

2종 아민 상분리 흡수제에 의한 이산화탄소 포집에서의 상분리 특성 및 포집 성능

홍정현* · 왕슈아이** · 이원배*** · 최휘문*** · 홍연기****†

*한국교통대학교 화공생물공학과
27469 충북 충주시 대학로 50

**한국교통대학교 교통·에너지융합학과
27469 충북 충주시 대학로 50

***현대자동차그룹 그린에너지소재연구팀
16082 경기도 의왕시 철도박물관로 37

(2024년 9월 9일 접수, 2024년 9월 24일 수정본 접수, 2024년 10월 11일 채택)

Phase Separation Characteristics and Capture Performance in Carbon Dioxide Capture by Blended Amine Absorbents

Jeong Hyeon Hong*, Shuai Wang**, Won Bae Lee***, Whee Moon Choi*** and Yeon Ki Hong****†

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea

**Department of IT-Energy Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea

***Green Energy Materials Research Team, Hyundai Motor Group, 37 Cheoldobangmulgwan-ro, Uiwang, Gyeonggi-do, 16082, Korea
(Received 9 September 2024; Received in revised from 24 September 2024; Accepted 11 October 2024)

요 약

CO₂ 포집을 위한 흡수 공정에서의 흡수제 재생에너지를 줄이기 위해 본 연구에서는 CO₂와 반응하여 주 흡수제 역할을 하는 1차 및 2차 아민과 상분리를 유도하는 부 흡수제 역할인 3차 아민을 도입한 2종 아민 상분리 흡수제를 제안하였다. CO₂ 흡수 전과 후 흡수제의 혼화도에 따라 흡수제를 3가지 유형으로 분류하고 이를 옥탄올-물 분배계수 ($\log P$)를 이용하여 해석하였다. 3차 아민의 $\log P$ 값이 0보다 작은 경우 단일 상으로 존재하고, 3차 아민의 $\log P$ 값이 0보다 큰 경우에는 CO₂ 흡수 전에는 단일 상을 형성하지만, CO₂ 흡수 후에는 흡수제와의 반응으로 생성된 카바메이트의 용해도 제한으로 인해 액-액 상분리가 발생하였다. CO₂ 농축효과와 흡수 평형에 도달하는 속도를 고려하여 CO₂ 흡수 후에 상분리가 발생하는 2종 아민 상분리 흡수제로 MAPA(3-(methylamino)propylamine)/TMPDA(N,N,N,N'-tetramethyl-1,3-propanediamine)와 AEEA(2-(2-aminoethylamino)ethanol)/TMPDA (N,N,N,N'-tetramethyl-1,3-propanediamine) 흡수제를 선정하였고 이들 흡수제의 하부상의 로딩값은 각각 220 gCO₂/Lsolvent, 274 gCO₂/Lsolvent로 30 wt% MEA 흡수제의 로딩값의 약 2배 이상을 보였다.

Abstract – In this study, to reduce the regeneration energy of absorbents in the CO₂ capture process, a two-component amine phase-separation absorbent was proposed, incorporating primary and secondary amines, which serve as the main absorbents reacting with CO₂, and tertiary amines, which function as auxiliary absorbents inducing phase separation. The absorbents were classified into three types based on their miscibility before and after CO₂ absorption, and this was analyzed using the octanol-water partition coefficient ($\log P$). When the $\log P$ value of the tertiary amine is less than 0, it exists as a single phase. When the $\log P$ value is greater than 0, it forms a single phase before CO₂ absorption, but after CO₂ absorption, liquid-liquid phase separation occurs due to the limited solubility of the carbamate, a reaction product formed with the absorbent. Considering the CO₂ concentration effect and the rate of reaching absorption equilibrium, two types of two-component amine phase-separation absorbents, MAPA(3-(methylamino)propylamine)/TMPDA (N,N,N,N'-tetramethyl-1,3-propanediamine) and AEEA(2-(2-aminoethylamino)ethanol)/TMPDA(N,N,N,N'-tetramethyl-1,3-propanediamine) were selected. The loading values of the lower phase in these absorbents were 220 gCO₂/Lsolvent and 274 gCO₂/Lsolvent, respectively, which were more than twice the loading value of the 30 wt% MEA absorbent.

Key words: CO₂ capture, Regeneration energy, Biphasic solvent, MAPA, AEEA, TMPDA

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hongyk@ut.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.

1. 서 론

탄소 포집 및 저장(Carbon Capture and Storage, CCS)은 전 세계적으로 인위적 CO₂ 배출에 따른 기후 변화의 영향을 완화하기 위한 필수적인 수단이다[1]. CO₂를 포집하기 위한 공정으로는 흡수, 흡착, 막분리 등이 있으며 수계 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)을 이용한 흡수 공정은 배가스에서 CO₂를 포집하기 위한 표준 공정이 되었다. 그러나 이 공정에서는 흡수제 재생을 위해 대량의 에너지가 필요하다. 가장 대표적인 수계 아민 흡수제인 30 wt.% MEA 흡수제의 재생에너지는 약 3.6~4.2 GJ/tCO₂라고 알려져 있다 [2,3]. CO₂ 포집의 대규모 적용을 위해서는 재생에너지를 더욱 줄여야 한다. 이를 위해 상분리 흡수제, 비수계 아민 용매, 이온성 액체 및 CO₂ 결합 유기 액체(CO₂ Binding Organic Liquids, CO₂BOLs) 등을 포함한 차세대 흡수제가 실험실에서 개발되고 있으며 이 중 상분리 흡수제는 재생에너지 저감을 위한 유망한 흡수제 중 하나로서 많은 관심을 끌고 있다[4-6].

