

상이한 화학적 구조를 가진 이산화탄소 흡수제의 열화특성 Degradation Characteristics of Carbon Dioxide Absorbents with Different Chemical Structures

김준한 · 이지현 · 장경룡 · 심재구 †
Jun-Han Kim · Ji-Hyun Lee · Kyung-Ryong Jang · Jae-Goo Shim †

한전전력연구원 녹색성장연구소
Green Growth Laboratory, Korea Electric Power Research Institute (KEPRI), Korea Electric Power Corporation (KEPCO)

(2009년 8월 11일 접수, 2009년 9월 11일 채택)

ABSTRACT : We evaluated the degradation properties of various alkanolamine absorbents (MEA, AMP, DEA, and MDEA) having different chemical structures for CO₂ capture. The degradation of CO₂ absorbent in general was known to be caused by oxygen which is in flue gas and by heat source, respectively. To analyze the effect of CO₂ and O₂ on degree of degradation, we conducted a variety of experiments at 30°C and 60°C (oxidative degradation) and 130°C and 150°C (thermal degradation), respectively. DEA showed the worst property for oxidative degradation in the presence of oxygen among the alkanolamine absorbents. In the case of thermal degradation, the degradation of absorbent was occurred for most of absorbents at 150°C. Among these absorbents, MEA and DEA gave the worst results. As a result, AMP which is a primary amine and having a steric hindrance showed the best result through the degradation test. But, the degradation of absorbent proceeded easily in the case of DEA which is a secondary amine and having 2 OH groups in terminal position. Consequently, we have evaluated the degree of degradation of various absorbents having different chemical structures to give the basic data for the development of alkanolamine absorbent.

Key words : Carbon dioxide, Absorbent, Chemical structure, Oxidative degradation, Thermal degradation

요약 : 본 논문에서는 대표적인 이산화탄소 흡수제인 알칸올아민계 흡수제(MEA, AMP, DEA, MDEA)를 사용하여 각 흡수제의 구조에 따른 열화특성을 평가하였다. 흡수제의 열화는 산화성열화(oxidative degradation)와 열적열화(thermal degradation)의 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 산화성열화 실험은 30°C와 60°C의 저온 실험장치에서 이산화탄소(CO₂)와 산소(O₂)에 대한 열화도를 평가하였으며 열적열화는 130°C와 150°C의 고온에서 이산화탄소에 대한 열화도를 평가하였다. 실험 결과, 흡수제의 산화성열화는 DEA의 열화가 가장 크게 나타났다. 또한, 흡수제의 열적열화는 150°C에서 대부분의 흡수제에서 발생하였는데 그 중 MEA와 DEA의 열화가 가장 심하였다. 결론적으로 내열화성 측면에서 1차 아민이지만 3차 탄소에 결합되어 입체장애를 갖는 AMP가 가장 우수한 흡수제인 반면, 2차 아민이며 분자내 OH기를 2개 가지며 아민이 노출된 DEA가 열화도 측면에서 가장 좋지 못한 흡수제로 나타났다. 본 논문에서는 다양한 흡수제의 기본구조에 따른 열화 안정성을 평가하여 이산화탄소 흡수를 위한 알칸올아민 흡수제 개발의 기초 자료를 제시하고자 하였다.

주제어 : 이산화탄소, 흡수제, 흡수제 구조, 산화성열화, 열적열화

1. 서론

온실기체의 대기 중 농도 상승으로 인한 지구온난화는 지구의 평균온도 증가, 해수면 상승, 사막화 등 갖가지 악영향을 초래하고 있다. 온실기체는 알려진 바와 같이 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₆)으로 정의되고 있으며, 이산화탄소를 1로 기준하여 표현하는 지구온난화지수는 메탄 21, 아산화질소 310, 수소불화탄소 1,300, 과불화탄소

7,000, 육불화황 23,900 이다. 지구온난화지수가 높은 과불화탄소, 육불화황 등은 대기 중에 존재하는 양이 극히 적어 온실기체 배출량을 감축하기 위해서는 전체 온실기체의 80% 이상을 차지하는 이산화탄소 배출량을 줄이는 것이 가장 효과적이다. 이산화탄소 배출을 줄이기 위해서는 석탄, 석유 등과 같은 화석연료의 사용량을 줄이고 신재생에너지 보급, 원자력에너지의 확대 적용, 에너지 수요저감 및 효율향상 등의 다양한 해결책이 있을 수 있다. 그러나 국제에너지기구(International Energy Agency)의 보고서에 따르면, 2004

† Corresponding author : E-mail : jgshim@kepri.re.kr Tel : 042-865-5255 Fax : 042-865-5202

년 대비 2030년의 에너지 사용량은 53%가 증가하게 되고 1차 에너지 중 화석연료의 점유율은 2004년 80%에서 2030년 81%로 오히려 증가할 것으로 예측되고 있다.¹⁾ 이러한 원인은 온실기체의 배출저감 및 처리방법으로 고려될 수 있는 에너지 이용시스템 고효율화 및 수요저감 그리고 신재생에너지가 온실효과 저감에 대한 파급효과가 적지 않음에도 불구하고, 이른 시일 내에 화석연료의 역할을 완벽하게 대신하기 어렵기 때문이다. 따라서 화석연료를 지속적으로 사용하면서 연소 후 배출된 이산화탄소를 선택적으로 분리하여 포집하고 저장 또는 이용하는 기술에 관한 연구가 현실적인 대안으로 연구되고 있다.²⁾

이산화탄소를 선택적으로 포집하기 위한 기술로는 습식 및 건식 흡수법, 흡착법, 생물학적 고정화, 막분리법, 순산소연소법 등이 있으며, 이러한 방법들 중 발전소 등과 같은 대규모 고정 배출원에서 발생하는 이산화탄소를 포집하기 위한 방법으로는 습식 흡수법이 미국, 일본, EU 등 선진국을 중심으로 활발히 연구중이다. 또한, 습식 흡수법에 사용되는 흡수제로는 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(diethanol amine, DEA) 등과 같은 알칸올아민계 화합물을 이산화탄소 흡수제로 이용하는 연구가 가장 많이 이루어지고 있다. 알칸올아민계 화합물을 흡수제로 사용하는 습식 흡수 공정은 이미 석유화학공정에서 많이 사용되고 있는 공정으로 크게 연소배가스와 이산화탄소가 반응하는 흡수탑과 이산화탄소와 반응된 흡수제를 다시 이산화탄소와 흡수제로 분리시키는 탈거탑으로 이루어진다. 이러한 공정 중 알칸올아민계 흡수제의 중요한 문제점 중 하나가 흡수제의 열화(degradation) 현상이다.

