(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0000525
(43) 공개일자 2017년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 53/96* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/1475 (2013.01)
B01D 53/1425 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0089500
(22) 출원일자 2015년06월24일
심사청구일자 2015년06월24일

(71) 출원인
광주과학기술원
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)
(72) 발명자
박지웅
광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 신소재공학부
라마찬드란 라자마닉캄
광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원 신소재공학부
김형수
광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 신소재공학과
(74) 대리인
김기문

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡수제 및 이산화탄소 흡수제의 재생방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 1급 및 3급아민을 포함하는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함한다.

또한, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제의 재생방법은 1급 및 3급아민을 포함하는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함하는 이산화탄소 흡수제가 이산화탄소를 흡수하는 흡수단계 및 이산화탄소가 흡수된 이산화탄소 흡수제를 가열하여 이산화탄소를 제거하는 제거단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류
B01D 53/1493 (2013.01)
B01D 53/96 (2013.01)
B01D 2252/2041 (2013.01)
B01D 2252/20421 (2013.01)
B01D 2252/20431 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NN12690
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국에너지기술연구원
연구사업명 KOREA CCS 2020 사업
연구과제명 고효율 저에너지형 비수계 이산화탄소 흡수제 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국에너지기술연구원
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

1급 및 3급아민을 포함하는 디아민 화합물,

극성 비양성자성 용매, 및

양성자성 용매를 포함하는 것인 이산화탄소 흡수제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 디아민 화합물은 30 내지 50 중량%로 포함하는 것인 이산화탄소 흡수제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매는 50 내지 70 중량%로 포함하는 것인 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 극성 비양성자성 용매는 상기 양성자성 용매보다 더 많은 중량%로 포함하는 것인 이산화탄소 흡수제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 양성자성 용매는 0.00000001중량% 내지 20 중량%로 포함하는 것인 이산화탄소 흡수제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 디아민화합물은 탄소수 3 내지 30인 것을 포함하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸피롤리돈(NMP), 헥사메틸 인산 트리아미드(HMPA), 다이메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란 및 클로로폼으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 이산화탄소 흡수제.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 양성자성 용매는 물 및 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 이산화탄소 흡수제.

청구항 9

제 1항에 있어서,

30℃에서 점도가 1cP 내지 40cP인 이산화탄소 흡수제.

청구항 10

제 1항에 있어서,

40℃에서 점도가 1cP 내지 40cP인 이산화탄소 흡수제.

청구항 11

제 1항에 있어서,

이산화탄소를 흡수하기 전에 측정된 이산화탄소 흡수제의 열용량은 3.0J/g·K이하인 이산화탄소 흡수제.

청구항 12

제 1항에 있어서,

이산화탄소를 흡수한 후에 측정된 이산화탄소 흡수제의 열용량은 2.8J/g·K이하인 이산화탄소 흡수제.

청구항 13

1급 및 3급아민을 포함하는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함하는 이산화탄소 흡수제가 이산화탄소를 흡수하는 흡수단계; 및

이산화탄소가 흡수된 이산화탄소 흡수제를 가열하여 이산화탄소를 제거하는 제거단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제의 재생방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 흡수단계는 상기 디아민 화합물이 이산화탄소와 반응하여 탄산염을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 흡수단계는 30℃ 내지 40℃ 에서 진행되는 이산화탄소 흡수제의 재생방법.

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 제거단계는 탄산염으로부터 이산화탄소를 제거하여 이산화탄소 흡수제가 재생되는 단계를 포함하고,

상기 제거단계는 100℃ 이하의 온도에서 진행되는 이산화탄소 흡수제의 재생방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡수제 및 이산화탄소 흡수제의 재생방법에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함함에 따라, 이산화탄소 흡수제의 점도 및 열용량이 감소되며, 이산화탄소 흡수제의 재생 온도를 저감시킴에 따라 에너지 효율을 향상시키는 이산화탄소 흡수제의 재생방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 온실가스의 배출 증가에 따라, 지구 온난화로 기후 변화가 발생하고 있다.

[0005] 특히, 지구온난화를 일으키는 주요인은 배출된 온실가스의 70% 이상을 차지하는 이산화탄소이다.

[0006] 이러한, 이산화탄소는 화석연료를 사용하는 발전소 등에서 주로 배출되기 때문에 이산화탄소 흡수제에 의한 이산화탄소의 포집이 중요하다. 한편, 발전소와 같이 연소 후에 이산화탄소를 포집하는 경우에는, 질소가 포함된 낮은 농도의 이산화탄소를 다루어야 하기 때문에, 이산화탄소를 포집하는데 어려움이 있다.

[0007] 모노에탄올아민 수용액과 같은 아민 수용액 기반의 이산화탄소 흡수제는 모노에탄올아민의 함량이 증가하는 경우에, 이산화탄소 포집 장치가 부식될 수 있다. 또한, 이산화탄소 흡수제를 재생시키는데 많은 에너지가 필요하며, 이산화탄소 흡수제의 손실이 발생하기 때문에, 공정 비용 및 효율성에 문제가 있다.

[0008] 따라서, 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있는 새로운 조성의 이산화탄소 흡수제가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 이산화탄소의 흡수 및 재생 능력이 우수하고, 낮은 온도에서 이산화탄소 흡수제를 재생할 수 있는 새로운 이산화탄소 흡수제를 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 낮은 온도에서 이산화탄소 흡수제를 재생할 수 있는 새로운 이산화탄소 흡수제의 재생방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 기술의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 이산화탄소 흡수제는, 1급 및 3급아민을 포함하는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0014] 보다 구체적으로, 본 발명의 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 상기 디아민 화합물을 30 내지 50 중량% 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매를 50 내지 70 중량% 포함할 수 있다.

