

알칼리금속을 함침시킨 아미노산 염 수용액의 이산화탄소 흡수특성 연구

임윤희 · 조영민[†] · 박준석^{*,†}

경희대학교 환경응용과학과 환경연구센터, *강원대학교 환경공학과
(2011년 8월 1일 접수, 2011년 8월 18일 심사, 2011년 9월 1일 채택)

CO₂ Absorption by Alkali-modified Amino Acid Salts

Yun-Hui Lim, Young-Min Jo[†], and Joon-Seok Park^{*,†}

Department of Applied Environmental Science, Center for Environmental Studies, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea

^{*}Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-711, Korea

(Received August 1, 2011; Revised August 18, 2011; Accepted September 1, 2011)

본 연구는 이산화탄소 흡수성능을 향상시키기 위하여 아미노산에 알칼리금속을 함침시키는 것이다. 사용된 아미노산은 글리신이었으며, 알칼리성분 추가에 따라 pH가 11까지 증가하였다. 시험제조한 아미노산 염은 회분식과 연속식 흡수공정에서 이산화탄소의 포집능을 평가하였다. 치환된 금속종류에 따른 이산화탄소 흡수량은 Sodium Glycinate (Na-Gly) ≥ Lithium Glycinate (Li-Gly) > Potassium Glycinate (K-Gly) 순으로 나타났다. 흡수반응온도에 따른 CO₂ 흡수량 시험결과, 20 °C에서는 알칼리금속을 함침시킨 아미노산 염이 1차 아민보다 약간 낮은 흡수능을 보였으나, 연속식 흡수반응기에서는 10% CO₂ 흐름에 대하여 반응기 내부온도가 상승하면서(40 °C, 60 °C) 아미노산 염의 흡수량 증가폭이 아민에 비하여 상대적으로 크게 나타났다.

The present study attempted to impregnate alkali metals to amino acid in order to improve CO₂ absorption capacity. A used amino acid was glycine, of which pH increased up to about 11 with the addition of alkalies. CO₂ absorption capacity of amino acid salts was evaluated in a batch and a continuous process. The absorption capacity appeared in turns as; Sodium Glycinate ≥ Lithium Glycinate > Potassium Glycinate. Amino acid salts showed lower absolute capacity of CO₂ absorption than primary amine (Monoethanolamine) at 20 °C. In a continuous absorption with 10% CO₂ flow, the increasing the reaction temperature, the increasing rate of absorption for amino and was higher than that of amino absorbent.

Keywords: GHG, CO₂, amino acid, metal salt

1. 서 론

산업공정에서의 이산화탄소 제어기술은 연소 전 포집(pre-combustion), 연소 후 포집(post-combustion), 순산소 연소(oxyfuel)의 세 가지로 구분할 수 있다[1,2]. 이 가운데 연소 후 포집기술은 흡수법, 흡착법, 막분리법, 심냉법이 있으며, 현재 실용화에 가장 근접한 기술은 알칼리액 흡수법이고, 알칼리를 아민계열이 대표적인 흡수제로 개발되고 있다[3,4]. 알칼리아민은 분자구조 내에 하이드록실기(-OH)와 아미노기(-NH₂)를 동시에 가지고 있는 물질로서 수소가 치환된 수에 따라 1차, 2차, 그리고 3차 아민으로 분류된다. 1차 아민인 모노에탄올아민(monoethanolamine (MEA))은 강한 알칼리성을 유지함으로써 이산화탄소 분자와 빠르게 반응하며, 가격이 상대적으로 저렴한 장점이 있다. 그러나 이산화탄소와의 결합력이 높기 때문에 흡수제 재활용을 위한 재생에너지가 많이 요구되고, 부식성이 높으며, 흡수제의 열화도 심한 편이다[5,6]. 특히 열화현상은 흡수반응 공정이 진행되는 가운데 흡수제를 점진적으로 손상시킴으로써 단위 양에 따른 흡수능을 감소

시킨다. 또한 흡수액이 거품을 발생하거나 장치의 부식을 일으켜 공정 운전에 치명적인 문제점을 유발할 수 있다[7-9]. 따라서 알칼리아민의 이러한 단점을 보완하여 이산화탄소 포집공정의 경제성을 향상시킬 수 있는 새로운 흡수제로 아미노산 염에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다[10-12]. 아미노산 염 수용액은 알칼리아민과 물리화학적 성질이 비슷하여 산성가스인 이산화탄소나 황화수소를 선택적으로 제거하는 능력이 뛰어나며, 내열화성과 낮은 휘발도, 높은 표면장력 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 아미노산은 수용액상에서 산성을 띠는 카르복실기에 함유되어 있는 수소이온을 염기성의 아미노기에 제공하여 양자화되어 있기 때문에 이산화탄소와 직접적으로 반응할 수 없다[13].

