

N-methyldiethanolamine 수용액과 이산화탄소간의 반응속도에 미치는 piperazine의 영향

서동주 · 홍원희[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1999년 1월 23일 접수, 1999년 3월 12일 채택)

Effect of Piperazine on the Reaction Rate Constant of Carbon Dioxide into Aqueous N-methyldiethanolamine Solutions

Dong Joo Seo and Won Hi Hong[†]

Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea
(Received 23 January 1999; accepted 12 March 1999)

요 약

MDEA에 piperazine이 첨가된 흡수제를 쪼든 구 흡수장치(wetted-sphere apparatus)를 사용하여 이산화탄소와의 흡수속도를 측정하고 온도의 영향 및 MDEA, piperazine 각각의 농도에 대한 영향을 살펴보았다. MDEA 수용액의 경우 아민 농도가 증가함에 따라 겔보기 반응속도 상수가 증가하였으나 piperazine이 첨가된 MDEA 수용액은 MDEA 농도 증가에 따라 겔보기 반응속도 상수가 감소했다. 겔보기 반응속도 상수는 piperazine 농도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. piperazine 첨가로 MDEA 수용액의 반응속도 활성 효과를 높이기 위해서는 MDEA에 농도 증가에 따라 piperazine의 첨가 농도를 증가시켜 주어야 한다. 겔보기 반응속도의 향상은 piperazine과 MDEA의 농도 비를 변화시킴으로써 원하는 값을 얻을 수 있다.

Abstract – The kinetics of CO₂ with aqueous MDEA(N-methyldiethanolamine) and piperazine added aqueous MDEA solutions were investigated. A wetted-sphere absorption apparatus was used to measure the absorption rate. The apparent reaction rate constant increases with increasing MDEA concentration without piperazine. But the apparent reaction rate constant decreases with increasing MDEA concentration with piperazine. The apparent reaction rate constant strongly increases with increasing piperazine concentration. The highly concentrated MDEA solution needs more piperazine to activate reaction rate. The activation of reaction rate depends on the mole ratio of piperazine and MDEA.

Key words: Absorption, Carbon Dioxide, Reaction Kinetics, N-methyldiethanolamine, Piperazine

1. 서 론

이산화탄소의 분리는 천연가스정제, 암모니아 합성공장의 수소가스 정제, 생물공정 가스정제를 목적으로 사용되어왔다. 따라서 생산가스의 품질 향상을 위해 이산화탄소를 제거하는 개념에서 분리가 이루어져 왔다[1]. 그러나 온실가스에 의한 지구온난화 문제가 심각해짐에 따라 온실가스 발생량의 제어가 필요하게 되었고 이산화탄소를 분리 회수하기 위한 공정의 개발이 시급하게 되었다.

흡수공정은 높은 CO₂ 회수율과 선택도로 인하여 회수된 CO₂의 순도가 높은 장점이 있으나 회수에 필요한 에너지 소모가 많은 것이 문제이다. 현재 많이 이용되는 알카놀아민계열 흡수제는 MEA, DEA, DIPA, MDEA 등이다. 이 중 MEA는 빠른 반응속도를 가지지만 반응열이 커서 흡수제 재생에너지가 크고 농도가 높으면 장치 부식 등의 문제를 일으키고, MDEA는 MEA보다 반응성이 낮아서 반응열은 작

으나 반응속도가 매우 느리다. 이러한 알카놀아민들의 특성을 보완하기 위한 혼합물이나 첨가제를 사용한 흡수제 연구가 보고되고 있다[2].

MDEA와 이산화탄소간의 반응속도론(kinetics)은 Barth 등[3]이 처음으로 보고하였고 Blauwhoff 등[4]에 의해 Donaldson과 Nguyen[5]이 제시한 염-촉매 효과가 MDEA에서도 적용될 수 있음이 제안되었다. 이산화탄소와 MDEA 수용액간의 반응속도 측정을 위하여 Tomcej와 Otto[6]는 단일 구 흡수장치와 의사-일차-반응 메커니즘을 사용하였다.

