

핵자기공명분석법을 이용한 수용성 아민 CO₂ 흡수제인 MEA의 열적변성 분석

최정호 · 윤여일 · 박성열 · 백일현 · 김영은 · 남성찬[†]
한국에너지기술연구원

Thermal Degradation of Aqueous MEA Solution for CO₂ Absorption by Nuclear Magnetics Resonance

JEONGHO CHOI, YEOIL YOON, SUNGYOUL PARK, ILHYUN BAEK, YOUNGEUN KIM, SUNGCHAN NAM[†]

Green Energy Process Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Republic of Korea

Abstract >> At the carbon dioxide capture process using the aqueous amine solution, degradation of absorbents is main factor to reducing the process performance. Also, degradation mechanism of absorbent is important for understanding the environmental risk, route of degradation products, health risk etc. In this study, the degradation products of MEA were studied to clarify mechanism in thermal degradation process. The degradation products were analyzed using a ¹H NMR (nuclear magnetic resonance) and ¹³C NMR. The analysis methods used in this study provide guidelines that could be used to develop a degradation inhibitor of absorbent and a corrosion inhibitor.

Key words : Carbon dioxide(이산화탄소), Degradation(열화), Nuclear magnetics resonance(핵자기공명장치), Post combustion capture(연소 후 포집), CO₂ absorpion(CO₂ 흡수)

Nomenclature

n : mole,
P : pressure, atm
V : volume, L
R : ideal gas constant, atm·L/gmol·K
T : temperature, K

Subscripts

CO_{2,input} : injected CO₂
CO_{2,output} : emitted CO₂

1. 서 론

이산화탄소 처리를 위한 기술은 연소 전 포집, 연소 후 포집, 순 산소 연소기술로 나눌 수 있다¹⁻³⁾. 연소 후 포집기술에서 공정 중에 발생하는 흡수제 변성은 공정의 흡수제 보충비용증가 및 공정의 성능저하, 부식발생 등 다양한 문제점을 발생시킨다^{4,5)}.

[†]Corresponding author : scnam@kier.re.kr

Received : 2016.9.20 in revised form : 2016.10.21 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

흡수제의 변성은 일반적으로 산화변성(oxidative degradation)과 열적변성(thermal degradation)으로 나눌 수 있으며^{6,7)}, 대표적인 상용아민 흡수제인 MEA (2-aminoethanol)의 변성물에 대한 연구가 가장 많이 이루어졌다. 산화변성은 이산화탄소 포집공정에서 산소가 유입되었을 때의 변성을 연구한 것으로 흡수탑과 열교환기 부분에서 주로 발생한다. Chi와 Rochelle⁸⁾은 MEA의 산화변성물이 라디칼 반응(radical reaction)으로 형성되며, 미량의 철 성분이 존재할 때 산화변성속도가 증가됨을 밝혔다. Liu 등⁹⁾은 다양한 시슬아민의 산성변성속도에 대하여 연구하였고 ethylenediamine이 가장 빠르게 변성됨을 확인하였다. Ciftja 등¹⁰⁾은 Fe²⁺ 존재 하에 MEA의 산화변성에 대하여 연구하였으며, NMR분석 기법을 이용하여 정량·정성 분석이 가능함을 밝혔다. Lee 등¹¹⁾은 선행연구를 바탕으로 MEA 산화변성 억제제(EDTA; ethylenediaminetetraacetic acid, DTPMP; methylphosphonic acid)를 사용함으로써 산화변성 반응이 방지되는 것을 확인하였다.