[0015] 상기와 같은 기술의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 이산화탄소 흡수제의 재생방법은, 1급 및 3급아민을 포함하는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함하는 이산화탄소 흡수제가 이산화탄소를 흡수하는 흡수단계 및 이산화탄소가 흡수된 이산화탄소 흡수제를 가열하여 이산화탄소를 제거하는 제거단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 혼합함에 따라, 이산화탄소의 흡수 및 재생 능력이 우수할 수 있다. 또한, 이산화탄소 흡수제의 손실을 감소시킬 수 있고, 운전용량(working capacity)을 증가시킬 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 비열이 낮은 극성 비양성자성 용매를 포함함에 따라, 이산화탄소의 재생온도를 낮출 수 있고, 이산화탄소 흡수제의 점도를 낮출 수 있다. 이에 따라, 공정 비용 및 공정 효율성을 향상시킬 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 다양한 분압의 이산화탄소를 흡수함에 따라, 다양한 공정에 활용될 수 있기 때문에, 공정효율성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 극성 비양성자성 용매에 의한 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 양을 도시한 그래프이다.

도 2는 양성자성 용매에 의한 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 양을 도시한 그래프이다.

도 3은 실시예 및 비교예에 따른 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 양을 도시한 그래프이다.

도 4는 실시예에 따른 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 양을 도시한 그래프이다.

도 5는 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제의 점도를 도시한 그래프이다.

도 6은 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제의 열용량을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0023] 이산화탄소 포집 공정에서는 이산화탄소 흡수제가 사용 된다. 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수한 후에, 다시 재생되어서 사용되기 때문에, 이산화탄소 흡수제의 높은 비열과 잠열에 의한 에너지 소비를 줄일 수 있는 이산화탄소 흡수제가 요구된다.

[0024] 즉, 낮은 온도에서 이산화탄소의 재생이 이루어질 수 있는 이산화탄소 흡수제 및 이를 이용한 이산화탄소의 재생방법이 요구된다.

[0025] 또한, 이산화탄소 흡수제의 손실을 감소시킬 수 있고, 운전용량을 증가시킬 수 있는 이산화탄소 흡수제가 요구된다.

[0026]

[0027] 본 발명자는 이산화탄소의 재생온도를 낮추는 동시에 운전용량을 증가시킬 수 있는 이산화탄소 흡수제를 개발하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 사용할 경우, 상기와 같은 목적을 달성할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

[0029] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 이산화탄소 흡수제는 발전소와 같은 이산화탄소 대량 배출원의 이산화탄소를 포집하기 위한 용도일 수 있다. 또는, 반응 생성물의 수율을 향상시키기 위하여 이산화탄소를 제거하기 위한 용도일 수 있다.

[0031] 즉, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소의 분압이 높거나 또는 낮은 경우에 모두 활용될 수 있기 때문에, 다양한 공정에서 사용할 수 있다.

[0033] 상기 디아민 화합물은 이산화탄소를 제거하기 위한 것이다.

[0034] 상기 디아민 화합물은 이산화탄소의 효과적인 제거를 위하여 1급 및 3급 아민을 동시에 포함하는 화합물일 수 있다. 즉, 복합디아민화합물일 수 있다.

[0035] 예를 들어, 상기 디아민 화합물은 탄소수 3 내지 탄소수 30인 것을 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물은 탄소수 3 내지 탄소수 20인 것을 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물은 탄소수 3 내지 탄소수 10인 것을 포함하는 화합물일 수 있다.

[0036] 예를 들어, 상기 디아민 화합물의 1급 아민은 모노알킬아민이고, 상기 디아민화합물의 3급 아민은 트라이알킬아민일 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 디아민 화합물은 N,N-디에틸프로판-1,3-디아민(N,N-diethylpropane-1,3-diamine), N,N-디부틸프로판-1,3-디아민(N,N-dibutylpropane-1,3-diamine), N,N-디부틸에탄-1,2-디아민(N,N-dibutylethane-1,2-diamine)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상기 디아민 화합물은 사이클로 화합물을 포함할 수 있다. 자세하게, 상기 디아민 화합물은 사이클로아민화합물 또는 사이클로알킬화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물은 직쇄형 알킬 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물은 분지형 알킬기를 포함할 수 있다.

[0039] 상기 디아민 화합물에서 1급 아민은 이산화탄소와 반응할 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물에서 1급 아민은 이산화탄소와 반응함에 따라, 이산화탄소 음이온을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물에서 1급 아민은 이산화탄소와 반응함에 따라, 탄산염을 형성할 수 있다.

[0040] 상기 디아민 화합물에서 3급 아민은 상기 1급 아민과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성되는 암모늄염의 프로톤과 반응할 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물에서 3급 아민은 프로톤과 반응함에 따라, 암모늄염을 형성할 수 있다.

[0041] 예를 들어, 상기 디아민 화합물의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 30 중량% 내지 50 중량%

일 수 있다.

[0042] 상기 디아민 화합물이 30 중량% 미만으로 사용되는 경우에는 이산화탄소의 흡수성능이 저하될 수 있다. 또한, 상기 디아민 화합물이 50 중량% 초과로 사용되는 경우에는 이산화탄소 흡수제의 흡수성능이 저하될 수 있으며, 이산화탄소 흡수제의 점도가 증가할 수 있다.

[0044] 다음으로, 상기 극성 비양성자성 용매는, 이산화탄소와 반응한 상기 디아민 화합물을 불안정하게 하기 위한 것이다.

[0045] 자세하게, 이산화탄소와 반응한 상기 디아민 화합물은 이산화탄소 음이온 및 암모늄 양이온을 포함할 수 있다. 즉, 이산화탄소와 반응한 상기 디아민 화합물은 염을 형성할 수 있다. 예를 들어, 디아민 화합물과 반응한 이산화탄소는 탄산염을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 디아민 화합물과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성된 염은, 상기 극성 비양성자성 용매에 의하여 불안정화될 수 있다. 즉, 상기 극성 비양성자성 용매는 상기 디아민 화합물과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성된 염을 수소결합에 의하여 안정화시킬 수 없기 때문에, 상기 염으로부터 이산화탄소 흡수제를 재생하는데 필요한 에너지가 감소될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 극성 비양성자성 용매는 비열이 낮은 유기용매이기 때문에, 상기 디아민 화합물과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성된 염으로부터 이산화탄소 흡수제를 재생하는데 필요한 에너지를 저감시킬 수 있다.

