

연소전 이산화탄소 포집을 위한 N-methyldiethanolamine과 Piperazine 혼합 수용액의 이산화탄소 흡수

장원진 · 윤여일 · 박상도* · 이영우** · 백일현[†]

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터, *한국에너지기술연구원 이산화탄소저감및처리사업단,
**충남대학교 바이오응용화학부
(2008년 9월 7일 접수, 2008년 10월 28일 채택)

Absorption of CO₂ Using Mixed Aqueous Solution of N-methyldiethanolamine with Piperazine for Pre-combustion CO₂ Capture

Won Jin Jang, Yeo Il Yoon, Sang Do Park*, Young Woo Rhee**, and Il Hyun Baek[†]

Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Carbon Dioxide Reduction & Sequestration R&D Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Bio-Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 7, 2008; accepted October 28, 2008)

본 연구에서는 30, 40, 50 wt% MDEA (N-methyldiethanolamine) 수용액을 이용하여 0~50 bar, 40~80 °C의 조업조건에서 이산화탄소 흡수평형실험을 수행하여 연소전 이산화탄소 포집에 적용 가능한 고압조건에 대한 정보를 알고자 하였다. 또한 MDEA의 반응 속도를 증가시키기 위하여 piperazine 5.0~10.0 wt%를 첨가한 후 이산화탄소 흡수실험을 수행하였다. 그 결과 수용액 상 MDEA의 농도, 반응 온도가 증가함에 따라 평형 압력이 증가하였으며 반응온도가 높을수록 흡수속도가 증가하였다. Piperazine을 첨가한 MDEA 수용액은 MDEA 40 wt% 단독 흡수제에 비해 초기 반응에서 2.5배에 가까운 반응속도와 16% 가량 증대된 흡수능을 보였다.

In this study, the new solubility data at high pressure condition applicable to pre-combustion CO₂ capture system were found. Experiments were conducted within the temperature range of 40~80 °C while increasing the pressure from 0 to 50 bar. The effect of MDEA (N-methyldiethanolamine) concentration was studied by varying the concentration from 30 to 50 wt%. In order to improve the absorption rate of MDEA, piperazine was added in ranging of 5~10 wt% into the MDEA solution as a activator. From this experiment, the equilibrium partial pressure was increased with increasing MDEA concentration in absorbent and reaction temperature. Also absorption rate was increased with increasing the reaction temperature. It was noted that the mixture of piperazine and MDEA aqueous solution showed faster absorption rate by 2.5 times than only the MDEA aqueous solution with 40 wt% concentration at initial reaction stage and also increased absorption capacity by 16%.

Keywords: absorption, carbon dioxide, high pressure, MDEA, piperazine

1. 서 론

1997년 선진국 38개국 온실가스를 줄이기 위해 「교토의정서」를 체결하여 2008년부터 2012년까지 온실가스 배출량을 1990년보다 평균 5.2%까지 줄이기로 합의하였다[1]. 우리나라는 2008년부터 2012년까지인 1차 감축의무 기간 대상국(38개국)에는 포함되지 않았지만, 제 13차 유엔기후변화협약 총회서 “포스트 2012”를 위한 발리로드맵이 채택되면서 2013년부터 온실가스감축대상으로 지정될 것이 확실시되고 있어 이에 대한 대책 마련이 시급한 상황이며 기술적 대안 중 하나로 화석연료 연소 시 발생하는 이산화탄소를

포집한 후 저장하는 기술을 들 수 있다.

이 중 이산화탄소 처리 비용의 75% 이상을 차지하는 이산화탄소 포집기술은 크게 연소전 포집(pre-combustion), 연소후 포집(post-combustion), 순산소 연소(oxyfuel)의 세 가지로 구분할 수 있다. 구체적인 적용기술로는 흡수법, 흡착법, 막분리법, 침냉법 등을 들 수 있다. 흡착법과 막분리법의 경우 비교적 장치가 간단하지만 대용량 처리에는 용이하지 않다[2-4]. 흡수법과 침냉법은 높은 처리 효율과 대용량 처리가 가능하며 현재 일부 상용화되어 가동 중에 있는 기술이다[5]. 석탄가스복합발전(IGCC)에 적용 가능한 연소전 이산화탄소 포집기술은 가스화에 의해 얻어진 고온고압의 합성가스 내 CO를 수성가스전이반응을 거친 고농도의 CO₂로 전환시킨 후 CO₂/H₂의 조성을 갖는 합성가스 중 CO₂를 연소용 가스 터빈에 유

[†] 교신저자 (e-mail: ihbaek@kier.re.kr)

Table 1. Literature Survey of CO₂ Solubility in Aqueous MDEA Solutions

Author	Concentration (wt%)	Temperature (K)	Partial pressure of CO ₂ (kPa)	References
Austgen <i>et al.</i> (1991)	23.4, 48.9	313	0.0006-93.6	19
Liu <i>et al.</i> (1999)	40	303, 323, 343, 363	18.3-353.1	20
Jou <i>et al.</i> (1993)	35, 50	313, 373	0.004-236	21
Lemoine <i>et al.</i> (2000)	11.8, 23.6	298, 313	0.02-1.64	22
Park <i>et al.</i> (2001)	50	298, 323, 348, 373	0.8-140	23
Rho <i>et al.</i> (1997)	5, 20, 50, 75	323, 348, 373	0.8-268.3	24
Rogers <i>et al.</i> (1998)	23	323	0.0004-1	25
Xu <i>et al.</i> (1993)	23.4, 39.8, 48.9	313, 323, 343, 353, 373	0.876-1041	26
Xu <i>et al.</i> (1998)	35.1, 39.8, 48.9	313, 323, 343, 353, 363, 373	0.9-1013	27