Appl 등[7]은 MDEA의 활성제로 piperazine을 사용하였으며 기존 활성제보다 효과적일 수 있음을 보고하였다. Xu 등[8]은 MDEA 수용액에 첨가된 piperazine의 반응속도론과 반응속도식을 제시한 바 있다.

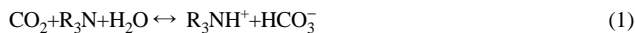
본 연구에서는 에너지 소모량이 작은 흡수제 개발을 위해 반응열이 작은 MDEA에 piperazine이 첨가된 흡수제를 쪼든 구 흡수장치(wetted-sphere apparatus)를 사용하여 반응속도를 측정하고 온도와 MDEA, piperazine 각각의 농도에 대한 영향을 살펴봄으로써 piperazine 첨가가 MDEA 수용액의 반응속도에 어떤 영향을 주는지 고찰하였다.

[†]E-mail : whhong@hanbit.kaist.ac.kr

2. Theoretical Background

2-1. MDEA 수용액과 이산화탄소간의 반응 메커니즘

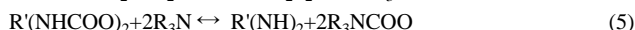
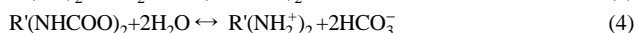
MDEA와 같은 3차(tertiary) 아민은 이산화탄소가 아민 그룹과 직접적으로 반응하지 못하는 것으로 알려져 있다. Donaldson과 Nguyen[5]은 수용액상의 3차 아민과 이산화탄소의 반응을 제안하였으며 이를 염촉매 가수분해반응(base-catalyzed hydration)이라 하였다. 이들이 제안한 염촉매 가수분해반응의 반응식과 반응속도식을 다음에 나타내었다.



위에서 제시된 반응 메커니즘에서 MDEA 분자에 대한 물분자의 역할이 3차 아민의 반응을 지배함을 알 수 있다. Versteeg와 van Swaaij[9]는 수용액이 아닌 알코올 용액상의 MDEA에 이산화탄소를 흡수시킬 때는 물리적 흡수만이 일어난다고 보고하였다.

2-2. Piperazine이 첨가된 MDEA 수용액과 이산화탄소간의 반응 메커니즘

Xu 등[8]은 piperazine이 첨가된 MDEA 수용액과 이산화탄소간의 반응 메커니즘을 다음과 같이 나타내었다.



Xu 등[8]에 의하면 MDEA와 이산화탄소가 직접 반응하는 것이 아니라 piperazine이 만드는 중간물질인 $\text{R}(\text{NHCOO})_2$ 와 반응한다. MDEA와 이산화탄소간의 반응속도가 식 (3)의 반응보다 느리므로 반응속도 향상이 일어난다.

위의 반응에서 CO_2 가 MDEA로 옮겨가지 않으면 자유 piperazine은 소모되어 버릴 것이다. 그러나 식 (5)의 반응이 매우 빠르므로 piperazine은 모두 소모되지 않고 평형값을 보이게 된다. 이에 따라 Xu 등[8]은 반응식 모델을 두 개의 평행하게 진행되는 가역적인 의사 1차 반응으로 간주하였다. 이들에 따르면 piperazine의 첨가로 MDEA의 열화가 억제되고 탄소강에 대한 부식도를 낮추는 효과를 보인다고 보고되었다[8].

2-3. 반응속도 계산

Davidson과 Cullen[10]은 구의 수력학적 관계로부터 짧은 침투 깊이(small depth of penetration)에서 흡수속도 관계식을 제시하였고, Wild와 Porter[11]는 이들과 같은 1차 반응이 수반되는 기체 흡수가 구에서 일어나는 경우의 해를 다음과 같이 제시하였다.

기-액 접촉시간과 의사 1차 반응속도상수가 큰 경우($k \cdot t_c > 25$)의 수치 해는 다음과 같이 나타난다.

$$\frac{G}{\text{LC}_A^* \sqrt{\Psi}} = 1.428 \sqrt{kt_c} \quad (6)$$

여기서

$$\Psi = \frac{2.24 \pi r_s^2 D_A}{L \Delta} \quad (7)$$

이다.

