

에폭사이드와 암모니아의 반응을 이용한 합성아민의 이산화탄소 흡수연구

최정호 · 윤여일 · 박성열 · 백일현 · 남성찬[†]

한국에너지기술연구원

The CO₂ Absorption of Synthetic Amine using the Ethylene Oxide-Ammonia Reaction

JEONGHO CHOI, YEOIL YOON, SUNGYOUL PARK, ILHYUN BAEK, SUNGCHAN NAM[†]

Greenhouse Gas Laboratory, Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

[†]Corresponding author :
scnam@kier.re.kr

Received 31 August, 2017
Revised 27 September, 2017
Accepted 30 October, 2017

Abstract >> In this study, a synthetic amine made using the ethylene oxide-ammonia reaction was used as an absorbent to remove carbon dioxide. Existing absorbents were used in a mix in order to improve performance; however, because the ethylene oxide-ammonia reaction generates primary, secondary, and tertiary amines simultaneously, it has the merit that separate mixing of the absorbents was not needed. The performance of carbon dioxide absorption with the synthetic amine was compared to that of MEA. As a result of an experiment, it was determined that the CO₂ loading was 1.15 times better than that of MEA (a commonly used amine), while the cyclic capacity was 2.28 times higher. Because the heat of reaction was 1.10 times lower than for MEA, the synthetic amine showed superior performance in terms of absorption and regeneration.

Key words : Ethylene oxide(에틸렌옥사이드), CO₂ capture(이산화탄소 포집), Monoethanolamine(모노에탄올아민), CO₂ loading(이산화탄소 흡수능), Heat of reaction(반응열)

1. 서론

기후변화 영향으로 인한 가뭄, 폭염, 태풍, 해일 등과 같은 기상재해의 발생 빈도가 증가하고 있다¹⁾. 기후변화를 유발시키는 온실가스 중에서 이산화탄소는 76% (GtCO_{2-eq}/yr)를 차지하고 있으며, 6대 온실가스 중에서 가장 많은 부분을 차지하고 있다²⁾. 특히, 산업에서 배출되는 이산화탄소는 전

체 온실가스 배출량의 약 65% (GtCO_{2-eq}/yr)로 이에 대한 제어와 규제는 매우 중요한 일이다²⁾. 산업분야에서 배출되는 이산화탄소를 처리하기 위한 기술들은 흡착, 흡수, 막분리 등이 있으며 다양한 처리·분리기술에 대한 연구가 지속되고 있다^{3,4)}. 이 중에서, 아민을 이용한 습식흡수법은 산성가스를 처리하기 위하여 오랜 기간 사용되어온 기술이다⁵⁾. 습식흡수법은 화력발전소와 같은 대량의 이산화탄

소 배출원을 처리하기에 유용한 것으로 알려져 왔으며⁶⁾ 화력발전소 이외에도 제철·바이오가스·시멘트 등 고농도의 이산화탄소 배출원에도 적용되고 있다^{7,8)}. 이산화탄소를 처리하기 위한 연소 후 포집기술에는 일반적으로 아민기(amine group)와 하이드록실기(hydroxyl group)를 모두 포함한 알카놀아민이 흡수제로서 사용된다⁹⁾. 대표적인 알카놀아민에는 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(diethanolamine, DEA), 메틸디에탄올아민(N-methyldiethanolamine, MDEA)이 있으며¹⁰⁾, IUPAC 명명법에 따라 각각 1, 2, 3급 아민으로 분류된다. 알카놀아민을 이용한 이산화탄소 포집공정에서 흡수제 비용은 전체 운전비용의 57%에 해당되고, 그중에서 흡수제 보충(make-up)이 흡수제 비용의 70%를 차지한다. 따라서, 저가의 우수한 성능을 가지는 흡수제를 개발하는 것으로 공정의 작동비용(operating cost)을 낮출 수 있다. 저가의 우수한 흡수제를 개발하기 위하여 많은 연구자들은 서로 다른 아민들을 혼합하여 성능을 개선하는 연구들을 진행하였다^{11,12)}.

Adeosun 등은 MEA에 piperazine(PZ)을 혼합하여 흡수특성을 연구하였고, MEA를 단독으로 사용하였을 때보다 10 wt%의 PZ가 혼합되었을 때 흡수능과 흡수속도가 개선됨을 밝혔다¹¹⁾. Nuchitprasittichai와 Cremaschi는 모델링을 이용하여 MEA와 다양한 아민들의 혼합흡수제에 대한 경제성에 대하여 평가하였다. 이들의 실험결과에서 MEA와 TEA의 농도가 각각 22 wt%일 때, DEA나 TEA를 단독으로 사용하였을 때보다 이산화탄소 포집 비용이 절감되는 것을 확인하였다¹²⁾. 선행연구에 보여진 바와 같이 흡수제의 성능을 개선하기 위한 연구는 흡수제의 혼합이나 증진제 선별연구가 주로 진행되어 왔다. 하지만 아민합성과정에서 생성된 아민을 증류탑에서 분리하고, 다시 원하는 성분으로 혼합하여 사용하기 때문에 이 과정에서 추가적인 시간과 비용이 요구된다. 본 연구에서는 암모니아와 에폭사이드에서 합성된 아민을 추가적인 정제와 혼합하는 과정 없이 이산화탄소를 포

집하기 위한 흡수제로 바로 적용하는 방식을 제안한다.

