(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0101052
(43) 공개일자 2019년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/1475 (2013.01)
B01D 53/1493 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0020969
(22) 출원일자 2018년02월22일
심사청구일자 2018년02월22일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
재단법인 한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
대전광역시 유성구 가정로 152 (장동)
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
이광순
서울특별시 마포구 마포대로 143, 1202호(공덕동, 마포공덕파크팰리스 Ⅱ)
김훈식
서울특별시 동대문구 천장산로11길 17, 204동 1102호 (이문동, 이문삼성래미안아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김병주

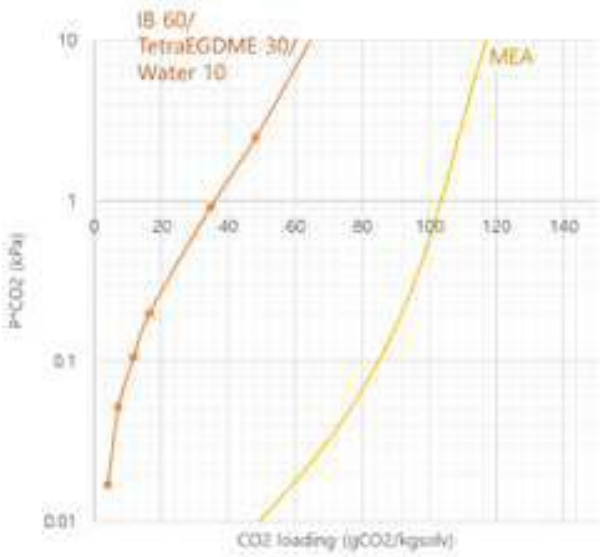
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소의 분리방법**

(57) 요 약

본 발명은 흡수제 재생 시 필요한 적은 잠열로 인해 에너지를 크게 줄일 수 있고 이산화탄소 흡수속도를 향상시킬 수 있으며, 이산화탄소 흡수상태에서의 고온에서도 열변성이 거의 일어나지 않고 이산화탄소 흡수에 소요되는 비용을 크게 낮출 수 있는 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소의 분리방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01D 2252/2025 (2013.01)
B01D 2252/20415 (2013.01)
Y02C 10/06 (2013.01)

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)

(72) 발명자
김희용
서울특별시 양천구 목동서로 340, 928동 405호(신정동, 목동신시가지아파트9단지)
김정환
경기도 고양시 일산서구 탄중로 501, 503동 1104호(일산동, 일산5차동문아파트)
황성준
인천광역시 계양구 당미길 43, 104동 903호(동양동, 휴먼빌아파트)
김자엽
서울특별시 마포구 신수로11길 31, 3층 (신수동)
배신영
서울특별시 영등포구 선유로47길 34, 102동 803호(양평동4가, 삼호한숲아파트)
나수진
인천광역시 동구 화수로 44, 114동 312호(화수동, 미륭아파트)
박상도
대전광역시 유성구 상대남로 26, 910동 1803호(상대동, 도안신도시9블록 트리풀시티아파트)
박태성
대전광역시 서구 청사서로 70, 102동 205호(월평동, 무궁화아파트)
이윤제
대전광역시 중구 계백로1615번길 34, 117동 705호(유천동, 현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049261
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 MAB 기술 고도화 및 패키지화
기 여 율 1/1
주관기관 서강대학교 산학협력단
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

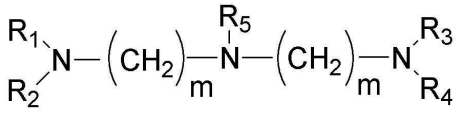
명 세 서

청구범위

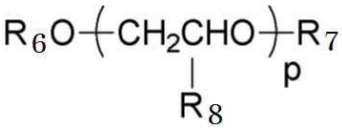
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 트리아민과 하기 화학식 2로 표시되는 에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제로서,

[화학식 1]



[화학식 2]



이고, 여기서 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기, R5는 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, m은 2 또는 3의 정수이며,

R6 및 R7은 각각 독립적으로 C1-C4의 알킬기이며, R8은 수소 또는 메틸기이고, p는 4의 정수인, 이산화탄소 흡수제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 트리아민은 2,2'-이미노비스(N,N-디메틸에틸아민), 2,2'-이미노비스(N,N-디에틸에틸아민), 3,3'-이미노비스(N,N-디메틸프로필아민), 3,3'-이미노비스(N,N-디에틸프로필아민), 2,2'-이미노비스(N,N'-디메틸에틸아민), N,N-비스[2-(메틸아미노)에틸]메틸아민, N,N-비스[3-(메틸아미노)프로필]메틸아민, N,N'-(이미노비스에틸렌)비스메탄아민 및 N,N'-(이미노비스프로필렌)비스메탄아민으로 구성된 군으로부터 선택되는, 이산화탄소 흡수제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 에테르는 테트라알킬렌 글리콜 디알킬에테르로서, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디프로필에테르 및 테트라프로필렌 글리콜 디부틸에테르로 구성된 군으로부터 선택되는, 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 트리아민은 흡수제 총량의 50 내지 90 중량%인, 이산화탄소 흡수제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에테르는 흡수제 총량의 20 내지 40 중량%인 , 이산화탄소 흡수제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수제는 물에 용해시켜 사용되는, 이산화탄소 흡수제.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 물은 흡수제 총량의 1.0 내지 10.0중량%인, 이산화탄소 흡수제.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 물은 흡수제 총량의 1.0 내지 9.0중량%인, 이산화탄소 흡수제.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 포함하는 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 흡수시키는 제1단계; 및

