

모노에탄올아민 흡수제의 열화특성 분석

조영민 · 남성찬[†] · 윤여일 · 문성준 · 백일현

한국에너지기술연구원
(2009년 12월 1일 접수, 2010년 1월 18일 채택)

Degradation of Aqueous Monoethanolamine Absorbent

Youngmin Cho, Sung-Chan Nam[†], Yeo-Il Yoon, Sungjun Moon, and Il Hyun Baek

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received December 1, 2009; Accepted January 18, 2010)

이산화탄소 포집을 위해 가장 일반적으로 이용되고 있는 방법은 알카놀아민인 모노에탄올아민(MEA) 용매를 이용한 가역적 화학흡수이다. 이러한 MEA 용매는 CO₂와 반응성이 우수한 반면 다른 흡수제에 비해 연소배가스에 포함되어 있는 이산화탄소, 산소 및 기타 산성가스들에 의한 흡수제의 성능저하, 부식 및 열화현상을 유발하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 정유공정의 스티프 리포밍공정으로부터 열화된 MEA 시료를 이용하여 연구되었다. 일반적으로 사용되는 흡수제인 MEA 용매와 열화된 용매의 성능을 비교 분석하였다. MEA 30 wt% 흡수제와 열화물(DP) 20 wt% + PZ 10 wt% 흡수제의 경우 흡수용량이 각각 0.5365 molCO₂/mol_{absorbent}와 0.5939 molCO₂/mol_{absorbent}로 증진제(PZ)에 의해 흡수능이 향상되었음을 확인하였다. 반면 흡수속도는 MEA 30 wt% 흡수제가 1.1610 kg/cm² · min로 열화물(DP) 20 wt% + PZ 10 wt% 흡수제의 0.5310 kg/cm² · min보다 높게 나타났으나, 열화물 30 wt% 단독으로 사용하였을 때 0.3525 kg/cm² · min보다는 향상되었다. 따라서 적합한 증진제의 선정을 통해 열화물도 CO₂ 흡수제로서 재사용할 수 있다는 것을 확인하였다.

The reversible chemical absorption using MEA (monoethanolamine), one of alkanolamine, is generally used as a conventionally method for CO₂ capture. Even MEA absorbent has excellent reactivity with CO₂, it has been known to have the decrease of absorption capacity caused by CO₂, O₂ or other acid gases in flue gas, corrosion and thermal degradation. In this study, MEA solutions degraded in the steam reforming process of refinery used and the absorption performance were compared for the used of conventional MEA solution. In case of 30 wt% MEA and mixture of 20 wt% thermal degraded absorbent (DP) and 10 wt% PZ, the absorption capacities were 0.5365 mol-CO₂/mol-absorbent and 0.5939 mol-CO₂/mol-absorbent respectively. PZ added thermally degraded absorbent showed the enhanced absorption capacity. On the contrary, the absorption rates were 1.1610 kg/cm² · min for 30 wt% MEA, 0.5310 kg/cm² · min for mixture of 20 wt% thermal degraded absorbent (DP) and 10 wt% PZ and 0.3525 kg/cm² · min for 30 wt% thermally degraded absorbent only. The absorption rates of PZ added thermally degraded absorbent was higher than that of thermally degraded absorbent only. Therefore, it can be confirmed that thermally degraded absorbent can be reused as an absorbent for CO₂ by the addition of suitable additives.

Keywords: MEA (monoethanolamine), degradation, carbon dioxide, flue gas

1. 서 론

화석 연료는 지구 에너지 공급의 약 85% 이상을 책임지고 있다. 전 세계에서 방출되는 이산화탄소는 지구온난화 현상의 주요 원인이라고 알려져 있다. 화석연료에 대한 지구의 큰 의존성과 마찬가지로 세계적으로 증가되는 이산화탄소 배출에 대한 관심에 기인하여 이산화탄소 절감기술 개발이 점점 중요시되고 있다. 이산화탄소 포집과 분리 위해 제안된 여러 다양한 방법이 있으나 가장 폭넓게 산업적 규모로 이용되는 방법은 알카놀아민 수용액을 흡수제로 사용하는 습식 흡수법이다[1].

