RESEARCH

KEPCO Journal on Electric Power and Energy
p-ISSN 2465-8111, e-ISSN 2466-0124
Volume 6, Number 3, September 2020, pp. 297-303
DOI 10.18770/KEPCO.2020.06.03.297

Substituent Effect in the Reaction of Carbon Dioxide with Amine-Based Absorbent

치환기 특성에 따른 아민흡수제와 CO_2의 반응특성 평가

Jae-Goo Shim, Junghyun Lee, Jin-Kyu Jung, No-Sang Kwak
심재구, 이정현, 정진규, 곽노상

Abstract

The reaction of carbon dioxide with the amine-based absorbents which have various substituents in the molecule was described. In the case of MEA which is a representative primary amine, the absorption reaction was proceeded very fast while the regeneration reaction was took place slowly due to the strong bond strength between the absorbent and carbon dioxide. The more substituents on N atom of the absorbent, the slower the absorption reaction between carbon dioxide and the absorbent, which in turn causes faster the regeneration rate from the reaction intermediate, carbamate.

Keywords: *Amine-Based Absorbent, Carbon Capture and Storage, Post-Combustion CO_2 Capture, Substituent, Steric Hindrance*

I. Introduction

지구온난화가 인간생활에 미치는 영향이 현실화되고 지금까지 경험해보지 못한 사회현상이 일상화됨으로 인해 지구온난화 원인물질인 온실가스의 감축은 전 세계적인 이슈가 되고 있다. 미래세대에게 최소한 지금보다 나쁘지 않은 환경을 제공하여야 한다는 측면에서 온실가스의 감축은 현 세대에서 반드시 해결하여야 할 과제이다. 따라서 이러한 온실가스의 감축을 위해 청정에너지원의 개발 등과 같이 온실가스 배출을 원천적으로 억제하는 방법이 바람직하지만, 우리나라와 같이 환경보호와 경제성장을 동시에 추구하여야 하는 국가에서는 온실가스 배출억제와 함께 배출된 온실가스를 제거하는 정책을 동시에 구사할 수밖에 없는 실정이다. 하지만 지구온난화를 유발하는 온실가스의 감축은 그 과정에 적지 않은 비용이 수반되어 가장 경제적이고 효과적인 방법을 선택할 필요가 있으며, 이는 기술개발을 통해 이루어질 수밖에 없다. 따라서 온실가스 감축은 단순한 환경문제가 아니라 기술개발로 인한 비용절감, 나아가 기술경쟁을 통한 시장선점 등으로 국가경제에 큰 영향을 미치는 사안이다. 따라서 온실가스 감축을 다루는 기후변화협약은 환경협약임과 동시에 기술협약, 경제협약이라 할 수 있다.

한편 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)의 보고서에 따르면 2050년 지구온도를 6DS로부터 2DS 정도로 유지하기위해서 발전분야에서 약 39% (150억톤)의 CO_2를 감축하여야 할 것으로 예측하고 있다 [1]. 대기중 온실가스를 저감하기 위한 방법으로는 에너지 수요저감, 비화석연료의 사용 그리고 CO_2 포집 및 저장(CCS) 등이 있는데, 화력발전소 등과 같은 대규모 온실가스 고정배출원에서는 신재생에너지, 원자력발전 등과 같은 비화석연료의 사용과 CO_2 포집 및 저장(CCS)이 가장 현실적인 방법이라 할 수 있다 [2]. 전 세계적으로 신재생발전을 장려하고 화력발전을 점진적으로 감소시키는 에너지믹스가 큰 기조이나, 우리나라의 경우 국가온실가스 감축목표를 달성하기 위해서는 신재생발전 확대와 함께 대기중으로 배출된 CO_2의 대규모 포집 및 저장(CCS)이 필수적이다. 따라서 온실가스 저감이 가능한 단일기술로서 가장 중요한 온실가스 감축옵션 중 하나로 평가받고 있는 CCS를 적극 추진할 필요가 있다.

대용량 CO_2 배출원 중 하나인 화력발전소가 화석연료의 연소과정에서 대기 중으로 배출하는 CO_2의 양은 국가 총 CO_2 배출량 중에서 매우 큰 비중을 차지하고 있다. 따라서 온실가스 저감을 위해서는 화력발전소의 배가스 내에 포함된 CO_2를 고효율, 저비용으로 포집하는 기술의 개발이 필요하다. CO_2 포집기술 중 연소 후 CO_2 포집기술은 액상 흡수제를 이용한 습식법, 고체 흡수제를 이용한 건식법, 분리막을 이용한 막분리법 등이 알려져 있으며 [3]-[5], 이들 분야의 핵심원천기술 개발 뿐만 아니라 기술들을 적용한 파일럿 규모 연구는 한국전력공사가 국가 연구개발을 선도 중이다.

습식 CO_2 포집기술은 액상의 흡수제를 이용하여 배가스 중의 CO_2를 흡수하고, 재생과정을 통해서 흡수된 CO_2를 고순도로 분리 및 포집하는 기술이다. 다양한 포집기술 중 CO_2 제거율, 에너지소비량 그리고 포집 CO_2의 순도 등에서 가장 신뢰성 높은 성능을 보

Article Information

Manuscript Received April 24, 2020, Revised June 4, 2020, Accepted July 14, 2020, Published online September 30, 2020

The authors are with KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, 105 Munji-ro Yuseong-gu, Daejeon 34056, Republic of Korea.

Correspondence Author: *Jae-Goo Shim* (*jgshim5@kepco.co.kr*)

This paper is an open access article licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International Public License.
To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0
This paper, color print of one or more figures in this paper, and/or supplementary information are available at http://journal.kepco.co.kr.

Fig. 1. 10 MW급 습식 CO_2 포집플랜트.