입하기 전에 포집하는 기술이다. 이는 이산화탄소를 고압에서 포집하고 저압에서 회수하기 때문에 CO₂ 분리 시 에너지 소비가 낮아 CO₂ 분리 비용을 크게 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다[6-9]. 이와 같은 특성을 이용한 물리흡수공정으로 Selexol™ (dimethylether of polyethylene glycol), Rectisol® (methanol), Sulphinol (tetrahydrothiophene 1, 1-dioxide) 등이 있다. 한편 화학흡수공정은 포집된 이산화탄소를 회수하는데 다량의 에너지가 소비되나 포집 후 고압을 유지할 수 있어 이산화탄소를 저장하는데 유리하다는 장점을 가지고 있다[10-12]. 연소전 이산화탄소 상용 포집 기술에 대한 분석 및 평가를 한 Kanniche and Boualou [13]는 Selexol™ (DMPEG), Rectisol® (methanol), 고압아민을 이용한 물리화학흡수공정(A-MDEA)이 연소전 포집 공정과 같이 고온, 고압의 다양한 산성가스를 포함한 합성가스 중 이산화탄소를 포집하는데 유리하다고 보고하고 있다.

MDEA는 1.0 molCO₂/mol_{amine}에 가까운 높은 CO₂ 흡수능을 나타내며 화학흡수제 중에서도 비교적 재생열이 낮고 고농도일지라도 부식의 우려가 없어 대량의 산성가스 처리가 가능하다. 또한 물리흡수제보다 고온에서 이산화탄소를 포집할 수 있어 수성가스전이반응(180~450 °C) 후 냉각하기 위한 열손실을 줄일 수 있다. 반면 MDEA는 느린 흡수 속도를 가지기 때문에 이를 개선하기 위한 증진제 또는 혼합 용매의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이미 BASF사에 의해 특허화된 activated MDEA는 piperazine을 MDEA 수용액의 증진제로 사용함으로써 암모니아 플랜트 내 CO₂의 대량 제거에 성공적으로 적용한 바 있다[14]. Piperazine과 MDEA의 혼합에 대한 연구는 그 이후에도 Bishnoi와 Rochelle [15], Xu 등[16], Zhang 등[17,18]에 의해 수행되었다. 현재까지 수행된 MDEA 수용액에 대한 이산화탄소 용해도와 관련된 문헌들을 Table 1에 정리하였다.

Table 1에서 제시된 바와 같이 MDEA에 대한 이산화탄소의 흡수 평형 데이터는 주로 연소배가스를 처리하기 위한 상압 또는 저압 조건에서 수행하였으며, 이는 연소전 이산화탄소 포집 공정과 같은 고압 조건에서 활용하기에 정보가 미흡함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 30, 40, 50 wt% MDEA 수용액을 이용하여 0~50 bar, 40~80 °C의 조업조건에서 이산화탄소 흡수평형실험을 수행하여 연소전 이산화탄소 포집에 적용 가능한 고압조건에 대한 정보를 알고자 하였다. 또한 MDEA의 반응 속도를 증가시키기 위하여 piperazine 5.0, 7.5, 10.0 wt%를 첨가한 후 이산화탄소 흡수실험을 수행하였다.

2. 실험

본 연구에서는 Aldrich사의 MDEA (99+%), 국내 Samchen pure

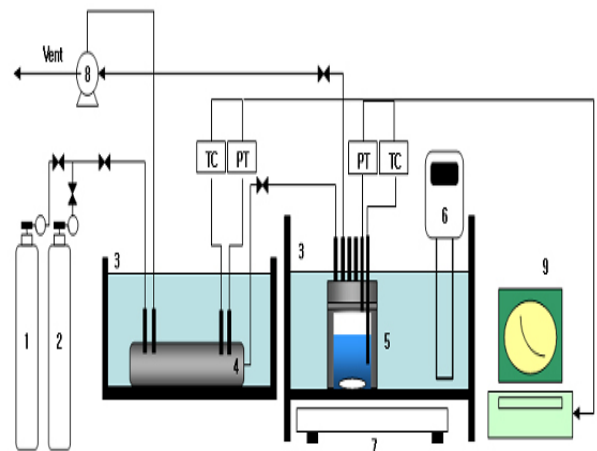


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus: 1. bomb (CO₂), 2. bomb (N₂) 3. water bath, 4. gas cylinder, 5. reactor, 6. immersing heater, 7. magnetic stirrer, 8. vacuum pump, 9. Data collector (TC: thermocouple, PT: Pressure transducer).

