

AMP에 Piperazine을 첨가한 CO₂ 흡수 동역학

장상용 · 송주석* · 조상원** · 오광중

부산대학교 환경공학과

*낙동강 환경관리청

**대구기능대학교 환경학과

(1999년 9월 21일 접수, 1999년 12월 3일 채택)

Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with AMP and Piperazine

Sang-Yong Jang · Ju-Seouk Song* · Sang-Won Cho** · Kwang-Joong Oh

Department of Environmental Engineering, Pusan National University

**Nakdong-river Environmental Management Office*

***Department of Environment and Chemistry, Taegu Polytechnic College*

ABSTRACT

According to the worldwide interest in controlling CO₂ which contributes to green house effect, new techniques of reducing CO₂ are under development. We have developed new technique for reducing CO₂. In low CO₂ concentration, the chemical absorption method is useful. In this study, the kinetics of the reaction between CO₂ and the sterically hindered amine solution with piperazine, have been investigated from measurements of the rate of absorption of CO₂ in the stirred vessel that has a horizontal liquid-gas interface, in the temperature range 30~70°C. The experiments were carried out in the range 10.130~20.260 kPa of partial pressure of CO₂, and in aqueous 2.0 kmol/m³ AMP solution with 0~0.4 kmol/m³ piperazine.

The experimental results are as follows:

- 1) The absorption rate of CO₂ into aqueous AMP + piperazine solution is getting faster than that of aqueous AMP absorbents with temperature. Because the activation energy of piperazine 57.147 kJ/mol is higher than that of AMP 41.7kJ/mol, therefore the effect of piperazine on absorption rate increases with temperature.
- 2) Compared with aqueous AMP solution, the absorption rate of CO₂ into AMP + piperazine solution increases from 6.33% at 30°C to 12% at 70°C, so AMP + piperazine solution is thought to be a better than AMP solution.
- 3) The reaction rate constants of piperazine in aqueous AMP solution with CO₂

have been determined as 217.21, 420.46, 707.00 and 3162.167 $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ respectively at 30, 40, 50 and 70°C but these results are higher than those of Xu³¹ which were 186.7, 367.32, 693.01, 2207.65 $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ at 30, 40, 55, 70°C in aqueous MDEA solution. So the regression analysis of the data has led to the following equation $\ln k_p = 28.324 - 6934.7/T$.

Key Words : Carbon Dioxide, AMP, Hindered Amine, Piperazine, Absorption

요 약 문

지구 온난화에 대하여 55% 이상의 영향을 미치는 CO₂ 제어에 관심이 고조되고 있는 가운데 CO₂ 저감을 위한 새로운 기술들이 개발중이다. 특히 저농도의 CO₂ 분리 및 회수를 위해서는 화학적 흡수법이 유용하다. 본 연구에서는 입체적으로 감추어진 아민 AMP(2-Amino-2-Methyl-1-Propanol)에 piperazine을 첨가한 혼합흡수제를 이용하여 stirred vessel에서 2.0 kmol/m³ AMP수용액에 piperazine의 농도 0~0.4 kmol/m³, 반응온도 30~70°C, CO₂ 분압 10.130~20.260 kPa 등의 조건에서 실험을 하여 CO₂와 혼합흡수제간의 동역학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 온도가 상승함에 따라 piperazine을 첨가한 흡수제와 첨가하지 않은 흡수제 사이의 흡수 속도 차이가 더욱 크게 나타났으며 이 사실은 piperazine의 활성화에너지 57.147 kJ/mol이 AMP의 활성화에너지 E₂ 41.7 kJ/mol보다 크기 때문에 고온으로 갈수록 흡수속도에 대한 piperazine의 기여도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

2) 단일 흡수제 AMP 2.0 kmol/m³에 piperazine 농도를 0.4 kmol/m³까지 첨가시켰을 때 단일 AMP 흡수제에 대해 30°C에서 최소 6.33%, 70°C에서 최대 12% 정도의 흡수속도 향상을 얻을 수 있으므로 혼합흡수제의 반응성을 비교해 볼 때 기존의 흡수제보다 우수하다고 볼 수 있다.

3) 혼합흡수제의 CO₂ 실험에서 piperazine과 CO₂와의 반응속도 상수는 30, 40, 50, 70°C에서 각각 217.21, 420.46, 707.00, 3162.167 $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ 였으며 MDEA에 piperazine을 첨가하여 행한 Xu³¹ 실험에서 30, 40, 55, 70°C에서 얻은 186.7, 367.32, 693.01, 2207.65 $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ 값과 비교하여 볼 때 30~70°C 모든 범위에서 높게 나타났으며, AMP와 piperazine의 혼합흡수제에서 piperazine 반응속도상수 k_p는 $\ln k_p = 28.324 - 6934.7/T$ 로 표현된다.

