

KOH-알코올 용액의 탄산화를 통한 이산화탄소 포집 및 탄산염 합성 Carbon Dioxide Capture and Carbonate Synthesis via Carbonation of KOH-Dissolved Alcohol Solution

김응준 · 한상준 · 위정호[†]
Eung-Jun Kim · Sang-Jun Han · Jung-Ho Wee[†]

가톨릭대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea

(Received January 8, 2015; Revised August 13, 2015; Accepted August 28, 2015)

Abstract : This work investigates the carbonation of KOH-dissolved methanol and ethanol solution systems carried out for CO₂ fixation. Potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) were synthesized during the reaction in each solution as the solid powder, and they were characterized in detail. The amount of CO₂ chemically absorbed to produce the PMC and PEC precipitates were calculated to be 97.90% and 99.58% of their theoretical values, respectively. In addition, a substantial amount of CO₂ was physically absorbed in the solution during the carbonation. PMC precipitates were consisted of the pure PMC and KHCO₃ with the weight ratio of 5:5, respectively. PEC precipitates were also mixture of the pure PEC and KHCO₃ with the weight ratio of 8:2, respectively. When these two precipitates were dissolved in excess water, methanol and ethanol were regenerated remaining solid KHCO₃ in the solutions. Therefore, the process has the potential to be one of the efficient options of CCS and CCU technologies.

Key Words : Carbon Capture and Storage, Carbonation, Potassium Hydroxide, Potassium Methyl Carbonate, Potassium Ethyl Carbonate

요약 : KOH가 용해된 메탄올 및 에탄올 용액의 탄산화를 통해 Potassium methyl carbonate (PMC) 및 Potassium ethyl carbonate (PEC) 침전물을 합성하여 CO₂를 고정화하고 침전물의 특성 연구를 수행하였다. PMC 및 PEC는 CO₂의 화학 흡수 반응에 의해 고체 침전물로 합성되고 이를 위해 소비된 CO₂양은 각 이론 값의 97.90% 및 99.58%이며 탄산화 중 상당량의 물리 흡수도 일어난다. 합성된 침전물은 PMC 및 PEC와 KHCO₃의 중량 비율이 약 5:5 및 8:2인 혼합물이며 침전물들은 물에 용해되어 알코올이 재생되고 최종 KHCO₃가 회수됨에 따라 본 공정은 효율적인 하나의 CCS 또는 CCU 기술로 활용될 가능성이 있다.

주제어 : 탄소 포집 및 저장, 탄산화, 수산화칼륨, 메틸탄산칼륨, 에틸탄산칼륨

1. 서론

탄소 포집 및 저장(Carbon capture and storage, CCS) 기술은 이산화탄소(CO₂) 배출 감축을 위한 한 가지 방법으로 상당한 양의 CO₂를 저감 할 수 있는 현실적 방안으로 평가받고 있으며¹⁾ 국내에서도 2000년대 초부터 본 기술의 연구 및 개발 사업을 꾸준히 추진하고 있다.²⁾ CCS 기술 중 연소 후 포집 기술은 상용화 단계에 가장 근접해 있고 그 중 MEA (Mono-ethanol-amine)를 용매로 이용한 화학 흡수 CO₂ 포집 기술은 실제 상용화되고 있다.³⁻⁷⁾ 그러나 MEA를 이용한 기술은 설비를 부식시키고 증발로 인한 용매 소실과 함께 용매 재생에 다량의 에너지가 소비되는 단점이 있어⁸⁻¹⁰⁾ 이를 대체할 수 있는 다른 화학 흡수제 개발¹²⁻¹⁵⁾과 함께 탄산염 광물화,¹⁶⁻¹⁸⁾ 고체 흡수제,¹⁹⁻²¹⁾ 분리막²²⁻²⁴⁾ 등을 이용하는 다양한 연소 후 포집 기술들이 연구 발표되고 있다.

칼륨(K) 계열의 흡수제는 오래전부터 개발되어 왔으며 특히 K₂CO₃ 용액을 이용한 흡수는 MEA를 이용하는 기술에 비해 용매 재생이 쉬운 장점 때문에 관련 연구가 활발하게

진행되고 있다.^{8,16,17,25-29)} KOH가 용해된 용액 역시 이론적으로 CO₂의 화학 흡수제로 이용 가능한데 KOH의 이론적 CO₂ 흡수량은 0.79 kg CO₂/kg KOH로 30 wt% 농도의 MEA 용매를 이용하는 경우 흡수량인 0.36 kg CO₂/kg MEA 보다 1.2배 크다.

메탄올을 포함한 알코올은 그 물리, 화학적 특성 때문에 CO₂를 선택적으로 흡수하는 물리 흡수제로 사용될 수 있고³⁰⁾ 이때 상대적으로 낮은 압력 및 온도에서 감압 및 가열로 CO₂ 탈기가 가능하며 알코올은 증류를 통해 회수하여 재이용할 수 있다. 또한, 알코올은 KOH 등 CO₂의 화학 흡수가 가능한 물질을 용해시킬 수 있는 유기용매이기도 하다.

1974년 발표된 DOE 보고서³¹⁾에서는 알칼리 금속 화합물이 용해된 페 에탄올 용액에 CO₂를 반응시켜 탄산염을 합성한 뒤 이를 물에 용해시켜 알칼리 금속을 제거하여 페 에탄올 용액으로부터 순수 에탄올을 재생하는 공정을 언급 하였다. 그러나 이들 연구에서 합성된 탄산염은 중간 생성물로 이용되었을 뿐 탄산염의 물리, 화학적 성질을 포함한 자세한 특성에 대해 보고하지 않았다.

[†] Corresponding author E-mail: jhwee@catholic.ac.kr Tel: 02-2164-4866 Fax: 02-2164-4765

그 후 2년 뒤, Hirao 등³²⁾은 알칼리 금속 탄산염 합성에 대한 통합 논문에서 메틸탄산칼륨(Potassium methyl carbonate; CH₃COOK; PMC) 및 에틸탄산칼륨(Potassium ethyl carbonate; C₂H₅COOK; PEC)에 관해 언급하였다. 이들은 금속 상태인 K를 무수알코올에 용해시킨 후 상온, 상압에서 순 CO₂를 주입하여 PMC 및 PEC를 합성하는 과정을 언급하였고 그 수율을 각각 87% 및 63%로 보고하였다. 하지만 해당 연구에서는 합성 물질의 수율 이외 더 이상의 추가 설명이 없었다. 이처럼 두 편의 PMC 및 PEC가 언급된 연구의 목적은 CO₂ 배출 저감을 위한 CO₂ 포집과는 무관하고 이론적으로 PMC 및 PEC의 존재를 확인했을 뿐 정량, 정성 분석을 통해 실제로 이들 물질을 확인하고 이들의 다양한 특성에 관해 보고하지 않았으며 그 이후에도 이에 관한 연구가 발표되지 않고 있다.