열화는 공정 중 흡수제를 손상시켜 이산화탄소와 반응 가능한 흡수제의 손실을 초래할 뿐만 아니라 흡수제의 거품, 부식, fouling 등을 일으켜 공정 운전이 많은 문제점을 유발시킨다.³⁻⁶⁾ 이러한 열화 문제는 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있는데 첫 번째는 산소에 의한 산화성열화(oxidative degradation)로 발전소 연소배가스는 대부분 질소(N₂)와 이산화탄소로 이루어져있으나 5% 미만으로 포함된 산소(O₂)가 흡수탑에서 알칸올아민계 흡수제와 반응시 나타날 수 있는 열화이다. 두 번째는 열적열화(thermal degradation)로 공정 중 탈거탑에서 이산화탄소와 흡수제의 분리를 위해 공급되는 열에너지가 원인이 된다. 이는 연소배가스 중에 존재하는 산소와 이산화탄소에 의해 흡수제가 고온에서 열안정성염(heat stable salt)을 생성하는 것으로 열화는 흡수제의 기본골격을 변형시켜 변형 정도 및 변형 속도에 따라 흡수제로서 재사용이 어려워지고 이로 인해 흡수제 순환유량의 증가, 탈거에너

지의 증가, 장치의 대형화 등 공정의 효율을 저하시켜 공정 전체의 운영비를 증가 시키게 된다. 또한 이러한 열화의 반응 메커니즘은 매우 복잡하여 열화생성물을 정확히 확인하기 힘든 어려움이 있다.

본 논문에서는 대표적인 알칸올아민계 흡수제로서 1차 아민인 MEA, 1차 아민 중 입체장애아민(sterically hindered amine)인 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(2-amino-2-methyl-1-propanol, AMP), 2차 아민인 디에탄올아민, 3차 아민인 N-메틸디에탄올아민(N-methyldiethanolamine, MDEA)을 이용하여 흡수제 구조에 따른 산화성열화 및 열적 열화에 대해 흡수제의 안정성을 평가하여 습식흡수법에 적합한 내열화성 알칸올아민 흡수제의 기본 구조를 제안하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

이산화탄소 흡수제로 많이 사용되는 알칸올아민은 분자내에 수산기(OH⁻)와 아민기(NH_x)를 동시에 가지는 물질로서, 아민기에 치환된 치환기(R-)의 수에 따라 1차, 2차 그리고 3차 아민으로 분류된다.⁷⁾ 본 논문에서는 알칸올아민 흡수제의 화학구조와 관능기에 따른 열화특성을 살펴보고자, 1차 아민이며 수산기와 아민기가 각각 1개인 MEA, 1차 아민이며 수산기와 아민기를 1개씩 가지는 입체장애아민인 AMP, 2차 아민이며 수산기 2개와 아민기 1개를 가지는 DEA, 3차 아민이며 수산기 2개와 아민기 1개를 보유한 MDEA를 대상으로 실험을 수행하였다. MEA, AMP, DEA 그리고 MDEA의 구조는 Fig. 1과 같다.

흡수제 열화에 대한 많은 연구들이 진행되어 왔으나, 실제 메커니즘은 매우 복잡하여 실시간 확인이 어려운 면이 있다. Polderman 등⁸⁾은 MEA와 이산화탄소의 반응시 열이 가해지는 상태에서 [1-(2-hydroxyethyl)imidazolidin-2-one]과 [N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine(HEED)]등 두 개의 열화생성물이 생성된다고 제안하였다. 이 메커니즘은 MEA가 이산화탄소와 반응하여 카바메이트 형태의 중간체를 만들고 카바메이트 형태의 중간체는 oxazolidin-2-one으로 변형된 다음 또 다른 1분자의 MEA와 반응하여 1-(2-hydroxyethyl)imidazolidin-2-one이 생성된다고 제안하였다. 나아가 1-(2-hydroxy ethyl)imidazolidin-2-one은 가수분해하여 이산화탄소와 HEED로 나누어짐을 제안하였다.⁸⁻¹⁰⁾

또한, Adeola 등은 산소에 의한 산화성 열화를 제안하였는

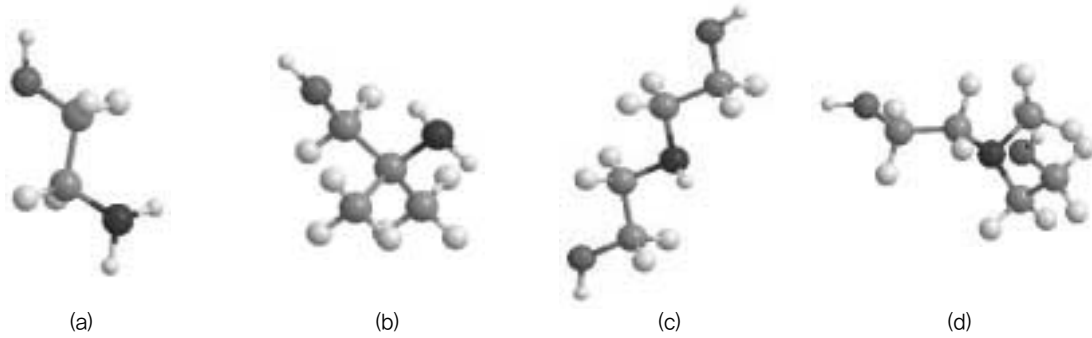


Fig. 1. Molecular structures of various absorbents (A:MEA, B:AMP, C:DEA, D:MDEA, C:gray, H:white, N:blue, O:red).

데 MEA가 각 단계에서 각기 다른 산소와 만나 알파 아민 아세트알데히드(α -amine acetaldehyde), 글리신(glycine), 글리콜산(glycolic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid) 그리고 최종적으로 옥살산(oxalic acid)으로 변화하여 결국 흡수제로서의 능력을 잃어버린다고 보고 하였다.^{10,11)}

산소에 의한 열화 메커니즘 중 다른 하나는 홀전자(single electron)에 의한 열화로 설명하는 메커니즘이다.^{12~14)} 이 메커니즘은 MEA가 라디칼에 의해 아미늄 라디칼(aminium radical)을 생성하고 이후 이민 라디칼(imine radical)이 산소와 만나 최종적으로 이민(imine)과 과산화수소(hydrogen peroxide)를 생성하고 다른쪽으로는 라디칼에 의해 최종적으로 하이드록시아세트알데히드(hydroxyacetaldehyde)와 암모니아 및 포름알데히드(formaldehyde)와 암모니아를 생성하는 것으로 제안되었다.