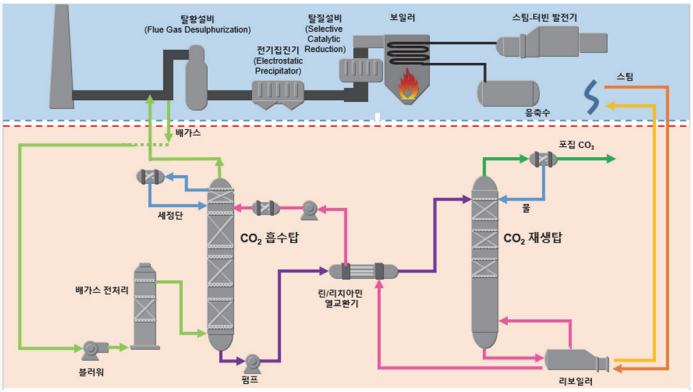

Fig. 2. 연소후 습식 CO_2 포집공정 개념도.

여 대규모 CO_2 배출원(발전소, 제철소, 기타 대형공장 등)에서 실증급으로 활용되고 있는 유일한 기술이다 [6][7]. 국내에서는 한국중부발전의 보령화력발전본부에 설치된 10 MW급 습식 CO_2 포집플랜트를 이용하여 습식 CO_2 포집 실증연구가 진행되고 있으며, 한국전력 전력연구원에서는 관련과제의 총괄주관기관으로서 고효율 흡수제 개발과 공정최적화 연구를 담당하고 있다 (Fig. 1과 2) [8][9].

습식 CO_2 흡수제로 많이 사용되는 알칸올아민은 분자내에 수산기(OH^-) 와 아민기(NHx)를 동시에 가지는 물질로서, 물에 대한 용해도와 휘발성을 가져 흡수제의 CO_2 흡수-탈거(재생)반응에 적합한 물질로 알려져 있다 (Fig. 3). 알칸올아민은 아민기에 치환된 치환기(R)의 수에 따라 1차, 2차 그리고 3차아민으로 구분된다 (Fig. 4) [4]. 1차아민일 경우 $R^1=R^2=H$, 2차아민은 R^1 또는 R^2 중 1개만 H 그리고 3차아민은 $R^1=R^2\neq H$ 또는 $R^1\neq R^2\neq H$로 표현될 수 있다.

$$CO_2 + 2R^1R^2NH \qquad R^1R^2NCOO^- + R^1R^2NH_2^+ \qquad (1)$$

$$CO_2 + R^1R^2R^3N + H_2O \qquad HCO_3^- + R^1R^2R^3NH^+ \qquad (2)$$

상업용 흡수제로 가장 많이 알려진 1차아민 MEA (Monoethanolamine) 또는 2차아민 DEA (Diethanolamine)는 수용액중에서 CO_2와 산-염기 중화반응을 일으켜 Eq. (1) 및 Eq. (2)와 같은 반응식을 형성하게 된다. Eq. (1)에서 MEA의 경우 $R^1 = CH_2CH_2OH$, $R^2 = H$이고, 2차아민 DEA의 경우 $R^1 = R^2 = CH_2CH_2OH$이다. 1차 또는 2차아민의 경우 Eq. (1)에 나타난 것처럼 2몰의 알칸올아민 흡수제가 1몰의 CO_2와 반응하여 반응중간체인 Carbamate를 형성한 후, 가수분해 반응을 통해 흡수제는 재생이 되고 CO_2는 고순도로 분리되게 된다 [10]-[13]. 3차아민의 경우 1차 또는 2차아민에 비해 입체구조적으로 큰 부피(sterically bulky)를 가진 알칸올아민의 입체장애로 인해 CO_2와 직접적인 반응보다는 물(H_2O)의 탈수소화(deprotonation)를 통해 중간체 Bicarbonate를 경유하는 반응이 진행되어 탈거(재생)과정에서 열에너지의 소비가 줄어들게 된다. [Eq. (2)]. 따라서 3차아민을 흡수제로 사용하는 것이 에너지 소비 측면에서는 유리하지만, CO_2 흡수반응속도가 매우 느린 단점이 있어, 일반 화력발전소 등과 같은 상압의 배가스 조건에서 3차아민을 CO_2 흡수제로 단독 사용하는 것은 비효율적일수가 있다. 한편 Eq. (2)에 나타난 3차아민의 R^3는 Fig. 4의 CH_2CH_2OH에 해당한다.

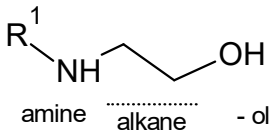

Fig. 3. 알칸올아민 기본구조.

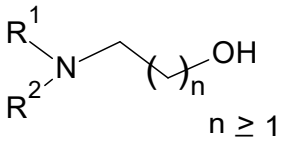

Fig. 4. 1차, 2차 그리고 3차아민의 구분.

따라서 국내외 많은 연구그룹에서는 1차, 2차 그리고 3차 알칸올아민이 가지는 각각의 단점을 극복하기위해 입체장애(Steric hindrance) 정도가 다른 알칸올아민 흡수제를 혼합 사용하거나 암모니아, 아미노산염 등을 흡수제 후보물질로서 그 가능성을 탐색하는 등 흡수제와 관련한 다양한 연구를 수행하고 있다 [14][15].

한편 상기 기술한 바와 같이 습식 CO_2 흡수제는 입체구조적 특성, 치환기의 존재 유무 및 그 종류 그리고 치환기로 인한 아민기의 전자밀도 등에 따라 CO_2와의 흡수 및 탈거(재생)반응성에 큰 차이가 나타나게된다. 따라서 본 연구에서는 발전소 등과 같은 대규모 CO_2 고정배출원에 적용하기위한 고효율 저에너지 소비형 습식 CO_2 흡수제 개발을 목적으로 알칸올아민 흡수제의 치환기 다양성에 따른 CO_2와의 반응특성을 평가하였다.

