

CO₂ 및 CO₂-O₂ 시스템에서 알카놀아민류 흡수제를 이용한 CO₂ 흡수 및 흡수제 열화 특성

최원준* · 이종섭** · 한근희** · 민병무**†

*두산중공업 연료전지시스템개발팀
305-811 대전광역시 유성구 전민동 463-1
**한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2
(2010년 9월 6일 접수, 2011년 2월 7일 채택)

Characteristics of CO₂ Absorption and Degradation of Aqueous Alkanolamine Solutions in CO₂ and CO₂-O₂ System

Won-Joon Choi*, Jong-Seop Lee**, Keun-Hee Han** and Byoung-Moo Min**†

*Fuel Cell System Development Team, Doosan Heavy Industries & Construction, 463-1, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

**Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 6 September 2010; accepted 7 February 2011)

요 약

아민 흡수 공정에서 아민은 O₂ 및 고온에 의해 비가역반응을 일으키며, 이러한 현상을 열화반응이라 한다. 열화반응은 아민의 가치를 떨어뜨릴 뿐만 아니라 부식, fouling과 같은 문제를 일으킨다. 따라서, 본 연구에서는 여러가지 화학흡수제(MEA; monoethanolamine, AMP; 2-amino-2-methyl-propanol, DAM; 1,8-diamino-p-menthane)를 이용하여 i) 50, 120 °C에서의 흡수평형, ii) CO₂ 및 CO₂/O₂ 계에서 흡수제의 열화에 따른 농도변화 및 초기열화속도상수, iii) 산소(O₂)에 의한 열화 영향을 살펴보았다. DAM은 흡수영역에서 MEA와 AMP에 비해 400~270% 높은 흡수평형부하를 보이며, MEA나 AMP에 비해 흡수/재생영역에서 흡수평형부하가 커 흡수능이 우수하였다. CO₂계에서 DAM의 초기열화속도상수는 2.254×10⁻⁴ cycle⁻¹로 MEA와 AMP의 2.761×10⁻⁴ cycle⁻¹, 2.416×10⁻⁴ cycle⁻¹에 비해 작아 열화가 늦게 진행되며, O₂ 주입시 초기열화속도상수는 1.3배 증가하여 2배 증가한 MEA보다 열화 영향이 적었다. 이러한, 일련의 열화반응은 GC chromatogram에서 새로운 peak의 생성과 FT-IR spectrum 분석을 통하여 확인할 수 있었다.

Abstract – Amine can undergo irreversible reactions by O₂ and high temperature in amine scrubbing process and these phenomena are called “degradation”. Degradation causes not only a loss of valuable amine, but also operational problems such as foaming, corrosion and fouling. In this study, using various chemical absorbents(MEA; monoethanolamine, AMP; 2-amino-2-methyl-1-propanol, DAM; 1,8-diamino-p-menthane), we examined the following variable. i) loading ratio of CO₂ at 50 °C and 120 °C, ii) concentration variation and initial degradation rate constant of absorbent in CO₂ and CO₂/O₂ system, and iii) effect of degradation by O₂. The CO₂ loading of 20 wt% DAM was 400% and 270% higher than that of 20 wt% MEA and AMP at 50, respectively and was the largest the difference of CO₂ loading between absorption (50 °C) and regeneration (120 °C) condition. The initial degradation rate constant of 20 wt% DAM was 2.254×10⁻⁴ cycle⁻¹ which was slower than that of MEA (2.761×10⁻⁴ cycle⁻¹) and AMP (2.416×10⁻⁴ cycle⁻¹) in CO₂ system. Also, it was increased 30% by O₂ that effects on the degradation by O₂ was less than 100% increased. these degradation reactions was able to identify by formation of new peak in GC and FT-IR spectrum analysis.

Key words: CO₂, O₂, Absorption, Degradation, Alkanolamine

1. 서 론

지구온난화와 관련되어 연소배가스의 저감에 대한 세계적인 관심이 고조되고 있고, 2005년 2월 발효된 기후변화협약의 구체적인 이

행방안을 담은 협약서인 교토의정서에는 온실가스 배출규제에 대한 의무 등이 거론되고 있다. 특히, 이산화탄소(CO₂)의 주배출원은 화석연료를 이용하는 에너지분야로써 CO₂의 배출을 저감시킬 수 있는 방안은 비탄소 에너지원의 이용확대가 거론될 수 있으나, 기술의 한계성과 세계 에너지원의 부존특성을 감안하면, CO₂를 궁극적으로 포집하여 저장하는 CCS(Carbon dioxide Capture & Storage) 기술은 그

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bmmmin@kier.re.kr

중요성이 더해가고 있다[1].

