

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0126893

(43) 공개일자 2023년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 51/347 (2006.01) C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/487 (2006.01) C07C 55/06 (2006.01)

C25B 3/23 (2021.01) C25C 1/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 51/347 (2013.01)

C07C 51/47 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0024296

(22) 출원일자 2022년02월24일

심사청구일자 2022년02월24일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

신운섭

서울특별시 마포구 서강로3길 32, 102동 1203호
(창전동, 마포웨스트리버 태영데시앙)

김윤정

서울특별시 마포구 서강로1길 50, 402호 (창전동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

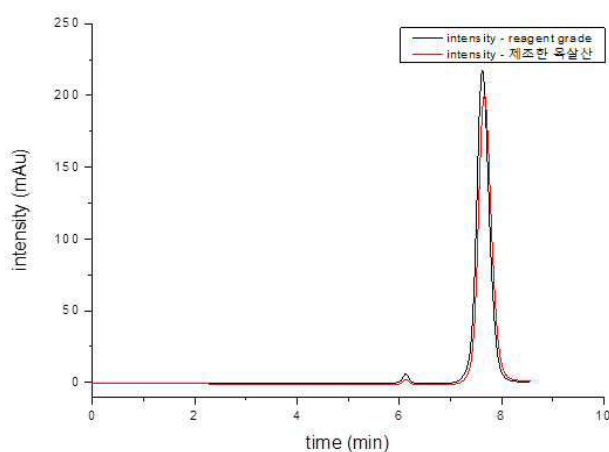
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 옥살산 전환 순환 공정 시스템

(57) 요약

본원은 이산화탄소의 옥살산 전환 순환 공정 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C07C 51/487 (2013.01)

C07C 55/06 (2013.01)

C25B 3/23 (2022.01)

C25C 1/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711132645
과제번호	2017M1A2A2045468
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	CO2의 옥살산염 및 옥살산으로의 전환 기술 및 공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 옥살산아연을 염산에 용해시켜 옥살산아연 포화 염산 용액을 제조하는 것; 및
- (b) 상기 옥살산아연 포화 염산 용액을 냉각시켜 염화아연 염산 용액과 옥살산을 수득하는 것을 포함하는, 옥살산 제조 방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (a)에서, 상기 염산의 농도는 5 M 내지 12 M인 것인, 옥살산 제조 방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (a)에서, 상기 염산의 온도는 60℃ 내지 120℃인 것인, 옥살산 제조 방법.

청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (b)에서, 상기 냉각은 -10℃ 내지 30℃의 온도 범위로 수행되는 것인, 옥살산 제조 방법.

청구항 5

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (b) 이후, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 염산 용액과 염화아연을 수득하고,
- 상기 염화아연을 이용한 전해도금을 통하여 아연을 수득하는 것을 추가 포함하는, 옥살산 제조 방법.

청구항 6

- 이산화탄소로부터 옥살산으로의 전환을 위한, 순환 공정 시스템으로서,
- 이산화탄소를 옥살산아연으로 전기화학적 전환하는 제 1 공정; 및
- (ㄱ) 상기 제 1 공정으로부터 수득된 상기 옥살산아연을 염산에 용해시켜 옥살산아연 포화 염산 용액을 제조하고, 및 (ㄴ) 상기 옥살산아연 포화 염산 용액을 냉각시켜 염화아연 염산 용액과 옥살산을 수득하는 것을 포함하는, 제 2 공정을 포함하는,
- 순환 공정 시스템.

청구항 7

- 제 6 항에 있어서,

상기 제 1 공정은,

제 1 금속-함유 전극을 포함하는 제 1 환원 전극부;

희생 전극을 포함하는 제 1 산화 전극부; 및

비양자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent) 및 제 1 보조 전해질을 포함하며, 상기 환원 전극부와 상기 산화 전극부에 접촉되어 있는 제 1 전해질부를 포함하는 것인, 순환 공정 시스템.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 금속-함유 전극은 Hg, Ag, Sn, Cu, Zn, Sb, Pb, Bi, 및 이들의 합금에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 순환 공정 시스템.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 비양자성 극성 유기용매는 디메틸 설펍사이드, 디메틸 포름아마이드 및 아세토니트릴에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 순환 공정 시스템.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 보조 전해질은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 ($\text{TBA} \cdot \text{PF}_6$), 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트 (TBAP), 및 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트 ($\text{TBA} \cdot \text{BF}_4$)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 순환 공정 시스템.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 (ㄱ)에서, 상기 염산의 농도는 5 M 내지 12 M인 것인, 순환 공정 시스템.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 (ㄱ)에서, 상기 염산의 온도는 60℃ 내지 120℃인 것인, 순환 공정 시스템.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

상기 (ㄴ)에서, 상기 냉각은 -10℃ 내지 30℃의 온도 범위로 수행되는 것인, 순환 공정 시스템.

