



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0101696
(43) 공개일자 2016년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)
C07C 243/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/1475 (2013.01)
B01D 53/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0018490
(22) 출원일자 2016년02월17일
심사청구일자 2016년02월17일
(30) 우선권주장
1020150024204 2015년02월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남희
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)
이병노
서울특별시 중랑구 동일로101길 88 (면목2동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

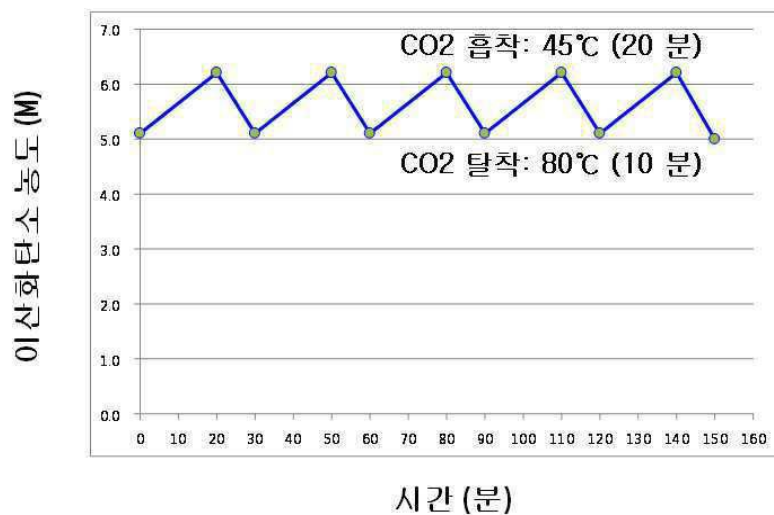
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 히드라진 유도체를 이용한 이산화탄소의 포집 방법

(57) 요약

히드라진 유도체를 이용한 이산화탄소의 포집 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 243/28 (2013.01)

B01D 2252/20 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

Y02C 10/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201433014

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 KOREA CCS 2020

연구과제명 히드라진 기반 이산화탄소 흡수제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

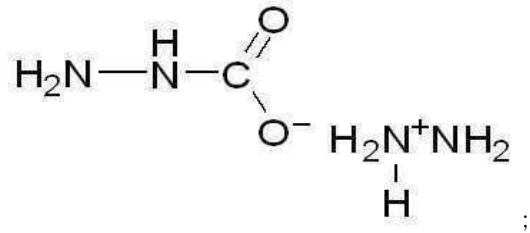
명세서

청구범위

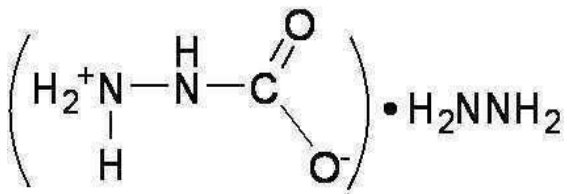
청구항 1

하기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체를 이용하여 이산화탄소를 흡착시키는 것을 포함하는, 이산화탄소의 포집 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

흡착된 이산화탄소를 탈착시키는 것을 추가 포함하는, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소의 흡착은 수용액 중에서 수행되는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 수용액은 유기 용매를 추가 포함하는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 유기 용매는 알코올, 에테르, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 및 만니톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 에테르는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 및 다이옥신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소의 흡착은 1 psi 내지 3000 psi의 압력 하에서 수행되는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소의 흡착은 -20℃ 내지 60℃의 온도 하에서 수행되는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

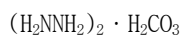
상기 흡착된 이산화탄소의 탈착은 70℃ 내지 100℃의 온도 하에서 수행되는 것인, 이산화탄소의 포집 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체가 상기 이산화탄소를 흡착하여 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물이 생성되는 것을 포함하는, 이산화탄소의 포집 방법.