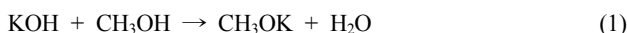
알코올 용매를 이용한 PMC 및 PEC 합성에서는 CO₂ 또는 CO₂ 혼합 기체가 반응물로 사용되며 이때 PMC 및 PEC는 고체상태로 침전되기 때문에 두 물질의 합성 자체로 CO₂ 고정화가 가능하다. 또한, 합성된 PMC 및 PEC는 물에 용해되어 알코올과 KHCO₃로 전환되기 때문에 알코올을 재차 회수할 수 있고 이때 KHCO₃ 형태로도 CO₂를 고정화할 수 있다. 이러한 특성 때문에 PMC는 고체 상태인 연료, PEC는 소독약, 알코올음료 등, 두 물질이 물에 용해되어 알코올이 생성되는 현상이 이용될 수 있는 다양한 용도의 물질로 사용될 수 있는 잠재력이 있다. 따라서 CO₂ 감축이 중요한 현 시점에서 PMC 및 PEC의 생성 및 이용 기술은 또 하나의 연소 후 CCS 기술 또는 CCU (Carbon capture and utilization) 기술로 활용할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 일정량의 KOH가 용해된 메탄올 및 에탄올 용액에 CO₂ 농도가 33%인 CO₂-N₂ 혼합 기체를 흡수, 탄산화시켜 PMC 및 PEC물질로 예상되는 침전물을 합성하여(이후 PMC 침전물 (precipitate), PEC 침전물로 명명함) CO₂를 고정화하고, 이 과정에서 나타나는 CO₂ 흡수, 포집 및 고정화에 대해 고찰하였다. 또한 침전물의 물리 화학적 특성을 자세히 분석하여 본 기술이 CCS 또는 CCU 기술로 응용될 가능성에 대해 논의하였다.

2. 이론

2.1. CO₂ 화학 흡수 및 PMC와 PEC 침전물의 합성 및 특성

메탄올 내 일정량이 용해된 KOH는 모두 K⁺와 OH⁻로 해리되고 식 (1)에 따라 메탄올과 반응하여, 칼륨메톡사이드(Potassium methoxide)와 물이 생성된다.

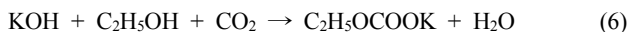
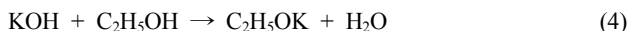


칼륨메톡사이드는 (2) 반응을 통해 용액으로 흡수되는 CO₂와 탄산화 반응하여 PMC로 전환,³³⁾ 고상으로 침전되며

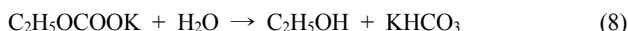
이때 총괄 반응은 (3) 식으로 표현되어⁸⁾ 이를 통해 CO₂ 포집 및 고정화가 가능하다.



KOH-에탄올 용액의 CO₂ 고정화는 앞서 설명한 KOH-메탄올 용액의 탄산화와 유사한 반응 기구에 따라 칼륨에톡사이드(Potassium ethoxide)가 생성된 후,³⁴⁾ 흡수되는 CO₂와 반응하여 PEC가 생성되며 그 반응들을 식 (4)~(6)로 표시하였다.⁸⁾



KOH-메탄올과 KOH-에탄올 용액의 탄산화 반응 시, 식 (1)과 (4)에서 생성되는 물은 식 (7)과 (8)을 통해 일부 PMC 및 PEC와 반응하여 각각의 알코올과 KHCO₃를 생성하며⁸⁾ 따라서 KOH-메탄올 용액과 KOH-에탄올 용액의 탄산화를 통한 고체 침전물은 PMC, KHCO₃ 및 PEC, KHCO₃의 혼합물로 회수할 수 있다.



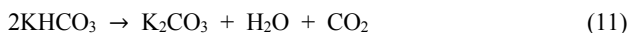
또한 (7)과 (8) 반응을 통해 PMC와 PEC로부터 알코올 회수가 가능함에 따라 PMC 및 PEC는 알코올 연료 및 다양한 용도로 응용될 가능성이 있다.

Criscione 등³⁵⁾은 알칼리 금속 탄산염의 열분해에 대하여 언급하였으며 이에 따른 PMC와 PEC의 열분해 반응식은 식 (9)와 (10)으로 표시할 수 있다.



즉, PMC와 PEC가 열분해 되어 CO₂가 탈기 되고 생성물로는 K₂CO₃와 비교적 고가 물질인 디메틸에테르(Dimethyl ether, DME) 및 디에틸에테르(Diethyl ether, DEE)가 생성되기 되기 때문에 PMC 및 PEC는 각각 DME와 DEE의 원료 물질이 될 수 있다.

KHCO₃의 열분해는 식 (11)로 알려져 있는데 이를 통해 PMC와 PEC 침전물의 열분해 특성을 확인할 수 있다.



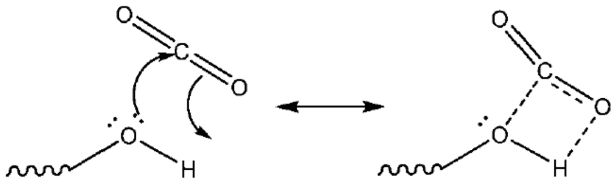


Fig. 1. Polar interaction of a terminal hydroxyl group with a free carbon dioxide molecule.

2.2. CO₂ 물리 흡수

KOH-메탄올과 KOH-에탄올 용액에 CO₂가 주입되기 시작하면 바로 PMC와 PEC 침전물이 생성되면서 용액 내 전기전도도(Electrical conductivity, EC)는 감소하는데, 이때 전 반응 동안 측정되는 EC의 최저점을 PMC 및 PEC 침전물 합성의 종료지점으로 가정할 수 있다. (3) 혹은 (6) 반응 종료 후, CO₂ 분자 내 탄소는 Fig. 1³⁶⁾과 같이 알코올의 말단 OH기 산소 원자의 비공유 전자쌍과 약한 결합을 통해 물리 흡수가³⁶⁾ 일어나기 때문에 PMC 및 PEC 침전물 합성 종료 이후에도 CO₂ 흡수는 어느 정도 지속된다.

3. 실험

3.1. KOH-알코올 용액의 제조

상온에서 고순도 메탄올(SAMCHUN, 99.5%) 500 mL에 일정량의 편상 KOH를(OCI, 95%) 용해시켜 흡수 용액을 제조하였다. 우선, PMC 침전물 합성 및 고상의 침전물을 얻기 위한 메탄올 용액 내 KOH 농도를 산정하기 위해 KOH 양을 3 g부터 2배씩 증량하여 4개의 KOH-메탄올 용액을 제조하였다. 이 용액들은 PMC 합성을 위한 반응물인 동시에 CO₂를 흡수하는 화학 흡수제이다. KOH의 메탄올에 대한 용해도는 55 g/100 g methanol로³⁷⁾ 매우 높으므로 4개 용액 내의 KOH 농도는 아직 불포화 상태이나 2 시간 이상 교반시켜 KOH가 충분히 용해된 상태를 확인한 후 탄산화 실험에 사용하였다. 본 논문에서 사용된 KOH-메탄올 용액의 명칭을 편의상 KMS라 지칭하고 이 용액에 용해된 KOH 질량을 KMS 바로 뒤에 숫자로 표시하여 흡수제 명칭을 표기하였다. 예를 들어 KMS-3은 3 g의 KOH가 500 mL 메탄올에 용해된 용액을 의미한다.