상분리 흡수제는 CO₂ 흡수 전에는 단일상으로 존재하지만, CO₂ 흡수 후에 액체와 액체 또는 액체와 고체의 두 가지 상으로 분리되는 2상 거동을 갖는 흡수제이다. 이때 흡수된 CO₂는 특정상에 농축되고 오직 CO₂ 농축상만 탈거 장치로 이송함으로써 탈거탑으로 유입되는 흡수제의 유량을 줄일 수 있게 된다. 탈거 장치 내부의 흡수제 흐름이 줄어들어 따른 현열 감소와 함께 CO₂ 농축상의 높은 CO₂ 로딩으로 인해 수증기 분압에 대한 CO₂ 분압 비율이 높아져서 증발열도 낮아지게 된다. 상분리 흡수제를 적용한 CO₂ 포집 공정의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

수계 아민을 기반으로 한 2중 아민 상분리 흡수제는 1차 및 2차 아민과 3차 아민의 CO₂ 흡수 반응에 따른 차이를 이용함에 따라 주 흡수제 역할을 하는 활성 아민(active amine, 주 흡수제)과 상분리를 유도하는 아민(phase-separation amine, 부 흡수제)으로 구성된다. 활성 아민은 CO₂와의 빠른 반응 속도를 가진 1차 및 2차 아민이며 상분리 유도물질은 CO₂와 직접적으로 반응하지 않는 3차 아민이다. 1차 및 2차 아민과 CO₂의 반응은 양쪽성 이온 메커니즘으로 설명되며 여기에서 활성 아민은 CO₂와 반응하여 양쪽성 이온을 형성한

후 과량의 활성 아민 또는 3차 아민과 같은 염기에 의해 탈 양성화 된다. 카바메이트 형성은 용매 극성에 따라 증가하게 된다. 만일 카바메이트가 상분리 물질에 용해되지 않는다면 상분리가 발생하는데 이를 염출(salting-out) 효과라고 한다[7]. DEEA(N,N-diethylethanolamine), DMCA(N,N-dimethylcyclohexylamine) 및 PMDETA(pentamethyldiethylene -triamine)와 같은 3차 아민이 상분리 물질로 사용될 수 있는데 이는 이들의 극성이 낮아서 카바메이트의 염출을 일으켜 구별되는 수용상과 유기상 형성을 가능하게 한다. CO₂와의 반응에 따른 생성물은 물과 높은 친화도를 가지며 상분리 물질인 3차 아민과는 낮은 용해도를 가지므로 CO₂ 흡수에 따른 액-액 상분리가 발생하게 된다[8].

Zhang 등은 1M TETA(triethylenetetramine)와 3M DMCA 혼합 상분리 흡수제를 적용하여 30 wt% MEA 흡수제를 이용한 경우에 비해 재생에너지를 40% 저감했음을 보고하였다[9]. Liu 등은 25% AEEA(2-(2-aminoethyleamino)ethanol)와 50% DEEA를 혼합한 상분리 흡수제를 적용한 결과 재생에너지 감소뿐만 아니라 CO₂ 농축상에서의 물질전달계수 향상을 통해 30% 피페라진 수용액 수준의 흡수 속도를 얻을 수 있었다[10]. Ye 등은 DEEA와 PMDETA(N,N,N',N',N'-pentamethyl-diethylenetriamine) 또는 BDMAEE(bis[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]ether)로 구성된 수계 흡수제를 제안하였으며 흡수제를 구성하는 상분리 유도물질의 친수성이 높을수록 상분리 및 CO₂ 농축에 불리한 것을 발견하였다[11]. Wang 등은 TETA와 1DMA2P(1-diethylamino-2-propanol)로 구성된 수계 상분리 흡수제를 적용한 결과 30 wt% MEA 흡수제에 비해 CO₂ 농축상의 부피를 20% 줄일 수 있었는데 반해 CO₂ 흡수 로딩은 0.656 mol CO₂/mol amine으로 30 wt% MEA 흡수제에 비해 더 높은 것으로 나타났다[12]. 상분리 유도를 위해 3차 아민 대신에 유기 용매를 이용한 사례도 보고되고 있다. Liu 등은 AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol)와 MEA를 sulfolane, DEGDME(diethylene glycol dimethyl ether)와 물을 혼합한 저수계 상분리 흡수제를 사용하여 30 wt% MEA 흡수제보다 CO₂ 흡수 용량을 69% 증가시키고 용매 재생에너지를 36% 저감한 것으로 보고한 바 있다[13]. Luo 등은 DETA(diethylenetriamine)와 sulfolane으로 구성된 상분리 흡수제에서