일반적인 아민은 암모니아와 에폭사이드를 이용하여 합성된다. 에폭사이드는 산소원자를 포함한 삼원자 고리형의 물질로써 분자내에 고리무리(ring strain)를 가지고 있으므로 반응성이 매우 좋다. 따라서, 에폭사이드는 산 뿐만 아니라 센 염기의 친핵체에 의해서도 S_N2 반응이 쉽게 진행되고 다양한 아민을 생성한다. 암모니아와 에폭사이드 반응에서 암모니아는 염기촉매 역할을 하고 에폭사이드의 고리-열림을 통하여 아민을 생성한다. 반응으로 생성된 아민들은 1, 2, 3급 아민의 혼합물로 고온의 증류탑에서 증류하여 각 아민들을 분리한다. 하지만 본 연구에서 제안하는 합성아민을 흡수제로 바로 적용한다면, 1, 2, 3급의 성능을 동시에 지니는 흡수제의 특성을 보일 것으로 예상되었다. 특히 국내 K사의 경우 연간 3만 톤 이상의 아민생산 규모를 가지고 있으므로 흡수제 생산을 위한 추가적인 공정 설치비용이 없으므로 경제성 있는 흡수제가 될 것으로 판단되었다.

2. 실험

본 실험은 아민(K사, monoethanolamine 52.4%, diethanolamine 23.6%, triethanolamine 24.0%) 시약을 별도의 정제 없이 사용하였고, 흡수제의 성능을 비교하기 위하여 MEA (Samchun, 2-aminoethanol 99%), DEA (Sigma-aldrich, diethanolamine 98%), TEA (Sigma-aldrich, triethanolamine 98%)를 탈이온수와 30 wt%로 혼합하여 사용하였다. 성능 평가를 위하여 반응열 측정 장치에 유입되는 가스를 30 vol.% (30 vol.% CO₂/balanced N₂)의 혼합가스를 사용하였다. 연속식 회분반응 장치에 유입되는 가스는 이산화탄소(Special gas, CO₂ 99.999 vol.%)와 질소(Special gas, N₂ 99.999 vol.%)를 30 vol.%의 부피비로 혼합하여 이용하였다.

2.1 연속식 회분반응

연속식 회분반응 탱크는 K사 생산 흡수제(KPA; k product absorbent)의 흡수성능을 평가하기 위하여 사용하였다. 사용된 연속식 회분반응 탱크의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 연속식 회분 탱크의 반응기 내부 부피는 1.5 L이고 이 중에 흡수제는 0.5 L가 채워졌다. 이산화탄소는 연속식 회분반응 탱크로 주입되기 전에 가스혼합기에서 30 vol.%의 농도로 혼합되었고, 500 mL/min의 유속으로 주입되었다. 혼합된 가스는 흡수제와의 반응을 최대화하기 위하여 버블타입의 주입기를 이용하여 연속식 회분반응기에 주입되었고, 가스가 주입되는 동안 흡수제는 교반기에 의하여 250 rpm으로 일정하게 교반되었다. 이산화탄소와 흡수제의 반응 동안 반응기의 온도는 water bath를 이용하여 40°C의 온도로 일정하게 유지하였다. 흡수제와 반응한 후 연속식 회분반응기에서 배출되는 가스는 mass flow controller (MFC)를 이용하여 55 mL/min로 일정하게 gas chromatograph (GC; agilent technologies 7890A)로 공급되었고, 이산화탄소와 흡수제 사이의 반응이 종료될 때까지 GC에서 5분간격으로 분석되었다. 주입된 가스와 배출가스 사이의 유속차이에 따라 반응기 내의 압력이 증가될 수 있으므로, 반응기 외부에 니들밸브를 연결하여 연

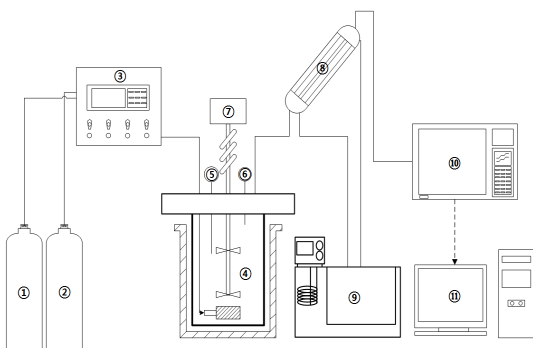


Fig. 1. Continuous stirred-tank reactor for evaluating CO₂ absorption performance; ① N₂ gas(99.999 vol.%) ② CO₂ gas(99.999 vol.%) ③ gas mixer ④ reactor ⑤ pressure transmitter ⑥ temperature transmitter ⑦ agitator ⑧ condenser ⑨ water bath ⑩ gas chromatography ⑪ recorder

속식 회분반응의 내부압력은 1.05 bar로 일정하게 조절하였다.

