

하이드로퀴논 크러스레이트를 이용한 배가스 분리 특성 연구

이종원[†] · 최기종

공주대학교 환경공학과
충남 천안시 부대동 275번지
(2011년 3월 16일 접수, 2011년 4월 4일 채택)

Study on Separation Characteristics of Flue Gas Using Hydroquinone Clathrate Compounds

Jong-Won Lee[†] and Ki Jong Choi

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea
(Received 16 March 2011; accepted 4 April 2011)

요 약

배가스로부터 이산화탄소의 분리 특성을 파악하기 위해 유기 화합물인 하이드로퀴논을 이용하여 크러스레이트 화합물을 형성하였다. 형성된 크러스레이트 화합물은 고체 NMR 및 라만 분광법을 이용하여 기체의 포집 거동을 확인하였으며, 기체 분리 효율을 계산하기 위하여 원소 분석기를 통한 정량분석도 함께 수행하였다. 분석 결과 배가스에 포함된 이산화탄소는 질소에 비해 동일한 조건에서 크러스레이트 화합물 내로 더 잘 포집되는 것으로 확인되었다. 또한 다양한 압력에서 형성된 시료들을 분석한 결과, 이러한 이산화탄소의 선택적 포집 특성이 매우 낮은 압력에서도 뚜렷한 것으로 확인되어 추가적인 에너지 소모를 적게 하면서도 배가스로부터 이산화탄소를 대규모로 분리/회수하는 것이 가능할 것이라 판단된다. 본 연구에서 얻어진 결과는 향후 배가스에 대한 분리 응용 기술이나 혼합 가스의 선택적 분리와 같은 분야에서 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract – An organic substance, hydroquinone is used to form clathrate compounds in order to identify separation characteristics of carbon dioxide in flue gas. Formed samples were analyzed by means of the solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) and Raman spectroscopic methods to examine enclathration behaviors of guest species. In addition, elemental analysis was also performed in order to evaluate separation efficiency of CO₂ in a quantitative way. Based on the experimental results obtained, CO₂ molecules are found to be captured into the clathrate compound more readily than N₂ molecules. Moreover, because such preferential enclathration is even more significant at low pressure conditions, CO₂ separation/recovery from flue gas can be achieved with minimizing additional energy cost for the technique. Experimental results obtained in this study can provide useful information on separation techniques of flue gas or selective separation of gas mixtures in the future.

Key words: Clathrate Compound, Hydroquinone, Flue Gas, CO₂, Separation

1. 서 론

산업혁명 이래로 석탄과 석유와 같은 화석연료는 에너지 생산을 위한 중요한 자원으로 활용되어 왔다. 또한 사회의 지속적인 발전과 더불어 필요한 에너지의 규모가 지속적으로 증가해 오며 따라, 이러한 에너지를 만들어내기 위해 사용되는 화석연료의 양도 기하급수적으로 증가하였다. 하지만 사용되는 화석연료의 양이 증가함에 따라 연소 부산물로 발생하는 이산화탄소의 양도 증가하여 대기 중으로 방출되면서 지구온난화 및 이상기후와 같은 환경 문제가 심각하게 대두되었다. 대기 중의 이산화탄소 농도를 현재 상태로 유

지하거나, 혹은 더욱 바람직하게는 농도를 감소시키기 위해서는 화석연료 연소원으로부터 발생하는 이산화탄소를 대규모로 격리/저장 혹은 배가스와 분리하는 기술이 시급히 필요한 상황이다[1]. 따라서 현재까지 이러한 문제를 해결하기 위한 기술로, 다양한 흡착제나 막(membrane)을 사용하여 배가스로부터 이산화탄소만을 분리/회수하여 대규모 저장 혹은 화학변환에 이용하는 방식이 제안되었다[2]. 하지만 이러한 기술의 경우, 추가적인 에너지 소모가 많은 반면 분리/회수되는 이산화탄소의 양이 많지 않아 효율이 떨어진다거나, 혹은 부식 등의 치명적인 문제를 안고 있었다[2,3].

