

## (H<sub>2</sub>O-Piperidine-CO<sub>2</sub>) system에서 piperidine 유도체의 작용기 위치에 따른 이산화탄소 흡수특성 연구

최정호 · 윤성희 · 김영은 · 윤여일 · 남성찬<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 온실가스연구실  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152  
(2014년 1월 28일 접수, 2014년 11월 27일 수정본 접수, 2014년 11월 30일 채택)

## The Effect of Functional Group Position of the Piperidine Derivatives on the CO<sub>2</sub> Absorption Characteristics in the (H<sub>2</sub>O-Piperidine-CO<sub>2</sub>) System

Jeong Ho Choi, Soung Hee Yun, Yeong Eun Kim, Yeo Il Yoon and Sung Chan Nam<sup>†</sup>

Greenhouse Gas Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 28 January 2014; Received in revised form 27 November 2014; accepted 30 November 2014)

### 요 약

본 연구에서는 기-액 평형장치와 반응열 측정장치를 이용하여 2-methylpiperidine (2MPD), 3-methylpiperidine (3MPD), 4-methylpiperidine (4MPD) 흡수제의 이산화탄소 흡수특성을 연구하였다. 기-액 평형장치를 이용하여 각 흡수제의 이산화탄소 흡수능을 알아보고, 흡수평형 후의 흡수액을 핵자기공명장치(nuclear magnetic resonance spectroscopy: NMR)로 분석하여 종 형성을 확인하였다. 추가적으로 반응열 측정장치를 이용하여 흡수능에 따른 반응열을 제시하였다. 실험결과 2MPD, 3MPD, 4MPD 흡수제는 작용기 위치에 따라 다른 특성을 나타내었다. Ortho 위치에 메틸기를 가진 2MPD는 입체장애효과로 인하여 흡수반응에서 특이성이 나타났으나 3MPD와 4MPD는 (H<sub>2</sub>O-piperidine-CO<sub>2</sub>) 시스템에서 반응 특이성이 나타나지 않았다.

**Abstract** – Absorption characteristics of 2-methylpiperidine (2MPD), 3-methylpiperidine (3MPD) and 4-methylpiperidine (4MPD) absorbents were studied by a vapor-liquid equilibrium (VLE) apparatus and a differential reaction calorimeter (DRC). Using a VLE apparatus, the CO<sub>2</sub> loading capacity of each absorbent was estimated. After reaching the absorption equilibrium, nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) had been conducted to characterize the species distribution of the (H<sub>2</sub>O-piperidine-CO<sub>2</sub>) system. Using a DRC, the reaction of heat was confirmed in accordance with the absorption capacity. The unique characteristics of 2MPD, 3MPD and 4MPD absorbents appeared by the position of methyl group. The 2MPD possessing the methyl group at the ortho position showed its hindrance effect during the absorption process; however, piperidine derivatives possessing the meta position and para position did not show its characteristics in H<sub>2</sub>O-piperidine-CO<sub>2</sub> system.

Key words: Carbon Dioxide, Piperidine, Greenhouse Gas, Aqueous Absorbents, Alkanolamine

### 1. 서 론

온실가스 저감을 위한 대책으로 CCS (carbon capture & storage) 기술에 대한 연구가 지속되고 있다. CCS 기술 중 이산화탄소를 포집하는 기술은 크게 연소 전, 연소 후, 순 산소 연소기술로 나뉜다 [1]. 연소 후 이산화탄소를 포집하는 방법은 건식흡수법, 습식흡수법, 흡착법 등이 있으며, 이중 알카놀아민을 이용한 습식흡수법은 오랜

노하우를 가지며, 가장 경제성이 있는 것으로 판단된다[2]. 하지만, 알카놀아민을 이용한 흡수법은 높은 재생에너지와 열화에 의한 변성, 증발손실 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점들을 개선하기 위한 노력으로 흡수능 · 흡수속도 향상, 반응열 · 부반응(열적열화, 산성 열화) 감소에 대한 다양한 연구가 시도되고 있다[3~8]. 흡수능은 흡수제 몰 당 흡수할 수 있는 이산화탄소의 몰 수를 나타낸 것으로 공정 회전율에 영향을 미치며, 흡수속도는 공정의 단 높이를 설계하는 중요인자이다. 반응열은 가역반응인 이산화탄소 흡수반응의 공정에서 탈거에너지를 확인하는 척도로 사용되며, 부반응은 공정운전비용에 영향을 미친다. 즉, 흡수능과 흡수속도가 초기 공정설치비용에 영향을 미치는 반면, 반응열과 부반응은 지속적인 공정운영비용에 영향을 미친다.

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

E-mail: Scnam@kier.re.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.

Mores 등[9]에 따르면 monoethanolamine (MEA) 공정에서 CO<sub>2</sub> 제거율 목표가 95%일 때 연간 54.8305 million US\$가 사용되며, 이중 반응열에 해당하는 스팀(steam) 및 운영비용인 전기(electricity), 부반응 및 증발유실에 해당하는 보충 비용이(흡수제, 물) 연간 29.5202 million US\$에 달한다. 이것은 총 소비비용의 53.8%에 해당하는 비용으로 흡수제의 특성이 공정운영비용에 얼마나 큰 영향을 미치는지 확인할 수 있다.

아민을 이용한 흡수제는 일반적으로 1,2,3차 아민과 입체장에 아민으로 구분될 수 있다. 하지만 본 연구에서는 알카놀아민의 사슬형 아민과 고리형아민의 범주로 구분하고자 한다. 사슬형아민과 고리형아민은 최근에도 지속적으로 연구되었으며, 고리형아민의 장점에 대하여 많은 선행 연구들이 시도되고 있다.