PEC 침전물 합성을 위한 흡수제 역시 고순도 에탄올(SAMCHUN, 99.5%) 500 mL에 편상의 KOH를 용해시켜 준비하였으며 KOH의 질량을 1 g씩 증량하여 5개의 KOH-에탄올 용액을 제조하였다. 이 용액들 역시 KOH에 관해 불포화 상태로 5가지 흡수제를 KES-1~KES-5로 명명하였다.

3.2. KOH-알코올 용액의 탄산화

Fig. 2에 나타난 실험 장치를 통해 KMS 및 KES에 CO₂를 흡수, 탄산화시켜 PMC 및 PEC 침전물을 합성하는 실험을 수행하였다.

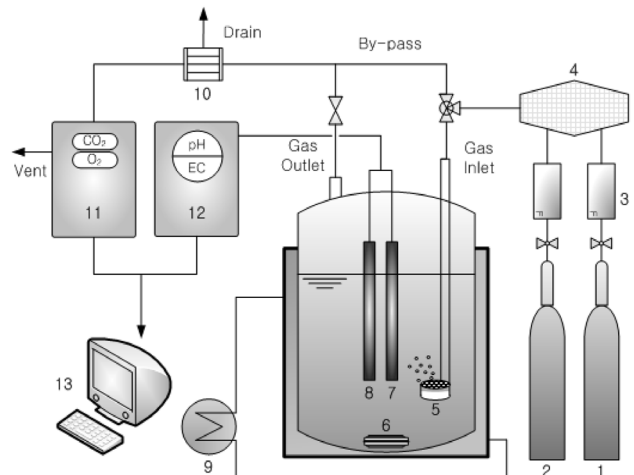


Fig. 2. Schematic diagram for carbonation of KOH-dissolved alcohol solution; (1) CO₂ cylinder, (2) N₂ cylinder, (3) Mass flow controller, (4) Gas mixer, (5) Sparger, (6) Magnetic stirrer, (7) pH meter, (8) EC meter, (9) Water circulator, (10) Condenser, (11) NDIR gas analyzer, (12) pH/EC recorder, and (13) Computer for data acquisition.

일정량의 KOH가 용해된 알코올 용액을 외부에 순환조가 장착되어 25℃로 유지되는 회분식 흡수반응기(D, 100 mm; h, 80 mm)에 넣고 완전히 밀폐시킨 후 자석 교반기를 이용, 200 rpm의 속도로 교반시켰다. 탄산화 전, 밀폐된 반응기 내부 공간은 N₂가스로 충분히 세정한 후, 가스 혼합기에서 혼합시킨 N₂와 CO₂의 혼합가스(CO₂ 조성; 33.3 mol%)를 3 L/min의 속도로 5 μm 유리섬유로 제조된 스파저를 통해 반응기 내부로 주입하였다. 흡수 반응기를 통과한 CO₂ 혼합 배출가스는 약 0℃로 유지되는 응축기를 거친 후, 가스분석기(maMos-200, Madur electronics)로 유입되어 1초 간격으로 CO₂ 농도가 측정된다. 탄산화 반응은 약 5분에서 1시간이 소요되었으며 이때 용액 내 흡수 반응의 종료 시점은 배출가스 내 CO₂ 조성이 초기 농도인 33.3%와 같아지는 지점으로 간주하여 가스분석기를 통한 CO₂ 농도 변화와 흡수 시간을 바탕으로 용액의 CO₂ 흡수량을 실시간으로 계산하였다.³⁸⁾

탄산화 반응이 종료되면 생성물은 과잉의 메탄올과 PMC 또는 에탄올과 PEC 침전물이 혼합된 현탁액 상태가 되며 이를 여과하여 얻어진 케이크를 50℃ 진공에서 2 h 동안 건조시켜 PMC 및 PEC 침전물을 회수하였다. 한편 탄산화 전 과정 동안 용액 내 pH 및 EC는 5초마다 실시간으로 측정되어 컴퓨터로 전송받아 분석, 처리되었다.

건조 상태로 회수된 PMC 및 PEC 고체 침전물은 High Performance Liquid Chromatograph (HPLC; Ultimate3000, Dionex), Thermo Gravimetric Analyzer (TGA; N-1000, SINCO), Elemental Analyzer (EA; Perkin Elmer 2400 series II, Perkin Elmer), Inductively Coupled Plasma (ICP; Genesis Fee, SPECTRO), X-Ray Diffractometer (XRD; D5000, SIEMENS), Scanning Electron Microscopy (SEM; S-4800, HITACHI)

CHI), Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX; EDX S-10, Oxford) 등으로 정성, 정량 분석하여 그 특성을 검토하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. PMC 및 PEC 침전물 합성을 위한 KOH 용액 내 농도

PMC 침전물을 얻는 데 필요한 메탄올 용액 내 KOH의 농도를 산정하기 위해 KOH를 3 g부터 2배씩 증량, 용해하여 제조한 KMS-3~KMS-24의 탄산화 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

KOH-메탄올 용액의 농도에 따른 총 CO₂ 흡수량, PMC 합성에 소모된 실제 CO₂ 흡수량과 식 (3)을 통해 계산된 이론적 흡수량, 그리고 총 CO₂ 흡수량에서 PMC 생성에 소모된 흡수량을 빼서 얻어진 실제 메탄올의 CO₂ 물리 흡수량을 표시하였다.

총 CO₂ 흡수량은 KOH 농도가 증가할수록 선형적으로 증가하고 PMC 합성에 참여, 흡수 반응한 CO₂양은 식 (3)을 바탕으로 계산된 이론값과 거의 일치하며 KOH의 농도에 따라 선형적으로 증가한다. 실제 3 g KOH/500 mL methanol 용액의 총 CO₂ 흡수량은 5.75 g, 물리 흡수된 CO₂양은 3.40 g이고 PMC 합성에 소모된 실제 CO₂ 흡수량은 2.37 g으로 이론적 CO₂ 흡수량인 2.36 g과 거의 일치하였다. 따라서 실제 (3) 반응으로 KOH-메탄올 용액의 탄산화를 통한 CO₂ 고정화가 가능하다.

용액 내 CO₂의 물리 흡수량은 KOH 농도가 증가할수록 미세하게 선형적으로 감소한다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 PMC 합성 시 부산물로 생성되는 물이 메탄올의 말단 작용기인 -OH기에 존재하는 산소 원자의 비공유 전자쌍과 결합하여 메탄올에 대한 CO₂의 물리적 흡수를 방해하기 때문으로 판단된다. KOH의 농도가 증가할수록 탄산화에 의

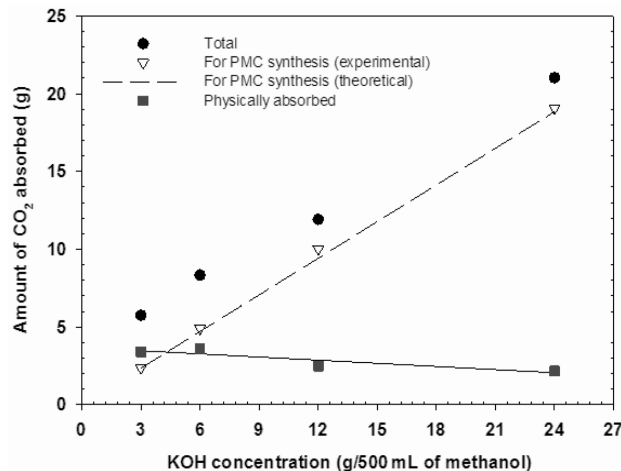


Fig. 3. Total amount of CO₂ absorbed, theoretical and experimental amount of CO₂ absorbed required for potassium methyl carbonate (PMC) synthesis, and amount of physically absorbed CO₂ in KOH-dissolved methanol solution of KMS-3~KMS-24.

