

이산화탄소 포집물질

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 어용선
(uhyoung@reseat.re.kr)

1. 서론

- 지구온난화에 영향을 미치는 온실가스 문제는 중요한 과제이며 그 대부분을 차지하고 있는 이산화탄소의 포집 및 제거는 국제적으로 대책을 마련하여야 할 문제이다. IPCC(Inter-governmental Panel on Climate Change)에서는 발전소에 CO₂ 포집 및 저장 장치를 부착하면 CO₂ 배출은 80~90% 감소시킬 수 있을 것으로 추정하고 있다.
- 탄소의 포집과 보관(CCS: Carbon dioxide Capture and Storage)에 필요한 공정 중에 압축, 운반, 저장에는 어느 정도 성숙된 기술이 있다. CO₂의 포집에는 아민흡수 또는 냉각방식을 사용하고 있으며 비용이 너무 높아 CCS 비용의 약 2/3를 차지하고 있으며 이로 인하여 CCS 발전 속도가 느리다. 여기서는 CO₂의 포집체로서 세공을 가진 미세 결정과 금속-유기물 골격구조(MOF: Metal-Organic Frameworks)에 중점을 두고 검토하기로 한다.

2. 이산화탄소 포집제의 핵심

- CO₂의 포집제 개발에서 한번 쓰는 물질을 사용한다면 금방 다 써버려 세계적으로 공급이 어려워진다는 점과 CO₂와 반응시켜 다른 화학물질을 전환시킨다면 그 물질은 급속히 포화되고 만다는 점을 염두에 두어야 한다. 따라서 포집제는 재생하여 사용이 가능하여야 하며 이에 필요한 에너지가 CCS의 효율과 비용에 관건이 된다.
- CO₂ 발생원에서 중요한 것으로 발전소 배연가스, 천연가스 생산, 합성가스 생산 등을 들 수 있으며, 그 밖에 자동차, 가정용 등 소량씩 분산된 발생원이 있다. 이러한 발생원에 따라 조건들이 달라지므로 CO₂ 포집에서는 그 특성을 감안하여야 한다.

- 발전소와 같이 연소 후(post-combustion) 처리방법에서는 많은 양의 질소가 포함된 낮은 농도의 CO₂를 다루어야 한다. 연소 전(pre-combustion) 처리방법에서는 연료를 미리 공기(산소)와 반응시켜 CO₂와 H₂로 만들어 사용하므로 CO₂와 H₂를 분리하여야 한다.
- 매장 상태의 천연가스에는 CH₄ 외에 통상 40% 이상의 CO₂와 N₂가 포함되어 있으며 배연가스와는 달리 압력이 높다. 분리에는 가스들의 (CH₄, CO₂, N₂) 사중극자 모멘트, 편극도 등 화학적 성질이 다른 점을 이용하는 것이 중요한 관점이 될 수 있으며, 분자 수준에서 조정하는 기술 개념이 필요하다.
- 공기 중의 0.04% CO₂를 포집한다는 것은 열역학적인 장애(barrier)가 너무 크다. 가정이나 운송수단에서 발생하는 소량의 CO₂ 포집도 언급되고 있지만 앞으로 해결할 과제이다.

3. 기존의 화학흡수 방법

- 연소 후 처리방법에서는 monoethanolamine(MEA)과 같은 일차아민 수용액(25~30%)을 사용하여 상압, 40℃ 부근에서 "wet scrubbing" 방식으로 포집하고 100~140℃에서 재생하는 기술은 50여 년 동안 사용되었다.
- MEA를 사용하는 공정에서는 CO₂와 아민이 반응하여 carbamate를 형성하고 여기에서 다시 아민을 회수하여 재사용하려면 최소한 생성열에 해당하는 에너지가 필요하다.
- 이 공정은 공업적으로 성숙한 방법이므로 발전소 등에 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있으나, 용매 회수 및 재사용의 비용, 배연가스 중의 잔류산소로 인한 부식, SO₂, NO_x 등으로 인한 용매의 화학적 분해로 효율 저하문제 등 개선할 문제들이 있다.
- Diethanolamine(DEA)과 같은 이차 아민을 사용하면 반응열이 MEA보다 낮아 낮은 온도에서 재생이 가능하다. N-methyldiethanolamine(MDEA)과 같이 삼차아민을 사용하면 carbamate를 형성하지 않는 산염기 반응이다. MDEA는 천연가스 처리에 많이 사용하며, 분해가 적

고, 재생에 적은 에너지가 소요된다. 그러나 실제 적용에서는 분리 속도를 높이기 위해 일차 및 이차 아민을 첨가한다.

