

## CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S의 분리시 첨가제에 따른 AMP 수용액의 열화특성

최원준 · 이재정\* · 조기철 · 오광중<sup>†</sup>

부산대학교 환경공학과 · \*부산광역시청 환경정책과

(2004년 12월 2일 접수, 2005년 2월 23일 채택)

### Degradation Characteristics of Aqueous AMP Solution Containing Additives in Separation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

Won-Joon Choi · Jae-Jeong Lee\* · Ki-Chul Cho · Kwang-Joong Oh<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Pusan National University · \* Division of Environmental Policy, Busan Metropolitan City

**ABSTRACT** : The method of chemical absorption has been presented to separate and recover acid gases like CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. But, this method has some problems such as loss of valuable amine and operational problems (foaming, corrosion and fouling) by degradation. In this study, we investigated the degradation characteristics of aqueous AMP solution containing additives such as HMDA, MDEA and piperazine. The degradation was affected by temperature and process time. AMP solution absorbing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S was degraded 105% and 23% more than pure AMP at 120°C respectively. In addition, all the additives were degraded significantly as the temperature increased. The order of the degraded amount of additives mixed in the AMP solution containing absorbed CO<sub>2</sub> was as followings : HMDA > piperazine > MDEA.

**Key Words** : CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Degradation, AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol), Additives

**요약** : 화학흡수법은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S와 같은 산성가스를 분리·회수하기 위한 유리한 방법으로 제시되어 왔다. 그러나, 이 방법은 열화에 의해 아민의 분해가 일어나고, 부식이나 오염과 같은 운전상의 문제들을 가지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 AMP의 흡수능 향상을 위하여 사용하는 첨가제(HMDA, MDEA, piperazine)가 함께 존재하는 AMP 수용액에 대하여 온도(120, 160, 200°C)와 시간(30, 20, 7일간)에 따른 열화현상을 관찰하였다. CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 각각 흡수시킨 AMP는 120°C에서 30일간 경과시 순수 AMP에 비하여 105%, 23% 더 열화되며, 첨가제 모두 온도 증가에 따라 급격히 열화되어 그 농도가 크게 감소하였다. CO<sub>2</sub>를 흡수시킨 AMP 수용액의 경우 각 첨가제의 열화되는 양은 HMDA > piperazine > MDEA 순으로 나타나 MDEA가 열화에 가장 안정적임을 알 수 있었다.

**주제어** : 이산화탄소, 황화수소, 열화, AMP, 첨가제

## 1. 서 론

인류의 에너지 과소비로 인한 지구온난화의 문제점이 점차 심각해져 가고 있는 가운데, 지구온난화 기여도가 55% 이상으로 알려져 있는 CO<sub>2</sub>(이산화탄소)의 발생량을 억제하고자 1997년 채택된 교토의정서가 2004년 10월 러시아의 비준으로 발효조건을 충족하게 될 것으로 전망된다.<sup>1)</sup>

따라서, CO<sub>2</sub> 발생량이 세계 10위로 총배출량의 1.79%를 차지하는 우리나라에 대한 의무감축 부담이 현실화되면 2020년 CO<sub>2</sub> 배출량 전망치 대비 10%를 줄일 경우 GDP의 0.29%인 3조 9천억원의 GDP 감소가 예상되므로 이에 대한 적극적인 대책 마련이 필요한 실정이다.<sup>2)</sup> 한편, CO<sub>2</sub> 배출량의 10% 감축에 따른 대기오염물질 감소, 농작물 피해 감소 등에 의한 환경편익도 51.6억불이 발생하여 CO<sub>2</sub> 저감

비용의 71%에 이를 것으로 예상된다<sup>3)</sup>는 연구결과를 발표하는 등 CO<sub>2</sub> 저감을 통한 부가적 이익에 관한 연구와 경제성을 높일 수 있는 효율적 상용기술의 개발이 요구되고 있다.

이러한 방안의 일환으로 CO<sub>2</sub>의 주발생원인 에너지 분야 즉, 발전시설, 석유정제시설, 소각시설 등에서 CO<sub>2</sub>와 함께 배출되는 악취성 물질인 H<sub>2</sub>S(황화수소)를 동시에 처리하는 기술로 알카놀아민 수용액을 이용한 화학흡수법이 제시될 수 있다.