CCS 기술은 기본적으로 CO₂의 포집과 운반-수송 및 격리개념에서의 저장으로 구분되어 있으며, 이 중에서 CO₂의 포집기술은 연소 시스템 또는 배출공정 중 CO₂ 분리공정의 적용위치에 따라 크게 연소 전, 연소 후, 연소 중(순산소 연소)으로 세부화되어 나뉜다. 그 중 연소 후 CO₂ 포집기술은 화석연료의 연소로부터 발생하는 연소배가스 또는 공정가스 중에 포함된 CO₂를 분리 가능한 기술을 적용하여 선택적으로 CO₂를 포집·회수하는 기술이다[1]. 일반적으로 기존의 가스분리 공정인 흡수분리, 흡착분리, 막분리를 비롯하여 증류분리(심냉법), 혼합분리 등이 있으며, 현재 실용화되고 단기간에 연소 배가스에 적용시킬 수 있는 방법으로는 대부분 흡수분리법인 것으로 알려져 있다[2]. 지금까지 개발된 흡수법에 의한 CO₂ 흡수 및 분리를 위한 흡수제로는 모노에탄올아민(MEA, monoethanolamine), 아미노메틸프로판올(AMP, 2-amino-2-methyl-propanol) 또는 메틸디에탄올아민(MDEA, methyldiethanolamine) 등이 널리 상용화되어 있다. MEA는 제1급 알카놀아민으로서, CO₂와 빠른 반응을 일으키며, 흡수 반응 속도가 빠른 장점이 있으나 CO₂ 흡수용량은 상대적으로 MEA 1몰당 CO₂ 0.5몰로 적은 단점이 있다. 이와는 달리 MDEA와 AMP의 경우에는 각각 3차 알카놀아민, 입체장애(sterically hindered)가 있는 알카놀아민이므로, CO₂에 대한 흡수용량이 상대적으로 MEA 보다 높고, 가열에 의한 탈거시에도 에너지 요구량이 MEA보다 작으나, CO₂와의 반응속도가 느리다는 단점을 가지고 있다[1]. 그 결과, CO₂를 효과적으로 분리·회수할 수 있는 고효율 저에너지 소비형 신 흡수제의 개발에 집중하고 있는 실정이며, 일본은 KS 시리즈를 개발하여 동남아 등지에 수출하고 있으며, 유럽은 새로운 흡수제 및 공정개발을 위해 CASTOR project 등의 연구를 진행 중에 있다. 또한, 국내에서도 여러 가지 아민에 대하여 단일 및 혼합흡수제를 이용한 고효율 흡수제 개발에 노력하고 있다[3].

한편, 이러한 알카놀아민 수용액은 산성가스의 분리·회수 시 고온에서 여러 가지 부반응을 일으켜 문제점을 야기시키고 있다. 이와 같은 반응을 열화반응이라 하며, Younger(1973) 등에 의하면 열화반응 속도는 대체적으로 느리고 복잡하며, 금속 이온이 존재하고, 온도, 압력, 가스 조성, 아민 농도, 용액 pH 등이 증가함에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다[4]. 이러한 열화반응은 산성가스의 분리·회수시 흡수제의 순도를 떨어뜨리는 문제점을 야기하며, 열화생성물은 알카놀아민 용액의 손실과 산성가스 흡수를 방해하고 부식, fouling과 같은 운전시 문제점을 야기하므로 열화 현상에 대한 규명이 반드시 필요하다[5,6].

따라서, 본 연구에서는 기존 알카놀아민 흡수제(MEA, AMP)와 고리형 아민흡수제인 DAM(1,8-diamino-p-menthane)을 사용하여 CO₂ 기-액 흡수평형실험을 통한 흡수제의 흡수능을 평가하였다. 그리고, 흡수온도 40 °C, 재생온도 130 °C 조건에서 연속적인 흡수/재생을 통한 열화실험을 수행하여 기존 흡수제의 농도변화를 분석하고, 흡수제의 초기열화속도상수를 측정하였다. 또한, GC chromatogram과 FT-IR spectrum을 분석하여 산소(O₂)에 의한 열화 영향을 비교 분석하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 흡수반응 메커니즘

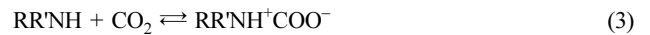
아민계 흡수제는 주로 식 (1)~(9)의 반응을 통해 CO₂를 흡수하며,

먼저 1차, 2차 아민 흡수제는 수용액에서 수산기와 aminobase 형태로 해리한다.



1차, 2차 알카놀아민 수용액으로 CO₂를 흡수할 때 대개의 반응하에서 일어나는 주 반응은 다음과 같으며, 여기서 R은 CH₂CH₂OH이고 R'은 1차아민에서는 H, 2차아민에 대해서는 CH₂CH₂이다.

Carbamate formation:



Bicarbonate formation:



CO₂가 물에 용해되면 산성의 화학적 특성상 1차적 수산화물인 H₂CO₃가 형성되며, H₂CO₃는 H⁺(수소이온)와 HCO₃⁻(중탄산염)이온으로 약간 해리되고, 그 다음 중탄산염 이온과 아민-흡수제 이온과 반응하여 bicarbonate를 형성하게 된다. 그리고 아민에 결합된 알킬 그룹의 영향 때문에 생성된 carbamate는 매우 불안정하여 식 (4)와 같이 빠르게 가수분해반응을 일으키기 때문에 carbamate의 농도는 아민농도보다 10⁻⁴ 이하로 훨씬 낮다[7].

한편, zwitterion 메커니즘이 1차와 2차 아민에 대한 carbamate 형성을 지배한다고 일반적으로 받아들여지고 있으며, 이 경우 흡수제와 CO₂가 반응할 때 첫 단계에서는 식 (3)과 같은 중간매개체 zwitterion (RR'NH⁺COO⁻)을 형성한다[8]. RR'NH⁺COO⁻은 용액 속에 존재하는 어떤 염기(B)에 의해 carbamate이온과 양자화된 염기(BH⁺)를 생성하면서 탈양자화된다.



이 메커니즘에 따라 흡수제 수용액에서 일어나는 반응은 다음 식 (6)~(8)과 같고, 비수용성 용매에 대해서는 식 (7) 반응만이 적용될 수 있다.



2-2. 초기열화속도상수

Polderman 등[9]은 흡수제의 초기 열화는 1차 반응에 의해 지배된다고 보고하였으며, CO₂가 존재할 때 흡수제는 식 (9)에 따라 열화된다고 할 수 있다.