주제어 : 이산화탄소, AMP, Hindered Amine, Piperazine, 흡수

1. 서 론

화석연료의 사용으로 발생하는 CO₂ 및 메탄, N₂O, CFC 등은 전세계가 주목하고 있는 대표적인 온실 가스들이며 이들은 지표로부터 방출되는 복사 에너지를 차단하여 지구 평균온도를 상승시키는 소위 "지구 온난화 현상"을 일으키는 것으로 알려져 있다. 그 중 이산화탄소의 대기중 농도가 1968년까지는 매년 1.0 ppm, 그후부터 1985년까지는 1.4 ppm,

1988년에는 2.4 ppm씩 증가하였다. 그 결과 1850년 290 ppm이었던 대기중의 CO₂ 농도는 1990년에는 355 ppm을 기록하였다. 그리고 이산화탄소의 지구 온난화에 대한 영향이 55% 이상임을 감안하면¹¹⁾ 이산화탄소에 대한 전세계적 제어가 필요하다. 이미 UN의 기후변화에 대한 기본협약이 1994년 3월부터 발효되었으며, 한국도 1993년 12월에 이 협약에 가입하여 협약의 일정에 따라 각종 보고서의 작성과 대응 대책에 대비하고 있다. 1997년 12월 일

본 교토에서 열린 기후변화협약 총회의 결과 앞으로 15년간 이산화탄소 등 온실가스 배출량을 지난 90년 대비 평균 5.2% 줄이기로 하였다. 구체적으로 유럽연합(EU) 8%, 미국 7%, 일본 6%, 기타 21개국이 2008~2012년까지 이와 비슷한 수준으로 줄인다고 정하였다.

지금까지 상용화 또는 연구 개발되고 있는 CO₂ 분리 방법은 심냉법, 흡수법, 흡착법 및 막분리법 등이 있으나 단시일내에 연소 배가스에 적용시킬 수 있는 분리공정으로는 흡수법이 가장 일반적인 것으로 알려져 있다. 이 공정은 이미 1970년대 후반과 1980년대 초반에 미국에서 연소 배가스로부터 이산화탄소를 회수하는 상용공장을 설치·운전한 바 있다. 흡수법은 흡수제를 이용하여 배가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리할 수 있는 방법으로 흡수제와 이산화탄소와의 물리·화학적 결합 특성에 따라 물리흡수법과 화학흡수법으로 분류할 수 있으며 연소 배가스에서 발생하는 이산화탄소의 경우에는 농도와 압력이 비교적 낮기 때문에 여기에 적용시키기 유리한 방법은 화학흡수법이 더 유리한 것으로 판단된다.⁸⁾

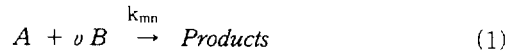
본 연구에서는 hindered amine인 AMP(2-Amino-2-Methyl-1-Propanol)에 piperazine을 첨가하여 평면교반조에서 piperazine의 농도 0~0.4 kmol/m³, 온도 범위 30, 40, 50, 70°C 및 이산화탄소 분압 10.130, 15.195, 20.260 kPa 조건에서 혼합흡수제의 동역학적 특성을 조사하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1. 기-액 불균일계를 통한 액상에서의 화학 반응 영역구분

Danckwerts²⁾는 흡수된 용질 A에 대해서 m차, A와 반응하는 반응물 B에 대해서 n차 화학반응이 일어나는 반응이 식(1)과 같을 경우, 반응영역을 매우 느린 반응영역(very slow reaction), 느린 반응영역(slow reaction), 빠른 반응영역(fast reaction), 순간 반응영역(instantaneous reaction)으로 구분하였으며 빠른 반응영역에 대해서는 식 (3)

으로 표현된다.



빠른 반응영역,

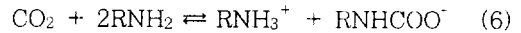
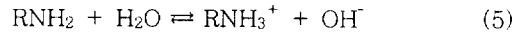
$$\sqrt{M} \ll \frac{c_{B_0}}{\nu c_A} \sqrt{\frac{D_{EB}}{D_{EA}}} \quad (2)$$

$$N_A = c_A \sqrt{\frac{2}{m+1} D_{EA} k_{mn} c_A^{m-1} c_{B_0}^n} \quad (3)$$

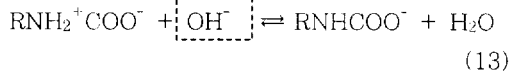
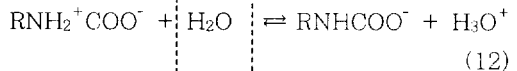
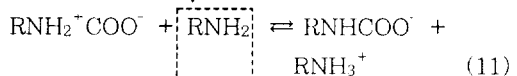
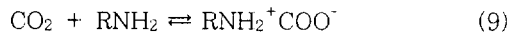
$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{\frac{2}{m+1} D_{EA} k_{mn} c_A^{m-1} c_{B_0}^n}}{k_L} \quad (4)$$

2.2. 혼합흡수제에서의 흡수 메커니즘

일반적으로 1차 아민과 2차 아민 AMP는 식 (5)~(8)의 반응을 통하여 이산화탄소를 흡수하며, AMP수용액으로 CO₂를 흡수할 때 일어나는 주반응은 아래와 같다.⁷⁾

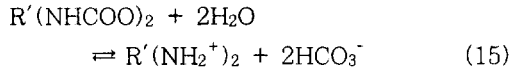
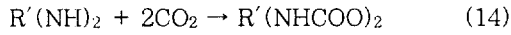


일반적으로 Zwitterion 메커니즘이 1차와 2차 아민에 대한 carbamate형성을 지배하기 때문에 AMP와 CO₂가 반응할 때, 첫 번째 단계에서는 중간 매개체 Zwitterion(RNH₂⁺COO⁻) 메커니즘으로 해석되며 그 반응은 다음과 같다.