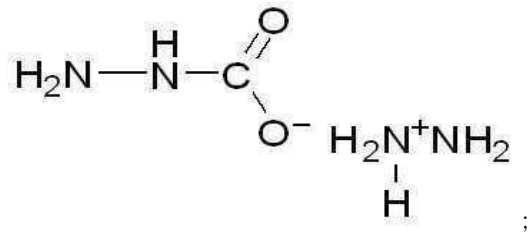
[화학식 3]



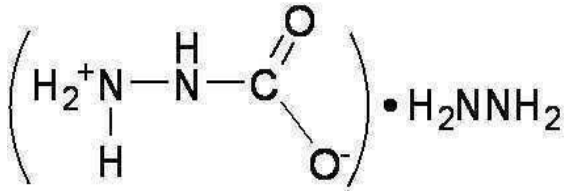
청구항 12

하기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체를 포함하는, 이산화탄소의 포집용 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 히드라진 유도체를 이용한 이산화탄소의 포집 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] CO₂는 지구 온난화의 주요 원인으로 지목되면서 국제 협약 등을 통하여 CO₂ 배출을 최소화하려고 노력하고 있다. 이러한 국제적인 움직임으로 동일한 화석 연료를 사용해서 높은 효율을 가지면서도 적은 CO₂를 배출할 수 있는 연료 개발 연구가 진행되고 있으며, 다른 한편으로는 화석 연료를 사용하는 공장이나 발전소와 같은 설비로부터 발생하는 CO₂를 효율적으로 포집해서 이산화탄소를 분리해서 저장하거나 다시 사용하려는 연구 개발이 지속적으로 수행되고 있다.

[0003] 이산화탄소를 포집하기 위한 방법은 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법, 고체 재료를 이용한 물리적 흡착법, 및 막을 이용한 분리법 등 크게 세 가지 방식으로 나눌 수 있다. 알칸올 아민과 같은 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법은 다른 포획 방법에 비해서 경제성이나 공정 적용 방법 측면에서 볼 때 아주 우수한 포집 방법으로 여겨지고 있다. 그러나, 알칸올 아민을 흡수제로 사용하는 종래 공정에서 가장 큰 문제점은 알칸올 아민이 CO₂와 화학적으로 강하게 결합할 수 있어서 포집이 쉬우나, 포집 후 이 둘을 분리하는 재생 공정에서 고온, 즉, 높은 에너지가 필요하다는 점이며, 또한 이러한 고온 재생 공정 과정에서 알칸올 아민의 분해가 일어나 흡수제의 성능이 급격하게 저하된다는 점이다. 따라서 흡수제 양을 전체 공정 과정 중에서 항상 일정하게 유지하기 위해서는 분해되어 소모된 흡수제의 양만큼 흡수제를 지속적으로 공급해 주어야만 한다.

[0004] 일례로 공업적으로 적용 가능성이 큰 MEA (mono-ethanol-amine)의 경우 MEA의 아민 작용기가 CO₂와 화학적으로 강하게 결합되어 있어 포집 후 이 둘을 분리하는데 100℃ 이상의 고온이 요구되며, 포집 과정 중에 분해되어 소모된 MEA 양만큼 추가로 MEA를 지속적으로 공급해 주어야 한다[J. Davis and G. T. Rochelle, Energy Procedia, 1, 327 (2009)]. 또한 MEA는 반응성이 뛰어나 일차적으로 MEA가 용기 표면을 부식시키고, 이때 용기 표면에 발생된 철 이온이나 라디칼에 의해서 흡수제의 분해가 시작된다. 이후 초기에 만들어진 분해 생성물들이 산소에 의해서 추가적인 반응을 일으켜서 다양한 종류의 유기 산화물을 형성하면서 MEA 분해를 가속화시킨다고 볼 수 있다[S. Chi and G. T. Rochelle, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 4178 (2002)].

