

## 아민 차수에 따른 고체 흡수제의 이산화탄소 분리 특성

장현태<sup>†</sup>

한서대학교 화학공학과  
31962 충청남도 서산시 해미면 한서1로 46  
(2023년 7월 21일 접수, 2023년 10월 11일 수정본 접수, 2023년 10월 11일 채택)

### Characteristics of Carbon Dioxide Separation for Solid Absorbents According to Amine Order

Hyun Tae Jang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanseo University, 46 Hanseo 1-ro, Haemi-Myun, Seosan-Si, Chungcheongnam-do, 31962, Korea

(Received 21 July 2023; Received in revised from 11 October 2023; Accepted 11 October 2023)

#### 요 약

건식 이산화탄소 분리공정에서 아민 구조체의 운전 특성을 규명하기 위하여 1차 아민과 2차 아민 구조체를 합성하였다. TSA 조건에서 1차 아민과 2차 아민 건식 포집 분리체의 분리 특성을 연구하였다. (3-Aminopropyl) triethoxysilane을 1차 아민 전구체로 가교제로 이용하여 가교 결합된 2차 아민 전구체를 합성하였다. 합성된 2차 아민 전구체를 Tetraethyl orthosilicate를 구조배양제로 사용하여 2차 아민 고체상 이산화탄소 분리체를 합성하였다. 1차 및 2차 아민 구조체의 TSA 공정조건에서 이산화탄소 분리 특성을 비교하였다. 1차 아민에 흡수된 이산화탄소 분리는 170 °C 이상에서 완전히 이루어지거나 이산화탄소에 의하여 아민이 우레아로 전환되며, 아민기 손실이 발생되었다. 아민 손실이 낮은 130 °C 재생시 1차 아민 분리체의 공정 운전성능(working capacity)은 본 구조체의 경우 2% 이하로 나타났다. 2차 아민이 낮은 재생온도에서 높은 이산화탄소 분리능을 나타내었다. 이산화탄소 2% 흡수 분위기와 100% 재생분위기에서 약 6.5%의 공정 운전 성능을 예측할 수 있었다.

**Abstract** – Primary and secondary amine-based sorbents were synthesized to investigate the operation capacity for the carbon dioxide separation TSA process. (3-Aminopropyl) triethoxysilane was used as a primary amine precursor as a crosslinking agent to synthesize a secondary amine precursor in which amine groups were crosslinked with a crosslinking agent. Carbon dioxide absorbed by primary amines is completely separated above 170 °C. The working capacity of the primary amine absorbent was less than 2% when regenerated at 130°C. The secondary amine absorbent has a higher carbon dioxide separation capacity at a lower regeneration temperature than the primary amine absorbent. The secondary amine absorbent could predict process operation performance of about 6.5% with 2% carbon dioxide absorption and 100% carbon dioxide regeneration conditions. Therefore, it was found that the working capacity of the secondary amine absorbent was higher than that of the primary amine.

Key words: Carbon dioxide separation, Amine order, Sorbent, Absorption, Cross-linking

#### 1. 서 론

지구온난화에 의하여 최근 30년 동안 평균온도가 1.4 °C 상승하고 폭염, 폭설, 폭우 등의 이상기후 현상이 일상화되고 있다. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)는 2100년까지 지구

평균기온 상승폭을 1.5 °C 이내로 제한하기 위하여 2030까지 2010년 대비 최소 이산화탄소 배출량을 45% 이상 감축하고 2050년까지 탄소 중립 목표를 제시하고 있다[1,2]. 이러한 목표를 달성하기 위하여 CCUS(carbon capture, utilisation and storage)는 필수적이며, 2030년 까지 10% 정도를 처리할 것으로 예측된다. 연소 후 이산화탄소의 분리 회수 공정은 흡수법, 막분리법, 흡착법이 있으며, 흡수법이 대용량 처리와 기술 완성도가 가장 높다[3-8]. 건식공정의 경우 배가스가 습식 탈황 공정을 거치면 수분이 포화된 상태로 배출되므로 일반적인 고체 흡착제의 경우 수분에 의하여 분리능이 감소되고, 재생온도가 상승되므로 고체상 구조체에 아민기를 도입한

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

E-mail: htjang@hanseo.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

형태가 제시되고 있다[9-11]. 이산화탄소에 대하여 우수한 선택성을 지닌 높은 비표면적의 소수성 탄소체 및 금속유기골격체에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다[12-16]. 이산화탄소 포집 건식공정에 사용될 수 있는 아민기가 도입된 고체상 흡수제가 제안되고 있다[17,18]. 아민기가 도입된 고체상 흡수제의 경우 아민에 의한 화학흡수 메커니즘을 나타내지만 고체 흡착제 특성도 동시에 나타난다. 고상 흡수제에 아민기 부여는 담지법[19-21]과 grafting법[22-24]이 제시되고 있다. 담지법에 의한 아민기 부여의 경우 반복 운전에 의한 아민기의 손실을 막고 분리 효율을 증대하기 위한 다양한 방법이 발표되었으며, 아민기 차수에 따른 분리 특성을 연구하여 최적의 아민기 차수로 조절하는 연구로 운전성능 향상이 발표되었다[25,26]. 이산화탄소 분리공정 운전에서 고체상에 유도된 1차 아민의 경우 TSA(Temperature Swing Adsorption)에 의한 반복 운전에 의하여 흡수능의 감소가 일어난다[11,18]. 이는 TSA 공정의 상대적 고온에서 이산화탄소의 배출에 의한 재생이 일어나며, 이때 아민이 우레아로 변성되는 현상이 발생하게 된다[25]. 본 연구에서는 실리카 전구체와 아미노 실란을 직접 반응시켜 1차 아민이 유도된 고상 흡수제에 존재하는 1차 아민을 2차 아민으로 전환시켜 열화에 의한

피독 문제점을 개선시킬 수 있는 2차 아민이 존재하는 고체상 흡수제 합성과 분리 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 합성

1차 아민이 유도된 고체상흡수제의 합성과 성능에 대한 연구 결과를 바탕으로 아민 전구체인 아미노프로필 트리에톡시 실록산((3-Aminopropyl) triethoxysilane, ATPES)의 1차 아민을 2차 아민으로 변환시키고 이를 이용하여 고체상 흡수제를 합성하였다. 2차 아민이 유도된 고체상 흡수제를 합성하기 위하여 아민기의 전구체로 ATPES를 사용하고 테트라에틸 오르소 실리케이트(TEOS)를 구조 배양제로 사용하여 1차 아민이 유도된 고상 흡수제의 방법[18]과 유사하게 합성을 시도하였다. 합성과정에서 ATPES의 1차 아민을 2차 아민으로 치환하기 위하여 가교제를 이용하여 2차 아민으로 전환하였으며, 다양한 가교제를 사용하여 합성을 시도하였다. 가교결합에 의하여 전환된 아민 차수와 가교제에 따른 구조에 의한이산화탄소 분리 특성을 측정하였다.