chemical사의 piperazine (99%)을 사용하였다. 흡수제는 30, 40, 50 wt%의 MDEA 수용액과 MDEA에 5.0, 7.5, 10.0 wt% piperazine을 혼합하여 제조하였다. 공급가스로는 순도 99.99 vol% CO₂, 공급기의 부피 보정 시에는 99.999 vol% N₂를 사용하였다. 이산화탄소 평형 분압(P_{CO₂})과 흡수속도를 측정하기 위한 이산화탄소 흡수 평형 장치의 모식도를 Figure 1에 나타내었으며, 주요부분으로 가스공급부, 반응부, 측정부로 나누어진다. 일정한 온도와 압력의 이산화탄소를 반응기 내로 공급하기 위해 항온조 내에 설치된 공급기는 길이 190 mm, 내경 38 mm, 두께 8 mm인 118 cc 부피의 스테인리스강 재질로 제작되었다. 반응기 내부의 부피는 220 cc로 높이 70 mm, 내경 62 mm, 두께는 7 mm이다. 반응기는 항온조 내에 고정하여 일정한 온도를 유지할 수 있도록 하였으며 저장조와 반응기에 각각 K형 열전대를 설치하였다. 이 때 반응기 내의 기-액 접촉을 통한 수용액의 혼합을 용이하게 하기 위해 마그네틱 교반기를 이용하였다. 흡수 반응 중 시스템의 압력을 측정하기 위하여 공급기와 반응기에 압력 센서(Sensys Co., PSHFC100KCAG)를 각각 설치하였으며, 측정된 데이터는 Serial communications plug-in option card를 통해 자동 저장되게 하였다.

공급가스를 공급기 내에 저장하여 일정 압력으로 유지하고, 저장조 내부의 압력은 연소 전 이산화탄소 포집 조건인 50 bar까지로

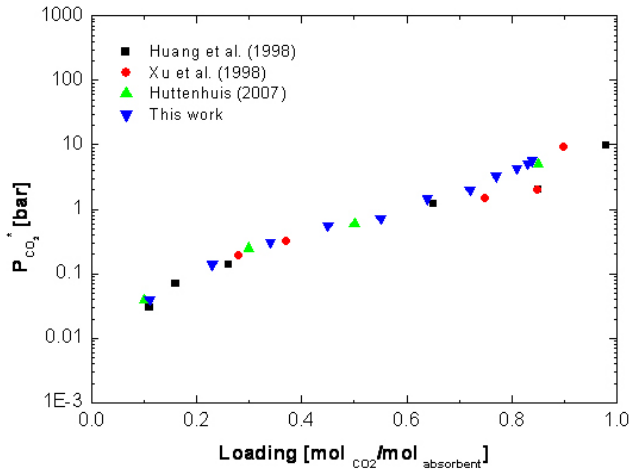


Figure 2. Comparison of experimental and literature data for CO₂ loading at 50 wt% MDEA aqueous solution with 40 °C.

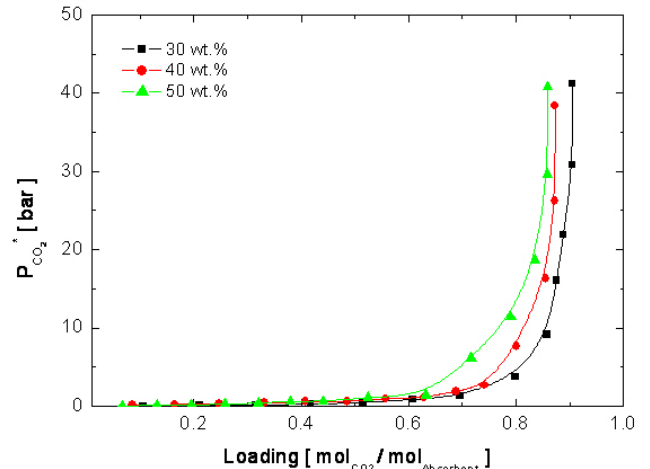
조절하였다. 제조된 흡수액은 반응기에 고정시킨 후 본 실험 전에 진공펌프를 이용하여 반응기 내 불순물을 제거하였다. 흡수 실험을 위하여 저장조와 반응기 사이의 밸브를 열어 설정압력까지 이산화탄소를 주입하였다. 설정압력에 도달하면 반응기 내의 흡수액의 이산화탄소 흡수 속도를 증가시키기 위하여 마그네틱 바를 이용하여 일정한 속도로 교반하였다. 이 때 반응기 내부의 압력은 흡수액으로 이산화탄소의 흡수가 진행됨에 따라 감소하고, 더 이상 압력변화가 나타나지 않으면 흡수평형에 도달한 것으로 판단하고, 전체압력을 측정하여 이산화탄소의 평형부하 및 분압을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

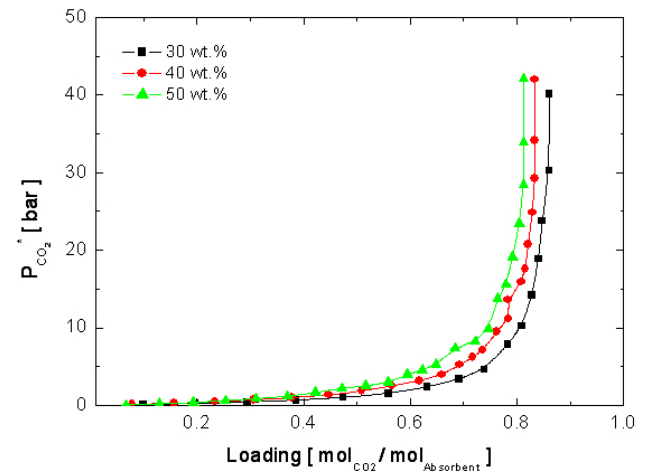
본 실험에 앞서, 제작된 실험 장치의 신뢰성과 재현성을 검증하기 위하여 반응온도 40 °C에서 50 wt%의 MDEA 수용액에 대한 이산화탄소 흡수-평형 실험 결과를 Xu 등[27], Huang 등[28], Huttenhuis [29]의 기존 연구자들의 문헌값과 비교하여 Figure 2에 나타내었다. Loading (mol_{CO2}/mol_{absorbent})은 흡수평형에 도달하였을 때 흡수제 단위 몰 당 흡수되는 이산화탄소 몰수를 나타낸 것이며 P*_{CO2}는 이 때 흡수반응기 내부 기체상의 평형압력이다. 그림에서와 같이 예비 실험에서의 측정치가 기존 문헌값들과 잘 일치함을 보이고 있다.