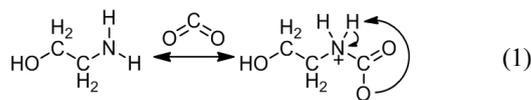
열적변성은 이산화탄소 포집공정 중 고온(120~140°C)의 재생탑에서 발생하는 흡수제의 변화이다^{4,12)}. 열적변성은 산화변성과 다르게 중합반응을 통하여 변성물이 생산된다⁵⁾. 열적변성은 산화변성과 비교하여 반응속도가 느리며, 오랜 시간에 걸쳐 천천히 반응이 일어나게 된다. 따라서 몇몇 연구자들은 재생탑의 온도보다 높은 온도 조건(120~160°C)에서 반응속도를 촉진시켜 흡수제의 열적변성에 대하여 연구하였다. Zhou 등¹³⁾은 MEA의 열적변성 중 SO₂, NO_x 같은 산성가스의 영향에 대하여 연구하였으며, 낮은 pH 조건에서 sulfite degradation에 대한 변성속도가 높아지는 것을 확인하였다. Zoannou 등¹⁴⁾은 160°C에서 MEA의 열적변성에 대하여 연구하였으며, 8주 동안 MEA의 95%가 다른 물질로 변성되는 것을 확인하였다. 하지만 열적변성물은 모두 밝혀지지 않았으며, 다양한 분석기법을 통하여 지속적으로 연구되고 있는 실정이다¹⁵⁻¹⁷⁾.

변성물에 대한 메커니즘 분석은 변성물의 경로를 확인할 수 있을 뿐 아니라, 독성에 대한 건강위험, 환경위해성을 연구할 수 있는 기반이 된다^{18,19)}.

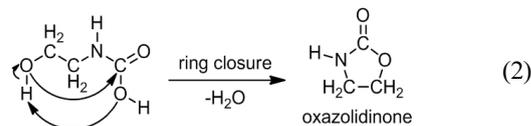
추가적으로 변성메커니즘을 분석함으로써 변성경로 변경, 변성물 억제, 공정성능향상, 대기로 배출되는 위험물질을 사전에 차단하고 처리 할 수 있다. 본 연구에서는 ¹H와 ¹³C NMR을 이용하여 상용아민인 MEA의 열적변성 메커니즘을 분석하였다.

2. 반응 메커니즘

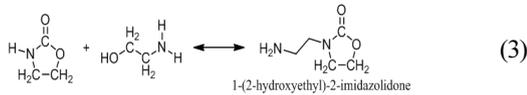
MEA 열적변성은 1955년 Poderman 등²⁰⁾을 통해 처음 제안되었다. 그는 수용성 MEA를 분석하여 MEA 용액과 독립된 몇 가지 열적변성물질이 있음을 확인하였다. MEA는 식 (1)과 같이 이산화탄소와 반응하여 MEA카바메이트를 생성한다.



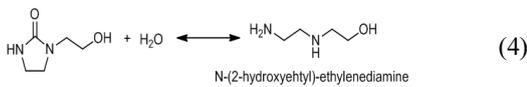
MEA카바메이트는 재생탑에서 역반응이 진행되며 다시 MEA와 CO₂로 분해된다. 그러나, 재생탑의 높은 온도는 MEA를 추가적으로 변성시킨다. MEA카바메이트는 식 (2)와 같이 축합중합반응(condensation polymerization)을 통하여 OXA (oxazolidinone)을 생성할 수 있다.



Poderman은 MEA가 OXA와 반응하여 식 (3)과 같은 두 번째 분리된 변성물질이 생성될 수 있다고 하였다.



특히, 반응 후 생성된 HEIA (1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolidone)는 MEA보다 반응성이 적기 때문에 이산화탄소의 흡수량을 감소시킨다. 생성된 HEIA는 가수분해를 통하여 식 (4)와 같은 추가적인 변성물질인 HEEDA (N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine)을 생성한다.



생성된 HEEDA는 MEA보다 더 강한 염기성을 나타내므로, 일반적으로 재생탑에서 역반응이 어렵고 재생에너지가 많이 드는 단점을 가진다. 이는 공정에서의 흡수제의 성능을 감소시킨다.

3. 실험

본 실험에 사용된 시약은 MEA (Sigma Aldrich., 2-aminoethanol 99.0%)를 별도의 정제 없이 사용하였다. MEA는 증류수와 30 wt%로 혼합하여 사용되었다. 혼합된 MEA는 CO₂ (30 vol.%)와 반응하여 포화시킨 후 변성실험에 사용되었다. 주차별 변성된 샘플은 ¹H와 ¹³C NMR (Avance., 500 MHz)을 통하여 분석하였으며, 분석용매로 D₂O (Sigma aldrich, 99.0%)를 사용하였다. 외부표준 시료는 1,4-dioxane (Sigma aldrich., 99.0%)이 사용되었다.