구의 평분선(equator)에서 경막 두께는

$$\Delta = \left(\frac{3V_L}{2\pi r_{s,g}} \right)^{1/3} \quad (8)$$

이므로, 기-액 접촉시간은 다음과 같다.

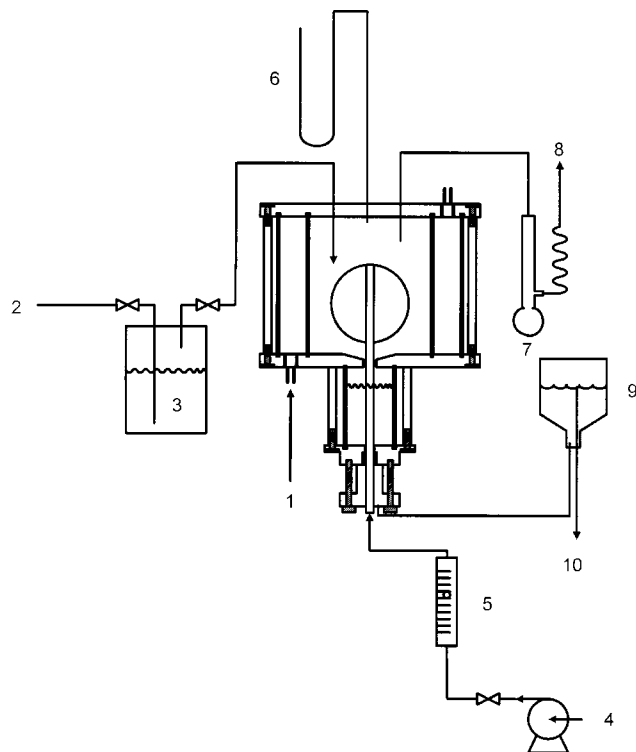


Fig. 1. Wetted-sphere apparatus.

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1. Cooling water | 6. Manometer |
| 2. From gas supply | 7. Soap bubble meter |
| 3. Saturator | 8. To fume hood |
| 4. From liquid feed tank | 9. Liquid level controller |
| 5. Rotameter | 10. To drainage |

$$t_c = 3.44 \pi r_s^2 \left(\frac{3V}{2\pi r_{s,g}} \right)^{1/3} L^{-2/3} \quad (9)$$

위 식을 사용하여 1차 반응이 일어나는 계에서 겉보기 반응속도상수는 액체유량을 조절하며 흡수속도를 측정함으로써 구할 수 있다. 겉보기 반응속도상수를 구하기 위해 필요한 물성은 흡수제의 밀도, 점도, 흡수제에 대한 이산화탄소의 용해도, 확산계수 등이다. 본 연구에서 MDEA 수용액에 첨가되는 piperazine의 농도가 작으므로 MDEA 수용액의 물성을 직접 사용하였다. MDEA 수용액의 밀도, 점도와 MDEA 수용액에 대한 이산화탄소의 용해도와 확산계수는 Al-Ghawass 등[12]의 문헌 값을 사용하였다.

3. 실험

이산화탄소의 흡수속도 측정은 Park 등[14]과 Lee 등[15]에 의해 보고된 바 있다. 본 연구에서 흡수속도는 젖은 구 흡수장치(wetted-sphere apparatus)를 사용하여 측정하였다. Fig. 1에 장치의 개략도를 나타내었다. 반지름 3.27 cm의 구를 사용하였고 흡수가 진행되는 셀의 부피는 3,140 cm³이었다. 흡수셀에는 비누거품 유량계를 부착하였고 유량계 끝단에 500 cm 길이의 튜브를 연결하였다. 흡수제로부터 물이 증발하는 것을 방지하기 위해 기상 주입부에 수증기 포화장치(saturator)를 부착하였다. 실험에 사용된 아민은 99% 농도로 Acros사의 제품을 사용하였다. 흡수제를 흘려보내기 전에 체류시간의 다섯배 정도로 반응용기에 이산화탄소를 흘려 반응용기 내의 잔존 기체를 제거하였다. 흡수가 진행될 때의 유속 범위는 50-150 cm³/min 정도였다. 반응용기 내의 온도는 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 정도의 오차를 보였다. 시스템이 정상