3.1. MDEA 수용액의 이산화탄소 흡수 반응

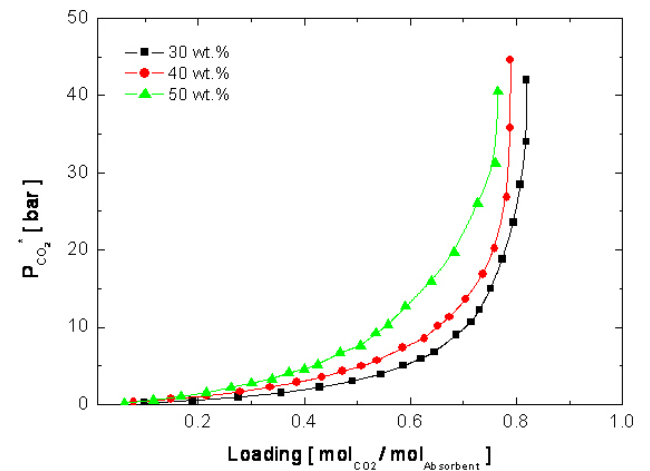
Figure 3은 40~80 °C영역에서 MDEA 농도를 변화시키면서 조압압력에 따른 이산화탄소 흡수능을 측정한 결과이다. 동일한 평형압력에서 흡수제에 대한 이산화탄소 부하량이 크다는 것은 그만큼 더욱 많은 양의 이산화탄소를 수용할 수 있는, 즉 흡수능이 상대적으로 크다는 것을 의미한다. 그림에서 흡수액의 농도가 증가할수록 이산화탄소 흡수능은 감소하고 있음을 보이고 있다. 즉 흡수능은 30 > 40 > 50 wt%을 나타내고 있다. Figure 4는 30 wt% MDEA 수용액을 이용하여 온도, 압력에 따른 이산화탄소 흡수능을 조사한 결과로 온도가 낮을수록 흡수능이 증가함을 보여준다. Mathonat 등[30]은 이러한 현상을 온도가 상승하게 되면 알카놀아민의 염기도가 감소하게 되고 때문에 흡수제의 이산화탄소 흡수능이 감소하게 된다고 보고하고 있다.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Effect of concentration in MDEA aqueous solution with various solution temperature, (a) 40 °C (b) 60 °C (c) 80 °C, respectively.

이는 산성 가스 흡수 실험에 관한 기존 연구자들의 저압조건 연구결과와 유사한 경향을 보여준다. 이 결과로 미루어 볼 때 일반적

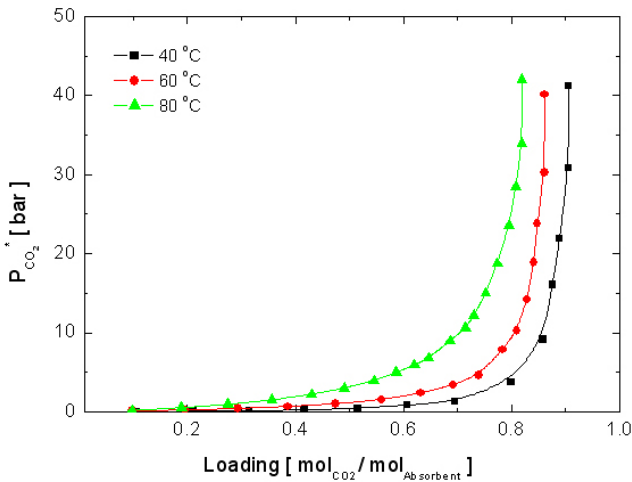


Figure 4. Effect of temperature in 30 wt% MDEA aqueous solution.

으로 알려진 1.0 molCO₂/mol_{amine}인 MDEA의 CO₂ 흡수능은 30 bar를 기점으로 흡수제 내 이산화탄소가 포화되기 이전까지는 흡수능이 크게 증가하지만 포화된 이후에는 이산화탄소 분압이 빠르게 증가 되었으며 흡수량이 더 이상 증대되지 않음을 확인할 수 있었다.

흡수반응기 내부 기체상의 압력은 액상에서의 이산화탄소 흡수에 따라 감소하게 되며 Figure 5는 30 wt% MDEA 수용액에 동일 압력을 유지한 후 겉보기 흡수속도를 측정한 결과이다. 흡수액은 이산화탄소 0.025 mol을 흡수하는 데 있어 초반 10 min까지는 빠른 흡수 속도를 보이다 이후 점점 느려져 최종적으로 평형에 도달하기까지 60 min가량의 시간이 소요되었다. 온도가 높아질수록 평형에 도달하기까지 소요되는 시간은 감소되었으며 40 °C에서 80 °C로 온도가 2배로 증대됨에 따라 평형에 도달하는 시간은 1/3 가량으로 감소하였다.