열화는 산성 가스인 이산화탄소 및 황화수소와 같은 산성 가스를 흡수하기 위한 알카놀아민 흡수제의 원하지 않는 화학적 변형이다. 열화는 바람직하지 않은 과정이며 흡수제의 손실, 처리 효율과 처리량의 감소, 장치 내 부착 및 부식 현상으로 이어진다. 이러한 열화로 부터 발생하는 직접적 또는 간접적인 비용은 분해화학적인 성질, 반응 메커니즘, 그리고 반응 속도에 관한 명백하고 포괄적인 이해를 요한다.

모노에탄올아민(MEA)은 현재 주요 상용공정의 흡수제로서 사용되는데 화학적인 흡수와 관련하여 이산화탄소와 다른 배가스 성분들에 의해 비가역적 부반응인 열화를 유발하는 것이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. MEA의 열화는 포집된 이산화탄소의 톤 당 약 2.2 kg의 메이크업을 요구하는 흡수제 손실로 이어진다[2]. 또한 발포, 부착

[†] 교신저자(e-mail: scnam@kier.re.kr)

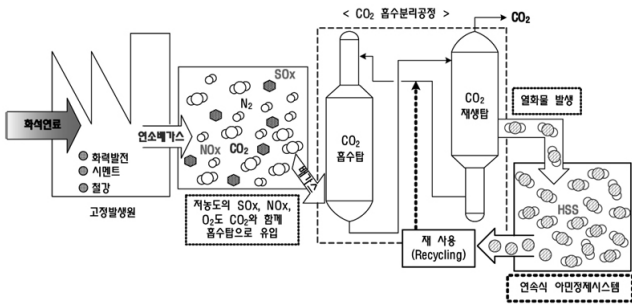


Figure 1. Degradation pathway for amine absorbent in the greenhouse gases capture process.

및 점성 상승과 같은 부수적인 문제점 또한 발생시킨다. 이러한 과정에서 발생한 열화생성물은 리크레이머(reclaimer)에서 분리되기는 하나 이는 전체 공정의 처리비용 상승을 이끈다.

앞서 설명한 바와 같이 아민 흡수제의 순환과정에서 발생하는 불순물은 열화를 통해 아민 손실과 장치의 심각한 부식을 초래할 수 있다. 아민 수용액의 가장 중요한 불순물은 열안정성염(Heat stable salt)으로 금속 표면에서 부식을 일으키는 주요 요인으로 작용한다. 이러한 열안정성염의 존재는 산성 가스에 대한 제거 능력을 갖지 못하게 한다. 이러한 열안정성염 제거의 중요성은 아민 순환 효율개선과 장치의 부식 감소이다.

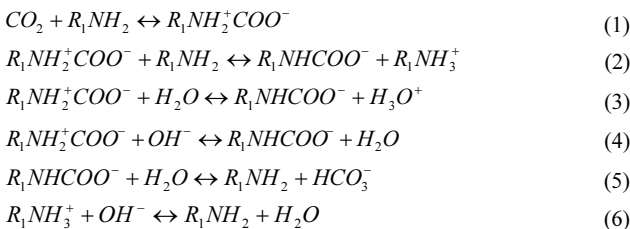
Figure 1과 같이 화학흡수제를 이용한 이산화탄소 처리공정은 크게 흡수탑과 흡수제 재생탑으로 구성된다. 공정설계를 위해 설계된 에너지 및 물질수지는 열안정성염 생성에 의해 영향을 받으므로 제한적인 설계가 이루어질 수밖에 없는 실정이다. 따라서 정확한 공정설계가 이루어지기 위해서는 부생생물에 대한 반응메커니즘 규명 및 효율적인 연속 처리설비의 개발이 필요하다. 또한 현재 생성된 열안정성염은 주로 소각 처리되고 있으며, 이는 제 2의 대기 오염 발생원을 유발하고 있다.

