

입체장애아민 AMP (2-amino 2-methyl 1-propanol) 수용액의 CO₂ 흡수평형

한근희[†] · 이종섭 · 민병무

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2006년 10월 13일 접수, 2006년 11월 24일 채택)

Absorption Equilibrium of CO₂ in the Sterical Hindered Amine, AMP Aqueous Solution

Keun-Hee Han[†], Jong-Seop Lee and Byoung-Moo Min

Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 13 October 2006; accepted 24 November 2006)

요 약

본 연구는 그 동안 주로 석유화학의 개질공정 등에서 적용되었던 이산화탄소 흡수분리기술을 연소배가스에 적용하기 위한 기본적인 연구로서, 이산화탄소의 흡수분리공정에 일반적으로 많이 사용되는 흡수제인 MEA(mono-ethanol amine)를 연소배가스에 적용하였을 경우 예상되는 열화, 재생에너지 및 흡수능력 등의 문제점을 개선하기 위하여 거론되는 입체장애아민인 AMP(2-amino 2-methyl 1-propanol) 수용액과 이산화탄소와의 흡수평형 특성을 비교 평가하였다. 실험결과 AMP는 MEA에 비하여 이산화탄소의 흡수능력이 반응 메커니즘에 의하여 약 2배 정도 증가함을 확인하였고, 연소배가스와 같은 저농도 이산화탄소 흡수분리공정 설계에 필요한 흡수평형자료를 부분적으로 제시하였다.

Abstract – This research was basically carried out to extend the application of CO₂ absorption processes for flue-gas system, which are mainly applied to a reforming process in petro-chemical industries. In general, MEA absorbent has some problems in flue-gas treatment, such as, degradation, regeneration energy and absorption capacities. As we known, sterical hindered amine, typically AMP (2-amino 2-methyl 1-propanol), have a good potential to improve these problems. In this paper, the characteristics of CO₂ absorption in aqueous AMP solution were measured and compared with that of MEA. It has been found that the CO₂ absorption capacity in AMP is double than that of MEA in the low CO₂ partial pressure system such as flue-gas. Also, the equilibriums of CO₂-AMP system were partially suggested, which are essentially needed to design the absorption process.

Key words: Carbon Dioxide, AMP, MEA, Absorption, Flue-Gas, GHG

1. 서 론

우리나라에서 배출된 지구온난화 가스의 총량은 2002년을 기준으로 154.7백만 TC 인데, 이 중에서 에너지 분야에서 배출된 양은 총 배출량의 83.4%인 129.0백만 TC인 것으로 집계되고 있으며, 특히 발전 및 산업분야에서의 배출량은 총 에너지 분야의 배출량의 65.5%를 차지하고 있어, 이 분야의 온난화가스 배출이 국내의 지구 온난화 현상에 크게 기여하고 있는 것으로 나타났다[1]. 연소 배가스와 공정 배출가스로부터 이산화탄소 분리공정으로 현재 적용할 수 있는 기술은 크게 흡수법, 침랭법(증류법), 흡착법 및 막분리법 등이 있는데, 그 중 흡수법과 침랭법은 대상성분의 농도가 10% 이상이고 대량인 배출원에 적용이 가능한 반면, 대상성분의 농도가 낮으며 소량 배출원인 경우는 흡착법과 막 분리법이 적당한 것으로 알려지고 있다[2, 3].

흡수법에 의한 이산화탄소 분리공정은 이산화탄소를 포함한 처리가스를 각종 흡수제와 접촉시켜 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 기술로, 사용하는 흡수제의 특성에 따라 물리흡수공정과 화학흡수공정으로 구분되며, 전자는 이산화탄소의 분압이 높은 공정에 적용되는 반면, 후자는 연소 배가스와 같이 이산화탄소의 분압이 낮은 처리공정에 적합하다. 특히 알카놀아민 흡수용액을 사용한 흡수분리기술은 CO₂, H₂S, COS와 같은 산성가스를 제거하기 위하여 화학산업에서 폭넓게 사용되어 왔다[4, 5].

온실가스 배출감축의 이행수단인 교토의정서가 2005년 2월 선진국을 대상으로 발효되어 이에 대비한 에너지 분야의 관련기술 자립화와 상용화가 추진되고 있다. 대표적으로 미국의 DOE 주관 Vision-21 프로그램, 캐나다의 ITC에서 주관하는 국제 공동 기술 개발 사업 및 일본의 Kansai 전력회사-Mitsubishi 중공업 공동으로 개발한 흡수제 상용화 실적 등이 있는데, 이들의 기술 개발 목표는 연소배가스 중 이산화탄소 분리비용을 획기적으로 절감하여 2030년

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: heehan@kier.re.kr

경에 기존 분리비용의 10%로 분리가 가능하도록 흡수제 개발, 흡수공정 개선 등의 기술 개발 계획을 수립하여 추진 중에 있다[6].

독자적인 기술이 확보되지 못한 국내에서도 1990년대 중반부터 연소 배가스 적용을 위한 흡수분리기술을 추진하고 있으나, 아직도 초보적인 단계로 평가되는 가운데 본 연구는 이와 같은 흡수분리기술의 기반이 되는 흡수제의 흡수특성을 분석, 평가하여 향후 흡수분리공정 설계에 필수적인 기본자료를 제공하고자 한다.