Stephanie 등은[10] 고리형아민의 열화에 대하여 연구하였으며 고리형아민이 이산화탄소와 반응할 때 열적열화(thermal degradation)에 강한 안정성을 보이는 것을 확인하였다. Conway 등은[11] 고리형아민과 2차 아민이 이산화탄소와 반응할 때의 반응속도(kinetics)를 연구하였다. Conway 등 은 고리형아민 중에 pyrrolidine (PYR)의 반응속도가 가장 우수하며, 그 다음으로 piperidine (PD)과 4-methylpiperidine (4MPD)의 성능이 우수 하다고 하였다. 하지만 PYR과 PD의 끓는점은 각각 87°C와 106°C로 공정에 사용될 때 증발손실이 매우 크다. 선행 연구를 바탕으로 본 연구에서는 고리형아민의 장점을 유지하며, 단점을 보완하고자 하였다. 본 연구에서는 빠른 흡수속도와 열화안정성이 좋은 PD의 단점인 끓는점을 개선하기 위하여 각 작용기 위치(ortho, meta, para)에 메틸기를 도입하였다.

흡수능 및 반응열을 측정하여 보낸 PD 유도체의 성능을 평가하였고, 추가적으로 <sup>13</sup>C NMR 분석을 통해 각 작용기 위치에 따른 특성변화를 확인함으로써 흡수제 연구가 나아가야 할 방향을 제시하였다.

## 2. 실험 및 장치

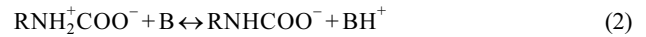
본 실험에 사용된 시약은 2MPD (ACROS Co., Ltd., 99.0%), 3MPD (TCI Co. Ltd., 98.0%), 4MPD (TCI Co. Ltd., 98.0%)로 별도의 정제 없이 사용하였다. 분석은 D<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich Co. Ltd., 99.0%) 용매와 1,4-dioxide (Sigma Aldrich Co. Ltd., 99.0%) 내부표준 시료를 사용하였다. 각 흡수제의 성능은 1차 아민인 MEA (Sigma Aldrich Co. Ltd., 99.0%)과 비교하였다.

### 2-1. 반응 메커니즘

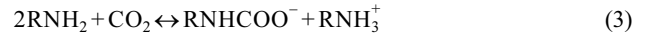
본 연구에서는 PD 유도체인 2MPD, 3MPD, 4MPD를 흡수제로 이용하였다. 알카놀아민의 반응메커니즘은 많은 연구자들에 의하여 연구되었다[12~14]. Prakash 등은[15] 선행연구된 메커니즘을 통합하여 1, 2, 3급 아민과 이산화탄소 반응에 대한 총괄적인 내용을 제시하였다. Prakash가 제시한 이산화탄소 흡수의 주요 메커니즘은 식 (1)~(3)을 통해 확인할 수 있다. 1, 2차 아민은 식 (1)과 같이 이산화탄소와 반응하여 반응 중간체인 쯔비터이온(Zwitterion)을 생성한다.



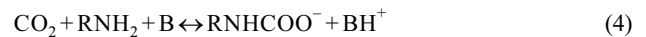
쯔비터 이온은 염기에 의하여 탈양성자화 되며 카바메이트가 형성된다.



식 (2)의 기술된 반응에서 염기 (B)가 아민 자체이면 카바메이트 형성반응은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.



이 경우, (1)~(3)의 각 식을 합하면 총괄 반응은 용액 안에서 카바메이트가 형성되는 반응으로 식 (4)와 같이 나타난다. 각 흡수제들은 반응안정성에 따라 가수분해 반응을 통하여 식 (5)와 같이 바이카보네이트가 생성된다.



바이카보네이트 생성반응은 추가적으로 이산화탄소를 흡수할 수 있는 유리 아민을 생성하므로 이산화탄소 흡수능을 증가시킨다. 선행된 반응 메커니즘에 따르면 본 연구에 사용된 흡수제는 모두 2차 아민으로 분류되므로 이산화탄소 흡수 반응 시 2차 아민의 반응특성을 보일 것으로 예상되었다.

### 2-2. 기-액 흡수평형 장치

메틸기가 도입된 흡수제들의 흡수능을 측정하기 위하여 기-액 흡수평형 장치를 이용하였으며, 실험장치에 대한 자세한 내용은 이전에 작성된 논문에서 확인할 수 있다[16]. 기-액 흡수평형 실험에서 공급가스는 99.99 vol.% CO<sub>2</sub>를 사용하였다.

화력발전소의 후단에서 배출되는 배기가스의 온도는 약 40~60°C로 배출된다[17]. 본 연구에서는 실제 배기가스 온도를 모사하기 위하여 이산화탄소 가스를 주입하기 전에 40°C로 예열한 후 공급기로 주입하였다. 이산화탄소가 공급기에서 반응기로 주입되는 압력은 약 9 bar이며, 반응기의 내부압력은 약 5~9 bar로 실험되었다. 주입된 이산화탄소는 반응이 진행되는 동안 기-액 접촉면에서 화학적 흡수가 발생하며 압력강하가 일어난다. 이산화탄소와 흡수제의 반응이 더 이상 일어나지 않을 때 압력을 평형압력으로 보며, 반응기의 압력 편차가 10분 이상 일정하게 지속될 때를 흡수평형에 도달한 것으로 판단하였다. 평형 점에서의 압력을 측정하여 평형분압을 계산하였으며, 몇 차례 같은 절차를 반복하여 최대 평형점까지 측정하였다.

기-액 평형장치를 이용한 이산화탄소 흡수능 연구는 많은 연구자들에 의하여 선행되었으며, 이상기체 상태방정식을 이용하여 흡수능을 측정하였다[18,19]. Kim 등은 기체의 비이상성을 고려하여 Z factor를 보정하였지만[16], 보정된 Z factor 값은 3% 내외로 본 실험의 오차범위 내에 있으므로 본 연구에서는 식 (6)~(7)과 같이 이상기체 상태 방정식을 이용하여 계산하였다.

$$n_{\text{SCO}_2} = \frac{(P_{Si} - P_{St}) \times V_S}{RT_S} \quad (6)$$

$$n_{\text{RCO}_2} = \frac{(P_{Rt} - P_{Ri}) \times V_R}{RT_R} \quad (7)$$

초기 공급기의 압력(P<sub>Si</sub>)과 주입된 후 공급기 압력(P<sub>St</sub>)의 차를 이용하여 공급기에서 반응기로 주입된 몰 수(n<sub>SCO<sub>2</sub></sub>)를 계산할 수 있다.