따라서 최근에는 크러스레이트 화합물을 이용하여 대규모 기체를 분리하거나 저장하는 방식이 제안되었다. 크러스레이트 화합물이란 수소 결합을 이루는 호스트(host) 분자와 저분자량의 게스트

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: maruhill@kongju.ac.kr

(guest) 분자가 반응하여 형성하는 고체 결정형 화합물로, 단위 부피 내에 막대한 양의 기체를 저장할 수 있다는 특성이 있다. 현재까지 물이나 하이드로퀴논을 포함하여 여러 가지의 호스트 분자가 발견되었으며, 포집되는 기체의 종류도 메탄, 이산화탄소, 질소 등 다양한 기체가 알려져 있다. 또한 포집되는 기체별로 크리스레이트 화합물을 형성하는 온도, 압력 조건이 다양하기 때문에 혼합기체를 사용할 경우, 기체 분자에 따른 선택적 포집 양상도 확인되었다. 이러한 선택적 특성 때문에 순수한 물질만이 사용되는 가스 하이드레이트가 가스 분리 목적으로 널리 제안되었다[4]. 특히 배가스로부터 이산화탄소만을 선택적으로 포집하기 위하여 Seo와 Lee는 가스 하이드레이트 형성시 구조 및 조성 변화를 측정하려 하였다[5]. 또한 Yoon 등은 저온에서 질소+이산화탄소의 혼합기체로부터 구조 변화와 포집 정도에 온도가 미치는 영향을 연구하였으며, 실험 결과와 더불어 다양한 온도 및 조성 조건에 대한 이론 계산식도 함께 제시하였다[6]. 최근에는 가스화 등의 반응기로부터 얻어진 연료가스인 수소/이산화탄소 혼합기체로부터 선택적 포집을 확인하기 위한 연구도 보고되었다[7,8]. 하지만 가스 하이드레이트가 순수 물만을 사용하기 때문에 청정 기술이긴 하지만, 가스 분리를 위해서는 에너지를 소모하여 물의 빙점인 섭씨 0도 근처의 저온을 유지하여야 하며, 고압의 형성 조건을 갖는 수소 등의 분리를 위해 첨가제를 가하여 형성 압력을 낮출 경우에는 첨가제의 증발로 인한 기체 상의 오염 등이 문제로 지적되었다. 따라서 물 대신 하이드로퀴논과 같은 유기 화합물을 사용하여 크리스레이트 화합물을 만들 경우, 고체 하이드로퀴논의 증발이 없어 증발로 인한 오염을 해결할 수 있는 동시에 에너지 비용을 감소시키면서 우수한 가스 분리 효율을 달성하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 배가스로부터 이산화탄소의 분리 특성을 확인하기 위하여 하이드로퀴논을 호스트 분자로 하여, 상온에서 다양한 압력을 갖는 질소+이산화탄소의 혼합기체로부터 크리스레이트 화합물을 형성하였다. 배가스의 조건을 모사하기 위하여 질소+이산화탄소 혼합기체의 몰 비율은 $\text{CO}_2:\text{N}_2=2:8$ 의 비율을 사용하였다. 또한 형성된 크리스레이트 화합물에 포집된 각 기체 분자의 확인과 정량 분석을 위하여 고체 NMR 및 라만 분광법과 더불어 원소 분석을 수행하였다. 실험 결과 하이드로퀴논은 크리스레이트의 경우, 배가스로부터 이산화탄소가 더 양호한 조건에서 동공 내로 포집되는 선택적 안정성이 확인되었다. 또한 이러한 선택적 안정성은 압력이 낮을수록 더 뚜렷하게 나타나는 것으로 확인되었는데, 이러한 결과는 향후 배가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 응용 기술의 핵심적인 정보로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

순수 하이드로퀴논 화합물은 최소 99 mol% 이상의 순도를 갖는 것으로 Sigma-Aldrich 사로부터 구입한 것을 사용하였다. 또한 실험에 사용된 질소 + 이산화탄소 혼합기체는 몰 비율이 $\text{CO}_2:\text{N}_2=2:8$ 의 비율을 갖도록 대명 특수가스를 통하여 제조 및 구매하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과 혼합기체의 정확한 조성은 이산화탄소가 19.69%이고, 질소가 80.31%인 것으로 확인되었다. 크리스레이트 화합물을 만드는 과정은, 순수 하이드로퀴논을 내부 부피가 약 200 cm^3 인 고압 반응기 내에 충전한 후, 반응기 내부로 혼합기체를 원하는 압력까지 가한 다음 상온에서 1주일 정도 두어 반응을 진행

시켰다. 하이드로퀴논은 고압 반응기에 충전하기 전 반응속도를 촉진시키기 위해 sieve를 이용 $45\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 고운 입자로 만들었다. 반응이 진행되는 동안 디지털 압력계(Heise, ST-2H)를 이용해 반응기 내부의 압력을 확인하며, 기체 포집으로 인하여 압력이 감소했을 경우에는 혼합기체를 보충하며 압력을 일정하게 유지하였다. 더 이상의 압력감소가 발생하지 않아 반응이 정상상태에 도달하면, 반응기의 압력을 천천히 배출시키고 시료를 수거하여 분광학적 분석 및 원소 분석에 사용하였다.