따라서, 흡수제의 열화속도상수는 식 (10)을 이용하여 구할 수 있다.

$$\frac{d[\text{Amine}]}{dt} = -k_{\text{Amine}}[\text{Amine}]_t \quad (10)$$

여기서, [Amine]_t는 시간에 따른 Amine의 몰농도, t는 시간, k_{Amine}는 전체반응 속도상수를 의미한다.

그리고, 식 (10)은 식 (11)로 표현할 수 있다.

$$\log[\text{Amine}]_t = \log[\text{Amine}]_0 - \frac{k_{\text{Amine}} \cdot t}{2.303} \quad (11)$$

Amine의 열화가 1차 반응이라 가정하고, 시간에 따른 amine의 농도 변화를 semi-logarithmic plot으로 나타내면 직선으로 나타날 것이며, 이는 낮은 온도에서 뚜렷하다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 흡수평형실험

Fig. 1은 기-액 흡수평형 측정을 위하여 제작된 실험장치의 개략도이다. 흡수평형 실험장치는 설정온도를 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 범위 내에서 일정하게 유지할 수 있는 공기 항온조 내에 설치하였으며, 흡수 시스템에 CO_2 를 공급하는 저장조와 흡수제와 가스가 충분히 접촉하여 흡수할 수 있는 흡수 반응기 및 순환가스 저장조로 구성되었다. 흡수반응기와 저장조는 원통형 스테인레스강(SUS 316)으로 제작하였고 부피는 각각 860 mL, 5,780 mL이며, 흡수 실험 중 시스템의 압력을 측정하기 위하여 흡수 반응기에 0.01 kgf/cm^2 의 정밀도를 가지는 압력 변환기(Sensys Co., Range 0-2 kgf/cm^2)를 설치하였다. 또한, 시스템의 온도를 정확하게 측정하기 위하여 반응기 및 저장조 위쪽에 1/8" K형 열전대 3개씩을 설치하여 흡수조 및 저장조의 온도측정을 도모하였고, 흡수제와 반응가스의 효율적인 흡수를 위하여 교반기(magnetic drive)를 설치하였다. 측정된 온도와 압력은 30 channel hybrid recorder(DR230, Yokogawa Co.)를 이용하여 기록하였으며, 이를 전송하여 컴퓨터에 데이터 파일로 저장토록 구성하였다.

실험은 저장조에 반응시킬 가스를 넣고 여러번 치환하여 공기와 반응가스 분위기로 전환한 후, 일정압력의 반응가스를 반응기에 채워 넣고 반응조와 흡수조의 온도를 일정하게 유지시켰다. 이후 펌프(AXI-12-PTC-Z, Cheonse Co.)를 이용하여 흡수제를 250 mL 주입하였고, 반응을 시작하였다. 반응이 진행되는 동안, 흡수제와 산성 가스의 접촉가능성을 높이기 위해 magnetic drive를 이용하여 일정한 속도로 교반하였고, 흡수 반응기 내부의 압력이 흡수제에 대한 CO_2 의 흡수에 따라 감소하여, 더 이상의 압력 변화가 나타나지 않을 때 저장조로부터 반응기에 또 다시 반응가스를 주입하여 흡수제가 완전히 반응가스에 포화될 수 있도록 반복하였다. 마침내 더 이상의 압력강하가 일어나지 않을 때 흡수 평형에 도달한 것으로 판단하고,

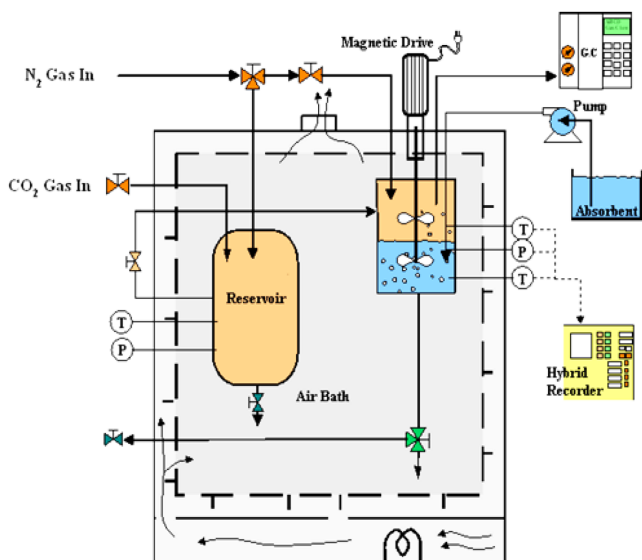


Fig. 1. Schematic diagram of the vapor-liquid equilibrium apparatus.

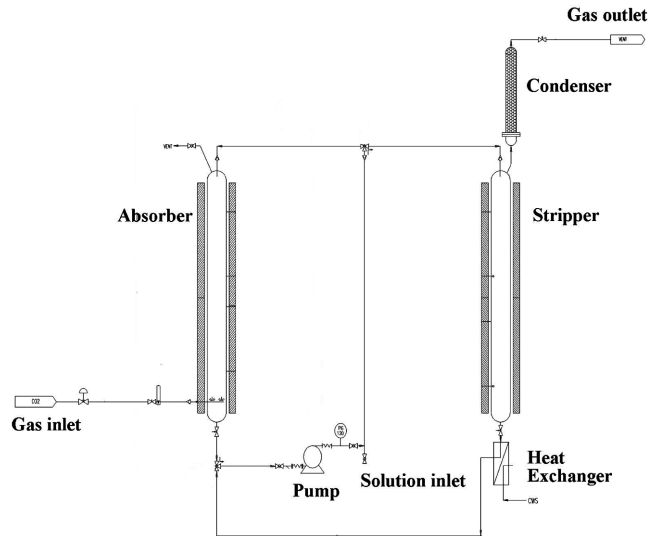


Fig. 2. Schematic diagram of the degradation apparatus.

