

## MDEA를 이용한 H<sub>2</sub>S의 습식탈황 고찰

\*한 근희<sup>1)</sup> 조 아라<sup>2)</sup>, 이 종섭<sup>3)</sup> \*\*민 병무<sup>4)</sup>

### A Study on Wet Process of H<sub>2</sub>S removal with MDEA

\*Keun-hee Han, Ara Jo, Jong-seup Lee, \*\*Byoung-moo Min

**Key words** : Syn-gas(석탄가스), Wet Desulfurization(습식탈황), H<sub>2</sub>S Removal(H<sub>2</sub>S 제거), Absorbtion(흡수), MDEA(알카놀 아민)

**Abstract** : In this study, absorption behaviors of absorbents and additives were measured for removing of H<sub>2</sub>S and COS from syn-gas in IGCC process, such as MDEA and HMDA. The experimental variables were concentration of absorbents and reaction temperature. From these experiments, the loading ratios of H<sub>2</sub>S were decreased with increasing of concentration of absorbents and absorption temperatures. These results will be applied to basic data for designing of H<sub>2</sub>S removal process in IGCC.

#### Nomenclature

MDEA : Methyl di-ethanol-amine  
TEA : Tri-Ethanol amine

#### 1. 서 론

최근 국제적으로 온실가스 감축을 위한 신재생에너지 확보에 총력을 기울이고 있다. 국내에서도 석탄가스화복합발전(IGCC)을 신재생에너지로 분류하고 핵심단위기술을 개발하고 있다. 석탄을 고온 고압상태에서 가스화반응을 시켜 CO와 H<sub>2</sub>가 주성분인 가스를 제조하고, 이후 가스정제공정을 거쳐 가스터빈에서 연소시켜 발전을 하게 된다. 석탄의 종류에 따라 다르지만 석탄에 함유된 황 성분은 가스화반응에서 COS, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>의 화합물로 존재하여 대략 수천 ppm(1)에 이른다. 이러한 황 화합물은 가스터빈 및 관련 장치에 부식을 야기하기 때문에 어떤 방법으로도 제거되어야 한다. 황 화합물을 제거하는 기술은 고온건식법과 저온습식법이 있다. 저온습식법은 주로 알카놀아민계 MDEA를 이용하여 상용공정에 적용되고 있는 공정으로 탈황성능이 우수하고 저비용이지만 syngas의 온도를 100℃이하로 낮춘 다음 탈황공정을 거쳐 다시 가스온도를 높여 가스터빈으로 공급하기 때문에 현열손실이 발생하는 단점이 있다

<sup>(1)</sup>. 석탄가스에 황화수소의 함유량은 석탄의 산지에 따라 다르지만 황(sulfur) 함량이 0.35%정도일 때 약 500ppm 정도로 발생한다. 이 본 연구에서는 석탄가스화복합발전에서 Syngas중의 황 화합물을 제거하는데 알카놀 아민계 MDEA의 농도와 조업조건을 변화시켜 탈황특성을 고찰하였다.

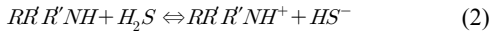
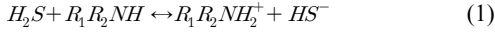
#### 2. 이론적 고찰

##### 2.1 흡수반응 메커니즘

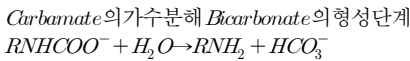
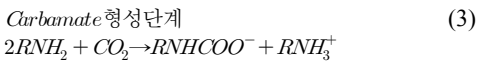
석탄가스화반응으로부터 syngas중의 황화수소(H<sub>2</sub>S) 및 이산화탄소를 제거하기 위하여 사용되는 알카놀 아민의 반응메커니즘은 다음과 같이 설명할 수 있다. 식 (1)과 (2)와 같이 양자전달을 수반하는 아민흡수용액과 H<sub>2</sub>S사이 반응은 가역반응으로 그리고 물질전달에 따라 순간적으로 빠르게 반응

