

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0139821 (43) 공개일자 2014년12월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 20/22</i> (2006.01) <i>B01D 53/62</i> (2006.01)	(71) 출원인 광주과학기술원 광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)	
(21) 출원번호 10-2013-0060412	(72) 발명자 박지웅 대전 유성구 엑스포로 448, 203동 804호 (전민동, 엑스포아파트)	
(22) 출원일자 2013년05월28일 심사청구일자 2013년05월28일	정석호 경북 구미시 검성로 103-21, 102동 1301호 (황상동, 화진금봉타운1차아파트)	
	김형수 광주 광산구 비아로 185, 105동 503호 (비아동, 호반아파트)	
	(74) 대리인 특허법인 신지	

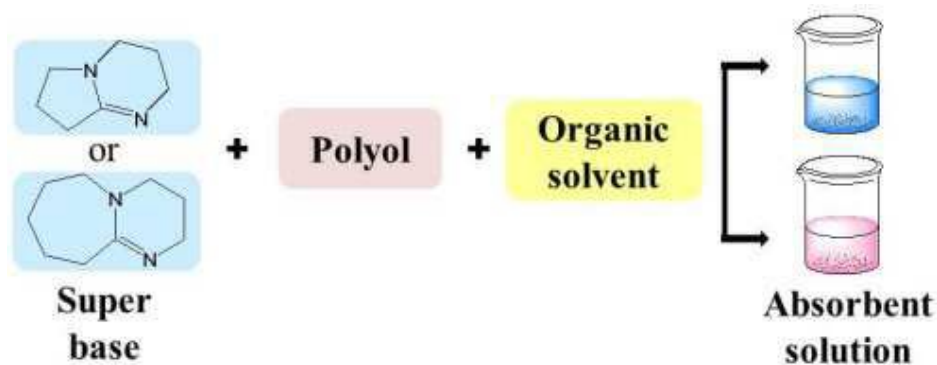
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 흡수제 용액과 이를 이용한 이산화탄소 흡수 및 분리 방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 흡수제 용액과 이를 이용한 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 흡수제 용액의 손실을 줄일 수 있고, 적은 양의 이산화탄소에서도 가능할 뿐 아니라, 낮은 온도와 높은 온도에서 각각 더 많은 이산화탄소를 흡수하고 탈착할 수 있으며, 또한 흡수제 용액 전체를 가열 및 재생하는 기존 공정에 비해 적은 열을 가지고도 효과적인 이산화탄소의 흡수 및 재생이 가능한 이산화탄소 흡수제 용액과 이를 이용한 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110031974

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 Korea CCS 2020사업

연구과제명 고효율 저에너지형 비수계 이산화탄소 흡수제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 광주과학기술원

연구기간 2011.11.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

아미딘, 유기 알콜 및 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아미딘은 1,8-디아자바이시크로헥트-7-엔(DBU), 1,5-디아자바이시클로(4.3.0)논-5-엔(DBN) 또는 포름아미딘인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 포름아미딘은 N`-benzyl-N,N-dimethylformamidine, (1E,1'E)-N',N''-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E,1''E)-N',N'',N'''-(2,2',2''-nitriлотris(ethane-2,1-diyl))tris(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N''-(ethane-1,2-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N''-(butane-1,4-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 알콜은 폴리올인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리올은 에틸렌글리콜 또는 글리세롤인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아미이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리딘(NMP), 톨루엔, 자일렌 및 디페닐에테르(DPE)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 NMP, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 글리세롤인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 디페닐에테르, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매 내 상기 아미딘과 상기 유기 알콜의 농도는 30% 내지 50%인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 알콜과 아미딘의 당량비는 1.5eq 내지 2eq인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수제 용액은 이산화탄소가 주입됨에 따라 정량적인 상전이가 가능한 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수제 용액.

청구항 12

상전이형 흡수제 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

이산화탄소를 흡수한 상기 상전이형 흡수제 용액에서 용매상을 이동시키는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 방법은, 상기 상전이형 흡수제 용액으로 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제1단계와,

상기 상전이가 완료된 상전이형 흡수제 용액의 용매상을 다른 장소로 이동시키는 제2단계와,

상기 용매상을 이동시킨 후 남아 있는 아미딘, 유기알콜 및 이산화탄소로 이루어진 상을 가열하여 이산화탄소를 분리하는 제3단계와,

상기 이산화탄소 분리 후 흡수제의 재생이 완료된 아미딘 및 유기알콜로 이루어진 상으로 상기 제2단계의 다른 장소로 이동시킨 용매상을 다시 이동시켜 혼합하여 상기 상전이형 흡수제 용액을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 방법은, 하나의 탑에 이산화탄소 흡수제 용액을 위치시키고, 다른 탑에 아미딘과 유기알콜만으로 이루어진 상을 위치시키는 제1단계와,

상기 이산화탄소 흡수제 용액에서 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제2단계와,

상기 하나의 탑의 상전이가 완료된 상전이형 흡수제 용액의 용매상을 상기 다른 탑으로 이동시켜 이산화탄소 흡수제 용액을 제조하는 제3단계와,

상기 하나의 탑의 아미딘, 유기알콜 및 이산화탄소로 이루어진 상을 가열하여 이산화탄소를 분리하고 흡수제를 재생하고, 상기 다른 탑의 이산화탄소 흡수제 용액에서 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 제4단계에서 상기 하나의 탑에서의 이산화탄소 분리 및 흡수제의 재생과 상기 다른 탑에서의 이산화탄소

흡수는 동시에 이루어지는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수제 용액은 아미딘, 유기 알콜 및 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 18