그 때까지의 압력을 측정하여 반응가스의 평형 부하 및 분압을 계산하였다.

3-2. 열화실험

Fig. 2는 열화실험을 위하여 제작된 실험장치의 개략도이다. 크게 가스주입부, 1.5 L 용량의 흡수반응조와 재생반응조, 아민 수용액의 주입 및 순환을 위한 펌프, 연속운전시 흡수반응조 온도를 유지시키기 위한 열교환기, 재생시 수용액의 손실을 막기 위한 냉각기 및 온도 130°C 유지를 위한 back pressure regulator로 구성되었다. 실험은 수용액 1 L를 흡수반응조에 주입 후 CO_2 및 CO_2/O_2 (1:1 비율)를 각각 3 L/min 유량으로 40에서 15분간 포화시켜 반응시켰으며, CO_2 가 포화된 수용액은 재생반응조에 옮겨져 130°C 에서 15분간 재생하여 CO_2 를 분리하였다. 이때, CO_2 와 O_2 의 순도는 각각 99.99%의 기체를 사용하였다. CO_2 가 분리된 수용액은 열교환기를 거쳐 다시 흡수반응조로 옮겨졌으며, 이러한 일련의 실험을 1 cycle로 하여 장시간 연속적으로 자동운전이 가능하도록 PLC 조정작업을 통해 시스템을 구축하여 실험을 수행하였다.

각각의 샘플은 미리 정해놓은 cycle에 맞춰 흡수반응조에서 sampling하였으며, 이 시료를 FT-IR spectroscopy와 GC를 통해 열화생성물의 출현 여부 및 흡수제의 농도변화를 살펴보았다. 열화생성물 분석을 위한 FT-IR spectroscopy의 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 그리고, 농도 분석을 위한 GC 분석에는 Agilent 6890(FID, Tenax TA column)을 이용하였으며, 분석 조건은 초기 oven 온도를 150°C 로 0.5분 동안 유지한 후 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 300°C 까지 온도를 높

Table 1. Analysis condition of FT-IR spectroscopy

Item	Condition
Instrument	Nicolet 6700, Thermo Electron Corp., USA
Accessory	PIKE MIRacle ATR
Detector	DLaTGS - KBr
Sample Phase	Liquid
Resolution	4 cm^{-1}
Scanning number	50 scans
Background	KBr

이는 것으로 프로그램화하였다. Injector와 Detector의 온도는 300 °C 이고, 시료는 syringe를 사용하여 1 μl를 주입하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 흡수제의 흡수평형

Fig. 3은 MEA, AMP 및 DAM에 대하여 각각 중량 농도가 20 wt% 인 수용액을 이용하여 흡수영역인 50 °C에서의 CO₂ 흡수평형 특성을 측정하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 흡수제 단위 몰당 흡수되는 CO₂의 몰수로 정의되는 흡수평형부하를 보면, CO₂의 분압이 100 kPa 부근에서 MEA는 몰당 약 0.58 몰의 CO₂를 흡수하였지만 AMP는 몰당 약 0.86몰 정도의 CO₂를 흡수한 것으로 나타나 이론적고찰에서 전술한 바와 같이 흡수 메커니즘에 의하여 AMP가 MEA에 비하여 높은 흡수부하능을 갖는 것으로 나타났다. 아울러, 동일한 CO₂의 분압이 100 kPa 부근에서 DAM은 약 2.32 몰의 CO₂를 흡수한 것으로 나타나 DAM은 MEA와 AMP에 비해 400 ~270% 높은 흡수평형부하를 보였다.

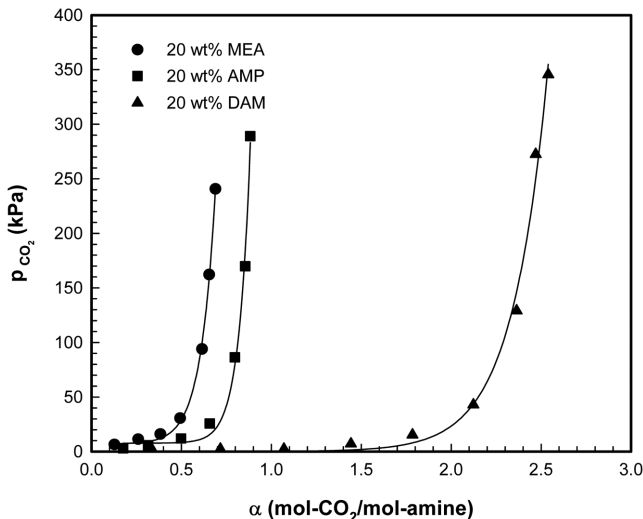


Fig. 3. Solubility of CO₂ into aqueous 20 wt% MEA, AMP and DAM solutions at 50 °C.

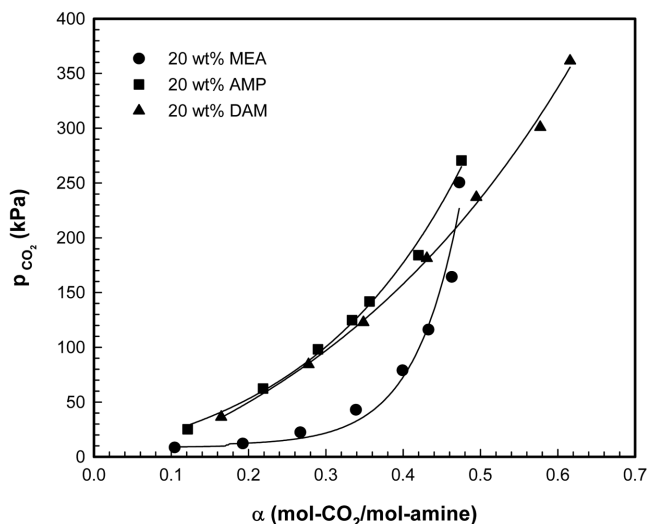


Fig. 4. Solubility of CO₂ into aqueous 20 wt% MEA, AMP and DAM solutions at 120 °C.