- 1) 한국에너지기술연구원/온실가스연구센터  
E-mail : heehan@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3671 Fax : (042)860-3691
- 2) 한국에너지기술연구원/온실가스연구센터  
E-mail : icemua@kier.re.kr  
Tel : (042)123-4567 Fax : (042)860-3691
- 3) 한국에너지기술연구원/온실가스연구센터  
E-mail : ljs@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3646 Fax : (042)860-3691
- 4) 한국에너지기술연구원/온실가스연구센터  
E-mail : bmin@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3643 Fax : (042)860-3691

하는 것으로 간주될 수 있다<sup>(2)</sup>. 물질이 접촉되는 liquid-film을 포함하여 액상에서는 H<sub>2</sub>S와 MDEA의 평형은 항상 존재한다<sup>(3)</sup>.



알카놀아민과 이산화탄소의 흡수반응은 구조적인 특성에 따른 1, 2급 알카놀아민은 이산화탄소와 직접반응에 의한 carbamate생성이 주반응이고, 3급 알카놀아민(TEA, MDEA)과 입체장애아민(AMP)은 이산화탄소 가수분해 촉매반응으로 흡수되는 것으로 알려지고 있다<sup>(4)</sup>.



이와 같은 반응성에 의해 3급 아민 또는 입체장애아민은 일반적인 1급 또는 2급 아민보다 화학 양론적으로 우수함을 알 수 있으며, carbamate의 불안정성에 의하여 흡수제의 재생 에너지도 1, 2급 아민보다 낮은 것으로 알려지고 있다.

## 2.2 흡수제 MDEA 특성

제3급 알카놀 아민인 MDEA (Methyl di-ethanol-amine)는 황화수소와 빠른 반응을 가지며 이산화탄소와는 비교적 느리게 반응한다. 따라서 이들 제3급 알카놀 아민은 이산화탄소와 황화수소, 두 성분 모두를 함유하고 있는 가스 흐름에서 황화수소를 선택적으로 분리하는 공정에 흔히 사용되고 있다. 특히, 이산화탄소에 대한 황화수소의 비가 매우 높은 경우의 선택적 흡수는 비탄화수소계 가스의 정제나 석탄 가스화 공정의 생성가스 정제와 같은 공정에서 유용하게 사용된다.

제 3급 알카놀 아민은 증기압이 낮아 증발에 의한 용매의 손실이 거의 없을 뿐 아니라, 열적, 화학적 변성이 강하고 부식성이 낮으며, 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 장점을 가지므로, 흡수식 분리법의 단점으로 지적되고 있는 경제성 문제를 해결하는데 보다 유리하게 작용할 수 있다.

## 3. 실험장치 및 방법

### 3.1 실험장치

본 실험을 수행하기 위하여 제작, 설치된 실험 장치는 Fig. 1와 같다. 흡수평형 실험장치는 설정 온도를 ±3℃범위 내에서 일정하게 유지할 수 있는 공기 항온조 내에 설치하였으며, 구성된 주요 장치는 흡수 시스템에 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 공급하는 황화수소 저장조와 흡수제와 황화수소가 충분히 접촉하여 흡수할 수 있는 흡수반응기로 구성되었다. 흡수반응조에서 황화수소와 흡수제간에 충분한 접촉효과를 얻기 위하여 마그네틱 driver를 설치하였다.

흡수평형 실험 중 시스템의 압력과 온도를 측정, 기록하기 위하여 각 저장조와 흡수반응기 상단에 0.01 kgf/cm<sup>2</sup>의 정밀도를 가지는 3개의 압력 변환기(Sensys Co., Range 0-2 kgf/cm<sup>2</sup>)와 열전대(T-type)를 설치하였다. 특히, Air bath의 온도와 흡수 반응기의 액상 온도를 측정하기 위하여 air bath 가운데와 흡수 반응기의 하단에 별도의 열전대(T-type)를 설치하였다. 측정된 온도와 압력은 Hybrid Recorder (Model DR230, Yokogawa Co.)를 이용하여 시간에 따라 측정치를 기록과 동시에 컴퓨터 화면을 통하여 확인하도록 구성하였다.

