

## K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homopiperazine 수용액의 이산화탄소 흡수 특성 연구

김영은 · 남성찬 · 이용택\* · 윤여일 †

한국에너지기술연구원 온실가스연구단, \*충남대학교 공과대학 바이오응용화학부  
(2010년 1월 18일 접수, 2010년 2월 25일 채택)

### Study of CO<sub>2</sub> Absorption Characteristics in Aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Solution with Homopiperazine

Young Eun Kim, Sung Chan Nam, Youngtaek Lee\*,†, and Yeo Il Yoon †

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

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

(Received January 18, 2010; Accepted February 25, 2010)

본 연구에서는 이산화탄소 포집 기술에 적용할 수 있는 흡수제인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 homopiperazine (homoPZ)을 이용한 혼합 수용액을 사용하여 이산화탄소 흡수 특성을 연구하였다. 기액 흡수평형(VLE) 장치를 사용하여 60, 80 °C에서 이산화탄소 평형분압(P<sub>CO<sub>2</sub></sub>\*)과 압력변화를 측정하였고, 40, 60, 80 °C에서 반회분식(semi-batch) 흡수 장치를 사용하여 흡수능을 평가하였다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액의 결정 생성 문제 개선과 CO<sub>2</sub> 흡수량 및 흡수속도 증대를 위해 고리형 diamine인 homoPZ를 증진제로 사용하였으며, 기존 연구된 MEA, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/piperazine (PZ)과의 성능을 비교 평가하였다. 실험결과 homoPZ를 첨가하였을 경우 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액보다 이산화탄소 평형분압이 낮아져 흡수능이 개선되었으며, 흡수속도는 60 °C에서 약 0.375배, 80 °C에서 약 0.343배 향상되었다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ 수용액의 CO<sub>2</sub> loading capacity는 60 °C에서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ 수용액과 유사하였고, MEA 수용액보다는 우수하였다.

In this study, as one of the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) adsorbents the aqueous potassium carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)/promoter mixtures were investigated. Equilibrium partial pressure (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>\*) and pressure change were measured by using VLE (Vapor-liquid equilibrium) equipment in the mixture solution at 60 and 80 °C, respectively. Absorption capacity was estimated in the semi-batch absorption apparatus at 40, 60 and 80 °C. We proposed to use homopiperazine (homoPZ), cyclic diamine compound as a promoter of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution, to prevent crystalline formation and increase absorption capacity of aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. The absorption capacity of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ was compared with MEA, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/piperazine (PZ). Based on the results, we found that the mixture solution containing homoPZ had lower equilibrium partial pressure than that of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution and the absorption rate was approximately 0.375-times faster at 60 °C, 0.343-times faster at 80 °C than that of aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution without homoPZ. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ solution showed excellent CO<sub>2</sub> loading capacity compared with MEA solution at 60 °C.

**Keywords:** potassium carbonate, piperazine, homopiperazine, CO<sub>2</sub> absorption

## 1. 서 론

우리나라는 교토의정서에 규정된 1차 온실가스 의무감축 대상국에 포함되어 있지 않지만 2020년까지 BAU 대비 CO<sub>2</sub> 30%를 감축하겠다고 선언하였기에 이에 대한 대비가 필요하다[1]. 한국의 온실가스 중 이산화탄소 배출량은 총 배출량 기준 82.2%로 온실가스 배출량의 대부분을 차지하고 있으므로 이산화탄소를 분리하고 저장하는 기술개발이 중요하다고 할 수 있다[2].

연소 후 포집 기술은 주로 화력발전소에서 화석연료와 공기가 연소하여 발생된 배가스 내에 존재하는 이산화탄소를 분리 회수하는 기술

이다. 연소 후 포집 기술 중 액상 흡수제를 이용한 습식 화학 흡수공정은 대량의 기체 처리에 경쟁력이 있고, 선진국을 중심으로 기술이 많이 개발되어 있으므로 바로 적용할 수 있다는 장점이 있어 최근 세계의 관심이 집중되고 있다. 이 흡수공정에서 흡수제의 성능이 전체 공정의 성능을 좌우하므로 흡수제의 선택이 중요하다고 볼 수 있다[3].

지금까지 발표된 화학 흡수제 중에는 알카놀아민과 알칼리염 계열이 이산화탄소의 분리에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 알카놀아민 중 대표적인 1차 아민인 monoethanolamine (MEA)은 2차 및 3차 아민에 비해 반응속도가 빠르지만, 열화에 의한 흡수제 손실과 장치 부식의 단점이 있다[4-7]. 따라서 최근에는 두 가지 이상의 아민을 혼합한 흡수제에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. Apple 등[8]과 Xu 등[9], Jang 등[10]은 methyldiethanolamine (MDEA)를 주물질로 하여 소량의

† 교신저자(e-mail: 21yoon@kier.re.kr)

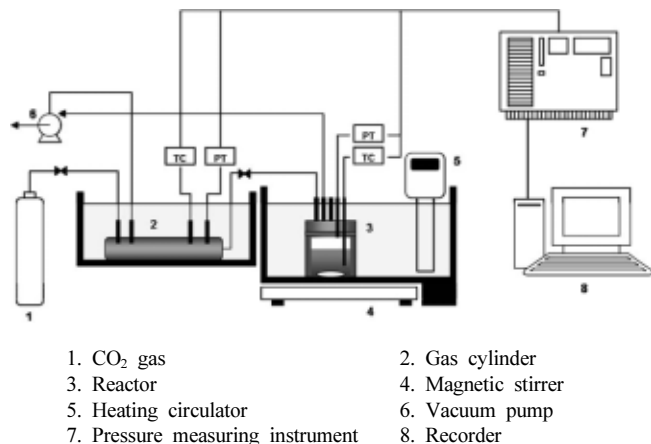


Figure 1. Vapor-liquid equilibrium apparatus.

piperazine (PZ)을 첨가하는 연구를 통해 MDEA의 반응속도를 향상시켰으며, Xu 등[9]은 이 연구에서 열화와 탄소강 부식이 억제되는 효과를 얻었다.

