

2-Amino-2-methyl-1-propanol 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수특성에 관한 연구

박 상 현 · 김 성 현 · 민 병 무*

고려대학교 화학공학과, *한국에너지기술연구소
(1997년 9월 30일 접수, 1997년 12월 3일 채택)

Absorption Properties of Carbon Dioxide in Aqueous 2-Amino-2-methyl-1-propanol Solution

Sang Hyun Park, Sung Hyun Kim, and Byung Moo Min*

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

(Received September 30, 1997, Accepted December 3, 1997)

요 약 : 40, 50, 60, 70, 80°C에서 20 wt%와 30 wt%의 AMP 수용액에 대한 CO₂의 용해도를 실험을 통해서 구하였다. Kent-Eisenberg 모델을 변형하여 주어진 온도범위에서 30 wt% AMP 수용액에 대한 실험값의 회귀분석을 통해 평형상수값과 상관관계식을 구하였으며, 계산된 평형상수값과 모델을 통해서 20 wt% AMP 수용액에 대한 CO₂의 용해도를 예측한 결과는 실험값과 잘 일치함을 보였다. 본 연구에서 구한 평형상수의 상관관계식을 이용하여 문헌에 제시된 조건에서의 용해도를 예측한 값과 대단히 엄밀한 모델로 알려진 Deshmukh-Mather의 모델에 의한 예측값을 비교했을 때, 두 값은 거의 일치하였다. 그러므로, 제시한 상관관계식과 변형된 Kent-Eisenberg 모델은 AMP 수용액에 대한 CO₂의 흡수평형을 정확하게 나타낸다고 볼 수 있다. 액상의 각 물질의 농도를 평형모델을 이용하여 계산하였으며, AMP의 우수한 흡수능은 steric hindrance 효과에 의한 불안정한 carbamate의 형성에서 기인함을 확인하였다. AMP에 대한 CO₂의 용해도 자료로부터, Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 ΔH_s 의 값을 구하였다.

Abstract : The solubilities of CO₂ in 20 wt% and 30 wt% aqueous AMP solution were obtained from experiments at 40, 50, 60, 70, 80°C. Using the modified Kent-Eisenberg model, equilibrium constants and correlations were determined from the regression of experimental results of 30 wt% aqueous AMP solution. There were good agreements between the predicted CO₂ solubilities in 20 wt% aqueous AMP solution and experimented values. The prediction was conducted at the condition in the literature and the predicted values calculated from the model and correlations which were obtained from this work agree well with the prediction from Deshmukh-Mather model. Thus, the modified Kent-Eisenberg model and correlated equations suggested by this work, reasonably well represent vapor-liquid equilibrium of CO₂ with aqueous AMP solution. The calculation of chemical species concentration in the liquid phase was performed using equilibrium model and from this calculation, we confirm that good absorption capacity is due to the formation of unstable carbamate. Heat of solution (ΔH_s) was calculated from the solubility data using the Gibbs-Helmholtz equation.

1. 서 론

아민수용액은 화석연료의 연소나 천연가스 처리공정등에서 발생하는 가스의 혼합물로부터 CO₂, H₂S와 같은 산성가스를 선택적으로 제거하는데 주로 이용되고 있다. 가장 널리 이용되는 흡수제는 monoethanolamine(MEA), diethanolamine(DEA) 수용액이며 MEA의 경우 빠른 흡수속도와 대단히 낮은 농도

의 CO₂까지 처리 가능한 장점을 지니고 있다. 일차나 이차 아민 용액에 대한 CO₂의 용해도는 아민과 CO₂가 반응하여 생성하는 carbamate의 안정성에 의해 달라지는데, MEA나 DEA는 CO₂와 반응하여 비교적 안정한 carbamate를 생성하므로 CO₂ 부하량(mol CO₂/mol amine)은 양론상, 0.5 정도로 제한된다. 그러나 CO₂의 부하량이 증가함에 따라서, 생성된 carbamate가 가수분해를 통해서 유리 아민을 형성하여 CO₂와 다시 반응하

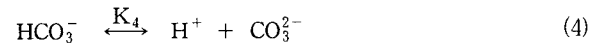
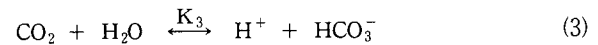
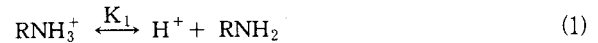
게 되므로, 실제 CO₂ 부하량은 0.5 보다 커지게 된다. 반면, 삼차 아민의 경우에는 carbamate를 생성하지 않으며, 비교적 낮은 CO₂ 분압에서 CO₂ 부하량은 1.0에 도달하게 된다. 그러나 N-methyldiethanolamine(MDEA)와 같은 삼차 아민은 높은 CO₂ 부하량, 낮은 재생에너지 등의 장점에도 불구하고 CO₂와의 반응속도가 느리기 때문에 산업적으로 널리 이용되지 못하고 있다. 근래에는 Sartori에 의하여 sterically hindered 아민이 우수한 흡수제로 보고되었다[1]. Hindered 아민의 일종인 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP)은 MEA의 hindered 형태로서, 삼차탄소에 붙은 amino 그룹이 CO₂와 반응하여 대단히 불안정한 carbamate를 형성하기 때문에 높은 CO₂ 부하량을 나타내는 것으로 알려져 있으며[1], 반응속도 또한 MDEA에 비해서 더 우수하다고 보고되어 있다[2]. 그러나 이러한 AMP의 우수성에도 불구하고, AMP에 대한 체계적인 용해도는 많이 보고되지 않은 상태이다. 산성가스-아민 계의 흡수 평형을 나타내기 위한 모델은 Kent-Eisenberg[3], Deshmukh-Mather[4], Austgen[5] 등에 의해 제안되었다. Kent-Eisenberg 모델은, 평형상수를 활동도가 아닌 농도만을 포함한 온도의 함수로 나타내고 이온화상수와 Henry상수를 문헌에 나타내어진 값을 이용한 비교적 간단한 모델이지만, 아민 수용액에 대한 CO₂ 및 H₂S의 흡수 평형을 상당히 정확하게 나타낸다고 알려져 있다. Deshmukh-Mather와 Austgen의 모델은 평형상수에 활동도계수를 도입한 대단히 엄밀한 모델이지만, 액상에 존재하는 각 물질 및 이온들간의 모든 상호작용계수를 구해야 하는 어려움이 따르고, 비선형식의 수가 많기 때문에 계산시간이 길며, 적절한 초기치를 제공하지 못할 경우, 수렴하지 않는 결과를 얻을 수 있다. 그러나, 이러한 모델의 엄밀성에도 불구하고 예측값은 Kent-Eisenberg의 모델의 예측값과 차이가 없음을 보고된 바 있다[6].