청구항 14

제 6 항에 있어서,

상기 (ㄴ) 이후, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 염산 용액과 염화아연을 수득하고, 상기 염화아연을 이용한 전해도금을 통하여 아연을 수득하는 것을 추가 포함하는, 순환 공정 시스템으로서,

상기 아연은 상기 제 1 공정의 회생 전극으로서 사용되는 것인, 순환 공정 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 이산화탄소의 옥살산 전환 순환 공정 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 옥살산은 두 개의 카르복시기이 직접 결합한 가장 간단한 구조의 디카복실산(dicarboxylic acid) 화합물로서, 폴리우레탄 등의 원료 물질로서 사용될 뿐만 아니라, 제약, 금속(희토류 제련), 정밀 화학, 섬유 및 금속 가공 등 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다. Adroit 시장 조사 보고서에 의하면 옥살산 시장은 2017년 기준 세계적으로 \$620m 규모이며 사용량은 매년 4.6%씩 증가하는 추세이다. 종래의 상용화된 옥살산 생산 공정은 글루코스, 수크로스 등의 탄수화물을 바나듐촉매를 이용하여 진한질산으로 산화시키는 것을 포함한다. 이는, 복잡한 산화 과정에서 다양한 탄수화물 중간생성물이 생성되고 질소산화물이 생성되므로, 순수한 옥살산을 생산하기 위하여 복잡한 분리 공정이 요구될 뿐만 아니라 질소산화물의 발생을 처리해야 하는 등 환경적인 문제점이 있다.

[0003] 한편, 본 발명자는 이산화탄소로부터 90%의 전류효율로 옥살산아연을 대량으로 생성하는 공정을 개발한 바 있고 (대한민국 등록특허 제10-1750279호), 이에 따라 생성된 옥살산아연(zinc oxalate)을 옥살산(oxalic acid, $H_2C_2O_4$)으로 전환하는 전기화학적 공정을 개발하였다 (대한민국 등록특허공보 제10-2331686호). 기존의 옥살산아연을 옥살산으로 전환하는 공정은 반응 용액, 반응 전극 등을 재사용하는 친환경적인 공정이지만, 전류밀도 및 옥살산 전환율이 낮아 실제적인 적용에 어려움이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은 이산화탄소의 옥살산 전환 순환 공정 시스템을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, (a) 옥살산아연을 염산에 용해시켜 옥살산아연 포화 염산 용액을 제조하는 것; 및 (b) 상기 옥살산아연 포화 염산 용액을 냉각시켜 염화아연 염산 용액과 옥살산을 수득하는 것을 포함하는, 옥살산 제조 방법을 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 이산화탄소로부터 옥살산으로의 전환을 위한, 순환 공정 시스템으로서, 이산화탄소를 옥살산아연으로 전기화학적 전환하는 제 1 공정; 및 (ㄱ) 상기 제 1 공정으로부터 수득된 상기 옥살산아연을 염산에 용해시켜 옥살산아연 포화 염산 용액을 제조하고, 및 (ㄴ) 상기 옥살산아연 포화 염산 용액을 냉각시켜 염화아연 염산 용액과 옥살산을 수득하는 것을 포함하는, 제 2 공정을 포함하는, 순환 공정 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원의 구현예들에 따른 옥살산 제조 방법은 강산을 활용한 화학적 전환을 통하여 옥살산아연을 옥살산으로 전환하는 것으로서, 종래의 옥살산 제조 방법과 비교하여 순수한 옥살산의 회수가 가능하고, 옥살산의 전환, 분리, 및 회수가 간편한 특징이 있다.

[0009] 본원의 구현예들에 따른 이산화탄소로부터 옥살산으로의 전환을 위한, 순환 공정 시스템은 아연을 염화아연 침전물로서 회수할 수 있으므로 재사용이 간편하여 공정의 경제성이 향상된 특징이 있다.

