

3-메틸아미노프로필아민과 N-메틸-2-피롤리돈을 포함한 저수계 흡수제의 CO₂ 포집 특성

왕슈아이* · 홍정현** · 유정균*** · 홍연기****†

*한국교통대학교 교통·에너지융합학과

27469 충북 충주시 대학로 50

**한국교통대학교 화공생물공학과

27469 충북 충주시 대학로 50

***한국에너지기술연구원 CCS연구단

34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2023년 9월 7일 접수, 2023년 10월 12일 수정본 접수, 2023년 10월 13일 채택)

Absorption Characteristics of Water-Lean Solvent Composed of 3-(Methylamino)propylamine and N-Methyl-2-Pyrrolidone for CO₂ Capture

Shuai Wang*, Jeong Hyeon Hong*, Jong Kyun You** and Yeon Ki Hong****†

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

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

***CCS Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea

(Received 7 September 2023; Received in revised from 12 October 2023; Accepted 13 October 2023)

요약

기존 아민 수용액 기반 CO₂ 포집 공정을 산업적으로 적용할 경우 CO₂ 탈거 및 용매 재생에 따른 재생 에너지가 크다는 문제점을 갖고 있다. 본 논문은 CO₂에 대한 높은 흡수 용량과 함께 흡수제에 포함된 물의 조성을 낮춤으로써 재생 에너지를 저감할 수 있는 저수계 흡수제를 제안하였다. 이를 위해 본 연구에서는 디아민인 MAPA (3-methylaminopropylamine)와 함께 물의 일부를 대신하여 물에 비해 CO₂에 대한 물리적 용해도가 높고 비열이 낮은 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)를 흡수제에 도입하였다. 흡수제의 CO₂에 대한 흡수 용량(α_{rich})과 순환 흡수 용량($\Delta\alpha$) 및 흡수 속도는 충전탑을 이용하여 측정하였다. 2.5M의 MAPA를 포함한 흡수제를 사용했을 경우 NMP가 10 wt% 포함된 경우에 최대 순환 흡수 용량을 얻을 수 있었다. 총괄물질전달 계수는 NMP의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 0.5보다 더 높은 CO₂ 로딩 값에서는 NMP의 농도 증가에 따른 물질전달 계수의 증가 폭이 줄어들었다. lean 로딩 값이 낮은 경우에는 점성에 의한 물질전달 저항이 낮아서 NMP 첨가에 따라 총괄 물질전달 계수가 증가하나 로딩 값이 증가함에 따라 흡수제의 점도가 증가하면서 CO₂와 MAPA의 확산도가 낮아지며 이에 따라 총괄 물질전달계수가 급격히 감소하였다.

Abstract – Conventional aqueous amine-based CO₂ capture has a problem in that a large amount of renewable energy is required for CO₂ stripping and solvent regeneration in its industrial applications. This work proposes a water-lean absorbent that can reduce regeneration energy by lowering the water content in the absorbent with high absorption capacity for CO₂. To this purpose, this water-lean solvent introduced NMP (N-methyl-2-pyrrolidone), which has a higher physical solubility in CO₂ and a low specific heat capacity comparing to water, along with 3-methylaminopropylamine (MAPA), a diamine, into the absorbent. The circulating absorption capacity and absorption rate for CO₂ of this water-lean solvent were measured using a packed tower. When NMP was added to the absorbent, the absorption rate was improved. In the case of the absorbent containing 2.5M MAPA was used, the maximum circulating absorption capacity was obtained when 10 wt% of NMP was included in absorbent. The overall mass transfer coefficient increased as the concentration of NMP increased. However, at loading values higher than 0.5, the increment in mass transfer coefficient

† 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.

decreased as the concentration of NMP increased. When the lean loading value is low, the mass transfer resistance due to viscosity of the absorbent is low, so the overall mass transfer coefficient increases with the addition of NMP. However, as the lean loading value increases, the viscosity of the absorbent increases, and the diffusivity of CO₂ and MAPA decreases, resulting in sharply decreasing of the overall mass transfer coefficient.

Key words: CO₂ Capture, 3-ethylaminopropylamine, N-methyl-2-pyrrolidone, Loading, Overall mass transfer coefficient

1. 서 론

현재까지 수계 아민 흡수제에 의한 CO₂ 흡수 공정은 화석연료의 연소에 따른 배가스를 포함한 다양한 온실가스 배출원으로부터 CO₂를 포집하는데 효과적인 것으로 알려져 있다. 수계 아민 흡수제의 대부분은 과량의 물을 포함하고 있는데 이는 흡수제의 순환 CO₂ 포집 용량, 열 재생 에너지 및 흡수제 재순환 유량 등에 영향을 준다. 특히 수계 아민 흡수제는 높은 수준의 열 재생 에너지를 필요로 하는 것으로 알려져 있는데 예를 들어 30 wt% 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 수용액을 이용한 CO₂ 포집 공정의 경우 용매 재생과정에서 용매 가열을 위해 재생탑에 설치된 재비기의 열 부하(heat duty)가 3.1-3.75 GJ/tCO₂에 달하는 것으로 알려져 있다. 이러한 높은 재생 에너지의 상당 부분은 흡수제에 포함된 물의 가열 및 증발에 따른 현열과 잠열로 인한 것이다. 따라서 아민 흡수제에 의한 CO₂ 포집 공정을 보다 효율적으로 만들기 위해 용매 재생에 따른 재생 에너지 저감이 필요하다[1,2].