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아미딘은 1,8-디아자바이시크로헥센-7-엔(DBU), 1,5-디아자바이시클로(4.3.0)논-5-엔(DBN) 또는 포름아미딘인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 19

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포름아미딘은 N`-benzyl-N,N-dimethylformamidine, (1E,1'E)-N', N'`-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E,1'E)-N',N'',N'`-(2,2',2'`-nitrilotris(ethane-2,1-diyl))tris(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N'`-(ethane-1,2-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N'`-(butane-1,4-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 20

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 알콜은 폴리올인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 21

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올은 에틸렌글리콜 또는 글리세롤인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 22

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리딘(NMP), 톨루엔, 자일렌 및 디페닐에테르(DPE)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 23

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매는 NMP, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 글리세롤인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 24

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매는 디페닐에테르, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 25

제17항에 있어서,

상기 유기 용매 내 상기 아미딘과 상기 유기 알콜의 농도는 30% 내지 50%인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

청구항 26

제17항에 있어서,

상기 유기 알콜과 아미딘의 당량비는 1.5eq 내지 2eq인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡수제 용액과 이를 이용한 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 흡수제 용액의 손실을 줄일 수 있고, 적은 양의 이산화탄소에서도 가능할 뿐 아니라, 낮은 온도와 높은 온도에서 각각 더 많은 이산화탄소를 흡수하고 탈착할 수 있으며, 또한 흡수제 용액 전체를 가열 및 재생하는 기존 공정에 비해 적은 열을 가지고도 효과적인 이산화탄소의 흡수 및 재생이 가능한 이산화탄소 흡수제 용액과 이를 이용한 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에 관한 것이다.

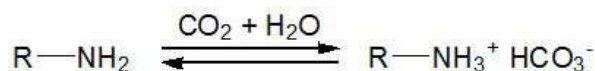
배경기술

[0002] 산업혁명 이후 가속화된 경제 발전과 개발을 위한 광범위한 화석연료의 사용에 따라 CO₂, CH₄ 및 NO₂와 같은 온실가스의 배출은 지구 온난화 현상을 야기하였고, 이와 연관된 기후변화 문제가 세계적인 큰 이슈가 되어 왔다.

[0003] 이에 교토 의정서(Koyto Protocol)와 같은 다자간 협의를 통해 범세계적 문제인 온실가스 감축의 필요성을 인식하고 그 해결책을 강구하고 있다. 이의 일환으로 지구온난화의 주범으로 주목받아온 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시키는 이산화탄소 포집 및 저장 기술(CCS, Carbon Dioxide Capture & Storage)의 중요성이 강조되어 오고 있고, 이러한 이산화탄소를 분리하기 위한 CCS는 흡수법, 흡착법, 막분리법 및 침냉법 등이 있다.

[0004] 이 중 흡수법은 이산화탄소를 포함하는 배가스와 이산화탄소를 흡수할 수 있는 흡수제 용액을 접촉시켜 선택적으로 이산화탄소를 제거하는 방법이며, 지금까지 상용화된 기술로는 습식아민법이 대표적이다. 습식아민법은 액체상태의 흡수용액으로서, 대표적으로 MEA(monoethanolamine) 수용액을 사용하며, 아래와 같은 화학반응식 1을 통하여 이산화탄소를 흡수한다.

[0005] (화학반응식 1)



[0006] 여기서, 상기 습식아민법의 가장 대표적인 알카놀아민(alkanolamine)계 흡수제인 MEA(monoethanolamine)는 이산화탄소의 분리, 회수의 목적에 가장 먼저 사용된 흡수제 중 하나로써 분자량이 작기 때문에 동일 무게 기준으로 비교하였을 때, 상대적으로 높은 몰(mol)농도를 가지게 되므로 몰 농도비의 화학반응에 기인하는 이산화탄소의 흡수에 유리하고, 높은 반응성 및 가격이 저렴한 장점이 있다. 그러나 흡수제의 단위 몰 당 흡수되는 이산화탄소의 몰인 부하능(mol_{CO2}/mol_{흡수제})이 낮고 휘발성이 높기 때문에 재생 시 흡수제에 의한 장치 부식의 문제가 있어 MEA의 함량을 높이는데 제약이 있을 뿐만 아니라, 물을 용매로 사용하기 때문에 가열 및 재생에 필요한 에너지 요구량이 크며(Sep. Sci. Technol. 40 321, 2005), 재생과정 중에 흡수제의 분해에 의한 부산물과 용매가 불순물로 발생될 수 있어 이산화탄소를 순수하게 재생할 수 없으므로 이산화탄소 저장매체로의 사용에 어려움이 있는 등의 문제가 있었다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Sep. Sci. Technol. 40 321, 2005

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 흡수제 용액의 손실을 줄일 수 있고, 적은 양의 이산화탄소에서도 가능할 뿐 아니라, 낮은 온도와 높은 온도에서 각각 더 많은 이산화탄소를 흡수하고 탈착할 수 있으며, 또한 흡수제 용액 전체를 가열 및 재생하는 기존 공정에 비해 적은 열을 가지고도 효과적인 이산화탄소의 흡수 및 재생이 가능한 이산화탄소 흡수제 용액과 이를 이용한 이산화탄소 흡수 및 분리 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0010] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적은, 아미딘, 유기 알콜 및 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 용액에 의해 달성된다.

[0012] 여기서, 상기 아미딘은 1,8-디아자바이시크로헥-7-엔(DBU), 1,5-디아자바이시클로(4.3.0)논-5-엔(DBN) 또는 포름아미딘인 것을 특징으로 한다.