[0010] 본원의 구현예들에 따른 순환 공정 시스템은, 제 1 공정에서 옥살산아연을 수득하고, 이를 제 2 공정에서 화학

적으로 옥살산과 아연으로 분리 수득함으로써, 이산화탄소를 효율성 있는 물질로 재활용할 수 있을 뿐 아니라 과정 중에 사용되는 아연을 재생시키는 과정을 포함하는 순환 가능한 전체 시스템에 관한 것이다. 따라서, 이산화탄소의 옥살산으로의 효과적인 전환 시스템을 제공할 수 있으며, 상기 시스템은 이산화탄소 저감 및 유용한 물질인 옥살산의 생성을 동시에 달성할 수 있으므로, 효율성과 경제성이 높아 산업적으로 활용 가능한 이산화탄소 재활용 공정의 기반이 될 수 있다. 또한, 종래의 전기화학적 공정을 통한 옥살산아연으로부터 옥살산과 아연을 분리 수득하는 것과 비교하여, 순수한 옥살산의 회수가 가능하고, 옥살산의 전환, 분리, 및 회수가 간편할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 옥살산아연(ZnC_2O_4)의 옥살산($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)으로의 화학적 전환을 위한 반응조의 사진이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 옥살산아연 포화 용액에 염산의 첨가하고 냉각 후 옥살산이 결정화된 사진이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 감압 여과 및 건조 후 수득한 옥살산 결정의 사진이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 시약 옥살산 및 본원의 일 실시예에 따라 제조된 옥살산의 고성능 액체 크로마토그래피(high-performance liquid chromatography; HPLC) 분석 결과이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 95% 황산 용액에서는 용해되지 않는 옥살산아연의 사진이다.
- 도 6의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 50% 황산 용액에서 옥살산아연 0.5 g이 용해된 직후의 모습(a) 및 30 분 냉각 후 결정이 생성되지 않는 모습(b)의 사진이다.
- 도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 염화아연으로부터 아연을 도금하는 도금 전해조의 모식도이다.
- 도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 정전류 50 mA/cm^2 를 인가하여 아연 도금시 전압-시간 그래프이다.
- 도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도금된 아연의 사진이다.
- 도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 도금된 아연을 재사용하여 이산화탄소를 옥살산아연으로 전환하는 전해조의 모식도이다.
- 도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 도금된 아연을 재사용하여 이산화탄소를 옥살산아연으로 전환할 때, 정전류 4.5 mA/cm^2 하에서 전압-시간 측정 그래프이다.
- 도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도금된 아연을 재사용하기 전후의 모습이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0020] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원의 제 1 측면은, (a) 옥살산아연을 염산에 용해시켜 옥살산아연 포화 염산 용액을 제조하는 것; 및 (b) 상기 옥살산아연 포화 염산 용액을 냉각시켜 염화아연 염산 용액과 옥살산을 수득하는 것을 포함하는, 옥살산 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b)에서, 상기 옥살산은 고형일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)에서, 상기 염산의 농도는 약 5 M 내지 약 12 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)에서, 상기 염산의 농도는 약 5 M 내지 약 12 M, 약 6 M 내지 약 12 M, 약 7 M 내지 약 12 M, 약 8 M 내지 약 12 M, 약 9 M 내지 약 12 M, 약 10 M 내지 약 12 M, 또는 약 11 M 내지 약 12 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)에서, 상기 염산의 온도는 약 60℃ 내지 약 120℃인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)에서, 상기 염산의 온도는 약 60℃ 내지 약 120℃, 약 60℃ 내지 약 110℃, 약 60℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 90℃, 약 60℃ 내지 약 80℃, 또는 약 60℃ 내지 약 70℃인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b)에서, 상기 냉각은 약 -10℃ 내지 약 30℃의 온도 범위로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b)에서, 상기 냉각은 약 -10℃ 내지 약 30℃, 약 -5℃ 내지 약 30℃, 약 0℃ 내지 약 30℃, 약 -10℃ 내지 약 25℃, 약 -5℃ 내지 약 25℃, 또는 약 0℃ 내지 약 25℃의 온도 범위로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 옥살산 제조 방법의 상기 옥살산의 순도는 약 90% 이상, 약 93% 이상, 약 95% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상인 것일 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 옥살산 제조 방법의 상기 옥살산의 회수율은 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 또는 약 99% 이상인 것일 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b) 이후, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 염산 용액과 염화아연을 수득하고, 상기 염화아연을 이용한 전해도금을 통하여 아연을 수득하는 것을 추가 포함할 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 옥살산 제조 방법은, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 수득한 상기 염산 용액을 상기 (a)에서 재사용하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 옥살산 제조 방법은, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 수득한 상기 염산 용액에 포화된 염산 용액을 추가하여 상기 (a)에서 재사용하는 것일 수 있다.
- [0030] 본원의 제 2 측면은, 이산화탄소로부터 옥살산으로의 전환을 위한, 순환 공정 시스템으로서, 이산화탄소를 옥살산아연으로 전기화학적 전환하는 제 1 공정; 및 (ㄱ) 상기 제 1 공정으로부터 수득된 상기 옥살산아연을 염산에 용해시켜 옥살산아연 포화 염산 용액을 제조하고, 및 (ㄴ) 상기 옥살산아연 포화 염산 용액을 냉각시켜 염화아연 염산 용액과 옥살산을 수득하는 것을 포함하는, 제 2 공정을 포함하는, 순환 공정 시스템을 제공한다.
- [0031] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 공정은, 제 1 금속-함유 전극을 포함하는 제 1 환원 전극부; 희생 전극을 포함하는 제 1 산화 전극부; 및 비양자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent) 및 제 1 보조 전해질을 포함하며, 상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부에 접촉되어 있는 제 1 전해질부를 포함하는 것일 수 있다.

- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 환원 전극부 및 상기 제 1 산화 전극부 각각의 반응 면적은 5 cm^2 이상 일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 제 1 환원 전극부 및 상기 제 1 산화 전극부 각각의 반응 면적은 5 cm^2 이상, 50 cm^2 이상, 100 cm^2 이상, 500 cm^2 이상, 1000 cm^2 이상, 5 cm^2 내지 500 cm^2 , 10 cm^2 내지 500 cm^2 , 100 cm^2 내지 500 cm^2 , 10 cm^2 내지 450 cm^2 , 10 cm^2 내지 400 cm^2 또는 15 cm^2 내지 350 cm^2 인 것 일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 환원 전극부 및 상기 제 1 산화 전극부 각각은 복수개로써 교대로 배열되어 스택(stack)을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속-함유 전극은 Hg, Ag, Sn, Cu, Zn, Sb, Pb, Bi, 및 이들의 합금에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 희생 전극은 Zn일 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양자성 극성 유기용매는 디메틸 설펍사이드, 디메틸 포름아마이드, 및 아세토니트릴에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 보조 전해질은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(tetrabutylammonium hexafluorophosphate; TBA·PF₆), 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(tetrabutylammonium perchlorate; TBAP), 및 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(tetrabutylammonium tetrafluoroborate; TBA·BF₄)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (ㄱ)에서, 상기 염산의 농도는 약 5 M 내지 약 12 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (ㄱ)에서, 상기 염산의 농도는 약 5 M 내지 약 12 M, 약 6 M 내지 약 12 M, 약 7 M 내지 약 12 M, 약 8 M 내지 약 12 M, 약 9 M 내지 약 12 M, 약 10 M 내지 약 12 M, 또는 약 11 M 내지 약 12 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (ㄱ)에서, 상기 염산의 온도는 약 60℃ 내지 약 120℃ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (ㄱ)에서, 상기 염산의 온도는 약 60℃ 내지 약 120℃, 약 60℃ 내지 약 110℃, 약 60℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 90℃, 약 60℃ 내지 약 80℃, 또는 약 60℃ 내지 약 70℃인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (ㄴ)에서, 상기 냉각은 약 -10℃ 내지 약 30℃의 온도 범위로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b)에서, 상기 냉각은 약 -10℃ 내지 약 30℃, 약 -5℃ 내지 약 30℃, 약 0℃ 내지 약 30℃, 약 -10℃ 내지 약 25℃, 약 -5℃ 내지 약 25℃, 또는 약 0℃ 내지 약 25℃의 온도 범위로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 순환 공정 시스템의 상기 옥살산의 순도는 약 90% 이상, 약 93% 이상, 약 95% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상인 것일 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 순환 공정 시스템의 상기 옥살산의 회수율은 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 또는 약 99% 이상인 것일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (ㄴ) 이후, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 염산 용액과 염화아연을 수득하고, 상기 염화아연을 이용한 전해도금을 통하여 아연을 수득하는 것을 추가 포함할 수 있고, 상기 아연은 상기 제 1 공정의 희생전극으로서 사용되는 것일 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 순환 공정 시스템은, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 수득한 상기 염산 용액을 상기 (ㄱ)에서 재사용하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 순환 공정 시스템은, 상기 염화아연 염산 용액을 단증류하여 수득한 상기 염산 용액에 포화된 염산 용액을 추가하여 상기 (ㄱ)에서 재사용하는 것일 수 있다.
- [0046] 본원의 구현예들에 따른 순환 공정 시스템은, 제 1 공정에서 옥살산아연을 수득하고, 이를 제 2 공정에서 화학적으로 옥살산과 아연으로 분리 수득함으로써, 이산화탄소를 효율성 있는 물질로 재활용할 수 있을 뿐 아니라 과정 중에 사용되는 아연을 재생시키는 과정을 포함하는 순환 가능한 전체 시스템에 관한 것이다. 따라서, 이산화탄소의 옥살산으로의 효과적인 전환 시스템을 제공할 수 있으며, 상기 시스템은 이산화탄소 저감 및 유용한

물질인 옥살산의 생성을 동시에 달성할 수 있으므로, 효율성과 경제성이 높아 산업적으로 활용 가능한 이산화탄소 재활용 공정의 기반이 될 수 있다. 또한, 종래의 전기화학적 공정을 통한 옥살산아연으로부터 옥살산과 아연을 분리 수득하는 것과 비교하여, 순수한 옥살산의 회수가 가능하고, 옥살산의 전환, 분리, 및 회수가 간편할 수 있다.

[0047] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] [실시예]

[0049] <실시예 1: 옥살산아연(ZnC_2O_4)의 옥살산($H_2C_2O_4$)으로의 화학적 전환>

[0050] <반응조 구성>

[0051] 3구 둥근 바닥 플라스크로 반응기를 구성하였다. 도 1을 참조하여 설명하면, 중앙 입구에 콘덴서(condenser)를 연결하여 HCl 증기를 회수하였고, 또 다른 입구를 통해 옥살산아연을 파우더 형태로 천천히 투하하였으며, 나머지 입구에 온도계를 설치하여 용액 내부 온도 측정하였다. 반응 용액은 35 wt% HCl을 65°C 이상 가열하여 사용하였다.