해 생성되는 물의 조성이 증가되며 따라서 용액 내 KOH 농도의 증가에 따라 CO₂의 물리 흡수량이 감소하였다.

PMC는 24 g 이상의 KOH를 용해시킨 고농도 KMS-24 용액의 탄산화를 통해 고체 침전물로 얻어지는데 이로부터 메탄올에 대한 PMC의 용해도를 예측할 수 있다. 이를 위해 KMS-24 탄산화 후 여과액을 ICP로 정량 분석한 결과 PMC의 용해도는 약 9.70 g (/100 mL methanol)로 계산되었다. 실제 PMC 고체 침전물을 얻고 침전물의 특성 분석을 위해 본 연구에서는 KMS-26 용액 500 mL의 탄산화를 수행하였다.

PEC 침전물 합성 및 분석을 위해 5개의 KES-1~KES-5 용액 500 mL에 PMC 합성과 마찬가지로 탄산화를 실시하였다. 흡수된 총 CO₂양 및 관련 결과는 PMC 합성의 탄산화 결과와 유사한 경향을 보이며 CO₂ 물리 흡수량 역시 KES-1과 KES-5 용액에서 각각 1.82 g, 1.61 g으로 PMC 경우와 같이 KOH 농도 증가에 따라 감소하였다.

PEC는 3 g 이상의 KOH가 용해된 용액에서 침전되었으며 ICP 분석을 통한 PEC의 메탄올에 대한 용해도는 25°C에서 약 0.86 g/100 mL ethanol로 계산되어 PMC보다 저농도 용액에서 침전을 얻을 수 있었고 본 연구에서는 KES-3을 사용하여 PEC 고체 침전물을 합성, 분석하였다.

4.2. KOH-알코올 용액의 탄산화를 통한 PMC, PEC 합성 및 CO₂ 고정화

4.2.1. KOH-메탄올 용액의 탄산화

KMS-26의 탄산화 실험 시, 실시간으로 측정되는 시간에 따른 흡수 후 배출가스 내 CO₂ 조성, 용액의 온도, pH 및 EC 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

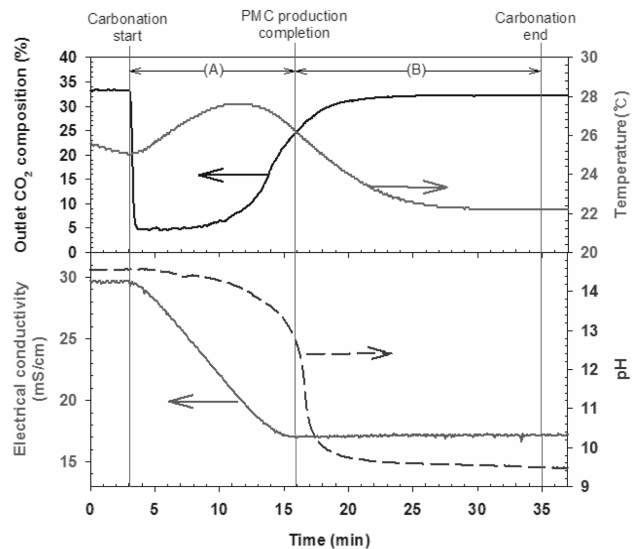


Fig. 4. Variation of outlet CO₂ composition, temperature, electrical conductivity (EC) and pH in-situ measured during the carbonation with KMS-26 solution according to absorption time; (A) PMC production period, and (B) physical absorption period.

CO₂가 용액 내로 공급되기 시작하면 식 (3)에 의한 CO₂ 흡수 반응이 일어나 용액 중 백색 침전물이 생성되고 배출 가스의 CO₂ 농도가 급격히 하락한다. 즉, 주입 1.45분 후 CO₂ 조성은 4.6%로 가장 낮게 측정되어 이때가 CO₂의 최대 흡수 반응 지점이고 PMC 합성 종료지점 근처에서 배출 가스 내 CO₂ 조성이 서서히 상승한다. (3) 반응은 발열반응이기 때문에 용액 온도가 상승하여 27.6℃까지 증가한다. 이후 흡수 반응속도는 감소하여 CO₂ 조성이 빠르게 회복되고 용액의 온도 역시 감소한다.

한편 KMS-26 용액의 최초 EC 값 29.7 mS/cm는 최고 값으로 CO₂ 주입 직후 PMC가 합성됨에 따라 그 값이 감소하여 반응 시작 13분 후 16.95 mS/cm으로 최저 값을 갖고 흡수 종료지점까지 거의 이 값을 유지하였다. 따라서 가장 낮은 EC가 측정되기까지 흡수된 CO₂는 PMC 합성에 직접 참여, 반응한 양으로 간주할 수 있으며(A 구간) 이 때 계산된 CO₂ 흡수 반응량은 20.00 g으로 식 (3)을 바탕으로 계산된 이론적인 흡수량 20.43 g의 약 97.90%로 거의 일치하며 이에 관한 자세한 설명은 4.2.3에 언급하였다.

초기 14.57로 유지되는 용액의 pH는 PMC 합성이 시작됨에 따라 서서히 감소하다가 합성 종료 지점에서부터 급속히 하락하여 9.50으로 유지된 채 물리흡수가 진행된 후(B 구간), 반응이 종료된다.

4.2.2. KOH-에탄올 용액의 탄산화

KES-3 용액의 탄산화 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

용액 내로 CO₂가 공급되면 반응 (6)을 통해 PEC가 생성되고 이 때문에 배출가스 내 CO₂ 농도가 급격히 감소하여 주입 0.45분 뒤 6.8%로 최저값을 보인 후, 초기 농도로 빠르게 회복된다. 발열반응인 PEC 합성반응이 진행됨에 따라 용액 온도가 26.3℃까지 상승한 뒤 점차 낮아진다. 탄산화 결과 PEC 합성에 소모된 CO₂ 흡수 반응 양은 약 2.35 g이며, 이는 식 (6)을 바탕으로 양론적으로 계산된 2.36 g과 99.58% 일치하였다.

용액의 pH는 초기 15.44에서 PEC 합성 반응이 진행됨에 따라 급격히 감소한 뒤 합성 종료 후 9.91 정도를 유지한 채 물리흡수가(B 구간) 진행된다. 1.69 mS/cm였던 초기 EC는 CO₂가 공급됨에 따라 용액 내 이온들이 PEC 침전반응에 의해 소모됨에 따라 급격히 감소하며, 0.63 mS/cm을 유지한 채 반응이 종료된다.

