

구아니딘계 초염기 흡수제에 의한 충전탑에서의 이산화탄소 포집 특성

최영민 · 홍연기[†] · 유정균^{*,†}

한국교통대학교 화공생물공학과
27469 충북 충주시 대학로 50

*한국에너지기술연구원 그린에너지공정연구실
34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2016년 6월 2일 접수, 2016년 6월 27일 수정본 접수, 2016년 7월 4일 채택)

Carbon Dioxide Absorption in a Packed Column Using Guanidine-based Superbase Solution

Young Min Choi, Yeon Ki Hong[†] and Jong Kyun You^{*,†}

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50, Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea

*Green Energy Process Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea
(Received 2 June 2016; Received in revised form 27 June 2016; accepted 4 July 2016)

요 약

본 연구에서는 구아니딘계 초염기인 1,1,3,3-테트라메틸 구아니딘(TMG)과 에틸렌 글라이콜로 구성된 비수계 흡수제를 충전탑에 적용하여 이산화탄소 흡수특성을 고찰하였다. 흡수탑은 내경이 1 in이고 높이는 0.6 m이며 탑 내부는 0.16 in × 0.16 in의 규격을 갖는 다공 충전물로 채웠다. 흡수탑에서의 이산화탄소 제거 효율에 대한 흡수제 농도, 조업 온도 등의 영향 뿐 아니라 이들이 물질전달 저항에 미치는 영향을 고찰하였다. 이산화탄소에 대한 TMG의 로딩값은 약 $\alpha = 1.0 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{TMG}}$ 에 달하였으며 이산화탄소가 적게 로딩된 흡수제에서는 총괄 물질전달 계수가 TMG의 농도에 비례하였으나 $\alpha = 0.5$ 이상의 로딩값에서는 총괄 물질전달계수가 오히려 감소하였다. 이는 흡수제의 이산화탄소에 대한 로딩값에 따른 흡수제 점도 증가로 인한 액체상에서의 물질전달 저항 증가로 해석할 수 있다.

Abstract – The study of CO₂ absorption in a packed column by 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG) dissolved in ethylene glycol is presented. Absorption column of inner diameter 1 in and 0.6 m length was filled with Protruded-packing 0.16 in × 0.16 in. We investigated the effect of operating conditions on overall mass transfer coefficients as well as on CO₂ removal efficiency. The loading values reached at about 1.0 mol_{CO₂}/mol_{TMG}. In case of absorbent with lean CO₂ loading, the overall mass transfer coefficient was proportional to the concentration of TMG. However, in the range of more than $\alpha = 0.5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{TMG}}$, the overall mass transfer coefficients decreased with the concentration of TMG. It is due to the increasing of mass transfer resistance in liquid phase as increasing of viscosity at higher loading values.

Key words: Carbon dioxide, Superbase, TMG, Viscosity, Mass transfer coefficient

1. 서 론

온실가스 배출에 대한 국제적인 관심이 증가하면서 상업적으로 조업 가능한 이산화탄소 포집 공정에 대한 중요성이 지속적으로 높아지고 있다. 상업적으로 조업 가능한 습식 포집 기술은 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)과 같은 수용성 아민을 흡수제로 사용한 공정이다[1]. 이 공정은 흡수제의 낮은 가격과 이산화탄소와의 높은 반응성으로 인해 산업적 규모로 적용되고 있지만 흡수제 재생에

많은 에너지가 필요할 뿐 아니라 물의 증발에 따른 열 손실, 아민 용액 사용에 따른 부식등과 같은 여러 문제점이 지적되어 왔다[2,3].

최근 들어 아미디늄(amidinium)과 구아니디움(guanidium)이 이산화탄소와 반응하여 알킬카보네이트 염을 형성할 수 있고 흡수 용량도 높다는 연구결과가 보고되면서부터 이들 물질을 흡수제로 활용하기 위한 연구가 이루어져왔다. 아미딘과 구아니딘은 이들 물질의 강한 염기성으로 인해 초염기(superbase)로도 불리며 이산화탄소 포집에 이용될 수 있다. 초염기를 구성하는 1차 아민 또는 2차 아민 부분이 이산화탄소와 반응하면서 카바메이트가 형성되고 이산화탄소가 결합된 유기 액체(CO₂-binding organic liquids, CO₂BOLs)가 이산화탄소와 반응함으로써 아미디늄 또는 구아니디움 알킬 카보네이트 염이 형성된다. CO₂BOLs로부터 형성된 알킬 카보네이트 염은 일반적인 카바메이트나 바이카보네이트와 같이 많은 수의 수소

