

물리 흡수제를 포함한 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine) 저수계 흡수제에서의 이산화탄소 흡수 특성

이화영¹, 석창환¹, 유정균², 홍연기^{1,*}

¹한국교통대학교 화공신소재고분자공학부
27469 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50

²한국에너지기술연구원 온실가스 연구실
34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2017년 8월 23일 접수; 2017년 11월 7일 수정본 접수; 2017년 11월 18일 채택)

Absorption Characteristics of Carbon Dioxide by Water-lean Diethylenetriamine Absorbents Mixed with Physical Solvents

Hwa Young Lee¹, Chang Hwan Seok¹, Jong-Kyun You², and Yeon Ki Hong^{1,*}

¹School of Chemical and Material Engineering, Korea National University of Transportation
50 Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju-si, Chungcheongbuk-do 27469, Korea

²Greenhouse Gas Laboratory, Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

(Received for review August 23, 2017; Revision received November 7, 2017; Accepted November 18, 2017)

요 약

본 연구에서는 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine, DETA) 수용액에 물리흡수제인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)을 도입한 저수계 흡수제에서 이산화탄소 포집에 따른 흡수제의 상분리 현상을 고찰하였다. 2 M DETA 수용액에서 NMP 조성이 30 wt%를 초과하면 CO₂ 흡수에 따라 흡수제의 상이 분리되는데 그 이유는 DETA-카바메이트 이온종의 NMP에 대한 낮은 용해도로 설명할 수 있다. 흡수제 내에서 NMP의 조성이 증가함에 따라 상분리된 흡수제의 상층과 하층의 이산화탄소 로딩 차이가 커지고 하층의 부피가 감소하게 된다. 2 M DETA + NMP + 물 혼합 흡수제를 이용하여 충전탑에서의 이산화탄소 포집을 실시할 경우 흡수제 내 NMP조성이 40 wt%에 이르면 흡수속도가 줄어드는 것으로 확인되었다. 이는 이산화탄소 흡수에 따른 점도 증가로 인한 흡수제 액막에서의 물질전달 저항 때문으로 해석된다. DETA + NMP + 물로 구성된 저수계 흡수제를 이산화탄소 포집에 적용하면 상분리에 따른 이산화탄소-rich 상 부피 감소로 재생에너지를 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 이산화탄소, 흡수, 상분리, DETA, NMP

Abstract : Abstract : In this work, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was added into diethylenetriamine (DETA) aqueous solution for high CO₂ loading via phase splitting of absorbents during CO₂ absorption. Immiscible two phases were formed in the range of more than 30 wt% of NMP in 2 M DETA + NMP + water absorbents because of low solubility of DETA-carbamate in NMP solution. As the composition of NMP in the absorbents increased, the difference of CO₂ loading between each phase increased and the volume of bottom phase decreased. In CO₂ absorption in packed column by 2 M DETA + NMP + water absorbents, the absorption rate decreased in the range of more than 40 wt% of NMP. It is due to the increasing of mass transfer resistance in liquid film of absorbents at the high concentration of NMP. DETA + NMP + water absorbent is expected as the promising one for reducing the regeneration energy of absorbents according to volume reduction of CO₂-rich phase.

Keywords : Carbon dioxide, Absorption, Phase splitting, DETA, NMP

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hongyk@ut.ac.kr; Tel: +82-43-841-5231; Fax: +82-43-841-5220

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.050 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

화력발전소에서 발생하는 배가스로부터 CO₂를 제거하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔으며 이 중 수용성 아민 흡수제에 의한 CO₂ 흡수 및 흡수제의 열적 재생이 현재까지 가장 효과적인 공정으로 알려져 있다. 그러나 이 공정에서는 CO₂를 흡수한 흡수제가 고온에서 재생되어야 하므로 재생 에너지가 많이 필요하다는 단점을 갖고 있다. 실제 화력발전소에서 아민계 흡수제에 의한 CO₂ 포집을 실시할 경우 발전소에서 생산되는 전력의 약 29%를 소비하는 것으로 알려져 있다[1].

재생에 요구되는 에너지를 저감하기 위한 방법으로써 저수계 상분리(phase splitting) 흡수제가 주목받고 있다. 상분리 흡수제에 의한 CO₂ 포집은 CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 액-액 상분리를 특징으로 하며 이 때 상층(top phase)은 낮은 CO₂ 로딩을 가지며 하층(bottom phase)은 높은 CO₂ 로딩을 갖는다. 상분리가 일어나면 상층은 다시 흡수탑으로 재순환되며 CO₂가 농축된 하층만 재생탑으로 이송되므로 재생 공정으로 유입되는 흡수제 유량 감소에 따라 재생 에너지 절감이 가능해진다[2,3].