탄산칼륨 수용액은 MEA에 비해 이산화탄소와의 반응속도가 느리고 고농도로 사용할 경우 중탄산칼륨 (KHCO<sub>3</sub>)이 석출되는 단점이 있으나, 낮은 온도에서 재생이 된다는 장점이 있다[11-13]. Savage와 Sartori[14], Tseng 등[15], Bosch 등[16], 그리고 Cullinane과 Rochelle[17]은 탄산칼륨 수용액을 사용했을 때 나타나는 문제점을 개선하기 위해 아민계 증진제를 첨가하여 반응속도를 향상시켰다. Cullinane[18]은 고리형 아민인 PZ가 MEA와 유사한 pK<sub>a</sub>값을 가지며, pK<sub>a</sub>값이 크면 일반적으로 이산화탄소 흡수속도가 빠르다고 보고하였다. 그의 연구에 의하면 PZ는 diamine이므로 이론상 아민 1몰 당 이산화탄소 2몰을 흡수할 수 있고, 탄산칼륨 수용액에 PZ를 첨가할 경우 carbonate/bicarbonate가 완충제로 작용하여 PZ의 양성자화를 감소시켜주므로 더 많은 아민이 이산화탄소와 반응할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 PZ와는 분자 구조가 다른 homopiperazine (homoPZ)을 사용하여 탄산칼륨 수용액의 느린 반응속도를 개선하고, KHCO<sub>3</sub> 결정 석출을 방지하고자 하였다. HomoPZ는 7각 구조의 고리형 diamine으로, 기존에 연구되었던 6각 구조의 PZ 보다 질소원자 양 옆에 결합하고 있는 탄소원자에 의해 수용액 내 homoPZH<sup>+</sup>가 불안정할 수 있는 구조이기 때문에 이산화탄소 흡수능이 더욱 뛰어날 것으로 예상하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 기액 흡수평형 장치

본 연구에서는 배치형태의 shell 반응기를 이용한 기액 흡수평형 (VLE) 장치를 사용하여 이산화탄소 평형분압(P<sub>CO<sub>2</sub>\*</sub>)과 압력변화를 측정하였으며, 실험 장치도를 Figure 1에 나타내었다. 실험 장치는 일정한 온도와 압력으로 이산화탄소를 공급할 수 있는 공급기(gas cylinder), 이산화탄소와 흡수액이 반응하는 반응기(reactor), 공급기와 반응기의 압력을 측정하여 표시하는 압력계측기(press measuring instrument), 공급기와 반응기 온도를 일정하게 유지시켜 주는 항온 순환기로 이루어져 있다. 공급기의 내부 부피는 300.29 cm<sup>3</sup>, 반응기의 내부 부피는 322.56 cm<sup>3</sup>로 흡수제에 의한 철의 용출을 방지하기 위해 모두 스테인리스강 재질로 제작하였고, 공급기와 반응기는 각각 항온수조에 고정시켜 일정한 온도를 유지할 수 있게 하였다. 공급기 부피 보정에는 순도 99.999%의 질소를 사용하였고, 공급 가스는 순도 99.99%의

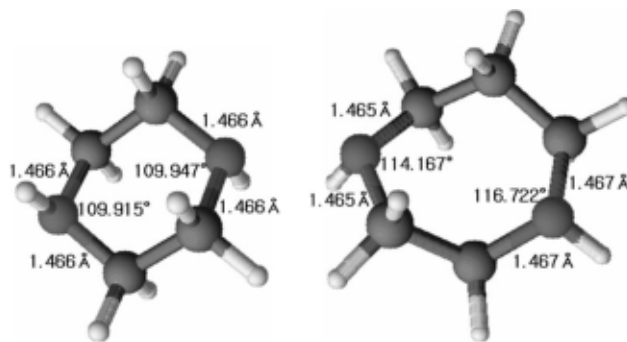


Figure 2. Structure of PZ (left) and homoPZ (right).

이산화탄소를 사용하였다. Pulverized coal combustion (PCC) 발전소의 Flue gas desulfurization (FGD) 후단에서 배출되는 연소배가스는 굴뚝으로 배출되기 전 약 60 °C로 가열된다. 실제 연소배가스 조건에서 흡수능을 측정하기 위해 공급기 온도를 40 °C로 예열하였고, 반응기 온도를 60, 80 °C로 조절하여 실험을 진행하였다. 공급기 및 반응기의 내부 온도는 K-type의 열전대를 장착하여 측정하였다. 반응기 내 흡수액의 부피는 100 mL로 동일하게 하였으며, 반응기에 흡수액을 주입한 후 진공펌프와 연결하여 잔존 기체를 제거하였다. 또한 물질전달 격막저항을 없애기 위해 실험이 진행되는 동안 마그네틱 바를 이용하여 흡수액을 일정한 속도로 교반시켰다.

