

## 이산화탄소 흡수 공정에서 흡수액 최적 재생 조건에 대한 이론적 고찰

박 성 열<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 온실가스연구단  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102  
(2012년 6월 21일 접수, 2012년 7월 23일 채택)

## Theoretical Study on Optimal Conditions for Absorbent Regeneration in CO<sub>2</sub> Absorption Process

Sungyool Park<sup>†</sup>

Greenhouse Gas Department, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 21 June 2012; accepted 23 July 2012)

### 요 약

에너지 수요의 지속적인 증가는 화석 연료의 사용을 통해 상당한 부분이 충족되고 있으며 이로 인한 이산화탄소의 배출은 지구온난화의 주요 원인으로 인식되고 있다. 대규모 발생원으로부터 이산화탄소를 포집하기 위한 방안의 하나로 흡수 공정이 적용되고 있으며, 흡수제의 흡수 및 재생으로 구성된 연속 순환 공정 특성상 흡수제의 특성뿐만 아니라 흡수·재생 운전 조건은 전체 공정 성능에 매우 중요한 부분을 차지한다. 이러한 최적의 운전 조건은 실제로 운전되고 있는 공정에서 찾아내는 것이 최선이라 할 수 있으나, 이를 위해 실제 상용 공정의 운전 변수를 임의로 변경하는 것은 공정 안정성 측면에서 현실적으로 불가능한 경우가 많다. 따라서 본 논문에서는 이러한 현실적인 제약을 극복하고자 흡수제의 기-액 상평형에 대한 이론적인 접근법을 적용하였다. 12 wt% NH<sub>3</sub> 수용액을 이용한 CO<sub>2</sub> 흡수 공정에서 최적 흡수·재생 조건 파악에 적용된 이론적인 접근법을 20 wt% Monoethanol amine (MEA) 수용액에 적용하여 흡수제의 최적 재생 조건을 예측하였다. 12 wt% NH<sub>3</sub> 수용액을 CO<sub>2</sub> 흡수·재생 공정에 사용할 경우, 재생 공정으로 공급되는 흡수액의 CO<sub>2</sub> 부하(loading)를 0.4 이하로 유지하는 것이 필요한 반면, 20 wt% MEA 수용액을 사용하는 경우에는 재생 공정으로 공급되는 흡수액의 CO<sub>2</sub> 부하에 대한 제한이 필요 없음을 알 수 있었다. 최적 재생 온도는 이론적 접근법을 이용해서 재생 공정으로 공급되는 흡수액의 CO<sub>2</sub> 부하에 따라 결정할 수 있으며, 재생된 흡수액의 CO<sub>2</sub> 부하는 흡수 공정에서 필요한 CO<sub>2</sub> 흡수량에 따라 결정되고 이를 기준으로 최적 재생 온도에 해당하는 열원의 공급량을 결정할 수 있게 된다. 12 wt% NH<sub>3</sub> 수용액을 이용한 실험실 규모의 연속 CO<sub>2</sub> 흡수·재생 실험에서 최적 재생 조건을 비교적 정확하게 예측할 수 있었던 이론적 접근법을 20 wt% MEA 수용액에 적용하여 최적 재생 조건 예측에 적용할 수 있음을 확인하였고, 실제 화학흡수제를 이용한 CO<sub>2</sub>의 흡수·재생 공정의 설계 및 운전에 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

**Abstract** – The considerable portion of energy demand has been satisfied by the combustion of fossil fuel and the consequent CO<sub>2</sub> emission was considered as a main cause of global warming. As a technology option for CO<sub>2</sub> emission mitigation, absorption process has been used in CO<sub>2</sub> capture from large scale emission sources. To set up optimal operating parameters in CO<sub>2</sub> absorption and solvent regeneration units are important for the better performance of the whole CO<sub>2</sub> absorption plant. Optimal operating parameters are usually selected through a lot of actual operation data. However theoretical approach are also useful because the arbitrary change of process parameters often limited for the stability of process operation. In this paper, a theoretical approach based on vapor-liquid equilibrium was proposed to estimate optimal operating conditions of CO<sub>2</sub> absorption process. Two CO<sub>2</sub> absorption processes using 12 wt% aqueous NH<sub>3</sub> solution and 20 wt% aqueous MEA solution were investigated in this theoretical estimation of optimal operating conditions. The results showed that CO<sub>2</sub> loading of rich absorbent should be kept below 0.4 in case of 12 wt% aqueous NH<sub>3</sub> solution for CO<sub>2</sub> absorption but there was no limitation of CO<sub>2</sub> loading in case of 20 wt% aqueous MEA solution for CO<sub>2</sub> absorption. The optimal regeneration temperature was determined by theoretical approach based on CO<sub>2</sub> loadings of rich and lean absorbent, which determined to satisfy the amount of absorbed CO<sub>2</sub>. The amount of heating medium at optimal

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: redsoil@kier.re.kr

\*이 논문은 KAIST 후원회 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

regeneration temperature is also determined to meet the difference of  $\text{CO}_2$  loading between rich and lean absorbent. It could be confirmed that the theoretical approach, which accurately estimate the optimal regeneration conditions of lab scale  $\text{CO}_2$  absorption using 12 wt% aqueous  $\text{NH}_3$  solution could estimate those of 20 wt% aqueous MEA solution and could be used for the design and operation of  $\text{CO}_2$  absorption process using chemical absorbent.