상기 이산화탄소 흡수제로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 제2단계를 포함하는, 이산화탄소의 분리방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1단계의 흡수 온도는 20 ℃ 내지 60 ℃인, 이산화탄소의 분리방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1단계의 흡수 압력은 상압 내지 30 기압인, 이산화탄소의 분리방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 제2단계의 탈거 온도는 70 ℃ 내지 150 ℃인, 이산화탄소의 분리방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 제2단계에서 탈거 압력은 상압 내지 10기압인, 이산화탄소의 분리방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소의 분리방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 흡수제 재생 시 필요한 적은 잠열로 인해 에너지를 크게 줄일 수 있고 이산화탄소 흡수속도를 향상시킬 수 있으며, 이산화탄소 흡수상태에서의 고온에서도 열변성이 거의 일어나지 않고 이산화탄소 흡수에 소요되는 비용을 크게 낮출 수 있는 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소의 분리방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 화학공장, 발전소, 대형 보일러의 배기가스 및 천연가스로부터 이산화탄소(CO_2)를 분리하는 방법에는 흡수법, 흡착법, 분리막법, 심냉법 등이 사용되고 있는데, 특히 배출되는 이산화탄소의 농도가 낮은 경우에는 흡수법이나 흡착법이 많이 사용된다.

[0003] 이러한 흡수법이나 흡착법은 흡수제나 흡착제에 잘 흡수 또는 흡착되는 일부 기체만 선택적으로 분리할 수 있어 많이 이용되고 있으나, 분리과정 중에 흡수제 및 흡착제가 화학적으로 변형되어 주기적 교체가 필요한 단점이 있다. 따라서 고체 흡착제를 사용하는 경우에는 흡착제의 화학적 변형이 적어 흡착제 교체 주기가 긴 경우에 한해 적용하는 것이 유리하며, 이에 반해 흡수법은 액체상 흡수제를 사용하므로 흡수제 교체가 용이하고 흡착제에 비해 흡수용량이 큰 장점이 있어 대량의 배기가스 정화나 기체분리에 널리 활용되고 있으나 흡수제가 화학적 또는 열적으로 변형되는 단점이 있다.

[0004] 이산화탄소 흡수제로는 공업적으로 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEA), N-메틸디에탄올아민(N-methyldiethanolamine: MDEA), 디에탄올아민(diethanolamine: DEA) 등의 아민류 수용액이 가장 널리 이용되고 있는데, 이는 알칸올아민 흡수제가 이산화탄소와 반응하여 카바메이트 화합물을 형성하고 열을 가하면 카바메이트가 분해하여 이산화탄소는 탈거되어 회수되고 알칸올아민 흡수제는 재생될 수 있기 때문이다. 그러나 이 공정은 몇 가지 심각한 문제점을 지니고 있는데, 특히 연소 배기 가스 중에 포함된 이산화황(SO_2), 산소(O_2), 낙스(NO_x)와 같은 불순물에 의한 비가역적 아민 화합물의 생성 및 분해에 따른 흡수제의 성능저하와 그에 따른 장치 부식 문제, 이산화탄소와의 반응으로부터 생성된 카바메이트의 높은 열적 화학적 안정성으로 인해 재생 온도가 120 ℃ 이상으로 높아 과도한 재생에너지가 소비되는 문제(MEA의 경우 이산화탄소 톤당 4.0~4.2 GJ이 필요)와 더불어 높은 재생온도에 따른 알칸올아민의 과도한 휘발 손실(MEA의 경우 톤당 4 Kg) 문제, 또 이에 따른 흡수제 보충 문제, 흡수제의 낮은 증기압으로 인해 재생과정에서 이산화탄소가 오염되는 문제점 등이 단점으로 지적되고 있다.

[0005] 이러한 아민류 수용액 흡수제의 단점을 보완하기 위해 셀렉솔(Selexol), 아이에프펙솔(IFPexol), 엔에프엠(NFM) 등의 유기용매를 사용하여 이산화탄소를 물리적으로 흡수시키는 방법들이 보고되고 있다. 유기용매 흡수제의 가장 중요한 이점은, 이산화탄소 흡수가 아민류 수용액에서와 같은 화학적 결합이 아니라 흡수 용매와 이산화탄소간의 물리적 상호작용에 의해서만 이루어지기 때문에, 이산화탄소 회수 및 용매 재생에 훨씬 낮은 에너지를 필요로 한다는 것이다. 실제로 아민 흡수제를 사용하는 경우 이산화탄소 회수 및 흡수제 재생은 에너지 집약적인 고온 탈거 과정을 필요로 하나, 물리적인 흡수인 경우에는 온도를 높이지 않고도 단순히 압력 변화를 통하여 용매에 용해되어 있는 이산화탄소를 회수할 수 있다. 그러나 상기 물리흡수제들은 압력이 낮은 연소가스로부터 이산화탄소를 분리하는 경우에는 아민류 수용액에 비해 훨씬 낮은 이산화탄소 흡수능을 나타내므로, 흡수제의 순환율이 높고 따라서 보다 큰 장비가 필요한 단점이 있어 기존 아민계 흡수제 및 유기용매 흡수제의 단점들을 극복할 수 있는 열적, 화학적 안정성이 높고 증기압이 낮은 새로운 화학 흡수제의 개발이 요구되어 왔다.