이산화탄소의 분압이 매우 크거나 아민의 전환율이 높은 경우가 아니라면, 액상에서 아민의 벌크 농도가 높기 때문에 계면에서의 농도는 일정하다고 가정할 수 있으며 이 반응은 식 (1)과 같이 가역 유사 1차 반응으로 나타낼 수 있다[31]. Table 2는 이산화탄소의 흡수속도를 정량적으로 비교하기 위하여 흡수제가 평형의 1/2 지점까지 도달하였을 때의 겉보기 속도상수(k_{app})를 사용하여 MDEA의 농도와 반응온도에 대해 정리한 것이다.

$$r_{amine} = k_{app}(C_{CO_2} - C_{CO_2}^*) \tag{1}$$

여기서 r_{amine}은 아민과 이산화탄소의 반응속도이다. k_{app}는 겉보기 속도상수이며 이를 계산하기 위해 식 (1)을 적분하여 반응시간 t에서 이산화탄소의 농도를 나타내면 식 (2)와 같이 변형될 수 있으며, 또한 식 (2)는 액상 계면에서의 농도와 가스상에서 이산화탄소 분압의 관계를 사용하면 식 (3)과 같이 된다.

$$-\ln\left(\frac{C_{CO_2} - C_{CO_2}^*}{C_{CO_2}^0 - C_{CO_2}^*}\right) = k_{app} \cdot t \tag{2}$$

$$-\ln\left[\frac{P_{CO_2} - P_{CO_2}^*}{P_{CO_2}^0 - P_{CO_2}^*}\right] = k_{app} \cdot t \tag{3}$$

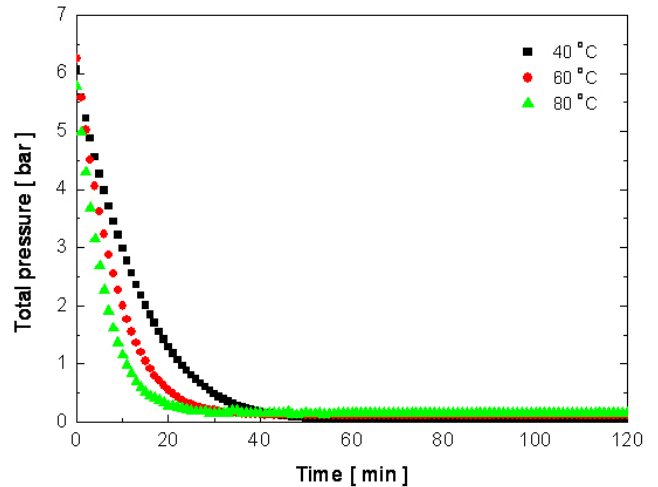


Figure 5. CO₂ absorption rate of 30 wt% MDEA aqueous solution with temperature.

Table 2. Apparent Rate Constant (k_{app}) of MDEA Aqueous Solution by Various Temperature

	Temperature		
	40 °C	60 °C	80 °C
MDEA concentration			
30 wt%	0.301	0.477	0.615
40 wt%	0.249	0.398	0.520
50 wt%	0.239	0.313	0.403

여기서 C⁰_{CO₂}는 액상 내에서의 초기 이산화탄소 농도이며, P⁰_{CO₂}는 초기 이산화탄소 분압, P^{*}_{CO₂}는 이산화탄소의 평형분압이다. Table 2는 이산화탄소의 흡수속도를 정량적으로 비교하기 위하여 흡수제가 평형의 1/2 지점까지 도달하였을 때의 겉보기 속도상수(k_{app})를 사용하여 MDEA의 농도와 반응온도에 대해 정리한 것이다. MDEA 수용액의 반응속도상수는 농도가 증가할수록 다소 감소되었으며, 농도의 영향보다는 온도의 영향을 더 크게 받음으로 나타낸다. 반응속도의 온도 의존성은 Arrhenius방정식에 의해 온도가 증가함에 따라 속도상수의 지수적인 증가로 인한 것으로 설명될 수 있다.

3.2. Piperazine을 첨가한 MDEA 수용액의 이산화탄소 흡수 반응

Figure 6은 MDEA 수용액에 대한 CO₂ 흡수능을 증가시키기 위한 piperazine을 첨가한 후 흡수능을 조사한 결과이다. 그림에서는 30 wt% MDEA에 각각 5.0, 7.5, 10.0 wt%의 piperazine을 첨가한 수용액과 40 wt% MDEA 수용액에 대하여 비교하였다. 흡수제 내 piperazine의 함량이 증가함에 따라 이산화탄소의 아민 몰당 이산화탄소의 흡수량이 증대되었으며 이는 40 °C에서 가장 두드러지게 나타났다. Table 3은 40 °C에서의 흡수-평형 실험 결과를 정리한 것이다. 전체 아민의 함량이 40 wt%일 때를 기준으로 최종 흡수능을 비교해 보면 MDEA 40 wt% 단독일 때보다 30 wt% MDEA에 piperazine을 5 wt% 첨가하였을 때의 흡수능이 8%, 7.5 wt% 첨가하였을 때 14%, 10 wt%을 첨가하였을 때 16% 증가하였다. Appl 등[14]은 MDEA 수용액에 대해 piperazine이 기존의 증진제보다 효과적인 반

