

## 이산화탄소 흡수제 Sodium Glycinate 수용액의 재생에너지 추정

송호준, 이승문, 박진원\*, 엄희문<sup>1</sup>, 장경룡<sup>1</sup>, 심재구<sup>1</sup>, 김준한<sup>1</sup>  
연세대학교 화학공학과, <sup>1</sup>한국전력연구원  
(jwpark@yonsei.ac.kr\*)

### Estimation of Regeneration Energy of Aqueous Solutions of Sodium Glycinate for CO<sub>2</sub> removal

Ho-Jun Song, Seungmoon Lee, Jin-Won Park\*,  
Hee-Moon Eom<sup>1</sup>, Kyung-Ryong Jang<sup>1</sup>, Jae-Goo Shim<sup>1</sup>, Jun-Han Kim<sup>1</sup>  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University  
<sup>1</sup>Korea Electric Power Research Institute  
(jwpark@yonsei.ac.kr\*)

#### 서론

지난 2월 공개된 2007년 기후변화 정부 간 위원회(IPCC)의 보고서에 따르면 이산화탄소가 현재와 같은 추세로 배출된다면 2100년에는 1990년에 비해 기온이 1.4 ~ 5.8 °C 상승할 것으로 예상된다. 미국과 유럽선진국, 일본은 기후변화협약에 대응할 수 있도록 대형발전인 발전소, 화학공장 등에 적용되는 화학흡수법 개발에 박차를 가하고 있으나 국내에서는 화학흡수제 특히 문제 등과 맞물려 이에 대한 연구가 더딘 실정이다. 이에 상용 흡수제인 monoethanolamine(MEA)를 대체할 수 있는 1차아민 계열의 sodium glycinate를 신 흡수제로 제안하고 연구하였다. Sodium Glycinate는 환경친화적이며 이산화탄소와 급격한 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다[1].

재생에너지는 흡수탑에서 이산화탄소로 포화된 흡수제 용액이 탈거탑으로 전달되어 재생될 때 소비되는 에너지이며 전체 이산화탄소 흡수공정에너지의 80%를 차지한다. 재생에너지는 이산화탄소와 흡수제 용액 간의 반응열, 탈거온도까지 흡수제를 가열하는데 소요되는 현열, 그리고 탈거탑 하단에서 이산화탄소의 탈거를 위한 증기를 발생시키기 위한 증발잠열의 합으로 정의된다[2]. 본 연구에서는 재생에너지를 구성하는 세 요소를 실험적으로 구하여 재생에너지를 계산하였으며 방법론의 검증을 위하여 MEA에 대한 Göttlicher의 결과와 비교하였다[3].

#### 본론

##### 반응열

반응열은 이산화탄소와 아민의 복합체를 깨뜨리기 위한 최소한의 에너지이며, 기액평형자료에 Gibbs-Helmholtz식을 적용하여 계산할 수 있다. 상용화된 MEA 흡수공정에 기준하여 흡수제를 30 wt%로 조제하여 기액평형실험을 행하였다. 실험은 40, 60, 80, 100, 120 °C의 온도조건에서 이뤄졌으며 하나의 CO<sub>2</sub> 실린더와 하나의 반응기로 장치를 구성하고 빠르게 평형에 도달하도록 자석식 교반기를 사용하였다. 평형에 이른 흡수제의 분석은 비리얼식으로, 기상은 가스크로마토그래피(HP 5890A)로 분석하였다. 정확한 계산을 위해 sodium glycinate 수용액의 증기압을 측정하여 기상의 전압에서 감하였다. 흡수탑 하단을 빠져나가는 흡수액의 CO<sub>2</sub> loading( $\alpha$ )은 0.4로 가정하였다[3].

##### 현열

흡수탑에서 이산화탄소로 포화된 흡수제는 열교환기를 거쳐 예열되고 탈거탑 하단에서 약 120 °C로 가열된다. 흡수액 가열에 소모되는 현열은 비열을 측정함으로써 계산할 수

있으며 이산화탄소 1 kg을 제거하기 위한 열량을 기준으로 비교하였다. 시차주사열량계(Q100, TA Instruments)를 이용해 비열을 측정하였으며 사파이어( $Al_2O_3$ )로 열량계를 보정하였다. 빈컵을 기준으로 표준 곡선을 그렸으며 사파이어의 비열을 기준으로 각 시료의 비열을 구할 수 있었다[4]. 30 ~ 80 °C 구간에서 비열을 구하였으며 용액의 비열은 절대온도에 선형적으로 증가하므로 이상의 온도 구간에서는 외삽하여 현열을 계산하였다.