[0005] 따라서, 화학적 흡수법을 이용하여 배기가스 중에 포함된 이산화탄소 포집 및 재생을 효율적으로 하기 위해서는 다음과 같은 특성을 갖는 새로운 흡수제의 개발이 필요하다: 1) 공기 중에서 쉽게 산화되지 않으며, 2) 낮은 온도에서도 CO₂의 흡착이 용이하며, 3) CO₂를 포집한 화합물이 상대적으로 낮은 100℃ 이하에서도 CO₂의 탈착이 용이하며, 4) 매우 낮은 증기압을 가지며, 5) 탈착되는 재생 온도에서 분해가 없어야 함.

발명의 내용

해결하려는 과제

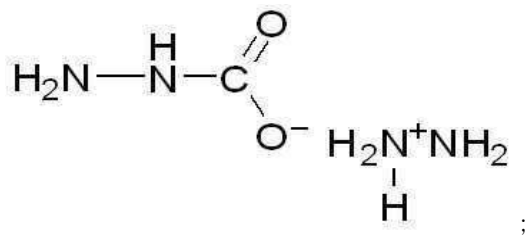
[0006] 이에, 본원은 히드라진 유도체를 이용하여 이산화탄소를 흡착시키는 것을 포함하는, 이산화탄소의 포집 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

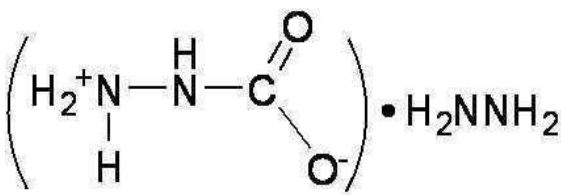
[0008] 본원의 일 측면은, 하기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체를 이용하여 이산화탄소를 흡착시키는 것을 포함하는, 이산화탄소의 포집 방법을 제공한다:

[0009] [화학식 1]



[0010] ;

[0011] [화학식 2]



[0012] .

[0013] 본원의 다른 측면은, 상기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체를 포함하는, 이산화탄소의 포집용 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본원의 일 구현예에 따른 이산화탄소의 포집 방법은 히드라진 유도체를 이용하여 적은 에너지로 이산화탄소를 효율적으로 포집 및 재생할 수 있어, 이산화탄소의 저장 및 활용을 위한 다양한 분야에서 적용될 수 있다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따른 이산화탄소의 포집용 조성물은 열적 안정성이 우수하고 상업에서 이산화탄소 흡수를 잘하며, 적은 에너지로도 재생이 가능한 히드라진 유도체를 포함함으로써, 이산화탄소 흡수제로서 사용될 수 있으며, 종래 알칸올 아민계 흡수제, 예를 들어 MEA를 대체할 수 있다.

[0016] 특히, 본원의 일 구현예에 따른 이산화탄소의 포집 방법 및 이산화탄소의 포집용 조성물에 이용되는 히드라진 유도체는 하기와 같은 장점을 갖는다: 1) MEA와 같은 알칸올 아민에 비해서 상대적으로 염기도가 낮음에도 불구하고 오히려 낮은 온도 (예를 들어, 상온)에서 배기가스에서 나오는 압력 근방에서도 CO₂의 흡착이 빠름; 2) CO₂와 흡착된 화합물에서 상대적으로 낮은 온도 (예를 들어, 100℃ 이하)에서도 이산화탄소의 탈착이 용이함; 3) 상대적으로 낮은 온도에서 CO₂의 탈착이 일어나며 흡수제 분해가 거의 없음; 4) 공기 중에서 산화가 쉽게 일어나지 않음; 5) 히드라진 또는 MEA에 비하여 끓는 점이 매우 높아 CO₂의 흡착 및 탈착 시 발생할 수 있는 증발 등이 거의 일어나지 않아 매우 안정적임.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 흡·탈착 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

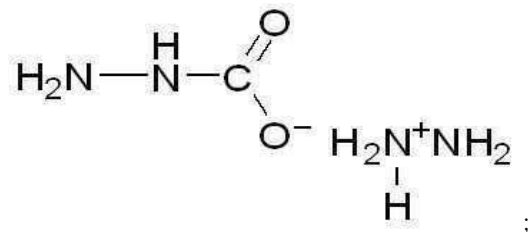
[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록