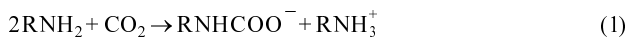
2. 이론적 고찰

2-1. 흡수반응 메커니즘

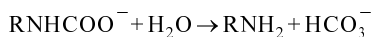
일반적으로 이산화탄소 흡수제로 널리 이용되고 있는 알카놀아민과 이산화탄소의 흡수반응은 산-염기 중화반응 메커니즘과 이산화탄소 가수분해 염기촉매 반응 메커니즘으로 비교적 단순하게 해석되고 있는데, 이들 반응은 구조적인 특성에 따른 1, 2급 알카놀아민은 이산화탄소와 직접반응에 의한 carbamate 생성이 주반응이고, 3급 알카놀아민과 입체장애아민은 이산화탄소 가수분해 촉매반응으로 흡수되는 것으로 알려지고 있다.

한편, Caplow[7]와 Danckwerts[8]은 쌍극성 이온으로 carbamate가 생성되는 Zwitter-ion 반응 메커니즘을 제안 하는 등 여러 가지 반응 메커니즘이 제시되고 있으나, 주로 적용되는 1급, 2급 아민의 이산화탄소와의 흡수반응 메커니즘은 다음과 같이 정리되고 있다.

carbamate 형성 단계



carbamate의 가수분해에 의한 bicarbonate의 형성단계



반면, 3급 알카놀아민과 입체장애아민은 이산화탄소와의 반응에서, carbamate 형성과 가수분해가 동시에 일어나 마치 carbamate가 생성되지 않는 듯한 반응특성을 갖게 되는데, 이와 같은 현상은 형성된 carbamate의 입체적인 구조가 amino-carbamate 그룹을 바탕으로 한 회전 제약인 입체장애효과(sterical hinderance effect)로 인한 불안정성이 커 가수분해가 쉽게 일어나는 것으로 알려지고 있다.



이와 같은 반응성에 의해 3급 아민 또는 입체장애아민은 일반적인 1급 또는 2급 아민보다 화학 양론적으로 우수함을 알 수 있으며, carbamate의 불안정성에 의하여 흡수제의 재생 에너지도 1, 2급 아민보다 낮은 것으로 알려지고 있다.

이에 대한 연구는 Hook[9]가 기존의 MEA와 AMP를 포함한 입체장애아민의 수용액(2.5 몰농도)에 대한 고농도 이산화탄소와의 흡수특성을 실험한 결과, AMP의 흡수특성은 흡수속도 면에서는 MEA에 비하여 약간 늦으나, 흡수제의 흡수능력은 앞에서 언급한 바와 같이 MEA에 비하여 양호한 것으로 보고하였다.

2-2. 흡수제특성

이산화탄소와의 흡수반응에서 화학량론적인 면에서 우수한 3급 아민 또는 입체장애아민은 amino 그룹에 2급 또는 3급 탄소원자가 결합된 amine을 말하는 것으로, 현재 많이 알려진 전형적인 입체장애

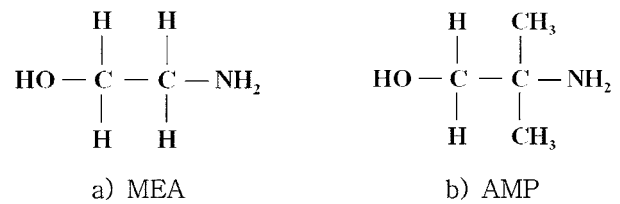


Fig. 1. Molecular structure of MEA and AMP.

아민으로는 AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol), MDA(1,8-p-menthane diamine), PE(2-piperidine-ethanol) 등이 있는데, MEA와 AMP의 분자구조를 보면 다음의 Fig. 1과 같다.

그림에서와 같이 MEA의 a-methyl 유도체인 AMP는 대표적인 입체장애아민으로, MEA와 함께 이산화탄소 흡수공정의 흡수제로서 많은 장점을 가진 것으로 알려져 있다. 특히, 입체장애아민은 입체장애효과에 따라 amino 그룹과 이산화탄소와의 결합력이 낮아 기존의 아민흡수제에 비해 이산화탄소의 탈거특성, 에너지 소비량 및 흡수제 손실율 등에서 우수한 특성을 나타내고 있어, 향후 이산화탄소 흡수분리공정의 흡수제로 널리 이용될 것으로 예상되고 있다[10].

또한, AMP는 이산화탄소와의 반응에 의해 형성된 carbamate는 바로 bicarbonate로 가수분해되어 아민수용액 중에서는 관찰되지 않는 것으로 보고되고 있으며[11], 현재 상용화된 공정에서 가장 널리 사용되고 있는 1급 아민인 MEA에 비하여, 앞에서 제시한 바와 같은 반응식에 의하여 이론적으로 예측되는 이산화탄소 흡수량이 약 2배인 것으로 알려지고 있으나[12, 13], 입체장애효과에 따라 이산화탄소와의 반응성이 기존의 상용 흡수제인 MEA에 비하여 낮아 이에 대한 보완이 필요한 것으로 평가되고 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

본 실험을 수행하기 위하여 제작, 설치된 실험 장치는 Fig. 2와 같다. 흡수평형 실험장치는 설정온도를 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 범위 내에서 일정하게 유지할 수 있는 공기 항온조 내에 설치하였으며, 구성된 주요 장치는 흡수 시스템에 이산화탄소를 공급하는 이산화탄소 저장조와 흡수제와 이산화탄소가 충분히 접촉하여 흡수할 수 있는 흡수반응기 및 순환가스 저장조로 구성되었으며, 순환가스 저장조의 가스를 이동하면서 흡수반응기에서의 흡수제와 기·액 접촉을 원활히 하기 위하여 전동기로 구동되는 실린더형 피스톤 펌프(자체제작품)로 구성되었다.

