

고압에서 물리흡수제의 이산화탄소 흡수 특성 연구

엄용석 · 김은애 · 김준한 · 천성남 · 이정빈[†]
한국전력공사 전력연구원 사업화기술개발실

CO₂ Absorption Characteristics of Physical Solvent at High Pressure

YONGSEOK EOM, EUNAE KIM, JUNHAN KIM, SUNGNAM CHUN, JUNGBIN LEE[†]
Technology Commercialization Office, KEPCO Research Institute, 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu,
Daejeon, 305-760, Korea

Abstract >> In this study, as a candidate of the carbon dioxide (CO₂) absorbents, the mixture solution of polyethylene glycol dimethyl ether (PEGDME) and tetrahydrofuran (THF) were investigated. CO₂ absorption rate was measured by using high pressure CO₂ screening equipment in the range of 1 - 10wt% THF. Absorption capacity of the mixture solution was also estimated. Based on the results, we found that mixture solution containing THF had higher absorption rate and CO₂ loading capacity compared to PEGDME at 25°C.

Key words : Poly(ethyleneglycol) dimethyl ether(폴리에틸렌글리콜 디메틸 에테르), Tetrahydrofuran(테트라하이드로퓨란), CO₂ absorption(이산화탄소 흡수), Physical solvent(물리흡수제), Absorption rate(흡수속도)

Nomenclature

r_{CO_2} : absorption rate, mol/kg·s
M : mass of absorbent, kg
 n_{CO_2} : flow rate of CO₂, mol CO₂/s
 n_{N_2} : flow rate of N₂, mol N₂/s
 X_{CO_2} : CO₂ mole fraction, mol/mol
 t_B : break-through point, min
 t_E : equilibrium point, min
 α : CO₂ loading, mol CO₂/mol absorbent

Subscripts

i : inlet condition
o : outlet condition

B : break-through
E : equilibrium

1. 서론

최근 발생하는 세계 기후변화의 주된 원인은 온실가스이며, 이는 온 지구적인 환경문제로 대두되면서 온실가스에 대한 관심이 높아지고 있다. 한국의 온실가스 중 이산화탄소 배출량은 총 배출량 기준 82.2%로 온실가스 배출량의 대부분을 차지하고 있으므로 이산화탄소를 분리하고 저장하는 기술개발이 중요하다고 할 수 있다¹⁻²⁾.

화석연료 사용에 따라 발생하는 이산화탄소를 회수하는 기술은 순산소 연소(Oxy fuel), 연소 전 포집 기술(Pre-combustion), 연소 후 포집 기술(Post-combustion)로 나뉜다. 연소 배가스에 적용되는 회수 및 제거 공정 중 가장 상용화되어 있는 방법으로는 분리특성

[†]Corresponding author : leejungbi@kepcoco.kr
[접수일 : 2013.8.1 수정일 : 2013.8.23 게재확정일 : 2013.8.31]
Copyright © 2013 KHNES

에 따라 크게 흡수법, 흡착법, 막분리법, 산소부하 연소법 그리고 심냉법 등이 있다^{3,4)}. 상기의 방법 중 흡수법이 가장 많이 활용되고 있으며, 흡수법의 대표적인 습식 흡수제는 화학흡수제로 알칸올 아민류, 특히 MEA(mono ethanol amine)가 널리 사용되며 연소 후 포집 기술에 적용된다⁵⁾. 알칸올 아민류 흡수제의 장점은 높은 흡수능, 빠른 반응성, 재생의 용이함 등이 있다. 그러나 흡수제의 재공급에 따른 비용문제, 고농도일 경우 장치부식 문제, 재생에 요구되는 높은 재생열 등의 단점을 가지고 있다⁶⁾.

연소 전 포집 기술은 주로 석탄가스화복합발전(IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)에서 가스화기를 거쳐 나온 합성가스에 함유된 CO를 CO₂로 수성전환한 후 생성된 고압의 고농도 이산화탄소를 분리하고 회수하는 기술이다. 최근 기존 발전설비에 이산화탄소 포집설비를 추가하였을 때, 초임계 미분탄 발전소에 비해 IGCC의 발전효율이 높다는 연구결과를 통해 연소 전 포집 기술에 대한 관심도가 증가하고 있다⁷⁾. 연소 전 포집 기술에 사용되는 습식흡수제는 고압에서 대량의 이산화탄소 포집이 가능한 물리흡수공정이 이용되며 지금까지 발표된 대표적인 상용 물리흡수제 중에는 Polyethylene glycol dimethyl ether (PEGDME), methanol, N-methyl pyrrolidone 등이 있다. 기존 국내 연구는 상압에서 낮은 농도의 이산화탄소를 회수하기 위해 알카놀 아민류, 알칼리염계, 칼륨계의 흡수제를 이용 혹은 혼합하였으나 고압 회수 조건인 연소 전 환경에서 물리흡수제를 사용하는 연구는 미비한 실정이다⁸⁾.

