

## 흡수/재생 연속공정에서 AMP+HMDA를 이용한 이산화탄소의 제거

### The Removal of Carbon Dioxide using AMP+HMDA in Absorption/Regeneration Continuous Process

최 원 준 · 조 기 철\* · 오 광 중

부산대학교 환경공학과

(2005년 5월 3일 접수, 2005년 9월 2일 채택)

Won-Joon Choi, Ki-Chul Cho\* and Kwang-Joong Oh

*Department of Environmental Engineering, Pusan National University*

(Received 3 May 2005, accepted 2 September 2005)

#### ABSTRACT

Increasing amounts of anthropogenic CO<sub>2</sub> emitted to the atmosphere are believed to be a significant factor in global climate change. Hence, the method of chemical absorption has been suggested to separate and recover acid gases such as CO<sub>2</sub>. In this study, the characteristics of absorption and regeneration of CO<sub>2</sub> for the absorbent which adding HMDA (hexamethylenediamine) into AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol), hindered amine, was investigated in lab-scale absorption/regeneration reactor. As a result of this study, the removal efficiency of CO<sub>2</sub> increased when adding 5.9%, 11.7% and 23.4% HMDA into 30% AMP respectively. Also, the removal efficiency of CO<sub>2</sub> increased 6.5%, 8.4%, 10.3% respectively as compared to AMP alone when the gas flow rate was 7.5 SL/min. In addition, all absorbents used in the study revealed the high stripping efficiency, which was almost 99%, at the temperature of 110°C. Thus, the regeneration tower should be operated at 110°C. At this time, the concentration of exhausted CO<sub>2</sub> was higher than 99%.

**Key words :** CO<sub>2</sub>, Absorption, Regeneration, AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol), HMDA (hexamethylenediamine)

#### 1. 서 론

인류의 에너지 과소비로 인한 지구온난화의 문제점이 점차 심각해져 가고 있는 가운데, 온실가스를

억제하고자 1997년 채택된 교토의정서가 2004년 10월 러시아의 비준으로 발효조건을 충족하게 되었다. 이에 따라 1차 의무이행 대상국인 일본, 캐나다, 유럽연합(EU) 등 38개 선진국은 2008~2012년까지 온실가스 배출량을 1990년 대비 평균 5.2%를 줄여야 하므로 각 국가별로 대책마련을 추진하고 있다.

우리나라의 경우 중국, 인도 등과 함께 1차 의무이

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)51-510-1707, E-mail : teri1707@pusan.ac.kr

행 대상국에서는 제외되었지만, 주요 수출국인 선진국들이 온실가스 감축을 위한 환경규제를 본격적으로 도입할 예정이어서 자동차·가전제품 등 국내 산업이 영향을 받을 것으로 예상된다. 또한, 2004년 국제에너지기구(IEA)에 따르면 우리나라의 이산화탄소 배출량이 세계 9위로 총배출량의 1.79%를 차지하여 온실가스 의무감축 부담이 현실화될 가능성이 높아지고 있으며, 2020년 CO<sub>2</sub> 배출량 전망치 대비 10%를 줄일 경우 GDP의 0.29%인 3조 9천억원의 GDP 감소가 예상(조승현 등, 2003)되므로 이에 대한 적극적인 대책 마련이 필요한 실정이다.

지구온난화 현상을 유발하는 주요 온실가스로는 CO<sub>2</sub>(이산화탄소), CH<sub>4</sub>(메탄), N<sub>2</sub>O(아산화질소), CFCs(프레온가스), SF<sub>6</sub>(육불화황) 등이 있으며, 이들 중 CO<sub>2</sub>는 화력발전소, 제철소, 유화공장 등에서 전 세계적으로 다량 발생되고 있어 지구온난화 기여도가 55% 이상으로 알려져 있다.

