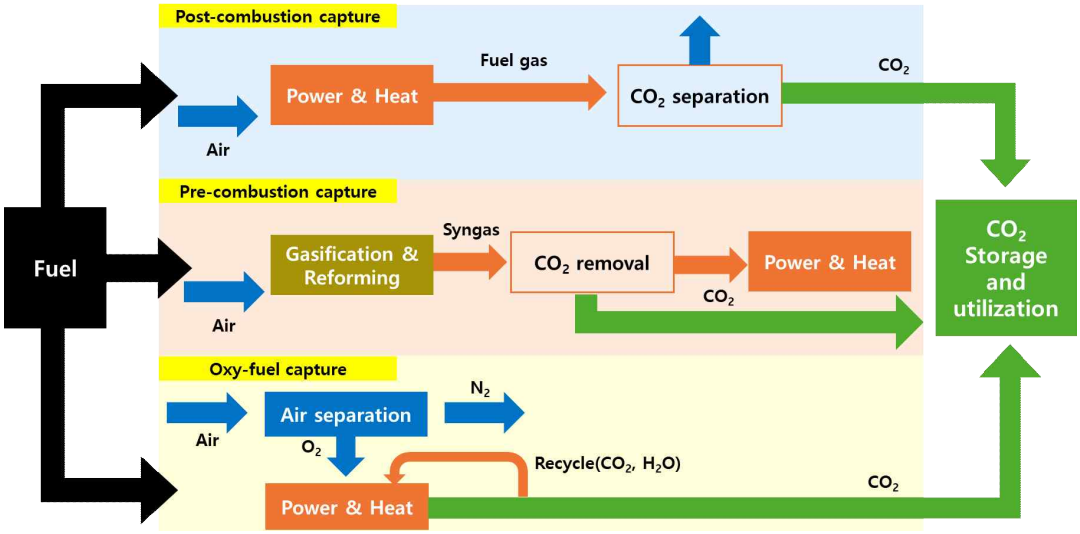
4.3. 이산화탄소 포집 공정 적용 위치

CO_2 포집은 화석연료 연소 시 발생하는 혼합가스에서 이산화탄소를 분리하여 일정한 용기나 시설에 모으는 것으로 이산화탄소 포집 공정 적용 위치나 분리 대상 가스 혼합물의 종류에 따라 (1) 연소 후 포집 기술(Post-combustion technology), (2) 연소 전 포집 기

1) https://www.kepri.re.kr:20808/board/news_data/1088; https://www.energydaily.co.kr/news/ar
2) https://www.epj.co.kr/news/articleView.html?idxno=13915
3) https://kie.keei.re.kr/cop/bbs/selectBoardArticle.do?bbsId=BBSMSTR_BBBBBBBBBBBB&nttId=3167 &bbsTyCode=BBST01 &bbsAttrbCode=BBSA02&authFlag=Y&pageIndex=1&clsDate=&searchCnd=&searchWrd=&sortOrder=

술(Pre-combution technology), (3) 순산소 연소 기술(Oxy-fuel combustion technology)로 구분된다.

연소 후 포집 기술은 화석연료의 연소 후 배출되는 배가스에 포함된 CO_2를 선택적으로 포집하여 고농도의 CO_2를 회수하는 기술로, 화석연료 연소공정을 거친 후 발생하는 배가스 내에 포함된 이산화탄소와 질소를 분리하는 기술이다. 기존의 석탄, 석유, 가스 화력 발전소에 적용 가능하다. 흡수법(Absorption), 흡착법(Adsorption), 막분리(Membrane), 심냉법(Cryogenic) 등 다양한 기술을 활용하여 분리할 수 있다.



<그림 1> 이산화탄소 포집 공정 적용 모식도

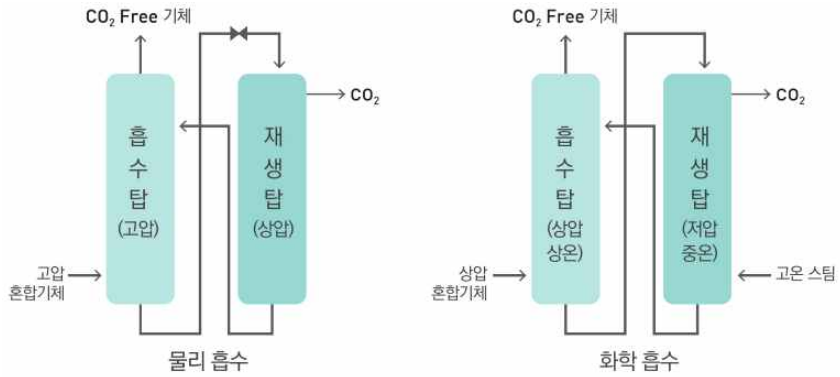
연소 전 포집 기술은 연료를 산소와 반응시켜 합성가스를 제조하는 공정에서 발생하는 CO_2를 포집함으로써 수소를 생산하고, 연소 과정에 수소를 연료로 활용하는 기술이다. 한편 순산소 연소는 연료 연소에 공기 분리기를 이용해 공기를 주입하여 산소와 질소로 분리하여 순수한 산소를 이용함으로써 연소 배가스의 대부분이 CO_2와 수분으로 구성되어 추가적인 CO_2 포집 설비가 필요 없는 기술이다. 연소 배가스 및 공정 가스 내 CO_2 농도와 함께 압력 및 온도가 포집 기술의 선정에 중요한 역할을 하며 분리 공정에서 CO_2의 분압과 온도가 CO_2 분리 효율에 직접적인 영향을 준다. 연소 배가스에 포함된 황산화물과 질소산화물 및 수분 등은 흡수제, 흡착제 및 막분리와 같은 분리 매체의 성능에 영향을 주므로 CO_2 포집 공정의 선정은 중요한 영향인자로 고려해야 한다.[4)]

4) 관계부처 합동, 탄소중립·녹생성장 국가전략 및 제1차 국가 기본계획 요약, 2023, https://www.korea.kr/special/policyCurationView.do?newsId=148881562 ; 한국에너지기술연구원, CCUS 심층 투자 분석 보고서, 2021

4.4. 이산화탄소 분리 포집 공정

4.4.1. 흡수법(absorption)

흡수법은 CO_2가 기체 용해도 차이나 액상 흡수제와 CO_2 사이의 산-염기중화반응을 활용하여 기체 내 포함된 CO_2를 액체 쪽으로 분리하는 기술이다. CO_2가 대량으로 발생하는 곳에 적용하여 사용 가능하다. CO_2가 대량으로 발생하는 화력발전소, 제철소, 시멘트사업장, 석유화학플랜트 등의 시설에서 사용가능하다. 습식 포집 기술은 물리 흡수법 또는 화학 흡수법을 활용하며, 적합한 포집 기술 선정을 위해 'CO_2가 포함된 기체의 온도, 압력, CO_2 농도, CO_2를 제외한 혼합기체 성분의 경제적 가치' 등을 고려해야 한다.



<그림 2> 물리 흡수법과 화학 흡수법

물리 흡수법은 분압차로 CO_2를 분리하는 공정으로 흡착제를 활용하여 작동하는 압력순환식 흡착 공정(Pressure swing adsorption, PSA)과 유사한 공정으로 연속운전이 가능하다. 화학 흡수법은 기체의 압력보다는 액상 흡수제와 CO_2 사이의 화학반응으로 분리하는 공정으로 연소 후 포집 기술 중 가장 기술 성숙도와 적용 가능성이 높다. 고체 흡착제를 활용하여 온도로 작동시키는 온도순환식 흡착(TSA, Temperature swing adsorption) 공정과 유사한 공정을 구성하여 연속 운전 가능하다. 화학흡수법은 연소 후 CO_2 포집기술 중 가장 상용화에 근접하고 있으며, 알카놀아민 흡수제를 이용한 기술은 간단한 공정 구성과 저렴한 흡수제 가격으로 쉽게 공정 격상이 가능하다. 물리화학 흡수법은 화학 흡수제를 이용하면서 물리 흡수법을 혼합한 방법으로 알칼리 탄산염 계열 흡수제들이 이용되는 화학 메커니즘이다. CO_2와 화학반응이 가능한 흡수제[주로 Alkanoamine계통; MEA (Monoethanolamine)]를 이용하여 CO_2를 화학 흡수시킨 후, 탈기(Stripping) 과정을 통해

CO_2를 회수하는 공정으로 일반적으로 CO_2의 부분압이 낮은 경우에 유리하며 에너지 소모가 많다고 알려져 있다. 국내 화력발전소에서 알카놀 아민류를 사용한 Pilot plant가 가동 중이나 알카놀 아민류가 고가인 점과 본 기술 적용 시 에너지 소비가 과다하다는 문제점 등이 제기되어 지속적인 성능 개선과 원가 절감이 필요한 상황이다. 사용되는 화학흡수제로는 주로 알카놀 아민류인 MEA(Monoethanolamine, $H_2NCH_2CH_2OH$), DEA(Diethanolamine, $HN(CH_2CH_2OH)_2$)가 15~30% 농도로 물 등에 희석되어 사용되며 MEA와 CO_2의 화학흡수 반응식은 다음과 같다.

$$CO_2 + 2MEA \Leftrightarrow MEACOO^- + MEA^+$$

약산성인 CO_2를 약염기성 유기용매 즉, sulfolane, propylene carbonate, methanol 등을 이용, CO_2를 물리적으로 용해하여 흡수하는 방법으로 물을 용매로 쓰는 방법 등의 다양한 용매제를 활용한 방법이 개발되고 있다. 많이 사용되는 용매로는 Selexol(주성분: Dimethyl ethers of polyethylene glycol), Rectisol(주성분: methanol), Purisol(주성분: n-methyl-2-pyrolidone) 등이 있다.

<표 2> 국내 흡수 포집 파일럿 및 상용플랜트

분리소재	공정특징	적용분야	규모	성능		수행기관
				지표	수치	
아민계	KOSOL	석탄화력	10MW (180t-CO_2/d)	생산 CO_2 순도(%)	99	전력연(특허) DL E&C(실시)
				재생열(GJ/t-CO_2)	2.5~2.6	
	MAB	석탄화력	0.5MW (10t-CO_2/d)	생산 CO_2 순도(%)	99	에너지연(운전) 서강대(공정) 경희대(소재) KCRC(특허)
				재생열(GJ/t-CO_2)	2.2~2.4	
$K_2CO_3^+$ 아민계	KIERSOL	석탄화력, 시멘트	0.5MW (10t-CO_2/d)	생산 CO_2 순도(%)	99	에너지연(특허) SCT Eng.(실시) SK MR(실시)
				재생열(GJ/t-CO_2)	2.2~2.4	
암모니아수	가압 재생	석탄발전 배가스	0.03MW (10t-CO_2/d)	생산 CO_2 순도(%)	99.9	에너지연
				재생열(GJ/t-CO_2)	2.7	
	상압 재생	제철소	0.5MW (10t-CO_2/d)	생산 CO_2 순도(%)	99	포항산업과학원
				재생열(GJ/t-CO_2)	2.2~2.4	

아민계 흡수제는 발전 배가스 중의 저농도 CO_2(12~17%)를 처리하기에 매우 용이한 기술이다. 흡수탑에서 발전 배가스 중의 CO_2를 선택적으로 포집하고 재생탑에서 이를 분리시켜 고순도의 CO_2를 얻을 수 있다. 그러나 흡수법을 이용한 연소후 CO_2 포집기술은 다른 포집기술과 마찬가지로 공정 운전에 있어서 많은 에너지가 소비되며, 발전효율의 약 10%가 저하된다. 따라서 에너지 소비가 낮고 고효율 CO_2 흡수제의 개발 및 포집 공정 단계에서 에너지 소비를 낮추어 CO_2 포집 설비에서 발생하는 발전효율의 저하를 최소화하기 위해 활발한 연구 활동을 하고 있다. 흡수제의 부식도를 측정하였으며 BSU(Bench Scale Unit) 및 0.1MW급 Test bed를 진행하여 성능 평가를 진행했다. 전력연구원이 개발한 아민계 습식 흡수제인 'Kosol'은 석탄화력발전소에서 사용되며 0.1MW급 CO_2 포집 Test bed(처리용량: 2tonCO_2/day)를 구축하였고, 10MW급 CO_2 포집 Pilot Plant(처리용량: 200tonCO_2/day)를 구축함으로써 대규모 CO_2 포집성능시험을 위한 기반을 구축했다. 흡수

제는 흡착 성능과 이산화탄소 흡수/탈거 능력, 부식 및 열화에 대한 내구성을 가져야 한다. 기존 상용흡수제인 MEA(Monoethanolamine)과 Kosol-4, Kosol-5와 성능 비교를 진행해 보았다. 보령화력발전소에서 1만 5000시간 연속운전 달성 및 산업체 활용이 가능한 99.9% 순도의 CO_2 공급이 가능할 것으로 보고된다. 현재 Kosol-6까지 개발된 상태이며, 90% 이상의 CO_2 제거율, 재생 에너지는 2.3GJ/ton-CO_2 이하로 보고되고, 민자 발전소와 연계하여 20MW급 포집기술 사업화를 추진 중이다.

서강대와 한국에너지기술연구원에서 공동개발한 MAB 공정의 경우 저수계 흡수제 기술로서, 재생에너지를 2.0GJ/ton-CO_2까지 낮출 수 있어서 세계 최고 수준인 일본 Mitsubishi의 2.4GJ/ton-CO_2를 넘어선 것으로 보고된다. 이 기술은 ㈜씨이테크를 통해 사업화될 예정이다. 2.0 내지 2.16GJ/ton-CO_2의 재생에너지를 달성한 것으로 알려져 있으며, 적용처에 따라 MAB-N, MAB-E로 제품이 세분화되어 있다. 안정화된 폴리아민 수용액에 비아민계(Non-amine chemical, NAC), 물의 혼합물로 흡수제의 증발, 변성 등에 내구성 높게 제작했다.