II. 실험장치 및 방법

A. CO_2 흡수제 및 실험용 가스

본 연구에서 사용된 흡수제는 특별한 언급이 없는 한 순도 97% 이상의 시약급 아민이 2.85 mol% 농도로 사용되었고, 실험에 사용된 가스는 화력발전소 연소배가스와 유사하게 CO_2 15% (N_2

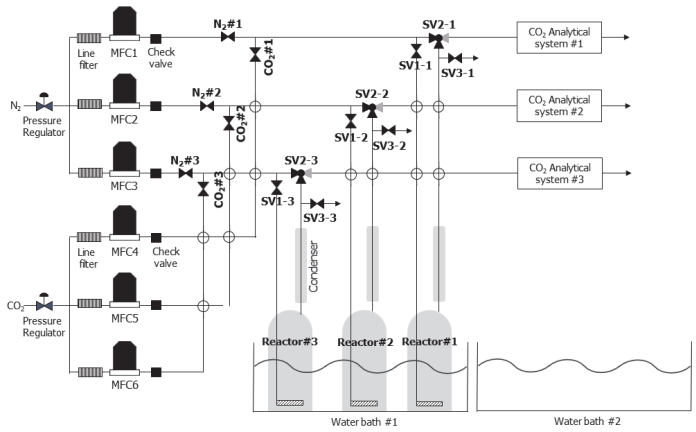

Fig. 5. CO_2 스크리닝 시스템 모식도.

Fig. 6. CO_2 스크리닝 시스템

balance) 농도의 모사가스를 사용하였다. 상세한 실험조건은 후술하였다.

B. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 CO_2 스크리닝 시스템을 사용하여 CO_2 흡수 및 탈거(재생)반응 실험을 수행하였고, 실험장치는 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 5는 알칸올아민 흡수제의 CO_2 흡수 및 탈거(재생)특성을 평가하기 위하여 설계, 제작된 실험장치의 모식도이다. 실험장치는 가스 유량을 제어하는 MFC (ATOVAC GMC1200, 유량 1,500 cc/min), 반응기에서 배출되는 CO_2 농도 분석을 위한 분석기(HORIBA, VS-5000), 데이타 수집장치(DATA LOGGER, HORIBA, EMS-365D), 반응기를 일정한 온도로 가열하는 항온수조(LAB COMPANION, BW-20H), 반응기에서 비말동반하는 흡수제를 냉각하기 위한 냉각기(LAB COMPANION, RW-3025G, 설정온도 5°C)로 구성되어 있다. 공급되는 가스는 고순도 질소가스(N_2, 99.9 vol.%)와 혼합가스(CO_2 15 vol.%, N_2 balance)를 사용하였다. 반응기는 Measuring cylinder를 사용하였으며, 반응기 내 흡수제의 양은 각 50 g씩 주입하였다. 흡수제의 흡수 및 탈거(재생)특성을 일정한 온도에서 정확하게 평가하기 위하여 각각 40°C 및 70°C로 설정된 수조에서 흡수 및 탈거(재생)반응 특성을 평가하였다. 반응기를 흡수(40°C) 및 탈거(70°C) 반응에 맞춰 미리 예열되어 있는 수조로 옮겨 실험을 진행하였다.

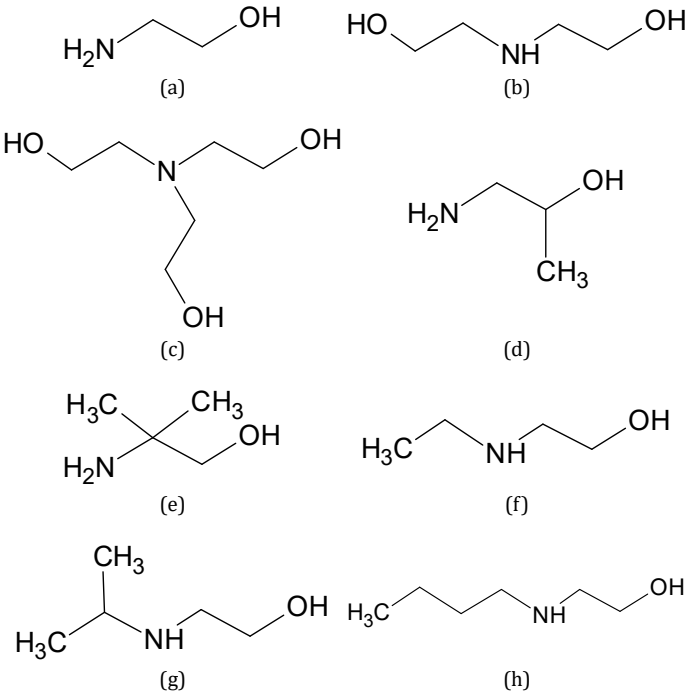

Fig. 7. 대표적인 아민계 흡수제. (a) MEA. (b) DEA. (c) TEA. (d) A2P. (e) AMP. (f) EAE. (g) IPAE. (h) BAE.