본 연구에서는 이산화탄소 분리공정에서 열화된 MEA 흡수제의 흡수능 저하를 비교 분석하였다. 열화된 흡수제의 기·액평형과 파과 곡선을 고려하여 열화물의 흡수능 및 걸보기 흡수속도를 측정하였다. 또한 FT-IR Spectrum을 분석하여 열화 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 반응메커니즘

이산화탄소가 MEA 수용액에 흡수될 때 화학반응을 동반하며 다음과 같은 화학평형을 형성한다고 알려져 있다[3].



이산화탄소가 흡수됨에 따라 흡수제에는 $R_1NH_3^+$, $R_1NH_2^+COO^-$, R_1NHCOO^- , H_3O^+ , OH^- , H^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- 등의 이온들과 R_1NH_2 , H_2O , CO_2 의 분자들이 존재한다. 일반적으로 물은 이온화되고 이산

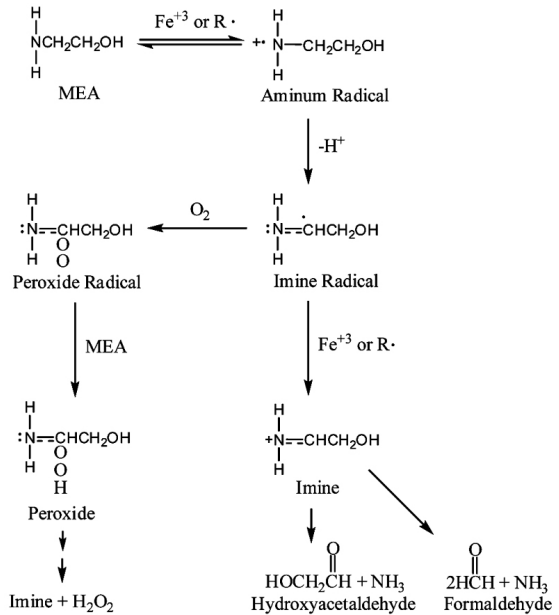


Figure 2. Degradation of MEA by single electron oxidation[4].

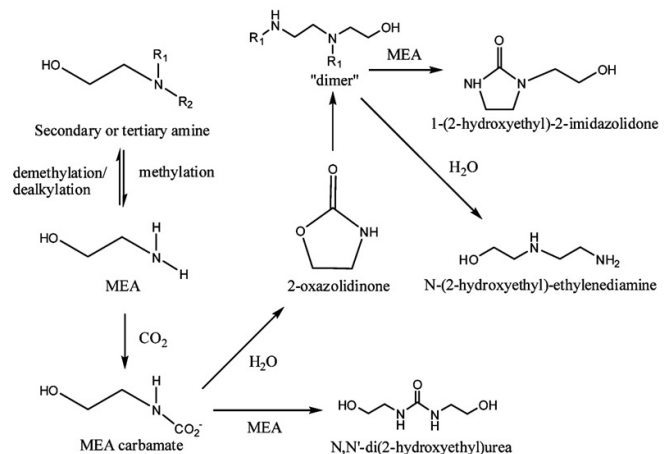


Figure 3. Degradation of MEA with carbon dioxide[5].

화탄소가 기상에서 액상으로 이동하면서 bicarbonate 및 carbonate를 형성한다. MEA-H₂O-CO₂계의 경우, 위와 같은 가역적인 화학반응을 동반한다. 이산화탄소는 MEA 흡수제 또는 물과 반응하여 양성이온(zwitterion)을 형성하고 이들은 MEA와 양성이온의 탈수소화 반응에 의하여 bicarbonate를 형성하며 일부는 MEA로 회귀된다. 생성된 bicarbonate의 일부는 carbamate로 전환된다.

