

Piperazine, Piperidine, Cyclohexylamine 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수특성

송호준 · 이승문 · 송호철 · 안세웅 · 박진원[†]

연세대학교 화학공학과

(2005년 7월 19일 접수, 2005년 8월 19일 채택)

Absorption Properties of CO₂ in Aqueous Solutions of Piperazine, Piperidine, Cyclohexylamine

Ho-Jun Song, Seoungmoon Lee, Hocheol Song, Se-Woong Ahn and Jin-won Park[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received 19 July 2005, Accepted 19 August 2005)

요 약

지구온난화의 주원인인 이산화탄소를 비가스에서 제거하는데 있어 화학적 흡수법은 나년간 광범위하게 응용되어오고 있으며, 주로 MEA(monoethanolamine), AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol), MDEA(N-methyldiethanolamine)와 같은 알칸올아민계열의 물질들이 흡수제로 사용되고 있다. 본 연구에서는 환형아민계열의 Piperazine, Piperidine, Cyclohexylamine을 앞서 언급한 물질들을 대체할 새로운 흡수제 후보로 선정하여, 상용화된 MEA를 대상으로 용해도(CO₂ loading)와 흡수능/loading capacity) 및 반응속도를 비교하였는데, Piperazine이 최적의 흡수제임을 알 수 있었다. 실험은 질량 기준으로 5, 10, 15% 농도, 30, 40, 50°C 온도에서 수행하였고, 재작정법으로 반응 종료 후 액체 시료 내 이산화탄소의 용해도를 분석하였으며 가스 크로마토그래프 분석을 통해 반응속도를 비교할 수 있었다.

주요어 :화학적 흡수법, Piperazine, Piperidine, Cyclohexylamine, MEA, CO₂ 용해도

Abstract — For the removal of carbon dioxide in flue gas, which is the main cause of the global warming, chemical absorption methods were widely used for years. Alkanolamines such as MEA, AMP, MDEA are mainly used as an absorbent. In this study, cyclic amines - Piperazine, Piperidine and Cyclohexylamine are investigated to compare the chemical solubilities, absorption capacities and rate of reaction. In conclusion, Piperazine is the most effective absorbent of CO₂ and can be the excellent alternative to the former absorbents. Experiments were performed at 5, 10, 15 weight percent, 30, 40, 50°C, and the gas solubilities are determined by back-titration method, and using Gas Chromatography the absorption rate was compared.

Key words :Chemical absorption method, Piperazine, Piperidine, Cyclohexylamine, MEA, CO₂ loading

1. 서 론

이산화탄소나 황화수소와 같은 산성가스를 포함한 기체의 세정 기술은 지난 수십 년간 지속적인 발전을 이

[†]To whom correspondence should be addressed.
Department of Chemical Engineering, Yonsei University
Tel: 02-364-1807
E-mail: jwpark@yonsei.ac.kr

루어 왔다. 산성가스 제거공정의 선정과 흡수제의 선택에 대한 오랜 연구결과 이산화탄소 흡수공정에 있어 알칸올아민류(alkanolamine)가 물에 대한 용해도 및 낮은 휘발도, 그리고 천연가스와 같은 탄화수소 세정공정에서 이산화탄소의 선택적 제거능력 등으로 인하여 이산화탄소 흡수제로 가장 적합하다는 결론에 이르렀다^[1].

알칸올아민이란 문자 구조 내에 하이드록실기(-OH)와 아미노기(-NH₂)를 동시에 가지고 있는 물질을 총칭

한다. 일반적으로 하이드록실기는 중기압을 감소시키고 물에 대한 용해성(수용성)을 증가시키며 아민기는 흡수제의 pH를 높여 산-염기 중화반응을 일으킬 수 있도록 한다. 즉, 흡수제는 물과 혼합하여 흡수제 수용액의 형태로 사용되는데 흡수제의 치환된 하이드록실기는 흡수제를 물과 잘 섞이도록 하고 아민기는 이산화탄소와 같은 산성가스와 산-염기 반응을 잘 일으키도록 흡수제에 염기성을 부여하는 역할을 한다. 알칸올아민은 암모니아 분자의 수소가 치환된 수에 따라 1차, 2차, 3차 알칸올아민, 그리고 아미노기가 3번 탄소에 붙어있으면 입체장애아민(sterically hindered amine)이라 한다^[3].

