

디에틸렌트리아민과 2-에톡시에탄올을 포함한 저수계 상분리 흡수제의 CO₂ 포집 특성

홍정현* · 이원배** · 최휘문** · 홍연기*[†]

*한국교통대학교 화공생물공학과

27469 충북 충주시 대학로 50

**현대자동차그룹 그린에너지소재연구팀

16082 경기도 의왕시 철도박물관로 37

(2025년 7월 9일 접수, 2025년 7월 31일 수정본 접수, 2025년 8월 11일 채택)

Phase Separation and CO₂ Capture Performance of Water-lean Diethylenetriamine/2-ethoxyethanol Biphasic Solvents

Jeong Hyeon Hong*, 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

**Green Energy Materials Research Team, Hyundai Motor Group,

37 Cheoldobangmulgwan-ro, Uiwang, Gyeonggi-do, 16082, Korea

(Received 9 July 2025; Received in revised from 31 July 2025; Accepted 11 August 2025)

요 약

본 연구에서는 이산화탄소(CO₂)의 습식 포집 공정에서 흡수제 재생에 필요한 에너지 저감을 목표로 물 함량을 줄인 저수계 상분리 흡수제를 개발하였다. 흡수제를 구성하는 주 흡수제로는 1차 및 2차 아민기를 모두 포함한 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine, DETA)을 사용했으며 물을 대체하고 상분리를 유도하는 유기용매로는 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol, 2-EE)을 도입하였다. 다양한 DETA 농도(1.5-2.5M)와 2-EE 함량(30-60 wt%)에 대해 CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 상분리 특성, CO₂ 흡수 용량 및 순환 용량을 평가하였다. CO₂와 DETA와의 반응을 통해 형성된 탄산염은 물에 대한 용해도가 높지만 2-EE에 대해서는 용해도가 낮아, 결과적으로 CO₂ 농축상과 희박상으로 상분리가 유도된다. 상분리에 따른 CO₂ 농축율과 흡수제의 점도를 고려했을 때 최적의 흡수제 조성은 1.5M DETA와 50 wt% 2-EE로 확인되었으며 이때 CO₂ 농축상에서의 CO₂ 흡수 용량은 321 gCO₂/Lsolvent, 순환 흡수 용량은 142 gCO₂/Lsolvent였다. 이는 기존의 30 wt% 모노에탄올아민 수용액 대비 각각 약 3배, 2배 이상 우수한 성능을 나타낸다. ¹³C NMR 분석을 통해 CO₂ 흡수 생성물로 카바메이트, 바이카보네이트 및 양성자화 아민이 형성됨을 확인하였으며 이들 종의 물과 2-EE 간 용해도 차이가 상분리의 주요 요인인 것으로 나타났다. 본 연구에서 개발한 흡수제는 상분리 기반의 높은 CO₂ 농축 및 재생 효율을 통해 저에너지 CO₂ 포집 공정에 효과적으로 적용할 수 있는 가능성을 제시한다.

Abstract – In this study, a water-lean biphasic solvent system was developed to reduce the energy demand for solvent regeneration in post-combustion CO₂ capture processes. Diethylenetriamine (DETA), a polyamine containing both primary and secondary amine groups, was used as the primary absorbent, while 2-ethoxyethanol (2-EE), and ether-based alcohol, was introduced as an organic solvent to replace water and induce phase splitting. The effect of varying DETA concentrations (1.5~2.5 M) and 2-EE contents (30~60 wt%) on the phase separation behavior, CO₂ loading, and cyclic capacity were systematically evaluated. The carbamate species generated from CO₂-DETA reaction showed high solubility in water but poor solubility in 2-EE, thereby inducing phase splitting into a CO₂-rich lower phase and a CO₂-lean upper phase. Considering both CO₂ enrichment and manageable viscosity, the optimal solvent composition was identified as 1.5M DETA with 50 wt% 2-EE. Under this condition, the CO₂ loading in the rich phase reached 321 gCO₂/

[†]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.

Lsolvent and the cyclic loading was 142 gCO₂/Lsolvent, which are approximately three and two times higher, respectively, than those of conventional 30 wt% monoethanolamine (MEA) aqueous solutions. ¹³C NMR analysis confirmed the formation of carbamate, bicarbonate, and protonated amine species and their differential solubility in water and 2-EE was found to be the primary cause of phase separation. The developed biphasic solvent demonstrates potential for application in energy-efficient CO₂ capture, offering both enhanced CO₂ enrichment and improved regeneration performance via liquid-liquid phase separation.

Key words: CO₂ capture, Regeneration energy, Biphasic solvent, Diethylenetriamine, 2-Ethoxyethanol

1. 서 론

기후 변화의 주된 원인 중 하나인 이산화탄소(CO₂)를 비롯한 온실가스 배출이 전 세계적으로 급증하면서 이에 대한 감축 필요성이 더욱 높아지고 있다. 이러한 기후 위기에 대응하기 위해 2015년 파리 협정이 채택되었으며 이는 산업화 이전 대비 지구 평균 온도 상승 폭을 2°C 이하로 제한하고, 장기적으로는 탄소 중립(Net-zero)을 실현하는 것을 목표로 한다[1].

온실가스 저감을 위한 다양한 포집 기술이 제안되어 왔으며, 이 중에서도 화학 반응을 기반으로 CO₂를 선택적으로 포집하는 화학 흡수법이 가장 널리 사용되고 있다. 특히 저수계 아민 기반 흡수제는 높은 CO₂ 포집 효율을 보이고 있으나, 흡수제 내의 높은 물 함량으로 인해 흡수제 재생 단계에서 상당한 에너지가 소요된다는 단점이 있다[2]. 예를 들어, 대표적인 흡수제인 30 wt% 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 수용액의 경우 재생 에너지가 약 3.6~4.0 GJ/tCO₂로 보고된 바 있다[3,4].