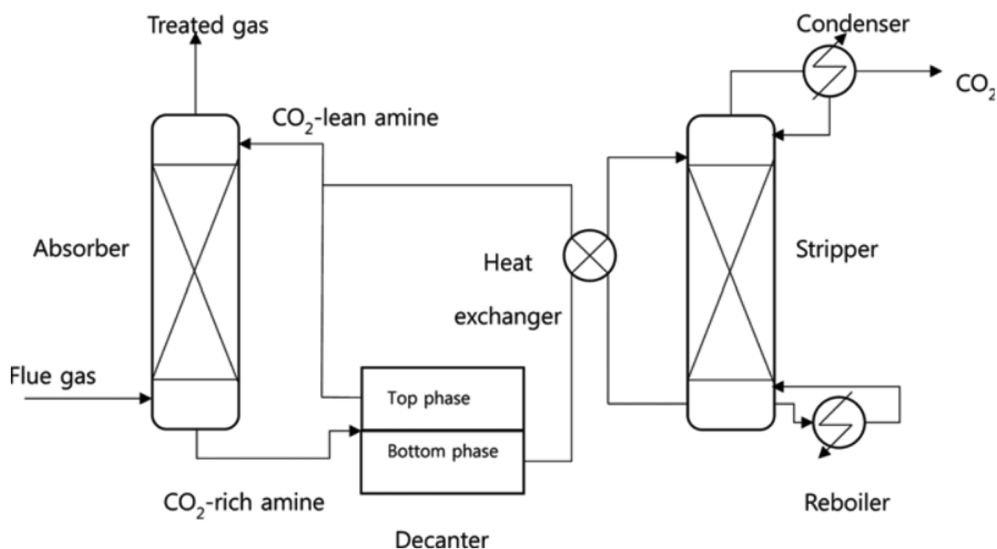
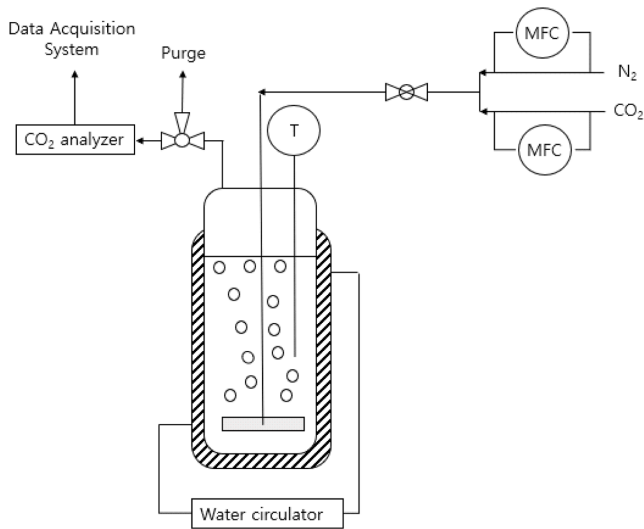


Fig. 1. Schematic diagram of CO₂ capture process by biphasic solvents.

Table 2. Solvent combination for biphasic absorbents

	Primary poly alkylamine	Secondary poly alkanolamine
Tertiary alkanolamine	DAB/DEEA, MAPA/DEEA, DETA/DEEA, TETA/DEEA, DAB/3DMA1P, MAPA/3DMA1P, DETA/3DMA1P, TETA/3DMA1P	AEEA/DEEA, AEEA/3DMA1P
Steric hindered alkanolamine	DAB/AMP, MAPA/AMP, DETA/AMP, TETA/AMP	AEEA/AMP
Tertiary poly alkylamine	DAB/TMPDA, MAPA/TMPDA, DETA/TMPDA, TETA/TMPDA, DAB/PMDETA, MAPA/PMDETA, DETA/PMDETA, TETA/PMDETA, DAB/TMEDA, MAPA/TMEDA, DETA/TMEDA, TETA/TMEDA	AEEA/TMPDA, AEEA/PMDETA, AEEA/TMEDA

**Fig. 2. Schematic diagram of glass bubble cell.**

도에 도달하게 한다. 이후 질량 흐름 제어기(mass flow controller, 5850E, Brooks, USA)를 통해 흡수 기체를 100 ml/min으로 흡수제에 공급하였다. 흡수 후 기포 셀 상단에 있는 응축기를 통과한 기체 흐름에서의 CO₂ 농도는 CO₂ 분석기(Infrared gas analyzer, ZRJ-6, Fuji Electric Co. Ltd., Japan)를 이용하여 측정하였다. 흡수제 스크리닝의 가스 유량은 100 ml/min이고 MAPA/TMPDA와 AEEA/TMPDA 흡수제 실험의 가스 유량은 1000 ml/min이다. CO₂ 흡수가 완료된 후 액-액 분리된 각 상의 부피는 매스실린더를 이용하여 측정하였고, 각 상에서의 CO₂ 농도는 적정을 통해 측정하였다. CO₂ 흡수 전과 흡수 후의 점도는 점도 측정기(DV2T, Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였다.

흡수제 스크리닝 실험에서는 빠른 스크리닝을 위해 순수한 CO₂를 사용하였으며 스크리닝 후 얻어진 상분리 흡수제에 대해서는 9 vol%로 CO₂가 혼합된 CO₂/N₂ 혼합기체를 사용하였다. CO₂ 흡수 전과 흡수 후 흡수제 내 화학종 분석을 위해 ¹³C NMR (JEOL, JNM-ECZ500R/S1, 500Hz, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상분리 흡수제 스크리닝

상분리 흡수제를 구성하는 아민과 물, 그리고 CO₂와 아민의 반응 중 사이의 혼합 정도를 해석하기 위해 각각의 아민에 대한 옥탄올-물 분배계수를 이용하였다. 옥탄올-물 분배계수(K_{ow} or P)는 옥탄올과 물에서의 용질의 분포를 나타내며 다음과 같이 상용로그를 취한 형태로 정의한다[16].

$$\log P = \log_{10} \frac{C_o}{C_w} \quad (1)$$

식 (1)에서 C_o 와 C_w 는 각각 옥탄올과 물에서의 용질의 농도를 나타낸다. 옥탄올-물 분배계수가 1보다 큰 경우 즉, $\log P$ 값이 0보다 클수록 소수성이 크며, $\log P$ 값이 0보다 작은 경우에는 친수성이 크다는 것을 의미한다.