한국에너지기술연구원의 KIEROSOL 기술은 흡수제 및 재가열기의 개선을 통한 재가열기에서 투입되는 에너지가 2.2GJ/ton-CO_2인 것으로 보고됐다. 해당 공정을 SK머티리얼즈 등 기업에 이전하여 사업화 기반을 마련하였으며, 적용 배가스에 따라 KIEROSOL-N(가스발전), KIEROSOL-C(석탄발전, 시멘트), KIEROSOL-B(바이오가스) 등으로 기술을 세분화하여 공급하고 있다.

포항산업과학연구원에서 암모니아수를 이용한 흡수제를 제작했다. 암모니아수를 이용하기 때문에 흡수제 재생을 위해 필요한 온도가 낮아서 중저온의 폐열을 활용할 수 있는 장점이 있다. 해당 기술을 통해 포집한 CO_2를 드라이아이스 원료로 활용하고자 했으며 포스코 포항제철소에 설치 및 운영을 진행했다.

4.4.2. 흡착법(absorption)

흡착법은 연소 배가스에 포함된 CO_2를 고체 입자를 이용하여 선택적으로 포집하는 기술로 화학 흡착법과 물리 흡착법으로 구분할 수 있다. 화학 흡착법은 연소 배가스로부터 CO_2를 반응기에서 선택적으로 반응시켜 포집하고 고체 입자를 재생 반응기로 보내 CO_2를 고농도로 회수하는 기술이다. 물리 흡착법은 연소 배가스 중에서 CO_2를 선택적으로 흡착하는 고체 입자(제올라이트, 활성탄, MOF 등)를 사용하여 CO_2를 분리하는 방법으로 압력순환식 흡착(PSA, Pressure swing adsorption)과 온도 순환식 흡착(TSA, Temperature swing adsorption)으로 구분된다. 화학 흡착법은 고체 입자를 연속적으로 사용하여, 연소

배가스로부터 CO_2를 흡수 반응기에서 선택적으로 반응시켜 포집하고 이 고체 입자를 재생 반응기로 보내 CO_2를 고농도로 회수하는 기술이다. 알칼리 금속을 주성분으로 하는 건식 포집기술은 다음의 반응을 통해 흡수반응과 재생반응이 이루어진다.

$$M_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) = 2MHCO_3(s)$$

PSA 공정은 에너지 소모가 적으나 비정상상태(Unsteady-state)로 운전되기 때문에 운전변수들이 어떻게 변화하는지를 예측하기 어렵다. 또한, CO_2 탈착 속도가 매우 느리기 때문에 이를 개선하기 위해 흡착/탈착 속도, 높은 흡착 용량, 높은 선택도를 갖는 재생 가능하면서도 경제적인 PSA 공정에서 사용가능한 흡착제 개발이 필요하다. TSA 공정은 고온, 고압에서 운전되는 경우 CO_2 분리에 효과적으로 이용가능하나 흡착층의 온도를 올려 탈착 분리하는 공정 사이클이 수 시간대로 길고 PSA에 비해 상대적으로 많은 양의 흡착제가 필요하다.

연소 배가스에 포함된 수분과 함께 흡수반응이 일어나기 때문에 흡수 반응기 전단에서 배연가스 중 수분을 응축할 필요가 없고(폐수 발생이 없고), 친환경적 물질인 Na_2CO_3 또는 K_2CO_3를 사용한다는 장점이 있으나, 재생에 필요한 에너지가 다소 높다는 단점이 존재한다. 액체 흡수제와 비교했을 때, 흡수제는 CO_2를 흡수한 후, 탈기하는 과정에서 많은 에너지가 소모되는데, 이러한 단점을 극복할 수 있으며, 부식성과 불안정성 및 낮은 흡수능을 극복하기 위해 연구개발 중이다. 이러한 건식 흡착제를 사용한다면, 액상에서 CO_2를 탈기하는데 필요한 비용을 절감할 수 있다.

<표 3> 국내 흡착 포집 파일럿 및 상용플랜트

분리소재	공정특징	적용분야	규모	성능		수행기관
				지표	수치	
K_2CO_3 기반	유동층 공정	석탄화력	10MW (150t-CO_2/d)	생산 CO_2 순도(%)	99.9	에너지연(공정) 전력연(소재)
				CO_2 제거율(%)	80	
				재생열(GJ/t-CO_2)	4.4	
제올라이트 기반	VSA 공정	석탄발전 배가스	110Nm^3/h	생산 CO_2 순도(%)	99	에너지연
				CO_2 제거율(%)	90	
				재생열(GJ/t-CO_2)	0.6	

국내에서는 대표적으로 한국에너지연구원과 전력연구원이 협업하여 하동화력발전소를 대상으로 세계 최대 규모의 10MW급 건식 포집 공정을 실증하였다. 흡착 기술은 흡수 기술에 비해 폐수 발생에 대한 문제가 없고 2300시간 동안 80% 수준의 CO_2 제거율로 연속 운전을 완료했다. 탄산칼륨 기반의 고체 흡수제는 저가로 생산이 가능하며 분무건조법을 이용하여 대량제조법을 확보했다. 그러나 재생에 필요한 에너지가 높고 재생으로 인한 마모 현상을 겪으며 포집한 CO_2의 고순도화 등 공정 운영에 해결해야 할 부분이 존재한다.

4.4.3. 막분리법(Memebrane)

막분리법은 연소 전후 과정에서 CO_2를 선택적으로 투과시키는 분리막을 이용하여 CO_2를 포집하는 기술이다. 소재는 유기막(고분자막; Polyphenylene oxide(PPO), Polyenthylene oxide(PEO), Polyamide(PI) Polysufones)이나 무기막(금속 또는 세라믹 막) 또는 액막 등 각각의 단일 소재만을 사용하는 분리막 이외에도 고분자 기지에 세라믹 충진물을 포함하는 혼합기지 분리막, 기체 이동을 용이하게 하는 이동자를 포함하는 촉진소송막 등이 존재한다. 분리막 소재의 성능은 CO_2와 타 기체 성분과의 선택도(Selectivity)와 일정 시간 동안 분리막을 지나가는 유량을 나타내는 투과도(Performance)에 의존한다. 선택도와 투과도는 상호 보완적인 관계로 투과도가 높아지면 선택도가 낮아지므로 기술적으로 동시 향상이 어려운 특성이 존재한다. 국내에서는 전력연구원과 아스트로마가 공동연구를 통해 당진화력을 대상으로 1MW급 막분리공정을 실증하였고, 포집 성능(포집률 90%, 포집 농도 95% 이상)을 확인했다. 막분리 기술은 에너지 소모와 운영비가 적고, 소규모 설비로 구축할 수 있다는 장점이 있으나, 높은 초기 투자비 및 낮은 선택도를 가지며 다양한 원인들[이산화탄소의 산성, 고압 환경, 급격한 공정 온도 변화, 황화수소(H2S), 수증기, 질소산화물(NOx)등의 화학적 오염물, 산화성 물질 등]로 인한 분리막의 열화로 내구성이 감소한다. 이에 따라 CO_2 투과도 및 선택도를 높이고 열화를 보완하기 위한 다양한 연구를 진행 중이다. 현재 실용화가능한 영역의 분리성능을 가지는 막소재가 현존하지 않는다.

<표 4> 국내 막분리 포집기술 기술개발 사례

분리소재	공정특징	적용분야	규모	성능		수행기관
				지표	수치	
고분자막	4단 분리막	바이오가스 정제	100Nm^3/h	생산 CO_2 순도(%)	95	화학연
				메탄회수율(%)	98	

4.4.4. 심냉법(Cryogenic)

심냉법은 연소 배가스에서 가압 후 냉각하여 CO_2를 액화 분리한다. 고농도의 CO_2를 함유한 배가스에서 CO_2를 정제하기 위해 이용하나 농도가 낮은 경우에는 경제성이 떨어진다. 대량생산이 용이하고 액체 상태로 제품을 얻을 수 있다. 그러나 냉각 가압에 많은 에너지가 소요되고 연소 배가스는 CO_2의 농도와 압력이 낮아 추가적인 변환이 필요하다.

<표 5> 이산화탄소 분리 공정의 장단점

Technology	흡수(Absorption)	흡착(Adsorption)	막분리(Membrane)	심냉법(Cryogenic)
장점	• 대용량, 저농도/고농도 CO_2 처리 용이 • 저렴한 비용	• 고농도 CO_2 처리 용이 • 저렴한 비용-흡착제 재생 및 재사용 가능 • 간단한 장치	• 고농도 CO_2처리 용이 • 짧은 시간 및 낮은 에너지 • 저농도 기체 처리 용이 • 간단한 장치	• 대용량, 고농도 CO_2 처리 용이 • 대기압에서 작동 가능 • 액체 CO_2 생산 • 독성 화학 물질 불필요
단점	• 대용량, 저농도/고농도 CO_2 처리 용이 • 저렴한 비용	• 흡착을 위한 높은 압력과 재생을 위한 온도로 인해 높은 에너지 필요 → 에너지 소비 과다 • 흡착제 재생으로 인해 흡착제의 빠른 분해 및 교체 • 대용량 처리 어려움	• 낮은 CO_2 선택성 • CO_2 농도 20% 미만일시 작동이 저하 • 고온에 적합하지 않음 • 복잡한 공정으로 인한 고비용	• 냉각으로 인한 높은 에너지 요구 → 에너지 소비 과다 • 저농도 CO_2 공급 시 비경제적 • 필수적 수분 제거

출처 : GTC, 국내 CCU 최신 기술개발 동향과 미래 전망, 2022 ; 스마트 테크브릿지, CO_2 포집제 중소기업기술로드맵 CCUS, 2022~2024 ; 위정호, 김정인, 송인승, 송보윤, 최경식, 국내 전력 발전 및 산업 부문에서 탄소 포집 및 저장(CCS) 기술을 이용한 이산화탄소 배출 저감, 2008

4.5. 흡착제

흡착은 높은 이산화탄소 포집 용량과 선택성을 보이며 처리가 편리하고 경제적이며 공정이 타 분리 방법에 비해 단순하다. 높은 비표면적과 열 안정성을 가지며 흡수제에 비해 수분에 대한 민감도가 떨어진다. 또한, 고체 흡착제이기에 장비의 부식이 없어 습식 흡수제의 단점을 보완하고 있다. 기존 흡수제의 아민은 O_2 balance에서 분해되거나 고에

너지가 소모되고, 불순물에 의한 아민 손실로 인해 경제성이 떨어진다. 이러한 문제점 해결을 위해 Silica gel, Zeolite 등에 아민류를 화학결합시키거나 물리적 결합으로 흡착제를 제조한다. 흡착법은 CO_2가 물리적 상호작용이나 화학적 결합을 통해 고체 흡착제 물질과 접촉할 때 발생하는 표면의 포집 방법이다. 물리 흡착은 고체 표면의 원자들과 반데르발스 힘을 통해 상호작용하여 발생한다. 화학 흡착은 공유결합이나 지지체 내부 채널에 함침시켜 화학적으로 반응하는 현상이다. 흡착제의 단점은 낮은 분압 조건에서 흡착 용량과 선택성 측면에서 높은 성능이 나오지 않는다는 것이며 수분이 존재하는 경우 성능은 저하된다. 수분은 활성 부위를 차지하거나 안정성을 손상시킨다. 흡착제는 높은 포집 용량을 나타내지만 흡/탈착 재생 사이클을 반복하면 아민이 침출되어 안정성이 떨어진다. 저비용의 높은 흡착력을 가지며 위의 단점을 극복한 흡착제를 적절한 지지체 선정과 기능화를 통해 제조하고자 한다.

4.5.1. 물리적 흡착제

가스상에서 확산하는 분자가 고체 표면에서 발생하는 힘으로 유지될 때 흡착이 발생한다. 흡착 능력이 우수해야 하며 고체의 CO_2 흡착제는 빠르고 쉽게 흡/탈착을 할 수 있어야 한다. 또한, 이산화탄소 선택성이 높아야 하고 연도 가스 흐름에서 수분이나 불순물에 대한 내성, 재생 용이성, 반복되는 흡/탈착 주기에 대한 안전성, 기계적/열적 안정성을 갖춰야 한다.

흡착제의 종류로는 (1) 금속-유기 골격 구조체(MOFs), (2) 탄소 기반 흡착제인 활성탄소(AC)나 탄소나노튜브(CNT), (3) 제올라이트(Zeolites), (4) 실리카 구조체가 있다. 이들은 각기 다른 장단점과 특성을 가진다.

4.5.1.1. 금속-유기 골격 구조체(MOFs)

MOF는 SBU(Secondary building units)와 Linker로 이루어진 다공성 물질로 기체의 포집 및 분리, 촉매, 센서 등 다양하게 활용 가능하다. MOFs는 기공의 내부를 기능화하여 특정한 물성의 부여가 가능한 소재이다. 하이브리드 다공성 재료의 한 종류인 MOFs는 제올라이트 13X 및 활성탄과 같은 타 흡착제와 유사하거나 더 우수한 CO_2 흡착 용량을 가진다. 다공성 재료의 CO_2 흡착 메커니즘을 이해하는 것이 중요하며 이러한 재료는 개방형 금속 부위(Open metal site), 초미세 다공성(Ultra-microporosity) 및 유연한 프레임워크(Flexible framework)의 특징을 가진다. 일반적으로 1,000m^2/g 이상의 표면적을 가진 경우

가 많으며 합성 조건과 금속 및 유기 물질의 조성에 따라 다양할 수 있다. 기공 크기, 골격 유연성, 비표면적이 넓고 구조적 특성으로 인해 이산화탄소 흡착 능력에 있어 탁월한 성능을 보인다. 구체적으로 설명하면, 결합 각도, 흡착 부위, 분자 동역학, 수분 안정성, 분해 메커니즘 및 스윙 효과와 같은 CO_2와의 특정 상호 작용을 요약하는 것을 목표로 한다. 그러나 높은 흡착량을 위해서는 고압의 조건이 필요하기에 경제성이 부족하며 낮은 기계적/열적 안정성과 화학적 내구성, 고온에서 혼합 배가스 중 이산화탄소를 흡착하는 실제 공정에 적용하기 어렵다고 여겨진다. 제올라이트 13X나 활성탄소는 MOFs보다 저렴하지만 CO_2 포집 후 재생을 위해 높은 에너지가 요구된다. MOFs는 설계를 통해 물리화학적 특성을 조절하고 에너지 비용이 낮다.

