

# Sodium Glycinate 수용액의 CO<sub>2</sub> 흡수특성 및 반응 메커니즘 해석

심재구<sup>†</sup> · 김준한 · 장경룡  
한전전력연구원 지구환경그룹

(2008년 2월 19일 접수, 2008년 3월 24일 채택)

## Absorption Characteristics of Aqueous Sodium Glycinate Solution with Carbon Dioxide and Its Mechanistic Analysis

Jae-Goo Shim<sup>†</sup> · Jun-Han Kim · Kyung-Ryong Jang

Global Environment Group, Korea Electric Power Research Institute(KEPRI)

**ABSTRACT** : The experiments for separation and recovery of CO<sub>2</sub> were conducted by aqueous sodium glycinate solution, which is one of the amino acid salts, as an absorbent of CO<sub>2</sub> in this study. Absorption capacities of aqueous MEA and sodium glycinate solution according to partial pressure of CO<sub>2</sub> were evaluated by vapor-liquid equilibrium tests of 20 wt% and 30 wt% above-mentioned absorbents, respectively. In addition, the pilot scale(2 t-CO<sub>2</sub>/day) experiments based on prior results were carried out. As a result, CO<sub>2</sub> removal efficiency of aqueous sodium glycinate solution was lower than that of aqueous MEA solution. This phenomenon means that CO<sub>2</sub> removal efficiency of aqueous sodium glycinate solution mainly depends on its molecular structure. Consequently, the first application of certain amino acid salt, as an absorbent of CO<sub>2</sub>, to pilot plant of 2 t-CO<sub>2</sub>/day scale was carried out in our country.

**Key Words** : Global Warming, Carbon Dioxide, Absorbent, Pilot Plant, Sodium Glycinate

**요약** : 본 논문에서는 아미노산염의 일종인 글리신나트륨(sodium glycinate) 수용액을 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 흡수제로 사용하여 이산화탄소 분리회수 특성평가 실험을 수행하였다. 흡수제와 이산화탄소의 기-액 흡수평형 실험을 통하여 흡수제 농도 20 wt%와 30 wt%에서 글리신나트륨과 상용 흡수제인 MEA의 분압에 따른 몰부하비(mol loading ratio)를 측정하여 이산화탄소 흡수능을 평가하였다. 또한, 기-액 흡수평형 결과를 바탕으로 2 t-CO<sub>2</sub>/day 용량의 파일럿플랜트 실험을 수행한 결과, 이산화탄소 탈거가 MEA에 비하여 용이하게 일어나지 않아 상대적으로 낮은 이산화탄소 제거율을 얻었다. 이는 글리신나트륨 고유의 입체구조에 기인하는 것으로 판단된다. 본 논문은 이산화탄소 흡수제로 아미노산염 계열 흡수제를 이용하여 실제 공정에 적용한 우리나라 최초의 연구결과로서 아미노산염의 흡수제로서의 가능성 파악에 큰 의의가 있다고 할 수 있다.

**주제어** : 지구온난화, 이산화탄소, 흡수제, 파일럿플랜트, 글리신나트륨

### 1. 서론

이산화탄소, 메탄가스 등 온실기체의 대기 중 농도 상승으로 야기되는 지구온난화는 지구에 갖가지 악영향을 초래하는 심각한 문제로 인식되고 있다. 온실기체를 효과적으로 감축하기 위한 교토의정서의 발효는 전 세계적으로 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 연구 활동의 촉진제가 되었다. 따라서 멀지 않은 장래에 온실기체 의무감축국으로의 지정이 유력시되는 우리나라는 관련기술의 개발 및 확보에 심혈을 기울이고 있는 실정이다. 이산화탄소의 배출량을 줄이기 위해서는 현실성 없는 규제정책에 앞서 석탄, 석유 등과 같은 화석연료를 사용하지 않는 신재생에너지 및 원자력에너지의 확대적용 및 보급과 에너지 수요저감 및 효율향상 등 다양한 기술적 해결책들이 있을 수 있다.

그러나 온실기체의 배출저감 및 처리방법으로 고려될 수 있는 에너지 이용시스템 고효율화 및 수요저감 그리고 신재생에너지 분야는 온실효과 저감에 대한 파급효과가 적지 않음에도 불구하고, 이른 시일내에 화석연료의 역할을 완벽하게 대신하기는 어려우므로 온실기체의 저감에 한계가 있다고 할 수 있다. 또한, 국제에너지기구(International Energy Agency)의 2006년 보고서에 따르면,<sup>1)</sup> 2004년 대비 2030년의 에너지 사용량은 53%가 증가하게 되고 1차 에너지 중 화석연료의 점유율은 2004년 80%에서 2030년 81%로 오히려 증가할 것으로 예측되고 있다. 따라서 이러한 여건 속에서 가격이 저렴한 석탄 등 탄소에너지원은 그대로 사용하면서 연소 후 배출된 이산화탄소를 분리회수하고 저장 또는 이용하는 기술에 관한 연구가 현실적인 대안으로 연구되고 있다.<sup>2)</sup> 이러한 기술로는 미국, 일본, EU 등 선진국을 중심으로 활발히 연구중인 흡수법(습식, 건식), 흡착법, 생물학적 고정화, 막분리법, 순산소연소법 등이 있다. 각 기술별로 장·단점이 있지만, 발전소 등과 같은 대규모

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: jgshim@kepri.re.kr

Tel: 042-865-5239

Fax: 042-865-5708

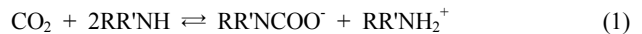
고정발생원에서의 이산화탄소 저감 기술은 습식흡수법이 실용화에 가장 앞서 있으며, 배가스 중 함유된 이산화탄소의 농도가 비교적 낮은(약 5~20%) 조건에 적합하다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 흡수제를 이용하여 배가스 중 함유된 이산화탄소를 선택적으로 흡수하고 이를 다시 탈거시켜 순수한 이산화탄소와 흡수제로 재생시키는 습식흡수 공정에서는 소요되는 전체 에너지의 50~90%가 이산화탄소를 흡수한 흡수제의 탈거과정에서 소비되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 소요되는 에너지를 감소시켜 경제성을 향상시키기 위해서는 공정개선과 함께 흡수제 탈거과정에서 보다 적은 에너지가 소요되도록 흡수제를 설계하는 것이 가장 중요하다. 일반적으로 습식흡수법을 이용한 이산화탄소 분리 공정에서는 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), N-메틸디에탄올아민(MDEA) 등과 같은 알칸올아민계 화합물을 이산화탄소 흡수제로 이용하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만, DEA, MDEA 등과 같은 2차 또는 3차아민 흡수제는 장치의 부식, 흡수제의 열화 등에는 우수한 특성을 나타내는 반면 이산화탄소에 대한 늦은 반응속도 등으로 인해 장치의 크기가 커져야 하는 단점이 있다. 또한, MEA로 대표되는 1차아민 흡수제는 이산화탄소에 대한 빠른 반응속도를 가지는 반면, 흡수제의 열화, 장치의 부식 그리고 탈거에너지의 과다 등과 같은 문제점이 제기되어 많은 연구그룹에서는 흡수제로 인한 장치의 부식 및 흡수제 열화를 최소화함과 동시에 이산화탄소를 효과적으로 분리 회수 할 수 있는 고효율 저에너지 소비형 신 흡수제의 개발에 집중하고 있는 실정이다. 그 결과 일본은 고효율 흡수제로써 KS 시리즈를 개발하여 동남아 등지에 KS 시리즈 흡수제를 적용한 플랜트를 수출하고 있으며,<sup>4)</sup> 유럽은 새로운 흡수제 및 공정 개발을 위해 11개국 30여개 기관이 참여한 CASTOR project 등의 연구를 진행 중에 있다.<sup>5)</sup>

