

## 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol이 용해한 극성 용매에서 이산화탄소의 흡수

손영식\* · 허남환\*\*·† · 이성수\*\* · 박상욱\*

\*부산대학교 화학공학과  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 10  
\*\*포스코 기술연구원  
790-300 경북 포항시 남구 괴동동 1번지  
(2009년 3월 9일 접수, 2009년 4월 17일 채택)

## Absorption of Carbon Dioxide into Polar Solvents of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol

Young-Sik Son\*, Nam-Hwan Heo\*\*·†, Sung-Su Lee\*\* and Sang-Wook Park\*

\*Division of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30, Jangjun-dong, Gumjung-gu, Busan 609-735, Korea

\*\*Technical Research Laboratories, POSCO, 1, Goedong-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-300, Korea

(Received 9 March 2009; accepted 17 April 2009)

### 요 약

평관형 교반기를 사용하여 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP)가 용해된 methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, ethylene glycol, propylene glycol, 및 propylene carbonate와 같은 극성 용매에서 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 흡수속도를 측정하였다. CO<sub>2</sub>의 흡수속도와 carbamate 생성 반응 메커니즘을 사용하여 기-액 불균일반응계의 빠른 반응영역에서 CO<sub>2</sub>-AMP의 반응속도론을 해석하였으며 용매의 용해도 매개변수와 반응속도상수와 상관관계를 제시하였다.

**Abstract** – The absorption rate of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP) was measured in such non-aqueous solvents as methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, ethylene glycol, propylene glycol, and propylene carbonate, and in water at 298 K and 101.3 kPa using a semi-batch stirred tank with a plane gas-liquid interface. The overall reaction rate constant, obtained under the condition of fast reaction regime, from the measured rate of absorption was used to get the elementary reaction rate constants in complicated reactions represented by reaction mechanism of carbamate formation and the order of overall reaction of CO<sub>2</sub> with amine. The correlation between the elementary reaction rate constant and the solubility parameter of the solvent was also presented.

Key words: Absorption, Carbon Dioxide, 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Organic Solvent

### 1. 서 론

화석연료의 사용에 따른 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 배출량 증가에 의해 발생하는 지구 온난화 현상으로 CO<sub>2</sub>의 제거 방안에 대한 많은 관심이 고조되고 있다. 이러한 CO<sub>2</sub>를 비롯한 H<sub>2</sub>S, COS 등과 같은 산성 기체의 제거를 위해 monoethanolamine(MEA), diethanolamine(DEA) 또는 diisopropanolamine 등과 같은 알카놀아민이 산업적으로 널리 사용되고 있다[1]. CO<sub>2</sub>와 알카놀아민과의 반응에서 반응메커니즘과 반응속도론에 관한 많은 연구가 수행되었지만, 이들 연구에서 사용되는 반응매체는 수용액에 한정되어 있었다[2-10]. 비수용액으로서 알카놀아민의 메탄올 용액은 높은 용해도, 반응기에 대한 부식의 감소, 아민의 재생에 소요되는 낮은 에너지 때문에 상업적으로 널리 사용되고 있으나[1], 비수용액에 의한 산성기체의 제거에 관해 수행

된 연구는 미비한 실정이다[11-17].

수용액상의 CO<sub>2</sub>와 알카놀아민과의 반응에서 반응속도가 용질의 확산속도보다 큰 빠른 반응 영역 조건[18]에서 고찰하여[4-7]. CO<sub>2</sub>의 흡수속도의 측정값으로부터 반응속도를 간략하게 산출하였다. 또한 일부 연구에서[11-13]는 수용액에서 사용된 반응메커니즘을 비수용액 계에 적용하고 비수용액 계에서 반응영역을 빠른 영역 또는 순간영역으로 반응속도론을 고찰하였다. Park 등[19-22]은 알카놀아민을 용해한 유기용제에서 CO<sub>2</sub>의 화학흡수에서 CO<sub>2</sub>의 흡수속도를 사용하여 반응속도론을 구하는 방법을 제시하였다.

대부분 연구[4-7]에서는 Danckwerts[3]가 제안한 CO<sub>2</sub>와 알카놀아민과의 반응을 zwitterion 반응메커니즘으로부터 도출된 물질수지식으로부터 반응속도론을 해석한 반면, 아민의 알칼리 수용액에서 발생하는 단일단계반응(elemental reaction)에 대한 복잡한 물질수지식으로부터 반응속도론을 고찰하였다[9-11]. 그러나 이들 연구에서 얻은 반응속도상수 또는 반응차수와 같은 반응특성값들은 알카놀아민의 종류, 기-액 접촉 형태, 반응메커니즘 및, 물질수지식의 해석방

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: naman@posco.com

‡ 이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

법, 연구자에 따라 상이한 값이 제시되었다.

본 연구에서는 Park 등[19-22]이 제시한 비수용성 유기용제에서 CO<sub>2</sub>의 화학흡수 반응메커니즘을 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP) 용액에 적용하고, 반응속도론과 유기용제의 용해도 파라미터(solubility parameter)와의 상관관계를 고찰하여 비수용액의 물리적 특성이 흡수속도에 미치는 영향을 검토하였다.