Key words: Carbon Dioxide,  $\text{CO}_2$  Loading, Absorbent, Regeneration, Equilibrium, Electrolyte NRTL

## 1. 서 론

지구 온난화가 전 세계적인 관심의 대상이 됨에 따라 이산화탄소 포집 기술에 관한 연구가 활발하게 수행되고 있으며, 대용량 이산화탄소 포집에 적합한 기술의 하나로 알려진 화학 흡수 공정 관련 분야에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 화학 흡수법에 사용되는 흡수제로는 Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), Diisopropanolamine (DIPA) 및 Methyldiethanolamine (MDEA) 수용액이 가장 널리 사용되고 있으며[1,2], 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP)와 같은 입체 장애 아민(sterically hindered amine) 수용액도 화학 흡수제로의 사용이 확대되고 있다[3,4]. 이러한 단일 아민류 수용액과 함께 흡수제의 흡수·재생 성능을 개선하기 위해 상용 아민 혼합 수용액 또는 상용 아민과 입체 장애 아민 혼합 수용액에 대한 이산화탄소의 용해도, 기·액 상평형, 물질 전달 및 반응속도론 관련 연구가 수행되었다[5,6].

알칸올아민 수용액을 대체하기 위한 보다 우수한 흡수제를 개발하기 위한 방안으로 암모니아수를 이산화탄소 흡수에 적용하기 위한 다양한 연구가 수행되었다[7-10]. 이산화탄소 흡수·재생 연속 순환 공정에 적용하기 위한 기본 연구로  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 혼합물의 상평형에 관한 연구가 수행되었다[11-13]. 열역학 모델 방정식을 이용하여  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 혼합물의 기체, 액체 및 고체의 상평형에 관한 연구가 수행되었고[11], 반응 속도론 관련 연구도 수행되었다[14]. 암모니아수를 이용한 상용 이산화탄소 포집 공정에 관한 연구도 다양하게 수행되었으나[15-19], 운전 조건과 같은 상세 기술에 대해서는 널리 알려진 바가 없는 실정이며 흡수·재생 연속 공정에 대한 연구 또한 그다지 수행되지 못한 실정이다.

이산화탄소 흡수·재생 공정의 설계는 일반적으로 공정모사와 실제 운전데이터를 통해 이뤄지지만 흡수제 농도, 흡수액 유량, 이산화탄소와 반응하는 흡수액에 포함된 이산화탄소의 양, 흡수액 재생 온도 및 재생된 흡수액에 포함된 이산화탄소의 양 등의 운전조건에 대한 초기 조건 설정을 위한 이론적 고찰도 이뤄졌다[20].  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 혼합물을 대상으로 흡수액의 재생 조건에서 기상 및 액상에 대한 각 성분들의 거동을 열역학 모델식인 Electrolyte NRTL 방정식을 적용하여 예측한 다음, 실험실 규모의 연속 흡수·재생 장치의 실험 결과와 비교함으로써 이론적 방법을 통한 암모니아수를 이용한 이산화탄소 흡수·재생 공정의 최적 운전 조건을 예측할 수 있음이 확인되었다[20].

이 논문에서  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 혼합물의 각 성분들이 재생 조건에서 기상 및 액상에서 나타내는 거동에 대한 이론적 접근을 통해 12 wt%  $\text{NH}_3$  수용액을 이용한 이산화탄소 흡수·재생 공정의 최적 운전 조건을 예측하였다. 또한 동일한 이론적 고찰로 대표적인 아민 흡수액인 20 wt% MEA 수용액을 이용한 이산화탄소 흡수·재생 공정의 최적 운전 조건을 예측함으로써 공정 설계 및 실제 운전에 적용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

## 2. 이론적 고찰 방법

흡수 공정에서 이산화탄소와 반응한 흡수액은 재생 공정으로 보내져 에너지 공급을 통해 이산화탄소를 탈거한 다음 흡수 공정으로 재순환함으로써 흡수·재생 공정이 연속적으로 운전된다. 재생 공정에서 에너지의 공급은 리보일러(reboiler)에서 이루어지는데 공급된 에너지에 의한 흡수액의 증발에 의해 이산화탄소가 탈거되어 흡수액의 재생이 이뤄지기 때문에 흡수액의 원활한 재생 조건을 리보일러의 운전 조건에서 흡수액 구성 성분의 기상 상태로부터 예측할 수 있다.

흡수·재생 공정을 순환하는 흡수액의 상태는 평형 상태에 도달하는 방향으로 변하기 때문에 흡수 공정에서 이산화탄소와 반응한 흡수액( $\text{CO}_2$  rich absorbent)은 재생 공정의 리보일러에 공급될 경우 리보일러 운전 조건에서의 평형 상태에 도달하려는 방향으로 상태가 변하게 된다. 이산화탄소와 반응한 흡수액의 재생은 증발에 의해 이루어지기 때문에 리보일러 운전 조건에서 평형 상태에 있는 흡수액 구성 성분의 기상 농도에 대한 거동을 통해 흡수액 재생에 유리한 조건을 예측해 볼 수 있다.

