HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 5, October, 1997, pp. 673-677
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Methyldiethanolamine(MDEA)-Hexamethylenediamine(HMDA) 혼합 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수 속도 및 흡수능

노승욱 · 유기풍 · 오대균* · 이종섭** · 손재익** · 민병무**†

서강대학교 화학공학과
*에너지자원기술개발지원센터
**한국에너지기술연구소 에너지환경연구부
(1997년 3월 10일 접수, 1997년 8월 16일 채택)

Absorption Rates and Capacities of CO_2 into Aqueous Mixtures of Methyldiethanolamine(MDEA) and Hexamethylenediamine(HMDA)

Seung-Wook Rho, Ki-Pung Yoo, Dae-Gyun Oh*, Jong-Sup Lee, Jae-Ek Son** and Byoung-Moo Min**†**

Chemical Engineering Department, Sogang University
**RaCER*
***Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research*
(Received 10 March 1997; accepted 16 August 1997)

요 약

가스 순환식 흡수평형 장치를 이용하여 20.5 %MDEA+0.7 %HMDA, 20.5 %MDEA+3.5 %HMDA, 20.5 %MDEA+7.0 %HMDA 및 20.5 %MDEA+14.4 %HMDA 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수속도 및 흡수능을 측정하였다. 상대 흡수속도의 비교를 위하여 흡수온도 50 ℃, 초기압력 P=215 kPa, 이산화탄소 분율 y=0.536의 동일한 초기조건에서 14.7 *l*/min의 동일한 속도로 흡수가스를 순환하며 측정하였고, 흡수능의 비교를 위하여 이산화탄소 분압 80 kPa 이하의 범위에 대한 흡수평형 실험을 50 ℃에서 수행하였다. 본 연구의 실험 영역에서 MDEA 및 HMDA 혼합용액의 이산화탄소 흡수반응은 이산화탄소 농도에 대한 가역 의사 1차반응으로 해석되며, 혼합용액에 대한 겉보기 속도상수는 첨가된 HMDA 농도에 따라 25-292 % 증가하였다. 흡수평형 자료로부터, 연소 배가스 중의 이산화탄소 농도에 해당하는 이산화탄소 분압이 10 kPa인 경우의 증진인자를 계산한 결과 HMDA 농도의 증가에 따라 20.5 wt%MDEA 수용액에 비하여 13-238 %의 흡수능 증가를 나타내었으며, 본 연구 범위 중 최고 이산화탄소 농도인 이산화탄소 분압 80 kPa의 경우 4-108 %의 증가율을 나타내고 있었다.

Abstract— In this paper, absorption rates and capacities of CO_2 into aqueous mixtures of 20.5 wt%MDEA and HMDA (0.7, 3.5, 7.0 and 14.4 wt%) were measured with gas circulating absorption equilibrium apparatus. To compare the relative fresh absorption rates of CO_2 into aqueous mixtures, absorption rates were measured at 50 ℃ with initial pressure, CO_2 mole fraction and gas circulating rate of 215 kPa, 0.536 and 14.7 *l*/min respectly. And absorption capacities of CO_2 into aqueous mixtures were measured at 50 ℃ over a range of CO_2 partial pressure up to 80kPa. From this experiments, absorption kinetics of CO_2 into aqueous mixtures of MDEA and HMDA can be regarded as a pseudo-first order reversible reaction. In this system, apparent rate constants of mixture were increased from 25 to 292 % than MDEA aqueous solution with increasing concentration of HMDA. Also, as increasing the concentration of HMDA, enhancement factor of CO_2 absorption capacities into aqueous mixtures were increased 13-238 % than 20.5 %MDEA aqueous solution at CO_2 partial pressure was 10 kPa, and 4-108 % increased at CO_2 partial pressure was 80 kPa.