상용화된 1차 알칸올아민인 MEA(monoethanolamine, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)는 알칼리성이 강해 이산화탄소의 제거 효율이 매우 좋고 반응속도가 빠르며 가격이 저렴하지만 이산화탄소와의 결합력이 높아 재생에너지가 많이 요구되며 부식성이 높으며 흡수제의 열화도 심한 편이다^[3]. 최근 들어 활발하게 연구 중인 입체장애아민 AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)는 수용액상에서 이산화탄소와 반응하여 불안정한 카바메이트(carbamate)를 생성하여 이산화탄소 용해도가 매우 높음에도 불구하고 비교적 고가이기 때문에 실제공정에의 적용이 어렵다^[4]. 또한 삼차아민인 MDEA(N -methyl diethanolamine, $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$)는 용해도가 높고 황화수소(H_2S)에 대한 선택적인 흡수반응을 하며 용해열이 낮은 장점이 있는 반면 반응속도가 느리기 때문에^[5], 일차 혹은 이차 아민과의 블렌딩을 통해 MDEA의 단점을 보완하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다^{[6][8]}.

이러한 알칸올아민계 흡수제들의 단점을 보완할 수 있는 새로운 흡수제로써 환형아민(cyclic amine)인 piperazine이 단독으로 혹은 혼합흡수제로서 연구되어 보고되고 있는데, Bishnoi *et al.*^[9]은 piperazine 수용액의 속도론을 연구하여 piperazine의 이산화탄소에 대한 반응속도가 매우 크다는 결론을 얻었고 Sun *et al.*^[10]은 piperazine과 AMP의 혼합용액에 관한 연구에서 piperazine이 촉진제로 작용하여 이산화탄소와의 반응속도를 향상시킨다는 사실을 발견하였다. 또한 Kaganoj^[11]는 연구를 통하여 piperazine이 이산화탄소와의 반응속도가 클 뿐 아니라 이산화탄소 용해도 또한 높다는 결론을 얻어 piperazine의 활용한 흡수제로서의 가능성을 제안하였다. 따라서 본 연구에서는 흡수제 piperazine과, 같은 환형아민계 열이면서 piperazine과 분자구조가 유사한 piperidine, cyclohexylamine을 함께 실험하여 이산화탄소 용해도와 흡수능, 반응속도를 측정하여 흡수제로서의 가능성을 평가해 보았다. 실제공정으로의 적용 가능성을 알아보기 위해 상용화된 MEA의 실험결과와 비교하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에 사용된 시약은 환형아민인 Sigma Chemical Co.의 99% piperazine, 99.5% piperidine, Junsei Chemical Co.의 99% cyclohexylamine과 1차 아민인 Duksan Pure Chemical Co.의 99% MEA인데, 이들 시약을 1차 종류 수와 혼합하여 흡수액을 조제하였다.

2-2. 실험과정 및 분석방법

본 연구에서는 이산화탄소의 환형아민계 수용액에 대한 과파곡선(breakthrough curve)을 구하기 위해 반회분 반응기를 제작하였다. 반회분 반응기는 아민 수용액에 의한 부식 방지를 위해 pyrex glass로 제작되었고 총 부피는 약 2 l이다. 반응온도는 PID temperature controller로 제어되며 기·액 접촉 면적을 증가시켜 빠르게 평형에 도달하게 하기 위해 반응기의 뚜껑 부분에 기계적 교반모터를 설치하여 500RPM(Rotations Per Minute)으로 교반하였다. 반회분 반응기의 개략도는 Fig. 1과 같다.

