

# 고압CO<sub>2</sub>조건에서 물리흡수제의 흡수특성

백근호\*, 이지윤\*\*, 최희영\*, 박수진\*, 장현태\*\*, 차왕석\*

\*군산대학교 토목환경공학부

\*\*한서대학교 화학공학과

e-mail:bbbkkkhhh@kunsan.ac.kr

## Absorption Characteristic of Physical sorbent in the High CO<sub>2</sub> pressure

Geun-Ho Baek\*, Ji-Yun Lee\*\*, Hee-Young Choi\*, Soo-Jin Pak\*,  
Hyun-Tae Jang\*\*, Wang-Seog Cha\*\*

\*School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University.

\*\*Department of Chemical Engineering, Hanseo University.

### 요 약

본 논문에서는 온실가스인 이산화탄소를 연소전 조건에서 회수하기 위해 DMSO, Sulfolane, PEG를 이용하여 이산화탄소 흡수특성을 조사하였다. 회분식 기-액 평형반응기를 이용하여 고정압력에서 온도 변화에 따른 용해도와 재생성, 초기흡수속도를 측정하였다. 실험결과 용해도의 경우 PEG가 뛰어났으며 초기흡수속도의 경우 DMSO가 우수하였다.

### 1. 서론

오늘날 발생하는 세계 기후변화의 주된 원인은 온실 가스이며, 이는 온 지구적인 환경 문제로 대두되면서 온실가스에 대한 관심이 높아지고 있다. 증가되는 온실 가스는 세계기후를 더 높은 온도로 초래할 것이며, 다양한 기상모델은 지구의 평균기온이 2100년까지 1.4~5.8℃ 정도 오를 것이라고 추정한다. 세계적으로 80%이상의 에너지를 화석연료로부터 공급하고 있기 때문에 더욱이 화석연료의 소비는 증가할 될 것이라고 예측하고 있다. 화석연료로부터 발생하는 온실가스 저감을 위해 1997년 38개국 이 “교토의정서”를 체결하여 2012년까지 온실가스 배출량을 1990년대보다 평균 5.2%감소 시키기로 합의하였다[1-3]. 이런 온실가스의 문제는 우리나라도 예외가 될 수 없으므로 이산화탄소 포집 및 제거 기술을 확보할 필요성이 있다고 여겨진다.

화석연료 사용에 따라 발생하는 이산화탄소를 회수하는 기술은 순산소 연소(Oxyfuel), 연소전 포집(Pre-combustion), 연소후 포집(Post-combustion)으로 나뉜다. 회수 및 제거 공정 중 연소 배기가스에 적용하는 가장 상용화되어 있는 방법으로는 분리특성에 따라 크게 흡수법, 흡착법, 막분리법, 산소부하 연소법 그리고 심냉법등이 있다[4-5].

이 중 흡수법이 가장 많이 활용되고 있고, 흡수법의 대표적인 화학 흡수제로는 알카놀 아민류 흡수제로서 종류로는 MEA(mono-ethanol-amine), DGA(di-glycol-amine), DEA(di-ethanol-amine), DIPA(di-isopropanol-amine), MDEA(methyl-di-ethanol-amine), TEA(tri-ethanol-amine), AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol), AMPD(2-amino-2-methyl-1,3-propandiol)등이 있다.

특히, MEA가 활발히 이용되고 있다. Potassium Carbonate 용액과 알카놀 아민과 혼합함으로써 나타나는 장점은 높은 흡수능, 빠른 반응성, 재생의 용이함, 저렴한 가격 및 이산화탄소의 대량 제거 등이 있다.

그러나, 흡수제의 재공급에 따른 비용문제, 고농도일 경우 장치부식 문제, 재생시 필요한 높은 재생열등의 단점을 가지고 있다[6-9].

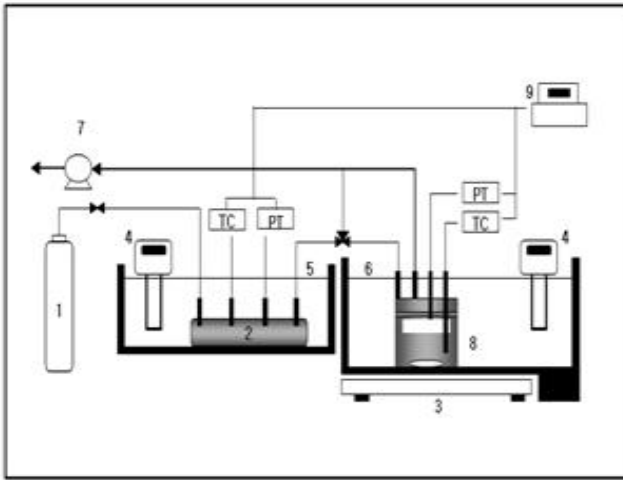
기존 국내 연구의 대부분이 상압에서 낮은 농도의 이산화탄소를 회수하기 위해 알카놀 아민류나 알카리염계, 칼륨계의 흡수제를 이용하거나 흡수제로 물리 흡수제를 단독적으로 사용하는 연구는 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 고압 CO<sub>2</sub>조건에서 물리 흡수제를 이용한 이산화탄소 용해도와 흡수특성을 알아보기 위해 회분식 기-액 흡수 평형반응기를 이용하였으며 물리흡수제의 초기 흡수속도 및 재생성도 살펴보았다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