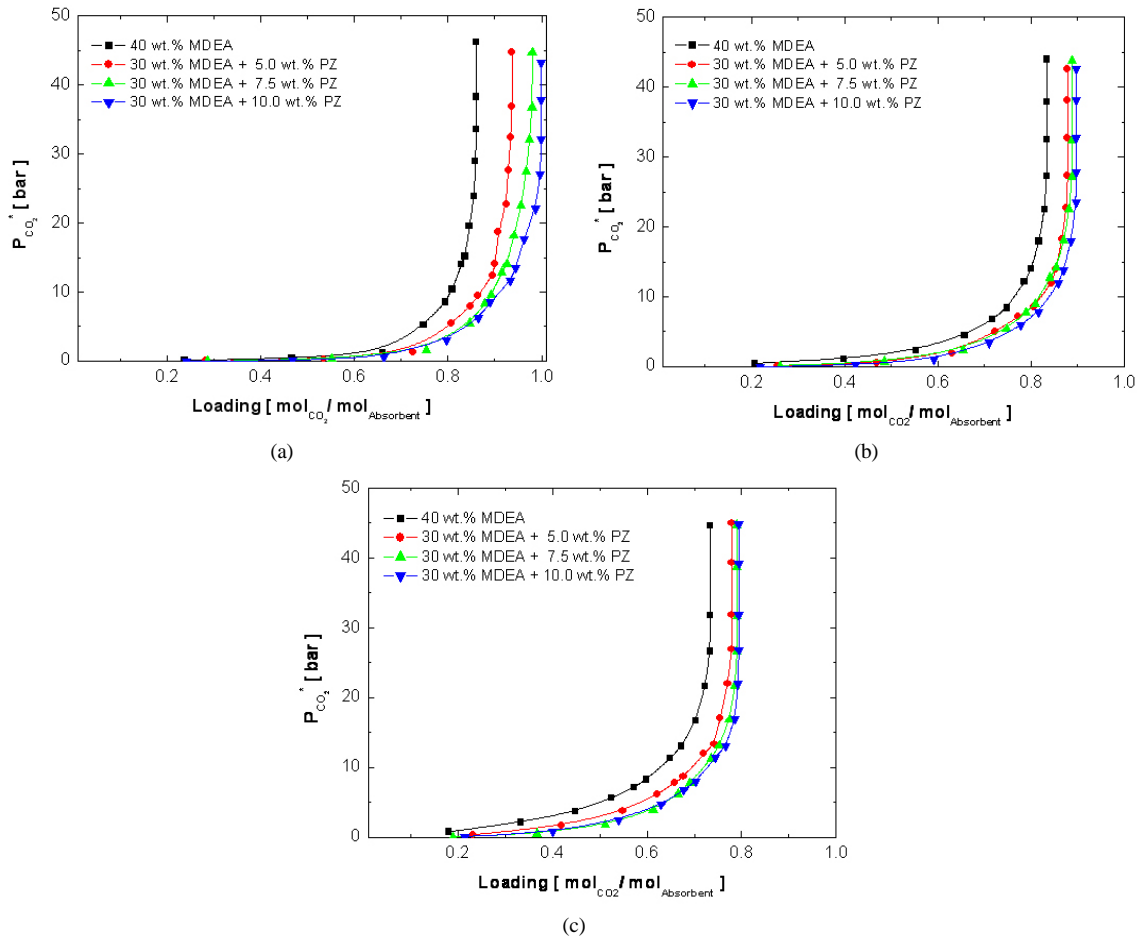


Figure 6. Enhanced CO₂ absorption effect with piperazine addition in 30 wt% MDEA aqueous solution at solution temperature, (a) 40 °C (b) 60 °C (c) 80 °C, respectively.

Table 3. CO₂ Solubility for Piperazine in MDEA Aqueous Solution at 40 °C

40 wt% MDEA		+ 5.0 wt% PZ		+ 7.5 wt% PZ		+ 10.0 wt% PZ	
Loading (mol _{CO2} /mol _{abs.})	P _{CO2} * (bar)	Loading (mol _{CO2} /mol _{abs.})	P _{CO2} * (bar)	Loading (mol _{CO2} /mol _{abs.})	P _{CO2} * (bar)	Loading (mol _{CO2} /mol _{abs.})	P _{CO2} * (bar)
0.2377	0.10	0.2843	0.03	0.2864	0.02	0.2406	0.00
0.4671	0.43	0.5341	0.32	0.5524	0.32	0.4682	0.09
0.6613	1.21	0.7249	1.36	0.7542	1.66	0.6633	0.56
0.7480	5.24	0.8075	5.46	0.8463	5.53	0.7972	3.07
0.7942	8.54	0.8478	7.98	0.8791	8.36	0.8646	6.22
0.8091	10.41	0.8631	9.41	0.8913	9.58	0.8901	8.53
0.8286	14.00	0.8959	12.47	0.9152	12.89	0.9338	11.70
0.8366	15.21	0.9002	14.05	0.9251	14.01	0.9450	13.56
0.8459	19.56	0.9071	18.65	0.9407	18.20	0.9621	17.73
0.8556	23.91	0.9241	22.66	0.9564	22.60	0.9866	22.06
0.8590	28.92	0.9289	27.71	0.9669	27.40	0.9972	27.05
0.8606	33.53	0.9338	32.38	0.9741	32.14	0.9996	32.13
0.8610	38.31	0.9372	36.97	0.9794	36.80	0.9996	37.92
0.8610	46.19	0.9372	44.83	0.9794	44.73	0.9996	43.30