프랑스의 IFP (French Institute of Petroleum) Energies Nouvelles에서는 N,N-디메틸벤질아민(N,N-dimethylbenzyl amine)과 N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산-디아민 (N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexane-diamine)으로 구성된 DMXTM흡수제를 통해 CO₂ 포집과정에서의 상분리를 확인하였다. 그러나 DMXTM흡수제는 흡수속도가 낮다는 단점이 있다[4]. Bruder와 Svendsen [5]은 2-디에틸아미노 에탄올(2-diethylaminoethanol, DEEA)과 3-메틸아미노 프로필아민(3-methylaminopropylamine, MAPA)으로 구성된 흡수제에서 상분리 현상을 확인하고 이를 통해 CO₂ 흡수용량을 증가시켰다. Ye et al. [6]은 가속제(accelerator)와 재생촉진제(regeneration promoter)로 구성된 약 50여 종의 수계 아민기반 흡수제 블렌드를 스크리닝하여 3-4개의 아민기와 4-6개의 탄소원자를 가진 가속제가 가장 효과적인 상분리 흡수제를 구성할 수 있음을 보고하였다.

본 연구에서 사용된 흡수제의 주 흡수제 물질은 두 개의 1차 아민기와 1개의 2차 아민기로 구성된 폴리아민인 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine, DETA)이다. CO₂ 포집에 널리 사용되어온 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)과 비교했을 때 DETA는 CO₂에 대한 더 높은 반응성과 물질전달 속도, 그리고 더 낮은 재생열을 보인다[7]. 상분리 유도 및 흡수 속도 증가를 위해서 DETA 수용액에 물리흡수제인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)을 첨가하였다. NMP는 낮은 점도와 증기압을 가지므로 흡수탑에서의 조업 안정성 확보와 용매 손실을 방지하는데 적합하다. 본 연구에서는 물리흡수제 첨가에 따른 상분리 여부 및 상분리 이후 두 상에서의 CO₂ 분배 특성을 고찰하였다. 또한 흡수탑에서의 조업을 통해 실제 흡수탑으로의 적용 가능성을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

본 연구에서는 DETA (≥99.9%, Sigma-Aldrich)를 주 흡수제

성분으로 하였고 DETA 수용액에 NMP (≥99.9%, TCI)를 첨가하였다. 공급기체로는 순도 99.99%의 CO₂와 N₂를 사용하였다.

2.2. 탁도 측정 장치에서의 흡수제의 상분리 특성

CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 상분리 거동을 관찰하기 위해 탁도 측정 장치(turbidity measurement apparatus)를 제작하여 사용하였다. 탁도 측정 장치는 흡수가 이루어지는 기포탑과 기포탑으로 CO₂/N₂혼합기체가 유입되는 기체 주입부, 그리고 용매 손실을 막기 위한 응축기로 구성되어 있다. 우선 100 mL의 DETA + NMP + 물 혼합 흡수제를 기포탑에 주입한다. 질소에 15 vol% CO₂가 포함된 혼합 기체를 100 mL min⁻¹의 유속으로 질량 흐름 제어기(mass flow controller, 5850E Brooks)를 통해 주입한다. 혼합기체를 낮은 유속으로 공급하는 이유는 CO₂ 흡수 과정에서 발생하는 상분리 계면을 정확히 관찰함은 물론 형성된 계면이 기포에 의해 깨지지 않도록 하기 위해서이다. 기포탑은 장착된 물자켓을 통해 일정한 온도로 유지되며 기포탑의 조업 온도는 40 °C였다. 본 연구에서 사용된 DETA의 농도는 2 M이며 NMP의 분율은 0~50 wt%였다. 각 상에서의 CO₂농도를 총탄소분석기(Analytik-jena, Multi N/C 3100, Germany)를 이용하여 분석하였고 점도는 점도측정기(DV2T, Brookfield, USA)를 이용하여 측정되었다.