### 2-1. 재생조건에서 $y_{\text{CO}_2}$ 와 $y_{\text{absorbent}}$ 크기 비교

$\text{CO}_2$ 와 반응한 흡수액은 리보일러에 공급되었을 때 리보일러 운전 조건에서의 기액 상평형에 도달하려는 방향으로 조건이 변하기 때문에 리보일러 운전 조건에서 실제 흡수액 구성 성분의 상대적인 기상 농도의 크기는 기·액 상평형 상태와는 반대의 크기를 나타낼 것으로 예상할 수 있다. 즉 Fig. 1(a)와 같이 재생 조건에서 액상과 평형을 이루는  $\text{CO}_2$ 의 기상 분율( $y_{\text{CO}_2, \text{equilibrium}}$ )이  $\text{NH}_3$  기상 분율( $y_{\text{NH}_3, \text{equilibrium}}$ )보다 클 경우, 실제 기상 상태의 조건은 기·액 상평형 상태와 반대의 경우가 되므로  $\text{CO}_2$ 의 기상 농도( $y_{\text{CO}_2}$ )는  $\text{NH}_3$ 의 기상 농도( $y_{\text{NH}_3}$ )보

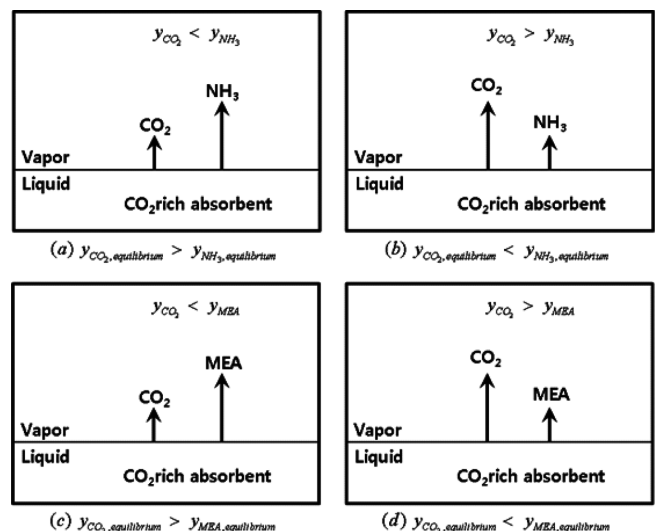


Fig. 1. Theoretical approach for regeneration condition based on mole fractions of  $\text{CO}_2$  and absorbent at practical and equilibrium condition.

다 작게 되어  $\text{CO}_2$  보다  $\text{NH}_3$ 가 많이 증발하여  $\text{CO}_2$  탈거에는 불리하다. 반대로 Fig. 1(b)와 같이 재생 조건에서  $y_{\text{NH}_3, \text{equilibrium}}$ 이  $y_{\text{CO}_2, \text{equilibrium}}$ 보다 클 경우에는 실제 기상 재생 조건에서  $\text{CO}_2$ 의 기상 농도( $y_{\text{CO}_2}$ )는  $\text{NH}_3$ 의 기상 농도( $y_{\text{NH}_3}$ )보다 크게 되어  $\text{NH}_3$ 보다  $\text{CO}_2$ 가 많이 증발하게 되어  $\text{CO}_2$  탈거에는 유리하게 되어 흡수액의 재생에 유리한 조건이 된다.

동일한 이론적 접근법을  $\text{CO}_2$ , MEA 및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 흡수액에 적용한 경우를 Fig. 1의 (c) 및 (d)에 나타내었다. Fig. 1(d)와 같이 재생 조건에서 기액 상평형 상태에 있는 MEA의 기상 분율( $y_{\text{MEA}, \text{equilibrium}}$ )이  $\text{CO}_2$ 의 기상분율( $y_{\text{CO}_2, \text{equilibrium}}$ )보다 클 경우, 실제 재생 조건에서  $\text{CO}_2$  기상 농도( $y_{\text{CO}_2}$ )는 MEA 기상 농도( $y_{\text{MEA}}$ )보다 크게 되어 MEA보다  $\text{CO}_2$ 가 많이 증발하게 되므로  $\text{CO}_2$  탈거에 유리하다.

## 2-2. $y_{\text{H}_2\text{O}}$ 를 고려한 임계 재생 조건

흡수액의 재생은 리보일러에 가해진 열에 의해 이루어지는데  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 흡수액의 경우는 재생이 진행됨에 따라  $\text{CO}_2$ 와 함께 흡수제인  $\text{NH}_3$ 가 같이 증발하게 되며 이 과정에서  $\text{H}_2\text{O}$ 도 같이 증발하기 때문에 재생 온도 증가에 따른 흡수액의 재생 거동을 보다 엄밀하게 파악하기 위해서는 기-액 상평형 상태에서  $\text{CO}_2$ 와 흡수제의 기상 농도뿐만 아니라  $\text{H}_2\text{O}$ 의 기상 농도가 함께 고려되어야 한다. 재생 조건에서 기-액 상평형 상태에 있는  $\text{CO}_2$ , 흡수제 및  $\text{H}_2\text{O}$ 의 기상 농도를 이용하여 온도 증가에 따른 재생 거동을 보다 정확하게 예측하기 위해 식 (1)과 같은 임의의 변수, 임계 재생 조건(regeneration critical condition)을 정의하여  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 흡수액과  $\text{CO}_2$ , MEA 및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 흡수액에 적용하였으며, 흡수액과 반응한  $\text{CO}_2$ 량을 의미하는  $\text{CO}_2$  부하(loading)는 식 (2)와 같이 정의할 수 있다.