록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.
- [0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0024] 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.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0026] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

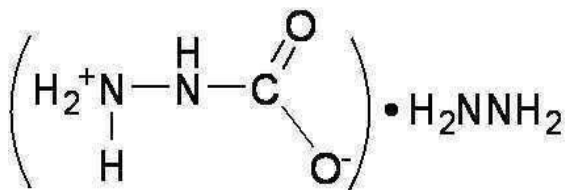
[0028] 본원의 일 측면은, 하기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체를 이용하여 이산화탄소를 흡착시키는 것을 포함하는, 이산화탄소의 포집 방법을 제공한다:

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] [화학식 2]



[0032]

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 포집 방법은 상기 화학식 1 및/또는 2의 히드라진 유도체를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 화학식 1 및 2의 히드라진 유도체가 혼합된 혼합물이 상기 이산화탄소의 포집 방법에 이용되는 경우, 전체 히드라진 유도체의 총 중량에 대하여, 상기 화학식 1의 히드라진 유도체가 약 20 중량% 내지 약 95 중량%, 예를 들어, 약 30 중량% 내지 약 95 중량%, 약 40 중량% 내지 약 95 중량%, 약 50 중량% 내지 약 95 중량%, 약 60 중량% 내지 약 95 중량%, 약 70 중량% 내지 약 95 중량%, 약 20 중량% 내지 약 90 중량%, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 20 중량% 내지 약 70 중량%, 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량%으로 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소는 기체 상태의 CO₂, 고체 상태의 CO₂, 액체 상태의 CO₂, 또는 초임계 이산화탄소를 포함하는 것일 수 있으며, 또는 배기가스 또는 공기와 같은 이산화탄소-함유 혼합 기체일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 이산화탄소-함유 혼합 기체로부터 이산화탄소를 포집할 시, 이산화탄소가 소량 포함된 공장 또는 자동차 등의 배기가스 자체에 상기 히드라진 유도체를 적용할 수 있고, 상기 배기가스를 고압으로 압축시킨 후에 상기 히드라진 유도체를 적용할 수도 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 기체의 경우 CO₂의 함량이 혼합 기체 중 약 1 부피% 내지 약 99 부피%, 또는 약 5 부피% 내지 약 50 부피%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 본원의 일 측면은 흡착된 이산화탄소를 탈착시키는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착은 무용매 상태에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착은 물, 또는 물과 유기 용매의 혼합 용매 중에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착은 수용액 중에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수용액은 유기 용매를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 알코올, 에테르, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 및 만니톨 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에테르는 탄소수 2 내지 20의 에테르, 예를 들어, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 및 다이옥신 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착이 수용액 또는 혼합 용매 중에서 수행되는 경우, 용매의 함량이 전체 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 약 99 중량%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 용매의 함량은, 예를 들어, 전체 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 85 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착은 약 1 psi 내지 약 3000 psi의 압력 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 압력은, 예를 들어, 약 1 psi 내지 약 3000 psi, 약 1 psi 내지 약 2500 psi, 약 1 psi 내지 약 2000 psi, 약 1 psi 내지 약 1500 psi, 약 1 psi 내지 약 1000 psi, 약 1 psi 내지 약 750 psi, 약 1 psi 내지 약 500 psi, 약 1 psi 내지 약 250 psi, 약 1 psi 내지 약 200 psi, 약 1 psi 내지 약 100 psi, 약 1 psi 내지 약 50 psi, 약 1 psi 내지 약 25 psi, 약 1 psi 내지 약 10 psi, 약 1 psi 내지 약 3 psi, 약 3 psi 내지 약 3000 psi, 약 10 psi 내지 약 3000 psi, 약 25 psi 내지 약 3000 psi, 약 50 psi 내지 약 3000 psi, 약 100 psi 내지 약 3000 psi, 약 200 psi 내지 약 3000 psi, 약 250 psi 내지 약 3000 psi, 약 500 psi 내지 약 3000 psi, 약 750 psi 내지 약 3000 psi, 약 1000 psi 내지 약 3000 psi, 약 1500 psi 내지 약 3000 psi, 약 2000 psi 내지 약 3000 psi, 약 2500 psi 내지 약 3000 psi, 또는 약 3 psi 내지 약 100 psi일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착은 약 -20℃ 내지 약 60℃의 온도 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 흡착 시 온도는, 예를 들어, 약 -20℃ 내지 약 100℃, 약 -20℃ 내지 약 80℃, 약 -20℃ 내지 약 60℃, 약 -20℃ 내지 약 50℃, 약 -20℃ 내지 약 40℃, 약 0℃ 내지 약 100℃, 약 0℃ 내지 약 80℃, 약 0℃ 내지 약 60℃, 약 0℃ 내지 약 40℃, 약 20℃ 내지 약 40℃, 약 40℃ 내지 약 100℃, 또는 약 60℃ 내지 약 100℃일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡착된 이산화탄소의 탈착은 약 70℃ 내지 약 100℃의 온도 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 탈착 시 온도는, 예를 들어, 약 70℃ 내지 약 100℃, 약 70℃ 내지 약 90℃, 약 70℃ 내지 약 80℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 또는 약 90℃ 내지 약 100℃일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체에 CO₂가 흡착되어 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물이 생성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