2.3. 충전탑을 이용한 CO₂ 흡수

Figure 1에서는 CO₂ 흡수를 위해 본 연구에서 사용된 소형 충전탑을 이용한 흡수 장치의 개략도를 보여주고 있다. 충전탑은 내경 1 in, 높이 0.6 m이며 일정온도에서의 조업을 위해 탑

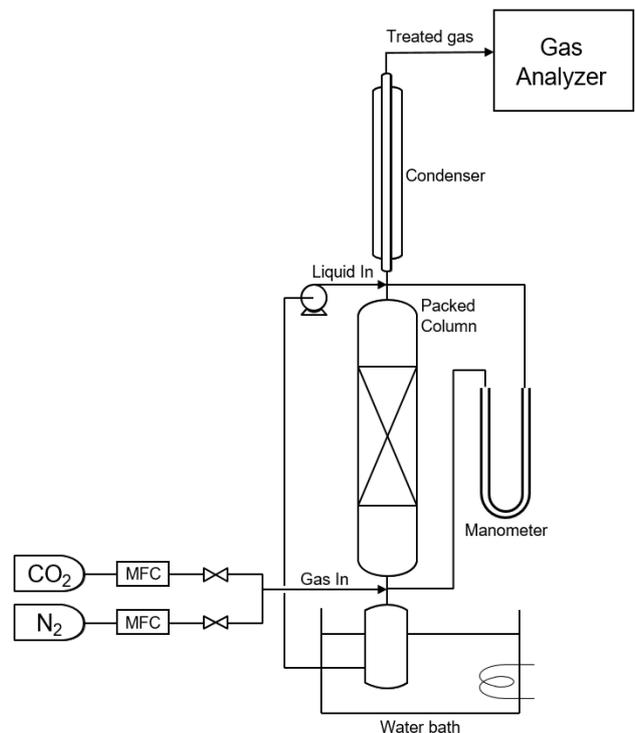


Figure 1. Experimental setup of CO₂ absorption in packed column.

주위에 물재킷이 장착되어 있다. 충전탑 내부는 0.16 in × 0.16 in의 규격을 갖는 다공 충전물(protruded packing)로 채웠다. 탑의 상부에는 Peristaltic펌프(L/S Series, Master flex)에 의해 유량이 조절되는 흡수제가 유입되고 유입 유량은 2-15 mL min⁻¹의 범위를 갖는다. 탑 하부로는 15 vol% CO₂/N₂ 혼합기체가 유입된다. 혼합기체의 유량은 질량 흐름 제어기(mass flow controller, 5850E Brooks, USA)를 통해 조절되었고 3500 mL min⁻¹으로 일정하게 유지하였다. 충전탑을 통과한 흡수제는 항온조에 있는 흡수제 공급용기로 이송되어 다시 탑 상단을 통해 충전탑으로 유입된다. 흡수 조업에서 충전탑의 온도는 40 °C를 유지하였다. 충전탑을 통해 유출되는 기체 흐름에서의 CO₂농도는 충전탑 상단에 연결된 CO₂ 분석기(infrared gas analyzer, ZRJ-6, Fuji Electric Co. Ltd., Japan)를 통해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 상분리 특성

Figure 2에서는 흡수제 내 NMP 조성에 따른 상층과 하층에서의 CO₂로딩 변화를 보여주고 있다. DETA + NMP + 물로 구성된 흡수제에서 상분리는 흡수제 내 NMP 조성이 약 30 wt% 근처부터 발생한다. 흡수제 내 NMP조성이 증가할수록 상층과 하층에서의 CO₂로딩의 차이가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 하층에서의 CO₂로딩이 200 ~ 250 gCO₂/Lsolvent의 값을 가지는데 이 값은 30 wt% MEA수용액 흡수제의 CO₂로딩인 약 100 gCO₂/Lsolvent의 2 ~ 2.5배에 달한다[8].

DETA가 2개의 1차 아민기와 1개의 아민기를 갖고 있기 때문에 DETA와 CO₂간의 반응을 통해 생성되는 카바메이트(carbamate)는 CO₂와 DETA의 반응비가 1:1인 카바메이트 외에도 반응비가 2:1인 디카바메이트(dicarbamate)도 존재할 수 있다. 흡수제 내 NMP조성이 증가하면 DETA-카바메이트 종의 NMP수용액에 대한 용해도가 감소하게 되어 카바메이트는 하층으로 이동하고 미반응 DETA를 포함한 흡수제는 상층으로 이동하게 된다.