본 실험에서 사용한 기-액 흡수 평형반응기는 [그림 1]에 나타내었다. 반응기는 크게 고압 용기와 흡수 반응셀로 구성되며, 일정한 온도 유지를 위하여 Bath Circulator에 위치하였다.



- |                       |                |
|-----------------------|----------------|
| 1. CO <sub>2</sub>    | 6. Water Bath  |
| 2. Gas Cylinder       | 7. Vacuum Pump |
| 3. Magnetic Stirrer   | 8. Reactor     |
| 4. Heating Circulator | 9. Computer    |
| 5. Water Bath         |                |

[그림 1] 이산화탄소 흡수 실험을 위한 실험장치 개략도

고압 용기에서 이산화탄소를 일정한 온도로 유지시킨 후 흡수 반응셀로 공급하였고, 이 고압 용기의 부피는 약241ml이다. 고압 용기로부터 공급된 이산화탄소와 흡수액과의 흡수반응이 일어나는 흡수 반응셀의 부피는 약71ml이다. 각각의 고압 용기와 흡수 반응셀의 압력은 K-type의 압력센서가 설치되었으며, 온도는 Bath Circulator에서 측정할 수 있다. 압력은 red lion의 PAX Analog Panel Meter에 표시되어 1분 간격으로 데이터로 기록되게 하였다. 흡수 반응셀의 불순물을 제거하기 위하여 Vacuum Pump와 연결시켰고, 반응셀 내의 흡수제를 연속적으로 교반시키기 위해 길이 20mm의 Magnetic bars와 반응셀 하부에 Multi Point Magnetic Stirrer를 설치하여 실험 내에 충분한 교반을 하였다. 흡수평형 반응셀로 주입되는 흡수액의 양은 10ml으로 하였으며, 사용된 시약의 순도는 99%이상이다.

### 2.1. 실험방법

고압 용기와 흡수평형 반응셀이 위치한 Bath Circulator의 온도를 목표 운영온도까지 상승시킨 후 고압 용기로 순도 99.99%이상의 CO<sub>2</sub>를 주입하고, 흡수액을 넣은 흡수평형 반응셀을 water bath에 위치하여 고압 용기와 연결한다. 흡수평형 반응셀에 남아있는 불순물은 Vacuum pump를 이용하여 진공상태로 만들어서 제거하였다. 고압 용기의 CO<sub>2</sub>와 흡수평형 반응셀의 흡수액이 목표 운영온도로 일정하게 유지되면, 고압 용기로부터 흡수평형 반응셀로 CO<sub>2</sub>를 공급하였다.

흡수 반응 시간은 8시간, 반응 시간이 완료되면 반응셀 water bath의 온도를 상승시키는 방법으로 해당 압력에서 온도 변화에 따른 용해도를 조사하였고, Stirrer의 교반 속도는 250rpm으로 하였다.

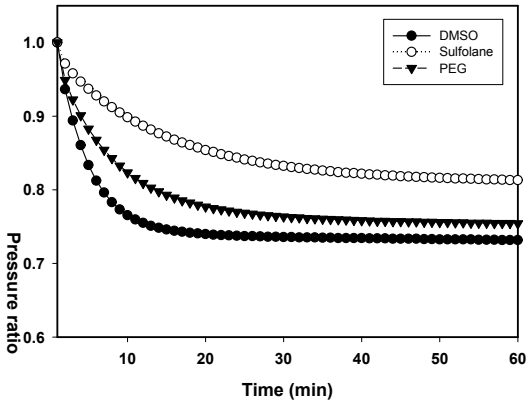
용해도 계산 방법은 고압 용기에서 CO<sub>2</sub>를 주입하기 전의 압력과 공급 후의 압력차를 이용하여 흡수평형 반응셀로 공급된 CO<sub>2</sub>의 몰수를 계산하였고, 흡수 반응 후 반응셀 내의 남은 압력을 이용하여 용해된 CO<sub>2</sub>의 몰수를 계산 하였다. 주입된 CO<sub>2</sub> 몰수에 남은 CO<sub>2</sub> 몰수의 차에 반응셀 내부의 CO<sub>2</sub> 부피를 곱하여 흡수액 몰당 흡수몰을 구하고 이를 바탕으로 mole fraction을 구하였다.