2.2 반응열 측정장치

반응열 측정장치(differential reaction calorimeter, DRC)는 두 반응기(반응베셀과 비교베셀)의 온도 차이를 이용하는 장치로서 두 성분 이상의 물질이 반응할 때 발생하는 흡열·발열에 대한 엔탈피를 측정하기 용이한 장치이다. 본 연구에서는 KPA의 재생특성을 확인하기 위하여 DRC를 사용하였다. 사용된 DRC는 SETARM사의 kep technologies instrument를 구매하여 사용하였다. 각 반응기의 외부는 모두 이중자켓의 구조로 이루어져 있고, 이중자켓의 외부는 유체(물)를 이용하여 반응이 일어나는 시간 동안 40°C로 온도를 일정하게 유지하였다. 반응기의 내부는 250 mL의 내부부피를 가지는 원형의 반응기로 제작되었고, 이 중에서 흡수제는 150 mL가 채워졌다. 이산화탄소는 special gas Co.에서 제공된 30 vol.%의 혼합가스를 이용하였고, 버블타입의 주입기를 통과하여 반응베셀의 내부로 주입되었다. 반응이 진행되는 동안 흡수제는 교반기에 의해 250 rpm으로 일정하게 교반되었다. 이산화탄소와 흡수제 간의 반응이 일어나는 동안에 반응베셀과 비교베셀의 온도는 T센서에 의하여 매우 정밀하게 검출되었고, 반응베셀과 비교베셀 사이의 교정(calibration)을 위하여 반응베셀에는 탐침(probe)을 설치하여 원하는 에너지를 반응베셀에 공급할 수 있도록 하였다. 장치에 대한 세부 모식도는 Fig. 2에 나타내었다.

3. 이론적 배경

3.1 이산화탄소 흡수능

연속식 회분반응의 흡수능은 이상기체 상태방정식을 적용하여 계산되었다. 식 (1)에서 P는 압력(atm), R은 이상기체상수($0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$ ·

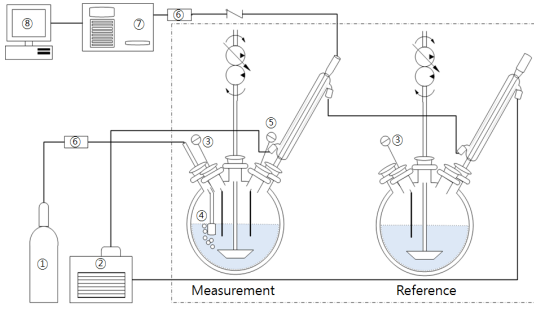


Fig. 2. Measurement apparatus of heat of absorption of CO₂ in the absorbents; ① 30 vol.% CO₂(30 vol.% CO₂/balanced N₂) ② chiller ③ temperature transmitter ④ sparger ⑤ calibration probe ⑥ mass flow controller ⑦ gas chromatography ⑧ reactor¹⁵⁾

K⁻¹), T는 온도(K), V_{CO₂,input con.}와 V_{CO₂,output con.}(vol.%)는 주입된 이산화탄소와 배출된 이산화탄소의 농도이다. 식 (1)을 통해 각 구간에서 흡수된 이산화탄소의 몰 수를 얻을 수 있으며, 이 값을 적분하여 반응시간 동안 흡수된 이산화탄소의 농도를 계산하였다.

$$n_{\text{absorbed } CO_2} = \frac{P \times (V_{CO_2, \text{input con.}} - V_{CO_2, \text{output con.}})}{R \times T} \quad (1)$$

이산화탄소와 흡수제의 반응 후 배출되는 이산화탄소의 농도가 1시간 이상 변하지 않는 구간을 이산화탄소 포화구간으로 정의하고 이때의 아민 몰 수(moles of absorbent)에 대한 이산화탄소 몰 수(moles of absorbed CO₂)를 CO₂ loading이라고 정의하였다. 따라서 CO₂ loading은 식 (2)와 같이 보여진다.

$$CO_2 \text{ loading} = \frac{\text{moles of absorbed } CO_2}{\text{moles of absorbent}} \quad (2)$$

측정된 KPA의 흡수능은 상용아민으로 널리 사용되는 MEA, DEA, TEA와 비교하여 그 흡수성능을 비교하였다.