배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 분리·회수하는 방법으로는 분리특성에 따라 크게 화학흡수법, 물리흡수법, 흡착법, 심냉법(증류법), 산소부하연소법 및 막분리법으로 구분할 수 있다. 현재 실용화되고 단기간에 연소 배가스에 적용시킬 수 있는 분리법은 연소 배가스에서 발생하는 CO<sub>2</sub>의 농도와 압력이 비교적 낮기 때문에 화학흡수법이 유리한 방법으로 제시되고 있으며(엄희문, 2003), 지금까지 화학흡수법에 사용된 대표적인 흡수제는 알카놀아민류의 흡수제들이다. 그 중 sterically hindered alkanolamines이 산성가스의 제거에 우수한 용매로 제안되었으며, 대표적인 것이 AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol)용액으로 1차 아민인 MEA(monoethanolamine)보다 CO<sub>2</sub>에 대한 부하 용량이 훨씬 더 크다고 발표되었다(Sartori and Savage, 1983). 한편, 이러한 단일흡수제는 흡수제의 특성상 부식 및 열화반응, 높은 재생에너지 등과 같은 문제점을 가지고 있어 최근에는 혼합흡수제의 이용 가능성이 높게 평가되고 있으며(Sun *et al.*, 2005; Rebolledo-Libreros and Trejo, 2004), 이러한 우수한 흡수제를 개발하기 위한 연구는 계속 진행되어야 하고, 또한 이들 흡수제의 흡수특성에 대한 기초자료 및 실제공정에 적용할 수 있는 운전자료는 미흡한 상태로 추가적인 연구가 필요한 상태이다.

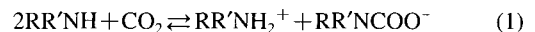
따라서, 본 연구에서는 우선 CO<sub>2</sub> 제거에 주로 사용되고 있는 AMP와 MEA 흡수제를 선정하여 흡수/

재생 연속공정에서의 CO<sub>2</sub> 제거효율을 비교하고, 가스 유량에 따른 영향을 살펴보고자 하였다. 또한, 제거효율을 향상시키고자 AMP에 알킬렌아민인 HMDA(hexamethylenediamine) 첨가에 따른 CO<sub>2</sub> 제거효율을 비교하여 실 공정에서도 연속적인 사용에 적합한 흡수제를 선정하고, 온도에 따른 CO<sub>2</sub> 탈거효율을 조사하여 흡수제의 재생에 적합한 운전조건을 제시하고자 하였다.

## 2. 이 론

일반적으로 아민계 흡수제는 식(1)~(11)의 반응을 통하여 CO<sub>2</sub>를 흡수하며, 먼저 1,2차 아민-흡수제는 수용액으로 CO<sub>2</sub>를 흡수할 때 대개의 반응에서 일어나는 주 반응은 아래와 같으며, 여기서 R은 alkyl이고 R'은 1차 아민에서는 H, 2차 아민에 대해서는 alkyl이다(Saha and Bandyopadhyay, 1995).

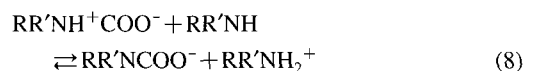
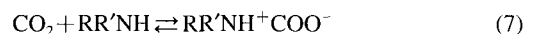
Carbamate formation:



Bicarbonate formation:



그리고, zwitterion 메커니즘이 1차와 2차 아민에 대한 carbamate 형성을 지배한다고 일반적으로 받아들여지고 있으며, 이 경우 식(7)과 같은 중간 매개체 zwitterion(RR'NH<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>)을 형성하며, 이 메커니즘에 따라 흡수제 수용액에서 식(8)과 같은 반응이 일어나게 된다(Xiao *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 1996).



한편, sterically hindered amine인 AMP의 경우 1차



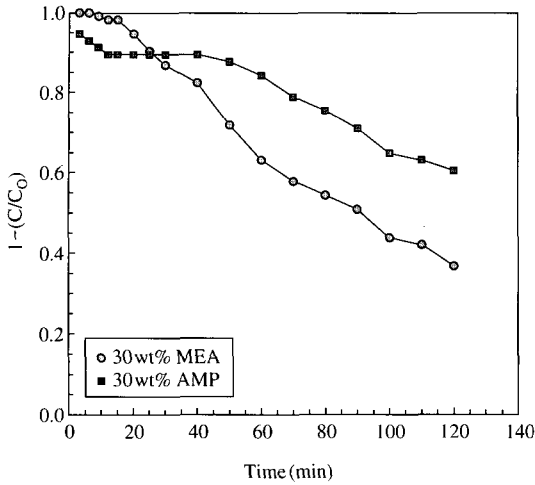


Fig. 2. The comparison of CO<sub>2</sub> removal efficiency for AMP and MEA (Gas flow rate: 7.5 SL/min, Liquid flow rate: 90 mL/min, Absorption tower: 40°C, Regeneration tower: 110°C).