3.1 연속교반 반응기 반응

변성분석 실험에 앞서 연속교반 반응기를 이용하여 흡수제를 포화시켰다. 장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

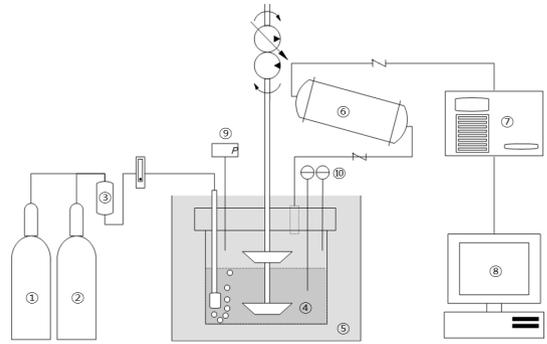


Fig. 1 Continuous stirred-tank reactor for manufacturing sample; ① CO₂ gas, ② N₂ gas, ③ gas mixer, ④ reactor, ⑤ water bath ⑥ condenser ⑦ gas chromatograph-TCD ⑧ recorder ⑨ pressure gauge ⑩ thermocouple

흡수 장치로 공급되는 가스는 CO₂ 99.999 vol%, N₂ 99.999% 가스를 각각 사용하였다. 각 가스는 mass flow controller (Brooks Co., 5850E model)를 사용하여 30 vol.% (CO₂ 30 vol.%, N₂ 70 vol.%)로 혼합하여 사용하였다. 혼합된 가스는 1,000 cc/min로 반응기에 일정하게 공급되었다. 반응기의 내부부피는 1,500 ml이며, 스테인리스 스틸 재질로 제작되었다. 흡수제는 반응기 내부에 500 ml로 주입하였다. 반응기로 주입되는 가스의 주입관은 버블러 형태로 제작되어 흡수제와 CO₂의 반응을 최대화 하였다. 실험이 진행되는 동안 반응기는 500 rpm으로 일정한 속도로 교반시켰다. 반응기의 온도에 따른 흡수능을 측정하기 위하여 항온조로 온도를 60°C로 일정하게 유지하였다. 반응기 내부 온도를 측정하기 위하여 K-type의 열전대를 사용하였으며, 압력측정에는 0.01 kg/cm²의 정밀도를 가지는 압력게이지(Sensys Co., M5156 model)를 사용하였다. 반응기 내부는 백프레시 레귤레이터를 장착하여, 내부 압을 1.15 bar로 유지시켰다. 흡수제와 반응 후 배출되는 가스의 농도는 GC (Agilent Co., 7890A model)를 사용하여 측정하였다. GC의 컬럼은 Poropak-Q (Supelco Co., 6 ft× 1/8 in model)를 사용하였고, 검출기로 TCD를 사용하였다. 검출기와 컬럼 오븐의 온도는 각각 250°C, 40°C로 설정되었다.

3.2 배치형태반응기를 이용한 MEA의 변성반응

본 연구에 사용된 실험장치는 배치형태의 반응기를 사용하였다. 열에 의한 변성반응은 모두 135°C에서 반응하였고, 사용된 반응기의 모습은 Fig. 2에 보여진다. 각 반응기는 모두 1/2 in 스테인레스 스틸로 제작 되었으며, 반응기의 뚜껑은 Swagelok 제품을 사용하였다.

실험에 사용된 각 반응기의 세부모식도는 Fig. 3에 나타내었다.

반응기 한 개의 외경은 19.84 mm, 내경은 10.38 mm, 높이는 119.78 mm, 부피는 10 cm³이다. 각 반응기는 오차 ± 0.5 cm³로 제작되었다. 반응기는 모두 14 개가 제작 되었으며, 변성실험동안 각 반응기 사이는 5 mm의 간격이 이격되었다. 열이 고르게 전달되도록 하기 위하여 반응기와 거치대의 닿는 면적은 10 mm² 이하로 최소화하였다. 반응기는 실리콘 오일이 채워진 항온