반회분 반응기에 1 l의 흡수액을 충전한 후 온도제어기를 이용하여 실험온도로 가열한다. 반응기에 장착된 온도계를 통해 실험온도에 도달함이 확인되면 이산화탄소와 질소의 혼합기체를 반응기 하단의 분배기를 통해 공급하여 흡수반응이 시작되는데, 빠르게 포화상태에 이르기 위해 교반기를 작동시킨다. 이산화탄소와 질소의 혼합기체는 흡수반응 시 이산화탄소의 흡수기동을 파악하기 위해 부피 기준으로 1대 1의 유량으로 흘려주었다. 혼합기체의 유속은 분당 2 l이었다. 반응 후의 기체는 배출구를 통하여 반응기 상단의 sampling port로 배출되며 CaCl_2 가 담긴 impinger를 장착하여 배출기체 중 수분을 제거하여 가스 크로마토그래프 분석에 오차가 없게 하였다. 또한 반응 중 발생하는 고체생성물이 기체

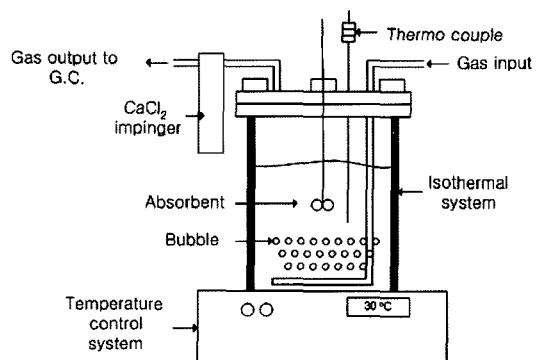


Fig. 1. Schematics of CO_2 absorption apparatus.

와 함께 관을 통해 빠져나가는 것을 방지하기 위하여 필터를 장착하였다. 도입과 배출 기체의 조성을 가스 크로마토그래프로 분석하여 파과곡선을 얻을 수 있었다. 가스 크로마토그래프는 Hewlett Packard 5890을 이용하였고 detector는 TCD 타입, column은 HayeSep D 20'×1/8" nickel을 이용하였다. 주입부는 100°C, 컬럼은 30°C, detector는 140°C의 온도 조건에서 운전하였으며, 캐리어 가스는 헬륨, 샘플링 시 가스 크로마토그래프로의 기체 주입량은 500 μl로 하였다. 실험은 30, 40, 50°C 온도 조건에서, 흡수제 수용액의 농도는 5, 10, 15 wt%로 수행하였다. MEA는 실제공정에서 여러 가지 요인을 고려하여 15 wt%의 농도로 운전하는 경우가 많으며, 충분히 99% 정도의 CO₂ 제거효율을 얻을 수 있다^[2]. 따라서 환형아민을 이용한 본 연구도 최대 15 wt%의 농도로 실험을 수행하였다.

액상의 시료를 분석하는 방법으로는 흡수액이 염기성 이므로 묽은 염산으로 적정하는 방법을 택하였다. 액상을 분석하는 재적정법(back-titration method)은 다음과 같다. 실험 중 채취한 액상 시료 2 mL를 1 M의 NaOH 2 mL가 들어있는 플라스크에 첨가한다. NaOH에 액상 시료를 첨가하는 이유는 NaOH 수용액은 물리적으로 녹아 있는 이산화탄소를 고정시키고 흡수 반응의 중간 물질인 HCO³⁻를 모두 CO₃²⁻로 전환시키는 역할을 하기 때문이다. 여기에 과포화 BaCl₂ 수용액을 과량으로 넣어 주면 수용액에 존재하는 CO₃²⁻가 모두 BaCO₃의 형태로 전환되어 침전을 형성하며 가라앉게 된다. 침전 생성이 완결될 때까지 24시간 이상 실온에서 방치한다. 이 침전된 수용액에 페놀프탈레인 지시약을 넣으면 액상이 보랏빛을 띠게 되는데 이 보라색이 없어질 때 까지 염산으로 적정한다. 이것은 과량의 NaOH의 양을 분석하기 위함이다. 1차 적정이 끝난 용액을 다시 메틸 오렌지를 지시약으로 BaCO₃의 백색 침전이 없어질 때까지 적정한다. 2차 적정에 사용된 염산의 양으로부터 흡수된 이산화탄소의 양을 계산할 수 있다. 메틸 오렌지를 넣게

되면 액상은 노란빛을 띠었다가 염산을 계속 넣어주면 기포가 발생하면서 붉은 빛으로 변하게 된다. 이 과정은 페놀프탈레인처럼 순간적인 변화를 거치는 것이 아니라 중간색을 띠었다가 점차적으로 붉은 색으로 변하게 되므로 적정할 때 주의를 요하는 부분이다^[12].

