

HMDA 첨가에 따른 AMP 수용액의 이산화탄소 흡수특성

Absorption Characteristics of Carbon Dioxide in Aqueous AMP Solution Adding HMDA

최 원 준 · 조 기 철* · 오 광 중

부산대학교 환경공학과

(2005년 8월 26일 접수, 2005년 12월 8일 채택)

Won-Joon Choi, Ki-Chul Cho* and Kwang-Joong Oh
Department of Environmental Engineering, Pusan National University

(Received 26 August 2005, accepted 8 December 2005)

Abstract

In this study, the possible use of HMDA (Hexamethylenediamine) as additive to enhance reaction between CO₂ and AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol) which has higher absorption capacity than that of MEA (Monoethanolamine) was investigated. Also, the absorption capacity for CO₂ was compared with addition of HMDA, piperazine or MDEA (N-methyldiethanolamine) into 30 wt% AMP at 40°C and CO₂ partial pressure ranging from 0.5 to 120 kPa.

Apparent rate constant (k_{app}) and absorption capacity with the addition of 5~20 wt% HMDA into AMP increased 214.2~276.3% and 29.9~91.7% than those of AMP alone. As a result, when 5 wt% HMDA added into AMP, the increasing rate of the absorption rate and the absorption capacity was found to be the highest. In addition, the absorption capacity increased 6.8%, 9.8%, 11.6% with addition of MDEA, piperazine or HMDA respectively as compared to AMP alone at CO₂ partial pressure of 20 kPa. Consequently, HMDA as additive to improve absorption capacity of AMP was superior to other additives.

Key words : Absorption, Carbon dioxide, AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol), HMDA (Hexamethylenediamine)

1. 서 론

최근 온실가스에 의한 기후변화 및 온난화 문제는 지구 규모의 환경문제라는 관점에서 많은 관심을 모으고 있으며, 전 세계적인 차원에서 문제를 해결하기 위해 노력하고 있다. 지구온난화 현상을 유발하는 주

요 온실가스로는 CO₂ (이산화탄소), CH₄ (메탄), N₂O (아산화질소), CFCs (프레온가스), SF₆ (육불화황) 등이 있으며, 이들 중 지구온난화 기여도가 55% 이상으로 가장 큰 영향을 미치는 CO₂의 농도는 2030년에는 산업혁명 이전의 2배 수준에 육박하여 지구기온을 크게 상승시킬 것으로 전망되고 있어 이에 대한 대책마련이 요구되고 있다.

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

*Corresponding author.

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

억제하고자 1997년 채택된 교토의정서가 2005년 2월 발효하기에 이르렀다. 이에 따라 1차 의무이행 대상국인 일본, 캐나다, 유럽연합(EU) 등 38개 선진국은 2008년~2012년까지 온실가스 배출량을 1990년 대비 평균 5.2%를 줄여야 하므로 각 국가별로 대책 마련을 추진하고 있다.

국내 에너지원 빈곤에 따른 에너지 자원 확보 또는 다양화, 지속적인 경제성장 유지 및 환경오염 방지의 복합적인 문제를 안고 있는 우리나라는 보다 적극적으로 CO₂ 배출 저감 및 제어기술의 검토가 수행되어야 한다. 우리나라의 경우, 온실가스 중 CO₂ 배출량은 77.2% (1990년)에서 84.0% (1995년), 84.8% (1997년), 88.6% (2001년)으로 매년 약 0.5%씩 증가하고 있으며, CO₂ 배출순위는 1995년 세계 12위에서 2000년에 9위로, 2010년에는 6위에 이를 것으로 예상된다. 특히, 우리나라에 대한 의무감축 부담이 현실화되면 2020년 CO₂ 배출량 전망치 대비 10%를 줄일 경우 GDP의 0.29%인 3조 9천억원의 GDP 감소가 예상(조승헌 등, 2003)되므로 이에 대한 적극적인 대책 마련이 필요한 실정이다.