최근 이와 같은 문제점을 극복하기 위한 방법으로 수계 아민 흡수제를 구성하는 물의 일부를 유기 용매로 대체한 흡수제가 제안되고 있는데 이를 저수계 흡수제(water-lean solvent)라고 한다. 저수계 흡수제는 물의 비열보다 낮은 비열을 갖는 유기 용매에 의해 달성될 수 있는 열 효율 변화와 함께 CO₂에 대한 수계 용매의 화학적 선택도를 유지하기 위해 설계된 흡수를 말한다. 저수계 흡수제에 사용되는 유기 용매는 휘발도가 낮아야 하는데 그 이유는 용매 기화에 따른 손실과 대기로의 배출에 따른 환경 영향을 최소화해야 하기 때문이다. 또한 수계 흡수제와 비교했을 때 CO₂를 흡수함에 따른 점도 증가 문제 및 CO₂ 흡수 용량 제한을 극복할 수 있어야 한다.

유기 용매 도입에 따른 저수계 흡수제 개발은 기존 MEA 수용액에 우선 적용되었다. Shamiri 등은 MEA 수용액에 5~10 wt%의 글리세롤을 첨가할 경우 흡수 용량이 증가하였고 이는 물에 비해 글리세롤에 대한 CO₂의 용해도가 더 높기 때문인 것으로 해석하였다. 그러나 글리세롤을 15 wt% 이상 첨가할 경우에는 물의 농도 감소가 CO₂에 대한 MEA의 흡수 용량을 감소시키는데 기여하므로 흡수제 전체의 CO₂에 대한 용해도는 오히려 감소하는 것으로 보고하였다[3]. Guo 등은 실험실 규모에서 MEA와 DEA(diethanolamine)을 글리세롤 에테르와 혼합하여 CO₂ 포집에 적용한 결과 재생 에너지

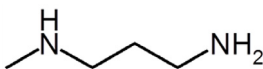
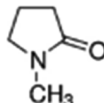
의 55%를 저감 할 수 있는 가능성이 있음을 확인한 바 있다[4]. Im 등은 입체장애 아민을 에틸렌 글라이콜 또는 메탄올과 혼합하여 CO₂를 흡수할 경우 기존의 반응종과는 다른 암모늄 알킬 카보네이트를 형성하며 이는 MEA 수용액보다 더 낮은 온도에서 재생이 가능하므로 재생 에너지를 저감 할 수 있다고 하였다[5]. Leites는 열역학적 해석을 통해 MEA 수용액에 대해 알콜, 글리세롤, 글리세롤 에스터 등을 포함한 여러 용매를 첨가했을 때의 재생 에너지 감소를 계산하였다[6]. 실제 응용에 가까운 저수계 흡수제 개발 사례로서는 주흡수제를 소수성 입체장애 아민으로 하고 이에 유기 용매를 적용한 RTI의 NAS (nonaqueous solvent) 계열 용매가 있으며 현재 파일럿 규모에서 실증 운전이 이루어지고 있다. 이들이 개발한 NAS 계열 용매 중 NAS-5의 경우 MEA 수용액에 대한 재생열에 비해 약 40%의 재생열을 저감한 것으로 보고한 바 있다[7,8]. 또한 PNNL에서는 물 대신 알콜을 사용하여 조업 조건 변경에 따라 CO₂와의 가역 반응이 가능한 CO₂BOL (CO₂-Binding-Organic Liquids)을 개발한 바 있다[9,10].