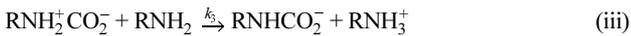
## 2. 이 론

CO<sub>2</sub>(A)와 AMP(B)의 총괄 반응은 다음과 같이 가정하였다.



여기서 R은 AMP의 기능기를 나타낸다.

Caplow[23]는 CO<sub>2</sub>와 알카놀아민과의 반응을 carbamate의 생성반응에 의한 2단계 반응으로 이루어진 반응메커니즘을 제시하였으며, Danckwerts[3]는 MEA와 DEA와 같은 1급 또는 2급 알카놀아민의 반응에 2단계 반응메커니즘을 적용하였다. 이로부터 반응 (i)를 다음과 같이 나타내었다.



Danckwerts[3]는 반응 (ii)와 같이 2분자반응으로 zwitterion이 생성되며 zwitterion은 반응 (iii)과 같이 염기 B에 의해 양성자(proton)가 제거되어 carbamate가 생성된다고 설명하였다. Zwitterion의 생성으로 CO<sub>2</sub>와 알카놀아민과의 반응메커니즘을 일명 zwitterion 메커니즘으로 일컫는다.

물은 수용액에서는 H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>이온, 알카놀아민이 염기로서 작용하지만 비수용액 용제에서는 알카놀아민만이 염기 역할을 한다[13].

반응 (ii)와 (iii)에서 zwitterion의 생성속도가 0가 되는 정상상태이면 CO<sub>2</sub>(A)의 반응속도(r<sub>A</sub>)는 다음과 같이 나타내어진다.

$$r_A = \frac{k_1 C_A C_B}{1 + k_2 / (k_3 C_B)} \quad (1)$$

경막설을 사용하여 식 (1)의 반응이 수반된 CO<sub>2</sub>와 AMP의 물질수지식은 다음과 같다.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = r_A \quad (2)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dz^2} = r_A \quad (3)$$

$$z = 0; C_A = C_{A0}, \quad dC_B/dz = 0 \quad (4)$$

$$z = z_L; C_A = 0, \quad C_B = C_{B0} \quad (5)$$

기-액 접촉 경계면에서 반응을 수반한 경우 CO<sub>2</sub>의 플럭스(-D<sub>A</sub>dC<sub>A</sub>/dz)와 반응을 수반하지 않은 경우 CO<sub>2</sub>의 플럭스(D<sub>A</sub>C<sub>A</sub>/z<sub>L</sub>)의 비를 반응촉진계수(β)로 정의하면

$$\beta = -da/dx \quad (6)$$

여기서 a=C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub>, x=z/z<sub>L</sub>

기-액 불균일 반응계에서 빠른 반응 영역[18]이 성립하기 위해서는 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.

$$1 < H_A < E_i \quad (7)$$

여기서 H<sub>A</sub>는 Hatta수,  $\sqrt{k_0 D_A / k_L}$ 이며, E<sub>i</sub>는 CO<sub>2</sub>와 AMP의 순간반응에서 반응촉진계수이며 경막설의 경우  $1 + (D_B / D_A) C_{B0} / C_{A0}$ 에 해당된다.

즉 빠른 반응 영역에서는 CO<sub>2</sub>가 AMP와의 반응속도가 CO<sub>2</sub>의 확산속도보다 크기 때문에 반응에 의한 AMP의 소비량이 액체분체로부터의 확산속도에 비해 적어짐에 따라 경막 내에서 AMP의 농도는 주입농도(C<sub>B0</sub>)에 접근한다. 따라서 AMP와 CO<sub>2</sub>의 반응은 CO<sub>2</sub>에 대해 1차 반응이 되며 반응속도는 다음과 같다.

$$r_{A1} = k_0 C_A \quad (8)$$

여기서 k<sub>0</sub>는 준1차 반응속도상수이다.

경막설을 사용하여 식 (8)의 1차 반응이 수반된 CO<sub>2</sub>의 물질수지식은 다음과 같다.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = r_{A1} \quad (9)$$

$$z = 0, C_A = C_{A0} \quad (10)$$

$$z = z_L, C_A = 0 \quad (11)$$

CO<sub>2</sub>의 물질수지식 (9)의 해와 식 (6)으로부터 β는 다음과 같이 구해진다.

$$\beta = \frac{H_A}{\tanh H_A} \quad (12)$$

한편 식 (1)과 (8)의 비교로부터 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{C_{B0}}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_3 C_{B0}} \quad (13)$$

흡수실험에서 측정된 CO<sub>2</sub>의 흡수속도로부터 구한 β와 식 (12)를 사용하여 k<sub>0</sub>를 산출하면 식 (13)의 C<sub>B0</sub>/k<sub>0</sub>와 1/C<sub>B0</sub>의 플롯에서 직선의 기울기와 절편으로부터 k<sub>1</sub>과 k<sub>2</sub>/k<sub>3</sub> 값을 얻을 수 있다.