앞서 살펴본 바와 같이, 이산화탄소 흡수제의 열화메커니즘은 정확하게 밝혀지지 않았지만 다양한 경로를 다양한 물질을 생성하는 것은 자명한 사실이다. 따라서 본 논문에서는 다양한 이산화탄소 흡수제를 선정하여 이들의 구조적 특성에 따른 산화성열화 및 열적열화 특성을 평가하고, 이의 이론적 근거를 제시하였다.

3. 실험 방법 및 분석 방법

3.1. 실험 장치 및 방법

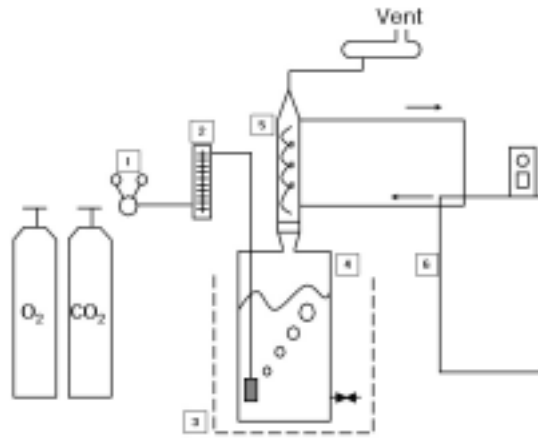
앞서 살펴본 바와 같이, 흡수제의 열화는 일반적으로 산소에 의한 산화성열화와 열에 의한 열적열화로 나누어 생각할 수 있다. 이산화탄소 포집 공정을 살펴보면, 흡수제는 약 30~40℃로 흡수탑에 주입되고, 연소배가스와 반응하여 흡수탑의 중간 부분에서는 약 60℃ 정도가 된다. 이 때 연소배가스 중에 포함된 산소에 의해 흡수탑의 조건이 산소에 의한 열화 상태가 된다. 흡수탑을 지난 흡수제는 탈거탑에서 약

120~130℃로 가열 되고 탈거탑의 상단은 약 90℃로 유지된다. 또한, 성능이 퇴화된 흡수제의 재생을 위한 리클레이머의 운전 온도가 약 150℃가 된다. 따라서, 열적열화가 일어날 수 있는 조건은 탈거탑 및 리클레이머 운전시의 고온에서 발생하게 된다. 이러한 공정 특성상 산소에 의한 열화는 저온에서 나타날 수 있으며, 열적열화는 고온에서 나타날 수 있을 것으로 판단하여 본 논문에서는 산소에 의한 열화 평가를 위해 30℃와 60℃에서 저온열화 실험을 수행하였으며 이때, 흡수탑과 유사한 가스 조건을 위해 연소배가스의 이산화탄소 농도인 CO₂ 10% (N₂ balance)에 대한 실험과 산화 조건을 위한 CO₂ 2% (O₂ balance)에 대한 실험을 수행하였고 CO₂ 2%(O₂ balance)의 경우, 산화 조건 실험시 산소의 농도가 100%가 아니므로 이산화탄소 일부를 첨가하였다. 또한, 열적열화 평가를 위해 130℃와 150℃에서 실험을 수행하였으며, 탈거탑의 가스 조건은 이산화탄소만 존재하므로 이산화탄소에 대하여 실험을 수행하였다.

각 실험에 사용된 흡수제는 MEA (Acros사, 99%), AMP (Acros사, 99%), DEA (Acros사, 98%), MDEA (Fluka사, 98%)이다. 산소에 의한 열화 평가를 위한 저온열화 실험 장치는 Fig. 2와 같고 가스 주입을 위한 유량계, 흡수제와 가스가 반응하는 반응기, 수분증발 방지를 위한 콘덴서로 구성되어 있다. 실험은 각각의 반응기에 실험대상 흡수제 400 mL를 채운 후 Table 1과 같이 4개의 장치에는 CO₂ 10% (N₂ balance), 나머지 4개의 장치에는 CO₂ 2% (O₂ balance)를

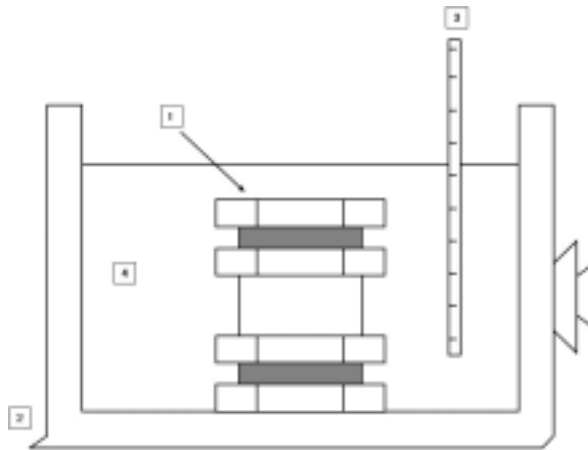
Table 1. Experimental condition for low temperature degradation

Reactor	Absorbent	Gas
1	MEA	CO ₂ 10% (N ₂ balance)
2	AMP	CO ₂ 10% (N ₂ balance)
3	DEA	CO ₂ 10% (N ₂ balance)
4	MDEA	CO ₂ 10% (N ₂ balance)
5	MEA	CO ₂ 2% (O ₂ balance)
6	AMP	CO ₂ 2% (O ₂ balance)
7	DEA	CO ₂ 2% (O ₂ balance)
8	MDEA	CO ₂ 2% (O ₂ balance)



1. Regulator 2. Flow meter 3. Water bath 4. Reactor 5. Condenser 6. Cooler

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for low temperature degradation of the absorbents.



1. Reactor 2. Oil bath 3. Thermometer 4. Oil

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for high temperature degradation of the absorbents.

100 mL/min씩 주입하였고 이산화탄소 분리회수 연속 공정과 유사한 반응조건을 만들기 위해 연속적으로 수행하였다. 또한, 흡수제는 1주일에 1회 씩 반응기에서 채취하여 흡수제의 농도변화를 분석하였다.