이렇게 액체 시료의 적정이 끝나면 사용한 염산을 NaOH로 재적정을 한다. 이렇게 하는 것은 액체로 된 염산을 정확한 농도로 만들기 어렵기 때문에, 보다 정확한 농도로 만들 수 있는 고체 NaOH 수용액을 통하여 적정에 사용된 염산의 농도를 역으로 정확하게 계산하기 위해서이다^[13].

3. 실험 결과

3-1. 용해도

용해도는 CO₂ loading(α)으로 나타내는데, 이 값은 아민 1몰 당 반응하여 제거할 수 있는 CO₂의 몰수를 의미하며 이것이 클수록 적은 양의 아민으로 많은 양의 CO₂를 제거할 수 있으므로 유리하다. 정의는 다음과 같다.

$$\alpha = \text{CO}_2 \text{ loading} = \frac{\text{moles of CO}_2 \text{ absorbed}}{\text{moles of absorbent used}} \quad (1)$$

MEA는 현재 상용화된 흡수제 중에서 가장 먼저 개발되어 실제 공정에 응용되고 있는 흡수제인데, 흡수속도가 빠르고 경제적이어서 여러 흡수제보다 유리하므로 새로운 흡수제를 개발할 때 항상 기준이 되고 있다^[14]. Table 1에 각 흡수제별 실험 농도와 온도에 대한 용해도를 MEA와 함께 비교하여 나타내었다. 환형아민인 piperazine, piperidine, cyclohexylamine은 기준 흡수제인 MEA에 비하여 모든 실험 조건에서 높은 CO₂ loading 값을 가진다. Cyclohexylamine의 경우 5 wt% 이상의 농도에서 반응종결시기가 가까워짐에 따라 결정이 석출되는 문제가 발생하였다. 온도를 높여주어도 이 문제는 해결되지 않았는데 cyclohexylamine을 실제 공정에 적용

Table 1. Chemical solubilities (CO₂ loading) of each absorbent solution.

Temperature	Concentration	MEA	Piperazine	Piperidine	Cyclohexylamine
30°C	5 wt%	0.961	1.509	1.130	1.119
	10 wt%	0.798	1.448	1.039	-
	15 wt%	0.770	1.405	0.991	-
40°C	5 wt%	0.933	1.466	1.109	1.107
	10 wt%	0.752	1.411	0.996	-
	15 wt%	0.738	1.391	0.962	-
50°C	5 wt%	0.866	1.431	1.086	1.039
	10 wt%	0.684	1.351	0.990	-
	15 wt%	0.664	1.340	0.943	-

한다면 근본적인 결합으로 작용할 것으로 사료된다. CO₂ loading만을 비교하면 piperazine, piperidine, cyclohexylamine 순으로 우수한 성능을 가지는 것으로 나타났다. 또한 MEA의 경우 CO₂ loading의 최대값과 최소값의 차이가 커 있으나, 모든 환형아민의 경우는 그 차이가 MEA보다 훨씬 작았으며, 이는 실험 조건의 변화에 따라 용해도가 급격한 변화를 일으키지 않는다는 것을 의미한다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 흡수액의 온도가 높아질 수록 CO₂ loading은 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 기액 흡수 반응에서 액체의 온도가 높아질수록 반응속도는 빨라지나, 액체 중 기체의 포화도는 감소한다^[15]. 각각의 흡수액에 대해 30°C에서의 CO₂ loading이 가장 높다. 흡수액의 농도가 높아질수록 CO₂ loading이 감소하는 것은 사용된 아민의 몰수는 증가했지만 비례하여 CO₂가 반응하여 제거되지 않았기 때문이다. 본 연구에서 사용된 반회분 기포반응기에서는 기체의 유속이 일정할 때, 용액 중의 기체와 액체가 접촉하는 시간, 접촉 면적이 한정되어 있기 때문에 용액 중 아민 농도의 증가에 따라 선형적으로 CO₂ loading이 증가하지 않는다.