여기에서 V는 부피, R은 기체상수, T는 온도를 뜻하며, 첨자 S와 R은 각각 공급기와 반응기를 의미한다. 공급기에서 주입된 물 수와 반응기에서의 물 수의 차는 식 (8)과 같이 액상으로 흡수된 이산화탄소의 물 수( $n_{\text{absorbed CO}_2}$ )로 표현될 수 있다.

$$n_{\text{absorbed CO}_2} = n_{S_{\text{CO}_2}} - n_{R_{\text{CO}_2}} \quad (8)$$

### 2-3. 반응열 측정 장치

흡수제와 이산화탄소가 반응하며 발생하는 반응열은 SETARAM사의 DRC (Differential reaction calorimeter) 장치를 사용하였으며, 실험장치에 대한 모식도는 Fig. 1과 같다. 반응기는 이중자켓 구조이

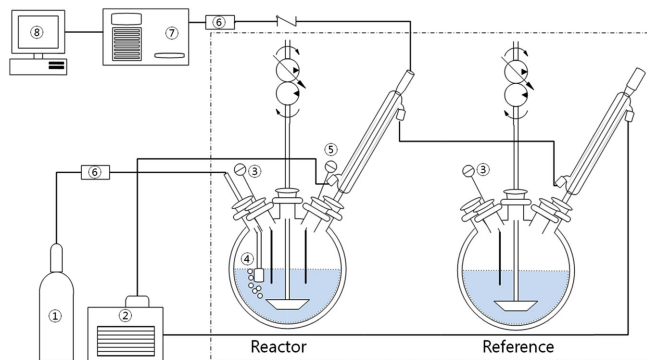


Fig. 1. Measurement apparatus of heat of absorption of CO<sub>2</sub> in the absorbents.

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> gas | 5. Calibration probe    |
| 2. Chiller                             | 6. Mass flow controller |
| 3. Temperatures measurement            | 7. Gas chromatography   |
| 4. Inlet gas port                      | 8. Recorder             |

며 250 ml의 내부 부피를 갖는다. 반응기 내부에 주입된 시료의 온도는 40 °C로 일정하게 유지되었다. 반응기는 이산화탄소와 반응하지 않는 reference 반응기와 이산화탄소와 반응하여 반응열을 측정하는 measurement 반응기로 구성되었다. 반응기로 주입되는 가스는 30 vol% CO<sub>2</sub> 가스를 사용하였고 mass flow controller (MFC)를 사용하여 150 ml/min의 유속으로 일정하게 반응기에 주입하였다. 이산화탄소와 흡수제의 반응 면적을 고려하여 이산화탄소는 버블러를 통해 분산되었다. 또한 반응이 일어나는 동안 250 rpm 속도로 일정하게 교반되었다. 반응 후 배출 이산화탄소의 농도는 GC로 분석되었으며, 이상기체 상태 방정식을 이용하여 흡수능을 측정하였다.

교정(calibration)은 반응기 내부의 교정 탐침(calibration probe)을 통해 시행하였으며, 발생 가능한 실험 오차를 최소화하기 위하여 Fig. 2와 같이 3회 실시하였다. 탐침에 의하여 주입된 전기적 에너지는 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다. 이 값은 각 시간에 따라 증가된 열량으로 식 (10)과 같이 표현될 수 있다[20,21]. 여기서 V는 전류의 전압, I는 전류,  $t_{\text{cal}}$ 은 교정 동안의 시간을 의미한다.

$$Q_{\text{cal}} = V \times I \times t_{\text{cal}} \quad (9)$$

$$Q_{\text{cal}(1)} = UA_1 \times \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} \Delta T dt = UA_1 \times S_1 \quad (10)$$

교정 반응열  $Q_{\text{cal}}$ 은 식 (10)과 같이 UA(반응열 전달 계수)와 누적  $\Delta T$ (시간의 변화량)의 곱으로 나타낼 수 있다. 교정 반응열은 흡수제 안의 화학적 변화에 대한 열이 발생되지 않으며, 상 변화에 의한 열이 발생되지 않을 때를 가정한다. 본 실험의 교정하는 과정에서는 화학적 변화가 일어나지 않으며, 상변화에 따른 추가적인 열 발생이 일어나지 않으므로 식 (10)을 적합하게 사용할 수 있다. 이산화탄소