국내에서도 많은 연구그룹에서 알칸올아민 계열의 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP), MDEA, 트리아소프로판올아민(TIPA), 그리고 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올(AEPD) 등과 같은 단일 및 혼합흡수제를 이용한 고효율 흡수제 개발에 노력해 왔으나, 대부분의 흡수제가 실험실 수준에서 가능성만 확인 되었을 뿐, 실제 배가스에 적용되지는 못하여 흡수제의 성능을 정확히 파악하기는 어려웠다.<sup>6~10)</sup> 또한, 최근에는 이산화탄소 흡수제의 다양화와 성능향상을 목적으로 암모니아수 및 무기염을 주 흡수제로 사용하는 연구들이 진행중이지만 처리대상 배가스의 용량, 연구 중인 공정의 규모 그리고 장기 연속운전을 통한 흡수제 및 설비의 내구성 확보 등에 있어 알칸올아민을 흡수제로 사용하는 연구와는 큰 차이가 있어 경제성을 비교평가하는 것은 적절치 않다. 한편, 한전전력연구원에서는 습식흡수제 개발과 흡수제의 실 배가스 적용을 목적으로 2 t-CO<sub>2</sub>/day 처리 용량의 파일럿플랜트를 건설한 바 있다.<sup>11)</sup> 따라서, 본 논문에서는 알칸올아민 흡수제의 이산화탄소 흡수에 관한 연구들을 바탕으로 우리나라 최초로 기존의 알칸올아민 계열의 흡수제가 아닌 아미노산염 계열의 글리신나트륨

(sodium glycinate) 수용액을 사용하여 이산화탄소 기-액 흡수평형 실험과 파일럿플랜트 적용실험을 수행하였다.<sup>12~13)</sup> 또한, 흡수제와 이산화탄소의 흡수 및 탈거 메커니즘 예측 및 MEA와의 비교를 통해 아미노산염 계열 화합물의 이산화탄소 흡수제로서의 가능성을 파악하고자 하였다.

## 2. 이론적 고찰

이산화탄소 흡수제로 많이 사용되는 알칸올아민은 분자 내에 수산기(OH)와 아민기(NH<sub>x</sub>)를 동시에 가지는 물질로서, 아민기에 치환된 치환기(R-)의 수에 따라 1차, 2차 그리고 3차아민으로 분류된다.<sup>14)</sup> 본 논문에서 비교 물질로 사용된 MEA는 1차아민의 대표적 물질로 수용액상에서 이산화탄소는 알칸올아민과의 산-염기 중화반응 메커니즘에 따라 다음과 같은 반응을 일으킨다.



여기에서 RR'NH는 알칸올아민을 나타내며, MEA의 경우, R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, R'은 H이다. 2차아민일 경우는 R'에 알킬치환기가 도입된 형태이다.<sup>6)</sup> 한편, 반응식 (1)에서 볼 수 있듯이 1차 및 2차아민의 경우 최대 부하는 화학양론적 제한에 의해 0.5를 넘지 못하지만, 이산화탄소의 압력이 증가하면 식 (2)에서 보는 바와 같이 carbamate가 가수분해되면서 생성된 자유아민이 이산화탄소와 추가적으로 반응할 수 있기 때문에 평형부하가 0.5를 넘어서게 된다.<sup>15)</sup>

Carbamate 가수분해에 의한 bicarbonate 생성반응



최근에는 많은 연구그룹에서 설비의 부식 및 운전비를 절감하기 위한 목적으로 AMP 등과 같은 입체장애아민(sterically hindered amine)과 MDEA 등의 3차아민에 대한 연구를 진행하고 있다.<sup>7)</sup> 입체장애아민이나 3차아민이 주목받는 이유는 아래 Fig. 1과 같다. 입체장애아민이 이산화탄소와 반응한 중간체 1은 아민의 치환기(R)와 이산화탄소에 존재하는 2개의 산소원자와의 사이에 입체반발(steric repulsion)이 발생하게 된다. 따라서, 입체구조적으로 불안정한 상태를 유지하게 되므로 보다 낮은 온도에서 아민과 이산화탄소가 분리되게 되어 이 과정에서 소요되는 탈거에너지를 저감시킬 수 있다. 그러나, 입체장애가 없는 MEA 등과 같은 1차아민의 경우에는 중간체 2가 생성되는데, 수소원자의 크기가 중간체 1의 치환기(R)보다 상대적으로 작아 산소원자와의 사이에 입체반발(steric repulsion)을 발생시키지 않으므로 입체구조적으로 안정하게 된다. 따라서, N-C 결합의 절단(cleavage)을 위해서는 많은 열에너지를 필요로 하게 된다. 그러므로, 아민과 이산화탄소를 분리하기 위한 탈거에너지가 많이 소요되어 설비의 운전비가 증가하게 되는 것이다.<sup>13)</sup>

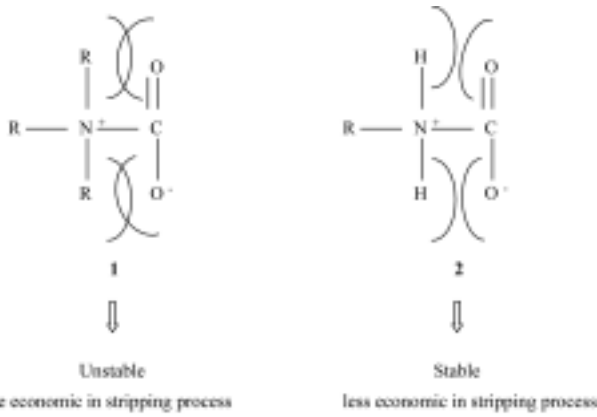


Fig. 1. Geometries of carbamate intermediates.