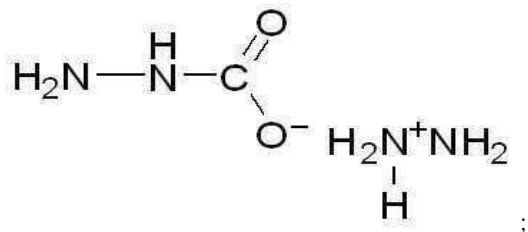
[0049] [화학식 3]

[0050] $(\text{H}_2\text{NNH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 3으로서 표시되는 화합물은 물 (H₂O)의 존재 하에서 상기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체에 CO₂가 흡착되어 생성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

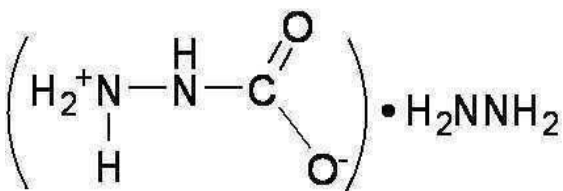
[0053] 본원의 다른 측면은, 하기 화학식 1 또는 2로서 표시되는 히드라진 유도체를 포함하는, 이산화탄소의 포집용 조성물을 제공한다:

[0054] [화학식 1]



[0055] ;

[0056] [화학식 2]



[0057] .