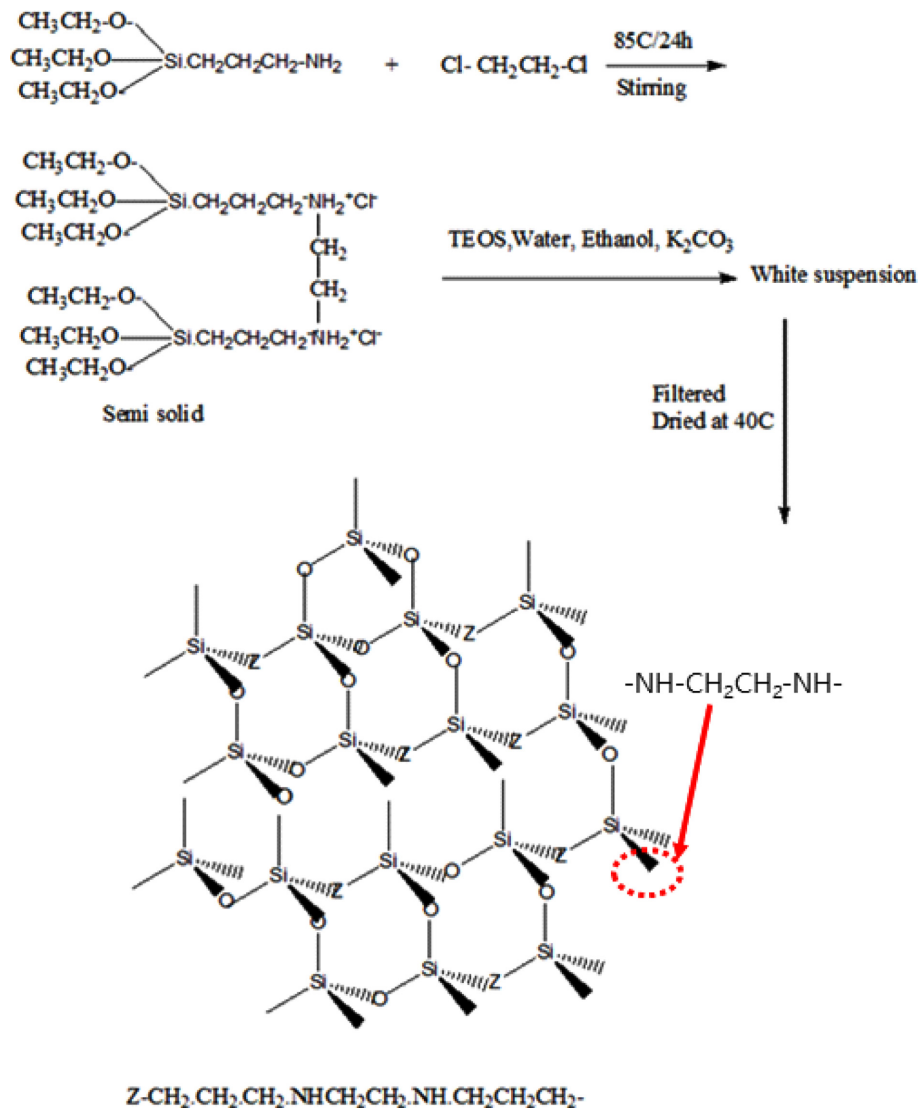


Fig. 1. Formation of secondary amine derived silicate 1,2-DCE as a crosslinking agent [11].

가교제로는 1,4-디옥산, 1,2,3-트리클로로프로판, 트리메틸오르소포르메이트, 1,2-디클로로에탄, 디메톡시메탄을 사용하여 APTES의 1차 아민을 가교결합하여 2차 아민으로 전환시킨 후 TEOS를 이용하여 고상 구조체로 합성하였으며[11], 1,2-디클로로에탄을 사용한 경우에 대하여 아래에 나타내었다.

### 2-1-1. 1차 아민 이산화탄소 포집 분리제 합성

1차 아민이 부여된 고체상 흡수제는 APTES를 아민 전구체로 사용하고 TEOS를 실리카 전구체로 사용하며, 구조배양제 부탄올과 반응개시제로 물을 이용하는 방법을 이용하였다[18].

### 2-1-2. 2차 아민 이산화탄소 포집 분리제 합성

(3-Aminopropyl) triethoxysilane, 99%[APTES, Sigma-Aldrich]의 1차 아민을 1,2-Dichloroethane[DCE, Daejung]를 사용하여 가교결합하여 APTES의 아민기를 2차 아민으로 치환한 후 Tetraethyl orthosilicate, 98%[TEOS, Sigma-Aldrich]와 반응시켜 고체상 흡수제를 합성하였다. 가교결합으로 APTES의 1차 아민을 2차 아민으로 전환 합성하는 방법은 0.25리터 테프론 용기에 APTES 53.865 g (0.24 mol)과 DCE 12.8 g (0.122 mol)을 충전한 후 밀봉하고, 85 °C에서 24시간 동안 자기교반을 사용하여 교반 반응하였다. 반응 후 실온으로 냉각시켜 아민이 상호 가교된 2차 아민구조체를 합성하였다. 가교결합된 APTES 구조체는 반고체 물질 상태로 얻게 된다. 합성된 물질 12.26 g과 1.93 g의 TEOS, 5 g의 물과 6.3 g의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [99.9%, Duksan](물에 용해된 최소량) 및 100 g의 에탄올[99.9%, Duksan]과 혼합시킨다. 혼합물을 약 12시간 동안 혼합하면 백색의 현탁액을 얻게 된다. 이 현탁액을 여과하고, 잔류물을 40 °C에서 진공 건조하여 실리카에 가교 결합된 2차 아민기가 유도된 물질을 수득할 수 있었으며, 반응 경로는 Fig. 1에 나타내었다. 이와 동일한 방법으로 가교제로 1,4-디옥산[99.8%, Sigma-Aldrich], 1,2,3-트리클로로프로판[99%, Sigma-Aldrich], 트리메틸오르소포르메이트[99%, Sigma-Aldrich], 디메톡시메탄[99%, Sigma-Aldrich]을 사용하여 2차 아민구조체의 이산화탄소 포집 분리제를 합성하였다.

### 2-2. 특성 분석

아민 차수를 2차로 전환시키기 위하여 사용된 가교제인 DCE (1,2-Dichloroethane), 1,4-Dioxine, TMOF (Trimethyl Orthoformate), TCP (1,2,3-Trichloropropane), DMM (Dimethoxymethane), DMM (Dimethoxymethane)에 따른 합성된 흡수제의 표면 특성은 Table 1과 같다. 1차 아민 흡수제의 경우 BET (Belsorp-mini, Microtrac, Japan) 분석 결과 비표면적이 10 m<sup>2</sup>/g 이하이나 가교된 경우 비표면적이 증가된 것으로 나타났다.