Figure 2는 일반적인 MEA의 산화 메커니즘에 대해서 연구된 결과를 보여준다[4]. 이 메커니즘에서 산소는 imine radical과 반응하여 imine과 hydrogen peroxide 생성을 이끄는 peroxide radical을 생성한다. Ammonia와 hydroxyacetaldehyde는 imine의 가수분해 생성물이며 반면에 formaldehyde와 ammonia는 imine이 산화에 의한 열화 메커니즘일 때 형성된다. Figure 3은 MEA의 일반적인 열화경로를 나타낸다 [5]. 1차 알카놀아민인 MEA는 이산화탄소와 반응하여 MEA carbamate를 형성한다. MEA carbamate는 열화에 의해 단린 고리형태인 2-oxazolidinone으로 형성된다. 또한 “dimer” 형태로 존재하는 추가적인 열화물들은 다른 아민 또는 물과 쉽게 반응한다. 예를 들어

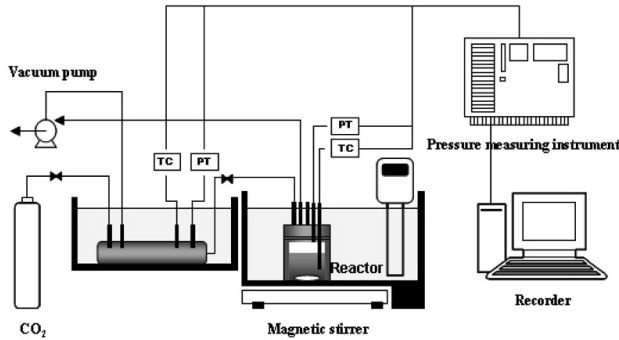


Figure 4. Schematic diagram of vapor-liquid equilibrium apparatus for carbon dioxide absorption.

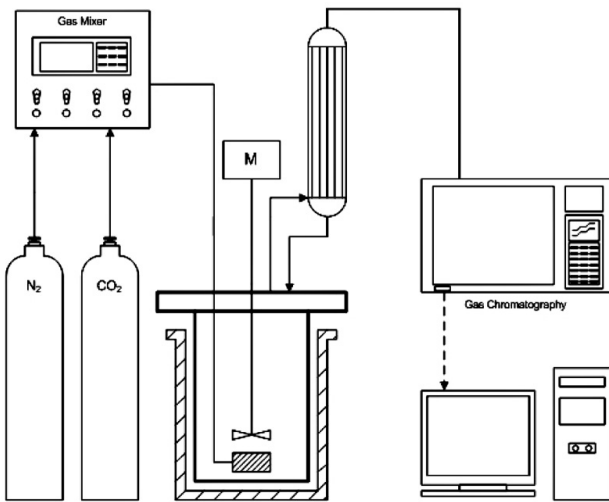


Figure 5. Schematic diagram of the continuous stirred-tank reactor for the measurement of the breakthrough curve.

“dimmer”는 MEA와 반응하여 1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolidone (HEIA)을 형성한다. 만약 물에 의해 가수분해된다면 N-(2hydroxyethyl)-ethylenediamine (HEEDA)를 형성한다. 이외에도 MEA carbamate가 MEA 분자와 비가역적으로 반응하여 N,N'-di(2-hydroxyethyl)urea를 형성하기도 한다.

2.2. 실험장치 및 방법

Figure 4는 흡수제의 기·액평형을 측정하기 위한 장치의 개략도이다. 제안된 기·액평형 장치는 흡수제의 흡수능, 걸보기 흡수속도, 그리고 분압에 따른 기·액평형을 측정할 수 있다. 반응기는 스테인리스로 제작되었으며 전체 반응기 부피는 300 mL이다. 액상은 100 mL를 주입하였으며 항온조를 이용하여 일정한 온도를 유지하였다. 내부의 빠른 기·액평형을 위하여 마그네틱 바를 이용하여 교반하였다. 반응기로 주입되는 고순도 이산화탄소는 항온조에서 일정온도로 유지되며 산성가스 주입이전 반응기의 기상영역을 진공펌프를 이용하여 제거하였다. 반응기 내부의 온도가 원하는 온도로 조절된 후 모든 밸브를 닫고 순간적으로 이산화탄소 기체를 주입하여 압력이 일정한 설정값에 도달하면 기체 공급을 중지하였다. 주입된 이산화탄소의 압력을 주입하여 얻은 분압을 기준으로 기·액평형을 측정하였다. 흡수제에 의해 감소된 이산화탄소의 압력변화를 시간에 따라 측정하였으며 이를 기준으로 걸보기속도를 측정하였다.