따라서 본 연구에서는 20여 종의 아미노산 중 Glycine을 흡수제로 선택하였고, CO₂와의 반응을 촉진하기 위하여 세 종류의 알칼리 금속염(NaOH, LiOH, KOH)을 함침시켜 CO₂에 대한 흡수능을 비교, 분석하였다. 또한 MEA를 비교물질로 선정하여 금속염이 치환된 Glycine의 CO₂에 대한 각 반응온도에서의 최대 흡수능을 회분식 포집공정을 통해 평가하였고, 현장 적용성을 높이기 위해 연속식 반응공정을 구성하여 유입되는 가스의 농도 변화에 따른 포집량을 측정함으로써 아

[†] 교신저자(e-mail: ymjo@khu.ac.kr, wan5155@kangwon.ac.kr)

Table 1. Preparation Condition of Absorbents

Parameter	Application			
	Absorbent	Molecular formula	Molecular weight [g]	pH [Conc. 1.0 M]
Absorption solutions	MEA	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	61.1	11.5
	Glycine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	75.1	5.6
		NaOH	40	13.2
	Alkali metal hydroxides	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	49.2	11.7
		KOH	56.1	13.6
Concentration of absorbent	0.1, 0.5, 1.0 M			
Temperature of reaction	20, 40, 60 °C			

미노산 염 흡수제의 특성을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시료준비 및 물성분석

본 연구에 사용된 Glycine과 알칼리 금속염(NaOH, LiOH, KOH)은 국내 Dae Jung사의 시약급 제품을 사용하였고, 1차 아민(MEA)은 일본 Yakuri사에서 수입하였다. 흡수제는 100 mL를 기준으로 3차 증류수로 희석하여 시험농도(0.1, 0.5, 1.0 M)로 제조하였다. 특히 아미노산의 경우 앞서 서술한 바와 같이 카르복실기의 수소이온을 아미노기에 제공하여 양자화되어 있어서 CO_2 와 반응할 수 없기 때문에 등몰의 알칼리 금속염과 함께 3차 증류수에 용해시켜 흡수 수용액을 제조하였다. 제조된 흡수제는 알칼리 금속염의 종류에 따라 Na로 치환된 Glycine은 Sodium Glycinate (Na-Gly), Li로 치환된 Glycine의 경우 Lithium Glycinate (Li-Gly), 그리고 K로 치환된 Glycine은 Potassium Glycinate (K-Gly)로 명명하였다. 또한 세 종류의 알칼리 금속염을 단독 흡수제로 사용한 경우 NaOH 수용액은 Na-Me, LiOH 수용액은 Li-Me, 그리고 KOH 수용액은 K-Me로 명명하였다. Table 1은 실험에 사용된 흡수제의 종류와 기본 물성, 실험조건을 요약하였다.

세 종류의 알칼리 금속염과 이를 이용하여 치환된 Glycine의 CO_2 흡수 전후의 물성변화를 파악하기 위하여 SEM/EDX와 XRD 분석을 실시하였다. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy (SEM), SS-550)은 흡수제의 입자형상과 화학적 원소분석(Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), GENISIS)을 위하여 활용되었다. 또한 흡수 메커니즘을 규명하기 위하여 X-선 회절분석(X-ray Diffraction Analyzer, JP/D/M AX-2500H)을 실시함으로써 이산화탄소 분자와의 화학적 결합형태를 관찰하였다.

2.2. 실험방법

Figure 1(a)와 같이 회분식 기액흡수평형 시험장치를 구성하여 반응기 내부의 압력 변화량을 측정하고, CO_2 평형분압을 평가함으로써 각 흡수제의 최대 잠재적 흡수능을 평가하였다. 온도센서와 압력센서(Sensys, PTCHC184.5PCPA)를 장착하여 공급되는 가스온도를 측정하고, 반응기 내부의 온도는 히팅팬들이 연결된 온도조절기(TC 130D)를 이용하여 시험온도 조건으로 유지하였다. 시험용 이산화탄소는 순도 99.99%의 실린더 가스를 사용하였으며, 회분식 흡수반응기 내에서 흡수액과 원활하게 혼합될 수 있도록 마그네틱바를 이용하여 일정한 속도로 교반시켰다.

가스흡수 시험은 우선 회분식 공정을 통하여 흡수용량을 평가하였다. 진공펌프를 이용하여 반응기 내부의 잔존기체를 우선 제거한 후,

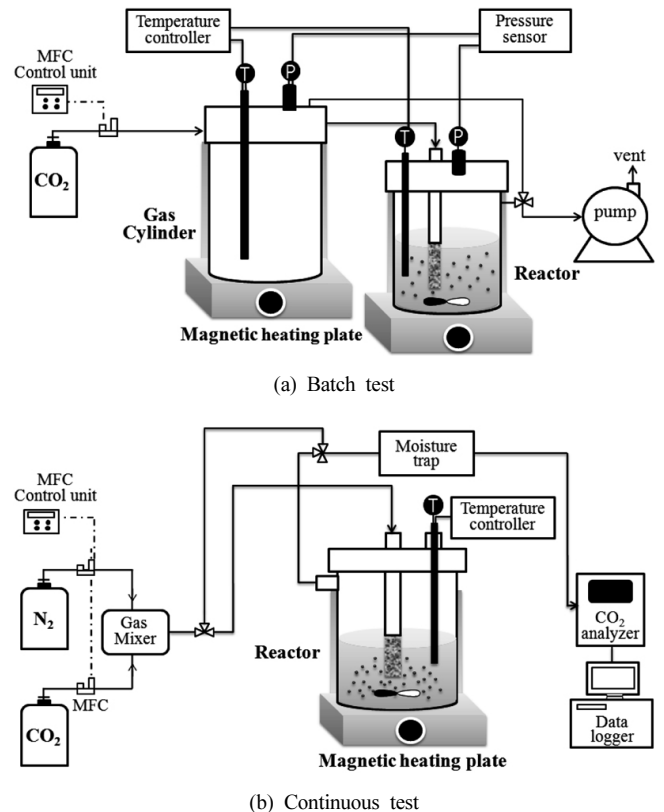


Figure 1. Schematic diagram of experimental set-up.