- 치환기가 큰 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP)를 사용하면 carbamate 형성에 대한 안정도가 낮아 (AMP(0.1)<DEA(2.0)<MEA(12.5) at 25℃) 흡수용매로서 유망하다. 이와 같이 hindered 아민은 회수율도 (AMP/MEA=1.83) 더 우수하다.
- Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_4OH 들도 화학 흡수제로 고려되었다. 암모니아 공정에서는 냉각(<20℃)된 상태에서 NH_4HCO_3 로 포집하고 80℃에서 가열하여 회수하는 방법이다. 20~40wt% K_2CO_3 수용액을 사용하는 것은 천연가스와 석탄 화력발전에서 파일럿 단계에 있다. NaOH는 묽은 농도에서 CO_2 를 잘 흡수하지만 재생에 큰 에너지가 소모된다.

4. CO_2 흡수에 사용되는 방법

- 연소 후 처리 방법은 50여 년 동안 사용된 방법으로 개선점들이 있다. 이에 대한 대안으로 연소전 처리 방법과 산소-연료(oxyfuel) 연소법이 대두되고 있다.
- 연소 전 처리방법은 천연가스를 사용할 때 많이 채택하고 있는 방법으로 주성분인 메탄을 수소와 CO_2 로 전환시켜 수소를 연소시킨다. 석탄의 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle)에서도 이와 유사한 방법이 제기되고 있다.
 - 천연가스 공정에서는 먼저 메탄을 H_2 와 CO 로 만들고 ($\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4 \rightarrow 3\text{H}_2+\text{CO}$) 다시 CO 는 물과 반응시켜 H_2 와 CO_2 로 전환하는 과정 ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO} \rightarrow \text{H}_2+\text{CO}_2$)을 거쳐 CO_2 를 분리·포집한다.
 - 이 방법은 고농도 고압에서 처리하여 포집 비용이 연소 후 방법의 절반 정도이고 수소가 주성분인 연료는 연료전지, 화학원료, 수소경제의 개발에 쓸 수 있는 장점이 있다.
- 산소-연료 연소법에서는 공기에서 질소를 미리 제거하여 연료를 연소시

키고 생성된 물을 응축시키고 나면 높은 농도의 CO_2 를 바로 얻을 수 있는 장점이 있고, 연소로에 질소가 없으므로 열효율이 높은 장점이 있다. 시설 투자비 회수 기간이 필요하고 산소의 분리 비용이 관건이 된다. 냉각법이 아닌 공기의 막 분리법 등 새로운 산소 분리 공정이 필요하다.

5. 이산화탄소 물리적 흡수제

- MEA와 같은 화학적 흡수제에 대한 대체 방법으로 CO_2 부분압과 헨리의 법칙에 따르는 물리흡수제를 생각할 수 있다.
- 그 예로서는 산성 가스 제거제인 Selexol과 메탄올을 사용하는 Rectisol 공정이 있으며 천연가스에서 황을 포함하는 산성가스를 제거하는 데 오래 사용되었다. 이 방법은 IGCC 공장과 같은 고압에서 CO_2 를 제거하는 데 적합하며 용매회수에 열 또는 고압에서 압력을 낮추는 방법을 사용할 수 있어 에너지가 적게 드는 장점이 있다.
- 이온성 액체도 물리흡수제로서 사용할 수 있는 예이다. 이온성 액체는 큰 유기 양이온과 작은 무기 음이온으로 구성된 액체로 증기압이 거의 없어 환경 친화적인 공정이 된다. CO_2 가스가 이온성 액체에 대한 흡수열은 약 -11kJ/mole 로서 화학 결합보다는 물리적 수축이라고 생각할 수 있다. 이온성 액체의 점도가 높아 용매의 손실이 적은 이점이 있지만 물질 전달이 느린 단점이 있다.