고체 NMR 분석을 위해서는 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM)의 Bruker DSX400 NMR 장치를 이용하였다. 모든 ^{13}C NMR 스펙트럼은 4 mm rotor 내부에 담긴 시료에 대하여 상온에서 측정되었다. 또한 스펙트럼 기록 모드는 CP/MAS 모드를 사용하여 9 kHz의 스핀 속도에서 고체 상의 짝풀림 신호를 기록하였다. 표준 참조 신호로 300 K에서 아다만테인(adamantane)의 38.3 ppm에서 나타나는 공명 신호를 사용하였다. 라만 분광법의 경우 한국과학기술원(KAIST)의 공동연구장비인 Horiba Jobin Yvon, LabRAM HR 모델을 사용하였다. 40 mW의 세기를 갖는 514 nm의 아르곤 이온 레이저를 사용하여 들뜸 신호를 발생하였으며, 발생한 신호는 1 cm^{-1} 의 해상도로 기록되었다. 마지막으로 원소 분석기는 서울대학교 기초과학 공동기기원의 CE Instrument, Flash EA1112 자동화 원소 분석기를 사용하여 C, H, N, O 원소에 대한 정량을 수행하였다. 약 3 mg의 시료를 연소시켜 발생하는 산화물로부터 TCD 검출기를 통하여 각 원소의 함량을 측정하였다. 측정 방식의 정확도와 재연성 확인을 위하여, 순수한 하이드로퀴논 화합물을 사용하여 10회 반복 수행을 시행하였는데, 이론적인 실험식으로부터 모두 1.0% 이내의 정확도를 보여주었다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 다양한 압력에서 질소+이산화탄소 혼합기체로부터 형성된 하이드로퀴논 크리스레이트 화합물의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. Ripmeester와 Lee 등이 보고한 것처럼[9,10], 순수한 하이드로퀴논 화합물은 상온/상압에서 α -form이라 불리는 안정한 결정 구조를 갖지만, 고압에서 기체 분자가 포집되면서 β -form으로 바뀌게 된다. 그림에서 보듯 10 bar의 압력에서 형성된 시료의 경우, 하이드록시 치환 탄소 원자가 split되어 나타나는 삼중선 1개와 12개의 비동등 탄소 원자에 기인한 다중선 1개가 각각 148 ppm과 115 ppm에서 관찰된다. 하지만 압력이 30 bar로 증가하면 기체 포집량이 증가하여 결정 구조가 거의 전부 β -form으로 바뀌게 되면서 중앙 대칭형 R3 결정 구조를 갖게 되며 비동등 탄소 원자가 3개로 되며 뚜렷한 3개의 공명선만이 관찰된다. 하이드로퀴논의 하이드록시기에 결합한 탄소원자의 화학적 이동(chemical shift) 신호는 148.8 ppm에서 얻어지며, 하이드록시기에 직접 결합하고 있지 않은 두 개의 탄소원자로부터 나오는 신호는 각각 118.3과 116.7 ppm에서 각각 얻어진다. 또한 10 bar에서는 관찰이 되지 않으나, 압력이 30 bar에서 형성된 시료의 경우, 이러한 하이드로퀴논의 탄소 신호 이외에 124.3 ppm에서 또 다른 신호가 관찰되고 있는데 이는 결정 내부에 포집된 이산화탄소 분자로부터 얻어지는 것으로 판단된다. 고체 NMR 측정이 ^{13}C 원자의 신호를 포착하는 것이기 때문에 질소 분자의 포집 여부는 스펙트럼에서 직접적으로 관찰할 수가 없었다.