## 3. 실험

실험에 사용한 AMP, methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, ethylene glycol, propylene glycol, propylene carbonate는 시약 그대로, 물은 2차 증류한 것을 사용하였으며, CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>(Hana Gas)는 99.99%의 기체를 사용하였다.

CO<sub>2</sub>의 흡수속도를 측정하기 위해 사용한 흡수기는 내경 75 mm, 높이 130 mm의 원통형 파이렉스로 제작하였다. 내용물의 농도가 균일하도록 하기 위하여 파이렉스로 제작한 임펠러(길이 34 mm, 폭 17 mm, 두께 5 mm)를 부착하여 액체를 교반시켰으며, 아울러 흡수기 내벽에 4개의(폭 6 mm, 길이 100 mm) 방해판(baffle)을 부착시켰다. 또한 용제의 휘발된 성분을 회수하기 위해 Dimroth 응축기를 부착하였으며, 항온조를 사용하여 흡수기의 온도를 조절하였다. CO<sub>2</sub>기체는 기체분체에서 일정량의 유량으로 질량조절기(Brook Instrument)를 사용하여 준 회분식 형태의 흡수기내에 주입하고, 흡수기의 출구를 통해 유출되는 CO<sub>2</sub>기체의 유량은 유량 감지기로 측정하여 컴퓨터에 기록되게 하였다. 흡수기의 출구에서 CO<sub>2</sub>의 유량이 일정할 경우를 정상상태로 간주하였으며, 흡수기내의 액체와 기체의 교반속도는 육안으로 기-액 접촉계면이 흔들리지 않는 50 rpm으로 고정하였다. 소정의 농도로 조제한 AMP 용액을 주입한 흡수

기에 주어진 유량으로 조절된 CO<sub>2</sub> 기체를 유입하여 흡수시간에 따라 출구에서 CO<sub>2</sub>의 유량을 측정하였다. 정상상태에서 흡수기의 입구와 출구에서 측정된 CO<sub>2</sub>의 유량의 차이로부터 CO<sub>2</sub>의 흡수속도를 구하였다. 흡수실험에 사용한 흡수기와 흡수속도방법은 Park 등 [22]이 제시한 것과 동일하였다.

#### 4. 물리화학적 물성치

식 (2)와 (3)과 같은 미분방정식의 해를 구하기 위해서 필요한 CO<sub>2</sub>의 용해도, CO<sub>2</sub>의 물질전달계수, CO<sub>2</sub>와 AMP의 확산계수, 용액의 점도 등은 다음과 같은 방법으로 구하였다.

CO<sub>2</sub>와 AMP의 반응 때문에 AMP 용액에서 CO<sub>2</sub>의 용해도는 CO<sub>2</sub>와 분자량이 동일한 불활성 기체, N<sub>2</sub>O의 용해도를 측정하여 N<sub>2</sub>O의 유사성으로부터 CO<sub>2</sub>의 용해도를 구한다[12-14]. 그러나 본 실험에서 사용한 AMP의 농도, 0~3.0 kmol/m<sup>3</sup>와 같이 AMP의 농도가 진하지 않은 경우 CO<sub>2</sub>의 용해도는 알카놀아민의 농도에 크게 의존하지 않는 것으로 보고되었다[24]. 따라서 본 연구에서 CO<sub>2</sub>의 용해도는 용액에서의 용해도를 측정하여 사용하였다. CO<sub>2</sub>의 액체에 대한 용해도는 Malcolm과 Axel[25]이 제시한 장치를 사용하여 측정하였다. AMP 용액의 점도는 Cannon-Fenske 형(SCHOTT) 점도계를 사용하여 측정하였으며, AMP 용액에서 CO<sub>2</sub>와 AMP의 확산계수는 Wilke-Chang 식[26]을 사용하여 산출하였다. 용액에서 CO<sub>2</sub>의 물질전달계수는 흡수기에서 측정된 CO<sub>2</sub>의 흡수속도와 기-액 접촉면적을 사용하여 산출한 부피물질전달계수로부터 구하였다.

Table 1에 CO<sub>2</sub>의 용해도, 용액의 점도, 확산계수, 및 CO<sub>2</sub>의 물질전달계수를 나타내었다.