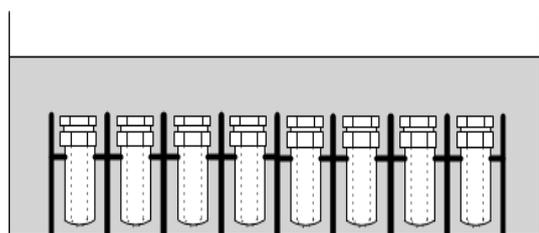


Fig. 2 Reactor of batch type for measuring thermal degradation

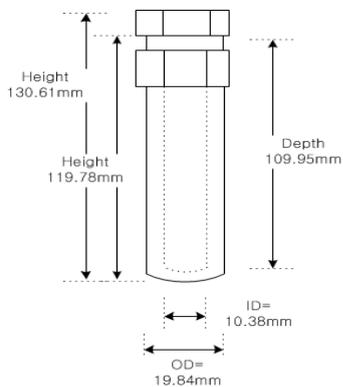


Fig. 3 A detailed schematic of each reactor

조(Lab. companion Co., CW-30G model)에 설치되었다.

항온조 바닥과 반응기 사이는 5 mm의 간격이 이격되었다. 항온조의 온도는 135°C로 일정하게 유지되었다. 각 샘플은 1주일에 한 번씩 채취하여 상온에서 온도를 낮춘 후 분석하였다. 이산화탄소가 포화된 MEA는 각 반응기에 각각 7 ml씩 채워졌다.

4. 결 과

4.1 CO₂ 흡수능

열적변성물 분석에 앞서 MEA 흡수제의 CO₂ 흡수능을 확인하였다. CO₂ 흡수능은 이상기체 상태방정식을 적용하였으며, 식 (5)~(8)과 같이 계산되었다.

$$n_{CO_2, input} = \frac{P_{CO_2, input} \times V_{CO_2, input}}{R \times T_{CO_2, input}} \quad (5)$$

$$n_{CO_2, output} = \frac{P_{CO_2, output} \times V_{CO_2, output}}{R \times T_{CO_2, output}} \quad (6)$$

$$n_{absorbed CO_2} = n_{CO_2, input} - n_{CO_2, output} \quad (7)$$

위 식으로부터 계산된 이산화탄소의 몰수를 포화 시간까지 적분하면 이산화탄소 흡수량을 계산할 수 있다. 이산화탄소의 흡수량은 MEA에 대한 흡수된 CO₂의 양으로 표현되며 식 (8)과 같이 나타난다.

$$CO_2 \text{ loading} = \frac{\text{moles of absorbed } CO_2}{\text{moles of amine}} \quad (8)$$

실험결과 MEA의 파과곡선은 Fig. 4와 같이 나타나며, MEA의 흡수능은 약 0.64 (mol CO₂/mol MEA)로 나타났다. MEA와 이산화탄소의 반응은 화학량론비로 반응하며, 일반적으로 0.5 (mol CO₂/mol MEA)로 흡수능이 제한된다. 본 실험을 통하여 열적변성에 사용될 MEA 포화용액을 제조하였다.

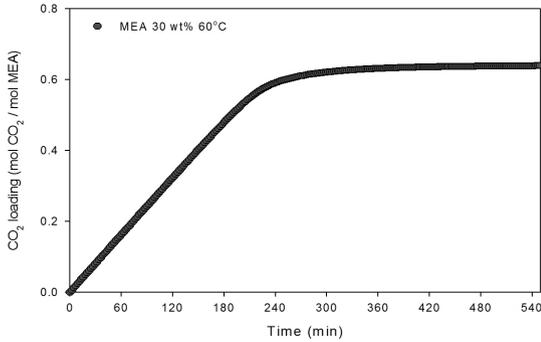


Fig. 4 Breakthrough of MEA 30 wt% at 60°C

MEA의 열적변성에서 MEA카바메이트는 열적반응의 개시제 역할을 하므로 포화된 이산화탄소의 양을 명확하게 아는 것은 매우 중요하다. 그 이유는 흡수제안의 이산화탄소의 양이 열적변성에서 변성속도 영향을 주기 때문이다.