이러한 문제를 극복하기 위해 최근에는 흡수제의 재생 에너지를 줄이기 위한 다양한 신규 흡수제가 개발되고 있으며 대표적으로 상분리 흡수제(biphasic solvents), 이온성 액체, 비수계 흡수제 등이 연구되고 있다[5-7].

상분리 흡수제는 아민 수용액 흡수제의 높은 재생 에너지 문제를 해결하기 위한 대안 중 하나로서 CO₂ 흡수 전에는 단일 액체상이지만 CO₂ 흡수 과정에서 서로 섞이지 않는 두 개의 상으로 분리되는 거동을 보이는 흡수제이다. 흡수제의 상분리 결과 CO₂가 농축된 CO₂ 농축상과 CO₂가 거의 용해되지 않은 CO₂ 희박상을 얻을 수 있는데 상분리 흡수제를 적용한 CO₂ 포집 공정에서는 CO₂ 농축상만을 탈거함으로써 이송하여 탈거함으로써 유입되는 흡수제의 유량이 줄어들게 되어 흡수제의 재생 에너지를 저감할 수 있게 된다. 또한 흡수제의 상분리에 의해 형성된 CO₂ 농축상 내 물 함량이 상대적으로 낮아 흡수제의 잠열로 인한 재생 에너지를 추가로 줄일 수 있다는 장점도 있다[8].

상분리 흡수제는 상분리 발생 메커니즘에 따라 아민-CO₂ 반응 생성물에 대한 용해도 차이가 온도에 의해 조절되는 온도 기반 상분리 흡수제와 상분리를 위해 추가되는 상분리 유도제에 의한 상분리 흡수제로 나눌 수 있다. 온도 기반 상분리 흡수제는 TBS (Thermomorphic Biphasic Solvent)라고도 불리며 흡수제의 온도에 따른 CO₂ 흡수 생성물의 용해도 차이로 인해 상분리가 발생하는 흡수제이다[9]. 흡수탑을 통과한 후의 흡수제는 단일상이지만 재생탑으로 유입되기 전 열교환기를 통해 온도가 상승한 후에는 CO₂ 농축상과 CO₂ 희박상으로 상분리되며 이때 CO₂ 농축상만을 탈거함으로써 이송하고 CO₂ 희박상은 흡수탑 상단으로 재순환된다. TBS 흡수제의 대표적인 예는 프랑스 IFPEN에서 개발한 DMXTM 흡수제로, 흡수제에 대한 상세한 조성이 알려지지 않았으나 이 흡수제의 재생 에너지는 2.1 GJ/tCO₂

로 보고된 바 있다[10]. 상분리 유도제에 의한 상분리 흡수제는 아민과 CO₂와의 반응 생성물이 흡수제를 구성하는 상분리 유도제와의 용해도 차이에 의해 상분리가 발생하는 흡수제이다. 흡수 생성물은 극성이 높고 물과 잘 혼합되지만 상대적으로 극성이 낮은 상분리 유도제에 대한 용해도가 낮아 상분리 유도제가 CO₂ 농축상으로부터 배제되면서 상분리가 이루어진다[11]. 상분리 유도제로 주 흡수제와는 다른 특성을 갖는 아민을 사용한 것을 혼합 아민 상분리 흡수제라고 하며 상분리 유도제로 유기용매를 사용한 것을 저수계 상분리 흡수제라고 한다. 혼합 아민 상분리 흡수제는 주로 1차 및 2차 아민을 CO₂ 반응 촉진을 위한 주 흡수제로 사용하며 여기에 3차 아민을 첨가하여 상분리 유도와 함께 CO₂ 흡수 용량을 증가시키게 된다. Zhou 등은 1M DETA(diethylenetriamine)와 4M PMDETA(N,N,N',N"-pentamethyldiethylenetriamine)를 혼합하여 CO₂ 흡수 로딩이 0.613 mol CO₂/mol amine인 상분리 흡수제를 개발하였는데, 이는 30 wt% MEA의 CO₂ 흡수 로딩 값 0.5 mol CO₂/mol amine보다 높은 값이다[12]. An 등은 2M DETA와 3M DEEA(2-diethylaminoethanol)가 혼합된 이중 아민 흡수제를 사용하여 2.14 GJ/tCO₂의 재생 에너지를 달성한 바 있다. 이는 30 wt% MEA 흡수제에 비해 약 40% 재생 에너지를 절감한 것으로 보고되었다[13]. 유기용매를 상분리 유도제로 사용한 경우에 대해 Wang 등은 4M DEEA/1M TETA(triethylenetetramine) 흡수제에 설펴레인(sulfolane)을 도입하여 CO₂ 농축상의 부피를 전체 흡수제 부피의 83%에서 39%로 감소시켰고 이때 CO₂ 농축상의 CO₂ 흡수 용량은 4.92 mol/L, 재생 에너지는 1.81 GJ/tCO₂까지 감소시켰다고 보고하였다[14]. 30 wt% TETA와 50 wt% 1-프로판올을 혼합한 저수계 상분리 흡수제에서 CO₂ 농축상의 CO₂ 흡수 용량은 6.06 mol/L, 재생 에너지는 2.06 GJ/tCO₂였다[15]. Shen 등은 비수계 MAE(2-(methylamino)ethanol) / DEGDME(diethylene glycol dimethyl ether) 상분리 흡수제를 제안하여 30 wt% MEA에 비해 재생 에너지를 50~59%까지 저감할 수 있었고 흡수제 상분리의 원인이 CO₂ 흡수 생성물에 대한 DEGDME의 용해도 한계라고 보고하였다[16].