흡수제 조합별로 CO₂ 흡수 전후의 상분리 거동을 Table 3에 나타내었다. CO₂ 흡수 전후의 상분리 거동은 CO₂ 흡수 전과 흡수 후 모두 단일상인 type I, CO₂ 흡수 전에는 단일상이지만 흡수 후에는 상분리에 의해 2개의 구분되는 상을 형성하는 type II, 그리고 CO₂ 흡수 전후에 상관없이 2개의 구분되는 액체상을 형성하는 type III로 나눌 수 있다. 2중 아민 상분리 흡수제에서 3차 아민의 $\log P$ 값이 0보다 작은 경우, 1차 또는 2차 아민 및 물과 잘 혼합되어 단일상을 형성하고 3차 아민의 $\log P$ 값이 0보다 큰 경우에는 CO₂ 흡수 전에는 단일상을 형성하지만, CO₂ 흡수 후에는 CO₂ 흡수 과정에서 형성된 카바메이트에 대한 용해도 제한으로 인해 액-액 상분리가 발생한다. 3차 아민의 $\log P$ 값이 1을 넘어서는 경우 물과의 혼화도가 제한되어 CO₂ 흡수 전에도 액-액 상분리가 발생하여 상분리 부 흡수제로 사용하기 어렵다. 이는 본 연구와는 다른 아민종을 사용했지만 낮은 $\log P$ 값을 갖는 1차 아민과 높은 $\log P$ 값을 갖는 3차 아민으로 구성된 2중 아민 조합이 상분리 흡수제로서 적합한 것으로 보고한 Shen 등의 결과와도 부합한다[17]. CO₂ 흡수 후 생성된 카바메이트는 이들의 극성으로 인해 $\log P$ 가 큰 3차 아민에 대해 용해도가 제한됨에 따라 상분리가 일어나는 것으로 알려져 있다[18].

앞서 서술한 바와 같이 CO₂ 흡수과정에서 CO₂ 농축상과 CO₂

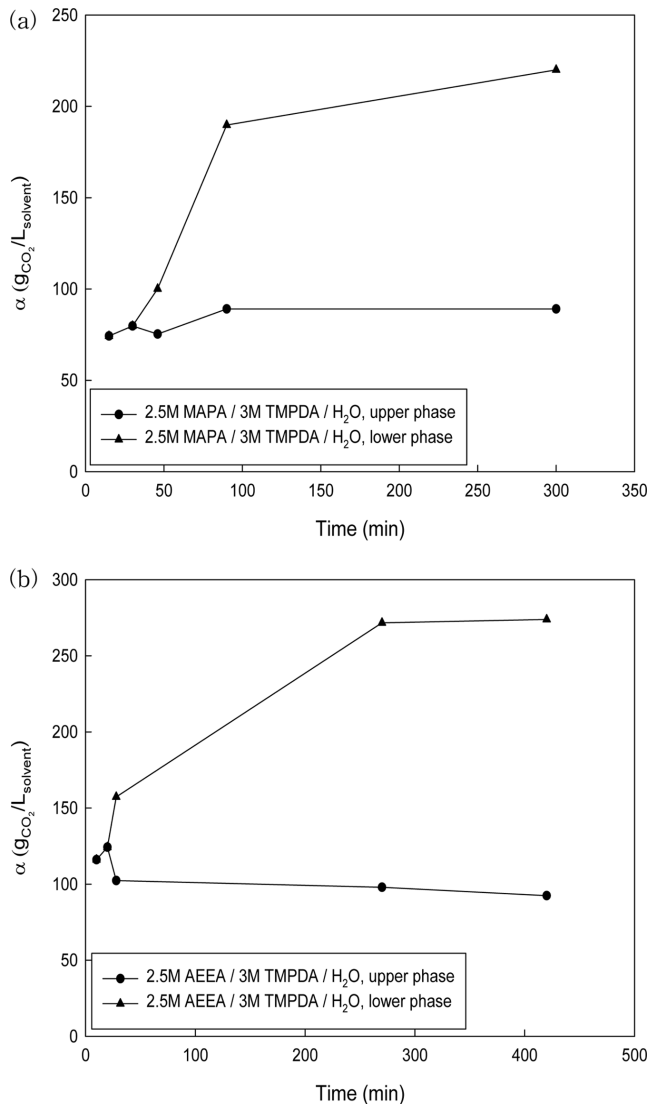
Table 3. Type of phase separation behavior in several blended amines

Type	Description	Blended amines
I	Single phase→single phase	DAB/AMP, MAPA/AMP, DETA/AMP, TETA/AMP, AEEA/AMP, DAB/3DMA1P, MAPA/3DMA1P, AEEA/3DMA1P, DETA/3DMA1P, AEEA/DEEA, DAB/DEEA
II	Single phase→2 phases (liquid-liquid phase)	TETA/3DMA1P, DETA/DEEA, TETA/DEEA, DAB/TMPDA, MAPA/TMPDA, AEEA/TMPDA, MAPA/PMDETA, DAB/TMEDA, MAPA/TMEDA, AEEA/TMEDA
III	2 phases→2 phases (liquid-liquid phase)	DETA/TMPDA, AEEA/PMDETA, DETA/TMEDA, TETA/TMEDA, TETA/TMPDA, DETA/PMDETA

Table 4. Performance of absorbents selected as absorbent candidates

	CO ₂ loading (gCO ₂ /Lsolvent)			Viscosity (cP)		Volume ratio			Time (min)
	Top	Bottom	Bot-Top	Top	Bottom	V _{top}	V _{bot}	V _{top} /V _{bot}	
AEEA/TMPDA	74	163	89	2.18	32.61	27	73	0.37	100
AEEA/TMEDA	139	202	63	2.81	25.80	27	73	0.37	300
MAPA/TMPDA	63	125	62	0.93	18.60	41	59	0.69	180
MAPA/TMEDA	143	155	12	2.67	28.47	39	61	0.64	330
DAB/TMEDA	131	174	43	3.66	28.74	52	48	1.08	260