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hongyk@ut.ac.kr, jkyou@kier.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

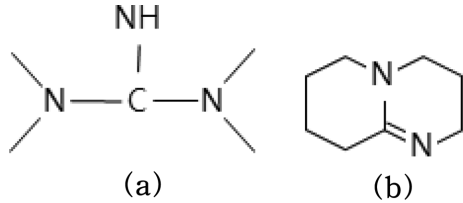


Fig. 1. Chemical structures of superbases. (a) 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG), (b) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU).

결합을 포함하고 있지 않으므로 이산화탄소의 결합 엔탈피가 낮아지고 결국 재생 온도를 낮출 수 있게 된다. 현재까지 이산화탄소 포집을 위해 가장 널리 사용되고 있는 초염기 흡수제로는 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU)와 1,1,3,3-tetramethylguanidine(TMG)가 있으며 이들의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

Jessop 등은 DBU와 알콜 또는 알킬 아민, 아미딘 그리고 아미노산 에스터 또는 아미노 알콜 혼합물을 이용하여 혁신적인 이산화탄소 포집 방법을 개발하였다. 여기에서는 중요한 특징은 DBU와 같은 양성자 수용체와 알콜 또는 아민과 같은 양성자 공여체를 조합했다는 것이다[4,5]. 종래의 수계 아민 흡수제와 비교했을 때 낮은 비열과 알킬카보네이트 염에서의 수소결합을 줄일 수 있기 때문에 흡수된 이산화탄소를 회수하는데 적은 에너지가 든다. 그러나 알콜의 휘발성으로 인해 유기 용매의 손실이 발생하며 탈거과정에서 이산화탄소와 알콜 용매 간의 재결합을 방지하기 위한 조업 비용 증가와 같은 단점이 지적되고 있다. Dai 등은 하이드록실-기능화 이온성 액체, 이미다졸리움 이온성 액체, 플루오르화 알콜, 이미다졸, 페놀과 같은 서로 다른 비휘발성 양성자 공여체를 갖는 초염기로부터 유도된 흡수제를 사용한 이산화탄소의 화학 흡수 전략을 제시하였다[6-9]. Heldebrant 등은 알카놀아미딘, 알카놀구아니딘, 그리고 디아민과 같은 비휘발성 흡수제를 이용한 이산화탄소 포집 방법을 개발하였다[10].

본 연구에서는 이산화탄소 흡수를 위해 TMG와 디올로 구성된 초염기 흡수제를 사용하였다. 흡수제에서 디올은 TMG와 이산화탄소와의 반응을 위한 양성자 공여체 역할을 수행한다. TMG/디올 흡수제 혼합물의 흡수 거동은 조업 온도, 흡수제 농도 등과 같은 조업 변수들이 흡수과정에서의 물질전달에 미치는 영향을 중심으로 소형 충전탑을 이용하여 고찰되었다.

2. 실험

2-1. 충전탑을 이용한 이산화탄소 흡수 장치

Fig. 2에서는 이산화탄소 흡수를 위해 본 연구에서 사용된 소형 충전탑 흡수 장치를 보여주고 있다. 충전탑은 내경 1 in, 높이 0.6 m 이며 물재킷이 장착되어 충전탑이 일정한 온도에서 조업될 수 있게 하였다. 충전탑의 온도는 열전대에 의해 측정된다. 충전탑 내부는 0.16 in × 0.16 in의 규격을 갖는 다공 충전물(protruded packing)로 채웠다. 탑의 상부에서 흡수제를 투입하고 이들이 충전물을 통해 흘러내리면서 혼합 기체로부터 이산화탄소를 흡수한다. 충전탑으로 유입되는 흡수제의 이송 및 제어는 HPLC 펌프(Series 2, Scientific System Inc.)를 이용하였으며 흡수제 유입 유량은 2-15 ml/min의 범위를 갖는다. 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 탑 하부에 설치된 용기에 모이게 된다. 탑 하부에서 유입되는 혼합기체의 조성은 15 vol%

