

알카놀아민을 이용한 이산화탄소의 흡수평형

노승욱*, 유기풍*, 민병무, 이종섭, 손재익

한국 에너지기술연구소 에너지환경연구부

*서강대학교 화학공학과

서론

최근 문제시 되고있는 지구온난화 현상은 태양으로부터 발산된 태양파 중 지구 표면에 흡수되지 않은 일부 반사 에너지파와 지구표면 자체에서 발산하는 에너지파가 온난화가스들에 의하여 대기권 밖으로 발산되지 못하고 흡수되어 대기의 온도를 상승시키는 것에 기인한다. 이산화탄소는 이와같은 지구온난화 현상에 절반 이상의 영향을 미치고 있으며, 날로 증가하는 에너지 소모량에 의하여 대기중 이산화탄소의 농도가 계속 증가하고 있다. 따라서, 1988년 토론토 회의 이후, 각종 국제회의에서 이산화탄소 배출 규제문제가 논의되고 있으며, 연소 배가스로부터 이산화탄소를 제거하는 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 각종 지구온난화 가스의 분리 회수기술로는 흡수법, 흡착법, 막분리법, 산소연소법 등이 개발되어 있으나, 이산화탄소의 경우 상용화 되어있는 분리기술은 흡수법으로서, 알카놀아민을 이용한 화학흡수법이 가장 널리 사용되고 있다.

알카놀아민을 이용한 이산화탄소의 흡수기술은 1930년 R. Bottom에 의해 처음 발표되어 화학공정 등에 적용되었으나, 흡수제에 의한 장치의 부식성, 흡수제의 열화 및 과대한 에너지의 이용에 따른 경제성 등이 문제점으로 지적되어 이를 극복하기 위한 흡수제의 개선이 활발히 진행되고 있다. 그러나, 국내의 경우, 가스의 흡수공정이 쉽게 적용할 수 있는 화학공정으로만 인식되어 이산화탄소의 흡수에 관한 상세 연구가 수행된 바가 없으며, 이에 대한 기본 자료조차 미흡한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 연소 배가스로부터 이산화탄소를 분리, 회수하기 위한 흡수제 개선의 기본 연구로, 각급 알카놀아민 수용액을 이용한 이산화탄소의 흡수평형 실험을 수행하여 흡수특성을 고찰하고, 실험 온도 및 알카놀아민의 농도가 흡수특성에 미치는 영향을 알아봄으로써, 향후 계속 진행될 이산화탄소의 흡수 성능 향상을 위한 첨가제 선정의 기본 자료로 활용하고자 한다.

실험

실험장치는 일정 온도로 유지되는 공기 항온조 내에 설치된 가스 저장조와 흡수 반응기로 구성되었으며, 전동기로 구동하는 실린더형 피스톤 펌프를 이용하여 가스를 순환시킴으로써, 기-액 접촉을 통한 이산화탄소의 흡수실험을 수행하였다. 가스 저장조와 흡수 반응기의 용량은 각각 4045ml와 420ml이며, 흡수 반응기 하단에는 펌프에 의해 주입되는 이산화탄소의 분산을 위하여 glass bead를 충전하였다. 흡수 실험중 시스템의 압력을 측정하기 위하여 흡수반응기와 가스

저장조에 0.001kg/cm²의 정확도를 갖는 압력변환기를 설치하였으며, 흡수반응기의 액상부와 기상부, 가스저장조에 K-형 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 측정된 온도와 압력은 30 Channel Hybrid Recorder를 이용하여 기록하였으며, 동시에 컴퓨터에 입력시켜 저장하도록 구성하였다. 또한, 평형에 도달한 후의 기상의 분석을 위하여 GC와 IR CO₂ 분석기를 사용하였으며, GC 분석의 결과는 3.06% O₂, 16.02% CO₂, N₂ balance의 표준가스를 사용하여 검정하였다.

