

폴리프로필렌 중공사형 막접촉기를 이용한 2-Amino-2-methyl-1-propanol(AMP) 흡수제로부터 CO₂의 감압 탈거

류정균 · 홍원희[†]

한국과학기술원 화학공학과
(2001년 6월 12일 접수, 2001년 10월 12일 채택)

Stripping of CO₂ from Aqueous 2-Amino-2-methyl-1-propanol Solution Using Polypropylene Hollow Fiber Membrane Module by Reducing Pressure

Jung Gyun Ryu and Won Hi Hong[†]

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 12 June 2001; accepted 12 October 2001)

요 약

이산화탄소가 함유된 흡수제를 소수성 미세다공질 폴리프로필렌 재질의 중공사형 막접촉기를 사용하여 감압재생하였다. 탈거실험에 사용된 흡수제는 2M 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP) 수용액이다. 탈거속도를 측정하여 CO₂ 부하량 및 흡수제 온도, 조업압력이 총괄물질전달계수에 미치는 영향을 고찰하였다. 총괄물질전달계수는 흡수제 CO₂ 부하량이 증가함에 따라 감소하였고 흡수제 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 탈거속도는 조업압력 감소에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 탈거속도와 함께 물의 기화속도를 측정하였다. 탈거속도와 물의 기화속도의 크기를 비교할 때 탈거공정이 물의 수증기압에서 조업될 때 최적의 에너지 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 소수성 폴리프로필렌 재질 막의 총괄물질전달계수는 막기공의 부분 젖음 현상 때문에 기상으로 채워진 막기공 모델의 예측값보다 낮게 나타났다.

Abstract – CO₂ loaded absorbent was regenerated by reducing pressure with hydrophobic microporous polypropylene hollow fiber membrane. An aqueous solution of 2M 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP) was used as CO₂ loaded absorbent. Desorption experiments were carried out at various temperatures, pressures, and CO₂ loadings. The effects of these operating conditions on overall mass transfer coefficient were investigated. The overall mass transfer coefficients increased with decreasing CO₂ loading and increasing absorbent temperature. Rate of CO₂ desorption increased with decreasing the pressure of the shell side. Rates of water vaporization were also obtained. The comparison of water vaporization rate with CO₂ desorption rate shows that the process is operated most energy-effectively at the vapor pressure of water. The determined overall mass transfer coefficients were much lower than those theoretically calculated for completely non-wetted pore for aqueous absorbent indicating that the pores are partially wetted.

Key words; Desorption, Carbon Dioxide, Hollow Fiber Membrane, Vacuum, AMP

1. 서 론

화학적 흡수공정은 반응성 흡수제로 대상기체를 용해시켜 분리하는 공정이다. 흡수제는 다시 사용하기 위해 탈거탑에서 온도나 압력을 변화시킴으로써 반응된 CO₂를 흡수제와 분리시켜 재생한다. 화학적 흡수공정은 천연가스의 정제, 암모니아 합성공장의 수소 가스정제, 바이오 가스 정제분야에서 널리 사용된 공정이다[1]. 최근에는 지구온난화 억제제를 위한 연소 배가스 내 CO₂ 회수 공정으로 많은 연구가 이루어지고 있다.

흡착법, 물리적 혹은 화학적 흡수법, 막분리법, 침냉법 등이 이산화탄

소 분리·회수에 사용될 수 있다. 배가스와 같이 낮은 이산화탄소 분압의 기체혼합물 처리에는 화학적 흡수법이 가장 적합하다고 보고된 바 있다[2]. 화학적 흡수공정은 흡수제 온도를 높여 탈거하므로 탈거 시 많은 재생에너지가 소모된다. 따라서 에너지 소비를 줄이는 탈거 공정에 대한 연구가 필요하다.

흡수 및 탈거 공정에서 기액을 접촉시키는 장치로는 충전탑 또는 차단탑이 널리 사용되고 있다. 최근에는 중공사 막접촉기를 사용한 접촉 방식이 연구되고 있다. 막접촉기는 기공을 경계로 액상 흡수제와 기상 기체의 접촉면적을 제공한다. Qi와 Cussler[3]는 기체흡수공정에서 중공사막 모듈을 기액접촉장치로 사용할 수 있음을 보고하였다. Sirkar 등[4]은 막접촉기가 충전탑, 차단탑에서 발생하는 범람 등의 조업제한 없이 큰 계면면적을 제공할 수 있다는 장점을 제시하였다. Yang과 Cussler[5]는 중공사형 막접촉기 사용하여 충전탑보다 우수한 성능을 얻을 수 있음을

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

보고하였다.