연속 사용시 흡수효율 저하를 살펴보기 위해 재생탑을 가동하지 않는 상태에서 다량의 흡수제를 흡수탑에 연속 주입하여 흡수탑에서의 흡수효율을 측정 비교하였다.

## 4. 결 과

### 4. 1 AMP와 MEA의 CO<sub>2</sub> 제거효율 비교

일반적으로 MEA 흡수제는 반응속도가 빠르기 때문에 CO<sub>2</sub>에 대해 매우 높은 흡수효율을 보이는 것으로 보고되었으나 (Sharma, 1965), MEA는 안정한 carbamate 형성으로 인하여 AMP에 비해 부하능과 재생효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다 (Sartori and Savage, 1983). 따라서, 본 실험에서는 MEA와 AMP 단일 흡수제를 사용할 때 흡수탑에서 배출되는 가스 중 CO<sub>2</sub>의 농도 변화를 측정하여 흡수제의 재생효율을 비교· 분석하였다.

그림 2는 40°C에서 가스유량이 7.5 SL/min일 때 250 mL의 한정된 흡수액으로 흡수/재생탑을 연속으로 운전시 시간에 따른 CO<sub>2</sub> 제거효율의 변화를 나타낸 것으로 30 wt% MEA와 30 wt% AMP의 CO<sub>2</sub> 배출 농도 결과들을 비교해 보면 25분까지는 30 wt%

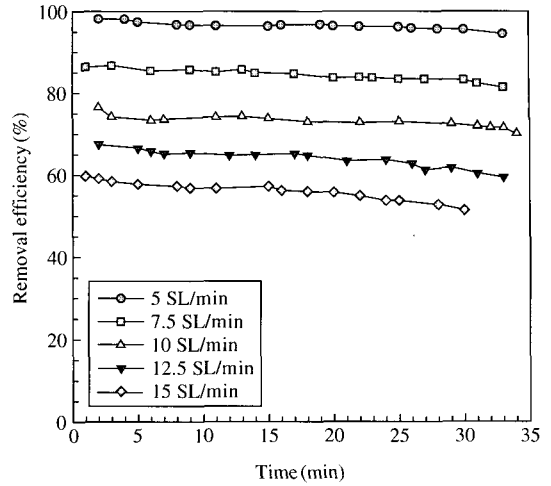


Fig. 3. The effect of gas flow rate on CO<sub>2</sub> removal efficiency in 30 wt% AMP (Liquid flow rate: 90 mL/min, Absorption tower: 40°C, Regeneration tower: 110°C).

MEA가 높은 제거효율을 나타내는 반면 그 후로는 30 wt% AMP가 높게 나타났다. 이는 MEA가 AMP보다 빠른 반응속도로 인하여 반응 초기에는 높은 제거효율을 보이지만, 그 이후에는 MEA의 경우 CO<sub>2</sub>와의 반응에 의해 생성된 carbamate는 안정하여 CO<sub>2</sub>와의 양론적 반응비가 낮고 (Yih and Shen, 1988), 안정한 화합물을 생성하여 재생탑에서 CO<sub>2</sub> 재생이 잘 이루어지지 않아 CO<sub>2</sub> 배출 농도가 상대적으로 높아지기 때문인 것으로 판단된다.

### 4. 2 가스 유량변화에 따른 영향

그림 3은 30 wt% AMP 수용액의 흡수/재생 연속 공정시 가스 유량에 따른 CO<sub>2</sub>의 제거효율 변화를 나타낸 것으로 시간에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 가스 유량에 따른 제거효율을 살펴보면 초기에는 5, 7.5, 10, 12.5, 15 SL/min에서 각각 98.2, 86.4, 76.5, 67.5, 59.7%의 제거효율을 나타내었으나 시간이 30분 경과 후의 유량별 제거효율은 각각 95.6, 83.2, 71.5, 61.7, 53.7%로 감소하였다. 따라서, 가스 유량이 증가할수록 제거효율의 감소폭은 각각 2.6, 3.2, 5.0, 5.8, 6.0%로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 가스 유량이 높을수록 흡수제의 흡수탑에서 흡수되는 CO<sub>2</sub> 양이 많아지기 때문에 상대적으로 높