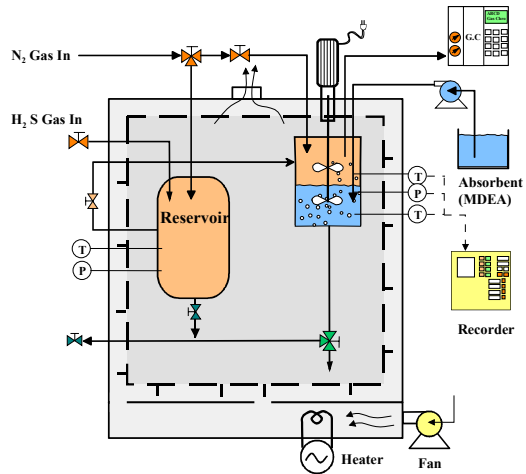


Fig. 1 Schematic Diagram of Wet Desulfurization Test Facility

### 3.2 실험방법

실험을 수행하기 전에 질소가스를 황화수소 저장조에 주입하여 흡수반응조까지 이송하여 시스템내의 이질기체를 제거하고, 질소분위기상태를 유지하였다. 이때, GC분석을 통하여 시스템내부에 황화수소 성분이 존재하지 않는 것을 확인하고, 항온조(air bath)의 heater를 작동하여 시스템

내부를 일정한 온도로 유지시킨 후 흡수제 펌프를 통해 준비된 정량의 amine 수용액을 반응조에 주입한다. 또 저장조 및 반응조의 온도를 실험조건에 도달할 때 까지 승온시킨 후 실험 조건에 도달하면 온도 및 평형 압력을 측정한다. 실험은 저장조(Reserver)의 황화수소를 전자밸브를 열어 반응조(Absorber)에 주입한다. 주입된 황화수소가 흡수용액과 반응하도록 반응조의 마그네틱 드라이브를 작동시킨다. 반응실험에 의하여 저장조와 반응조의 온도(T) 및 압력(P)이 시간에 따라 변화가 없을 때 주입된 황화수소가 모두 흡수되었다고 가정하였다. 이러한 방법으로 반복하여 실험을 수행하였다.

Table 1에 흡수제의 흡수평형을 측정하기 위한 실험변수를 제시하였으며, 3급 아민인 MDEA (methyl di-ethanol amine)과 HMDA를 추가하여 실험하였다.

Table 1 Experimental Condition

Absorbents	MDEA, MDEA+HMDA
Temperature(°C)	50, 70, 90
Concentration (wt.%)	20, 30, 40

#### 4. 결과 및 고찰

본 실험은 석탄가스화공정에서 발생하여 터빈 및 장치에 부식을 야기할 수 있는 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 선택적으로 제거하는데 활용될 MDEA의 영향을 고찰하였다. 황화수소(H<sub>2</sub>S)는 무색이지만 역겨운 냄새를 유발하고 두통, 호흡장애를 유발하게 되므로 취급에 주의를 기울여야 한다. 제3급 아민인 MDEA는 몰당 0.5몰 이상의 황화수소를 흡수할 수 없지만 물에 대한 용해도가 매우 좋고, 흡수온도보다 높은 온도로 증가시키거나 기계적으로 요동을 가하면 흡수된 가스가 잘 분리되는 특성을 가지고 있다.

Fig. 2에 흡수반응온도 70℃를 유지한 상태에서 흡수제의 농도를 변화시켜 흡수평형부하를 나타내 보였다. 그림에서 보는바와 같이 흡수제 단위 몰당 흡수되는 황화수소의 몰수로 정의되는 흡수평형부하(loading capacity)를 보면, 황화수소의 분압이 증가함에 따라 계속적인 증가하는 것을 보였다. 이는 흡수용액이 더 이상의 황화수소를 흡수할 수 있다는 것을 의미한다.