6. 이산화탄소 흡착물질

- 고체 흡착제로서 특허 및 문헌에 가장 많이 보고된 것은 제올라이트이며 고압에서 PSA(Pressure Swing Adsorption)를 많이 사용한다. 이것은 수분이 존재하면 흡착량이 급격히 감소하고 고온에서 재생하여야 하므로 회수 비용이 큰 단점이 있다. 최근 천연 및 합성제올라이트를 사용하여 낮은 압력에서 배연가스를 처리하려는 노력이 진행되었으나 CO_2/N_2 혼합물에서 CO_2 의 흡착 선택성이 좋지 않았다.
- 메조포러스 물질과 같은 세공성 물질에 알킬 아민과 같은 기능성 물질

을 담지 시키면 흡착량이 크게 증가한다. 물리적인 담지 대신 기능기를 화학반응으로 고정시킨 것은 반복된 실험에서도 안정하였다.

- 활성탄, 숯과 같은 탄소 흡착제는 가격이 싸고 수분의 영향을 받지 않는 장점이 있지만 CO_2 흡착량과 CO_2/N_2 에서의 선택성이 낮고 표면 성질이 고르지 못하여 흡착 특성이 일정하지 않은 단점이 있다.
- 세공이 없는 p-tert-butylcalix[4]arene과 같은 고체 유기물들에서는 흡착량이 적으나 CO_2/H_2 에서 H_2 의 흡착량도 더 낮아 고압의 합성가스 분리에서는 응용 가능성이 있다.
- 세공이 있는 고체 유기물로서 유기물-골격구조인 Covalent Organic Frameworks(COFs)에 대한 연구결과 COF-102($\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{B}_4\text{O}_8$)에서 CO_2 흡착량((55bar, 25°C 에서 27mmole/g)은 현재까지 다른 결과에 비하여 매우 큰 값을 보이고 있다.
- 금속-유기물 골격구조 물질(Metal-Organic Frameworks, MOFs)은 Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 을 같은 것을 마디(node)로 사용하고, 이들 사이를 carboxylate, pyridyl기로 연결한 골격구조의 화합물로서 열 및 화학적으로 비교적 안정하고 매우 큰 표면적($5,000\text{m}^2/\text{g}$), 큰 틈새부피(55~90%), 낮은 밀도($0.21\sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$)를 가지고 있으며, 세공크기도 조정 가능하여 가스저장, 이온교환, 분리, 불균일 촉매 등의 응용가능성이 큰 물질이다.
- 일반적으로 CO_2 포집을 위한 흡착에서는 CO_2/N_2 (연소 후 처리), CO_2/H_2 (연소 전 처리), CO_2/CH_4 (천연가스 정제)와 같은 혼합가스에서 CO_2 의 흡착 선택성이 중요하며, 이는 흡착제에서의 분자체 효과, 열역학 평형, 반응속도의 영향에 따라 결정된다.
- MOF-177($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2]$, $\text{btb}^{3-}=1,3,5\text{-benzenetribenzoate}$)의 CO_2 흡착량은 32bar에서 33.5mmole/g로서 제올라이트 13X(7.4mmole/g)보다 매우 크다. SNU-6와 같은 것은 CO_2 의 흡착량에 비하여 CH_4 흡착량은 매우 적어 이들의 분리 가능성을 보이고 있다.
- $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{dpni})]$ 에서 CO_2/CH_4 의 흡착량 비는 약 30이며, 이는 CO_2

는 사중극자 모멘트($13.4 \times 10^{-40} \text{ cm}^3$)가 있고, CH_4 는 극성이 없는 차이로 설명된다.