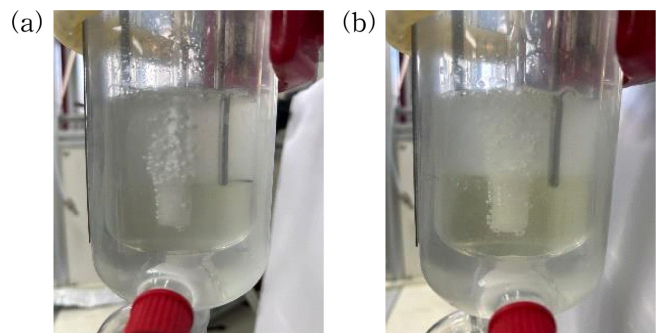
희박상으로 액-액 상분리가 발생하면 CO₂ 농축상만을 재생하면 되므로 용매 재생을 위해 탈거탑으로 유입되는 용매의 유량을 줄일 수 있다. 그러나 Type II 중에서 액-고 상분리가 발생하는 DAB/PMDETA와 TETA/PMDETA 2종 아민 상분리 흡수제의 경우 충전탑에서의 조업에는 적합하지 않으며 분무탑(spray column)등을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 흡수와 탈거에 충전탑 사용을 고려하는 본 연구에서는 CO₂ 흡수에 따라 액-고 상분리가 발생하는 흡수제는 적합하지 않다.

**Fig. 3. CO₂ loading of absorbents at 313K. (a) 2.5M MAPA/3M TMPDA/H₂O, (b) 2.5M AEEA/3M TMPDA/H₂O.**

Type II 흡수제에 속하는 주요 흡수제의 흡수 성능 및 상분리 거동을 Table 4에 나타내었다. 모든 흡수제가 흡수 후에도 흡수탑에서의 흡수 조업이 가능하다고 알려진 흡수제 점도인 약 30 cP보다 낮은 점도를 나타내었다. CO₂ 농축상과 CO₂ 희박상의 CO₂ 로딩값의 차이는 AEEA/TMPDA>AEEA/TMEDA≈MAPA/TMPDA>DAB/TMEDA>MAPA/TMEDA의 순서였으며 하부상에 대한 상부상의 부피비는 DAB/TMEDA가 가장 컸으나 각 상에서의 CO₂ 로딩 차이가 적어 CO₂ 농축효과는 크지 않은 것으로 나타났다. 또한 흡수 평형에 도달하는 속도는 AEEA/TMPDA가 가장 빨랐으며 MAPA/TMPDA가 그 다음으로 빠른 것으로 나타났다. CO₂ 농축효과와 흡수 평형에 도달하는 속도를 고려했을 때 MAPA/TMPDA 조합과 AEEA/TMPDA 조합이 2종 아민 상분리 흡수제로 적합함을 알 수 있다.

3-2. MAPA/TMPDA, AEEA/TMPDA 흡수제의 흡수 성능 및 상분리 거동

2종 아민 상분리 흡수제의 CO₂ 흡수 시간에 따른 각 상에서의 CO₂ 로딩 변화를 Fig. 3에 나타내었다. MAPA/TMPDA 상분리 흡수제의 경우, CO₂ 흡수 46 min 후 상분리가 시작되었으며 상분리가 시작되는 지점에서 CO₂ 희박상인 상부상과 CO₂ 농축상인 하부상에서의 CO₂ 로딩값은 각각 75 gCO₂/Lsolvent, 100 gCO₂/Lsolvent였다. 이후 CO₂ 흡수가 계속됨에 따라 상부상에서의 CO₂ 로딩값에는 변화가 거의 없지만 하부상에서의 CO₂ 로딩값은 시간에 따라 증가하였다. CO₂ 흡수 평형에 도달한 후 상부상과 하부상의 CO₂ 로딩값은 80 gCO₂/Lsolvent와 220 gCO₂/Lsolvent였다. AEEA/TMPDA 상분리 흡수제는 CO₂ 흡수 시간이 28 min을 넘어서면서 상분리가 시작되었으며 MAPA/TMPDA와 마찬가지로 CO₂ 흡수가 계속됨에 따라 상부상에서의 CO₂ 로딩값에는 큰 변화가 없는 상태로 유지되지만 하부상에서의 CO₂ 로딩값은 크게 증가하였다. CO₂ 흡수 평형에

**Fig. 4. Phase separation after absorption of biphasic solvents. (a) MAPA/TMPDA, (b) AEEA/TMPDA.**

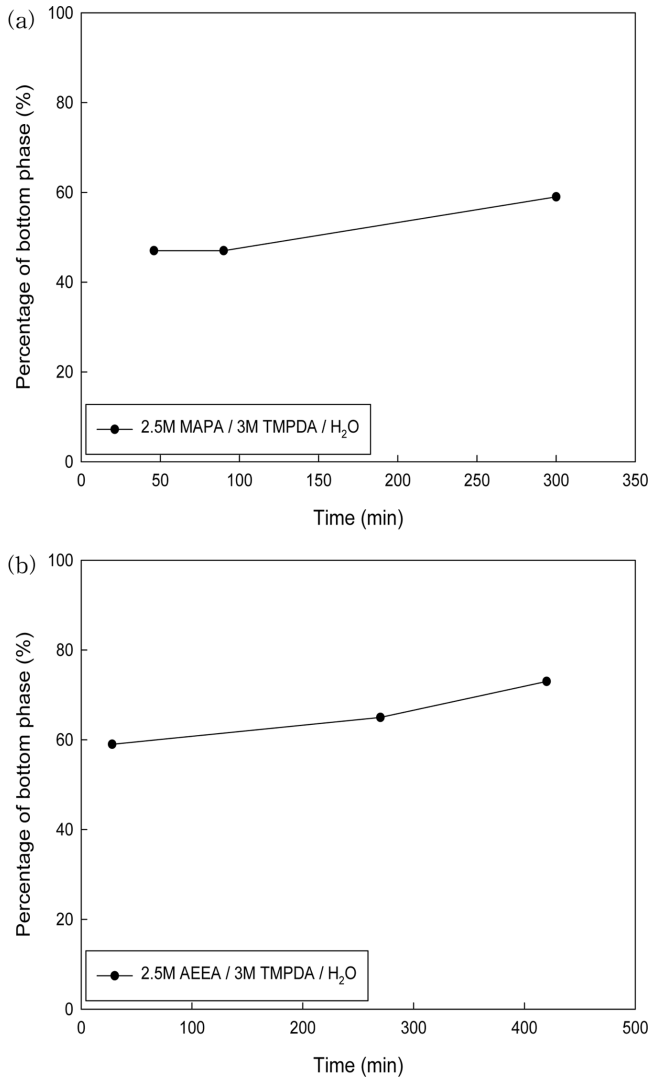
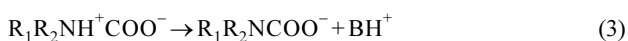