본 실험에서 사용한 알카놀아민은 Katayama사의 순도 99% MEA, 98% DEA 와 Jansen사의 97% TEA 및 Aldrich사의 99% MDEA를 사용하여 20.5wt%와 50wt%의 수용액을 제조하였다. 실험장치 전체를 질소가스로 세척한 후 GC를 이용하여 장치 내부에 질소가스 이외의 다른 성분이 없음을 확인하고, 반응기에 준비된 알카놀아민 수용액을 주입하여 실험 온도를 유지한 후, 그 때의 압력을 측정하고, 가스 저장조에 이산화탄소를 주입하여 압력의 차이로부터 이산화탄소의 몰수를 계산하고 중간밸브를 열어줌으로써 실험을 시작한다. 반응이 진행되는 동안 흡수 반응기와 저장조 내부의 압력은 알카놀아민 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수에 따라 감소하게 되며, 더이상의 압력 변화가 나타나지 않으면 흡수 평형에 도달한 것으로 판단하고 그 때의 압력을 측정하여 이상기체 방정식을 사용하여 평형 부하 및 이산화탄소의 분압을 계산하였다.

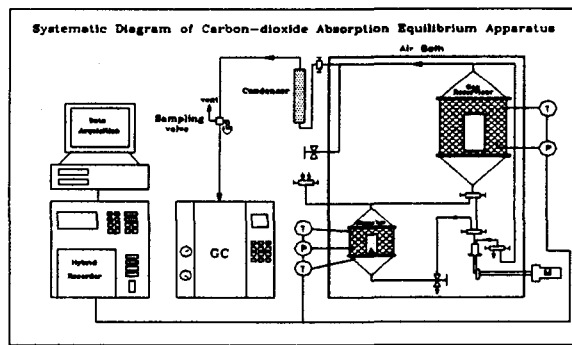


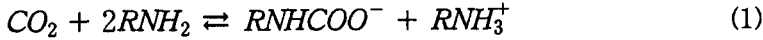
그림 1. 본 연구에 사용된 실험장치도

결과 및 고찰

측정된 시스템의 압력과 온도로부터 계산한 이산화탄소의 분압(농도)은 GC를 사용하여 분석한 결과와 약 5% 이내의 오차를 보이고 있었으며, 기존 문헌에 발표된 연구 결과들과도 정확히 일치하고 있어, 본 실험에서의 장치와 계산식을 사용하는데 문제가 없음을 확인하였다.

이산화탄소의 흡수에 대한 각급 알카놀아민의 흡수특성은 반응 메커니즘에 따라 제1급, 제2급 알카놀아민과 제3급 알카놀아민을 구분하여 해석하고 있으며, 현재까지 제1급 및 제2급 알카놀아민의 이산화탄소 흡수반응은 카바메이트 생성

반응(1), 제3급 알카놀아민의 흡수반응은 중탄산염 생성반응(2)이 주 반응인 것으로 알려지고 있다.



반응 메커니즘에 의하면 1급 또는 2급 알카놀아민은 화학양론비의 제한을 받아 0.5 이상의 평형부하를 나타내지 못하지만, 이산화탄소의 압력이 증가함에 따라 평형부하가 0.5를 넘어서게 되는데, 이는 (1)반응에서 생성된 카바메이트 이온(carbamate ion)의 가수분해에 의하여 생성된 자유아민(free amine)이 이산화탄소와 추가적으로 반응하기 때문이다. 반면, 제3급 알카놀아민의 경우는 알카놀아민 몰당 1몰의 이산화탄소를 흡수할 수 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이 MEA와 DEA의 흡수평형 곡선이 평형부하 0.7 부근에서 TEA나 MDEA의 흡수평형 곡선과 교차하는 것을 볼 수 있는데, 이는 이산화탄소의 흡수에 따른 흡수제의 pH변화에 따르는 것이며, 이산화탄소의 분압이 높은 경우에는 제3급 알카놀아민이 더 많은 양의 이산화탄소를 흡수할 수 있음을 보이고 있다. 또한 평형부하 0.6 부근에서 MEA와 DEA의 흡수평형 곡선이 교차하는 것으로부터, DEA에 의해 생성된 알킬카바메이트가 MEA에 의해 생성된 알킬카바메이트에 비해 안정성이 낮아, 가수분해 반응을 통한 자유아민을 쉽게 생성함으로써 더 많은 이산화탄소와 반응할 수 있음을 알 수 있다. 이들 흡수제의 흡수 특성은 온도를 상승시켰을 경우에도 동일한 양상을 나타내고 있으며, 온도가 상승함에 따라 등은 흡수평형 곡선이 교차되는 평형부하의 값이 작아짐을 알 수 있었다.