[0013] 바람직하게는, 상기 포름아미딘은 N'-benzyl-N,N-dimethylformamidine, (1E,1'E)-N',N''-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E,1''E)-N',N'',N'''-(2,2',2''-nitrilotris(ethane-2,1-diyl))tris(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N''-(ethane-1,2-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N''-(butane-1,4-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0014] 바람직하게는, 상기 유기 알콜은 폴리올인 것을 특징으로 한다.

[0015] 더욱 바람직하게는, 상기 폴리올은 에틸렌글리콜 또는 글리세롤인 것을 특징으로 한다.

[0016] 바람직하게는, 상기 유기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리딘(NMP), 톨루엔, 자일렌 및 디페닐에테르(DPE)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0017] 바람직하게는, 상기 유기 용매는 NMP, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 글리세롤인 것을 특징으로 한다.

[0018] 바람직하게는, 상기 유기 용매는 디페닐에테르, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 에틸렌글리콜인 것을 특징으로 한다.

[0019] 바람직하게는, 상기 유기 용매 내 상기 아미딘과 상기 유기 알콜의 농도는 30% 내지 50%인 것을 특징으로 한다.

[0020] 바람직하게는, 상기 유기알콜과 상기 아미딘의 당량비는 1.5eq 내지 2eq인 것을 특징으로 한다.

[0021] 바람직하게는, 상기 이산화탄소 흡수제 용액은 이산화탄소가 주입됨에 따라 정량적인 상전이가 가능한 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한 상기 목적은, 상전이형 흡수제 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에 의해 달성된다.

[0023] 여기서, 이산화탄소를 흡수한 상기 상전이형 흡수제 용액에서 용매상을 이동시키는 것을 특징으로 한다.

[0024] 바람직하게는, 상기 방법은, 상기 상전이형 흡수제 용액으로 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제1단계와, 상기 상전이가 완료된 상전이형 흡수제 용액의 용매상을 다른 장소로 이동시키는 제2단계와, 상기 용매상을 이동시킨 후 남아 있는 아미딘, 유기알콜 및 이산화탄소로 이루어진 상을 가열하여 이산화탄소를 분리하는 제3단계와, 상기 이산화탄소 분리 후 흡수제의 재생이 완료된 아미딘 및 유기알콜로 이루어진 상으로 상기 제2단계의 다른 장소로 이동시킨 용매상을 다시 이동시켜 혼합하여 상기 상전이형 흡수제 용액을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 바람직하게는, 상기 방법은, 하나의 탑에 상전이형 흡수제 용액을 위치시키고, 다른 탑에 아미딘과 유기알콜만으로 이루어진 상을 위치시키는 제1단계와, 상기 상전이형 흡수제 용액에서 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제2단계와, 상기 하나의 탑의 상전이가 완료된 상전이형 흡수제 용액의 용매상을 상기 다른 탑으로 이

동시켜 상전이형 흡수제 용액을 제조하는 제3단계와, 상기 하나의 탑의 아미딘, 유기알콜 및 이산화탄소로 이루어진 상을 가열하여 이산화탄소를 분리하고 흡수제를 재생하고, 상기 다른 탑의 상전이형 흡수제 용액에서 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0026] 바람직하게는, 상기 제4단계에서 상기 하나의 탑에서의 이산화탄소 분리 및 흡수제의 재생과 상기 다른 탑에서의 이산화탄소 흡수는 동시에 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 바람직하게는, 상기 상전이형 흡수제 용액은 아미딘, 유기 알콜 및 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 바람직하게는, 상기 아미딘은 1,8-디아자바이시크로헥-7-엔(DBU), 1,5-디아자바이시클로(4.3.0)논-5-엔(DBN) 또는 포름아미딘인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 바람직하게는, 상기 유기 알콜은 폴리올로서, 에틸렌글리콜 또는 글리세롤인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 바람직하게는, 상기 유기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리딘(NMP), 톨루엔, 자일렌 및 디페닐에테르(DPE)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 바람직하게는, 상기 유기 용매는 NMP, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 글리세롤인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 유기 용매는 디페닐에테르, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 에틸렌글리콜인 것을 특징으로 한다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 유기 용매 내 상기 아미딘과 상기 유기 알콜의 농도는 30% 내지 50%인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 바람직하게는, 상기 유기알콜과 상기 아미딘의 당량비는 1.5eq 내지 2eq인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면, 비점이 높고 휘발성이 적은 유기 용매 및 유기 알콜을 사용함으로써 흡수제 용액의 손실을 줄이고, 또한 흡수하는 양에 따라 조금씩 상분리가 일어나는 정량적인 상분리가 가능하기 때문에 적은 양의 이산화탄소에서도 상전이형 흡수제의 적용이 가능할 뿐 아니라, 상전이형 흡수제에서 이산화탄소를 흡수한 상의 점도가 높아 상분리가 더 잘 일어나고, 또한 비극성 용매의 사용으로 낮은 온도와 높은 온도에서 각각 더 많은 이산화탄소를 흡수하고 탈착하는데 유리한 등의 효과를 가진다.
- [0036] 또한 흡수제 용액 전체를 가열 및 재생하는 기존 공정에 비해 적은 열을 가지고도 효과적인 이산화탄소의 흡수 및 재생이 가능한 등의 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명에 따른 아미딘, 유기 알콜 및 용매를 이용한 이산화탄소 흡수제 용액의 제조방법을 도시한 도면.
- 도 2는 본 발명에 따른 두 가지 형태의 상전이 현상을 나타낸 도면.
- 도 3a는 본 발명에 따른 NMP 내 DBU와 glycerol의 농도에 따른 이산화탄소 흡수능을 나타낸 그래프.
- 도 3b는 본 발명에 따른 NMP 내 DBU와 glycerol의 농도에 따른 이산화탄소 흡수곡선으로서 용액 내 active phase(DBU, EG) g당 흡수한 이산화탄소 질량[mg]을 나타낸 그래프.
- 도 4a는 본 발명에 따른 DBU와 글리세롤의 당량비에 따른 이산화탄소 흡수능을 나타낸 그래프.
- 도 4b는 본 발명에 따른 DBU 와 glycerol 의 당량비에 따른 이산화탄소 흡수곡선으로서 용액 내 active phase(DBU, EG glycerol) g당 흡수한 이산화탄소 질량[mg]을 나타낸 그래프.
- 도 5는 본 발명에 따른 상전이형 흡수제 용액의 CO₂ 흡수량에 따른 정량적 상전이 현상을 도시한 도면.
- 도 6은 본 발명에 따른 비극성 용매의 유무에 따른 온도별 흡수곡선과 각각의 온도에서 흡수량의 차이를 도시한 그래프.
- 도 7은 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에서 상전이 현상을 이용해 용매상을 이동시키는 단일 배치 시스템(single batch system) 공정의 모식도.