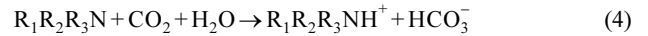
Fig. 5. Volume distribution of absorbents during CO₂ absorption at 313K; (a) 2.5M MAPA/3M TMPDA/H₂O, (b) 2.5M AEEA/3M TMPDA/H₂O.

도달한 후 각 상에서의 CO₂ 로딩값은 상부상에서 92 gCO₂/Lsolvent, 하부상에서 274 gCO₂/Lsolvent였다. 이들 흡수제의 CO₂ 농축상에서의 CO₂ 로딩값은 30 wt% MEA 흡수제의 CO₂ 로딩값인 100 gCO₂/Lsolvent보다 약 2배 이상 높아 상분리에 따른 흡수된 CO₂의 농축효과가 컸음을 알 수 있다. Fig. 4에 MAPA/TMPDA와 AEEA/TMPDA에 대해서 CO₂흡수 후 CO₂ 농축상과 CO₂ 희박상으로 상분리된 흡수제를 보여주고 있다.

CO₂ 흡수가 진행됨에 따른 전체 흡수제 부피에 대한 CO₂ 농축상 즉, 하부상의 부피 비율을 Fig. 5에 나타내었다. MAPA/TMPDA, AEEA/TMPDA 흡수제 모두 시간에 따라 상부상의 부피는 감소하고 하부상의 부피는 증가하였다. 본 연구에서 주 흡수제로 사용한 1차 및 2차 아민은 CO₂와 다음과 같이 반응한다.



1차 또는 2차 아민과 CO₂ 흡수 반응은 양쪽성이온 형성반응과 양쪽성이온과 염기(B)가 반응하여 카바메이트를 생성하는 반응으로 이루어진다. 이때 B는 대부분 CO₂와 반응하지 않은 활성 아민이 되는데 그 결과 아민에 대한 CO₂의 이론적 반응비는 0.5 mol CO₂/mol amine이 된다. 반면 3차 아민의 경우 CO₂와 카바메이트를 형성하는 1, 2차 아민과 달리 다음 반응을 통해 CO₂와 반응하여 바이카보네이트를 형성한다.



MAPA/TMPDA와 AEEA/TMPDA 흡수제에서 주 흡수제인 MAPA와 AEEA는 CO₂와 반응하여 카바메이트와 양성자화된 아민을 형성하며 부 흡수제인 TMPDA는 CO₂와 반응하여 양성자화된 TMPDA와 바이카보네이트를 형성하게 된다. 바이카보네이트에 비해 카바메이트 형성 반응이 빠르므로 흡수 초기에는 대부분 카바메이트가 형성되는데 이들은 부 흡수제와의 용해도가 제한적이므로 하부상으로 이동하게 되고 부 흡수제는 상부상으로 이동하게 된다. 이와 같은 현상은 본 연구와 같은 2종 아민 수계 상분리 흡수제 뿐 아니라 1차 및 2차 아민을 주 흡수제로 하여 유기 용매가 혼합된 저수계 상분리 흡수제에서도 카바메이트의 유기 용매에 대한 제한적인 용해도로 인해 상분리가 일어나는 원인이 되기도 한다[19].

2종 아민 상분리 흡수제의 CO₂ 흡수 후 상부상과 하부상에서의 흡수제 성분 및 CO₂와의 반응에 따른 이온종을 확인하기 위해 CO₂ 흡수 후 각각의 상을 ¹³C NMR로 분석하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. MAPA/TMPDA 흡수제의 경우, MAPA peak는 26.6, 33.0, 37.2, 46.6 ppm에서 검출되었고, TMPDA peak는 24.0, 43.7, 56.4 ppm에서 검출되었다. ¹³C NMR 분석결과 상부상에는 주로 CO₂와 반응이 느린 TMPDA가 존재하고, 하부상에는 CO₂와 반응이 빠른 MAPA 카바메이트와 양성자화된 MAPA, 바이카보네이트가 존재함을 알 수 있었다. 따라서 CO₂와 반응하여 생성된 MAPA 카바메이트와 양성자화된 MAPA의 극성으로 인해 TMPDA에 용해되지 않아 CO₂ 농축상과 CO₂ 희박상으로 상분리가 발생한 것으로 해석할 수 있다. AEEA/TMPDA의 흡수제의 AEEA peak는 39.3, 48.3, 49.5, 60.5 ppm에서 검출되었고, TMPDA peak는 24.0, 43.7, 56.4 ppm에서 검출되었다. AEEA/TMPDA 흡수제에서도 MAPA/TMPDA 흡수제와 동일한 상분리 원리가 적용됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO₂와 반응하여 주 흡수제 역할을 하는 1차 및 2차 아민과 상분리 유도제 역할인 3차 아민을 부 흡수제로 사용하여 2종 아민 상분리 흡수제의 상분리 거동을 조사하였다. CO₂ 흡수 전에는 단일상으로 존재하였지만 CO₂ 흡수 후 두 개의 상을 형성하는 Type II 유형에서 2종 아민 상분리 흡수제에 적합한 조합으로 MAPA/TMPDA와 AEEA/TMPDA를 선정하였다. MAPA/TMPDA의 CO₂ 흡수 평형 도달 후 흡수제의 상부상과 하부상의 CO₂ 로딩값은 각각 80 gCO₂/Lsolvent, 220 gCO₂/Lsolvent이고, AEEA/TMPDA의 CO₂ 흡수 평형에서 흡수제의 상부상과 하부상의 CO₂ 로딩값은 92 gCO₂/Lsolvent, 274 gCO₂/Lsolvent였다. 선정된 흡수제의 CO₂ 농축상인 하부상의 CO₂ 로딩값은 30 wt% MEA 흡수제의 로딩값의 약 2배보다 높았다. CO₂ 흡수 후 시간이 지남에 따라 3차 아민인 TMPDA와 CO₂가 반응하여 생성된 바이카보네이트는 CO₂ 하부상