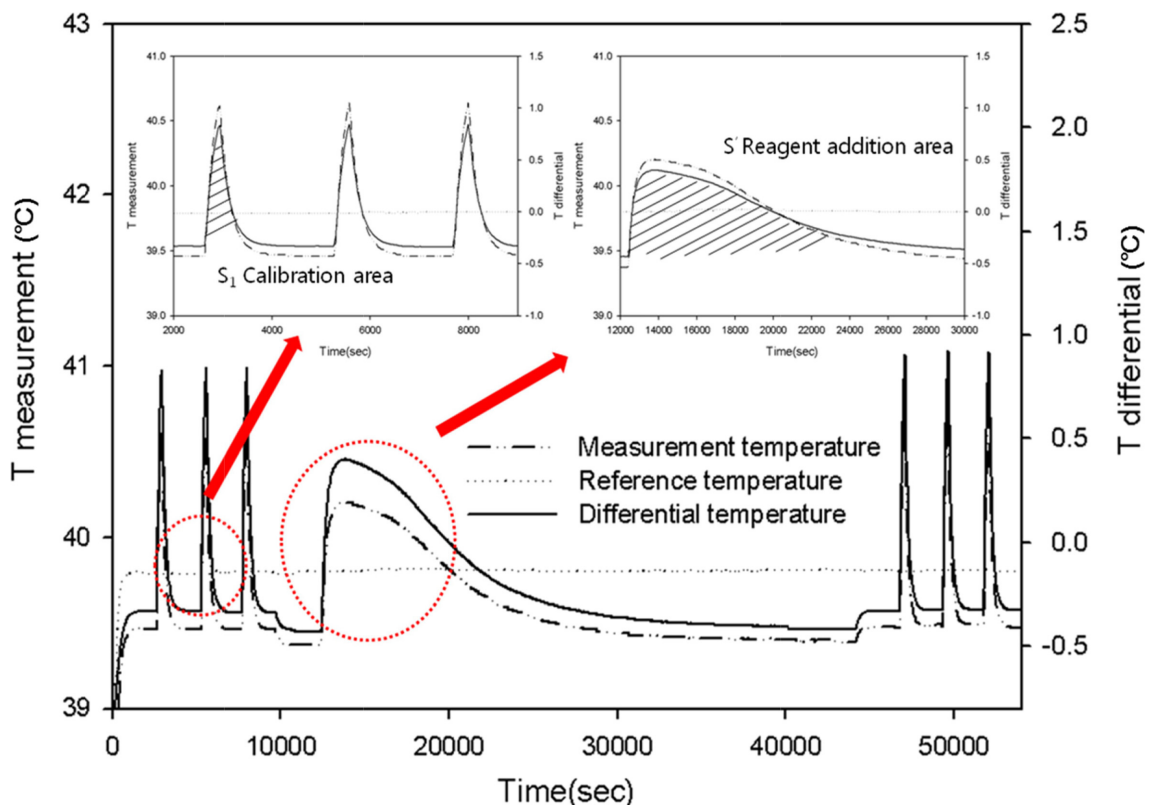


Fig. 2. Calibration curves of joule effect toward measurement of heat transfercoefficient (UA).

반응 후의 교정은 식 (10)과 동일하며 식 (11)과 같이 표현된다.

$$Q_{cal(2)} = UA_2 \times \int_{t_0}^{t_{end}} \Delta T dt = UA_2 \times S_2 \quad (11)$$

실제 반응에서의 반응열은 식 (12)~(13)에 나타나며 이를 통해 각 흡수제의 반응열을 측정할 수 있다. UA 값은 산술 평균을 이용하여 구할 수 있으며 실제 이산화탄소와 흡수제의 반응에서 반응열은 반응 전, 후 UA 값의 평균을 이용하여 계산된다. 여기에서 적분구간  $t_R^0$ 와  $t_R^{end}$ 는 각각 화학적 반응이 일어나는 초기 시간과 화학반응이 종결되는 종말 시간이다.

$$UA_{average} = \frac{UV_1 + UV_2}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{Q_{cal(1)}}{S_1} + \frac{Q_{cal(2)}}{S_2} \right) \quad (12)$$

$$Q_{flow} = UA_{average} \times \int_{t_R^0}^{t_R^{end}} \Delta T dt = UA_{average} \times S, \quad (13)$$

이산화탄소가 흡수제에 일정한 유량으로 흡수됨에 따른 반응열은  $Q_{flow}$ 로 식 (13)과 같이 계산되었다.  $S'$ 과  $S$ 의 Fig. 2에 보이는 것과 같이 빗금 표시한 부분의 면적의 적분 값이다.

### 3. 실험결과

#### 3-1. 기-액 흡수평형 결과

고리형 아민 2MPD, 3MPD, 4MPD의 흡수능은 기-액 흡수평형장치를 이용하여 측정되었으며, 그 결과는 Fig. 3과 같이 나타난다. 3MPD와 4MPD의 흡수능은 각각 0.83, 0.84 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent로 나타났으며, 2MPD의 흡수능은 0.85 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent로 3MPD, 4MPD와 매우 유사한 값이 나타났다.

Satory와 Savage[22]에 따르면  $\alpha$ 탄소에 붙은 작용기는 입체장에 효과를 유발하여 카바메이트 안정성을 낮추며, 불안정한 카바메이트는 가수분해를 통해 유리아민과 바이카보네이트를 생성한다. 생성된 자유아민은 이산화탄소와 추가 반응하여 높은 흡수능을 가진다. 2MPD는 아민기에 인접한  $\alpha$ 탄소에 붙은 메틸기에 의하여 입체장에 효과(sterically hindered effect)가 유발되며, 입체장효과로 인하여 0.5 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent 이상의 높은 흡수능을 나타낸다. 하지만, 3MPD와 4MPD는 2차 아민으로 입체장에 효과를 유발하는 작용기를 포함하고 있지 않다.

Astarita 등은 [23] 이론적 화학 당량비인 0.5 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent 이상의 이산화탄소 흡수를 위해서는 바이카보네이트 종의 생성이 필수적이라고 설명하였다. 일반적인 2차 아민은 카바메이트 종을 형성하며, 1차 아민의 카바메이트 종 형성과 유사하게 이론적 당량비가 0.5 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent로 제한된다. 하지만, 2차 아민은 1차 아민에 비하여 이산화탄소 반응안정성이 떨어지므로 가수분해를 통해 바이카보네이트 종을 형성하며 0.5 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent 이상의 이산화탄소 흡수능을 보인다. 3MPD와 4MPD는 이산화탄소와 반응하여 0.8 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent 이상의 높은 이산화탄소 반응성을 보이는 것은 3MPD, 4MPD가 이산화탄소와 낮은 반응안정성을 보이며 바이카보네이트 종을 형성하기 때문이다. Fig. 3에서 보면 2MPD는 입체장에 효과에 의하여 평형 분압이 3MPD, 4MPD와 다른 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 하지만 3MPD와 4MPD는 이산화탄소와 반응할 때 압력강화와 평형 분압이 매우 유사한 성향을 보이는 것을 확인하였다. 실험결과 PD물질에 메틸기가 결합될

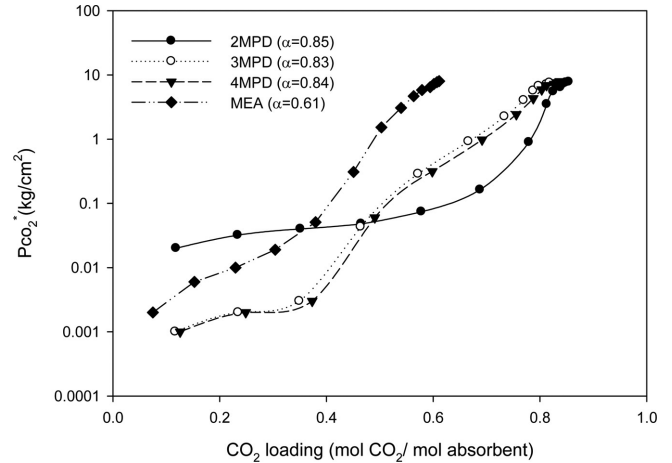


Fig. 3. Solubilities of CO<sub>2</sub> in the absorbents at 60 °C.