배가스로부터 CO₂를 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 CO₂의 농도와 압력이 비교적 낮기 때문에 화학흡수법이 유리한 방법으로 제시되고 있으며, (엄희문, 2003) 지금까지 화학흡수법에 사용된 대표적인 흡수제는 알카놀아민류의 흡수제들이다. 그러나, 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; Rebollo-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 CO₂ 흡수제로 사용되고 있는 AMP의 반응성 향상을 위한 첨가제로써 HMDA의 가능성을 살펴보고, CO₂ 분압 0.5~120 kPa, 40°C 조건하에서 30 wt% AMP에 5~20 wt% HMDA를 첨

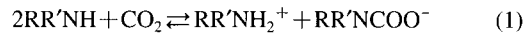
가한 수용액에 대한 CO₂ 흡수능 증진여부를 살펴본다. 또한, HMDA 외에 piperazine, MDEA를 각각 3 wt% 첨가시 흡수능을 비교·분석하여 대상 첨가제 중 AMP의 반응성 향상에 효과적인 첨가제를 제시하고자 하였다.

2. 이 론

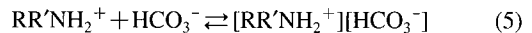
2.1 CO₂ 흡수 메커니즘

일반적으로 아민계 흡수제는 식(1)~(11)의 반응을 통하여 CO₂를 흡수하며, 먼저 1, 2차 아민-흡수제는 수용액으로 CO₂를 흡수할 때 대개의 반응하에서 일어나는 주 반응은 아래와 같으며, 여기서 R은 알킬(alkyl)이고 R'은 1차 아민에서는 H, 2차 아민에 대해서는 알킬이다 (Saha and Bandyopadhyay, 1995).

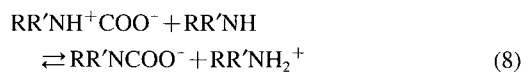
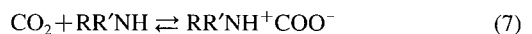
Carbamate formation :



Bicarbonate formation :

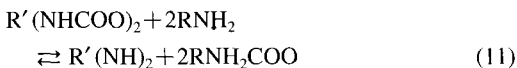
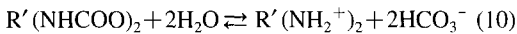


한편, zwitterion 메커니즘이 1차와 2차 아민에 대한 카바메이트(carbamate) 형성을 지배한다고 일반적으로 받아들여지고 있으며, 이 경우 식(7)과 같은 중간 매개체 zwitterion (RR'NH⁺COO⁻)을 형성하며, 이 메커니즘에 따라 흡수제 수용액에서 식(8)과 같이 반응이 일어나게 된다 (Xiao *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 1996).



한편, sterically hindered amine인 AMP의 경우, 1차 아민과 같은 반응메커니즘으로 CO₂와 반응하며, HMDA는 NH₂(CH₂)₆NH₂의 구조를 갖는 물질로 2

개의 아민기를 가지고 있다. HMDA와 이산화탄소의 반응 메커니즘은 아직 발표되어 있지 않지만 2개의 제2급 아민기를 가지는 piperazine의 이산화탄소 흡수반응 메커니즘과 동일할 것으로 가정할 수 있다. piperazine의 반응메커니즘을 살펴보면 식 (9)와 같이 CO₂와 반응하여 중간생성물 R'(NHCOO)₂을 생성하며, 이는 식 (10)과 같은 가수분해반응을 통해 평형에 도달한다. 또한, piperazine은 AMP수용액에서 CO₂와 반응하여 식 (11)과 같이 빠른 반응과 재생을 할 수 있으므로 (Bishnoi and Rochelle, 2000) AMP의 반응성을 증진시킬 수 있다. 여기서의 R은 (CH₃)₂CCH₂OH, R'는 (CH₂)₄가 된다.



2. 2 흡수제의 흡수속도

이산화탄소의 분압이 매우 크거나 아민의 전환율이 높은 경우가 아니라면, 액상에서 아민의 본체 (bulk) 농도가 높기 때문에 액상계면에서의 아민농도는 일정하다고 가정할 수 있으며, 따라서 이산화탄소와 아민과의 반응은 다음과 같은 이산화탄소 분압에 대한 가역 유사 1차 반응으로 나타낼 수 있다(양승만 등, 1995).