이론적으로 제 3급 아민인 MDEA는 황화수소를 0.5몰이상 흡수하지 못하지만 물에 대한 용해도가 높은 황화수소가 흡수용액중의 물에 계속적으로 용해되고 있다는 것으로 사료된다. MDEA의 중량 농도가 20%에서 40%로 증가함에 따라

흡수평형부하가 감소하는 경향을 보였다. 이것은 제한된 황화수소의 농도에 대하여 흡수제의 농도가 증가함에 따라 흡수제 몰수의 증가에 의한 현상에 기인된 것으로 사료된다<sup>(5)</sup>.

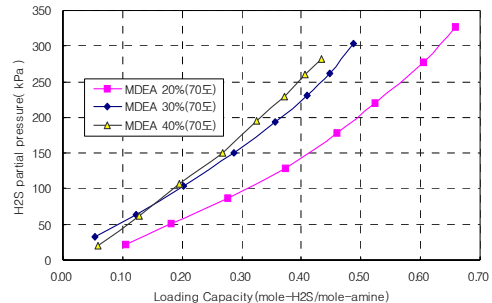


Fig. 3 Comparison of MDEA aqueous solution concentration at 70°C

Fig. 3은 흡수반응온도 90℃를 유지한 상태에서 흡수제의 농도를 변화시켜 흡수평형부하를 나타내 보였다. Fig. 2와 같이 MDEA의 중량 농도가 20%에서 40%로 증가함에 따라 흡수평형부하가 감소하는 경향을 보였다. 온도 70℃와 마찬가지로 황화수소 흡수에 관여하는 흡수제의 농도가 증가되면서 몰수가 증가하기 때문이며, 완전한 평형을 보이기 위해서는 더 높은 분압을 고려하여 실험 data를 추가하여야 할 것으로 사료된다.

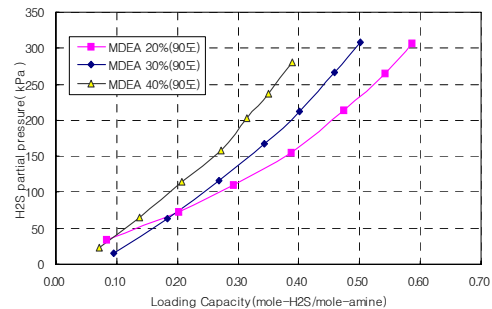


Fig. 3 Comparison of MDEA aqueous solution concentration at 90°C

Fig. 4에 흡수용액 MDEA 20%상태에서 흡수반응온도를 70℃와 90℃상태에서 흡수평형부하를 나타내 보였다. 흡수반응온도 70℃에서 90℃로 증가함에 따라 흡수평형부하는 감소하는 것을 보였다. 석탄가스화 공정에서 혼합가스중에 황화수소를 흡수처리하는 반응온도는 낮게 할수록 에너지 소모가 증가하게 된다. 고온의 혼합가스를 흡수처리하기 위하여 저온으로 냉각시켜야 하기 때문이다. 그러므로 흡수반응효율을 높이기 위하여 반응온도를 무한정 낮출 수는 없다. 흡수반응온도가 증가함에 따라 흡수부하가 감소한다는 것은 아민에

황화수소가 흡수에 의하여 생성된 carbamate가 열적으로 불안정하기 때문인 것으로 판단된다. 황화수소나 이산화탄소를 흡수하는 반응온도가 낮을수록 흡수평형부하는 높은 것으로 보고되고 있다<sup>(6)</sup>.

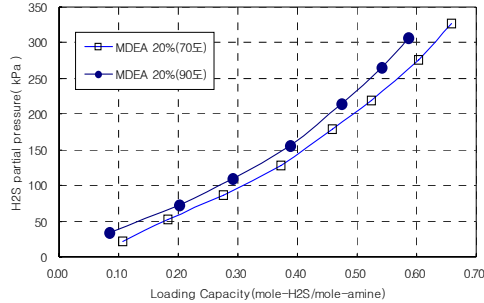


Fig. 4 Comparison of Reaction Temperature at 20% of MDEA Concentration

Fig. 5와 Fig. 6은 흡수용액 MDEA 30%와 40% 상태에서 흡수반응온도를 70°C와 90°C를 비교하여 각각 나타내 보였다. 흡수용액 30%농도에서는 20%와 반대로 흡수반응온도 70°C에서 90°C로 증가함에 따라 흡수평형부하는 증가하는 것을 보였다. H<sub>2</sub>S의 낮은 분압에서 확실하게 높은 반응온도에서 흡수평형부하가 증가하였고, 분압이 증가함에 따라 유사한 평형부하를 보여 좀 더 명확한 실험이 수행되어야 할 것으로 사료된다.