Key words: *Carbondioxide, MDEA, HMDA, Absorption Rate, Absorption Capacity*

1. 서 론

알카놀아민을 이용한 가스 세정공정은 (1) 새로운 화학구조를 갖는 아민을 사용하는 방법, (2) 첨가제의 혼합을 이용한 기존 흡수제의 개선, (3) 공정 설계변수 및 운전 방법의 최적화에 의한 흡수제의 열화 및 손실 저감 및 (4) 열화된 아민의 리클레이밍 방법의 개선 등의 방법에 의하여 개선되어질 수 있다. 이들 방법 중 공정 설계 변경과 리클레이밍 개선의 방법은 새로 설치될 공정에의 적용을 검토하여야 하며, 이미 설치되어 있는 흡수장치를 변경하지 않으면서 흡수효율을 향상시키기 위해서는 새로운 흡수제의 개발 및 기존 흡수제

의 문제점을 개선하여야 한다. 그러나, 새로운 흡수제를 개발하는 경우, 그에 따른 문제점의 도출 등 추후 진행되어야 할 문제들이 많기 때문에 최단 시일내에 실제 공정에 적용하기 위해서는 이미 도출된 기존 흡수제의 문제점을 극복하기 위한 첨가제의 혼합에 의한 흡수제의 개선방법이 가장 유리하다.

기존 흡수제 개선의 방법은 일반적으로 MDEA(methyldiethanolamine)에 집중되고 있다. 제3급 알카놀아민인 MDEA는 황화수소와 빠른 반응을 가지며 이산화탄소와는 비교적 느리게 반응하기 때문에, 황화수소와 이산화탄소 모두를 함유하고 있는 가스 흐름에서 황화수소를 선택적으로 분리하는 공정에 흔히 사용되어 왔다[1]. 그러나, MDEA는 증기압이 낮아 증발에 의한 용매의 손실이 거의 없을 뿐 아니라, 열적, 화학적 변성에 강하고 부식성이 없으며, 열용량 및 이산화탄소와의 반응열이 작아 합성가스나 천연가스에서 이산화탄소의 벌크분리에도 유용하다. 또한, MDEA는 이산화탄소와 직접 반응하지 않기 때문에, 단순히 압력을 감소시키는 방법에 의해서도 어느 정도의 탈거가 가능하며, 가열에 의한 탈거시에도 에너지 요구량이 MEA나 DEA에 비하여 대단히 작다는 장점을 가지므로, 흡수식 분리법의 단점으로 지적되고 있는 경제성 문제를 해결하는데 보다 유리하다. 그러나, 이와 같은 장점에도 불구하고, 이산화탄소와의 반응속도가 매우 느리기 때문에 많은 양의 이산화탄소를 흡수하기 위해서는 높은 이산화탄소의 분압과 다량의 흡수제를 순환하여야 하기 때문에, MEA(monoethanolamine)나 DEA(diethanolamine)를 사용하는 경우에 비하여 높은 충전 높이와 큰 충전탑의 직경을 필요로 하게 된다는 단점을 가지고 있다[2].

이러한 단점을 보완하기 위하여, 이산화탄소 흡수 속도를 향상시키기 위한 반응 활성화제를 첨가하는 연구들이 진행되어 왔다. Glasscock[3]은 MDEA에 MEA나 DEA를 첨가하는 연구를 수행하였으며, Erga 등[4]과 Xu 등[5]은 Piperazine을 첨가제로 사용하였다. Kubek 등[6]은 알킬렌아민을 첨가함으로써, 25-200 %의 흡수속도와 70 % 이상의 흡수능 향상을 이룩하였다고 발표하였다.

본 연구에서는 화학흡수가 화학양론비에 따른 반응에 기인함을 고려하여, 알킬렌아민 중 분자량이 MDEA(M_w=119.16)와 유사한 Hexamethylenediamine(HMDA, M_w=116.21)을 첨가제로 선정하여 HMDA 농도에 따른 MDEA의 이산화탄소 흡수능과 흡수속도의 변화에 대하여 고찰하였다.

2. 반응 메카니즘

일반적으로 MDEA와 이산화탄소의 반응 메카니즘은 이산화탄소와 물의 직접 반응에 대한 MDEA의 염기 촉매반응으로 알려져 있으며, 총괄 반응은

$$CO_2 + H_2O + R_3N \rightarrow R_3NH^+ + HCO_3^- \quad (1)$$

로 주어진다.

이러한 반응 메카니즘은 물 분자에 의한 MDEA 분자의 회합이 제3급 알카놀아민에 대하여 대단히 중요한 역할을 하고 있음을 의미하고 있으며, Versteeg와 van Swaaij[7]는 수용액 상태가 아닌 에탄올과 MDEA의 혼합용액에 대한 이산화탄소의 흡수반응은 물리흡수 현상만이 나타난다고 발표하였다.