Fig. 2는 동일한 조건에서 형성된 동일한 시료들에 대해 측정한

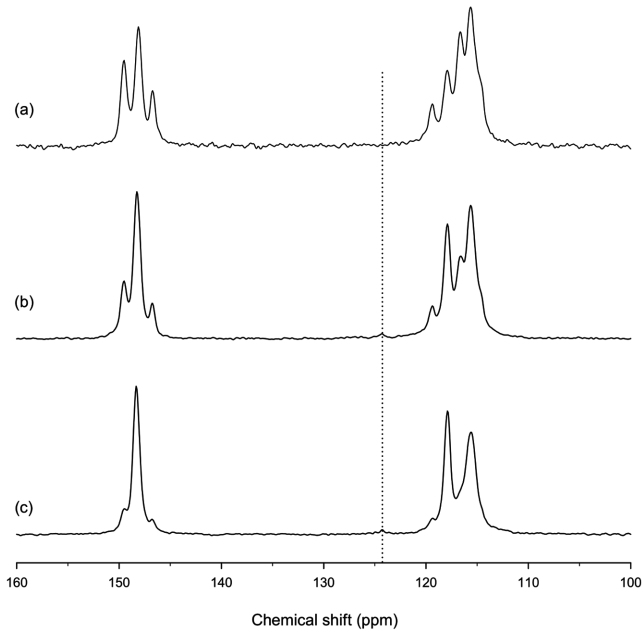


Fig. 1. ^{13}C solid-state NMR spectra of hydroquinone clathrate samples formed with N_2+CO_2 mixed gas at (a) 10 bar, (b) 20 bar, and (c) 30 bar. Dotted line at 124.3 ppm indicates carbon signals from CO_2 molecules captured in the clathrate compounds.

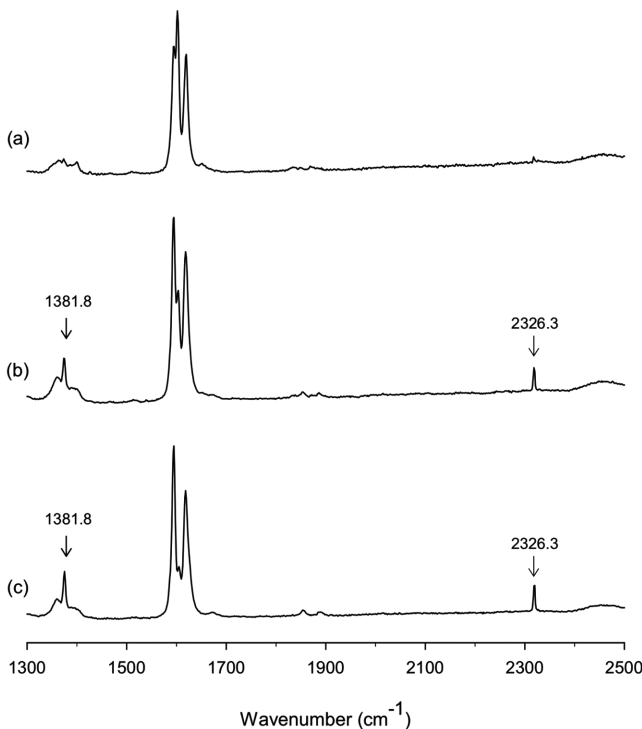


Fig. 2. Raman spectra of hydroquinone clathrate samples formed with N_2+CO_2 mixed gas at (a) 10 bar, (b) 20 bar, and (c) 30 bar.

라만 스펙트럼을 보여주고 있다. 고체 NMR 분석에서처럼 낮은 압력에서 형성된 시료의 경우, 하이드로퀴논의 C-C 결합으로부터 나오는 신호만 1,601, 1,611 및 1,625 cm^{-1} 에서 두드러지게 관찰되었다[11]. 하지만 압력이 증가함에 따라 이산화탄소의 C-O 결합과 질소의 N-N 결합으로부터 나오는 신호가 1,382와 2,326 cm^{-1} 에서 추

가로 확인되고 있으며, 이 위치는 순수한 이산화탄소 및 질소의 진동 신호 위치와 일치하는 것이다[12,13]. 따라서 이러한 실험 결과를 통하여, 크레스레이트 화합물 내부로 이산화탄소와 질소 기체들이 모두 포집되었음을 정성적으로 확인할 수 있었다. 또한 주목할 점은, 하이드로퀴논의 C-C 결합으로부터 나오는 세 개의 신호가 결정 구조에 따라 상대적인 세기의 차이를 보이고 있다는 점이다. 고체 NMR 분석에서 확인할 수 있었던 것처럼, 10 bar에서 형성된 시료가 β -form으로 완전히 전환되지 않아 α -form의 양상을 많이 갖고 있었던 반면, 30 bar에서 형성된 시료의 경우에는 거의 완전히 β -form으로 전환이 이루어졌다. 따라서 라만 스펙트럼 상에서 하이드로퀴논의 C-C 결합 중 1,611 cm^{-1} 에서 나타나는 신호선은 순수한 하이드로퀴논 상태, 즉 α -form에서 가장 강하게 나타나는 반면, β -form으로의 전환율이 증가함에 따라 1,601 cm^{-1} 에서 나타나는 C-C 신호선이 가장 강하게 바뀌는 것을 알 수 있다[11]. 이는 하이드로퀴논 분자들이 β -form으로 전환됨에 따라 중앙 대칭형이 되면서 C-C 결합의 진동 상태가 변화하기 때문인 것으로 판단된다.