$$\xi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y_{\text{absorbent}, \text{equilibrium}} - y_{\text{CO}_2, \text{equilibrium}}}{y_{\text{H}_2\text{O}, \text{equilibrium}}} \quad (1)$$

$$\alpha(\text{CO}_2 \text{ loading}) = \frac{\text{mole of CO}_2 \text{ in aqueous solution}}{\text{mole of absorbent in aqueous solution}} \quad (2)$$

$\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 흡수액과  $\text{CO}_2$ , MEA 및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 흡수액의 재생 조건에서 기-액 상평형을 이루고 있는 흡수액 구성 성분의 기상 농도  $y_{\text{CO}_2, \text{equilibrium}}$ ,  $y_{\text{NH}_3, \text{equilibrium}}$ ,  $y_{\text{MEA}, \text{equilibrium}}$  및  $y_{\text{H}_2\text{O}, \text{equilibrium}}$ 를 계산하기 위하여 AspenPlus를 이용하였다. 흡수제인  $\text{NH}_3$  및 MEA의 농도와  $\text{CO}_2$  부하에 따라 material stream condition을 설정하였으며 “Separator” process library 중 “Flash” unit operation을 사용하여 기-액 상평형 상태에 있는 기상의  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , MEA 및  $\text{H}_2\text{O}$  양을 구한 다음  $y_{\text{CO}_2, \text{equilibrium}}$ ,  $y_{\text{NH}_3, \text{equilibrium}}$ ,  $y_{\text{MEA}, \text{equilibrium}}$  및  $y_{\text{H}_2\text{O}, \text{equilibrium}}$ 를 계산하였다. 압력은 상압 조건으로 일정하게 유지하였고 리보일러 운전 조건의 변화를 위해 온도를 달리하면서 계산을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. $\text{NH}_3$ 수용액의 $\text{CO}_2$ 부하에 따른 최적 재생 온도의 변화

12 wt%  $\text{NH}_3$  수용액의  $\text{CO}_2$  부하를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 0.6로 변화시키고 재생 온도를 75~100°C로 변화시키면서 기-액 상평형 상태에 있는 기상의  $\text{CO}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 의 몰분율을 계산하여 Fig. 2에 나타내었다.

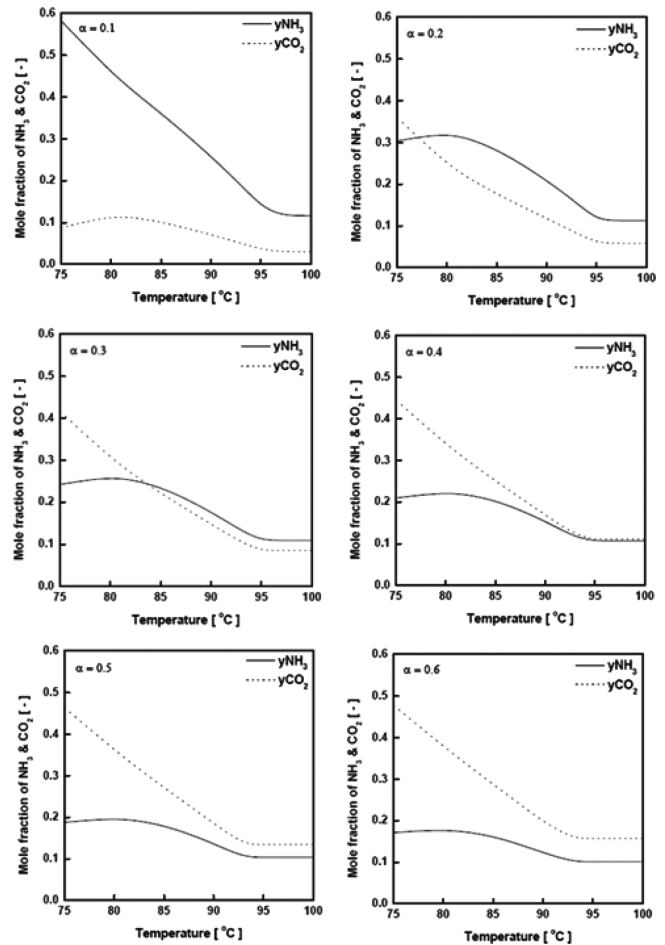


Fig. 2. Calculated vapor phase mole fractions of  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$  at equilibrium condition (12 wt% aqueous  $\text{NH}_3$  solution, atm, from 70 to 100 °C).