본 연구에서는 물보다 비열과 휘발도가 낮고 상분리 유도 능력을 갖춘 에터(ether)기를 포함한 알코올 용매인 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol, 2-EE)을 도입한 저수계 상분리 흡수제를 제안하였다. 2-EE는 친수성과 소수성을 동시에 갖는 양친성 구조를 가지므로 특정 아민과 혼합시 CO₂ 흡수에 따른 상분리를 유도할 수 있다. 또한 2-EE 혼합에 따른 흡수제 전체의 물 함량을 줄이면서 CO₂에 대한 용해도 향상과 CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 급격한 점도 향상을 줄일 수 있다. CO₂와의 반응을 위한 주 흡수제로는 1차 및 2차 아민기를 모두 가진 폴리아민인 DETA를 사용하였다. 흡수제 조성 변화에 따른 상분리 거동 및 흡수 성능 측정을 통해 최적 흡수제 조성을 도출하였다. 또한 핵자기 공명 분광법(¹³C NMR)을 이용하여 흡수제 내 이온 종을 분석하여 상분리 메커니즘을 확인하였다.

Table 1. Structure and properties of materials used for solvent preparation

Compound	Structure	Viscosity[cP]	Boiling point (°C)
DETA	<chem>NCCNCCN</chem>	7.16 (20°C)	209
2-EE	<chem>CCOCCO</chem>	1.84 (25°C)	135

2. 실험

2-1. 흡수제

본 연구에서 주 흡수제로 사용한 아민은 DETA(>99 wt%)이며 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, USA)에서 구입하였다. 상분리 유도제로 사용한 2-EE(>99%)는 대정화금에서 구입하였다. DETA와 2-EE는 추가적인 분리 정제 없이 사용하였다. 이들에 대한 화학식과 물성은 Table 1에 나타내었다. CO₂(99.99%) 및 N₂(99.999%) 가스는 가스테크코리아에서 구입하였다. 흡수제는 DETA/2-EE/물로 구성되며 이들 조성 변화에 따른 흡수제의 상분리 거동 및 CO₂ 흡수 성능을 정량적으로 평가하였다.

2-2. 실험 방법

본 연구에 사용된 저수계 상분리 흡수제에서 주 흡수제인 DETA의 농도 범위는 1.5~2.5 M이며 상분리 유도제인 2-EE의 농도 범위는 30~60 wt%이다. CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 상분리 특성과 흡수 성능은 유리로 만들어진 기포 셀(bubble cell)을 이용하여 측정하였다 [17]. 먼저 기포 셀에 흡수제 100 ml를 투입한 후 셀을 둘러싼 워터 자켓을 이용하여 흡수제가 원하는 온도에 도달하게 한다. 본 연구에서 흡수에 따른 기포 셀의 온도는 40°C였다. 이후 질량 흐름 제어기(mass flow controller, 5850E, Brooks, USA)를 통해 흡수 대상 기체를 1000 ml/min의 유량으로 기포셀에 주입하였다. 모든 흡수 실험 및 탈거 실험은 대기압 조건에서 수행되었다. 흡수 대상 기체 혼합물로는 CO₂가 9 vol% 포함된 CO₂/N₂ 혼합기체를 사용하였다. 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. 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 측정계(DV2T, Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였다. CO₂ 흡수 전과 흡수 후 흡수제 내 화학종 분석을 위해 ¹³C NMR (JEOL, JNM-ECZ500R/S1, 500Hz, Japan)를 사용하였다.

흡수가 완료된 후 얻어진 CO₂ 농축상은 단증류를 통해 재생하였다. 재생 온도는 120°C 였으며 단증류 장치에 응축기를 설치하여 흡수제 손실을 방지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상분리 유도제 조성 변화에 따른 상분리 특성 및 흡수 성능

본 연구에서는 CO₂ 포집 흡수 평가에서 기준 흡수제로 가장 널리 사용되는 30 wt% MEA 수용액과의 흡수 성능 비교를 위해 트리아민인 DETA 내 아민기 수를 고려하여 DETA의 농도를 2M로 고정한 후, 2-EE의 조성을 변화시켜 흡수제의 상분리 및 CO₂ 흡수 성능을 조사하였다. 2-EE 조성에 따른 흡수제 스크리닝 결과는 Table 2에 나타내었다.

2-EE 조성이 30 wt%보다 낮은 경우 흡수제는 CO₂ 흡수 여부와 상관없이 단일 액체상을 유지하였고 2-EE 조성이 30 wt% 이상이 되면 CO₂ 흡수 전에는 단일상이었지만 CO₂가 흡수됨에 따라 흡수제가 CO₂가 농축된 하부상과 CO₂가 희박한 상부상으로 액-액 상분리 되었다. 본 연구의 목적이 상분리 흡수제 개발에 있으므로 CO₂ 흡수 이후에도 단일상을 유지하는 흡수제 조성은 스크리닝 대상에서 제외하였다. 2-EE 조성이 30 wt%에서 50 wt%로 증가함에 따라 상부상의 점도는 2.60 cP에서 3.56 cP로 증가하였고 하부상의 점도는 14.93 cP에서 76.80 cP로 증가하였다. 2-EE 함량이 60 wt%에 도달하면 하부상이 젤 화(gelation)되어 흡수 조업이 불가능한 상태가 되었다. 충전탑에서 CO₂ 흡수 조업이 가능한 흡수제 점도의 대략적인 상한선은 약 40 cP로 알려져 있다[18]. 일반적으로 물의 함량이 상대적으로 낮은 저수계 흡수제는 낮은 물 함량과 CO₂ 흡수 생성물 간 수소 결합으로 인해 수계 흡수제에 비해 점도가 높은 것으로 보고되어 있다[19]. 또한, 2-EE 조성이 30 wt%에서 50 wt%로 증가함에



Fig. 1. Volume distribution of 2.0M DETA/2-EE/H₂O.