흡수액 제조에 사용한 증진제인 PZ와 homoPZ의 구조는 Figure 2에 나타내었다. 흡수액 농도는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 7.5, 10 wt%로 제조하였고, 실험 대조군으로 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 7.5, 10 wt%를 사용하였다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20 wt% 이상인 수용액에 PZ 및 homoPZ를 첨가할 경우, 상온에서 용해도 한계로 인한 결정 석출과 상분리 현상이 발생하였고, 이산화탄소와 반응 후 KHCO<sub>3</sub> 결정이 석출되었기 때문에 이와 같은 농도로 흡수액을 제조하였다. 제조한 흡수액은 반응기에 넣고 밀폐시킨 다음 실험 온도로 가열 및 교반하고 진공 펌프로 잔존 기체를 제거하였다. 흡수액 자체의 증기압이 평형에 이르면, 공급기와 반응기에 연결된 밸브를 열어 일정한 압력의 이산화탄소를 주입하여 흡수 실험을 시작하였다. 반응기의 압력은 반응이 진행되면서 이산화탄소의 흡수에 따라 감소하게 되며, ΔP ≤ 0.001 인 3 h 후를 흡수 평형에 도달한 것으로 판단하고, 그 때의 압력을 측정하여 이산화탄소의 평형분압을 계산하였다. 평형에 도달한 반응기에 다시 이산화탄소를 주입하는 과정을 7~8차례 반복하여 흡수액 내 이산화탄소 흡수량이 최대가 될 때까지 실험을 진행하였다. 본 실험에서는 밀폐된 반응기 내에 주입된 이산화탄소가 흡수액에 의해서만 흡수되므로, 그에 따른 압력 변화를 5 s 간격으로 측정하여 흡수속도를 나타내었다.

### 2.2. 반회분식 흡수 장치

본 연구에서는 반회분식(semi-batch) 흡수 장치를 사용하여 이산화탄소 흡수 포화 실험을 수행하였고, 실험 장치도를 Figure 3에 나타내었다. 실험 장치는 질소와 이산화탄소를 혼합하여 일정한 농도로 공급해주는 가스 혼합기(gas mixture), 이산화탄소와 흡수액이 반응하는 반응기(reactor), 반응기에서 배출되는 이산화탄소의 농도를 측정하는 분석기(GC), 반응기를 일정한 온도로 가열해 주는 항온 순환기로 이루어져 있다. 가스 혼합기에서 순도 99.999%의 질소와 99.99%의 이산화탄소를 혼합하여 30%로 제조된 이산화탄소는 MFC를 이용하여 1 L/min으로 반응기에 공급하였다. 반응기는 내부 부피 2 L로 스테인

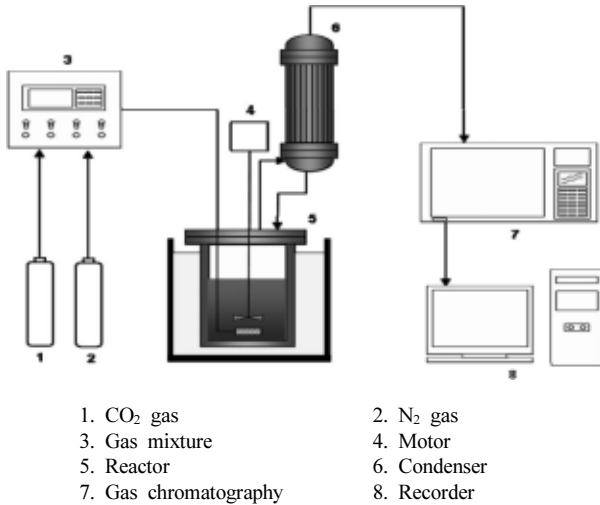


Figure 3. Flowsheet of the semi-batch absorption apparatus.

리스강 재질로 제작하였고, 항온 순환기에 고정시켜 일정한 온도를 유지할 수 있게 하였다.

반응기는 온도에 따른 흡수능을 측정하기 위해 40, 60, 80 °C로 조절하여 실험을 진행하였다. 반응기 내부의 온도 측정에는 K-type의 열전대를, 압력 측정에는 0.01 kg/cm<sup>2</sup>의 정밀도를 가지는 Sensys사의 PSH 모델(range: -1~10 kg/cm<sup>2</sup>) 압력 센서를 사용하였다. 흡수액의 부피는 1 L로 하였으며, 이산화탄소와 흡수액의 접촉면적을 최대화하기 위해 실험이 진행되는 동안 흡수액을 일정한 속도로 교반시켜 주었다. 흡수액을 통과한 후 배출되는 CO<sub>2</sub> 농도 분석에는 Agilent사의 6890N 모델 가스크로마토그래피(GC)를 사용하였다. GC 칼럼은 Supelco사의 80/100 mesh Porapak-Q (6 ft × 1/8 in) 충전 칼럼을 사용하였고, 검출기는 TCD를 사용하였다.