C. 실험방법

먼저 CO_2 스크리닝 시스템 내의 가스 공급라인에 고순도 질소(N_2, 99.9 vol.%) 가스를 공급하여 잔류 CO_2를 제거한다. 그 후, 혼합가스(CO_2 15 vol.%, N_2 balance)를 주입한 후 실제 혼합가스의 농도에 변화가 없음을 확인한다. 그 후, 제조된 흡수제 용액을 반응기 3개에 각각 50 g씩 주입 후 40°C로 예열된 항온수조에 넣고 튜브라인을 연결한다. MFC를 작동시켜 반응기내 CO_2 농도가 0%가 될 때까지 고순도 질소가스를 주입한다. CO_2 농도가 0%가 되면 고순도 질소가스 주입을 완료한 뒤 미리 준비한 15% 농도의 CO_2 혼합가스를 반응기로 주입하여 CO_2 흡수반응을 시작한다. 설정된 흡수반응시간(90분)에 CO_2 농도가 포화상태에 도달한 것을 확인하고, 반응기를 70°C로 예열된 항온수조로 옮겨 흡수제를 재생(CO_2를 탈거)시킨다. 반응기에서 배출되는 CO_2를 분석기로 공급(0.6 L/min)하여 각 흡수제의 흡수 및 탈거(재생)량을 계산한다. 모든 실험은 정확한 비교평가를 위해 3개의 반응기에서 동시에 진행하였으며, 재현성 확보를 위해 2회 이상 반복하여 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

A. 치환기 수에 따른 흡수제의 CO_2 흡수 및 탈거(재생)특성

대표적인 상용 CO_2 흡수제인 MEA, DEA 그리고 TEA

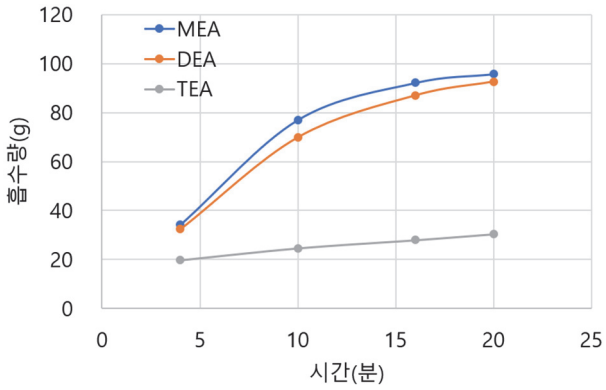

Fig. 8. 1차, 2차 그리고 3차아민의 CO_2 흡수량.

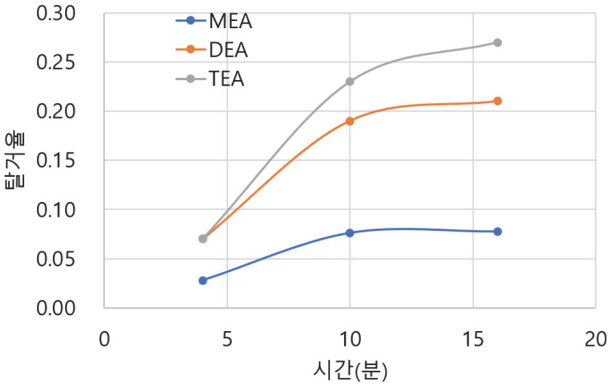

Fig. 9. 1차, 2차 그리고 3차아민의 CO_2 탈거량.

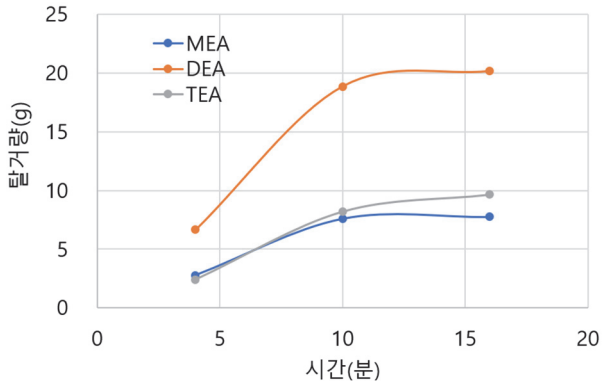

Fig. 10. 1차, 2차 그리고 3차아민의 CO_2 탈거율.

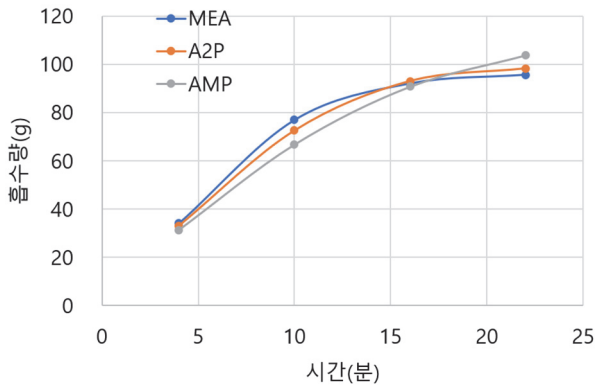

Fig. 11. 1차아민의 치환기영향(흡수량).

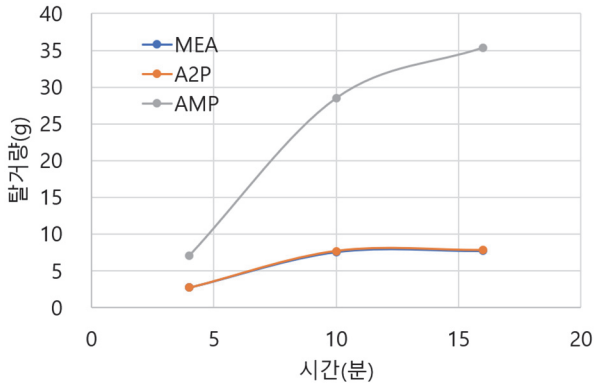

Fig. 12. 1차아민의 치환기영향(탈거량).

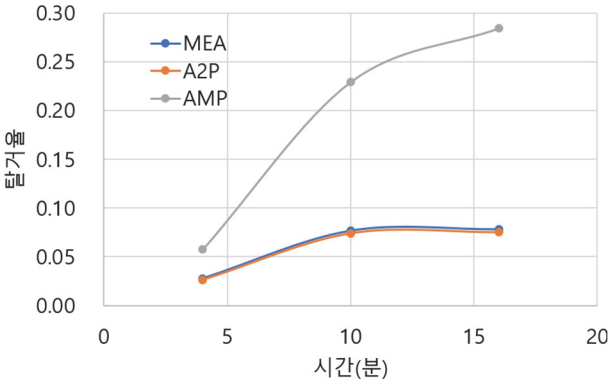

Fig. 13. 1차아민의 치환기영향(탈거율).