Piperazine은 분자구조상 육각고리형태 중 아민기가 2개가 포함되어 있다. 즉, 이론적으로 1몰의 piperazine은 2몰의 이산화탄소를 흡수할 수 있다^[16]. MEA는 하나의 분자에 아민 작용기가 하나가 있기 때문에 이론적으로 최대 1몰의 이산화탄소를 흡수할 수 있다. 그러므로 piperazine은 그것의 구조적인 특징 때문에 MEA에 비해 이산화탄소의 용해도가 더욱 높다. 그러나 이론적 예상치인 2.0의 값에는 미치지 못하는 최대 1.5 정도의 값을 보이는데, MEA에 비하면 훨씬 좋은 용해도를 보이는 것으로 볼 수 있다. Piperidine과 cyclohexylamine의 경우도 각각 한 분자당 아민 작용기를 하나씩 갖고 있는데, 실험을 통해 MEA보다 더욱 용해도가 우수함을 확인할 수 있었다. 이론상 1몰 당 이산화탄소 1몰 정도를 흡수할 수 있을 것으로 예상되지만, AMP가 수용액 상에서 이산화탄소와 반응하여 카바메이트를 생성하고 카

바메이트의 불안정성이 가수분해를 야기하여 자유아민을 생성해 이론적인 용해도보다 높은 값을 보이는 것과 유사한 반응을 보이는 것으로 사료된다^[17].

3-2. 흡수능

CO₂ loading의 정의는 사용된 아민 1몰 당 흡수되어 제거된 이산화탄소 몰수의 비이다. 보통 환형아민은 선형아민에 비해 분자가 크다. 고리형태를 이루는데 선형아민보다 더 많은 탄소와 수소원자가 포함될 수 있기 때문이다. 본 연구에서 연구된 3종류의 아민은 모두 MEA보다 분자량이 크다. 따라서 실험변수인 같은 질량농도에서 실험했을 때 분자량이 클수록 아민의 몰수는 작아지게 된다. 즉, 같은 양의 이산화탄소를 흡수, 제거할 때 분자량이 큰 물질일수록 CO₂ loading은 커지게 된다. 그러나 실제 공정에의 적용을 고려할 때, CO₂ loading값이 크다는 것은 분명 긍정적인 면이지만, 같은 질량 농도에서 흡수하는 이산화탄소의 절대량도 중요한 변수이다. Table 2에 실험에서 사용된 같은 질량 농도에서 흡수한 이산화탄소의 절대량 즉, 흡수능을 나타내었다. 즉, 1%의 아민용액에 흡수 제거된 CO₂의 총 몰수를 나타낸 것이다.

$$\text{Loading capacity} = \frac{\text{moles of CO}_2 \text{ absorbed}}{\text{liters of solution}} \quad (2)$$

Table 2에 나타낸 바와 같이 piperazine의 경우만 MEA를 능가하는 이산화탄소 흡수능을 보이고 나머지 두 아민은 모든 실험 조건에서 MEA보다 적은 흡수능을 나타내었다. 즉, CO₂ loading을 통한 흡수 특성과는 다른 결과가 나타났다.

3-3. 흡수속도 비교

각 실험조건에서 배출구에서의 배출가스 조성의 변화를 파과곡선으로 나타내었다. 모든 경우의 파과곡선은 비슷한 양상을 보였으며, 실험 온도의 증가, 용액 농도의

Table 2. Loading capacities of each absorbent solution.

Temperature	Concentration	MEA	Piperazine	Piperidine	Cyclohexylamine
30°C	5 wt%	0.787	0.875	0.648	0.565
	10 wt%	1.305	1.680	1.220	-
	15 wt%	1.890	2.445	1.747	-
40°C	5 wt%	0.765	0.850	0.651	0.560
	10 wt%	1.230	1.637	1.170	-
	15 wt%	1.812	2.420	1.696	-
50°C	5 wt%	0.710	0.830	0.638	0.525
	10 wt%	1.118	1.567	1.163	-
	15 wt%	1.630	2.330	1.661	-

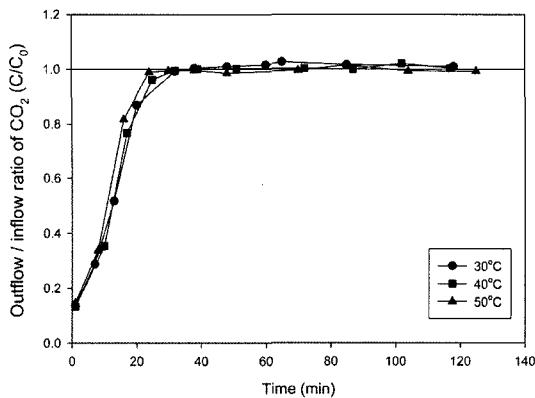


Fig. 2. Breakthrough curve of 5 wt% Piperazine.