4.2 MEA 수용액의 열적변성

본 연구에서는 포화된 MEA 수용액의 주차별 열적변성을 확인하기 위하여 NMR을 사용하였다. MEA 흡수제의 열적변성물은 사전 연구들을 기반으로 예상되었으며, 각 예상물질들은 Fig. 5와 같이 나타났다. 각 원소에 대한 ^1H 와 ^{13}C NMR의 위치는 Fig. 5에 숫자로 나타내었고, Fig. 6과 비교하여 확인할 수 있다. 1 주 차의 ^1H NMR에서 나타난 물질의 위치와 피크 특성은 다음과 같이 나타났다.

MEA δ 3.05 (t, 2H, 1번), 3.75 (t, 2H, 2번), MEA카바메이트 δ 3.15 (t, 2H, 3번), 3.59 (t, 2H, 4번), HEIA δ 3.27 (t, 2H, 25번), 3.42 (t, 2H, 21번), 3.42 (t, 2H, 21번 · 24번 겹침), 3.70 (t, 2H, 22번).

^{13}C NMR에서 각 탄소의 위치 또한 ^1H NMR과 동일하게 Fig. 5에 숫자로 표기되었다.

열적변성에 의하여 생성된 물질들의 주차별 전체 모습은 그림 Fig. 6에 나타나며, 반응이 진행될수록 일부 물질들에서 화학적이동(chemical shift)이 발생하였다.

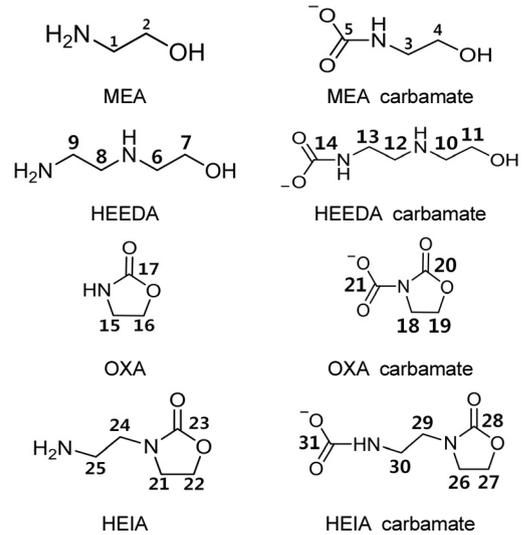


Fig. 5 Predicted formations of thermal degradation for aqueous MEA solution

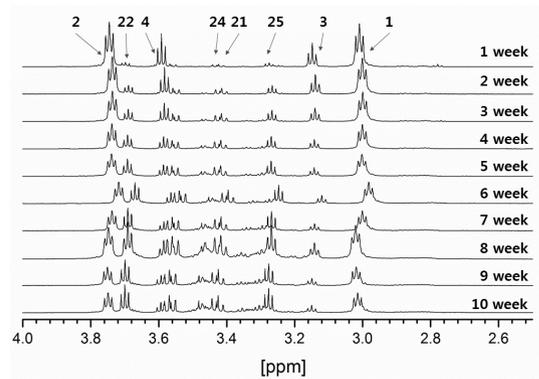


Fig. 6 ^1H NMR results of thermal degradation for aqueous MEA solution

^1H NMR에서 D_2O 를 용매로 사용하면 $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ 의 작용기가 ^1H NMR 상에서 나타나지 않으며, 이때 나타나지 않는 피크들은 약 $\delta \approx 5.00$ ppm에서 물 피크와 겹쳐서 하나의 피크로 나타났다.

1 주 후에는 MEA와 MEA카바메이트가 주된 생성물로 나타났으며, 일부의 HEIA의 물질이 생성됨을 확인하였다.

시간이 지날수록 $\delta=3.05$ ppm (Fig. 6에서 1번)에서의 MEA량은 점차 줄어들었으며, 그 밖의 다양한 변성물들이 생성되었다. 또한, $\delta=3.15$ ppm (Fig. 6에서 3

Table 1 Analysis conditions of ¹H and ¹³C NMR

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
Number of scans	32	128
Acquisition time	3.172 s	1.091 s
Relaxation delay	1 s	60 s
Dwell time	48.4 μs	16.65 μs

번)의 MEA카바메이트도 동일하게 감소하였다. ¹H NMR을 이용한 변성물 분석에서는 피크가 겹쳐지는 현상이 빈번하게 발생하므로, HEIA 이외의 물질들에 대한 정량분석에 어려움이 있다. 따라서 ¹³C NMR을 이용하여 추가적인 변성물질을 확인해 보고자 하였다.

