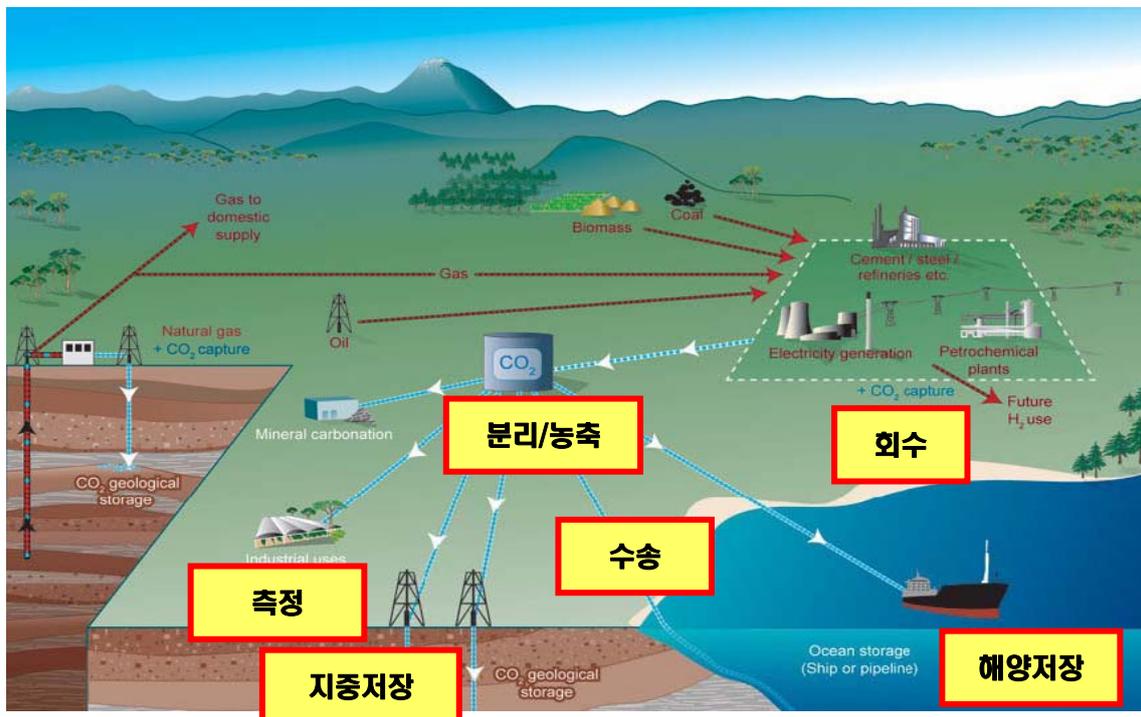


2-1. 이산화탄소 회수기술 - 흡수법 (흡수제)

석탄화력발전소와 같은 대규모 고정원에서 발생하는 이산화탄소의 처리는 다음 [그림 1]과 같이 배출된 이산화탄소의 회수, 분리, 농축, 수송, 저장의 단계를 거친다. 이러한 일련의 과정에 소요되는 비용은 1톤의 이산화탄소당 \$6 ~ 196으로 나타나고 있다. 이 중 이산화탄소의 회수에 소요되는 비용은 약 70% 이상으로 예측되고 있다. 현재 상용화되어 있는 공정은 아민류를 흡수제로 이용한 습식공정이다. 이러한 아민공정은 높은 이산화탄소 회수 효율을 보이고 있으나 많은 운영비가 소요되는 단점이 있다. 따라서 효율적이고 cost-effective한 이산화탄소 회수기술을 개발하는 것이 당면과제로 떠오르고 있다. 이를 IPCC의 CCS에 관한 special report (IPCC, 2005)는 이를 다음과 같이 표현하고 있다.

Commercial Processes exist, but may be too expensive for this application. New or improved processes that meet cost requirements are only at an R&D stage

이에 따라 많은 새로운 공정이 개발되고 있으나 새로운 개념의 이산화탄소 회수 공정은 차후에 기술하고자 하며 본 장에서는 아민 용액을 이용한 흡수공정을 중심으로 소개하고자 한다.