Table 2. CO₂ absorption results of 2.0M DETA/2-EE/H₂O

Composition of 2-EE [wt%]	Viscosity[cP]		CO ₂ loading [gCO ₂ /Lsolvent]		Volume distribution[%]	
	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper	Lower
30	2.60	14.93	25	161	33	67
40	2.00	32.23	4	288	48	52
50	3.56	76.80	38	289	62	38
60	2.33	gelation	21	386	65	35

따라 하부 상의 부피는 67%에서 38%로 감소하였으며 CO₂ 흡수 로딩은 161 gCO₂/Lsolvent에서 289 gCO₂/Lsolvent로 증가하므로 2-EE 조성이 높아질수록 CO₂ 농축 효과가 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 2M DETA/30-60 wt% 2-EE/H₂O 흡수제에서 2-EE 조성에 따른 CO₂ 농축상과 CO₂ 희박상의 부피 비율을 나타냈다. 2-EE 조성이 높아질수록 CO₂ 농축상인 하부상의 부피는 감소하였다. 이는 DETA에 의한 CO₂ 흡수 생성물이 물에 비해 상대적으로 극성이 낮은 2-EE에 대해 낮은 용해도를 가지기 때문에 물과 함께 하부상으로 이동하고 여기에서 배제된 2-EE는 상부상으로 이동하게 된다. CO₂ 흡수가 진행됨에 따라 생성되는 DETA-CO₂ 반응 생성물이 증가함에 따라 배제되는 2-EE는 더 증가하므로 하부상의 부피가 줄어들고 CO₂ 농축 효과 역시 증가하게 된다. CO₂ 흡수 조업이 가능한 점도 영역을 고려하여 본 연구에서의 저수계 상분리 흡수제 구현을 위한 2-EE의 조성은 40 wt%로 정하였다.

2M DETA/40 wt% 2-EE/H₂O 흡수제를 이용한 CO₂ 흡수 과정에서 시간에 따른 CO₂ 로딩과 흡수제의 점도 변화를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 이 흡수제의 경우 CO₂ 흡수 시간이 100분이 경과했을 때 흡수제 상이 분리되었다. 흡수제 상이 분리되기 시작할 때 상부상과 하부상의 CO₂ 로딩은 각각 69 gCO₂/Lsolvent와 188 gCO₂/Lsolvent였으며, 점도는 4.42 cP와 17.06 cP로 측정되었다. CO₂ 흡수 평형에 도달한 이후, 상부상과 하부상의 CO₂ 로딩은 각각 4 gCO₂/

Lsolvent와 288 gCO₂/Lsolvent였고 점도는 2.58 cP와 32.23 cP였다. CO₂ 흡수 평형에서 하부상의 CO₂ 로딩은 30 wt% MEA 수용액의 CO₂ 로딩(110 gCO₂/Lsolvent)에 비해 약 2.6배 높은 값을 나타냈다. Wang 등의 보고에 따르면 유전율이 낮은 유기용매는 극성이 낮고 물 및 아민-CO₂ 반응 생성물과의 혼화성이 낮다고 알려져 있다[20]. 2-EE의 유전율이 13.38인 반면 물의 유전율은 80.2로 2-EE의 유전율이 물의 유전율에 비해 훨씬 낮다[21]. CO₂와 반응하지 않은 free DETA만 존재할 때는 DETA로 인해 물과 2-EE가 혼합될 수 있지만 CO₂가 흡수되면서 일정 정도 이상 free DETA가 DETA-CO₂ 반응 생성물로 전환되면 이들이 물 또는 생성물끼리 서로 클러스터를 형성하면서 2-EE가 배제되어 액-액 상분리가 이루어지는 것으로 사료된다. CO₂ 흡수 시간이 지남에 따라 반응하지 않은 DETA가 CO₂와 지속적으로 반응함에 따라 반응 생성물은 하부상에 축적되고 상부상에는 2-EE가 주로 남게 된다. 그에 따라, 상분리 이후 시간이 지날수록 상부상의 CO₂ 로딩과 점도는 감소하고 하부상의 CO₂ 로딩과 점도는 증가하게 된다.

3-2. DETA 조성 변화에 따른 상분리 특성 및 흡수 성능

본 절에서는 2-EE 조성을 40 wt%로 고정하고 DETA 농도에 따른 흡수제의 점도 변화와 CO₂ 흡수 성능을 평가하였다. 습식 CO₂ 포집 공정에서 흡수 성능 비교의 기준이 되는 5M MEA 수용액에서의 아민기 수를 기준으로 했을 때 흡수제 내 DETA의 최소 농도는 DETA가 아민기가 3개인 트리아민(triamine)임을 고려해 1.5M로 설정하였다. DETA 조성 변화에 대해서 Fig. 4는 CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 점도 변화를, Fig. 5는 하부상 내 CO₂ 로딩과 상부상과 하부상의 부피 비율을 나타낸다.

Fig. 4에서 보듯이 CO₂ 흡수에 따른 흡수제 내 하부상의 점도는 DETA 농도가 증가함에 따라 증가하였다. DETA 농도가 1.5M일 때 하부상의 점도는 13.84 cP, 2.0M에서는 32.23 cP, 2.5M에서는 132 cP로 급증하였다. 이러한 점도 증가는 고농도 DETA 사용에 따른 CO₂ 반응 생성물의 축적과 이들 간의 수소결합 및 분자 간 상호작용 증가에 따른 것이다. 따라서 본 흡수제 시스템에서 적용 가능한 최대 DETA 농도는 2M으로 판단된다.