[0006] 최근 화학 흡수제의 재생에너지를 낮추는 방안으로 알칸올아민의 아민기 주변에 입체장애가 있는 알칸올아민을 흡수제로 사용하는 시도가 이루어지고 있으며 그 대표적인 예가 1차 아민인 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP)이다. AMP는 이산화탄소와 반응 시 카바메이트에 비해 재생이 용이한 바이카보네이트 화합물을 형성하기 때문에 MEA에 비해 재생에너지가 30% 낮은 장점을 가지고 있으나 이산화탄소 흡수속도는 MEA의 50%에도 미치지 못하는 단점을 지니고 있다.

[0007] 이러한 AMP의 흡수속도를 증가시키는 방안으로, 미쓰비시 중공업과 간사이 화력발전은 공동으로 AMP에 2차의 시클로아민인 피퍼라진을 첨가한 새로운 흡수제를 개발하여 특허를 등록하였다(일본등록특허 제 3197173호). 그러나 상기 특허는 과량의 피퍼라진을 사용하기 때문에 이산화탄소 흡수 후 침전이 생기는 문제가 있으며 또 피퍼라진과 이산화탄소가 반응하여 바이카보네이트 외에 안정한 화합물인 카바메이트도 형성하기 때문에 재생이 어려운 단점이 있다.

[0008] 또한 MEA와 같은 1급 알칸올아민 흡수제 대신에 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 등의 알칼리 탄산염을 이산화탄소 흡수제로 사용하는 방법도 알려져 있으나 이산화탄소 흡수속도가 느린 단점이 있다. 이산화탄소 흡수속도를 증가시키는 방안의 하나로 국제공개특허 WO2004-089512서는 탄산칼륨에 피페라진 또는 그 유도체를 첨가하는 경우 탄산칼륨의 이산화탄소 흡수속도가 크게 증가하는 것으로 보고되고 있으나 탄산염을 사용하는데 따른 침전형성 문제가 여전히 해결해야 할 과제로 남아 있다.

[0009] 또한 이산화탄소 흡수제로 트리아민을 사용할 수 있는데, 이 경우 이산화탄소 흡수상태에서의 고온에서 열변성 문제가 발생할 가능성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본등록특허 제3197173호

(특허문헌 0002) 국제공개특허 WO2004-089512

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 흡수제 재생 시 에너지를 크게 줄일 수 있고 이산화탄소 흡수속도도 향상시킬 수 있는 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소의 분리방법을 제공하고자 하는 것이다.

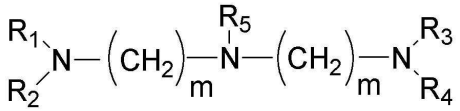
[0012] 또한 본 발명은 이산화탄소 흡수상태에서의 고온에서도 열변성이 거의 일어나지 않고 이산화탄소 흡수에 소요되는 비용을 낮출 수 있는 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소의 분리방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0013] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

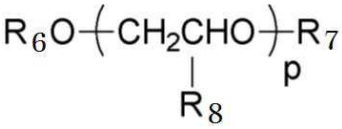
과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적은, 하기 화학식 1로 표시되는 트리아민과 하기 화학식 2로 표시되는 에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제로서,

[0015] [화학식 1]

[0016] 

[0017] [화학식 2]

[0018] 

[0019] 이고, 여기서 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기, R5는 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, m은 2 또는 3의 정수이며,

[0020] R6 및 R7은 각각 독립적으로 C1-C4의 알킬기이며, R8은 수소 또는 메틸기이고, p는 4의 정수인, 이산화탄소 흡수제에 의해 달성된다.

[0021] 여기서, 상기 화학식 1로 표시되는 트리아민은 2,2'-이미노비스(N,N-디메틸에틸아민), 2,2'-이미노비스(N,N-디에틸에틸아민), 3,3'-이미노비스(N,N-디메틸프로필아민), 3,3'-이미노비스(N,N-디에틸프로필아민), 2,2'-이미노비스(N,N'-디메틸에틸아민), N,N-비스[2-(메틸아미노)에틸]메틸아민, N,N-비스[3-(메틸아미노)프로필]메틸아민, N,N'-(이미노비스에틸렌)비스메탄아민 및 N,N'-(이미노비스프로필렌)비스메탄아민으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 에테르는 테트라알킬렌 글리콜 디알킬에테르로서, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디프로필에테르 및 테트라프로필렌 글리콜 디부틸에테르로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 바람직하게는, 상기 트리아민은 흡수제 총량의 50 내지 90 중량%일 수 있다.

[0024] 바람직하게는, 상기 에테르는 20 내지 40 중량%일 수 있다.

[0025] 바람직하게는, 상기 이산화탄소 흡수제는 물에 용해시켜 사용될 수 있다.

[0026] 보다 바람직하게는, 상기 물은 흡수제 총량의 1.0 내지 10.0중량%일 수 있다.

[0027] 보다 바람직하게는, 상기 물은 흡수제 총량의 1.0 내지 9.0중량%일 수 있다.

[0028] 또한 상기 목적은, 상술한 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 포함하는 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 흡수시키는 제1단계; 및 상기 이산화탄소 흡수제로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 제2단계를 포함하는, 이산화탄소의 분리방법에 의해 달성된다.

[0029] 여기서, 상기 제1단계의 흡수 온도는 20 ℃ 내지 60 ℃일 수 있다.