4.5.1.2. 탄소기반 흡착제 (CBM, Carbon based material)

CBM에 포함되는 활성탄소(AC)나 탄소나노튜브(CNT)는 광범위한 CO_2 흡착에 효율적이며 높은 비표면적을 가지고 빠른 흡착 및 탈착 동역학과 편리한 흡착 및 탈착 온도 범위, 뛰어난 재생 안정성의 특성을 가진다. 또한, 제조 공정 및 활성화 방법에 따라 차이가 있으며 비교적 저렴한 소재로 대량생산이 가능하다. 유연한 표면 화학성, 제어가능한 기공 구조를 가진 높은 다공성, 낮은 밀도, 재생 시 낮은 에너지, 많은 사이클 반복 시 충분한 전기 전도도와 높은 표면적, 소수성인 성질을 가졌으나 표면에 기능기가 없어 이산화탄소와의 인력이 약해 낮은 이산화탄소 흡착능과 선택도를 보인다. 이는 산, 염기, 염과 같은 화학물질을 이용해 처리하여 표면적을 늘리고 반응성기를 추가할 수 있다. 최근 다양한 CBM의 개발로 그래핀(Graphene), 탄소나노튜브(CNT), 다원소 도핑 탄소 및 탄소 구조의 도핑 금속과 같은 다양한 소재가 보고되었다. 따라서 탄소재료의 많은 표면 활성 부위와 3차원(3D) 다공성 질감은 다양한 화합물의 효율적인 흡착 및 확산을 용이하게 한다. 그러나 수분과 NOx, SOx 같은 불순물에 의해 흡착 용량이 감소하고 기계적 안정성이 낮아 마모 현상을 겪을 수 있다.

4.5.1.3. 제올라이트

제올라이트는 높은 결정성과 많은 표면적을 가진 3차원(3D) 미세 다공성 구조를 가진 알루미노실리케이트이다. 빠른 흡착 역학과 높은 흡착 용량을 나타내고 AC와 같이 재생성도 뛰어나다. 제올라이트의 흡착 효율은 주로 크기, 전하 밀도, 다공성 구조 내 양이온의 화학 조성에 영향을 받는다. CO_2 흡착 시 Si/Al 비율이 증가한다. 그러나 수분에 대한

내성이 약해 H_2O가 먼저 흡착되어 CO_2 포집을 방해하여 선택성이 낮은 공정상 불리함을 가지고 있다.

4.5.1.4. 실리카 구조체

실리카 구조체는 높은 표면적, 높은 기공 부피, 조절 가능한 기공 크기 및 우수한 열적 및 기계적 안정성을 가지며 실리카의 구조 및 표면 처리 방법에 따라 특성이 달라진다. 가장 저렴하지만 각기 다른 형태와 순도에 따라 가격 변동이 진행된다. 메조다공성 실리카에는 MCM, SBA-n, KIT-n, AMS 계열이 포함된다. 메조다공성 실리카는 균일한 기공의 크기와 분포를 갖고 높은 표면적 및 우수한 열 안정성과 같은 고유한 특성을 가지며 많은 실라놀 그룹을 가진다. 실라놀 그룹은 이산화탄소와 결합하는 유기 아민류를 지탱하는 기능을 가지고 있어 아민류 함침을 잘 일어나도록 한다. 물리 흡착에서 CO_2 분자는 반데르발스 상호작용과 극성-극성 상호 작용을 통해 기공 벽에 부착된다.[5)]

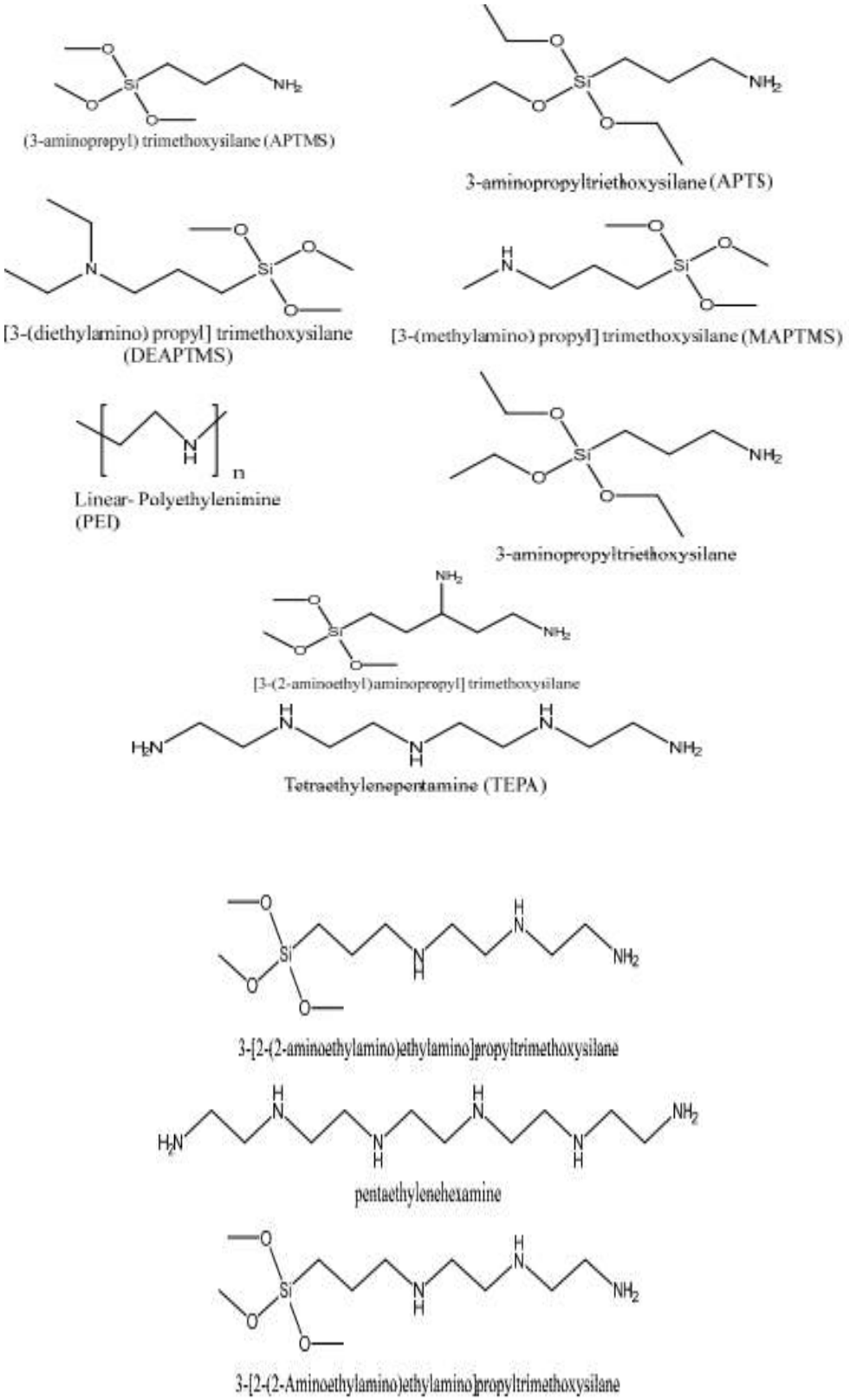
4.5.2. 화학적 흡착제

CO_2는 비극성 선형 분자로 흡착제 표면에 존재하는 화학적 작용기의 친행성 특성과 CO_2 분자와 화학적으로 상호작용할 수 있다. 따라서 다양한 유형의 아민을 도입하여 흡착제 물질의 화학적 작용화는 흡착의 주요 단점은 낮은 CO_2 흡착 용량과 낮은 CO_2 분압에서의 선택성을 극복하기 위한 대안으로 제시되었다.

실리카나 탄소 구조체는 낮은 온도와 압력에서 적합하고 석회암이나 MOF는 높은 온도와 압력에서 CO_2 흡착능이 비교적 뛰어나다. 아민계 물질을 활성탄과 제올라이트에 함침시키는 연구가 진행 중이지만 기공이 불규칙하고 작아 재생의 어려움을 겪는다. 따라서 Aluminium oxide, Zeolite Molecular sieve, Carbon Molecular sieve, Silica 등이 많이 사용된다. 이 중 메조포러스 실리카는 비표면적이 넓으며, 후처리 방법이나 합성을 이용해 유기 아민계 물질을 첨가할 수 있어 이산화탄소 흡착 능력과 저장능력을 증대시킬 수 있다. 메조포러스 분자체에 기존 무기 소재와 유기 성분을 공유결합 시킨 유-무기 복합체와 더불어 분자체의 구조나 표면 부분을 유기 기능화시키는 화학적 처리 방법을 이용한다. 따라서 지지체를 선정하여 아민계 화학종 물질의 담지시켜(Grafting) 고정화하거나 함

5) Renata Avena Maia, Benoît Louis, Wanlin Gao and Qiang Wang, CO_2 adsorption mechanisms on MOFs: a case study of open metal sites, ultra-microporosity and flexible framework, 2021 ; Ali Zaker, Samia ben Hammouda, Jie Sun, Xiaolei Wang, Xia Li, Zhi Chen, Carbon-based materials for CO_2 capture: Their production, modification and performance, 2023.

침(Impregnated)으로 기능화하여 상압 조건에서 뛰어난 CO_2 흡착 및 탈착력을 갖는 고체 흡수제를 제조하고자 한다. Grafting법은 공유결합된 아민 분자나 중합체 아민을 화학적으로 결합시키는 것이고 지지체 표면에 화학적으로 고정하여 합성된다. 실리카 분자체 표면에 존재하는 Silanol(Si-OH) 그룹에 유기 그룹을 고정하여 아민기 등의 작용기를 합성하여 실리카 표면에 아민기를 도입한다. 여러 종류의 아민 화합물을 선택적으로 부착하여 표면에 강하게 고정되었기에 재생 과정에서 아민 화합물의 손실을 막을 수 있다. 함침은 지지체 표면의 기공에 물리적으로 흡착하는 것으로 결합의 세기가 약하다. 일반적으로 아민 담지보다 더 높은 포집 용량을 가질 수 있으나 반복적인 흡/탈착 주기 반복으로 인해 아민이 누출되어 안정성이 낮다. 아민 그룹과 CO_2는 강한 상호작용으로 인해 높은 CO_2 흡착이 보장된다. 높은 흡착력, 동역학적으로 빠른 흡착 속도 그리고 쉬운 재사용성에 대한 최고의 타협점을 가진 물질을 찾아야 한다. CO_2 흡착 용량은 아민기의 특성과 아미노실란 사이의 간격에 따라 달라진다. 아민기를 이용하여 건식 흡착제에 담지 및 함침하여 흡수력을 높이고 수분 선택성을 낮추는 연구가 진행 중이다. <그림 3>은 흡착 또는 분리를 향상시키기 위해 메조다공성 실리카의 기능화에 사용된 다양한 유형의 아미노실란과 아민기를 포함한 고분자를 나타낸다.



<그림 3> 메조다공성 실리카 기능화에 사용되는 아미노 실란 및 아민기를 포함한 고분자

해당 연구에서 대체하고자 하는 물질은 PEI로, PEI를 이용해 제작한 흡착제의 CO_2 흡착량은 다음과 같다.

<표 6> 국내외에서 진행된 흡착제 연구 성과

시료 이름	CO_2 흡착량	흡착 온도 및 압력
KIT-6-PEI 50	3 mmol/g	298 K, 760 mmHg
Petroleum Pitch	2.3 mmol/g	273 K, 760 mmHg
Al-MCM-41 PEI (50)	2.8 mmol/g	348 K, 760 mmHg
TRI-PE-MCM-41	2.8 mmol/g	298 K, 760 mmHg
SBA-15(APTES)	0.4 mmol/g	298 K, 760 mmHg

PEI(Polyethylene imine)는 1차 2차 3차 아민이 포함된 아민 고분자이다. 아민 그룹이 많기에 CO_2 흡착에 유리하게 작용한다. 따라서 우리는 PEI 대체제의 Hyperbranched 형태의 유-무기 화합물인 전구체를 제조하고 Grafting을 통해 CO_2 흡착제를 생성한다.[6)]

4.6. 다가 아민 고체 흡착제

발전소에서의 CO_2 포집 및 저장(CCS)은 대기 중으로의 CO_2 배출을 줄이기 위한 효과적인 전략이다. 현재 CO_2 포집 기술은 일반적으로 세 가지 접근법 또는 공정으로 분류된다: 연소 전 포집, 산소-연료 연소, 그리고 연소 후 포집. 이 접근법이나 공정은 새로운 발전소에 통합될 수 있을 뿐만 아니라 기존 발전소의 개조에도 적용될 수 있다. 다양한 연료 유형과 작업 조건에 따라 각 접근법이 실제 응용에서 선택된다. 연소 전 포집은 CO_2 농도가 높고 연료 공급 압력이 높은 경우에만 경제적인 선택이다. 연소 후 포집은 지속적인 운영이 필요한 기존 발전소에 통합할 때 더 많은 이점을 제공할 수 있다. 순수 또는 고농도의 산소를 사용하는 산소-연료 연소는 세 가지 접근법 중 가장 최근에 개발된 것으로, 공장에서 경제적 검증을 시작하고 있다. 연소 후 포집을 위한 대표적인 기술로는 흡수(물리적 및 화학적), 흡착 및 막 분리가 있다. 화학적 흡수는 다른 방법보다 효율이 높아 물리적 흡수보다 더 널리 사용된다. 화학적 흡수에서는 아민, 알코올, 암모니아 용액 및 NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 같은 알칼리 용액이 사용된다. 흡착에서는 활성탄, 알

6) 한국에너지기술연구원, 이산화탄소 분리소재 및 포집공정개발, 2011 ; Federica Raganati, Francesco Miccio, and Paola Ammendola, Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review, 2021 ; Sumedha M. Amaraweera, Chamila A. Gunathilake, Oneesha H. P. Gunawardene, Rohan S. Dassanayake, Eun-Bum Cho 5 and Yanhai Du, Carbon Capture Using Porous Silica Materials, 2023.