$$r_{am} = k_2 C_{am} (C_{CO_2} - C^*_{CO_2}) \quad (12)$$

$$r_{am} = k_{app} (C_{CO_2} - C^*_{CO_2}) \quad (13)$$

여기서 r_{am}은 아민과 이산화탄소의 반응속도이다. 걸보기 속도상수(k_{app})를 계산하기 위한 가역 유사 1차 반응속도식은 식 (14)와 같으며, 액상 계면에서의 이산화탄소 농도와 가스상에서의 이산화탄소의 분압의 관계를 사용하면 식(15)와 같이 된다.

$$-\ln \left(\frac{C_{CO_2} - C^*_{CO_2}}{C^0_{CO_2} - C^*_{CO_2}} \right) = k_{app} \cdot t \quad (14)$$

$$-\ln \left(\frac{P_{CO_2} - P^*_{CO_2}}{P^0_{CO_2} - P^*_{CO_2}} \right) = k_{app} \cdot t \quad (15)$$

여기서 C⁰_{CO₂}는 액중에서의 초기 이산화탄소의 농도이고, C*_{CO₂}는 액중에서 평형농도이다. 또한, P⁰_{CO₂}는

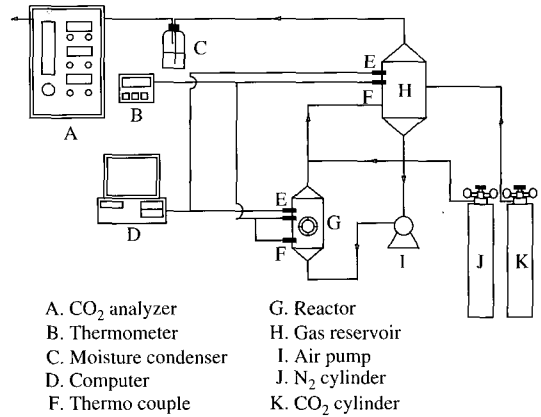


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

초기의 이산화탄소 분압이고, P*_{CO₂}는 이산화탄소의 평형분압이다. k_{app}는 기상의 이산화탄소의 분압이 평형분압과의 1/2지점까지 떨어졌을 때의 시간에서 걸보기 속도상수를 나타낸다.

3. 실험

3. 1 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 그림 1에 나타내었으며, 가스저장부, 반응부, 측정부로 나뉘어진다.

흡수 반응기는 높이 (H) 8 inch, 직경 (D) 2 inch, 용량 (V)이 250 mL이고 가스 저장조는 높이 (H) 16 inch, 직경 (D) 4 inch, 용량 (V) 1,930 mL로 제작하였으며, 가스 저장조와 흡수 반응기는 스테인리스강(두께 3 mm)으로 제작하였다. 반응기 하단에는 펌프에 의해 주입되는 혼합가스의 분산을 위하여 충전물을 넣었으며, 저장조와 반응기의 상단부와 하단부는 가스의 순환을 원활하게 하기 위해 원추형으로 제작하여 가스 이송관과 연결하였다. 흡수실험 중 시스템의 압력을 측정하기 위하여 흡수 반응기 및 가스 저장조에 압력 변환기 (M.G.I/MGAMP Series, 오차: ± 0.25%)를 각각 설치하였으며, 여기서 측정된 값들은 A/D 변환기를 통해 컴퓨터에 모니터링 되어 자동 저장되게 하였다.

그리고, 실험온도를 조절하기 위해 온도조절장치를 이용하여 가스 저장조와 흡수 반응기에 온도를 일정

하게 유지하였으며 열전대 (thermocouple)로 이를 확인하였다. 또한, 에어펌프 (MX-808, ENOMOTO MICRO PUMP Co. Ltd., 일본)를 이용하여 가스를 순환시킴으로써, 기-액 접촉을 통한 CO₂의 흡수실험을 수행하였다.

3.2 실험방법

본 실험에 사용된 가스는 CO₂ 99.9%, N₂ 99.99%로서 먼저 질소가스로 공기 및 불순기체를 제거한 후, 흡수제 주입구를 통해 100 mL 내외의 조제된 흡수액을 주입한 다음 순환 pump를 작동시켰으며, 이때의 평형압력을 측정하였다. 본 실험에 사용한 흡수제는 Acros사(미국)의 99% AMP, Kanto사(일본)의 99% MEA, Junsei사(일본)의 98% HMDA, TCI사(일본)의 99% MDEA, 그리고 Janssen사(벨기에)의 99% piperazine을 사용하였다.