3.2 이산화탄소 반응열

알카놀아민 수용액을 이용한 이산화탄소 포집 공정의 재생에너지(Q_{reb})는 현열(Q_{sens}), 증발잠열

(Q_{vap,H₂O}), 반응열(Q_{abs,CO₂})로 정의될 수 있다. 따라서, Oexmann 등은 이산화탄소 포집공정의 재생에너지를 추정하기 위하여 식 (3)을 제안하였다¹³⁾.

$$Q_{\text{reb}} = Q_{\text{sens}} + Q_{\text{vap,H}_2\text{O}} + Q_{\text{abs.CO}_2} \quad (3)$$

이산화탄소와 아민과의 반응은 가역반응이기 때문에 아민에서 이산화탄소를 탈거하는 에너지는 반응열의 측정으로 확인할 수 있다. 특히, 반응열은 전체 재생에너지의 약 51%를 차지하기 때문에 반응열의 측정은 공정에서의 재생에너지를 비교하는 척도가 된다¹⁴⁾. DRC의 반응열 측정을 위한 식은 (4), (5)와 같이 표현될 수 있다. 이산화탄소와 흡수제 사이의 반응열을 측정하기 위하여, 두 물질 간의 반응이 일어나기 전 교정을 실시한다. 이 때, 교정은 탐침에서 값을 알고 있는 에너지를 반응베셀에 주사하여 에너지 값을 확인하고, 다시 반응이 종결된 후 교정을 통하여 얻어진 에너지 값을 이용한다. 여기에서, Q_{cal(1)}과 Q_{cal(2)}는 각각 반응 전과 반응 후 교정반응열(J)이며, UA는 반응열 전달계수(W · K⁻¹), ΔT는 이산화탄소와 흡수제 간의 반응 동안의 시간(s), S는 탐침를 통해 전달된 에너지의 면적 값(K.s)이다.

$$Q_{\text{cal(1)}} = UA_1 \times \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} t dt = UA_1 \times S_1 \quad (4)$$

$$Q_{\text{cal(2)}} = UA_2 \times \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} t dt = UA_2 \times S_2 \quad (5)$$

반응 전, 후에 얻어진 반응열 전달계수는 식 (6)과 같이 산술평균으로 계산되고, 식 (7)의 실제 반응열을 측정하는데 이용하게 된다. 여기에서 S'은 이산화탄소와 흡수제의 반응동안 발생하는 반응열에 대한 면적 값(K.s)이다.

$$UA_{\text{average}} = \frac{UA_1 + UA_2}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{\text{cal(1)}}}{S_1} + \frac{Q_{\text{cal(2)}}}{S_2} \right) \quad (6)$$

$$Q_{\text{react.heat}} = UA_{\text{average}} \times \int_{t_{\text{re}}}^{t_{\text{ir}}} t dt = UA_{\text{average}} \times S' \quad (7)$$

반응 동안 배출된 반응열(Q_{react.heat})은 엔탈피로 표현될 수 있으며, 이때의 엔탈피(ΔH)는 반응시

간 동안 흡수제 안에 용해된 이산화탄소의 양 ($m_{\text{dissolved CO}_2}$)으로 나누어 얻어질 수 있다.

$$\Delta H = \frac{Q_{\text{reaction heat}}}{m_{\text{dissolved CO}_2}} \quad (8)$$

반응열 측정 장치에 대한 좀 더 자세한 내용은 이전 논문을 통해 확인할 수 있다¹⁵⁾.

4. 결 과

4.1 이산화탄소 흡수능

본 연구에서는 KPA의 이산화탄소 흡수제로서의 성능을 평가하기 위하여 이산화탄소 흡수능을 측정하였다. Figs. 3-5는 반응온도가 40-80℃일 때 이산화탄소의 파과곡선이다. 이 그림에서 y축은 주입된 이산화탄소의 농도(C_i)와 배출된 이산화탄소의 농도(C_o)에 대한 비율이고, x축은 이산화탄소와 흡수제의 반응시간이다. 일반적으로 출구농도가 입구농도의 약 10%가 되는 점을 파과점(t_b ; break point)이라고 하며, 포화가 95%에 이르는 지점을 포화점(t_s ; saturation point)이라고 한다. Figs. 3-5에서 파과점을 비교하면 각 흡수제들에서 온도가 증가함에 따라 시간이 점점 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 각 온도와 흡수제에 대한 파과시간은 Table 1의 값을 비교함으로써 상세히 알 수 있다. 각 흡수제의 이산화탄소 흡수능은 배출되는 이산화탄소 농도 차들의 적분으로 표현되기 때문에 반응 후 배출되는 이산화탄소의 농도가 낮을수록, 반응시간이 길수록 증가하게 된다. Table 1에 나타난 결과와 같이 온도가 증가할수록 t_b 와 t_s 가 짧아지는 것으로부터 이산화탄소의 흡수능이 온도에 의존한다는 것을 확인할 수 있다. 흡수능의 온도의존성은 각 흡수제들의 메커니즘 때문에 발생된다. 1급 아민의 이산화탄소와 흡수제 간의 반응은 Fig. 6과 같이 가역반응으로 일어난다¹⁶⁾.