루미나, 제올라이트, 금속 유기 구조체, 미세다공성 탄소, 고분자, 폴리아민 등 고체 흡착제가 사용된다. 천연가스 산업에서는 60년 이상 MEA 및 DEA와 같은 수용성 아민 용액을 사용하여 CO_2를 포집하고 식품 등급의 CO_2를 생산해 왔다. 수용성 아민 흡수는 낮은 CO_2 분압을 가진 가스 스트림에서 CO_2를 포집하는 데 적합하다. 부식 및 분해 문제로 인해, MEA 용액 포집은 Kerr-McGee/AGG Lummus Crest(KMALC) 공정에서는 15-20wt% 농도로, Fluor Econamine FG Plus(EFG+) 공정에서는 약 35wt% 농도로 운영된다. 수용성 아민 포집의 가장 큰 문제는 아민 용액의 높은 열용량으로 인해 흡열 탈착/재생 과정에서 높은 에너지 소비와 비용이 발생하는 것이다. 또 다른 큰 문제는 기술적 확장성으로, 이는 석탄이나 천연가스를 연소하는 일반적인 발전소에서 CO_2 포집의 응용을 제한한다. 기타 문제로는 수용액에 존재하는 산소로 인한 장비 부식과 아민 용제 분해가 있다. 고체 흡착제를 사용한 CO_2 포집은 CCS를 위한 가장 유망한 기술 중 하나로 간주된다. 수용성 아민 CO_2 포집과 관련된 문제를 피하기 위해, 다양한 지지 재료에 로딩된 고체 아민 흡착제가 집중적으로 연구되고 개발되고 있다. 다양한 아민 종류가 아민 올리고머부터 아민 폴리머까지 고체 지지체에 로딩되도록 탐구되었다. 예를 들어 MEA, DEA, 디이소프로필아민, 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 도데실아민, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 트리스(2-아미노에틸)아민, 아지리딘, 폴리(L-라이신), 폴리에틸렌이민 등이 있다.

이들 아민은 1차, 2차 및/또는 3차 아미노 그룹의 존재를 통해 CO_2와 반응한다. <그림 1>은 CO_2와 반응한 이러한 아미노 그룹의 메커니즘을 보여준다. 건조한 조건에서 1차 또는 2차 아민은 CO_2와 반응하여 카르바메이트를 형성하며, 추가적으로 물이 존재하는 경우 2차 아민 부위에서 카르밤산 또는 중탄산염으로 전환될 수 있다. 카르밤산은 기질에 높은 아민 로딩이 있을 때 주로 형성되며, 중탄산염은 낮은 아민 로딩에서 확인될 수 있다. 3차 아민은 습윤한 조건에서만 CO_2와 반응한다. MEA, DEA 및 아민 올리고머는 작은 분자의 불안정성으로 인해 용제 아민과 마찬가지로 장비 부식 및 흡착제 분해와 같은 유사한 문제를 겪을 수 있다. 따라서 고체 흡착제에 적용되는 모든 아민 중에서 PEI는 쉽게 합성되고 상대적으로 저렴하며 MEA, DEA 및 아민 올리고머에 비해 열 안정성이 더 높기 때문에 가장 많이 연구된다. PEI는 하나의 아민 그룹과 두 개의 탄소 알리파틱 CH_2CH_2 스페이서로 구성된 반복 단위를 가진 다목적 고분자로, 셀룰로오스 종이 산업에서의 습강제, 세제, 접착제, 수처리제 및 화장품 등 많은 제품에서 널리 사용된다. PEI 고분자는 선형, 가지형, 덴드리머형 세 가지 유형이 있다. PEI는 Satyapal 등이 우주 왕복선에서 CO_2 포집에 처음 도입한 이후로 많은 연구자들이 다양한 지지 재료에 PEI를 로딩하여 CO_2 포집용 흡착제로 연구해왔다. PEI를 지지 재료에 로딩하는 대표적인 기술로는 함침, 합성 후 접목, 직접 응축 및 막 분리에 적합한 공중합이 있다.

전술한 것처럼 수십 년간의 최적화에도 불구하고, 이 기술은 휘발성 아민 손실, 반응기 부식, 재생을 위한 높은 에너지 소비와 같은 고유한 한계가 여전히 존재한다. 이러한 한계를 극복하기 위해 비부식성이고 에너지 소비를 줄일 수 있는 고체 흡착제가 잠재적인 대안으로 등장했다. 다양한 흡착제 중 아민 함유 고체는 희석된 CO_2(<15% CO_2)를 포함한 일반적인 배기가스에서 높은 CO_2 흡착 선택성을 가지기 때문에 가장 유망한 흡착제로 간주된다. 이러한 물질은 폴리에틸렌이민(PEI)와 같은 고분자 아민의 함침, 아미노실란의 접목, 또는 지지체 기공 내 아민 단량체의 중합을 통해 다공성 지지체에 아민을 이종화하여 준비할 수 있다.[7)]

상업적 구현을 위해 흡착제는 장기간 반복적인 CO_2 흡착-탈착 사이클에서 안정해야 한다. 일반적으로 낮은 흡착제 안정성은 지속적인 신선한 흡착제의 추가를 필요로 하여 CO_2 포집 비용을 크게 증가시킨다. 아민 함유 흡착제는 아민의 산화 분해, CO_2가 풍부한 환경에서의 요소 형성, 증기에 의한 다공성 지지체의 분해, 그리고 SO_2의 비가역적 흡착을 포함한 다양한 화학적 경로를 통해 분해되는 것으로 알려져 있다. 산화적 아민 분해 외에도, 분해 경로를 억제하기 위한 다양한 솔루션이 제안되었다. 예를 들어, 요소 형성은 1차 아민 대신 선택적으로 2차 아민을 사용하거나 흡착제 재생 중 증기를 주입하여 억제할 수 있다. 증기에 의한 분해는 향상된 수열 안정성을 가진 다공성 지지체를 사용하여 해결할 수 있다. 또한 SO_2에 의한 아민 중독은 CO_2 포집 전에 고급 탈황 장치를 사용하여 피할 수 있다. 따라서 아민의 산화 분해는 이러한 흡착제의 실제 응용에 대한 가장 큰 장애물로 남아 있다.

배기가스에서 가장 흔한 불순물은 O_2(3~4%)이다. 불행히도, O_2가 존재하면 아민 함유 흡착제는 아민 산화로 인해 빠르게 비활성화된다. 아민 산화는 높은 온도에서 아민과 O_2의 반응에 의해 자유 라디칼 형성을 통해 진행되는 것으로 알려져 있다. 산화 속도는 아민 구조에 크게 의존한다. 단독 1차 아민은 단독 2차 아민보다 더 안정적인 것으로 알려져 있다. PEI의 경우, 주로 2차 아민을 포함하는 선형 PEI는 1차, 2차 및 3차 아민이 혼합된 가지형 PEI보다 더 안정적이다. 이러한 결과는 다양한 유형의 아민이 공존할 때 아민의 산화 분해에 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 폴리(알릴아민)와 같이 1차 아민만을 포함하는 고분자는 기존의 PEI보다 더 안정적이다. 최근에는 아민 그룹 사이에 프로필렌 스페이서를 사용하는 것이 에틸렌 스페이서를 포함하는 PEI보다 아민 안정성을 크게 향상시키는 것으로 나타났다. 또한 고분자 아민에 폴리에틸렌 글리콜을 추가하면 폴리에틸렌 글리콜의 히드록시 그룹과 아민 사이의 수소 결합으로 인해 아민 산화를 지연시킬 수

7) Xinhua Shen, Hongbo Du, Riley H. Mullins, Raghava R. Kommalapati, Polyethylenimine Applications in CO_2 Capture and Separation:from Theoretical Study to Experimental Work, 2017.

있음이 보고되었다. 이러한 노력에도 불구하고 아민의 산화 안정성을 상업적으로 의미 있는 수준(즉, 몇 달 동안 안정한 수준)으로 향상시키는 것은 여전히 큰 도전 과제로 남아 있다.

이러한 아민 흡착제의 산화안정성을 증가시키기 위해서는 다음과 같은 연구가 진행되어져 왔다.

(1) 에폭시기 도입을 통한 PEI 산화안정성 증대

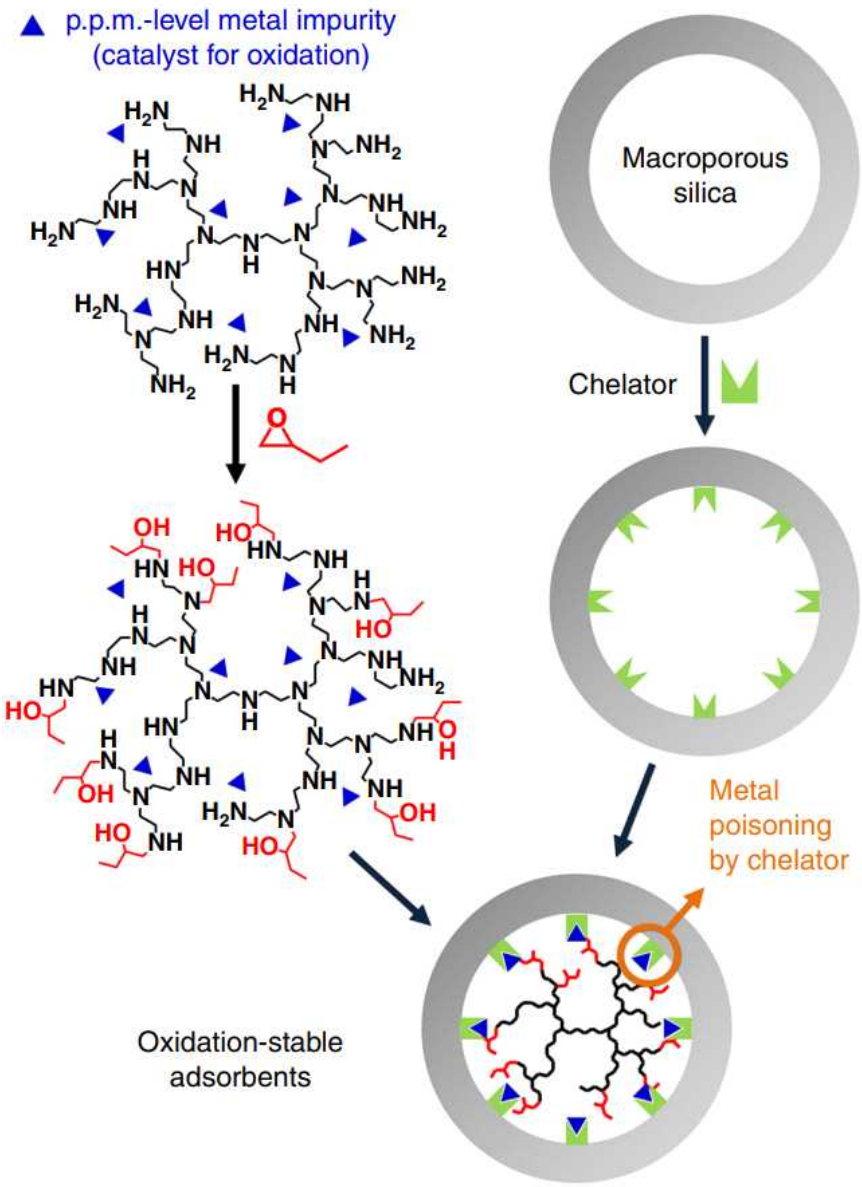
(Oxidation-stable amine-containing adsorbents for carbon dioxide capture (NATURE COMMUNICATIONS ¦ (2018) 9:726))

2가지 전략으로 아민 흡착제인 PEI의 산화안정성을 향상시켰다. 첫번째 전략은 PEI는 1,2-에폭시부탄(EB)으로 기능화되어 고정된 2-하이드록시부틸 그룹을 생성하였다. 두번째 전략은 기능화된 PEI를 함침시키기 전에 소량의 킬레이트제(<2중량%)를 실리카 지지체에 미리 지원하였다. 고분자 아민이 Fe와 Cu를 포함한 p.p.m. 수준의 금속 불순물을 포함하고 있으며, 이는 아민 산화를 촉진하는 것을 발견하였다. 촉매 독성 물질로서의 킬레이트제의 추가는 아민 산화 속도를 크게 억제할 수 있었다. 특히, 두 가지 전략의 결합은 각각의 방법을 별도로 사용할 때보다 큰 시너지 효과를 가져왔다.

PEI는 1,2-에폭시부탄(EB)으로 기능화되어 고정된 2-하이드록시부틸기를 생성한다. 또한, ppm 수준의 금속 불순물이 아민의 산화적 분해를 촉진할 수 있어, 이를 억제하기 위해 소량의 킬레이트제를 실리카 지지체에 미리 지지시킨다(NATURE COMMUNICATIONS ¦ (2018) 9:726).