Blauwhoff 등[8]은 촉매 효과를 설명하기 위하여, 이산화탄소와 알카놀아민의 반응에 의한 중간 생성물이 가수분해하여 다시 알카놀아민을 생성하는 메카니즘을 제안하였으며, Yu 등[9]은 이 중간 생성물을 3급 아민 중의 질소 원자와 이산화탄소의 약한 결합을 갖는 불안정한 쌍극성 이온으로 가정하고, 이러한 쌍극성 이온이 촉매작용의 경로를 제공한다고 해석하였다. 이러한 과정의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_3N: + CO_2 \rightarrow R_3N::::CO_2 \quad (2)$$

$$R_3N::::CO_2 + H_2O \rightarrow R_3NH^+ + HCO_3^- \quad (3)$$

HMDA은 $NH_2(CH_2)_6NH_2$의 구조를 갖는 물질로, 2개의 제1급 아민기를 가지고 있다. HMDA과 이산화탄소의 반응 메카니즘은 아직 발표되어 있지 않으나, RNH_2의 구조를 갖는 MEA와 RNH의 구조를 갖는 DEA의 이산화탄소 흡수반응 메카니즘이 동일하게 해석되고 있으며[10], R 그룹의 성질이 다른 Sterically hindered amine의 경우에도 제1, 제2급 아민 그룹의 이산화탄소 흡수반응 메카니즘이 동일한 것으로 미루어[11, 12], 2개의 제2급 아민기를 가지는 Piperazine [$R'(NH)_2$]의 이산화탄소 흡수반응 메카니즘과 동일할 것으로 가정할 수 있다. Xu 등이 발표한 Piperazine과 이산화탄소의 반응 메카니즘으로부터 HMDA가 MDEA를 활성화시키는 현상은 다음의 반응식으로 설명할 수 있다.

$$R'(NH_2)_2 + 2CO_2 \rightarrow R'(NH_2COO)_2 \quad (4)$$

$$R'(NH_2COO)_2 + 2H_2O \rightleftarrows R'(NH_3^+)_2 + 2HCO_3^- \quad (5)$$

$$R'(NH_2COO)_2 + 2R_3N \rightleftarrows R'(NH_2)_2 + 2R_3NCOO \quad (6)$$

위의 반응식에서 알 수 있듯이 MDEA가 이산화탄소가 직접 반응하는 것이 아니라 이산화탄소와 HMDA가 반응을 한 후, 반응의 중간 생성물인 $R'(NH_2COO)_2$가 MDEA와 반응하게 되며, HMDA과 이산화탄소의 반응속도가 MDEA와 이산화탄소의 반응에 비하여 빠르게 일어남에 따라 반응속도의 향상이 일어나게 된다. 또한, MDEA와 이산화탄소가 1:1의 화학양론비로 반응하는데 비하여 1몰의 HMDA가 2몰의 이산화탄소와 반응하게 되므로, 흡수능 역시 증가하게 된다.

3. 실 험

3-1. 실험장치

본 연구에 사용된 시약은 제3급 알카놀아민인 Aldrich사의 99 % MDEA와, 첨가제로서 반응 활성화제 역할을 하는 알킬렌아민 계열 중 Aldrich사의 70 %HMDA으로, 이들 시약을 1차 증류수와 혼합하여 수용액 상태의 흡수액으로 사용하였다.

실험장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 이산화탄소의 주입량을 측정하기 위한 가스 저장조와 흡수 반응시 가스의 순환을 위한 가스 저장조 및 알카놀아민에 의한 이산화탄소 흡수 반응이 일어나는 흡수 반응기로 구성되었으며, 실험 온도를 유지하기 위하여 공기 항온조내에 설치하였다. 흡수 실험은 전동기로 구동하는 내경 2.5 cm, 행정거리 3 cm의 실린더형 피스톤 펌프를 이용하여 가스를 순환시킴

