

Diethanolamine 수용액에서의 Methyl Mercaptan의 흡수

박 문 기

대구한의대학교 보건환경학과

(2005년 12월 2일 접수; 2005년 12월 29일 채택)

Absorption of Methyl Mercaptan into Aqueous Diethanolamine Solutions

Moon-Ki Park

Department of Health Environment, Daegu Haany University, Gyeongsan 712-240, Korea

(Manuscript received 2 December, 2005; accepted 29 December, 2005)

The kinetics of the reaction of methyl mercaptan into aqueous diethanolamine were studied over a range in temperature (20~60°C) and amine concentrations (0-40 wt %) using a wetted-sphere absorber. The physico-chemical properties needed to interpret the data are the solubility and diffusivity of methyl mercaptan in the aqueous diethanolamine solution. The density and the viscosity were obtained and correlated in the experimental range. The Wilke-Chang equation was applied to estimate the diffusion coefficient. The enhancement factor was found to be high temperature is below than low temperature. It means the absorption rate with chemical reaction is lower than the physical absorption rate.

Key Words : Absorption, Methyl Mercaptan, Diethanolamine, Laminar liquid jet absorber, Wetted-sphere absorber

1. 서 론

산업공정에서 산성가스의 제거는 매우 중요하며 수용성 아민용액을 이용한 가스처리기술이 많이 이용되고 있다. 환경적으로, 처리된 가스에서 황화합물의 농도는 매우 낮은 값으로 요구되고 있으며 이는 대기오염의 주요한 물질로서 다양한 황화합물로 배출되어지고 있다.

특히 대부분의 황화합물은 H₂S, CO₂, CS₂, 그리고 methyl mercaptan의 형태로 존재한다. 이들 산성기체는 독성이 강하고 부식성이 있으며 따라서 파이프나 펌프 등의 공정장치의 수명을 단축시키고 건강에도 위협적인 물질이다. 그래서 이들 산성기체는 보통 함유량이 4ppm 이하로 요구되고 있다.

알카놀아민은 CO₂, H₂S, CO₂ 등의 산성가스를 제거하기 위한 반응성 용매로 널리 사용되고 있다. 아민류에 의한 흡수 분리법은 가열재생 가능한 흡수액에 의한 산성가스의 화학흡수반응을 이용한 것으

로 기술적으로 용의하나 투자규모가 큰 단점이 있고, 흡착법은 압력 및 온도차에 의한 선택적 흡착을 이용한 PSA(pressure swing adsorption) 기술이 부분적으로 사용되고 있지만, 여러 분야에 적용하기 위해서 설비투자비를 포함한 경제성과 선택적 흡착제의 개발이 문제가 되고 있다.

막분리법은 무기물 또는 액상 등의 증공사막을 이용한 새로운 분리법을 중심으로 많은 연구가 시도되고 있는데 뚜렷한 실용화공정이 적용된 예가 없고, 산소부하 연소법은 일본 중앙연구소에서 PAS법 및 아민법에 부가하여 실험하였으나 유효하지 않으며 심냉법은 혼합가스를 고압으로 압축시켜서 약화시킨 후 분별 증류하는데 에너지 소모가 크고 대용량 연소가스를 처리함으로써 공정설비의 대형화에 따른 문제를 안고 있다.

일반적으로 흡수분리법에 의한 H₂S, COS(carbonyl sulfide)와 CO₂ 같은 산성 가스들을 선별적으로 제거하기 위해서 물에 대한 높은 용해성과 낮은 휘발성 및 저농도의 산성가스에 효율이 높은 알카놀아민 흡수제인 MEA(monoethanolamine), DEA(diethanolamine), MDEA(methyldiethanolamine), DIPA

Corresponding Author : Moon-Ki Park, Department of Health Environment, Daegu Haany University, Gyeongsan 712-240, Korea
Phone: +82-53-819-1420
E-mail: moonki@dhu.ac.kr

(diisopropanolamine)등이 산업전반에 널리 사용되고 있다¹⁻³⁾. 이런 재래식 아민류는 반응성이 높고, 가격이 저렴하여 재생이 용이하지만 연소 배기가스의 낮은 분압, 다른 가스와의 혼합, 장치부식, 첨가제에 의한 고가의 운전비 등의 문제를 안고 있어서 에너지 요구량을 절감시키고 높은 부하능과 빠른 반응속도 등으로 흡수를 증진시키기 위해 MEA와 MDEA, MEA와 DEA 같은 혼합된 아민들의 사용이 제시되기도 하였다⁴⁾.

