

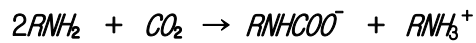
2-2. 이산화탄소 회수기술 - 흡수법 (공정 특성)

본 절에서는 이산화탄소와 아민용액의 반응메카니즘과 아민용액의 부식 및 열화 특성에 대하여 소개하고자 한다.

▣ 반응 메커니즘

● 제 1급, 제 2급 알카놀아민

제 1,2급 알카놀아민의 경우, 산-염기 중화반응과 더불어 이산화탄소와의 직접 반응에 의한 카바메이트 생성 반응도 일어난다. 제 1,2급 알카놀아민의 이산화탄소 흡수반응을 표현하는 총괄 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



총괄 반응식에서 볼 수 있듯이, 제 1,2급 알카놀아민의 경우 알카놀아민 단위 몰 당 흡수된 이산화탄소의 몰비로 정의되는 평형 부하는 화학양론적 제한에 의하여 0.5를 넘지 못한다. 그러나, 이산화탄소의 압력이 증가하면 1급 또는 2급 알카놀아민도 평형부하가 0.5를 넘어서게 되는데, 이는 윗식과 같이 생성된 카바메이트가 가수분해되면서 유리아민을 생성하여 이산화탄소와 추가적으로 반응하기 때문이다.

Satori 등은 이러한 현상을 카바메이트의 안정도로 설명하였다. 그들은 아미노 그룹의 반응성을 살펴보기 위해 다음과 같이 정의되는 알카놀아민의 해리상수(K_a)와 아민 카바메이트 안정도(K_c)를 사용하였다.

$$K_a = \frac{[R_2NH][H]}{[R_2NH_2^+]}$$

$$K_c = \frac{[R_2NCOO^-]}{[R_2NH][HCO_3^-]}$$

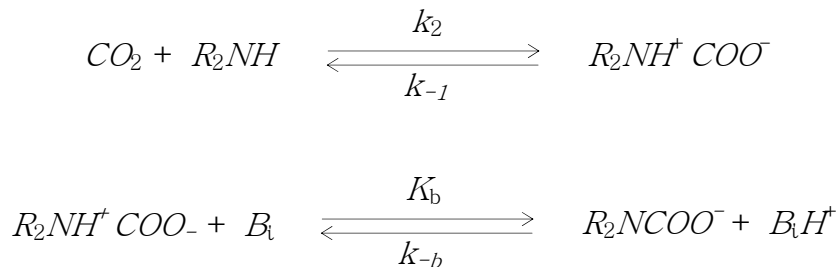
이들의 결과에 의하면, 알카놀 아민의 $pK_a(-\log K_a)$ 와 K_c 값은 다음의 [표 1]과 같으며, 3급 알카놀아민인 TEA와 MDEA는 카바메이트를 형성하지 않는다. 이들의 결과로부터 Versteeg는 (G.F. Versteeg and M.H. Oyevaar, Chem. Eng. Sci., 44, 1264, 1989) pK_a 와 반응속도상수와 상관관계를 실험적으로 검증한 결과, 선형의 관계를 나타내고 있음을 확인하였는데, 이로부터 흡수제의 흡수반응속도는 MEA, DEA, TEA, MDEA순인 것으로 예측하고 있다.

[표 1] 알카놀아민의 해리상수와 카바메이트 안정도

	$PK_a(25^\circ\text{C})$	$K_c(20^\circ\text{C})$	$K_c(25^\circ\text{C})$
MEA	9.5	40	28.6
DEA	8.9	6.3	4.2
TEA	7.8	0	0
MDEA	8.4	0	< 0.1(40°C)

이산화탄소와 알카놀아민 수용액간의 반응속도, 특히 DEA의 경우는 문헌에 발표한 여러연구자들 사이에서 상당한 이견을 보이고 있다. 이산화탄소와 DEA의 반응차수는 DEA농도에 대하여 1차, 2차 및 그 중간값을 갖는다고 발표되었으며, 속도 상수값도 반응차수의 불일치로 인하여, 많은 차이를 보이고 있다.