이론적 고찰에서 살펴본 바와 같이  $\text{NH}_3$  수용액의 재생이 원활한 경우는 기-액 상평형 상태에서  $y_{\text{NH}_3} > y_{\text{CO}_2}$ 이기 때문에 Fig. 3의 결과로부터 원활한 재생 온도를 예측할 수 있다.  $\text{CO}_2$  부하가 0.1인 경우에는 재생 온도 범위 전체에서 재생이 원활한 것을 알 수 있고,  $\text{CO}_2$  부하가 0.2, 0.3 및 0.4로 증가함에 따라 최적 재생 온도가 각각 약 77, 83 및 95°C로 증가하다가  $\text{CO}_2$  부하가 0.5와 0.6에서는 모든 재생 온도 범위에서  $\text{NH}_3$ 의 기상 농도보다  $\text{CO}_2$ 의 기상 농도가 높게 나타났기 때문에 실제 재생 공정에서는  $\text{CO}_2$ 의 탈거량 보다  $\text{NH}_3$ 의 증발량이 커져서  $\text{NH}_3$  수용액의 재생에는 불리하다고 할 수 있다.  $\text{CO}_2$  부하가 0.1인 경우, 전체 온도 범위에서  $y_{\text{NH}_3} > y_{\text{CO}_2}$ 이기 때문에 재생 온도와 무관하게  $\text{CO}_2$ 의 탈거가 용이하게 진행되다가  $\text{CO}_2$  부하가 증가함에 따라  $\text{NH}_3$ 와 결합한  $\text{CO}_2$ 의 양이 증가하기 때문에 재생 온도 증가에 따른  $\text{CO}_2$  탈거량이 증가하여  $y_{\text{CO}_2}$ 가 높아지게 되고 상대적으로  $\text{NH}_3$ 의 증발량이 감소하게 되어  $y_{\text{NH}_3}$ 가 낮아짐으로써  $y_{\text{NH}_3}$ 와  $y_{\text{CO}_2}$ 가 서로 교차하게 되는데 이 때의 온도를 최적 재생 온도로 볼 수 있다.  $\text{CO}_2$  부하가 0.4를 기점으로 모든 온도에서  $y_{\text{NH}_3}$ 가  $y_{\text{CO}_2}$ 보다 작게 되고 그 간격이 커지기 때문에  $\text{CO}_2$  부하가 0.4 이상에서 커질수록  $\text{CO}_2$ 의 재생은 더욱 불리해진다고 볼 수 있다. 따라서 12 wt%  $\text{NH}_3$  수용액의 경우는  $\text{CO}_2$  부하에 관계없이 흡수는 가능하지만 재생 공정에서  $\text{CO}_2$  부하가 0.4 이상인 경우에  $\text{CO}_2$  탈거 보다

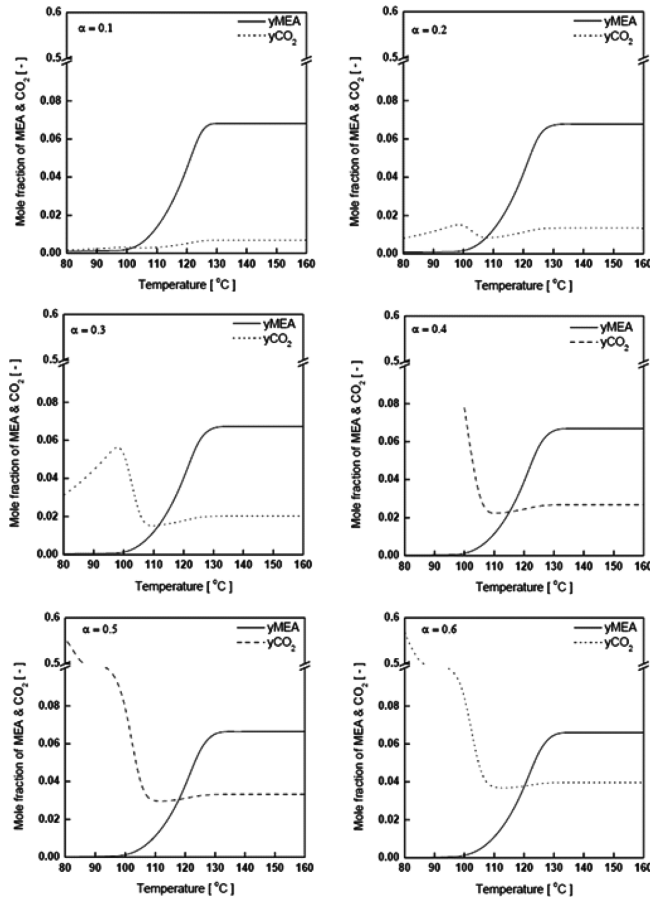


Fig. 3. Calculated vapor phase mole fractions of CO<sub>2</sub> and MEA at equilibrium condition (20 wt% aqueous NH<sub>3</sub> solution, atm, from 80 to 160 °C).

NH<sub>3</sub> 증발이 지배적인 조건이 되기 때문에 0.4 이하로 유지하는 것이 전체 흡수-재생 공정에 유리하다고 볼 수 있다.

### 3-2. MEA 수용액의 CO<sub>2</sub> 부하에 따른 최적 재생 온도 변화

20 wt% MEA 수용액의 CO<sub>2</sub> 부하가 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 0.6으로 변화시키고 재생 온도를 80~160 °C 범위로 변화시키면서 기-액 상평형 상태에 있는 기상의 CO<sub>2</sub>와 MEA 물분율을 계산하여 Fig. 3에 나타내었다.