- CO_2/N_2 분리에서는 세공크기에 따른 확산, 분자체 효과와 함께 육면체 Al을 사용한 MOF에서는 표면에 hydroxyl기와의 상호작용으로 CO_2/N_2 의 비가 10 정도가 된다.
- $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ 와 (btc: 1,3,5-benzenetricarboxylate) 같이 배위화학적으로 포화되지 않은 금속이 포함된 MOF에서는 $\text{O}=\text{C}=\text{O} \cdots \text{Cu}^{2+}$ 의 상호작용으로 CO_2 흡착이 더 잘 일어난다. 그밖에 Mg^{2+} 가 들어간 MOF 등 end-on 배위로 설명할 수 있는 것들이 많이 있다.
- $[\text{Ni}_2(\text{pbmp})]$ 에서와 같이 $\text{P}=\text{O}$ 기 및 배위 화학적으로 포화되지 않은 니켈, 이렇게 두 가지 흡착점이 있는 MOF에서는 CO_2 흡착 선택성이 높게 관찰된다. (위에서 $\text{pbmp}^{4-} = \text{N}, \text{N}'\text{-piperazinebismethylenephosphonate}$)
- MOF의 합성조건을 조금 달리하여 단결정 모양, 네모 봉 모양, 덩어리 모양 등 형태구조를 바꾸면 흡착량은 달라진다.
- TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) 사면체 골격의 제올라이트에서 산소(O) 대신 imidazole 리간드, T에 Zn^{2+} , Co^{2+} 를 사용한 골격구조인 Zeolitic Imidazolate Frameworks(ZIFs)는 CO_2 의 흡착량과 선택성에서 매우 우수한 성능을 보이고 있다. Imidazole의 치환기를 바꾸면 세공의 크기에 대한 미세 조정도 가능하다.
- MOF는 물에 대한 안정성이 낮은 단점이 있으나 ZIF는 고온에서 안정하고 특히 수분에 대하여 매우 안정하기 때문에 배연가스에서 CO_2 포집에 아주 적합하다.
- 상호침투(inter-penetration)된 골격구조의 물질들은 세공크기가 공업적으로 다루고 있는 가스분자들과 같은 범위이므로 이들의 분리에 사용할 가능성이 크다. 이중으로 상호 침투된 MOF-508b을 가지고 CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ 혼합 가스 시스템에 대한 흡착 시험결과 CO_2 가 다른 기체에 비하여 훨씬 잘 흡착되었다.

- MOF와 같이 표면적이 큰 골격구조 물질들은 가스 흡착량이 매우 크지만 선택성이 낮은 단점이 있다. 유연성 상호침투 골격구조는 이러한 단점을 해결할 수 있다. 유연성 상호침투 골격구조인 MIL-53(Cr)는 5bar 이하에서는 CO₂의 흡착이 작지만 압력을 올리면 흡착량이 크게 증가하는 반면 CH₄에서는 이러한 현상이 나타나지 않아 CO₂의 선택성을 높일 수 있다.
- 표면에 아민기를 붙여 기능화한 실리카, 극성이 큰 피리딘 기능기 py-CF₃, 극성을 가진 sulfone기, 알킬-아민기 등과 같은 기능기를 포함하는 여러 가지 MOF를 가지고 CO₂의 선택성을 높이는 실험이 수행되었다.
- CO₂ 물질 선정에 대하여 수없이 많은 물질들을 합성하고 검토하는 방법에서 모델 화합물에 대하여 이론적인 방법으로 검토하는 것도 중요한 분야이다. 이를테면 골격구조 자체의 원자들 간의 상호작용, 흡착된 가스 간의 상호작용, 흡착된 분자와 골격원자와의 상호작용에 대하여 검토하고 그 선택성을 조사한다. 그러나 실제로 있어서는 한 가지 경우에서 계산한 것을 다른 시스템에 적용할 수 없는 문제 등 어려움이 있다.

7. 그 밖의 포집물질 및 방법

- 분리막을 사용하는 방법은 아민 흡수제 사용법보다 가스의 분리에서 통상 효율이 높고 에너지 소요가 적은 장점이 있어 검토되었다. 분리막으로서는 분자체, 금속산화물의 무기물 막, 폴리아미드, 폴리 설편의 고분자 막 또는 속빈 섬유 등이 사용되었다. 그러나 CO₂를 분리하기 위해서는 높은 압력이 필요하여 압축에 들어가는 에너지 소요가 큰 단점이 있다.
- CO₂를 화학적으로 반응시켜 화학제품 등으로 변환하는 방법도 검토되었으나 CO₂는 화학적으로 매우 안정하고 낮은 에너지 상태이기 때문에 쉽지 않다. 다만 효과적인 촉매와 함께 태양광을 이용한 광합성 공정이 개발된다면 가능성이 있을 것이다.
- 그 밖의 CO₂ 포집 방법으로 전이금속산화물을 산소운반체로 사용하는 화학적 고리 연소법(chemical looping combustion)과 clathrate 또는 가스 수화물과 같은 방법이 제안되고 있다.