예열시킨 CO_2 가스를 반응기에 공급하였다. 유입된 CO_2 가 흡수제에 용해되면서 반응기 내부 압력이 일정하게 유지되면 평형에 도달한 것으로 판단하고, 이때의 CO_2 흡수량을 흡수제의 최대 흡수능으로 설정하였다[12,14].

한편, 연속흡수공정을 구성한 Figure 1(b)는 N_2 가스를 이용하여 CO_2 의 농도를 조절하였다. 균일한 농도분포를 얻기 위하여 공급가스를 스텐레스 혼합기를 통과 시켜 배열하였다. 유입유량은 MFC를 이용하여 200 mL/min으로 조절하였고, 유입·유출 가스흐름 내 CO_2 농도는 이산화탄소 분석기(Sensecube, KCD-HP)로 실시간 측정하면서 data logger에 의해 자동으로 저장하였다. 실험에 앞서 유입되는 가스의 초기 농도를 설정해주기 위해서 반응기로 연결되는 밸브를 닫은 상태에서 이산화탄소 분석기로 연결되는 밸브 쪽을 개방하여 초기 농도를 일정하게 유지한 다음 실험을 실시하였다. 또한 반응기 내 흡수액을 통과하여 유출되는 가스흐름 내 수분 및 증기압으로 인한 이산

Table 2. Elemental Composition of Aqueous Metal Salts after CO₂ Absorption

Sorbents after absorption of CO ₂		[wt %]				
		C	O	N	Na	K
Alkali metal hydroxide solutions	Na-Me	23.30	30.45	-	46.25	-
	Li-Me	33.81	66.19	-	-	-
	K-Me	22.96	21.21	-	-	49.84
Amino acid salt solutions	Na-Gly	44.72	23.93	8.65	22.70	-
	Li-Gly	48.68	37.07	14.25	-	-
	K-Gly	34.81	24.43	11.69	-	29.07

화탄소 분석기의 측정오류를 최소화하기 위하여 실리카 겔이 내장된 수분트랩을 배열하였다. CO₂ 농도는 현장 배가스에서 발견되는 고농도인 10%를 기준으로 흡수액 종류에 따라 흡수량을 산정하였다. 흡수제의 시험농도는 0.1, 0.5, 1.0 M로 선택하였고, 온도가 미치는 영향을 파악하기 위하여 공급되는 반응기 내부온도를 20, 40, 그리고 60 °C로 설정하였다. 그리고 실험의 오차범위를 최소화하기 위하여 회분식 공정의 경우 5회, 연속흡수공정의 경우 3회 반복하여 실험의 개연성을 높이고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 알칼리 금속염 수용액과 이를 함침시킨 아미노산 염의 기초물질을 고찰하였고, 회분식 포집공정과 연속식 반응기를 구성하여 가스상 CO₂ 흡수능을 비교·평가하였다.

3.1. 알칼리금속염 특성분석

아미노산 염과 1차 아민의 비교에 앞서 CO₂ 흡수에 관여하는 아미노기(-NH₂)를 유도하기 위한 기초물질인 알칼리 금속염의 종류와 흡수제의 성분에 따라 결정구조의 변화 및 흡수량의 차이를 분석하였다.

표준 아미노산은 일반적으로 카르복실기(-COOH)와 아미노기를 가진 화합물이다. 아미노산은 특성상 pH 6.0에서 카르복실기의 양성자(H⁺)를 잃고 카르복실산 이온(-COO⁻)이 되고, 아미노기는 양성자를 받아 암모늄이온(-NH₃⁺)형태로 존재하여, 산 또는 염기로 작용할 수 있는 양쪽성 성질을 가진 Zwitterion (dipolar ion)형태로 존재하게 된다[15,16]. 이와 같은 형태로 존재하는 아미노산 수용액은 앞서 설명한 바와 같이 아미노기가 카르복실기의 수소이온을 받아들여 CO₂와 반응할 수 없다. 그러나 알칼리 금속염을 첨가하면 pH 9 또는 10 정도로 증가하면서 암모늄이온이 양성자를 잃게 되고, 아미노기형태로 활성화된다. 본 연구에서는 세 종류의 알칼리 금속염을 선택하여 탄소와 수소로만 이루어진 가장 간단한 Group 1의 Glycine에 함침시킴으로써 이들의 CO₂ 흡수량과 흡수 메커니즘을 고찰하였다. 극성 아미노산에 해당되는 Glycine은 물에 대한 용해도가 높으며, 다양한 결사슬(Side chain)을 가진 아미노산에 비해 CO₂ 흡수가 빠르게 진행되는 것으로 알려져 있다[12].

Table 2에 요약한 EDX 분석에 따르면 알칼리 금속염 수용액으로 CO₂를 흡수한 결과 탄소 성분이 생성된 것을 확인할 수 있었다. Li-Me와 Li-Gly의 경우 기기 특성상 경증량 원소(Li)의 분석이 불가능하여 C와 O성분만 분석하였다. 반면에 Na와 K를 함침시킨 시료들에서는 각각의 원소가 발견됨으로써 목표했던 알칼리성분의 함침이 원활히 이루어졌음을 확인하였다.