[0030] 바람직하게는, 상기 제1단계의 흡수 압력은 상압 내지 30 기압일 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 상기 제2단계의 탈거 온도는 70 ℃ 내지 150 ℃일 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 제2단계에서 탈거 압력은 상압 내지 10기압일 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따르면, 흡수제 재생 시 소량의 물만이 발생하기 때문에 적은 잠열이 필요하고 이로 인해 재생에너지를 크게 줄일 수 있고 이산화탄소 흡수속도도 향상시킬 수 있는 등의 효과가 있다.

[0034] 또한 본 발명에 따르면 이산화탄소 흡수상태에서 고온에서도 열변성이 거의 일어나지 않고 이산화탄소 흡수에 소요되는 비용을 낮출 수 있는 등의 효과를 가진다.

[0035] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 이산화탄소 흡수제 연구에 많이 사용하는 Equilibrium cell(EC) 장치를 보여주는 도면이다.

도 2는 이산화탄소 흡수제의 기-액 평형 데이터를 보여주는 그래프이다.

도 3은 이산화탄소 흡수제의 흡수용량을 계산하는 예시를 보여주는 그래프이다.

도 4는 속도 측정장치인 Wetted wall column을 보여주는 도면이다.

도 5는 이산화탄소 흡수제의 흡수속도를 보여주는 그래프이다.

도 6은 증발 손실을 측정하기 위한 실험 장치를 보여주는 도면이다.

도 7은 열변성을 측정하기 위한 실험 장치를 보여주는 도면이다.

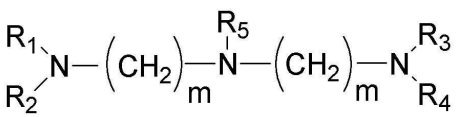
도 8은 열변성 측정용 GC 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

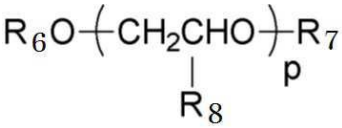
[0037] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[0038] 본 발명의 일 양상에 따른 이산화탄소 흡수제는 하기 화학식 1로 표시되는 트리아민과 하기 화학식 2로 표시되는 에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제로서,

[0039] [화학식 1]

[0040] 

[0041] [화학식 2]



[0042]

[0043] 이고, 여기서 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기, R5는 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, m은 2 또는 3의 정수이며,

[0044] R6 및 R7은 각각 독립적으로 C1-C4의 알킬기이며, R8은 수소 또는 메틸기이고, p는 4의 정수일 수 있다.

[0045] 본 발명자들은 종래의 이산화탄소 흡수제에서 주 흡수제로 사용되는 트리아민을 사용할 경우 이산화탄소 흡수상태에서의 고온에서는 열변성 문제가 발생하는 문제점이 확인하고 이를 해결하기 위해 본 발명에 이르게 되었다. 또한 물이 대부분을 차지하는 기존 수계 흡수제와 마찬가지로 흡수제 재생 시 많은 양의 물이 발생하기 때문에 많은 잠열이 필요하므로 이로 인해 재생에너지가 많이 소모되고 흡수속도도 낮아진다는 문제점도 발견하고 이를 해결하기 위해 본 발명에 이르게 되었다.

[0046] 화학식 1로 표시되는 트리아민은 2,2'-이미노비스(N,N-디메틸에틸아민), 2,2'-이미노비스(N,N-디에틸에틸아민), 3,3'-이미노비스(N,N-디메틸프로필아민), 3,3'-이미노비스(N,N-디에틸프로필아민), 2,2'-이미노비스(N,N'-디메틸에틸아민), N,N-비스[2-(메틸아미노)에틸]메틸아민, N,N-비스[3-(메틸아미노)프로필]메틸아민, N,N'-(이미노비스에틸렌)비스메탄아민 및 N,N'-(이미노비스프로필렌)비스메탄아민으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0047] 상술한 문제점을 해결하기 위해 상기 화학식 1과 함께 화학식 2를 함께 사용하고, 이에 상술한 문제점들을 모두 해결할 수 있다.

[0048] 특히, 본 발명에서 상술한 화학식 2에서 p가 2 또는 3의 정수일 경우, 흡수열이 높아 에너지 효율이 낮고 디에틸렌 글리콜 부틸에테르(DEGBME)과 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TriEGDME)의 증발손실이 크고 또한 물의 함량을 총 흡수제 중량 대비 10중량%와 같이 크게 낮추어도 트리아민이 열변성되는 문제(하기 비교예 1 및 비교예 2 참조)가 발생하고 또한 화학식 2에서 p가 5이상의 정수일 경우 흡수액의 점도가 높아져 이산화탄소 흡수속도 저하 및 흡수제 수송이 어려워지는 문제점이 있다.

[0049] 따라서 본 발명에서는 상술한 화학식 2에서 p가 4인 것이 바람직하다. 화학식 2로 표시되는 에테르는 테트라알킬렌 글리콜 디알킬에테르로서, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디프로필에테르 및 테트라프로필렌 글리콜 디부틸에테르로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 즉 본 발명에서는 물의 양을 흡수제 총량의 1 내지 10중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 9중량%로 사용하여도 점도 상승으로 인한 상술한 문제가 발생하지 않고 또한 많은 잠열이 필요하지 않으므로 재생 에너지가 훨씬 줄어드는 장점을 가지게 된다.

[0050] 또한 본 발명에 따르면 트리아민은 흡수제 총량의 50 내지 90 중량%인 것이 바람직하다. 트리아민이 흡수제 총량의 50중량% 미만인 경우 이산화탄소 흡수용량이 감소하여 동일한 이산화탄소를 처리하는 데 많은 흡수제의 순환이 필요한 단점이 있고 90중량% 초과하는 경우 흡수제의 점도가 크게 증가하여 공정 운전이 어려워지는 단점이 있기 때문이다.