Fig. 4는 MEA, AMP 및 DAM에 대하여 각각 중량 농도가 20 wt% 인 수용액을 이용하여 재생영역인 120 °C에서의 CO₂ 흡수평형 특성을 측정하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 CO₂의 분압이 100 kPa 부근에서 MEA, AMP, DAM의 몰당 CO₂ 흡수량은 각각 0.42, 0.32, 0.32로 나타났다. 아울러, 120 °C는 화학흡수공정에서 탈거영역의 온도로서 이때의 흡수평형부하는 낮을수록 우수한 흡수제라고 할 수 있다. MEA의 경우 고온에서 AMP나 DAM에 비해 높은 흡수평형부하를 가지므로 재생시 불리한 흡수제로 제시될 수 있으며, 반대로 AMP와 DAM의 경우 재생에 유리한 흡수제로써 제시될 수 있다.

한편, 화학흡수공정상 CO₂ 분리/회수는 저온에서의 흡수, 고온에서의 탈거로 이루어진다. 따라서, 각각의 영역에서 흡수평형부하가 클수록, 작을수록 즉, 흡수평형부하 차이가 클수록 우수한 흡수제로 제시될 수 있다. 저온 흡수영역에서의 흡수평형 부하인 Fig. 3의 결과와 탈거영역에서의 흡수평형 부하인 Fig. 4의 결과에서 DAM의 경우, MEA나 AMP에 비해 흡수평형부하 차이가 월등히 크므로 흡수/재생 능력이 큰 것으로 나타났다.

4-2. 흡수제의 열화특성

4-2-1. 흡수제의 농도변화

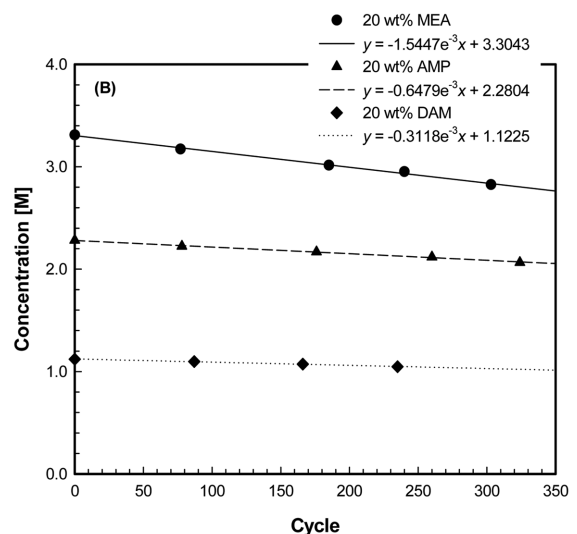
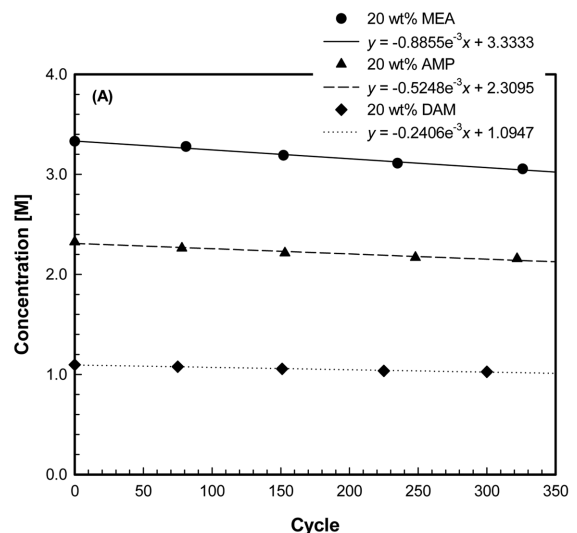


Fig. 5. The variation of absorbent concentration as a function of cycle (A: CO₂, B: CO₂/O₂).

Table 2. Initial degradation rate constant $k(\text{cycle}^{-1})$ of absorbents

Absorbents	20 wt% MEA	20 wt% AMP	20 wt% DAM
CO ₂	2.761×10^{-4}	2.416×10^{-4}	2.254×10^{-4}
CO ₂ /O ₂	5.659×10^{-4}	3.245×10^{-4}	2.988×10^{-4}

알카놀아민 용액은 O₂에 의하여 열화되어 아민 수용액의 pH를 변화시키며, 대부분의 일반적인 오염원인 SO₂, SO₃와 같은 황산화물은 아민과 함께 열에 안정한 염을 형성하여 아민의 성능을 저하시킨다[10]. 본 연구에서는 CO₂ 및 O₂에 의한 열화영향을 관찰하기 위하여 흡수제별(20 wt% MEA, 20 wt% AMP 및 20 wt% DAM)로 CO₂ 및 CO₂/O₂계에서 흡수/재생을 연속적으로 수행하여 cycle에 따른 흡수제의 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 흡수제별 cycle에 따라 CO₂ 및 CO₂/O₂계에서의 흡수/재생시 열화로 인하여 흡수제의 농도가 감소하는 것으로 나타났다. CO₂만을 이용한 흡수/재생시 20 wt% MEA의 감소하는 기울기는 0.8855×10^{-3} 로 20 wt% AMP의 0.5248×10^{-3} , 20 wt% DAM의 0.2406×10^{-3} 보다 크므로 본 흡수제들의 CO₂의 흡수/재생에 의한 열화는 DAM이 가장 우수하고 MEA가 가장 약한 것으로 나타났다. 아울러, 아민류 흡수제와 높은 반응성을 지녀 열화를 직접적으로 유발하는 것으로 알려진 O₂에 의한 열화 영향을 살펴본 결과, Fig. 5(B)에서 보는 바와 같이 20 wt% MEA의 경우 CO₂/O₂계에서 흡수/재생시 cycle에 따른 흡수제 농도 감소 기울기는 1.5447×10^{-3} 로 CO₂만을 주입했을 경우에 비해 2배 크게 MEA 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 MEA가 O₂와 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 보고되고 있으며 [11,12], 또한 홀전자로 인한 라디칼에 의해 MEA가 하이드록시아세