Table 3은 회분식 흡수공정에서 1.0 M의 알칼리 금속염(Na-Me,

Table 3. Absorption Capacity of CO₂ in Alkaline Aqueous Solutions

Alkaline aqueous solutions	Absorption capacity [mole-CO ₂ /mole-absorbent]	
Alkali metal hydroxide solutions	Na-Me	1.00
	Li-Me	0.98
	K-Me	0.84
Amino acid solutions	Na-Gly	0.79
	Li-Gly	0.77
	K-Gly	0.70

Li-Me, K-Me) 수용액과 아미노산염(Na-Gly, Li-Gly, K-Gly) 흡수제가 포집할 수 있는 CO₂ 가스의 최대량을 나타낸 것이다. 각각의 알칼리 금속염 수용액과 알칼리 금속염이 치환된 Glycine 흡수제의 CO₂ 흡수량을 비교한 결과, 알칼리 금속염 수용액이 상대적으로 높은 흡수능을 보여주었다. 또한 금속염이 치환된 Glycine의 경우도 알칼리 금속염의 결과와 동일하게 Na-Gly ≥ Li-Gly > K-Gly 순으로 흡수능의 크기가 나타났다.

흡수제를 이용한 산성가스의 제거는 일종의 산-염기 반응으로 볼 수 있다. 준비된 1.0 M의 알칼리 금속염 수용액의 pH는 Table 1에 제시한 바와 같이 모두 pH 11 이상의 강염기성을 띤다. 이러한 강염기성의 알칼리 금속염을 이용하여 아미노산을 활성화시킨 결과, NaOH가 치환된 Glycine (Na-Gly)은 pH 11.7, LiOH로 치환된 Glycine (Li-Gly)의 경우 pH 11.4, 그리고 KOH로 치환된 Glycine (K-Gly)은 pH 11.2를 나타냈다. 즉, pH 5.6을 띠는 Glycine 수용액보다는 염기도가 증가하였으나 알칼리 금속염 자체 수용액보다는 낮은 pH의 수용액을 형성하기 때문에 CO₂에 대하여 상대적으로 흡수용량이 낮을 것으로 판단된다. 그러나 알칼리 금속염 수용액은 우수한 흡수능을 지니고 있지만, CO₂를 흡수하면서 Na₂CO₃, Li₂CO₃, K₂CO₃와 같은 결정형 강알칼리 염을 생성하기 때문에 재생과정에서 또 다른 입자상 염을 발생시킬 수 있다[2,17]. 따라서 흡수와 재생이 연속적으로 이루어지는 CO₂ 포집공정에 적용하기에는 무리가 있다. 이와 같은 알칼리염의 생성을 확인하기 위하여 CO₂가 포화 흡수된 수용액을 상온에서 건조시킨 후 SEM과 XRD 분석을 실시하였다. Figure 2는 CO₂가 포화 흡수된 흡수액을 상온에서 건조시켜 흡수제의 이미지를 확대한 것으로서 알칼리 금속염 종류에 따라 다양한 형상을 나타내는 것을 볼 수 있다. (a)의 Na-Me는 긴 막대형태의 판형 형상을 보였으며, (b)의 Li-Me는 끝이 뾰족한 형태의 형상, 그리고 (c)의 K-Me는 불규칙한 형태로 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 CO₂와의 반응으로 생성된 입자의 결정구조를 확인하기 위한 XRD분석 결과이다. 알칼리염 수용액이 NaOH (a)와 KOH (c)의 경우 일부만 염으로 전환되는 반면, LiOH (b)는 CO₂의 흡수로 인해 Li₂CO₃의 결정형 염 형태로 모두 전환된 것을 확인할 수 있었다. 이는 Li-Me의 경우 1.0 M의 농도에서 CO₂를 포화 흡수함으로써 모두 Li₂CO₃와 같은 결정형 염이 발생한 것이다. Na-Me는 기존의 NaOH 형상과 일부 Na₂CO₃ 형태의 결정형 염, 그리고 과량의 산소를 함유한 Na₂CO₃ 물질을 생성시키는 것을 확인할 수 있었다. K-Me의 경우도 일부 K₂CO₃의 결정형 염과 함께 KHCO₃와 KHC₂O₄가 생성되었다. 즉, Li-Me는 1.0 M의 농도에서 CO₂가 포화 흡수되는 반면, Na-Me와 K-Me의 경우는 흡수제의 농도를 더 진하게 하면 Na₂CO₃와 K₂CO₃와 같은 결정형 염이 생성될 것으로 추정된다.

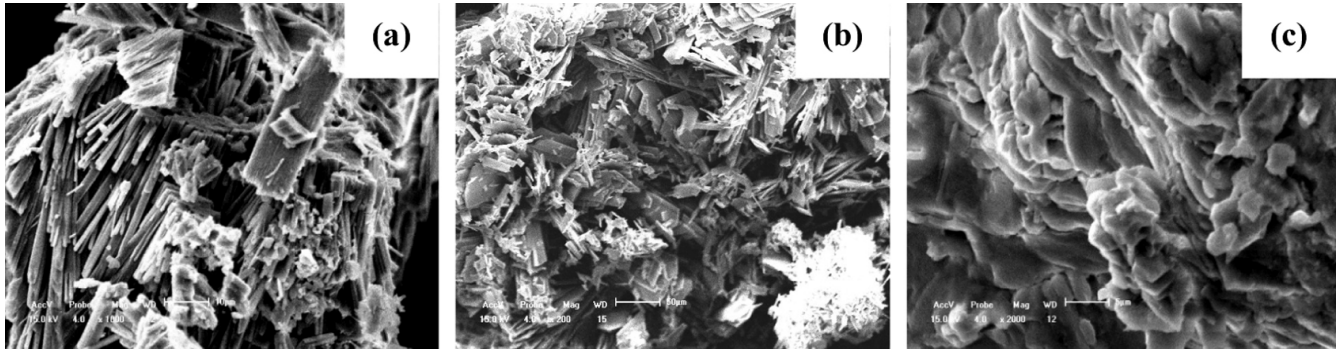


Figure 2. SEM micrographs of absorbents after CO₂ absorption [(a) Na-Me+CO₂, (b) Li-Me+CO₂, (c) K-Me+CO₂].