Fig. 2에 가교제에 따른 이산화탄소 포집 분리제의 FTIR 스펙트

Table 1. BET Surface analysis of 2<sup>nd</sup> amine complex according to cross-linkers

Cross-linker	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)
1,2-Dichloroethane	18.286	0.0844
1,4-Dioxine	20.729	0.0711
DMM	10.647	0.1564
TCP	150.470	0.5498
DMM	38.635	0.1132
TMOF	20.174	0.0889

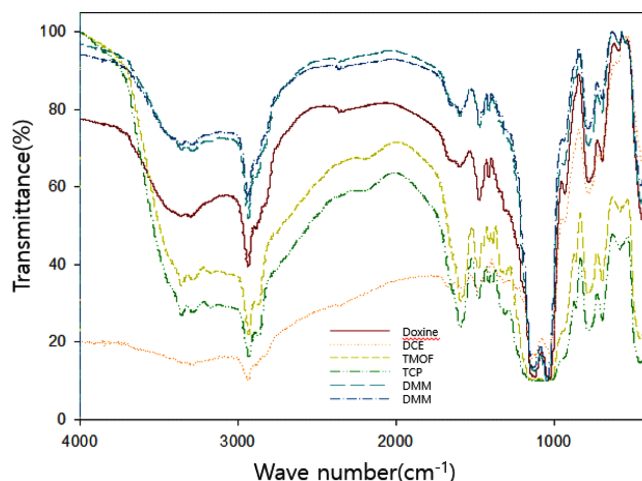


Fig. 2. FT-IR spectrum of 2<sup>nd</sup> amine sorbent according to cross-linkers.

럼(IR-200, Thermo, U.S.A.)을 나타내었으며, 거의 비슷하게 나타났다. 2,000에서 4,000 cm<sup>-1</sup>에서 Si-OH 그룹의 O-H 신축진동과 아미노 그룹의 N-H 신축 진동이 나타나며, 이는 수소 결합에 의한 것이다. 3,000 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub>의 진동이 나타나며, 가교제 1,2-디클로로에탄에 의하여 형성된 구조체에서는 다른 가교제에 의한 구조체보다 -SiOH 그룹의 밀도가 더 높음을 알 수 있다. -N-H 밴드의 굽힘 진동은 모든 구조체에 대하여 1,570 cm<sup>-1</sup>에서 발생하였다. -CH<sub>2</sub> 굽힘 진동은 1,450~1,300 cm<sup>-1</sup> 사이 피크를 나타내었다. 1,000 cm<sup>-1</sup> 부근의 강한 피크는 Si-O-Si 그룹의 비대칭 신축진동에 기인하며, 바로 아래에서 대칭 진동이 발생하였다. 굽힘 진동은 낮은 에너지에서 발생했습니다. 1,2-디클로로에탄으로 유도된 구조체의 해상도 다른 구조체에 비하여 매우 낮게 나타나고 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 1차 아민 구조체 분리 특성

Fig. 3은 1차 아민구조체의 열화에 의한 흡수능의 감소를 나타낸 것이다. 실험은 92 wt.% APTES와 8 wt.% TEOS를 사용하여 합성

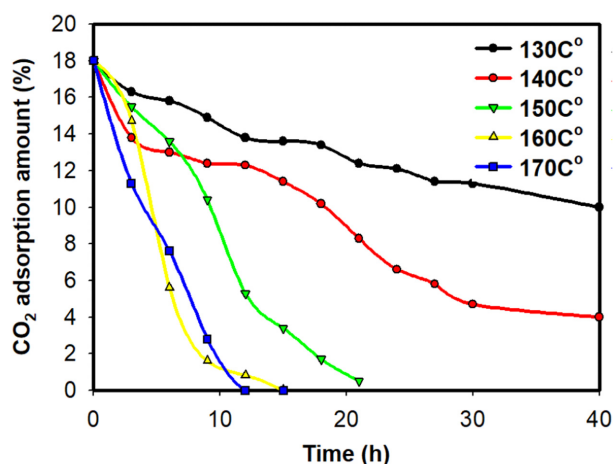
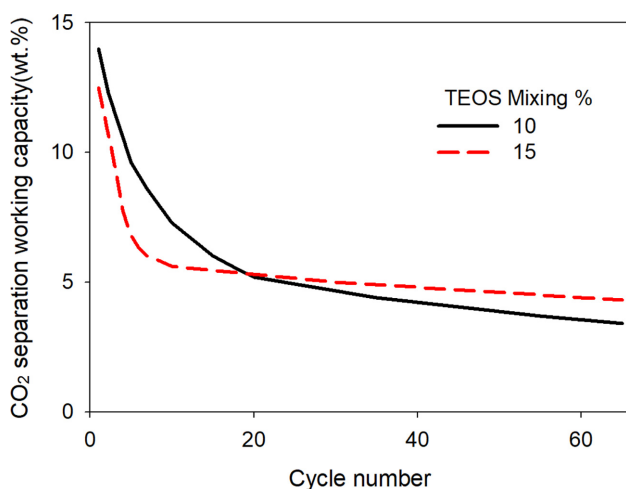


Fig. 3. Deactivation characteristics of primary amine sorbent according to exposure temperature in air.

**Table 2. The amount of carbon dioxide adsorbed according to the temperature increase and decrease trend according to carbon dioxide concentration**

Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> adsorption amount (wt.%)			
	15% CO <sub>2</sub>		100% CO <sub>2</sub>	
	Increase	Decrease	Increase	Decrease
40	12.63	11.11	14.54	14.02
50	12.94	11.00	14.76	13.79
70	13.11	10.78	14.51	13.24
90	12.90	10.32	13.96	12.59
110	12.19	9.44	13.08	11.56
130	10.69	8.06	11.74	10.30
150	7.39	6.03	9.61	8.81
160	5.31	4.64	8.18	7.01
170	4.19	3.00	7.00	4.80

한 구조체를 사용하였으며, 합성 후 최초 흡수능은 18 wt.%를 나타내는 1차 아민 구조체이다. 최초 흡수능은 150 °C 질소분위기 전처리 후 CO<sub>2</sub> 15% (N<sub>2</sub> Balance)를 사용하여 열중량분석기(TGA-100, Sinco, U.S.A.) 측정된 결과이다. 산소에 의한 열화를 측정하기 위하여 130 °C 에서 170 °C까지 10 °C 간격으로 공기 분위기 오븐에 방치한 후 3시간 간격으로 시료를 취하여 이산화탄소의 흡수량을 동일한 방법으로 측정하였다. 열화에 의한 이산화탄소 흡수량 변화 실험조건은 최초 흡수능 측정과 동일하게 N<sub>2</sub> 분위기 150 °C에서 활성화한 후 15% CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance)를 사용하여 흡수능을 측정한 결과이다. 150 °C에서 21시간에 흡수능이 사라지며, 130 °C 재생에서는 40시간에도 10 wt.%의 흡수능은 나타나고 있다. 흡수능을 유지하는 130 °C에서는 1차 아민의 경우 재생이 완벽하게 일어나지 않는다. 130 °C 재생의 경우 흡수능 감소가 낮게 나타나고 있으나, Table 2의 온도와 이산화탄소 농도에 따른 흡수평형에서 40 °C 흡수 130 °C 재생의 경우 working capacity는 2% 이하로 나타나므로 이산화탄소 분리공정 사용이 불가하다. 1차 아민 구조체는 TEOS 혼합비 증가에 따라 초기 흡수능은 감소되는 구조체 특성을 지니고 있으므로 초기 흡수능과 반복 운전 안정성을 Fig. 4에 나타내었다.