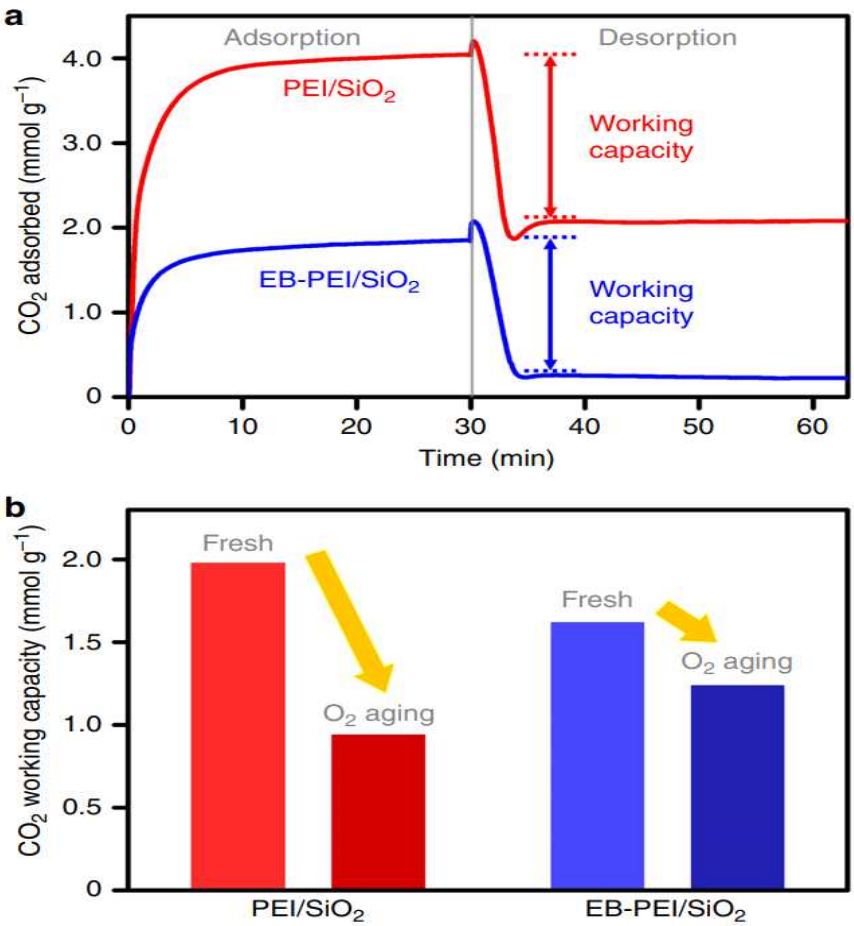
이러한 기능화를 통해 CO_2 흡착 속도와 요소 형성에 대한 아민 안정성을 크게 증가시킬 수 있으며, 어느 정도 아민 산화를 지연시킬 수 있음을 보고하였다. PEI 및 EB-기능화 PEI(EB-PEI) 50 중량%는 퓸드 실리카를 포함하는 물 슬러리를 스프레이 건조하여 합성된 거대 다공성 실리카를 지지체로 사용하고 이 지지체에 결합되었다. 이 실리카는 큰 평균 기공 직경(56nm)과 두꺼운 구조(10~15nm)로 인해 지지체에 결합된 아민에 대한 높은 CO_2 접근성과 우수한 증기 안정성을 가지고 있었다. PEI/SiO_2와 EB-PEI/SiO_2의 CO_2 흡착-탈착 거동은 실제 온도 변동 흡착(TSA) 조건에서 비교되었다. CO_2 흡착은 60° C에서 시뮬레이션된 배기가스(15% CO_2, 10% H_2O, N_2 균형)로 수행되었고, 탈착은 110° C에서 100% CO_2로 수행되었다. <그림 2a>에 나타난 바와 같이, EB-기능화 PEI/SiO_2(1.84 mmol g^{-1})는 PEI/SiO_2(4.05 mmol g^{-1})보다 CO_2 흡착량이 적었는데, 이는 PEI의 EB-기능화 후 아민 밀도가 감소했기 때문이다. 그러나 흡착제 재생 동안 탈착가능한 CO_2의 양(즉, CO_2 작업 용

량(working capacities))은 PEI/SiO_2와 EB-PEI/SiO_2가 유사했는데, 이는 PEI/SiO2에서 110° C에서의 비효율적인 CO_2 탈착 때문이다. EB-PEI/SiO_2의 더 효율적인 재생은 EB-기능화가 아민에 고정된 2-하이드록시부틸 그룹을 생성하여 CO_2 흡착의 열을 낮추기 때문이다. 이 기능 그룹은 전자 흡인 그룹으로 아민 염기를 낮추고 입체 장애를 제공하여 CO_2 흡착의 열을 낮춘다. 차등 주사 열량 측정법에 따르면, EB-PEI/SiO_2는 PEI/SiO_2(80.5 kJ mol^{-1})보다 CO_2 흡착의 열이 상당히 낮았다(66.2 kJ mol^{-1}).



<그림 4> 산화 안정성이 높은 CO_2 흡착제의 합성

110° C에서 24시간 동안 N2에서 3% O_2 하에서 산화 노화 전후의 PEI/SiO2와 EB-PEI/SiO_2의 CO_2 작업 용량은 그림 2b에 나와 있다. 흡착제는 흡착제 재생 온도(110° C)에서 노화되었는데, 이는 TSA에서 흡착제가 경험할 수 있는 최고 온도이기 때문이다. PEI/SiO_2는 노화 후 CO_2 작업 용량이 52% 감소한 반면, EB-PEI/SiO_2는 23%만 감소했다. 이러한 결과는 PEI의 EB-기능화가 아민의 산화 안정성을 증가시킬 수 있음을 보여주며, 이는 이전의 결과와 일치한다. EB-기능화는 2-하이드록시부틸 그룹으로 알킬화하여 PEI의 1차 아민의 대부분을 2차 아민으로 변환한다. ^{13}C NMR 분석에 따르면, PEI에서 1차:2차:3차 아민 비율은 36:37:27이었으나, EB-PEI는 10:56:34 비율을 가진다. Sayari가 지적했듯이, PEI형 고분자에서 아민의 산화 분해는 다양한 유형의 아민이 공존할 때 크게 영향을 받는다. 따라서 EB-PEI/SiO_2의 안정성 증가 원인은 1차 아민을 희생하여 2차 아민의 비율이 증가한 것일 수 있다. 대안적으로, EB-기능화 후 생성된 풍부한 하이드록시(-OH) 그룹이 근처 아민과 수소 결합을 형성할 수 있다는 점에서 기인할 수 있다. Chuang 등은 하이드록시 그룹을 포함하는 첨가제가 있는 경우 아민의 산화 안정성이 향상될 수 있음을 보고했으며, 이는 아민과의 수소 결합 형성 능력 때문이다. FT-IR 스펙트럼 측정 결과를 보면, PEI의 EB-기능화 후 N-H 스트레칭 밴드(3360 및 3290 cm^{-1})가 크게 확장되고 3160 cm^{-1}에서 어깨의 강도가 증가한 것을 보여주었으며, 이는 하이드록시 그룹과 수소 결합된 아민의 존재 때문일 수 있다.



a. 신선한 흡착제의 CO_2 흡착-탈착 프로파일 (흡착: 15% CO_2, 10% H_2O, N_2 균형 상태에서 60° C; 탈착: 110° C에서 100% CO_2).

b. 3% O_2와 N_2 환경에서 110° C로 1일 동안 산화 노화 전후의 CO_2 작동 용량 (NATURE COMMUNICATIONS | (2018) 9:726)).

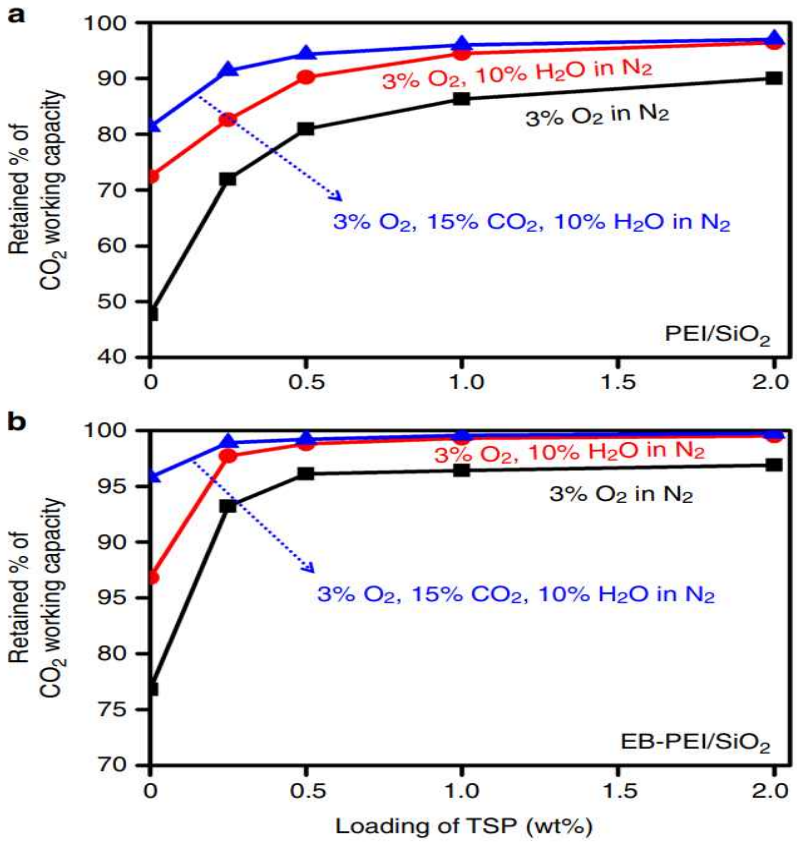
<그림 5> PEI/SiO2와 EB-PEI/SiO_2의 CO_2 흡착-탈착 특성과 산화 안정성 비교

상업용 PEI는 주로 Fe(17ppm) 및 Cu(6.9ppm)를 포함한 ppm 수준의 전이 금속 불순물을 포함하고 있다는 것이 발견되었다. 따라서 EB-기능화된 PEI도 대체로 유사한 금속 불순물 함량을 가지고 있었다. 농도가 작더라도, 이러한 금속 종은 아민과의 반응을 통해 자유 라디칼 형성을 촉진하여 아민 산화를 촉진하는 것으로 알려져 있다. Fe^{3+}/Fe^{2+} 및 Cu^{2+}/Cu^{+} 산화환원 사이클은 단일 전자 이동을 통해 아민을 산화시켜 아민 라디칼을 형성할 수 있으며, 이는 아민 산화 속도를 크게 증가시킬 수 있다. 이러한 금속 종의 촉매 효과는 수용성 아민 용액의 경우 종합적으로 조사되었는데, 이는 Fe 이온이 반응기 부식에 의해 지속적으로 용출되고 Cu 이온이 반응기 부식을 억제하기 위해 종종 아민 용액에 의도적으로 첨가되기 때문이다. 그러나 고체 흡착제의 경우, 상업용 아민 소스의 이러한 금속 불순물 오염과 아민 산화에 대한 촉매 효과는 완전히 무시되어 왔다.

아민 산화에 대한 금속 불순물의 촉매 효과를 연구하기 위해, 촉매 독성 물질로서 여섯 가지 유형의 킬레이트제를 실리카 지지체에 미리 결합시키고 그 후에 실리카를 PEI 및 EB-PEI로 추가 함침하여 흡착제를 제조하였다. 이온성 킬레이트제는 고분자 아민(PEI 및 EB-PEI)에 용해되지 않았기 때문에, 금속 불순물과의 상호 작용을 극대화하기 위해 실리카 표면에 미리 분산되어야 했다. 소량의 킬레이트제(복합체당 2 중량%)를 도입했기 때문에, 흡착제의 CO_2 작업 용량은 킬레이트제의 존재에 영향을 받지 않았다. 모든 킬레이트제는 아민 산화를 억제하는 데 효과적이었다. 킬레이트제의 로딩이 증가할수록 산화 노화 후 더 많은 CO_2 작업 용량이 유지되었다. 다양한 킬레이트제 중에서 인산염 또는 포스폰산 나트륨염이 PEI와 EB-PEI 시스템 모두에서 아민 산화를 억제하는 데 가장 효과적이었다. 특히, 완전히 무기적이고 매우 경제적인 킬레이트제인 트리나트륨포스페이트(TSP)는 가장 유망한 억제 효과를 보여주었다. 이는 산소와 금속 종의 존재하에 유기 킬레이트제가 산화적으로 분해되는 것으로 알려져 있기 때문에 실질적으로 중요하다. 이는 유기 킬레이트제가 수용성 아민 용액에서 좋은 산화 억제제로 일반적으로 간주되지 않는 이유이다.

흥미롭게도, TSP는 수용성 아민 용액에서 금속 불순물을 제거하는 데 효과적이지 않은 약한 킬레이트제로 알려져 있다. 우리는 TSP가 고체 흡착제에서 금속 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다고 생각하는데, 이는 물보다 비극성 고분자 아민(즉, PEI 및 EB-PEI)에서 해당 금속 인산염의 형성 상수가 더 크기 때문이다. 다양한 금속 착물의 형성 상수가 용매의 극성이 감소할수록 증가하는 것으로 보고되었다.

실제 배기가스에는 O_2 외에도 CO_2와 H_2O가 포함되어 있으므로, 흡착제는 O_2/N_2 혼합가스가 아닌 이 환경에서 안정해야 하므로 장기 산화 안정성이 매우 중요하다. Sayari는 아민이 CO_2와 H_2O와 우선적으로 상호작용하기 때문에 실제 배기가스에서 아민 산화가 O_2/N_2 혼합물보다 느리다고 지적했다. <그림 4>에서 볼 수 있듯이, 우리는 또한 CO_2 또는 H_2O의 추가가 PEI/SiO_2 및 다양한 양의 TSP를 포함하는 EB-PEI/SiO_2 시스템에서 아민 산화를 상당히 지연시킬 수 있음을 확인했다. 이는 CO_2와 H_2O가 없는 상태에서 수행된 3% O_2/N_2 하의 이전 노화 실험(<그림 2> 및 <그림 3>)이 가속 노화로 간주되어야 함을 의미한다. 따라서 더 현실적인 조건에서 장기 안정성을 평가하기 위해, 우리는 30일 동안 O_2가 포함된 배기가스(3% O_2, 15% CO_2, 10% H_2O in N_2 balance)에서 노화 후 흡착제의 CO_2 작업 용량을 분석했다.