[0052] 1-1. 50 mL 반응기에서 c-HCl 20 mL 사용

[0053] 50 mL 플라스크에 c-HCl (35 wt%) 20 mL 를 넣고 65°C까지 가열한 후, 옥살산아연(ZnC_2O_4)을 포화될 때까지 천천히 투하하였다. 이때, c-HCl 20 mL에 옥살산아연 7g이 용해되었다. 옥살산아연이 포화된 c-HCl 20 mL를 상온으로 냉각한 후, 옥살산과 염화아연의 용해도 차이로 인하여 흰색의 옥살산 결정이 생성되는 것을 확인하였다 (도 2). 이를, 감압 여과한 후 소량의 증류수로 세척하고 후드 내에서 상온 건조하여, 옥살산($H_2C_2O_4$) 파우더 2.9g를 회수하였다 (도 3). 옥살산 파우더를 HPLC로 분석한 결과, 순도는 100%이었으며, 회수율 및 전환율은 각각, 93%, 및 92%인 것을 확인하였다 (도 4).

[0054] 상기 반응은 하기의 반응식을 통하여 진행된다:

[0055] $ZnC_2O_4(s) + HCl(l) \leftrightarrow H_2C_2O_4(s) + ZnCl(aq)$.

[0056] 1-2. 2 L 반응기에서 c-HCl 500 mL 사용

[0057] 실시예 1-1과 동일하게 실험을 진행하되, 2 L 반응기에서 c-HCl 500 mL를 사용하여 25 배 스케일업(scale-up) 반응을 수행하였다. 반응한 옥살산아연은 1 회 175g로 HCl에 비례하여 동일하게 25 배 증가하였다. 얼음조(ice-bath)로 냉각하여 결정을 회수하고, 감압 여과 후 소량의 증류수로 세척 후 후드 내에서 상온 건조하여, 85g의 옥살산 파우더를 회수하였다. HPLC 분석 결과, 순도는 99%이었고, 회수율 및 전환율은 각각, 73% 및 72%이었다.

[0058] c-HCl 부피를 스케일업 함에 따라 반응한 옥살산아연의 무게는 비례하여 증가하였고, 생성된 옥살산 파우더는 29배 증가하여 스케일업 가능함을 확인하였다.

[0059] <실시예 2: HCl 재사용을 통한 옥살산아연의 옥살산으로의 화학적 전환>

[0060] 2-1. 50 mL 반응기에서 HCl 재사용

[0061] 옥살산아연의 용해도를 유지하면서 HCl을 재사용하기 위하여, 반응 후 감압 여과한 HCl에 사용하지 않은 c-HCl을 보충한 후 재사용하였다. 1 차 반응 후 감압 여과한 HCl 용액 20 mL에 c-HCl 10 mL를 추가하여 2 차 반응을 진행하였으며, 이때, 7g의 옥살산아연이 동일하게 용해되었다. 그 후, 2 차 반응 후 감압 여과한 HCl 용액 30 mL에 c-HCl 10 mL를 추가하여 3 차 반응을 진행하였으며, 또한, 7g의 옥살산아연이 동일하게 용해되었다. 하기의 표 1을 참조하여 설명하면, 1 차, 2 차, 및 3 차 반응으로부터 수득한 옥살산 파우더를 HPLC를 이용하여 분석한 결과, 각각, 순도는 96%, 99%, 및 100%이고, 회수율은 99%, 90%, 및 90%이었으며, 전환율은 96%, 90%, 및 91%이었다. 1 차, 2 차, 및 3 차 반응의 3 회 반복 실험을 통하여 사용한 c-HCl의 총 부피는 40 mL이고, 반응한 옥살산아연은 21g이다. HCl 재사용 하지 않고 21g의 옥살산아연을 전환하기 위해서는 60 mL의 c-HCl이 소모된다. 따라서, 재사용으로 인한 c-HCl 사용량은 33% 감소하였다.

표 1

	옥살산아연 투입량 (g)	HCl 부피 (mL)	석출된 옥살산 무게 (g)	옥살산 회수율 (%)	옥살산 순도 (%)	옥살산 전환율 (%)
1 차	7	20	3.8	99	96	96
2 차	7	30	3.5	90	99	90
3 차	7	40	3.5	90	100	91
최종	21	40	10.9	93	98	92