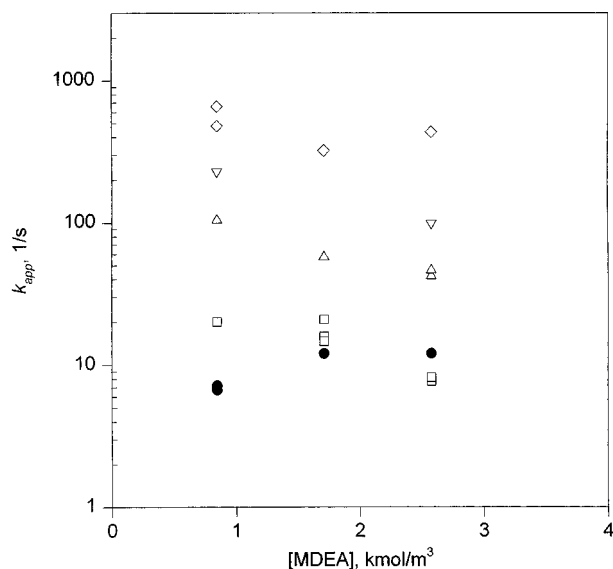


Fig. 2. Apparent reaction rate constants for the reaction of CO_2 into aqueous MDEA and MDEA/Piperazine solutions at 298 K.

● MDEA, □ MDEA+Piperazine 0.1 wt%, △ MDEA+Piperazine 0.5 wt%, ▽ MDEA+Piperazine 1 wt%, ◇ MDEA+Piperazine 2.5 wt%

상태에 도달하면 액상공급은 그대로 유지하면서 기상공급을 중지한다. 이때 리시버의 액위가 변화하므로 액위 조절기의 높이를 조절하여 리시버 액위를 유지시킨다. 배출구 쪽 관 내의 기체가 흡수에 의해 흡수장치 안으로 역류하게 된다. 역류 속도는 비누거품 유량계로 측정하였다. 이산화탄소의 분압은 포화수증기압과 라울의 법칙(Raoult's law)을 사용하여 계산하였다. 역류속도는 10회 이상을 연속 측정하여 평균값을 취했다. 기상유량 측정값의 오차는 부피 기준 유량에 대해 $\pm 3\%$ 였다. 메스실린더와 스톱워치로 액체의 유량을 측정했다. 액체 유량은 3회 측정으로 평균값을 취했다.

4. 결과 및 고찰

4-1. MDEA 농도에 관한 영향

MDEA에 piperazine을 첨가한 수용액의 반응속도 향상에 대해 알아보기 위해 MDEA 10, 20, 30 wt% 수용액과 이들 수용액에 piperazine 0.11, 0.5, 1, 2.5 wt%를 첨가한 혼합물에 대한 겉보기 반응속도 상수(k_{app})를 구했다. Fig. 2에 298 K에서 MDEA와 piperazine의 농도 변화에 따른 겉보기 반응속도 상수변화를 나타냈다. Fig. 2에서 MDEA 단독으로 제조한 수용액의 경우 MDEA의 농도가 증가함에 따라 겉보기 반응속도 상수가 증가하였으나 piperazine이 소량이라도 첨가된 MDEA 수용액은 MDEA 농도 증가에 따라 겉보기 반응속도 상수가 감소했다. piperazine을 0.1 wt% 첨가한 경우 MDEA 농도가 2.5 kmol/m^3 이상에서 piperazine을 첨가하지 않은 같은 농도의 MDEA 수용액보다 작은 겉보기 반응속도를 나타냈다. piperazine을 0.5 wt% 이상 첨가하면 MDEA 단독의 수용액에 비해 현저한 겉보기 반응속도 상수 증가가 있었다. 이러한 현상은 Xu 등[8]도 보고한 바 있으며 이들은 MDEA 농도 증가에 따라 CO_2 의 헨리상수와 확산계수가 줄어드는 것으로 이러한 현상의 이유로 설명하였다. 그러나 MDEA 농도 증가에 따라 확산계수는 감소하지만 헨리상수는 증가하므로 이들의 설명은 완전하지 못함을 알 수 있다.