본 기술은 현재 미국, 일본 등에서 상용화된 기술로 저농도(낮은분압)의 CO<sub>2</sub>에서 효율이 높으며, H<sub>2</sub>S가 공존할 경우에도 H<sub>2</sub>S를 선택적으로 흡수한다는 장점을 가지고 있다.<sup>4)</sup> 그러나, 알카놀아민 수용액은 산성가스의 분리·회수 시 고온에서 여러 가지 부반응을 일으켜 문제점을 야기시키는데, 이러한 반응을 열화반응이라 한다. 이 아민의 열화 반응 특성은 복잡한 현상으로 대체적으로 느리게 일어나고, 온도, 압력, 가스 구성, 아민 농도, 용액 pH, 그리고 금속

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: kjoh@busan.ac.kr  
Tel: 051-510-2417

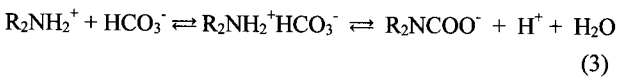
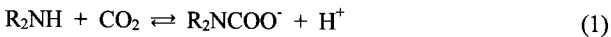
Fax: 051-583-0559

이온의 존재에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 그리고, 흡수제의 열화로 인해 생성된 열화생성물은 흡수제의 순도를 떨어뜨리고, 열적으로 안정하여 알카놀아민을 재생하는데 어려움이 있으며, 부식이나 오염(fouling)과 같은 운전시 문제점을 야기함으로<sup>6)</sup> 이에 대한 열화 현상 규명이 필요하다.

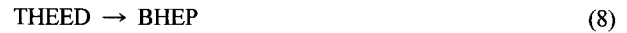
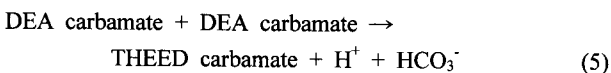
따라서, 본 연구에서는 AMP의 흡수능 향상을 위하여 사용하는 첨가제(HMDA, MDEA, piperazine)<sup>7)</sup>가 함께 존재하는 AMP 수용액에 대하여 열화의 요인규명과 제반특성을 고찰하고자 하였다. 이를 위하여 열화반응실험을 수행함으로써 우선 대상가스인 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S가 흡수제의 열화에 어느 정도의 영향을 미치는지 살펴보고, 주흡수제인 AMP 농도(20, 30, 40, 40 wt%) 변화에 따른 실험을 수행하여 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 흡수·재생시의 적합한 농도를 선정하고자 한다. 또한, 기존의 흡수능 향상을 위하여 첨가제로써 연구된 HMDA, MDEA, piperazine 각각에 대하여 온도와 시간에 따른 농도변화를 살펴봄으로써 열화에 우수한 첨가제를 제시하고자 한다.

## 2. 이론적 고찰

Kennard<sup>5)</sup>에 의하면 DEA의 열화는 식 (1)과 같이 수용액 상태에서 CO<sub>2</sub>와 직접적으로 반응하는 빠른 "molecular route"와 식 (3)과 같이 아민염(R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)으로부터 일어나는 느린 "ionic route"로 형성된 carbamate의 변환 및 고온에 의한 매우 느린 "thermal route" 등 세 가지 경로로 열화된다. 여기서, R은 alkyl, R<sub>2</sub>NCOO<sup>-</sup>는 carbamate다.



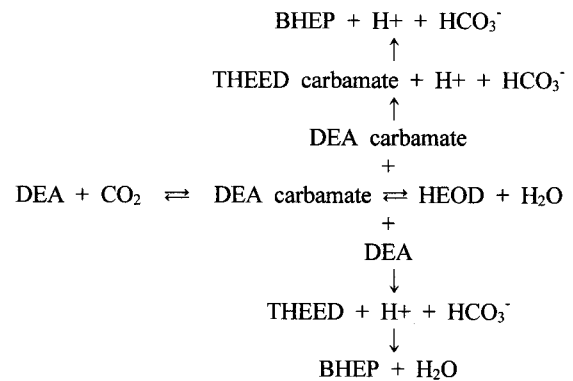
보다 자세히 살펴보면 위의 molecular route와 ionic route로 생성된 carbamate는 식 (4)와 같이 DEA와 반응하여 THEED를 형성하기도 하며, 다음의 반응으로 식 (5~6)과 같이 자기 자신 또는 DEA와 반응하여 THEED를 생성하게 된다. 그리고, 식 (5)에서 생성된 THEED carbamate는 THEED로 되돌아가거나, 더 반응하여 식 (7~8)과 같이 BHEP를 생성하여 열화되며, 다른 한편으로는 고온에 의하여 DEA가 THEED나 BHEAE로 직접 열화되기도 한다.<sup>5)</sup>



한편, DEA carbamate는 탈수에 의하여 식 (9)와 같이 일부 HEOD를 생성하며, 이는 부분적으로 가역반응이다.



따라서, CO<sub>2</sub>에 의한 전체적인 DEA의 열화는 다음과 같이 간단하게 나타내어질 수 있다.