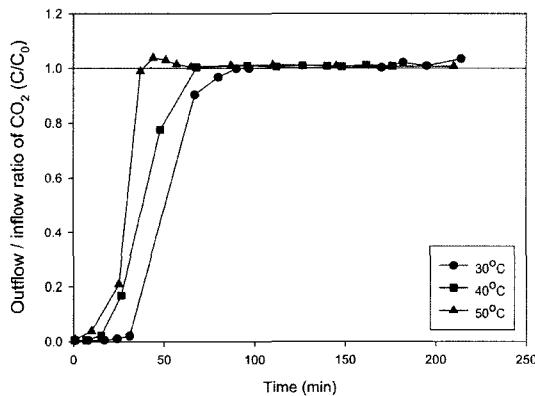


Fig. 3. Breakthrough curve of 15 wt% Piperazine.

증가에 따라 곡선이 비슷한 경향으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 각 파과곡선은 S자형 곡선을 그리며, 이산화탄소에 대한 반응성이 좋을수록 S자형의 파과곡선 형태를 보이는 것으로 알려져 있다. MEA에 비해 반응성이 떨어지는 것으로 알려진 DEA(diethanolamine)의 경우 아주 완만한 S자형의 파과곡선을 나타낸다^[13]. 또한 Fig. 2와 Fig. 3의 각각의 Fig.에서 볼 수 있듯이 온도가 높아질수록 S자형이 왼쪽으로 이동하는 결과를 보이는데, 온도가 높아지면 반응속도가 빨라져 포화상태에 도달하는 시간이 단축되어 이산화탄소의 도입량에 대한 배출량의 비(C/C_0)가 1에 빨리 도달하기 때문이다. 이산화탄소의 경우는 반응속도가 빠르기 때문에 온도에 대하여 이런 이동현상의 차이가 크게 보이지 않으나, 반응속도가 느린 경우 온도에 따른 이러한 차이가 선명하게 드러난다. Fig. 2에서 보듯이 흡수제 수용액의 온도가 5 wt%로 아주 낮을 경우 온도에 따른 파과곡선의 이동현상이 거의 보이지 않았다. 온도가 낮기 때문에 온도 상승으로 인한 반응 속도의 증가 현상이 가시적으로 두드

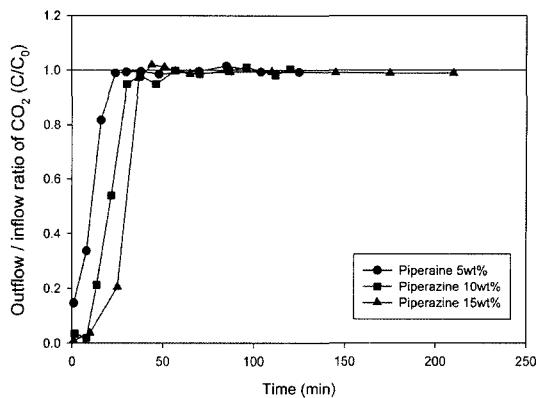


Fig. 4. Breakthrough curve of various concentration of Piperazine at 50°C.

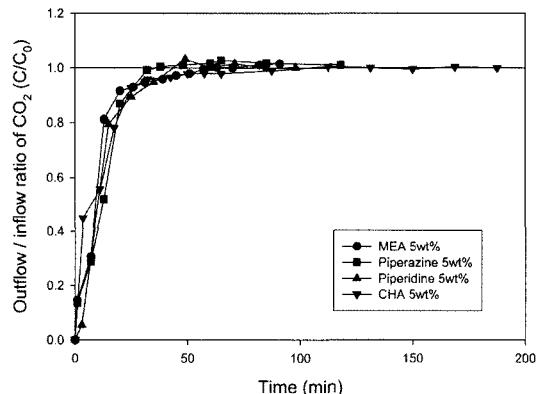


Fig. 5. Comparison of absorption properties of MEA, Piperazine, Piperidine, Cyclohexylamine at 30°C, 5 wt%.