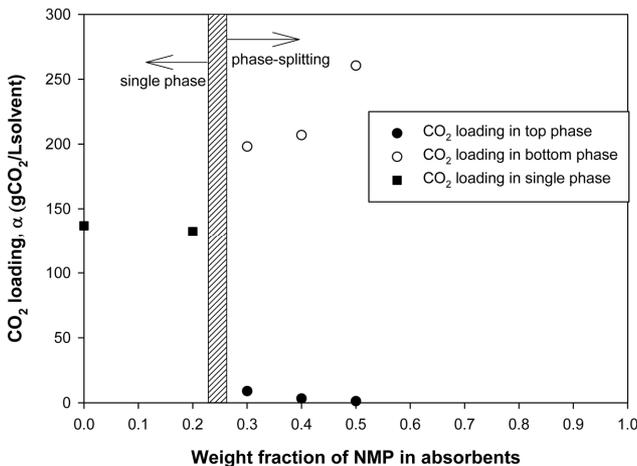


Figure 2. Effect of NMP composition in 2 M DETA+ NMP + water absorbents on CO₂ loading in each phase at 40 °C.

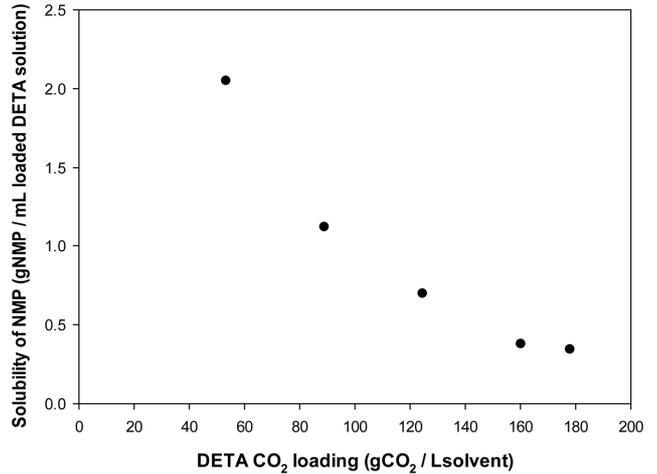


Figure 3. Solubility of NMP in CO₂-loaded DETA solutions at 40 °C.

위와 같은 DETA-카바메이트의 NMP에 대한 용해도 차이를 확인하기 위해 CO₂가 로딩된 DETA 수용액에 대한 NMP의 용해도를 측정하였고 그 결과가 Figure 3에 제시되어 있다. Figure 3에서 보듯이 CO₂가 로딩된 DETA 수용액에 대한 NMP의 용해도는 CO₂로딩이 증가할수록 낮아짐을 알 수 있다. 이는 DETA-카바메이트가 상층에는 용해되기 어렵고 하층에 더 잘 용해됨을 뜻한다. NMP의 약한 이온화를 고려할 때 CO₂와 반응한 DETA의 이온종 즉, DETA-카바메이트의 상층에 대한 용해도가 제한받음에 따라 흡수제의 상이 분리된다고 할 수 있다. 상분리에 따른 상층과 하층의 부피비는 다음과 같은 상부 피비(phase volume ratio, PVR)를 이용하여 나타낼 수 있다.

$$PVR = \frac{V_{top}}{V_{bottom}} \quad (1)$$

여기서, V_{top} 과 V_{bottom} 은 각각 CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 상분리 이후의 상층과 하층의 부피(mL)이다.

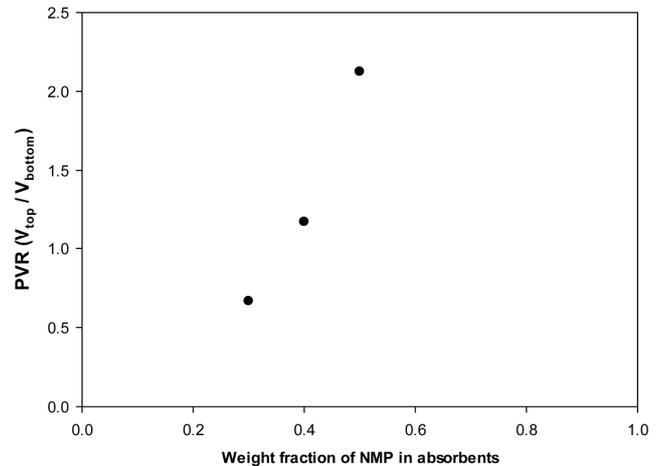


Figure 4. Phase volume ratios with NMP composition in 2 M DETA + NMP + water absorbents at 40 °C.