[0048] 예를 들어, 상기 극성 비양성자성 용매의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 40 내지 70중량%일 수 있다.

[0049] 상기 극성 비양성자성 용매가 40 중량% 미만으로 사용되는 경우에는, 이산화탄소 흡수제의 열용량이 증가할 수 있다. 또한, 상기 극성 비양성자성 용매가 70 중량% 초과로 사용되는 경우에는 이산화탄소의 흡수량이 저하될 수 있다.

[0050] 상기 극성 비양성자성 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸피롤리돈(NMP), 헥사메틸 인산 트리아미드(HMPA), 다이메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란 및 클로로폼으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0052] 다음으로, 상기 양성자성 용매는 이산화탄소의 흡수속도를 빠르게 할 수 있다.

[0053] 상기 양성자성 용매는 물 및 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상기 양성자성 용매의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 0.00000001중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 양성자성 용매의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 5중량% 내지 20 중량%일 수 있다.

[0055] 상기 양성자성 용매의 함량이 20중량%를 초과하는 경우에는 디아민 화합물과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성된 염의 안정성이 증가될 수 있다. 이에 따라, 상기 디아민 화합물과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성된 염으로부터 상기 이산화탄소 흡수제를 재생하는데 고온 조건이 필요할 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 화합물과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성된 염으로부터 상기 이산화탄소를 재생하는 데 100℃이상의 온도가 요구될 수 있다.

[0056] 또한, 상기 디아민 화합물과 이산화탄소의 반응에 의하여 형성된 염은 상기 양성자성 용매와 수소 결합에 의하여 안정화될 수 있기 때문에, 이산화탄소 흡수제를 재생하는데 높은 에너지가 필요할 수 있다. 또한, 용매의 비열이 높기 때문에 높은 재생에너지가 필요할 수 있다. 또한, 이산화탄소 흡수제가 손실되는 양이 큰 문제점이 있다.

[0057] 상기 양성자성 용매의 함량이 0.00000001중량% 미만인 경우에는 이산화탄소의 흡수속도가 및/또는 이산화탄소의 흡수량이 감소할 수 있다.

[0059] 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매는 특정의 비율로 혼합하여 사용됨에 따라, 이산화탄소 흡수

제의 재생에 필요한 에너지를 감소시킬 수 있고, 운전용량을 증가시킬 수 있다.

[0060] 이때, 상기 극성 비양성자성 용매의 비율은 상기 양성자성 용매의 비율보다 클 수 있다. 예를 들어, 상기 극성 비양성자성 용매는 상기 양성자성 용매보다 더 많은 중량으로 포함될 수 있다.

[0061] 상기 극성 비양성자성 용매와 상기 양성자성 용매의 비율은 공정에서 요구되는 점도, 열용량 등 물성적 특성을 고려하여 결정될 수 있다.

[0062] 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매의 함량은 이산화탄소 흡수제 전제 중량%에 대하여 50 중량% 내지 70 중량% 일 수 있다.

[0063] 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매의 함량이 50 중량% 내지 70 중량%으로 포함됨에 따라, 이산화탄소의 재생 온도를 100℃이하의 온도로 감소시킬 수 있다. 또한, 이산화탄소 흡수제의 손실을 감소시킬 수 있고, 운전용량을 증가시킬 수 있다.

[0065] 상기와 같은 조성으로 이루어진 본 발명의 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 효과적으로 흡수하는 동시에 이산화탄소 흡수제를 100℃이하의 저온에서 효과적으로 재생시킬 수 있다. 또한, 이산화탄소 흡수제의 손실이 작기 때문에, 공정 효율 및 공정 비용을 향상시킬 수 있다.

[0067] 한편, 이산화탄소 흡수제의 재생방법은 이산화탄소 흡수제가 이산화탄소를 흡수하는 흡수단계 및 이산화탄소가 흡수된 이산화탄소 흡수제를 가열하여 이산화탄소를 제거하는 제거단계를 포함할 수 있다.

[0068] 여기에서, 상기 이산화탄소 흡수제는 1급 및 3급아민을 포함하는 디아민 화합물, 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0069] 예를 들어, 상기 디아민 화합물의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 30 중량% 내지 50 중량% 일 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 50 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.

[0071] 예를 들어, 상기 양성자성 용매의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 0.00000001 중량% 내지 20 중량%일 수 있다.

[0072] 예를 들어, 상기 극성 비양성자성 용매의 함량은 이산화탄소 흡수제 전체 100 중량%에 대하여 40 중량% 내지 70 중량% 일 수 있다.

[0073] 상기 흡수단계는 상기 디아민 화합물이 이산화탄소와 반응하여 탄산염을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0074] 상기 흡수단계는 40℃ 이하의 온도에서 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 흡수단계는 30℃ 내지 40℃ 에서 진행될 수 있다. 상기 이산화탄소 흡수제는 30℃ 내지 40℃의 온도에서 이산화탄소를 효과적으로 흡수할 수 있다.

[0075] 상기 제거단계는 상기 탄산염으로부터 이산화탄소를 제거하여 이산화탄소 흡수제가 재생되는 단계를 포함할 수 있다.

[0076] 상기 제거단계는 100℃ 이하의 온도에서 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제거단계는 70℃ 내지 100℃의 온도에서 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제거단계는 70℃ 내지 90℃의 온도에서 진행될 수 있다.

[0077] 상기 제거단계가 100℃ 이상의 온도에서 진행되는 경우에는, 이산화탄소 흡수제의 재생에 많은 열에너지를 필요로 하기 때문에, 공정 비용이 및 공정 효율이 저하될 수 있다.

[0078] 실시예는 상기 이산화탄소 흡수제의 재생에 필요한 온도를 100℃ 이하로 낮춤에 따라, 공정 비용을 감소시킬 수 있다.

[0080] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 자세히 설명하기로 한다.

[0081] 본 발명의 실시예는 여러가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 인하여

한정 해석되는 것은 아니다.