탈착 방법은 모든 흡수 반응이 종료되면 water bath의 온도를 95℃로 상승시켜 교반하면서 Vacuum pump로 진공을 걸어 1시간 동안 탈착하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 물리흡수제의 초기흡수속도

물리흡수제의 초기흡수속도를 알아보기 위해 물리흡수제인 DMSO, Sulfolane, PEG를 각각 10ml 흡수평형 반응셀에 주입 후, 고압 용기와 흡수평형 반응셀의 온도를 30℃로 맞춘 후 흡수 실험을 실시하였다. 그림 2는 30℃에서 물리흡수제의 종류에 따른 이산화탄소의 초기흡수속도를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 물리흡수제의 초기속도는 DMSO가 가장 우수하였고, 그 다음으로 PEG, Sulfolane 순이었다. DMSO와 PEG의 경우 초기 10min까지의 흡수속도는 Sulfolane에 비해 매우 우수한 것으로 나타났으나 이후의 변화는 거의 없었다.

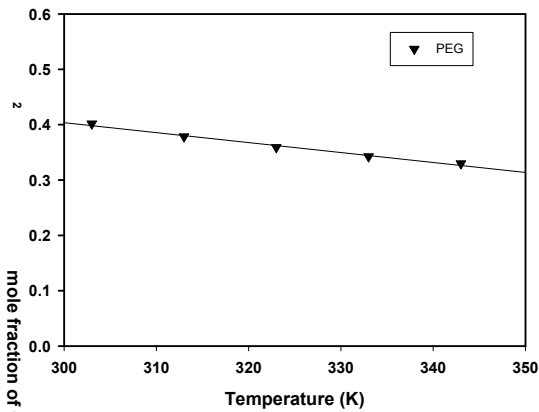


[그림 2] 물리흡수제의 초기흡수속도

### 3.2. 반응온도에 따른 물리흡수제의 용해도

반응온도에 따른 물리흡수제의 이산화탄소의 용해도를 알아보기 위하여 각각의 물리흡수제를 흡수 반응셀에 10ml씩 주입 후, 고압 용기와 흡수 반응셀의 온도를 30℃로 조절 후 흡수 반응셀에 약 25bar의 이산화탄소를 주입하여 반응 온도를 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃로 변화시키면서 이산화탄소 용해도를 측정하였다.

그림 3은 물리흡수제중 반응온도에 따른 이산화탄소의 용해도가 가장 높게 나타난 PEG의 용해도를 나타낸 그림이다.



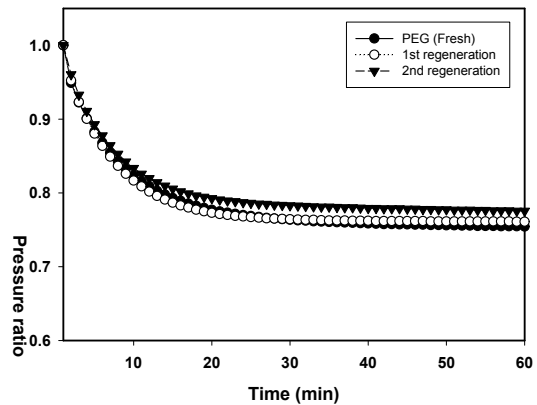
[그림 3] 온도에 따른 물리흡수제(PEG)의 용해도

그림에서 보이듯 PEG의 이산화탄소의 용해도는 높게 나타났고, 또한, 사용한 모든 물리흡수제의 경우 반응온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도는 점차 감소함을 알 수 있었다.