마지막으로 혼합기체를 사용하여 형성된 크레스레이트 화합물에서 이산화탄소의 분리 특성을 정량적으로 확인하기 위하여 분광학적 분석에 사용된 것과 동일한 시료들을 사용하여 C, H, O, N 원소의 분석을 수행하였다. 순수한 하이드로퀴논을 통해 반복 실험을 한 결과, 이론값으로부터 정량분석의 오차는 $\pm 0.5\%$ 이내인 것으로 확인되었다. Fig. 3은 원소 분석을 사용해 얻어진 크레스레이트 화합물 내에 포집된 각 기체들의 양과 고체 화합물 내에 존재하는 이산화탄소의 몰 퍼센트를 그래프로 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, 다양한 압력에서 형성된 시료의 경우, 이산화탄소는 압력에 관계없이 질소에 비해 포집이 더 많이 되는 것으로 확인되었다. 특히, 10 bar에서 형성된 시료의 경우 고체 화합물 내로 포집된 기체의 절대량이 많지 않아 뚜렷한 경향을 판단하기 힘들었으나, 20 bar 이상의 높은 압력에서는 크레스레이트 화합물 내부로 포집된 이산화탄소의 양이 질소에 비해 3~4 배 이상 뚜렷이 많은 것으로 나타났다. 이는 처음 반응에 사용된 혼합기체의 몰 비율이 2:8로 질소가 많았음을 감안할 때, 이산화탄소의 우수한 선택적 분리 특성을 보여주는 것이다. 또한 포집되는 기체 중 이산화탄소가 차지하는 비율이 40 bar 이상에서는 80% 정도로 나타나고 있기 때문에, 배가스를 사용하여 약간의 압력만 가하여도 우수한 분리 특성이 있음을 알 수 있다. 더욱이 크레스레이트 화합물을 이용한 이산화탄소의 분리 공정을 1단계가 아닌 2단계 이상의 다단으로 구성할 경우, 2~3단계

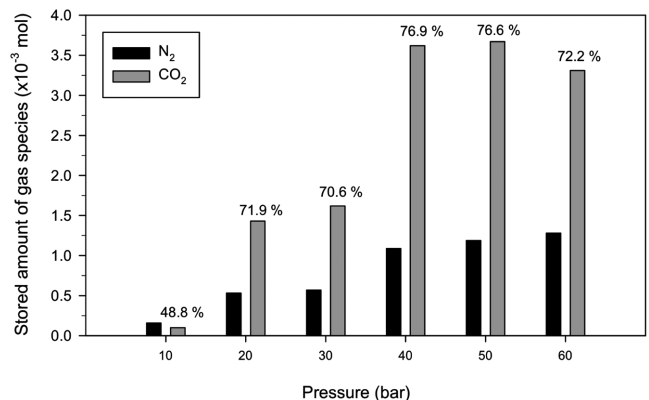


Fig. 3. The amount of gas species captured in hydroquinone clathrate samples at various pressure conditions.

만을 거치면서 95% 이상의 분리 효율을 보일 것으로 예측할 수 있었다.