항온조에 설치된 이산화탄소 저장조와 가스 순환을 위한 순환가스 저장조의 부피는 각각 약 6.0 l 및 4.0 l로 제작되었으며, 흡수반응기는 부피가 약 0.5 l이다. 흡수 반응기 하단에는 주입되는 이산화탄소를 포함한 가스의 분산을 위하여, 하부에 micro filter를 접합하였으며, 가스 순환현상을 확인하기 위하여 흡수 반응기에 view cell을 설치하였고, 제작된 반응기와 가스 저장조는 모두 스테인레스 강으로 제작하였다.

흡수평형 실험 중 시스템의 압력과 온도를 측정, 기록하기 위하여 각 저장조와 흡수반응기 상단에 0.01 kgf/cm^2 의 정밀도를 가지는 3개의 압력 변환기(Sensys Co., Range 0-2 kgf/cm^2)와 열전대(T-type)를 설치하였다. 특히, air bath의 온도와 흡수 반응기의 액상 온도를 측정하기 위하여 air bath 가운데와 흡수 반응기의 하단에 별도의 열

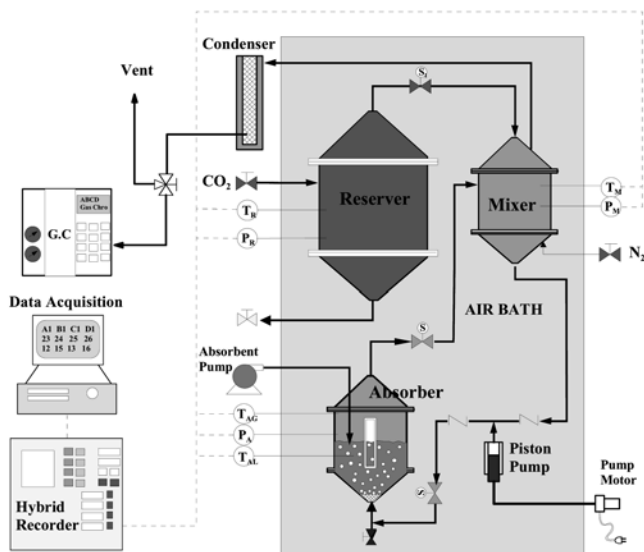


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for absorption equilibrium.

전대(T-type)를 설치하였다. 측정된 온도와 압력은 hybrid recorder (Model DR230, Yokogawa Co.)를 이용하여 시간에 따라 측정치를 기록과 동시에 컴퓨터 화면을 통하여 확인하고, 이를 전송하여 컴퓨터의 데이터 파일로 저장토록 구성하였다. 가스 상의 이산화탄소 성분은 gas chromatography(model HP6890 Plus)를 흡수평형장치와 연결하여 on-line으로 분석할 수 있도록 설치하고, 가스 시료는 G.C.에 설치된 auto-injection valve를 이용하여 G.C.에 주입하였으며, 가스분석 시 가스 상에 존재하는 흡수제 증기의 유입을 방지하기 위하여 가스 시료 채취부분에 응축기를 설치하였다.

3-2. 실험방법

실험을 수행하기 전에 항온조 외부에 위치한 Vent 밸브를 열어 놓은 상태에서 연속적으로 질소가스를 혼합조에 주입하여 흡수반응조까지 이송하여 시스템내의 이질기체를 제거하고, 질소 분위기 상태를 유지하였다. 이때, GC 분석을 통하여 시스템내부에 이산화탄소 성분이 존재하지 않는 것을 확인하고, 항온조(air bath)의 heater를 작동하여 시스템 내부를 일정한 온도로 유지하였다. 흡수제 펌프를 통해 준비된 정량의 amine 수용액을 주입한다. 저장조, 혼합조, 반응조의 온도가 일정하게 유지한다. 실험조건에 도달하면 온도 및 평형 압력을 측정하는데, 이때의 평형 압력은 실험온도에서의 질소가스와 수증기 및 amine 증기압의 합으로 가정하였으며, 이온성분들의 증기압은 고려 대상에서 제외하였다.

실험은 저장조(reservoir)의 이산화탄소를 전자밸브(S_1)를 열어 혼합조(mixer)로 이동한 후 반응조(absorber)의 전후단에 위치한 전자밸브를 on하면서 피스톤 펌프를 작동한다. 주입된 이산화탄소가 흡수용액과 반응하도록 반응조의 하부로부터 접촉시켜 수행하였다.

반응실험에 의하여 혼합조와 반응조의 온도(T_{AG}) 및 압력(P_A)이 시간에 따라 변화가 없을 때 주입된 이산화탄소가 모두 흡수되었다고 가정하고 반응조의 전후단의 전자밸브를 닫아 그때의 압력(P_A)을 기록한다. 이러한 방법으로 반복하여 실험을 수행하였다. 주입된 흡수용액이 반복적으로 이산화탄소를 흡수하여 더 이상 흡수될 수 없는 상태까지 계속하였다. 이때를 평형상태라고 가정하고, 흡

Table 1. Experimental variables

Absorbents	MEA, AMP, MDEA
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	35, 50, 75,
Concentration (wt.%)	5, 10, 20, 30

수평형에 도달한 것으로 판단하여, 그 때의 압력(T_P)을 측정하여 이산화탄소의 평형 부하 및 분압을 계산하였다. 실험에 주입된 이산화탄소의 양은 초기부터 종료까지 저장조(reservoir)내의 이산화탄소 압력(P_R) 변화로부터 계산할 수 있다.