산성가스의 제거를 위해서 최근에 sterically hindered alkanolamines가 주목받고 있는데, 그들은 제1 또는 제2의 알카놀아민과 비교하여 삼차 탄소원자에 부착된 그룹의 벌킹성 때문에 carbamate를 적게 형성하여 carbamate 안정상수가 매우 낮아서 아민의 높은 부하용량을 제공하기 때문이다. 그 대표적인 예가 AMP(2-amino-2methyl-1-propanol)이다.

이러한 아민의 적용은 Sharma⁵⁾에 의해 처음 제시되었고, 후에 Satori와 Savage⁶⁾는 MEA와 AMP를 비교하여 아민의 높은 산성가스에 대한 부하능을 지적했다. 그 첫번째 예비보고는 Chakraborty 등⁷⁾과 그리고 Zioudas와 Dadach⁸⁾에 의해 보고되었다. 그 보고서에는 반응구조나 반응상수에 대해서 주어진 정보는 없었다. MDEA가 CO₂ 존재하에서 H₂S의 선택적 제거에 더 많이 사용된 반면에 CO₂와 산성가스의 동시제거에는 MEA와 DEA가 더욱 유용하다고 보고되고 있다⁹⁾. Astarita 등은¹⁰⁾ 아민용액과 황 함유가스의 화학반응과 반응속도론적 고찰을 하였고, COS와 CS₂는 1차 및 2차 아민용액과 반응하여 thiocarbamate를 생성하지만 반응속도는 매우 느리다고 보고하였다. Sharma⁵⁾는 25°C에서 1차 및 2차 아민용액과 COS와의 반응속도를 연구하였고 COS/아민의 반응속도 상수가 근사적으로 2차반응임을 밝혔다.

또한 Clarke¹¹⁾는 MEA 용액에서 짧은 접촉시간에 대한 탄산가스의 흡수메커니즘을 설명하였다. Al-Ghawas¹²⁾ 등은 20°C 와 40°C에서 COS와 MDEA간의 반응에 대하여 연구하였고, 반응속도를 CO₂/MDEA 반응과 비교하여 설명하였다. 또한 Rinker 등¹³⁻¹⁵⁾은 수용성 아민용액에서 COS의 물리적 용해도와 확산계수를 측정하기 위하여 N₂O-analogy방법을 사용하였다. 아민수용액에서 CS₂와 mercaptan의 반응속도는 많은 연구가 보고되지 않고 있다.

그러나 methyl mercaptan은 COS와 CS₂보다 반응속도는 느리지만 황 함유 물질로의 반응속도론적 고찰은 매우 중요하다 하겠다. 따라서 수용성 DEA 용액에서 반응조건의 변화 즉, 온도와 DEA 용액의

농도와 분율 등의 변화에 대한 methyl mercaptan의 흡수반응을 연구하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

기체흡수에서 용액에 흡수되는 기체의 용해도와 확산계수는 기체와 용액이 반응을 한다면 직접적으로 구할 수 없다. 그러나 확산계수와 용해도의 헨리상수를 그룹인자로 하여 계산할 수 있다. 아래 Fig. 1은 laminar liquid jet 장치를 보여준다. 장치의 실린더형 내부 직경은 16.4cm이고 원통은 항온장치를 통하여 온도를 일정하게 유지하였으며 실린더의 길이는 31cm이다. 장치의 jet tube는 내경이 1cm이며 직경 0.051cm의 노즐로 구성되며 두께는 0.008cm의 steel sheet 이다.