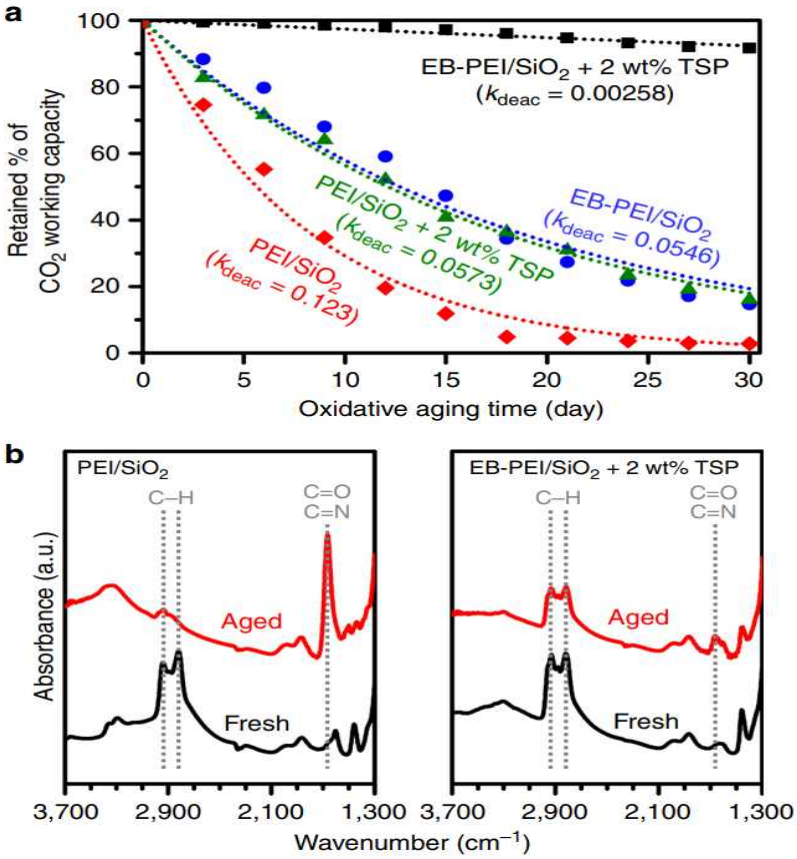


a, b. 서로 다른 양의 인산삼나트륨(TSP)을 포함하는 PEI/SiO_2 (a)와 EB-PEI/SiO_2 (b)의 다양한 가스 조성 하에서 110° C로 1일 동안 산화 노화 후 유지된 CO_2 작동 용량 (%) (NATURE COMMUNICATIONS | (2018) 9:726))

<그림 6> 가스 조성이 흡착제의 산화적 분해에 미치는 영향

EB-기능화 및 TSP 추가가 장기 산화 안정성에 미치는 영향을 개별적으로 이해하기 위해, 2 중량% TSP가 추가된 PEI/SiO_2 및 EB-PEI/SiO_2와 추가되지 않은 PEI/SiO_2 및 EB-PEI/SiO_2 네 가지 흡착제를 조사했다(<그림 5a>). 1차 비활성화 동력학에 맞춘 결과(<그림 5a>의 추세선)는 PEI의 EB-기능화(EB-PEI/SiO_2)와 PEI에 TSP를 추가한 경우(PEI/SiO_2 + 2 중량% TSP) 각각 비활성화 속도 상수(k_{deac})를 PEI/SiO_2(0.123 day^{-1})에 비해 약 절반(0.0546-0.0573 day^{-1})으로 줄일 수 있음을 보여주었다. 특히, 두 가지 전략의 결합(EB-PEI/SiO_2 + 2 중량% TSP)은 상당한 시너지를 가져와 k_{deac}(0.00258 day^{-1})를 PEI/SiO2보다 약 50배 더 작게 만들었다. 이 흡착제는 30일 노화 후 초기 CO_2 작업 용량의 91.5%를 유지한 반면, PEI/SiO_2는 CO_2 용량을 완전히 상실했다. EB-기능화 및 TSP 추가 간의 큰 시너지는 에틸 측쇄 그룹(<그림 1>)의 존재로 인해 EB-PEI의 극성이 PEI보다 낮아 금속 인산염의 형성 상수가 증가(즉, 금속 종의 더 강한 독성)할 수 있음을 보여준다. 우리의 흡착 실험은 EB-PEI/SiO_2가 60° C에서 시뮬레이션된 배기가스 하에서 PEI/SiO_2(4.7 중량%)보다 훨씬 적은 H_2O(0.7 중량%)를 흡착한다는 것을 보여주었으며, 이

는 EB-PEI의 낮은 극성을 증명했다.



a. 3% O_2, 15% CO_2, 10% H_2O가 포함된 N_2 균형 상태에서 110° C로 노화된 후, 2 wt% 인산삼나트륨(TSP)이 포함된 것과 포함되지 않은 PEI/SiO_2 및 EB-PEI/SiO_2의 유지된 CO_2 작동 용량 (%). 경향선은 1차 비활성화 모델로 맞춰진 결과임.

b. 30일 노화 전후의 TSP가 포함되지 않은 PEI/SiO2와 2 wt% TSP가 포함된 EB-PEI/SiO_2의 FT-IR 스펙트럼 (NATURE COMMUNICATIONS | (2018) 9:726)).

<그림 7> 흡착제의 장기 산화 안정성

(2) 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 도입을 통한 아민 흡착제 장기 내구성 개선

(ChemSusChem 5, 1435-1442 (2012) Spectroscopic investigation into oxidative degradation of silica-supported amine sorbents for CO2 capture)

석탄 화력 발전소에서 배출되는 CO_2는 2010년 대기 중에 방출된 인위적인 CO_2의 40% 이상을 차지했다. 석탄 화력 발전소의 배기가스로부터 CO_2를 분리하고 격리하는 것은 CO_2 배출을 제어하기 위한 매력적인 옵션이다. 배기가스로부터 CO_2를 포집하기 위해 상업적으로 사용가능한 수성 아민 기술을 사용할 경우 전기 비용이 85% 이상 증가할 수 있다. 수성 아민 공정을 개선하는 한 가지 방법은 다공성 고체에 아민을 고정화하여 배기

가스 내 CO_2와 직접 접촉할 수 있는 표면 아민 사이트를 제공하는 것이다. 고체 아민 흡착제는 1) 흡착제 재생에 필요한 에너지를 줄이고, 2) 장비 부식을 방지하며, 3) CO_2 흡착/흡수 및 탈착 속도를 증가시킴으로써 CO_2 포집 비용을 잠재적으로 줄일 수 있다.

고체 아민 흡착제는 대규모 액체 아민 공정과 비교 가능한 성능을 제공하기 위해 최소 2.0mmol/g의 CO_2 포집 용량을 가져야 한다. 지금까지 연구된 고체 흡착제로는 지지된 아민 흡착제, 탄소 기반 아민 흡착제, 유리 섬유에 코팅된 아민, 제올라이트, SiO_2, SBA-15, MCM-41 등이 있다. 아민을 고정화하는 접근 방식에는 아미노실란을 사용하는 아민 접목 및 지지체 표면에 아민을 물리적으로 흡착하는 방법이 포함된다. 최근에는 CO_2 흡착 사이트를 쉽게 재생할 수 있는 SBA-15에 공유 결합된 하이퍼-브랜치 아미노실란(HAS) 소재가 제조되었다. 상기 접근 방식으로 제조된 흡착제는 높은 포집 용량을 가지고 있지만, 사용된 아민(아미노실란)이나 지지체(메조포러스 지지체)의 비용 때문에 대규모 작업에는 잠재력이 제한될 수 있다. 아민 기반 흡착제와 관련된 주요 문제는 아민이 열 재생 동안 점차 분해된다는 것이다. 고체 아민 흡착제는 액체 아민에 비해 산소 접근이 제한되는 반면, 산소에 대한 접근성이 높기 때문에 산화 분해에 더 취약할 수 있다. 액체 아민의 산화 분해 산물로는 알데하이드 및 카르복실산이 확인되었다. Jones 등은 최근 25-135° C 범위에서 100% 산소에 노출될 때 2차 아민이 1차 및 3차 아민보다 산화에 더 취약하다는 것을 보여주었다. Sayari와 Belmabkhout는 105° C에서 CO_2 존재 하에 아민 접목 고체 흡착제가 분해되어 아민이 요소로 전환되었으며 CO_2 가스 흐름에 수분이 존재하면 분해가 지연된다는 것을 발견했다. 최근 연구 보고에 의하면 아민/SiO_2에 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 첨가하면 공기 중 CO_2 흡착 및 아르곤 가스 환경에서의 탈착 동안 열적으로 분해된 산물인 카르복실레이트 종의 형성이 지연된다는 것을 보여주었다. 다른 연구에서는 PEG가 아민 기반 흡착제의 CO_2 포집 용량을 개선하고 SO_2 포집에도 사용되었다. Flue gas 흐름에 존재하는 산소는 지지된 아민 흡착제의 다공성 구조에 갇혀 흡착된 CO_2의 열 탈착 동안 산화 분해를 촉발할 수 있다. 산화 분해 과정과 PEG가 과정에 미치는 영향을 더 잘 이해하면 보다 효과적인 흡착제 개발에 도움이 될 수 있다.

SiO_2에 테트라에틸렌펜타민(TEPA)을 고정화시키면 소분자인 TEPA는 실리카의 OH(표면 실라놀) 그룹, PEG의 OH 그룹, 산화 환경에서의 O_2와의 아민 상호작용을 하며 TEPA의 메틸렌 그룹의 산화로 인해 흡착제 및 액체 아민의 산화 분해가 발생했음을 보여 주었다. 흡착제 내 PEG의 존재는 CO_2 포집 용량을 증가시킬 뿐만 아니라 산화 환경(즉, flue gas)에서 SiO_2 지지 아민 흡착제의 분해를 지연시켰다. 본 연구 결과는 SiO_2 지지 아민의 분해가 환경에 크게 좌우됨을 보여준다. CO_2 포집 공정의 실제 조건을 모방하기 위해서는 산소가 포함된 환경에서 분해 연구가 수행되어야 한다.

4.7. 직접 공기 포집 공정 (Direct Air Capture : DAC)

직접 공기 포집(DAC)은 흡수 또는 흡착을 통해 대기에서 CO_2를 추출하는 음의 배출 기술의 일종입니다. 대규모 배출원에서 CO_2를 제거하는 기존의 CO_2 포집 기술에 비해, DAC는 분산된 CO_2 배출에 사용될 수 있으며, 포집 시설의 위치에 제한이 없고, SOx, NOx, 중금속과 같은 오염물질의 영향을 받지 않는다는 장점을 가지고 있다. 또한, DAC를 CO_2 화학 전환 기술과 결합하면 연료, 바이오연료, 의약품, 고부가가치 화학물질, 온실 영양소, 농업용 화학물질 등의 생산을 위한 탄소원을 제공할 수 있다.

직접 공기 포집(DAC)은 주변 공기에서 이산화탄소를 직접 추출하기 위해 화학적 또는 물리적 과정을 사용하는 것이다. 추출된 CO_2가 안전하고 장기적인 저장소에 저장될 경우(직접 공기 이산화탄소 포집 및 저장(DACCS)이라고 함), 전체 과정은 이산화탄소 제거를 달성하며 “음의 배출 기술“(NET)이 된다.

이산화탄소(CO_2)는 주변 공기에서 직접 포집된다. 이는 시멘트 공장이나 바이오에너지 플랜트와 같은 고정 배출원에서 CO_2를 포집하는 이산화탄소 포집 및 저장(CCS)과 대조됩니다. 포집 후, DAC은 저장 또는 활용을 위해 CO_2의 농축 스트림을 생성합니다. 화학 매체, 일반적으로 수산화알칼리 용액 또는 흡착제와 같은 화학 매체가 주변 공기와 접촉할 때 이산화탄소 제거가 달성됩니다. 이러한 화학 매체는 에너지(주로 열)를 적용하여 CO_2를 제거하고, 동시에 화학 매체를 재사용하기 위해 재생하는 CO_2 스트림을 생성할 수 있습니다.

CO_2의 장기 저장과 결합될 때, DAC는 직접 공기 이산화탄소 포집 및 저장(direct air carbon capture and storage; DACCS 또는 DACS)으로 알려져 있습니다. DACCS는 이산화탄소 제거 메커니즘(또는 탄소 음성 기술)으로 작용할 수 있지만, 2023년 현재 이산화탄소 1톤당 비용이 1000달러 이상으로, 그 비용은 해당 시장의 탄소 가격의 몇 배에 달하기 때문에 배출권 거래에는 아직 통합되지 않았다. 전체 과정이 순 탄소 음성을 유지하려면, DAC 기계는 상당히 에너지 집약적인 과정이 될 수 있기 때문에 재생 가능 에너지원으로 구동되어야 한다. 미래의 혁신은 이 과정의 에너지 집약도를 줄일 수 있다. DAC는 1999년에 제안되었으며 여전히 개발 중이다. 유럽과 미국에서는 여러 상업용 플랜트가 계획되거나 운영 중이다. DAC의 대규모 배치는 경제적 응용 프로그램이나 정책 인센티브와 연결될 때 가속화될 수 있다. 공장과 같은 고정 배출원에서 배출을 포집하는 이산화탄소 포집 및 저장(CCS)과 달리, DAC는 대기 전체의 이산화탄소 농도를 감소시킵니다. 따라서 DAC는 비정착원(예: 비행기)에서 발생한 배출을 포집하는 데 사용될 수 있다.