¹³C NMR을 이용한 정량, 정성분석은 분석조건이 매우 중요하다. Ciftja 등²¹⁾은 다양한 아민의 relaxation time을 측정하여 MEA의 분석조건을 확립하였다. Ciftja 등의 실험결과에서 MEA는 30초 이상의 relaxation을 가질 때, 피크가 제일 명확하게 나타나며, 정량적 ¹³C NMR의 신뢰성이 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 앞선 연구를 바탕으로 분석조건을 설정하였으며, 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서는 Ciftja 등이 제시한 조건이외에 분석 스캔횟수를 높여 미량의 물질들까지 검출하고자 하였다.

¹³C NMR과 ¹H NMR을 결과를 통하여 ¹³C NMR의 물질들을 정량 분석하였으며, 그 결과는 Table 2와 같

Table 2 Peak location and integrated area of ¹³C NMR

date	Peak no.	MEA		MEA carbamate			HEIA				OXA	HEEDA			
		1	2	3	4	5	25	21	24	22	16	9	8	6	7
1	Location (ppm)	41.31	61.28	43.13	58.13	164.6	43.25	45.14	45.28	58.77	60.75				
	Area	1.00	0.94	0.75*	1.11	0.22	0.75*	0.06	0.06	0.07	0.03				
2	Location (ppm)	41.32	61.28	43.14	58.12	164.6	43.26	45.13	45.28	58.77	60.75	42.99	48.33	49.15	57.27
	Area	1.00	0.91	0.81*	1.03	0.25	0.81*	0.16	0.16	0.17	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04
3	Location (ppm)	41.33	61.28	43.14	58.09	164.6	43.26	45.13	45.26	58.77	60.75	42.96	48.33	49.14	57.24
	Area	1.00	0.93	1.01*	1.05	0.21	1.01*	0.29	0.30	0.30	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
4	Location (ppm)	41.34	61.29	43.15	58.09	164.6	43.27	45.14	45.28	58.78	60.76	42.97	48.35	49.15	57.22
	Area	1.00	0.92	1.23*	1.05	0.42	1.23*	0.43	0.44	0.44	0.03	0.05	0.06	0.06	0.06
5	Location (ppm)	41.37	61.33	43.17	58.19	164.7	43.17	45.16	45.31	58.81	60.75	42.98	48.39	49.18	57.32
	Area	1.00	0.96	1.35*	0.57	0.40	1.35*	0.53	0.56	0.53	0.04	1.35*	0.04	0.05	0.04
6	Location (ppm)	41.37	61.33	43.18	58.15	164.6	43.18	45.16	45.31	58.81	60.50	42.97	48.39	49.18	57.27
	Area	1.00	0.96	1.78*	1.03	0.40	1.78*	0.75	0.69	0.74	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06
7	Location (ppm)	41.38	61.34	43.17	58.20	164.6	43.17	45.17	45.32	58.83	60.79	43.17	48.41	49.19	57.33
	Area	1.00	0.94	2.01*	1.05	0.35	2.01*	0.74	0.78	0.84	0.04	2.01*	0.04	0.05	0.05
8	Location (ppm)	41.40	61.35	43.16	58.19	164.6	43.16	45.18	45.32	58.84	60.52	43.16	48.42	49.20	57.31
	Area	1.00	0.98	2.28*	1.06	0.36	2.28*	0.82	0.85	0.91	0.02	2.28*	0.07	0.05	0.06
9	Location (ppm)	41.40	61.36	43.17	58.17	164.6	43.17	45.18	45.33	45.88		43.17	48.44	49.20	57.28
	Area	1.00	0.97	2.39*	1.05	0.33	2.39*	0.89	0.91	0.95		2.39*	0.06	0.05	0.05
10	Location (ppm)	41.41	61.37	43.17	58.19	164.6	43.17	45.19	45.34	45.85		43.17	48.44	49.21	57.29
	Area	1.00	0.95	2.52*	1.05	0.36	2.52*	0.88	0.96	0.96		2.52*	0.04	0.05	0.04