Caplow는 (M. Caplow, J. Am. Chem. Eng. Soc., 90, 6795, 1968) 국부적으로는 이온성을 띠지만, 분자 전체로 보아서는 전기적 중성인 쌍극성이온 중간생성물의 형성을 포함하는 카바메이트 형성에 대한 가상적인 메커니즘을 발표하였으며, Danckwerts는 (P.V. Danckwerts, Chem. Eng. Sci., 34, 443, 1979) 쌍극성 이온 메커니즘을 기본으로 하여 다음의 식과 같은 모델을 제시하였다.



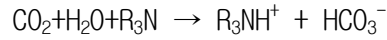
여기에서 B_i 는 두번째 반응에서 쌍극성 이온으로부터 H^+ 를 얻어낼 수 있는, 염기와 같은 작용을 하는 용액내의 모든 성분을 나타내며, 여기에는 알카놀아민, 수산이온, 물 등이 포함된다.

● 제 3급 알카놀아민

제 3급 알카놀아민의 경우, 이산화탄소가 아민 그룹과 직접 반응할 수 없다는 점에서 제 1, 2급 알카놀아민과는 다른 성질을 가지며 이로 인하여, 제 3급 알카놀아민과 이산화탄소의 반응 속도는 제 1, 2급 알카놀아민과의 반응속도에 비하여 작은 반응속도를 갖는다.

제 3급 알카놀아민인 TEA나 MDEA와 이산화탄소의 반응 메커니즘은 이산화탄소와 물의 직접 반응에 대한 MDEA의 염기 촉매반응으로 알려져 있으며, 총괄 반응은 다음

의 식과 같다.

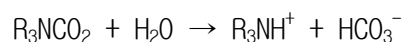
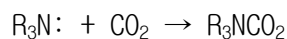


1980년대 초반까지만 해도 이산화탄소와 제 3급 알카놀 아민간의 반응 메커니즘에 대한 고찰은 TEA용액에만 한정되어 있었다. Donaldson과 Nguyen은 제 3급 알카놀 아민이 이산화탄소의 가수분해 반응에 염기촉매로 작용한다는 메커니즘을 제안하였으며, 이들은 액막(liquid membrane)법을 사용하여, 이산화탄소와 TEA간의 반응 속도에 대한 연구를 수행하였다. 이들의 결과에 의하면, 양자화 되지 않은 TEA는 이산화탄소가 가수분해에 의해 중탄산(bicarbonate)으로 변환하는데 있어 염기촉매와 같은 역할을 하는 것으로 나타났다.

MDEA와 이산화탄소의 반응 메커니즘에 관한 연구는 1981년 Barth등에(D. Baeth, C. Tondre, G. Lappai, and J.J. Delpuech, J. Phys. Chem., 85, 3660, 1981) 의해 처음 문헌에 발표되었는데, 이들 연구자들은 stopped-flow법을 사용하여 이산화탄소와 TEA 및 MDEA의 반응속도에 관한 연구를 수행하였다. 이 반응의 진행 속도는 pH의 변화에 따라 달라지는데, 염기촉매 효과는 오직 TEA에서만 발견할 수 있었으며, MDEA의 반응 속도는 이산화탄소의 가수분해에 의해 생성된 성분의 중화작용에 의존한다고 발표하였다.

Blauwhoff등은(P.M.M. Blauwhoff, G.F. Versteeg, and W.P. Swaaij, Chem. Eng. Sci., 38, 1411, 1983) 25°C에서 TEA와 MDEA를 포함하는 여러 가지 알카놀 아민과 이산화탄소의 반응에 대한 연구를 수행하였는데, 이들은 교반 반응기를 사용하여 이산화탄소와 압력강하를 측정하는 비정상 상태 흡수과정을 고찰하였다. 그들의 결과에 의하면 TEA뿐만 아니라 MDEA에서도 염기촉매 효과를 확실하게 볼 수 있었으며, 염기촉매 효과는 Donaldson과 Nguyen과 동일한 것으로 가정하였다.