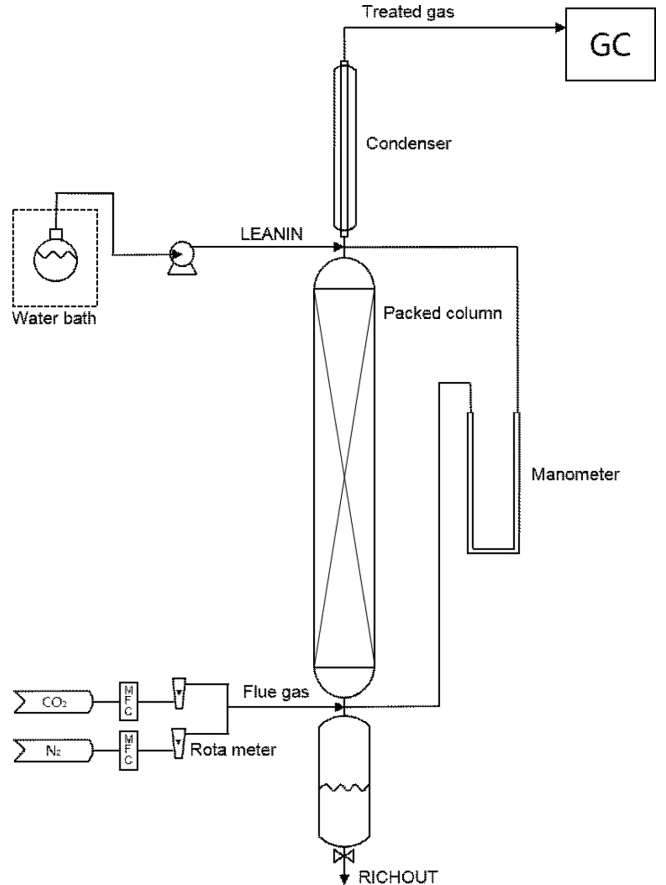


Fig. 2. Experimental setup of CO₂ absorption in packed column.

이산화탄소이며 이는 발전소에서 발생하는 배가스의 조성에 기초한 것이다. 혼합기체의 유속은 질량 흐름 제어기(mass flow controller, MFC)를 통해 조절되고 로타미터를 통해 측정되었으며 550 ml/min으로 일정하게 유지하였다.

흡수제로 사용된 TMG와 에틸렌 글라이콜은 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며 추가적인 분리 없이 사용되었다. 질소(99.99 vol%)와 이산화탄소(99.99 vol%)를 이용하여 혼합기체를 만들었다.

2-2. 실험 과정

조업온도 및 흡수제 유속을 안정화하고 충전탑 내의 충전물이 흡수제에 의해 충분히 wetting될 수 있도록 충분한 시간동안 예열과 함께 흡수제를 순환시킨다. 이후 혼합 기체를 탑 하부로 유입시키면서 흡수가 시작되고 충전탑을 통해 유출되는 기체 흐름은 컬럼과 연결된 기체크로마토그래프(Donam instrument, Korea)에 의해 분석된다. 기체크로마토그래프에 사용된 컬럼은 Porapak Q (DS science Inc. Korea)이며 검출기는 TCD였다. 유입 및 유출되는 이산화탄소의 농도, 압력 강하, 기체와 흡수제 흐름 온도 및 유량은 흡수제가 더 이상 이산화탄소를 흡수하지 않을 때까지 즉, 유출 기체 흐름에서의 이산화탄소의 농도가 유입 기체 흐름에서의 이산화탄소 농도의 0.95가 될 때 까지 측정한다.