열적열화 평가를 위한 고온열화 실험 장치는 Fig. 3과 같다. 반응기는 그림과 같이 파이프 형태로 양쪽을 뚜껑으로 막았으며, 반응기의 용량은 10 cm³ 이다. 흡수제는 99.999%의 이산화탄소로 충분히 포화시킨 후 약 6 mL를 취하여 반응기에 채워 넣는다. 그리고 반응기를 실리콘 오일(한국 신에츠실리콘사)로 채워져 있는 oil bath (Changshin science Co. C-WHT)에 넣은 후 실험 온도까지 가열하고 온도계를 통해 온도가 유지됨을 확인하였다. 저온열화 실험과 동일하게 정해진 시간마다 반응기를 꺼내어 실온에 냉각 시킨 후 흡수제의 농도변화를 분석하였다.

3.2. 분석 방법

각 흡수제는 적정법과 가스크로마토그래피 분석을 통한 농도변화로 열화도를 측정하였다. 적정법을 위한 분석은 250 mL 비이커에 약 100 mL의 증류수를 채운 후 측정을 위한 흡수제 1 mL를 피펫을 사용하여 비이커에 취하였다. 마그네틱 교반기를 사용하여 교반을 하고, 보정을 완료한 pH meter를 비이커에 넣은 후 pH 4.5가 될 때까지 0.1 N H₂SO₄ 용액으로 적정하였다. 흡수제의 농도는 아래 식으로 구하였다.

$$\text{흡수제의 농도(mol/L)} = 0.1 \text{ N acid} \times L_{\text{acid}}$$

가스크로마토그래피는 Agilent 사의 7890A 모델로 검출기는 불꽃이온화 검출기(FID)를 이용하였으며, 컬럼은 packed column (Tenax TA), carrier gas는 He (20 -/

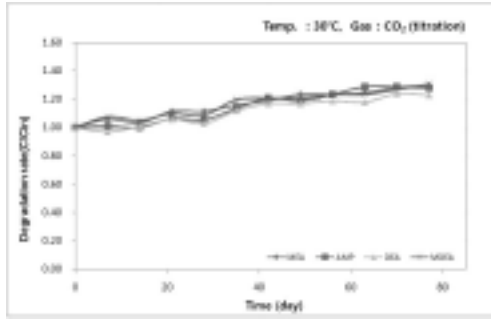


Fig. 4. Results of low-temperature (30°C) degradation of absorbents with CO₂.

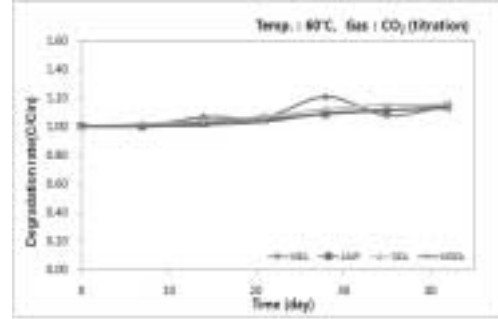


Fig. 6. Results of low-temperature (60°C) degradation of absorbents with CO₂.

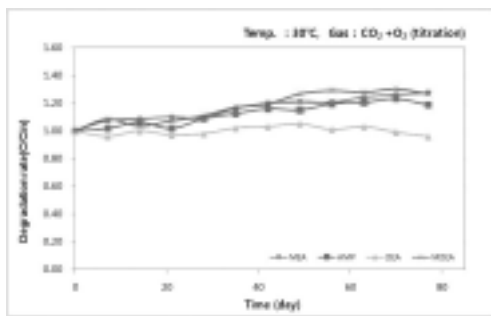


Fig. 5. Results of low-temperature (30°C) degradation of absorbents with CO₂ and O₂.

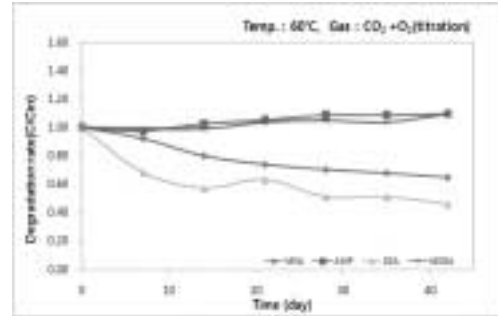


Fig. 7. Results of low-temperature (60°C) degradation of absorbents with CO₂ and O₂.

min)을 사용하였고, auto injector를 사용하여 0.2 μ L로 주입하여 농도를 확인하였다. 가스크로마토그래피의 흡수제 표준용액은 흡수제의 농도별로 4개를 제조하여 검량선을 작성하였고 각각 99% 이상의 신뢰도를 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 산화성열화 실험 결과

일반적인 아민류의 산화성열화는 유입 연소배가스 중에 포함된 산소에 의해 저온에서 일어나게 된다. 산소에 의한 열화는 아민의 pH를 변화시킬 뿐만 아니라 일반적으로 흡수제로 많이 사용되는 알칸올아민계 흡수제의 관능기인 OH와 NH₂를 산화시켜 흡수하고자 하는 산성가스에 대한 아민의 반응성 저하를 유발시키게 된다. 산화성열화 실험은 약 50~80일간 수행 되었으며, Fig. 4와 5는 온도 30°C에서 흡수제별 열화도를 나타낸 것이다. Fig. 4는 CO₂ 10% (N₂ balance) 조건에서의 열화도 평가결과이고, Fig. 5는 CO₂ 2% (O₂ balance) 조건에서의 열화도 평가결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 모든 흡수제는 온도 30°C, CO₂ 10% (N₂ balance) 조건에서 열화가 없는 것으로 나타났으며, 오히려

실험일수 경과에 따라 흡수제의 농도가 지속적으로 증가되었다. 이는 수분증발 방지를 위한 콘텐서의 사용에도 불구하고 흡수제 중의 수분이 시간경과에 따라 미량 증발하게 되어 흡수제의 총량은 줄게 되는데 반해 용액 중의 아민은 동일한 양으로 존재함으로써 흡수제의 농도증가를 가져온 것으로 판단된다. 하지만 상대적인 흡수제 농도변화를 살펴보면, DEA의 농도상승폭이 가장 적어 열화가 가장 많이 진행되었을 것으로 예측된다. 또한, Fig. 5를 살펴보면, CO₂ 2% (O₂ balance) 조건에서 MEA, AMP 그리고 MDEA는 열화가 없는 것으로 나타났다. 반면, DEA의 경우는 Fig. 5에서 초기농도가 계속 유지 되는 것으로 관찰되었으며, 이는 타 흡수제의 농도증가와 비교해 볼 때 상대적으로 산소에 의한 열화로 농도 감소가 이루어지고 있는 것으로 판단되었다. 이는 DEA 분자내에 존재하는 2개의 OH기로 인하여, 산화성열화에 민감할 뿐만 아니라 2차 아민 구조로 인해 OH와 아민기에 의한 열화가 동시에 일어날 수 있어 상대적으로 다른 흡수제에 비해 열화가 큰 것으로 판단된다.