Fig. 2에 나타낸 것처럼 아미노산염인 글리신나트륨 6의 경우에는 1차아민인 MEA 3과 유사한 반응경로를 보일 것으로 예상되지만 MEA 3처럼 산화성 열화(oxidative degradation)를 일으킬 수 있는 관능기인 수산기 대신 카르복실기가 분자 내에 존재하여 분해가 어려운 고리화 반응

의 중간체인 환형 카바메이트(cyclic carbamate) 5가 잘 생성되지 않는다. 그 뿐만 아니라, 고리화 반응이 일어난다 할지라도 물과의 접촉만으로도 쉽게 가수분해되는 산 무수물 8이 생성되므로 환형 카바메이트 5의 생성을 방지할 수 있어 이산화탄소의 흡수 및 재생에서 높은 효율성을 보일 것으로 예상되었다. 또한, 일반적인 아미노산 유도체들은 고체상에 고정시킬 수 있으므로 효율적으로 재생 가능한 고체상 이산화탄소 흡수제와의 접촉 가능성 등을 고려하여 글리신나트륨 수용액을 흡수제로 선정하여 실험을 수행하였다.<sup>17)</sup>

### 3. 실험 장치 및 방법

#### 3.1. 실험 장치

Fig. 3은 흡수제와 이산화탄소의 기-액 흡수평형 측정을 위해 설계, 제작된 실험장치의 개략도이다. 기-액 흡수평형 장치는 일정한 온도에서 정확한 양의 이산화탄소를 주입하기 위한 저장조와 이산화탄소와 흡수제의 반응을 위한

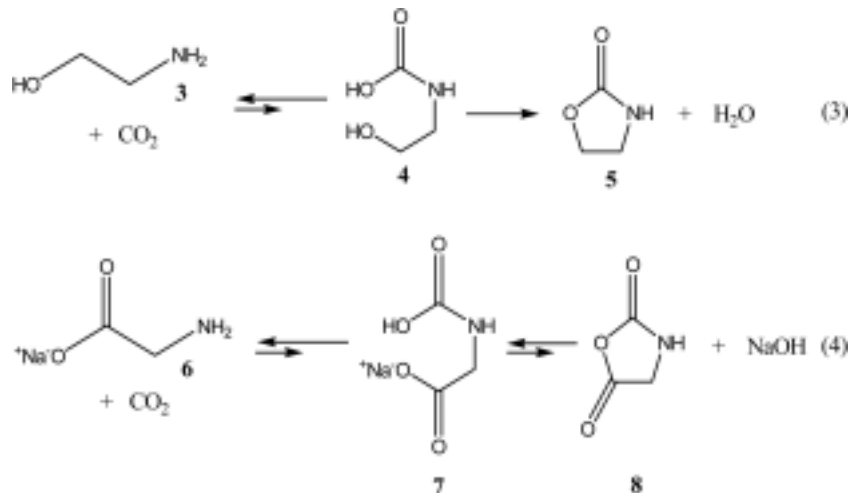


Fig. 2. Plausible reaction pathways of MEA 3 and sodium glycinate 6.

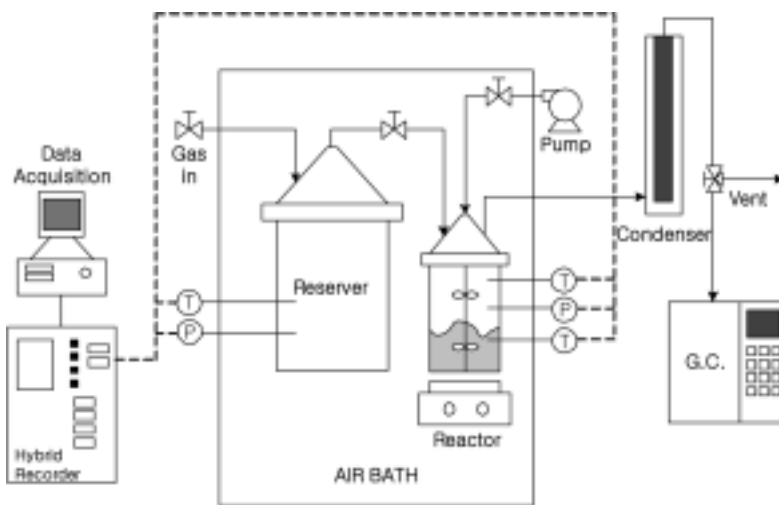


Fig. 3. Schematic diagram of VLE apparatus.

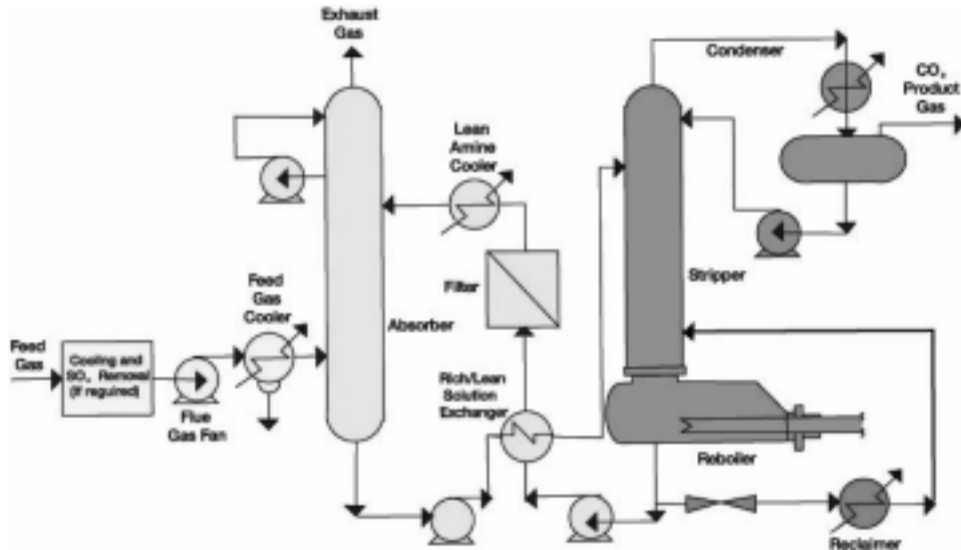


Fig. 4. Schematic diagram of pilot plant.

반응조로 구성되어 있으며 항온 유지를 위해 오븐(제이오텍, OF-22) 내에 설치하였다. 흡수제는 펌프(Lab alliance, Series 1)로 정확한 양을 주입하도록 하였고, 흡수제와 이산화탄소의 원활한 반응을 위해 반응조 내에 4개의 조절벽(baffle)을 설치하여 균일한 혼합이 이루어지도록 하였다. 반응조내의 흡수제와 이산화탄소의 기-액 접촉을 원활하게 할 목적으로 교반기를 이용하였다. 이산화탄소 저장조의 용량은 3,449 mL로 압력계와 온도계를 부착하였으며, 반응기는 559 mL의 용량으로 온도계는 기상 및 액상 측에, 압력계는 기상 측에만 설치하였다. 각 압력계와 온도계는 Hybrid Recorder(Yokogawa, DR-230)에 연결되어 컴퓨터와의 전송을 통해 데이터 파일로 그 수치가 저장되도록 하였다.