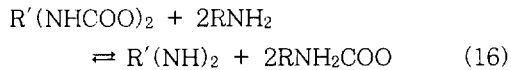


비수용성 용매에 대해서는 반응식 (11)만이 적용될 수 있다.

한편 piperazine은 수용액에서 CO₂와 반응하여 다음과 같은 중간생성물을 형성하며, 이 반응은 빠르게 일어난다.⁶⁾



또한, piperazine은 AMP수용액에서 CO₂와 반응하여 생성된 중간생성물 R'(NHCOO)₂와 AMP가 반응하여 식 (16)과 같이 빠른 반응으로 재생될 수 있다.



따라서 AMP는 piperazine첨가로 인한 식(14)의 반응과 식(16)의 piperazine의 재생반응을 통하여 AMP의 반응속도를 증진시키고, 첨가제에 따른 흡수능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

Piperazine을 첨가하지 않은 AMP와 CO₂의 반응은 Zwitterion 메카니즘과 Zwitterion의 농도에 대해 준정상상태의 가정에 기초한 CO₂ 반응속도에 대한 식으로 아래와 같이 정립되어있다.⁷⁾

$$R_{CO_2} = \frac{k_2[CO_2][RNH_2]}{1 + k_{-1}/\Sigma k_b[B]} \text{Kmol m}^{-3}\text{S}^{-1} \quad (17)$$

본 연구에서는 앞에서 언급한 AMP 단일흡수제에 piperazine을 첨가함으로써 2개의 평형 반응이 발생한다.

$k_{-1}/\Sigma k_b[B] \ll 1$ 일 때, 그 분석은 2차 동역학으로 단순화하면 아래에 따르는 방정식이 사용될 수 있다.

$$R_{CO_2} = k_2[CO_2][RNH_2] \text{Kmol m}^{-3} \text{S}^{-1} \quad (18)$$

반면, $k_{-1}/\Sigma k_b[B] \gg 1$ 이라면 kinetics에 대한 식은

$$R_{CO_2} = k_2[CO_2][RNH_2] (\Sigma k_b[B]/k_{-1}) \text{Kmol m}^{-3} \text{S}^{-1} \quad (19)$$

따라서 두 R_{CO₂}는 점근선 사이의 1차와 2차 사이의 수일 것이다. 또한 흡수제와 이산화탄소와의 반응이 빠른 반응영역에서 이루어지기 위해서는 식 (20)을 만족하여야 한다.¹⁰⁾

$$\frac{\sqrt{k_{ov}D_A C_{B_0}}}{k_L^0} < C_{B_0}/C_A^* \quad (20)$$

본 연구에서의 흡수 실험은 반응 초기의 이산화탄소 부하량이 적은 초기의 정상상태영역에서 흡수속도를 구할 수 있기 때문에 C_{am}, C_p은 C_{am}⁰, C_p⁰와 같다고 보며 역반응 역시 거의 없다고 가정하였다. 여기서, C_{am}과 C_p는 AMP와 piperazine의 자유농도의 대표값이다. 조건(20)을 만족하고 액중의 이산화탄소 농도에 의한 CO₂ 평형압이 반응기로 유입되는 혼합가스의 분압에 비해 매우 작을 때 흡수속도식을 평면교반조 반응기에 적용하기 위해서 식 (21)로 전환하고 흡수실험에서 직접 측정할 수 있는 N_A항으로 풀어쓰면 식 (23)이 된다.

$$-\frac{Vg}{RT} \left(\frac{dP_{CO_2}}{dt} \right) = Ek_L^2 A_S C_A^* = A_S \sqrt{D_{CO_2} k_{ov}} \left(\frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} \right) \quad (21)$$

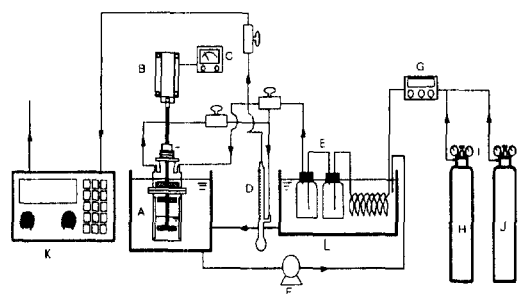
$$-\left(\frac{dCO_2}{dt} \right) = A_S \sqrt{D_{CO_2} k_{ov}} C_A^* \quad (22)$$

$$N_{CO_2} = \frac{1}{H_{CO_2}} [D_{CO_2} (k_2 C_{am} + k_p C_p)]^{1/2} (P_{CO_2} - P_{CO_2}^*) \quad (23)$$

3. 실험장치 및 방법

본 실험에는 Acros Organics의 99% AMP와 Janssen 사의 99% piperazine을 사용하였고, 흡수액에 들어가는 물은 1차 증류수를 사용하였으며 가스는 CO₂ 99.99%와 N₂ 99.99%를 사용하였다. 또한, 이산화탄소의 농도분석은 이산화탄소 분석기(CX-8ACO₂, 정엔지니어링)를 이용하여 수행하였다.