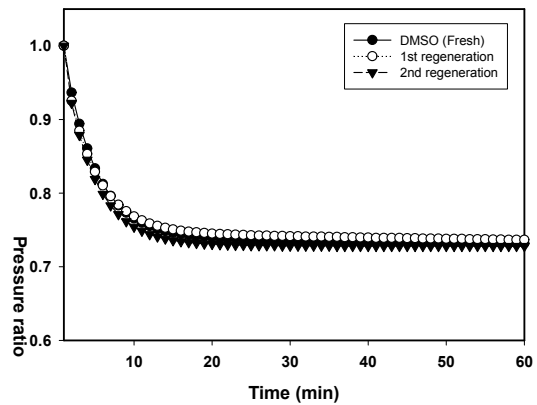
### 3.3. 물리흡수제의 흡수특성

물리흡수제의 흡수 성능을 알아보기 위하여 흡수 실험 후 탈착 실험을 3회 반복하였다. 탈착시 조건은 상

기에 제시된 방법으로 실행 후 흡수 반응셀의 온도가 초기 흡수 실험 온도인 30℃로 감소할 때까지 대기 상태에서 장시간 방치 후 초기 흡수 실험과 같은 방법과 조건으로 실험을 실시하였다. 그림 4는 물리흡수제인 PEG의 흡수특성을 나타낸 그림이고, 그림 5는 물리흡수제인 DMSO의 흡수특성을 나타낸 그림이다. PEG의 경우 흡수 실험 후 이산화탄소의 흡수력은 약간 감소하였으며, DMSO의 경우 흡수 실험 후에도 이산화탄소의 흡수력 변화는 미미하였고, 흡수력도 우수하였다..



[그림 4] 물리흡수제인 PEG의 흡수특성



[그림 5] 물리흡수제인 DMSO의 흡수특성

## 4. 결론

물리흡수제의 초기흡수특성을 알아보기 위해 PEG, DMSO, Sulfolane을 이용하여 30℃에서 연구하였으며 그 결과, 초기흡수속도는 DMSO가 가장 뛰어났으며, 특히 초기 10분까지의 흡수력은 우수하였고 그 이후의 흡수속도는 낮아졌다.

또한, 물리흡수제의 반응온도에 따른 이산화탄소의 용해도를 알아보기 위하여 반응온도를 증가시키면서 각각의 물리흡수제의 용해도를 측정된 결과 PEG가 가장

우수하였다. 그리고 물리흡수제의 흡수특성을 알아보기 위해 각각의 물리흡수제를 이용하여 30℃에서 연구한 결과 PEG의 경우 탈착 후 이산화탄소의 흡수력은 약간 증가하였고, DMSO의 경우 탈착 후 흡수력 변화는 미미하였고, 이산화탄소의 흡수력도 우수하였다.

### 참고문헌

- [1] M. Williams, "Climate change: information Kit. Geneva: the United Nations Environment Programme (UNEP) and the United Nations Framework Convention on Climate Change", UNFCCC, 2002.
- [2] Curt M. White, rain R. Strazisar, Evan J. Granite, James S. Hoffman, and Henry W. Pennline, "Separation and Capture of CO<sub>2</sub> from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations-Coalbeds and Deep saline Aquifers", J. Air Waste Manage. Assoc., 53, 645, 2003.
- [3] J.D. Figueroa., T. Fout., S. Plasynski., H. Mcilvrisd., "Advances in CO<sub>2</sub> capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", International Journal of Geenhouse Gas Control, 58:13, 2007.
- [4] 이재정, 오광중, 손병현, "AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol)수용액에서 piperazine 첨가시 CO<sub>2</sub>흡수에 미치는 영향", Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 19, 7, pp.871-880, 1997.
- [5] E. K Shin, B. C. LEE, J. S. Lim, "High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", J. of Supercritical Fluids, 45, pp. 282-292, 2008.
- [6] 정순관, 김대훈, 백일현, 이시훈, "이온성액체를 활용한 이산화탄소 회수", Korean Chem. Eng. Res., 46, 3, pp. 492-497, 2008.
- [7] G. J. Oh, S. S. Lee, W. J. Choi, J. J. Lee, B. H. Shon, "Absorption and regeneration Characteristics of Carbon Dioxide by Aqueous MEA/NMP Solutions", J. of KSEE., pp. 609-615, 2003.
- [8] K. H. Han, J. S. Lee and B. M. Min, "Absorption Equilibrium of CO<sub>2</sub> in the Sterically Hindered Amine, AMP Aqueous Solution", Korean Chem. Eng., Res., pp. 197-202, 2007.
- [9] Y. Liu, L. Zhang, S. Watanasiri, "Representing vapor-liquid equilibrium for an queous MEA-CO<sub>2</sub> system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model", Ind. Eng. Chem. Res., pp. 2080-2090, 1999.
- [10] Jason E. Bara, Trevor K. Carlisle, Chistopher J. Gabriel, Dean Camper, Alexia Finotello, Douglas L. Gin, and Richard D. Noble, " Guide to CO<sub>2</sub> Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids", Ind. Eng. Chem. Res., 48(6), pp. 2739-2751, 2009.