본 연구에서는 CO₂에 대한 반응성 및 흡수 용량 향상을 위해 기존에 사용되는 모노아민 대신에 2개의 아미노기를 가진 폴리아민인 MAPA (3-methylaminopropylamine)를 흡수제로 사용하였다. MAPA의 경우 다른 폴리아민류에 비해 점도가 낮고 CO₂ 흡수에 따른 점도 변화가 낮은 것으로 알려져 있다[11]. MAPA를 주 흡수제로 하는 저수계 흡수제를 구성하기 위해 물의 일부를 대신하여 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)을 사용하였다. NMP는 이미 높은 CO₂ 분압에서 CO₂를 물리적으로 흡수하기 위한 물리 흡수제로 사용되고 있을 뿐 아니라 끓는점이 높아 휘발 손실이 적고 점도가 낮다는 장점을 갖고 있다[12]. NMP 첨가로 인한 CO₂ 흡수 용량 및 재생에 따른 순환 흡수 용량에 대한 영향과 함께 총괄 물질전달 계수를 통해 흡수 속도에 대한 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실 험

저수계 흡수제에서 주 흡수제인 MAPA(>99 wt%)와 유기 용매인 NMP (>99%)는 각각 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며 추가적인 분리 없이 사용하였다. MAPA와 NMP의 화학구조 및 물성은 Table 1에 나타냈다. 흡수제는 2.5 M MAPA (약 22 wt%)와 NMP 및 물로 구성되며 흡수제에서 NMP와 물의 혼합비를 조절함에 따

Table 1. Materials used for solvent preparation

	Structure	Viscosity at 25 °C [cP]	Boiling point [°C]
3-methylaminopropylamine (MAPA)		1.6	133
N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)		1.89	202

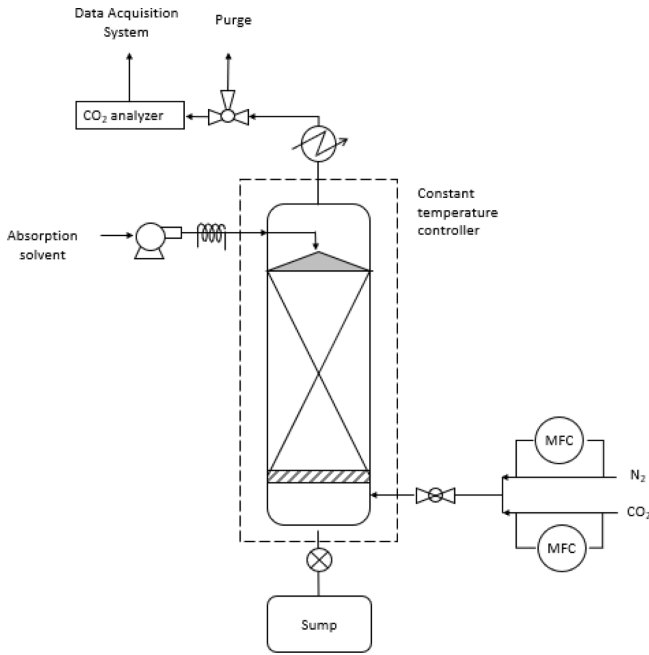


Fig. 1. Schematic diagram of packed column apparatus for CO₂ capture.

른 흡수 성능을 측정하였다. CO₂ 흡수 전과 흡수 후 흡수제의 점도는 점도 측정기(DV2T, Brookfield, USA)를 측정하였다. 혼합기체는 나프타 분해시설에서 발생하는 배가스에서의 CO₂ 농도를 고려하여 N₂ (99.99 vol%)와 CO₂ (99.99 vol%)를 이용하여 9 vol%의 CO₂ 비율로 혼합하여 이를 흡수 성능 측정을 위한 흡수탑으로 공급하였다.

흡수 성능 측정 및 조업 특성을 관찰하기 위한 소형 충전 흡수탑은 Fig. 1과 같다. 충전탑은 내경 1 in, 높이 0.6 m 이며 일정온도에서의 조업을 위해 탑 주위에 물 재킷을 장착하였다. 충전탑 내부는 0.16 in×0.16 in 규격의 다공 충전물(protruded packing)로 채웠다. 흡수제는 탑의 상단에 위치한 연동 펌프(peristaltic pump) (Roller pump rp-1000, Eylea)를 이용하여 10 ml/min의 유속으로 충전탑에 유입시켰다. 탑 하부로는 질량 흐름 제어기(mass flow controller, 5850E, Brooks, USA)에 의해 유량이 조절된 혼합기체를 4,000 mL/min의 유속으로 유입시켰다. 충전탑을 통과한 흡수제는 SUMP로 이동하게 된다. 흡수탑의 조업 온도는 40 °C로 일정하게 유지하였다. 충전탑을 통해 유출되는 기체 흐름에서의 CO₂ 농도는 충전탑 상단과 연결된 CO₂ 분석기(Infrared gas analyzer, ZRJ-6, Fuji Electric Co. Ltd., Japan)를 이용하여 측정하였다.

흡수가 완료된 흡수제로부터 CO₂를 탈거하고 흡수제를 재생하기 위해 단증류 장치를 사용하였다. 탈거 온도는 120 °C 였으며 응축기를 설치하여 증류에 따른 흡수제의 손실을 방지하였다.