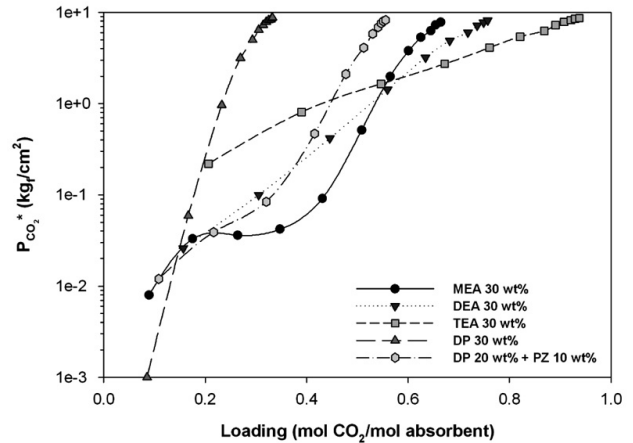


Figure 6. Solubility of carbon dioxide in various absorbents at 333.15 K (DP: degradation product of MEA; PZ: piperazine).

Figure 5는 흡수제의 과과곡선을 측정하기 위하여 제안된 장치(반회분식)의 개략도이다. 제안된 장치는 gas chromatography를 이용하여 반응기로부터 배출되는 이산화탄소의 농도를 정량적으로 측정함으로써 상압에서의 흡수능 및 과과곡선을 구할 수 있다. 제안된 장치의 전체부피는 2 L이며 액상의 부피는 1 L이다. 항온조를 사용하여 일정한 온도를 유지하였으며 배출되는 기체에서의 수분을 제거하기 위해 응축기를 사용하였다. 빠른 기·액평형을 유지하기 위해 500 rpm으로 교반하였다. 질소가 포함된 30 vol%의 이산화탄소를 1 L/min으로 주입하였다. 질소로 충분히 퍼지(purge)시킨 반응기의 내부의 온도가 일정온도에 도달하였을 때 혼합가스를 주입하였고 주입 후 1 min 후를 흡수제의 성능이 발휘되는 시작점으로 잡았다. Agilent 6890N gas chromatography가 분석기로 사용되었으며 Poropak-Q (0.32 m × 6 ft, Supelco) 칼럼이 사용되었다. 캐리어(carrier) 가스는 헬륨(He)을 사용하였으며, 디텍터(detector)의 온도는 250 °C, 오븐(oven)의 온도는 50 °C의 조건으로 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

30 wt% 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA)을 기준으로 하여 기·액평형과 과과곡선을 측정하였다. 열화생성물은 단독일 경우 30 wt%, 증진제를 포함하였을 경우 20 wt%로 실험하였다. 용매의 이산화탄소 흡수반응온도는 333.15 K를 기준으로 하였다.

3.1. 기·액평형

Figure 6은 333.15 K에서의 각각의 상용흡수제와 열화생성물에 대한 흡수 기·액평형을 나타냈다. 열화생성물 30 wt%은 MEA 흡수제 30 wt%에 비하여 상당히 흡수능성이 저하된 것을 확인할 수 있다. 특히 CO₂ 흡수능(absorption capacity)이 0.35 이상으로의 흡수가 어렵다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 기존의 사용하지 않은 새로운 MEA 흡수제가 상당량 다른 물질로 열화되었다는 것을 의미한다. CO₂ 흡수능은 고급아민인 TEA가 가장 우수하며 DEA, MEA가 그 뒤를 따른다. 열화생성물에 증진제인 piperazine을 첨가하였을 경우 흡수속도면에서 DEA와 비슷하나 흡수능은 MEA에 비하여 약간 떨어진다. Figure 8과 Table 1은 각각의 상용흡수제와 열화생성물에 대한 걸보기속도를 나타내고 있으며, 반응기에 이산화탄소를 처음 1회 주입하였