본 연구에서는 고압 CO₂ 조건에서 물리흡수제와 첨가제를 이용하여 이산화탄소의 흡수특성을 알아보기 위해 반회분식 고압 CO₂ 스크리닝 장치를 이용하였으며, 물리흡수제의 흡수속도 및 흡수능을 살펴보았다. PEGDME의 첨가제로서의 THF(tetrahydrofuran)는 cage occupancy를 늘려 CO₂와 결합하기 위한 온도와 압력을 낮게 하는 역할을 하기 때문에 THF를 첨가했을 때 동일한 온도/압력조건에서 원물질보다 흡수속도 및 흡수능이 더욱 뛰어날 것으로 판단되었다⁹⁾.

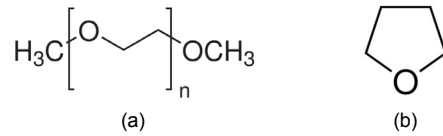


Fig. 1 Structures of the selected solvents for absorption studies: (a) polyethylene glycol dimethyl ether (n=4.6) (b) tetrahydrofuran

2. 실험 장치 및 방법

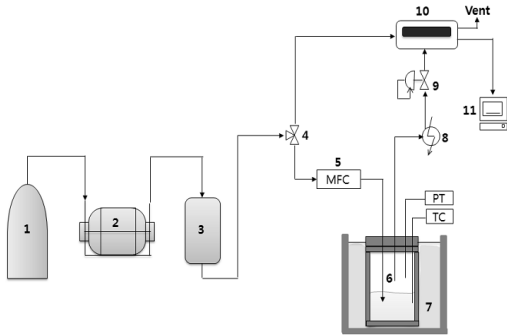
2.1 흡수액

본 연구에서는 시그마 알드리치 코리아(Sigma Aldrich Korea)로부터 공급받은 PEGDME (99.9%, MW = 250), THF(99.9%) 사용하였으며, 시약의 분자구조는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 고압 CO₂ 흡수제 스크리닝 장치

본 연구에서는 반회분식(semi-batch) 고압 CO₂ 흡수제 스크리닝 장치를 사용하여 이산화탄소 흡수 실험을 수행하였고, 실험장치도를 Fig. 2에 나타내었다.

실험 장치는 혼합가스의 압력을 높여주는 부스터(booster), 반응기로 지속적인 가스공급을 해주기 위한 서지탱크(surge tank), 이산화탄소와 흡수액이 반응하는 반응기(reactor), 반응기에서 일정하게 배출되는 이산화탄소의 농도를 측정하는 분석기(CO₂ analyzer), 반응기를 일정한 온도로 가열해주는 항온 순환기로 이루어져 있다. 공급가스는 순도 99.9%의 질소와 99.9%의 이산화탄소를 혼합하여 30%로 제조된 혼합가스를 사용하였고, mass flow controller를 이용하여 1L/min으로 반응기에 공급하였다. 반응기는 내부 부피 100ml로 스테인리스 강 재질로 제작하였고, 항온 순환기에 고정시켜 일정한 온도를 유지할 수 있게 하였다. 반응기 내부 온도는 K-type의 열전대를 사용하여 측정하였고, 압력측정은 0.01kg/cm²의 정밀도를 가지는 Sensys사의 PMS모델(range: -1 ~ 140) 압력센서를 사용하였다. 흡수액의 양은 30g으로 하였으



- 1. Mix gas(CO)
- 2. Gas Booster
- 3. Surge tank
- 4. 3-way valve
- 5. Mass flow controller
- 6. Reactor
- 7. Circulator
- 8. Condenser
- 9. Back pressure regulator
- 10. CO₂ analyzer
- 11. Compute

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

며, 이산화탄소와 흡수액의 접촉효율을 최대화하기 위해 실험이 진행되는 동안 diffuzer(pour size = 60 μ m)를 통해 반응기에 가스를 공급하였다. 흡수액을 통과한 후 배출되는 CO₂의 농도 분석은 Horiba사의 VA-3000 모델 이산화탄소 분석기를 사용하였다.