Fig. 5는 DETA 농도에 따른 하부상의 CO₂ 흡수 로딩 및 상부상과 하부상의 비율을 나타냈다. 하부상의 CO₂ 흡수 로딩은 DETA 1.5M

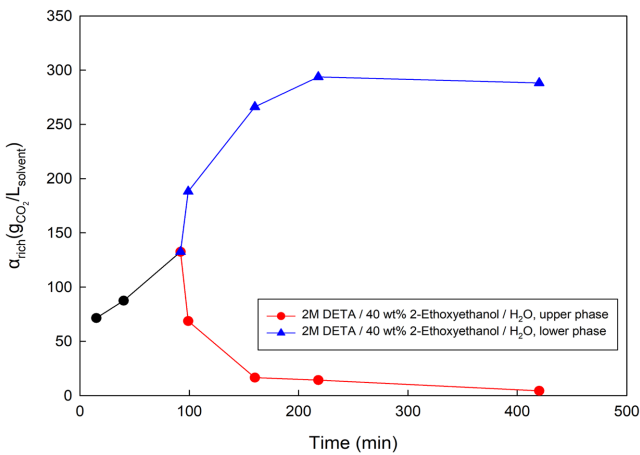


Fig. 2. CO₂ loading of 2.0M DETA/40wt% 2-EE/H₂O.

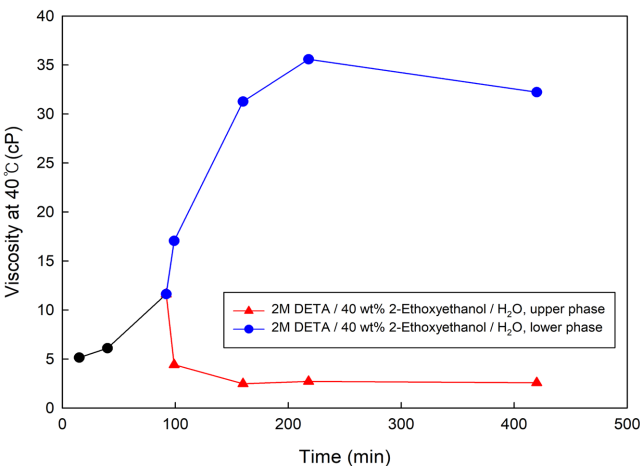


Fig. 3. Viscosity of 2.0M DETA/40 wt% 2-EE/ H₂O at 40°C.

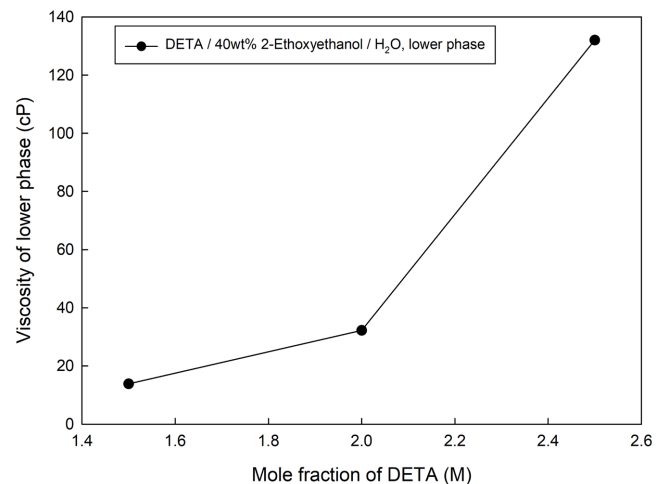


Fig. 4. Viscosity of DETA/40 wt% 2-EE/ H₂O at 40°C.

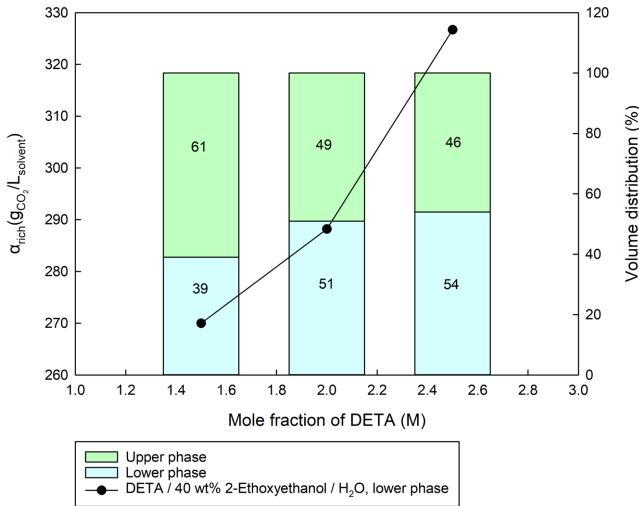


Fig. 5. CO₂ loading and volume distribution of DETA/40wt% 2-EE/H₂O.

일 때 270 gCO₂/Lsolvent, 2M에서는 288 gCO₂/Lsolvent, 2.5M에서는 327 gCO₂/Lsolvent로 증가하였다. 동시에 하부상의 부피 비율도 DETA 농도 증가에 따라 39%에서 54%로 증가하였다.

DETA 농도가 증가함에 따라 하부상의 점도, CO₂ 로딩 및 하부상의 부피 비율 모두 증가하였다. CO₂를 흡수한 아민은 극성이 높은 카바메이트(carbamate) 등의 생성물로 전환되며, 이들은 주로 하부 상에 존재한다. 높은 DETA 농도는 하부상 내 CO₂ 흡수 생성물의 농도 및 분자 간 상호작용을 증가시켜 점도와 CO₂ 로딩, 부피를 증가시키는 결과를 초래한다. DETA 농도가 1.5M일 때 하부상의 CO₂ 로딩은 2.0M DETA에 비해 다소 낮은 270 gCO₂/Lsolvent이지만, 점도 (13.84 cP)와 하부상 부피(39%)가 가장 낮았으므로 흡수 조업 측면과 흡수 성능을 고려할 때 본 연구에서는 1.5M을 최적의 DETA 농도로 정하였다.