Table 1에 흡수제의 흡수평형을 측정하기 위한 실험변수를 제시하였으며, AMP와 MEA의 흡수특성을 상대적으로 비교하기 위하여 참고적으로 3급 아민인 MDEA(methyl diethanol amine)를 추가하여 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. MEA와 AMP의 흡수특성

Fig. 3에 MEA와 AMP에 대하여 각각 중량 농도가 20%인 흡수제 수용액을 이용하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 흡수평형 특성을 측정하여 비교하여 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 흡수제 단위 mol당 흡수되는 이산화탄소의 몰수로 정의되는 흡수평형부하(loading ratio)를 보면, 이산화탄소의 분압이 40 kPa 이상에서 MEA는 mol당 약 0.55 mol의 CO_2 를 흡수한 것을 보였지만, AMP는 mol 당 약 0.95 mol 정도의 CO_2 를 흡수한 것을 보여 AMP가 MEA에 비하여 월등히 높은 흡수부하를 보이고 있는데, 이러한 현상은 Guido & David[14]가 제시한 실험결과와 유사한 특성을 나타내고 있다.

Fig. 4는 엔지니어링 관점에서 흡수제의 흡수특성을 비교하기 위하여, 흡수용액의 단위 부피당 흡수되는 이산화탄소의 mol 수로 정의되는 이산화탄소 흡수능(loading capacity)을 나타냈다. 각 흡수제 20% 수용액 1.0 l은 온도 50 $^{\circ}\text{C}$ 상태에서 MEA의 경우 약 0.065 mol의 이산화탄소를 흡수하였고, AMP는 약 0.058 mol의 이산화탄소를 흡수한 결과를 보였다. Fig. 3에서 나타난 흡수제 mol당 CO_2 흡수부하는 AMP가 MEA보다 높은 흡수부하(loading ratio)를 보였지만, Fig. 4에서 물에 혼합한 흡수용액은 MEA와 AMP가 거의 유사한 흡수능(loading capacity)을 보였는데 이것은 두 흡수제의 농도

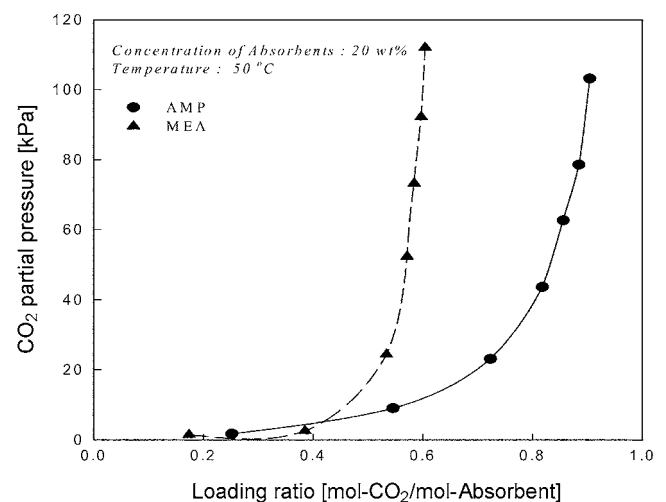


Fig. 3. Comparison of CO_2 loading ratio on MEA and AMP aqueous solutions.

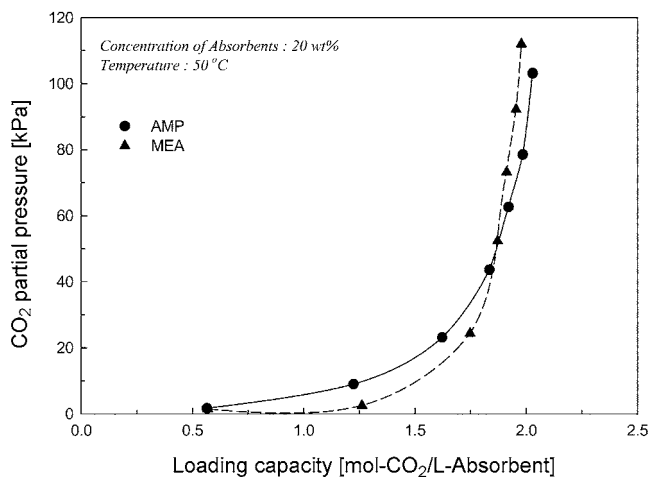


Fig. 4. Comparison of CO₂ loading capacity on MEA and AMP aqueous solutions.

가 20 wt.%로, 동일한 흡수용액의 부피(1 l)에 존재하는 흡수제의 mol 수가 각각 3.27 및 2.24 mol로 MEA가 AMP에 비하여 많기 때문에 이와 같은 결과를 보이고 있다.

이러한 결과는 입체장애아민인 AMP를 흡수제로 이용하고자 할 경우 이산화탄소 흡수능을 향상시키기 위한 별도의 방안이 강구되어야 함을 암시하는 것으로, 이를 보완하기 위하여 별도의 첨가제를 첨가하여 AMP의 이산화탄소 흡수능을 증가시키는 방법이 필요하다고 사료된다.