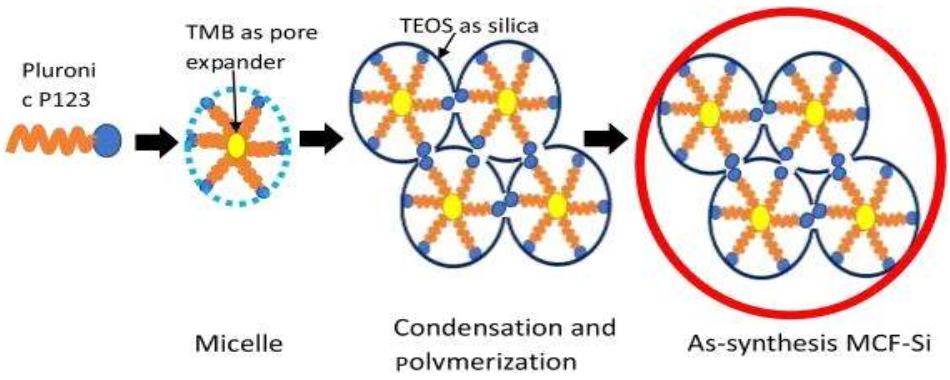
초기 DAC 시스템은 수산화 알칼리 또는 알칼리 토류 금속 수산화물을 사용하여 가성화 또는 대체 가성화를 통해 CO_2를 추출했다. 그러나 이들의 열 재생에 대한 높은 에너지 수요, 대량의 물 손실, 순수 O_2 사용은 구현을 제한했으며, 따라서 연구자들은 흡착제 기반 시스템으로 초점을 옮겼다. 현재 DAC 기술은 기술 준비 수준 7(시연 수준)에 도달했습니다. Carbon Engineering은 수산화 칼륨(KOH) 흡착제를 사용하는 DAC 시연 공장의 비용이 94~232$/t로 추정했다. 최근 연구에 따르면, 흡착제 기반 시스템의 경우 DAC의 최소 에너지 요구량은 0.113~0.145MJ/mol-CO_2이고, 비용은 60~190$/t 범위인 것으로 보고되고 있다. DAC 비용을 절감하기 위해 흡착제 물질의 개발이 필요하다.

DAC에 적합한 흡착제를 선택할 때 비용, 흡착 용량, 속도, 다주기 안정성(multi-cycle stability), 선택성을 종합적으로 고려해야 한다. 또한, 대기 중 CO_2는 매우 희석되어 있기 때문에(약 400ppm, 이는 연소 가스 내 CO_2 농도의 약 1/350) CO_2와 흡착 사이트 간의 결합력이 충분히 강해야 한다. 따라서 고체 지지 아민은 화학흡착 특성과 낮은 재생 온도(일반적으로 120 ° C 이하) 때문에 DAC 흡착제로 적합하다. 지지된 아민(solid-supported amines)은 CO_2와 반응하여 암모늄 카바메이트, 암모늄 탄산염, 중탄산염을 형성한다. 아민은 물리적으로 로딩되거나(Class 1형), 공유 결합으로 연결되거나(Class 2형), 현장에서 중합될 수 있다(Class 3형). Class 1형 흡착제는 메조 구조 지지체에 아민을 함침시켜 준비되며, 낮은 비용과 초희박 조건에서 비교적 큰 CO_2 흡착량으로 인해 상업 규모 DAC 응용에 매우 매력적이다. 저분자량의 1차 아민이 풍부한 가지형 폴리에틸렌이민(PEI)은 1형 흡착제에 일반적으로 사용되며, 작은 아민은 상당한 증발과 아민 손실을 초래하지만 고분자량 PEI는 다공성 매트릭스로의 CO_2 확산을 방해할 수 있다.

고체 지지 아민 물질의 CO_2 흡착량은 주로 아민 로딩에 의해 결정된다고 믿어지지만, 지지체의 조직적 특성과 표면 미세구조는 지지체 내 아민의 형태와 가스-표면 상호작용을 변경하여 전체 CO_2 포집 효율에 큰 영향을 미친다. 실리카 물질, 예를 들어 상업용 실리카, 흄드 실리카, SBA-15, Pore-expanded MCM-41(PE-MCM-41), mesocellular foam (MCF)은 큰 표면적과 높은 기공 부피로 인해 DAC 응용에서 널리 연구되었다. 유망한 CO_2 흡착량과 아민 효율을 나타내지만, PEI/실리카 복합체는 속도 및 열 안정성 문제를 겪었다. Choi 등은 45wt.% PEI가 함침된 상업용 실리카가 첫 번째 흡착 주기 동안 2.36 mmol/g의 높은 CO_2 흡착량을 기록했지만(400ppm CO2/Ar, 25° C), 309분의 긴 흡착 반감기가 필요했고, 4회 주기 후에 CO_2 흡착량의 30%가 손실되었다고 보고했다. 또 다른 증거로는, 고아민 로딩된 PEI/실리카의 경우, 속도 제한 때문에 최대 CO_2 흡착을 달성하려면 높은 온도가 필요했다. PEI/실리카 복합체의 화학적(산화 분해 및 CO_2 유도 비활성화) 및 열수 안정성도 도전 과제이며, 이는 농축 CO_2 스트림을 생성하기 위해 증기 스트리핑

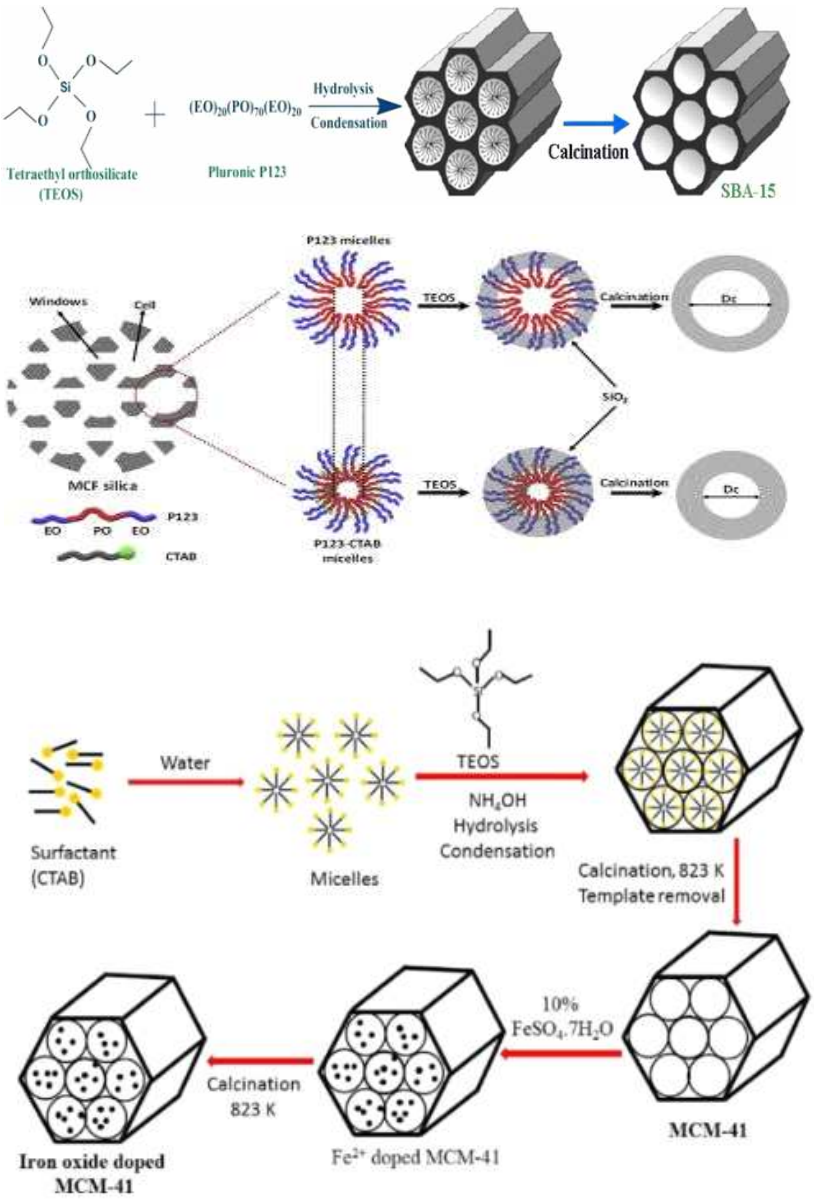
(steam stripping)이 사용될 때 특히 중요하다.

위에서 언급한 문제를 해결하기 위해 적절한 형태, 폴리아민에 대한 강한 친화력, 높은 열 및 열수 저항성을 가진 지지체 물질을 설계하는 것이 필요하다. PEI와 실리카 표면 간의 결합을 강화하는 3-아미노프로필트리에톡시실란 및 테트라에틸 오르토타이타네이트를 추가하면 PEI/실리카 복합체의 안정성과 CO_2 흡착 속도가 향상될 수 있다고 보고되었다. 폴리에틸렌 글리콜을 PEI/실리카 복합체에 공동 첨가하면 PEI의 배열이 개선되어 공기 포집 성능이 향상될 수 있다. 지지체 개질은 초희박 스트림(ultradilute streams)에서 PEI/실리카 복합체의 CO_2 흡착 효율을 향상시킬 수 있는 또 다른 전략이다. Kuwahara 등은 SBA-15에 이종 원소를 도입하면 지지체의 산/염기 특성이 변하여 CO_2 흡착 용량뿐만 아니라 흡착제의 재생 가능성과 열 안정성이 증가한다고 보고했다. 그러나 나중에 연구는 CO_2 흡착 특성의 향상이 지지체의 질감 변화(더 큰 기공 부피, 기공 크기 및 덜 미세 다공성)와 더 관련이 있다고 나타났다. Sayari 등은 풍부한 cetyltrimethylammonium cation ($CTMA^+$)을 가지고 있는 PE-MCM-41을 사용하여 우수한 아민 효율과 안정성을 달성할 수 있음을 확인했다. $CTMA^+$ 층은 실리카 표면에 PEI의 분산을 효과적으로 변화시켜 아민 접근성을 증가시켰다. 여러 연구자들은 메조포러스 탄소와 γ-알루미나와 같은 비실리카 지지체를 사용했다. 메조포러스 탄소 프레임워크와 첨가제의 사용은 높은 PEI 로딩에서 놀라운 속도와 안정성을 촉진했다. PEI가 로딩된 알루미나는 증기 스트리핑 하에서 높은 안정성을 보였지만, CO_2 흡착량은 PEI/실리카 복합체보다 낮았다.



출처: J. Environm. Chem. Eng, 2020, 8(3), 103752 Synthesis, characteristics and application of mesocellular foam carbon (MCF-C) as catalyst for dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde

<그림 8> 대표적인 MCF의 제조 방법 및 구조



출처: (1) Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 6, 2420 Application of Amine-Tethered Solid Sorbents for Direct CO_2 Capture from the Ambient Air

(2) Acs Appl. Mater. Inter. 2016, 8, 12780 A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture

(3) Ind. Eng. Chem. Res. 2015, 54, 5319, Direct Capture of Low-Concentration CO_2 on Mesoporous Carbon-Supported Solid Amine Adsorbents at Ambient Temperature

(4) Appl. Energ. 2019, 250, 959, A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture

<그림 9> 대표적인 무기물 지지체인 SBA, MCM의 제조 방법 및 구조

4.8. 이산화탄소 포집을 위한 신규 다가 아민 화합물 합성과 이를 이용한 고체 흡착제 기술 개발

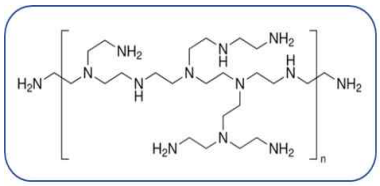
현재 CCS(CO_2 Capture and Sequestration) 공정으로 가장 널리 사용되는 공정은 냉각된 암모니아 수용액이나 알카놀아민수용액을 이용하는 흡착 공정, 멤브레인공정, 극저온 공정, 해상 조류 생물 공정과 다공질 고체 흡착제를 이용하는 공정이며, 이 중에서 monoethanolamine(MEA)나 diethanolalime(DEA)와 같은 알코놀아민을 이용한 흡착 공정이지만, 이러한 화합물에 의한 장비 부식, 재생 공정 중에서 아민 손실과 이로 인한 환경 오염으로 인해서 다공질 활성탄, 제올라이트, 실리카와 같은 다공질 소재에 아민기가 화학적으로 결합된 흡착제로 이용하는 흡착 공정이 대안으로 대두되고 있다.

아민기가 화학적으로 결합된 다공질 흡착제의 CO_2 포집 성능은 표면적, 다공성, 기공의 크기에 의해서 크게 좌우되지만 가장 결정적인 인자는 단위 표면적당 존재하는 아민기의 숫자나 농도이다. 따라서 흡착제를 이용한 CO_2 포집 성능을 극대화하기 위해서는 다공성 흡착제에 아민기를 효율적으로 고농도로 화학적으로 결합시키는 공정 개발이 필수적이다(기존 공정으로는 10% 미만의 그라프팅효율이 얻어짐).

동일한 단위 표면적에 아민기 도입을 극대화하기 위해서 분자당 최대 아민기를 가지고 있는 하이퍼브랜치형 물질을 합성하고, 50% 이상의 그라프팅효율로 무기물 지지체에 결합시키는 공정을 사용하여서 대량 생산이 가능한 흡착소재를 개발을 제안하고자 한다.

분자당 다수의 아민기를 포함한 대표적인 화합물은 폴리에틸렌이미드[Polyethylenimine(PEI)]으로 PEI는 다양한 등급과 포뮬레이션으로 여러 글로벌 기업에서 제조 및 공급하고 있습니다. 주요 제조업체로는 다음과 같다.

(1) BASF: 이 회사는 Lupasol® 브랜드명으로 다양한 PEI 제품을 생산하며, 주로 접착 촉진제, 프라이머, 그리고 여러 기질에 대한 플로큐런트로 사용된다(ChemPoint). (2) Fengchen Group: 중국의 선도적인 제조업체로, 이 그룹은 주로 수성 용액 형태의 PEI를 제공하며, 제지, 수처리 및 이산화탄소 흡수 등 다양한 응용 분야에서 사용되고 있다(Fengchen). (3) PharmaCompass: 이 플랫폼은 고순도 및 의약품 등급의 PEI를 중점적으로 다루는 중국과 인도의 다양한 글로벌 공급업체를 나열하고 있다(PharmaCompass). (4) ChemicalBook: 주로 산업용 응용 분야를 위한 중국의 PEI 공급업체 목록을 자세히 제공하고 있다(ChemicalBook).