Fig. 6과 7은 온도 60°C에서 흡수제별 열화평가 결과이다. Fig. 6은 CO₂ 10% (N₂ balance) 조건에서 열화 평가결과를 나타냈으며, Fig. 7은 CO₂ 2% (O₂ balance) 조건에서 열화 평가결과이다. Fig. 6에서 보이는 바와 같이, 산소가 존재하

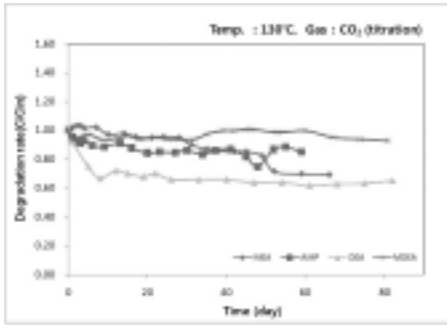


Fig. 8. Results of high-temperature (130°C) degradation of absorbents in the presence of CO₂.

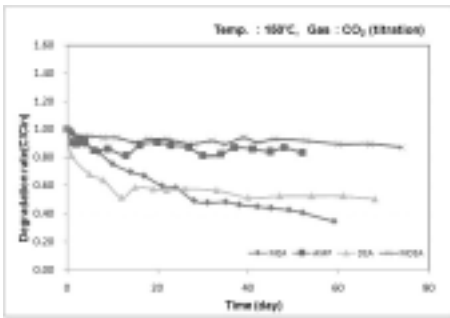


Fig. 9. Results of high-temperature (150°C) degradation of absorbents in the presence of CO₂.

지 않는 CO₂ 10% (N₂ balance) 조건에서는 모든 흡수제가 60°C에서 산화성열화를 일으키지 않는 것으로 나타났다. 반면, Fig. 7의 CO₂ 2% (O₂ balance) 조건에서는 MEA와 DEA에서 열화가 나타났으며, 약 35일이 경과하면 MEA는 최초 농도의 약 70%만이, DEA는 약 50%만 흡수제로 존재함을 확인하였다. 이는 앞선 30°C 실험에서와 같이, OH와 아민기에 의한 열화발생이 산소 존재 상태에서 일어나게 되는데 상대적으로 분자간의 입체장애 정도가 약한 MEA와 DEA에서 열화가 촉진되는 것으로 생각된다.

4.2. 열적열화 실험

고온에서의 아민 열화는 산소 보다는 흡수제와 결합된 이산화탄소를 분리하기 위해 가열하게 되는 열과 관련되는데, 이는 이산화탄소 포집공정의 특성상 탈거탑에서는 대부분 이

산화탄소만이 존재하므로 산화성열화는 거의 일어나지 않기 때문이다. 따라서 고온열화 실험은 이산화탄소에 포화된 다양한 흡수제를 사용하여 130°C와 150°C의 온도에서 50일 이상 수행하였다.

Fig. 8은 130°C에서 흡수제별 열화평가 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 1차 아민인 MEA는 약 50일 경과 후 70% 정도의 농도를 유지하며 열화가 일어나고 있음을 확인하였다. 입체장애 1차 아민인 AMP는 시간 경과에 따른 열화가 미미하지만 지속적으로 일어나 약 80%의 흡수제 농도가 유지됨을 확인하였다. 2차 아민인 DEA의 경우 10일 경과 후 최초 흡수제의 60% 수준에서 농도가 유지됨을 보였다. 3차 아민인 MDEA의 경우 다른 흡수제들과는 달리 열화발생이 거의 없어 가장 안정적인 것으로 나타났다. 앞선 산소에 의한 산화성열화 실험과 동일하게 고온의 열적열화 실험에서도 DEA의 열화발생이 가장 큰 것으로 판단된다.

Fig. 9에 150°C에서의 열적열화 실험 결과를 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 MEA는 시간이 경과함에 따라 급격하게 열화가 발생되었으며, 25일 이후에는 MEA의 열화발생이 가장 심하게 나타나 60일이 지난 후 MEA의 농도는 최초 흡수제 농도의 약 35% 수준에 불과한 것으로 나타났다. 또한, 앞선 130°C에서의 결과와 유사하게 AMP와 MDEA는 열화가 미미하게 나타났다. 그러나 Fig. 13d의 가스크로마토그래피 열화 특성 평가결과와 비교해 보면, MDEA는 가스크로마토그래피에서는 열화가 지속적으로 나타나 55일 이후에는 최초 농도의 약 60%만 순수한 MDEA로 유지됨을 확인하였다. 이러한 적정법과 가스크로마토그래피의 결과 차이는 Table 2에서 보는 바와 같이 각 흡수제들의 열화 생성물이 최종적으로 안정한 열화물질로 변환되는 과정에서 MEA나 DEA 또는 분자량이 작은 또 다른 아민을 생성하기 때문인 것으로 판단된다.¹⁵⁾ 즉, 적정법에서는 용액 중의 모든 아민계 물질이 흡수제의 농도에 합산되어 나타나게 되므로 중간생성물 또한 열화생성물이 아닌 흡수제의 아민 농도로 계산되기 때문으로 판단된다. DEA는 실험 20일 경과 후 약 50%만 순수한 DEA로 나타났고 약 70일 이후까지 더 이상의 열화는 없는 것으로 관찰되었다. 그러나 Fig. 12e의 가스크로마토그래피