도 8은 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에서 상전이 현상을 이용해 용매상을 이동시키는 이중 배치 시스템(double batch system) 공정의 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0039] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액은 아미딘, 유기 알콜 및 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액은 물 대신 낮은 비열과 높은 비점을 가진 유기 알콜을 사용하고, 또한 부식 및 흡수제의 손실 문제를 해결하고 MEA(monoethanolamine)에 비해 낮은 온도에서 흡수제의 재생이 가능한 아미딘 물질을 흡수제로 사용하여 이산화탄소 흡수제 용액(상전이형 흡수제 용액)을 제조한 점에 그 특징이 있다.
- [0040] 또한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수 및 분리 방법은 상전이형 흡수제 용액을 사용하는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 이산화탄소를 흡수한 상기 상전이형 흡수제 용액에서 용매상을 이동시킴으로써 이산화탄소를 흡수 및 분리할 수 있다. 즉 아미딘 물질은 물 혹은 유기 알콜 존재 하에서 이산화탄소와 반응하여 극성을 갖는 중탄산염(bicarbonate salt)을 형성하게 되므로 흡수제 용액에 비극성 용매를 첨가함으로써 극성의 [아미딘+유기알콜+이산화탄소] 상과 대부분이 용매로 존재하는 [용매]상으로 상전이가 일어나도록 유도하여 흡수제 재생 시 이산화탄소를 흡수한 상만을 따로 분리하여 재생할 수 있도록 함으로써 흡수제 용액 전체를 가열 및 재생하는 기존 공정에 비해 적은 열을 가지고도 효과적인 이산화탄소의 흡수 및 재생이 가능하다는데 특징이 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 아미딘, 유기 알콜 및 용매를 이용한 상전이형 흡수제 용액의 제조방법을 도시한 도면인 도 1로부터, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액에서 아미딘은 1,8-디아자바이시크로운데크-7-엔 (1,8-Diazabicycloundec-7-ene, DBU), 1,5-디아자바이시클로(4.3.0)논-5-엔 (1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ene, DBN) 또는 포름아미딘에서 선택된 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 포름아미딘은 N'-benzyl-N,N-dimethylformamidine, (1E,1'E)-N',N''-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E,1'E)-N',N'',N'''-(2,2',2''-nitrilotris(ethane-2,1-diyl))tris(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N''-(ethane-1,2-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide), (1E,1'E)-N',N'''-(butane-1,4-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다. 또한 상기 유기 알콜은 한 분자 내에 하이드록시기를 여러 개 가지고 있는 폴리올을 사용하는 것이 바람직하고, 대표적으로 에틸렌글리콜 또는 글리세롤 등이 있다. 또한 상기 유기 용매로는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리딘(NMP), 톨루엔, 자일렌, 디페닐에테르(DPE) 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 도 2는 본 발명에 따른 두 가지 형태의 상전이 현상을 나타낸 도면으로서, (a)는 액체에서 액체와 고체로 상전이되는 현상을 보여주고, (b)는 액체에서 액체와 다른 액체로 상전이되는 현상을 보여주는 도면에 관한 것이다. 여기서 "Gly"는 글리세롤을 나타내고 "EG"는 에틸렌글리콜을 나타낸다.
- [0043] 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, THF, DMF, DMAc 또는 NMP를 용매로 사용한 경우에는 처음에는 균질한(homogeneous) 액체 상이 이산화탄소를 주입함에 따라서 이산화탄소를 흡수한 파우더 형태의 고체 상과 대부분이 용매인 액체 상으로 상전이가 일어나게 된다(a). 반면 톨루엔, 자일렌 또는 디페닐에테르(DPE)의 경우에는 처음에는 균질한 액체 상이 이산화탄소를 주입함에 따라서 이산화탄소를 흡수한 액체 상과 대부분이 용매인 액체 상으로 상전이가 일어나게 된다(b). 이러한 상전이 현상에 대해서는 이미 논문(nature, 2005, 436, 1102, Reversible nonpolar-to-polar solvent, Philip G Jessop; David J Heldebrant; Xiaowang Li; Charles A Eckert; Charles L Liotta)에서 발표된 바가 있으나, 상기 논문상에서는 전환가능한(switchable) 용매로서의 사용에만 국한되어 이산화탄소 흡수제로 사용하기에는 사용된 유기 알콜과 용매의 비점이 낮아 용액의 손실이 많고 조건과 효율이 최적화되어 있지 않으므로 본 발명에서는 이산화탄소 흡수제로서 사용하기 위하여 비점이 높고 휘발성이 적은 유기 알콜과 용매를 사용하여 흡수제 용액의 손실을 줄이고, 이산화탄소 흡수와 재생을 위한 최적의 조건을 확립하여 효율을 극대화시키기 위한 실험을 진행하였다.
- [0044] 또한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액에서 상기 유기 용매는 NMP, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 글리세롤일 수 있다. 또한 상기 유기 용매는 디페닐에테르, 상기 아미딘은 DBU, 상기 유기 알콜은 에틸렌글리콜일 수 있다.