### 증발잠열

앞서 측정한 흡수제 수용액의 온도에 따른 증기압 자료를 Clausius-Clapeyron식에 적용하여 증발잠열을 계산하였다. 1 kg의 이산화탄소를 탈거하기 위해 0.03 kg의 증기를 발생시키는 것을 목표로 계산하였다.

### 결과 및 토론

Fig.1.에서 볼 수 있듯 30 wt%의 sodium glycinate 수용액은 같은 농도의 MEA 수용액보다 모든 온도 조건에서 더 나은  $CO_2$  용해도를 나타내었다. 흡수온도인 40 °C에서 좋은 흡수를 나타내는 것은 긍정적인 결과이나 탈거온도인 120 °C에서도 여전히  $CO_2$ 를 잘 흡수하는 것은 흡수제 재생의 측면에서는 부정적인 결과이다.

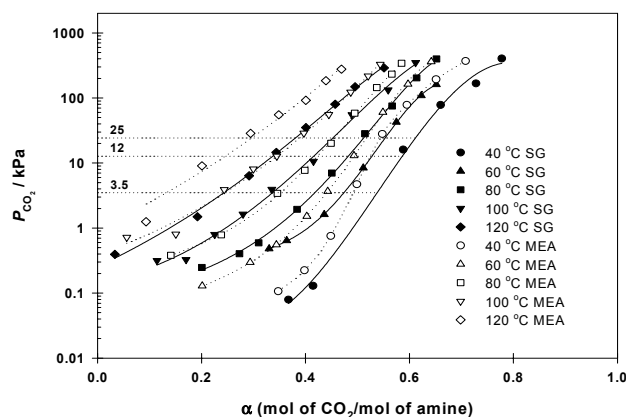


Fig.1. Solubilities of carbon dioxide into 30 wt% sodium glycinate and MEA solution

시차주사열량계 사용 전에 시료의 분해여부를 확인하기 위해 열중량분석기(TGA) 분석을 행한 결과 Fig. 2에서와 같은 35 °C에서의 급격한 분해로 인한 질량감소가 발견되었다. 그러므로 시차주사열량계 분석은 35 °C 미만에서 실험을 진행하여 외삽하였다.

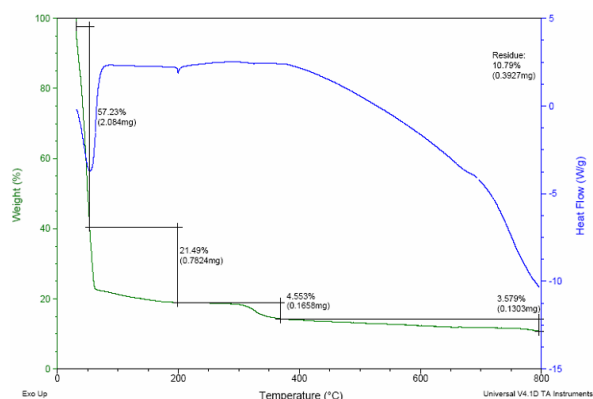


Fig.2. Decomposition of sodium glycinate solution

Fig.3.에 시차주사열량계로 측정된 30 wt% sodium glycinate 수용액의 비열을 순수한 물과 같은 농도의 MEA 수용액의 비열과 함께 나타내었다[5-6]. 30 wt% MEA 수용액의 비열은 Chiu의 결과에 Redlich-Kister식을 적용하여 계산하였다.