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 포집용 조성물은 상기 화학식 1 및/또는 2의 히드라진 유도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 이산화탄소의 포집용 조성물이 상기 화학식 1 및 2의 히드라진 유도체의 혼합물을 포함하는 경우, 상기 혼합물은 전체 히드라진 유도체의 총 중량에 대하여, 상기 화학식 1의 히드라진 유도체를 약 20 중량% 내지 약 95 중량%, 예를 들어, 약 30 중량% 내지 약 95 중량%, 약 40 중량% 내지 약 95 중량%, 약 50 중량% 내지 약 95 중량%, 약 60 중량% 내지 약 95 중량%, 약 70 중량% 내지 약 95 중량%, 약 20 중량% 내지 약 90 중량%, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 20 중량% 내지 약 70 중량%, 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량%로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 포집용 조성물은 물, 또는 물과 유기 용매의 혼합 용매를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 알코올, 에테르, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 및 만니톨 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에테르는 탄소수 2 내지 20의 에테르, 예를 들어, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 및 다이옥신 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 포집용 조성물이 물 또는 혼합 용매와 같은 용매를 포함하는 경우, 상기 용매는 상기 이산화탄소 포집용 조성물의 총 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 약 99 중량%를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 용매의 함량은, 예를 들어, 상기 이산화탄소 포집용 조성물의 총 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 85 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 포집용 조성물은 공장 및 자동차 등의 배기가스 또는 공기 중에 함유되어 있는 이산화탄소를 흡착하므로 지구 온난화 방지를 위한 이산화탄소 흡수체로서 사용할 수 있으며, 또한 포집된 이산화탄소를 다시 탈착시킬 수 있으므로, 이산화탄소의 보관 및 저장용으로도 활용할 수 있다. 뿐만 아니라, 본원의 일 구현예에 따른 히드라진 유도체는 이산화탄소를 흡착 및/또는 탈착한 후에도 분해 없이 안정하므로, 재사용될 수 있어 이산화탄소의 흡·탈착을 반복 수행할 수 있다는 장점을 갖는다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 따른 이산화탄소의 포집용 조성물에 포함되는 히드라진 유도체는 끓는 점이 매우 높아 증기압이 매우 낮으므로, 이산화탄소와 반응시켜 CO_2 를 포집하고, 다시 CO_2 를 재생시키는 과정에서 증발이 거의 발생하지 않는다. 또한, 상기 히드라진 유도체와 이산화탄소 간의 결합력이 아민과 이산화탄소 간의 결합력보다 상대적으로 적어, MEA 등의 알칸올 아민계 화합물들보다 획기적으로 적은 에너지만으로도 이산화탄소를 흡착 및 탈착시키는 것이 가능하다.

- [0068] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[실시예 1]

- [0073] 히드라진과 이산화탄소가 1:1로 결합된 히드라진 카복실레이트 (HC ; $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCOO}^-$) 7.6 g을 반응 용기에 넣고 200℃로 1 시간 동안 가열하여 겔 상태의 물질 5.4 g을 수득하였다. 상기 수득된 물질을 분석한 결과, 히드라진과-이산화탄소가 2:1로 결합된, $\text{H}_2\text{NNHCOO}^-\text{H}_3\text{N}^+\text{NH}_2$ (HHC-A) 및 $(\text{H}_3\text{N}^+\text{HCOO}^-)_2\text{H}_2\text{NNH}_2$ (HHC-B)의 혼합물이었다.

[실시예 2]

- [0076] 250℃로 30 분 동안 가열한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 1과 동일하였다. 생성물 5.4 g은 히드라진과-이산화탄소가 2:1로 결합된, $\text{H}_2\text{NNHCOO}^-\text{H}_3\text{N}^+\text{NH}_2$ (HHC-A) 및 $(\text{H}_3\text{N}^+\text{HCOO}^-)_2\text{H}_2\text{NNH}_2$ (HHC-B)의 혼합물이었다.

[실시예 3]

- [0079] 150℃로 5 시간 동안 가열한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 1과 동일하였다. 생성물 5.4 g은 히드라진과-이산화탄소가 2:1로 결합된, $\text{H}_2\text{NNHCOO}^-\text{H}_3\text{N}^+\text{NH}_2$ (HHC-A) 및 $(\text{H}_3\text{N}^+\text{HCOO}^-)_2\text{H}_2\text{NNH}_2$ (HHC-B)의 혼합물이었다.