2-2. 2 L 반응기에서 HCl 재사용

상기 실시예 2-1. 50 mL 반응기에서 c-HCl 재사용 실험과 동일한 조건으로 반응을 진행하되, c-HCl 초기 부피를 500 mL로 25 배 스케일업하고, 반응 후 감압 여과된 HCl에 초기 c-HCl의 절반 부피인 250 mL 보충하여 반복 수행하였다. 옥살산아연은 상기 실시예 1-2와 동일하게 175g 반응하였다. 반응이 완료된 용액을 얼음조에서 냉각한 후, 감압 여과를 통해 옥살산 결정을 수득하고, 이를 1 M 포화 옥살산용액으로 세척하였다. 최종 수득한 옥살산의 회수율, 순도, 전환율이 스케일업 전후로 거의 동일한 것으로 옥살산 수득량이 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다. 1 차, 2 차, 및 3 차 반응의 3 회 반복 실험을 통하여 사용한 c-HCl의 총 부피는 1 L이고, 반응한 옥살산아연의 무게는 525g이다. c-HCl을 재사용하지 않고 525g의 옥살산아연을 전환하기 위해서는 1.5 L의 c-HCl 필요하므로, 재사용으로 인한 HCl의 사용량의 감소율은 33%인 것을 확인하였다.

표 2

	옥살산아연 투입량 (g)	HCl 부피 (mL)	석출된 옥살산 무게 (g)	옥살산 회수율 (%)	옥살산 순도 (%)	옥살산 전환율 (%)
1 차	175	500	92.1	95	96	91
2 차	175	750	98.1	101	96	97
3 차	175	1000	97.2	99	94	93
최종	525	1000	287.5	98	96	94

<실시예 3: HCl 농도에 따른 옥살산아연의 옥살산으로의 전환>

실시예 1-1과 동일한 조건에서, 여러 농도의 HCl 용액을 사용하여 반응을 수행하였다. 하기의 표 3에서 보는 바와 같이 HCl 농도가 증가하면 옥살산의 회수율과 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

표 3

HCl 농도 (M)	옥살산아연 투입량 (g)	석출된 옥살산 무게 (g)	옥살산 순도 (%)	옥살산 회수율 (%)	옥살산 전환율 (%)
1	0.35	0.041	100	17.8	54
5	3.4	1.3	91	56	52
9	6	3.5	100	76.5	76.5
11.52 (c-HCl)	8.3	4.6	98	83	82

<실시예 4: 산 종류에 따른 옥살산아연의 옥살산으로의 전환>

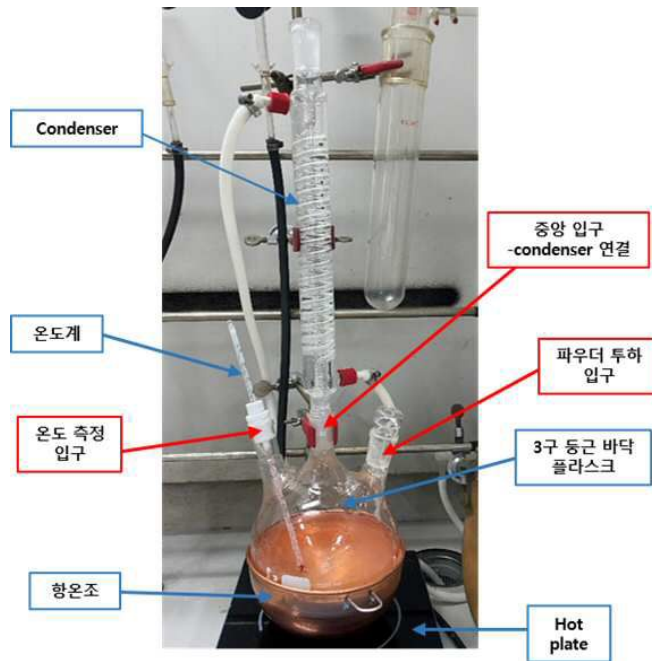
실시예 1-1과 동일한 조건으로 실험하되, 산 용액으로 HCl 대신 H₂SO₄ 및 HNO₃를 사용하여 반응을 수행하였다.

H₂SO₄ 용액은 95% H₂SO₄ (17.82 M) 및 50% H₂SO₄ (8.91 M) 농도의 용액을 사용하였으며, 65℃ 이상 가열한 후 옥살산아연을 용해시켰다. 95% H₂SO₄ 용액은 옥살산아연이 용해되지 않았고, 50% H₂SO₄은 0.2g (0.052 M)의 옥살산아연이 용해되었으나, 냉각 후 옥살산은 석출되지 않았다. 이는, 50% H₂SO₄에 대한 옥살산의 용해도는 0.79 M로 옥살산 석출 농도 이상의 옥살산아연이 용해되지 않았기 때문이다. 도 5는, 95% H₂SO₄에서 옥살산아연이 용해되지 않은 모습이고, 도 6의 a 및 b는, 각각, 50% H₂SO₄에서 0.5g의 옥살산아연이 용해된 직후, 및 30 분 냉각 후에도 옥살산 결정이 생성되지 않는 모습이다.