본 실험에 사용된 파일럿플랜트는 한국중부발전(주) 서울 화력발전소 5호기에 설치되어 있는 설비로 Fig. 4에 개략도를 나타내었다. 흡수탑은 높이 18.8 m, 직경 0.46 m, 탈거탑은 높이 16.7 m, 직경 0.34 m 규모이다. 또한, 파일럿플랜트는 2 t-CO<sub>2</sub>/day를 처리할 수 있는 용량이며, 흡수탑과 탈거탑의 내부에는 충전제(Norton, IMTP-#25)가 채워져 있다. 공정을 간략히 살펴보면, 연료의 연소 후 배출되는 배가스는 흡수탑 하단으로 주입되어 흡수탑 상단에서 공급되는 흡수제와 향류접촉(countercurrent) 방식으로 반응하고 반응하지 않은 배가스(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 등)는 흡수탑 상단을 통해 연돌을 거쳐 대기로 방출된다. CO<sub>2</sub>와 반응한 흡수제(rich amine)는 흡수탑 하단을 통해 탈거탑 상단으로 주입되어 탈거탑에서 열에너지에 의해 흡수제와 CO<sub>2</sub>로 분리되게 된다. CO<sub>2</sub>로부터 분리된 흡수제(lean amine)는 열교환기와 필터를 거쳐 흡수탑 상단으로 공급되어 다시 CO<sub>2</sub>와의 반응에 참여하게 되며, 분리된 고순도의 CO<sub>2</sub>는 목적에 맞게 이용(저장, 전환 등)이 가능하다. 중요 부속설비 및 설비의 제어가 필요한 곳에는 원격 지시기가 설치되어 컴퓨터에 의해 모니터링 및 제어가 가능하게 되어있다.

### 3.2. 실험 방법

기-액 흡수평형 실험은 MEA(Acros, 99%), 글리신나트륨(Acros, 99%)을 이산화탄소 흡수제로 사용하였으며, 순수하고 혼합하여 실험조건에 맞게 농도를 조절하였다. 흡수평형 장치는 서서히 온도를 상승시켜 실험 온도에 맞추고 고순도 질소로 반응조를 세척한 후 가스크로마토그래피(Agilent, 5890 plus) 분석을 실시하였다. 가스크로마토그래피의 검출기는 열전도도 검출기(TCD)를 이용하였으며, 칼럼은 packed column(SUPELCO, 80/100 Porapak Q)을 사용하였다. Carrier gas는 헬륨을 사용하였으며, front inlet/oven/detector의 온도는 각각 150°C/50°C/250°C의 조건에서 분석하였다. 이때, 더 이상 이산화탄소가 검출되지 않으면, 펌프를 사용하여 실험 흡수제를 반응조로 주입시키고, 이산화탄소는 저장조에 채운다. 흡수제와 이산화탄소의 주입 후 장치의 온도가 안정화되면 저장조의 이산화탄소를 반응조로 주입시켜 실험을 수행하였다. 주입된 이산화탄소의 압력, 흡수제에 대한 이산화탄소의 몰부하비(mol loading ratio)로부터 흡수제의 기-액 흡수평형 값을 계산하였다.

파일럿플랜트 실험에서는 순도 95% 이상의 공업용 시약을 흡수제로 사용하였고, 실험에 사용된 가스로는 화력발전소 연료의 연소 후 배출되는 실 배가스를 사용하였으며 그 조성은 Table 1과 같다. 실험조건에 따라 흡수제 주입 유량, 배가스 유입량 등에 변화를 주었으며, 그 상세한 실험조건은 본문 중에 나타내었다. 발전소 배가스로부터 파일럿플랜트에 유입된 실험용 가스에 함유된 CO<sub>2</sub>의 농도

Table 1. Compositions of flue gases

Components	Concentration(mol%)
CO <sub>2</sub>	8.3
O <sub>2</sub>	2.3
N <sub>2</sub>	71.1
H <sub>2</sub> O	18.3

는 가스가 흡수탑에서 흡수제와 반응하기 전과 반응하고 나  
 온 후에 각각 비분산 적외선(ND-IR) 타입의 분석기(Siemens,  
 Ultramat 23)에 의해 실시간으로 분석된다. 이산화탄소의  
 제거율은 이 두 수치의 차에 의해 계산할 수 있다. 실험은  
 각 실험조건 설정 후 플랜트에서 측정되는 인자들이 더  
 이상 크게 변하지 않을 때(약 1시간 정도) 평형상태에 도  
 달된 것으로 판단하고 반응 전·후의 이산화탄소의 농도  
 로부터 이산화탄소 제거율을 계산하였다.

### 4. 실험 결과

#### 4.1. 흡수평형 실험

기-액 흡수평형 실험은 흡수제의 이산화탄소 부하비(load-  
 ing ratio)를 계산하여 각 흡수제의 이산화탄소 흡수능을  
 평가하는데 그 목적이 있다. 부하비는 흡수제 1몰(mole) 당  
 흡수된 이산화탄소의 몰수로 나타낸다. 일반적으로 이산  
 화탄소 흡수/분리 공정에서 흡수제에 의한 이산화탄소의  
 흡수는 저온인 약 40℃ 근처에서 이루어지게 되며 부하비  
 가 높으면 흡수제 1몰에 많은 양의 이산화탄소가 흡수됨  
 을 의미한다. 또한, 흡수탑에서 반응한 흡수제와 이산화  
 탄소 분리는 고온(약 110~130℃)에서 이루어지며, 고온  
 에서의 부하비가 낮을수록 흡수제와 이산화탄소가 상대적  
 으로 잘 분리됨을 의미한다. 따라서, 본 실험에서는 흡수  
 제 농도에 따른 글리신산나트륨과 MEA의 저온 기-액 흡  
 수평형 실험결과를 바탕으로, 일정 농도에서의 온도에 따른  
 기-액 흡수평형 실험을 통해 부하비 차이(Δ loading ratio)  
 를 도출하여 글리신산나트륨의 이산화탄소 흡수성능을 평  
 가하고자 하였다.