트알데히드(hydroxyacetaldehyde)와 암모니아 및 포름알데히드(formaldehyde)를 생성하는 것으로도 보고되고 있다[13,14]. 한편, 20 wt% AMP와 DAM은 각각 0.6479×10^{-3} , 0.3118×10^{-3} 로 CO₂만 주입 시보다 농도 감소 기울기는 증가하였으나 MEA에 비해 그 영향은 작은 것으로 나타났다.

흡수제의 초기 열화는 이론적 고찰에서 전술한 바와 같이 Polderman 등[9]에 의해 1차 반응에 지배된다고 보고되었으며, Fig. 5에 나타난 바와 같이 시간에 따른 MEA, AMP, DAM의 농도는 열화 초기에 일정하게 감소하므로 1차 반응으로 가정할 수 있다. 따라서, 식 (11)을 이용하여 초기 열화 속도 상수를 구할 수 있으며, 이를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 CO₂를 흡수시킨 수용액의 경우 20 wt% DAM의 초기 열화속도상수는 $2.254 \times 10^{-4} \text{ cycle}^{-1}$ 로써 20 wt% MEA와 AMP의 초기열화속도상수 $2.761 \times 10^{-4} \text{ cycle}^{-1}$, $2.416 \times 10^{-4} \text{ cycle}^{-1}$ 에 비하여 작아 열화가 보다 늦게 진행되는 것으로 나타났다. 또한, CO₂/O₂계에서 흡수/재생시 MEA의 경우 O₂에 의한 영향으로 초기열화속도상수가 CO₂만을 주입시 보다 약 2배로 크게 증가하였으나 DAM의 경우 약 1.3배 정도 증가하여 O₂에 의한 영향이 MEA에 비해 작은 것으로 조사되었으며, 전체적으로 MEA, AMP에 비해 열화에 우수한 것으로 판단된다.

4-2-2. GC Chromatogram 비교

Fig. 6은 O₂에 의한 영향을 GC chromatogram 분석으로 살펴보기 위하여 O₂에 의한 영향이 뚜렷한 20 wt% MEA와 20 wt% AMP에 대한 CO₂, CO₂/O₂계에서 약 300 cycle 동안 흡수/재생 연속실험을 수행한 후 수용액의 GC chromatogram을 비교하여 나타난 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 MEA, AMP 모두 CO₂ 및 CO₂/O₂로 인한 여러 새로운 peak가 생성됨을 확인할 수 있었으며, MEA의 경우 Fig. 5의 결과와 마찬가지로 CO₂에 의한 영향보다는 O₂에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다. 300 cycle 동안 열화시 CO₂/O₂계에서 20 wt% MEA는 CO₂ 단일 계와 비교하여 새로운 peak의 생성과 그 peak의