충전탑에서 TMG/EG 흡수제의 흡수성능을 평가하기 위해 이산화탄소 제거 효율과 이산화탄소의 흡수 플럭스를 계산하였다. 또한 흡수제의 농도, 조업 온도 및 유량이 흡수 특성에 미치는 영향을 고

찰하였다. 또한 이산화탄소 흡수에 따른 흡수제의 점성 변화가 물질 전달에 미치는 영향을 고찰하기 위해 이산화탄소 로딩에 따른 흡수제의 점도를 측정하였다. 흡수제의 점도는 점도측정기(DV2T, Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

충진 흡수탑에서 이산화탄소 제거 효율은 다음과 같이 정의 된다.

$$CO_2 \% \text{removal} = \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) \times 100 \quad (1)$$

여기에서 농도비 C_{out}/C_{in} 은 혼합기체가 충전탑을 통과했을 때 유출 기체흐름에서의 무차원 농도비를 말한다. 흡수탑 조업 초기에는 기체흐름에서의 C_{out} 이 거의 0에 가까우므로 이산화탄소 제거 효율이 거의 100%에 가깝게 된다. 그러나 충분한 조업시간이 지나면 흡수제가 더 이상의 이산화탄소를 흡수하지 못하므로 C_{out}/C_{in} 의 값이 1에 가깝게 된다.

Fig. 3에서는 흡수탑을 통한 이산화탄소 제거율에 대한 흡수제 유속의 영향을 보여주고 있다. 비교시점은 흡수탑 조업 후 3시간이 지난 시점이다. 이산화탄소 제거율은 흡수제의 유속에 따라 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4는 TMG의 농도에 따른 이산화탄소 제거 효율 변화를 나타내고 있다. 일반적으로 실제 이산화탄소 흡수공정에서 흡수탑에 유입되는 흡수제는 탈거탑을 통해 이산화탄소가 제거되면서 희화된 흡수제 즉, 일부 이산화탄소가 로딩된 상태(lean 로딩)가 된다. 따라서 이산화탄소 로딩에 따른 흡수제의 이산화탄소 제거율은 lean 로딩을 기준으로 고찰하게 된다. 이산화탄소에 대한 흡수제의 로딩은 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = \text{mol of } CO_2 / \text{mol of TMG} \quad (2)$$

흡수제에서 TMG의 농도가 높을수록 이산화탄소 제거율은 증가하고 있으나 TMG 농도에 따른 증가폭은 흡수탑으로 유입되는 흡수제의 로딩값이 증가함에 따라 줄어든다. 흡수제에 TMG를 고농도로 포함시키는 것이 이산화탄소 포집에 유리할 것으로 판단할 수 있으나 공정의 조업 측면을 고려할 때 이산화탄소 흡수에 따른 흡수제의

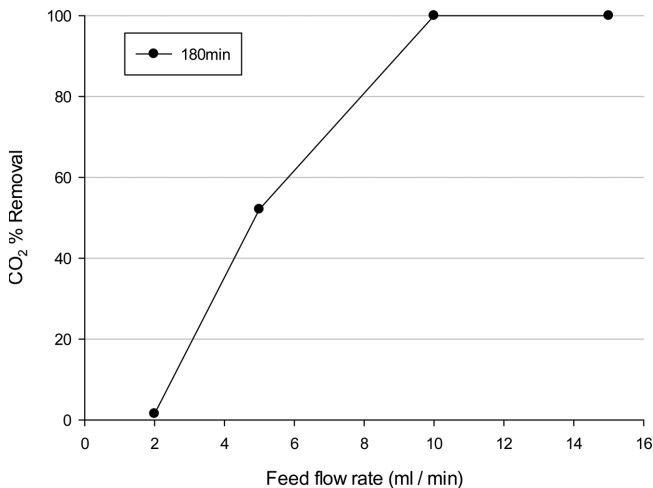


Fig. 3. Effect of liquid flow rate on CO₂ removal efficiency at 50 °C.

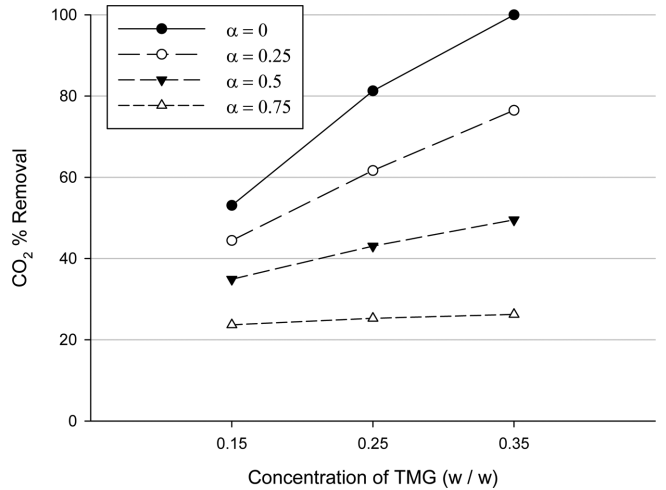


Fig. 4. Effect of TMG concentration in TMG/EG systems on CO₂ removal efficiency at 50 °C.