Matsumoto 등[6]은 미세다공성 중공사막을 사용하여 화력발전소 배가스 중 CO₂를 제거하였고, 막흡수공정이 배가스 처리에 적합하다고 제시한 바 있다. 이어서 Nishikawa 등[7]은 PTFE 중공사막을 사용하여 막의 소수성을 증가시킴으로써 안정성과 탈거성능의 향상을 보고하였다. 이들은 충전탑에 비해 5배 이상의 물질전달계수를 얻을 수 있다고 주장하였다. Feron 등[8-10]도 막접촉기를 사용하여 배가스 중의 CO₂ 제거하였다. 이들의 연구에서 새로운 흡수제와 폴리프로펜(polypropylene) 중공사막을 이용하여 3-40% CO₂를 함유한 4 m³/hr 용량의 막흡수공정을 보고한 바 있다.

Mahmud 등[11]은 상용화된 폴리프로필렌 막모듈을 사용하여 MAS (Membrane Air Stripping)를 연구하였다. Sirkar 등[12]은 폴리프로필렌 중공사막을 이용하여 가압상태로 CO₂를 흡수시키고 진공을 걸어 탈거시키는 RAPSAB(Rapid Pressure Swing Absorption) 공정을 제시하였다.

본 연구에서는 기존 충전탈거탑보다 낮은 온도에서 조업되는 감압탈거법을 연구하였다. 미세다공질 소수성 폴리프로필렌 중공사막을 사용하여 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP) 흡수제로부터 CO₂ 탈거 거동을 살펴보고 각 조업변수들의 영향을 고찰하였다.

2. 이 론

미세다공질 중공사의 내부로 흡수제가 흐르고 외부가 감압될 때 CO₂ 농도분포를 Fig. 1과 같이 개략적으로 나타낼 수 있다. 막기공은 중공사 재료의 친수성, 소수성 여부에 따라 각각 액상과 기상으로 채워진다. 그러나 폴리프로필렌이나 테프론 등 소수성막을 사용하여도 막내부와 외부에 걸리는 압력차에 따라 기공이 젖어있는 상태는 Fig. 1(a)와 (b)처럼 다를 수 있다[4]. 막기공이 기상으로 채워진 경우 기체성분 A는 액상경막, 막기공, 기상경막을 통과하여 물질전달이 일어나며 탈거 플럭스는

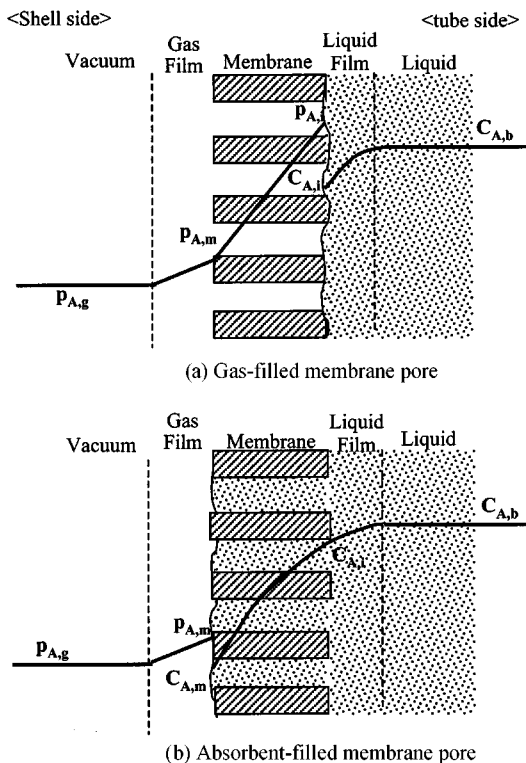


Fig. 1. CO₂ partial pressure and concentration profiles in desorption across membrane pore; (a) gas-filled membrane pore (b) absorbent-filled pore.