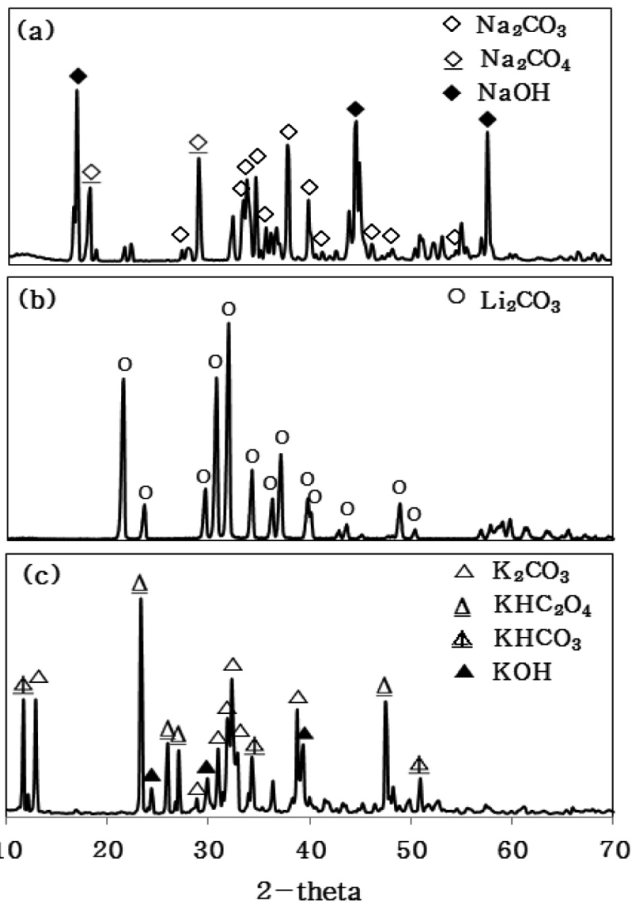
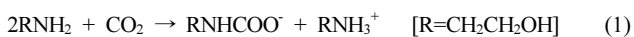


Figure 3. XRD patterns of absorbents after CO₂ absorption [(a) Na-Me+CO₂, (b) Li-Me+CO₂, (c) K-Me+CO₂].

3.2. 회분식 공정에서의 흡수능 평가

산성가스 흡수제로 가장 우수하며 널리 이용되고 있는 1차 아민인 모노에틸아민(MEA)을 비교 대상으로 선정하여 본 연구에서 시험 제조한 아미노산 염과의 CO₂에 대한 흡수능을 비교하였다. MEA 수용액이 CO₂를 흡수할 때, 가능한 반응식은 다음 식 (1)과 같다[18].



즉, 아민 속의 아미노기(-NH₂)가 직접 CO₂와 반응하여 알킬 carbamate (-RNHCOO)를 생성하면서 CO₂를 고정한다. 그러나 아미노산

Table 4. Change in pH with CO₂ Absorption

	Reaction temp. (°C)	pH values	
		Before	After
MEA	20	11.48	7.49
	40	11.18	7.78
	60	10.94	7.94
Na-Gly	20	11.71	7.76
	40	11.15	7.83
	60	10.92	8.03

수용액은 CO₂와 직접적인 화학반응을 유도할 수 없다. 식 (2)와 같이 양쪽성을 띠는 Glycine에 알칼리 금속염(MOH)을 등몰로 함유시킴으로써 짝염기 형태의 카르복실기가 Na⁺를 비롯한 금속이온으로 치환되고, OH⁻가 짝산형태의 암모늄이온에서 양성자를 빼앗아 물이 생성되고, 탈수소화 됨으로써 활성 아미노기로 변환된다[19]. 이후 MEA에 의한 CO₂ 흡수메커니즘과 동일하게 다음 식 (3)과 같이 활성화된 아미노기가 CO₂와 반응하여 carbamate와 아미노산 이온(RNH₃⁺)을 생성하게 된다[11,20].