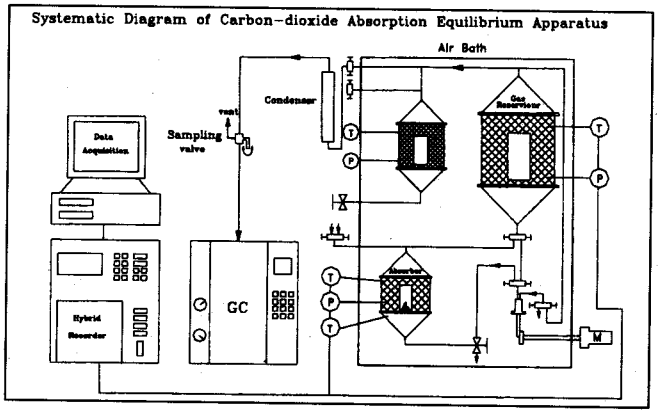

Fig. 1. Systematic diagram of CO_2 absorption equilibrium apparatus.

으로써 기-액 접촉을 통한 평형점에 빨리 도달할 수 있도록 하였다. 흡수 반응기 하단에는 주입되는 이산화탄소의 분산을 위하여 glass bead를 충진하였으며, 가스의 순환을 확인하기 위하여 흡수 반응기에 view cell을 설치하였다. 가스 저장조 및 흡수 반응기는 원통형 스테인레스강으로 제작하였고, 양단부분은 원추형의 플랜지를 이용하여 가스 이송관과 연결하였다.

계의 압력을 측정하기 위하여 흡수 반응기 및 가스 저장조에 0.001 kgf/cm^{2}의 정밀도를 가지는 3개의 압력 변환기를 설치하였으며, 온도 측정을 위하여 흡수 반응기의 기상 및 액상 온도와 저장조에 K형 열전대를 설치하였다. 측정된 온도와 압력은 Yokogawa사의 30 Channel Hybrid Recorder(Model HR2300)를 이용하여 기록하였으며, 이를 전송하여 컴퓨터에 데이터 파일로 저장토록 구성하였다.

가스상의 이산화탄소 농도는 가스 크로마토그래피(Model HP5890 A)를 이용하여 측정하였으며, 가스상에 존재하는 흡수제의 응축을 위하여 가스시료 채취부분에 응축기를 설치하였다. GC는 표준가스(3.06 % O_2, 16.02 % CO_2, N_2 balanced)를 사용하여 검정하였다.

3-2. 실험방법

실험을 수행하기에 앞서, vent 밸브를 열어준 상태에서 연속적으로 질소가스를 가스 저장조 및 흡수 반응조에 주입함으로써 내부의 공기 및 불순기체를 제거하고, 질소 대기상태를 유지하였으며, GC 분석을 통하여 장치 내부에 질소 이외의 다른 성분이 존재하지 않음을 확인하였다. 흡수제 주입구를 통해 준비된 혼합용액을 주입한 후, 가스 순환용 펌프를 작동시키면서, 실험 온도로 승온시켜 이때의 평형 압력을 측정하였다.

평형 온도 및 압력에 도달한 후, 이산화탄소 주입용 가스 저장조의 밸브를 열어 일정량의 이산화탄소를 주입하고, 펌프를 작동시켜 기-액 접촉을 통한 이산화탄소의 흡수반응을 개시하였다.

초기상태의 이산화탄소 분압은 이산화탄소 주입 전후의 압력으로부터 계산하였다. 이산화탄소 주입 이전의 평형압력은 질소 가스압, 수증기압과 아민 증기압의 합이며, 주입된 이산화탄소의 양은 이산화탄소 주입 전후의 이산화탄소 주입용 가스 저장조 압력 변화로부터 계산할 수 있다.

반응이 진행되는 동안 흡수 반응기 및 저장조 내부의 압력은 알카놀아민 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수에 따라 감소하게 되며, 더 이상의 압력 변화가 나타나지 않으면 흡수 평형에 도달한 것으로 판단하고, 그때의 압력을 측정하여 이산화탄소의 평형 부하 및 분압을 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡수 반응속도

HMDA 농도에 따른 이산화탄소 흡수속도의 비교를 위하여, 20.5 % MDEA 및 20.5 %MDEA+0.7 %HMDA, 20.5 %MDEA+3.5 %HMDA, 20.5 %MDEA+7.0 %HMDA와 20.5 %MDEA+14.4 %HMDA 수용액에 대한 이산화탄소 흡수속도 측정 실험을 수행하였다. 흡수속도의 비교 실험은 50 ℃에서 수행하였으며, 초기압력 P=215 kPa, 이산화탄소의 분율 y=0.536의 동일한 초기 조건에서 14.7 *l*/min의 일정한 속도로 가스를 순환하였다.