본 연구에서는, 흡수능 및 흡수속도가 우수한 아민으로 밝혀진 AMP에 대하여 넓은 범위의 온도 및 농도에서의 용해도를 실험을 통해 구하였다. 아민 수용액에 대한 CO₂의 흡수 평형을 나타내기 위해서, 비교적 간단한 모델인 Kent-Eisenberg 모델에서 반응식과 물질수지식 및 전하수지식을 CO₂와 아민 수용액계에 맞도록 변형하여 용해도를 예측한 후 실험값과 비교하였고, 문헌에 제시된 용해도 자료를 모델을 통해 예측함으로써, Deshmukh-Mather 모델을 이용한 Xu et al.[7]의 예측값과 비교하였다. 또한 모델을 통해서 액상에서 일어나는 반응에 대한 평형상수를 구하여 온도의 함수로 나타냄으로써, 임의의 온도 및 온도 조건에 대해서 정확한 용해도의 예측을 가능하게 하였다. 실험을 통해 얻어진 AMP에 대한 CO₂의 용해도와 Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 AMP에 대한 CO₂의 용해열을 구하였다.

2. 수학적 모델

CO₂가 일차 아민의 수용액에 흡수될 때 액상에서 일어나는 주 반응 및 각 반응에 대한 농도만으로 구성된 평형상수식은 다음과 같고, 이차 아민의 경우에도 동일한 모델의 적용이 가능하다. (1)과 (2)는 아민의 protonation과 carbamate의 가수분해를 나타내며, (3)~(5)는 CO₂를 포함하는 수용액 계에서의

전형적인 이온화 반응을 나타낸다.



$$K_a = K_1 = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3^+]} \quad (6)$$

$$K_c = \frac{1}{K_2} = \frac{[\text{RNHCOO}^-]}{[\text{RNH}_2][\text{HCO}_3^-]} \quad (7)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad (8)$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

$$K_5 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (10)$$

다음의 물질수지 및 전하수지가 성립하며, m은 아민 수용액의 몰농도이고, y는 CO₂의 부하량을 나타낸다.

$$m = [\text{RNH}_2] + [\text{RNHCOO}^-] + [\text{RNH}_3^+] \quad (11)$$

$$my = [\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2] \quad (12)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{RNH}_3^+] = [\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (13)$$

흡수에 의해 액상에 존재하는 CO₂와 평형분압의 관계는 Henry's law를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2] \quad (14)$$

아민 수용액 계에서, 주어진 온도와 농도 및 CO₂ 부하량에 대한 CO₂의 평형압력은 (6)~(13)의 8개의 비선형식을 풀음으로써 [CO₂]를 계산한 후, (14)식을 이용하여 얻을 수 있다. 위의 식을 풀기 위해서는 K_a와 K_c, K₃~K₅의 평형상수 및 Henry 상수가 요구된다. K₃~K₅와 Henry상수는 문헌을 통해 이용이 가능하며[3], Table 1에 나타내었다. 그러나, 아민의 protonation과 carbamate의 안정도에 관한 상수인 K_a와 K_c는 보고된 값이 대단히 적고, 적용범위가 한정되어 있다. 그러므로, K_a와 K_c를 가정하여 8개의 비선형식의 해를 CO₂ 부하량 변화에 대해서 구하고, (14)를 이용하여 용해도를 구한 후, 실험을 통해서 얻은 용해도와 비교하여 오차가 적은 방향으로 K_a와 K_c를 다시 가정하는 방법을 도입하였고, 최소의 오차를 나타내는 K_a와 K_c의 값을 규정조건에 대한 평형상수값으로 정하였다. 이렇게 정해진 평형상수를 모델에 적용하여 동일 온도에서, 다른 농도 조건의 아민 수용액에 대한 CO₂ 용해도를 예측하는데 사용할 수 있다. 8개의 비선형식의 해를 구하기 위해 Quasi-Newton method를 사용하였다. 수치해석적으로 비선형식의 해를 구하기 위해서는 초기치의 제공을 필요로 하므로, 초기치는 [CO₃²⁻]

Table 1. Equilibrium Constants and Henry's Law Constant Used in this Work

Equilibrium constant	A	B * 10 ⁻⁴	C * 10 ⁻⁸	D * 10 ⁻¹¹	E * 10 ⁻¹³
K ₃ (mol/l)	-241.818	29.8253	-1.48528	0.332648	-0.28239
K ₄ (mol/l)	-294.74	36.4385	-1.84158	0.415793	-0.35429
K ₅ (mol/l) ²	39.5554	-9.879	0.56883	-0.146451	0.136146
H _{CO₂} (kPa · l/mol)	22.2819	-1.38306	0.06913	-0.01559	0.012004

$$^a \left(\begin{array}{l} K_i = \exp[A+B/T+C/T^2+D/T^3+E/T^4] \\ H_{CO_2} = \exp[A+B/T+C/T^2+D/T^3+E/T^4]/7.50061 \end{array} \right) \text{ for T in K}$$