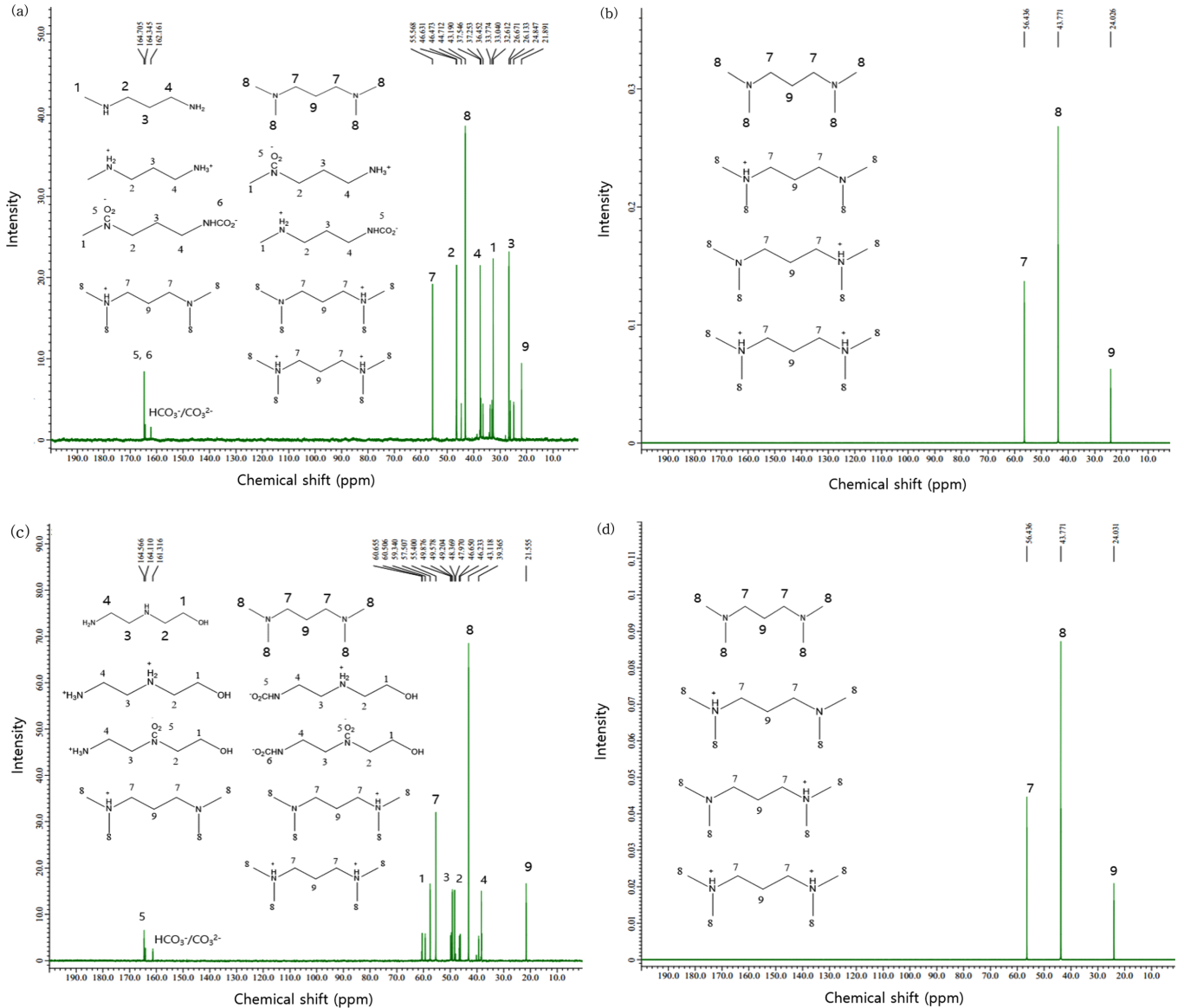


Fig. 6. ^{13}C NMR spectrum of absorbents. (a) Lower phase of MAPA/TMPDA, (b) Upper phase of MAPA/TMPDA, (c) Lower phase of AEEA/TMPDA, (d) Upper phase of AEEA/TMPDA.

으로 농축되므로 CO_2 흡수 후 흡수제 하부상의 부피는 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 본 연구에서 도출된 2종 아민 상분리 흡수제는 상분리에 따른 CO_2 농축과 함께 탈거탑으로 유입되는 흡수제의 유량을 줄일 수 있으므로 CO_2 포집을 위한 아민계 흡수제의 재생에너지 저감에 기여할 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 현대차 그룹의 지원을 받아 수행된 연구임(20212010-200090).