2.3 실험방법

혼합 흡수액의 제조는 PEGDME 수용액에 THF의 농도를 1 ~ 10 wt%으로 변화시켜 Table 1과 같이 혼합하여 준다. 혼합 흡수액 30g을 반응기에 주입하고 반응기가 위치한 circulator의 온도를 목표온도(25 $^{\circ}$ C)까지 상승시킨 후, gas boosting controller를 통해 surge tank에 혼합가스를 고압조건(최대 : 95 bar)으로 채워 준다. 혼합가스의 초기농도 측정을 위해 3-way valve를 통해 분석기로 직접 혼합가스를 공급해준다. 초기농도 측정이 끝나면 순도 99.9% 질소가스를 이용해 반응기 내부를 운영압력(30 bar) 분위기로 만들어주고, 반응기 내부 온도 및 이산화탄소 분석기 농도가 안정화되면, surge tank로부터 혼합가스를 mass flow meter를 이용하여 반응기로 1L/min으로 공급하여 준다. 반응기 후단의 이산화탄소 농도변화를 이용하여 흡수속도 및 흡수능을 계산하였고, 흡수반응 시간을 60분으로 하였다.

Table 1 Composition of mixture solution

Sample	PEGDME (wt %)	THF (wt %)
A	100	0
B	99.0	1.0
C	97.5	2.5
D	95.0	5.0
E	90.0	10.0

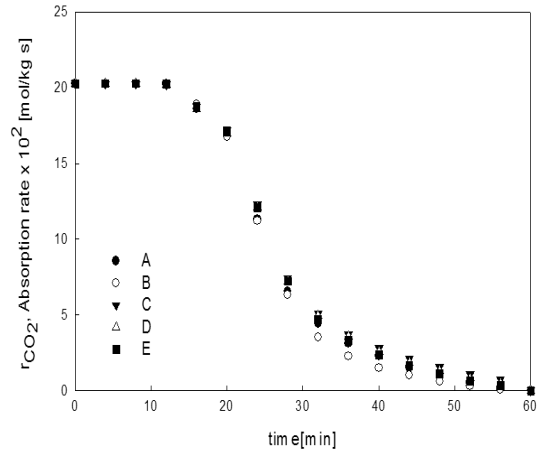


Fig. 3 CO₂ absorption rate of PEGDME/THF mixture solution at 25 $^{\circ}$ C

3. 실험결과

3.1 흡수속도

흡수액 내 이산화탄소 흡수속도(r_{CO_2})를 구하는 관계식은 식 (1)을 사용하였다¹⁰⁾.

$$r_{CO_2} \left[\frac{mol\ CO_2\ absorbed}{kg\ solution \cdot s} \right] = \frac{1}{M[kg\ solution]} \times \left(n_{CO_2}^i \left[\frac{mol\ CO_2}{s} \right] - \frac{x_{CO_2}^{out} [mole\ fraction] n_{N_2}^{out} \left[\frac{mol\ N_2}{s} \right]}{(1 - x_{CO_2}^{out}) [mole\ fraction]} \right) \quad (1)$$

Fig. 3은 시간에 따른 반응기 내 흡수액에 흡수되는 이산화탄소의 흡수속도를 나타낸 것으로, 흡수가 시작되고 종료될 때까지의 흡수액별 흡수특성을 비교할 수 있다. 흡수시간 20분 이전까지의 흡수액별

흡수속도는 차이가 크지 않았고, 20분 이후부터는 THF 첨가 조성별로 차이를 보이기 시작한다.

흡수시간 20분 이후부터 흡수제별 흡수속도는 THF 조성비에 따라 C(2.5wt%) > D(5wt%) > A(0wt%) > E(10wt%) > B(1wt%)의 순서대로 도출되었고, THF 2.5wt%를 첨가하였을 때 동일 시간에서 흡수속도가 가장 빨랐다.

CO₂가 흡수제에 포화될 때까지 C 혼합 흡수액은 동일한 경향으로 흡수속도를 잘 유지하였다. 첨가된 THF의 농도에 따라 흡수속도는 선형적으로 증가하지 않았고, 본 연구에서는 THF의 최적 조성인 2.5 wt%를 도출하였다.