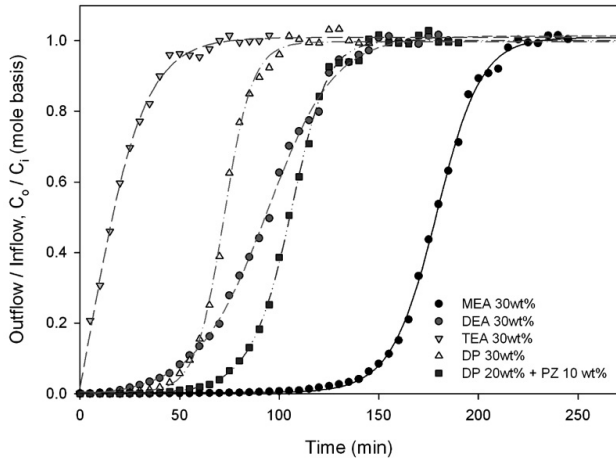


Figure 7. Breakthrough curve of various absorbents with carbon dioxide at 333.15 K (DP: degradation product of MEA; PZ: piperazine).

Table 1. Absorption Capacities and Apparent Velocities of Various Absorbent at 333.15 K, Atmospheric (DP: Degradation Product; PZ: Piperazine)

Absorbent	Absorption capacity (mol _{CO2} /mol _{absorbent})	Apparent velocity (Kg/cm ² · min)	Relative velocity (vs. TEA)
MEA 30 wt%	0.5365	1.1610	5.57
DEA 30 wt%	0.4782	0.4060	1.95
TEA 30 wt%	0.1435	0.2085	1.00
DP 30 wt%	0.3810	0.3525	1.69
DP 20 wt% + PZ 10 wt%	0.5939	0.5310	2.55

Table 2. Ion Concentrations

	Ion concentration (ppm)	
	Lean MEA	Degradation product
Fe	not detectable	319.7
Na	0.957	2970
Sb	not detectable	591.6
V	not detectable	2380

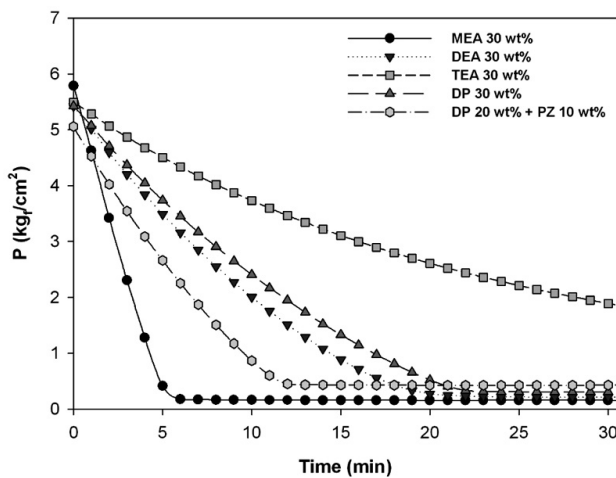


Figure 8. Apparent velocity of various absorbents with carbon dioxide at 333.15 K (DP: degradation product of MEA; PZ: piperazine).

을 때를 기준으로 하였다. MEA의 경우, 1.1610 kg/cm² · min로 실험 흡수제 중 가장 우수한 흡수속도를 보였으며, 열화물과 증진제가 혼합된 흡수제일 경우, 0.5310 kg/cm² · min로 DEA보다 우수한 흡수속도를 보였다. 열화생성물을 단독으로 사용하였을 때는 DEA보다 낮은 흡수속도를 나타냈다. 이러한 결과는 증진제로 사용된 PZ의 역할로 생각된다.

3.2. 파과곡선

흡수제에 대한 흡수 기 · 액평형은 저압상태에서 낮은 신뢰도를 갖는다. 이를 보완하기 위하여 상압에서의 파과곡선을 작성하였다. Figure 7은 각각의 CO₂ 흡수제와 열화물에 대한 파과곡선을 나타낸다. 여기서 시간에 따라 흡수제의 파과점과 종결점을 확인할 수 있다. 가장 낮은 성능을 보이는 것은 위의 기 · 액평형실험결과와 마찬가지로 TEA였으며 열화물과 증진제가 혼합된 흡수제는 DEA와 유사한 결과를 나타내었다. Figure 7의 파과곡선으로부터 Table 1에 각각의 흡수제와 열화물에 대한 흡수용량을 수치로 표현하였다. 반회분식장치를 이용한 상압에서의 CO₂ 흡수용량은 열화물(DP)에 증진제(PZ)를 포함하였을 때가 0.5939 mol_{CO2}/mol_{absorbent}로 MEA의 0.5365 mol_{CO2}/mol_{absorbent}