3. 결과 및 고찰

MAPA/NMP 수용액에서 NMP의 조성 및 CO₂가 흡수제에 흡수됨에 따라 흡수제의 CO₂ 로딩에 따른 점도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 기존의 수계 흡수제를 구성하는 물의 일부를 유기 용매로 대체한 저수계 흡수제의 경우 수계 흡수제에 비해 점도가

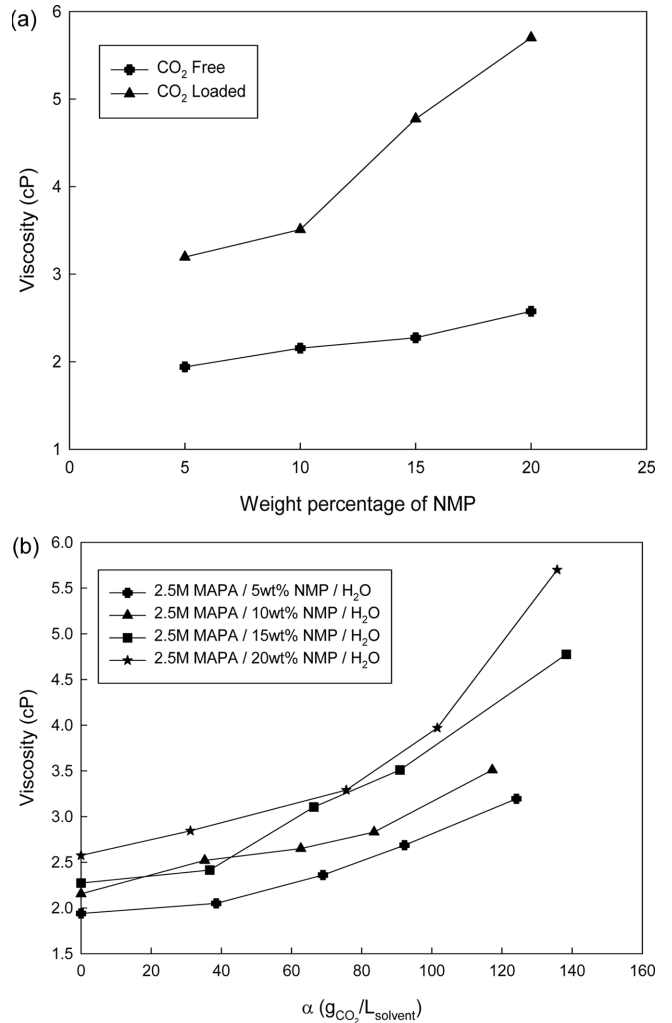


Fig. 2. Effect of NMP composition on the viscosity of absorbents at 40 °C. (a) Comparison of viscosity in CO₂-free and CO₂ loaded absorbents; (b) Viscosity with CO₂ loading.

높으며 특히 CO₂ 로딩에 따른 흡수제의 점도 증가 폭이 큰 것으로 알려져 있다. 예를 들어 MEA와 1-프로판올 혼합물의 경우 CO₂가 로딩되지 않았을 때에는 비교적 낮은 점도를 갖지만 CO₂가 흡수됨에 따라 흡수제의 점도가 급격히 증가하게 된다[13]. 유기 용매의 휘발도가 낮은 경우에는 점도가 높은 것이 일반적이거나 NMP의 경우는 점도가 1.89 cP (25 °C)로 다른 저 휘발성 유기 용매에 비해 낮다.

실험 결과에 따르면 흡수제의 점도는 CO₂의 로딩에 따라 증가하며 NMP의 조성에 따라 증가하는 것으로 나타났다. CO₂ 로딩에 따른 점도의 증가는 NMP의 조성이 높을수록 빠르게 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 아민 기반 흡수제 내에 물의 조성이 높은 경우 CO₂ 흡수에 따른 흡수제의 점도가 서서히 증가하지만 물의 일부가 NMP와 같은 유기용매로 대체 되는 비율이 높을수록 CO₂ 로딩에 따른 점도 변화는 더 급격해진다. 또는 NMP의 조성이 높은 경우 CO₂ 로딩에 따른 점도 증가가 monotonic하지 않은데 여기에는 NMP와 물 분자 사이의 분자 간 상호작용에 의한 기여도 포함될 수 있기 때문이다[14]. 그러나 본 연구에서 사용한 MAPA/NMP의 CO₂ 흡수에 따른 점도는 타 아민 기반 흡수제에 비해 낮은 수준이며 실제 조업 가능한 CO₂가 로딩된 흡수제의 점도로 알려진 20 cp보다도