4.2. MEA와 AMP의 흡수속도

일반적으로 화학공정이나 배가스 처리공정에 흡수제로 사용되고 있는 MEA에 대하여 입체장애아민인 AMP의 이산화탄소 흡수속도를 비교하여 보았다. 더불어 3급 아민인 MDEA의 흡수속도를 측정하여 AMP와 1급 아민과 3급 아민에 대한 흡수속도를 비교하였다. 이것은 흡수부하는 AMP가 MEA보다 높지만, 흡수속도가 느리다는 단점을 파악하고 흡수속도를 MEA와 유사하게 높일 수 방안을 모색하고자 하였다. 한편 MEA, AMP, MDEA 흡수제가 이산화탄소를 흡수하는 반응과정에서 발생하는 반응열을 측정하여 비교하였다.

Fig. 5에 세가지 흡수제(MEA, AMP, MDEA) 무게비로 20%를 혼합한 흡수용액을 온도 50 °C에서 흡수속도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 상대적인 흡수속도는 MEA가 AMP에 비하여 양호한 것으로 나타났는데, 결과적으로는 흡수용액의 동일한 농도로부터 주어진 흡수제의 mol 수는 앞에서 제시한 바와 같이 분자량에 반비례하는 특성에 의하여 분자량이 작은 흡수제가 상대적으로 이산화탄소와 반응할 수 있는 mol 수가 높아 속도가 빠르게 작용한 것에 기인한 것으로 판단할 수 있다.

한편 3급 알카놀 아민인 MDEA의 흡수속도 특성도 함께 제시하였는데, 이들 흡수제 중에서 분자량이 AMP(89.14)나 MEA(61.08)에 비하여 MDEA는 매우 큰 119.16으로 동일한 질량 백분율 농도에서 mol 농도는 상대적으로 낮은 현상에 의한 것이다.

Fig. 6에 세가지 흡수제에 대한 이산화탄소 흡수반응열을 나타냈다. 일반적으로 이산화탄소와 흡수제가 흡수반응을 일으킬 때에는 발열반응으로 진행된다. 이와 같은 흡수반응의 특성을 고려한다면, 이산화탄소와의 반응이 격렬히 일어날 수 있는 흡수제일수록 흡수반응이 일어날 때, 시스템의 온도가 상승될 것으로 예상할 수 있다.

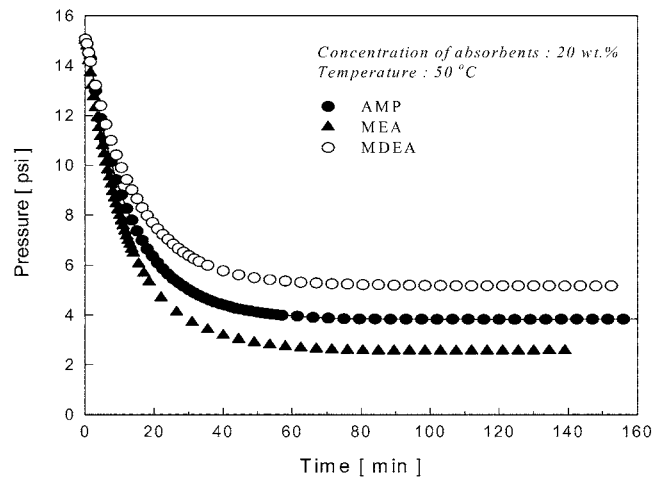


Fig. 5. Comparison of CO₂ pressure decreasing rate in AMP, MEA and MDEA aqueous solutions.

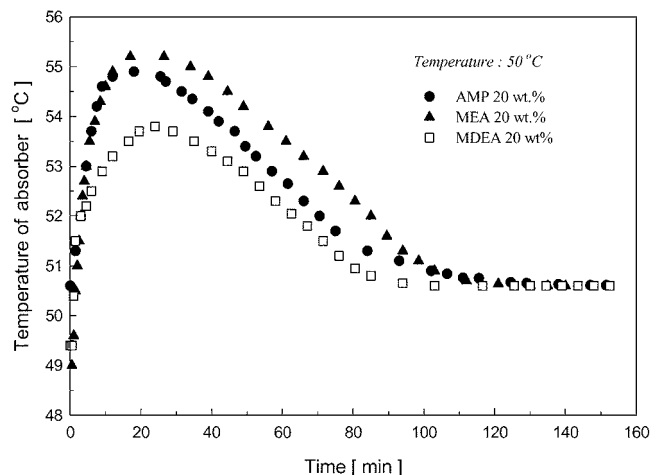


Fig. 6. Temperature profiles of CO₂ absorption into MEA, AMP and MDEA aqueous solutions.

이 그림에서 보는 바와 같이 MEA는 55.3 °C까지 상승하고, AMP는 54.8 °C, MDEA는 53.8 °C까지 상승한 것을 볼 수 있다. 흡수반응이 가장 격렬히 일어날 것으로 예상되었던 MEA 흡수제의 온도가 가장 높게 상승한 것을 확인할 수 있다.

실험결과로부터 이산화탄소의 흡수능을 향상시키기 위하여서는 이산화탄소와 직접적인 반응을 하는 -NH₂ 그룹이 다양화된 di-amine 또는 tri-amine으로서 분자량이 낮으며, 이산화탄소와 반응하여 생성된 carbamate의 열적 안정성이 낮은 화합물이 첨가제로서 이용이 가능한 것으로 판단된다.