다음과 같이 표현된다.

$$N_A = \phi k_L^0 (C_{A,b} - C_{A,i}) = \frac{k_{m,nw}}{RT} (P_{A,i} - P_{A,m}) = k_g (P_{A,m} - P_{A,g})$$

$$= K_{OL} (C_{A,b} - C_A^*) \quad (1)$$

여기서 $C_A^* = P_{A,g}/H$ 이다. 기액계면에서 두 상간의 평형을 가정하여 헨리법칙에 의해 나타낼 수 있다.

$$P_{A,i} = H C_{A,i} \quad (2)$$

식 (1)과 같이 탈거 플럭스는 벌크 액상과 계면에서의 CO₂ 농도의 차의 구동력과 총괄 물질전달계수에 의해 결정된다. 탈거 플럭스를 측정하고 CO₂의 농도를 나누어줌으로써 총괄 물질전달계수를 얻을 수 있다.

식 (1)에서부터 총괄 물질전달저항은 액상경막 물질전달저항, 막 물질전달저항, 기상경막 물질전달저항이 연결된 형태로 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{\phi k_L^0} + \frac{RT}{H k_{m,nw}} + \frac{1}{H k_g} \quad (3)$$

식 (3)에서 우변의 세 번째항은 앞의 두 항에 비해 무시할 수 있다[4]. 물리적 액상 물질전달계수 k_L^0 은 관 내 층류흐름에서의 물질전달 모델에 대한 Graetz-Leveque의 해로 예측할 수 있다[13]. 화학반응에 의해 촉진된 물질전달은 물리적 물질전달과 촉진계수(ϕ , enhancement factor)의 곱으로 나타낸다. 촉진계수는 빠른 반응(fast reaction regime)을 가정하여 다음과 같다[14].

$$\phi = \frac{\sqrt{D_A k_2 [RNH_2]}}{k_L^0} \quad (4)$$

막기공이 기상으로 채워져 있을 때 기공에서 분자확산과 누설확산(Knudsen diffusion)이 함께 일어나며 막 물질전달계수는 다음 식으로 표현된다.

$$k_{m,nw} = \frac{D_e \epsilon}{\tau l} \quad (5)$$

여기서 D_e 는 유효 확산계수이며 CO₂-공기의 확산계수와 누설 확산계수의 조화평균 값을 사용한다[15]. ϵ 는 막의 공극률, τ 는 굴곡률(tortuosity), l 은 두께이다. 본 연구에 사용된 Celgard X-40 중공사막의 평균 기공 반지름이 0.015 μ m, 기공률은 0.23, 막의 두께는 50 μ m이다. 정확한 굴곡률은 알기 힘들며 문헌에서는 보통 3에서 5의 값을 사용한다[15]. 따라서 기상으로 채워진 막기공의 경우 막 물질전달 저항($1/k_m$)은 160-180 s/m의 값으로 계산된다.

3. 실험

Fig. 2에 막접촉기를 사용한 탈거장치의 개략도를 나타내었다. 막모듈의 통쪽(shell side)에 진공펌프와 밸브를 연결하였고 관쪽(tube side)에 액체유송펌프와 유량계를 설치하였다. 감압하기 전에 흡수제를 순환시켜 온도와 유량을 안정화시킨 후 밸브를 열어 통쪽을 감압시켰다. 조업 압력은 공기유입밸브(air leak valve)에서 조절하였다. 도입 흡수제 온도는 항온수조에서 조절하였고 유량은 60-113 g/min으로 맞추었다. 흡수제 온도를 일정하게 유지시키기 위해 막모듈은 공기항온조 안에 설치하였다. 막 면적을 모두 사용하기 위해서는 흡수제가 모든 중공사 내부에 차 있어야 한다. 이를 위해 막모듈을 수직으로 설치하고 하부에서 주입하였다.