- [0045] 또한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액은 상기 유기 용매 내 상기 아미딘과 상기 유기 알콜의 농도는 30% 내지 50%인 것이 바람직하다. 이는 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액에서 용매 내 흡수제와 유기 알콜의 농도가 30% 미만일 경우 점도, 흡수능 및 흡수속도에 큰 차이를 보이지 않는데 비해 사용되는 용매의 양이 많아지기 때문에 비효율적이고, 또한 50%를 초과할 경우 점도가 높아 이산화탄소의 확산에 문제가 생기기 때문에 낮은 흡수능 및 흡수속도를 보이기 때문이다.
- [0046] 또한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액은 상기 유기알콜과 상기 아미딘의 당량비는 1.5eq 내지 2eq인 것을 특징으로 한다. 이의 당량비가 1.5 eq 미만일 경우 아미딘 한 분자당 알콜의 하이드록시기의 비율이 낮아지므로 흡수능 및 흡수속도가 저하되고 2 eq 초과 시에는 열만으로 이산화탄소 탈착 시 탈착이 잘 되지 않는다는 단점이 있기 때문이다.
- [0047] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액은 이산화탄소가 주입됨에 따라 정량적인 상전이가 가능한 점에 그 특징이 있다.
- [0048] 또한 도 7은 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수/재생시 상전이 현상을 이용해 용매상을 이동시키는 단일 배치 시스템(single batch system) 공정의 모식도이고, 도 8은 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수/재생시 상전이 현상을 이용해 용매상을 이동시키는 이중 배치 시스템(double batch system) 공정의 모식도이다.
- [0049] 도 7 및 도 8의 공정은 본 발명에서 새롭게 발명한 공정 개념이다. 본 연구에서 사용된 상전이형 흡수제의 경우 이산화탄소를 흡수한 상의 점도가 높아 흡수탑에서 이산화탄소를 흡수한 흡수제를 탈거탑으로 이동시키는 과정에서 문제가 발생할 수 있다. 즉 이산화탄소 흡수 후 이산화탄소-rich phase의 경우 상당히 점도가 높아 재생탑으로의 이동에 어려움이 있으므로, 대부분 용매만 존재하는 이산화탄소-lean phase를 이동시키는 새로운 발명을 하게 되었다. 따라서 본 발명에서는 이산화탄소를 흡수한 상을 이동시키는 방법이 아닌 대부분이 용매로 존재하는 [용매]상을 이동시킴으로써 이러한 문제를 해결할 수 있는 이산화탄소 흡수 및 분리 방법을 제공하는 것이다.
- [0050] 도 7의 경우 단일 배치 시스템으로 이산화탄소 흡수 후 상전이가 일어나게 되면 위에 존재하는 용매상을 다른 장소로 이동시킨 후 남아 있는 [아미딘+유기알콜+이산화탄소]상을 가열하여 순수한 이산화탄소를 분리한다. 그리고 흡수제의 재생이 완료된 후에는 다른 장소로 이동시킨 용매를 다시 흡수탑으로 이동시켜 섞어준 후 이산화탄소 흡수를 다시 진행하게 된다.
- [0051] 즉 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수 및 분리 방법은, 단일 배치 시스템으로 상기 상전이형 흡수제 용액으로 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제1단계와, 상기 상전이가 완료된 상전이형 흡수제 용액의 용매상을 다른 장소로 이동시키는 제2단계와, 상기 용매상을 이동시킨 후 남아 있는 아미딘, 유기알콜 및 이산화탄소로 이루어진 상을 가열하여 이산화탄소를 분리하는 제3단계와, 상기 이산화탄소 분리 후 흡수제의 재생이 완료된 아미딘 및 유기알콜로 이루어진 상으로 상기 제2단계의 다른 장소로 이동시킨 용매상을 다시 이동시켜 혼합하여 상기 상전이형 흡수제 용액을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0052] 도 8의 이중 배치 시스템의 경우 한쪽에는 [아미딘+유기알콜+용매]가 존재하고 반대쪽에는 [아미딘+유기알콜]만이 존재하게 된다. 먼저 [아미딘+유기알콜+용매]가 있는 쪽에서 이산화탄소 흡수를 진행하게 되고 흡수와 함께 상전이가 완료된 후에는 [용매]상을 반대쪽으로 이동시킨다. 그렇게 되면 한쪽에는 [아미딘+유기알콜+이산화탄소]가 남아있으며 반대쪽에는 이동시킨 용매가 더해져 [아미딘+유기알콜+용매]가 존재하게 되고 [아미딘+유기알콜+이산화탄소]가 존재하는 쪽에서는 가열을 통한 이산화탄소분리 및 흡수제의 재생을 진행하는 동시에, [아미딘+유기알콜+용매]가 존재하는 쪽에서는 다시 이산화탄소의 흡수를 진행할 수 있게 된다.
- [0053] 즉 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수 및 분리 방법은, 이중 배치 시스템으로 하나의 탑에 상전이형 흡수제 용액을 위치시키고, 다른 탑에 아미딘과 유기알콜만으로 이루어진 상을 위치시키는 제1단계와, 상기 상전이형 흡수제 용액에서 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제2단계와, 상기 하나의 탑의 상전이가 완료된 상전이형 흡수제 용액의 용매상을 상기 다른 탑으로 이동시켜 상전이형 흡수제 용액을 제조하는 제3단계와, 상기 하나의 탑의 아미딘, 유기알콜 및 이산화탄소로 이루어진 상을 가열하여 이산화탄소를 분리하고 흡수제를 재생하고, 상기 다른 탑의 상전이형 흡수제 용액에서 이산화탄소를 흡수한 후 상전이가 일어나는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 반복적인 공정으로 통해 두 개의 탑에서 흡수와 재생을 동시에 진행할 수 있게 되는 것이다.
- [0054] 상기 이산화탄소 흡수 및 분리 방법에서 사용되는 "상전이형 흡수제 용액"은 상술한 "이산화탄소 흡수제 용액"과 동일하므로 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0057] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액에 사용되는 이산화탄소 흡수제로는 상업적으로 손쉽게 구할 수 있는 1,8-Diazabicycloundec-7-ene(DBU)와 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ene(DBN) 및 본 발명자가 아민 물질을 이용하여 합성한 1개 이상의 아미딘 작용기를 가진 포름아미딘을 이용하였고, 이를 비점이 높고 휘발성이 적은 유기 알콜 및 용매와 일정한 비율로 혼합하여 이산화탄소 흡수제 용액을 제조한 후 다양한 조건에서 이산화탄소 흡수/재생 실험을 통해 최적의 조건을 확립하고 각 흡수제와 용매에서의 상전이 현상을 관찰하였다.