[0083] 본 발명자는, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제가 효과적으로 이산화탄소를 흡수하고, 낮은 온도에서 이산화탄소가 재생되도록 하기 위하여 다양한 실험을 통하여 조성에 따른 효과를 측정하였다.

[0085] 실험예 1

[0086] 극성 비양성자성 용매의 농도 변화에 따른 상기 디아민 화합물의 이산화탄소의 흡수 및 이산화탄소의 재생되는 양과 시간을 측정하였다.

[0088] 상기 디아민 화합물 및 상기 양성자성 용매의 몰비는 고정되고, 상기 극성 비양성자성 용매의 몰비를 증가시킴에 따라, 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 양의 변화를 측정하였다.

[0089] 이때, 상기 디아민 화합물은 N,N-디에틸프로판-1,3-디아민(N,N-diethylpropane-1,3-diamine)을 사용하였다.

[0090] 이때, 상기 극성 비양성자성 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP)를 사용하였다.

[0091] 이때, 상기 양성자성 용매로는 물을 사용하였다.

[0092] 이때, 상기 디아민 화합물, NMP, 물의 비율은 몰비이다.

[0093] 이때, 흡수단계에서 이산화탄소는 분당 50ml로 공급되었다.

[0094] 이산화탄소의 흡수는 온도를 30℃로 진행하였고, 이산화탄소의 재생은 70℃, 80℃ 및 90℃에서 각각 측정하였다.

[0095] 도 1은 실험예 1에서 측정된 시간에 따른 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 농도를 나타낸 그래프이다.

[0096] 도 1을 참조하면, 90℃에서, 극성 비양성자성 용매인 NMP의 몰비가 증가함에 따라, 이산화탄소의 제거에 의한 이산화탄소 흡수제의 재생이 효과적으로 진행되는 것을 알 수 있다. 즉, NMP의 몰비가 증가함에 따라, 이산화탄소의 재생이 더 많이 일어나는 것을 알 수 있다.

[0097] 상기 극성 비양성자성 용매의 몰비가 증가할수록, 이산화탄소 흡수제의 재생 속도는 빠른 것을 알 수 있다.

[0098] 한편, 극성 비양성자성 용매인 NMP의 몰비가 증가함에 따라, 상기 디아민 화합물의 농도는 상대적으로 낮아지기 때문에, 이산화탄소의 흡수 및 재생에 따른 운전용량(mg CO_2 /g $_{solution}$)이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0099] 즉, 상기 디아민 화합물은 이산화탄소와 반응하여, 이산화탄소를 흡수할 수 있기 때문에, 상기 디아민 화합물의 농도가 저감됨에 따라, 상기 이산화탄소의 흡수 및 재생에 따른 운전용량이 감소되는 것을 알 수 있다. 상기 디아민 화합물의 1 분자는 이산화탄소의 1분자와 반응하기 때문이다. 따라서, 이산화탄소의 분압 조건에 따라, 다양한 조성의 이산화탄소 흡수제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 이산화탄소의 분압이 높은 경우, 또는 이산화탄소의 분압이 낮은 경우에는, 이산화탄소 흡수제의 조성을 변화시킴에 따라 다양한 공정에 상기 이산화탄소 흡수제를 활용할 수 있다.

[0101] 실험예 2

[0102] 양성자성 용매의 농도 변화에 따른 상기 디아민 화합물의 이산화탄소의 흡수 및 이산화탄소의 재생되는 양과 시간을 측정하였다.

[0103] 상기 디아민 화합물 및 상기 극성 비양성자성 용매의 몰비는 고정되고, 상기 양성자성 용매의 몰비를 증가시킴에 따라, 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 양의 변화를 측정하였다는 점을 제외하고는 실험예 1과 동일한 조건에서 반응을 진행하였다.

[0104] 도 2는 실험예 2에서 측정된 시간에 따른 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 농도를 나타낸 그래프이다.

[0105] 도 2를 참조하면, 30℃의 이산화탄소 흡수 및 90℃의 이산화탄소 흡수제의 재생 조건에서, 양성자성 용매인 물

의 함량이 증가함에 따라, 이산화탄소의 흡수 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다.

[0106] 또한, 물의 함량이 증가함에 따라, 이산화탄소의 포화흡수능(mol CO_2)이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 물의 함량이 증가함에 따라, 90℃에서 잔존하는 탄산염의 양이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0107] 상기 실험예 1, 2를 통하여 이산화탄소의 흡수 및 재생이 되는 양은 양성자성 용매 및 극성 비양성자성 용매의 비율에 따라 결정이 되는 것을 알 수 있다.

[0109] 실험예 3

[0110] 실시예 1, 2 및 비교예 1에서, 상기 디아민 화합물의 이산화탄소의 흡수 및 이산화탄소의 재생되는 양과 시간을 반복적으로 측정하였다.

[0111] 실시예 1의 이산화탄소 흡수제는 디아민 화합물을 30 중량% 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 70중량% 혼합하였다.

[0112] 실시예 2의 이산화탄소 흡수제는 디아민 화합물을 50 중량% 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 50중량% 혼합하였다.

[0113] 비교예 1은 디아민 화합물을 30 중량% 및 물 70중량% 혼합하였다.

[0114] 이때, 실시예 1, 2 및 비교예 1의 상기 디아민 화합물은 N,N-디에틸프로판-1,3-디아민(N,N-diethylpropane-1,3-diamine)을 사용하였다.

[0115] 도 3은 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 측정된 시간에 따른 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 농도를 반복적으로 측정한 것을 나타낸 그래프이다.

[0116] 이산화탄소의 흡수는 온도를 25℃로 진행하였고, 이산화탄소의 재생은 90℃로 진행하였다.

[0117] 이때, 흡수단계에서 이산화탄소는 분당 50ml로 공급되었다.

[0118] 도 3을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소의 흡수 및 재생이 효과적으로 진행되는 것을 알 수 있다.

[0119] 한편, 비교예 1은 이산화탄소와의 초기 반응시간에서, 높은 이산화탄소 흡수량(mg CO_2/ g $_{solution}$)를 가지지만, 이산화탄소의 재생이 진행되기 어려운 것을 알 수 있다.