실험은 시스템이 실험온도 및 평형압력에 도달한 후 밸브를 닫아 가스 저장조와 흡수 반응기의 가스 흐름을 차단하고 가스 저장조에 CO₂를 주입하여 저장조의 압력변화로부터 주입된 대상가스의 양을 계산하였으며 이후, 밸브를 열고 펌프를 작동시켜 기-액 접촉을 통한 대상가스의 흡수반응을 개시하였다. 반응이 진행되는 동안 흡수 반응기 및 저장조 내부의 압력은 흡수액에 의한 대상가스의 흡수에 따라 감소하게 되며 더 이상의 압력변화가 없으면 정상상태에 도달하여 평형에 이른 것으로 판단하고, 이때의 전체압력을 측정하여 CO₂의 평형부하 및 분압을 계산하였다.

한편, 본 연구에서 주흡수제로는 아민흡수제 중 흡수능, 재생에너지 요구량 및 반응성 면에서 우수하다고 보고되어진 AMP를 선정하였으며 (Sartori and Savage, 1983), AMP 농도는 낮은 농도에서는 흡수능은 높으나 재생에 필요한 순환량이 많아지고, 재생에너지 요구량이 커지게 되며, 높은 농도에서는 장치의 부식과 열화 등의 문제를 고려할 때 30 wt%가 가장 적합한 것으로 나타났으므로 (오광중 등, 2003) 이를 기준으로 실험을 수행하였다.

4. 결 과

4.1 흡수제의 흡수속도

본 흡수속도는 장치의 특성상 기체순환 속도에 지

배되기 때문에 흡수제의 절대적인 속도를 측정할 수는 없으나, 초기조건을 동일하게 유지하고 가스의 순환 속도를 일정하게 유지하면 상대 흡수 반응속도를 비교하기 위해서 사용될 수 있다(양승만 등, 1995).

그림 2는 40°C에서 각 흡수제들의 시간에 따른 CO₂ 분압의 변화를 나타낸 것으로 MEA는 반응이 시작한 후 약 5분이 경과했을 때 흡수평형에 도달하였으나, AMP는 약 15분이 경과했을 때 흡수평형에 도달하여 MEA에 비해 상대적으로 매우 느린 흡수 속도를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 AMP의 흡수속도 개선을 위해 HMDA를 첨가함에 따라 반응속도가 빨라져 30 wt% AMP에 15 wt% HMDA 첨가 시 반응개시 후 약 5분이 경과했을 때 흡수평형에 도달하여 MEA와 비슷한 수준으로 향상되는 것으로 나타났다.

표 1은 각각의 흡수제에 대한 흡수속도를 비교하기 위하여 식(15)을 이용하여 흡수평형의 1/2 지점까지 도달했을 때에 대한 겉보기속도상수(k_{app})를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 MEA는 k_{app}가 0.462로 AMP 0.173에 비해 2.5배 정도의 값을 보이고 있으며, AMP에 HMDA를 각각 5, 10, 15 wt% 첨가함에 따라 k_{app}는 0.371, 0.396, 0.478로 증가하여 15 wt% 첨가시에는 일반적으로 사용되고 있는 MEA와 유사한 흡수속도를 가졌다.

한편, AMP에 5, 10, 15 wt% HMDA 첨가에 따른

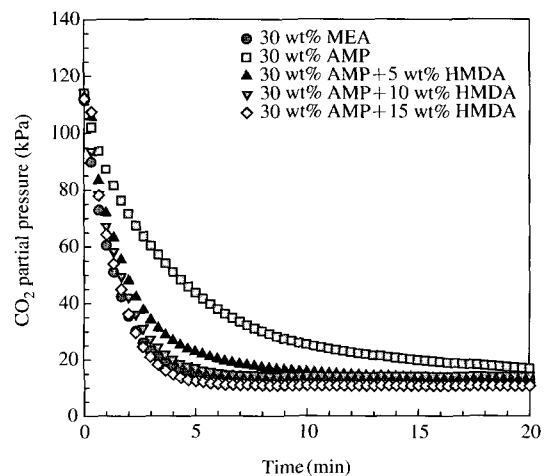


Fig. 2. Variation of CO₂ partial pressure of different absorbents at 40°C.