Fig. 3에 303 K에서 측정된 MDEA 수용액과 piperazine이 첨가된 MDEA 수용액의 겉보기 반응속도 상수를 나타냈다. 흡수속도 측정

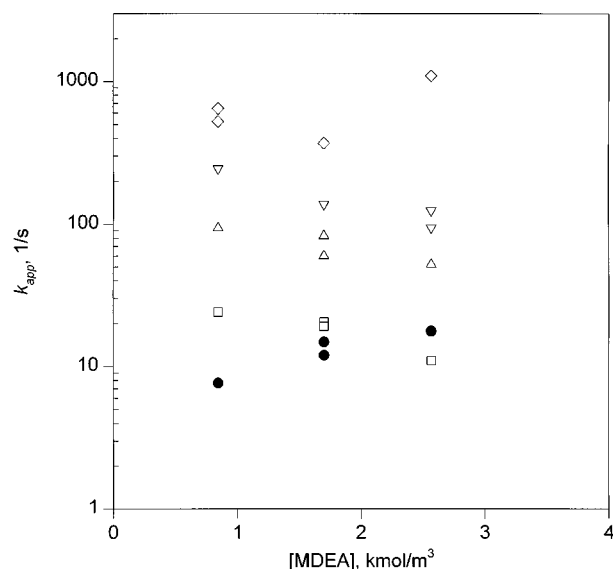


Fig. 3. Apparent reaction rate constants for the reaction of CO_2 into aqueous MDEA and MDEA/Piperazine solutions at 303 K.

● MDEA, □ MDEA+Piperazine 0.1 wt%, △ MDEA+Piperazine 0.5 wt%, ▽ MDEA+Piperazine 1.0 wt%, ◇ MDEA+Piperazine 2.5 wt%

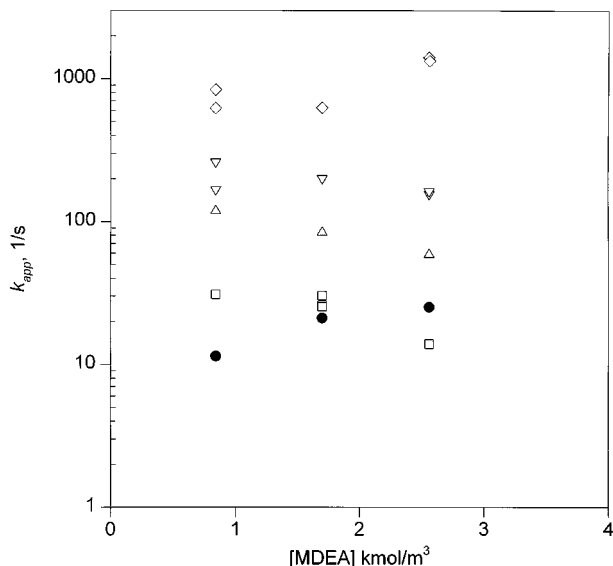


Fig. 4. Apparent reaction rate constants for the reaction CO_2 into aqueous MDEA and MDEA/Piperazine solutions at 313 K.

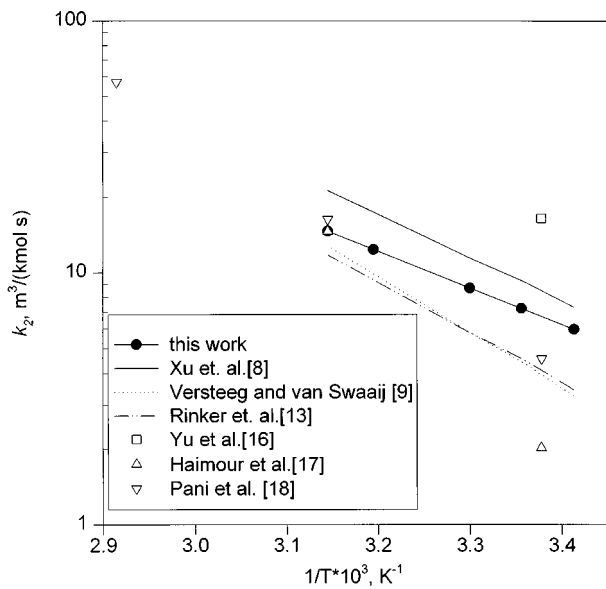
● MDEA, □ MDEA+Piperazine 0.1 wt%, △ MDEA+Piperazine 0.5 wt%, ▽ MDEA+Piperazine 1.0 wt%, ◇ MDEA+Piperazine 2.5 wt%

