

AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol)수용액에서 CO₂ 기체의 반응흡수

소원섭, 문영수, 박문기
경산대학교 환경과학과

1. 서론

온난화의 주 원인인 CO₂의 저감 방안으로 에너지 절약, CO₂의 배출량이 적은 에너지로의 전환, 기존의 에너지원에서의 CO₂ 제거 및 고정화를 생각 할 수 있다. 그러나 현재 각국의 경제 성장 구조와 산업활동을 위축시키지 않으면서 CO₂의 배출량을 효율적으로 감소시키기 위해서 기존의 에너지원에서 CO₂ 제거 및 고정화에 대한 여러 가지 처리공정들이 연구되고 있는데, 이를 크게 나누어 CO₂ 분리 회수 공정과 고정화 및 재자원화 공정의 두 분야로 구분할 수 있다.

본 연구에서는 다양한 흡수장치를 이용한 기체분리연구의 기초 단계로서 흡수제의 종류에 따른 특성을 비교하고 AMP 수용액에서 CO₂ 기체흡수에 관한 반응속도론적 해석을 행하여 가정에 의한 확산모델식에 대한 이론치를 평판 교반흡수기를 이용하여 구한 CO₂ 흡수속도의 측정값과 비교검토하고자 한다.

2. 이론

반 회분식 흡수기 내에서 교반되는 액체에 일정 압력의 기체를 접촉시켜 흡수시킬 경우 접촉초기를 정상상태라고 가정하면, 확산방정식은 다음과 같이 된다.

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (1)$$

$$D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} = z k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (2)$$

이때의 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} x=0 & \quad ; \quad C_A = C_{Ai} \\ x \rightarrow \infty & \quad ; \quad C_A = 0 \end{aligned}$$

$$x=0 \quad ; \quad \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

$$x \rightarrow \infty \quad ; \quad C_B = C_{B_0}$$

액체표면에서 단위면적당 기체의 평균 흡수속도는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\bar{N}_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (4)$$

식 (1), (2), (3)의 근사해를 사용하면 (4)식의 평균 흡수속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\bar{N}_A = k_L C_{A_i} \frac{\sqrt{M} \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{\frac{n}{2}}}{\tanh \left[\sqrt{M} \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{\frac{n}{2}} \right]} \quad (5)$$

식(5)에서 M, E_i 및 E는 다음과 같이 정의 된다.

$$\sqrt{M} = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{mn} (C_{A_i})^{m-1} (C_{B_0})^n} \quad (6)$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B C_{B_0}}{z D_A C_{A_i}} \quad (7)$$

$$E = \frac{\bar{N}_A}{k_L C_{A_i}} \quad (8)$$

여기서 \sqrt{M} 는 액체내부에 존재하는 A와 Film내에서 반응하는 A의 비이고, E는 촉진계수(enhancement factor)이고, E_i는 반응이 순간반응일때의 촉진계수이다.

3. 실험

본 실험에서 사용된 CO₂기체는 기체측 물질전달 저항을 무시할 수 있도록 순도 99.5%의 것을 사용하고 흡수제인 MEA, DEA, AMP는 ACROS ORGANICS의 99% 특급시약으로 정제없이 사용하였다.

교반조 내에 용존 기체를 탈기시킨 200ml의 수용액을 채우고 CO₂기체를 교반조 내로 주입시켜 교반조의 입구와 출구에서 기체 유량을 비누막 유량계로

측정하여, 흡수시간 변화에 대한 입구와 출구에서의 유량차이가 일정할 때의 흡수속도를 CO₂의 흡수속도, R_A로 하였다. 또한 CO₂ 분압실험을 흡수기 입구와 출구에서 CO₂의 조성을 GC(Shimadzu GC-8A, TCD, packing material; Porapak Q, detector temp.; 130°C)로 분석하였다.

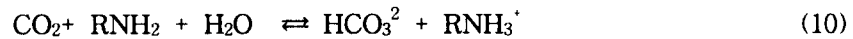
4. 결과 및 고찰

CO₂의 액상측 확산계수와 수용액에서의 용해도, 반응속도상수 그리고 물질 전달계수와 같은 물성치를 다음과 같이 구하였다.

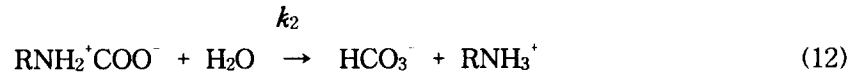
전해질 수용액에서 기체의 확산계수와 용해도는 이온강도에 영향을 받기 때문에 Messaoudi 와 Sada가 제시한 다음과 같은 상관관계식으로부터 구하였다.

$$\log\left(\frac{\sqrt{D_{AW}} / H_{AW}}{\sqrt{D_A} / H_A}\right) = c[C_{B0}]^a \quad (9)$$

여기서 하첨자 w는 물이고 C_{B0}는 AMP의 농도 그리고 c와 d는 실험상수이다. 수용액상의 AMP와 CO₂ 사이에서 일어나는 총괄반응은 다음과 같은 반응식으로 나타난다고 보고되고 있다.