온도가 증가할수록 흡수능이 낮아지는 것은 이산화탄소와 흡수제 간의 역반응이 일어나기 때문

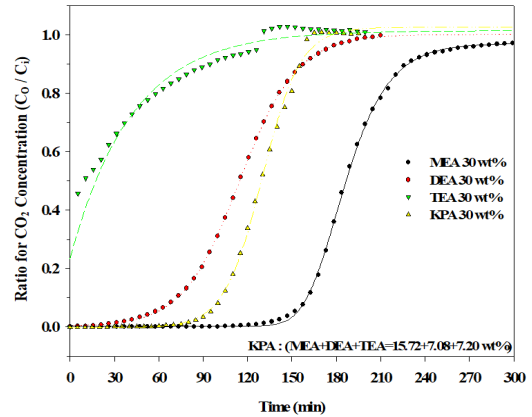


Fig. 3. Breakthrough curve of CO₂ concentration with various absorbents at 40 °C

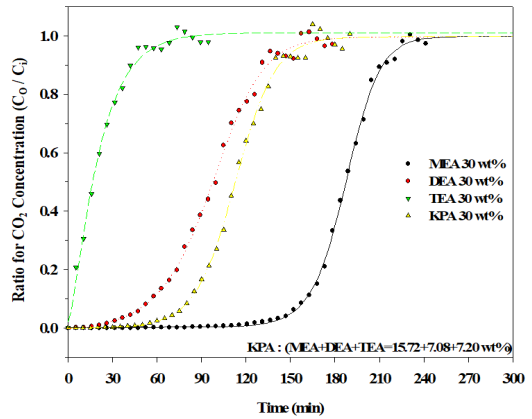


Fig. 4. Breakthrough curve of CO₂ concentration with various absorbents at 60 °C

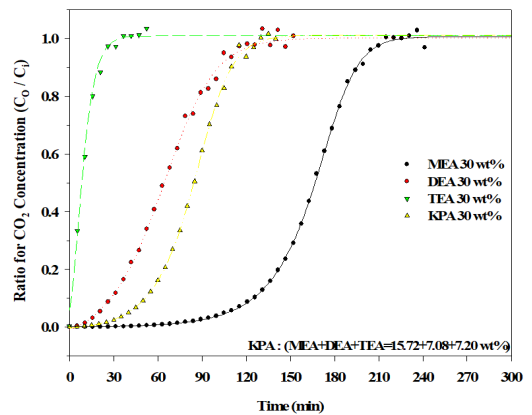


Fig. 5. Breakthrough curve of CO₂ concentration with various absorbents at 80 °C

Table 1. Break and saturation point of each absorbent at the various temperature

Temp. (°C)	MEA 30 wt%		DEA 30 wt%		TEA 30 wt%		KPA 30 wt%	
	t _b (min)	t _s (min)	t _b (min)	t _s (min)	t _b (min)	t _s (min)	t _b (min)	t _s (min)
40	160.0	251.9	72.7	171.6	-	104.3	101.9	162.3
60	160.7	221.3	58.2	147.0	3.9	54.9	49.2	152.9
80	66.8	202.7	28.1	113.6	0.9	23.4	50.4	117.2

- t_b : Break point of each absorbents at C₀/C_i = 0.10,
 - t_s : Saturation point of each absorbents at C₀/C_i = 0.95
 - KPA 30 wt% contains MEA 15.72 wt%, DEA 7.08 wt% and TEA 7.20 wt%.

이다. 본 실험의 결과에서도 Fig. 7과 같이 온도가 증가할수록 각 흡수제의 흡수능은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 MEA의 경우 40°C보다 60°C에서의 이산화탄소 흡수능이 더 높게 나타났다. 이것은 MEA의 카바메이트 생성반응이 40°C보다 60°C에서 더 안정하다는 것을 의미한다. 따라서, MEA 흡수제는 공정에서 운전될 때, 흡수탑의 온도가 약 60°C로 유지될수록 좋은 성능을 보일 것으로 예상된다.