Table 1. Apparent rate constant (k_{app}) of blended absorbents with HMDA concentration

	30 wt% MEA	30 wt% AMP	30 wt% AMP+ 5 wt% HMDA	30 wt% AMP+ 10 wt% HMDA	30 wt% AMP+ 15 wt% HMDA
P^0 (atm)	1.100	1.125	1.112	1.101	1.105
P^* (atm)	0.136	0.130	0.127	0.143	0.106
$p_{1/2}$ (atm)	0.482	0.498	0.492	0.479	0.500
$t_{1/2}$ (min)	1.500	4.000	1.870	1.750	1.450
k_{app}	0.462	0.173	0.371	0.396	0.478
Relative percentage (%) to MEA	100	37.4	80.2	85.7	103.4
Relative percentage (%) to AMP	267.1	100	214.2	228.9	276.3

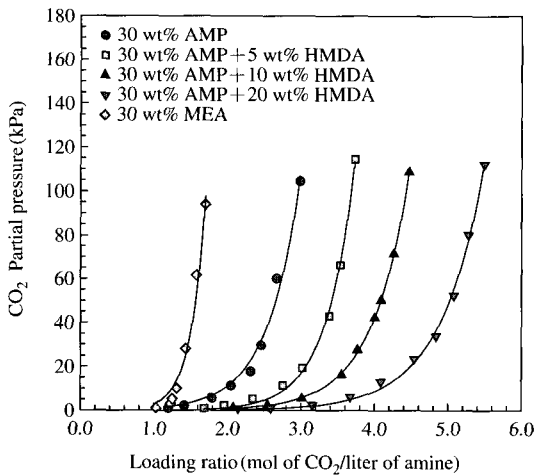


Fig. 3. CO₂ absorption capacity in adding 5, 10 and 20 wt% HMDA into 30 wt% AMP at 40°C.

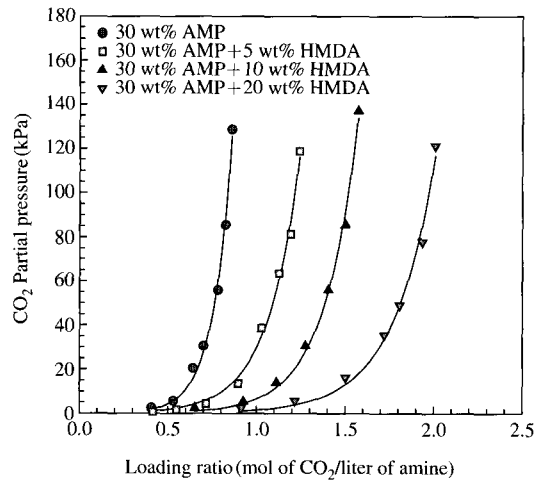


Fig. 4. CO₂ absorption capacity in adding 5, 10 and 20 wt% HMDA into 30 wt% AMP at 50°C.

흡수속도 증가효과를 AMP를 100%로 살펴볼 때 각각 214.2, 228.9, 276.3%로 나타나 5 wt% 첨가시 첨가량 대비 증가율이 가장 높았다.

4.2 AMP에 HMDA 첨가에 따른 흡수능

그림 3~5는 온도 변화(40, 50, 70°C)에 따라 30 wt% AMP에 5, 10, 20 wt% HMDA를 각각 첨가하였을 때 흡수제 단위부피당 CO₂의 흡수능 (mol of CO₂/liter of amine)을 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 HMDA를 첨가함에 따라 흡수능이 증진됨을 알 수 있으며, 이러한 증진정도를 살펴보기 위해 다음 식(16)을 도입하여 30 wt% AMP의 흡수능과 정량적 비교를 통해 흡수증가율을 조사하였다.

$$E(\%) = \frac{\text{혼합흡수액의 흡수능} - \text{AMP수용액의 흡수능}}{\text{AMP수용액의 흡수능}} \times 100 \quad (16)$$

그림 3은 40°C에서 AMP+HMDA 혼합흡수제 외에 AMP와 MEA의 흡수능을 비교하여 나타낸 것으로 전체적으로 평형분압이 20 kPa 이상에서는 곡선의 기울기가 급격히 증가하면서 흡수능 증가가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 그리고, AMP는 CO₂ 분압이 10 kPa에서 80 kPa로 변화할 때 MEA보다 52~74% 이상 우수한 흡수능을 나타내었는데, 이는 AMP는 높은 CO₂ 분압하에서 carbamate가 가수분해되어 생성된 자유 아민과의 추가 반응에 의해 보다 우수한 것으로 판단된다(Sartori and Savage, 1983).