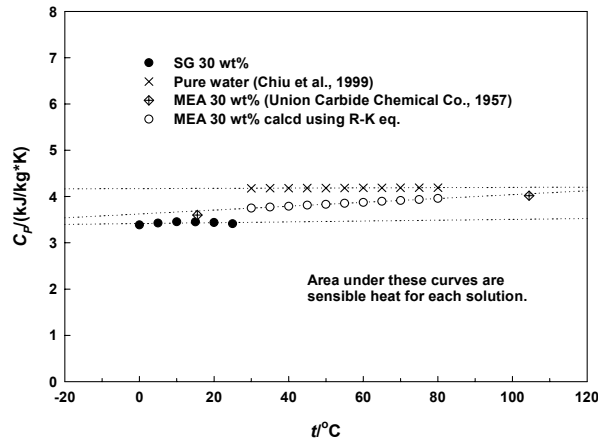


Fig.3. Heat capacities of 30 wt% sodium glycinate and MEA solution

이상의 결과를 토대로 1 kg의 이산화탄소를 제거하는데 소모되는 흡수제 재생에너지의 세 구성요소인 반응열, 현열, 증발잠열을 계산하여 Table 1에 요약하였다. Sodium glycinate 수용액의 비열이 MEA 수용액의 비열보다 작고 같은 온도차를 승온시켜도 sodium glycinate의 분자량(97.05)이 MEA의 분자량(61.09)보다 커서 1 kg의 CO<sub>2</sub> 제거를 기준으로하면 현열이 역전된다. 마찬가지로 1 kg의 수용액 상태는 sodium glycinate가 MEA보다 증발잠열이 낮으나, 1 kg의 CO<sub>2</sub>로 기준하면 증발잠열량의 크기는 반대가 된다. 흡수제 재생에 소모되는 에너지는 sodium glycinate가 MEA보다 약 1000 kJ/kg CO<sub>2</sub> 높다. MEA를 기준으로 본 연구의 실험결과와 Göttlicher의 결과를 비교할 때 모든 항이 10% 미만의 범위에서 잘 일치하므로 본 연구 방법론이 합리적임을 알 수 있다.

Table 1. Regeneration energy of 30 wt% sodium glycinate and MEA solution

Absorbent	MEA (Göttlicher)	MEA (This work)	SG (This work)
Absorbent concentration (in wt%)	30	30	30
Reaction enthalpy (kJ/kg of CO <sub>2</sub> )	1636	1795	1568
Sensible heat (kJ/kg of CO <sub>2</sub> )	2191	2325	3220
Heat of vaporization (kJ/kg of CO <sub>2</sub> )	676	629	955
Total energy expended on regeneration (kJ/kg of CO <sub>2</sub> )	4503	4749	5743

## 결론

이산화탄소의 화학흡수공정의 경제성에 있어 가장 중요한 인자인 흡수제 재생에너지를 번잡하고 오랜 시간이 요구되는 Sakwattanapong[7]과 같은 실험이 아닌 이론에 근거한 간단한 방법론을 제안하여 실험, 계산하였다. 본 방법론으로 비교적 짧은 시간과 적은 비용으로 이산화탄소 흡수제의 경제성을 평가할 수 있을 것으로 사료된다. Sodium glycinate

수용액은 같은 농도의 MEA 수용액에 비해 반응열은 낮으나 높은 분자량에 따라 현열 및 증발잠열이 높아 약 1000 kJ/kg CO<sub>2</sub>의 높은 재생에너지가 필요하다. 그럼에도 sodium glycinate는 환경친화적이며 폐기가 용이하고 반응속도가 빠르며 이산화탄소의 화학흡수제로 특허분쟁 소지가 없으므로 여전히 주목할 만하다. Sodium glycinate는 40 °C에서의 높은 흡수능에 비해 120 °C에서의 탈거성능이 낮으므로 piperazine, N-methyldiethanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol과 같은 아민과의 혼합을 통한 탈거성능 개선의 연구가 필요하다.

#### 참고문헌

1. H.-J. Song, S. Lee, S. Maken, J.-J. Park, J.-W. Park, "Solubilities of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium glycinate", Fluid Phase Equilib. **246**, 1-5(2006)
2. A. Chakma, "CO<sub>2</sub> capture processes - opportunities for improved energy efficiencies", Energy Convers. Mgmt. **38**, S51-S56(1997)
3. G. Göttlicher, "The energetics of carbon dioxide capture in power plants", U.S. Department of Energy (2004)
4. D.A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein, "Enthalpy and heat-capacity standard reference material : synthetic sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from 10 to 2250 K" J. Res. Nat. Bur. Stds. **87**, 159-163 (1982)
5. A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, "Gas Purification" Gulf Publishing Company (1985)
6. L.-F. Chiu, M.-H. Li, "Heat capacity of alkanolamine aqueous solutions" J. Chem. Eng. Data **44**, 1396-1401 (1999)
7. R. Sakwattanapong, A. Aroonwilas, A. Veawab, "Behavior of reboiler heat duty for CO<sub>2</sub> capture plants using regenerable single and blended alkanolamines" **44**, 4465-4473 (2005)