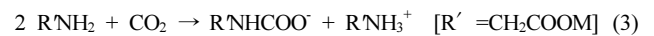
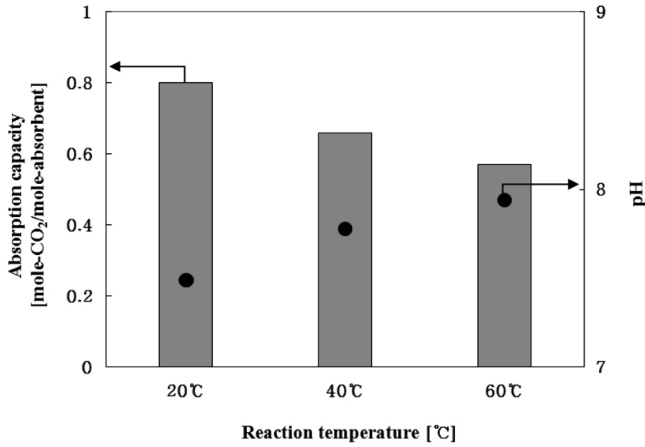
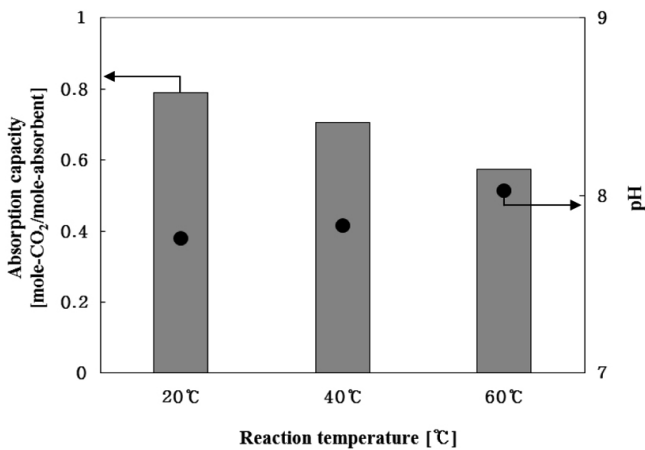


Figure 4와 Table 4는 1.0 M의 MEA 수용액과 금속염이 치환된 Glycine 수용액 가운데 가장 우수한 흡수능을 나타냈던 Na-Gly 수용액에 있어서 온도의 영향을 고찰한 결과이다. MEA의 경우 Table 1에서 지적하였듯이 초기 pH 11.5에서 CO₂가 흡수됨에 따라 최대 pH 7.5로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 상온인 20 °C에서 최대 0.80 mole-CO₂/mole-MEA의 흡수량을 보여주었고, 반응온도가 증가함에 따라 흡수할 수 있는 CO₂의 양이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 즉, 40 °C에서는 0.66 mole의 CO₂를 흡수하여 17.6%의 감소율을, 60 °C에서는 28.8%가 감소하여 0.57 mole의 CO₂를 흡수하였다. Na-Gly에 있어서도 상온에서 최대 0.79 mole-CO₂/mole-Na-Gly의 흡수량을 보여주었고, MEA의 결과와 같이 반응온도가 증가할수록 CO₂ 흡수량이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 즉, 반응온도 조건이 40 °C에서는 0.71 mole의 CO₂를 흡수하여 10.6%의 감소율을, 60 °C에서는 27.1%까지 감소하여 0.58 mole의 CO₂ 흡수량을 보여주었다. pH는 20 °C에서 초기에 11.7이었지만 CO₂가 흡수되면서 pH 8까지 낮아지는 것을



(a)



(b)

Figure 4. Effect of temperature on absorption capacity and pH in a batch test [(a) MEA+CO₂, (b) Na-Gly+CO₂].

확인할 수 있었다. MEA와 시험제조한 Na-Gly 흡수제 모두 pH 11 이상의 강한 염기성을 띠고, 약한 산성인 CO₂ 가스가 용해되면서 염기도가 떨어지는 것을 알 수 있다. 반응온도 증가에 따른 절대 흡수량 감소는 Table 4에서 조사한 바와 같이 온도상승으로 흡수제 자체의 알칼리도가 감소하였기 때문이다[1,20]. 이는 화학흡수에 있어서 흡수의 구동력이 되는 흡수제 계면의 농도저하에 의해 20 °C에서 보다 흡수제의 pH가 낮아지고, 따라서 용해될 수 있는 CO₂의 절대량이 감소한 것으로 판단된다[21]. 또한 CO₂는 수용액의 온도가 높아질수록 용해도가 낮아지므로, 본 결과에서와 같이 높은 온도의 수용액에서 용해 가능한 CO₂의 양이 감소하여 궁극적인 흡수량도 감소하였다.

한편 MEA와 Na-Gly의 이산화탄소 분자와의 반응은 식 (1)과 식 (3)에서와 같이 단위 몰당 흡수 가능한 CO₂의 화학양론적 몰수가 0.5를 넘지 못하지만, 두 종류의 흡수제 모두 0.5 이상의 흡수능을 보여주었다. 이는 회분식 공정에서 CO₂가 높은 압력으로 주입됨에 따라 초기 CO₂와의 반응으로 생성된 carbamate 작용기가 높은 압력에서 가수분해되면서 자유아민을 일부 형성시키고, 이러한 자유아민이 CO₂와 추가적으로 반응하여 최대 흡수능이 0.5를 넘어선 것으로 판단된다. 즉, 2몰의 흡수제와 1몰의 CO₂가 반응하여 생성된 carbamate와 아민(또는 이미노산)이온(R(R')NH₃⁺), 그리고 물이 반응하여 식 (4)와 같이 수용액 상에서 bicarbonate (-R(R')NH₃⁺HCO₃⁻)와 free amine (-NH₂)을 생성

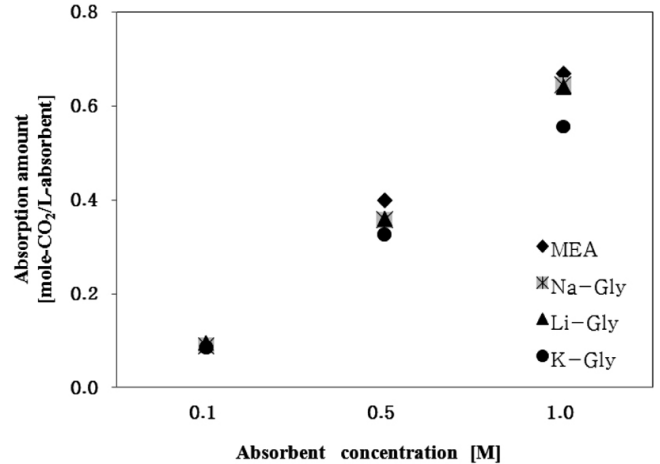


Figure 5. Absorption amount of CO₂ in a continuous flow reactor [inlet CO₂ level : 10%, reaction temp. : 20 °C].