온도가 증가함에 따라 겉보기 반응속도 상수가 piperazine 첨가 여부에 관계없이 증가하였고 이는 313 K의 겉보기 반응속도 상수를 나타낸 Fig. 4에서도 확인할 수 있었다.

실험장치와 방법의 적합성을 확인하기 위해 식 (2)로부터 MDEA와 CO_2 간의 정반응속도 상수 k_2 를 구하고 Fig. 5에 아레니우스(Arrhenius) 식의 형태로 나타내었다.

$$k_2 = 5.515 \times 10^5 \exp\left(\frac{-3351}{T}\right) \quad (10)$$

Fig. 5에 보인 바와 같이 Xu 등[8]이 정반응속도 상수 보다 작은

Fig. 5. Arrhenius plot for k_2 .

값을 나타내었다. Versteeg와 van Swaaij[9]의 보고와 Rinker 등[13]의 보고는 서로 비슷한 정반응속도 상수값을 제시하였는데 이들이 보고한 값보다는 큰 정반응속도 상수를 얻었다. Yu 등[16]과 Haimour 등[17], Pani 등[18]의 문헌치들과의 비교에서 본 연구에서 사용한 실험방법과 겔보기 반응속도 상수의 계산이 적합함을 알 수 있었다.

4-3. Piperazine 농도에 관한 영향

MDEA 10 wt% 수용액에서 piperazine 농도에 따른 겔보기 반응속도 상수(k_{app})의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. MDEA 농도가 고정되면 piperazine 첨가량에 따라 겔보기 반응속도 상수가 증가하는 경향을 보였다. MDEA 10 wt% 수용액은 첨가된 piperazine의 농도가 0.05 kmol/m³ 이상에서 겔보기 반응속도 상수의 현저한 증가가 일어났다. 겔보기 반응속도는 온도 증가에 따라 증가하였다. Fig. 7에 MDEA 20 wt% 수용액에 piperazine 첨가시 겔보기 반응속도 상수의 변화를 나타내었다. MDEA 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 증가하면 같은 온도

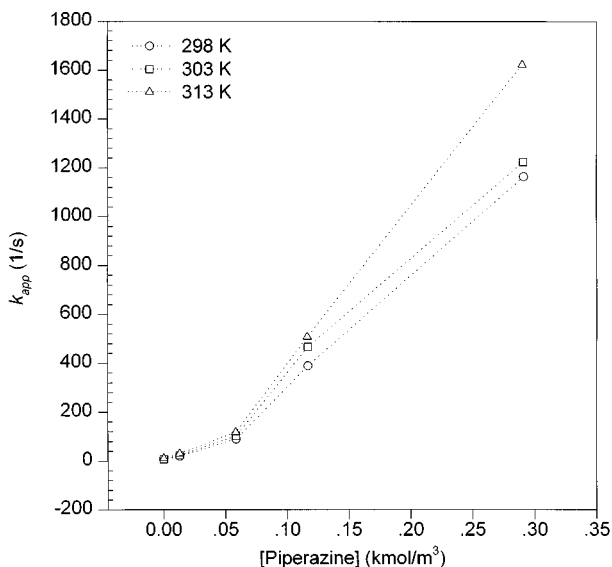


Fig. 6. Apparant rate constant vs concentration of piperazine in 10 wt% MDEA solutions at various temperature.