이들은 촉매 효과를 설명하기 위하여, 이산화탄소와 알카놀 아민의 반응에 의한 중간 생성물이 가수분해하여 다시 알카놀 아민을 생성하는 메커니즘을 제안하였으며, Yu등은(W.C. Yu, G. Astarita and D.W. Savage, Chem. Eng. Sci., 40, 1585, 1985) 이중간 생성물을 3급 아민 중의 질소 원자와 이산화탄소의 약한 결합을 갖는 불안정한 쌍극성 이온으로 가정하고, 이러한 쌍극성 이온이 촉매작용의 경로를 제공한다고 해석하였다. 이러한 과정의 반응은 다음의 식과 같이 나타낼 수 있다.



이러한 반응 메커니즘은 물 분자에 의한 MDEA 분자의 회합이 제 3급 알카놀 아민

에 대하여 대단히 중요한 역할을 하고 있음을 의미하고 있으며, Versteeg와 van Seaij는 수용액 상태가 아닌 에탄올과 MDEA의 혼합용액에 대한 이산화탄소의 흡수 반응은 물리흡수 현상만이 나타난다고 발표하였다.

3급 아민과 입체장애아민은 CO₂와의 반응에서 carbamate형성과 가수분해가 동일하게 전체 반응에 영향을 미치게 된다. 이러한 현상은 형성된 carbamate의 불안정성에 기인하는데, 일반적인 아민과는 달리 amino-carbamate그룹을 바탕으로 한 회전이 입체적으로 부피가 큰 알킬 그룹의 구조상 회전에 제약을 받기 때문에 불안정한 carbamate구조를 이루어 가수분해가 쉽게 발생한다.

그러므로 carbamate의 가수분해로부터 free amine과 bicarbonate이온이 형성됨에 따라 1mol의 CO₂가 반응하기 위해서는 1mol의 sterically hindered amine이 필요하게 되어 평형부하가 1.00이 된다. Sterically hindered amine은 amino 그룹이 2급 또는 3급 탄소 원자에 결합된 amine을 말하는 것으로, 현재 많이 알려진 전형적인 입체장애아민으로는 AMP(2-amino 2-methyl 1-propanol), MDA(1,8-p-menthane-diamine), PE(2-piperidinyl-ethanol)등 이 있는데 MEA와 AMP의 분자구조는 앞에서 언급한 바와 같다.

앞에서 언급하였듯이 Sterically hindered amine의 대표적인 AMP의 분자구조는 일반적인 알카놀 아민과 매우 유사한 분자 구조를 가지고 있지만, 아미노기가 입체적으로 부피가 큰 알킬그룹에 연결되어 있다는 점이 일반적인 아민과의 차이점이다. 예를 들면, AMP는 1급 아민의 입체 장애형으로 amino그룹이 3급 탄소원자와 결합되어 있는 반면, MEA는 amino그룹이 aliphatic 탄소원자와 결합하고 있는 것이 특징이다.

분자구조의 특성상 sterically hindered amine의 bulky alkyl group은 흡수제의 흡수 및 탈거 성능에 매우 중요한 역할을 하게 되어, 아민기에 인접한 탄소 원자에 치환이 발생하면, carbamate의 안정성이 감소하여 가수분해가 개선된다. 이러한 아민수용액은 bicarbonate의 농도가 증가하고 그 결과 CO₂부하량이 증가하게 된다.

Carbamate의 불안정성은 α -치환에 의한 입체적 장애에 의해 발생한다고 발표되고 있다. α -카본에서의 이러한 치환은 π ME 및 π ME methyl group orbital과 질소 원자의 Loan pair사이의 상호작용을 유발하여 질소원자의 전하를 감소시킴으로서 질소원자를 약염기화시키고 질소와 수소의 결합을 약하게 만들어 이러한 결과는 아민수용액내의 강염기인 hydroxide에 의한 가수분해가 촉진된다.