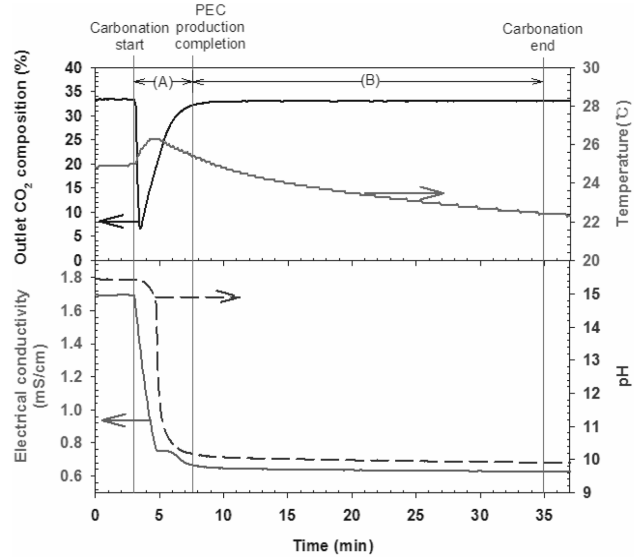


Fig. 5. Variation of outlet CO₂ composition, temperature, electrical conductivity (EC) and pH in-situ measured during the carbonation with KES-3 solution according to absorption time; (A) PEC production period, and (B) physical absorption period.

4.2.3. 흡수 구간 및 각 구간에서의 CO₂ 흡수량

KMS-26과 KES-3 용액의 탄산화에 의한 침전물 생성을 통해 CO₂를 고정화할 수 있었다. 앞서 설명한 바와 같이 Fig. 4 및 5에서 흡수 시작부터 EC가 가장 낮은 지점 사이 구간은 PMC와 PEC 합성을 위해 필요한 CO₂가 화학적으로 흡수, 반응되는 구간이고 그 이후부터 종료지점까지 흡수된 CO₂량은 물리 흡수량으로 간주할 수 있다. 따라서 실시간으로 측정되는 배출가스의 CO₂ 조성을 통해 각 구간에서의 실제 흡수되는 CO₂양을 계산할 수 있으며 이를 바탕으로 각 용액의 각 구간에서 흡수된 CO₂양을 Table 1에 정리하였다.

PMC 및 PEC 합성을 위해 소모된 CO₂양은 이론적인 흡수량과 거의 일치하므로 KOH-메탄올 및 KOH-에탄올 용액의 탄산화에 따른 침전물 생성으로 식 (3)과 (6)에 따른 양론식 만큼의 CO₂ 고정화가 가능하다.

4.3. PMC 및 PEC 합성 물질의 특성 분석

4.3.1. 메탄올과 에탄올의 회수

탄산화를 통해 얻은 PMC 및 PEC 침전물로부터 PMC와

Table 1. Total amount of CO₂ absorbed, theoretical and experimental amount of CO₂ consumed to produce potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates, and amount of physically absorbed CO₂ in KOH-dissolved alcohol solution of KMS-26 and KES-3

Alcohol solution (500 mL)	Amount of KOH-dissolved (g)	Total amount of CO ₂ absorbed (g)	Experimental amount of CO ₂ consumed for precipitates (g)	Theoretical amount of CO ₂ consumed for precipitates (g)	Amount of physically absorbed CO ₂ (g)
Methanol; KMS-26	26	23.14	20.00	20.43	2.72
Ethanol; KES-3	3	4.26	2.35	2.36	1.90

Table 2. Concentration of methanol and ethanol regenerated in synthesized potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitate dissolved aqueous solution

Synthesized precipitates	Concentration of regenerated alcohol (wt%)			
	Methanol		Ethanol	
	Theoretical	Experimental	Theoretical	Experimental
PMC	1.00	0.48	-	-
PEC	-	-	1.00	0.74

Table 3. Composition of potassium methyl carbonate (PMC) and KHCO_3 as well as potassium ethyl carbonate (PEC) and KHCO_3 in synthesized PMC and PEC precipitates calculated based on the results of HPLC analysis

Synthesized product	Composition (wt%)			
	PMC	KHCO_3	PEC	KHCO_3
PMC precipitates	46.04	53.96	-	-
PEC precipitates	-	-	78.32	21.68

PEC를 확인하고 이들 물질로부터 알코올 회수를 위해 (7)과 (8) 반응을 확인하였다. 이를 위해 두 반응의 양론식을 바탕으로 메탄올 및 에탄올 농도가 1 wt%가 되도록 일정량의 PMC와 PEC 침전물을 증류수에 용해한 후, HPLC를 통해 이 용액 내 메탄올 및 에탄올 농도를 분석하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

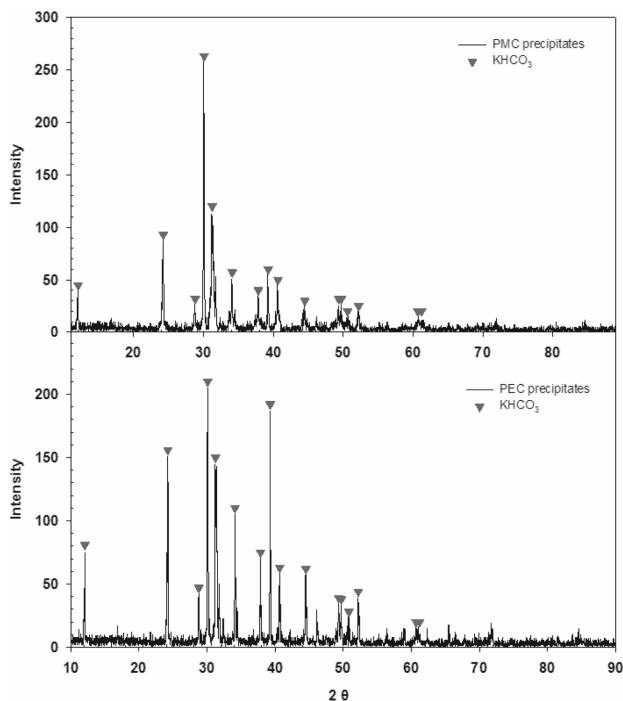


Fig. 6. XRD patterns of the precipitated substance (cake) generated by dissolving the synthesized potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates into water.

실제 용해액 중 메탄올 및 에탄올 농도는 이론적인 값 1%에 비해 다소 낮는데 이는 합성된 PMC 및 PEC 침전물에 두 물질 이외 다른 물질이 혼합, 합성되었다는 증거로 그 물질은 KHCO_3 일 가능성이 가장 크다. 왜냐하면 식 (1) 및 (4)에서 생성된 물이 용액 내 이미 생성된 PMC 및 PEC와 (7)과 (8) 반응을 통해 KHCO_3 를 생성, 알코올 용액 중에 침전될 수 있기 때문이다. 따라서 PMC와 PEC 침전물 용해액의 실제 알코올 농도가 낮고 따라서 실제 이 측정값을 통해 PMC 침전물 내 PMC와 KHCO_3 의 조성 및 PEC 침전물 내 PEC와 KHCO_3 조성을 계산할 수 있으며 이 결과를 Table 3에 표시하였다.

KMS-26 및 KES-3 용액의 탄산화를 통해 합성된 PMC 및 PEC 혼합물은 중량 비율로 PMC와 KHCO_3 가 약 46:54, PEC와 KHCO_3 는 약 78:22인 것으로 분석되었다. 이와 같이, PMC 및 PEC 침전물 내 KHCO_3 가 혼합물로 존재한다는 사실은 이후 분석에서도 확인되었다. 또한 (7)과 (8) 반응을 다시 한 번 확인하기 위해 PMC 및 PEC 침전물 용해액을 여과하여 얻어진 케이크를 건조한 후 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

케이크는 표준 KHCO_3 의 peak와 일치하므로 반응 (7)과 (8)을 확인할 수 있었다.