#### 5. 결과 및 고찰

##### 5-1. 준1차 반응속도상수

298 K에서 각각의 용제에 용해한 AMP의 1.0~3.0 kmol/m<sup>3</sup> 범위의 농도에서 측정된 CO<sub>2</sub>의 흡수속도로부터 구한 CO<sub>2</sub>의 촉진계수( $\beta_{obs}$ )와 Ha 및 식 (12)를 사용하여  $k_o$ 를 산출하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 AMP의 농도가 증가함에 따라  $\beta_{obs}$ , Ha,  $k_o$ 는 증가하였다. 이와 같은 결과는 CO<sub>2</sub>의 반응물인 AMP가 농도가 증가하면 CO<sub>2</sub>와의 반응속도가 증가하기 때문이다. AMP 농도 변화에 대한  $k_o$ 를 대수좌표로 나타내어 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이  $k_o$ 는 AMP 농도의 증가에 따라 증가하였다. 플롯은 직선을 잘 만족하였으며 최소자승법을 이용하여 직선의 기울기를 구하였다. 이 값은 AMP와 CO<sub>2</sub>의 준1차 반응에서 AMP 농도의 반응차수에 해당된다. 용제의 종류에 따라 산출한 반

Table 2. Experimental data of the reaction of CO<sub>2</sub> with AMP at 289 K

Solvent	$C_{B0}$ (kmol/m <sup>3</sup> )	$\beta_{obs}$	$k_o$ (1/s)	Ha	$E_i$
Water	1.01	17.06	631.63	17	179
	1.51	21.2	975.46	21	267
	2.03	25.56	1418.1	26	358
	2.52	28.6	1775.03	29	445
	2.97	31.42	2141.75	31	524
Methanol	1.03	8.37	57.81	8	31
	1.48	10.81	96.52	11	44
	1.97	12.31	125.24	12	58
	2.51	14.76	179.89	15	74
	3.02	16.83	233.84	17	89
Ethanol	1.02	6.08	32.83	6	41
	1.49	7.83	54.37	8	60
	1.98	9.3	76.78	9	79
	2.52	11.03	107.95	11	101
	3.01	12.25	133.15	12	120
n-Propanol	0.98	5.23	19.54	5	45
	1.53	7.16	36.61	7	69
	2.04	8.95	57.12	9	92
	2.48	10.03	71.76	10	111
	3.03	11.52	94.69	12	136
n-Butanol	1.01	3.58	21.14	4	76
	1.51	4.81	38.25	5	112
	1.97	5.48	49.6	5	146
	2.53	6.81	76.71	7	188
	3.05	7.76	99.55	8	226
Ethylene glycol	1.04	5.64	57.35	6	265
	1.53	7.45	100	7	390
	2.04	8.66	135.3	9	520
	2.47	9.94	178.16	10	629
	2.96	10.94	215.69	11	753
Propylene glycol	1.01	4.4	31.25	4	29
	1.51	5.74	53.23	6	42
	2.02	7.19	83.49	7	56
	2.52	7.99	103.23	8	70
	3.03	9.07	132.8	9	84
Propylene carbonate	1.03	5.18	37.72	5	57
	1.52	6.61	61.49	7	83
	1.97	8.01	90.47	8	107
	2.48	9.27	121.05	9	135
	3.01	10.33	150.17	10	164

응차수 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 반응차수는 1과 1.5 사이의 값으로서 MEA나 DEA의 경우와 유사한 값[11]을 나타내었다.

Table 1. Physicochemical properties of solvent and CO<sub>2</sub>/AMP at 298 K

Solvent	$\epsilon$	$\delta$ (J/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\mu$ (cP)	$C_{Ais}$ (kmol/m <sup>3</sup> )	$D_A \times 10^9$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_B \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> /s)	$k_L \times 10^5$ (m/s)
Water	78.5	48.1	0.894	0.035	1.95	7.24	6.505
Methanol	32.6	29.7	0.547	0.159	8.37	17.84	8.314
Ethanol	24.3	26.1	1.099	0.125	3.88	9.46	5.867
n-Propanol	20.1	23.4	1.942	0.096	2.73	4.99	4.413
n-Butanol	17.1	23.3	2.01	0.093	0.876	4.13	3.806
Ethylene glycol	37.7	29.9	17.33	0.027	0.121	0.57	1.477
Propylene glycol	32.0	25.8	42.93	0.248	0.054	0.25	0.934
Propylene carbonate	65.0	27.2	2.493	0.127	1.077	5.07	3.895

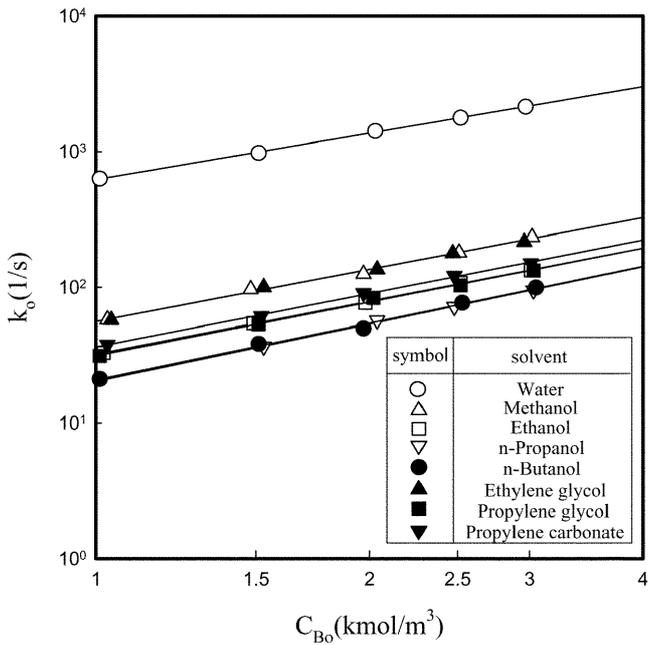


Fig. 1. Dependence of AMP concentration on the pseudo-first-order reaction rate constant in the reaction of CO<sub>2</sub> with AMP.