Table 2. Amine degradation products¹⁵⁾

Compound	Reactant	Degradation product
Amine	O ₂	carboxylic acids, imidazolidinone
MEA	CO ₂	oxazolidone, hydroxyethyl oxazolidinone, hydroxyethyl ethylenediamine
	COS	diethanolurea
DEA	CO ₂	hydroxyethyl oxazolidinone, bis-hydroxyethyl piperazine, tris-hydroxyethyl ethylenediamine
	COS	monoethanolamine, hydroxyethyl imidazolidone bis-hydroxyethyl ethylenediamine
MDEA	CO ₂	ethylene glycol, hydroxymethyl piperazine, triethanolamine, bis-hydroxyethyl diethanolamine, triethanolamine, bis-hydroxyethyl piperazine

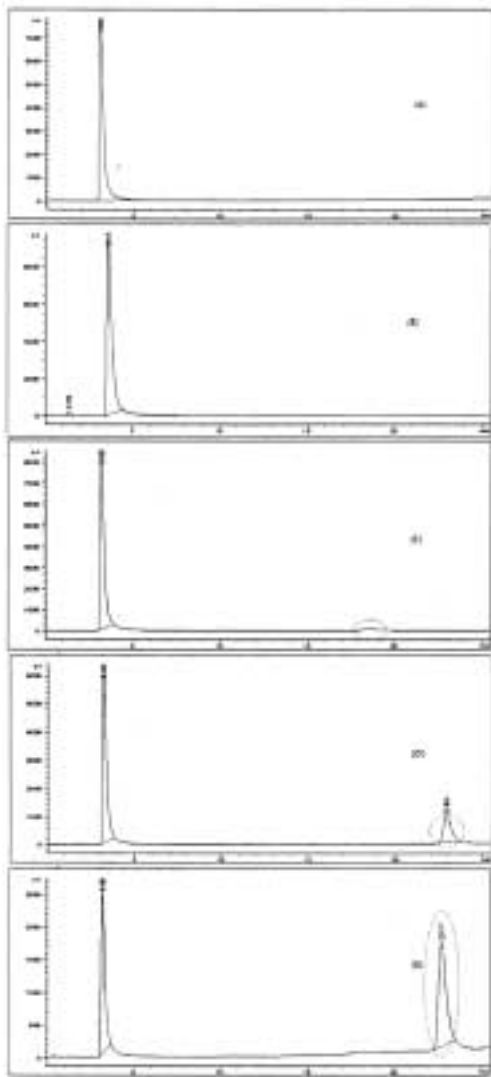


Fig. 10. Degradation peak of MEA (A : fresh MEA, B : after 45 days at 30°C, C : after 45 days at 60 °C, D : after 55 days at 130°C, E : after 55 days at 150°C).

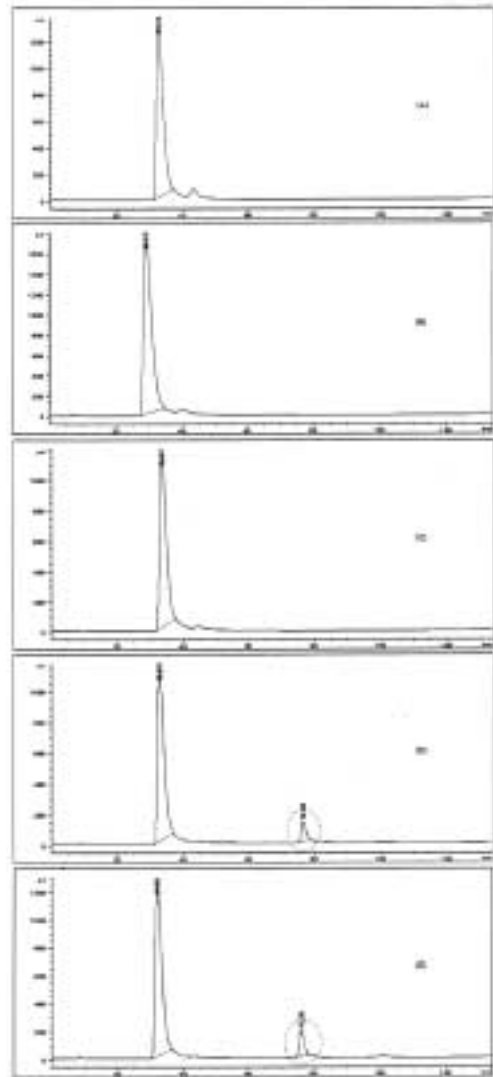


Fig. 11. Degradation peak of AMP (A : fresh AMP, B : after 45 days at 30°C, C : after 45 days at 60 °C, D : after 55 days at 130°C, E : after 55 days at 150°C).

를 통한 흡수제 열화 특성 분석에서는 DEA가 열화가 가장 크게 나타나 55일 경과 후 가스크로마토그래피에서 DEA의 순수한 피크가 감지되지 않아 모든 흡수제가 열화가 되는 것으로 나타났다. 이는 MDEA와 동일하게 적정법에서는 DEA의 중간 열화 생성물 중 하나인 MEA가 농도로 계산되었기 때문으로 생각된다.

4.3. 흡수제의 열화 특성 분석

Fig. 10~13은 각각 MEA, AMP, DEA 그리고 MDEA의 가스크로마토그래피 분석결과로 (A)는 사용된 흡수제, (B)는 온도 30°C, CO₂ 2% (O₂ balance) 조건에서 약 45일간 열화 시킨 후의 흡수제, (C)는 온도 60°C, CO₂ 2% (O₂ balance)

조건에서 약 45일간 열화 시킨 후의 흡수제, (D)는 이산화탄소로 포화시킨 흡수제를 130°C에서 약 55일간 열화 시킨 후의 흡수제, (E)는 이산화탄소로 포화시킨 흡수제를 150°C에서 약 55일간 열화 시킨 후의 흡수제이다. 즉, (B)와 (C)는 각 흡수제의 산화성열화 평가결과이고, (D)와 (E)는 각 흡수제의 열적열화 평가결과이다.