4.3.2. TGA 분석

PMC 및 PEC는 식 (9)와 (10)에 의해 열분해 되며 KHCO_3 는 식 (11) 반응을 통해 열분해 되는데 PMC 및 PEC 침전물의 TGA 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

PMC 침전물은 100°C 부근에서 천천히 열분해가 시작되는데 이는 KHCO_3 의 열분해 시작 온도로 150°C에서 가장

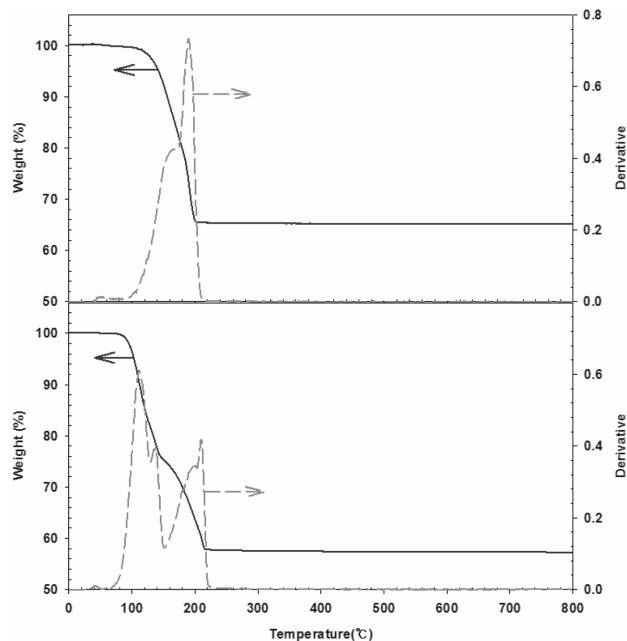


Fig. 7. TGA results of the synthesized potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates.

빠르게 열분해가 일어난다. 한편 합성된 PMC는 175°C부터 분해가 진행되어 190°C 근처가 열분해 온도로 측정된 후 200°C부터 이후 800°C까지 더 이상의 중량감소 없이 최종 잔여 중량 비율은 65.19%로 측정되었다. 이 값은 Table 3에서 설명했듯이 HPLC 분석을 바탕으로 계산된 PMC 침전물 내 PMC 및 KHCO₃의 질량 조성이 46:54인 혼합물이 열분해 됐을 때 이론적 잔여중량인 65.10%와 거의 일치한다. 따라서 (9)와 (11) 반응을 확인할 수 있으며 PMC 침전물 내 PMC 및 KHCO₃ 조성도 확인할 수 있다.

한편 PEC 침전물은 90°C 근처에서 KHCO₃가 분해되기 시작하고 이후 PEC는 150°C부터 220°C까지 열분해되어 무게가 감소한다. 최종 열분해 후 잔여 중량은 57.26%로 이는 앞서 설명한 바와 같은 PEC와 KHCO₃ 조성을 갖는 PEC 침전물의 이론적인 잔여중량 57.18%에 근접해 (10)과 (11) 반응도 확인하였다.

4.3.3. EA 및 ICP 분석

PMC 및 PEC 침전물의 성분분석을 위해 EA 및 ICP를 이용, 물질 내 구성 원소인 C, H, O 및 K의 정량 분석을 시행하여 그 결과를 Table 4에 표시하였다.

EA 및 ICP의 분석을 바탕으로 각 물질 조성이 계산되며 PMC와 PEC 침전물 역시 PMC와 KHCO₃, PEC와 KHCO₃의 혼합물로 질량 기준 PMC와 KHCO₃의 혼합 비율은 49:51, PEC와 KHCO₃의 혼합 비율은 86:14로 계산되어 Table 3에서 HPLC 분석을 통해 설명한 조성구 유사한 결과를 보인다. 따라서 앞의 결과들을 통해 합성된 PMC 및 PEC 침전물은 PMC 및 PEC와 KHCO₃의 비율이 약 각각 46~49:54~51 및 78~86:22~14인 혼합물로 합성됨이 확인되었다.

4.3.4. XRD 분석

본 연구에서 합성된 PMC 및 PEC 침전물의 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Table 4. Theoretical and measured concentration of elements consist of potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates calculated based on results of EA and ICP analysis

Materials	Element concentration (wt%, relative ratio)				
	K	C	O	H	
Theoretical	PMC	34,21 (1,00)	21,05 (0,62)	42,11 (1,23)	2,63 (0,08)
	PEC	30,47 (1,00)	28,13 (0,92)	37,50 (1,23)	3,91 (0,13)
	KHCO ₃	39,00 (1,00)	12,00 (0,31)	48,00 (1,23)	1,00 (0,03)
Experimental	PMC Precipitates	36,64 (1,00)	16,62 (0,45)	45,32 (1,24)	1,42 (0,04)
	PEC Precipitates	31,68 (1,00)	21,88 (0,69)	44,12 (1,39)	2,32 (0,07)

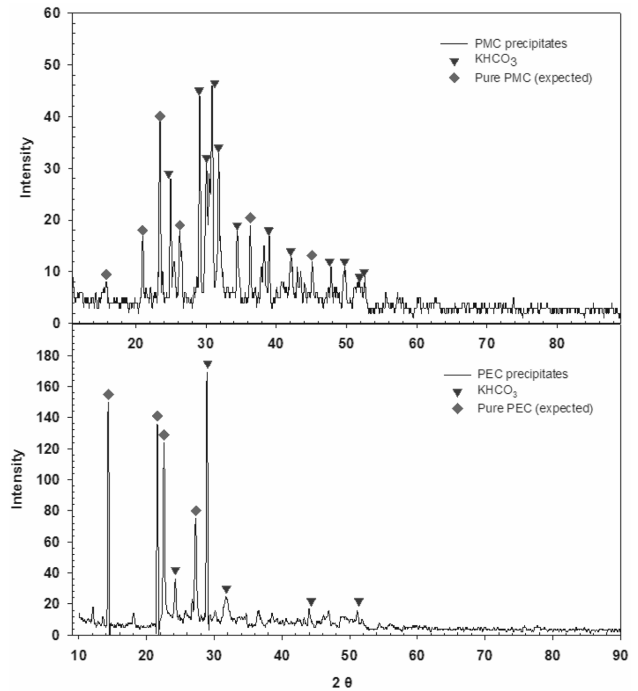


Fig. 8. XRD patterns of potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates.

Table 5. List of primary 2θ peaks and their intensity on XRD pattern of synthesized potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates

PMC precipitates		PEC precipitates	
2θ	Intensity	2θ	Intensity
10,52	50	14,34	150
15,80	8	21,58	136
21,00	17	22,56	124
23,46	40	27,28	73
26,28	18		
36,32	18		
45,08	12		

그 결과 KHCO₃가 확인되었고 그 외의 순수한 PMC 및 PEC로 추정되는 물질의 2θ 위치는 JCPDS card 등, 어떤 자료에도 발표된 바 없다. 따라서 두 시료 중, KHCO₃ 이외 미지의 피크를 PMC와 PMC의 XRD 데이터로 간주할 수 있어 미지의 주 피크 2θ와 세기 값을 Table 5에 나타내었다.