흡수액의 농도는 기액 흡수평형 실험에서 우수한 것으로 판단된 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%로 하였고, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt%를 대조군으로 비교하였다. 제조된 흡수액은 반응기에 넣고 밀폐시킨 다음 실험 온도로 가열 및 교반하고 실험 조건에 도달하면 이산화탄소를 주입하였다. 기액 흡수평형 실험에서는 일정량의 이산화탄소가 기상에 주입된 후 흡수반응이 닫힌 반응기 내의 흡수액 표면에서 주로 일어나는 반면, 이 실험에서는 이산화탄소가 반응기 하부의 주입구를 통해 미세 bubble 형태로 흡수액에 연속 주입되며, 흡수되지 않은 이산화탄소는 배출되어 GC로 분석된다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 기액 흡수평형 실험 결과

##### 3.1.1. 이산화탄소 loading capacity

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ, 그리고 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액의 이산화탄소 흡수량(n)은 식 (1)의 virial 상태방정식을 이용하여 계산할 수 있고, 이 식에서는 비이상성을 고려하기 위해 압축인자(compressibility factor) Z를 도입하였다.

$$\frac{P_{Si}V_{Si}}{Z_{Si}RT_{Si}} - \frac{P_{Si}V_{Si}}{Z_{Si}RT_{Si}} = \frac{P_{R}V_{R}}{Z_{R}RT_{R}} + n \quad (1)$$

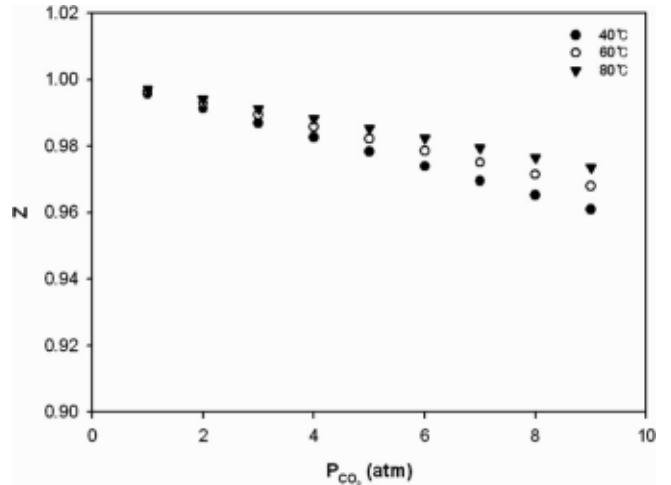


Figure 4. Compressibility factor (Z) of CO<sub>2</sub> at 40, 60, 80 °C.

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right) \frac{P_r}{T_r} \quad (2)$$

$$\left(\frac{BP_c}{RT_c}\right) = B^0 + \omega B^1$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{1.6}}$$

여기서 하첨자 S와 R은 각각 공급기와 반응기를 나타내며, i와 t는 흡수전과 후의 상태를 의미한다. 압축인자(Z)는 CO<sub>2</sub>의 임계온도(T<sub>c</sub>) 및 임계압력(P<sub>c</sub>)을 이용하여 T<sub>r</sub> (Reduced temperature)과 P<sub>r</sub> (Reduced pressure)을 구한 다음, 식 (2)에 대입하여 계산한다. Figure 4는 Z 값 계산결과를 나타낸 것으로, 본 연구의 실험 조건은 상압에서 배출되는 연소배가스 내 이산화탄소이므로 Z = 1로 가정하였고, 반응기 내 기상의 이산화탄소 평형분압을 측정하여 이상기체 상태방정식으로 계산하였다.

Figure 5와 6은 60 °C와 80 °C의 실험 결과로서, 이 그래프를 통해 이산화탄소 흡수량인 부하(CO<sub>2</sub> loading)를 알 수 있다. Table 1은 기액 흡수평형 실험에서 얻은 Figure 5와 6의 데이터를 바탕으로 SigmaPlot 9.0을 사용하여 회귀 분석한 다음 부하별 이산화탄소 평형분압을 계산한 것이다. 60 °C에서 흡수제 몰 당 0.2 몰의 이산화탄소를 부하했을 때, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt%와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%의 평형분압은 4.946 kPa과 4.923 kPa로 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%의 10.584 kPa 보다 약 2배 낮아졌다. 실험 결과 탄산칼륨 수용액에 homoPZ를 증진제로 사용했을 때, 이산화탄소 평형부하 0.6 이하에서 탄산칼륨 수용액 보다 평형분압이 낮아졌고, homoPZ의 농도가 높을수록 이산화탄소 흡수량이 많아진 것을 확인할 수 있었다. 이것은 diamine인 PZ와 homoPZ가 이론상 2 몰의 이산화탄소와 반응할 수 있으므로 흡수량이 증가하기 때문이다. 80 °C에서는 흡수제 몰 당 0.2 몰의 이산화탄소를 부하했을 때, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt%와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%의 평형분압은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt% 보다 3배와 7배가 낮아져 흡수량이 증가하였다.

60 °C에서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10

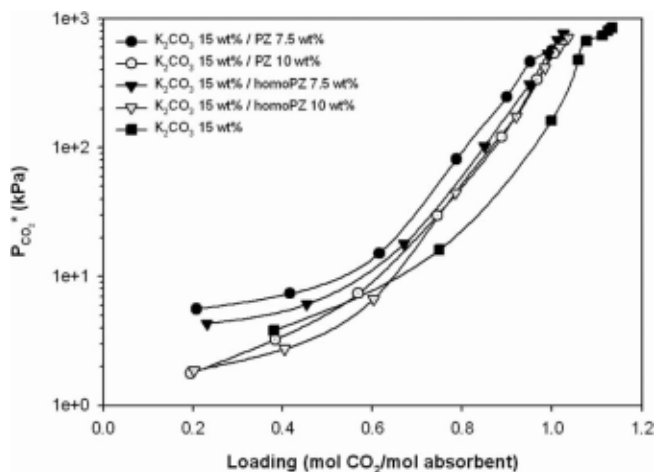
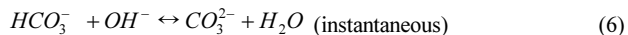
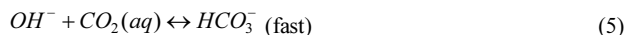


Figure 5. CO<sub>2</sub> equilibrium into aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ solution at 60 °C.