Fig. 10을 살펴보면, MEA의 피크는 약 3분에 나타나며, (B)의 온도 30°C에서 산소에 의한 산화성열화는 거의 없는 것으로 나타났고, 또한 (C)의 온도 60°C에서는 18분 시점에서 열화 생성물이 미미하게 관찰되었다. 열적열화의 경우에는 (D)와 (E)의 온도 130°C와 150°C 실험 모두에서 22분 시점에 MEA의 열화 생성물이 관찰 되었으며, 150°C의 열화가 더 크게 나

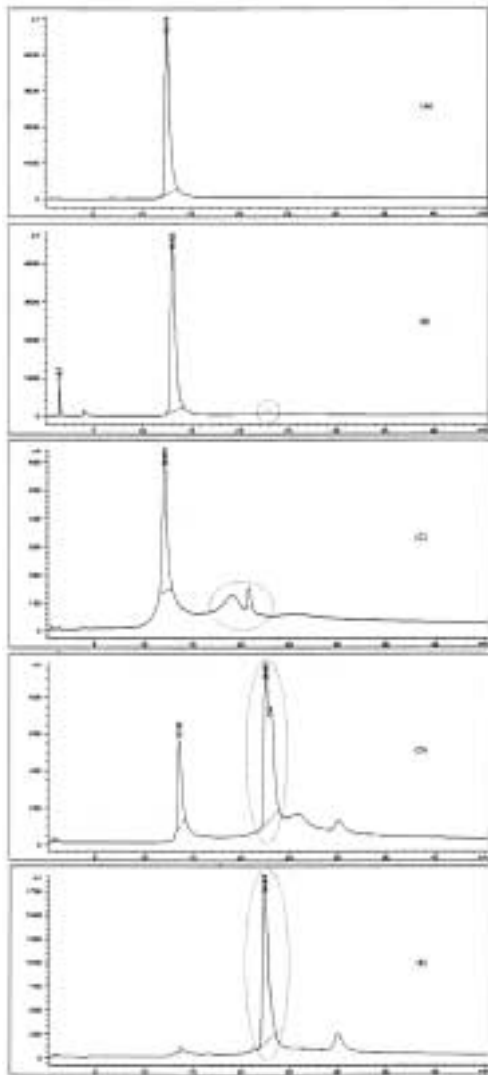


Fig. 12. Degradation peak of DEA (A : fresh DEA, B : after 45 days at 30°C, C : after 45 days at 60°C, D : after 55 days at 130°C, E : after 55 days at 150°C).

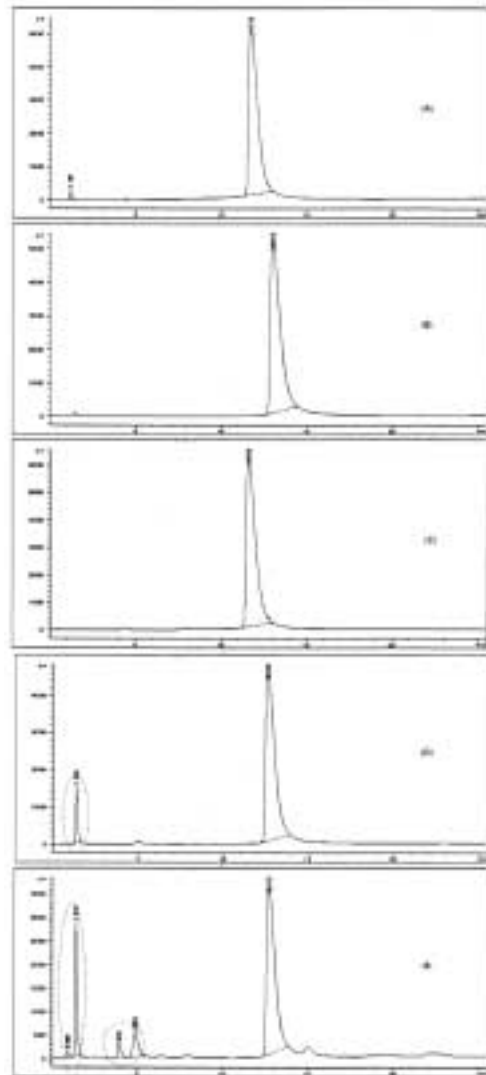


Fig. 13. Degradation peak of MDEA (A : fresh MDEA, B : after 45 days at 30°C, C : after 45 days at 60°C, D : after 55 days at 130°C, E : after 55 days at 150°C).

타남을 확인 할 수 있었다. 분석에 사용된 Tenax TA 칼럼은 아민, 알콜 및 높은 끓는점을 갖는 물질에 적합하므로 MEA의 열화 생성물은 분자량이 높은 아민계물질일 것으로 판단된다. 또한, 열화생성물의 출현시간이 다른 것으로 유추해 볼 때 앞서 살펴본 Table 2에서와 같이 산화성열화 생성물과 열적열화 생성물이 각기 다른 물질일 것으로 생각된다.

Fig. 11의 AMP 열화 그래프를 살펴보면, 순수한 AMP는 약 30분경에 관찰할 수 있으며 산화성열화의 경우 (B)의 온도 30°C, (C)의 온도 60°C에서 45일간의 열화실험 후에도 별다른 농도 변화가 없었다. 열적열화 확인을 위한 (D)의 130°C, (E)의 150°C 실험의 경우에는 75분 이후에 새로운 피크가 나타나는데 이는 순수한 AMP에 포함되어 있던 불순물이 열에

의해 다른 물질로 변화한 것으로 예측된다.

Fig. 12는 DEA의 가스크로마토그래피 분석결과로 DEA 피크는 약 12분경에 나타나며, 온도 30°C와 60°C 실험 후 (B)와 (C)를 살펴보면, 약 20분경에 열화 생성물이 생성됨을 확인할 수 있었고, 온도 60°C에서의 산화성열화가 30°C에서의 산화성열화보다 많음을 알 수 있었다. 또한, (D)와 (E)를 확인해 보면, 온도 130°C와 150°C의 열적열화 생성물도 20분경에 관찰할 수 있었으며, 특히 150°C의 가스크로마토그래피 분석결과는 DEA의 순수한 피크조차 관찰이 어렵고 대부분의 흡수제가 다른 물질로 바뀌게 됨을 확인하였다. 이는 다른 흡수제들보다 DEA가 열적열화에 민감하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 13의 MDEA 결과를 살펴보면, MDEA는 (B)와 (C)로부터 산소에 의한 산화성열화에 대해 안정적인 것으로 판단된다. 열적열화 실험의 경우, (D)의 온도 130°C에서는 MDEA의 열화생성물이 1분경에 나타나며, (E)의 온도 150°C에서는 5분까지 4개의 피크로 나타나고 미미하지만 약 20분 이후에 1개의 피크가 나타났다. 5분까지의 4개 피크는 Table 2에서 살펴 본 바와 같이 MDEA가 열화 생성물로 MEA나 DEA 등 중간 단계의 열화생성물을 생성한 것으로 판단되며, 20분 이후의 열화 생성물은 MEA의 경우처럼 최종 단계의 분자량이 큰 아민 화합물일 것으로 예측된다.