이 반응은 다음과 같은 Zwitterion경로에 따라서 일어난다고 추측하였다.



이러한 Zwitterion 경로는 1968년 Caplow가 처음으로 제안하였으며, carbamate생성반응의 Zwitterion메카니즘의 확장된 표현이다. Zwitterion반응의 정상상태를 가정하면 반응속도식은 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} [\text{CO}_2(aq)] [\text{RNH}_2] \quad (13)$$

여기서 반응속도상수를 구하기 위해 반응속도식은 (m,n)차 반응식으로 간주하였으며, 반응차수와 반응속도상수는 Hikita 와 Asai의 방법과 같은 빠른 반응영역에서의 기체흡수속도식으로부터 구하였다. 즉 앞의 이론식으로부터 아래식과 같이 표현된다.

$$3 < \sqrt{M} < E_1 \quad (14)$$

$$\sqrt{M} < E_1 \quad (15)$$

윗 식으로부터 반응은 CO₂에 대한 m차와, AMP에 대한 n차 반응으로 반응식은 (16)식으로 표현되고, 흡수속도식은 식 (17)과 같다.

$$r = k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (16)$$

$$N_A = \sqrt{\frac{2}{(m+1)} k_{mn} C_{Ai}^{m+1} C_{B0}^n D_A} \quad (17)$$

여기서 계면에서 성분 A의 농도 C_{Ai}와 분압 p_{Ai}를 Henry's law로 표시하면

$$p_{Ai} = C_{Ai} H_A$$

따라서 식(17)으로부터 ln N_A와 ln p_{Ai}를 도시하여 그 직선의 기울기로부터 용해된 CO₂에 대한 차수 m을 구한다. 또한 ln N_A과 ln C_{B0}를 도시하여 그 직선의 기울기로부터 차수 n을 결정한다. 빠른 반응영역에서의 CO₂와 AMP의 반응속도는 다음과 같이 간단하게 나타내어진다.

$$N_A = C_{Ai} \sqrt{D_A k_2 C_{B0}} \quad (18)$$

여기서 반응속도상수(k₂)는 $\frac{N_A H_A}{\sqrt{D_A}}$ 와 $\sqrt{C_{B0}}$ 의 선형관계의 기울기로부터 구하였으며, 물질전달계수를 측정하기위한 평판 stirred vessel을 이용한 CO₂-H₂O계에서 액상측 CO₂의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \Big|_{t=0} = N_A^0 = k_L (C_{Ai} - C_A) \Big|_{t=0} \quad (19)$$

기체흡수초기에서 C_A는 0이 되어 위 (19)식에서 N_A⁰ = k_LC_{Ai}가 되며

$$\left. \frac{dV}{dt} \right|_{t=0} = \frac{ART}{p - p_{vap}} k_L C_{Ai} \quad (20)$$

따라서,

$$k_L = \frac{p - p_{vap}}{ART C_{Ai}} \left. \frac{dV}{dt} \right|_{t=0} \quad (21)$$

여기서 A는 기-액 접촉면적, p는 대기압 (1atm), p_{vap} 는 25℃에서의 물의 증기압(0.03126atm)이며, C_{Ai} 는 CO₂의 물에서의 용해도이다. 액상측 물질전달계수, k_L 를 흡수조에서 주어진 교반속도에 따라 식(21)의 CO₂ 초기 흡수속도식으로부터 구할 수 있다.

참고 문헌

Li.M.H., Chang, B.C., "Solubilities of carbon dioxide in water + monoethanol amine +2-amino-2-methyl-1-propanol", J.Chem.Eng.Data , 39 , 448~452 (1994).

Sharma, M.M., "Kinetics of reaction of carbonyl sulphide and solubilities of carbon dioxide with amines and catalysis by bronsted bases of hydrolysis of COS" , Trans. Faraday. Soc., 61 , 681~688 (1965).

Messaudi, B. and Sade, E., "Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Sterically Hindered-2-Amino-Methyl-1-Propanol", J.Chem.Eng.Japan, 29, 193 (1966).

Hikita, H., Asai, S. and Takatsuka, T., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Sodium Hydroxide and Sodium Carbonate-Bicarbonate Solution", Chem.Eng.J., 11, 131 (1976).

Satori, G. and Savage, D.W., "Sterically Hindered Amines for CO₂ Removal from gases", Ind.Eng.Chem.Fundam., 22, 239 (1983).

Caplow, M., "Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown", J.Am.Chem.Soc., 90, 6795 (1968).

Hikita, H. and Asai.S., "Gas Absorption with (mtn)-th order Irreversible Chemical Reaction", Int, Chem.Eng., 4, 332 (1964).