[0058] 본 발명의 실시예 1 내지 5에서 합성된 포름아미딘의 화학구조 및 기본 특성은 하기 표 1에 나타내었고, 이러한 포름아미딘은 표 1의 순서대로 각각 다음과 같다.

[0059] N'-benzyl-N,N-dimethylformamidine,

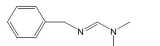
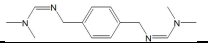
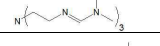
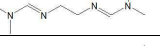
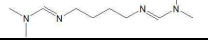
[0060] (1E,1'E)-N',N''-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(N,N-dimethylformimidamide)

[0061] (1E,1'E,1''E)-N',N'',N'''-(2,2',2'''-nitritotris(ethane-2,1-diyl))tris(N,N-dimethylformimidamide)

[0062] (1E,1'E)-N',N''-(ethane-1,2-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)

[0063] (1E,1'E)-N',N''-(butane-1,4-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)을 나타낸다.

표 1

[0064]	구조	분자량 [g/mol]	상	이론적 흡수량 [mgCO ₂ /g _{흡수제}]	분자 당 아미딘 의 수
실시예1		162.2	액체	271	1
실시예2		246.4	고체	357	2
실시예3		311.5	액체	424	3
실시예4		170.3	고체	517	2
실시예5		198.3	액체	444	2

[0065] 상기 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제 용액을 사용하여 다음과 같은 실험예를 통해 물성을 측정하고 그 결과를 도면에 나타내었다.

[실험예]

[0067] 1. NMP 내 DBU와 글리세롤의 농도에 따른 이산화탄소 흡수곡선 분석 실험

[0068] 도 3a는 본 발명에 따른 NMP 내 DBU와 글리세롤의 농도에 따른 이산화탄소 흡수능을 나타낸 그래프이고 도 3b는 본 발명에 따른 NMP 내 DBU와 글리세롤의 농도에 따른 이산화탄소 흡수곡선으로서 용액 내 active phase(DBU, EG glycerol) g당 흡수한 이산화탄소 질량[mg]을 나타낸 그래프이다. 여기서 이산화탄소 주입량은 30℃에서 200ml/min으로 하고 DBU와 글리세롤의 당량비는 1:1.5eq이다.

[0069] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액에서 용매 내 흡수제와 유기 알콜의 농도가 30%에서 가장 높은 흡수능, 흡수속도를 나타내고, 또한 상전이 현상도 빠르게 나타났다. 반면 60%의 농도에서는 점도가 높아 이산화탄소의 확산에 문제가 생기기 때문에 낮은 흡수능 및 흡수속도를 보이는 것으로 나타났다. 따라서 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액의 용매 내 흡수제와 유기 알콜의 농도는 30% 내지 50%인 것이 흡수능과 흡수속도 면에서 우수하다.

[0070] 2. DBU 와 글리세롤의 당량비에 따른 이산화탄소 흡수곡선 분석 실험

[0071] 도 4a는 본 발명에 따른 DBU와 글리세롤의 당량비에 따른 이산화탄소 흡수능을 나타낸 그래프이고, 도 4b는 본 발명에 따른 DBU 와 글리세롤의 당량비에 따른 이산화탄소 흡수곡선으로서 용액 내 active phase(DBU, EG glycerol) g당 흡수한 이산화탄소 질량[mg]을 나타낸 그래프이다.

[0072] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 흡수제인 DBU와 유기 알콜인 글리세롤의 당량비에 따른 이산화탄소의 흡수능은 1:2 당량비에서 가장 높은 흡수능을 나타내며 1:1.5 당량비에서 가장 높은 흡수 속도를 보이는 것으로 나타났다. 유기 알콜의 비율이 높을수록 아미딘, 유기알콜, 이산화탄소가 만나 반응할 수 있는 확률이 커지므로 흡수능은 높게 나타나게 된다. 따라서 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제 용액의 흡수제와 유기 알콜의 당량비는 1:1.5eq 내지 1:2eq인 것(유기 알콜과 흡수제의 당량비로 계산하면 1.5eq 내지 2eq)이 흡수능과 흡수속도 면에서 우수하다.