References

- Gautam, A. and Mondal, M. K.. "Review of Recent Trends and Various Techniques for CO_2 Capture: Special Emphasis on

Biphasic Amine Solvents," *Fuel*, **334**, 126616(2023).

- Li, X., Wang, S. and Chen, C. "Experimental and Rate-based Modeling Study of CO_2 Capture by Aqueous Monoethanol Amine," *Greenhouse Gases Sci. Technol.*, **4**, 495-508(2014).
- Lee, J., Hong, Y. K., and You, J. K., "Phase Separation Characteristics in Biphasic Solvents Based on Mutually Miscible Amines for Energy Efficient CO_2 Capture," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1840-1845(2017).
- You, J. K., Lee, H. Y. and Hong, Y. K., "Effect of 1-Methylimidazole on CO_2 Absorption by Diethylenetriamine Aqueous Solutions," *Chem. Eng. Technol.*, **40**, 2238-2242(2017).
- Mathias, P. M., Zheng, F., Heldebrant, D. J., Zwoster, A., Whyatt, G., Freeman, C. J., Bearden, M. D. and Koech, P., "Measuring the Absorption Rate of CO_2 in Nonaqueous CO_2 -Binding Organic Liquid Solvents with a Wetted-Wall Apparatus," *ChemSusChem*, **8**, 3617-3625(2015).

6. Heldebrant, D. J., Yonker, C. R., Jessop, P. G and Phan, L., "Organic Liquid CO₂ Capture Agents with High Gravimetric CO₂ Capacity," *Energy Environ. Sci.*, **1**, 487-493(2008).
7. Li, X., Wang, Y., Lu, H., Zhong, S., Liu, C., Song, L., Tang, S. and Liang, B., "Phase Splitting Rules of the Primary/Secondary Amine-Tertiary Amine Systems: Experimental Rapid Screening and Corrected Quasi-Activity Coefficient Model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 7709-7717(2022).
8. Zhang, J., Qiao, Y. and Agar, D. W., "Intensification of Low Temperature Thermomorphic Bphasic Amine Solvent Regeneration for CO₂ Capture," *Chem. Eng. Res. Des.*, **90**, 743-749(2012).
9. Zhang, S., Shen, Y., Shao, P., Chen, J. and Wang, L., "Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism of a Novel Biphasic Solvent for CO₂ Capture from Flue Gas," *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 3660-3668(2018).
10. Liu, F., Rochelle, G. T., Wang, T., Chen, E. and Fang, M., "CO₂ Absorption Rate in Biphasic Solvent of Aminoethylethanol Amine and diethylethanolamine," *Chem. Eng. J.*, **404**, 126503(2021).
11. Ye, Q., Lu, H., Zhang, S., Wang, X. and Lu, Y., "Experimental Investigation of the Absorption, Phase Transition, and Desorption Behavior of Biphasic Solvent Blends for Postcombustion CO₂ Capture," *Energy Procedia*, **114**, 813-822(2017).
12. Wang, Y., Zhu, K., Zhao, S., Cao, J., Li, W. and Gu, Y., "Research on CO₂ Capture Performance and Absorption Mechanism of High-Load Biphasic Solvent TETA/1DMA2P," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 9813-9820(2022).
13. Liu, F., Fang, M., Yi, N. and Wang, T., "Research on Alkanol amine-Based Physical-Chemical Solutions as Biphasic Solvents for CO₂ Capture," *Energy Fuels*, **33**, 11389-11398(2019).
14. Luo, W., Guo, D., Zheng, J., Gao, S. and Chen, J., "CO₂ absorption Using Biphasic Solvent: Blends of Diethylenetriamine, Sulfolane, and Water," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **53**, 141-148(2016).
15. Lv, B., Zhou, X., Zhou, Z. and Jing, G., "Kinetics and Thermodynamics of CO₂ Absorption into a Novel DETA-AMP-PMDETA Biphasic Solvent," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 13400-13410 (2019).
16. Zhao, X., Li, X., Lu, H., Yue, H., Liu, C., Zhong, S., Tang, S. and Liang, B., "Predicting Phase-Splitting Behaviors of an Amine-Organic Solvent-Water System for CO₂ Absorption: A New Model Developed by Density Functional Theory and Statistical and Experimental Methods," *Chem. Eng. J.*, **422**, 130389 (2021).
17. Shen, Y., Jiang, C., Zhang, S., Chen, J., Wang, L. and Chen, J., "Biphasic solvent for CO₂ capture: Amine Property-Performance and Heat Duty Relationship," *Appl. Energy*, **230**, 726-733(2018).
18. Machida, H., Ando, R., Esaki, T., Yamaguchi, T., Horizoe, H., Kishimoto, A., Akiyama, K. and Nishimura, M., "Low Temperature Swing Process for CO₂ Absorption-Desorption Using Phase Separation CO₂ Capture Solvent," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **75**, 1-7(2018).
19. Lee, H. Y., Seok, C. H. and Hong, Y. K., "Effect of Isopropanol on CO₂ Absorption by Diethylenetriamine Aqueous Solution," *Clean Technol.*, **27**, 255-260(2021).

Authors

Jeong Hyeon Hong: Master course, Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, 27469; hjeonghyeon59@gmail.com

Shuai Wang: Ph.D. course, Department of IT-Energy Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju, 27469; wshuai1225@gmail.com

Whee Moon Choi: Senior Research Engineer, Green Energy Materials Research Team, Hyundai Motor Group, Uiwang, 16082; wmchoi@hyundai.com

Won Bae Lee: Senior Research Engineer, Green Energy Materials Research Team, Hyundai Motor Group, Uiwang, 16082; oneship@hyundai.com

Yeon Ki Hong: Professor, Department of Chemical and Biological Engineering/Department of IT-Energy Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju, 27469; hongyk@ut.ac.kr