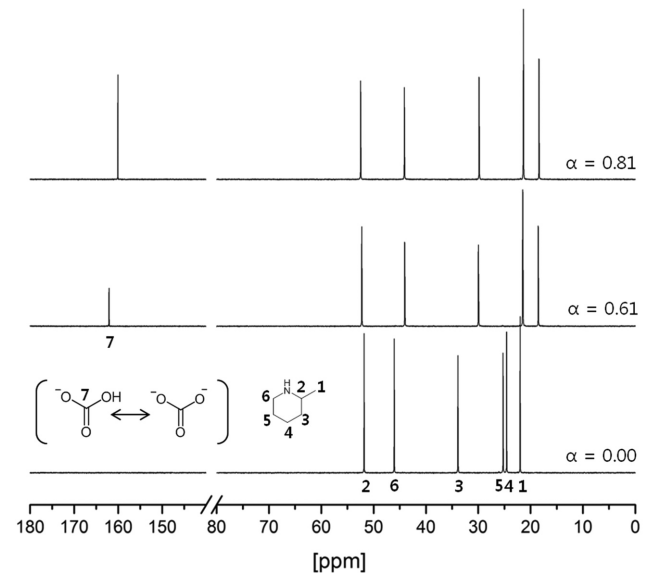


Fig. 4. <sup>13</sup>C NMR spectra of aqueous solutions of 2MPD at various CO<sub>2</sub> loadings.

때 ortho 위치에서는 입체장에 효과로 특이성을 나타내지만, meta, para 위치에서는 분자간의 영향을 주지 않으며 특이성이 나타나지 않았다.

반응의 진행에 따른 흡수제 내의 중변화를 확인하기 위하여 <sup>13</sup>C NMR을 이용하였으며, NMR 측정 결과를 Fig. 4~Fig. 6에 나타내었다. 2MPD는 반응의 초기, 중기, 후기 모두 바이카보네이트 종을 생성하는 것에 비하여, 3MPD와 4MPD는 반응이 진행될수록 카바메이트 종을 생성하다가 바이카보네이트 종으로 전환되는 것을 볼 수 있었다. 2MPD와 3MPD, 4MPD의 메커니즘의 차이점은 분자들의 형태에 따른 입체적 방해의 영향으로 나타난다. 2MPD의 아민기에 인접한 메틸기는 이산화탄소와의 반응에서 입체적 장애효과를 유발하여 카바메이트 생성과 동시에 분해되어 바이카보네이트를 생성하며, Fig. 4와 같이 150~180 ppm의 낮은장에서 카바메이트 종이 관측되지 않는다. <sup>13</sup>C NMR 분석을 통하여 각 흡수제들의 메커니즘이 Fig. 7과 같이 나타나는 것을 확인하였다.

3MPD와 4MPD 흡수제들의 반응안정성은 두 가지 방향에서 설명될

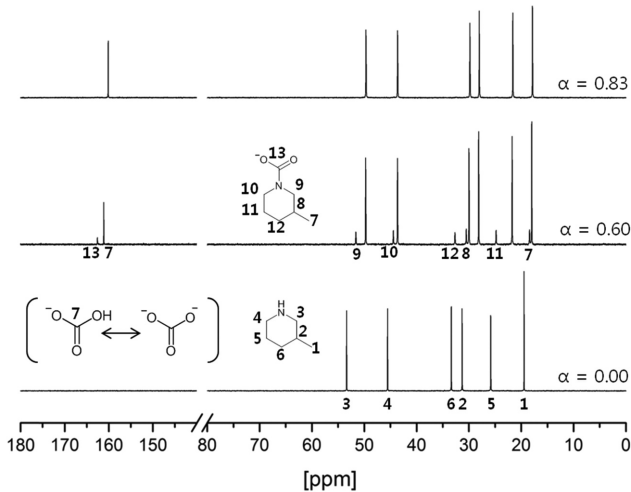


Fig. 5. <sup>13</sup>C NMR spectra of aqueous solutions of 3MPD at various CO<sub>2</sub> loadings.

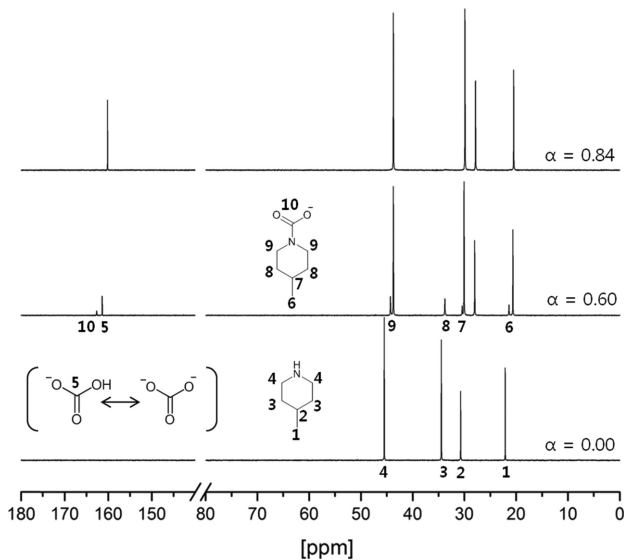


Fig. 6. <sup>13</sup>C NMR spectra of aqueous solutions of 4MPD at various CO<sub>2</sub> loadings.