* The signals are overlapped

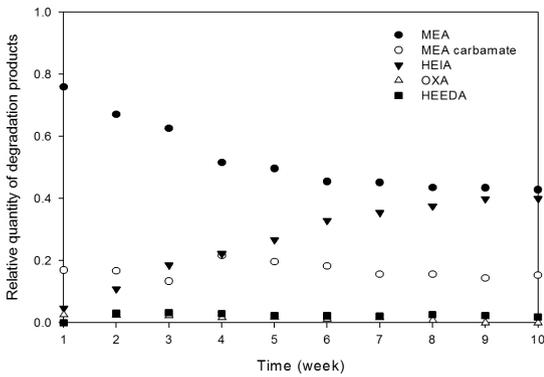


Fig. 7 Relative quantity of products by thermal degradation of MEA

이 나타났다.

변성을 통해 생성된 HEIA, OXA, HEEDA는 배치형태의 반응기내에서 이산화탄소와 추가적으로 반응하여 HEIA카바메이트, OXA카바메이트, HEEDA카바메이트의 형태를 생성할 것으로 예상하였으나 열적변성반응의 초기에 $\delta \approx 160$ ppm 이상의 낮은 장에서 MEA카바메이트 ($\delta = 164.6$ ppm) 이외의 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였다.

분석의 결과로부터 생성된 열적변성물질(HEIA, OXA, HEEDA)과 이산화탄소 반응성보다는 MEA와 이산화탄소의 반응성이 더 높은 것을 확인하였다.

^{13}C NMR에서도 ^1H NMR과 동일하게 일부 피크들의 겹침이 발생하였다. 그러나 ^1H NMR과는 다르게 동일물질에 대한 피크들이 명확하게 나타나고, $\delta \approx 160$ ppm 이상의 낮은 장에서도 피크를 확인할 수 있었으므로 생성된 열화물질의 상대량을 확인할 수 있었다. 생성된 열화물질의 종 변화는 ^{13}C NMR의 면적 적분 값을 이용하여 분석하였다. 실험결과, 생성된 열화물질과 MEA의 상대량은 Fig. 7에 나타내었다. MEA와 MEA카바메이트는 ^1H NMR의 결과와 마찬가지로 시간이 지남에 따라서 상대량이 줄어들었다. MEA 및 MEA카바메이트와 반대로 HEIA는 시간이 지남에 따라 점차 증가하였다.

OXA는 HEIA를 생성하기 위한 반응의 중간물질임에도 불구하고 반응 초기에 미량이 생성되고, 시간이 지남에 따라 양의 변화가 거의 일어나지 않았다. 9주의 반응 후에는 OXA물질이 더 이상 생성되지 않았다.

MEA는 135°C 에서 초기 4주까지 빠르게 감소하였으나, 5주 이상의 시간에서는 감소속도가 줄어들었다.

HEEDA는 HEIA의 개환반응을 통하여 생성되는 물질이다. HEEDA 반응의 2주 차 부터 미량이 생성되지만 OXA와 동일하게 반응이 진행됨에 따라 생성량이 증가하지는 않았다. 이는 HEIA가 135°C 의 고온에서 OXA, HEEDA보다 안정성이 상대적으로 높기 때문으로 판단된다.

본 연구를 통하여 Poderman 등에 의하여 제안되었던 메커니즘 중 HEIA가 주로 생성되는 것을 확인하였고, 반응시간이 증가됨에 따라 생성량이 지속적으로 증가하는 것을 검증하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 대표적인 사용아민으로 사용되는 MEA의 열적변성에 대하여 연구하였다. 기존의 연구들은 IC (ion chromatograph), HPLC (High Performance Liquid Chromatography), GC-MS (Gas Chromatograph-Mass Spectrometry) 등 다양한 분석방법이 동원되어야 하므로 분석의 어려움이 있었다. 하지만, 본 연구에서 사용된 분석방법은 단일 분석기를 이용함으로써 열적변성을 통하여 생성되는 주된 물질들을 분석할 수 있는 장점을 가진다.

본 연구의 결과 ^1H NMR과 ^{13}C NMR을 이용하여 열적변성물질을 검증하였으며, 이와 같은 물질들의 상대량을 확인하였다.