흡수 반응기 내부의 압력은 흡수제의 이산화탄소 흡수에 따라 감소하게 되며, 시간에 대한 측정된 이산화탄소 분압의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서는 비교를 위하여 14.4 %HMDA의 흡수 속도 특성도 함께 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 HMDA 농도의 증가에 따라 이산화탄소 흡수에 의한 압력강하가 급격히 일어나며, 이는 HMDA 농도의 증가에 따라 흡수속도가 증가함을 나타낸다. 또

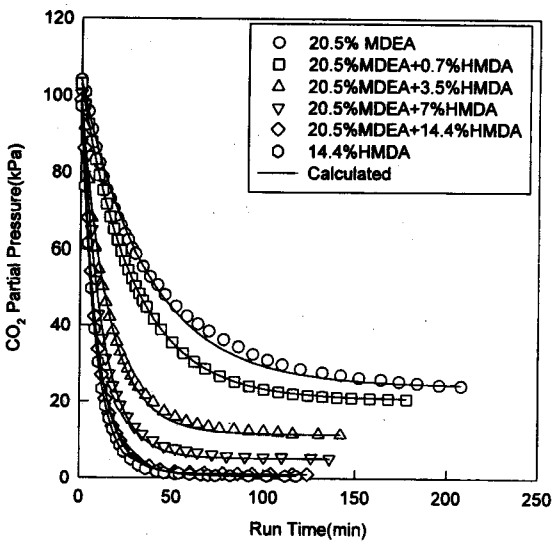

Fig. 2. Absorption characteristics of CO_2-MDEA-HMDA system. ($P_{initial}$=215 kPa, T=50 ℃, y_{CO_2}=0.536).

한 14.4 %HMDA와 20.5 %MDEA+14.4 %HMDA 혼합 수용액의 흡수속도 비교를 통하여 혼합 흡수제의 이산화탄소 흡수속도는 HMDA의 농도에 의존함을 알 수 있다.

이러한 현상은 앞서 반응 메카니즘에서 설명한 것과 가스상과 액상의 계면에서 이산화탄소와의 반응속도가 빠른 HMDA와 이산화탄소가 먼저 반응하고, 벌크 액상에서 반응 생성물과 MDEA와의 반응에 의하여 이산화탄소가 MDEA로 전달되며, 이 과정에서 생성된 유리 HMDA가 기-액 계면에서 다시 이산화탄소를 흡수하는 과정으로 순환되기 때문에 MDEA 수용액에 비하여 이산화탄소의 흡수속도가 증가하는 것으로 해석된다.

HMDA 농도에 따른 이산화탄소의 흡수속도를 겉보기 속도상수(k_{app})를 사용하여 정량적으로 비교하였다. 이산화탄소의 분압이 매우 크거나 흡수액의 전환율이 높은 경우가 아니라면, 액상 흡수액의 벌크 농도가 크게 나타나기 때문에 액상 계면에서의 흡수액의 농도는 일정하다고 가정할 수 있으며, 따라서 이 반응은 다음과 같은 이산화탄소 분압에 대한 가역 의사 1차 반응으로 나타낼 수 있다.

$$r = k_2 C_{am} (C_{CO_2} - C^*_{CO_2}) = k_{app} (P_{CO_2} - P^*_{CO_2}) \quad (7)$$

위 식을 적분하여 정리하면 다음의 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\ln\left(\frac{P_{CO_2} - P^*_{CO_2}}{P^o_{CO_2} - P^*_{CO_2}}\right) = k_{app} \cdot t \quad (8)$$

흡수액에 의한 이산화탄소의 겉보기 속도상수의 계산을 위하여 시간에 대한 이산화탄소 농도 변화를 측정하였으며, 평형 도달시의 이산화탄소 분압과 2분 간격으로 측정, 저장된 이산화탄소 분압을 식 (8)에 대입하고, Marquardt-Leverberg 회귀분석법을 사용하여 k_{app}를 최적화하였다.