고체 NMR과 라만 분광법, 그리고 원소 분석기를 이용한 정량적인 분석을 통하여 크리스레이트 화합물을 이용한 배가스로부터의 이산화탄소 분리 특성을 확인할 수 있었다. 하이드로퀸론을 사용할 경우, 상온 및 40 bar 정도의 비교적 온화한 조건에서 우수한 분리 특성을 얻을 수 있었기 때문에, 크리스레이트 화합물을 이용한 이산화탄소 분리가 추가적인 에너지 비용 소모가 거의 없어 매우 효율적이라 판단된다. 그리고 분리 후 형성된 크리스레이트 화합물은 상압에서 해리되는 특성을 지니고 있어 필요한 경우 상압에서 기체의 회수도 도모할 수 있다. 또한 분리 공정을 1단계가 아닌 2~3단계로 구성할 경우, 최종적인 분리 효율은 95% 이상에 도달할 것으로 예상되어 비용 대비 효율이 더욱 우수할 것이라 여겨진다. 크리스레이트 화합물을 이용한 실제 배가스에 대한 분리 효율 및 경제성 평가는 추가적인 연구가 필요하겠지만, 본 연구를 통해 얻어진 결과는 혼합기체의 선택적 분리나 이산화탄소의 회수와 같은 응용 분야에 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기 크리스레이트 화합물을 이용한 배가스의 이산화탄소 분리 기술을 확인하기 위하여, 다양한 압력에서 형성된 혼합기체 크리스레이트 화합물의 미세구조 분석을 수행하였다. 또한 이산화탄소의 선택적 분리 효율을 정량적으로 파악하기 위하여 원소 분석기를 이용, 각 기체별 고체 화합물 내 함유량을 계산하였다. 실험 결과 배가스를 모사하기 위한 혼합기체 중 이산화탄소의 농도가 20%로 적음에도 불구하고 형성된 크리스레이트 화합물 내로는 이산화탄소가 더 많이 포집되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 실험 결과는 하이드로퀸론을 이용한 유기 크리스레이트 화합물 형성시 이산화탄소 분자가 선택적 포집 능력이 있음을 보여주는 것이라 판단된다. 더욱이 원소 분석을 이용한 정량 분석 결과 압력에 관계없이 고체 화합물 내로 포집되는 이산화탄소는 80% 이상으로 얻어졌기 때문에, 분리/회수 단계를 2~3단계로 구성할 경우 최종 분리 효율이 95% 이상에 도달할 것으로 예상된다. 유기 크리스레이트 화합물이 상온 및 30~40 bar 정도의 중압 조건에서 형성되기 때문에 본 실험결과는 기술에 필요한 에너지 비용을 최소화하면서 배가스 분리/회수에 응용할 수 있는 중요한 기초 자료가 될 것으로 전망된다.

감 사

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2008-0061974).

참고문헌

1. Soon, W., Baliunas, S. L., Robinson, A. B. and Robinson, Z. W. "Environmental Effects of Increased Atmospheric Carbon Dioxide," *Clim. Res.*, **13**, 149-164(1999).
2. Ida, J.-I. and Lin, Y. S., "Mechanism of High-temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1999-2004(2003).
3. Kang, S.-P. and Lee, H., "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification Through Phase Equilibrium Measurements," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4397-4400(2000).
4. Kim, D. Y. and Lee, H., "Spectroscopic Identification of the Mixed Hydrogen and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9996-9997(2005).
5. Seo, Y. T. and Lee, H., "Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates as Revealed by X-ray Diffraction and ¹³C NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 530-534(2004).
6. Yoon, J. H., Kawamura, T., Ohtake, M., Takeya, S., Komai, T., Yamamoto, Y., Emi, H., Kohara, M., Tanaka, S., Takano, O. and Uchida, K., "Highly Selective Encaging of Carbon Dioxide Molecules in the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrate at Low Temperatures," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17595-17599(2006).
7. Kumar, R., Englezos, P., Moudrakovsk, I. L. and Ripmeester, J. A. "Structure and Composition of CO₂/H₂ and CO₂/H₂/C₃H₈ Hydrate in Relation to Simultaneous CO₂ Capture and H₂ Production," *AIChE J.*, **55**, 1584-1594(2009).
8. Linga, P., Kumar, R. and Englezos, P., "Gas Hydrate Formation from Hydrogen/Carbon Dioxide and Nitrogen/Carbon Dioxide Gas Mixtures," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 4268-4276(2007).
9. Ripmeester, J. A., "Application of Solid State ¹³C NMR to the Study of Polymorphs, Clathrates and Complexes," *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 536-538(1980).
10. Lee, J.-W., Lee, Y., Takeya, S., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Lee, Y.-J. and Yoon, J.-H., "Gas-Phase Synthesis and Characterization of CH₄-Loaded Hydroquinone Clathrates," *J. Phys. Chem. B*, **114**, 3254-3258(2010).
11. Kubinyi, M., Billes, F., Grofcsik, A. and Keresztury, G., "Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Phenol and Hydroquinone," *J. Mol. Struct.*, **266**, 339-344(1992).
12. Uchida, T., Takagi, A., Kawabata, J., Mae, S. and Hondoh, T. "Raman Spectroscopic Analyses on the Growth Process of CO₂ Hydrates," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 547-550(1995).
13. Musso, M., Matthai, F., Keutel, D. and Oehme, K.-L., "Critical Raman Line Shape Behavior of Fluid Nitrogen," *Pure Appl. Chem.*, **76**, 147-155(2004).