12 wt% NH<sub>3</sub> 수용액과 동일하게 이론적인 고찰 방법을 적용하면, 20 wt% MEA 수용액의 경우, 흡수액의 재생이 원활한 경우는 기-액 상평형 상태에서  $y_{MEA} > y_{CO_2}$ 인 경우 이므로 Fig. 3에 나타난 바와 같이 CO<sub>2</sub> 부하가 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 0.6으로 증가함에 따라 최적 재생 온도는 각각 약 102, 107, 112, 115, 117 및 120 °C로 증가하였다. CO<sub>2</sub> 부하 증가에 따른 MEA의 기상 농도 변화는 NH<sub>3</sub> 수용액과는 다른 거동을 나타내었다. 기-액 상평형 상태에 있는 MEA의 기상 물분율  $y_{MEA}$ 는 약 97 °C까지는 거의 일정하게 유지하다가 약 105 °C부터 온도에 따라 급격하게 증가하다가 약 125 °C부터 거의 일정하게 유지되었으며 CO<sub>2</sub> 부하와는 무관하게 동일한 경향을 나타내었다. 기-액 상평형 상태에 있는 CO<sub>2</sub>의 기상 물분율  $y_{CO_2}$ 는 NH<sub>3</sub> 수용액의 경우와는 달리 재생 온도에 따라 복잡한 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 H<sub>2</sub>O의 증발에 기인한 것으로 설명할 수 있다. NH<sub>3</sub> 수용액의 경우는 H<sub>2</sub>O가 증발하기 전에 CO<sub>2</sub>와 흡수제인 NH<sub>3</sub>가 증발

하는 반면 MEA 수용액은 흡수제인 MEA가 증발하기 이전에 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 증발하기 때문에 H<sub>2</sub>O 증발이 일어나는 100 °C를 전후로  $y_{CO_2}$ 의 급격한 감소가 일어나서 이러한 경향을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 따라서 보다 정확한 재생 조건의 예측을 위해서는 이론적 고찰 방법에서 언급된  $y_{H_2O}$ 를 고려한 임계 재생 조건을 이용하는 것이 적절한 것으로 보인다. CO<sub>2</sub> 부하 증가에 따라  $y_{CO_2}$ 는 증가하지만 최적 재생 온도 이상에서  $y_{MEA}$ 보다 작기 때문에 NH<sub>3</sub> 수용액과는 달리 재생이 불리한 CO<sub>2</sub> 부하 조건은 존재하지 않기 때문에 MEA 수용액을 이용한 CO<sub>2</sub> 흡수-재생 공정에서 최적 CO<sub>2</sub> 부하의 결정은 흡수 공정의 흡수능과 흡수액 재생 온도에 적합한 열원의 종류에 따라 결정되어야 할 것으로 볼 수 있다.

### 3-3. 임계 재생 조건을 이용한 최적 재생 조건 예측

식 (1)에 정의된 임계 재생 조건을 12 wt% NH<sub>3</sub> 수용액과 20 wt% MEA 수용액에 동일하게 적용하여 CO<sub>2</sub> 부하에 따른 흡수액의 재생 거동을 분석하고 최적 재생 조건을 파악하였다.

12 wt% NH<sub>3</sub> 수용액의 재생 온도를 75에서 100 °C까지 달리하고 CO<sub>2</sub> 부하를 0.1에서 0.9까지 달리하면서 임계 재생 조건을 계산하여 Fig. 4에 나타내었다.

이론적 고찰에서 정의된 임계 재생 조건에 의하면 분자량은 재생이 원활하게 진행되는 조건과 동일하기 때문에 임계 재생 조건이 양수이면 재생이 원활하게 진행되는 조건이고 그 반대인 음수이면 재생에 불리한 조건으로 볼 수 있기 때문에 임계 재생 조건이 음수에서 양수로 바뀌는 온도부터 흡수액의 재생이 유리하다고 볼 수 있으며 임계 재생 조건이 최고인 온도를 최적 재생 온도라고 할 수 있다. Fig. 4의 결과에 의하면, CO<sub>2</sub> 부하가 0.2인 경우에는 약 77 °C에서 임계 재생 조건이 음수에서 양수로 바뀌기 때문에 재생이 시작되고 약 83 °C에서 임계 재생 조건이 최대값을 나타낸 다음 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내기 때문에 약 83 °C가 CO<sub>2</sub> 부하가 0.2인 12 wt% NH<sub>3</sub> 수용액의 최적 재생 온도로 볼 수 있다. CO<sub>2</sub> 부하 0.4 이하에서 최적 재생 온도 이상으로 온도가 증가함에 따라 임계 재생 조건이 감소하며 CO<sub>2</sub> 부하가 높을수록 감소폭이 줄어들어 재생 온도에 대한 민감도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 흡수액의 재생이 온도 증가에 비례하지만 일정 온도 이상은 흡수

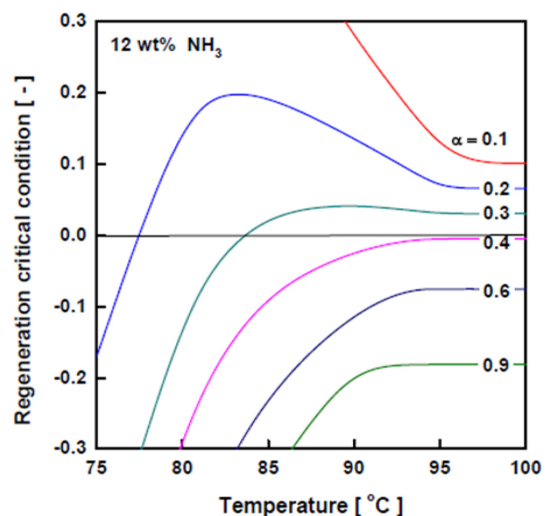


Fig. 4. Regeneration critical conditions of 12 wt% aqueous NH<sub>3</sub> solution (CO<sub>2</sub> loading from 0.1 to 0.9, atm, from 75 to 100 °C).