1.5M DETA에 대해서 2-EE 조성에 따른 상분리 거동과 CO₂ 흡수 성능을 평가하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 2.0M DETA/2-EE/H₂O 흡수제와 마찬가지로 1.5M DETA/2-EE/H₂O 흡수제 역시 2-EE 조성이 40 wt% 이상일 경우 CO₂ 흡수 후 액-액 상분리가 발생하였다. 2-EE 함량이 증가함에 따라 상부 상의 점도는 2.83 cP에서 1.58 cP로 감소하였으나 하부 상의 점도는 13.84 cP에서 962 cP까지 급격히 증가하였다. 2-EE의 조성이 40 wt%에서 50 wt%로 증가하면 상부상의 CO₂ 흡수 로딩은 29 gCO₂/Lsolvent에서 6 gCO₂/Lsolvent로 감소한 반면, 하부상의 CO₂ 흡수 로딩은 270 gCO₂/Lsolvent에서 321 gCO₂/Lsolvent로 증가하였다. 흡수제의 재생 성능을 평가하기 위해 CO₂ 흡수 후 하부 상을 단증류 장치를 이용하여 120°C에서 탈거하였다. 재생에 따른 흡수제의 순환 용량은 다음과 같다.

Table 3. CO₂ absorption results of 1.5M DETA/2-EE/H₂O

Composition of 2-EE[wt%]	Viscosity[cP]		CO ₂ loading [gCO ₂ /Lsolvent]		Volume distribution [%]		Cyclic loading [gCO ₂ /Lsolvent]
	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper	Lower	
40	2.83	13.84	29	270	61	39	112
50	1.94	37.28	6	321	60	40	142
60	1.58	gelation	12	311	72	38	-

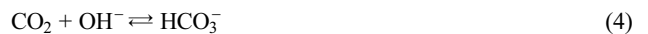
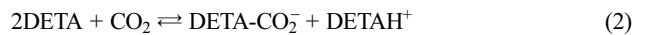
$$\Delta\alpha = \alpha_{rich} - \alpha_{lean} \tag{1}$$

여기서, α_{rich} 는 CO₂ 흡수 후 하부상의 CO₂ 로딩, α_{lean} 은 탈거 후 흡수제의 CO₂ 로딩을 나타낸다. $\Delta\alpha$ 가 높을수록 우수한 재생 성능을 의미하는데 이는 α_{rich} 를 증가시키거나 α_{lean} 을 감소시킴으로써 달성할 수 있다. 2-EE가 40 wt%가 포함된 흡수제의 경우 순환 용량이 112 gCO₂/Lsolvent였고, 50 wt%가 포함된 흡수제의 경우 순환 용량이 142 gCO₂/Lsolvent로 향상되었다. 2-EE 함량이 증가함에 따라 상분리 시 상부 상으로 배제되는 2-EE의 양이 증가하고 하부 상의 부피는 감소한다. 이에 따라 CO₂ 농축 효과가 커지고 그 결과 하부 상의 CO₂ 흡수 로딩 값이 증가하고 이에 따라 순환 용량도 증가하게 된다.

흡수 공정에서 조업 가능한 흡수제의 점도 범위, CO₂ 농축 효과 및 재생 성능을 종합적으로 고려할 때 최적 2-EE 함량은 50 wt%로 판단된다. 1.5M DETA/50 wt% 2-EE/H₂O 흡수제에서 하부상의 CO₂ 흡수 로딩은 321 gCO₂/Lsolvent였으며 이는 30 wt% MEA 수용액(110 gCO₂/Lsolvent)보다 3배 이상 높으며, 순환 용량은 142 gCO₂/Lsolvent로 이는 30 wt% MEA 수용액(60 gCO₂/Lsolvent)에 비해 약 2배가 넘는 성능을 나타낸다.

3-3. ¹³C-NMR에 의한 반응 생성물 분석 및 해석

CO₂ 흡수에 따라 상이 분리된 흡수제의 상부상과 하부상에서 이온종의 분포를 확인하기 위해 ¹³C NMR 분석을 시행하였다. Fig. 6은 흡수제의 상부 상(a)과 하부상(b)에 대한 ¹³C NMR 분석 결과를 보여준다. DETA의 피크는 38.4 ppm과 46.6 ppm에서 관측되었고, 2-EE의 피크는 14.2, 60.4, 66.5 및 71.0 ppm에서 나타났다. 1.5M DETA/50 wt% 2-EE/H₂O 흡수제의 상부 상에서는 2-EE 피크만 확인되었으며, 하부상에서는 DETA와 2-EE 피크 뿐만 아니라 160–164 ppm 범위에서 카바메이트 및 바이카보네이트/카보네이트 피크도 함께 나타났다. 이에 따른 흡수반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Ping 등의 연구에 따르면, 비수계 또는 저수계 흡수제에서는 알킬 카보네이트 피크가 약 158.9 ppm 부근에서 나타나는 것으로 보고되었으나[22], 본 연구에서 사용된 흡수제의 수분 함량은 20~50 wt%로 상대적으로 높기 때문에 알킬 카보네이트 피크는 나타나지 않은 것으로 판단된다. CO₂ 흡수 후 DETA/2-EE/H₂O 흡수제는 카바메이트, 바이카보네이트 및 양성자화 아민(protonated amine) 등을 형성하며 이들은 수소 결합에 의해 서로 분자 간 결합을 형성한다. 이 과정에서 2-EE가 배제되며 상분리가 이루어진다. 이에 따라 상분리된 흡수제의 상부상 대부분은 2-EE이며, 하부상은 DETA, 카바메이트, 바이카보네이트 및 소량의 2-EE를 포함하는 것으로 확인되었다.