그림 4와 5는 각각 50, 70°C에서 실험한 결과를 나타낸 것으로 40°C에서와 마찬가지로 HMDA 첨가에 따라 흡수능이 증가하였으며, 온도가 증가할수록 흡수능이 현저히 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

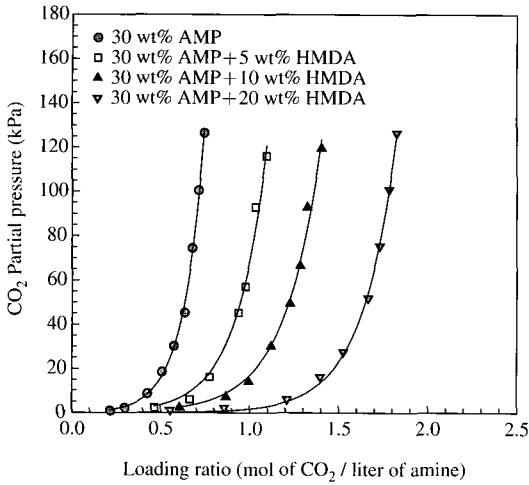


Fig. 5. CO₂ absorption capacity in adding 5, 10 and 20 wt% HMDA into 30 wt% AMP at 70°C.

표 2는 AMP에 HMDA 첨가에 따른 흡수증가율을 살펴보기 위하여 CO₂ 분압이 10 kPa씩 증가함에 따라 변화되는 흡수능과 식 (16)에 의해 계산된 흡수증가율 값을 나타낸 것이다. 표 2에서 보는 바와 같이 전체적으로 흡수능과 흡수증가율은 첨가되는 HMDA의 흡수반응에 의하여 동일한 CO₂ 분압에서 HMDA 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 대표적으로 CO₂ 분압이 20 kPa인 경우의 증가율을 계산한 결과, 40°C에서의 흡수능은 30 wt% AMP 단일 흡수제는 2.306이나 HMDA를 5, 10, 20 wt% 첨가한 혼합 흡수제는 각각 2.995, 3.618, 4.420으로 HMDA 첨가농도의 증가에 따라 30 wt% AMP 수용액에 비하여 29.9~91.7%의 증가율을 보였다. 이는 HMDA는 식 (9)와 같이 1몰의 HMDA가 2몰의 CO₂와 반응하게 됨으로써 반응특성이 우수하며, 식 (9)의 반응으로 생성된 중간생성물 R' (NHCOO)₂는 식 (11)과 같이 AMP와 추가 반응이 일어남에 따라 흡수능이 증진되는 것으로 판단된다.

한편, 온도가 40, 50, 70°C로 증가함에 따라 AMP의 흡수능은 2.306, 0.654, 0.535로 급격히 감소하였으나, HMDA 첨가량에 따른 흡수증가율은 40°C에서

Table 2. The increasing rate of absorption capacity with regard to temperature and HMDA concentration