의 값이 상당히 작다고 가정하고 무시함으로써 해석적으로 대략적인 해를 구하는 방법[1]을 이용하여 제공하였으며, 모든 경우에 수렴하는 해를 얻을 수 있었다. 초기치를 제공하기 위해 사용된 식은 다음과 같다.

$$[RNHCOO^-] = \frac{S - [S^2 - 4y(1-y)]^{1/2}}{2} = f(y) \quad (15)$$

$$[HCO_3^-] = m(y - f(y)) \quad (16)$$

$$[RNH_3^+] = my \quad (17)$$

$$[RNH_2] = m(1 - y - f(y)) \quad (18)$$

$$[CO_2] = \frac{K_a f(y)y}{K_3 K_c [1 - y - f(y)]^2} \quad (19)$$

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \text{ E} - 8 \quad (20)$$

$$[CO_3^{2-}] = 1.0 \text{ E} - 4 \quad (21)$$

S는 다음과 같이 정의된 값이다.

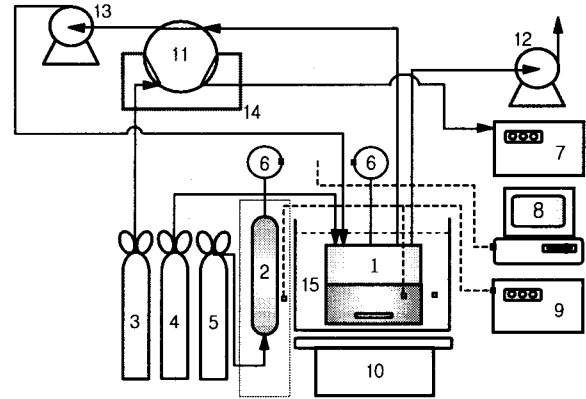
$$S = 1 + (1/K_c m) \quad (22)$$

K_a와 K_c를 변화시켜가면서 계산값과 실험값의 오차를 최소화하는 회귀분석기법으로 Levenberg-Marquardt 알고리즘을 이용하였고 목적함수는 다음과 같이 설정하였다.

$$F = \sum \left| \frac{(P_{CO_2})_i^{exp} - (P_{CO_2})_i^{cal}}{(P_{CO_2})_i^{exp}} \right| \quad (23)$$

3. 실험장치 및 방법

용해도를 측정하기 위한 장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 항온조내에서 일정온도로 유지되는 회분식 흡수평형 반응기와 CO₂를 반응기로 공급하는 sample cylinder로 구성된다. 반응기의 부피는 502 ml이며 액상의 교반을 위해 자석식 교반기를 사용하였고, 반응기에 연결하여 CO₂를 공급하는 cylinder의 부피는 500 ml이며 Pt-type 열전대와 cylinder에 연결된 압력계를 이용하여 내부온도와 압력을 측정하였다. 반응기 및 CO₂ cylinder 내부의 압력은 Data Instruments Co.의 압력변환기(0-100 psia ± 0.25%, ± 0.01%/°C)를 이용하여 측정하였다. 항온조의 온도는 Pt-type의 열전대와 PID 방식의 온도조절기를 이용하여 설정온도에 대해서 ± 0.1°C 이내의 오차범위를 유지하였다. 반응기에 투입되는 흡수액의 양은 100 ml로 하였으며 흡수액의



1. Reactor
2. Sample cylinder
3. He gas
4. N₂ gas
5. CO₂ gas
6. Pressure transducer
7. Gas chromatography
8. Data acquisition
9. Temperature controller
10. Magnetic stirrer
11. Six-way valve
12. Vacuum pump
13. Circulation pump
14. Sample loop
15. Water bath

Fig. 1. Experimental apparatus.

질량은 Precisa Co.의 digital balance(0-30 kg ± 0.1 g)를 이용하여 반응기와 흡수액의 무게를 함께 측정된 값에서 반응기의 무게를 보정하여 결정함으로써 오차를 줄이도록 하였다. 실험에 사용된 CO₂는 99.9% 이상이며, 흡수액으로 사용되는 MEA와 AMP는 Yakuri와 Janssen사의 순도 99% 이상의 특급시약으로써, 증류수와 혼합하여 알맞은 농도로 제조하였다. 제조된 아민 수용액을 반응기에 투입하고, 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해 질소를 흐르게 한 뒤, 밸브를 닫고 흡수온도로 유지시켰다. CO₂ 부하량이 작은 경우에는 CO₂의 분압이 낮으므로, 기상의 분석을 위해 흡수전에 질소를 투입하여 반응기 내부의 압력을 증가시켰고, 투입된 질소의 용해도는 대단히 작으므로 무시하였다. Sample cylinder에 CO₂를 채운 뒤, 흡수전에 일정온도로 유지시켰던 반응기에 CO₂를 투입한 후, 상태방정식(virial equation of state)을 이용하여 투입 전과 투입 후의 압력차로부터 반응기로 공급된 CO₂의 mole수를 계산하였다. 반응기의 압력이 5시간 이상 변하지 않고 일정한 경우 평형에 도달했다고 가정하고, 기상의 압력을 측정하며 기상분석을 위해 sample loop(1 ml)를 통해서 기상을 순환시켰다. 기상의 CO₂ 분압은 DS6200 gas chromatography를 사용하여 구했으

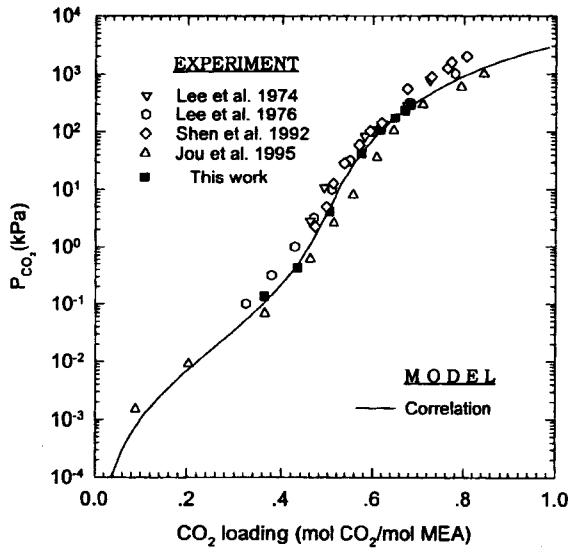


Fig. 2. Comparison of the solubility of CO₂ in aqueous MEA solution(30 wt%, 40°C).