계산된 k_{app}는 HMDA 농도에 따라 0.57-1.80×10^{-3}으로 계산되었으며, HMDA 농도 증가에 따라 20.5 %MDEA 수용액에 비하여 18-292 %의 증가율을 보이고 있었다. 각 혼합용액에 대한 백분율 평균편차는 0.29-8.30 %를 나타내고 있었으며, 계산된 k_{app}, 백분율 평균편차 및 k_{app}의 증가율을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Comparison of apparent rate constant and average percent deviation with concentrations of HMDA

HMDA concentration (wt%)	Apparent rate constant (sec $^{-1}$, $\times 10^3$)	Average percent deviation*(%)	Enhancement of apparent rate constant(%)
0	0.4583	3.16	-
0.7	0.5716	0.29	24.7
3.5	1.0833	4.31	136.4
7.0	1.4133	8.30	208.4
14.4	1.7983	5.12	292.4

$$*APD = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{(Y_i^{cal} - Y_i^{exp})}{Y_i^{exp}} \right| \cdot 100$$

각 흡수제에 대한 계산된 겉보기 속도상수 k_{app}를 사용하여 시간에 따른 이산화탄소 분압의 계산값과 실측값을 Fig. 3에 비교하였으며, 본 연구의 실험 영역에서 이산화탄소와 이들 흡수제의 반응속도는 가역 의사 1차 반응식을 적용할 수 있음을 확인하였다.

k_{app}의 HMDA 농도 의존도를 Fig. 4에 나타내었으며, k_{app}와 HMDA 농도[HMDA]의 상관관계는 다음의 식 (9)와 같다.

$$\ln(k_{app}) = -6.3818 + 0.3704 \ln([HMDA(mol/l)]) \quad (9)$$

본 연구에 사용된 실험장치의 특성상 이산화탄소 흡수속도는 가스의 순환속도에 따라 달라지므로, 이번 실험의 결과는 다른 연구자들이 발표한 흡수속도와는 차이를 보이고 있으나, 동일한 초기 조건에서 동일한 속도로 가스를 순환함으로써, HMDA 농도 증가에 따른 상대적 흡수속도를 비교할 수 있었다.

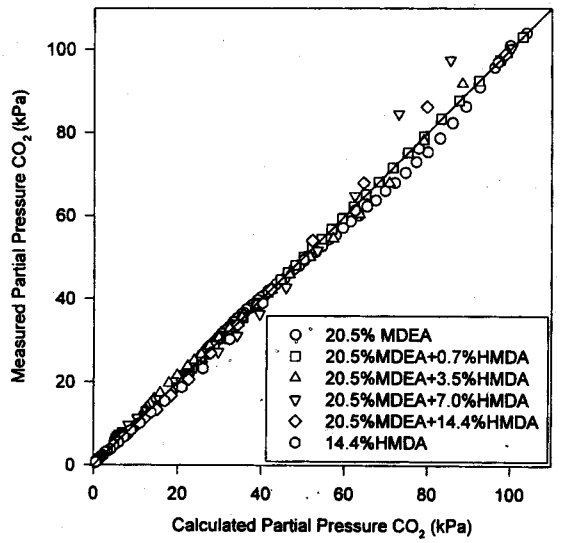

Fig. 3. Parity plots for CO_2 partial pressure.

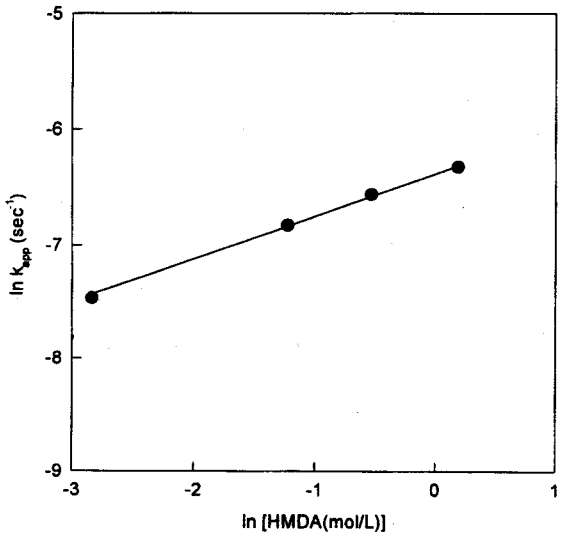

Fig. 4. Apparent rate constant vs. HMDA concentration in 20.5 wt% MDEA at 50 ℃.