(Triethanolamine)를 대상으로 흡수 및 탈거(재생)과정에서의 치환기 영향을 살펴보았다. MEA 기본골격에 ethanol 치환기가 1개 더 치환되면 DEA, 2개 더 치환되면 TEA 구조가 되므로 그에 따른 특성을 비교평가하기에 적합하다고 판단하였다 (Fig. 7).

Fig. 8과 Fig. 9는 시간에 따른 흡수제의 CO_2 흡수량 및 탈거(재생)량을 나타낸 것이다. Fig. 7에 나타낸 것과 같이 흡수제의 CO_2 흡수량은 1차아민(MEA) > 2차아민(DEA) > 3차아민(TEA) 순으로 증가한다는 것을 알 수 있다. 총량관점에서의 탈거(재생)량은 2차아민(DEA) > 3차아민(TEA) > 1차아민(MEA) 순으로 많은 양의 CO_2를 탈거(재생)하였으나, 흡수제 치환기에 따른 보다 정확한 탈거(재생) 능력을 살펴보기 위해서는 Fig. 10처럼 흡수된 CO_2를 탈거(재생)시키는 양, 즉, 탈거율(=탈거(재생)CO_2량/흡수CO_2량)을 계산하여 그 성능을 평가하는 것이 바람직하다. 따라서 흡수제의 CO_2 흡수는 1차아민(MEA) > 2차아민(DEA) > 3차아민(TEA) 순으로 그 양이 증가하지만, 탈거(재생) 특성은 흡수특성과 반대로 3차아민(TEA) > 2차아민(DEA) > 1차아민(MEA) 순으로 우수한 것을 알 수 있다. 즉, 흡수제의 CO_2 흡수반응이 빠르고 순조롭게 진행될수록 탈거(재생)과정에서 CO_2 탈거(재생)반응이 잘 일어나지 않게

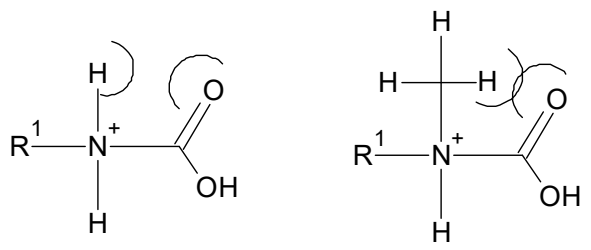

Fig. 14. (a) 1차 및 (b) 2차아민과 CO_2의 분자내 입체반발.

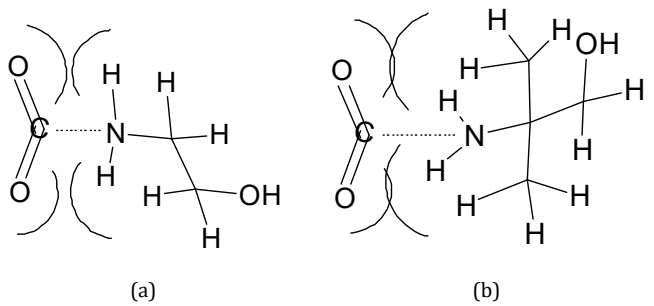

Fig. 15. (a) MEA 및 (b) AMP와 CO_2의 입체반발.

되고, 반대로 탈거(재생)반응이 잘 진행되는 흡수제의 경우 흡수반응이 너무 늦게 진행되어 포집되는 CO_2량이 매우 적어져 효율이 떨어지게 된다. 흡수반응은 포집효율에, 탈거(재생)반응은 에너지소비량에 큰 영향을 주는 인자이므로 흡수 및 탈거(재생)반응 모두에 효율적인 흡수제 조합을 구성하는 것이 공정운영에 필수적임을 알 수 있다.

B. 치환기 위치에 따른 흡수제 CO_2 흡수 및 탈거(재생)특성 평가

1) 1차아민의 치환기 영향

상용흡수제 MEA를 기본골격으로 사슬 2번 탄소위치에 메틸(Methyl, CH_3^-)기가 치환된 A2P(Amino-2-propanol) 그리고 MEA 기본골격의 1번 탄소위치에 2개의 메틸기가 치환된 AMP(2-Amino-2-methylpropanol) 를 대상으로 치환기 위치에 따른 CO_2 흡수 및 탈거(재생)특성을 살펴보았다.

Fig. 11에 흡수특성 결과를 나타냈다. MEA가 A2P, AMP 등 치환된 흡수제 대비 CO_2와의 초기흡수반응 속도가 빠르고, 흡수량도 많았으나 그 차이가 크지 않음을 알 수 있다. A2P와 AMP의 치환기는 전자공여효과(Electron donating effect)를 보유한 알킬기(alkyl group), 즉, 1개의 메틸(A2P) 또는 2개의 메틸(AMP) 형태임에도 불구하고 CO_2 흡수반응에서는 알킬기의 전자공여효과 보다는 입체장애효과가 더 크게 작용하여 반응속도가 늦어지는 결과가 나타난 것으로 판단된다. 즉, 알킬기는 전자를 주변으로 전달하는 특성이 있어 CO_2와 반응하는 질소원자의 전자상태를 풍부하게 하여 (Electron-rich) 친전자성을 증가시키게 된다 [16][17]. 따라서 전자가 풍부해진 흡수제의 질소원자는 전자부족(Electron-deficient) 상태인 CO_2의 중앙탄소를 친핵공격(Nucleophilic attack)하는 흡수반응 메커니즘을 따르게 되는데, AMP의 경우 치환기의 전자공여효과 보다는 입체장애효과가 더 크게 작용하여 흡수제와 CO_2의 접근이 치환기로 인해 방해를 받아 흡수반응이 상대적으로 늦게 진행되는 것으로 보인다 (Fig. 11과 Fig. 14) 한편, 탈거(재생)반응에서는 치환기의 입체효과가 명확하게 나타났다. AMP의 경우, 흡수제와 CO_2의 반응중간체 상태에서 질소원자의 1번탄소에 치환된 2개의 메틸기와 많은 수소원자의 자유회전(Free rotation)에 의해 CO_2와의 입체반발(Steric repulsion)이 발생하게 된다. 이로 인해 C-N 결합길이는 길어지고 결합강도는 약해져 탈거(재생)반응이 촉진된 것으로 보인다 [Fig. 15(b)].