은 CO<sub>2</sub> 부하량 (loading ratio)에 도달하여 반응성 및 흡수능이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

**4. 3 AMP에 HMDA 첨가에 따른 영향**

그림 4는 AMP의 성능 개선을 위하여 알킬렌아민인 HMDA를 첨가한 흡수제의 가스 유량에 따른 CO<sub>2</sub> 제거효율을 MEA와 AMP 단일 흡수제와 비교하여 나타내었다. 본 실험은 흡수제의 연속 사용시 CO<sub>2</sub> 제거효율 저하를 살펴보기 위해 재생탑을 가동하지 않는 상태에서 액량 90 mL/min로 흡수탑(40°C)에서의 제거효율을 비교하였으며, 흡수제의 농도는 AMP는 30 wt%, 첨가할 HMDA는 각각 5.9, 11.7, 23.4 wt%로 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 HMDA를 첨가함에 따라 모든 유량에서 흡수탑에서의 CO<sub>2</sub> 제거효율도 증가하였으며, 가스 유량이 7.5 SL/min 일 때의 CO<sub>2</sub> 제거효율을 비교하면 AMP 단일 흡수제에 비하여 각각 6.5, 8.4, 10.3%의 향상을 얻을 수 있었다. 또한, 11.7 wt% 이상의 HMDA 첨가 시에는 모든 유량에서 MEA의 제거효율보다 높으므로 본 흡수제의 실 공정에서의 적용 가능성을 확인하였다.

그리고, 가스 유량이 5 SL/min 이하에서는 모든 흡수제에서 98% 이상의 높은 CO<sub>2</sub> 제거효율을 얻을 수

있었으나 가스의 유량이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 제거효율은 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 4.2에서 전술한 바와 같이 가스 유량이 높을수록 상대적으로 높은 CO<sub>2</sub> 부하량에 도달하기 때문으로 실 공정에서의 적용시 높은 CO<sub>2</sub> 제거효율을 얻기 위해서는 가스 유량에 따라 적절한 액/기비 조절이 필요하다. 한편, 본 lab-scale에서는 액량 90 mL/min 일 때 가스 유량이 7.5 SL/min 이상에서는 CO<sub>2</sub> 제거효율이 크게 감소하기 시작하므로 가스 유량을 7.5 SL/min 이하로 즉, 액/기비를 12 이상으로 유지하는 것이 적절하다.

**4. 4 재생탑 온도에 따른 영향**

그림 5는 가스유량이 5 SL/min, 액체유량이 90 mL/min인 경우 30 wt% MEA, 30 wt% AMP, 그리고 30 wt% AMP+11.7 wt% HMDA에 대해서 재생탑 온도를 80~110°C로 변화시켰을 때 재생탑에서 배출되는 CO<sub>2</sub>의 양을 흡수탑에서 흡수된 CO<sub>2</sub>양과의 비로서 나타낸 것으로 측정치는 반응개시 후 15분 경과시의 값을 이용하였다. 그림에서 보면 재생탑 온도가 80°C의 비교적 낮은 온도에서는 5~15%의 낮은 탈거효율을 보였으나 온도가 증가할수록 급격히 증가하여 106°C 부근에서 세가지 흡수제 모두 탈거효율이 95% 이상으로 나타나 110°C에서는 99% 이상의 높은 탈거효율을 나타내었다.

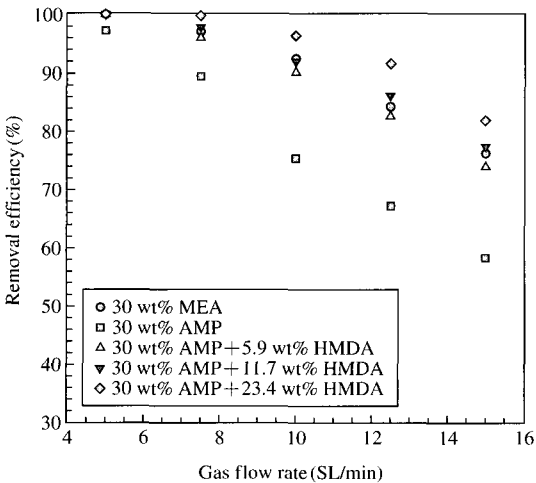


Fig. 4. The effect of addition of HMDA on CO<sub>2</sub> removal efficiency (Gas flow rate: 5, 7.5, 10, 12.5, 15 SL/min, Liquid flow rate: 90 mL/min, Absorption tower: 40°C).