수 있다. 첫째, 분자복합체의 형성이다. Jiang과 Zhang은[24] PD의 반응성에 대하여 연구하였고, 소량의 물과 CO<sub>2</sub>-PD system에서 PD가 분자복합체를 이루며, 결정 안에 공명 혼성체를 이룬다고 하였다. 이때, 생성되는 물질은 안정한 PD 카바메이트를 생성한다. 둘째, 용매화(solvent)에 의한 바이카보네이트 종의 형성이다. Robinson 등은 [25] PD가 용매화에 의하여 전기적/입체적 효과, 내부의 수소결합과 같이 카바메이트의 안정성에 영향을 미친다고 하였다. 본 연구에서 사용된 2MPD, 3MPD, 4MPD는 모두 PD계열의 물질로 각 위치에 메틸기가 도입된 것이다. Jinang과 Zhang에 따르면 본 연구에 사용된 흡수제가 수용액 상태에서 분자복합체를 이루며 카바메이트 형태의 종을 이루어야 한다. 하지만 <sup>13</sup>C NMR을 이용하여 분석결과 반응이 종결될수록 카바메이트 종은 확인되지 않으며 바이카보네이트 종이 형성되었다. 따라서 본 연구에서는 다량의 물이 첨가된 PD 계열의 물질은 용매화에 의하여 반응이 불안정해지며 바이카보네이트 종을 생성하는 것을 확인하였다.

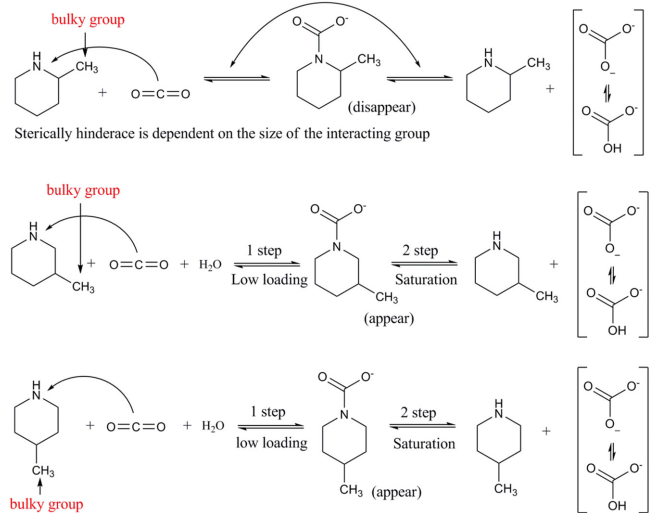


Fig. 7. Absorption mechanism of individual absorbent (2MPD, 3MPD, 4MPD).

### 3-2. 반응열 측정실험 결과

Oexmann과 Kather[26]에 따르면 흡수제 재생탑 가열에 사용되는 reboiler heat duty에 영향을 미치는 인자로 현열, 잠열, 반응열이 있으며, 높은 반응열을 가지는 흡수제와 낮은 반응열을 가지는 흡수제는 공정에서 각각 장단점을 동시에 가지고 있다. 반응열이 높게 나타나면 재생시 소모되는 열은 높으나 열교환기(reboiler)에서 온도차에 대한 추가적인 열 수요량이 없으며, 반응열이 낮으면 재생시 소모되는 열은 낮을 수 있으나 열교환기에서 열수요량이 증가한다. 이것은 상대적으로 반응열 만으로 reboiler heat duty를 추측하는 것은 오류를 범할 수 있으며, 반응열이 공정에너지의 모든 척도로 사용할 수는 없다. 하지만 각 흡수능에서 반응열 측정은 공정운전과 설계를 최적화 하는 요소로 사용할 수 있다. 공정 자료에 응용할 수 있도록 본 연구에서는 2MPD, 3MPD, 4MPD의 이산화탄소와 흡수제의 반응이 진행됨에 따른 반응열에 대하여 연구하였으며, MEA와 비교하여 그 특성을 확인하였다.

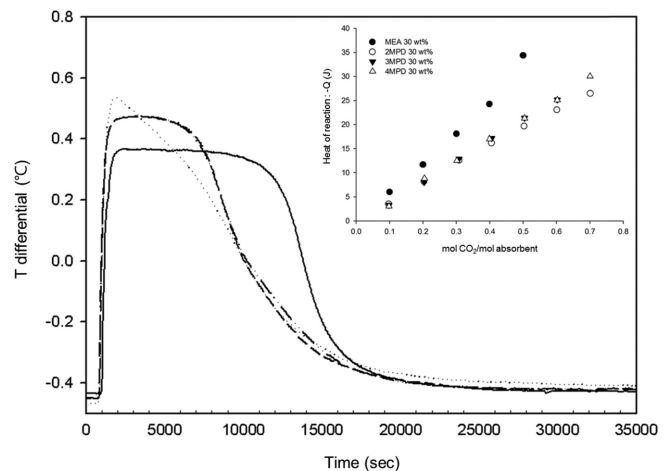


Fig. 8. Heats of reaction at various CO<sub>2</sub> loadings and T differential-curves according to Time at 40 °C (Solid line: MEA 30 wt%, dotted line: 2MPD 30 wt%, dash-dot line: 3MPD, dash-dot-dot line: 4MPD).

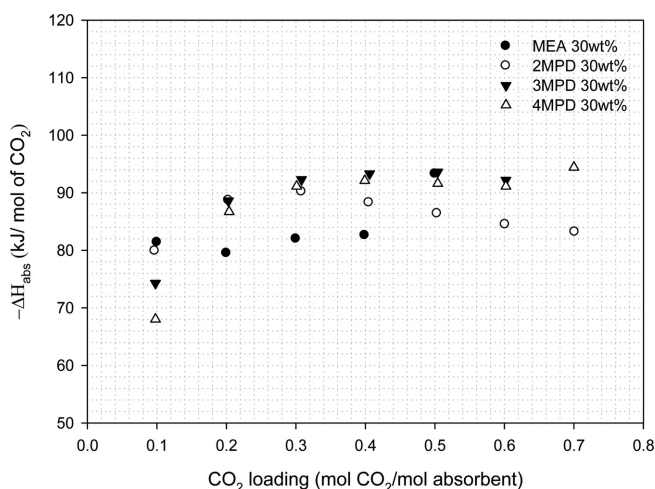
**Table 1. Enthalpy changes and heat of absorption of CO<sub>2</sub> saturated absorbents at 40 °C**