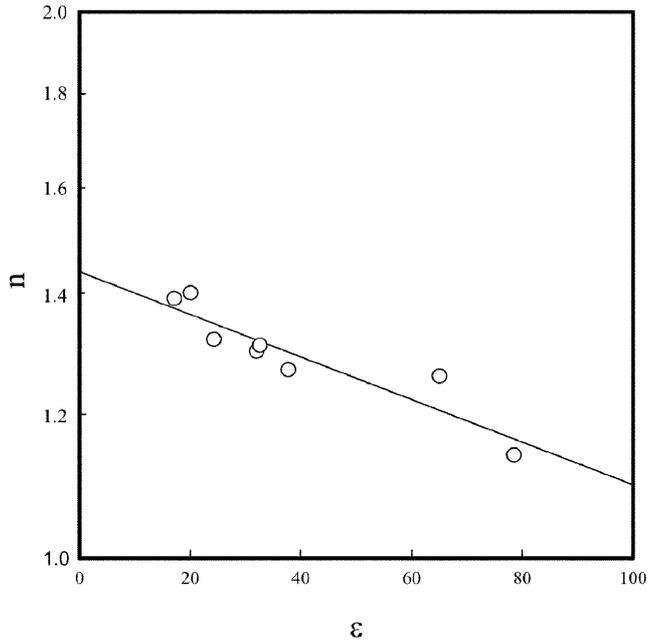


Fig. 2. Dependence of reaction order on dielectric constant of solvent in the reaction of CO<sub>2</sub> with AMP.

용제의 유전상수(dielectric constant)[27]가 반응차수에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Table 1에 제시한 용제의 유전상수( $\epsilon$ ) 변화에 대한 반응차수를 Fig. 2에 나타내었다. 이들 그림에서 알 수 있듯이 플롯은 직선을 만족하고 유전상수가 증가함에 따라 반응차수는 감소하였다.

CO<sub>2</sub>의 AMP 용액에서 흡수가 빠른 반응영역에 해당되기 위한 조건을 확인하기 위하여 각 용제에서 AMP 농도에 따라 구한 E<sub>i</sub>를 Table 2에 나타내었다. 이들 결과로부터 알 수 있듯이 Ha와 E<sub>i</sub>는 식 (7)을 만족하기 때문에 AMP 용액에서 CO<sub>2</sub>의 흡수는 빠른 반응영역에 해당된다.

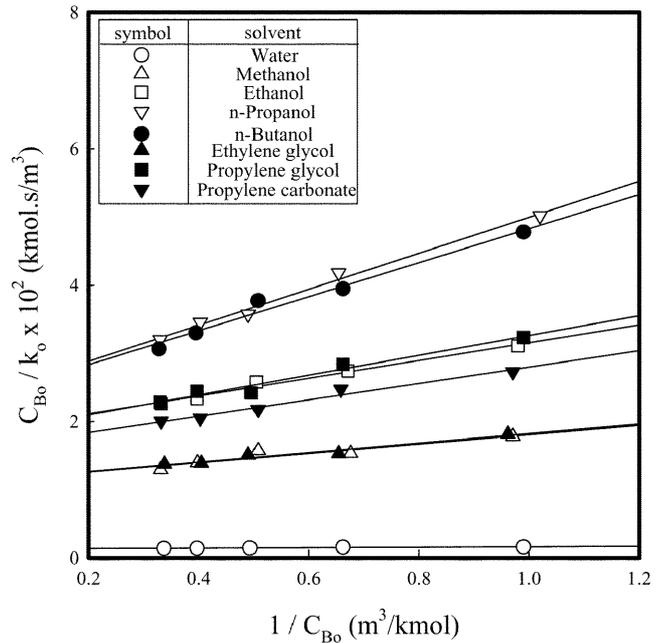


Fig. 3.  $C_{Bo}/k_0$  vs.  $C_{Bo}$  for various solvents in the reaction of CO<sub>2</sub> with AMP.

Table 3. Reaction orders and rate constants in the reaction of CO<sub>2</sub> with AMP at 298 K

Solvent	n	k <sub>1</sub> (m <sup>3</sup> /kmols)	k <sub>2</sub> /k <sub>3</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
Water	1.14	779	0.26
Methanol	1.27	89	0.61
Ethanol	1.30	54	0.7
n-Propanol	1.40	43	1.12
n-Butanol	1.39	42	1.02
Ethylene glycol	1.26	89	0.62
Propylene glycol	1.32	55	0.8
Propylene carbonate	1.31	63	0.75

5-2. 단일단계 반응속도상수

반응 (ii)와 (iii)의 단일단계 반응속도상수를 구하기 위하여 Table 2에 제시한 k<sub>0</sub>를 사용하여 각 용제에서 1/C<sub>Bo</sub>에 대한 C<sub>Bo</sub>/k<sub>0</sub>를 Fig. 3에 나타내었다. 이들 그림에서 알 수 있듯이 플롯은 직선을 만족하였으며, 직선의 기울기와 절편을 구하여 식 (13)과의 비교로부터 k<sub>1</sub>과 k<sub>2</sub>/k<sub>3</sub>을 구하였다. 용제의 종류에 따른 이들 상수를 Table 3에 나타내었다.