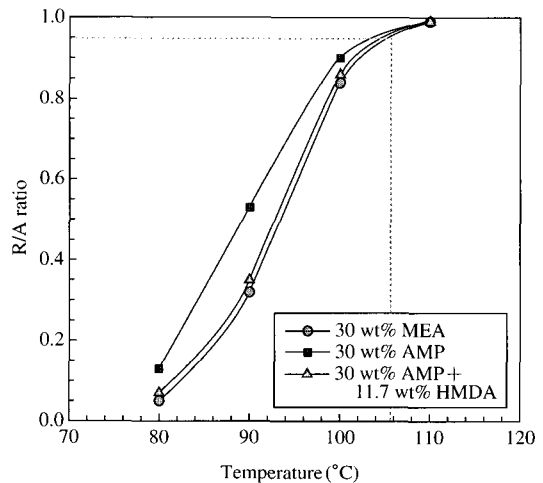


Fig. 5. The variation of R/A ratio (mole of CO<sub>2</sub> regenerated/mole of CO<sub>2</sub> absorbed) with temperature in regeneration tower (Gas flow rate: 5 SL/min, Liquid flow rate: 90 mL/min).

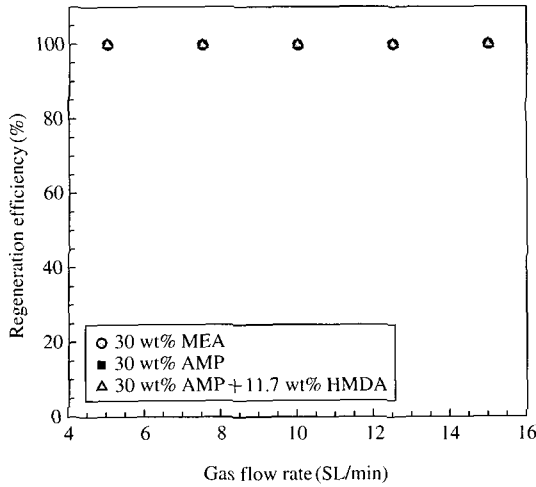


Fig. 6. The variation of regeneration efficiency with gas flow rate (Gas flow rate: 5, 7.5, 10, 12.5, 15 SL/min, Liquid flow rate: 90 mL/min, Regeneration tower: 110°C).

그리고, 비교적 낮은 재생온도에서 AMP가 MEA보다 탈거효율이 높은 것으로 나타났는데, 이는 4.1에서 전술한 바와 같이 MEA의 경우 CO<sub>2</sub>와의 반응시 안정한 화합물을 생성하기 때문인 것으로 판단된다. 한편, AMP에 HMDA를 첨가한 흡수제의 경우 AMP 단일 흡수제와 비교하여 낮은 온도에서는 탈거효율이 떨어지지만 110°C에서는 99% 이상의 높은 탈거효율을 나타내므로 실 공정에서도 연속적인 사용이 가능할 것으로 판단된다.

그림 6은 재생탑 온도 110°C에서 가스유량에 따른 재생효율을 나타낸 것으로 모두 99% 이상으로 나타나 재생효율은 가스유량에 관계없이 온도에 따른 영향이 큰 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

실험실 규모의 흡수 및 재생탑에서 기존의 단일 흡수제 (MEA, AMP)와 AMP에 HMDA를 첨가한 혼합흡수제를 이용하여 CO<sub>2</sub> 제거 특성을 살펴본 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 흡수/재생 연속공정에서 MEA는 AMP와 비교하여 빠른 반응속도로 인하여 반응 초기에는 높은

제거효율을 보이지만, 그 이후에는 CO<sub>2</sub>와의 양론적 반응비가 낮고, 안정한 화합물을 생성하여 재생이 잘 이루어지지 않아 25분이 경과한 이후부터는 CO<sub>2</sub> 배출농도가 AMP보다 높게 나타났다. 따라서, 두 흡수제 중 흡수/재생 연속공정에서 장기간 안정적으로 사용할 수 있는 단일흡수제는 AMP인 것으로 판단된다.