앞에서 언급된 전형적인 sterically hindered amine중에서 가격 및 흡수특성으로 보아 CO₂ 흡수공정에 가장 적합할 것으로 예상되는 것임 AMP로 현재 상용화된 공정에서 가장 널리 사용되고 있는 1급 아민인 MEA와 가장 유사한 입체적인 형태를 가지고 있으며, AMP의 CO₂흡수 능력이 MEA보다 우수하기 때문에 MEA를 대체할 수 있는 가장 유력한 흡수제로 인식되고 있다.

그러나 흡수속도가 MEA에 비하여 느린 관계로 흡수속도를 개선하기 위한 방안으

로 Sterically hindered amine에 첨가제나 촉매를 혼합하는 방안도 연구되고 있다. 소량의 반응 촉진제를 첨가함으로써 상당한 정도의 흡수 및 탈거 속도의 증가를 얻을 수 있는데, 대표적인 경우로, Piperazine을 이용하는 연구가 수행된 바 있다.

▣ 알카놀 아민의 부식특성

금속에 전자가 부족하면 양으로 대전되어 전위가 높아지고, 잉여전자가 많이 있으면 전위가 낮아진다. 따라서 금속이 산화나 환원되지 않은 평형상태에 있으려면 적절한 전위를 유지해야 하며, 그 전위를 평형전위라고 한다. 금속이 부식되는 것은 수소이온이나 산소가 금속전자를 제거하여 금속의 전위가 그 평형전위보다 높아지기 때문이다. 알카놀 아민을 흡수제로 사용하는 이산화탄소 흡수분리공정에서 부식은 다음과 같이 원인으로 발생된다.

- Dissociation of protonated amine
- Carbonate reversion
- Hydrolysis of CO₂
- Dissociation of water
- Dissociation of bicarbonate ion
- Formation of ferrous hydroxide
- Formation of ferrous carbonate

여기서 이산화탄소 흡수분리 공정에서 부식에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 흡수제에 이산화탄소가 가수분해 되면서 발생하는 HCO₃⁻와 물(H₂O)이 되며, amine의 해리에 의한 부식의 영향은 크지 않는 것으로 보고되고 있다.

한편 연소 배가스내에 포함된 다른 산성가스(NO_x, SO₂)와 과잉산소(O₂)는 흡수제와 화학적인 반응으로의 열화물질을 생성하게 되어 그 열화물질에 의한 부식이 가장 중요한 부식의 원인이 되는데, [표 2]에 화학적인 반응과 전기화학적인 이유로 인한 부식의 발생 원인과 반응메커니즘을 나타냈다.

[표 2] 부식의 원인 및 반응 메커니즘

Type	Description	Reaction Mechanism
Chemical	- dissociation of protonated Amine	RR' NH ₂ + H ₂ O ↔ H ₃ O ⁺ + RR' NH RR' NCOO ⁻ + H ₂ O ↔ RR' NH + HCO ₃ ⁻
	- carbamate reversion	2H ₂ O + CO ₂ ↔ H ₃ O ⁺ + HCO ₃ ⁻
	- hydrolysis of carbon dioxide	2H ₂ O ↔ H ₃ O ⁺ + OH ⁻

	<ul style="list-style-type: none"> - dissociation of water - dissociation of bicarbonate ion - formation of ferrous hydroxide - formation of ferrous carbonate 	$H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$ $Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2$ $Fe^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow FeCO_3$
Electrochemical	<ul style="list-style-type: none"> - iron dissolution - reduction of hydronium ion - reduction of bicarbonate ion - reduction of undissociated water 	$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $2H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O + H_2 (g)$ $2HCO_3^- + 2e^- \leftrightarrow 2CO_3^{2-} + H_2 (g)$ $2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^- + H_2 (g)$

▣ 알카놀 아민의 열화특성

알카놀 아민공정에서 열화 개념은 아민과 이산화탄소와의 반응 외에 공급가스 중에 포함된 가스성분과 흡수제가 반응하여 열적으로 안정한 화합물을 형성, 흡수제가 재생되지 못하는 현상으로, 흡수제의 성능저하와 재료의 부식에 영향을 주고 있다.