이러한 DEA 열화메커니즘을 볼 때 본 연구에서 주 흡수제로 사용되는 AMP의 경우도 CO<sub>2</sub> 흡수 후 식 (10)과 같이 carbamate를 생성하며,<sup>8)</sup> 이것은 AMP나 자기 자신인 carbamate 등과의 복합적인 반응 및 고온에 의하여 열화될 것으로 판단된다. 한편, AMP와 H<sub>2</sub>S와의 반응은 carbamate를 형성하지 않고 식 (11)처럼 진행된다.

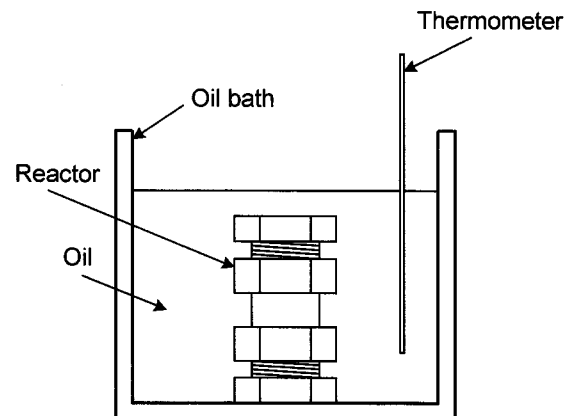
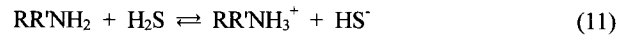
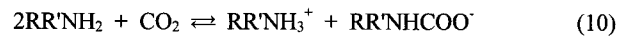


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 반응조는 높이(H) 13 cm, 직경(D) 1 cm의 SUS 316 pipe를 이용하여 양쪽을 cap으로 막아 용량(V)이 10 cm<sup>3</sup>가 되도록 하여 10개 제작하였다.

실험시 온도는 오일증탕(C-WHT, Chang Shin Science Co., 한국)내에 한국신에츠실리콘(주)의 실리콘 오일(silicon oil)을 주입한 후 온도 조절기를 이용하여 반응조를 가열시켰으며, 온도계를 이용하여 이를 확인하였다.

#### 3.2. 실험방법

본 실험에 사용된 주흡수제로는 Acros사(미국)의 99% AMP, 첨가제로는 Junsei사(일본)의 99% HMDA, TCI사(일본)의 99% MDEA, 그리고 Janssen사(벨기에)의 99% piperazine을 사용하였다. 반응시키고자 하는 수용액은 주흡수제 30 wt%, 첨가제 3 wt%, H<sub>2</sub>O 61 wt%, 대상가스 6 wt%를 혼합하여 제조하였다. 이 때, 대상가스는 흡수평형장치<sup>9)</sup>를 이용하여 6 wt%에 해당하는 0.136 mol을 흡수시켜 제조하였다. 그 다음 질소가스로 공기 및 기타 기체를 제거한 각각의 반응조에 조제된 수용액을 5 mL씩 주입한 다음 oil bath를 120, 160, 200℃로 가열하여 열화반응 실험을 수행하였다.

각각의 반응조는 미리 정해놓은 날짜에 맞춰 냉각시킨 후에 시료를 채취하였으며, 이 시료를 GC(DS 6200)를 이용하여 열화생성물을 분석하였다. 열화생성물 분석에 사용한 DS 6200 GC는 FID(Flame Ionization Detector)와 충전관(packed column, Tenax TA 60~80 mesh, 1/8 in. O.D., 9 ft. long)으로 구성되며, GC의 조업조건은 먼저 운반가스(carrier gas)로 He를 사용하여 그것의 유량을 20 mL/min로 유지하고, oven 온도는 150℃에서 0.5분간, 6℃/min으로 300℃까지 승온시킨 후, 300℃에서 3분간 유지되도록 프로그램하여 분석하였다. 주입부(injector)와 측정부(detector)의 온도는 300℃이고, 시료는 주사기(syringe)를 사용하여 1 μL를 주입하였다. GC calibration은 본 연구에 사용된 흡수제에 대하여 농도별로 5개의 sample을 분석하여 각각의 peak area를 얻었으며, 이를 농도에 대한 peak area의 형태로 나타내어 최소자승법을 통하여 1차식을 얻을 수 있었다.

### 4. 실험결과 및 고찰

#### 4.1. 가스의 흡수에 따른 영향

CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S 등의 산성가스 저감을 위해 사용되는 흡수제에 대하여 가스의 흡수 여부에 따라 고온에서의 흡수제 열화영향을 살펴보기 위하여 AMP 30 wt%+MDEA 3 wt% 수용액에 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 각각 6 wt% 흡수시킨 수용액을 120℃에서 실험을 수행하여 Fig. 2에 나타내었다.