[0051] 또한 본 발명에 따르면 화학식 2로 표시되는 에테르는 흡수제 총량의 20 내지 40 중량%인 것이 바람직하다. 에테르가 흡수제 총량의 20중량% 미만인 경우 흡수제의 열변성이 심해지고, 흡수속도 증진 효과가 크지 않은 단점이 있고 40중량% 초과하는 경우 이산화탄소 흡수 시 상분리가 발생하여 공정운전의 어려워지는 단점이 있기 때문이다.

[0052] 또한 본 발명에 따르면 이산화탄소 흡수제는 물에 용해시켜 사용되는 것이 바람직하며, 물은 흡수제 총량의 1.0 내지 10.0중량%인 것이 바람직하고 보다 바람직하게는 1.0 내지 9.0중량%인 것이 바람직하다. 물의 함량이 흡수제 총량의 1.0중량% 미만인 경우 공정 운전에서 기상의 물을 흡수제가 흡수하여 흡수제의 조성이 바뀌어 Water balance 유지의 어려움이 있고 9.0중량% 초과하는 경우 흡수제의 열변성이 증가하고 이산화탄소 탈거 시 잠열이 증가하는 단점이 있기 때문이다.

[0053] 따라서 물이 대부분을 차지하는 기존 수계 흡수제의 경우 흡수제 재생 시 많은 양의 물이 발생하여 많은 잠열이 필요하기 때문에 에너지가 많이 소모되고 흡수속도도 낮아지나 본 발명에 따르면 물의 양이 적게 들어가므로 이

러한 문제점들을 모두 해결할 수 있다.

[0054] 또한 본 발명의 다른 양상에 따른 상술한 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 포함하는 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법은, 상술한 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 포함하는 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 흡수시키는 제1단계 및 이산화탄소 흡수제로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 제2단계를 포함한다.

[0055] 상기 이산화탄소를 포함하는 기체 혼합물의 종류에는 화학공장, 발전소 및 대형 보일러에서 배출되는 배기가스와 천연가스 등이 있다.

[0056] 상기 제1단계에서 이산화탄소를 흡수시킬 때 흡수 온도는 10 ℃ 내지 80 ℃ 범위, 바람직하기로는 20 ℃ 내지 60 ℃ 범위이고, 바람직한 압력은 상압 내지 50 기압 범위, 보다 바람직하기로는 상압 내지 30 기압 범위이다. 상기 흡수온도가 60 ℃를 초과하면 탈거가 동시에 진행되기 때문에 이산화탄소 흡수량이 줄어들게 되고, 흡수온도를 20 ℃ 미만으로 할 경우 온도를 낮추기 위한 추가의 냉동설비를 필요로 하게 되어 경제성에 문제가 있기 때문이다. 또한 배가스의 압력이 상압이기 때문에 흡수는 상압에서 이루어지는 편이 가장 경제적이고 흡수압력이 30 기압을 초과하면 흡수량은 급격히 증가하나 압력을 높이기 위한 추가설비, 즉 컴프레서가 필요하게 되어 경제성에 문제가 있다.

[0057] 또한 상기 제2단계에서 흡수된 이산화탄소를 탈거시킬 때 바람직한 온도는 60 ℃ 내지 150 ℃범위, 보다 바람직하기로는 70 ℃ 내지 150 ℃ 범위이고, 상압 내지 10기압인 것이 바람직하다. 상기 탈거 온도가 70 ℃ 미만일 경우에는 탈거가 진행되지 않고 150 ℃를 초과하면 MEA의 흡수제를 사용하는 경우와 같게 되어 본 발명에 따른 이성분 흡수제의 장점이 사라지게 되기 때문이다. 또한 탈거는 고압에서 진행하기가 어려운데, 이는 이러한 고압을 유지하기 위해서 물의 증기압을 크게 해야 하므로 높은 온도가 필요하게 되어 경제성에 문제가 있기 때문이다. 따라서 탈거는 상압 내지 10기압에서 하는 것이 바람직하다.

[0058] 본 발명의 명세서에서 사용되는 용어 중 "상압"은 "대기압"으로서 1기압을 의미한다.

[0059] 이하, 실시예와 비교예를 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.

[0060] **[실시예 1-5]**

[0061] 주 흡수제인 2,2'-이미노비스(N,N-디메틸에틸아민)(IBDMPA, CAS No. 6711-48-4), 속도 증진제인 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TetraEGDME, CAS No. 143-24-8) 및 물을 아래 표 1의 중량 비율로 혼합한 흡수제 20 g을 충진하고, 항온조의 온도를 40 ℃로 유지하면서 이산화탄소 흡수실험을 수행하였다.

[0062] **[비교예 1]**

[0063] 속도 증진제로 디에틸렌 글리콜 부틸에테르(DEGBME)을 사용하여 표 1의 중량 비율로 혼합한 흡수제를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 측정하였다.

[0064] **[비교예 2]**

[0065] 속도 증진제로 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TriEGDME)을 사용하고 표 1의 중량 비율로 혼합한 흡수제를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 측정하였다.

[0066] **[비교예 3]**

[0067] 모노에탄올아민(MEA) 30중량% 포함되어 있는 수용액을 흡수제로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 수행하였다.

[0068] **[비교예 4]**

[0069] 피페라진(PZ) 30중량% 포함되어 있는 수용액을 흡수제로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 수행하였다.