용제의 용해도 파라미터가 반응속도상수에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Table 1에 제시한 용제의 용해도 파라미터( $\delta$ )[28]에 대하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 플롯은 직선[29]을 만족하였으며, k<sub>1</sub>은 용제의 용해도 파라미터의 증가에 따라 증가한 반면, k<sub>2</sub>/k<sub>3</sub>는 감소하였다. 용매의 용해도 파라미터가 증가하면 용매의 극성은 증가하게 된다. 질소의 자유전자쌍을 포함한 AMP와 같은 1급 또는 2급 아민은 극성용매에 의해 용매화(solvation)가 되기 때문에 반응(ii)의 AMP와 CO<sub>2</sub> 반응이 활성화된다. 즉 용매화에 의한 SN<sub>1</sub> 반응의 촉진[30] 현상으로 k<sub>1</sub>이 증가한다. 아울러 반응(iii)에서 자유전자쌍이 풍부한 zwitterion이 용매에 의해 용매화됨으로써 zwitterion과 AMP의 반응이 촉진되어 k<sub>3</sub>가 증가하게 되어 k<sub>2</sub>/k<sub>3</sub>는 감소하는 것으로 사료된다. 즉 CO<sub>2</sub>에 의한 zwitterion의 생성속도상수(k<sub>1</sub>)와

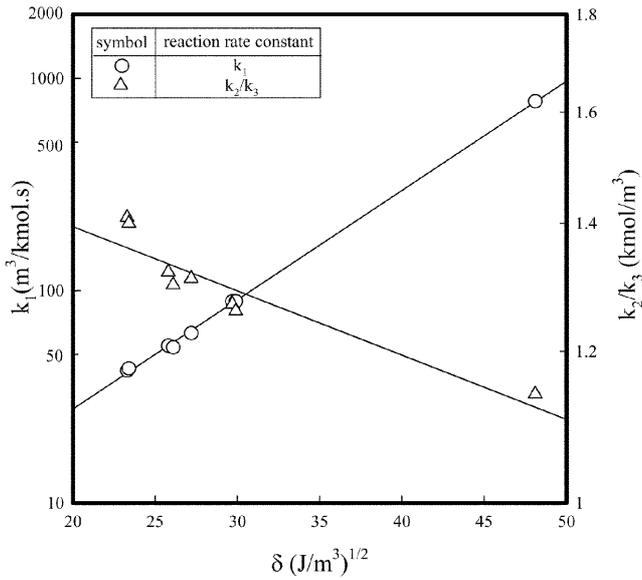


Fig. 4. Relationship between reaction rate constants and solubility parameters of solvent in the reaction of CO<sub>2</sub> with AMP.

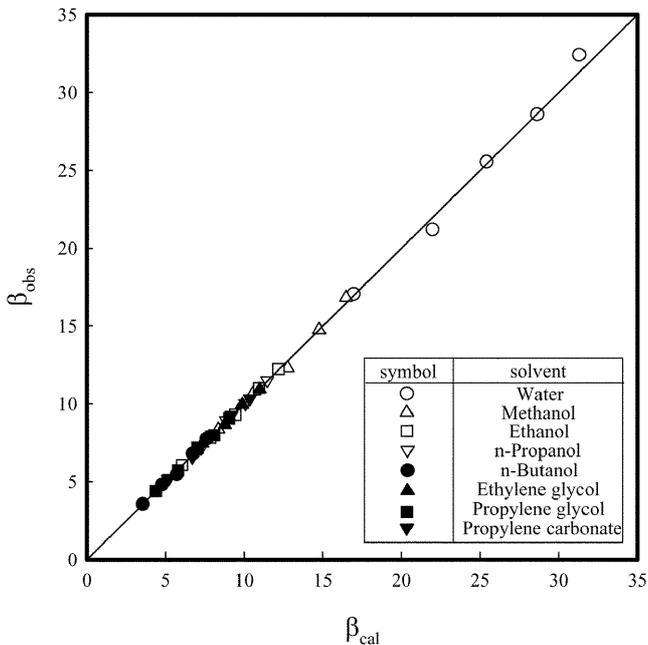


Fig. 5. Comparison of estimated enhancement factor with observed for CO<sub>2</sub> absorption into solvent of AMP.

염기에 의한 carbamate의 생성속도상수( $k_3$ )는 용제의 용해도에 영향을 받아 증가함을 알 수 있다.