- [0072] 70% HNO_3 용액으로 실험을 수행한 결과, 옥살산아연이 0.3g(0.079 M) 용해되었으나 70% HNO_3 에 대한 옥살산의 용해도는 0.63 M이므로 옥살산 석출은 불가능하였다. 따라서, H_2SO_4 및 HNO_3 모두 옥살산의 용해도가 옥살산아연의 용해도보다 높으므로, c-HCl에 비해 옥살산아연 전환에 사용하기에 적합하지 않음을 확인하였다.
- [0073] <실시예 5: 아연 회수 및 전기화학적 이산화탄소 반응 과정에서의 회수된 아연의 사용>
- [0074] 아연 회수 및 재사용 공정은 이산화탄소를 옥살산으로 전환하는 전체 공정 과정에서 경제성과 친환경 공정 확보를 위해 반드시 필요한 공정 과정이다.
- [0075] 5-1. 옥살산아연의 옥살산으로의 화학적 전환 후 아연 회수
- [0076] 실시예 1에서, c-HCl을 사용하여 옥살산아연을 옥살산으로 전환하고 회수한 후, 용액 상에 용해되어 있는 염화아연 (ZnCl_2)을 회수하기 위하여 단증류를 수행하였다. 용액의 증기가 HCl의 공비점인 105°C 이 되도록 가열하여 HCl을 증류한 후 염화아연 파우더를 회수하였다.
- [0077] 수득한 염화아연 파우더를 전해도금하여 아연을 회수하였다. 이때 전해조는 양이온교환막(CEM)을 포함하는 격막식 전해조로서 구성하였다. 작업 전극(반응 전극)으로 아연판(plate) (20 cm^2), 상대 전극으로 DSA 전극, 기준 전극으로 Ag/AgCl (3 M KCl 포화)을 사용하였다 (도 7). 음극액(catholyte)으로서 0.73 M ZnCl_2 + 2.0 M KCl + 0.24 M H_3BO_3 + 0.15% PSSNa 200 mL를 사용하였고, 양극액(anolyte)으로서 0.5 M K_2SO_4 100 mL를 사용하였으며, 정전류 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ 를 3 시간 동안 인가하여 도금하였다. 도금 중 도금 반응이 일어나는 음극액의 pH를 5 이상을 유지하기 위하여 양극액에 12 M KOH를 20 분 마다 0.45 mL씩 주입하여 pH를 2 이상 유지하였다. 음극액과 양극액 사이의 격막조를 통한 수소이온의 이동에 따라 음극액에 일정 pH를 유지할 수 있음을 확인하였다.
- [0078] 정전류 도금을 진행할 때 총 10634 C을 인가하였으며, 평균 전압은 -1.07 V (V vs Ag/AgCl)이고, 양단 전압은 3.2 V이었다 (도 8). 도금 결과 100% 전류 효율로서 전착된 도금의 양은 3.60g ($0.180\text{ g}/\text{cm}^2$)로서 용액 내의 38 % 정도 소모되었으므로 계산되었다. 도 9는 도금된 아연의 사진이다.
- [0079] 5-2. 이산화탄소의 옥살산아연으로의 전기화학적 전환에서의 회수한 아연의 이산화탄소 전환을 위한 재사용
- [0080] 공정의 경제성을 확보하기 위하여, 실시예 5-1에서 전해도금을 통하여 수득한 아연을 전기화학적으로 이산화탄소를 옥살산아연으로 전환하는 공정의 희생 전극으로 재사용하였다. 작업 전극으로 Pb plate(20 cm^2), 상대 전극(희생 전극)으로 도금한 Zn plate(20 cm^2), 및 기준 전극으로 Ag/Ag^+ (0.01 M AgNO_3 in 0.1 M TBA· PF_6 in DMSO)를 사용하였다. 반응 용액으로 0.1 M TBA· PF_6 in DMSO를 사용하여 정전류 $4.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ (-0.09 mA)를 15 시간 인가하였다. 그 결과 생성된 옥살산아연은 91.7% 순도, 92.9% 전류 효율로, 소모된 Zn 기준으로 소모된 무게 1.68g ($0.084\text{ g}/\text{cm}^2$), Zn 소모 전류 효율 100%를 얻었다. 이를 통하여 도금한 아연을 전기화학적으로 이산화탄소를 옥살산아연으로 전환 공정에 재사용 가능성을 확인하였다.
- [0081] 도 10은 아연을 재사용하여 이산화탄소로부터 옥살산아연을 전환하는 전해조의 모식도이고, 도 11은 도금한 아연을 재사용하여 이산화탄소에서 옥살산아연으로 전환한 결과이다.
- [0082] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.
- [0083] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