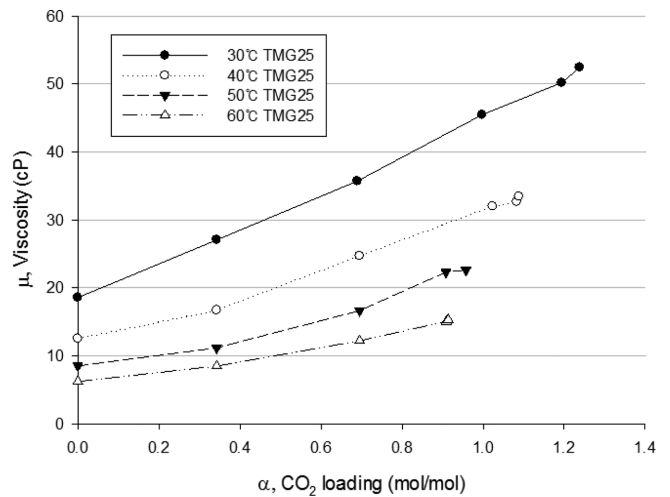


Fig. 5. Effect of CO₂ loading on viscosity of absorbents.

점성 변화가 반드시 고려되어야 한다. 흡수제의 점성은 흡수제 내에 포함된 TMG의 농도와 이산화탄소 로딩에 영향을 받으며 흡수탑의 조업온도에 대해서도 영향을 받게 된다.

이산화탄소 로딩에 따른 점도의 변화를 조업 온도별로 측정하였다. Fig. 5에서 보듯이 TMG가 25% 포함된 흡수제에 대해서 흡수제의 점도는 이산화탄소 로딩에 따라 증가하였다. 그러나 같은 로딩값에 대해서 조업온도를 올려줄 경우 점도는 낮아지게 된다. 현재 상업적으로 적용 중인 MEA의 경우 조업 가능 점도 영역이 대략 20~30 cP임을 고려할 때 본 실험에서 사용된 TMG/EG 흡수제의 경우 약 40 °C 이상이 되면 점도 증가에 따른 공정 운전상의 문제점은 발생하지 않는 것으로 사료된다.

TMG농도 증가 및 로딩 값에 따른 물질전달 저항을 알아보기 위해 총괄물질전달 계수 K_{OGa} [mol/sec·kPa]를 다음과 같이 계산하였다.

$$N_{CO_2} = K_{OGa} \Delta p_{CO_2,lm} \quad (3)$$

여기에서 N_{CO_2} 는 기-액 계면을 통한 이산화탄소의 몰 플럭스 [mol/sec]이며 $\Delta p_{CO_2,lm}$ 는 로그평균 압력차로서 다음과 같이 계산된다.

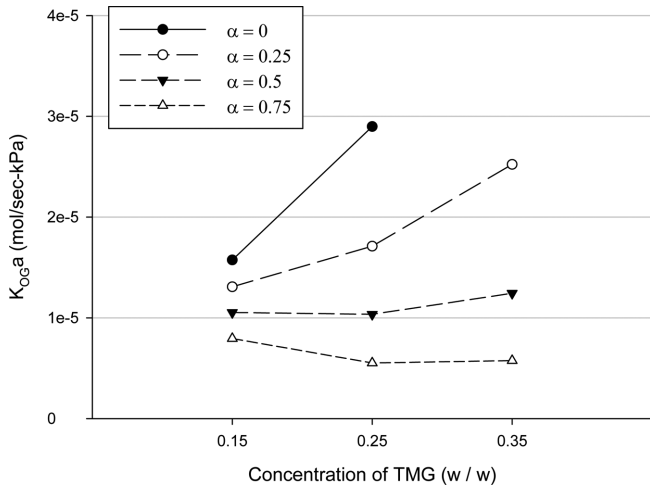


Fig. 6. Change in overall mass transfer coefficients with increasing TMG concentration for the TMG/EG systems at 50 °C.