3.2 흡수능

PEGDME과 THF 조성에 따른 흡수능은 각각의 파과곡선을 도출하여 구간 적분을 통해 CO₂ loading을 계산하였다. 또한 파과시간을 도출하여 파과속도에 따른 흡수능의 영향을 살펴보았다.

Fig. 4는 25℃에서의 PEGDME와 THF 조성별 혼합 흡수액의 파과곡선으로 여기서 C_i는 초기 CO₂ 농도인 30%이고, C₀는 반응기에서 흡수액과 접촉 후 밖으로 배출되는 CO₂ 농도를 의미한다. 파과곡선에서 보통 C₀/C_i의 값에 따라 파과점(breakthrough point)을 결정하는데 본 연구에서는 0.1을 선택하였고, 이 점에서의 시간을 파과시간(t_B)으로 결정하였다. C₀/C_i = 0.1 이하일 때, 흡수액의 CO₂ 제거율은 90% 이상으로 유지하였다. 그리고 C₀/C_i = 1이 되었을 때 흡수액의 CO₂ 흡수가 포화되었다고 판단하고, 이 점에서의 시간을 평형시간(t_E)으로 하였다. Table 2는 25℃에서 PEGDME/THF 흡수액의 CO₂ 몰수를 sigmaplot 12.0 프로그램으로 적분한 뒤 CO₂ loading을 계산한 것이다. 일반적으로 t_B가 클수록 흡수액의 CO₂ 흡수능이 클 것으로 예상할 수 있지만, THF 조성별 흡수액들의 몰수가 다르기 때문에 동일조건에서 흡수능을 비교하기 위해서는 이 점을 고려해주어야 한다.

즉, CO₂ loading은 흡수제(첨가제 포함) 1 몰당 흡수된 CO₂의 몰수를 의미한다. 본 실험에서는 t_B와

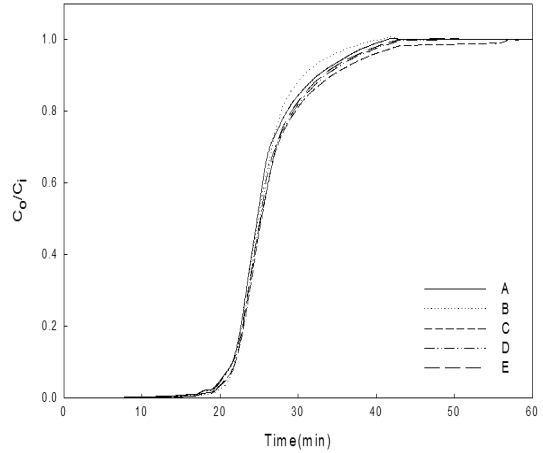


Fig. 4 Breakthrough curve of CO₂ absorption of PEGDME/THF at 25℃

Table 2 Comparison of absorption capacity of mixture solution at 25℃

Sample	t _B (min)	t _E (min)	Capacity (mol CO ₂ /mol absorbent)
A	18.3	51.8	2.481
B	18.8	53.2	2.446
C	19.2	59.7	2.547
D	18.5	55.3	2.446
E	19.2	54.5	2.358

흡수능이 반드시 비례하지 않았다. Table 2에서 보듯이, C와 E의 파과시간이 동일함에도 불구하고 흡수능은 C 흡수액이 크게 나타났다. 그리고 E의 파과시간이 A보다 길게 도출됐지만 흡수능은 오히려 더 작은 것으로 나타났다.

3.3 흡수속도와 흡수능

앞서 도출한 Fig 3-4와 Table 1을 이용하여 CO₂ 흡수속도와 흡수능과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 흡수속도가 빠를수록 CO₂ loading 값은 증가했다.

CO₂ loading 범위가 1.5 이상인 구간에서 C의 흡수속도와 흡수능 모두 A, B, D, E 혼합 흡수액에 비해 우수하다. 흡수속도(r_{CO2} = 0)에서 흡수능을 비교해보면, C의 흡수능은 A 대비 2.6% 향상되었음을 알 수 있다.