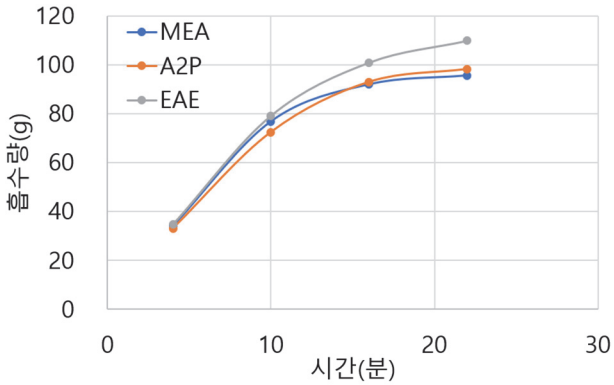

Fig. 16. 1차 및 2차아민의 치환기영향(흡수량).

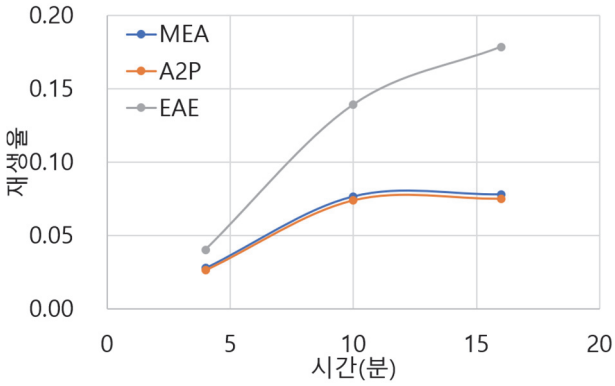

Fig. 17. 1차 및 2차아민의 치환기영향(탈거량).

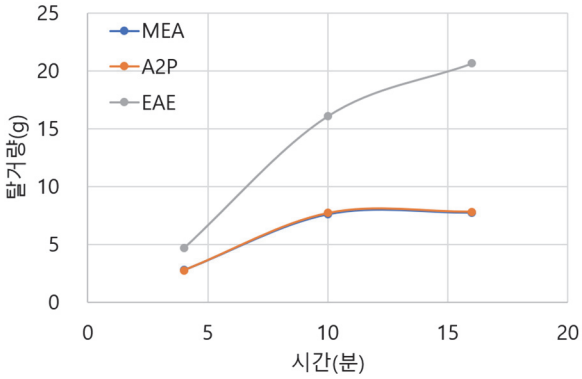

Fig. 18. 1차 및 2차아민의 치환기영향(탈거율).

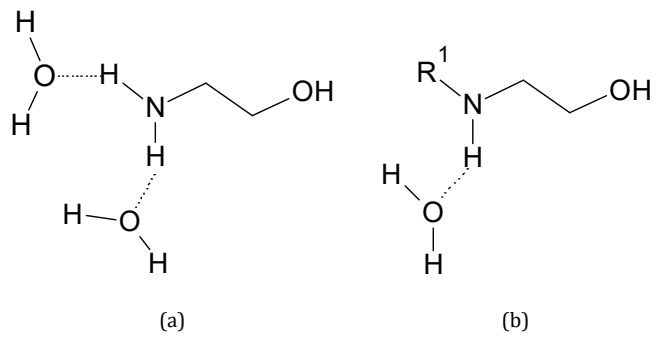

Fig. 19. (a) 1차 및 (b) 2차아민의 수소결합 예.

입체반발이 없는 Fig. 15(a)의 경우 C-N 결합의 길이는 일반적인 1.5 Å 정도이나, Fig. 15(b)는 분자내 입체반발로 인해 C-N 결합길이가 1.5 Å 이상으로 길어져 결합강도가 상대적으로 느슨하게 되는 것이다.

즉, MEA, A2P 그리고 AMP와 같은 비치환 또는 치환 1차아민 흡수제와 CO_2의 흡수 및 탈거(재생)반응은 치환기의 전자공여 효과보다는 입체장애 효과가 상대적으로 크게 작용하며, 그 정도는 흡수반응보다는 탈거(재생)반응에서 더 큰 경향을 나타냈다. 특히 탈거율 비교에서는 AMP가 타 흡수제 대비 탈거율이 약 3배 정도(탈거시간 10분 기준) 큰 것으로 나타나 소비에너지 측면에서 매우 유리함을 알 수 있다.