5. 결론

본 연구에서는 산소에 의한 열화 및 열에 의한 열화에 대해 평가하고, 열화시 생성되는 열화생성물의 피크 분석을 통해 이산화탄소 흡수제로써 열화에 안정적인 흡수제를 제시하여 습식 흡수법에 적합한 알칸올아민 흡수제의 기본 구조를 제안하고자 실제 이산화탄소 분리회수 공정의 운전 조건과 동일한 온도 및 가스 조성 상태에서 실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 30°C와 60°C 온도 조건에서의 이산화탄소에 의한 열화 실험 결과, MEA, AMP, DEA 그리고 MDEA 등 모든 흡수제는 약 50~80일간 열화가 없는 것으로 나타났다.
- 2) 30°C와 60°C 온도 조건에서의 산소에 대한 열화 실험 결과, MEA, AMP 그리고 MDEA는 30°C에서 열화가 없는 것으로 나타난 반면 DEA는 타 흡수제에 비해 상대적으로 열화가 진행되었다. 또한 60°C에서는 MEA와 DEA의 열화를 확인할 수 있었으며, DEA는 약 40일 경과 후 최초 농도의 약 45%만이 흡수제로 유지됨을 확인하였다.
- 3) 150°C 온도 조건에서의 열적열화 실험 결과, AMP와 MDEA는 열화가 미미하게 일어나며, MEA는 지속적으로 열화가 진행되어 약 30일 경과 후 최초 농도의 40% 수준으로 농도가 낮아졌다. DEA는 초기에 열화가 가장 심해 약 10일 경과 후 최초 농도의 약 60%만이 흡수제로 존재하지만 실험 종료까지 더 이상의 열화는 없는 것으로 나타났다.
- 4) 가스크로마토그래피 분석 결과, MEA는 열화생성물로서 분자량이 큰 아민계 물질을 생성하는 것으로 판단되며, AMP는 열화생성물의 대부분이 AMP 중에 포함된

불순물의 변화에 의한 것으로 나타났다. 또한 MDEA는 5분 이전의 열화 생성물과 20분 이후의 열화 생성물 등 2개의 열화 생성물이 나타났다. 5분 이전의 열화 생성물은 MDEA의 분해에 의한 중간단계의 분자량이 작은 아민계 물질 열화생성물로 판단되며, 20분 이후의 열화 생성물은 분자량이 큰 최종 열화 생성물로 판단된다.

- 5) DEA의 가스크로마토그래피 분석 결과, 산화성열화 및 열적열화 실험 모두 약 20분경에 열화 생성물이 나타났으며, 150°C 실험에서는 흡수제의 대부분이 타 물질로 변하여 순수한 DEA 피크를 확인 할 수 없을 정도로 열화가 심하게 나타났다.
- 6) 결론적으로 1차아민이지만 3차 탄소에 결합되어 입체장애를 갖는 AMP가 내열화성이 가장 좋은 흡수제인 반면, 다른 흡수제에 비해 DEA가 모든 조건에서 열화가 가장 많이 발생하는 것으로 나타났다. 이는 DEA가 분자내 OH기를 2개 가지는 2차 아민이므로 OH와 아민기에 의한 열화가 동시에 일어난 것으로 여겨진다. 반면, MDEA는 DEA와 동일하게 분자 내 OH기 2개를 가지지만 3차 아민이기 때문에 아민기에서의 열화에 상대적으로 안정적인 것으로 사료된다.

KSEE

사 사

본 연구는 지식경제부 한국에너지기술평가원의 2006년 에너지·자원기술개발사업 및 2008년 전력산업원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. IEA, "Energy technology perspectives-scenarios & strategies to 2050," IEA Publication(2006).
2. Seo, H. J., Yu, E. Y., "Carbon nanotubes resulted from the carbon dioxide reforming by catalytic pyrolysis to reduce the greenhouse gas," *Environ. Eng. Res.*, 7(4), 247~252(2002).
3. Olukayode F. D., and Axel, M., "Mechanism and Kinetics of COS-Induced Diethanolamine Degradation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 480~487(1994).
4. Kohl, A. L., and Nielson, R. B., "Gas Purification", Gulf Publishing, Houston, TX(1997).
5. Maddox, R. N., "Gas Conditioning and Liquid Sweetening," Campbell Petroleum series, Norman, OK(1974).

6. Shrikar, C., Guptha, A., and Humek, B., "Advanced technology for the capture of CO₂ from flue gases," *first National conference on Carbon Sequestration*, Washington, DC, May 15-17, pp. 1~11(2001).
7. Astarita, G., Savage, D. W., and Bisio, A., "Gas treating with chemical solvents," John Wiley & Sons(1992).
8. Polderman, L. D., Dillo, C. P., and Steele, A. B., "Why MEA solution breaks down in gas treating service," *Oil Gas J.*, **53**, 69~71(1950).
9. Kim, C. J., "Degradation of alkanolamines in gas treating solutions : kinetics of di-2-propanolamine degradation in aqueous solutions containing carbondioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(1), 1~3(1988).
10. Adeola, B., and Raphael, O. I., "Pathways for the formation of products of the oxidative degradation of CO₂-loaded concentrated aqueous monoethanolamine solutions during CO₂ absorption from flue gases," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 945~969 (2005).
11. Rooney, P., C., Dupart, M., S., and Bacon, T., R., "Oxygen's role in alkanolamine degradation," *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 109~113(1998).
12. Dennis, W. H., Hull, L., A., and Rosenblatt, D., H., "Oxidation of Amines. IV. Oxidative Degradation," *J. Org. Chem.*, **32**, 3783~3787(1967).
13. Hull, L., A., Davis, G., T., and Rosenblatt, D., H., "Oxidation of Amines. VII Chemical and Electrochemical Correlation," *J. Phys. Chem.*, **73**, 2142~2146(1969).
14. Chi, S., and Rochelle, G. T., "Oxidative Degradation of Monoethanolamine," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4178~4186 (2002).
15. 정순관, 화학공학연구정보센터 홈페이지, <http://www.cheric.org>, (2008).