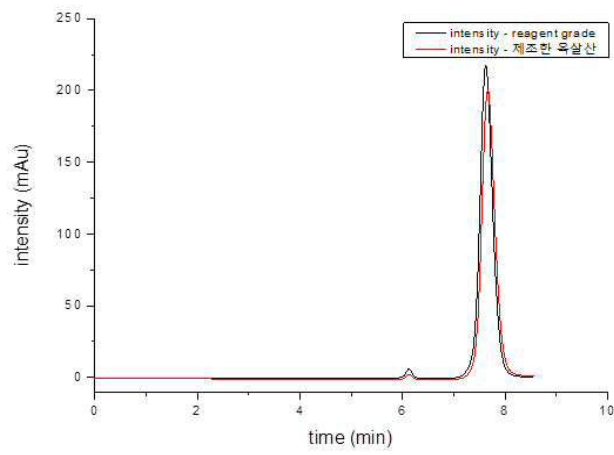
도면2



도면3



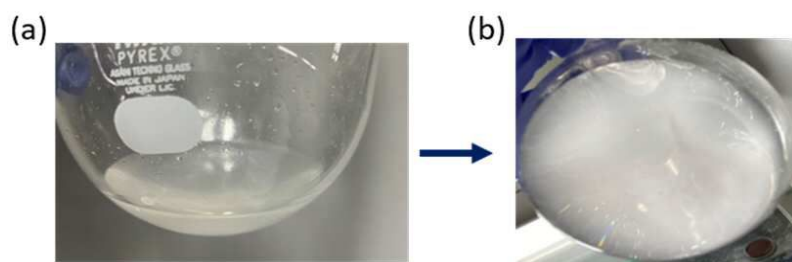
도면4



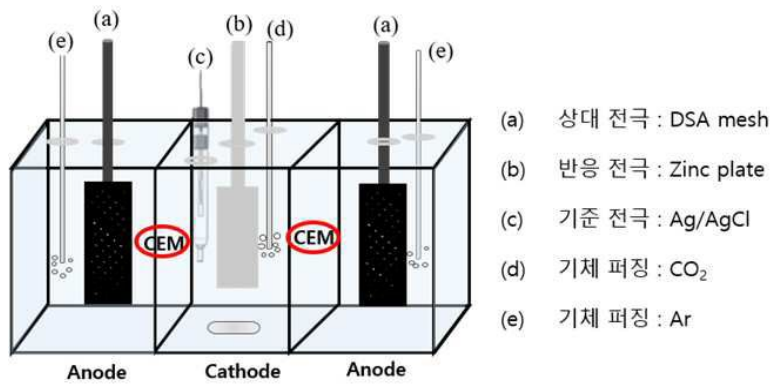
도면5



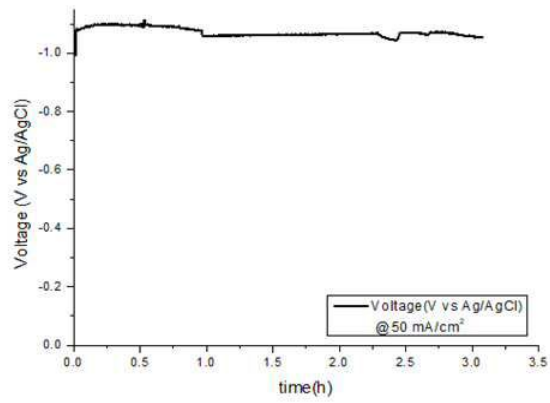
도면6



도면7



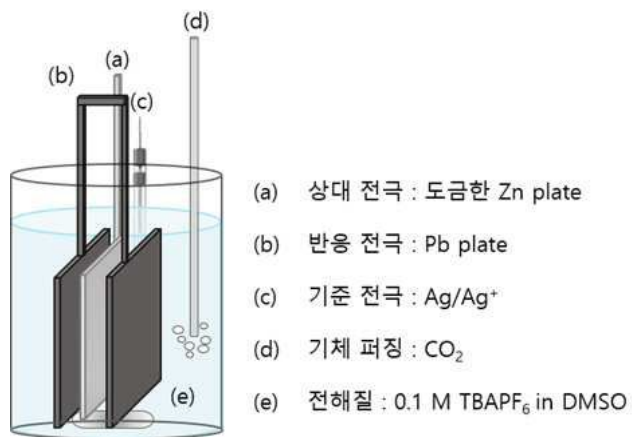
도면8



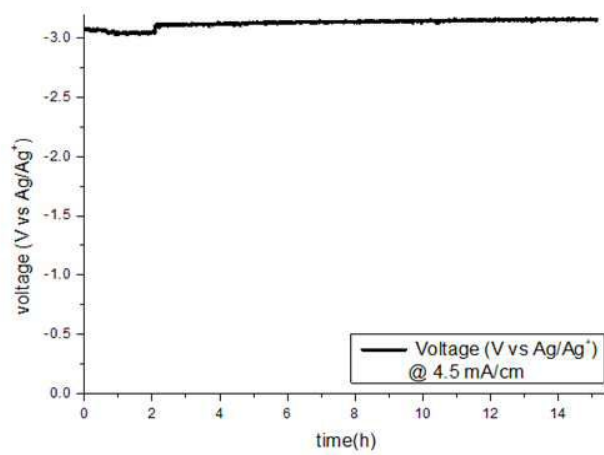
도면9



도면10



도면11



도면12