4.3. AMP 농도에 따른 흡수평형

Fig. 7에 AMP에 대한 흡수용액의 농도를 각각 5, 10, 20, 30 wt.%로 제조하여 50 °C에서 흡수평형을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 흡수제 mol당 흡수하는 이산화탄소의 mol 수로 표현되는 흡수부하(loading ratio)는 흡수제의 농도가 증가할수록 감소하고 있는데, 이것은 제한된 이산화탄소의 농도에 대하여 흡수제 농도가 증가함에 따라 흡수제 mol 수가 증가에 의한 현상에 기인한 것이라고 사료된다.

그림에서 보는 바와 같이 일반적으로 연소 배가스의 배출압력이

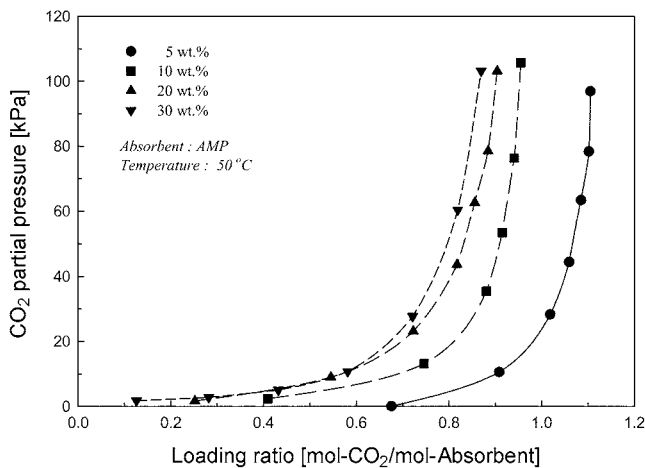
Fig. 7. Equilibrium curves of CO₂ in AMP aqueous solutions at 50 °C.

Table 2. The relationship of weight and molar concentration in AMP solutions

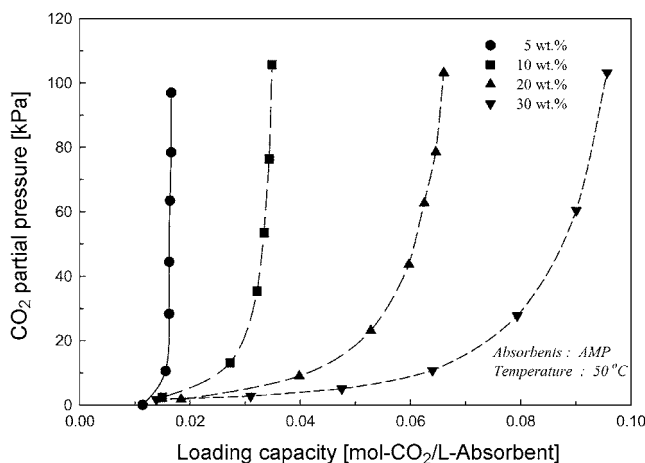
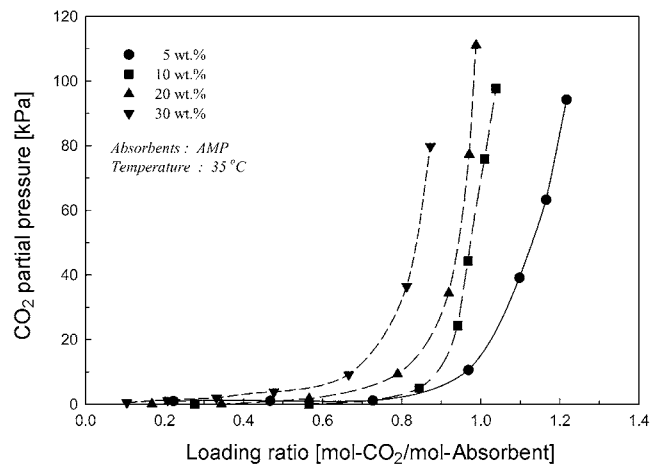
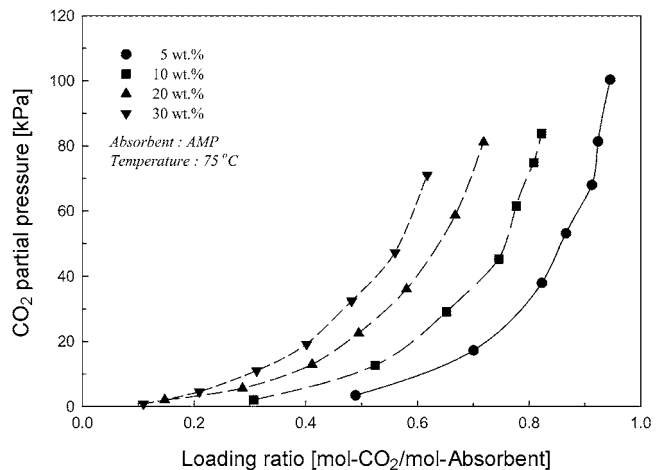
Weight concentration (wt.%)	5	10	20	30
Molar concentration (mol/l)	0.561	1.123	2.244	3.365

1기압인데, 이 중에 포함된 이산화탄소의 농도는 연료에 따라 약 8~15%이므로 이산화탄소의 분압은 약 10 kPa이다. 이와 같은 이산화탄소 분압 범위에서는 AMP의 농도가 20 wt.% 이상에서는 이산화탄소 흡수평형부하에 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

참고적으로 AMP 흡수제의 중량백분율 농도를 흡수제의 mol 농도로 환산하여 표시하면 다음의 Table 2와 같다.