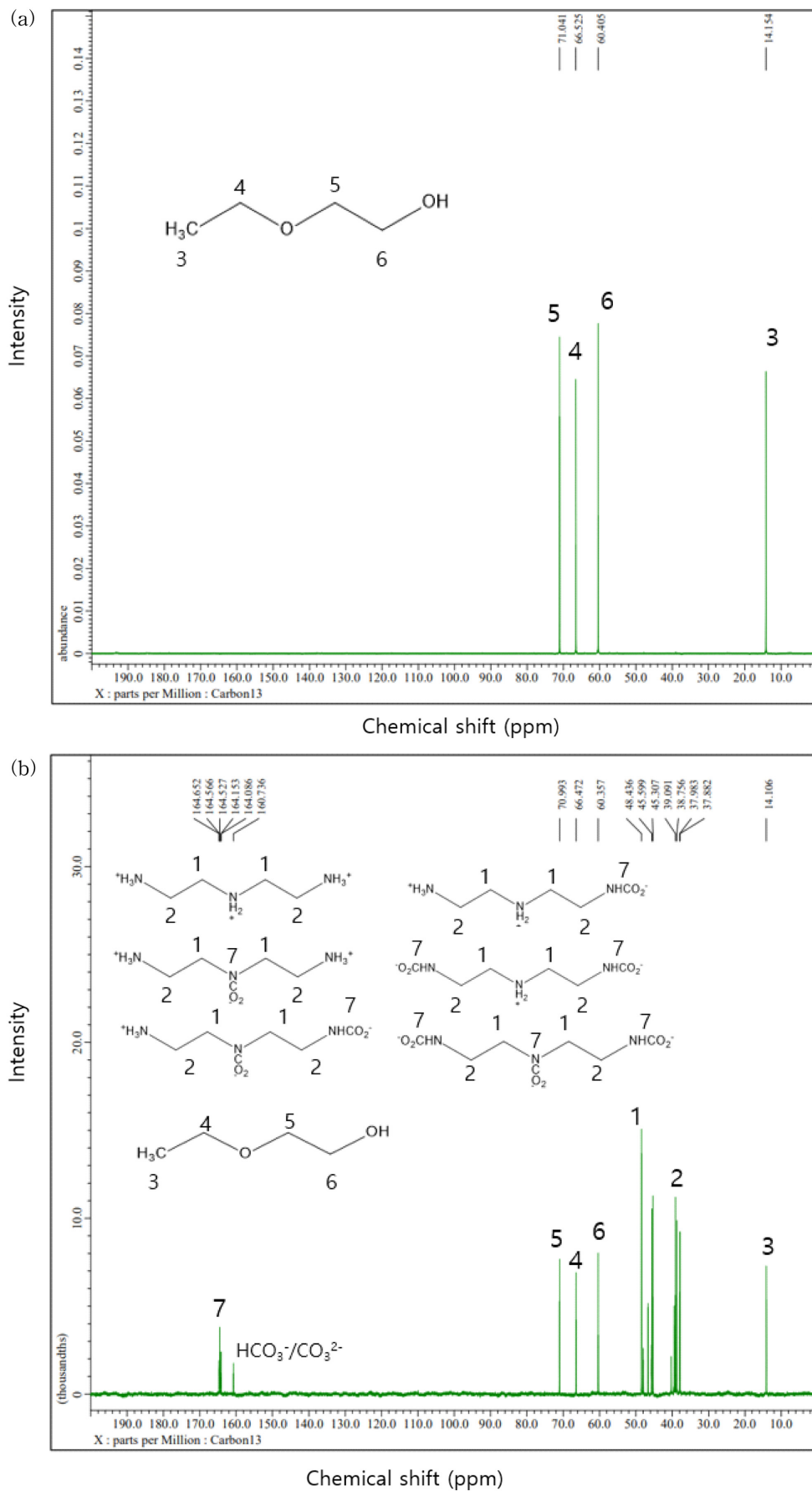


Fig. 6. ¹³C NMR spectrum of 1.5M DETA/50 wt% 2-EE/H₂O. (a) Upper phase and (b) Lower phase.

4. 결 론

본 연구에서는 CO₂ 포집 공정의 재생 에너지 절감을 목표로 2-EE를 상분리 유도제로 도입한 DETA/2-EE/H₂O 저수계 상분리 흡수제를 개발하기 위해 다양한 농도 조건에 대해 상분리 거동, CO₂ 흡수 용량, 점도, 순환 용량 등을 평가하였다. 2-EE의 함량이 30 wt% 이상 일 때 CO₂ 흡수 후 상분리가 유도되며 50 wt% 조성에서 가장 우수한 CO₂ 농축 성능과 순환 용량이 나타났다. DETA 농도가 2 M이 넘을 경우 점도 증가로 인한 흡수 조업에 제약이 있어 1.5 M이 최적 농도로 판단되었다. 최적 조성인 1.5M DETA/ 50 wt% 2-EE/H₂O에서 하부 상의 CO₂ 흡수 로딩은 321 gCO₂/Lsolvent, 순환 용량은 142 gCO₂/Lsolvent로 이는 기존 30 wt% MEA 수용액 대비 각각 약 3배, 2배 이상 향상된 값이다. ¹³C NMR 분석 결과, CO₂ 흡수 생성물로는 카바메이트, 바이카보네이트 및 양성자화 아민이 확인되었고, 이들이 물과의 높은 친화성으로 인해 2-EE를 배제하면서 상분리를 유도 함이 밝혀졌다. 결론적으로 본 연구에서 제안한 DETA/2-EE/H₂O 저수계 상분리 흡수제는 높은 CO₂ 흡수 성능과 우수한 재생 성능, 낮은 운전 점도를 바탕으로 연소 후 CO₂ 포집 공정에 효과적으로 적용될 수 있는 가능성을 보여준다고 사료된다.

감 사

이 논문은 현대차 그룹의 지원을 받아 수행된 연구임(20212010200090).