계면저항을 무시할 수 있도록 기둥모양의 흐름을 유지할 수 있도록 하였으며 receive tube는 직경 1cm의 tube에 직경 0.1cm의 노즐을 설치하였으며 jet tube와 receive tube의 간격은 3cm를 유지하였다. 기체는 항온이 유지된 heating coil을 통하여 공급되고 흡수속도는 비누막 유량계로 측정하였다. 온도는 ±0.3°C 범위에서 조정되고 액분사 높이는 ±5×10⁻²cm의 정확도를 유지 하였다.

Methyl mercaptan과 수용성 DEA의 반응속도를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같이 젖은 구 반응기(wetted sphere reactor)를 사용하였으며, 젖은 구 반응기는 laminar liquid jet 보다 표면적이 크기 때문에 기-액 접촉시간이 길어 속도를 측정하는데 유리한 장점이 있다. 이 장치는 구의 직경이 3.76cm이고 직경 0.4cm의 기둥에 지지되어 있다. 구와 기둥은 stainless steel로 제작되어있으며 반응기의 상부에서 오리피스를 통하여 용액이 흘러내리며 구의 표면에 균일하게 표면흐름을 유지하도록 설치하였다. 구를 통하여 기둥으로 흘러내린 용액은 직경 0.9cm의 유리관 속으로 포집시켜 구면 이외에서의 기-액 접촉을 최소화 하도록 설계하였다. 항온이 유지된 후에는 methyl mercaptan과 DEA를 접촉하기 전에 항온조 내에 methyl mercaptan을 충분히 충전시킨 후 DEA용액을 흘려주어 흡수를 시켰으며, 흡수속도는 비누막 유량계로 측정하였다.

또한, 수용액에 대한 기체의 흡수에서 반응을 동반한 기체 흡수의 물질전달에 관하여 Fick's 제 2법칙을 기초로 하여 살펴보면, 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (1)$$

흡수속도, R_A는

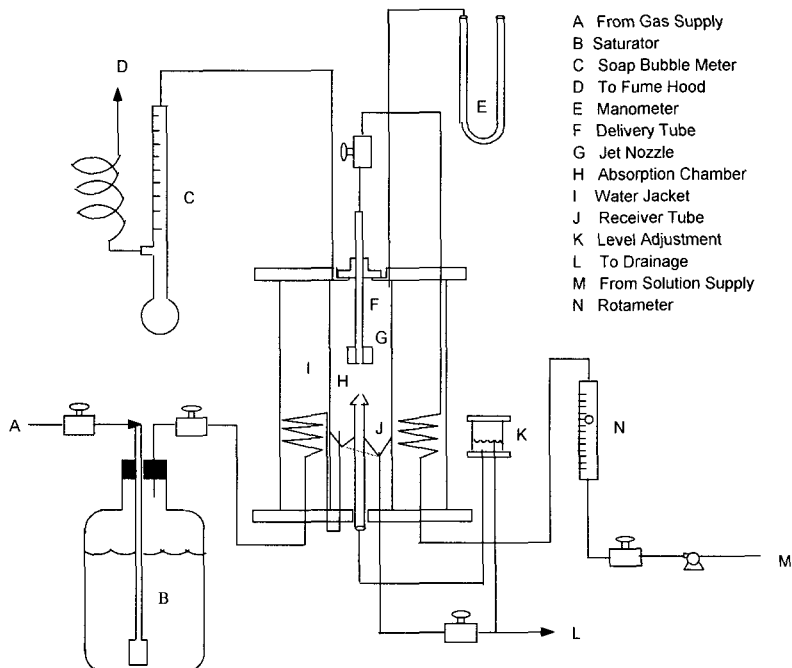


Fig. 1. Laminar liquid jet apparatus.