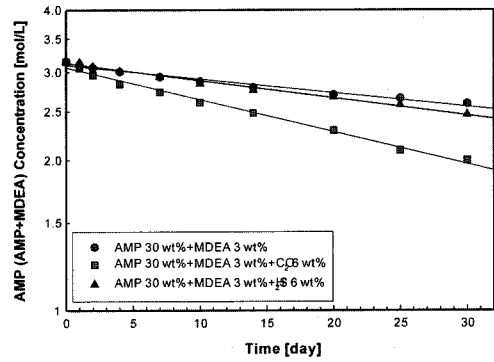


Fig. 2. AMP concentration on addition of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S with absorbents at 120℃.

그림에서 보는 바와 같이 수용액들은 시간이 지남에 따라 열화되며, 120℃에서 30일이 경과되었을 때의 AMP 농도를 살펴보면 가스가 흡수되지 않은 수용액은 17.8% 감소한 반면, CO<sub>2</sub>를 흡수시킨 수용액은 36.5% 감소하여 열화가 더 진행되었다. 이는 이론적 고찰에서 전술한 바와 같이 CO<sub>2</sub> 흡수시 AMP와 반응하여 carbamate를 형성하며, 이 carbamate는 AMP와 함께 열화 생성의 반응물로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

한편, H<sub>2</sub>S를 흡수시킨 수용액의 AMP 농도는 21.8% 감소하여 CO<sub>2</sub> 흡수 수용액보다 열화가 덜 일어나는 것으로 나타났는데, 이는 CO<sub>2</sub>의 경우 물에 대한 용해도가 낮아 대부분의 CO<sub>2</sub>가 흡수제에 흡수되어 흡수제의 열화에 반응물로 작용하는 반면,<sup>10,11)</sup> H<sub>2</sub>S의 경우 물에 대한 용해도가 높아 흡수제에 흡수된 H<sub>2</sub>S의 양이 CO<sub>2</sub>에 비해 적기 때문인 것으로 판단된다. 또한, AMP와 H<sub>2</sub>S와의 반응은 식 (11)에 제시한 바와 같이 CO<sub>2</sub>와의 반응과 달리 carbamate를 형성하지 않아 carbamate로 인한 추가적인 열화생성이 없기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 AMP 30 wt%+MDEA 3 wt% 수용액의 CO<sub>2</sub> 흡수 여부 및 열화반응 수행여부에 따른 chromatogram을 나타낸 것으로 (A)는 CO<sub>2</sub>가 흡수된 수용액의 반응 전, (B)는 CO<sub>2</sub>가 흡수된 수용액의 열화 30일째, (C)는 CO<sub>2</sub>가 흡수되지 않은 수용액의 열화 30일째이다. (A)와 (B)를 보는 바와 같이 시간이 지남에 따라 AMP와 MDEA가 열화되어 열화생성물이 생성됨을 알 수 있다. 또한, (B)의 경우 AMP와 첨가제로 사용된 MDEA가 열화되어 16개의 열화생성물이 생성된 반면 (C)의 경우 농도가 낮은 2개의 열화생성물이 생성되는 것으로 보아 CO<sub>2</sub> 흡수는 흡수제의 열화에 영향을 미치는 것으로 확인할 수 있었으며, CO<sub>2</sub>의 흡수된 양에 따라 달라질 것으로 판단된다.

#### 4.2. AMP 농도의 영향

본 실험에서는 재생시 AMP의 초기 농도(20, 30, 40, 50 wt%)에 따른 열화 영향을 살펴보기 위하여 CO<sub>2</sub>를 6 wt% 흡수시킨 각각의 다른 AMP 수용액을 200℃에서 열화실험을 수행하였다. Fig. 4는 초기 AMP 농도와 시간에 따른 AMP의 농도 변화를 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 초기 주입되