Fig. 8에 흡수제의 단위 부피당 흡수되는 이산화탄소의 양으로 표시한 흡수능(loading capacity)을 측정한 결과를 나타냈다. 이 그림에서 보는 바와 같이 평형부하와는 달리 흡수제의 농도가 증가할수록 이산화탄소 흡수량은 증가하는 것으로 나타났다. 흡수제 농도가 5, 10, 20, 30%로 증가함에 따라 각각 0.015, 0.035, 0.065, 0.095 mol까지 증가하여 흡수되었다.

Fig. 9와 Fig. 10에 흡수제 AMP를 온도 35 °C와 75 °C에 대한 흡수용액의 흡수제 농도의 변화에 따른 흡수부하를 나타냈다. 흡수제의 농도가 증가함에 따라 흡수부하(loading ratio)가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 7에 온도 50 °C 결과와 같은 경향을 보였다. 이렇게 흡수제의 농도가 증가함에 따라 흡수부하가 감소하는 것은

Fig. 8. Loading capacities of CO₂ in AMP aqueous solutions at 50 °C.Fig. 9. Equilibrium curves of CO₂ in AMP aqueous solutions at 35 °C.Fig. 10. Equilibrium curves of CO₂ in AMP aqueous solutions at 75 °C.

일정한 크기의 용적내에 흡수해야 할 제한된 이산화탄소의 농도에 대하여 필요한 흡수제 mol 수보다 더 높은 흡수제의 증가된 mol 수에 의한 것이라고 판단된다.

4-4. 온도에 따른 흡수평형

연소배가스중의 이산화탄소를 흡수처리하는 공정의 최적반응온도는 없다. 배가를 배출하는 연소물질에 따라 다르기 때문이다. 가스나 석탄을 연료로 하는 경우 백연의 배출을 방지하기 위하여 그리고 에너지 효율을 높이기 위하여 적정온도를 유지하여야 한다. 그러나 이산화탄소를 흡수하는 반응온도가 낮을수록 흡수부하(loading ratio)는 높은 것으로 보고되고 있다[15]. 본 연구에서는 연소배가스의 이산화탄소를 흡수처리하는 공정에서 온도의 변화에 따른 이산화탄소의 흡수정도를 고찰하기 위한 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 흡수제가 이산화탄소를 흡수할 때 발열반응인 것으로 나타났고, 또한 생성물인 carbamate가 열적으로 불안정한 이유에 의하여 흡수반응의 온도가 증가할수록 흡수되는 이산화탄소의 양이 흡수반응 평형점 이동으로 감소할 것으로 사료된다.

Fig. 11에 입체장아민인 AMP를 사용하여 흡수반응 온도 변화에 따른 흡수부하(loading ratio)정도를 나타냈다. 흡수반응 온도가 증가함에 따라 흡수부하는 감소하는 것을 보였다. 온도 35 °C에서

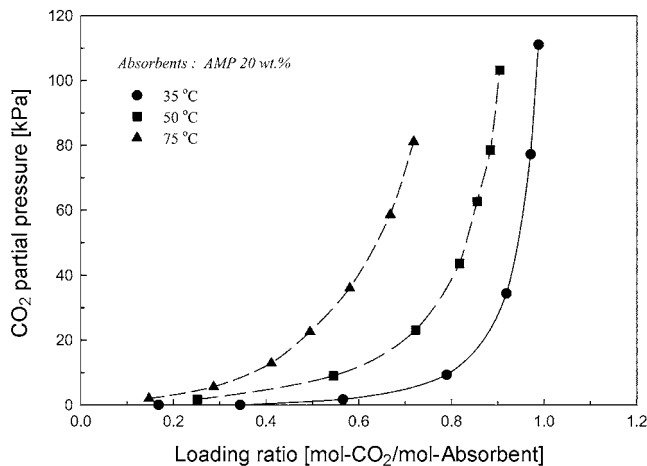


Fig. 11. The effects of temperatures on the CO₂-AMP absorption equilibrium.

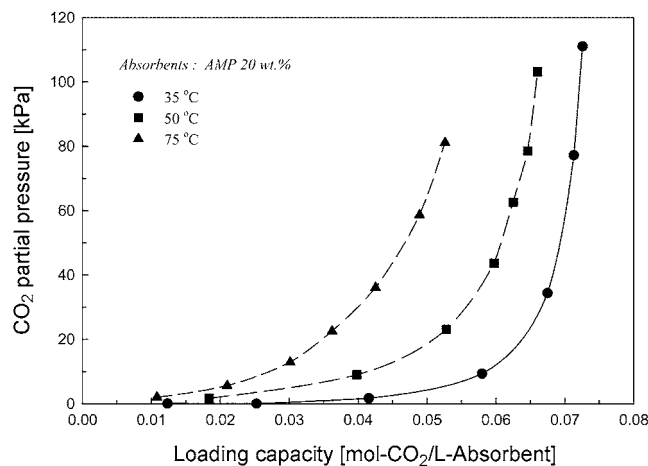


Fig. 12. The effects of temperatures on the loading capacities in CO₂-AMP absorption.