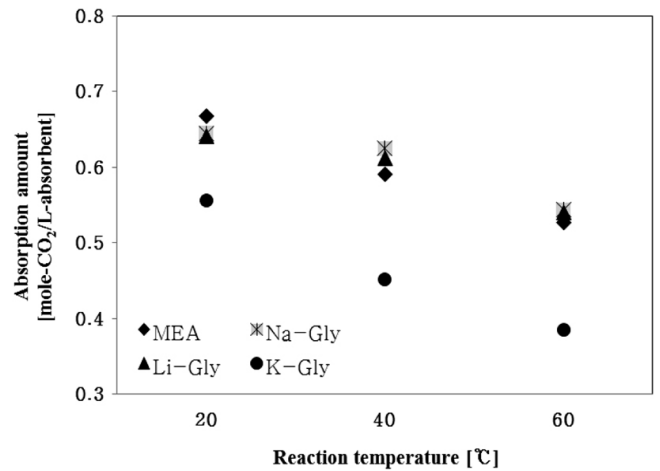
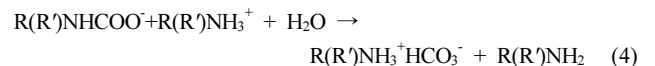


Figure 6. Effect of temperature in 1.0 M absorbents in a continuous flow reactor [inlet CO₂ level : 10%].

하게 되고, 이중 자유아민이 부가적으로 CO₂를 보다 많이 흡수하게 된다[18].



3.3. 연속식 흡수공정

회분식 시험결과 MEA와 비교하여 금속염이 치환된 Glycine 수용액도 비교적 높은 흡수능을 보여주었는바, 현장적용의 가능성을 확인하기 위하여 연속 흡수공정에서의 흡수능을 관찰하였다.

Figure 5는 서로 다른 농도의 수용액 상에서 흡수되는 CO₂ 양을 측정된 결과이다. 전반적으로 낮은 농도인 0.1 M에서는 흡수제의 종류에 상관없이 0.1 mole-CO₂/L-absorbent 이하의 낮은 흡수량을 보여주었고, 높은 농도의 흡수액에서는 보다 많은 양의 CO₂가 흡수되는 것을 보여주었다. 흡수액 농도 0.5 M에서는 MEA의 경우 0.40 mole-CO₂/L-MEA의 흡수량을 보여주었고, Na와 Li로 치환된 Glycine은 0.36 mole-CO₂/L-absorbent, K-Gly는 0.36 mole-CO₂/L-absorbent를 흡수하였다. 흡수액 농도 1.0 M에서의 각 흡수제에 대한 CO₂ 흡수량은 0.67

mole-CO₂/L-MEA, 0.65 mole-CO₂/L-Na-Gly, 0.64 mole-CO₂/L-Li-Gly, 그리고 0.56 mole-CO₂/L-K-Gly의 흡수량을 보여주었다. 즉, 흡수제별 최대 흡수능을 알아보기 위한 회분식 시험결과와 같이 알칼리 금속염 중 Na로 치환된 Glycine이 가장 우수한 흡수량을 보여주었다. 다만, 절대 흡수량에 있어서 회분식은 최대 0.79 mole의 CO₂ 흡수능을 보여주었던 반면, 연속식 흡수공정에 대하여는 0.65 mole로서 회분식의 약 82.3%에 해당한다. 이는 물질전달의 추진력인 공급가스의 농도차에 따른 영향으로 100%의 CO₂ 가스흐름인 회분식 공정과 비교해, 연속식 공정에서는 혼합가스인 질소가스의 농도 증가로 인해 방해작용을 받았기 때문에 절대 흡수량이 감소한 것으로 사료된다.

Figure 6은 1.0 M의 흡수제를 기준으로 반응온도에 따른 영향을 관찰한 결과이다. 온도가 증가할수록 포화상태에 도달하는 시간이 단축되었고, 절대 흡수량 또한 감소하였다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 흡수액의 온도증가에 따른 pH의 감소와 함께, 증기압이 증가함으로써 흡수제의 손실을 초래하여 이산화탄소와 반응할 수 있는 흡수액의 양이 상대적으로 적어지게 되어 흡수량이 감소한 것으로 판단된다[14]. 특히 MEA는 온도에 따른 변화 폭이 상대적으로 크게 나타났다. 즉, MEA는 증기압이 높기 때문에 반응온도가 높아지면서 증발속도가 빠르게 증가하고, 이산화탄소를 포함한 가스흐름과 함께 유출되는 양이 많아진다. 따라서 흡수반응기 내의 흡수액 양이 지속적으로 감소하게 되어 절대 흡수량이 적어지는 것으로 판단된다. 아미노산의 경우도 치환된 금속염의 종류에 따라 반응온도 증가에 따른 흡수량 감소폭의 차이가 다르게 나타났다. 특히 절대 흡수량이 낮은 K-Gly의 경우 Na-Gly나 Li-Gly보다 반응온도 40 °C 상대적으로 민감하게 작용하는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 흡수포집에 있어서 새로운 흡수제로 알려진 아미노산의 흡수정도를 평가하기 위하여 1차 아민인 MEA를 선정하여 상대적으로 비교하였다. 우선 pH 6.0인 아미노산 수용액에서는 CO₂ 흡수에 관여하는 아미노기(-NH₂)가 암모늄이온으로 양자화되어 있으므로 등물의 알칼리 금속염 (NaOH, LiOH, KOH)으로 중화시킴으로써 CO₂와의 반응을 유도하는 것으로 나타났다. 알칼리 금속염의 경우 강한 염기성을 띠기 때문에 금속염이 치환된 아미노산보다 우수한 흡수능을 보였으나, CO₂와의 반응으로 Na₂CO₃, Li₂CO₃, 그리고 K₂CO₃와 같은 결정형 염을 생성함으로써 연속적으로 흡수와 재생 공정으로 이루어지는 흡수장치에 사용하기 어려운 문제가 있다.