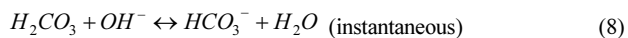
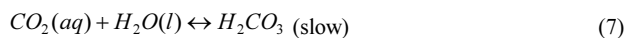
wt% 수용액을 비교하였을 때, 평형분압은 흡수제 몰 당 이산화탄소 부하가 1 몰까지의 대부분의 범위에서 유사하였다. 반면 80 °C에서 비교하였을 때 평형분압 차이가 크게 나타나, homoPZ를 첨가했을 경우 PZ보다 흡수량이 더 많은 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Figure 2에 나타난 증진제의 pH와 구조적 차이로 설명될 수 있다. 아민의 이산화탄소 흡수 반응은 일종의 산-염기 반응이므로 pH가 높을수록 흡수에 유리하다고 할 수 있다. HomoPZ 7.5 wt%와 PZ 7.5 wt%의 pH는 12.04와 11.86이고, homoPZ 10 wt%와 PZ 10 wt%의 pH는 12.11과 11.94로 나타나 농도가 같을 때 homoPZ의 pH가 PZ 보다 더 크다. 즉, homoPZ는 물에 해리되어 PZ 보다 양성자화된 중(homoPZH<sup>+</sup>)과 OH<sup>-</sup>를 더 많이 형성하므로 pH가 높은 것으로 판단된다. 또한, 7각 구조인 homoPZ는 질소원자와 그 양 옆에 결합된 탄소원자의 결합각이 크기 때문에 분자 구조적으로 양성자화된 형태(homoPZH<sup>+</sup>)에서 H<sup>+</sup>를 다른 아민에 쉽게 주고 이산화탄소와 반응할 수 있어 흡수량이 많은 것으로 판단된다.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 이산화탄소 화학적 흡수반응은 다음의 두 가지 평형 메커니즘을 통해 일어난다[19].

CO<sub>2</sub>와 OH<sup>-</sup>의 반응에 의한 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 직접 생성 : pH > 10



용해된 CO<sub>2</sub>가 수화되어 carbonic acid를 생성한 후, 이것이 OH<sup>-</sup>와 반응 : pH < 8

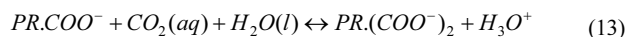
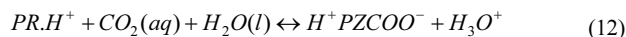
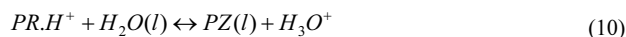
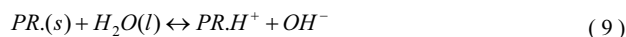


상용 공정 운전시 흡수제의 pH는 8 이상이기 때문에 식 (3)~(6)의 반응이 우세하다고 할 수 있다.

Table 1. P<sub>CO2</sub>\* (kPa) of Each Absorbent at 60 and 80 °C

Concentration	Temp. (°C)	Loading (mol CO <sub>2</sub> /mol absorbent)	P <sub>CO2</sub> * (kPa)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt% / PZ 10 wt%	60	0.2	4.946
		0.4	5.132
		0.6	7.686
		0.8	42.578
	80	0.2	5.521
		0.4	6.898
		0.6	20.893
		0.8	163.182
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt% / homoPZ 10 wt%	60	0.2	4.923
		0.4	5.087
		0.6	7.427
		0.8	40.806
	80	0.2	2.186
		0.4	2.933
		0.6	12.932
		0.8	143.689
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%	60	0.2	10.584
		0.4	10.584
		0.6	10.602
		0.8	12.230
	80	0.2	15.216
		0.4	15.290
		0.6	16.979
		0.8	39.407

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ의 이산화탄소 화학적 흡수반응은 앞서 제시한 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의한 반응 외에도 증진제(PR.)에 의한 흡수반응을 통해 이루어진다[18].



K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ 수용액에서 CO<sub>2</sub>는 주로 수용액 내 아민과 반응하며 식 (5)의 bicarbonate와 식 (11)~(13)의 carbamate 형태로 흡수된다. 특히 고급 아민일 경우 carbamate 보다는 bicarbonate가 더 형성되며, PZ와 homoPZ는 2급 아민이므로 MEA와 같은 저급아민보다 bicarbonate 형성이 더 많을 것으로 판단된다.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ 수용액의 평형분압은 60 °C보다 80 °C에서 더 높다. Cullinane[17]은 이와 같은 현상을 온도에 따른 중 형성 의존도로 설명하였다. 그는 PZ 수용액의 중형성을 예측한 결과, 일반적으로 carbamate 종들은 온도가 높아질수록 안정성이 떨어지므로 bi-