표 1

[0070]

	흡수제 성분						
	IBDMPA	TetraEGDME	물	DEGBME	TriEGDME	MEA	PZ
실시예1	60	31	9				
실시예2	60	33	7				
실시예3	60	35	5				
실시예4	60	37	3				
실시예5	70	21	9				
비교예1	60		10	30			
비교예2	60		10		30		
비교예3			70			30	
비교예4			70				30

[0071] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하여 다음과 같은 실험예를 통해 물성을 측정하고 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[0072] **[실험예]**

[0073] **1. 이산화탄소 흡수용량 및 흡수열 측정**

[0074] 흡수제-CO_2 간의 기-액 평형 데이터를 통하여 도출하는데, 실험 데이터는 일반적으로 CO_2 흡수제 연구에 많이 사용하는 Equilibrium cell(EC) 방식을 통해 얻었다.

[0075] **(1) 흡수용량 측정**

[0076] 흡수용량은 흡수탑으로 들어가는 용액(lean 용액)과 나가는 용액(rich 용액)의 CO_2 loading(용액이 CO_2를 흡수한 양)의 차이이다. 일반적인 CO_2 흡수용 흡수제의 개발단계에서 흡수용량을 정하는 방법은 매우 다양한데, 흡수탑으로 들어가는 용액과 나가는 용액의 CO_2 loading을 40℃ 기-액 평형 데이터에서 CO_2 분압 0.05kPa와 5kPa 사이의 용액의 CO_2 loading으로 정하여 그 차이를 통해 정하는 방법도 그 중 하나이다.

[0077] **(2) 흡수열 측정**

[0078] 흡수열은 여러 온도의 기-액 평형 데이터와 열역학식인 Gibbs-Helmholtz equation을 통해 계산하였다. (예시 논문 : The Gibbs-Helmholtz Equation and the Thermodynamic Consistency of Chemical Absorption Data)

[0079] 도 1은 CO_2 흡수제 연구에 많이 사용하는 Equilibrium cell(EC) 장치를 보여주는 도면이고, 도 2는 이산화탄소 흡수제의 기-액 평형 데이터를 보여주는 그래프로서, 왼쪽 그래프는 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡수제의 기-액 평형 데이터를 나타내고 오른쪽 그래프는 비교예 3에 따른 이산화탄소 흡수제의 기-액 평형 데이터를 보여주는 그래프이다. 또한 도 3은 이산화탄소 흡수제의 흡수용량을 계산하는 예시를 보여주는 그래프로서, 왼쪽 그래프는 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡수제의 흡수용량을 보여주고 오른쪽 그래프는 비교예 3에 따른 이산화탄소 흡수제의 흡수용량을 보여주는 그래프이다.

[0080] **2. 평균흡수속도 측정**

[0081] 흡수속도는 흡수탑 안에서 흡수제의 CO_2 흡수속도를 말하는데, 흡수속도 측정장치인 Wetted wall column을 이용하여 실험적으로 측정하였다. 흡수속도는 흡수제의 온도와 CO_2 loading의 함수이다. 실제 흡수탑 내에서의 공정한 속도 비교를 위해 평균 흡수속도는 40℃에서 lean 용액과 rich 용액 사이의 평균값으로 정의하여 도출하였다. 도 4는 속도 측정장치인 Wetted wall column을 보여주는 도면이고, 도 5는 이산화탄소 흡수제의 흡

수속도를 보여주는 그래프로서, 왼쪽 그래프는 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡수제의 흡수속도를 나타내고 오른쪽 그래프는 비교예 3에 따른 이산화탄소 흡수제의 흡수속도를 나타내는 그래프이다.

[0082] **3. 증발손실 측정**

[0083] 증발손실은 흡수탑 위로 기체가 나갈 때 함께 나가는 용액의 손실을 말한다. 흡수제 개발 단계에서 이를 정량화하기 위해 흡수탑 상부 조건과 유사한 조건인 40℃에서 lean용액에 일정량의 N_2를 불어넣어 나가는 기체를 냉각시켜 얻은 응축 용액을 GC로 분석하였다. 도 6은 증발 손실을 측정하기 위한 실험 장치를 보여주는 도면이다.

[0084] **4. 열변성 측정**

[0085] 열변성은 주로 탈거탑의 높은 온도로 인하여 발생한다. 흡수제 개발 단계에서 이를 정량화하기 위해 탈거탑과 유사한 조건인 150℃에서 rich 용액을 3일 동안 밀폐용기에 넣어 보관하여 그동안 열로 인해 변한 용액의 양을 도출하였다. 변성된 양은 실험 전후의 용액을 GC로 분석하여 peak 면적의 차이를 통해 계산하였다. 도 7은 열변성을 측정하기 위한 실험 장치를 보여주는 도면이고 도 8은 열변성 측정용 GC 분석 그래프로서, 구체적으로는 위의 그래프는 비교예 3에 따른 이산화탄소 흡수제의 그래프이고 아래의 그래프는 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡수제의 그래프이다.