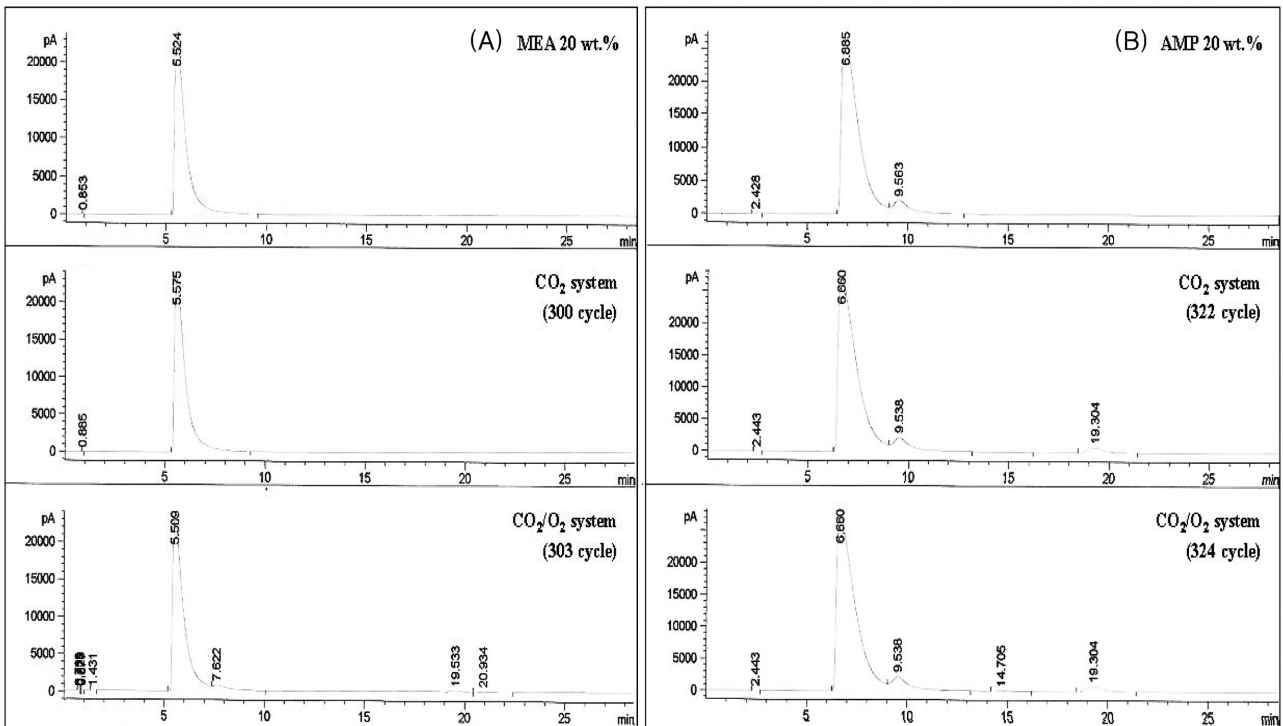


Fig. 6. GC Chromatogram of partially degraded aqueous MEA and AMP solutions in CO₂ and CO₂/O₂ system(A: MEA, B: AMP).

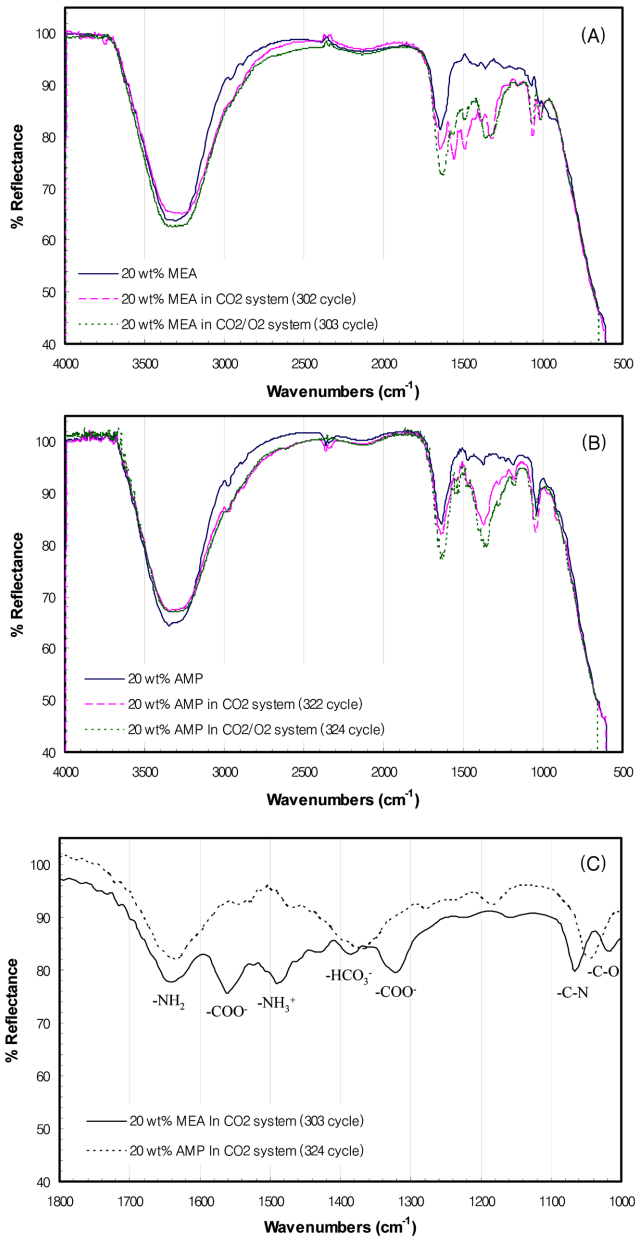


Fig. 7. FT-IR spectrum of partially degraded aqueous MEA and AMP solutions in CO₂ and CO₂/O₂ system.

area가 증가되는 것으로 보아 이는 O₂에 의한 열화생성물로 판단된다. 그리고, 20 wt% AMP에 대한 CO₂ 및 CO₂/O₂로 인한 열화실험 결과 역시 두 수용액 모두 기존 20 wt% AMP에서는 없었던 새로운 peak가 생성됨을 확인하였으며, CO₂와 O₂ 모두 열화에 대한 영향이 있는 것으로 판단되나 O₂에 의해 새로 생성된 peak는 1개로 MEA에 비해 O₂에 의한 영향이 작은 것으로 간접적으로 확인할 수 있었다.

4-2-3. FT-IR Spectrum 비교

Fig. 7은 O₂에 의한 영향을 FT-IR spectrum 분석으로 살펴보기 위하여 O₂에 의한 영향이 뚜렷한 20 wt% MEA와 20 wt% AMP에 대한 CO₂, CO₂/O₂계에서 약 300 cycle 동안 흡수/재생 연속실험을 수행한 후 수용액의 FT-IR spectrum을 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 7(A), (B)에서 보는 바와 같이 두 흡수제 모두에서 지문영역을 중심으로 투과율에서 다소의 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있으며,

40 °C에서 흡수제와 CO₂의 흡수반응으로 약 2,700~3,000, 800~1,800대의 파장수 부근에서 IR 흡수 band가 크게 변화됨을 확인할 수 있었다. 특히, 800~1,800대의 파장수 부근은 약 300 cycle 동안 흡수/재생의 반복으로 IR 흡수율이 증가하고 있는데, 이는 N-H, C-H의 구조적 변화에 기인된 것으로 이 부분이 열화의 우려가 있는 부분으로 판단되어 진다.