일반적으로 알려진 바에 의하면, 이산화탄소와의 반응성이 양호한 흡수제의 열화 특성이 이산화탄소와의 반응성이 낮은 흡수제에 비하여 강하여 흡수제의 수명을 단축시키는 것으로 알려지고 있다. 알카놀 아민계 흡수제가 주로 석유화학공정에 적용되어 경험에 의하여 밝혀진 흡수제와 이산화탄소 또는 유기 황화합물 등과의 반응과 생성물은 다음의 [표 3]과 같다.

[표 3] Amine Degradation Products

Amine	+O ₂	carboxylic acids imidazolidone	Heat stable salts
MEA	+CO ₂	oxazolidone hydroxyethyl imidazolidone hydroxyethyl ethylenediamine	OZD HEI HEED
	+COS	diethanolurea	
DGA	+CO ₂	bis hydroxyethyl ethoxy urea	BHEEU
	+COS	bis hydroxyethyl ethoxy thiourea	
DEA	+CO ₂	hydroxyethyl oxazolidone	HEOD

	+COS	bis hydroxyethyl piperzine tris hydroxyethyl ethylenediamine monoethanolamine hydroxyethyl imidazolidone bis hydroxyethyl ethylenediamine	BHEP THEED MEA HEI BHEED
DIPA	+CO ₂	hydroxymethyl propyl oxazolidone	HMPO
MDEA		ethylene glycol hydroxymethyl piperzine diethanolamine triethanolamine bis hydroxyethyl piperzine	EG HMP DEA TEA BHEP

연소 배가스와 같은 공급가스에 포함된 산성가스(SO₂, NO_x)와 과잉산소(O₂)는 위에서 언급한 열화 생성물의 생성보다 더욱 복잡한 양상을 나타낼 것으로 예측되고 있으며, 특히 황산물에 의한 열화는 기존의 석유화학공정에서 발생되었던 현상보다 심각할 것으로 예상된다. 이는 MEA공저인 경우 공급가스 중의 황산화물 허용농도가 약 10~100ppm 미만으로 공정을 설계하고 있는 것으로도 확인할 수 있는 내용이다.

특히, 질소산화물인 NO와 NO₂인 경우에 NO는 직접적으로 알카놀 아민과 반응하지 않는 것으로 알려지고 있으며, NO₂인 경우는 알카놀 아민과 직접적으로 반응하는 것으로 알려지고 있는데, 대부분의 연소 배가스 중에 포함된 질소 산화물은 90%이상이 NO인 관계로, 질소산화물에 의한 알카놀 아민의 열화는 무시할 정도이나 실제적으로 시스템에 존재하고 있는 산소, 황산화물 등 복잡한 성분에 의한 상호반응에 의하여 열화반응의 가능성을 높이고 있으며, 이에 관한 집중적인 연구가 필요한 상태이다. 관심의 대상이 되고 있는 황산화물의 흡수제 열화반응 메커니즘은 다음과 같다.

- (1) SO₂ (g) + H₂O = H₂SO₃
- (2) H₂SO₃ = H⁺ + HSO₃⁻
- (3) HSO₃⁻ = H⁺ + SO₃²⁻
- (4) 2(Amine) + 2H⁺ + SO₃²⁻ = (AmineH)₂SO₃
- (5) 2(AmineH)₂SO₃ + O₂ = 2(AmineH)₂SO₄
- (6) (AmineH)₂SO₄ + 2H₂O = 2(Amine) + 2H₃O⁺ + SO₄²⁻

앞에서 검토한 바와 같이 기존의 MEA흡수분리공정은 흡수제의 반응성이 양호하여 장치의 소형화 등과 같은 장점이 있으나, 향후 이산화탄소의 문제가 석유화학공정에서 국한된 분리공정이 아님을 고려하였을 때와 높은 재생열, 열화현상의 촉진,

부식문제를 해결하기 위하여서는 3급 아민에 의한 이산화탄소 흡수분리공정 개발이 필요하다.