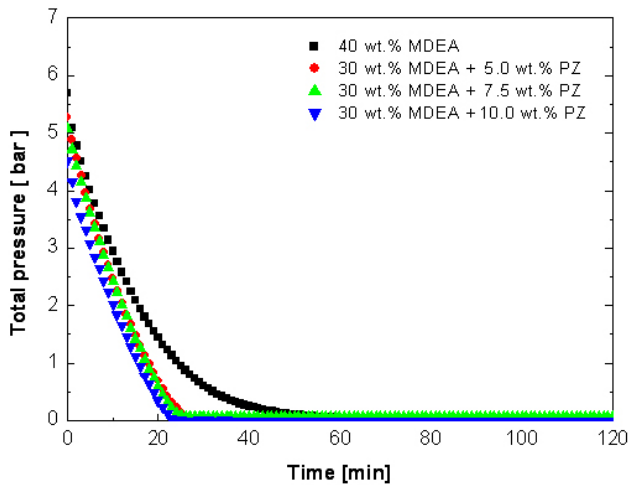
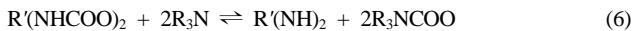
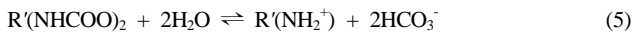
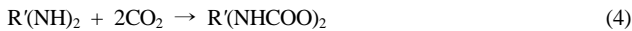


Figure 7. CO₂ absorption rate into MDEA aqueous solution according to piperazine concentration at 40 °C.

응속도 향상을 보인다고 보고하였다. 또한 Xu 등[16]은 증진제를 사용한 MDEA 수용액과 이산화탄소 간의 반응속도론에 대해 연구하고 다음과 같은 반응 메커니즘을 제시하였다.



위의 반응식에서 알 수 있듯이 piperazine을 첨가한 MDEA 수용액은 MDEA가 이산화탄소와 직접 반응하는 것이 아니라 piperazine이 만드는 중간물질인 R'(NHCOO)₂와 반응한다. MDEA와 이산화탄소 간의 반응속도가 식 (4)의 반응속도보다 느리므로 반응속도의 향상이 일어난다. 위의 반응에서 CO₂가 R'(NHCOO)₂에서 MDEA로 옮겨가지 않으면 자유 piperazine인 R'(NH)₂가 소모되어 버릴 것이다. 그러나 식 (5)의 반응이 매우 빠르므로 piperazine은 모두 소모되지 않고 평형값을 나타내게 된다[32].

Piperazine이 첨가된 MDEA 수용액과 MDEA 단독 흡수제의 시간에 따른 이산화탄소 걸보기 흡수속도에 대한 그래프를 Figure 7에 나타내었다. 40 °C의 반응온도에서 약 0.025 mol의 이산화탄소를 흡수하는데 MDEA로만 이루어진 수용액은 초기에는 증진제를 첨가한 흡수제의 흡수속도와 유사한 흡수속도를 보였지만 10 min 이후부터 반응속도가 서서히 느려지기 시작하여 최종적으로 60 min 후 평형에 도달하였다. 반면 piperazine을 첨가한 MDEA 수용액은 첨가량에 따라 속도 차이가 있으나 대부분 25 min 이내에 평형에 도달하였으며, 반응은 1차에 가까운 경향을 보이고 있다. Table 4는 MDEA 단독 흡수제와 piperazine과 MDEA 혼합수용액의 걸보기 반응속도 상수(k_{app})를 첨가제의 농도와 반응온도에 따라 나타낸 것이다. Piperazine과 MDEA 혼합수용액은 대체로 MDEA 단독 흡수제에 비해 큰 걸보기 반응속도 상수를 보였다. 그러나 piperazine의 함량 증가에 반해 걸보기 반응속도 상수는 다소 감소하는 경향을 보였다. 이는 piperazine 첨가로 인한 MDEA와 이산화탄소 간의 걸보

Table 4. Apparent Rate Constant (k_{app}) of PZ in MDEA Aqueous Solution for Various Piperazine Concentrations

		Temperature		
		40 °C	60 °C	80 °C
40 wt% MDEA		0.249	0.398	0.520
30 wt% MDEA	5 wt% PZ	0.290	0.461	0.693
	7.5 wt% PZ	0.271	0.430	0.657
	10 wt% PZ	0.262	0.401	0.641

기 반응속도 상수가 단순히 piperazine의 농도증가에 비례하는 것이 아니라 MDEA와 piperazine의 농도 비의 조절에 의하여 좌우됨을 알 수 있다[33].

대용량 이산화탄소를 포집하기 위한 반응속도가 높은 흡수제는 흡수탑의 크기를 줄일 수 있는 동시에 CO₂ 처리 비용을 낮출 수 있다는 장점을 가지고 있다. 흡수반응은 단시간에 이루어지므로 반응속도가 느린 흡수제의 경우 처리가스과 충분한 접촉을 위해서는 흡수탑의 높이가 높아지거나 흡수탑의 직경을 더 크게 하여 결과적으로 포집 공정의 경제성을 낮추는 약점이 되기 때문에 흡수제를 평가함에 있어 흡수속도 또한 흡수능만큼이나 중요한 인자이다[34].