40, 60°C와는 다르게 80°C에서는 이산화탄소 흡수능이 낮게 나타나는 것이 공정에서 더 유리하다. 앞서 언급된 바와 같이 이산화탄소와 흡수제의 반응은 가역반응이며, 80°C는 재생이 되는 구간으로 판단되기 때문이다. 본 연구에서 이산화탄소와 흡수제의 재생특성을 cyclic capacity와 반응열 두 가지의 지표로 확인하고자 하였다. 각 흡수제의 재생특성은 4.2 부분에서 상세히 언급하고자

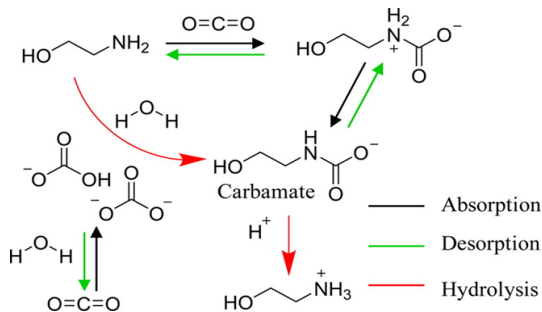


Fig. 6. Mechanism of CO₂ capture into MEA solution¹⁶⁾

한다.

본 연구에 사용된 흡수제들의 흡수능은 Kim 등¹⁷⁾의 연구결과와 비교되었으며, TEA를 제외한 각 흡수제들은 유사한 결과 값이 도출되었다. 실험결과 Table 2에 나타내었다. 각 흡수제의 흡수능 측정결과 40°C에서 흡수능(mol CO₂/mol amines)은 KPA > DEA > MEA > TEA로 나타났고, 60°C에서도 KPA의 성능(CO₂ loading=0.48 mol CO₂/mol amines)은 MEA와 유사한 수준으로 높게 나타났다. 1급 아민과 이산화탄소와의 반응은 이론적 화학양론비로 1 mole의 아민이 0.5 mole의 이산화탄소를 흡수한다. 하지만 2급 아민은 카바메이트 안정성이 1급 아민에 비하여 상대적으로 낮기 때문에 바이카보네이트를 생성하고, 0.5 mol 이상의 흡수능을 나타내는 것으로 알려져 있다. 3급 아민은 이산화탄소와 직접적으로 반응하지 않고, H⁺을 받는 역할을 하기 때문에 수용액 상에서 염기촉매로 이용되고 일반적으로 높은 이산화탄소 흡수능을 보인다. 본 연구의 40°C에서 KPA 흡수능이 0.53 mol CO₂/mol amines으로 이론적인 흡수능보다 높게 나타나는 것은 KPA에 포함된 2급 아민과 3급 아민의 반응 특성이 반영된 것으로 판단된다.

흡수제 고유의 성능을 평가하는 지표로 mol/mol의 단위로 언급할 수 있지만, 실제 공정에서는 질량 단위로 흡수제가 투입되기 때문에 wt/wt로의

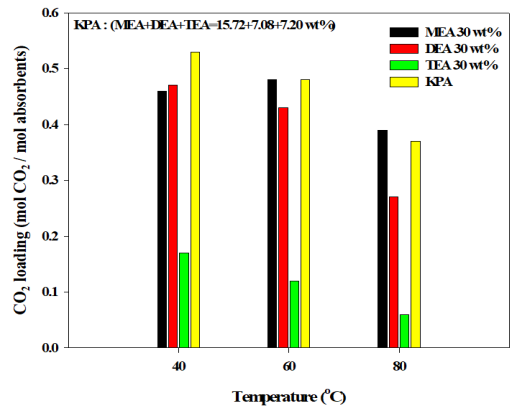


Fig. 7. Comparison of CO₂ loading (mol CO₂/mol amines) of absorbent at various temperatures

Table 2. CO₂ loading of various 30 wt% absorbents at the 40, 60, and 80 °C

Absorbents	CO ₂ loading [CO ₂ /amine] ^a	Temperature (°C)					
		40		60		80	
		This work	Ref. ¹⁷⁾	This work	Ref. ¹⁷⁾	This work	Ref. ¹⁷⁾
MEA 30 wt%	mol/mol	0.46	0.469	0.48	0.502	0.39	0.266
	wt/wt	0.33	-	0.35	-	0.28	-
DEA 30 wt%	mol/mol	0.47	0.426	0.43	0.404	0.27	0.141
	wt/wt	0.20	-	0.18	-	0.11	-
TEA 30 wt%	mol/mol	0.17	0.384	0.12	0.279	0.06	0.090
	wt/wt	0.05	-	0.04	-	0.02	-
KPA 30 wt%	mol/mol	0.53	-	0.48	-	0.37	-
	wt/wt	0.25	-	0.23	-	0.18	-

^a The [mol/mol] and [wt/wt] as units of CO₂ loading mean [mol CO₂/mol amines] and [g CO₂/g amine], respectively.