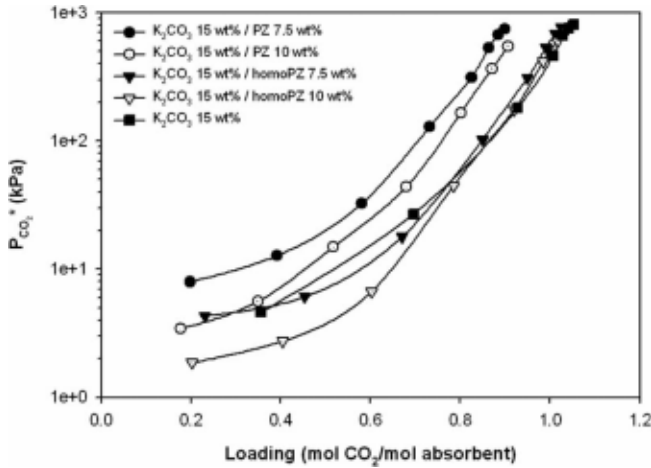


Figure 6. CO<sub>2</sub> equilibrium into aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ solution at 80 °C.

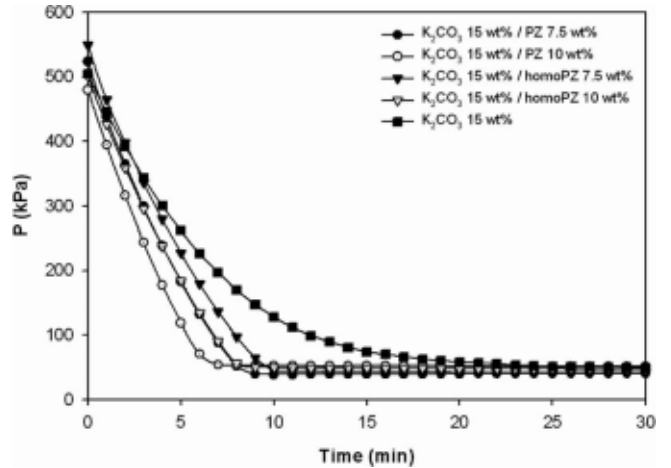


Figure 8. CO<sub>2</sub> absorption rate into aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ solution at 80 °C.

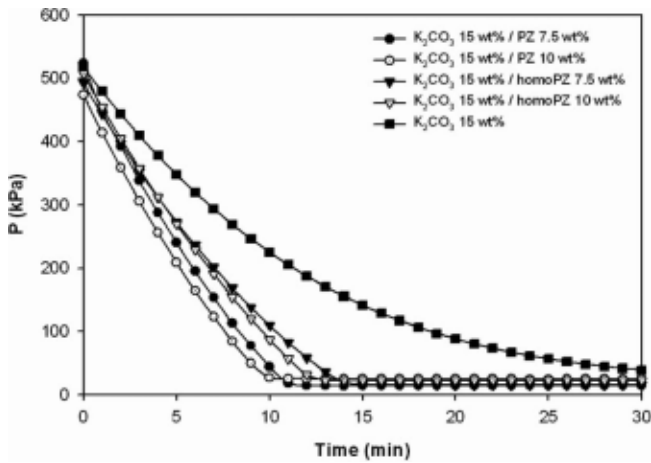


Figure 7. CO<sub>2</sub> absorption rate into aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ solution at 60 °C.

carbonate 형태로 이산화탄소가 축적된다고 보고하였다. 즉, 온도가 높을수록 carbamate 보다 기상 CO<sub>2</sub>가 해리되기 쉬운 bicarbonate로 존재하기 때문이다.

### 3.1.2. 흡수속도

탄산칼륨 수용액에 homoPZ가 첨가됨으로써 이산화탄소 흡수속도에 끼치는 영향을 알아보기 위해 기액 흡수평형 실험 장치를 이용하여 평형압력이 될 때까지의 압력감소를 측정하였다. Figure 6은 시간에 따른 반응기 내 기체상의 압력변화를 나타낸 것으로, 이것으로 흡수액의 겉보기 속도상수를 계산할 수 있다. 겉보기 속도상수는 기상의 CO<sub>2</sub> 분압이 평형분압과의 1/2 지점까지 떨어진 시간까지의 기울기를 의미한다. 이산화탄소의 분압이 매우 크거나 아민의 전환율이 높은 경우가 아니라면, 액상에서 아민의 별개 농도가 높기 때문에 액상 계면에서의 흡수제 농도는 일정하다고 가정할 수 있으며, 따라서 이산화탄소와 아민과의 반응은 다음과 같은 이산화탄소 분압에 대한 가역 유사 1차 반응으로 나타낼 수 있다.

$$r_{\text{absorbent}} = k_{\text{absorbent}} C_{\text{absorbent}} (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^*) \quad (14)$$

Table 2. Apparent Rate Constant ( $k_{\text{app}, 1/2}$ ) of Each Absorbent at 60 and 80 °C

Concentration	$k_{\text{app}, 1/2}$ (min <sup>-1</sup> )	
	60 °C	80 °C
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%/PZ 7.5 wt%	0.141	0.202
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt%	0.157	0.223
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 7.5 wt%	0.127	0.172
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%	0.132	0.188
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%	0.096	0.140

$$r_{\text{absorbent}} = k_{\text{app}} (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^*) \quad (15)$$

여기서  $r_{\text{absorbent}}$ 은 흡수제와 이산화탄소의 반응속도이며,  $C_{\text{CO}_2}^*$ 는 액체 내에 존재하는 이산화탄소의 평형 농도로서 일정하다고 가정하였다.