[실시예 4]

- [0082] 80℃로 250 시간 동안 가열한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 1과 동일하였다. 생성물 5.4 g은 히드라진과-이산화탄소가 2:1로 결합된, $\text{H}_2\text{NNHCOO}^-\text{H}_3\text{N}^+\text{NH}_2$ (HHC-A) 및 $(\text{H}_3\text{N}^+\text{NHCoo}^-)\text{H}_2\text{NNH}_2$ (HHC-B)의 혼합물이었다.
- [0084] **실시예 5**
- [0085] 300℃로 10 분 동안 가열한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 1과 동일하였다. 생성물 5.1 g은 히드라진과-이산화탄소가 2:1로 결합된, $\text{H}_2\text{NNHCOO}^-\text{H}_3\text{N}^+\text{NH}_2$ (HHC-A) 및 $(\text{H}_3\text{N}^+\text{NHCoo}^-)\text{H}_2\text{NNH}_2$ (HHC-B)의 혼합물이었다.
- [0087] **실시예 6**
- [0088] 400℃로 5 분 동안 가열한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 1과 동일하였다. 생성물 4.7 g은 히드라진과-이산화탄소가 2:1로 결합된, $\text{H}_2\text{NNHCOO}^-\text{H}_3\text{N}^+\text{NH}_2$ (HHC-A) 및 $(\text{H}_3\text{N}^+\text{NHCoo}^-)\text{H}_2\text{NNH}_2$ (HHC-B)의 혼합물이었다.
- [0090] **실시예 7**
- [0091] 히드라진 모노하이드레이트 (64 중량% 히드라진) 5 g을 50 mL 반응기에 넣고 상온에서 이산화탄소 기체의 압력을 5 psi 조건에서 일정하게 유지하며 첨가하여 50 분 동안 반응시켜 겔 상태의 물질 7.2 g을 수득하였다. 상기 수득된 물질을 분석한 결과 히드라진과-이산화탄소가 2:1로 결합된, $\text{H}_2\text{NNHCOO}^-\text{H}_3\text{N}^+\text{NH}_2$ (HHC-A) 및 $(\text{H}_3\text{N}^+\text{NHCoo}^-)\text{H}_2\text{NNH}_2$ (HHC-B)의 혼합물이었다.
- [0093] **실시예 8**
- [0094] 온도를 15℃로 유지한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 수득된 물질 7.2 g을 분석한 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0096] **실시예 9**
- [0097] 온도를 0℃로 유지하고 반응 시간을 40 분으로 변경한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0099] **실시예 10**
- [0100] 온도를 -20℃로 유지하고 반응 시간을 30 분으로 변경한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0102] **실시예 11**
- [0103] 온도를 45℃로 유지하고 반응 시간을 60 분으로 변경한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0105] **실시예 12**
- [0106] 온도를 60℃로 유지하고 반응 시간을 60 분으로 변경한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 결과는 실시예 7과 동일하였다.