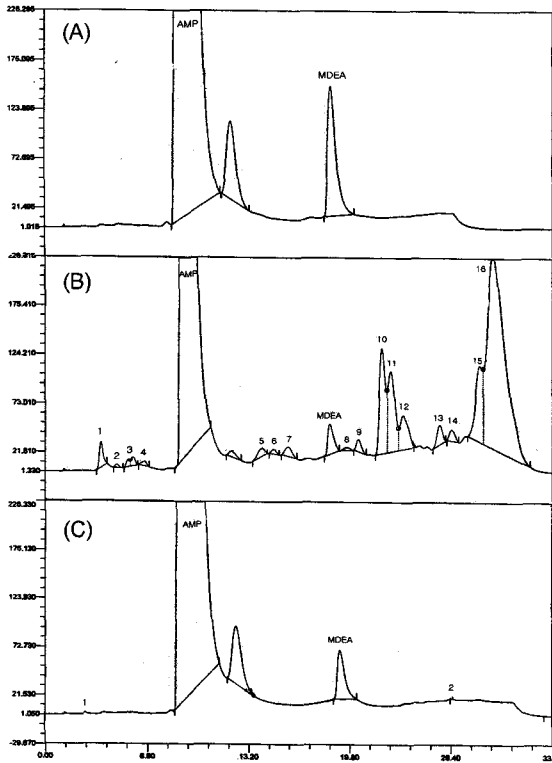


Fig. 3. Chromatograms of pure aqueous AMP 30 wt% + MDEA 3 wt% and partially degraded aqueous AMP 30 wt% + MDEA 3 wt% ((A) Pure, containing CO<sub>2</sub>; (B) Temp. = 120°C, t = 30 days, containing CO<sub>2</sub>; (C) Temp. = 120°C, t = 30 days, non CO<sub>2</sub>).

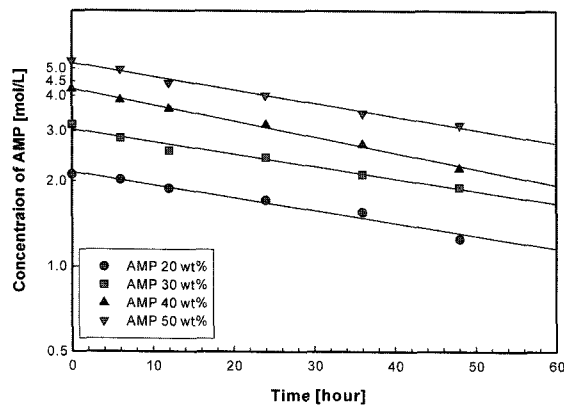


Fig. 4. AMP concentration as a function of initial AMP concentration and time at 200°C.

는 AMP의 농도에 관계없이 모든 흡수제 중 AMP 농도는 시간이 지남에 따라 선형적으로 감소하는 것으로 나타났다.

한편, 이러한 결과를 48시간 동안 열화반응에 의해 전환된 AMP의 양과 초기농도 대비 감소된 AMP의 농도의 비를 Fig. 5에 나타내었다. 열화에 의해 전환되는 양은 주입되는 AMP의 농도가 30 wt%에서 40 wt%로 변화될 때 1.26 mol/L에서 2.00 mol/L로 가장 크게 증가하였다. 그리고, AMP 농도의 감소율은 30 wt%일 때 39.9%로서 가장 적으며, 40 wt% 일 때 47.5%로 가장 컸다.

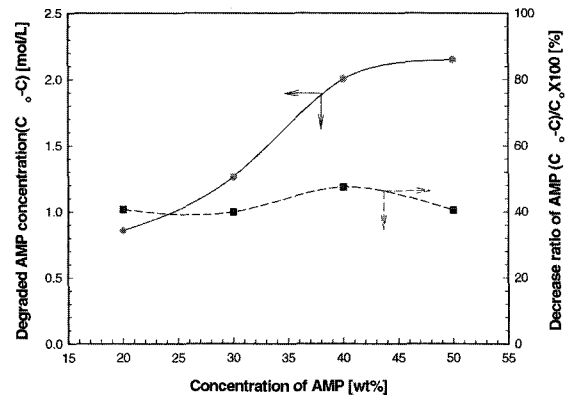


Fig. 5. Degraded AMP concentration and decrease ratio of AMP at 200°C.

따라서, 흡수시에는 AMP의 농도가 낮을수록 흡수공정의 효율은 높으나 가스흡수량이 적고 재생에 필요한 순환량이 많아져 경제성이 떨어진다는 점,<sup>9)</sup> 재생시에는 30 wt% 이상에서는 열화의 문제 등을 고려할 때 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 흡수·재생시 주흡수제로 사용되는 AMP의 농도는 30 wt%로 유지하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

### 4.3. 온도의 영향

일반적으로 화학 흡수공정에서는 기존 흡수제의 성능을 개선하기 위하여 반응성 향상을 위한 첨가제를 사용하고 있으며, 기존 연구에서도 AMP의 성능 개선을 위하여 HMDA, MDEA 및 piperazine을 각각 첨가하여 흡수율의 향상을 얻을 수 있었다.<sup>7)</sup> 그러나, 이러한 첨가제는 주 흡수제로 사용되는 AMP와 마찬가지로 산성가스에 대하여 고온에서 열화되어 재생시 영향을 미칠 것으로 판단된다. 따라서, 본 실험에서는 첨가제의 시간과 온도에 따른 열화영향을 살펴 보기 위하여 AMP 30 wt%에 첨가제(HMDA, MDEA, piperazine)를 3 wt% 첨가한 각각의 수용액에 CO<sub>2</sub>를 6 wt% 흡수시킨 후 이를 120, 160, 200°C로 온도를 변화시켜 실험을 수행하였다.