표 2

[0086]

	CO_2 흡수용량 (gCO_2/kg solv)	흡수열 ($kJ/molCO_2$)	평균흡수속도 (mol CO_2 /m^2 · s · kPa)	증발손실 (g/tCO_2)	열변성
실시예1	48	65	2.8	IBDMPA 2.07 TetraEGDME 0.094	1.20%
실시예2	46	65	2.9	IBDMPA 2.07 TetraEGDME 0.096	1.15%
실시예3	43	63	3	IBDMPA 2.07 TetraEGDME 0.096	1.30%
실시예4	42	62	3.2	IBDMPA 2.07 TetraEGDME 0.097	1.23%
실시예5	60	65	3	IBDMPA 2.07 TetraEGDME 0.09	1.52%
비교예1	45	72	2.8	IBDMPA 2.07 DEGBME 0.67	8.30%
비교예2	53	72	2.9	IBDMPA 2.07 TriEGDME 0.53	9.45%
비교예3	38	88	0.75	MEA 0.74	9.45%
비교예4	60	70	1.8	-	5.24%

[0087] 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수용량이 우수하고 흡수열이 낮아 에너지 효율이 높고, 또한 이산화탄소 흡수속도가 우수하고 증발손실이 작으며 이산화탄소 흡수상태에서의 150℃의 고온에서도 열변성이 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

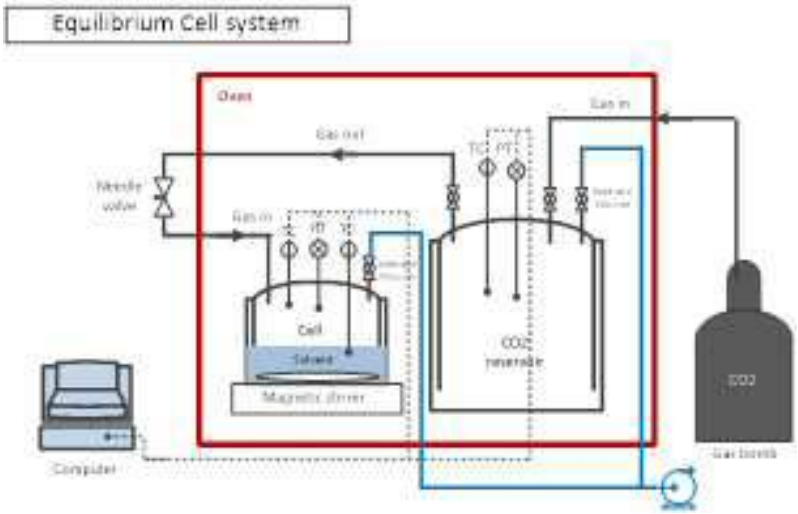
[0088] 이에 반해 비교예 1 및 비교예 2는 흡수열이 높아 에너지 효율이 낮고, 속도 증진제인 디에틸렌 글리콜 부틸에테르(DEGBME)과 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TriEGDME)의 증발손실이 크고 물의 함량이 낮음에도 불구하고 열변성의 정도가 상당히 크다는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 3 및 비교예 4에 따른 종래의 이산화탄소 흡수제는 흡수열이 높아 에너지 효율이 낮고, 이산화탄소 흡수속도가 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제에 비해 상당히 낮으며 또한 물의 함량이 높아 열변성의 정도가 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제에 비해 상당히 크다는 것을 확인할 수 있다.

[0089] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의

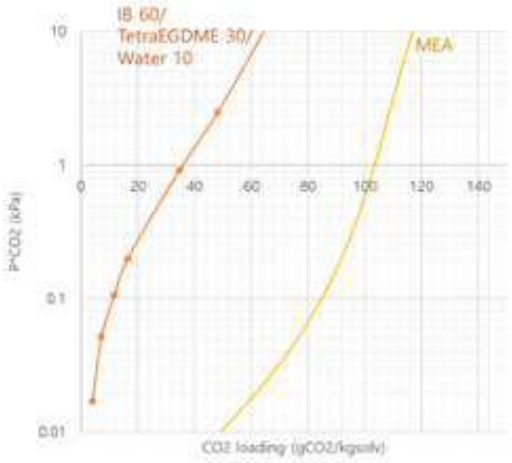
기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