4-2. 이산화탄소-MDEA-HMDA계의 흡수평형

50 ℃, 이산화탄소 분압 80 kPa 이내의 범위에서 20.5 %MDEA와 20.5 %MDEA+0.7 %HMDA, 20.5 %MDEA+3.5 %HMDA, 20.5 %MDEA+7.0 %HMDA 및 20.5 %MDEA+14.4 %HMDA 수용액에 대한 이산화탄소 평형 흡수능 측정 실험을 수행함으로써, HMDA 농도에 따른 흡수평형의 변화에 대하여 고찰하였다.

각각의 흡수제에 대한 이산화탄소 흡수평형 특성을 Fig. 5에 나타내었으며, 비교를 위하여 14.4 %HMDA 수용액의 이산화탄소 흡수 평형도 함께 도시하였다. 그림을 통하여 HMDA의 농도 증가에 따라 이산화탄소의 흡수능이 증가함을 볼 수 있었으며, 20.5 %MDEA 수용액과 14.4 %HMDA 수용액의 흡수평형도의 비교를 통하여 제3급 아민인 MDEA 수용액과 2개의 제1급 아민기를 가지는 HMDA 수용액은 서로 다른 흡수특성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 즉, 이산화탄소와의 직접 반응을 하는 HMDA의 경우, 이산화탄소가 포화되기 이전까지는 흡수능이 크게 나타나지만, 포화된 이후에는 이산화탄소 분압이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이산화탄소의 가수분해 반응에 염기촉매 작용을 하는 것으로 알려진 MDEA의 경우 이산화탄소 분압이 높은 경우에도 이산화탄소 분압의 증가율이 상대적으로 완만하게 나타나고 있다. 따라서, 이들 두 아민의 혼합 용액의 흡수특성은 HMDA과 MDEA의 흡수특성이 혼합된 형태를 나타내게 된다.

혼합 흡수액의 이산화탄소 흡수능을 20.5 %MDEA의 흡수능과 정량적으로 비교하기 위하여 다음의 식 (10)과 같이 정의되는 증진인자(E)를 도입하였다.

$$E = \frac{\text{혼합 흡수액의 흡수능} - \text{MDEA 수용액의 흡수능}}{\text{MDEA 수용액의 흡수능}} \times 100 \quad (10)$$

각각의 혼합 흡수액에 대하여, 이산화탄소 분압이 10 kPa 증가함에

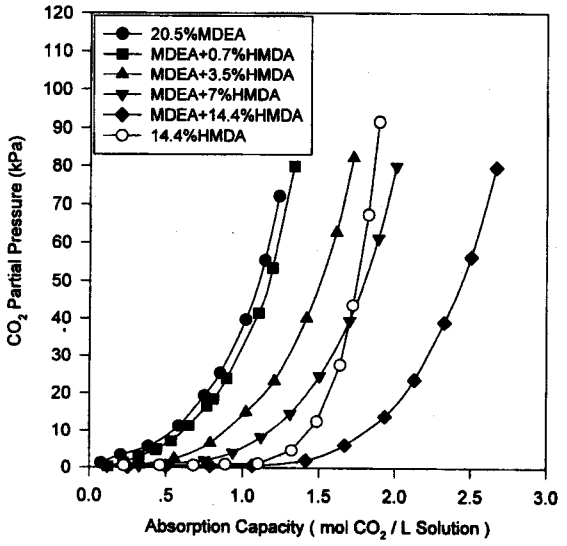

Fig. 5. VLE of CO_2-MDEA-HMDA system at 50 ℃.

Table 2. HMDA concentration effects on CO_2 absorption capacity (A) and enhancement factor (E)

CO_2 partial pressure (kPa)	MDEA concentration	Mixed Solution (20.5 % MDEA+HMDA)							
		HMDA Concentration							
	20.5 %	0.7 %		3.5 %		7.0 %		14.4 %	
	A	A	E	A	E	A	E	A	E
10	0.5394	0.6088	13	0.8789	63	1.1717	117	1.8238	238
20	0.7747	0.8310	7	1.1310	45	1.4134	82	2.0608	166
30	0.9125	0.9660	6	1.2897	41	1.5736	72	2.2180	143
40	1.0139	1.0847	7	1.4158	39	1.7059	68	2.3395	131
50	1.0963	1.1662	6	1.5017	36	1.7904	63	2.4397	123
60	1.1656	1.2270	5	1.5869	36	1.8769	61	2.5256	117
70	1.2266	1.2803	4	1.6522	34	1.9436	58	2.6018	112
80	1.2814	1.3336	4	1.7096	33	2.0062	56	2.6694	108