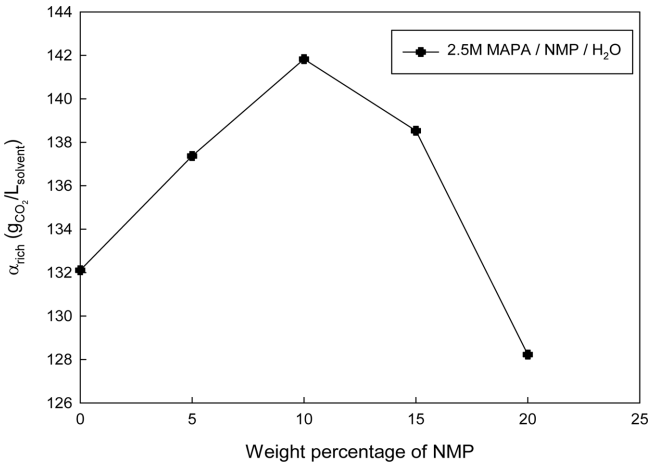


Fig. 3. Effect of NMP composition on rich loading of absorbents at 40 °C.

훨씬 낮음을 알 수 있다.

Fig. 3에서는 40 °C에서의 흡수 조업에서 흡수제에 포함된 NMP의 조성에 따른 α_{rich} 의 변화를 보여주고 있다. NMP는 물에 비해 CO₂에 대한 용해도가 더 높은 물리 흡수제로 사용되었기 때문에 NMP 첨가에 따른 CO₂ 흡수율 상승을 예상할 수 있지만 실험 결과는 10 wt% NMP첨가일 때 α_{rich} 가 최대가 되고 이후 α_{rich} 가 감소하였다. NMP의 경우 물에 비해 물리적인 용해도가 높을 뿐 아니라 구조적 특징으로 인해 3차 아민과 같은 방식으로 바이카보네이트 형성을 통한 CO₂ 로딩 상승 및 흡수 속도를 다소 높여 줄 수 있다. 그러나 NMP의 조성이 10 wt%를 넘어서게 되면 α_{rich} 가 감소하게 된다. MAPA 수용액에서 NMP의 조성이 일정 수준 이상 증가하게 되면 물의 농도 감소로 인해 MAPA의 CO₂ 흡수 용량이 감소할 수 있다. 또한 NMP의 조성이 높아질수록 NMP와 물 사이의 분자간 상호작용이 증가함에 따른 염출(salting out) 효과로 인해 MAPA의 반응에 따라 형성된 탄산염 이온에 대한 흡수제의 용해도가 낮아질 수 있다.

NMP를 트리아민인 DETA(diethylene triamine)과 혼합한 저수제 흡수제의 경우 흡수제 내에서의 NMP의 조성이 30 wt%가 넘을 경우 CO₂가 농축된 상과 CO₂가 희박한 상으로 액-액 상분리가 이루어짐을 이미 보고한 바 있다[15]. 주 흡수제로 사용되는 아민의 logP 값과 유기용매의 logP값 사이의 차이가 클수록 상분리가 발생할 가능성이 높아진다. 일반적으로 아미노기의 숫자가 증가할수록 logP 값은 낮아지는데 DETA와 MAPA의 logP값은 각각 -2.1과 -0.8로서 NMP의 logP 값인 -0.5와 비교했을 때 DETA와 NMP의 logP값 차이가 크음을 알 수 있다. 그러나 DETA와 MAPA 모두 NMP 조성이 증가하거나 아민의 농도가 증가함에 따라 CO₂ 로딩에 따른 점도가 크게 증가하여 물질전달 성능을 저하시키게 된다[15].

MAPA-NMP-물 혼합 흡수제에서 NMP 조성에 따른 순환 흡수 용량을 구하기 위해 흡수제에 CO₂가 완전히 로딩된 CO₂-rich 흡수제를 120 °C에서 단증류 장치를 이용하여 탈거하였다. 순환 흡수 용량 $\Delta\alpha$ [gCO₂/Lsolvent]은 다음과같이 정의된다.

$$\Delta\alpha = \alpha_{rich} - \alpha_{lean} \quad (1)$$

윗 식에서 α_{rich} 는 40 °C에서의 흡수 조업에 따른 흡수제에서의 CO₂ 로딩이며 α_{lean} 은 120 °C에서의 탈거가 완료된 흡수제에서의 CO₂로딩을 말한다.

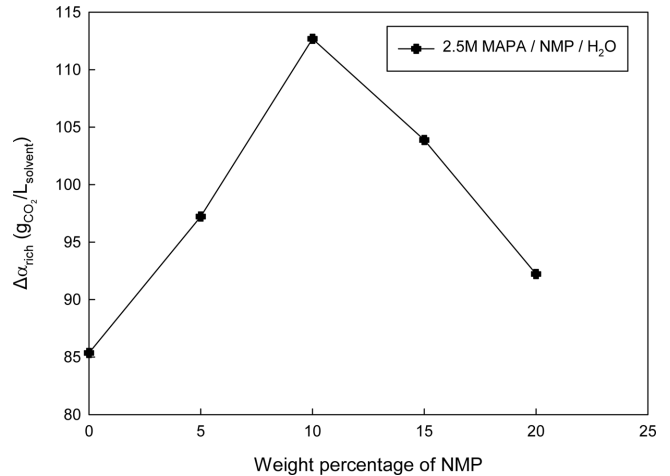


Fig. 4. Effect of NMP composition on cyclic loading of absorbents.