$$-\ln \left( \frac{C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^*}{C_{\text{CO}_2}^0 - C_{\text{CO}_2}^*} \right) = k_{\text{app}} t \quad (16)$$

또한 식 (16)은 액상 계면에서의 이산화탄소 농도와 가스 상에서의 이산화탄소 분압의 관계를 사용하면 식 (17)과 같이 된다.

$$-\ln \left( \frac{P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*}{P_{\text{CO}_2}^0 - P_{\text{CO}_2}^*} \right) = k_{\text{app}} t \quad (17)$$

여기서  $C_{\text{CO}_2}^0$ 는 액상 내에서의 초기 이산화탄소 농도이며,  $P_{\text{CO}_2}^0$ 는 초기 이산화탄소 분압,  $P_{\text{CO}_2}^*$ 는 이산화탄소의 평형분압이다.

Figures 7, 8은 이산화탄소 주입 후 시간에 따른 반응기 내 압력감소를 나타낸 것이고, Table 2는 겉보기 속도상수를 계산한 것이다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ 수용액 모두 온도가 증가할수록 평형에 도달하는 시간이 짧아졌으며, 겉보기 속도상수는 커졌다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ 수용액은 탄산칼륨 수용액보다 평형에 도달하는 시간이 60 °C에서는 약 4배, 80 °C에서는 약 3배 단축되었다. 농도가 같을 때 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ

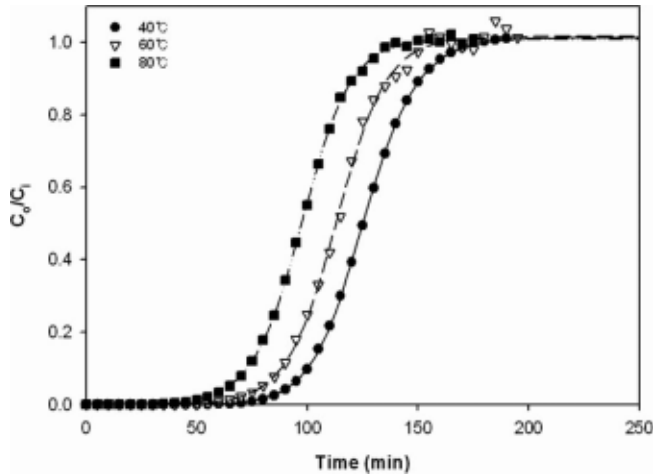


Figure 9. Breakthrough curve of CO<sub>2</sub> into aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt% solution at 40, 60, 80 °C.

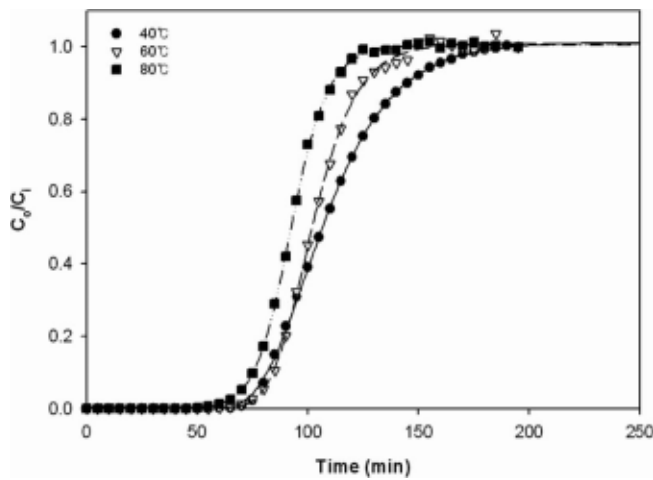


Figure 10. Breakthrough curve of CO<sub>2</sub> into aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt% solution at 40, 60, 80 °C.

수용액의 겉보기 속도상수는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ 수용액보다 작았지만 그 차이가 크지 않았고, PZ 및 homoPZ의 농도와 온도에 따른 흡수속도의 영향은 크게 나타나지 않았다.

### 3.1.3. 흡수능

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt%와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt% 수용액의 온도에 따른 흡수능을 반회분식(semi-batch) 흡수 장치를 이용하여 40, 60, 80 °C에서 측정하고, 그 결과를 Figures 9, 10에 나타내었다. Figure 9, 10을 보면, 온도가 증가할수록 통과시간 및 통과속도가 빨라져 흡수능이 감소함을 알 수 있다. 여기서, C<sub>1</sub>는 초기 CO<sub>2</sub> 농도인 30%이고 C<sub>0</sub>는 흡수액과 접촉 후 반응기 밖으로 배출되는 CO<sub>2</sub> 농도를 의미한다. 통과곡선에서 보통 C<sub>0</sub>/C<sub>1</sub> = 0.1이 될 때를 통과점(breakthrough point)으로 판단하므로, 이 점에서의 시간을 통과시간(t<sub>B</sub>)으로 간주하였다. C<sub>0</sub>/C<sub>1</sub> = 0.1 이하일 때, CO<sub>2</sub> 제거율이 90% 이상으로 유지된다. 또한 통과곡선에서 C<sub>0</sub>/C<sub>1</sub> = 1이 되었을 때 흡수 포화가 일어난 것으로 판단하고 이 점에서의 시간을 평형시간(t<sub>E</sub>)으로 하였다.