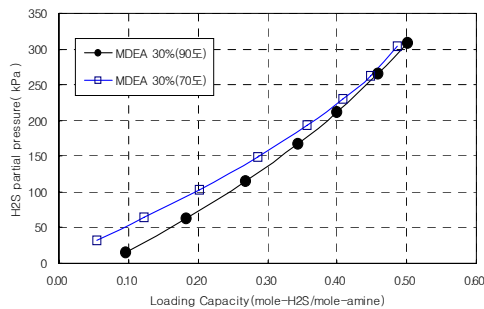


Fig. 5 Comparison of Reaction Temperature at 30% of MDEA Concentration

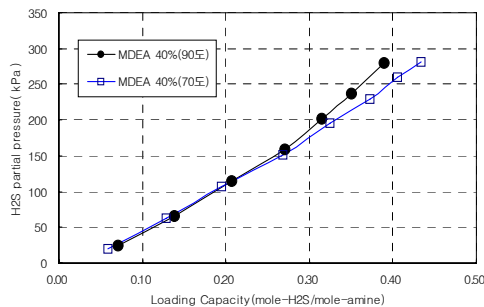


Fig. 6 Comparison of Reaction Temperature at 40% of MDEA Concentration

또 Fig 6의 MDEA 40%농도에서는 H<sub>2</sub>S의 낮은 분압일 경우 거의 비슷한 경향을 보이다가 높은 분압(150kPa)이상에서 온도가 증가함에 따라 평형부하가 증가하는 것을 보여 일반적인 사실과 유사하였다.

## 5. 결론

석탄가스화공정으로부터 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 제거하기 위한 흡수용액 MDEA의 영향을 고찰한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제 3급 아민인 MDEA의 농도가 증가할수록 흡수평형부하는 감소하였다. 그러나 흡수용액이 황화수소를 흡수할 수 있는 흡수능은 흡수제의 농도가 높을수록 높게 나타나 비례관계임을 보였다.

2) 흡수반응온도가 증가할수록 흡수평형부하는 감소하는 것으로 나타났다.

## 후기

본 연구는 에너지관리공단 신재생에너지센터에서 지원하는 「석탄IGCC사업단」의 “한국형 300MW급 IGCC 실증플랜트를 위한 가스화공정 Test bed 구축 및 단위공정 국산화 개발 사업” 일환으로 수행되었습니다.

## References

- [1] 윤용승 등, “석탄가스화 합성가스 제조공정 및 발전시스템 기술개발”, 연구보고서, 산업자원부, 395, 2006.
- [2] B. P. Mandal, A. K. Biswas, S. S. Bandyopadhyay, "Selective absorption of H<sub>2</sub>S from gas streams containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> into aqueous solutions of N-MDEA and AMP" Separation and Purification Technology 35, 191-202, 2004.
- [3] Markus .B. N. , Anton Frie이, Ulrich koss, Thomas Tork, "Modeling selective H<sub>2</sub>S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach", Chemical Eng. and Processing 43, 701-715, 2004.
- [4] Caplow, M., "Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown", J. Am. Chem. Eng. Soc., 90(24), 6795(1968).
- [5] K.H. Han, J.S. Lee, B.M. Min, "Absorption Equilibrium of CO<sub>2</sub> in the Sterical Hindered Amine, AMP Aqueous Solution", Korean Chem. Eng. Res., 45(2), 197-202, 2006
- [6] Imai, N., “Advanced Solvent to Capture CO<sub>2</sub> from Flue Gas”, Proceeding of Second International Forum on Geologic Sequestration of CO<sub>2</sub> in Deep, Unmineable Coal Seams, Washington D. C., March, 6-7(2003).