- [0108] **실시예 13**
- [0109] 히드라진 하이드레이트 (32 중량% 히드라진) 10 g을 사용하고 반응 시간을 40 분으로 변경한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 12.2 g의 용액을 얻었으며, 분석 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0111] **실시예 14**
- [0112] 히드라진 하이드레이트 (20 중량% 히드라진) 10 g을 사용하고 반응 시간을 40 분으로 변경한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 11.38 g의 용액을 얻었으며, 분석 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0114] **실시예 15**
- [0115] 히드라진 하이드레이트 (10 중량% 히드라진) 10 g을 사용하였으며, 반응시간은 40 분이고, 나머지는 모두 실시예 7과 동일하였다. 10.69 g의 용액을 얻었으며, 분석 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0117] **실시예 16**
- [0118] 히드라진 하이드레이트 (5 중량% 히드라진) 10 g을 사용한 것을 제외하고 나머지 조건은 모두 실시예 7과 동일하였다. 10.34 g의 용액을 얻었으며, 분석 결과는 실시예 7과 동일하였다.
- [0120] **실시예 17**
- [0121] 상기 실시예 1에서 수득된 물질 54 g에 68 g의 물을 넣고 상온에서 5 분간 교반시켰다. 이 수용액에 45℃에서 이산화탄소 기체의 압력을 5 psi 조건에서 일정하게 유지하며 첨가하여 20 분 동안 반응시켰다. 반응 후 질량 측정을 통해 상기 수용액 (이산화탄소 흡착 후)의 질량이 4.8 g 증가되었음을 확인하였다. 상기 이산화탄소의 공급을 중단하고, 80℃의 온도에서 -20℃ 냉각 콘텐서를 장착하고 10 분 동안 가열하였다. 이때, 다시 상기 수용액(이산화탄소 탈착 후)의 질량을 측정하였으며, 상기 증가된 질량 4.8 g만큼 감소하였음을 확인하였다.
- [0123] **비교예 1**
- [0124] 모노에탄올 아민 (MEA) 6.1 g에 물 14.2 g을 더하여 약 30 중량% 수용액을 만들고 이산화탄소 기체를 상기 실시예 17과 동일한 조건으로 첨가하여 240 분 동안 반응시켰다. 반응 후 약 2.2 g의 이산화탄소가 MEA에 흡착되었음을 확인하였으며, -20℃ 냉각 콘텐서를 장착한 후 이를 다시 80℃의 온도에서 480 분 동안 가열한 후에 다시 질량을 측정하였다. 그 결과, 이산화탄소 탈착에 따라 감소된 질량은 1.9 g 이었다. 상기 결과로부터 종래 MEA는 이산화탄소 흡착 후 다시 이산화탄소를 탈착시키고자 할 때 이산화탄소가 완벽히 탈착되지 않음을 확인할 수 있다.
- [0126] **실시예 18**
- [0127] 상기 이산화탄소 흡착 과정을 25℃에서 수행한 것을 제외하고, 나머지 조건은 모두 실시예 17과 동일하였다. 수득된 물질의 양 및 결과는 실시예 17과 동일하였다.
- [0129] **실시예 19**
- [0130] 상기 이산화탄소 흡착 과정을 0℃에서 수행한 것을 제외하고, 나머지 조건은 모두 실시예 17과 동일하였다. 수득된 물질의 양 및 결과는 실시예 17과 동일하였다.
- [0132] **실시예 20**

- [0133] 상기 이산화탄소 탈착 과정을 90℃에서 수행한 것을 제외하고, 나머지 조건은 모두 실시예 17과 동일하였다. 수득된 물질의 양 및 결과는 실시예 17과 동일하였다.
- [0135] **실시예 21**
- [0136] 물 (64 g) 대신, 물 32 g 및 에탄올 32 g의 혼합액을 사용한 것을 제외하고, 나머지 조건은 모두 실시예 17과 동일하였다. 수득된 물질의 양 및 결과는 실시예 17과 동일하였다.
- [0138] **실시예 22**
- [0139] 물 (64 g) 대신, 물 32 g 및 에틸렌글리콜 32 g의 혼합액을 사용한 것을 제외하고, 나머지 조건은 모두 실시예 17과 동일하였다. 수득된 물질의 양 및 결과는 실시예 17과 동일하였다.
- [0141] **실시예 23**
- [0142] 물 (64 g) 대신, 물 32 g, 에틸렌글리콜 16 g, 및 디부틸에테르 16 g의 혼합액을 사용한 것을 제외하고, 나머지 조건은 모두 실시예 17과 동일하였다. 수득된 물질의 양 및 결과는 실시예 17과 동일하였다.
- [0144] **실시예 24**
- [0145] 상기 실시예 17과 같은 과정을 5 회 반복하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다. 이때, 히드라진 유도체 (상기 실시예 1에서 수득된 물질)의 함량은 44.3 중량%였으며, 농도는 5 M이었다.
- [0146] 도 1은 본 실시예에 따라 이산화탄소의 흡착 (20 분) 및 탈착 (10 분)을 반복 수행한 경우의 흡·탈착 그래프를 나타낸다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 실시예에 따른 히드라진 유도체를 포함하는 이산화탄소 포집용 조성물은 반복적으로 이산화탄소를 흡착 및 탈착시킬 수 있으며, 반복 재사용하여도 흡착 또는 탈착 성능이 유지됨을 확인할 수 있었다.
- [0148] 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.
- [0149] 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