4. 결 론

연소전 CO₂ 포집과 같은 고압 조건에 적용하기 위해 MDEA 수용액의 이산화탄소의 흡수반응에 대한 평형분압과 흡수속도 그리고 piperazine을 첨가한 MDEA 수용액의 증진효과에 대한 실험을 수행하였다. MDEA 단독 흡수제와 이산화탄소의 반응에 있어서는 수용액 상 MDEA 농도가 높을수록 평형 압력이 증가되었고 같은 MDEA 농도일 경우 온도의 증가에 따른 염기도의 감소로 온도가 상승함에 따라 평형 압력이 증가되었다. MDEA와 이산화탄소 간의 느린 반응을 개선하기 위한 방법으로 piperazine을 첨가하여 흡수반응을 실행한 결과, MDEA 단독 흡수제에 비해 piperazine을 첨가한 흡수제의 흡수능이 40 °C의 반응온도에서 16% 가량 증가되었다. 걸보기 반응속도 상수를 이용한 MDEA와 piperazine의 혼합수용액의 반응속도 비교에서는 MDEA 단독흡수제에 비해 걸보기 반응속도 상수가 증가되었다. 이는 이산화탄소가 MDEA와 직접 반응하기보다는 상대적으로 반응성이 높은 piperazine과 반응하여 중간물질(R'(NHCOO)₂)을 형성하고, 중간물질이 MDEA와 반응함으로써 이산화탄소가 MDEA에 전달되기 때문에 자유 piperazine이 소모되지 않고 이산화탄소와 MDEA간 매개체 역할을 하여 흡수능과 흡수속도의 향상에 기여한 것으로 판단된다. 그러나 piperazine의 첨가로 인한 걸보기 반응속도 상수의 증가는 단순히 piperazine의 함량 증가에 비례하는 것이 아니라 MDEA의 반응속도 향상을 극대화하는 piperazine과의 농도비가 존재함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(CE3-101)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. C. M. White, R. R. Strazisar, E. J. Granite, J. S. Hoffman, and H. W. Pennline, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **53**, 645 (2003).
2. H. K. Park, H. J. Park, and B. S. Kang, *DCER Techno part I*, **3**, 100 (2004).
3. I. H. Lee, S. I. Kim, and J. Y. Park, *Ind. Chem.*, **18**, 239 (2007).
4. H. D. Hwang, H. Y. Shin, H. H. Kwak, and S. Y. Bae, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 588 (2006).
5. I. H. Beak, Korea Institute of Energy Research (KIER), KIER-973406 (1997).
6. P. Chiesa and S. Consonni, *J. Eng. Gas Turbines Power*, **121**, 295 (1999).
7. R. Pruschek, G. Oeljeklaus, V. Brand, G. Haupt, G. Zimmermann, and J. S. Ribberink, *Energy Conversion and Management*, **36**, 797 (1995).
8. G. Ordorica-Garcia, P. Douglas, E. Croiset, and L. Zheng, *Energy Conversion and Management*, **47**, 2250 (2006).
9. M. Aineto, A. Acosta, J. Ma. Rincon, and M. Romero, *Fuel*, **85**, 2352 (2006).
10. 2005 IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, available on <http://www.ipcc.ch>.
11. D. Heaven, J. Mak, D. Kubek, M. Clark, and C. Sharp, *Gasification Technologies Conference*, Washington D.C, USA (2004).
12. U. S. Department of Energy, *National Energy Technology Laboratory 3rd Annual Conference*, Alexandria, Virginia (2004)
13. M. Kanniche and C. Bouallou, *Applied Thermal Engineering*, **27**, 2693 (2007).
14. U. S. Patent 4, 336, 233 (1982).
15. S. Bishnoi and G. T. Rochelle, *AIChE Journal*, **48**, (2002).
16. G.-W. Xu, C.-F. Zhang, S.-J. Qin, and Y.-W. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 921 (1992).
17. X. Zhang, C.-F. Zhang, G.-W. Xu, W.-H. Gao, and Y.-Q. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 898 (2001).
18. X. Zhang, J. Wang, C.-F. Zhang, Y.-H. Yang, and J.-J. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 118 (2003).
19. D. M. Austgen, G. T. Rochelle, and C. C. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 543 (1991).
20. H. Liu, G. Xu, C. Zhan, and Y. Wu, *J. East China Univ. Sci. Technol.*, **25**, 242 (1999).
21. F. Y. Jou, J. J. Carroll, A. E. Mather, and F. D. Otto, *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 264 (1993).
22. B. Lemoine, Y.-F. Li, R. Cadours, C. Bouallou, and D. Richon, *Fluid Phase Equilib.*, **172**, 261 (2000).
23. M. K. Park and O. C. Sandall, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 166 (2001).
24. S.-W. Rho, K.-P. Yoo, J. S. Lee, S. C. Nam, J. E. Son, and B.-M. Min, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 1161 (1997).
25. W. J. Rogers, J. A. Bullin, and R. R. Davison, *AIChE J.*, **44**, 2423 (1998).
26. G.-W. Xu, C.-F. Zhang, and S.-J. Qin, *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, **44**, 677 (1993).
27. G.-W. Xu, C.-F. Zhang, and S.-J. Qin, W.-H. Gao, H.-B. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1473 (1998).
28. S. H. Huang and H. J. Ng, GPA Rearch Report, RR-155, 8 (1998).
29. P. J. G. Huttenhuis, N. J. Agrawal, J. A. Hogendoorn, and G. F. Versteeg, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **55**, 122 (2007).
30. C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, and J.-P. E. Grolier, *Fluid Phase Equilibria*, **140**, 171 (1997).
31. B. M. Min, Korea Institute of Energy Research (KIER), KIER-943117 (1995)
32. Y. W. Wang, M.S. Thesis, East China University of Chemical Technology (1998).
33. D. J. Seo and W. H. Hong, *Korean J. Chem. Eng.*, **37**, 593 (1999).
34. T. Vall and R. Veldman, *CEP*, 67 (1991).
35. R. M. Davidson, *Asia Clean Energy Forum*, Manila (2007).
36. P. H. M. Feron, *International Test Network for CO₂ Capture: report in 3rd workshop*, Apeldoorn, Netherlands (2002).