Table 2. Cyclic loading of 2.5M MAPA

Weightpercentage of NMP [%]	Viscosity at rich loading [cP]	Rich loading, α_{rich} [gCO ₂ /Lsolvent]	Cyclic loading, $\Delta\alpha$ [gCO ₂ /Lsolvent]
0	3.06	132.1	85.4
5	3.20	137.4	97.2
10	3.51	141.8	112.7
15	4.78	138.5	103.9
20	5.70	128.2	92.2

Fig. 4과 Table 2에서 보듯이 순환 흡수 용량은 85-114 gCO₂/Lsolvent의 값을 나타내었다. NMP가 포함되지 않은 2.5M MAPA 수용액의 α_{rich} 에 비해 NMP가 10 wt% 포함된 2.5M MAPA 수용액의 α_{rich} 값은 약 10 gCO₂/Lsolvent 증가하였다. 그러나 $\Delta\alpha$ 값의 증가는 27 gCO₂/Lsolvent로 α_{rich} 값의 증가에 비해 더 큰 값을 나타냈는데 이는 NMP 첨가로 인해 CO₂ 탈거 성능이 향상됨을 의미한다.

흡수제에서 NMP의 조성 및 CO₂ 로딩에 따른 물질전달 저항을 알아보기 위해 총괄물질전달 계수 K_{OG}^a [mol/sec·kPa]를 다음과 같이 계산하였다[16].

$$N_{CO_2} = K_{OG}^a \Delta p_{CO_2,lm} \quad (2)$$

여기에서 N_{CO_2} 는 기-액 계면을 통한 이산화탄소의 몰 플럭스[mol/sec]이며 $\Delta p_{CO_2,lm}$ 는 로그 평균 압력 차로써 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta p_{CO_2,lm} = \frac{(p_{CO_2}^* - p_{CO_2})_{bot} - (p_{CO_2}^* - p_{CO_2})_{top}}{\ln \left[\frac{(p_{CO_2}^* - p_{CO_2})_{bot}}{(p_{CO_2}^* - p_{CO_2})_{top}} \right]} \quad (3)$$

$(p_{CO_2}^* - p_{CO_2})_{bot}$ 과 $(p_{CO_2}^* - p_{CO_2})_{top}$ 는 각각 흡수탑 아래와 상부에서 혼합기체의 이산화탄소 부분압과 평형 부분압과의 차이이다. 총괄 물질전달 저항은 크게 액상에서의 물질전달 저항과 기상에서의 물질전달 저항으로 나눌 수 있다. 본 연구에서와 같이 이산화탄소와 흡수제 간의 순간적인 반응이 발생할 경우 총괄 물질전달 저항이 액상에서의 물질전달 저항과 같다고 할 수 있다. 그러므로 액상의 물성, 그중에서도 점도의 변화가 총괄 물질전달 저항이 미치

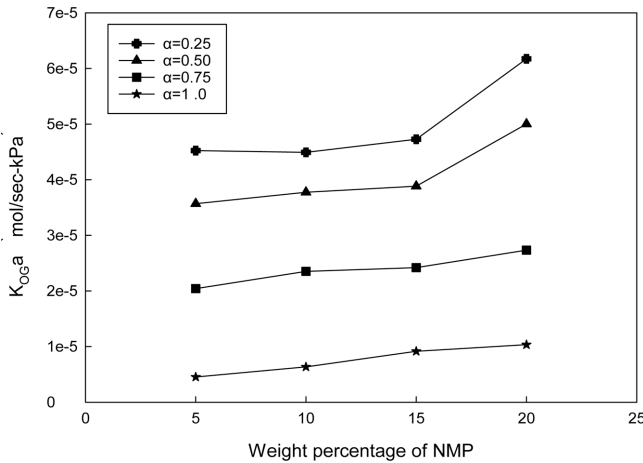


Fig. 5. Effect of NMP composition on overall mass transfer coefficient at 40 °C.