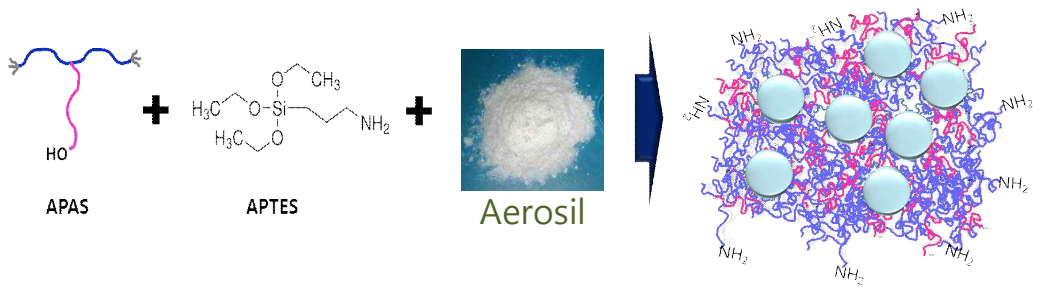
PRODUCT	SIZE	PRICE	SUPPLIER (MANUFACTURER)
linear, **M.W. 25,000**	0.25g 1g	50,000원 151,000원	ThermoFisher Sci. (알파에이사코리아, 한국피셔과학) * PEI on silica beads, anion exchange resin, 40-200 mesh → 국내법 규제로 인하여 주문진행이 불가능.
Branched, M.W. 600 M.W. 10,000	25g 100g 25g 100g	53,000원 150,000원 60,000원 185,000원	
branched, M.W. 50,000 - 100,000, 30% w/w aq. soln	25g 100g 500g	66,000원 213,000원 868,000원	
Platinum, 1% on PEI/SiO2 (40-200 mesh) powder	5g 25g	71,000원 266,000원	
30% in water	100g	102,400원 ($91)	**SCBT** (Santa Cruz Biotechnology)
Linear, **M.W. ~25,000**	250mg 1g	96,700원 ($86) 240,000원 ($213)	
branched, average M_w **~25,000** by LS, average M_n ~10,000 by GPC	100ml 250ml 1L	122,000원 214,000원 551,000원	SIGMA-ALDRICH
PEI on silica gel powder, 40-200 mesh	10ml	92,000원	
30% in water	25g 100g	36,300원 56,600원	TCI (Tokyo Chemical Industry)
70%, M.W. 70,000	100ml	86,900원	WAKO

출처 : (1) http://ko.fengchengroup.org/chemicals/featured-chemicals/polyethylenimine.html
(2) https://m.navimro.com/g/2092345/
(3) https://tmalab.co.kr/category/polyethylenimine-pei/778/
(4) https://www.fishersci.ca/shop/products/polyethyleneimine-ca-30-water-tci-america-2/p-7134581
(5) https://www.scientificlabs.ie/product/hydrophilic-polymers/408727-250ML

<그림 10> 대표적인 폴리에틸렌이미드[Polyethylenimine(PEI)]의 구조 및 공급사

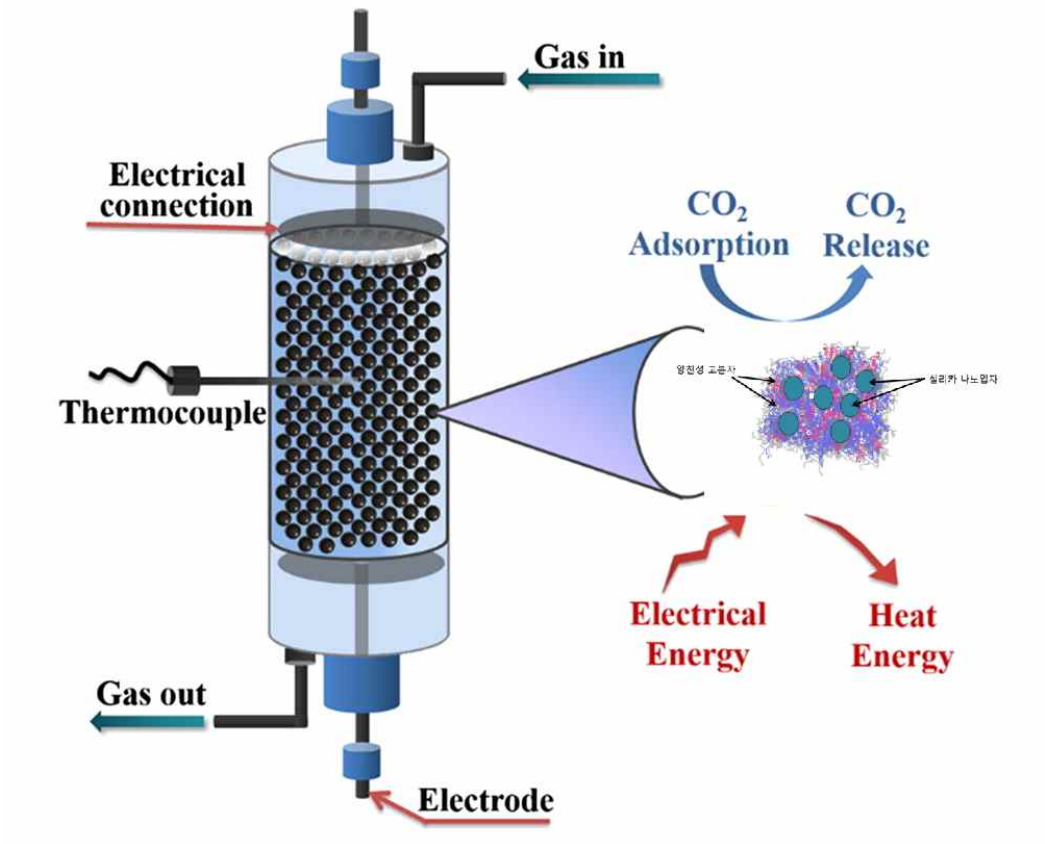
Polyethylenimine(PEI) 가격은 유형, 분자량 및 공급업체에 따라 다르며 다음은 현재 가격의 개요이다. 가지형 PEI(Mw 10,000): Polysciences와 같은 공급업체에서 제공되며, 100g당 약 $100-200에 판매되며(Polysciences)(VWR), 선형 PEI(Mw 40,000): 주로 트랜스펙션 용도로 사용되며, 1g당 약 $480에 판매되며(ABMole), 가지형 PEI(Mw 60,000, 50% 용액): Fisher Scientific에서 100g당 약 $200에 판매되고 있습니다(Fisher Scientific). 이처럼 소수의 기업만이 생산을 하고 있으므로 그 가격도 매우 고가이므로 이산화탄소 흡착 공정 비용을 고려하면 신규 다가 아민 화합물의 개발도 시급하다.

본 연구에서는 이러한 Polyethylenimine(PEI)을 대체할 수 있는 신규 다가 아민 화합물로 양친성 고분자 전구체외 아민기 함유 실란화합물들의 공중합체를 제안하고자 한다. 이 화합물은 PEI에 비해서 저가로 대량 생산이 가능한 화합물이며 현재 소수의 기업들이 보유하고 있는 Polyethylenimine(PEI) 제조에 대한 특허권도 피할 수 있는 신규 화합물이다. 이 화합물의 화학 구조는 대략적으로 다음과 같다.



<그림 11> 폴리에틸렌이미드(Polyethylenimine(PEI))을 대체할 수 있는 신규 다관능 아민 화합물과 실리카 지지체에 결합된 구조

합성된 화합물은 다양한 무기물 지지체에 높은 효율로 결합이 가능하며, 최종적으로 미세 파우더 형태로 제조가 되어서 다양한 형태의 카드리지에 충진되어서 사용이 가능할 것으로 생각된다. 예상되는 공정도는 다음과 같다.



<그림 12> PEI 대체 신규 다관능 아민 화합물과 실리카 지지체에 결합된 흡착제가 충진된 고정형 이산화탄소 흡착 공정용 카드리지 모식도

제5장. 연구결과의 활용계획

5.1. 연구성과 활용방안

본 과제를 통해 도출될 기술들은 삼척시의 석탄화력 발전사 및 시멘트 제조사에 적합한 이산화탄소 포집 공정 및 소재에 선정에 기준으로 활용이 가능하므로, 삼척시의 탄소 포집 및 친환경 수소 에너지 생산을 통한 탄소중립 목표 달성에 기여할 것으로 기대한다.

또한 향후 수요가 폭등할 것으로 예상되는 고체 흡착제에 대한 기술 수준과 연구 방향을 제시하였으므로 이를 근거로 다양한 정부 연구 개발 사업과 실증 사업을 수주하고 수행한다면 삼척시 맞춤형 이산화탄소 흡착 공정 및 공정용 원천 기술 확보가 가능할 것으로 예상된다.

5.2. 연구수행 기대 및 파급효과

삼척시는 이산화탄소 배출이 많은 한국남부발전, 삼척블루파워 등 석탄화력발전소와 삼표시멘트, 쌍용C&E 등 시멘트회사가 위치한 전통적인 에너지 공업 도시로서, 석탄화력 발전과 시멘트 제조과정에서 발생하는 이산화탄소를 저감할 수 있는 탄소중립 기술 도출 및 개발이 필요하다. 삼척시는 수소 산업 특구 및 예타 사업이 예정된 지역이지만, 탄소중립 정책에 반하지 않는 지역 특화 친환경 수소에너지 생산기술을 보유하고 있지 않아, 향후 삼척시가 수소 생산 및 저장 중심 도시로 발전하는 데에 장애 요인으로 작용할 수 있으므로 친환경 수소에너지 생산에 적용이 가능한 이산화탄소 포집 기술이 필요하다. 이를 해결하기 위해 삼척시 산업 맞춤형 탄소 중립 기술 도출에 도움이 될 것으로 기대된다.

또한 향후 수요가 폭등할 것으로 예상되는 고체 흡착제에 대한 기술 수준과 연구 방향을 제시하였으므로 이를 근거로 다양한 정부 연구 개발 사업과 실증 사업을 수주하고 수행한다면 삼척시 맞춤형 이산화탄소 흡착 공정 및 공정용 원천 기술 확보가 가능할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. https://www.kepri.re.kr:20808/board/news_data/1088
   https://www.energydaily.co.kr/news/ar
2. https://www.epj.co.kr/news/articleView.html?idxno=13915
   https://kie.keei.re.kr/cop/bbs/selectBoardArticle.do?bbsId=BBSMSTR_BBBBBBBBBBBB&nttId=3167&bbsTyCode=BBST01&bbsAttrbCode=BBSA02&authFlag=Y&pageIndex=1&clsDate=&searchCnd=&searchWrd=&sortOrder=
3. 관계부처 합동, 탄소중립·녹생성장 국가전략 및 제1차 국가 기본계획 요약, 2023, https://www.korea.kr/special/policyCurationView.do?newsId=148881562,
4. 한국에너지기술연구원, CCUS 심층 투자 분석 보고서, 2021
5. TC, 국내 CCU 최신 기술개발 동향과 미래 전망, 2022,
6. 스마트 테크브릿지, CO_2 포집제 중소기업기술로드맵 CCUS, 2022~2024
7. 위정호, 김정인, 송인승, 송보윤, 최경식, 국내 전력 발전 및 산업 부문에서 탄소 포집 및 저장(CCS) 기술을 이용한 이산화탄소 배출 저감, 2008
8. Renata Avena Maia, Benoît Louis, Wanlin Gao and Qiang Wang, CO_2 adsorption mechanisms on MOFs: a case study of open metal sites, ultra-microporosity and flexible framework, 2021,
9. Ali Zaker, Samia ben Hammouda, Jie Sun, Xiaolei Wang, Xia Li, Zhi Chen, Carbon-based materials for CO_2 capture: Their production, modification and performance, 2023,
10. 한국에너지기술연구원, 이산화탄소 분리소재 및 포집공정개발, 2011,
11. Federica Raganati, Francesco Miccio, and Paola Ammendola, Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review, 2021,
12. Sumedha M. Amaraweera, Chamila A. Gunathilake, Oneesha H. P. Gunawardene, Rohan S. Dassanayake, Eun-Bum Cho 5 and Yanhai Du, Carbon Capture Using Porous Silica Materials, 2023
13. Oxidation-stable amine-containing adsorbents for carbon dioxide capture (NATURE COMMUNICATIONS ¦ (2018) 9:726))
14. ChemSusChem 5, 1435–1442 (2012) Spectroscopic investigation into oxidative degradation of silica-supported amine sorbents for CO_2 capture.)
15. Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 6, 2420 Application of Amine-Tethered Solid Sorbents for Direct CO_2 Capture from the Ambient Air
16. Acs Appl. Mater. Inter. 2016, 8, 12780 A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture

17. Ind. Eng. Chem. Res. 2015, 54, 5319, Direct Capture of Low-Concentration CO_2 on Mesoporous Carbon-Supported Solid Amine Adsorbents at Ambient Temperature
18. Appl. Energ. 2019, 250, 959, A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture
19. Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 6, 2420 Application of Amine-Tethered Solid Sorbents for Direct CO_2 Capture from the Ambient Air
20. Acs Appl. Mater. Inter. 2016, 8, 12780 A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture
21. Ind. Eng. Chem. Res. 2015, 54, 5319, Direct Capture of Low-Concentration CO_2 on Mesoporous Carbon-Supported Solid Amine Adsorbents at Ambient Temperature
22. Appl. Energ. 2019, 250, 959, A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture

【주　　의】

1. 이 보고서는 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 ‘2024 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업’으로 수행된 최종보고서입니다.
2. 이 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 ‘2024 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업’의 연구결과임을 밝혀야 합니다.