**Fig. 4. Cyclic separation operation test results of primary amine absorbent (adsorption : 40 °C, 15% CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance) regeneration : 170 °C, 100% CO<sub>2</sub>).**

실험조건은 15% CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance), 40 °C 흡수와 100% CO<sub>2</sub>, 170 °C 재생이며, 산소가 존재하지 않는 조건에서도 65회 반복 후 15%의 TEOS를 사용한 구조체도 4% 이하로 떨어지게 된다. 따라서 1차 아민 구조체의 경우 재생온도는 170 °C 이상의 재생온도가 필요하나 열화에 의하여 이산화탄소의 분리 공정에 적합하지 않은 것을 알 수 있다.

즉, 1차 아민 고체 상 흡수제를 사용하여 TSA 공정 운전시 이산화탄소 분리 재생공정에서 흡수제의 이산화탄소가 분리되고 100%에 가까운 이산화탄소 분위기에서 재생이 일어난다. 흡수탑 이산화탄소 유입농도는 15% 이하이며, 흡수탑 배출시 농도는 2% 이하의 농도를 나타내게 되므로 흡수공정 이산화탄소 최대 농도인 15%와 재생탑 최대 농도인 100%의 두 농도 차이에서 분리공정이 운전된다. TEOS 혼합비 15%인 1차 아민 구조체를 15%, 100% 이산화탄소 분위기에서 흡수평형을 온도에 따라 열중량분석기를 이용하여 측정한 값을 Table 2에 나타내었다. 흡수제가 흡수 및 재생공정을 순환하는 경우 온도가 증가 및 감소로 나타나므로 온도 상승과 하강시 히스테리시스한 흡수능을 나타내었다. 흡수공정에서 냉각된 흡수제가 흡수탑에 도입되며 흡수에 의하여 발열이 발생되므로 온도가 상승되는 분위기에서 흡수가 일어난다. 재생공정에서는 흡열에 의한 이산화탄소 분리가 일어나므로 온도 감소는 분위기에서 이산화탄소의 흡수평형 값을 working capacity로 정의할 수 있다. 따라서 흡수제는 온도 상승과 하강 조건의 히스테리시스한 흡수능의 평균값 정도로 나타낼 것으로 사료된다. 이러한 조건에서 약 7%의 working capacity를 예측할 수 있다.

이러한 working capacity와 반복운전에 의한 우레아 반응으로 흡수능 감소가 일어나는 1차 아민 특성에 의하여 실제 운전 분리능은 170 °C 재생에서 4% 이하로 나타낼 것을 알 수 있다. 1차 아민의 구조체의 경우 이산화탄소의 흡수능이 높고, 흡수속도가 빠르게 나타나고 있으나 열화에 의한 재생이 완전히 일어나지 않으며, 재생을 위하여 170 °C의 높은 온도 조건이 요구되는 것으로 나타났다. 또한 재생시 열화가 발생하여 분리능이 급격히 감소됨을 알 수 있었다.

### 3-2. 2차 아민 구조체 분리 특성

다공체에 poly(ethyleneimine)(PEI)를 담지한 이산화탄소 포집 분리제 및 PEI의 1차 아민을 2차 아민으로 치환한 우수한 포집 분리제가 발표되었다[25,26]. PEI의 경우 1°, 2°, 3° 아민이 분포되어 있으며, 다양한 아민 차수에 의한 흡수 및 재생 특성이 다르게 나타나는 것으로 보고되고 있다[25,27]. 2차 아민의 경우 흡수 속도는 1차 아민에 비하여 느리게 나타나며, 비활성화가 상대적으로 느리고 재생 온도가 낮으므로 2차 아민 구조체를 합성하여 1차 아민의 단점을 보완할 수 있는 분리 특성을 연구하였다. Fig. 5는 100% CO<sub>2</sub>와 2% CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance) 분위기에서 온도를 상승시키며, 이산화탄소의 흡수평형을 측정하는 값이다. 흡수공정 운전시 흡수탑의 이산화탄소 농도는 유입된 이산화탄소 대부분의 포집 분리제에 의하여 분리되고 2% 이하로 배출되므로 흡수조건을 2%로 설정하여 수행하였다. 또한 재생 조건은 100% CO<sub>2</sub> 조건이므로 각 농도에 대한 온도에는 흡수 평형자료로 운전 성능을 예측할 수 있다. 따라서 40 °C에서 170 °C까지의 두 농도에 따른 흡수평형을 나타내었다. 측정방법은 열중량 분석기에 시료를 충전하고 N<sub>2</sub> 분위기에서 170 °C로 상승시켜 수분 및 합성과정에 사용된 용매를 제거한 후 2%와 100%로 이산화탄소 분위기를 일정하게 유지시킨 상태에서 온도를 15 °C 간격



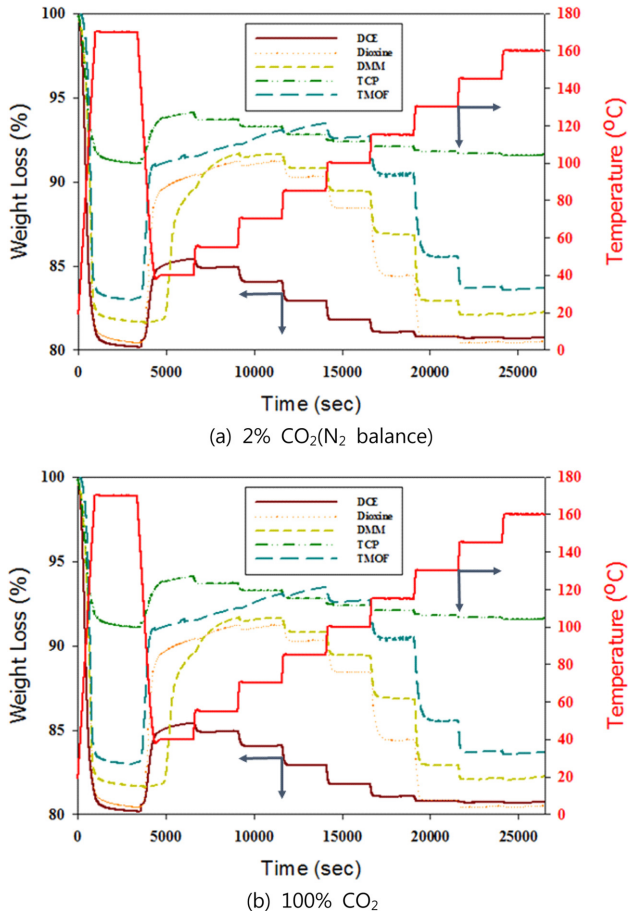


Fig. 5. Carbon dioxide absorption according to carbon dioxide concentration and temperature.