Figure 4에서 보듯이 PVR은 흡수제 내 NMP의 무게 분율에 따라 증가한다. PVR이 증가한다는 것은 CO₂-rich 상인 하층의 부피가 줄어드는 것을 뜻한다. 상분리를 통해 하층의 부피가 줄어드는 것은 단일상을 갖는 흡수제에서 아민의 농도를 높인 것과 동일한 효과를 가진다. 또한 이는 재생공정으로 이송되는 CO₂-rich 상의 유량 감소를 통해 재생열 감소를 달성할 수 있게 한다. DETA + NMP + 물로 구성된 흡수제의 충전탑 조업 적합성을 살펴보기 위해 NMP조성에 따른 각 층에서의 점도를 측정하였다. 일반적으로 저수계 흡수제는 CO₂가 흡수됨에 따라 점도가 급격히 증가하여 흡수탑에서의 조업을 어렵게 하는 단점을 갖고 있다[9]. 그러나 NMP를 40 wt% 이하로 혼합한 DETA + NMP + 물 흡수제는 다른 저수계 흡수제에 비해 CO₂흡수에 따른 점도가 비교적 낮음을 알 수 있다.

3.2. 충전탑에서의 CO₂ 흡수 조업

Figure 6과 7에서는 충전탑에서의 흡수조업에서 흡수시간에 따른 흡수제의 CO₂로딩 변화와 흡수 속도 변화를 보여주고 있다. 앞의 기포탑 실험과 로딩값에 차이가 나는 것은 충전

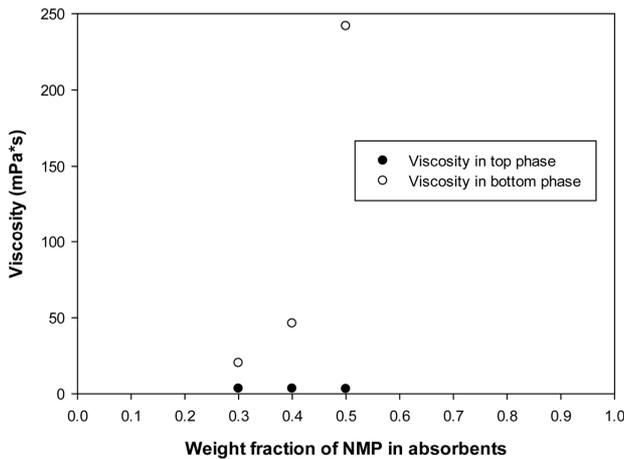


Figure 5. Viscosity of each phase with NMP composition in 2 M DETA + NMP + water absorbents at 40 °C.

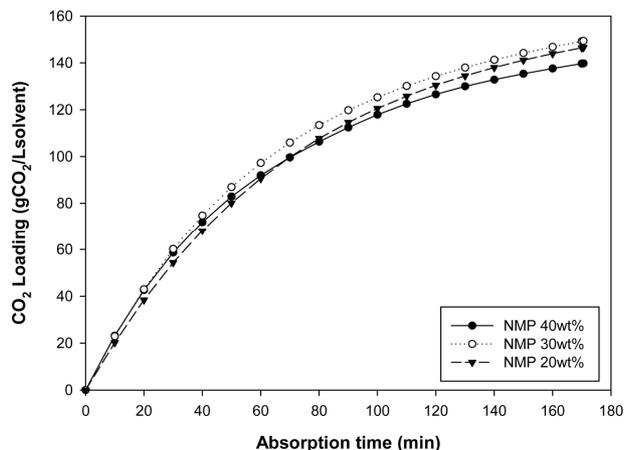


Figure 6. Effect of NMP composition in 2 M DETA + NMP + water absorbents on CO₂ loading at 40 °C.

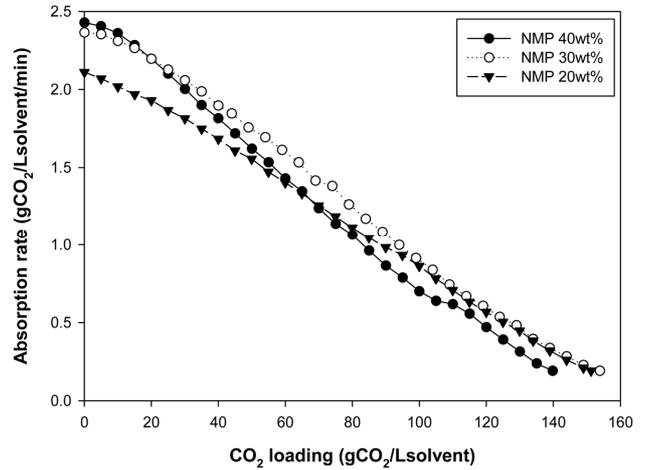


Figure 7. Effect of NMP composition in 2 M DETA + NMP + water absorbents on CO₂ absorption rate at 40 °C.