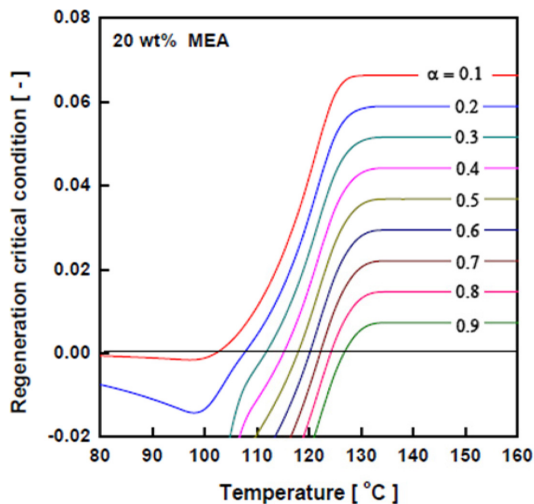


Fig. 5. Regeneration critical conditions of 20 wt% aqueous MEA solution ( $\text{CO}_2$  loading from 0.1 to 0.9, atm, from 80 to 160 °C).

액의 재생에 큰 영향을 미치지 못하고 에너지 손실만 초래하는 일반적인 현상과 일치하였다.  $\text{CO}_2$  부하가 0.4 이상인 경우 온도 증가에 따라 임계 재생 조건도 증가하기 때문에 온도가 증가함에 따라 흡수액의 재생이 유리하다는 경향과는 일치하였으나 임계 재생 조건이 모두 음수이기 때문에 결과적으로 재생에는 불리한 조건이라고 할 수 있다. 따라서 12 wt%  $\text{NH}_3$  수용액을 이용한  $\text{CO}_2$  흡수 공정에서 재생 공정으로 유입되는 흡수액의  $\text{CO}_2$  부하는 0.4 이하로 유지하고 임계 재생 조건이 최대가 되는 온도를 재생 온도로 설정함으로써 최적 운전 조건을 선정할 수 있었다. 이러한 예측은 실험실 규모의 연속 흡수-재생 실험과 매우 유사한 결과를 나타내었으며, 재생 온도는 예측값과 실험값이  $\pm 2^\circ\text{C}$ 의 차이를 보였다[20].

20 wt% MEA 수용액의 재생 온도를 80~160 °C까지 달리하고  $\text{CO}_2$  부하를 0.1에서 0.9까지 달리하면서 임계 재생 조건을 계산하여 Fig. 5에 나타내었다.

계산에 사용된 모든  $\text{CO}_2$  부하에 대하여 임계 재생 조건은 모두 음수에서 양수로 변화하기 때문에  $\text{NH}_3$  수용액과는 달리 MEA 수용액의 재생 시작 온도는  $\text{CO}_2$  부하와는 무관함을 알 수 있다.  $\text{CO}_2$  부하가 0.1인 경우에는 재생 시작 온도는 약 103 °C이고 최적 재생 온도는 약 125 °C로 그 온도차는 약 12 °C인 반면,  $\text{CO}_2$  부하가 0.9인 경우에는 약 126 °C에서 재생이 시작되고 최적 재생 온도가 약 132 °C로 온도차이는 약 6 °C 밖에 나지 않는다. 이러한 현상은  $\text{CO}_2$  부하가 증가함에 따라 온도의 증가가 흡수액의 재생에 미치는 영향이 감소하는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 따라서 20 wt% MEA 수용액을 이용한  $\text{CO}_2$  흡수-재생 공정에서 최적  $\text{CO}_2$  부하 조건은  $\text{NH}_3$  수용액의 경우처럼 제한이 있는 것이 아니라 리보일러에 공급할 수 있는 스팀의 온도에 따라 결정할 수 있으며, 재생 완료 후 흡수 공정으로 공급되는 흡수액의  $\text{CO}_2$  부하는  $\text{CO}_2$  흡수량과 공급 가능한 스팀량에 의해 결정할 수 있다.

#### 4. 결 론

$\text{CO}_2$  흡수 공정에서 흡수액의 최적 재생 조건을 이론적으로 예측하였다. 흡수액의 재생은 기-액 상평형 상태에 도달하기 위한 방향으

로 진행하기 때문에 재생 조건에서 흡수액 구성 성분의 기상 조성은 기-액 상평형 상태와 상대적 크기가 반대라는 점에 착안하여 임계 재생 조건 개념을 제안하였다. 이를 위해 재생 조건에서 기-액 상평형 상태에 있는 흡수액 구성 성분의 기상 조성을 계산하고, 임계 재생 조건이 0보다 큰 영역에서 재생 조건의  $\text{CO}_2$  부하를 선정하였다. 선정된  $\text{CO}_2$  부하에서 재생 온도 변화에 따른 임계 재생 조건의 경향으로부터 최적 재생 조건을 예측하였다. 이론적으로 예측된 최적 재생 조건은 12 wt%  $\text{NH}_3$  수용액을 이용한 실험실 규모 연속  $\text{CO}_2$  흡수-재생 실험 결과의 경향과 일치하였다. 따라서 20 wt% MEA 수용액을 이용한  $\text{CO}_2$  흡수-재생 공정의 최적 조건 예측에도 적용하였다. 12 wt%  $\text{NH}_3$  수용액의 경우  $\text{CO}_2$  부하를 0.4 이하로 유지하는 것이 필요한 반면, 20 wt% MEA 수용액은  $\text{CO}_2$  부하에 대한 제한이 없었다.  $\text{CO}_2$  부하에 따른 흡수액의 최적 재생 온도는 이론적 접근법을 이용하여 예측할 수 있었고, 이를 기준으로 전체  $\text{CO}_2$  흡수 공정의 최적 조건 예측에 사용할 수 있었다. 따라서 전체 공정의  $\text{CO}_2$  처리량에 따라 흡수 및 재생 공정으로 공급되는 흡수액의  $\text{CO}_2$  부하를 결정할 수 있으며, 이를 기준으로 최적 재생 온도 및 재생에 필요한 열량을 예측할 수 있으므로 임계 재생 조건을 이용한 이론적 방법이  $\text{CO}_2$  흡수 공정 설계 및 운전 거동 예측에 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