공급 흡수제는 2M AMP 수용액이며 CO₂를 불어넣어 원하는 양의 CO₂가 부하된 흡수제를 제조하였다. CO₂ 부하량(loading)은 흡수제에

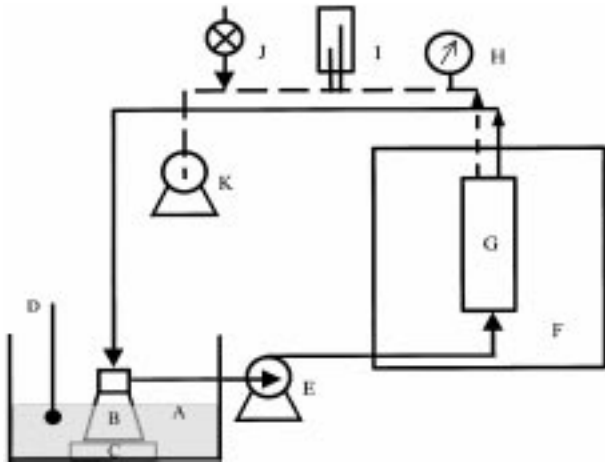


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

—: Fluid line, - - -: Vacuum line

- A: Constant water bath
B: Stirred cell
C: Stirrer
D: Thermometer
E: Gear pump
F: Constant air bath
G: Membrane module
H: Pressure gauge
I: Trap
J: Air leak valve
K: Vacuum pump

Table 1. Characteristics of Celgard X40 hollow fiber membrane module

| | |
|------------------------|----------------------------------------------------|
| Fiber type | Celgard X40 microporous polypropylene hollow fiber |
| Fiber ID/OD(micron) | 200/300 |
| Porosity | 0.23 |
| Pore diameter(micron) | 0.03 |
| Effective surface area | 1.4 m ² |
| Area/Volume ratio | 29.3 cm ² /cm ³ |
| Module dimension | 2.5×8 in. |
| Fiber length | 15 cm |

CO₂가 흡수된 정도를 나타내며 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{CO}_2 \text{ 부하} = \frac{\text{흡수제 내 총 CO}_2 \text{ 몰 수}}{\text{흡수제 내 총 아민 몰 수}} \quad (6)$$

AMP는 Acros사의 순도 99% 제품을 더 이상의 처리없이 사용하였다. 증공사막은 미세다공질 폴리프로필렌(Celgard X40, Celanese, Charlotte, NC)이며 막모듈의 특성을 Table 1에 나타내었다.

탈거실험은 CO₂ 부하량이 0.3-0.8, 흡수제 온도가 40-65 °C, 조업압력이 55-190 torr의 범위에서 수행하였다. 일정온도와 압력을 유지하면서 주어진 시간동안 감압탈거하여 감압 전후의 흡수제 내의 CO₂ 부하를 측정하였다. 또한 감압동안 발생한 수증기의 양을 액체질소 트랩에서 측정하였다. 샘플은 항온조 안의 흡수제 탱크에서 채취하였다. 흡수제 내의 CO₂ 부하 측정을 위하여 Seo와 Hong[16]이 사용한 적정법을 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 조업변수의 영향

도입 흡수제 CO₂ 부하량의 영향을 알아보기 위해 부하값을 0.3에서 0.8로 조절하여 탈거속도를 측정하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 공급액 CO₂ 부하량이 높을수록 탈거 플럭스가 증가하였다. 벌크 액상 CO₂ 농도가 올라가므로 물질전달의 구동력이 커지기 때문이며 333 K에서의

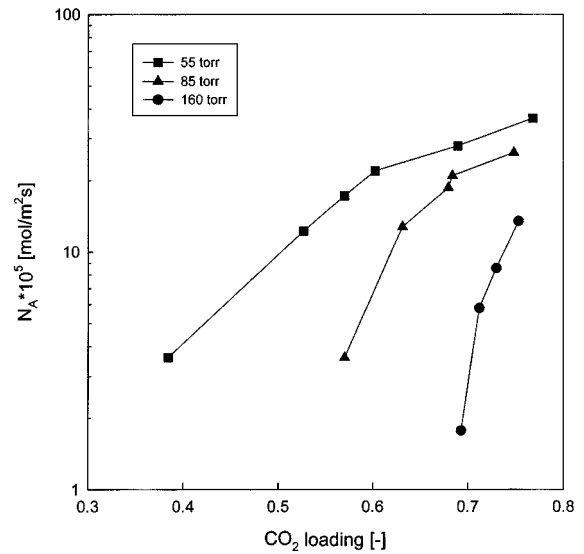


Fig. 3. Effect of CO₂ loading on desorption rate at 323 K.