며, 1/8", 6 ft의 Porapak-Q column(100°C)을 분리관으로 하여, TCD(110°C, 150mA)로 분석하였다. 반응기내의 기상에 존재하는 CO₂의 mole수는 반응기내의 온도, 부피 및 CO₂의 분압으로부터 virial 식을 이용하여 계산하였고, 액상에 흡수된 CO₂의 mole수는 sample cylinder로부터 반응기로 공급된 양에서 반응기의 기상에 존재하는 양을 보정하여 결정하였다. CO₂ 부하량은 1 mol의 아민에 흡수된 CO₂의 mole수로 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 온도 및 농도 변화에 따른 용해도와 흡수평형모델의 고찰

실험장치 및 방법의 타당성을 검증하기 위하여 40°C에서 30 wt%의 MEA 수용액에 대한 CO₂의 용해도를 측정된 후, Lee et al.[8], Shen et al.[9], Jou et al.[10]의 실험값과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Jou et al.의 실험값에 비해 약간 큰 경향을 보였고 Lee et al.과 Shen et al.의 값에 비해 약간 작은 값을 나타내지만 잘 일치함을 알 수 있다. 실선은, 실험값과 평형모델을 이용하여 계산한 용해도이며, 실험이 이루어지지 않은 저압영역과 고압영역에서 용해도값은 문헌의 데이터와 잘 일치하였다. 모델로부터 결정된 deprotonation 상수(K_a)와 carbamate 안정도 상수(K_c)의 값은 각각 2.2835e-10 (mol/l)과 26.77 (l/mol)이다.

Fig. 3은 40~80°C범위에서, 30 wt% AMP 수용액에 대한 CO₂의 용해도를 나타낸 것이다. Fig. 3의 용해도 곡선은 평형모델을 이용하여 구한것이며, 70°C와 80°C에서 낮은 부하량의 저압영역에 대한 실험값은 계산값과 상대적으로 큰 오차를 보이나, 이것은 실험의 오차나 액상내 비이상적 거동등으로 인해서 실험값이 큰 편차를 보일 경우, 모델내의 K_a와 K_c의 두 가지 조절가능인자만으로는 완벽한 흡수평형을 나타내기가 어렵기 때문으로 판단된다. 그러나, 본 연구의 계산값과 실험값 사이의 평형압력에 대한 APD는 10~11%정도이며, 이는 이전

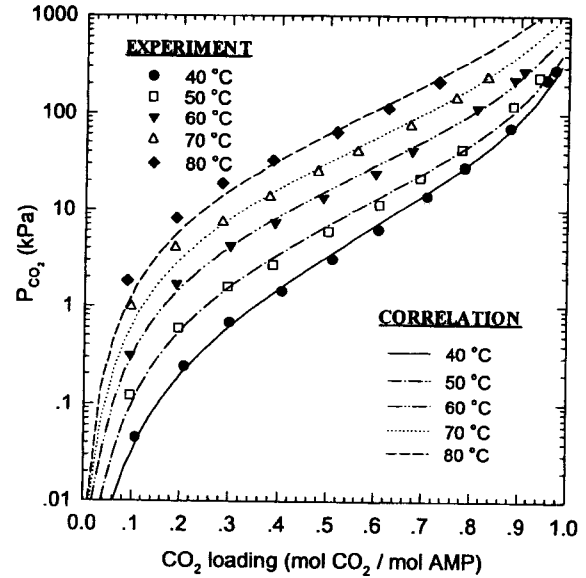


Fig. 3. Solubility of CO₂ in 30 wt% aqueous AMP solution.

Table 2. Values of K_a and K_c Obtained in this Work

Equilibrium constant	K _a (mol/l)	K _c (l/mol)
Temp(°C)		
40	2.4290e-10	0.2767
50	4.4700e-10	0.0608
60	9.3470e-10	1.5070e-4
70	1.5860e-9	7.3080e-6
80	2.7020e-9	3.0250e-8

연구자들의 결과가 최대 30%~50%정도의 APD를 나타낼을 볼 때, 저압영역에서 고압영역에 이르기까지 실험값과 잘 일치하는 결과임을 알 수 있다[6, 11]. 모델을 통해서 구한 K_a와 K_c의 값을 Table 2와 Fig. 4에 나타내었으며, Table 3에 나타낸 상관관계식은 경험식으로써 온도만의 함수로 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라서 K_a는 증가하였고, K_c는 감소하는 경향을 보였다. Fig. 2와 Fig. 3에 나타낸 MEA와 AMP에 대한 40°C에서의 CO₂의 용해도를 비교해 볼 때, 1 kPa 이상에서 AMP의 CO₂ 부하량은 MEA에 대한 CO₂의 부하량을 기준으로 했을 때, 평형압력이 증가함에 따라서 MEA보다 40% 정도까지 증가함을 알 수 있다. 또한, 모델모사로부터 얻은 40°C에 대한 MEA와 AMP의 K_a와 K_c를 비교해보면 K_a는 2.2835e-10 (mol/l)과 2.4290e-10 (mol/l)로써 거의 같은 값이나 K_c는 26.77 (l/mol)과 0.2767 (l/mol)로써 큰 차이를 보인다. 이것은, MEA와 AMP의 부하량의 차이가 K_c의 크기, 즉 아민과 CO₂가 반응하여 생성하는 carbamate의 안정화 정도에 의해 결정됨을 의미한다.