Table 3은 60 °C에서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ 수용액의 CO<sub>2</sub> 몰수를 origin 9.0 프로그램으로 적분한 다음 CO<sub>2</sub> loading을 계산한 것이다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ

Table 3. Comparison of Absorption Capacity for Various Absorbent at 60 °C

Absorbent	t <sub>B</sub> (min)	t <sub>E</sub> (min)	Capacity (mol CO <sub>2</sub> /mol absorbent)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt%	88	160	0.742
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%	84	156	0.738
MEA 30 wt%	153	230	0.537
DEA 30 wt%	54	182	0.478
TEA 30 wt%	2	75	0.144
AMP 30 wt%	64	266	0.601

및 상용 아민들의 CO<sub>2</sub> loading도 동일한 방법으로 계산하였다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt% 수용액은 MEA 30 wt% 수용액에 비해 통과시간이 짧았지만 CO<sub>2</sub> loading은 더 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 t<sub>B</sub>가 클수록 CO<sub>2</sub> 몰수로 표현되는 흡수능이 크지만, 이 실험에서는 사용된 흡수제들의 몰수가 달라 동일 조건에서 흡수능을 비교하기 위해서는 이를 고려해주어야 한다. 즉, CO<sub>2</sub> loading은 흡수제 1 몰 당 흡수된 CO<sub>2</sub> 몰수를 의미하므로, MEA 30 wt%의 경우 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt%에 비해 동일 부피 내 흡수제의 몰수가 크기 때문에 CO<sub>2</sub> loading은 더 작은 것으로 나타났다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/PZ 10 wt% 수용액의 포화 흡수량 및 통과시간은 유사하였다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 탄산칼륨 수용액의 흡수능을 향상시키기 위해 homoPZ를 증진제로 사용하였으며, 기액 흡수평형 실험 장치와 반회분식 흡수 실험 장치를 이용하여 이산화탄소 흡수 특성을 알아보았다. 흡수제 몰 당 0.2 몰의 이산화탄소를 부하했을 때의 평형분압은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt% 수용액이 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt% 수용액보다 60 °C에서 약 2배, 80 °C에서 약 7배 낮아져, 탄산칼륨 수용액에 homoPZ가 첨가됨으로써 흡수량이 증가된 것을 알 수 있었다. 첨가된 homoPZ의 농도가 높아질수록 흡수량이 증가하였으며, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ 수용액의 흡수량과 흡수속도는 유사하였다. 겉보기 속도상수는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ 수용액이 탄산칼륨 수용액 보다 크게 나타나 반응속도가 증가한 것으로 나타났다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 wt%/homoPZ 10 wt%의 조건에서 온도가 증가할수록 흡수 통과시간 및 통과속도가 빨라져 흡수능이 감소하였다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/homoPZ와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ 수용액의 흡수 통과시간 및 CO<sub>2</sub> loading capacity는 유사하였고, 상용 흡수제인 MEA, AMP에 비해 CO<sub>2</sub> loading capacity가 우수하였다. 7각 구조인 homoPZ는 6각 구조인 PZ 보다 질소와 양 옆의 탄소 사이의 결합각이 크기 때문에 homoPZH<sup>+</sup>의 H<sup>+</sup>를 다른 아민에 쉽게 줄 수 있고, pH 측정결과 수용액 상태에서 PZH<sup>+</sup>보다 homoPZH<sup>+</sup> 종이 많이 형성되어 이산화탄소 흡수능이 많은 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리기술개발 사업단의 연구비 지원(2009K000682)으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. S. Charkvarti, A. Gupta, and B. Hunek, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 15-17 (2001).
2. UNFCCC Report for Greenhouse Gases Emission Statistics, Korea Energy Economics Institute (2001).
3. D. J. Seo, Ph.D. Dissertation, Korea Institute of Science and Technology, Korea (2000).
4. G. Astarita, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 202 (1961).
5. G. Astarita, D. W. Savage, and A. Bisio, John Wiley & Sons, New York (1983).
6. G. S. Goff, Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin, Austin, TX (2005).
7. A. O. Alawode, Ph.M. Dissertation, The University of Texas at Austin, Austin, TX (2005).
8. M. Apple, U. Wagner, H. J. Henrici, K. Voldamer, and E. Fuerst, U. S. Patent 4,336,233 (1982).
9. G. W. Xu, C. F. Zhang, S. J. Qin, and Y. W. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 921 (1992).
10. W. J. Jang, Y. I. Yoon, S. D. Park, Y. W. Rhee, and I. H. Baek, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 645 (2008).
11. H. E. Benson, J. H. Field, and R. M. Jameson, *Chem. Eng. Prog.*, **50**, 356 (1954).
12. H. E. Benson, J. H. Field, and W. P. Haynes, *Chem. Eng. Prog.*, **52**, 433 (1956).
13. J. S. Tosh, J. H. Field, H. E. Benson, and W. P. Haynes, *U. S. Bureau of Mines Report of Investigation*, **5484**, 23 (1959).
14. D. W. Savage and G. Sartori, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **77**, 17 (1984).
15. P. C. Tseng, W. S. Ho, and D. W. Savage, *AIChE. J.*, **34**, 922 (1988).
16. H. Bosch, G. F. Versteeg, and Van W. P. M. Swaaij, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 2735 (1989).
17. J. T. Cullinane and G. T. Rochelle, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 3619 (2004).
18. J. T. Cullinane, Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin, Austin, TX (2005).
19. G. Astarita, D. W. Savage, and J. M. Longo, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 581 (1981).