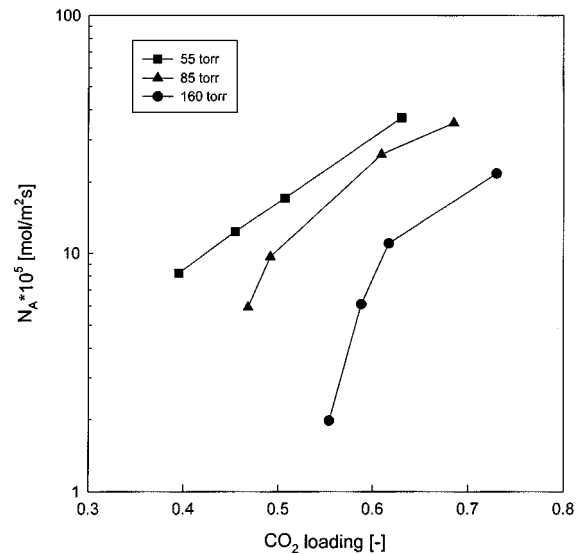


Fig. 4. Effect of CO₂ loading on desorption rate at 333 K.

탈거속도를 나타낸 Fig. 4에서도 확인할 수 있었다. 공급액 CO₂ 부하량에 따른 총괄 물질전달계수를 Fig. 5에 나타내었다. 공급액 CO₂ 부하가 증가할수록 총괄 물질전달계수는 감소하였다. 이것은 촉진계수의 감소 효과로 설명할 수 있다.

CO₂ 부하량이 증가할수록 반응한 아민의 형태(RNH₃⁺)가 증가하고 미반응 형태의 아민(RNH₂)은 감소한다. 이에 따라 벌크액상에서 CO₂는 반응 형태(HCO₃⁻, CO₃²⁻)와 미반응 형태(CO₂) 모두 증가하지만 미반응 형태가 더 빠르게 증가한다. 따라서 반응을 동반한 경우와 동반하지 않은 경우의 비인 촉진계수는 CO₂ 부하가 증가할수록 감소하며 식 (4)에서 보여진 바와 같이 촉진계수가 감소하여 총괄 물질전달계수가 감소한다.

흡수제 온도가 탈거에 미치는 영향을 알아보기 위해 40-65 °C에서 탈거속도를 측정했다. 85 torr에서 온도에 따른 탈거속도 증가를 Fig. 6에 나타내었다. 흡수제 온도가 올라감에 따라 벌크 액상과 평형을 이루는 CO₂의 분압이 증가하므로 구동력이 증가하기 때문이다. 총괄물질전달계수에 대해서는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 흡수제 온도가 높을수록 총

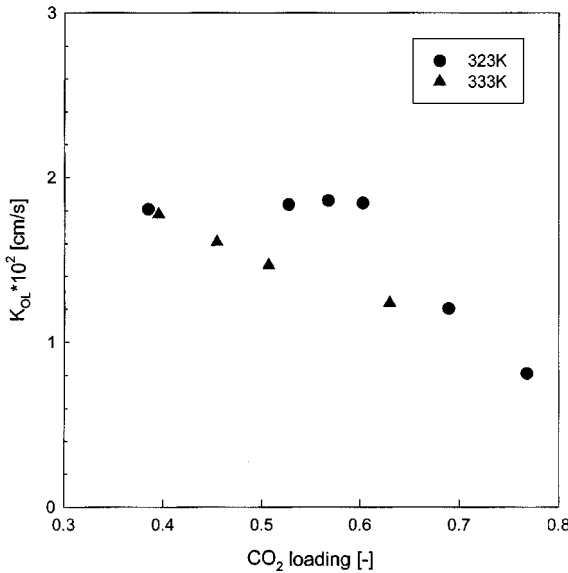
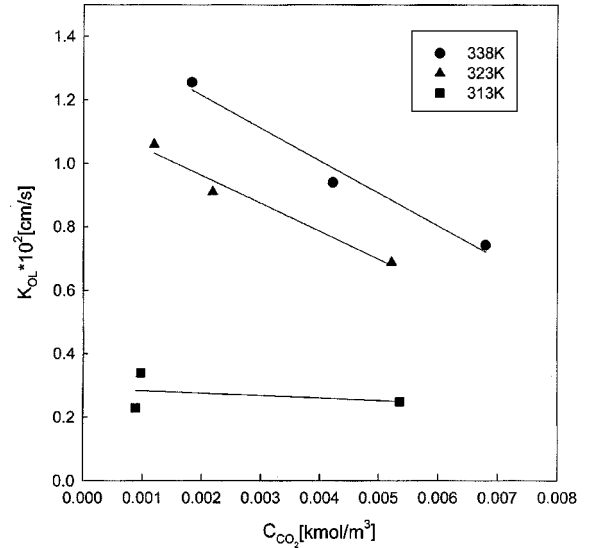