AMP와 같은 hindered계통 아민은 CO₂와 반응하여 대단히 불안정한 carbamate를 형성하기 때문에 hindered계통 아민에 대한 CO₂의 흡수평형모델에 관한 지금까지의 연구는, 대부분 carbamate 안정도 상수인 K_c를 대단히 작다고 가정하여 액상

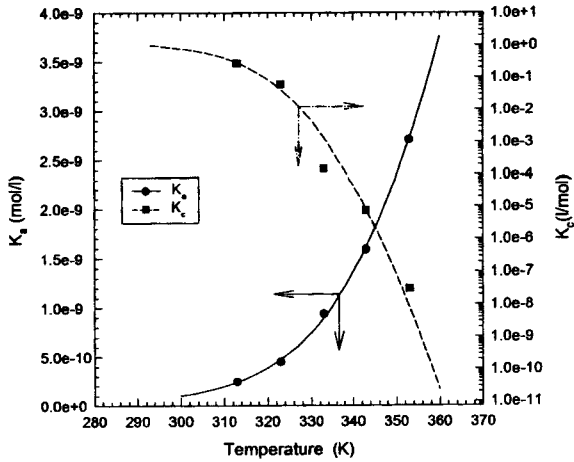


Fig. 4. Effect of temperature on the K_a and K_c .

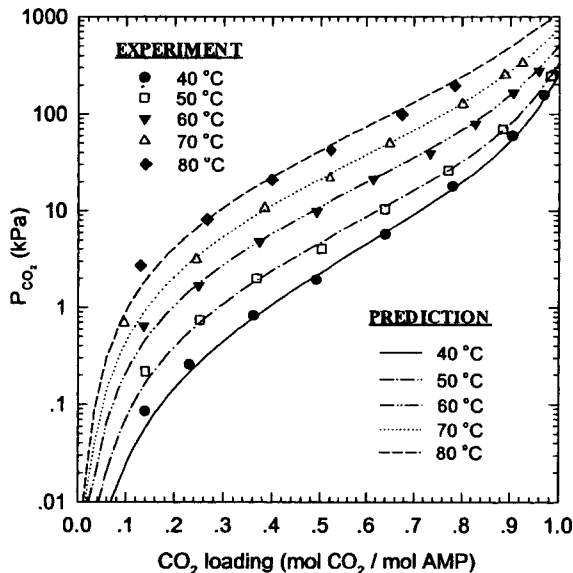


Fig. 5. Solubility of CO_2 in 20 wt% aqueous AMP solution.

의 carbamate양을 무시하였다[11]. 그러나, 40°C 이하의 흡수평형에 대해서는, 비록 unhindered계통 아민에 비해서 대단히 적은 양이 액상에 존재하지만 무시가능한 양은 아니며, K_c 를 고려하는 것이 보다 정확한 용해도의 계산 및 예측을 가능하게 해 줄 수 있었다.

Fig. 5는 40~80°C 범위에 대하여, 20 wt% AMP 수용액에 대한 CO_2 용해도의 실험값과 평형모델을 통한 예측값을 나타낸 것이다. 본 연구에서 제시한 평형모델을 이용하여 CO_2 의 용해도를 예측할 때는 주어진 온도조건에서의 평형상수를 필요로 하므로, Fig. 5의 실선 및 점선으로 나타내어진 예측값은 Table 1과 Table 3에 나타난 평형상수의 상관관계식을 이용하여 계산하였다. 모델을 통한 예측값과 실험값은 평형압력에 대해서 11% 정도의 APD를 나타내며 잘 일치함을 보인다. 따라서 본 연구에서 제시한 평형모델과 평형상수 상관관계식을 이용하여 임의의 조건에 대해서 AMP 수용액에 대한 CO_2 의 정확한 용해도의 예측이 가능함을 알 수 있다. 본 연구 이외에도

Table 3. Correlations of K_a and K_c as a Function of Temperature

Equilibrium constant	A	$B \times 10^{-5}$	$C \times 10^{-7}$	$D \times 10^{-9}$
K_a (mol/l)	-119.6589	1.0926	-3.7620	4.0610
K_c (l/mol)	-4234.0399	37.6738	-111.8351	110.7526

$$K_i = e^{[A+B/T+C/T^2+D/T^3]} \text{ for } T \text{ in } K$$

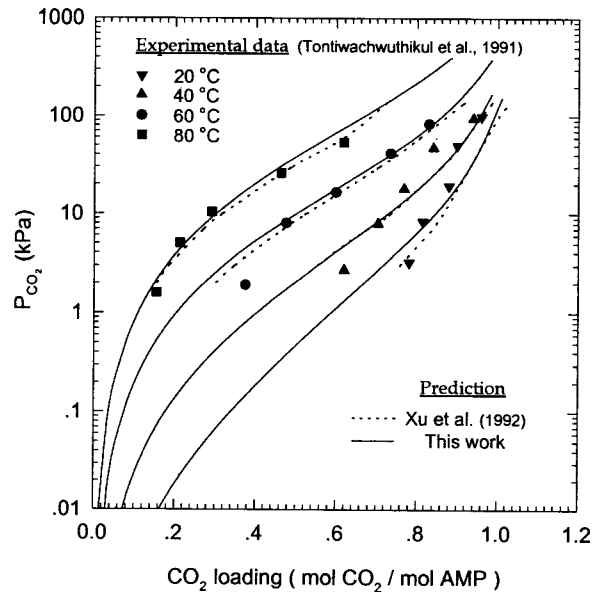


Fig. 6. Comparison of CO_2 solubility prediction in 2M aqueous AMP solution.