[그림 1] 이산화탄소 회수 및 저장 개략도.

흡수 공정은 화학공업의 성장기부터 존재하고 있는 기술로 많은 엔지니어링 자료가 축적되어 있는 상태이다. 이산화탄소 흡수공정은 이러한 기존 흡수공정의 대

상물이 이산화탄소로 대체된 것이다. 따라서 흡수공정 개발에 중요한 요소인 흡수제 개발, 공정최적화 및 설계기술의 3대 분야 중 흡수제 개발이 가장 중요한 요소로 나타난다. 본고에서는 흡수제중 현재 가장 많은 연구가 진행되어 있고 상용화되어 있는 아민계 흡수제에 중점을 두어 설명하고자 한다.

■ 물리화학적 특성

알카놀 아민은 적어도 1개 또는 그 이상의 수산기(-OH)와 아민(NH₂)기를 가지고 있으며 일반적으로 수산기는 증기압을 감소시켜 수용성을 증가시키는 반면, 아민기는 흡수제의 염기도를 높임으로써 산성 가스를 흡수 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 알카놀아민은 아민기와 결합된 수산(OH, 알콜기)기를 포함한 탄소의 수에 따라 제 1급, 제 2급 및 제 3급 알카놀 아민으로 분류되며, 이와 같은 알카놀 아민을 이용한 이산화탄소 흡수공정은 수용액이 이산화탄소와 직접 반응하거나 산-염기 중화반응에 의하여 비휘발성 이온성분을 생성하는 화학반응에 의하여 수용액에서 산성인 이산화탄소와 결합하게 된다. 현재까지 연구된 아민의 일반적인 특성은 [표 1]과 같다.

[표 1] 흡수제의 특성비교

Absorbents	MEA	DEA	TEA	MDEA	AMP
Characteristics					
Mole weight	61.09	105.14	149.19	119.17	89.14
Specific gravity	1.0179	1.0919	1.1258	1.0418	0.934
Boiling point(°C) at 760mmHg	171	Decomp.	360	247.2	165
Melting Point (°C)	10.5	28.0	21.2	-21.0	31
Vapor pressure (mmHg at 20°C)	0.36	0.01	0.01	0.01	
Solubility in water (weight % at 20°C)	100	96.4	100	100	Miscible in water
Absorption capacity	●	○	×	△	●
Reaction rate (m ³ /kmol · s, 25°C)	● 7600	○ 1480	×	△ 3.5	○ 1048
Heat Regeneration (Btu/lb CO ₂)	825	658	425	475	< MEA
Degradation	×	×	○	○	△

(●:매우양호, ○:양호, △:보통, ×:불량)

● MEA (Mono-ethanol-amine)

Mono-ethanol-amine(MEA)는 이산화탄소의 분리, 회수의 목적에 가장먼저 사용된 알카놀아민 중 하나로 1990년대에는 이산화탄소 흡수제 시장의 40%를 점유하고 있

었으나 입체장애아민의 등장으로 점유율은 상당량 감소한 상태이다. MEA 수용액은 석유화학공정에서 배가스나 합성가스에 포함된 황화수소와 이산화탄소를 제거하는 공정에 널리 사용되어 왔으며, 근래에는 천연가스 생산시 천연가스와 동시에 배출되는 이산화탄소를 고효율로 분리하기 위한 공정으로 전환되고 있다.

MEA는 낮은 농도의 황화수소, 이산화탄소 처리 공정과 COS를 처리하는 공정에서는 아직도 가장 적합한 흡수제로 알려져 있는데, 이는 MEA와 이산화탄소 또는 황화수소와의 반응성이 우수하여 실제로 황화수소나 이산화탄소의 분압이 낮은 경우와 정제 후 산성가스의 농도 허용치가 매우 작은 경우(이산화탄소 배출농도가 50ppm이하) MEA가 흡수제로 사용되고 있다.