본 연구에서 사용된 분석기법과 MEA의 열적변성에 대한 메커니즘 확인연구는 변성억제제 개발, 변성물질의 환경위해성 평가, 인체 독성 및 위해성평가 등 추가적인 연구기초 자료로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(No. 20152010201940)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

References

1. M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J-M. Amann, C. Bouallou, "Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 30, No. 1, 2010, p. 53.
2. Q. Zhou, J. Koiwanit, L. Piewkhaow, A. Manuilova, C. W. Chan, M. Wilson, P. Tontiwachwuthikul, "A Comparative of life cycle assessment of post-combustion, pre-combustion and oxy-fuel CO₂ capture", *Energy Procedia*, Vol. 63, 2014, p. 7452.
3. C. Fu, T. Gundersen, "Heat integration of an oxy-combustion process for coal fired power plants with CO₂ capture by pinch analysis", *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 21, 2010, p. 181.
4. C-H. Yu, C-H. Huang, C-S. Tan, "A review of CO₂ capture by absorption and adsorption" *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 12, No. 5, 2012, p. 745.
5. J. Davis, G. Rochelle, "Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions", *Energy Procedia*, Vol. 1, No. 1, 2009, p. 327.
6. G. T. Rochelle, "Amine scrubbing for CO₂ capture", *Science*, Vol. 325, 2009, p. 1652.
7. G. Léonard, D. Toye, G. Heyen, "Experimental study and kinetic model of monoethanolamine oxidative and thermal degradation for post-combustion CO₂ capture", Vol. 30, 2014, p. 171.
8. S. Chi, G. T. Rochelle "Oxidative degradation of monoethanolamine", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, No. 17, 2002, p. 4178.
9. H. Liu, O. A. Namjoshi, G. T. Rochelle, "Oxidative degradation of amine solvents for CO₂ capture", *Energy Procedia*, Vol. 63, 2014, p. 1546.
10. A. F. Ciftja, A. Hartono, A. Grimstvedt, H. F. Svendsen, "NMR study on the oxidative degradation of MEA in presence of Fe²⁺", *Energy Procedia*, Vol. 23, 2012, p. 111.
11. I. Y. Lee, N. S. Kwak, J. H. Lee, K. R. Jang, J. G. Shim, "Oxidative degradation of alkanolamines with inhibitors in CO₂ capture process", *Energy Procedia*, Vol. 37, 2013, p. 1830.
12. G. T. Rochelle, "Thermal degradation of amines of CO₂ capture", *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 1, No. 2, 2012, p. 183.
13. S. Zhou, S. Wang, C. Chen "Thermal degradation of monoethanolamine in CO₂ capture with acidic impurities in flue gas", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 6, 2012, p. 2539.
14. K-S. Zoannou, D. J. Sapsford, A. J. Griffiths, "Thermal degradation of monoethanolamine and its effect on CO₂ capture capacity", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 17, 2013, p. 423.
15. C. Guedard, D. Picq, F. Launay, P.-L. Carrette "Amine degradation in CO₂ capture. I. A review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 10, 2012, p. 244.
16. S. A. Mazari, B. S. Ali, B. M. Jan, I. M. Saeed, "Degradation study of piperazine, its blends and structural analogs for CO₂ capture : A review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 31, 2014, p. 214.
17. S. A. Freeman, G. T. Rochelle, "Thermal degradation of piperazine and its structural analogs", *Energy Procedia*, Vol. 4, 2011, p. 43.
18. Y. Zhang, J. Xu, Y. Zhang, J. Zhang, Q. Li, H. Liu, M. Shang, "Health risk analysis of nitrosamine emissions from CO₂ capture with monoethanolamine in coal-fired power plants", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 20, 2014, p. 37.
19. E. Gjernes, L. I. Helgesen, Y. Maree, "Health and environmental impact of amine based post combustion CO₂ capture", *Energy Procedia*, Vol. 37, 2013, p. 735.
20. L. D. Polderman, C. P. Dillon, A. B. Steel, "Why monoethanolamine solution breaks down in gas-treating

- service”, Oil & Gas Journal, Vol. 54, 1955, p. 180.
21. A. F. Ciftja, A. Hartono, H. F. Svendsen, “ ^{13}C NMR as a method species determination in CO_2 absorbent systems”, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 16, 2013, p. 224.