AMP에 대한 CO_2 의 흡수평형모델은 Tontiwachwuthikul et al.[11]에 의해 제안되었으나 K_a 의 상관관계만을 구함으로써 carbamate의 영향은 무시하였고, 상관관계식은 온도만의 함수가 아닌 온도와 CO_2 부하량 및 아민 농도의 함수로 나타냄으로써, 비이상성을 고려하고자 하였다. 그러나, Fig. 5에 나타난 결과를 보면, 비이상성을 고려하지 않고 K_a 와 K_c 를 온도만의 함수로 나타낸 상관관계식을 이용하여 모델을 통해 CO_2 의 용해도를 예측했을 때, 아민수용액의 농도가 변해도 예측값은 실험값과 잘 일치함을 보였다. 또한, K_a 만을 고려했을 때보다 정확도가 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 2M 및 3M의 AMP 수용액에 대하여, Table 3에 나타난 상관관계식을 이용해서 본 모델로부터 계산한 예측값과 Xu et al.[7]의 예측값, 그리고 Tontiwachwuthikul et al.[11]이 수행한 실험값을 나타낸 것이다. Xu et al.의 모델은 평형상수에 활동도계수를 도입함으로써 비이상성을 고려한 대단히 엄밀한 모델이지만, 액상에 존재하는 각 물질 및 이온들간의 모든 상호작용계수를 구해야하는 어려움이 따르고, 동시에 풀어야 하는 식의 수가 많으므로 계산시간이 오래 걸리며, 초기치의 제공이 좋지 못할 경우 수렴하지 않는 문제를 유발할 수 있다. 그러나 모델의 엄밀함과 계산의 어려움에도 불구하고 Fig. 6과 Fig. 7에 나타난 모사결과는 Kent-

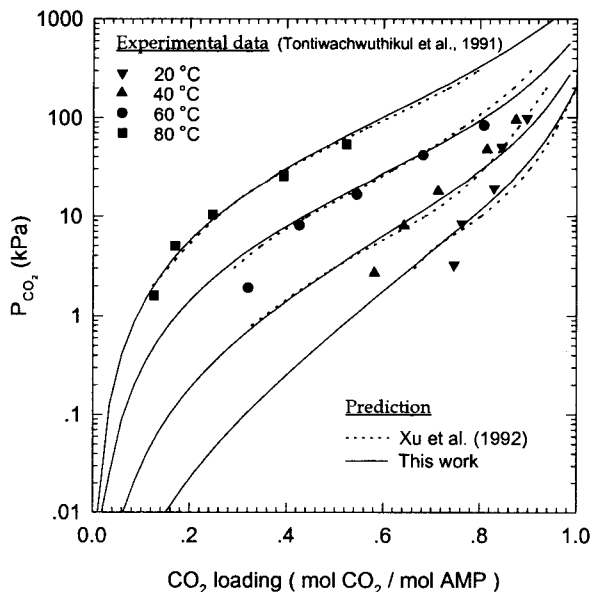


Fig. 7. Comparison of CO₂ solubility prediction in 3M aqueous AMP solution.

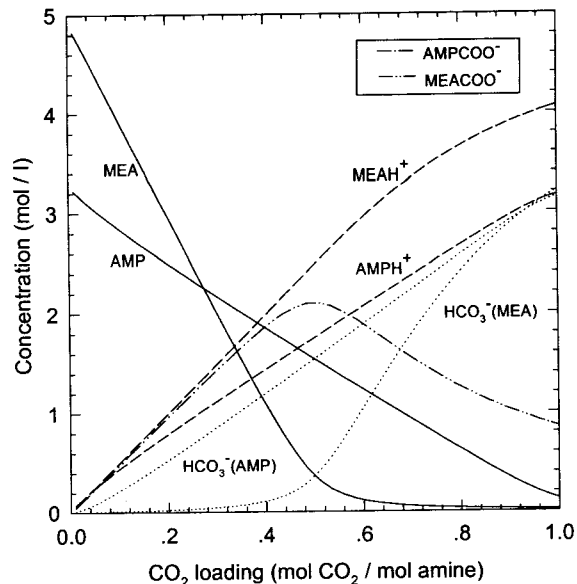


Fig. 9. Liquid-phase concentration of a CO₂-loaded 30 wt% aqueous MEA and AMP solutions at 60°C.

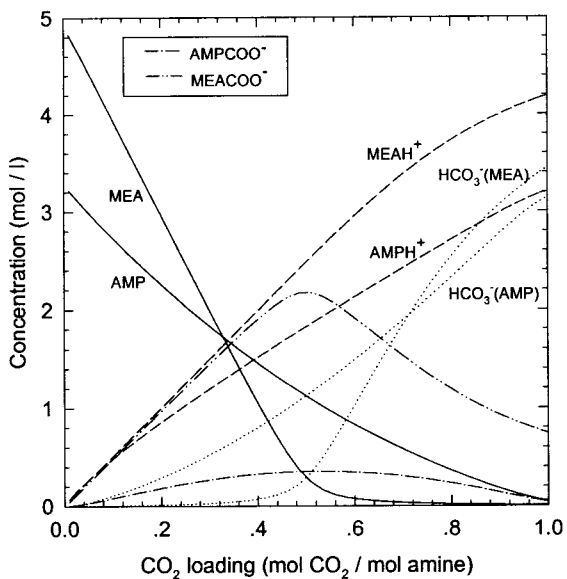


Fig. 8. Liquid-phase concentration of a CO₂-loaded 30wt% aqueous MEA and AMP solutions at 40°C.

Eisenberg 모델에 기초를 둔 비교적 단순한 모델인 본 모델의 예측값과 거의 차이가 없음을 보인다. 따라서 계산 속도와 안정성, 결과의 정확성등을 고려하면 실제 흡수공정에는 본 모델이 보다 유용할 것으로 생각된다.