MEA는 분자량이 작기 때문에 동일 무게 기준으로 비교하였을 때, 상대적으로 높은 몰농도를 가지게 되므로 몰 농도비의 화학반응에 기인하는 이산화탄소의 흡수에 유리하고 흡수탑의 크기가 작다는 장점이 있으나, 부식성, 재생에 필요한 에너지 요구량 및 비가역 부반응에 의한 용액 손실이 크다는 단점이 있어 이를 개선하려는 연구가 많이 진행된 바 있다.

MEA와 이산화탄소의 반응은 MEA 2몰당 1몰의 이산화탄소와 반응하여, 최대 부하는 0.5 mol CO₂/mol MEA로 제한된다. 그러나 카바메이트의 일부가 가수분해하여 탄산염이나 탄산수소염과 유리아민을 생성하게 되어, 최대부하가 0.5 mol CO₂/mol MEA를 넘을 수도 있으나, 실제 장치에서는 부식의 제한이 있어 높은 부하는 사용하기 어려워 보통 0.25~0.45 mol CO₂/mol MEA이 일반적이다.

이산화탄소를 흡수한 MEA수용액은 가열에 의하여 용이하게 MEA와 이산화탄소로 재생하는 것이 가능하다. 통상적인 공정은 MEA 수용액을 충전탑이나 단탑을 사용하여 수증기로 재생한다. MEA의 경우, 증기압이 비교적 높기 때문에 저압 공정에서 증발에 의한 MEA의 손실 문제가 제기되지만, 이 문제는 MEA가 물에 대한 용해도가 높다는 점을 이용하여 정제된 가스를 물로 세정하여 정제 가스에 포함되어 증발되는 MEA를 회수할 수 있다.

● DEA (Di-ethanol-amine)

DEA 수용액은 황화수소와 이산화탄소 이외에 적당량의 COS와 CS₂를 함유하고 있는 정유공정의 배가스를 처리하는데 사용되어 왔다. DEA는 MEA에 비하여 COS나 CS₂와의 반응성이 작으며, 열화 생성물의 생성과 부식성이 MEA와 비교하였을 때 양호한 편이다.

따라서 DEA와 같은 제 2급 알카놀아민은 COS나 CS₂를 함유하는 산성가스를 다루는데 있어 유리하다. DEA는 증기압이 낮기 때문에 증발 손실을 무시할 수 있어 저압 공정에도 적용할 수 있다. DEA 역시 화학 양론적 최대부하가 0.5몰/몰로 제한되지만 DEA의 카바메이트는 MEA의 경우보다 가수분해가 쉽기 때문에, 탄산염, 탄산수소염의 생성율이 높다. 그리고 MEA와 비교하면 부식성이 적어 용매 부하를

0.5~0.85몰/몰로 사용할 수 있다.

DEA공정의 단점으로는 산성가스를 함유한 용액을 재생하기 위하여 진공증류를 해야한다는 것이다. DEA를 사용한 천연가스의 정제는 Bertheim에 의해 처음 제안되어, 여러 연구자들의 연구 결과가 발표되었으며, 캐나다의 특허 No. 651,379는 SNPA-DEA공정으로 널리 알려져 있다.

SNPA에서는 25~30wt%의 비교적 높은 농도의 DEA 수용액을 사용하여 1.0 ~ 1.03의 부하로 산성가스를 흡수할 수 있으므로, 원료로 주입되는 산성가스의 분압이 상당히 높은 공정에 사용 가능한 것으로 알려지고 있으며, 흡수탑으로 환류되는 재생용액의 탈거가 충분히 진행되고 조업 압력이 충분히 높은 경우, 충분한 양의 세정된 가스를 생성할 수 있다. CO₂나 CS₂ 와 같은 불순물을 함유하는 경우에도, 이와 같은 성분과의 반응성이 낮으므로 용액의 흡수능에는 거의 영향을 미치지 않으며, 일반적인 조업조건에서 생성될 수 있는 열화 또는 변성 생성물은 활성탄을 이용한 여과법으로 손쉽게 제거할 수 있다.