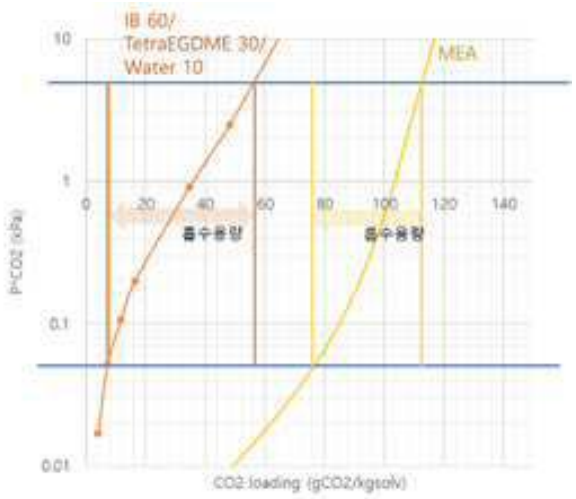
도면1



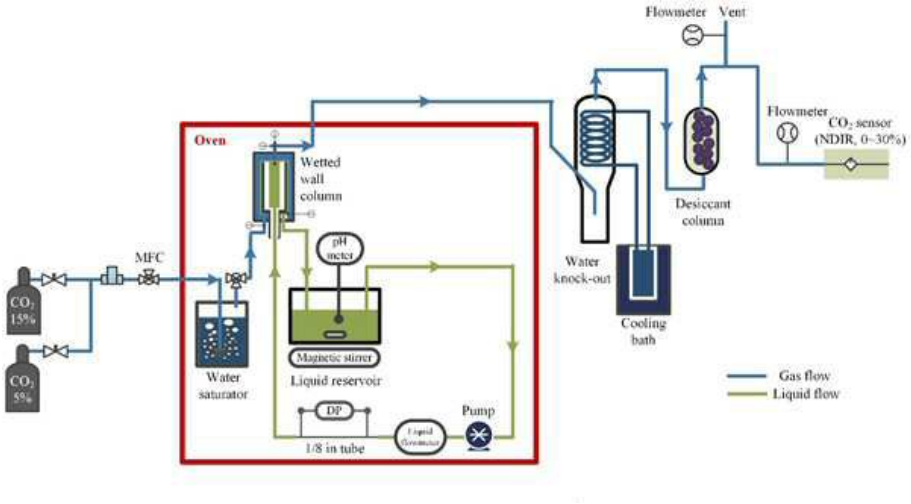
도면2



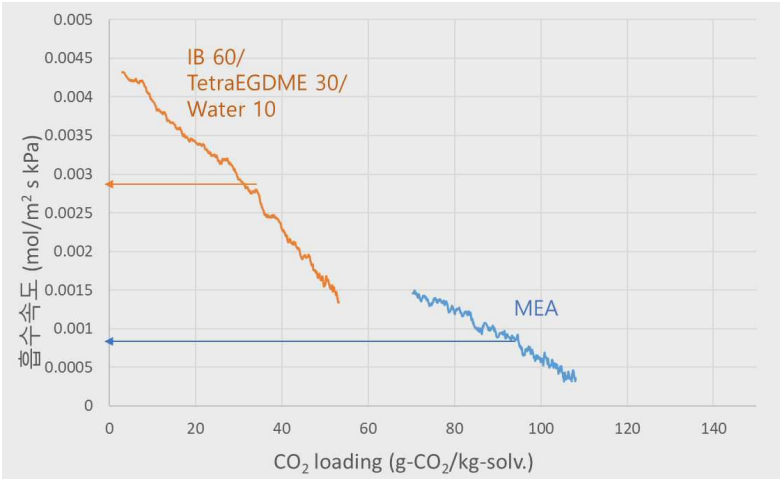
도면3


IB 60/
TetraEGDME 30/
Water 10
MEA
10
1
0.1
0.01
0
20
40
60
80
100
120
140
흡수용량
흡수용량
P-CO2 (kPa)
CO2 loading (gCO2/kgsolv)

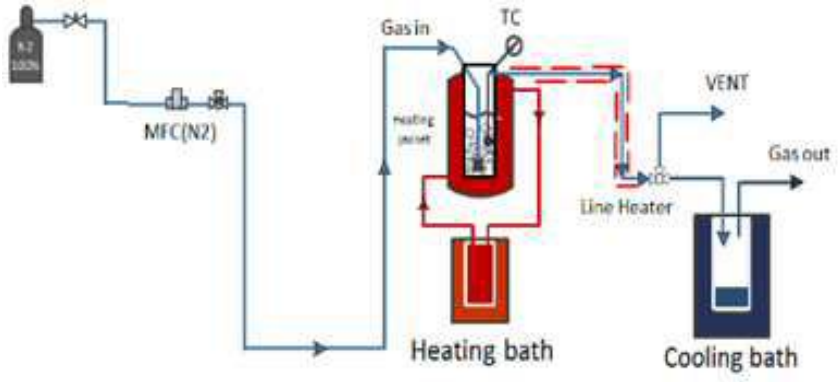
도면4


Flowmeter
Vent
Flowmeter
CO2 sensor
(NDIR, 0-30%)
Oven
Wetted
wall
column
pH
meter
Desiccant
column
Water
knock-out
Cooling
bath
MFC
CO2
15%
CO2
5%
Water
saturator
Magnetic stirrer
Liquid reservoir
DP
Pump
1/8 in tube
Gas flow
Liquid flow

도면5


IB 60/
TetraEGDME 30/
Water 10
MEA
흡수속도 (mol/m2 s kPa)
0.005
0.0045
0.004
0.0035
0.003
0.0025
0.002
0.0015
0.001
0.0005
0
0
20
40
60
80
100
120
140
CO2 loading (g-CO2/kg-solv.)

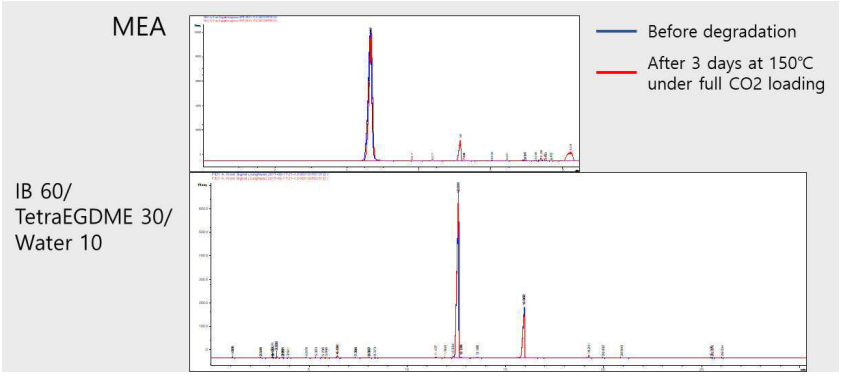
도면6


Gas in
TC
VENT
Gas out
MFC(N2)
Line Heater
Heating bath
Cooling bath

도면7



도면8


MEA
Before degradation
After 3 days at 150℃ under full CO2 loading
IB 60/
TetraEGDME 30/
Water 10