실험에 사용된 교반조 및 흡수장치는 Fig. 1에 나타내었다. 교반조는 내경이 50 mm, 높이 150 mm



A : Agitated vessel
 B : Motor
 C : Controller
 D : Soap bubble meter
 E : Saturation bottle
 F : Circulation
 G : Mass flow controller
 H : CO₂ Cylinder
 I : Gas regulator
 J : N₂ Cylinder
 K : Analyzer
 L : Water bath

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

인 원통형 파이렉스 유리로 제작하였으며 교반조 내벽에 폭이 5 mm인 유리판 4개를 일정간격으로 부착시켜 방해판(baffle) 역할을 할 수 있도록 하였고, 파이렉스로 제작한 교반기(27×10 mm)는 흡수액을 넣은 후 액수면과 바닥사이의 1/2 위치에 설치하였다. 또한 기체흡수를 위하여 기-액 접촉면적이 깨지지 않는 범위에서 회전속도 300 rpm에서 기체상과 액상을 교반시켰다. 기-액 접촉면적은 주입된 액체의 부피와 액체의 높이를 측정하여 산출하였으며 그 값은 18.64 cm²이었다. 또한 유입 혼합가스의 온도를 일정하게 하기 위하여 Fig. 1에서 보여주듯이 유입 가스관이 ±0.1K 항온조를 통과하도록 하였다. 교반봉 상부는 회전수를 조절할 수 있는 디지털 rpm 게이지가 있는 모터를 부착하였고, 교반조에 주입되는 기체의 유량을 조절하기 위해서 질량유량조절기를 사용하였으며 주입가스는 수분 증발을 막기 위하여 순수를 담은 포화조를 통하여 주입하였다. 포화조를 통과한 혼합가스는 bubble meter와 CO₂분석기를 이용하여 들어가는 유입가스의 유량과 농도를 구하였으며 또한 반응기를 통과하여 나오는 기체의 유량과 농도의 차이를 측정하여 흡수된 이산화탄소의 양을 구하였다.

흡수실험은 다양한 농도로 조제한 혼합흡수제 (100 cm³)를 흡수기에 주입하고 일정유량의 비활성기체 N₂를 흡수기에 퍼지(purge) 시킨 후 반응기와 유입가스부를 항온시켰다. 그리고 원하는 조건의 혼합기체를 질량유량조절기를 이용하여 반응기의

Table 1. Experimental conditions

Absorbent	AMP
Additive	piperazine
Temperature	30, 40, 50, 70°C
Concentration	AMP: 2.0 kmol/m ³ piperazine: 0~0.4 kmol/m ³
RPM	300
P _{CO2}	10.130, 15.195, 20.260 kPa
Interfacial Area	18.64 cm ²

상부를 완전히 채울 수 있는 시간보다 조금 더 길게 흘러 보낸 후, 혼합가스가 반응기 상부를 완전히 채우면 300 rpm으로 교반과 동시에 흡수실험을 수행하였다. 흡수실험에서 흡수농도는 일정시간 간격으로 흡수기를 나오는 가스의 농도를 측정하였으며 그 농도가 일정할 때를 정상상태로 간주하였다. 흡수속도 N_A는 초기의 반응기로 들어가는 혼합가스의 유량과 농도에서 반응기 안에서 흡수되고 나오는 혼합가스의 유량과 농도의 차이로부터 흡수된 CO₂의 양을 구하여 반응기의 기-액 계면의 단위 면적당 흡수된 몰수로 환산하여 구하였다. 실험조건은 Table 1에 요약하여 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 물질전달 계수측정

본 실험에서 사용된 반응기, 흡수제와 이산화탄소의 반응속도에 따른 반응영역을 구분하기 위해 물질전달 계수 측정실험을 하였다. 평면교반조에 순수 증류수 100 cm³을 주입하고 N₂로 purge시킨 후 반응기와 유입가스부를 항온시켰다. 그리고 원하는 유량의 pure CO₂를 질량유량조절기(Mass Flow Controller)를 이용하여 반응기내 유출가스의 이산화탄소 농도를 Hitec 사의 Gir-5000 gas 분석기를 이용하여 99.9%가 되는 시간보다 조금 더 길게 채운후 300 rpm으로 교반과 동시에 일정시간 간격으로 흡수기를 나오는 가스의 유량을 측정하여 유입과 유출의 유량 차이로부터 CO₂의 흡수된 양을 구하였다. 실험에서 얻어진 이산화탄소의 흡수부피변화를 Fig. 2에 나타내었으며 여기서 액상측 물질전달 계

수를 구하기 위해 다음에 전개된 식 (24)에서 (26)을 이용하여 k_L 을 구하였다.