 Fig. 5. Effect of CO₂ loading on overall mass transfer coefficient.


Fig. 7. Effect of temperature on overall mass transfer coefficient.

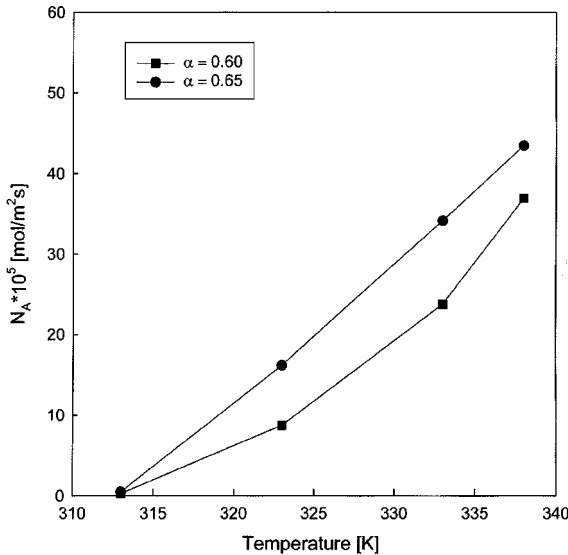


Fig. 6. Effect of temperature on desorption rate at 85 torr.

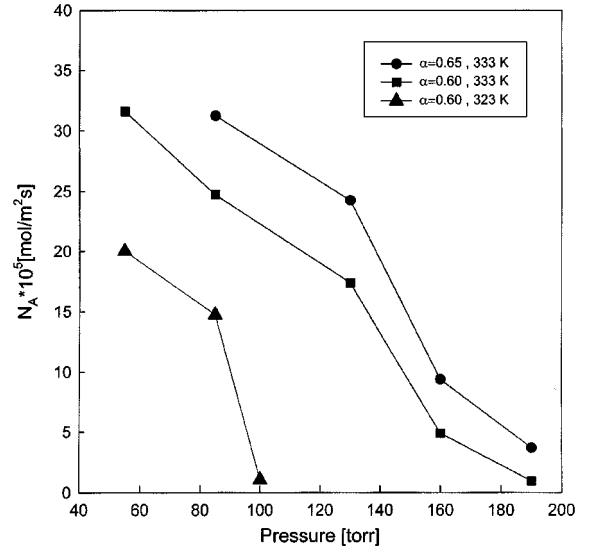


Fig. 8. Effect of pressure on desorption rate.

팔 물질전달계수가 증가했다. 이 현상은 온도가 올라갈수록 반응속도 커지고 확산계수가 증가하기 때문이다.

4-2. 조업변수의 에너지적 고찰

2M AMP 수용액의 조업압력에 따른 탈거속도 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 증공사 외부(shell side)의 압력이 낮을수록 탈거되는 CO₂의 플럭스는 증가하였다. 50 °C, 60 °C의 흡수제 모두 각 온도에서 물의 수증기압 92, 149 torr 이하에서 탈거속도가 현저히 증가하였다.

Fig. 8에 보여진 바와 같이 50 °C, 92 torr의 탈거속도는 60 °C, 149 torr의 경우와 거의 같다. 이것은 감압 재생에 있어서 온도를 올리는 것이 에너지 측면에서 비효율적임을 의미한다. Nii 등[17]도 교반셀(stirred cell)에서 감압탈거 실험을 통해 같은 경향을 보고한 바 있다.