4.2. 수용액상의 각 물질 및 이온의 농도

Fig. 8~Fig. 9는 40°C와 60°C에서 MEA와 AMP의 수용액에 CO₂가 흡수되었을 때, 반응 후 액상에 존재하는 각 물질과 이온의 농도를 CO₂ 부하량 (mol CO₂ / mol amine)에 대하여 나타낸 것이다. Fig. 8에서 반응하지 않은 MEA의 양은 CO₂ 부

하량이 0.5에 이르면 10% 이하로 감소하며 따라서 MEA의 경우, CO₂ 부하량이 0.5 이상이면 화학흡수보다는 물리흡수에 의존하므로 평형압력은 급격히 증가하게 되며 이것은 실험값과 일치하는 결과이다. 그러나 AMP의 경우 CO₂ 부하량이 0.5 일 때, 반응하지 않은 AMP의 양은 40% 정도로서, CO₂ 부하량이 1.0에 이를때까지 상당량의 미반응 AMP가 액상에 남아있으므로, 동일한 CO₂ 부하량에서 평형압력은 MEA에 비해 낮아지게 된다. 또한, Fig. 8에 나타난 MEA의 carbamate (MEACOO⁻)는 AMP의 carbamate(AMPCOO⁻)보다 안정하기 때문에 액상에 상당히 많은 양이 남아 있음을 볼 수 있으며, MEA의 CO₂ 용해도가 AMP보다 작은 원인을 알 수 있다. 즉, 액상에 흡수된 CO₂는 아민과 반응하여 zwitterion (RNH₂⁺COO⁻)이라는 중간체를 거쳐 carbamate로 전환되고, carbamate는 가수분해를 통해서 다시 HCO₃⁻와 유리 아민으로 재전환되는데, carbamate가 안정하다면 유리 아민으로 전환되지 못하고 액상에 남게 되므로, CO₂와 반응가능한 아민의 양이 줄게 된다. 따라서, 안정한 carbamate를 형성하는 MEA의 CO₂ 용해도는, 불안정한 carbamate를 형성함으로써 대부분 유리 아민으로 다시 전환되는 AMP에 비해 낮아지게 된다. Fig. 9는 60°C에서의 액상의 각 물질 및 이온의 농도를 나타낸 것으로서, MEA의 carbamate는 여전히 많은 양이 액상에 존재하는 반면, AMP의 carbamate는 10⁻⁴ ~ 10⁻³ [mol/l] 정도로 액상에 거의 남아있지 않으므로 Fig. 9에는 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이는 AMP의 carbamate는 온도가 높아질수록 더욱 불안정해지며 대부분이 가수분해를 통해서 유리 아민으로 전환됨을 뜻한다. 그러나, carbamate의 가수분해로 인해서 CO₂와 반응가능한 유리아민이 증가하지만, 온도가 증가할수록 K₃가 감소하여 CO₂로 전환되는 HCO₃⁻의 양이 증가하며, Henry 상수가 커지게 되므로 용해도는 감소하게 된다.

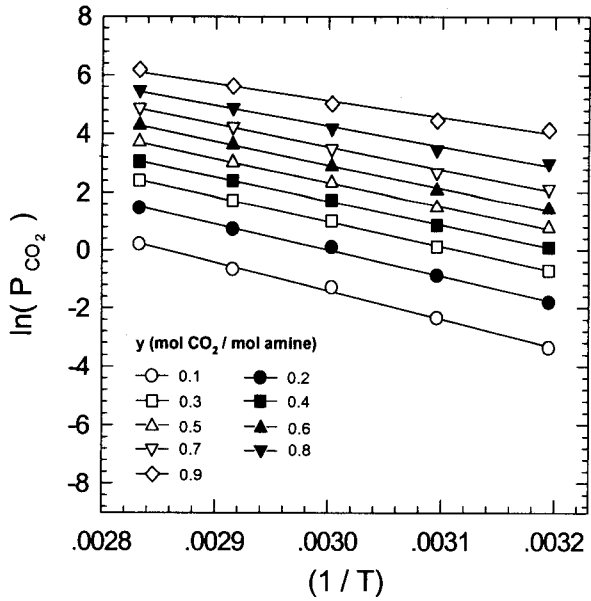


Fig. 10. Plot of $\ln(P_{CO_2})$ vs. $(1/T)$ for 20 wt% aqueous AMP solution.

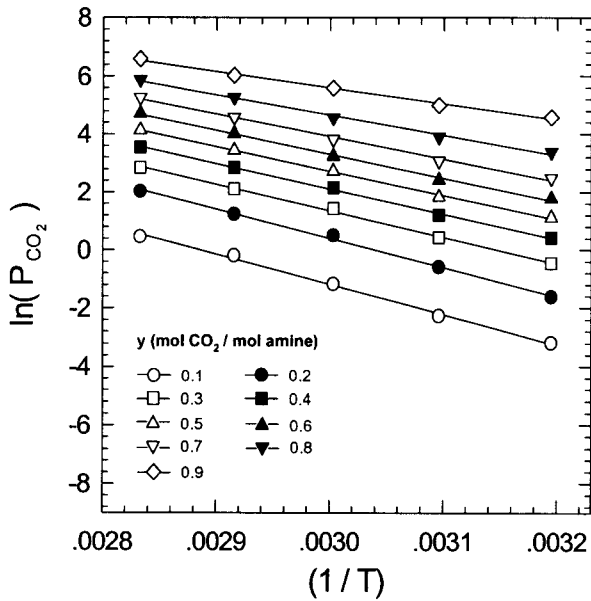


Fig. 11. Plot of $\ln(P_{CO_2})$ vs. $(1/T)$ for 30 wt% aqueous AMP solution.