흡수제 mol당 약 1.0 mol의 이산화탄소 흡수부하를 보였고, 50 °C의 경우 약 0.9 mol의 흡수를 보였고, 75 °C에서는 약 0.7 mol 이상의 흡수부하를 보였다.

Fig 12에는 흡수반응 온도 변화에 따른 흡수제가 혼합된 흡수용액이 이산화탄소를 흡수할 수 있는 흡수능(loading capacity) 정도를 나타냈다. 역시 흡수부하와 마찬가지로 흡수온도가 상승함에 따라 흡수평형 온도에 반비례하는 것으로 나타났다. 그러므로 흡수탑의 온도는 낮을수록 흡수정도가 좋지만, 대기로 배출되는 배가스의 온도를 적정하게 유지하여야 할 문제가 뒤따르기도 한다. 한편 연소 배가스중의 이산화탄소 흡수처리공정에 사용되는 알카놀아민은 배가스중에 포함된 산성가스(O₂, SO₂)에 의하여 열화물의 발생으로 장치의 부식을 촉진시킬수 있기에 이산화탄소 제거 처리 공정에 유입되는 배가스는 산성가스가 제거된 상태가 유리할 것으로 판단된다.

5. 결 론

연소배가스 중의 이산화탄소를 흡수분리처리 하기 위하여 흡수제로 사용되는 알카놀아민인 MEA와 AMP의 농도변화, 흡수반응 온도의 변화에 대한 흡수부하와 흡수능을 측정 한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 흡수부하는 1급 아민인 MEA의 1.0 mol은 이산화탄소 약 0.55 mol을 흡수하고, 3급 입체장애아민인 AMP는 약 0.95 mol의 이산화탄소를 흡수하여 2배 가까운 차이를 나타냈다.

(2) 이산화탄소 흡수속도는 아민의 분자량이 작은 순서로 높게 나타났으며, MEA(61.08)가 가장 높고, AMP(89.14), MDEA(119.16)순으로 나타났다.

(3) 이산화탄소 흡수반응시 반응열의 세기는 흡수속도가 빠를수록 높은 반응열을 발생하는 것으로 나타났다.

(4) 이산화탄소 흡수부하는 흡수제의 농도가 높을수록 낮게 나타났고, 흡수용액이 이산화탄소를 흡수할 수 있는 흡수능은 흡수제의 농도가 높을수록 높게 나타나 비례관계를 보였다.

(5) 흡수용액과 이산화탄소의 흡수반응온도가 높을수록 흡수부하와 흡수능은 낮게 나타나 반비례관계를 보였다.

참고문헌

1. Yu, D. H., "The Prospects of GHG Emissions in the Sector of Industrial Process," Kor. Ener. Eco. Inst. Res. Rep., 04-21, 4-13(2004).
2. Baek, I. H., Son, J. E., Min, B. M., Choi, W. K., Nam, S. C., Cho, H. D., Lee, J. S. and Rho, S. W., "Development of Absorbent for Recovery of Carbondioxide from Flue Gas," KIER Research Report, 2-10(1997).
3. Seo, Y. W., Moon, Y. S., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Steam and Temperature on CO₂ Capture Using a Dry Regenerable Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed," Kor. Che. Eng. Res., **43**(4), 537-541(2005).
4. Park, S. W., Chio, B. S. and Lee, J. W., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide with Triethanolamine in Non-aqueous Solutions," Kor. J. Chem. Eng. **23**(1), 138-143(2006).
5. Park, S. W., Lee, J. W., Chio, B. S. and Lee, J. W., "Absorption of Carbon Dioxide Into Non-aqueous Solution of N-methyldiethanolamine," Kor. J. Chem. Eng. **23**(5), 806-811(2006).
6. DOE. (NETL), "Carbon Sequestration: Overview and Summary of Program Plans," U.S.A. April(2000).
7. Caplow, M., "Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown," J. Am. Chem. Eng. Soc., **90**(24), 6795(1968).
8. Danckwerts, P. V., "The Reaction of CO₂ with Ethanolamine," Chem. Eng. Sci., **34**(4), 443(1979).
9. Hook, R. J., "An Investigation of Some Sterically Hindered Amine as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds," Ind. Eng. Chem. Res. **36**(5), 1779(1997).
10. Blauwhoff, P. M. M., Versteeg, G. F. and Van Swaaij, W. P., "A Study on The Reaction Between CO₂ and Alkanolamines in Aqueous Solutions," Chem. Eng. Sci., **38**(9), 1411(1983).
11. Rho, S. W., Yoo, K. P., Oh, D. G., Lee, J. S., Son, J. E. and Min, B. M., "Absorption Rates and Capacities of CO₂ into Aqueous Mixtures of Methyldiethanolamine(MDEA)-Hexamethylenediamine(HMDA)," HWAHAK KONGHAK, **35**(5), 673-677(1997).
12. Rho, S. W., Yoo, K. P., Lee, J. S., Nam, S. C., Son, J. E. and Min, B. M., "Solubility of CO₂ in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions," J. Chem. Eng. Data, **42**(6), 1161-1164(1997).
13. Satori, G. and Savage, D. W., "Sterically Hindered Amines for CO₂ Removal from Gases," Ind. Eng. Chem. Fundam., **22**(2), 239(1983).
14. Imai, N., "Advanced Solvent to Capture CO₂ from Flue Gas," Proceeding of Second International Forum on Geologic Sequestration of CO₂ in Deep, Unmineable Coal Seams "Coal-Seq," March(2003).