- KPA 30 wt% contains MEA 15.72 wt%, DEA 7.08 wt% and TEA 7.20 wt%.

비교하는 것이 필요하다. 40°C에서 질량단위로 비교하면 흡수제의 성능(g CO₂/g amine)은 MEA > KPA > DEA > TEA로 나타났다. wt/wt의 비교에서 MEA의 성능이 높게 나타나는 것은 MEA의 분자량(M.W.=61.08)이 DEA (M.W.=105.14)나 TEA (M.W.=149.19)보다 낮기 때문에 동일 질량으로 비교하였을 때, MEA가 더 많은 몰 수를 담을 수 있기 때문이다. 몰 비와 질량 비로 비교하였을 때 KPA는 TEA, DEA보다 흡수능이 우수하게 나타났고, MEA와 유사하거나 우수하게 나타났다.

4.2 이산화탄소 재생특성

Chowdhury 등¹⁸⁾은 40°C와 70°C에서의 흡수능의 차이를 cyclic capacity로 정의하였으며, 이것을 흡수성능 중에서 재생에너지를 평가하는 하나의 지표로 나타내었다. Chowdhury 등¹⁸⁾에 따르면, 이산화탄소 포집공정에서 에너지 요구량을 감소시키기 위해서는 높은 이산화탄소 흡수속도, 높은 cyclic capacity, 낮은 반응열이 요구된다고 하였다. 본 연구에서는 40°C와 80°C의 흡수능의 차이를 cyclic capacity로 정의하고 추가적인 이산화탄소 성능을 평가하는 지표로 확인하였다. 각 흡수제의 cyclic capacity는 Table 3에 나타내었다.

KPA의 cyclic capacity는 0.16 mol CO₂/mol amines

Table 3. Cyclic capacity of 30 wt% absorbents between the 40 and 80 °C

Temperature (°C)	Cyclic capacity (mol CO ₂ /mol amines)			
	MEA	DEA	TEA	KPA
40-80	0.07	0.20	0.11	0.16

- KPA 30 wt% contains MEA 15.72 wt%, DEA 7.08 wt% and TEA 7.20 wt%.

로 MEA (0.07 mol CO₂/mol amine)에 비하여 2.28배 높게 나타났으며, 일반적으로 재생특성이 좋은 것으로 알려진 TEA (0.11 mol CO₂/mol amine)에 비하여도 1.45배 높게 나타났다. 다만, DEA (0.20 mol CO₂/mol amines)보다 0.80배 낮게 나타났다. 각 흡수제에 대한 cyclic capacity는 DEA > KPA > TEA > MEA로 나타났다.

이산화탄소와 흡수제와의 반응이 가역반응이기 때문에, 이산화탄소와 흡수제의 탈거열은 반응열을 측정함으로 확인할 수 있다. 반응열 측정장치를 이용한 측정결과는 Table 4에 나타내었다. 반응열은 각 흡수제의 이산화탄소 몰 당 발열반응을 통해 배출된 에너지로 표시된다. KPA의 반응열은 $\Delta h = -74.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 MEA ($-82.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)보다 1.1배 낮게 나타났으나, DEA, TEA보다 높게 나타났다. 각 흡수제의 반응열은 TEA > DEA > KPA > MEA 순서로 낮게 나타났다.

이산화탄소 흡수능에서는 KPA와 MEA의 성능

Table 4. Heat of reaction with 30 wt% absorbents at the 25 °C

Absorbents	Amine (mol)	CO ₂ -absorbed (mol)	CO ₂ -absorbed (g)	Capacity (CO ₂ /abs)	Δh (kJ · mol ⁻¹ ·CO ₂)	Δh (kJ · g ⁻¹ ·CO ₂)	Q (kJ)
MEA 30 wt%	0.4912	0.2491	10.9617	0.5072	-82.3807	-1.8723	-20.5235
DEA 30 wt%	0.2853	0.1769	7.7846	0.6201	-58.0012	-1.3182	-10.2617
TEA 30 wt%	0.2011	0.0810	3.5655	0.4030	-36.5318	-0.8303	-2.9603
KPA 30 wt%	0.3005	0.1996	8.7828	0.6644	-74.7503	-1.6989	-14.9209

- KPA 30 wt% contains MEA 15.72 wt%, DEA 7.08 wt% and TEA 7.20 wt%.

이 우수하게 나타난 것에 비하여, 재생측면에서는 DEA와 TEA의 흡수제가 MEA보다 우수하게 나타났다. 상용아민인 MEA의 흡수특성과 비교하여 본다면, KPA는 이산화탄소 흡수능, cyclic capacity, 반응열이 우수하게 나타나므로 MEA를 대체할 수 있는 흡수제로 판단되었다.