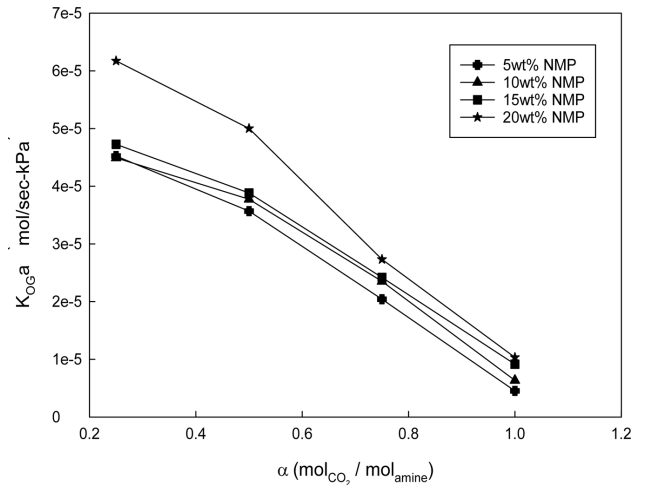


Fig. 6. Overall mass transfer coefficient with CO₂ loading of absorbents at 40 °C.

Table 3. K_{OG}^a with lean loading of 2.5M MAPA

Weight percentage of NMP [%]	K_{OG}^a [mol/sec·kPa]			
	$\alpha_{lean}=0.25$ [mol CO ₂ /mol amine]	$\alpha_{lean}=0.50$	$\alpha_{lean}=0.75$	$\alpha_{lean}=1.0$
5	4.52×10^{-5}	3.57×10^{-5}	2.04×10^{-5}	4.54×10^{-6}
10	4.49×10^{-5}	3.78×10^{-5}	2.35×10^{-5}	6.35×10^{-6}
15	4.73×10^{-5}	3.88×10^{-5}	2.42×10^{-5}	9.15×10^{-6}
20	6.17×10^{-5}	5.00×10^{-5}	2.73×10^{-5}	1.03×10^{-6}

는 영향이 크다고 할 수 있다.

Fig. 5에서는 2.5 M MAPA에서 NMP 농도에 따른 lean 로딩별 총괄 물질전달계수를 나타내었다. lean 로딩값이 낮은 경우에는 NMP의 농도가 증가할수록 총괄 물질전달 계수가 증가함을 보인다. 그러나 0.5보다 더 높은 lean 로딩 값에서는 NMP의 농도 증가에 따른 물질전달 계수의 증가 폭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 동일한 흡수제를 사용한 Fig. 6과 Table 3에서 lean 로딩 값에 따른 총괄 물질전달계수 값의 변화를 통해서도 확인할 수 있다. lean 로딩 값이 낮은 경우에는 점성에 의한 물질전달 저항이 낮아서 NMP 첨가에 따라 총괄물질전달 계수가 증가하나 lean 로딩 값이 높아짐에 따라 흡수제의 점도 증가에 따라 CO₂와 MAPA의 확산도가 낮아지며 이에 따라 총괄 물질전달계수의 급격한 감소가 발생한다.

흡수탑 및 탈거탑 조업에서 흡수제의 점도 증가는 물질전달 저항 뿐만 아니라 탑 내에서의 압력 손실 및 흡수제 이송에 필요한 에너지 증가와 같은 문제를 발생시킨다. 앞서 Fig. 2에서 알 수 있듯이 40 °C에서의 흡수탑 조업 온도에 대해서 본 연구에서 사용한 흡수제 혼합물의 경우 모든 로딩 값 범위에서 실제 흡수탑에서의 조업 가능한 낮은 점도를 가지므로 기존 수계 흡수제 및 비수계 흡수제 사용에 따른 점도 증가 및 물질전달 계수의 감소 문제를 극복할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 2.5M MAPA 수용액에 NMP를 첨가함에 따른 충전탑에서의 CO₂ 흡수 성능 및 총괄 물질전달계수의 영향을 살펴보았다. CO₂ 흡수 로딩 및 순환 흡수 로딩 데이터로부터 낮은 농도의 NMP(<10 wt%)를 MAPA 수용액에 첨가한 경우 CO₂ 흡수 로딩 및

순환 흡수 로딩 모두 증가하는 것으로 나타났으나 NMP 농도가 높은 경우(15 wt% 및 20 wt%)에는 CO₂ 로딩 값이 감소하였다. 이와 같은 CO₂ 흡수 로딩 변화에도 불구하고 NMP가 첨가된 MAPA 수용액의 점도는 기존의 수계 혹은 비수계 흡수제에 비해 낮게 나타나서 실제 흡수탑 및 증류탑에서의 안정적인 조업을 가능하게 할 수 있다. 충전탑에서의 총괄 물질전달계수는 낮은 CO₂ 로딩에서는 NMP의 조성에 따라 증가하였다. 흡수제의 CO₂ 로딩 증가에 따라 흡수제의 점도는 증가하게 되며 이는 총괄 물질전달계수를 감소시킨다. MAPA의 경우 기존 모노 아민에 비해 CO₂에 대한 흡수 로딩 값이 크며 본 연구에서와 같이 NMP를 도입할 경우 순환 흡수 로딩 값의 증가와 물의 조성이 감소하게 되므로 재생 에너지를 구성하는 현열과 잠열을 감소시킬 수 있으므로 습식공정에 의한 CO₂ 포집 공정의 에너지 효율 향상에 기여할 수 있다고 하겠다.