러지지 않았기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 50°C의 온도 조건에서 농도의 증가에 따른 파과곡선의 이동 추이를 나타낸 것인데, 5 wt%의 경우 초기에 배출되는 이산화탄소의 조성은 10% 정도로 매우 높은 편이다. 이와는 달리 15 wt%의 경우는 초기 배출 CO₂의 비율이 거의 0%로 매우 낮은 편이며 제대로 흡수가 일어남을 알 수 있다. 농도가 낮을수록 더욱 빨리 포화상태에 다다르게 됨을 알 수 있다.

실험 온도와 농도를 고정하여 세 종류의 환형아민과 MEA의 파과곡선을 비교하였다. Fig. 5에서와 같이 낮은 온도, 농도에서는 반응속도 비교가 어려운데, 실험온도와 농도를 높여주면 Fig. 6과 같이 반응속도의 차이가 뚜렷이 구분된다. Cyclohexylamine은 결정 석출 문제로 비교대상에서 제외하였다. 결과에서 알 수 있듯이 piperidine과 MEA가 거의 비슷한 형태를 보이며 급격한 파과곡선의 형태를 보였고, piperazine은 흡수능이 앞의

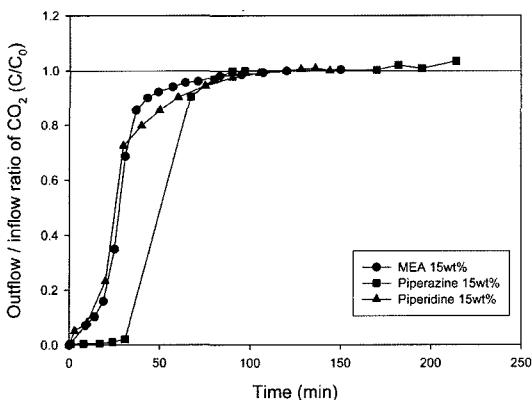


Fig. 6. Comparison of absorption properties of MEA, Piperazine, Piperidine at 50°C, 15 wt%.

두 아민보다 크기 때문에 전체적으로 오른쪽으로 이동한 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 연소 공정 후단에서 발생하는 배가스 중 이산화탄소를 흡수, 분리하기 위한 새로운 흡수제 후보를 개발하기 위한 연구를 수행하였으며, 기존의 선형 아민류 이외의 환형 아민류인 piperazine, piperidine, cyclohexylamine을 대체 신흡수제로 제안하였다. 환형 아민류의 이산화탄소 용해도, 흡수능과 흡수속도의 경향을 30, 40, 50°C의 온도조건과 5, 10, 15 wt% 농도 범위에서 실험하였다. 비교를 위해 상용흡수제로 쓰이는 MEA를 기준으로 하였다.

각 아민별로 온도, 농도별 흡수 속도의 경향을 관찰한 결과, 온도가 증가할수록 속도의 상승이 나타났으며, 이는 농도가 낮은 5 wt% 용액의 경우에는 변화가 미미하며 15 wt% 용액일 경우에는 그 변화의 폭이 뚜렷하게 나타났다. 그러나 농도가 15 wt%, 온도가 50°C에서 실험했을 경우 아민별 흡수경향의 차이가 감소하여, 큰 차이가 없었다. Cyclohexylamine의 경우, 5 wt% 농도로 실험했을 경우는 결정이 석출되지 않았으나, 10, 15 wt%의 농도로 실험한 결과, 포화하여 반응이 종결되는 시점에서 반응 생성물이 결정상태로 석출되었다. 10, 15 wt% 농도로 실험했을 경우 반응 생성물의 용해도가 낮아서 흡수액 속에 용해된 상태로 존재하지 못하고 결정으로 석출되는 것으로 생각된다. 이는 고농도로 적용할 수 없는 제한으로 작용하여 실제 공정에 적용하기 힘들 것으로 사료된다.