탑을 통해 배출되는 흡수처리된 기체 흐름에서의 CO₂농도를 기준으로 CO₂로딩을 계산했기 때문이다. 배출되는 기체를 기준으로 측정된 CO₂로딩은 약 140 ~ 160 gCO₂/Lsolvent의 값을 가진다. 낮은 CO₂ 로딩에서 흡수 속도는 NMP 조성에 따라 증가하였다. 그러나 NMP가 40 wt% 포함된 흡수제의 흡수 속도는 흡수 초기에는 가장 빠르나 일정 CO₂ 로딩을 넘어서면 40 wt%보다 더 낮은 NMP조성을 갖는 흡수제의 흡수속도보다 낮아지게 된다. 이는 NMP가 증가할수록 흡수제의 점도가 증가한다는 Figure 5의 결과를 볼 때 점도 증가로 인한 액체 경막에서의 물질전달 저항에 따른 것으로 해석할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소 포집에 따른 재생에너지 저감을 위해 물리흡수제가 도입된 저수계 상분리 흡수제인 DETA + NMP + 물 흡수제에 대한 상분리 특성 및 흡수능을 고찰하였다. 2 M DETA + NMP + 물에서 NMP가 30 wt% 이상이 되면 흡수제가 CO₂를 흡수함에 따라 단일상이었던 흡수제가 CO₂-lean 상과 CO₂-rich 상으로 분리되었다. 이 때 흡수된 CO₂가 농축된 하층에서의 CO₂로딩은 200 ~ 250 gCO₂/Lsolvent의 값을 가진다. 그러나 흡수제에서 NMP의 농도가 40 wt% 이상이 되면 CO₂가 농축된 하층의 점도가 급격히 증가하게 되고 이는 흡수탑에서의 조업을 어렵게 한다. 기존 30 wt% MEA 흡수제에 비해 CO₂로딩이 2배 증가하였고, 상분리에 따른 탈기탑으로 유입되는 흡수제 유량 감소를 고려하면 공정열을 약 50% 정도로 줄일 수 있을 것을 판단된다. 본 연구에서 개발된 DETA + NMP + 물 흡수제를 이용한 연속 순환식 흡수조업을 통해 보다 정확한 재생에너지 측정이 진행 중에 있다.

감사

본 논문은 2017년 한국교통대학교(핵심연구)와 한국에너지기술연구원(B7-2431)의 지원을 받아 수행하였음.

References

1. National Energy Technology Laboratory, "Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants," Final Report (2010).
2. Lee, J., Hong, Y. K., and You, J. K., "Phase Separation Characteristics in Biphasic Solvents Based on Mutually Miscible Amines for Energy Efficient CO₂ Capture," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(6), 1840-1845 (2017).
3. Kim, Y. M., Kim, D. S., and Cho, J., "A Study on the Regeneration Energy Reduction through the Process Improvement of the Carbon Dioxide Capture Process," *Clean Technol.*, **18**(2), 221-225 (2012).
4. Aleixo, M., Prigent, M., Gibert, A., Porcheron, F., Mokbel, I., Jose, J., and Jacquin, M., "Physical and Chemical Properties of DMXTM Solvents," *Energy Procedia*, **4**, 148-155 (2011).
5. Bruder, P., and Svendsen, H. F., "Capacity and Kinetics of Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture," *Energy Procedia*, **23**, 45-54 (2012).
6. Ye, Q., Wang, X., and Lu, Y., "Screening and Evaluation of Novel Biphasic Solvents for Energy-Efficient Post-Combustion CO₂ Capture," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **39**, 205-214 (2015).
7. Fu, K., Chen, G., Sema, T., Zhang, X., Liang, Z., Idem, R., and Tontiwachwuthikul, P., "Experimental Study on Mass Transfer and Prediction Using Artificial Neural Network for CO₂ Absorption into Aqueous DETA," *Chem. Eng. Sci.*, **100**, 195-202 (2013).
8. Aronu, U. E., Gondal, S., Hessen, E. T., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K. A., and Svendsen, H. F., "Solubility of CO₂ in 15, 30, 45, 60 mass% MEA from 40 to 120 °C and Model Representation Using the Extended UNIQUAC Framework," *Chem. Eng. Sci.*, **66**(24), 6393-6406 (2011).
9. International Energy Agency, "International Network for CO₂ Capture: Report on 12th Meeting," Regina, Canada (Sep. 2009).