흡수제 수용액의 농도를 각각 20, 30 wt%로 하고, 실제  
 공정에서의 이산화탄소 흡수 온도 범위인 35℃, 50℃ 뿐  
 만 아니라 75℃에서도 MEA와 글리신산나트륨의 기-액 흡  
 수평형 실험을 수행하였다. 75℃ 실험의 경우, 파일럿 플  
 란트 설계를 위한 엔지니어링 데이터 취득차원에서 흡수  
 및 탈거가 일어나는 온도사이의 흡수평형 데이터가 필요  
 할 뿐만 아니라, 실제 연소배가스를 75℃에서 흡수할 수  
 있다면 배가스 냉각에 사용되는 에너지를 줄일 수 있는  
 장점이 있기 때문이다. Fig. 5, 6, 7 그리고 Fig. 8은 다양  
 한 온도에서 글리신산나트륨 및 MEA의 이산화탄소 분압  
 에 따른 부하비 값을 나타낸 것이다. Fig. 5~8에 나타난  
 것과 같이 두 흡수제의 이산화탄소 부하비는 분압에 비  
 례하고 온도에 반비례함을 알 수 있는데, 이는 Danckwerts  
 (1979) 등의 연구결과와 유사한 경향을 나타낸다.<sup>18)</sup> 한편,  
 35℃와 50℃ 실험결과, 20 wt% 농도의 흡수제가 30 wt%  
 농도의 흡수제보다 이산화탄소 부하비가 높게 나타났으  
 며 75℃에서는 MEA 경우 30 wt%의 부하비가 20 wt%의  
 부하비 보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 저농도의 흡수  
 제가 고농도의 흡수제보다 흡수제 분자 당 이산화탄소와  
 반응할 확률이 높다는 것을 의미하는 것으로 이산화탄소  
 제거율이 절대적으로 높다는 것을 의미하지는 않으며, 75℃

에서는 흡수와 탈거가 동시에 일어날 수 있는 온도 구간  
 으로 탈거 능력에 따라 농도에 대한 부하비 역전현상이

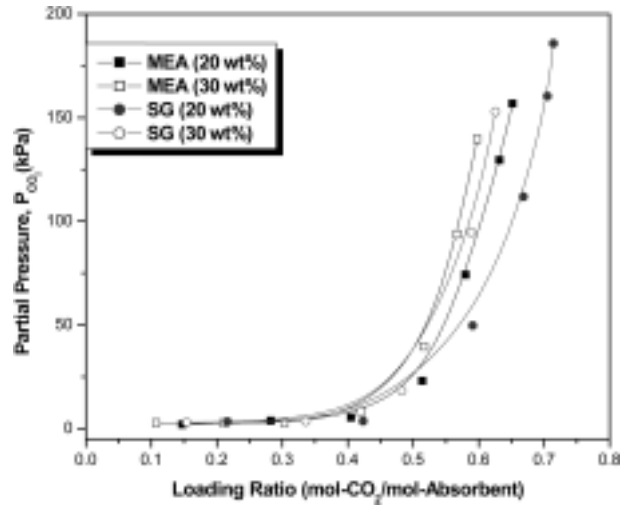


Fig. 5. Loading ratio of MEA and sodium glycinate at 35℃.

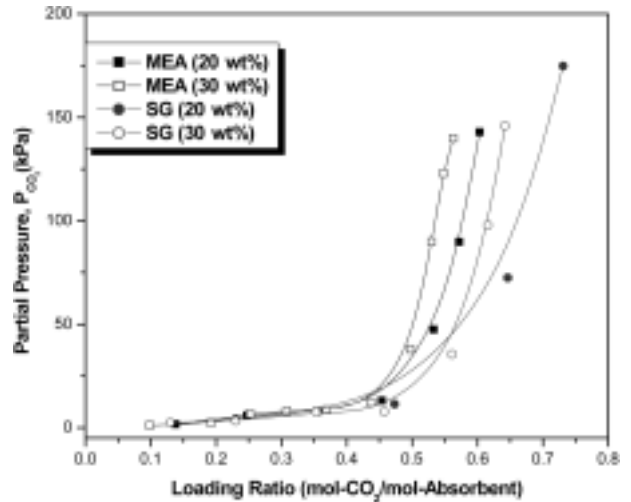


Fig. 6. Loading ratio of MEA and sodium glycinate at 50℃.

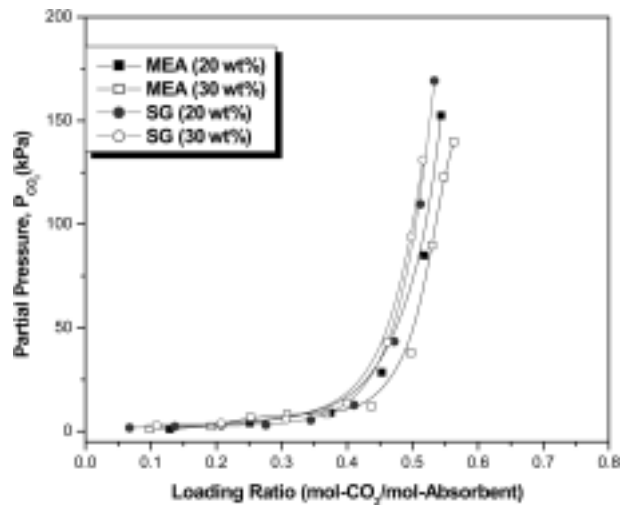


Fig. 7. Loading ratio of MEA and sodium glycinate at 75℃.

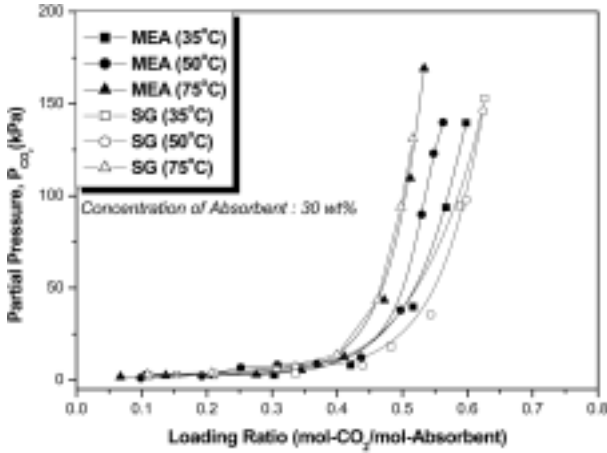


Fig. 8. Loading ratio of MEA and sodium glycinate at various temperature.

일어난 것으로 판단된다. 또한 위의 실험결과, 동일농도에서 글리신나트륨의 이산화탄소 부하비가 MEA보다 높게 나타났는데, 이는 글리신나트륨의 이산화탄소 흡수 능력(capacity)이 좋을 것으로 예측할 수 있게 하였다. 또한, 전체 실험범위에서 모든 온도에 대해 글리신나트륨의 부하비가 MEA의 부하비 보다 높은 것으로 나타나고 있다. 흡수제 농도 30 wt% 실험에서는 35°C의 경우 분압 20 kPa 이후 글리신나트륨의 부하비가 커지며, 50°C 실험의 경우 MEA와 비슷한 부하비를 보이다가 고압에서 MEA보다 부하비가 높게 나타났다. 또한, Fig. 5와 6을 통해 나타난 글리신나트륨의 35°C와 50°C에서의 이산화탄소에 대한 부하비를 비교하면 두 조건에서 이산화탄소에 대한 부하비가 거의 동일하게 나타나 실제 공정에서 흡수탑의 운전온도 선택에 좀 더 유연하게 대처 할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 7에 보이는 것처럼 75°C 실험에서는, 글리신나트륨과 MEA의 부하비는 큰 차이가 없이 비슷한 형태를 나타내었다.