CO ₂ partial pressure (kPa)	40°C				50°C				70°C			
	①	①+②	①+③	①+④	①	①+②	①+③	①+④	①	①+②	①+③	①+④
	Absorp. capa.	Absorption capacity (E (%))			Absorp. capa.	Absorption capacity (E (%))			Absorp. capa.	Absorption capacity (E (%))		
10	2.038	2.686 (31.8)	3.256 (59.8)	3.962 (94.4)	0.575	0.840 (46.1)	1.018 (77.0)	1.348 (134.4)	0.461	0.710 (54.0)	0.915 (98.5)	1.266 (174.6)
20	2.306	2.995 (29.9)	3.618 (56.9)	4.420 (91.7)	0.654	0.950 (45.3)	1.173 (79.4)	1.543 (135.9)	0.535	0.815 (52.3)	1.049 (96.1)	1.428 (166.9)
30	2.462	3.176 (29.0)	3.829 (55.5)	4.688 (90.4)	0.700	1.015 (45.0)	1.264 (80.6)	1.658 (136.9)	0.579	0.877 (51.5)	1.127 (94.6)	1.523 (163.0)
40	2.573	3.304 (28.4)	3.979 (54.6)	4.877 (89.5)	0.733	1.061 (44.7)	1.328 (81.2)	1.739 (137.2)	0.610	0.921 (51.0)	1.183 (93.9)	1.590 (160.7)
50	2.660	3.404 (28.0)	4.096 (54.0)	5.025 (88.9)	0.758	1.097 (44.7)	1.378 (81.8)	1.802 (137.7)	0.634	0.955 (50.6)	1.226 (93.4)	1.642 (159.0)
60	2.730	3.485 (27.7)	4.191 (53.5)	5.145 (88.5)	0.779	1.126 (44.5)	1.419 (82.2)	1.853 (137.9)	0.653	0.983 (50.5)	1.261 (93.1)	1.684 (157.9)
70	2.790	3.554 (27.4)	4.271 (53.1)	5.247 (88.1)	0.796	1.151 (44.6)	1.453 (82.5)	1.896 (138.2)	0.670	1.006 (50.1)	1.291 (92.7)	1.720 (156.7)
80	2.841	3.614 (27.2)	4.341 (52.8)	5.335 (87.8)	0.811	1.172 (44.5)	1.483 (82.9)	1.934 (138.5)	0.684	1.026 (50.0)	1.317 (92.5)	1.751 (156.0)

①: 30 wt% AMP, ②: 5 wt% HMDA, ③: 10 wt% HMDA, ④: 20 wt% HMDA, *Unit : Absorption capacity (mol CO₂/L amine)

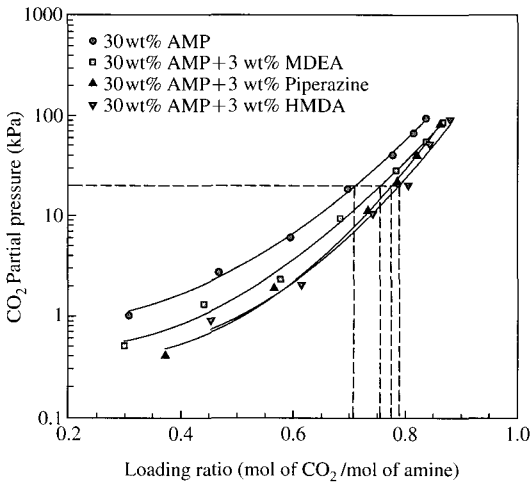


Fig. 6. CO₂ absorption capacity in adding each additive into AMP at 40°C.

29.9~91.7%, 50°C에서 45.4~136.1%, 70°C에서 52.3~166.9%로 온도에 비례하여 증가하였고, AMP에 HMDA 첨가에 따른 흡수능 증가효과는 첨가량 대비 5 wt% 첨가시 가장 높으므로 이를 첨가하는 것이 가장 효과적일 것으로 판단된다.

4.3 다른 첨가제와의 흡수능 비교

HMDA 외에도 AMP에 대한 첨가제로서의 가능성이 높은 것으로 알려진 piperazine(이재정 등, 1997)과 MDEA(Rebolledo-Libreros and Trejo, 2004)를 대상으로 흡수능을 측정하여 얻어진 결과를 HMDA 첨가시와 비교하였다. 그림 6은 CO₂에 대한 각 첨가제의 영향을 살펴보기 위해 40°C에서 30 wt% AMP에 각 첨가제를 3 wt%로 동일하게 주입한 조건에서 실험한 결과를 CO₂ 분압에 따른 흡수능(mol of CO₂/mol of amine)의 관계로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 측정된 모든 분압에서 각 첨가제 주입시 흡수능은 증가하였고, 비교적 낮은 분압에서는 MDEA가 가장 낮은 흡수능을 보이며, 다음으로 HMDA와 piperazine이 비슷한 흡수능을 보이나 높은 분압으로 갈수록 HMDA의 흡수능이 더 증가하는 것으로 나타났다. 이는 MDEA의 경우 3차 아민으로써 흡수속도가 AMP보다 느려 대부분의 CO₂가 AMP와 반응하므로 흡수능 증진에 대한 기여가 낮은 반면, HMDA와 piperazine의 경우 식(9)와 같이

1몰의 흡수제가 2몰의 CO₂와 반응하는 특성을 가지며, AMP보다 빠른 반응속도로 인하여 MDEA에 비해 흡수능 증진 기여가 높은 것으로 판단된다.