5.3. 준1차 빠른 반응 모델 검증

준1차 빠른 반응 모델을 사용한 AMP와 CO<sub>2</sub>의 반응에서 구한  $k_1$ 과  $k_2/k_3$ 와 주어진 AMP의 농도에서 식 (4)와 (5)의 경계조건을 사용하여 식 (2)와 (3)의 연립방정식의 해를 구하여 식 (6)에서 촉진계수( $\beta_{cal}$ )를 산출하였다. 방정식의 해는 FEMLAB@program을 사용하여 수치해로 구하였다. 이론값,  $\beta_{cal}$ 와 측정값,  $\beta_{obs}$ 을 Fig. 5에 나타내었으며 이론값은 측정값에 평균오차 4.6 % 이내에서 잘 일치하였다. 또한 식 (2)와 (3)의 연립방정식의 해를 구하여 경막 내에서 AMP

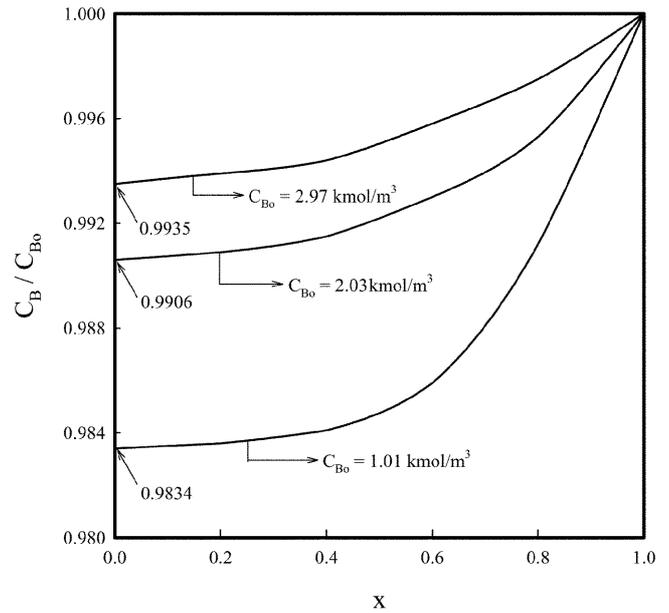


Fig. 6. Dimensionless concentration profiles of aqueous AMP in the liquid film.

의 농도를 산출하였다. 대표적으로 물의 경우  $C_{Bo}$  1, 2, 3 kmol/m<sup>3</sup>에서  $C_B$ 를 구하여 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 기-액 접촉 계면에서  $C_B$ 는 주입농도의 97% 이상으로서 경막 내의 AMP의 농도가 일정한 농도로 간주할 수 있다. Fig. 5와 6의 결과로부터 본 연구에서 AMP와 CO<sub>2</sub>의 반응속도론은 CO<sub>2</sub>에 대해 1차 반응모델로 해석할 수 있다.

6. 결 론

물과 비수용성 용제(methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, ethylene glycol, propylene glycol, propylene carbonate)에 용해한 AMP와 CO<sub>2</sub>의 반응메커니즘을 zwitterion 메커니즘으로 해석하였으며, 준1차 빠른 반응을 수반한 CO<sub>2</sub>와 AMP의 물질수지식과 CO<sub>2</sub>의 흡수속도를 사용하여 반응속도론을 구하였다. 이로부터 구한 단일단계 반응속도상수로부터 흡수속도의 이론값을 예측하였다. 아울러 zwitterion의 생성속도와 염기에 의한 carbamate의 생성속도는 용제의 용해도 파라미터가 증가함에 따라 증가하였다.

사용기호

- $C_i$  : concentration of species, i [kmol/m<sup>3</sup>]
- $D_i$  : diffusivity of species, i [m<sup>2</sup>/s]
- $k_o$  : pseudo-first-order rate constant [1/s]
- $k_1$  : forward reaction rate constant in reaction (ii) [m<sup>3</sup>/kmols]
- $k_2$  : backward reaction rate constant in reaction (ii) [1/s]
- $k_3$  : forward reaction rate constant in reaction (iii) [m<sup>3</sup>/kmols]
- $k_L$  : liquid-side mass transfer coefficient of CO<sub>2</sub> in absorbent [m/s]
- $r_A$  : reaction rate of CO<sub>2</sub> [kmol/m<sup>3</sup>s]
- $z$  : distance [m]
- $z_L$  : film thickness of liquid [m]

## 그리이스 문자

- $\beta$  : enhancement factor of CO<sub>2</sub>  
 $\delta$  : solvent parameter [J/m<sup>3</sup>]<sup>1/2</sup>  
 $\epsilon$  : dielectric constant of solvent

## 아래첨자

- A : CO<sub>2</sub>  
 B : AMP  
 i : gas-liquid interface  
 o : feed

## 감 사

손영식의 장학금을 주신 부산대학교 Brain Korea 21 사업단에 감사사를 드립니다.