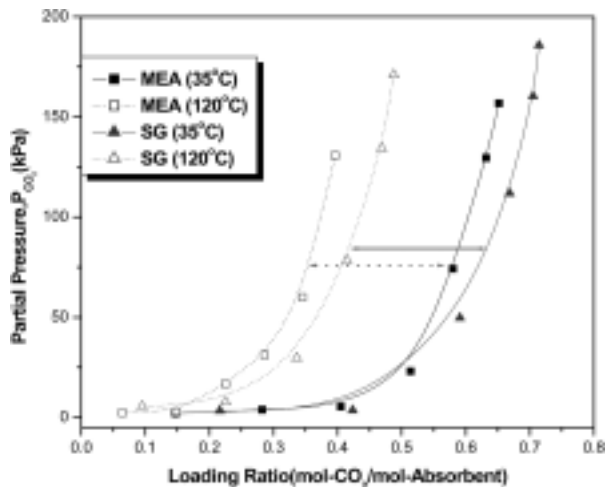


Fig. 9. Loading ratio of MEA and sodium glycinate at 35°C and 120°C.

이러한 저온 흡수영역에서의 흡수평형 실험을 바탕으로 흡수제 농도 20 wt%에서의 탈거영역(120°C) 흡수평형 실험을 수행하였다. Fig. 9에 보이는 바와 같이, 35~120°C의 부하비 차이는 글리신나트륨과 MEA가 비슷하게 나타났다. 부하비 차이가 비슷한 두 흡수제의 경우, 흡수영역에서의 부하비가 큰 글리신나트륨의 이산화탄소 흡수 성능이 MEA보다 우수할 것으로 예상되어 파일럿플랜트 실험을 수행하게 되었다.

4.2. 파일럿플랜트 실험

파일럿플랜트 실험에서는 기-액 흡수평형 실험의 결과를 바탕으로 20 wt%의 글리신나트륨 수용액 흡수제를 사용하여 흡수제의 순환유량 변화 및 재비기(reboiler) 온도 변화에 따른 이산화탄소 제거율 변화를 확인하였다. 글리신나트륨 흡수제의 순환유량 실험은 파일럿플랜트에 유입되는 배가스의 유량을 설계치인 574 Nm<sup>3</sup>/hr, 유입 배가스 온도 약 40°C, 탈거탑 후단 압력 0.48 Kg/cm<sup>2</sup>, 재비기 운전온도 114°C의 조건에서 실시하였으며, 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 글리신나트륨 수용액은 흡수제 유량 2.0 Nm<sup>3</sup>/hr에서 이산화탄소 제거율 약 62%로 가장 좋은 제거율을 나타내었다. MEA의 경우, 흡수제 순환유량 2.0 Nm<sup>3</sup>/hr에서 80% 이상, 2.5 Nm<sup>3</sup>/hr에서 95% 이상의 제거율을 보인 것과 비교해 보면 동일 유량에서 글리신나트륨의 이산화탄소 제거율은 MEA에 비해 18~25% 하락한 것으로 나타났다.<sup>16)</sup> 또한, 앞서 언급된 MEA의 경우, 흡수제의 순환유량이 증가함에 따라 이산화탄소 제거율이 증가하여 목표 제거율인 90%를 초과함에도 글리신나트륨 수용액은 이산화탄소 제거율의 증감이 크게 나타나지 않았다. 이는 액기비(liquid gas ratio) 측면에서 흡수제 순환유량의 증가는 액기비를 크게 해주기 때문에 일반적으로 제거율이 상승 또는 상승 후 유지될 것으로 생각할 수 있으나, 연속공정 측면에서 볼 때 액기비의 증가는 탈거를 위해 재비기에 머물게 되는 흡수제의 체류시간 감소를 초래하게 되어 제거율의 하락을 가져올 수도 있다. 이때 탈거속도가 상대적으로 빠른 MEA의 경우 액기비를 크게 해주어도 영향이 미미 할 수 있으나, 글리신나트륨 수용액의 경우 MEA에 비해 이산화탄소 흡수능은 큰 반면 탈거반응의 속도가 늦기 때문에 흡수제의 순환유량을 높였음에도 불구하고 이산화탄소 제거율은 하락한 것으로 판단된다.

한편, 실험에 사용된 파일럿플랜트에 유입되는 배가스의 유량을 설계 기준치(574 Nm<sup>3</sup>/hr) 보다 10% 정도 증가 또는 감소시켜도 이산화탄소 제거율의 변화는 거의 나타나지 않았다.

Table 2. CO<sub>2</sub> removal efficiency depending on sodium glycinate flow rate

Absorbent Flow	1.5 m <sup>3</sup> /hr	2.0 m <sup>3</sup> /hr	2.5 m <sup>3</sup> /hr	3.0 m <sup>3</sup> /hr	3.5 m <sup>3</sup> /hr
CO <sub>2</sub> Removal Efficiency	48.33%	61.40%	43.98%	48.58%	53.04%