2) 1차 및 2차아민 흡수제의 치환기위치 영향

상용흡수제 MEA를 기본골격으로 사슬 2번 탄소위치에 메틸기가 치환된 A2P 그리고 MEA 분자내의 질소원자에 에틸(Ethyl, CH_3CH_2-)기가 치환된 EAE (2-(Ethylamino)ethanol)를 대상으로 1차 및 2차아민의 CO2 흡수 및 탈거(재생)특성을 살펴보았다 (Fig. 16-18). 2차아민인 EAE의 경우 1차아민인 MEA와 A2P와 비교하였을 때 CO_2 흡수속도와 탈거(재생)속도 모두 동등 이상의 결과를 나타냈다. A2P의 경우 전자공여기인 알킬기와 질소원자 사이에 2개의 탄소가 존재하는 반면, EAE는 알킬기가 질소원자에 직접 치환된 구조이다. 이는 A2P의 알킬기와 질소원자 사이의 거리가 멀어 알킬기의 전자공여효과가 크게 나타나지 않은 반면, EAE의 경우 알킬기와 질소원자가 직접 결합되어 알킬기의 전자공여효과가 질소원자에 직접 전달되는 차이를 유발한다. 즉, 질소원자에 전달된 알킬기의 전자는 질소원자의 전자상태를 풍부하게 하여 전자부족상태인 CO_2와의 반응을 촉진한 것으로 해석된다. 이러한 전자공여효과가 알킬기의 입체장애효과를 상쇄하는 역할을 하여 흡수속도가 감소되지 않은 것이다. 반면 2차아민은 수소 1개가 알킬기로 치환된 형태이므로 물과 아민의 수소결합(HO...HN) 확률이 1차아민에 비해 1/2 정도로 감소되어 공정에서 흡수제가 휘발되어 손실될 가능성이 증가되는 단점이 있다 (Fig. 19).

C. 치환기 길이에 따른 흡수제 CO_2 흡수 및 탈거(재생)특성 평가

아민에 치환기가 직접 결합한 형태인 2차아민에서 치환기길이 영향을 살펴보았다. 1차아민 MEA와 MEA의 아민(N)기에 에틸(ethyl, CH_3CH_2-)기가 치환된 EAE (2-(Ethylamino)ethanol), 입체장애도가 상대적으로 큰 IPAE(2-(Isopropylamino)ethanol)와 BAE(2-(Butylamino)ethanol) 등이 각각 치환된 2차아민을 대상으로 CO_2의 흡수 및 탈거(재생)과정에서 치환기 영향을 살펴보았다.

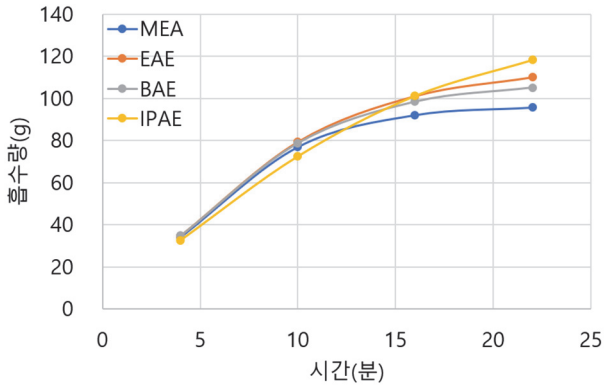

Fig. 20. 2차아민의 치환기길이 영향(흡수량).

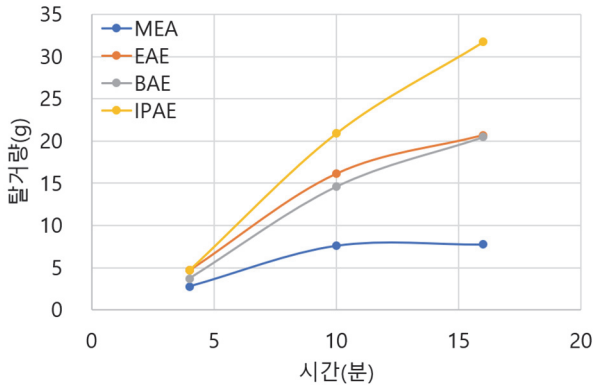

Fig. 21. 2차아민의 치환기길이 영향(탈거량).

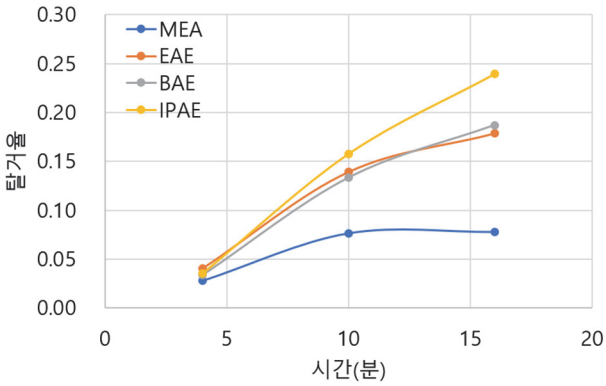

Fig. 22. 2차아민의 치환기길이 영향(탈거율).

Fig. 20에 흡수반응결과를 나타냈다. 2차아민의 흡수반응 속도는 반응초기에는 상용흡수제인 MEA와 큰 차이를 보이지 않았지만, 시간에 따른 속도변화량에서 차이를 나타냈다. 즉, 아민에 치환된 치환기의 탄소수가 동일한(4개) IPAE와 BAE의 흡수반응속도가 치환기의 입체장애효과에 영향을 받은 결과를 나타냈다. IPAE의 경우 isopropyl 형태로 탄소간 입체반발이 작용하는 구조인 반면, BAE는 직선형(linear)으로 치환기 내부에서의 입체반발은 상대적으로 작은 구조이다. 따라서 IPAE가 상대적으로 큰 입체장애효과