4.3. AMP 수용액에 대한 CO₂의 용해열

Fig. 10과 Fig. 11은 Fig. 3과 Fig. 5에 나타난 용해도를 이용하여 Gibbs-Helmholtz 식으로부터 아민 수용액에 대한 CO₂의 용해열(ΔH_s)을 구하기 위한 $\ln P$ 와 $(1/T)$ 의 plot이며, 선형을 나타내므로 ΔH_s 는 온도에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

$$\frac{\Delta H_s}{R} = \left[\frac{\partial \ln P_1}{\partial (1/T)} \right]_{x_1} \quad (24)$$

Gibbs-Helmholtz 식으로부터 구한 ΔH_s 의 값은 Table 4와

Table 4. Enthalpy of Solution of CO₂ in Aqueous AMP Solutions

loading		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$-\Delta H_s$ (kJ/mol CO ₂)	30wt%	86.14	81.56	76.22	72.43	69.78	68.14	63.28	58.19	46.92
	20wt%	81.40	74.96	71.74	68.88	68.62	67.14	64.48	58.41	48.16

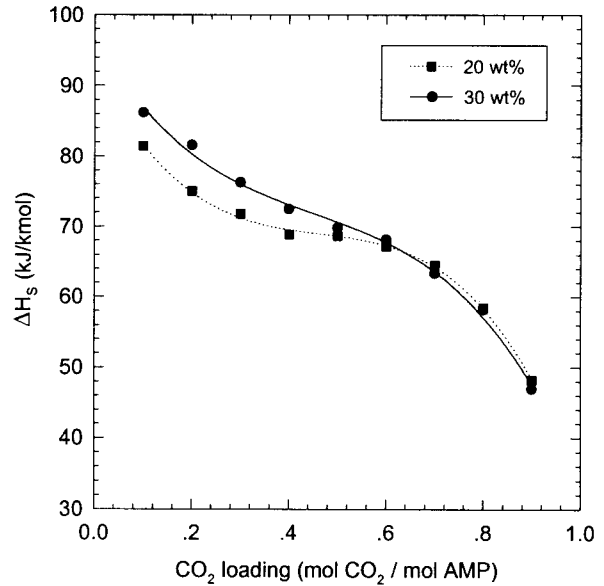


Fig. 12. Enthalpy of solution of CO₂ in 20wt% and 30wt% aqueous AMP solution.

Fig. 12에 나타내었다. 0.6 이하의 낮은 CO₂ 부하량에서는 아민 수용액의 농도가 증가함에 따라서 ΔH_s 가 증가하지만 0.6 이상에서는 비슷해지는 경향을 보이므로 농도의 영향이 작다고 할 수 있다. 이는 낮은 부하량에서는 용액의 농도가 증가하면 아민과 CO₂의 반응이 더욱 활발해지며 물리흡수에 비해 반응흡수의 비중이 높아지므로, 용해열은 용액의 농도가 높을 때 더 큰 값을 갖게 된다. 그러나 CO₂의 부하량이 점차 증가함에 따라 반응흡수보다는 물리흡수에 의존하게 되므로 ΔH_s 는 감소하게 되며, 아민 수용액의 농도에 관계없이 비슷한 값을 갖게 된다. 문헌에 보고된 MEA와 MDEA의 ΔH_s 와 비교해 볼 때 [12], 계산결과는 MEA의 ΔH_s 와 큰 차이가 없음을 보이며 MDEA의 값보다는 크므로 재생에너지는 MDEA와 같은 삼차 아민에 비해 다소 클 것으로 예상된다.

5. 결 론

본 연구에서 수행한 AMP수용액에 대한 CO₂의 흡수평형실험 및 모델모사로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) Hindered계통 아민인 AMP의 용해도는 unhindered 아민인 MEA보다 우수하며, 이는 AMP가 steric hindrance로 인해 상당히 불안정한 carbamate를 형성하기 때문이다.
- 2) 본 연구에서 제시한 상관관계식과 변형된 Kent-Eisenberg

모델을 이용하여 예측한 용해도는 실험값과 잘 일치하므로, 제안된 평형상수식과 모델은 CO₂와 아민수용액의 흡수 평형을 정확하게 나타낸다.

3) Deshmukh-Mather의 모델과 본 연구에서 제시한 모델의 예측값은 거의 차이가 없으므로 계산시간과 안정성 및 정확성을 고려할 때, 실제 공정의 적용에는 본 연구에서 제시한 모델과 상관관계식이 보다 유리함을 알 수 있다.

4) 평형에 도달했을때의 액상내의 각 물질의 농도를 모델을 통해서 구함으로써, AMP가 불안정한 carbamate를 형성하기 때문에 우수한 용해도를 나타내며, 액상내의 carbamate는 온도가 높아질수록 더욱 불안정해짐을 확인하였다.

5) Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 용해도로부터 구한 용해열(ΔH_s)은 CO₂의 용해도가 증가함에 따라서 감소하며, 용액의 농도가 높아지면 증가하는 경향을 나타낸다. AMP의 용해열은 문헌에 제시된 MEA의 값과 비슷하며 MDEA 보다는 크기 때문에, 흡수공정에 이용시 재생에 필요한 에너지는, MEA와 비슷하고 MDEA 보다는 클 것으로 예상된다.

감 사

이 연구는 통상산업부 청정에너지기술개발과제로 한국에너지기술연구소의 위탁연구에 의하여 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Sartori and D.W. Savage, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 239(1983).
2. S. M. Yih and K. P. Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2237(1988).
3. R. L. Kent and B. Eisenberg, *Hydrocarbon Proc.*, **55**, 87(1976).
4. R. D. Deshmukh and A. E. Mather, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 355(1981).
5. D. M. Austgen, G. T. Rochelle and C. C. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 543(1991).
6. W. Hu and A. Chakma, *Chem. Eng. Commun.*, **94**, 53(1990).
7. S. Xu, Y. W. Wang, F. D. Otto and A. E. Mather, *Chem. Eng. Process.*, **31**, 7(1992).
8. J. I. Lee, F. D. Otto and A. E. Mather, *Can. J. Chem. Eng.*, **52**, 803(1974).
9. K. P. Shen and M. H. Li, *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 96(1992).
10. F. Y. Jou, A. E. Mather and F. D. Otto, *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, 140(1995).
11. P. Tontiwachwuthikul, A. Meisen and C. J. Lim, *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 130(1991).
12. F. Y. Jou, A. E. Mather and F. D. Otto, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 539(1982).