으로 상승시키며, 중량 변화를 측정한 결과이다. 1차 아민을 2차 아민으로 전환시키기 위하여 사용된 가교제에 따른 이산화탄소 흡수 평형 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 우측 Y축은 온도이며, 좌측 Y축은 TG에 충전된 초기 시료량에 대한 분율을 나타내었다. 170 °C로 전처리를 하는 과정에서 크게 나타나는 무게 감소는 합성과 세척단계에서 사용된 용매와 흡수된 이산화탄소의 분리로 나타나고 있다. 온도에 따른 흡수평형 특성이 2% CO<sub>2</sub> 분위기에서 일부 흡수제는 온도 상승에 질량 감소가 크게 나타난다. DCE의 경우 130 °C까지 명확한 계단식 감소를 나타내고 있으며, 100% CO<sub>2</sub> 분위기에서는 130 °C에서 큰 질량 감소가 나타나고 있다. 또한 100% CO<sub>2</sub> 분위기에서 150 °C 이상에서 큰 무게 감소가 일어나는 시료는 1차 아민이 존재하고, 미량 물리 흡착이 일어난 것으로 사료되며, 이는 2%에서 130 °C 이상에서 나타나는 무게 감소 결과로 타당성을 확인 할 수 있다. 40 °C, 2%에서 흡수량과 100%의 130 °C 이상의 온도에서 흡수량으로 최적의 2차 아민 구조체를 합성할 수 있는 가교제는 DCE로 나타났다. 분위기에 따라 160 °C 이하 재생온도에서 1차 아민보다 높은 working capacity를 나타내고 있다.

따라서 가교제 DCE를 사용하여 APTES 아민을 2차 아민으로 전환시킨 흡수제의 재생온도에 따른 반복 실험 결과를 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다. 반복실험 조건은 2% CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance) 분위기에서 40 °C에서 흡수를 수행하였으며, 재생온도를 170, 140, 130 °C를 각각 수행한 결과이다. Fig. 6은 170°C에서 재생한 결과로 흡수능 감소가 1

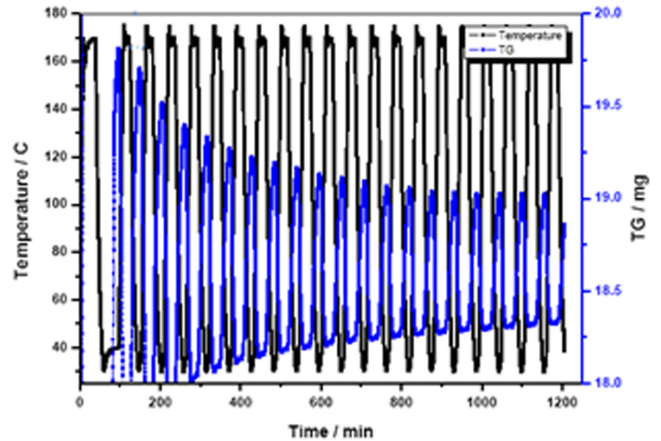


Fig. 6. Cyclic test results of secondary amine carbon dioxide absorbent when regenerated at 170 °C.

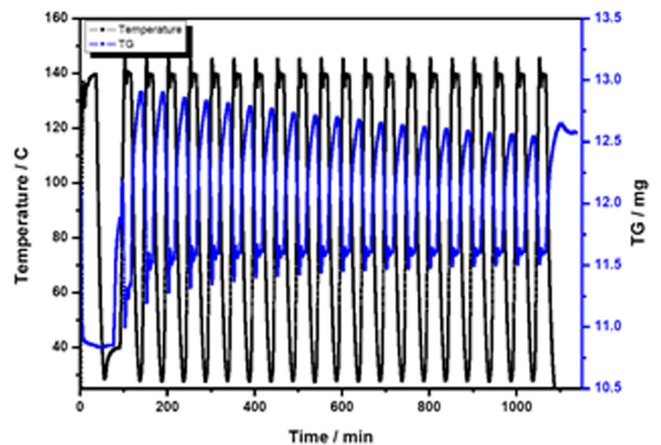


Fig. 7. Cyclic test results of secondary amine carbon dioxide absorbent when regenerated at 140 °C.

차 아민과 유사하게 나타나고 있다. 또한 재생 공정에서 이산화탄소에 의하여 우레아 반응이 발생되어[25,26] 질량이 증가하는 것으로 해석된다. 즉, 170 °C 재생시 아민기 손실과 우레아 반응에 의하여 반복운전에서 흡수능의 감소가 일어나는 것을 알 수 있다[19].

Fig. 7은 Fig. 6과 동일 조건에서 재생온도를 140 °C로 낮춘 실험

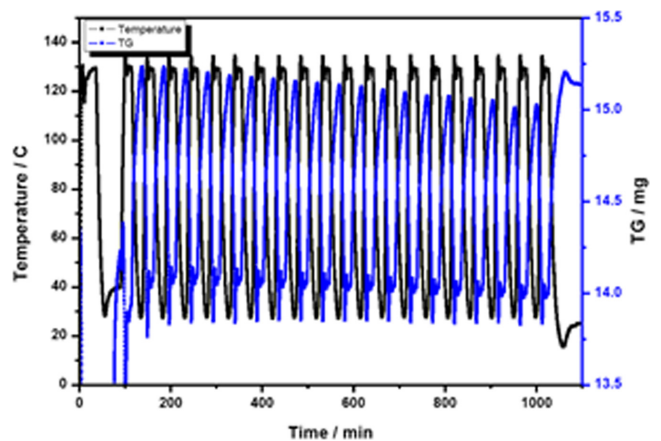


Fig. 8. Cyclic test results of secondary amine carbon dioxide absorbent when regenerated at 130 °C.