$$\Delta p_{CO_2,lm} = \frac{(p_{CO_2} - p_{CO_2}^*)_{bot} - (p_{CO_2} - p_{CO_2}^*)_{top}}{\ln \left[\frac{(p_{CO_2} - p_{CO_2}^*)_{bot}}{(p_{CO_2} - p_{CO_2}^*)_{top}} \right]} \quad (4)$$

$(p_{CO_2} - p_{CO_2}^*)_{bot}$ 과 $(p_{CO_2} - p_{CO_2}^*)_{top}$ 는 각각 흡수탑 아래와 상부에서 혼합기체의 이산화탄소 부분압과 평형 부분압과의 차이이다. 총괄물질전달 저항은 크게 액상에서의 물질전달저항과 기상에서의 물질전달 저항으로 나눌 수 있다. 본 연구에서와 같이 이산화탄소와 흡수제간의 순간적인 반응이 발생할 경우 총괄물질전달 저항이 액상에서의 물질전달 저항과 같다고 할 수 있다. 그러므로 액상의 물성, 그 중에서도 점도의 변화가 총괄물질전달 저항이 미치는 영향이 크다고 할 수 있다.

Fig. 6에서는 TMG농도에 따른 lean 로딩별 총괄물질전달 계수를 나타내었다. lean 로딩값이 낮은 경우에는 TMG의 농도가 높아질수록 총괄물질전달 계수도 증가한다. 그러나 0.5보다 큰 lean 로딩값에 대해서는 TMG 농도 증가에 총괄물질전달 계수가 오히려 줄어들게 된다. 이는 Fig. 7에서 로딩값에 따른 총괄물질전달 계수의 변화를 통해서도 확인된다. 일반적으로 초염기 흡수제를 사용하였을 경우 액상에서의 물질전달 계수가 MEA에 비해 상당히 낮은 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 7에서 보듯이 로딩값이 낮은 영역에서는 TMG 흡수제의 총괄 물질전달계수가 MEA에 비해 낮은 것으로 나타났지만 로딩값이 증가함에 따라 큰 차이가 없게 된다. 또한 TMG가 30 wt% 이상 혼합될 경우에는 MEA와 비교했을 때 물질전달계수 값의 차이가 없게 된다. 그럼에도 공정 운전측면에서 고려했을 때 점성 증가에 따른 물질전달 저항 증가로 인하여 고농도 흡수제 사용에 대한 제약이 여전히 존재함을 알 수 있다. 또한 TMG를 포함한 초염기 흡수제는 화학적 특성상 MEA로 대표되는 수계 아닌 흡수제에 비해 점도 증가에 따른 문제가 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서의 결과에 따르면 약 50 °C 근처의 조업 온도와 30 wt%의 TMG가 에틸렌 글라이콜에 혼합되어 사용될 경우에는 초염기 흡수제 사용에 따른 점성 증가 및 물질전달 계수의 저하를 극복할 수 있는 것으로 판단된다.

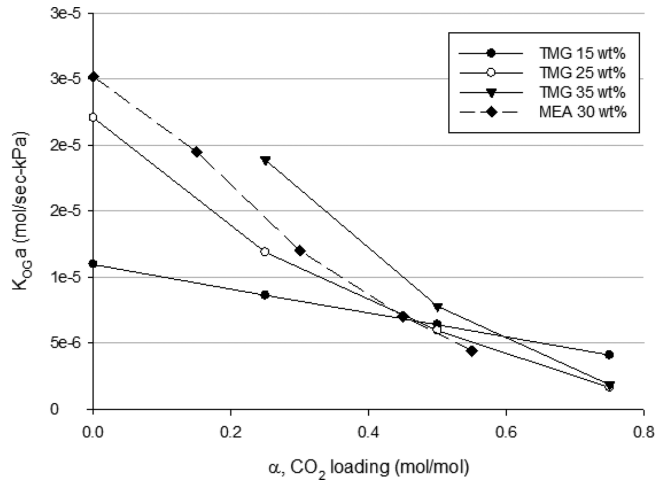


Fig. 7. Change in overall mass transfer coefficients with increasing CO₂ loading at 50 °C.