References

1. Soo, X. Y. D., Lee, J. J. C., Wu, W. Y., Tao, L., Wang, C., Zhu, Q. and Bu, J., "Advancements in CO₂ Capture by Absorption and Adsorption: A Comprehensive Review," *J. CO₂ Util.*, **81**, 102727(2024).
2. Rubin, E. S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P. and Kitchin, J., "The Outlook for Improved Carbon Capture Technology," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **38**, 630-671(2012).
3. Li, X., Wang, S. and Chen, C., "Experimental and Rate-based Modeling Study of CO₂ Capture by Aqueous Monoethanolamine," *Greenhouse Gases Sci. Technol.*, **4**, 495-508(2014).
4. Lee, J., Hong, Y. K. and You, J. K., "Phase Separation Characteristics in Biphasic Solvents based on Mutually Miscible Amines for Energy Efficient CO₂ Capture," *Korean J. Chem. Eng.* **34**, 1840-1845(2017).
5. Liu, F., Shen, Y., Shen, L., Zhang, Y., Chen, W., Wang, W., Li, S., Zhang, S. and Li, W., "Sustainable Ionic Liquid Organic Solution with Efficient Recyclability and Low Regeneration Energy Consumption for CO₂ Capture," *Sep. Purif. Technol.*, **275**, 119123 (2021).
6. Lail, M., Tanthana, J. and Coleman, L., "Non-Aqueous Solvent (NAS) CO₂ Capture Process," *Energy Procedia*, **63**, 580-594(2014).
7. Hu, H., Fang, M., Liu, F., Wang, T., Xia, Z., Zhang, W., Ge, C. and Yuan, J., "Novel Alkanolamine-based Biphasic Solvent for CO₂ Capture with Low Energy Consumption and Phase Change Mechanism Analysis," *Appl. Energy*, **324**, 119570(2022).
8. Papadopoulos, I., Tzirakis, F., Tsvintzelis, I. and Seferlis, P., "Phase-Change Solvents and Processes for Postcombustion CO₂ Capture: A Detailed Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 4088-5111 (2019).
9. Zhang, J., Qiao, Y., Wang, W., Misch, R., Hussain, K. and Agar, D. W., "Development of an Energy-efficient CO₂ Capture Process Using Thermomorphic Biphasic Solvents," *Energy Procedia*, **37**, 1254-1261(2013).
10. Raynal, L., Alix, P., Bouillon, P.-A., Gomez, A., de Nailly, M. L. F., Jacquin, M., Kittel, J., di Lella, A., Mougin, P. and Trapy, J., "The DMX™ Process: An Original Solution for Lowering the Cost of Post-combustion Carbon Capture," *Energy Procedia*, **4**, 779-786(2011).
11. Zhang, G., Liu, J., Qian, J., Zhang, X. and Liu, Z., "Review of Research Progress and Stability Studies of Amine-based Biphasic Absorbents for CO₂ Capture," *J. Ind. Eng. Chem.*, **134**, 28-50 (2024).
12. Zhou, X., Liu, F., Lv, B., Zhou, Z. and Jing, G., "Evaluation of the Novel Biphasic Solvents for CO₂ Capture: Performance and Mechanism," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **60** 120-128(2017).
13. An, S., Huang, X., Li, N., Li, Q., Wang, R., Qi, T. and Wang, L., "Comprehensive Performance of a Diethylenetriamine/2-Diethylaminoethanol Biphasic Absorbent for CO₂ Capture," *Fuel*, **353**, 129178 (2023).
14. Wang, L., Liu, S., Wang, R., Li, Q. and Zhang, S., "Regulating Phase Separation Behavior of a DEEA-TETA Biphasic Solvent Using Sulfolane for Energy-saving CO₂ Capture," *Environ. Sci. Technol.*, **53**, 12873-12881(2019).
15. Wang, R., Zhao, H., Wang, Y., Qi, C., Zhang, S., Wang, L. and Li, M., "Development of Biphasic Solvent for CO₂ Capture by Tailoring the Polarity of Amine Solution," *Fuel*, **325**, 124885 (2022).
16. Shen, S., Shi, X., Li, C., Guo, H., Long, Q., Wang, S. and Yin, X., "Nonaqueous (amine+glycol ether) Solvents for Energy-efficient CO₂ Capture: New Insights into Phase Change Behaviors and Assessment of Capture Performance," *Sep. Purif. Technol.*, **300**, 121908(2022).
17. Hong, J. H., Wang, S., Lee, W. B., Choi, W. M., and Hong, Y. K., "Phase Separation Characteristics and Capture Performance in Carbon Dioxide Capture by Blended Absorbents," *Korean Chem. Eng. Res.*, **63**, 72-79(2005).
18. Wang, S., Lee, J. K., You, J. K. and Hong, Y. K., "Absorption Characteristics of Water-Lean Biphasic Solvent Composed of 2-(Ethylamino)Ethanol and Diethylene Glycol Diethyl Ether for CO₂ Capture," *Clean Technol.*, **30**, 337-344(2024).
19. Zhang, Y., Dong, J., Ning, P., Wang, L., Wang, J., Ma, Y. and Wang, X., "Investigation of CO₂ Capture Performance of Polyamine/Organic Alcohol Ether Non-aqueous Absorbent Regulated by Ethylene Glycol," *J. Environ. Chem. Eng.*, **12**, 113694(2024).
20. Wang, S., Long, Q. and Shen, S., "Regulating Phase Change Behaviors of Water-lean Absorbents Containing Potassium Prolinate and 2-Butoxyethanol for CO₂ Capture: Effect of Water Content," *Sep. Purif. Technol.*, **301**, 122059(2022).
21. Lide, D. R. (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 102nd ed., CRC Press, FL (2021).
22. Ping, T., Dong, Y. and Shen, S., "Energy-efficient CO₂ Capture Using Nonaqueous Absorbents of Secondary Alkanolamines with a 2-Butoxyethanol Cosolvent," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 18071-18082 (2020).

Authors

Jeong Hyeon Hong: Master course, Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, 27469; hjeonghyeon59@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, Korea National University of Transportation, Chungju, 27469; hongyk@ut.ac.kr