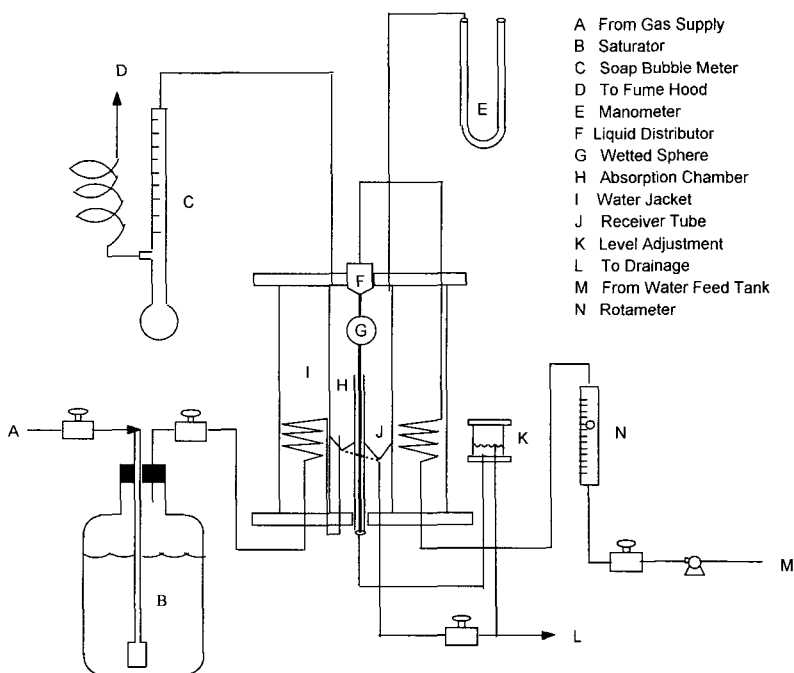


Fig. 2. Wetted sphere absorber apparatus.

$$R_A = k_L A_i (C_A^* - C_A^0) = k_G A_i (p_A^0 - p_A^*) \quad (2)$$

여기서 k 는 물질전달계수, L 은 액상이고 G 는 기상이다. 그리고 촉진계수(enhancement factor), E 는 반응을 동반한 흡수와 반응을 동반하지 않은 흡수를 비교하여 설명하고자 하며 다음과 같이 정의한다.

$$E = \frac{R_{A, \text{chemical}}}{R_{A, \text{physical}}} \quad (3)$$

그리고 반응을 동반한 흡수에서 흡수속도식을 다시 표현하면 아래와 같다.

$$R_A = k_L A_i E (C_A^* - C_A^0) \quad (4)$$

그리고 DEA와 methyl mercaptan의 총괄 반응 메커니즘은 다음과 같다



3. 결과 및 고찰

3.1. 흡수 메커니즘

일반적인 methyl mercaptan의 전달속도는 아래식과 같이 표현되어진다.

$$R_{MSH} = k_L A_i (C_{MSH}^* - C_{MSH}^0) \quad (6)$$

여기서, R_{MSH} 는 물질전달 속도(mol/s), k_L 은 액상에 대한 물질전달계수(L/scm²), A_i 는 계면 면적(cm²), C_{MSH}^* 는 계면에서의 methyl mercaptan의 농도(mol/L) 그리고 C_{MSH}^0 는 액상벌크에서의 methyl mercaptan의 농도(mol/L)이다.

만약 laminar liquid jet 반응기에서 접촉시간이 매우 짧다면 초기농도 C_{MSH}^0 는 무시할 수 있다. methyl mercaptan과 DEA 용액의 흡수에 침투이론을 가정하면,

$$k_L = 2\sqrt{\frac{D_{MSH}}{\pi\tau}} \quad (7)$$

여기서, 평균 체류시간 τ 는

$$\tau = \frac{\pi d_j^2 h \rho_L}{4m_L} \quad (8)$$

여기에서, d_j 는 liquid jet의 직경(cm), h 는 높이(cm), ρ_L 은 용액의 밀도(g/cm³), m_L 은 액체의 질량속도(g/s)이다.