진공을 이용한 탈거공정에서 CO₂ 탈거와 동반하여 수증기가 발생한다. Fig. 9에 수증기 발생속도를 CO₂ 탈거속도와 비교하여 나타내었다. 압력이 낮아질수록 CO₂ 탈거속도와 수증기 발생속도가 모두 증가하지만, 수증기압 이하가 되면 탈거된 CO₂에 비해 수증기의 양이 더욱 급

격히 증가하였다. 탈거속도와 물의 기화속도의 상대적 크기는 물이 급격히 기화하기 시작하는 수증기압에서 최대값을 갖는다. 수증기압 이하의 압력에서는 에너지가 탈거에 사용되기보다 물을 기화시키는데 사용되므로 에너지효율 측면에서 불리하다.

4-3. 막기공의 젖음 현상

막기공이 젖음 현상으로 인해 액상으로 채워질 경우 막에서 물질전달 저항은 식 (5)에서 다음과 같이 교체된다.

$$k_{m,w} = \frac{D_A \epsilon}{\tau l} \quad (7)$$

여기서 D_A 는 CO₂의 AMP 수용액에서 확산계수이다. D_A 는 60 °C에서 $2.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이므로[18] 막 물질전달저항($1/k_m$)은 굴곡률을 3으로 계산할 때 $2.3 \times 10^5 \text{ s/m}$ 의 값을 가진다. 젖음현상 때문에 막 물질전달저항이 기상 기공의 경우에 비해 급격히 증가한다. Fig. 10에 기상 기공과 액상 기공을 가정하여 식 (3)에서 (6)까지를 통해 얻어진 이론값과 실험

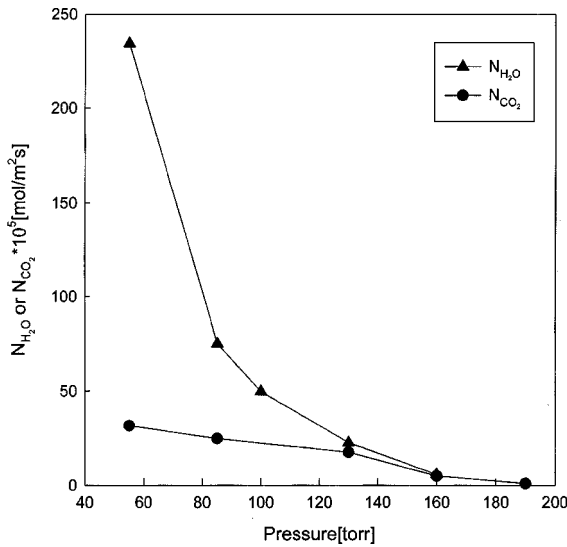


Fig. 9. Effect of pressure on desorption rate and water vaporization rate($\alpha=0.6$, 333 K).

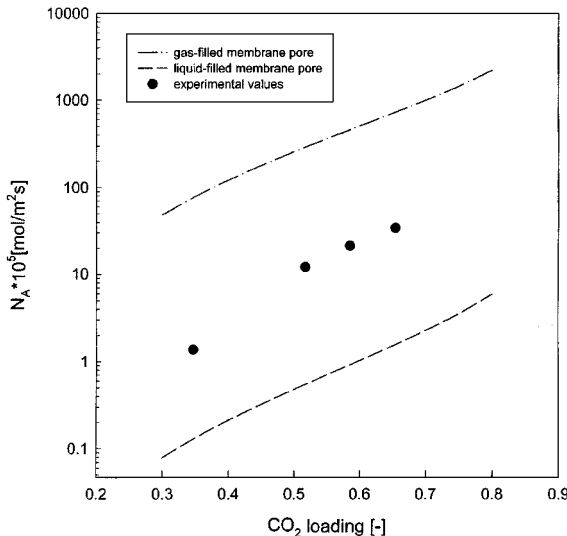


Fig. 10. Comparison of the experimental desorption rates with the calculated ones (gas-filled pore and liquid-filled pore).

값을 비교하여 나타내었다. 실험값은 두 가지 모델 사이에 들어가 막기 공이 부분적으로 젖어 있음(partially wetted)을 알 수 있다. 따라서 흡수 및 탈거 공정에서 막기공 젖음 현상은 장시간 조업상의 문제점을 유발할 수 있다.

5. 결 론

CO₂가 흡수된 2M AMP 수용액의 CO₂ 탈거속도와 조업변수가 총괄 물질전달계수에 미치는 영향을 고찰하였다. 미세다공질 소수성 폴리프로필렌 중공사형 막접촉기를 사용하여 감압탈거법으로 실험하였다.