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \Big|_{t=0} N_A^0 = k_L (C_{Ai} - C_A) \Big|_{t=0} \quad (24)$$

기체흡수 초기에서 용액중 CO_2 bulk 농도 C_A 는 0이 되어 식 (24)에서 $N_A^0 = k_L C_{Ai}$ 가 된다. 따라서 식을 전개하면,

$$\frac{dV}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{ART}{P - P_{VAP}} k_L C_{Ai} \quad (25)$$

따라서

$$k_L = \frac{P - P_{vap}}{ART C_{Ai}} \frac{dV}{dt} \Big|_{t=0} \quad (26)$$

여기서 A 는 기-액 접촉면적, P 는 대기압, P_{VAP} 는 순수물의 증기압, C_{Ai} 는 CO_2 의 반응기의 순수 증류수 계면에서의 용해도로, A 는 18.64 cm^2 이며 C_{Ai} 는 Xu 등⁵⁾의 자료를 인용하였다.

식 (26)에 각각의 값을 대입하고 Fig. 2에서 얻은 각 온도에서 기울기값 $\frac{dV}{dt}$ 을 대입하여 물질 전달계수 k_L 을 구하면 그 값은 30°C , 40°C , 50°C , 70°C 에서 2.730×10^{-3} , 3.172×10^{-3} , 3.564×10^{-3} , $3.826 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 였다.

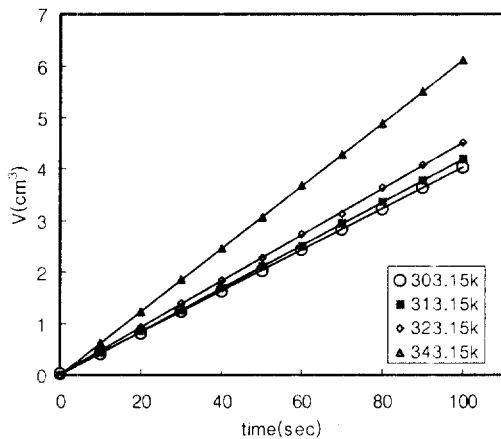


Fig. 2. Volume change of CO_2 absorbed into pure water.

4.2. AMP의 반응속도상수 측정

AMP와 이산화탄소의 반응속도상수 측정실험을 위해 AMP 흡수제의 농도범위를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 kmol/m^3 로 변화시키면서 흡수기에 주입하고 일정유량의 비활성기체 N_2 를 흡수기에 퍼지(purge)시킨 후 반응기와 유입가스부를 향온시켰다. 그리고 질량유량조절기를 사용하여 CO_2/N_2 혼합가스의 이산화탄소 분압을 15.159 kPa으로 조절하여 흘려보낸 후 반응기 상부를 완전히 채울 수 있는 시간보다 조금 더 길게 흡수기 내로 흘려 보낸다. 교반과 동시에 흡수속도 실험을 수행하며 일정시간 간격으로 흡수기를 나오는 가스의 유량과 농도를 측정하여 농도와 유량차이로 CO_2 의 흡수속도를 구하고 유입과 유출의 농도와 유속의 차이로부터 CO_2 의 흡수속도 N_A 를 구하였다.

AMP의 30°C 에서 반응속도상수를 구하기 위한 식에서 확산도와 용해도 인자는 Messaudi 등이 제시한 다음과 같은 상관 관계식에 물에서의 확산도와 용해도 값을 인용하여 각 농도별로 구하였다.^{1,5)}

$$\log \left(\frac{\sqrt{D_{AW}}/H_{AW}}{\sqrt{D_A}/H_A} \right) = c [C_{B_0}]^d \quad (27)$$

여기서 c 와 d 는 문헌치 0.132와 0.431을 사용하였다.¹⁾

위에서 구한 k_{OV} 을 농도에 대한 결과를 Fig. 3에

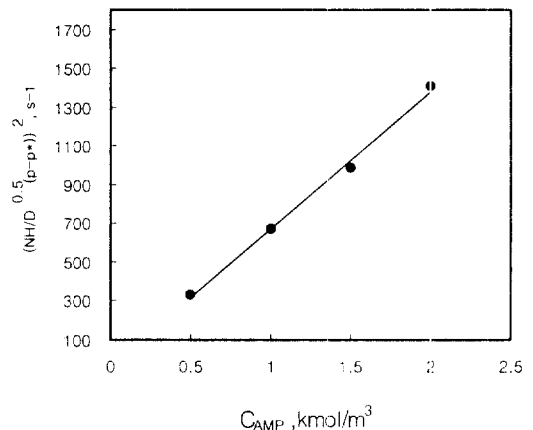


Fig. 3. The effect of AMP concentration on $(NH/D^{0.5(p-p^*)})^2$ at 40°C .