[0073] 3. 상전이형 흡수제 용액의 이산화탄소 흡수량에 따른 정량적 상전이 현상 분석 실험

[0074] 도 5는 본 발명에 따른 상전이형 흡수제 용액의 이산화탄소 흡수량에 따른 정량적 상전이 현상을 도시한 도면이다. 본 발명에서 특히 주목할 점은 이산화탄소가 주입됨에 따라 정량적인 상전이가 가능하다는 것이다. 일정량의 이산화탄소가 주입되면 한 번에 상전이가 일어나는 것이 아닌, 이산화탄소가 주입되고 흡수되는 양 비례하여 상전이가 일어나게 된다. 즉 적은 양의 이산화탄소를 흡수하면 상전이 현상 또한 적은 양만큼 일어나게 되고 많은 양의 이산화탄소를 흡수하게 되면 상전이 현상 또한 많은 양만큼 일어나게 된다는 것이다. 이는 적은 양의 이산화탄소 흡수로도 상전이형 흡수제의 응용이 가능하다는 것을 뜻하며 이는 상전이형 흡수제의 적용을 더욱 다양화 시킬 수 있을 것이라고 전망할 수 있다.

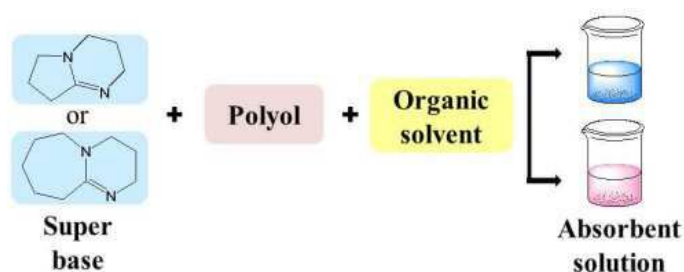
[0075] 4. 비극성 용매의 유무에 따른 온도별 흡수곡선과 각각의 온도에서 흡수량의 차이 분석 실험

[0076] 도 6은 본 발명에 따른 비극성 용매의 유무에 따른 온도별 흡수곡선과 각각의 온도에서 흡수량의 차이를 도시한 그래프이다. 여기서 (a)는 아미딘과 유기 알콜만을 이용한 온도별 이산화탄소 흡수량의 그래프이고, (b)는 아미딘, 유기 알콜, 비극성 용매를 이용한 온도별 이산화탄소 흡수량의 그래프이며, (c)는 비극성 용매의 유무에 따른 각 온도에서의 이산화탄소 흡수량 차이를 도시한 그래프이다. 비극성 용매가 이산화탄소의 흡수/재생에 미치는 영향을 나타내고 있는 도 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 비극성 용매의 존재로 인해 용매가 없을 때보다 온도에 따른 이산화탄소의 수용력(capacity)이 큰 차이를 나타낸다. 즉 낮은 온도에서 더 많은 양의 이산화탄소를 흡수할 수 있으며, 높은 온도에서는 더 많은 양의 이산화탄소를 탈착하게 된다. 이는 흡수 후 형성되는 극성의 중탄산염(bicarbonate salt)이 비극성 용매로 인해 불안정하게 됨으로써 이산화탄소와의 결합을 더욱 쉽게 끊을 수 있어 이산화탄소의 탈착에 도움을 주는 것으로 생각된다. 많은 논문에서 이산화탄소를 탈착하기 위하여 N_2 가스를 사용하게 되는데 N_2 가스의 사용은 이산화탄소 재생 후 다른 분야에 이산화탄소를 사용하게 될 경우 N_2 를 분리하는 추가적인 공정이 필요하므로 상당히 비효율적이며, 열만으로 재생을 진행할 경우 비극성 용매로 인한 이산화탄소 수용력의 큰 차이는 매우 긍정적인 결과라 할 수 있다.

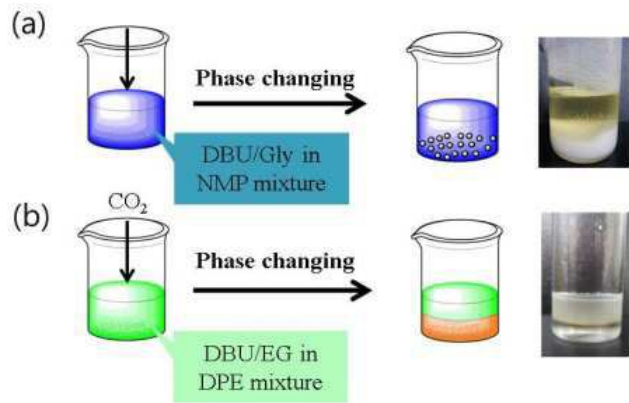
[0077] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