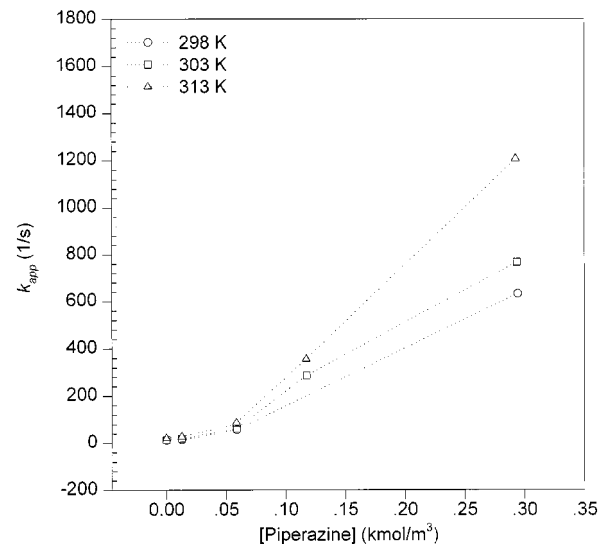


Fig. 7. Apparant rate constant vs concentration of piperazine in 20 wt% MDEA solutions at various temperature.

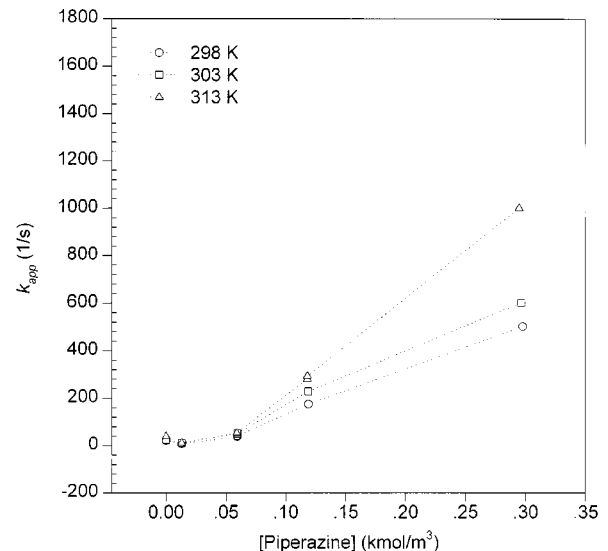


Fig. 8. Apparant rate constant vs concentration of piperazine in 30 wt% MDEA solutions at various temperature.

의 piperazine 첨가에도 겔보기 반응속도의 증가 정도가 감소하였다. 이러한 현상은 MDEA 30 wt% 수용액에 piperazine 농도를 변화시키며 겔보기 반응속도를 측정된 결과인 Fig. 8에서도 나타났다. Fig. 6-8에서 MDEA 농도가 늘어날수록 겔보기 반응속도 상수 증가가 현저해지기 시작하는 piperazine의 농도값이 존재함을 알 수 있었다. 따라서 piperazine 첨가로 MDEA 수용액의 반응속도 활성 효과를 높이기 위해서는 MDEA에 농도 증가에 따라 piperazine의 첨가 농도를 증가시켜 주어야 한다. 이러한 사실을 확인하기 위해 piperazine과 MDEA간의 농도 비와 piperazine이 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우 MDEA 수용액의 겔보기 반응속도 비간의 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 겔보기 반응속도 향상은 piperazine과 MDEA의 농도 비를 변화시킴으로써 원하는 값을 얻을 수 있다.

5. 결 론

MDEA 수용액에 piperazine 첨가시 이산화탄소와 흡수제간의 겔보

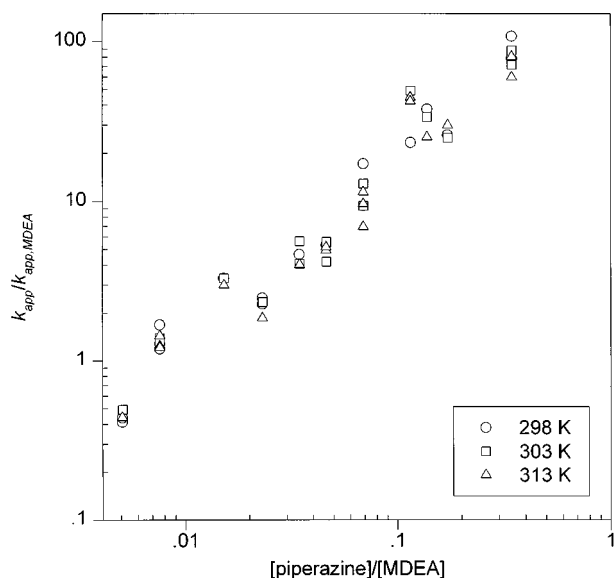


Fig. 9. Activation ratio of apparent reaction rate constant for various mole ratio of piperazine/MDEA.