Fig. 7(C)는 1,000~1,800대의 파장수 부근을 확대하여 나타낸 것으로 CO₂ 흡수시 carbamate(-COO)와 bicarbonate(HCO₃)가 주로 생성되며, 열화가 진행된 시료의 경우 carbamate와 bicarbonate가 적게 생성되는데 이는 기존 MEA와의 반응과는 별개로 부산물로 생성된 물질들과의 반응에 의하여 CO₂가 흡수되는 것을 의미한다[15].

또한, 아민류 흡수제와 높은 반응성을 지녀 열화를 직접적으로 유발하는 것으로 알려진 O₂에 의한 열화영향을 살펴보기 위하여 각 흡수제별 CO₂/O₂ 계에서의 cycle에 따른 spectrum을 CO₂ 계에서의 spectrum과 비교한 결과, CO₂/O₂ 계에서의 spectrum이 -NH₂의 피크가 크며, 이는 다른 아민형태의 물질로 변했기 때문으로 판단된다. 그리고, O₂에 의해 약 800~1,400대의 파장수 부근에서 흡수 band의 크기가 보다 커진 것으로 확인할 수 있었으며, 이에 따라 일련의 열화반응이 진행된 것으로 추정된다.

5. 결 론

본 연구에서는 기존흡수제(MEA, AMP)와 고리형 아민흡수제인 DAM을 사용하여 CO₂ 기-액 흡수평형 및 연속적인 흡수/재생을 통한 열화실험을 수행하여 열화영향을 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 저온 흡수영역에서의 흡수평형부하와 탈거영역에서의 흡수평형부하를 비교한 결과, DAM은 MEA나 AMP에 비해 흡수평형부하 차이가 월등히 크므로 흡수/재생 능력이 크며, 흡수영역에서 MEA와 AMP에 비해 400%~270% 높은 흡수평형부하를 보였다.

(2) CO₂ 계에서 20 wt% DAM의 초기 열화속도상수는 $2.254 \times 10^{-4} \text{ cycle}^{-1}$ 로써 20 wt% MEA와 AMP의 초기 열화속도상수 $2.761 \times 10^{-4} \text{ cycle}^{-1}$, $2.416 \times 10^{-4} \text{ cycle}^{-1}$ 에 비해 작아 열화가 늦게 진행되었다. 또한, CO₂/O₂ 계에서 DAM의 초기 열화속도상수는 O₂에 의한 영향으로 CO₂만 존재 시보다 약 1.3배 증가하였으나 MEA는 약 2배 정도 증가하여 O₂에 의한 영향이 작은 것으로 조사되었으며, 전체적으로 MEA, AMP에 비해 열화에 우수하였다.

(3) CO₂/O₂ 계에서의 cycle에 따른 FT-IR spectrum을 CO₂ 계에서의 결과와 비교한 결과, CO₂/O₂ 계에서의 spectrum이 -NH₂의 피크가 크며, 이는 다른 아민형태의 물질로 변했기 때문으로 판단된다. 그리고, O₂에 의해 약 800~1,400대의 파장수 부근에서 흡수 band의 크기가 보다 커졌으며, 이에 따라 일련의 열화반응이 진행된 것으로 추정된다. 이는 GC chromatogram에서 새로운 peak의 생성을 통하여 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부와 한국에너지기술평가원에서 지원하는 전력산업기술개발사업(2009101010006B)의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Min, B. M., "Status of CO₂ Capturing Technologies in Post Combustion," *KIC News*, **12**, 15-29(2009).
2. Morimoto, S., Taki, K. and Maruyama, T., "Current Review of CO₂ Separation and Recovery Technologies," Oct. 5, RITE(2002).
3. Kim, J. H., Lee, J. H., Jang, K. R. and Shim, J. G., "Degradation Characteristics of Carbon Dioxide Absorbents with Different Chemical Structures," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**, 883-892(2009).
4. Kennard, M. L. and Meisen, A., "Mechanisms and Kinetics of DEA Degradation," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 129-140(1985).
5. Chakma, A. and Meisen, A., "Identification of Methyl-diethanolamine Degradation Products by Gas Chromatography and Gas Chromatography-mass Spectrometry," *J. Chromatogr.*, **457**, 287-297(1988).
6. Choi, W. J., Lee, J. J., Cho, K. C. and Oh, K. J., "Degradation Characteristics of Aqueous AMP Solution Containing Additives in Separation of CO₂/H₂S," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **27**, 280-285(2005).
7. Xu, S., Wang, Y. W., Otto, F. D. and Mather, A. E., "Representation Of Equilibrium Solubility Properties Of CO₂ With aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol," *Chem. Eng. Process.*, **31**, 7-12(1992).
8. Caplow, M., "Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown," *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795-6803(1968).
9. Polderman, L. D. and Steele, A. B., "Why Diethanolamine Breakdown in Gas Treating Service," *Oil Gas J.*, **54**, 206-210(1956).
10. Kennard, M. L., "Degradation of Diethanolamine Solutions," Ph. D. Thesis, Univ. of British Columbia(1983).
11. 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).
12. Rooney, P. C., Dupart, M. S. and Bacon, T. R., "Oxygen's Role in Alkanolamine Degradation," *Hydrocarb. Process, Int. Ed.*, 109 (1998).
13. Dennis, W. H., Hull, L. A. and Rosenblatt, D. H., "Oxidation of Amines. IV. Oxidative Degradation," *J. Org. Chem.*, **32**, 3783(1967).
14. Chi, S. and Rochelle, G. T., "Oxidative Degradation of Monoethanolamine," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4178-4186(2002).
15. Cho, Y. M., Nam, S. C., Yoon, Y. I., Moon, S. J. and Baek, I. H., "Degradation of Aqueous Monoethanolamine Absorbent," *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 195-199(2010).