보다 우수한 흡수능을 가짐을 확인하였다. 이러한 이유는 아민 열화물의 경우 oxazolidinone과 dimer가 많이 형성된다고 보고되고 있으며 [6], 이를 증진제인 piperazine이 demethylation 반응을 일으켜 다시 이산화탄소와 결합할 수 있는 아민그룹을 활성화시켜준 결과라고 생각된다.

3.3. 분석결과

Table 2는 초기의 MEA 흡수제와 열화생성물에 대한 이온 농도를 비교하였다. 초기의 MEA의 경우 아주 미량의 Na를 포함하고 있으나 이는 거의 무시할 정도의 양이며 그에 반하여 열화생성물은 많은 양의 Fe, Na, Sb, V 이온을 포함하고 있음을 알 수 있다. Na, Sb, V 이온은 부식 및 거품화(foaming)를 방지하기 위해 부식방지제 및 거품화방지제로 투입되었기 때문에 많은 양을 나타내고 있다. Fe의 경우 부식방지제를 투입하였음에도 불구하고 장시간 운전을 통해 많은 부식이 일어났음을 알려준다. Figure 9는 상용흡수제인 MEA와 열화물에 대한 IR-spectrum을 나타낸다. Figure 9(a)에서 보는 바와 같이 기존의 사용하지 않은 MEA에 비하여 열화된 생성물은 -NH₂의 피크가 크며 이는 좀 더 고급아민형태로 변했음을 짐작하게 한다. 일반적으로 MEA 흡수제의 이산화탄소 반응 전후는 Figure 9(b)와 같다. 약 1000 ~ 1700 cm⁻¹의 wavenumber에서 생성되는 피크를 확인할 수 있으며, 이산화탄소 흡수 시 carbamate (-COO)와 bicarbonate (HCO₃)가 주로 생성된다. 그리고 Figure 9(c)와 9(d)에서 보는 바와 같이 열화물은 그에 비하여 거의 carbamate와 bicarbonate가 적게 생성되며 어느 특정 피크보다 전체적인 피크가 상승하게 된다. 이는 기존의 MEA와의 반응과는 별개로 부산물로 생성된 물질들과의 반응에 의하여 이산화탄소가 흡수되는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 모노에탄올아민(MEA)이 어떠한 경로를 거치면서