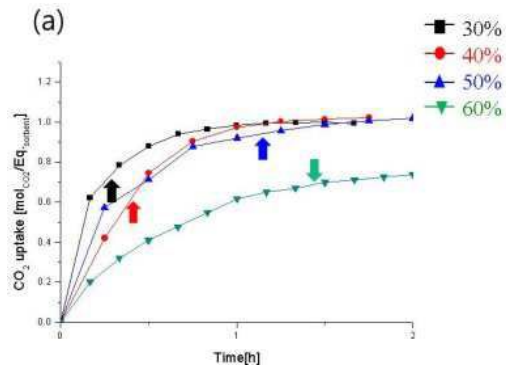
도면1



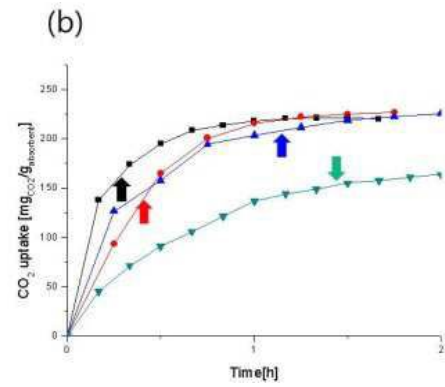
도면2



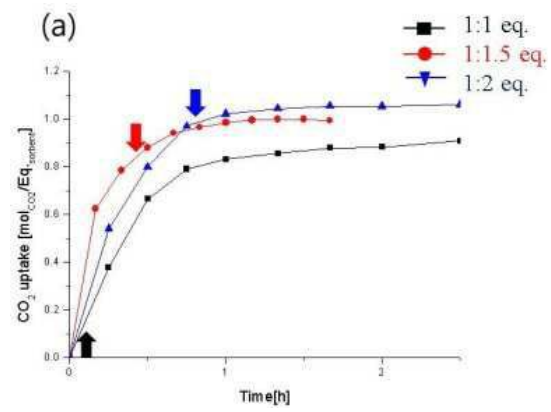
도면3a



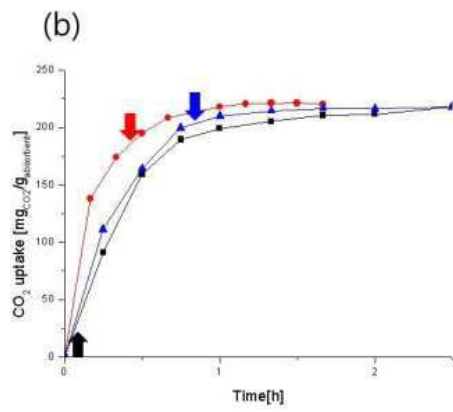
도면3b



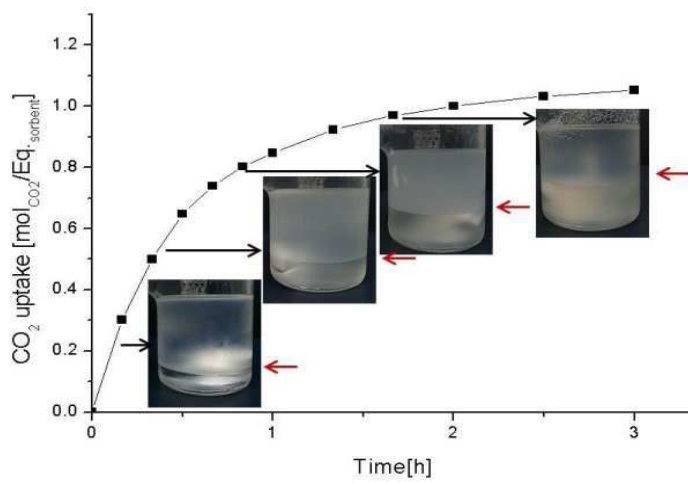
도면4a



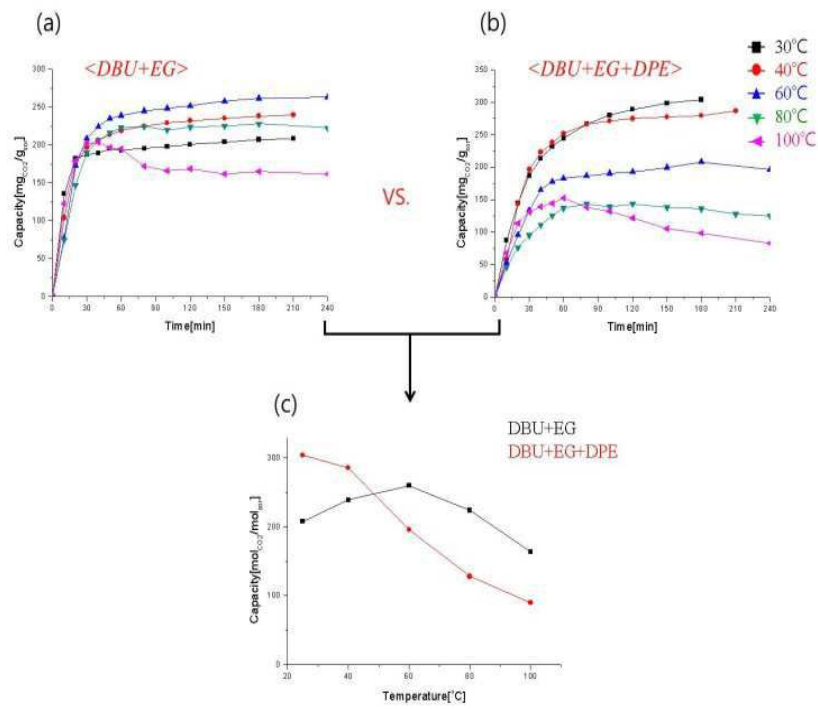
도면4b



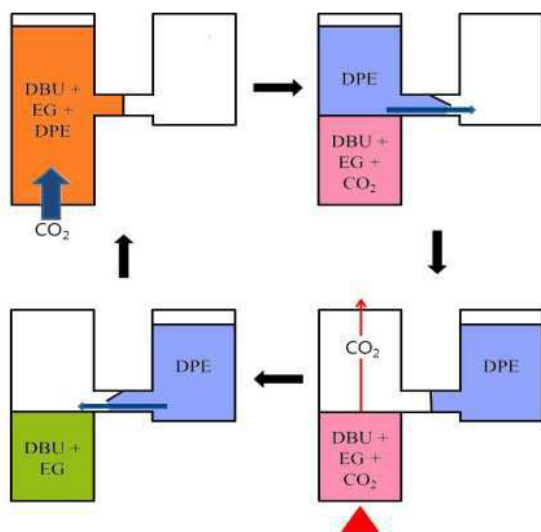
도면5



도면6



도면7



도면8