기 반응속도 변화를 측정하였다. MDEA 단독의 수용액은 MDEA 농도 증가에 비례하여 겔보기 반응속도 상수가 증가하였으나 piperazine이 첨가된 MDEA 수용액은 MDEA 농도증가에 따라 겔보기 반응속도 상수가 감소하였다. piperazine 농도에 따른 겔보기 반응속도 상수의 변화에서 MDEA 수용액상에 첨가된 piperazine이 이산화탄소와의 반응에서 반응속도 향상을 보이려면 일정 농도 이상이 첨가되어야 함을 알 수 있었고 반응속도의 향상 정도는 piperazine과 MDEA의 농도 비로 조절 할 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 통산산업부 청정에너지기술개발과제로 에너지관리공단과 한국에너지기술연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

MDEA: N-methyldiethanolamine

R_3N : representative of tertiary alkanolamine

C_A^* : concentration of gas A at the gas-liquid interface [mol/l]

D_A : diffusion coefficient of gas A in amine solution [cm^2/s]

g : acceleration due to gravity 981 [cm/s^2]

G : molar gas absorption rate [mol/s]

k : pseudo-first-order reaction rate constant [1/s]

k_2 : forward second order reaction rate constant [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

k_{app} : apparent reaction rate constant [1/s]

L : liquid flow rate [cm^3/s]

R_{CO_2} : reaction rate of CO_2 [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]

r_s : radius of sphere [cm]

t_c : gas-liquid contact time [s]

그리스 문자

Δ : liquid film thickness at the equator of the sphere in Eq. (8) [cm]

ν : kinematic viscosity [cm^2/s]

Ψ : defined in Eq. (7)

하첨자

A : carbon dioxide

참고문헌

- Kohl, A. L. and Riesenfeld, F. C.: "Gas Purification," 4th ed., Gulf Publishing Co., Houston, TX(1985).
- Seo, D.-J. and Hong, W. H.: *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 258(1996).
- Barth, D., Tondre, C., Lappai, G. and Delupuech, J. J.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 3660(1981).
- Blauwhoff, P. M. M., Versteeg, G. F. and Van Swaaij, W. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1411(1983).
- Donaldson, T. L. and Nguyen, Y. N.: *Ind. Eng. Chem. Funda.*, **19**, 260(1980).
- Tomcej, R. A. and Otto, F. D.: *AIChE J.*, **35**, 861(1989).
- Appl, M., Wagner, U., Henrici, H. J., Kuessner, K., Voldamer, K. and Fuerst, E.: U.S. Patent, 4, 336, 233(1982).
- Xu, G.-W., Zhang, C.-F., Qin, S.-J. and Wang, Y.-W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 921(1992).
- Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 587(1988).
- Davidson, J. F. and Cullen, E. J.: *Trans. Instn. chem. Engrs.*, **35**, 51(1957).
- Wild, J. D. and Porter, D. E.: *Ind. Eng. chem. Engng. Symp. Ser.*, **28**, 30(1968).
- Al-Ghawas, H. A., Hagewiesche, D. P., Ruiz-Ibanez, G. and Sandall, O. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 385(1989).
- Rinker, E. B., Ashour, S. S. and Sandall, O. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 755(1995).
- Park, S. W., Park, P. W., Kim, S. S. and Yun, J. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 447(1987).
- Lee, K. R. and Hwang, S.-T.: *Korean J. Chem. Eng.*, **6**, 259(1989).
- Yu, W. C., Astarita, G. and Savage, D. W.: *Chem Eng. Sci.*, **40**, 1585(1985).
- Haimour, N., Bidarian, A. and Sandall, O.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1393(1987).
- Pani, F., Gaunand, A., Cadours, R., Bouallou, C. and Richon, D.: *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 353(1997).