## 참고문헌

- Astarita, G., Savage, D. W. and Bisio, A., *Gas Treating with Chemical Solvents*, John Wiley & Sons, New York(1983).
- Danckwerts, P. V. and Sharma, S. S., "The Absorption of Carbon Dioxide into Solution of Alkalis and Amines," *Chem. Eng.*, October, 244-280(1966).
- Danckwerts, P. V., "The Reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamines," *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 443-600(1979).
- Blanc, C. C. and Demarais, G., "The Reaction Rate of CO<sub>2</sub> with Diethanolamine," *Inter. Chem. Eng.*, **24**, 43-52(1984).
- Little, R. J., van Swaaij, W. P. M. and Versteeg, G., "Kinetics of Carbon Dioxide with Tertiary Amines in Aqueous Solutions," *AIChE. J.*, **36**, 1633-1640(1990).
- Xu, S., Wang, Y. W., Otto, F. D. and Mather, A. E., "Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 841-850(1996).
- Saha, A. K., Biswas, A. K. and Bandyopadhyay, S. S., "Absorption of CO<sub>2</sub> in a Sterically Hindered Amine: Modeling Absorption in a Mechanically Agitated Contactor," *Sep. Pur. Technol.*, **15**, 101-112(1999).
- Mandal, B. P., Guha, M., Biswas, A. K. and Bandyopadhyay, S. S., "Removal of Carbon Dioxide by Absorption In Mixed Amines: Modelling of Absorption in Aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 6217-6224(2001).
- Mandal, B. P., Biswas, A. K. and Bandyopadhyay, S. S., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and Diethanolamine," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 4137-4144(2003).
- Samanta, A. and Bandyopadhyay, S. S., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Piperazine Activated 2-amino-2-methyl-1-propanol," *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 1185-1194(2009).
- Alvarez-Fuster, C., Midoux, N., Laurent, A. and Charpentier, J. C., "Chemical Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Amines in Pseudo *m*-*n*th Order Conditions in Aqueous and Organic Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1513-1518(1981).
- Sada, E., Kumazawa, H., Han, Z. Q. and Matsuyama, H., "Chemical Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Ethanolamine in Nonaqueous Solvents," *AIChE. J.*, **31**, 1297-1303(1985).
- Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M., "On the Kinetics Between CO<sub>2</sub> and Alkanolamines Both in Aqueous and Non-aqueous Solutions - 1. Primary and Secondary Amines," *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 573-585(1988).
- Pohorecki, R. and Mozenski, C. A., "A New Absorbent for Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide Absorption Process," *Chem. Eng. Process*, **37**, 69-78(1998).
- Davis, R. A. and Sandall, O. C., "The Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Secondary Amines in Polyethylene Glycol," *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 3187-3193(1993).
- Hua, L. Q., Shuo, Y. and Lin, T. J., "A New Complex Absorbent Used for Improving Propylene Carbonate Absorbent for Carbon Dioxide Removal," *Sep. Pur. Technol.*, **16**, 133-138(1999).
- Ali, S. H., Merchant, S. Q. and Fahim, M. A., "Kinetic study of Reactive Absorption of Some Primary Amines with Carbon Dioxide in Ethanol Solution," *Sep. Pur. Technol.*, **18**, 163-175(2000).
- Daraiswamy, L. K. and Sharma, M. M., *Heterogeneous Reaction: Analysis, Example and Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York(1984).
- Park, S. W., Lee, J. W., Choi, B. S. and Lee, J. W., "Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanolamine Solution of Polar Organic Solvents," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 202-209(2005).
- Park, S. W., Lee, J. W., Choi, B. S. and Lee, J. W., "Reaction Kinetics of Carbon dioxide with Diethanolamine in Polar Organic Solvents," *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 1885-1898(2005).
- Park, S. W., Choi, B. S. and Lee, J. W., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide with Triethanolamine in Non-organic Solutions," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 138-143(2006).
- Park, S. W., Lee, J. W., Choi, B. S. and Lee, J. W., "Absorption of Carbon dioxide into Non-aqueous Solutions of N-methyl-diethanolamine," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 806-811(2006).
- Caplow, M., "Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown," *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795-6803(1968).
- Shen, K. P., Li, M. H. and Yih, S. M., "Kinetics of Carbon Dioxide Reaction with Sterically Hindered 2-piperidineethanol Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1811-1813(1991).
- Malcolm, L. K. and Axel, M., "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous diethanolamine Solutions at Elevated Temperatures and Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 309-312(1984).
- P. V. Danckwerts, *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill Book Co., New York(1970).
- Weast, R. and Astle, M. J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, E56-E59, CRC Press, Inc. Florida(1979).
- Brandrup, J. and Immergut, J. E., *Polymer Handbook*, Second Ed., John Wiley & Sons, New York(1975).
- Herbrandson, H. F. and Neufeld, F. R., "Organic Reactions and the Critical Energy Density of the Solvent. The Solubility Parameter,  $\delta$ , as a New Solvent Parameter," *J. Org. Chem.*, **31**, 1140-1143(1966).
- Morrison, R. T. and Boyd, R. N., *Organic Chemistry*, Fourth Ed., Allyn and Bacon, Inc., Toronto(1983).