CO₂ loading을 비교한 결과 세 가지 아민 모두 MEA보다 높은 결과를 보였다. 특히 piperazine의 경우 최대 1.5

이상의 값을 보였으며 이는 MEA보다 50% 이상 증가된 값이었다. Piperazine의 경우 한 분자당 이산화탄소 반응에 관여하는 아민기가 2개이므로 보통의 아민보다 흡수 능이 높은 것으로 나타났다. Piperidine과 cyclohexylamine의 경우는 분자당 아민 작용기가 하나이므로 반응의 조건은 MEA와 같지만 MEA보다 높은 CO₂ 용해도를 보이는 것으로 보아, AMP가 기존의 아민수용액에 비해 CO₂의 탈거율이 훨씬 우수하여 CO₂의 농도가 보다 낮은 아민수용액으로 재생되고 CO₂ 흡수에 재사용되어 높은 용해도를 보이는 것과 같이^{[16][17]}, MEA와는 다른 반응 단계를 거쳐 흡수반응이 일어나는 것으로 사료된다.

CO₂ loading과 달리 흡수액에 실제로 흡수 제거된 이산화탄소의 절대량을 비교하여본 결과, piperazine만이 MEA보다 우수한 결과를 나타냈으나, piperidine, cyclohexylamine은 MEA보다 낮은 결과를 보였다. Piperazine은 상용화된 MEA에 비하여 모두 우수한 성능을 보여 단독 흡수제로 사용할 경우에 가장 적합한 흡수제로 결론지을 수 있다.

기호설명

α : CO₂ loading

C₀ : 반응 전 이산화탄소의 유입량(부피 기준)

C : 반응 후 이산화탄소의 배출량(부피 기준)

참고문헌

- Danckwerts, P.V. Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill, 1970.
- Astarita, G. Gas Treating With Chemical Solvents, John Wiley & Sons, 1983.
- Pintola, T.; Tontiwachwuthikul, P.; Meisen A. "Simulation of pilot plant and industrial CO₂-MEA absorbers", Gas Separation & Purification, 1993, 7, 47-52.
- Mandal, B.P.; Guha, M.; Biswas, A.K.; Bandyopadhyay, S.S. "Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: Modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions", Chemical Engineering Science, 2001, 56, 6217-6224.
- Barth, D.; Tondre, C.; Delpuech, J.J. "Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamines: a discussion concerning the cases of MDEA and DEA", Chemical Engineering Science, 1984, 39, 1753-1757.
- Jou, F.Y.; Otto, F.D.; Mather, A.E. "Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine and methyldiethanolamine",

- Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33, 2002-2005.
7. Shen, K.P.; Li, M.H. "Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyl-diethanolamine", Journal of Chemical Engineering Data, 1992, 37, 96-100.
8. 전력연구원. "Pilot-Plant 흡수공정 적용을 위한 최적 흡수제 반응특성 규명", 2003.
9. Bishnoi, S.; Rochelle, G.T. "Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: Reaction kinetics, mass transfer and solubility", Chemical Engineering Science, 2000, 55, 5531-5543.
10. Sun, W.S.; Yong, C.B.; Li, M.H. "Kinetics of the absorption of carbon dioxide into mixed aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine", Chemical Engineering Science, 2005, 60, 503-516.
11. Kaganoi, S.; M. S. thesis, The University of Texas at Austin, 1997.
12. Atkins, P.W.; Jones, L. Chemistry: Molecules, Matter and Change, W.H. Freeman & Co, 1999.
13. 현재휴. "암모니아 수용액을 이용한 이산화탄소의 회수에 관한 연구", 연세대학교 대학원 화학공학과, 2001.
14. Rebollo-Libreros, M.E.; Trejo, A. "Gas solubility of CO₂ in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol", Fluid Phase Equilibria, 2004, 218, 261-267.
15. Atkins, P.W. Physical chemistry, Oxford University Press, 1994.
16. 박상현; 김성현; 민병무. "2-Amino-2-methyl-1-propanol 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수특성에 관한 연구", Journal of Korean Industrial & Engineering Chemistry, 1998, 9, 107-114.
17. Satori, G.; Savage, D.W. "Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases", Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1983, 22, 239-249.