계면면적 A_i 와 계면 농도 C_{MSH}^* 를 Henry's law

로 표시하면 아래식과 같다.

$$A_i = \pi d_j h \quad (9)$$

$$C_{MSH}^* = \frac{p_{MSH}}{H_{MSH}} \quad (10)$$

여기서 계면에서의 methyl mercaptan의 분압, p_{MSH} 은 Raoult's law에 의해

$$p_{MSH} = p - x_{H_2O} p_{v, H_2O} - x_{DEA} p_{v, DEA} \quad (11)$$

여기서 p 는 분압이며, x 는 몰분율이다.

DEA의 분압 $p_{v, DEA}$ 는 무시할 수 있고, 흡수된 methyl mercaptan의 양은 아래식으로 표현되어 질 수 있다.

$$R_{MSH} = \frac{PV_G}{ZRT_R} \quad (12)$$

여기서 P 는 대기압(atm), V_G 는 부피유속(cm³/s), Z 는 압축인자, R 은 기체상수(0.08205 atm ℓ/mol K), T_R 은 온도(K)이다

물의 증기압, P_{v, H_2O} 는 Antoine 식을 사용하여 구할 수 있다¹⁶⁾.

$$P_{v, H_2O} = \exp\left(A - \frac{B}{T+C}\right) \quad (13)$$

압축인자(compressibility factor), Z 는

$$Z = 1 + (B^0 + \omega B^1) \frac{P_r}{T_r} \quad (14)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (15)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (16)$$

위의 식들을 대입하고 정리하면 그룹인자는 아래의 식이 된다.

$$\frac{\sqrt{D_{MSH}}}{H_{MSH}} = \frac{pV_G}{4p_{MSH}ZRT_R} \sqrt{\frac{\rho_L}{m_L h}} \quad (17)$$

DEA의 분율과 온도에 따른 $\sqrt{D_{MSH}}/H_{MSH}$ 의 측정값을 Table 1에 나타내었으며 Fig. 3에 도시하였다.

3.2. 확산계수

DEA 수용액에서의 methyl mercaptan의 확산계수는 Wilke-Chang¹⁷⁾ 식을 사용하여 구하면 아래식과 같고, 온도에 따른 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Table 1. Measured group factor in Aqueous DEA at various temperature

W_{DEA}	$\sqrt{D_{MSH}}/H_{MSH} \times 10^3 \left(\frac{mol \cdot cm}{atm \cdot L \cdot \sqrt{s}} \right)$		
	20°C	40°C	60°C
0.00	1.65	1.47	1.40
0.10	1.69	1.62	1.58
0.20	1.70	1.59	1.57
0.30	1.59	1.50	1.45
0.40	1.43	1.40	1.24

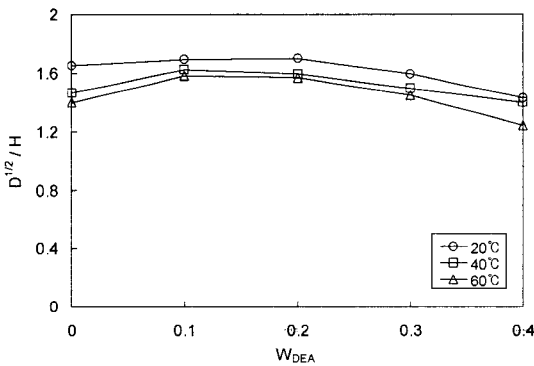


Fig. 3. Effect of DEA concentration on \sqrt{D}/H at different temperatures.

$$D_{MSH} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_L)^{1/2} T}{\mu_L V_{MSH}^{0.6}} \quad (18)$$

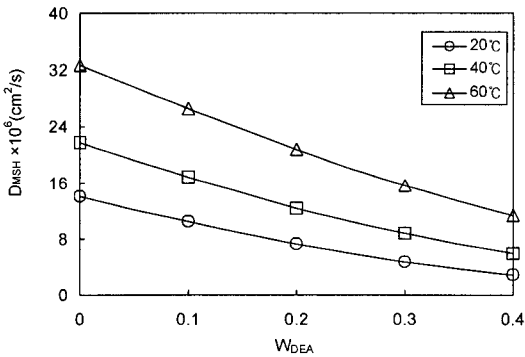


Fig. 4. Diffusion coefficient of methyl mercaptan with aqueous DEA solutions.