4.3.5. SEM 및 EDAX 분석

SEM 및 EDAX를 통해 관측된 PMC와 PEC 침전물 입자 모양과 원소 조성을 Fig. 9 및 Table 6에 나타내었다.

EDAX 원소 분석 결과 PMC 침전물 중 KHCO₃는 가운데 육각형 모양의 결정으로 발견되었다. PMC는 KHCO₃ 결정 주위에 작은 입자들로 골고루 분포되어 있는데 PMC의 결정은 SEM 촬영 중에도 결정이 깨지는 현상이 발견되어 물리적 강도가 매우 낮은 것으로 판단된다.

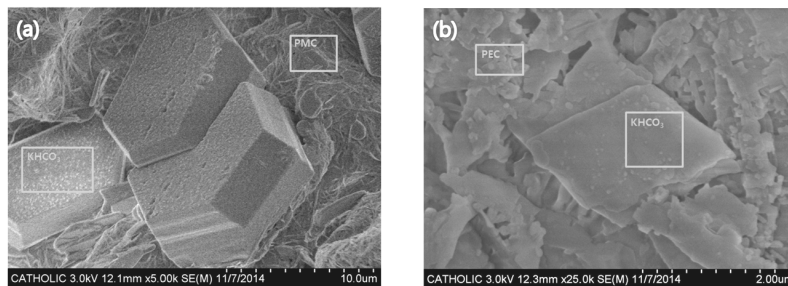


Fig. 9. SEM and EDAX images of (a) potassium methyl carbonate (PMC) precipitates and (b) potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates.

Table 6. Theoretical and measured elements ratio of potassium methyl carbonate (PMC) and potassium ethyl carbonate (PEC) precipitates calculated based on the results of EDAX analysis

Materials	Relative element ratio (Atom based)			
	K	C	O	
Theoretical	PMC	1.00	2.00	3.00
	PEC	1.00	3.00	3.00
	KHCO ₃	1.00	1.00	3.00
Experimental	PMC in precipitates	1.00	4.06	3.41
	KHCO ₃ in precipitates	1.00	1.26	1.97
	PEC in precipitates	1.00	3.46	3.36
	KHCO ₃ in precipitates	1.00	1.39	2.70

PEC 혼합물 중 PEC는 특정한 모양 없이 상대적으로 작은 결정 크기로 산재하며 KHCO₃는 PEC 결정 사이에 마름모꼴 모양의 얇은 두께로 겹겹이 쌓여 있는 형태로 관측되었다. 침전물 중 PMC 및 PEC와 KHCO₃의 구별은 EDAX를 통한 결정 표면 원소의 원자 비율 분포 결과를 바탕으로 하였으며 Table 6의 결과를 바탕으로 표시된 위치에서 측정된 PMC, PEC 및 KHCO₃ 등, 각 물질의 원자 조성은 이론적인 값과 유사하다.

5. 결론

KOH-메탄올 및 KOH-에탄올 용액에 CO₂-N₂ 혼합 기체를 흡수 포집시키는 탄산화를 통해 PMC 및 PEC 침전물을 합성하여 CO₂를 고정화하고 침전물의 특성 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) KOH-알코올 용액 중, KOH 농도가 증가할수록 총 CO₂ 흡수, 포집 성능은 증가하나 용액 내 CO₂의 물리 흡수량은 감소하는데 이는 탄산화 중 부산물로 생성되는 물이 알코올의 -OH와 결합, CO₂의 물리 흡수를 방해하기 때문이다.
- 2) PMC 및 PEC 침전물의 메탄올 및 에탄올에 대한 용해도는 각각 9.70 g PMC/100 mL methanol 및 0.86 g PEC/100 mL ethanol로 측정되었다.

3) 용액 중, PMC 및 PEC 고체 침전물의 합성을 위해 흡수, 소모된 CO₂량은 각 이론값의 97.90% 및 99.58%로 KOH-알코올 용액의 탄산화를 통한 CO₂의 고정화가 가능하다.

4) 합성된 PMC 및 PEC 침전물은 PMC 및 PEC와 KHCO₃의 중량 비율이 약 46~49:54~51, 78~86:22~14인 혼합물로 구성되어 있으며 PMC와 PEC에 대한 알코올 회수 기능 등 물리 화학적 특성을 다양한 분석을 통해 제시, 확인하였다.

결국, PMC나 PEC는 KOH-알코올 용액의 탄산화를 통해 합성 가능하며 이를 통해 CO₂ 고정화가 가능하고, 또한 두 물질은 물에 용해되어 알코올을 생성하여 연료, 소독, 음료 등의 원료로 응용할 수 있다. 따라서 본 공정은 CCS 또는 CCU 기술로 활용할 수 있다. 그러나 알코올 회수율과 부산물인 KHCO₃ 생성 및 에너지 소비와 관련하여 더 심도 있는 연구가 필요한 상황으로 향후 이와 관련된 연구를 계획하고 있다.

Acknowledgement

이 논문은 2013년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2013R1A1A2A100-10414).

KSEE

References

1. Heitmann, N. and Khalilian, S., "Accounting for carbon dioxide emissions from international shipping: Burden sharing under different UNFCCC allocation options and regime scenarios," *Mar. Policy.*, **35**(2), 682~691(2011).
2. Park, S. D., "Carbon capture and Storage," *News Inf. Chem. Eng.*, **27**(2), 143(2009).
3. Klemeš, J., Bulatov, I. and Cockerill, T., "Techno-economic modelling and cost functions of CO₂ capture processes," *Comput. Chem. Eng.*, **31**, 445~455(2007).
4. Sada E., Kumazawa, H., Osawa, Y., Matsuura, M. and Han, Z., "Reaction kinetics of carbon dioxide with amines in non-aqueous solvents," *Chem. Eng. J.*, **33**, 87~95(1986).
5. Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., Adeloju, S. B., Chaffee,