를 나타내어 CO_2와의 접근이 어려워져 흡수반응이 상대적으로 천천히 진행되는 결과를 나타냈다. 따라서 IPAE는 입체장애아민의 전형적 흡수반응 패턴인 흡수반응 후반에 CO_2 흡수량이 증가하는 결과를 나타냈다. Fig. 21과 22에 보여지는 탈거(재생)반응속도와 탈거율 결과는 앞서 Fig. 20의 흡수반응에서 작용한 치환기의 입체장애효과를 잘 설명하고 있다. 탈거(재생)반응속도는 흡수제의 입체구조에 큰 영향을 받는 iso- 형태의 입체구조를 가지는 IPAE의 탈거(재생)반응속도와 탈거율이 가장 큰 것을 나타낸다. 한편, EAE와 BAE를 비교하였을 때, 치환기 탄소수 4개을 가지는 BAE가 2개를 가지는 EAE 보다 빠른 탈거(재생)반응속도와 큰 탈거율을 나타낼 것으로 예상하였으나, 큰 차이를 나타내지는 않았다. 이는 동일하게 직선형 치환기를 가지는 BAE와 EAE의 경우 탄소수 2개차이의 전자공여효과와 입체장애효과는 상쇄되는 것으로 판단된다. 즉, 탄소수 2개가 많은 BAE의 경우 EAE 대비 입체장애도가 크게 작용하여 흡수 및 탈거(재생)반응이 방해받는 반면, 탄소수 2개만큼 전자공여효과도 작용하여 흡수 및 탈거(재생)반응이 촉진되게 되므로 종합적으로 두 치환기간에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

IV. Conclusion

아민계 CO_2 흡수제는 분자내의 치환기 유무에 따라 CO_2 흡수 및 탈거(재생)반응에 큰 영향을 주었다. MEA, DEA 그리고 TEA와 같은 1차아민의 경우 치환기가 없는 조건(MEA) 에서는 CO2 흡수반응이 빠르고 흡수량도 많은 반면, 흡수제와 CO_2 사이의 원자간 결합력(Bond strength)이 강해 탈거(재생)반응은 늦게 진행되는 것을 알 수 있었다. 흡수제의 질소원자에 알킬기가 직접 치환된 2차 또는 3차아민의 경우, 알킬기의 전자공여효과보다는 입체장애효과(Steric hindrance effect) 가 크게 작용하여 CO_2 흡수반응과 비교하여 탈거(재생)반응이 상대적으로 순조롭게 진행되는 것을 알 수 있었다. 따라서 아민계 흡수제를 사용하여 CO_2를 고효율, 저비용으로 포집 하기 위해서는 흡수 및 탈거(재생)반응에 각각 강점을 가지는 흡수제의 구조변경 등을 통하여 성능을 개선한다면, 석탄화력과 LNG 복합화력 등 배가스 조성에 맞는 고성능 흡수제를 개발할 수 있을 것으로 전망된다.

References

[1] IEA, “Energy Technology Perspectives 2016,” IEA Publication, 2016.

[2] C. Hendriks, “Carbon dioxide removal from coal-fired power plants,” Dissertation, Utrecht University, 1994.

[3] R. J. Perry, M. J. O’Brien, “Amine disiloxanes for CO_2 capture,” Energy Fuels, Vol. 25, pp. 1906-1918, 2011.

[4] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, “Membrane gas separation: a review/state of the art,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, pp. 4638–4663, 2009.

[5] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, I. Wright, “Progress in carbon dioxide separation and capture,” J. Environ. Sci., Vol. 2, pp. 14-27, 2008.

[6] P. W. F. Reimer, W. G. Ormerod, “International perspectives and the results of carbon dioxide capture disposal and utilization studies,” Energy Convers., Vol. 36(6-9), pp. 813-818. 1995.

[7] IEA GHG, “Opportunities for Early Application of CO_2 sequestration technologies report PH4/10,” IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2002.

[8] J. G. Shim, J. H. Kim, K. R. Jang, “Absorption characteristics of aqueous sodium glycinate solution with carbon dioxide and its mechanistic analysis,” J. Kor. Soc. Env. Eng., Vol. 30(4), pp. 430-438, 2008.

[9] N. S. Gwak, J. H. Lee, D. W. Lee, J. H. Lee, J. G. Shim, “Performance analysis of upgrading process with amine-based CO_2 capture pilot plant,” KEPCO Journal on Electric Power and Energy, Vol. 4, No. 1, pp 33-38, 2018. DOI: http://dor.org/10.18770/KEPCO.2018.04.01.033.

[10] G. Satori, D. W. Savage, “Sterically hindered amines for CO_2 removal from gases,” Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 22, pp. 239-249, 1983.

[11] W. J. Choi, J. B. Seo, S. Y. Jang, J. H. Jung, K. J. Oh, “Removal characteristics of CO_2 using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process,” J. Environ. Sci., Vol. 21(7), pp. 907-913, 2009.

[12] Y. Liu, W. Fan, K. Wang, J. Wang, “Studies of CO_2 absorption/regeneration performances of novel aqueous monoethanolamine (MEA)-based solution,”,J. Clean. Prod., Vol. 112, pp. 4012-4021, 2016.

[13] T. L. Donaldson, Y. N. Nguyen, “Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes,” Ind. Eng. Chem. Fundam., 1980, Vol. 19, pp. 260-266.

[14] G. T. Rochelle, “Amine scrubbing for CO_2 capture”, Science, 2009, Vol. 325, pp. 1652-1654.

[15] P. Muchan, C. Saiwan, J. Narku-Tetteh, R. Idem, T. Supap, P. Tontiwachwuthikul, “Screening tests of aqueous alkanolamine solutions based on primary, secondary, and tertiary structure for blended aqueous amine solution selection in post combustion CO_2 capture,” Chem. Eng. Sci., Vol. 170, pp. 574-582, 2017.

[16] E. F. da Silva, H. F. Svendsen, “Study of the carbamate stability of amines using ab initio methods and free-energy perturbations,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, pp. 2497-2504, 2006.

[17] Y. Mergler, R. R. V. Gurp, P. Brasser, M. de Koning, E. Goetheer, “Solvent of CO2 capture. Structure-activity relationships combined with vapour-liquid-equilibrium measurements,” Energy Proc., Vol. 4, pp. 259-266, 2011.