[0120] 즉, 실험예 3을 통하여, 디아민계 화합물을 극성 비양성자성 용매에 용해시키거나, 또는 디아민계 화합물을 극성 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 혼합한 용매에 용해시킴으로써, 100℃ 이하의 온도조건에서 이산화탄소의 재생이 효과적으로 진행되는 것을 알 수 있다.

[0121] 자세하게, 이산화탄소 흡수제에 상기 극성 비양성자성 용매가 포함되면, 이산화탄소 흡수로 인하여 생성된 탄산염의 에너지 레벨이 높아지고, 이에 따라, 이산화탄소를 잃는 단계의 활성화 에너지가 낮아지기 때문에, 100℃ 이하의 온도조건에서 효과적으로 이산화탄소 흡수제가 재생될 수 있다.

[0122] 또한, 동일한 90℃의 온도조건에서, 실시예 1 및 2에 따른 이산화탄소 흡수제는 재생이 쉽게 일어나기 때문에, 상기 이산화탄소 흡수제의 손실되는 양이 작은 것을 알 수 있다.

[0123] 한편, 비교예 1에 따른 이산화탄소 흡수제는 물의 비열이 높기 때문에 재생이 어려운 것을 알 수 있다. 즉, 비교예 1은 실시예 1 및 2 보다 이산화탄소의 흡수량이 많지만, 이산화탄소 흡수제의 재생량은 작기 때문에, 이산화탄소 흡수제의 손실이 큰 것을 알 수 있다. 따라서, 공정 효율성이 저하되고 공정 비용이 증가할 수 있다.

[0125] 실험예 4

[0126] 이산화탄소의 흡수 및 재생 조건을 최적화하기 위하여, 디아민 화합물, NMP, 물의 조성 비율에 따른 이산화탄소 흡수제의 성능을 측정하였다.

[0127] 이때, 상기 디아민 화합물은 N,N-디에틸프로판-1,3-디아민(N,N-diethylpropane-1,3-diamine)을 사용하였다.

[0128] 표 1은 이산화탄소 흡수제의 조성에 따른 운전용량, 점도, 열용량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

표 1

조성(wt%) (PTDA/NMP/H_2O)	working capacity (working efficiency)	점도(cP) at 30℃	점도(cP) at 40℃	열용량(J/g·K) CO_2 흡수 전	열용량(J/g·K) CO_2 흡수 후
30%MEA(aq.)	-	-	-	3.59	3.14
30/60/10	4%(0.48)	24.5	13.6	2.59	2.66
30/65/5	5%(0.56)	17.6	8.1	2.38	2.39
30/70/0	6%(0.64)	7.3	5.1	-	-
35/45/20	7%(0.65)	94.1	35.3	3.04	2.78
35/50/15	6%(0.67)	60.7	29.2	2.81	2.72
35/55/10	6%(0.56)	37.7	16.7	2.65	2.53
35/60/5	5%(0.46)	27.2	12.1	2.42	2.41
35/65/0	-	13.9	7.91	-	-
40/40/20	7%(0.56)	-	-	-	-
40/45/15	5%(0.48)	99.3	42.4	2.87	2.73
40/55/5	8%(0.64)	35.3	17.3	2.47	2.43
40/60/0	-	19.4	13.1	-	-
45/50/5	7%(0.50)	-	-	2.48	2.46
50/40/10	8%(0.48)	-	-	-	-
50/45/5	7%(0.44)	-	-	2.50	2.48

[0129]

[0131] 한편, 실시예 3의 이산화탄소 흡수제는 디아민 화합물을 40 중량% 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 55 중량%, 물 5 중량%를 혼합하였고, 이산화탄소의 흡수 온도가 30℃ 내지 40℃에서 진행되었다는 점을 제외하고는 실험예 1과 동일한 조건에서 반응을 진행하였다.

[0132] 도 4는 실시예 3에서 측정된 시간에 따른 이산화탄소의 흡수 및 재생되는 농도를 나타낸 그래프이다.

[0133] 도 4 및 표 1을 참조하면, 실시예 3은 이산화탄소의 운전용량이 8 중량%인 것을 알 수 있다. 또한, 표 1을 참조하면, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제의 이산화탄소 운전용량은 4% 내지 8%인 것을 알 수 있다.

[0134] 30℃의 이산화탄소 흡수 및 90℃의 이산화탄소 흡수제의 재생 조건에서 측정된 이산화탄소 흡수능(mol CO_2 / mol primary-tertiary diamine)은 0.44 내지 0.67의 값을 가질 수 있다.

[0135] 상기 측정된 이산화탄소의 흡수능은 상기 디아민 화합물의 조성이 증가할수록 증가하는 관계를 가질 수 있다. 한편, 상기 측정된 이산화탄소의 흡수능은 상기 극성 비양성자성 용매의 조성이 증가할수록 감소하는 관계를 가질 수 있다. 또한, 상기 측정된 이산화탄소의 흡수능은 상기 양성자성 용매의 조성이 증가할수록 감소하는 관계를 가질 수 있다.

[0136] 발전소 등의 상기 이산화탄소 흡수제를 사용하는 환경에 따라, 상기 디아민 화합물, 상기 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매의 조성을 조절하여 이산화탄소 흡수능을 향상시킬 수 있다.

[0138] 또한, 도 5는 디아민 화합물, NMP, 물의 조성 비율에 따른 점도를 나타낸 그래프이다. 도 5를 참조하면, x축 수치는 디아민 화합물을 제외한 극성 비양성자성 용매 및 물의 중량%를 나타낸 것이다.

[0139] 이때, 상기 이산화탄소 흡수제의 점도는 이산화탄소 흡수 후에 측정되었다.

[0140] 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 30℃에서 점도가 1cP 내지 40cP일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 30℃에서 점도가 5cP 내지 40cP일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 30

℃에서 점도가 7.3cP 내지 37.7cP일 수 있다.