나타내었다. Fig. 3에서 구한 기울기 값으로부터 AMP의 반응속도상수 k_2 를 구하였으며 그 값은 $710.55 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s}$ 이었다. AMP의 반응속도상수에 대해서 Sharma¹⁰⁾는 25°C 에서 $1048 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s}$ 로 보고하였지만 이 값은 다른 논문에 비하여 높은 값이다. 또한 본 실험장치와 유사한 stirred vessel에서 실험한 Messaoudi 등은 $20, 30, 40^\circ\text{C}$ 에서 상당히 낮은 $190, 369, 740 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s}$ 을 보고하였다. 하지만 이들 연구자들에 의한 반응속도상수들 사이에는 큰 차이가 있는데, 이들 차이는 $\frac{\sqrt{D}}{H}$ 인자로 인하여 발생된다고 보고되고 있지만 이에 대한 이유는 아직 명확하지 않다.^{1,12)}

하지만 Alper는 stopped flow technique을 이용하여 25°C 에서 동역학 상수 $524.56 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s}$ 를 얻었으며 본 실험의 반응기와 완전히 다른 wetted column에서의 30°C 에서 k_2 값은 $745.70 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s}$ 로 본 연구 결과와 비슷한 수치를 나타내었다.^{4,13)}

본 연구의 빠른 반응영역의 구분을 위한 식(16)에 온도범위 $30, 40, 50, 70^\circ\text{C}$ 에 물질전달 계수, 반응

속도상수를 앞에서 구한 값과 30°C 에서는 본 실험에서 얻은 $710.55 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$, 그리고 $40, 50, 70^\circ\text{C}$ 에서 AMP의 반응속도상수는 Asit⁴⁾ 값 $1286.42, 2145.55, 5457.73 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ 을 대입하여 구하였다. 이 값은 위의 모든 온도에서 반응조건을 잘 만족하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

4.3. 온도, piperazine 농도 및 CO₂ 분압에 따른 반응속도측정

Hindered amine의 대표적 물질인 AMP에 CO₂ 흡수속도의 향상을 위하여 첨가제로 piperazine을 넣어 반응동역학을 조사하였다. AMP 수용액 농도 2 kmol/m^3 에 piperazine의 첨가량을 $0, 0.1, 0.2, 0.4 \text{ kmol/m}^3$ 을 넣어 흡수제로 하고 분압을 $10.130, 15.195, 20.260 \text{ kPa}$ 로, 온도는 $30, 40, 50, 70^\circ\text{C}$ 로 하여 흡수속도에 대한 분압, 첨가제 농도, 온도에 대한 영향을 조사하였다.

실험에서 얻은 자료를 분석하는데 필요한 이산화

Table 2. The effect of piperazine with temperature

Temp.	AMP (2 kmol/m^3) + piperazine	Overall rate constant(s^{-1}) K_{ov}	$K_{ov}(2\text{kmol/m}^3 \text{ AMP}) -$ $K_{ov}(2\text{kmol/m}^3 \text{ AMP} +$ $0.4\text{kmol/m}^3 \text{ piperazine})$	The percentage of increasement (%)
	piperazine concentration (kmol/m^3)			
303.15 k	0	1414.75	89.60	6.33
	0.1	1444.80		
	0.2	1473.14		
	0.4	1504.34		
323.15 k	0	2410.37	170.17	7.06
	0.1	2469.15		
	0.2	2527.12		
	0.4	2580.54		
313.15 k	0	4113.18	286.65	6.97
	0.1	4212.31		
	0.2	4303.82		
	0.4	4399.83		
343.15 k	0	10268.53	1230.35	11.98
	0.1	10586.14		
	0.2	10842.37		
	0.4	11498.88		

탄소의 흡수제에 대한 용해도와 확산도는 AMP 2 kmol/m³에 비해 piperazine을 첨가한 양이 최대 0.4 kmol/m³으로 작기 때문에 AMP 단일 흡수제일 때 Xu 등⁵⁾이 측정된 자료를 사용하였다. Fig. 4는 각 온도별 piperazine의 첨가에 따른 flux의 변화를 살펴보았으며, 그 결과 30℃에서 70℃로 온도가 증가할 때 이산화탄소의 흡수속도 또한 증가하였다. 이는 흡수제의 CO₂ 흡수가 화학반응을 수반하여 고온에서 더 높은 반응속도를 가지기 때문인 것으로 사료된다. 하지만 고온에서는 흡수능이 상대적으로 낮은 값을 갖는다고 보고되고⁹⁾ 있으므로 CO₂ 흡수를 위한 최적 조건은 흡수평형실험에서 얻은 흡수능

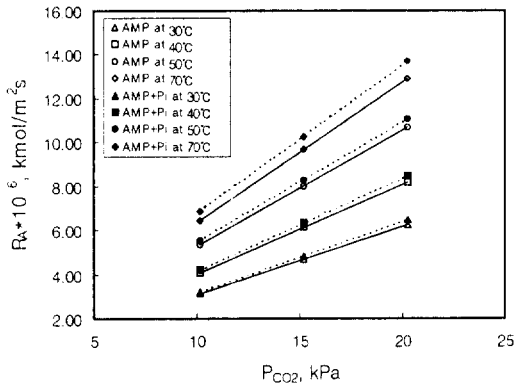


Fig. 4. The flux of CO₂ vs P_{CO₂}. (—) AMP solution with 2.0kmol/m³, (---) 2.0 kmol/m³ AMP + 0.4 kmol/m³ piperazine.