Absorbent	CO <sub>2</sub> loading (mol CO <sub>2</sub> /mol absorbent)	-ΔH <sub>abs</sub> (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	-Q (J)
MEA	0.52	92.1	35.1
2MPD	0.85	91.7	32.2
3MPD	0.83	102.1	31.8
4MPD	0.84	100.4	32.8

반응열은 measurement 반응기와 reference 반응기의 온도차이(T differential)로 나타나며 각 작용기 위치에 따른 흡수제의 온도차이는 Fig. 8과 같이 나타난다. Fig. 8에서 온도차이가 높을 때 MEA는 일정하게 유지되는 시간이 길지만 2MPD는 MEA에 비하여 급격하게 감소된다. 온도차이가 급격하게 감소하는 경향은 2MPD > 3MPD, 4MPD > MEA 순서로 나타난다. 이러한 감소의 경향은 Fig. 8의 이산화탄소와 흡수제의 반응 진행에 따라 반응열의 변화에서 두드러지게 나타난다. 흡수능이 증가할수록 반응열이 증가하게 하며 온도차이(T differential)가 일정하게 유지되는 구간이 길수록 반응열은 더 가파르게 증가한다. 이산화탄소와 흡수제가 반응하는 각 구간에서 반응열은 MEA > 3MPD, 4MPD > 2MPD 순서로 나타난다. 각 흡수제들의 종말점에서의 반응열 측정값 수치는 Table 1과 같다. 이산화탄소 흡수특성에서 나타난 결과와 마찬가지로 반응열 측정 결과에서도 유사한 경향을 보이며, meta, para 위치에서 메틸기의 위치특성이 나타나지 않음을 재확인 하였다.

앞서 언급된 바와 같이 반응열만으로 공정의 효율을 판단하는 것에는 잠재적으로 오류를 유발할 수 있다. 본 연구에서는 이산화탄소와 흡수제의 반응이 진행됨에 따른 엔탈피를 알아봄으로써 공정에 사용될 때 최적의 운전 조건을 설계할 수 있는 자료를 제공하고, 흡수 공정에서의 회전을 조절하여 공정성능을 최적화 하고자 하였다. 메틸기의 각 위치와 엔탈피는 Fig. 9와 같이 나타나며 각 이산화탄소와 흡수제의 반응에 따른 반응열의 자세한 수치는 Table 2에 보인다.

MEA는 0.4와 0.3 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent에서의 반응열 차이가 높지 않으므로 공정에서 0.4 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent로 유지할 때 유리하며, 이산화탄소가 포화되는 점인 0.52 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent에서

**Fig. 9. Enthalpy changes (-ΔH<sub>abs</sub>) of the absorbents according to various CO<sub>2</sub> loadings at 40 °C.****Table 2. Enthalpy changes (-ΔH<sub>abs</sub>) of the absorbents according to various CO<sub>2</sub> loadings at 40 °C**

Absorbent		-ΔH <sub>abs</sub> (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	-Q (J)
MEA	CO <sub>2</sub> loading (mol CO <sub>2</sub> /mol absorbent)	0.100	81.4
		0.200	79.5
		0.300	82.0
		0.399	82.6
		0.500	93.3
2MPD	CO <sub>2</sub> loading (mol CO <sub>2</sub> /mol absorbent)	0.097	79.9
		0.203	88.7
		0.308	90.2
		0.405	88.3
		0.503	86.4
		0.601	84.5
		0.701	83.2
3MPD	CO <sub>2</sub> loading (mol CO <sub>2</sub> /mol absorbent)	0.098	74.3
		0.203	88.6
		0.308	92.3
		0.406	93.3
		0.504	93.6
		0.602	92.2
4MPD	CO <sub>2</sub> loading (mol CO <sub>2</sub> /mol absorbent)	0.098	68.0
		0.204	86.7
		0.301	91.1
		0.399	92.1
		0.504	91.6
		0.602	91.1
		0.700	94.4

엔탈피가 급격히 증가하므로 최대 포화점까지 가동되는 것은 비효율적이다. 3MPD와 4MPD는 이산화탄소 흡수능이 0.6 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent 이상일 때 증가하기 시작하며 최대 포화점에서 약 100~102 kJ/mol CO<sub>2</sub>로 다소 높게 나타난다. 따라서 3MPD와 4MPD는 공정 순환율을 조정하여 흡수능을 약 0.6 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent로 유지할 때 유리하다. 2MPD는 0.3 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent 이후에 엔탈피가 지속적으로 감소하지만 0.7 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent 이후에 다시 증가하며, 최대 흡수능 0.85 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent에서 91.7 kJ/mol CO<sub>2</sub>의 엔탈피를 보인다. 이를 통해 2MPD의 흡수능이 0.7 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent일 때 공정운전의 효율성이 좋을 것으로 예상할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PD의 단점인 끓는점을 개선하고자 ortho, meta, para 위치에 메틸기를 도입하여 고리형아민의 반응특성을 확인하였으며, 흡수능과 반응열 측정을 통하여 공정운전의 최적화에 대하여 연구하였다. PD는 메틸기가 도입됨에 따라 끓는점은 약 20 °C가 상승하며, 상용아민인 MEA에 비하여 흡수능은 27.4% 증가하였고, 0.5 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent의 부하량에서 MEA 대비 반응열이 약 39.5% 개선되었다.