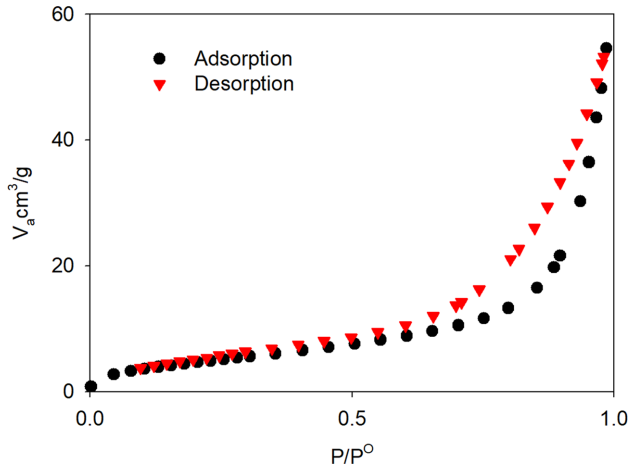


Fig. 9. BET isotherm of secondary amine sorbent.

으로 Fig. 6과 흡수능의 감소는 낮은 감소율로 유사한 경향을 나타내고, 흡수제 무게 증가는 동일하게 나타나고 있다. 반면 130 °C에서 재생공정을 운전한 Fig. 8은 감소율이 매우 둔화되었으며, 질량의 증가가 일어나지 않고 있다. 이는 우레아 반응이 일어나지 않는 것으로 해석되며, 미량 감소가 발생되고 있다. 재생시 Fig. 8에 나타나는 흡수량 감소와 재생시 미량의 질량 감소는 전처리 과정이 상대적으로 낮은 130 °C에서 수행되어 일부 흡착된 유기용매와 오염물질의 탈착에 의하여 나타난다.

일부 미량 물리흡착된 이산화탄소가 Fig. 9에 나타난 질소흡착등온선에서 나타나는 히스테리시스에 의한 영향으로 해석될 수 있다 [28,29]. 재생온도 130 °C에서는 60회 반복에서도 20회와 동일한 흡수능을 나타내었다. Table 3에 동일한 흡수제의 재생온도에 따른 첫 번째 흡수에서의 이산화탄소 흡수량과 20회 반복 운전 후 흡수

Table 3. Working capacity change after cyclic operation of secondary amine absorbent according to regeneration temperature

Regeneration Temp. (°C)	1 <sup>st</sup> Cycle Working Capacity (wt.%)	Working Capacity decreased after 20 <sup>th</sup> Cycles (wt.%)
130	7.3	11
140	7.9	31
170	3.2	64

량 감소율을 나타내었다. 재생온도 130 °C에서 20회 반복 후 11% 감소를 나타내고, 140 °C보다 첫 번째 흡수량은 낮게 나타나고 있다. 이는 흡수제의 활성화가 완전히 일어나지 않은 것을 나타내며, 흡수량 감소량 일부는 반복 운전 과정에서 흡착된 물질의 탈착에 의하여 발생하는 양으로 실제 흡수제 성능 감소율은 11%보다 낮게 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

DCE를 가교제로 사용하여 합성된 구조체의 질소 분위기에서 열안정성을 Fig. 10에 나타내었다. 130 °C를 정점으로 흡수된 이산화탄소의 분리가 일어나며, 구조체의 분해는 250 °C 이상에서 발생하는 것을 알 수 있다. 따라서 130 °C가 재생온도의 상한 한계로 해석될 수 있다. 또한 1차 아민과 2차 아민의 흡수 재생 특성은 Fig. 11과 같다. 그림은 시차주사열량계(Differential scanning calorimetry, DSC N-650, Sinco, U.S.A.)를 이용하여 수행한 실험으로 초기 170 °C까지 헬륨 분위기에서 온도를 상승시켜 활성화시키고 40 °C로 냉각 후 20분 경과 후 1% CO<sub>2</sub> (Helium balance)를 공급하여 이산화탄소 흡수를 30분간 진행 한 후 헬륨 분위기에서 170 °C까지 온도를 상승시키고 유지한 상태에서 heat flux를 나타내었다. 두 경우 모두 판별하기 어려운 유사한 속도로 흡수가 나타나며, 재생에 비하여는 매우 빠르게 나타나고 있다. 2차 아민의 이산화탄소 분리가 빠르게 일어나는 것을 알 수 있다.