여기서, D_{MSH} 는 methyl mercaptan의 확산계수 (cm^2/s), ϕ 는 용매의 association factor, M_L 은 용매의 분자량(g/mol), T 는 온도(K), μ_L 은 동점도(cp),

그리고 V_{MSH} 는 methyl mercaptan의 몰부피(cm^3/mol)이다.

3.3. Henry's constant

헨리상수는 그룹인자 ($H_{MSH}/\sqrt{D_{MSH}}$)에 확산계수를 곱하여 얻어질 수 있다.

$$H_{MSH} = \left(\frac{H_{MSH}}{\sqrt{D_{MSH}}} \right)_{corr} \times (\sqrt{D_{MSH}})_{Wilke- Chang} \quad (19)$$

그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

3.4. 촉진계수(Enhancement factor), E

촉진계수 E는 앞의 식(3)으로부터, 재정리하면 아래식과 같이 나타내어진다. 즉,

$$E = \frac{R_{MSH}}{R_{MSH}^*} \quad (20)$$

$$\text{여기서, } R_{MSH} = \frac{pV_G}{ZRT_R}, \quad R_{MSH}^* = \frac{P_{MSH}}{H_{MSH}} m_L \cdot S$$

이며, Table 2와 Fig. 6에 그 결과를 나타내었다. Fig. 6에서 보는바와 같이 온도가 높을수록 촉진계수값은 낮아짐을 알 수 있다. 이는 화학반응을 동

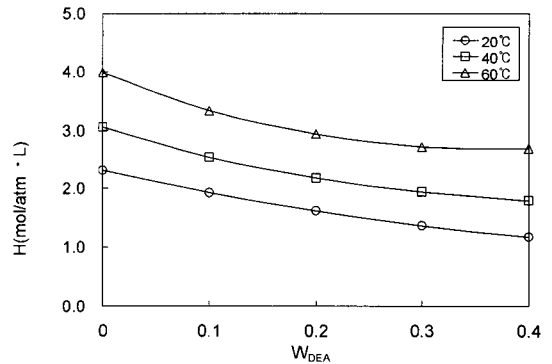


Fig. 5. Henry's constant of methyl mercaptan with aqueous DEA solutions.

Table 2. Enhancement factor

W_{DEA}	Enhancement factor, E		
	20°C	40°C	60°C
0.0	0.902	0.695	0.578
0.1	1.018	0.713	0.515
0.2	0.978	0.705	0.605
0.3	0.948	0.784	0.559
0.4	1.045	0.684	0.625

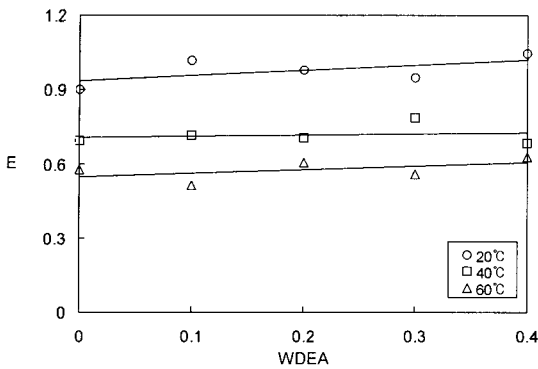


Fig. 6. Enhancement factor with concentration of aqueous DEA solutions.

반한 흡수속도가 반응을 동반하지 않은 이론적 물리흡수보다 흡수속도가 느리다는 것을 보여준다.

4. 결 론

methyl mercaptan의 흡수가 수용성 DEA(diethanolamine) 용액에서 실시되었으며, DEA수용액의 농도 분율은 0에서 0.4로 하였으며 실험온도는 20°C, 40°C, 60°C의 범위에서 실험을 하였다.