[0141] 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 40℃에서 점도가 1cP 내지 40cP일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 40℃에서 점도가 5cP 내지 40cP일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 40℃에서 점도가 5.1cP 내지 35.3cP일 수 있다.

[0142] 상기 측정된 이산화탄소 흡수제의 점도는 상기 디아민 화합물의 조성이 증가할수록 증가하는 관계를 가질 수 있다. 한편, 상기 측정된 이산화탄소 흡수제의 점도는 상기 극성 비양성자성 용매의 조성이 증가할수록 감소하는 관계를 가질 수 있다. 또한, 상기 측정된 이산화탄소 흡수제의 점도는 상기 양성자성 용매의 조성이 증가할수록 증가하는 관계를 가질 수 있다.

[0143] 발전소 등의 상기 이산화탄소 흡수제를 사용하는 환경에 따라, 상기 디아민 화합물, 상기 비양성자성 용매 및 상기 양성자성 용매의 조성을 조절하여 이산화탄소 흡수제의 점도를 감소시킬 수 있다.

[0144] 이산화탄소 흡수 후에 측정되는 이산화탄소 흡수제의 점도가 30℃ 또는 40℃의 온도조건에서, 40cP초과인 경우에는 이산화탄소를 포집하는 공정에서 파이프 라인의 흐름성이 저하되기 때문에, 공정 효율이 저하될 수 있다.

[0145] 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수 후에 측정되는 이산화탄소 흡수제의 점도가 30℃ 또는 40℃의 온도조건에서, 40cP이하이므로 공정에서 파이프 라인의 흐름성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 공정 효율이 향상될 수 있다.

[0147] 또한, 도 6은 디아민 화합물, NMP, 물의 조성 비율에 따른 열용량을 나타낸 그래프이다. 도 6을 참조하면, x축 수치는 디아민화합물/NMP/H_2O의 몰 비율을 나타낸 것이다.

[0148] 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수하기 전에 측정된 열용량이 3.0J/g·K이하일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수하기 전에 측정된 열용량이 2.0J/g·K 내지 3.0J/g·K일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수하기 전에 측정된 열용량이 2.42J/g·K 내지 2.87J/g·K일 수 있다.

[0149] 한편, 비교예 2는 모노에탄올아민(MEA) 수용액이다. 상기 비교예 2는 모노에탄올아민 수용액의 총 중량에 대하여 모노에탄올아민을 30 중량%로 포함한다. 상기 비교예 2에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수하기 전에 측정된 열용량이 3.59J/g·K이다.

[0150] 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수한 후에 측정된 열용량이 2.8J/g·K이하일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수한 후에 측정된 열용량이 2.0J/g·K 내지 2.8J/g·K일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수하기 전에 측정된 열용량이 2.41J/g·K 내지 2.73J/g·K일 수 있다.

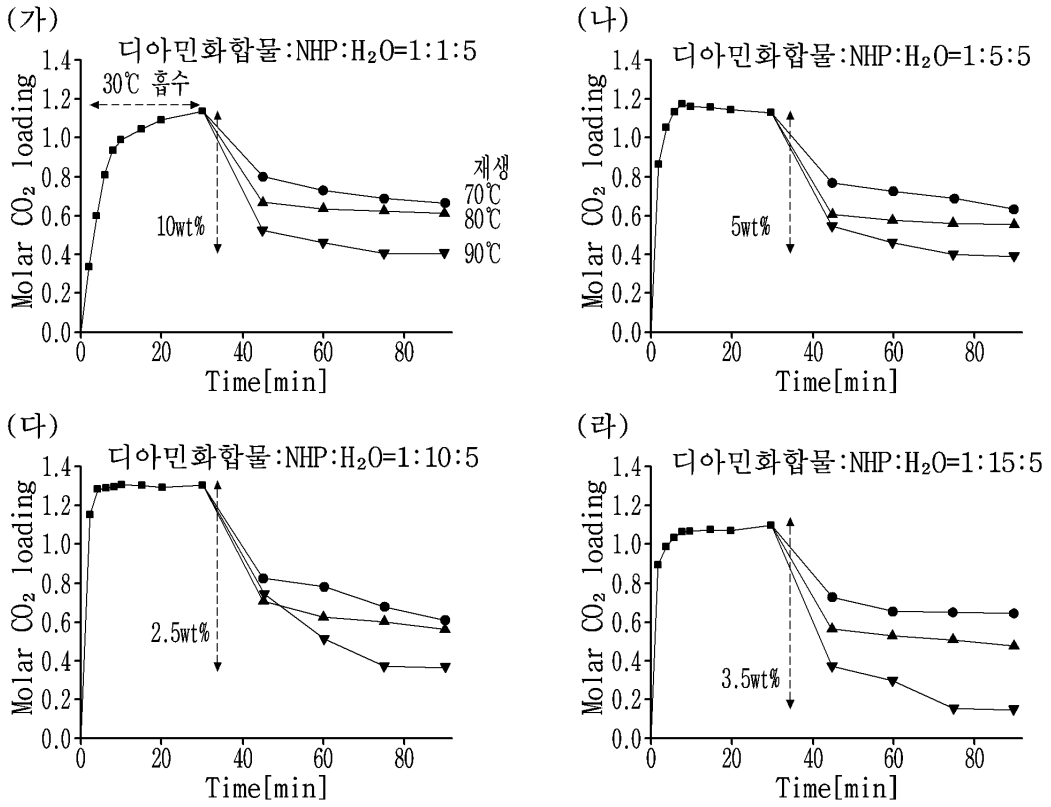
[0151] 한편, 비교예 2는 0.59 mol의 이산화탄소를 로딩하여 이산화탄소 흡수 후에 측정된 열용량이 3.14J/g·K이다.

[0152] 상기한 결과와 같이, 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 열용량이 낮아서 이산화탄소를 포집하고 재생하는데 있어서 알카놀아민 수용액보다 더 적은 양의 에너지를 사용하는 것을 알 수 있다.