Fig. 6~8은 각각의 수용액에서 시간에 따른 첨가제의 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 120°C의 비교적 낮은 온도에서는 첨가제의 농도가 일정하게 감소하는 1차 반응인 것으로 나타났으며, 200°C의 높은 온도에서는 열화 초기인 1일째부터 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 구체적으로 열화 4일 후 첨가제의 농도를 비교하여 보면 120, 160, 200°C로 온도가 증가함에 따라 HMDA는 23.2%, 54.9%, 98.7%, MDEA는 13.9%, 51.3%, 95.1%, piperazine은 17.0%, 54.2%, 97.6%로 감소하였다. 이는 온도가 증가할수록 열화반응이 촉진되어 보다 높은 농도의 열화생성물로 변화하기 때문으로 판단된다.

위의 결과에서 보면 온도가 증가할수록 열화도 급격히 증가하는 만큼 재생시 가능한 낮은 온도로 유지하는 것이 필요하며, 기존 연구 결과<sup>7)</sup>의 재생율을 고려할 때 110°C로 유지하는 것이 바람직하다.

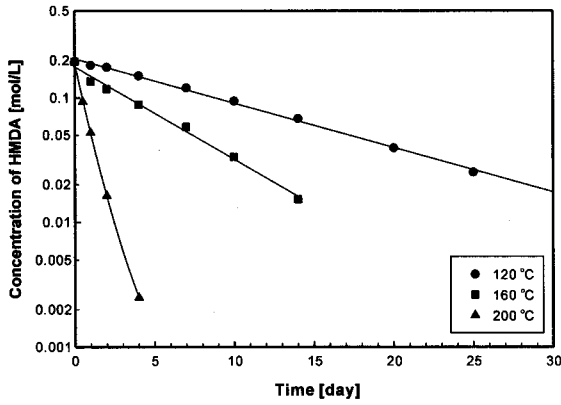


Fig. 6. HDEA concentration as a function of time and temperature.

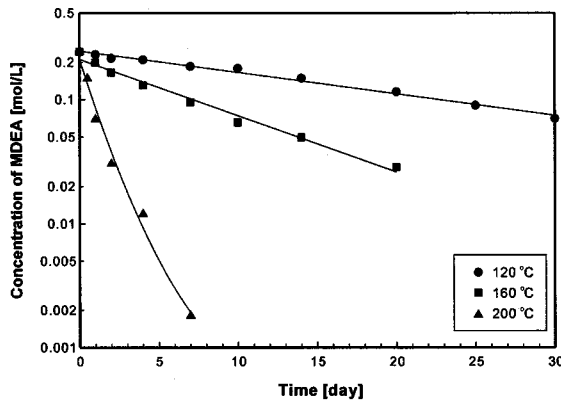


Fig. 7. MDEA concentration as a function of time and temperature.

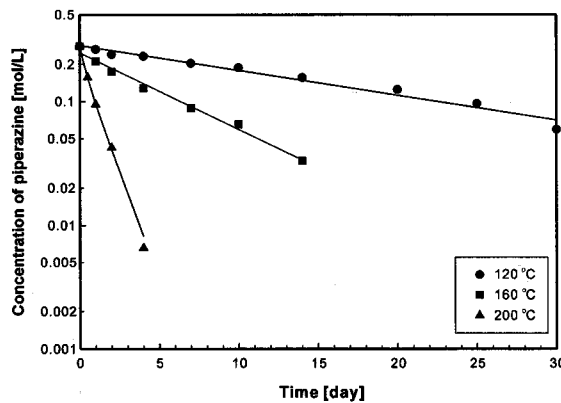


Fig. 8. Piperazine concentration as a function of time and temperature.

4.4. 첨가제 종류에 따른 비교

CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S의 흡수/재생 연속공정에서 재생시 첨가제 종류에 따른 열화반응의 비교를 위해 AMP 30 wt%에 첨가제(MDEA, HMDA, piperazine) 3 wt% 및 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 각각 6 wt% 흡수시킨 수용액을 이용하여 120°C에서 30일간 열화실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9는 CO<sub>2</sub>를 흡수시킨 수용액의 경우 열화 10일 후 MDEA는 26.5%, piperazine는 34.7%, HMDA는 51.9% 감소하였으며, 특히 HMDA는 열화 30일 쯤에 거의 모두 열화되어 분해된 것으로 나타나 재생시 높은 온도에 가장 약한 것으로 조사되었다. 그리고, Fig. 10의 H<sub>2</sub>S를 흡수시킨 수용액의 경우 열화 10일 후 piperazine는 18.1%, MDEA는 30.3%, HMDA는 35.2%로 HMDA가 가장 많이 감소되어 CO<sub>2</sub>를 흡수시킨 수용액과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