PD의 각 위치에 메틸기가 도입됨에 따른 메커니즘을 확인하기 위하여 <sup>13</sup>C NMR을 통하여 분석하였다. 실험결과 ortho 위치의 메틸기는 PD의 입체장애효과를 유발시키며 이산화탄소와의 반응에서 입체장애에 아민과 유사한 반응을 나타내었다. 3MPD와 4MPD는

이산화탄소와의 반응에서 분자간의 영향을 주지 않으며, 다량에 물이 존재할 때 용매화의 특성이 크게 작용하는 것을 <sup>13</sup>C NMR 분석을 통하여 제시하였다. 연구결과 meta, para 위치에 붙은 메틸기는 이산화탄소 흡수에서 특이성을 보이지 않는다. 각 이산화탄소와 흡수제의 반응이 진행됨에 따른 반응열 측정은 공정의 최적운전 조건을 확인하기 위하여 제시되었다. MEA는 0.4 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent, 2MPD는 0.7 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent, 3MPD와 4MPD는 0.6 mol CO<sub>2</sub>/mol absorbent의 부하량을 가지도록 공정을 운전할 때 공정 효율성이 가장 좋을 것으로 판단되었다.

## 감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과임니다(B5-2433).

## References

1. Thiruvengkatachari, R., Su, S., An, H. and Yu, X. X., "Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture by Carbon Fiber Monolithic Adsorbents," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **35**, 438-455(2009).
2. Wall, T. F., "Combustion Processes for Carbon Capture," *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 31-47(2007).
3. UME, C. S. and Alper, E., "Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol in Aqueous Solution Obtained from the Stopped Flow Method," *Turk. J. Chem.*, **36**, 427-435(2012).
4. Yu, C. H., Huang, C. H. and Tan, C. S., "A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption," *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**, 745-769(2012).
5. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C. and Yeung, H., "Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review," *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, 1609-1624(2011).
6. Cho, Y. M., Nam, S. C., Yoon, Y. I., Moon, S. J. and Beak, I. H., "Degradation of Aqueous Monoethanolamine Absorbent," *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 195-199(2010).
7. Lee, J. H., Kwak, N. S., Lee, I. Y., Jang, K. R., Jang, S. G., Lee, K. J. and Han, G. S., "Test Bed Studies with Highly Efficient Amine CO<sub>2</sub> Solvent (Kosol-4)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 267-271(2013).
8. Jin, Y. R., Jung, Y. H., Park, S. J. and Baek, I. H., "Study of CO<sub>2</sub> Absorption Characteristic and Synthesis of 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium Methanesulfonate Ionic Liquid," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 35-40(2012).
9. Mores, P., Rodríguez, N., Scenna, N. and Mussati, S., "CO<sub>2</sub> Capture in Power Plants: Minimization of the Investment and Operating Cost of the Post-combustion Process Using MEA Aqueous Solution," *Inter. J. Greenhouse Gas Control.*, **10**, 148-163(2012).
10. Stephanie, A. F., Jason, D. and Rochelle, G. T., "Degradation of Aqueous Piperazine in Carbon Dioxide Capture," *Inter. J. Greenhouse Gas Control.*, **4**, 756-761(2010).
11. Conway, W., Wang, X., Fernandes, D., Burns, R., Lawrance, G., Puxty, G. and Maeder, M., "Toward Rational Design of Amine Solutions for PCC Applications: The Kinetics of the Reaction of CO<sub>2</sub> (aq) with Cyclic and Secondary Amines in Aqueous Solution," *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 7422-7429(2012).
12. Xie, H. B., Zhou, Y., Zhang, Y. and Johnson, J. K., "Reaction Mechanism of Monoethanolamine with CO<sub>2</sub> in Aqueous Solution from Molecular," *J. Phys. Chem.*, **114**, 11844-11852(2010).
13. Caplow, M., "Kinetics of Carbamate Formation and Break-down," *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795-6803(1969).
14. Danckwerts, P. V., "The Reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamines," *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 443-446(1979).
15. Prakash, D., Vaidya, E. and Kenig, Y., "CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies," *Chem. Eng. Technol.*, **30**, 1467-1474(2007).
16. Kim, Y. E., Nam, S. C., Lee, Y. T. and Yoon, Y. I., "Study of CO<sub>2</sub> Absorption Characteristics in Aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution with Homopiperazine," *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 284-290(2010).
17. Astarita, G., Savage, D. W. and Bisio, A., "Gas Treating with Chemical Solvents," *J. Wiley*, New York. 1983.
18. Mazinani, S., Samsami, A., Jahanmiri, S. and Sardarian, A., "Experimental Study of Carbon Dioxide Solubility in Aqueous Solutions of Citric Acid at CO<sub>2</sub> Low Partial Pressures," *Chemical Engineering Transactions*, **21**, 205-210(2010).
19. Muñoz, D. M., Portugal, A. F., Lozano, A. E. de la Campa, J. G. and de Abajo, J., "New Liquid Absorbents for the Removal of CO<sub>2</sub> from Gas Mixtures," *Energy & Environmental Science*, **2**, 883-891(2009).
20. Nogent, H. and Le Tacon, X., "The Differential Reaction Calorimeter: a Simple Apparatus to Determine Reaction Heat, Heat Transfer Value and Heat Capacity," *J. Loss Prev. Process Ind.*, **15**, 445-448(2002).
21. Nogent, H. and Le Tacon, X., "The Differential Reaction Calorimeter: Examples of Use," *J. Loss Prev. Process Ind.*, **16**, 133-139(2003).
22. Sartori, G. and Savage, D. W., "Sterically Hindered Amines for Carbon Dioxide Removal from Gases," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 239-249(1983).
23. Astarita, G., Marrucci, G. and Gioia, F., "The Influence of Carbonation Ratio and Total Amine Concentration on Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 99-103(1964).
24. Jiang, H., Zhang, S. and Xu, Y., "Molecular Complex Piperidine-CO<sub>2</sub>," *African. J. Pure Appl. Chem.*, **3**, 126-130(2009).
25. Robinson, K., McCluskey, A. and Attalla, M., "An FTIR Spectroscopic Study on the Effect of Molecular Structural Variation on the CO<sub>2</sub> Absorption Characteristics of Heterocyclic Amines," *Chem. Phys. Chem.*, **12**, 1088-1099(2011).
26. Oexmann, J. and Kather, A., "Minimising the Regeneration Heat Duty of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture by Wet Chemical Absorption: The Misguided Focus on Low Heat of Absorption Solvents," *Inter. J. Greenhouse Gas Control.*, **4**, 36-43(2010).