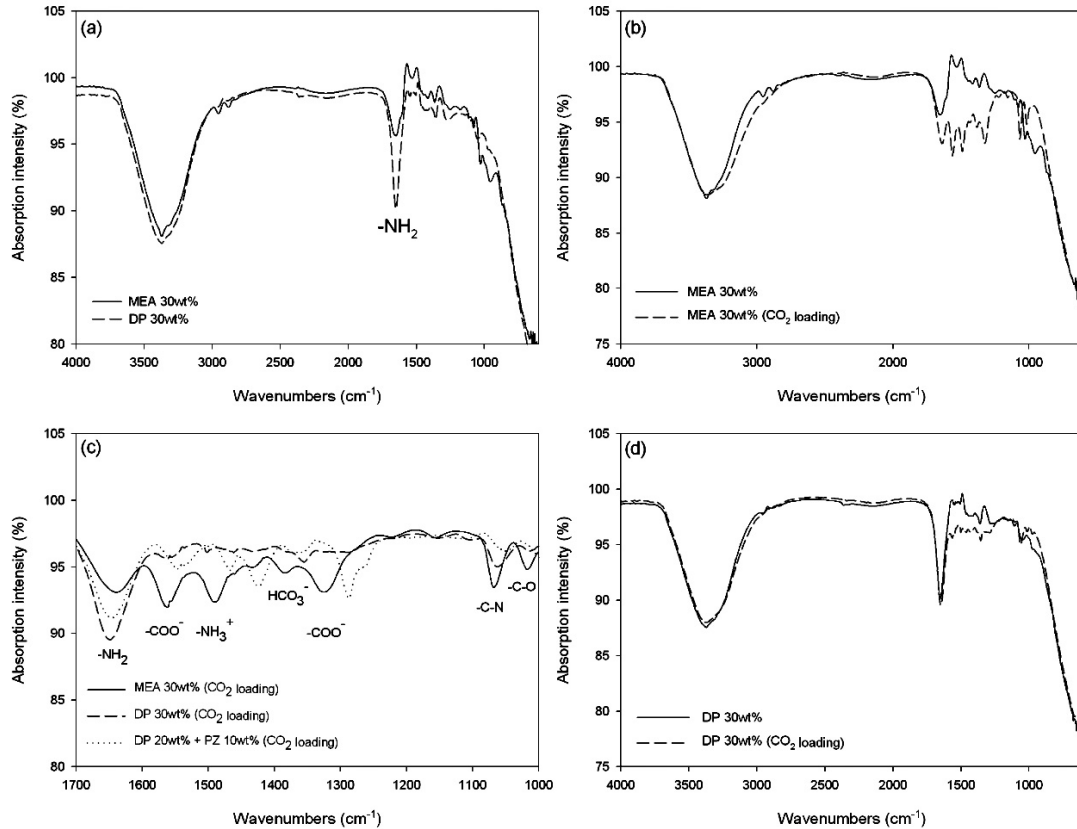


Figure 9. FT-IR spectrum of various absorbents (a) MEA and DP absorbents (before carbon dioxide loading); (b) MEA; (c) MEA, DP, DP + PZ (after carbon dioxide loading); (d) DP (DP: degradation product; PZ: piperazine).

열화가 진행되는지에 대해 수행하였으며, 또한 생성된 열화물이 기존의 상용흡수제에 비하여 어떠한 성능을 나타내는지 연구하였다. 열화된 생성물은 기존의 MEA 흡수제에 비하여 매우 낮은 흡수능과 흡수속도를 보였으며, 이를 통해 다량의 부산물을 포함하고 있는 것을 확인하였다. 증진제인 피페라진(PZ)을 첨가할 경우 디에탄올아민과 유사한 성능을 보였으나 반응메커니즘이 단순하지 않으며 가역적인 반응메커니즘을 갖는지 확인할 필요성이 있다. 분석결과에 따르면 상용흡수제인 MEA의 경우 부식방지제 및 거품화 방지제를 투입하여도 약간의 부식 및 열화가 지속적으로 발생됨을 확인하였다. 열화물은 압력을 주입하면서 측정하는 CO₂ 흡수 기·액평형상치와 상압상태의 흡수평형상치를 사용하여 흡수능과 흡수속도를 비교 분석하였다. 생성된 열화물은 매우 낮은 흡수속도를 보였으나, 증진제를 사용함으로써 향상된 흡수성능을 얻을 수 있음을 확인하였다. 생성된 열화물의 정확한 반응메커니즘 및 생성물 분석을 통한 각각 메커니즘의 반응속도에 대해 좀 더 연구될 필요성이 있으며 향후 연구과제이다.

감 사

본 논문은 지식경제부 산하 한국에너지기술평가원의 에너지자원기술개발사업의 일환으로 추진 중인 ‘신흡수제를 이용한 저에너지형 CO₂ 포집기술개발’ 과제의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Hyun, K. Han, S. Nam, H. Um, and B. Min, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **11**, 2184 (2005).
2. B. R. Strazisar, R. R. Anderson, and C. M. White, *Energy Fuels*, **17**, 1034 (2003).
3. T. S. Regina, Kinetic study of oxidative degradation in gas treating unit using aqueous mono ethanolamine solution, University of Regina (1999).
4. S. Chi and G. T. Rochelle, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4178 (2002).
5. J. Davis and G. T. Rochelle, *Energy Procedia*, **1**, 327 (2009).
6. H. Lepaumier, D. Picq, and P.-L. Carrette, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9061 (2009).