열화되어 감소되는 양은 CO<sub>2</sub>를 흡수시킨 수용액의 경우 HMDA > piperazine > MDEA의 순으로 나타났다. 이는 CO<sub>2</sub> 흡수 반응속도에 기인한 것으로 HMDA의 경우 타 첨가제에 비해 초기 반응성이 높아 흡수되는 CO<sub>2</sub>의 양이 많아지며, 따라서 이론적 고찰에서 전술한 바와 같이 CO<sub>2</sub> 흡수로 생성된 carbamate의 양도 많아진다. 그 다음 이 carbamate는 열에 의하여 자체적으로 열화되거나 식 (4)~(6)과 같이 첨가제 자신과 반응하여 더욱더 열화가 증진되는 것으로 판단된다. MDEA의 경우 반응속도가 낮아 초기에 CO<sub>2</sub>를 흡수하는 양이 적고, 3차 아민으로써 carbamate를 형성하지 않기 때문에 열화가 가장 적게 일어나는 것으로 판단된다.

H<sub>2</sub>S를 흡수시킨 수용액의 경우 HMDA > MDEA > piperazine의 순으로 열화되어 감소되는 양이 큰 것으로 나타났다. 이는 CO<sub>2</sub>를 흡수시켰을 때와 마찬가지로 HMDA의 H<sub>2</sub>S에 대한 반응성이 타 첨가제에 비하여 크기 때문이기는 하나, 기존 연구 결과<sup>7)</sup>에서 H<sub>2</sub>S 흡수·재생 연속 공정시 HMDA와 MDEA의 첨가로 인한 제거율은 비슷한 반면, 본 연구에서 HMDA가 열화되는 양이 큰 것으로 보아 HMDA 자체가 MDEA에 비해 높은 온도에 약하기 때문에 열화되기 쉬운 것으로 판단된다.

전체적으로 HMDA는 반응성이 높아 초기에는 산성가스를 많이 흡수하지만 이로 인한 영향과 높은 온도에 약하기 때문에 재생시 열화로 인한 손실이 가장 컸다. 그리고, MDEA는 CO<sub>2</sub> 흡수율은 낮으나, H<sub>2</sub>S에 대한 흡수율은 높고, 타 흡수제에 비하여 두 가스에 대한 열화에 우수하였다.

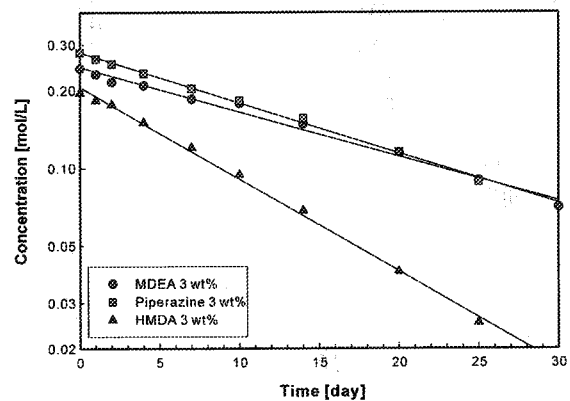


Fig. 9. Variation of concentration on time for various additive absorbents degraded with CO<sub>2</sub> at 120°C.

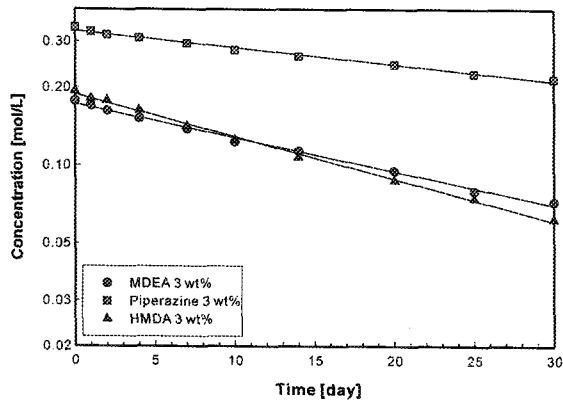


Fig. 10. Variation of concentration on time for various additive absorbents degraded with H<sub>2</sub>S at 120 °C.