● TEA (Tri-ethanol-amine)와 MDEA(Methyl di-ethanol-amine)

제3급 알카놀 아민인 TEA와 MDEA는 황화수소와 빠른 반응을 가지며 이산화탄소와는 비교적 느리게 반응한다. 따라서 이들 제 3급 알카놀 아민은 이산화탄소와 황화수소, 두 성분 모두를 함유하고 있는 가스 흐름에서 황화수소를 선택적으로 분리하는 공정에 흔히 사용되어 왔다. 특히, 이산화탄소에 대한 황화수소의 비가 매우 높은 경우의 선택적 흡수는 비탄화수소계 가스의 정제나 석탄 가스화 공정의 생성가스 정제와 같은 공정에서 특히 관심을 갖고 있다.

그러나 이들 제 3급 알카놀 아민은 증기압이 낮아 증발에 의한 용매의 손실이 거의 없을 뿐 아니라, 열적, 화학적 변성이 강하고 부식성이 없으며, 부반응 생성물이 없어 리클레이머는 필요하지 않다. 용매의 부하는 0.7~0.9 정도로 사용되고 있으며, 이산화탄소와의 직접 반응하지 않기 때문에, 단순히 압력을 감소시키는 방법에 의해서도 탈거가 가능하며, 가열에 의한 탈거시에도 에너지 요구량이 MEA나 DEA에 비하여 대단히 작다는 장점의 가미로, 흡수식 분리법의 단점으로 지적되고 있는 경제성 문제를 해결하는데 보다 유리하다.

이와 같은 장점에도 불구하고, 이산화탄소와의 반응속도가 매우 느리기 때문에 많은 양의 이산화탄소를 흡수하기 위해서는 높은 이산화탄소의 분압과 다량의 흡수제를 순화하여야 하기 때문에 MEA나 DEA를 사용하는 경우에 비하여 높은 충전높이와 큰 충전탑의 직경을 필요로 하게 된다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 이산화탄소 흡수 속도를 향상시키기 위한 반응 활성화제를 첨가하는 연구가 수행되고 있다.

● AMP (2-Amino 2-methyl 1-propanol)

AMP는 입체장애아민(sterically hindered amine)의 대표적인 것으로 CO₂ 흡수공정의 흡수용량과 속도론적으로 큰 장점을 가진 것으로 알려져 있다. Sterically hindered amine 수용액은 치환되지 않은 기존의 아민수용액에 비해 CO₂의 탈거 정도가 훨씬 우수한 특성을 타나 내므로 CO₂의 농도가 보다 낮은 아민수용액으로 재생되고, CO₂ 흡수에 재사용 될 경우 보다 우수한 CO₂ 흡수를 나타낸다. AMP는 MEA의 α -methylated 유도체로서 CO₂와의 흡수반응에 의해 형성된 carbamate는 거의 전량이 bicarbonate로 가수분해되어 아민수용액에서는 관찰되지 않는다.

앞서 언급된 전형적인 sterically hindered amine중에서 CO₂ 흡수공정에 가장 적합할 것으로 예상되는 것은 AMP로 현재 상용화 된 공정에서 가장 널리 사용되고 있는 1급 아민인 MEA와 가장 유사한 입체적인 형태를 가지고 있으며, AMP의 CO₂ 흡수능력은 AMP 1mol이 CO₂ 1mol을 흡수하여 1급 아민인 MEA평형부하(loading ratio)의 2배에 달하는 1.0에 해당하는 것으로 알려지고 있다.

AMP의 이러한 높은 CO₂ 흡수능으로 인해 가장 널리 사용되고 있는 아민계 흡수제인 MEA를 대체할 수 있는 가장 유력한 흡수제로 인식되고 있으며, 특히 기존의 MEA에 비하여 재생열이 매우 낮다는 연구결과에 의하여 근래에 기후변화협약에 대응한 이산화탄소 분리용 흡수제로 각광을 받고 있다.

그러나 흡수속도가 MEA에 비하여 느린 관계로 흡수속도를 개선하기 위한 방안으로 sterically hindered amine에 첨가제나 촉매를 혼합하는 방안과 입체장애아민의 기능을 개선하기 위한 functional group에 의한 아민의 변성도 연구되고 있다.