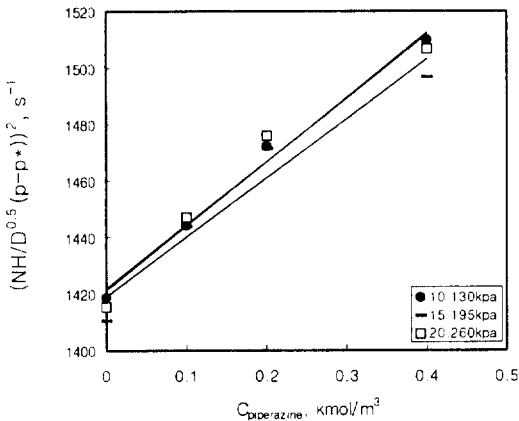


Fig. 5. The variation of absorption rate according to piperazine concentration at 30℃.

과의 비교가 필요하다고 사료된다.

Fig. 5와 Fig. 6에서는 CO₂ 분압이 10.130, 15.195, 20.260 kPa, 온도가 30℃, 70℃, 그리고 piperazine의 농도가 0~0.4kmol/m³으로 변화할 때 총괄흡수속도가 저온에서 고온으로 갈수록 piperazine이 총괄흡수속도 상수에 미치는 영향이 커졌음을 알 수 있으며, 그 증가폭 또한 점점 커짐을 알 수 있었다. 이것은 본 연구에서 얻은 piperazine의 활성화에너지 E_p가 Fig. 7에서 57.655 kJ/mol로 AMP의 활성화에너지 E_{AMP} 43 kJ/mol³⁾보다 크기 때문에 반응온도가 증가할수록 흡수속도에 대한 piperazine의 기여도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 총괄흡수속도 상수는 AMP 단일 흡수

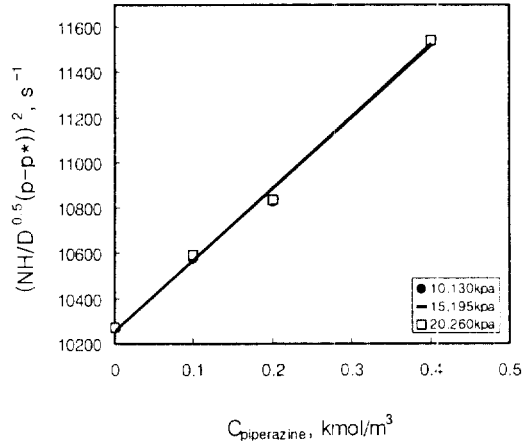


Fig. 6. The variation of absorption rate according to piperazine concentration at 70℃.

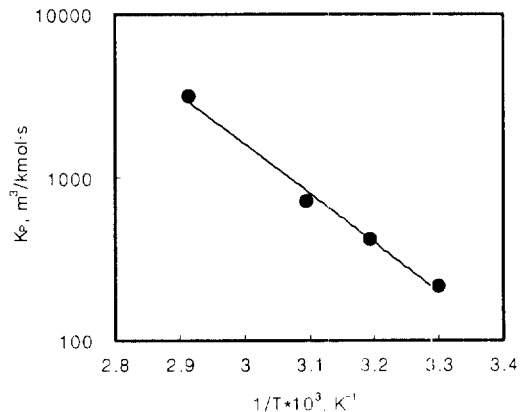


Fig. 7. Arrhenius plot for k_s.

Table 3. Confirmation of reaction regime

$$\frac{\sqrt{k_{av}D_{CO_2}C_{B_0}}}{K_L^0} / C_{B_0} \times C_A^* < 1$$

Temperature (°C)	$\frac{\sqrt{k_{av}D_{CO_2}C_{B_0}}}{K_L^0} / C_{B_0} \times C_A^*$
30	0.10836
40	0.11556
50	0.12070
70	0.14633

제에 비해 12% 정도 증가하였다. 이 사실은 activated MDEA 공정에 대한 동역학 연구결과에서도 piperazine의 활성화에너지 E_p 가 53.41 kJ/mol로서 MDEA의 활성화에너지 E_{MDEA} , 41.7 kJ/mol보다 크기 때문에 온도가 증가할수록 흡수속도에 대한 piperazine의 기여도가 증가한다고 보고한 것과 유사하다.³⁾

반응속도상수를 구하기 위해 식(23)을 이용하여 piperazine 농도 C_B 대 ($N_{CO_2}HCO_2/D_{CO_2}^{0.5}(P_{CO_2}-P_{CO_2}^*)$)²를 plot하여 k_p 값을 얻었다. 여기서 이산화탄소의 평형압 $P_{CO_2}^*$ 는 반응 초기에는 거의 무시할 수 있다. Piperazine의 속도 상수 k_p 는,

$$\ln k_p = 28.324 - 6934.7/T$$

로 나타낼 수 있으며 그 값은 30, 40, 50, 70°C에서 각각 217.21, 420.46, 707.00, 3162.17 m³/kmol·s였다. 이 값은 MDEA에 piperazine을 첨가하여 행한 Xu³⁾의 실험 30, 40, 55, 70°C에서 얻은 186.7, 367.32, 693.01, 2207.65 m³/kmol·s값과 비교하여 볼 때 piperazine의 반응속도상수가 30~70°C 모든 온도에서 높게 나타났다.