따른 평형 흡수능을 내삽하여 계산한 평형 흡수능과 증진인자 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 증진인자는 동일한 이산화탄소 농도(분압)에서 HMDA 농도가 증가함에 따라 증가하고 있으며, 동일한 HMDA 농도에서는 이산화탄소 분압이 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다.

연소 배가스 중의 이산화탄소 농도에 해당하는 이산화탄소 분압이 10 kPa인 경우의 증진인자를 계산한 결과, HMDA 농도의 증가에 따라 20.5 wt%MDEA 수용액에 비하여 13-238 %의 증가율을 보이고 있으며, 본 연구 범위 중 최고 이산화탄소 농도인 이산화탄소 분압 80 kPa의 경우 20.5 %MDEA에 비하여 4-108 %의 증가율을 나타내고 있었다.

5. 결 론

20.5 wt%MDEA 수용액에 각각 0.7, 3.5, 7, 14.4 wt%의 HMDA을 첨가함으로써, 겉보기 흡수속도 상수는 25-292 % 증가함을 볼 수 있었으며, 겉보기 속도상수는 HMDA 농도와 $\ln(k_{app})=-6.3818+0.3704\ln([HMDA(mol/l)])$의 상관관계를 가짐을 확인하였다. 또한, 흡수평형 자료로부터 계산된 흡수능의 증진인자는 HMDA 농도의 증가에 따라 4-238 % 증가하였다.

이와같은 혼합용액을 연속식 충전흡수 공정에 적용했을 때, 흡수속도의 향상에 따라 흡수탑의 크기를 감소시킬 수 있으며, 흡수능의 향상에 따라 흡수액의 순환속도를 감소시킬 수 있어, 흡수공정의 문제점으로 지적되고 있는 경제성 향상에 기여할 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 통상산업부가 지원하는 청정에너지기술개발사업의 일환으로 이루어진 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

사용기호

C : concentration [gmol/l]
E : enhancement factor
k_2 : second order reaction rate constant [l/gmol · sec]
k_{app} : apparent rate constant [sec^{-1}]
M_{wt} : molecular weight [g/gmol]
P_{CO_2} : CO_2 partial pressure [kPa]
r : reaction rate [gmol/l · sec]
y : CO_2 mole fraction
A : absorption capacity [mol CO_2/l solution]

상첨자

* : equilibrium state
o : initial state

하첨자

am : alkanolamine(MDEA)
mix : mixture(MDEA+HMDA)
p : promotor(HMDA)

약자

MEA : monoethanolamine
DEA : diethanolamine
MDEA : methyldiethanolamine
HMDA : hexamethylenediamine

참고문헌

1. Kohl, A. and Riesenfeld, F.: "Gas Purification", 4th ed., Gulf Publi- shing Co., 1985.
2. Ball, T. and Veldman, R.: *CEP*, **January**, 67(1991).
3. Glasscock, D. A.: Ph.D. Dissertation, University of Texas, Austin, U.S.A(1990).
4. Erga, O., Juliussen, O. and Lidal, H.: *Energy Convers. Mgmt.*, **36** (6-9), 387(1995).
5. Xu, G. W., Zhang, C. F., Qin, S. J. and Wang, Y. W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 921(1992).
6. Kubek, D. J. and Kovach, D. S.: U.S Patent 4,814,104(1989).
7. Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**(3), 587(1988).
8. Blauwhoff, P. P. M., Versteeg, G. F. and Swaaij, W. P. Van: *Chem. Eng. Sci.*, **38**(9), 1411(1983).
9. Yu, W. C., Astarita, G. and Savage, D. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **40** (8), 1585(1983).
10. Glasscock, D. A., Critchfield, J. E. and Rochelle, G. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**(11), 2829(1991).
11. Xu, S., Wang, Y.-W., Otto, F. D. and Mather, A. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**(6), 841(1996).
12. Satori, G. and Savage, D. W.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 239 (1983).