- A. and Meuleman, E., "Quantification of Aqueous Monoethanolamine Concentration by Gas Chromatography for Post-combustion Capture of CO₂," *Ind. Eng. Chem.*, **53**(12), 4808~4811(2014).
6. Shim, J. G., Kim, J. H., Jang, K. R. and Eum, H. M., "Absorption Characteristics of MEA with Carbon Dioxide from the Real Flue Gas using a Pilot Plant," *Environ. Eng. Res.*, **25**(12), 1557~1563(2003).
 7. Oh, K. J., Lee, S. S., Choi, W. J., Lee, J. J. and Shon, B. H., "Absorption and Regeneration Characteristics of Carbon Dioxide by Aqueous MEA/AMP Solutions," *Environ. Eng. Res.*, **25**(5), 609~615(2003).
 8. Zhao, B., Sun, Y., Yuan, Y., Gao, J., Wang, S., Zhuo, Y. and Chen, C., "Study on corrosion in CO₂ chemical absorption process using Amine solution," *Energy Procedia*, **4**, 93~100(2011).
 9. Qin, F., Wang, S., Hartono, A., Svendsen, H. F. and Chen, C., "Kinetics of CO₂ absorption in aqueous ammonia solution," *Int. J. Greenh. Gas. Control.*, **4**, 729~738(2010).
 10. Henning, L., "Post-Combustion CO₂ Capture Using Chemical Absorption," Norwegian University of Science and Technology, Trondheim(2007).
 11. Kosugi, T., Hayashi, A., Matsumoto, T., Akimoto, K., Tokimatsu, K., Yoshida, H., Tomoda, T. and Kaya, Y., "Time to realization: Evaluation of CO₂ capture technology R&Ds by GERT (Graphical Evaluation and Review Technique) analyses," *Energy*, **29**(9), 1297~1308(2004).
 12. Seo, S., Simoni, L. D., Ma, M. M., DeSilva, A., Huang, Y., Stadtherr, M. A. and Brennecke, J. F., "Phase-Change Ionic Liquids for Postcombustion CO₂ Capture," *Energy Fuel*, **28**(9), 5968~5977(2014).
 13. Fracaroli, A. M., Furukawa, H., Suzuki, M., Dodd, M., Okajima, S., Gándara, F., Reimer, J. A. and Yaghi, O. M., "Metal-Organic Frameworks with Precisely Designed Interior for Carbon Dioxide Capture in the Presence of Water," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(25), 8863~8866(2014).
 14. Hanaka, D. P., Biliyoka, C., Yeunga, H. and Bialeckib, R., "Heat integration and exergy analysis for a supercritical high-ash coal-fired power plant integrated with a post-combustion carbon capture process," *Fuel*, **134**(15), 126~139(2014).
 15. Shim, J. G., Kim, J. H. and Jang, K. R., "Absorption characteristics of Aqueous Sodium Glycinate Solution with Carbon Dioxide and Its Mechanistic Analysis," *Environ. Eng. Res.*, **30**(4), 430~438(2008).
 16. Tim, G., Anderson, C. and Hooper, B., "Comparative life cycle assessment of potassium carbonate and monoethanolamine solvents for CO₂ capture from post combustion flue gases," *Int. J. Greenh. Gas. Control.*, **28**, 35~44(2014).
 17. Kothandaramana, A., Nordb, L., Bollandb, O., Herzogc, H. J. and McRae, G. J., "Comparison of solvents for post-combustion capture of CO₂ by chemical absorption," *Energy Procedia*, **1**(1), 1373~1380(2009).
 18. Ströhle, J., Lasheras, A., Galloy, A. and Epple, B., "Simulation of the Carbonate Looping Process for Post-Combustion CO₂ Capture from a Coal-Fired Power Plant," *Chem. Eng. Technol.*, **32**(3), 435~442(2009).
 19. Pirngruber, G. D., Guillou, F., Gomez, A. and Clausse, M., "A theoretical analysis of the energy consumption of post-combustion CO₂ capture processes by temperature swing adsorption using solid sorbents," *Int. J. Greenh. Gas. Control.*, **14**, 74~83(2013).
 20. Hedin, N., Andersson, L., Bergström, L. and Yan, J., "Adsorbents for the post-combustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption," *Appl. Energy*, **104**, 418~433(2013).
 21. Park, G. W., Park, Y. S., Park, Y. C., Jo, S. H. and Yi, C. K., "Study of CO₂ Carbonation-Regeneration Characteristics of Potassium-Based Dry Sorbents According to Water Vapor Contents of Inlet Gas and Regeneration Temperature in the Cycle Experiments of Bubbling Fluidized-Bed Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(3), 349~354(2009).
 22. Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X. and Baker, R., "Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes," *J. Membr. Sci.*, **359**(1), 126~139(2010).
 23. Snider, M. T. and Verweij, H., "Gas sorption studies on Zeolite Y membrane materials for post-combustion CO₂ capture in coal-fired plants," *Microp. Mesop. Mater.*, **192**, 3~7(2014).
 24. Franz, J., Schiebahn, S., Zhao, L., Riensche, E., Scherer, V. and Stolten, D., "Investigating the influence of sweep gas on CO₂/N₂ membranes for post-combustion capture," *Int. J. Greenh. Gas. Control.*, **13**, 180~190(2013).
 25. Anderson, C., Ho, M., Harkin, T., Pandit, J., Wiley, D. and Hooper, B., "UNO MK 3 precipitating carbonate process for carbon Dioxide (CO₂) capture: Cost scenarios for partial capture," *Energy Procedia*, **37**, 225~232(2013).
 26. Liu, J., Wang, S., Qi, G., Zhao, B. and Chen, C., "Kinetics and mass transfer of carbon dioxide absorption into aqueous ammonia," *Energy Procedia*, **4**, 525~532(2011).
 27. Erga, O., Juliussen, O. and Lidal, H., "Carbon dioxide recovery by means of aqueous amines," *Energy Convers. Manage.*, **36**(6), 387~392(1995).
 28. Yang, N., Xu, D. Y., Yu, H., Conway, W., Maeder, M. and Feron, P., "Potassium sarcosinate promoted aqueous ammonia solution for post-combustion capture of CO₂," *Adv. Space Res.*, **4**(4), 555~567(2014).
 29. Song, H. J., Lee, S., Lee, J., Park, J. W., Jang, K. R., Shim, J. G. and Kim, J. H., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Potassium Salt of Serine," *Environ. Eng. Res.*, **31**(7), 505~514(2009).
 30. Descamps, C., Bouallou, C. and Kanniche, M., "Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO₂ removal," *Energy*, **33**(6), 874~881(2008).
 31. Gallegos, A., Shimazaki, T. and Oliva, R. M., "Sodium removal, storage, and requalification of components [LMFBR]," Atomics International Div., Canoga Park, CA (USA). Energy Systems Group(1974).
 32. Ichiro, H., Taketoshi, K., Takatomo, F., Taketoshi, M. and Katsuyuki, U., "Carboxylation of phenol derivatives. 22. Formation of alkali alkyl carbonate by the O-carboxylation of

- alcohol in the presence of an alkali salt of a weak acid," *B. Chem. Soc. Jpn.*, **49**(10), 2775~2779(1976).
33. Rahayu, S. S. and Mindaryani, A., "Methanolysis of coconut oil: the kinetic of heterogeneous reaction," *Proc. World. Cong. Eng. Comput. Sci.*, **1**, 134~138(2009).
 34. Cirjaliu-Murcea, M., Ionita, A. D., Filipescu, L., Chitu, E. and Chitu, V., "Emulsified nutritive fluids and their properties control," 6th International ISHS Symposium on Mineral Nutrition, Faro, Portugal(2008).
 35. John. M. and William, H., "Preparation of dimethyl ether from alkali metal methyl carbonates," United states patent office, pp. 1679~1684(1958).
 36. Ortrud, A. and Styring, P., "Comparative study of solvent properties for carbon dioxide absorption," *Energy Environ. Sci.*, **3**(8), 1106~1113(2010).
 37. Atherton, S., "Solubilities of inorganic and metal organic compounds: a compilation of quantitative solubility data from the periodical literature," van Nostrand, p. 2(1941).
 38. Han, S. J., Yoo, M. R, Kim, D. W. and Wee, J. H., "Carbon dioxide capture using calcium hydroxide aqueous solution as the absorbent," *Energy Fuel.*, **25**(8), 3825~3834(2011).