4. 결 론

본 연구에서는 연소 후 배가스로 부터의 이산화탄소 포집을 위해 에틸렌 글라이콜에 TMG를 용해시킨 흡수제의 흡수성능 평가를 위해 소형 충전탑을 이용하였다. 이산화탄소 흡수 효율은 흡수제의 농도와 lean 로딩값, 흡수제 유량, 조업 온도 등에 영향을 받는다. 초염기 흡수제가 이산화탄소 포집에 적용될 때 문제점으로 제시되었던 높은 로딩값에서의 흡수제 점도 증가는 조업온도 및 TMG 농도를 조절함으로써 극복할 수 있었다. 그러나 고농도 TMG 흡수제의 경우 로딩 값 증가에 따른 물질전달 저항이 커짐을 확인할 수 있었으며 이는 물질전달 저항의 대부분을 차지하는 액상에서의 물질전달 저항이 흡수제 점도에 크게 영향을 받기 때문으로 해석할 수 있다. 현재까지 MEA로 대표되는 수계 아닌 흡수제가 상업적으로 적용되고 있지만 흡수제 재생과정에서 과량의 에너지가 요구되는 단점이 있어 이를 극복하기 위한 혁신적인 흡수제 개발이 필요한 상황이다. TMG를 비롯한 초염기 흡수제의 흡수 성능이 기존의 MEA에 비해 우수한 것으로 나타남에도 불구하고 이들이 상업적으로 적용되기 위해서는 TMG를 포함한 혁신 흡수제의 가격 경쟁력 확보가 요구된다고 하겠다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)한국 이산화탄소포집 및 처리연구개발센터의 지원(NRF-2014M1A8A1049319) 및 한국에너지기술연구원 2015년도 주요사업의 지원을 받아 수행된 연구임(B5-2436).

Reference

- O, M.-G., Park, S.-J., Han, K.-H., Lee, J.-S. and Min, B.-M., "The Operational Characteristics of CO₂ 5 ton/day Absorptive Separation Pilot Plant," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(1), 128-134(2012).
- Hasib-ur-Rahmana, M., Siaj, M. and Larachia, F., "Ionic Liquids for CO₂ Capture-Development and Progress," *Chem. Eng. Proc.*, **49**, 313-322(2010).

3. Zhao, B., Sun, Y., Yuan, Y., Gao, J., Wang, S., Zhuo, Y. and Chen, C., "Study on Corrosion in CO₂ Chemical Absorption Process Using Amine Solution," *Energy Proc.*, **4**, 93-100(2011).
4. Jessop, P. G., Heldebrant, D. J., Li, X. W., Eckert, C. A. and Liotta, C. L., "Green Chemistry: Reversible Nonpolar-to-polar Solvent," *Nature*, **436**, 1102-1102(2005).
5. Heldebrant, D. J., Jessop, P. G., Thomas, C. A., Eckert, C. A. and Liotta, C. L., "The Reaction of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with Carbon Dioxide," *J. Org. Chem.*, **70**, 5335-5338 (2005).
6. Wang, C., Luo, H., Jiang, D., Li, H. and Dai, S., "Reversible and Robust CO₂ Capture by Equimolar Task-specific Ionic Liquid-superbase Mixture," *Green Chem.*, **12**, 870-874(2010).
7. Wang, C., Luo, H., Luo, X., Li, H. and Dai, S., "Equimolar CO₂ Capture by Imidazolium-based Ionic Liquids and Superbase Systems," *Green Chem.*, **12**, 2019-2023(2010).
8. Wang, C., Luo, H., Jiang, D., Li, H., Dai, S., "Carbon Dioxide Capture by Superbase-derived Protic Ionic Liquids," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5978-5981(2010).
9. Wang, C., Luo, X., Luo, H., Jiang, D., Li, H. and Dai, S., "Tuning the Basicity of Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4918-4922(2011).
10. Heldebrant, D. J., Koech, P. K., Ang, M. C. T., Liang, C., Rainbolt, J. E., Yonkera, C. R. and Jessop, P. G., "Reversible Zwitterionic Liquids, The Reaction of Alkanol Guanidines, Alkanol Amidines, and Diamines with CO₂," *Green Chem.*, **12**, 713-721(2010).