둘째, 30 wt% AMP에 HMDA를 각각 5.9, 11.7, 23.4 wt% 첨가함에 따라 모든 유량에서 CO<sub>2</sub> 제거효율이 증가하였으며, 가스 유량이 7.5 SL/min일 때의 CO<sub>2</sub> 제거효율을 비교하면 AMP 단일 흡수제에 비하여 각각 6.5, 8.4, 10.3%의 향상을 얻을 수 있었다. 또한, 11.7 wt% 이상의 HMDA 첨가시에는 각각의 유량에서 MEA의 제거효율보다 우수하므로 HMDA는 AMP의 성능개선을 위한 첨가제로서 유용한 것으로 판단된다.

셋째, 재생탑의 온도 변화(80~110°C)에 따른 CO<sub>2</sub> 탈거효율을 살펴본 결과, AMP에 HMDA를 첨가한 흡수제는 AMP 단일 흡수제와 비교하여 비교적 낮은 온도에서는 탈거효율이 떨어지지만 110°C에서는 99% 이상의 높은 탈거효율을 나타내므로 실 공정에서도 연속적인 사용이 가능할 것으로 판단된다. 한편, 모든 흡수제가 110°C에서는 99% 이상의 높은 탈거효율을 나타내므로 재생탑 조작온도는 110°C로 유지하는 것이 필요하다.

## 참 고 문 헌

- 엄희문(2003) 화력발전소에서 CO<sub>2</sub>의 분리회수 및 전환기술의 Demo Plant 적용연구, 산업자원부, 41 pp.
- 조승현, 김석철, Dellink Rob, 장현정, 전해원(2003) 기후변화 영향분석모델: 환경편익을 고려한 온실가스 저감에 따른 경제성 분석, 한국환경정책·평가연구원, 134 pp.
- 최원준, 이재정, 정중현, 유정석, 문길호, 오광중(2004) 첨가제에 따른 혼합흡수제를 이용한 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S의 흡수 및 재생, 대한환경공학회지, 26(5), 536-542.
- 한화진, 송양훈, 조승현, 황일영(2001) 온실가스 저감조치의 환경적 편익분석사업: 부수적 환경편익, 환경부, 150-151.
- Bishnoi, S. and G.T. Rochelle(2000) Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility, Chem. Eng. Sci., 55,

- 5531-5543.
- Daneshvar, N., M.T. Zaafarani Moattar, M. Abedinzadegan Abdi, and S. Aber (2004) Carbon dioxide equilibrium absorption in the multi-component systems of CO<sub>2</sub>+TIPA+MEA+H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>+TIPA+Pz+H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>+TIPA+H<sub>2</sub>O at low CO<sub>2</sub> partial pressures: experimental solubility data, corrosion study and modeling with artificial neural network, *Sepa. and Purifi. Tech.*, 37, 135-147.
- Mandal, B.P., A.K. Biswas, and S.S. Bandyopadhyay (2003) Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 4137-4144.
- Rao, A.B. and E.S. Rubin (2002) A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO<sub>2</sub> capture technology for power plant greenhouse gas control, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4467-4475.
- Rebolledo-Libreros, M.E. and A. Trejo (2004) Gas solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Fluid Phase Equilibria*, 218, 261-267.
- Saha, A.K. and S.S. Bandyopadhyay (1995) Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Chem. Eng. Sci.*, 50(22), 3587-3598.
- Sartori, G. and D.W. Savage (1983) Sterically hindered amine for CO<sub>2</sub> removal from gases, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 239-249.
- Sharma, M.M. (1965) Kinetics of reactions of carbonyl sulphide and solubilities of carbon dioxide with amines and catalysis by bronsted bases of hydrolysis of COS, *Trans. Faraday. Soc.*, 61, 681-688.
- Sun, W.C., C.B. Yong, and M.H. Li (2005) Kinetics of the absorption carbon dioxide into mixed aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 503-516.
- Xiao, J., C.W. Li, and M.H. Li (2000) Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol+monoethanolamine, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 161-175.
- Xu, S., Y.W. Wang, F.D. Otto, and A.E. Mather (1996) Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions, *Chem. Eng. Sci.*, 51(6), 841-850.
- Yih, S.M. and K.P. Shen (1988) Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2237-2241.