5. 결론

본 연구에서는 에폭사이드와 암모니아의 반응에서 합성된 흡수제를 이산화탄소 흡수제로 사용하기 위하여 흡수능과 재생특성을 평가하였다. 평가된 KPA의 흡수능은 40°C에서 MEA와 비교하여 1.15배 우수한 흡수능을 보였으며, cyclic capacity는 MEA보다 2.28배 높았고, 25°C에서 반응열은 1.10배 낮게 나타났다. 본 실험의 결과로부터 합성 흡수제는 흡수와 재생측면에서 MEA를 대체할만한 흡수제로의 가능성을 확인할 수 있었다. 특히, 합성아민은 추가적인 혼합에 대한 소요시간과 비용이 소요되지 않기 때문에 상업적으로 적용하기에 유리할 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(No. 20152010201940)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다.

References

1. C. Change and C. Loss, "Guam", August, 2016.
2. IPCC, "Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers", IPCC, 2014.
3. C. H. Yu, C. H. Huang, and C. S. Tan, "A review of CO₂ capture by absorption and adsorption", Aerosol and Air Quality Research, Vol. 12, No. 5, 2012, pp. 745-769.
4. P. S. Sai Prasad and K. V. Raghavan, "Techno-economic aspects of the post-combustion CO₂ capture processes", Indian Journal of Chemistry-Section A, Vol. 51, No. 9-10, 2012, pp. 1201-1213.
5. M. S. Islam, R. Yusoff, B. S. Ali, M. N. Islam, and M. H. Chakrabarti, "Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process", International Journal of Physical Sciences, Vol. 6, No. 25, 2011, pp. 5877-5890.
6. J. Kittel and S. Gonzalez, "Corrosion in CO₂ Post-Combustion Capture with Alkanolamines A Review", Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 69, No. 5, 2014, pp. 915-929.
7. M. C. Romano, R. Anantharaman, A. Arasto, D. C. Ozcan, H. Ahn, J. W. Dijkstra, M. Carbo, and D. Boavida, "Application of advanced technologies for CO₂ capture from industrial sources", Energy Procedia, Vol. 37, 2013, pp. 7176-7185.
8. R. T. J. Porter, M. Fairweather, M. Pourkashanian, and R. M. Woolley, "The range and level of impurities in CO₂ streams from different carbon capture sources", International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 36, 2015, pp. 161-174.
9. P. Muchan, C. Saiwan, J. Narku-Tetteh, R. Idem, T. Supap, and P. Tontiwachwuthikul, "Screening tests of aqueous alkanolamine solutions based on primary, secondary, and tertiary structure for blended aqueous amine solution selection in post combustion CO₂ capture", Chemical Engineering Science, Vol. 170, No. 12, 2017, pp. 574-582.
10. J. I. Huertas, M. D. Gomez, N. Giraldo, and J. Garzón, "CO₂

- Absorbing Capacity of MEA”, *Journal of Chemistry*, Vol. 2015, No. 2, 2015, pp. 1-7.
11. A. Adeosun, N. E. Hadri, E. Goetheer, and M. R. M. Abu-Zahra, “Absorption of CO₂ by Amine Blends Solution: An Experimental Evaluation”, *Research Inventy: International Journal Of Engineering And Science*, Vol. 3, No. 9, 2013, pp. 12-23.
 12. A. Nuchitprasittichai and S. Chremaschi, “Optimization of CO₂ Capture Process with Aqueous Amines Using Response Surface Methodology”, *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 35, No. 8, 2011, pp. 1521-1531.
 13. J. Oexmann and A. Kather, “Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 4, No. 1, 2010, pp. 36-43.
 14. A. Kothandaraman, “Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption : A Solvent Comparison Study”, 2010, pp. 1-263.
 15. J. H. Choi, S. H. Yun, Y. E. Kim, Y. I. Yoon, and S. C. Nam, “The effect of functional group position of the piperidine derivatives on the CO₂ absorption characteristics in the (H₂O-Piperidine-CO₂) System”, *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 53, No. 1, 2015, pp. 57-63.
 16. B. Lv, B. Guo, Z. Zhou, and G. Jing, “Mechanisms of CO₂ Capture into Monoethanolamine Solution with Different CO₂ Loading during the Absorption/Desorption Processes”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 49, No. 17, 2015, pp. 10728-10735.
 17. Y. E. Kim, J. A. Lim, S. K. Jeong, Y. Il Yoon, S. T. Bae, and S. C. Nam, “Comparison of carbon dioxide absorption in aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP solutions”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 34, No. 3, 2013, pp. 783-787.
 18. F. A. Chowdhury, H. Yamada, T. Higashii, K. Goto, and M. Onoda, “CO₂ Capture by Tertiary Amine Absorbents : A Performance Comparison Study”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, No. 24, 2013, pp. 8323-8331.