궁극적인 아미노산 금속염의 흡수정도를 시험한 결과, 회분식 흡수공정에 있어서 MEA 수용액의 경우 상온에서 0.80 mole-CO₂/mole-MEA의 흡수능을 보여주었고, NaOH가 치환된 Glycine의 경우 상온에서 0.79 mole-CO₂/mole-Na-Gly의 흡수능을 보여주었다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 흡수량이 감소하는 것을 확인하였고, 이는 반응온도의 상승으로 흡수제의 알칼리도가 감소하였기 때문에 일종의 산염기반응인 CO₂ 흡수에 역효과로 작용한다고 볼 수 있다.

또한 연속식 흡수공정에서 MEA와 금속염들이 치환된 Glycine을 흡수제의 농도와 반응온도 변화에 따라 시험 고찰한 결과, 흡수제의 농도가 1.0 M일 때, 상온에서 가장 우수한 흡수량을 보여주었다. 아미노산에 금속염을 치환하여 이산화탄소 흡수량을 증가시키고자 할 때, 본 연구에서는 NaOH가 가장 효과적인 것으로 확인되었으나, 상용흡

수제인 MEA보다는 여전히 낮은 값을 보여주었다. 따라서 경제성과 환경안정성에서 우수한 아미노산 염을 활용하기 위해서는 흡수능을 최대화시킬 수 있는 양이온 금속의 폭넓은 조사와 흡수공정 최적화 연구가 지속적으로 이루어져야 한다.

감 사

이 논문은 2011년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 「실내공기질 개선을 위한 저농도 CO₂ 흡착선택도 향상 연구」의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(2011-0004968). 공업화학발전망 편입위원장으로 10여 년 이상을 수고하신 강두환 교수님의 노고에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Jang, Y. I. Yoon, S. D. Park, Y. W. Rhee, and I. H. Baek, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 645 (2008).
2. W. J. Ryu, K. H. Han, W. K. Choi, J. S. Lee, and S. J. Park, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 795 (2009).
3. Y. H. Lim, K. M. Lee, H. S. Lee, and Y. M. Jo, *J. KOSAE*, **26**, 286 (2010).
4. S. Ma'mun, H. F. Svendsen, K. A. Hoff, and O. Juliussen, *Energy Convers. Manage.*, **48**, 251 (2007).
5. I. H. Lee, S. I. Kim, and J. Y. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 239 (2007).
6. T. Pintola, P. Tontiwachwuthikul, and A. Meisen, *Gas Sep. Purif.*, **7**, 47 (1993).
7. Y. M. Cho, S. C. Nam, Y. I. Yoon, S. J. Moon, and I. H. Baek, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 195 (2010).
8. H. J. Song, S. M. Lee, H. C. Song, S. W. Ahn, and J. W. Park, *J. Energy Eng.*, **14**, 219 (2005).
9. B. R. Strazisar, R. R. Anderson, and C. M. White, *Energy Fuels*, **17**, 1034 (2003).
10. U. E. Aronu, H. F. Svendsen, and K. A. Hoff, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **4**, 771 (2010).
11. P. S. Kumar, J. A. Hogendoorn, G. F. Versteeg, and P. H. M. Feron, *AIChE Journal*, **49**, 203 (2003).
12. H. J. Song, S. M. Lee, J. H. Lee, J. W. Park, K. R. Jang, J. G. Shim, and J. H. Kim, *Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**, 505 (2009).
13. J. V. Holst, G. F. Versteeg, D. W. F. Brillman, and J. A. Hogendoorn, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 59 (2009).
14. S. K. Oh, Y. W. Rhee, S. C. Nam, Y. I. Yoon, and Y. E. Kim, *J. Energy Eng.*, **17**, 251 (2008).
15. T. McKee and J. R. McKee, *Biochemistry*, 3/E, 80pp, Life Science Publishing Co. (2004).
16. L. G. Wade, Jr., *Organic Chemistry*, 1299pp, Prentice Hall (2001).
17. H. W. Ko and H. K. Juang, *J. Appl. Electrochem.*, **13**, 725 (1983).
18. R. J. Hook, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1779 (1997).
19. J. V. Holst, S. R. A. Kersten, and K. J. A. Hogendoorn, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1286 (2008).
20. C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, and J. P. E. Grolier, *Fluid Phase Equilib.*, **140**, 170 (1997).
21. S. W. Ahn, Y. K. Kim, H. C. Song, and J. W. Park, *Energy Eng. J.*, **6**, 203 (1997).