5. 결 론

AMP(2-Amino-2-Methyl-1-Propanol)에 piperazine을 첨가한 혼합흡수제를 이용하여 평면교반조에서 CO₂/N₂ 혼합기체로부터 CO₂의 흡수실험을 행하여 AMP수용액에 piperazine의 농도, 반응온도, CO₂ 분압 등의 변수가 흡수속도에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 온도가 상승함에 따라 piperazine을 첨가한 흡수제와 첨가하지 않은 흡수제 사이의 흡수속도 차이가 더욱 크게 나타났으며 이 사실은 piperazine의 활성화에너지 57.147 kJ/mol이 AMP의 활성화에너지 E_2 41.7 kJ/mol보다 크기 때문에 고온으로 갈수록 흡수속도에 대한 piperazine의 기여도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.
- 2) 단일 흡수제 AMP 2.0 kmol/m³에 piperazine 농도를 0.4 kmol/m³까지 첨가시켰을 때 단일 AMP 흡수제에 대해 30°C에서 최소 6.33%, 70°C에서 최대 12% 정도의 흡수속도 향상을 얻을 수 있으므로 신흡수제의 반응성을 비교해 볼 때 기존의 흡수제보다 우수하다고 볼 수 있다.
- 3) 혼합흡수제의 CO₂ 실험에서 piperazine과 CO₂와의 반응속도상수는 30, 40, 50, 70°C에서 각각 217.21, 420.46, 707.00, 3162.167 m³/kmol·s였으며 MDEA에 piperazine을 첨가하여 행한 Xu³⁾의 실험에서 30, 40, 55, 70°C에서 얻은 186.7, 367.32, 693.01, 2207.65 m³/kmol·s값과 비교하여 볼 때 30~70°C 모든 범위에서 Xu의 결과보다 높게 나타났다. piperazine과 CO₂의 반응속도상수는 $\ln k_p = 28.324 - 6934.7/T$ 로 나타낼 수 있다.

사 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비(중점연구소 연구과제)에 의해 수행되었습니다. 연구비를 지원해 주신 재단에 감사드립니다.

기 호 설 명

- C : concentration in liquid phase, kmol/m³
 D : diffusivity, m²s⁻¹
 E : activity in liquid phase, m²/s
 H : solubility coefficient

ν : stoichiometric coefficient
 N : absorption rate, $\text{kmol/m}^2\text{s}$
 A_s : interface Area
 k_2, k_p : reaction rate constant of reaction of AMP, piperazine
 k_t : mass-transfer coefficient of reaction
 p : partial pressure, kPa
 p^* : partial pressure in equilibrium, kPa
 T : absolute temperature, K
 R : the gas constant
 E : enhancement factor of CO_2
 am : corresponding to AMP
 \sqrt{M} : constant defined Eq. (4)

참 고 문 헌

- Brahim, Messaudi and Eizo, Sada. "Kinetics of absorption of CO_2 into aqueous solutions of sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol." *J. Chem. Eng. of Japan*, **29**, 193~196(1996).
- Danckwerts, P. V., Gas-Liquid Reactions, McGraw-hill(1970).
- Xu, G. W., Zhang, C. F., Qin, S. J. and Wang, Y. W., "Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated methyldiethanolamines." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 921~927(1992).
- Asit, K. Saha, Syamalendu S. Bandyopadhyay, and Asok K. Biswas, "Kinetics of absorption of CO_2 into aqueous solutions of AMP." *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 3587~3598 (1995).
- Shuo, Xu, Fredrick, D. Otto and Alan, E. Mather, "Physical properties of aqueous AMP solutions." *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 71(1991).
- Littel, R. J., Versteeg, G. F., "Kinetics of CO_2 with primary and secondary amines in aqueous solutions - I. Zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines." *Chem. Eng. Sci.*, **47**(8), 2027(1992).
- Shuo, Xu, Yi-Wei, Wang and Fredrick, D. Otto, "Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amine-2methyl-1-propanol." *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 841~850(1996)
- Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C., Gas purification, 3rd Ed. Gulf publishing company, Houston(1979).
- 이재정, 정종현, 정덕영, 오광중, "충진탑을 이용한 CO_2 흡수 및 재생에 관한 연구," 대한환경 공학회지, **20**(6), 771~778(1998).
- Doraisway, L. K. and Sharma M. M. Heterogeneous Reactions: Analsys, Examples and Reactor Design, Vol. 2. John Wiley & Sons, Inc., New York(1984).
- 에너지경제연구원, 장기 이산화탄소 배출증가 원인분석, 정책연구자료 (92-16)(1992).
- Chakraborty, A. K., Astarita, G. and Bischoff, K. B., " CO_2 absorption in aqueous solutions of hindered amines." *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 997~1003(1986).
- Alper, E., "Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and carbon dioxide." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1725~1728 (1990).