한편, 이러한 결과를 보다 상세하게 나타내기 위해서 CO₂의 분압이 20 kPa일 때를 기준으로 첨가제에 따른 흡수능의 관계를 비교한 결과 AMP 단일흡수제에 비해 MDEA, Piperazine, HMDA 첨가시 각각 6.8, 9.8, 11.6 증가하여 첨가제 주입효과는 HMDA > piperazine > MDEA 순으로 높은 것으로 나타났다. 따라서, 배가스 중 CO₂ 저감시 사용되는 AMP 흡수제의 성능개선을 위한 첨가제로서는 HMDA가 가장 우수한 것으로 판단된다.

5. 결 론

흡수평형 실험을 통하여 단일흡수제인 AMP, MEA 및 AMP에 HMDA, MDEA, piperazine을 첨가한 흡수제에 의한 CO₂ 흡수능을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, AMP의 성능개선을 위하여 HMDA를 첨가하여 겉보기속도상수(k_{app})를 비교한 결과, AMP에 HMDA를 각각 5, 10, 15 wt% 첨가함에 따라 k_{app}는 0.371, 0.396, 0.478 min⁻¹로 증가하여 AMP의 흡수속도 증가를 가져오며, AMP를 100%로 살펴볼 때 각각 214.2, 228.9, 276.3%로 나타나 5 wt% 첨가시 첨가량 대비 증가율이 가장 높았다.

둘째, AMP에 HMDA 첨가에 따른 흡수능(mol of CO₂/liter of amine)을 살펴본 결과, 30 wt% AMP 단일흡수제는 2.306이나 HMDA를 5, 10, 20 wt% 첨가한 혼합흡수제는 각각 2.995, 3.618, 4.420으로 30 wt% AMP 수용액에 비하여 29.9~91.7%의 증가율을 보였다. 한편, AMP에 HMDA 첨가에 따른 흡수능은 흡수속도와 마찬가지로 5 wt% 첨가시 첨가량 대비 증가율이 가장 높으므로 이를 첨가하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

셋째, AMP에 첨가제 HMDA 외에도 piperazine과 MDEA를 대상으로 흡수능을 측정하여 비교한 결과, 전체적으로 HMDA의 흡수능이 가장 큰 것으로 나타났다. CO₂의 분압이 20 kPa일 때를 기준으로 첨가제 주입효과를 비교한 결과 AMP 단일흡수제에 비해 MDEA, Piperazine, HMDA 첨가시 각각 6.8, 9.8,

11.6% 증가하는 것으로 나타나므로 배가스 중 CO₂ 저감시 사용되는 AMP 흡수제의 성능개선을 위한 첨가제로서는 HMDA가 가장 우수한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

양승만, 홍원희, 박승빈 (1995) 흡수법을 이용한 저에너지 CO₂ 회수 기술개발 연구, 통상산업부, 279 pp.
 엄희문 (2003) 화력발전소에서 CO₂의 분리회수 및 전환기술의 Demo Plant 적용연구, 산업자원부, 41 pp.
 오광중, 최원준, 이상섭, 조상원, 손병현 (2003) 알카놀아민류 흡수제를 이용한 CO₂와 H₂S 혼합가스의 흡수능에 관한 연구, 대한환경공학회지, 25(4), 465-471.
 이재정, 오광중, 손병현 (1997) AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol) 수용액에서 piperazine 첨가시 CO₂ 흡수에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 19(7), 871-880.
 조승헌, 김석철, Dellink Rob, 장현정, 전해원 (2003) 기후변화 영향분석모델: 환경편익을 고려한 온실가스 저감에 따른 경제성 분석, 한국환경정책·평가연구원, 134 pp.
 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.
 Rebolledo-Libreros, M.E. and A. Trejo (2004) Gas solubility of CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ removal from gases, Ind. Eng. Chem. Fundam, 22, 239-249.
 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.