## 5. 결론

AMP의 흡수능 향상을 위하여 첨가제로 사용되는 MDEA, Piperazine, HMDA에 대한 열화반응 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 120 °C에서 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>S 가스의 흡수 여부에 따른 흡수제 열화현상을 살펴본 결과, CO<sub>2</sub> 흡수시 AMP와 반응하여 carbamate를 형성하며, 이 carbamate는 추가적으로 AMP와 함께 열화 생성의 반응물로 작용하는 것에 기인하여 30일 경과 후 가스가 흡수되지 않았을 때 보다 105% 더 열화되며, H<sub>2</sub>S 흡수시는 약 23% 더 열화되는 것으로 관찰되었다.
- 2) 초기 AMP농도와 시간에 따른 열화현상을 관찰한 결과, 흡수제 농도별(20, 30, 40, 50 wt%) 열화로 인한 AMP 농도의 감소율은 30 wt%일 때 39.9%로서 가장 적으며, 40 wt% 일 때 47.5%로 가장 컸다. 따라서, 열화 현상을 고려할 때 AMP의 농도는 30 wt%로 하는 것이 적합하다.
- 3) 시간과 온도에 따른 첨가제의 농도변화를 살펴본 결과, 120 °C의 낮은 온도에서는 첨가제의 농도가 일정하게 감소하였으며, 120 °C에서 200 °C로 온도가 증가함에 따라 열화되어 그 농도가 크게 감소하게 되므로 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 흡수·재생공정에서 재생탑의 온도를 가능한 120 °C 이하로 유지하는 것이 적합하다.
- 4) 120 °C에서 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 각각에 대한 첨가제에 따른 열화현상을 비교한 결과 CO<sub>2</sub>를 흡수시킨 수용액의 경우 MDEA > piperazine > HMDA, H<sub>2</sub>S를 흡수시킨 수용액의 경우 piperazine > MDEA > HMDA 순으로 열화에 우수한 것으로 나타났다. 따라서, 기존의 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 흡수·재생 연속공정시 흡수율<sup>7)</sup>과 본 연구에서의 열화현상을 고려할 때 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 흡수·재생시 MDEA를 첨가제로써 사용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

## Nomenclature

AMP : 2-amino-2-methyl-1-propanol  
 BHEP : N,N-bis(hydroxyethyl) piperazine  
 BHEAE : bis(hydroxyethylaminoethyl) ether  
 DEA : Diethanolamine

HEOD : 3-(2-hydroxyethyl)-2-oxazolidone  
 HMDA : Hexamethyldiamine  
 MDEA : N-methyldiethanolamine  
 MEA : Monoethanolamine  
 THEED : N,N,N'-tris(2-hydroxyethyl) ethylenediamine

## 사 사

본 논문은 2002~2003년 한국과학재단의 목적기초연구비(R01-2000-00326-0)/부산대학교 학술연구조성비(4년과제)에 의해 수행되었습니다. 연구비를 지원해 주신 재단과 부산대학교에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. CDRS Newsletter, "Carbon Dioxide Reduction & Sequestration R&D Center, 10, (2004).
2. 한화진, 송양훈, 조승현, 황일영, "온실가스 저감조치의 환경적 편익분석사업 : 부수적 환경편익," 환경부, 150~151(2001).
3. 정금희, "기후변화협약 제7차 총회결과 및 향후전망," 환경부 지구환경 담당관(2002).
4. Li, M. H. and Chang, B. H., "Solubility of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulfide in water + monoethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol," *J. Chem. Eng. Data.*, **40**, 328~331(1995).
5. Kennard, M. L. and Meisen, A., "Mechanisms and kinetics of DEA degradation," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 129~140(1985).
6. Chakma, A. and Meisen, A., "Identification of methyldiethanolamine degradation products by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry," *J. of Chromatography*, **457**, 287~297(1988).
7. 최원준, 이재정, 유정석, 문길호, 오광중, "첨가제에 따른 혼합흡수제를 이용한 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S의 흡수 및 재생," 대한환경공학회지, **26**(5), 536~542(2004).
8. Xu, S., Wang, Y. W., Otto, F. D., and Mather, A. E., "Representation of equilibrium solubility properties of CO<sub>2</sub> with aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol," *Chem. Eng. Proc.*, **31**, 7~12(1992).
9. 오광중, 최원준, 이상섭, 조상원, 손병현, "알카놀아민류 흡수제를 이용한 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S 혼합가스의 흡수능에 관한 연구," 대한환경공학회지, **25**(4), 465~471(2003).
10. Watermann, J., Kosseim, A. J., and Butwell, K. F., "DEA retrofit at montana power gas sweetening plant ends corrosion, sludge problems," *Oil Gas J.*, **82**(6), 118~126(1984).
11. Astarita, G., Savage, D. W., and Longo, J. M., "Promotion of CO<sub>2</sub> mass transfer in carbonate solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **36**(4), 581~588(1981).