이산화탄소의 흡수반응은 발열반응으로, 온도가 증가함에 따른 평형점의 이동으로 이산화탄소의 흡수량은 감소하게 된다(그림 3). 현재 상용화 되어있는 이산화탄소의 화학흡수 공정에서는 가열과정을 통해 흡수제를 재생하여 사용하고

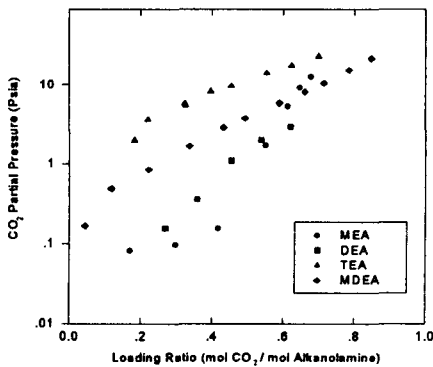


그림 2. MEA, DEA, TEA 및 MDEA의 이산화탄소 흡수특성 곡선 (20.5wt% , 50°C)

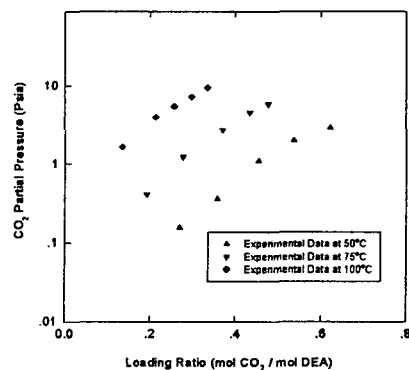


그림 3. 이산화탄소의 흡수특성에 미치는 온도의 영향 (20.5wt% DEA 수용액)

있으며, 이러한 흡수제의 재생에 필요한 에너지가 흡수식 분리공정의 경제성에 지대한 영향을 주고있다. 따라서, 작은 온도의 변화에 대한 이산화탄소의 부하량 변화가 클수록 이산화탄소의 흡수제로서는 유용하다. 그러나, 흡수평형에 국한된 경우만을 고려하는 경우, 낮은 온도에서 많은 양의 이산화탄소를 흡수하여 높은 온도에서 탈거하는 과정만을 고려하면 되지만, 이산화탄소의 흡수가 화학반응과 관련이 있고 기-액 접촉 반응임을 고려할 때, 반응 온도의 상승이 흡수반응과 물질전달을 촉진할 것으로 판단되므로, 특히 연속적으로 운전되는 흡수공정에서는 온도의 영향에 대하여 세밀한 검토가 필요하다.

알카놀아민 수용액을 이용한 이산화탄소의 흡수는 화학양론적 반응을 수반하므로, 이산화탄소와 흡수제가 직접 반응하는 경우, 흡수제 몰당 이산화탄소의 흡수량을 표시하는 흡수평형 부하량은 포화점에 도달할 때까지는 흡수제의 농도에 영향을 받지 않게 된다. 그러나, 흡수제와 이산화탄소의 반응이 제3의 반응에 영향을 받는 경우, 평형부하는 흡수제의 농도에 따른 변화를 나타내게 된다. 이와같은 현상은 본 실험의 결과에서도 잘 나타나고 있는데, 이산화탄소와의 직접 반응에 의한 알킬카바메이트 생성반응이 주반응인 MEA와 DEA의 경우, 그림 4에 보인 바와같이 알카놀아민 몰당 평형부하 곡선이 알카놀아민의 농도에 거의 영향을 받지 않는 것으로부터, 평형부하는 알카놀아민 농도에 선형적으로 비례함을 알 수 있었으며, 각급 알카놀아민의 농도 영향은 알카놀아민 몰당 이산화탄소의 흡수량을 도시한 결과, 제1급 및 제2급 알카놀아민의 경우, 알카놀아민의 농도에 거의 영향을 받지 않는 것으로 보아, 평형 부하는 알카놀아민의 농도에 선형적으로 비례하는 것을 알 수 있었으며, 가수분해 반응을 통한 중탄산염의 생성반응이 주반응인 TEA와 MDEA의 경우, 그림 5에 보인 바와 같이 알카놀아민의 농도가 낮을수록 몰당 부하량이 큰 것으로부터, 평형부하는 알카놀아민의 농도뿐만 아니라 물의 농도에도 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 TEA와