8. 앞으로의 전망

- 아직 CO₂ 포집방법으로서 유일한 것은 없는 상태이고, 전체적으로 종합된 탄소의 포집과 보관(CCS)은 아직 상용화되지 않은 상태이다.
- 연소 후 처리(저압, CO₂/N₂), 연소 전 처리(고압, CO₂/H₂), 천연가스의 전처리(고압, CO₂/CH₄)에서와 같이 분리할 gas와 압력과 온도에 따라 CO₂ 분리 선택성이 중요하나 이를 모두 만족하지는 못하고 있다.
- 여러 가지 물리흡착제 중에서 유기금속 골격구조(MOF)가 상당한 가능성을 보이고 있다. MOF는 넓은 표면적을 가지고 있는 것이 장점이 있고, 상호 침투된 구조의 MOF가 선택성을 높일 수 있다. 이 물질들의 수열 안정성을 높이는 문제도 남아 있다. 공유결합 골격구조 물질(COF)은 수열 안정성이 높아 주목할 만하다.
- 선택성을 포함한 흡착 성능을 위해서는 분자 수준에서 이를 조절하는 방법이 필요하며 이론적인 검토도 필요하며 합성, 특성 규명, 이론적인 검토 등 여러 분야의 종합적인 협력이 필요할 것이다.

출처 : Deanna M. DAlessandro, Berend Smit, and Jeffrey R. Long, "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials", *Angewandte Chemie International Edition*, 49(35), 2010, pp.6058~6082

◁ 전문가 제언 ▷

- 이산화탄소의 포집은 지구온난화 문제와 관련하여 매우 중요하고 많은 연구가 이루어졌음에도 기술적, 경제적으로 확실한 방법은 아직도 진행 중이라고 할 수 있다.
- 아민 흡수법과 같이 오래전부터 사용해 오던 CO₂ 분리 방법은 CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 대책의 일환으로서 비용절감과 공정의 편리성을 위해 개선된 방법이 필요하다.
- 제올라이트, 탄소화합물, 기능기를 부착한 메조포러스 물질 등 고체 흡착제들이 제안되었다. 제올라이트는 가장 많이 보고된 것 중의 하나이나 수분이 존재하면 흡착능이 급격히 떨어지고 선택성도 높지 않은 단점이 있고, 탄소 흡착제들은 선택성이 낮고 흡착 특성이 고르지 않으며, 메조포러스 물질은 수열 안정성이 낮은 단점이 있다.
- 고분자 물질이나 세공성 물질의 막을 이용한 분리법도 상당한 진척이 있으나 낮은 분압의 CO₂를 분리하기 위한 기술적 측면과 높은 압력을 필요로 하는 비용 문제 등이 남아 있다.
- 최근에 제안된 MOF는 표면적이 넓어 흡착량이 매우 큰 장점이 있지만 수열 안정성이 상대적으로 낮다는 단점이 있고, 이온성 액체도 제안되어 있으나 기술이 완성되지 않은 상태이다.
- 최근에 분자 수준에서 흡착 특성을 검토하는 연구가 진행되고 있다. 상호 침투된 MOF와 같이 새로운 형태의 골격구조를 가지는 물질이 제안되어 CO₂에 흡착에 대한 선택성 문제가 진전을 보이고 있고, 수열 안정성이 높은 COF와 같은 물질들도 제안되어 연구가 진행되고 있다.
- 국내에서도 세공성 물질과 함께 MOF 및 상호 침투된 MOF 분야에서 상당한 수준의 연구결과가 유명 학술지에 발표되고 있어서 그 결과를 기대할 만하다.

본 분석물은 과학기술진흥기금 및 복권기금의 지원으로 작성되었습니다.