실험조건 범위 내에서 laminar liquid jet 반응기를 통하여 그룹인자를 계산하고 확산계수와 용해도를 계산하였으며 적절한 값을 얻을 수 있었다.

젖은 구 반응기(wetted sphere reactor)가 methyl mercaptan과 DEA의 반응속도를 측정하기 위해 사용되었으며 그 값을 통한 흡수촉진계수(enhancement factor)를 살펴보면 DEA농도변화에 거의 변화를 보이지 않았으며 온도변화에 따른 차이를 명확하게 확인할 수 있었다. 즉 흡수는 물리흡수가 반응흡수보다 더 크다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Kohl, A. L., and F. C. Riesenfeld, 1979, Gas purification, 3rd Ed, Gulf publishing company Houston.
- 2) Li, M. H., and B. C. Chang, 1994, Solubilities of carbon dioxide in water + monoethanol amine + 2-amine-2-methyl-1-propanol, J. Chem. Eng. Data., 39, 448-452.
- 3) Littel, R. J., G. F. Versteeg and W. P. M. Swaaij, 1992, Solubility and diffusivity data for the absorption of COS, CO₂, N₂O in amine solutions, J. Chem. Eng. Data, 37, 49-55.
- 4) Danckwert, P. V., 1970, Gas-Liquid Reaction,

McGraw-Hill, New York.

- 5) Sharma, M. M., 1965, Kinetics of reaction of carbonyl sulfide and carbon dioxide with amines and catalysis by Bronsted bases of the hydrolysis of COS, Trans. Faraday. Soc., 61, 681-688.
- 6) Satori G. and D. W. Savage, 1983, Sterically Hindered Amines for CO₂ Removal from gases, Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, 239.
- 7) Chakraborty, A. K., G. Astrarita and K. B. Bishoff, 1986, CO₂ Absorption in aqueous solutions of hindered amines, Chem. Eng. Sci., 41, 997.
- 8) Zioudas, A. P. and Z. Dadach, 1986, Absorption rates of carbon dioxide and hydrogen sulfide in sterically hindered amines, chem. Eng.Sci., 41, 409-415.
- 9) Park, M. Ki. and O. C. Sandall, 2001, Solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in 50 mass % methyldiethanolamine, J. Chem. 38 Eng. Data, 46, 166-168.
- 10) Astarita, G., D. V. Savage and A. Bisio, 1983, Gas Treating with Chemical Solvents, John Wiley & Sons, New York.
- 11) Clarke, J. K. A., 1964, Kinetics of absorption of carbon dioxide in monoethanolamine solutions at short contact times I. & E C. Fund, 3, 239-245.
- 12) Al-Ghawas, H. A., G. R. Ibanez and O. C. Sandall, 1989, Absorption of carbonyl sulfide in aqueous methyldiethanolamine, Chem. Eng. Sci., 44, 631-639.
- 13) Rinker, E. B. and O. C. Sandall, 1996, Solubility of nitrous oxide in aqueous solutions of methyldiethanolamine, diethanolamine and mixtures of methyldiethanolamine and diethanolamine, Chem. Eng., Commun., 144, 85-94.
- 14) Rinker, E. B., S. S. Ashour and O. C. Sandall, 1995, Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of methyldiethanolamine, Chem. Eng. Sci., 50, 755-768.
- 15) Ashour, S. S., E. B. Rinker and O. C. Sandall, 1997, Correlations for estimating the diffusivities of diethanolamine and N-methyldiethanolamine and the solution densities and viscosities, Chem. Eng. Commun., 161, 15-24.
- 16) Littel, R. J., G. F. Versteeg and W. P. M.

Diethanolamine 수용액에서의 Methyl Mercaptan의 흡수

Swaaij, 1992, Kinetics of COS with primary and secondary amines in aqueous solution, AIChE. J., 38, 244-251.

17) Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling 1986, The Properties of Gases and Liquids McGraw Hill, N. Y.