**Table 3.** CO<sub>2</sub> removal efficiency depending on reboiler temperature

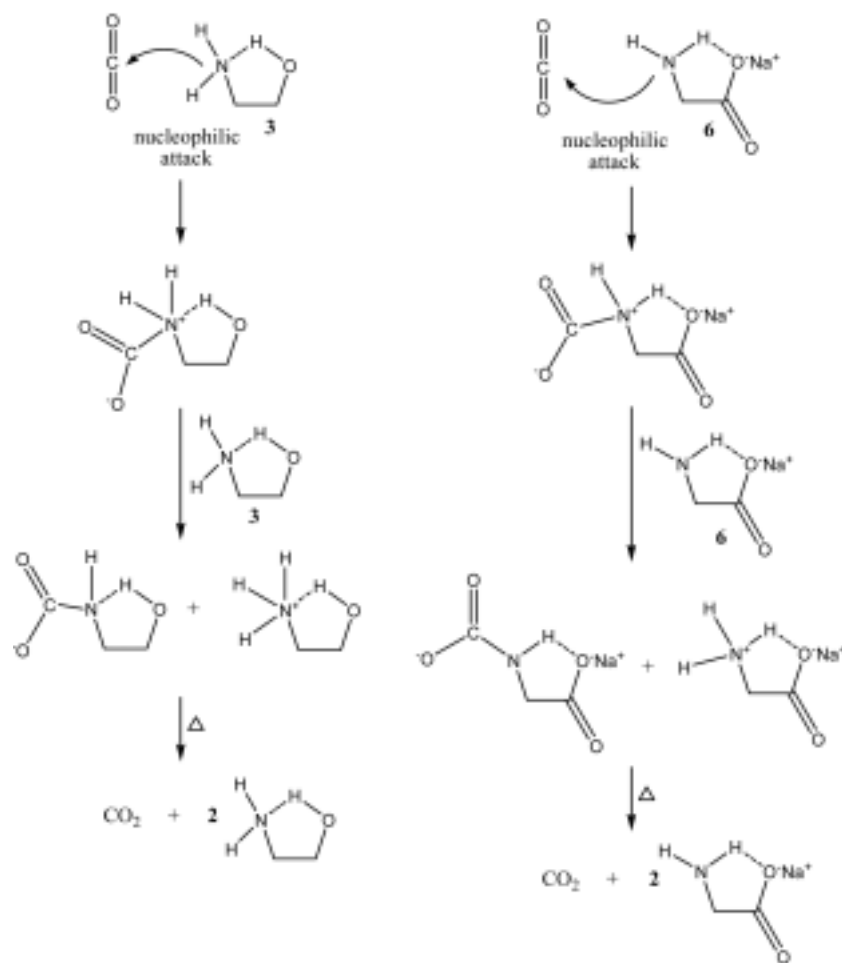
Reboiler Temp.	108 °C	110 °C	112 °C	114 °C	116 °C	117 °C	118 °C
CO <sub>2</sub> Removal Efficiency	19.11%	26.88%	43.61%	48.58%	49.64%	47.39%	47.14%

이산화탄소의 제거율은 흡수제와 이산화탄소의 반응온도에 큰 영향을 받는데, 흡수제와 이산화탄소의 반응은 발열반응이므로 흡수탑에서 흡수제와 배가스의 유입온도가 낮을수록 반응이 잘 일어나게 된다. 또한, 탈거탑에서 이산화탄소와 흡수제의 분리는 재비기의 가열에 의해 이루어지므로 흡수제의 온도가 높을수록 유리하게 된다. 즉, 재비기를 통해 재생된 흡수제가 다시 흡수탑으로 공급되어 이산화탄소와 반응하기 위해서는 상대적으로 낮은 온도가 유리하게 된다. 따라서 공정전체에 소요되는 에너지의 대부분이 재비기의 운전에 기인하는 것을 고려할 때 설비를 가장 경제적으로 운영하기 위해서는 재비기의 최적 운전온도는 흡수제와 이산화탄소의 분리기능을 저하시키지 않는 범위 내에서 가장 낮은 온도가 되어야 한다. 파일럿플랜트의 재비기 온도변화 실험은 흡수제 순환유량 3.0

Nm<sup>3</sup>/hr, 배기가스 유입유량 574 Nm<sup>3</sup>/hr, 탈거탑 후단압력 0.48 Kg/cm<sup>2</sup>의 조건에서 재비기 운전온도 변화에 따른 이산화탄소 제거율 변화를 살펴보았다. Table 3에서 보는 바와 같이 재비기 온도 116°C에서 가장 높은 제거율을 나타냈으나, 114°C 이상에서는 이산화탄소의 제거율이 큰 변화를 보이지는 않았다. 이러한 현상은 재비기의 운전 온도를 결정할 수 있는 요인이 되며, 따라서 글리신나트륨 수용액의 최적 재비기 운전온도는 114°C 내외가 될 것으로 판단되었다. 비교 대상 흡수제인 MEA의 경우, 재비기 운전온도 109°C와 113°C에서 각각 60% 이상 및 95% 이상의 이산화탄소 제거율을 나타내었다.<sup>16)</sup> 그러므로, 글리신나트륨 수용액의 경우, MEA를 사용하였을 경우와 동일한 이산화탄소 제거율을 얻기 위해서는 5°C 이상의 재비기 운전 온도 상승을 가져오게 된다.

4.3. 탈거메커니즘 해석

글리신나트륨의 경우 MEA보다 이산화탄소 제거율이 낮게 나타나는 것은 글리신나트륨의 이산화탄소에 대한 큰 흡수능에도 불구하고 Fig. 10에 나타난 것처럼 글리신나트륨이 가지고 있는 고유의 입체구조에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 글리신나트륨의 경우 분자내에 존재



**Fig. 10.** Absorption and stripping mechanism of MEA 3 and sodium glycinate 6.

하는 카르복실기의 전자흡인효과(electron-withdrawing effect)에 의하여 질소원자 상에 존재하는 전자들이 카르복실기 쪽으로 움직이게 된다. 따라서, 질소원자의 이산화탄소에 대한 친핵성이 감소하게 되어 이산화탄소와의 반응속도가 느려지게 되므로 흡수되는 이산화탄소의 절대량은 MEA에 비하여 적게 된다. 또한, 글리신나트륨과 이산화탄소의 탈거과정에서는 나트륨 이온과 짝을 이루는 카르복실기의 O기와 아미노기의 수소원자 사이에 수소결합이 형성되게 되므로 또 다른 한 분자의 글리신나트륨에 의하여 첫 번째 글리신나트륨의 탈수소화반응(deprotonation)이 일어나는 속도가 느려지게 된다. 즉, 첫 번째 글리신나트륨의 O기와 수소원자 사이에 형성되는 수소결합이 탈수소화반응이 일어날 확률을 감소시킨다고 할 수 있다. 반면, MEA의 경우 분자내에 카르복실기와 같은 전자흡인기(electron-withdrawing group)가 존재하지 않아 글리신나트륨처럼 이산화탄소와의 반응속도 감소가 없을 뿐만 아니라, 분자내 수소결합도 글리신나트륨과는 달리 질소원자와 알코올기의 수소원자 사이에 일어나는 것으로 알려져 있어,<sup>19)</sup> 탈수소화반응이 상대적으로 신속하고 쉽게 진행되어 결국 이산화탄소 제거율이 글리신나트륨 보다 높게 나타나는 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서 사용된 글리신나트륨 뿐만 아니라 아미노산염 형태의 흡수제 후보물질은 분자내에 카르복실기를 보유하고 있으므로 이산화탄소 탈거과정에서 탈수소화반응이 일어날 확률이 적어 이산화탄소 제거율을 대폭 향상시키기는 어려울 것으로 판단된다. 하지만, 글리신나트륨과 같은 아미노산염 계열 흡수제는 이산화탄소 흡수능이 MEA처럼 입체장애가 없는 일반적인 1차 알칸올 아민 보다 크기 때문에 흡수-막분리 혼성공정에서도 활용이 기대된다고 할 수 있다. 한편, 본 논문에서는 탈거메커니즘을 단지 분자 구조만을 가지고 설명하였으나, 중간 생성물에 대한 분석값과 각 반응 단계에서의 반응속도 등과 같은 분석자료를 바탕으로 한 보다 합리적인 해석이 판단되어 현재 관련 연구를 진행 중에 있다.