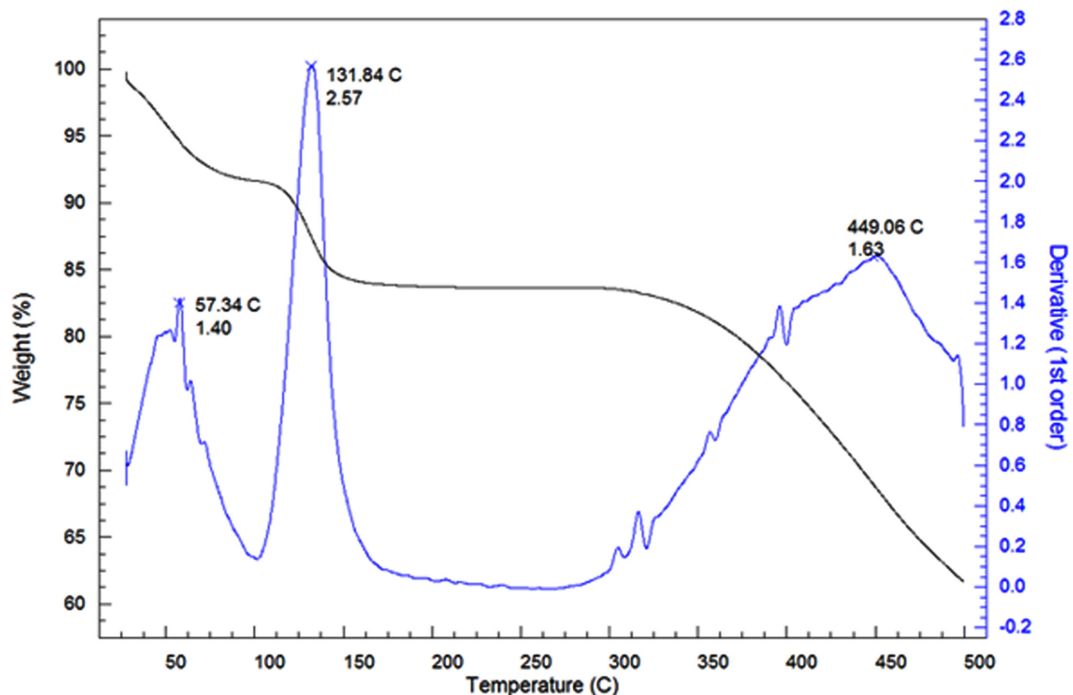
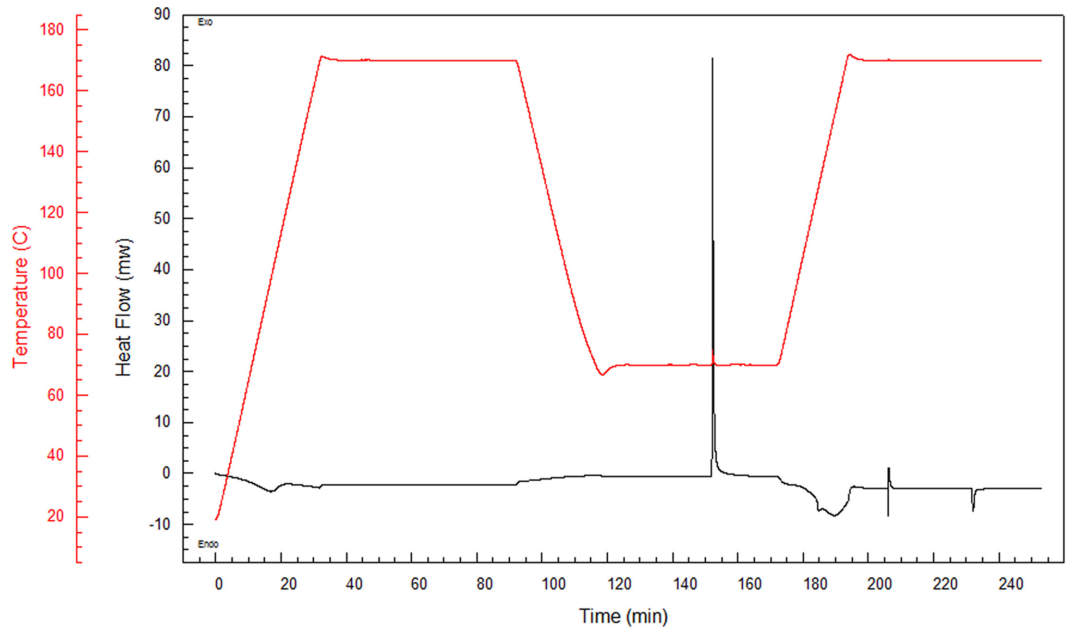
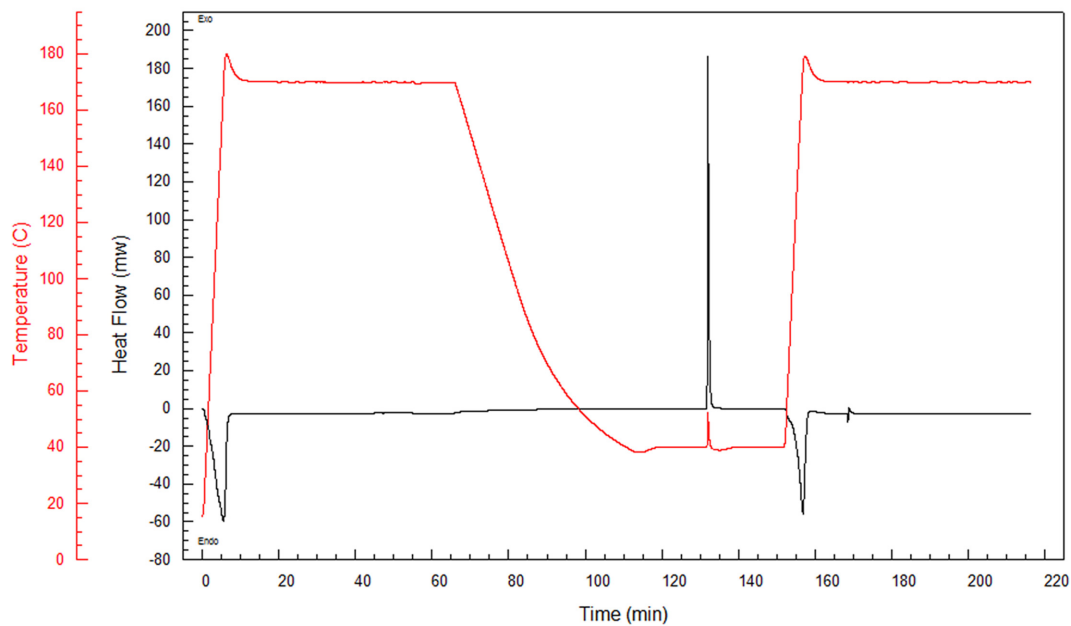


Fig. 10. Thermal stability of cross-linked secondary amine adsorbents (cross-linker DCE).

(a) 1<sup>st</sup> amine structure(B) 2<sup>nd</sup> amine structureFig. 11. Regeneration rate measurement using differential scanning calorimetry (adsorption 1% CO<sub>2</sub> (Helium balance), regeneration : Helium).

#### 4. 결 론

건식 이산화탄소 분리공정에서 아민 구조체의 운전특성을 규명하기 위하여 1차 아민과 2차 아민 구조체를 합성하고 분리 특성을 연구하였다.

(3-Aminopropyl) triethoxysilane을 1차 아민 전구체로 사용하고 1,2-Dichloroethane 등을 가교제로 이용하여 2차 아민 가교 결합 전구체를 합성하였다. 2차 아민 전구체를 Tetraethyl orthosilicate를 구조배양제로 사용하여 2차 아민 고체상 이산화탄소 포집 분리체를 합성하였다.

(3-Aminopropyl) triethoxysilane과 Tetraethyl orthosilicate를 사

용하여 합성된 1차 아민 구조체와 2차 아민 구조체의 이산화탄소 분리 특성을 비교하여 다음의 결과를 얻었다.

1차 아민에 흡수된 이산화탄소 분리는 170 °C 이상에서 완전히 이루어지나 이산화탄소에 의하여 아민이 우레아로 전환되어 아민기 손실이 발생되어 반복운전이 불가능한 수명을 나타내는 것을 알 수 있었다. 아민기 손실이 낮은 130 °C 재생시 1차 아민 이산화탄소 포집 분리체의 공정 운전성능(working capacity)은 본 구조체의 경우 2% 이하로 나타났다.

2차 아민의 경우 1차 아민보다 낮은 재생온도에서 높은 이산화탄소 분리를 나타내며, 130 °C 이상에서는 열화반응이 발생한다. CO<sub>2</sub> 2%의 흡수 분위기와 100%의 재생분위지에서 약 6.5%의 공

정 운전성능을 예측할 수 있었다.

따라서 아민 고체 분리제를 이용하 이산화탄소 건식 TSA 분리공정에서 사용될 수 있는 흡수제는 2차 아민이 적합함을 알 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2023년도 한서대학교 교내 연구지원사업에 의하여 연구되었음.