감 사

이 논문은 2023년도 산업통산자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행된 연구임(20212010200090).

References

- Ochedi, F. O., Yu, J., Yu, H., Liu, Y. and Hussain, A., "Carbon Dioxide Capture Using Liquid Absorption Methods: A Review," *Environ. Chem. Lett.*, **19**, 770109(2021).
- Jang, G. G., Thompson, J. A., Sun, X. and Tsouris, C., "Process Intensification of CO₂ Capture by Low-aqueous Solvent," *Chem. Eng. J.*, **426**, 131240(2021).
- Shamiri, A., Shafeeyan, M. S., Tee, H. C., Leo, C. Y., Aroua, M.

- K. and Aghamohammadi, N., "Absorption of CO₂ into Aqueous Mixtures of Glycerol and Monoethanolamine," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **35**, 605-613(2016).
4. Guo, H., Li, C., Shi, X., Li, H. and Shen, S., "Nonaqueous Amine-Based Absorbents for Energy Efficient CO₂ Capture," *Appl. Energy*, **239** 725-734(2019).
 5. Im, J., Hong, S. Y., Cheon, Y., Lee, J., Lee, J. S., Kim, H. S., Cheong, M. and Park, H., "Steric Hindrance-Induced Zwitterionic Carbonates from Alkanolamines and CO₂: Highly Efficient CO₂ Absorbents," *Energy Environ. Sci.*, **4**(10) 4284-4289(2011).
 6. Leites, I. L., "Thermodynamics of CO₂ Solubility in Mixtures Monoethanolamine with Organic Solvents and Water and Commercial Experience of Energy Saving Gas Purification Technology," *Energy Convers. Manag.*, **39**, 1665-1674(1998).
 7. Lail, M., Tanthana, J. and Coleman, L., "Non-Aqueous Solvent (NAS) CO₂ Capture Process," *Energy Procedia*, **63**, 580-594(2014).
 8. RTI International, Large bench-scale development of a Non-Aqueous Solvent (NAS) CO₂ Capture Process for Coal-Fired Power Plants Utilizing Real Coal-Derived Flue Gas, Final Scientific/Technical Report, Nov. 2019.
 9. Mathias, P. M., Zheng, F., Heldebrant, D. J., Zwoster, A., Whyatt, G., Freeman, C. M., Bearden, M. D. and Koech, P., "Measuring the Absorption Rate of CO₂ in Nonaqueous CO₂-Binding Organic Liquid Solvents with a Wetted-Wall Apparatus," *ChemSusChem*, **21**(9) 3617-3625(2015).
 10. Zheng, F., Heldebrant, D. J., Mathias, P. M., Koech, P., Bhakta, M., Freeman, C. J., Bearden, M. D. and Zwoster, A., "Bench-Scale Testing and Process Performance Projections of CO₂ Capture by CO₂-Binding Organic Liquids (CO₂BOLs) with and without Polarity-Swing-Assisted Regeneration," *Energy & Fuels*, **30**, 1192-1203(2016)
 11. Pinto, D. D. D., Johnsen, B., Awais, M., Svendsen, H. F. and Knuutila, H. K., "Viscosity Measurements and Modeling of Loaded and Unloaded Aqueous Solutions of MDEA, DMEA, DEEA and MAPA," *Chem. Eng. Sci.*, **171**, 340-350(2017).
 12. Yuan, Y. and Rochelle, G. T., "CO₂ Absorption Rate and Capacity of Semi-Aqueous Piperazine for CO₂ Capture," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **85**, 182-186(2019).
 13. Zhang, W., Jin, X., Tu, W., Ma, Q., Mao, M. and Cui, C., "Development of MEA-based CO₂ Phase Change Absorbent," *Appl. Energy*, **195**, 316-323(2017).
 14. Yuan, Y. and Rochelle, G. T., "CO₂ Absorption Rate in Semi-Aqueous Monoethanolamine," *Chem. Eng. Sci.*, **182**, 56-66(2018).
 15. Lee, H. Y., Seok, C. H., You, J.-K. and Hong, Y. K., "Absorption Characteristics of Carbon Dioxide by Water-lean Diethylenetriamine Absorbents Mixed with Physical Solvents," *Clean Technol.*, **24**(1), 50-54(2018).
 16. Choi, Y. M., Hong, Y. K. and You, J.-K., "Carbon Dioxide Absorption in a Packed Column Using Guanidine-based Superbase Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(5), 1-5(2016).

Authors

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

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

Jong-Kyun You: Principal Researcher, CCS Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129; jkyou@kier.re.kr

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