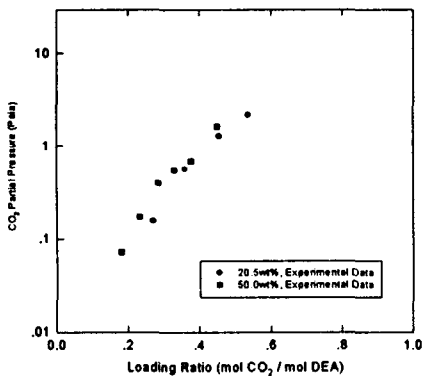


그림 4. 이산화탄소의 흡수특성에 미치는 제1, 제2급 알카놀아민의 농도 영향 (50°C DEA 수용액)

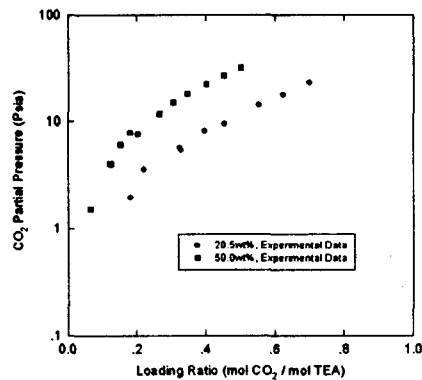


그림 5. 이산화탄소의 흡수특성에 미치는 제3급 알카놀아민의 농도 영향 (50°C TEA 수용액)

MDEA의 경우, 100℃에서의 평형부하가 알카놀아민 농도에 영향을 받지 않는 것으로부터, 100℃가 이들 알카놀아민의 탈거 온도범위에 포함됨을 알 수 있었다.

결 론

흡수제의 특성 분석과 흡수평형 실험을 통하여 MEA, DEA, TEA 및 MDEA와 같은 알카놀아민에 대한 흡수평형 자료를 확보하였다.

연소 배가스 중 이산화탄소 성분은 약 15% 정도 포함되어 있어, 이산화탄소의 분압은 약 2psia의 범위를 나타내고 있으며, 이러한 농도(분압) 범위에서 이산화탄소의 흡수량을 고려하였을 때, MEA와 DEA가 흡수제로 우수한 것으로 판명되었으며, 탈거시의 에너지 소모량 측면을 중시하였을 때는 TEA나 MDEA가 보다 경제적인 것으로 나타났다.

이들 알카놀아민을 이용한 화학흡수의 경우, MEA는 장치의 부식, DEA는 흡수제의 열화, TEA나 MDEA의 경우는 흡수속도가 느리고, 흡수량이 작은 것이 문제로 알려져 있어, 향후 추진될 흡수제의 개선은 각급 알카놀아민의 흡수특성에 가장 적합한 첨가제를 선정하는 방향으로 진행되어야 한다.

참고 문헌

1. A.L.Kohl, F.C.Riesenfeld, "Gas Purification", Gulf Publishing Co., (1985)
2. F.-Y.Jou, F.D.Otto and A.E.Mather, "Equilibria of H₂S and CO₂ in Triethanolamine Solutions", Can. J. Chem. Eng., 63(2), 122, (1985)
3. D.A.Glasscock, J.E.Critchfield and G.T.Rochelle, "CO₂ Absorption in Mixtures of Methyl-diethanolamine with Monoethanolamine or Diethanolamine", Chem. Eng. Sci., 46(11), 2829, (1991)