## References

1. Korea 2050 Carbon Neutral Strategy (2020) <https://www.2050cnc.go.kr/base/main/view>.
2. Lee, S. H., Lee, M. G., Jeon, W., Son, M. S. and Jung, S. P., "Current Status and Perspectives of Carbon Capture and Storage," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **44**(12), 652-664(2022).
3. Kim, H. M. and Nah, I. W., "Brief Review on Carbon Dioxide Capture and Utilization Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(5), 589-595(2019).
4. Dubey, A. and Akhilesh, A., "Advancements in Carbon Capture Technologies: A Review," *Journal of Cleaner Production*, **373**(1), 133932(2022).
5. Khosroabadi, F., Aslani, A., Bekhrad, K. and Zolfaghari, Z., "Analysis of Carbon Dioxide Capturing Technologies and their technology developments," *Cleaner Engineering and Technology*, **5**, 100279(2021).
6. Heo, Y. J., Lee, J. H., Lee, J. W. and Park, S. J., "Recent Research and Developments of Solid Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture in Post-combustion," *KIC News*, **21**(4), 13-23(2018).
7. Choi, Y. J., Youn, M. H., Park, K. T., Kim, I. H. and Jeong, S. K., "Enhancement of Carbon Dioxide Absorption Rate with Metal Nano Particles," *J. of the Korea Aca.-Ind. Coop. Soc.*, **16**(10), 6439-6444(2015).
8. Baek, G. H., You, S. H. and Cha, W. S., "Carbon Dioxide Absorption Property of Physical Sorbent in the Pre-Combustion Condition," *J. of the Korea Aca.-Ind. Coop. Soc.*, **11**(11), 4643-4648(2010).
9. Quang, D. V., Dindi, A., Rayer, A. V., Hadri, N. E., Abdulkadir, A. and Abu-Zahra, M. R. M., "Impregnation of Amines Onto Porous Precipitated Silica for CO<sub>2</sub> Capture," *Energy Procedia*, **63**, 2122-2128(2014).
10. Yamada, H., Dao, D. S., Chowdhury, F. A., Fujiki, J., Goto, K. and Yogo, K., "Development of Amine-impregnated Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture," *Energy Procedia*, **63**, 2346-2350(2014).
11. Jang, H. T. and Cha, W. S., "Development of Porous Heterocyclic Polymer Solid Sorbent for Carbon Dioxide Separation," Ministry of Future Creation and Science, Korea (2014).
12. Sumer, Z. and Keskin, S., "Ranking of MOF Adsorbents for CO<sub>2</sub> Separations: A Molecular Simulation Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 10404-10419(2016).
13. Erucar, I. and Keskin, S., "High-Throughput Molecular Simulations of MOFs for CO<sub>2</sub> Separation : Opportunities and Challenges," *Front. Mater.*, **5**, 1-6(2018).
14. Qiao, Z., Zhang, K. and Jiang, J., "In Silico Screening of 4764 Computation-Ready, Experimental Metal-Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Separation," *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2105-2114(2016).
15. Wu, D., Yang, Q. Y., Zhong, C. L., Liu, D. H., Huang, H. L., Zhang, W. J. and Maurin, G., "Revealing the Structure-Property Relationships of Metal-Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas," *Langmuir*, **28**, 12094-12099(2012).
16. Altintas, C., Avci G., Daglar, H., Azar, A. N. V. Velioglu, S., Erucar, I. and Keskin, S., "Database for CO<sub>2</sub> Separation Performances of MOFs Based on Computational Materials Screening," *Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 17257-17268(2018).
17. Vinodh, R., Babu, C. M., Abidov A., Palanichamy, M. and Jang, H. T., "Facile Synthesis of Amine Modified Silica/reduced Graphene Oxide Composite Sorbent for CO<sub>2</sub> Adsorption," *Materials Letters*, **247**(15), 44-47(2019).
18. Vinodh, R., Abidov A., Palanichamy, M., Cha, W. S. and Jang, H. T., "Constrained Growth of Solid Amino Alkyl Siloxane (an organic-inorganic hybrid): The Ultimate Selective Sorbent for CO<sub>2</sub>," *J. of Ind. Eng. Chem.*, **65**(25) 156-166(2018).
19. Gholidoust, A., Atkinson, J. D. and Hashisho, Z., "Enhancing CO<sub>2</sub> Adsorption via Amine-Impregnated Activated Carbon from Oil Sands Coke," *Energy Fuels*, **31**(2), 1756-1763(2017).
20. Das, D. and Meikap, B. C., "Role of Amine-impregnated Activated Carbon in Carbon Dioxide Capture," *Indian Chemical Engineer*, **63**(4), 435-447(2021).
21. Sanz-Pérez, E. S., Arencibia, A., Sanz, R. and Calleja, G., "New Developments on Carbon Dioxide Capture Using Amine-impregnated Silicas," *Adsorption*, **22**, 609-619(2016).
22. Anyanwu, J. T., Wang, Y. and Yang, R. T., "Amine-Grafted Silica Gels for CO<sub>2</sub> Capture Including Direct Air Capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**(15), 7072-7079(2020).
23. Jang, D. I. and Park, S. J., "Influence of Amine Grafting on Carbon Dioxide Adsorption Behaviors of Activated Carbons," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**(9), 3377-3381(2011).
24. Cha, W. S., Lim, B. J., Kim, J. S., Lee, S. Y., Park, T. J. and Jang, H. T., "Characteristics of Carbon Dioxide Separation Using Amine Functionalized Carbon," *J. of the Korea Aca.-Ind. Coop. Soc.*, **22**(4), 17-24(2021).
25. Min, K. M., Choi, W. S., Kim, C. H. and Choi, M. K., "Oxidation-stable Amine-containing Adsorbents for Carbon Dioxide Capture," *Nature Communications*, **9**, 726(2018).
26. Choi, W. S., Min, K. M., Kim, C. H., Ko, Y. S., Jeon, J. W., Seo, H. M., Park, Y. K. and Choi, M. K., "Epoxide-functionalization of Polyethyleneimine for Synthesis of Stable Carbon Dioxide Adsorbent in Temperature Swing Adsorption," *Nature Communications*, **7**, 12640(2016).
27. Choi, S. H., You, J. K., Park, K. T., Baek, I. H. and Park, S. J., "Carbon Dioxide Absorption Characteristics According to Amine Mixtures With Different Order," *J. of the Korea Aca.-Ind. Coop. Soc.*, **14**(9), 4635-4642(2013).
28. Wu, H., Thibault, C. G., Wang, H., Cychosz, K. A., Thommes, M. and Li, J., "Effect of Temperature on Hydrogen and Carbon Dioxide Adsorption Hysteresis in An Ultramicroporous MOF," *Microporous Mesoporous Mater.*, **219**(1), 186-189(2016).
29. Mulfort, K. L., Farha, O. K., Malliakas, C. D., Kanatzidis, M. G. and Hupp, J. T., "An Interpenetrated Framework Material with Hysteretic CO<sub>2</sub> Uptake," *Chem. A Eur. J.*, **16**, 276-281(2010).

## Authors

**Hyun-Tae Jang:** Professor, Department of Chemical Engineering, Hanseo University, Chungcheongnam-do, 3196, Korea; htjang@hanseo.ac.kr