## 5. 결론

이산화탄소 분리회수를 위한 흡수제로서 우리나라 최초로 아미노산염 계열 흡수제의 기-액 흡수평형 실험 및 발전소 실 배가스를 이용한 이산화탄소 분리회수 파일럿플랜트 적용실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 흡수제 농도 20 wt%와 30 wt%의 흡수제와 이산화탄소의 흡수평형 실험에서, 글리신나트륨과 MEA 모두 35°C > 50°C > 75°C의 순서로 부하비가 나타났다. 이는 흡수제와 이산화탄소의 반응이 저온에서 잘 이루어짐을 나타내며, 흡수조건인 저온(35°C, 50°C) 조건에서 글리신나트륨의 부하비가 MEA보다 높게 나타나 흡수조건에서 글리신나트륨의 이산화탄소 흡수성능은 MEA보다 우수

함을 알 수 있다.

2) 흡수제 농도 20 wt%의 35~120°C 실험 결과, 120°C에서 글리신나트륨의 부하비가 높았지만 부하비 차이는 글리신나트륨과 MEA가 거의 유사한 것으로 나타났다. 하지만, 글리신나트륨의 경우 저온(35°C)에서 이산화탄소 부하비가 높음에도 불구하고 고온(120°C)에서의 부하비가 높게 나타나 이산화탄소의 탈거공정에 많은 에너지가 소모될 것으로 판단된다.

3) 파일럿플랜트 실험 결과, 흡수제 순환유량에 따른 글리신나트륨의 이산화탄소 제거율은 최고 62%로 나타났다. 기-액 흡수평형 실험과 파일럿플랜트 실험을 종합해보면, 글리신나트륨의 흡수조건에서의 기-액 흡수평형 실험결과가 MEA보다 좋음에도 불구하고 파일럿플랜트 실험에서는 동일한 결과를 얻지 못한 것은 흡수제의 흡수성능은 흡수조건에서보다 탈거조건에 더 크게 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다.

4) 카르복실기의 O- 와 아미노기의 수소원자 사이에 일어나는 분자내 수소결합과 흡수조건에서의 우수한 흡수능으로 인하여 본 연구에서 사용된 글리신나트륨 나아가 아미노산염 계열 흡수제는 흡수공정 뿐만 아니라 흡수-막분리 혼성공정에도 유용하게 활용될 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 산업자원부 전력기반조성사업센터의 전력산업연구개발사업(R-2006-0-158-01)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. IEA, "Energy technology perspectives-scenarios & strategies to 2050," IEA Publication(2006).
2. Seo, H. J., Yu, E. Y., "Carbon nanotubes resulted from the carbon dioxide reforming by catalytic pyrolysis to reduce the greenhouse gas," *Environ. Eng. Res.*, 7(4), 247~252(2002).
3. Chakma, A. and Tontiwachwuthikul, P., "Designer solvents for energy efficient CO<sub>2</sub> separation from flue gas streams," *Greenhouse Gas Control Technologies*, 35~42 (1999).
4. NEDO, "地球温暖化対策技術開発に関する調査," NEDO 平成13年 調査報告書(2002).
5. Notz, R., Asprion, N., Clausen, I., and Hasse, H., "Selection and pilot plant tests of new absorbents for post-combustion carbon dioxide capture," *Chemical Engineering Research and Design*, 85(A4), 510~515(2007).
6. 오광중, 이상섭, 최원준, 이재정, 손병현, "MEA/AMP 혼합 흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수 및 재생 특성," *대한환경공학회지*, 25(5), 609~615(2003) and references cited therein.



7. 김미숙, 최원준, 서종범, 조기철, 김수곤, 오광중, "AMP+ AEPD와 AMP+TIPA 수용액을 이용한 이산화탄소의 흡수 및 재생," 한국대기환경학회지, **23**(5), 539~546(2007) and references cited therein.
8. Chauhan, R. K., Yoon, S. J., Lee, H., Yoon, J. H., Shim, J. G., Song, G. C., and Eum, H. M., "Solubilities of carbon dioxide in aqueous solutions of triisopropanolamine," *Fluid Phase Equilibria*, **208**, 239~245(2003).
9. Park, J. Y., Yoon, S. J., Lee, H., Yoon, J. H., Shim, J. G., Lee, J. K., Min, B. Y., Eum, H. M., and Kang, M. C., "Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol," *Fluid Phase Equilibria*, **202**, 359~366(2002).
10. Rho, S. W., Yoo, K. P., Lee, J. S., Nam, S. C., Son, J. E., and Min, B. M., "Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous methyldiethanolamine solutions," *J. Chem. Eng. Data*, **42**(6), 1161~1164(1997).
11. 심재구, 김준한, 송광철, 엄희문, "CO<sub>2</sub> 저감기술 개발연구(최종보고서)," 한전전력연구원(2003).
12. van Holst, J., Politiek, P. P., Niederer, J. P. M., and Versteeg, G. F., "CO<sub>2</sub> capture from flue gas using amino acid salt solutions," in *8th Greenhouse Gas Control Technology*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Trondheim, No. 36(2006) and references cited therein.
13. Kumar, P. S., Hogendoorn, J. A., and Versteeg, G. F., "Kinetics of the reaction of CO<sub>2</sub> with aqueous potassium salt of taurine and glycine," *AIChE J.*, **49**(1), 203~213(2003) and references cited therein.
14. Astarita, G., Savage, D. W., and Bisio, A., "Gas treating with chemical solvents," John Wiley & Sons(1992).
15. Sartori, G. and Savage, D. W., "Sterically hindered amines for CO<sub>2</sub> removal from gases," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**(2), 239~249(1983).
16. 심재구, 김준한, 장경룡, 엄희문, "Pilot Plant를 이용한 화력발전소 배기가스 중 CO<sub>2</sub>와 MEA의 흡수특성," 대한환경공학회지, **25**(12), 1557~1563(2003).
17. 엄희문, 류청걸, 장경룡, 심재구, 김준한, "화력발전 CO<sub>2</sub> 배가스의 고효율 흡수제 개발 및 대용량 Pilot Plant 적용공정 개발(최종보고서)," 한전전력연구원(2006).
18. Danckwerts, P. V., "The Reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamine," *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 443(1979).
19. da Silva, E. F., Kuznetsova, T., Kvamme, B., and Merz K. M. Jr., "Molecular dynamics study of ethanolamine as a pure liquid and in aqueous solution," *J. Phys. Chem. B.*, **111**(14), 3695~3703(2007).