이 연구는 2012년 한국에너지기술연구원 일반사업(KIER-B2-2425)의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- Chakma, A., "Separation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$  from Flue Gas Streams by Liquid Membranes," *Energy Conv. Manag.*, **36**(6), 405-410 (1995).
- Al-Ghawas, H. A., Hagewiesche, D. P., Ruiz-Ibanez, G. and Sandall, O. C., "Physicochemical Properties Important for Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Methyldiethanolamine," *J. Chem. Eng. Data*, **34**(4), 385-391(1989).
- Saha, A. and Bandyopadhyay, S., "Kinetics of Absorption of  $\text{CO}_2$  into Aqueous Solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol," *Chem. Eng. Sci.*, **50**(22), 3587-3598(1995).
- Bosch, H., Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M., "Kinetics of the Reaction of  $\text{CO}_2$  with the Sterically Hindered Amine 2-Amino-2-methyl Propanol at 298K," *Chem. Eng. Sci.*, **45**(5), 1167-1173(1990).
- Dey, A. and Aroonwilas, A., " $\text{CO}_2$  Absorption in to MEA-AMP blend : Mass Transfer and Absorber Height Index," *Energy Procedia*, **1**, 211-215(2009).
- Mandal, B. P. and Bandyopadhyay, S. S., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and Monoethanolamine," *Chem. Eng. Sci.*, **61**(16), 5440-5447(2006).
- Yeh, J. T., Resnik, K. P., Rygle, K. and Pennline, H. W., "Semi-batch Absorption and Regeneration Studies for  $\text{CO}_2$  Capture by Aqueous Ammonia," *Fuel Process. Technol.*, **86**(14-15), 1533-1546(2005).

8. Lee, J. W. and Li, R., "Integration of Fossil Energy Systems with CO<sub>2</sub> Sequestration Through NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> Production," *Energy Convers. Manage.*, **44**(9), 1535-1546(2003).
9. Huang, H. and Chang, S. G., "Method to Regenerate Ammonia for the Capture of Carbon Dioxide," *Energy Fuels*, **16**(4), 904-910(2002).
10. Hsunling, B. and An, C. Y., "Removal of CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing," *Ind. Eng. Che. Res.*, **36**(6), 2490-2493 (1997).
11. Kurz, F., Rumpf, B. and Maurer, G., "Vapor-liquid-solid Equilibria in the System NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O from Around 310 to 470K: New Experimental Data and Modeling," *Fluid Phase Equilib.*, **104**, 261-275(1995).
12. Biling, V., Rumpf, B., Strepp, F. and Maurer, G. G., "An Evolutionary Optimization Method for Modeling the Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions," *Fluid Phase Equilib.*, **53**, 251-259(1989).
13. Göppert, U. and Maurer, G., "Vapor-liquid Equilibria in Aqueous Solutions of Ammonia and Carbon Dioxide at Temperatures Between 333 and 393 K and Pressures up to 7 MPa," *Fluid Phase Equilib.*, **41**(1-2), 153-185(1988).
14. Diao, Y. F., Zheng, X. Y., He, B. S., Chen, C. H. and Xu, X. C., "Experimental Study on Capturing CO<sub>2</sub> Green House Gas by Ammonia Scrubbing," *Energy Convers. Manage.*, **45**(13-14), 2283-2296(2004).
15. Darde, V., Thomsen, K., van Well, W. J. M. and Stenby, E. H., "Chilled Ammonia Process for CO<sub>2</sub> Capture," *Energy Procedia*, **1**(1), 1035-1042(2009).
16. Liu, J. H., Wang, S. J., Zhao, B., Tong, H. L. and Chen, C. H., "Absorption of Carbon Dioxide in Aqueous Ammonia," *Energy Procedia*, **1**(1), 993-940(2009).
17. Kim, J. Y., Han, K. W. and Chun, H. D., "CO<sub>2</sub> Absorption with Low Concentration Ammonia Liquor," *Energy Procedia*, **1**(1), 757-762(2009).
18. McLanon, C. R. and Duncan, J. L., "Testing of Ammonia Based CO<sub>2</sub> capture with Multi-Pollutant Control Technology," *Energy Procedia*, **1**(1), 1027-1034(2009).
19. Gal, E., "Ultra Cleaning Combustion Gas Including the Removal of CO<sub>2</sub>," World Intellectual Property, Patent WO2006022885, (2006).
20. Park, S. Y., Yi, K. B., Ko, C. H., Park, J. H., Kim, J. N. and Hong, W. H., "Selection of Optimal Operating Conditions for a Continuous CO<sub>2</sub>-Capture Process Using an Aqueous Ammonia Solution," *Energy Fuels*, **24**, 3704-3709(2010).