도입 흡수제 CO₂ 부하량이 높을수록 촉진계수 감소효과 때문에 총괄 물질전달계수는 감소하였다. 흡수제 온도가 상승할수록 반응속도와 확산계수가 커지므로 총괄 물질전달 계수가 증가하였다. 탈거속도는 조업 압력이 감소할수록 증가하였고 수증기압 이하에서 현저히 증가하였다.

수증기압 이하 압력에서 탈거속도보다 수증기 기화속도가 더 급속히

증가하였다. 흡수제 온도의 수증기압에서 조업될 때 에너지 효율면에서 가장 유리함을 알 수 있었다. 총괄 물질전달계수는 막기공이 기상으로 채워진 경우의 예측값보다 낮은 값을 보였다. 소수성 폴리프로필렌 재질 막에서 막기공이 부분적으로 젖음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부 청정에너지기술개발과제로 에너지관리공단의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

사용기호

- D_A : diffusion coefficient of CO₂ in AMP solution [m²/s]
- D_e : effective diffusion coefficient of CO₂ in membrane pore [m²/s]
- H : Henry's law constant [m³kPa/kmol]
- K_{OL} : overall mass transfer coefficient based on liquid phase [m/s]
- k_g : gas-film mass transfer coefficient [kmol m⁻²kPa⁻¹s⁻¹]
- k_l^o : liquid-film mass transfer coefficient without chemical reaction [m/s]
- k_m : membrane phase mass transfer coefficient [m/s]
- k_2 : forward second order reaction rate constant [m³mol⁻¹s⁻¹]
- l : thickness of membrane [m]
- N_A : flux of desorbed CO₂ [kmol/m²s]
- p_A : partial pressure of CO₂ [kPa]
- R : universal gas low constant [m³kPa kmol⁻¹ K⁻¹]
- T : temperature [K]

그리스 문자

- ϕ : enhancement factor
- ϵ : porosity of membrane fiber
- τ : tortuosity of membrane fiber

위첨자

- * : equilibrium with bulk phase

아래첨자

- A : carbon dioxide
- b : bulk liquid phase
- g : bulk gas phase
- i : interface
- m : membrane
- w : wetted
- nw : non-wetted

참고문헌

1. Kohl, A. L. and Riesenfeld, F. C.: "Gas Purification," 4th ed., Gulf Publishing Co., Houston, TX(1985).
2. Meisen, A. and Shuai, X.: *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S37(1997).
3. Qi, Z. and Cussler, E. L.: *J. Membr. Sci.*, **23**, 321(1985).
4. Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K.: "Membrane Handbook," Van Nostrand Reinhold, New York(1992).
5. Yang, M. C. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **32**, 1910(1986).
6. Matsumoto, H., Kitamura, H. and Kamata, T.: *Kagaku Kogaku Robunshu*, **18**, 804(1992).

7. Nishikawa, N., Ishibashi, M., Ohta, H., Akutsu, N., Matsumoto, H., Kamata, T. and Kitamura, H.: *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 415(1995).
8. Feron, P. H. M. and Jansen, A. E.: *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S93(1997).
9. Feron, P. H. M. and Jansen, A. E.: *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 411(1995).
10. Feron, P. H. M., Jansen, A. E. and Klaassen, R.: *Energy Convers. Mgmt.*, **33**, 393(1992).
11. Mahmud, H., Kumar, A., Narbaitz, R. M. and Matsuura, T.: *J. Membr. Sci.*, **179**, 29(2000).
12. Bhaumik, S., Majumdar, S. and Sirkar, K. K.: *AIChE J.*, **42**, 409(1996).
13. Kreulen, H., Smolders, C. A., Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M.: *J. Membr. Sci.*, **78**, 197(1993).
14. Dankwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reactions," McGraw-Hill, New York(1970).
15. Ramgwala, H. A.: *J. Membr. Sci.*, **112**, 229(1996).
16. Seo, D. J. and Hong, W. H.: *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 258(1996).
17. Nii, S., Iwata, Y. and Takahashi, K.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28**, 148(1995).
18. Xu, S., Otto, F. D. and Mather, A. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 71(1991).