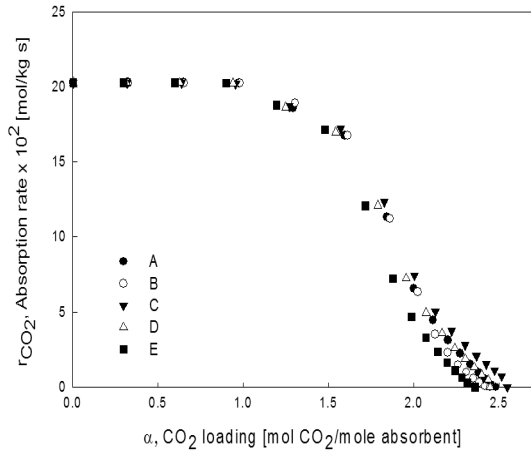


Fig. 5 The relationship between CO₂ absorption rate and capacity of mixture solution at 25°C

4. 결 론

본 연구에서는 PEGDME 수용액의 흡수능을 향상시키기 위해 THF를 첨가제로 사용하였으며, 고압 CO₂ 흡수제 스크리닝 장치를 이용하여 이산화탄소 흡수특성을 평가하였다.

- 1) 흡수제별 흡수속도는 THF 조성비에 따라 동일 흡수반응 시간에서 2.5wt% > 5wt% > 0wt% > 10wt% > 1wt%의 순서대로 도출되었다. 첨가된 THF의 농도에 따라 흡수속도는 선형적으로 증가하지 않았고, 본 연구에서는 THF의 최적 조성인 2.5wt%를 도출하였다.
- 2) 흡수능은 breakthrough curve를 적분하여 CO₂ 몰수를 구한 뒤 도출하였다. 파과시간과 흡수능의 관계는 항상 비례하지 않았고, 동일한 파과시간을 가진 혼합 흡수액의 흡수능은 일치하지 않았다. THF가 2.5% 첨가된 혼합 흡수액의 흡수능이 가장 크게 도출되었다.
- 3) PEGDME 97.5wt% / THF 2.5wt% 혼합 흡수액은 PEGDME 대비 동일 흡수속도($r_{CO_2}=0$)에서 흡수능이 2.6% 향상되었다.
- 4) 결론적으로 본 연구에서는 PEGDME 대비 THF

의 첨가로 인해 흡수속도/흡수능이 향상된 혼합 흡수액을 도출하였다.

후 기

본 연구는 한국전력공사 전력연구원에서 수행 중인 ‘연소 전 습식 CO₂ 포집 기술개발 (1단계)’ 연구 과제 관련하여 연구된 내용입니다.

References

1. J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvrisd, “Advanced in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's carbon Sequestration Program”, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, pp. 9-20, 2007.
2. UNFCCC Report for Greenhouse Gases Emission Statistics, Korea Energy Economics Institute, 2001.
3. J. J. Lee, K. J. Oh, B. H. Son, “The Effect of CO₂ Absorption on Addition of Piperazine in Aqueous AMP(2-amino-2-methyl-propanol) Solution”, J. of Korean Society of Environmental Engineers, 19, 7, pp. 871-880, 1997.
4. E. K. Shin, B. C. Lee, J. S. Lim, “High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide”, J. of Supercritical Fluids, 45, pp. 197-202, 2007.
5. S. K. Jeong, D. H. Kim, I. H. Baek, S. H. Lee, “CO₂ absorption in Ionic Liquids”, Korean Chem. Eng. Res., 46, 3, pp. 492-497, 2008.
6. Y. E. Kim, S. C. Nam, Y. T. Lee, “Study of CO₂ Absorption Characteristics in Aquous K₂CO₃ Solution with Homopiperazine”, Appl. Chem. Eng., 21, 3, pp. 284-290, 2010.
7. The Future of Coal, MIT, pp. 17-42, 2007
8. M. S. Oh, J. W. Lee, W. S. Cha, “CO₂ absorption in Sodium Solution at High Pressure”, Korea Academia-Industrial Cooperation Society., 10, 3, pp. 602-606, 2009.

9. Y. J. Lee, T. Kawamura, Y. Yamamoto, J. H. Yoon, "Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran(THF)+CH₄, THF+CO₂, CH₄+CO₂ and THF+CO₂+CH₄ Hydrates", *J. Chem. Eng. Data*, 57(12), pp. 3543-3548, 2012.
10. S. Ma'mun, H. F. Svendsen, K. A. Hoff, O. Juliussen, "Selection of new absorbents for carbon dioxide capture", *Energy Conversion and Management*, 48, pp. 251-258, 2007.