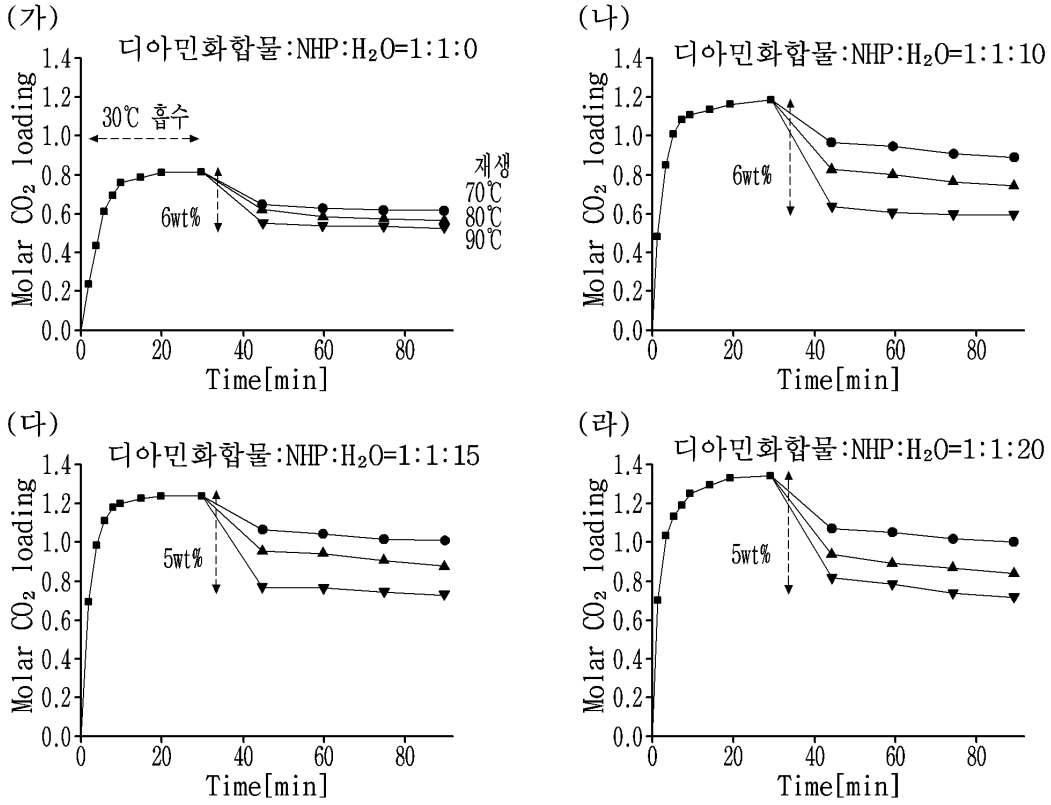
[0154] 이상에서 실시예를 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 당업자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예에 구체적으로 나타난 각 구성요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 또한, 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허 청구의 범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

도면

도면1

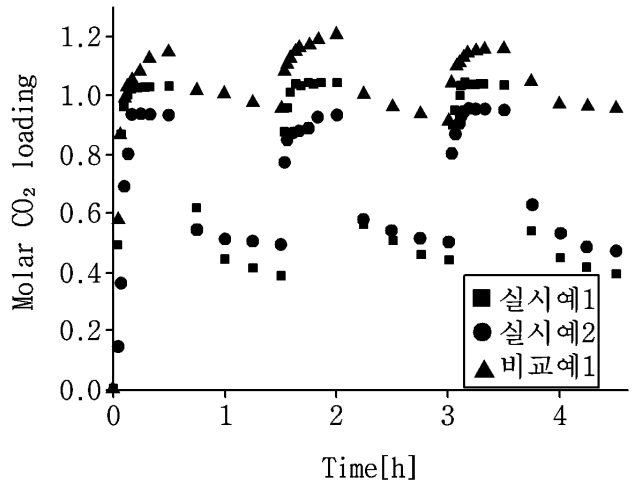

(가)
디아민화합물:NHP:H2O=1:1:5
30℃ 흡수
10wt%
재생
70℃
80℃
90℃
Molar CO2 loading
Time[min]
(나)
디아민화합물:NHP:H2O=1:5:5
5wt%
(다)
디아민화합물:NHP:H2O=1:10:5
2.5wt%
(라)
디아민화합물:NHP:H2O=1:15:5
3.5wt%

도면2

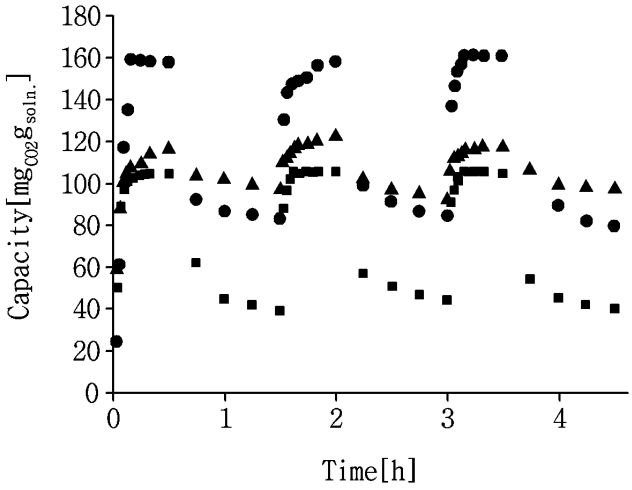

(가)
디아민화합물:NHP:H2O=1:1:0
30℃ 흡수
6wt%
재생
70℃
80℃
90℃
Molar CO2 loading
Time[min]
(나)
디아민화합물:NHP:H2O=1:1:10
6wt%
(다)
디아민화합물:NHP:H2O=1:1:15
5wt%
(라)
디아민화합물:NHP:H2O=1:1:20
5wt%

도면3

(가)

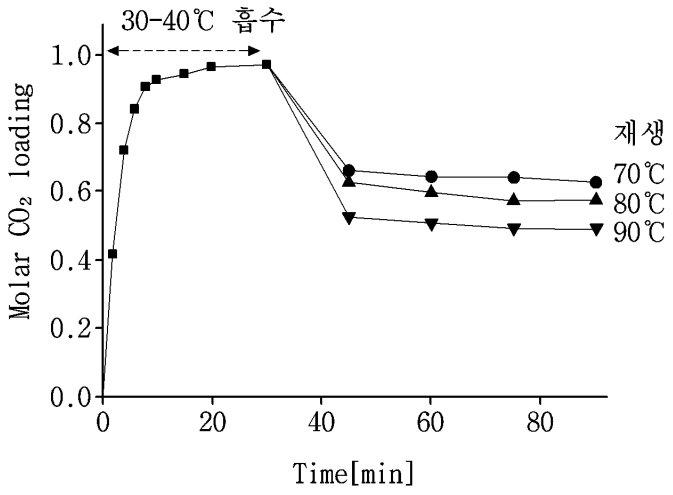

Molar CO_2 loading
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
1
2
3
4
Time[h]
실시예1
실시예2
비교예1

(나)

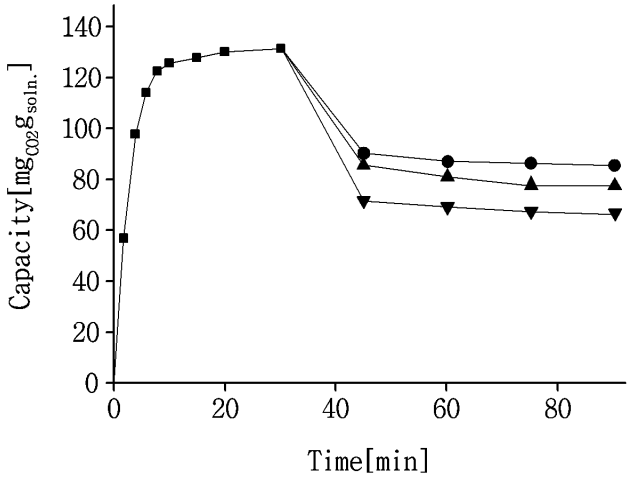

Capacity[$mg_{CO2}g_{soln.}$]
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
1
2
3
4
Time[h]

도면4

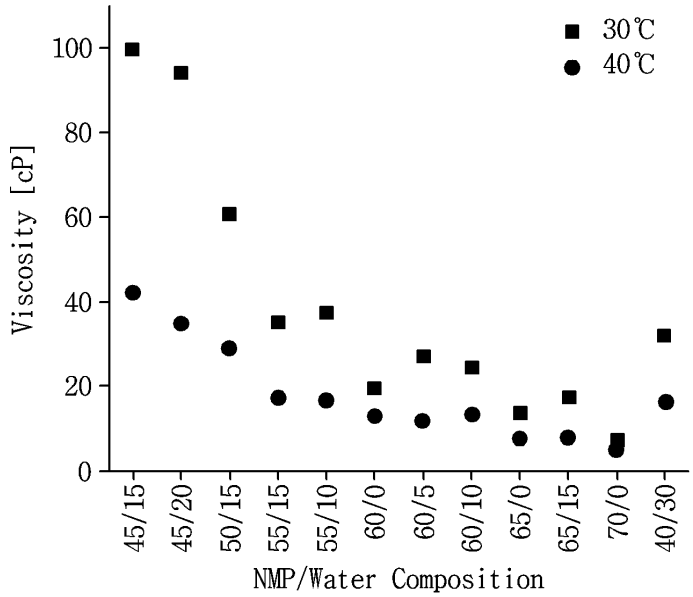
(가)


30-40℃ 흡수
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Molar CO_2 loading
0
20
40
60
80
Time[min]
재생
70℃
80℃
90℃

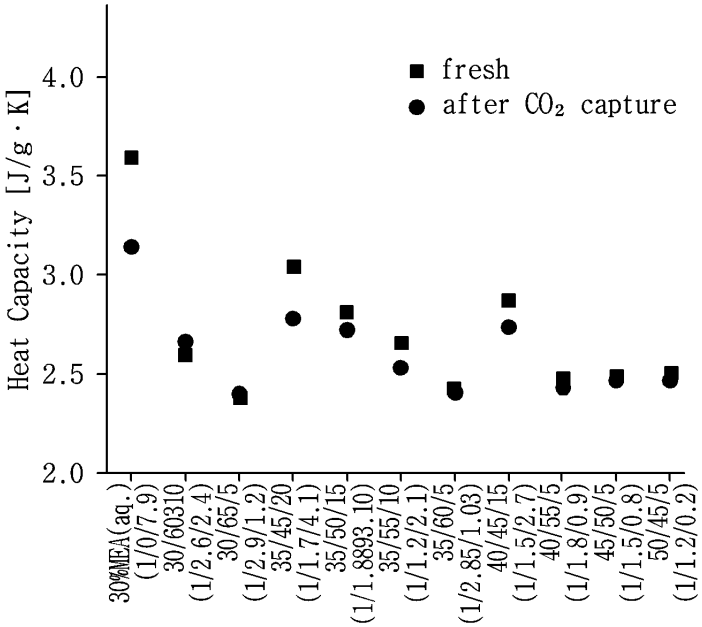
(나)


140
120
100
80
60
40
20
0
Capacity[$mg_{CO2}g_{soln.}$]
0
20
40
60
80
Time[min]

도면5


30℃
40℃
Viscosity [cP]
100
80
60
40
20
0
45/15
45/20
50/15
55/15
55/10
60/0
60/5
60/10
65/0
65/15
70/0
40/30
NMP/Water Composition

도면6


fresh
after CO_2 capture
Heat Capacity [J/g·K]
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
30%MEA(aq.)
(1/0/7.9)
30/60310
(1/2.6/2.4)
30/65/5
(1/2.9/1.2)
35/45/20
(1/1.7/4.1)
35/50/15
(1/1.8893.10)
35/55/10
(1/1.2/2.1)
35/60/5
(1/2.85/1.03)
40/45/15
(1/1.5/2.7)
40/55/5
(1/1.8/0.9)
45/50/5
(1/1.5/0.8)
50/45/5
(1/1.2/0.2)